

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

**HİDROKSİL YAN GRUPLU BAZI METAKRİLAT POLİMERLERİN SENTEZİ,
TERMAL VE DİELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih BİRYAN

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Danışman: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ

TEMMUZ-2013

**HİDROKSİL YAN GRUPLU BAZI METAKRİLAT
POLİMERLERİN
SENTEZİ, TERMAL VE DİELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

Fatih BİRYAN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ**

TEMMUZ-2013

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROKSİL YAN GRUPLU BAZI METAKRİLAT POLİMERLERİN SENTEZİ,
TERMAL VE DİELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih BİRYAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 9 Temmuz 2013
Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Temmuz 2013

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ (FÜ)	
Diğer Jüri Üyeleri	Prof. Dr. Mehmet COŞKUN (FÜ)	
	Doç. Dr. Erol ÇİL (F.Ü)	

TEMMUZ-2013

ÖNSÖZ

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

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocalarım Prof.Dr. Mehmet COŞKUN ve Yrd. Doç. Dr. Fatih COŞKUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvarıda çalıştığım değerli arkadaşlarım Gülben TORĞUT ve Güzin PIHTILI'ya, desteğini yakından hissettiğim Doktora öğrencisi Kenan KORAN'a ve Kimya Bölümü'ndeki hocalarıma ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Aynı zamanda göreve atandığım ve aynı evi paylaştığım arkadaşım Arş.Gör. M.Ersin Pekdemir'e bana her aşamada destek olduğu için teşekkür ederim.

Benden hiçbir zaman destek ve ilgisini esirgemeyen bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, anneme, babama ve kardeşlerime teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatıma henüz yeni giren ve bir ömrü birlikte geçirmek istediğim nişanlım Tuğba DEMİR'e uzakta olsa bile desteğini yakından hissettirdiği için teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarına FÜBAP FF-12-13 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ayrıca teşekkür ederim.

Fatih BİRYAN
ELAZIĞ-2013

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
TABLolar LİSTESİ	XIII
KISALTMALAR	XV
1. GİRİŞ	1
1.1. Hidroksi metakrilat polimerleri ve dielektrik özellikler üzerinde yapılan çalışmalar	2
1.2. Polimerizasyon Prosesleri	4
1.2.1. Çözelti polimerizasyonu	5
1.2.2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu	5
1.2.3. Emülsiyon polimerizasyonu	6
1.3. Polimerizasyon Reaksiyonları	6
1.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	7
1.3.2. Katılma Polimerizasyonu	7
1.3.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu	7
1.3.2.1.1. Başlama	8
1.3.2.1.2. Büyüme	8
1.3.2.1.3. Sonlanma	9
1.3.2.1.3.1. Birleşme ile sonlanma	9
1.3.2.1.3.2. Orantısız sonlanma	9
1.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP)	10
1.4.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	11
1.5. Kopolimerlerde Reaktivite oranlarının Bulunması	12
1.5.1. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi ile reaktivite oranlarının bulunması	13
1.5.2. Fineman ve Ross yöntemi ile reaktivite oranının bulunması	13
1.6. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri	14
1.7. Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi	15

1.8.	Epoksitlerin Yer değiştirme Reaksiyonları.....	15
1.8.1.	Baz katalizli parçalanma.....	16
1.8.2.	Asit katalizli parçalanma	16
2.	MATERYAL VE METOD.....	18
2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	18
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	18
2.3.	2-Hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat (HFPMA)' ın Sentezi	19
2.4.	2,3-Epoksi-3-naftoksi propan (ENP)' nin Sentezi.....	19
2.5.	2-Hidroksi-3-naftoksi propil metakrilat (HNPM)'ın Sentezi	20
2.6.	1,2-Epoksi-3-benzofenoksi propan (EBFP)' ın Sentezi	21
2.7.	2-Hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat (HBFPMA)' ın Sentezi.....	21
2.8.	2-Hidroksi-4-nitrofenoksi propil metakrilat (HNFPMA)' ın Sentezi.....	22
2.9.	Poli(2-hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat) P(HFPMA)' nın Sentezi.....	22
2.10.	Poli(2-hidroksi-3-naftoksi propil metakrilat) P(HNPM)'nın Sentezi.....	23
2.11.	Poli(2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat) P(HBFPMA)' nın Sentezi	23
2.12.	Poli(2-hidroksi-4-nitrofenoksi propil metakrilat) P(HNFPMA)'nın Sentezi ...	24
2.13.	Poli[2-hidroksi-4-nitrofenoksi propil metakrilat-ko-benzil metakrilat] P[HNFPMA-ko-BMA]'ın Sentezi.....	25
2.14.	Poli[2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat-ko-benzil metakrilat] P[HBFPMA-ko-BMA]'ın Sentezi	25
3.	BULGULAR.....	27
3.1.	2-Hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat (HFPMA)' ın karakterizasyonu.....	27
3.2.	2,3-Epoksi-3-naftoksi propanın (ENP)' nin karakterizasyonu	29
3.3.	2-Hidroksi-3-naftoksi propil metakrilat (HNPM)' ın karakterizasyonu.....	31
3.4.	1,2-Epoksi-3-benzofenoksi propan (EBFP)' ın karakterizasyonu.....	33
3.5.	2-Hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat(HBFPMA)'ın karakterizasyonu	36
3.6.	2-Hidroksi-4-nitrofenoksi propil metakrilat(HNFPMA)'ın karakterizasyonu .	39
3.7.	Poli(2-hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat)P(HFPMA)'ın Karakterizasyonu	42
3.8.	Poli(2-hidroksi-3-naftoksi propil metakrilat)P(HNPM)'ın karakterizasyonu	44
3.9.	Poli(2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat)P(HBFPMA)'ın karakterizasyonu	47
3.10.	Poli(2-hidroksi,4-nitrofenoksi propil metakrilat) P(HNFPMA)'ın Karakterizasyonu	49

3.11.	Poli[2-hidroksi,4-nitrofenoksi propil metakrilat-ko-benzil metakrilat] P[HNFPMA-ko-BMA]'ın Karakterizasyonu	50
3.12.	Poli[2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat-ko-benzil metakrilat] P[HBFPMA-ko-BMA]'ın Karakterizasyonu.....	54
3.13.	Kopolimer bileşimlerinin belirlenmesi	57
3.14.	Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri	58
3.14.1.	Poli(2-hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat) P(HFPMA)'ın TGA ve DSC Ölçümleri	59
3.14.2.	Poli(2-hidroksi-3-naftoksi propil metakrilat) P(HNPM)'ın TGA ve DSC Ölçümleri	60
3.14.3.	Poli(2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat P(HBFPMA)'nın TGA ve DSC Ölçümleri	61
3.14.4.	Poli(2-hidroksi,4-nitrofenoksi propil metakrilat), P(HNFPMA)'nın TGA ve DSC Ölçümleri	62
3.14.5.	Poli[2-hidroksi,4-nitrofenoksi propil metakrilat-ko-benzil metakrilat] P[HNFPMA-ko-BMA]'ın TGA ve DSC Ölçümleri	63
3.14.6.	Poli[2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat-ko-benzil metakrilat], P[HBFPMA-ko-BMA]'ın TGA ve DSC Ölçümleri.....	65
3.15.	HBFPMA ile Benzilmetakrilat kopolimerinin monomer reaktivite oranlarının belirlenmesi.....	67
3.16.	Polimerlerin GPC Ölçümleri	68
3.16.1.	P(HBFPMA), P(BMA), P(HBFPMA-ko-BMA 0.08), P(HBFPMA-ko-BMA 0.45), P(HBFPMA-ko-BMA 0.57), P(HBFPMA-ko-BMA 0.67), P(HBFPMA- ko-BMA 0.79) Homo ve Kopolimerlerinin GPC Ölçümleri	68
3.16.2.	P(HNFPMA), P(HNFPMA-ko-BMA 0.60), P(HNFPMA-ko-BMA 0.48), P(HNFPMA-ko-BMA 0.36), P(HNFPMA-ko-BMA 0.23), P(HNFPMA-ko- BMA 0.09).....	70
3.16.3.	P(HFPMA) ve P(HNPMA) Homopolimerlerinin GPC Ölçümleri.....	73
3.17.	Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri	74
3.17.1.	Poli(2-hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat) P(HFPMA)'ın dielektrik ölçümleri	74
3.17.2.	Poli(2-hidroksi,3-naftoksi propil Metakrilat) P(HNPMA)'ın Dielektrik Ölçümleri	76
3.17.3.	P(HBFPMA), P(BMA 0.92-ko-HBFMA), P(BMA 0.55-ko-HBFPMA), P(BMA 0.43-ko-HBFMA), P(BMA 0.33-ko-HBFPMA)'ın dielektrik ölçümleri	77

3.17.4.	P(HNFPMA); P(HNFPMA-ko-BMA :0,09); P(HNFPMA-ko-BMA :0,23); P(HNFPMA-ko-BMA :0,36); P(HNFPMA-ko-BMA :0,48); P(HNFPMA-ko-BMA :0,60); P(BMA) Homo ve Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri.....	79
3.18.	P(HNPMA)'nın Bozunma aktivasyon enerjisinin hesabı.....	81
3.19.	P(HNFPMA)'nın degradasyonu ile elde edilen fraksiyonlarının FT-IR, NMR ve GS-MS Analizleri	84
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA	91
5.	KAYNAKLAR	101

ÖZET

HİDROKSİL YAN GRUPLU BAZI METAKRİLAT POLİMERLERİN SENTEZİ, TERMAL VE DİELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada ilk olarak değişik fenol türevleri ile epiklorhidrin'in reaksiyonundan epoksit esaslı bileşikler sentezlendi. Daha sonra metakrilik asit ile epoksit esaslı bileşiklerdeki epoksit halkası açılarak farklı fonksiyonel gruplar içeren hidroksil yan gruplu metakrilat monomerleri sentezlendi. Homopolimerler ve kopolimerlerin hazırlanmasında serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanıldı. Sentezlenen polimerlerin yapı karakterizasyonunda FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanıldı. Polimerlerin termal davranışları DSC ve TGA ile incelendi ve sonuçlar birbiriyle karşılaştırıldı. Ortalama molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri GPC ile belirlendi.

2-Hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat (HBFPMA) ve benzil metakrilat (BMA) ile bir seri kopolimer hazırlandı. Sentezlenen kopolimerlerin monomer reaktivite oranları Kelen-Tüdös metodu kullanılarak hesaplandı.

Polimerlerin dielektrik davranışları sıcaklık ve frekansın bir fonksiyonu olarak incelendi ve yapılarıyla ilişkilendirildi. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanılarak poli(2-hidroksi-3-naftoksi propil metakrilat)'ın Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre termal bozunmasına yönelik aktivasyon enerjileri hesaplandı.

Poli(2-hidroksi-4-nitrofenoksi propil metakrilat) P(HNFPMA)'nın termal degradasyonu, vakum altında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar programlı ısıtılarak yapıldı. Degradasyon sıcaklığında uçucu oda sıcaklığında uçucu olmayan ürünler FT-IR, NMR ve GC-MS ile belirlendi. Soğuk halka fraksiyonu' nun (CRF)'nin önemli ürünü; 2-hidroksi-3-(4-nitrofenoksi) propil metakrilat monomeridir.

Anahtar Kelimeler: Serbest Radikal Polimerizasyonu, Epoksit, Termal Özellikler, Monomer reaktivite oranı, Dielektrik Özellikler, Termal Degradasyon

SUMMARY

SYNTHESIS OF SOME METHACRYLATE POLYMERS CONTAINING PENDANT HYDROXY GROUP, INVESTIGATE THERMAL AND DIELECTRICAL PROPERTIES

In this study, first, some compounds containing epoxide ring were synthesized by reaction of phenol derivatives with epichlorohydrin. Then, methacrylate monomers bearing hydroxy side group were synthesized from ring opening reaction of methacrylic acid with epoxide compounds. The preparation of homopolymer and copolymer was prepared by radical polymerization method. The FT-IR, ^1H and ^{13}C -NMR techniques for structural characterization were used mainly. The thermal behavior of polymers was measured by DSC and TGA techniques, the results were compared with each other. The average molecular weights and the polydispersities of polymers were measured by GPC technique.

HBFPMA-co-BMA was prepared from 2-hydroxy-3-benzophenoxy propyl methacrylate (HBFPMA) and benzyl methacrylate (BMA) in different ratios. The monomer reactivity ratios of copolymer were calculated according to method of Kelen-Tüdös.

Dielectric behavior of polymers was investigated as a function of temperature and frequency and associated with their structures. The activation energy for thermal degradation of poly(2-hydroxy-3-naphthoxy propyl methacrylate) was calculated according to the method of Flynn-Wall-Ozawa by using decomposition curves in different heating rates.

The thermal degradation of poly(2-hydroxy-4-nitrophenoxy propyl methacrylate) was investigated by programmed heating from ambient temperature to 500°C under vacuum followed by the product collection. The cold ring fraction (CRF) of products volatile at degradation temperature but not at ambient temperature was identified by FT-IR, NMR, GC-MS. Based on degradation, the major product of CRF is 2-hydroxy-3-(4-nitrophenoxy) propyl methacrylate.

Key Words: Free Radical Polymerization, Thermal Properties, Dielectric Properties, Monomer reactivity ratios, Epoxide, Thermal Degradation

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.2. Monomer birimlerinin aktif radikallere bağlanması	8
Şekil 1.3. Birleşme ile sonlanma	9
Şekil 1.4. Hidrojen transferi ile Orantısız sonlanma	9
Şekil 1.6. Monomere transfer ile Orantısız sonlanma	10
Şekil 1.7. Çeşitli monomerlerin ATRP mekanizması	11
Şekil 1.8. Epoksitin Baz katalizli parçalanması	16
Şekil 1.9. Epoksitin Asit katalizli parçalanması	16
Şekil 2.1. HFPMA'nın sentez reaksiyonu	19
Şekil 2.2. ENP'nin sentez reaksiyonu	20
Şekil 2.3. HNPM'nin sentez reaksiyonu	20
Şekil 2.4. EBFP'nin sentez reaksiyonu	21
Şekil 2.5. HBFPMA'nın sentez reaksiyonu	21
Şekil 2.6. HNFPMA'nın sentez reaksiyonu	22
Şekil 2.7. P(HFPMA)'nın sentez reaksiyonu	22
Şekil 2.8. P(HNPM)'nin sentez reaksiyonu	23
Şekil 2.9. P(HBFPMA)'nın sentez reaksiyonu	24
Şekil 2.10. P(HNFPMA)'nın sentez reaksiyonu	24
Şekil 2.11. P(HNFPMA-ko-BMA) kopolimerinin sentez reaksiyonu	25
Şekil 2.12. P(HBFPMA-ko-BMA) kopolimerinin sentez reaksiyonu	26
Şekil 3.1. HFPMA'nın IR spektrumu.....	27
Şekil 3.2. HFPMA'nın ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	28
Şekil 3.3. HFPMA'nın ¹³ C-NMR Spektrumu (d-kloroform)	29
Şekil 3.4. ENP'nin IR Spektrumu	30
Şekil 3.5. ENP'nin ¹ H-NMR spektrumu (d-kloroform)	30
Şekil 3.6. HNPM'nin IR Spektrumu	31
Şekil 3.7. HNPM'nin ¹ H-NMR spektrumu (d-kloroform)	32
Şekil 3.8. HNPM'nin ¹³ C-NMR Spektrumu (d-kloroform)	33
Şekil 3.9. EBFP'nin IR Spektrumu	34
Şekil 3.10. EBFP'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform).....	35
Şekil 3.11. EBFP'nin ¹³ C-NMR Spektrumu (d-kloroform).....	36
Şekil 3.12. HBFPMA'nın IR Spektrumu	37

Şekil 3.13. HBFPMa'nın ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)	38
Şekil 3.14. HBFPMa'nın ^{13}C -NMR spektrumu	39
Şekil 3.15. HNFPMa'nın IR Spektrumu	40
Şekil 3.16. HNFPMa'nın ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)	41
Şekil 3.17. HNFPMa'nın ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform)	42
Şekil 3.18. P(HFPMa)'nın IR Spektrumu	43
Şekil 3.19. P(HFPMa)'nın ^1H NMR Spektrumu.....	43
Şekil 3.20. P(HFPMa)'nın ^{13}C NMR Spektrumu.....	44
Şekil 3.21. P(HNPMa)'nın IR Spektrumu	45
Şekil 3.22. P(HNPMa)'nın ^1H -NMR spektrumu (d-kloroform)	45
Şekil 3.24. P(HBFPMa)'nın IR Spektrumu	47
Şekil 3.25. P(HBFPMa)'nın ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)	48
Şekil 3.26. P(HBFPMa)'nın ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform)	48
Şekil 3.27. P(HNFPMa)'nın IR Spektrumu	49
Şekil 3.28. P(HNFPMa)'nın ^1H -NMR Spektrumu (d_6 -DMSO).....	50
Şekil 3.29. Kopolimerlerin IR Spektrumu	51
Şekil 3.30. P(HNFPMa-ko-BMA 0,81)'nın ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform).....	51
Şekil 3.34. P(HNFPMa-ko-BMA 0.40)'nın ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform).....	52
Şekil 3.35. P(HNFPMa-ko-BMA)'nın ^{13}C -NMR Spektrumu (D-kloroform).....	53
Şekil 3.36. Kopolimerlerin IR Spektrumu	54
Şekil 3.37. P(HBFPMa-ko-BMA0,20)'nın ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform).....	55
Şekil 3.38. P(HBFPMa-ko-BMA0,33)'nın ^1H -NMR spektrumu (D-kloroform)	55
Şekil 3.40. P(HBFPMa-ko-BMA0,55)'nın ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform).....	56
Şekil 3.41. P(HBFPMa-ko-BMA 0,92)'nın ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform).....	56
Şekil 3.42. P(HBFPMa-ko-BMA)'nın ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform).....	57
Şekil 3.43. P(HFPMa)'nın TGA eğrisi	59
Şekil 3.44. P(HFPMa)'nın DSC eğrisi	59
Şekil 3.45. P(HNPM)'nın TGA eğrisi.....	60
Şekil 3.46. P(HNPM)'nın DSC eğrisi	60
Şekil 3.47. P(HBFPMa)'nın TGA eğrisi.....	61
Şekil 3.48. P(HBFPMa)'nın DSC eğrisi	61
Şekil 3.49. P(HNFPMa)'nın TGA eğrisi.....	62
Şekil 3.50. P(HNFPMa)'nın DSC eğrisi	62

Şekil 3.51. Homopolimer ve kopolimerlerin TGA eğrileri	63
Şekil 3.52. Homopolimer ve kopolimerlerin DSC eğrileri	64
Şekil 3.53. Homo ve kopolimerlerin TGA eğrileri	65
Şekil 3.54. Homo ve kopolimerlerin DSC eğrileri.....	66
Şekil 3.55. Kopolimer sistemindeki HBFPMa bileşimine bağlı Tg değişimi.....	66
Şekil 3.56. P(HBFPMa-ko-BMA) için Kelen Tüdos gafiği.....	67
Şekil 3.57. P(BMA)'nın GPC gafiği	68
Şekil 3.58. P(HBFPMa)'nın GPC eğrisi	68
Şekil 3.59. P(HBFMA-ko-BMA0.20)'nın GPC eğrisi.....	69
Şekil 3.60. P(HBFPMa-ko-BMA0.33)'nın GPC eğrisi	69
Şekil 3.61. P(HBFMA-ko-BMA0.42)'nın GPC eğrisi.....	69
Şekil 3.62. P(HBFMA-ko-BMA0.55)'nın GPC eğrisi.....	70
Şekil 3.63. P(HBFMA-ko-BMA0.92)'nın GPC eğrisi.....	70
Şekil 3.64. P(HNFPMA)'nın GPC eğrisi	71
Şekil 3.65. P(HNFPMA-ko-BMA0.09)'nın GPC eğrisi	71
Şekil 3.66. P(HNFPMA-ko-BMA0.23)'nın GPC eğrisi	72
Şekil 3.67. P(HNFPMA-ko-BMA0.36)'nın GPC eğrisi	72
Şekil 3.68. P(HNFPMA-ko-BMA0.48)'nın GPC eğrisi	72
Şekil 3.69. P(HNFPMA-ko-BMA0.60)'nın GPC eğrisi	73
Şekil 3.70. P(HFPMA)'nın GPC eğrisi	73
Şekil 3.71. P(HNPMA)'nın GPC eğrisi	74
Şekil 3.72. P(HFPMA)'nın dielektrik sabitinin frekansla değişim gafiği.....	74
Şekil 3.73. P(HFPMA)'nın dielektrik kaybının frekansla değişim gafiği.....	75
Şekil 3.74. P(HFPMA)'nın iletkenlik değerinin frekansla değişim gafiği.....	75
Şekil 3.75. P(HNPMA)'nın dielektrik sabitinin frekansla değişim gafiği	76
Şekil 3.76. P(HNPMA)'nın dielektrik kaybının frekansla değişim gafiği.....	76
Şekil 3.77. P(HNPMA)'nın iletkenlik değerinin frekansla değişim gafiği	77
Şekil 3.78. Polimerlerin dielektrik sabitinin frekansla değişim gafiği.....	77
Şekil 3.79. Polimerlerin dielektrik kaybının frekansla değişim gafiği.....	78
Şekil 3.80. Polimerlerin dielektrik kaybının frekansla değişim gafiği.....	78
Şekil 3.81. Polimerlerin dielektrik sabitinin frekansla değişim gafiği	79
Şekil 3.82. Polimerlerin dielektrik kaybının frekansla değişim gafiği.....	79
Şekil 3.83. Polimerlerin iletkenlik değerlerinin frekansla değişim gafiği.....	80

Şekil 3.84. Polimerlerin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği	80
Şekil 3.85. Polimerlerin dielektrik sabitinin doplama ile değişim grafiği.....	81
Şekil 3.86. P(HNPMA)'nın farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri.....	82
Şekil 3.87. P(HNPMA)'nın %5-40 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri	83
Şekil 3.88. P(HNPMA)'nın %40-80 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri ...	83
Şekil 3.89. P(HNFPMA)'nın oda sıcaklığından 500 °C arasında toplanan degradasyon ürünün IR Spektrumu	84
Şekil 3.90. P(HNFPMA)'nın oda sıcaklığından 500°C arasında toplanan degradasyon ürünün ¹ H NMR Spektrumu	84
Şekil 3.91. P(HNFPMA)'nın oda sıcaklığından 500°C arasında toplanan degradasyon ürünün ¹³ C NMR Spektrumu	85
Şekil 3.92. P(HNFPMA)'nın GC-MS ölçümünde elde edilen kromatogram.....	85
Şekil 3.93. 8.202 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu	86
Şekil 3.94. 17.96 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu	86
Şekil 3.95. 27.163 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu	86
Şekil 3.96. 27.79 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu	87
Şekil 3.97. 28.1 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu	87
Şekil 3.98. 41.08 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu	88
Şekil 3.99. 46.6 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu	88
Şekil 3.100. 47.307 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu	89
Şekil 3.101. 51.84 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu	89
Şekil 4.1. P(HNFPMA)'nın degradasyon mekanizması.....	99
Şekil 4.2. P(HNFPMA)'nın degradasyon mekanizması.....	100

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1. HFPMA'nın ^1H -NMR spektrumu değerdendirmesi.....	27
Tablo 3.2. HFPMA'nın ^1H -NMR spektrumu değerdendirmesi	28
Tablo 3.3. HFPMA'nın ^{13}C -NMR spektrumu değerdendirmesi.....	29
Tablo 3.4. ENP'nin IR Spektrumu spektrumu değerdendirmesi	30
Tablo 3.5. ENP'nin ^1H -NMR spektrumu değerdendirmesi	31
Tablo 3.6. HNPMA'nın IR Spektrumu spektrumu değerdendirmesi	31
Tablo 3.7. HNPMA'nın ^1H -NMR spektrumu değerdendirmesi	32
Tablo 3.8. HNPMA'nın ^{13}C -NMR spektrumu değerdendirmesi	33
Tablo 3.9. EBFPA'nin IR Spektrumu spektrumu değerdendirmesi	34
Tablo 3.10. EBFPA'nin ^1H -NMR spektrumu değerdendirmesi	35
Tablo 3.10. EBFPA'nin ^{13}C -NMR spektrumu değerdendirmesi	36
Tablo 3.12. HBFPA'nın IR Spektrumu değerdendirmesi	37
Tablo 3.13. HBFPA'nın ^1H -NMR spektrumu değerdendirmesi	38
Tablo 3.14. HBFPA'nın ^{13}C -NMR spektrumu değerdendirmesi	39
Tablo 3.15. HNFPMA'nın IR Spektrumu değerdendirmesi	40
Tablo 3.16. HNFPMA'nın ^1H -NMR spektrumu değerdendirmesi.....	41
Tablo 3.17. HNFPMA'nın ^{13}C -NMR spektrumu değerdendirmesi.....	42
Tablo 3.18. P(HFPMA)'nın IR Spektrumu değerdendirmesi.....	43
Tablo 3.19. P(HFPMA)'nın ^1H -NMR spektrumu değerdendirmesi.....	44
Tablo 3.20. P(HFPMA)'nın ^{13}C -NMR spektrumu değerdendirmesi.....	44
Tablo 3.21. P(HNPMA)'nın IR Spektrumu değerdendirmesi	45
Tablo 3.22. P(HNPMA)'nın ^1H -NMR spektrumu değerdendirmesi	46
Tablo 3.23. P(HNPMA)'nın ^{13}C -NMR spektrumu değerdendirmesi	46
Tablo 3.24. P(HBFPA)'nın IR Spektrumu değerdendirmesi	47
Tablo 3.25. P(HBFPA)'nın ^1H -NMR spektrumu değerdendirmesi	48
Tablo 3.26. P(HBFPA)'nın ^{13}C -NMR spektrumu değerdendirmesi	49
Tablo 3.27. P(HNFPMA)'nın IR Spektrumu değerdendirmesi	49
Tablo 3.28. P(HNFPMA)'nın ^1H -NMR spektrumu değerdendirmesi	50
Tablo 3.29. Kopolimerlerin IR Spektrumu değerdendirmesi	51
Tablo 3.30. P(HNFPMA-ko-BMA)'nın ^1H NMR Spektrumu değerdendirmesi.....	53
Tablo 3.31. P(HNFPMA-ko-BMA)'nın ^{13}C -NMR spektrumu değerdendirmesi	53

Tablo 3.32. P(HBFPMA-ko-BMA)'nın IR Spektrumu değerlendirmesi	54
Tablo 3.33. P(HBFPMA-ko-BMA)'nın ¹ H NMR Spektrumu değerlendirmesi	56
Tablo 3.34. P(HBFPMA-ko-BMA)'nın ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirmesi	57
Tablo 3.35. HNFPMMA'nın çeşitli kopolimer bileşimindeki başlangıç ve deneysel bileşimleri	58
Tablo 3.36. HBFPMA'nın çeşitli kopolimer bileşimindeki başlangıç ve deneysel bileşimleri	58
Tablo 3.37. P(HNFPMMA-ko-BMA) kopolimerinin TGA eğrilerinin değerlendirilmesi	63
Tablo 3.38. Homo ve Kopolimerlerin Tg değerleri	64
Tablo 3.39. P(HBFPMA-ko-BMA) kopolimerinin TGA eğrilerinin değerlendirilmesi.....	65
Tablo 3.40. Homo ve Kopolimerlerin Tg değerleri	66
Tablo 3.41. HBFPMA ile BMA'ın Kelen Tüdös parametreleri	67
Tablo 4.1. Homo ve kopolimerinin termal analiz sonuçları	94
Tablo 4.2. P(HNFPMMA-ko-BMA) kopolimerinin termal verileri	94
Tablo 4.3. HBFPMA-BMA kopolimer sisteminin termal analiz sonuçları	95
Tablo 4.4. Homo ve kopolimerlerin GPC sonuçları	95
Tablo 4.5. 25°C'de 1 kHz de homopolimerlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri	96
Tablo 4.6. 25°C'de 1 kHz de HBFPMA-BMA kopolimerlerinin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri	96
Tablo 4.7. 25°C'de 1 kHz de HNFPMMA-BMA kopolimerlerinin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri	97
Tablo 4.8. P(HNPMA)'nın %10-40 bozunma aralığındaki Ea değerleri.....	98
Tablo 4.9. P(HNPMA)'nın %40-80 bozunma aralığındaki Ea değerleri.....	98

KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier Transform Infrared
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
THF	: Tetrahidrofuran
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
TGA	: Termogavimetrik Analiz
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür bölge
MeV	: Megaelektronvolt
PMMA	: Poly(metilmetakrilat)
HBPMA	: 3-hidroksi-4-benzofenil metakrilat
GMA	: Glisidil metakrilat
MMA	: Metil metakrilat
4H4MB	: 4-hidroksi-4'-metoksibifenil
AIBN	: Azobisisobütüronitril
CRP	: Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu
SRP	: Serbest Radikalik Polimerizasyonu
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
K-T	: Kelen-Tüdös
F-R	: Fineman-Ross
HFPMA	: 2-Hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat
ENP	: 2,3-Epoksi,3-naftoksi propan
HNPM	: 2-Hidroksi,3-naftoksi propil metakrilat
EBFP	: 1,2-Epoksi-3-benzofenoksi propan
HBFPMA	: 2-Hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat
HNFPMA	: 2-Hidroksi,4-nitrofenoksi propil metakrilat
P(HFPMA)	: Poli(2-hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat)
P(HNPM)	: Poli(2-hidroksi,3-naftoksi propil metakrilat)
P(HBFPMA)	: Poli(2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat)
P(HNFPMA)	: Poli(2-hidroksi,4-nitrofenoksi propil metakrilat)
P(HNFPMA-ko-BMA)	: Poli[2-hidroksi,4-nitrofenoksi propil metakrilat-ko-benzil metakrilat]
P(HBFPMA-ko-BMA)	: Poli[2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat-ko-benzil metakrilat]
Mn	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
Mw	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
Mz	: z- ortalama molekül ağırlığı
Mv	: Viskozite ortalama molekül ağırlığı
HI	: Heterojenlik indisi ya da polidispersite

1. GİRİŞ

Gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere her gün yenileri ilave edilmektedir. Günlük hayatın hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, yaşamımızın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmaları, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır [1].

Fonksiyonel polimerler makromoleküler kimyasının gelişmesinden sonra ticari ve bilimsel olarak ilgi çekici olmuştur.

Fonksiyonel polimerler, istenilen fonksiyonel zincirlere sahip ya da kimyasal modifikasyonla elde edilmiş monomerlerin polimerizasyon veya koopolimerizasyonu ile hazırlanır. Bu iki metod sahip olduğu avantaj ve dezavantajları ile aslında birbirinin tamamlayıcısıdır [2].

Polimerler zincirinde bulunan yan gruplar termal bozunma sırasında ayrışmanın nasıl gerçekleştiğini anlamada oldukça önemlidir. Bu kapsamda poli(metakrilik esterler)'i ve yan zincirde farklı alkil gruplarının bulunduğu polimerin termal bozunma davranışlarına dikkat çekmek gerekir. Bazı polimetakrilatlar ısınmanın etkisiyle nispeten kolayca monomerine parçalanırlar. Buna karşılık bazı polimerlerde ise depolimerizasyon olmaksızın ester ayrışması gerçekleşir. Bazı metakrilat polimerlerinde ise termal bozunma ana zincirde kırılmalar şeklinde gerçekleşir ki buna depolimerizasyon denir, bozunma yüksek sıcaklıklarda ester ayrışmasıyla devam eder, sıcaklık daha da yükseldikçe küçük moleküllerin eliminasyonu ve halkalı anhidrit yapısı oluşur [3].

Hidroksi akrilat ve metakrilatlar biyolojik uygulamalar için kullanılan fonksiyonel polimerler arasında hidrofilik olmalarından ve suda çözünürlüklerinden dolayı ilgi çekmektedirler. Bu polimerler kontak lensler, diş malzemeleri, optik lensler, hidrojeller gibi kontrollü ilaç salınımı için kullanılan biyomedikal ürünlerde ve ilaçlarda kullanılmaktadır. Hidroksil fonksiyonlu monomerler çok çeşitlilik gösterir, hidroksil yan grupları içerdiklerinden çapraz bağlanma için ideal monomerlerdir; daha ileri ki aşamalarda polimerin kimyasal modifikasyonu ile yeni monomerik yapıları blok olarak elde edilebilir. Ayrıca hidroksil fonksiyonlu monomerler farklı uygulamalar için kopolimerde hidrofobik/hidrofilik dengesini sağlamak için de kullanılabilirler. 2-Hidroksi etil akrilat ve metakrilat gibi monomerler iyi bilinmelerinin yanında ticari olarak kolay ulaşılabilirler.

Fakat 3-hidroksi propil akrilat ve metakrilat, 4-hidroksi bütül akrilat ve metakrilat, 2-hidroksi propil akrilat ve metakrilat, gliseril akrilat ve metakrilat gibi monomerlere ticari olarak ulaşmak ya mümkün değil ya da çok yüksek fiyatlarda ulaşılabilir. Hidroksil fonksiyonlu metakrilatların kimyasal sentezi etilen oksit ve propilen oksit gibi farklı halkalı eterler ile akrilik ve metakrilik asit'in reaksiyonuna dayanır. Siklik oksitlere artık ulaşamadığında veya yeterince reaktif olmadığında, hidroksil fonksiyonlu monomer sentezlemek için diğer prosedürleri kullanmak gerekir. Yaygın bir metod, poliollerin direkt olarak metakrilik asit klorür veya metakrilik esterin aktif karbonil grubu ile reaksiyona sokulmasıdır. Aktif olmayan metakrilik alkil esterle sentez, yüksek sıcaklık, asidik katalizör, polimerizasyon başlatıcısı ve karmaşık saflaştırma işlemlerinden dolayı çok düşük verime neden olur [4].

1.1. Hidroksi metakrilat polimerleri ve dielektrik özellikler üzerinde yapılan çalışmalar

Dragos Popescu ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan bir çalışmada, lipaz-katalizli açılma reaksiyonuyla hidroksil fonksiyonlu akrilat ve metakrilat monomerleri sentezlenmiştir. 1,4-Bütandiol, metil akrilat ile lipaz-katalizörü eşliğinde 50 °C' de 120 saat reaksiyona sokulmuş ve 4-hidroksibütül metakrilat ve 4-hidroksibütül akrilat monomerleri sentezlenmiştir. Aynı prosedür kullanılarak 3-hidroksi propil metakrilat ve 3-hidroksi propil akrilat, 2-hidroksi propil metakrilat ve 2-hidroksipropil akrilat, gliseril metakrilat ve gliseril akrilat monomerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen monomerlerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR teknikleriyle yapılmıştır. Bu çalışmada aynı zamanda dioller ve triollerin seçiciliği ve oluşan ürünlerin dağılımı da araştırılmıştır [4].

Christian Hahn ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan bir çalışmada hidroksil yan gruplara sahip lineer alifatik poliesterler sentezlenerek hidroksil grupların termal özelliklere etkisi incelenmiştir. İlk adımda sentezlenen polimerler hekzan, oktan, dekan, dodekanoik asit ve L-maleik asit kullanılarak dikarboksil asit olarak hazırlanmıştır. İkinci adımda ise hekzandiol katalizliğinde halka açılma polimerizasyonu ile farklı oligo (ε-kaprolakton)' lar sentezlenmiştir. Polimerlerin karakterizasyonu NMR spektroskopisi ve MALDI-TOF-MS ile yapılmıştır. Polimerlerin Termal özellikleri DSC cihazı kullanılarak incelenmiştir. Süksinik asit ile sentezlenen polimerler oldukça yüksek kristalin özellik

gösterirken Maleik asit ile hazırlanan polimerlerde kristallik, hidroksil yan gruplarının miktarına ve polimerin yapısına bağlı olduğu kaydedilmiştir [5].

Yi Dan ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı bir çalışmada 2,4-dihidroksibenzofenon ve glisidil metakrilat ile 2-hidroksi-4-(3-metakriloksi-2-hidroksipropiloksi)-benzofenon adında yeni bir monomer sentezlenmiştir ve FT-IR, UV-Vis ve ^1H NMR spektroskopisiyle karakterize edilmiştir. Sentezlenen bu monomer ve Stiren kullanılarak serbest radikalik yolla farklı bileşimlerde kopolimerler hazırlanmıştır. Hazırlanan kopolimerler ve poli(stiren) UV ışığı altında aydınlatılmıştır. Daha sonra UV-Vis spektroskopisi ile absorpsiyonu incelendi ve TGA ile termal kararlılıkları araştırılmıştır. Fotokimyasal olarak poli(St-ko-BPMA)'nın PST'den daha kararlı olduğu anlaşılmıştır [6].

Sadia Ameen ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptığı bir çalışmada sülfonik asit ile doplanmış polianilin'in Elektrik iletkenliği ve dielektrik özellikleri incelenmiştir. Polianilin %2.5, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında doplayıcı ile 6.6 ton basınç uygulanarak doplandı. Sabit frekansta farklı sıcaklıklarda (300-400 K) ve sabit sıcaklıkta farklı frekanslarda (10-100 kHz) dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') ve iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlara göre doplanan polianilin'in dielektrik özelliklerinde ve iletkenliğinde artış gözlenmiştir [7].

Dolly Singh ve arkadaşlarının 2009 yılında bir çalışmada yalıtkan polimetil metakrilatın (PMMA) kompozit ve metal (Cu) tozu katkılanarak çözeti kaplama yöntemi ile filmleri hazırlanmıştır. Bu filmler 1×10^{11} iyon/cm² ve 1×10^{12} iyon/cm² etkili 140 MeV gümüş iyonları altında aydınlatılmıştır. Işımanın etkisi ile PMMA/Cu kompozitlerinin dielektrik özelliklerinin yanında, yapısal ve yüzey özelliklerindeki değişimler empedans analiz cihazı, XRD ve SEM kullanılarak incelenmiştir. Sonuç olarak dielektrik özellikler ve elektriksel iletkenlik metalin (Cu) konsantrasyonu ve ışışmanın etkisi arttırıldığında önemli derecede arttığı gözlemlenmiştir. Polimerlerin iletkenlik özelliğinin artması gösteriyor ki ışışmanın etkisi ile hidrojen ya da daha uçucu gazların emisyonundan dolayı serbest radikaller veya doymamışlık oluşuyor [8].

V.Raja ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptığı bir çalışmada polimetil metakrilat-ko-poli(4-vinil piridin N-oksit) (PMMA-ko-P4VPNO) 0.01-100 kHz frekans ve 300-400 K sıcaklık aralığında dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı ölçülmüştür. Dielektrik sabiti kapasitans değerlerinden yararlanarak bulunmuştur. Frekans ve sıcaklığın arttırılması ile dielektrik sabitinde azalma gözlenmiştir. Dielektrik sabitinin farklı sıcaklıklarda (300, 330,

350, 370 ve 410K) frekansla değişimi incelenmiş ve dielektrik sabiti frekansın arttırılması ile azalmıştır ve yüksek frekanslarda sabit bir değere ulaşmıştır. Bu da polar maddelerin başlangıçta yüksek dielektrik sabiti değerine sahip olduğunu ve frekans arttırıldığında düşüşe geçtiğini doğrulamaktadır. Yüksek frekanslarda elektrik alanın ani değişikliği çok hızlı olur ve elektrik alana karşı iyon difüzyonu aynı hızda olmaz. Polarizasyonun azalması dielektrik sabitinin de azalmasına neden olur [9].

A.V. Rami Reddy ve arkadaşlarının 1999 yılında yaptıkları bir çalışmada 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat (HBPMA) monomerini sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen bu monomer ve metil metakrilat ile yedi farklı bileşimde kopolimerler hazırlanmıştır. Polimerleştirme işlemi benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak 70°C de %10'un altında dönüşüm ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kopolimerler FT-IR ve NMR teknikleriyle karakterize edilmiştir. TG lmleri ile kopolimerlerin termal kararlılığı araştırılmıştır. Kopolimerlerin bileşimleri ¹H-NMR spektroskopisi ile belirlendi ve Fineman-Ross ($r_{\text{HBPMA}}=1.68$; $r_{\text{MMA}}=0.31$) ve Kelen-Tds ($r_{\text{HBPMA}}=1.70$; $r_{\text{MMA}}=0.32$) yöntemleri kullanılarak monomer reaktivite oranları hesaplanmıştır [10].

D. Navarro-Rodriguez ve arkadaşlarının 1997 yılında yaptığı bir çalışmada Glisidil metakrilat Poli(GMA) modifiye edilerek hidroksil gupları içeren polimer sentezlenmiştir. Modifikasyon için 4-hidroksi-4-metoksibifenil (4H4MB) sentezlenmiştir. Öncelikle GMA'nın homopolimeri ve 1-1 oranında alınan GMA ve MMA(metil metakrilat) ile monomer karışımı hazırlanmıştır ve polimerizasyon işlemi, serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle, başlatıcı olarak AIBN kullanılarak 70°C'de 6 saat'te gerçekleştirilmiştir. Daha sonra poli(GMA) 4H4MB ile modifiye edildi ve sterik etkiden dolayı modifikasyonun %70 civarında kaldığı gözlendi. Aynı işlem poli(GMA-ko-MMA) için de yapılmış, kopolimerde bulunan epoksit halkalarında sterik engel daha az olduğundan epoksit halkalarının tamamı reaksiyona girmiştir [11].

1.2. Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer moleküllerinin elde edilmesi için değişik prosesler kullanılır [12]. Bu prosesler;

1. Çözelti Polimerizasyonu
2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu
3. Süspansiyon Polimerizasyonu
4. Emülsiyon Polimerizasyonu

1.2.1. Çözelti polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyon, uygun bir çözücü veya seyreltici faz içinde yürütülür. Çözelti polimerizasyonunda kontrol kolay olduğu gibi çözücünün hareketi nedeniyle ısı transferi de kolaydır ve polimerleşme ısı ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılarak sıcaklık yükselmesi önlenmiş olur. Kullanılan çözücü, polimerik radikal ile transfere giriyorsa, ortalama molekül ağırlığı küçüleceğinden bu yönden bir sakınca ortaya çıkar. Çözücüyü seçerken transfer sabitinin küçük olmasına dikkat edilmesi gerekir. Çözelti polimerizasyonunda, çözücünün varlığı nedeniyle ölü polimere radikal transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenabilmektedir [13].

