

T.C

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOTODUYARLI VE BİYOBOZUNABİLİR YAN GRUPLU
KOPOLİMER SENTEZİ, FOTOKİMYASAL VE DİELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ela Nur AYGÜN

142117101

Tez yöneticisi

Prof. Dr. Mehmet COŞKUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİKOKİMYA ANABİLİM DALI

EYLÜL-2017

T.C

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOTODUYARLI VE BİYOBÖZÜNABİLİR YAN GRUPLU
KOPOLİMER SENTEZİ, FOTOKİMYASAL VE DİELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ela Nur AYGÜN

142117101

Tez yöneticisi

Prof. Dr. Mehmet COŞKUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİKOKİMYA ANABİLİM DALI

EYLÜL-2017

T.C

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOTODUYARLI VE BİYOBOZUNABİLİR YAN GRUPLU
KOPOLİMER SENTEZİ, FOTOKİMYASAL VE DİELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ela Nur AYGÜN

142117101

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14.09.2017

Tezin Savunulduğu Tarih : 28.09.2017

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Mehmet COŞKUN (FÜ)	
Diğer Jüri Üyeleri	Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ (FÜ)	
	Doç. Dr. Esin KAYA (MŞÜ)	

EYLÜL-2017

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının konusunun belirlenmesinde, planlanmasında, deneysel ve teorik çalışmalarım süresince ve yazımı esnasında yardım, öneri ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet COŞKUN' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocalarım Arş. Gör. Fatih BİRYAN'a, Arş. Gör. M.Ersin PEKDEMİR, Yrd. Doç. Demet COŞKUN, Öğrt. Gör. Kenan KORAN'a aynı laboratuarda çalıştığım yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Gamze ÇELİK, Hayriye BOYACI, Adnan SOLMAZ, Serkan ÇETE ve Kimya Bölümündeki saygıdeğer hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, beni büyük fedakârlıklarla büyütüp bu günlere getiren, evlatları olmaktan gurur duyduğum anne, babama ve kardeşlerime teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarına FF.16.03 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi'ne teşekkür ederim.

Ela Nur AYGÜN
ELAZIĞ-2017

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	XII
KISALTMALAR.....	XIV
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerizasyon Reaksiyonları.....	2
1.1.1. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu	2
1.1.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu	3
1.1.3. İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu.....	3
1.1.4. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu	4
1.1.4.1. Başlama	5
1.1.4.2. Büyüme	5
1.1.4.3. Sonlanma.....	5
1.1.4.3.1. Birleşme ile sonlanma	5
1.1.4.3.2. Orantısız sonlanma.....	6
1.1.5. Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu (CRP)	6
1.1.6. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	6
1.2. ATRP’de Kullanılan Bileşikler	7
1.2.1. Monomerler	7
1.2.2. Başlatıcılar.....	7
1.2.3. Ligandlar	8
1.2.4. Katalizörler.....	9
1.2.5. Çözücü.....	9
1.2.6. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı	9
1.2.7. Kopolimer.....	10
1.3. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	10

1.3.1. Isısal Geçişler	10
1.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	11
1.3.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	11
1.3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)	11
1.3.5. Polimerlerin Degrasyonu.....	12
1.4. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri.....	12
1.5. Ultraviyole Ve Görünür Bölge Spektroskopisi	13
1.6. Konuyla İlgili Literatür Çalışmaları.....	14
2. MATERYAL VE METOT.....	17
2.1. Cihazlar	17
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	18
2.3. 3-Hidroksibenzaldehit-Piridin Kalkon Sentezi	19
2.4. 3-Hidroksibenzaldehit-piridin Kalkon Monomer Sentezi.....	19
2.5. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA) Polimerinin Sentezi.....	20
2.6. Poli (3-HPPKM-Ko-2-HPMA) Polimerinin Laktile Graftlaşması.....	21
2.7. 4-(2-Hidroksietoksi)Benzaldehit-piridin Kalkon Sentezi	22
2.8. 4-2-Hidroksietoksi Benzaldehit Kalkonundan Metakrilat Monomerinin Sentezi	23
2.9. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA) Sentezi	24
2.10. Poli (4-HEPPKM-Ko-2-HPMA) Polimerinin Laktile Graftlaşması	25
2.11. UV İle Alakalı Çalışmalar	26
2.12. Elektriksel Özelliklerin Belirlenmesi	26
3.BULGULAR	27
3.1.1. 3-Hidroksibenzaldehit Kalkonun (3-HPPK) FT-IR Karakterizasyonu	27
3.1.2. 3-Hidroksibenzaldehit Kalkonun (3-HPPK) ¹ H-NMR Karakterizasyonu	28
3.1.3. 3-Hidroksibenzaldehit Kalkonun (3-HPPK) ¹³ C-APT Karakterizasyonu.....	29
3.2.1. 3-Hidroksibenzaldehit Monomer (3-HPPKM) FT-IR Karakterizasyonu	30
3.2.2. 3-Hidroksibenzaldehit Monomerin (3-HPPKM) ¹ H-NMR Karakterizasyonu	31
3.3.1. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın FT-IR Karakterizasyonu	32
3.3.2. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın ¹ H-NMR Karakterizasyonu.....	33
3.3.3. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nin UV Bozunmasının İncelenmesi	34

3.3.4. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın TGA İncelenmesi	34
3.3.5. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın DSC İncelenmesi.....	35
3.4.1. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın FT-IR Karakterizasyonu	39
3.4.2. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ¹ H-NMR Karakterizasyonu	40
3.4.3. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ¹³ C-APT Karakterizasyonu.....	41
3.4.4. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın UV Bozunmasının İncelenmesi	42
3.4.5. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın TGA İncelenmesi.....	42
3.4.6. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın DSC İncelenmesi	43
3.5.1. 4-(2-Hidroksietoksi) Benaldehid Kalkon (4-HEPPK) FT-IR Karakterizasyonu.....	44
3.5.2. 4-(2-Hidroksietoksi) Benaldehid Kalkon (4-HEPPK) ¹ H-NMR Karakterizasyonu.....	45
3.5.3. 4-(2-Hidroksietoksi) Benaldehid Kalkon (4-HEPPK) ¹³ C-APT Karakterizasyonu.....	46
3.6.1. 4-(2-Hidroksietoksi) Benaldehid Monomer (4-HEPPKM) FT-IR Karakterizasyonu.....	47
3.6.2. 4-(2-Hidroksietoksi) Benaldehid Monomer (4-HEPPKM) ¹ H-NMR Karakterizasyonu.....	48
3.6.3. 4-(2-Hidroksietoksi) Benaldehid Monomer (4-HEPPKM) ¹³ C-APT Karakterizasyonu.....	49
3.7.1. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın FT-IR Karakterizasyonu	50
3.7.2. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın ¹ H-NMR Karakterizasyonu	51
3.7.3. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın ¹³ C-APT Karakterizasyonu.....	52
3.7.4. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın UV Bozunmasının İncelenmesi Yapısı	52
3.7.5. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın TGA İncelenmesi.....	53
3.7.6. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın DSC İncelenmesi	53
3.7.7. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın Dielektirik Ölçümü	54
3.8.1. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın FT-IR Karakterizasyonu.....	57
3.8.2. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ¹ H-NMR Karakterizasyonu	58
3.8.3. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ¹³ C-APT Karakterizasyonu	59
3.8.4. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın UV Bozunmasının İncelenmesi.....	60
3.8.5. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın TGA İncelenmesi	60
3.8.6. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın DSC İncelenmesi.....	61

4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	62
5.KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	71



ÖZET

FOTODUYARLI VE BİYOBOZUNABİLİR YAN GRUPLU KOPOLİMER SENTEZİ, FOTOKİMYASAL VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada ilk olarak 3-Hidroksibenzaldehid, 4-(2-Hidroksietoksi)Benzaldehid maddeleri 4-Asetil piridin ile iki farklı kalkonu sentezlendi. Daha sonra hidroksil grubu içeren bu kalkonlar metakriloil klorür ile açillenerek farklı fonksiyonel gruplar içeren hidroksil yan gruplu metakrilat monomerleri sentezlendi. Sentezlenen monomerler 2-Hidroksi propil metakrilat ile serbest radikalik polimerizasyon tekniği ile polimerleştirildi. Sentezlenen bu iki çeşit polimer 3,6-Dimetil-1,4-dioksan-2,5-dione (Laktit) ile halka açılma polimerizasyonu ile graflaştırıldı.

Sentezlenen kalkon, monomer ve kopolimerlerin yapı karakterizasyonunda FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -APT teknikleri kullanıldı. Kopolimerlerin termal davranışları DSC ve TGA ile incelendi. Sentezlenen kopolimerlerin fotokimyasal davranışları ve polimerlerin dielektrik özellikleri incelendi.

3-Hidroksibenzaldehit ve asetil piridinden sentezlenen kalkonun metakrilat monomeriyle 2-hidroksipropil metakrilat kopolimeri $\lambda_{\text{max}} = 250$ nm civarında absorpsiyon gösterdi ve UV ışıqla ışıqlamayla $\lambda_{\text{max}} = 290$ nm civarına kaydđ. Bu kopolimer 82 °C civarında T_g sıcaklığı gösterdi. Dielektrik sabiti oda sıcaklığında 700 Hz'e kadar hızlı, 700-1260 Hz arasında oldukça yavaş ve 120-5000 Hz arasında sabit kaldđ. Ac iletkenliği sıcaklıkla arttı ve T_g sıcaklığı civarında hızlı arttı. Polilaktit bağlanan polimerin termal kararlılığı düştü parçalanması hızlandı. 4-(2-Hidroksietoksi)benzaldehyt ve asetil piridinden sentezlenen kalkonun metakrilat monomeriyle 2-hidroksipropil metakrilat kopolimeri $\lambda_{\text{max}} = 255$ nm civarında absorpsiyon gösterdi ve UV ışıqla ışıqlamayla $\lambda_{\text{max}} = 354$ nm civarında iki tane band gösterdi. UV ışıqlamayla bu bandların absorbansı azalırken 280 nm civarında yeni bir band oluştu. Bu kopolimer 78 °C civarında T_g sıcaklığı gösterdi. Dielektrik sabiti oda sıcaklığında 700 Hz'e kadar hızlı bir düşüş gösterdi ve sonra sabit kaldđ. Ac iletkenliği sıcaklıkla arttı. Polilaktit bağlanan polimerin termal kararlılığı düştü parçalanma hızlandı.

Anahtar Kelimeler: Kalkon, Halka Açılma Polimerizasyonu, Serbest Radikalik, Fotoduyarlı, UV.

SUMMARY

SYNTHESIS OF COPOLYMERS CONTAINING PHOTSENSITIVE AND BIODECOMPOSIBLE SIDE GROUP, AND INVESTIGATION OF PHOTOCHEMICAL AND DIELECTRIC PROPERTIES

In this work, firstly 3-hydroxybenzaldehyde, 4- (2-hydroxyethoxy) benzaldehyde was reacted with 4-Acetyl pyridine to synthesize two different chalcones. These chalcones containing hydroxyl side groups were acylated with methacryloyl chloride to synthesize hydroxyl side-chain methacrylate monomers. The synthesized monomers were copolymerized with 2-hydroxypropyl methacrylate by free radical polymerization technique. These two types of copolymers synthesized were grafted by ring opening polymerization with 3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione (lactide).

FT-IR, ^1H and ^{13}C -APT techniques were used in the characterization of the synthesized chalcones, monomers and copolymers. Thermal behaviors of copolymers were studied by DSC and TGA. The changes in the photochemical behavior of the synthesized copolymers and the dielectric properties of the polymers were investigated.

The copolymer of 2-hydroxypropyl methacrylate with methacrylate monomer of chalcone synthesized from 3-Hydroxybenzaldehyde and acetyl pyridine showed absorption around $\lambda_{\text{max}} = 250$ nm and a new band at around 290 nm was formed by UV irradiation. This copolymer showed a Tg temperature of around 82 °C. The dielectric constant was decreased fast up to 700 °C, very slow between 700-1260 Hz and remained constant between 1260-5000 Hz at room temperature. Ac conductivity increased with temperature and increased faster around 80 °C. The thermal stability of the polylactide-bonded polymer decreased and fragmentation accelerated. The copolymer of 2-hydroxypropyl methacrylate with methacrylate monomer of chalcone synthesized from 4-(2-hydroxyethoxy) benzaldehyde and acetyl pyridine showed absorption around $\lambda_{\text{max}} = 255$ nm and $\lambda_{\text{max}} = 354$ nm. A new band at 280 nm was formed when the absorbance of these bands was reduced by UV irradiation. This copolymer showed a Tg temperature of around 78 °C. The dielectric constant was decreased fast up to 700 °C at room temperature. Ac conductivity increased with temperature. The thermal stability of the polylactide-bonded polymer decreased and fragmentation accelerated.

Key words: Chalcone, Ring Opening Polymerization, Free Radical polymerization, Photosensitive, UV behaviors.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Naylonun Kondenzasyon Polimerizasyonu ile Naylon Oluşum Reaksiyonuna Bir Örnek	2
Şekil 1.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu	3
Şekil 1.3. ATRP Reaksiyonlarında Kullanılan Bazı Başlatıcılar	8
Şekil 1.4. ATRP’ de Kullanılan Bazı Ligandlar	8
Şekil 1.5. 3-Hidroksibenzaldehit-piridin Kalkonunun Sentez Reaksiyonu	19
Şekil 1.6. 3-Hidroksibenzaldehit-piridin Kalkondan Metakrilat Monomerinin Sentez Reaksiyonu	20
Şekil 1.7. Poli (3-HPPKM- <i>ko</i> -2-HPMA) Sentezi	21
Şekil 1.8. Poli (3-HPPKM- <i>ko</i> -2-HPMA- <i>g</i> -PL) Sentez Reaksiyonu	22
Şekil 1.9. 4-2-Hidroksietoksi Benzaldehid Kalkonunun Sentez Reaksiyonu	23
Şekil 1.10. 4-(2-Hidroksietoksi)Benzaldehit Kalkondan Metakrilat Monomerinin Sentez Reaksiyonu	24
Şekil 1.11. Poli (4-HEPPKM- <i>ko</i> -2-HPMA) Sentezi.....	25
Şekil 1.12. Poli (4-HEPPKM- <i>ko</i> -2-HPMA- <i>g</i> -PL) Sentez Reaksiyonu.....	26
Şekil 2.1. 3-HPPK’ nın FT-IR Spektrumu	27
Şekil 2.2. 3-HPPK’ nın ¹ H-NMR Karakterizasyonu.....	28
Şekil 2.3. 3-HPPK’ nın ¹³ C-APT Karakterizasyonu	29
Şekil 3.1. 3-HPPKM’ nın FT-IR Spektrumu	30
Şekil 3.2. 3-HPPKM’ nın ¹ H-NMR Karakterizasyonu	31
Şekil 4.1. Poli (3-HPPKM- <i>ko</i> -2-HPMA)’ nın FT-IR Spektrumu.....	32
Şekil 4.2. Poli (3-HPPKM- <i>ko</i> -2-HPMA)’ nın ¹ H-NMR Spektrumu	33
Şekil 4.3. Poli (3-HPPKM- <i>ko</i> -2-HPMA)’ nın UV Karakterizasyonu	34
Şekil 4.4. Poli (3-HPPKM- <i>ko</i> -2-HPMA)’ nın TGA Eğrisi	34

Şekil 4.5. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın DSC Eğrisi.....	35
Şekil 4.6. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın Dielektrik Sabitinin Oda Sıcaklığında Frekansla Değişimi.....	35
Şekil 4.7. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın Dielektrik Kaybının Oda Sıcaklığında Frekansla Değişimi.....	36
Şekil 4.8. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın İletkenlik Değerinin Oda Sıcaklığında Frekansla Değişimi.....	36
Şekil 4.9. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın Oda Sıcaklığında $\log \sigma_{ac}$ Değerlerinin Frekansla Değişimi	37
Şekil. 4.10. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın Dielektrik Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi	37
Şekil 4.11. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın Dielektrik Kaybının Sıcaklıkla Değişimi	38
Şekil 4.12. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın İletkenlik Değerinin Sıcaklıkla Değişimi	38
Şekil 5.1. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın FT-IR Spektrumu	39
Şekil 5.2. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ^1H -NMR Spektrumu.....	40
Şekil 5.3. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ^{13}C -APT Spektrumu	41
Şekil 5.4. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın UV Işınlamayla UV-Görünür Spektrumlarındaki Değişim	42
Şekil 5.5. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın TGA Eğrisi	42
Şekil 5.6. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın DSC Eğrisi.....	43
Şekil 6.1. 4-HEPPK' nın FT-IR Spektrumu	44
Şekil 6.2. 4-HEPPK' nın ^1H -NMR Spektrumu.....	45
Şekil 6.3. 4-HEPPK' nın ^{13}C -APT Spektrumu	46
Şekil 7.1. 4-HEPPKM' nın FT-IR Spektrumu	47
Şekil 7.2. 4-HEPPKM' nın ^1H -NMR Spektrumu	48

Şekil 7.3. 4-HEPPKM' nin ^{13}C -APT Spektrumu.....	49
Şekil 8.1. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nin FT-IR Spektrumu	50
Şekil 8.2. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nin ^1H -NMR Spektrumu.....	51
Şekil 8.3. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nin ^{13}C -APT Spektrumu	52
Şekil 8.4. Poli (4-HEBPKM -ko-2-HPMA)' nin UV ışınlamayla UV-görünür bölge spektrumundaki değişim	52
Şekil 8.5. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nin TGA Eğrisi	53
Şekil 8.6. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nin DSC Eğrisi	53
Şekil 8.7. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nin Dielektrik Sabitinin Oda Sıcaklığında Frekansla Değişimi.....	54
Şekil 8.8. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nin Dielektrik Kaybının Oda Sıcaklığında Frekansla Değişimi.....	54
Şekil 8.9. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nin İletkenlik Değerinin Oda Sıcaklığında Frekansla Değişimi.....	55
Şekil 8.10. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nin İletkenliğinin Frekansla Değişimi	55
Şekil 8.11. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nin Dielektrik Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi	55
Şekil 8.12. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nin Dielektrik Kaybının Sıcaklıkla Değişimi	56
Şekil 8.13. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nin İletkenlik Değerinin Sıcaklıkla Değişimi	56
Şekil 9.1. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nin FT-IR Spektrumu	57
Şekil 9.2. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nin ^1H -NMR Spektrumu	58
Şekil 9.3. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nin ^{13}C -APT Spektrumu.....	59
Şekil 9.4 Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nin UV Karakterizasyonu	60
Şekil 9.5. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nin TGA Eğrisi.....	60

Şekil 9.6. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın DSC Eğrisi	61
Şekil 10.1. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın Absorbans Bozulma Yüzdesinin Grafiksel Değişimi	65
Şekil 10.2. Kopolimerlerin TGA Eğrilerinin Karşılaştırılması	67
Şekil 10.3. Kopolimerlerin DSC Eğrilerinin Karşılaştırılması	67



TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. 3-HPPK' nın FT-IR Spektrum Sonuçları	27
Tablo 1.2. 3-HPPK' nın ¹ H-NMR Spektrum Sonuçları	28
Tablo 1.3. 3-HPPK' nın ¹³ C-APT Spektrum Sonuçları	29
Tablo 2.1. 3-HPPKM' nın FT-IR Spektrum Sonuçları	30
Tablo 2.2. 3-HPPKM' nın ¹ H-NMR Spektrum Sonuçları	31
Tablo 3.1. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın FT-IR Spektrum Sonuçları	32
Tablo 3.2. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın ¹ H-NMR Spektrum Sonuçları	33
Tablo 3.3. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın TGA Eğrisinin	34
Değerlendirilmesi	34
Tablo 3.4. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın DSC Eğrisinin Değerlendirilmesi	35
Tablo 4.1. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın FT-IR Spektrum Sonuçları	39
Tablo 4.2. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ¹ H-NMR Spektrum Sonuçları	40
Tablo 4.3. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ¹³ C-APT Spektrum Sonuçları	41
Tablo 4.4. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın TGA Eğrisinin Değerlendirilmesi	42
Tablo 4.5. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın DSC Eğrisinin Değerlendirilmesi	43
Tablo 5.1. 4-HEPPK' nın FT-IR Spektrum Sonuçları	44
Tablo 5.2. 4-HEPPK' nın ¹ H-NMR Spektrum Sonuçları	45
Tablo 5.3. 4-HEPPK' nın ¹³ C-APT Spektrum Sonuçları	46
Tablo 6.1. 4-HEPPKM' nın FT-IR Spektrum Sonuçları	47
Tablo 6.2. 4-HEPPKM' nın ¹ H-NMR Spektrum Sonuçları	48
Tablo 6.3. 4-HEPPKM' nın ¹³ C-APT Spektrum Sonuçları	49

Tablo 7.1. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın FT-IR Spektrum Sonuçları	50
Tablo 7.2. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın ¹ H-NMR Spektrum Sonuçları.....	51
Tablo 7.3. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi	53
Tablo 7.4. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın DSC Eğrisinin Değerlendirilmesi	53
Tablo 8.1. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın FT-IR Spektrum Sonuçları	57
Tablo 8.2. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ¹ H-NMR Spektrum Sonuçları	58
Tablo 8.3. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ¹³ C-APT Spektrum Sonuçları	59
Tablo 8.4. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın TGA Eğrisinin Değerlendirilmesi	60
Tablo 8.5. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın DSC eğrisinin değerlendirilmesi.....	61

KISALTMALAR

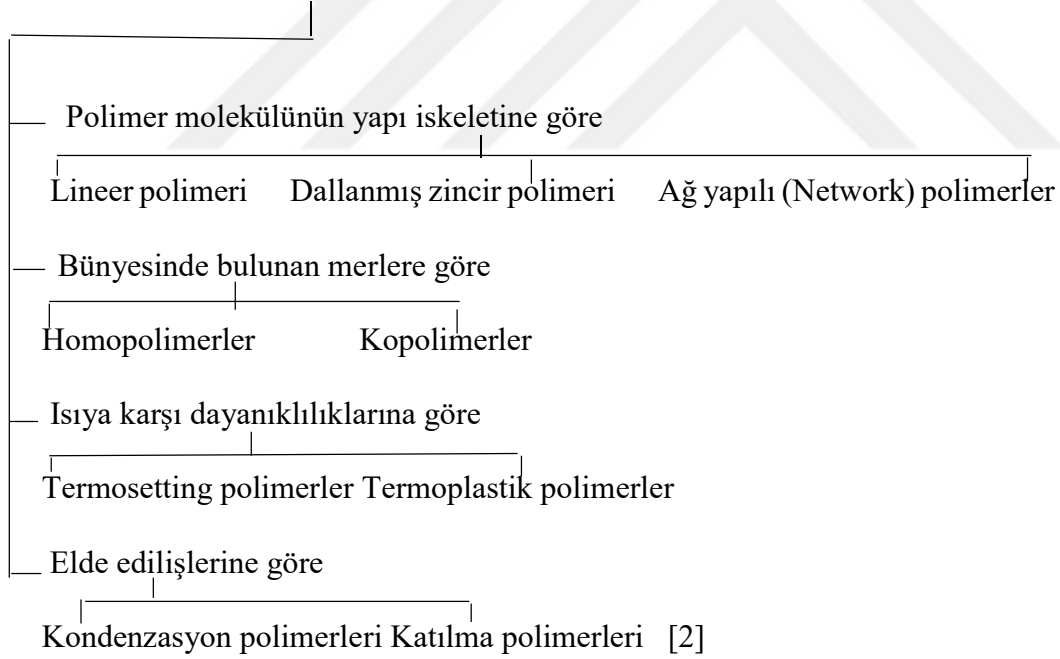
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TGA	: Termogavimetrik Analiz
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür bölge
AIBN	: Azobisisobütüronitril
CRP	: Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu
SRP	: Serbest Radikalik Polimerizasyonu
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
2-HPMA	: 2-Hidroksi propil metakrilat
THF	: Tetrahidrofuran
CDCl₃	: Dötero-kloroform
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
RAFT	: Tersinir Katılma-Bölünme Zincir Transfer Polimerizasyonu
UV	: Ultra Viyole
3-HPPK	: (E)-3-(3-hidroksifenil)-1-(piridin-4-yl) prop-2-en-1-on
3-HPPKM	: 3-(3-okso-3-(piridin-4-yl)prop-1-en-1-yl) phenyl metakrilat
3-HPPKM-ko-2-HPMA	: Poli[3-HPPKM-ko-2-HPMA]
3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL	: Poli[3-HPPKM-ko-2-HPMA]
4-HEPPK	: 3-(4-(2-hidroksietoksi)fenil)-1 -(piridin-4-yl)prop-2-en-1-on
4-HEPPKM	: 4-(2-hidroksietoksi)benzaldehyd Monomer
4-HEPPKM-ko-2-HPMA	: Poli[4-HEPPKM-ko-2-HPMA]
4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL	: Poli[4-HEPPKM-ko-2-HPMA]

1. GİRİŞ

1927 de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1936’da poliakrilonitril, stiren-akrilonitril kopolimeri 1928 de polimetil metakrilat, 1929 da üre-formaldehit reçineleri üretilmiştir. Özellikle II. Dünya savaşında stiren-bütadien kopolimeri polimer teknolojisinin önemli ürünleri olmuşlardır. Polimer çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli yüksek molekül ağırlığına sahip bileşiklerdir. Polimer çok sayıda monomerlerin bir araya gelmesiyle oluşur.[1]

Günümüzdeki polimer yapıları malzemeler, kullanılan diğer malzemelere göre daha ucuz, hafif, kolay şekillendirilebilen, kolayca kimyasal tepkimeler vermeyen ve aşınmalara karşı dirençli oldukları için daha fazla tercih edilmektedir. Günlük hayatımızda çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olan polimerler yaşantımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir.

Polimerlerin Sınıflandırılması :



Polimerin sınıflandırılması ilk kez 1929 yılında Carothers tarafından yapılmış ve polimerin yapısal özellikleri ve monomerin tepkinlik farklılıklarına bağlı olarak kondenzasyon ve katılma polimeri olarak iki sınıfa ayrılarak gruplandırılır [3].

