

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**KALKON BAŞLATICILARI İLE POLİMER SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, DİELEKTRİK VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serkan ÇETE

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Danışman: Yrd. Doç. Dr. M. Fatih COŞKUN

ŞUBAT-2018

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALKON BAŞLATICILARI İLE POLİMER SENFEZİ, KARAKTERİZASYONU,
DİELEKTRİK VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serkan ÇETE
(122117104)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 27.02.2018

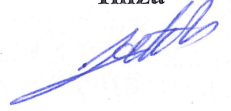
Tezin Savunulduğu Tarih:

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. M. Fatih COŞKUN (Fırat Üniversitesi)

Üye: Prof.Dr. Kadir DEMİRELLİ (Fırat Üniversitesi)

Üye: Yrd. Doç. Dr. Gülben TORĞUT (Munzur Üniversitesi)

İmza



ÖNSÖZ

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen bilgi, beceri ve hoşgörülerinden yararlandığım çok kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. M.Fatih COŞKUN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

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

Aynı laboratuvarında çalıştığım değerli arkadaşım İnci ARMAĞAN, desteğini yakından hissettiğim Arş. Gör. Dr. Demet COŞKUN, Arş. Gör. Ersin PEKDEMİR, Öğr. Gör. Dr. Kenan KORAN, Kimya Bölümü'ndeki kıymetli hocalarıma ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Herşeyden önce bu günlere gelmemde emekleri olan vahiçbir zaman destek ve ilgisini esirgemeyen babam Mehmet ÇETE, annem Özay ÇETE kardeşlerim Özkan ve Gamzenur ÇETE ve çok kıymetli eşim Gül ÇETE'ye en içten duygularıyla teşekkürü bir borç bilirim.

Tez yazım sürecinde dünyaya gelen ve beni mutluluğa boğan canım oğlum Göktuğ ÇETE'ye beni uykusuz bıraktığı için teşekkür ederim.

Serkan ÇETE
ELAZIĞ-2018

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	XIII
KISALTMALAR LİSTESİ	XVI
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Kalkonlar ve Kalkon İçerikli Polimer Hakkında Genel Bilgi	1
1.2.Kalkon Bileşikleri ve Kalkon İçerikli Polimerlerle İlgili Literatür Çalışmaları.....	2
1.3.Kalkonların Sentez Yöntemleri	7
1.4.Polimerler	9
1.5. Polimerlerin Sınıflandırılması	10
1.6. Polimerizasyon Prosesleri.....	10
1.6.1. Çözelti polimerizasyonu	11
1.6.2. Kütle (yığın veya blok) polimerizasyonu	11
1.6.3. Süspansiyon (boncuk) polimerizasyonu	12
1.6.4. Emülsiyon polimerizasyonu	12
1.7. Polimerizasyon Reaksiyonları	13
1.7.1. Kondenzasyon polimerizasyonu.....	13
1.7.2. Katılma polimerizasyonu.....	14
1.7.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu.....	14
1.7.2.1.1. Başlama basamağı	14
1.7.2.1.1.1. Başlatıcılar	15
1.7.2.1.1.2. Başlatıcının etkinliği.....	15
1.7.2.2. Gelişme basamağı.....	15
1.7.2.3. Sonlanma basamağı	16
1.8. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP)	17
1.8.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	18
1.8.2. ATRP’de kullanılan bileşikler.....	19
1.8.2.1. Monomerler	19

1.8.2.2. Başlatıcılar	20
1.8.2.3. Ligandlar	21
1.8.2.4. Katalizörler	21
1.8.2.5. Çözücü	22
1.8.2.6. Molekül ağırlık dağılımı	22
1.8.2.7. Sıcaklık ve reaksiyon zamanı	23
1.9. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	24
1.9.1. Isısal geçişler	24
1.9.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	24
1.9.1.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)	25
1.10. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri	26
2.MATERYAL VE METOD	28
2.1.Kullanılan Cihazlar	28
2.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
2.3.1-(1-Benzofuran-2-il) etanon (S1)'un Sentezi	29
2.4.1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (S2)'un Sentezi	29
2.5.4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil bromasetat (S3)'ın Sentezi	30
2. 6. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil klorasetat (S4)' ın Sentezi	30
2.7.P(MMA)Sentezi	31
2.8. P(EMA)Sentezi	32
2.9. P(nBMA)Sentezi	32
2.10. P(iBMA)Sentezi	33
2.11. P(MMA)-Cl Sentezi	34
2.12. P(EMA)-Cl Sentezi	34
2.13. P(nBMA)-Cl Sentezi	35
2.14. P(iBMA)-Cl Sentezi	36
2.15. P(MMA)-Br Sentezi	37
2.16. P(EMA)-Br Sentezi	38
2.17. P(nBMA)-Br Sentezi	39
2.18. P(iBMA)-Br Sentezi	40
3.BULGULAR	42
3.1.1-(1-Benzofuran-2-il) etanon'un Karakterizasyonu	42
3.2.1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on'un Karakterizasyonu	43

3.3.4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilbromasetat'ın Karakterizasyonu	44
3.4.4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilklorasetat'ın Karakterizasyonu	46
3.5.P(MMA)'nın Karakterizasyonu.....	48
3.6. P(EMA)'nın Karakterizasyonu.....	50
3.7. P(nBMA)'nın Karakterizasyonu.....	52
3.8. P(iBMA)'nın Karakterizasyonu	54
3.9. P(MMA)-Cl'nin Karakterizasyonu.....	57
3.10. P(EMA)-Cl'nin Karakterizasyonu.....	59
3.11. P(nBMA)-Cl'nin Karakterizasyonu	62
3.12. P(iBMA)-Cl'nin Karakterizasyonu	64
3.13. P(MMA)-Br'nin Karakterizasyonu	66
3.14. P(EMA)-Br'nin Karakterizasyonu	68
3.15. P(nBMA)-Br'nin Karakterizasyonu	70
3.16. P(iBMA)-Br'nin Karakterizasyonu	72
3.17.Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri.....	75
3.17.1.P(MMA), P(MMA)-Cl ve P(MMA)-Br'nin TGA ve DSCölçümleri.....	75
3.17.2.P(EMA), P(EMA)-Cl ve P(EMA)-Br'ninTGA ve DSC Ölçümleri	77
3.17.3.P(nBMA), P(nBMA)-Cl ve P(nBMA)-Br'nin TGA ve DSC ölçümleri	78
3.17.4. P(iBMA), P(iBMA)-Cl ve P(iBMA)-Br'nin TGA ve DSC ölçümleri	79
3.18.Polimerlerin GPC Ölçümleri	80
3.19.Polimerlerin Dielektrik Ölçümleri.....	81
3.19.1.P(MMA), P(MMA)-Cl ve P(MMA)-Br' nin dielektrik ölçümleri	81
3.19.2.P(EMA), P(EMA)-Cl, P(EMA)-Br'nin dielektrik ölçümleri	87
3.9.3.P(nBMA), P(nBMA)-Cl, P(nBMA)-Br'nin dielektrik ölçümleri.....	92
3.19.4. P(iBMA), P(iBMA)-Cl, P(iBMA)-Br'nin dielektrik ölçümleri	97
3.20.Kopolimerlerin UV Ölçümleri.....	103
4.SONUÇ VE TARTIŞMA	106
KAYNAKLAR.....	115
ÖZGEÇMİŞ	120

ÖZET

Bu çalışmada, ilk olarak 1-(1-Benzofuran-2-il) etanon (**S1**) sentezlendi. Daha sonra S1 bileşiği ile 4-hidroksi benzaldehit in reaksiyonu ile 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (**S2**) sentezlendi. Sentezlenen S2 bileşiği, klorasetil klorür ve bromasetil bromür kullanılarak açillendi ve 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilbromasetat (**S3**) ve 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilklorasetat (**S4**) bileşikleri elde edildi. Sentezlenen (S3) ve (S4) bileşikleri, atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin yapı karakterizasyonunda FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR teknikleri kullanıldı. Polimerlerin termal davranışları DSC ve TGA ile belirlendi. Ortalama molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri GPC ile ölçüldü.

Frekansın bir fonksiyonu olarak polimerlerin dielektrik davranışları incelendi ve yapılarıyla ilişkilendirildi. Son aşamada sentezlenen polimerlerin fotokimyasal özellikleri UV-VIS spektrofotometre ile ölçüldü.

Anahtar Kelimeler: Kalkon, Atom tansfer radikal polimerizasyon, Termal özellikler, Dielektrik özellikler, Spektroskopik özellikler.

SUMMARY

INVESTIGATION OF SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, DIELECTRIC AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF POLYMER WITH CHALCONE INITIATORS

In this work, 1- (1-Benzofuran-2-yl) ethanone (**S1**) was synthesized first. Then, 1- (1-benzofuran-2-yl) -3- (4-hydroxyphenyl) prop-2-en-1-one (**S2**) synthesized by reaction of compound S1 with 4-hydroxy benzaldehyde.

Compound S2 was acylated using chloroacetyl chloride and bromoacetyl bromide to give 4-[3- (1-benzofuran-2-yl) -3-oxoprop- 1 -en- 1 -yl] phenylbromoacetate (**S3**) and 4-[3-(1-benzofuran-2-yl) -3-oxoprop-1-en-1-yl] phenyl chloroacetate (**S4**). The synthesized (S3) and (S4) compounds were used as initiators in atom transfer radical polymerization. FT-IR, ^1H and ^{13}C -NMR techniques were used for characterization of the synthesized compounds. The thermal behaviors of the polymers were determined by DSC and TGA. The average molecular weights and polydispersities were measured by GPC.

The dielectric behavior of polymers was examined as a function of frequency and associated with the structures. Finally, the photochemical properties of the synthesized polymers were measured by UV-VIS spectrophotometer.

Anahtar Kelimeler: Chalcone, Atom transfer radical polymerization, Thermal properties, Dielectric properties, Spectroscopic properties.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Kalkonun yapısı ve gösterimi.....	1
Şekil 1.2. Kalkon türevi molekülün gösterimi.....	3
Şekil 1.3. 2'- Oksijenlenmiş Kalkon Türevlerinin gösterimi.....	4
Şekil 1.4. Claisen-Schmidt kondenzasyonu genel reaksiyon şeması gösterimi	8
Şekil 1.5. Kalkon türevlerinin mikrodalga ile sentezinin gösterimi	8
Şekil 1.6. Kalkon türevlerinin doğal fosfat katkılı kataliz ile sentezi.....	8
Şekil 1.7. Mikrodalga yöntemi ile 1,5-diketon sentezi gösterimi.....	9
Şekil 1.8. Kondenzasyon polimerizasyonu örnek sentezi gösterimi	13
Şekil 1.9. Kombinasyon ile sonlanma örnek gösterimi	16
Şekil 1.10. Zincir transfer tepkimesi ile olan sonlanma örnek gösterimi	16
Şekil 1.11. Çeşitli monomerlerin ATRP mekanizması	18
Şekil 1.12. Atom transfer radikal katılma.....	20
Şekil 1.13. Örnek DSC termogramı.....	25
Şekil 1.14. Örnek DTA termogramı	25
Şekil 2.1.1-(1-Benzofuran-2-il) etanon'un Sentez Reaksiyonu.....	29
Şekil 2.2. 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on'un Sentez Reaksiyonu	30
Şekil 2.3. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil bromasetat' ın Sentez Reaksiyonu	30
Şekil 2.4. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil klorasetat' ın Sentez Reaksiyonu	31
Şekil 2.5. P(MMA)'ın Sentez Reaksiyonu	31
Şekil 2.6. P(EMA)'ın Sentez Reaksiyonu	32
Şekil 2.7. P(nBMA)'ın Sentez Reaksiyonu	33
Şekil 2.8. PiBMA'ın Sentez Reaksiyonu	33
Şekil 2.9. P(MMA)-Cl'in Sentez Reaksiyonu	34
Şekil 2.10. P(EMA)-Cl'in Sentez Reaksiyonu	35
Şekil 2.11. P(nBMA)-Cl'in Sentez Reaksiyonu.....	36
Şekil 2.12. P(iBMA)-Cl'in Sentez Reaksiyonu.....	37
Şekil 2.13. P(MMA)-Br'in Sentez Reaksiyonu.....	38
Şekil 2.14. (PEMA)-Br'in Sentez Reaksiyonu.....	39

