

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KLİK REAKSİYONU VE ATRP KOMBİNASYONUyla
GRAFT KOPOLİMER SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İNCİ ARMAĞAN

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Danışman: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ

EYLÜL-2015

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

**KLİK REAKSİYONU VE ATRP KOMBİNASYONUyla GRAFT KOPOLİMER
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İnci ARMAĞAN
(122117101)**

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Danışman: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 2 Eylül 2015

EYLÜL -2015

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

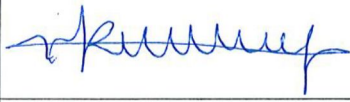
KLİK REAKSİYONU VE ATRP KOMBİNASYONUyla GRAFT KOPOLİMER
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İnci ARMAĞAN
(122117101)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 2 Eylül 2015

Tezin Savunulduğu Tarih :17 Eylül 2015

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ (FÜ)	
Diğer Jüri Üyeleri	Doç. Dr. Esin KAYA (MÜ)	
	Yard. Doc. Dr. Hilmi ERTEN(FÜ)	

EYLÜL-2015

ÖNSÖZ

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

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Arş. Gör. Fatih BİRYAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvarıda çalıştığım değerli arkadaşlarım Serkan ÇETE, Abdullah DEMİR ve desteğini yakından hissettiğim Emine İPEK'e, Hülya ŞAHİN ve Kimya Bölümü'ndeki hocalarıma ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince her konuda desteğini gördüğüm arkadaşım İlknur POLAT'a teşekkür ederim.

Her şeyden önce bu günlere gelmemde emekleri olan ve hiçbir zaman destek ve ilgisini esirgemeyen anneme, babama ve abim İsmail ARMAĞAN'a en içten duygularıyla teşekkürü bir borç bilirim.

İnci ARMAĞAN
ELAZIĞ-2015

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	IV
SUMMARY.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	IX
KISALTMALAR	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Klık Reaksiyonları ve Dielektrik Özellikler Üzerinde Yapılan Çalışmalar.....	1
1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	3
1.3. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri	4
1.4. Klık Kimyası ve Klık Reaksiyonları.....	5
1.4.1. Cu(I)-Katalizli Azid/Alkin Siklokatalizasyonu (CuAAC) Klık Reaksiyonu Mekanizması	6
1.4.2. Polimerlerde Klık Reaksiyonları.....	8
2. MATERYAL VE METOD.....	9
2.1. Kullanılan Cihazlar	9
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	9
2.3. 4-(Azidometil)stiren (AMS)'in Sentezi	10
2.4. Poli [(4-azidometil)stiren-ko-stiren] [P(AMS-ko-St)] Sentezi.....	10
2.5. Poli [p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metil stiren-ko-stiren] P(AMSP- ko-St) Sentezi	11
2.6. Poli [{p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metilstiren-ko-stiren} -graft- benzilmetakrilat] P(AMSPB-ko- St) Sentezi.....	11
2.7. Poli(4-(azidometil)stiren [P(AMS)]'in Sentezi	12
3. BULGULAR	13
3.1. 4-(azidometil) stiren (AMS)'in Karakterizasyonu.....	13
3.2. Poli [(4-azidometil)stiren-ko-stiren] P(AMS-ko-St)'in karakterizasyonu	14
3.3. Kopolimer Bileşimlerinin Belirlenmesi	17
3.4. Poli [p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metil stiren-ko-stiren] P(AMSP-ko- St)'in Karakterizasyonu	18

3.5.	Poli [{p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metilstiren-ko-stiren} -graft-benzilmetakrilat] [P(AMSPB-ko-St)]'in Karakterizasyonu	20
3.6.	Poli(4-(azidometil)stiren P(AMS)'in Karakterizasyonu	23
3.7.	Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri	23
3.7.1.	Poli [(4-azidometil)stiren-ko-stiren] P(AMS-ko-St)'in TGA ve DSC Ölçümleri	24
3.7.2.	Poli [p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metil stiren-ko-stiren P(AMSP-ko-St)'in TGA ve DSC Ölçümleri.....	25
3.7.3.	Poli [{p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metilstiren-ko-stiren} -graft-benzilmetakrilat] P(AMSPB-ko-St)'in TGA ve DSC Ölçümleri	26
3.8.	Polimerlerin GPC Ölçümleri.....	28
3.8.1.	P(AMS0.05-ko-St); P(AMS0.06-ko-St); P(AMS0.13-ko-St); P(AMS0.14-ko-St); P(AMSP-ko-St); P(AMSPB-ko-St); P(BMA); Homo ve Kopolimerlerinin GPC Ölçümleri	28
3.9.	Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri	32
3.9.1.	Poli [(1-azidometil)-4-stiren-ko-stiren] P(AMS-ko-St) Dielektrik Ölçümleri.....	32
3.9.2.	Poli [p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metil stiren-ko-stiren] P(AMSP-ko-St) Dielektrik Ölçümleri	36
3.9.3.	Poli [{p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metilstiren-ko-stiren} -graft-benzilmetakrilat] P(AMSPB-ko-St) Dielektrik Ölçümleri	38
3.9.4.	Poli(AMS 0.05-ko-St) Poli(AMS 0.06-ko-St) Poli(AMS 0.13-ko-St) Poli(AMS 0.14-ko-St) Dielektrik Ölçümleri	40
3.9.5.	Poli(AMSP 0.06 -ko-St) Poli(AMSP0.14-ko-St) Dielektrik Ölçümleri.....	41
3.9.6.	Poli(AMSPB 0.06 -ko-St) Poli(AMSPB 0.14-ko-St) Dielektrik Ölçümleri.....	42
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA	44
	KAYNAKLAR.....	49
	ÖZGEÇMİŞ.....	53

ÖZET

Bu çalışmada ilk olarak 4-klor metilstiren ile NaN_3 reaksiyonundan 4-(azidometil)stiren (AMS) azitli monomer sentezlendi. Daha sonra serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle 4-(azidometil)stiren (AMS) ve stiren ile bir seri kopolimer sentezlendi. Bu kopolimerler ve propargilbromür klik reaksiyonu ile P(AMSP-ko-St) sentezlendi. P(AMSP-ko-St) bileşiği makrobaşılatıcı olarak kullanıldı ve benzilmetakrilat graft kopolimer sentezlendi. Homopolimerler ve kopolimerlerin hazırlanmasında serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ve atom tansfer radikal polimerizasyonu kullanıldı. Sentezlenen polimerlerin yapı karakterizasyonunda ağırlıklı olarak FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanıldı. Polimerlerin termal davranışları DSC ve TGA ile ölçüldü ve sonuçlar birbiriyle karşılaştırıldı. Ortalama molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri GPC ile ölçüldü.

Frekansın bir fonksiyonu olarak polimerlerin dielektrik davranışları incelendi ve yapılarıyla ilişkilendirildi.

Anahtar Kelimeler: Atom tansfer radikal polimerizasyon, Klik reaksiyon, Termal özellikler, Dielektrik özellikler.

SUMMARY

A GRAFT COPOLYMER SYSTEM BY COMBINATION OF ATRP AND CLICK CHEMISTRY: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION

In this work, firstly, 4-(azidomethyl)styrene (AMS) monomer was synthesized by reaction 4-chloromethyl styrene and NaN_3 . Then a series of copolymers were prepared by copolymerization of 4-(azidomethyl)styrene (AMS) and styrene. P(AMSP-ko-St) was synthesized from click reaction of propargylbromide with those copolymers. It was used as initiator P(AMSP-ko-St) and was used for graft copolymerization of benzylmethacrylate. Free radical and atom transfer radical polymerization methods were used for homo and copolymerization systems. FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR techniques used for characterization of polymers synthesized. The thermal behaviors of polymers were measured with DSC and TGA techniques and were compared with each others. The average molecular weights of polymers were determined by GPC techniques. The dielectric behaviors of polymers were measured as a function of frequency and were compared by their structures

Anahtar Kelimeler: Atom transfer radical polymerization, Click reaction, Thermal properties, Dielectric properties

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Çeşitli Monomerlerin ATRP Mekanizması	3
Şekil 1.2.	Huisgen 1,3 dipolar ve Cu(I) katalizli azid/ alkin reaksiyon.....	6
Şekil 1.3.	CuAAC Klık Reaksiyonu Mekanizması	7
Şekil 1.4.	CuAAC Ligandlar	7
Şekil 2.1.	AMS'nin Sentez Reaksiyonu	10
Şekil 2.2.	P(AMS-ko-St)'nin Sentez Reaksiyonu	10
Şekil 2.3.	P(AMS-ko-St)'nin Sentez Reaksiyonu	11
Şekil 2.4.	P(AMSPB-ko-St)'in sentez reaksiyonu	12
Şekil 2.5.	P(AMS)'nin Sentez Reaksiyonu.....	12
Şekil 3.1.	AMS IR Spektrumu	13
Şekil 3.2.	AMS'ın ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform).....	13
Şekil 3.3.	Kopolimerlerin IR Spektrumu.....	15
Şekil 3.4.	P(AMS0.05-ko-St)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	15
Şekil 3.5.	P(AMS0.06 -ko-St)'in ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	16
Şekil 3.6.	P(AMS0.13-ko-St)'in ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	16
Şekil 3.7.	P(AMS 0.14-ko-St)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform).....	16
Şekil 3.8.	Kopolimerlerin ¹³ C-NMR Spektrumu (d-kloroform)	18
Şekil 3.9.	P(AMSP-ko-St) IR Spektrumu.....	18
Şekil 3.10.	P(AMSP 0.06-ko-St)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	19
Şekil 3.11.	P(AMSP0.14-ko-St)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	19
Şekil 3.12.	P(AMSPB-ko-St) IR Spektrum	20
Şekil 3.13.	P(AMSPB0.06-ko-St)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform).....	21
Şekil 3.14.	P(AMSPB0.14-ko-St)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform).....	21
Şekil 3.15.	P(AMSPB-ko-St)'nin ¹³ C-NMR Spektrumu (d-kloroform)	22
Şekil 3.16.	P(AMS) IR Spektrum	23
Şekil 3.17.	Kopolimerlerin P(AMS-ko-St)' nin TGA Eğrisi.....	24
Şekil 3.18.	Kopolimerlerin P(AMS-ko-St)' nin DSC Eğrisi	24
Şekil 3.19.	P(AMSP-ko-St)' nin TGA Eğrisi	24
Şekil 3.20.	P(AMSP-ko-St)' nin DSC Eğrisi.....	26
Şekil 3.21.	P(AMSPB-ko-St)' nin TGA Eğrisi.....	26
Şekil 3.22.	P(AMSPB-ko-St)' nin DSC Eğrisi	27
Şekil 3.23.	P(AMS)' nin TGA Eğrisi.....	28

Şekil 3.24. P(AMS)’ nin DSC Eğrisi	28
Şekil 3.25. P(AMS0.05-ko-St)’nın GPC Grafiği	29
Şekil 3.26. P(AMS0.06-ko-St)’nın GPC Grafiği	30
Şekil 3.27. P(AMS0,13-ko-St)’nın GPC Grafiği	30
Şekil 3.28. P(AMS0,14-ko-St)’nın GPC Grafiği	30
Şekil 3.29. P(AMSP-ko-St)’nın GPC Grafiği.....	31
Şekil 3.30. P(AMSPB-ko-St)’nın GPC Grafiği	31
Şekil 3.31. P(AMS 0.05-ko-St)’nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	32
Şekil 3.32. P(AMS0.05-ko- St)’nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	32
Şekil 3.33. P(AMS 0.05-ko-St)’nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	33
Şekil 3.34. P(AMS 0.06-ko-St)’nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	33
Şekil 3.35. P(AMS 0.06-ko- St)’nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	33
Şekil 3.36. P(AMS 0.06-ko-St)’nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	34
Şekil 3.37. P(AMS 0.13-ko-St)’nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	34
Şekil 3.38. P(AMS 0.13-ko- St)’nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	34
Şekil 3.39. P(AMS 0.13-ko-St)’nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	35
Şekil 3.41. P(AMS 0.14-ko- St)’nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	35
Şekil 3.42. P(AMS 0.14-ko-St)’nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	36
Şekil 3.43. P(AMSP -ko-St)’nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği.....	36
Şekil 3.44. P(AMSP-ko- St)’nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği	36
Şekil 3.45. P(AMSP 0.14-ko-St)’nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	37
Şekil 3.46. P(AMSP 0.14-ko-St)’nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	37
Şekil 3.47. P(AMSP 0.14-ko- St)’nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	37
Şekil 3.48. P(AMSP 0.14-ko-St)’nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	38
Şekil 3.49. P(AMSPB -ko-St)’nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	38
Şekil 3.50. P(AMSPB-ko- St)’nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	38
Şekil 3.51. P(AMSPB 0.14-ko-St)’nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği...39	
Şekil 3.52. P(AMSPB -ko-St)’nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	39
Şekil 3.53. P(AMSPB-ko- St)’nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	39
Şekil 3.54. P(AMSPB 0.14-ko-St)’nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği...40	
Şekil 3.55. P(AMS-ko-St)’nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği.....	40
Şekil 3.56. P(AMS-ko- St)’nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	40
Şekil 3.57. P(AMS0.05-ko-St)’nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	41

Şekil 3.58. P(AMSP-ko-St)'nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği.....	41
Şekil 3.59. P(AMS-ko- St)'nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	41
Şekil 3.60. P(AMS0.05-ko-St)'nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	42
Şekil 3.61. P(AMSPB-ko-St)'nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	42
Şekil 3.62. P(AMSPB-ko-St)'nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	42
Şekil 3.63. P(AMSPB-ko-St)'nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	43

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	4-(azidometil)stiren (AMS) IR Spektrumu Değerlendirmesi.....	13
Tablo 3.2.	AMS'ın ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi.....	14
Tablo 3.3.	Kopolimerlerin IR Spektrumu Değerlendirmesi.....	15
Tablo 3.4.	Kopolimerlerin ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	17
Tablo 3.5.	Kopolimerlerin ¹³ C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	17
Tablo 3.6.	P(AMS-ko-St)'nin Çeşitli Kopolimer Bileşimindeki Başlangıç ve Deneysel Bileşimleri.....	18
Tablo 3.7.	P(AMSP-ko-St) Kopolimerlerin IR Spektrumu Değerlendirmesi	19
Tablo 3.8.	P(AMSP-ko-St)'in ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	20
Tablo 3.9.	P(AMSPB-ko-St)'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi.....	21
Tablo 3.10.	P(AMSPB-ko-St)'in ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi.....	22
Tablo 3.11.	P(AMSPB-ko-St)'in ¹³ C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi.....	22
Tablo 3.12.	Azidometilstiren (AMS) IR Spektrumu Değerlendirmesi	23
Tablo 3.13.	P(AMS-ko-St) Kopolimerinin TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi	24
Tablo 3.14.	P(AMS-ko-St) Kopolimerinin Tg Değerleri.....	25
Tablo 3.15.	P(AMSP-ko-St) Kopolimerinin TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi	25
Tablo 3.16.	P(AMSP-ko-St) Kopolimerinin Tg Değerleri.....	26
Tablo 3.17.	P(AMSPB-ko-St) Kopolimerinin TGA eğrilerinin Değerlendirilmesi	27
Tablo 3.18.	P(AMSP-ko-St) Kopolimerinin Tg Değerleri.....	27
Tablo 3.19.	Homo ve Kopolimerlerin GPC Sonuçları.....	31
Tablo 4.1.	P(AMS-ko-St) Kopolimerinin TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi	45
Tablo 4.2.	P(AMSP-ko-St) Kopolimerinin termal analiz sonuçları	46
Tablo 4.3.	P(AMSP-ko-St) Kopolimerinin termal analiz sonuçları.....	48
Tablo 4.4.	Kopolimerlerin GPC Sonuçları.....	46
Tablo 4.5.	25°C'de 1 kHz de Kopolimerlerin Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri	47
Tablo 4.6.	25°C'de 1 kHz de Kopolimerlerin Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri	47
Tablo 4.7.	25°C'de 1 kHz de Kopolimerlerin Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri	47

KISALTMALAR LİSTESİ

AIBN	: Azobisisobütüronitril
AMS	: 4-(azidometil)stiren
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
BMA	: Benzil metakrilat
CRP	: Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HI	: Heterojenlik indisi ya da polidispersite
MeV	: Megaelektronvolt
M_n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_v	: Viskozite ortalama molekül ağırlığı
M_w	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_z	: z- ortalama molekül ağırlığı
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
P(AMS)	: Poli(1-(azidometil)-4-stiren
P(AMS-ko-St)	: Poli [(1-azidometil)-4-stiren-ko-stiren]
P(AMSPB-ko-St)	: Poli [{p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metilstiren-ko-stiren} -graft- benzilmetakrilat)]
P(AMSP-ko-St)	: Poli [p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metil stiren-ko-Stiren]
PMMA	: Poli(metilmetakrilat)
SRP	: Serbest Radikalik Polimerizasyonu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
CuAAC	: Bakır Katalizli Azit Alkin Siklokatılma

1. GİRİŞ

Polimer kimyası her geçen gün büyük öneme sahip oluyor. Gelişen sentez yöntemleri ile polimerlere her geçen gün yenisi eklenmektedir. Polimerik malzemelerin kullanım alanlarının oldukça geniş olması, istenilen modifikasyonların ayarlanabilmesi ve ekonomik olarak elde edilmesidir [1]. Makromoleküler kimyanın gelişmesiyle fonksiyonel polimerler ticari ve bilimsel olarak odak nokta haline gelmiştir. Monomerlerin polimerizasyonu ya da kopolimerizasyonu işlemi ile istenilen nitelikte fonksiyonel gruba sahip polimerler, kimyasal işlemlerde elde edilir. Polimerizasyon ve kopolimerizasyon işlemleri birbirlerinin tamamlayıcıdır [2].

Klik reaksiyonundan yararlanarak büyük ya da küçük moleküllerin kimyasal olarak birleştirilmesi sonucu daha yüksek molekül ağırlıklı polimerleri elde etmek mümkündür. Bu yöntemle yeni özellikli kopolimer türleri oluşturmak için geliştirilen sentez yöntemidir. Klik polimerizasyon tekniği, fonksiyon polimerlerin hazırlanması için verimli etkin bir teknik ve önemini arttırarak birçok bilimsel çalışmada önem kazanmaktadır [3].

Tıklayın olarak adlandırılan klik reaksiyonları geçmiş yıllarda geliştirilmiş olan kontrollü polimerizasyon metodunu birleştirir. İstenilen modifikasyonları polimerik malzemeye kazandırma açısından; Polimer bilimi alanında, klik (tıklayın) kimyası son derece başarılı olduğunu kanıtlamıştır; biohibridler [4], hidrojeliler [5], ilaç verme [6], işlevselleştirilmiş yüzeyler için taşıyıcı [7] polimerlerin tasarım [8] sentez ve uygulama alanında başarılı olduğunu kanıtlamıştır.

1.1. Klik Reaksiyonları ve Dielektrik Özellikler Üzerinde Yapılan Çalışmalar

Darcos ve arkadaşları tarafından 2011 yapılan çalışmada, poli [(ε-kaprolakton)-g-polistiren]'i ilk olarak lakton halkasının halka açılma polimerizasyonu yöntemi kullanılarak izopropanol ile poli(α-propargil-ε-kaprolakton-ko-ε-kaprolakton)(1) kopolimeri elde edildi. Daha sonra polistiren, NaN₃ ile DMF ortamında azit uçlu polistiren (2) elde edildi. Son olarak (1) ve (2) polimerlerinin klik reaksiyonu ve ATRP ile graft kopolimerleri sentezlendi. Sonunda, bir PCL ana zincir ve PS yan zincirden oluşan iyi tanımlanmış aş kopolimerleri alkin ve azid öncülerinin bakır katalizli Hüsken 1,3-dipolar siklokatalizma reaksiyonu yüksek dönüşüm ile oda sıcaklığında gerçekleştirildi. PCL-bazlı aş kopolimeri sentezi CuAAC reaksiyonu kapsamını genişletir ve yeni fonksiyonalize

poliesterlerinin sentezi için bir model olarak kullanılabilir. Ayrıca, karışmayan polimer harmanları PCL-graft-PS bağdaştırıcı etkisine yönelik çalışmalar sürdürülmektedir [9].

Sane ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada, yeni bis-aldehid işlevselleştirilmiş başlatıcılar, yani, 4,4'-bis(oksi) dibenzaldehit (4,4- (5-hidroksipentan-2,2-diil), (4,1-fenilen) bis) (1) ve 4,4 bis (4-(4-(formilfenoksi)fenil) fenil-2-bromopropionat (2) ticari olarak elde edilebilen 4,4-bis (4-hidroksifenil) pentanoik asitten başlanarak sentezlendi. Bu başlatıcılar, stiren ve ϵ -kaprolakton monomerlerinin ve atom transfer radikal polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu (ROP) için sırasıyla kullanıldı. Polimerizasyon işlemi kontrollü ve iyi tanımlanmış bis-aldehid işlevselleştirilmiş polikaprolakton ve polistiren makromonomer elde edildi. [10].