1.1. Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomerlerden polimer sentezlenmesi iki farklı yolla yapılır.

1. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu

2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

a) Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

b) İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu

c) Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu (CRP)

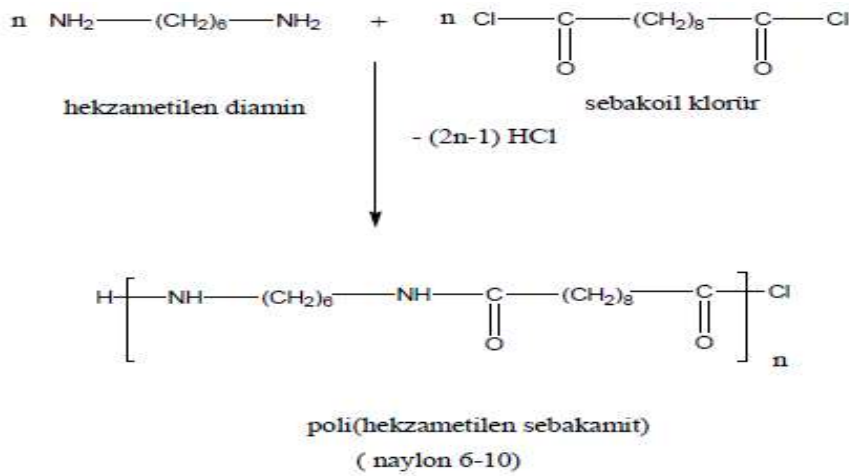
3. Halka Açılma Polimerizasyonu

4. Polikatılma

1.1.1. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonlarına basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu tür polimer reaksiyonlarında yapısında birden fazla fonksiyonlu grup bulunduran moleküller birbirlerine basamaklı reaksiyonu ile birleşerek daha iri molekülleri oluştururlar. Kondenzasyon reaksiyonlarında genellikle -OH, -COOH, -NH₂ gibi farklı fonksiyonel gruplar bulunur. Bu kondenzasyon polimerizasyon reaksiyonları esnasında H₂O, NH₃, CO₂ gibi küçük moleküller yapıdan ayrılır. Kondenzasyon polimerizasyonlarında eğer H₂O açığa çıkarsa bu reaksiyona dehidratasyon tepkimesi denir.

Kondenzasyon polimerizasyonlarına reaksiyonlarına genellikle proteinlerin, selülozun, naylon, polyester oluşumunu örnek olarak verebiliriz.



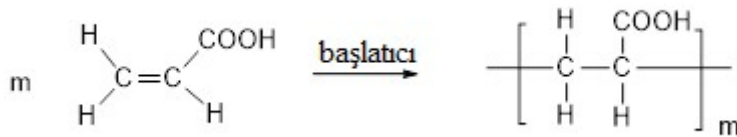
Şekil 1.1. Naylonun Kondenzasyon Polimerizasyonu ile Naylon Oluşum Reaksiyonuna Bir Örnek

1.1.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Monomerler birbirine bağlandığında oluşan polimer dışında başka yan ürünlerin oluşmadığı polimerleşme reaksiyonlarına zincir polimerizasyonu denir. Katılma polimerleşmesi verebilmesi için yapının içinde ikili ya da üçlü bağların olması gerekir. Polimerleşme reaksiyonu sırasında bu bağlardan biri açılarak diğer moleküllerde bu açılan bağın üzerinden birbirine bağlanarak zincir büyütür polimerizasyon reaksiyonu devam ettirir. Büyüme tepkimeleri her daim aktif zincirler ile monomer molekülleri arasında meydana gelir. Polimerizasyon reaksiyonun ilk dakikalarında yüksek mol kütlesine sahip polimer oluşur, ancak moleküllerin büyüklükleri farklılık gösterir, bundan dolayı ortalama molekül ağırlığı kavramı kullanılır.

Basamaklı polimerizasyon ile katılma polimerizasyonu arasındaki çok önemli farklar vardır. Basamaklı polimerleşme reaksiyonlarında minimum birden fazla fonksiyonel grup içeren monomerler kullanılırken, katılma polimerizasyon reaksiyonlarında ise başlatıcının kullanıldığı bir başlama, aktif merkezlerin moleküllere katıldığı bir büyüme ve polimer moleküllerinin oluştuğu sonlanma basamaklarını bulundurmaz.

Katılma polimerizasyonlarında başlatma basamaklarında farklı radikalik, katyonik, anyonik kaynaklar ve benzeri gibi kimyasal yollarla ısı, ışık gibi kaynaklarla da olabilir.



Şekil 1.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

1.1.3. İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu

Bu çeşit polimerizasyonlar genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. İyonik polimerizasyon reaksiyonları, radikal polimerizasyonlarına göre daha hızlıdır. İyonik polimerizasyonda katalizörler su, alkol gibi proton verebilen veya alabilen polar çözücülerde değil de metil klorür gibi aprotonik çözücülerde aktivasyon gösterir.

İyonik polimerizasyon reaksiyonları, serbest radikal polimerizasyonları gibi başlama, büyüme, sonlanma basamakları üzerinden ilerler. İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesinde artı ya da eksi yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu katılma polimerizasyonu çeşitlerindendir.

Monomer molekülleri, zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere radikalik polimerizasyona benzer şekilde katılarak polimer molekülünü büyütür. Aktif merkezin yükü eksi ise anyonik katılma polimerizasyonu, artı ise katyonik katılma polimerizasyonu terimleri kullanılır. İyonik polimerizasyonların da çifte bağın etrafındaki süstitüe grupların etkisi ile yüklü bir yapı meydana gelir. Zincir polimerizasyonu radikalik, anyonik veya katyonik olarak meydana gelebilir. Serbest radikal polimerizasyonuna karşı seçicilikleri yoktur. Ancak iyonik polimerizasyonlara karşı seçici davranırlar. İyonik polimerizasyon reaksiyonlar elektrostatik kuvvetlerden etkilenir ve bu tip reaksiyonlarda reaksiyon hızı, ortamın polaritesi, iyon çifti yakınlığı ve iyonik solvasyonu ile değişir. İyonik polimerizasyonda büyüme iyon çiftinin bulunduğu yerden olur ve iyon çiftlerinin yüksek dielektrik sabitli bir ortamda çözünmesiyle reaksiyon hızı artar.

Monomerdeki yan grup çift bağdan elektron çekici bir grupsa (karbonil, nitril, nitro, fenil grupları gibi) böyle monomerler anyonik polimerizasyon verme eğilimindedirler. Alkali metaller (Na, K, Li gibi), organometal bileşikler (n-bütill-Li, R.MgX), KNH_2 gibi bileşikler anyonik polimerizasyon başlatıcılarıdır. Monomerdeki yan gruplar çift bağa elektron verici gruplar ise (alkoksi, -OR, fenil grupları gibi) böyle monomerler katyonik polimerizasyon verme eğilimindedirler. Kuvvetli protonik asitler (HClO_4 , H_2SO_4), bir ko-katalizörle birlikte Lewis asitleri (AlCl_3 , SnCl_4 vs.) katyonik polimerizasyon başlatıcılarından bazılarıdır.

1.1.4. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonun en önemli çeşitlerinden biri de serbest radikal katılma polimerizasyonudur. Bu polimerizasyonla çiftlenmemiş elektron içeren elektriksel olarak nötral serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonlardır. Bu çeşit polimerizasyonlarda doymamış monomerler farklı zincir reaksiyonu

verirler. Bu serbest radikal katılma polimerizasyonda, zincirin büyümesi gerçekleşirken, aktif merkezi içeren zincire birçok monomerin bağlanmasıyla büyümeye başalayarak devam eder.

1.1.4.1.Başlama

Başlama basamağının gerçekleştirilmesi için bilinen en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcının ilave edilmesi olayıdır. Başlama basamğında inorganik, organik, redoks ve diazo bileşikleri başlatıcı çeşitleri kullanılır. Bu başlatıcı çeşitlerine örnek olarak benzoil peroksit, azobisizobütironitril (AIBN) verilebilir. Bu organik başlatıcılar 60°C ila 80°C sıcaklık aralığında reaksiyonlara göre kolaylıkla parçalanarak radikaller oluşturur.

1.1.4.2.Büyüme

Başlama basamağında başlayan zincir radikali monomer moleküllerinin eklenmesi ile büyür ve reaksiyon boyunca yüzlerce veya binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Böylece zincirlerin büyümesi olayı gerçekleşir.

1.1.4.3.Sonlanma

Radikallerin ortadan kalkmasıyla polimer moleküllerinin oluşması sonlanma aşaması olarak isimlendirilir ve sonlanma ne tür olursa olsun, sonuç olarak ölü polimerler meydana gelir. Sonlanma için iki olası çeşit söz konusudur.

1.1.4.3.1. Birleşme ile sonlanma

Bu sonlanma çeşitinde iki zincir ucundaki radikalik birimlerin birbirine bağlanarak sonlanması gerçekleşir.

1.1.4.3.2. Orantısız sonlanma

Bu sonlanmada çeşitinde hidrojen radikali transferi ile iki polimer molekülünün oluşumuyla gerçekleşen sonlanmadır. Bu moleküllerden birinde doymuş, diğesinde ise doymamış uç gruplar bulunur.

1.1.5. Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu (CRP)

Bu tür polimerizasyonda yine başlatıcılar kullanılır. Ancak reaksiyon mekanizmalarından dolayı ortamdaki radikal derişimleri oldukça düşük olur. Radikaller oluştuktan sonra birkaç monomer katar ve tekrar kaybolur. Başlangıçtaki başlatıcının tamamına yakını kısa sürede radikal oluşturarak hemen bütün zincirlerin aynı anda büyümeye başladığı bir polimerizasyon türüdür. Böylece zincirler bir birine yakın büyüklükte olur, yani heterojenlik indisi bire yaklaşıır.

1.1.6. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Önemli bir kontrollü radikalik polimerizasyonu tekniğı de ATRP ‘dir. Atom transfer radikal polimerleşmesi, kontrollü radikal polimerleşmesinde en fazla kullanılan tekniklerden biridir. 1995 yılından sonra atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile ilgili çalışmalar yoğunlaşmıştır. Başlatıcı olarak farklı aktif halojen bileşikleri kullanılarak ATRP ‘de monomerler istenilen parçalar halinde bir araya getirilebilir. ATRP yöntemi deneysel olarak kolay gerçekleştiğı için kontrollü polimerleşme reaksiyonlarında kullanılmaktadır.

ATRP yöntemi çoğunlukla susuz ortamlarda uygulanmakla birlikte suyun reaksiyonu engellediğı ile alakalı bir bilgi yoktur. ATRP başlatıcıları genel olarak α -halokarbonil bileşikleri, benzilik halojenürler, aromatiksülfonil klorürler gibi aktif halojen taşıyan bileşiklerdir. Bu tür bileşikler iki farklı yükseltgenme basamağına sahip metallerle uygun bir ligantın verdiği komplekslerin katalizörlüğünde dengede radikaller oluşturur. Böyle reaksiyonların radikal oluşturma basamağının hız sabiti radikalın yok olma hız sabitinden çok çok küçüktür. Bu nedenle dengede radikal derişimi çok küçük olur. Polimerizasyonun hızı, başlatıcının yapısına, katalizör aktifliğine,

monomerlerin yapısında bulundurduğu fonksiyonel gruplara, çözücünün polaritesine ve sıcaklığına bağlı olduğunu görülmektedir.

1.2. ATRP’de Kullanılan Bileşikler

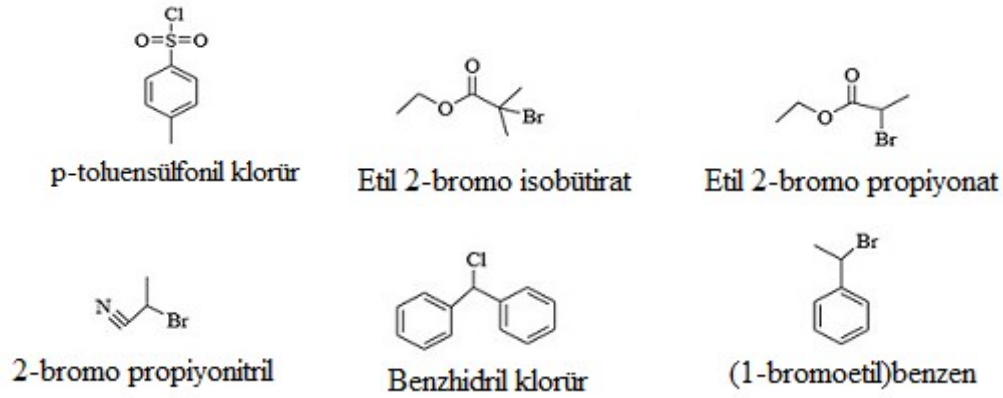
1.2.1. Monomerler

Birçok farklı monomer ATRP yöntemi ile polimerleştirilmiştir. Üretilen radikalleri meydana getiren sübstitüentlere stiren, metilakrilat, dienler, akrilonitril ve diğer farklı monomerler örnek verilebilir [4]. ATRP’de kullanılan monomerler stiren ve metilmetakrilat türevleridir.

1.2.2. Başlatıcılar

Reaksiyonda başlatıcının etkisi ATRP’nin amacı için önemlidir. Reaksiyonda kullanılan başlatıcılar başlatılan zincirlerin sayısını tayin eder. Başlama adımında organik halojenür R-X’den halojenür ayrılarak geçiş kompleksine geçer. Aktarılan atomlar sonucu R* radikali oluşur ve bu işlemi alkene katılmalar izler. Daha sonra geçiş metalinden bir ürün radikale geriye dönerek bağlanır. Seçilen başlatıcı yan reaksiyonlara izin vermemelidir. Ayrıca ATRP’de kullanılan başlatıcının çok aktif olması gerekir. Genellikle indüktif ve rezonans stabil sübstitüentlerle alkil halojenür ATRP için en iyi başlatıcılardır. ATRP mekanizmasının amacı bir polimer zinciri ucunda R alkil grubu diğer ucunda halojenin olmasıdır.

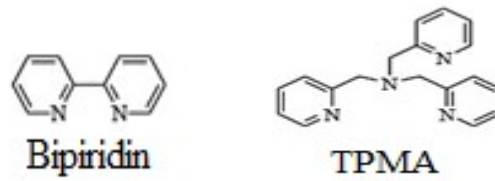
Eğer fonksiyonel polimerler isteniyorsa reaksiyon ortamına fonksiyonel gruplar içeren başlatıcılar kullanmaktır. ATRP kataliz sistemiyle reaktif olabilen halojen grup sonlu polimer zincirleri makro başlatıcı olarak da kullanılabilir. Bu şekilde blok ve graft polimerler sentezlenmiştir [5]. Başlatıcılar, monomerlere göre daha az miktarlarda (yaklaşık olarak % 1) kullanılırlar [6]. Monomer ile kalıp molekül arasındaki etkileşimlerin çok zayıf olduğu durumlarda çok yüksek sıcaklıklara çıkılmaması gerekmektedir. Bu şartlarda, ısı bozunma yerine UV bozunma seçilmektedir [7].



Şekil 1.3. ATRP Reaksiyonlarında Kullanılan Bazı Başlatıcılar

1.2.3. Ligandlar

Genellikle fazla elektron veren ve metalin yükseltgenmesini sağlayan ligandlar polimerleşme işlemlerini hızlandırır. Genellikle metalin çevresini saran ve alkil halojen radikalinin yaklaşmasını engelleyen ligandlar ATRP için zayıf ligand türleridir. Geniş çaplı kullanılan ligandlar ve türevleri: 2,2-bipiridin ve azot bağlı ligandlar, tetrametil etilen daimin (TMEDA), tris [2-diametilamino etilamin (Me-TERN)] ve alkil piridil metanimindir [8].



Şekil 1.4. ATRP' de Kullanılan Bazı Ligandlar

1.2.4. Katalizörler

ATRP' de atom transfer dengesinin sağlanabilmesi için ATRP' nin en önemli noktasını meydana getirir. Bu nedenle ATRP'nin en önemli ögesi katalizörlerdir. Bir geçiş metal katalizörünün etkili olabilmesi için aşağıdaki şartları sağlaması gerekir:

1. Ligand, metal ile güçlü bir kompleks oluşturabilmeli
2. Metalin bir halojene karşı ilgisi olmalı
3. Metalin koordinasyon küresi, oksidasyon sonucunda bir halojen barındırabilecek kadar yeterince geniş olmalı
4. Koordinasyon sayısını arttırabilmeli
5. En az iki değişebilen yükseltgenme basamağına sahip olmalıdır.

1.2.5. Çözücü

Radikal polimerizasyon çözücü etkilerine iyonik reaksiyonlardan daha az duyarlıdır. Bununla birlikte katalizörün yapısı ve reaktivitesi çözücü tarafından şiddetli bir şekilde etkilenir.

Su hem homojen hem de heterojen şartlar altında kullanılabilir. Her iki halde de ortama uygun katalizör sistemi kullanılmalıdır. Aktive edici ve deaktive edici monomerin bulunduğu ve polimerizasyonun da olduğu uygun derişimlerde olmalıdır.

1.2.6. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı

ATRP de sıcaklığın artmasıyla radikalın çoğalma hız sabiti ve atom transfer sabiti artacağından polimerizasyonun hızı artar. Polimerizasyon hızının artması sonucu diğer yan reaksiyonların meydana gelişinde de küçük bir artış olur [9]. Yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünürlüğü hızla artar ve katalizörün bozunması gibi bir durum söz konusu olabilir [10]. Bu sebeple sıcaklık artışının farklı avantaj ve dezavantajları söz konusudur. Sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişiklik gösterir.

1.2.7. Kopolimer

İki veya daha fazla monomer beraber polimerleştğinde kompleks bir kopolimerizasyon polimeri oluşur. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri homopolimerlerinkinden farklıdır, bu farkın ölçüsü kopolimerlerin bileşimine bağlıdır. Genellikle kopolimerler kendilerini meydana getiren homopolimerlerin özelliklerine sahiplerken, blok ve graft kopolimerler homopolimerlerinin her ikisinin birden özelliklerini de gösterirler. Çünkü bunların segmentleri polimer zincir boyunca dağınık olarak yerleşmiş olup düzenli bir şekile sahip değildirler. Bu sebeple de birçok kopolimer amorf turlar.

İki polimerin monomerlerinin bir polimer zincirinde beraber bulunması kopolimerin bazı özelliklerini değiştirebilir ya da bu polimere yeni özellikler kazandırabilir.

Kimyasal yapıları farklı olan X_1 ve X_2 gibi iki monomer polimer zincirindeki diziliş biçimlerine bağlı olarak rastgele, ardışık, aşırı veya bir blok kopolimer verebilir.

- $-X_1-X_2-X_2-X_1-X_1-X_1-X_2-X_1-$ **Rastgele Kopolimer**
- $-X_1-X_2-X_1-X_2-X_1-X_2-X_1-X_2-$ **Ard arda Kopolimer**
- $-X_1-X_1-X_1-X_1-X_2-X_2-X_2-X_2-$ **Blok Kopolimer**
- $-X_1-X_1-X_1-X_1-X_1-X_1-$ **Aşırı Kopolimer**
 $\begin{array}{c} | \\ X_2 \\ | \\ X_2 \end{array}$

1.3. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.3.1. Isısal Geçişler

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirliklerini belirleyen birimlerdir. Kısmen kristal polimerlerin katı halde kullanılabilmesi için ortam çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m ' in altında olması gerekir. Diğer yandan polimer plastik olarak kullanılacak ise her zaman yumuşama sıcaklığının üzerinde erime sıcaklığının altında bir sıcaklıkta olması gerekir.

Polimerlerin erime sıcaklıkları polimerleri katı halden sıvı hale dönüştürür. Yumuşama sıcaklığında ise polimer katı halden elastik bir hale geçmesine sebep olur. Polimerlerin ısısal geçişleri belirleyebilmek için polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimlerini gözlemlemek gerekir. Örneğin kırılma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi erime sıcaklıklarını ortaya çıkarır böylece bu büyüklük bulunmuş olur. Ancak gerek T_g gerekse T_m 'in belirlenmesi ve kolay sonuç alınması için termal yöntemlerden Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan tekniklerdir.

1.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre koşullarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden oluşur. Biri örnek diğeri referans maddesine aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları sıcaklıkları sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlı olan güçler arasındaki fark enerji değişimi hızını ölçer ve bunu zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

1.3.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel Termal Analizde, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farkı ölçer. Polimerik olan numune ısıtılırken ekzotermik bir olay ortaya çıkarsa numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından biraz daha fazla yükselecektir.

Polimerik olan numune ısıtılırken endotermik bir olay meydana gelirse tersi yönde bir sıcaklık farkı oluşur. DTA ölçümlerinde katı veya sıvı maddeler kullanılabilir.

1.3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA da kullanılan maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne “termogravimetri” denir. Bir termogravimetri deneyinde ölçülebilen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Bu yöntemde termal kararlılığı ölçerken termogravimetrik analiz tekniği kullanılır.

Termogravimetri, bir polimerin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme ve kaydetme tekniğidir. Eğer sabit ısıtma hızında sıcaklık ile ağırlık kaybı incelenirse buna “dinamik termogravimetri” sabit sıcaklıkta zamanın fonksiyon çeşiti olarak ağırlık kaydediliyorsa “izotermal termogravimetri” denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) ve yüzdece atık miktarı kolaylıkla belirlenebilir.

1.3.5. Polimerlerin Degrasyonu

Yapısında C, H, O ve N gibi küçük molekül ağırlıklı elementlerden oluşan polimerler belirli bir sıcaklığa kadar yapı ve özelliklerini korurlar. Birçok polimerin kullanılabilirliği 100-200°C’ ye kadardır. Sıcaklık çok fazla miktarda arttırılırsa polimerin yapısı bozulur veya kısmen küçük parçalara ayrılır. Polimerlerin dışarıdan etkilerle bozulması veya parçalanması olayı sonucu degradasyon gerçekleşir. Degrasyon çeşitleri;

- Termal degradasyon: Sıcaklığın etkisi ile meydana gelir.
- Foto degradasyon: Işığın etkisi ile meydana gelir.
- Radyoaktif degradasyon: Yüksek enerjili radyasyon sonucu oluşur.
- Mekanik degradasyon: Farklı yüksek mekanik güçlerin etkisi sonucu oluşur.
- Kimyasal degradasyon: Kimyasal reaksiyonların sonucu olarak meydana gelir.
- Biyodegradasyon: Enzim ve bakterilerin etkisiyle meydana gelen olaya biyodegradasyon denir.

1.4. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

Polimere dışardan bir elektrik alanı uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahip olan polimer “dielektrik” olarak sınıflandırılır. Dielektrik sabiti iki elektrik yükü arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir ölçüdür. Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler yalnızca uygulanan elektrik ortamından etkilenirler. Böylelikle elektronlar ile atomlar kendi arasında yer

değiştirir. Bu olayın sonucunda elektriksel yük merkezleri kayar ve kutuplaşma meydana gelir. Meydana gelen elektriksel dipoller dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için bu malzemeler kondansatör yapımında kullanılır. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni ise elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir [11].

Polarizasyon; elektrik izolasyon malzemelerinin bir özelliğidir ve malzemelerin yapısından kaynaklanır. Bir elektrik alanında bulunan polimerler belirli derecelerde polarize olabilirler. Bir malzemede polarizasyon olayının derecesi, ϵ (Dielektrik sabiti)'ni gösterir. Polarizasyon derecesi dış elektrik alanın etkisi ile yönlendirilen dipollerin büyüklüğüne bağlıdır. Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılmış olan çalışmalarda genelde dielektrik sabitinin frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Polimerlerin dielektrik sabiti genellikle 1.9-2.0'dan büyüktür aynı zamanda frekanstan, sıcaklıktan etkilenmektedir [12].

1.5. Ultraviyole Ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Organik bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında UV ve görünür bölgede spektroskopisi en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Nitel ve nicel analizde en çok kullanılan ölçüm yöntemlerinden biride UV ve görünür bölgede spektroskopisidir. Ultraviolet (morötesi) ışınları elektromanyetik spektrumda X-Ray ile Görünür Bölge arasında yer alır. UV ışınlarının dalga boyları 100 ile 400 nm aralığındadır. 400 ile 800 nm arası görünür bölge aralığıdır [13]. UV ışınlarının soğurulması maddede elektronik geçişlere sebep olur. (Elektronların düşük enerjili temel hal orbitallerinden yüksek enerjili uyarılmış hal orbitallerine geçmesi olayı). Soğurulan bu enerji daha sonra ısı, ışın, kimyasal tepkime olarak geri verilir. Molekül orbitalleri σ , π ve n orbitalleridir. σ , π orbitalleri oldukça yüksek enerjili orbitallerdir ve bu orbitallerin bağ yapamayanlarına anti bağ orbitalleri denir.

Bağ yapmayan elektron çifti taşıyan moleküllerde n orbitalleri görülür. Bir molekülde belli bir dalga boyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu fonksiyonel gruplar vardır. Bu gruplara kromofor denir. [14].

1.6. Konuyla İlgili Literatür Çalışmaları

Literatürde kalkonlar üzerinden polimer hazırlanması ve bunların halka açılma polimerizasyonları ile ilgili önemli çalışmalar mevcuttur.

2004 yılında P. Selvam ve S.Nanjundan' ın yaptıkları çalışmada: ışıkla çapraz bağlanabilen fonksiyonel gruplara sahip monomerler ve trietil aminnin olduğu ortamda amino kalkonlar sentezlemişlerdir. Bu monomerlerden sentezledikleri polimerlerin yapıları UV, IR, ^1H , ^{13}C -NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir [15].

1969 yılında S. V. Tsukerman, V. D. Orlov ve V. F. Lavrushkin yaptıkları çalışmada: selenopen maddesini içeren ve 3-pridil, 2-furil, 2-pirrolil, 2-tienil gibi analogları ihtiva eden maddelerin hekzan ve etanol içindeki çözeltilerinin UV absorpsiyon spektrumlarını ölçüp tartışmışlardır[16].