1.2.2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu

Blok ya da kütle polimerizasyonu monomerlerin doğrudan doğruya veya monomer fazında pek az olarak çözünmüş olarak başlatıcı ve zincir transfer ajanları gibi katkı maddelerinin bulunduğu ortamdaki polimerizasyonlarına dayanır. Oluşan polimer, polistirenin stirende, polimetil metakrilatın metil metakrilatta olduğu gibi, çözünebilir. Monomer % 10-20 oranında polimerleştiğinde vizkoz sıvı meydana gelir. Reaksiyon daha ileri götürülürse, polimerin kaptan uzaklaştırılması zor olabilir. Kondenzasyon polimerizasyonuna uğratılan monomerler genellikle bu yöntemle polimerleşir. Yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı az olup polimerik ürünün ayrılması oldukça kolaydır. Blok kopolimerizasyon yönteminin kondensasyon polimerizasyonları için özellikle elverişli olduğu söylenebilir. Çünkü bu tür polimerizasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimer, reaksiyonunun en son aşamalarına kadar oluşmaz. Bunun sonucu olarak, polimerizasyon süresince ortamın vizkozitesi oldukça düşük kalır ve reaksiyona giren maddelerin karıştırılması kolayca sağlanabilir. Ayrıca, kondenzasyon polimerizasyonlarında aktivasyon enerjisi hayli yüksek ise de, reaksiyonlar hafifçe ekzotermik olduğundan ısı transferi kolayca yapılabilir. Büyük miktarlardaki polimerleşmelerde bile 200 °C nin üstünde aşırı ısınma kaygısı bulunmadığından, reaksiyonlar karıştırılmadan sürdürülebilir. Kondenzasyon polimerizasyonu reaksiyon karışımına bir çözücü katmak, monomerleri çözünür kılmak veya polimerizasyonu daha yüksek sıcaklıklarda yapmak için gerekebilir.

Radikalik polimerizasyonlarda blok polimerizasyonu denetlemek güçtür. Çünkü bu tür polimerizasyonlar bir hayli ekzotermik olduğu gibi, aktifleşme enerjileri de büyüktür.

Ayrıca, birçok sistemde kendini gösteren jel olayı ısı değişimini güçleştirir. Öte yandan blok polimerizasyonları sıcaklığın dikkatle denetlenmesini gerektirir. Düşük dönüşümlerde bile vizkozitenin büyümesi, karıştırmayı güçleştirdiği için sıcaklık denetimi kolay değildir. Blok içinde oluşan yerel sıcak noktalarda, polimerik ürünün rengi koyulaşır ve degradasyon belirir. Polimere zincir transferi nedeni ile molekül ağırlığı dağılımı genişler [14].

1.2.3. Emülsiyon polimerizasyonu

Bazı bitkilerin, özellikle kauçuk bitkilerinin öz suyu (lateks) doğal bir emülsiyon sistemine örnektir. Kauçuk öz suyunda, poliizopren tanecikleri, su içinde süt gibi kolloidal bir dispersiyon halinde dağılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı (dispersiyon fazı) olarak, genellikle, su kullanılır. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağılır. Başlatıcısı olarak suda çözünen bir madde kullanılır. Emülsiyon yapıcı yüzey aktif bir madde olup, molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Örneğin polimerin molekül ağırlığını denetlemek için zincir transferci olarak hidroperoksit-demir (II) iyonlarının redoks sisteminden yararlanılabilir. Emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı, misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Küçük bir kesri ise suda moleküler halde çözünür. Çözeltideki emülsiyon yapıcı moleküller ile miseller arasında dinamik bir denge bulunur. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre arttırılırsa daha küçük boyutlarda ama çok daha büyük sayıda misel tanecikleri oluşur [15].

1.3. Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüştürülmesi iki yolla yapılır.

1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

2. Katılma Polimerizasyonu

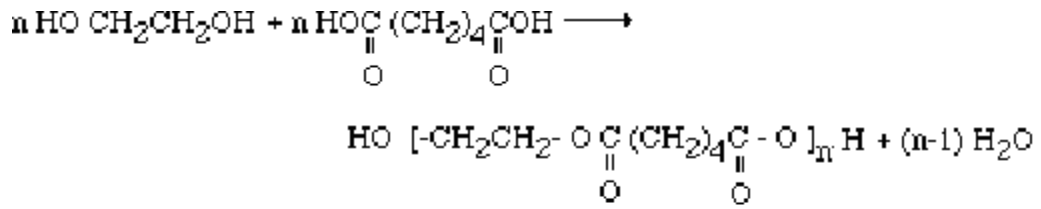
a) Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

b) İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu

c) Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu (CRP)

1.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

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



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

1.3.2. Katılma Polimerizasyonu

1.3.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

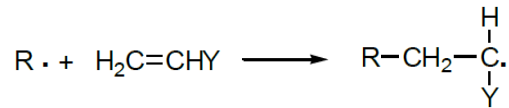
Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonları zincir (katılma) reaksiyonu şeklinde oluşurlar. Burada temel adım bir radikalın (aktif varlık) akrilatın çifte bağına katılmasıdır. Formülasyonlardaki polimerleşen bileşenler fotoaktif olmadığı için, ışığı absorplayarak uyarılmış halden reaksiyonu başlatacak bir bileşene ihtiyaç duyulur. Bu komponent ışık veya ısı etkisiyle parçalanarak radikalleri üretir. Zincir reaksiyonunda radikalın çifte bağa katılması, bir başka çifte bağa katılacak yeni radikallerin oluşmasını sağlar. Daha sonra aktifleşmiş moleküle arka arkaya monomer molekülleri katılır ve zincir büyür. Monomer moleküllerinin aktifleşmiş moleküle hızla katılması aşamasına “yürüme aşaması” denir.

Aktif zincirlerin aktifliği bitince veya ortamda monomer kalmayınca polimerizasyon durur ve sona erer ki buna “sonlanma aşaması” denir.

1.3.2.1.1. Başlama

Uyarılmış moleküller radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonlar, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir.

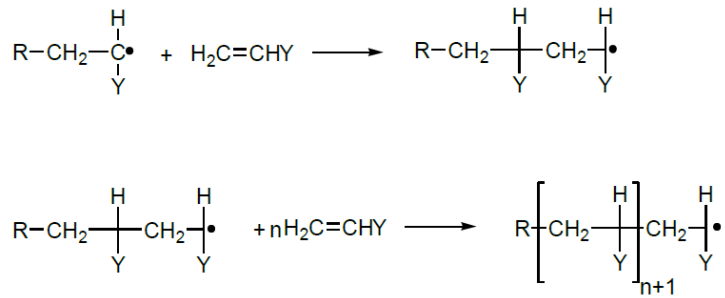
Serbest radikal parçacıkların simetrik olmayan süstitüye alkene katılımı en kararlı radikalin oluşumuna katkıda bulunur. Radikallerin kararlılığı; primer>sekonder >tersiyer şeklindedir, başlama işleminin ikinci kısmında radikal parçacık monomerin çifte bağına katılarak, monomer üzerinde yeni bir radikal merkezi oluşturur.



Şekil 1.1. Monomer üzerinde bir radikal merkezi oluşumu

1.3.2.1.2. Büyüme

Bu aşamada monomer birimleri aktif radikallere bağlanırlar.



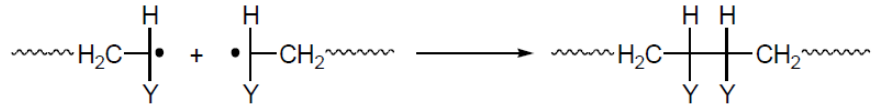
Şekil 1.2. Monomer birimlerinin aktif radikallere bağlanması

1.3.2.1.3. Sonlanma

Büyüyen bir polimer zincirinin sonlanması, iki polimer radikalinin bimoleküler bir reaksiyonunu kapsar. Sonlanma adımı, iki mekanizma yolu ile ilerler.

1.3.2.1.3.1. Birleşme ile sonlanma

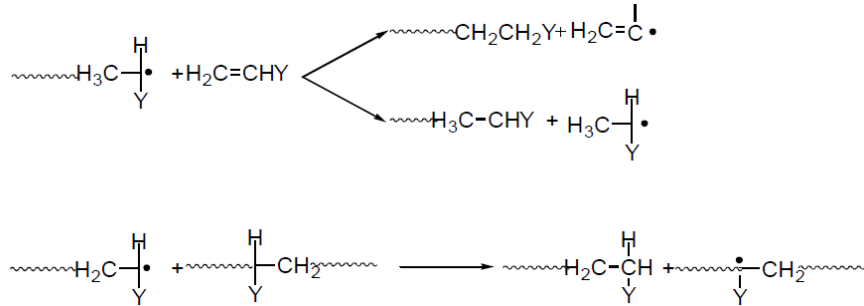
Bir polimer zincirini oluşturmak için iki radikal çifti içindeki katılmalardır.



Şekil 1.3. Birleşme ile sonlanma

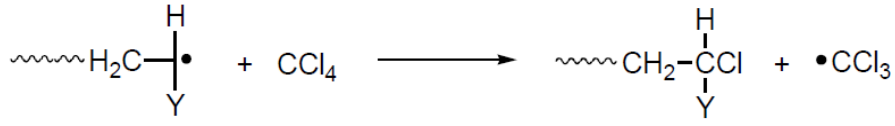
1.3.2.1.3.2. Orantısız sonlanma

Doymamış sonlu bir grubun doymuş sonlu bir grup ile birlikte, iki polimer zincirinin içindeki hidrojen transferi sonucu oluşur.

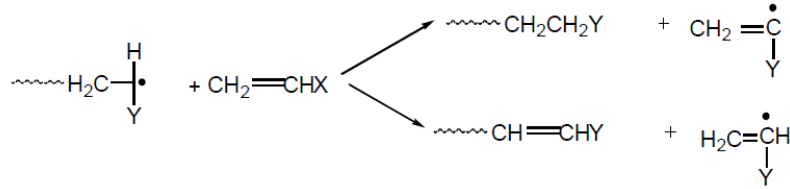


Şekil 1.4. Hidrojen transferi ile Orantısız sonlanma

Zincir polimerizasyonu; başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen, diğer reaksiyonlar da meydana gelebilir ve bu durum polimerizasyon işlemini etkiler. Bu reaksiyonlar; zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlarından oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücünden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton alınımını (abstraksiyonunu) içermektedir [16].



Şekil 1.5. Çözücüye transfer ile Orantısız sonlanma



Şekil 1.6. Monomere transfer ile Orantısız sonlanma

1.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP)

Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme sahiptir. Yaşayan / kontrollü polimerizasyon şu kriterlere uymalıdır.

- Tüm monomerler tükense bile ürün polimerinde aktif uç olmalı.
- Molekül ağırlığı (Mn), dönüşüm ile doğru orantılı olmalı. Monomer ilave edildiğinde tekrar polimerleşme olmalı ve mol ağırlığı artmalı.
- Polimerlerin molekül ağırlığı reaksiyon stokimiyometrisi ile kontrol edilebilmeli.
- Dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler üretilebilmeli.
- İkinci monomer ilavesi ile blok kopolimer hazırlanabilmeli.

Son yıllarda yeni kontrollü /yaşayan polimerlerin sentez yöntemleri geliştirilmiştir (CRP). Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme sahiptir. Son yıllarda daha etkin kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyon yöntemleri geliştirilmiştir [17-21].

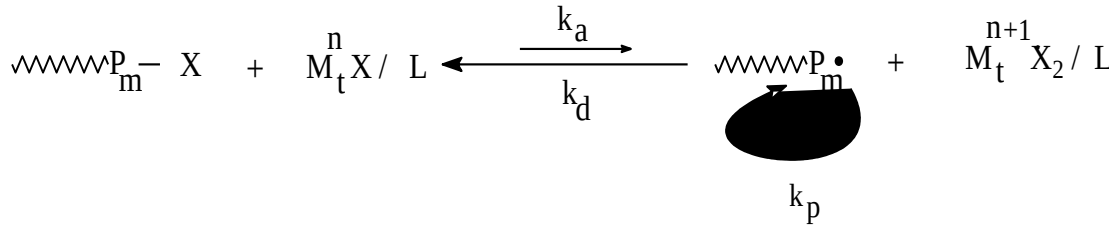
Başlıca kontrollü radikal polimerizasyon (CRP) yöntemleri şunlardır:

- Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) [21,22].
- Tersinir İlave Kırılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu
- Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP)
- Nitroksit Ortamlı Polimerizasyonu
- Dejeneratif Transfer (DT) Polimerizasyonu

1.4.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

1995 Yılından beri ATRP ile ilgili çalışmalar hızla devam etmektedir. Başlatıcı olarak aktif halojen bileşikleri kullanılmaktadır. Bu başlatıcılar bir katalizörle birlikte etkindirler. Katalizörler iki yükseltgenme basamağına sahip ve bu yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlerin radikallerle olabildiği metallerin bazı ligandlarla verdiği komplekslerdir. Bu amaçla kullanılan metaller Cu, Fe, Ru, Ni, Pd ve Pt dir. İlk ikisi belki de ucuzluğundan dolayı daha yaygın kullanılmaktadır. Bunların CuBr, CuCl ve FeCl₂ bileşikleri kullanılmaktadır. Cu bileşikleri için daha çok tersiyer amin türü bileşikler ligand olarak Fe bileşikleri için süksinik asit izofitalik asit, iminodiasetik asit gibi bileşikler kullanılmaktadır.

Metal / ligand (M_t^n-X / L) kompleksi katalizörlüğünde çeşitli monomerlerin atom transfer radikal polimerizasyonun nasıl yürüdüğü aşağıda şematik olarak gösterilmiştir. M_t^n-X / L kompleksi başlatıcıdan bir halojeni radikal olarak koparır ve halojen radikaline elektron vererek bağladığı için kompleksdeki metal yükseltgenir. $X-M_t^{n+1}-X / L$ kompleksi oluşur [17,18].



Şekil 1.7. Çeşitli monomerlerin ATRP mekanizması

Halojeni kaybeden alkil halojenür bileşiği bir alkil radikali oluşturur. Bu basamağa aktivasyon basamağı denir. Polimerizasyonun başlarında bu basamakta başlatıcı tükenmelidir. Bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatır[19]. Birkaç monomeri kattıktan sonra bu monomerik radikal $X-Cu-II / L$ kompleksinden tekrar halojeni kopararak aktifliğini kaybeder. Bu basamağa da deaktivasyon basamağı denir. Halojeni radikalik olarak kaydeden kompleksteki metal önceki elektronu geri aldığı için tekrar indirgenerek Cu-I/L kompleksine dönüşür. Birkaç monomer katarak halojeni alıp aktifliğini kaybetmiş olan türlerden Cu-I/L Kompleksinin tekrar halojeni önceki gibi kopararak monomerik ucu aktifleştirmesiyle tekrar monomer

katmaya devam eder. Reaksiyon, aktivasyon, monomer katma ve deaktivasyon basamakları üzerinden monomer bitinceye kadar devam eder. Atom transfer radikal polimerizasyonunda geleneksel radikal polimerizasyonundaki gibi sonlanma reaksiyonları yok denecek kadar azdır. Polimerik radikallerin en fazla %10 kadarının sonlanma ile ortadan kalkabileceği ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. Buna göre elde edilen polimer reaksiyon ortamındaki deaktive olmuş türlerdir. Bunlar aktif halojen taşıdıkları için her an bir başaltıcı gibi etki ederek yeni monomer katma özelliğine sahiptirler. Bu nedenle bu tür polimerlere yaşayan polimer denir. Bu yolla elde edilen polimerlerin zamanla ortalama molekül ağırlıkları artar ve başlatıcı polimerizasyonun başında tükenip monomer katmağa başladığı için yaklaşık bütün zincirler kısa bir zaman aralığında büyümeye başlar. Sonlanma da olmadığı için polimerik zincir boyları birbirine yakındır yani oluşan polimerin molekül ağırlığı dağılımı dar ve heterojenlik indisi küçük olur ($H.I=1,05-1,7$). Teorik olarak $DP = \Delta [M] / [I_0]$ yazılabilir. Burada $\Delta [M]$, dönüşen monomer derişimi; $[I_0]$ başlangıçtaki başlatıcı derişimidir.

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak random, blok, gaft, star [19,20] gibi çeşitli bileşenli ve topolojik yapıli kopolimerlerin hazırlanması ve belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmış ve monomerlerin uç fonksiyonalliteleri çok iyi bir şekilde kontrol edilebilmiştir.

1.5. Kopolimerlerde Reaktiflik oranlarının Bulunması

İki monomerin cinsine ve polimerdeki dağılımına bağıli olarak, çok değışik özelliklerde kopolimer hazırlanabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin aktif oluşlarına bağılidir. Monomerlerin aktifliklerinin birbirine kıyasla az veya çok oluşu, yapısında bulunan (R) grubunun rezonans, polar ve sterik etkisinden ileri gelir. Genel olarak, iyi kopolimerleşme olması için monomerlerin aktiflikleri birbirine yakın olmalıdır [21]. Değışik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü (%5'den az) kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilir. Eğer M_1 monomeri daha aktif ise, kopolimere daha fazla eklenecek dolayısıyla çözelti M_1 bakımından fakirleşecektir. M_1 ve M_2 değırine bağıli olarak, düşük dönüşümlerde oluşan kopolimer bileşimi incelenerek r_1 ve r_2 değıerleri deneysel olarak bulunur. r_1 ve r_2 reaktivite oranlarını tayin etmek için çeşitli yöntemler kullanılır [22]. Bunlar arasında,

1. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi,
2. Tidwell-Mortimer (T-M) yöntemi
3. Mayo-Lewis (M-L) yöntemi,
4. Fineman-Ross (F-R) yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.5.1. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi ile reaktivite oranlarının bulunması

Farklı monomer bileşimlerinde, düşük verimde (%5'ten az) polimerler hazırlanır. Kopolimerlerin element analizi, ^1H -NMR spektrumu ile yapılabilir ve bu şekilde kopolimerin bileşiminde ki monomer oranları belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ε grafiğe geçirilir. Grafikten $\eta = 0$ için ε değeri ve $\varepsilon = 0$ için de η değeri bulunur.

$$G = \frac{F(f-1)}{f} \quad H = \frac{F^2}{f} \quad \varepsilon = \frac{H}{(\alpha+H)} \quad h = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha}$$

$$\eta = \frac{G}{(\alpha+H)} \quad \alpha = \sqrt{H_{\max} + H_{\min}}$$

Bu değerler; formülünde yerine konularak reaktivite oranları r_1 ve r_2 hesaplanır [23].

1.5.2. Fineman ve Ross yöntemi ile reaktivite oranının bulunması

K-T parametreleri için de hesaplanmış G ve H değerleri grafiğe alınır. Grafik bir doğru denklemi verir.

$$G = r_1 H - r_2$$

F - R formülünde r_1 doğrunun eğimine, r_2 ise kaymasına eşit olur.

1.6. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

Bir malzemeye, dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında enerji depolama yeteğine sahipse bu malzemeler “dielektrik” olarak sınıflandırılır. Dielektrik sabiti bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Malzemenin dielektrik sabiti, iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır ve bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini göstermektedir.

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Kutuplanma, malzemenin elektrik alana karşı tepkisidir. Dielektrik sabiti ise kutuplanmaya özgü bir ölçümün ifadesidir [24].

Bir dış elektrik alanın dielektrik maddeler üzerindeki etkileri dielektrik sabiti, duyunluk, kutuplanabilirlik ve elektriksel kutuplanma gibi kavramlarla açıklanır. Dielektrik sabiti, bir malzemenin elektriksel açıdan ne kadar yalıtkan olduğunun bir ölçüsüdür. Sabit bir potansiyel altında yüklenen kondansatörün levhaları arasına bir dielektrik madde yerleştirildiğinde potansiyel farkının düştüğü gözlenir çünkü dielektrik maddenin kutuplanması sonucu oluşan kutuplanma alanı, uygulanan dış alana zıt yüklü olduğu için dış alanı zayıflatacaktır. Boşluktaki kondansatörün alanının dielektrik ortamdaki ölçülen iç alana oranı veya boşluktaki potansiyel farkının maddesel ortamın bulunduğu haldeki potansiyel farkına oranı o maddenin dielektrik sabiti olarak adlandırılır. Bu tanım başka bir ifade ile boşlukta iki elektriksel yük arasındaki elektrostatik kuvvetin aynı yüklerin maddesel bir ortamda iken aralarındaki elektrostatik kuvvete oranı olarak da verilebilir.

Her ne kadar dielektrik ortamın kutuplanması o ortama etki eden elektrik alanın nedeniyle gerçekleşse de kutuplanmanın derecesi sadece elektrik alan şiddetine bağlı değildir. Ortamı oluşturan moleküllerin özellikleri de kutuplanmanın derecesinde oldukça önemli bir etkidir [25].

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle, dielektrik sabitin ve dielektrik kayıpların, frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Polimerlerin dielektrik sabiti genelde, 1.9-2.0'den büyüktür ve frekanstan ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalara ve bu çalışmadan elde edilen

sonuçlara göre dielektrik sabiti, frekans yükseldikçe azalmakta, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır [26].

Katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçümü, C (kapasitans) ve DF (Kayıp faktörü) değerlerine dayanarak bulunmaktadır. Dielektrik sabiti, aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır [27].

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

A: Numunenin alanı (m²)

ε': Dielektrik sabiti

C: Numunenin kapasitansı (F)

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

d: Numunenin çapı (m)

ε'': Dielektrik kayıp

1.7. Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Kinetik veriler temelinde polimerlerin aktivasyon enerjilerini belirleyebilmek için Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, Friedman, Coats-Redfern yöntemleri gibi pek çok yöntem geliştirilmiştir. Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O) integral yöntemi aktivasyon enerjisi belirlemek için kullanılan yaygın bir yöntemdir.

Bu yöntemde dönüşüm değerleri kullanılarak aktivasyon enerjisi belirlenir. Farklı dönüşüm değerleri için 1/T'ye karşı logβ değerlerinin grafiğe geçirilmesi sonucu aktivasyon enerjisi hesaplanır [28].

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

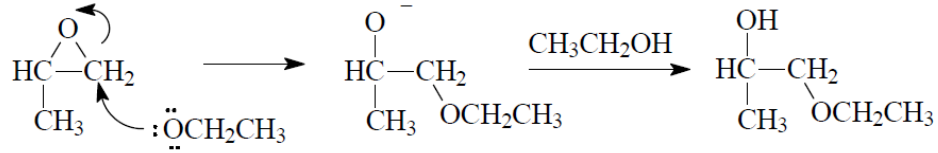
1.8. Epoksitlerin Yer değiştirme Reaksiyonları

Siklopropan olduğu gibi bir epoksit halkasında da 109°'lik sp³ normal bağ açıları yoktur bunun yerine üç üyeli bir halkanın geometrisi sonucu 60°'lik açılar vardır. Halka bağlarını oluşturan orbitaller maksimum örtüşme yapmazlar. Bu yüzden, epoksit halkaları gergindir. Bu halka gerginliği ve C-O bağlarının polarlığı diğer halkalara göre epoksitlerin daha etkin olmalarını sağlar [29].

Üç üyeli gergin bir halkanın açılması daha düşük enerjili ve daha kararlı bir ürün verir. Epoksitlerin tipik reaksiyonu, asidik ve bazı her iki etkileşme şartlarında da meydana gelen halka açılmasıdır. Epoksitlerin bu reaksiyonları asit katalizli veya baz katalizli parçalanma reaksiyonları olarak tanımlanır.

1.8.1. Baz katalizli parçalanma

Epoksitler Hidroksit iyonu veya alkoksitler gibi nükleofillerle S_N^2 verirler. Etilen oksit'in hidroksit iyonu (su içinde NaOH veya KOH) ya da Etoksit iyonu (su içinde $NaOC_2H_5$) ile verdiği basamaklar şöyledir.

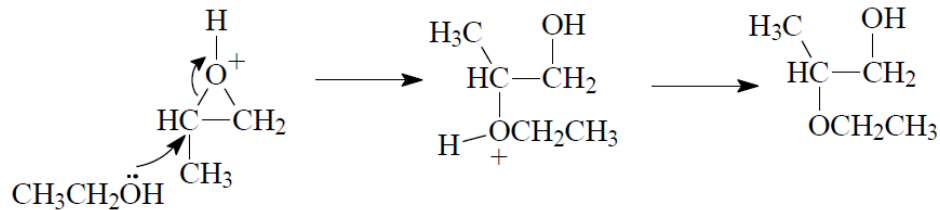


Şekil 1.8. Epoksitin Baz katalizli parçalanması

Epoksit simetrik değilse, baz katalizli halka açılmasında, alkoksit iyonu daha az süstitüe karbon atomuna atak yapar. Tepkime S_N^2 tepkimesidir ve daha az sterik engelli olmaları nedeniyle, S_N^2 tepkimelerinde ($1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$) birincil substratlar daha hızlı tepkimeye girerler.

1.8.2. Asit katalizli parçalanma

Asidik çözeltide, önce epoksidin oksijeni protonlanır. Protonlanmış epoksit, su, alkol ya da halojenür iyonları gibi zayıf nükleofillein saldırısına uğrar.



Şekil 1.9. Epoksitin Asit katalizli parçalanması

Baz katalizli parçalamanın aksine, saldırı daha fazla süstitüe olmuş karbon atomuna yapılır. Daha fazla alkil grubu taşıyan karbon üzerinde kısmi bir pozitif yük vardır

(karbokatyon kararlılığı: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$). Bu yüzden daha fazla sterik engelli olmasına rağmen daha pozitif karbonu yağlar [30].

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Cihazlar

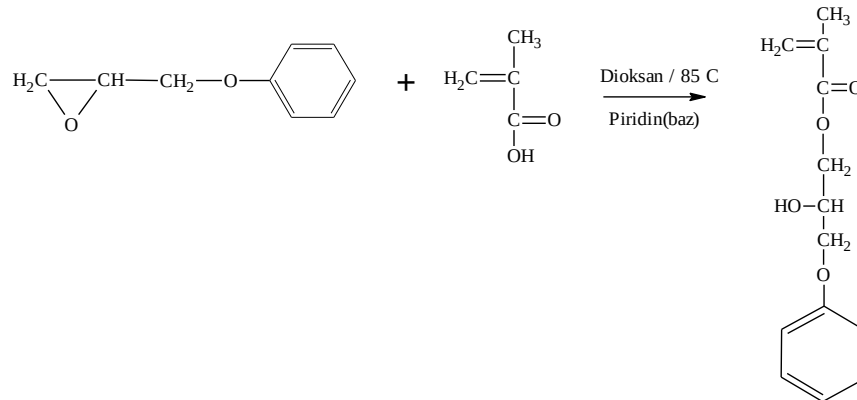
- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- ^1H -NMR spektrumlarının alınması için AVENCE III Bruker marka 400 MHz ^1H ve 100 MHz ^{13}C -NMR spektroskopisi
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 termobalans
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 series, Gel Permeation Chromatography (GPC) cihazı
- Gaz kütle kromatografisi analizi için
 - GC: Agilent Technologies 6890N Network GC System
 - MS: Agilent Technologies 5973 İnert Mass Selective Detector
- Kurutma işlemleri için Nuve EV-018 marka vakumlu etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (silikon veya motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri
- Dielektrik ölçümler için Quadtech 7600 Precision LCR meter

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

2.3. 2-Hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat (HFPMA)' ın Sentezi

Üç ağızlı 100 ml lik reaksiyon balonuna 2,84 g (0.03 mol) metakrilik asit ve 1 ml piridin konulup ısıtıcıli magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Sonra 5 g (0.03 mol) 1,2-epoksi-3-fenoksi propan dioksan çözücüsünde çözünerek bir damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon balonundaki çözelti üzerine damlatılarak 30 dk içinde ilave edildi. Oluşan monomerin polimerizasyonunu engellemek için de ortama durdurucu olarak hidrokinon ilave edilerek reaksiyon sıcaklığı 80 °C ye getirildi. Reaksiyona 18 saat devam edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamdaki çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Monomer diklormetan çözücüsüne alınarak seyreltik NaHCO₃ çözeltisi ile üç kez ekstrakte edildi. Organik faz, kapalı bir kap içinde susuz MgSO₄ üzerinde soğuk ortamda 24 saat bekletildi. Daha sonra süzme ile sulu MgSO₄ uzaklaştırıldı, ardından süzöntüdeki çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Ürünün yapısı FT-IR ve NMR teknikleri ile karakterize edildi. HFPMA' ın sentez reaksiyonu Şekil 2.1 de verilmiştir.

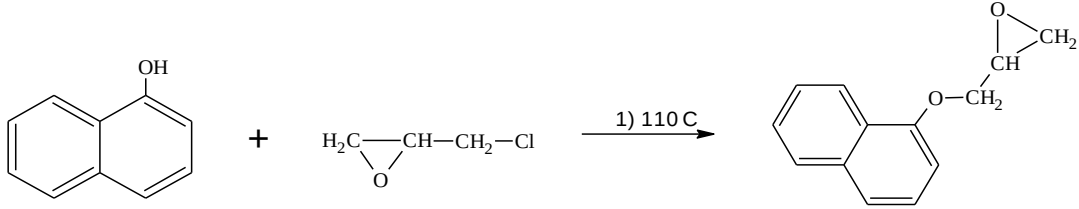


Şekil 2.1. HFPMA'nın sentez reaksiyonu

2.4. 2,3-Epoksi-3-naftoksi propan (ENP)' nin Sentezi

ENP' nin sentezi literatüre uygun şekilde gerçekleştirildi [30]. Bu amaçla, 3 g (0.02 mol) α -naftol tartılıp üç ağızlı 100 ml lik reaksiyon balonuna konuldu ve 15 ml epiklorhidrin'de çözüldü. Çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken üzerine 1.38 g (0.034 mol) NaOH aşırısı ilave edildi ve 110 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 5 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve 12 saat boyunca oda sıcaklığında devam ettirildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamdaki tuz süzülerek uzaklaştırıldı ve diklorometan ile yıkandı. Süzöntüde bulunan diklorometan ve

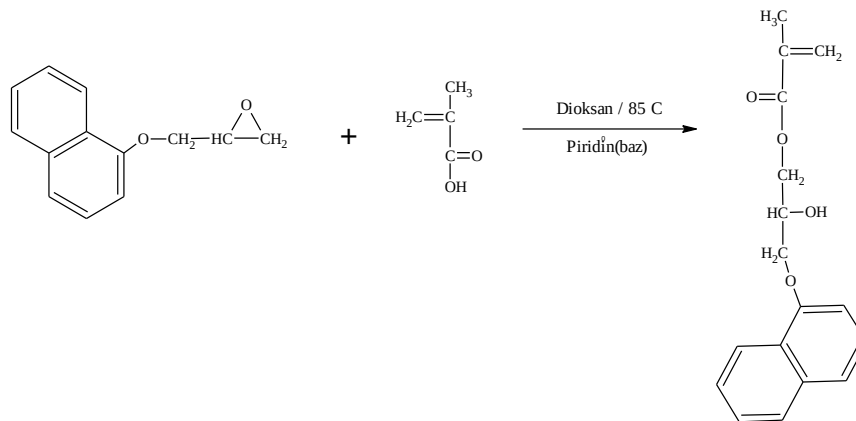
epiklorhidrinin fazlası evaporatör yardımıyla vakum altında uzaklaştırıldı. Daha sonra kalan madde diklorometan fazına alınarak saf su ile üç kez yıkandı. Ürünün saflaştırma ve karakterizasyon işlemi bölüm 2.3'deki gibi gerçekleştirildi. ENP'nin sentez reaksiyonu Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. ENP'nin sentez reaksiyonu

2.5. 2-Hidroksi-3-naftoksi propil metakrilat (HNPM)'in Sentezi

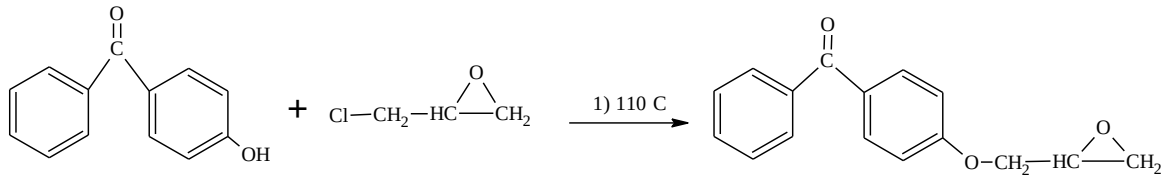
HNPM'nin sentezi literatüre uygun şekilde gerçekleştirildi [31]. Bu amaçla, üç ağızlı 100 ml lik reaksiyon balonuna 1.5 g (0.017 mol) metakrilik asit ve 1 ml piridin ilave edilip manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra sentezlenen ENP'den 3.4 g (0.017 mol) alınıp 30 ml Dioksanda çözüldü ve karışmakta olan çözeltinin üzerine damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Monomerin polimerizasyonu engellemek için ortama durdurucu olarak hidrokinon ilave edildi. Reaksiyon 85°C sıcaklıkta geri soğutucu altında 18 saat karıştırıldı. Ürünün saflaştırma ve karakterizasyon işlemi bölüm 2.3'deki gibi gerçekleştirildi. HNPM'nin sentez reaksiyonu Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. HNPM'nin sentez reaksiyonu

2.6. 1,2-Epoksi-3-benzofenoksi propan (EBFP)' ın Sentezi

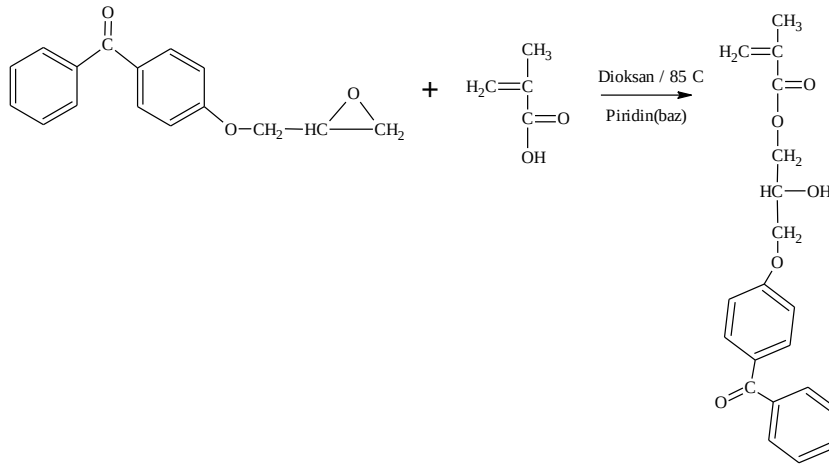
Üç ağızlı 100 ml lik reaksiyon balonuna 4-hidroksibenzofenon'dan 6 g (0.03 mol) tartıldı ve 35 ml epiklorhidride çözöldü. Çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine NaOH'in aşırısı 2 g (0.05 mol) ilave edildi. Reaksiyon 110°C sıcaklıkta geri soğutucu altında 5 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığında 6 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon sonlandıktan sonra ortamdaki tuz süzölerek uzaklaştırıldı ve dietileter ile yıkandı. Süzöntü de bulunan dietileter ve epiklorhidrinin fazlası vakum altında evaporatörde uzaklaştırıldı. Daha sonra kalan madde dietileter fazına alınarak saf su ile üç kez yıkandı. Organik fazdaki çözöcö evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Ürün beyaz bir katı olarak elde edildi yapısı FT-IR, NMR, DSC teknikleri ile karakterize edildi. EBFP'nin sentez reaksiyonu Şekil 2.4' te verilmiştir.



Şekil 2.4. EBFP'nin sentez reaksiyonu

2.7. 2-Hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat (HBFPMA)' ın Sentezi

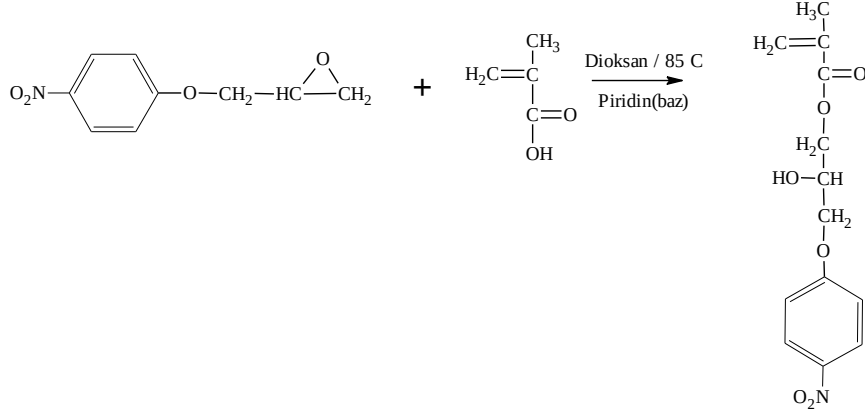
HBFPMA' nın sentezi bölüm 2.3' deki prosedüre uygun şekilde gerçekleştirildi. HBFPMA' nın sentez reaksiyonu Şekil 2.5' te verilmiştir.



Şekil 2.5. HBFPMA'nın sentez reaksiyonu

2.8. 2-Hidroksi-3-(4-nitrofenoksi) propil metakrilat (HNFPMA)' ın Sentezi

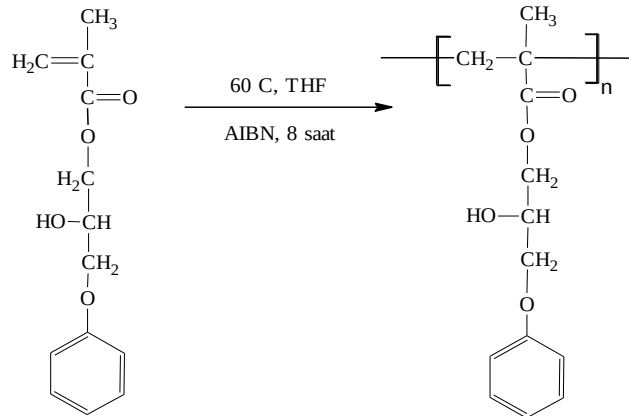
HBFPMA' ın sentezi bölüm 2.3' deki prosedüre uygun şekilde gerçekleştirildi. HBFPMA' ın sentez reaksiyonu Şekil 2.6' da verilmiştir.



Şekil 2.6. HNFPMA' ın sentez reaksiyonu

2.9. Poli(2-hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat) P(HFPMA)' ın Sentezi

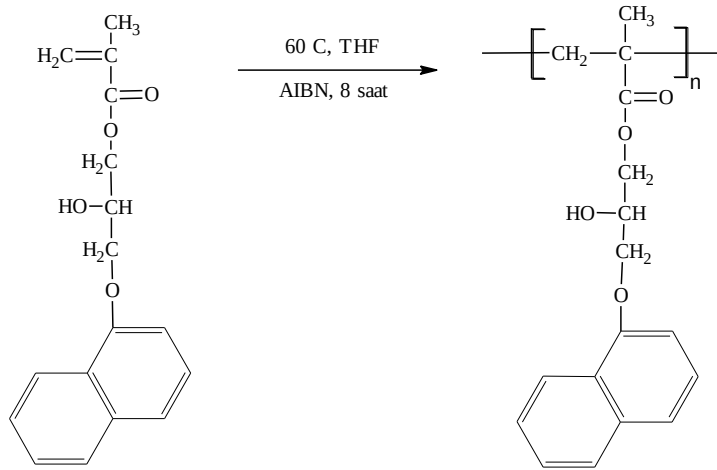
Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, 2-hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat monomerinin (1 g) THF'deki (2 ml) çözeltisi hazırlandı, ardından başlatıcı olarak AIBN (ağırlıkça %1) konuldu. Hazırlanan polimer tüpü argon gazından geçirildi ve daha sonra 60°C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 8 saat bekletildi. Elde edilen polimer çözeltisi n-hekzan'da çöktürüldü. Çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında sonra vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutuldu. P(HFPMA)' ın sentez reaksiyonu Şekil 2.7' de verilmiştir. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, NMR, DSC teknikleri yapıldı.



Şekil 2.7. P(HFPMA)' ın sentez reaksiyonu

2.10. Poli(2-hidroksi-3-naftoksi propil metakrilat) P(HNPMA)'nın Sentezi

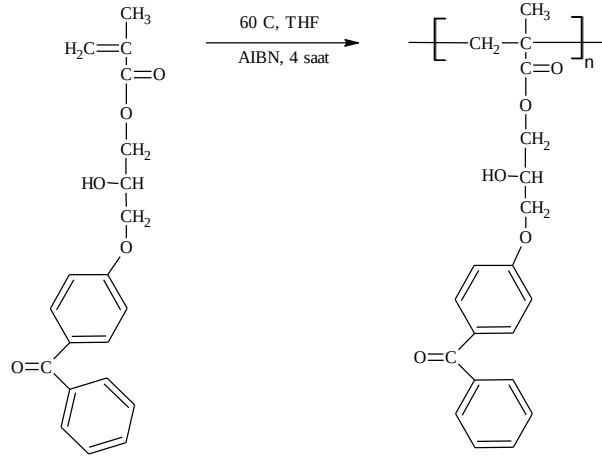
Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, 2-hidroksi-3-naftoksi propil metakrilat (1 g) THF' deki (2 ml) çözeltisi hazırlandı, ardından başlatıcı olarak AIBN (ağırlıkça %1) konuldu. Hazırlanan polimer tüpü argon gazından geçirildi ve daha sonra 60 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 8 saat bekletildi. Polimer çözeltisi n-hekzan'da çöktürüldü. Çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında sonra vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutuldu. P(HNPMA)'nın sentez reaksiyonu Şekil 2.8' de verilmiştir. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, NMR, DSC teknikleri yapıldı.



Şekil 2.8. P(HNPMA)'nın sentez reaksiyonu

2.11. Poli(2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat) P(HBFPMA)'nın Sentezi

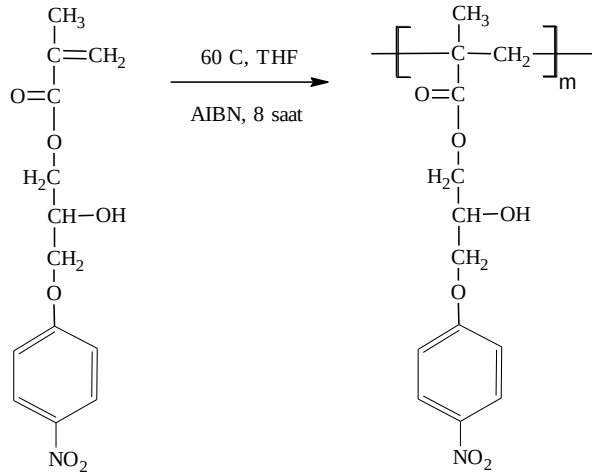
P(HBFPMA)'nın sentezi 2.10' daki prosedüre göre gerçekleştirildi. Homopolimerin sentez reaksiyonu Şekil 2.9' da gösterilmiştir. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, NMR ve DSC teknikleri yapıldı.