Happ ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada, 4,4'-bipridinin NaN_3 ile DMF ortamında bakır(I) katalizli azid-alkin siklo katılma klik reaksiyonu koşullarına göre $-\text{OH}$ uçlu 2-(1H-1,2,3-triazol) piridin(1) ligandı elde edilmiştir. 1 bileşiği ile iki dişli Rutenyum(II) kompleksi ile koordine edildi ve $[\text{Ru}(\text{dmbpy})_2(\{1,2,3\text{-1H-triazol-5-yl}\}\text{piridin})](\text{PF}_6)_2$, kompleks(2) bileşiği sentezlendi. (1) ve (2) bileşiğinin saflığı NMR spektroskopisi, kütle spektrometrisi ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. MMA monomerini (2) kompleksine ilave ederken faz ayrılmasını engellemek için bir takım güçlü baz trietilamin varlığında susuz diklorometan içinde metakriloil klorür fazlası ile reaksiyona sokuldu. Son olarak MMA kontrollü zincir tranfer metodu ile aşırı kopolimer elde edildi. Ürün $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile bir fotodiyot dizili detektör ile bağlanmış UV/vis spektroskopisi ve boyut dışlama kromatografisi vasıtasıyla karakterize edildi. Ayrıca polimer içine, rutenyum (II) kompleksi başarılı bir şekilde dahil edilmesi fotodiyot dizili detektör (PDA) ile birlikte SEC ile kanıtlanmıştır [11].

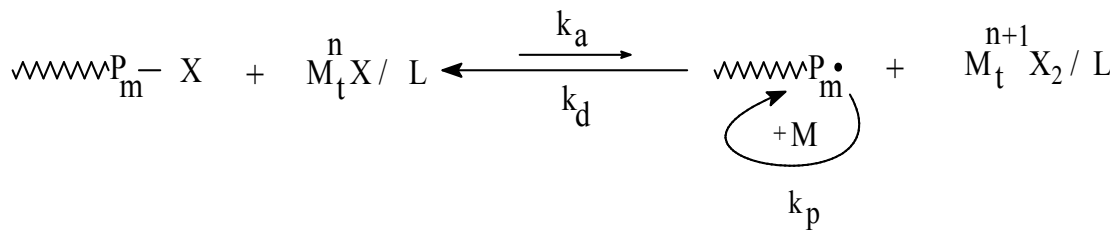
Chiu ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada, başarılı bir hidrofilik segmenti $\text{PaN}_3\text{CL-g-PBA}$ ve bir hidrofobik segment PLA oluşan yeni bir blok-aşı amfifilik kopolimerleri hazırlama, polimerlerin hidrofilik-hidrofobik dengesi tadil edilmesi için bir tıklama stratejisi araştırılmıştır. Sonuçlar kopolimerlerde $\text{PaN}_3\text{CL-g-PBA}$ veya PLA değişen miktarlarda hidrofilik özelliklerini değiştirir olduğunu göstermiştir. Yaklaşık ortalama misel büyüklüğü 106 nm ve 297 nm arasında değişmektedir. Blok-aşı kopolimer bileşimi değişen misel boyutlarını değiştirir. PLAN-b- ($\text{PaN}_3\text{CL-g-PBA}$) ve misel yüksek ilaç tuzak verimlilik ve yükleme içeriği sağlar. Çalışmanın bulguları da PLA-b- ($\text{PaN}_3\text{CL-g-alkin}$) düşük sitotoksositeye sahip olduğunu göstermiştir. Blok aşırı kopolimerleri, bu nedenle, ilaç salım sistemlerinde kullanım için yüksek bir potansiyel gösterir [12].

Kim ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan çalışmada, kauçuk ısı ile sertleştirilebilir akril karışımları PBMG(80% w/w) ve propilen glikol monometil eter asetat içinde trimellitik anhidrit (20% w/w) (PGMEA) karıştırılması ile hazırlanmıştır. Yüksek performanslı termal blend poliakrilat izolator filmi gösterildi; Film, hidroksi, epoksi grupları gibi poliakrilat sahip reaktif siteleri arasında termal çapraz bağlama reaksiyonu ile oluşturulan iyi kimyasal direnç ve elektriksel özelliklere, arz etmektedir. Dielektrik katmanları termal-akrilik kullanarak plastik esaslı OTFTs cihazlar ve dielektrik film özellikleri elektriksel özelliklerinin korelasyonu araştırılmıştır [13].

1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

ATRP yöntemi modern polimer kimyasında en çok kullanılan yöntemlerden biri ve basit bir polimerizasyon tekniği olarak bilinmektedir [14]. Başlatıcı olarak aktif halojen bileşikler kullanılmaktadır. Başlatıcılar katalizörlerle etkindirler. Bu katalizörler iki yükseltgenme basamağına sahip koordinasyon küresi bir halojeni barındırabilecek kadar geniş metallerin ve bazı ligandlarla verdiği komplekslerdir. Geçiş kompleksi alkil halojenürün bağının homolitik bölünmesinden sorumludur. Geçiş kompleksi olarak kullanılan metaller Ni, Pb, Ru, Fe, Cu'dur. Fe ve Cu metalleri ekonomik olması nedeniyle belki de çok kullanılmaktadır [15].

ATRP için genel mekanizma aşağıda şematik olarak gösterilmiştir. M_t^n-X / L kompleksi başlatıcıdan bir halojeni radikal olarak koparır ve halojen radikaline elektron vererek bağladığı için kompleks deki metal yükseltgenir. $X-M_t^{n+1}-X / L$ kompleksi oluşur.



Şekil 1.1. Çeşitli Monomerlerin ATRP Mekanizması

Halojeni kaybeden alkil halojenür bileşiği bir alkil radikali oluşturur. Bu basamağa aktivasyon basamağı denir. Polimerizasyonun başlarında bu basamakta başlatıcı tükenmelidir. Bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatır [16]. Birkaç monomeri kattıktan sonra bu monomerik radikal $X-Cu-II / L$

kompleksinden tekrar halojeni kopararak aktifliğini kaybeder. Bu basamağa da deaktivasyon basamağı denir. Halojeni radikalik olarak kaydeden kompleksdeki metal önceki elektronu geri aldığı için tekrar indirgenerek Cu-I/L kompleksine dönüşür. Birkaç monomer katarak halojeni alıp aktifliğini kaybetmiş olan türlerden Cu-I/L Kompleksinin tekrar halojeni önceki gibi kopararak monomerik ucu aktifleştirmesiyle tekrar monomer katmaya devam eder. Reaksiyon, aktivasyon, monomer katma ve deaktivasyon basamakları üzerinden monomer bitinceye kadar devam eder [17]. Atom transfer radikal polimerizasyonunda geleneksel radikal polimerizasyonundaki gibi sonlanma reaksiyonları yok denecek kadar azdır. Polimerik radikallerin en fazla %10 kadarının sonlanma ile ortadan kalkabileceği ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. Buna göre elde edilen polimer reaksiyon ortamındaki deaktive olmuş türlerdir. Bunlar aktif halojen taşıdıkları için her an bir başaltıcı gibi etki ederek yeni monomer katma özelliğine sahiptirler. Bu nedenle bu tür polimerlere yaşayan polimer denir. Bu yolla elde edilen polimerlerin zamanla ortalama molekül ağırlıkları artar ve başlatıcı polimerizasyonun başında tükenip monomer katmağa başladığı için yaklaşık bütün zincirler kısa bir zaman aralığında büyümeye başlar. Sonlanma da olmadığı için polimerik zincir boyları birbirine yakındır yani oluşan polimerin molekül ağırlığı dağılımı dar ve heterojenlik indisi küçük olur ($H.I=1,05-1,7$).

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak random, blok, graft, star kopolimerler kolaylıkla sentezlenebilir [18] .

1.3. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

Dielektrik maddeler, elektrik iletkeni olmayan fakat bir dış elektrik alan uygulandığında bu alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde elektronlar ve atomlar yer değiştirirler, yük merkezleri kayar elektiriksel kutuplanma oluşur. Bu kutuplanma madde üzerinde yük birikimine neden olur [19].

Dielektrik sabiti (Permitivite elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve materyal içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır [20].

Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini, ϵ (Dielektrik sabiti) göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönelen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır. Polimerlerin dielektrik

özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle, dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların, frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Polimerlerin dielektrik sabiti genelde, 1.9-2.0'dan büyüktür ve frekanstan ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalara göre dielektrik sabiti, frekans yükseldikçe azalmakta, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır [21].

Katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçümü, C (kapasitans) ve DF (Kayıp faktörü) değerlerine dayanarak bulunmaktadır. Dielektrik sabiti, aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır [22].

$$\epsilon' = C \frac{d}{\epsilon_0 A} \quad DF = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

A: Numunenin alanı (m²)

ε': Dielektrik sabiti

C: Numunenin kapasitansı (F)

ε₀: Boşluğun dielektrik sabiti (8.85x10⁻¹² F/m)

d: Numunenin çapı (m)

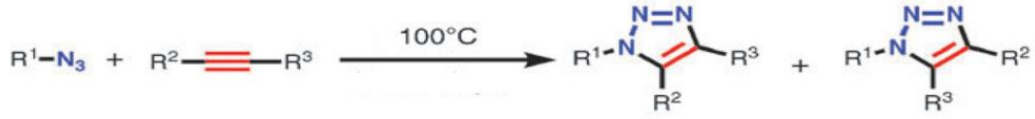
ε'': Dielektrik kayıp faktörü

1.4. Klık Kimyası ve Klık Reaksiyonları

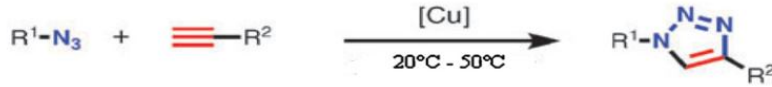
Termal azit-alkin siklokatılama reaksiyonu bir asırdan fazla bir süredir biliniyor ve 1,2,3-triazol sentezi ilk kez A. Micheal tarafından 1983' de gerçekleştirilmiştir. 20. yüzyılın ortalarında Huisgen ve arkadaşları tarafından 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonu üzerinde çalışılmıştır [23].

2001 yılında Sharpless ve arkadaşları tarafından Cu(I) katalizli klık (tıklayın) adlandırılan reaksiyonlar tanıtıldı. Klık reaksiyonları yüksek bir stereo ve regio-seçiciliğe sahip ve ılımlı reaksiyon koşullarında yüksek verim gösterirler [24]. Cu(I) katalizli 1,2,3-triazollerin şekillendiği alkin/azid siklo katılması, fonksiyonel materyaller için çok nemli bir reaksiyon olduğu bilinmektedir. En çok kullanılan klık reaksiyon şekli Cu(I) ile katalizlenen azid/alkin siklo eklenmesiyle (CuAAC) şeklidir [24]. Huisgen 1,3- dipolar siklokatılma [A] ve CuAAC reaksiyonu [B]' de aşağıda şemada gösterilmiştir.

A. Huisgen 1,3-dipolar azid/ alkin siklokatılma



B. Cu(I) katalizli azid/alkin Siklo katılma (CuAAC)



Şekil 1.2. Huisgen 1,3 dipolar ve Cu(I) katalizli azid/ alkin reaksiyon

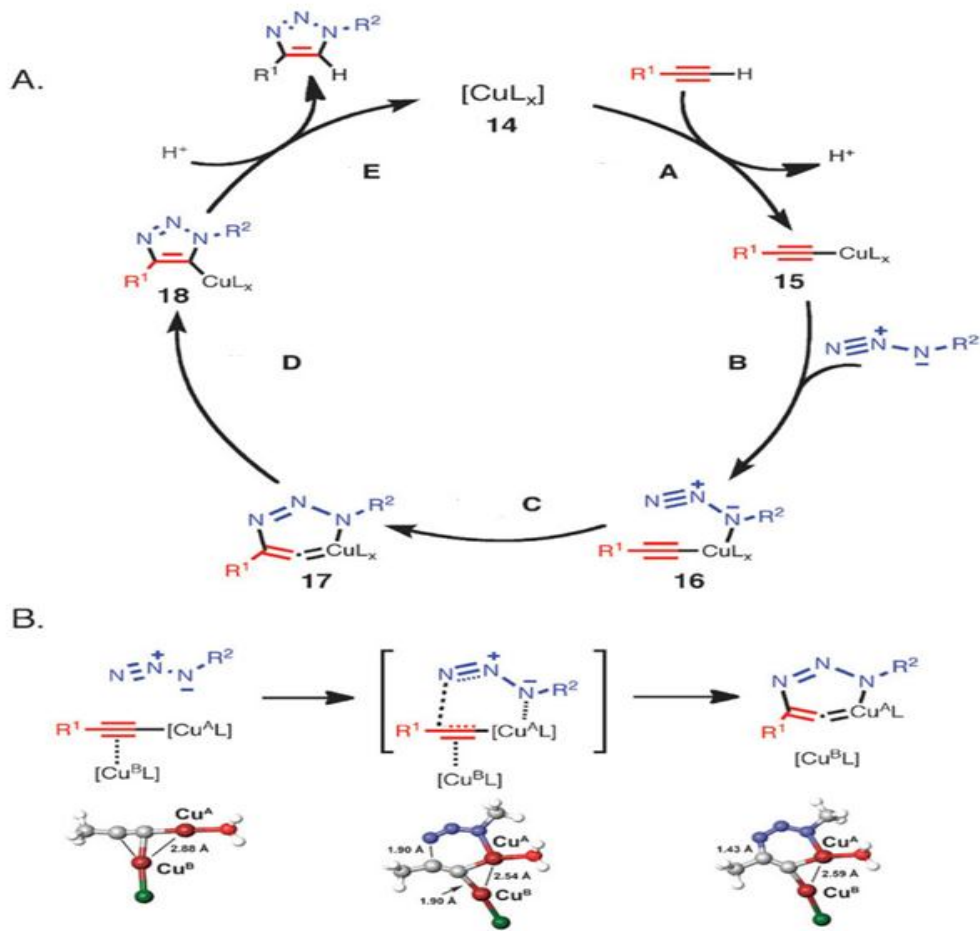
Diğer klik reaksiyonları tione, oxime, Diels Alder, Micheal katılması ve pridil sülfür reaksiyonlarıdır [26].

1.4.1. Cu(I)-Katalizli Azid/Alkin Siklokatılma (CuAAC) Klik Reaksiyonu Mekanizması

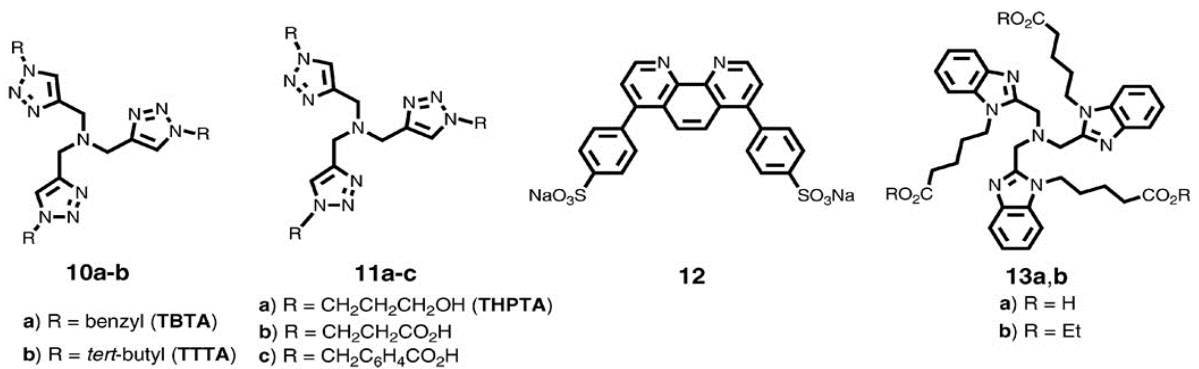
Cu(I) katalizli reaksiyonu kolaylaştırmak için, Cu(I) konsantrasyonunu korumak esastır. Reaksiyonda Cu(I) bileşiği (tercihen CuBr veya CuOAc) ile birlikte bir Cu(II) tuzu (genellikle CuSO₄) olabilir. C(I) bileşiği katalizörüyle birlikte indirgeyici madde (genellikle sodyum askorbat) ile Cu(II) bileşiği Cu(I) indirgenir [27,28]. Klik tepkimesinin mekanizması, aşağıda şemada gösterilmiştir. Mekanizmada, Cu-asetilli kompleks oluşumuyla başlar ve azid kompleksleşmesiyle devam ederek π bağı içeren azid gruplarla π bağına sahip asetilen uç grupların bakır katalizli reaksiyonu sonucu π bağları düzenlenerek iki yeni σ bağı oluşturarak halkalı yapıya dönüşme reaksiyonu gerçekleşmektedir.

Klik reaksiyonu organik halojenürler veya arilsülfonatlar ve sodyum azidden SN₂ reaksiyonları ile üretilir [29].

Ligandlar, genellikle CuAAC reaksiyonunu gerçekleştirmek için gerekli değildir. Ancak, bunlar, reaksiyon hızını artırabilir. Klik tepkimelerinde ligandlar, doğrudan rol oynamamaktadır, ligand olmasa bile klik tepkimeleri devam eder ama ligandların varlığı bir avantajdır. Ligandlar, Cu iyonlarını bozunmaya yol açan etkilerden korurlar, yan ürünlerin oluşumunu ve Cu(I) atomlarının Cu(II) atomlarına oksidasyonunu önlerler [30].



Şekil 1.3. CuAAC Klık Reaksiyonu Mekanizması



Şekil 1. 4. CuAAC Ligandlar

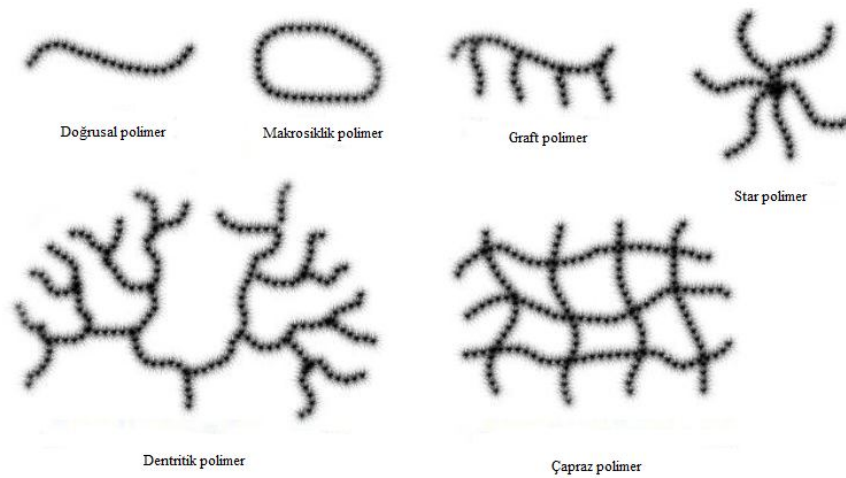
CuAAC reaksiyonunda kullanılan çözücülerin; THF, piridin ve dioksan aseton, MeCN, DMF gibi polar çözücüler, DMSO, alkoller ve alkol ile su karışımları da dahil olmak üzere, sulu çözücüler arasında, aseton, THF, MeCN, DMSO, dioksan, diklorometan ile su karıştırılarak iki fazlı ortam, ve iki ya da üç çözücü karışımları kullanılabilir. DMF ligantsız CuBr katalizör için optimal bir çözücüdür [31,32].

1.4.2. Polimerlerde Klık Reaksiyonları

2004 yılından bu yana, polimer modifikasyonu için büyük ölçüde polimerizasyonun yanı sıra CuAAC katalizli tıklama reaksiyonu kullanılmıştır [33].

Gelişen teknolojiyle birlikte iyi tanımlanmış fonksiyonel polimerlere ihtiyaç duyulmaktadır. Kontrollü polimerizasyon yöntemlerinden; atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), halka açılma reaksiyonu (ROMP), ve yarı yaşayan katyonik reaksiyonlardan nitroksit ortamlı polimerizasyon (NMP), zincir transfer polimerizasyon (RAFT), ya da polikondenzasyon reaksiyonlarından elde edilen başlatıcı sentezlenmesiyle polimerlere farklı kimyasal özellikteki oligomer veya polimer yapıların bağlanması klık reaksiyonu ile sağlanmaktadır [34,35].

Gerçekten de, CuAAC reaksiyonu graft ve blok kopolimerler için, özellikle klık reaksiyonunun kolaylığı polimer biliminde bir takım sorunların çözümüne kolaylık sağlamaktadır. CuAAC reaksiyon koşulları, geleneksel reaksiyonlardan çok daha kolay olmakla birlikte, elde edilen malzemelerin saflaştırılmasında ve karakterizasyonunda başarılı olunması bir üstünlük olarak görülmektedir. Polimerlerdeki fonksiyonel gruplar mühendislik, sağlık ve enerji alanlarında kullanılan yumuşak malzemelerin geliştirilmesi için önemli bir sorundur. Bu bağlamda, çeşitli morfolojilere sahip polimer için ortogonal kimya uygulamaları hızlı bir şekilde gelişmektedir. Gerçekten de, çok-bloklu polimerler, çapraz-bağlama ve yıldız ve aşı polimerler de dahil olmak üzere doğrusal polimerler CuAAC tarafından sentezlenmiştir [36].



