

**HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONUyla AMFİFİLİK KARAKTERLİ
LİNEER AB TİPİ BLOK KOPOLİMERLERİNDEN ATRP YÖNTEMİyle ABC
TİPİ BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Gülben TORĞUT

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ

EYLÜL-2013

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

**HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONUyla AMFİFİLİK KARAKTERLİ
LİNEER AB TİPİ BLOK KOPOLİMERLERİNDEN ATRP YÖNTEMİyle ABC
TİPİ BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Gülben TORĞUT

08217204

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Danışman: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ

EYLÜL-2013

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

**HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONUyla AMFİFİLİK KARAKTERLİ
LİNEER AB TİPİ BLOK KOPOLİMERLERİNDEN ATRP YÖNTEMİYLE ABC
TİPİ BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Gülben TORĞUT

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 02.09.2013
Tezin Savunulduğu Tarih : 25.09.2013**

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ (F.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mehmet COŞKUN (F.Ü.)

Doç. Dr. Aşlışah AÇIKSES (F.Ü.)

Doç. Dr. Esim KAYA (M.A.Ü.)

Yrd. Doç. Dr. Hilmi ERTEN (F.Ü.)

TEMMUZ-2013

ÖNSÖZ

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, destek ve yardımları ile her zaman yanımda olan, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ve kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum hocam, sayın Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Fatih COŞKUN'a, Arş. Gör. Dr. Demet COŞKUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma ortamını neşelendirip, güzelleştiren beraber çalışmaktan mutluluk duyduğum arkadaşlarım Arş. Gör. Fatih BİRYAN'a, Arş. Gör. M.Ersin PEKDEMİR'e ve her zaman desteğini gördüğüm arkadaşlarım Kenan KORAN, Adem ŞENTÜRK, Gülşen EROL, Sibel PEKDEMİR'e ve kimya bölümündeki tüm hocalarım ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince yanımda olan her konuda desteğini ve içten sevgisini gördüğüm değerli dostum Güzin PIHTILI'ya en içten duygularıyla teşekkürü bir borç bilirim.

Herşeyden önce benim bu günlere gelmemde emekleri olan her zaman destek ve ilgisini gördüğüm anneme, babama, kardeşlerim Tuba ve Tuğçe'ye minnettarlığımı sunmaktan büyük mutluluk ve onur duyarım.

Doktora çalışmalarına FÜBAP FF-11-34 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ayrıca teşekkür ederim.

GÜLBEN TORĞUT

ELAZIĞ-2013

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	V
İÇİNDEKİLER	VI
ÖZET.....	XI
SUMMARY	XII
ŞEKİLLER LİSTESİ	XIII
TABLolar LİSTESİ	XIX
KISALTMALAR	XXII
1. GİRİŞ	1
1.1. Epoksitler (oksiranlar) Hakkında Genel Bilgiler.....	2
1.2. Biyouyumlu ve Biyobozunur polimerler.....	3
1.3. Siklik Ester ve Eterlerin Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP).....	4
1.3.1. Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu	6
1.3.2. Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu	7
1.3.3. Koordinasyon-Ekleme Halka Açılma Polimerizasyonu.....	8
1.3.3.1. Kalay II Oktat.....	9
1.3.3.2. Alüminyum tri-izopropoksit.....	11
1.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyon	11
1.4.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)	13
1.4.2. ATRP'nin Kinetik ve Mekanizması	15
1.5. Blok Kopolimer.....	17
1.6. Polimerlerin Elektriksel Özellikleri.....	17
1.6.1. Dielektrik Özellikleri.....	18
1.6.2. İletkenlik Özellikleri	20
1.6.3. Susseptans (Bp) Özellikleri	22
1.6.4. Empedans (Z) Özellikleri	22
1.7. Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi	23
1.8. Halka Açılma Polimerizasyonu Literatür Çalışmaları	24
1.9. Polimerlerin Elektriksel Özellikleri ile İlgili Literatür Çalışmaları	29
2. MATERYAL VE METOT.....	32
2.1. Kullanılan Cihazlar	32
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	32

2.3. 2-(3-Metil-3-fenilsiklobütil)oksiran (FSBO)’nun Sentezi	33
2.4. Poli[2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran] (PFSBO)’ nun Sentezi.....	33
2.5. Poli [2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran] Makrobaşlatıcısının Sentezi	34
2.6. Poli 2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran Makrobaşlatıcısıyla MMA’ın Kinetiği	34
2.7. 2-(3-Metil-3-fenilsiklobütil)oksiran ve ε-kaprolakton Kopolimerinin (FSBO-ko-ε-CL) Hazırlanması	35
2.8. 2-(3-Metil-3-fenilsiklobütil)oksiran-ko-ε-kaprolakton Makrobaşlatıcısının Sentezi	36
2.9. Poli[2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran-ko-ε-kaprolakton] Makrobaşlatıcısıyla MMA’ın Kinetiği	37
2.10. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi propan) (PEFP)’nin Sentezi.....	38
2.11. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi)propan (PEFP) Makrobaşlatıcısının Sentezi	38
2.12. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi propan-ko-ε-kaprolakton) [P(EFP-ko-ε-CL)]’un Sentezi.....	39
2.13. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi)propan (PEFP) kullanılarak AB (PEFP-b-Pε-CL) Tipi Blok Kopolimer Sentezi.....	40
2.14. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi propan-b-ε-kaprolakton) makrobaşlatıcısının sentezi.....	41
2.15. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi propan-b-ε-kaprolakton) makrobaşlatıcısı kullanılarak ATRP yöntemiyle ABC (PEFP-b-Pε-CL-b-PMMA), (PEFP-b-Pε-CL-b-PST), (PEFP-b-Pε-CL-b-PEMA), (PEFP-b-Pε-CL-b-PBMA) Tipi Blok Kopolimerlerin Sentezi	41
2.16. 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (NMO)’nun sentezi.....	43
2.17. 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (NMO)’nun halka açılma polimerizasyonu	43
2.18. Poli 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (PNMO) Makrobaşlatıcısının Sentezi	44
2.19. Poli 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran Makrobaşlatıcısıyla BMA’ın Kinetiği.....	44
2.20. 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran-ko-ε-kaprolakton (NMO-ko-ε-CL) Kopolimer Sentezi.....	45
2.21. Poli-2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (PNMO) Bileşiği Kullanılarak AB (PNMO-b-Pε-CL) Tipi Blok Kopolimer Sentezi	46
2.22. (PNMO-b-Pε-CL) Makrobaşlatıcısının Sentezi	47
2.23. Poli 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (PNMO) (PNMO-b-Pε-CL) Makrobaşlatıcısı Kullanılarak ATRP Yöntemiyle ABC (PNMO-b-Pε-CL-b- PMMA), (PNMO-b-Pε-CL-b-PST), (PNMO-b-Pε-CL-b-PEMA), (PNMO-b-Pε-CL-b-PBMA), (PNMO-b-Pε-CL-b-Pn-BMA) Tipi Blok Kopolimerlerin Sentezi	47
2.24. Poli(2-fenoksi etil [bis(2-hidroksi etil)amino]asetat) (DEAEFP) Sentezi.....	49
3. BULGULAR	50
3.1. 2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran (FSBO) Bileşiğinin Karakterizasyonu	50
3.2. Poli 2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran (PFSBO) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	51
3.3. Poli 2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran Makrobaşlatıcısının Karakterizasyonu	54
3.4. PFSBO Makrobaşlatıcısıyla Kinetiği İncelenen MMA’ın Karakterizasyonu	55
3.5. 2-(3-Metil-3-fenilsiklobütil)oksiran ve ε-Kaprolakton Kopolimerinin (FSBO-ko-ε- CL%77)’nin Karakterizasyonu	58

3.6. P(FSBO-ko- ϵ -CL%77) Makrobaşlatıcısıyla Kinetiği İncelenen PMMA'ın Karakterizasyonu.....	59
3.7. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi)propan'ın (PEFP) Karakterizasyonu	63
3.8. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi)propan (PEFP) Makrobaşlatıcısının Karakterizasyonu	65
3.9. AB Tipi (PEFP-b-P ϵ -CL%42) Blok Kopolimerin Karakterizasyonu	66
3.10. PEFP-b-P ϵ -CL%42 Makrobaşlatıcısının Karakterizasyonu.....	68
3.11. PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA, PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST, PEFP-b-P ϵ -CL-b- PEMA,PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA Blok Kopolimerlerinin Karakterizasyonu.....	69
3.12. P(1,2-epoksi-3-fenoksi propan-ko- ϵ -Kaprolakton) P(EFP-ko- ϵ -CL%42, %79, %85, %98) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu	73
3.13. 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (NMO) Bileşiğinin Karakterizasyonu	75
3.14. Poli [2-(naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (PNMO)'un Karakterizasyonu	77
3.15. Poli 2-[(naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (PNMO) Makrobaşlatıcısının Karakterizasyonu.....	79
3.16. PNMO Makrobaşlatıcısı ile Kinetiği İncelenen BMA'ın Karakterizasyonu.....	81
3.17. NMO ve ϵ -CL Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu	84
3.18. AB (PNMO-b-P ϵ -CL%88) Tipi Blok Kopolimerin Karakterizasyonu	85
3.19. PNMO-b-P ϵ -CL%88 Makrobaşlatıcısının Karakterizasyonu	87
3.20. (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PMMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-Pn-BMA) Blok Kopolimerlerinin Karakterizasyonu.....	89
3.21. Poli(2-fenoksi etil [bis(2-hidroksi etil)amino]asetat)'ın (DEAEFP) Karakterizasyonu.....	93
3.22. Poli(2-fenoksi etil [bis(2-hidroksi etil)amino]asetat) (DEAEFP) Polimerinin Adsorpsiyon Çalışması Sonuçları.....	94
3.23. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri.....	98
3.23.1. PFSBO'ın DSC ve TGA Ölçümü.....	98
3.23.2. PFSBO-b-PMMA Polimerlerinin TGA ve DSC Ölçümleri.....	100
3.23.3. P(FSBO-ko- ϵ -CL%77) Makrobaşlatıcısının ve P(FSBO-ko- ϵ -CL-b-PMMA%52, 71, 75, 82, 86)'ın TGA ve DSC Ölçümleri	101
3.23.4. (PEFP), P(EFP-ko- ϵ -CL%42), P(EFP-ko- ϵ -CL%79), P(EFP-ko- ϵ -CL%85), P(EFP-ko- ϵ -CL%98), (P ϵ -CL) Homo ve Kopolimerlerinin TGA ve DSC Ölçümleri.....	104
3.23.5. PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA, PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST, PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA, PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA Blok Kopolimerlerinin TGA ve DSC Ölçümleri	106
3.23.6. PNMO ve P ϵ -CL Homo ve Kopolimerlerinin TGA ve DSC Ölçümleri.....	108
3.23.7. PNMO-b-PBMA Kopolimerler Serisinin TGA ve DSC Ölçümleri.....	110
3.23.8. (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PMMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-Pn-BMA) Tipi Blok Kopolimerlerin TGA ve DSC Ölçümleri.....	112

3.23.9. (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA) Kopolimerleri ile PNMO Homopolimerinin Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Ölçümleri	113
3.24. Polimerlerin GPC Ölçümleri	121
3.24.1. PFSBO-b-PMMA'ın GPC Ölçümleri	121
3.24.2. P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b- PMMA Polimerlerinin GPC Ölçümleri	123
3.24.3. (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA) Blok Kopolimerlerinin GPC Ölçümleri.....	125
3.24.4. PNMO-b-PBMA Polimerlerinin GPC Ölçümleri	127
3.24.5. (PNMO-b-P ϵ -CL-b- PMMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-Pn-BMA) Tipi Blok Kopolimerlerin GPC Ölçümleri.....	128
3.25. Polimerlerin Viskozite Ölçümleri	130
3.25.1. P(EFP- ko- ϵ -CL%42, 79, 85, 98) Polimerlerin Viskozite Ölçümleri.....	131
3.25.2. (PNMO), P(NMO-ko- ϵ -CL%19, %31, %42, %52), (P ϵ -CL) Homo ve Kopolimerlerinin Viskozite Ölçümleri	132
3.26. Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri.....	132
3.26.1. PFSBO-b-PMMA Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri.....	133
3.27.2. P(FSBO-ko- ϵ -CL-b-PMMA) Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri	136
3.24.4. PEF, P(EFP-ko- ϵ -CL%42), P(EFP-ko- ϵ -CL%79), P(EFP-ko- ϵ -CL%85), P(EFP-ko- ϵ -CL%98), (P ϵ -CL) Homo ve Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri	139
3.27.3. (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA) Blok Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri	140
3.27.4. (NMO-ko- ϵ -CL%31, %42, %52), (P ϵ -CL) Homo ve Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri	142
3.27.5. (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PMMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-Pn-BMA) Blok Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri.....	143
3.26. Polimerlerin İletkenlik Ölçümleri	145
3.26.1. PFSBO-b-PMMA Kopolimerlerin İletkenlik Ölçümleri.....	145
3.27.2. (PFSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA Kopolimerlerin İletkenlik Ölçümleri	147
3.24.4. (PEFP), (PEFP-ko- ϵ -CL%42), (PEFP-ko- ϵ -CL%79), (PEFP-ko- ϵ -CL%85), (PEFP-ko- ϵ -CL%98), (P ϵ -CL) Homo ve Kopolimerlerinin İletkenlik Ölçümleri	149
3.27.3. (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA) Blok Kopolimerlerinin İletkenlik Ölçümleri	151
3.27.4. (NMO-ko- ϵ -CL%31, %42, %52), (P ϵ -CL) Homo ve Kopolimerlerinin İletkenlik Ölçümleri	153
3.27.5. (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PMMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-Pn-BMA) Blok Kopolimerlerinin İletkenlik Ölçümleri.....	155

4. TARTIŞMA	157
5. KAYNAKLAR	172

ÖZET

Bu çalışmada epoksit halkası içeren monomerler [2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran, 1,2-epoksi-3-fenoksi)propan, 2-(naftalen-1-iloksi)metil oksiran] ve ϵ -kaprolakton $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ve $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizörleri kullanılarak halka açılma polimerizasyonuna uğratıldı. Sentezlenen hidroksil uçlu blok kopolimerler açillenerek ATRP makrobaşlatıcısına dönüştürülüp farklı monomerlerin polimerleşmesinde kullanıldı ve ABC tipi blok kopolimerler sentezlendi. Sentezlenen homopolimerler, kopolimerler ve blok kopolimerler FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile karakterize edildi. Polimerlerin, termal davranışları DSC ve TGA ile ölçüldü ve sonuçlar birbirleriyle karşılaştırıldı. Ortalama molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri ise GPC aletiyle ölçüldü.

Sentezlenen polimerlerden biri olan Poli(1,2-epoksi-3 fenoksi propan) homopolimerinin hidroksil ucu açillenip dietanolamin ile modifiye edilerek boyar madde adsorpsiyon özellikleri ve kinetiği incelendi.

Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanılarak Flynn-Wall-Ozawa, Kissenger ve Tang metodlarına göre ABC tipi blok kopolimerlerin termal bozunmaya yönelik aktivasyon enerjileri hesaplandı. Polimerlerden (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA)'nın Flynn-Wall-Ozawa, Kissenger ve Tang metodları kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri sırasıyla 284, 269, 161 kJ/mol olarak bulundu. Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak kopolimerlerin viskozite ölçümleri yapıldı. İntrinsik viskozite katsayıları deneysel sonuçlardan belirlendi.

ABC tipi polimerlerin elektriksel özellikleri frekansa ve sıcaklığa bağlı olarak araştırıldı. Dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü, iletkenlik, susseptans ve empedans değerleri grafiklendirilerek birbirleriyle karşılaştırıldı. PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA'nın dielektrik sabiti 1 kHz'de 2.6 bulunurken, PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST'inki 3.95 olarak bulundu.

Anahtar Kelimeler: Epoksit, Blok kopolimer, ATRP, Halka açılma polimerizasyonu, Dielektrik özellikler, İletkenlik, Termal analiz

SUMMARY

Synthesis and Characterization of ABC Block Copolymers From Amphiphilic Linear AB Type Block Copolymer Prepared by Ring Opening Polymerization

In this study, monomers containing epoxide ring [2-(3-methyl-3-phenyl) oxirane, 1,2-epoxy-3-phenoxy) propane, 2-(naphthalene-1-yloxy) methyl oxirane] and ϵ -caprolactone were suffered ring opening polymerization by using $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ and $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ catalysts. Acylated hydroxyl ended group synthesized block copolymers, were converted ATRP macro initiator for used in polymerization of different monomers and ABC type block copolymers were synthesized. The homopolymers, copolymers and block copolymers were characterized by FT-IR, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR. The thermal behaviors of polymers were measured by DSC and TGA and the results were compared with each other. The average molecular weights and the polydispersities of polymers were measured by GPC device.

By acylating the poly(1,2-epoxy-3-phenoxy)propane ended hydroxyl was modified by diethanolamine (DEA) and dye adsorption and its kinetic were investigated.

The activation energy for thermal degradation of ABC type block copolymers was calculated according to the methods of Flynn-Wall-Ozawa, Kissenger and Tang by using decomposition curves in different heating rations. The activation energies of (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA) were found as 284, 269, 161 kJ/mol, respectively, by using Flynn-Wall-Ozawa, Kissenger and Tang methods. The viscosity measurements of copolymers were carried out by using Ubbelohde viscosimeter. Their intrinsic viscosity from experimental results was determined.

The electrical properties of ABC type polymers depending on frequency and temperature were investigated. Dielectric constant, dielectric loss factor, conductivity, susceptance and impedance values were showed by graphics and compared with each other. Dielectric constants of PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA and PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST were found 2.6 and 3.95 at 1 kHz respectively.

Keywords: Epoxy, block copolymer, ATRP, ring opening polymerization, dielectric properties, conductivity, thermal analysis.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Siklik esterlerin halka açılma reaksiyonu	4
Şekil 1.2. Katyonik ve anyonik yolla polimerleşen halkalı monomerler	5
Şekil 1.3. Katyonik halka açılma polimerizasyonu.....	6
Şekil 1.4. Lewis asidi ile halka açılma polimerizasyonu	7
Şekil 1.5. Anyonik halka açılma polimerizasyonu.....	8
Şekil 1.6. Alkoksi başlatıcılarla halka açılma reaksiyonları	9
Şekil 1.7. Sn(Oct) ₂ katalizörü ile halka açılma reaksiyonları.....	10
Şekil 1.8. Serbest ve kontrollü radikal polimerizasyon büyüme hızı.....	12
Şekil 1.9. CRP metodları (kaynak:48)	13
Şekil 1.10. Kontrollü radikal polimerizasyonu ile elde edilen ürünler (kaynak:7)	14
Şekil 1.11. Zamana bağlı olarak dönüşümün ve logaritmanın değişimi	15
Şekil 1.12. ATRP mekanizması	16
Şekil 2.1. FSBO' nun sentez reaksiyonu.....	33
Şekil 2.2. PFSBO'nun sentez reaksiyonu	34
Şekil 2.3. PFSBO makrobaşlatıcısının sentez reaksiyonu	34
Şekil 2.4. (PFSBO-b-PMMA)'ın sentez reaksiyonu.....	35
Şekil 2.5. P(FSBO-ko-ε-CL)'ın sentez reaksiyonu.....	36
Şekil 2.6. P(FSBO-ko-εCL) makrobaşlatıcısının sentez reaksiyonu	36
Şekil 2.7. P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA	37
Şekil 2.9. PEFP makrobaşlatıcısının sentezi	39
Şekil 2.10 Poli(EFP-ko-ε-CL) kopolimerlerin sentez reaksiyonu.....	40
Şekil 2.11.(PEFP -b-Pε-CL) sentezi.....	40
Şekil 2.12.(PEFP-b-Pε-CL) makrobaşlatıcısının sentezi	41
Şekil 2.13. (PEFP-b-Pε-CL-b- MMA), (PEFP-b-Pε-CL-b-ST), (PEFP-b-Pε-CL-b-EMA), (PEFP-b-Pε-CL-b-BMA) sentezi	42
Şekil 2.14. 2-[(Naftalen-1-yloxy)metil]oksiran bileşiğinin sentezi	43
Şekil 2.15. PNMO'nun sentez reaksiyonu	43
Şekil 2.16. PNMO makrobaşlatıcısının sentez reaksiyonu	44
Şekil 2.17. PNMO-b-PBMA'ın sentez reaksiyonu	45
Şekil 2.18. P(NMO-ko-ε-CL) Kopolimer Sentez Reaksiyonu.....	46
Şekil 2.19. PNMO-b-Pε-CL sentez reaksiyonu	46
Şekil 2.20. PNMO-b-Pε-CL makrobaşlatıcısının sentez reaksiyonu	47

Şekil 2.21. (PNMO-b-Pε-CL) makrobaşılatıcısı ile ABC tipi blok kopolimerlerin sentez reaksiyonu	48
Şekil 3.1. FSBO'nın IR spektrumu	50
Şekil 3.2. FSBO'nın ¹ H-NMR spektrumu (Kloroform-D)	51
Şekil 3.3. PFSBO'nın IR spektrumu	52
Şekil 3.4. PFSBO'nın a) ¹ H-NMR b) ¹³ C-NMR spektrumu	53
Şekil 3.5. PFSBO makrobaşılatıcısının IR spektrumu	54
Şekil 3.6. Metil metakrilatın PFSBO ile blok kopolimer serisinin IR spektrumları	55
Şekil 3.7. PFSBO-b-PMMA blok kopolimer serisinin ¹ H-NMR ve (PFSBO-b-PMMA%84)'ün ¹³ C-NMR spektrumları	57
Şekil 3.8. P(FSBO-ko-ε-CL%77)'nin IR spektrumu	58
Şekil 3.9. P(FSBO-ko-ε-CL%77)'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 3.10. a) P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA%51, b) P(FSBO-ko-ε-CL%77) makrobaşılatıcı c) P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA%71 d) (FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA%81 e) P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA%86)'in IR spektrumu.....	60
Şekil 3.11. P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA blok kopolimer serisinin ¹ H-NMR spektrumları	61
Şekil 3.12. P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA%86'nın ¹³ C-NMR spektrumu.....	62
Şekil 3.13. PEFP'nin IR spektrumu	63
Şekil 3.14. PEFP'nin a) ¹ H-NMR b) ¹³ C-NMR spektrumu	64
Şekil 3.15. PEFP makrobaşılatıcısının IR spektrumu	65
Şekil 3.16. PEFP-b-Pε-CL%42'nin IR spektrumu.....	66
Şekil 3.17. PEFP-b-Pε-CL%42'nin ¹ H-NMR spektrumu	67
Şekil 3.18. PEFP-b-Pε-CL%42 makrobaşılatıcısının IR spektrumu	68
Şekil 3.19. PEFP-b-Pε-CL%42 makrobaşılatıcısının ¹ H-NMR spektrumu	69
Şekil 3.20. ABC tipi blok kopolimerlerin IR spektrumları a) PEFP-b-Pε-CL-b-PMMA b) PEFP-b-Pε-CL-b-PST c) PEFP-b-Pε-CL-b-PEMA d) PEFP-b-Pε-CL-b-PBMA	70
Şekil 3.21. ABC tipi blok kopolimerlerin ¹ H-NMR spektrumları	72
Şekil 3.22. PEFP-b-Pε-CL-b-PMMA blok kopolimerinin ¹³ C-NMR spektrumu	72
Şekil 3.23. P(EFP-ko-ε-CL) kopolimerlerin IR spektrumları	74
Şekil 3.24. P(EFP-ko-ε-CL) kopolimerlerin ¹ H-NMR spektrumları	75
Şekil 3.25. NMO'nın IR spektrumu.....	76
Şekil 3.26. NMO'nın ¹ H-NMR spektrumu	77
Şekil 3.27. PNMO'nın IR spektrumu.....	78
Şekil 3.28. PNMO'nın ¹ H-NMR spektrumu	79
Şekil 3.29. PNMO makrobaşılatıcısının IR spektrumu.....	80
Şekil 3.30. PNMO makrobaşılatıcısının ¹ H-NMR spektrumu	81

Şekil 3.31. PNMO-b-PBMA blok kopolimer serisinin IR spektrumu (PNMO-b-PBMA%49).....	82
Şekil 3.32. PNMO-b-PBMA blok kopolimer serisinin ¹ H-NMR spektrumları	83
Şekil 3.33. NMO ve ε-CL kopolimer serisinin IR spektrumları	84
Şekil 3.35. PNMO-b-Pε-CL%88'in IR spektrumu	86
Şekil 3.36. PNMO-b-Pε-CL%88'in ¹ H-NMR spektrumu	86
Şekil 3.37. PNMO-b-Pε-CL%88 makrobaşılatıcısının IR spektrumu.....	87
Şekil 3.38. PNMO-b-Pε-CL%88 makrobaşılatıcısının ¹ H-NMR spektrumu	88
Şekil 3.39. ABC blok kopolimerlerin IR spektrumu a) PNMO-b-Pε-CL-b-PST b) PNMO-b-Pε-CL-b-PBMA c) PNMO-b-Pε-CL-b-PEMA d) PNMO-b-Pε-CL-b-PnBMA e) PNMO-b-Pε-CL-b-PMMA.....	89
Şekil 3.40. ABC blok kopolimerlerin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları a) PNMO-b-Pε-CL-b-PST b) PNMO-b-Pε-CL-b-PBMA c) PNMO-b-Pε-CL-b-PEMA d) PNMO-b-Pε-CL-b-PnBMA e) PNMO-b-Pε-CL-b-PMMA f) PNMO-b-Pε-CL-b-PST ¹³ C-NMR spektrumu	91
Şekil 3.41. DEAEFP'ın IR spektrumu	93
Şekil 3.42. DEAEFP'ın ¹ H-NMR spektrumu	94
Şekil 3.43. DEAEFP'ın boyar madde tutma miktarının zamanla değişimi	95
Şekil 3.44. PEFP ve DEAEFP'ın bromkresol yeşili tutma miktarının zamanla değişimi.....	95
Şekil 3.45. DEAEFP'ın bromkresol yeşili ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği	96
Şekil 3.46. DEAEFP'ın alizarin sarısı ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği	97
Şekil 3.47. DEAEFP'ın metilen mavisi ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği	98
Şekil 3.48. PFSBO'ın DSC eğrisi	99
Şekil 3.49. PFSBO'ın TGA eğrisi.....	99
Şekil 3.50. PFSBO-b-PMMA kopolimerlerinin TGA eğrileri.....	100
Şekil 3.51. PFSBO-b-PMMA kopolimerlerinin DSC eğrileri	101
Şekil 3.52. PFSBO-ko-ε-CL%77 makrobaşılatıcısının TGA eğrisi.....	102
Şekil 3.53. PFSBO-ko-ε-CL%77 makrobaşılatıcısının DSC eğrisi	102
Şekil 3.54. P(FSBO-ko-ε-CL-b-PMMA) kopolimerlerinin TGA eğrileri	103
Şekil 3.55. P(FSBO-ko-ε-CL-b-PMMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri.....	103
Şekil 3.56. a) Poli(ε-CL) b) Poli(EFP)'nin TG eğrileri	104
Şekil 3.57. Homo polimerlerin a) PEFP b) Pε-CL DSC eğrileri	105
Şekil 3.58. Kopolimerlerin TGA eğrileri	105
Şekil 3.59. Kopolimerlerin DSC eğrileri	106
Şekil 3.60. PEFP-b-Pε-CL%42 kopolimerinin DSC ve TGA eğrisi.....	107
Şekil 3.61. ABC tipi blok kopolimerlerin TGA eğrileri	107
Şekil 3.62. Homo ve blok kopolimerlerin DSC eğrileri a) PEFP-b-Pε-CL-b-PEMA b) PEFP-b-Pε-CL-b-PMMA c) PEFP-b-Pε-CL-b-PST d) PEFP-ko-ε-CL-b-PBMA.....	108

Şekil 3.63. PNMO'nın DSC ve TGA eğrileri	109
Şekil 3.64. Kopolimerlerin TGA eğrileri	109
Şekil 3.65. Kopolimerlerin DSC eğrileri	110
Şekil 3.66. Kopolimerlerin TGA eğrileri	111
Şekil 3.67. Kopolimerlerin DSC eğrileri	111
Şekil 3.68. Kopolimerlerin TGA eğrileri	112
Şekil 3.69 Kopolimerlerin DSC eğrileri	113
Şekil 3.70. PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri.....	114
Şekil 3.71. PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri	115
Şekil 3.72. PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Kissenger eğrileri	115
Şekil 3.73. PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Tang eğrileri.	116
Şekil 3.74. PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri	117
Şekil 3.75. PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri	117
Şekil 3.76. PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Kissenger eğrileri	118
Şekil 3.77. PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Tang eğrileri.	118
Şekil 3.78. PNMO'nın farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri	119
Şekil 3.79. PNMO'nın %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri.....	120
Şekil 3.80. PNMO'nın %3-18 bozunma aralığındaki Kissenger eğrileri.....	120
Şekil 3.81. PNMO'nın %3-18 bozunma aralığındaki Tang eğrileri	121
Şekil 3.82. Makrobaşılatıcı ve blok kopolimerlerin GPC eğrileri a) PFSBO makrobaşılatıcısı b) PFSBO-b- PMMA%33 c) PFSBO-b-PMMA%61 d) PFSBO-b-PMMA%64 e) PFSBO-b-PMMA%73 f) PFSBO-b- PMMA%84	122
Şekil 3.83. PFSBO-b-PMMA polimerinin dönüşüm yüzdesi ve Mn değerlerinin zamana karşı değişim grafiği	123
Şekil 3.84. Makrobaşılatıcı ve blok kopolimerlerin GPC eğrileri a) P(FSBO-ko- ϵ -CL%77) makrobaşılatıcısı b) P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%52 c) P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%71 d) P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b- PMMA%75 e) P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%82 f) P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%86	124
Şekil 3.85. P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA polimerinin dönüşüm yüzdesi ve Mn değerlerinin zamana karşı değişim grafiği.....	125
Şekil 3.86. Makrobaşılatıcı ve blok kopolimerlerin GPC eğrileri a) PEFP b) PEFP-b-P ϵ -CL%42 makrobaşılatıcısı c) PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA d) PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA e) PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST) f) PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA	126

Şekil 3.87. Makrobaşılatıcı ve blok kopolimerlerin GPC eğrileri a) PNMO makrobaşılatıcısı b) PNMO -b- PBMA%36 c) PNMO -b- PBMA%49 d) PNMO -b- PBMA%71 e) PNMO -b- PBMA%84 f) PNMO -b- PBMA%86.....	128
Şekil 3.88. PNMO-b- PBMA polimerinin dönüşüm yüzdesi ve M_n değerlerinin zamana karşı değişim grafiği	128
Şekil 3.89. Makrobaşılatıcı ve blok kopolimerlerin GPC eğrileri a) PNMO b) PEPF-b-P ϵ -CL%88 makrobaşılatıcısı c) PNMO-b- ϵ -CL-b-PMMA d) PNMO-b- ϵ -CL-b-PST e) PNMO-b- ϵ -CL-b-PEMA f) PNMO-b- ϵ -CL-b-PBMA g) PNMO-b- ϵ -CL-b-Pn-BMA	130
Şekil 3.90. Homo ve kopolimerlerin viskozite grafiği	131
Şekil 3.91. Homo ve kopolimerlerin viskozite grafiği	132
Şekil 3.92. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği	133
Şekil 3.93. Polimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği	133
Şekil 3.94. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	134
Şekil 3.95. (PFSBO-b-PMMA%84) polimerlerinin saf ve EuCl_3 ile doplanmış hallerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği	134
Şekil 3.96. (PFSBO-b-PMMA%84) polimerlerinin saf ve EuCl_3 ile doplanmış hallerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği.....	135
Şekil 3.97. (PFSBO-b-PMMA%84) polimerlerinin saf ve EuCl_3 ile doplanmış hallerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği	135
Şekil 3.98. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği	136
Şekil 3.99. Polimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği	136
Şekil 3.100. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	137
Şekil 3.101. (PFSBO-ko- ϵ -CL-b-PMMA%86) polimerlerinin saf ve EuCl_3 ile doplanmış hallerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği.....	137
Şekil 3.102. (PFSBO-ko- ϵ -CL-b-PMMA%84) polimerlerinin saf ve EuCl_3 ile doplanmış hallerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği	138
Şekil 3.103. (PFSBO-ko- ϵ -CL-b-PMMA%86) polimerlerinin saf ve EuCl_3 ile doplanmış hallerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği	138
Şekil 3.104. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği	139
Şekil 3.105. Polimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği	139
Şekil 3.106. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	140
Şekil 3.107. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği	140
Şekil 3.108. Polimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği	141
Şekil 3.109. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	141
Şekil 3.110. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği	142
Şekil 3.111. Polimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği	142
Şekil 3.112. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	143
Şekil 3.113. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği	143

Şekil 3.114. Polimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği	144
Şekil 3.115. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	144
Şekil 3.116. Polimerlerin $\log \sigma$ - $\log F$ grafiği.....	145
Şekil 3.117. Polimerlerin $\ln \sigma$ - $1/T$ grafiği.....	145
Şekil 3.118. Polimerlerin susseptans değerlerinin frekansla değişimi	146
Şekil 3.119. Polimerlerin empedans değerlerinin frekansla değişimi.....	146
Şekil 3.120. Polimerlerin $\log \sigma$ - $\log F$ grafiği.....	147
Şekil 3.121. Polimerlerin $\ln \sigma$ - $1/T$ grafiği.....	147
Şekil 3.122. Polimerlerin susseptans değerlerinin frekansla değişimi	148
Şekil 3.123. Polimerlerin empedans değerlerinin frekansla değişimi.....	148
Şekil 3.124. Polimerlerin $\log \sigma$ - $\log F$ grafiği.....	149
Şekil 3.125. Polimerlerin $\ln \sigma$ - $1/T$ grafiği.....	149
Şekil 3.126. Polimerlerin susseptans değerlerinin frekansla değişimi	150
Şekil 3.127. Polimerlerin empedans değerlerinin frekansla değişimi.....	150
Şekil 3.128. Polimerlerin $\log \sigma$ - $\log F$ grafiği.....	151
Şekil 3.129. Polimerlerin $\ln \sigma$ - $1/T$ grafiği.....	151
Şekil 3.130. Polimerlerin susseptans değerlerinin frekansla değişimi	152
Şekil 3.131. Polimerlerin empedans değerlerinin frekansla değişimi.....	152
Şekil 3.132. Polimerlerin $\log \sigma$ - $\log F$ grafiği.....	153
Şekil 3.133. Polimerlerin $\ln \sigma$ - $1/T$ grafiği.....	153
Şekil 3.134. Polimerlerin susseptans değerlerinin frekansla değişimi	154
Şekil 3.135. Polimerlerin empedans değerlerinin frekansla değişimi.....	154
Şekil 3.136. Polimerlerin $\log \sigma$ - $\log F$ grafiği.....	155
Şekil 3.137. Polimerlerin $\ln \sigma$ - $1/T$ grafiği.....	155
Şekil 3.138. Polimerlerin susseptans değerlerinin frekansla değişimi	156
Şekil 3.139. Polimerlerin empedans değerlerinin frekansla değişimi.....	156

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi propan) makrobaşlatıcıyla ATRP şartları	42
Tablo 2.2. (PNMO-b-Pε-CL) makrobaşlatıcıyla ATRP şartları	48
Tablo 3.1. FSBO'nın IR spektrumu değerlendirmesi	50
Tablo 3.2. FSBO'nın ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	51
Tablo 3.3. PFSBO'nın IR spektrumu değerlendirmesi	52
Tablo 3.4. PFSBO'nın ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirmesi	54
Tablo 3.5. PFSBO makrobaşlatıcısının IR spektrumu değerlendirmesi	54
Tablo 3.6. Metil metakrilatın PFSBO ile blok kopolimer serisinin IR spektrumu değerlendirmesi	55
Tablo 3.7. PFSBO-b-PMMA blok kopolimer serisinin ¹ H-NMR spektrumları ve PFSBO-b-PMMA%84 ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirmesi	57
Tablo 3.8. (PFSBO-ko-ε-CL%77)'un IR spektrumu değerlendirmesi	58
Tablo 3.9. P(FSBO-ko-ε-CL%77)'nin ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	59
Tablo 3.10. P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA'ın IR spektrumu değerlendirmesi	60
Tablo 3.11. P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA blok kopolimer serisinin ¹ H-NMR spektrumları ve P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA%86'ın ¹³ C-NMR değerlendirmesi	62
Tablo 3.12. PEFP'nin IR spektrumu değerlendirmesi	63
Tablo 3.13. PEFP'nin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirmesi	65
Tablo 3.14. PEFP makrobaşlatıcısının IR spektrumu değerlendirmesi	66
Tablo 3.15. PEFP-b-Pε-CL%42'nin IR spektrumu değerlendirmesi	67
Tablo 3.16. PEFP-b-Pε-CL%42'nin ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	67
Tablo 3.17. PEFP-b-Pε-CL%42 makrobaşlatıcısının IR spektrumu değerlendirmesi	68
Tablo 3.18. PEFP-b-Pε-CL%42 makrobaşlatıcısının ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	69
Tablo 3.19. ABC tipi blok kopolimerlerin IR spektrumu değerlendirmesi	70
Tablo 3.20. ABC tipi blok kopolimerlerin ¹ H-NMR spektrumları değerlendirmesi	73
Tablo 3.21. PEFP-b-Pε-CL-b-PMMA'ın ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirmesi	73
Tablo 3.22. P(EFP-ko-ε-CL) kopolimerlerin IR spektrumları değerlendirmesi	74
Tablo 3.23. P(EFP-ko-ε-CL) kopolimerlerin ¹ H-NMR spektrumları değerlendirmesi	75
Tablo 3.24. NMO'ın IR spektrumu değerlendirmesi	76
Tablo 3.25. NMO'ın ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	77
Tablo 3.26. PNMO'ın IR spektrumu değerlendirmesi	78
Tablo 3.27. PNMO'ın ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	79
Tablo 3.28. PNMO makrobaşlatıcısının IR spektrumu değerlendirmesi	80
Tablo 3.29. PNMO makrobaşlatıcısının ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	81

Tablo 3.30. Benzil metakrilatın PNMO ile blok kopolimer serisinin IR spektrumları değerlendirmeleri	82
Tablo 3.31. PNMO-b-PBMA blok kopolimer serisinin ¹ H-NMR spektrumları değerlendirmesi ...	83
Tablo 3.32. NMO ve ε-CL kopolimer serisinin IR spektrum değerlendirmesi	84
Tablo 3.33. NMO ve ε-CL kopolimer serisinin ¹ H-NMR spektrum değerlendirmesi.....	85
Tablo 3.34. PNMO-b-Pε-CL%88'in IR spektrumu değerlendirmesi	86
Tablo 3.35. PNMO- b-Pε-CL%88'in ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi.....	87
Tablo 3.36. PNMO- b-Pε-CL%88 makrobaşılatıcısının IR spektrumu değerlendirmesi	88
Tablo 3.37. PNMO-b-Pε-CL%88 makrobaşılatıcısının ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi.....	88
Tablo 3.38. Blok kopolimerlerin IR spektrumu değerlendirmesi.....	89
Tablo 3.39. Blok kopolimerlerin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirmesi	92
Tablo 3.40. (PNMO-b-Pε-CL-b-PST) blok kopolimerinin ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirmesi	92
Tablo 3.41. DEAEFP'ın IR spektrumu değerlendirmesi.....	93
Tablo 3.42. DEAEFP'ın ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	94
Tablo 3.43. PFSBO'ın DSC ve TGA verileri.....	98
Tablo 3.44. PFSBO-b-PMMA kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri.....	100
Tablo 3.45. P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri	101
Tablo 3.46. Homo ve kopolimerlerin DSC ve TGA verileri	104
Tablo 3.47. AB ve ABC Tipi kopolimerlerin DSC ve TGA verileri.....	106
Tablo 3.48. Homo ve kopolimerlerin DSC ve TGA verileri	108
Tablo 3.49. Homo ve kopolimerlerin DSC ve TGA verileri	110
Tablo 3.50. AB ve ABC Tipi kopolimerlerin DSC ve TGA verileri.....	112
Tablo 3.51. PEFP-b-Pε-CL-b-PBMA kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri	114
Tablo 3.52. PNMO-b-Pε-CL-b-PEMA kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri	116
Tablo 3.53. PNMO'ın farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri.....	119
Tablo 3.54. PFSBO makrobaşılatıcısı ile MMA'ın kopolimerlerinin GPC sonuçları	121
Tablo 3.55. PFSBO-ko-ε-CL%77 makrobaşılatıcısı ile MMA'ın kopolimerlerinin GPC sonuçları	123
Tablo 3.56. ABC tipi kopolimerlerinin GPC sonuçları	125
Tablo 3.57. PNMO makrobaşılatıcısı ile BMA'ın kopolimerlerinin GPC sonuçları.....	127
Tablo 3.58. PNMO-b-ε-CL%88 makrobaşılatıcısı ile Hazırlanan ABC Kopolimerlerin GPC sonuçları	129
Tablo 3.59. Homo ve kopolimerlerin oda sıcaklığında ölçülen intrinsik viskozite değerleri.....	131
Tablo 3.60. Homo ve kopolimerlerin oda sıcaklığında ölçülen intrinsik viskozite değerleri.....	132
Tablo 4.1. PEFP-b-Pε-CL-b-PBMA'nın farklı metotlardaki E _a sonuçları	164
Tablo 4.2. PNMO-b-Pε-CL-b-PEMA'nın farklı metotlardaki E _a sonuçları	164

Tablo 4.3. PNMO'nın farklı metotlardaki E_a sonuçları.....	165
Tablo 4.4. Polimerlerin 1 kHz'deki dielektrik ve iletkenlik değerleri.....	168
Tablo 4.5. Polimerlerin 1 kHz'deki dielektrik ve iletkenlik değerleri.....	170
Tablo 4.6. Polimerlerin 1 kHz'deki dielektrik ve iletkenlik değerleri.....	171
Tablo 4.7. Polimerlerin 1 kHz'deki dielektrik ve iletkenlik değerleri.....	171

KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier Transform Infrared
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TGA	: Termogravimetrik Analiz
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
THF	: Tetrahidrofuran
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür
CRP	: Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
ROP	: Halka Açılma Polimerizasyonu
M _n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M _w	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M _z	: z- ortalama molekül ağırlığı
M _v	: Viskozite ortalama molekül ağırlığı
HI	: Heterojenlik indisi ya da polidispersite
[η]	: İntrinstik viskozite
FSBO	: 2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran
EFP	: (1,2-epoksi-3-fenoksi)propan
NMO	: [2-(naftalen-1-iloksi)metil]oksiran
ε-CL	: Epsilon kaprolakton
Sn(Oct) ₂	: Kalay II oktat
σ	: İletkenlik

1. GİRİŞ

Günümüzde polimer yapılı malzemeler, kullanılan diğer malzemelere göre daha hafif, ucuz, kolay şekillendirilebilen, kolayca kimyasal tepkimeler vermeyen ve aşınmalara karşı dirençli oldukları için daha fazla tercih edilmektedir [1]. Günlük hayatımızda çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olan polimerler yaşantımızın vazgeçilemez bir parçası haline gelmiştir. Poliüretan yataktan polivinil klorür (PVC) pencere çerçevelerine ve polistiren diş fırçalarına, akrilik yada polietilen teraftalat (poliester) gömleklerden kurşun geçirmez yeleklere kadar birçok örnekle karşımıza çıkmakta olan polimerik malzemelerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır.

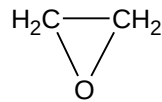
Polimer kimyasındaki hızlı gelişmeler, günlük yaşantıda kullanılan polimer malzemelere alternatif olabilecek, doğal hayata zarar vermeyen ve canlılara hizmet edebilecek nitelikte yeni malzemeler üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bu gereksinimleri sağlayan polimerler, başta doğal polimerler olmakla birlikte, biyobozunur polimerler sınıfındaki doğal ve sentetik poliestерlerdir. Biyomedikal ve farmasötik uygulamalarda kullanılan alifatik poliestерler polimerlerin ilgi çekici bir sınıfıdır [2-5]. Halka-açma polimerizasyon aracılığı ile yeni polimer yapılarının sentezinde epoksitli bileşikler ile birlikte birçok çalışmaları bulunmaktadır. İyi elektriksel, ısı ve kimyasal direncinin olması ve çeşitli yüzeylere yapışabilme gibi iyi özelliklere sahip olması, epoksinin birçok alanda kullanılmasına imkan verir [6].

Şarz edilebilen piller, membranlar, optik göstergeler ve elektro kromik aletler gibi çok geniş bir alandaki uygulamalarından dolayı elektriğı ileten polimerler gittikçe büyüyen bir araştırma konusu olmuştur. İletken polimerler, polimerlerin mekanik ve kimyasal özellikleri ile metal ve yarı metallerin elektronik özelliklerini kapsadığından sentetik metaller olarak da adlandırılırlar. İletken maddelerde serbestçe dolaşabilen sınırsız sayıda elektron vardır. Dielektriklerde ise tüm yükler belirli atom ve moleküllere bağlıdır ve hareketleri molekül içinde sınırlıdır. Bu mikroskobik yer değıştirmeler dielektrik maddelerin karakteristik davranışlarını belirler. Bunun sonucu olarak da polimerlerin dielektrik ve iletkenlik davranışları araştırmacılar tarafından ilgi odağı olmuştur [7-10].

1.1. Epoksitler (oksiranlar) Hakkında Genel Bilgiler

Günümüzde kimya sanayindeki gelişmelere paralel olarak diğer kimyasal maddelerle (asit, alkoller, polimerler, reçineler, yakıtlar, yağlar vb.) birlikte heterosiklik bileşiklerin en küçük üyelerinden biri olan ve aktif reaksiyon kabiliyetine sahip üç halkalı epoksit bileşikler de üretilmektedir. Epoksit bileşiklerinden fabrikalarda ve sanayide gerekli olan birçok madde sentezlenmektedir. Epoksitli bileşikler arabalarda titreşimi azaltmak amacıyla yanı sıra, somun, cıvata gibi gereksiz ağırlık yapan bağlantı elemanlarının yerine metal parçalarının birbirine bağlanması amacıyla kullanılmaktadır [11]. Bu bileşikler mükemmel bir darbe direncine sahip olmaları, her türlü yüzeye yapışabilme özelliği ve çok iyi su direnci gibi özellikleri nedeniyle sanayinin birçok alanında giderek artan oranda tercih edilmektedirler [12,13]. Temel endüstri uygulamalarında kullanılan epoksitler yüksek mukavemetleri, iyi ısısal kararlılıkları, pürüzsüz bir yüzey oluşturmalarından dolayı da birçok alanda kullanılmaktadır. Epoksi reçinelerin de son yıllarda otomotiv sanayinde ve endüstrinin diğer alanlarında üretimi gittikçe önem kazanmaktadır. Termoplastikler ve kauçukların özelliklerinin iyileştirmesi için katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Bu epoksi reçinelerin mekanik ve elektriksel özellikleri birçok kimyasal bileşiğe göre mükemmeldir ayrıca kimyasallara karşıda direnç gösterirler [14].

En basit bileşiği etilen oksit olan α -Epoksitlerin yapıları literatürde birçok kez tartışma konusu olmuştur. Etilen oksit etilen klorhidrinin bazlarla reaksiyonu sonucu elde edilir [15].



Etilen oksit için dimetilen eterin $\text{-H}_2\text{C-O-CH}_2\text{-}$ yapısı teklif edilmiştir. Üç halkalı sistemde gerginlik hali olduğu için etilen oksitte C-O- bağının çok kolay kırılabilmesi onun reaksiyon kabiliyetini artırmaktadır. Etilen oksitte oksijen atomunun açısı 64° olduğu halde bu durum dimetil eterde CH_3OCH_3 100° 'dir. Bunun dışında etilen oksitte C-O- bağı için IR Spektrometresindeki pik, 808, 867, 1267 cm^{-1} olduğu halde sadece eterlerde C-O-C bağı $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ 'dir.

Birçok araştırmacı epoksit halkasının karakteristik pikini öğrenmek amacıyla çeşitli epoksitlerin IR'lerini araştırmış ve bunların hepsinde pikinin 1250 cm^{-1} olduğunu tespit

etmişlerdir. Buna ilaveten 770–950 cm^{-1} pikleri de bulunmuştur. Bu son pikler organik molekülün yapısına ve çeşidine göre değişmektedir [16].

1.2. Biyouyumlu ve Biyobozunur polimerler

Polistiren, polipropilen, polimetilmetakrilat ve polivinil klorür gibi günlük yaşantımızda her alanda yaygın olarak kullanılan petrole dayalı bu sentetik plastikler her yıl 250 milyon tondan fazla üretilmekte ve özellikle bu miktarın yaklaşık olarak üçte biri ambalaj malzemesi olarak kullanımdan dolayı hemen atık olarak doğaya geriye dönmekte ve parçalanıp toprağa karışmaları on yıllar aldığı için canlı yaşamını olumsuz olarak etkilemektedir. Özellikle plastik poşetlerin, çöp alanlarından veya bilinçsizce bırakıldığı çevreden rüzgârla uçuşarak veya akarsuyla sürüklenerek ortaya çıkardığı görüntü kirliliği ile beraber yaşam alanlarını kirlettiği herkes tarafından bilinmektedir. Bu sentetik ve petrole dayalı plastiklerin bozunma sürelerinin yüksek olması nedeniyle bunlardan doğan çevre kirliliği günümüzün en önemli sorunlarından biri haline gelmiştir. Bu nedenle de çevre kirliliğine yol açan sentetik ve biyobozunur olmayan plastiklerin yerine doğada çürüyen ve doğadan tekrar tekrar üretilen (yenilenebilir) kaynaklardan elde edilen biyolojik hammaddelere dayalı plastik malzemelere olan ilgi büyük oranda artmaktadır [17]. Hatta Amerika ve Avrupa Birliği gibi gelişmiş ülkelerde toprakta çürüyebilen (biyobozunur) ambalaj malzemelerinin üretimi ve kullanımı zorunluluk halini almaya başlamıştır. Doğa kendi ürettiğini yine kendisi yok eder. Bu nedenle doğada üretilmiş olan doğal maddeler toprağa dönünce bir ile altı ay gibi kısa sürede çürüyüp toprağa karışmaktadır.

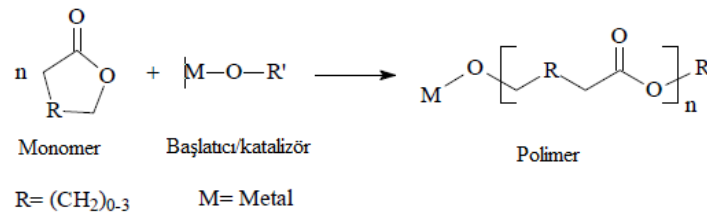
American Society for Testing Materials (ASTM) tarafında yapılan tanıma göre, biyobozunur polimerler, doğada bulunan bakteri, mantar, alg, maya ve diğer mikroorganizmaların etkisi ile çözünebilen polimerlere denir [18]. Sentetik olarak üretilen ancak biyobozunurluğu kanıtlanmış poli (laktik asit) (PLA), poli (ϵ -kaprolakton) (PCL), poli (glidikolik asit) (PGA) biyolojik yolla bozunan polimerlere örnek olarak verilebilir [19]. PCL biyomedikal araştırmalarda, düşük fiyatından, yavaş bozunmasından ve birçok ilaç için yüksek geçirgenliğe sahip ve zehirsiz olması nedeniyle oldukça ilgi odağıdır [20-22].

1.3. Siklik Ester ve Eterlerin Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP)

Halkalı esterlerin ve oksiran (epoksit) bileşiklerinin polimerizasyonunu çalışmak için birçok neden vardır. Bunların ilki polimerlerin özelliklerini etkileyen temel değişkenlerin kontrolüyle, farklı özellikte polimerler hazırlamak için sentetik polimer kimyasını kullanmaktır. ROP çalışılması için ikinci bir neden, farklı mimarilere sahip olan blok, aşı ya da yıldız kopolimerlerin yanı sıra iyi tanımlanmış uç gruplu homopolimerler içeren gelişmiş makromoleküller hazırlamaktır. Bu makromoleküllerin fiziksel, mekaniksel ve parçalanma özellikleri yapı / özellik ilişkilerini belirlemek için incelenir. Bu tür sistemleri incelemek için üçüncü neden ise kinetiğinin belirlenmesinde polimerizasyonun reaksiyon mekanizmasının incelenmesinin değerli sonuçlar ortaya çıkarmasıdır [23, 24].

Halka açılma polimerizasyonu ile yeni polimer yapılarının sentezi son yıllarda inceleme konusu olmuştur. ROP, biyomedikal uygulamaları hedefleyen kesin olarak tanımlanmış yapı ve özellikte, karmaşık yapı polimer sentezlerine olanak vererek polimer kimyasının çeşitlendirilmesine yol açar. Bu amaçla yeni mekanik özelliklere sahip bozunabilir materyaller üretilmiş ve modifiye edilmiş halleri karakterize edilmiştir. ROP ile sentezlenen makromoleküller, biyomedikal uygulamalarda artan taleplerle de ilgi çekici hale gelmişlerdir. Parçalanabilir polimerlerde bu tip büyüyen ilginin arkasındaki ilk neden, kendi kimyasal ve fiziksel özelliklerini kopolimerizasyon ve makromoleküler mimari teknikleri ile geniş bir aralıkta değiştirilebilir olmalarıdır.

Siklik esterler, bir katalizör ya da başlatıcı ile reaksiyona sokulduğu zaman halka açılma polimerizasyonuna uğrar ve poliester meydana gelir. Benzer bir şekilde polieterler de karşılık gelen siklik eterlerin ROP'nu vasıtasıyla sentezlenir.



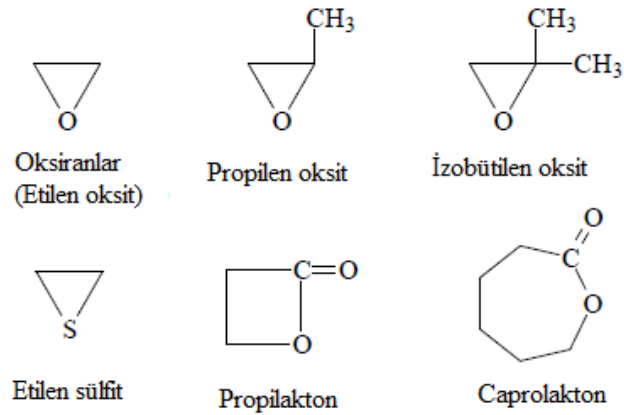
Şekil 1.1. Siklik esterlerin halka açılma reaksiyonu

Halka açılma reaksiyonu, bir yığın polimerizasyonu olarak, çözelti, emülsiyon ya da dispersiyon halinde gerçekleştirilebilir. Polimerizasyonu başlatmak için bir katalizör ve başlatıcı gereklidir. Oldukça ılımlı koşullar altında, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip,

yüksek molekül ağırlıklı alifatik poliestерler kısa süre içinde hazırlanabilir. Halka açılma polimerizasyonu kondenzasyon polimerizasyonu ile ilişkilendirilmiş, ancak tam stokiyometri, yüksek reaksiyon sıcaklıkları, düşük molekül ağırlıklı yan ürünlerle yer değiştirme gibi problemler (örneğin, su) hariç tutulmuştur.

Her makromolekül genellikle son reaksiyondan kaynaklanan fonksiyonel grupla birlikte bir zincir ucuna ve başlatıcıdan kaynaklanan bir fonksiyonel gruba sahip olmuştur. Başlatıcı veya katalizörün reaksiyon sonunu değiştirmesiyle oluşan fonksiyonel gruplar, polimerin uygulamasına uygun olarak çeşitlendirilebilir. Başlatıcı ve uç grup türleri poliestерlerin hem termal stabilite hemde hidrolitik kararlılıklarını belirlemede önemli rol oynar [25]. Polimerizasyon başlatıcıya bağlı olarak üç farklı ana reaksiyon mekanizmasına göre ilerler [26]. Bunlar katyonik, anyonik, ya da "koordinasyon-ekleme" mekanizmaları olarak bilinirler [27-29]. Buna ek olarak, radikal, zitteriyonik [30], aktif hidrojen gibi teknikler de büyük ölçüde kullanılır olmadıkları halde kullanılması mümkündür.

Katyonik ve anyonik olarak halka açılma yoluyla polimerleşen monomerler şekillerde verilmiştir.

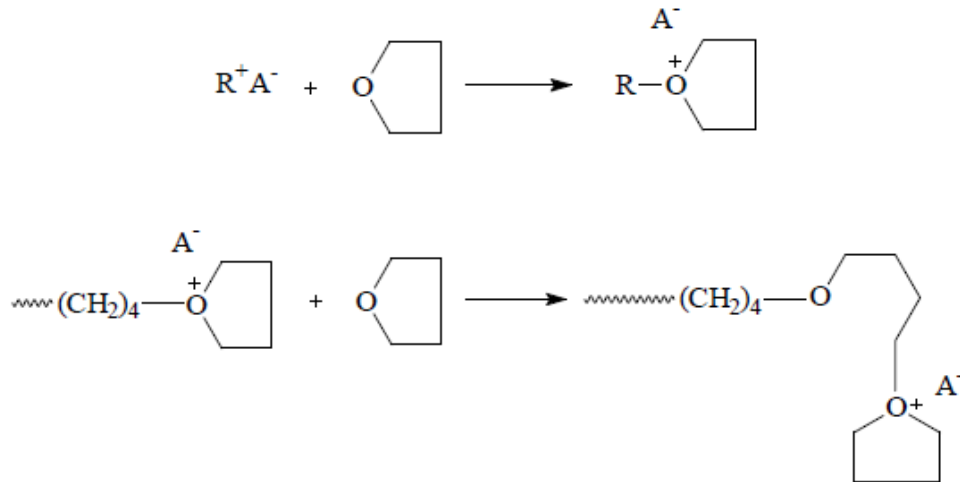


Şekil 1.2. Katyonik ve anyonik yolla polimerleşen halkalı monomerler

1.3.1. Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu

Katyonik halka açılma polimerizasyonu, elektrofilik karaktere sahip aktif türler (Karbenyum, karbonyum, oksonyum, sülfonyum, amonyum ve fosfonyum iyonları) tarafından zincir büyüme reaksiyonlarını ifade eder. Bu sistemlerde, aktif türlerin iç yapısı ve reaktivitesi bir polimer molekülünün büyümesi boyunca muhafaza edilir. Bu tür polimerizasyon reaksiyonlarına, alkenil monomerlerin C = C çift bağının açılması ve doymuş heterosiklik monomerlerin polimerizasyonu tipik örnekleri verilebilir. Bu iki sistem birbirinden farklılık gösterir ki alkenlerin polimerizasyonunda aktif türler karbenyum iyonu, heterosikliklerin polimerizasyonunda aktif türler oksonyum iyonlarıdır [31].

Çeşitli heterosikliklerin halka açılma polimerizasyonu monomerin alkilasyon (veya protonasyon) şekliyle oksonyum katyonik başlatıcısıyla ilerlemektedir. Zincir büyüme mekanizması, oksonyum iyonuna göre α -konumunda bulunan karbon atomu üzerine gelen bir monomer oksijeninin nükleofilik atağını içerir, halkası açılır ve aktif kısım saldıran ünitesi üzerinden yenilenir.

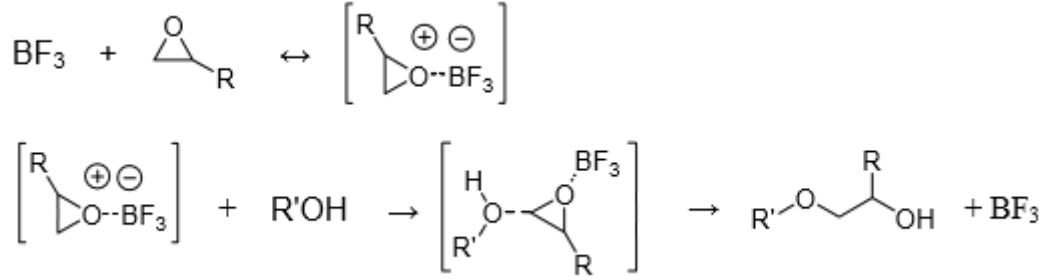


Şekil 1.3. Katyonik halka açılma polimerizasyonu

Yaşayan katyonik halka açma polimerizasyonu, farklı fonksiyonel gruplar ile çeşitli iyi tanımlanmış polimerler hazırlanmasını sağlar. Siklik esterler, katyonik katalizörler [26] ile reaksiyona girdiğinde 4 -, 6 - ve 7 - elemanlı halkalı poliesterler oluştururlar. Katyonik polimerizasyonu kontrol etmek ve sadece düşük molekül ağırlıklı polimerler oluşturmak zordur. Katyonik başlatıcılar ile 1,5-dioksepan-2-on (DXO)'nun kütle ve çözelti polimerizasyonu çalışıldığında, elde edilen en yüksek moleküler ağırlığı yaklaşık 10.000

olduğu görülmüştür. Katyonik ROP ilgili daha ayrıntılı yorum Penczek ve arkadaşları [32, 33] tarafından yayınlanmıştır.

Epoksitler için halka açılma polimerizasyonunda katyonik katalizör olarak Lewis asitleri kullanılır. Al, B, Be, Fe(III), Sb(V), Sn, Ti, Zr'nin halojenürlerle inorganik tuzları bu kategoriye giren aktif katalizörlerdir. En sık kullanılan katyonik katalizörden biri bortriflorür dietil eterat olarak bilinir [34,35].



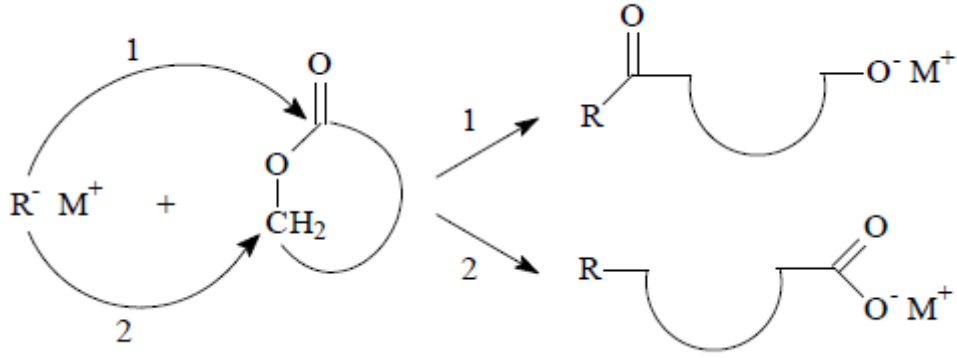
Şekil 1.4. Lewis asidi ile halka açılma polimerizasyonu

1.3.2. Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu

Anyonik ROP'nu metalik katalizörlerin organik kısımları aracılığıyla elektriksel nötrallite sağlamak için metalik karşı iyonu olan karbanyonlar ile ilerler. Bu süreçler geçmiş yıllarda yaygın olarak incelenmiştir. Karbanyonların nükleofil olarak kullanılmasıyla bir elektron çekici süstitüent taşıyan monomerin anyonik polimerleşmesi mümkün olmaktadır. Anyonik büyüme reaksiyonunun temel prensibi monomer üzerine karbanyonun nükleofilik saldırısıdır.

Nükleofillere duyarlı bazı işlevsel gruplar içeren siklik monomerlerin halka açılma polimerizasyonu için geçerli olan reaksiyon koşulları oksiranlar ve laktonlar içinde aynıdır. Karbonil üzerinde negatif yüklü başlatıcının nükleofilik atağı veya lineer poliester sonunda açıl oksijenine bitişik karbon atomu üzerindeki negatif grup siklik ester monomerlerin anyonik ROP'a neden olur.

Siklik esterlerin anyonik başlatıcıyla halka açılma polimerizasyonu için 1) açıl oksijen bağının ayrılması 2) alkil oksijen bağının ayrılması reaksiyonlarını göstermektedir [36].

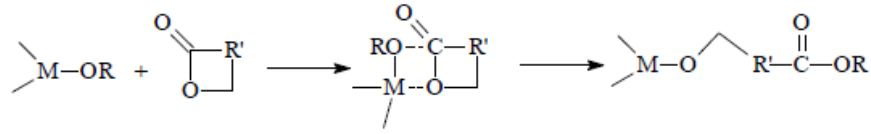


Şekil 1.5. Anyonik halka açılma polimerizasyonu

Yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek için en iyi metot anyonik polimerizasyonu polar bir çözücüde yürütmektir. Jedlinski ve grubu 4, 5 üyeli halkalı laktonlar için yaşayan anyonik ROP methodunu oluşturmuş ve iyi tanımlanmış yüksek molekül ağırlıklı kopolimerleri yayınlamışlardır [37]. 4 üyeli halkaların (b-laktonların) anyonik halka açılması, karboksilat veya alkoksit veren alkil oksijen veya açıl oksijen ayrılmasıyla gerçekleşir. ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) veya laktik asit gibi daha büyük laktonlar, açıl-oksijen ayrılması ve büyüyen türler için bir alkoksit oluşumu veya karbonil atomu üzerine anyon atağı ile halka açılma reaksiyonu verirler. Anyonik ROP ile ilişkili bir sorun düşük moleküler ağırlıkta poliestерler elde edilmesidir.

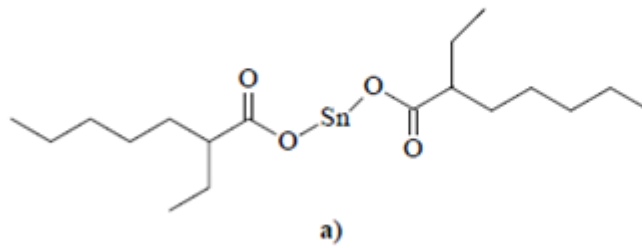
1.3.3. Koordinasyon-Ekleme Halka Açılma Polimerizasyonu

Yalancı anyonik ROP olarak bilinen koordinasyon-eikleme ROP, monomerin aktif türlerle koordinasyonu ile elektronların düzenlenmesi ve metal-oksijen bağı içine monomer eklenmesi ile devam eder [27,28]. Şekil 1.5’de siklik esterlerin koordinasyon-eikleme ROP’nu şematik olarak gösterilmiştir. Büyüyen zincir bir alkoksit bağın metal vasıtasıyla bağlanmasıyla devam eder. Söz konusu reaksiyon, bir hidroksi uç grup oluşturacak şekilde hidroliz ile sonlandırılır. Fonksiyonel gruplu alkoksi içerikli başlatıcılarla, post-polimerizasyon reaksiyonları ile aktif uç gruplu makromerler üretilir.

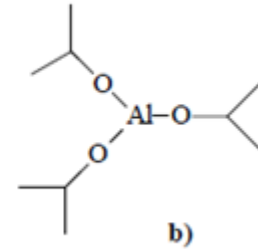


Şekil 1.6. Alkoksit başlatıcılarla halka açılma reaksiyonları

Koordinasyon-ekleme polimerizasyon tipi, yaşayan polimerizasyonla iyi tanımlanmış poliesterler doğurabildiğinden dolayı halen araştırılmaktadır [28]. Aynı reaktiviteye sahip iki monomer kullanıldığında blok kopolimer "canlı" bir sistem için düzen içerisinde oluşturulabilir. Organometalik bileşiklerin büyük bir çoğunluğu, örneğin, metal alkoksitler ve metal karboksilatlar, polimerler elde etmek için etkili birer başlatıcı veya katalizör olarak incelenmiştir [38]. Metal kompleksleri tarafından katalize edilen reaksiyonlar son derece özeldir ve metal ve ligandın dikkatli seçimi ile istenilen polimerin yapısı oluşturulacak şekilde reaksiyonlar gerçekleştirilebilir. Serbest p yada d orbitalleri ile kovalent bağlı metal alkoksitler, anyonik veya katyonik başlatıcı gibi değil koordinasyon başlatıcılar olarak tepki gösterirler. Laktonların ROP da sık kullanılan başlatıcı ve katalizörlerin yapısı aşağıdaki gibidir.



a) Kalay II Oktat



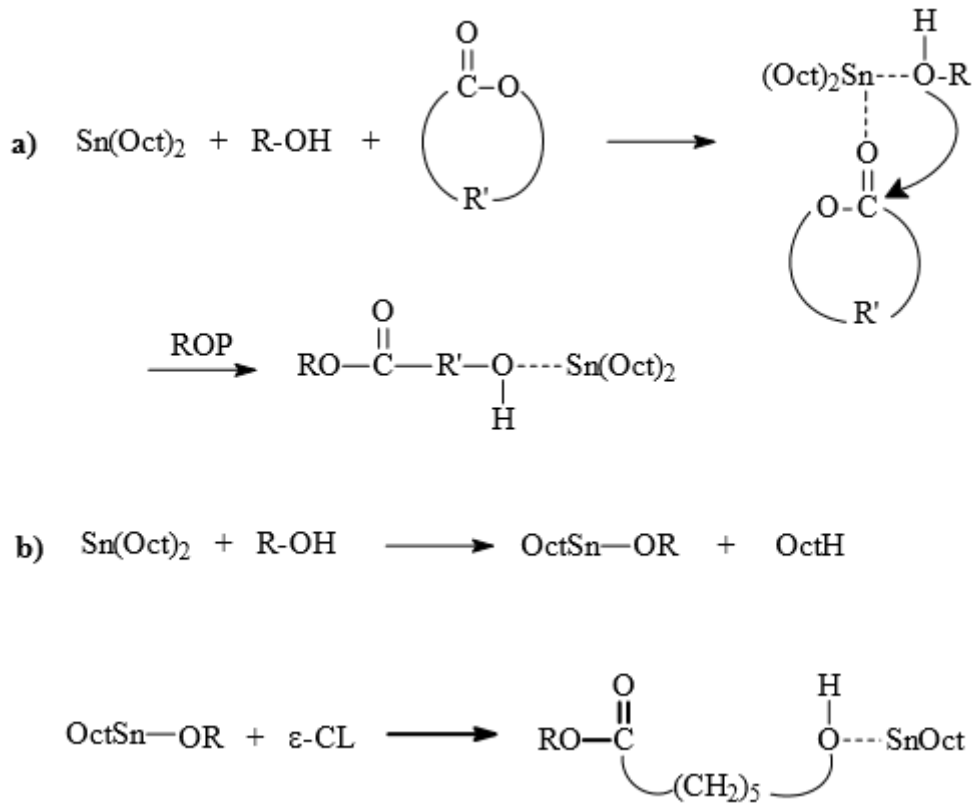
b) Alüminyum izopropoksit

1.3.3.1. Kalay II Oktat

Genellikle Kalay II Oktat [Sn(Oct)₂], olarak adlandırılan Kalay (II) 2-Etilhekzonat, laktonlar ve laktik asitlerin ROP da sıklıkla kullanılan bir katalizördür. Sn(Oct)₂ Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından gıda katkı maddesi olarak onaylandı. Polimerizasyon mekanizması yaygın tartışılmış ve uzun bir süredir yapılan çok sayıda

öneriye rağmen [39] ROP mekanizması [40, 41] tam olarak aydınlatılamamıştır. Bunun için en çok önerilen mekanizma hidroksil gruplarının $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'la koordine olduğu düşünülen “koordinasyon-ekleme” mekanizmasıdır.

Koordinasyon-ekleme mekanizması araştırmaları, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'ın iki birbirinden biraz farklı mekanizma ile açıklandığını göstermiştir. Kricheldorf ve çalışma arkadaşları çoğalma boyunca alkol fonksiyonlu kobaşlatıcı ve monomerin eş zamanlı olarak $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ kompleksiyle koordine olduğu mekanizmayı önermişlerdir [41]. Penczek ve çalışma arkadaşları ise $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'ın kompleksleşmeden önce kalay alkoksit'e dönüştüğü ve monomerin halkasını açtığı mekanizmayı sunmuşlardır [40]. Bu kalay alkoksit kompleksinin doğrudan gözlemlenmesi hem ϵ -CL hemde laktid için MALDI-TOFF spektroskopisi kullanılarak rapor edilmiştir [40]. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'ı katalizör olarak kullanarak temel halka açılma polimerizasyon mekanizması aşağıdaki gibi önerilir.



Şekil 1.7. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü ile halka açılma reaksiyonları

- a) halka açılma polimerizasyonu öncesinde monomer ve alkolün kompleksleşmesi
- b) ϵ -CL'nun halka açılma polimerizasyonundan önce tin-alkoksit formunun oluşması

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ güçlü bir transesterifikasyon aracı olması nedeniyle kopolimerler genellikle random mikroyapısına sahip olur [42]. Reaksiyon sıcaklığının ve süresinin artması transesterifikasyon reaksiyonlarının miktarını artırır.

1.3.3.2. Alüminyum tri-izopropoksit

Alüminyum-tri-izopropoksit ile iyi tanımlanmış yaşayan polimerler ele edilmesinden bu yana ROP'da başlatıcı olarak kullanılması birçok araştırmacı grubu tarafından yaygın olarak incelenmiştir. Alüminyum-tri-izopropoksit koordinasyon-ekleme mekanizması için önerilen bir katalizördür. Monomerin aktif kısımları ve kovalent bağların yeniden düzenlenip yerleştirilmesiyle monomerin kompleksleşmesini içerir [43]. Bu başlatıcı düşük sıcaklıklarda (0-25 °C) aktiftir ve tercihen çözelti polimerizasyonunda kullanılır.

Kalay 4 alkoksit [44], tin II bütoksit [45], lantanit alkoksitler [46,47] de ROP da kullanılan başlatıcılara örnek olarak verilebilir.

1.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyon

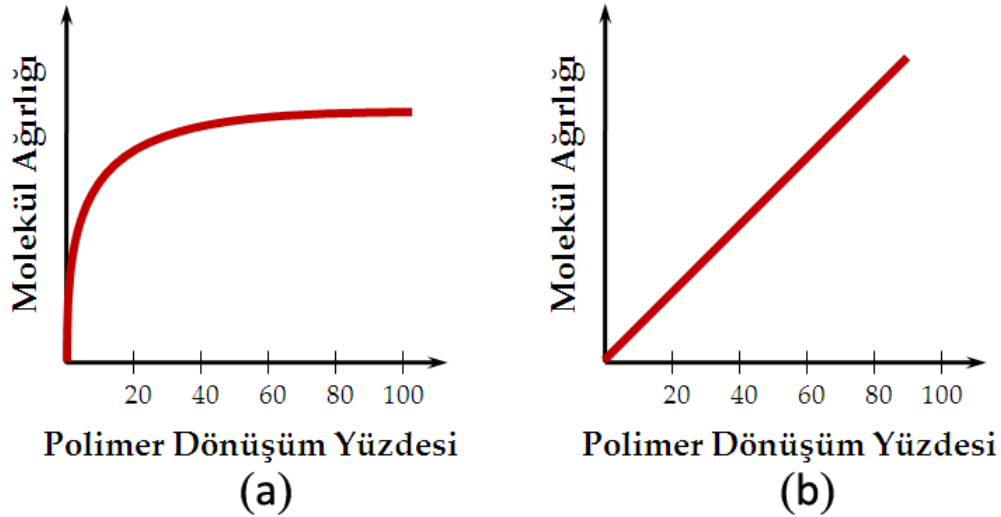
Yaşayan polimerizasyon reaksiyonları olarak da bilinen kontrollü radikal polimerizasyonu mekanizmaları, polimer zinciri molekülünün kontrollü büyümesini sağlayan ve istenilen molekül ağırlığı elde etmeye yarayan farklı polimerizasyon mekanizmalarından oluşur [48]. Bir nevi katılma polimerizasyon mekanizmasına sahip olan yaşayan polimerizasyon reaksiyonlarında büyüyen polimer zincirinin sonlanma adımı ortadan kaldırılmıştır. Daha doğrusu, sonlanma ve başlama basamakları dış etmenlerle kontrollü bir şekilde yapılır. Bu sayede polimerin molekül ağırlığı ve polimer zincirlerinin zincir sonu grupları kontrol edilir. Zincir sonuna eklenebilecek farklı fonksiyonellikte gruplar ile polimerin fiziksel özellikleri uyumlanabilir.

Sonlanma ve zincir transferi reaksiyonlarının olmadığı yaşayan polimerizasyon mekanizmalarında polimer zincirinin büyüme hızı (hemen hemen) sabittir ve reaksiyon sonunda elde edilen polimer moleküllerinin zincir büyüklükleri birbirine çok yakındır; yani monodisperse yakın molekül ağırlığı dağılımı vardır.

Kontrollü radikal polimerizasyonlarının yaşayan polimerizasyon olmaları için gerekli kurallar,

- bütün monomerler tükenene kadar polimerizasyon reaksiyonun devam etmesi, ve
- molekül ağırlığının polimer dönüşümü ile doğrusal bir bağıntı içinde olmasıdır.

Aşağıdaki çizimde gösterildiği gibi, geleneksel serbest radikal polimerizasyonunda polimer zincirleri ilk adımlarda hızla büyüdükleri halde (a), kontrollü radikal polimerizasyonda polimer zincirlerinin büyümesi doğrusal bir yol izler (b) [49].



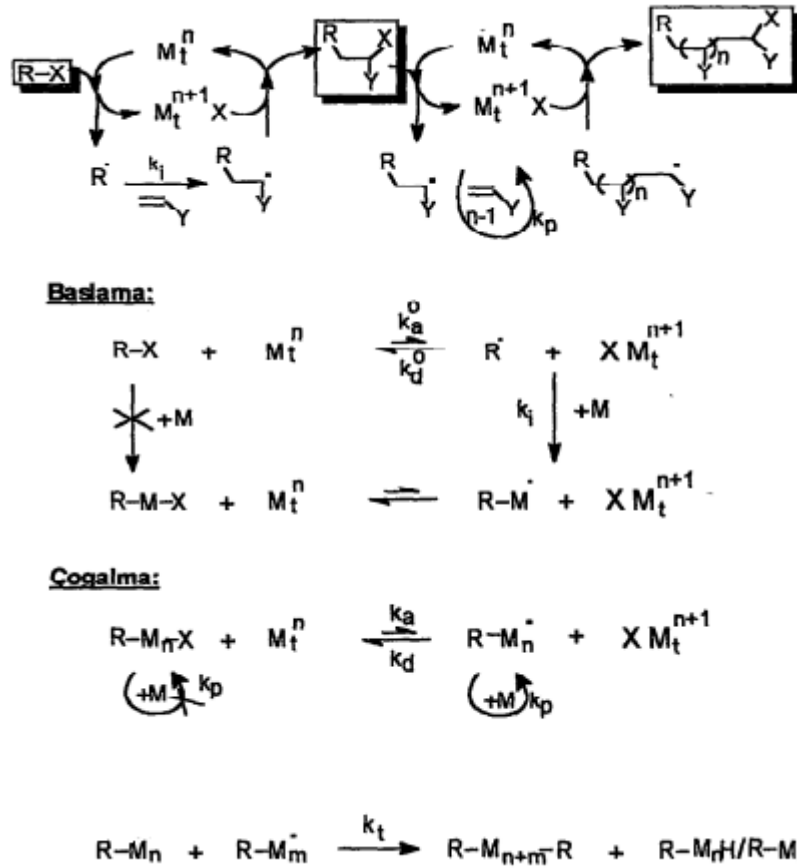
Şekil 1.8. Serbest ve kontrollü radikal polimerizasyon büyüme hızı

Kontrollü radikal polimerizasyonların avantajlarını,

- molekül ağırlığının polimer dönüşümüyle doğrusal bağıntı içinde olması, dolayısıyla istenilen molekül ağırlığının elde edilmesi,
- monodisperse yakın dar bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilmesi,
- zincir sonunda fonksiyonel gruplara sahip polimerler elde edilmesi (telekelik polimerler),
- polimer moleküler mimari yapısının kontrol edilmesi (blok kopolimerler),

olarak sayabiliriz.