Şekil 2.9. P(HBFPMA)'nın sentez reaksiyonu

2.12. Poli(2-hidroksi-3-(4-nitrofenoksi) propil metakrilat) P(HNFPMA)'nın Sentezi

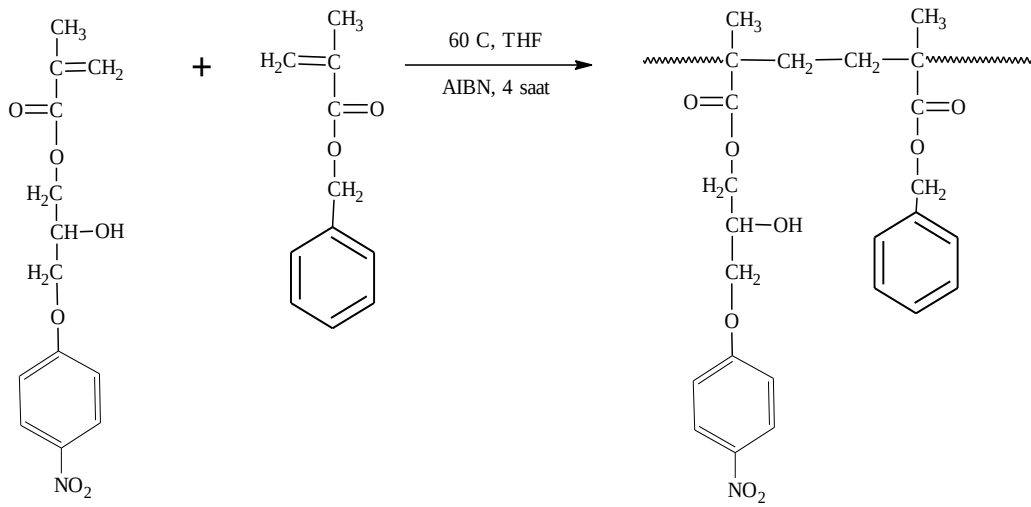
P(HNFPMA)'nın sentezi 2.10'daki prosedüre göre gerçekleştirildi. Homopolimerin sentez reaksiyonu Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, NMR, DSC teknikleri ile yapıldı.



Şekil 2.10. P(HNFPMA)'nın sentez reaksiyonu

2.13. Poli[2-Hidroksi-3-(4-nitrofenoksi) propil metakrilat -ko-benzil metakrilat] P[HNFPMA-ko-BMA]'ın Sentezi

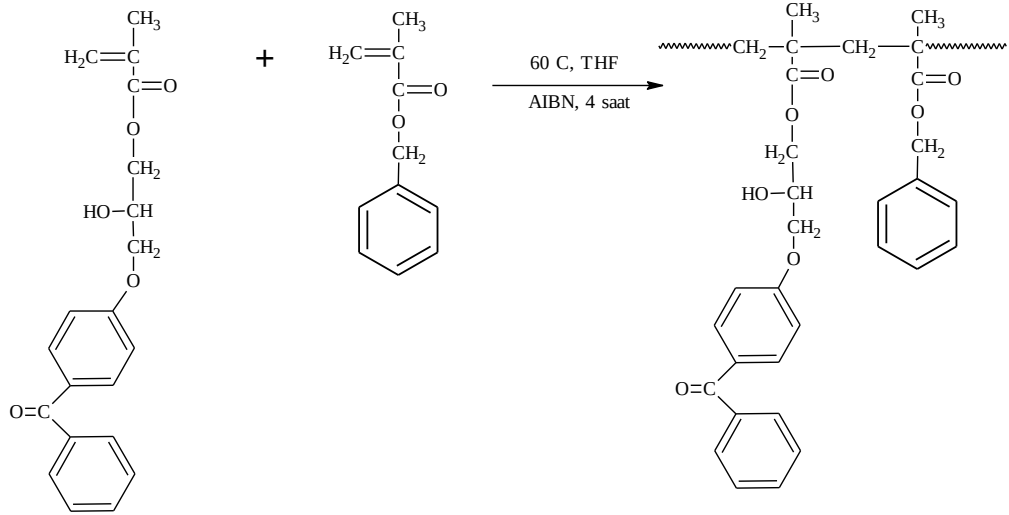
Kauçuk kapaklı beş farklı polimerizasyon tüpüne farklı oranlarda benzil metakrilat ve 2-hidroksi-4-nitrofenoksi propil metakrilat ilave edildi. Daha sonra başlatıcı olarak her tüpe kütlece %1 oranında AIBN ilave edildi ve argon gazından geçirilerek 60 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 4 saat bekletildi. Kopolimerin saflaştırma işlemi bölüm 2.10'daki prosedüre göre gerçekleştirildi. P[HNFPMA-ko-BMA]'nın sentez reaksiyonu Şekil 2.11'de verilmiştir. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, NMR, DSC teknikleri yapıldı.



Şekil 2.11. P[HNFPMA-ko-BMA] kopolimerinin sentez reaksiyonu

2.14. Poli[2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat-ko-benzil metakrilat] P[HBFPMA-ko-BMA]'ın Sentezi

Kauçuk kapaklı beş farklı polimerizasyon tüpüne farklı oranlarda benzil metakrilat ve 2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat ilave edildi. Daha sonra başlatıcı olarak her tüpe kütlece %1 oranında AIBN ilave edildi ve argon gazından geçirilerek 60 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 4 saat bekletildi. Kopolimerin saflaştırma işlemi bölüm 2.10'daki prosedüre göre gerçekleştirildi. P[HBFPMA-ko-BMA]'nın sentez reaksiyonu Şekil 2.12'de verilmiştir. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, NMR, DSC teknikleri ile yapıldı.

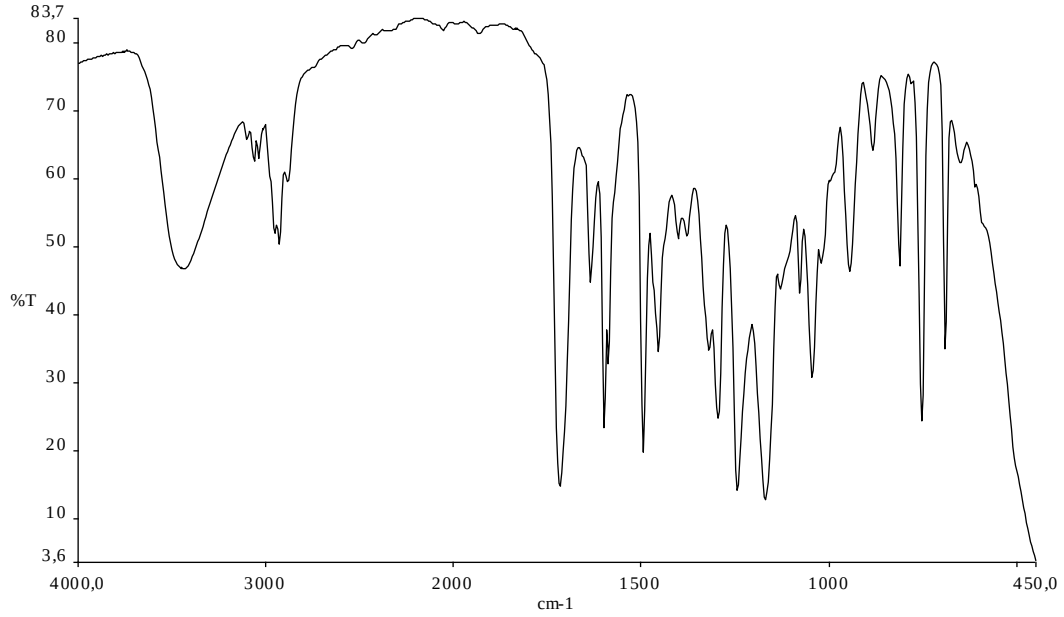


Şekil 2.12. P(HBFPMA-ko-BMA) kopolimerinin sentez reaksiyonu

3. BULGULAR

3.1. 2-Hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat (HFPMA)' ın karakterizasyonu

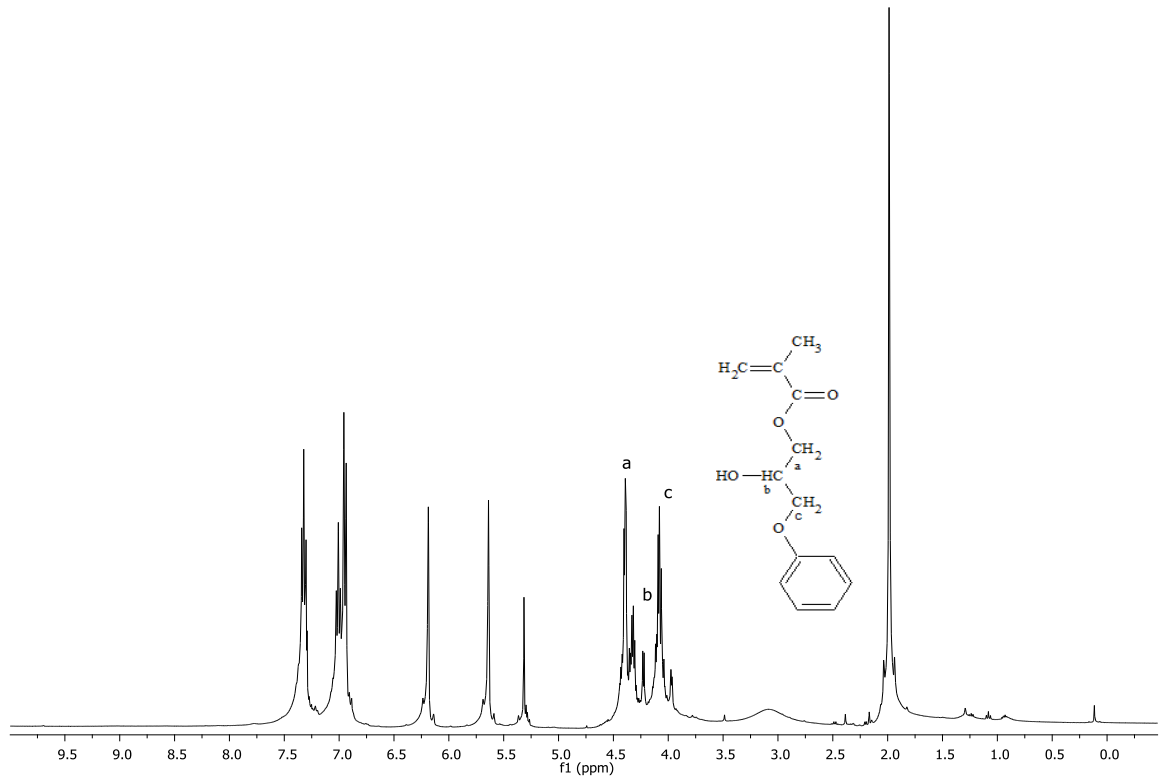
HFPMA' nın IR Spektrumu Şekil 3.1 ve değerlendirilmesi Tablo 3.1'de; ^1H NMR Şekil 3.2 ve değerlendirmesi Tablo 3.2'de verilmiştir. Şekil 3.3' te ^{13}C -NMR spektrumu ve değerlendirmesi de Tablo 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.1. HFPMA'ın IR spektrumu

Tablo 3.1. HFPMA'ın IR spektrumu değerlendirmesi

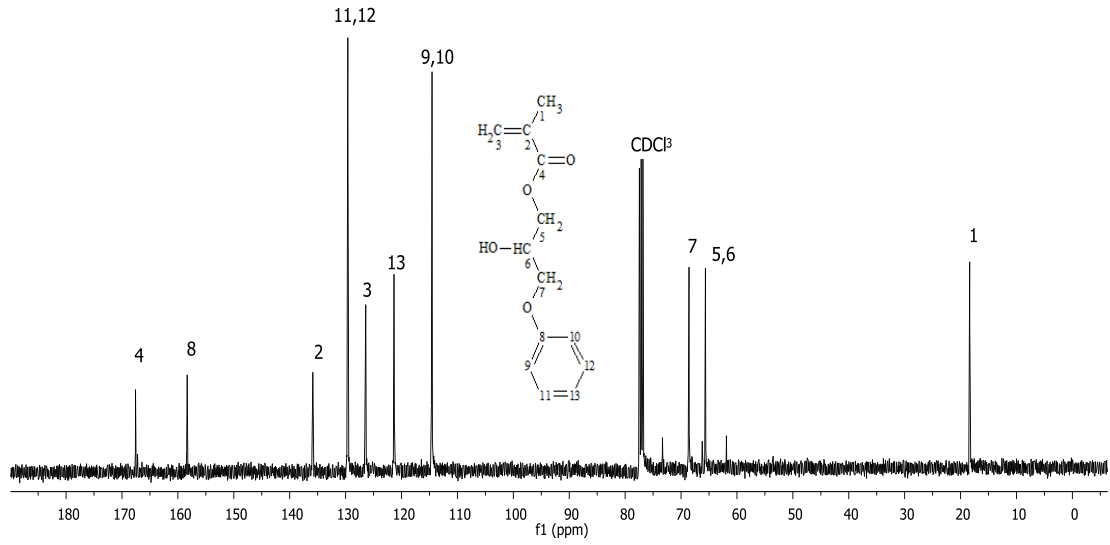
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3438	-OH gerilmesi
3063–3041 ve 2929–2882	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1720	-OC=O (Ester karbonil)
1588-1599	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1456-1320	Alifatik C-H eğilmesi
1130	C-O asimetrik gerilme



Şekil 3.2. HFPMA'nın ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.2. HFPMA'nın ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
HFPMA	7,3- 6,9	Aromatik halka protonları
	4,5-4,0	Alifatik protonlar
	6,10	–CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre cis hidrojen)
	5,64	–CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre trans hidrojen)
	3,1	–OH protonu
	2,0	Vinil grubuna bağlı –CH ₃ protonları



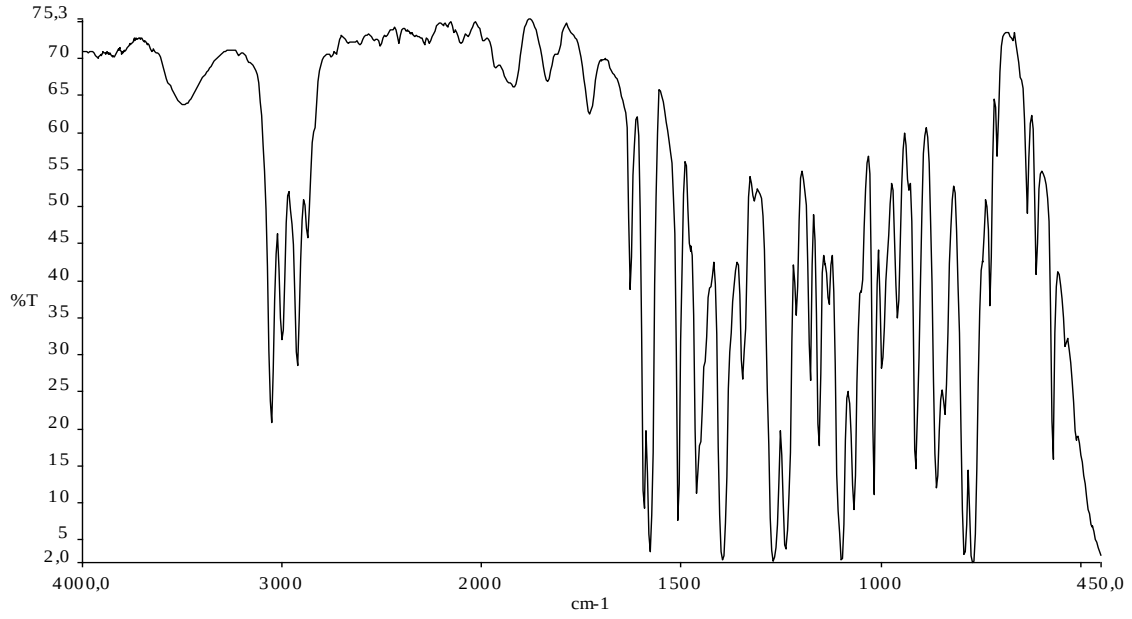
Şekil 3.3. HFPMA'nın ¹³C-NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.3. HFPMA'nın ¹³C-NMR spektrumu değerlendirilmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
HNFPMA	129-121-114-158	Aromatik halka karbonları
	167	Ester (–C=O) karbonu
	158	Oksijene bağlı aromatik karbon (ipso karbonu)
	136	–C=O grubuna bağlı karbon
	66-68	Oksijen atomlarına bağlı karbonlar
	18	Vinil grubuna bağlı –CH ₃ karbonu

3.2. 2,3-Epoksi-3-naftoksi propanın (ENP)' nin karakterizasyonu

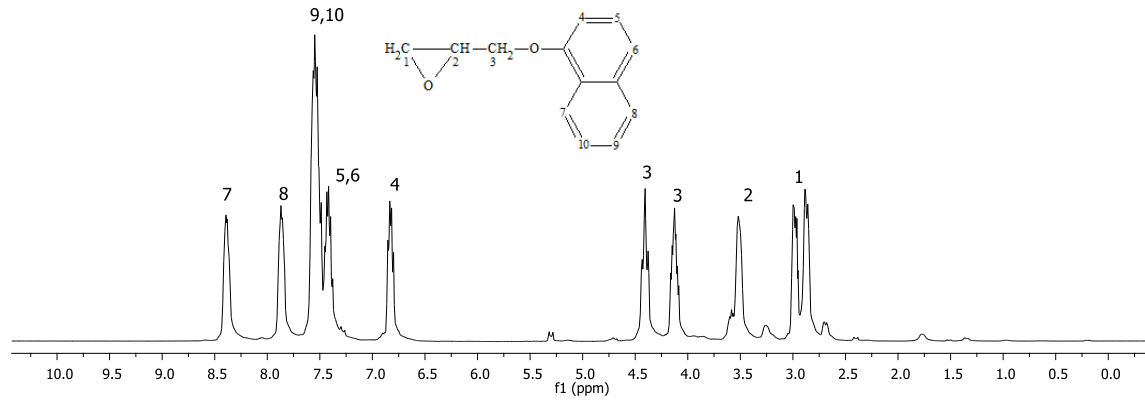
ENP' nin IR Spektrumu Şekil 3.4 ve değerlendirilmesi Tablo 3.4'de; ¹H NMR Şekil 3.5 ve değerlendirilmesi Tablo 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.4. ENP'nin IR Spektrumu

Tablo 3.4. ENP'nin IR Spektrumu spektrumu değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3054–3000,2874-2925	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1595-1579	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
3054	Epoksit halkasına ait C-H gerilmesi
915	Epoksitin simetrik halka eğilmesi



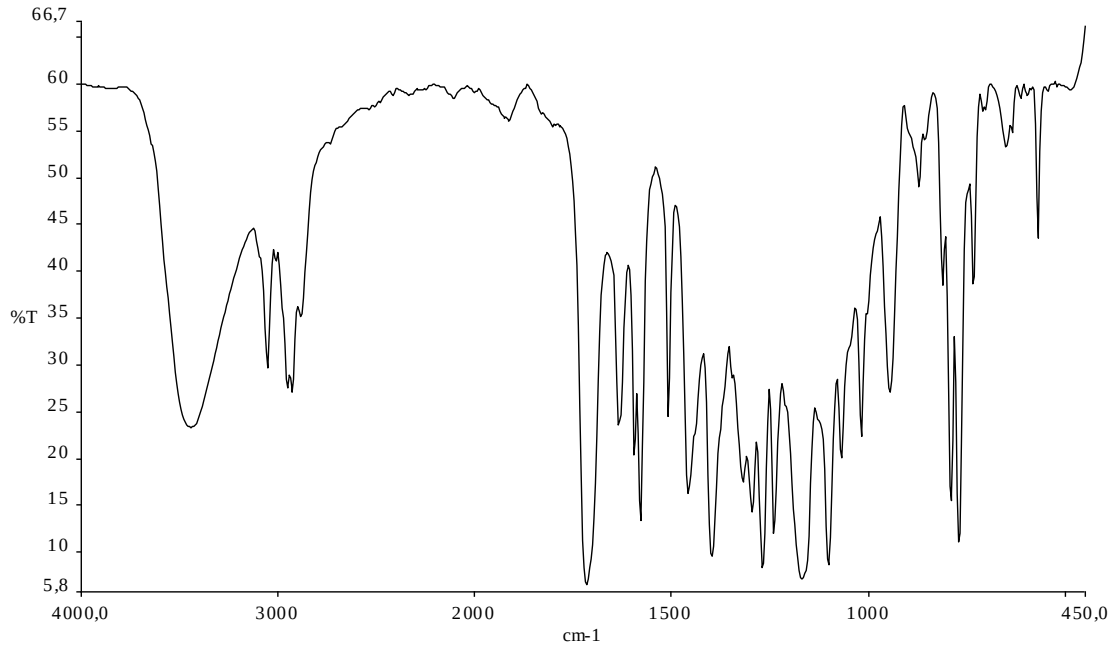
Şekil 3.5. ENP'nin ¹H-NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.5. ENP'nin ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

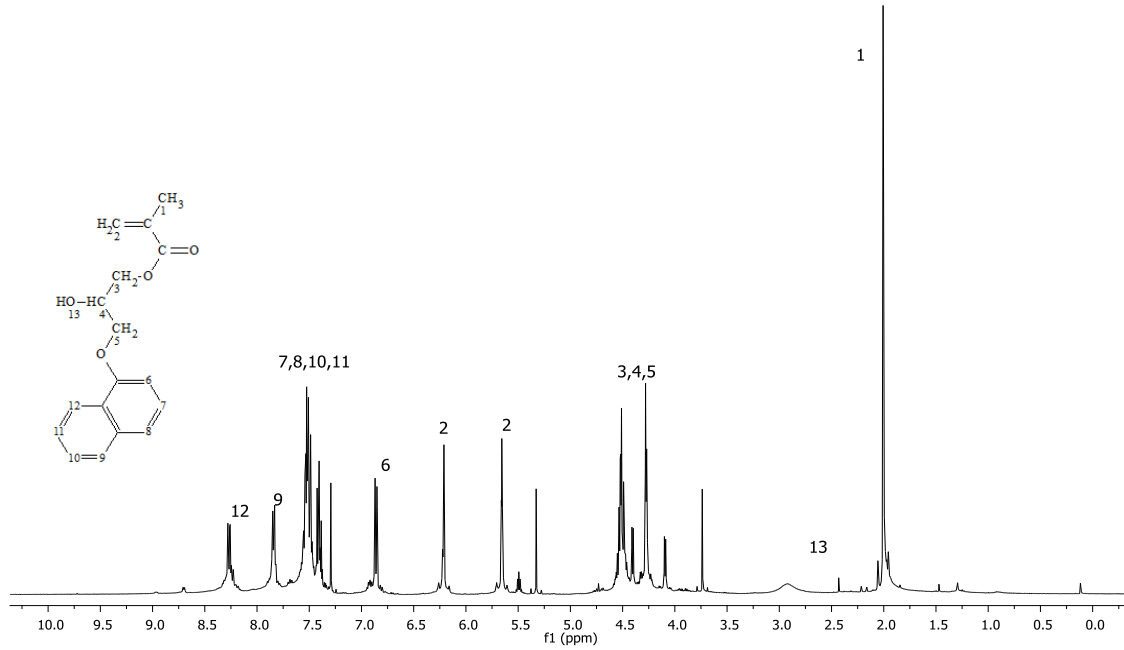
Madde	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
ENP	8,3- 6,8	Aromatik halka protonları (naftol gubu)
	4,45-4,2	Aril-O-CH ₂
	3,5	-OCH-
	3,0-2,7	-OCH ₂ -C

3.3. 2-Hidroksi-3-naftoksi propil metakrilat (HNPMA)' ın karakterizasyonu

HNPMA' nın IR Spektrumu Şekil 3.6 ve değerlendirilmesi Tablo 3.6'da; ^1H NMR Spektrumu Şekil 3.7 ve değerlendirmesi Tablo 3.7'de verilmiştir; Şekil 3.8'de ^{13}C -NMR Spektrumu ve değerlendirmesi de Tablo 3.8'de verilmiştir.

**Şekil 3.6.** HNPMA'nın IR Spektrumu**Tablo 3.6.** HNPMA'nın IR Spektrumu spektrumu değerlendirmesi

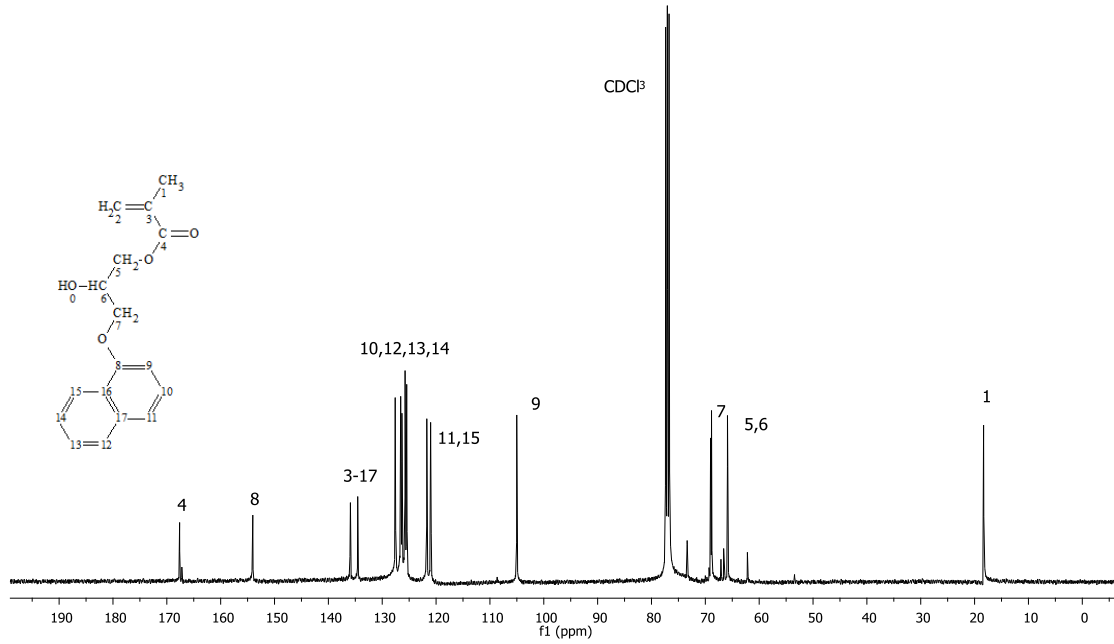
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3446	-OH gerilmesi
3087–3010 ve 2956–2851	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1718	-OC=O (ester karbonili)
1595-1580	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1459-1320	Alifatik C-H eğilmesi
1634	C=C çift bağ gerilmesi (vinil gubu)



Şekil 3.7. HNPMA'nın ¹H-NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.7. HNPMA'nın ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
HNPMA	8,3- 6,8	Aromatik halka protonları
	4,6-3,9	Alifatik protonlar
	6,2	-CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre cis hidrojen)
	5,66	-CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre trans hidrojen)
	2,92	-OH protonu
	2,10	Metakrilat grubundaki -CH ₃ protonları



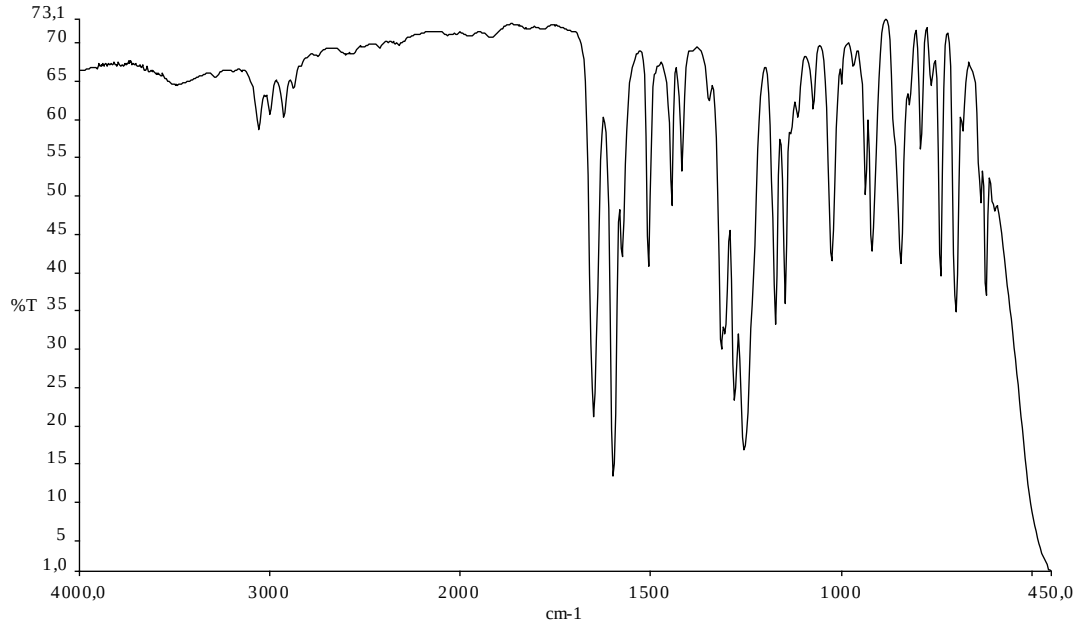
Şekil 3.8. HNPMA'nın ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.8. HNPMA'nın ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
HNPMA	127-105	Aromatik halka karbonları
	167	Ester ($-\text{C}=\text{O}$) karbonu
	154	Oksijene bağlı aromatik karbon
	44	$-\text{C}=\text{O}$ grubuna bağlı karbon
	73-69	Alifatik karbonlar
	18	Vinil grubuna bağlı $-\text{CH}_3$ karbonu

3.4. 1,2-Epoksi-3-benzofenoksi propan (EBFP)' ın karakterizasyonu

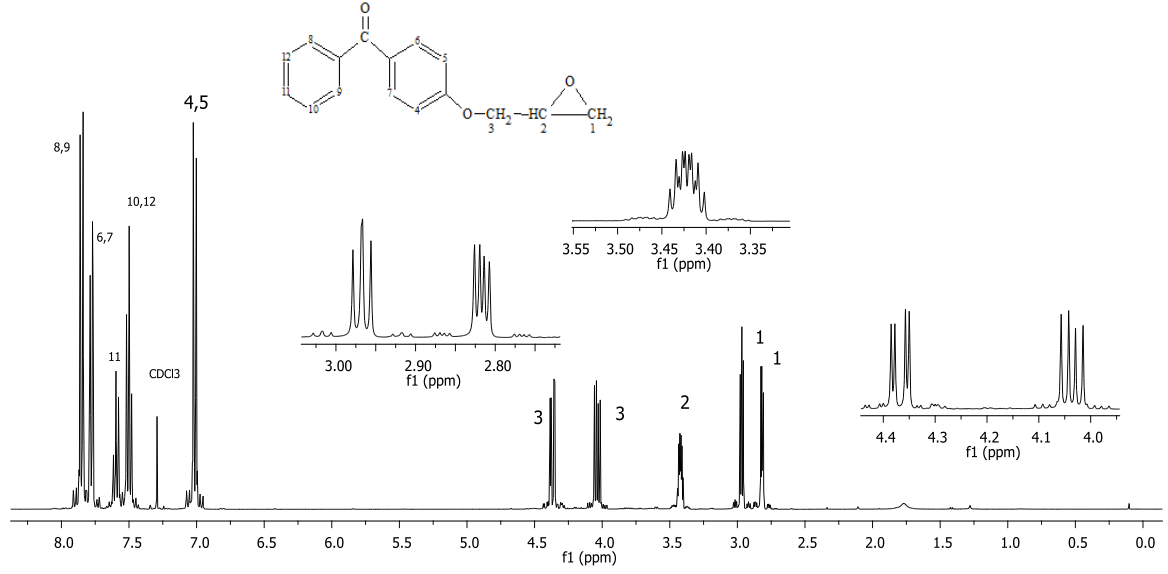
EBFP'nin IR Spektrumu Şekil 3.9 ve değerlendirilmesi Tablo 3.9' da; ^1H NMR Şekil 3.10 ve değerlendirilmesi Tablo 3.10'da; Şekil 3.11'de ^{13}C -NMR Spektrumu ve değerlendirilmesi de Tablo 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.9. EBF'nin IR Spektrumu

Tablo 3.9. EBF'nin IR Spektrumu spektrumu değerlendirmesi

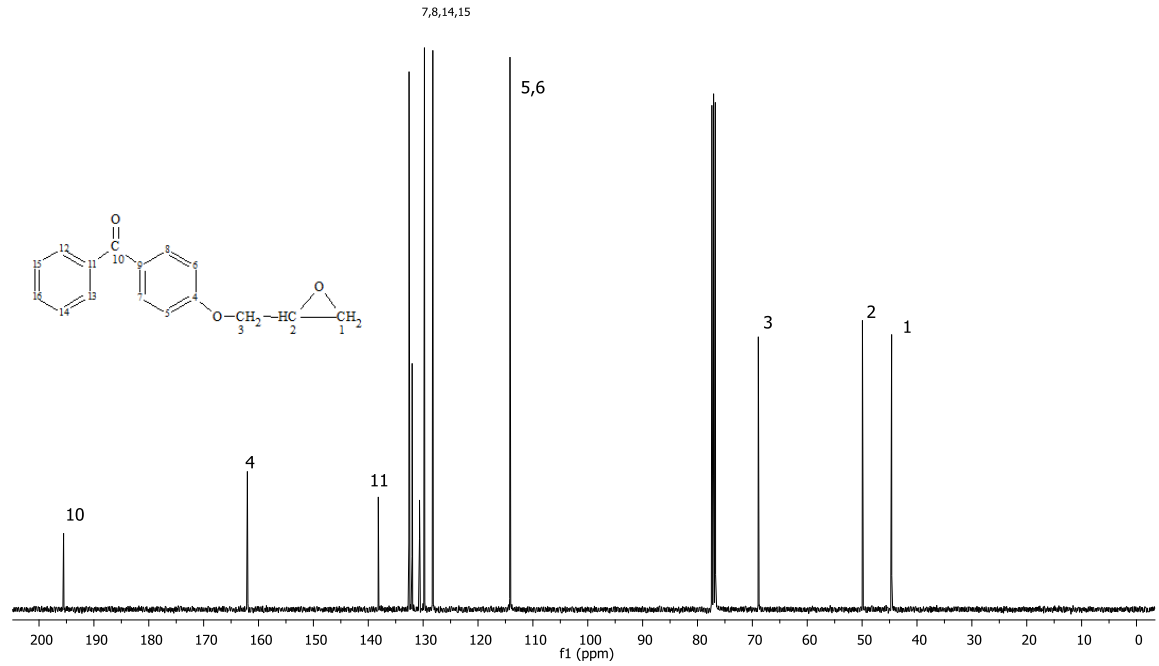
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3059–3000, 2880-2925	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
3065-320	Epoksit halkasına ait C-H gerilmesi
1593-1580	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
914	Epoksitin simetrik halka eğilmesi



Şekil 3.10. EBFP'nin ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.10. EBFP'nin ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
EBFP	7,8-7,0	Aromatik halka protonları
	3,4	Epoksit halkasındaki –CH protonu
	2,8-2,9	Epoksit halkasındaki –CH ₂ protonları
	4,0-4,3	Ar-CH ₂ protonları



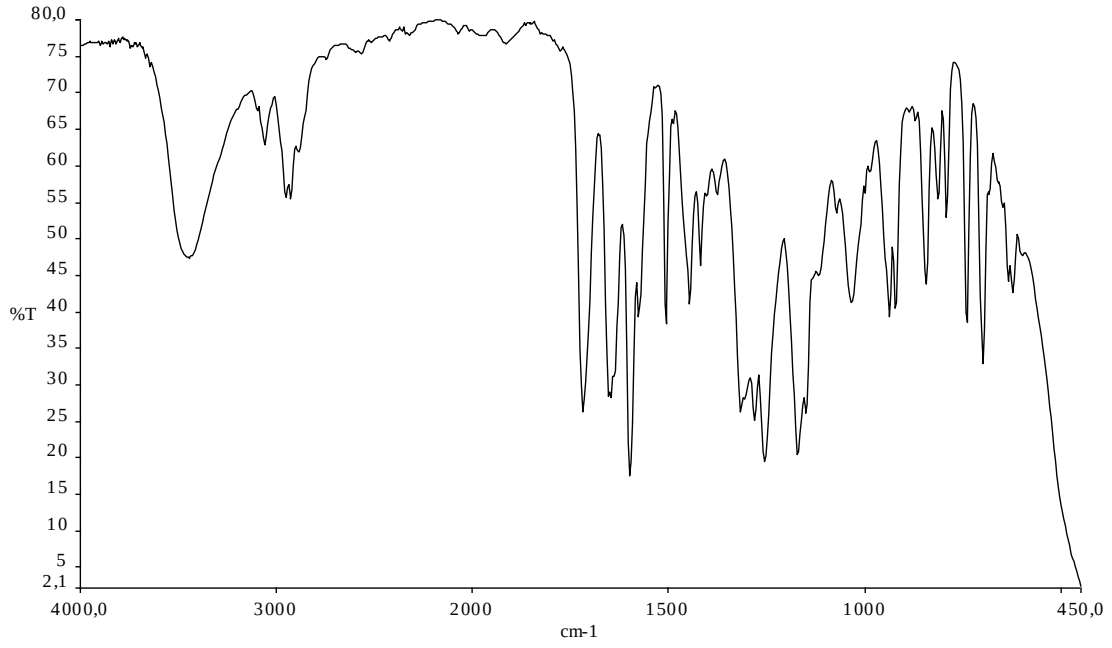
Şekil 3.11. EBFP'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.10. EBFP'nin ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
EBFP	195,5	Benzofenon grubunda bulunan C=O karbonu
	162,3	Oksijene bağlı aromatik karbon
	138-113	Aromatik halka karbonları
	69	-CH ₂ karbonu
	50-44	Epoksit halkasındaki karbonlar

3.5. 2-Hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat (HBFPMA)'ın karakterizasyonu

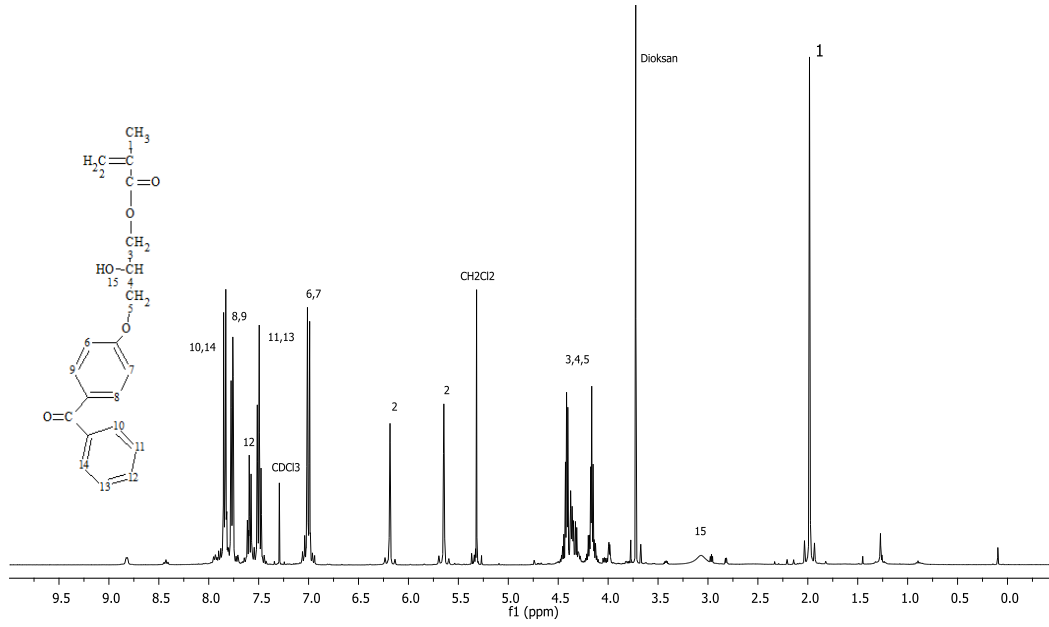
HBFPMA'nın IR Spektrumu Şekil 3.12 ve değerlendirilmesi Tablo 3.12'de; ^1H NMR Şekil 3.13 ve değerlendirilmesi Tablo 3.13'te; Şekil 3.14'de ^{13}C -NMR spektrumu ve değerlendirilmesi Tablo 3.14'de verilmiştir.