Şekil 2.15. (PnBMA)-Br'ın Sentez Reaksiyonu.....	40
Şekil 2.16. P(iBMA)-Br'ın Sentez Reaksiyonu	41
Şekil 3.1. 1-(1-Benzofuran-2-il) etanon'un IR Spektrumu.....	42
Şekil 3.2. 1-(1-Benzofuran-2-il) etanon'un ¹ H-NMR Spektrumu	42
Şekil 3.3. 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on' un IR Spektrumu	43
Şekil 3.4. 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on' un ¹ H-NMR Spektrumu (DMSO d ₆ -400Mhz)	44
Şekil 3.5. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilbromasetat'ın IR Spektrumu.....	45
Şekil 3.6. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilbromasetat'ın ¹ H-NMR Spektrumu (DMSO d ₆ -400Mhz)	46
Şekil 3.7. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilklorasetat'ın IR Spektrumu.....	47
Şekil 3.8. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilklorasetat'ın ¹ H-NMR Spektrumu(d-kloroform-400Mhz).....	47
Şekil 3.9. P(MMA)'nın IR Spektrumu	48
Şekil 3.10. P(MMA)'nın ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz).....	49
Şekil 3.11. P(MMA)'nın ¹³ C-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)	49
Şekil 3.12. P(EMA)'nın IR Spektrumu	50
Şekil 3.13. P(EMA)'nın ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz).....	51
Şekil 3.14. P(EMA)'nın ¹³ C-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz).....	52
Şekil 3.15. P(nBMA)'nın IR Spektrumu	53
Şekil 3.16. P(nBMA)'nın ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz).....	53
Şekil 3.17. P(nBMA)'nın ¹³ C-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz).....	54
Şekil 3.18. P(iBMA)'nın IR Spektrumu	55
Şekil 3.19. P(iBMA)'nın ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz).....	56
Şekil 3.20. P(iBMA)'nın ¹³ C-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz).....	56
Şekil 3.21. P(MMA)-Cl'nin IR Spektrumu	57
Şekil 3.22. P(MMA)-Cl'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz).....	58
Şekil 3.23. P(MMA)-Cl'nin ¹³ C-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz).....	59
Şekil 3.24. P(EMA)-Cl'nin IR Spektrumu	60
Şekil 3.26. P(EMA)-Cl'nin ¹³ C-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)	61
Şekil 3.27. P(nBMA)-Cl'nin IR Spektrumu	62

Şekil 3.28. P(nBMA)-Cl'nin ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz).....	63
Şekil 3.29. P(nBMA)-Cl'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)	63
Şekil 3.30. P(iBMA)-Cl'nin IR Spektrumu.....	64
Şekil 3.31. P(iBMA)-Cl'nin ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)	65
Şekil 3.32. P(iBMA)-Cl'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)	66
Şekil 3.33. P(MMA)-Br'nin IR Spektrumu.....	67
Şekil 3.34. P(MMA)-Br'nin ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)	67
Şekil 3.35. P(MMA)-Br'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)	68
Şekil 3.36. P(EMA)-Br'nin IR Spektrumu.....	69
Şekil 3.37. P(EMA)-Br'nin ^1H -NMR Spektrumu	69
Şekil 3.38. P(EMA)-Br'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)	70
Şekil 3.39. P(nBMA)-Br'nin IR Spektrumu.....	71
Şekil 3.40. P(nBMA)-Br'nin ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)	71
Şekil 3.41. P(nBMA)-Br'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)	72
Şekil 3.42. P(iBMA)-Br'nin IR Spektrumu	73
Şekil 3.43. P(iBMA)-Br'nin ^1H -NMR Spektrumu (.....)	74
Şekil 3.44. P(iBMA)-Br'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz).....	74
Şekil 3.45. P(MMA), P(MMA)-Cl ve P(MMA)-Br'nin TGA Eğrileri	75
Şekil 3.46. P(MMA), P(MMA)-Cl ve P(MMA)-Br'nin DSC Eğrileri.....	76
Şekil 3.47. P(EMA), P(EMA)-Cl ve P(EMA)-Br'nin TGA Eğrileri	77
Şekil 3.48. P(EMA), P(EMA)-Cl ve P(EMA)-Br'nin DSC Eğrileri	77
Şekil 3.49. P(nBMA), P(nBMA)-Cl ve P(nBMA)-Br'nin TGA Eğrisi	78
Şekil 3.50. P(nBMA), P(nBMA)-Cl ve P(nBMA)-Br'nin DSC Eğrileri	79
Şekil 3.51. P(iBMA), P(iBMA)-Cl ve P(iBMA)-Br'nin TGA Eğrisi	79
Şekil 3.52. P(iBMA), P(iBMA)-Cl ve P(iBMA)-Br'nin DSC Eğrileri.....	80
Şekil 3.53. P(MMA)'nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	81
Şekil 3.54. P(MMA)'nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	82
Şekil.3.55. P(MMA)'nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	82
Şekil 3.56. P(MMA)'nın İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği.....	82
Şekil 3.57. P(MMA)-Cl'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	83
Şekil 3.58. P(MMA)-Cl'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	83
Şekil 3.59. P(MMA)-Cl'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği	83

Şekil 3.60. P(MMA)-Cl'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği.....	84
Şekil 3.61. P(MMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	84
Şekil 3.62. P(MMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği	84
Şekil 3.63. P(MMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği	85
Şekil 3.64. P(MMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği.....	85
Şekil 3.65. P(MMA), P(MMA)-Cl, P(MMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	85
Şekil.3.66. P(MMA), P(MMA)-Cl, P(MMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği	86
Şekil.3.67. P(MMA), P(MMA)-Cl, P(MMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği	86
Şekil.3.68. P(MMA), P(MMA)-Cl, P(MMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği	86
Şekil 3.69. P(EMA)'nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	87
Şekil 3.70. P(EMA)'nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği	87
Şekil 3.71. P(EMA)'nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	87
Şekil 3.72. P(EMA)'nın İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği	88
Şekil 3.73. P(EMA)-Cl'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	88
Şekil 3.74. P(EMA)-Cl'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği	88
Şekil 3.75. P(EMA)-Cl'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	89
Şekil 3.76. P(EMA)-Cl'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği.....	89
Şekil 3.77. P(EMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	89
Şekil 3.78. P(EMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	90
Şekil 3.79. P(EMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği	90
Şekil 3.80. P(EMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği.....	90
Şekil.3.81. P(EMA), P(EMA)-Cl, P(EMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	91
Şekil.3.82. P(EMA), P(EMA)-Cl, P(EMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği	91

Şekil.3.83. P(EMA), P(EMA)-Cl, P(EMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği	91
Şekil.3.84. P(EMA), P(EMA)-Cl, P(EMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği	92
Şekil 3.85. P(nBMA)'nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	92
Şekil 3.86. P(nBMA)'nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	92
Şekil 3.87. P(nBMA)'nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	93
Şekil 3.88. P(nBMA)'nın İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği.....	93
Şekil 3.89. P(nBMA)-Cl'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	93
Şekil 3.90. P(nBMA)-Cl'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	94
Şekil 3.91. P(nBMA)-Cl'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği	94
Şekil 3.92. P(nBMA)-Cl'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği.....	94
Şekil 3.93. P(nBMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	95
Şekil 3.94. P(nBMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği	95
Şekil 3.95. P(nBMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği	95
Şekil 3.96. P(nBMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği.....	96
Şekil 3.97. P(nBMA), P(nBMA)-Cl, P(nBMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	96
Şekil 3.98. P(nBMA), P(nBMA)-Cl, P(nBMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği	96
Şekil 3.99. P(nBMA), P(nBMA)-Cl, P(nBMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği	97
Şekil 3.100. P(nBMA), P(nBMA)-Cl, P(nBMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği	97
Şekil 3.101. P(iBMA)'nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	97
Şekil 3.102. P(iBMA)'nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği.....	98
Şekil 3.103. P(iBMA)'nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği	98
Şekil 3.104. P(iBMA)'nın İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği.....	98
Şekil 3.105. P(iBMA)-Cl'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	99

Şekil 3.106. P(iBMA)-Cl'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği	99
Şekil 3.107. P(iBMA)-Cl'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği	99
Şekil 3.108. P(iBMA)-Cl'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği.....	100
Şekil 3.109. P(iBMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği.....	100
Şekil 3.110. P(iBMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği	100
Şekil 3.111. P(iBMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği	101
Şekil 3.112. P(iBMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği.....	101
Şekil 3.113. P(iBMA), P(iBMA)-Cl, P(iBMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği	101
Şekil 3.114. P(iBMA), P(iBMA)-Cl, P(iBMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği	102
Şekil 3.115. P(iBMA), P(iBMA)-Cl, P(iBMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği	102
Şekil 3.116. P(iBMA), P(iBMA)-Cl, P(iBMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği	102
Şekil.3.117. P(MMA)-Cl'nin UV ölçümü.....	103
Şekil.3.118. P(MMA)-Br'nin UV ölçümü	103
Şekil.3.119. P(EMA)-Cl'nin UV ölçümü.....	104
Şekil.3.120. P(EMA)-Br'nin UV ölçümü.....	104
Şekil.3.121. P(iBMA)-Cl'nin UV ölçümü	104
Şekil.3.122. P(iBMA)-Br'nin UV ölçümü	105
Şekil.3.123. P(nBMA)-Cl'nin UV ölçümü.....	105
Şekil.3.124. P(nBMA)-Br'nin UV ölçümü	105
Şekil 4.1. Sentezlenen polimerlerin UV ışık altında siklobütan halkası oluşturma reaksiyonu.....	114

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Tüberküloz bakterisine karşı inhibisyon gösteren bazı kalkon türevleri	3
Tablo 1.2. 2'- Oksijenlenmiş Kalkon Türevlerinin Jurkat ve U037 Tümör Hücrelerine Karşı İnhibisyon Aktiviteleri	4
Tablo 3.1. 1-(1-Benzofuran-2-il) etanon'un IR Spektrumu Değerlendirmesi	42
Tablo 3.2. 1-(1-Benzofuran-2-il) etanon'un ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	43
Tablo 3.3.1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on' un IR Spektrumu Değerlendirmesi	43
Tablo 3.4.1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on' un ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	44
Tablo 3.5. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilbromasetat'ın IR Spektrumu Değerlendirmesi	45
Tablo 3.6. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilbromasetat'ın ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	46
Tablo 3.7. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilklorasetat'ın IR Spektrumu Değerlendirmesi	47
Tablo 3.8.4-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilklorasetat'ın ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	48
Tablo 3.9. P(MMA)'nın IR Spektrumu Değerlendirmesi	48
Tablo 3.10. P(MMA)'nın ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	49
Tablo 3.11. P(MMA)'nın ¹³ C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	50
Tablo 3.12. P(EMA)'nın IR Spektrumu Değerlendirmesi	51
Tablo 3.13. P(EMA)'nın ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	51
Tablo 3.14. P(EMA)'nın ¹³ C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	52
Tablo 3.15. P(nBMA)'nın IR Spektrumu Değerlendirmesi	53
Tablo 3.16. P(nBMA)'nın ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	54
Tablo 3.17. P(nBMA)'nın ¹³ C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	54
Tablo 3.18. P(iBMA)'nın IR Spektrumu Değerlendirmesi	55
Tablo 3.19. P(iBMA)'nın ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	56
Tablo 3.20. P(iBMA)'nın ¹³ C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	57
Tablo 3.21. P(MMA)-Cl'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi	58
Tablo 3.22. P(MMA)-Cl'nin ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	58

Tablo 3.23. P(MMA)-Cl'nin ^{13}C -NMR Spektrumu Değerlendirmesi	59
Tablo 3.24. P(EMA)-Cl'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi	60
Tablo 3.25. P(EMA)-Cl'nin ^1H -NMR Spektrumu Değerlendirmesi	61
Tablo 3.26. P(EMA)-Cl'nin ^{13}C -NMR Spektrumu Değerlendirmesi	61
Tablo 3.27. P(nBMA)-Cl'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi	62
Tablo 3.28. P(nBMA)-Cl'nin ^1H -NMR Spektrumu Değerlendirmesi	63
Tablo 3.29. P(nBMA)-Cl'nin ^{13}C -NMR Spektrumu Değerlendirmesi	64
Tablo 3.30. P(iBMA)-Cl'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi	65
Tablo 3.31. P(iBMA)-Cl'nin ^1H -NMR Spektrumu Değerlendirmesi	65
Tablo 3.32. P(iBMA)-Cl'nin ^{13}C -NMR Spektrumu Değerlendirmesi	66
Tablo 3.33. P(MMA)-Br'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi	67
Tablo 3.34. P(MMA)-Br'nin ^1H -NMR Spektrumu Değerlendirmesi	68
Tablo 3.35. P(MMA)-Br'nin ^{13}C -NMR Spektrumu Değerlendirmesi	68
Tablo 3.36. P(EMA)-Br'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi	69
Tablo 3.37. P(EMA)-Br'nin ^1H -NMR Spektrumu Değerlendirmesi	70
Tablo 3.38. P(EMA)-Br'nin ^{13}C -NMR Spektrumu Değerlendirmesi	70
Tablo 3.39. P(nBMA)-Br'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi	71
Tablo 3.40. P(nBMA)-Br'nin ^1H -NMR Spektrumu Değerlendirmesi	72
Tablo 3.41. P(nBMA)-Br'nin ^{13}C -NMR Spektrumu Değerlendirmesi	72
Tablo 3.42. P(iBMA)-Br'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi	73
Tablo 3.43. P(iBMA)-Br'nin ^1H -NMR Spektrumu Değerlendirmesi	74
Tablo 3.44. P(iBMA)-Br'nin ^{13}C -NMR Spektrumu Değerlendirmesi	75
Tablo 3.45. P(MMA), P(MMA)-Cl ve P(MMA)-Br'nin TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi	76
Tablo 3.46. P(MMA), P(MMA)-Cl ve P(MMA)-Br'nin Tg Değerleri	76
Tablo 3.47. P(EMA), P(EMA)-Cl ve P(EMA)-Br'nin TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi	77
Tablo 3.48. P(EMA), P(EMA)-Cl ve P(EMA)-Br'nin Tg Değerleri	78
Tablo 3.49. P(nBMA), P(nBMA)-Cl ve P(nBMA)-Br'nin TGA eğrilerinin Değerlendirilmesi	78
Tablo 3.50. P(nBMA), P(nBMA)-Cl ve P(nBMA)-Br'nin Tg Değerleri	79
Tablo 3.51. P(iBMA), P(iBMA)-Cl ve P(iBMA)-Br'nin TGA eğrilerinin Değerlendirilmesi	80