2002 yılında yaptıkları bir çalışmada N. Dicesare ve Joseph R. : 1,5-difenilprop-2-en-1-one ve 1,5-difenilpenta-2,4-dien-1-on yapılarına dayanan iki yeni floresan özellik gösteren kalkon analoglarını sentezlemişlerdir. Sentezlenen kalkon içeren yapıların farklı PH larda florensans özelliklerini incelemişler [17].

2005 yılında Sung-Hoon Kim ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada: Sentezlemiş oldukları kalkonları açilliyerek fotokrossling özelliğine sahip spiroksazin polimerlerini sentezlemişlerdir. Kalkon kısmı içeren 9 yeni spiroksazin polimerlerinin fotokromik davranışlarını incelemişler ve UV ile karakterize etmişlerdir[18].

2013 yılında S. A. El-Daly, Abdullah M. Asiri, Khalid A. Alamry ve Abdullah Y. Obaid yapmış olduğu bir çalışmada: (E,E)-2,5-bis(4-metoksistril)pirazin (BMSP) maddesinin DMSO, THF, n-hekzan, CHCl_3 gibi çözeltilerinde, fotokimyasal kuantum verileri hesaplamışlardır. Lazer aktivitesi ile UV-görünür bölge ve flüoresans özelliklerini incelemişlerdir [19].

2007 yılında Muthusamy Tamilvanan ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada: 4-metakriloiloksifenil-4p-florostiril keton ve 4-metakriloiloksifenil-4p-etilstiril ketonları, çapraz bağlanan bir grup ile trietilamin varlığında hidroksi kalkonları metakriloil kloroid ile reaksiyona konarak sentezlemiştir. Sentezlenen monomerler etil metil keton (EMK) ve başlatıcı olarak

benzoilperoksit kullanılarak 70°C de polimerize etmişler. Bu polimerlerin kimyasal yapılarını ultraviyole, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ile karakterize etmişler. Sentezlemiş oldukları fotokopolimerlerin termal kararlılıkları termogravimetrik analizlerle belirlemişlerdir. Sentezlenen polimerlerin fotoçapraz bağlanmalarını araştırarak, iki polimerin yaklaşık 10-15 dk içerisinde çapraz bağlandığını ve bu çapraz bağlanan polimerlerin tekrar aynı çözücüde çözünmediğini gözlemlemişlerdir [20].

2005 yılında W. D. Seo, Jin Hyo Kim ve Jae Eun kang' ın yapmış oldukları bir çalışmada: Glukozidaz inhibitörlerinin yeni bir sınıfı olarak sülfonamid kalkonlarını sentezlemişlerdir. A-glukozidaz'a karşı en iyi inhibitör olarak 4-(p-tolüensülfonamit)-3,4-dihidroksi kalkonu göstermiştir. Bu kalkonların kinetikleri üzerine çalışmışlardır [21].

2007 yılında Krisztina Pail ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada: Metil ve alkoksi sübstitüentleri ile (-)-trans kalkon epoksit ve türevlerinin yapılarını UV-Vis absorpsiyonu ve dairesel dikroizm spektrumlarını ölçmüşlerdir. Aromatik halkaların orta konumları belirleyerek $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$, $n_{epoksi}-\pi^*$ geçişlerini incelemişlerdir [22].

2002 yılında Mihara T. , M. Tsutsumi ve N. Koide yapmış oldukları bir çalışmada: 4-karboksi-4-hidroksil kalkon ve türevlerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu kalkonların ¹H-NMR, termal özellikleri ve diferansiyel kalorimetrelerini ölçerek tartışmışlardır [23].

J. N. Domínguez ve arkadaşları 2005 yılında yaptıkları bir çalışmada: Bir seri sülfonamid kalkonlarını sentezlemişlerdir. Bunların kültürlenmiş plasmodium falciparum parazitlerine karşı davranışlarını incelemişlerdir. Bu çalışmada en aktif bileşik 1 [4'-N (2 ", 5'-diklorofenil) sülfonil-amitfenil] -3-(4-metilfenil)-2-propen-1-1 4i olarak sonuçlanmış. Bu çalışmada yalnızca tek bir bölgede etkili olan, ilaçlara karşı direncin hızlı bir şekilde başlayışını geciktirmeyi amaçlamışlardır [24].

1999 yılında Ahmed Rehab ve Nehal Salahuddin' in yapmış oldukları bir çalışmada: Sentezlemiş oldukları polimerlere bağlı kalkon kısımlarının ışığa karşı duyarlılıklarını inceleyerek bunların fotoaktivitesi üzerine çalışmışlar. Hazırlanan polimerlerin çapraz bağlanma oranları, yapıları ve kopolimerizasyonlarını; farklı çözücüler, farklı konsantrasyonlar ve farklı

sıcaklıklar gibi koşullar altında incelemişlerdir. Hazırlanan monomer ve polimerlerin yapılarını farklı spektroskopik yöntemlerle ve mikro analizler ile incelemişlerdir. Polimerlerin termal kararlılıklarını, azot atmosferi altında termogravimetrik analiz ile ölçmüşlerdir [25].

2009 yılında Mustafa Ceylan ve Esra Fındık' ın yapmış oldukları bir çalışmada: Cis-bisiklo[3.2.0]hept-2-en-6-one ile arilaldehit (2a-k)' yı reaksiyona koyarak bir dizi (3a-k) kalkon türevini sentezlemişlerdir. Sentezlenen kalkonun FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ile analizlerini yapmışlar [26].

2006 yılında S.Shettigar ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada: 1,5-[di(4-metoksifenil)]penta-one, 1,5-[di(4-klorofenil)]penta-one ve 4-dien-3-one kalkonlarını sentezlemişlerdir. Bu yapıların optik özellikleri 7ns lazer kullanılarak Z- tarama tekniği ile incelemişlerdir [27].

2006 yılında Cheng-Gang Niu ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada: Floresans su sensörü bazlı kalkon üretmişler. 4'-N-Ndimetilamaino-4-metakriol amino (DMC) kalkonunu; akrilamid, hidroksietil metakrilat ve trietilen glikol dimetakrilat ile cam yüzeye kopolimerleştirmişler. DMC kopolimerinin floresans yoğunluğu sırasıyla aseton, etanol ve asetonitril, çözücülerinde inceleyerek karşılaştırmışlar [28].

K. Subramanian ve S. Nanjundan 2001 yılında yapmış oldukları bir çalışmada: Işığa duyarlı kopolimer sentezleyerek bu kopolimerin karakterizasyonu yapmışlar. Glycidyl metakrilat ile 4-akrilofenil-40-metoksi siteril ketonunu metil etil keton solventini kullanarak 70 °C de kopolimerleştirmişler. Kopolimerin yapısı UV, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ile karakterize etmişlerdir. Bu kopolimerin ağırlık ve ortalama molekül ağırlıklar jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlenerek termogravimetrik analizlerini yapmışlar [29].

2. MATERYAL VE METOT

2.1.Cihazlar

- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometre
- ^1H -NMR spektrumlarının alınması için AVANCE III Bruker marka 400 MHz ^1H ve 100 MHz ^{13}C -NMR spektroskopisi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 termobalans
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- Dielektrik ölçümler için Quadtech 7600 Precision LCR meter
- Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model etüv
- Absorbans ölçümü için UV cihazı
- Evaporatör
- Buz banyosu
- Isıtıcıli manyetik karıştırıcı karıştırma
- Polimerizasyon reaksiyonları için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı)

Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kâğıdı ve küçük numune şişeleri.

- Spatül, kıskaç, üçayak, pens, termostat vb.

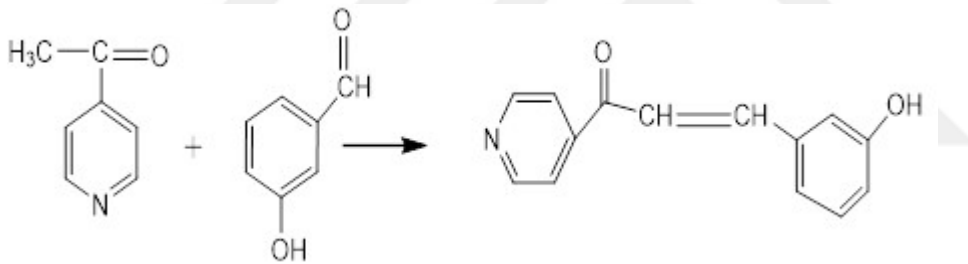
2.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Başlatıcılar: Radikalik polimerizasyon için AIBN (Azobisisobutironitrile)
- Kurutucular: Susuz magnezyum sülfat ($MgSO_4$)
- Kimyasallar: 4-Asetil piridin, 3-Hidroksibenzaldehid, 4-(2-Hidroksietoksi) Benzaldehid, 4-(N,NDimetilamino) piridin, Metakrilolil klorür, HCL, 2-Hidroksipropil metakrilat, NaOH, $Sn(oct)_2$, Laktit
- Çözücüler: 1,4-dioksan, tetrahidrofuran, metanol ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform, DMSO, (D-kloroform, D_6 -DMSO)
- Çöktürücüler: Dietileter, n-hekzan, Su
- İnert gaz: Argon gazı

2.3. 3-Hidroksibenzaldehit-Piridin Kalkon Sentezi

0,56 g (4,62 mmol) 4-Asetil piridin ve 5 ml metanol bir reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 0,61 g (5,49 mmol) 3-Hidroksibenzaldehid eklendi. Sıcaklık buz banyosu kullanılarak 0°C ile 5°C arasında sabit tutuldu. 5 mL metanol ve 0,1 N 15mL’lik NaOH karıştırılarak devam eden reaksiyona damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında bırakılarak 24 saat devam ettirildi. Sonlandırılan reaksiyon 100 mL saf su içerisine ilave edildi.

Üzerine %15’lik HCl çözeltisi damla damla ilave edilerek pH 6 civarına geldiğinde ürün çökerek elde edildi. Süzme yapılarak dietil eter ile yıkanıp 40°C de vakum altında kurutuldu. Ürünün ($C_{14}H_{11}NO_2$) verimi %80 (0.9 g), erime noktası 179-182 °C olarak hesaplandı. 3-HPPK’ın sentez reaksiyonu Şekil 1.5’de verilmiştir. Elde edilen ürünün yapısı FT-IR ve NMR teknikleri ile karakterize edildi.

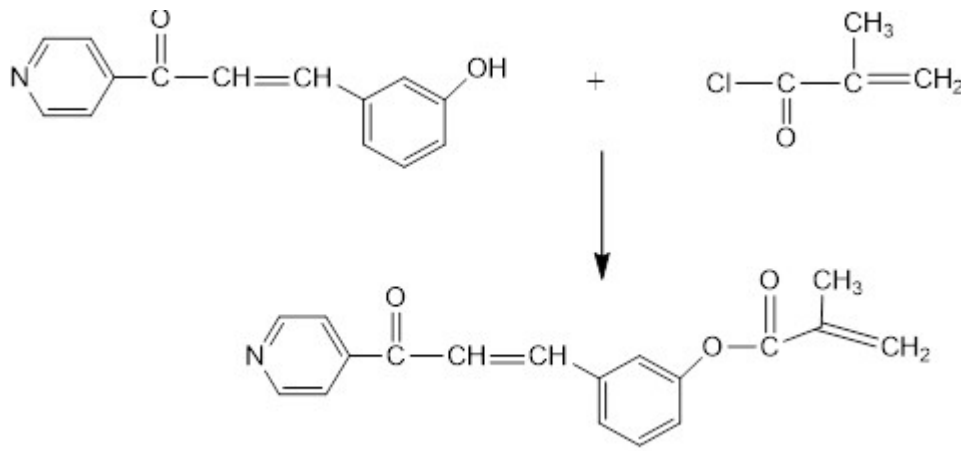


Şekil 1.5. 3-Hidroksibenzaldehit-piridin Kalkonunun Sentez Reaksiyonu

2.4. 3-Hidroksibenzaldehit-piridin Kalkon Monomer Sentezi

0,669 g (2 mmol) 3-HPPK ve 10 mL THF ile reaksiyon balonuna alındı. Kalkon molünü %15 fazlası kadar 0,248 g (2,33 mmol) 4-(*N,N*-Dimetilamino)piridin katalizörü ile reaksiyon balonuna eklendi. Sıcaklık buz banyosu kullanılarak 0°C ila 5°C arasında sabit tutuldu. Devam eden reaksiyona kalkon molünün %10 fazlası kadar metakriloil klorür yani 0,228 g (2,2 mmol) metakriloil klorür alınarak devam eden reaksiyona damla damla ilave edildi. Reaksiyon 3 saat buz banyosunda götürüldükten sonra oda koşullarında 24 saat devam ettirildi.

Reaksiyon süzildükten sonra tuz ayrılarak elde edilen maddenin çözücüsü evaporatör ile vakum altında 30° C de bir miktar uçurulduktan sonra ürünün 10 katı kadar soğuk su ile bir behere alınarak karıştırıcı düzeneğinde damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Çöken monomer süzildükten sonra iyice soğuk su ile yıkanarak etüvde 40°C de vakum altında kurutuldu. Ürünün (C₁₈H₁₅NO₃) verimi %96 (0.85 g), erime noktası 155-158 °C olarak hesaplandı. 3-HPPKM' nin sentez reaksiyonu Şekil 1.6'de verilmiştir. Elde edilen ürünün yapısı FT-IR ve NMR teknikleri ile karakterize edildi.

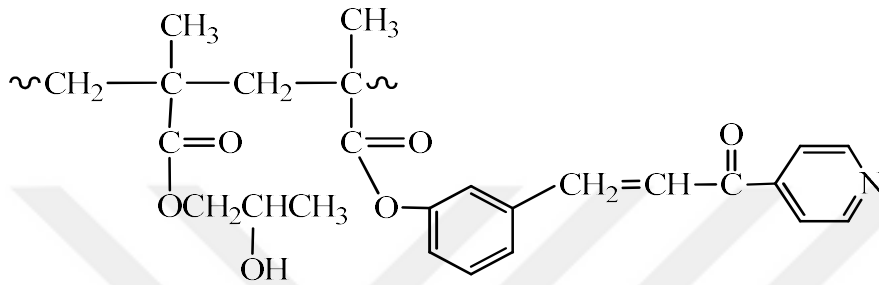


Şekil 1.6. 3-Hidroksibenzaldehit-piridin Kalkondan Metakrilat Monomerinin Sentez Reaksiyonu

2.5. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA) Polimerinin Sentezi

0,700 g (1mmol) 3-HPPKM ve bunun katı 1,380 g (4 mmol) 2-hidroksipropil metakrilat alınarak bir polimer tüpüne alındı. Üzerine 2-HPMA'nın % 1 i kadar AIBN başlatıcısı 1mL dioksan eklenerek argon gazından geçirildi. Reaksiyon yağ banyosunda 70°C de 5 saat devam ettirildikten sonra kıvamlaşan sarı renkdeki reaksiyon sonlandırıldı.

Kıvamlaşan polimer biraz daha dioksan eklenerek seyreltikden sonra soğuk hekzan içerisine damla damla karıştırılarak ilave edildi. Çöken polimer süzülüp kurutuldu. Polimer THF de tekrar çözüp soğuk hekzanda çöktürüldü. Polimer etüvde 40°C de kurutuldu. Elde edilen ürünün yapısı FT-IR ve NMR ile karakterize edildi.

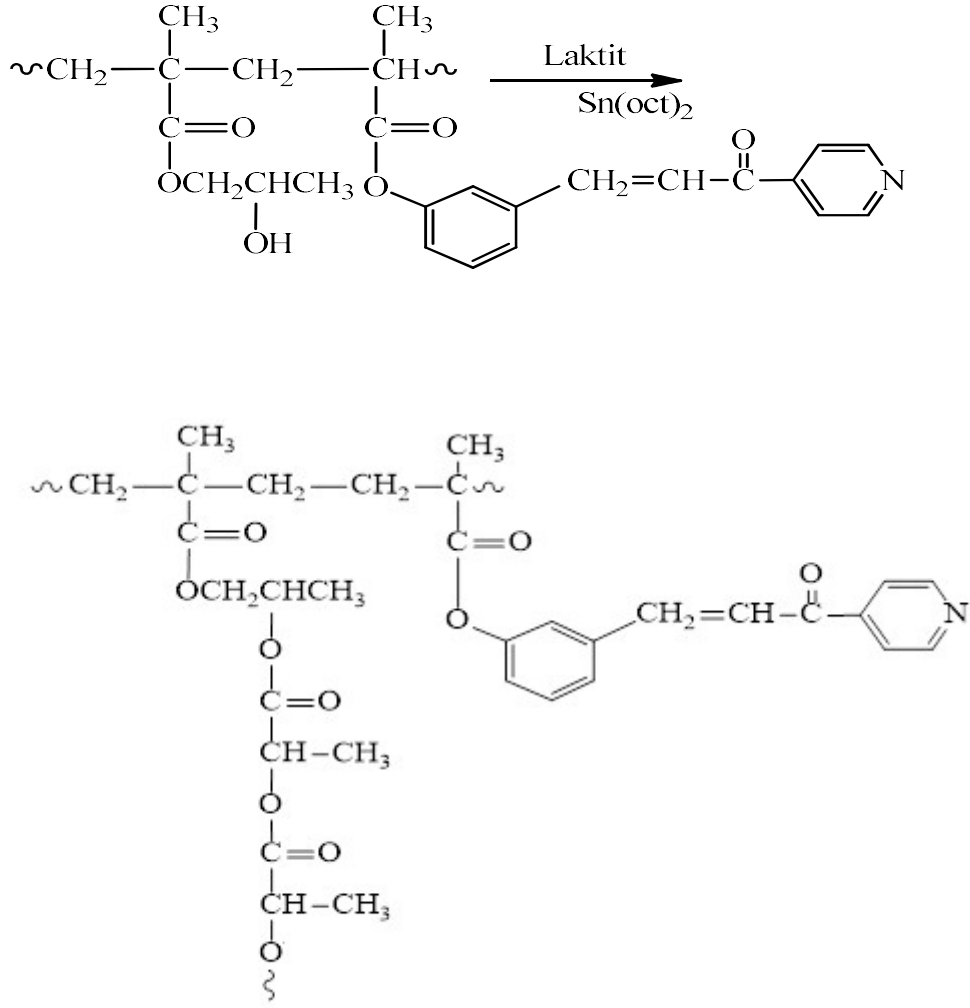


Şekil 1.7. Poli (3-HPPKM-*ko*-2-HPMA) Sentezi

2.6. Poli (3-HPPKM-*Ko*-2-HPMA) Polimerinin Laktile Graftlaşması

3-HPPKM-*ko*-2-HPMA' dan 0,1 g alınarak tek boyunlu bir reaksiyon bolonuna alındı. Üzerine 0,55 g laktit, 10 mL tolue ve 2 damla Sn(oct)₂ ilave edilip argon gazından geçirildi. Yağ banyosunda 120°C de sabitlendi. Reaksiyon 24 saat boyunca devam ettirildikten sonra sonlandırıldı.

Soğuk dietileter içerisine damla damla ilave edildi. Soğuk ortamda 5 dk bekledikten sonra süzüldü ve soğuk dietileterle yıkandı. Elde edilen polimer etüvde 40°C de kurutuldu. Elde edilen polimerin yapısı FT-IR ve NMR ile karakterize edildi.

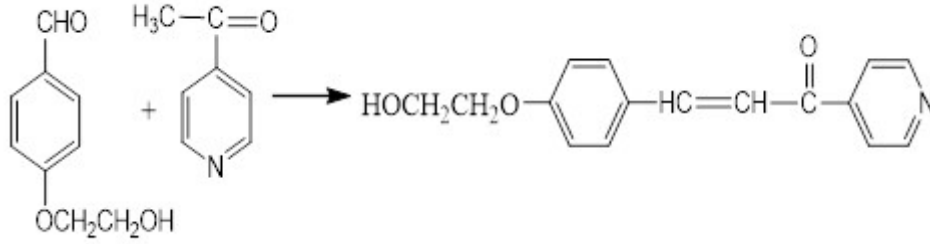


Şekil 1.8. Poli (3-HPPKM-*ko*-2-HPMA-*g*-PL) Sentez Reaksiyonu

2.7. 4-(2-Hidroksietoksi)Benzaldehit-piridin Kalkon Sentezi

1,33 g (10,97 mmol) 4-Asetil piridin ve 5 mL metanol bir reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 1,83 g (11 mmol) 4-(2-Hidroksietoksi)Benzaldehid eklendi. Sıcaklık buz banyosu kullanılarak 0°C ila 5°C arasında sabit tutuldu. 5 mL metanol ve 0,1 N 15mL'lik NaOH karıştırılarak devam eden reaksiyona damla damla ilave edildi.

Reaksiyon oda koşullarında bırakılarak 24 saat devam ettirildi. 100 mL saf su içerisinde çöktürülerek süzme yapıldı. Elde edilen ürün etüvde 40 °C de vakum altında kurutuldu. Ürünün ($C_{16}H_{15}NO_3$) verimi %80 (2.4 g), erime noktası 140 °C olarak hesaplandı. 4-HEPPK' nın sentez reaksiyonu Şekil 1.9'da verilmiştir. Elde edilen ürünün yapısı FT-IR ve NMR teknikleri ile karakterize edildi.



Şekil 1.9. 4-2-Hidroksietoksi Benzaldehit Kalkonunun Sentez Reaksiyonu

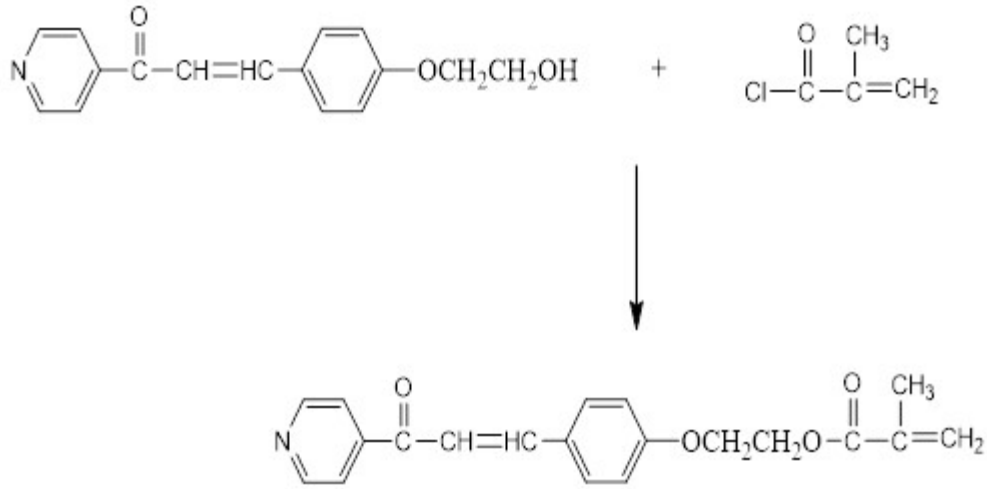
2.8. 4-2-Hidroksietoksi Benzaldehit Kalkonundan Metakrilat Monomerinin Sentezi

1,227 g (5 mmol) 4-HEPPK ve 10 mL THF ile reaksiyon balonuna alındı. Kalkon molünü %15 fazlası kadar 0,702 g (5,75 mmol) 4-(*N,N*-Dimetilamino)piridin reaksiyon balonuna eklendi. Sıcaklık buz banyosu kullanılarak 0°C ila 5°C arasında sabit tutuldu. Devam eden reaksiyona kalkon molünün %10 fazlası kadar metakriloil klorür yani 0,572 g (5,5 mmol) metakriloil klorür alınarak devam eden reaksiyona damla damla ilave edildi. Reaksiyon 3 saat buz banyosunda götürüldükten sonra oda koşullarında 24 saat devam ettirildi.

Reaksiyon karışımı süzülerek tuz ayrıldıktan sonra çözücünün bir kısmı evaporatör ile vakum altında 30 °C de uçurulduktan sonra ürünün 10 katı kadar soğuk hekzan bir behere alınarak karıştırıcı düzeneğinde damla damla ilave edilerek çöktürüldü.

Çöken monomer süzüldükten sonra soğuk hekzan ile iyice yıkanarak etüvde 40 °C de vakum altında kurutuldu. Ürünün $C_{20}H_{19}NO_4$ verimi %86 (1.3 g), erime noktası 118-121 °C olarak hesaplandı. 4-HEPPKM' nin sentez

reaksiyonu Şekil 1.10’da verilmiştir. Elde edilen ürünün yapısı FT-IR ve NMR teknikleri ile karakterize edildi.



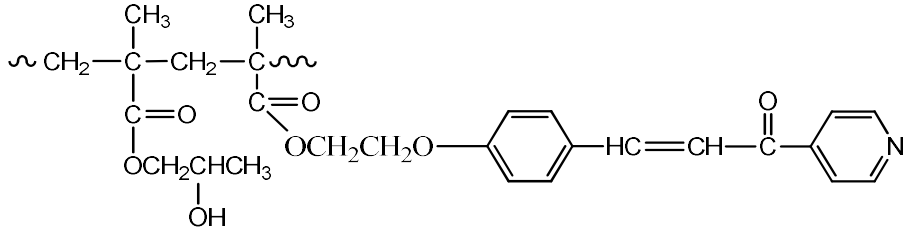
Şekil 1.10. 4-(2-Hidroksietoksi)Benzaldehit Kalkondan Metakrilat Monomerinin Sentez Reaksiyonu

2.9. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA) Sentezi

1,216 g (1 mmol) 4-HEPPKM monomeri ve 2,100 g (4mmol) 2-hidroksipropil metakrilat alınarak bir polimer tüpüne konuldu. Üzerine 2-HPMA’ nın % 1 i kadar AIBN başlatıcısı 1 mL dioksan ve 0,5 mL THF ilave edilip polimerizasyon tüpü argon gazından geçirildi.

Reaksiyon yağ banyosunda 70 °C de 6 saat devam ettirildikten sonra reaksiyon ortamı kıvamlaştı. Kıvamlaşan ortama biraz daha dioksan eklenerek seyreltildikten sonra soğuk hekzan içerisine damla damla karıştırılarak ilave edildi. Çöken polimer süzülüp ayrıldı ve kurutuldu.