Bu tür polimerizasyon reaksiyonların kullanımı özellikle blok kopolimerlerin sentezinde yaygındır. Reaksiyonun istenilen adımında farklı monomerler eklenerek di- ya da tri- blok kopolimerler elde edilebilir.



Şekil 1.9. CRP metodları (kaynak:48)

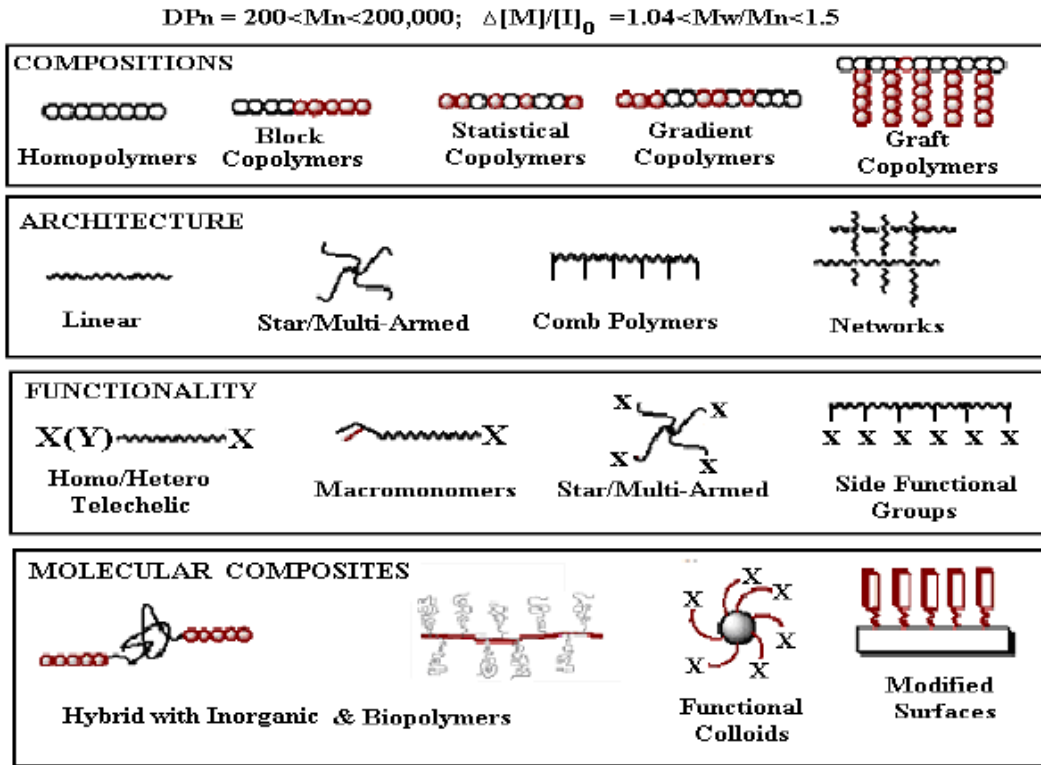
1.4.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)

Hem kimyasal yapısı hem de moleküler mimarisi iyi tanımlanmış, fonksiyonel grupları isteğe göre kontrol edilebilen polimerleri sentezleyebilmek polimer bilimiyle uğraşan araştırmacıların en büyük hayalıdır. Yaşayan polimerizasyon mekanizmalarını kullanarak bu hayalin bir kısmını gerçekleştirmek ve polimer zincirini kontrollü büyütmek mümkündür.

Atom transfer radikal polimerleşmesi (ATRP) yaşayan kontrollü radikal polimerleşme mekanizmalarının bir örneğidir [50-52]. ATRP kendinden önceki kontrollü radikal polimerleşme metodlarından (anyonik, katyonik ve KSRP gibi), bilim adamlarına karmaşık polimer yapıları üretimine izin vermesi ile ayrılır. Kullanılan özel metal katalizör bileşikler sayesinde farklı monomerler büyüyen polimer zincirine eklenebilir ve yeni kopolimerler elde edilebilir. Katalizörler atom transfer dengesinin pozisyonunu ve deaktif türler ile aktif türler arasındaki dinamik dengenin yönünü belirlemesinden dolayı ATRP'nin kilit noktasıdır.

Bu yaşayan polimerleşme, sıcaklık gibi reaksiyon parametrelerinin kontrolü ile kolayca durdurulup yeniden başlatılabilir. Hem radikal çoğalma sabiti ve hem de atom transfer denge sabitinin artmasından dolayı, sıcaklığın yükselmesiyle ATRP’de polimerizasyon hızı artmaktadır. Genel olarak katalizörün çözünürlüğü yüksek sıcaklıklarda artmaktadır. Buna rağmen, katalizörün bozunması da aynı zamanda artan sıcaklıklarla artış gösterebilmektedir [53].

ATRP’den önce ortaya çıkan kontrollü polimerleşme yöntemlerinde her türlü monomer kullanılamamasına karşı, ATRP mekanizması ile geniş bir monomer kitlesi başarılı olarak polimerleştirilebilmektedir. Büyüyen radikalleri stabilize olabilen sübstitüentleri içeren akrilonitril, stirenler, akrilatlar, metakrilatlar, akrilamidler, metakrilamidler gibi monomerler ve türevleri, ATRP’de kullanılan monomerlere örnek verilebilir [54, 55]. Halka açılması polimerizasyonu da ATRP’de başarılı olarak kullanılmaktadır [56]. Şekil 1. 9’da gösterildiği gibi çok zengin geometrilere sahip blok kopolimerler, hiper-dallanmış zincirler, dendrimerler ve ağsı-kopolimerler elde edilebilir. Herbir zincir mimarisinin sağladığı farklı fiziksel özellikler sayesinde ATRP ile sentezlenen polimerler birçok uygulamada kullanılabilir.



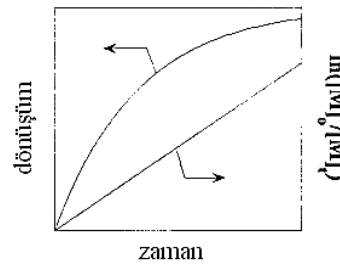
Şekil 1.10. Kontrollü radikal polimerizasyonu ile elde edilen ürünler (kaynak:7)

ATRP reaksiyonlarında başlama, hızlı ve iyi bir başlatıcı ile sağlanmalıdır. Genel olarak, α -karbonunda aril karbonil veya alkil grupları gibi aktif sübstituentleri içeren herhangi bir alkil halojenür, ATRP’de potansiyel bir başlatıcı olarak kullanılabilir. CCl_4 ve CHCl_3 gibi polihalojenli bileşikler ve N-X, S-X ve O-X gibi zayıf R-X bağlı bileşikler de ATRP’de başlatıcı olarak kullanılabilirler. Şayet başlama makro moleküller tarafından sağlanıyorsa, bu makro moleküller tarafından yeni makro başlatıcılar oluşturulur ve böylece, yeni özellikteki blok ve graft kopolimerler sentezlenebilir [57].

ATRP mekanizması, yığın halde, çözeltide ya da mikroemülsiyon, miniemülsiyon, emülsiyon, süspansiyon, dispersiyon, ve ters miniemülsiyon gibi heterojen ortamlarda polimerleşme için kullanılabilir [58]. Seçilecek olan polimerleşme ortamı, sentezlenecek olan polimerin çözünürlüğü ve ısı transferi gibi faktörler tarafından belirlenir. Benzen, toluen, anisol, difenil eter, etil asetat, aseton, dimetil formamit (DMF), etilen karbonat, alkol, su, karbon dioksit, vb. gibi çok sayıdaki değişik çözücüler, farklı monomerler için kullanılmaktadır. Polimerizasyon esnasında oluşan polimer, kendi monomerinde çözünmediği durumlarda bir çözücünün kullanılması bazen zorunlu olabilmektedir. Bazı faktörler çözücü seçimini etkileyebilir. Çözücüye zincir transferlerinin minimum seviyede olması gerekir [59-61].

1.4.2. ATRP’nin Kinetik ve Mekanizması

Şekil 1.10, zamana bağlı olarak dönüşümün ve logaritmasının değişimini göstermektedir. Böyle bir davranış polimerizasyon esnasında aktif türlerin sabit bir konsantrasyonda kaldığını ve I. dereceden bir kinetiğe uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 1.11. Zamana bağlı olarak dönüşümün ve logaritmanın değişimi

ATRP’nin stiren [59], metil akrilat [62] ve metil metakrilat [63] için homojen şartlarda yapılan kinetik çalışmalarından elde edilen sonuçlardan, polimerizasyon derecesi monomere, başlatıcıya ve Cu(I) kompleks konsantrasyonlarına bağlı olarak, birinci

dereceden çıkmaktadır. Şunu da belirtmek gerekir ki, optimum kinetik oranı, monomere, liganda, sıcaklığa, konsantrasyona ve diğer birçok faktöre bağlı olarak değişim gösterebilir [53, 63].

ATRP, Cu(I), Co, Rh, Fe/ligand sistemi ile katalizlenen yaşayan radikal polimerizasyon sistemlerinden biridir. Organik halojen ile Cu(I) tuzları gibi geçiş metali arasındaki redoks reaksiyonu yoluyla karbon-halojen bağının geri dönüşümlü homolitik bölünmesini içerir [64-67].



Şekil 1.12. ATRP mekanizması

Bakır kompleksli ATRP sistemleri, stiren, akrilat, metakrilat, akrilonitril, izopren, akrilamid ve diğer bazı monomerlerin kontrollü/yaşayan (ko)polimerizasyonu için başarılı olarak kullanılmaktadır.

Başlatıcı ve bakır(I) halojenürdeki her iki halojen atomunun aynı olması gerekmez. ATRP için en çok kullanılan ligandlar 2,2'-bipiridin [68] türevleri veya basit amin ligandlarıdır [69-71].

Katalizör büyüyen zincirle reaksiyona girmediği için ATRP hem homojen [(4,4'-di(5-nonil)-2,2'-bipridin)-dNbipy] hemde heterojen [2,2'-bipridin-bipy] sistemin her ikisinde de benzer davranış gösterir. Bipridin ligandın 4,4' pozisyonundaki uzun alkil zincirleri, bakır kompleksinin çözünürlüğü için gereklidir. 2,2' bipridin ile Cu(I) halojenür kompleksinin ise benzer şartlarda çözünürlüğü yoktur [72].

Yavaş deaktivasyon ve katalizör konsantrasyonunun düşük olmasından dolayı heterojen sistemde daha yüksek molekül ağırlık dağılımı bulunmuştur. Buna rağmen iki sistem arasındaki fark fazla değildir. Örneğin stirenin kütle polimerizasyonda 0.5 mol % CuBr/ 2dNbipy'in kullanıldığı homojen sistemde molekül ağırlık dağılımı 1.1 iken 0.5 mol % CuBr/ 2 bipy'in kullanıldığı heterojen sistemde polidispersite 1.3 olarak bulunmuştur.

ATRP için hız denklemi, sonlanmanın katkısının ihmal edilmesi, başlama aşamasında başlatıcı moleküllerinin tamamen tükendiğinin farzedilmesi ve düşük molekül ağırlık dağılımı eldesi için gerekli şart olan hızlı dengeye ulaşmanın kullanılması ile aşağıdaki gibi türetilmiştir.

$$K_{eq} = \frac{k_{act}}{k_{deact}} = \frac{[P^*][Cu(II)X]}{[Cu(I)][PX]}$$

$$R_p = k_{app}[M] = k_p[P^*][M] = k_p K_{eq} [In] \frac{[Cu(I)]}{[Cu(II)X]} [M]$$

1.5. Blok Kopolimer

Çeşitli kopolimer yapılarını içeren blok ve aşırı kopolimerler ileri teknoloji ürünleri olarak istenen malzeme özelliklerine sahiptir [73-75]. Blok kopolimer hazırlanması için birçok teknik geliştirilmiştir. Kontrollü blok kopolimer sentezi için yaşayan iyonik polimerizasyon teknikleri kullanılmaktadır [76-78].

Diblok kopolimerler, ATRP yöntemi kullanılarak iki ayrı yolla sentez edilmiştir. İlk metod, iki monomerin polimerizasyon ortamına sıralı ilavesi ve ikinci yol elde edilen homopolimerin ikinci aşamada makrobaşlatıcı olarak kullanılmasıdır. ABA ve ABC tipi blok kopolimerler, benzer metodlarla ve iki fonksiyonlu ATRP başlatıcıları kullanılarak sentezlenirler. Blok kopolimer sentezi diğer polimerizasyon tekniklerinden ATRP'ye dönüşüm reaksiyonu ile de gerçekleştirilmiştir. Örneğin, izobütenin katyonik polimerizasyonu kısa stiren zinciri ile sonlandırılmıştır. İzole edilen polimer, stiril halojen uç grup içerdiği için, ATRP de makrobaşlatıcı olarak kullanılabilir [79]. Benzer yaklaşım nonbornen ve disiklopentadienin halka açılması metatez polimerizasyonundan, ATRP yöntemine dönüşüm reaksiyonuna uygulanmıştır [80].

1.6. Polimerlerin Elektriksel Özellikleri

Plastikler iyi yalıtıcılar olmakla beraber birçok çeşidinin elektriksel özellikleri arasında büyük farklar vardır. Elektriksel özelliklerinden yararlanılacak bir plastik seçilmeden önce bu özelliklerin ve farkların çok iyi bilinmeleri gereklidir. Eşdeğer elektriksel performanslı diğer malzemelere göre plastiklerin başlıca üstünlükleri ucuzluk ve üretim kolaylığıdır. Bükülebilir bir yalıtkan gerekiyorsa hemen hemen hiçbir alternatifi yoktur. Bütün moleküller bir takım pozitif ve negatif yüklerden meydana gelirler. Bu yüklerin birbirlerine göre konumları kimyasal bağlarla belirlenir. Tek bağlarda dipol meydana getiren kalıcı bir yük ayrımı olabilir veya olmayabilir. Bağıntı kutupsal bir karakteri olmasa bile pozitif - negatif yük dağılımı pek rijit değildir ve bir elektrik alanında

yük ayrılması olayı yer alır. Bu tip polarıma distorsiyon polarımı denir ve alan kalktığından ortadan kalkar. Bu tip polarım kalıcı kutupsal bağları olan ve olmayan moleküllerde yer alır. Yük düzenin rijit olmaması polarımın, çok yüksek frekanslı bile olsa dış elektrik alanını kolayca izlemesini sağlar. Bu özellik görünür frekans bölgesi altındaki tüm frekanslar için geçerlidir.

1.6.1. Dielektrik Özellikleri

Endüstride ve çağdaş insanın yaşamında önemli yer tutan polimerik maddelerin sahip olduğu özelliklerden biri dielektrik davranışlarıdır. Polimerler ile ilgili dielektrik çalışmalar 1958 yılında başlamıştır. Polimerlerin elektrik endüstrisinde kullanımları, moleküler hareketlilik ve relaksasyon sürelerine bağlı olarak dielektrik özelliklerin incelenmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır [81].

Malzemeye alternatif bir dış alan uygulandığında moleküller alanla yönlenebilmek için sürekli olarak dönmelidirler. Bu hareket düşük frekanslarda mümkün olmakla beraber, frekans yükseldikçe moleküller frekansın gerisinde kalırlar ve nihayet hiç yönlenebilirler. Böylece uygulanan alanın frekansı yükseldikçe malzemenin yönlendirme polarım derecesi düşer.

Plastiklerde yer alan yönlendirme polarımı işlemi biraz farklıdır. Katı halde bile moleküllerde bir miktar yönlendirme görülür. Kutupsal bağlı bir polimer molekülünde zincir boyunca yerleşmiş çok sayıda dipol vardır. Bunlar alanla yönlenebilirler. Yönlendirme bir dönme geçişi gerektirir ve bu hareket uygulanan alanın etkisi altında artık rastgele olmaktan çıkar. Bu olay kristalsi bölgelerde, cam geçiş noktalarının altında bulunan amorf plastiklerde ve yüksek dereceden çapraz bağlı ısı dengeli plastiklerde yer alamaz. Kristalsi bir termoplastikte dipollerin yönlenebilecekleri bir elektrik alan yönü olabilir, fakat bu çok özel bir haldir. Camı geçiş noktasının altında olan amorf bir termoplastikte veya çok yüksek çapraz bağlı ısı dengeli bir plastikte ana zincir dışındaki yan guruplarda kutupsal bağlar varsa yönlendirme polarımı yer alabilir. Plastiğin sıcaklığının artırılması dönüşsel geçişlerin serbestliklerini arttıracığından yönlendirme polarımı da artar. Düşük frekanslarda dipoller alternatif bir alanı izleyebilirler. Frekans yükseldikçe dönüşsel geçişler alanı izleyebilecek kadar hızlı yer alamazlar. Böylece frekans yükseldikçe yönlendirme azalarak nihayet sıfıra iner. Bu azalma genellikle radyo frekans bölgesinde yer alır.

Elektriksel yalıtkanlarda, diğer bir deyimle dielektrik malzemelerde serbest elektron yoktur. Enerji aralığı 4ev'dan büyüktür ve özgül dirençleri $10^4 (\Omega \cdot m)$ 'nin

üzerindedir. Elektriği iletmediklerinden çoğunlukla elektriksel yalıtkan olarak kullanılırlar. Buna rağmen uygulanan elektriksel alandan etkilenirler. Elektriksel alan etkisinde elektronlar ve atomlar yer değiştirir, dolayısıyla elektriksel yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplaşma oluşur. Oluşan kutuplar, malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar ve bu nedenle de kapasitör üretiminde kullanılırlar [82].

Elektriksel kutuplaşma malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimine neden olur. Dielektrik malzemede kalıcı kutuplaşma varsa yük birikimi kendiliğinden oluşur. Kalıcı kutuplaşması olmayan bir malzemeye elektriksel alan uygulanınca dış etki ile kutuplaşma meydana gelir, dolayısıyla yüzeyde elektriksel yük birikimi olur (özgül direnç). Her iki halde de yüzeydeki elektriksel yük yoğunluğu elektriksel alan şiddeti ile orantılıdır. Dielektrik sabit, sıcaklık ve frekansa bağlıdır [83-87].

Dielektrik sabiti, katı malzemelerin (Örneğin yalıtkanlar ve polimerler gibi) en önemli özelliklerinden biridir. Çünkü dielektrik sabiti ölçümleri, kimyasal analiz tekniklerinden daha kolaydır. Bir Impedance – Phase Analyzer cihazının kullanılması, katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçülmesi için uygun bir metottur. Bu metotta, katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçümü, C (kapasitans) ve D (kayıp faktörü) değerlerine dayanarak bulunmaktadır. Disk içine yerleştirilen katı malzemenin (Şekil 1.12) dielektrik sabiti, aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır.

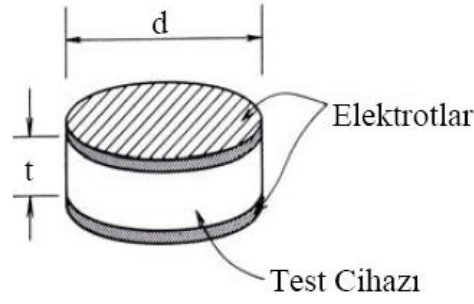
$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r = (t / A) \cdot C \quad [\text{F/m}]$$

$$\varepsilon_r = \frac{t \cdot C}{A \cdot \varepsilon_0} = \frac{t \cdot C}{\pi \cdot (d / 2)^2 \cdot \varepsilon_0}$$

Burada ε : Dielektrik sabiti

ε_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.854×10^{-12})

ε_r : Test cihazının bağlı dielektrik sabiti, t : Numunenin kalınlığı(m), A : Numunenin alanı(m²), C : Numunenin kapasitansı (F), d : Numunenin çapı (m).



Şekil 1.13. Elektrotlu test cihazı

Dielektrik özellikleri ifade etmekte kullanılan diğer bir kavram ise kayıp tanjantı olarak da bilinen dielektrik kayıp faktörüdür.

$$\tan \delta = D = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

Dielektrik kayıplar, polarizasyon türlerine bağlıdır. Yüzey yük polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^4 Hz civarında, dipol polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^8 Hz civarında, atomik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^{12} Hz civarında ve elektronik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^{16} Hz civarında meydana gelir. Dielektrik kayıplar, sıcaklık yükselmesi ile artar [88, 89]. Atomik ve elektronik görüldüğü malzemelerde sıcaklığın dielektrik sabitine etkisi, düşük sıcaklıklarda küçüktür. Yüksek sıcaklıklarda ise iyon hareketinin fazla olmasından dolayı yüksektir. Atomik kutuplanmanın görüldüğü malzemelerde sıcaklık ve frekansın etkisi çok önemlidir. Dielektrik sabiti, belli bir sıcaklıkta keskin olarak artar ve düşük frekanslarda artan sıcaklıkla daha hızlı artar. Böylelikle, dielektrik kayıpların ($\tan \delta$) piklerinin pozisyonu yüksek sıcaklıklara doğru kayacaktır ki, bu durumda dielektrik sabiti (ϵ)'de artan frekansla azalacaktır [90-92].

1.6.2. İletkenlik Özellikleri

Polimerlerin genel olarak yalıtkan özellikte olduğu ile ilgili fenomeni, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa adlı bilim adamları yaptıkları buluşla bir polimerin (poliasetilen) hemen hemen bir metal kadar iletken hâle getirerek

yıkılmışlardır. Bu keşiflerinden ve daha sonra bu konuda yaptıkları çalışmalardan dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülünü kazandılar.

1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger; poliasetilen filmlerinin; klor, brom ve iyot buharlarıyla etkileştirilmesi sonucu, bu filmlerin ilk hallerinden 109 kat daha fazla iletken olabildiklerini bir keşifle gördüler. Bu metotla dop edilmiş poliasetilenin iletkenliğini 10^5 S/cm'ye kadar çıkardılar. Karşılaştırsak; iyi bir yalıtkan olan teflonun iletkenliği 10^{-16} S/cm, metallerden gümüş ve bakırın iletkenliği ise, 10^8 S/cm civarındadır. Polimerlerin hafif olması ve mekanik özelliklerine iletken özelliğinin de katılmasına yönelik yapılan çalışmalar iletken polimerlerin endüstriyel uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır [93]. Son yıllara kadar bilinen organik polimerlerin hepsinin oda sıcaklığında 10^{-10} S cm⁻¹ veya daha az iletkenliğe sahip yalıtkanlar olduğu bilinmekteydi.

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Uzun konjugasyona sahip polimerlerde p orbitallerinin düşey örtüşmeyle π bağları meydana gelir. π bağlarındaki π elektronları metalik iletkenliğe neden olur. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. Ancak konjugasyon, iletkenliğin sağlanması için tek başına yeterli değildir ve polimerlerin iletkenliğinin doplama işlemi ile artırılması gereklidir [94].

Sıcaklığın yükseltilmesiyle metallerin iletkenliği azalır, iletken polimerlerin iletkenliği ise artar [95-97]. Şu ana kadar hazırlanan iletken polimerlerin iletkenlik değerlerinin $1,0 \times 10^{-7}$ ve $1,0 \times 10^2$ S cm⁻¹ aralığında değiştiği belirlenmiştir.

$\rho l / R = A$ bağıntısındaki ρ , Ω cm (ohm cm) biriminden öz dirençtir ; öz direncin tersine iletkenlik (σ) denir. $\sigma = 1 / \rho$ iletkenlik birimi bu durumda $1 / \Omega$ cm'dir. $1 / \Omega$ birimi için ayrıca Siemens (S) tanımı kullanılır ve öz iletkenlik birimi S türünden S/cm olur.

Polimerlerin alternatif akım elektriksel iletkenlik σ_{ac} değeri empedans cihazından okunan kondüktans değerinin aşağıdaki formülde kullanılmasıyla hesaplanır.

$$\sigma = G \times d / A$$

G: Kondüktans (iletkenlik, direncin tersi)

d: numunenin kalınlığı (m)

A: numunenin alanı (m²)

Yalıtkan polimerler ve konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, değiştirilebilen bir elektrik alanında, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üssel olarak değişmektedir. Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir. Bu eşitlik yardımıyla polimerlerin aktifleşme enerjisi hesaplanır [98-100].

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/kT}$$

Bu eşitlikte, k: Boltzmann sabiti, T: Mutlak sıcaklık, σ : İletkenlik ($S \text{ cm}^{-1}$), σ_0 : Sabit, E_a : Aktifleşme enerjisidir.

1.6.3. Susseptans (Bp) Özellikleri

B ile sembolize edilen susseptans, kapasitans ve endüktans üzerinden geçen alternatif akımın kolay bir ifadesidir. Bazı açılardan, susseptans AC gibi doğru akım (DC) iletkenliğinin tamamlayıcısıdır. Fakat iki olay önemli yönlerden birbirinden farklıdır ve bunlar birbirinden bağımsız olarak değişebilir.

AC (alternatif akım) susseptans içeren bileşen üzerinden geçtiği zaman enerji dönüşümlü olarak saklanır ve bir magnetik alan veya elektrik alandan salınır. Bir magnetik alan durumunda susseptans indüktif olur. İndüktif susseptans negatif sanal sayı değerleri alırken kapasitif susseptans pozitif sanal sayı değeri alır.

Bir bileşenin endüktansı ve frekansı arttıkça, sanal kısımda onun susseptansı artış gösterir [101].

1.6.4. Empedans (Z) Özellikleri

Empedansı; düz gerilim (DC) devrelerindeki direncin, alternatif gerilim (AC) devrelerindeki kapasitör ve bobinleri de (endüktör) kapsayacak biçimde genelleştirilmiş hali olarak düşünebiliriz. Nasıl ki toplam direnci R olan bir DC devresinde, $V(t)$ doğru gerilimini sağlayan bir kaynağa bağlı olması halinde dolaşan akım $I=V(t)/R$ ifadesiyle veriliyorsa; toplam empedansı Z olan bir AC devresinde, $V(t)$ alternatif gerilimini sağlayan bir kaynağa bağlı olması halinde dolaşan akımın genliği de $I=V(t)/Z$ ifadesiyle verilir. Ve nasıl ki ilk durumda R; $V(t)$ gerilimine bağlı olan direncin, üzerinden geçen akıma karşı direnişinin bir ölçüsü ise, ikinci durumda da Z; $V(t)$ alternatif gerilimine bağlı olan elemanın, üzerinden geçen akıma karşı gösterdiği direnişin bir ölçüsüdür. Buradaki Z'ye empedans denir ve sadece AC devreleri için tanımlıdır. Çünkü bilindiği gibi; bir DC

devresinde kapasitör, devreyi kesen bir yalıtkan, bobin ise basit bir iletken olarak davranır. Dolayısıyla bu iki eleman, sadece alternatif gerilim devrelerinde kullanılır [101].

1.7. Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Dinamik termogravimetrik metodlar, polimerlerin bozunması sırasında yapısında meydana gelen fiziksel ve kimyasal süreçlerin mekanizmalarının çözülmesinde bir araç olarak önemli söz sahibidir. Tüm kinetik çalışmalar izotermal dönüşüm hızının, $d\alpha/dt$, sıcaklığa bağlı hız sabiti (k) ve sıcaklıktan bağımsız olan dönüşüm fonksiyonuna (α) doğrusal olarak bağlı olduğunu kabul eder. Arrhenius eşitliği göz önüne alındığında;

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

eşitliği elde edilir. Burada, A sıcaklıktan bağımsız olduğu farz edilen eksponansiyel faktör, E_a aktivasyon enerjisi, T mutlak sıcaklık ve R gaz sabitidir.

$g(\alpha)$ dönüşümün integral fonksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_0} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_p} e^{(-E_a/RT)} dT$$

Polimerlerin olması durumunda, bozunma prosesinin ya bir sigmodial fonksiyon yada azalan bir fonksiyon olduğu anlaşılır. Bu fonksiyonlar dinamik T_g eğrilerinden reaksiyon mekanizmalarının tahmini için bilinen metotlarda uygun olarak kullanılır. Bu kinetik veriler temelinde polimerlerin aktivasyon enerjilerini belirlemek için Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, Tang, Friedman, Coats-Redfern metotları gibi pek çok metot geliştirilmiştir. Yukarıdaki eşitlik integre edildiğinde ve logaritması alındıktan sonraki integral sonucu Flynn-Wall-Ozawa metodu olarak bilinir.

$$\log \beta = \log \frac{A E_a}{g(\alpha) R} - 2.315 - \frac{0.457 E_a}{RT}$$

Bu metotta dönüşüm değerleri kullanılarak aktivasyon enerjisi belirlenir. Farklı dönüşüm değerleri için $1/T$ 'e karşı $\log \beta$ 'nin grafiğe geçirilmesi sonucu aktivasyon enerjisi hesaplanır [102].

Metotlarından biri olan Kissinger yönteminde ise aşağıdaki formül kullanılarak, farklı dönüşüm değerleri için $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ 'nin $1/T$ 'e karşı grafiğe geçirilmesiyle aktivasyon enerjisi belirlenir [103].

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

Aktivasyon enerjisi belirleme yöntemlerinden bir diğeri olan Tang metodunda ise aşağıdaki formülden yararlanılır [104].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.894661}}\right) = \ln\left[\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right] + 3.635041 - 1.894661 \ln E - \frac{1.001450E}{RT}$$

1.8. Halka Açılma Polimerizasyonu Literatür Çalışmaları

Lee ve arkadaşları 2007 yılında, poli(etilen glikol) metil eter ile 4-metil- ϵ -kaprolakton (MPEG-b-PMCL) ve poli(etilen glikol) metil eter ile 4-fenil- ϵ -kaprolakton (MPEG-b-PBCL) diblok kopolimerlerini, monometoksi poli etilen glikolü (MPEG, Mn:2000 g mol⁻¹) makrobaşılatıcı ve Sn(Oct)₂'ı katalizör olarak kullanarak 4-metil- ϵ -kaprolakton (MCL)'nin ve 4-fenil- ϵ -kaprolakton (BCL)'nin halka açılma polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Bu kopolimerler DSC, H¹-NMR, C¹³-NMR ve GPC ile karakterize edilmiştir. Diblok kopolimerlerin termal özelliklerinin (T_m ve T_g) polimerlerin bileşimlerine bağlı olduğu görülmüştür. MCL veya BCL birimlerinin makromolekül omurgası içine geniş miktarda dahil olduğu zamanlarda yumuşama sıcaklığında artış gözlenmiştir. Sıvı faz içerisindeki misel özellikleri, floresans spektroskopisi, transmisyon elektron mikroskobu (TEM), ve dinamik ışık saçılımı (DLS) tarafından incelenmiştir. Blok kopolimerlerin kritik misel konsantrasyonu (CMC) 0.5-2.9 mg/L aralığında sulu faz içerisindeki misel boyutları kopolimerlerin bileşimlerine bağlı olarak değişmiştir. Hidrofilik bölüm uzunluklarının misellerin şeklini etkilediği görülmüştür [105].

Zhang ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan bir çalışmada poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat, poli(ϵ -kaprolakton) ve polistiren içeren tek vuruştaki sentezlenen iyi tanımlanmış ABC star terpolimerlerinin sentezinde kullanılan, atom

transfer radikal polimerizasyon (ATRP), halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve klik reaksiyonları için reaksiyon koşullarının (katalizör ve monomer) uyumluluğu ve karşılıklı tolerasyonu rapor edilmiştir. İlk olarak esterleşme reaksiyonuyla, alkinil, hidroksil grup ve brom içeren yeni bir üç fonksiyonlu (AOH)ABr çekirdek molekülü sentezlenmiştir. Monomerler üzerine üç fonksiyonlu çekirdek molekülü varlığında [(AOH)ABr] CuBr/PMDETA/Sn(Oct)₂ katalizör karışımında eklenmesiyle ABC star terpolimerin sentezi, 2-(dimetilamino)etil metakrilatın ATRP'si, ε-kaprolaktonun ROP'nun ve stirenin azid klik reaksiyonunun eş zamanlı olarak gerçekleştirilmesiyle başarıyla tamamlanmıştır. Birçok monomerin ATRP reaksiyonuna uyumluluğu, klik kimyasının polimerik ve biyo ilgili materyallerin dizaynında hızlı gelişimi göz önüne alındığında, daha kompleks zincirlere sahip iyi tanımlanmış polimerlerin hazırlanmasında uygulanabilir olduğunu göstermiştir [106].

Iwasa ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan bir çalışmada çeşitli oksiran türevlerinin halka açılma polimerizasyonu organokalay fosfat kullanılarak incelenmiştir. Monosüstitüe oksiranların halka açılma polimerizasyonu yüksek verimde (%69-%99) ve yüksek molekül ağırlıklı ($9,49 \times 10^4$ - $10,60 \times 10^4$) polimerler ile sonuçlanmıştır. Bunun aksine disüstitüe oksiranların hem polimer verimleri hemde molekül ağırlıkları monosüstitüenlere göre düşük çıkmıştır. Buna neden olarak ise monomerlerdeki sterik engel gösterilmiş ve bu katalizör sistemin disüstitüe oksiranlara uygun olmadığı beyan edilmiştir. Sonuçlar açıkça göstermiştir ki mono oksiran monomerler mevcut katalizör sistemle daha yüksek reaktivite sergilemiştir. İki epoksit halkası içeren glisidil 2-metilglisidil eter monomerinin halka açılma polimerizasyonu organokalay katalizörü tarafından yürütülmüş ve yan zincirde oksiran halkası içeren yüksek molekül ağırlıklı ($9,17 \times 10^4$) polieter başarılı bir şekilde orta verimle elde edilmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada halka açılma polimerizasyonuna sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. En yüksek polimerizasyon veriminin 40 °C'de elde edildiği görülmüştür [107].

Ostrauslaite ve arkadaşları tarafından 1999 yılında yapılan bir çalışmada 5-(2,3-epoksipropil)amino-2-fenil-1,2,3-benzotriazol (EAPB) yeni monomerinin sentezi ve katyonik polimerizasyonu rapor edilmiştir. EAPB'nin polimerizasyonu bor triflorid dietileterat varlığında ortalama polimerizasyon derecesi 4-5 olan oligomeri olarak sonuç vermiştir. Reaksiyon ortamından periyodik zamanlarda alınan ürünler GPC ile analiz edilmiş ve ortalama molekül ağırlığının zamanla arttığı görülmüştür. Monomerin dönüşüm yüzdesi %53'ü geçmemiştir. Reaksiyon ortamına eklenen 1,2-etan diol oligomerin daha

yüksek verimine yol açmıştır. Elde edilen oligomerlerin IR spektrometrisiyle analiz sonuçlarının yanı sıra GPC ve mikroklorimetre ilede araştırılması sonucu 1,2-etandiol (ED) varlığı reaksiyonun aktive edilmiş monomer mekanizması ile yürüdüğünü oysa diol yokluğunda konvansiyonel aktif zincir ucu mekanizması ile yürüdüğünü ileri sürmüştür. Monomer ve oligomerin IR spektrumları karşılaştırılması oligomer spektrumunda 1583 cm⁻¹'deki NH gruplarının absorpsiyon bandı şiddetinin monomer spektrumunda daha düşük olduğunu göstermiştir. ED, reaksiyon karışımı içinde mevcut olmadığı zaman eterat ile monomerin NH grupları arasındaki etkileşimin ED varlığındaki etkileşime göre belirgin olarak daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun ED yokluğunda gözlemlenen daha düşük monomer dönüşümünün nedenlerinden birisi olabileceği rapor edilmiştir [108].

Bahzin ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan bir çalışmada iyodo(perfloroalkil) epoksitler radikal ekleme yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Doygun veya fonksiyonel gruplu (iyodin) floroalkil oksiranların katyonik polimerizasyonu BF₃Et₂O katalizörü ile sadece epoksit grubu üzerinden ilerlemiştir. Burada oksiran / BF₃Et₂O molar oranı 100:1 olarak alınmıştır. Hazırlanan polimerler ¹H-NMR ile karakterize edilmiştir. M_w değerleri statik ışık saçılması ile hesaplanmıştır ve ortalama molekül ağırlığı düşük (oligomer) polimerler verdikleri sonucuna varılmıştır [109].

Mahajan ve arkadaşları tarafından 2003 yılında yapılan bir çalışmada öncelikle etilen oksitin anyonik halka açılma reaksiyonu ve ardından bunun heksilmetakrilatın (HMA) atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) reaksiyonunda kullanılmasıyla amfifilik diblok kopolimeri sentezlenmiştir. Etilen oksitin halka açılmasıyla hazırlanan ilk blok PEO oligomerinin uç grubu ATRP de makrobaşılatıcı olarak kullanılmak üzere 2-bromizobütiril bromid ile açılmıştır. Bu iki polimerin karakterizasyonunda ¹H-NMR ve MALDI-TOF MS spektrumları kullanılmıştır. HMA'nın kontrollü polimerizasyonu ile yapılan kinetik çalışmasında tutarlı bir sonlandırma ortaya koyulmuştur. Diblok kopolimerlerin GPC verileri düşük polidispersiteye sahip olduklarını ve zamanla ortalama molekül ağırlıklarının arttığını göstermiştir. Polimerlerin benzer molekül ağırlık dağılımları (M_w/M_n < 1,2) reaksiyon boyunca dar bir eğilim göstermiştir. Bu sonuçlar gösteriyorki; PEOBr makrobaşılatıcısı NiBr₂(PPh₃)₂ [dibrombis(trifenilfosfin) nikel (II)] katalizör sistemi ile HMA'nın yaşayan bir polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir [110].

Theis ve arkadaşının 2010 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, amin içerikli epoksit oligomeri, heterojen katalitik hidrojen transferi destekli mikrodalga yöntemi ile sentezlenmiştir. Buna göre, 4-nitroanisole, mikrodalga koşulları altında 4-aminoanisole

dönüştürülerek, oligo (amino alkol)’lere sahip diglisidil eter ilave polimerizasyon tepkimesi ile hazırlanmıştır. Oluşan ürün MALDI-TOF MS spektrumu, ^{13}C -NMR spektrumu ve GPC ile karakterize edilmiştir. Graft kopolimer sentezlemek için, bu yapıdaki hidroksil grupları başlatıcı olarak kullanılmış ve ϵ -CL halka açılma polimerizasyonuna uğratılmıştır. Kullanılan oligomer başlatıcının molekül ağırlığı dağılımları $M_n = 1700 \text{ g mol}^{-1}$ ve $M_w = 2600 \text{ g mol}^{-1}$ iken graft kopolimerin GPC sonuçları $M_n = 18000 \text{ g mol}^{-1}$ ve $M_w = 27000 \text{ g mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur [111].

Lee ve arkadaşları 2012 yılında epoksitlerin anyonik halka açılma kopolimerizasyonunda reaktivite oranlarını belirleyen bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada etilen oksitin (EO) allil glisidil eter (AGE) ve etilen glikol vinil glisidil eter (EGVGE) ile benzil alkoksit kullanılarak halka açılma polimerizasyonu yapılmıştır. Benzilik protonlarının kimyasal kayması ^1H -NMR spektroskopisi ile ölçülen başlatıcının, polimerin büyümesi boyunca sırasıyla eklenen iki monomere duyarlı olduğu gözlemlenmiştir. Reaksiyonun başlatılması ve ilk büyüme basamağı için basit bir kinetik model kullanılarak, AGE ve EGVGE’nin EO ile kopolimerizasyon sonucunda ^1H -NMR spektroskopisi analizi ile reaktivite oranlarının belirlenebileceği belirtilmiştir. Reaktivite oranları; EO ve AGE için $r_{\text{AGE}} = 1.31 \pm 0.26$ ve $r_{\text{EO}} = 0.54 \pm 0.03$, EO ve EGVGE için ise $r_{\text{EGVGE}} = 3.50 \pm 0.90$ ve $r_{\text{EO}} = 0.32 \pm 0.10$ olarak hesaplanmıştır. Bu oranlar EO ve EGVGE arasındaki kopolimerizasyonunda EGVGE’nin erken tüketildiği sonucunu göstermiştir. Bu deney sonuçları, anyonik halka açılma polimerizasyonunun epoksit katyonuna önerilen bir Lewis bazının birleşmesiyle başlayacağını önermiştir [112].

Yuan ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan bir çalışmada biyobozunur ve amfifilik özellik gösteren ϵ -kaprolakton (PCL), monometoksi poli etilen glikol (MPEG) ve polifosfoester (PPE)’den oluşan ABC 3 kollu yıldız terpolimer, halka açılma polimerizasyonu ve klik kimyası birleşimi ile sentezlenmiştir. MPEG, amonyum klorid varlığında sodyum azid aracılığıyla modifiye MPEG vermek için, azid ve hidroksil gruplarının ilişkisiyle halkası açılan ilk epoksit halkasına sahip bileşiktir. Arzu edilen iyi tanımlanmış 3 kollu star terpolimeri sağlamak için kalay oktat katalitik sistemi altında 2-etoksi-2-okzo-1,3,2-dioksafosfolenin halka açılmasında başlatıcı olarak kullanılan MPEG ve PCL diblok kopolimeri R-propargil- ω -asetil-poli(ϵ -kaprolakton) ve MPEG(-OH,-N₃) bileşiklerini birleştirmek için klik kimyası uygulanmıştır. Bu terpolimerler ve onların ara ürünleri ^1H -NMR, FT-IR ve GPC ile karakterize edilmiştir. Bu polimerlerin, ilaç salınım uygulamaları için umut verici bir araç olması beklenmektedir [113].

Zhao ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları çalışmada, kristalize poli ϵ -kaprolakton ve poli {2,5-bis[(4-metoksifenil)oksikarbonil]stiren} içeren diblok kopolimerini, ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ve 2,5-bis[(4-metoksifenil)oksikarbonil]stiren bileşiğinin ATRP reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. Polimerlerin molekül yapısını H^1 -NMR ve GPC ile aydınlatmışlardır. Bu çalışmada, ATRP'nin kinetik çalışması gösteriyorki; polimerizasyonun yüksek dönüşümü kontrollü bir şekilde gerçekleşmektedir. Dar polidispersite indisli ($PDI \approx 1.11$) ve molekül ağırlıkları sırasıyla 8000, 12900, 22800 olan PCL birimlerini içeren 3 seri diblok kopolimer elde edilmiştir. Mikrofez ayırmanın varlığı diferansiyel taramalı kalorimetre ile (DSC) ile belirlenmiş ve transmisyon elektron mikroskopu (TEM) ile direk olarak gözlenmiştir. PCL'nun erime davranışı PMPCS bileşimi ve PCL bloklarının uzunluğu ile önemli ölçüde değişim göstermiştir. Termotropik kristal davranışı polarize optik mikroskop (POM) ve DSC ile incelenmiştir. Sonuçlar gösteriyorki; PMPCS'nin polimerizasyon derecesi 44'den az olmadığı zaman diblok kopolimer sıvı kristal davranışı sergilemiştir [114].

Storey ve arkadaşları tarafından 2002 yılında yapılan bir çalışmada ϵ -kaprolaktonun kütle polimerizasyonu, başlatıcının yapısı ve miktarı değiştirilerek 130°C de yürütülmüştür. Polimerizasyon belirli periyotlarda gözlemlenerek kinetik olarak incelenmiş ve başlatıcı olarak alkol türevi kullanılarak mekanizması önerilmiştir. Etilen glikol (EG) ve 1,3-propandiol (PD)'ün her ikisinde tamamen tükenene kadar periyot kontrolleri devam etmiştir. ^1H -NMR sonuçları dioller ve kalay II oktat arasında çok güçlü ve eşsiz bir etkileşim olduğunu ileri sürmüştür. Daha kararlı ve daha az reaktif olan kalay II oktat ile polimer zincir ucundaki alkoksitler karşılaştırılmıştır. Hemen hemen bütün serbest dioller zincir boyunca normal hızlarda tüketilmiştir. Polimerizasyon hızının, bu çalışma için seçilen $[\text{CL}]/[\text{EG}]$ oranından bağımsız olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlarla, kalay II oktat ve alkol arasındaki reaksiyon sonucu oluşan kalay alkoksitin başlatıcı olarak kullanılmasıyla zincir ucunda bulunan bu kısımların aktif türler olduğu mekanizması önerilmiştir [115].

Jiang ve arkadaşları tarafından 2002 yılında yapılan bir çalışmada, ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda poli(etilenko-vinil alkol) (EVOH) rastgele kopolimerinin başlatıcı olarak kullanılmasıyla 120°C 'de gerçekleştirilmiştir. Bütün sistemler için ϵ -kaprolakton ve $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ kütle oranları sabit tutulmuş ve değişen EVOH mol oranlarına karşı graft kopolimerlerin yüzde dönüşüm oranları, polidispersiteleri ve sayıca ortalama molekül ağırlıkları birbirleriyle

karşılaştırılmıştır. Graft kopolimerler IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve GPC ile karakterize edilmiştir. Elde edilen polimerlerde yüksek oranda graftlaşma görülmüştür. Bu nedenle polimerler düşük erime noktası gibi ϵ -kaprolaktona ait fiziksel özellikleri göstermişlerdir. Aynı zamanda bu polimerlerin biyolojik olarak parçalanabilir olduğu sonucunu ortaya çıkarmışlardır [116].

Baez ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan bir çalışmada, 4 farklı poli(etilen glikol-(ϵ -kaprolakton) $_2$) yıldız kopolimeri, α -diol- ω -metoksi poli(etilen glikol)'ün [MPEG-(OH) $_2$] halka açılma polimerizasyonunda makrobaşılatıcı olarak kullanılmasıyla elde edilmiştir. ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak ise tin(II)-etilhekzaonat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) kullanılmıştır. Sentezlenen PEG-PCL $_2$ ve 1,6-hekzametilen diizosiyanat (HDI), poli(ester-eter-üretan) yeni polimer sisteminin oluşmasına öncülük etmişlerdir. Bu yıldız polimerler FT-IR, DSC, mekaniksel özellikler, su absorpsiyonu, hidrolitik degradasyon ve SEM ile karakterize edilmişlerdir [117].

1.9. Polimerlerin Elektriksel Özellikleri ile İlgili Literatür Çalışmaları

Ray ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışmada doğal bir iletken olan polianilin suda çözünebilir polivinil alkol kullanılarak kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Dielektrik özelliklerin elektrik alana bağımlılığı 50Hz ve 1 MHz frekans ve 140 ile 318 K sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Frekansa bağımlı sanal impedans (Z'') değerinin Arrhenius kuralına uygun olan aktivasyon enerjisi 0,0176 eV olarak bulunmuştur. Dielektrik sabitinin, iletkenliğin ve impedansın sanal ve gerçel kısımlarının sıcaklık ve frekans ile analizi yapılmıştır. Empedansın gerçel değerinin farklı sıcaklıklarda artan frekansla azaldığı grafikte gösterilmiştir. Aynı zamanda bu değer büyüklüğü artan sıcaklıklarda azalmıştır ve yüksek frekanslarda sabit kalmıştır. PANI-PVA kompozitindeki frekans bağımlı elektrik verileri ac ve dc iletkenlikleri için tartışılmıştır. Sonuçlar pozitif yüklü polar ve bipolar durum arasında bu sonuçlar dipolar hareketler arasında artan bir bağlantı olduğunu aydınlatmıştır [118].

Polu ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada, polivinil alkol ve polietilen glikol blendleri kütlece farklı oranlarda ve blendler %0, %10, %20 ve %30 mol oranlarında magnezyum nitrat tuzu ile homojen bir karışım oluşturmak üzere çözelti döküm tekniği ile hazırlanmıştır. Bu polimerlerin elektrolitliğini karakterize etmek için empedans spektroskopisi tekniği kullanılmıştır. AC empedans verileri bu sistemin iyonik iletkenliğinin magnezyum nitrat miktarıyla değiştiğini ve maksimum iletkenlik değerinin

molce %30 doplanmış polimerde oda sıcaklığında $9,63 \times 10^{-5}$ S/cm olduğunu ortaya koymuştur. Bununla birlikte polimer karışımının iyonik iletkenliği sıcaklıkla artış göstermiş ve maksimum iletkenlik değeri olan $1,71 \times 10^{-3}$ S/cm'ye 100 °C'de ulaştığı gözlenmiştir. Sıcaklığın polimerlerin iyonik iletkenliğe etkisini araştırmak için 303 ve 373 K sıcaklık aralığı kullanılmış ve sonuçları grafiğe geçirilerek birbirleriyle kıyaslanmıştır. Logaritmik iletkenlik değerinin $1000/T$ ile doğrusal değişim göstermesi Arrhenius eşitliğini sağladığını göstermiştir. Buna ek olarak polimerlerin dielektrik sabitlerinin gerçel ve sanal kısımlarının farklı sıcaklıklarda frekansla değişimi çalışılmıştır. Bu sonuçlar polimerlerin polar olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır [119].

Harun ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan bir çalışmada, polivinil alkol matriksinde polipirol kompoziti hazırlanmış ve bu kompozit FeCl_3 ile doplanarak alternatif akım (AC) elektrik iletkenliği 20 Hz ve 1 MHz aralığında farklı sıcaklıklarda araştırılmıştır. Kompozitin elektrik iletkenliği artan sıcaklıkla artmış ve $0,3 < s < 0,7$ değerleri için $A\omega^s$ güç kuralını sağladığı görülmüştür. AC iletkenlikte (σ_{ac}) artan frekans ve sıcaklıkla birlikte iletkenliğin artması kompozit filmlerdeki yük taşıyıcıların hareketliliğinin muazzam artışından kaynaklanmıştır. Empedans spektroskopisi (Z) analizi elektrik iletkenliğinin her bir numune için yarım daire oluşturması tek bir iletim mekanizmasına sahip olduğunu göstermiştir. Artan sıcaklıkla doğru akım elektrik iletkenliğinin (DC) serbest birimlerin ve segmental hareketliliğin artışıyla arttığı belirtilmiştir. DC iletkenlik verileri kullanılarak polimer kompozitinin aktivasyon enerjisinin bulunabileceğini vurgulamıştır [120].

Abdullah ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan bu çalışmada poliestere esaslı polimer kompoziti 0, 6, 12 ve 18 yüzdelinde siyah karbon ile çözelti döküm tekniği kullanılarak hazırlanmış ve kuvvetlendirilmiştir. Örneklerin dielektrik sabiti ve elektrik iletkenliği 0,5-10³ kHz frekans aralığında ve 26-80°C sıcaklık aralığı içinde incelenmiştir. Dielektrik sabiti ve kayıp tanjantı artan frekansla birlikte artış ve artan sıcaklıkla birlikte artış göstermiştir. AC elektrik iletkenliğinin düşük frekanslarda frekansa bağımlılığının zayıf olduğu bulunmuştur. Ancak daha yüksek bir frekans aralığında açıl frekansın üstel faktörü (ω^s) ile orantılı değiştiği görülmüştür. Üstel faktörün $0,65 < s < 0,77$ aralığında olduğu bulunmuştur. s 'in artan sıcaklıkla birlikte zayıf düşüşü, yüksek sıcaklıklarda serbest yüklerin hareket kabiliyetleri frekansa bağımlılığı azaltan iletkenlere dönüştürmüştür. Elektrik iletkenliğinin sıcaklık ile ilişkisinden her bir frekansta Arrhenius eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Ayrıca siyah karbon içeriğinin ve frekansın

bir fonksiyonu olarak aktivasyon enerjisinin değişimi tartişılmıştır. Aktivasyon enerjisi değerlerinin siyah karbon miktarıyla arttığı ve frekansla azaldığı görölmüştür. Saf poliesterde 0,116 eV olan aktivasyon enerjisi %18 oranında siyah karbon içeren poliesterde 0,319 eV olarak bulunmuştur [121].

Medhioub ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan bir çalışmada, bir epoksi-esaslı polimerin ısı etkilerini incelemek için Kızılötesi (IR) spektroskopisi, dielektrik spektroskopisi (DS), ve termal uyarılmış depolarizasyon (TSDC) kullanılmıştır. 55 ve 170°C sıcaklıkları arasında fizikokimyasal ve dielektrik özellikleri incelenmiştir. IR sonuçları, polimerin ısının etkisiyle hem zincir kırılmasına hemde termal oksidasyona uğradığını göstermiştir. Relaksasyon olayını vurgulamak ve iletkenlikten ayırmak için dielektrik geçirgenlik ve dielektrik katsayısı değerleri DS ile analiz edilmiştir. Sonuçlar, dipolar relaksasyon frekansını azaltmak ve relaksasyon kuvvetini %20 civarında artırmak için yapının yeniden düzenlendiğini işaret etmiştir. TSDC ölçümleri yüksek sıcaklıklarda bir tepe geçiş noktası ve ardından serbest yüklerin miktarı ile orantılı olan önemli bir azalış göstermiştir [122].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar

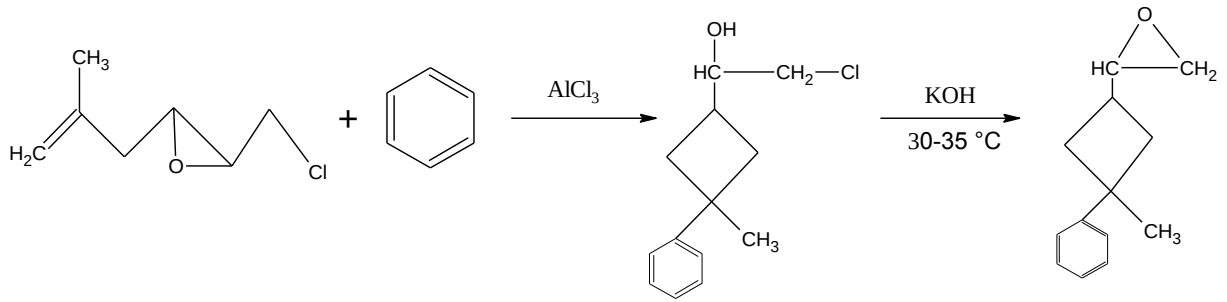
- ❖ Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- ❖ ^1H -NMR spektrumlarının alınması için AVENCE III Bruker marka 400 MHz ^1H ve 100 MHz ^{13}C -NMR spektroskopisi
- ❖ IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi
- ❖ Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 termobalans
- ❖ Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- ❖ Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 series, Gel Permeation Chromatography (GPC) cihazı
- ❖ Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model etüv
- ❖ Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- ❖ Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (silikon veya 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: Susuz magnezyum sülfat (MgSO_4), kalsiyum klorür (CaCl_2), difosforpentaoksit (P_2O_5)
- ❖ Durdurucu: Hidrokinon
- ❖ Monomerler: n-Bütilmetakrilat, etilmetakrilat, metilmetakrilat, benzilmetakrilat ve stiren (bütün monomerler Merck olup %5'lik NaOH çözeltisi ile yıkanıp vakum altında damıtılarak kullanıldı)
- ❖ Çözücüler: 1,4-dioksan, aseton, etil alkol, kloroform, diklorometan, dietileter, ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform, DMSO, aseton, (D-kloroform, D6-aseton, D6-DMSO)
- ❖ Çöktürücüler: Etil alkol, petrol eteri, n- hekzan
- ❖ Katalist sistem: CuBr ve 2,2' - bipiridin, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$,
- ❖ İnert gaz: Argon gazı, azot gazı

2.3. 2-(3-Metil-3-fenilsiklobütil)oksiran (FSBO)'nun Sentezi

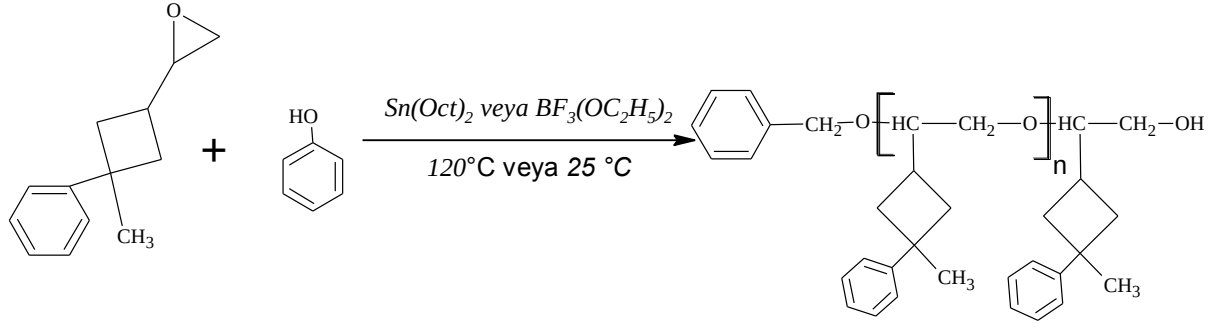
2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran bileşiğinin sentezi literatür de [121] belirtilen prosedüre uygun şekilde yapıldı. Bu amaçla 2-klorometil-3-(2-metilprop-2-en-1-il)oksiran (10 g), susuz alimünyum klorür (AlCl_3) (9,98 g) ve susuz benzen (400 ml) üç ağızlı 500 ml'lik bir reaksiyon balonunun içine konulup bir buz banyosu içinde 0-5 °C' de bir magnetik karıştırıcı ile 40 dk karıştırıldı. Daha sonra %10'luk HCl çözeltisi bir damlatma hunisi yardımıyla çözelti üzerine damlatılarak hidroliz reaksiyonu gerçekleştirildi. Oluşan sıvı vakum altında damıtılarak safsızlıklardan uzaklaştırıldı. Saf sıvının tartımı yapıp (7,1 g) molce %10 fazlası kadar KOH alınarak 3 ağızlı 250 ml'lik bir balonda eter ortamında 24 saat reflaks edildi. Oluşan sıvı süzülüp eter uzaklaştırıldıktan sonra vakum altında tekrar damıtılarak $^1\text{H-NMR}$, FT-IR spektroskopik teknikleri ile karakterize edildi. FSBO' nun sentez reaksiyonu Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. FSBO' nun sentez reaksiyonu

2.4. Poli[2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran] (PFSBO)' nun Sentezi

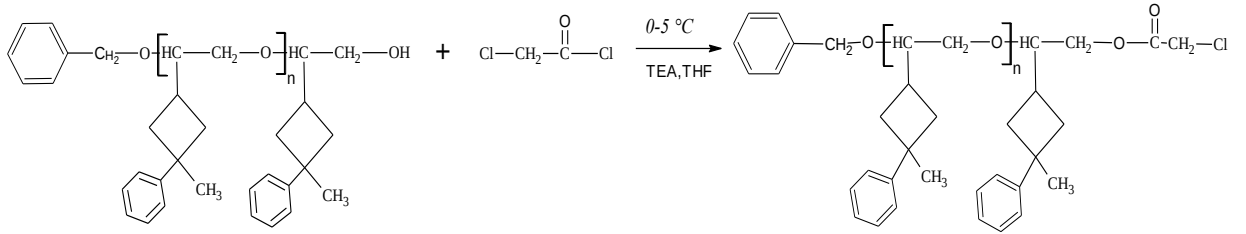
Poli[2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran]'ı hazırlamak amacıyla 100 ml'lik iki farklı reaksiyon balonuna 2 g 2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran, 0.05 g benzil alkol konulup 1. balona çok az bir miktar (başlangıç maddesinin 1/100'i kadar) kalay II oktat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) eklenip 120 °C'de, 2.sine ise aynı miktarda bor triflorür dietileterat [$\text{BF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$] konularak oda sıcaklığında 48 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 48 saat süren homo polimerizasyon sonunda, polimerler diklorometan çözücüsünde seyreltilip petrol eteri içine damlatılarak çöktürüldü. Daha sonra vakum altında 40°C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldular. Her iki polimerin yapısı FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin oluşum mekanizması Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. PFSBO'nun sentez reaksiyonu

2.5. Poli [2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran] Makrobaşlatıcısının Sentezi

Makrobaşlatıcı sentezlemek amacıyla poli 2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran polimeri (5 g) ve tetrahidrofuran (20 ml) reaksiyon balonuna konuldu. Balona trietilamin (1.21 g) eklendi ve klor asetilklorür (2.162 g) 0-5 °C sıcaklıkta damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile 5 saat karıştırıldı. 5 saat sonunda reaksiyon durduruldu ve ortamda oluşan tuz süzülerek uzaklaştırıldı. Daha sonra polimer petrol eterinde çöktürüldü. Polimer vakum altında 40 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin oluşum mekanizması Şekil 2.3'de gösterildi.

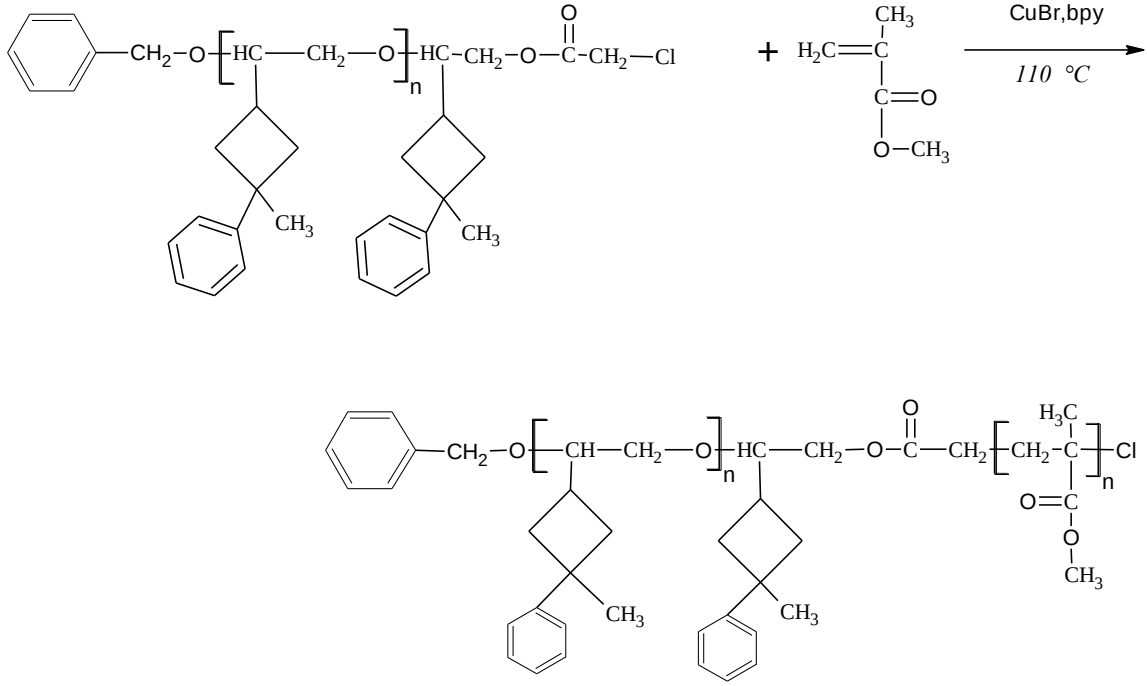


Şekil 2.3. PFSBO makrobaşlatıcısının sentez reaksiyonu

2.6. Poli 2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran Makrobaşlatıcısıyla MMA'nın Kinetiği

Metilmetakrilatın polimerleşme kinetiğinin incelenmesi amacıyla aynı oranda ATRP bileşimini içeren bir seri polimer örneği hazırlandı. Bu amaçla bütün örnekler için her bir polimer tüpüne, CuBr (0,0057 g) ve bipiridin (0,0124 g) katalizörü, makrobaşlatıcı (0,15 g) uygun miktarda tetrahidrofuran ve MMA (0,4 g) monomeri sırayla konulduktan sonra karışımlar argon gazıyla 10 dakika etkileştirildi. Tüplerin ağzı kapatılıp 110 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak MMA örneklerinin polimerleştirilmesi başlatıldı. Farklı sürelerde (1 saat, 3 saat, 12 saat, 24 saat ve 48 saat) polimer örnekleri yağ

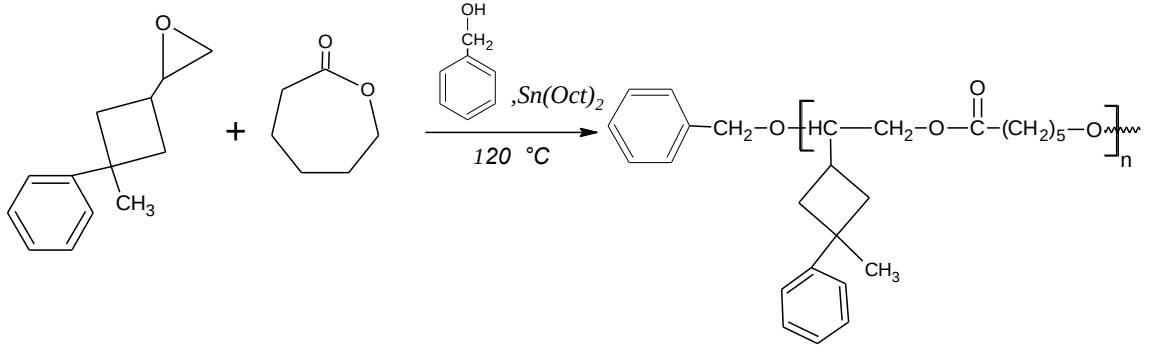
banyosundan çıkarılıp polimerizasyon sonlandırıldı. Polimerler diklorometan çözücüsünde çözülüp, 3-4 damla seyreltik HCl çözeltisi içeren n-hekzan içinde damlatılarak çöktürüldü. Bu işlemler ikişer kez tekrarlandı. Polimerler, vakum altında 45 °C’de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Polimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi.



Şekil 2.4. (PFSBO-b-PMMA)’ın sentez reaksiyonu

2.7. 2-(3-Metil-3-fenilsiklobütil)oksiran ve ε-kaprolakton Kopolimerinin (FSBO-ko-ε-CL) Hazırlanması

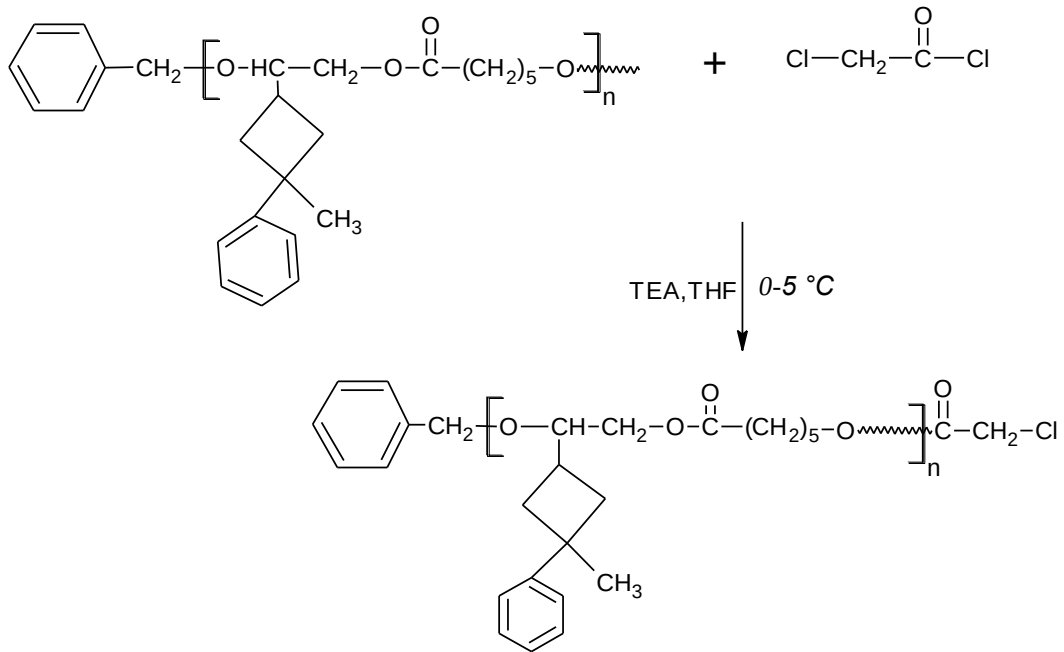
2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran ve ε-kaprolakton kopolimerinin hazırlanması amacıyla 2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran (1 g), ε-kaprolakton (0,57 g), benzil alkol (0,05 g) ve çok az bir miktar $\text{Sn}(\text{Oc})_2$ 100 ml’lik bir reaksiyon balonunun içine konulup $120\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 24 saat magnetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. 24 saat süren polimerizasyon sonunda, polimer karışımı diklorometanda seyreltilerek petrol eterine damlatılarak çöktürüldü. Süzülen polimer, vakum altında $40\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 24 saat kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin oluşum mekanizması Şekil 2.5’de gösterildi.



Şekil 2.5. P(FSBO-ko-ε-CL)'in sentez reaksiyonu

2.8. 2-(3-Metil-3-fenilsiklobütül)oksiran-ko-ε-kaprolakton Makrobaşılatıcısının Sentezi

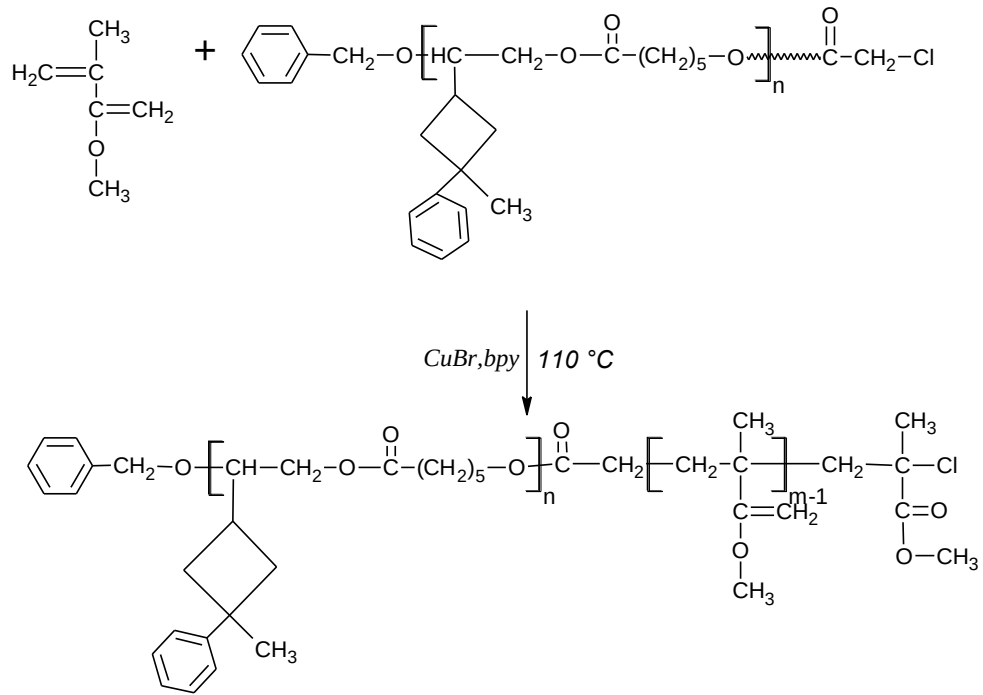
Makrobaşılatıcı sentezlemek amacıyla poli 2-(3-metil-3-fenilsiklobütül)oksiran-ko-ε-kaprolakton kopolimeri hazırlamak amacıyla bölüm 2.5' te anlatılan işlem basamakları tekrarlandı. 5 saat sonunda durdurulan reaksiyonda oluşan tuz süzülerek uzaklaştırıldı. Polimer içeren süzöntü petrol eterinde çöktürüldü. Polimer, vakum altında 40 °C'de 24 saat kadar kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin oluşum mekanizması Şekil 2.6'da gösterildi.



Şekil 2.6. P(FSBO-ko-εCL) makrobaşılatıcısının sentez reaksiyonu

2.9. Poli[2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran-ko-ε-kaprolakton] Makrobaşılatıcısıyla MMA'nın Kinetiği

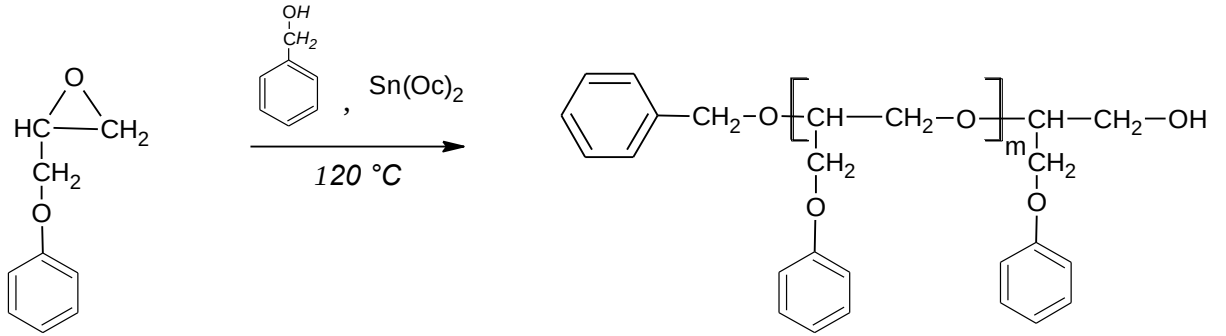
Metil metakrilatın polimerleşme kinetiğinin incelenmesi amacıyla aynı oranda ATRP bileşimini içeren bir seri polimer örneği hazırlandı. Bu amaçla bütün örnekler için her bir polimer tüpüne, 2.6'da takip edilen ATRP prosedürü aynen uygulandı. Farklı sürelerde (1 saat, 3 saat, 12 saat, 24 saat ve 48 saat) polimer örnekleri yağ banyosundan çıkarılarak polimerizasyonlar sonlandırıldı. Polimerler diklorometan çözücüsünde çözülüp, 3-4 damla seyreltik HCl çözeltisi içeren n-hekzan içinde damlatılarak çöktürüldü. Bu işlemler ikişer kez tekrarlandı. Polimerler, vakum altında 45 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Polimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA'nın sentez reaksiyonu Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7. P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA'nın sentez reaksiyonu

2.10. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi propan) (PEFP)'nin Sentezi

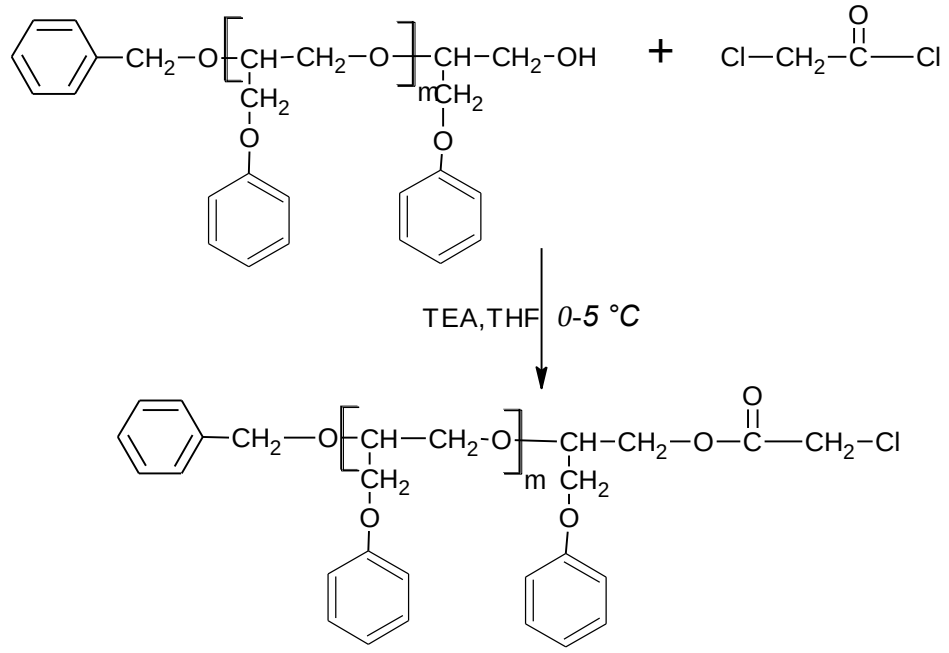
Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi propan)'ı hazırlamak amacıyla 2.4 ve 2.7'de önerilen kimyasallar ve reaksiyon şartları kullanıldı. 5 g 1,2-epoksi-3-fenoksi propan bileşiğinin 24 saat süren homopolimerizasyonu sonunda elde edilen kıvamlı polimer çözeltisi diklorometan çözücüsünde seyreltilerek n-hekzana damlatılarak çöktürüldü. Polimer, vakum altında 40 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin oluşum mekanizması Şekil 2.8'de gösterildi.



Şekil 2.8. PEFP'in sentez reaksiyonu

2.11. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi)propan (PEFP) Makrobaşlatıcısının Sentezi

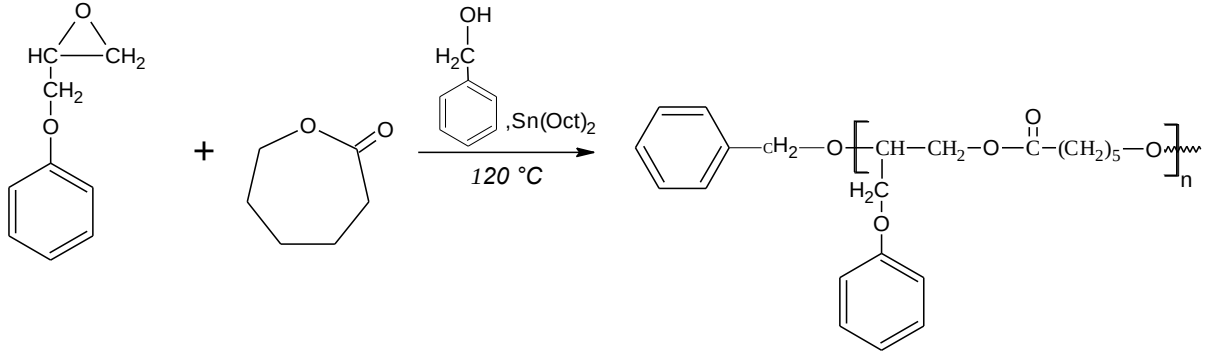
2.5 ve 2.8'de bahsedilen makrobaşlatıcı sentezleme reaksiyon reaktifleri ve koşulları kullanılarak poli(1,2-epoksi-3-fenoksi)propan makrobaşlatıcısı sentezlendi. Kurutulan polimer FT-IR, ¹H-NMR spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin oluşum mekanizması Şekil 2.9'da gösterildi.



Şekil 2.9. PEFP makrobaşlatıcısının sentezi

2.12. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi propan-ko-ε-kaprolakton) [P(EFP-ko-ε-CL)]'un Sentezi

Bir reaksiyon balonunun içerisine 1,2-epoksi-3-fenoksi propan bileşiğinden 2 g, ε-kaprolakton bileşiğinden 1.52 g alınarak toplam mol sayısının 1/20'si kadar benzil alkol (0.14 g) ve 1/100'i kadarda Sn(Oct)₂ ilave edilip 10 dk argon gazından geçirildikten sonra ağzı kapatılarak daha önceden 120 °C' ye ayarlanmış yağ banyosunda halka açılma polimerizasyonuna uğratıldı. 48 saat süren polimerizasyon sonunda polimer diklorometan çözücüsünde çözülerek n-hekzan içinde çöktürüldü. 1:1 mol oranı için yapılan bu işlemler 1:2, 1:3 ve 1:4 mol oranlarında (1,2-epoksi-3-fenoksi propan-ε-kaprolakton) hazırlanan kopolimerler için de tekrarlandı. Kopolimerler vakum altında 40 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Kopolimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Kopolimerlerin oluşum mekanizması Şekil 2.10'da gösterildi.