Tablo 3.52. P(iBMA), P(iBMA)-Cl ve P(iBMA)-Br'nin Tg Değerleri	80
Tablo 3.53. Polimerlerin GPC Sonuçları.....	81
Tablo 4.1. Polimerlerin TGA ve DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi	111
Tablo 4.2. Polimerlerin GPC Sonuçları.....	112
Tablo 4.3. 25°C'de 1000 Hz'de Polimerlerin Dielektrik Sabiti, Dielektrik Kayıp Faktörleri, İletkenlik Değerleri ve İletkenlik Değerleri Logaritmaları.....	113



KISALTMALARLISTESİ

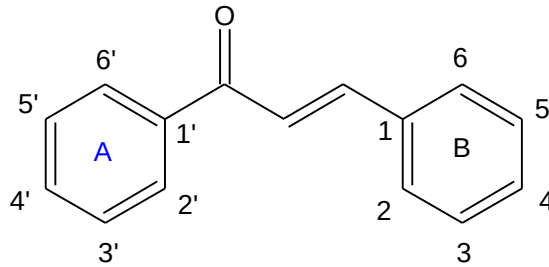
AIBN	: Azobisisobütüronitril
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HI	: Heterojenlik indisi ya da polidispersit
MeV	: Megaelektronvolt
Mn	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
Mv	: Viskozite ortalama molekül ağırlığı
Mw	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
Mz	: z- ortalama molekül ağırlığı
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
P(MMA)-Cl	: Poli(metilmetakrilat), ATRP ile sentezlenen
P(EMA)-Cl	: Poli(etilmetakrilat), ATRP ile sentezlenen
P(nBMA)-Cl	: Poli(n-bütilmetakrilat), ATRP ile sentezlenen
P(iBMA)-Cl	: Poli(izo-bütilmetakrilat), ATRP ile sentezlenen
P(MMA)-Br	: Poli(metilmetakrilat), ATRP ile sentezlenen
P(EMA)-Br	: Poli(etilmetakrilat), ATRP ile sentezlenen
P(nBMA)-Br	: Polin-bütilmetakrilat), ATRP ile sentezlenen
P(iBMA)-Br	: Poli(izo-bütilmetakrilat), ATRP ile sentezlenen
P(MMA)	: Poli(metilmetakrilat)
P(EMA)	: Poli(etilmetakrilat)
P(n-BMA)	: Poli(n-bütilmetakrilat)
P(i-BMA)	: Poli(izo-bütilmetakrilat)
SRP	: Serbest Radikalik Polimerizasyonu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
S1	: 1-(1-Benzofuran-2-il) etanon
S2	: 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on
S3	: 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil bromasetat
S4	: 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil klorasetat

1.GİRİŞ

Polimer birçok molekülün kimyasal bağlar ile düzenli bir şekilde bağlanarak meydana getirdikleri yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimer Latince bir sözcük olan “Poly”: çok “meros”: birim kelimelerinin bir araya gelmesi ile türetilmiştir. Polimer çok sayıda monomer’in bir araya gelmesi ile oluşan büyük moleküllerdir. Polimerik malzemeler günümüzde insan hayatı için önemli bir görev almaktadır. Polimerik malzemelerin üretimi günden güne çoğalmaktadır. Polimerler oyuncak malzemeleri, tekstil malzemeleri, yalıtım malzemeleri, uzay araçları, otomobil parçaları, atık ve temiz su boruları, kapı pencere malzemeleri, elastomerler, köpükler, yapıştırıcılar ve pek çok ambalaj malzemeleri gibi birçok alanda temel madde olarak kullanılmaktadır. Polimerler ve davranış yapıları başta kimya, tıp, fizik, biyoloji, biyoteknoloji, biyomühendislik, matematik, elektronik mühendisliği gibi birçok alanda etkisini hızla hissettirmektedir. Polimerler özellikleri bakımından, kimyasal yapılarına göre, ısısal davranışlarına göre, bileşiklerin kaynağına göre, tekrar eden birimin bileşimine göre, polimerleşme yöntemlerine göre, mekanik özelliklerine göre, polimer zincirinin şekline göre ve monomer çeşitlerine göre sınıflandırılırlar [1].

1.1. Kalkonlar ve Kalkon İçerikli Polimer Hakkında Genel Bilgi

Kalkon bileşikleri flavonoid ailesinin heterosiklik C halkasına sahip olmayan üyelerinden bir tanesidir. Flavonoidlerin ana yapısındaki propan zinciri üzerinde α,β -doymamış karbonil grubunun bulunması veya diğer bir ifade ile bir çift bağ ve bir keton grubunun bulunması kalkonları meydana getirir. Kalkon 1,3-diaril-2-propen-1-on yapısında olan bütün bileşikler için kullanılır. Kalkon bileşiklerinin yapısındaki iki halkadan keton grubuna komşu olan halka **A** ile simgelenir ve karbonlar numaralandırılırken üssü(′) numaralar kullanılır. Öteki aromatik halka ise **B** ile simgelenir ve normal numaralandırılır [2].



Şekil 1.1. Kalkonun yapısı ve gösterimi

Kalkonların doğada bulunan yenilebilir bitkilerde ve meyvelerde bulunduğu ve sağlık açısından çok yararlı bileşikler olduğu bilinmektedir. Bitkilerden ve meyvelerden ekstraksiyon gibi yöntemler ile alınabildikleri gibi kimyasal olarak da sentezlenebilmektedir. İçeriklerinde heteroatom ihtiva eden halkalı bileşikler ve türevleri ziraat ve tıp gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Reaktif fonksiyonel gruplar içeren polimerler endüstriyel ve akademik olarak büyük öneme sahiptirler. Nedeni ise sentezlerinin spesifik uygulamalarda arzu edilen makromoleküllere sahip olmak için polimer yapısı temelde modifikasyona uyumludur. Fotopolimerler, fotoduyarlı ve makromoleküler grubun özellikleri göz önünde bulundurularak kullanılırlar. Kalkon, timin, ve kumarin gibi fotokrosslink olabilen fonksiyonel gruplara sahip polimerler, fotolitografi, non-lineer optik materyal, mikroelettronik, likit kristal materyaller ve elektrofotografik kaplama alanlarında teknolojik önemlerinden dolayı polimer dünyasında aktif bir araştırma alanı olmuştur [3].

Kalkon bileşikleri ve türevleri fotokimyasal ve fotofiziksel davranışlarından ötürü tıp ve organik alanlarında dikkat çekmektedir. Kalkon halkası ihtiva eden bir çok doğal ve sentetik bileşik görünür bölgede oldukça geniş bir floresans ve biyolojik aktiviteye sahiptir. Kalkon ve türevleri UV ve görünür bölgede çok güçlü floresans özellik gösterdiklerinden dolayı ticari olarak da mavi ışık bölgesinde kullanılır. Kalkon ve türevlerini içeren polimerler 250-400 nm dalga boyu aralığında UV absorplayıcı özelliklerinden dolayı önemli ticari bir potansiyele sahip olabileceği tahmin edilmektedir [3].

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile alakalı yapılmış olan çalışmalarda genel olarak dielektrik kayıpların ve dielektrik sabitinin frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri ölçülmektedir. Polimerlerin dielektrik sabitleri genel olarak 2'den büyük ölçülmüştür, frekans ve sıcaklıkla değişmektedir. Polar grup içeren polimerler genellikle dielektrik özellik gösterirler. Polimerlerin dielektrik özellikleri dielektrik sabiti ile karakterize edilir. Dielektrik kavramı bir malzemenin polarizasyon derecesini de göstermektedir. Polarizasyon derecesi malzemede meydana gelen ve dış elektrik alanın etkisiyle yönelen dipollerin yoğunluğu ve büyüklüğü ile bağlantılıdır [3].

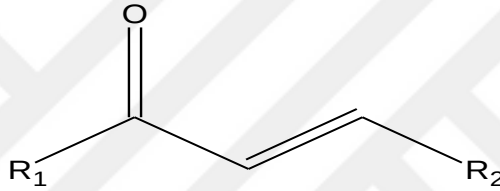
1.2. Kalkon Bileşikleri ve Kalkon İçerikli Polimerlerle İlgili Literatür Çalışmaları

Lunardi ve arkadaşları tarafından 2003 yılında yapılan bir çalışmada kalkon ve türevlerinin doğada bulunan yenilebilir birçok faydalı bitkinin yapısında bulunduğu ve

doğal ve sentetik olan kalkonların geniş bir biyolojik aktiviteye sahip oldukları sonucuna varmışlardır [4].

Fayed, Awad ve grubunun 2004 yılında yaptıkları bir çalışmada ki sonuçlara göre kalkonlar tıbbi tedavilerde kullanım alanlarının yanında polimerlerde UV-absorpsiyon filtreleri olarak, farklı türlerdeki optik materyallerde, yiyecek sanayisinde, holografik kayıt teknolojileri gibi daha bir çok farklı alanlarda da kullanılmaktadır [5].

Lin ve grubu tarafından 2002 yılında yapılan bir çalışmada bir dizi kalkon ve flavonoid türevlerinin bulaşıcı ve öldürücü bir hastalık olan tüberküloza karşı aktivitelerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonunda iki kalkon türevinin (A ve B)ve dört kalkon tipi bileşiğin(C, D, E ve F) tüberküloz bakterisine karşı % 90'dan fazla inhibisyon gösterdiği tespit edilmiştir [6].



Şekil 1.2. Kalkon türevi molekülün gösterimi

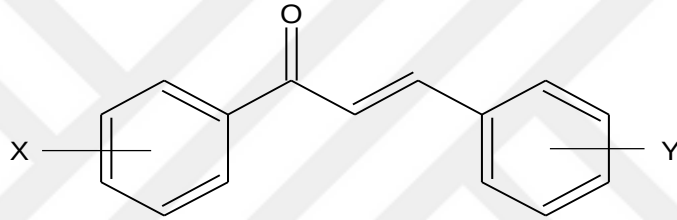
Tablo 1.1.Tüberküloz bakterisine karşı inhibisyon gösteren bazı kalkon türevleri

Bileşik	R ₁	R ₂	12.5 mg/ml'de % İnhibisyon aktivitesi
A	4-Florofenil	3-piridin-3-yl	98
B	3-Hidroksifenil	Fenantren-9-yl	97
C	Furan-2-yl	3-Fenil	96
D	Piridin-3-yl	Fenantren-9-yl	96
E	2-Hidroksifenil	3-İyodofenil	92
F	2-Hidroksifenil	3-Klorofenil	90

Indira ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada kalkon türevlerinin UV ışını çok iyi geçirdiklerini ve iyi kristallenme özelliklerini farketmişlerdir. Yapısında kalkon grubu içeren polimerler UV ışığa maruz kaldıklarında çapraz bağlı polimerlere dönüşürler ve bu polimerler negatif fotorezist malzeme olarak kullanılır. Kalkon grubu içeren polimerler iyi bir çözünürlüğe, film oluşturma yeteneğine, yüksek fotoduyarlılığa,

fotokrosslink olduktan sonra çözücülere karşı dirence ve termal olarak kararlılığa sahiptirler [7].

Koteswara ve arkadaşları 2004 yılında yapmış oldukları bir çalışmada 2'-oksijenlenmiş kalkon türevlerinin labaratuvar ortamında insan tümör hücrelerine (Jurkat, U937) ve sağlıklı hücrelere (PHA uyarılmış birincil çevresel tek çekirdekli kan hücreleri) karşı sitotoksik etkilerini incelemişlerdir. İncelenen kalkon türevleri arasında Tablo 1.2. 'de görülenlerin Jurkat hücre kültürüne karşı ve U937 hücre kültürüne karşı önemli derecede inhibitör etkisi gösterdiği belirlenmiştir. Bu kalkon türevlerinin sağlıklı hücreler üzerinde de inhibisyon etkisi gösterdiği belirlenmiş fakat tümör hücreleri ile IC₅₀ (%50 inhibisyon konsantrasyonu) sonuçları karşılaştırıldığında sağlıklı hücreler için bu değeri daha fazla olduğu görülmüştür [8].