Şekil 1. 5. Polimer Yapıları

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Cihazlar

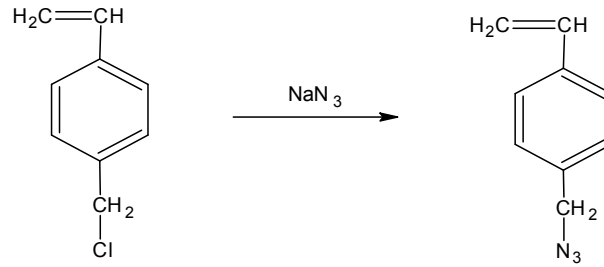
- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- ^1H -NMR spektrumlarının alınması için AVENCE III Bruker marka 400 MHz ^1H ve 100 MHz ^{13}C -NMR spektroskopisi
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 termobalans
- Polimerlerin TGA ölçümleri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 series, Gel Permeation Chromatography (GPC) cihazı
- Gaz kütle kromatografisi analizi için
- GC: Agilent Technologies 6890N Network GC System
- MS: Agilent Technologies 5973 İnert Mass Selective Detector
- Kurutma işlemleri için Nuve EV-018 marka vakumlu 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
- Dielektrik ölçümler için Quadtech 7600 Precision LCR meter

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Başlatıcılar: Radikalik polimerizasyon için AIBN (Azobisisobutüronitrile)
- Kurutucular: Susuz magnezyum sülfat (MgSO_4), kalsiyum klorür (CaCl_2)
- Durdurucu: Hidrokinon
- Çözücüler: 1,4-dioksan, aseton, etil alkol, kloroform, diklorometan, dietileter, ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform, DMF, aseton, (D -kloroform, D_6 -aseton, D_6 -DMSO)
- Çöktürücüler: Etil alkol, n-hekzan
- İnert gaz: Argon gazı

2.3. 4-(Azidometil)stiren (AMS)'in Sentezi

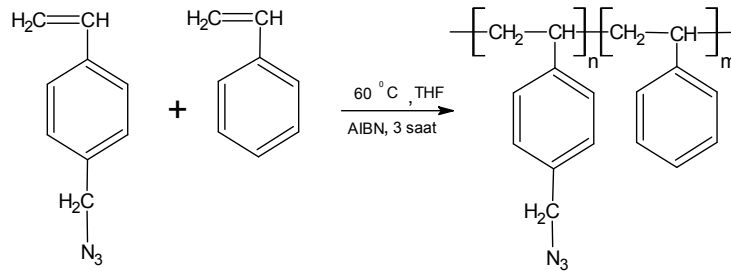
Tek ağızlı 50 'lık reaksiyon balonuna 8 g (0,05mol) NaN_3 3ml DMF içinde çözülünceye kadar ısıtıcılı magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Sonra 4-klormetil stirenden 5g (0,03mol) alınarak 2 ml THF de çözöldü ve reaksiyon balonuna aktarıldı. Karışım 35°C de 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra reaksiyona girmeyen NaN_3 süzme ile uzaklaştırıldı. Monomer diklorometan çözücüsüne alınarak 3 kez saf suyla ekstrakte edildi. Organik faz kapalı bir kap içinde susuz MgSO_4 üzerinde soğuk ortamda 24 saat bekletildi. Süzme işleminden sonra süzöntüdeki çözücü evaporatör yardımıyla buharlaştırıldı. Ürünün yapısı FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleri ile karakterize edildi. AMS'in sentez reaksiyonu Şekil 2.1 de gösterildi.



Şekil 2.1. AMS'nin Sentez Reaksiyonu

2.4. Poli[(4-azidometil)stiren-ko-stiren] P(AMS-ko-St) Sentezi

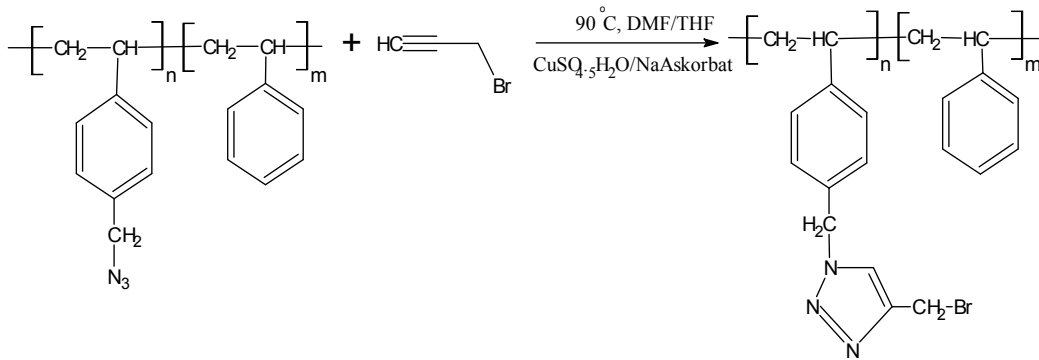
Kauçuk kapaklı beş farklı polimerizasyon tüpüne farklı oranlarda 4-(azidometil)stiren ve stiren monomerleri konuldu. Ardından başlatıcı olarak AIBN küttelece %1 oranında konuldu ve argon gazından geçirilerek 60°C 'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 36 saat bekletildi. Polimer çözeltileri etilalkolde çöktüröldü. Çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Çöktürölen polimerler önce oda koşöllarında sonra vakum altında 40°C de 24 saat kurutuldu. Polimerlerin karakterizasyonu FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, TGA, DSC teknikleriyle yapıldı. P(AMS-ko-St)' in sentez reaksiyonu Şekil 2.2'de verildi.



Şekil 2.2. P(AMS-ko-St)'nin Sentez Reaksiyonu

2.5. Poli[p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metil stiren-ko-stiren] P(AMSP-ko-St) Sentezi

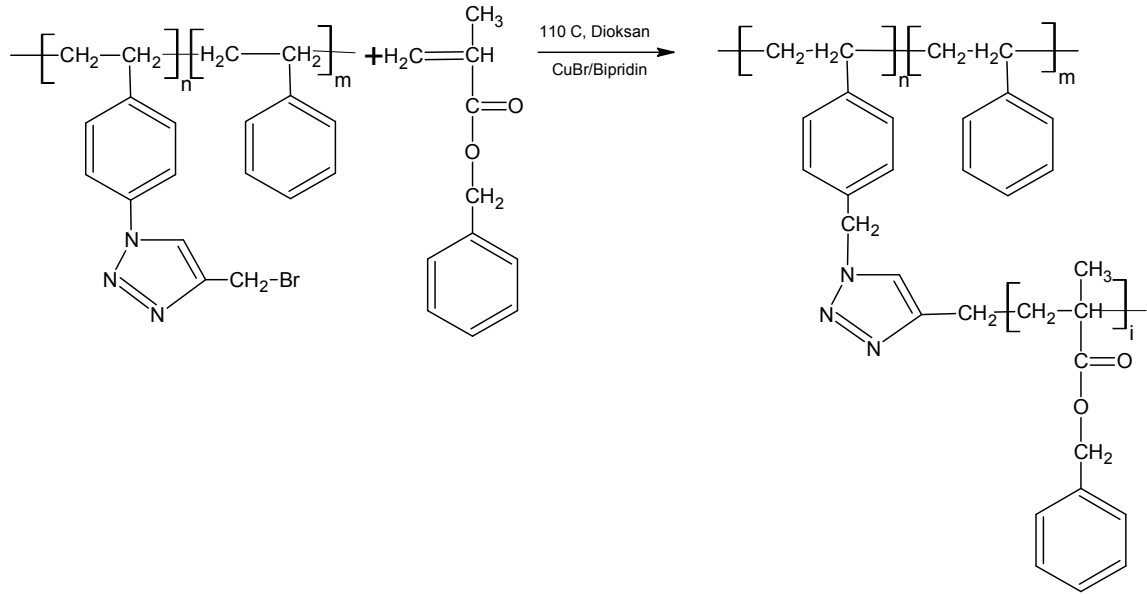
Tek ağızlı 50 mL lik reaksiyon balonunda $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve sodyumaskorbat'ın kompleksi hazırlanır. Kopolimerler P(AMS 0,06-ko-St), P(AMS 0,14-ko-St)); DMF/THF 'de çözüldü ve propargilbromür eklendi. Argon gazından geçirilerek 110°C 'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 120 saat bekletildi. Polimerler etil alkolde çöktürüldü önce oda koşullarında sonra 50°C 'ye ayarlı vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ^1H -NMR, DSC teknikleri ile yapıldı. P(AMSP-ko-St)' in sentez reaksiyonu Şekil 2.3'de verildi.



Şekil 2.3. P(AMS-ko-St)'nin Sentez Reaksiyonu

2.6. Poli[{p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metilstiren-ko-stiren}-graft benzilmetakrilat] P(AMSPB-ko- St) Sentezi

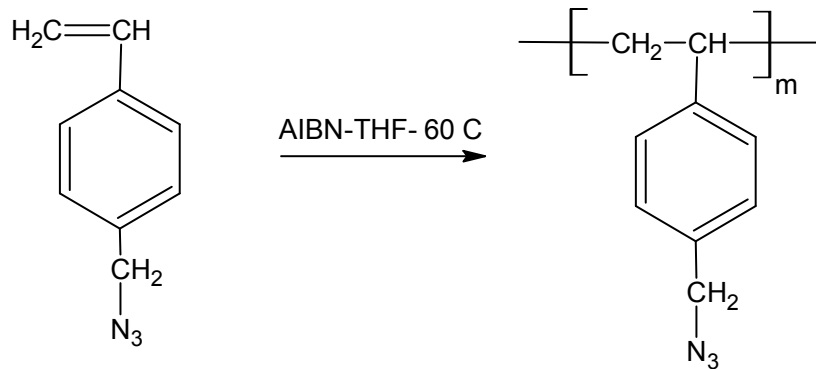
Kauçuk kapaklı polimerizasyon tüpüne benzil metakrilat ve triazol halkasına dönüştürülen kopolimerler P(AMSP 0.06-ko-St) ve P(AMSP 0.14-ko-St) ilave edildi. Ardından başlatıcı olarak CuBr /Bipiridin kütlece %1 oranında konuldu ve argon gazından geçirilerek 110°C 'ye ayarlı yağ banyosunda 36 saat bekletildi. Polimer çözeltileri etilalkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Çöktürülen kopolimerler önce oda koşullarında sonra vakum altında 40°C de 48 saat kurutuldu. Polimerlerin karakterizasyonu FT-IR, ^1H -NMR, TGA, DSC teknikleriyle yapıldı. P(AMSPB-ko-St)' in sentez reaksiyonu Şekil 2.4' de verildi.



Şekil 2.4. P(AMSPB-ko-St)'in sentez reaksiyonu

2.7. Poli(4-(azidometil)stiren P(AMS)'in Sentezi

Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, p-azido metil stiren'in (0,5 gr) THF' deki (1 mL) çözeltisi hazırlandı, ardından başlatıcı olarak AIBN (ağırlıkça %1) konuldu. Hazırlanan polimer tüpü argon gazından geçirildi ve daha sonra 60 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 12 saat bekletildi. Polimer çözeltisi etilalkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında sonra vakum altında 40°C'de 24 saat kurutuldu. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR ve DSC teknikleri ile yapıldı. P(AMS)'in sentez reaksiyonu Şekil 2.5'de verildi.

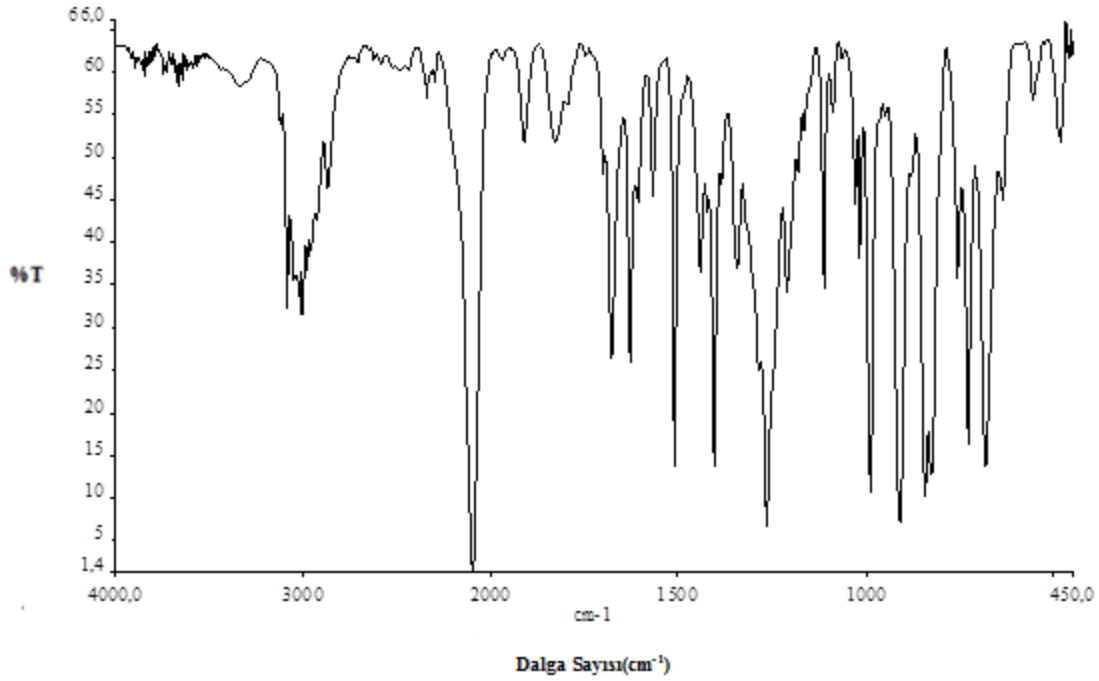


Şekil 2.5. P(AMS)'nin Sentez Reaksiyonu

3. BULGULAR

3.1. 4-(azidometil) stiren (AMS)'in Karakterizasyonu

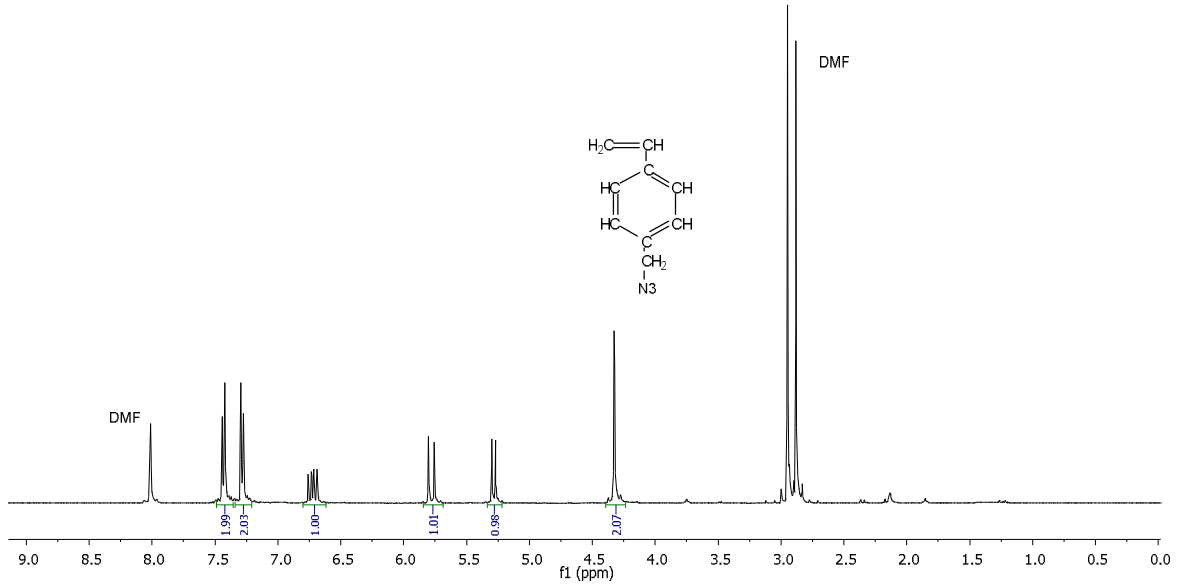
AMS' nin IR spektrumu Şekil 3.1 ve değerlendirilmesi Tablo 3.1'de; ^1H NMR spektrumu Şekil 3.2 ve değerlendirilmesi Tablo 3.2'de verildi.



Şekil 3.1. AMS IR Spektrumu

Tablo 3.1. 4-(azidometil)stiren (AMS) IR Spektrumu Değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3063–3041 ve 2929–2882	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
2095	N_3 gerilmesi
1588-1599	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1456-1320	Alifatik C-H eğilmesi



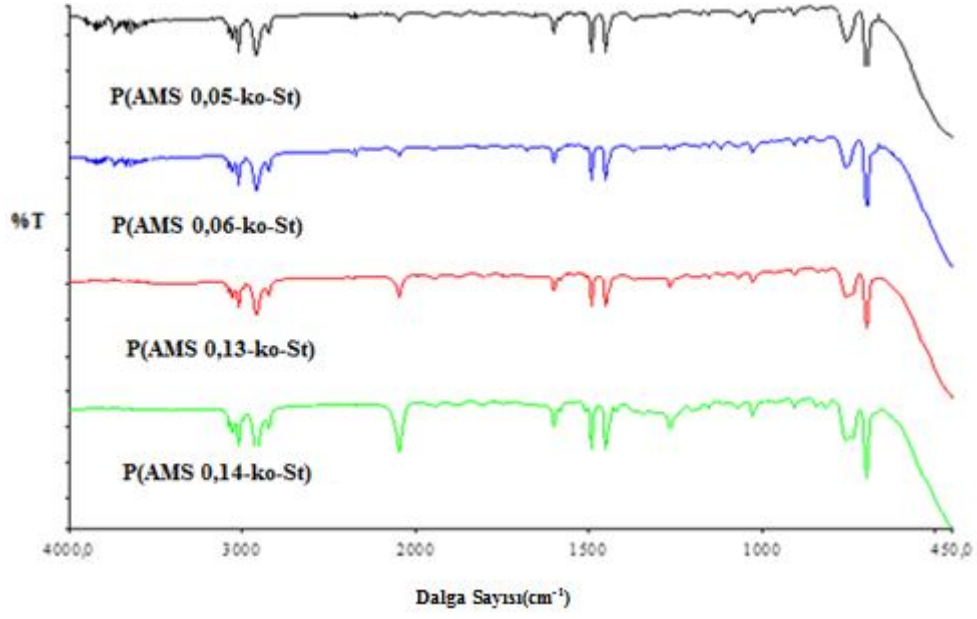
Şekil 3.2. AMS'in ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.2. AMS'in ^1H -NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
AMS	7,44- 7,27	Aromatik halka protonları
	6,72	Vinil grubu –CH protonu
	5,80	–CH ₂ =C protonları (benzene'e cis hidrojen)
	5,27	–CH ₂ =C protonları (benzene'e trans hidrojen)
	4,33	N ₃ grubuna bağlı –CH ₂ protonları
	8,01 – 2,95 ve 2,88	DMF çözücü sinyalleri

3.2. Poli[(4-azidometil)stiren-ko-stiren] P(AMS-ko-St)'in karakterizasyonu

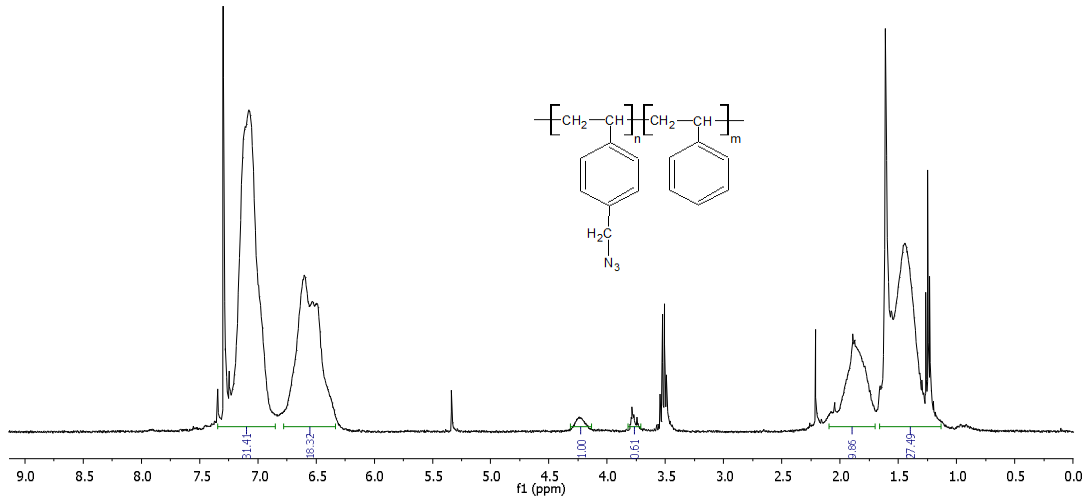
Kopolimerlerin IR spektrumu Şekil 3.3. ve değerlendirilmesi Tablo 3.3'de; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 ve değerlendirilmesi Tablo 3.4'de; ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.8' de ve değerlendirilmesi de Tablo 3.5'de verildi.