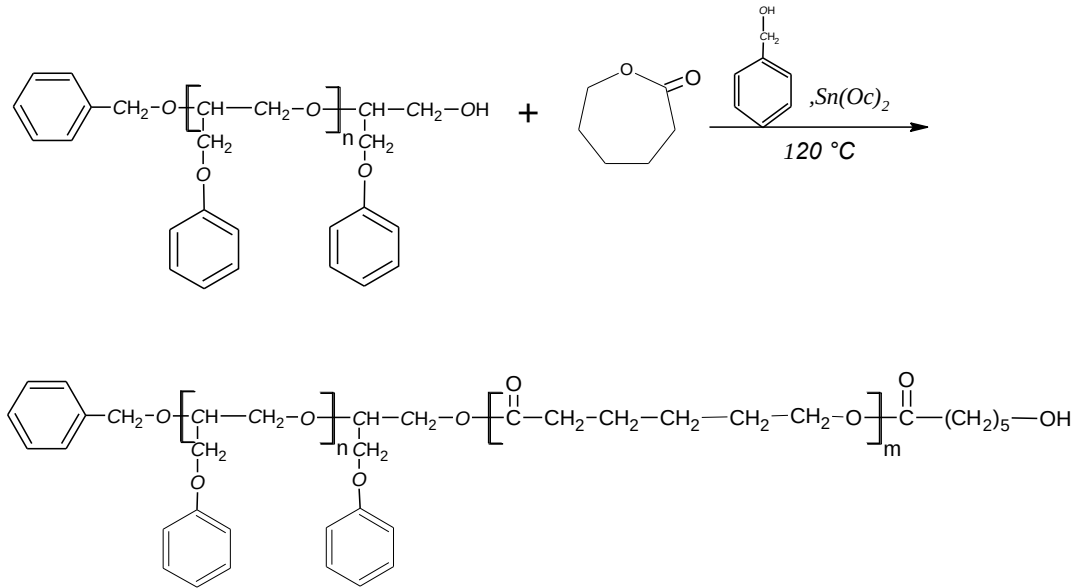


Şekil 2.10 Poli(EFP-ko-ε-CL) kopolimerlerin sentez reaksiyonu

2.13. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi)propan (PEFP) kullanılarak AB (PEFP-b-Pε-CL)

Tipi Blok Kopolimer Sentezi

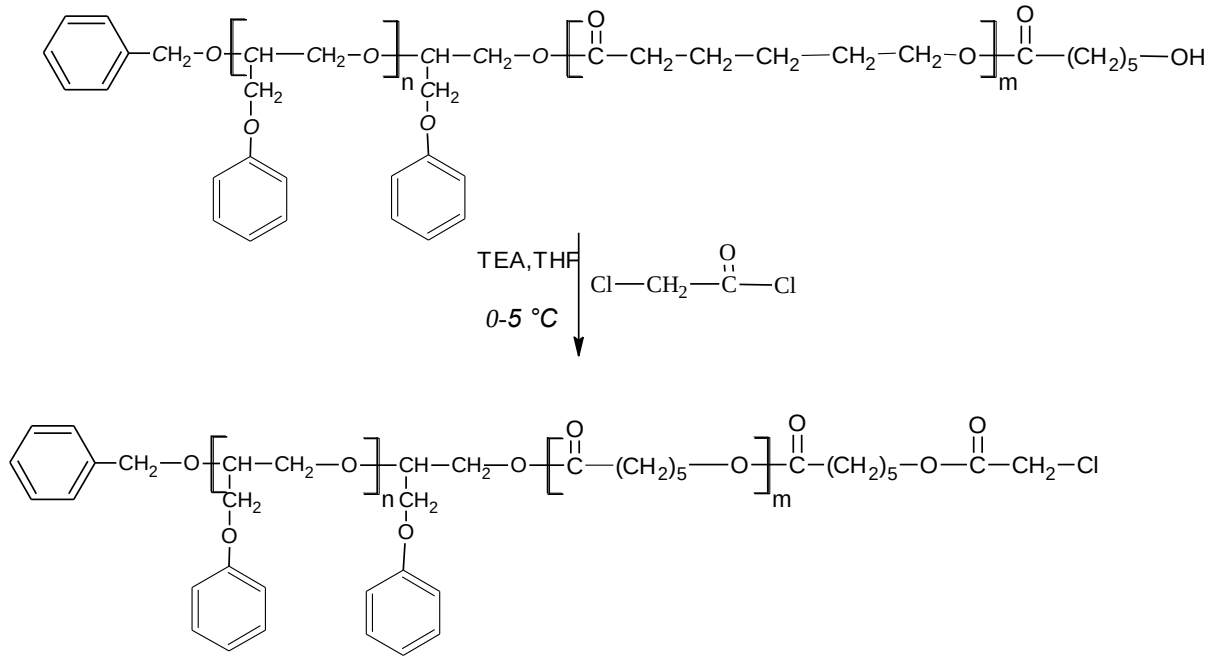
AB tipi blok kopolimerinin hazırlanması amacıyla hidroksil uçlu poli(1,2-epoksi-3-fenoksi)propan (PEFP)'den 1.5 g, ε-kaprolaktondan 1.5 g ve çok az miktarda (başlangıç maddesinin 1/100'i kadar) Sn(Oct)₂ 100 ml'lik bir reaksiyon balonunun içine konulup 120° C'de 24 saat magnetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. 24 saat süren polimerizasyon sonunda, polimer diklorometan çözücüsünde çözülerek hekzan içine damlatılarak çöktürüldü. Polimer vakum altında 40 °C'de 24 saat kadar kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin oluşum mekanizması Şekil 2.11' de gösterildi.



Şekil 2.11. (PEFP -b-Pε-CL) sentezi

2.14. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi propan-b-ε-kaprolakton) makrobaşılatıcısının sentezi

AB tipi makrobaşılatıcı sentezlemek amacıyla poli(1,2-epoksi-3-fenoksi propan-b-ε-kaprolakton) blok kopolimeri (2 g) ve tetrahidrofuran (10 ml) reaksiyon balonuna konuldu. Balona trietilamin (1.605 g) eklendi ve klor asetilklorür (1,081 g) 0-5 °C sıcaklıkta damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırıldı. 24 saat sonunda durdurulan reaksiyon süzülerek ortamdaki tuz uzaklaştırıldı ve polimer n-hekzanda çöktürüldü. Polimer, vakum altında 40 °C’de 24 saat kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR spektroskopisi, TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin oluşum mekanizması Şekil 2.12’de gösterildi.



Şekil 2.12. (PEFP-b-Pε-CL) makrobaşılatıcısının sentezi

2.15. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi propan-b-ε-kaprolakton) makrobaşılatıcısı

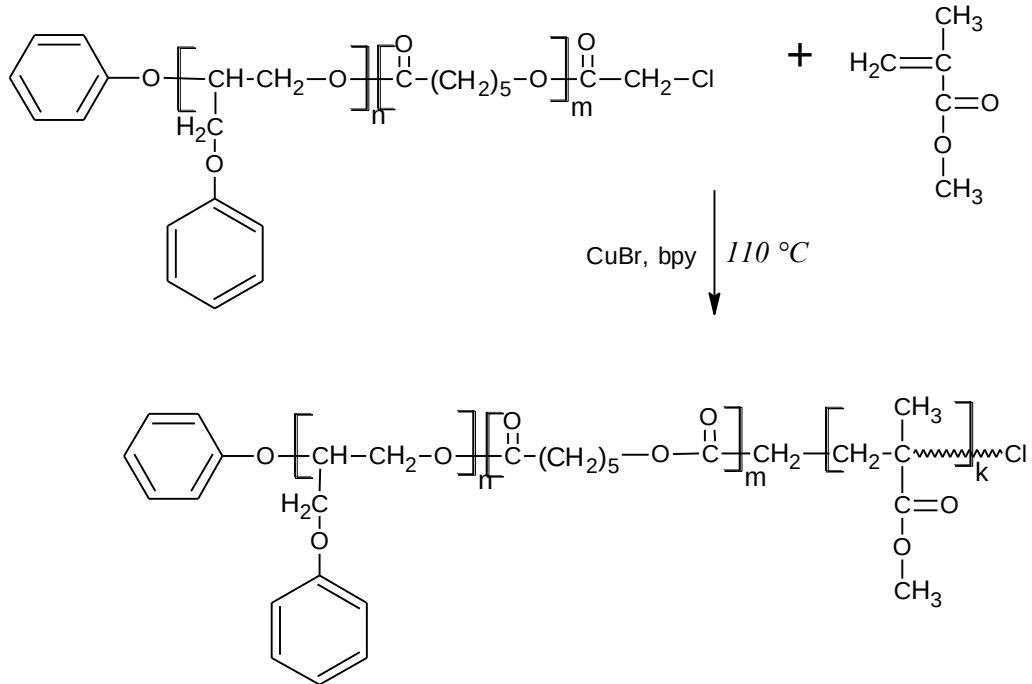
kullanılarak ATRP yöntemiyle ABC (PEFP-b-Pε-CL-b-PMMA), (PEFP-b-Pε-CL-b-PST), (PEFP-b-Pε-CL-b-PEMA), (PEFP-b-Pε-CL-b-PBMA) Tipi Blok Kopolimerlerin Sentezi

ABC tipi blok kopolimer hazırlanması amacıyla ATRP bileşimi 1:1:2:100 mol oranlarında CuBr, makrobaşılatıcı, bipiridin ve monomer içeren bir seri polimer örneği hazırlandı. Bu amaçla bütün örnekler için her bir polimer tüpüne, Tablo 2.1’de belirtilen miktarlarda alınan reaktifler konulduktan sonra karışımlar argon gazıyla 10 dakika

karıştırıldı. Tüplerin ağzı kapatılıp 110 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyona 72 saat devam edildi. Polimerler diklorometan çözücüsünde çözülüp, 3-4 damla seyreltik HCl çözeltisi içeren çöktürücüler içinde damlatılarak çöktürüldü. Bu işlemler ikişer kez tekrarlandı. Polimerler, vakum altında 45 °C'de 24 saat kurutuldu. Polimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi.

Tablo 2.1. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi propan) makrobaşılatıcıyla ATRP şartları

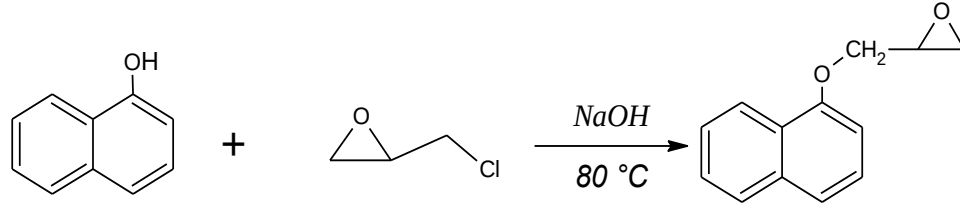
Blok kopolimer	Makrobaşılatıcı(g) PEFP-b-ε-CL (1mol)	CuBr(g) (1mol)	Bpy(g) (2mol)	Monomer(g) (100mol)	Tpol. (°C)	Süre	Çöktürücü
MMA	0.15	0.0085	0.018	0.60	110	72	Etanol
EMA	0.15	0.0075	0.016	0.60	110	72	Etanol
BMA	0.15	0.0049	0.011	0.60	110	72	Etanol
ST	0.15	0.0082	0.018	0.60	110	72	Etanol



Şekil 2.13. (PEFP-b-Pε-CL-b- MMA), (PEFP-b-Pε-CL-b-ST), (PEFP-b-Pε-CL-b-EMA), (PEFP-b-Pε-CL-b-BMA) sentezi

2.16. 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (NMO)'nun sentezi

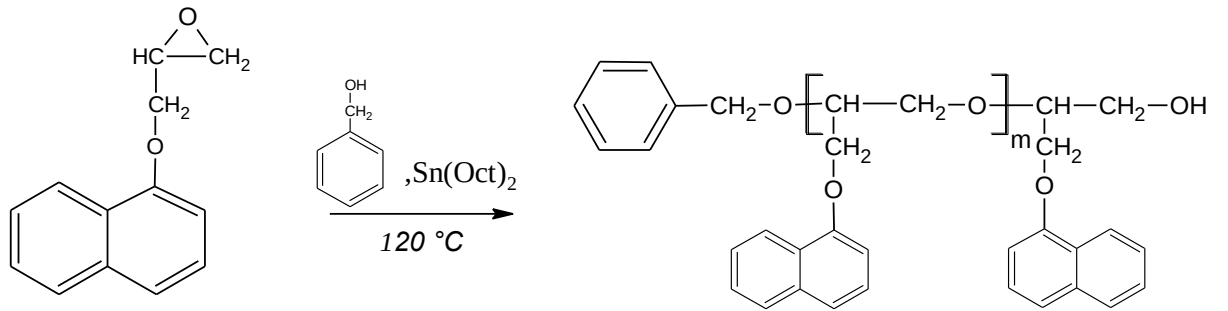
2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran bileşiğinin sentezlenmesi amacıyla üç ağızlı 250 ml'lik bir reaksiyon balonunun içine naftol (5 g) toz haline getirilmiş sodyum hidroksit (2.31 g) ve 20 ml epiklorhidrin eklenerek önce 5 saat 85°C'de reflaks yapılarak daha sonra 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda sentezlenen ürün ¹H-NMR, FT-IR ile karakterize edildi.



Şekil 2.14. 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran bileşiğinin sentezi

2.17. 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (NMO)'nun halka açılma polimerizasyonu

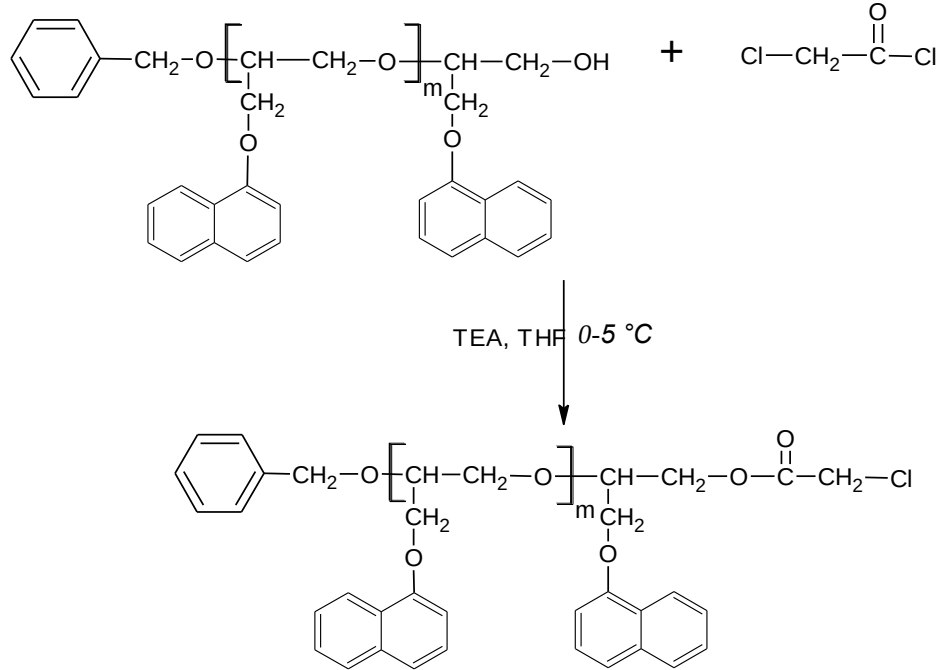
2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran bileşiğinin halka açılma polimerizasyonu 2.4 ve 2.10'da anlatılan halka açılma polimerizasyonu prosesi ile gerçekleştirildi. 72 saat süren polimerizasyon sonucunda elde edilen polimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin oluşum mekanizması Şekil 2.15'de gösterildi.



Şekil 2.15. PNMO'nun sentez reaksiyonu

2.18. Poli 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (PNMO) Makrobaşlatıcısının Sentezi

2.5, 2.8 ve 2.11’de bahsedilen prosedür ve reaktifler kullanılarak poli 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (PNMO) makrobaşlatıcısı sentezlendi. Kurutulan polimer FT-IR, ¹H-NMR, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin oluşum mekanizması şekil 2.16’da gösterildi.

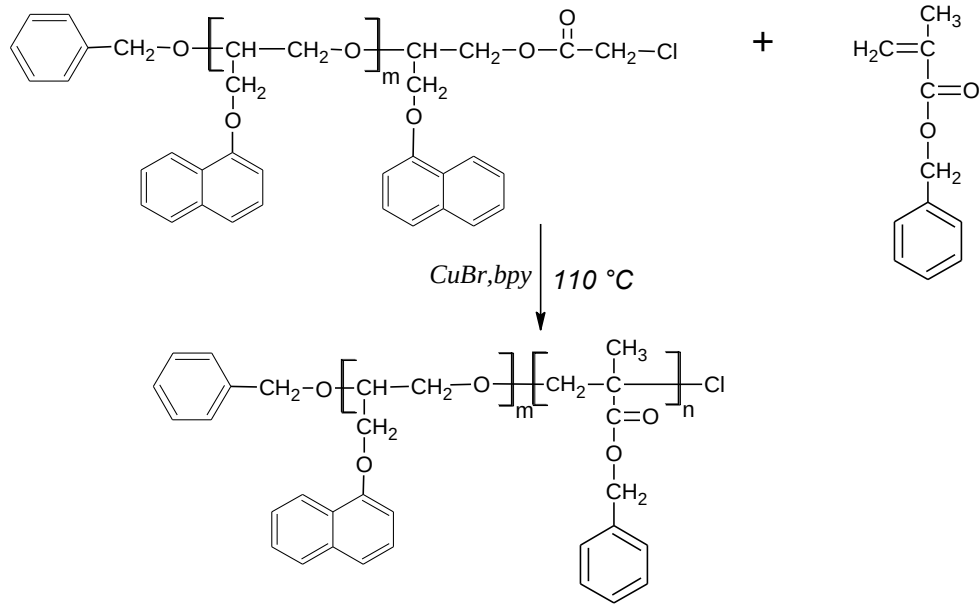


şekil 2.16. PNMO makrobaşlatıcısının sentez reaksiyonu

2.19. Poli 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran Makrobaşlatıcısıyla BMA’nın Kinetiği

Benzil metakrilatın polimerleşme kinetiğinin incelenmesi amacıyla aynı oranda ATRP bileşimini içeren bir seri polimer rneği hazırlandı. Bu amaçla bütün örnekler için her bir polimer tüpüne, CuBr (0.0048 g) ve bipiridin (0.01 g) katalizörü, makrobaşlatıcısı (0.20 g) yeteri miktardaki tetrahidrofuran ve BMA (0.6 g) monomeri sırayla konulduktan sonra karışımlar argon gazıyla 10 dakika etkileştirildi. Tüplerin ağzı kapatılıp 110 °C’ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak BMA rneklerinin polimerleştirilmesi başlatıldı. Farklı sürelerde (24 saat, 48 saat, 72 saat, 96 saat ve 120 saat) polimer örnekleri yağ banyosundan çıkarılıp polimerizasyonlar sonlandırıldı. Polimerler diklorometan çözücüsünde çözülüp, 3-4 damla seyreltik HCl zeltisi içeren etil alkol içinde damlatılarak çöktürüldü. Bu işlemler ikişer kez tekrarlandı. Polimerler, vakum altında 45 °C’de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Polimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR

spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin oluşum mekanizması Şekil 2.17’de gösterildi.

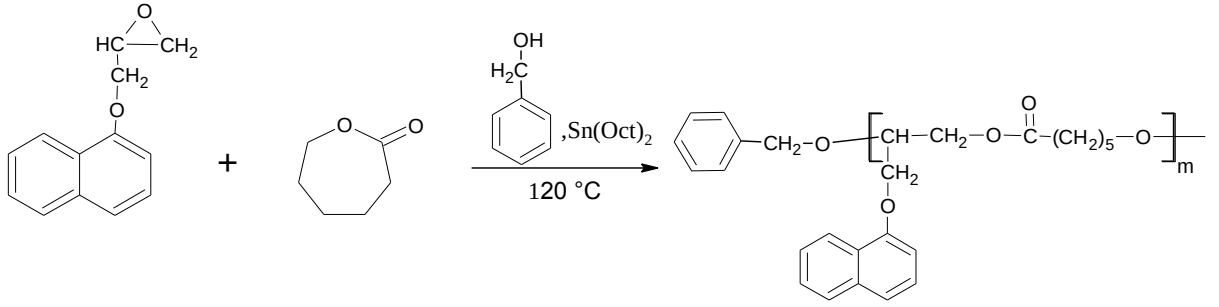


Şekil 2.17. PNMO-b-PBMA’ın sentez reaksiyonu

2.20. 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran-ko-ε-kaprolakton (NMO-ko-ε-CL)

Kopolimer Sentezi

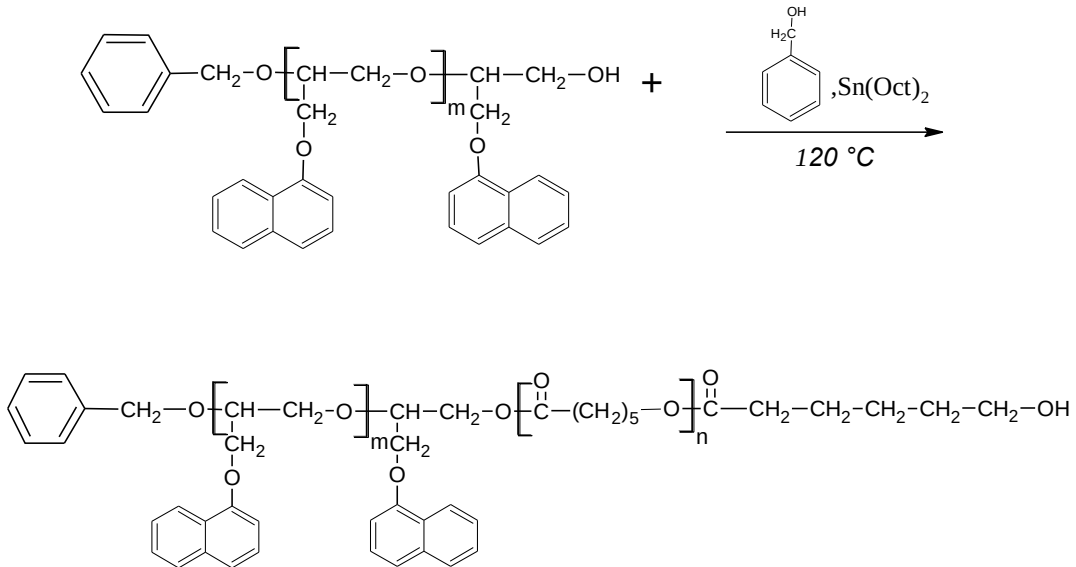
Bir reaksiyon balonu içine 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran 1g, ε-kaprolakton bileşiğinden 1 g alınarak toplam mol sayısının 1/20’i kadar benzil alkol (0,073 g) ve 1/100 ‘i kadarda Sn(Oct)_2 ilave edilip 10 dk argon gazından geçirildikten sonra ağzı kapatılarak daha önceden $130\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye ayarlanmış yağ banyosunda halka açılma polimerizasyonuna uğratıldı. 48 saat süren kopolimerizasyon sonunda, polimer diklorometan çözücüsünde çözülerek n-hekzan içinde damlatılarak çöktürüldü. 1gr:1gr (NMO: ε-CL) için yapılan bu işlemler, 1g:0.5g, 1g:0.3g ve 0.3g:1g kütle oranlarında 2-[(naftalen-1-iloksi)metil]oksiran-ε-kaprolakton hazırlanan kopolimerler için de tekrarlandı. Kopolimerler, vakum altında $40\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 24 saat kurutuldu. Kopolimerlerin yapısı FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Kopolimerlerin oluşum mekanizması Şekil 2.18’da gösterildi.



Şekil 2.18. P(NMO-ko-ε-CL) Kopolimer Sentez Reaksiyonu

2.21. Poli-2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (PNMO) Bileşiği Kullanılarak AB (PNMO-b-Pε-CL) Tipi Blok Kopolimer Sentezi

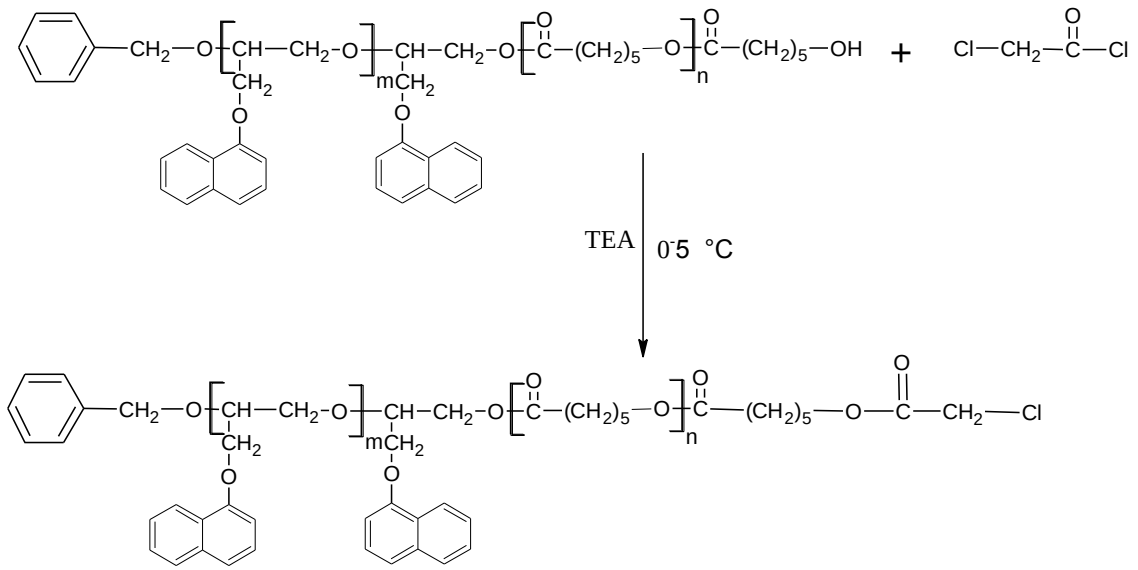
AB tipi blok kopolimer hazırlanması amacıyla hidroksi uçlu poli-2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (PNMO) homopolimeri 2.14’de bahsedilen sentez basamakları uygulanarak PNMO-b-Pε-CL blok kopolimerinin sentezlenmesinde kullanıldı. 48 saat süren polimerizasyon sonunda, polimer diklorometan çözücüsünde seyreltilerek n-hekzan içine damlatılarak çöktürüldü. Polimer, vakum altında 40 °C’de 24 saat kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin oluşum mekanizması Şekil 2.19’ de gösterildi.



Şekil 2.19. PNMO-b-Pε-CL sentez reaksiyonu

2.22. (PNMO-b-Pε-CL) Makrobaşılatıcısının Sentezi

PEFP-b-Pε-CL (AB tipi) makrobaşılatıcısını sentezlemek amacıyla 2.14'teki reaksiyon şartları kullanılarak açılme yapıldı. 24 saat sonunda durdurulan reaksiyon süzülerek ortamdaki tuz uzaklaştırıldı ve polimer n-hekzanda çöktürüldü. Polimer, vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR, TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin oluşum mekanizması Şekil 2.20'de gösterildi.



Şekil 2.20. PNMO-b-Pε-CL makrobaşılatıcısının sentez reaksiyonu

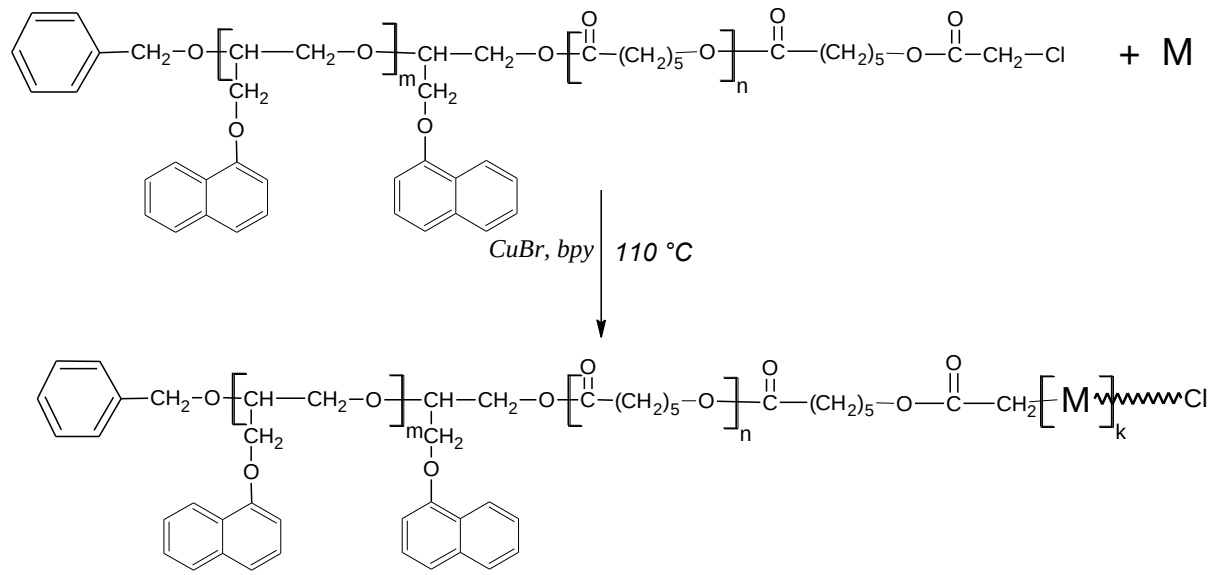
2.23. Poli 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (PNMO) (PNMO-b-Pε-CL)

Makrobaşılatıcısı Kullanılarak ATRP Yöntemiyle ABC (PNMO-b-Pε-CL-b-PMMA), (PNMO-b-Pε-CL-b-PST), (PNMO-b-Pε-CL-b-PEMA), (PNMO-b-Pε-CL-b-PBMA), (PNMO-b-Pε-CL-b-Pn-BMA) Tipi Blok Kopolimerlerin Sentezi

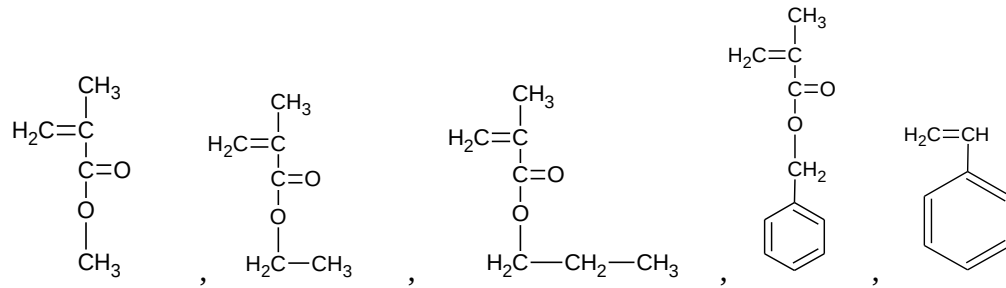
ABC tipi blok kopolimer hazırlanması amacıyla ATRP bileşimi 1:1:2:100 mol oranlarında CuBr, makrobaşılatıcı, bipyridin ve monomer içeren bir seri polimer örneği hazırlandı. Bu amaçla bütün örnekler için her bir polimer tüpüne, Tablo 2.2'de belirtilen miktarlarda alınan reaktifler konularak bölüm 2.15'de verilen prosedüre uygun şekilde polimerizasyon gerçekleştirildi. Polimerler, vakum altında 45 °C'de 24 saat kurutuldu. Polimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edildi.

Tablo 2.2. (PNMO-b-Pε-CL) makrobaşılatıcıyla ATRP şartları

Blok kopolimer	Makrobaşılatıcı(g) (PEFP)(1mol)	CuBr(g) (1mol)	Bpy(g) (2mol)	Monomer(g) (100mol)	Tpol. (°C)	Süre	Çöktürücü
MMA	0.25	0.010	0.023	0.75	110	24	hekzan
EMA	0.25	0.0094	0.019	0.75	110	24	hekzan
BMA	0.25	0.0060	0.012	0.75	110	24	etanol
n-BMA	0.25	0.0084	0.017	0.75	110	24	Etanol
ST	0.25	0.010	0.023	0.75	110	24	Etanol



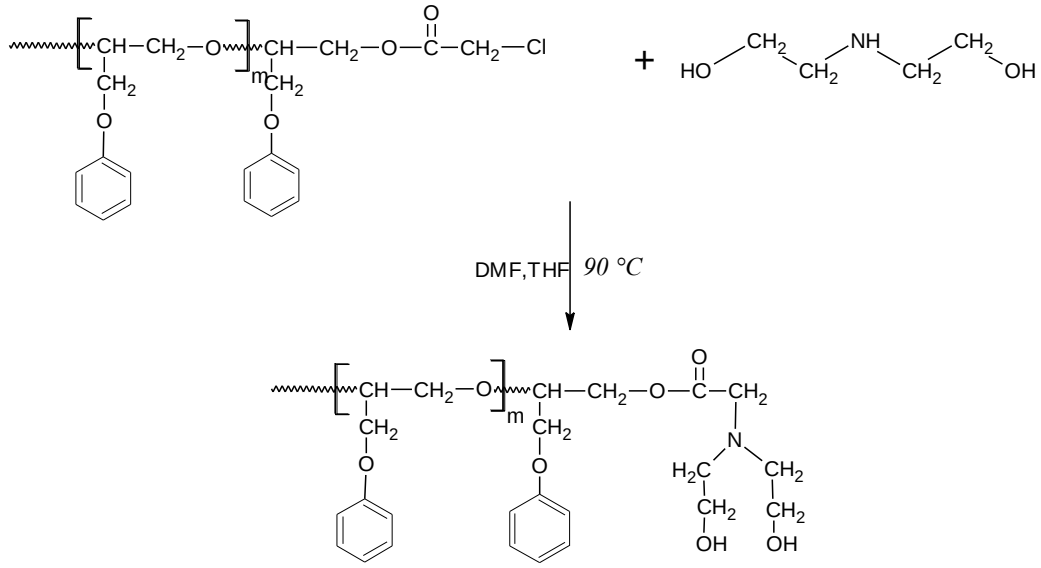
M :



Şekil 2.21. (PNMO-b-Pε-CL) makrobaşılatıcısı ile ABC tipi blok kopolimerlerin sentez reaksiyonu

2.24. Poli(2-fenoksi etil [bis(2-hidroksi etil)amino]asetat) (DEAEFP) Sentezi

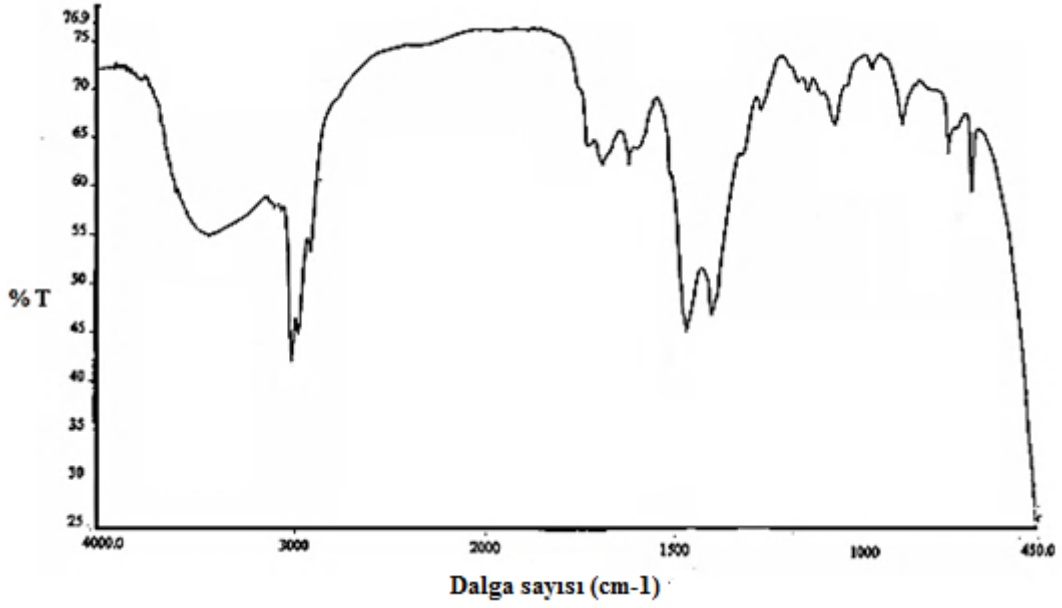
Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna 2 gr poli(1,2-epoksi-3-fenoksi propan) konularak THF (10 ml) ve DMF (4 ml) karışımında çözüldü. Üzerine dietanolamin (0,7 gr) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 90 °C’de 24 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün alkolde çöktürülerek temizlendi ve vakum altında 40 °C’de 24 saat kurutuldu. Hazırlanan polimer FT-IR, ¹H-NMR, DSC ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin dietanolaminle modifikasyon reaksiyonu Şekil 2.22’de gösterildi.



3. BULGULAR

3.1. 2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran (FSBO) Bileşiğinin Karakterizasyonu

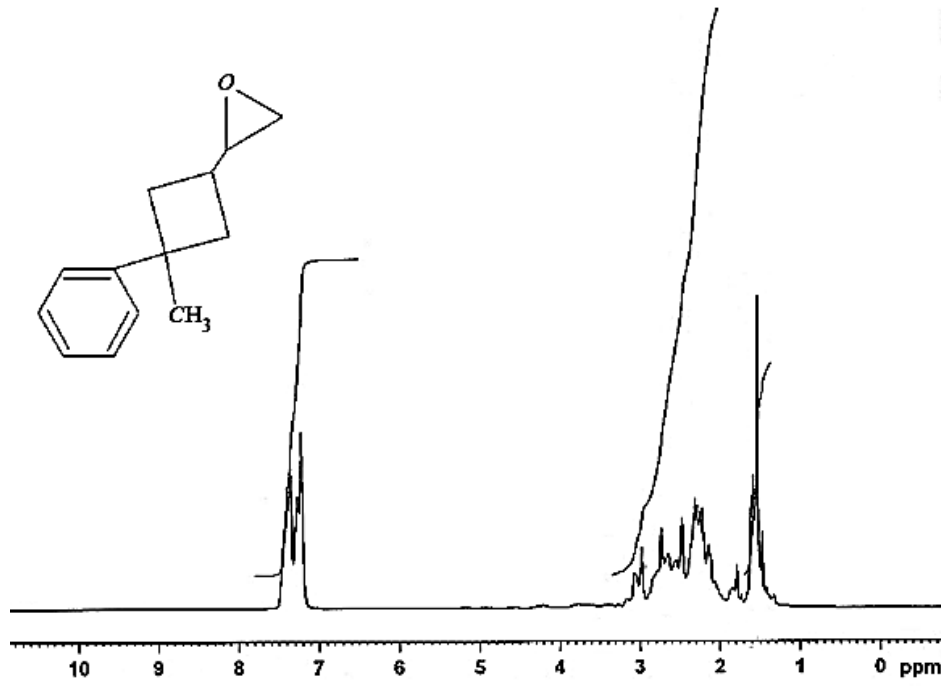
FSBO'nun IR spektrumu Şekil 3.1 ve değerlendirmesi Tablo 3.1'de; $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.2 ve değerlendirmesi Tablo 3.2'de verildi.



Şekil 3.1. FSBO'nun IR spektrumu

Tablo 3.1. FSBO'nun IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3087–3010 ve 2956–2851	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1445-1378	Alifatik C-H eğilmesi
885	C-O asimetrik gerilme (Epoksit halkasına ait)



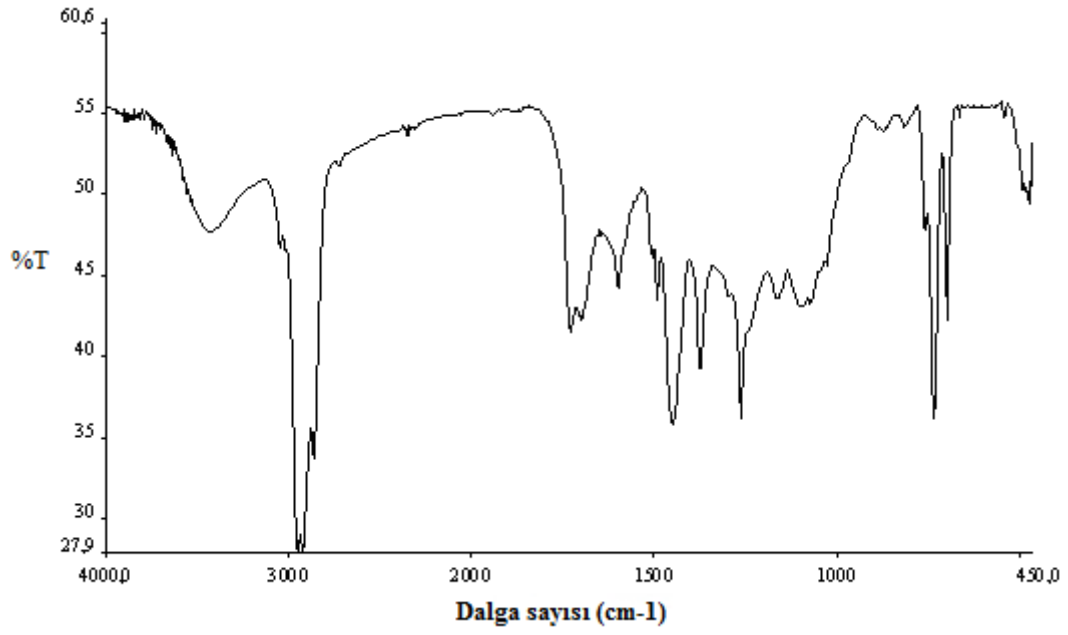
Şekil 3.2. FSBO'nun ^1H -NMR spektrumu (Kloroform-D)

Tablo 3.2. FSBO'nun ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
FSBO	7.57- 7.20	Aromatik halka protonları
	3.2	Epoksit halkasındaki –CH protonu
	2.6- 2.8	Epoksit halkasındaki –CH ₂ protonları
	1.5	–CH ₃ protonları

3.2. Poli 2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran (PFSBO) Bileşiğinin Karakterizasyonu

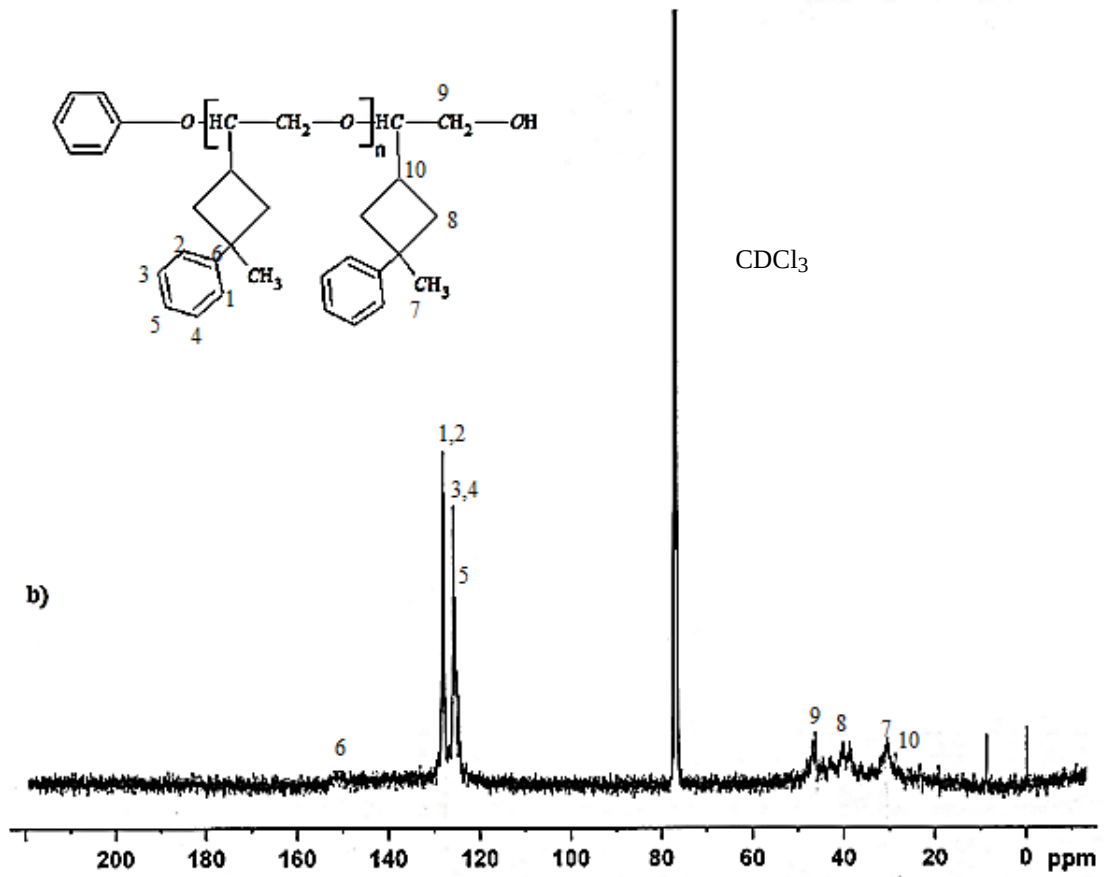
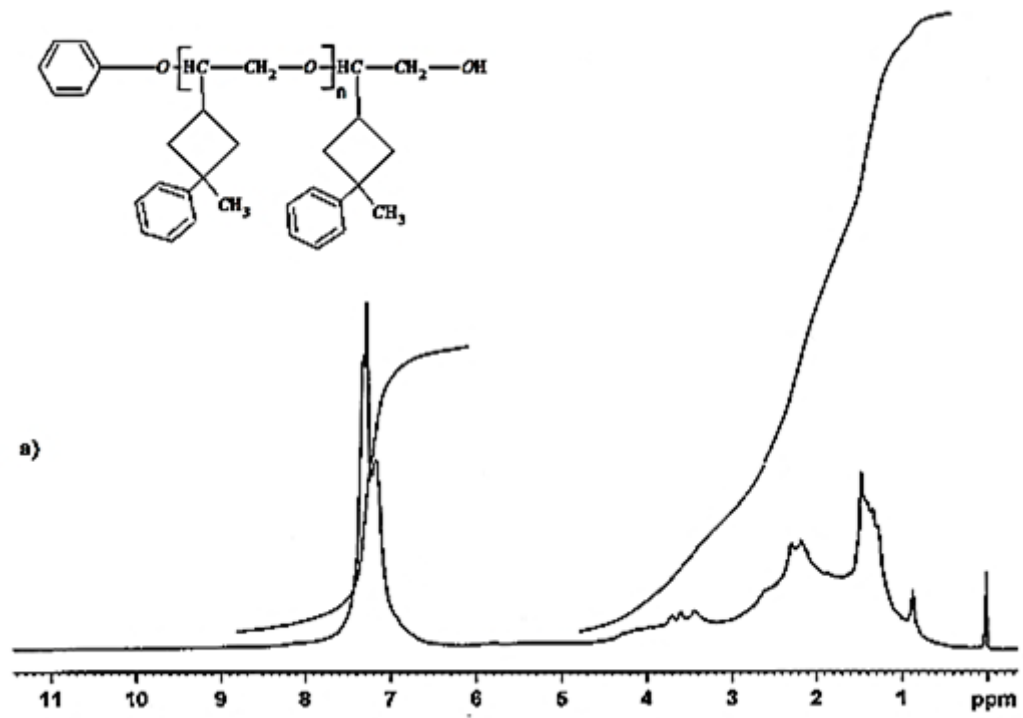
PFSBO polimerinin IR spektrumu Şekil 3.3 ve değerlendirmesi Tablo 3.3'de; ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.4 ve değerlendirmesi Tablo 3.4'de verildi.



Şekil 3.3. PFSBO'nın IR spektrumu

Tablo 3.3. PFSBO'nın IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3403	-OH gerilmesi
3056-3024 ve 2954-2866	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1445-1375	Alifatik C-H eğilmesi
1139	C-O asimetrik gerilme



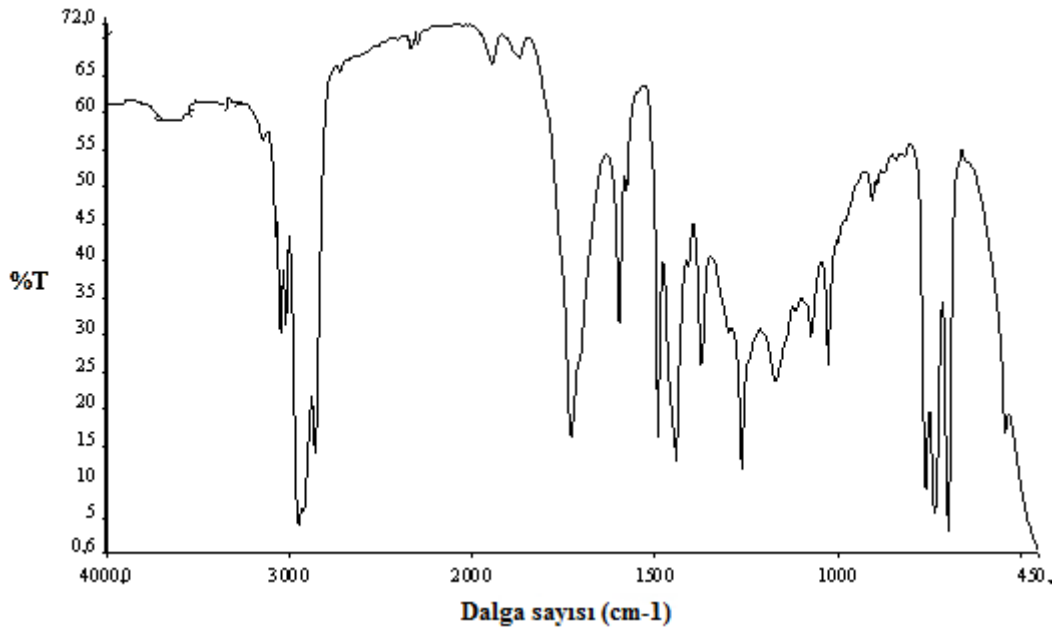
Şekil 3.4. PFSBO'nın a) ^1H -NMR b) ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 3.4. PFSBO'nun ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer (PFSBO)	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
^1H -NMR	7.64 – 6.90	Aromatik halka protonları
	0.9 – 3.5	Alifatik protonlar
^{13}C -NMR	124.5 – 151.0	Aromatik halka karbonları
	48.05	–CH ₂ karbonu
	38.71	–CH karbonu
	30.42	–CH ₃ karbonu

3.3. Poli 2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran Makrobaşlatıcısının Karakterizasyonu

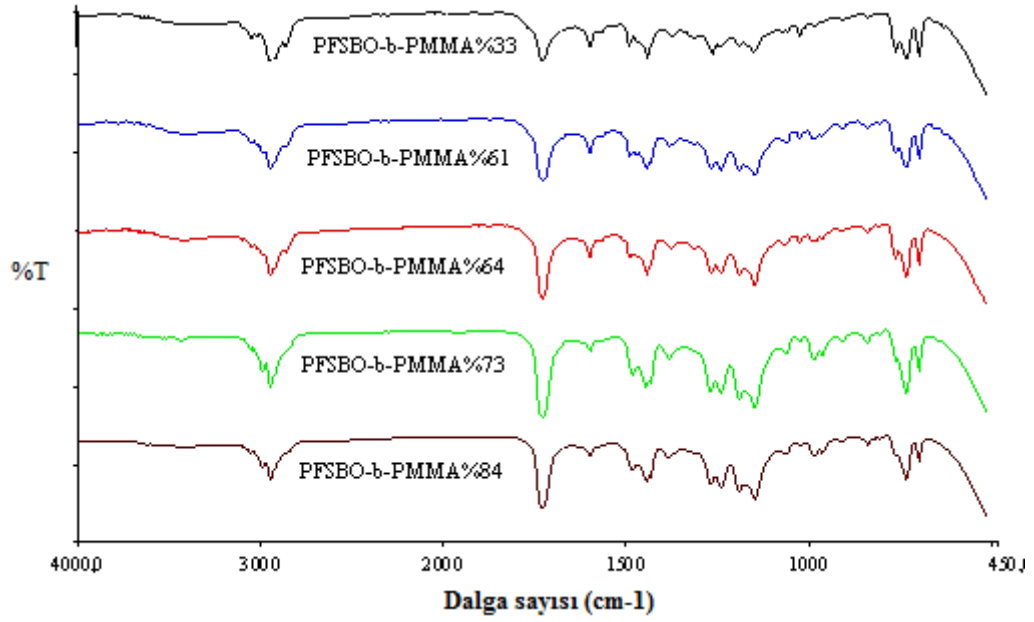
PFSBO makrobaşlatıcısının IR spektrumu şekil 3.5 ve değerlendirmesi Tablo 3.5'de verildi.

**şekil 3.5.** PFSBO makrobaşlatıcısının IR spektrumu**Tablo 3.5.** PFSBO makrobaşlatıcısının IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3056–3024 ve 2954–2866	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1761	–OC=O gerilme (CH ₂ Cl birimine komşu ester)
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi

3.4. PFSBO Makrobaşlatıcısıyla Kinetiği İncelenen MMA'ın Karakterizasyonu

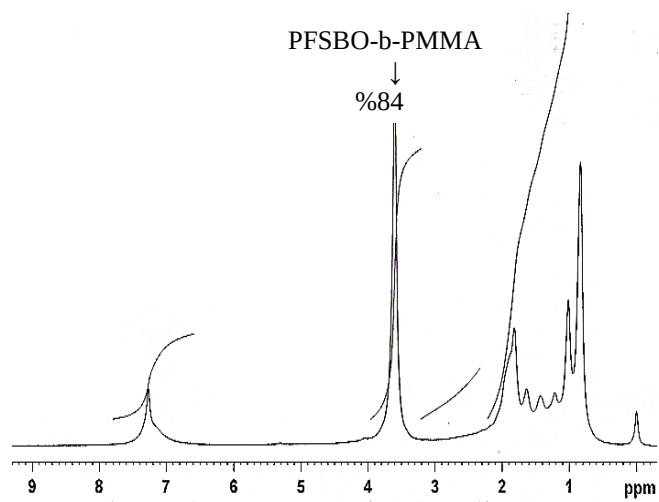
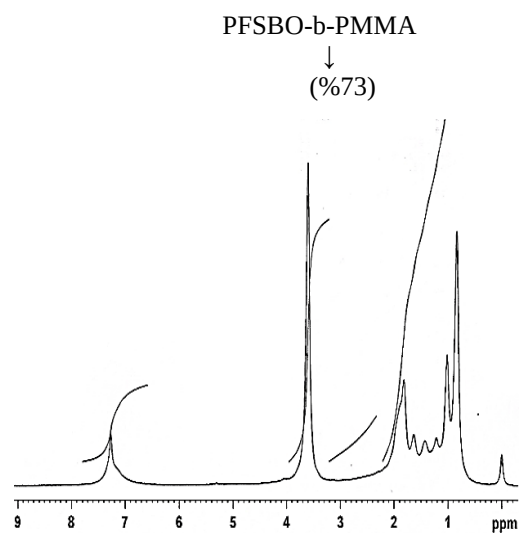
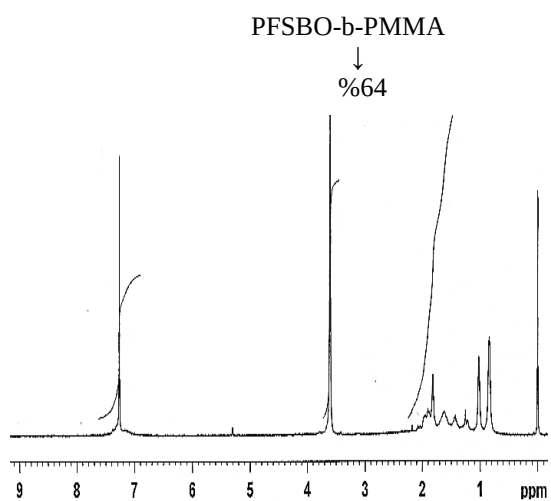
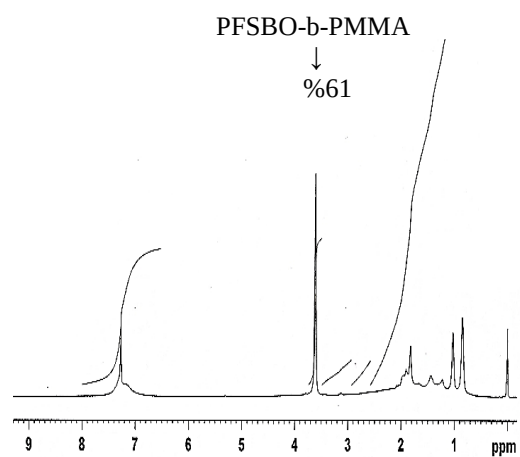
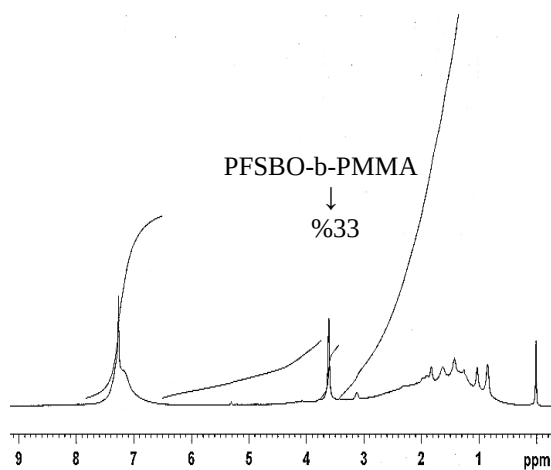
Blok kopolimer serisinin IR spektrumları Şekil 3.6 ve değerdendirmeleri Tablo 3.6'da; ¹H-NMR spektrumları ve PFSBO-b-PMMA%84 kopolimerinin ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.7 ve değerdendirmeleri Tablo 3.7'de verildi.

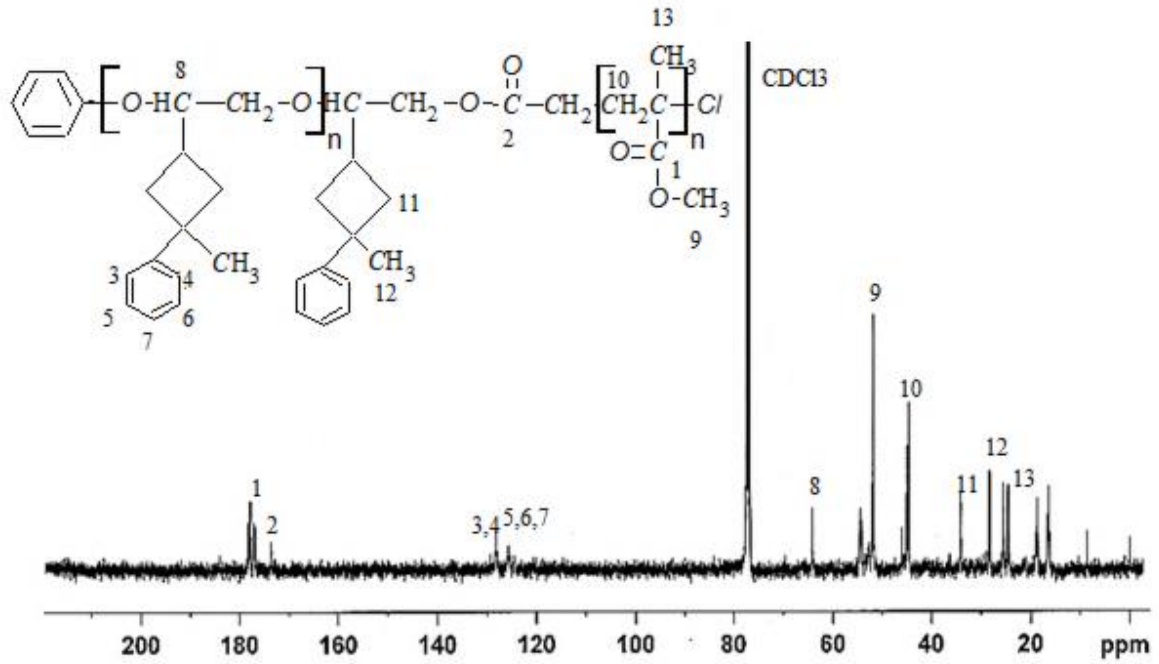


Şekil 3.6. Metil metakrilatın PFSBO ile blok kopolimer serisinin IR spektrumları

Tablo 3.6. Metil metakrilatın PFSBO ile blok kopolimer serisinin IR spektrumu değerdendirmesi

Polimer	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
PFSBO-b-PMMA	3056–3024 ve 2995–2951	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1731	MMA birimlerindeki –OC=O gerilme
	1600	C=C çift bağ gerilme
	1149	C-O asimetrik gerilme





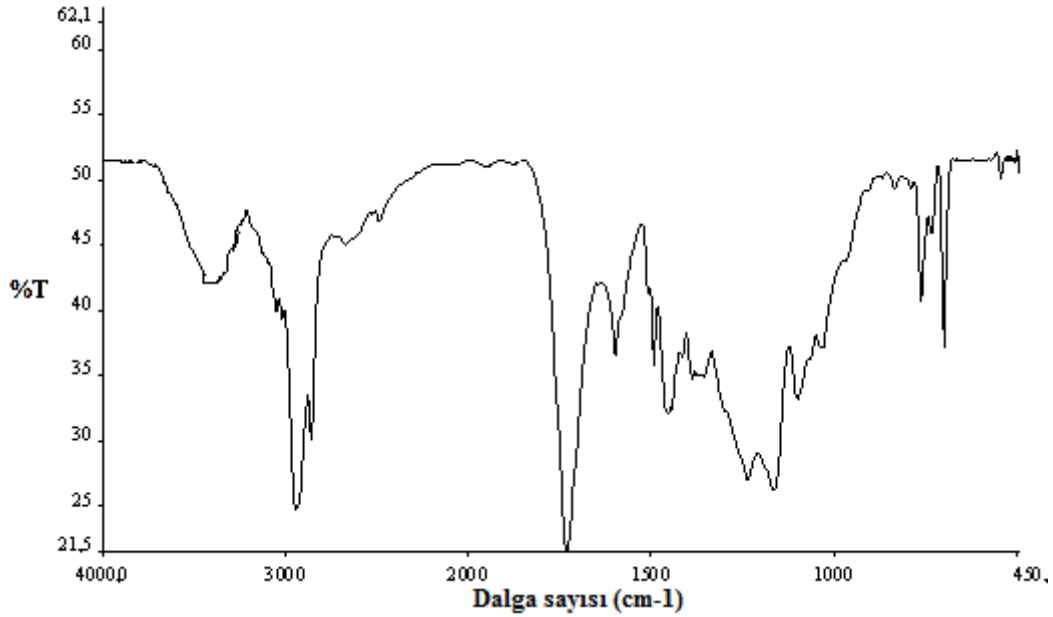
Şekil 3.7. PFSBO-b-PMMA blok kopolimer serisinin ^1H -NMR ve (PFSBO-b-PMMA%84)'ün ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 3.7. PFSBO-b-PMMA blok kopolimer serisinin ^1H -NMR spektrumları ve PFSBO-b-PMMA%84 ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
PFSBO-b-PMMA (^1H -NMR)	7.25	Aromatik halka protonları
	3.60	MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ protonları
	0.8 – 1.94	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ ve CH_3 protonları
PFSBO-b-PMMA%84 (^{13}C -NMR)	178.41	MMA birimlerindeki $-\text{C}=\text{O}$ karbonu
	129–125	Makrobaşılatıcıdaki aromatik halka karbonları
	52.74	MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ karbonu
	45.53	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ karbonu
	14.33	Ana zincirdeki $-\text{CH}_3$ karbonları

3.5. 2-(3-Metil-3-fenilsiklobütil)oksiran ve ϵ -Kaprolakton Kopolimerinin (FSBO-ko- ϵ -CL%77)'nin Karakterizasyonu

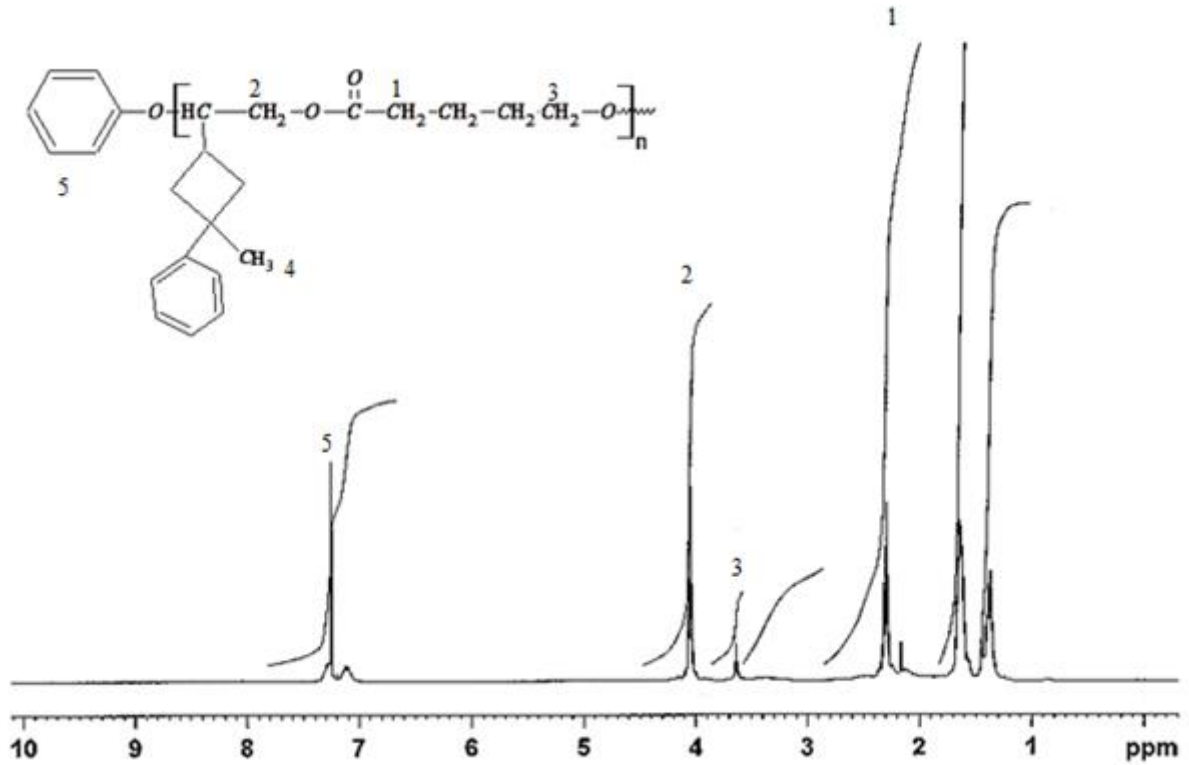
Makrobaşılatıcı sentezlemek amacıyla hazırlanan P(FSBO-ko- ϵ -CL%77) kopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.8, değerlendirmesi Tablo 3.8'de, ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.9 değerlendirmesi Tablo 3.9'da verildi.



Şekil 3.8. P(FSBO-ko- ϵ -CL%77)'nin IR spektrumu

Tablo 3.8. (PFSBO-ko- ϵ -CL%77)'un IR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
P(FSBO-ko- ϵ -CL%77)	3452	-OH gerilmesi
	3056-3024 ve 2864-2951	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1732	ϵ -CL birimlerindeki ester C=O'ı
	1447-1386	alifatik C-H eğilmesi
	1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi



Şekil 3.9. P(FSBO-ko-ε-CL%77)'nin ¹H-NMR spektrumu

Tablo 3.9. P(FSBO-ko-ε-CL%77)'nin ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

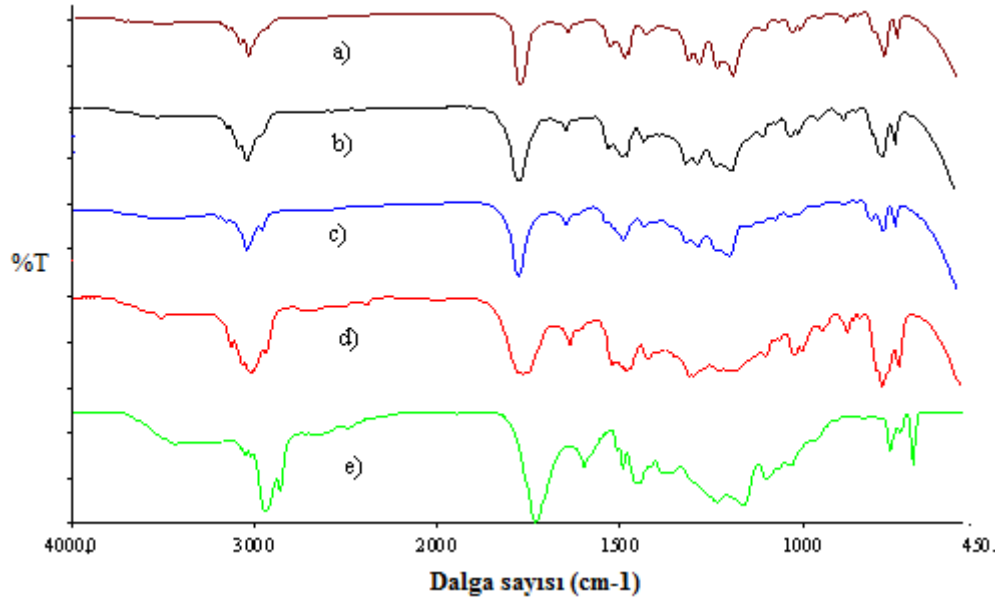
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(FSBO-ko-ε-CL%77)	7.1-7.4	Aromatik halka protonları
	4.06	ε-CL'daki -OCH ₂ protonları
	2.29	ε-CL'daki -C=O'ne komşu protonlar
	1.3 -1.7	Alifatik -CH ₂ ve -CH ₃ protonları

3.6. P(FSBO-ko-ε-CL%77) Makrobaşılatıcısıyla Kinetiği İncelenen PMMA'ın

Karakterizasyonu

IR ve ¹H-NMR spektrumları ile karakterize edilen P(FSBO-ko-ε-CL%77) makrobaşılatıcısıyla sentezlenen metil metakrilatın polimerleşme kinetiğinin incelenmesi amacıyla bir seri blok kopolimer hazırlandı. Bu blok kopolimer serisinin ve P(FSBO-ko-ε-CL%77) makrobaşılatıcısının IR spektrumları Şekil 3.10 ve değerlendirmeleri Tablo 3.10'da, ¹H-NMR spektrumları Şekil 3.11 ve değerlendirmeleri Tablo 3.11'de verildi.

Ayrıca, P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%86 kopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.12 değerlendirmesi Tablo 3.11’de verildi.

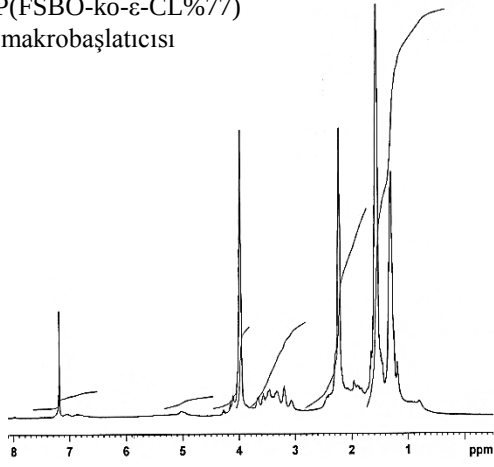


Şekil 3.10. a) P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%51, b) P(FSBO-ko- ϵ -CL%77) makrobaşılatıcı c)P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%71 d) (FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%81 e) P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%86)’ın IR spektrumu

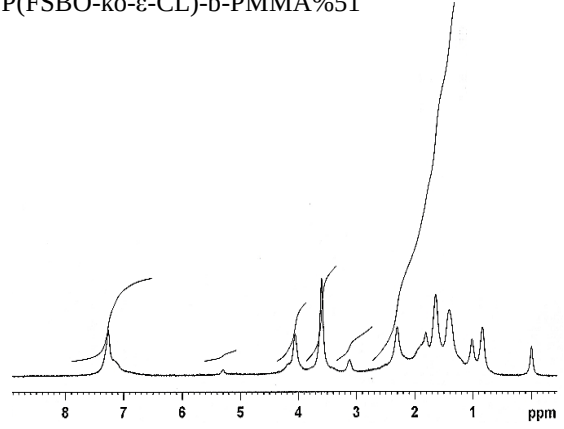
Tablo 3.10. P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA’nın IR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
P(FSBO-ko- ϵ -CL%77) makrobaşılatıcı	3056–3024 2864–2951	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1732	ϵ -CL birimlerindeki ester C=O’i
	1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
	1754	–OC=O gerilme (CH_2Cl birimine komşu ester)
P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA	3056–3024 2864–2951	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1732	ϵ -CL ve MMA birimlerindeki ester C=O’i
	1447–1386	Alifatik C-H eğilmesi
	1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
	1165	C-O asimetrik gerilme

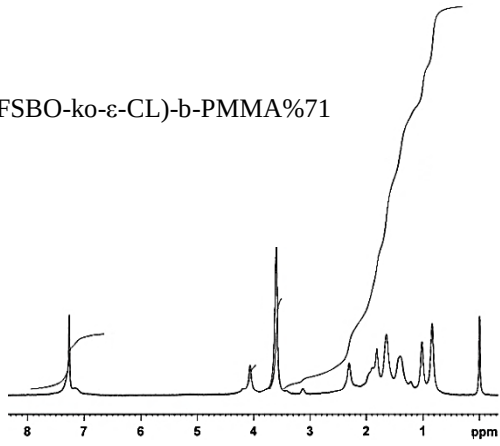
P(FSBO-ko- ϵ -CL%77)
makrobaşlatıcısı



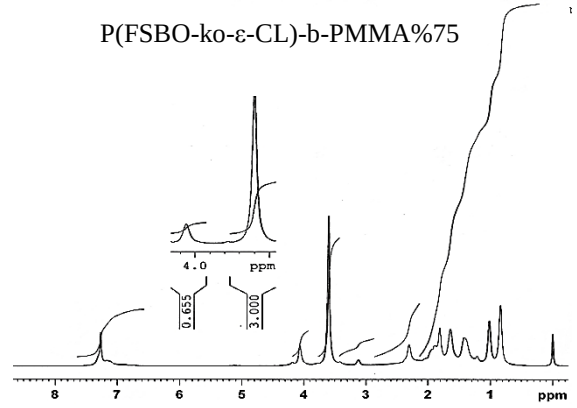
P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%51



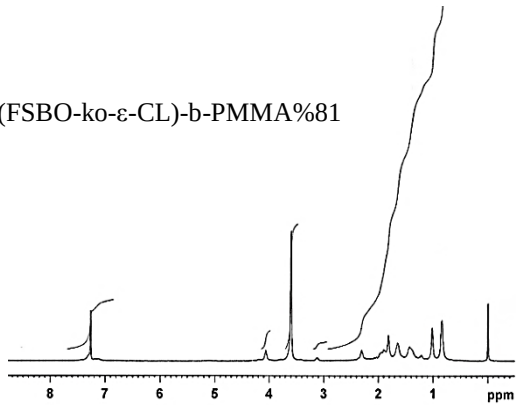
P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%71



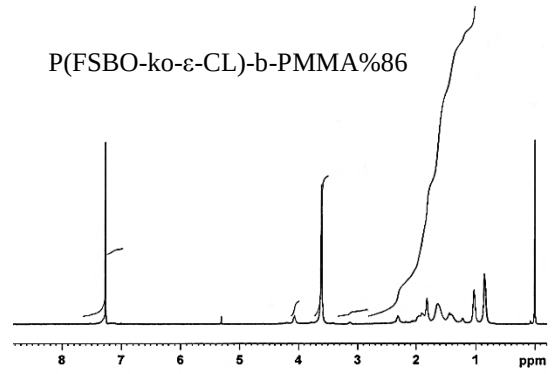
P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%75



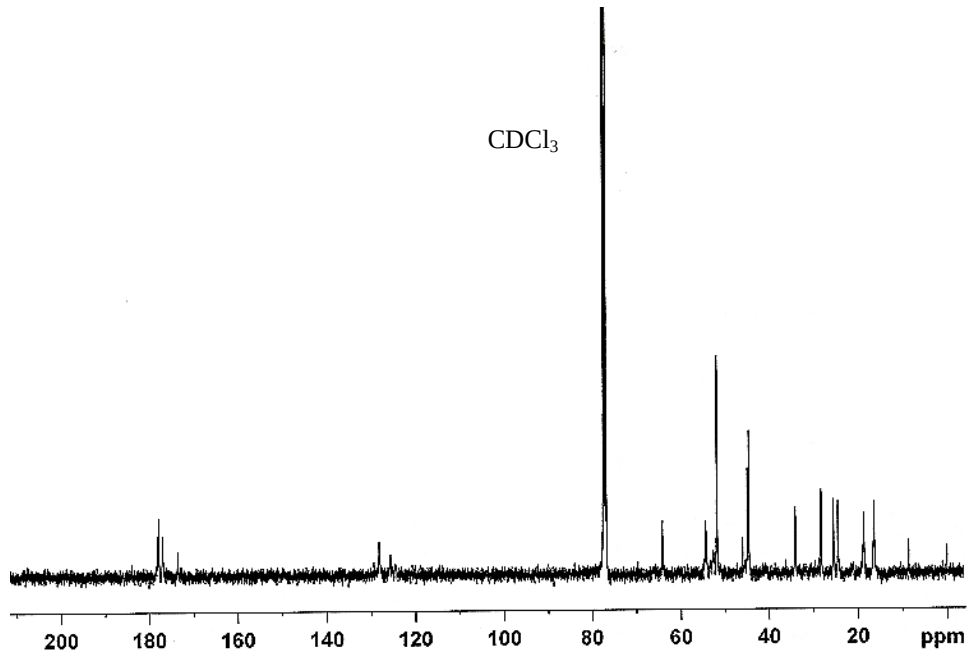
P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%81



P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%86



Şekil 3.11. P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA blok kopolimer serisinin ^1H -NMR spektrumları



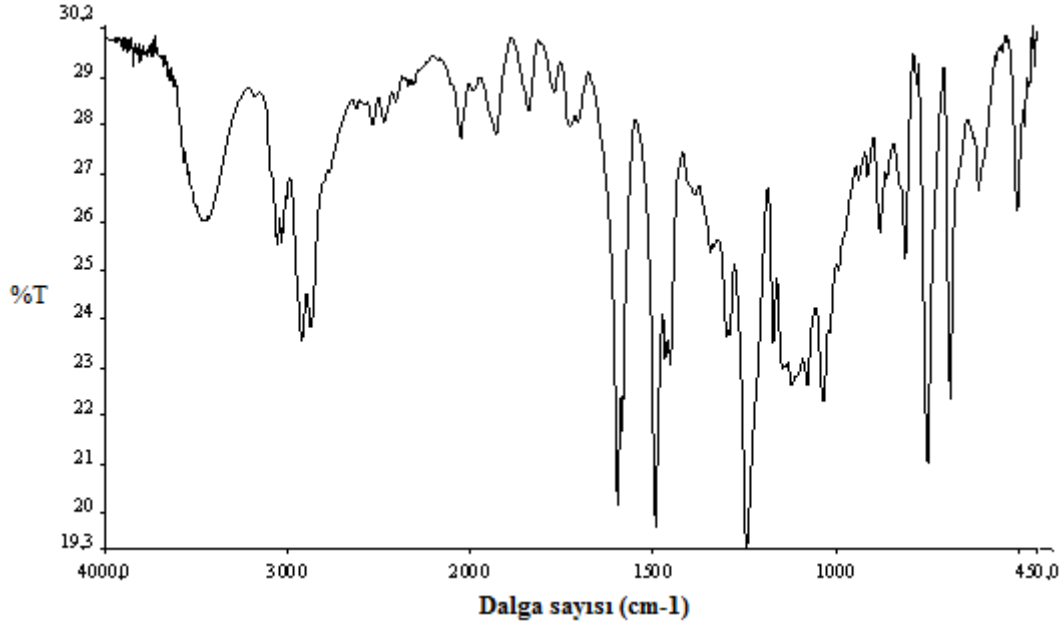
Şekil 3.12. P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA%86'nın ¹³C-NMR spektrumu

Tablo 3.11. P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA blok kopolimer serisinin ¹H-NMR spektrumları ve P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA%86'nın ¹³C-NMR değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(FSBO-ko-ε-CL) (makrobaşılatıcı) (¹ H-NMR)	6.9 – 7.25	Aromatik halka protonları
	4.27	–CH ₂ Cl protonu
	3.98	ε-CL birimlerindeki –OCH ₂ protonları
	2.28	ε-CL birimlerindeki O=CCH ₂ protonları
	0.8 – 1.93	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları
P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA (¹ H-NMR)	7.1 – 7.35	Aromatik halka protonları
	4.14	ε-CL birimlerindeki –OCH ₂ protonları
	3.60	MMA birimlerindeki –OCH ₃ protonları
	0.8 – 1.93	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları
P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA%86 (¹³ C-NMR)	177.81	MMA birimlerindeki ester C=O karbonu
	173.56	ε-CL birimlerindeki ester C=O karbonu
	128.22 – 125.68	PFSBO'daki aromatik halka karbonları
	64.15	ε-CL birimlerindeki –OCH ₂ karbonu
	51.83	MMA birimlerindeki –OCH ₃ karbonu
	34.11	ε-CL birimlerindeki –C=O'ye komşu CH ₂ karbonu

3.7. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi)propan'ın (PEFP) Karakterizasyonu

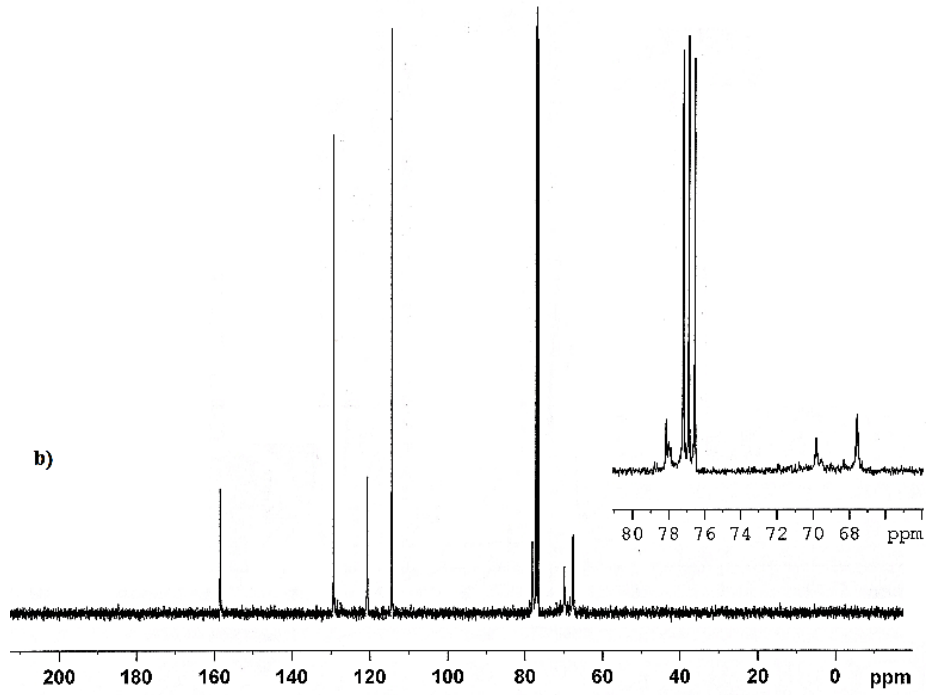
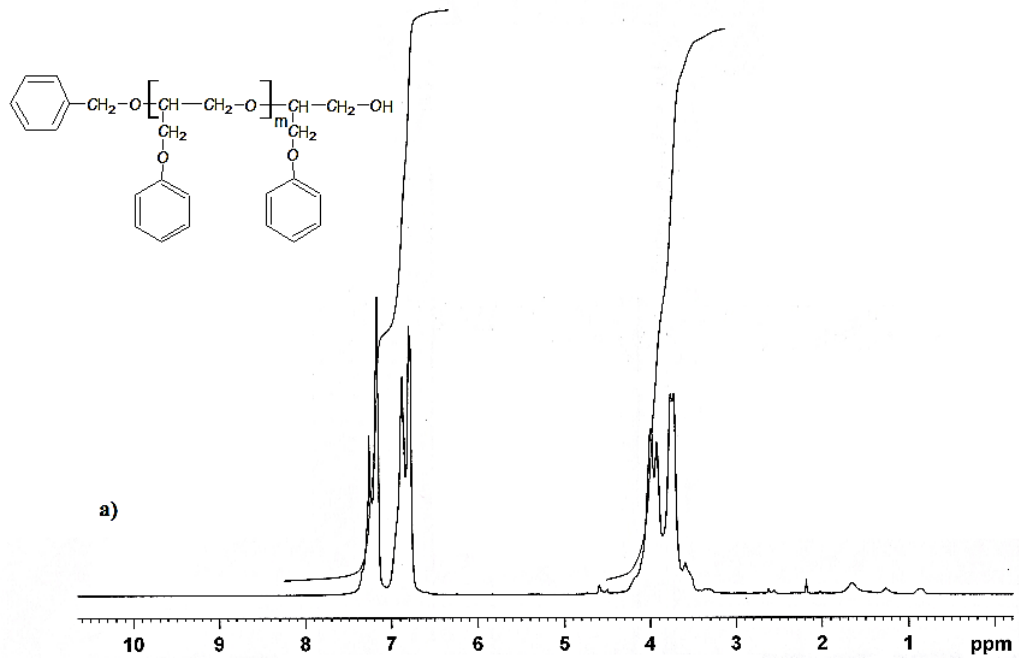
PEFP'nin IR spektrumu Şekil 3.13 ve değerlendirmesi Tablo 3.12'de; ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.14 ve değerlendirmeleri Tablo 3.13'de verildi.