Şekil 3.12. HBFPA'nın IR Spektrumu

Tablo 3.12. HBFPA'nın IR Spektrumu değerlendirilmesi

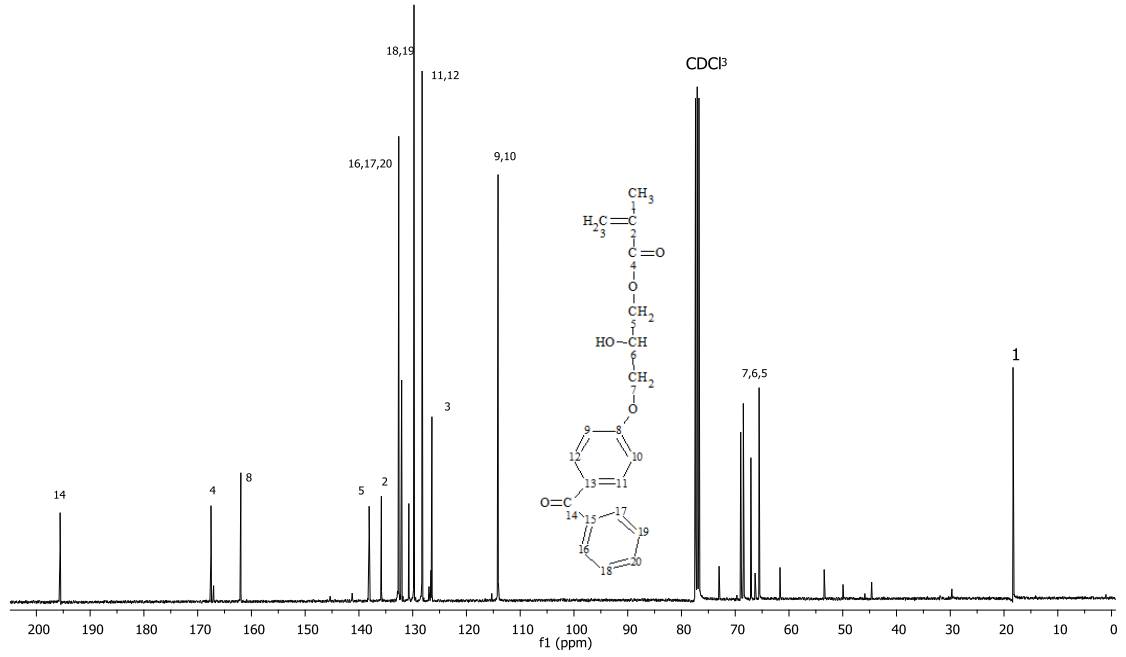
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3445	-OH gerilmesi
3078–3010 ve 2960–2850	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1720	-OC=O (Ester karbonili)
1594-1581	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1459-1320	Alifatik C-H eğilmesi
1634	C=C çift bağ gerilmesi (vinil grubu)



Şekil 3.13. HBFPA'nın ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.13. HBFPA'nın ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
HBFPA	7,8-6,9	Aromatik halka protonları
	4,6-3,6	Epoksit halkasındaki protonlar
	6,1	-CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre cis hidrojen)
	5, 6	-CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre trans hidrojen)
	4,4-3,9	-CH ₂ O-, -CH-OH, Aril-O-CH ₂
	1.98	Metakrilat grubundaki -CH ₃ protonları



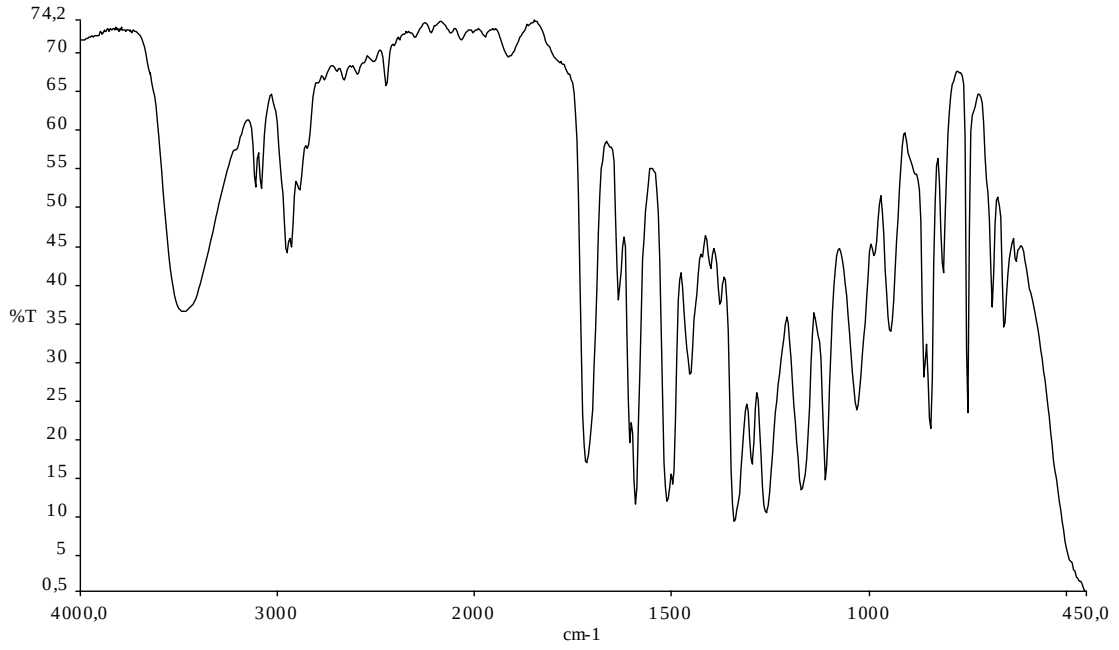
Şekil 3.14. HBFPMa'nın ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 3.14. HBFPMa'nın ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
HBFPMa	195,7	Benzofenon grubundaki $-\text{C}=\text{O}$ karbonu
	167,5	Metakrilat grubundaki ester karbonili
	162	Oksijene bağlı aromatik karbon
	138-115	Aromatik halka karbonları
	135,8	Metakrilat grubundaki ester karboniline bağlı karbon
	125	Vinil grubundaki $-\text{CH}_2$ karbonu
	65-69	Aril- OCH_2 -, $-\text{CH}-\text{OH}$ -, $-\text{CH}_2\text{O}$
	18	Vinil grubuna bağlı $-\text{CH}_3$ karbonu

3.6. 2-Hidroksi-3-(4-nitrofenoksi) propil metakrilat (HNFPMa)' ın karakterizasyonu

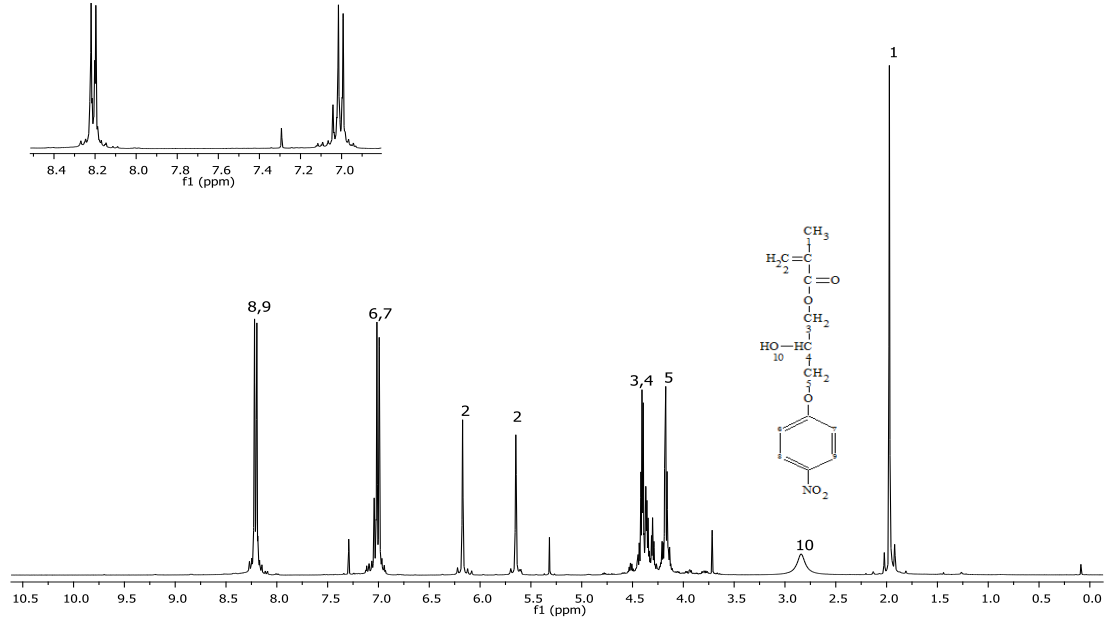
HNFPMa monomerinin IR Spektrumu Şekil 3.15 ve değerlendirilmesi Tablo 3.15'te; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.16 ve değerlendirilmesi Tablo 3.16'da; Şekil 3.17'de ^{13}C -NMR spektrumu ve değerlendirilmesi Tablo 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3.15. HNFPMMA'nın IR Spektrumu

Tablo 3.15. HNFPMMA'nın IR Spektrumu değerlendirmesi

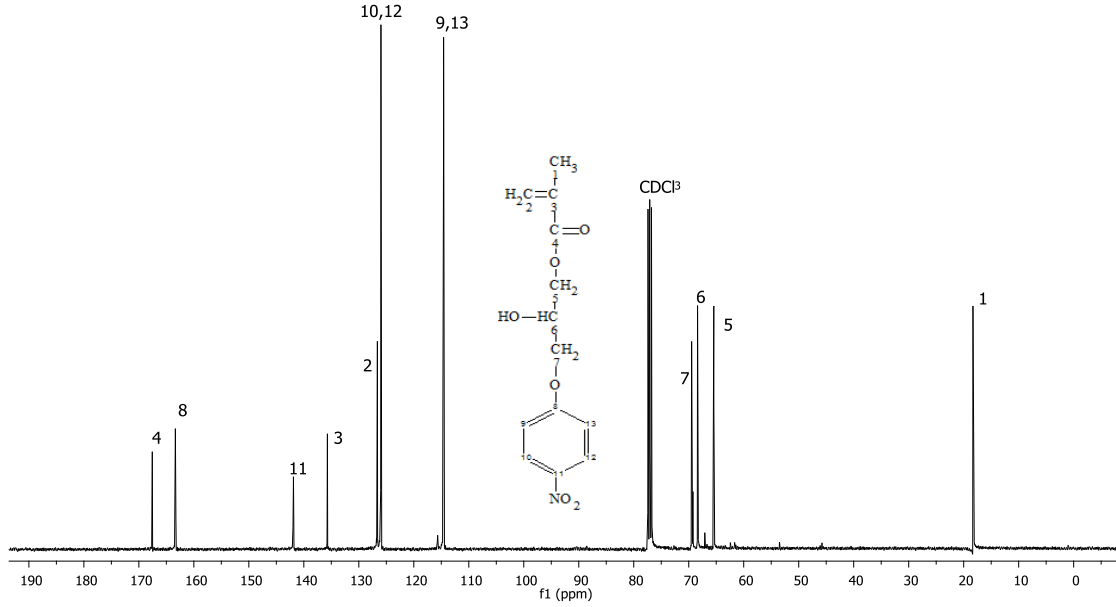
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3482	-OH gerilmesi
3115–3085 ve 2956–2851	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1718	-OC=O (Ester karbonili)
1593-1580	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1542-1342	-NO ₂ gerilmesi (asimetrik ve simetrik gerilme titreşimi)
1454-1320	Alifatik C-H eğilmesi
1636	Vinil grubundaki C=C çift bağ gerilmesi



Şekil 3.16. HNFPMA'nın ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.16. HNFPMA'nın ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
HNFPMA	8,2	-NO ₂ 'ye göre orto aromatik halka protonları
	6,9	-NO ₂ 'ye göre meta aromatik halka protonları
	4,4 - 4,1	Alifatik protonlar
	6,1	-CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre cis hidrojen)
	5, 6	-CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre trans hidrojen)
	1,97	Metakrilat grubundaki -CH ₃ protonları



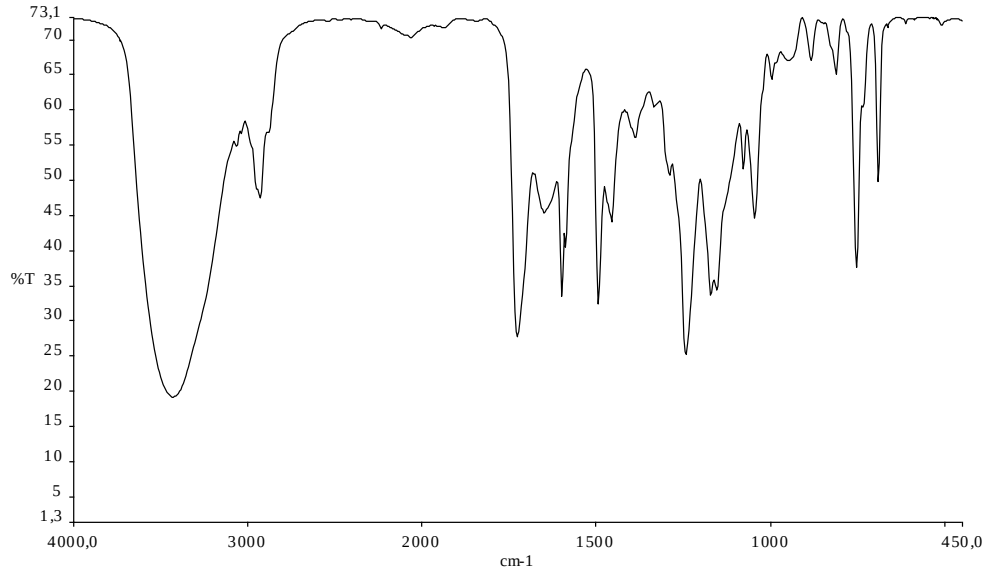
Şekil 3.17. HNFPMa'nın ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.17. HNFPMa'nın ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
HNFPMa	167	Metakrilat grubundaki $-\text{C}=\text{O}$ karbonu
	163	Oksijene bağlı aromatik halka karbonu
	142	$-\text{NO}_2$ nin bağlı olduğu aromatik karbonu
	136	Kuatener karbon
	126,62	Vinil grubundaki $-\text{CH}$ karbonları
	125,9 ve 114,5	Aromatik halkadaki $-\text{CH}_2$ karbonları
	65, 68, 69	Aril- $\text{O}-\text{CH}_2$ -, $\text{HO}-\text{CH}$ -, $-\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2$
	18	Vinil grubuna bağlı $-\text{CH}_3$ karbonu

3.7. Poli(2-hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat) P(HFPMA)' ın Karakterizasyonu

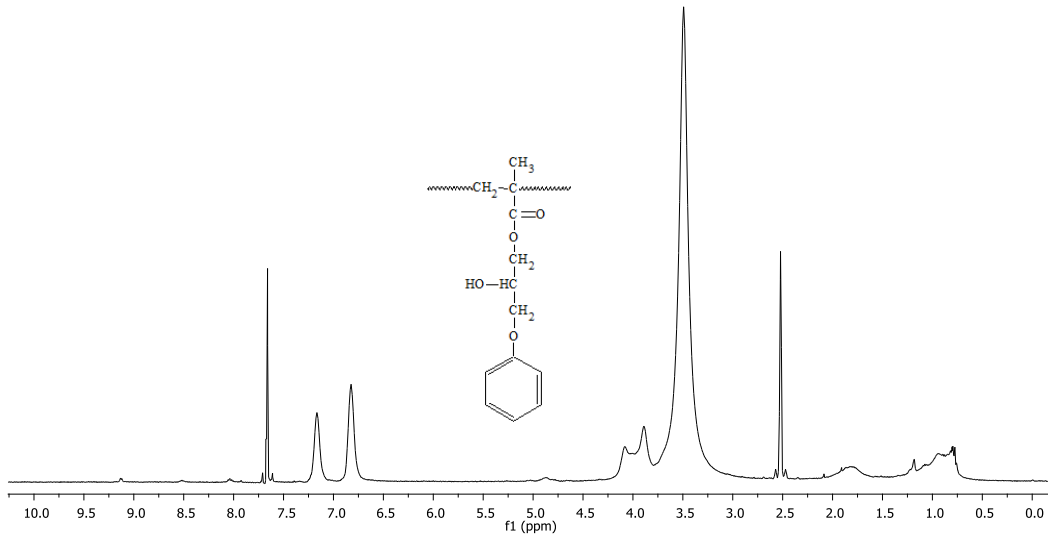
P(HFPMA)'nın IR Spektrumu Şekil 3.18'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.18'de; ^1H -NMR Şekil 3.19 ve değerlendirilmesi Tablo 3.19'da; Şekil 3.20'de ^{13}C -NMR spektrumu ve değerlendirilmesi de Tablo 3.20'de verilmiştir.



Şekil 3.18. P(HFPMA)'nın IR Spektrumu

Tablo 3.18. P(HFPMA)'nın IR Spektrumu değerlendirmesi

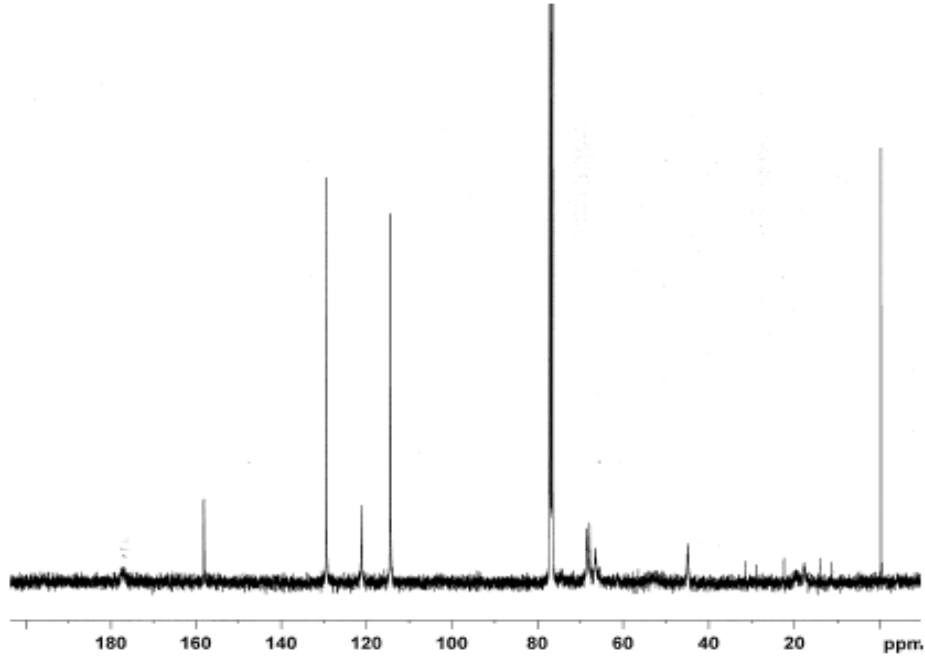
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3444	-OH gerilmesi
3065–3047 ve 2931–2943	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1728	-OC=O (Ester karbonili)
1599-1588	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1448-1318	Alifatik C-H eğilmesi
1244	Aril-O- (C-O gerilmesi)



Şekil 3.19. P(HFPMA)'nın ¹H NMR Spektrumu

Tablo 3.19. P(HFPMA)'nın ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

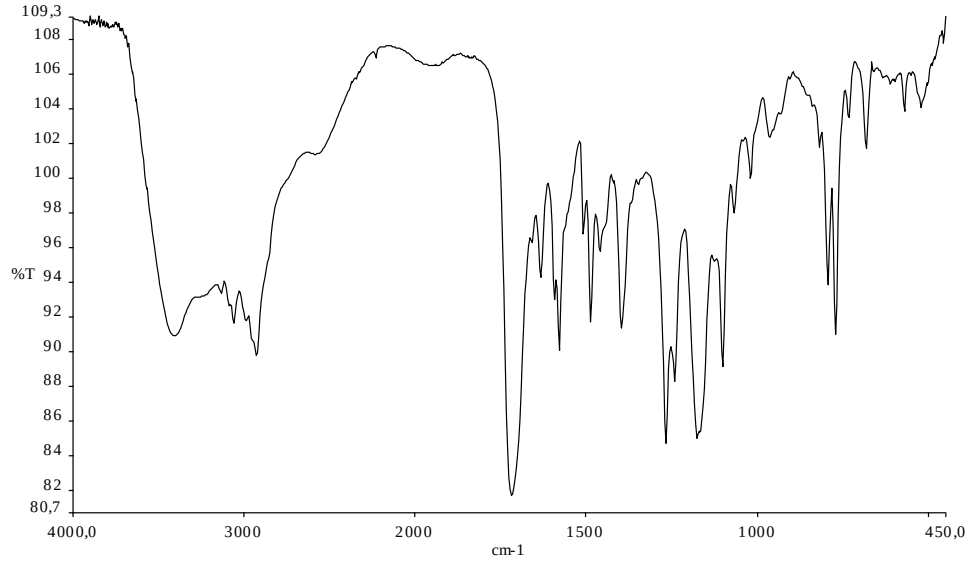
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(HFPMA)	7,1- 6,8	Aromatik halka protonları
	4,2-3,9	Yan guptaki alifatik protonlar
	1,85	Ana zincirdeki –CH ₂ protonları
	0,9	Ana zincirdeki –CH ₃ protonları

**Şekil 3.20.** P(HFPMA)'nın ¹³C NMR Spektrumu**Tablo 3.20.** P(HFPMA)'nın ¹³C-NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(HFPMA)	129-121-114	Aromatik halka karbonları
	177	Ester (–C=O) karbonu
	158	Oksijene bağlı aromatik karbon (ipso karbonu)
	136	–C=O gubuna bağlı karbon
	66-68	Oksijen atomlarına bağlı karbonlar
	18	Vinil gubuna bağlı –CH ₃ karbonu

3.8. Poli(2-hidroksi-3-naftoksi propil metakrilat) P(HNPMA)'ın karakterizasyonu

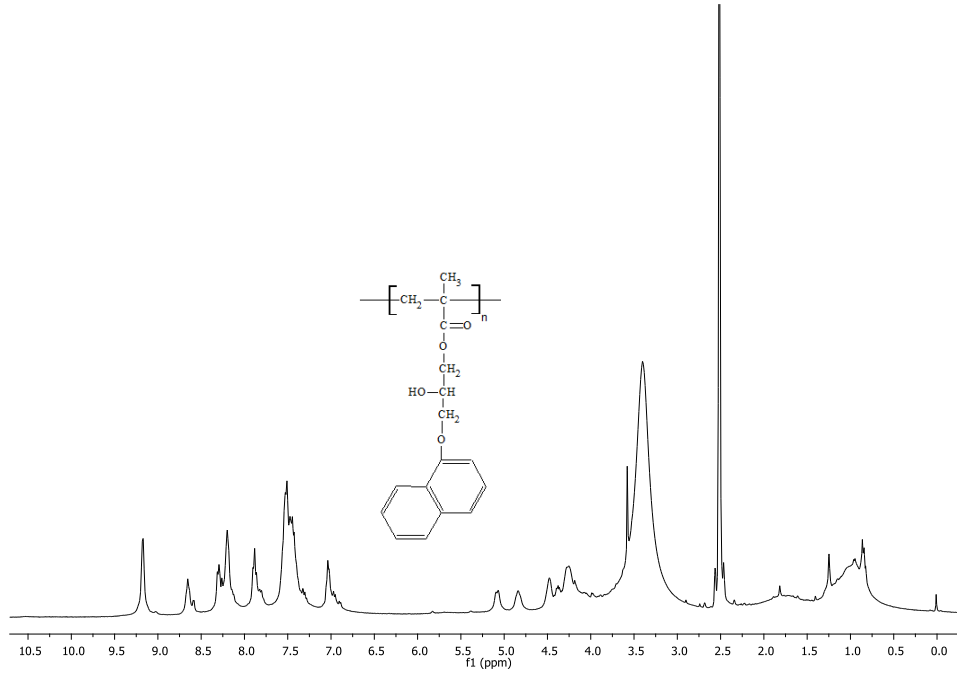
P(HNPMA) homopolimerinin IR Spektrumu Şekil 3.21'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.20'de; ¹H-NMR Şekil 3.22 ve değerlendirmesi Tablo 3.22'de; Şekil 3.23'te ¹³C-NMR spektrumu ve değerlendirmesi Tablo 3.23'te verilmiştir.



Şekil 3.21. P(HNPMA)'nın IR Spektrumu

Tablo 3.21. P(HNPMA)'nın IR Spektrumu değerlendirilmesi

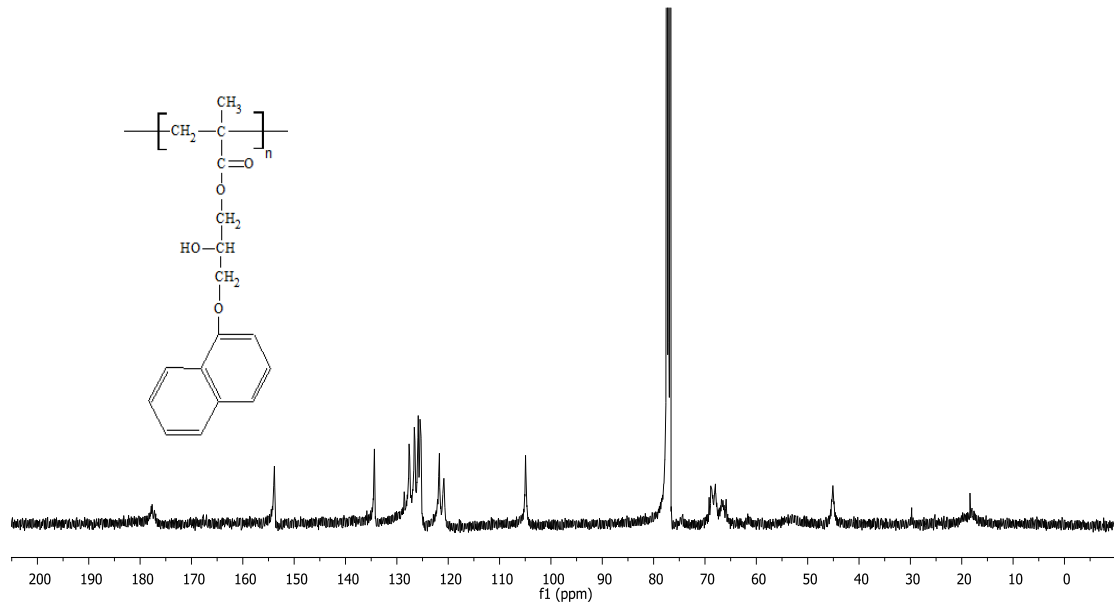
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3397	-OH gerilmesi
3058–3044 ve 2930–2941	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1727	-OC=O (ester karbonili)
1595-1587	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1448-1318	Alifatik C-H eğilmesi
1243	Aril-O-(C-O gerilme)



Şekil 3.22. P(HNPMA)'nın ¹H-NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.22. P(HNPMA)'nın ¹H-NMR spektrumu değeriendirmesi

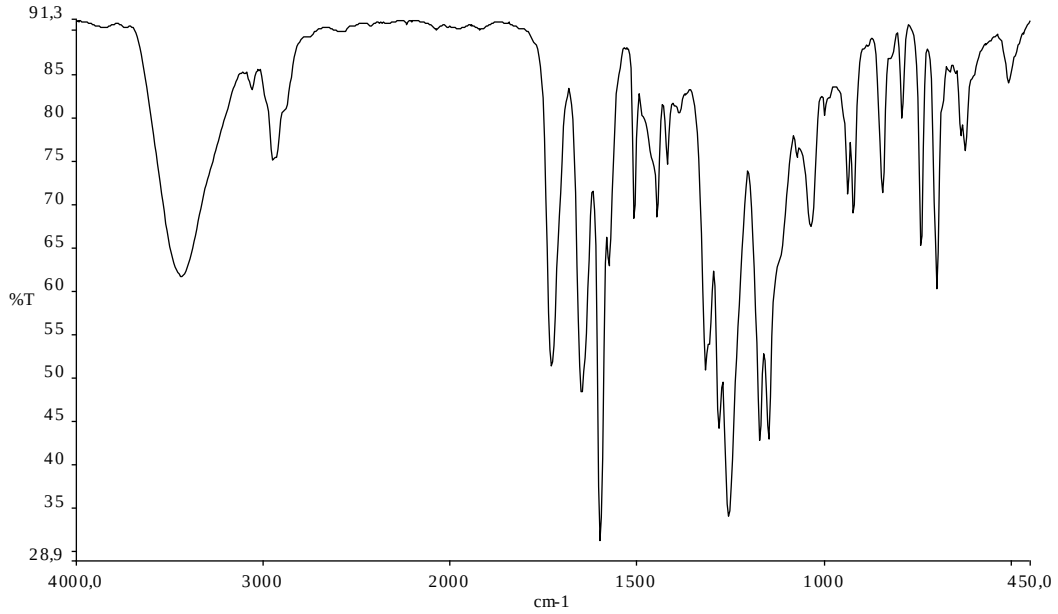
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(HNPMA)	8,6-7,0	Aromatik halka protonları
	5-3,6	Yan guptaki alifatik protonlar
	1,85	Ana zincirdeki –CH ₂ protonları
	0,90	Ana zincirdeki –CH ₃ protonları

**Şekil 3.23.** P(HNPMA)'nın ¹³C-NMR Spektrumu (d-kloroform)**Tablo 3.23.** P(HNPMA)'nın ¹³C-NMR spektrumu değeriendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(HNPMA)	134-105	Aromatik halka karbonları
	177	Ester (–C=O) karbonu
	154	Oksijene bağılı Aromatik karbon
	44	–C=O gubuna bağılı karbon
	69-64	Alifatik karbonlar
	18	Vinil gubuna bağılı –CH ₃ karbonu

3.9. Poli(2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat) P(HBFPMA)'nın karakterizasyonu

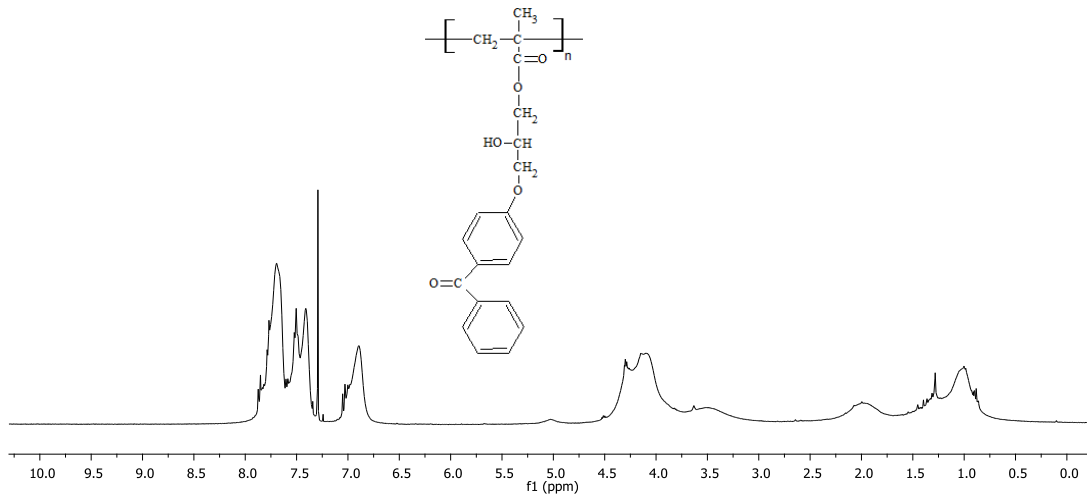
P(HBFPMA)'nın IR Spektrumu Şekil 3.24'te ve değerlendirilmesi Tablo 3.24'te; ^1H -NMR Şekil 3.25 ve değerlendirmesi Tablo 3.25'te; Şekil 3.26'da ^{13}C -NMR Spektrumu ve değerlendirmesi Tablo 3.26'da verilmiştir.



Şekil 3.24. P(HBFPMA)'nın IR Spektrumu

Tablo 3.24. P(HBFPMA)'nın IR Spektrumu değerlendirmesi

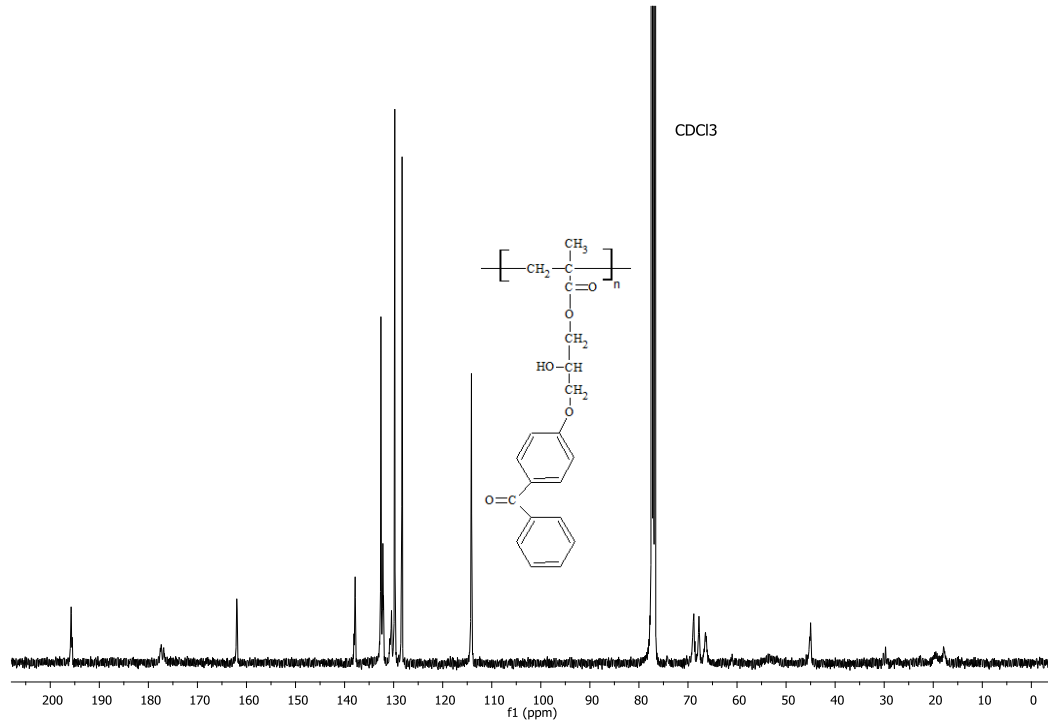
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3448	-OH gerilmesi
3060–3050 ve 2931–2943	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1728	-OC=O (Ester karbonili)
1598-1588	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1447-1317	Alifatik C-H eğilmesi
1243	Ar-O-C(C-O gerilmesi)



Şekil 3.25. P(HBFPMA)'nın ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.25. P(HBFPMA)'nın ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(HBFPMA)	7,7- 6,8	Aromatik halka protonları
	4,4-3,9	Yan guptaki alifatik protonlar
	1,95	Ana zincirdeki –CH ₂ protonları
	1,0	Ana zincirdeki –CH ₃ protonları



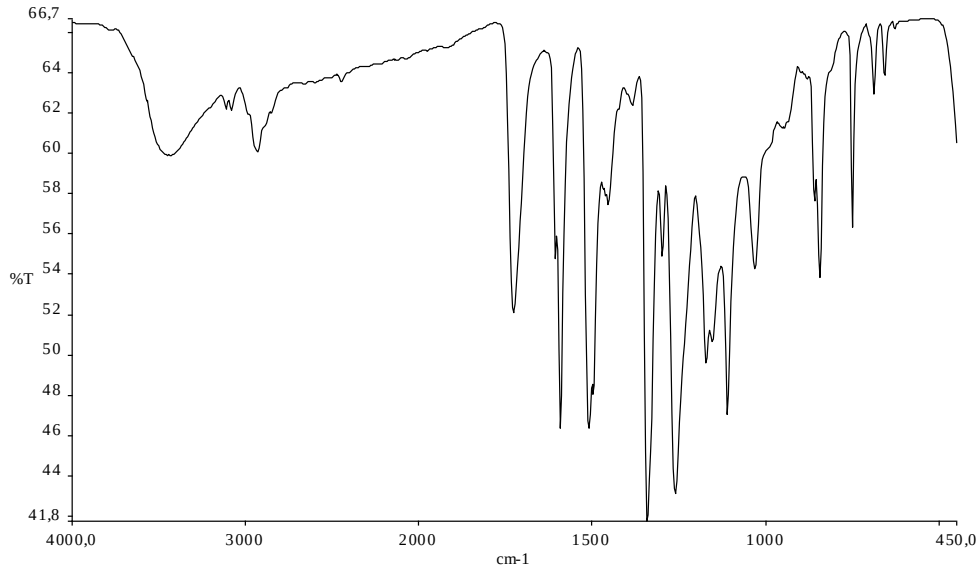
Şekil 3.26. P(HBFPMA)'nın ¹³C-NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.26. P(HBFPMA)'nın ¹³C-NMR spektrumu değeriendirilmesi

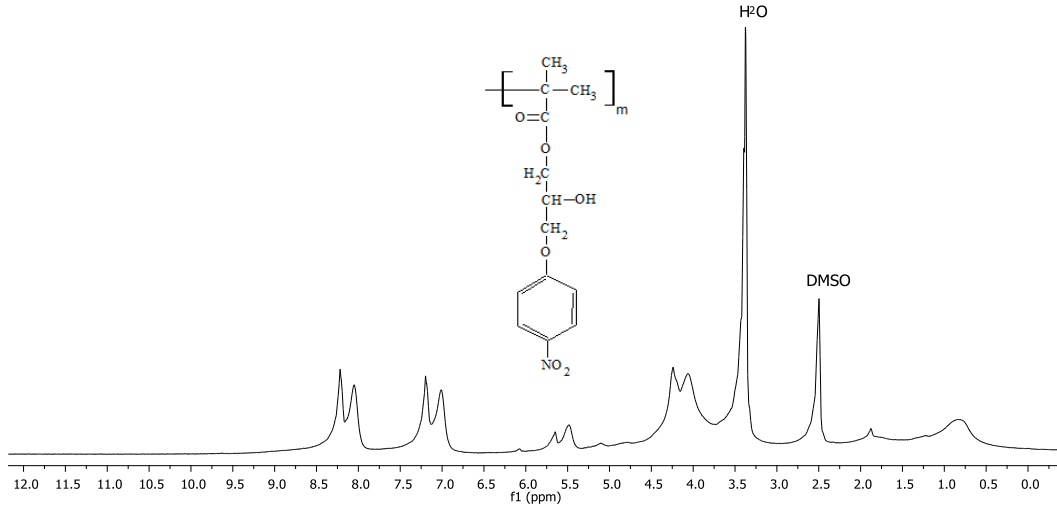
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(HBFPMA)	195,7	Benzofenon grubundaki –C=O karbonu
	177	Metakrilat grubundaki ester karbonil karbonu
	162	Oksijene bağı aromatik karbon(ipso karbonu)
	138-114	Aromatik halka karbonları
	132,5	Kuartern karbon
	125	Vinil grubundaki –CH ₂ karbonu
	65-69	Alifatik karbonlar (yan grupları)
	17, 18	–CH ₃ karbonu

3.10. Poli(2-hidroksi-3-(4-nitrofenoksi) propil metakrilat) P(HNFPMA)'ın Karakterizasyonu

P(HNFPMA)'nın IR Spektrumu Şekil 3.27'de ve değeriendirilmesi Tablo 3.27'de; ¹H-NMR Şekil 3.28 ve değeriendirilmesi Tablo 3.28'de verilmiştir.

**Şekil 3.27.** P(HNFPMA)'nın IR Spektrumu**Tablo 3.27.** P(HNFPMA)'nın IR Spektrumu değeriendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3435	-OH gerilmesi
3108–3079 ve 2943–2900	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1728	-OC=O (Ester karbonili)
1606-1592	Aromatik C=C çift bağı gerilmesi
1550	-NO ₂ asimetrik gerilmesi
1350	-NO ₂ simetrik gerilmesi



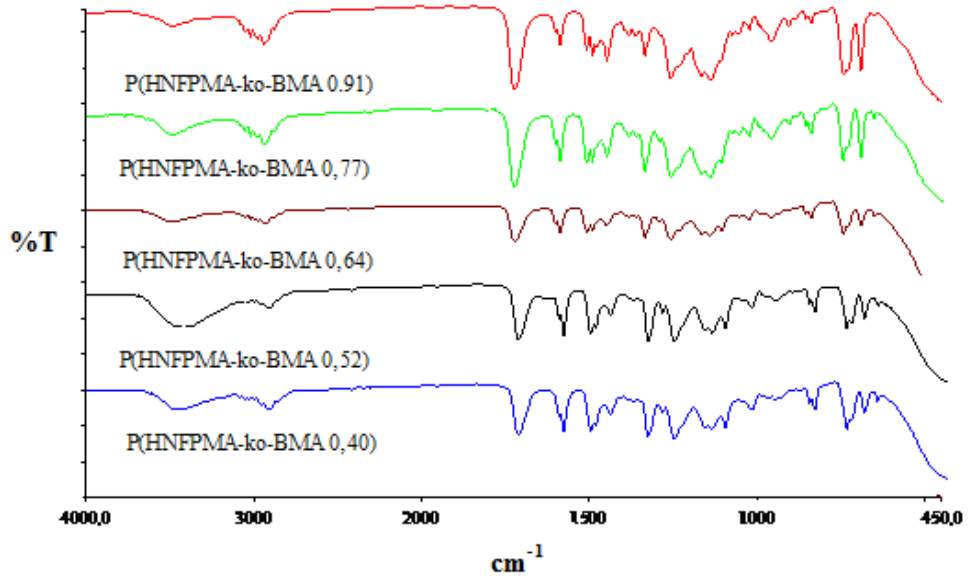
Şekil 3.28. P(HNFPMA)'nın ^1H -NMR Spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$)

Tablo 3.28. P(HNFPMA)'nın ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(HNFPMA)	8,2- 7,0	Aromatik halka protonları
	4,4-3,8	Alifatik protonlar
	1,8	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ protonları
	0,8	Metakrilat grubundaki $-\text{CH}_3$ protonları

3.11. Poli[2-hidroksi-3-(4-nitrofenoksi) propil metakrilat -ko-benzil metakrilat] P[HNFPMA-ko-BMA]' ın Karakterizasyonu

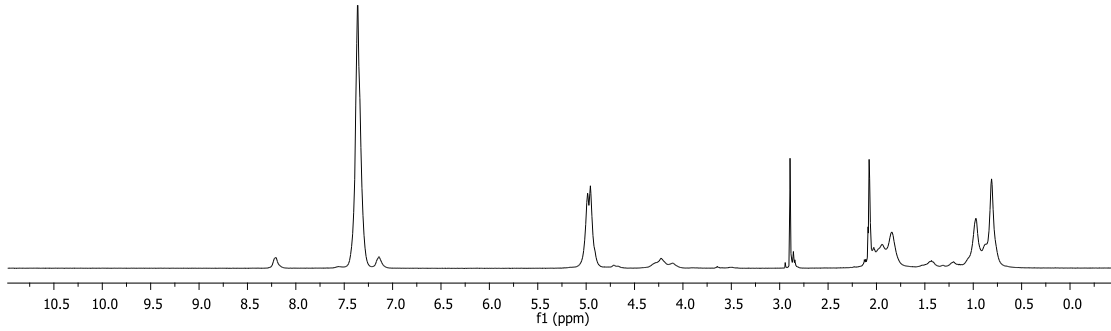
Kopolimerlerin IR spektrumu Şekil 3.29 ve değerlendirmesi Tablo 3.29'da; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.30, 3.31, 3.32, 3.33, 3.34 ve değerlendirmesi Tablo 3.30'da; ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.35' te ve değerlendirmesi de Tablo 3.31'de verildi.