Şekil 1.3. 2'- Oksijenlenmiş Kalkon Türevlerinin gösterimi

Tablo1.2. 2'- Oksijenlenmiş Kalkon Türevlerinin Jurkat ve U037 Tümör Hücrelerine Karşı İnhibisyon Aktiviteleri

X	Y	IC ₅₀ (Jurkat)	IC ₅₀ (U937)
2,4,6-OCH ₃	-	2,5 µM	6,7µM
2-OH-4, 6-OCH ₃	2,3-OCH ₃	1,7 µM	1,5 µM
2-OH-4-OCH ₃	2,5-OCH ₃	3,2 µM	16 µM
2-OH-3,4-OCH ₃	2,3,4-OCH ₃	5,3 µM	5,3 µM

Nam ve arkadaşlarının 2003 yılında yapmış oldukları çalışmada kalkon bileşiklerinin pek çok farmakolojik özellikleri yanında sitotoksik (hücre üzerindeki zehir etkisi) etkilerinin de olduğu gözlenmiştir. Yapılan bu çalışmada birkaç 2',5'-dihidroksikalkon türevinin tümörlü hücre kültürlerine (B16 Fare Cilt Tümörü, HCT 116 İnsan Kalın Bağırsak Kanseri Hücresi, A31 İnsan Epitelyum Tümörü) karşı ve insan göbeğine ait damarlı endotel hücrelerine (HUVEC) karşı sitotoksik etkileri incelenmiştir. İncelenen kalkon bileşiklerinden bir kaçının düşük mikromolarda IC₅₀ değerleri sadece tümörlü hücrelere karşı değil aynı zamanda HUVEC' e karşı da önemli sitotoksik seçicilik

gösterdiği belirlenmiştir. Yeni kan damarlarının endotel hücrelerinden oluşumu (anjiyogenez) katı tümör gelişiminin bir ön koşuludur. Anjiyogenezin inhibisyonu gelişmeyi ve kanserli tümörlerin artmasını engelleyecektir. Bu sonuçlardan yola çıkarak kalkonların potansiyel anjiyogenez inhibitörü olabileceği anlaşılmıştır [9, 10].

R. Santhi ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada, 3-metakriloil-okso-stiren-4-metilfenil keton (MSMPK) ve metilmetakrilatın farklı oranlarda kopolimerleri 70°C’ de serbest radikalik polimerizasyon metodu ile başlatıcı olarak da benzoil peroksit kullanmak sureti ile etilmetil keton çözücüsünde sentezlemişlerdir. Reaksiyonlar soucunda meydana gelen polimerleri karakterizasyonunda UV, FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopik yöntemleri kullanılmıştır. Kopolimer bileşimleri ¹H NMR spektroskopisi kullanılarak tespit edilmiştir. Monomer reaktivite oranları Finemann-Ross (r_1 : 0,9439 ve r_2 : 0,3656), Kelen-Tudos (r_1 :0,9726 ve r_2 :0,4172), doğrusallaştırma oranları kullanılarak hesaplanmıştır. RREVM (r_1 :0,9043 ve r_2 :0,3901) programı kullanılarak değişkenleri doğrusal olmayan bir hata modu (EVM)’ nin yanında Kelen-Tudos (r_1 : 0,9731 ve r_2 : 0,4055) genişletilmiştir. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılarak polimerlerin molekül ağırlığı (M_w ve M_n) ve polidispersitide değerleri hesaplanmıştır. Kopolimer çözeltilerinin termal kararlılığının MSMPK’nın derişimiinin artışı ile yükseldiği gözlenmiştir. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları azot atmosferi altında DSC ile ölçülmüştür. Pendant kalkon kısımlarına sahip polimerlerin fotoreaktiviteleri kloroform çözeltisinde incelenmiştir [11].

Selvam P. ve Nandunjan S. 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada yeni akrilamid monomeri olan 4-akrilamidfenil-2,3-benzostiril keton (APBSK) ve 4-akrilamidfenil-4-N,N-Dimetilstiril keton (APDSK)’ nın serbest radikalik polimerizasyon gruplarına ve ışık ile çapraz bağlanabilme özellikli fonksiyonel gruplara sahip olduğu belirlenmiştir. Bu fonksiyonel gruplar trietil amin ortamında akriloilklorit ile birlikte amino kalkonlar ile ilgili reaktiflerle sentezlenmiştir. Monomerler serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak 70°C’ de metil etil keton çözücüsünde polimerleştirilmiştir. Polimerlerin kimyasal yapılarının karakterizasyonunda UV, FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopik yöntemleri kullanılmıştır. Polimerlerin bir çok polar aprotik ve klorlu çözücülerde çözünabilirliği tespit edilmiştir. Fakat alfatik ve aromatik hidrokarbonlarda ve alkollerde çözünemediği tespit edilmiştir. Polimerlerin molekül ağırlığı jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlenmiştir. Polimerlerin camsı geçiş

sıcaklıkları DCS ile belirenmiştir. Polimerlerin ışık duyarlılıkları farklı çözücüler varlığında ve farklı konsantrasyonlarda kros olmaya karşı incelenmiştir [12].

Tamilvanan ve grubu 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada metakrilat monomerleri, 4-metakriloil-ox-fenil-4-florosteroil keton ve 4-metakriloil-oso-fenil-4-etilsteroil ketonun fotoçapraz bağlı reaksiyonları serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile oluşan reaksiyonlar trietilamin varlığında metakriloil klorür ile hidroksi kalkonlar sentezlemişlerdir. Monomerler, 70°C'de etilmetil keton (EMK) çözücüsü ile benzoil peroksit başlatıcısı ile polimerleştirilmişlerdir. Polimerlerin kimyasal yapılarının karakterizasyonunda UV, FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopik yöntemleri kullanılmıştır. Polimerlerin termal kararlılıkları azot atmosferinde TGA ile ölçülmüştür. DSC ile de polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ölçülmüştür. Sentezlenen polimerlerin fotoçapraz bağlanması çözeltilerde incelenmiştir ve polimerler 10-15 dk içerisinde çapraz bağlanmıştır [13].

Rehab ve Salahuddin tarafından 1988 yılında yapılan bir çalışmada kalkon yan grupları içeren hekzametilen homopolimer ve kopolimerlerin fotoreaktivitesi incelenmiştir. Sentezlenen polimerlerin çapraz bağlanma oranları ve kimyasal omurga yapıları farklı çözeltilerde, farklı derişimlerde, farklı sıcaklıklarda ve farklı koşullar altında ölçülmüştür. Sentezlenen monomer ve polimerlerin kimyasal yapılarının karakterizasyonunda UV, FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopik yöntemleri kullanılmıştır. Polimerlerin moleköl ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi ile ölçülmüştür. Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ile azot atmosferi altında ölçülmüştür [14].

Zhicheung Xu ve arkadaşları 2004 yılında yaptıkları çalışmada 4-dimetilamino-2,5-dihidroksikalkon (DMADHC) bileşiğinin moleköl arası yük transfer (ICT) proplarının spektral ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Aynı zamanda kararlı durum absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi kullanılarak farklı çözücülerde de incelenmiştir [15].

B. Hoo. Lee ve arkadaşları tarafından 2003 yılında yapılan bir çalışmada spiropiran boyası ile kalkon içerikli polimerlerin fotokromik renk giderimi oranı kalkon birimleri arasında [2p⁺2p] fotosiklokatalizma sayesinde başarılı bir şekilde sağlanmıştır. Kinetik ölçüm, spiropiran türlerinin renkli merokyanin kromofor fotostabilitesini ıspatlamak için yapılmıştır. Kalkon grubu ihtiva eden kalkon-epoksi polimer sisteminin en etkili UV ışınlama ve daha sonra sterik engelden dolayı bozunma davranışları geciktirdiği ıspat edilmiştir [16].

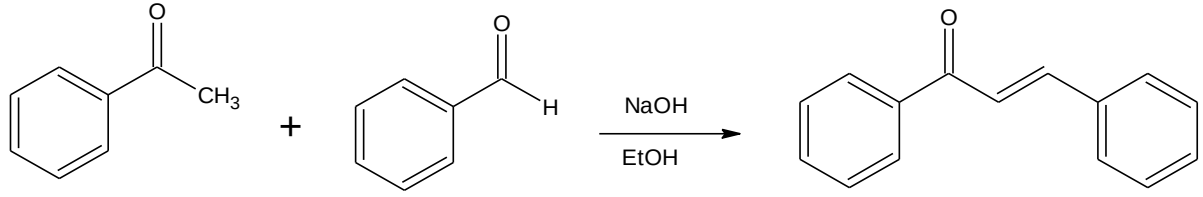
Choi ve Joon Oh tarafından 2002 yılında yapılan bir çalışmaya göre metakrilik asit ile diepoksida bileşiğinin reaksiyonu ile ana zincirinde bir kalkon hidroksi grubu içeren ışığa duyarlı oligomer sentezlenmiştir. Kalkon, epoksi oligomerik bileşik 4,4-dihidroksi kalkon ve epiklorhidrin ile sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen kalkon oligomerinin ışığa karşı duyarlılığı UV ışınlarına maruz bırakılarak UV-Vis emme ve infrared spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. UV ışık altında fotodimerleşme davranışları araştırılmıştır [17].

Koon Hima ve arkadaşları tarafından 1998 yılında yapılmış olan bir çalışmaya göre kalkon grup içeren yeni spiroxazine polimer hazırlanmış olup fotokromik davranışları UV-Vis emme ve infrared spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen bu polimerlerde fotoçapraz bağlanma sebebi ile dekolarizasyon etili yavaşlama gösterdiği anlaşılmıştır [18].

Sivakumar ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada kalkon içerikli yüksek yoğunluklu polietilen, düşük yoğunluklu polietilen, polipropilen ve poliüretan ile kaplanmış bakteriler üretmiştir. Yüzeydeki kalkonun varlığı taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektroskopu ile belirlenmiştir. Kaplı yüzeylerde bakterilerin bağlanma özelliklerinin azaldığı incelenmiştir. Bakterilerin poliüretan yüzeyinde en yüksek, düşük yoğunluklu polietilen yüzeyinde en düşük olduğu belirlenmiştir. Kalkonların bakteri membranına zarar verdiği tespit edilmiştir. 24 saat içerisinde her iki mikroorganizmanın hidrofobitesisi va kaplanmış polimerik yüzeyin pürüzsüzlüğü arasında ki ilişki açıklanabilmektedir. Polimerin yüzeyindeki pürüzsüzlüğün ve mikroorganizmanın hidrofobitesisindeki artış, CFU oranları ile birlikte pozitif ve negatif olarak açıklanmıştır. Kalkon içerikli polimerlerin daha yeni biyolojik materyallerin keşfinde kullanılabileceği belirlenmiştir [19].

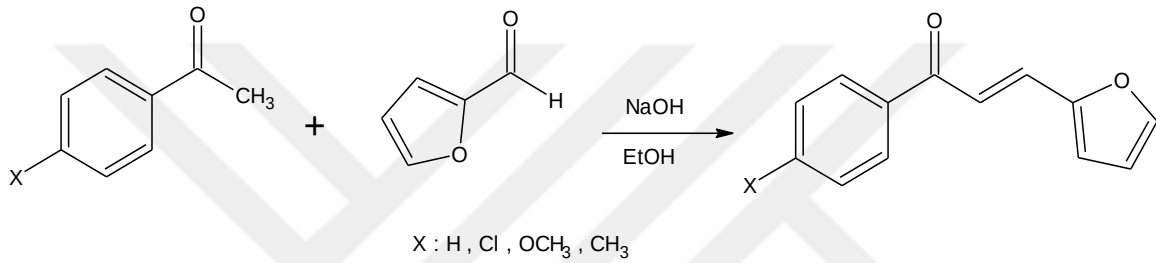
1.3. Kalkonların Sentez Yöntemleri

Kalkonların sentezlenmesinde kullanılan en geleneksel yöntem Claisen-Schmidt kondenzasyonudur. Bu yöntemin temelinde bazik ortamda asetofenon ve benzaldehit türevlerinin reaksiyonuna dayanır. Aldehit ve ketonun etanol veya metanol içerisinde çözülerek NaOH veya KOH gibi bir baz etkileşmesi ile yapılan sentez yöntemidir.



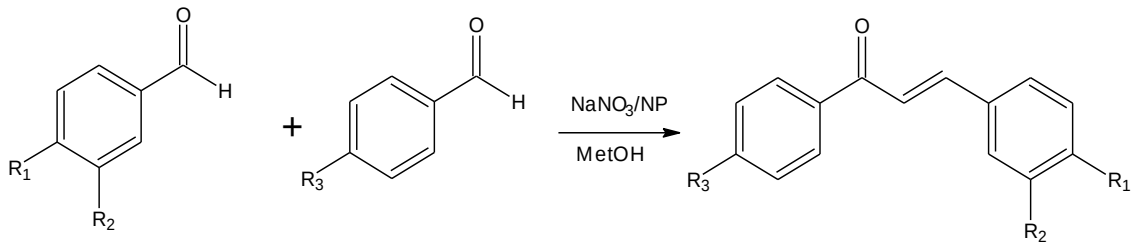
Şekil 1.4. Claisen-Schmidt kondenzasyonu genel reaksiyon şeması gösterimi

Babu ve arkadaşları 1997 yılında yaptıkları bir çalışmada, furaldehit ve asetofenonu kuru etanol içinde katalitik ölçüde NaOH varlığında mikrodalga ışını (210 watt) altında % 88 ile % 95 arasında verimle 2 dk gibi kısa bir sürede sentezlenmiştir [20].