Şekil 3.13. PEFP'nin IR spektrumu

Tablo 3.12. PEFP'nin IR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
PEFP	3465	-OH gerilmesi
	3062-3039 2876-2927	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1496 - 1456	alifatik C-H eğilmesi
	1599	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
	1173	C-O asimetrik gerilme



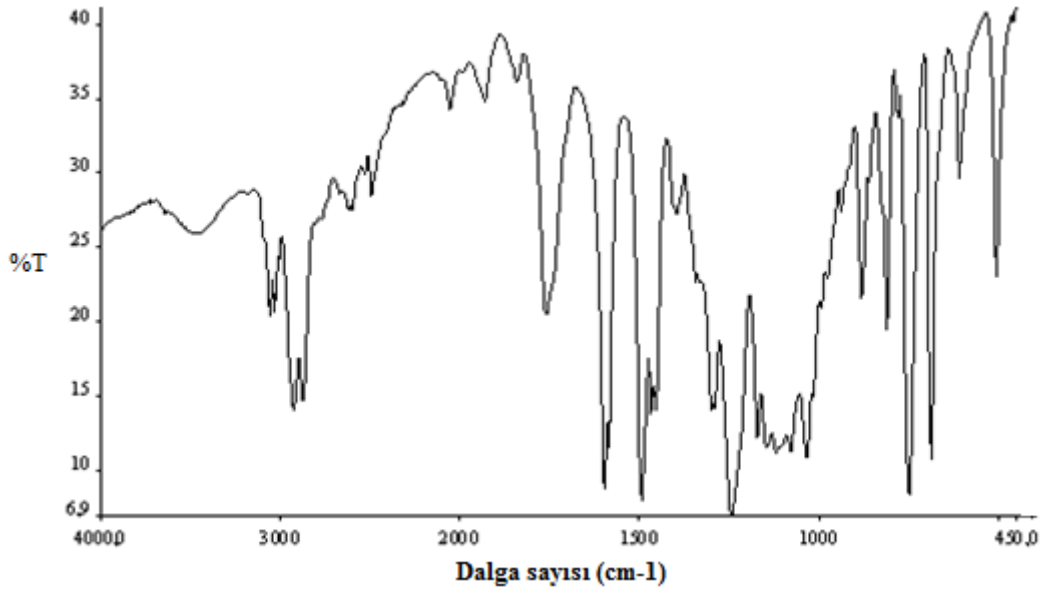
Şekil 3.14. PEFP'nin a) ^1H -NMR b) ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 3.13. PEFP'nin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
PEFP (^1H -NMR)	6.69 – 7.34	Aromatik halka protonları
	4.15	Aromatik halkaya bağlı CH_2 protonları
	3.87	O'ne bağlı CH_2 protonları
PEFP (^{13}C -NMR)	158.49	Aromatik halkadaki C karbonu
	129.26	Aromatik halka karbonları
	120.63	Aromatik halkadaki CH karbonu
	69	Ana zincirdeki CH_2 karbonu

3.8. Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi)propan (PEFP) Makrobaşlatıcısının Karakterizasyonu

Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi) makrobaşlatıcısının IR spektrumu Şekil 3.15 ve değerlendirmesi Tablo 3.14'de; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.16 ve değerlendirmesi Tablo 3.15'de verildi.

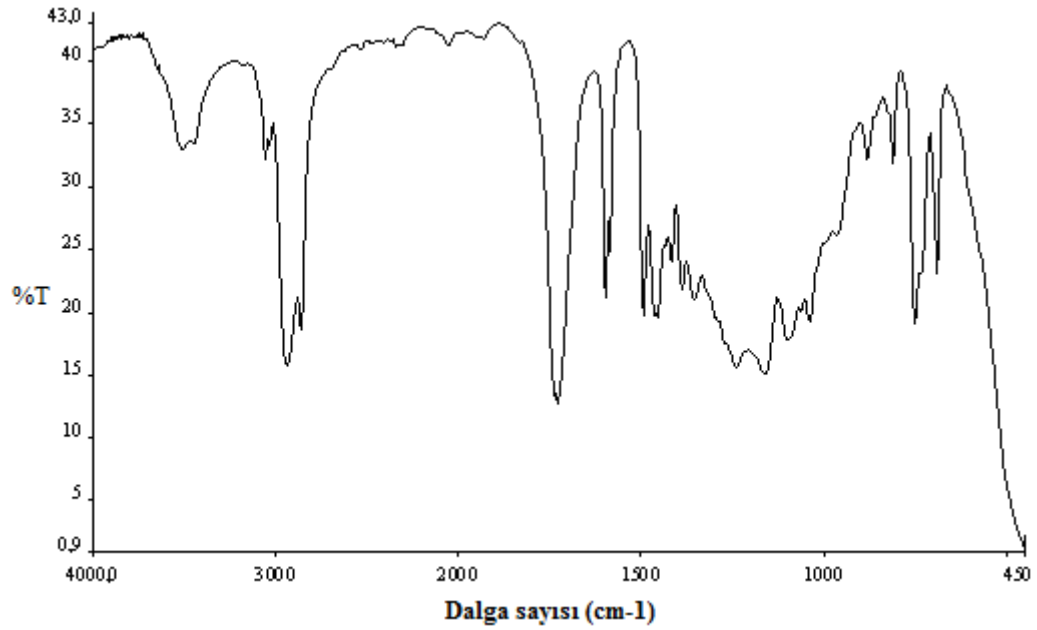
**Şekil 3.15.** PEFP makrobaşlatıcısının IR spektrumu

Tablo 3.14. PEFP makrobaşlatıcısının IR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
PEFP (makrobaşlatıcısı)	3062–3039 2876–2927	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1761	–OC=O gerilme (CH ₂ Cl birimine komşu ester)
	1496 – 1456	alifatik C-H eğilmesi
	1599	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
	1173	C-O asimetrik gerilme

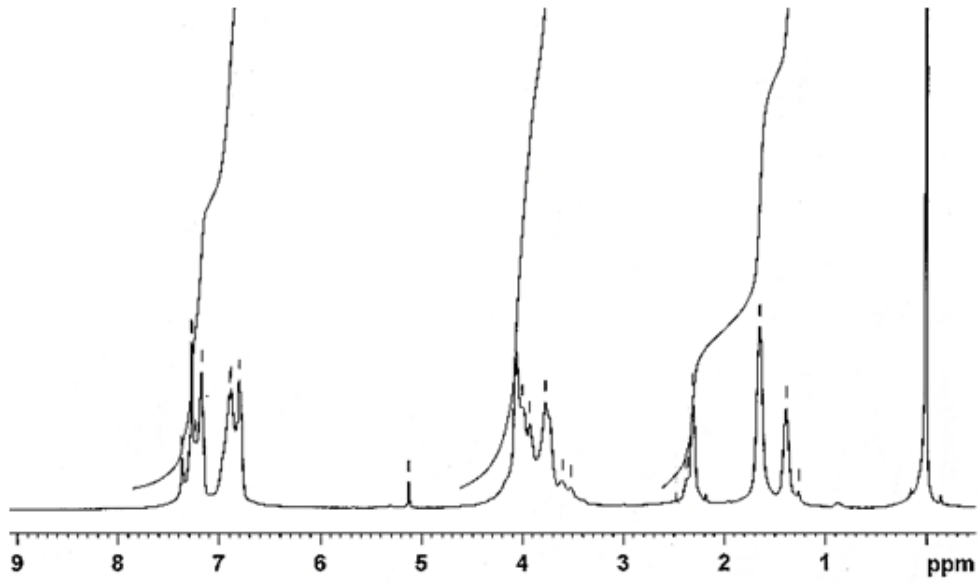
3.9. AB Tipi (PEFP-b-Pε-CL%42) Blok Kopolimerin Karakterizasyonu

Poli(1,2-epoksi-3-fenoksi)propan (PEFP) homopolimerinin başlatıcı olarak kullanılması sonucu hazırlanan PEFP-b-Pε-CL%42 blok kopolimerinin IR spektrumu şekil 3.17 ve değerlendirmesi Tablo 3.16’da; ¹H-NMR spektrumu şekil 3.18 ve değerlendirmesi Tablo 3.17’de verildi.

**şekil 3.16.** PEFP-b-Pε-CL%42’nin IR spektrumu

Tablo 3.15. PEFP-b-P ϵ -CL%42'nin IR spektrumu değerlendirmesi

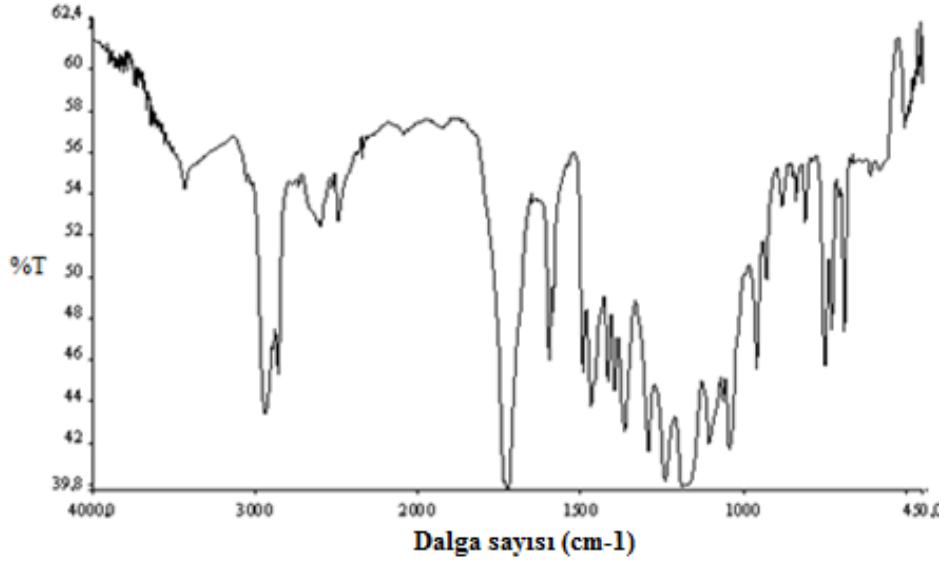
Polimer	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
PEFP-b-P ϵ -CL%42	3438	–OH gerilmesi
	3061–3038 2865–2944	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1726	ϵ -CL birimindeki ester C=O'ı
	1497 – 1470	Alifatik C-H eğilmesi
	1599	Aromatik C=C �ift bağ gerilmesi
	1190	C-O asimetrik gerilme

**şekil 3.17.** PEFP-b-P ϵ -CL%42'nin ¹H-NMR spektrumu**Tablo 3.16.** PEFP-b-P ϵ -CL%42'nin ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
PEFP-b-P ϵ -CL%42	6.7-7.4	Aromatik halka protonları
	4.10	–O'e komşu protonlar
	2.34	–C=O'ne komşu protonları
	1.3 -1.8	Ana zincirdeki –CH ₂ ve CH ₃ protonları

3.10. PEFP-b-Pε-CL%42 Makrobaşılatıcısının Karakterizasyonu

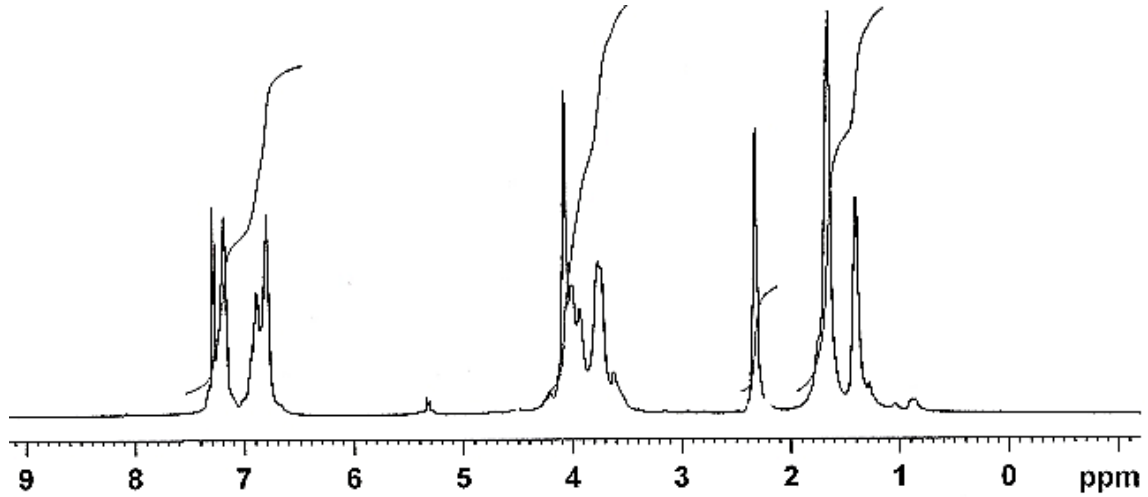
PEFP-b-Pε-CL%42 makrobaşılatıcısının IR spektrumu Şekil 3.18 ve değerdendirmesi Tablo 3.17’de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.19 ve değerdendirmesi Tablo 3.18’de verildi.



Şekil 3.18. PEFP-b-Pε-CL%42 makrobaşılatıcısının IR spektrumu

Tablo 3.17. PEFP-b-Pε-CL%42 makrobaşılatıcısının IR spektrumu değerdendirmesi

Polimer	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
PEFP-b-Pε-CL%42 (makrobaşılatıcısı)	3438	-OH gerilmesi
	3061-3038 2865-2944	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1726	-OC=O gerilme
	1758	O=CCH ₂ Cl (açıl karbonili)
	1497 - 1470	Alifatik C-H eğilmesi
	1599	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
	1190	C-O asimetrik gerilme



Şekil 3.19. PEFP-b-Pε-CL%42 makrobaşılatıcısının ¹H-NMR spektrumu

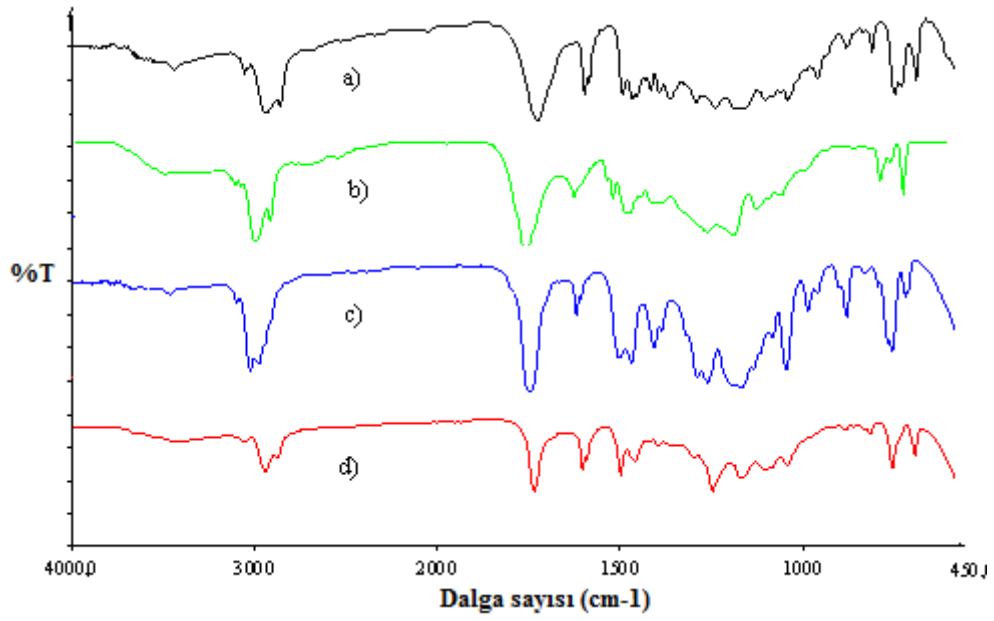
Tablo 3.18. PEFP-b-Pε-CL%42 makrobaşılatıcısının ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
PEFP-b-ε-CL%42 (makrobaşılatıcısı)	6.7-7.4	Aromatik halka protonları
	4.10	–O’ne komşu protonlar
	4.27	–CH ₂ Cl protonları
	2.34	–C=O’ne komşu protonları
	1.3 -1.8	Ana zincirdeki –CH ₂ ve CH ₃ protonları

3.11. PEFP-b-Pε-CL-b-PMMA, PEFP-b-Pε-CL-b-PST, PEFP-b-Pε-CL-b-

PEMA,PEFP-b-Pε-CL-b-PBMA Blok Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

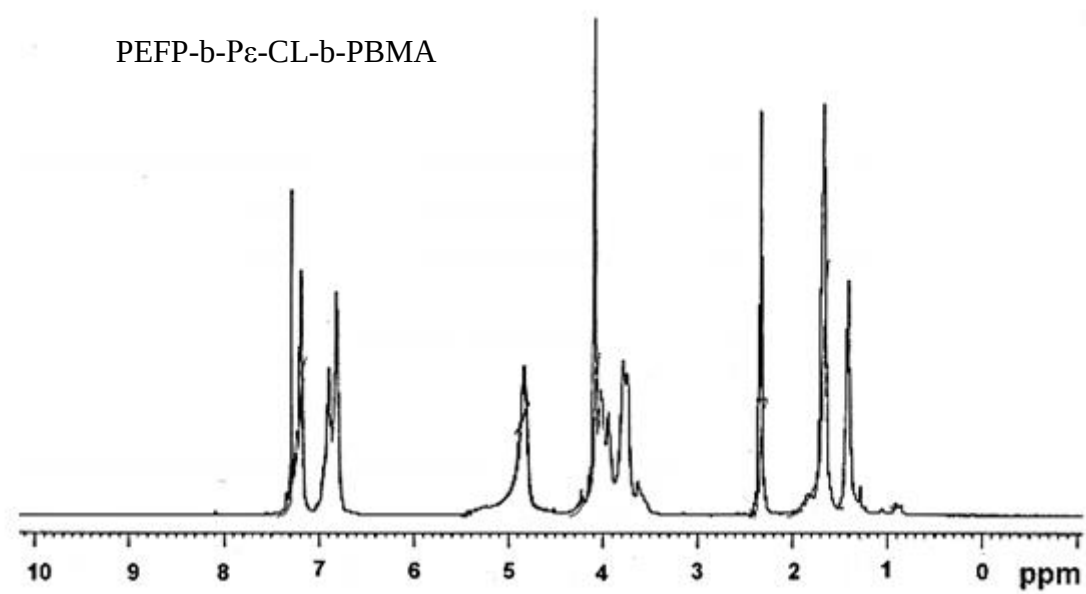
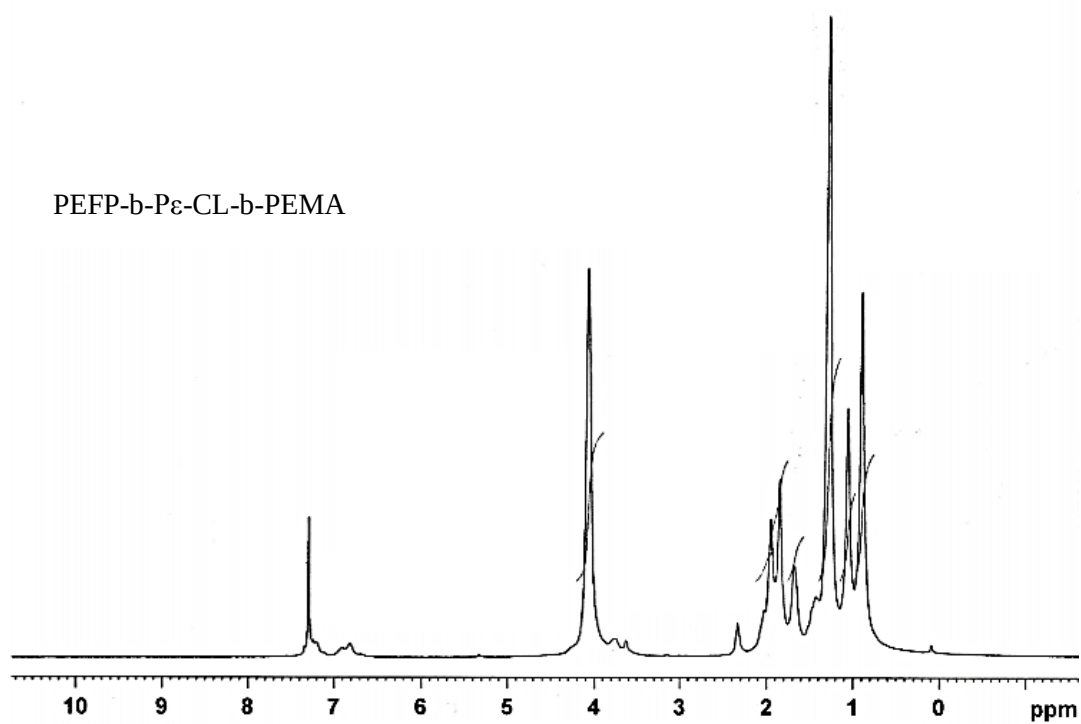
ATRP yöntemiyle sentezlenen ABC tipi blok kopolimerlerin IR spektrumları Şekil 3.20’de ve değerlendirmesi Tablo 3.19’da; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.21, ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.22’de ve değerlendirmeleri Tablo 3.20 ve Tablo 3.21’de verildi.

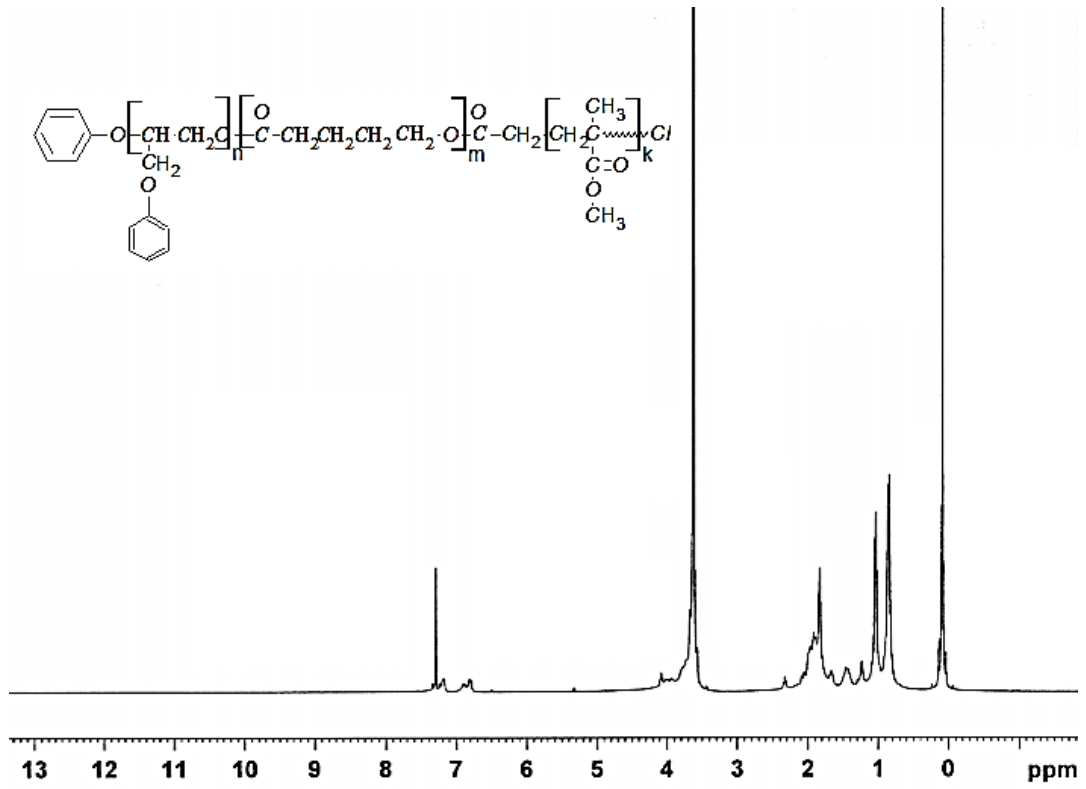


Şekil 3.20. ABC tipi blok kopolimerlerin IR spektrumları **a)** PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA **b)** PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST **c)** PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA **d)** PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA

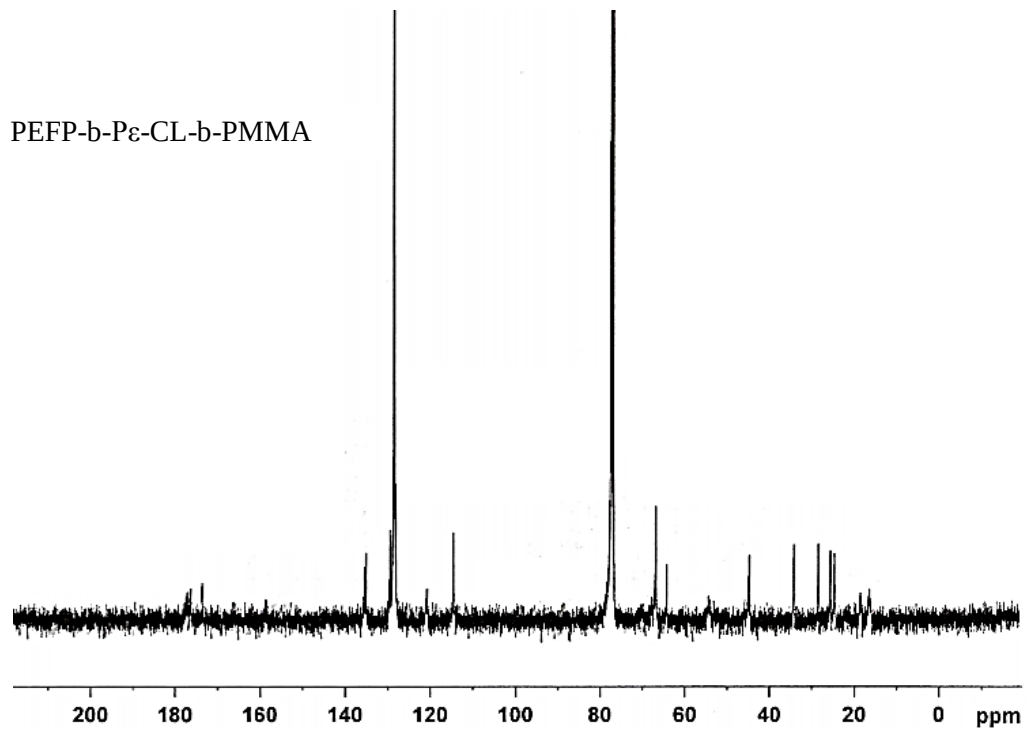
Tablo 3.19. ABC tipi blok kopolimerlerin IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3061–3038 2865–2944	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1731	– OC=O gerilme
1497 – 1470	Alifatik C-H eğilmesi
1599	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1190	C-O asimetrik gerilme





Şekil 3.21. ABC tipi blok kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları



Şekil 3.22. PEFP-b-Pε-CL-b-PMMA blok kopolimerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Tablo 3.20. ABC tipi blok kopolimerlerin ¹H-NMR spektrumları değerdendirmesi

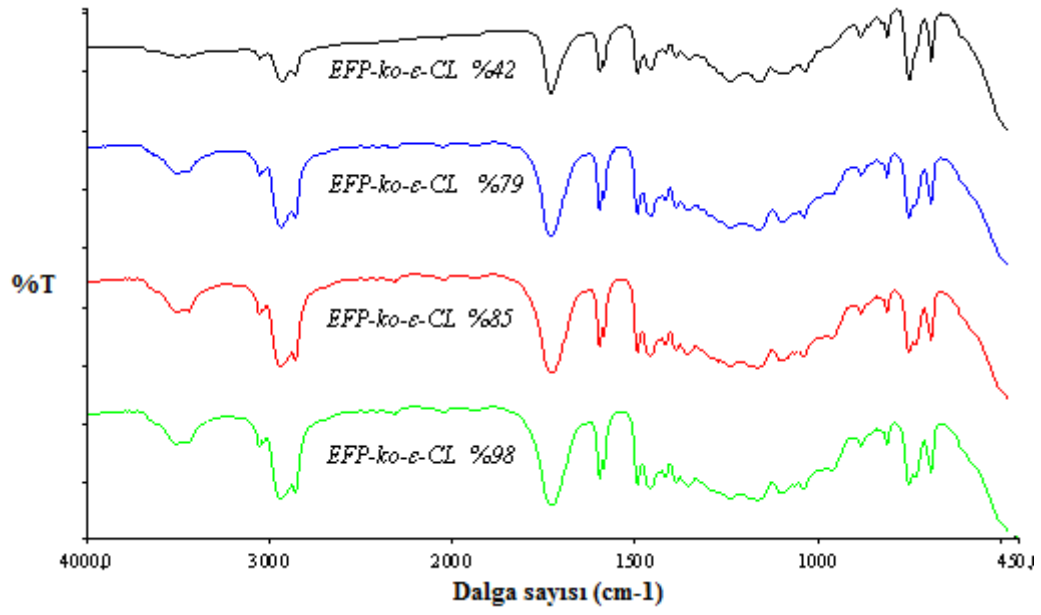
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
PEFP-b-Pε-CL-b-PEMA	4.17	EMA birimlerindeki -COOCH ₂ protonları
	2.3	EMA ana zincirindeki -CH ₂ protonları
	1.3	EMA yan grubundaki -CH ₃ protonları
PEFP-b-Pε-CL-b-PST	6.9-7.6	ST ve PEPF grubundaki aromatik halka protonları
	2.61	ST birimlerindeki -CH protonu
PEFP-b-Pε-CL-b-PBMA	4.95	BMA birimlerindeki -COOCH ₂ protonları
	2.25	BMA birimlerindeki -CH ₂ protonları
	1.70	BMA birimlerindeki -CH ₂ protonları
PEFP-b-Pε-CL-b-PMMA	3.58	MMA birimlerindeki -OCH ₃ protonları
	1.90	MMA birimlerindeki CH ₂ protonları
	1.20	MMA birimlerindeki CH ₃ protonları

Tablo 3.21. PEPF-b-Pε-CL-b-PMMA'nın ¹³C-NMR spektrumu değerdendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
PEFP-b-Pε-CL-b-PMMA	173.6	MMA birimlerindeki C=O karbonu
	172	ε-CL birimlerindeki C=O karbonu
	114-160	PEFP birimlerindeki aromatik halka karbonları
	69	PEFP birimlerindeki -OCH ₂ karbonu
	53	MMA birimlerindeki -OCH ₃ karbonu
	20-35	ε-CL birimlerindeki alifatik karbonlar
	25	MMA birimlerindeki CH ₃ karbonu

3.12. P(1,2-epoksi-3-fenoksi propan-ko-ε-Kaprolakton) P(EPF-ko-ε-CL %42, %79, %85, %98) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

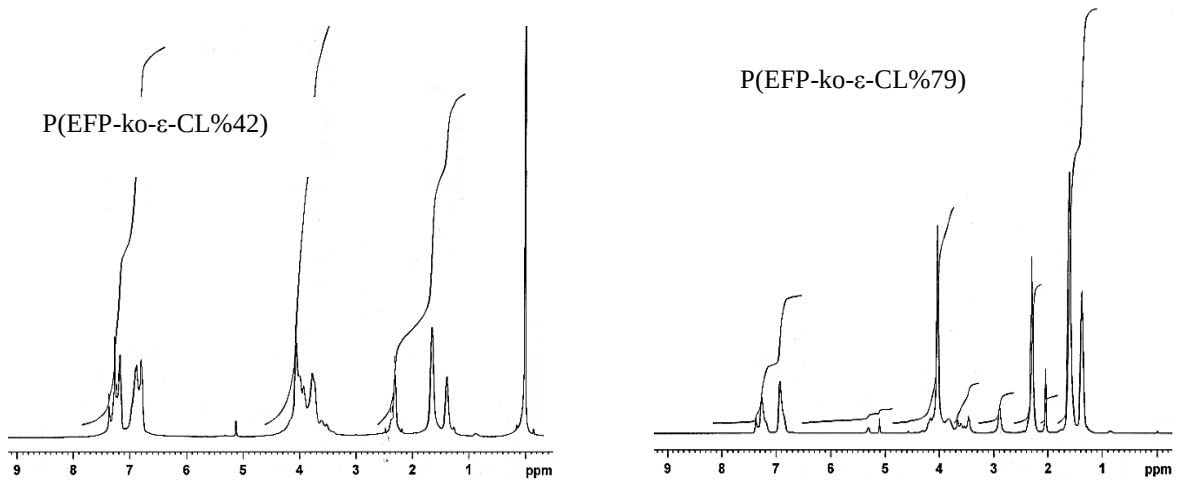
Farklı mol oranlarında 1,2-epoksi-3-fenoksi propan ile ε-kaprolakton'un polimerizasyonuyla hazırlanan kopolimerlerinin IR spektrumları Şekil 3.23'de ve değerdendirmesi Tablo 3.22'de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.24'de ve değerdendirmeleri Tablo 3.23'de verildi.

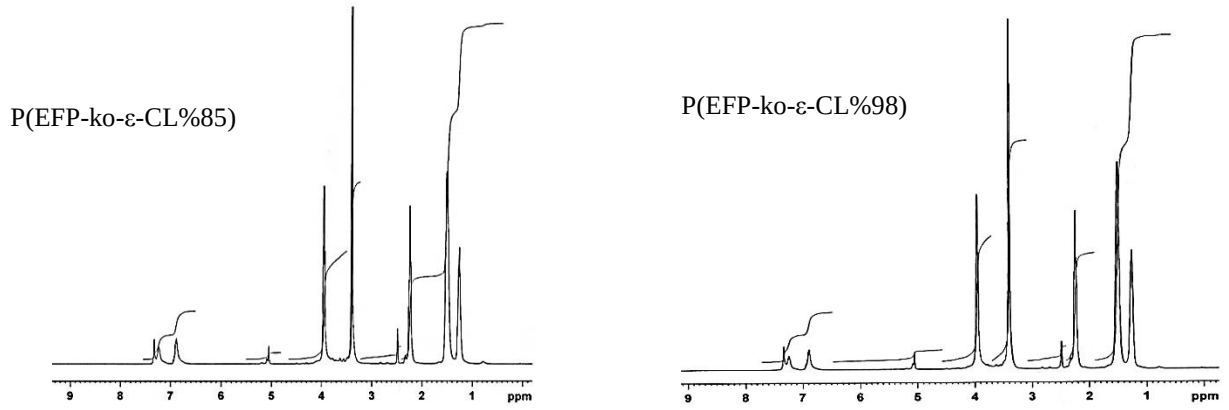


Şekil 3.23. P(EFP-ko-ε-CL) kopolimerlerin IR spektrumları

Tablo 3.22. P(EFP-ko-ε-CL) kopolimerlerin IR spektrumları değerlendirmesi

Polimer	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
P(EFP-ko-ε-CL)	3438	-OH gerilmesi
	3061–3038 2865–2944	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1731	ε -CL birimindeki ester C=O'ı
	1497 – 1470	Alifatik C-H eğilmesi
	1599	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
	1190	C-O asimetrik gerilme





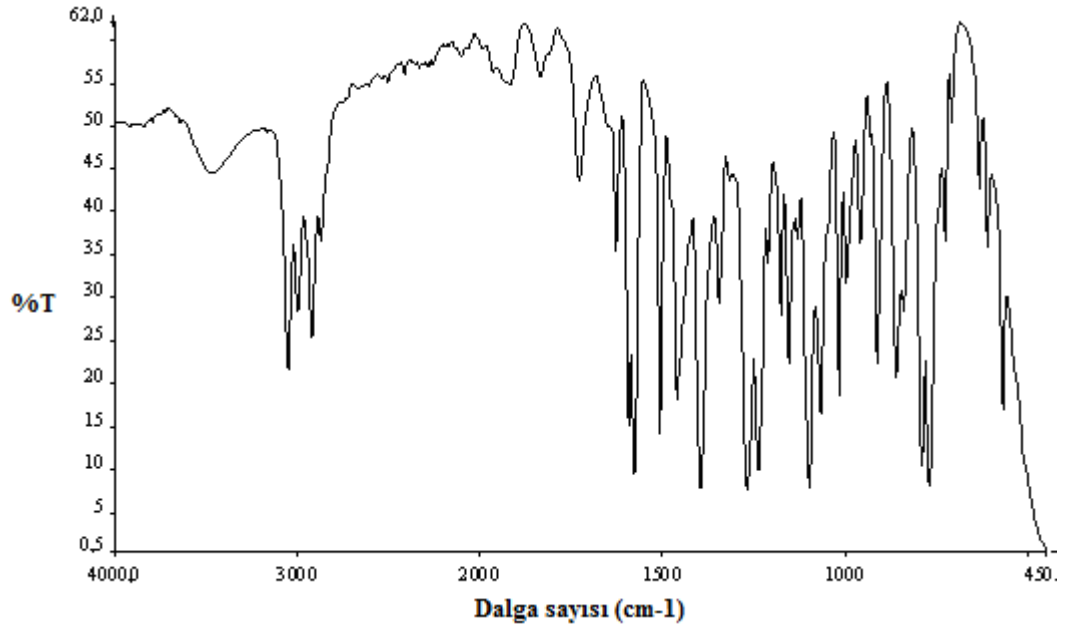
Şekil 3.24. P(EFP-ko-ε-CL) kopolimerlerin ¹H-NMR spektrumları

Tablo 3.23. P(EFP-ko-ε-CL) kopolimerlerin ¹H-NMR spektrumları değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(EFP-ko-ε-CL)	6.7-7.4	Aromatik halka protonları
	4.06	ε-CL birimlerindeki -OCH ₂ protonları
	2.38	ε-CL birimlerindeki -C=O'e komşu protonlar
	1.3 -1.8	Ana zincirdeki -CH ₂ ve CH ₃ protonları

3.13. 2-[(Naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (NMO) Bileşiğinin Karakterizasyonu

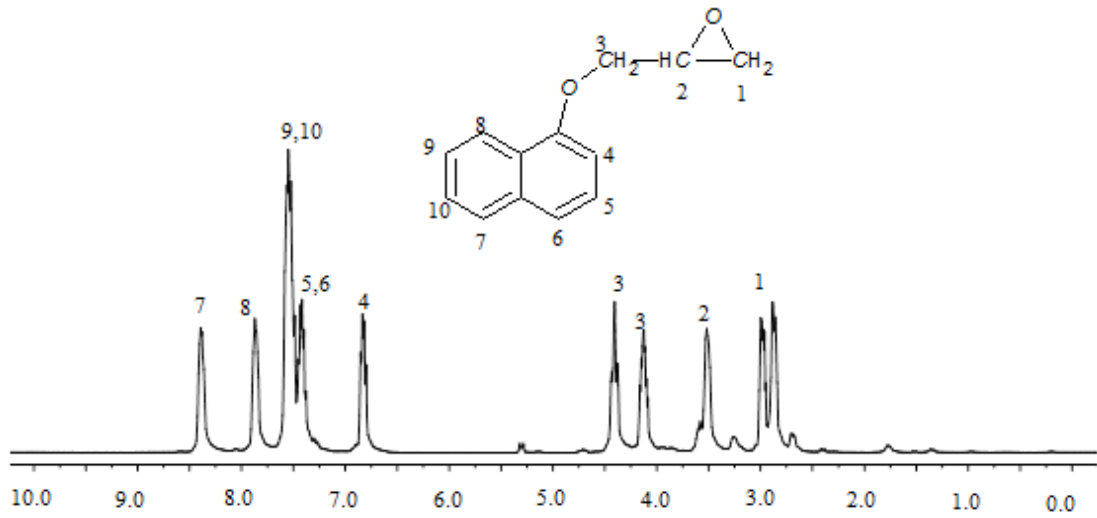
NMO'nun IR spektrumu Şekil 3.25 ve değerlendirmesi Tablo 3.24'de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.26 ve değerlendirmeleri Tablo 3.25'da verildi.



Şekil 3.25. NMO'nın IR spektrumu

Tablo 3.24. NMO'nın IR spektrumu değerlendirmesi

Bileşik	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
NMO	3054-3000 ve 2874-2925	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	3054	Epoksit halkasına ait C-H gerilmesi
	1497 – 1470	Alifatik C-H eğilmesi
	1599	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
	915	Epoksitin simetrik halka eğilmesi



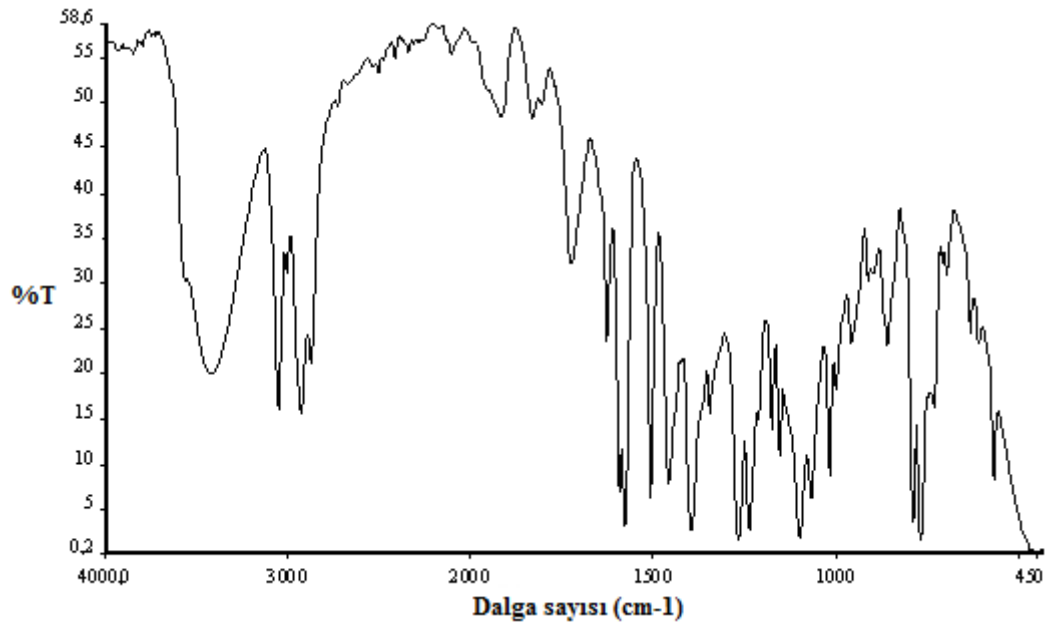
Şekil 3.26. NMO'nun ¹H-NMR spektrumu

Tablo 3.25. NMO'nun ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
NMO	6.7-8.4	Aromatik halka protonları
	4.15	–OCH ₂ protonları
	3.50	Epoksit halkasındaki –CH protonu
	2.64	Epoksit halkasındaki –CH ₂ protonu

3.14. Poli [2-(naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (PNMO)'un Karakterizasyonu

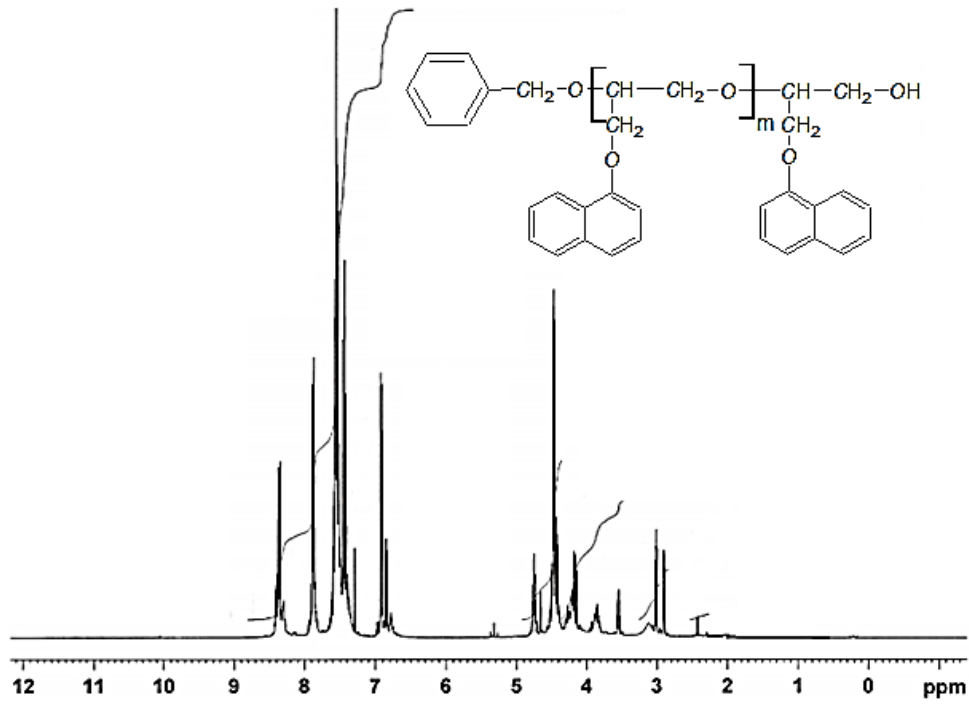
PNMO'nun IR spektrumu Şekil 3.27 ve değerlendirmesi Tablo 3.26'da; ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.28 ve değerlendirmeleri Tablo 3.27'de verildi.



Şekil 3.27. PNMO'nın IR spektrumu

Tablo 3.26. PNMO'nın IR spektrumu değerlendirilmesi

Bileşik	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
PNMO	3438	-OH gerilmesi
	3061-3038 2865-2944	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1594	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
	1497 – 1470	Alifatik C-H eğilmesi
	1190	C-O asimetrik gerilme



Şekil 3.28. PNMO'nun ^1H -NMR spektrumu

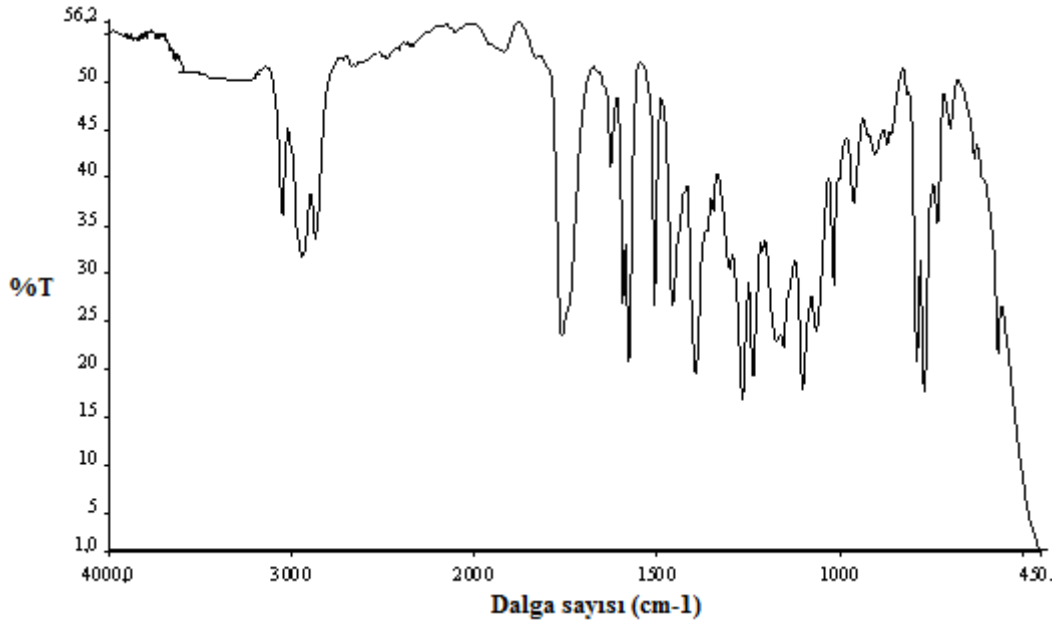
Tablo 3.27. PNMO'nun ^1H -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
PNMO	6.7-8.4	Aromatik halka protonları
	4.7	Aromatik halkaya bağlı CH_2 protonları
	4.10	$-\text{OCH}_2$ protonları
	3.80	$-\text{OCH}$ protonu

3.15. Poli 2-[(naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (PNMO) Makrobaşılatıcısının

Karakterizasyonu

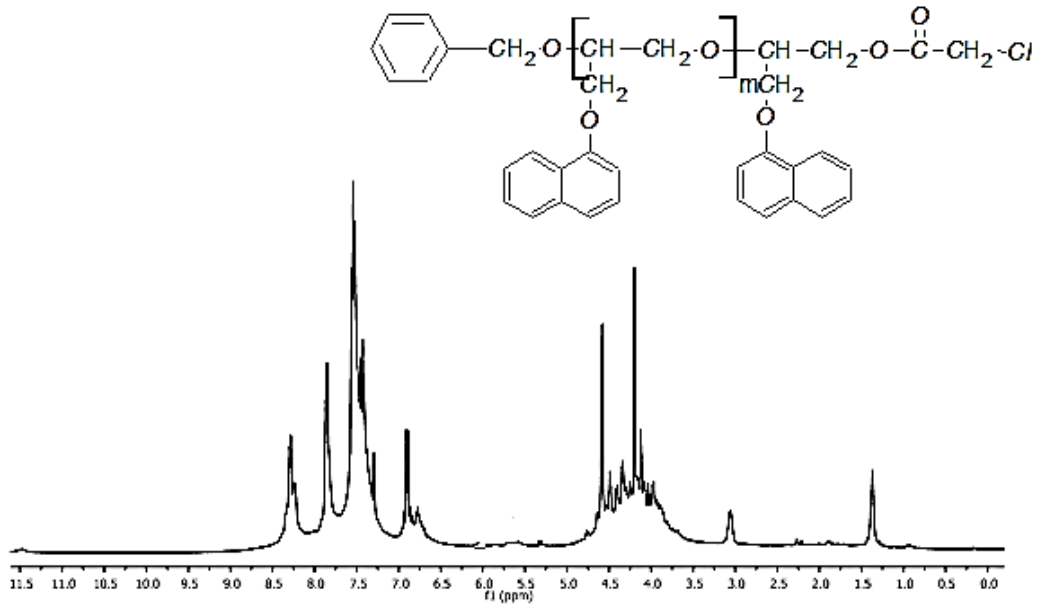
PNMO makrobaşılatıcısının IR spektrumu Şekil 3.29 ve değerlendirilmesi Tablo 3.28'de; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.30 ve değerlendirilmesi Tablo 3.29'da verildi.



Şekil 3.29. PNMO makrobaşlatıcısının IR spektrumu

Tablo 3.28. PNMO makrobaşlatıcısının IR spektrumu değerlendirmesi

Bileşik	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
PNMO makrobaşlatıcısı	3061–3038 2865–2944	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1594	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
	1761	O=CCH ₂ Cl
	1497 – 1470	Alifatik C-H eğilmesi
	1190	C-O asimetrik gerilme



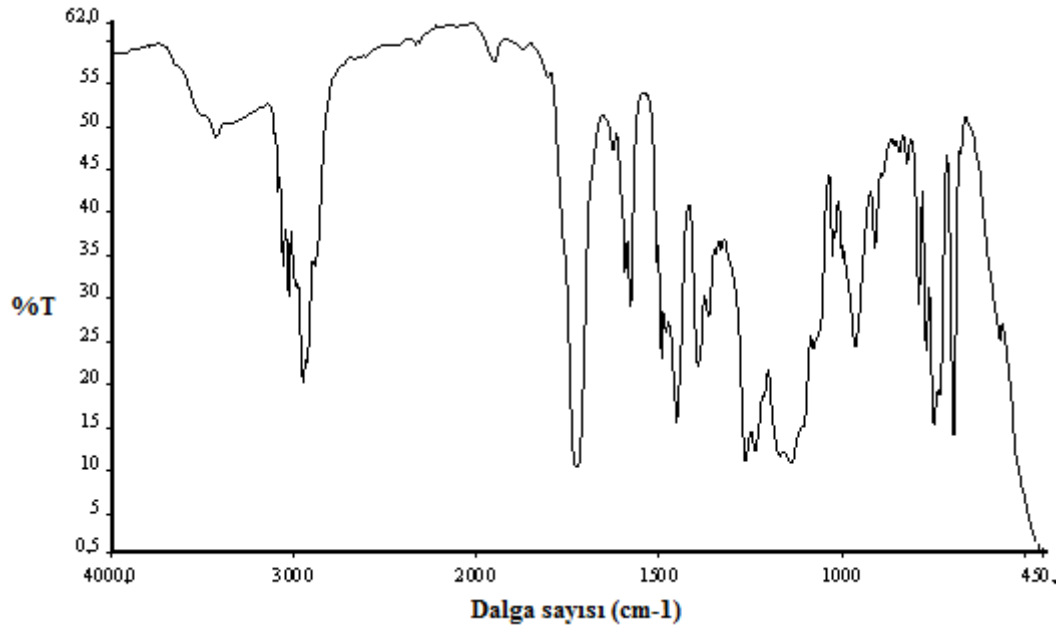
Şekil 3.30. PNMO makrobaşlatıcısının ¹H-NMR spektrumu

Tablo 3.29. PNMO makrobaşlatıcısının ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
PNMO makrobaşlatıcısı	6.7– 8.4	Aromatik halka protonları
	4.14	–OCH ₂ protonları
	4.27	–CH ₂ Cl protonları
	1.37	–CH protonu

3.16. PNMO Makrobaşlatıcısı ile Kinetiği İncelenen BMA’nın Karakterizasyonu

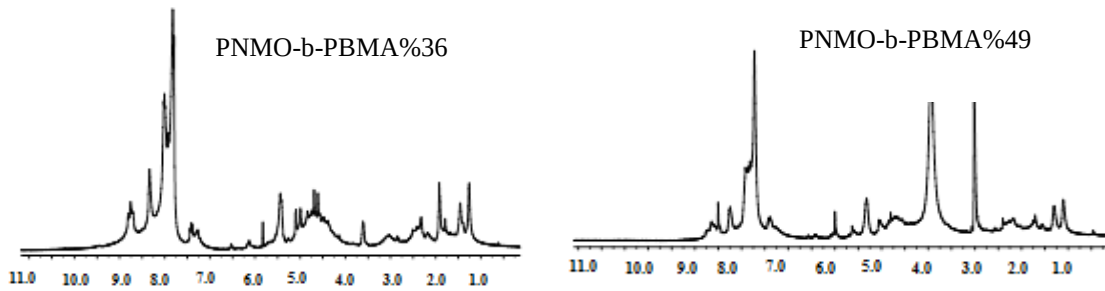
PNMO makrobaşlatıcısıyla sentezlenen benzil metakrilatın zamana bağlı bloklaşma kinetiğinin incelenmesi amacıyla aynı oranda ATRP bileşimini içeren ve değişik sürelerde sonlandırılan BMA’nın bir seri blok kopolimeri hazırlandı. Bu blok kopolimer serisinin IR spektrumları Şekil 3.31 ve değerlendirmeleri Tablo 3.30’da; ¹H-NMR spektrumları Şekil 3.32 ve değerlendirmeleri Tablo 3.31’de verildi.



Şekil 3.31. PNMO-b-PBMA blok kopolimer serisinin IR spektrumu (PNMO-b-PBMA%49)

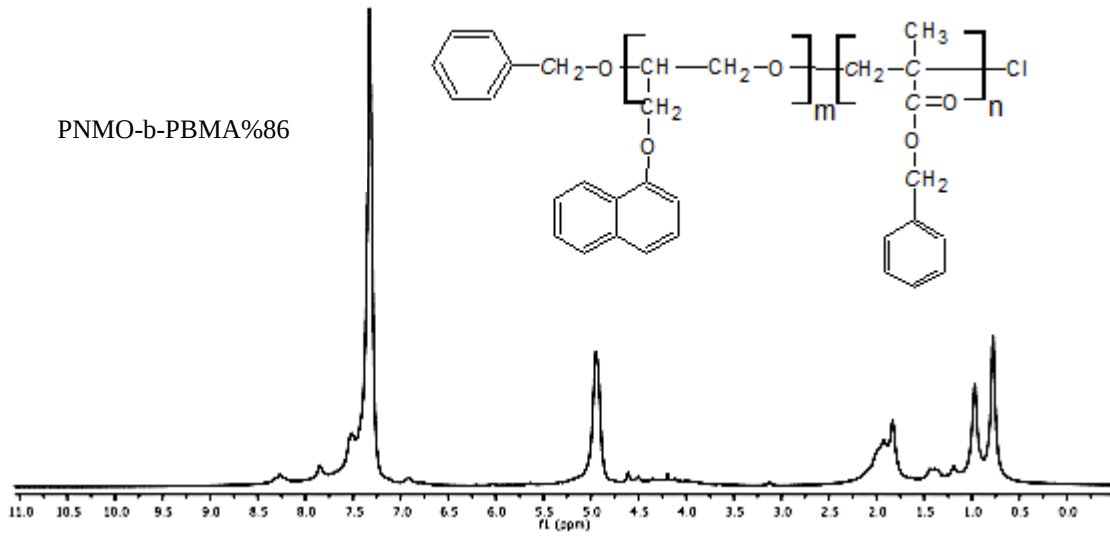
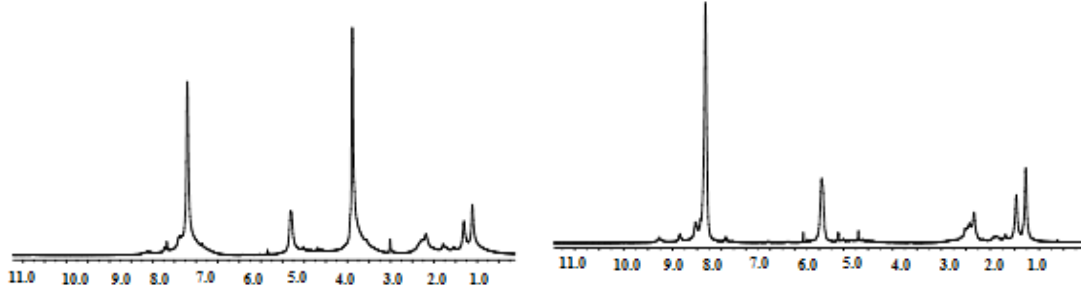
Tablo 3.30. Benzil metakrilatın PNMO ile blok kopolimer serisinin IR spektrumları değerlendirmeleri

Polimer	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
PNMO-b-PBMA	3056–3024 2995–2951	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1731	BMA birimlerindeki metakrilat ester C=O'ı
	1447–1386	alifatik C-H eğilmesi
	1149	C-O asimetrik gerilme



PNMO-b-PBMA%71

PNMO-b-PBMA%8



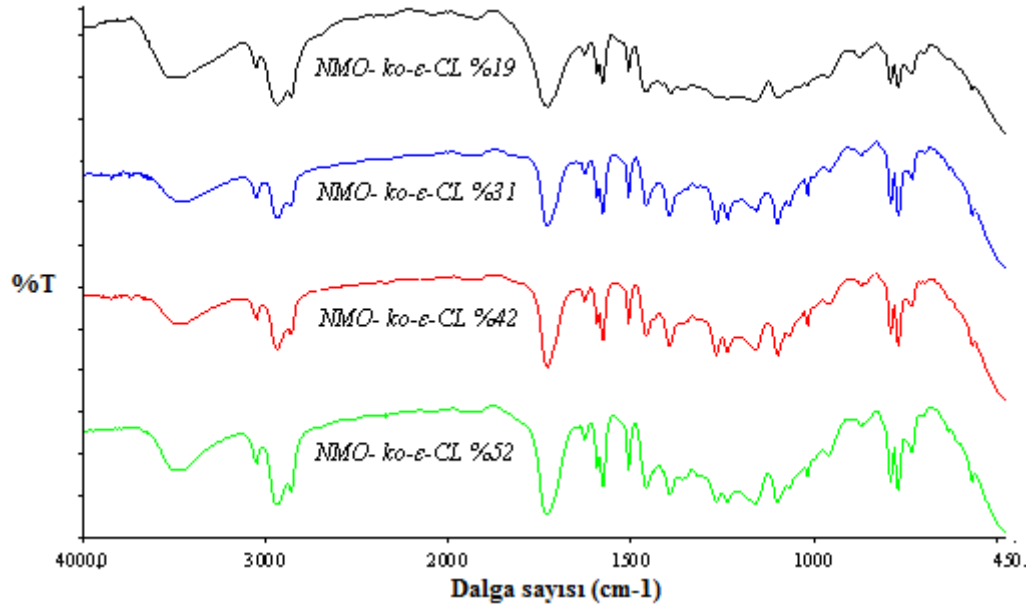
Şekil 3.32. PNMO-b-PBMA blok kopolimer serisinin ¹H-NMR spektrumları

Tablo 3.31. PNMO-b-PBMA blok kopolimer serisinin ¹H-NMR spektrumları değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
PNMO-b-PBMA (¹ H-NMR)	6.9– 8.2	Aromatik halka protonları
	5.12	BMA birimlerindeki –OCH ₂ protonları
	4.10	Naftoksi birimlerindeki –OCH ₂ protonları
	0.8 – 1.94	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları

3.17. NMO ve ϵ -CL Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu

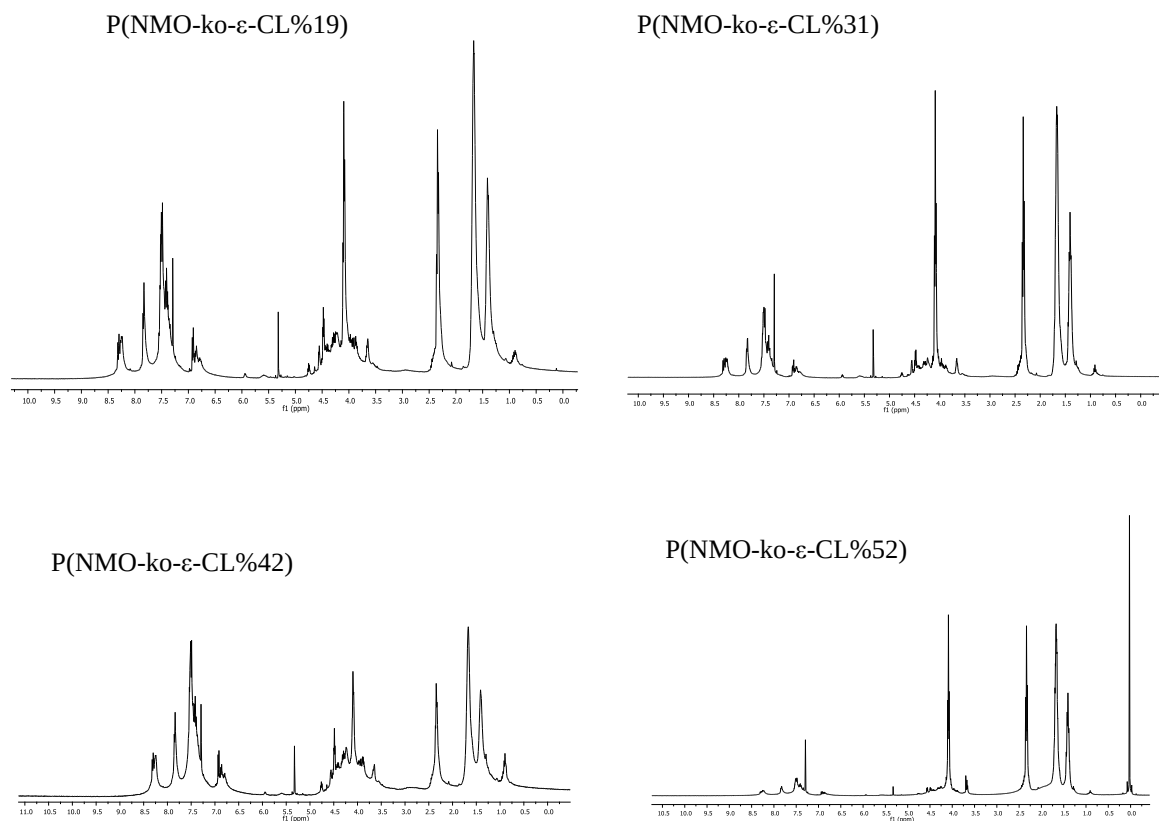
Kopolimerlerin IR spektrumu Şekil 3.33 ve değerlendirmesi Tablo 3.32’de; ^1H -NMR spektrumları Şekil 3.34 ve değerlendirmesi Tablo 3.33’de verildi.



Şekil 3.33. NMO ve ϵ -CL kopolimer serisinin IR spektrumları

Tablo 3.32. NMO ve ϵ -CL kopolimer serisinin IR spektrum değerlendirmesi

Polimer	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
P(NMO-ko- ϵ -CL)	3056–3024 2995–2951	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1731	ϵ -CL birimlerindeki ester C=O’i
	1447–1386	Alifatik C-H eğilmesi
	1149	C-O asimetrik gerilme



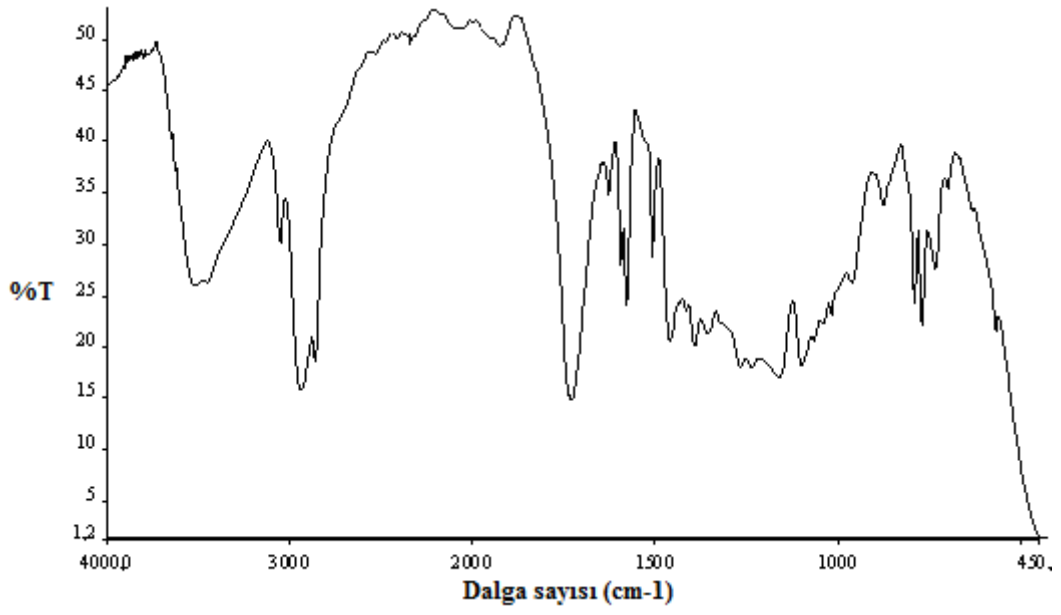
Şekil 3.34. NMO ve ϵ -CL kopolimer serisinin ^1H -NMR spektrumları

Tablo 3.33. NMO ve ϵ -CL kopolimer serisinin ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(NMO-ko- ϵ -CL)	6.7-8.4	Aromatik halka protonları
	4.08	ϵ -CL birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ 'e protonları
	3.69	Naftoksi birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ protonları
	2.33	ϵ -CL birimlerindeki $\text{O}=\text{CCH}_2$ protonları
	1.3 -1.7	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ ve CH_3 protonları

3.18. AB (PNMO-b-P ϵ -CL%88) Tipi Blok Kopolimerin Karakterizasyonu

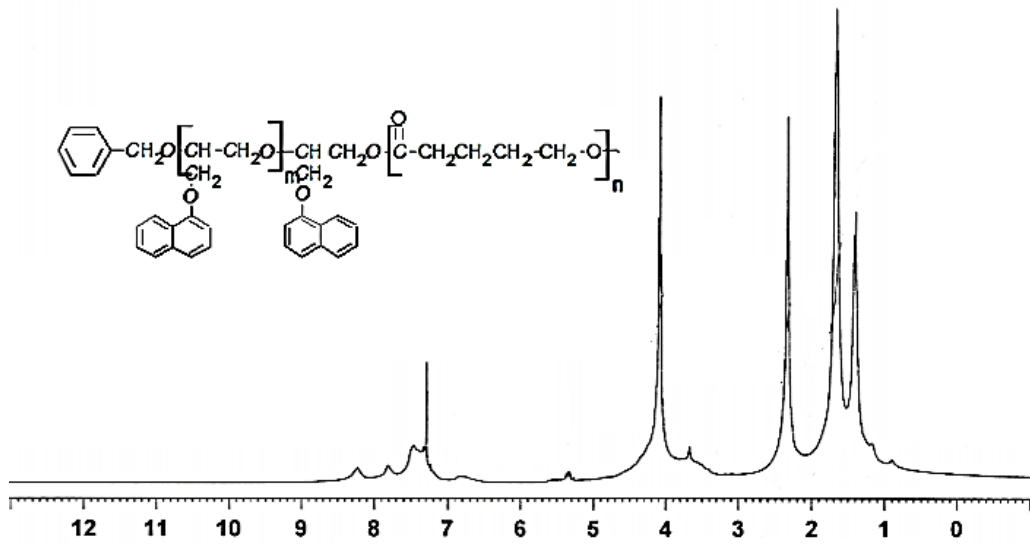
Hidroksi uçlu poli-[2-naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (PNMO) homopolimerinin başlatıcı olarak kullanılması sonucu hazırlanan PNMO-b-P ϵ -CL%88 kopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.35 ve değerlendirmesi Tablo 3.34'de; ^1H -NMR ve spektrumu Şekil 3.36 ve değerlendirmesi Tablo 3.35'de verildi.



Şekil 3.35. PNMO-b-Pε-CL%88'in IR spektrumu

Tablo 3.34. PNMO-b-Pε-CL%88'in IR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
PNMO-b-Pε-CL%88	3056–3024 2995–2951	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1731	ε-CL birimlerindeki ester C=O'ı
	1447–1386	alifatik C-H eğilmesi
	1149	C-O asimetrik gerilme



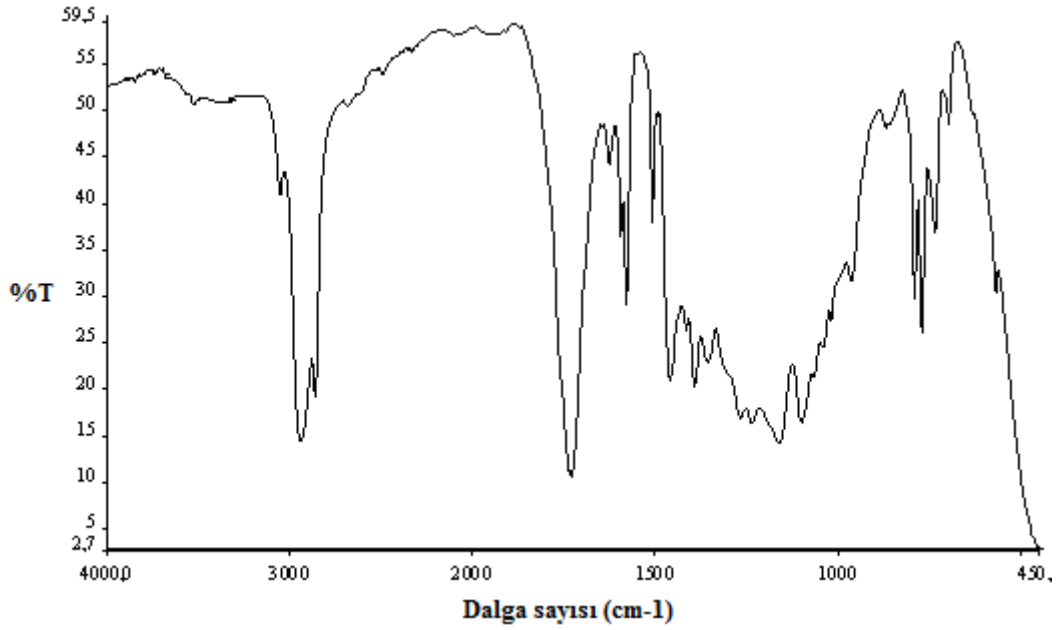
Şekil 3.36. PNMO-b-Pε-CL%88'in ¹H-NMR spektrumu

Tablo 3.35. PNMO-b-P ϵ -CL%88'in ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
PNMO-b-P ϵ -CL%88	7.2–8.2	Aromatik halka protonları
	4.10	ϵ -CL birimindeki $-\text{OCH}_2$ protonları
	2.34	ϵ -CL birimindeki $\text{O}=\text{CCH}_2$ protonları
	1.3 –1.8	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ protonları

3.19. PNMO-b-P ϵ -CL%88 Makrobaşlatıcısının Karakterizasyonu

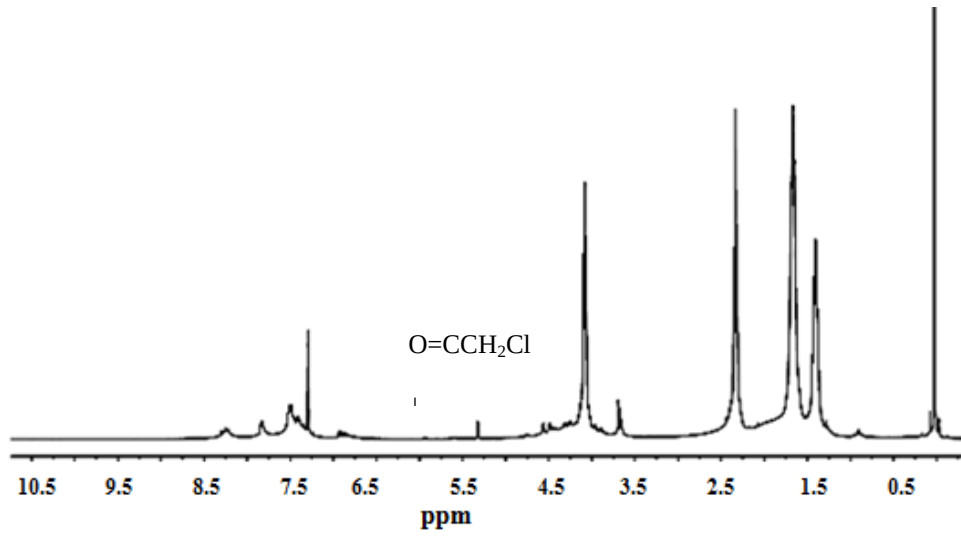
PNMO-b-P ϵ -CL%88 makrobaşlatıcısının IR spektrumu şekil 3.37 ve değerlendirmesi Tablo 3.36'da; ^1H -NMR ve spektrumu şekil 3.38 ve değerlendirmesi Tablo 3.37'de verildi.