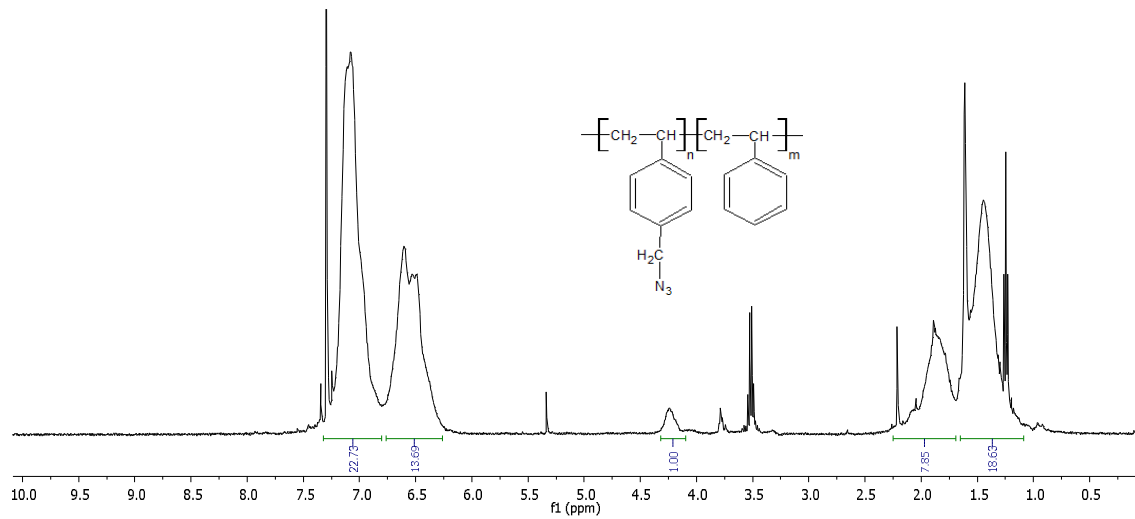
Şekil 3.3. Kopolimerlerin IR Spektrumu

Tablo 3.3. Kopolimerlerin IR Spektrumu Değerlendirmesi

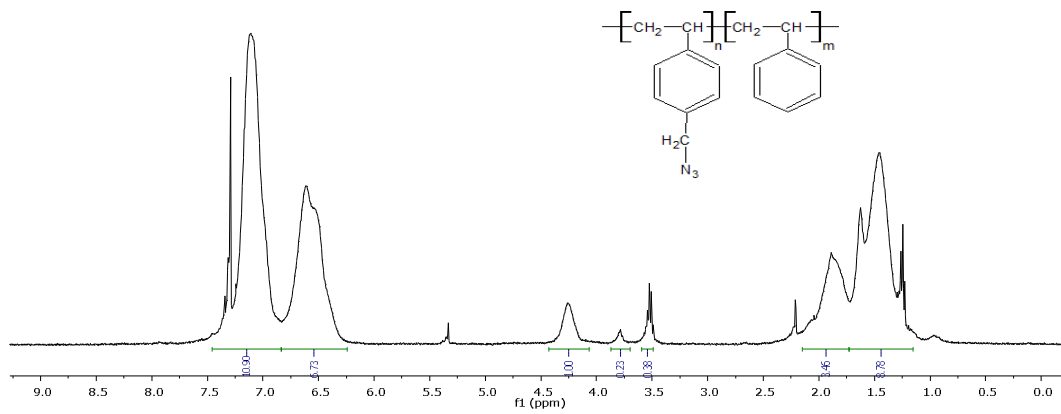
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3082- 3026 ve 2924-2850	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
2095	N ₃ gerilmesi
1601-1583	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1371-1154	-N ₃ simetrik gerilmesi
1452	-CH ₂ eğilmesi



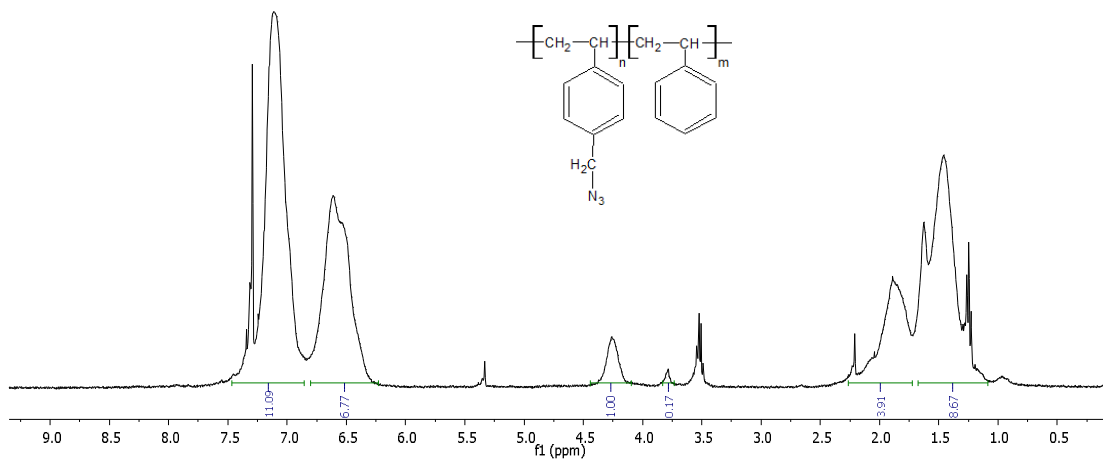
Şekil 3.4. P(AMS 0.05-ko-St)'nin ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform)



Şekil 3.5. P(AMS 0,06 -ko-St)'in ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)



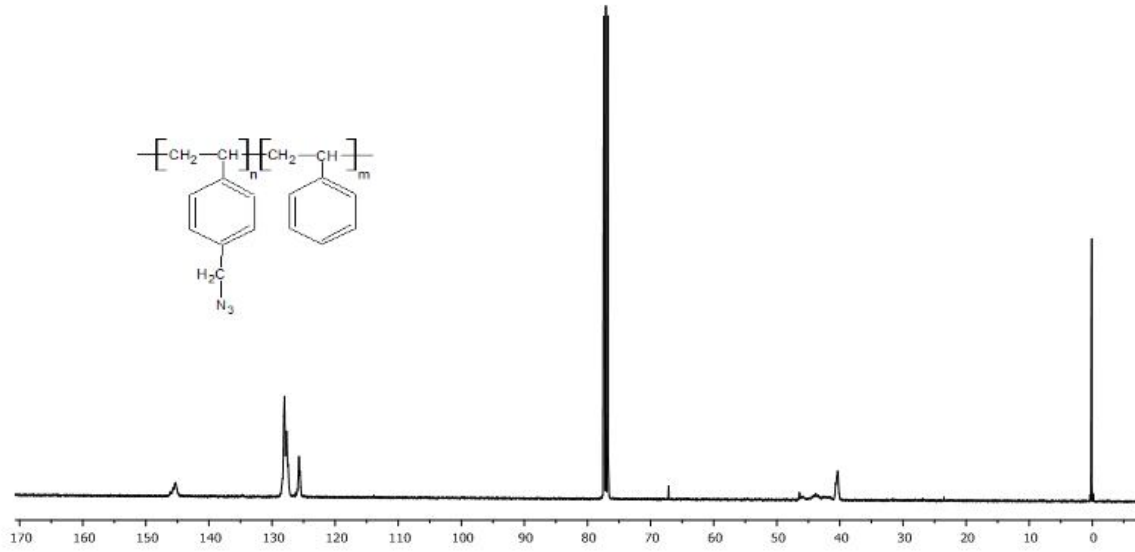
Şekil 3.6. P(AMS 0,13-ko-St)'in ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)



Şekil 3.7. P(AMS 0,14-ko-St)'nin ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.4. Kopolimerlerin ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(AMS-ko-Stiren)	7,1- 6,62	Aromatik halka protonları
	4,26	-N ₃ e bağlı –CH ₂ protonları
	1,2-2,0	Ana zincirdeki –CH ₂ protonları
	1,0	Ana zincirdeki –CH ₃ protonları

**Şekil 3.8.** Kopolimerlerin ¹³C-NMR Spektrumu (d-kloroform)**Tablo 3.5.** Kopolimerlerin ¹³C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(AMS-ko-Stiren)	146- 124	Aromatik halka karbonları
	45	-N ₃ e bağlı –CH ₂ karbonu
	40-43	Ana zincirdeki –CH ₂ karbonu
	10	Ana zincirdeki –CH ₂ karbonları

3.3. Kopolimer Bileşimlerinin Belirlenmesi

Serbest radikalik yolla hazırlanan kopolimerlerin bileşimleri (molce%) ¹H-NMR spektrumlarından hesaplandı. 4-(azidometil)stiren birimindeki N₃-CH₂ protonları ile her iki birimdeki aromatik protonların integral yükseklikleri oranlanarak belirlendi. Kopolimer bileşimleri aşağıda gösterilen eşitliklerden hesaplandı. Örneğin, AMS ve St birimlerini içeren kopolimer bileşimi aşağıdaki gibidir.

$$C = \frac{\text{Aromatik protonlar}}{\text{AMS birimindeki } -CH_2 \text{ protonları}} = \frac{4m_1 + 5m_2}{2m_2}$$

$$m_1 + m_2 = 1$$

Burada, m_1 ; AMS' in mol fraksiyonu, m_2 ; St' nin mol fraksiyonudur.

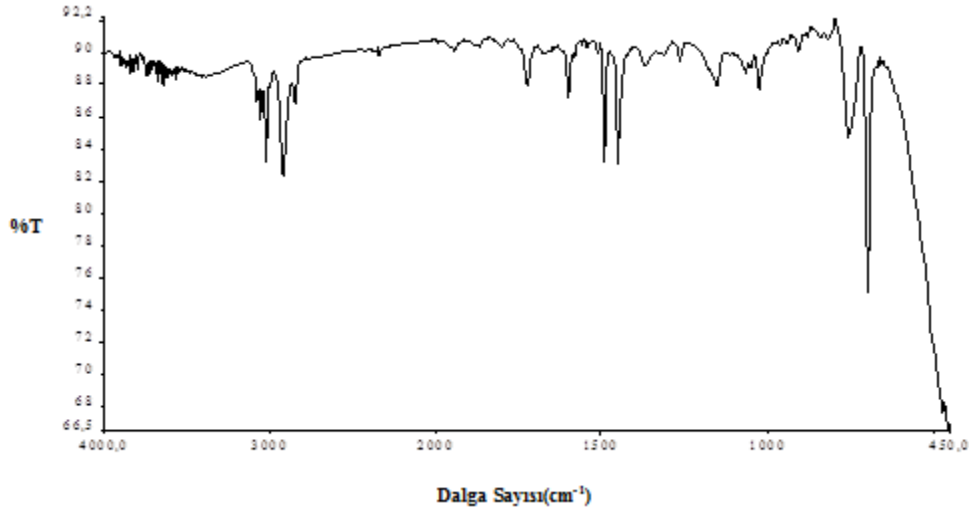
Tablo 3.6. P(AMS-ko-St)'nin Çeşitli Kopolimer Bileşimindeki Başlangıç ve Deneysel Bileşimleri

	M_1^b	Aromatik protonların integral yükseklikleri	AMS'deki $-CH_2$ Protonlarının integral yükseklikleri	m_1^c
P(AMS-ko-St)	0.2	49.73	1.0	0.05
	0.4	36.42	1.0	0.06
	0.7	17.63	1.0	0.13
	1.2	17.86	1.0	0.14

b: AMS' nin mol fraksiyonu, c: Kopolimerdeki AMS' nin mol fraksiyonu

3.4. Poli[p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metil stiren-ko-stiren] P(AMSP-ko-St)'in Karakterizasyonu

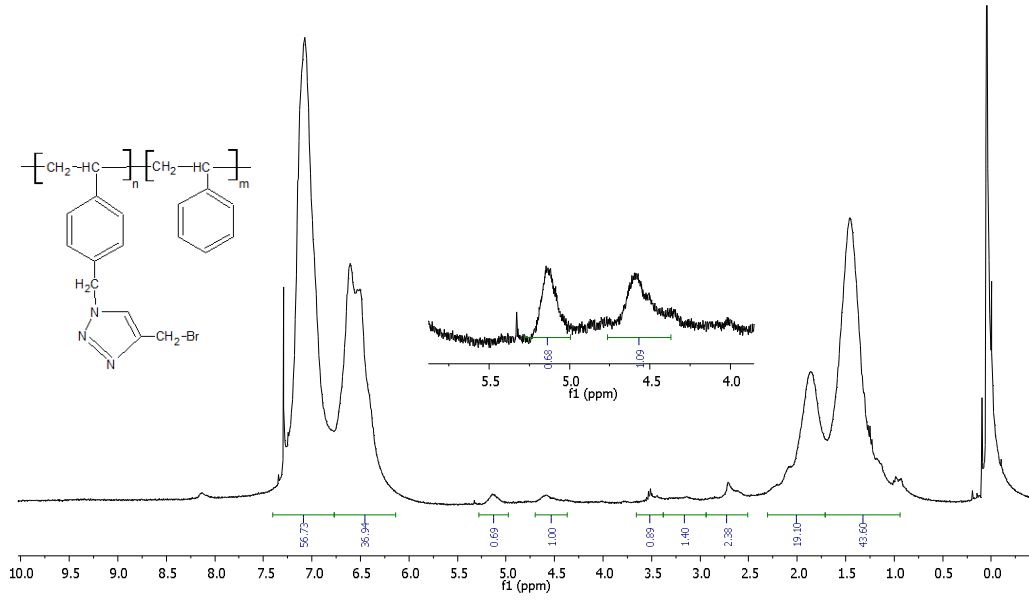
P(AMSP-ko-St)'in IR Spektrumu Şekil 3.9' da ve değerlendirilmesi Tablo 3.7'te; 1H -NMR spektrumu Şekil 3.10, 3.11 ve değerlendirilmesi Tablo 3.8'de verilmiştir.



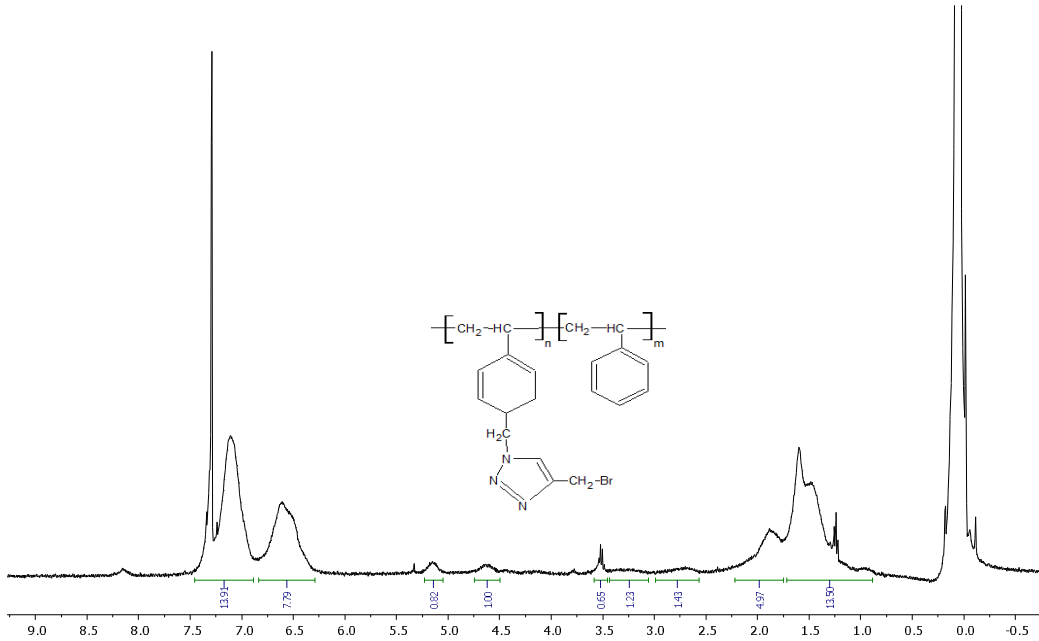
Şekil 3.9. P(AMSP-ko-St) IR Spektrumu

Tablo 3.7. P(AMSP-ko-St) Kopomerlerin IR Spektrumu Değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3082- 3026 ve 2924-2850	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1601-1583	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1452	-CH ₂ eğilmesi
700	-C-Br eğilmesi



Şekil 3.10. P(AMSP 0.06-ko-St) 'nın ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform)



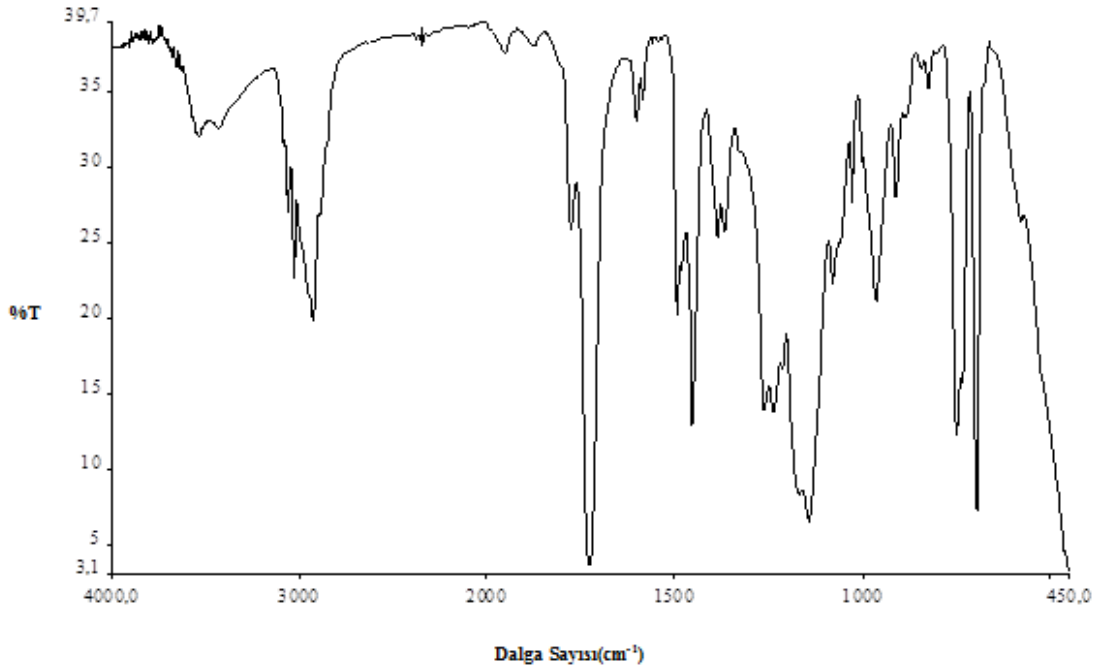
Şekil 3.11. P(AMSP0.14-ko-St) 'nın ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.8. P(AMSP-ko-St)'in ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(AMSP-ko-St)	7,5-6	Aromatik halka protonları
	5,13	Benzilik –CH ₂ protonları
	4,59	Br'a bağlı –CH ₂ protonları
	2-1	Alifatik protonlar

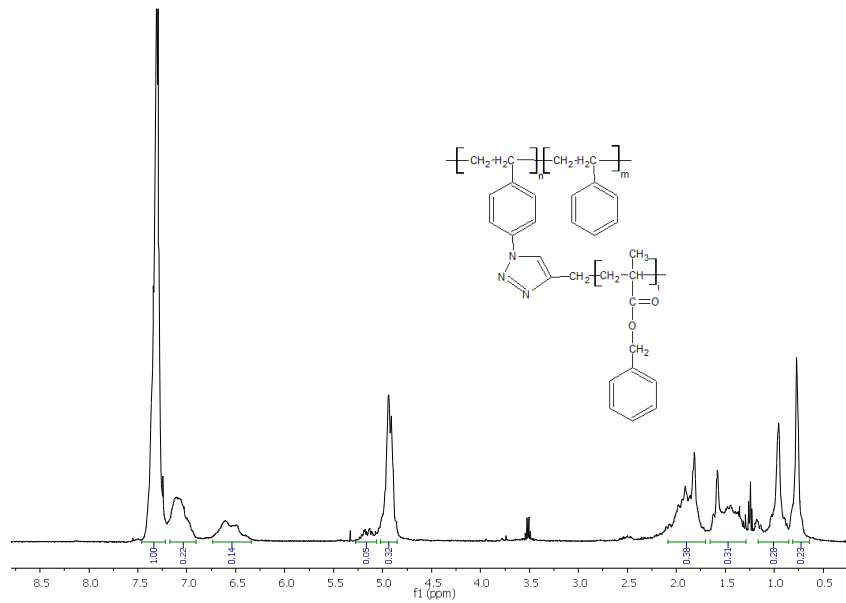
3.5. Poli[*p*-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metilstiren-ko-stiren]-graft-benzilmetakrilat)] [P(AMSPB-ko-St)]'in Karakterizasyonu

P(AMSPB-ko-St)'in IR Spektrumu Şekil 3.12'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.9'da; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.13, 3.14 ve değerlendirilmesi Tablo 3.10'da; Şekil 3.15'de ¹³C-NMR Spektrumu ve değerlendirilmesi Tablo 3.11'de verilmiştir.