Polimer THF de tekrar çözüp soğuk hekzanda çöktürüldü. Polimer vakumlu etüvde 40 °C de kurutuldu. Elde edilen ürünün yapısı FT-IR ve NMR teknikleri ile karakterize edildi.

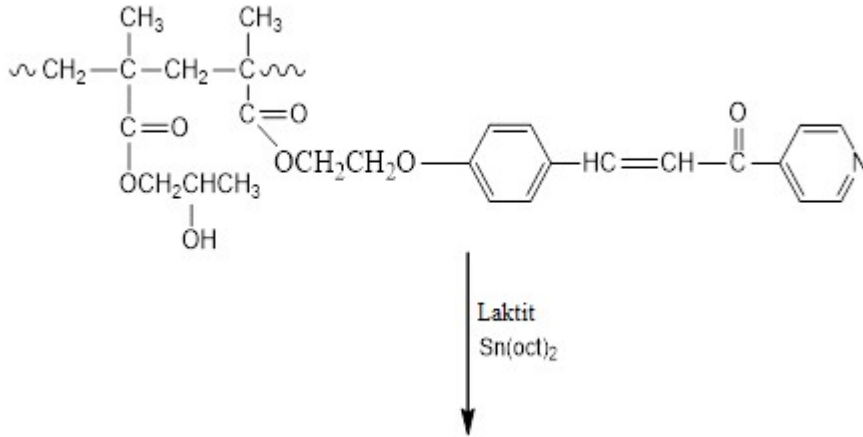


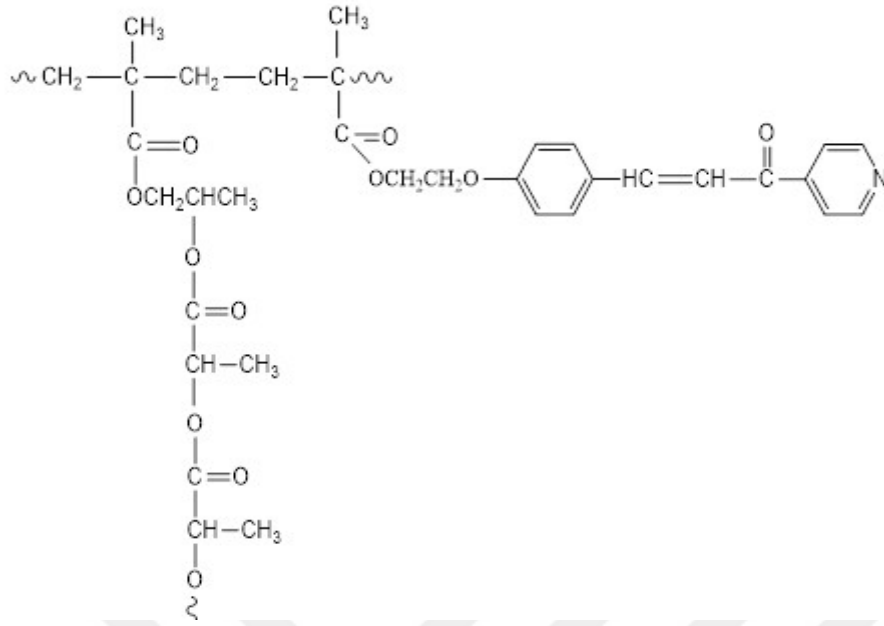
Şekil 1.11. Poli (4-HEPPKM-*ko*-2-HPMA) Sentezi

2.10. Poli (4-HEPPKM-*Ko*-2-HPMA) Polimerinin Laktile Graftlaşması

Poli (4-HEPPKM-*ko*-2-HPMA) polimerinden 0,1 g alınarak tek boyunlu bir reaksiyon bolonuna alındı. Üzerine 0,55 g laktit, 10 mL toluen ve 2 damla $\text{Sn}(\text{oct})_2$ ilave edilip argon gazından geçirildi. Yağ banyosunda 120°C de sabitlendi. Reaksiyon 24 saat boyunca devam ettirildikten sonra sonlandırıldı.

Soğuk dietileter içerisinde damla damla ilave edildi. Soğuk ortamda 5 dk bekledikten sonra süzülde ve soğuk dietileterle yıkandı. Elde edilen polimer etüvde 40°C de kurutuldu. Elde edilen polimerin yapısı FT-IR, NMR, teknikleri ile karakterize edildi.





Şekil 1.12. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL) Sentez Reaksiyonu

2.11. UV İle Alakalı Çalışmalar

Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA), Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL), Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA), Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL) kopolimerlerinden 0,015 g alınarak, ayrı ayrı 25 mL DMSO içerisinde çözüldü. Kalkon yan gruplu her bir kopolimerin 365 nm UV-vis lambası (200V-240V, 50Hz, 8W) altında kapaklı bir UV tüpü ile 0, 15, 45, 90, 150, 225, 315 dakika sürelerde tutuldu ve her defasında UV-vis cihazı ile absorbans ölçümleri yapıldı. Bu polimerlerin ışığa karşı duyarlılıklarının dalga boyuna karşı absorbans değerlerini nasıl etkiledikleri incelenerek kaydedildi.

2.12. Elektriksel Özelliklerin Belirlenmesi

Dielektrik ölçümü için toz haline getirilen Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA), Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA) polimerlerinden 0,1 g tartıldı. Dielektrik özelliklerini araştırmak amacıyla polimerler 5 ton basınç altında disk haline getirildi. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın disk kalınlığı 0.053 cm, alanı 1.32 cm², çapı 13 mm olarak ölçüldü. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın disk kalınlığı 0.095 cm, alanı 1.32 cm², çapı 13 mm olarak ölçüldü. Farklı sıcaklıklarda dielektrik ölçümleri alındı. Impedans analizör cihazından Cp, DF,

Gp değerleri ölçüldü ve daha sonra aşağıdaki formüllerden yararlanarak dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve sigma değerleri aşağıdaki formüllerden hesaplanarak tabloya dönüştürüldü.

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

A: Numunenin alanı (m²)

ε': Dielektrik sabiti

C: Numunenin kapasitansı (F)

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

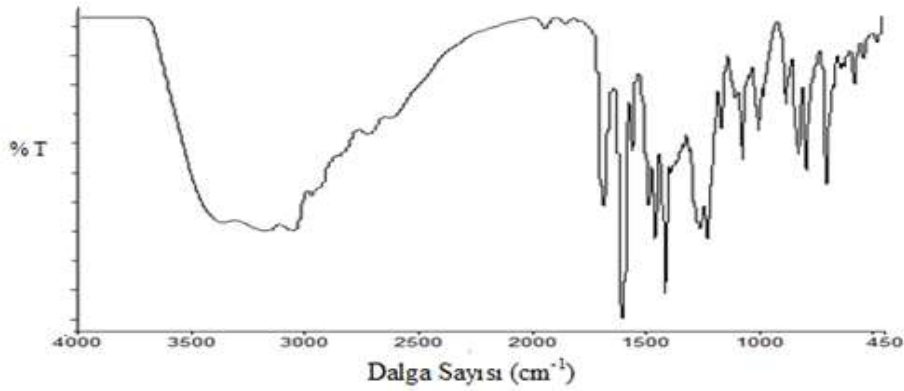
d: Numunenin çapı (m)

ε'': Dielektrik kayıp

σ: İletkenlik

3.BULGULAR

3.1.1. 3-Hidroksibenzaldehit Kalkonun (3-HPPK) FT-IR Karakterizasyonu



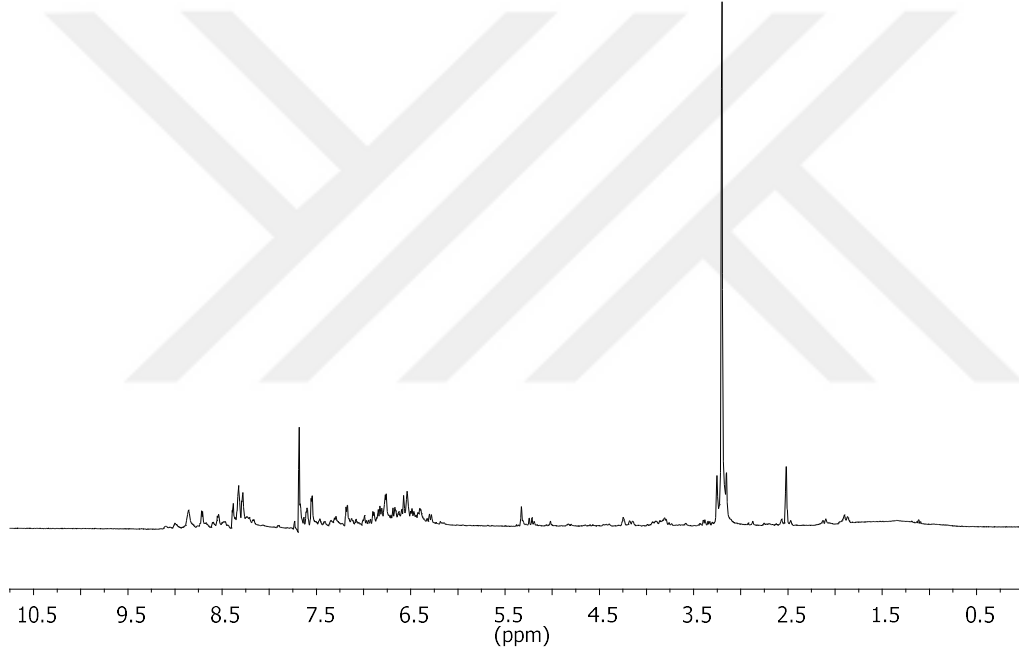
Şekil 2.1. 3-HPPK' nın FT-IR Spektrumu

Tablo 1.1. 3-HPPK' nın FT-IR Spektrum Sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3377	-OH gerilmesi

1686	C=O gerilmesi
1601	-C=C- gerilmesi
1250	Aromatik C-O gerilmesi
766	4-süstitüe piridinde aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimi

3.1.2. 3-Hidroksibenzaldehit Kalkonun (3-HPPK) ¹H-NMR Karakterizasyonu



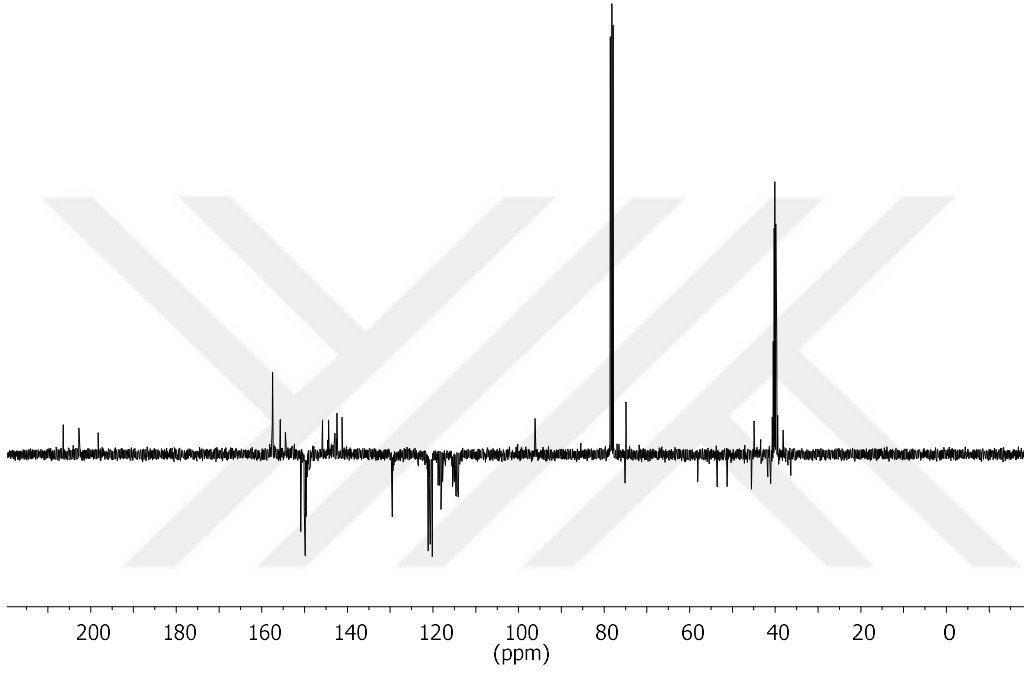
Şekil 2.2. 3-HPPK' nın ¹H-NMR Karakterizasyonu
(d-kloroform + d₆-DMSO)

Tablo 1.2. 3-HPPK' nın ¹H-NMR Spektrum Sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
7.6	Piridin 3,5-konumundaki halka protonları

8.3	Piridin 2,6-konumundaki halka protonları
6,5-7.3	1,3-disüstitüe aromatik halka protonları ve olefinik protonlar
3.5-5.5 ve 8.5 in üzerindeki pikler	Safsızlık

3.1.3. 3-Hidroksibenzaldehit Kalkonun (3-HPPK) ^{13}C -APT Karakterizasyonu

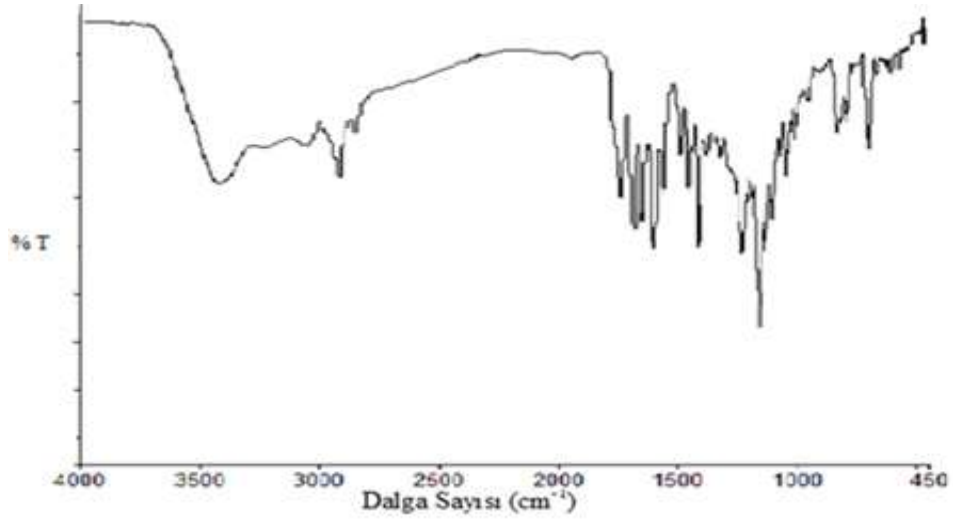


Şekil 2.3. 3-HPPK' nın ^{13}C -APT Karakterizasyonu
(d-kloroform)

Tablo 1.3. 3-HPPK' nın ^{13}C -APT Spektrum Sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
193	Keton ($-\text{C}=\text{O}$) karbonu
160	$-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu aromatik karbon
110-150	Aromatik halka ve olefinik karbonları
77 ve 39.7	Çözücülere ait C pikleri

3.2.1. 3-Hidroksibenzaldehit Monomer (3-HPPKM) FT-IR Karakterizasyonu

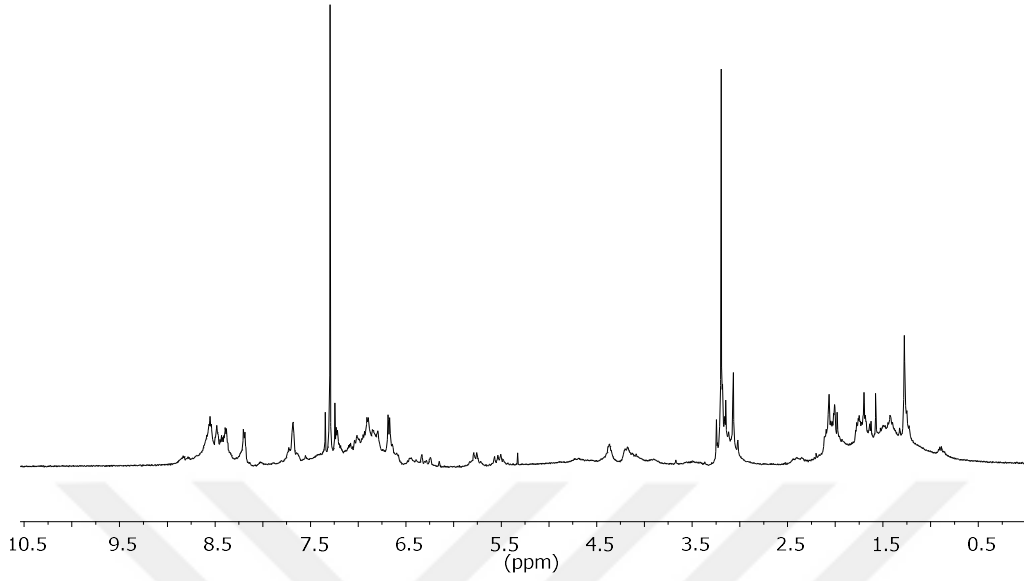


Şekil 3.1. 3-HPPKM' nın FT-IR Spektrumu

Tablo 2.1. 3-HPPKM' nın FT-IR Spektrum Sonuçları

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3005	C–H gerilmesi
1735	Ester (C=O) gerilmesi
1679	Kalkon (C=O) gerilmesi
1650	–C=C– gerilmesi
1240	C(=O)–O–C asimetric gerilmesi
1154	C(=O)–O–C simetric gerilmesi

3.2.2. 3-Hidroksibenzaldehit Monomerin (3-HPPKM) ¹H-NMR Karakterizasyonu

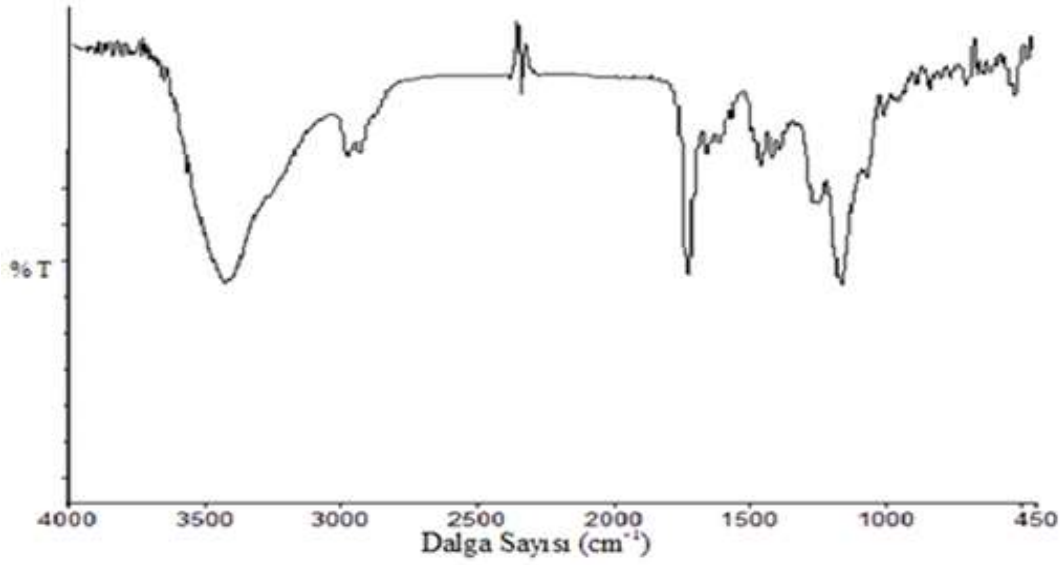


Şekil 3.2. 3-HPPKM' nin ¹H-NMR Karakterizasyonu
(d-kloroform)

Tablo 2.2. 3-HPPKM' nin ¹H-NMR Spektrum Sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
6.5-8.5	Aromatik halka ve kalkon olefinik protonlar
5.5 ve 5.7	Metakrilat olefinik protonlar
1.5-2.0	Metil protonları

3.3.1. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın FT-IR Karakterizasyonu

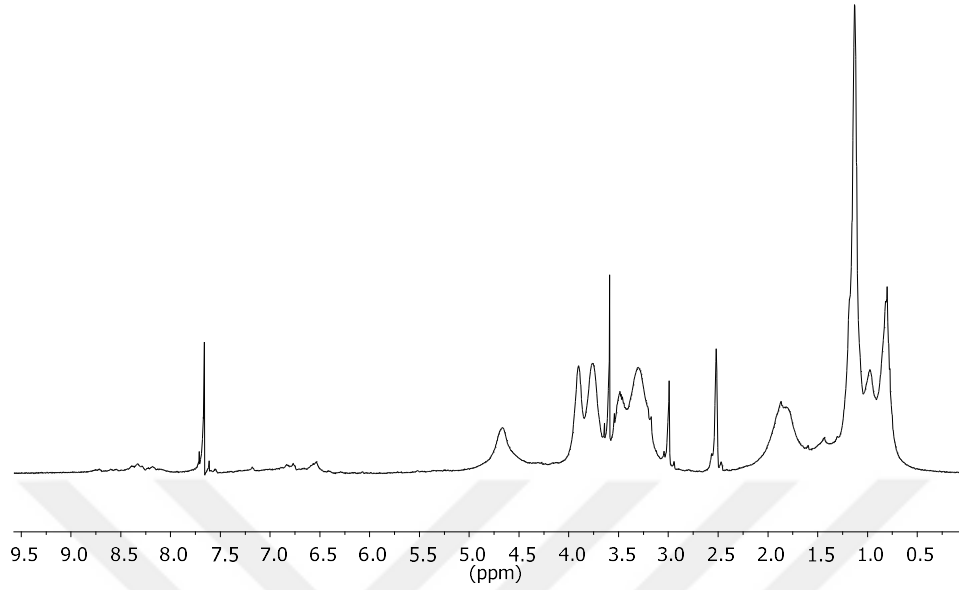


Şekil 4.1. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın FT-IR Spektrumu

Tablo 3.1. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın FT-IR Spektrum Sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3434	-OH gerilmesi
2980-2800	Alifatik C-H gerilmesi
1725	Ester (C=O) gerilmesi
1580	C=C gerilmesi
1260	Aromatik C-O gerilmesi
1157	Alifatik C-O gerilmesi

3.3.2. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın ^1H -NMR Karakterizasyonu

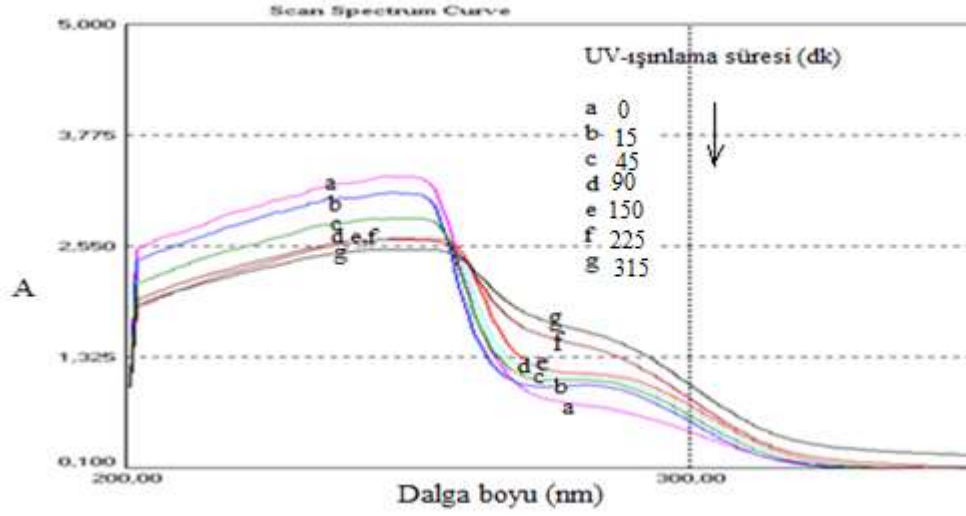


Şekil 4.2. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın ^1H -NMR Spektrumu
(d-kloroform + d_6 -DMSO)

Tablo 3.2. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın ^1H -NMR Spektrum Sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
7.8-8.5	Piridin halka protonlar
6,50-7,5	Diğer aromatik halka protonlar
4.6	–OH protonu
3.7-4.0	$\text{COO}-\text{CH}_2-$
3.0-3.5	$\text{COO}-\text{C}-\text{CH}-\text{C}$
1.5-2.0	Polimer zincirindeki $-\text{CH}_2$ protonları
0.8-1.2	$-\text{CH}_3$ protonları

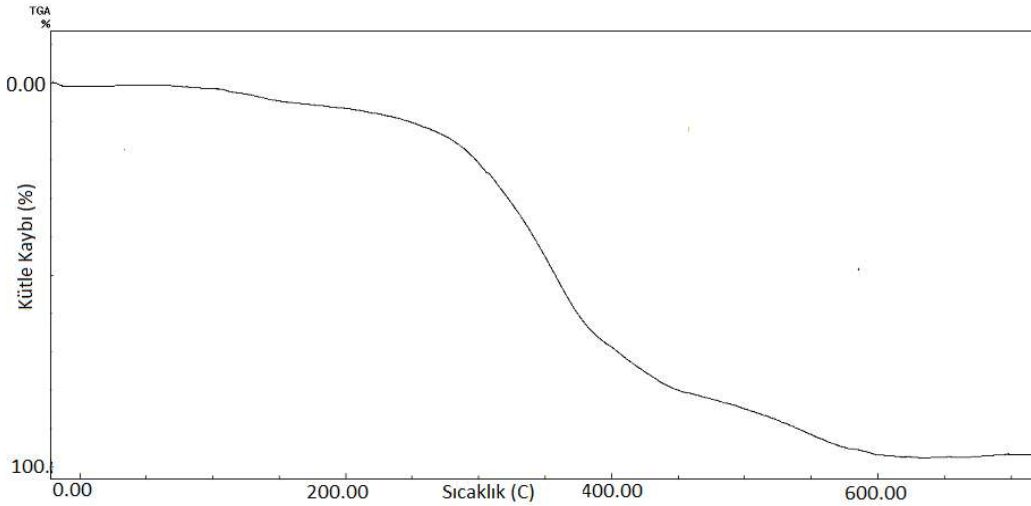
3.3.3. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nin UV Bozunmasının İncelenmesi



Şekil 4.3. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nin UV Karakterizasyonu

Kalkon yan gruplu kopolimerin 365 nm UV ışıkla bir süre ışınlanmasından sonra UV-görünür bölge spektrumları kaydedildi (Şekil 4.3).