şekil 3.37. PNMO-b-P ϵ -CL%88 makrobaşlatıcısının IR spektrumu

Tablo 3.36. PNMO- b-Pε-CL%88 makrobaşılatıcısının IR spektrumu değerdendirmesi

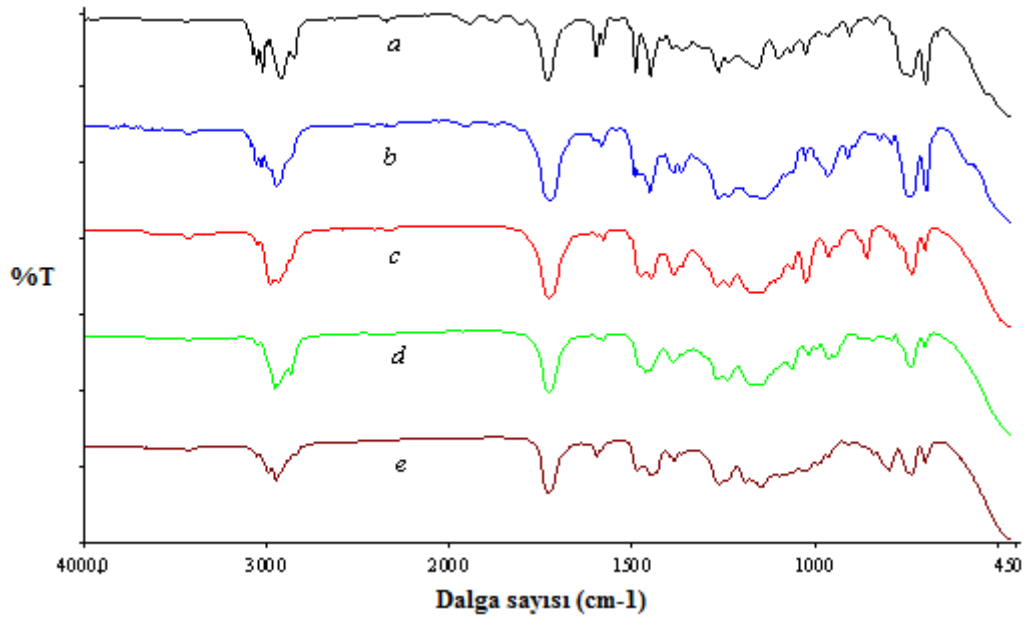
Polimer	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
(PNMO-b-Pε-CL%88) makrobaşılatıcısı	3056–3024 2995–2951	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1731	–OC=O gerilme (ester)
	1756	O=CCH ₂ Cl açıl karbonili

**Şekil 3.38.** PNMO-b-Pε-CL%88 makrobaşılatıcısının ¹H-NMR spektrumu**Tablo 3.37.** PNMO-b-Pε-CL%88 makrobaşılatıcısının ¹H-NMR spektrumu değerdendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
PNMO-b-Pε-CL%88 makrobaşılatıcısı	7.2– 8.2	Aromatik halka protonları
	4.17	ε-CL birimindeki –OCH ₂ protonları
	4.27	–CH ₂ Cl protonları
	2.34	ε-CL birimindeki –CH ₂ C=O protonları
	1.3 -1.8	Ana zincirdeki –CH ₂ ve CH ₃ protonları

3.20. (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PMMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-Pn-BMA) Blok Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

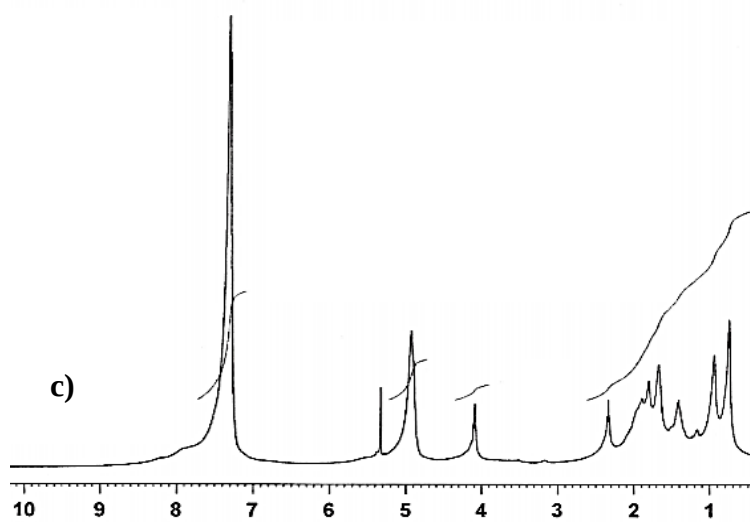
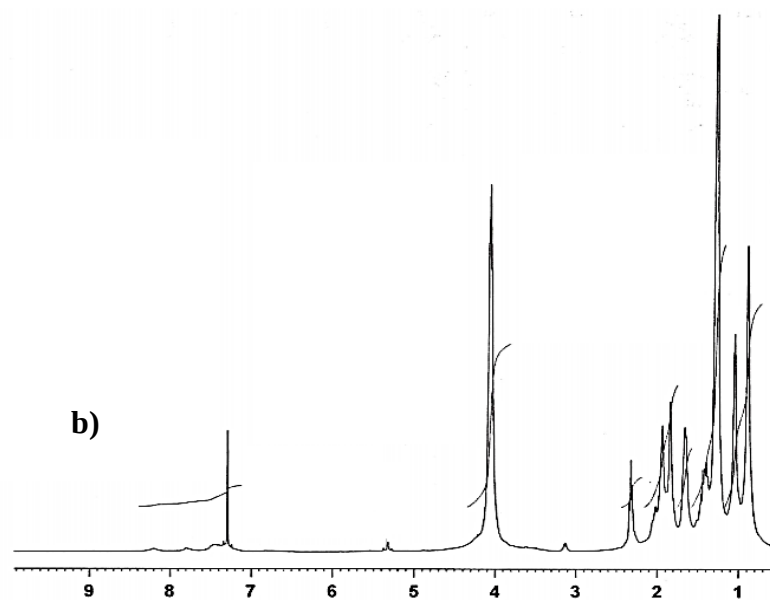
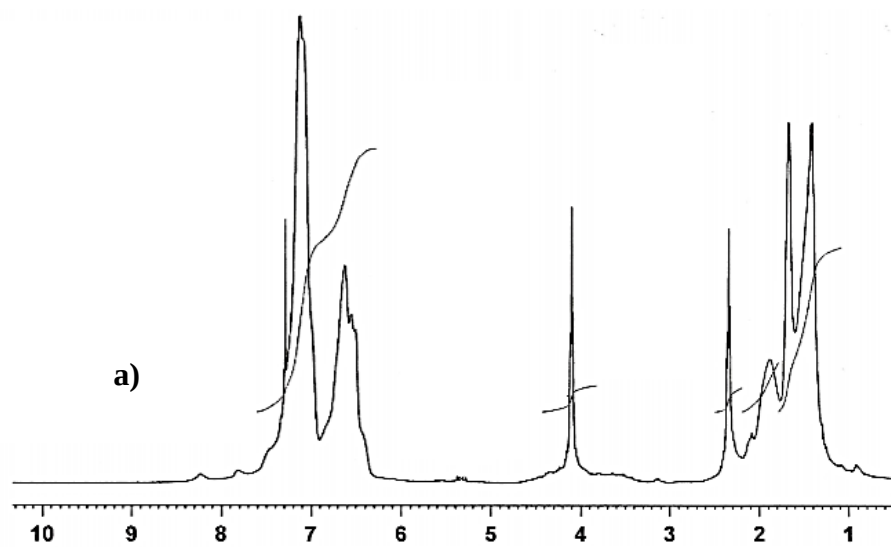
ATRP yöntemiyle sentezlenen ABC tipi blok kopolimerlerin IR spektrumları Şekil 3.39’da ve değerlendirmesi Tablo 3.38’de; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.40 ve ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.41’de ve değerlendirmeleri Tablo 3.39 ve Tablo 3.40’da verildi.

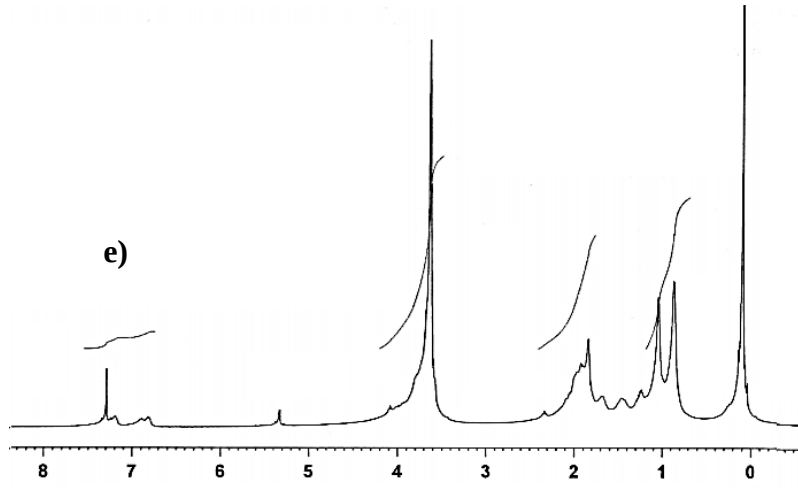
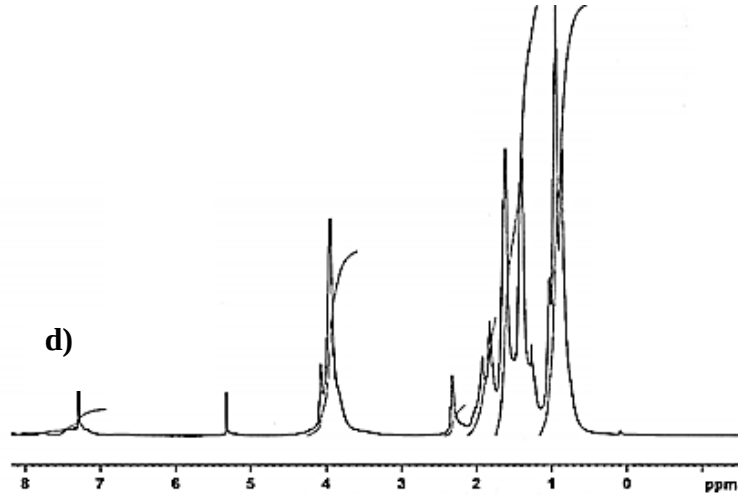


Şekil 3.39. ABC blok kopolimerlerin IR spektrumu a) PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST b) PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA c) PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA d) PNMO-b-P ϵ -CL-b-PnBMA e) PNMO-b-P ϵ -CL-b-PMMA

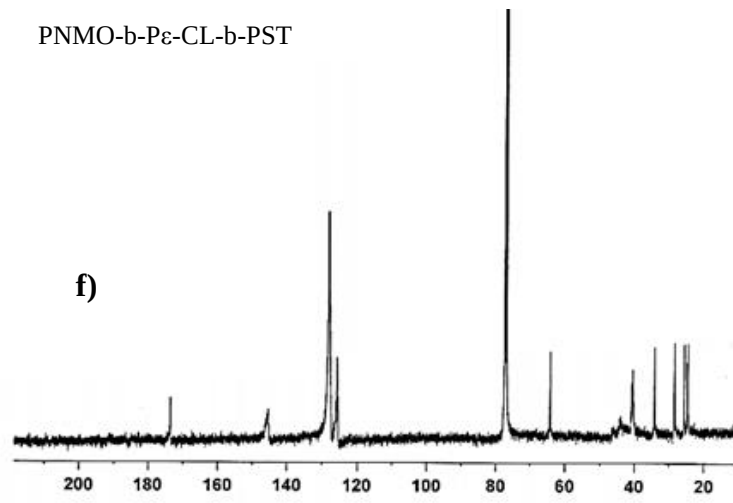
Tablo 3.38. Blok kopolimerlerin IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3061–3038 ve 2865–2944	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
1731–1726	–OC=O gerilmesi
1497 – 1470	Alifatik C-H eğilmesi
1150	C-O asimetrik gerilme





PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST



Şekil 3.40. ABC blok kopolimerlerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları **a)** PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST **b)** PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA **c)** PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA **d)** PNMO-b-P ϵ -CL-b-PnBMA **e)** PNMO-b-P ϵ -CL-b-PMMA **f)** PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 3.39. Blok kopolimerlerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu değeriendirilmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
(PNMO-b-Pε-CL-b-PST)	6.3– 8.2	NMO ve ST aromatik halka protonları
	4.12	ε-CL birimindeki –COOCH ₂ protonları
	2.35	ε-CL birimindeki –CH ₂ C=O protonları
	0.3– 2.3	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları
(PNMO-b-Pε-CL-b-PBMA)	7.2– 8.2	Aromatik halka protonları
	4.91	BMA birimlerindeki –OCH ₂ protonları
	4.06	ε-CL birimindeki –COOCH ₂ protonları
	2.35	ε-CL birimindeki –CH ₂ C=O protonları
(PNMO-b-Pε-CL-b-PEMA)	7.2– 8.2	Aromatik halka protonları
	4.07	ε-CL birimindeki –COOCH ₂ protonları
	2.32	ε-CL birimindeki –CH ₂ C=O protonları
	2.2 – 0.8	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları
(PNMO-b-Pε-CL-b-PnBMA)	7.2– 8.2	Aromatik halka protonları
	4.09	n-BMA birimlerindeki –COOCH ₂ protonları
	4.06	ε-CL birimindeki –COOCH ₂ protonları
	2.8 – 0.8	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları
(PNMO-b-Pε-CL-b-PMMA)	6.8 – 7.2	Aromatik halka protonları
	4.1	ε-CL birimindeki –COOCH ₂ protonları
	3.75	MMA birimlerindeki –OCH ₃ protonları

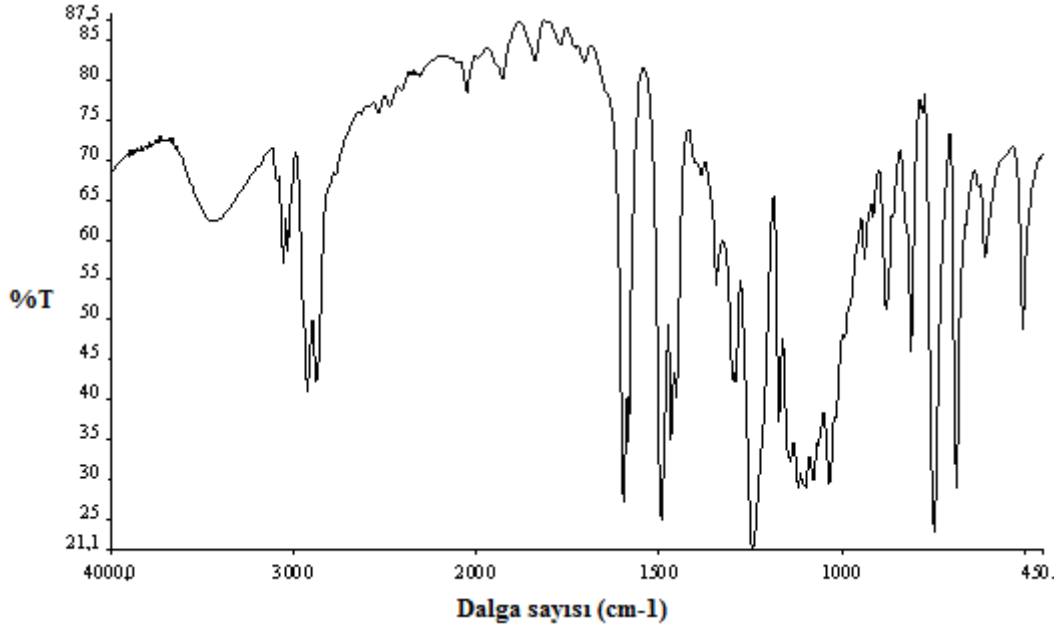
Tablo 3.40. (PNMO-b-Pε-CL-b-PST) blok kopolimerinin ¹³C-NMR spektrumu değeriendirilmesi

Polimer ¹³ C-NMR	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
(PNMO-b-Pε-CL-b-PST)	173.5	ε-CL birimindeki –C=O karbonu
	125–145	Aromatik halka karbonları
	77.38	CDCl ₃
	64.17	Naftoksideki –OCH ₂ karbonu
	34.16	Stiren birimlerindeki CH ₂ karbonu

3.21. Poli(2-fenoksi etil [bis(2-hidroksi etil)amino]acetat)'ın (DEAEFP)

Karakterizasyonu

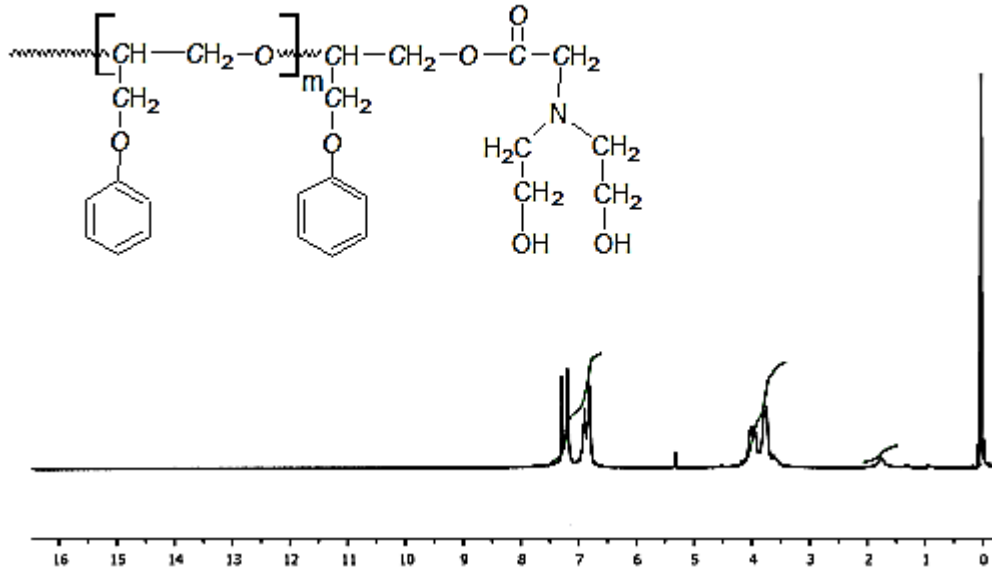
DEAEFP'nin IR spektrumu Şekil 3.41 ve değerlendirmesi Tablo 3.41'de; $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.42 ve değerlendirmesi Tablo 3.42'de verildi.



Şekil 3.41. DEAEFP'nin IR spektrumu

Tablo 3.41. DEAEFP'nin IR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
DEAEFP	3438	-OH gerilmesi
	3061-3038 2865-2944	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
	1601	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
	1499 - 1470	Alifatik C-H eğilmesi
	1190	C-O asimetrik gerilme



Şekil 3.42. DEAEFP'nin ¹H-NMR spektrumu

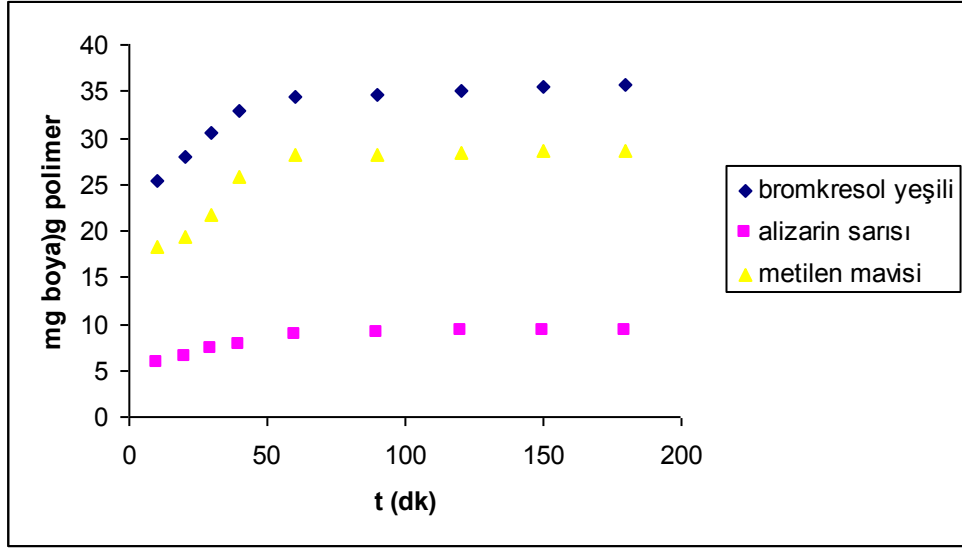
Tablo 3.42. DEAEFP'nin ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
DEAEFP	6.7 – 7.4	Aromatik halka protonları
	3.6 – 3.9	Alifatik protonlar

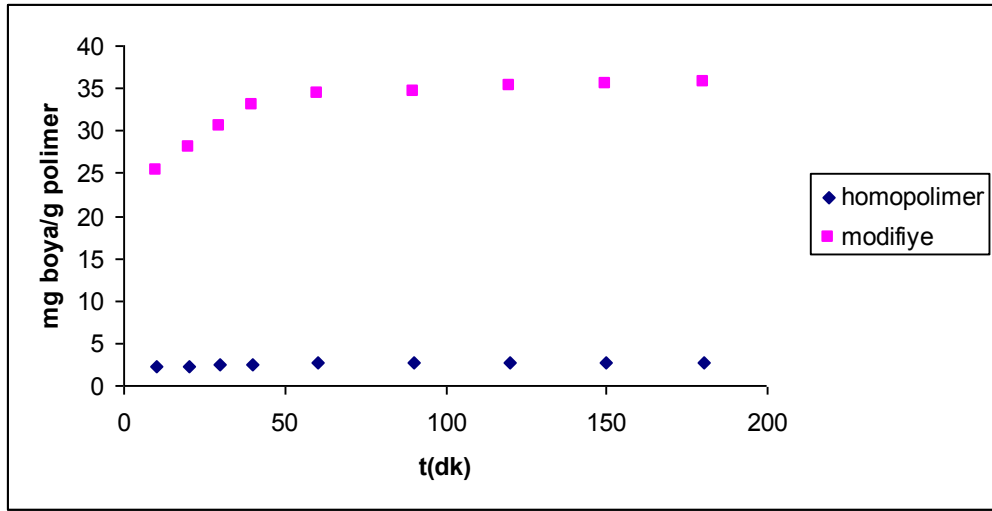
3.22. Poli(2-fenoksi etil [bis(2-hidroksi etil)amino]acetat) (DEAEFP) Polimerinin

Adsorpsiyon Çalışması Sonuçları

Poli(1,2-epoksi,3-fenoksi)propan homopolimerinin ve bu homopolimerin klorasetil klorür ile açılmesiyle oluşan -Cl ucunun dietanol aminle modifiye edilmesi sonucu oluşan polimerinin bromkresol yeşili, alizarin sarısı ve metilen mavisiyle boyar madde adsorpsiyon özellikleri araştırıldı. Öncelikle sırasıyla 66 ppm, 11,5 ppm ve 140 ppm konsantrasyonlarında boyar madde çözeltisi hazırlandı ve bu çözeltiler için UV-VIS cihazı yardımıyla kalibrasyon grafiği çizildi. Farklı zamanlarda polimerin tuttuğu boya miktarları hesaplandı ve zamanın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildi. Sonuçlar Şekil 3.43 ve Şekil 3.44'de karşılaştırmalı olarak verildi.

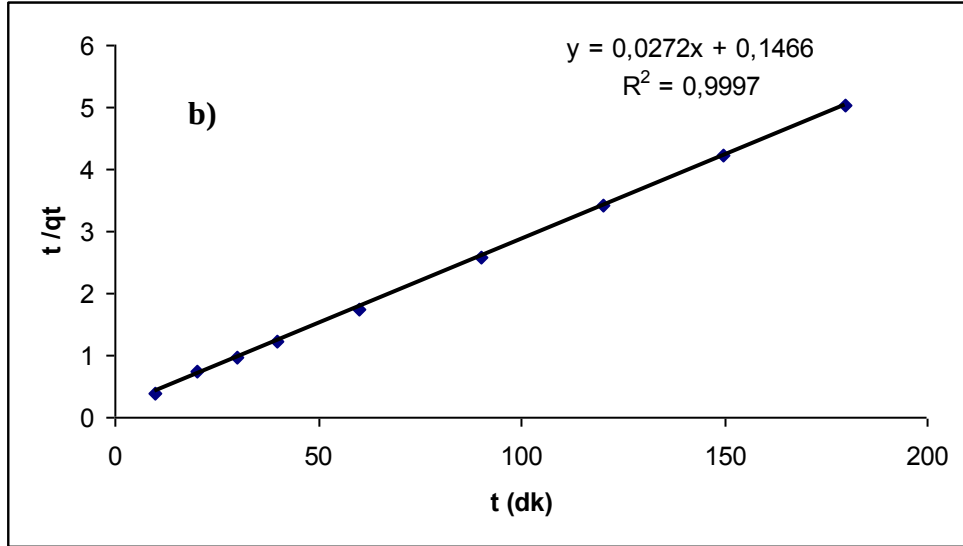
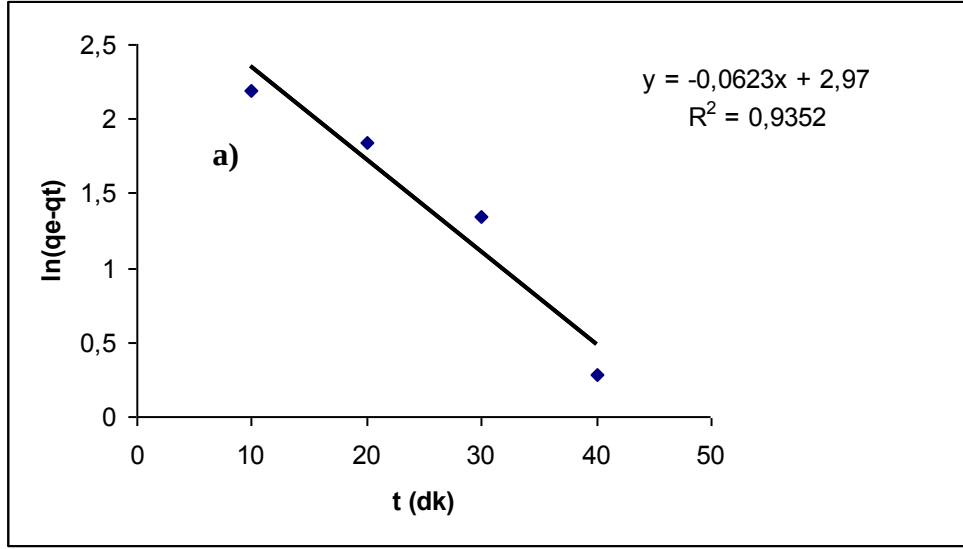


Şekil 3.43. DEAEFP'nin boyar madde tutma miktarının zamanla değişimi

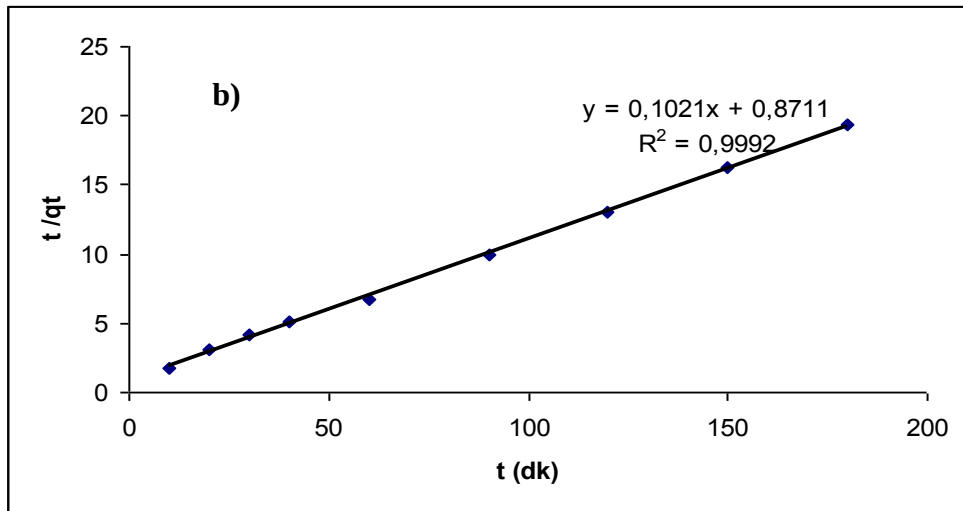
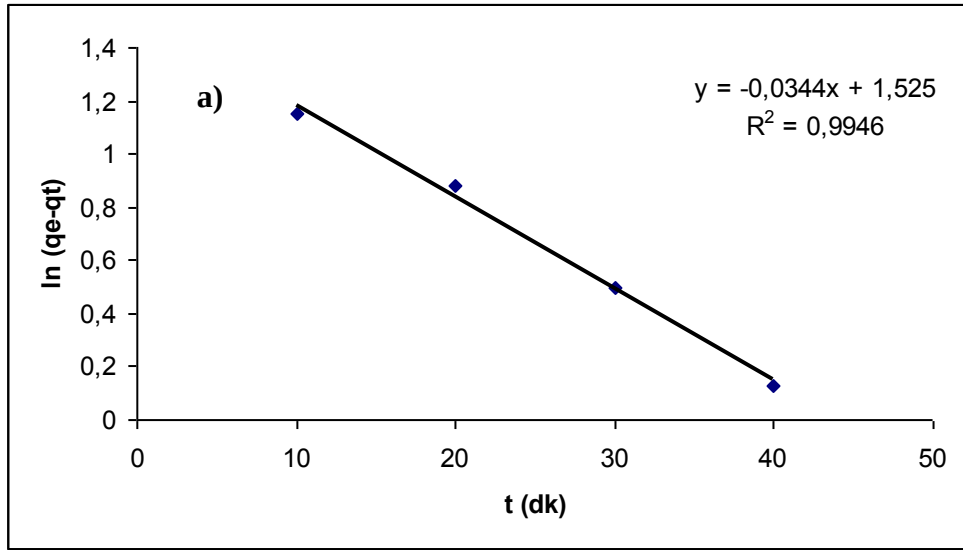


Şekil 3.44. PEFP ve DEAEFP'nin bromkresol yeşili tutma miktarının zamanla değişimi

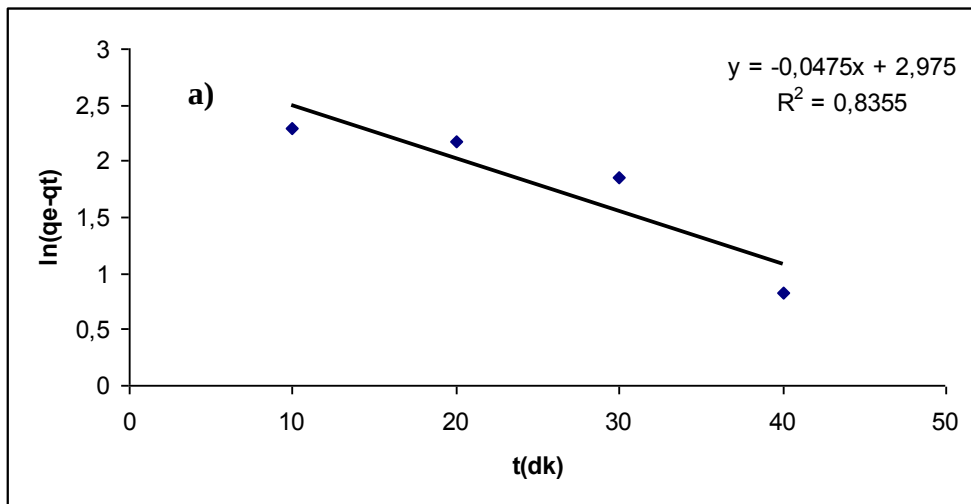
Adsorpsiyon kinetiğini incelemek amacıyla, bromkresol yeşili, alizarin sarısı ve metilen mavisiyle hazırlanan çözeltiler 298 K'de DEAEFP polimeri ile karıştırılarak kaydedilen adsorbans değerlerinden hesaplanan t/q_t ve $\log(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerlerine karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmesiyle k_1 (birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti) ve k_2 (ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti) değerleri hesaplandı. Deneylerden elde edilen veriler grafiğe geçirilerek değerlendirildi ve en uygun adsorpsiyon hız derecesi bulundu.

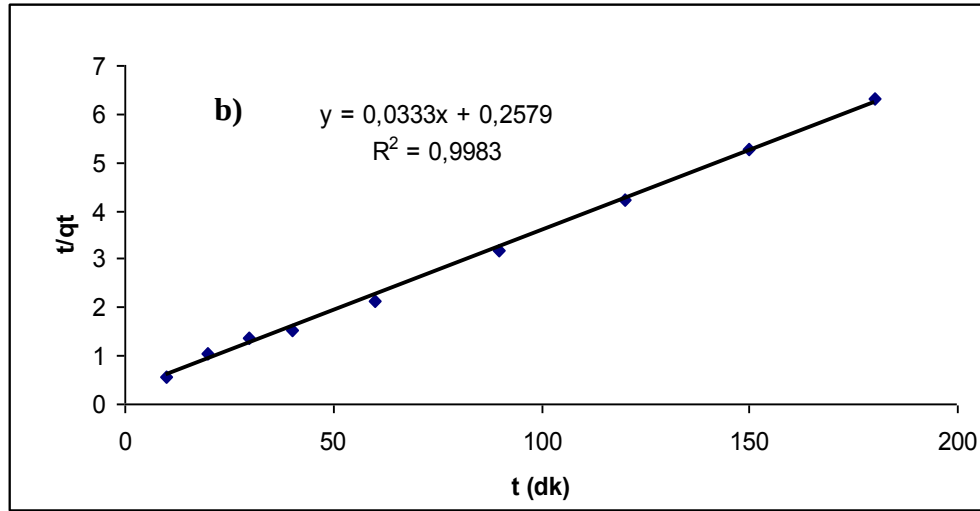


Şekil 3.45. DEAEFP'nın bromkresol yeşili ile **a)** birinci **b)** ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



Şekil 3.46. DEAEFP'ın alizarin sarısı ile **a)** birinci **b)** ikinci derece adsorpsiyon kinetiği





Şekil 3.47. DEAEFP'ın metilen mavisi ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği

3.23. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

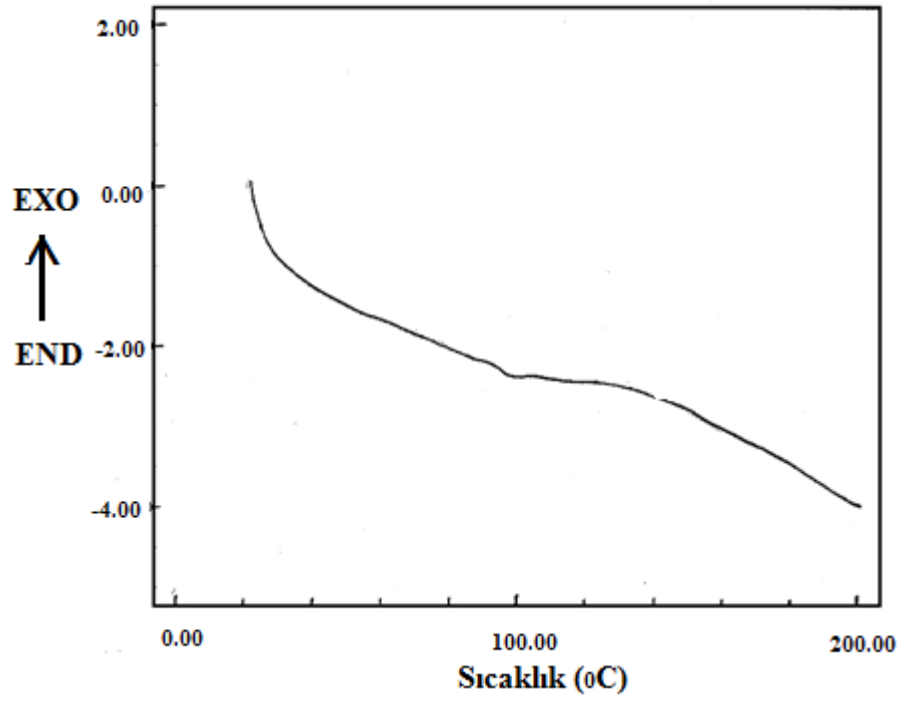
Sentezlenen polimerlerin termal özellikleri TGA ve DSC termogramlarından belirlendi.

3.23.1. PFSBO'nun DSC ve TGA Ölçümü

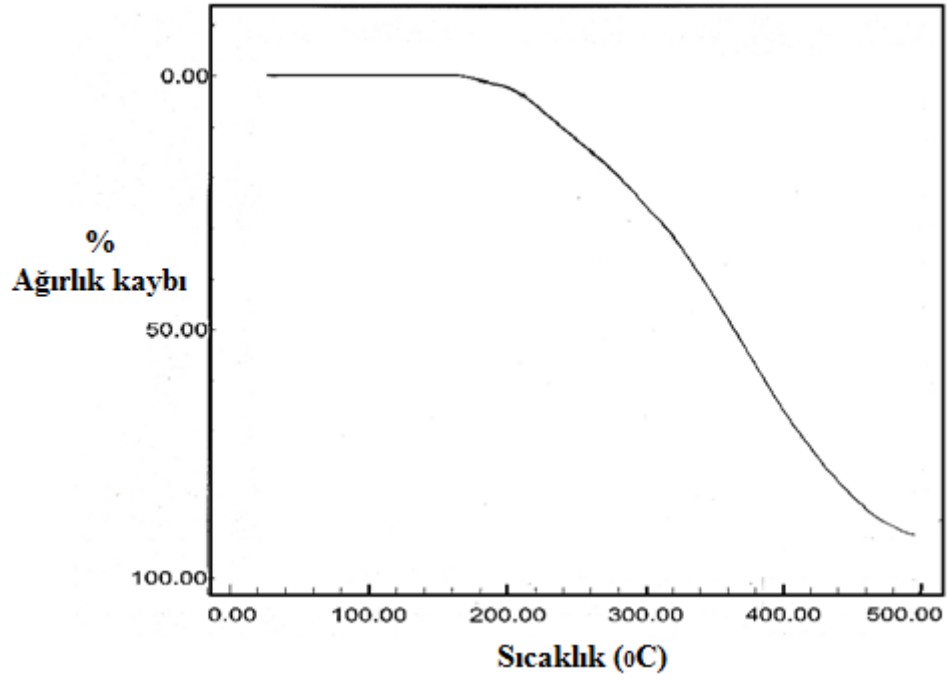
Sentezlenen polimerin yumuşama sıcaklığı DSC termogramından belirlendi. Bu amaçla alınan belli miktardaki örnek azot gazı atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrisi, 10°C/dk ısıtma hızıyla 500°C'ye kadar ısıtılarak da TGA eğrileri kaydedildi ve Şekil 3.48 ve Şekil 49'da gösterildi. Sonuçları ise Tablo 3.43'de verildi.

Tablo 3.43. PFSBO'nun DSC ve TGA verileri

Polimer	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T%50 (°C)	350 °C'de %Ağırlık kaybı	500 °C'deki %Artık
PFSBO	95	191	500	380	48	12



Şekil 3.48. PFSBO'nun DSC eğrisi



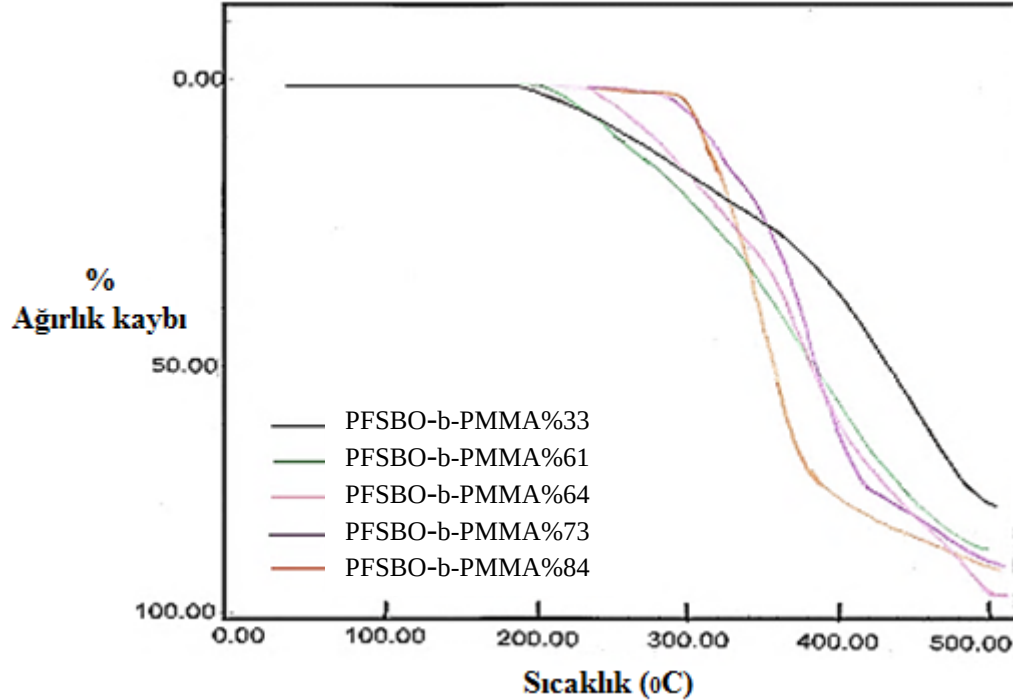
Şekil 3.49. PFSBO'nun TGA eğrisi

3.23.2. PFSBO-b-PMMA Polimerlerinin TGA ve DSC Ölçümleri

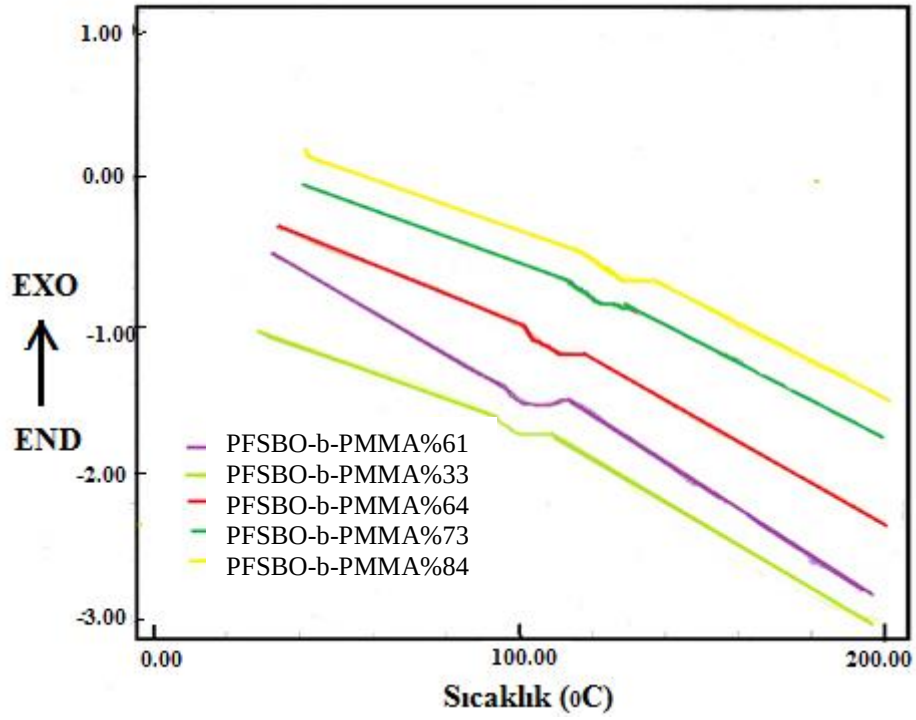
Hazırlanan blok kopolimerlerin termal bozunmaları TGA termogramından, camısı geçiş sıcaklıkları da DSC ölçümleriyle belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri, 10°C/dk ısıtma hızıyla 500°C'ye kadarda TGA eğrileri kaydedildi ve Tablo 3.44'de, eğrileri ise Şekil 3.50 ve 3.51'de gösterildi.

Tablo 3.44. PFSBO-b-PMMA kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri

Polimerler	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T%50 (°C)	350 °C'de %Ağırlık kaybı	500°C'deki %Artık
PFSBO-b-PMMA%33	97	198	500	438	25	19
PFSBO-b-PMMA%61	99	201	500	400	29	12
PFSBO-b-PMMA%64	105	220	493	399	30	3
PFSBO-b-PMMA%73	109	298	495	390	28	8
PFSBO-b-PMMA%84	120	309	500	360	55	6



Şekil 3.50. PFSBO-b-PMMA kopolimerlerinin TGA eğrileri



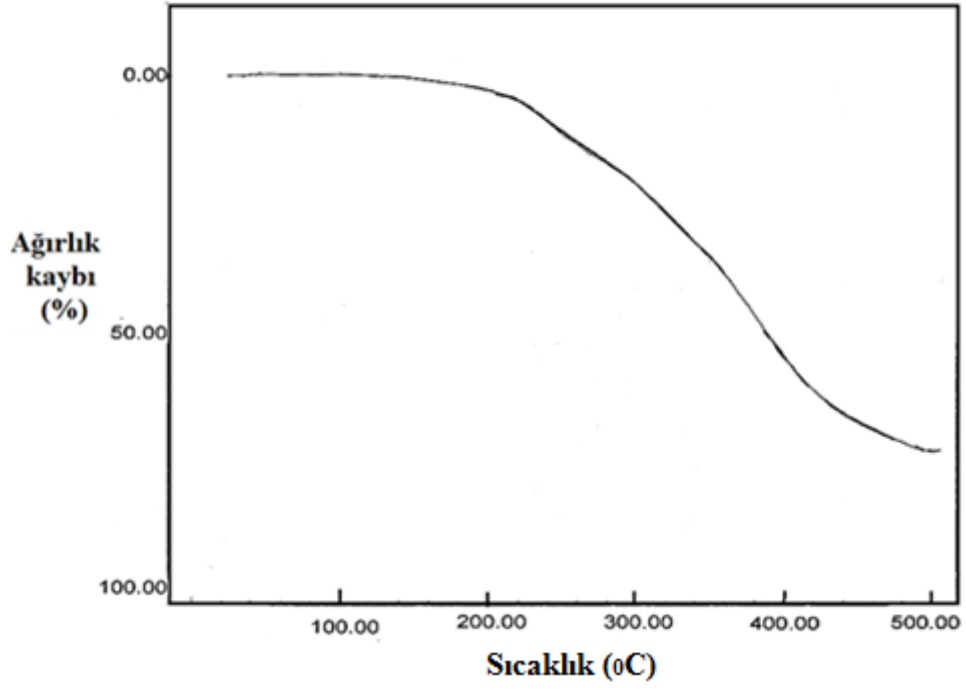
Şekil 3.51. PFSBO-b-PMMA kopolimerlerinin DSC eğrileri

3.23.3. P(FSBO-ko-ε-CL%77) Makrobaşılatıcısının ve P(FSBO-ko-ε-CL-b-PMMA%52, 71, 75, 82, 86)'ın TGA ve DSC Ölçümleri

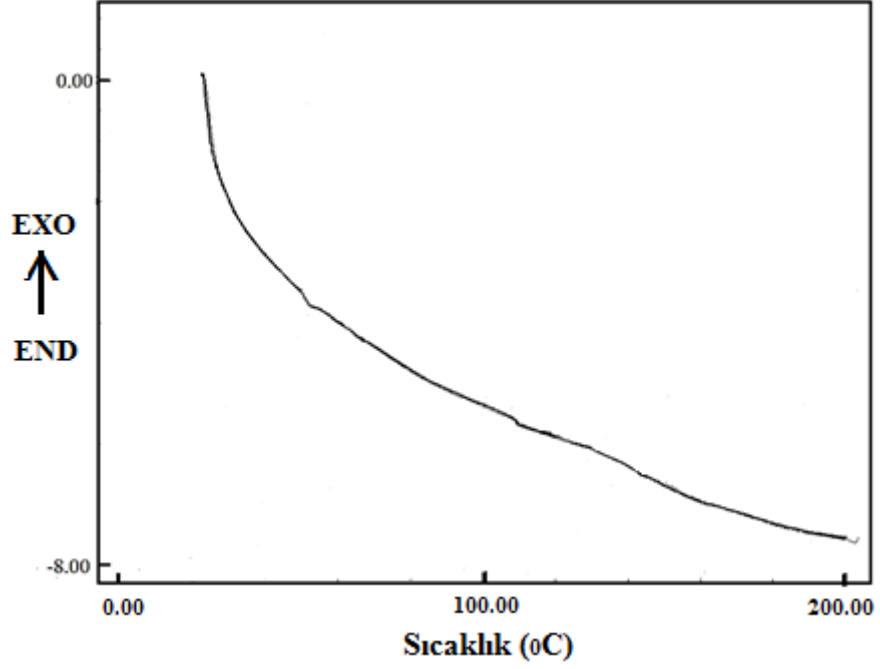
P(FSBO-ko-ε-CL%77) makrobaşılatıcısı kullanılarak kinetiği incelenen PMMA'ın blok kopolimerlerinin TGA ve DSC verileri Tablo 3.45'de verildi. Makrobaşılatıcısının TGA ve DSC'si Şekil 3.52 ve 3.53'de kopolimerlerinki ise Şekil 3.54 ve Şekil 3.55'de gösterildi.

Tablo 3.45. P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri

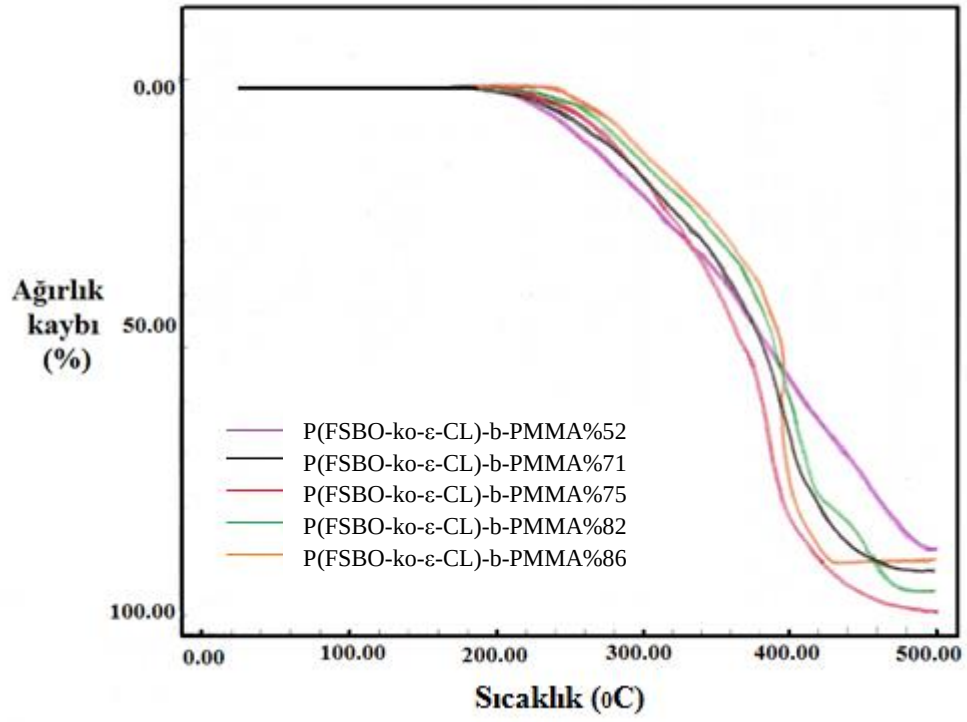
Polimerler	T _g , T _m (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T%50 (°C)	350 °C'de %Ağırlık kaybı	500°C'deki %Artık
P(FSBO-ko-ε-CL%77)	98-51	200	500	389	34	29
P(FSBO-ko-ε-CL-b-PMMA%52)	129	210	495	382	37	12
P(FSBO-ko-ε-CL-b-PMMA%71)	124	228	470	380	35	10
P(FSBO-ko-ε-CL-b-PMMA%75)	136	239	460	369	42	1
P(FSBO-ko-ε-CL-b-PMMA%82)	139	250	469	386	36	6
P(FSBO-ko-ε-CL-b-PMMA%86)	140	258	420	380	38	9



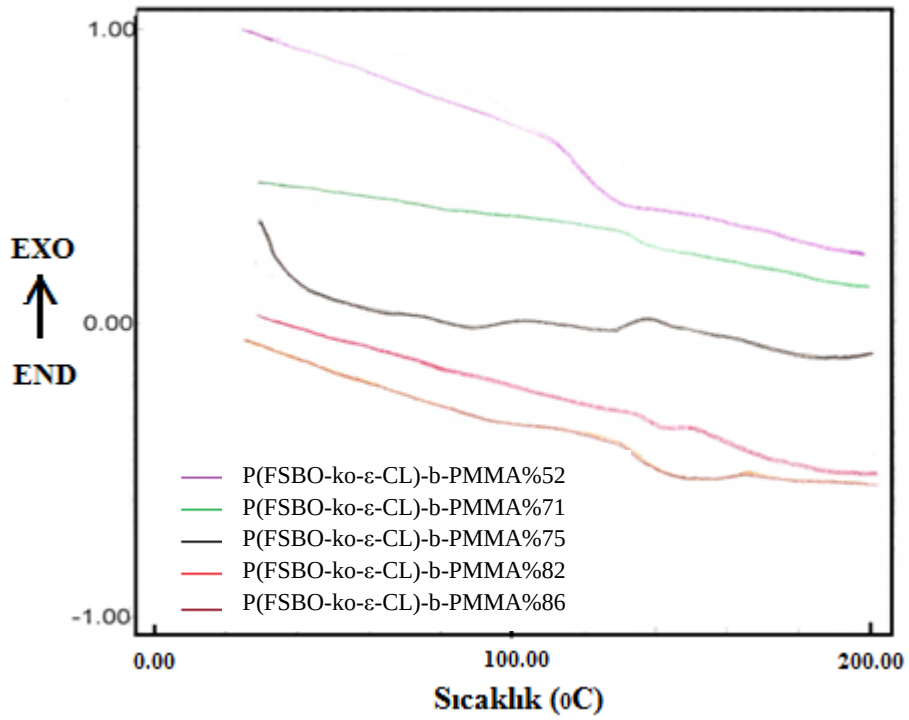
Şekil 3.52. PFSBO-ko-ε-CL%77 makrobaşlatıcısının TGA eğrisi



Şekil 3.53. PFSBO-ko-ε-CL%77 makrobaşlatıcısının DSC eğrisi



Şekil 3.54. P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA) kopolimerlerinin TGA eğrileri



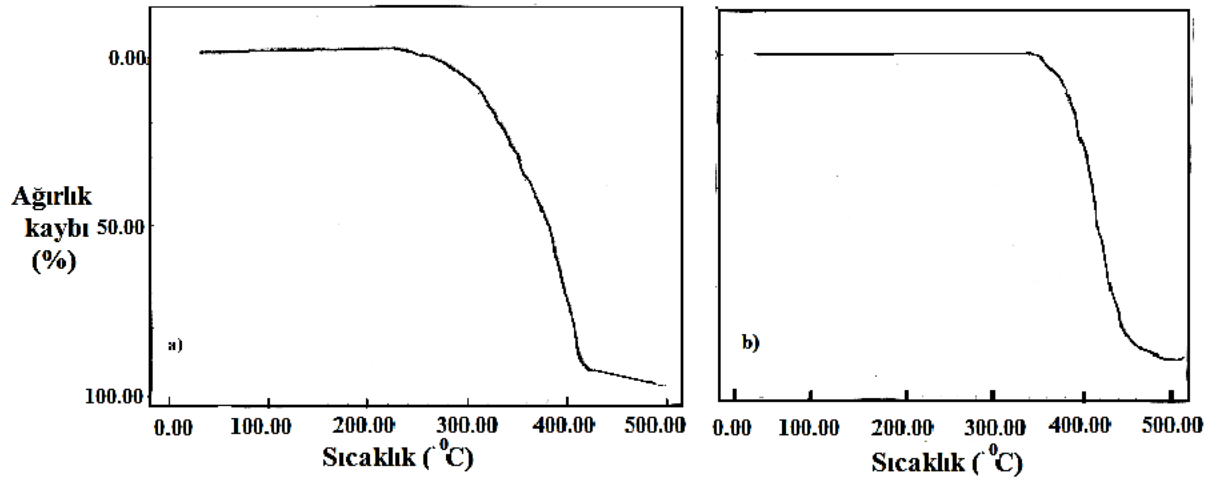
Şekil 3.55. P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri

3.23.4. (PEFP), P(EFP-ko- ϵ -CL %42), P(EFP-ko- ϵ -CL %79), P(EFP-ko- ϵ -CL %85), P(EFP-ko- ϵ -CL %98), (P ϵ -CL) Homo ve Kopolimerlerinin TGA ve DSC Ölçümleri

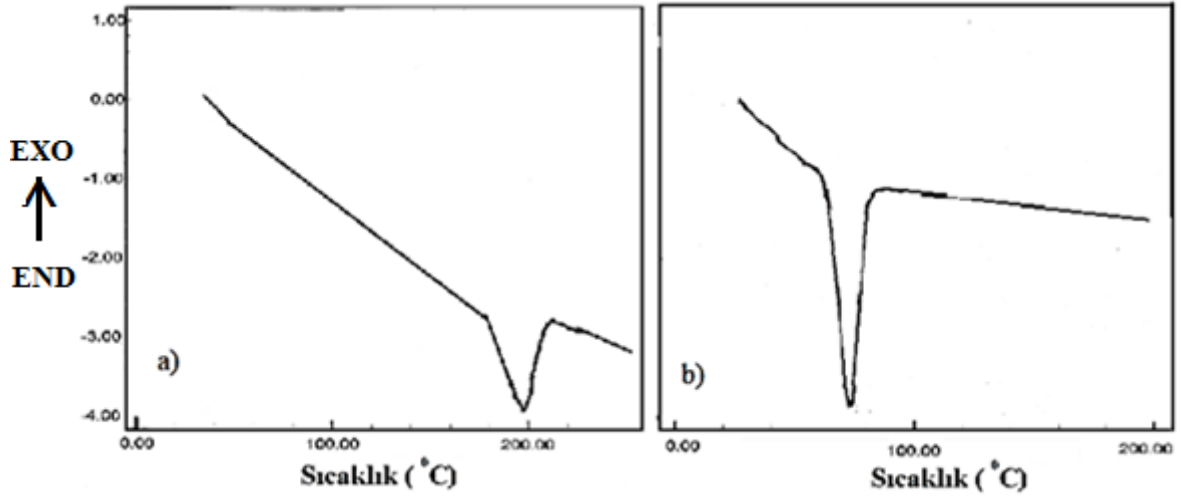
PEFP, P ϵ -CL homopolimerlerinin ve değişik oranlardaki kopolimerlerinin TGA ve DSC verileri Tablo 3.46’da, eğrileri ise Şekil 3.56, 3.57, 3.58 ve 3.59’da gösterildi.

Tablo 3.46. Homo ve kopolimerlerin DSC ve TGA verileri

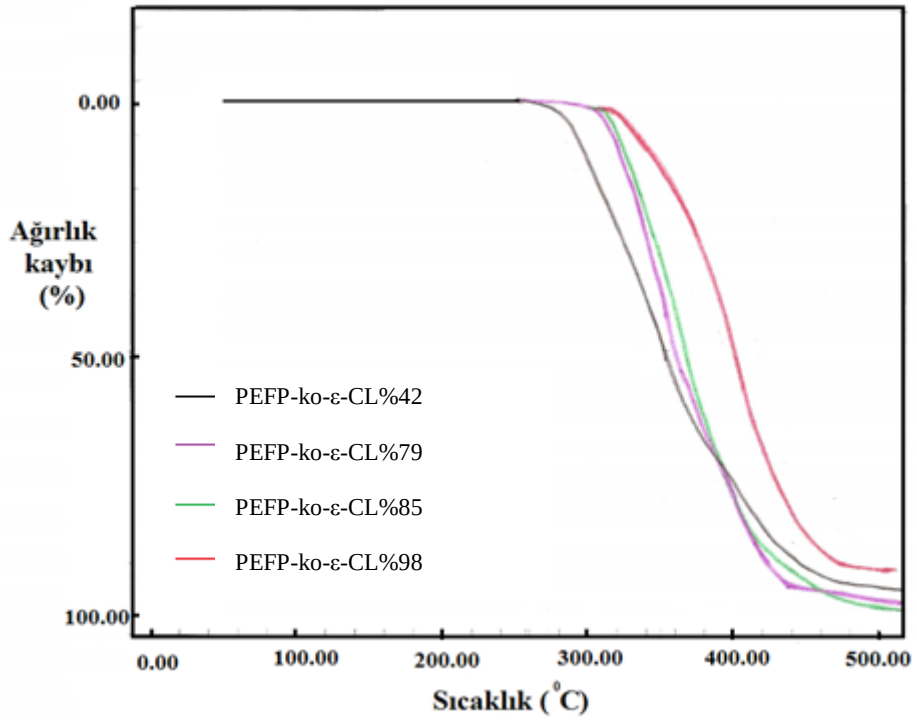
Polimerler	T _m (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T%50 (°C)	350 °C’de %Ağırlık kaybı	500°C’deki %Artık
(PEFP)	197	350	480	422	0	10
(PEFP-ko- ϵ -CL%42)	45-193	328	471	402	17	8
(PEFP-ko- ϵ -CL%79)	51-188	302	460	370	31	4
(PEFP-ko- ϵ -CL%85)	57-183	298	438	361	40	4
(PEFP-ko- ϵ -CL%98)	59-180	260	460	350	50	8
(P ϵ -CL)	72	290	420	380	33	3



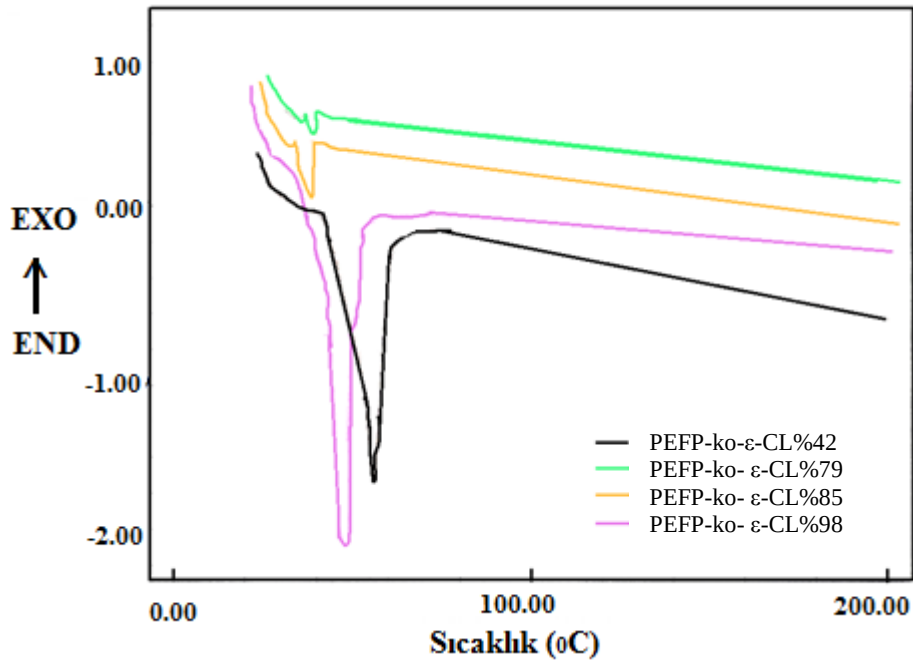
Şekil 3.56. a) Poli(ϵ -CL) b) Poli(EFP)’nin TG eğrileri



Şekil 3.57. Homo polimerlerin a) PEFP b) Pε-CL DSC eğrileri



Şekil 3.58. Kopolimerlerin TGA eğrileri



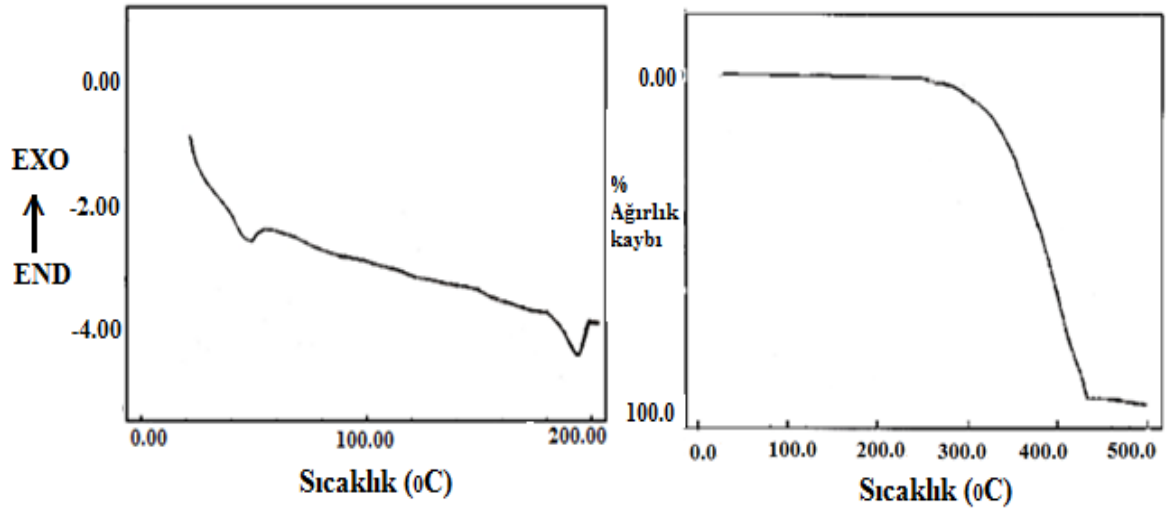
Şekil 3.59. Kopolimerlerin DSC eğrileri

3.23.5. PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA, PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST, PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA, PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA Blok Kopolimerlerinin TGA ve DSC Ölçümleri

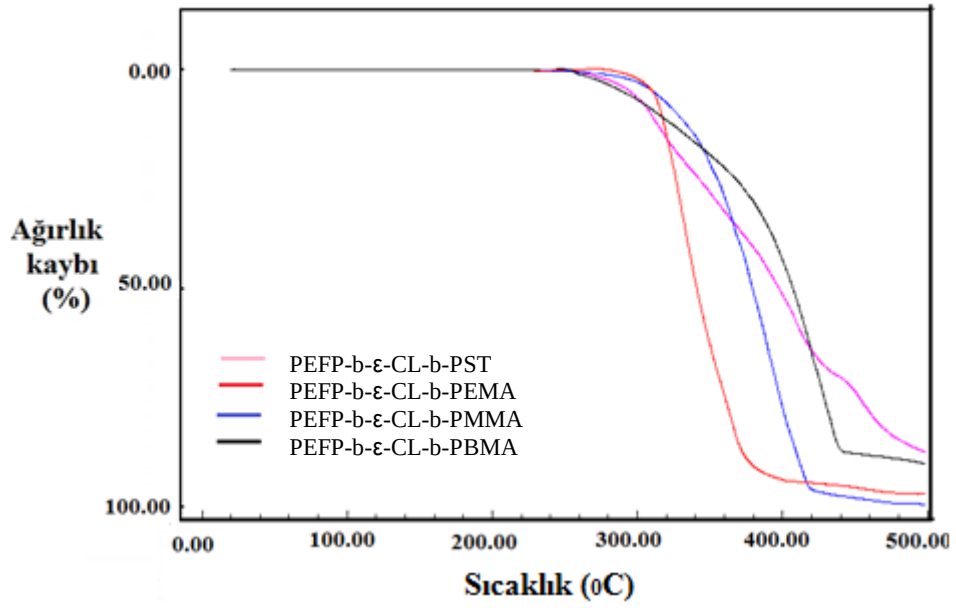
ABC tipi blok kopolimerlerin TGA ve DSC verileri Tablo 3.47’de, eğrileri ise Şekil 3.60, 3.61 ve 3.62’de gösterildi.

Tablo 3.47. AB ve ABC Tipi kopolimerlerin DSC ve TGA verileri

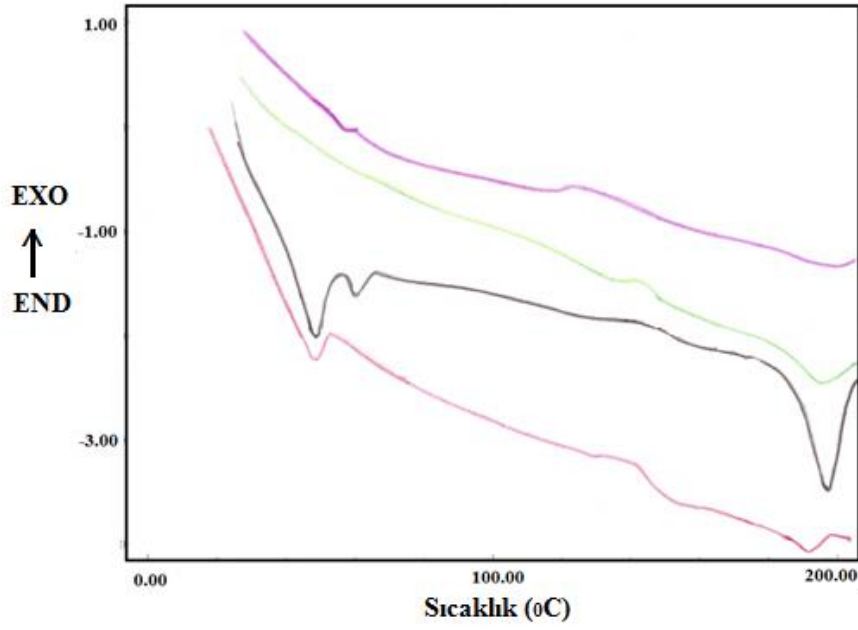
Polimerler	T _m , T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T%50 (°C)	350 °C’de %Ağırlık kaybı	500 °C’deki %Artık
(PEFP-b- ϵ -CL%42)	42-197	291	431	400	35	5
(PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA)	43-107- 198	309	420	380	26	1
(PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST)	48-128- 190	281	498	400	31	12
(PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA)	51-115- 198	310	400	342	67	5
(PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA)	45-58- 198	263	420	410	20	10



Şekil 3.60. PEFP-b-Pε-CL%42 kopolimerinin DSC ve TGA eğrisi



Şekil 3.61. ABC tipi blok kopolimerlerin TGA eğrileri



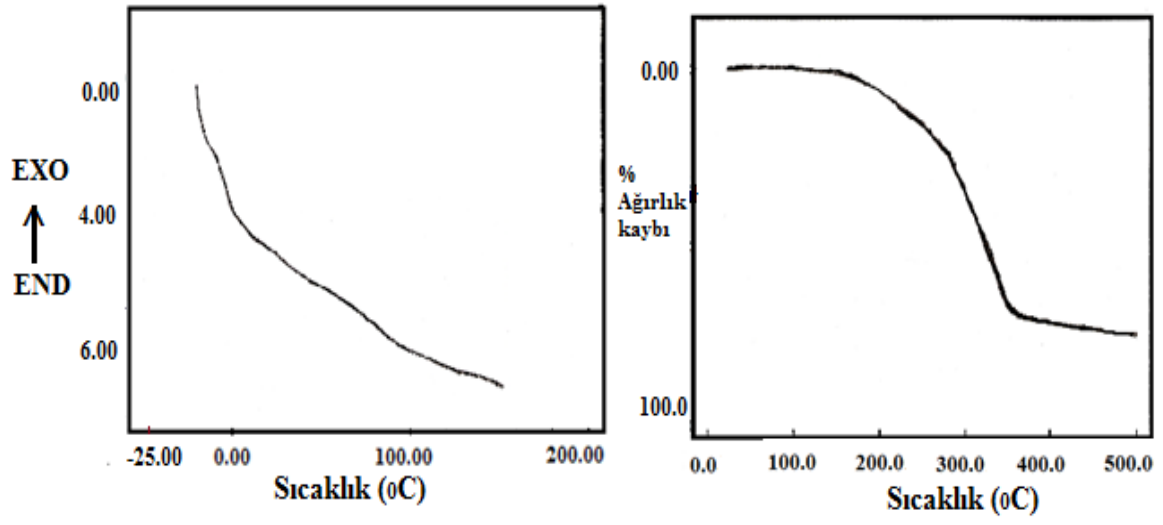
Şekil 3.62. Homo ve blok kopolimerlerin DSC eğrileri a) PEFP-b-Pε-CL-b-PEMA b) PEFP-b-Pε-CL-b-PMMA c) PEFP-b-Pε-CL-b-PST d) PEFP-ko-ε-CL-b-PBMA

3.23.6. PNMO ve Pε-CL Homo ve Kopolimerlerinin TGA ve DSC Ölçümleri

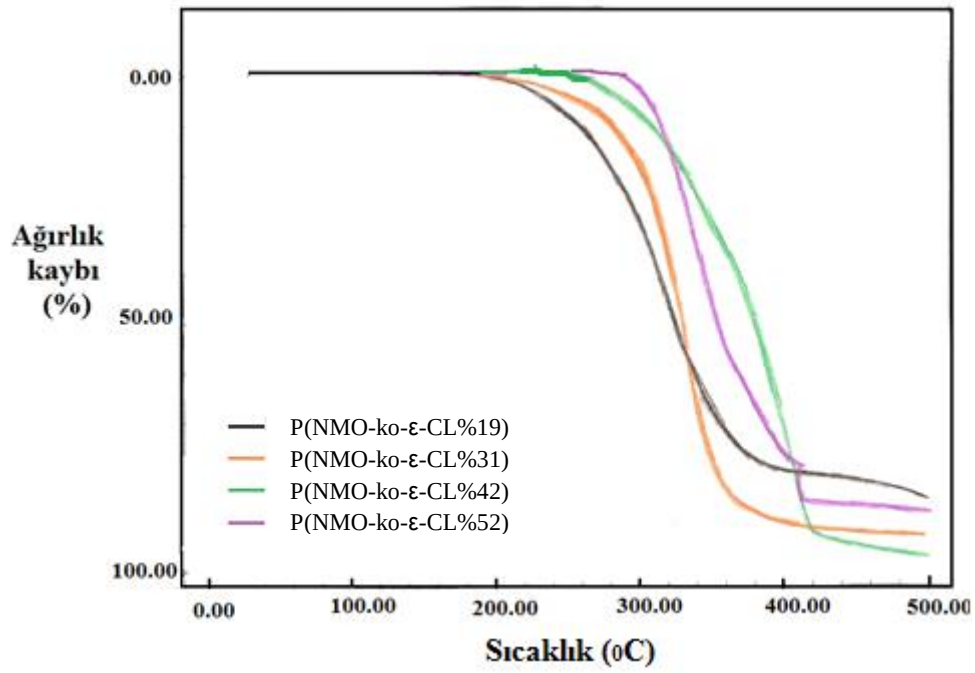
PNMO, Pε-CL homopolimerlerinin ve değişik yüzdelerdeki kopolimerlerinin TGA ve DSC verileri Tablo 3.48’de, eğrileri ise Şekil 3.63, 3.64 ve 3.65’de gösterildi.