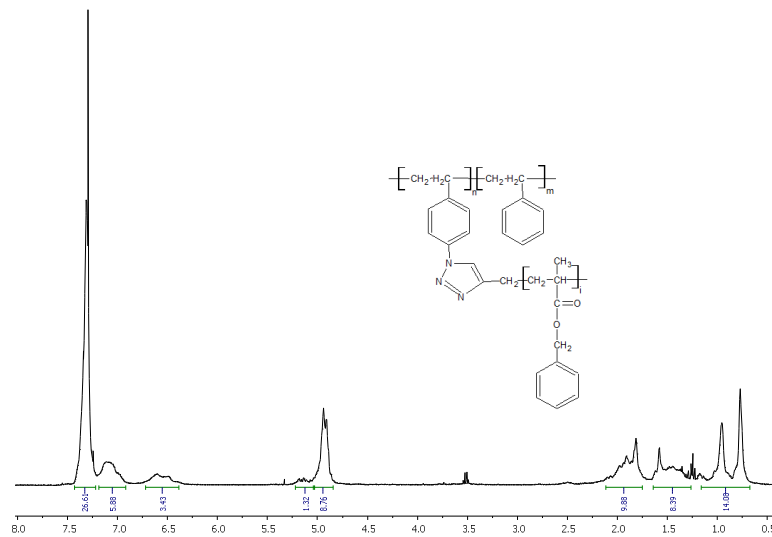
**Şekil 3.12.** P(AMSPB-ko-St) IR Spektrum

Tablo 3.9. P(AMSPB-ko- St)'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3082- 3026 ve 2924-2850	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1601-1583	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1452	-CH ₂ eğilmesi
1735	Ester C=O gerilmesi
1770	Zincir uçlarında oluşan lakton C=O gerilmesi
1160-1050	-C-O-C Simetrik gerilmesi



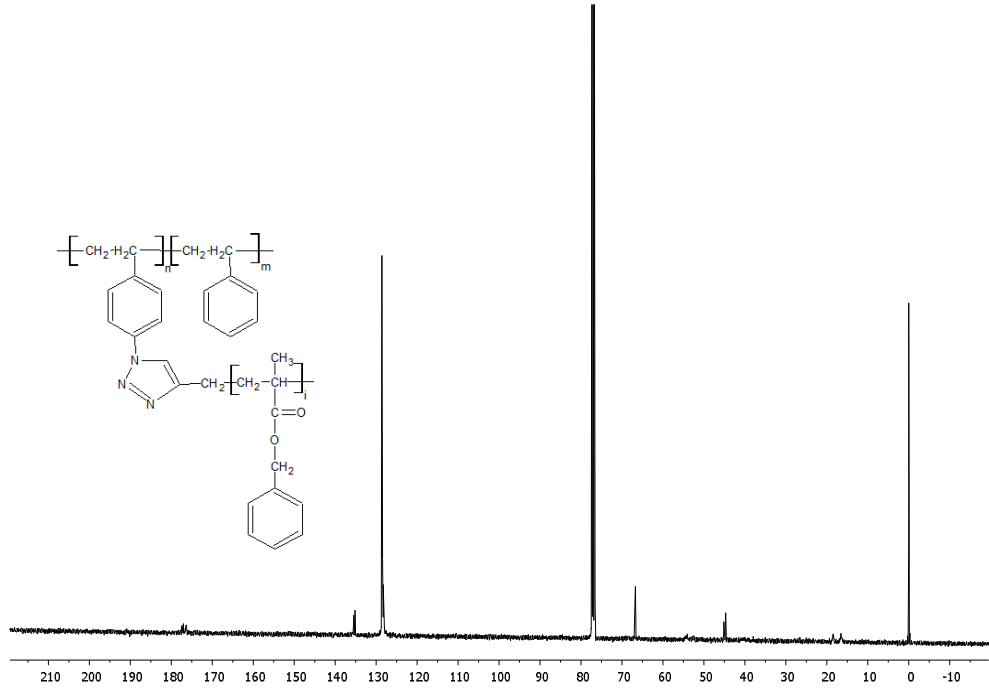
Şekil 3.13. P(AMSPB 0.06-ko-St)'nin ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)



Şekil 3.14. P(AMSPB 0.14-ko-St)'nin ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.10. P(AMSPB-ko-St)'in ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

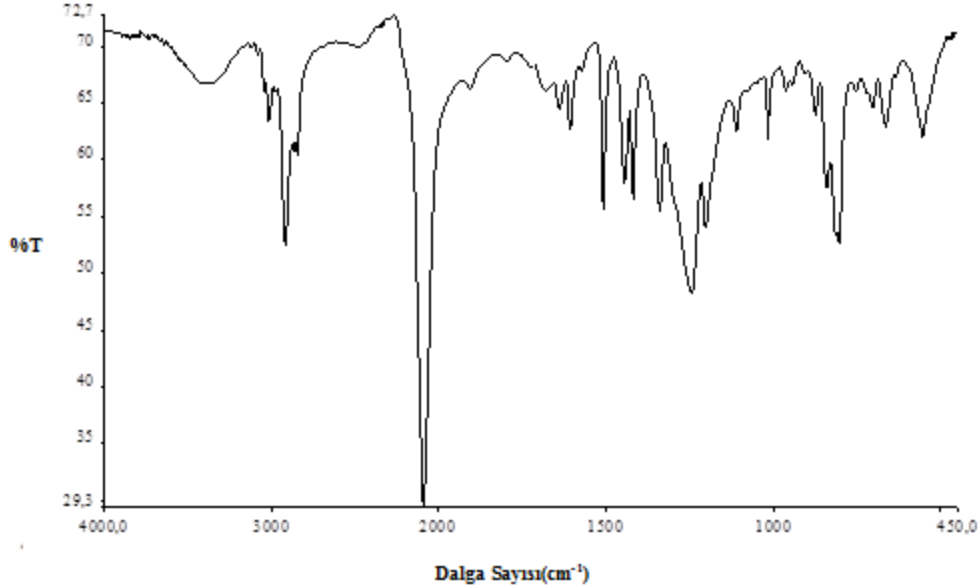
Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(AMSPB-ko-St)	7.30	Aromatik protonları (Benzilmetakrilat)
	7-6.5	Makrobaşılatıcı protonları
	4.93	-O-CH ₂ protonları (Benzilmetakrilat)
	2-0.74	Alifatik protonlar

**Şekil 3.15.** P(AMSPB-ko-St)'nin ¹³C-NMR Spektrumu (d-kloroform)**Tablo 3.11.** P(AMSPB-ko-St)'in ¹³C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(AMSPB-ko-St)	130	Aromatik halka ipso karbonu
	177	Ester (-C=O) karbonu
	70-60	Estere bağlı (O-CH ₂) karbonu
	65-67	İki aromatik grup arasındaki -CH ₂ karbonu
	17-19	Benzilmet akrilat'ın -CH ₃ karbonu

3.6. Poli(4-(azidometil)stiren P(AMS)'in Karakterizasyonu

P(AMS)'nin IR Spektrumu Şekil 3.16'da ve değerlendirilmesi Tablo 3.12'de; değerlendirmesi verilmiştir.



Şekil 3.16. P(AMS) IR Spektrum

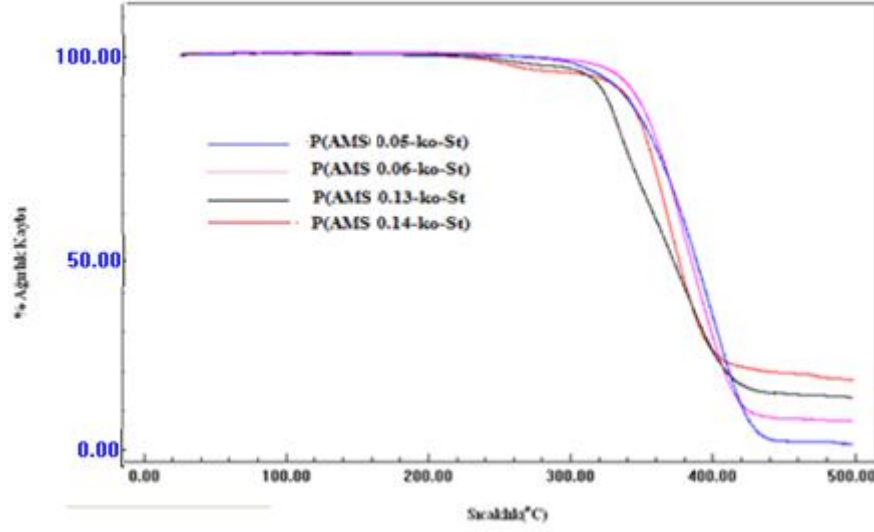
Tablo 3.12. Azitmetilstiren (AMS) IR Spektrumu Değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3063–3041 ve 2929–2882	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
2095	N ₃ gerilmesi
1588-1599	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1456-1320	Alifatik C-H eğilmesi

3.7. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

Hazırlanan polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC termogramlarından ölçüldü. Polimerlerin termal bozunması da TGA ölçümlerinden belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde DSC de 20°C/dk ısıtma hızıyla TGA da ise 10 °C/dk ısıtma hızıyla sırasıyla 200°C ve 500°C'ye kadar ısıtılarak DSC ve TGA eğrileri kaydedildi.

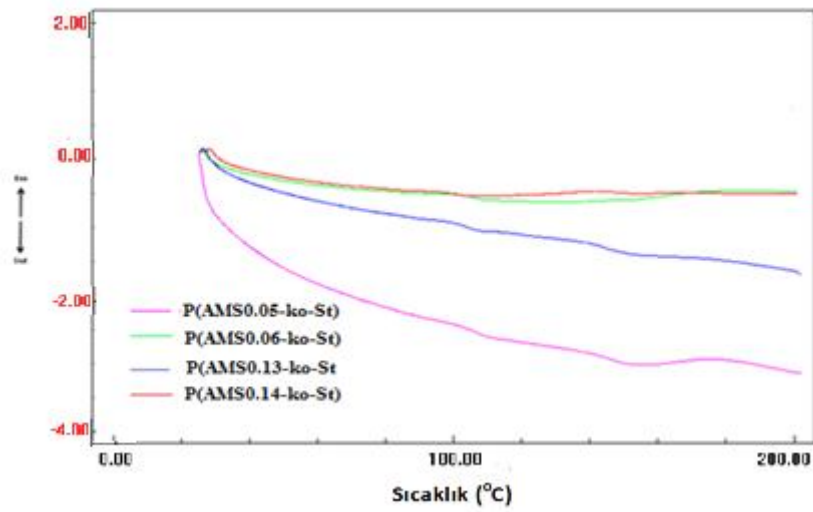
3.7.1. Poli[(4-azidometil)stiren-ko-stiren] P(AMS-ko-St)'in TGA ve DSC Ölçümleri



Şekil 3.17. Kopolimerlerin P(AMS-ko-St)'nin TGA Eğrisi

Tablo 3.13. P(AMS-ko-St) Kopolimerinin TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Örnek	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50 kütle kaybı	%Atık
P(AMS0.05- ko-Stiren)	315	446	384	2,26
P(AMS0.06-ko-Stiren)	320	421	383	7,62
P(AMS0.13-ko-Stiren)	336	412	369	13,85
P(AMS0.14-ko-Stiren)	342	398	374	17,69

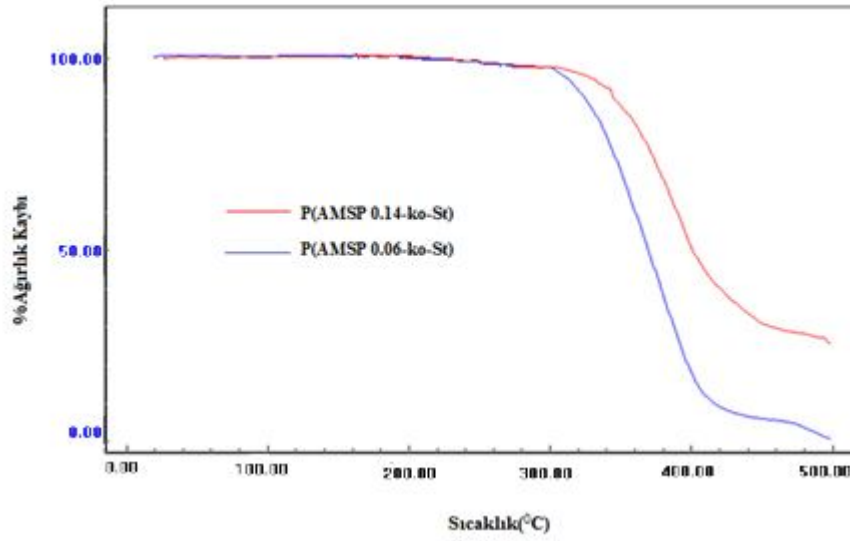


Şekil 3.18. Kopolimerlerin P(AMS-ko-St)'nin DSC Eğrisi

Tablo 3.14. P(AMS-ko-St) Kopolimerinin Tg Değerleri

Polimer	Tg(°C)
P(AMS0.05- ko-Stiren)	102
P(AMS0.06-ko-Stiren)	101
P(AMS0.13-ko-Stiren)	99
P(AMS0.14-ko-Stiren)	94

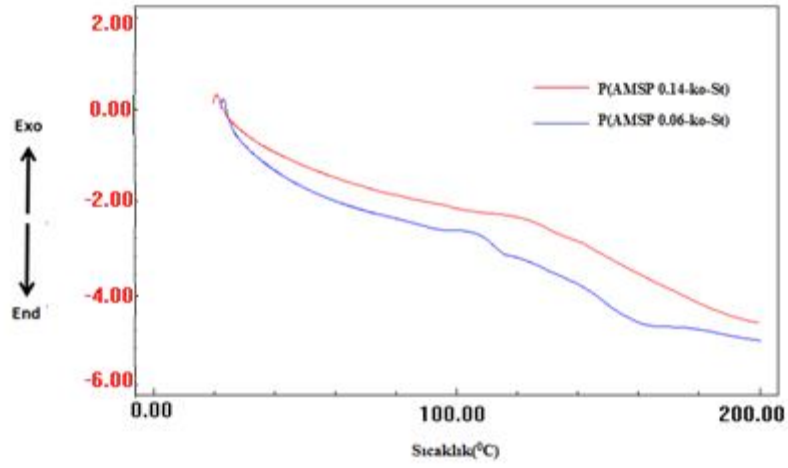
3.7.2. Poli[p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metil stiren-ko-stiren P(AMSP-ko-St)]'in TGA ve DSC Ölçümleri



Şekil 3.19. P(AMSP-ko-St)' nin TGA Eğrisi

Tablo 3.15. P(AMSP-ko-St) Kopolimerinin TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Örnek	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50 kütle kaybı	%Atık
P(AMSP 0.06- ko-Stiren)	320	422	383	8,46
P(AMSP 0.14-ko-Stiren)	341	438	407	29,4

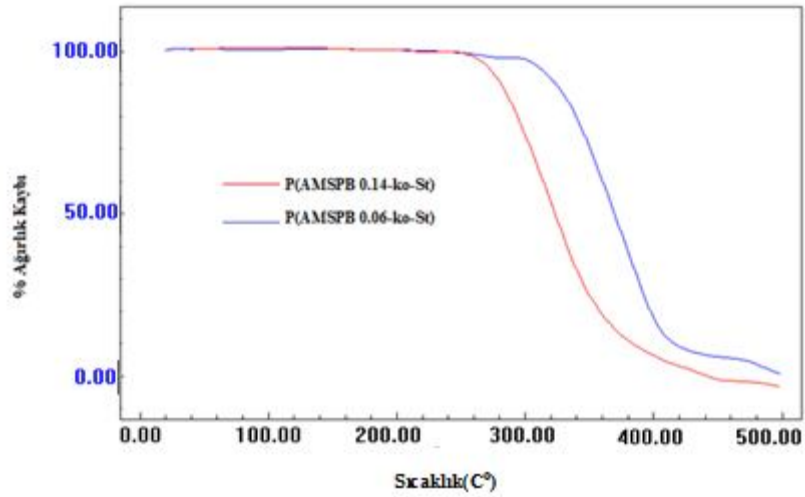


Şekil 3.20. P(AMSP-ko-St)' nin DSC Eğrisi

Tablo 3.16. P(AMSP-ko-St) Kopolimerinin Tg Değerleri

Polimer	Tg(°C)
P(AMSP 0.06- ko-Stiren)	97
P(AMSP 0.14-ko-Stiren)	95

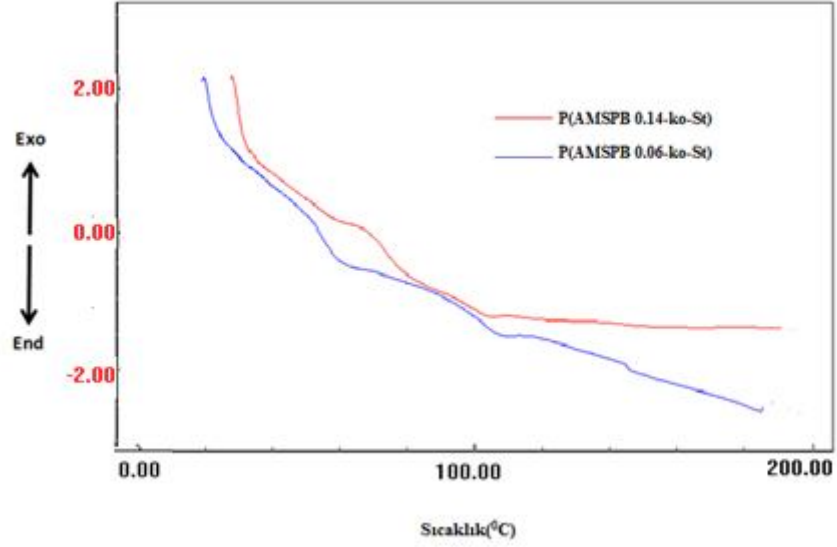
3.7.3.Poli[$\{p\text{-(1-bromometil)-1H-1,2,3-triazol-4-metilstiren-ko-stiren}\}$ -graft-benzilmetakrilat] P(AMSPB-ko-St)'in TGA ve DSC Ölçümleri



Şekil 3.21. P(AMSPB-ko-St)' nin TGA Eğrisi

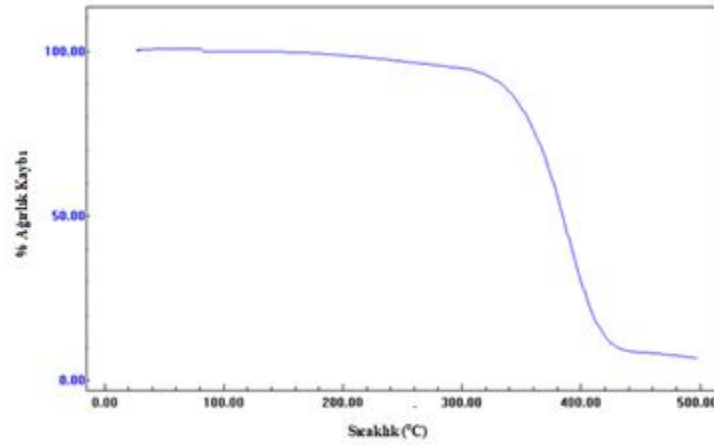
Tablo 3.17. P(AMSPB-ko-St) Kopolimerinin TGA eğrilerinin Değerlendirilmesi

Örnek	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50 kütle kaybı	%Atık
P(AMSPB 0.06-ko-Stiren)	251	404	367	5,38
P(AMSPB 0.14-ko-Stiren)	243	407	324	0,15

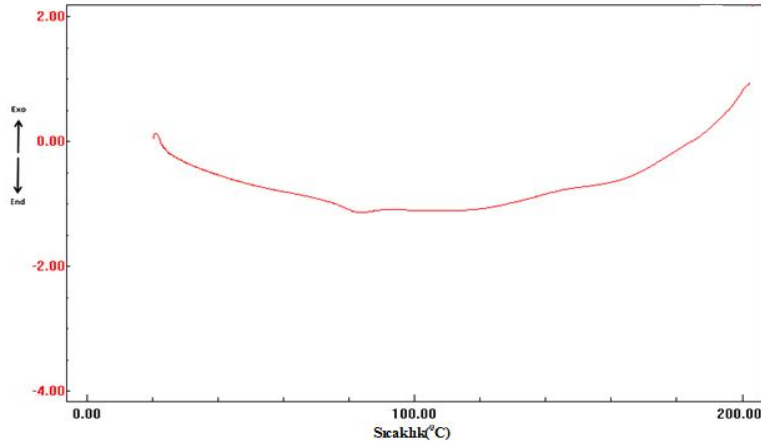
**Şekil 3.22.** P(AMSPB-ko-St)' nin DSC Eğrisi**Tablo 3.18.** P(AMSP-ko-St) Kopolimerinin Tg Değerleri