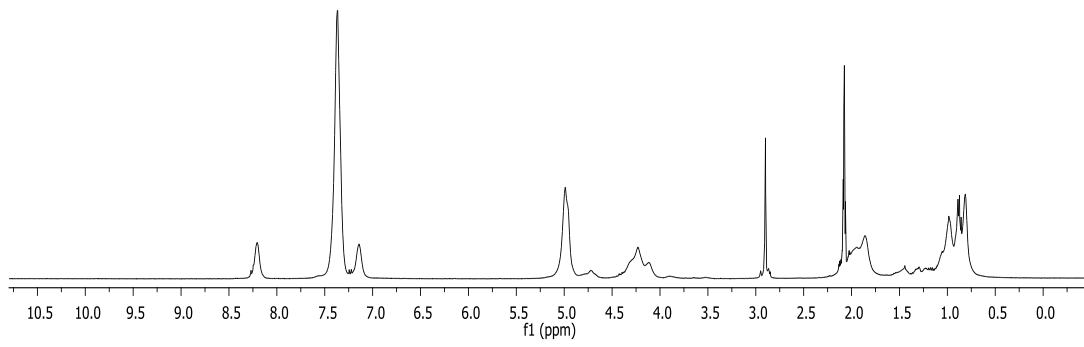
Şekil 3.29. Kopolimerlerin IR Spektrumu

Tablo 3.29. Kopolimerlerin IR Spektrumu değerlendirmesi

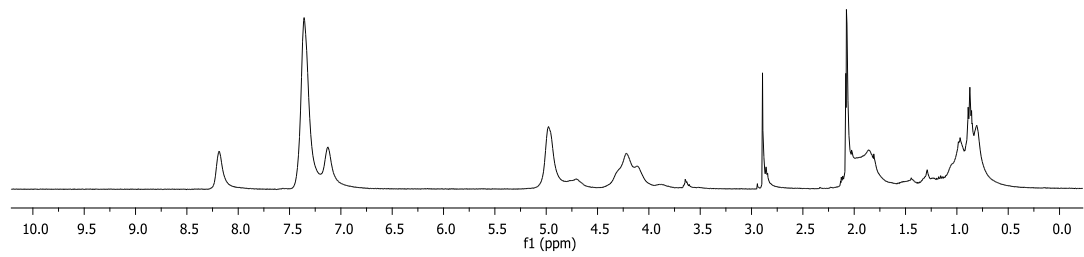
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3444	-OH gerilmesi
3065–3047 ve 2931–2943	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1728	-OC=O (Ester karbonili)
1599-1588	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1448-1318	Alifatik C-H eğilmesi
1244	Ar-O-C (-O-C asimetrik gerilme)



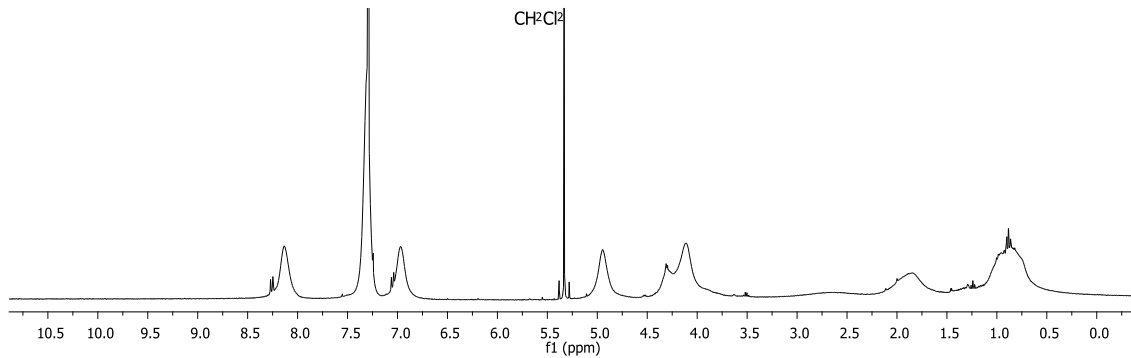
Şekil 3.30. P(HNFPMA-ko-BMA 0,91)'nın ¹H-NMR Spektrumu (D-kloroform)



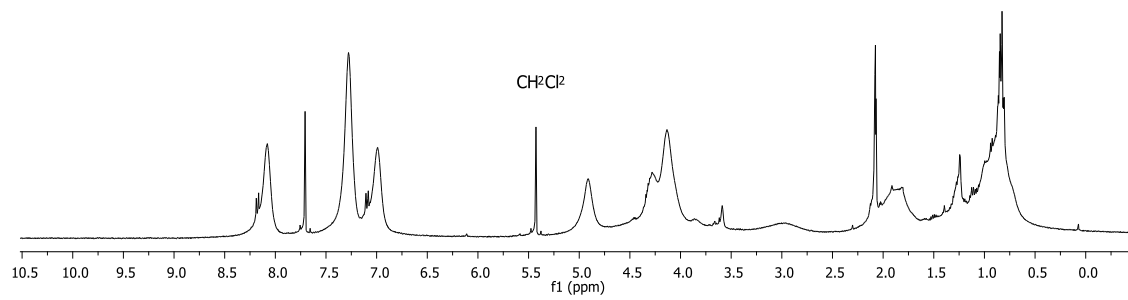
Şekil 3.31. P(HNFPMA-ko-BMA 0.77)'nin ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform)



Şekil 3.32. P(HNFPMA-ko-BMA 0.64)'nin ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform)



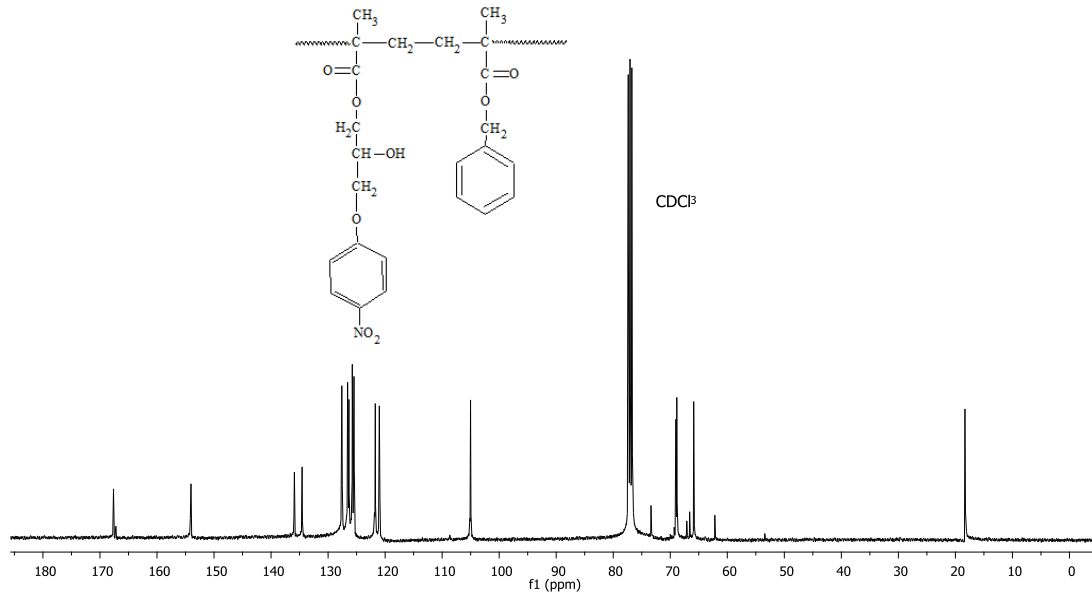
Şekil 3.33. P(HNFPMA-ko-BMA 0.52)'nin ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform)



Şekil 3.34. P(HNFPMA-ko-BMA 0.40)'nin ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform)

Tablo 3.30. P(HNFPMA-ko-BMA)'nın ¹H NMR Spektrumu değ erlendirmesi

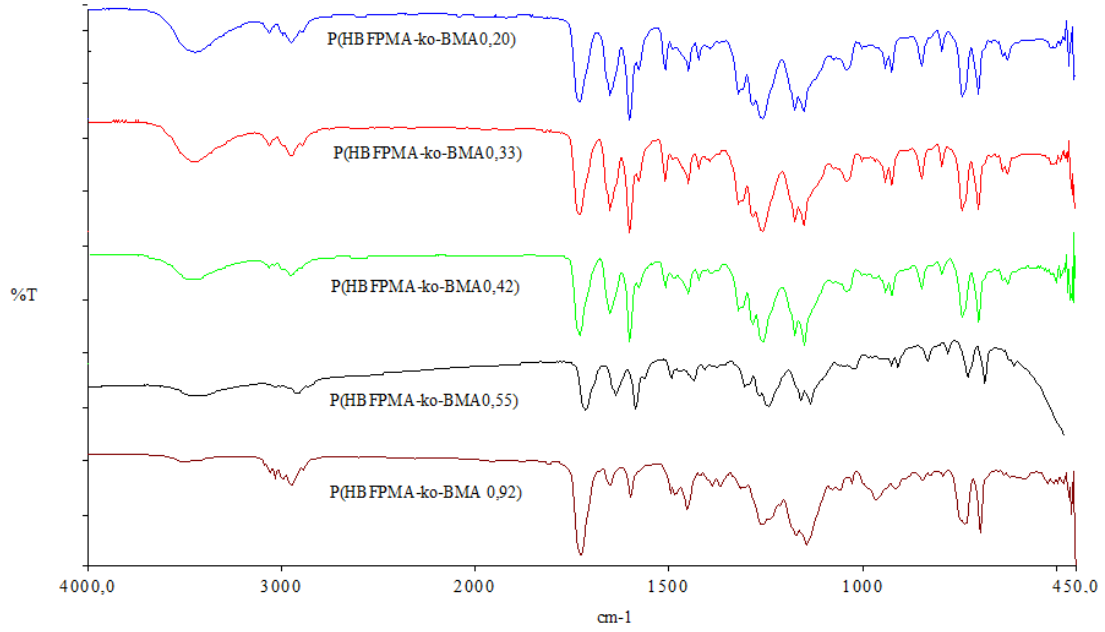
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(HNFPMA-ko-BMA)	8,0- 7,0	Aromatik halka protonları (Her iki birimdeki)
	4,94	Benzil metakrilat birimlerindeki –OCH ₂ protonları
	4,42-3,9	HNFPMA biriminde yan guptaki alifatik protonlar
	2,1-1,6	Ana zincirdeki –CH ₂ protonları
	1,2-0,9	Ana zincirdeki –CH ₃ protonları

** ekil 3.35.** P(HNFPMA-ko-BMA)'nın ¹³C-NMR Spektrumu (D-kloroform)**Tablo 3.31.** P(HNFPMA-ko-BMA)'nın ¹³C-NMR spektrumu değ erlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(HNFPMA-ko-BMA)	167,6-167,2	Metakrilat grubundaki ester karbonil karbonu
	154-105	Aromatik halka karbonları
	73-62	Alifatik karbonlar
	18	Metakrilat birimlerindeki –CH ₃ karbonu

3.12. Poli[2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat-ko-benzil metakrilat] P[HBFPMA-ko-BMA]'ın Karakterizasyonu

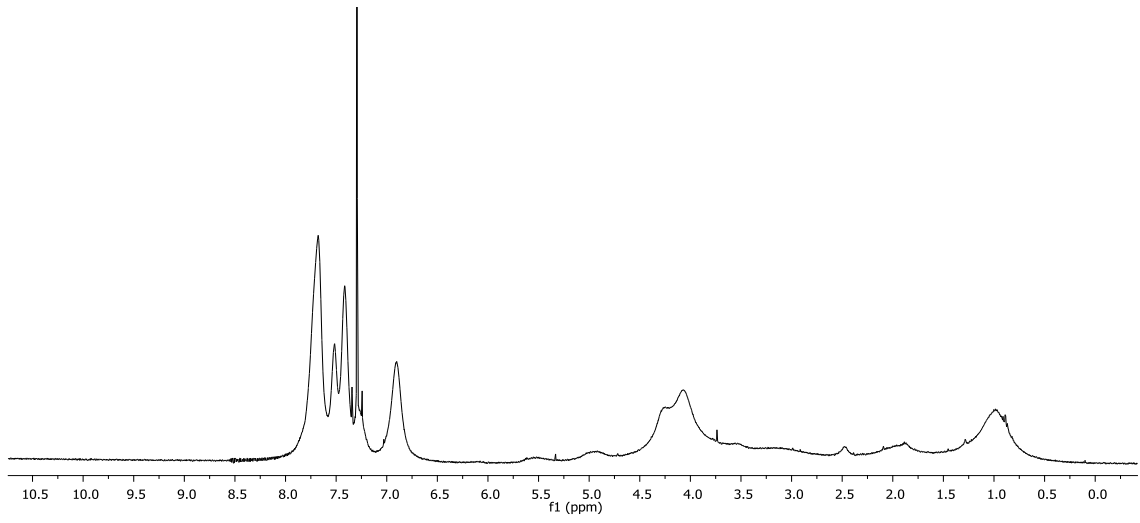
Kopolimerlerin IR spektrumu Şekil 3.36 ve değerlendirmesi Tablo 3.32'de; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.37, 3.38, 3.39, 3.40, 3.41 ve değerlendirmesi Tablo 3.33'te; ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.42'de ve değerlendirmesi de Tablo 3.33'te verildi.



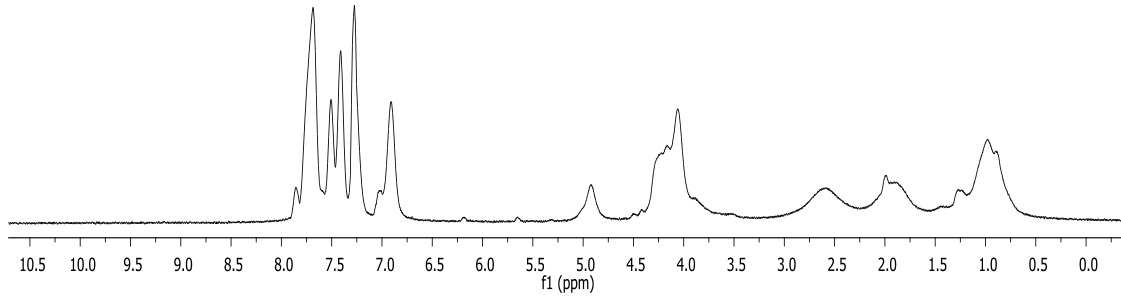
Şekil 3.36. Kopolimerlerin IR Spektrumu

Tablo 3.32. P(HBFPMA-ko-BMA)'nın IR Spektrumu değerlendirmesi

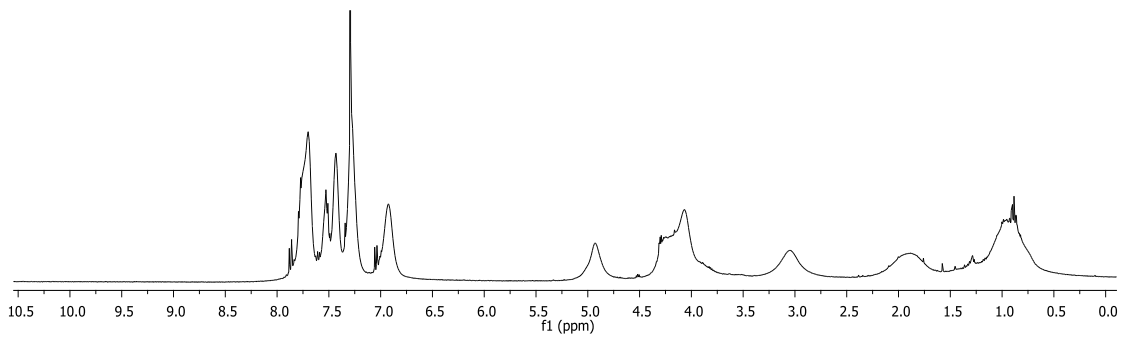
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3448	-OH gerilmesi
3065–3047 ve 2931–2943	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1727	-OC=O (her iki birimdeki ester karbonili)
1599-1588	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1448-1318	Alifatik C-H eğilmesi
1244	Ar-O-C asimetrik gerilme



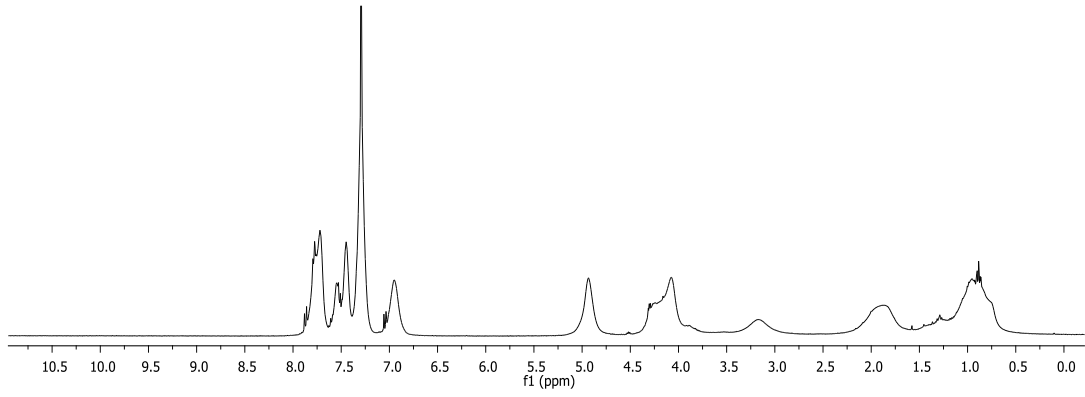
Şekil 3.37. P(HBFPMA-ko-BMA0,20)'nın ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform)



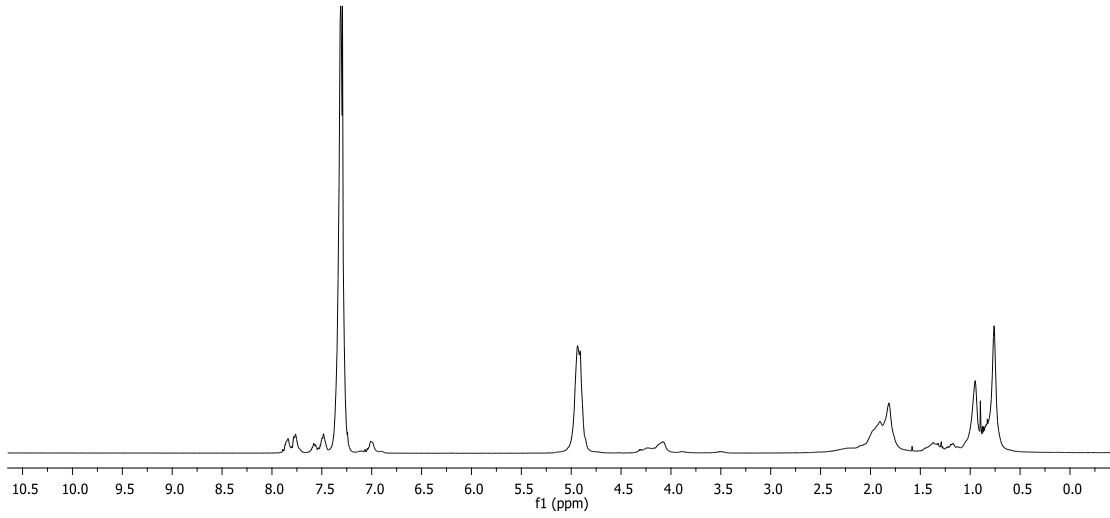
Şekil 3.38. P(HBFPMA-ko-BMA0,33)'nın ^1H -NMR spektrumu (D-kloroform)



Şekil 3.39. P(HBFPMA-ko-BMA0,42)'nin ^1H -NMR spektrumu (D-kloroform)



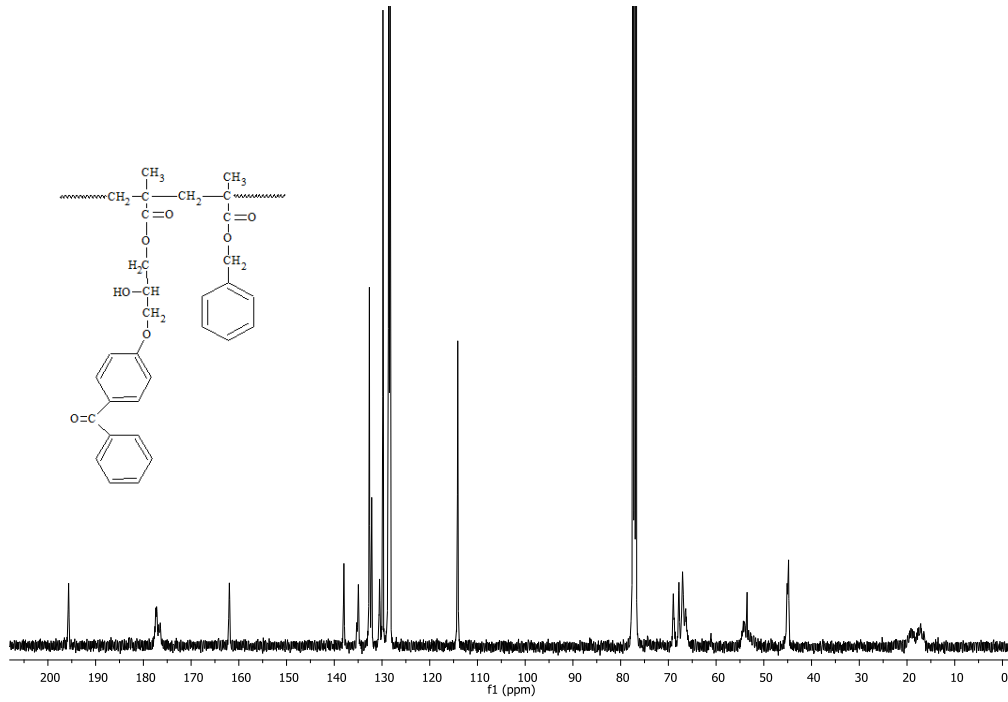
Şekil 3.40. P(HBFPMA-ko-BMA0,55)'nin ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform)



Şekil 3.41. P(HBFPMA-ko-BMA 0,92)'nin ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform)

Tablo 3.33. P(HBFPMA-ko-BMA)'nın ^1H NMR Spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(HBFPMA-ko-BMA)	7,6- 6,9	Aromatik halka protonları (Her iki birimdeki)
	4,93	Benzil metakrilat birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ protonları
	4,42-3,9	HNFPMA biriminde yan guptaki alifatik protonlar
	2,1-1,6	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ protonları
	1,2-0,9	Metakrilat grubundaki $-\text{CH}_3$ protonları



Şekil 3.42. P(HBFPMA-ko-BMA)'nın ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.34. P(HBFPMA-ko-BMA)'nın ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(HBFPMA-ko-BMA)	195,7	Benzofenon grubundaki $-\text{C}=\text{O}$ karbonu
	177	HBFPMA birimindeki Ester karbonil karbonu
	176	BMA birimindeki Ester karbonil karbonu
	162-114	Aromatik halka karbonları
	69-45	Yan guplardaki Alifatik karbonlar
	18	Metakrilat birimlerindeki $-\text{CH}_3$ karbonu

3.13. Kopolimer bileşimlerinin belirlenmesi

Serbest radikalik yolla hazırlanan kopolimerler bileşimleri (molce%) ^1H -NMR spektrumlarından hesaplandı. Benzil metakrilat birimindeki $\text{O}-\text{CH}_2$ protonları ile her iki birimdeki alifatik protonların integral yükseklikleri oranlanarak belirlendi. Kopolimer bileşimleri aşağıda gösterilen eşitliklerden hesaplandı. Örneğin, HBFPMA ve BMA birimlerini içeren kopolimer bileşimi aşağıdaki gibidir.

$$C = \frac{\text{Alifatik protonlar}}{\text{BMA birimindeki } -\text{CH}_2 \text{ protonları}} = \frac{5m_1 + 5m_2}{2m_2}$$

$$m_1 + m_2 = 1$$

Burada, m_1 ; HBFPMa' nın mol fraksiyonu, m_2 ; BMA' nın mol fraksiyonudur.

Tablo 3.35. HNFPMa'nın çeşitli kopolimer bileşimindeki başlangıç ve deneysel bileşimleri

	M_1^b	Alifatik protonların integral yükseklikleri	BMA'daki $-CH_2$ Protonlarının integral yükseklikleri	m_1^c
HNFPMa	0.1	0.5	2.0	0.09
	0.25	1.57	2.0	0.23
	0.35	2.76	2.0	0.36
	0.50	4.61	2.0	0.48
	0.65	7.5	2.0	0.60

b: HNFPMa'nın mol fraksiyonu, c: Kopolimerdeki HNFPMa'nın mol fraksiyonu

Tablo 3.36. HBFPMa'nın çeşitli kopolimer bileşimindeki başlangıç ve deneysel bileşimleri

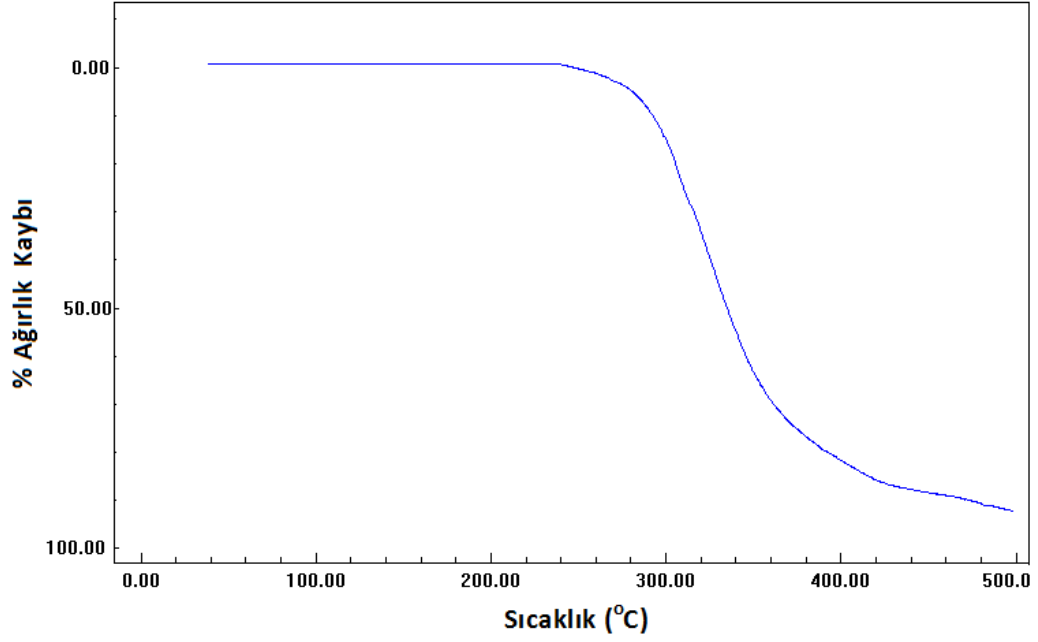
	M_1^b	Alifatik Protonların integral yükseklikleri	BMA'daki $-CH_2$ Protonlarının integral yükseklikleri	m_1^c
HBFPMa	0.10	0.43	2.0	0.08
	0.50	4.10	2.0	0.45
	0.65	6.90	2.0	0.58
	0.75	10.15	2.0	0.67
	0.90	20	2.0	0.80

b: HBFPMa' nın mol fraksiyonu, c: Kopolimerdeki HBFPMa' nın mol fraksiyonu

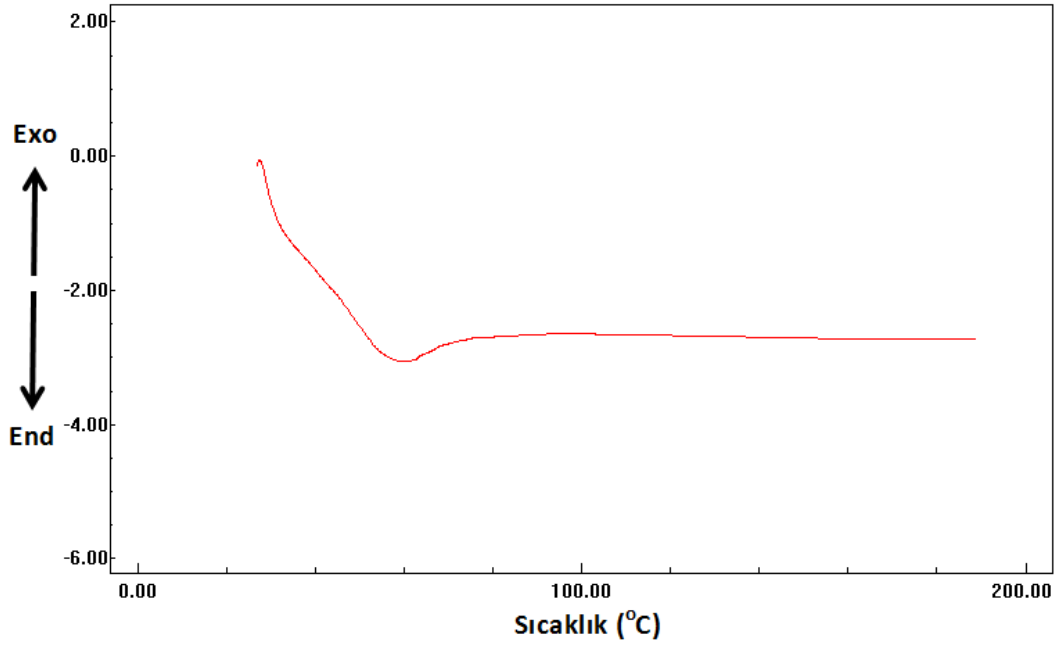
3.14. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

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

3.14.1. Poli(2-hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat) P(HFPMA)'ın TGA ve DSC Ölçümleri

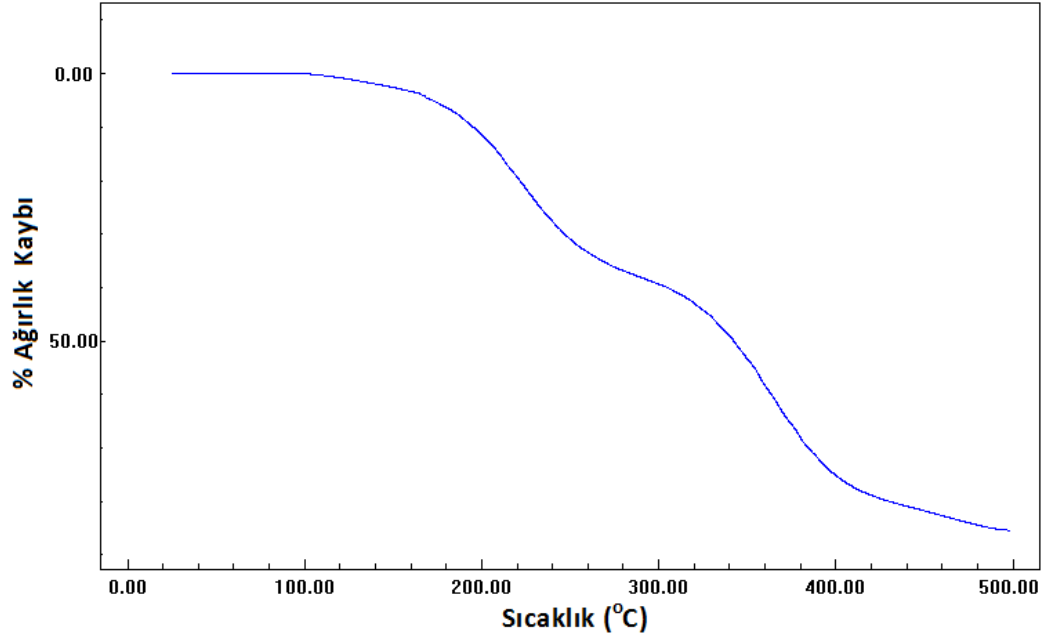


Şekil 3.43. P(HFPMA)'nın TGA eğrisi

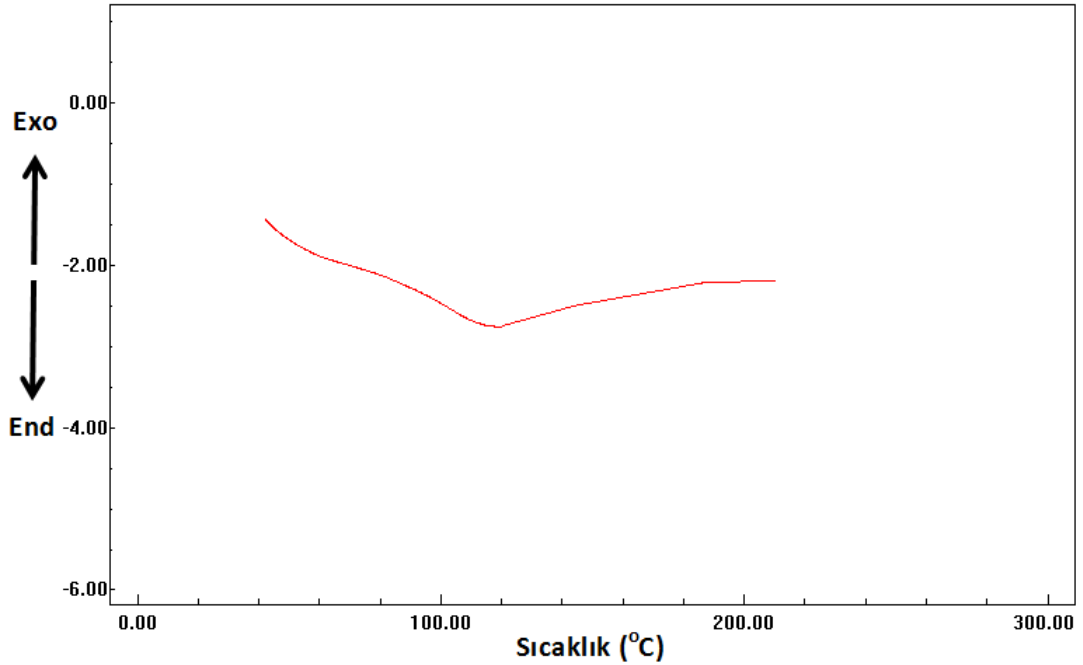


Şekil 3.44. P(HFPMA)'nın DSC eğrisi

3.14.2. Poli(2-hidroksi-3-naftoksi propil metakrilat) P(HNPM)'ın TGA ve DSC Ölçümleri

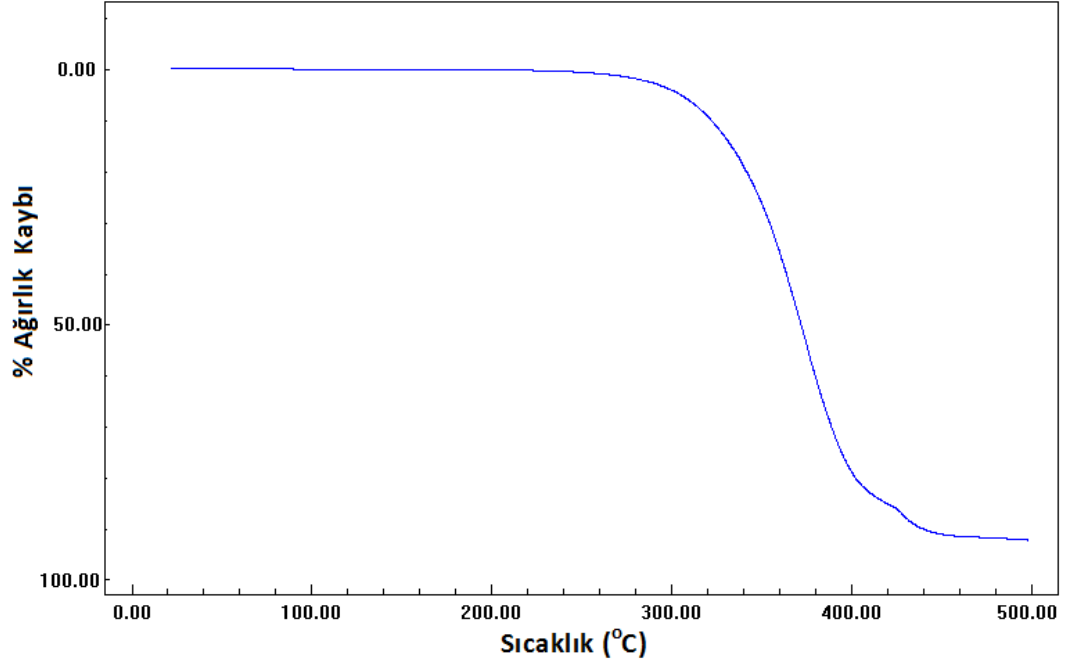


Şekil 3.45. P(HNPM)'nın TGA eğrisi

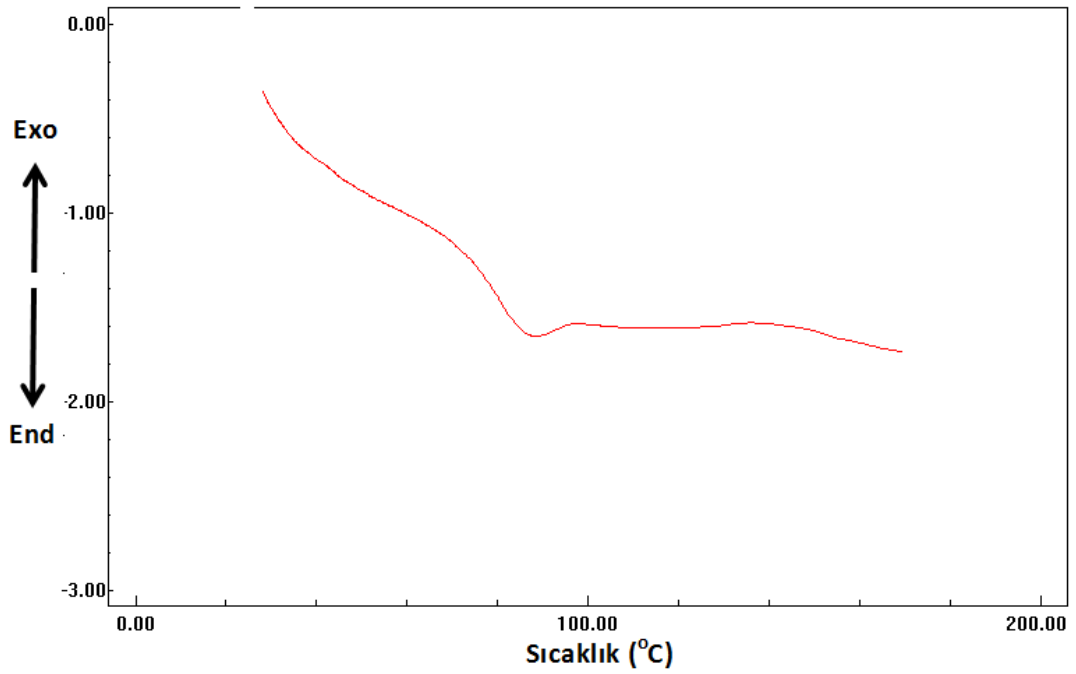


Şekil 3.46. P(HNPM)'nın DSC eğrisi

3.14.3. Poli(2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat) P(HBFPMA)'nın TGA ve DSC Ölçümleri

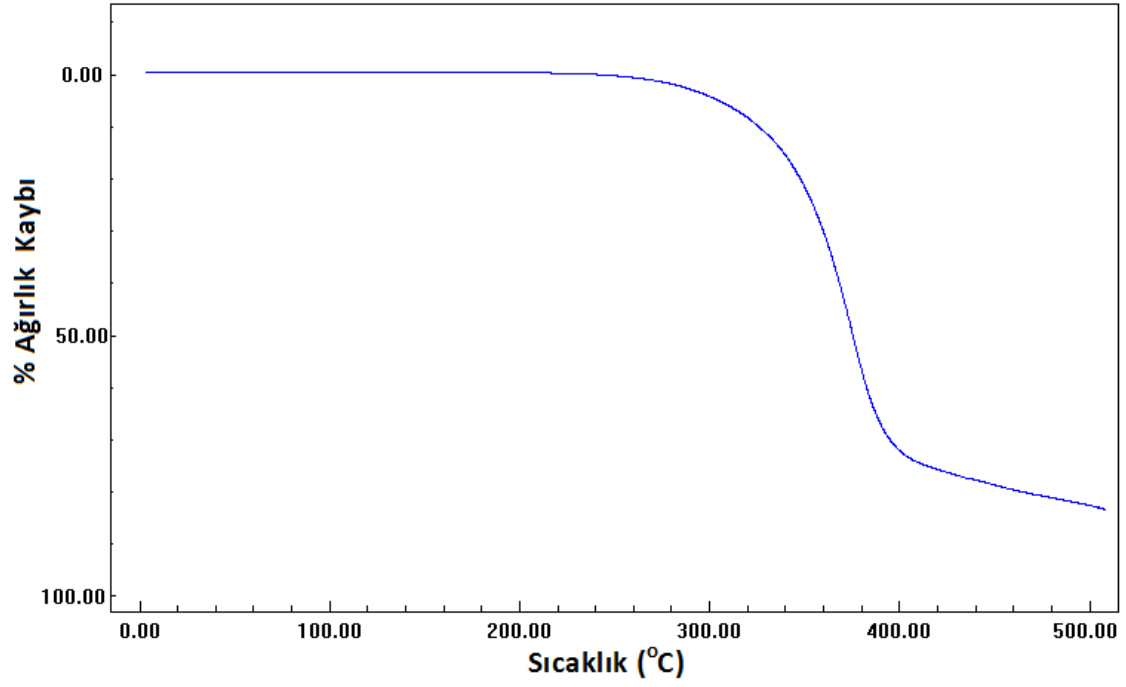


Şekil 3.47. P(HBFPMA)'nın TGA eğrisi

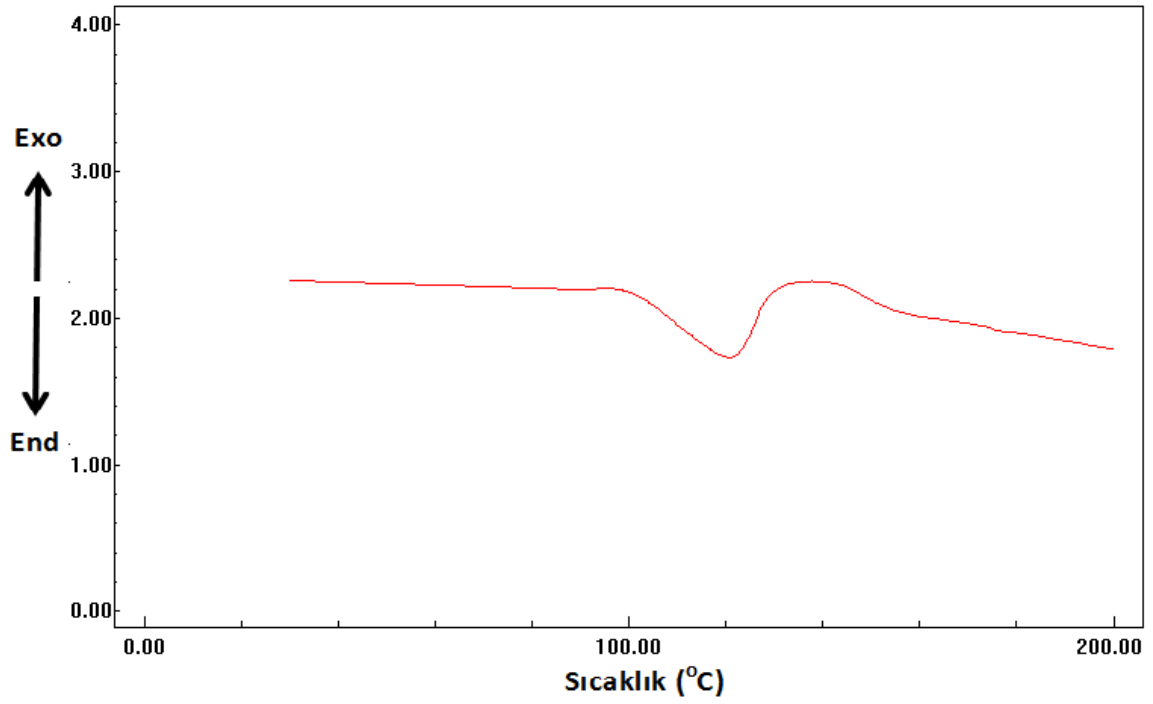


Şekil 3.48. P(HBFPMA)'nın DSC eğrisi

3.14.4. Poli(2-hidroksi-3-(4-nitrofenoksi) propil metakrilat), P(HNFPMA)'nın TGA ve DSC Ölçümleri

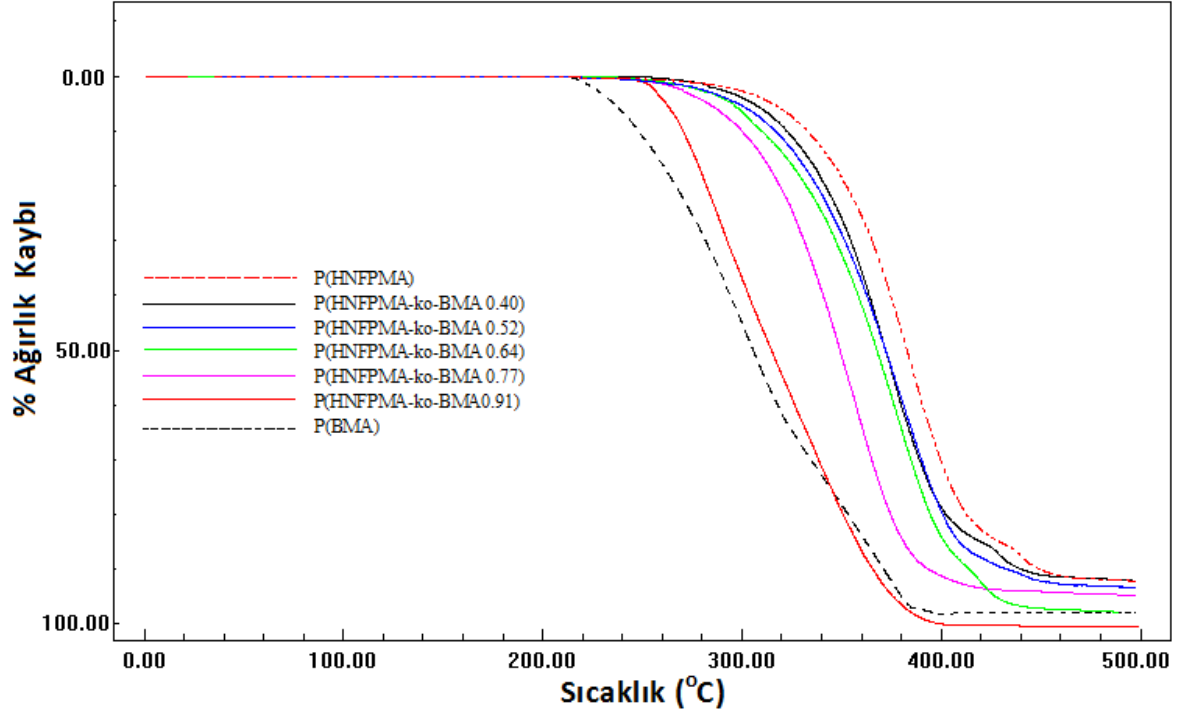


Şekil 3.49. P(HNFPMA)'nın TGA eğrisi



Şekil 3.50. P(HNFPMA)'nın DSC eğrisi

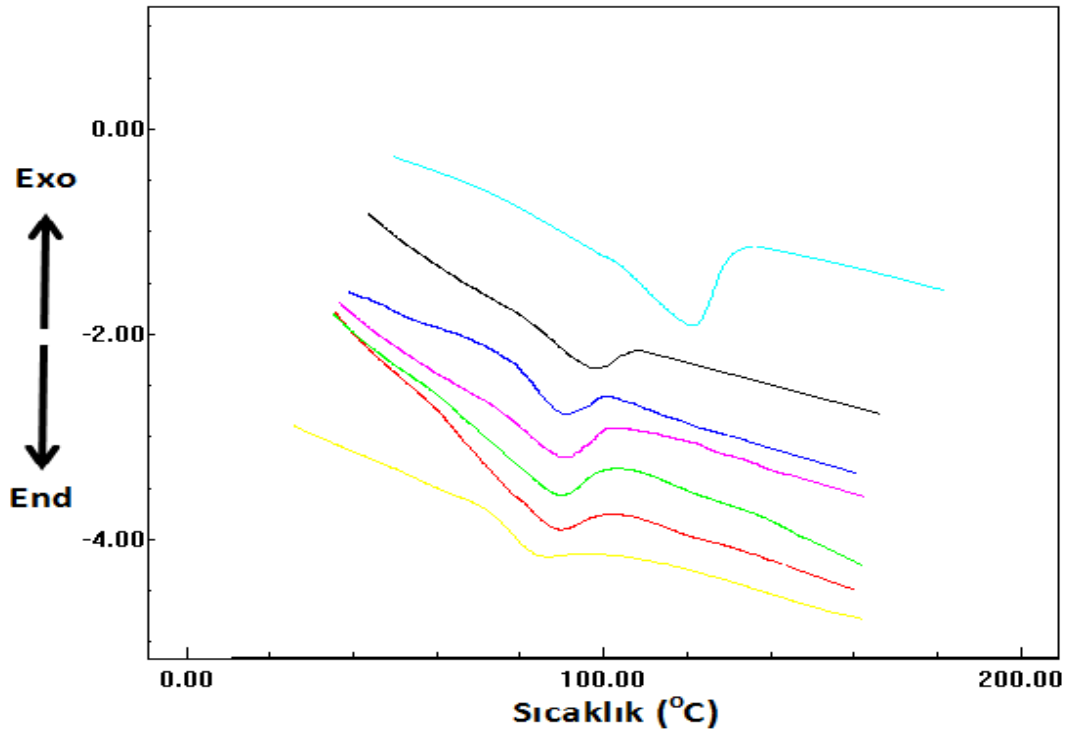
**3.14.5. Poli[2-hidroksi-3-(4-nitrofenoksi) propil metakrilat-ko-benzil metakrilat]
P[HNFPMA-ko-BMA]'ın TGA ve DSC Ölçümleri**