Şekil 1.5. Kalkon türevlerinin mikrodalga ile sentezinin gösterimi

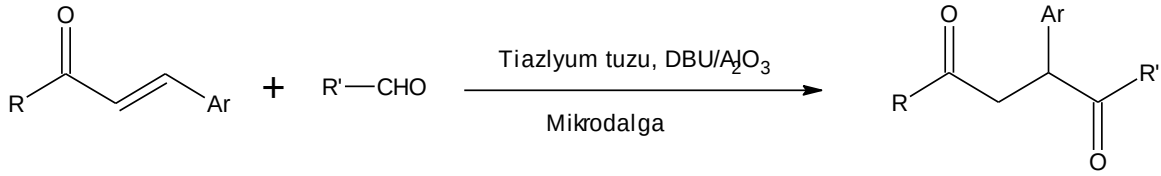
Sebti ve arkadaşları yapmış oldukları iki adet çalışmadan birincisinde, asetofenon ve benzaldehit bileşiklerini metanol içerisinde ve katalitik miktarda doğal fostaf katkılı NaNO₃/NP ile reaksiyona sokarak ikincisinde ise doğal fosfat katkılı LiNO₃/NP ile reaksiyona sokarak yeni bir sentez yöntemi ile yüksk verimli kalkon bileşiklerini sentezlemişlerdir [21].



Şekil 1.6. Kalkon türevlerinin doğal fosfat katkılı kataliz ile sentezi

Lin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada alkol içerisinde karıştırılmakta olan asetofenon ve benzaldehit bileşiklerine % 60'lık KOH çözeltisi damla damla ilave ettikten sonra, oluşan karışım 2 gün boyunca 0 °C'de reaksiyon yürütülmüştür. Daha sonra bu karışım su ile seyreltilerek asetik asit ile asitlendirilmiştir. Çöken kalkonlar etanolde kristallendirilmeji sureti ile saflaştırılmıştır [6,22].

Yadav ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada bir tiazonyum tuzu, DBU ve Al_2O_3 'den oluşan katı destekli reaktif sistemi yardımı ile α , β doymamış karbonil bileşiklerine mikro dalga ışık altında aldehit bileşiklerini bağlamayı başarmıştır [23].



Şekil 1.7. Mikrodalga yöntemi ile 1,5-diketon sentezi gösterimi

1.4. Polimerler

Çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlı çeşitli yapı birimlerinden oluşan, molekül ağırlıkları binlerden milyona kadar değişebilen büyük moleküllerden (makromoleküller) meydana gelen maddeler polimer denir.

Polimerlerin çıkış maddeleri monomer olarak adlandırılır. Polimerlerin tekrar eden birimlerine mer adı verilir. 10 ile 15 arasında mer taşıyan maddelere oligomer denilir. Aynı cins monomerlerin bir araya gelerek oluşturdukları polimerlere homopolimer denilir. Polietilen, polivinilklorür, polimetilmetakrilat, polistiren birer homopolimer örneğidir. İki farklı monomerin bir araya gelerek oluşturdukları polimerlere kopolimer denilir.

1.4.1. Homopolimer ve Kopolimer

Homopolimer, sadece bir cins monomerin polimerleştirilmesi ile meydana gelen polimerlerdir.

Polimetilmetakrilat, polietilmetakrilat, polistiren, polivinil klorür benzeri polimerler homopolimerdir.

Kopolimer, birbirinden farklı iki veya daha fazla monomerin polimerleştirilmesi sonucunda oluşan polimerlerdir [24].

Kopolimerler, monomerlerin diziliş sıralarına göre dört gruba ayrılırlar. Örnek olarak;

A ve B iki aynı cins monomer olmak üzere;

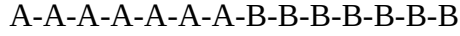
1. Gelişi güzel kopolimer iki farklı cins olan A ve B monomerlerinin polimer zinciri boyunca dağınık bir şekilde sıralanmaları ile oluşan kopolimer:



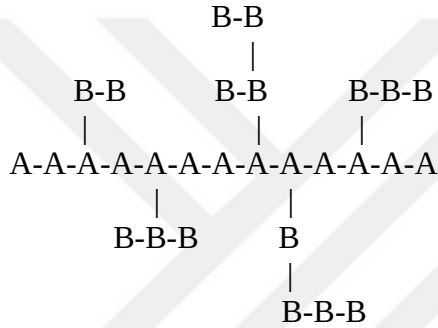
2. Ardışık(alternatif) kopolimer A ve B monomerlerinin polimer zinciri boyunca ardı ardına dizilerek oluşan polimerler;



3. Blok kopolimerler, yani A monomerlerinden oluşan polimer bloklarının B monomerlerinden oluşan polimer bloklarına bağlanması şeklinde sentezlenmiş polimerlerdir.



4. Blok kopolimerleşmenin farklı bir şekli de Aşı(Graft) Polimerizasyonu'dur. A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden meydana gelen oligomerlerin aşılması ile oluşur. Böylece "dallı kopolimer" meydana gelmiş olur.



1.5. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, farklı özelliklere sahip olduklarından dolayı sınıflandırmaları da farklı şekillerde yapılabilir. Bunlardan en önemli sınıflandırma şekilleri aşağıdaki gibidir [24].

- Doğada bulunabilirliği ve sentez yöntemine göre (doğal - yapay)
- Organik ve inorganik oluşlarına göre (organik - inorganik polimerler)
- Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül)
- Isısal davranış biçimlerine göre polimerler (termoplastik - termosetting)
- Sentezleme tepkimelerinin şekillerine göre (basamaklı - zincir)
- Zincirlerin fiziksel ve kimyasal yapılarına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf polimerler)
- Zincirlerin yapılarına göre (homopolimer - kopolimer)

1.6. Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer moleküllerinin sentezlenmesi için değişik prosesler kullanılır [24]. Bu prosesler aşağıda sıralandığı gibidir;

A. Çözelti Polimerizasyonu

- B. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu
- C. Süspansiyon Polimerizasyonu
- D. Emülsiyon Polimerizasyonu

1.6.1. Çözelti polimerizasyonu

Ortamda monomer, başlatıcı ve        bulunması ile başlayan polimerleşme şeklidir. Çözelti polimerizasyonunda        seçimi çok önemlidir.       n n seçimi yapılırken hem monomeri hem de oluşan polimeri iyice     nebilecek şekilde yapılmalıdır. Polimerleşme işlemi kondensasyon veya katılma biçiminde yürütülebilir. Çözelti polimerizasyonunda       n n sürekli hareket etmesi nedeni ile ısı transferi oldukça kolay gerçekleşir ve polimerleşme ısısı reaksiyon ortamından kolaylıkla uzaklaştırılıp ortam sıcaklığının yükselmesi engellenmiş olur. Fakat reaksiyonda kullanılan       , polimerik radikal ile transfere gerçekleştiriyorsa, polimerin ortalama molek l ağırlığı k   lmiş olacağından bu yönden bir sıkıntı ortaya çıkar. Böyle bir durumda        tercih ederken       n n transfer sabitinin düşük olmasına özellikle  zen gösterilmesi gerekmektedir.

1.6.2. Kütle (yığın veya blok) polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonda monomer ortamına uygun bir başlatıcı koyulduktan sonra, belirli bir sıcaklık ve basınç altında polimerleştirme yapılır. Kütle polimerizasyonunun kendince en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin meydana gelebiliyor olmasıdır.

Kütle polimerizasyonu sonucunda meydana gelen ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma vb. işlemleri gerektirmez direk olarak satışa sunulacak durumdadır. Ayrıca diğer polimerizasyon yöntemlerine göre daha ucuz bir yöntemdir. Bu yöntem ekonomik olan makine ve teçhizat ile yapılabil-diğinden dolayı basit ve ucuz bir proses olarak değerlendirilmektedir. Kütle polimerizasyonunun olumsuz bir yönü ise ortamda açığa çıkan ısıнын kolaylıkla uzaklaştırılamamasıdır, dolayısı ile sıcaklık kontrolünün zor olmasıdır. Bu duruma özellikle radikal polimerizasyonunda  zen gösterilmelidir. Bu tarz polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir. Yüksek molek l ağırlığına sahip polimer moleküllerinin hemen oluşmasından dolayı ortamın viskozitesinin hızlı bir şekilde artmasına neden olur. Sıcaklığı kontrol edebilmek oldukça zorlaşır.

1.6.3. Süspansiyon (boncuk) polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonun da ilkönce başlatıcı monomerin içerisinde çözülür daha sonra su eklenir ve hızlıca karıştırma işlemi yapılarak monomerin suda süspansiyonu oluşturulur. Oluşan damlaların boyutları 0.01-0,5 cm çapındadır. Partiküllerin boyutları kullanılan stabilizatörün cinsine ve ortamın karıştırılma hızından etkilenecek değişir. Süspansiyon polimerizasyonunda monomerde çözülebilecek özellikte başlatıcılar (benzoil peroksit, Azobisisobutüronitril (AIBN)) kullanılır. Süspansiyonun kararlı olması ve oluşan polimer moleküllerinin birbirlerine yapışmasını engellemek için ortama suda çözülebilen (karboksimetil/selüloz, toz şeklinde potasyum karbonat, polivinil alkol gibi) stabilizatörler kullanılır. Bu yöntemde polimerizasyon ısısı ortamda bulunan su tarafından emilir ve kolaylıkla sıcaklık kontrolü sağlanmış olur. Polimerler çok küçük parçacıklar halinde elde edildiğinden dolayı paketlenmeye, işlemeye çok müsaittir. Bu yönlerinden dolayı süspansiyon polimerizasyonu diğer polimerizasyon yöntemlerinden üstünlük gösterir ve sanayide yoğun bir şekilde kullanılır. Stiren, vinil klorür, vinil asetat, metilmetakrilat, etilmetakrilat gibi monomerler bu yöntemle polimerleştirilebilir [25].

1.6.4. Emülsiyon polimerizasyonu

Kauçuk türüne benzere bazı bitkilerinin öz suları (lateks) doğal bir emülsiyon sistemine örnektir. Kauçuk özsuyunda, poliizopren molekülleri, su içerisinde bulunan süt gibi kolloidal bir dispersiyon halinde dağınmış vaziyettedir. Bu polimerizasyon yönteminde, emülsiyon ortamı (dispersiyon fazı) olarak, genel olarak su kullanılır. Monomerler emülsiyon etkisi gösteren bir madde yardımı ile bu ortam içerisinde dağılır. Başlatıcı seçimi yapılırken suda çözünen bir madde tercih edilir. Başlatıcı emülsiyon sağlayıcı yüzey aktif bir madde olarak, molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içermektedir. Örnek olarak polimerlerin molekül ağırlıklarını denetlemeyi sağlamak amacı ile zincir transfer yapıcı olarak hidroperoksit-demir (II) iyonlarının redoks sisteminden yararlanılabilir. Emülsiyon yapıcı olarak kullanılan maddenin moleküllerinin çoğunluğu, misel diye adlandırılan küçük kolloidal tanecikler oluşturmak için toplanır. Küçük bir kısmı ise suyun içerisinde moleküler halde çözünür. Çözeltideki bulunan emülsiyon yapıcı moleküller ile misel tanecikleri arasında dinamik olarak bir denge bulunur. Emülsiyon yapıcı madde miktarı monomere oranla artırılır ise daha ufak boyutlarda fakat çok daha fazla sayıda misel tanecikleri oluşur [25]

1.7. Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomerlerin polimerizasyon reaksiyonları iki farklı yolla yapılır.

1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

2. Katılma Polimerizasyonu

a) Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

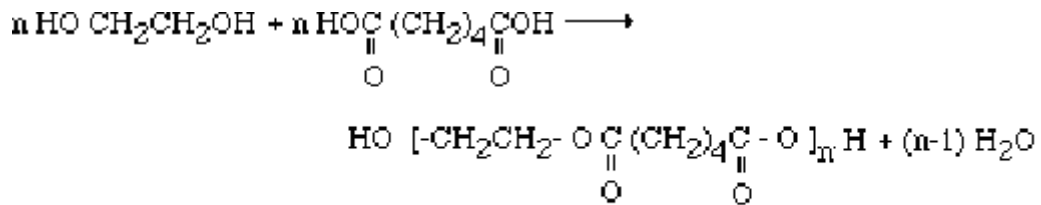
b) İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu

c) Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu (CRP)

1.7.1. Kondenzasyon polimerizasyonu

Bu tarz polimerizasyonlara basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denilir. Bu tarz reaksiyonlarda iki ya da daha çok fonksiyonel gruba sahip moleküller birbirlerine kondenzasyon polimerizasyonu yöntemi ile bağlanarak daha büyük molekülleri meydana getirirler. Reaksiyon esnasında genel olarak su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Kondenzasyon Polimerizasyonunda zincirler basamak basamak büyür. Adım adım polimerin ortalama molekül ağırlığı yükselir. Polimerizasyon reaksiyonunun sonlanmasına yaklaşırken zincir boyları son halini alır. Kondenzasyon polimerizasyonunda yürüten reaksiyonlar çift yönlüdür yani tersinir reaksiyonlardır. Reaksiyon esnasında ürünlerin ortamdan uzaklaştırılması reaksiyonu polimer yönüne doğru kaydırır. Kondenzasyon Polimerizasyonunda fonksiyonel grupları eşdeğer miktarlarda kullanılırsak yüksek molekül ağırlıklarına ulaşabiliriz (50.000-60.000). Bazen de ara yüzey kondenzasyonu ile çok daha büyük molekül ağırlıklarına ulaşmak mümkün olmaktadır.