3.3.4. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nin TGA İncelenmesi

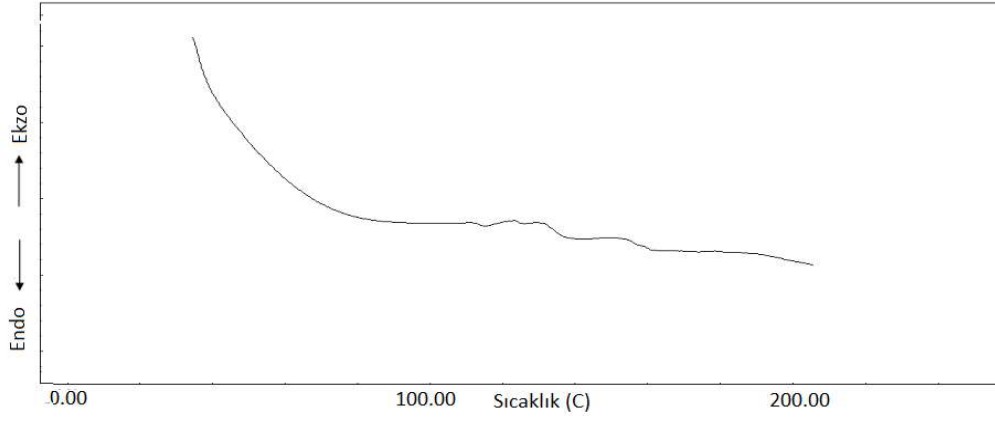


Şekil 4.4. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nin TGA Eğrisi

Tablo 3.3. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nin TGA Eğrisinin Değerlendirilmesi

T _{baş} (°C)	% 50 kütle kaybı (°C)	500 °C deki artık (%)
181;220	356	15

3.3.5. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın DSC İncelenmesi

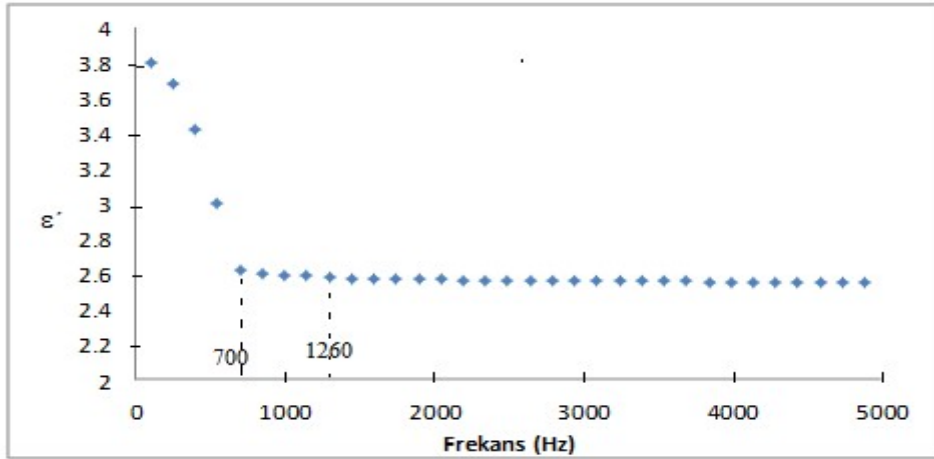


Şekil 4.5. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın DSC Eğrisi

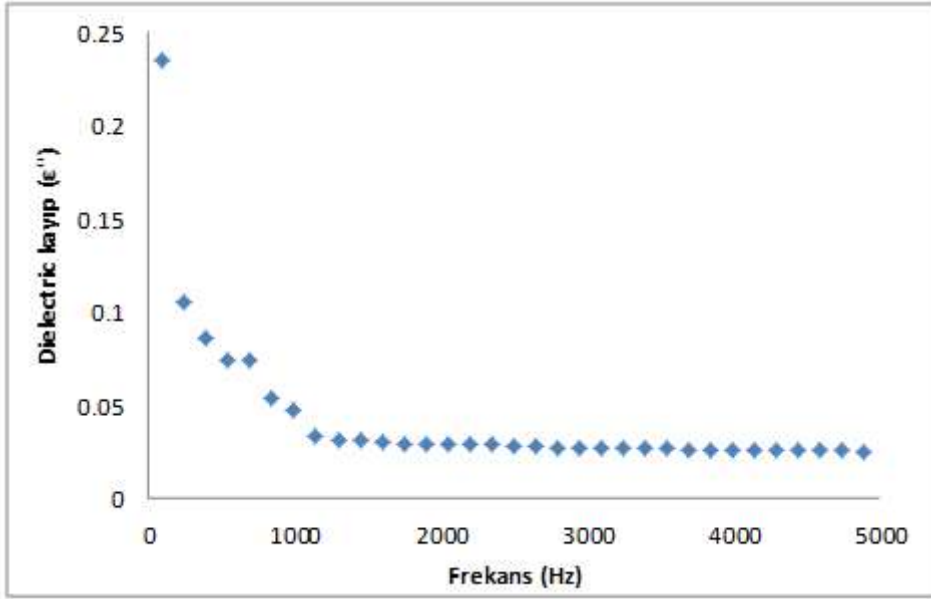
Tablo 3.4. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın DSC Eğrisinin Değerlendirilmesi

Polimer	Tg(°C)
Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)	82

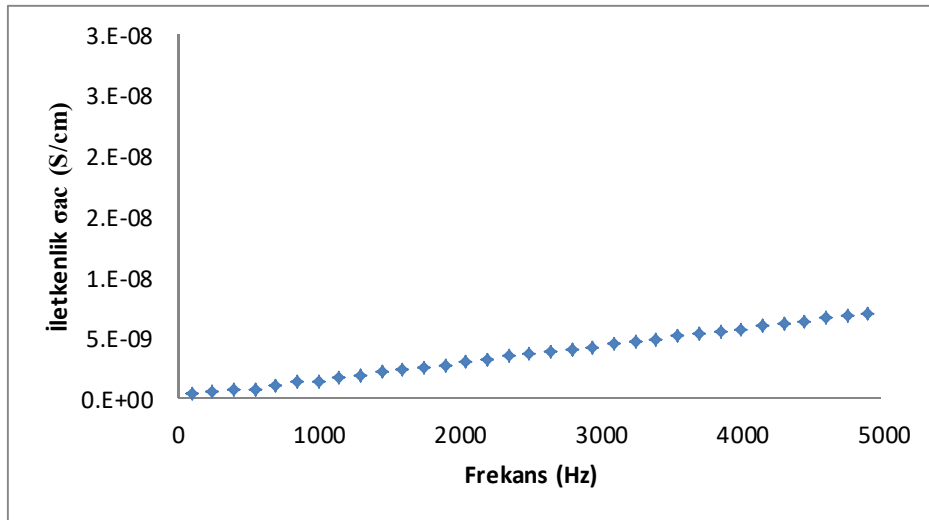
3.3.6. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın Dielektrik Ölçümü



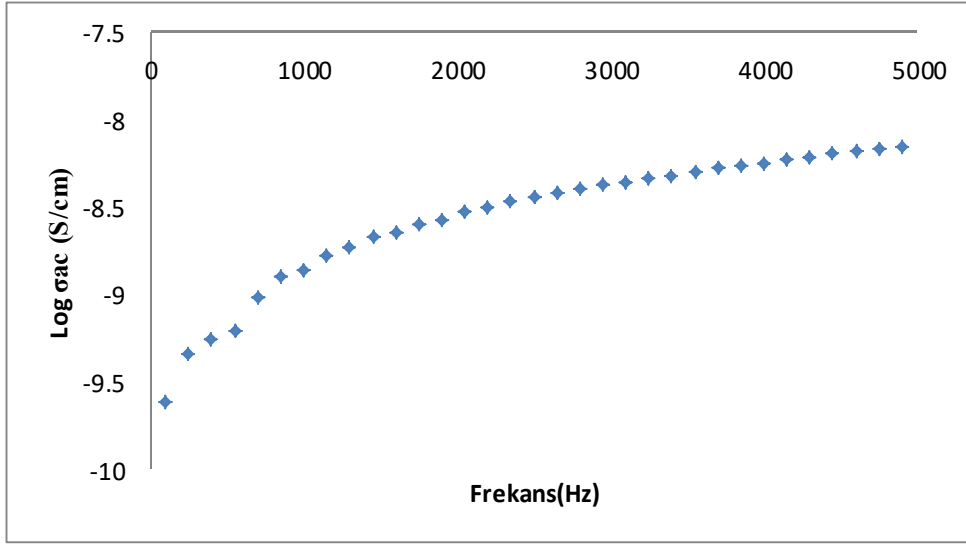
Şekil 4.6. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın Dielektrik Sabitinin Oda Sıcaklığında Frekansla Değişimi



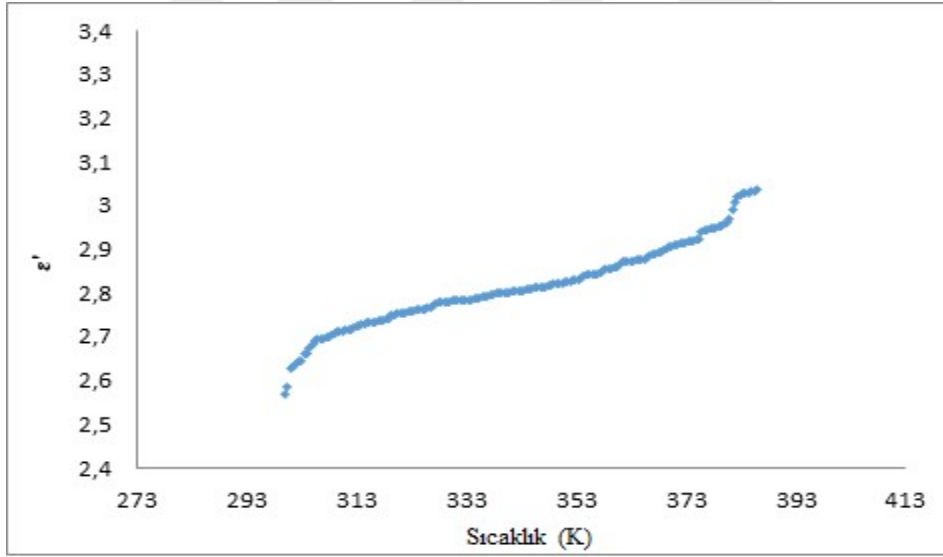
Şekil 4.7. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın Dielekrik Kaybının Oda Sıcaklığında Frekansla Değişimi



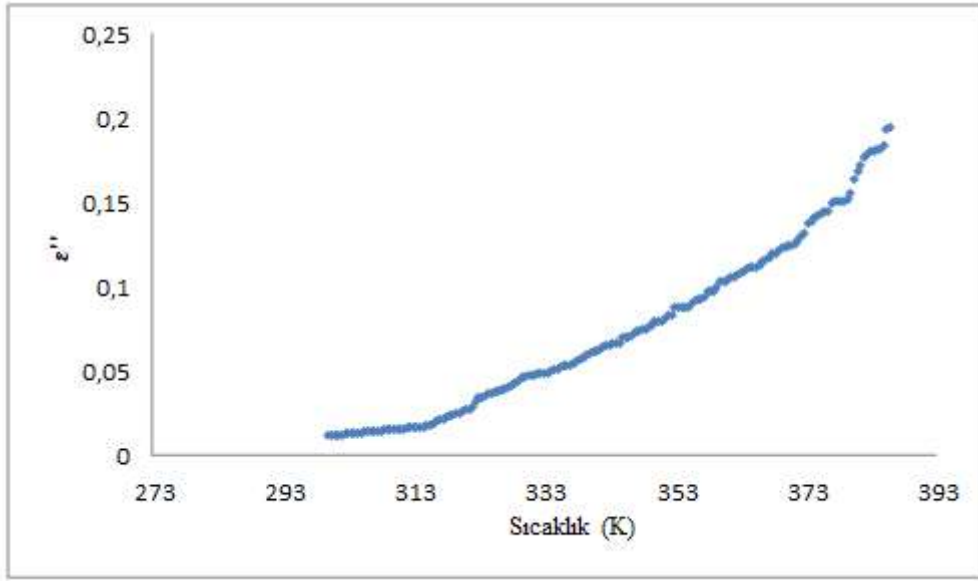
Şekil 4.8. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın İletkenlik Değerinin Oda Sıcaklığında Frekansla Değişimi



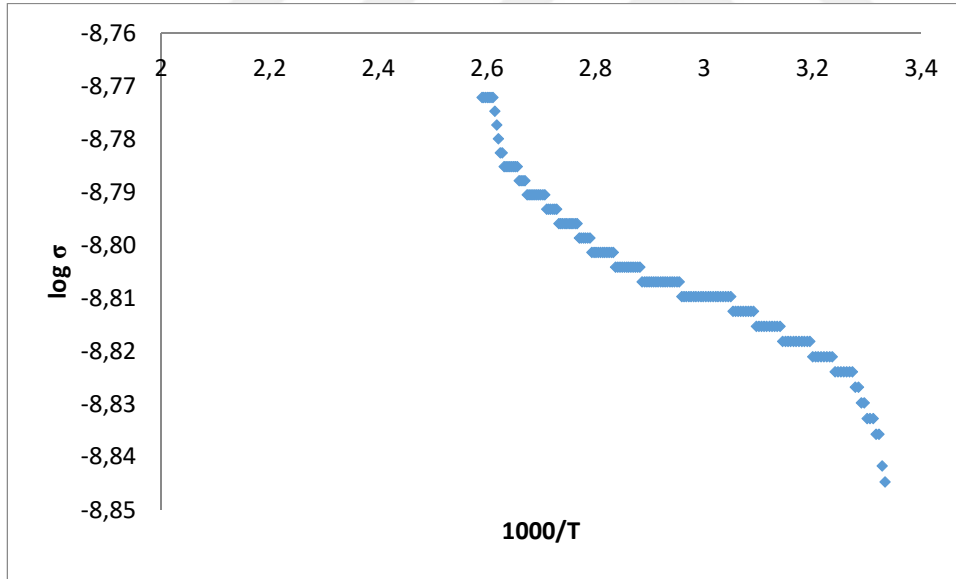
Şekil 4.9. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın Oda Sıcaklığında $\log \sigma_{ac}$ Değerlerinin Frekansla Değişimi



Şekil. 4.10. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın Dielektrik Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi

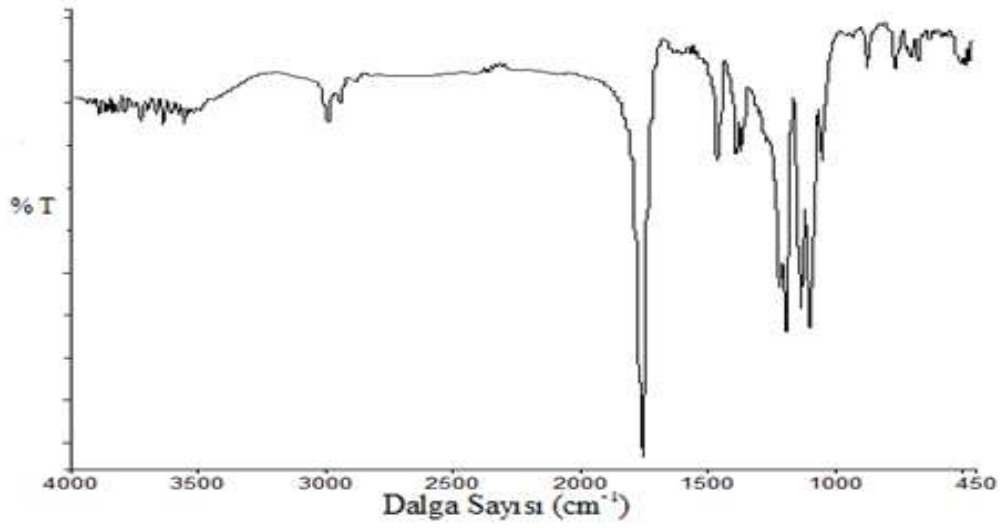


Şekil 4.11. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın Dielektrik Kaybının Sıcaklıkla Değişimi



Şekil 4.12. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA)' nın İletkenlik Değerinin Sıcaklıkla Değişimi

3.4.1. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın FT-IR Karakterizasyonu

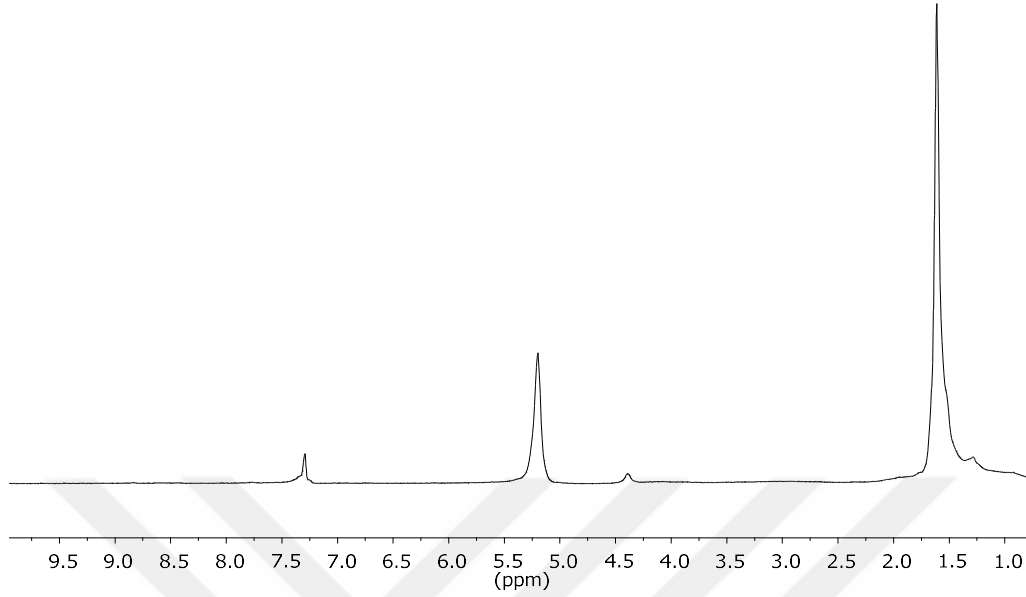


Şekil 5.1. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın FT-IR Spektrumu

Tablo 4.1. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın FT-IR Spektrum Sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3500	PL birimlerinin ucundaki –OH gerilmesi
2980-2800	Alifatik C–H gerilmesi
1752	PL birimlerindeki C=O gerilmesi
1730	Ester (–O–C=O) gerilmesi (omuz şeklinde)
1200	Asimetrik C(=O)–O–C gerilmesi
1100	Simetrik C(=O)–O–C gerilmesi

3.4.2. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nin ¹H-NMR Karakterizasyonu

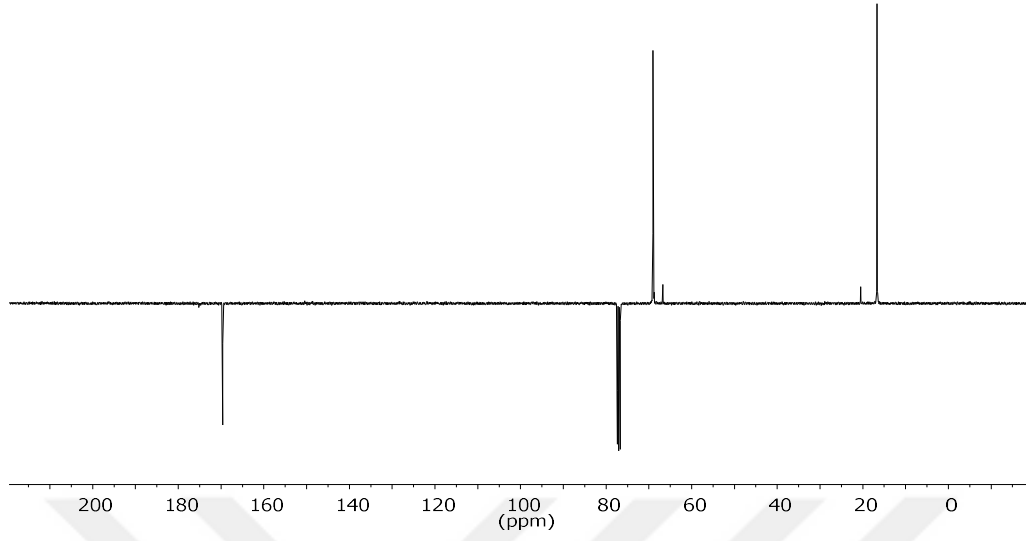


Şekil 5.2. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nin ¹H-NMR Spektrumu
(d-kloroform)

Tablo 4.2. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nin ¹H-NMR Spektrum
Sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
7,25-7.35	Aromatik halka protonları
5.2	PL birimlerindeki C(=O)-CH-O proton sinyalleri
4.3	2-hidroksipropil birimlerindeki (O=C)-OCH ₂ -CH-O-C(=O) proton sinyalleri
1,24-1,72	Alifatik protonlar

3.4.3. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ^{13}C -APT Karakterizasyonu

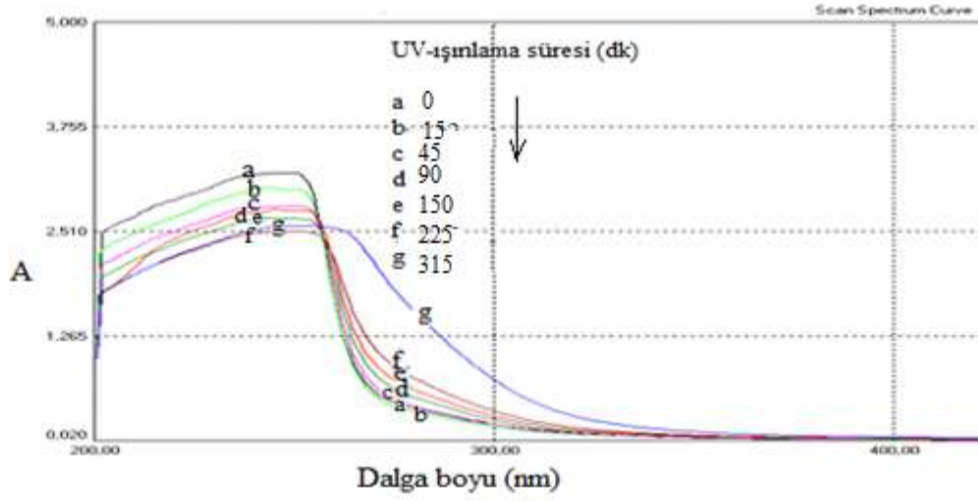


Şekil 5.3. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ^{13}C -APT Spektrumu
(d-kloroform)

Tablo 4.3. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ^{13}C -APT Spektrum
Sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
175	Ester ($-\text{O}-\text{C}=\text{O}$) karbonu
170	PL birimlerindeki ester ($-\text{O}-\text{C}=\text{O}$) karbonu
77	Çözücü
67,8	PL birimlerindeki CH karbon sinyali
65.0	2-hidroksipropil birimlerindeki $\text{OCH}_2\text{CH}-\text{O}$ karbon sinyalleri
21	2-hidroksipropil birimlerindeki $-\text{CH}_3$ karbon sinyalleri
17	PL birimlerindeki $-\text{CH}_3$ karbon sinyalleri

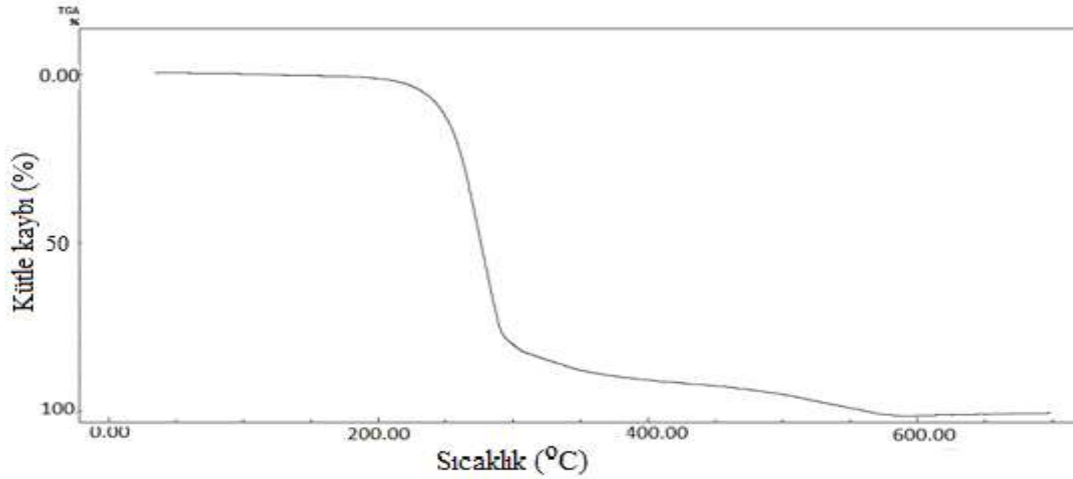
3.4.4. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın UV Bozunmasının İncelenmesi



Şekil 5.4. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın UV Işınlamayla UV-Görünür Spektrumlarındaki Değışim

Kalkon yan grıplu kopolimerin 2-hidroksipropil birimlerine laktit bağlandıktan sonraki kopolimerin 365 nm UV ışığa çeşitli sürelerde tutulduktan sonraki UV-görünür spektrumlarındaki değışimi incelendi (Şekil 5.4).