Tablo 3.48. Homo ve kopolimerlerin DSC ve TGA verileri

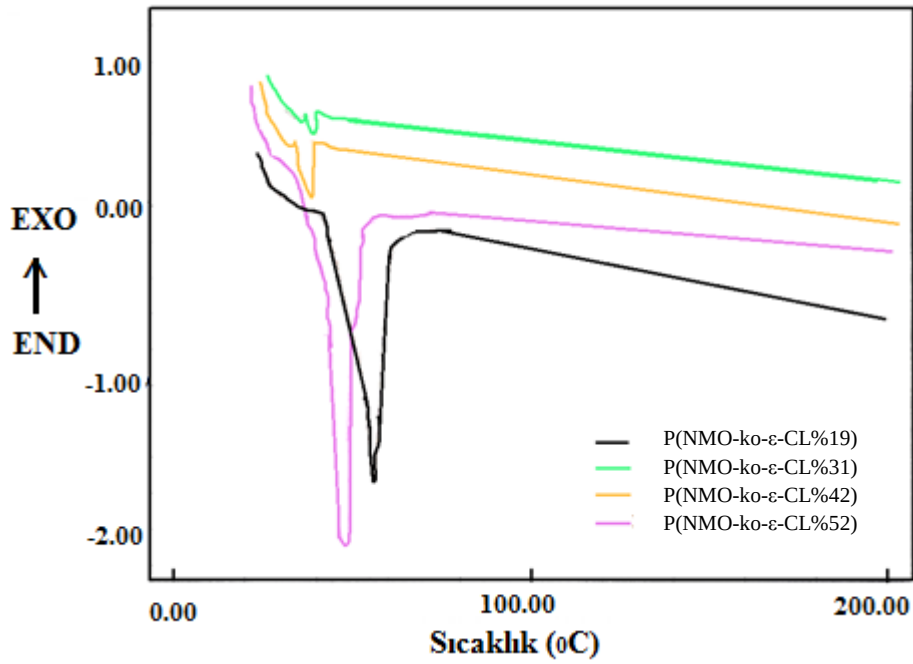
Polimerler	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T%50 (°C)	350 °C’de %Ağırlık kaybı	500°C’deki %Artık
(PNMO)	-2	170	351	333	69	24
(NMO-ko- ε-CL%19)	46	228	380	325	65	18
(NMO-ko- ε-CL%31)	48	251	380	333	79	11
(PNMO-ko- ε-CL%42)	51	282	420	383	28	5
(PNMO-ko- ε-CL%52)	55	300	420	358	41	13
Pε-CL	72	290	420	380	33	3



Şekil 3.63. PNMO'nun DSC ve TGA eğrileri



Şekil 3.64. Kopolimerlerin TGA eğrileri



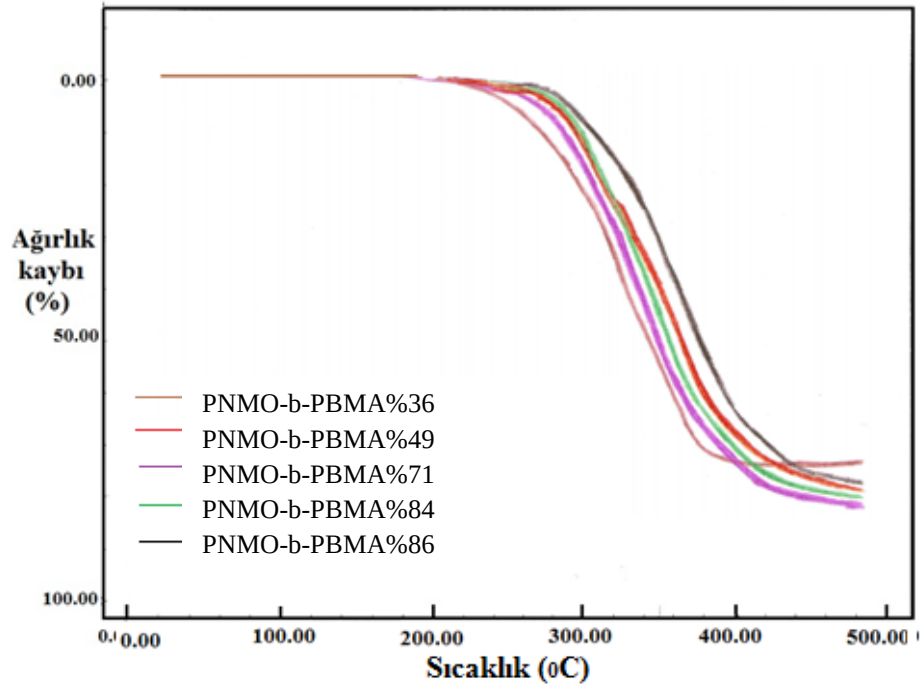
Şekil 3.65. Kopolimerlerin DSC eğrileri

3.23.7. PNMO-b-PBMA Kopolimerler Serisinin TGA ve DSC Ölçümleri

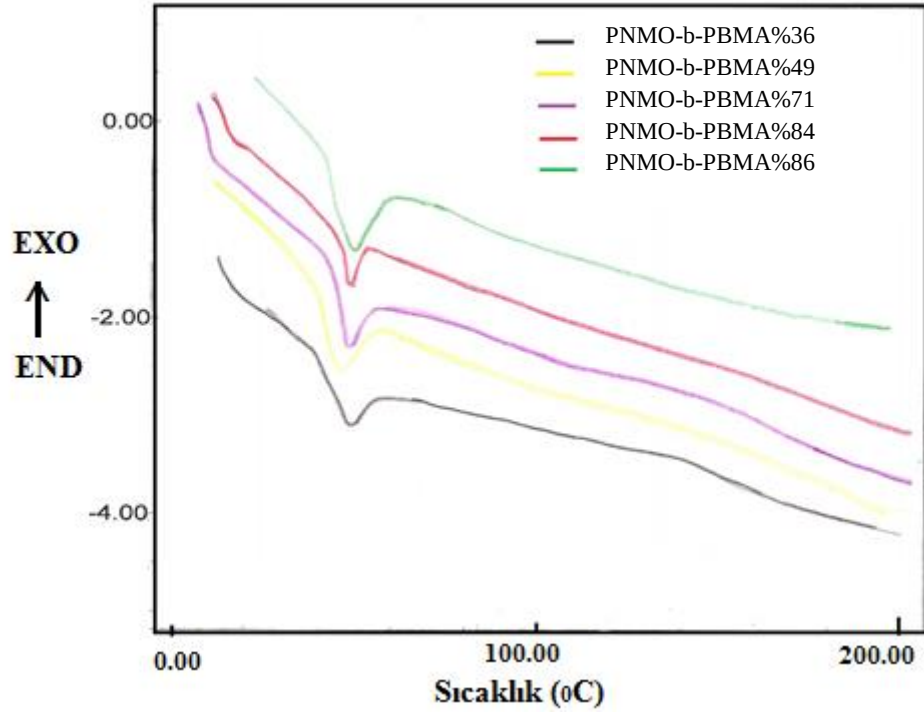
PNMO makrobaşılatıcısı kullanılarak hazırlanan blok kopolimerlerin termal bozunmaları TGA termogramından, camısı geçiş sıcaklıkları da DSC ölçümleriyle belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri, 10°C/dk ısıtma hızıyla 500°C'ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Hazırlanan blok kopolimerlerin DSC ve TGA sonuçları Tablo 3.49'da, eğrileri ise Şekil 3.66 ve 3.67'de gösterildi.

Tablo 3.49. Homo ve kopolimerlerin DSC ve TGA verileri

Polimerler	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T%50 (°C)	350 °C'de %Ağırlık kaybı	500°C'deki %Artık
PNMO	-2	170	351	333	69	24
PNMO-b-BMA%36	56	251	388	370	38	19
PNMO-b-BMA%49	59	262	435	361	35	13
PNMO-b-BMA%71	60	265	435	383	31	12
PNMO-b-BMA%84	60	281	435	350	50	14
PNMO-b-BMA%86	61	289	460	381	23	18



Şekil 3.66. Kopolimerlerin TGA eğrileri



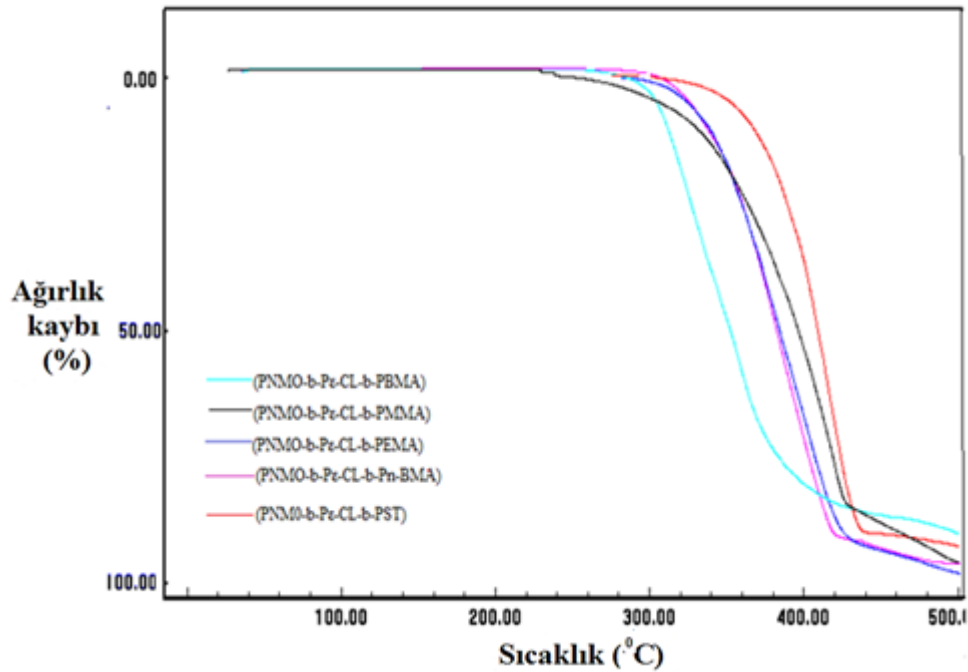
Şekil 3.67. Kopolimerlerin DSC eğrileri

3.23.8. (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PMMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-Pn-BMA) Tipi Blok Kopolimerlerin TGA ve DSC Ölçümleri

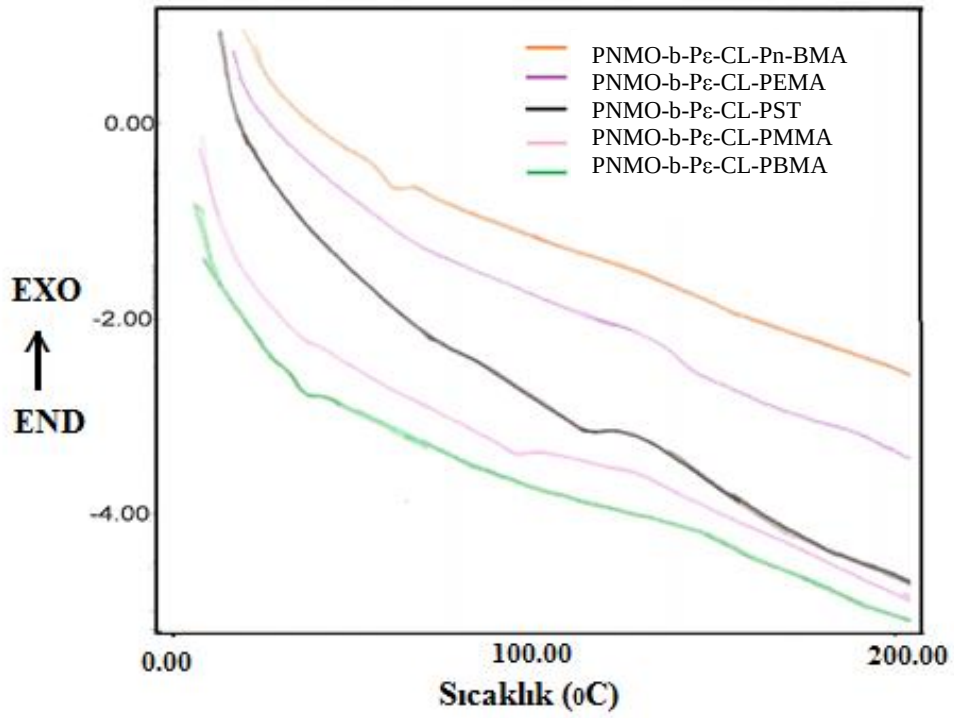
ABC tipi blok kopolimerlerin TGA ve DSC verileri Tablo 3.50’de, eğrileri ise Şekil 3.68 ve 3.69’da gösterildi.

Tablo 3.50. AB ve ABC Tipi kopolimerlerin DSC ve TGA verileri

Polimerler	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T%50 (°C)	350 °C’de %Ağırlık kaybı	500°C’deki %Artık
(PNMO-b- ϵ -CL%88)	57	295	420	350	50	11
(PNMO-b-P ϵ -CL-b-PMMA)	97	296	420	390	23	3
(PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST)	117	343	434	402	8	6
(PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA)	134	309	440	380	30	2
(PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA)	45	282	480	350	50	8
(PNMO-b-P ϵ -CL-b-Pn-BMA)	65	310	420	380	19	3



Şekil 3.68. Kopolimerlerin TGA eğrileri



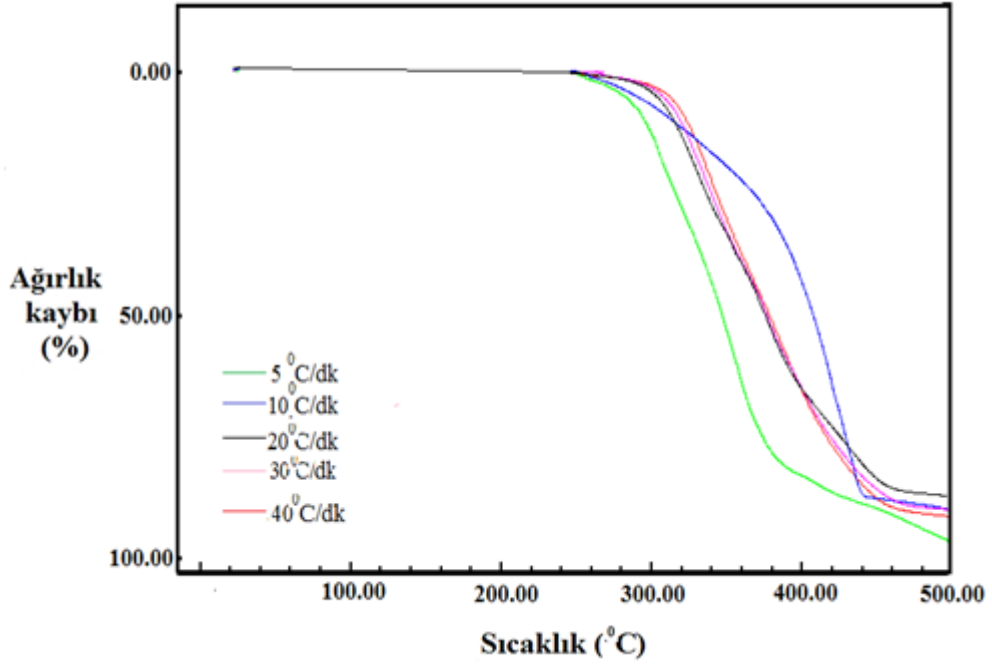
Şekil 3.69 Kopolimerlerin DSC eğrileri

3.23.9. (PEFP-b-Pε-CL-b-PBMA), (PNMO-b-Pε-CL-b-PEMA) Kopolimerleri ile PNMO Homopolimerinin Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Ölçümleri

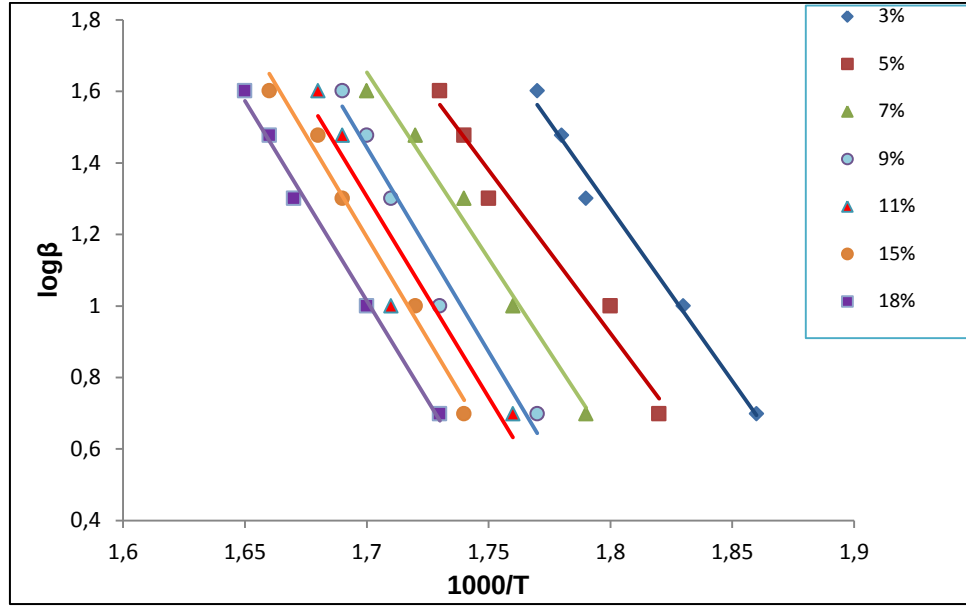
Polimerlerin termal bozunmalarını incelemek ve buna bağlı olarak bozunmalarına yönelik aktivasyon enerjilerini hesaplamak amacıyla azot atmosferinde ısıtılan belirli miktardaki polimerler 5, 10, 20, 30 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Elde edilen termogramlar Şekil 3.70, 3.74 ve 3.78'de; sonuçları ise Şekil 3.71 , 3.72, 3.73, 3.75, 3.76, 3.77, 3.79, 3.80 ve 3.81'de gösterildi. Verileri Tablo 3.51, 3.52 ve 3.53'de verildi. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanarak, Flynn-Wall-Ozawa, Kissenger ve Tang metoduna göre polimerin bozunmasına yönelik aktivasyon enerjileri belirlendi.

Tablo 3.51. PEFP-b-Pε-CL-b-PBMA kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri

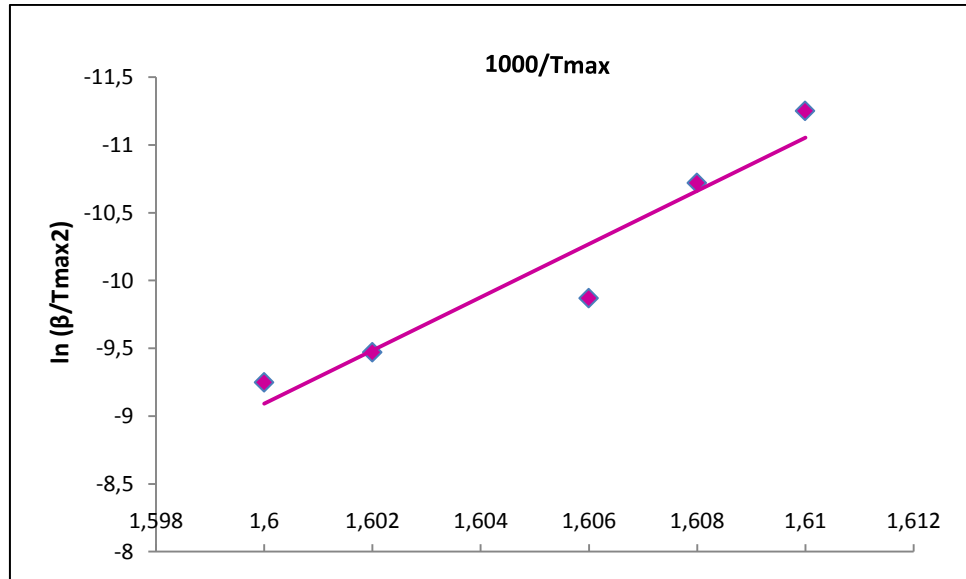
Isıtma hızı	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T%50 (°C)	350 °C'de %Ağırlık kaybı	500°C'deki %Artık
5	281	500	348	58	5
10	263	420	410	20	10
20	290	460	379	32	12
30	305	460	380	35	8
40	310	460	381	28	10



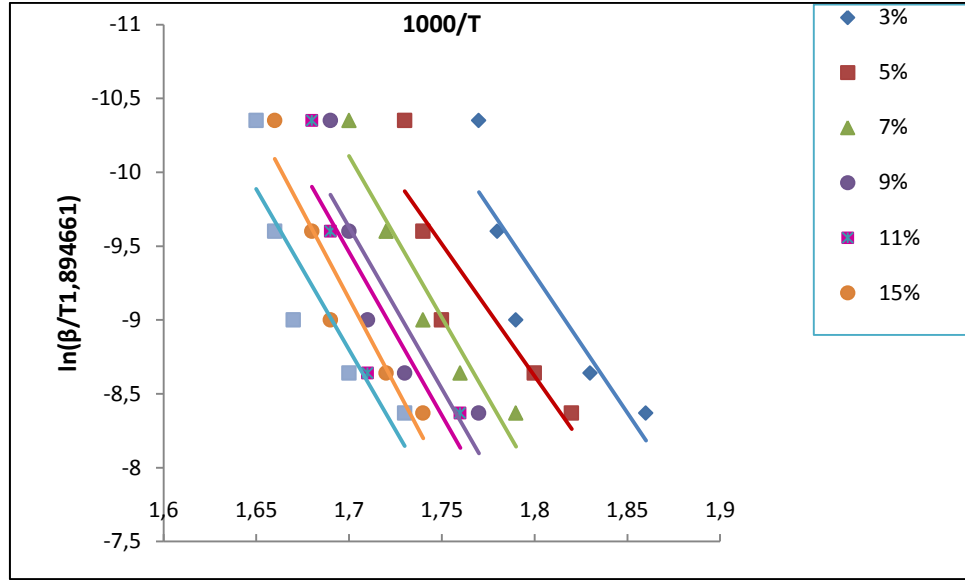
Şekil 3.70. PEFP-b-Pε-CL-b-PBMA kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri



Şekil 3.71. PEFB-b-Pε-CL-b-PBMA kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri



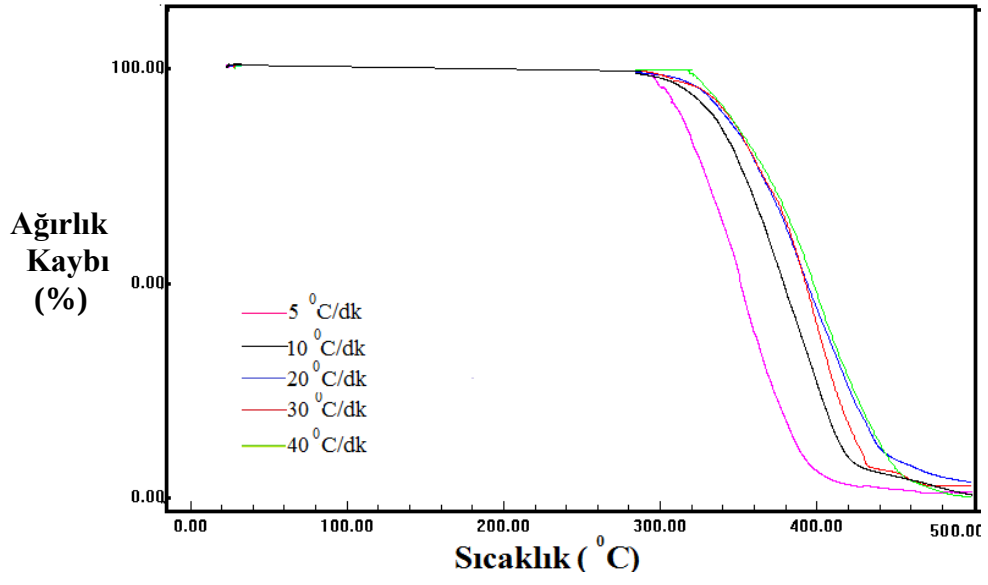
Şekil 3.72. PEFB-b-Pε-CL-b-PBMA kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Kissinger eğrileri



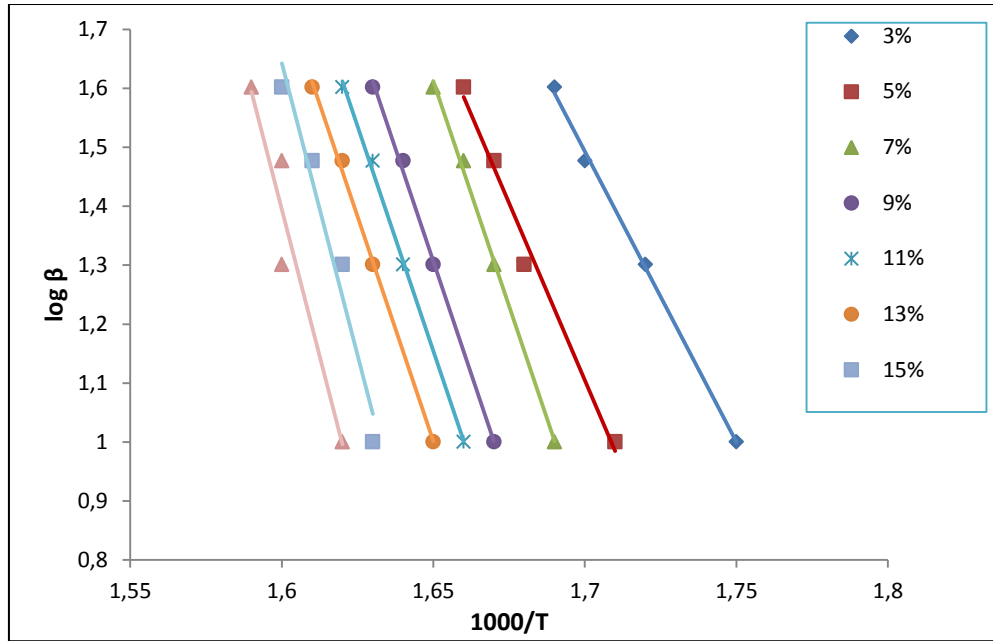
Şekil 3.73. PEFP-b-Pε-CL-b-PBMA kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Tang eğrileri

Tablo 3.52. PNMO-b-Pε-CL-b-PEMA kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri

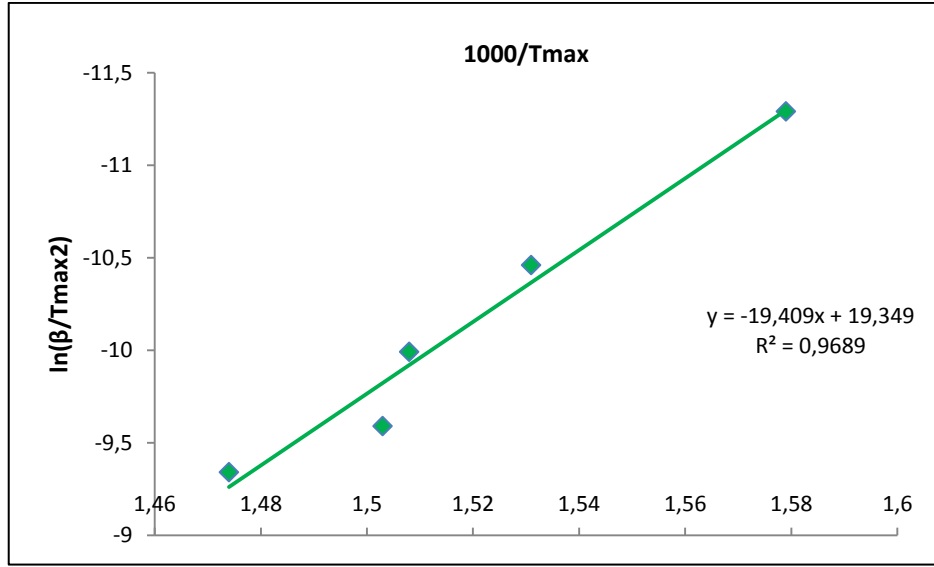
Isıtma hızı	$T_{baş}(^{\circ}C)$	$T_{son}(^{\circ}C)$	$T_{\%50}(^{\circ}C)$	350 °C'de %Ağırlık kaybı	500°C'deki %Artık
5	291	410	365	38	0
10	309	440	380	30	2
20	330	460	402	14	5
30	321	470	400	17	2
40	320	480	405	15	0



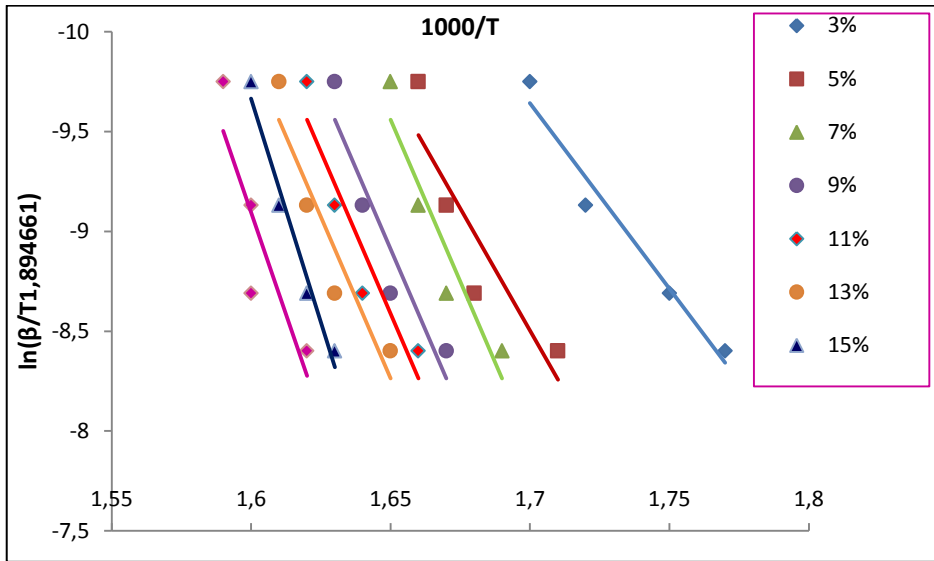
Şekil 3.74. PNMO-b-Pε-CL-b-PEMA kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri



Şekil 3.75. PEFP-b-Pε-CL-b-PEMA kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri



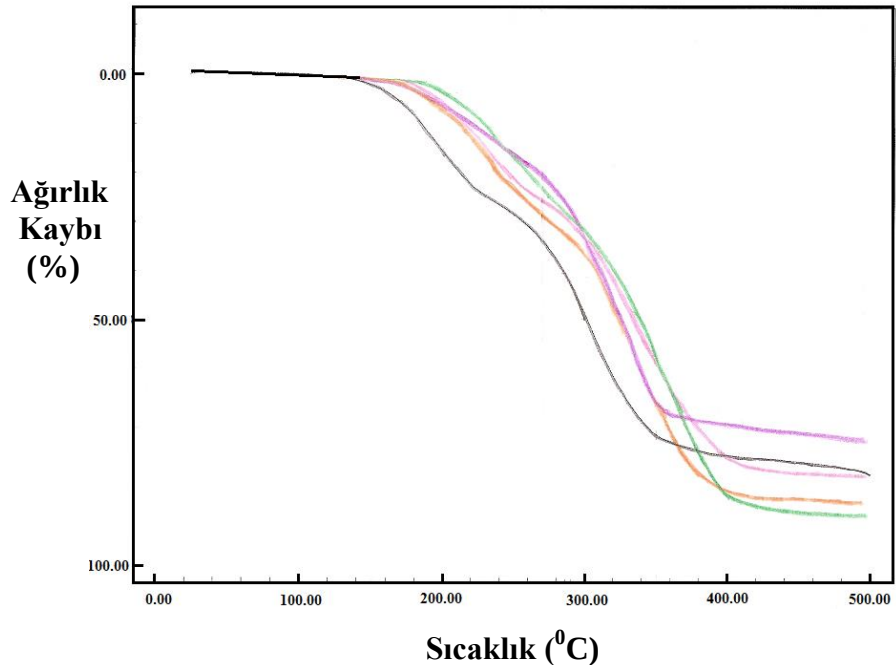
Şekil 3.76. PEFP-b-Pε-CL-b-PEMA kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Kissenger eğrileri



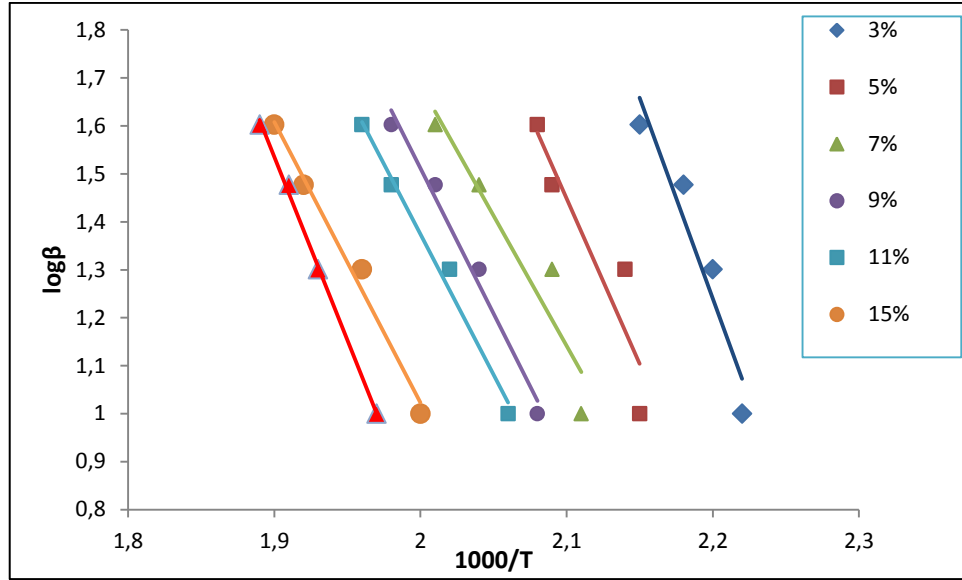
Şekil 3.77. PEFP-b-Pε-CL-b-PEMA kopolimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Tang eğrileri

Tablo 3.53. PNMO'nun farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri

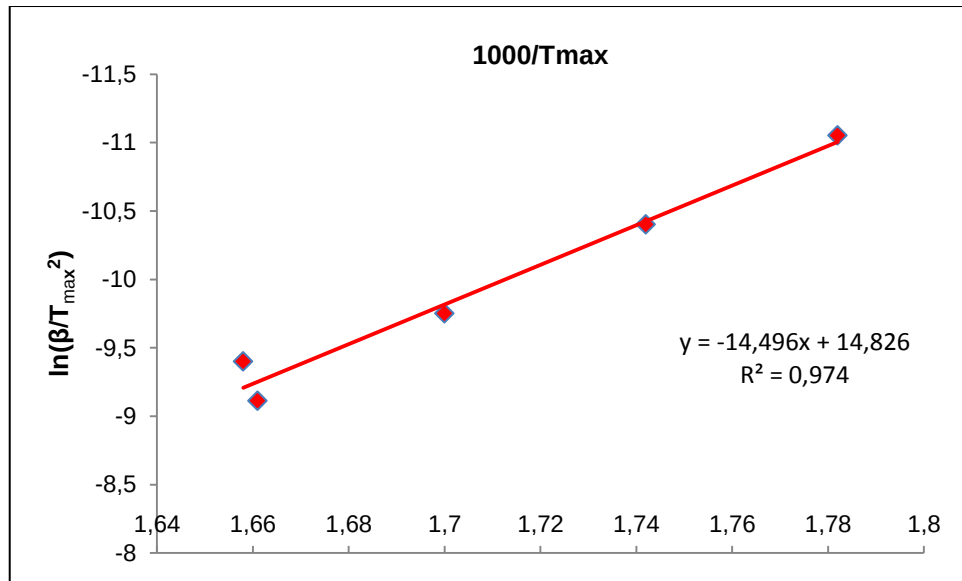
Isıtma hızı	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T%50 (°C)	350 °C'de %Ağırlık kaybı	500°C'deki %Artık
5	150	350	301	72	20
10	170	351	333	69	24
20	180	380	330	66	12
30	188	400	340	59	12
40	170	395	340	59	17



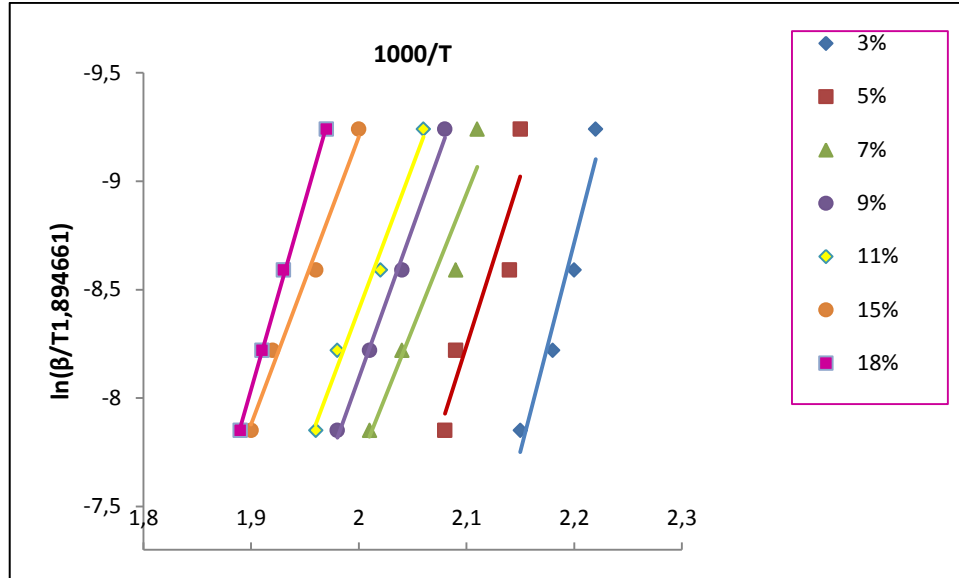
Şekil 3.78. PNMO'nun farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri



Şekil 3.79. PNMO'nun %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri



Şekil 3.80. PNMO'nun %3-18 bozunma aralığındaki Kissenger eğrileri



Şekil 3.81. PNMO'nun %3-18 bozunma aralığındaki Tang eğrileri

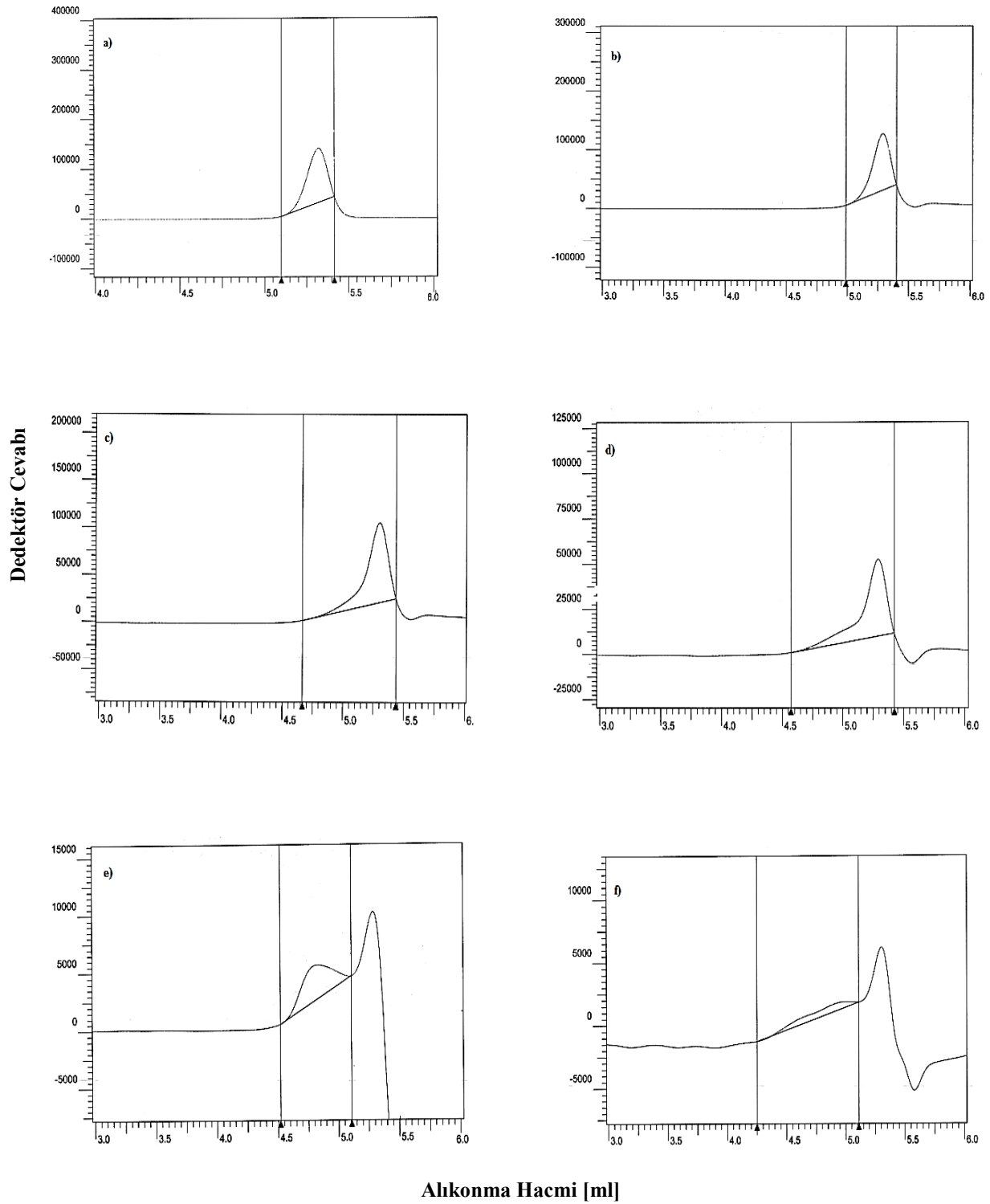
3.24. Polimerlerin GPC Ölçümleri

3.24.1. PFSBO-b-PMMA'nın GPC Ölçümleri

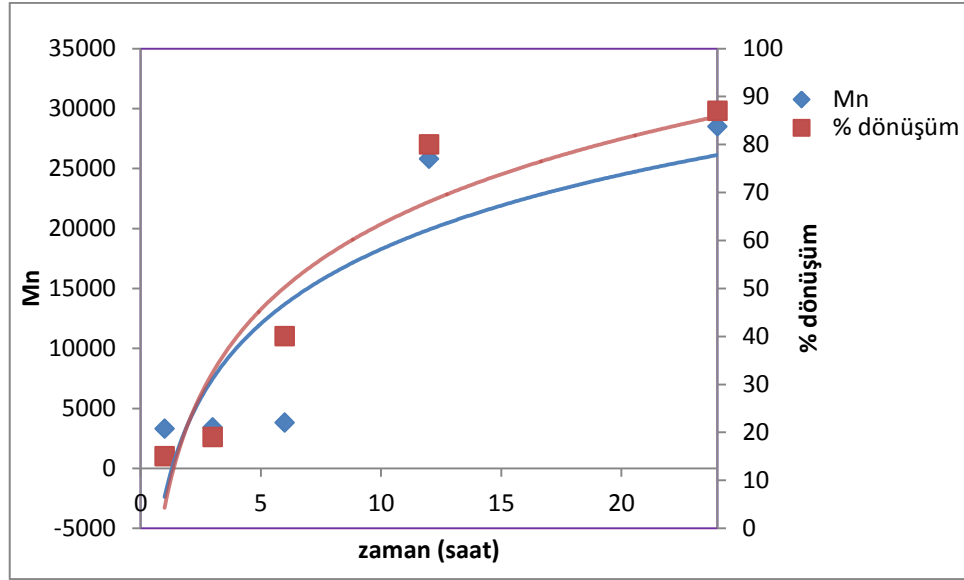
Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25°C'de, refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak, 1ml/dk çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da THF kullanıldı. PFSBO makrobaşılatıcısı kullanılarak bloklaşması incelenen PMMA kopolimerlerinin GPC ölçümleri Şekil 3.82'de, verileri ise Tablo 3.54'de verildi. Ayrıca polimerin dönüşüm yüzdesi ve sayıca ortalama molekül ağırlığı değerlerinin zamana karşı değişim grafiği Şekil 3.83'de verildi.

Tablo 3.54. PFSBO makrobaşılatıcısı ile MMA'nın kopolimerlerinin GPC sonuçları

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI
PFSBO makrobaşılatıcısı	2800	3000	3200	2900	1,07
PFSBO -b- PMMA%33	3300	3700	4046	3600	1,12
PFSBO -b- PMMA%61	3400	4400	7111	4400	1,29
PFSBO -b- PMMA%64	3800	6400	1474	6300	1,68
PFSBO -b- PMMA%73	25800	33000	40932	33000	1,28
PFSBO -b- PMMA%84	28500	53400	90908	53500	1,16



Şekil 3.82. Makrobaşılatıcı ve blok kopolimerlerin GPC eğrileri **a)** PFSBO makrobaşılatıcısı **b)** PFSBO-b-PMMA%33 **c)** PFSBO-b-PMMA%61 **d)** PFSBO-b-PMMA%64 **e)** PFSBO-b-PMMA%73 **f)** PFSBO-b-PMMA%84



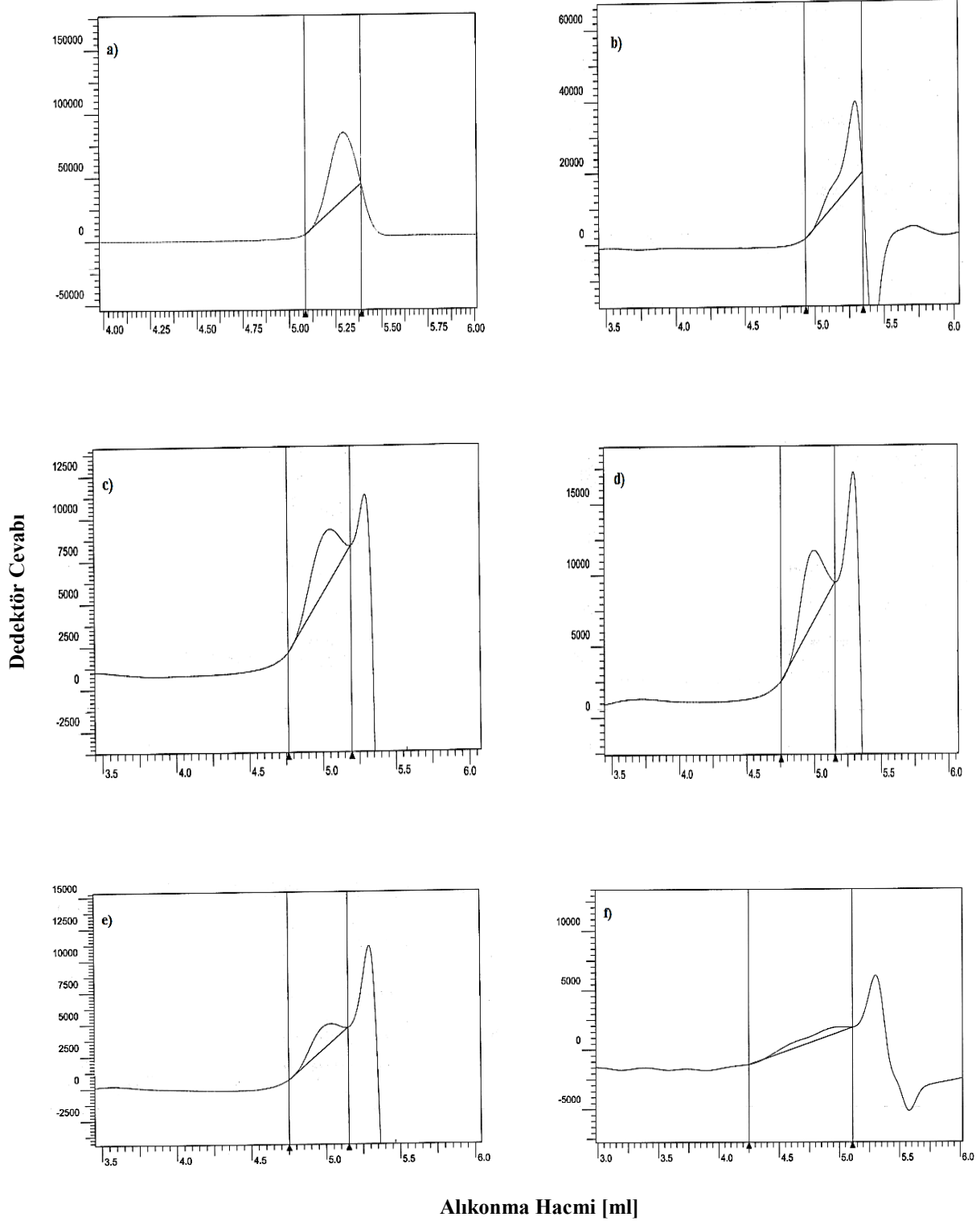
Şekil 3.83. PFSBO-b-PMMA polimerinin dönüşüm yüzdesi ve Mn değerlerinin zamana karşı değişim grafiği

3.24.2. P(FSBO-ko-ε-CL)-b- PMMA Polimerlerinin GPC Ölçümleri

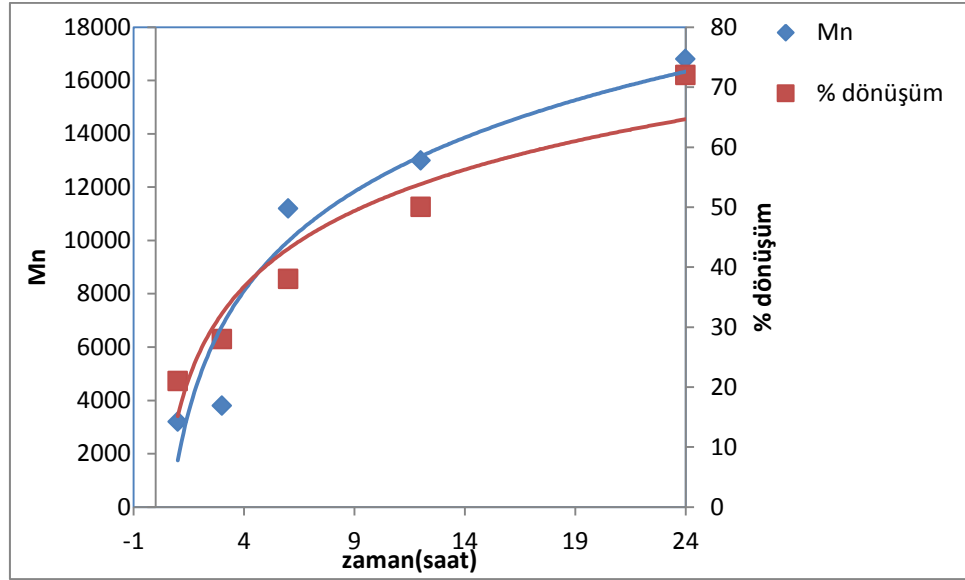
P(FSBO-ko-ε-CL%77) makrobaşılatıcı kullanılarak sentezlenen bir seri P(FSBO-ko-ε-CL%77-b-PMMA blok kopolimerlerinin GPC ölçümleri Şekil 3.84'de, verileri ise Tablo 3.55'de verildi. Ayrıca polimerin dönüşüm yüzdesi ve sayıca ortalama molekül ağırlığı değerlerinin zamana karşı değişim grafiği Şekil 3.85'de verildi.

Tablo 3.55. PFSBO-ko-ε-CL%77 makrobaşılatıcısı ile MMA'ın kopolimerlerinin GPC sonuçları

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI
P(FSBO-ko-ε-CL%77) makrobaşılatıcısı	3200	3450	3650	3450	1,07
P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA%52	3800	4400	5300	4400	1,16
P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA%71	11200	12800	14500	12800	1,14
P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA%75	12800	14000	15700	14200	1,09
P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA%82	13000	14500	16000	14500	1,11
P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA%86	16800	25400	39000	25400	1,51



Şekil 3.84. Makrobaşılatıcı ve blok kopolimerlerin GPC eğrileri **a)** P(FSBO-ko- ϵ -CL%77) makrobaşılatıcısı **b)** P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%52 **c)** P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%71 **d)** P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%75 **e)** P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%82 **f)** P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%86



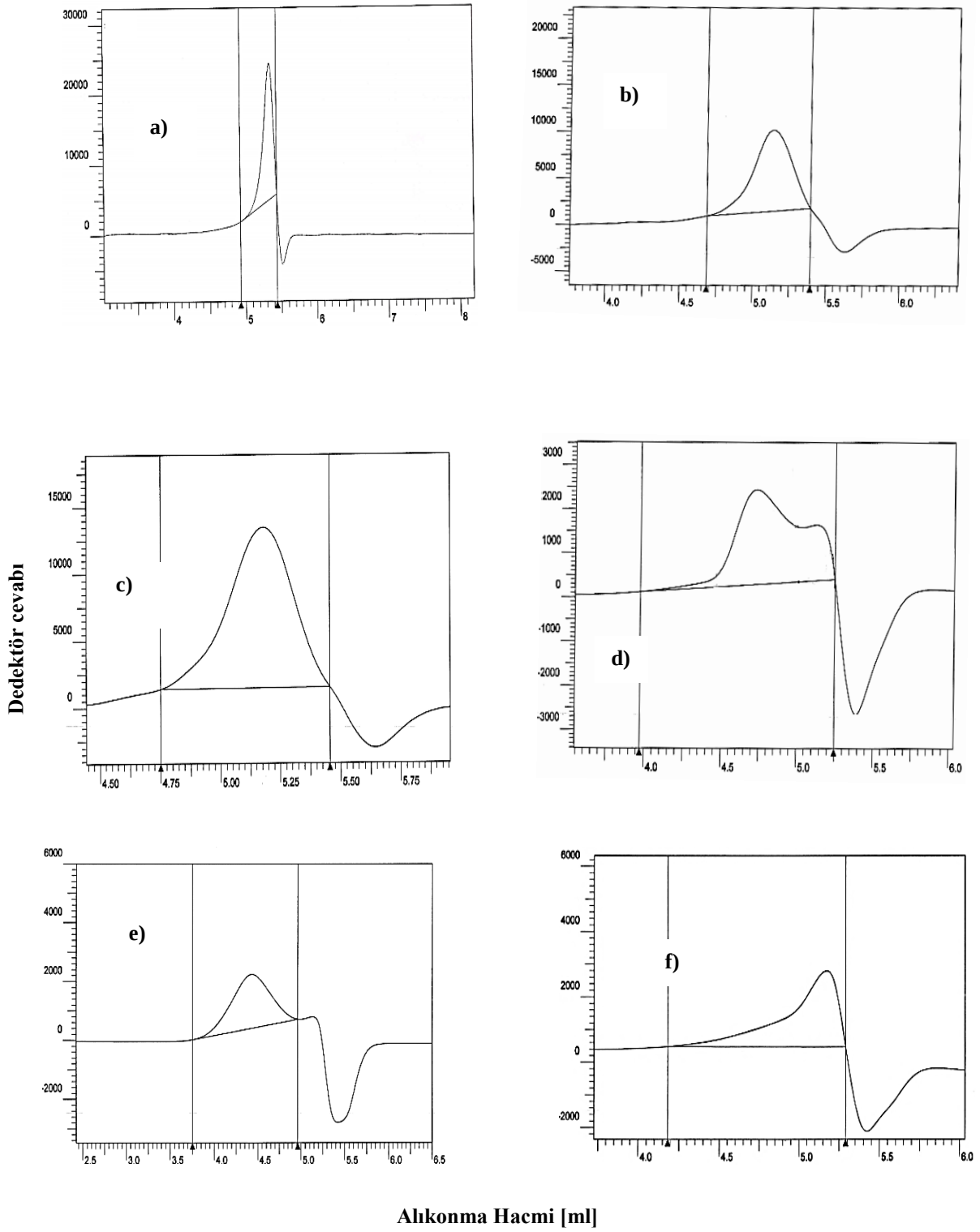
Şekil 3.85. P(FSBO-ko-ε-CL)-b-PMMA polimerinin dönüşüm yüzdesi ve Mn değerlerinin zamana karşı değişim grafiği

3.24.3. (PEFP-b-Pε-CL-b-PMMA), (PEFP-b-Pε-CL-b-PST), (PEFP-b-Pε-CL-b-PEMA), (PEFP-b-Pε-CL-b-PBMA) Blok Kopolimerlerinin GPC Ölçümleri

ABC tipi kopolimerlerinin GPC ölçümleri Şekil 3.86'da, verileri ise Tablo 3.56'da verildi.

Tablo 3.56. ABC tipi kopolimerlerinin GPC sonuçları

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI
PEFP	3000	3700	4800	3700	1,23
PEFP-b-Pε-CL%42 makrobaşılatıcısı	3650	7200	13500	7200	1,97
PEFP-b-Pε-CL-b-PMMA	87600	115000	159000	115000	1,31
PEFP-b-Pε-CL-b-PST	7700	21400	49600	21400	2,77
PEFP-b-Pε-CL-b-PEMA	17200	37500	58000	37500	2,18
PEFP-b-Pε-CL-b-PBMA	4800	8800	15500	8800	1,83



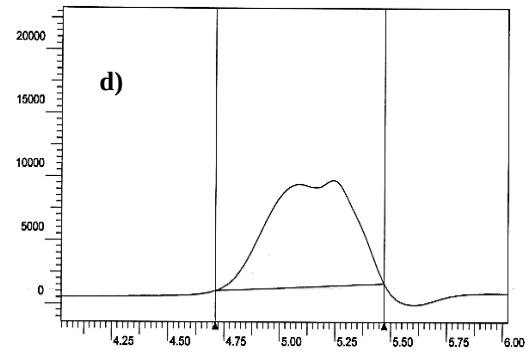
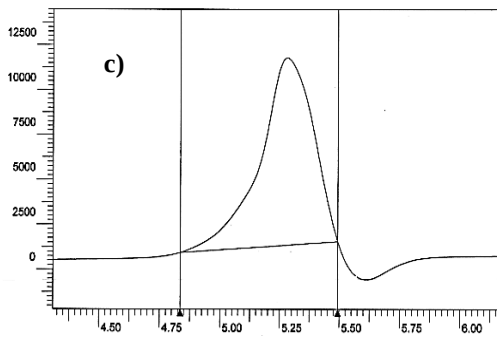
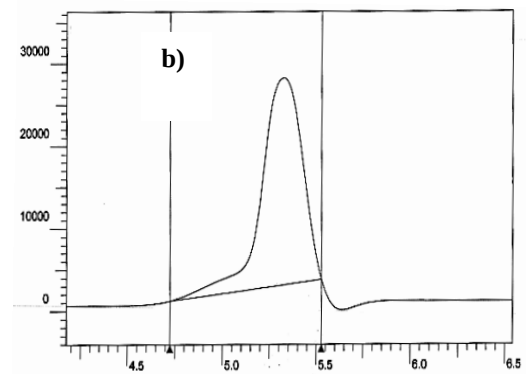
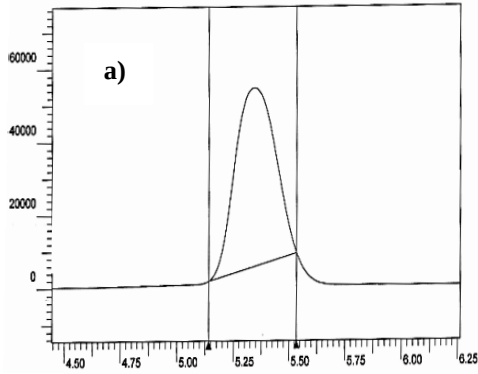
Şekil 3.86. Makrobaşılatıcı ve blok kopolimerlerin GPC eğrileri **a)**PEFP **b)** PEFP-b-P ϵ -CL%42 makrobaşılatıcısı **c)** PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA **d)** PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA **e)** PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST) **f)** PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA

3.24.4. PNMO-b-PBMA Polimerlerinin GPC Ölçümleri

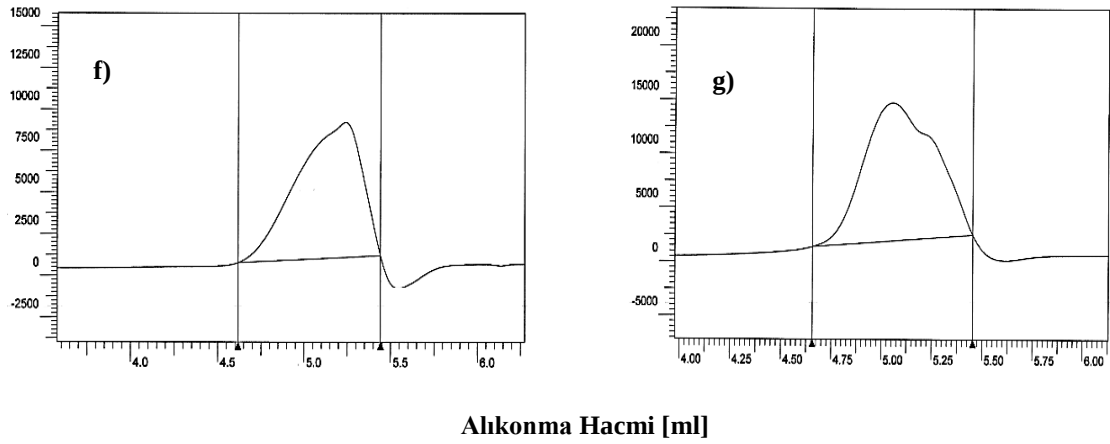
PNMO makrobaşılatıcı kullanılarak hazırlanan blok kopolimerlerin GPC ölçümleri Şekil 3.87’de, verileri ise Tablo 3.57’de verildi. Ayrıca polimerin dönüşüm yüzdesi ve sayıca ortalama molekül ağırlığı değerlerinin zamana karşı değişim grafiği Şekil 3.88’de verildi.

Tablo 3.57. PNMO makrobaşılatıcısı ile BMA’nın kopolimerlerinin GPC sonuçları

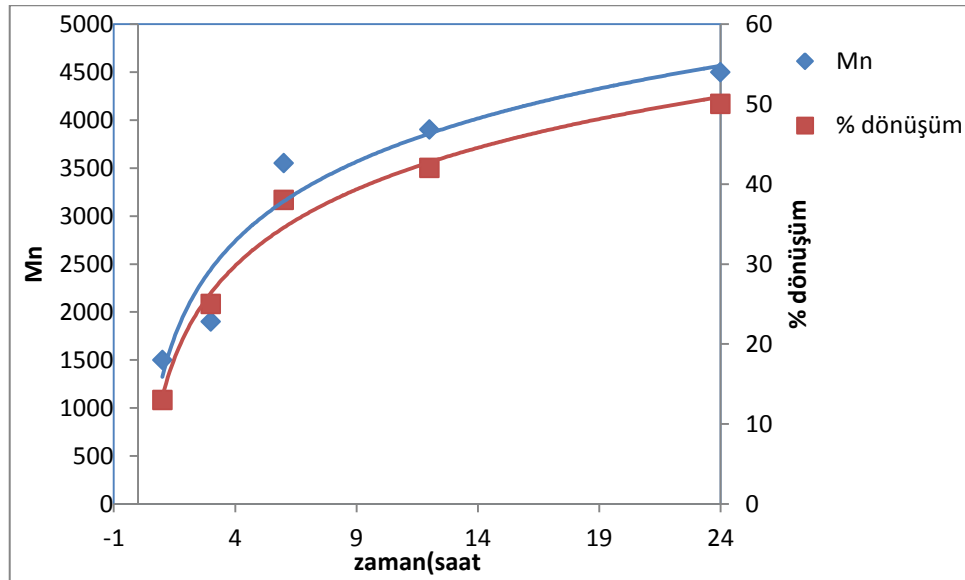
Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI
PNMO makrobaşılatıcısı	1200	1500	1950	1500	1,25
PNMO -b- PBMA%36	1500	3000	10100	3000	2,00
PNMO -b- PBMA%49	1900	3500	7500	3500	1,84
PNMO -b- PBMA%71	3550	9200	1750	9200	1,59
PNMO -b- PBMA%84	3900	10500	21900	10500	1,69
PNMO -b- PBMA%86	4500	11000	19400	11000	1,45



Dedektör Cevabı



Şekil 3.87. Makrobaşılatıcı ve blok kopolimerlerin GPC eğrileri **a)** PNMO makrobaşılatıcısı **b)** PNMO -b- PBMA%36 **c)** PNMO -b- PBMA%49 **d)** PNMO -b- PBMA%71 **e)** PNMO -b- PBMA%84 **f)** PNMO -b- PBMA%86



Şekil 3.88. PNMO-b- PBMA polimerinin dönüşüm yüzdesi ve Mn değerlerinin zamana karşı değişim grafiği

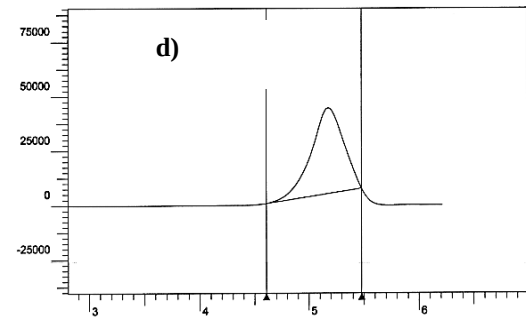
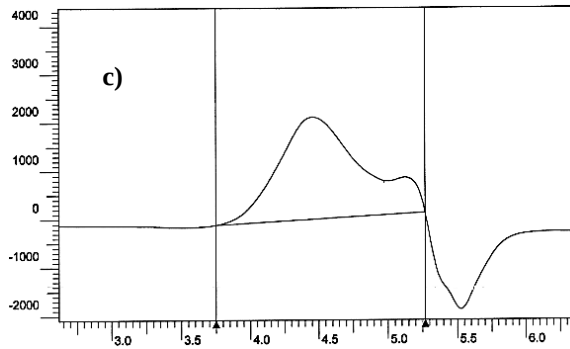
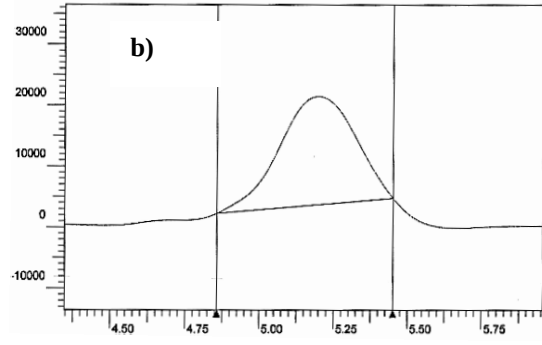
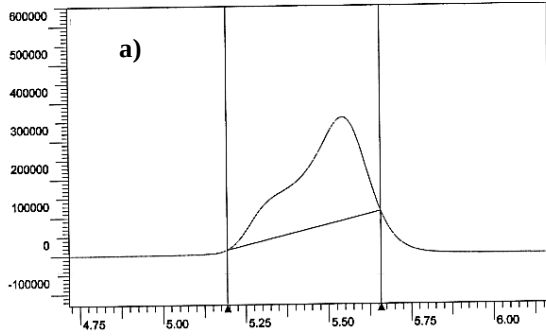
3.24.5. (PNMO-b-P ϵ -CL-b- PMMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-Pn-BMA) Tipi Blok Kopolimerlerin GPC Ölçümleri

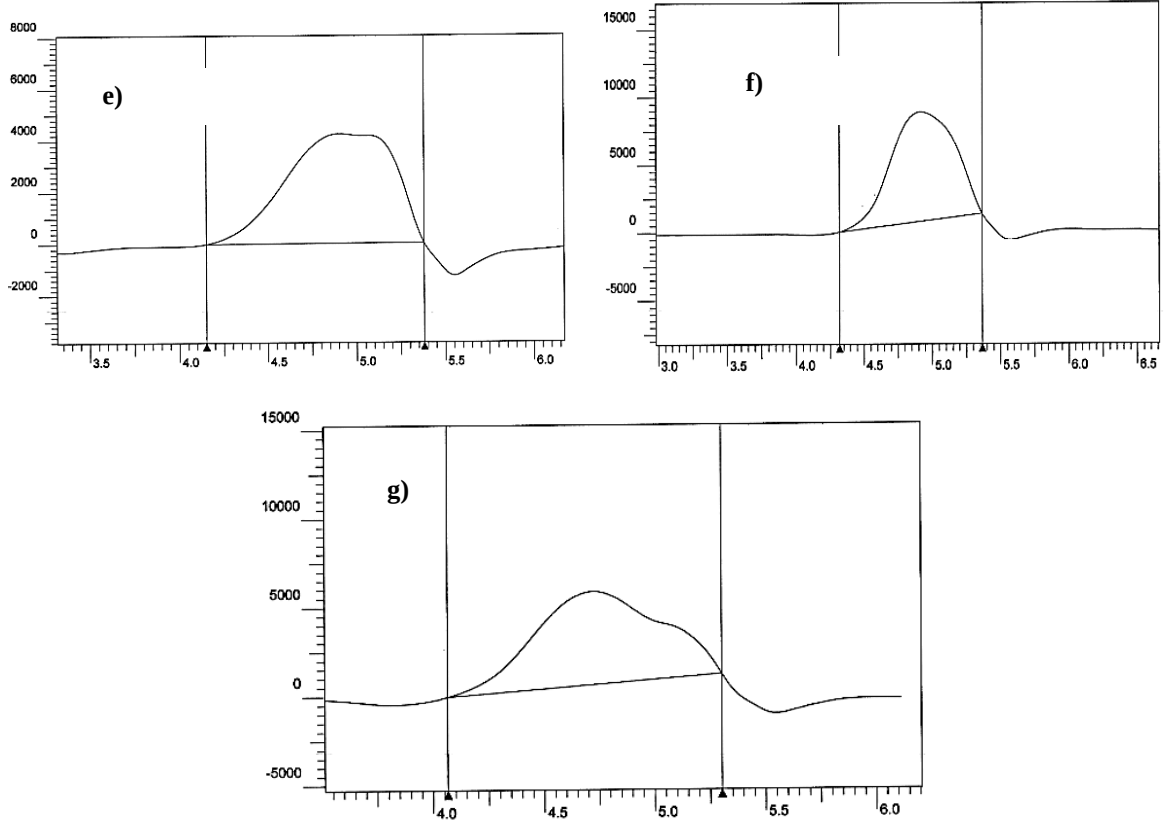
PNMO-b-P ϵ -CL%88 makrobaşılatıcısı kullanılarak sentezlenen triblok kopolimerlerin GPC ölçümleri Şekil 3.89’da, verileri ise Tablo 3.58’de verildi.

Polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları kullanılarak yapıdaki her bir birimin mer sayısı belirlendi.

Tablo 3.58. PNMO-b- ϵ -CL%88 makrobaşılatıcısı ile Hazırlanan ABC Kopolimerlerin GPC sonuçları

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI
PNMO	900	1400	2100	1400	1,55
PNMO-b- ϵ -CL%88 makrobaşılatıcısı	5400	8100	1200	8200	1,50
PNMO-b- ϵ -CL-b-PMMA	44000	106000	154500	106200	2,41
PNMO-b- ϵ -CL-b-PST	5800	10200	16700	10200	1,76
PNMO-b- ϵ -CL-b-PEMA	16000	40000	70700	40000	2,50
PNMO-b- ϵ -CL-b-PBMA	16300	32000	50000	32000	1,96
PNMO-b- ϵ -CL-b-Pn-BMA	29000	61500	92800	61500	2,12



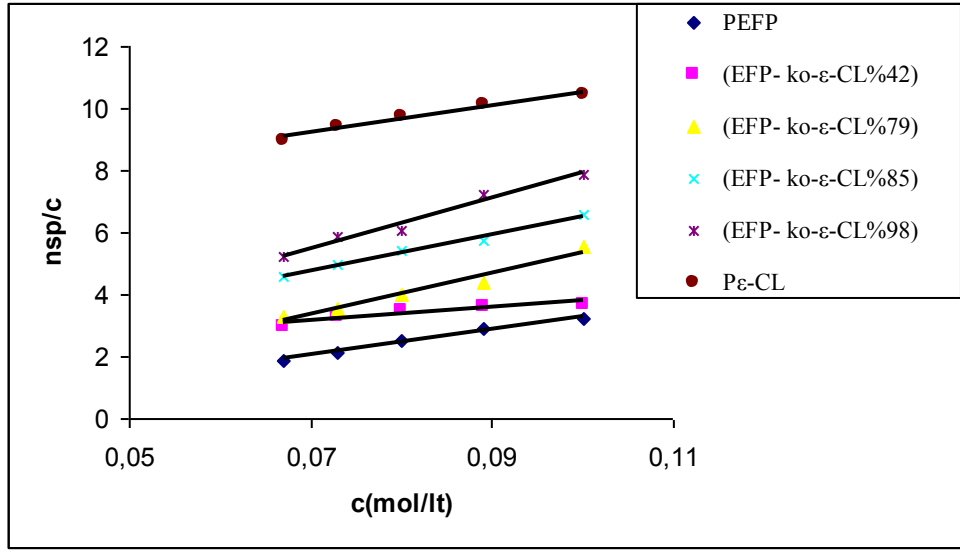


Şekil 3.89. Makrobaşılatıcı ve blok kopolimerlerin GPC eğrileri **a)** PNMO **b)** PEFP-b-P ϵ -CL%88 makrobaşılatıcısı **c)** PNMO-b- ϵ -CL-b-PMMA **d)** PNMO-b- ϵ -CL-b-PST **e)** PNMO-b- ϵ -CL-b-PEMA **f)** PNMO-b- ϵ -CL-b-PBMA **g)** PNMO-b- ϵ -CL-b-Pn-BMA

3.25. Polimerlerin Viskozite Ölçümleri

Kopolimerlerin viskozite ölçümleri, Ubbelohde viskozimetresi ile 25°C’de THF çözücüsü kullanılarak yapıldı. Polimerlerin intrinsik viskozitelerini belirlemek için, hazırlanan belirli derişimlerdeki polimerlerin akış süreleri ölçülerek spesifik viskozite hesaplandı. Spesifik viskozitenin polimer derişime oranı, polimer derişimine karşı grafiğe geçirilerek grafiğin kaymasından polimerlerin intrinsik viskoziteleri ($[\eta]$) belirlendi.

3.25.1. P(EFP- ko-ε-CL%42, 79, 85, 98) Polimerlerin Viskozite Ölçümleri

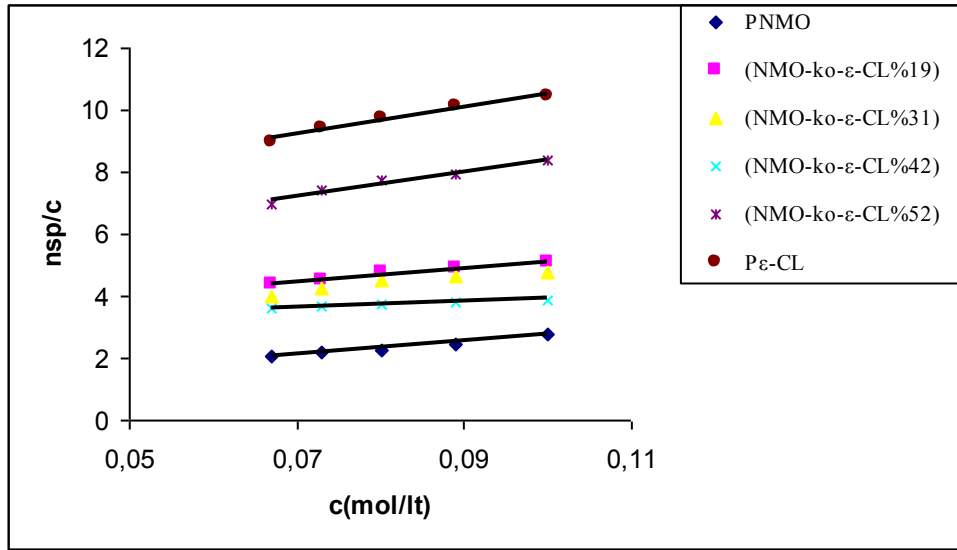


Şekil 3.90. Homo ve kopolimerlerin viskozite grafiği

Tablo 3.59. Homo ve kopolimerlerin oda sıcaklığında ölçülen intrinsik viskozite değerleri

Polimerler	İntrinsik vizkozite [η]
PEFP	0,84
P(EFP-ko-ε-CL%42)	1,04
P(EFP -ko-ε-CL%79)	1,90
P(EFP-ko-ε-CL%85)	2,26
P(EFP-ko-ε-CL%98)	4,84
Pε-CL	6,23

3.25.2. (PNMO), P(NMO-ko-ε-CL%19, %31, %42, %52), (Pε-CL) Homo ve Kopolimerlerinin Viskozite Ölçümleri



Şekil 3.91. Homo ve kopolimerlerin viskozite grafiği

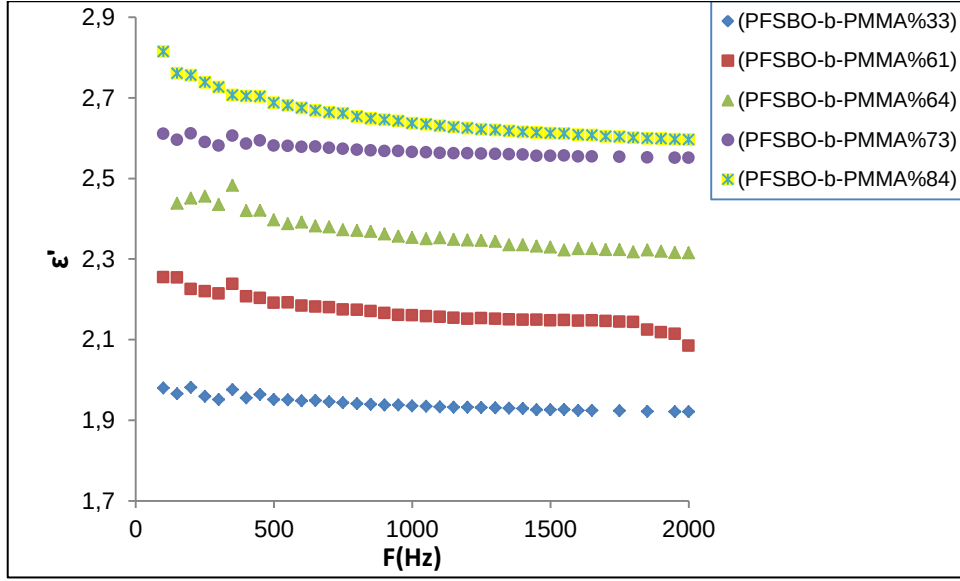
Tablo 3.60. Homo ve kopolimerlerin oda sıcaklığında ölçülen intrinsik viskozite değerleri

Polimerler	İntrinsik vizkozite $[\eta]$
PNMO	0,6
P(NMO-ko-ε-CL%19)	1,99
P(NMO-ko-ε-CL%31)	2,59
P(NMO-ko-ε-CL%42)	2,99
P(NMO-ko-ε-CL%52)	4,50
Pε-CL	6,23

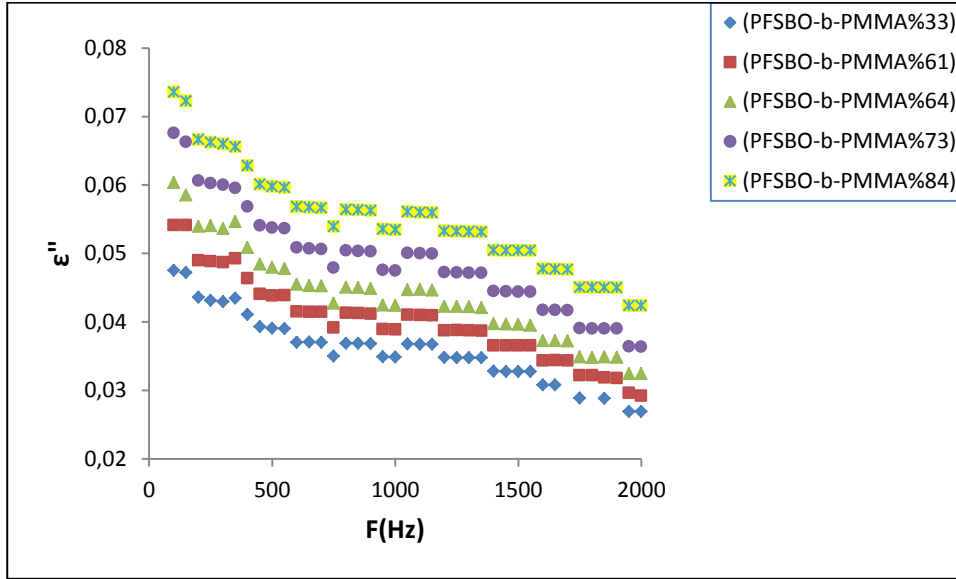
3.26. Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin dielektrik özellikleri impedans analizör ile incelendi. Bunun için belli miktarlardaki polimer örnekleri 4 ton basınç altında pellet haline getirilerek kalınlığı kumpas ile ölçüldü. Ardından pellet yüzeyleri gümüş boya ile boyanarak altın plakalar arasına yerleştirildi. Farklı frekanslarda ve sıcaklıklarda polimerlerin kapasitans, dielektrik kayıp faktörü, kondüktans, susseptans ve impedans gibi dielektrik parametreleri ölçüldü ve birbirleriyle karşılaştırıldı. Ayrıca polimerler kütlece %5, %10, %15 oranlarında EuCl_3 ile homojen olarak karıştırılarak pellet haline getirildi ve dielektrik parametreleri ölçüldü.