Şekil 3.51. Homopolimer ve kopolimerlerin TGA eğrileri

Tablo 3.37. P(HNFPMA-ko-BMA) kopolimerinin TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

Örnek	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50 kütle kaybı	%Atık
P(HNFPMA)	318	450	382	9
P(HNFPMA-ko-BMA0.40)	304	438	378	9
P(HNFPMA-ko-BMA0.52)	299	418	378	7
P(HNFPMA-ko-BMA0.64)	291	430	363	0
P(HNFPMA-ko-BMA0.77)	283	391	348	5
P(HNFPMA-ko-BMA0.91)	258	390	317	0
P(BMA)	207	382	292	2

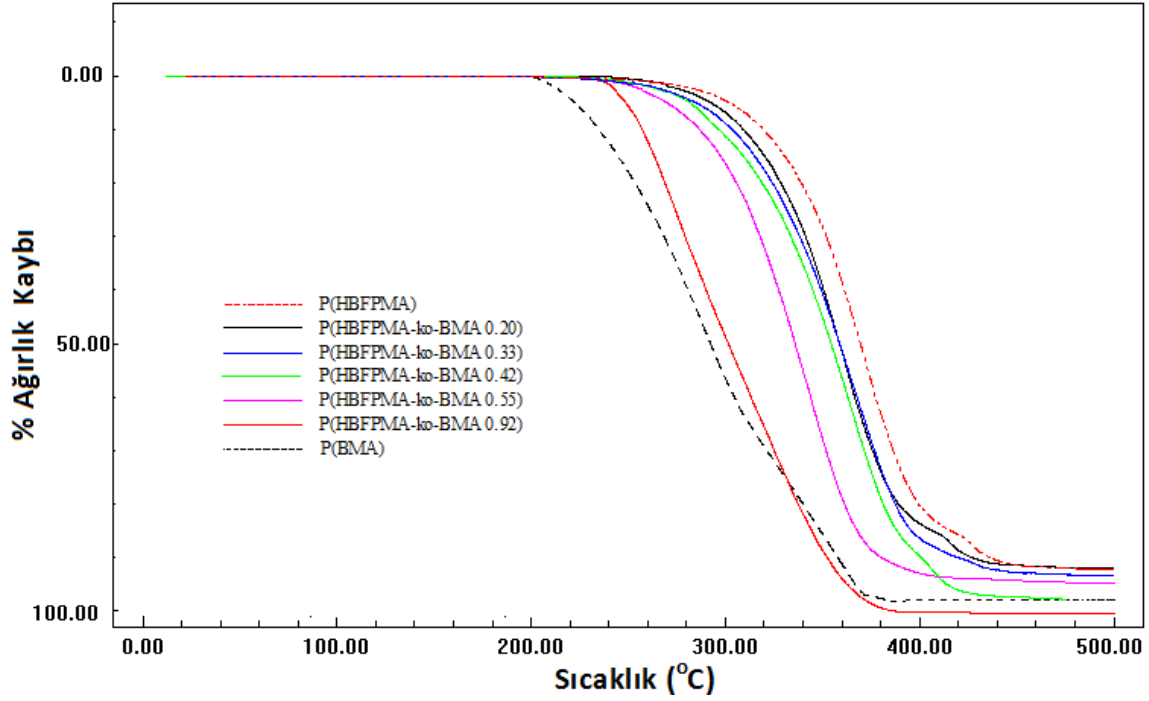


Şekil 3.52. Homopolimer ve kopolimerlerin DSC eğrileri

Tablo 3.38. Homo ve Kopolimerlerin Tg değerleri

Polimer	Tg(°C)
P(HNFPMA)	115
P(HNFPMA-ko-BMA0.40)	92
P(HNFPMA-ko-BMA0.52)	86
P(HNFPMA-ko-BMA0.64)	84
P(HNFPMA-ko-BMA0.77)	82
P(HNFPMA-ko-BMA0.91)	79
P(BMA)	75

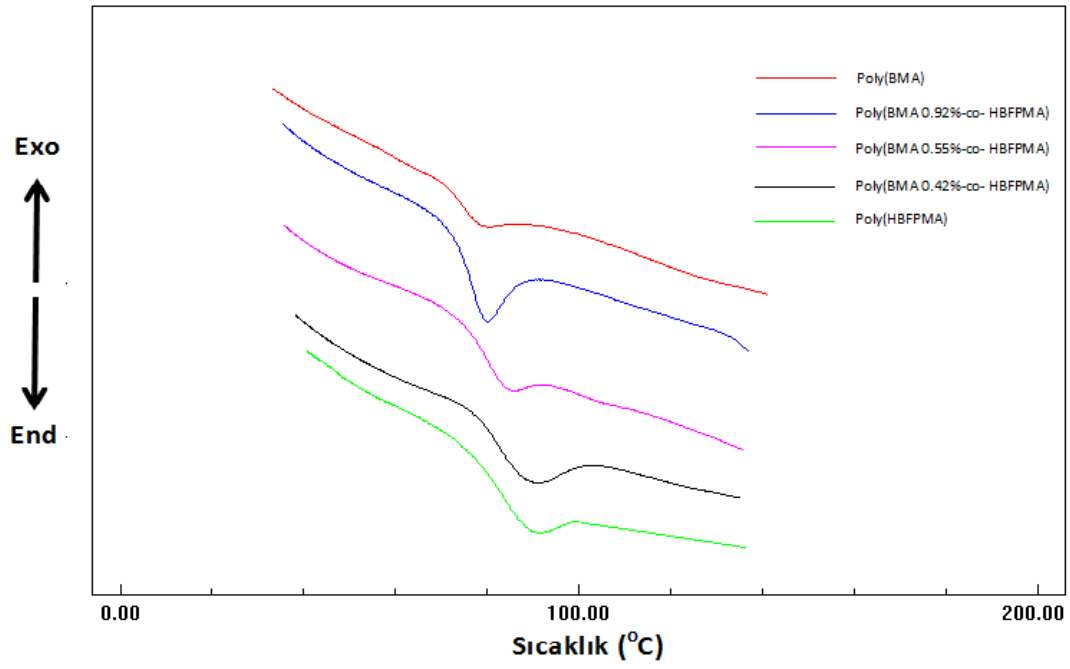
3.14.6. Poli[2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat-ko-benzil metakrilat], P[HBFPMA-ko-BMA]'ın TGA ve DSC Ölçümleri



Şekil 3.53. Homo ve kopolimerlerin TGA eğrileri

Tablo 3.39. P(HBFPMA-ko-BMA) kopolimerinin TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

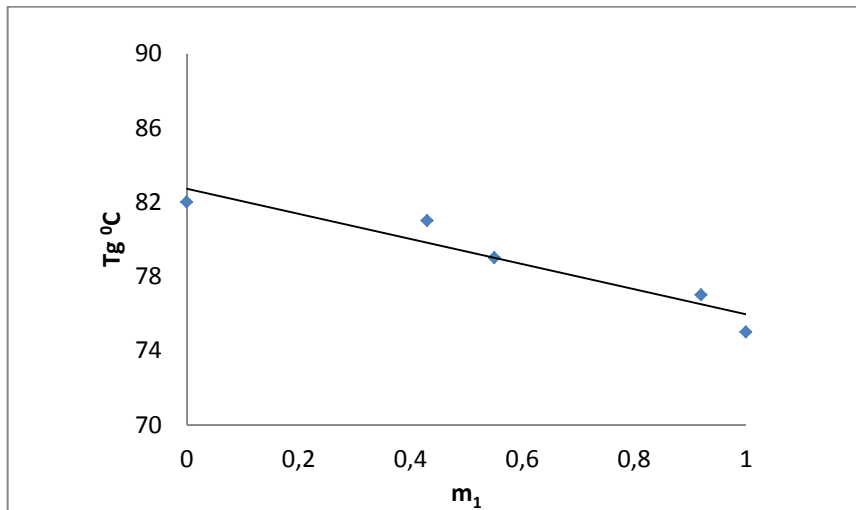
Polimerler	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50 kütle kaybı	%Atık
P(HBFPMA)	304	440	371	8
P(HBFPMA-ko-BMA0.20)	301	421	360	8
P(HBFPMA-ko-BMA0.33)	300	419	360	6
P(HBFPMA-ko-BMA0.42)	282	421	346	3
P(HBFPMA-ko-BMA0.55)	277	399	336	5
P(HBFPMA-ko-BMA0.92)	242	385	301	0
P(BMA)	207	382	292	3



Şekil 3.54. Homo ve kopolimerlerin DSC eğrileri

Tablo 3.40. Homo ve Kopolimerlerin Tg değerleri

Polimer	Tg(°C)
P(HBFPMA)	82
P(BMA-ko-HBFPMA0.42)	81
P(BMA-ko-HBFPMA0.55)	79
P(BMA-ko-HBFPMA0.92)	77
P(BMA)	75



Şekil 3.55. Kopolimer sistemindeki HBFPMA bileşimine bağlı Tg değişimi

3.15. HBFPMa ile Benzilmetakrilat kopolimerinin monomer reaktivite oranlarının belirlenmesi

SRP ile hazırlanan HBFPMa ile BMA kopolimer bileşimleri $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından hesaplandı.

Tablo 3.41. HBFPMa ile BMA' ın Kelen Tüdös parametreleri

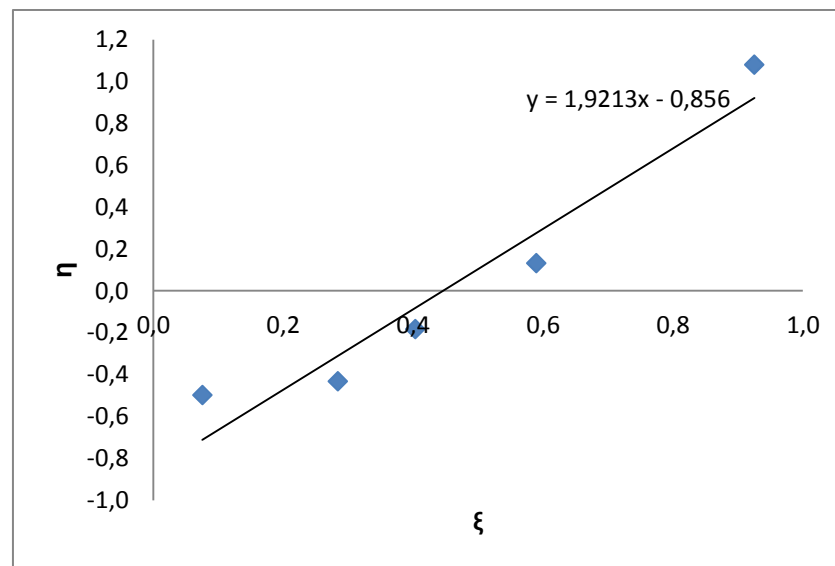
Örnek	$F=(M_1/M_2)$	$f=(m_1/m_2)$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/\alpha+H$	$\xi=H/\alpha+H$
1	0,11	0,27	-0,31	0,05	-0,49	0,075
2	0,33	0,49	-0,34	0,22	-0,43	0,284
3	0,53	0,75	-0,17	0,38	-0,18	0,403
4	1,00	1,22	0,18	0,81	1,13	0,590
5	9,00	11,50	8,22	7,04	1,07	0,925

M_1 = Başlangıçtaki BMA'ın mol fraksiyonu; M_2 = Başlangıçtaki HBFPMa'ın mol fraksiyonu

m_1 = Kopolimerdeki BMA'ın mol fraksiyonu; m_2 = Kopolimerdeki HBFPMa'ın mol fraksiyonu

$$\alpha=(H_{\min} \cdot H_{\max})^{1/2}=0,569$$

Kelen-Tüdös yöntemi ile monomer reaktivite oranları bulunurken başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ε değerleri ve $\xi=0$ için de η değeri bulunur. Bu değerler yukarıdaki formülde yerine konarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.



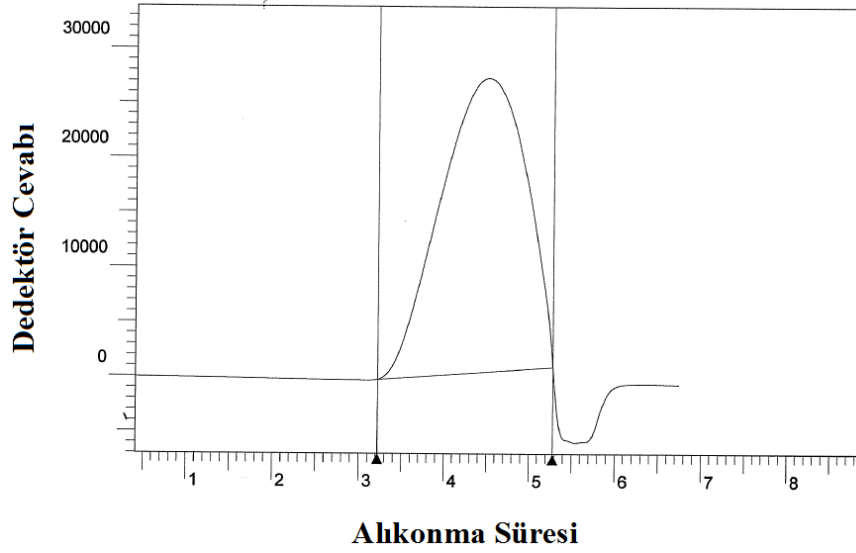
Şekil 3.56. P(HBFPMa-ko-BMA) için Kelen Tüdös gafiği

$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha) \xi - r_2/\alpha \quad \underline{r_1:1,06} \quad \underline{r_2:0,48}$$

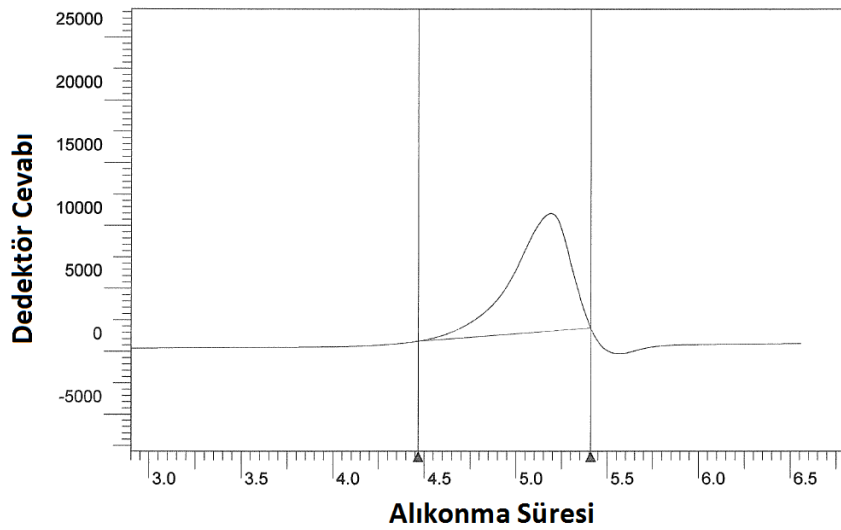
3.16. Polimerlerin GPC Ölçümleri

3.16.1. P(HBFPMA), P(BMA), P(HBFPMA-ko-BMA 0.08), P(HBFPMA-ko-BMA 0.45), P(HBFPMA-ko-BMA 0.57), P(HBFPMA-ko-BMA 0.67), P(HBFPMA-ko-BMA 0.79) Homo ve Kopolimerlerinin GPC Ölçümleri

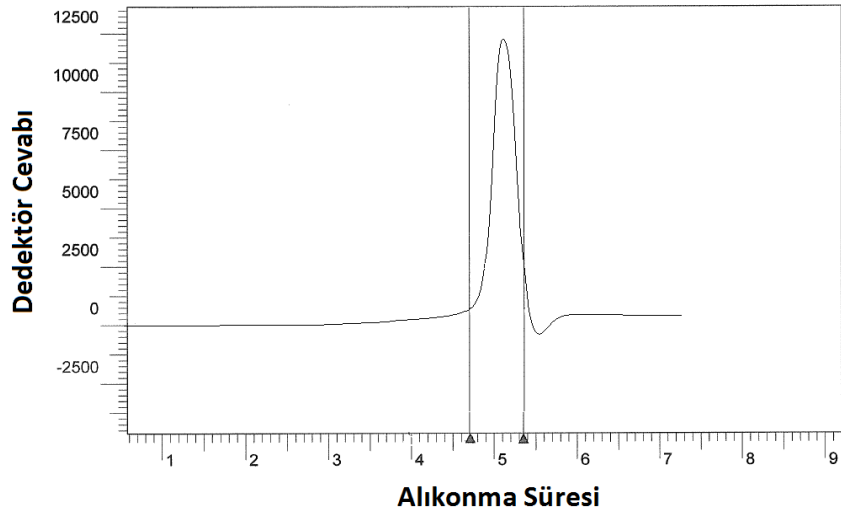
Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25°C’de, refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak, 1ml/dk çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da THF kullanıldı. 2-hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat monomeri ve benzil metakrilat ile hazırlanan kopolimerlerinin GPC ölçümleri Şekil 3.57, 3.58, 3.59, 3.60, 3.61, 3.62 ve 3.63’te verildi.



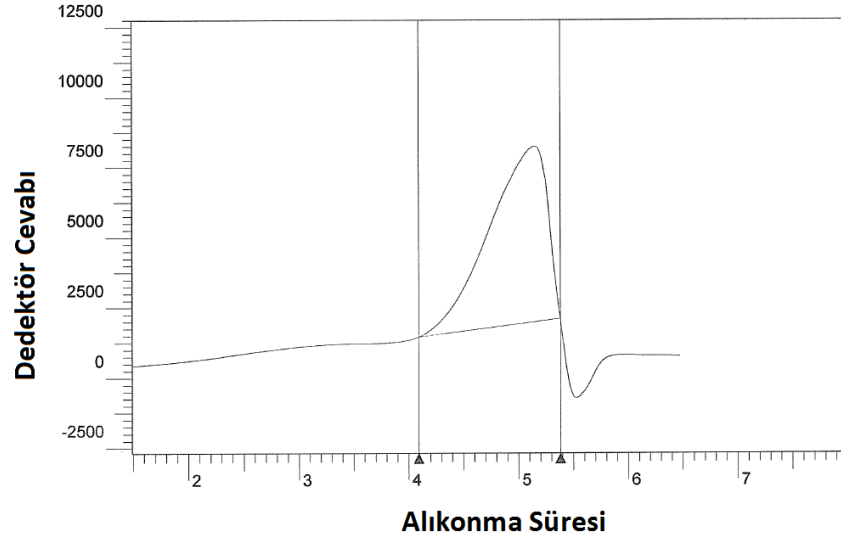
Şekil 3.57. P(BMA)’nın GPC grafiği



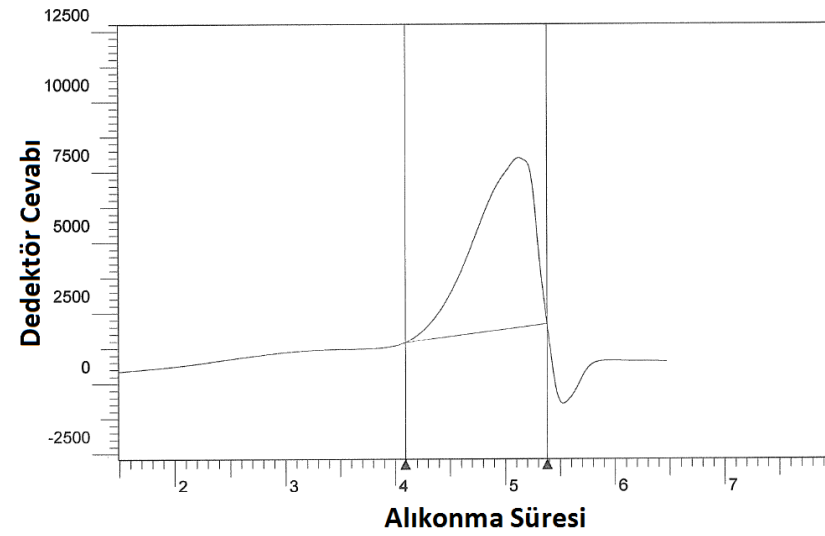
Şekil 3.58. P(HBFPMA)’nın GPC eğrisi



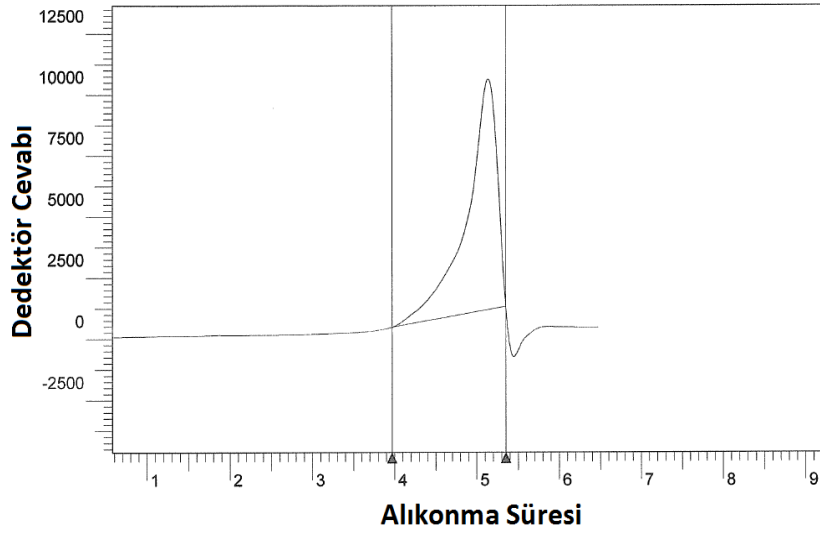
Şekil 3.59. P(HBFMA-ko-BMA0.20)'nın GPC eğrisi



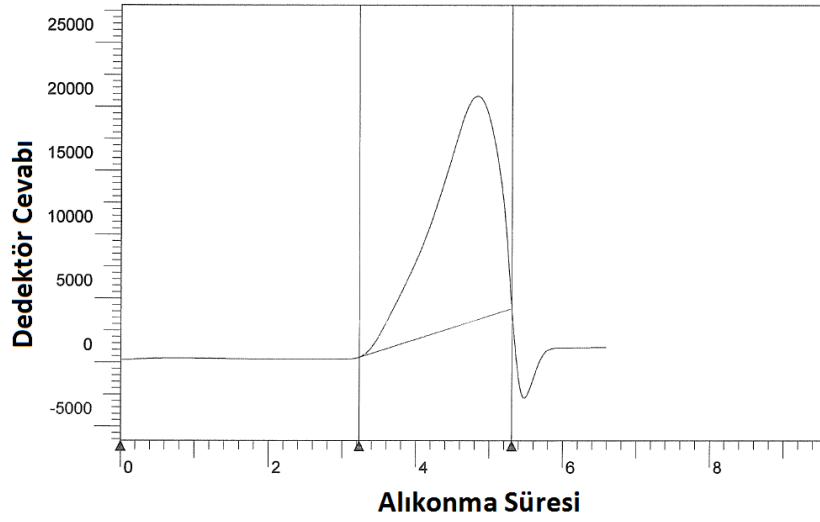
Şekil 3.60. P(HBFPMA-ko-BMA0.33)'nın GPC eğrisi



Şekil 3.61. P(HBFMA-ko-BMA0.42)'nın GPC eğrisi



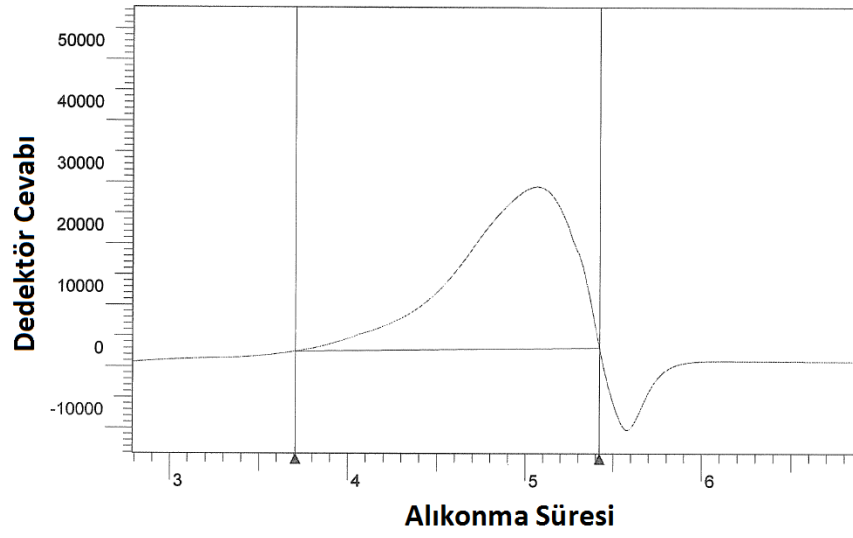
Şekil 3.62. P(HBFMA-ko-BMA0.55)'nın GPC eğrisi



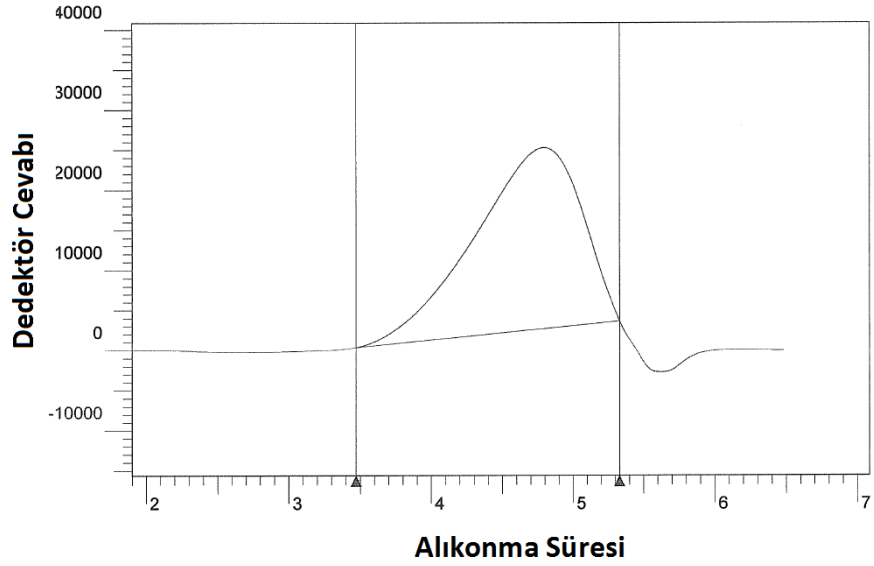
Şekil 3.63. P(HBFMA-ko-BMA0.92)'nın GPC eğrisi

3.16.2. P(HNFPMA), P(HNFPMA-ko-BMA 0.60), P(HNFPMA-ko-BMA 0.48), P(HNFPMA-ko-BMA 0.36), P(HNFPMA-ko-BMA 0.23), P(HNFPMA-ko-BMA 0.09)

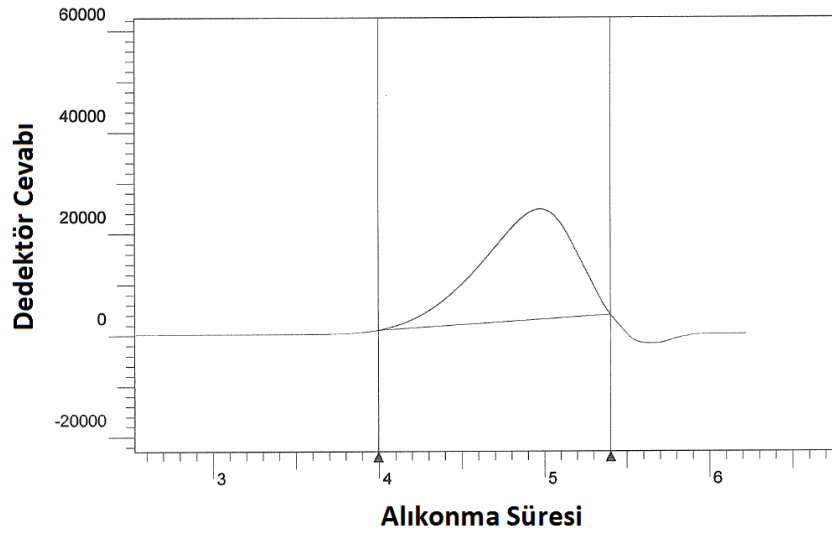
2-hidroksi-3-paranitrofenoksi propil metakrilat ve benzil metakrilat ile hazırlanan kopolimerlerin GPC ölçümleri Şekil 3.64, 3.65, 3.66, 3.67, 3.68 ve 3.69'de gösterildi.



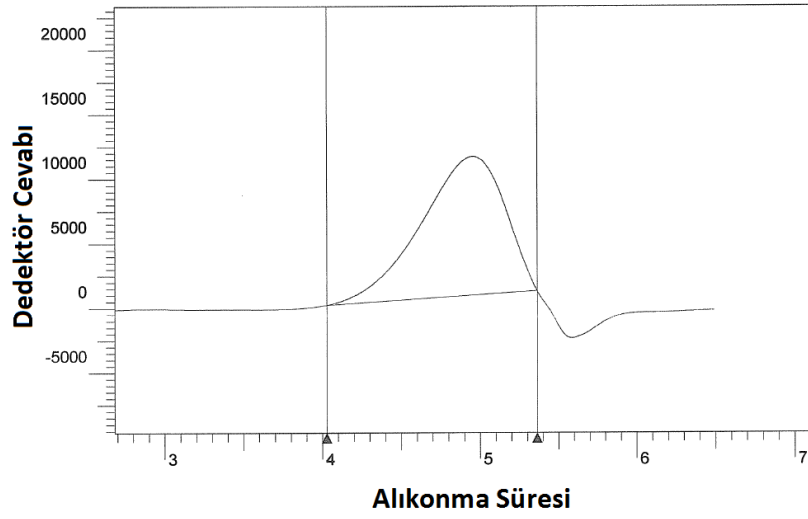
Şekil 3.64. P(HNFPMA)'nın GPC eğrisi



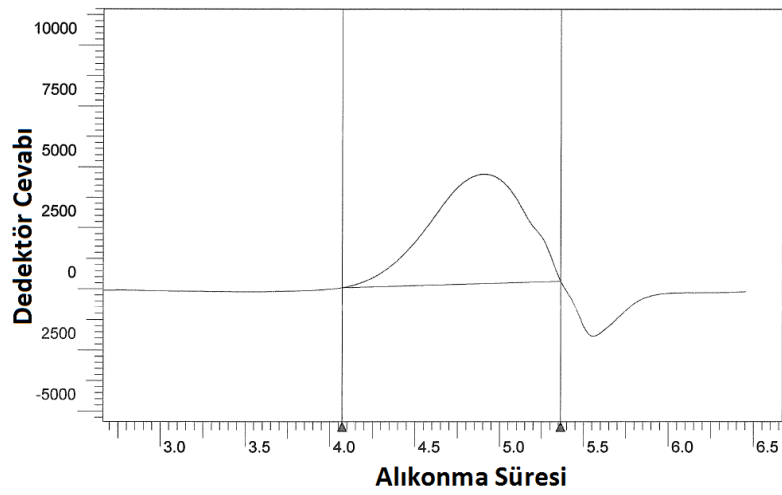
Şekil 3.65. P(HNFPMA-ko-BMA0.09)'nın GPC eğrisi



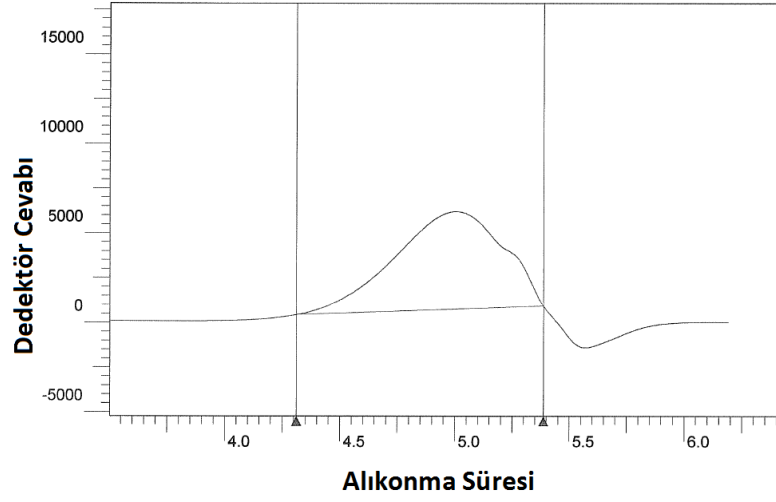
Şekil 3.66. P(HNFPMA-ko-BMA0.23)'nın GPC eğrisi



Şekil 3.67. P(HNFPMA-ko-BMA0.36)'nın GPC eğrisi



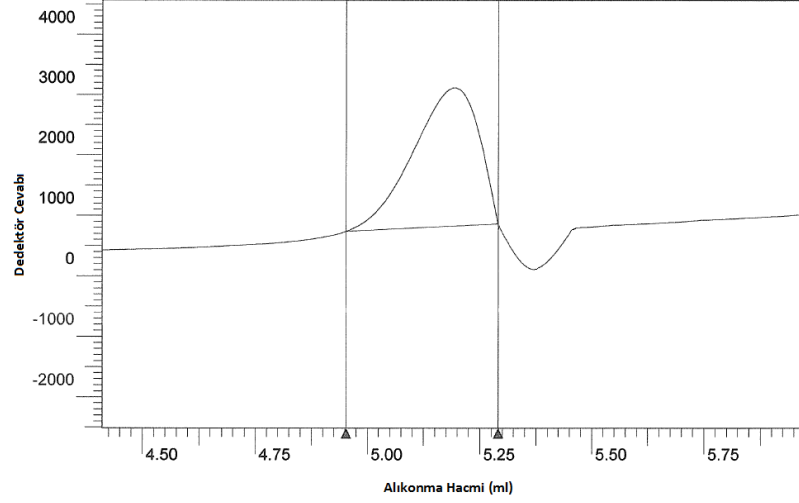
Şekil 3.68. P(HNFPMA-ko-BMA0.48)'nın GPC eğrisi



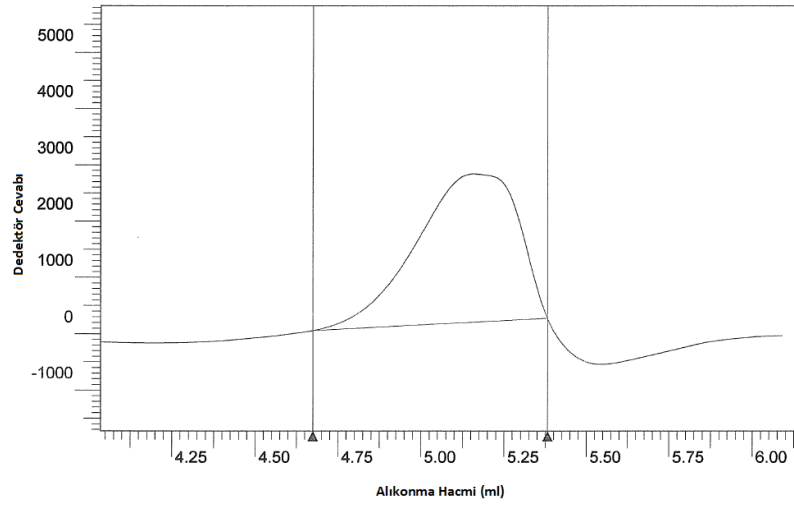
Şekil 3.69. P(HNFPMA-ko-BMA0.60)'nın GPC eğrisi

3.16.3. P(HFPMA) ve P(HNPMA) Homopolimerlerinin GPC Ölçümleri

P(HFPMA) ve P(HNPMA) homopolimerlerinin GPC ölçümleri Şekil 3,70 ve 3.71’de verildi.



Şekil 3.70. P(HFPMA)'nın GPC eğrisi

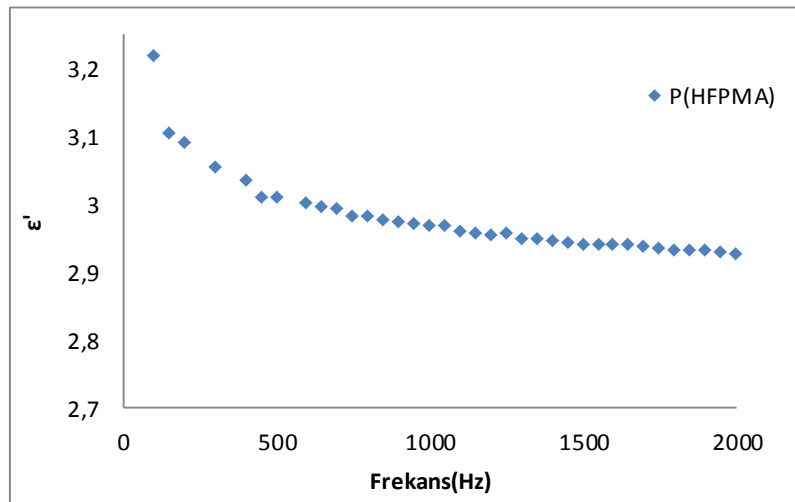


Şekil 3.71. P(HNPMA)'nın GPC eğrisi

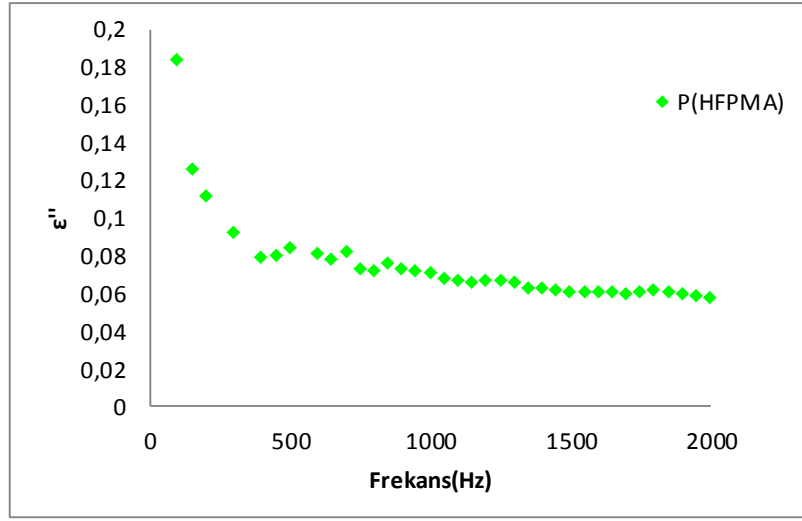
3.17. Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri

Sentezlenen kopolimerlerin dielektrik özelliği incelendi. Bunun için kopolimerler uygun basınç altında disk haline getirildi ve disk kalınlığı ölçüldü. Disk yüzeyleri gümüş boyası ile boyandı. İmpedans analizörle farklı frekanslarda ve sıcaklıklarda kapasitans ölçümleri yapıldı.