3.4.5 Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın TGA İncelenmesi

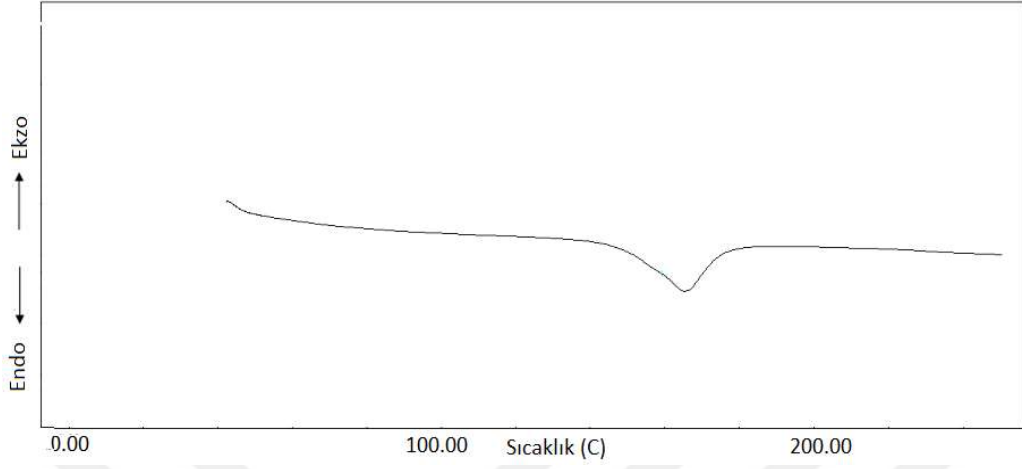


Şekil 5.5. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın TGA Eğrisi

Tablo 4.4. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın TGA Eğrisinin Değerlendirilmesi

T _{baş} (°C)	% 50 kütle kaybı (°C)	500 °C'deki artık (%)
205	275	8

3.4.6. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın DSC İncelenmesi

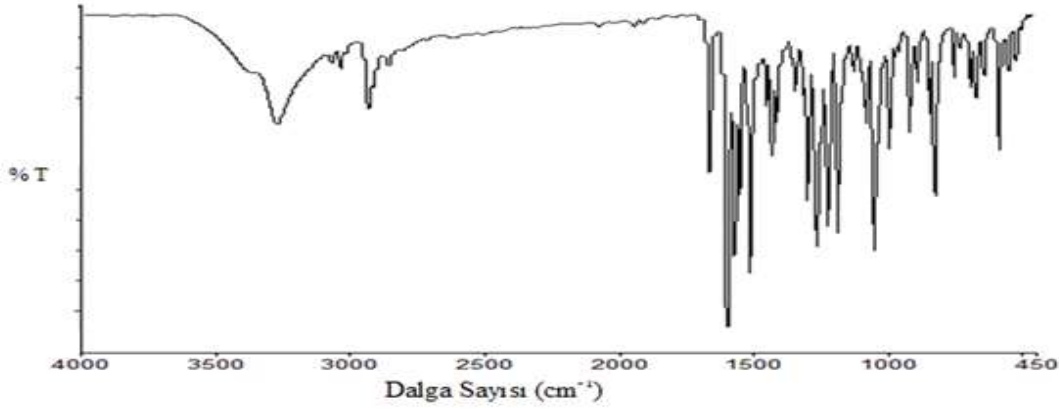


Şekil 5.6. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın DSC Eğrisi

Tablo 4.5. Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın DSC Eğrisinin Değerlendirilmesi

Polimer	Tg (°C)	Te(°C)
Poli (3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)	45	165

3.5.1. 4-(2-Hidroksietoksi) Benzaldehyd Kalkon (4-HEPPK) FT-IR Karakterizasyonu

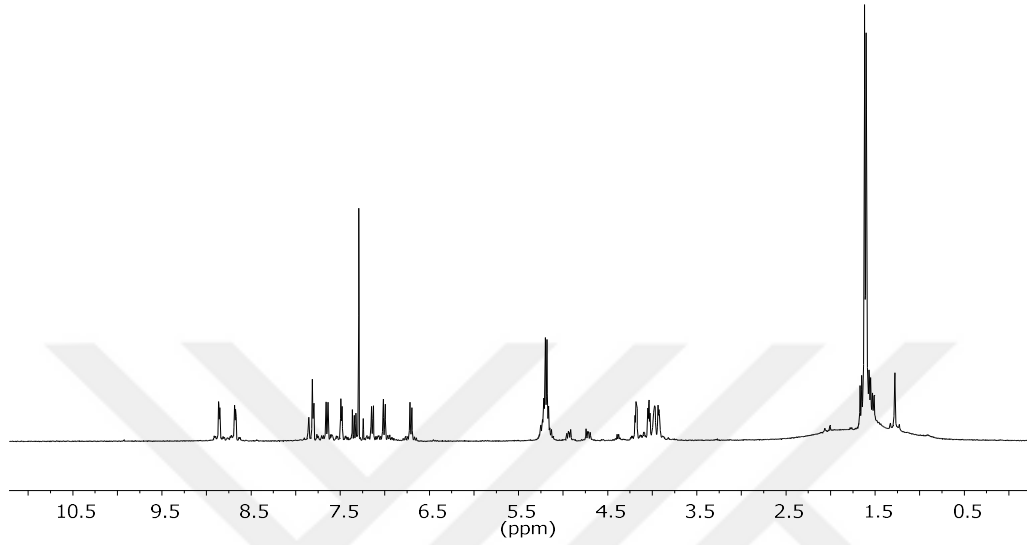


Şekil 6.1. 4-HEPPK' nın FT-IR Spektrumu

Tablo 5.1. 4-HEPPK' nın FT-IR Spektrum Sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3283	-OH gerilmesi
3000-3060	Aromatik C-H gerilmesi
1663	Kalkonun (-C=O) keton gerilmesi
1593	C=C gerilmesi
1235	C-O-Ar asimetrik gerilme titreşimi
1205	C-O-Ar simetrik gerilme titreşimi
1044	HO-C gerilme titreşimi
823	p-disüstitüe benzen halkası =C-H düzlem dışı eğilme titreşimi

3.5.2. 4-(2-Hidroksietoksi) Benzaldehyd Kalkon (4-HEPPK) ¹H-NMR Karakterizasyonu



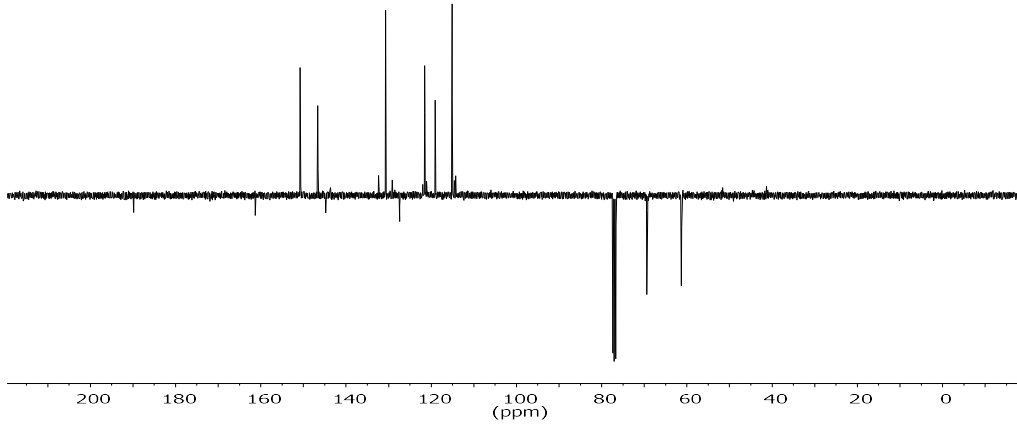
Şekil 6.2. 4-HEPPK'nın ¹H-NMR Spektrumu
(d-kloroform)

Tablo 5.2. 4-HEPPK'nın ¹H-NMR Spektrum Sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
8,89	Pridin 2,6-konumundaki halka protonları
7.0-7.8	Aromatik halka protonları
6.7	Oksijene göre orto konumundaki proton sinyalleri
5.3	–OH protonu
4.7	Ar–O–CH ₂ –C–O protonları
3,65	–CH ₂ –O protonları

Not: Spektrum bazı safsızlıkların olduğunu da göstermektedir.

3.5.3. 4-(2-Hidroksietoksi) Benzaldehyd Kalkon (4-HEPPK) ^{13}C -APT Karakterizasyonu



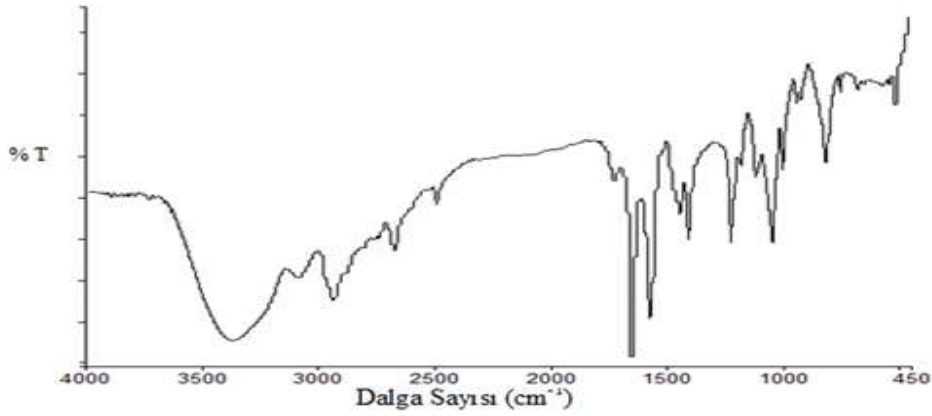
Şekil 6.3. 4-HEPPK'nın ^{13}C -APT Spektrumu
(d-kloroform)

Tablo 5.3. 4-HEPPK'nın ^{13}C -APT Spektrum Sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
190	Keton ($-\text{C}=\text{O}$) karbonu
161	Oksijen bağlı aromatik halka karbon sinyali
151	Piridin halkasında azotun bağlı olduğu karbon sinyali
146	Karbonile göre β -C sinyali
144	Piridin halkasındaki quaterner C sinyali
131	p-disüstitüe benzen halkasındaki oksijene göre meta konumundaki C sinyalleri
127	p-disüstitüe benzen halkasındaki oksijene göre para konumundaki quaterner C sinyali
122	Piridin halkasındaki 3-konumundaki C sinyalleri
119	Karbonile göre α -C sinyali

115	p-disüstitüe benzen halkasındaki oksijene göre orto konumundaki C sinyalleri
70	Ar-O-C- sinyali
61	-C-OH sinyali

3.6.1. 4-(2-Hidroksietoksi) Benzaldehid Monomer (4-HEPPKM) FT-IR Karakterizasyonu

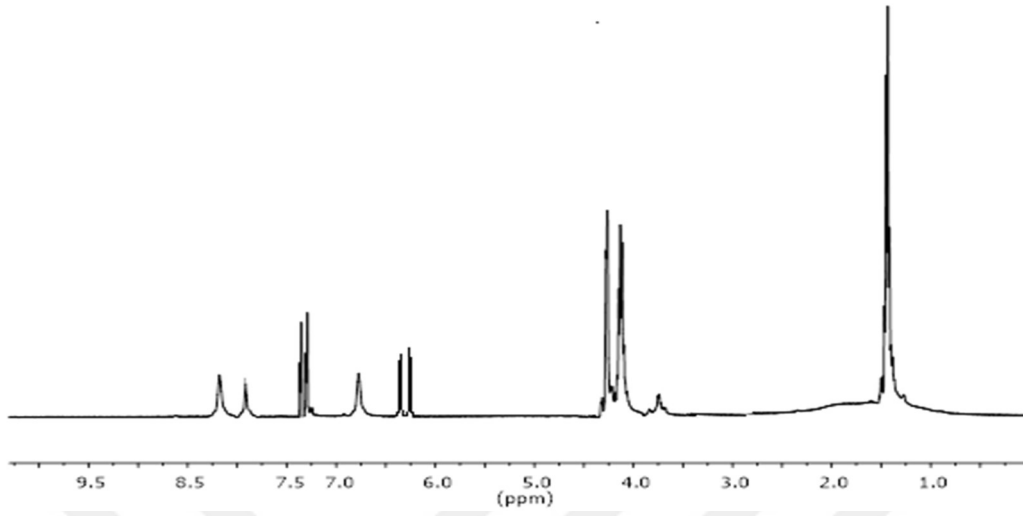


Şekil 7.1. 4-HEPPKM' nın FT-IR Spektrumu

Tablo 6.1. 4-HEPPKM' nın FT-IR Spektrum Sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3070	C-H gerilmesi
1730	O-C=O ester gerilmesi
1649	Kalkon C=O keton gerilmesi ve C=CH ₂ çift bağ gerilmesi
1570-1596	Aromatik C=C gerilmesi
1216	C-O-C(=O) asimetrik gerilmesi
1038	C-O-C(=O) simetrik gerilmesi
823	p-disüstitüe benzen halkası =C-H düzlem dışı eğilme titreşimi

3.6.2. 4-(2-Hidroksietoksi) Benzaldehyd Monomer (4-HEPPKM) ^1H -NMR Karakterizasyonu

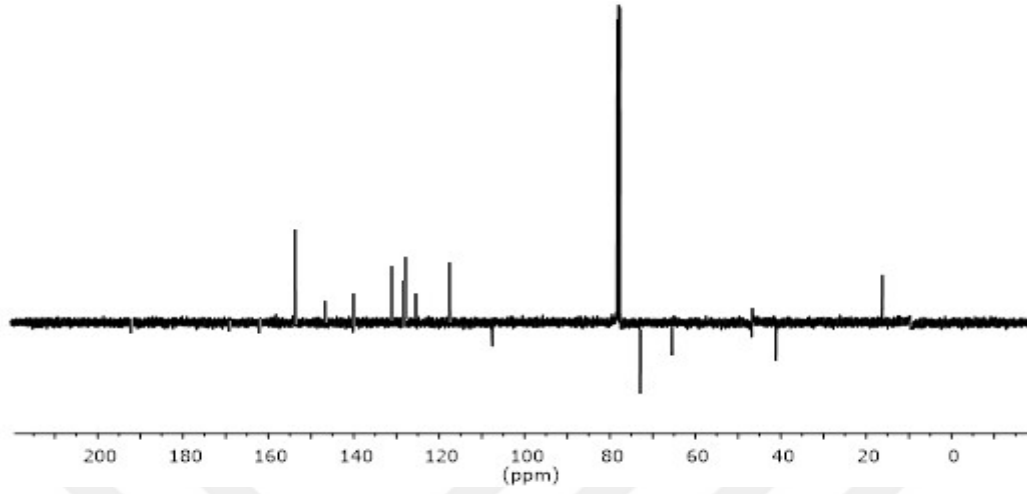


Şekil 7.2. 4-HEPPKM' nin ^1H -NMR Spektrumu
(d-kloroform)

Tablo 6.2. 4-HEPPKM' nin ^1H -NMR Spektrum Sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
7-8.5	Aromatik halka protonları
6-6.5	Olefinik protonlar
4.0-4.5	–CH ₂ protonları
1.5	–CH ₃ protonları

3.6.3. 4-(2-Hidroksietoksi) Benzaldehyd Monomer (4-HEPPKM) ^{13}C -APT Karakterizasyonu

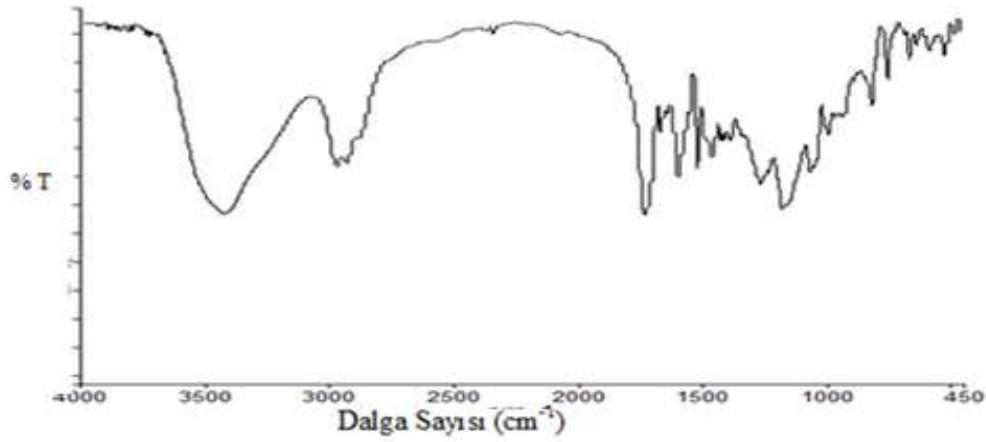


Şekil 7.3. 4-HEPPKM' nin ^{13}C -APT Spektrumu
(d-kloroform)

Tablo 6.3. 4-HEPPKM' nin ^{13}C -APT Spektrum Sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
115-160	Aromatik CH karbon sinyalleri
73; 65	O-CH ₂ -CH ₂ -O karbonları
17	-CH ₃ protonu

3.7.1. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın FT-IR Karakterizasyonu

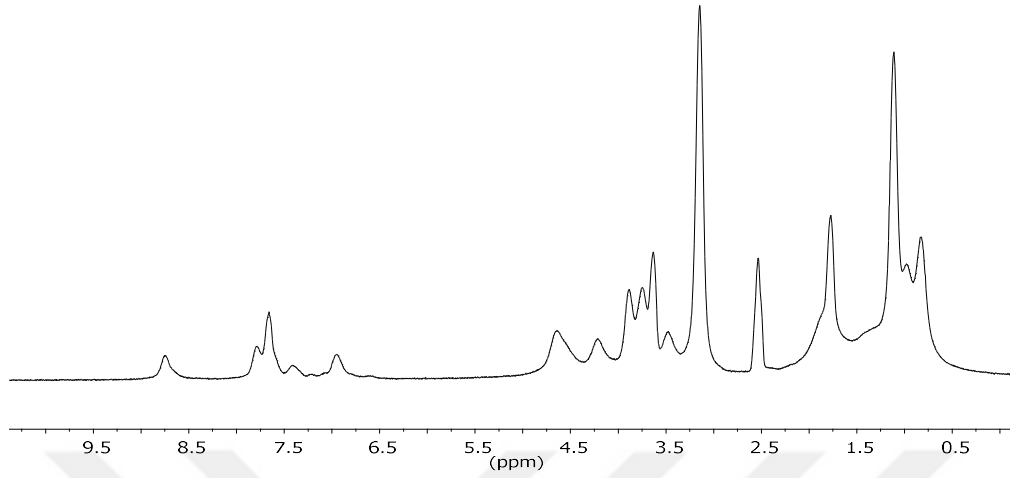


Şekil 8.1. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın FT-IR Spektrumu

Tablo 7.1. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın FT-IR Spektrum Sonuçları

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3437	-OH gerilmesi
3050	Aromatik =C-H gerilme titreşimi
2880-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1731	Ester C=O gerilmesi
1591	C=C gerilmesi
1175	C-O-C(=O) gerilmesi
830	=C-H p-disüstitüe benzen halkası düzlem dışı eğilme titreşimi

3.7.2. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın ¹H-NMR Karakterizasyonu

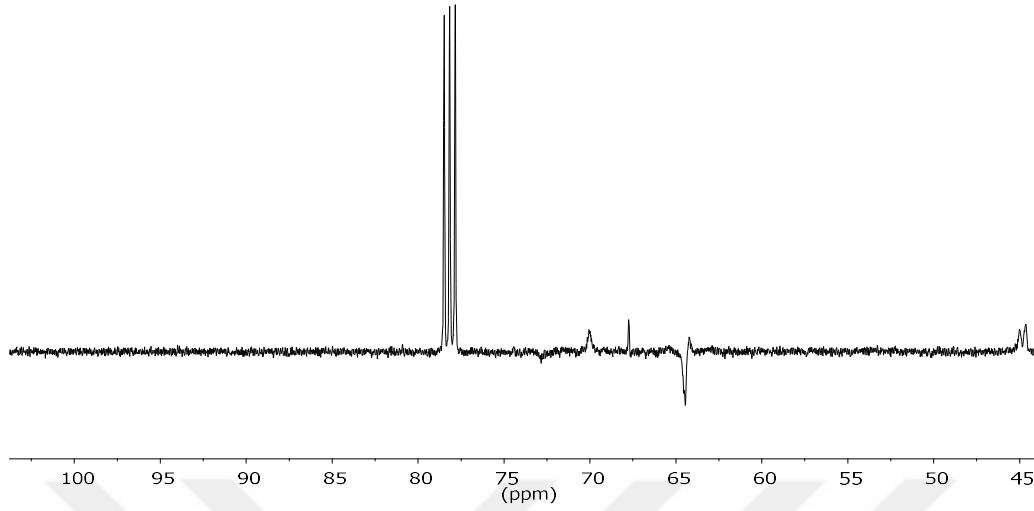


Şekil 8.2. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın ¹H-NMR Spektrumu
(d-kloroform)

Tablo 7.2. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın ¹H-NMR Spektrum Sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
8,86	Piridin halkasında 2,6 konumundaki protonlar
7,62-7,41-6,96	Aromatik halka protonları
6,90 (yayvan)	Oksijene orto konumundaki aromatik protonlar ve kalkondaki keton karboniline α -konumundaki olefinik CH protonu
7.2-8.0	Diğer aromatik protonlar ve kalkondaki karbonile β -konumundaki olefinik karbon
3.0-4.7	2-hidroksipropil birimi yan dalındaki ve kalkon birimlerinin yan dalındaki (O=C)O-CH ₂ CH ₂ O- protonları
2.5;1.7	Anazincirdeki -CH ₂ protonları
0.9-1.3	-CH ₃ protonları

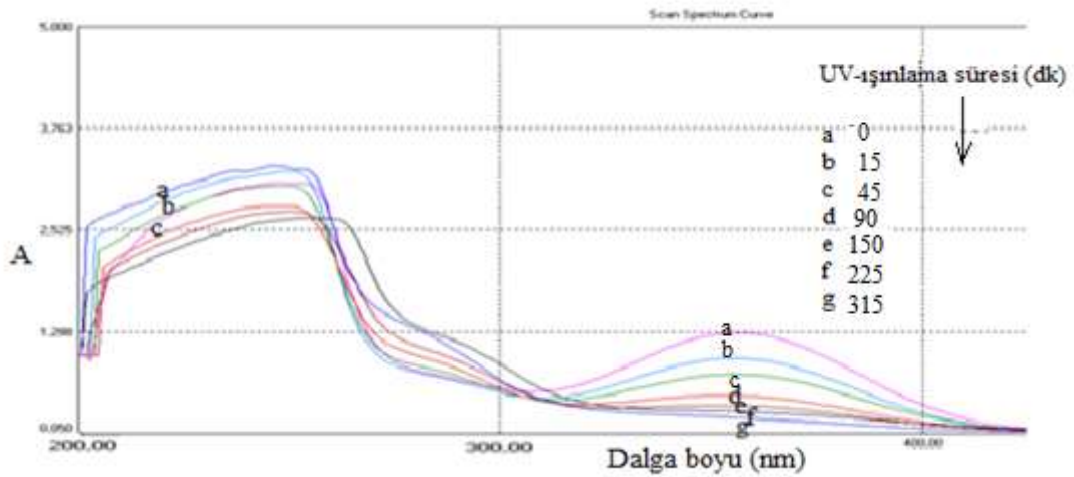
3.7.3. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın ^{13}C -APT Karakterizasyonu



Şekil 8.3. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın ^{13}C -APT Spektrumu
(d-kloroform)

NOT: Bu spektrum değerlendirilmedi.

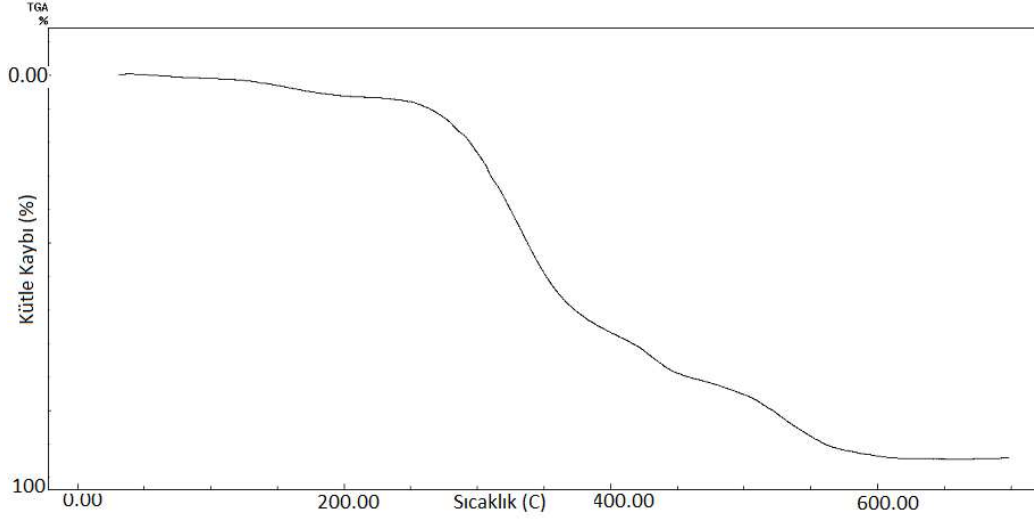
3.7.4. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın UV Bozunmasının İncelenmesi Yapısı



Şekil 8.4. Poli (4-HEPPKM -ko-2-HPMA)' nın UV ışınlamayla UV-görünür
bölge spektrumundaki değişim

Kalkon yan gruplu kopolimerin 365 nm UV ışıkla bir süre ışınlanmasından sonra UV-görünür bölge spektrumları kaydedildi (Şekil 8.4).