Polimer	Tg(°C)
P(AMSP 0.06- ko-Stiren)	57
P(AMSP 0.14-ko-Stiren)	53

3.7.4. Poli(4-(azidometil)stiren P(AMS)'in TGA ve DSC Ölçümleri



Şekil 3.23. P(AMS)' nin TGA Eğrisi

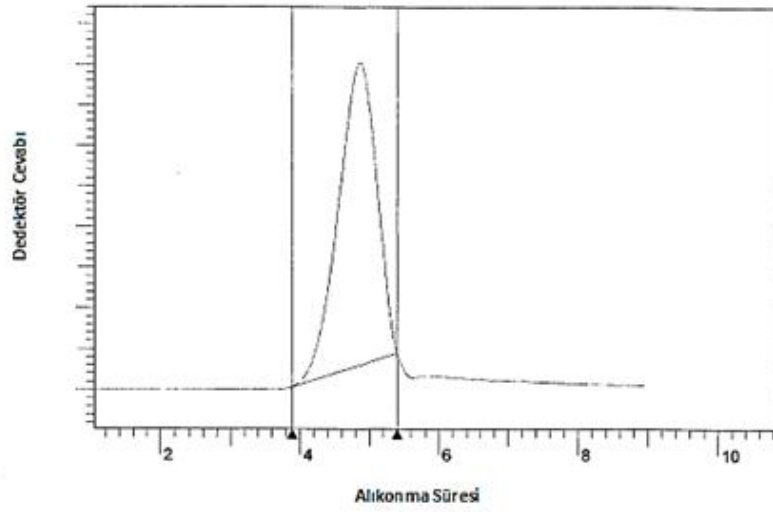


Şekil 3.24. P(AMS)' nin DSC Eğrisi

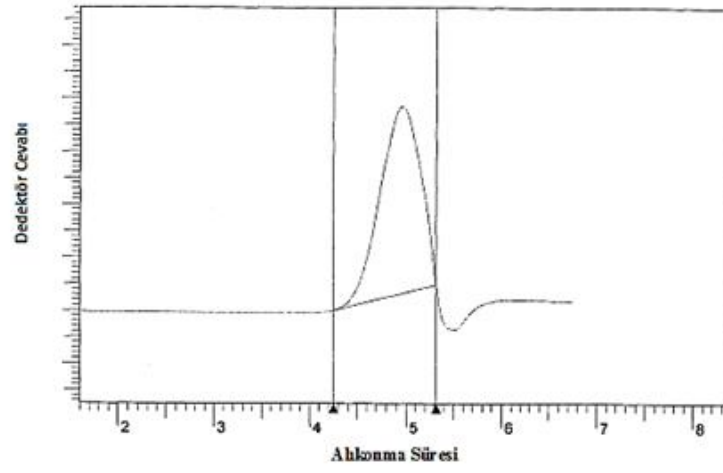
3.8. Polimerlerin GPC Ölçümleri

3.8.1.P(AMS0.05-ko-St); P(AMS0.06-ko-St); P(AMS0.13-ko-St); P(AMS0.14-ko-St); P(AMSP-ko-St); P(AMSPB-ko-St); P(BMA); Homo ve Kopolimerlerinin GPC Ölçümleri

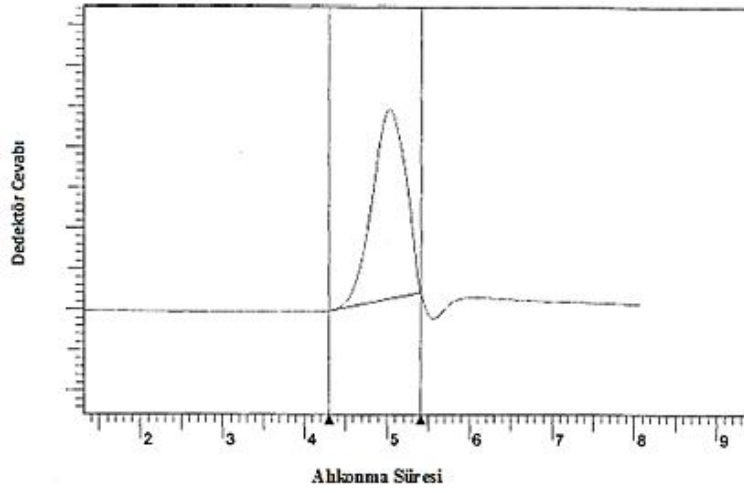
Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25°C'de, refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak, 1ml/dk çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da THF kullanıldı. 2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat monomeri ve benzil metakrilat ile hazırlanan kopolimerlerinin GPC ölçümleri Şekil 3.25, 3.26, 3.27, 3.28, 3.29, ve 3.30'da verildi.



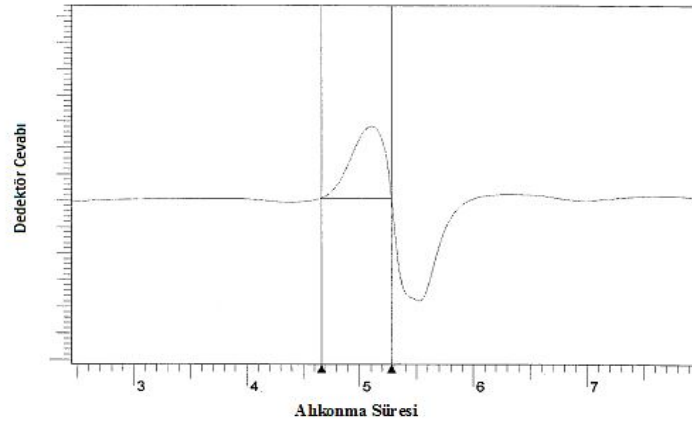
Şekil 3.25. P(AMS0.05-ko-St)'nin GPC Grafiği



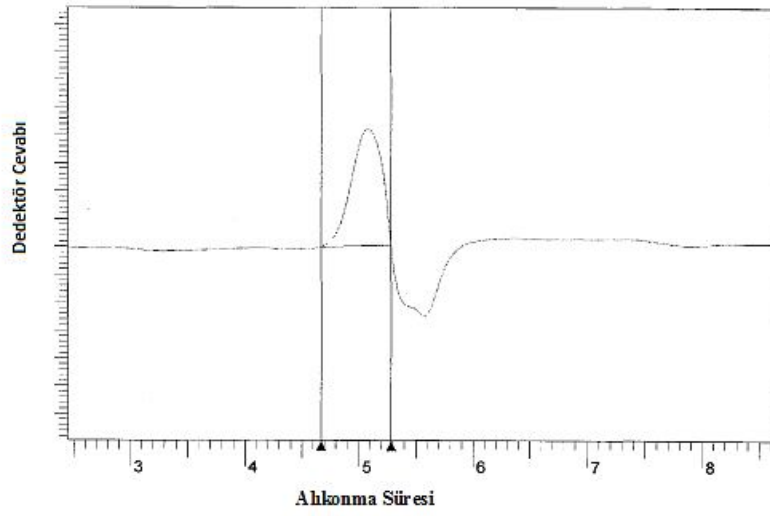
Şekil 3.26. P(AMS 0.06-ko-St)'nın GPC Grafiği



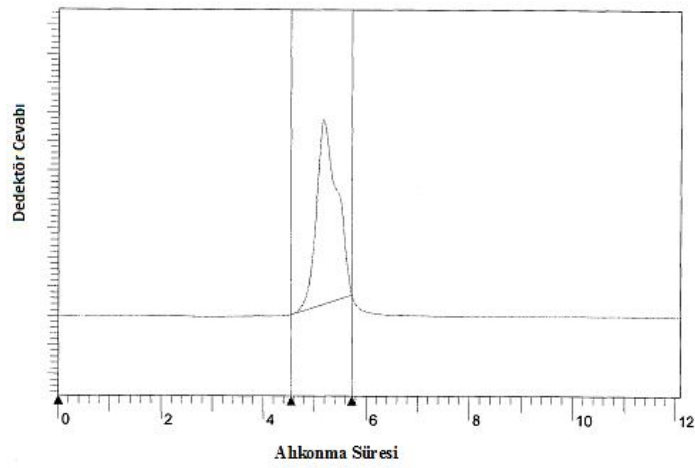
Şekil 3.27. P(AMS0,13-ko-St)'nın GPC Grafiği



Şekil 3.28. P(AMS 0,14-ko-St)'nın GPC Grafiği



Şekil 3.29. P(AMSP-ko-St)'nin GPC Grafiği



Şekil 3.30. P(AMSPB-ko-St)'nin GPC Grafiği

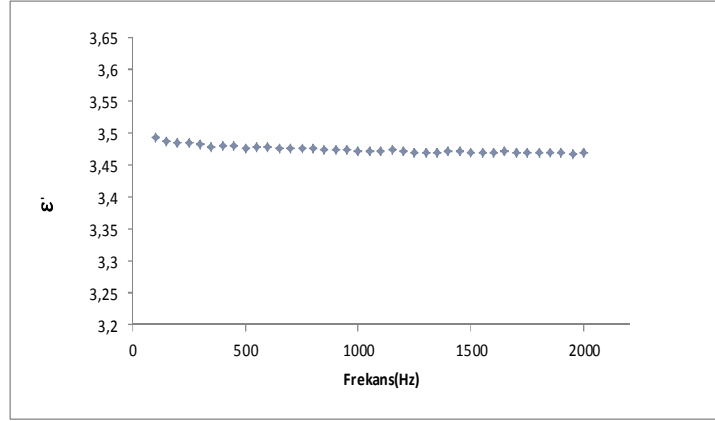
Tablo 3.19. Homo ve Kopolimerlerin GPC Sonuçları

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI(Mw/Mn)
P(AMS 0.05-ko-St)	20885	44568	77709	44568	2,13
P(AMS 0.06-ko-St)	16182	26703	40661	26703	1,65
P(AMS 0,13-ko-St)	11260	19484	30831	19484	1,74
P(AMS 0,14-ko-St)	11112	14773	19584	14773	1,32
P(AMSP-ko-St)	10940	14169	18256	14169	1,29
P(AMSPB-ko-St)	26960	29648	13545	69648	1,09

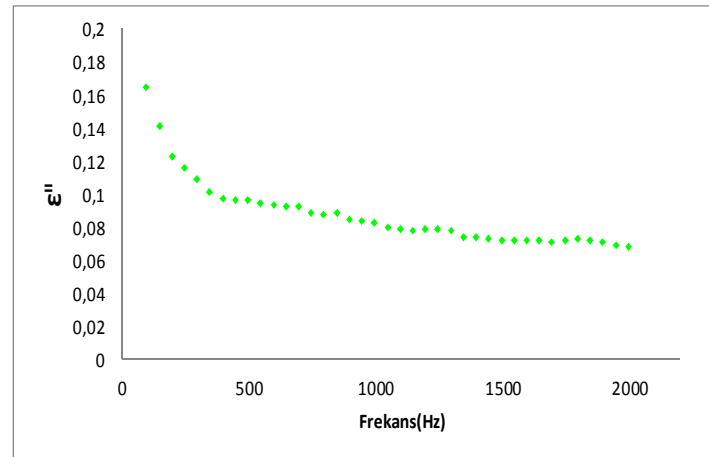
3.9.Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri

Sentezlenen kopolimerlerin dielektrik özelliği incelendi. Bunun için kopolimerler uygun basınç altında disk haline getirildi ve disk kalınlığı ölçüldü. Disk yüzeyleri gümüş boyası ile boyandı. İmpedans analizörle farklı frekanslarda ve sıcaklıklarda kapasitans ölçümleri yapıldı. Poli(AMS-ko-Stiren)'in frekansa karşı dielektrik ölçümleri Şekil 3.31-3.42'de, Poli(AMSP-ko-St)'in frekansa karşı dielektrik ölçümleri Şekil 3.43-3.48' de Poli(AMSPB-ko-St) Şekil 3.49-3.54'de gösterildi.

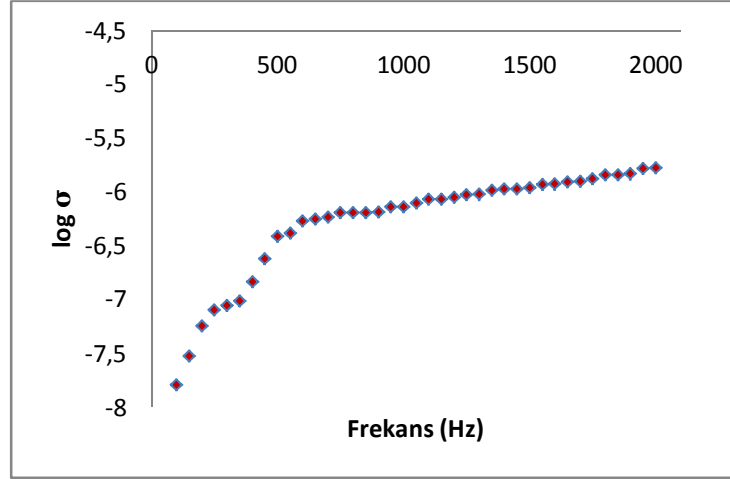
3.9.1. Poli [(1-azidometil)-4-stiren-ko-stiren] P(AMS-ko-St) Dielektrik Ölçümleri



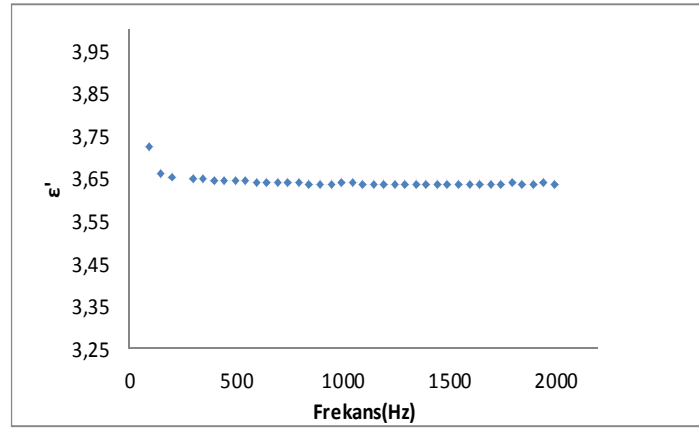
Şekil 3.31. P(AMS 0.05-ko-St)'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



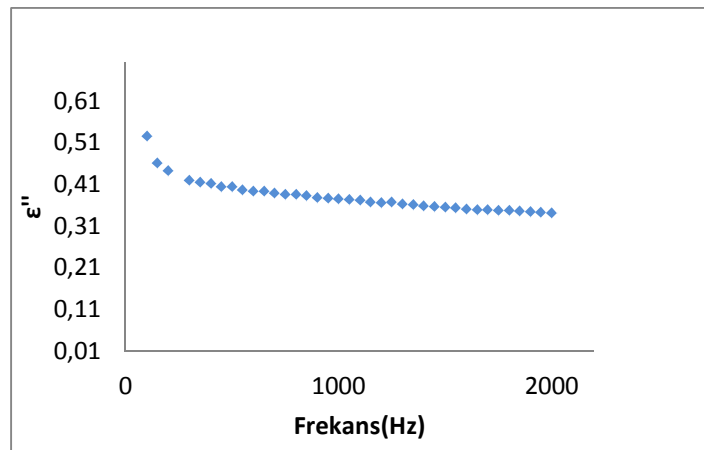
Şekil 3.32. P(AMS0.05-ko- St)'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



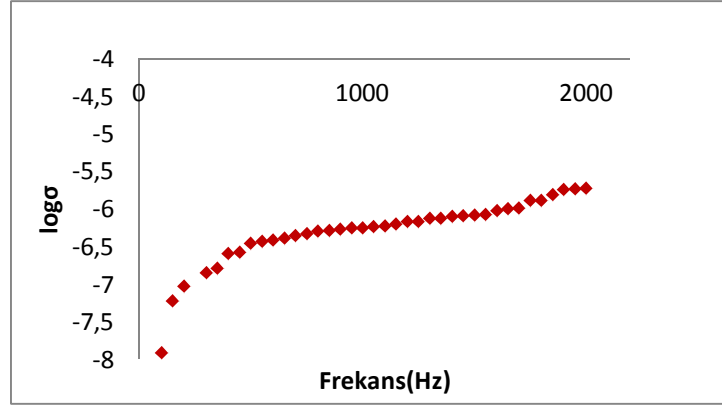
Şekil 3.33. P(AMS 0.05-ko-St)'nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



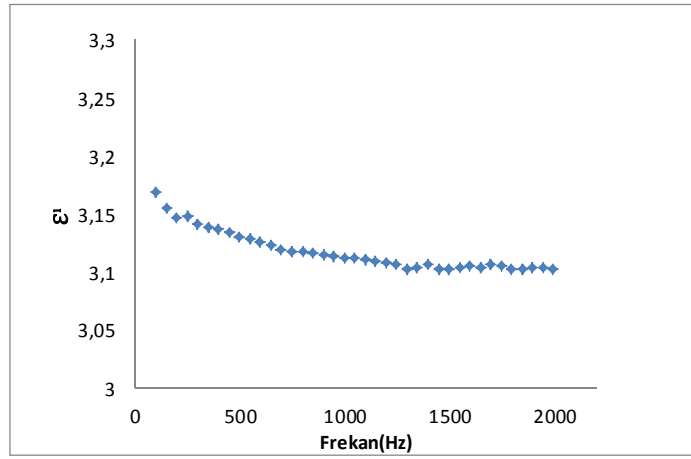
Şekil 3.34. P(AMS 0.06-ko-St)'nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



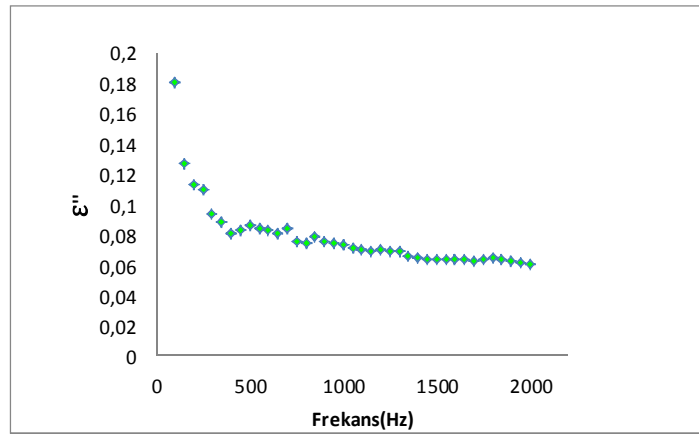
Şekil 3.35. P(AMS 0.06-ko-St)'nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



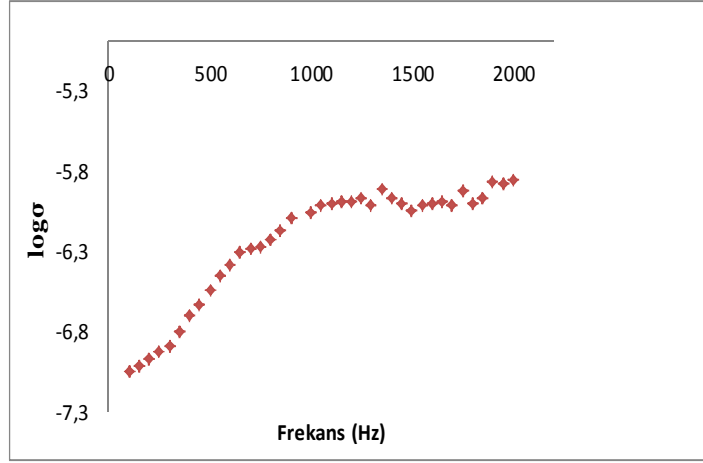
Şekil 3.36. P(AMS 0.06-ko-St)'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



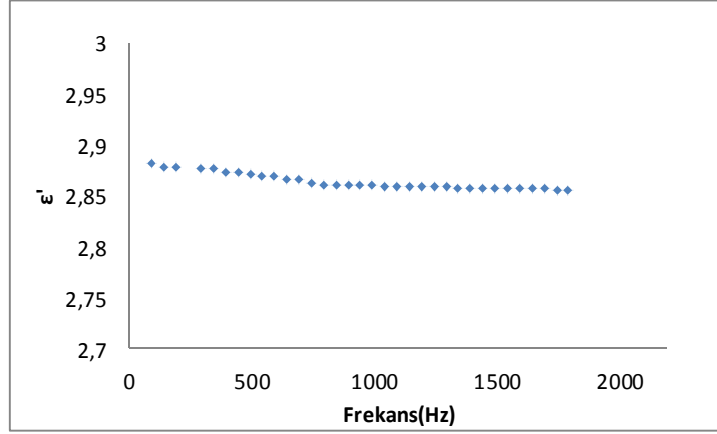
Şekil 3.37. P(AMS 0.13-ko-St)'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



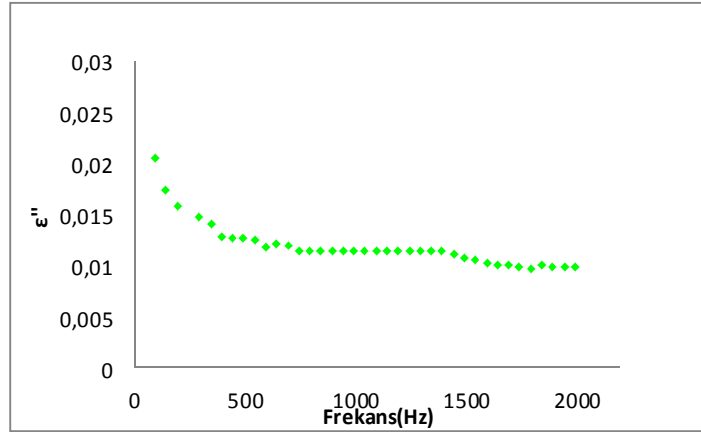
Şekil 3.38. P(AMS 0.13-ko-St)'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