Poli (etilen adipat) poliesterin meydana gelmesi bu tarz reaksiyonlara bir örnek olarak gösterilebilir.



Şekil 1.8.Kondenzasyon polimerizasyonu örnek sentezi gösterimi

Bu reaksiyon sonucunda etilen glikol ile adipik asit monomerleri polikondenzasyona uğramışlardır. Poliester köşeli parantez içindeki birim polimer

zincirinde tekrarlanmaktadır. Aynı zamanda buna “tekrarlanan birim” de denir. Tekrarlanan birimin formülü reaksiyona giren monomerlerinkinden farklıdır. Yukarıda yürüyen reaksiyon bütün fonksiyonel gruplar tükeninceye kadar devam. Aynı zamandabu reaksiyon bir denge reaksiyonudur. Yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girenler ile reaksiyon ürünlerinin miktarları ayarlanarak reaksiyon istenilen yöne yürütülebilir.

1.7.2. Katılma polimerizasyonu

1.7.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu

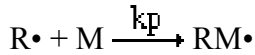
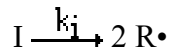
Serbest radikal ya da radikal, bir veya daha fazla sayıda çiftleşmemiş elektron çiftine sahip atom ya da atom gruplara denir. Radikaller pozitif veya negatif yük bulundurmamalarına rağmen, ortaklanmamış elektron çifti ve tamamlanmayan oktetden ötürü çok etkin moleküllerdir. Radikaller yüksek enerjili, fazlaca etkin, az ömürlü ve izole olmayan ara ürünlerdir [26].

Serbest radikal polimerizasyonu başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarını içeren bir zincir reaksiyonudur. Reaksiyonun başlaması için bir radikal başlatıcı yardımı gereklidir.

1.7.2.1.1. Başlama basamağı

Reaksiyon radikal başlatıcının bir monomer ile reaksiyona girerek aktif merkez oluşturması ile başlar. Bu merkez aktivitesini belirli bir süre devam ettirerek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar.

[I] bir başlatıcı molekülünü temsil etmek üzere başlama reaksiyonu,



Şeklinde olur. Burada I ve R• sırasıyla başlatıcı ve radikali temsil eder, M ve RM• sırasıyla monomer ve radikali temsil eder, k_i ve k_p de ilgili hız sabitlerini temsil eder.

İlk radikalın oluşum hızı; r_i = 2 k_i [I] ve ilk polimerik radikalın oluşum hızı ise; r_p = k_p [R•] . [M] formülleri ile hesap edilebilir.

1.7.2.1.1.1. Başlatıcılar

Serbest radikalik polimerizasyon yönteminde genel olarak kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılardan bazıları aşağıdaki gibidir.

- A. Benzoil peroksit: Benzoil peroksit 60°C sıcaklıkta ısıtılınca iki radikal verir.
- B. Azo-bis-izobütironitril (AIBN) : 60-70°C sıcaklıkları arasında ısıtılınca iki radikal verir.
- C. Dikünil peroksit,
- D. N - Nitrosoakrilanilit,
- E. p-Brombenzen diazo hidroksit,
- F. Trifenilmetil azobenzen,
- G. Tetrafenil süksinonitril,
- H. Persülfatlar

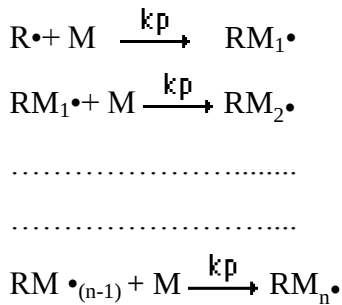
1.7.2.1.1.2. Başlatıcının etkinliği

Serbest radikalik polimerizasyonda başlatıcılar tamamen parçalanmalarına rağmen polimer zincirinde ki başlatma etkileri daha düşük olur. Bunun sebebi ise, meydana gelen radikallerin bir bölümünün çözücünün etkisiyle olduğu yerden daha ileriye yeterince çabuk difüze olamayıp birbirleri ile reaksiyona girme eğilimindedir.

Başlatıcıların parçalanabilme olasılıkları, çözücünün türü ve reaksiyon ortamındaki aktif merkezler tarafından parçalanmasına bağlıdır.

1.7.2.2. Gelişme basamağı

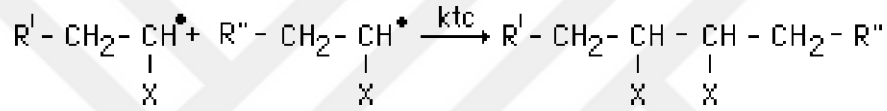
Serbest radikalik polimerizasyonunda gelişme basamağı bir serbest radikalın bir monomer molekülü ile birliktereaksiyona girmesinden aktif merkez oluşur. Monomerin hızlıca aktif merkeze katılması ile lineer bir polimer zinciri meydana gelir.



Reaksiyonda büyüyen bir aktif zincirin ortalama olarak ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir 10^{-2} - 10^{-3} saniyede oluşur. Stiren monomerleri 373°K'de sıcaklığın etkisi ile kendi kendine polimerleşir. 1650 monomerli bir zincirin 1.24 saniyede oluşabildiği hesap edilmiştir.

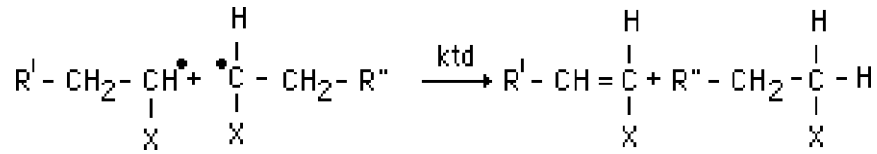
1.7.2.3. Sonlanma basamağı

Serbest radikaller, bimoleküler reaksiyon ile sonlanırlar. Çünkü serbest radikallerin radikal karakterlerinin ortadan kalkması, ortaklanmamış elektron çiftlerini başka bir elektron ile ortaklaşa kullanması ile sağlanır. Bu yönü ile sonlanma basamağında iki aktif merkezin katılması gerekir. Serbest radikallerin sonlanması farklı bir deyişle iki tek elektronun ortaklanması ya "kombinasyonla" ya da "disproporsiyonasyonla" meydana gelir.



Şekil 1.9. Kombinasyon ile sonlanma örnek gösterimi

Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden diğer radikale geçer ve iki polimer zincirinden bir tanesinin ucunda olefinik çift bağ, diğerinde ise doymuş bir bağ meydana gelir ise "disproporsiyonasyon" sonlanma meydana gelir. Bu tarz sonlanma ile iki tane polimer molekülü oluşur.



Şekil 1.10. Zincir transfer tepkimesi ile olan sonlanma örnek gösterimi

Burada R' ve R'' çok sayıda tekrar eden birim içeren polimerik bir zincirdir. Kombinasyon ile sonlanma basamağında oluşan her bir polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki adet son grup taşınmasına karşın, disproporsiyonla sonlanmada her bir polimer molekülü başlatıcıdan bir adet son grup ihtiva eder. Genel olarak bir polimerizasyon reaksiyonunda her iki sonlanma da beraberce meydana gelir. Fakat bunlardan hangisinin diğerine baskın olduğu her iki reaksiyonun etkinleşme enerjileri farkı ve

sıcaklıkları ile belirlenir. Bunlardan farklı bir şekilde aşağıdaki gibi sonlanma türleri de görülebilir.

A) Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile tepkimeye girmesiyle olan sonlanma biçimi

B) Zincir transfer tepkimesi ile olan sonlanma biçimleri;

- * Monomere Transfer
- * Polimer zincirine transfer
- * Başlatıcıya transfer
- * Çözücüye transfer şeklinde olabilir.

C) Safsızlıklarla sonlanma biçimi,

1.8. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP)

Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler çok büyük bir öneme sahiptir. Yaşayan / kontrollü polimerizasyon aşağıda ki kriterlere uygun olmalıdır.

- * Tüm monomerler kullanılsa bile ürün olarak oluşan polimer aktif uca sahip olmalıdır.
- * Molekül ağırlığı (M_n), dönüşüm ile doğru orantılı olmalı. Monomer ilave edildikçe polimerleşme tekrardan başlamalıdır ve molekül ağırlığı artmalıdır.
- * Polimerlerin molekül ağırlığı tepkime stokimiyometrisi ile kontrol edilebilmelidir.
- * Dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler üretilmelidir.
- * İkinci bir monomer eklenmesi ile blok kopolimer oluşturulabilmelidir.

Teknolojinin gelişmesi ile son yıllarda yeni kontrollü /yaşayan polimerlerin sentez şekilleri geliştirilmiştir (CRP). Bununla birlikte son yıllarda daha etkin kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyon yöntemleri geliştirilmiştir [27].

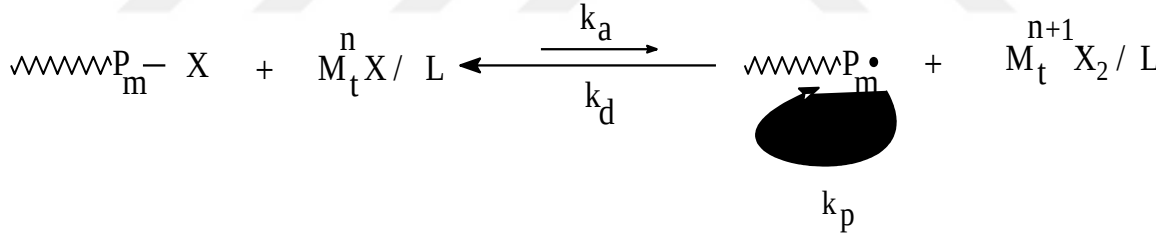
Başlıca kontrollü radikal polimerizasyon (CRP) yöntemleri aşağıdaki gibidir:

- * Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Yöntemi (ATRP) [28,29]
- * Tersinir İlave Kırılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyon Yöntemi [30]
- * Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyon Yöntemi (SFRP)
- * Nitroksit Ortamlı Polimerizasyon Yöntemi [31]
- * Dejeneratif Transfer (DT) Polimerizasyon Yöntemi

1.8.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Atom transfer radikal polimerizasyonu ile alakalı uygulamalar 1995 yılından sonra artmaya başlamıştır. Atom transfer radikal polimerizasyonu yönteminde başlatıcı olarak aktif halojen bileşikler tercih edilmektedir. Bu tarz başlatıcılar bir katalizörle birlikte kullanıldığında aktif olurlar. Bu katalizörler iki yükseltgenme basamağına sahip ve bu yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlerin radikallerle gerçekleştiği metallerin bazı ligandlarla oluşturdukları komplekslerdir. Bu gaye ile kullanılan metaller Cu, Fe, Ru, Ni, Pd ve Pt dir. Cu ve Fe belki de ucuz olduklarından dolayı daha çok kullanılmaktadır. Genel olarak bunların CuBr, CuCl ve FeCl₂ bileşikler kullanılmaktadır. Cu bileşikler için genel olarak tersiyer amin türü bileşikler ligand olarak Fe bileşikler için ise süksinik asit izofitalik asit, iminodiasetik asit gibi bileşikler tercih edilmektedir.

Metal / ligand (M_t^n-X / L) kompleksi katalizörlüğünde farklı monomerler ile atom transfer radikal polimerizasyonunun nasıl yürüdüğü aşağıda şema şeklinde gösterilmiştir. M_t^n-X / L kompleksi başlatıcıdan bir halojeni radikal olarak alır ve halojen radikali elektron vererek birleştirdiği için kompleksdeki metal yükseltgenir. $X-M_t^{n+1}-X / L$ kompleksi meydana gelir [32,33].