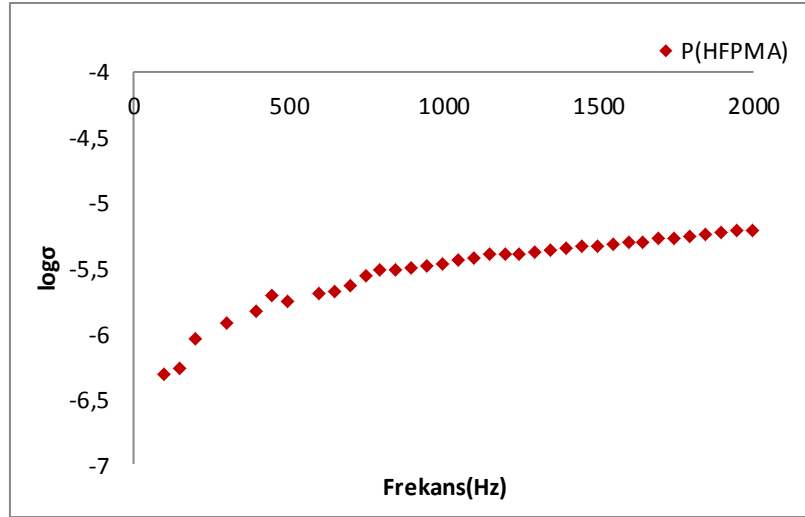
3.17.1. Poli(2-hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat) P(HFPMA)'nın dielektrik ölçümleri



Şekil 3.72. P(HFPMA)'nın dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği

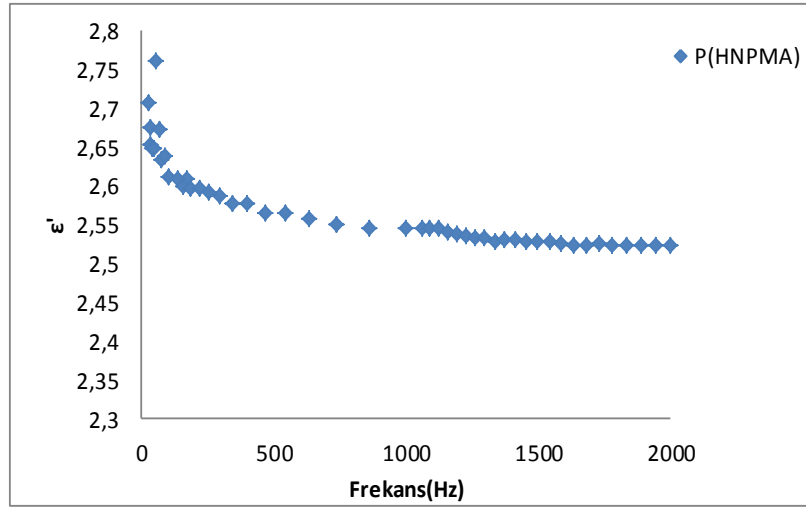


Şekil 3.73. P(HFPMA)'nın dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği

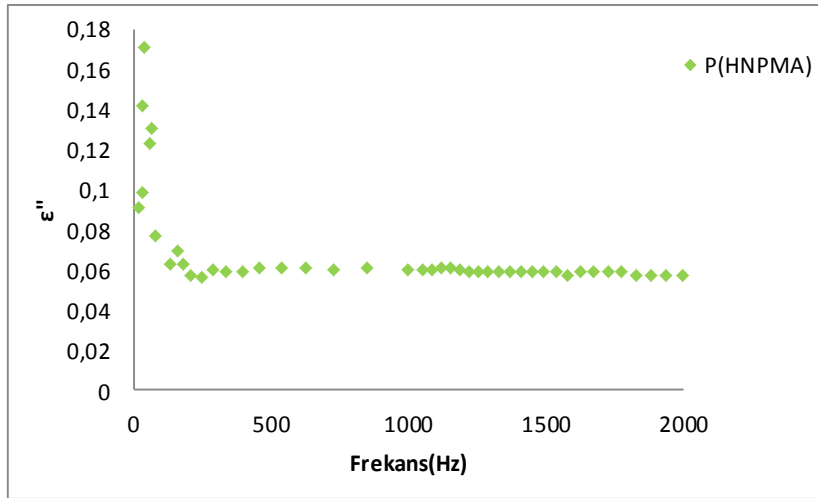


Şekil 3.74. P(HFPMA)'nın iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği

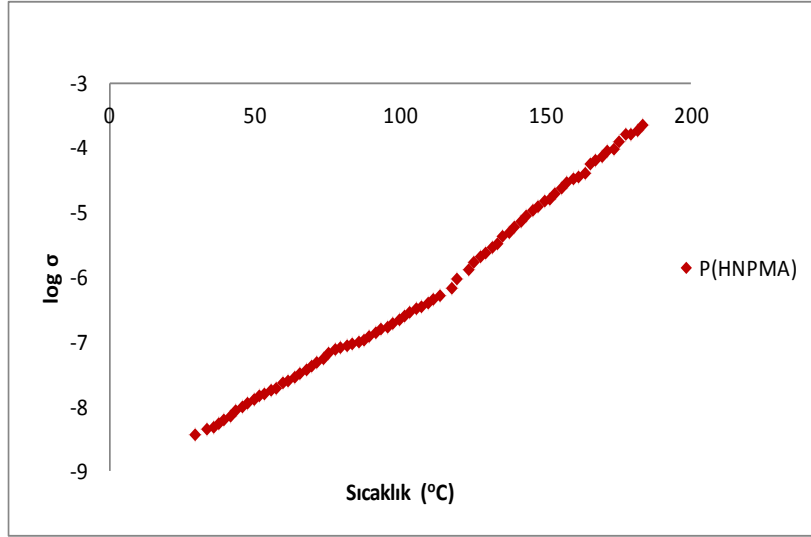
3.17.2. Poli(2-hidroksi,3-naftoksi propil Metakrilat) P(HNPMA)' ın Dielektrik Ölçümleri



Şekil 3.75. P(HNPMA)' nın dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği

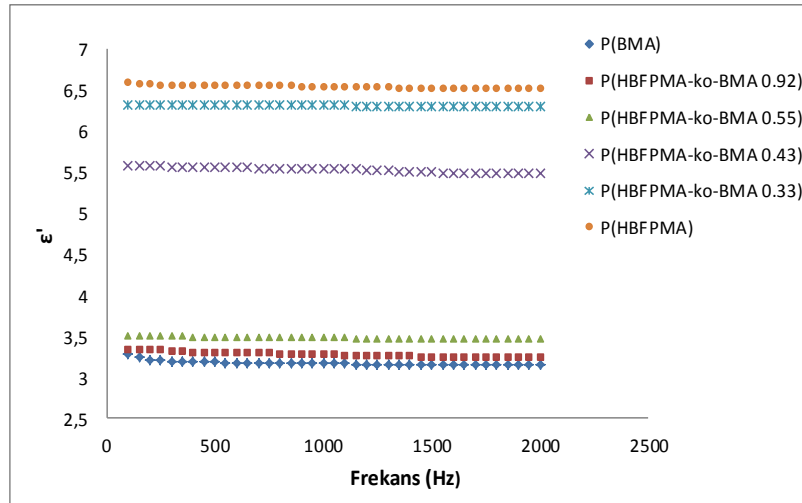


Şekil 3.76. P(HNPMA)' nın dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği

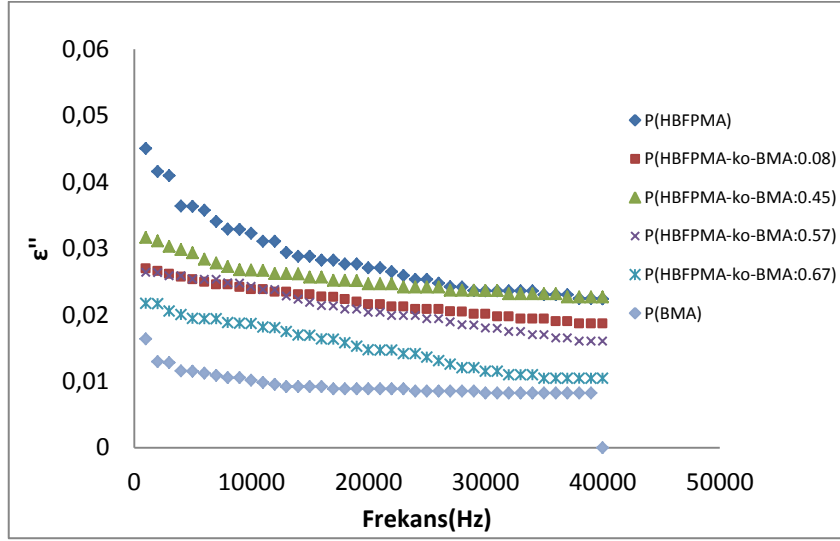


Şekil 3.77. P(HNPMA)'nın iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği

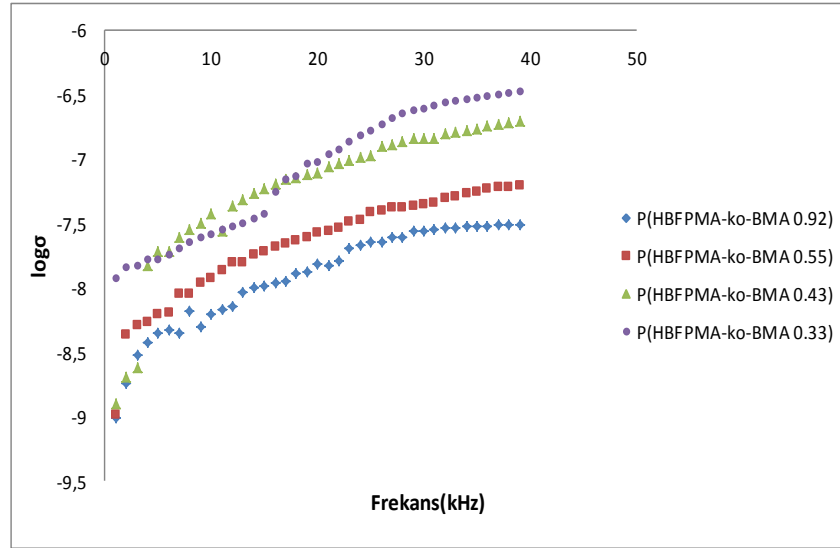
3.17.3. P(HBFPMA), P(HBFMA-ko-BMA 0.92), P(HBFPMA-ko-BMA0.55), P(HBFMA-ko-BMA0.43), P(BMA 0.33-ko-HBFPMA)'ın dielektrik ölçümleri



Şekil 3.78. Polimerlerin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği

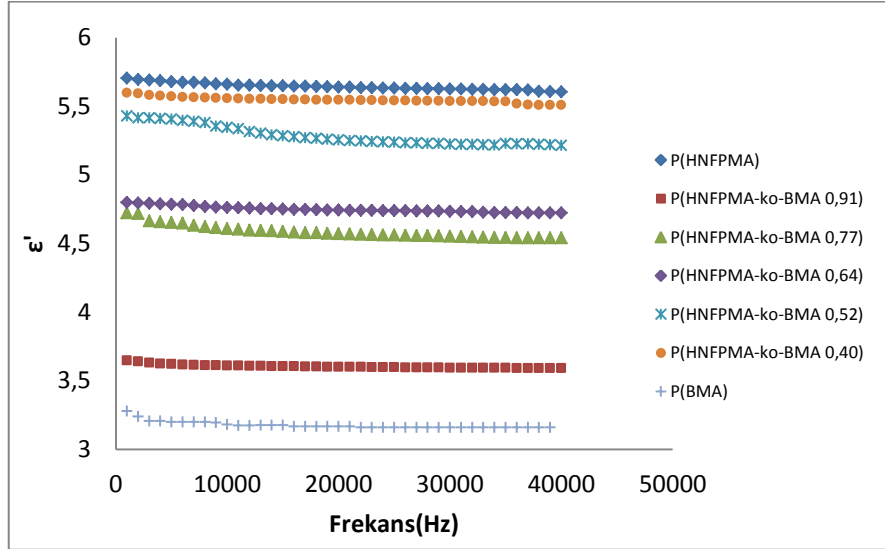


Şekil 3.79. Polimerlerin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği

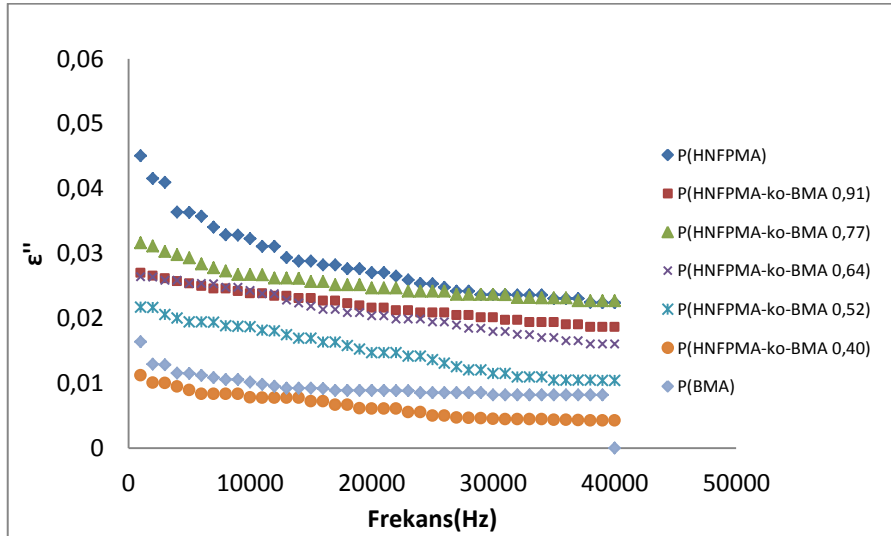


Şekil 3.80. Polimerlerin iletkenlik değerlerinin frekansla değişim grafiği

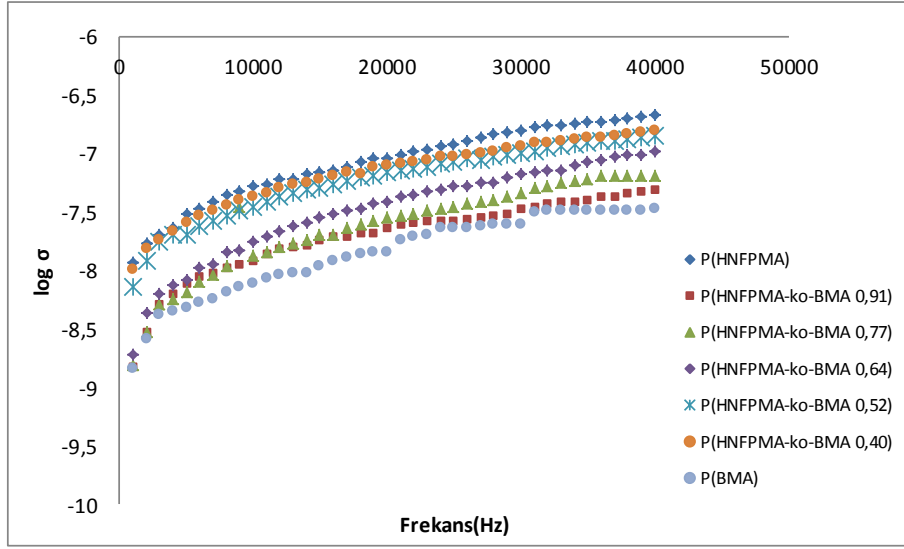
3.17.4. P(HNFPMA); P(HNFPMA-ko-BMA0,09); P(HNFPMA-ko-BMA0,23); P(HNFPMA-ko-BMA0,36); P(HNFPMA-ko-BMA0,48); P(HNFPMA-ko-BMA0,60); P(BMA) Homo ve Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri



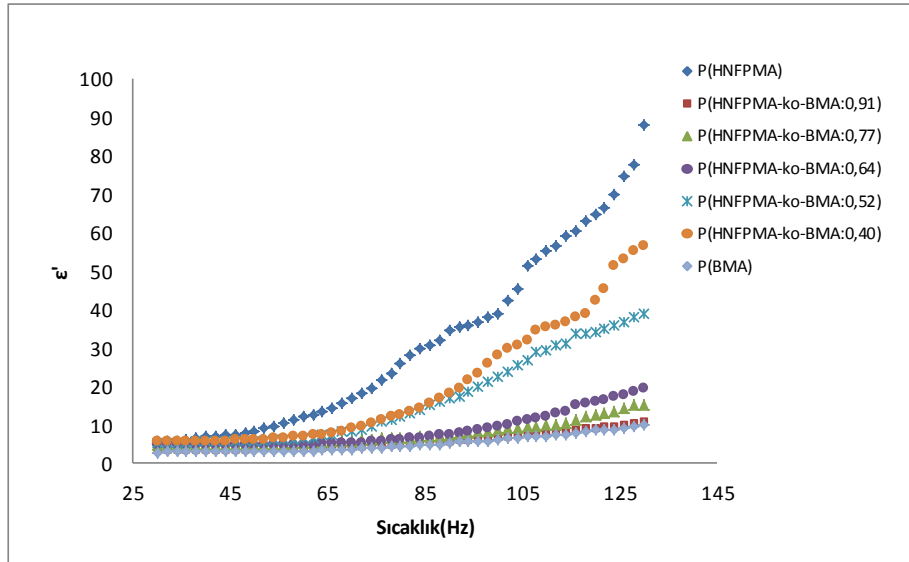
Şekil 3.81. Polimerlerin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



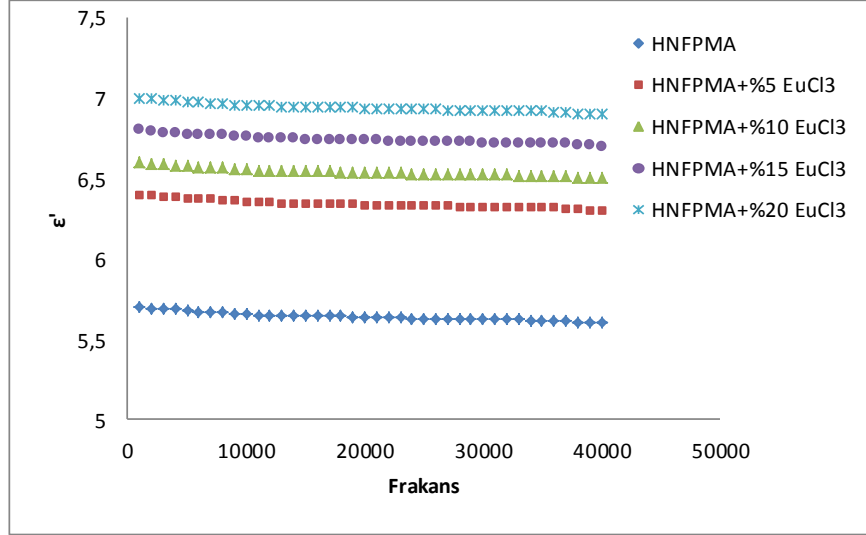
Şekil 3.82. Polimerlerin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği



Şekil 3.83. Polimerlerin iletkenlik değerlerinin frekansla değişim grafiği



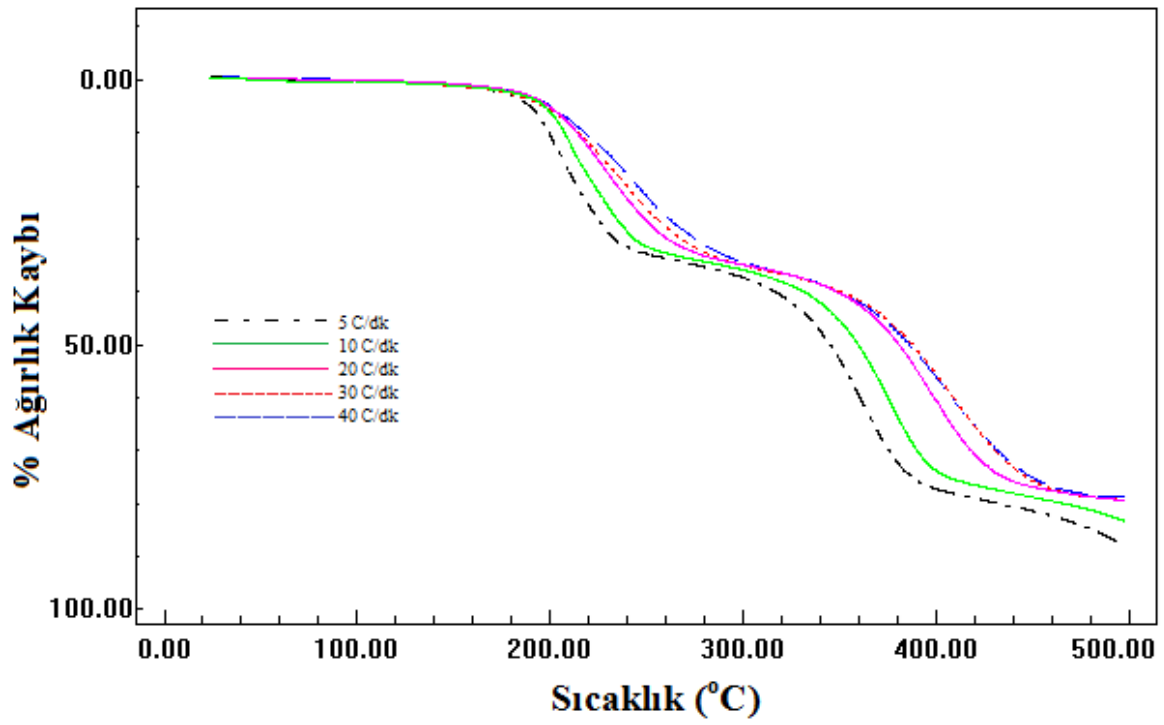
Şekil 3.84. Polimerlerin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 3.85. Polimerlerin dielektrik sabitinin doplama ile değişim grafiği

3.18. P(HNPMA)'nın Bozunma aktivasyon enerjisinin hesabı

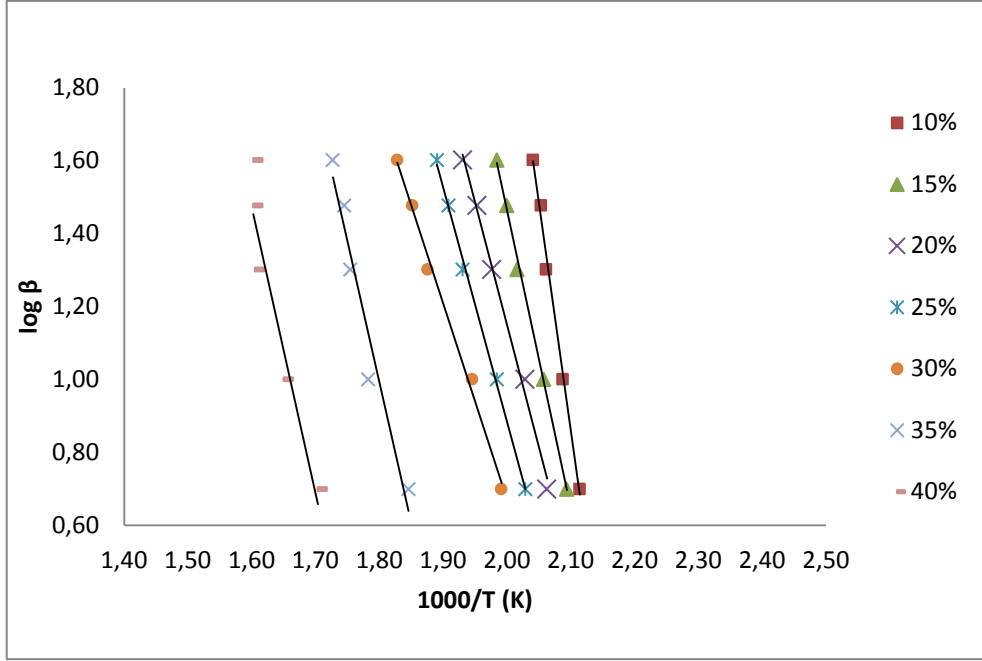
P(HNPMA)'nın termal bozunmasını incelemek amacıyla TGA-50 sistemi kullanıldı. Elde edilen TGA eğrilerinden, polimerin bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlarda azot atmosferinde ısıtılan polimer örnekleri 5, 10, 20, 30 ve 40°C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C' ye kadar ölçüldü. Elde edilen termogamlar Şekil 3.86'te, sonuçlar da Tablo 3.42'de verildi. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanarak, Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre polimerin bozunmasına yönelik aktivasyon enerjileri belirlendi. Bu amaçla farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrilerinden 1/T değerlerine karşılık log β grafiğe geçirildi. Flynn-Wall-Ozawa eğrileri olarak tanımlanan bu eğriler karşılaştırmalı olarak Şekil 3.87 ve 3.87'de gösterildi.



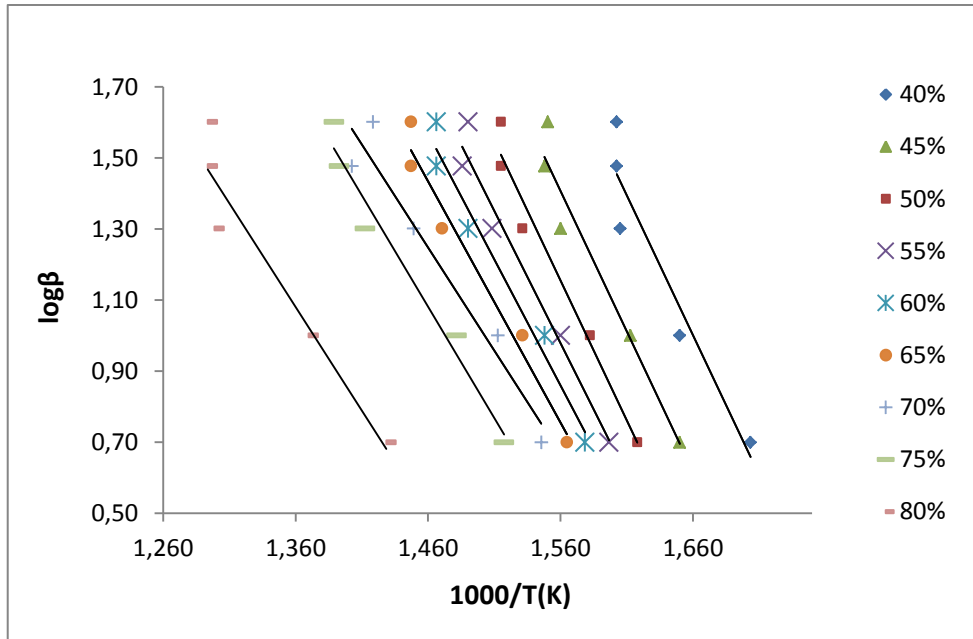
Şekil 3.86. P(HNPMA)'nın farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

Tablo 3.42. P(HBFPMA -ko-BMA) kopolimerinin TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

Isıtma Hızı (°C/dk)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T _{%50} (°C)	500°C'deki % Atık	350°C'deki %Ağırlık kaybı
5	191	381	345	11	38
10	193	395	359	17	36
20	197	437	380	20	37
30	198	459	387	20	35
40	200	459	387	20	34



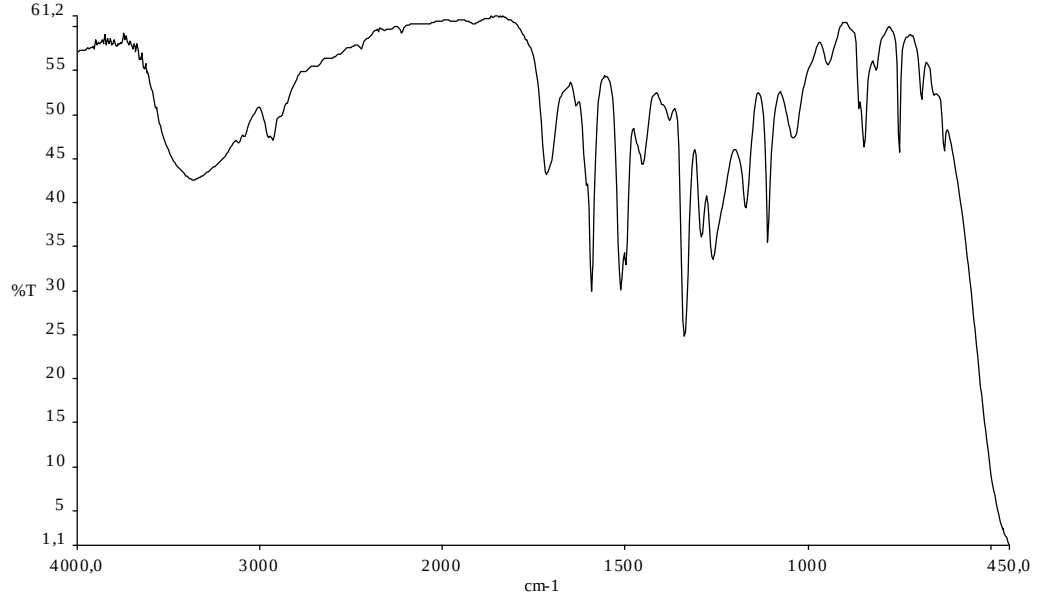
Şekil 3.87. P(HNPMA)'nın %5-40 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri



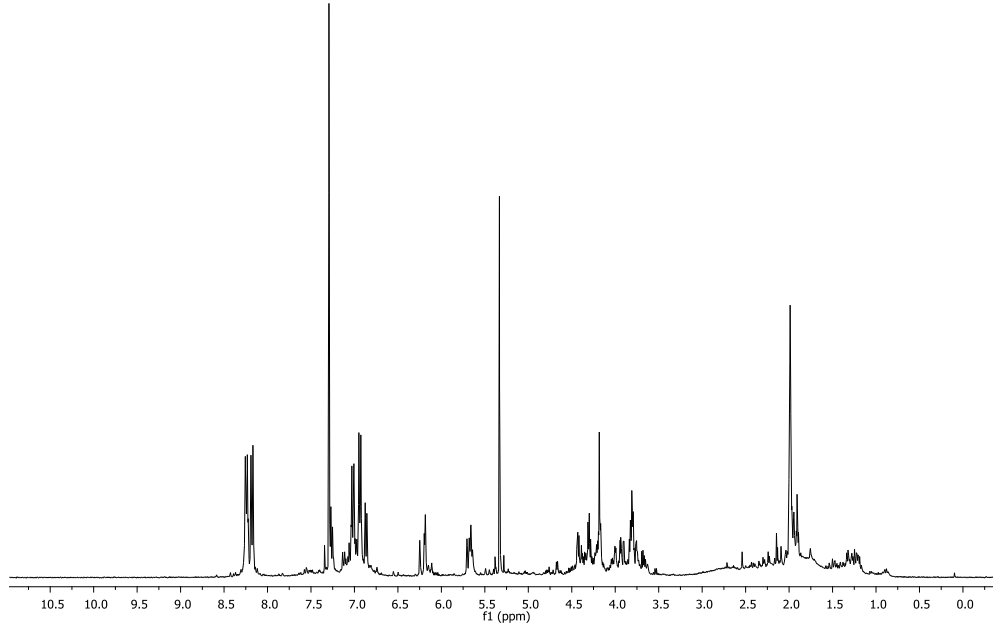
Şekil 3.88. P(HNPMA)'nın %40-80 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri

3.19. P(HNFPMA)'nın dekadasyonu ile elde edilen fraksiyonlarının FT-IR, NMR ve GS-MS Analizleri

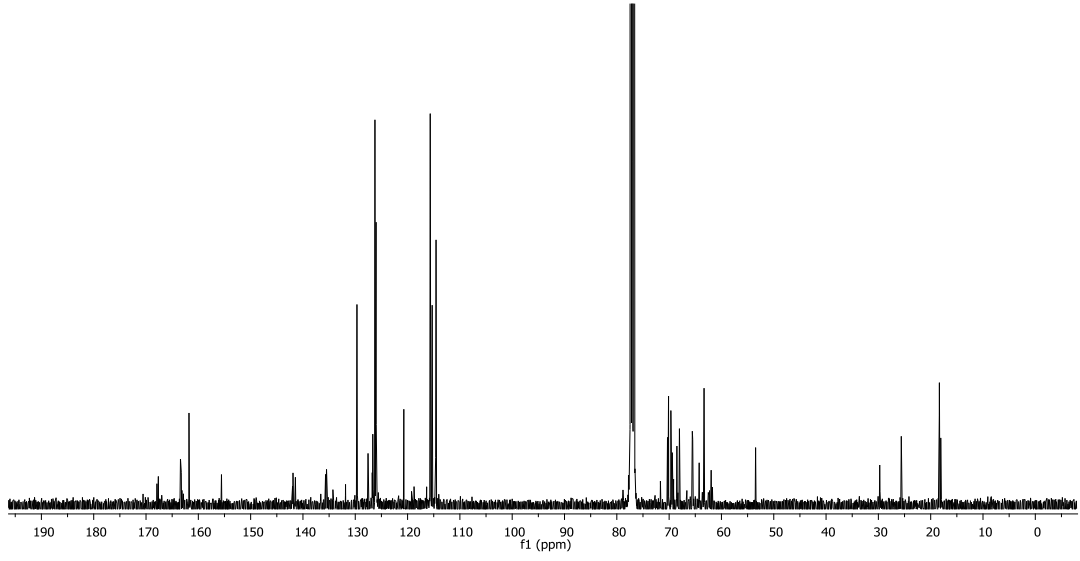
Oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ısıtılan polimerlerin dekadasyonu ile elde edilen soğuk halka fraksiyonunda(CRF) toplanan ürün karışımının FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve GC-MS spektrumları aşağıdaki şekillerde verildi.



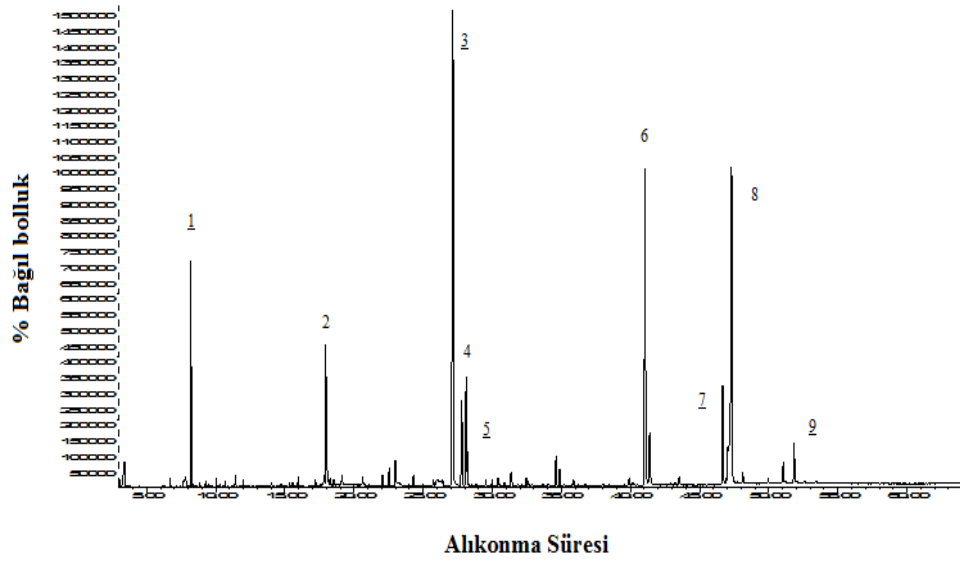
Şekil 3.89. P(HNFPMA)'nın oda sıcaklığından 500 °C arasında toplanan dekadasyon ürünün IR Spektrumu



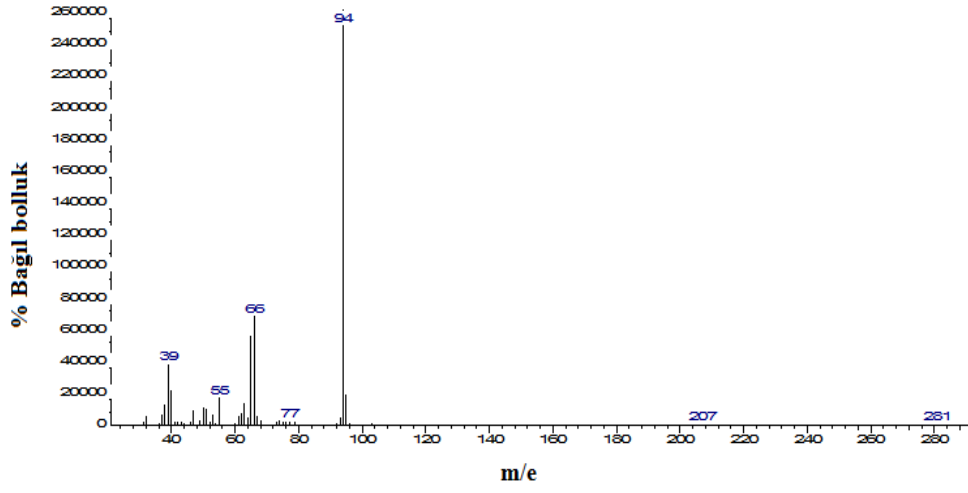
Şekil 3.90. P(HNFPMA)'nın oda sıcaklığından 500°C arasında toplanan dekadasyon ürünün ^1H NMR Spektrumu



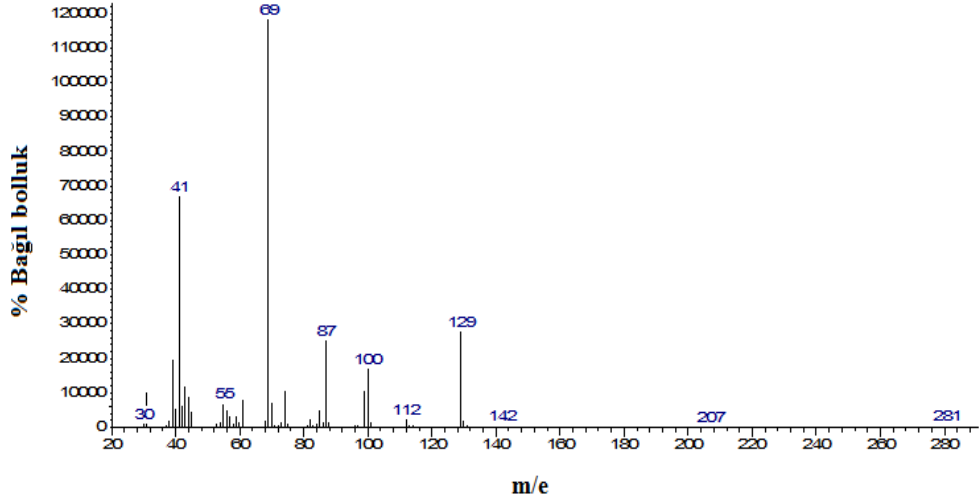
Şekil 3.91. P(HNFPMA)'nın oda sıcaklığından 500°C arasında toplanan degradasyon ürünün ^{13}C NMR Spektrumu



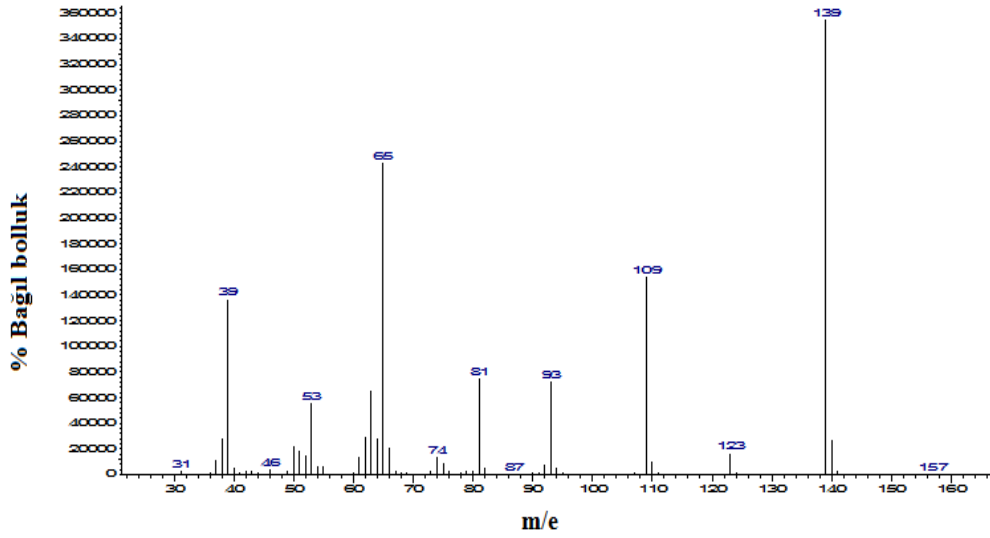
Şekil 3.92. P(HNFPMA)'nın GC-MS ölçümünde elde edilen kromatogram



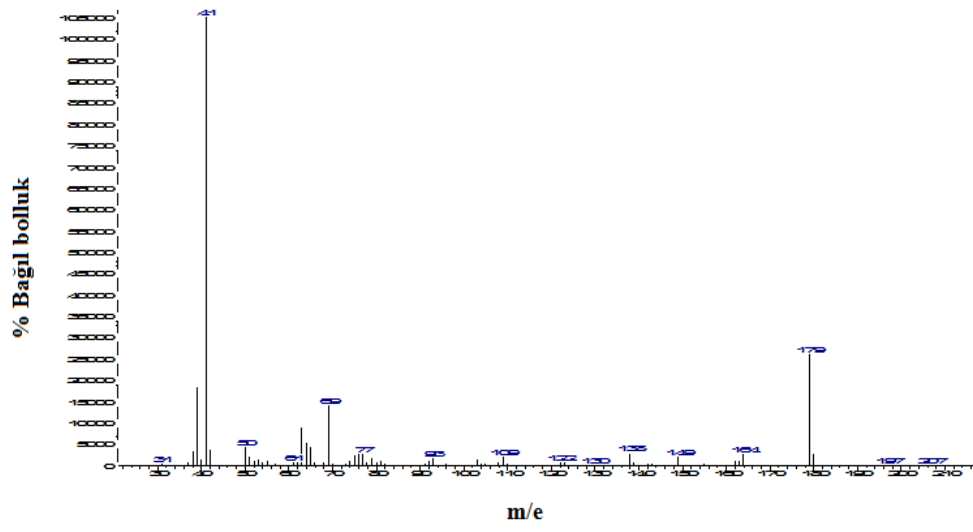
Şekil 3.93. 8.202 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu



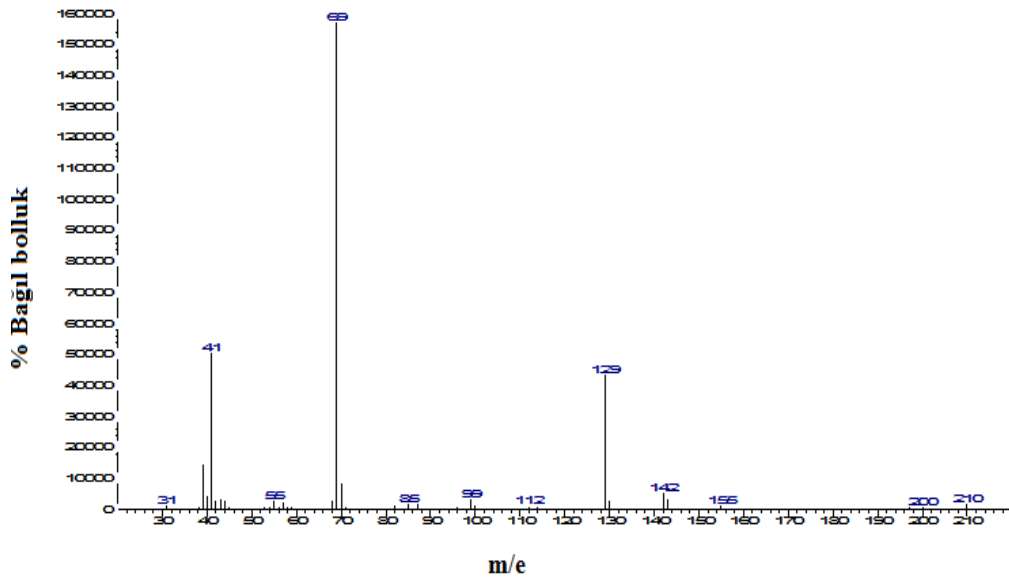
Şekil 3.94. 17.96 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu



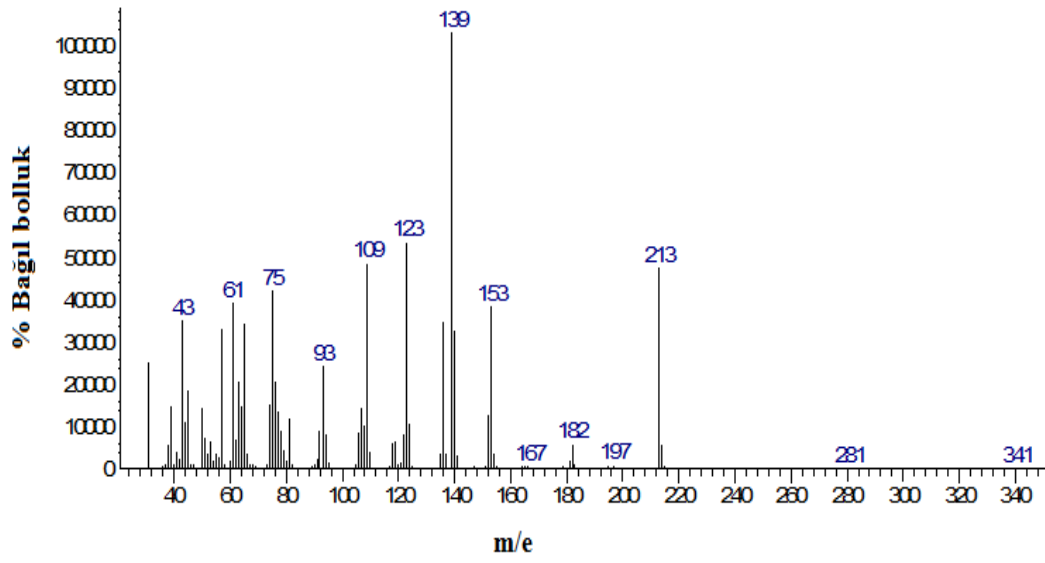
Şekil 3.95. 27.163 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu



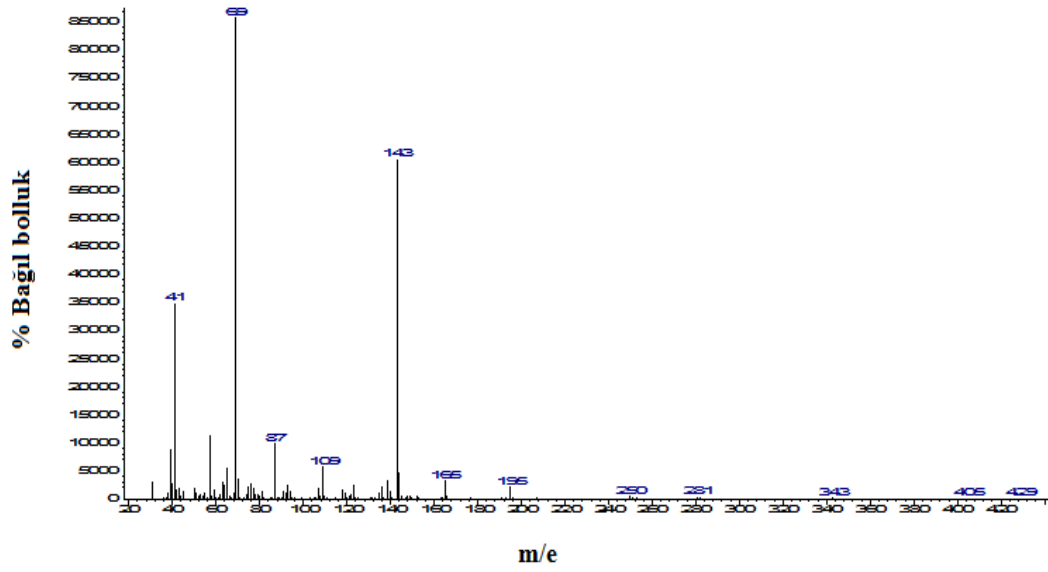
Şekil 3.96. 27.79 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu



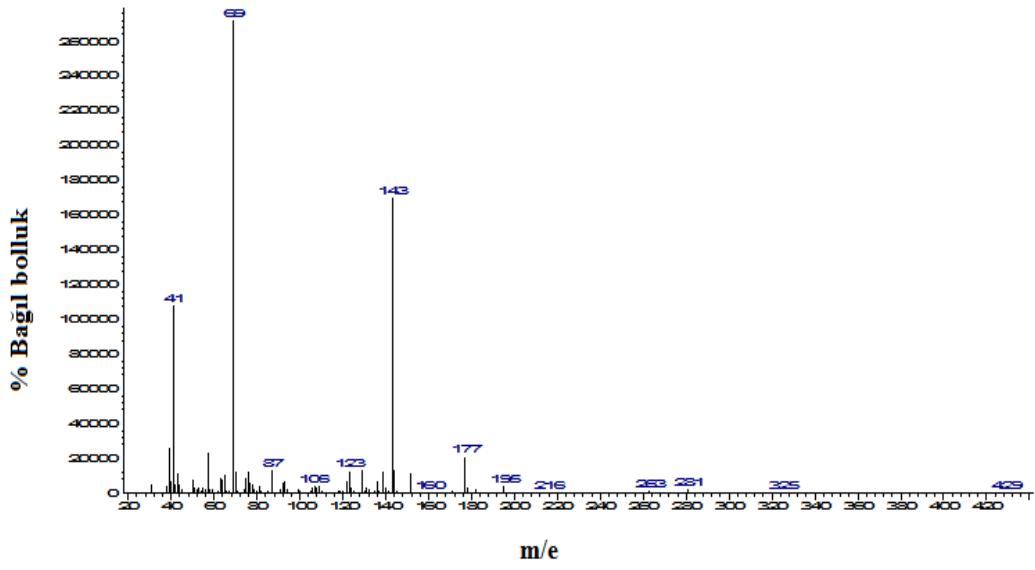
Şekil 3.97. 28.1 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu



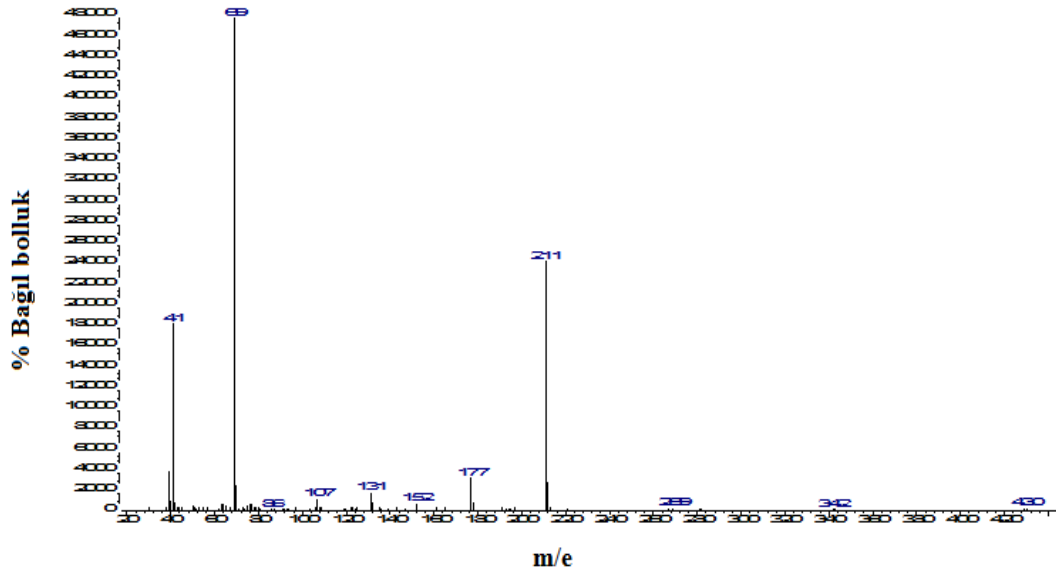
Şekil 3.98. 41.08 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu



Şekil 3.99. 46.6 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu

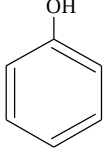
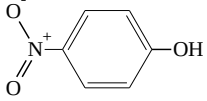
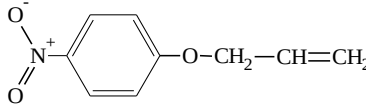
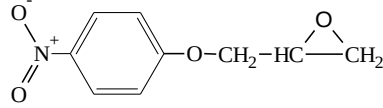
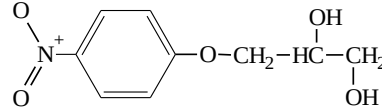
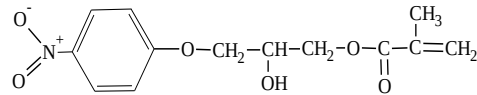


Şekil 3.100. 47.307 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu



Şekil 3.101. 51.84 tutunma zamanına karşılık gelen ürünün kütle spektrumu

Tablo 3.43. P(HNFPMA)'nın degradasyonu CRF ürünleri

<u>Örnek No(GC Alanı)</u>	<u>Degradasyon Ürünleri</u>	<u>Önemli m/e Değerleri</u>
1-) 8.202		39, 55, 66, 77, 94
2-) 27.162		31, 39, 46, 53, 66, 74 81, 93, 109, 123, 157
3-) 27.795		41, 69, 154, 179
4-) 28.105		41, 69, 129, 142, 200
5-) 41.085		43, 61, 75, 93, 109 123, 139, 153, 213
6-) 46.953		41, 69, 87, 109, 140 165, 250, 281

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak, metakrilik asit ile 1,2-epoksi-3-fenoksi propan'ın reaksiyonu ile 2-hidroksi-3-fenoksi propil metakrilat (HFPMA) monomeri sentezlendi. Hazırlanan HFPMA'nın IR spektrumunda; (Şekil 3.1), 3438 cm^{-1} 'de OH gerilmesi, 3063–3041 cm^{-1} ve 2929-2882 cm^{-1} 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1720 cm^{-1} 'de -OC=O(ester karbonili), 1588-1599 cm^{-1} 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesi karakteristik bandlardır. Ayrıca 913 cm^{-1} 'de bulunan epoksit halkasının karakteristik piki de kaybolmuştur. ^1H -NMR spektrumunda; (Şekil 3.2), 7,3-6,9 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını 6,1-5,6 ppm sinyalleri ise vinil grubundaki $-\text{CH}_2=\text{C}$, 4,5-4,0 ppm aralığındaki sinyaller alifatik protonları, 3,1 ppm'deki yayvan sinyal -OH protonunu, 2,0 ppm'deki sinyal ise vinil grubuna bağlı $-\text{CH}_3$ protonlarını karakterize eder.

2-Hidroksi-3-naftoksi propil metakrilat (HNPMA) monomerini sentezlemek için öncelikle α -naftol ile epiklorhidrin'in reaksiyonu ile 2,3-Epoksi-3-naftoksi propan (ENP) sentezlendi. ENP'nin IR spektrumunda; (Şekil 3.4), 3054–3000, 2874-2925 cm^{-1} 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesine, 1595-1579 cm^{-1} 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesine 915 cm^{-1} 'de bulunan epoksit halkasına ait karakteristik bandlardır. ^1H -NMR spektrumunda; (Şekil 3.5), 8,3-6,8 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını, 4,6-3,6 ppm'deki sinyaller ise epoksit halkasındaki protonlarını karakterize eder. ENP ile metakrilik asit'in reaksiyonu ile HMPMA sentezlendi. HMPMA'nın IR spektrumunda; (Şekil 3.6), 3446 cm^{-1} 'de -OH gerilmesi, 3087–3010 ve 2956-2851 cm^{-1} 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1718 cm^{-1} 'de -OC=O(ester karbonili), 1595-1580 cm^{-1} 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesi karakteristik bandlardır. ^1H -NMR spektrumunda; (Şekil 3.7), 8,3-6,8 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını 6,2-5,6 ppm sinyalleri ise vinil grubundaki $-\text{CH}_2=\text{C}$, 4,6-3,9 ppm aralığındaki sinyaller alifatik protonları, 2,92 ppm'deki yayvan sinyal -OH protonunu, 2,1 ppm' deki sinyal ise vinil grubuna bağlı $-\text{CH}_3$ protonlarını karakterize eder.

2-Hidroksi-3-benzofenoksi propil metakrilat (HBFPMMA) monomerini sentezlemek için öncelikle 4-hidroksi benzofenon ile epiklorhidrin'in reaksiyonu ile 1,2-epoksi-3-benzofenoksi propan (EBFP) sentezlendi. EBFP'nin IR spektrumunda; (Şekil 3.9), 3059–3000, 2880-2925 cm^{-1} 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesine, 1593-1580 cm^{-1} 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesine 914 cm^{-1} 'de bulunan epoksit halkasına ait karakteristik bandlardır. ^1H -NMR spektrumunda; (Şekil 3.10), 7,85-7,0 ppm'deki sinyaller

aromatik halka protonlarını, 4,3-2,8 ppm'deki sinyaller ise epoksit halkasındaki protonlarını karakterize eder. EBFPA ile metakrilik asitin reaksiyonuyla HBFPA sentezlendi. HBFPA'nın IR spektrumunda; (Şekil 3.12), 3445 cm^{-1} 'de OH gerilmesi, 3078–3010 ve 2960–2850 cm^{-1} 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1720 cm^{-1} 'de -OC=O(ester karbonili), 1594-1581 cm^{-1} 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesi karakteristik bandlardır. ^1H -NMR spektrumunda; (Şekil 3.13), 7,8-6,9 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını 6,1-5,6 ppm sinyalleri ise vinil grubundaki $\text{CH}_2=\text{C}$ protonları, 4,6-3,6 ppm aralığındaki sinyaller yan gruptaki alifatik protonları, 3,1 ppm'deki yayvan sinyal -OH protonunu, 1,98 ppm'deki sinyal ise vinil grubuna bağlı - CH_3 protonlarını karakterize eder.

2-Hidroksi-3-(4-nitrofenoksi) propil metakrilat (HNFPA) 1,2-epoksi-3-(4-nitrofenoksi) propan ve metakrilik asit'in reaksiyonu ile sentezlendi. HNFPA'nın IR spektrumunda; (Şekil 3.15), 3482 cm^{-1} 'de OH gerilmesi, 3115–3085 ve 2956–2851 cm^{-1} 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1718 cm^{-1} 'de -OC=O(ester karbonili), 1593-1580 cm^{-1} 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesi, 1512-1342 cm^{-1} 'de - NO_2 gerilmesinin karakteristik bandlardır. ^1H -NMR spektrumunda; (Şekil 3.16), 8,2 - 6,9 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını 6,1-5,6 ppm sinyalleri ise vinil grubundaki $\text{CH}_2=\text{C}$, 4,4-4,1 ppm aralığındaki sinyaller alifatik protonları, 2,82 ppm'deki yayvan sinyal OH protonunu, 1,97 ppm'deki sinyal ise vinil grubuna bağlı - CH_3 protonlarını karakterize eder.

P(HFPA) serbest radikalik polimerizasyon metoduyla hazırlandı. P(HFPA)'nın IR spektrumu (Şekil 3.18); 3444 cm^{-1} 'de OH gerilmesi, 3065–3047 ve 2931–2943 cm^{-1} 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1728 cm^{-1} 'de -OC=O(ester karbonili), 1599-1588 cm^{-1} 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesinin karakteristik bandlardır. ^1H -NMR spektrumunda; (Şekil 3.19), 7,1-6,8 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını, 4,2-3,9 ppm aralığındaki sinyaller alifatik protonları, 0,7-1,9 ppm'deki sinyal ise ana zincirdeki CH_2 protonlarını ve yan daldaki - CH_3 protonlarını karakterize eder.

P(HNPA) serbest radikalik polimerizasyon metoduyla hazırlandı. P(HFPA)'nın IR spektrumu (Şekil 3.21); 3444 cm^{-1} 'de OH gerilmesi, 3058–3044 ve 2930–2941 cm^{-1} 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1727 cm^{-1} 'de -OC=O(ester karbonili), 1595-1587 cm^{-1} 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesinin karakteristik bandlarıdır. ^1H -NMR spektrumunda; (Şekil 3.22), 9,1 – 7,0 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını, 5-3,6 ppm aralığındaki sinyaller alifatik protonları, 0,7-2 ppm'deki sinyal ise ana zincirdeki CH_2 protonlarını ve yan daldaki - CH_3 protonlarını karakterize eder.

P(HBFPMA) serbest radikalik polimerizasyon metoduyla hazırlandı. P(HFPMA)'nın IR spektrumu (Şekil 3.24); 3448 cm^{-1} 'de OH gerilmesi, 3060–3050 ve 2931–2943 cm^{-1} 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1728 cm^{-1} 'de -OC=O(ester karbonili), 1595-1588 cm^{-1} 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesinin karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.25), 7,7-6,8 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını, 4,5-3,3 ppm aralığındaki sinyaller alifatik protonları, 0,7-2,3 ppm'deki sinyal ise ana zincirdeki CH_2 protonlarını ve yan daldaki $-\text{CH}_3$ protonlarını karakterize eder.

P(HNFPMA) serbest radikalik polimerizasyon metoduyla hazırlandı. P(HNFPMA)'nın IR spektrumu (Şekil 3.27); 3435 cm^{-1} 'de OH gerilmesi, 33108–3079 ve 2943-2900 cm^{-1} 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1728 cm^{-1} 'de -C=O(ester karbonili), 1606-1592 cm^{-1} 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesinin karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.28), 8,2-7,0 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını, 4,4-3,8 ppm aralığındaki sinyaller alifatik protonları, 0,6-2,1 ppm'deki sinyal ise ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ protonlarını ve yan daldaki $-\text{CH}_3$ protonlarını karakterize eder.

P[HNFPMA-ko-BMA] serbest radikalik polimerizasyon metoduyla ile hazırlandı. Kopolimer bileşimleri $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından yararlanılarak belirlendi. HNFPMA-BMA kopolimer sisteminde BMA bileşimi %9 ile %60 aralığında değişti. Kopolimerlerin IR spektrumu (Şekil 3.29)' da karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Kopolimer yapısındaki 1728 cm^{-1} civarındaki bantlar ester karbonilini gösterirken, 3444 cm^{-1} civarındaki bantlar ise HNFPMA birimlerindeki $-\text{OH}$ grubunu göstermektedir. Kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları sırasıyla Şekil 3.30, 3.31, 3.32, 3.33, 3.34' de gösterilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 4,94 ppm'deki sinyaller kopolimer bileşimindeki benzil metakrilat'ın $-\text{OCH}_2$ grubunu karakterize etmektedir. Aynı yöntemle hazırlanan HBFPMA-BMA'nın kopolimer bileşimi $^1\text{H-NMR}$ le belirlendi. Kopolimer sisteminde BMA bileşimi %20 ile %92 aralığında değişti. Kopolimerlerin IR spektrumu Şekil 3.36' da karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Kopolimer yapısındaki 1727 cm^{-1} deki band ester karbonilini gösterirken, 3448 cm^{-1} civarındaki bantlar ise kopolimer bileşimindeki $-\text{OH}$ grubunu göstermektedir. Kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları sırasıyla Şekil 3.37, 3.38, 3.39, 3.40, 3.41'de gösterilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 4,93 ppm'deki sinyaller kopolimer bileşimindeki Benzil metakrilat'ın $-\text{OCH}_2$ grubunu karakterize etmektedir.

Sentezlenen polimerlerin termal özellikleri TGA ve DSC teknikleriyle ölçüldü. Bu çalışmada hazırlanan dört farklı homopolimerlerin TGA eğrileri sırasıyla Şekil 3.43, 3.45, 3.47, 3.49'de DSC eğrileri ise 3.44, 3.46, 3.48, 3.50'de gösterilmiştir. Bu eğrilere göre

başlangıç bozunma sıcaklıkları, atık miktarları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1. Homo ve kopolimerinin termal analiz sonuçları

Polimer	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T _{%50} (°C)	%Atık
P(HFPMA)	56	280	410	335	8
P(HBFPMA)	82	304	440	371	8
P(HNFPMA)	110	144	420	341	5
P(HNFPMA)	115	318	450	382	9

Tablo 4.1 de görüldüğü gibi P(HNFPMA)'nın T_g si 115°C dir. Yan gupta bulunan -NO₂ gupları hem kütleli bir gup hem de moleküller arası oluşturduğu hidrojen bağından dolayı zincir hareketliliğini kısıtlar ve serbest hacmin azalmasına neden olur. Bu nedenle T_g yükselmiştir.

HNFPMA ve BMA ile hazırlanan farklı bileşimlerdeki P[HNFPMA-ko-BMA] kopolimerlerinin TGA eğrileri Şekil 3.51'de DSC eğrileri ise Şekil 3.52'te karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Bu eğrilere göre bozunma sıcaklıkları, atık miktarları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 4.2' de özetlenmiştir.

Tablo 4.2. P(HNFPMA-ko-BMA) kopolimerinin termal verileri

Polimer	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T _{%50}	%Atık
P(HNFPMA-ko-BMA 0.40)	92	304	438	378	9
P(HNFPMA-ko-BMA 0.52)	86	299	418	378	7
P(HNFPMA-ko-BMA 0.64)	84	291	430	363	0
P(HNFPMA-ko-BMA 0.77)	82	283	391	348	5
P(HNFPMA-ko-BMA 0.91)	79	258	390	317	0
P(BMA)	75	207	382	292	2

HNFPMA-BMA kopolimer sisteminde tüm kopolimerler aynı organik esaslı guplar taşıdığından tek camsı geçiş sıcaklığı gözlemlendi [32]. Kopolimer bileşimindeki BMA'nın homopolimeri 75°C T_g'yi gösterdiği bilinmektedir. Bu çalışmada hazırlanan poli(HNFPMA)'nın camsı geçiş sıcaklığın da 115°C olarak ölçüldü. Sentezlenen kopolimerlerin T_g'leri homopolimerlerinkinin arasında olduğu görüldü. Kopolimer sisteminde BMA birimleri arttıkça artan zincir esnekliğinden dolayı serbest hacim artmış ve T_g azalmıştır [32,33].

HBFPMA ve BMA ile hazırlanan farklı bileşimlerdeki P[HBFPMA-ko-BMA] kopolimerlerinin TGA eğrileri Şekil 3.53'te DSC eğrileri ise Şekil 3.54'te karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Bu eğrilere göre bozunma sıcaklıkları, atık miktarları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.3. HBFPMA-BMA kopolimer sisteminin termal analiz sonuçları

Polimerler	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T _{%50}	% Atık
P(HBFPMA-ko-BMA 0.92)	242	385	301	0
P(HBFPMA-ko-BMA 0.55)	277	399	336	5.4
P(HBFPMA-ko-BMA 0.43)	282	421	346	3
P(HBFPMA-ko-BMA 0.33)	300	419	360	6
P(HBFPMA-ko-BMA 0.21)	301	421	360	8
P(BMA)	207	382	292	3

HNFPMA-BMA kopolimer sisteminde görülen durum HBFPMA-BMA kopolimer sisteminde de görüldü. Kopolimerlerin T_g'leri poli(BMA) ile poli(HBFPMA)'nın T_g'leri arasında görüldü.

HBFPMA ile BMA'nın bir seri kopolimeri hazırlandı. Kopolimer bileşimleri ¹H-NMR spektrumlarıyla belirlendi. Monomer reaktivite oranlarını belirlemek amacıyla Kelen-Tüdös eşitliği [$\eta = (r_1 + r_2/\alpha) \xi - r_2/\alpha$] kullanıldı. K-T yöntemine göre η 'e karşı ξ grafiğe alındı (Şekil 3.56). Gafiğin doğru denklemleri kullanılarak HNFPMA ve BMA'nın sırasıyla K-T yöntemiyle r₁=1,06 ve r₂=0,48 olarak belirlendi.

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

Tablo 4.4. Homo ve kopolimerlerin GPC sonuçları

Polimerler	M _n	M _w	M _z	M _v	HI(M _w /M _n)
P(HBFPMA)	7749	14919	28898	14919	1.92
P(HBFPMA-ko-BMA 0.92)	33306	123980	322330	123980	3.72
P(HBFPMA-ko-BMA 0.55)	11724	30707	78255	30707	2.61
P(HBFPMA-ko-BMA 0.43)	12802	34667	70911	34667	2.70
P(HBFPMA-ko-BMA 0.33)	11765	32176	76231	35487	2.73
P(HBFPMA-ko-BMA 0.21)	12380	31671	77643	29876	2.41
P(HNFPMA)	18776	47586	146010	47586	2.53
P(HNFPMA-ko-BMA0.40)	13321	29840	51688	29840	2.24
P(HNFPMA-ko-BMA0.52)	19169	45712	78685	45712	2.38
P(HNFPMA-ko-BMA0.64)	19526	44368	78913	44368	2.27

P(HNFPMA-ko-BMA0.77)	17283	45162	84993	45162	2.61
P(HNFPMA-ko-BMA0.91)	35317	97845	198120	97845	2.77
P(HFPMA)	7629	9318	11966	9318	1.22
P(HNPMA)	7633	12361	19349	12361	1.61

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

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

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

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

25°C’de 1 kHz de homo ve kopolimerlerin dielektrik sabiti ve kayıp faktörleri Tablo 4.5, 4.6 v3 4.7’de özetlendi.

Tablo 4.5. 25°C’de 1 kHz de homopolimerlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri

Polimer	ϵ'	ϵ''
P(HNPMA)	2,54	0,059
P(HFPMA)	2,96	0,069
P(HNFPMA)	5,74	0,032
P(HBFPMA)	6,54	0,071

Tablo 4.6. 25°C’de 1 kHz de HBFPMA-BMA kopolimerlrinin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri

Polimer	ϵ'	ϵ''
P(HBFPMA)	6,54	0,032
P(HBFPMA-ko-BMA 0.20)	6,31	0,026
P(HBFPMA-ko-BMA 0.33)	5,54	0,024
P(HBFPMA-ko-BMA 0.55)	3,48	0,023
P(HBFPMA-ko-BMA 0.92)	3,38	0,018
P(BMA)	3,27	0,016

Tablo 4.7. 25°C’de 1 kHz de HNFPMMA-BMA kopolimerlerinin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri

Polimer	ϵ'	ϵ''
P(HNFPMMA)	5,74	0,045
P(HNFPMMA-ko-BMA 0.40)	5,59	0,026
P(HNFPMMA-ko-BMA 0.52)	5,42	0,031
P(HNFPMMA-ko-BMA 0.64)	4,79	0,026
P(HNFPMMA-ko-BMA 0.77)	4,72	0,021
P(HNFPMMA-ko-BMA 0.91)	3,64	0,011
P(BMA)	3,27	0,016

Polimerlerin dielektrik sabitinin artan frekansla azaldığı görüldü. Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp düşük frekans aralığında belirgin düzeydedir. Yüksek frekans değerlerine yaklaştıkça dielektrik sabitindeki düşme eğilimi azalmakta fakat düşüş halen devam etmektedir. Düşük frekans bölgelerindeki ani azalmalar muhtemelen bu frekans bölgesinde uygulanan elektriksel alan yönünde, polimerde yer alan yüklü dipollerin kendi eksenini etrafında ve alan yönünde hareket etme eğilimlerinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır [25]. Polimerlerin iletkenlik değerlerinin frekans ile birlikte arttığı gözlemlendi. Dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde artan sıcaklıkla dielektrik sabitinin arttığı gözlemlendi.

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

P(HNFPMMA) farklı oranlarda EuCl_3 ile katkılılandı ve frekans değişimi ile dielektrik özellikleri incelendi. Polimerin yapısında EuCl_3 içeriği arttıkça dielektrik sabitinde artış gözlenmektedir (Şekil 3.85). Bu artış polimerdeki yük merkezlerinin kaymasından kaynaklandığı düşünülmektedir [34]. Yük merkezlerinin polarizasyonu artırdığı için dielektrik sabitinde de artış gözlemlendi.

P(HNPMMA)’nın termal bozunmasını incelemek amacıyla TGA-50 sistemi kullanıldı. Elde edilen TGA eğrilerinden, polimerin bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlarda azot atmosferinde ısıtılan polimer örnekleri 5, 10, 20, 30 ve 40°C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C’ye kadar ölçüldü. Elde edilen termogamlar Şekil 3.86’da, sonuçlar da Tablo 3.42’de verildi. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanarak, Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre polimerin bozunmasına yönelik aktivasyon enerjileri belirlendi. Bu amaçla farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrilerinden 1/T

değerlerine karşılık $\log\beta$ grafiği çizildi. Flynn-Wall-Ozawa eğrileri olarak tanımlanan bu eğriler karşılaştırmalı olarak Şekil 3.87 ve Şekil 3.88 'de gösterildi. Bu eğrilerin doğru denklemleri kullanılarak hesaplanan bozunma aktivasyon enerjileri Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'da özetlendi.

Tablo 4.8. P(HNPMA)'nın %10-40 bozunma aralığındaki Ea değerleri

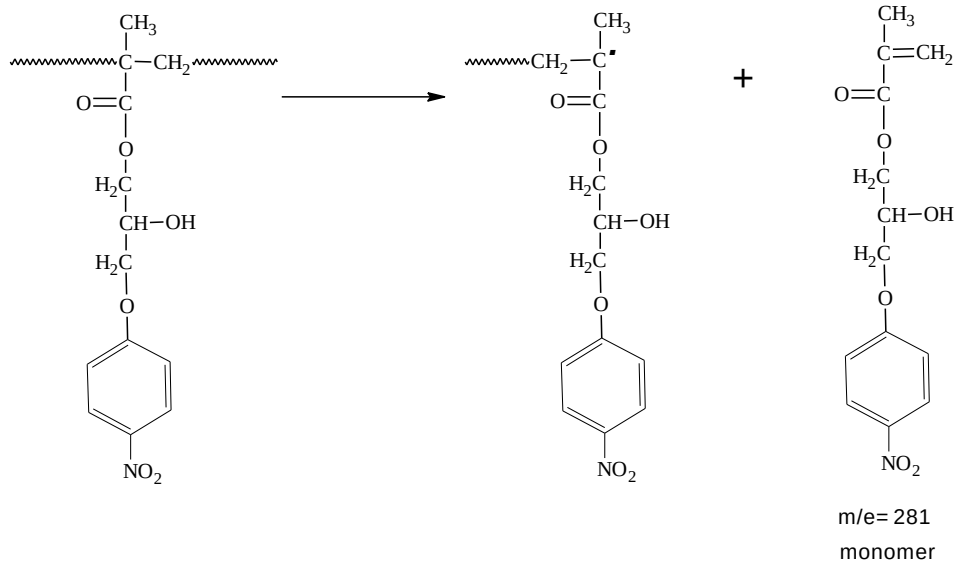
Ağırlık kaybı (%)	P(HNPMA)	
	Ea (kJ/mol)	R
10	222,06	0,9946
15	145,67	0,9977
20	119,72	0,9945
25	114,34	0,9976
30	95,78	0,9944
35	137,41	0,9477
40	140,29	0,9109
ORT.	139,33	

Tablo 4.9. P(HNPMA)'nın %40-80 bozunma aralığındaki Ea değerleri

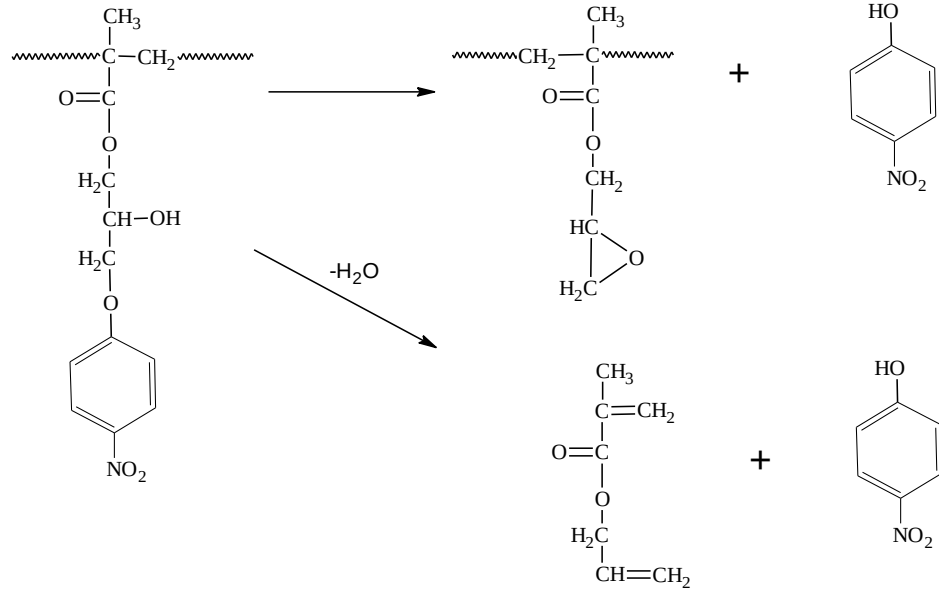
Ağırlık kaybı (%)	P(HNPMA)	
	Ea (kJ/mol)	R
40	143,40	0,9109
45	143,79	0,9516
50	143,26	0,9694
55	135,96	0,9662
60	129,46	0,9722
65	123,60	0,9716
75	114,06	0,9707
ORT.	133,36	

Poli(HNFPMA)'nın termal bozunması sırasında oluşan ürünler soğuk halka fraksiyonunda (CRF) toplandı. Ürün belirleme GC-MS, FT-IR ve NMR teknikleriyle karakterize edildi. Karışımın IR spektrumu (Şekil 3.88) 3450cm^{-1} 'de OH gerilmesi, 1728cm^{-1} 'de ester karbonili, 1560cm^{-1} ve 1360cm^{-1} 'de $-\text{NO}_2$ için sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini, 1624cm^{-1} 'de $(\text{CH}_2=\text{C})$ C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. Aynı karışımın ^1H -NMR spektrumu (Şekil 3.89) 6,7 ppm ile 8,3 ppm aralığında aromatik halka protonlarını, 5,6 ile 6,2 ppm de alken protonlarını, 3,5-4,5 ppm aralığında ester, eter veya alkol oksijenine bağlı alifatik protonları karakterize ederken; 1,98 ppm'de $-\text{CH}_3$ hidrojenleri en önemli sinyallerdir. ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 3.90) 167 ppm'de ester - $\text{C}=\text{O}$ sinyalini, 115-143 ppm aralığında aromatik ve $\text{CH}_2=\text{C}$ türünde karbonları, ester, eter, alkol fonksiyonel gruplarına yönelik karbonları 60-70 ppm aralığında gösterdi. 17-30 ppm

aralığında da alifatik karbonlara bağlı $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ karbonlarını göstermektedir. Soğuk halka fraksiyonunun GC-MS analizi de yapıldı. GC kromatogramı Şekil 3.91’de gösterildi. Kromatogram özellikle 9 önemli bileşenlere yönelik pikler gösterdi. Her bir alıkonma süresine karşılık gelen kütle spektrumlarından organik organik yapılar önerildi. Bileşikler arasında; m/e : 281(M^+), 207, 142, 112, 100, 87, 69, 55 piklerinden monomer olduğu önerildi. Diğer ürün oluşumuna yönelik degradasyon mekanizması da Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de önerildi.



Şekil 4.1. P(HNFPMA)’nın degradasyon mekanizması



Şekil 4.2. P(HNFPMA)'nın degradasyon mekanizması

5. KAYNAKLAR

- [1] **Bezgin, F.**, 2011. Kumarin İçerikli Polimerlerin Sentezi Spektroskopik ve Dielektrik Özellikleri, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [2] **Perez, M., Ronda, J.C., Reina, J.A., Serra, A.**, 2000. Synthesis of functional polymers by modification of PECH and PECH-PEO with substituted phenolates, *Polymer*, **42**, 1-8.
- [3] **Coşkun, M., Temüz, M.M., Koca, M.**, 2003. Thermal degradation behaviour of poly[(2-hydroxy-3-phenoxy)propyl methacrylate] and poly[2-hydroxy-3-tetrahydrofurfuryloxy)propyl methacrylate], *Polymer Degradation and Stability*, **81**, 95-102.
- [4] **Popescu, D., Hoogenboom, R., Keul, H., Moeller, M.**, 2010. Hydroxy functional acrylate and methacrylate monomers prepared via lipase-catalyzed transacylation reactions, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **62**, 81-90.
- [5] **Hahn, C., Wesselbaum, S., Keul, H., Möller, M.**, 2013. OH- functional polyesters based on malic acid: Influence of the OH-groups onto the thermal properties, *European Polymer Journal*, **49**, 217-227.
- [6] **Zhao, Y., Dan, Y.**, 2007. Synthesis and characterization of a polymerizable benzophenone derivative and its application in styrenic polymers as UV-stabilizer, *European Polymer Journal*, **43**, 4541-4551
- [7] **Ameen, S., Ali, V., Zulfequar, M., Mazharul Haq. M., Husain, M.**, 2007. Electrical conductivity and dielectric properties of sulfamic acid doped polyaniline, *Current Applied Physics*, **7**, 215-219.
- [8] **Singh D, Singh, N.L., Qureshi, A., Kulriya, P., Tripathi, A., Avasthi, D.K., Gulluoglu A.N.**, 2010. Radiation induced modification of dielectric and structural properties of Cu/PMMA polymer composites, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **365**, 856-863.
- [9] **Raja, V., Sharma, A.K., Narasimha, Rao.**, 2004. Impedance spectroscopic and dielectric analysis of PMMA-co-P4VPNO polymer films, *Materials Letters*, **58**, 3242-3247.
- [10] **Rami Reddy, A.V., Reddy, P.S., Reddy, G.H.**, 1999. Synthesis and characterization of copolymers of 3-hydroxy-4-benzoylphenyl methacrylate with methyl methacrylate and their metal chelates, *European Polymer Journal*, **35**, 965-971.
- [11] **Navarro-Rodriguez, D., Rodriguez-Gonzalez, F.J., Romero-Garcia, J., Jimenez-Regalado, E.J., Guillon, D.**, 1998. Chemical Modification of Glycidyl Methacrylate Polymers With 4-Hydroxy-4'-Methoxybiphenyl Groups, *European Polymer Journal*, **34**, 1039-1045
- [12] **Sroog CE**, 1991. *Prog Polym Sci*, **16**, 561-694.

- [13] **Ertem, H.**, 1995. Sikloheksil ve Hidroksil gruplu Akrilat monomerlerinin ve bunun homo ve kopolimerlerinin sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [14] **Baysal, B.**, 1994. Polimer Kimyası, ODTÜ, Ankara, 321
- [15] URL, 2008, www.gonulcelen.net/polimer-maddelerin-ozellikleri-yazisi-37300.
- [16] **Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S.**, 1992. Organik Kimya, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1.Baskı, Ankara, 1170 s.
- [17] **Matyjaszewski, K., and Xia, J.**, 2001. Atom Transfer Radical Polimerization. Chem. Rev., **101**: 2921-2930.
- [18] **Matyjaszewski, K.**, 1998. Controlled Radical Polymerization, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC. 685s.
- [19] **Matyjaszewski, K.**, Ed. Cationic polymerizations: mechanisms, synthesis and application. New York: Marcel Dekker.
- [20] **Hisieh, H.L., Quirk, R.P.**, Anionic polymerization : principles and practical applications, New York: Marcel Dekker.
- [21] **Akar, A.**, 1981. Polimer Kimyasına Giriş, İ.T.Ü. Fen Edeb. Fak. Yayınları.
- [22] **Coşkun, M.F.**, 2007. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon metoduyla amfifilik karakterde polimer sentezi ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [23] **Kelen, T., Tudos, F.**, 1975. Analysis Of Linear Methods For Determining Copolymerization Reactivity Ratios .1. New Improved Linear Graphic Method, Macromol. Sci.Chem., A 9 (1), 1-27
- [24] **İyibakanlar, G., Oktay, A.**, 2007. Bazı Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, **3**, (11-19).
- [25] **Çavuş, M.S.**, 2010. Dielektrik Durulmanın Kusur-Destekli Kesirli Stokastik Isıng Modeli, *Doktora Tezi* , Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana
- [26] **İzci, E.**, 2007. Gördes Yöresi Doğal Klinoptilolit Doğal Ve İyon Değiştirmiş Formlarının Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir.
- [27] **Öz, K.**, 2007. Poliindol/Poli(Vinil Asetat) Kompozitlerin Elektroeolojik Özelliklerinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- [28] **Doğan, F., Akat, H., Kaya, I.**, 2008. Chinese Journal Polymer Science, **26**, 1, 47-53
- [29] **Olsson, S., Johansson, M., Westin, M., Östmark, E.**, 2012. Grafting of 2-hydroxy-4(2,3-epoxypropoxy)-benzophenone and epoxidized soybean oil to wood: Reaction conditions and effects on the color stability of Scots pine, **97**, 1779-1786

[30] Podkoscielna, B., Gawdzik, B., Bartnicki, A., 2006. Use of a New Methacrylic Monomer, 4,40-Di(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)benzophenone, in the Synthesis of Porous Microspheres

[31] Demirelli, K., Kurt, A., Coskun, M., 2004. Thermal Degadation and Synthesis of Block Copolymers of Styrene and n-Butyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization , Polymer-Plastics Technology And Engineering, **43**, 4, 1245-1263.

[32] Coşkun, M., Temuz, M.M., 2003. Grafting of poly (styrene-co-p-chloromethyl styrene) with ethyl methacrylate via atom transfer radical polymerization catalyzed by CuCl/1,2-dipiperidinoethane, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **41**, 668-673.

[33] Yakuphanoglu, F., Okutan, M., Zhuang, Q., Han, Z., 2005. The dielectric spectroscopy and surface morphology studies in a new conjugated polymer poly(benzobisoxazole-2,6-diylvlnylene), Physica B, **365**, 13–19.

ÖZGEÇMİŞ

22.01.1988 tarihinde Zonguldak' ta doğdum. İlk ve ortaöğrenimimi Zonguldak' ta tamamladım. 2006 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitime başladım. 2010 yılında lisans eğitimimi tamamladım ve 2011 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandım ve aynı yıl içerisinde Tezli Yüksek Lisans programına başladım. Halen Fırat Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.

Fatih BİRYAN