3.7.5. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın TGA İncelenmesi

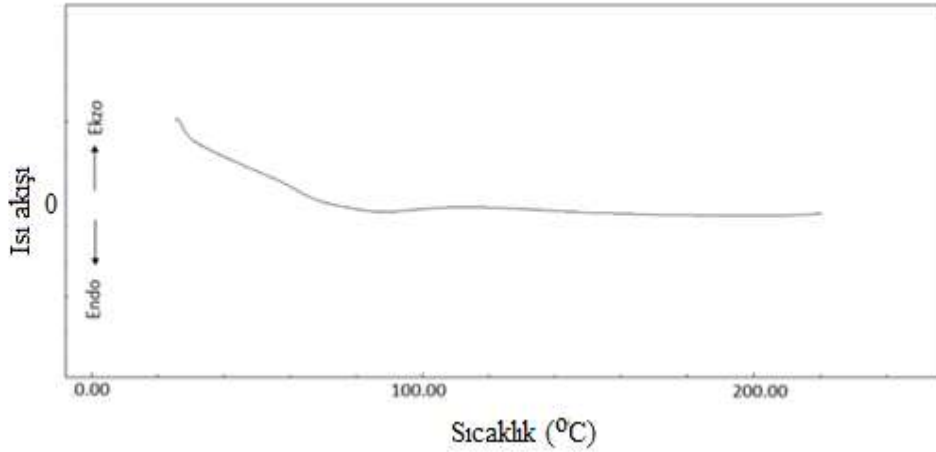


Şekil 8.5. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın TGA Eğrisi

Tablo 7.3. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi

T _{baş} (°C)	% 50 kütle kaybı (°C)	500 °C deki artık (%)
120;230	350	21

3.7.6. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın DSC İncelenmesi

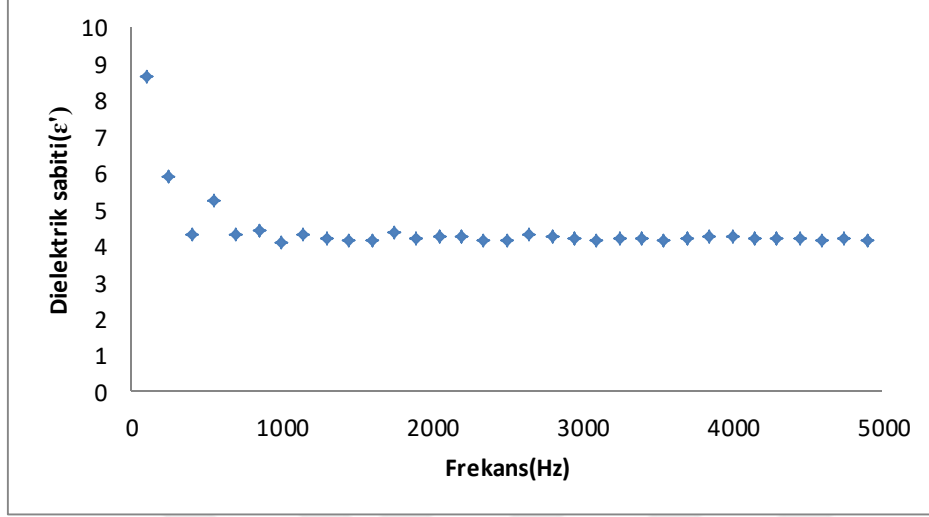


Şekil 8.6. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın DSC Eğrisi

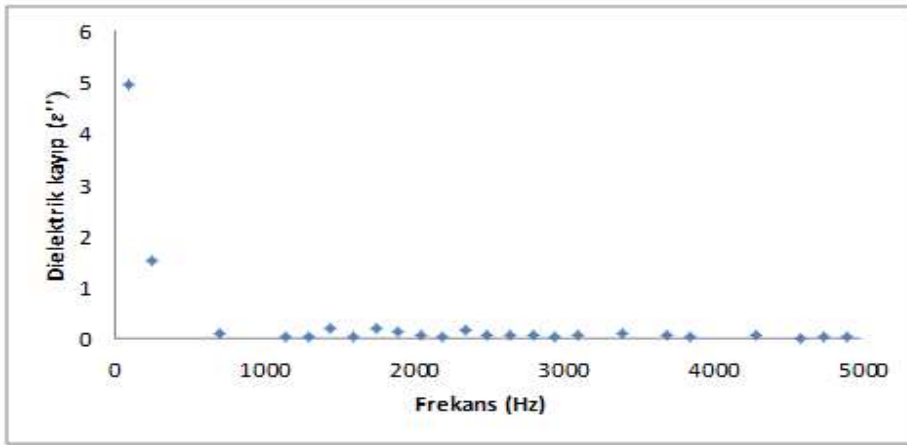
Tablo 7.4. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın DSC Eğrisinin Değerlendirilmesi

Polimer	T _g (°C)
Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)	78

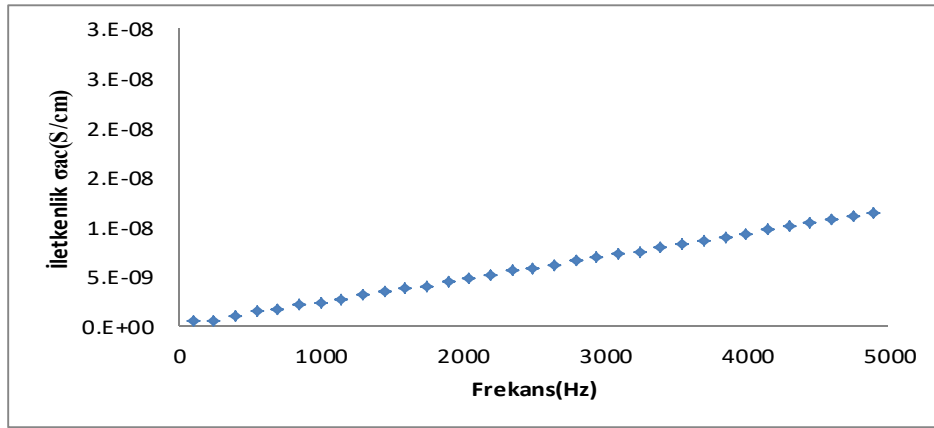
3.7.7. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın Dielektirik Ölçümü



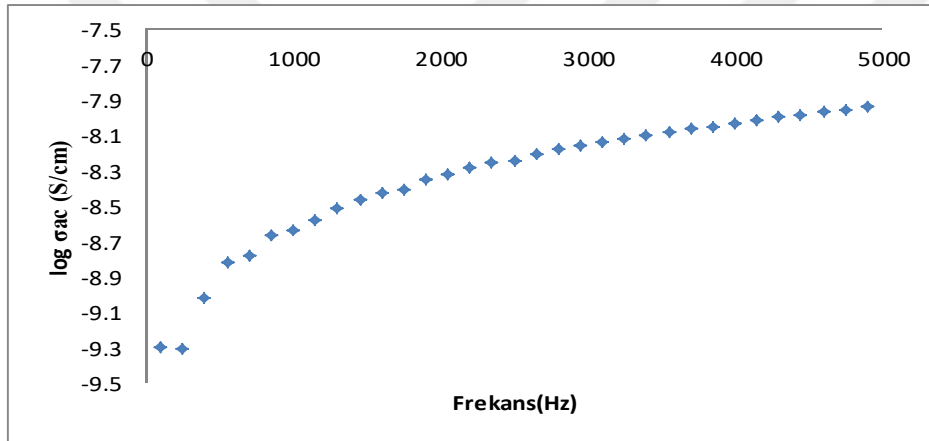
Şekil 8.7. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın Dielektrik Sabitinin Oda Sıcaklığında Frekansla Değişimi



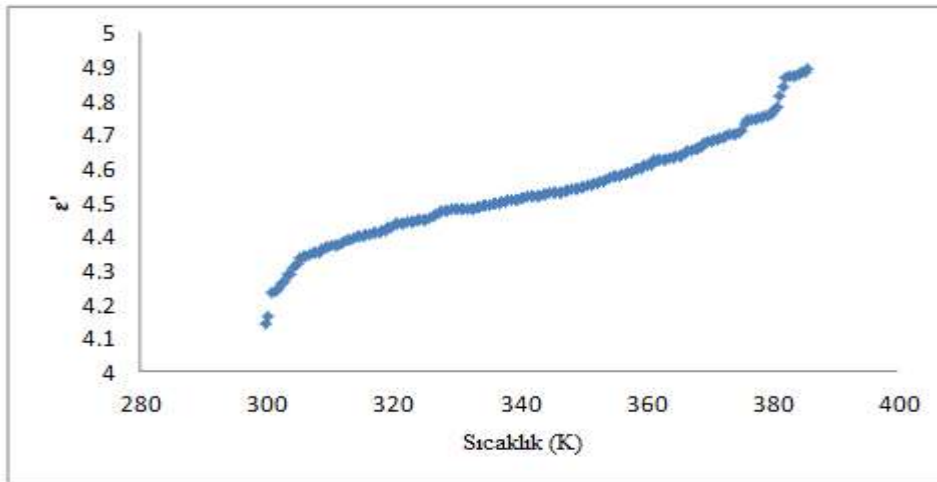
Şekil 8.8. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın Dielektrik Kaybının Oda Sıcaklığında Frekansla Değişimi



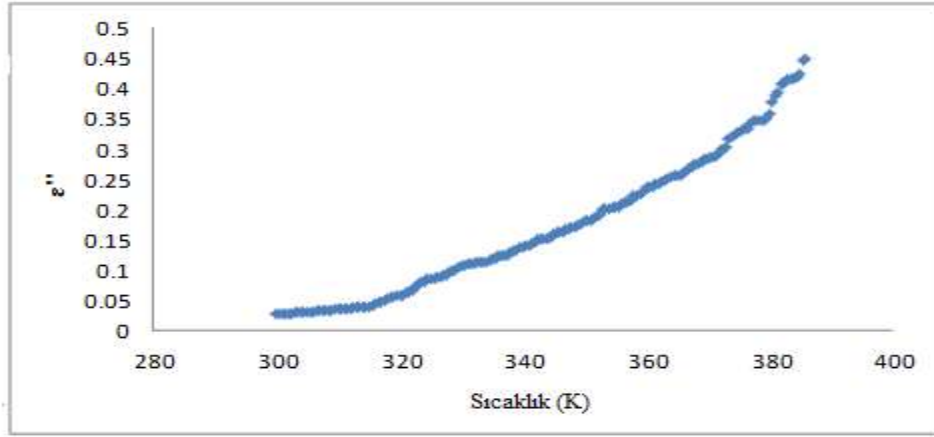
Şekil 8.9. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın İletkenlik Değerinin Oda Sıcaklığında Frekansla Değişimi



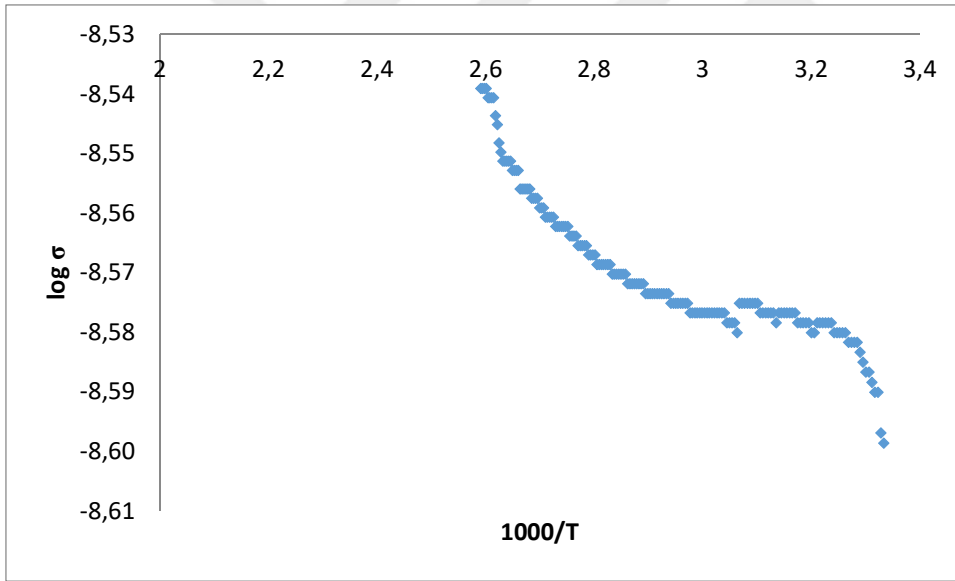
Şekil 8.10. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın İletkenliğinin Frekansla Değişimi



Şekil 8.11. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın Dielektrik Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi

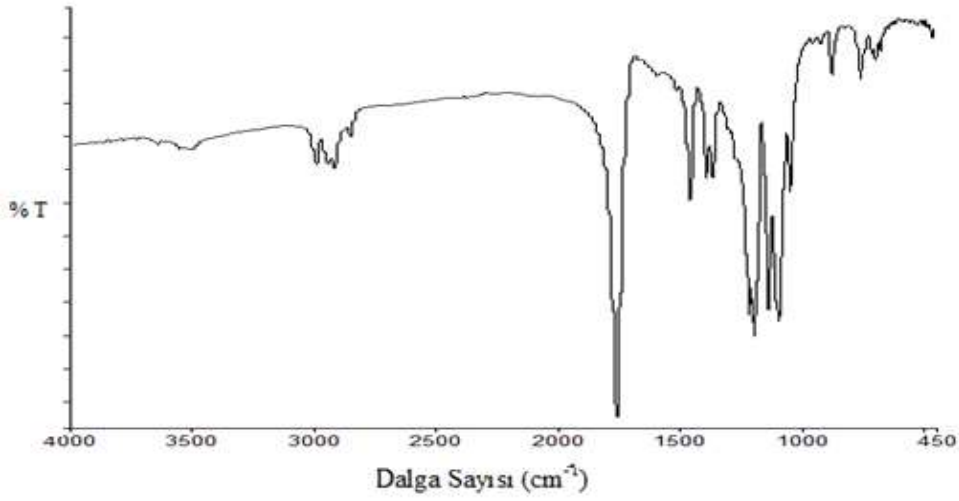


Şekil 8.12. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın Dielekrik Kaybının Sıcaklıkla Değişimi



Şekil 8.13. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA)' nın İletkenlik Değerinin Sıcaklıkla Değişimi

3.8.1. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın FT-IR Karakterizasyonu

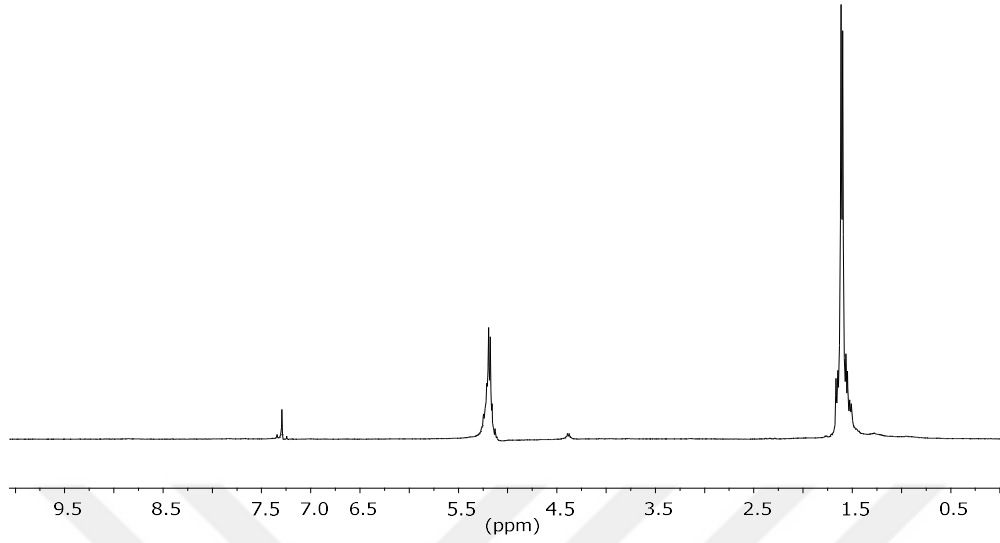


Şekil 9.1. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın FT-IR Spektrumu

Tablo 8.1. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın FT-IR Spektrum Sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3507	PL birimlerinin ucundaki –O–H gerilmesi
2800-3000	Alifatik C–H gerilmesi
1758	PL birimlerindeki C=O ester gerilmesi
1720	2–HPMA birimlerindeki ester C=O gerilmesi (omuz şeklinde)
1225	Ester C–O–C(=O) asimetrik gerilme
1090	Ester C–O–C(=O) simetrik gerilme

3.8.2. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ^1H -NMR Karakterizasyonu



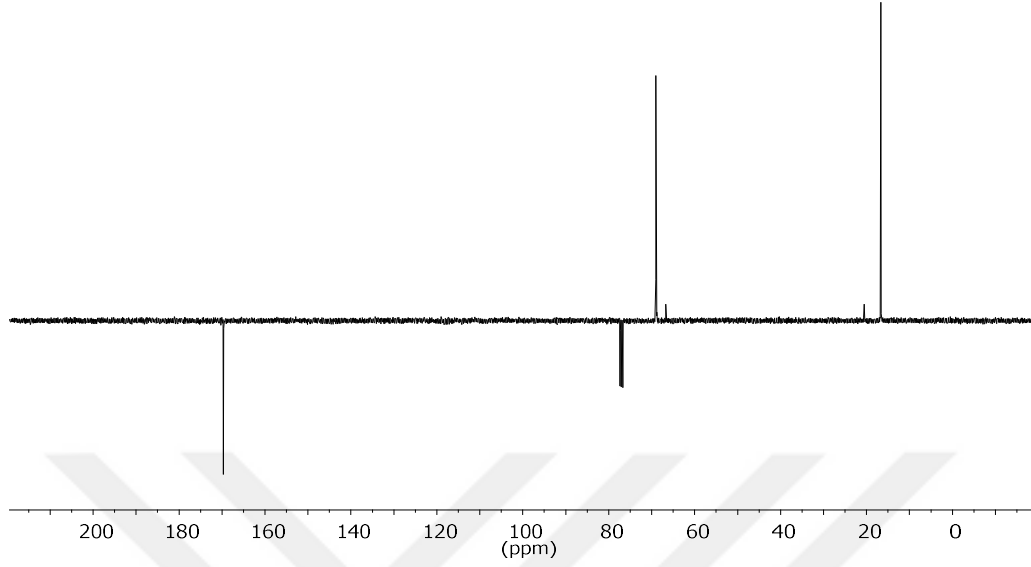
Şekil 9.2. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ^1H -NMR Spektrumu
(d-kloroform)

Poli (4-HEBPKM-ko-2-HPMA-g-PL) 'in ^1H -NMR spektrumunda PL birimlerine ait sinyaller belirgin olarak görülmektedir.

Tablo 8.2. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ^1H -NMR Spektrum Sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
7.2-7.7	Aromatik halka protonları
5.2	PL deki CH protonları
4.3	2-HPMA birimlerinin yan dalındaki CH protonları
1.5	-CH ₃ protonu

3.8.3. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ^{13}C -APT Karakterizasyonu

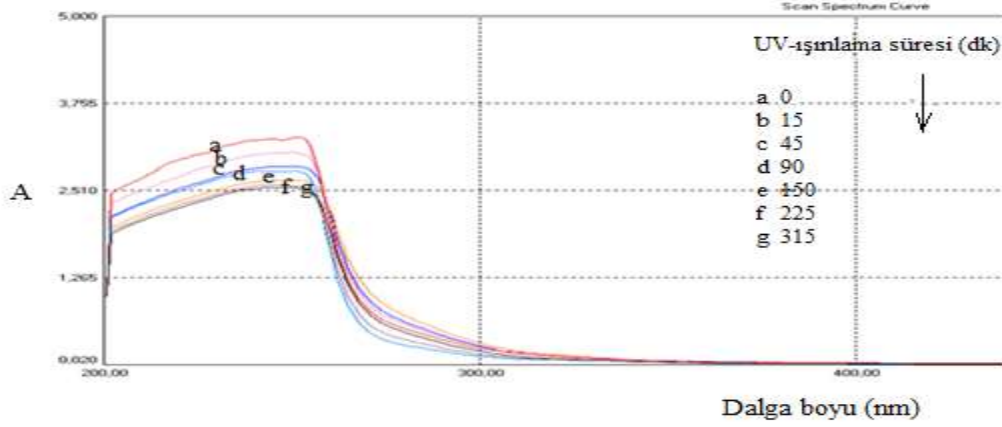


Şekil 9.3. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ^{13}C -APT Spektrumu
(d-kloroform)

Tablo 8.3. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın ^{13}C -APT Spektrum
Sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
170	Laktit birimlerindeki ester ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) karbonili
69	Laktit zincirindeki CH karbonu
67	2-HPMA yan dalındaki CH karbonu
20	Ana zincirdeki metil karbonları
16	Laktit zincirindeki metil karbonları

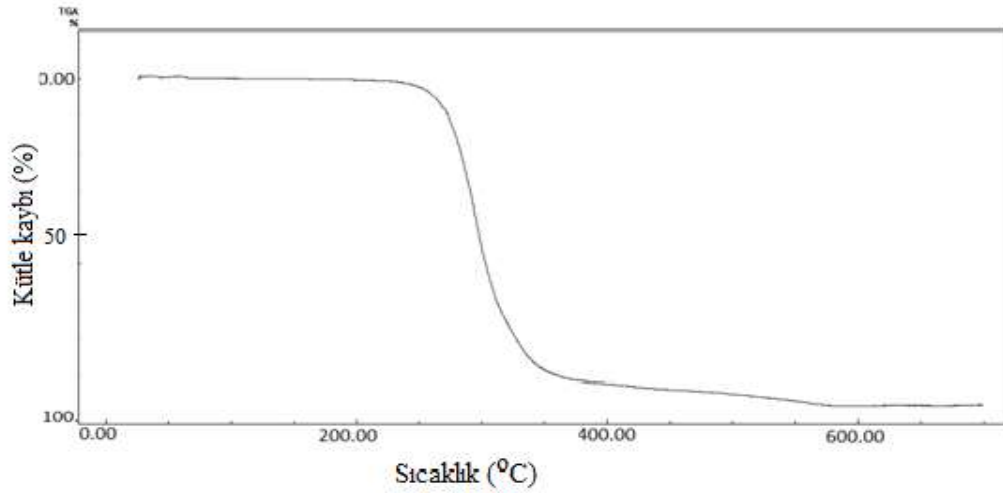
3.8.4. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın UV Bozunmasının İncelenmesi



Şekil 9.4 Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın UV Karakterizasyonu

Kalkon yan gruplu kopolimerin 2-hidroksipropil birimlerine laktit bağlandıktan sonraki kopolimerin 365 nm UV ışığa çeşitli sürelerde tutulduktan sonraki UV-görünür spektrumlarındaki değişimi incelendi (Şekil 9.4).

3.8.5. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın TGA İncelenmesi

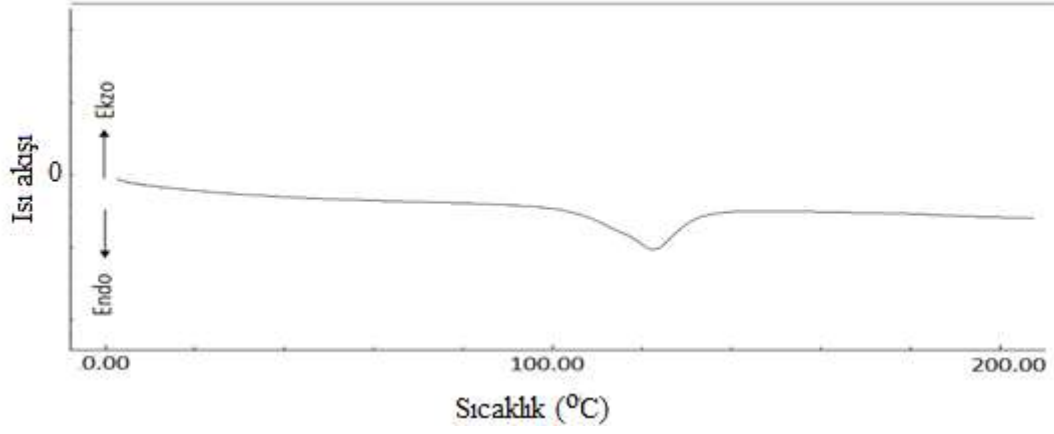


Şekil 9.5. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın TGA Eğrisi

Tablo 8.4. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın TGA Eğrisinin Değerlendirilmesi

T _{baş} (°C)	% 50 kütle kaybı (°C)	500 °C'deki artık (%)
230	301	7

3.8.6. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın DSC İncelenmesi



Şekil 9.6. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın DSC Eğrisi

Tablo 8.5. Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)' nın DSC eğrisinin değerlendirilmesi

Polimer	Tg(°C)	Te(°C)
Poli (4-HEBPKM-ko-2-HPMA-g-PL)	40 (çok net değil)	131

4.SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 3-hidroksibenzaldehit'in 4-asetilpiridinle NaOH katalizörlüğünde ilgili kalkona (3-HPPK) dönüştürüldü. Bu kalkon FT-IR spektrumunda (Şekil 2.1), 3377 cm^{-1} 'deki yayvan pik –OH gerilmesi, 1686 cm^{-1} C=O gerilmesi, 1601 cm^{-1} aromatik –C=C– gerilmesi, karakteristik olan bantlardır. ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 2.2), 8.3 ppm deki piridin halkasının 2,6 konumundaki proton sinyalleri ve 6.5 ppm civarındaki 3-hidroksi grubu taşıyan aromatik halkanın 2,6 konumundaki proton sinyalleri yapıyı karakterize etmektedir. ^{13}C APT spektrumundaki (Şekil 2.3), 193 ppm' deki keton (–C=O) karbonunu, 160 ppm deki –OH' ın bağlı olduğu aromatik karbonu ve 110-150 ppm arasındaki sinyaller diğer aromatik karbon ve olefinik karbonları gösterir.

3-HPPK' nın metakriloil klorür ile açillenmesinden bu kalkona karşı gelen metakrilat monomeri (3-HPPKM) sentezlendi. Hazırlanan monomerin FT-IR spektrumunda (Şekil 3.1), O-H bandının şiddetindeki önemli azalma, 1735 cm^{-1} deki ester karbonil bandı ile ester C-O-C asimetrik (1240 cm^{-1}) ve simetrik (1154 cm^{-1}) gerilme titreşimleri yapıyı karakterize etmektedir. ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.2) 5.5 ppm ve 5.7 ppm deki sinyaller metakrilat yapısının olefinik protonlarına yorumlanır. Diğer sinyaller kalkonunkilerine benzerdir.