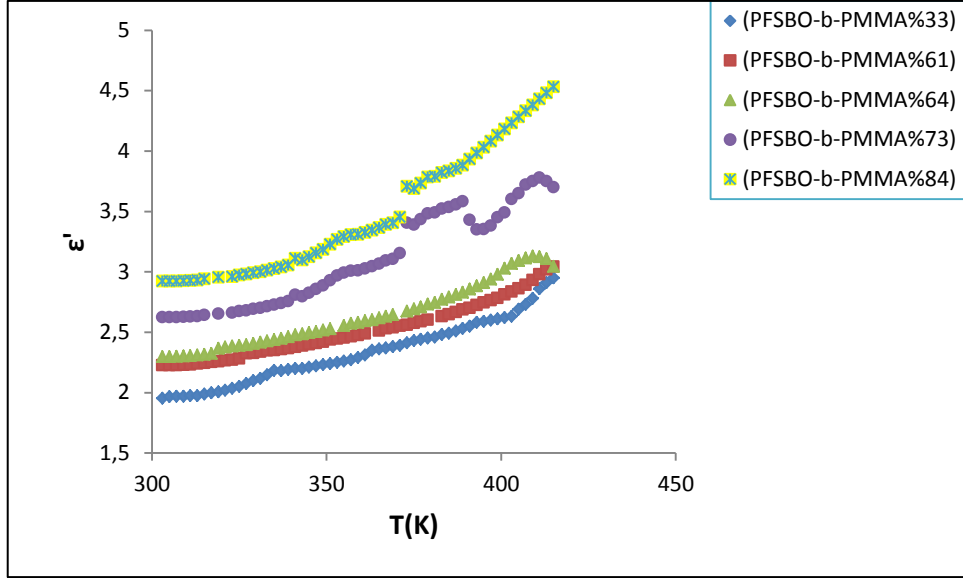
3.26.1. PFSBO-b-PMMA Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri



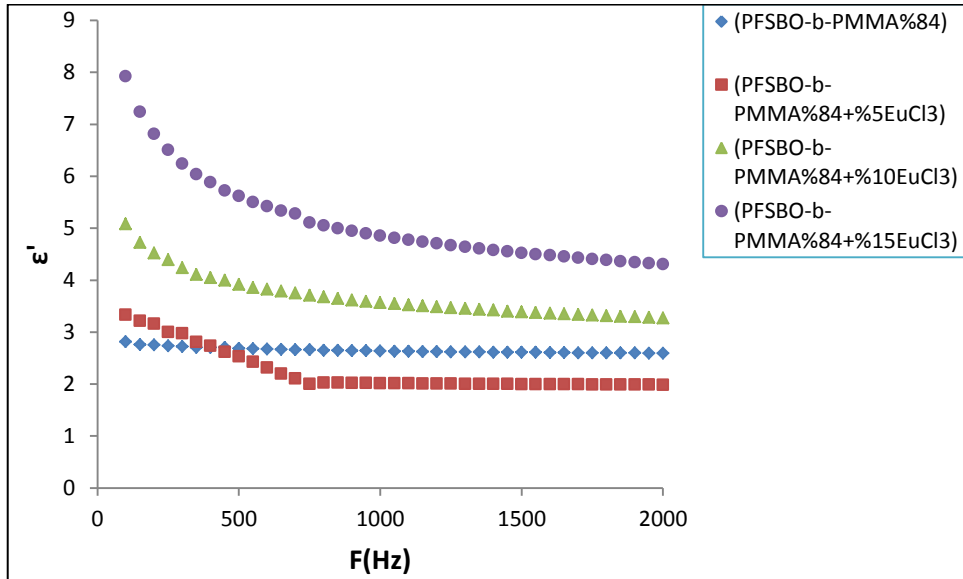
Şekil 3.92. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği



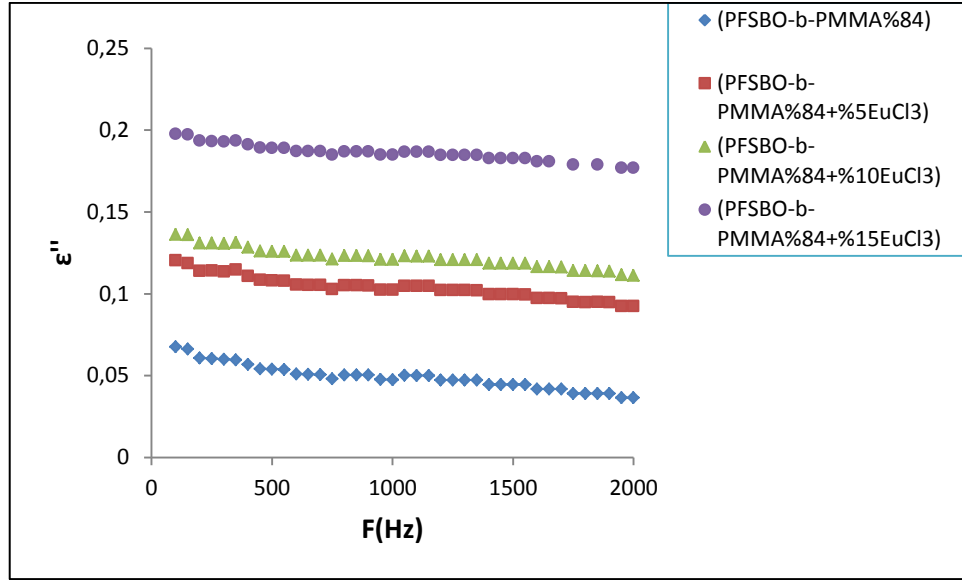
Şekil 3.93. Polimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği



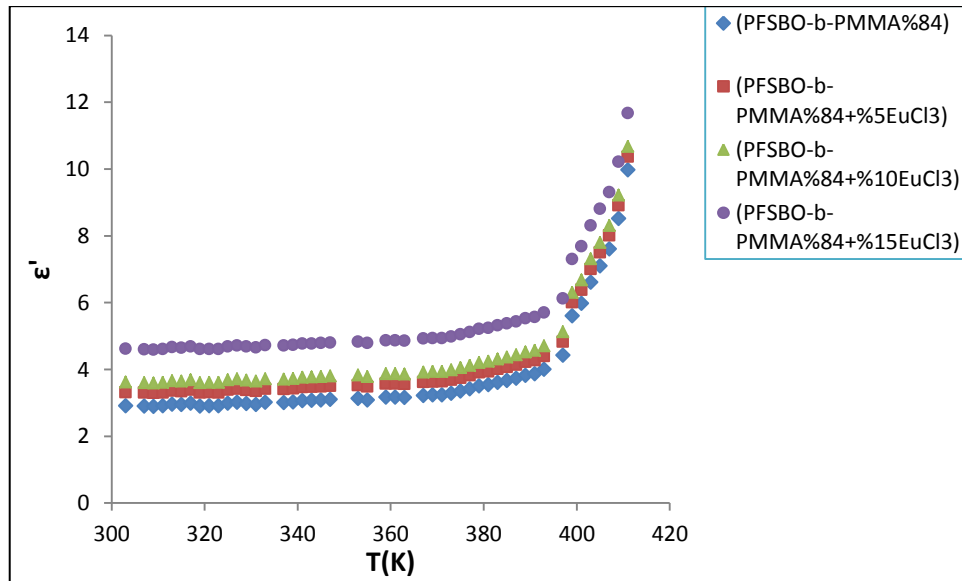
Şekil 3.94. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 3.95. (PFSBO-b-PMMA%84) polimerlerinin saf ve EuCl_3 ile doplanmış hallerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği

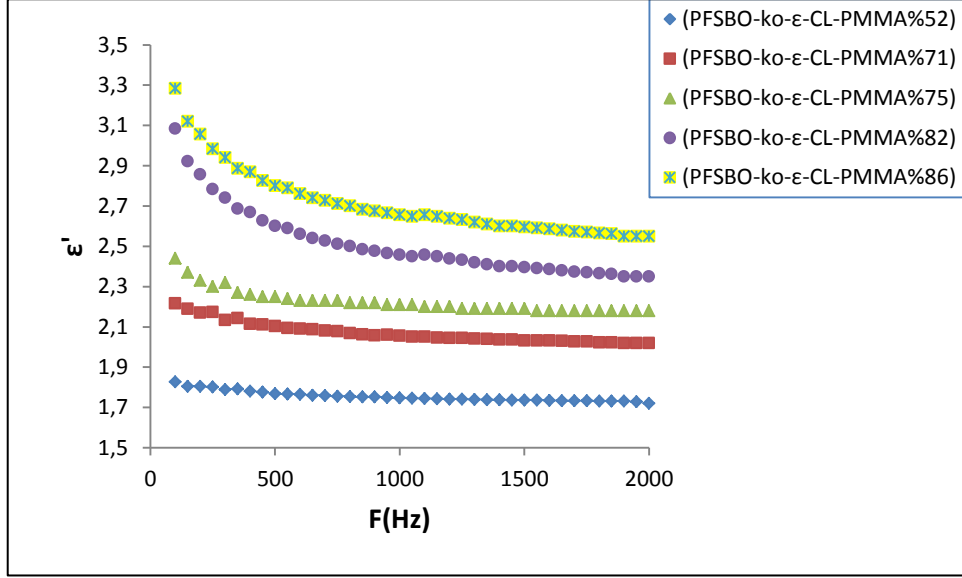


Şekil 3.96. (PFSBO-b-PMMA%84) polimerlerinin saf ve EuCl_3 ile doplanmış hallerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği

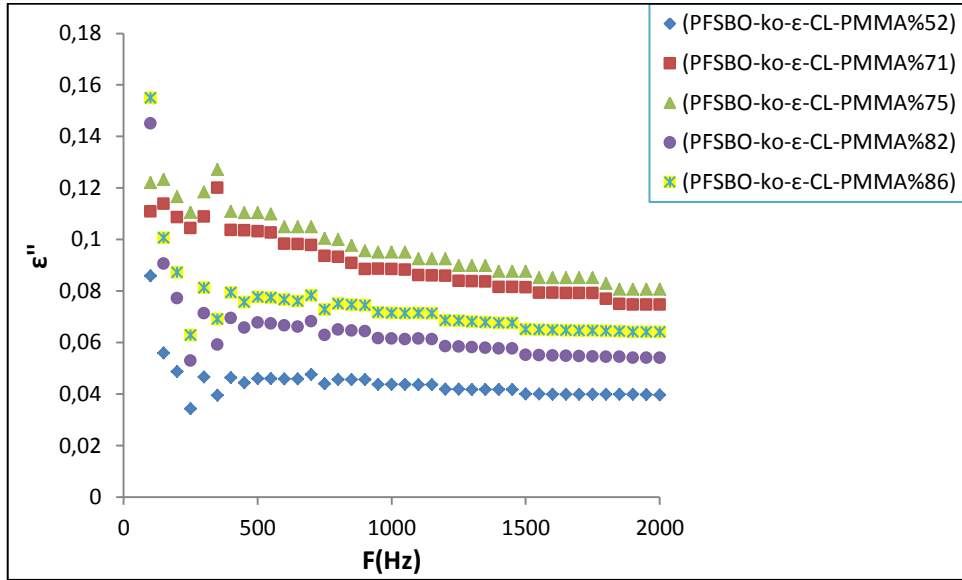


Şekil 3.97. (PFSBO-b-PMMA%84) polimerlerinin saf ve EuCl_3 ile doplanmış hallerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği

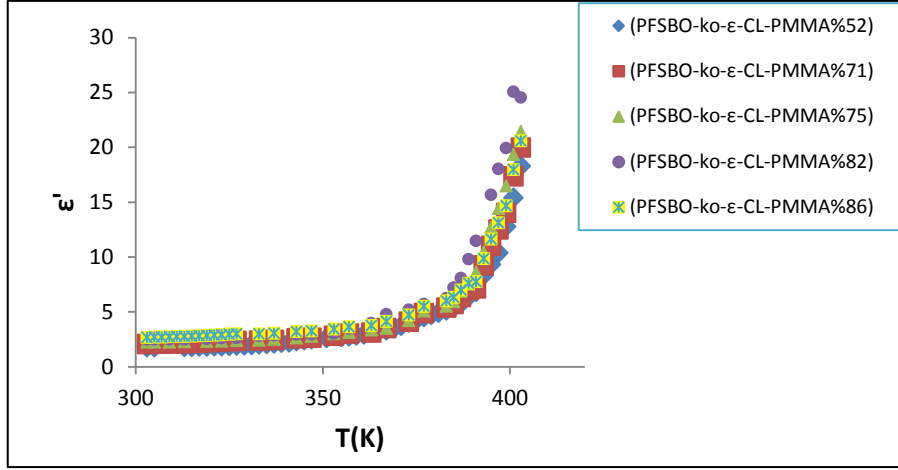
3.27.2. P(FSBO-ko-ε-CL-b-PMMA) Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri



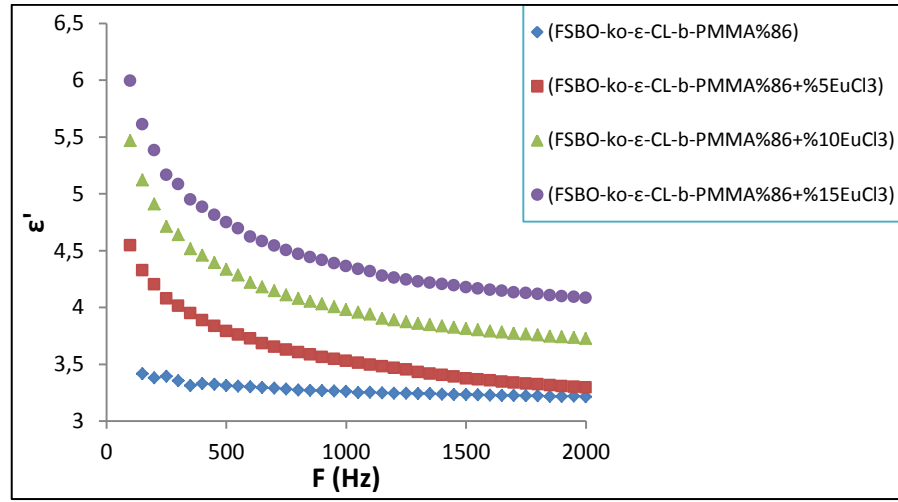
Şekil 3.98. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği



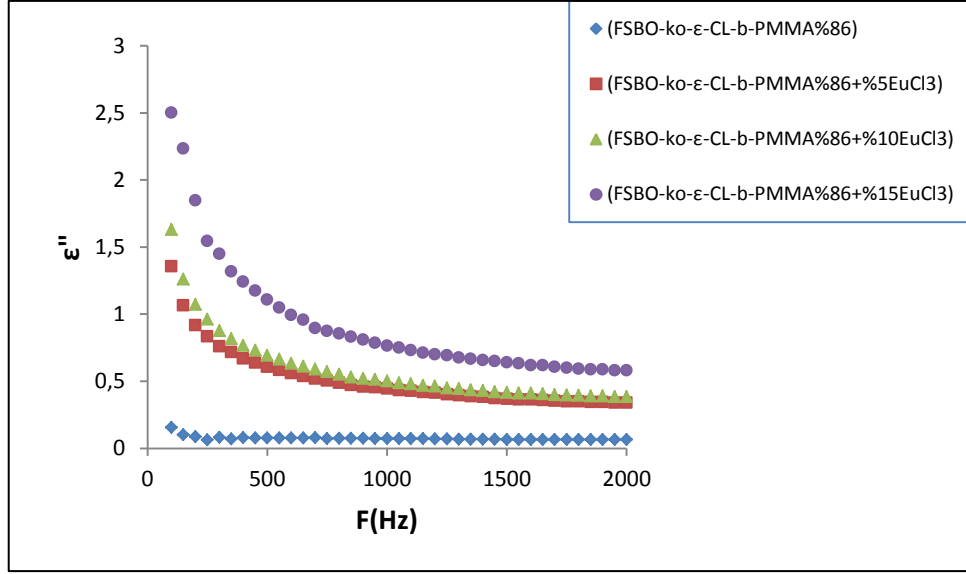
Şekil 3.99. Polimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği



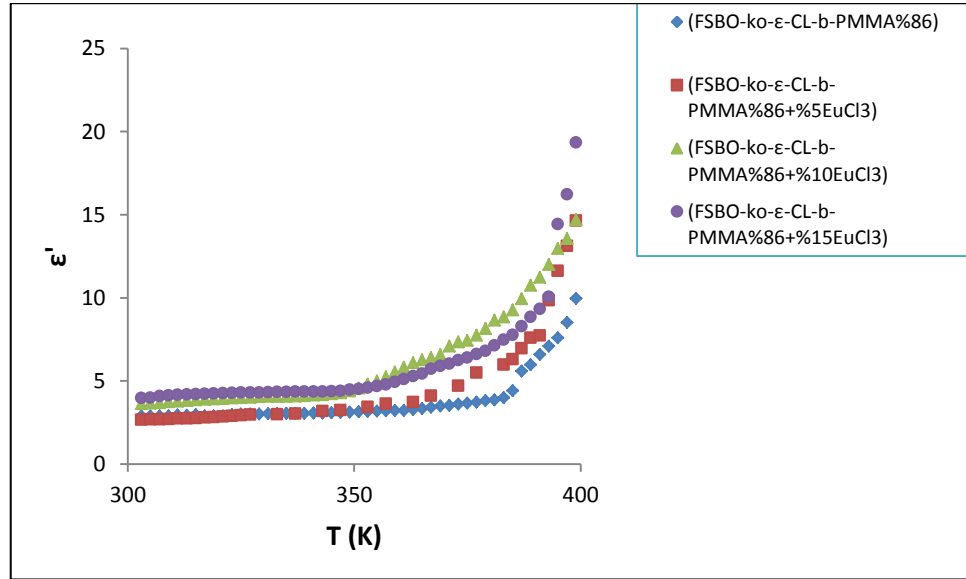
Şekil 3.100. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 3.101. (PFSBO-ko- ϵ -CL-b-PMMA%86) polimerlerinin saf ve EuCl_3 ile doplanmış hallerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği

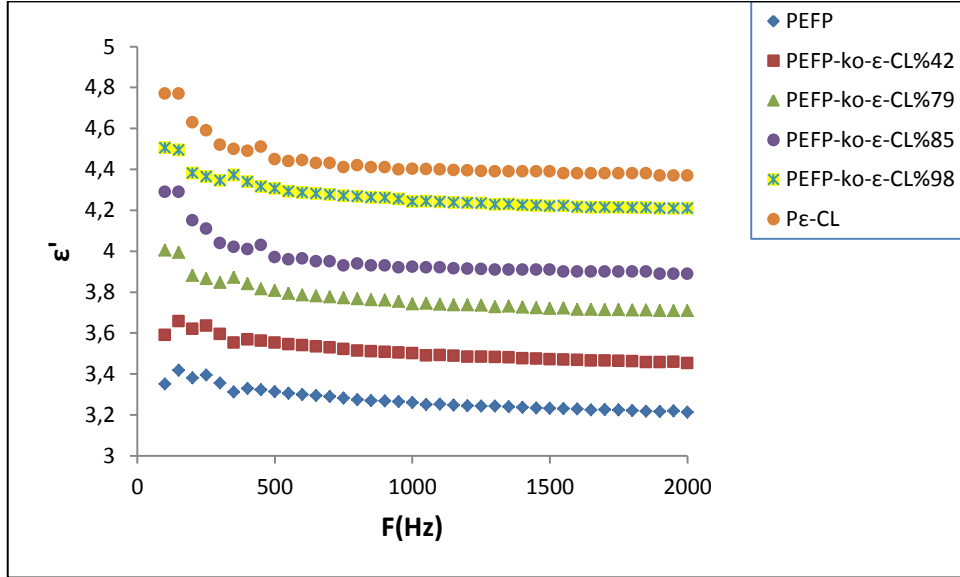


Şekil 3.102. (PFSBO-ko-ε-CL-b-PMMA%84) polimerlerinin saf ve EuCl_3 ile doplanmış hallerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği

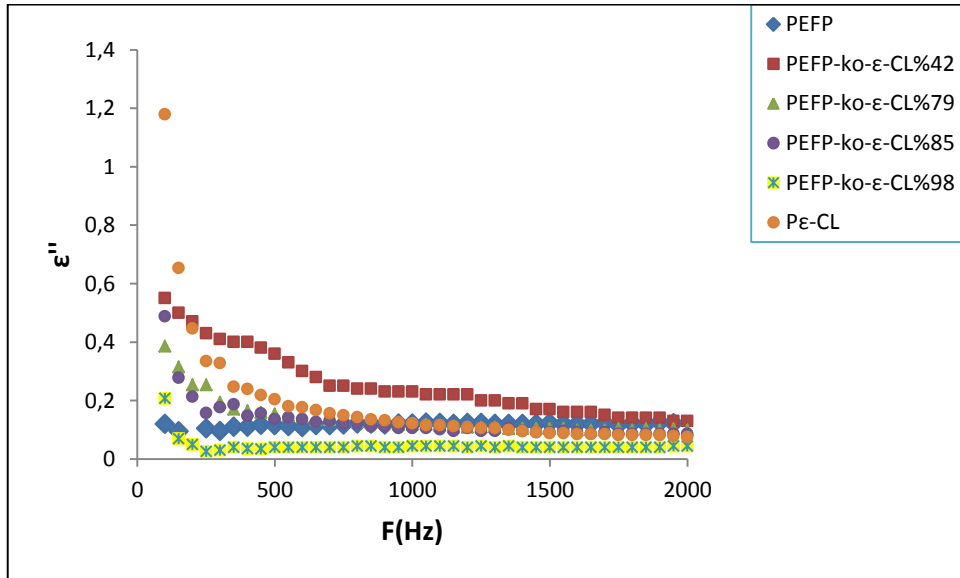


Şekil 3.103. (PFSBO-ko-ε-CL-b-PMMA%86) polimerlerinin saf ve EuCl_3 ile doplanmış hallerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği

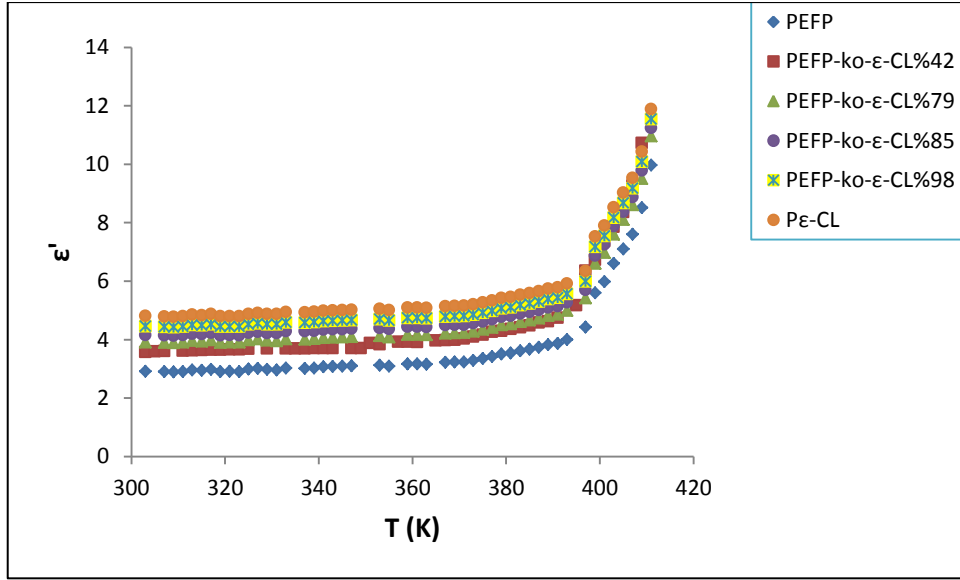
3.24.4. PEFP, P(EFP-ko- ϵ -CL%42), P(EFP-ko- ϵ -CL%79), P(EFP-ko- ϵ -CL%85), P(EFP-ko- ϵ -CL%98), (P ϵ -CL) Homo ve Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri



Şekil 3.104. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği

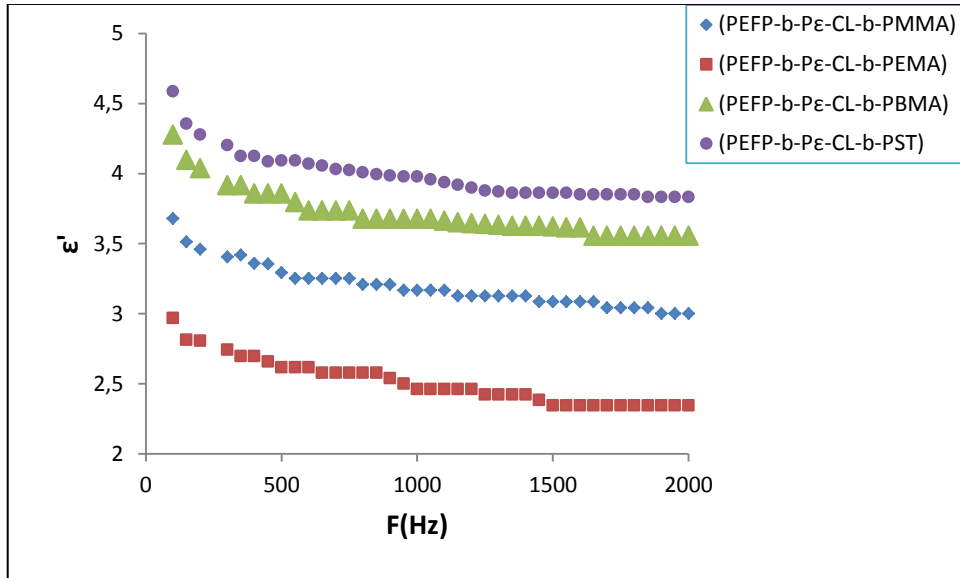


Şekil 3.105. Polimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği

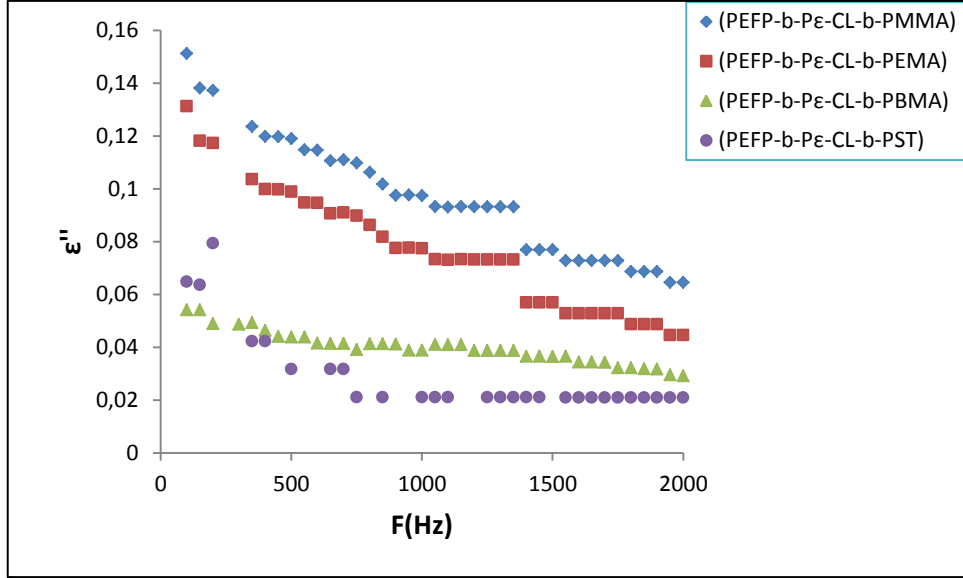


Şekil 3.106. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği

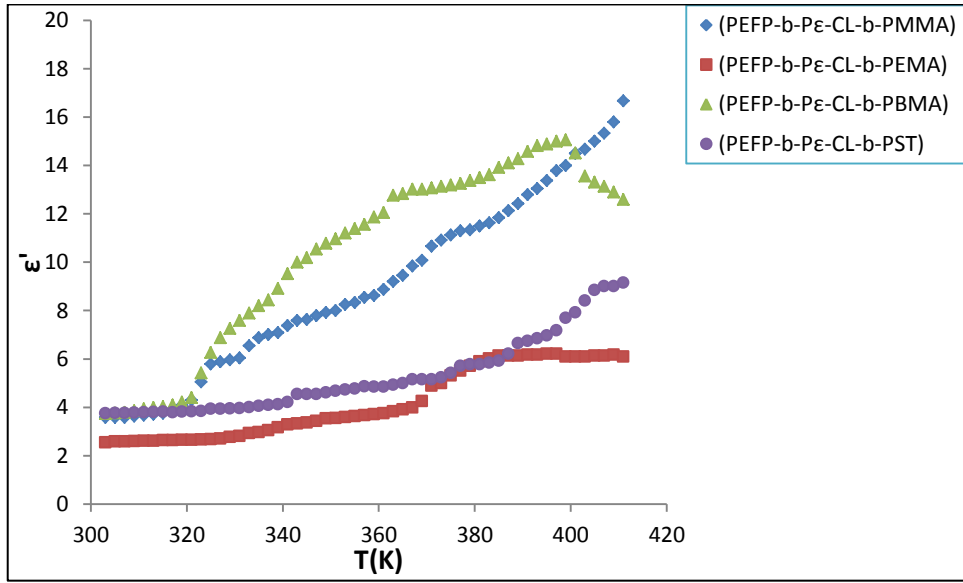
3.27.3. (PEFP-b-Pε-CL-b-PMMA), (PEFP-b-Pε-CL-b-PST), (PEFP-b-Pε-CL-b-PEMA), (PEFP-b-Pε-CL-b-PBMA) Blok Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri



Şekil 3.107. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği

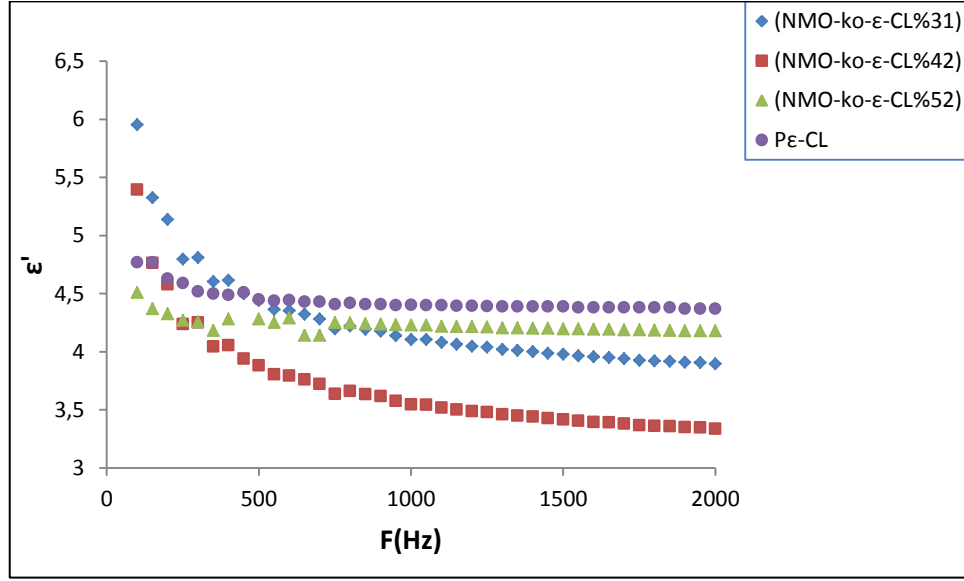


Şekil 3.108. Polimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği

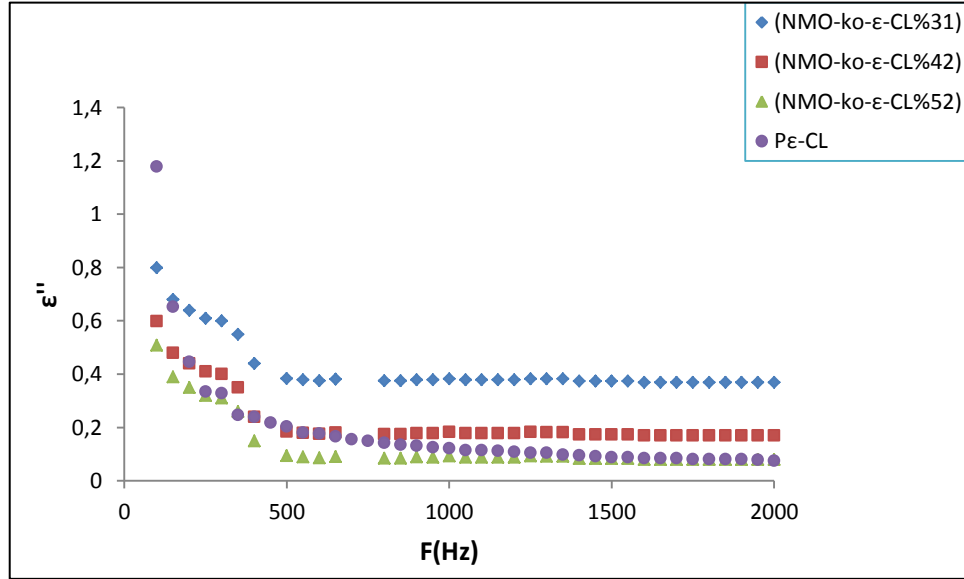


Şekil 3.109. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği

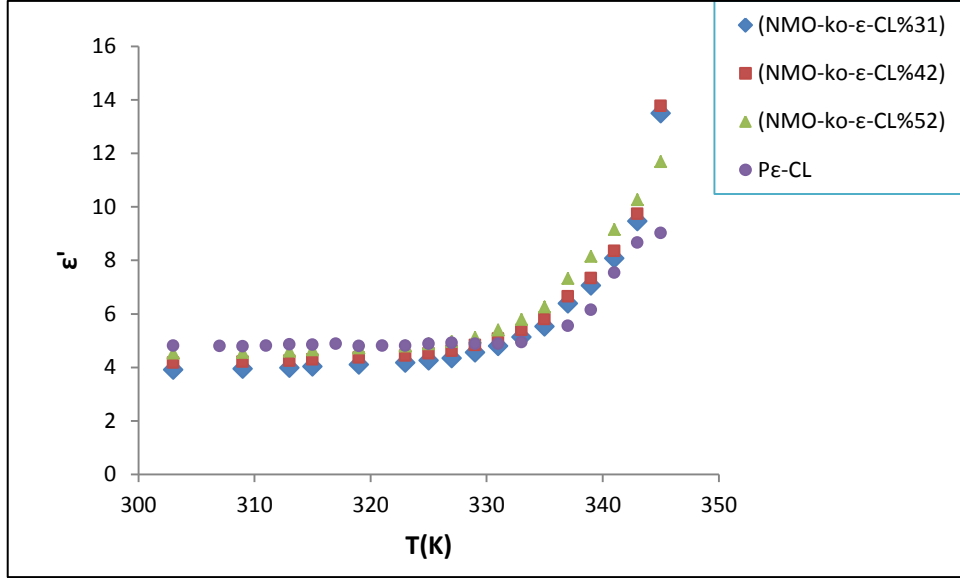
3.27.4. (NMO-ko- ϵ -CL%31, %42, %52), (P ϵ -CL) Homo ve Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri



Şekil 3.110. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği

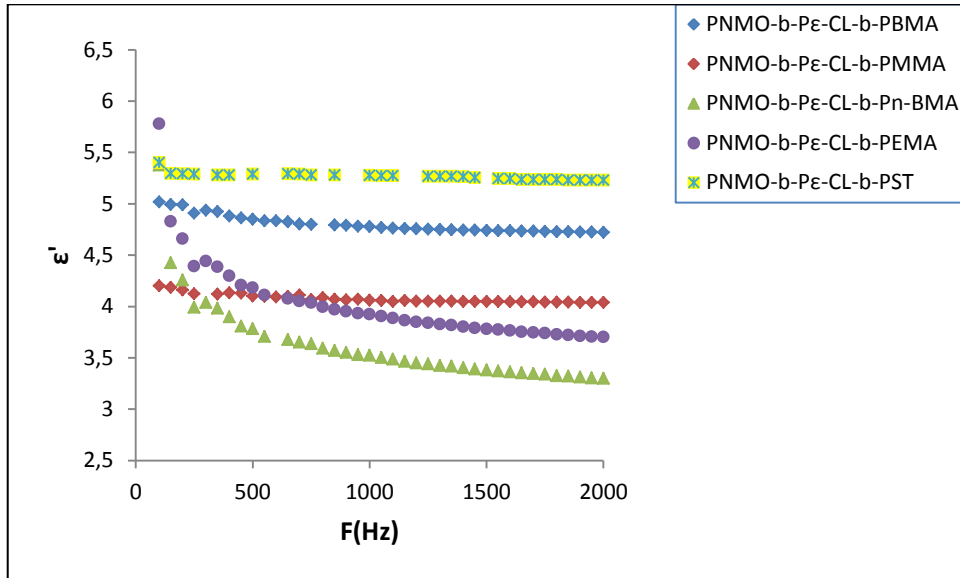


Şekil 3.111. Polimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği

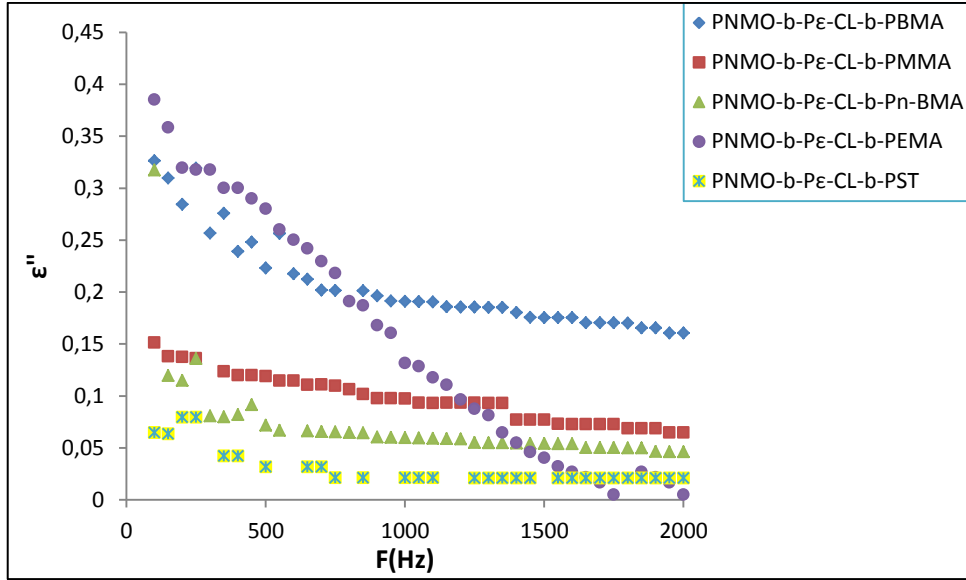


Şekil 3.112. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği

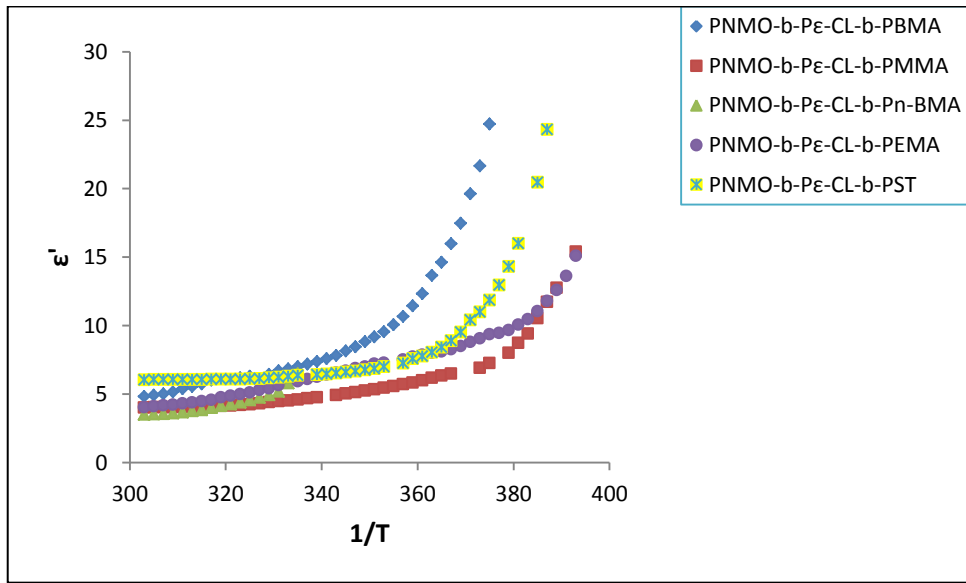
3.27.5. (PNMO-b-Pε-CL-b-PMMA), (PNMO-b-Pε-CL-b-PST), (PNMO-b-Pε-CL-b-PEMA), (PNMO-b-Pε-CL-b-PBMA), (PNMO-b-Pε-CL-b-Pn-BMA) Blok Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri



Şekil 3.113. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği



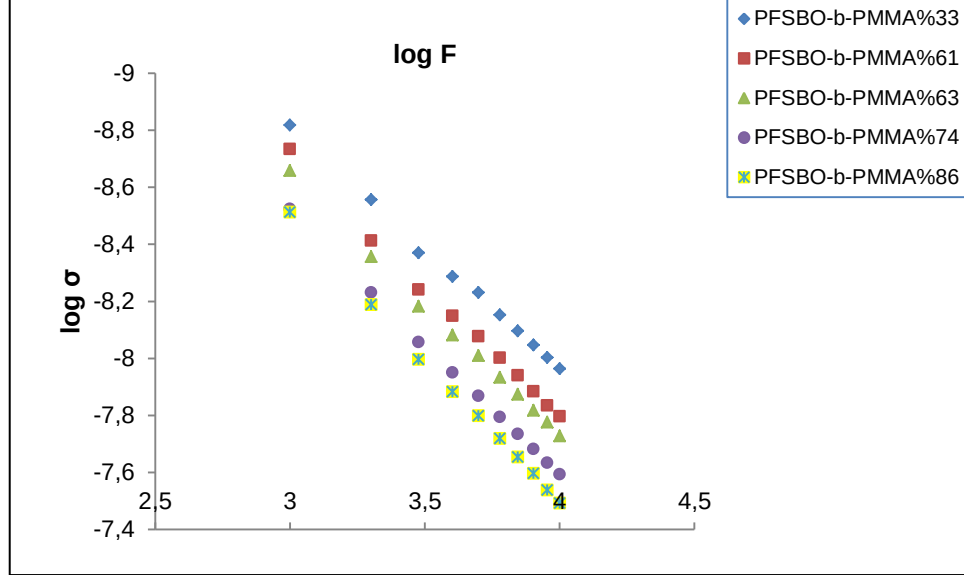
Şekil 3.114. Polimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği



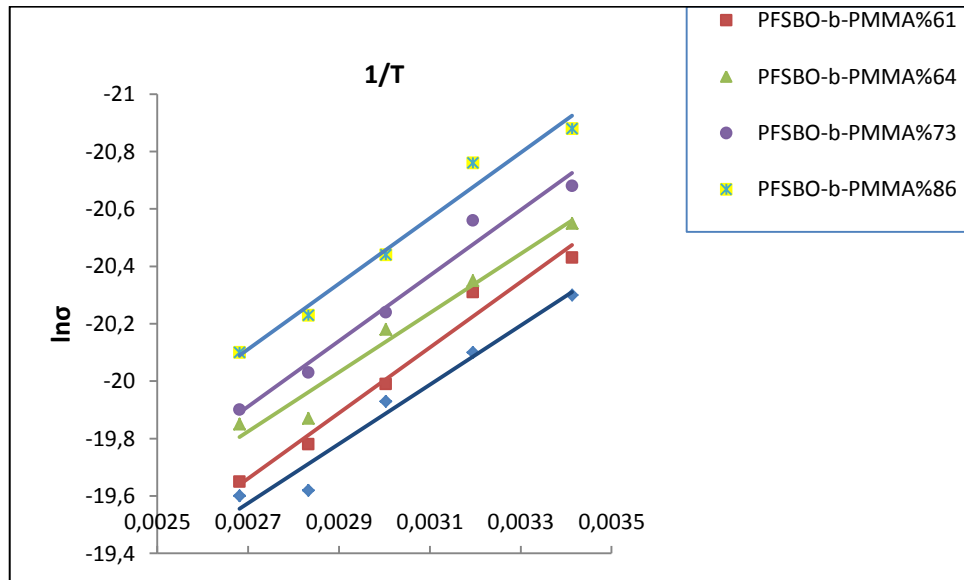
Şekil 3.115. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği

3.26. Polimerlerin İletkenlik Ölçümleri

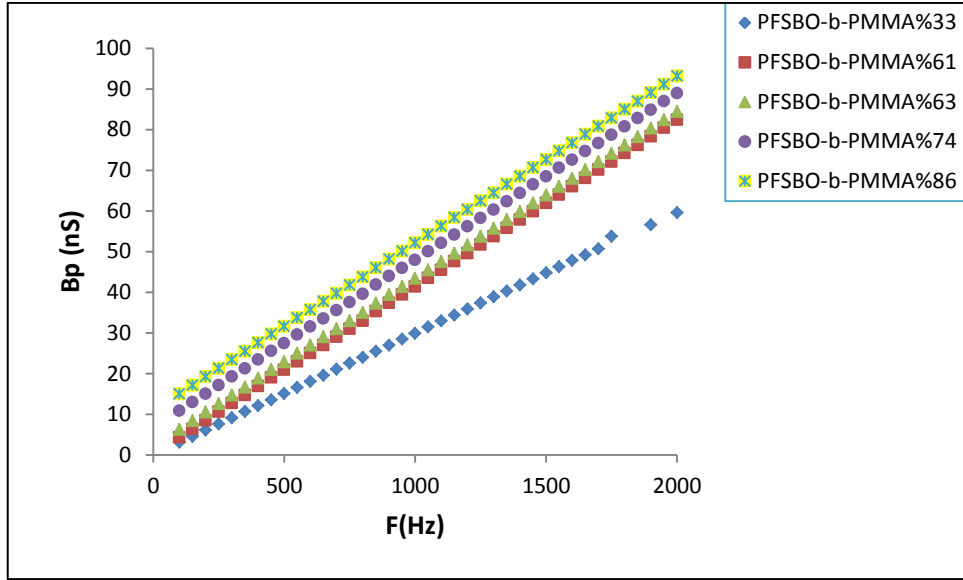
3.26.1. PFSBO-b-PMMA Kopolimerlerin İletkenlik Ölçümleri



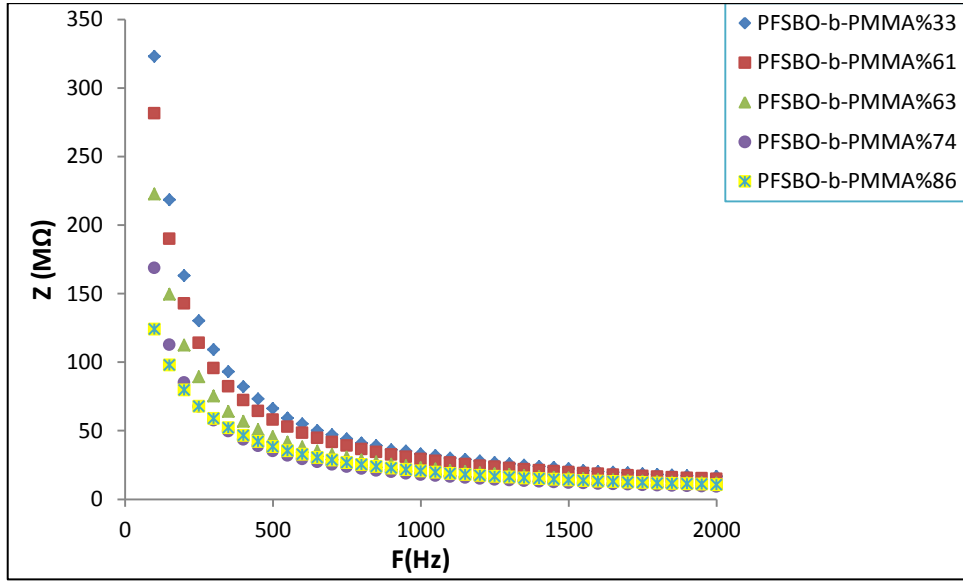
Şekil 3.116. Polimerlerin $\log \sigma$ - $\log F$ grafiği



Şekil 3.117. Polimerlerin $\ln \sigma$ - $1/T$ grafiği

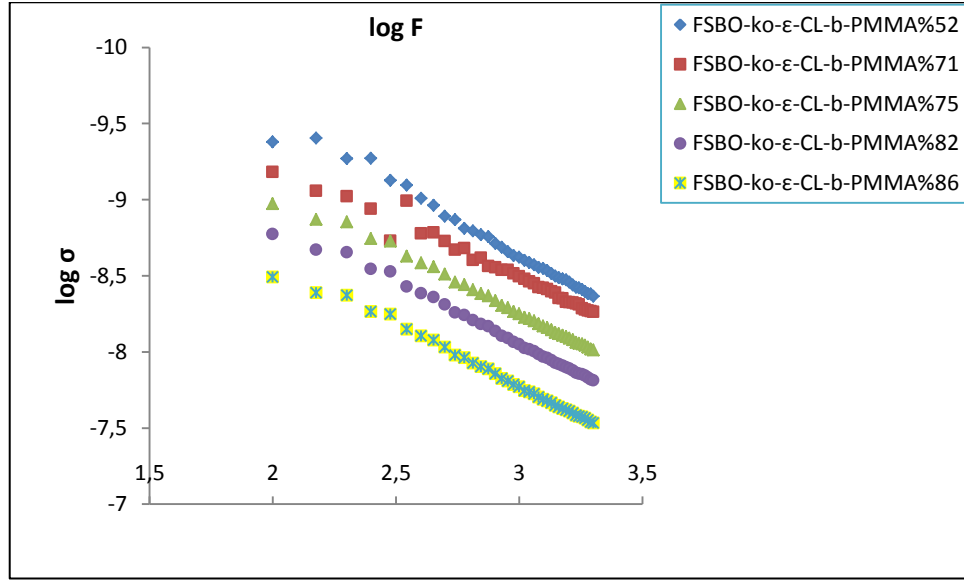


Şekil 3.118. Polimerlerin susseptans değerlerinin frekansla değişimi

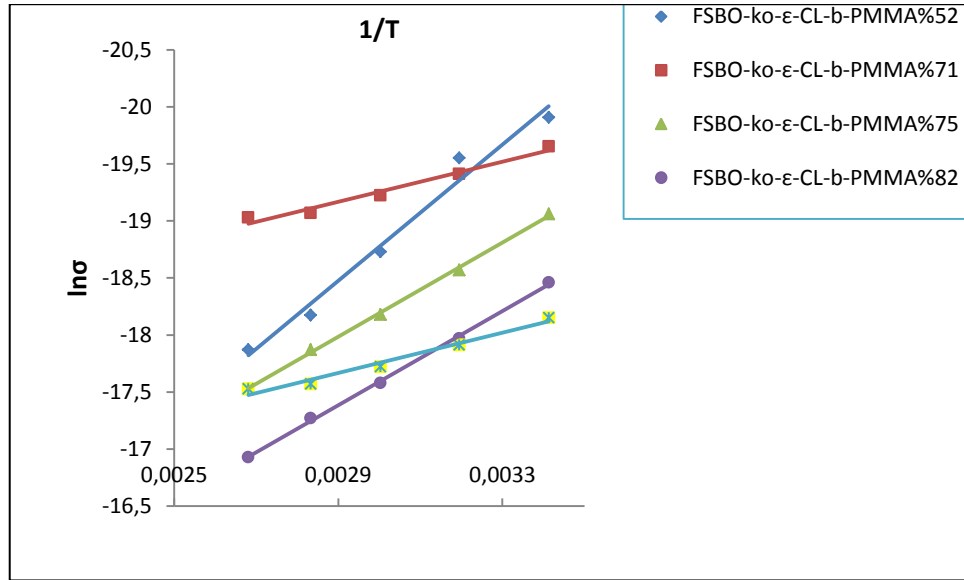


Şekil 3.119. Polimerlerin empedans değerlerinin frekansla değişimi

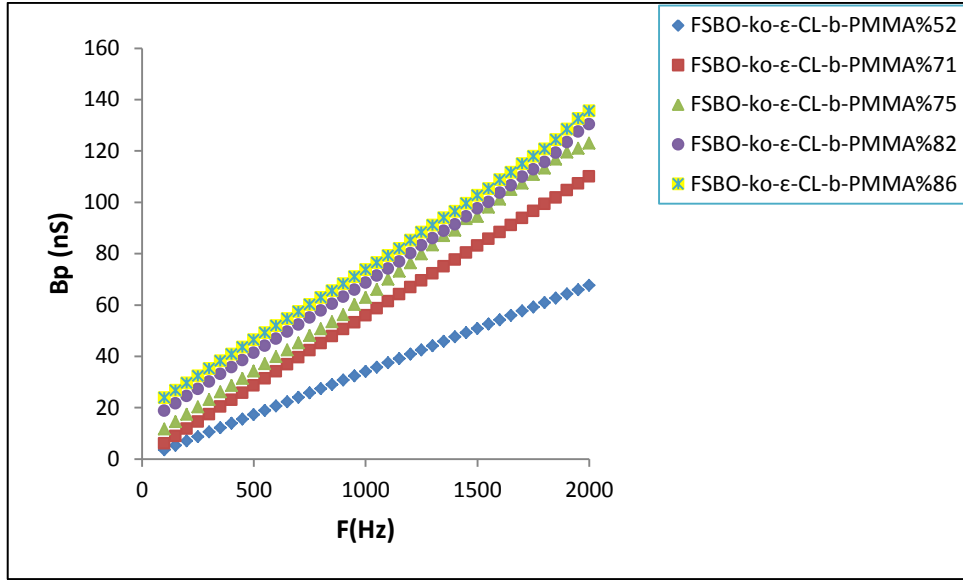
3.27.2. (PFSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA Kopolimerlerin İletkenlik Ölçümleri



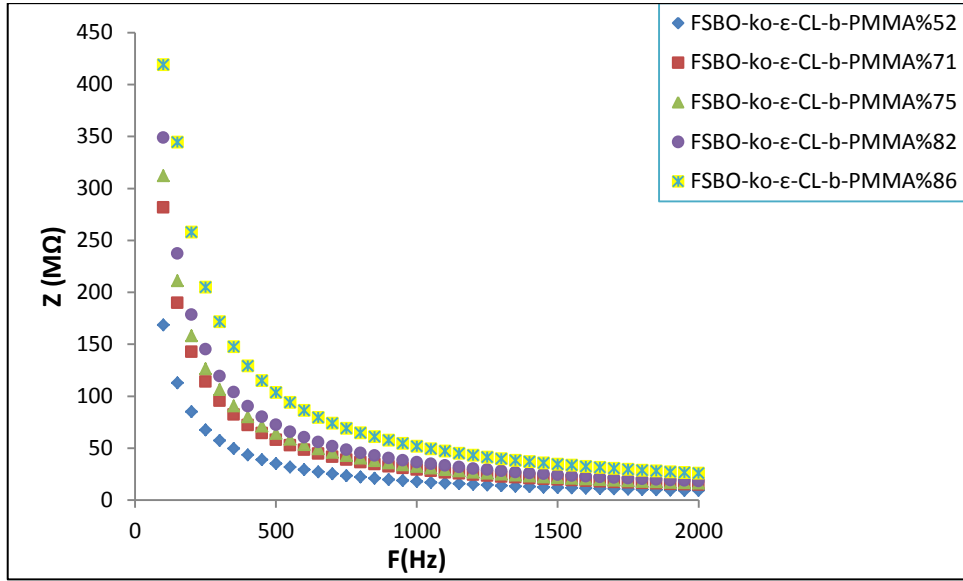
Şekil 3.120. Polimerlerin $\log \sigma$ - $\log F$ grafiği



Şekil 3.121. Polimerlerin $\ln \sigma$ - $1/T$ grafiği

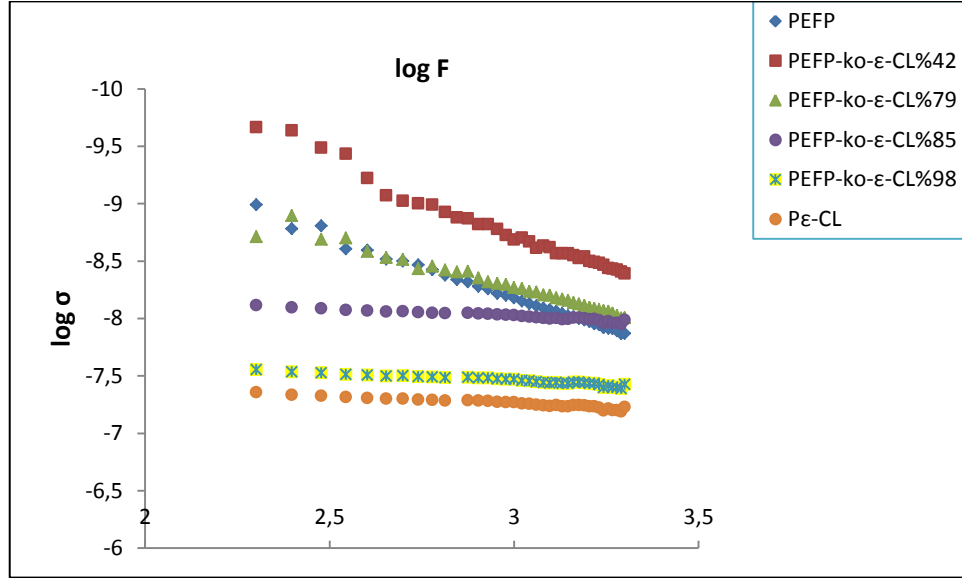


Şekil 3.122. Polimerlerin susseptans değerlerinin frekansla değişimi

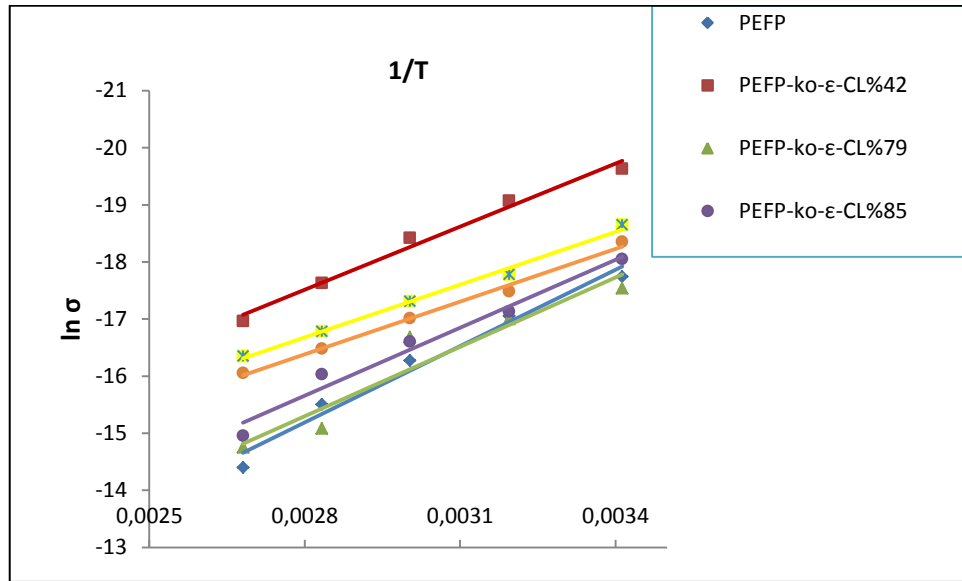


Şekil 3.123. Polimerlerin empedans değerlerinin frekansla değişimi

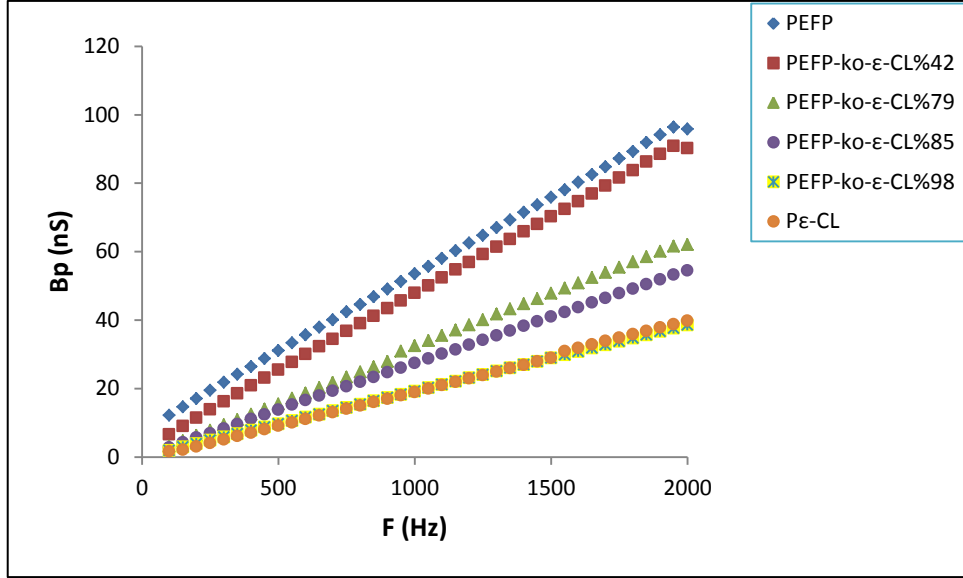
3.24.4. (PEFP), (PEFP-ko- ϵ -CL %42), (PEFP-ko- ϵ -CL %79), (PEFP-ko- ϵ -CL %85), (PEFP-ko- ϵ -CL %98), (P ϵ -CL) Homo ve Kopolimerlerinin İletkenlik Ölçümleri



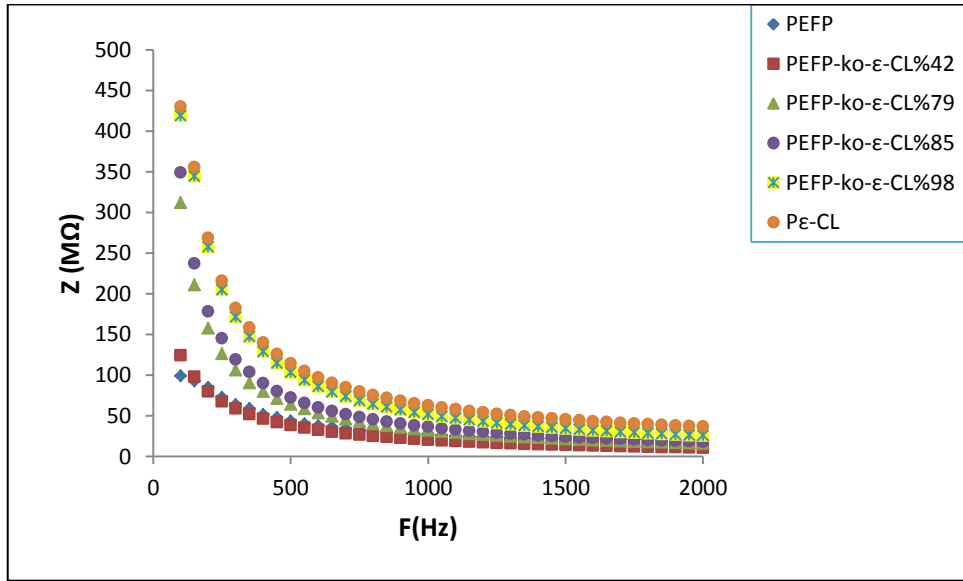
Şekil 3.124. Polimerlerin log σ - log F grafiği



Şekil 3.125. Polimerlerin ln σ - 1/T grafiği

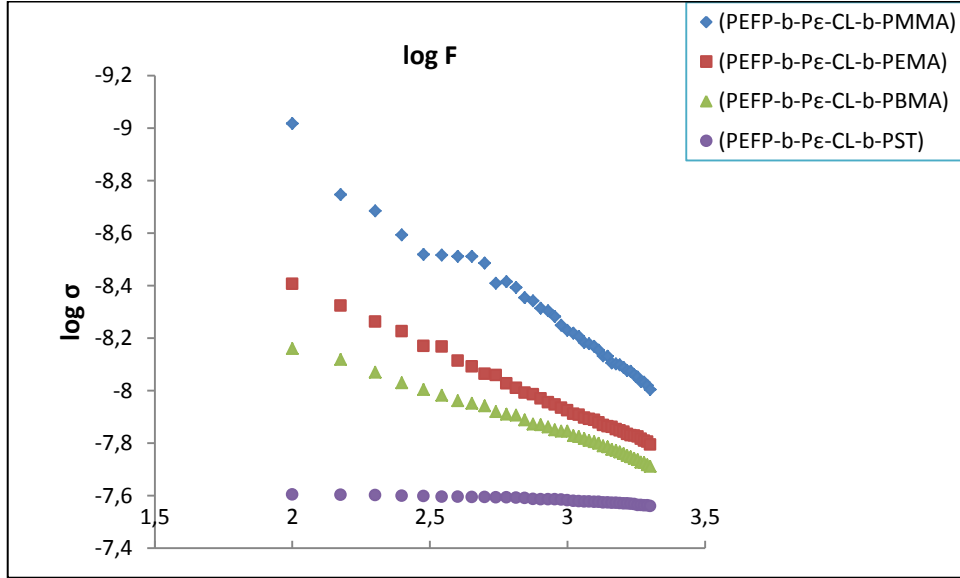


Şekil 3.126. Polimerlerin susseptans değerlerinin frekansla değişimi

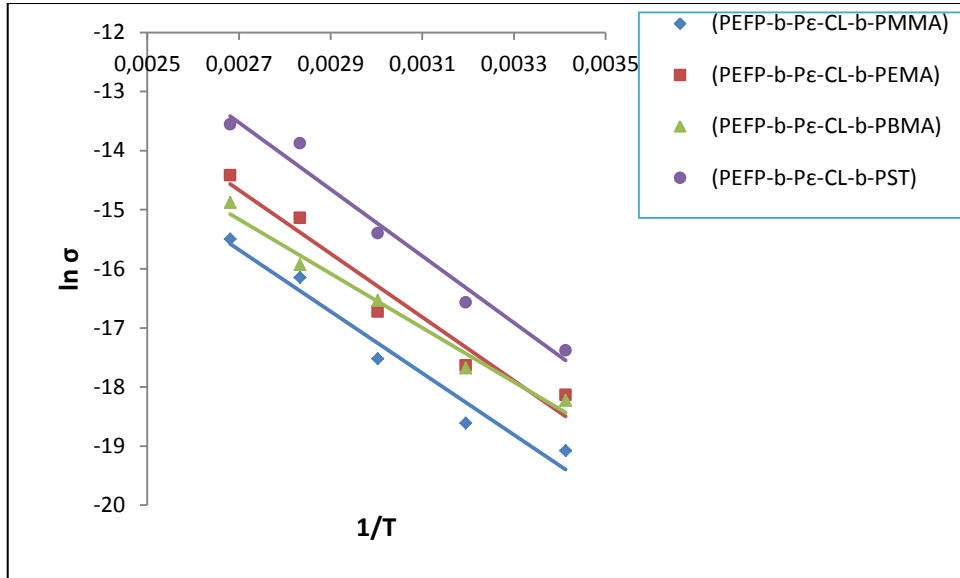


Şekil 3.127. Polimerlerin empedans değerlerinin frekansla değişimi

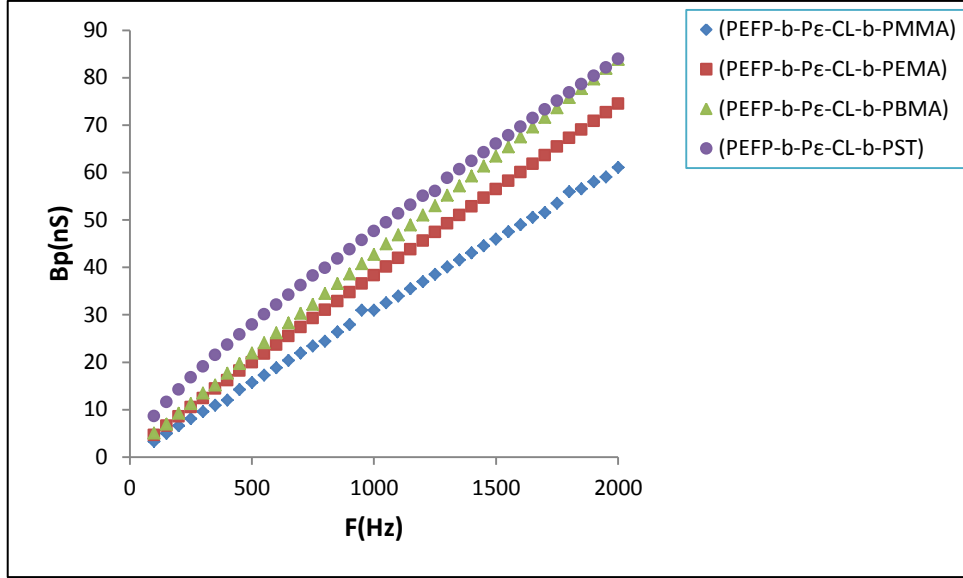
3.27.3. (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA) Blok Kopolimerlerinin İletkenlik Ölçümleri



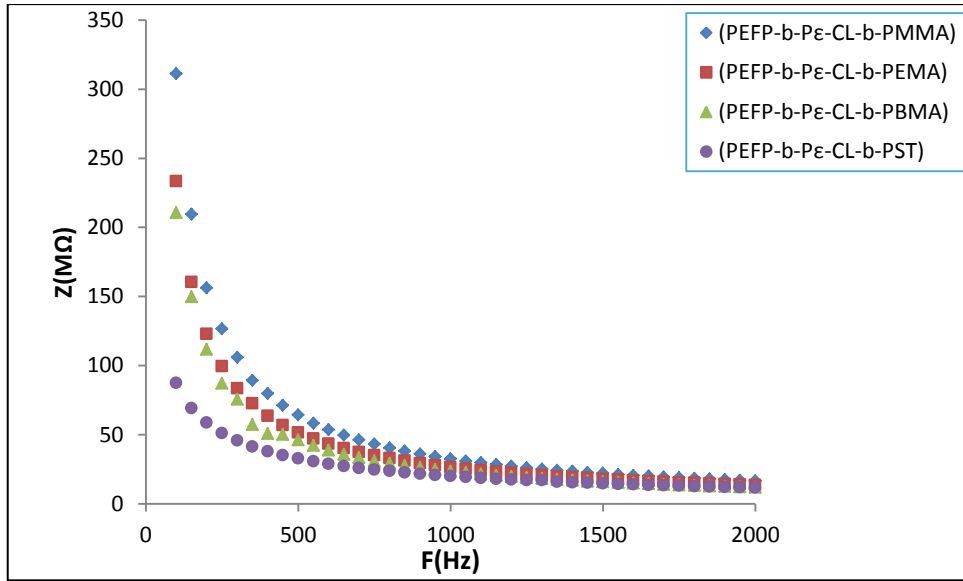
Şekil 3.128. Polimerlerin log σ - log F grafiği



Şekil 3.129. Polimerlerin ln σ - 1/T grafiği

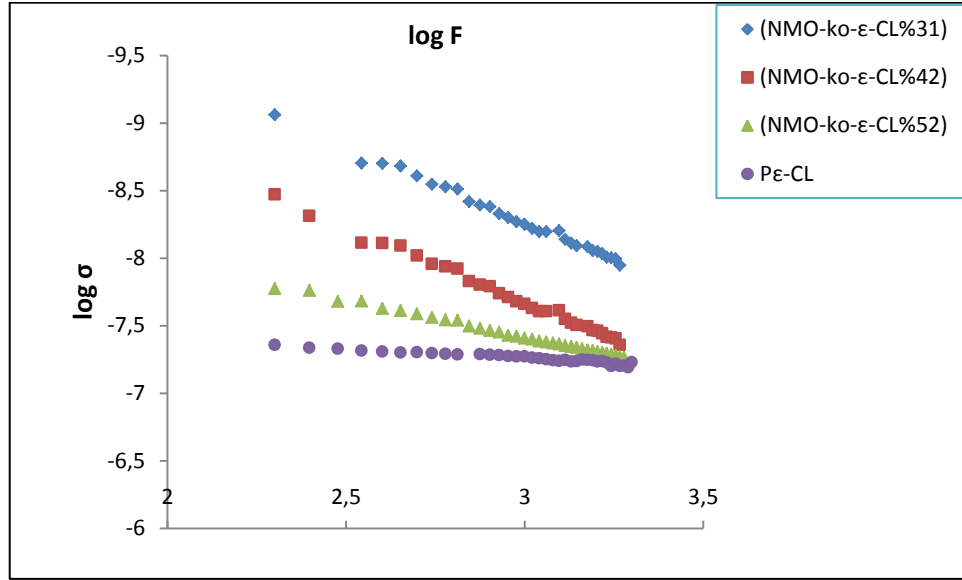


Şekil 3.130. Polimerlerin susseptans değerlerinin frekansla değişimi

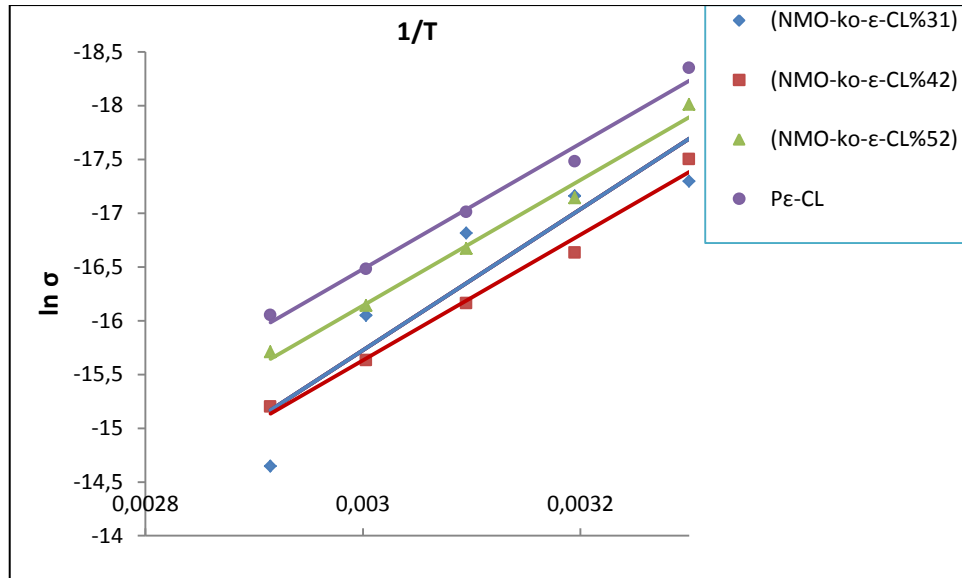


Şekil 3.131. Polimerlerin empedans değerlerinin frekansla değişimi

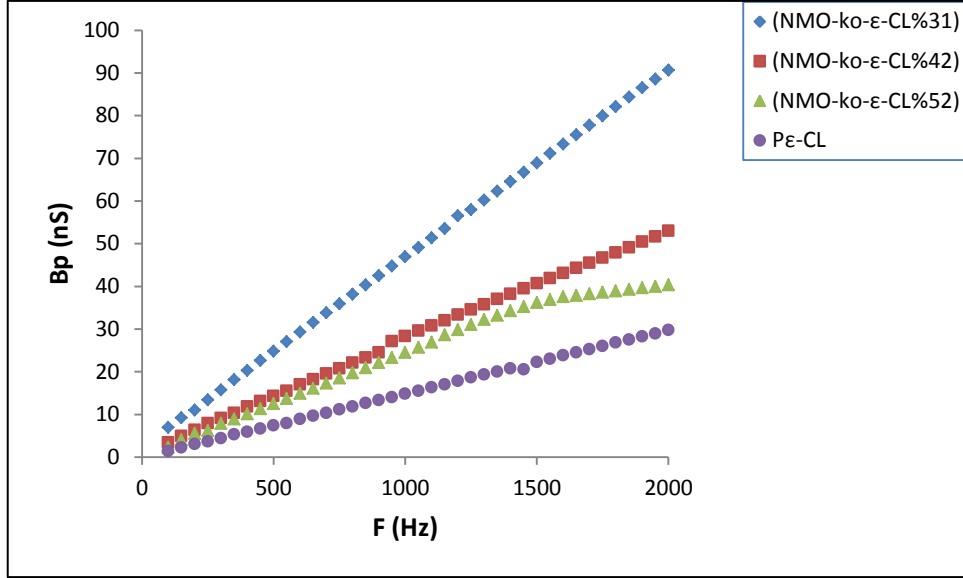
3.27.4. (NMO-ko-ε-CL%31, %42, %52), (Pε-CL) Homo ve Kopolimerlerinin İletkenlik Ölçümleri



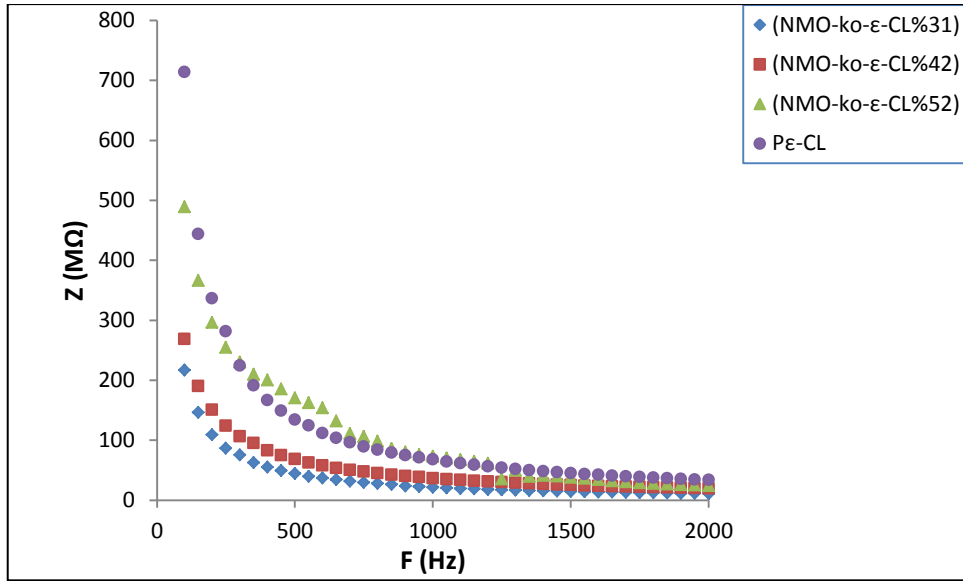
Şekil 3.132. Polimerlerin log σ- log F grafiği



Şekil 3.133. Polimerlerin ln σ- 1/T grafiği

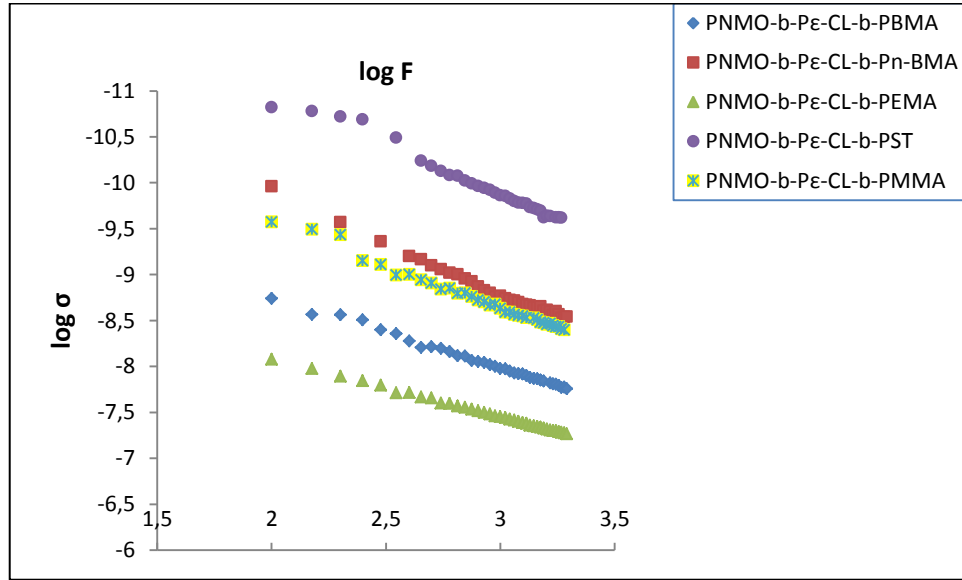


Şekil 3.134. Polimerlerin susseptans değerlerinin frekansla değişimi

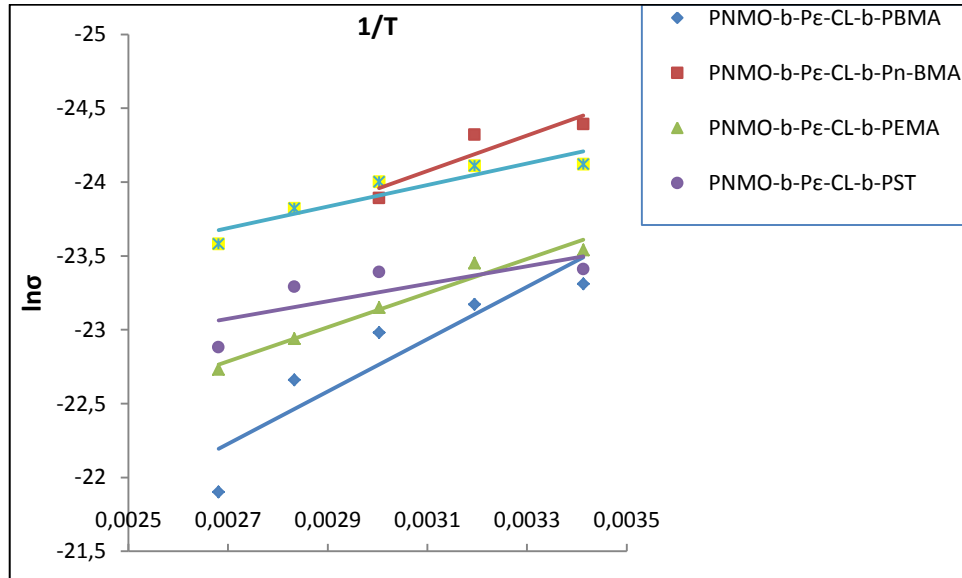


Şekil 3.135. Polimerlerin empedans değerlerinin frekansla değişimi

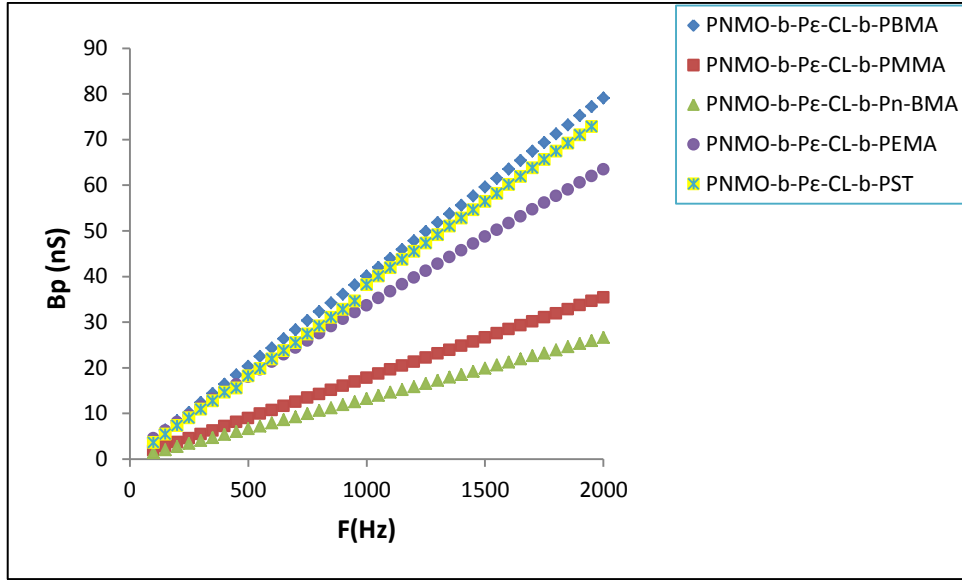
3.27.5. (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PMMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-Pn-BMA) Blok Kopolimerlerinin İletkenlik Ölçümleri



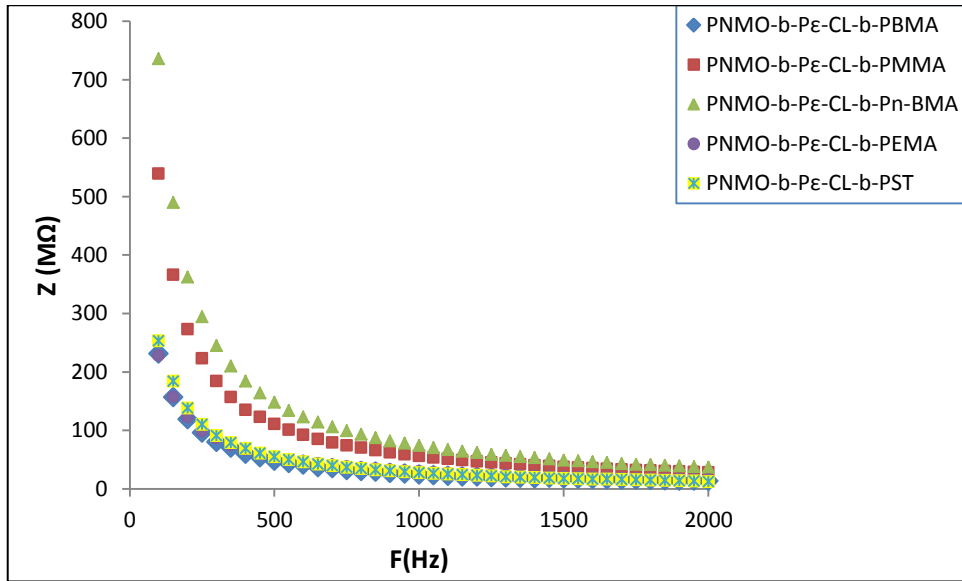
Şekil 3.136. Polimerlerin log σ - log F grafiği



Şekil 3.137. Polimerlerin ln σ - 1/T grafiği



Şekil 3.138. Polimerlerin susseptans değerlerinin frekansla değişimi



Şekil 3.139. Polimerlerin empedans değerlerinin frekansla değişimi

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikle 2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)oksiran (FSBO) bileşiği literatüre uygun olarak sentezlendi [123]. Oluşan bileşiğin IR spektrumunda (Şekil 3.1), 3087–3010 cm^{-1} ve 2956–2851 cm^{-1} sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri, 1600 cm^{-1} aromatik C=C çift bağ gerilmesi, 885 cm^{-1} epoksit halkasına ait C-O asimetrik gerilmesi en karakteristik bantlardır. ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.2), 7.57-7.20 ppm aromatik halka protonları, 3.2 ppm epoksit halkasındaki –CH protonu, 2.6-2.8 ppm epoksit halkasındaki –CH₂ protonları ve 1.5 ppm'deki sinyaller ise –CH₃ protonlarını karakterize etmektedir. Sentezlenen FSBO bileşiğinin epoksit ucu halka açılma polimerizasyonuna uğratılmıştır. PFSBO homopolimerin IR spektrumunda (Şekil 3.3), 3403 cm^{-1} 'de –OH gerilmesi oluşması ve epoksite ait 885 cm^{-1} 'deki pikin kaybolması, ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.4), alifatik ve aromatik halka protonlarına ait integral yüksekliklerinin uyumlu olması ve ^{13}C -NMR spektrumundaki (Şekil 3.5), 124.5–151.0 ppm aromatik halka karbonları, 48.05 ppm –CH₂ karbonu, 30.42 ppm –CH₃ karbonu yapının oluştuğunu göstermektedir. Bu homopolimer açılma reaksiyonu ile ATRP makrobaşılatıcısına dönüştürülmüş ve metilmetakrilat (MMA) monomerinin kinetik çalışmasında kullanılmıştır. Farklı sürelerde sonlandırılan polimerizasyon sonucu oluşan polimerlerin IR spektrumunda (Şekil 3.6), makrobaşılatıcıdan farklı olarak gözlenen 1731 cm^{-1} 'de MMA birimlerindeki –OC=O gerilmesine ait sinyal ve ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.7), 7.25 ppm aromatik halka protonları, 3.60 ppm MMA birimlerindeki –OCH₃ protonları yapının oluştuğunu kanıtlamaktadır.