Şekil 1.11. Çeşitli monomerlerin ATRP mekanizması

Halojeni giden alkil halojenür bileşiği bir alkil radikali oluşturmuş olur. Bu aşamaya aktivasyon basamağı denir. Polimerizasyonun başlarındaki aşamada başlatıcı tükenmelidir. Bu alkil radikali reaksiyon ortamında bulunan monomerle polimerizasyonu başlatır[33]. Birkaç tane monomeri kattıktan sonra bu monomerik radikal $X-Cu-II / L$ kompleksinden bir daha halojeni alarak aktifliğini kaybeder. Bu aşamaya ise deaktivasyon basamağı denir. Halojeni radikal olarak kaybeden kompleksteki metal önceki elektronu geri aldığı için tekrar indirgenerek Cu-I / L kompleksine dönüşüm sağlar. Birkaç monomer daha katarak halojeni alıp aktifliğini yitirmiş olan türlerden Cu-I/L Kompleksinin tekrar halojeni önceki gibi kopararak monomerik ucu aktif hale getirmesi ile yine monomer

katmayısürdürür. Atom transfer radikal polimerizasyon tepkimesi, aktivasyon, monomer katma ve deaktivasyon basamakları üzerinden monomer tükeninceye kadar sürer. Atom transfer radikal polimerizasyon tepkimelerinde, geleneksel radikal polimerizasyona benzer şekilde sonlanma reaksiyonları yok denilebilecek kadar azdır. Polimerik radikallerin maksimum % 10 kadarının sonlanma ile yok olacağı ile alakalı bilgiler izlenmiştir. Buna göre sentezlenen polimerler tepkime ortamındaki deaktive olmuş polimerlerdir. Bunlar aktif halojenesahip oldukları için her daim bir başaltıcı gibi etki göstererek yeni monomerler katabilme özelliğine sahiptirler. Bu nedenledir ki bu tarz polimerlere yaşayan polimer de denilir. Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile elde edilen polimerlerin zamanla ortalama molekül ağırlıkları yükselir ve başlatıcı, polimerizasyonun başlama basamağında tükenip monomer katmaya başladığından dolayı genel olarak bütün zincirler kısa bir zaman içerisinde büyümeye başlar. Sonlanma da olmadığından dolayı polimerik zincir boyları birbirlerine yakındır yani meydana gelen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımı dar ve heterojenlik indisi küçük olur (H.I. = 1.05-1.7). Teorik olarak;

$$DP = \Delta [M] / [I]_0$$

Denklemi yazılabilir. Burada $\Delta [M]$, dönüşüme uğrayan monomer derişimi; $[I]_0$ başlangıçtaki başlatıcı derişimidir.

Atom transfer radikal polimerizasyon yönteminden faydalanılarak random, blok, graft, star [34] gibi değişik bileşenli ve topolojik yapıli kopolimerlerin sentezlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmış ve monomerlerin uç fonksiyonalliteleri mükemmel bir şekilde kontrol edilebilmiştir.

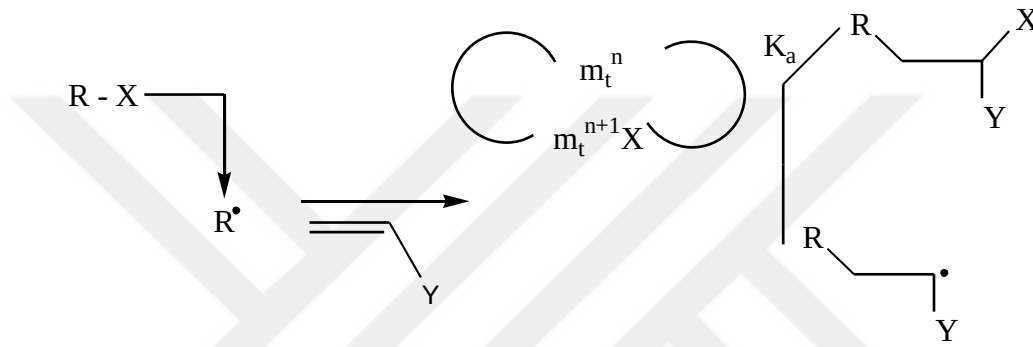
1.8.2. ATRP’de kullanılan bileşikler

1.8.2.1. Monomerler

Çeşitli monomerler Atom transfer radikal polimerizasyonu yöntemi ile yüksek bir başarı ile polimerleşir. Sentezlenen radikalleri oluşturan sübstitüentlere stiren, metilakrilat, etilmetakrilat, metilakrilamit, dienler, akrilonitril vb farklı monomerler örnek olarak verilebilir. Halka açılma polimerizasyonun olması da muhtemeldir. Son dönemlerde kullanılan kataliz sistemi, düşük aktiviteye sahip α -olefin, vinil klorür ve vinilasetat gibi yapılardaki monomerlerin polimerleşmesinde yeterli olmamaktadır. Atom transfer polimerizasyonu yöntemi ile kopolimerizasyon reaksiyonlarında da başarı elde edilmiştir [35]. Atom transfer radikal polimerizasyonunda en sıklıkla kullanılan monomerler stiren ve metilmetakrilat türevleridir.

1.8.2.2. Başlatıcılar

Başlatıcının etkisi ATRP'nin başarısı için önemlidir. Nedeni ise başlatıcı, başlatılan zincirlerin sayısını belirlemede önemli rol oynar. Polimerizasyonun başlama basamağında organik halojenür $R-X$ 'den halojenür koparak geçiş kompleksine geçer. Aktarılan atom ile R^* radikali meydana gelir ve bundan sonra alkene katılma basamağı gerçekleşir. Daha sonra ki adım da geçiş metalinden bir ürün radikale son ürünü oluşturmak amacı ile geriye transfer olur. Bu işlem aşağıda ki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 1.12. Atom transfer radikal katılma

Atom transfer radikal polimerizasyonuna uygun tip başlatıcılarda başlama hız değerinin büyüme hız değerinden daha büyük olması gereklidir. Ayrıca oluşabilecek yan reaksiyonlara izin vermeyecek yapıda olmalıdır. Ayrılan X ve R alkilinin arasındaki $R-X$ bağının P_n-X bağından güçsüz olması gerekir. ATRP'de kullanılan başlatıcının hızlı olması istenir. Genel olarak indüktif ve rezonans stabil süstituentlerle alkil halojenür $R-X$ 'ler ATRP için iyi başlatıcılar olarak belirlenmiştir. Aslında bu belirleme metilmetakrilat(MMA)'ın polimerleşmesinde ispatlandığı gibi tersiyer radikaller için genellikle geçerli olmaz. ATRP mekanizmasında bir polimer zinciri ucunda R alkil grubunun olması diğer ucunda ise halojenin olmasıdır. Fonksiyonel polimerler sentezlemek için kesin yol fonksiyonel gruplar ihtiva eden başlatıcıların kullanılmasıdır.

ATRP yönteminin kataliz sistemi ile reaktif olabilen halojen grup sonlu polimer zincirlerin de makro başlatıcı olarak da kullanılabilir. Anlatıldığı şekilde blok ve graft polimerler sentezi yapılmıştır. ATRP yöntemi ile hazırlanan polimerler dışında uygun geleneksel polimerler veya diğer polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenen polimerler de makro başlatıcı olarak kullanılabilmiştir. Örnek verecek olursak katyonik olarak polimerize

edilen klorür zincir sonlu polistiren bir B segment metakrilat ile AB tipi bir blok kopolimerin sentezlenmesi için kullanılmıştır [36].

Geleneksel uygun difonksiyonel polimetilsiloksan (DMS) polimerinin zincirinin sonuna benzil klorür bağlanması ile modifiye edilmiş ve bir termoplastik elastomer ürün oluşturan bir poli DMS merkez blok ve polistiren terminal bloklarından meydana gelentriblok kopolimer sentezlenmiştir [37]. Yine benzer bir şekilde asılı benzil klorür grupları ile poli DMS graft kopolimerler sentezlemek için kullanılmıştır [38].

Türevlenen siklodekstrin metilmetakrilat(MMA)'ın polimerizasyonunu başlatmak için kullanılmıştır. Sonucunda heterojenlik indisi 1.89, molekül ağırlığı 61.200 olan 21 kollu bir yıldız polimer sentezlenmiştir.

1.8.2.3. Ligandlar

Metal ve ligandlar atom transfer dengesinde doğal olarak birbirine bağımlı olarak çalışırlar. Genel olarak daha fazla elektron vererek metallerin yükseltgenmesini sağlayan ligandlar polimerizasyonu da hızlandırırlar.

Genel olarak metalin etrafını saran ve alkil halojen radikalinin yaklaşmasına girişim yapan ligandlar atom transfer radikal polimerizasyonu için zayıf olarak nitelendirilen ligandlardır.

Yaygın olarak kullanılan ligandlar ve türevleri: 2,2-bipiridin ve azot bağlı ligandlar örneğin N, N, N^I, N^{II}, N^{II} pentametil dietilen etil amin (PMDETA), tetrametil etilen daimin (TMEDA), 1,14,7,10,10-hekzametil trietilentetraamin (HMTETA), tris [2-diametilamino etil amin (Me-TERN)] ve alkil piridil metanimin gibi ligandlardır [39].

1.8.2.4. Katalizörler

Katalizörler, ATRP'de atom transfer dengesinin oluşabilmesineadına ATRP'nin kilit noktasını teşkil etmektedir. Bu yüzden ki ATRP'nin en önemli ögesi katalizörlerdir denilebilir. Bir geçiş metal katalizörünün etkili olabilmesi için gerekli olan birkaç önemli nokta vardır. Bunları aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz;

1. Metal merkez, bir elektron tarafından kolayca ulaşılabilir olmalı ve en az iki oksidasyon basamağına sahip olmalıdır.
2. Metal merkezinin bir halojene karşı çok ilgisi olmalıdır.

3. Metalin koordinasyon küresi, oksidasyon sonucunda bir halojen barındırabilecek kadar geniş olmalıdır.

4. Ligand, metaller ile güçlü bir kompleks oluşturabilecek durumda olmalıdır.

Atom transfer radikal polimerizasyonunda yaygın bir şekilde ligand olarak genelde bakır esaslı çift dişli bir ligand olan bipiridin (Bpy) tercih edilir. Polimerizasyonda hızlı deaktivasyonu sağlamak ve CuBr'ün bipiridin ile olan çözünürlüğünü yükseltmek için alkil dallanmış bipiridinler de tercih edilebilir. Bu durum çok düşük heterojenlik indisine sahip polimerlerin sentezlenmesini sağlar ($M_w/M_n < 1.1$) Piridiniminler ve fenantrolinler benzeri yapıda olan diğer çift dişli ligantlar ile pentametildietilentriamin (PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler benzeri çok dişli ligantlar da benzer bir şekilde kullanılabilir.

Günümüzde bakır esaslı katalizörler ATRP'de halen en önemli katalist sistem olarak görülmesine karşın Ru, Fe, Ni, Pd ve Pt gibi farklı geçiş metalleri de başarıyla kullanılabilir.

1.8.2.5. Çözücü

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi çözücü etkilerine iyonik tepkimelere göre daha az duyarlıdır. Bununla birlikte katalizörün kimyasal yapısı ve reaktivitesi çözücü tarafından kuvvetlice etkilenir. Örnek olarak, etilen karbonat benzeripolar katıların önemli etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca dimetil formamit CuBr / bpy katalizleme sistemlerini homojenleştirdiği tespit edilmiştir. Bazı katıların katalizörün yapısını ve reaktivitesini özel çözme mekanizmasıyla kuvvetlice etkilemesi beklenen bir durumdur.

Su hem homojen hem de heterojen şartlarda kullanılabilen bir çözücüdür. Her iki halde de uygun bir katalizör sistemi kullanılması gereklidir. Aktive edici ve deaktive edici monomerin bol miktarda bulunduğu ve polimerizasyonun da olduğu uygun derişimlerde olmalıdır.

1.8.2.6. Molekül ağırlık dağılımı

Molekül ağırlığı dağılımı veya polidispersite (M_w/M_n) polimer zincir uzunluğu dağılımı ile alakalı bir değerdir. İyi bir kontrollü polimerizasyon reaksiyonunda M_w/M_n değeri çoğunlukla 1.10'dan daha düşüktür seviyelerdedir. Atom transfer radikal polimerizasyonun'da heterojenlik indisi aşağıdaki formül ile tanımlanır.

$$M_w/M_n = 1 + \frac{([RX]_0 \cdot k_p)}{(k_{deact} \cdot [D])} \cdot (2/p - 1)$$

$[RX]_0$ = Başlatıcının derişimi temsil eder.

$[D]$ = Deaktivatörün derişimi temsil eder.

k_p = Çoğalma hız sabiti temsil eder.

k_{deact} = Deaktivasyon hız sabiti temsil eder.

p = Monomer dönüşümünü temsil eder.

Aynı monomer kullanıldığında büyüyen zinciri çok daha hızlı deaktive eden bir katalizörün kullanıldığı halde, daha düşük polidispersiteli polimerler sentezlenir (k_p / k_{deact} küçük olduğu için). Bu duruma alternatif olarak daha yavaş polimerizasyon hızlarında deaktivatörün derişiminin yükselmesiyle de polidispersite azalmaktadır. Örneğin Cu esaslı ATRP’de az miktarda bakır (II) halojenürün eklenmesi ile polimerizasyon hızlarında azalmameydena geleceğinden, polimerizasyon daha iyi bir şekilde kontrol edilmiş olur. Poliakrilatlar, polimetakrilatlar ve polistirenler gibi polimerler daha yüksek k_p değerlerine sahip olduklarından dolayı polidispersiteler yüksek ölçülmektedir. Alkil halojenürün reaksiyonun başlangıcındakiderişimi yükseltildiği hallerde daha kısa zincirler meydana geleceğinden polidispersite artar [35]. Öte yandan monomer dönüşümünün artması ile de polidispersitenin düşeceği belirlenmiştir.