3-HPPKM ile 2-HPMA monomerlerinin radikalik polimerizasyonundan poli(3-HPPKM-ko-2-HPMA) sentezlendi. Hazırlanan kopolimerin FT-IR spektrumundaki (Şekil 4.1), 3434 cm^{-1} yayvan pik O-H gerilmesi, 3020 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 1730 cm^{-1} deki ester karbonil C=O gerilmesi ve 1157 cm^{-1} ester C-O gerilme bandı yapıyı doğrulayan bantlardır. ^1H -NMR spektrumundaki, (Şekil 4.2), 7.8-8.5 ppm deki piridin halkası 2,6-konumundaki 3.7-4.0 ppm deki C(=O)OCH₂- alifatik proton sinyalleri ve 3.0-3.5 ppm deki C(=O)OC-CH-C alifatik proton sinyalleri ile 0,79-1.2 ppm deki CH₃ proton sinyalleri yapıyı karakterize eder. Poli(3-HPPKM-ko-2-HPMA) kopolimerinin DMSO çözeltisi 360 nm UV ışığa değişik sürelerde tutuldu ve her süre sonunda UV-görünür bölge spektrumları kaydedildi. Kopolimerin 250 nm deki bandının şiddeti azalırken 287 nm civarında yeni bir band oluştu. Kalkon yapısındaki π - π^* geçişine karşı gelen 250 nm absorpsiyonun azalması kalkon çift bağının kaybolması anlamına gelir.

Kalkon çift bağının kaybolması dimerik siklikleşme ile siklobütan yapısının oluşumuyla gerçekleşmektedir [30,31].

Poli(3-HPPKM-*ko*-2-HPMA) kopolimerinin hızlı parçalanmasının 220 °C de başladığı %50 ağırlık azalmasının 356 °C de olduğu ve 500 °C de %15 artık bıraktığı TGA eğrisinden anlaşıldı. DSC Eğrisi yaklaşık 82 °C civarında bir Tg sıcaklığı olduğunu gösterdi. Kopolimerde 2-HPMA birimlerinin çok ağırlıklı olduğu dikkate alınırsa bu Tg değeri poli(2-HPMA)'ın değerini daha çok yansıttığı anlaşılr. Literatürde poli(2-HPMA) için 72 °C [32], 76 °C [33] gibi değerler verilmektedir. Bu kopolimerin dielektrik sabiti, ϵ' , frekans artışıyla 700 Hz e kadar hızlı bir düşüş göstermiş ve sonra yaklaşık sabit kalmıştır. Bu sonuç frekans artışıyla polarizasyonun azalması şeklinde yorumlanabilir. ϵ' Değeri sıcaklıkla artmıştır. AC iletkenliği (σ_{ac}) frekansla yaklaşık doğrusal olarak artmıştır. Log σ_{ac} nin 1000/T'ye karşı değişimine (Şekil 4.12) göre sıcaklık arttıkça iletkenliğin azaldığı görülmektedir. Örneğin sıcaklık 25 °C den 112 °C ye çıkmasıyla iletkenlik 3.334×10^{-9} S/cm den 1.690×10^{-9} S/cm ye düştüğü görülmektedir.

Poli(3-HPPKM-*ko*-2-HPMA)'ın OH üzerinden halka açılması polimerizasyonu laktit aşılandı ve poli(3-HPPKM-*ko*-2-HPMA-*g*-PL) sentezlendi. Hazırlanan kopolimerin FT-IR spektrumunda, (Şekil 5.1), O-H bandının önemli ölçüde kaybolması ve 1752 cm^{-1} PL birimlerindeki karbonil gerilmesi yapıyı karakterize etmektedir. 1730 cm^{-1} de omuz şeklinde ester karbonil gerilmesi, ester C-O-C asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinin sırayla 1200 ve 1100 cm^{-1} görülmüştür. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, (Şekil 5.2), 7.25-7.35 ppm deki sinyal aromatik halka protonlarını, 5.2 ppm deki sinyal PL birimlerindeki CH protonlarını, 4.3 ppm deki sinyalin 2-HPMA birimlerinin yan zincirindeki O-CH₂CH-O protonlarını ve 1,24-1,72 ppm deki sinyal oksijenden uzak alifatik protonları karakterize eder. ^{13}C APT spektrumu da, (Şekil 5.3), daha çok PL birimlerini 2-HPMA birimlerini karakterize etmektedir. Poli(3-HPPKM-*ko*-2-HPMA-*g*-PL)'nin 360 nm UV ışıkla ışınlanmasıyla 250 nm deki bandın şiddetinin azaldığı ve 280 nm civarında yeni yapının bandlarının şiddetinin arttığı görüldü. Son yapıda 260 nm de λ_{max} oluştu. Bu PL graftlanmış kopolimerin 205 °C de uçucu madde veren parçalanmasının başladığı, %50 kütle kaybının 275 °C de olduğu ve 500 °C de %8 artık bıraktığı TGA eğrisinden görülmektedir. Bu

termal değerler poli(3-HPPKM-ko-2-HPMA)'ınki ile karşılaştırıldığında PL ile graftlaştırmanın kopolimeri termal olarak karasızlaştırdığı söylenebilir. Poli(3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL) kopolimerinin 45 °C de T_g sıcaklığı ve 165 °C de bir erime sıcaklığı (T_e) gösterdiği DSC eğrisinden anlaşılmaktadır. PL'in T_g sıcaklığı için 40-70 °C arasında ve T_e sıcaklığı için 130-180 °C arasında değerler verilmektedir [34].

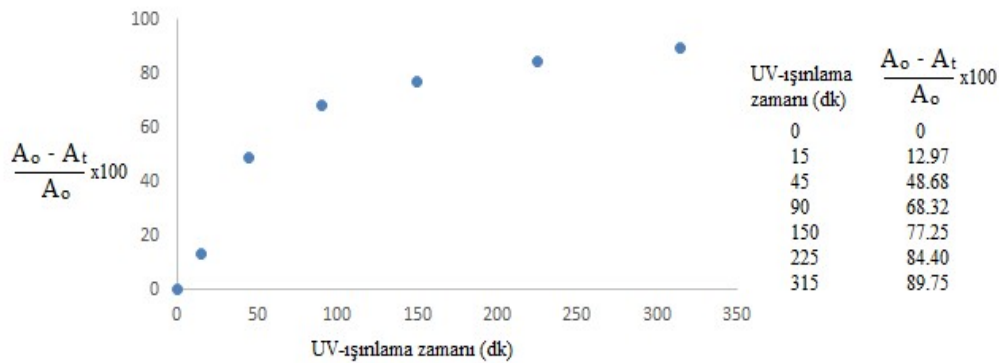
4-(2-Hidroksietoksi)benzaldehydin'in 4-asetilpiridinle NaOH katalizörlüğünde ilgili kalkona (4-HEPPK) dönüştürüldü. Bu kalkon FT-IR spektrumunda (Şekil 6.1), 3283 cm^{-1} 'deki yayvan pik -OH gerilmesi, 3040 cm^{-1} aromatik halkadaki C-H gerilmeleri, 1663 cm^{-1} sinyal C=O, 1583 cm^{-1} aromatik -C=C- gerilmesi, 823 cm^{-1} p-disüstitüe benzen halkasına ait =C-H düzlem dışı eğilme titreşim piki karakteristik olan bantlardır. ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 6.3), 8.8 ppm deki piridin halkasının 2,6 konumundaki proton sinyallerine ve 6.5 ppm civarındaki sinyal OH'a göre orto konumundaki aromatik proton sinyallerine ve 3.65 ppm deki sinyaller de -CH₂O- grubundaki protonlara karşı gelir. ^{13}C APT spektrumundaki (Şekil 6.3), 190 ppm' deki keton (-C=O) karbonunu, 161 ppm deki -OH' ın bağlı olduğu aromatik karbonu, 151 ppm deki sinyal piridin halkasındaki azot atomuna bağlı karbonları, 146 ppm karbonile göre olefinik β -C'nu, 119 ppm karbonile göre olefinik α -C'nu, 70 ppm ve 61 ppm sırayla alifatik Ar-O-C ve -C-OH karbonlarını gösterir.

4-HEPPK'un metakriloil klorür ile açillenerek 4-HEPPKM monomeri sentezlendi. Hazırlanan monomerin FT-IR spektrumunda, (Şekil 7.1), 3070 cm^{-1} =C-H gerilmesi (aromatik ve olefinik), 1730 cm^{-1} ester C=O gerilmesi, 1649 cm^{-1} kalkon C=O gerilmesi ve C=CH₂ çift bağ gerilmesi, 1216 cm^{-1} ester C-O-C asimetrik gerilme, 1038 cm^{-1} C-O-C simetrik gerilmesi ve 823 cm^{-1} p-disüstitüe aromatik =C-H düzlem dışı eğilme titreşim bandları gözlemlendi. ^1H -NMR spektrumunda, (Şekil 7.2), 7.0-8.5 ppm deki sinyaller aromatik halka protonlarına, 6.0-6.5 ppm deki sinyaller olefinik protonlar, 4.0-4.5 ppm deki sinyaller -OCH₂ grubundaki protonlara, 1.5 ppm deki sinyal -CH₃ protonuna atfedilebilir. ^{13}C APT spektrumunda, (Şekil 7.3), 115-160 ppm aralığında aromatik ve olefinik karbon sinyalleri, 73;65 ppm deki sinyaller ester grubundaki -OCH₂CH₂O- karbonlarını ve 17 ppm deki sinyal -CH₃ karbonlarını gösterir. Protonsuz karbonlara ait negatif sinyaller çok iyi seçilememektedir.

Poli (4-HEPPKM-*ko*-2-HPMA) kopolimerinin FT-IR spektrumu (Şekil 8.1), 3437 cm⁻¹ –OH gerilmesi, 3050 cm⁻¹ aromatik =C-H gerilmesi, 1731 cm⁻¹ ester C=O gerilmesi, 1591 cm⁻¹ deki pik aromatik C=C gerilmesi, 1175 cm⁻¹ ester C-O-C gerilme bandlarını gösterir. ¹H-NMR spektrumu, (Şekil 8.2), 8,7 ppm deki sinyal pridin halkasındaki azota komşu protonları, 7.62-7.41-6.96 ppm deki sinyaller aromatik halka protonlarını, 6,9 ppm deki sinyalin oksijene orto konumundaki aromatik protonları ve kalkondaki keton karboniline α-konumundaki olefinik CH protonunu, 7.2-8.0 ppm diğer aromatik protonlar ve kalkondaki karbonile β-konumundaki olefinik karbon sinyallerini, 3.0-4.7 ppm deki sinyaller 2-hidroksipropil birimi yan dalındaki ve kalkon birimlerinin yan dalındaki (O=C)O-CH₂CH₂O- protonları gösterir. Bu kopolimerin ¹³C-APT spektrumunda muhtemelen puls sayısının düşüklüğünden karakteristik sinyaller gözlenmemiştir. Poli (4-HEPPKM-*ko*-2-HPMA)'ın değişik sürelerde 360 nm dalga boylu UV ışıkla ışınlanmasıyla kopolimerin UV-görünür bölge spektrumlarındaki değişim izlendi. λ_{max} =354 nm civarındaki bandın şiddetinde azalma olurken 250 nm civarında yeni bir band oluşmuştur. Bu kalkon çift bağları arasındaki siklikleşme ile siklobütan yapısının oluşmasının belirtisidir [30,31,35]. 354 nm dalga boyundaki bandın absorbansındaki azalma bozulma olarak adlandırılırsa, bozunma yüzdesi için aşağıdaki ifade yazılabilir [35]:

$$\text{Bozunma yüzdesi} = \frac{A_o - A_t}{A_o} \times 100$$

Burada A_o t=0 daki absorbans ve A_t ise t süresi sonundaki absorbans. Bozunma yüzdesinin grafiksel değişimi de aşağıdaki gibidir:



Şekil 10.1. Poli (4-HEPPKM-*ko*-2-HPMA)'nın Absorbans Bozulma Yüzdesinin Grafiksel Değişimi

Zamanla bozulma hızının azaldığı görülmektedir.

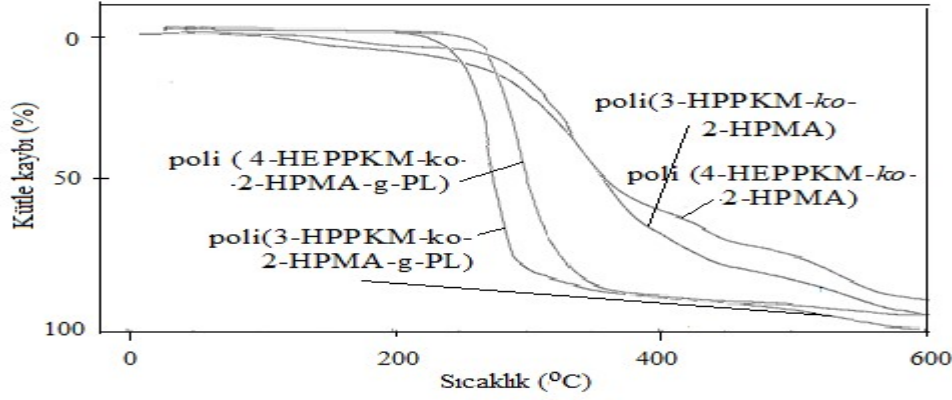
Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA) kopolimerinin hızlı parçalanmasının 230 °C de başladığı %50 ağırlık azalmasının 350 °C de olduğu ve 500 °C de %21 artık bıraktığı TGA eğrisinden anlaşıldı. DSC Eğrisi yaklaşık 78 °C civarında bir Tg sıcaklığı olduğunu gösterdi. Kopolimerde 2-HPMA birimlerinin çok ağırlıklı olduğu dikkate alınırsa bu Tg değeri poli(2-HPMA)'ın değerini daha çok yansıttığı anlaşılr [32,33]. Bu kopolimerin dielektrik sabiti, ϵ' , frekans artışıyla yaklaşık 700 Hz e kadar hızlı bir düşüş göstermiş ve sonra yaklaşık sabit kalmıştır. Bu sonuç frekans artışıyla polarizasyonun azalması şeklinde yorumlanabilir. ϵ' Değeri sıcaklıkla artmıştır, ancak sıcaklık oda sıcaklığından yaklaşık 110 °C ye çıktığı halde dielektrik sabiti ancak 4.1 gibi bir değerden 4.9 gibi bir değere çıkmıştır, yani artış çok sınırlıdır. AC iletkenliği (σ_{ac}) frekansla yaklaşık doğrusal olarak artmıştır. Log σ_{ac} nin 1000/T'ye karşı değişimine (Şekil 8.13) göre sıcaklık arttıkça iletkenliğin çok az ölçüde azaldığı görülmektedir. Örneğin sıcaklık 25 °C den 112 °C ye çıkmasıyla iletkenlik 2.897×10^{-9} S/cm den 2.523×10^{-9} S/cm ye düştüğü görülmektedir.

Poli(4-HEPPKM-ko-2-HPMA)'ın OH üzerinden halka açılması polimerizasyonu ile laktit aşılandı ve poli(4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL) sentezlendi. Hazırlanan kopolimerin FT-IR spektrumunda, (Şekil 9.1), O-H bandının önemli ölçüde kaybolması ve 1758 cm^{-1} PL birimlerindeki karbonil gerilmesi yapıyı karakterize etmektedir. 1720 cm^{-1} de omuz şeklinde ester karbonil gerilmesi, ester C-O-C asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinin sırayla 1225 ve 1090 cm^{-1} görülmüştür. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, (Şekil 9.2), 7.2-7.7 ppm deki sinyal aromatik halka protonlarını, 5.2 ppm deki sinyal PL birimlerindeki CH protonlarını, 4.3 ppm deki sinyalin 2-HPMA birimlerinin yan zincirindeki O-CH₂CH-O protonlarını karakterize eder. ^{13}C APT spektrumu da, (Şekil 9.3), 170 ppm deki sinyal PL deki ester karbonilini, 69 ppm PL birimlerindeki CH karbonunu, 67 ppm deki küçük sinyal 2-HPMA birimlerindeki CH karbonunu, 20 ppm ve 16 ppm deki sinyaller de sırayla ana zincirdeki metil ve PL birimlerindeki metil karbonlarını gösterir.

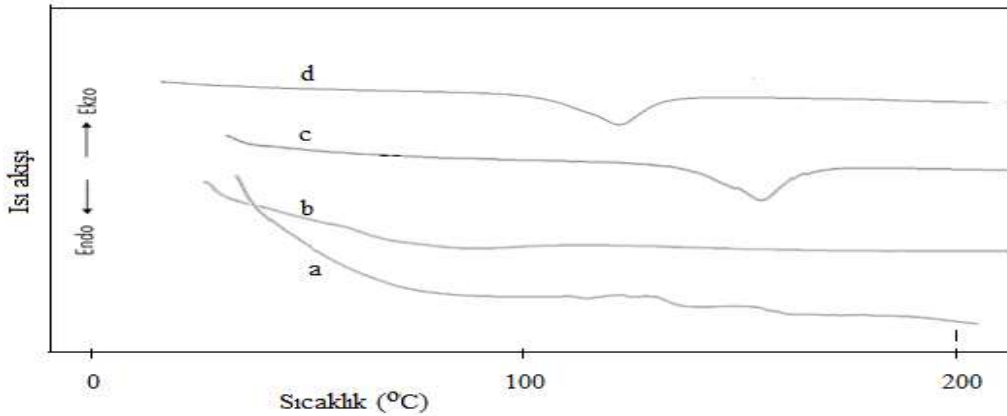
Poli (4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)'nin 360 nm UV ışıkla ışınlanmasıyla 250 nm deki bandın şiddetinin azaldığı ve 280 nm civarında yeni yapının bandlarının şiddetinde düzgün olmayan artış görüldü. Bu PL graflaşmış

kopolimerin 230 °C de uçucu madde veren parçalanmasının başladığı, %50 kütle kaybının 201 °C de olduğu ve 500 °C de %7 artık bıraktığı TGA eğrisinden görülmektedir. Bu termal değerler poli(4-HEPPKM-ko-2-HPMA)'ınki ile karşılaştırıldığında PL ile graftlaştırmanın kopolimeri termal olarak karasızlaştırdığı söylenebilir. Poli(4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL) kopolimerinin 40 °C de T_g sıcaklığı (çok kesin değil) ve 131 °C de bir erime sıcaklığı (T_e) gösterdiği DSC eğrisinden anlaşılmaktadır. PL'in T_g sıcaklığı ve T_e sıcaklığı için önerilen değerler literatürde verilen değerlerle uyumludur [34].

Bu çalışmada sentezi yapılan kopolimerlerin TGA eğrilerinin ve DSC eğrilerinin birer karşılaştırmalarının yapılabilmesi için çakıştırılmış şekilleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 10.2. Kopolimerlerin TGA Eğrilerinin Karşılaştırılması



Şekil 10.3. Kopolimerlerin DSC Eğrilerinin Karşılaştırılması

- Poli(3-HPPKM-ko-2-HPMA)
- Poli(4-HEPPKM-ko-2-HPMA)
- Poli(3-HPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)
- Poli(4-HEPPKM-ko-2-HPMA-g-PL)

5.KAYNAKLAR

- [1]. URL, 2008,<http://yararlibilgiler.blogder.com/polimer>.
- [2]. Sroog CE. Prog Polym Sci 1991;16:561e694.
- [3]. Pişkin E., 1987, Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitab Evi, İstanbul.
- [4].Coca, S, Matyjaszewski, K., 1997, Block copolymers by transformation of "living" carbocationic into "living" radical polymerization Macromolecule,30 (9): 2808- 2810.
- [5]. Nakagawa, Y. Miller, P.J. Matyjaszewski K., Oct. 1998, Development of novel attachable initiators for atom transfer radical polymerization. Synthesis of block and graft copolymers from poly(dimethylsiloxane) macroinitiators. Polymer, 39 (21): 5163- 5170.
- [6]. Fukuda, T. Goto, A., 1997,Gel Permeation Chromatographic Determination of Activation Rate Constant in Nitroxide- Controlled Free Radical Polymerization, 2. Analysis if Evolution of Polidispersities, Macromol. Rapid. Comm.18(8),683-688.
- [7]. K. P. Singh, P. N. Gupta, 1998, Eur. Polym. J. 34, 1023–1029.
- [8]. Matyjaszewski, K., Oct. 1998, Transformation of “ Living” Carbocationic and Other Polymerizations to Controlled “Living” Radical Polymerization, Macromol.Symp., 132,85-101.
- [9]. Coca, S. Matyjaszewski, K., May. 5 1997,Block copolymers by transformation of "living" carbocationic into "living" radical polymerization, Macro molecules,30 (9): 2808-2810.
- [10]. Hisieh, H. L, Quirk, R. P., Anioni polymerization: principles and practical applications. New York: Marcel Dekker.
- [11]. Nakagawa, Y. Miller, P. J. Matyjaszewski K., Oct.1 998,Development of novel attachable initiators for atom transfer radical polymerization. Synthesis of block and graft copolymers from poly(dimethylsiloxane) macroinitiators. Polymer, 39 (21): 5163- 5170.
- [12]. Coşkun M. F., 2007,Atom Transfer Radikal Polimerizasyon metoduyla Amfifilik karakterde polimer sentezi ve karakterizasyonu, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.

- [13]. **İyibakanlar, G. ve Oktay A.**, 2007, Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, 3, 1: 11-19–2207.
- [14]. **Prof. Dr A. Yıldız, Prof. Dr. Ö. Genç, Prof. Dr. S. Bektaş.** 1997, Enstrümantal Analiz Yöntemleri Sayfa 33,40.
- [15]. **P. Selvam, S. Nanjundan,** 2005, synthesis and characterization of new photoresponsive acrylamide polymers having pendant chalcone moieties. Reactive and Functional Polymers, 62: 179-193.
- [16]. **S. V. Tsukerman, V. D. Orlov, V. F. Laurushkin,** 1969, Ultraviolet absorption spectra of calcone analogs containing a selenophene nucleus. Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii, 5:1, 67-69.
- [17]. **N. Dicesore, J. R. Lakowicz,** 2002, Chalcone-analoue fluorescent prfobes for saccharides signaling using the bononic acid group. Tetrahedron Letters, 43: 2615-2618.
- [18]. **S-H. Kim, C-H. Ahn, Sam-Rok-Keum, Kwangnak Koh,** 2005, Synthesis and properties of sproxazine polymer having photocrosslinkable chalcone moiety. Dyes and Pigments, 65: 179-182.
- [19]. **Samy A. El-Daly, Abdullah M. Asiri, Khalide A. Alamry, Abdullah Y. Obaid,** 2013, UV-visible absorption, fluorescence chorateristics and laser activity of (E,E)-2,5-bis(4-methoxystyryl)pyrazine (BMSP). Journal of Luminescence, 139: 69-78.
- [20]. **M. Tamilvanan, A. Pandurangan, B. SR Reddy,** 2007, synthesis, characterization and properties of photores, polymers comprising photocrosslinkable pendont chalcone moieties. Society of Chemical Industry 56: 104-111.
- [21]. **W. D. Seo, Jin Hyo Kim, Jae Eunn Kang,** 2005, Sulfonamide chalcone as a new class of a-glucosidase inhibitors. Bioorganic & Medicinal chemistry letters, 15: 5514-5516.
- [22]. **Krisztina Páil, Mihály Kállay, Mikrós Kubinyi,** 2007, Cincular dichroism spectro of trans-chalcone epoxides. Tetrahedron Asymmetry, 18: 1521-1528.
- [23]. **Mihara T., M. Tsutsumi And Koide N.,** 2002, Synthesis and thermal properties of new chalcone-based side-chain polymers. Moleculer crystals and liquid crystals, 382: 53-64.

- [24]. **J. N. Domínguez, Caritza L., Jiri Gut**, 2005, Synthesis and antimalarial activity of sulfonamide chalcone derivatives. *II. Farmaco*, 60: 307-311.
- [25]. **A. Rehab, N. Salahuddin**, 1999, Photocrosslinked polymers based on pendant extended chalcone as photoreactive moieties. *Polymer*. 40: 2197-2207.
- [26]. **Mustafa Ceylan, Esra Findik**, 2009, Synthesis and characterization of new chalcone derivatives from cis-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-one. *Synthetic Communications*, 36:6, 1046-1054.
- [27]. **S. Shettigar, K. Chandrasekharan**, 2006, Studies on nonlinear optical parameters of bis-chalcone derivatives doped polymer. *Polymer*, 47: 3565-3567.
- [28]. **Cheng-Gang Niu, Ai-Ling Guang**, 2006, Fluorescence water sensor based on covalent immobilization of chalcone derivative. *Analytica chimica acta*, 577: 264-270.
- [29]. **K. Subramanian, S. Nanjundan**, 2001, Synthesis and characterization of copolymers with a photosensitive group. *European polymer*. 37: 691-698.
- [30]. **D.H. Choi, S. J. Oh**, 2002, Photochemical reactions of a dimethacrylate compound containing a chalcone moiety in the main chain, *European Polymer Journal* 38: 1559–1564.
- [31]. **D.H. Choi, S. J. Oh, H.B. Cha, J.Y. Lee**, 2001, photochemically bifunctional epoxy compound containing chalcone moiety, *European Polymer J.*, 37: 1951-1959.
- [32]. **CROW logo Polymer Properties Database**, Copyright © 2015 polymerdatabase.com.
- [33]. <http://www.polysciences.com/skin/frontend/default/polysciences/images/logo.png>, CAS#: 25703-79-1.
- [34]. **M. Jamshidian, E. A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, and S. Desobry**, 2010, Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 9: 552-571.
- [35]. **R. Santhi, K. Victor Babu, A. Penlidis, S. Nanjundan**, 2006, Studies on copolymers of 3-methacryloyloxystyryl-4'-methylphenyl ketone and methyl methacrylate, *Reactive & Functional Polymers* 66: 1215–1226.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Elazığ’ da doğdum. İlk ve ortaöğrenimimi Elazığ’ da tamamladım. 2009 yılında Bingöl üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde lisans eğitime başladım. 2013 yılında lisans eğitimimi tamamladım ve 2015 yılı içinde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı’ nda Tezli Yüksek Lisans programına başladım.

Ela Nur AYGÜN