FSBO ve ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) bileşiklerinin eşit molar miktarları kullanılarak halka açılma polimerizasyonuna uğratıldı. Oluşan amfifilik P(FSBO-ko- ϵ -CL%77) kopolimerinin IR spektrumunda (Şekil 3.9), 3452 cm^{-1} –OH gerilmesi, 1732 cm^{-1} ϵ -CL birimlerindeki ester C=O'si, en karakteristik bantlardır. ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.10), 7.1-7.4 ppm aromatik halka protonları, 4.06 ppm ϵ -CL birimlerindeki estere komşu protonları ve 2.29 ppm –C=O'ne komşu protonları, 1.3-1.7 ppm'deki sinyaller ise alifatik –CH₂ ve –CH₃ protonları karakterize etmektedir. P(FSBO-ko- ϵ -CL%77) kopolimeri ATRP'de makrobaşılatıcı olarak kullanılmak üzere açılma reaksiyonuna uğratıldı. Polimerin IR spektrumunda (Şekil 3.11b) 1754 cm^{-1} CH₂Cl birimine komşu ester karbonili (–OC=O) gerilmesi ve ^1H -NMR spektrumunda 4.27 ppm O=CCH₂Cl protonu ile karakterize edildi. MMA ile aynı bileşimlerde hazırlanan farklı sürelerde sonlandırılan

ATRP reaksiyonu ile sentezlenen P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA kopolimer serisinin IR spektrumunda (Şekil 3.11), 3056–3024 ve 2864–2951 cm^{-1} sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1732 cm^{-1} ϵ -CL ve MMA birimlerindeki ester C=O’i gösteren karakteristik bantlardır. ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.12), 7.1–7.35 ppm aromatik halka protonları, 4.14 ppm ϵ -CL birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ protonları ve 3.60 ppm MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ protonları ile karakterize edilmiştir. P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA’nın ^{13}C -NMR spektrumunda ise (Şekil 3.13), 177.81 ppm MMA birimlerindeki ester C=O karbonu, 173.56 ppm ϵ -CL birimlerindeki ester C=O karbonu, 128.22–125.68 ppm PFSBO’daki aromatik halka karbonları, 64.15 ppm ϵ -CL birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ karbonu, 51.83 ppm MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ karbonu karakteristik pikleri ile yapının oluştuğu sonucuna varılmıştır.

Tez kapsamında ticari olarak temin edilen 1,2-epoksi-3-fenoksi propan bileşiği halka açılma polimerizasyonuna uğratılmış ve IR spektrumunda (Şekil 3.14), 3465 cm^{-1} –OH gerilmesi, 1599 cm^{-1} aromatik C=C çift bağ gerilme bantları görülmüştür. ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.15a), 6.69-7.34 ppm aromatik halka protonları, 4.15 ppm aromatik halkaya bağlı CH_2 protonları, 3.87 ppm O’ne bağlı CH_2 protonları, ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.15b), 120.63 ppm aromatik halkadaki CH karbonu, 69 ppm ana zincirdeki CH_2 karbonu ile karakterize edilmiştir. Bu homopolimer aracılığıyla hazırlanan PEFP-b-P ϵ -CL blok kopolimerinin IR spektrumunda (Şekil 3.17), 3438 cm^{-1} –OH gerilmesi, 3061–3038 ve 2865–2944 cm^{-1} sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1726 cm^{-1} ϵ -CL birimindeki ester C=O’i karakteristik bantlardır. ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.18), 6.7-7.4 ppm aromatik halka protonları, 4.10 ppm estere komşu protonları işaret etmektedir. ^1H -NMR spektrumunda PEFP’ye ait aromatik bölgedeki 5H’nin integral yüksekliği ve 4.10 ppm ϵ -CL’na ait 2H’nin integral yükseklikleri oranlanarak blok kopolimer bileşimi tayin edildi. Yapılan hesaplamalar sonucu polimer bileşiminde %42 oranında ϵ -CL birimleri olduğu saptandı. PEFP-b-P ϵ -CL%42 blok kopolimerinin ATRP makrobaşlatıcısına dönüştürülmesiyle hazırlanan ABC tipi (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA, PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST, PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA, PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA) blok kopolimerlerin IR spektrumlarının değerlendirilmesi Tablo 3.20’de verilmiştir. Blok kopolimerlerin ^1H -NMR spektrumunun verildiği Şekil 3.22’de, 4.17 ppm EMA birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ protonları, 4.95 ppm BMA birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ protonları 3.58 ppm MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ protonları yapıları ait spektrumlarda görülerek karakterize edilmiştir.

1,2-epoksi-3-fenoksi propan ve ϵ -Kapolakton birimlerini içeren farklı oranlarda bir seri kopolimer sentezlenmiştir [P(EFP-ko- ϵ -CL%42, %79, %85, %98)]. Bu seriye ait IR spektrumlarında (Şekil 3.24), 3061–3038 cm^{-1} EFP birimlerindeki aromatik C-H gerilmesini, 1731 cm^{-1} ise ϵ -CL birimindeki ester C=O'ı karakterize etmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.25), 6.7-7.4 ppm aromatik halka protonları, 4.06 ppm ϵ -CL birimlerindeki estere komşu protonları için karakteristik sinyallerdir. Kopolimer bileşimlerinde artan ϵ -CL birimlerine paralel olarak spektrumlarda 4.06 ppm'deki ϵ -CL'a ait 2H'lik sinyalin şiddetindeki artış açıkça görülmektedir.

α -naftol ve epiklorhidrinin reaksiyonuyla 2-[(naftalen-1-iloksi)metil]oksiran (NMO) bileşiği sentezlendi. Bileşiğin IR spektrumunda (Şekil 3.26), 3054–3000 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 3054 cm^{-1} epoksit halkasına ait C-H gerilmesi, 915 cm^{-1} epoksitin simetrik halka eğilmesini gösteren en karakteristik bantlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8.3-6.8 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını, 4.6-3.6 ppm'deki sinyaller ise epoksit halkasındaki protonları karakterize etmektedir. Bu bileşiğin halka açılma polimerizasyonuna uğratılmasıyla elde edilen polimerin IR spektrumunda (Şekil 3.28), şiddetli görülen OH piki polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Bu polimer, benzilmetakrilat (BMA) monomerinin ATRP reaksiyonu ile kinetik olarak polimerleşmesini incelemek amacıyla açılklorür ile açılınmış ve IR spektrumunda (Şekil 3.30), 1761 cm^{-1} O=CCH₂Cl piki ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki (Şekil 3.31), 4.27 ppm O=CCH₂Cl protonları ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin IR spektrumlarında (Şekil 3.32), 1731 cm^{-1} BMA birimlerindeki metakrilat ester C=O'ı için en karakteristik banttır. Polimere ait diğer pikler ise Tablo 3.31'de özetlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.33), 6.9–8.2 ppm aromatik halka protonları, 5.12 ppm BMA birimlerindeki –OCH₂ protonları, 4.10 ppm naftoksi birimlerindeki –OCH₂ protonları yapının oluştuğunu göstermektedir.

Farklı NMO : ϵ -CL mol oranlarında halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen P(NMO-ko- ϵ -CL) kopolimerlerin IR spektrumlarında (Şekil 3.34), 1731 cm^{-1} ϵ -CL birimlerindeki ester C=O'ı, 1149 cm^{-1} C-O asimetrik gerilme titreşimleri ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında (Şekil 3.35), 4.08 ppm ϵ -CL birimlerindeki –OCH₂ protonları, 3.69 ppm naftoksi birimlerindeki –OCH₂ protonları ile karakterize edildi.

PNMO homopolimerinin başlatıcı olarak kullanıldığı ϵ -CL'nun halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen PNMO-b-P ϵ -CL%88 blok kopolimeri, ABC tipi blok kopolimer oluşturmak üzere açılınarak ATRP'de makrobaşlatıcı olarak MMA, ST, EMA,

BMA ve n-BMA monomerlerinin blok kopolimerizasyonunda kullanılmıştır. Naftoksi ile hazırlanan ABC tipi blok kopolimerlerin IR spektrumlarının değerlendirmeleri Tablo 3.39’da özetlenmiştir. PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST’in ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.35), 6.3– 8.2 ppm aromatik halka protonları, 2.35 ppm ϵ -CL birimindeki $-\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ protonları ile karakterize edildi. PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA için 4.91 ppm BMA birimlerindeki OCH_2 protonları, PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA için 4.09 ppm EMA birimlerindeki COOCH_2 protonları, PNMO-b-P ϵ -CL-b-PnBMA için 4.09 ppm n-BMA birimlerindeki COOCH_2 protonları ve PNMO-b-P ϵ -CL-b-PMMA için 3.75 ppm MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ protonları karakteristiktir. PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST’in ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.41f), 173.5 ppm ϵ -CL birimindeki $-\text{C}=\text{O}$ karbonu, 125–145 ppm aromatik halka karbonları, 64.17 ppm naftoksideki $-\text{OCH}_2$ karbonu, 34.16 ppm stiren birimlerindeki aromatik halkaya bağlı CH_2 karbonu karakteristik sinyallerdir.

Hidroksil uçlu PEFP homopolimeri klor asetil klorür ile açillenecek klor metil grubunun dietanol amin ile modifiye edilmesi sonucu hazırlanan polimerin (DEAEFP) IR spektrumunda (Şekil 3.42), klor metil grubuna komşu karbonil grubuna ait 1761 cm^{-1} ’deki pikin kaybolması yapıyı karakterize etmede kullanılmıştır. Bu modifiye polimerin boyar madde adsorpsiyon özellikleri zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Şekil 3.44). Bu sonuçlara göre modifiye polimer homopolimere oranla yaklaşık 15 kat daha fazla boyar madde adsorplama özelliği göstermiştir. Benzer durum Bahire Filiz Şenkal ve arkadaşlarının yapmış olduğu glisidil metakrilat polimerinin sülfonamid stiren ile graft kopolimerinin dietil aminle modifiyesinde de gözlenmiştir [124]. Polimerin adsorpsiyon özelliği asidik özellikteki bromkresol yeşili (3.8-5.5 pH), bazik özellikteki alizarin sarısı (10.0-12.1 pH) ve 5.4 pH geçiş aralığındaki metilen mavisi boyar maddeleri kullanılarak incelenmiştir. Bromkresol yeşilini tutma miktarı 35 mg boya / g polimer olarak bulunarak 60. dakikada hemen hemen sabitlendiği görülmüştür. Diğer boyar maddelere karşı nerdeyse aynı sürede adsorpsiyonun tamamlanması ilgi çekmiştir. Polimerin boyar madde adsorpsiyon kinetiğini incelemek amacıyla, bromkresol yeşili, alizarin sarısı ve metilen mavisiyle hazırlanan çözeltiler 298 K’de DEAEFP polimeri ile karıştırılarak, $\ln(q_e - q_t)$ değerlerinin zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle 1. Dereceden adsorpsiyon kinetiği, t/q_t değerinin t’ye karşı grafiğe geçirilmesiyle 2. Dereceden adsorpsiyon kinetiği grafikleri çizildi. Bu grafiklere göre adsorpsiyon hız derecelerinin 2.dereceden adsorplama kinetiğine uyduğu görüldü. Burada q_e : adsorpsiyonun sabitlendiği

andaki boyar madde miktarını, q_t : herhangi bir zamandaki adsorplanan boyar madde miktarını göstermektedir [125].

Bu çalışmada halka açılma polimerizasyonu ile aromatik polieterler hazırlanmış ve ϵ -kaprolakton ile blok kopolimerleri oluşturulmuştur. Sentezlenen polieterlerin kristal yapıda oldukları, suda çözünmeyip aromatik hidrokarbonlarda çözünemedikleri, camsı görünümlü oldukları ve yüksek sıcaklıklara kadar bozunmadıkları görüldü. Bu sonuçlar polieterlerin literatürde bilinen genel özellikleriyle uyumluluk göstermektedir [126]. MMA'nın kinetiğinin incelenmesi amacıyla PFSBO makrobaşılatıcısının kullanıldığı kopolimerler hazırlandı. Bu kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) DSC termogramlarından belirlendi. Şekil 3.49 ve Şekil 3.52'de gösterilen DSC eğrilerinden, makrobaşılatıcının T_g değeri 95°C olarak okunurken, PFSBO-b-PMMA blok kopolimerinin T_g değerleri ise 98°C ve 120°C aralığında okundu. T_g değerlerinin tek bir değerde görülmesi makrobaşılatıcı ve monomer arasında faz farkının olmadığını göstermektedir. Ayrıca polimerdeki zincir uzunluğu arttıkça T_g değerinde makrobaşılatıcıdan uzaklaşarak artma görüldü.

P(FSBO-ko- ϵ -CL%77) kopolimerinin makrobaşılatıcı olarak kullanıldığı MMA'nın kinetik çalışmasında sentezlenen P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA blok kopolimer serisinin DSC ölçümlerine göre (Şekil 3.54 ve Şekil 3.56), makrobaşılatıcıda PFSBO'a ait 98°C 'de yumuşama sıcaklığı ve ϵ -CL poliesterine ait 51°C 'de erime sıcaklığı [127] olmak üzere iki farklı sıcaklık değeri görüldü. MMA birimlerinin de zincire katılmasıyla oluşan blok kopolimerde, faz farkı ortadan kalkarak homojen dağılım gösterdiği gözlenen tek camsı geçiş sıcaklıklarından anlaşıldı. T_g değerleri Tablo 3.46'da özetlenmiştir.

Halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen PEFP, P ϵ -CL homopolimerlerinin ve değişik oranlardaki kopolimerlerinin P(EFP-ko- ϵ -CL%42, %79, %85, %98) DSC sonuçları Tablo 3.48'de özetlenmiştir. Homopolimerler kristal yapıda olup erime sıcaklıkları (T_m) sırasıyla 197°C ve 72°C olarak ölçülürken, poli(eter-ester) yapılardan oluşan kopolimerlerin DSC eğrilerinde (Şekil 3.60), ilki P ϵ -CL ve ikincisi PEFP'a ait iki farklı geçiş görüldü.

Şekil 3.63, PEFP-b-P ϵ -CL%42 makrobaşılatıcısının ve ABC tipi blok kopolimerlerin (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA) DSC termogramlarını göstermektedir. Bu kopolimerlerde üç farklı yerde geçiş gözlenmesi homojen bir dağılım olmadığını ve dolayısıyla bir faz farkının oluştuğunu göstermektedir. Her bir blok kendi morfolojik

yapısına uygun T_g veya T_m sıcaklığını gösterdi. Örneğin PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA kopolimerinde 43 °C, 107 °C ve 198 °C sırasıyla P ϵ -CL birimlerine ait erime sıcaklığı, PMMA ait camsı geçiş sıcaklığı ve PEFP'na ait erime sıcaklığı değerleridir.

PNMO, P ϵ -CL homopolimerlerinin ve değişik yüzdelerdeki kopolimerlerinin P(NMO-ko- ϵ -CL%19, %31, %42, %52) DSC verileri Tablo 3.50'de gösterilmiştir. PNMO homopolimerinin yumuşama sıcaklığı (T_g) -2 °C, P ϵ -CL'nun erime sıcaklığı (T_m) 72 °C olarak ölçülmüştür. Kopolimerlerde T_g değerleri 46 °C ile 55 °C aralığında değiştiği görüldü. Kopolimerlerin T_g 'nin (-2 °C)'ye kıyasla önemli ölçüde artış göstermesi ϵ -CL birimlerinin amorf karakterli bölgelerde zincir hareketliliğinin kısıtlanmasına neden olduğu anlaşılmaktadır.

PNMO ile hazırlanan bir seri ABC blok kopolimerinin DSC eğrilerinden (Şekil 3.70) elde edilen sonuçlara göre, T_g değerleri, PNMO-b-P ϵ -CL-b-PMMA için 97 °C, PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST için 117 °C, PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA için 134 °C, PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA için 45 °C ve PNMO-b-P ϵ -CL-b-Pn-BMA için 65 °C olarak ölçüldü. Tek bir geçişin olması blok kopolimerde homojen bir dağılımın olduğunu göstermektedir.

FSBO makrobaşılatıcısının termal bozunmasını incelemek amacıyla bir TGA-50 analizör kullanıldı. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot atmosferi varlığında 10°C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı ve bozunma sıcaklığı 191 °C olarak ölçüldü. Bu makrobaşılatıcıyla hazırlanan MMA blok kopolimerlerinin TGA eğrileri Şekil 3.51'de verildi. Bu sonuçlara göre kopolimer bileşimine bağlı olarak bozunma sıcaklıklarının 198 °C ile 309 °C arasında değiştiği görüldü. PFSBO-ko- ϵ -CL%77 makrobaşılatıcısının bozunma sıcaklığı 200°C olarak ölçülürken, bu başlatıcıyla sentezlenen PMMA blok kopolimerlerinin bozunma sıcaklıklarının 210 °C ile 258 °C arasında değiştiği görüldü.

Bu çalışmada sentezlenen PEFP ve P ϵ -CL homopolimerinin bozunma sıcaklıkları sırasıyla 350 °C ve 290 °C olarak ölçülmüştür. Bu iki maddenin ROP ile oluşturulan kopolimerlerinin TGA eğrileri Şekil 3.59'da verilmiştir. Termogramlardan da görüldüğü gibi kopolimerlerin bozunma sıcaklıkları iki homopolimer arasında değerler almış ve zincirdeki ϵ -CL birimleri arttıkça bozunma sıcaklığı P ϵ -CL'ninkine yaklaşmıştır.

Tablo 3.49'da, PEFP, P ϵ -CL ve farklı monomerler kullanılarak hazırlanan ABC tipi blok kopolimerlerin, bozunma sıcaklıkları (T_b), bozunmanın tamamlandığı sıcaklık (T_{son}), %50'nin bozunduğu sıcaklık ($T_{%50}$), 350 °C'deki %Ağırlık kaybı ve 500°C'deki artık değerleri görülmektedir. Polimerlerin bozunma eğrileri tek kademeli olup, sıcaklıkları

(PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA) için 309 °C, (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST) için 281 °C, (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA) için 310 °C ve (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA) için 263 °C olarak belirlendi.

PNMO, P ϵ -CL homopolimerlerinin ve değişik yüzdelerdeki kopolimerlerinin P(NMO-ko- ϵ -CL%19, %31, %42, %52) TGA termogramları Şekil 3.64 ve Şekil 3.65’de gösterilmiştir. PNMO homopolimeri için bozunma sıcaklığı 228°C iken, kopolimerlerde bu değer ϵ -CL birimlerinin artışıyla beraber artış göstermiş ve P(NMO-ko ϵ -CL%52) için 300 °C bulunmuştur. Buda poli esterlerin termal olarak kararlılık gösterdiklerinin bir sonucudur [126].

PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA, PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA kopolimerleri ile PNMO homopolimerinin TGA ölçümleri, azot atmosferinde 5, 10, 20, 30 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C’ye kadar ısıtılarak alındı. Bu polimerlerin bozunma aktivasyon enerjileri Flynn-Wall-Ozawa, Kissenger ve Tang metoduna göre hesaplandı. %3-18 dönüşüm aralığında tespit edilen 1000/T sıcaklık değerlerine karşı Flynn-Wall-Ozawa methodunda $\log\beta$ ve Tang methodunda $\ln(\beta/T^{1.894661})$ değerleri grafiğe geçirildi. Doğruların eğiminden her bir dönüşümdeki E_a aktivasyon enerjisi değerleri hesaplandı. Kissenger methodunda ise 10, 20, 30, 40 °C/dk ısıtma hızları için 1000/T_{max} sıcaklık değerlerine karşı $\ln\beta/T_{max}^2$ değerleri grafiğe geçirildi ve elde edilen doğrunun eğiminden (E_a) aktivasyon enerjisi değeri hesaplandı. Bu değerler arasında (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA) blok kopolimeri için ortalama aktivasyon enerjisi değeri 193.65 kJ/mol olarak bulundu ve %7 dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerjisi değerinin (193.78 kJ/mol), ortalama aktivasyon enerji değerine daha yakın olduğu görüldü. Her üç metoda göre de hesaplanan E_a değerleri Tablo 4.1’de özetlendi.

Tablo 4.1. PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA'nın farklı metotlardaki E_a sonuçları

α (%)	Flynn-Wall-Ozawa metodu		Tang metodu		Kissenger metodu	
	E _a (kJ/mol)	R	E _a (kJ/mol)	R	E _a (kJ/mol)	R
3	175.67	0.9877	155.6	0.7907		
5	166.25	0.9712	149.12	0.7965		
7	193.78	0.9835	182.06	0.9227		
9	208.04	0.9685	182.50	0.7599	196.37	0.9215
11	204.56	0.905	184.20	0.7491		
15	207.71	0.9849	197.05	0.9037		
18	203.59	0.9926	181.3	0.8025		
ORT	193.65		175.90			

PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA blok kopolimeri ile PNMO homopolimeri içinde termal bozunmaya yönelik aktivasyon enerjisi değerleri üç yöntemle araştırıldı. Bu değerler PNMO-b-P ϵ -CL%88-b-PEMA için 284, 269.36 ve 261.36 kJ/mol olarak hesaplanırken, PNMO için ise 121.86, 125.09, 120.46 kJ/mol olarak hesaplandı ve sonuçlar Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'de verildi.

Tablo 4.2. PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA'nın farklı metotlardaki E_a sonuçları

α (%)	Flynn-Wall-Ozawa metodu		Tang metodu		Kissenger metodu	
	E _a (kJ/mol)	R	E _a (kJ/mol)	R	E _a (kJ/mol)	R
3	182.53	0.9981	154.74	0.9659		
5	222.22	0.9873	204.16	0.8117		
7	282.75	0.9978	270.27	0.888		
9	282.75	0.9978	270.27	0.888		
11	282.78	0.9979	270.27	0.888	261.36	0.9689
13	282.78	0.9979	270.27	0.888		
15	367.03	0.9608	374.16	0.9737		
18	369.20	0.9235	340.79	0.7673		
ORT	284		269.36			

Tablo 4.3. PNMO'nın farklı metotlardaki E_a sonuçları

α (%)	Flynn-Wall-Ozawa metodu		Tang metodu		Kissenger metodu	
	E_a (kJ/mol)	R	E_a (kJ/mol)	R	E_a (kJ/mol)	R
3	155	0.9836	160.83	0.9461		
5	127.40	0.8576	130.33	0.8536		
7	100.5	0.9043	103.58	0.921		
9	112.22	0.9836	115.25	0.9943	120.46	0.974
11	108.27	0.9868	110.59	0.9858		
15	108.27	0.9868	110.59	0.9858		
18	141.37	0.9978	144.52	0.9987		
ORT	121.86		125.09			

Yukarıdaki tablolar incelendiğinde, dikkatimizi çeken nokta, her üç polimer içinde bulunan aktivasyon enerji değerlerinin birbirine oldukça yakın olmasıdır. Buda seçilen dönüşüm aralıklarının bu yöntemlerin uygulanabilmesi için doğru aralıklar olduğunun göstergesidir. Çalışmamızda bu üç metottan özellikle yararlanılmasının sebeplerinden biri, bu yöntemlerde polimerlerin termal degradasyonuna yönelik aktivasyon enerjisinin hesaplanması için reaksiyon mekanizmalarına ihtiyaç duyulmamasıdır [102, 128].

Halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen PFSBO makrobaşılatıcısının ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile ölçülmüştür. Sayıca ortalama molekül ağırlığı değeri (M_n) 2800, heterojenlik indisi ise 1.06 olarak ölçülmüştür. M_n değerinin düşük olması epoksitlerin alkollerle yapılan ROP'da oligomer olduğu sonucunu doğrulamaktadır [129]. MMA monomerinin PFSBO makrobaşılatıcısıyla bloklaşma kinetiğinin incelenmesi amacıyla aynı oranda ATRP bileşimini içeren bir seri blok kopolimer örneği hazırlandı. Ortalama 24 saatlik sürelerde sonlandırılan kopolimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları 3300'den 28500'e kadar artış göstermiştir (Şekil 3.83). Heterojenlik indislerinde ise zamanla 1.12'den 1.16'ya az bir artış olmuştur. Bu az artışa bakılacak olursa polimerizasyonun kontrollü olarak ilerlediği söylenebilir. Şekil 3.84'de PFSBO-b-PMMA polimerlerinin dönüşüm yüzdesi ve M_n değerlerinin zamana karşı değişim grafiği görülmektedir. Buna göre zamanla polimerlerin hem dönüşüm yüzdesinde hemde M_n değerlerinde artış olması ATRP reaksiyonları için beklenen bir sonuçtur [130].

M_n değeri 3200 olan PFSBO-ko- ϵ -CL%77 oligomerinin makrobaşılatıcı olarak kullanılmasıyla hazırlanan bir seri blok kopolimerin GPC sonuçları Tablo 3.57’de görülmektedir. P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA blok kopolimerlerinde zamanla M_n değerlerinin artmasıyla birlikte, artan PMMA birimleriyle heterojenlik indisleri de 1.16’dan 1.51’e yükselmiştir. Bunun nedeni, kopolimerizasyon esnasında meydana gelen zincir kırılmaları veya zincir transfer reaksiyonları gibi yan ürün oluşabilecek reaksiyonlar olabilir [131]. Zamana karşı, ortalama molekül ağırlığı ve % dönüşüm değerlerinin çizildiği grafikte (Şekil 3.86), her ikisinde artışın meydana geldiği görülmektedir.

PEFP-b-P ϵ -CL%42 makrobaşılatıcısı ile hazırlanan MMA, ST, EMA ve BMA ABC blok kopolimerlerinin Şekil 3.87’de GPC eğrilerinden PEPF-b-P ϵ -CL%42 makrobaşılatıcısı için sayıca ortalama molekül ağırlığı 3650 polidispersitesi ise 1.97 olarak ölçüldü. MMA, ST, EMA ve BMA blok kopolimerlerinin sayıca ortalama molekül ağırlıkları sırasıyla 87600, 7700, 17200 ve 4800 olarak ölçülürken, heterojenlik indisleri ise 1.31, 2.77, 2.18 ve 1.83 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlardan MMA ve BMA ile bloklaşma polimerizasyonunun kontrollü-yaşayan karakterli olduğu görülmektedir. Ayrıca GPC verilerinden polimerdeki herbir birimin sayısı EFP_{20 ϵ -CL₇}MMA₈₃₉, EFP_{20 ϵ -CL₇}ST₃₉, EFP_{20 ϵ -CL₇}EMA₁₁₈, EFP_{20 ϵ -CL₇}BMA₇ olarak belirlendi.

Tablo 3.60, PNMO-b- ϵ -CL%88 makrobaşılatıcısı ile hazırlanan ABC kopolimerlerin GPC sonuçlarını göstermektedir. Ortalama molekül ağırlıklarından herbir birimin polimerdeki blok sayısı, NMO_{4- ϵ -CL₄₄}MMA₃₈₆, NMO_{4- ϵ -CL₄₄}ST₄, NMO_{4- ϵ -CL₄₄}EMA₉₃, NMO_{4- ϵ -CL₄₄}BMA₇₃, NMO_{4- ϵ -CL₄₄}n-BMA₁₈₃ olarak hesaplanmıştır. Blok kopolimerlerin heterojenlik indislerinde makrobaşılatıcıya göre nispeten bir artış görülmüştür. Yüksek dönüşümlerde özellikle MMA, EMA, n-BMA monomerlerinde bu durum daha belirgin düzeydedir [132].

P(EFP- ko- ϵ -CL%42, 79, 85, 98), PNMO, P(NMO-ko- ϵ -CL%19, %31, %42, %52), (P ϵ -CL) homo ve kopolimerlerinin viskozite ölçümleri Ubbelohde viskozimetresi ile 25°C’de THF çözücüsü kullanılarak yapıldı. Polimerlerin intrinsik viskoziteleri $[\eta]$, Şekil 3.91 ve Şekil 3.92’deki doğruların kayma değerinden hesaplanarak kaydedildi. PEPF için η değeri 0.84, P ϵ -CL için 6.23, PNMO için 0.6 ve bu maddelerden oluşan kopolimerlerin $[\eta]$ değerlerinin homopolimerler arasında çıktığı görüldü. Hidrojen bağı gibi nedenlerden kaynaklanan çözücü ve polimer arasındaki etkileşim çözeltinin viskozite davranışını değiştirebilir [133].

Bu tez çalışmasında sentezlenen polimerlerin dielektrik ve iletkenlik özellikleri frekansa ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiş ve birbirleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. PFSBO-b-PMMA blok kopolimerlerinin sabit sıcaklıkta (298K) dielektrik sabitlerinin (ϵ') ve dielektrik kayıp faktörlerinin (ϵ'') frekansla değişimi Şekil 3.93 ve Şekil 3.94'de görülmektedir. Bu şekillerde, artan frekansla birlikte dielektrik sabitinde (ϵ') meydana gelen hızlı düşüşün, daha yüksek frekanslara çıkıldıkça düşme eğiliminin azalması dikkati çeken nokta olmuştur. Bu azalma relaksasyon sürelerine bağlı olduğu gibi elektronik polarizasyondan da kaynaklanabilmektedir. ϵ'' 'nin azalmasına neden olarak ise moleküldeki serbest yüklerin hareketi verilebilir. PFSBO-b-PMMA%84 polimeri farklı oranlarda EuCl_3 tuzu ile katkılanmış ve bu tuzun polimerin ϵ' ve ϵ'' üzerine etkisi araştırılmıştır. Saf polimerin 1kHz'de ϵ' 2.02 iken %5, %10 ve %15 oranlarında alınan EuCl_3 miktarıyla ϵ' 'leri sırasıyla 2.64, 3.50 4.85 olarak değişim göstermiştir. Bu artış yüksek iyonik karakter ile birlikte yük taşıyıcılarının lokalizasyonunun artışıdan kaynaklanabilir [134]. 1kHz de polimerlerin ϵ' ve ϵ'' değerlerinin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde her iki değerinde artan sıcaklıkla artması, segmental hareketliliğin ve dipollerden kaynaklanan toplam polarizasyonunun yükselmesinden ileri gelmektedir. Bu sonuçlar diğer metakrilat polimerleri içinde benzer davranışlar göstermiştir [135]. Bu polimerlerin AC iletkenlik değerlerinin sıcaklık ve frekansla değişimi Şekil 3.117 ve Şekil 3.118 de görüldüğü gibi değişmektedir. Elektriksel iletkenlik sıcaklık ve frekansın artmasıyla nerdeyse lineer olarak artmıştır. Artan sıcaklıkla birlikte birçok iyon yük taşıyıcılar termal aktivite ile yeterli aktivasyon enerjisine sahip olabilir nitelik kazanır. Aynı zamanda sıcaklık artışı segmental harekete ve polimerde hacim artışına sebep olur ki buda polarizasyonu artırır. $1/T'$ 'ye karşı çizilen $\ln \sigma$ doğrusunun eğiminden polimerlerin aktivasyon enerjileri hesaplandı. Bu değerler diğer dielektrik özelliklerle birlikte Tablo 4.3'de verildi. Polimerlerin susseptans (B_p) ve empedans (Z) değerleride frekansın bir ölçüsü olarak grafiklendirildi. İletkenliğin tamamlayıcısı olarak bilinen B_p değerleri artan frekansla doğrusal olarak artış gösterirken, Z değerleri 500 Hz'in altında ani bir azalış göstermiş yüksek frekanslarda ise neredeyse sabit kalmıştır. Bu durumun relaksasyon zamanından kaynaklandığı düşünülmektedir [136, 137].

Tablo 4.4. Polimerlerin 1 kHz'deki dielektrik ve iletkenlik değerleri

Polimerler	ϵ'	ϵ''	σ (S/cm)	E_a (eV)	Z (M Ω)	Bp (nS)
PFSBO-b- PMMA%33	1.93	0.034	1.5×10^{-9}	0.88	33.0	29.9
PFSBO-b- PMMA%61	2.15	0.042	1.9×10^{-9}	0.98	29.3	41.4
PFSBO-b- PMMA%63	2.35	0.047	2.2×10^{-9}	0.88	23.0	43.4
PFSBO-b- PMMA%74	2.56	0.049	3.0×10^{-9}	0.98	17.8	47.9
PFSBO-b- PMMA%86	2.63	0.053	3.1×10^{-9}	0.98	20.5	52.1

P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA kopolimer serisinin dielektrik özellikleri incelendiğinde, dielektrik sabitleri artan frekansla düşüş göstermiş, ancak yüksek frekanslarda dielektrik sabitindeki bu düşme eğilimi azalmakta ancak düşüş halen devam etmektedir. Düşük frekans bölgesindeki ani azalmalar, bu frekans bölgesinde uygulanan elektriksel alan yönünde, moleküllerde yer alan yüklü dipollerin alan yönünde hareket etme eğilimlerinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%82 blok kopolimerinin 1 kHz frekansında dielektrik sabiti 2.65 bulunmuş ve diğerlerinden büyük olduğu görülmüştür. Buna neden olarak zincir uzamasıyla polimerin amorf karakterinin ve segmental hareketliliğinin artması gösterilebilir. 100 Hz ile 2 kHz frekans aralığında ölçülen dielektrik kayıp değerleri de artan frekansla düşüş göstermiş ve yüksek frekanslarda sabit kalmıştır. Dielektrik kayıpların bütün polimerler için küçük ve birbirlerine yakın değerlerde olduğu görülmüştür. 1000 Hz'de ölçülen kapasitans değerleri ile hesaplanan ϵ' değerleri yükselen sıcaklıkla artış göstermiş ve belli bir noktada ani bir artış olmuştur. Hızlı bir artışın olduğu yer, molekül yapısında hacim artması ya da boşluk oluşmasıyla açıklanır ki buda polimerlerde yumuşama sıcaklığına denk gelir [138].

Şekil 3.121 ve Şekil 3.122'de polimerlerin iletkenlik değerlerinin log F ve 1/T ile değişim grafikleri görülmektedir. Burdaki sonuçlara göre, P(FSBO-ko- ϵ -CL)-b-PMMA%52 blok kopolimerinin 100 Hz'de iletkenlik değeri (σ) 4.2×10^{-10} iken 1 kHz'de 2.4×10^{-9} 'a yükselmiştir. Aynı polimer için 1 kHz sabit frekansta, 293 K sıcaklıkta σ değeri

2.28×10^{-9} iken 373 K'de 1.73×10^{-8} olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar incelendiğinde polimerlerde iletkenliğin hem frekansa hemde sıcaklığa duyarlı olup bu ölçütlerin artışıyla arttığı görülmüştür.

1,2 epoksi 3-fenoksi propan (EFP) ve ϵ -CL homopolimerleri ile farklı stokiometrik oranlarda hazırlanan kopolimerlerinin dielektrik ve elektriksel özellikleri frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve değerler Tablo 4.4'de özetlenmiştir. Bu sonuçlara göre, 1 kHz frekans değerinde PEFP'nin ϵ 3.26 bulunurken, ϵ -CL'nunki 4.40 bulunmuştur. İki değer arasındaki bu fark, ϵ -CL birimlerindeki C=O (karbonil) grubunun Lewis kavramına göre elektron verici grup olarak hareket etmesinden kaynaklanabilir [139]. Kopolimerlerin ϵ ise bu iki homopolimerin arasında değerler almıştır. Şekil 3.105 ve Şekil 3.106'da görüldüğü üzere artan frekansa bağlı olarak hem ϵ değeri hem de ϵ'' değerleri polarizasyonunun etkisiyle azalmaktadır ve 650 Hz de neredeyse sabit kalmaktadırlar. Yüksek frekanslarda ara yüzey kutuplaşma mekanizması olmaz bu nedenle yüksek frekanslarda dielektrik sabiti düşüş göstermez [83]. Sıcaklık arttıkça molekülde düzensizlikler oluşur ve yük taşıyıcıların (iyonlar ve elektronlar) konsantrasyonu ve hareketliliği artar. Aynı zamanda iyon sıçraması ve yönelimi meydana gelir ve böylelikle Şekil 3.107'de de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça ϵ ve ϵ'' değerlerinde artış gözlenir [98]. Bu homo ve kopolimerlerin artan frekans ve sıcaklıkla σ_{ac} değerinde artış gözlenmiş ve birbirleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Oda sıcaklığında 100 Hz-2 kHz aralığında incelenen iletkenlik değerlerinde artan frekansla σ değerinin P ϵ -CL için 4.46×10^{-8} 'den 6.02×10^{-8} 'e ve PEFP için 1.02×10^{-9} 'dan 1.35×10^{-8} 'e çıktığı görülmüştür. $1/T$ - $\ln \sigma$ grafiğinde (Şekil 3.126), iletkenliğin sıcaklıkla doğrusal olarak arttığı görülmektedir. Sıcaklık arttığı zaman, segmentlerin titreşim enerjisi komşu atomlara hidrostatik basınç uygulanmasında yeterli duruma gelir ve etrafında titreşim hareketi ile birlikte serbest hacim meydana getirir. Polimer zinciri etrafındaki serbest hacim iyonların hareketine sebep olur ve iletkenliği artırır [99].

Tablo 4.5. Polimerlerin 1 kHz'deki dielektrik ve iletkenlik değerleri

Polimerler	ϵ'	ϵ''	σ (S/cm)	E_a (eV)	Z (M Ω)	Bp (nS)
PEFP	3.26	0.12	2.0×10^{-9}	0.38	28.0	53.5
P(EFP-ko- ϵ -CL%42)	3.50	0.23	5.4×10^{-9}	0.35	20.5	47.9
P(EFP-ko- ϵ -CL%79),	3.74	0.11	6.6×10^{-9}	0.34	32.2	32.5
P(EFP-ko- ϵ -CL%85),	3.92	0.10	9.3×10^{-9}	0.32	36.4	27.4
P(EFP-ko- ϵ -CL%98),	4.24	0.10	3.4×10^{-8}	0.26	51.8	19.2
P ϵ -CL	4.40	0.11	5.4×10^{-8}	0.26	62.8	18.9

Tez kapsamında hazırlanan ABC tipi blok kopolimerlerin (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA) dielektrik ve iletkenlik davranışları incelenmiş ve sonuçları Tablo 4.5'de özetlenmiştir. Tüm polimerlerde sabit sıcaklıkta (298 K) dielektrik sabiti artan frekansla azalmış yüksek frekanslara çıkıldıkça ise frekansa bağıllık derecesi azalarak sabitlenmiştir. Bu triblok kopolimerlerden MMA, EMA ve BMA içeren grupların ϵ' 'nin ve ϵ'' 'nin, ST içeren blok kopolimerden daha küçük olmasının, bu yapılarıdaki C=O gruplarının moleküler polarite ve yüzey polarizasyonu oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 3.110'da görüldüğü gibi polimerlerin ϵ' değerleri sıcaklığa duyarlıdır. Artan sıcaklıkla elektronik polarizasyonun artmasına sebep olan molekülün yüzeyinde geniş bir elektrik akımı meydana getirir ki buda ϵ' değerlerini yükseltir. Bu kopolimerlerin iletkenlik özellikleri de artan frekans ve sıcaklığa bağlı olarak artış göstermiştir. Polimerlerin 1/T'ye karşı çizilen $\ln \sigma$ grafiklerinin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjilerine göre, değerler arasında büyük farklılık görülmemesine rağmen, (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST) ve (PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA) blok kopolimerlerinininki biraz daha büyük çıkmıştır. Bu farklılık fenil halkasının hareketliliğinden kaynaklanabilir [83, 140, 141].

Tablo 4.6. Polimerlerin 1 kHz'deki dielektrik ve iletkenlik değerleri

Polimerler	ϵ'	ϵ''	σ (S/cm)	E_a (eV)	Z (M Ω)	Bp (nS)
PEFP-b-P ϵ -CL-b-PMMA	3.16	0.097	5.9×10^{-9}	0.38	32.4	30.9
PEFP-b-P ϵ -CL-b-PEMA	2.46	0.077	1.2×10^{-8}	0.46	26.5	38.3
PEFP-b-P ϵ -CL-b-PBMA	3.67	0.038	1.4×10^{-8}	0.49	23.5	42.6
PEFP-b-P ϵ -CL-b-PST	3.97	0.021	2.6×10^{-8}	0.48	19.9	47.6

Dielektrik ve iletkenlik davranışlarının frekansa ve sıcaklığa duyarlılığı incelenen (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PMMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA), (PNMO-b-P ϵ -CL-b-Pn-BMA) blok kopolimerlerinin 1 kHz'deki değerleri Tablo 4.6'da özetlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü, iletkenlik, susseptans ve empedans değerlerinin frekans ve sıcaklıkla değişimi polimerler için geçerli olan genel prosedüre uygun olarak değiştiiği görülmüştür.

Tablo 4.7. Polimerlerin 1 kHz'deki dielektrik ve iletkenlik değerleri

Polimerler	ϵ'	ϵ''	σ (S/cm)	E_a (eV)	Z (M Ω)	Bp (nS)
PNMO-b-P ϵ -CL-b-PBMA	4.77	0.19	1.1×10^{-8}	0.15	24.0	40.1
PNMO-b-P ϵ -CL-b-PMMA	4.06	0.097	2.3×10^{-9}	0.06	56.2	17.8
PNMO-b-P ϵ -CL-b-Pn-BMA	3.52	0.060	1.7×10^{-9}	0.10	74	13.2
PNMO-b-P ϵ -CL-b-PEMA	3.92	0.062	3.5×10^{-8}	0.10	29.5	33.6
PNMO-b-P ϵ -CL-b-PST	5.2	0.141	1.4×10^{-10}	0.05	27.6	38.2

5. KAYNAKLAR

- [1] **Saçak, M.**, 2004, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [2] **Kim, K.H., Cui, G.H., Lim, H.J., Huh J., Ahn, C.H., Jo, W.H.**, 2004, Synthesis and micellization of star-shaped poly(ethylene glycol)-block-poly(ϵ -caprolactone), *Macromolecules Chem Phys*, **205**, 1684–92
- [3] **Li, B.G., Zhang, L.M.**, 2008, Synthesis and Characterization of novel amphiphilic block copolymers based on maltoheptaose and poly(ϵ -caprolactone), *Carbohydrate polymers*, **74**, 390-395
- [4] **Riess, G.**, 2003, Micellization of Block Copolymers, *Prog Polym Sci*, **28**, 1107-1170
- [5] **Shi, R., Burt, H.M.**, 2004, Amphiphilic Dextran-graft-poly(ϵ -caprolactone) Flms for the Controlled Release of Paclitaxel, **271**, 167-179
- [6] **Özbek, E.**, 2005, Diglisidil Eter Bisfenol A ile Akrilik Asidin Reaksiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [7] **Yılmaz, F.**, 2004, Electroactive Intermediates for the Synthesis of Conducting Block and Graft Copolymers, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen ve Teknoloji Enstitüsü, İstanbul
- [8] **Fahmy, T.**, 2007, Dielectric Relaxation Spectroscopy of poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate-co-2-hydroxypropyl acrylate)/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) Polymer Blend, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **46**, 7–18
- [9] **Rao, V., Ashokan, P.V., Shridhar, M.H.**, 2000, Studies of Dielectric Relaxation and AC Conductivity in Cellulose Acetate Hydrogen phthalate-poly(methyl methacrylate) blends, *Mater Sci Eng*, **281**, 213-220
- [10] **İyibakanlar G., Oktay, A.**, 2007, Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, *Havacılık ve uzay teknolojileri dergisi*, **3**, 1, 11-19

- [11] **Deveci, F.**, 2006, Bazı Epoksit Monomerlerin Sentezi ve Bunların Epoksit Reçinelerde Modifikatör Olarak Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- [12] **Bhuniya, S., Maiti, S.**, 2002, Heterocyclic-Based Epoxy Terminated Structural Adhesive. II. Curing, Adhesive Strength and Thermal Stability, J. of Appl. Polym. Sci., **86**, 3520-3526
- [13] **Tüzün, F.N.**, 2005, Otomotiv Sanayinde Metalin Metale Yapışmasında Uygun Kriterleri Sağlayan Epoksi Reçinelerin Geliştirilmesi, tuzun@gazi.edu.tr.
- [14] **Uysal, G.**, 1996, Bazı Doymamış Alifatik ve Aromatik Aldoksimlerin Sentezi ve Onların Epoksit Reçinelerine Modifikatör (Katki Maddesi) Olarak Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- [15] **Kurbanlı, S., Şen, N., Ertul, Ş.**, 2001, Epoksit Bileşikleri ve Teknolojisi, ISBN: 975-6652-01-2, Konya
- [16] **Hamerton, I.**, 2006, Epoxy Resins, Encyclopedia of Chemical Processing by Taylor-Francis
- [17] **Hazer, B.**, 2011, Biyobozunur Plastik Ambalaj Malzemeleri, Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak
- [18] **Narayan, R., Schaaf, K.**, 1992, Plastics Subcommittee Establishing New Criteria for Materials Degradability, ASTM Standardization News, July, pp. 23-26
- [19] **Kaplan, D.L., Mayer, J.M., Ball, D., McCassie, J., Allen, A.L. and Stenhouse, P.**, 1993, Fundamentals of Biodegradable Polymers, in: Biodegradable Polymers and Packaging. Ching, C., Kaplan, D.L., Thomas, E.L., eds. Technomic Publishing Company, Inc., Basel, pp. 1-42
- [20] **Petrova, S., Kolev, I., Miloshev, S., Apostolova, M.D., Mateva, R.**, 2012, Synthesis of Amphiphilic [PEO(PCL)₂] Triarm Star-shaped Block Copolymers: a promising system for in cell delivery, J Mater Sci: Mater Med DOI 10.1007/s 10856-012-4592-8

- [21] **Van Butsele, K., Stoffelbach, F., Jérôme, R., Jérôme, C.**, 2006, Synthesis of novel amphiphilic and pH-sensitive ABC miktoarm star terpolymers, *Macromolecules*, **39**, 5652-5656
- [22] **Jérôme, C., Lecomte, P.**, 2008, Recent Advances in the Synthesis of Aliphatic Polyesters by Ring-Opening Polymerization, *Adv Drug Deliv Rev*, **60**, 1056–76
- [23] **Duda, A., Penczek, S.**, 1994, Determination of the Absolute Propagation Rate Constants in Polymerization with Reversible Aggregation of Active Centers, *Macromolecules*, **27 (18)**, 4867-4870
- [24] **Kricheldorf, Hr., Kreiser-Saunders, I., Boettcher, C.**, 1995, Polylactones.31. Sn(II)octoate-initiated polymerization of L-lactide - a mechanistic study, *Polymer*, **36 (6)**, 1253-1259
- [25] **Degée, P., Dubois, P., Jérôme, R.**, 1997, Bulk Polymerization of Lactides Initiated by Aluminium Isopropoxide. 3. Thermal Stability and Viscoelastic Properties, *Macromol. Chem. Phys.*, **198 (6)**, 1985-1995
- [26] **Johns, D., Lenz, R.W., Luecke, A.**, 1984, Lactones, in *Ring-Opening Polymerization*, 1, 464 Ivin K.J., Saegusa, T., Eds, Elsevier, London
- [27] **Löfgren, A., Albertsson, A.C., Dubois, P., Jérôme, R.**, 1995, Recent Advances in Ring-Opening Polymerization of Lactones and Related- Compounds, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C35 (3)**, 379-418
- [28] **Mecerreyes, D., Jérôme, R., Dubois, P.**, 1999, Novel macromolecular architectures based on aliphatic polyesters: relevance of the "coordination-insertion" ring-opening polymerization, *Adv. Polym. Sci.*, **147**, 1-59
- [29] **Kricheldorf, H.R., Kreiser, S.I.**, 1996. Polylactides - synthesis, characterization and medical application, *Macromol. Symp.*, **103**, 85- 102
- [30] **Saegusa, T., Kobayashi, S., Hayashi, K.**, 1978, Polymerization via zwitterion 171 alternating copolymerization of 2-phenylimino-1,3- dioxolane with beta-propiolactone, *Macromolecules*, **11 (2)**, 360-361

- [31] **Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G.,** 1985, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, pp.708-803, Eds. Kroschwitz, J. I., Vol. 13, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., N.Y.
- [32] **Penczek, S.,** 2000, Cationic ring-opening polymerization (crop) major mechanistic phenomena, J. Polym. Sci. Polym. Chem., **38 (11)**, 1919- 1933
- [33] **Kubisa, P., Penczek, S.,** 1999, Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers, Prog. Polym. Sci., **24 (10)**, 1409-1437
- [34] **Blank, J.W., He, Z. A., Picci, M.,** 2001, Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction, International Waterborn, High-Solids and Powder Coatings Symposium,
- [35] **Guo, Y.M., Zou, Y.F., Pan, C.Y.,** 2001, Investigation on cationic ring-opening polymerization of 1,5,7,11-tetraoxaspiro [5,5] undecane in the presence of low molecular weight tetraols, Polymer, **42**, 1337-1344.
- [36] **Penczek, S., Slomkowski, S.,** 1987, Progress In Anionic Ring-Opening Polymerization, in "Recent Advances In Anionic Polymerization, Chap 19, 275, Hogen, E.T., Smid, J., Eds, Elsevier, New York
- [37] **Jedlinski, Z., Kurcok, P., Kowalczuk, M.,** 1985, Polymerization of beta- lactones initiated by potassium solutions, Macromolecules, **18 (12)**, 2679-2683
- [38] **Lundberg, R.D., Cox, E.F.,** 1969, Lactones, in Ring-Opening Polymerization, Frish, K., Reegen, S., Eds, 2:247 Marcel Dekker, New York
- [39] **Kowalski, A., Duda, A., Penczek, S.,** 1998, Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate, 1. Polymerization of epsilon-caprolactone, Macromol. Rapid. Commun. **19 (11)**, 567-572
- [40] **Kowalski, A., Duda, A., Penczek, S.,** 2000, Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate. 3. Polymerization of 1,l-dilactide, Macromolecules, **33 (20)**, 7359-7370
- [41] **Kricheldorf, H.R., Kreiser, S.I., Stricker, A.,** 2000, Polylactones 48. Sn(Oct)₂-initiated polymerizations of lactide: a mechanistic study, Macromolecules, **33 (3)**, 702-709

- [42] **Bero, M., Czapla, B., Dobrzynski, P., Janeczek, H., Kasperczyk.,** 1999, Copolymerization of glycolide and epsilon-caprolactone - 2 - random copolymerization in the presence of tin octoate, *J. Macromol. Chem. Phys.*, **200 (4)**, 911-916
- [43] **Quirk, R., Lee, B.,** 1992, Experimental criteria for living polymerizations, *Polym. Int.*, **27 (4)**, 359-367
- [44] **Kricheldorf, H.R., Boettcher, C., Tönnies, K.U.,** 1992, Polylactones.23. Polymerization of racemic and meso D,L-lactide with various organotin catalysts stereochemical aspects, *Polymer*, **33 (13)**, 2817- 2824
- [45] **Kowalski, A., Libiszowski, J., Duda, A., Penczek, P.,** 2000, Polymerization of l,l-dilactide initiated by tin(II) butoxide, *Macromolecules*, **33 (6)**, 1964-1971
- [46] **Mclain, S.J., Drysdale, N.E.,** 1991, Us Patent, 5 028 667
- [47] **Mclain, S.J., Drysdale, N.E.,** 1992, Living Ring-Opening Polymerization Of Epsilon-Caprolactone By Yttrium And Lanthanide Alkoxides Abstr. Pap. Am. Chem. S 203, 160-Poly Part 3
- [48] **Matyjaszewski, K.,** 1998, Controlled Radical Polymerization, Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, **13**, 685
- [49] **Matyjaszewski, K.,** 2000, Controlled/Living Radical Polymerization, 768, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC
- [50] **Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S.G., Wei, M., Woodworth, B.E.,** 1997, Zerovalent Metals in Controlled/ Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, **30**, 7348-7350
- [51] **Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S.G., Wei, M., Woodworth, B.E.,** 1998, Controlled Radical Polymerization in the Presence of Oxygen, *Macromolecules*, **31**, 5967-5969
- [52] **Angot, S., Murthy, K.S., Taton, D., Gnanou, Y.,** 1998, Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Using a Novel Octafunctional Initiator: Synthesis of Well-Defined Polystyrene Stars, *Macromolecules*, **31**, 7218-7225

- [53] **Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A.,** 1996, Metal-catalyzed "living" radical polymerization of styrene initiated with arenesulfonyl chlorides. From heterogeneous to homogeneous catalysis, *Ronda Macromolecules*, **29**, 3665
- [54] **Patten, T. E., Matyjaszewski, K.,** 1998, Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials *Adv. Mater.*, **10**, 901.
- [55] **Demirelli, K, Kurt, A, Coskun, M.,** 2004, Atom Transfer Radical Polymerization of 1-Phenoxycarbonyl Ethyl Methacrylate Monomer, *European Polymer Journal*, **40** (3): 451-457.
- [56] **Pan, C.Y., Lou, X.D.,** 2000, Living free radical ring-opening polymerization of 2-methylene-4-phenyl-1,3-dioxolane by atom transfer radical polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1115.
- [57] **Demirelli, K., Kurt, A., Coskun, M.,** 2004, Thermal Degradation and Synthesis of Block Copolymers of Styrene and n-Butyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, **43**, 4, 1245-1263.
- [58] **Gaynor, S.G., Qiu, J., Matyjaszewski, K.,** 1998, Controlled/"living" radical polymerization applied to water-borne systems, *Macromolecules*, **31**, 5951.
- [59] **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.
- [60] **Matyjaszewski, K., Nakagawa, K., Jasieczek, C.G.,** 1998, Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **31**, 1535.
- [61] **Pascual, S., Coutin, B., Tardi, M., Polton, A., Vairon, J. P.,** 1999, Homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene initiated by 1-chloro-1-phenylethane copper(I) chloride bipyridine in the presence of dimethylformamide, *Macromolecules*, **32**, 1432.
- [62] **Davis, K., Paik, H.j., Matyjaszewski, K.,** 1999, Kinetic investigation of the atom transfer radical polymerization of methyl acrylate, *Macromolecules*, **32**, 1767.

- [63] Wang, J.L., Grimaud, T., Matyjaszewski, K., 1997, Kinetic study of the homogeneous atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, *Macromolecules*, **30**, 6507.
- [64] Davis, K., O'Malley, J., Paik, H.j., Matyjaszewski, K., 1997, *Polym.Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38**, 687.
- [65] Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 1999, Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene:¹ ReO₂I(PPh₃)₂/R-I Initiating Systems, *Macromolecules*, **32**, 2420.
- [66] Nishimura, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 1999, *Polym. Prepr. (Am.Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **40**, 2, 470.
- [67] Matyjaszewski, K., 1995, Introduction of living polymerization. Living and/or controlled polymerization, *J.Phys Org.Chem.*, **8**, 197
- [68] Wang, J.S., Matyjaszewski, K., 1995, Controlled /Living Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the presence of transition metal complexes, *J.Am.Chem.Soc.*, **117**, 5614
- [69] Haddleton, D., Jasieczek, C.B., Hannon, M.J., Shooter, A.J., 1997, Atom Transfer Radical Polymerization of methyl methacrylate initiated by alkyl bromide and 2-pyridinecarbaldehyde imine copper(I) complexes, *Macromolecules*, **30**, 2190
- [70] Matyjaszewski, K., Xia, J., 2001, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 2921-2990
- [71] Zhu, S., Yan, D., Zhan, G., Li, M., 2000, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2662
- [72] Patten, TE., Xia, J., Abernathy T., Matyjaszewski, K., 1996, Polymers with very low dispersities from atom transfer radical polymerization, *Science*, **272**, 866
- [73] Noshay, A., McGrath, J.E., 1977, *Block Copolymers, Overview and Critical Survey*, Academic Press, Newyork
- [74] Goodman, I., 1982, *Developments in Block Copolymers Applied Science*, London

- [75] **Okada, M.**, 1994, *Macromolecular Design: Concept and Practice*, edited by M.K. Mishra, Polymer Frontiers Int., Inc., Newyork, Chap.9
- [76] **Hsieh, H.L., Quirk, R.P.**, 1996, *Anionic polymerization, Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker, Newyork
- [77] **Matyjaszewski, K.**, 1996, *Cationic Polymerizations, Mechanisms, Synthesis and Applications*, Marcel Dekker, Newyork
- [78] **Matyjaszewski, K.**, 1994, From living carbocationic to living radical polymerization, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem A*, **31**, 989
- [79] **Coca, S., Matyjaszewski, K.**, 1997, Block copolymers by transformation of living carbocationic into living radical polymerization, *Macromolecules*, **30**, 2808
- [80] **Gaynor, S.G., Matyjaszewski, K.**, 1997, The synthesis of branched and hyperbranched polystyrenes, *Macromolecules*, **30**, 4241
- [81] **Soccio, M., Nogales, A., Lotti, N., Murani, A., Ezquerro, T.A.**, 2007, The β relaxation as a probe to follow real-time polymer crystallization in model aliphatic polyesters, *Polymer*, **48**, 4742-4750
- [82] **Yamauchi, D., Corporation, N.F.**, 2013, *Latest Technological Trends for Conductive Polymer Aluminum Solid Electrolytic Capacitors*, Engineering Department
- [83] **Hamciuc, C., Hamciuc, E., Ipate, A.M., Okrase, L.**, 2008, Copoly(1,3,4-oxadiazole-ether)s containing phthalide groups and thin films made therefrom, *Polymer*, **49**, 681-690
- [84] **Park, J.H., Hwang, D.K., Lee, J., Im, S., Kim, E.**, 2007, Studies on poly(methyl methacrylate) dielectric layer for field effect transistor: Influence of polymer tacticity, *Thin Solid Films*, **515**, 4041-4044.
- [85] **Akram, M., Javed, A., Rizvi, T.Z.**, 2005, Dielectric Properties of Industrial Polymer Composite Materials, *Tübitak*, **29**, 355-362.
- [86] **Singh, R., Singh, R., Kumar, J., Kant, R., Kumar, V.**, 2010, The Orijin of dc electrical conduction and dielectric relaxation in piritsine and doped poly(3-

hexylthiophene) films, Journal of Polymer Science Part: B Polymer Physics, **48**, 1047-1053

- [87] **Jastrzebska, M.M., Jussila, S., Isotalo, H.**, 1998, Dielectric response and a.c conductivity of synthetic dopa-melanin polymer, Journal of Materials Science, **33**, 4023-4028.
- [88] **El- Sherbiny, M.A., Saieh, N., El-Rehim, A.**, 2001, Spectroscopic and dielectric behavior of pure and nickel- doped polyvinyl butyral films, Polymer Testing, **20**, 371-378.
- [89] **Yakuphanoglu, F., Okutan, M., Zhuang, Q., Han, Z.**, 2005. The dielectric spectroscopy and surface morphology studies in a new conjugated polymer poly(benzobisoxazole-2,6- diylvinylene), Physica B, **365**, 13–19.
- [90] **Smyth, C.P.**, 1955, Dielectric behavior and Structure, McGraw Hill, Newyork, p.53
- [91] **Mohamed, R.I.**, 2000, AC conductivity and dielectric constant of poly(vinyl alcohol) doped with MnSO₄, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **61**, 1357-1361.
- [92] **Baskaran, R., Selvasekarapandian, S., Hirankumar, G., Bhuvaneswari, M.S.**, 2004, Journal of Power Source, **134**, 235-240.
- [93] **Kobayashi, A., Ishikawa, H., Amano, K., Satoh, M. and Hasegawa, E.**, 1993, Electrical Conductivity of anealed Polyaniline, Journal of Applied Physics, **74**, (1), 296.
- [94] **Ameen, S., Ali, V., Zulfequar, M., Haq, M.M., Husain, M.**, 2007, Electrical conductivity and dielectric properties of sulfamic acid doped polyaniline, Current Applied Physics, **7**, 215-219.
- [95] **Abdullah, O.G., Jamal, G.M., Tahir, D.A., Saeed, S.R.**, 2011, Electrical Characterization of Polyester Reinforced by Carbon Black Particles, International Journal of Applied Physics and Mathematics, **1**, 101-105.
- [96] **Hussien, B.**, 2011, The D.C and A.C Electrical Properties of (PMMA -Al₂O₃) Composites, Euro Journals Publishing, **52**, 236-242.

- [97] **Dutta, P., Biswas, M.S., Ghosh, S.K., Chatterjee, S.,** 2000, The dc and ac Conductivity of Polyaniline and Polyalcohol Blends, *Synth. Met.*, **122**, 455-461
- [98] **Eichstadt, A.E., Ward, T.C., Bagwell, M.D., Farr, I.V., Dunson, D.L., McGrath, J.E.,** 2002, Synthesis and Characterization of Amorphous Partially Aliphatic Polyimide Copolymers Based on Bisphenol-A Dianhydride, *Macromolecules*, **35**, 7561-7568.
- [99] **Bhargav, P.B., Mohan, V.M., Sharma, A.K., Rao, V.V.R.N.,** 2008, Investigations on electrical properties of (PVA:NaF) polymer electrolytes for electrochemical cell applications, *Current Applied Physics*, ???
- [100] **Dökme, İ., Altındal, Ş., Tunç, D., Uslu, İ.,** 2010, Temperature dependent electrical and dielectric properties of Au/ polyvinyl alcohol (Ni, Zn- doped)/ n-Si Schottky diodes, *Microelectronics Reliability*, **50**, 39-44.
- [101] http://biltek.tubitak.gov.tr/merak_ettikleriniz/index.php?kategori_id=20&soru_id=32
83
- [102] **Kurt, A., Kaya, E.,** 2010, Synthesis, Characterization, and Thermal Degradation Kinetics of the Copolymer Poly(4-methoxybenzyl methacrylate-co-isobornyl methacrylate), *Journal of Applied Polymer Science*, **115**, 2359-2367
- [103] **Koca, M., Kurt, A., Kirilmis, C., Aydogdu Y.,** 2012, Synthesis, Characterization, and Thermal Degradation of Novel Poly(2-(5-bromo benzofuran-2-yl)-2-oxoethyl methacrylate), *Polymer Engineering and Science*, **52**, 323-330.
- [104] **Tang, W., Liu, Y., Zhang, C. H., Wang, C.** 2003, *Thermochim Acta*, **408**, 39.
- [105] **Lee, R.S., Hung, C.B.,** 2007, Synthesis and characterization of amphiphilic block copolymer from poly(ethylene glycol)methyl ether and 4-methyl- ϵ -caprolactone or 4-phenyl- ϵ -caprolactone, *Polymer*, **48**, 2605-2612
- [106] **Zhang, Y., Li, C., Liu, S.,** 2009, One-Pot Synthesis of ABC Miktoarm Star Terpolymers by Coupling ATRP, ROP, and Click Chemistry Techniques, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **47**, 3066–3077.

- [107] Iwasa, N., Miura, K., Kan, S., Furukawa, Y., 2008, Ring-opening polymerization of various oxirane derivatives using organotin phosphate condensate; Selective synthesis of the polyether containing oxirane ring in the side chain, *Polymer Bulletin*, **61**, 207-216.
- [108] Ostrauskaite, J., Buika, G., Grazulevicius, J.V., Stanisauskaite, A., 2000, Synthesis and cationic polymerization of 5-(2,3-epoxypropyl)amino-2-phenyl-1,2,3-benzotriazole, *European Polymer Journal*, **36**, 2499- 2504.
- [109] Bazhin, D.N., Gorbunova, T.I., Zapevalov, A.Y., Saloutin, V.I., 2009, Synthesis of novel perfluoroalkyl-containing polyethers, *Journal of Fluorine Chemistry*, **130**, 438-443
- [110] Mahajan, S., Renker, S., Simon, P.F.W., Gutmann, J.S., Jain, A., Gruner, S.M., Fetters, L.J., Coates, G.V., Wiesner, U., 2003, Synthesis and Characterization of Amphiphilic Poly(ethylene oxide)-block-poly(hexyl methacrylate) Copolymers, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 1047-1055.
- [111] Theis, J., Ritter, H., 2010, Formation of epoxide-amine oligo-adducts as OH-functionalized initiators for the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone, *Beilstein J. Org. Chem.*, **6**, 938-944.
- [112] Lee, B.F., Wolffs, M., Delaney, K.T., Sprafke, J.K., Leibfarth, F.A., Hawkwe, C.J., Lynd, N.A., 2012, Reactivity ratios, and mechanistic insight for anionic ring-opening copolymerization of epoxides, *Macromolecules*, **45(9)**, 3722-3731.
- [113] Yuan, Y., Wang, Y., Du, J., Wang, J., 2008, Synthesis of Amphiphilic ABC 3-Miktoarm Star Terpolymer by Combination of Ring-Opening Polymerization and “Click” Chemistry, *Macromolecules*, **41**, 8620-8625.
- [114] Zhao, Y., Fan, X., Chen, X., Wan, Q., Zhou, Q., 2005, Synthesis and characterization of diblock copolymers based on crystallizable poly(ϵ -caprolactone) and mesogen-jacketed liquid crystalline polymer block, *Polymer*, **46**, 5396-5405.
- [115] Storey, R., Sherman, J.W., 2002, Kinetics and mechanism of the stannous octoate-catalyzed bulk polymerization of ϵ -caprolactone, *Macromolecules*, **35**, 1504-1512.

- [116] **Jiang, H., He, J., Liu, J., Yang, Y.**, 2002, Synthesis and Characterization of Poly(ethylene-co-vinyl alcohol)-graft-poly(ϵ -caprolactone), *Polymer Journal*, **34**, 682—686
- [117] **Baez, J., Marcos-Fernandez, A.**, 2012, Degradable poly(ester-ether urethane)s derived of AB2 miktoarm star copolymer poly(ethylene glycol-(ϵ -caprolactone)₂) diol: Synthesis, characterization and degradation, *Reactive and Functional Polymers*, **72**, 349-357.
- [118] **Ray, D.K., Himanshu, A.K., Sinha, T.P.**, 2005, Study of impedance spectroscopy conducting polymer prepared with the use of water soluble support polymer, *Ind. J. Pure & Appl Phys*, **43**, 787-793.
- [119] **Polu, A., Kumar, R.**, 2011, AC impedance and dielectric spectroscopic studies of Mg²⁺ ion conducting PVA–PEG blended polymer electrolytes, *Bull. Mater. Sci.*, **34**, 1063–1067.
- [120] **Harun, M.H., Saion, E., Kassim, A., Hussain, M.Y., Mustafa, I.S., Ali Omer, M.A.**, 2008, Temperature Dependence of AC Electrical Conductivity of PVA-PPy-FeCl₃ Composite Polymer Films, *Malaysian Polymer Journal (MPJ)*, **3**, 24-31.
- [121] **Abdullah, O.G., Jamal, G.M., Tahir, D.A., Saeed, S.R.**, 2011, Electrical Characterization of Polyester Reinforced by Carbon Black Particles, *International Journal of Applied Physics and Mathematics*, **1**, 101-105.
- [122] **Medhioub, H., Smaoui, H., Fourati, N., Zerrouki, C., Guermazi, H., Bonnet, J.J.**, 2008, Heat treatment effects on dielectric physico-chemical properties of an epoxy polymer, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**, 2476-2480.
- [123] **Coşkun, M., Demirelli, K., Erol, İ., Ahmetzade, M.**, 1997, Synthesis and Characterization of Two New Cyclobutyl and Aryl Hydroxyethyl Methacrylate Monomers and Their Polymers, John Wiley & Sons, Inc. *J Polym Sci A: Polym Chem*, **35**, 2123–2128
- [124] **Bayramoğlu, G., Yavuz, E., Şenkal, B.F., Arıca, M.Y.**, 2009, Glycidyl methacrylate grafted on p(VBC) beads by SI-ATRP technique: Modified with

hydrazine as a salt resistance ligand for adsorption of invertase, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **345**, 127-134

- [125] Şenkal, B.H., Bildik, F., Yavuz, E., Sarac, A., 2007, Preparation of poly(glycidyl methacrylate) grafted sulfonamide based polystyrene resin with tertiary amine for the removal of dye from water, Reactive and Functional Polymers, **67**, 1471–1477
- [126] Soydal, Ü., 2006, Alkilen oksitlerin glisidilakrilatlarla kopolimerizasyonu ve sentezlenen doymamış oligo(eter-ester)lerin özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [127] Bogdanov, B., Vidts, A., Van Den Bulcke, A., Verbeeck, R., Schacht, E., 1998, Synthesis and thermal properties of poly(ethylene glycol)- poly(ϵ -caprolactone) copolymers, Polymer, **39**, 1631-1636
- [128] Ma, S., Hill, J.O., Heng, S., 1991, A kinetic Analysis of the pyrolysis of some Australian Coals by Non-Isothermal Thermogravimetry, J. Therm. Anal., **37**, 1161-1177
- [129] Yahiaoui, A., Belbachir, M., Hachemaoui, A., 2003, Cationic Polymerization of 1,2-Epoxypropane by an Acid Exchanged Montmorillonite Clay in the Presence of Ethylene Glycol, Int. J. Mol. Sci., **4**, 572-58
- [130] Hea, G., Zhanga, G., Hua, J., Jianping Suna, Hua, S., Lia, Y., Liua, F., Xiaoa, D., Zoua, H., Liub, G., 2011, Low-fluorinated homopolymer from heterogeneous ATRP of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate mediated by copper complex with nitrogen-based ligand, Journal of Fluorine Chemistry, **132**, 562-572
- [131] Matyjaszewski, K., Shipp, D.A., Wang, J.L., Grimaud, T., Patten, T. E., 1998, Utilizing halide exchange to improve control of atom transfer radical polymerization, Macromolecules, **31**, 6836.
- [132] Bibiao, J., et al., 2006, Modification of the halogen end groups of polystyrene prepared by ATRP, European Polymer Journal, **42**, 179-187

- [133] **Pingping, Z., Haiyang, Y., Shiqiang, W.**, 1998, Viscosity behavior of poly- ϵ -caprolactone (PCL)/poly(vinyl chloride) (PVC) blends in various solvents, *European Polymer Journal*, **34**, 91-94
- [134] **Dillip, K., Pradhan, R. N. P., Choudhary, B. K., Samantaray**, 2008, Studies of Dielectric Relaxation and AC Conductivity Behavior of Plasticized Polymer Nanocomposite Electrolytes, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **3**, 597 – 608
- [135] **Ayaz, N.**, 2012, Benzilmetakrilat ile 2-Okso-2H-Kromen-7il Metakrilat kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- [136] **Fares, S.**, 2011, Frequency dependence of the electrical conductivity and dielectric constants of polycarbonate (Makrofol-E) film under the effects of γ -radiation, *Natural Science*, **3**, 1034-1039
- [137] **Abul-Hail, R.Ch.**, 2010, Optical absorption of polycarbonate (Makrofole) as means of Gamma-ray Dosimetry, *Journal of Basrah Researches Sciences*, **36**, 26-30.
- [138] **Ayaz, N., Bezgin, F., Demirelli, K.**, 2012, Polymers Based onMethacrylate Bearing Coumarin Side Group: Synthesis via Free Radical Polymerization,Monomer Reactivity Ratios, Dielectric Behavior, and Thermal Stabilities, *ISRN Polymer Science*, **ID 352759**, 13 pages
- [139] **Reda, S.M.**, 2007, Electric and dielectric properties of some limunescent solar collectors based on phthalocyanines and hematoporphyrin doped PMMA, *Dyes and Pigments*, **75**, 526-532
- [140] **Hamciuc, C., Hamciuc, E., Pakula, T., Okrasa, L.**, 2006, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3062-3068
- [141] **Eichstadt, A.E., Ward, T.C., Bagwell, M.D., Farr, I.W., Dunson, D.L., McGrath, J.E.**, 2002, *Macromolecules*, **35**, 7561-7568

ÖZGEÇMİŞ

18.06.1983 yılında Elazığ'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2002 yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümünü kazandım. 2007 yılında lisans eğitimimi tamamlayarak aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde yüksek lisansa, 2009 yılında ise doktora programına kaydoldum.

Gülben TORĞUT