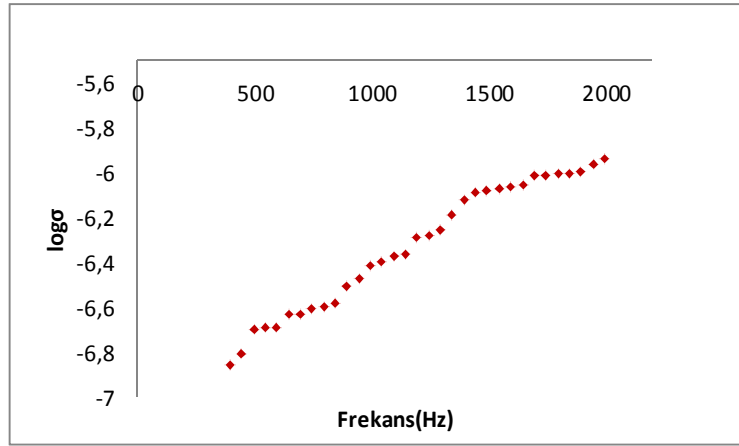
Şekil 3.39. P(AMS 0.13-ko-St)'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



Şekil 3.40. P(AMS 0.14-ko-St)'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği

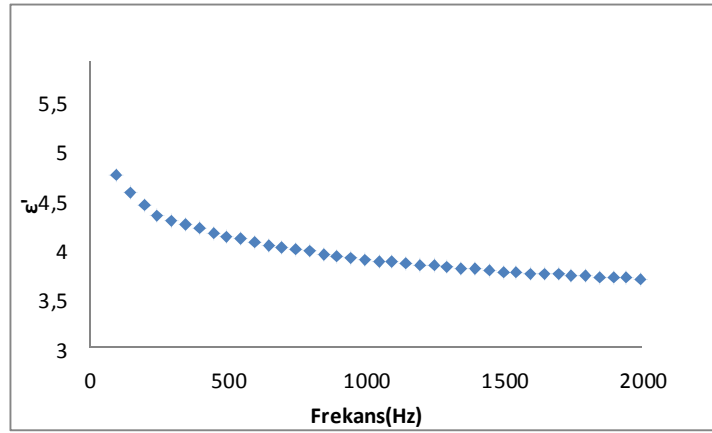


Şekil 3.41. P(AMS 0.14-ko-St)'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği

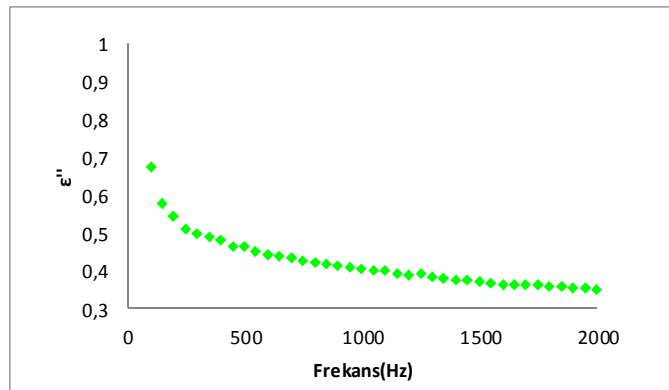


Şekil 3.42. P(AMS 0.14-ko-St)'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği

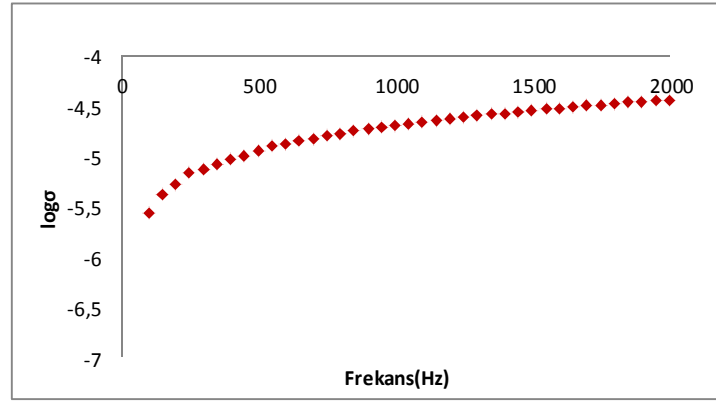
3.9.2. Poli [p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metil stiren-ko-stiren] P(AMSP-ko-St) Dielektrik Ölçümleri



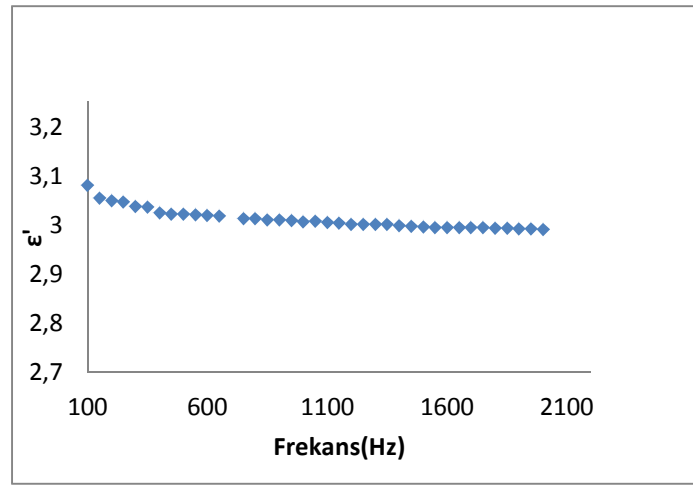
Şekil 3.43. P(AMSP -ko-St)'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



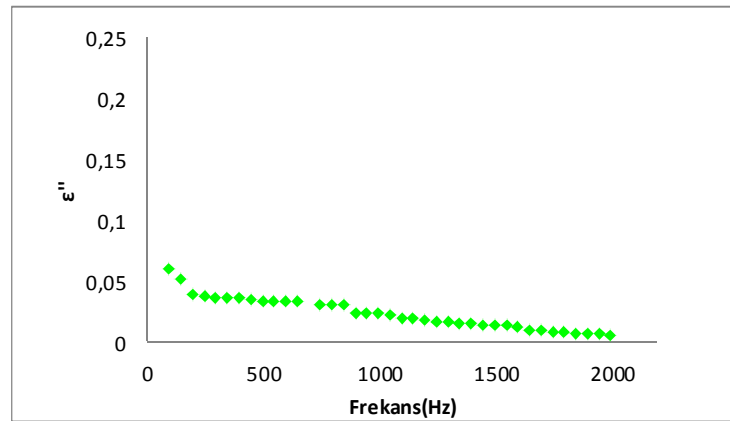
Şekil 3.44. P(AMSP-ko-St)'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



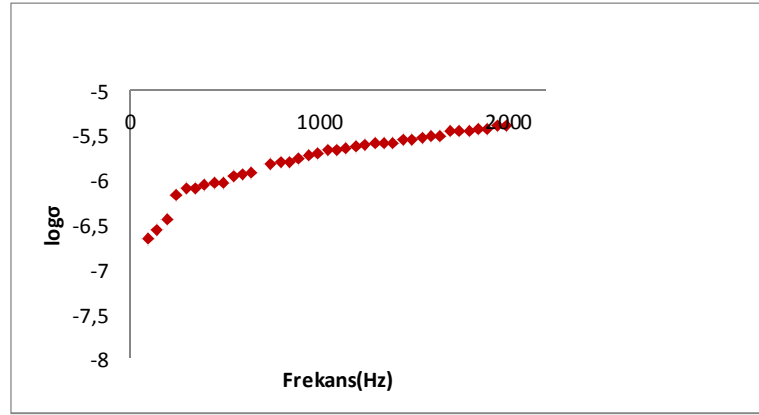
Şekil 3.45. P(AMSP 0.14-ko-St)'nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



Şekil 3.46. P(AMSP 0.14-ko-St)'nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği

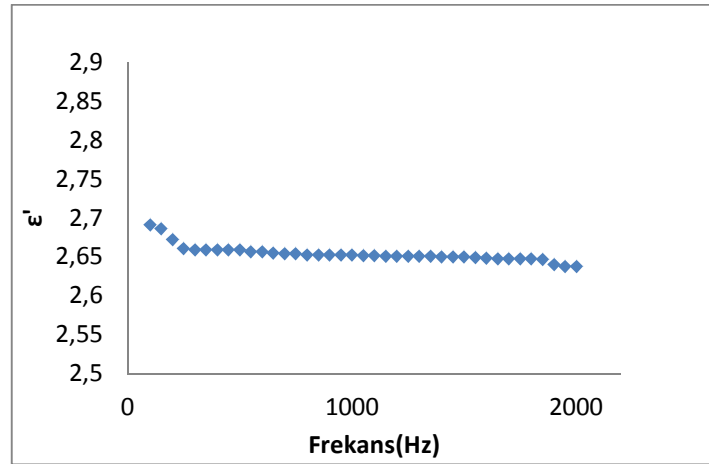


Şekil 3.47. P(AMSP 0.14-ko-St)'nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği

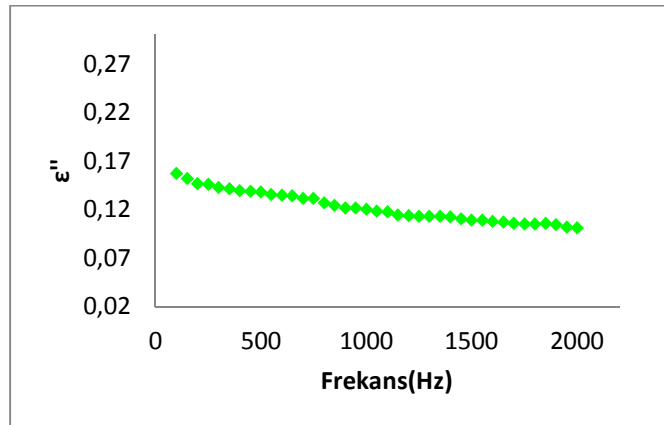


Şekil 3.48. P(AMSP 0.14-ko-St)'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği

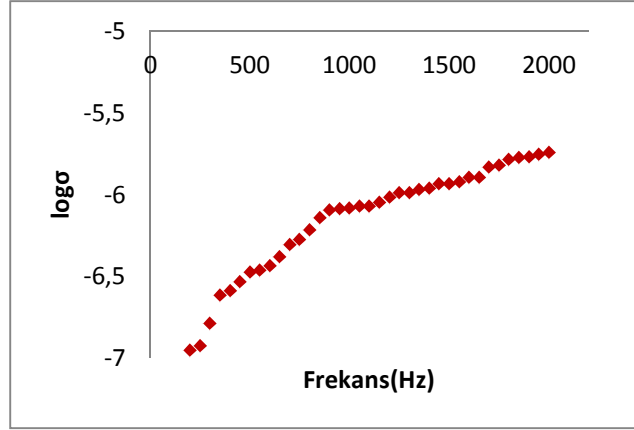
3.9.3. Poli [{p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metilstiren-ko-stiren}-graft-benzilmetakrilat] P(AMSPB-ko-St) Dielektrik Ölçümleri



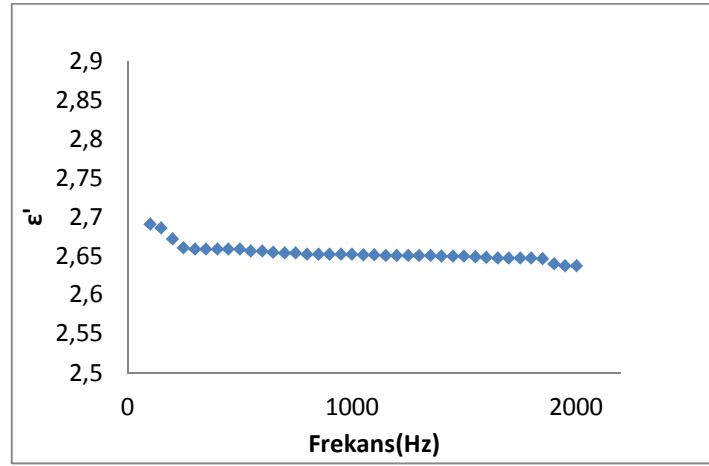
Şekil 3.49. P(AMSPB -ko-St)'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



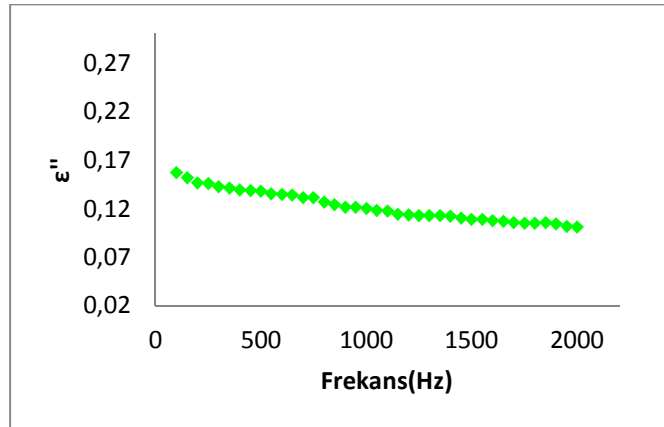
Şekil 3.50. P(AMSPB-ko-St)'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



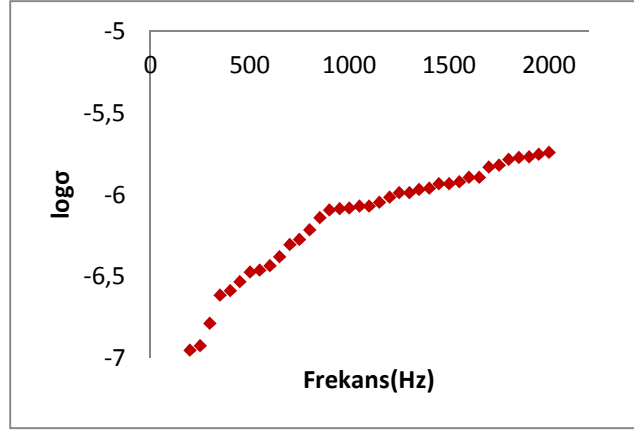
Şekil 3.51. P(AMSPB 0.14-ko-St)'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



Şekil 3.52. P(AMSPB -ko-St)'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği

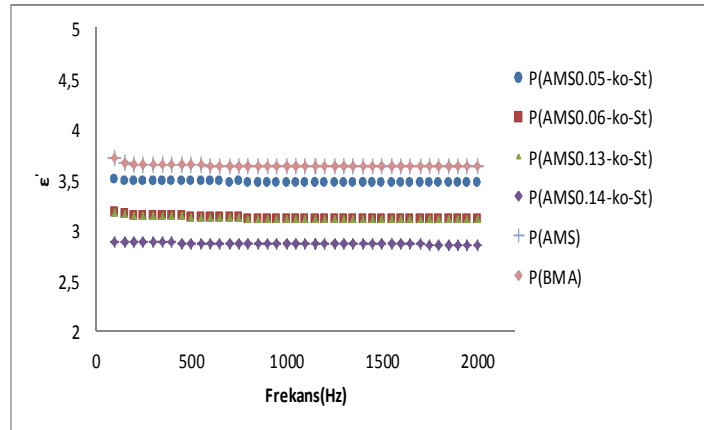


Şekil 3.53. P(AMSPB-ko-St)'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği

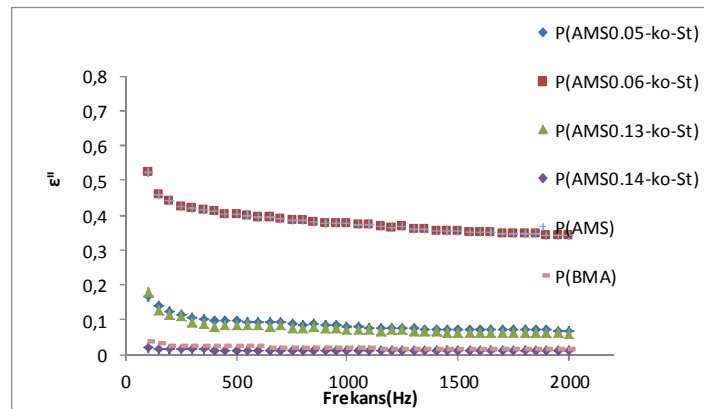


Şekil 3.54. P(AMSPB 0.14-ko-St)'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği

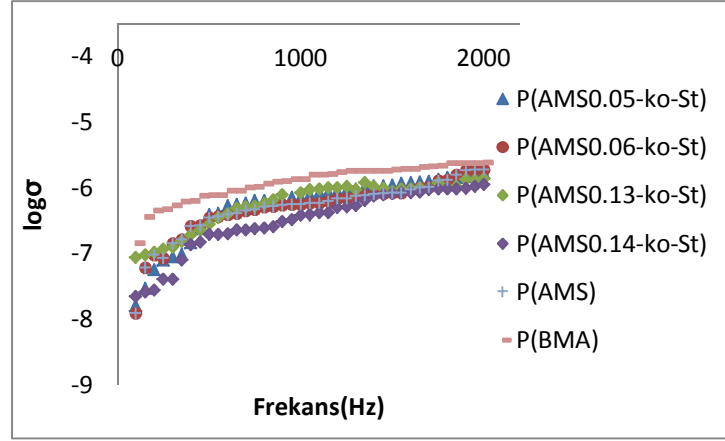
3.9.4. Poli(AMS 0.05-ko-St) Poli(AMS 0.06-ko-St) Poli(AMS 0.13-ko-St) Poli(AMS 0.14-ko-St) Dielektrik Ölçümleri



Şekil 3.55. P(AMS-ko-St)'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği

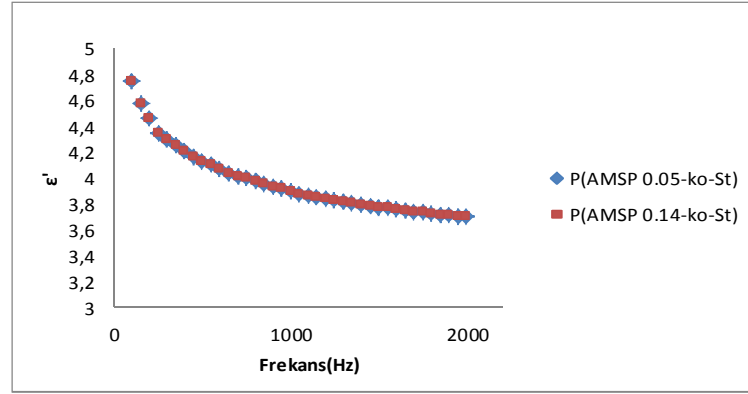


Şekil 3.56. P(AMS-ko-St)'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği

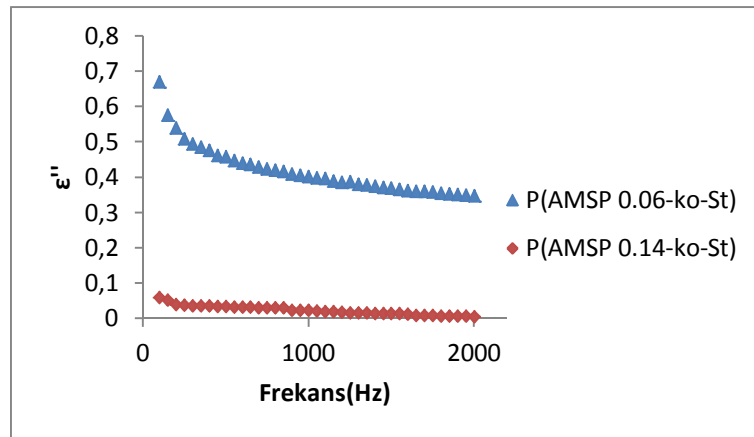


Şekil 3.57. P(AMS0.05-ko-St)'nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği

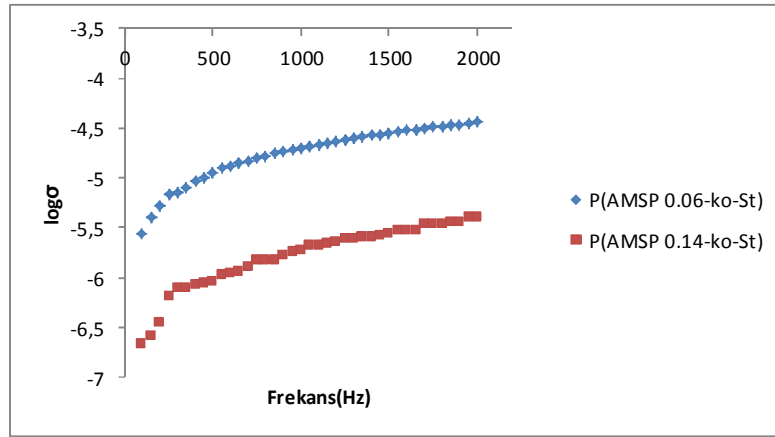
3.9.5. Poli(AMSP 0.06 -ko-St) Poli(AMSP0.14-ko-St) Dielektrik Ölçümleri



Şekil 3.58. P(AMSP-ko-St)'nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği

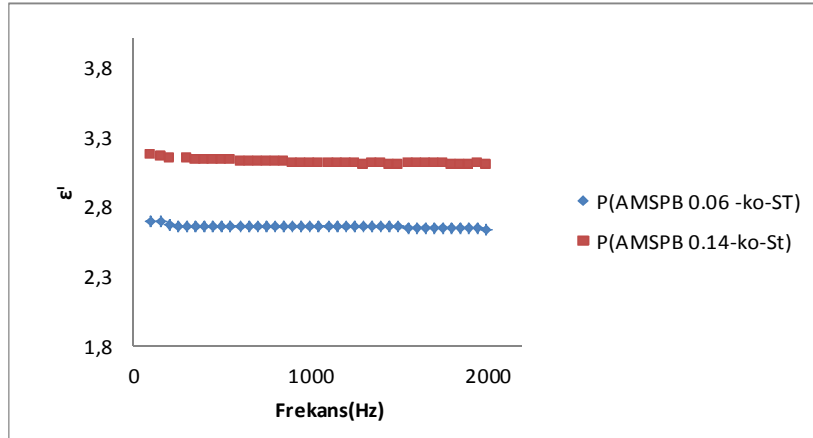


Şekil 3.59. P(AMS-ko-St)'nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği

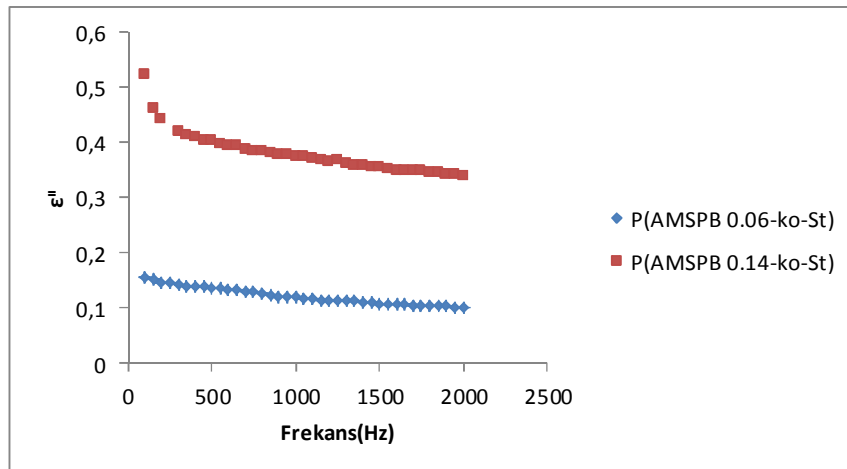


Şekil 3.60. P(AMS0.05-ko-St)'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği

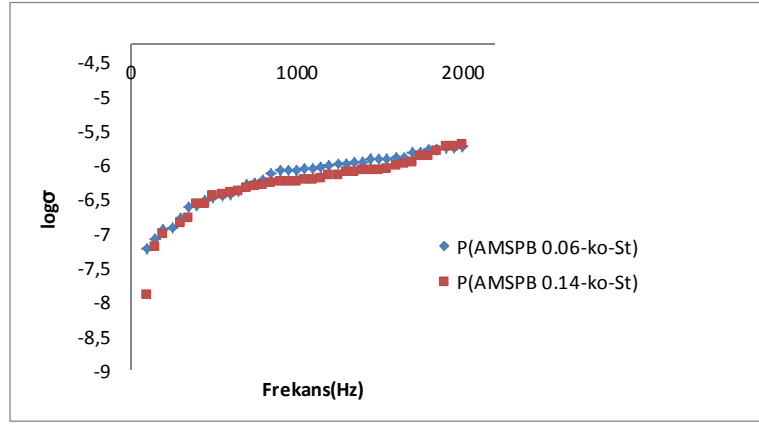
3.9.6. Poli(AMSPB 0.06 -ko-St) Poli(AMSPB 0.14-ko-St) Dielektrik Ölçümleri



Şekil 3.61. P(AMSPB-ko-St)'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



Şekil 3.62. P(AMSPB-ko-St)'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



Şekil 3.63. P(AMSPB-ko-St)'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak, p-klor metil stiren'nin NaN_3 reaksiyonuyla 4-(azidometil)stiren (AMS) monomeri sentezlendi. Hazırlanan AMS'nin IR spektrumunda; (Şekil 3.1), 2095 cm^{-1} 'de N_3 gerilmesi, $3063\text{--}3041\text{ cm}^{-1}$ ve $2929\text{--}2882\text{ cm}^{-1}$ 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, $1588\text{--}1599\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesi karakteristik bandlardır. Ayrıca 675 cm^{-1} 'de bulunan C-Cl bağının karakteristik piki de kaybolmuştur. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.2), $7,4\text{--}7,2\text{ ppm}$ 'deki sinyaller aromatik halka protonlarını $5,8\text{--}5,2\text{ ppm}$ sinyalleri ise vinil grubundaki $\text{--CH}_2\text{=C}$, $4,33\text{ ppm}$ aralığındaki sinyaller protonları $\text{N}_3\text{--CH}_2$, $8,01\text{--}2,95$ ve $2,88\text{ ppm}$ aralığındaki sinyaller DMF çözücü protonlarından ileri gelmektedir.

Serbest radikalik polimerizasyon metoduyla ile bir seri P[AMS-ko-St] kopolimeri hazırlandı. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından yararlanılarak P(AMS-ko-St) sentezlenen kopolimerlerdeki AMS bileşimi %5, %6, %13, %14 olarak hesaplandı. Kopolimerlerin IR spektrumu (Şekil 3.3)' de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Kopolimer yapısındaki 2095 cm^{-1} civarındaki bantlar --N_3 gösterir. Kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları sırasıyla Şekil 3.4, 3.5, 3.6, 3.7' de gösterilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; $7,1\text{--}6,6\text{ ppm}$ 'deki sinyaller aromatik halka protonlarını $4,26\text{ ppm}$ sinyalleri ise azit grubundaki $\text{N}_3\text{--CH}_2$ $1,2\text{--}2,0\text{ ppm}$ aralığındaki sinyaller ana zincirdeki --CH_2 protonları $1,0\text{ ppm}$ 'deki ana zincirdeki --CH_3 protonlarını karakterize etmektedir.

Poli[p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metilstiren-ko-stiren] P[AMSP-ko-St] Klık reaksiyonu ile hazırlandı. P[AMSP-ko-St] IR spekturumu; (Şekil 3.9)' de, verilmiştir. 700 cm^{-1} --C-Br eğilmesi, $3082\text{--}3026\text{ cm}^{-1}$ ve $2924\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, $1601\text{--}1583\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesi karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.10 ve 3.11)' de $7,5\text{--}6\text{ ppm}$ 'deki sinyaller aromatik halka protonlarını, $5,13\text{ ppm}$ ' deki sinyaller benzilik --CH_2 protonlarını, $4,59\text{ ppm}$ ' deki sinyaller Br'a bağlı CH_2 protonlarını ve $2\text{--}1\text{ ppm}$ ' deki sinyaller alifatik protonları karakterize etmektedir.

Poli[{p-(1-bromometil)-1H-1,2,3,-triazol-4-metilstiren-ko-stiren}-graft-benzilmet akrilat] P(AMSPB-ko-St) atom transfer radikal polimerizasyon metoduyla sentezlendi. P[AMSPB-ko-St] IR spekturumu (Şekil 3.12)' de verilmiştir. $3082\text{--}3026\text{ cm}^{-1}$ ve $2924\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, $1601\text{--}1583\text{ cm}^{-1}$ Aromatik C=C çift bağ gerilmesi, 1452 cm^{-1} --CH_2 , 1735 cm^{-1} Ester C=O gerilmesi, 1770 cm^{-1} zincir uçlarında oluşan lakton C=O gerilmesi, $1160\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ -C-O-C Simetrik gerilmesi

karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.13 ve 3.14)' da 7,3 ppm'deki sinyaller Benzilmet akrilat aromatik protonları, 7-6,5 makrobaşılatıcı aromatik halka protonlarını, 4,93 ppm' deki sinyaller benzilmet metakrilat karakteristik (O-CH_2) protonları 2-0,74 alifatik protonları karakterize eder.

Sentezlenen polimerlerin termal özellikleri TGA ve DSC teknikleriyle ölçüldü. Bu çalışmada hazırlanan dört farklı kopolimerlerin TGA eğrileri sırasıyla Şekil 3.17, 3.18'de DSC eğrileri ise 3.18'de gösterilmiştir. Bu eğrilere göre başlangıç bozunma sıcaklıkları, atık miktarları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. P(AMS-ko-St) Kopolimerinin TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Örnek	$T_{\text{baş}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{son}} (^{\circ}\text{C})$	%50 kütle kaybı	%Atık	$T_g(^{\circ}\text{C})$
PAMS	282	432	396	2,01	81
P(AMS0.05- ko-Stiren)	276	446	384	2,26	102
P(AMS0.06-ko-Stiren)	242	421	383	7,62	101
P(AMS0.13-ko-Stiren)	244	412	369	13,85	99
P(AMS0.14-ko-Stiren)	237	398	374	17,69	94

P(AMS-ko-St) kopolimer sisteminde tüm kopolimerler aynı organik esaslı gruplar taşıdığından tek camsı geçiş sıcaklığı gözlemlendi [37]. Kopolimer bileşimindeki stiren homopolimeri 107°C T_g 'yi gösterdiği bilinmektedir. Bu çalışmada hazırlanan poli (AMS)'nın camsı geçiş sıcaklığın da 81°C olarak ölçüldü. Sentezlenen kopolimerlerin T_g 'leri homopolimerlerinkinin arasında olduğu görüldü. Kopolimer sisteminde AMS birimleri arttıkça artan zincir esnekliğinden dolayı serbest hacim artmış ve T_g azalmıştır [38,39]. Kopolimer sisteminde AMS birimleri arttıkça kopolimerlerin termal kararlılığının azaldığı gözlemlenmiştir.

P(AMS-ko-St) ve propargilbromür ile hazırlanan farklı bileşimlerdeki P [AMSP-ko-St] kopolimerlerinin TGA eğrileri Şekil 3.19'de DSC eğrileri ise Şekil 3.20'de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Bu eğrilere göre bozunma sıcaklıkları, atık miktarları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 4.2' de özetlenmiştir.

Tablo 4.2. P(AMSP-ko-St) Kopolimerinin termal analiz sonuçları

Örnek	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50 kütle kaybı	%Atık	T _g (°C)
P(AMSP 0.06- ko-Stiren)	298	422	383	8,46	97
P(AMSP 0.14-ko-Stiren)	280	438	407	29,4	95

P(AMSP-ko-St) ve BMA ile hazırlanan farklı bileşimlerdeki graft P [AMSPB-ko-BMA] kopolimerlerinin TGA eğrileri Şekil 3.21’de DSC eğrileri ise Şekil 3.22’de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Bu eğrilere göre bozunma sıcaklıkları, atık miktarları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 4.3’ de özetlenmiştir.

Tablo 4.3. P(AMSP-ko-St) Kopolimerinin termal analiz sonuçları

Örnek	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50 kütle kaybı	%Atık	T _g (°C)
P(AMSPB 0.06-ko-Stiren)	251	404	367	5,38	57
P(AMSPB 0.14-ko-Stiren)	243	407	324	0,15	53

Polimerlerin ortalama molekül ağırlık dağılımlarının tayini, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçüldü. Polimerlerin GPC ölçümleri Tablo 4.4’de özetlenmiştir.

Tablo 4.4. Kopolimerlerin GPC Sonuçları

Polimerler	M _n	M _w	M _z	M _v	HI(M _w /M _n)
P(AMS0.05-ko-St)	20885	44568	77709	44568	2,13
P(AMS0.06-ko-St)	16182	26703	40661	26703	1,65
P(AMS0,13-ko-St)	11260	19484	30831	19484	1,74
P(AMS0,14-ko-St)	11112	14773	19584	14773	1,32
P(AMSP-ko-St)	10940	14169	18256	14169	1,29
P(AMSPB-ko-St)	26960	29648	13545	69648	1,09

Sentezlenen polimerlerin dielektrik davranışlarını incelemek amacıyla polimerler 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirilerek altın kondaktörler yardımıyla kapasitans değerleri (C_p), dielektrik kayıp faktörü (DF) gibi parametreler ölçüldü. Dielektrik sabitleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

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

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

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

25°C'de 1 kHz de homo ve kopolimerlerin dielektrik sabiti ve kayıp faktörleri Tablo 4.5, 4.6 ve 4.7'de özetlendi.

Tablo 4.5. 25°C'de 1 kHz de Kopolimerlerin Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Polimer	ϵ'	ϵ''
P(AMS 0.05-ko-St)	3,47	0,081
P(AMS 0.06-ko-St)	3,63	0,357
P(AMS 0.13-ko-St)	3,11	0,073
P(AMS 0.14-ko-St)	2,85	0,011
P(AMS)	3,99	0,016
P(BMA)	2,70	0,019

Tablo 4.6. 25°C'de 1 kHz de Kopolimerlerin Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Polimer	ϵ'	ϵ''
P(AMSP 0.06-ko-St)	3,89	0,400
P(AMSP 0.014-ko-St)	3,89	0,022

Tablo 4.7. 25°C'de 1 kHz de Kopolimerlerin Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Polimer	ϵ'	ϵ''
P(AMSPB 0.06-ko-St)	2,65	0,122
P(AMSPB 0.014-ko-St)	3,11	0,375

Polimerlerin dielektrik sabitinin frekans arttırıldığında azaldığı gözlemlenmiştir. Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp düşük frekans aralığında gözle görülür bir azalma eğilimindedir. Yüksek frekans değerlerine yaklaştıkça dielektrik sabitindeki düşme eğilimi azalmakta fakat düşüş halen devam etmektedir. Düşük frekans bölgelerindeki ani azalmaların sebebi bu frekans bölgesinde uygulanan elektriksel alan yönünde, polimerde yer alan yüklü dipollerin kendi alan yönünde hareket etme eğilimlerinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır [40]. Polimerlerin iletkenlik değerlerinin frekans ile birlikte arttığı gözlemlendi.

Yapısındaki $-N_3$ polar grupları daha fazla bulunduran polimerlerin dielektrik sabiti, dielektrik kayıp ve iletkenlik değerlerinin daha fazla olduğu gözlemlendi. Bunun sebebinin artan frekansla polarizasyon etkisinin baskın olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Bezgin, F.**, 2011. Kumarin İçerikli Polimerlerin Sentezi Spektroskopik ve Dielektrik Özellikleri, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [2] **Biryan, F.**, 2013. Hidroksil Yan Gruplu Bazı Metakrilat Polimerlerin Sentezi, Termal ve Dielektriksel Özelliklerin İncelenmesi *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [3] **Davis, K. A., Matyjaszewski, K.**, 2002. Statistical, gradient, block, and graft copolymers by controlled/living radical polymerizations. *Advances in Polymer Science* 159, 1-169.
- [4] **Droumaguet, B., Velonia K.**, 2008. Click chemistry: a powerful tool to create polymer-based macromolecular chimeras. *Macromol Rapid Commun* 29 (12–13): 1073–89.
- [5] **Jiang, Y., Chen, J., Deng, C., Suuronen, E.J., Zhong, Z.**, 2014. Click Hydrogels, Microgels and Nanogels: Emerging Platforms for Drug Delivery and Tissue Engineering. *Biomaterials*, 35 (18): 4969–85.
- [6] **Avti, P.K., Maysinger, D., Kakkar A.**, 2013. Alkyne–Azide “Click” Chemistry in Designing Nanocarriers for Applications in Biology. *Molecules* 18 (8): 9531–49.
- [7] **Binder, W., H., Sachsenhofer, R.**, 2007. ‘Click’ Chemistry in Polymer and Materials Science. *Macromol Rapid Commun, Macromolecular Journals*, 28 (1): 15–54.
- [8] **Binder, W.H., Sachsenhofer, R.**, 2008 ‘Click’ Chemistry in Polymer and Material Science: an Update. *Macromol Rapid Commun Macromolecular Journals*, 29 (12– 13): 952–81.
- [9] **Darcos, V., Al Tabchi, H., Coudane, J.**, 2011. Synthesis of PCL-graft-PS by combination of ROP, ATRP, and click chemistry, *European Polymer Journal* 47, 187-195
- [10] **Sane, S.P., Tawade, B.V., Palaskar, D.V., Menon, S.K., Wadgaonkar, P.P.**, 2012. Aromatic aldehyde functionalized polycaprolactone and polystyrene macromonomers: Synthesis, characterization and aldehyde–aminoxy click reaction *Reactive & Functional Polymers*, 72, 713–721.

- [11] **Happ, B., Fribe, C., Winter, A., Hager, M.D., Schubert, U.S.,** 2009. Click chemistry meets polymerization: Controlled incorporation of an easily accessible ruthenium(II) complex into a PMMA backbone via RAFT copolymerization, *European Polymer Journal*, 45, 3433–3441.
- [12] **Chiu, F.C., Wang, S.W., Peng, K.Y., Lee, R.S.,** 2012. Synthesis and Characterization of Amphiphilic PLA-(P α n3cl-G-PBA) Copolymers By Ring-Opening Polymerization and Click Reaction Polymer, 53, 3476-3484.
- [13] **Kim, H.G., Yoon, S.M., Seong, Y.K., Chul, A.K., Seong D.A., Kyung, S.S.,** 2008. Organic Field-Effect Transistors with Thermal-Cured Polyacrylate Gate Dielectric Films, *Thin Solid Films* 156, 1574-1577.
- [14] **Seven, P., Coşkun, M., Demirelli, K.,** 2008. *Reactive& Functional Polymers*, 28, 922-930.
- [15] **Matyjaszewski, K., Braunecker, W.A.,** 2007. Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives, *Prog. Polym. Sci.* 32, 93–146.
- [16] **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, 6836–40.
- [17] **Kamigaito, M., Ando T., Sawamoto, M.,** 2011. Metal-catalyzed living radical polymerization. *Chem Rev* 101, 3689–745.
- [18] **Neugebauer D., Matyjaszewski K.,** 2002. Features of Controlled/"Living" Radical Polymerizations *Am. Chem*, 224-486.
- [19] **İzci, E.,** 2001. Gördes Yöresi Doğalklinoptilolitine Doğal ve İyon Değiştirmiş Formlarının Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [20] **Sipahioğlu, S.,** 2012. BaTiO₃/PANI Kompozitlerini Yapısal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21] **Kurt, A.,** 2009. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile Yeni Bir Makrobaşılatıcının Çeşitli Monomerlerle Graftlaşma Kinetiğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [22] **Baysal, B.,** 1994. *Polimer Kimyası*, ODTÜ, Ankara, 321.
- [23] **Huisgen Angew, R.,** 1963. *Chem., Int. Ed. Engl.* 2: 565–598.

- [24] **Kolb, H.C., Finn, M.G., Sharpless, K.B.,** 2001. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2004 – 2021.
- [25] **Binder, W.H., Sachsenhofer, R.,** 2007. *Clik Chemistry in Polymer and Materials Science, Macromol Rapid Commun*, 28, 15-54.
- [26] **Such, G.K., Johnston, A.P.R., Liang, K., Caruso, F.,** 2012. *Synthesis and Functionalization of Nanoengineered Materials Using Click Chemistry Progress in Polymer Science*, 37, 985-1003.
- [27] **Mendal, M., Tornøe, C.W.,** 2008. *Chem. Rev.* 108, 2952.
- [28] **Siemsen, P., Livingston, R.C., Diederich, F.,** 2000. *Angew. Chem., Int. Ed.* 39, 2632.
- [29] **Hein, J.E., Fokin, V.V.,** 2010. *Chem. Soc. Rev.* 39, 1302.
- [30] **Hein, J.E., Tripp J.C., Krasnova L.B., Sharpless K.B., Fokin, V.V.,** 2009. *Angew. Chem., Int. Ed.* 48, 8018.
- [31] **Himo, F., Lovell, T., Hilgraf, R., Rostovtsev, V.V., Noodleman, L., Sharpless, K.B., Fokin, V.V.,** 2005. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 210.
- [32] **M. Ahlquist, M., Fokin, V.V.,** 2007. *Organometallics* 26, 4389.
- [33] **Golas, P.L., Matyjaszewski, K.,** 2010. *Chem. Soc. Rev.* 39, 1338.
- [34] **Sumerlin, B.S., Vogt A.P.,** 2009. *Macromolecular engineering through click chemistry and other efficient transformations. Macromolecules* 43,1–13.
- [35] **Hizal G., Tunca U., Sanyal A.,** 2011. *Discrete macromolecular constructs via the Diels–Alder “click” reaction, J Polym Sci Part A Polym Chem* 49, 4103–20.
- [36] **Gao, C., Yan, D.,** 2004. *Hyperbranched polymers: From synthesis to applications, Progress in Polymer Science* 29, 183-275.
- [37] **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.
- [38] **Coşkun, M., Temuz, M.M.,** 2003. *Grafting of poly (styrene-co-p-chloromethyl styrene) with ethyl methacrylate via atom transfer radical polymerization catalyzed by CuCl/1,2-dipiperidinoethane, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.,* 41, 668-673.

- [39] **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.
- [40] **Çavuş, M.S., 2010.** Dielektrik Durulmanın Kusur-Destekli Kesirli Stokastik Ising Modeli, *Doktora Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana.

ÖZGEÇMİŞ

01.01.1989 tarihinde Denizli’de doğdum. İlk ve ortaöğrenimimi Denizli’de tamamladım. 2008 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nde lisans eğitimine başladım. 2012 yılında lisans eğitimimi tamamladım ve 2013 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne Tezli Yüksek Lisans programına başladım.