Atom transfer radikal polimerizasyonun’da deaktivatörün derişimi polimerizasyon başlangıcında ani bir şekilde yükselir ve daha sonra yavaş yavaş yükselir. Polimerizasyon reaksiyonunun başlangıcında düşük miktarda bakır (II) halojenürün eklenmesi sonucunda sonlanmış olan zincirlerin çoğalması yavaşlatılabilir. Böylelikle atom transfer dengesi kontrol edilebilirken, tersi bir durumda bakır esaslı ATRP’de az miktarda bakır (I) halojenüreklenmesi sonucunda daha hızlı bir polimerizasyon reaksiyonu meydana geleceğinden polidispersitenin yukarıda anlatıldığı şekilde yükseldiği belirlenmiştir.

1.8.2.7. Sıcaklık ve reaksiyon zamanı

Atom transfer radikal polimerizasyonun’da sıcaklığın artması ile radikal çoğalma hız sabiti ve atom transfer denge sabiti artacağından polimerizasyon hızı da artar. Polimerizasyon hızının yükselmesi ile diğer yan reaksiyonların oluşumunda da bir artış meydana gelir [33,35]. Bir yandansıcaklığın yükselmesi ile katalizörün çözünürlüğü artarken diğer bir yandan da katalizörün bozunması gibi bir durum meydana gelebilir [36]. Bundan dolayı sıcaklık artışının pozitif ve negatif yönleri göz önünde bulundurulduğunda

optimal sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişiklik gösterir.

1.9. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.9.1. Isısal geçişler

Polimerlerin camsı geçiş (yumuşama) sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen çok önemli özelliklerdir. Kısmen kristal yapıya sahip bir polimer molekülünün katı bir madde olarak kullanılabilir olması için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m ' in altında olması gereklidir. Diğer yandan bir polimer molekülü plastik olarak kullanılacak isesürekli T_g 'nin üzerinde T_m 'in altında bir sıcaklıkta olmalıdır. Erime sıcaklığı olan T_m 'de polimer molekülü katı halden sıvı hale geçer. Camsı geçiş sıcaklığı T_g 'de ise katı halden elastik hale geçiş meydana gelir.

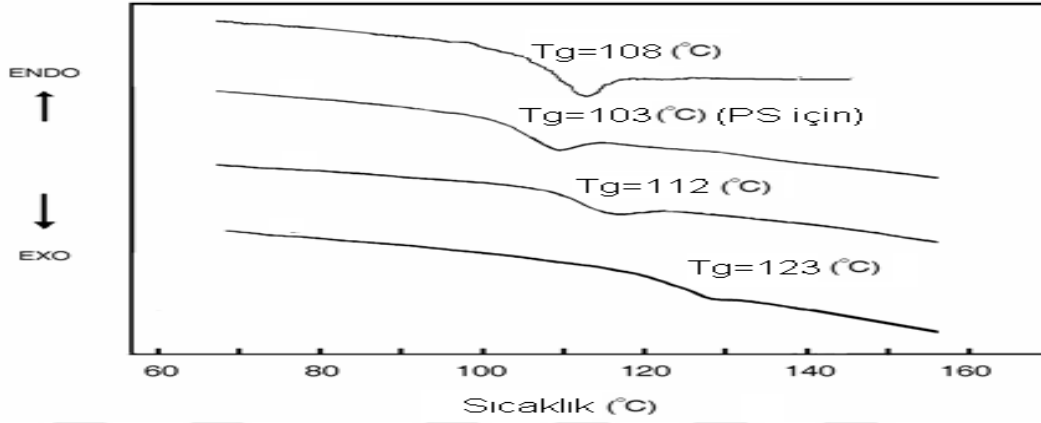
Isısal geçişleri belirleyebilmek amacı ile polimerler moleküllerinin farklı özelliklerinin sıcaklık ile değişimini gözlemlemek gerekir. Örnek olarak spesifik hacmin, kırılma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi incelendiği zaman camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler meydana geldiği gözlenir ve böylece bu iki büyüklük belirlenmiş olur. Bununla beraber gerek T_g gerek ise T_m 'in belirlenmesinde hızlı ve basit sonuç alınan (ve ek birtakım bilgilerin edinildiği durumlarda) termal teknikleri içerisinde Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok tercih edilen iki tekniktir.

1.9.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre şartlarında bulunan bir çift mikro kalorimetreden oluşmaktadır. Bunlardan bir tanesi incelenen numuneye diğeri ise referans maddeye ait olanıdır. Numune ve referans kalorimetrelerinin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık olarak aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark numunedeki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder. Bu şekilde grafikler elde edilir. Bu grafiklere termogram adı verilir.

Referans madde olarak genel olarak alüminyum oksit, magnezyum oksit gibi verilen ısı ile sadece sıcaklığı artan başka hiçbir fiziksel ve kimyasal değişimin olmadığı maddeler tercih edilir. Bu amaçla DSC eğrileri daha yaygın olup 10 mg civarında örneklerle 10-20°C/dk hızla ısıtma ile elde edilirler. Bir polimerde yukarıdaki şematik olarak

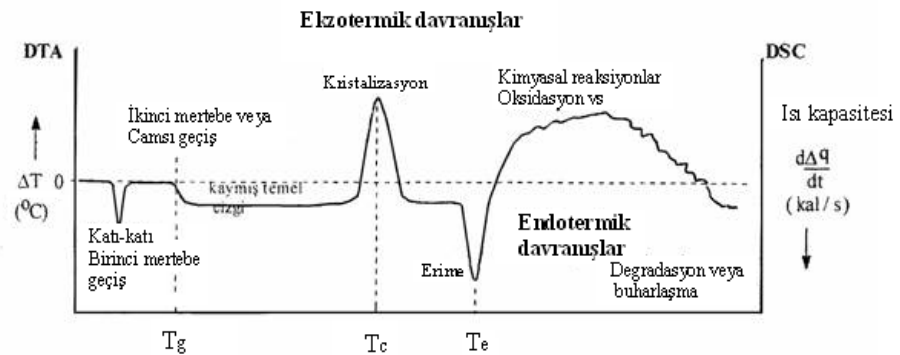
gösterilen geçişlerin hepsinin olacağı anlamına alınmamalıdır. İsimleri verilmeyen bazı homo ve kopolimerlerin DSC eğrilerinden Tg lerin ölçümünü gösteren termogramlar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 1.13. Örnek DSC termogramı

1.9.1.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Bu teknikte, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer molekülü ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay meydana geliyor ise numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla artacaktır. Endotermik bir olay ise diğerinin aksine ters yönde bir sıcaklık farkı olacaktır. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir. Aşağıdaki şekilde temsili olarak DSC ve DTA eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 1.14. Örnek DTA termogramı

1.9.1.3. Termogravimetrik metod (TG)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklıklarının değiştirilmesi ile ağırlıklarındaki değişimin ölçülmesi olayına “termogravimetri” adı verilir. Bir TG ölçümünde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimer moleküllerinin termal kararlılıklarının ölçülmesinde genel olarak termogravimetrik analiz tekniği tercih edilir. Termogravimetri, bir polimer molekülünün ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak inceleme yapılan bir tekniktir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecek ise buna “dinamik termogravimetri” adı verilir, sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyor ise buna “izotermal termogravimetri” adı verilir. Termogravimetrik analiz neticesinde bir polimer molekülünün bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının olduğu sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) rahatlıkla belirlenebilmektedir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden faydalanılarak polimer moleküllerinin termal bozunma reaksiyonunun derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi farklı değerleri de hesaplanabilmektedir.

1.10. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

Bir materyale dışardan elektrik alan uygulanması halinde enerji depolama özelliğine sahip ise “dielektrik” olarak sınıflandırılır. Dielektrik sabiti (Permitivite veya elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne ölçüde enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne ölçüde enerji kaybı olduğunu göstermektedir. Materyalin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti düşüren bir miktardır.

Dielektrik malzemeler elektriği iletme özelliğine sahip değildir fakat uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan içerisinde elektron ve atomlar yer değiştirir. Bu olayın sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma meydana gelir. Oluşan elektriksel dipoller dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi meydana getirir. Bu neden ile kondansatör yapımında kullanılabilirler. Yalıtkan olarak kullanılmalarının sebebi, elektrik devresinde yük transferini engellemeleri olayıdır [40].

Polarizasyon; elektrik yalıtma malzemelerinin bir özelliğidir ve onların yapısından kaynaklanmaktadır. Bir elektrik alanı içerisinde bulunan her polimer molekülü belirli

derecede polarizasyona uğramaktadır. Bir malzemenin polarizasyon olayının derecesi, ϵ (Dielektrik sabiti) olarak gösterilmektedir. Polarizasyon derecesi malzemede meydana gelen ve dış elektrik alanın etkisi yardımı ile yönlendirilen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlı olarak değişkenlik gösterir.

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile alakalı yapılan çalışmalarda genel olarak dielektrik sabitin ve dielektrik kayıplarının frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri ele alınmıştır. Polimerlerin dielektrik sabiti genelde 1.9-2.0'dan büyüktür. Frekanstan ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalara göre dielektrik sabiti frekans yükseldikçe düşmekte yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır [41].



2.MATERYAL VE METOD

2.1.Kullanılan Cihazlar

- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model terazi
- ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarının alınması için AVENCE III Bruker marka 400 MHz spektroskopi cihazı
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometre cihazı
- Polimerlerin UV ölçümleri için Perkin Elmer LS55 Floresans spektrometre cihazı
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 termobalans cihazı
- Polimerlerin TGA ölçümleri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans cihazı
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 series, Gel Permeation Chromatography (GPC) cihazı
- 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, 3 ağızlı reaksiyon balonu, geri soğutucu, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, pipet, piset, baget, damlalık, petri kabı, süzgeç kâğıdı ve küçük numune şişeleri
- Dielektrik ölçümler için Quadtech 7600 Precision LCR metercihazı

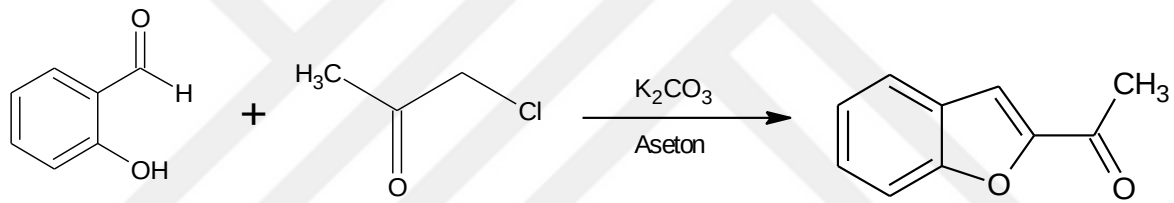
2.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Kimyasal maddeler: K_2CO_3 , Salisil aldehit, Monoklor aseton, 4-Hidroksi benzaldehit, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, Trietilen amin, Klorasetil klorür, Bromasetil bromür
- Başlatıcılar: Serbest radikalik polimerizasyon için AIBN(Azobisisobutüronitrile). Atom transfer radikalik polimerizasyonu için 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil klorasetat, 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil bromasetat, CuBr, 2-2'bipiridin
- Monomerler: Metilmetakrilat, Etilmetakrilat, N-bütilmetakrilat, İzo-bütilmetakrilat. Bütün monomerler %5'lik NaOH ile yıkanıp vakum altında damıtılarak kullanılmıştır
- Çözücüler: 1,4-dioksan, aseton, tetrahidrofuran, diklorometan ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform)

- Çöktürücüler: Etil alkol, n-hekzan, metil alkol
- İnert gaz: Argon gazı

2.3.1-(1-Benzofuran-2-il) etanon (S1)'un Sentezi

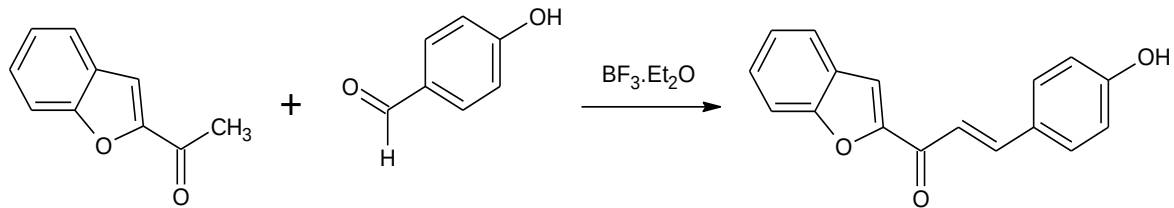
3 ağızlı reaksiyon balonuna önce 500 ml kuru aseton ve 96.7 gr (0.7 mol) K_2CO_3 konularak karıştırıldı. Daha sonra ise karışıma 61 gr (0.5 mol) salisil aldehit damla damla ilave edildi. Bu karışım $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 2 saat karıştırıldı. Sonra karışım buz banyosunda $0-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığına kadar soğutuldu ve bu ortamda damla damla 46.3 gr (0.5 mol) monoklor aseton ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra 30 dk oda sıcaklığında karıştırıldı ve geri soğutucu bağlanarak 5 saat süresince kaynatıldı. Daha sonra karışım soğutulup 500 ml suya döküldü ve çöken katı süzülerek bol su ile yıkandı. Ham ürün etanolde kristallendirildi [42,43]. Ürünün yapısı FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleri kullanılarak karakterize edildi. 1-(1-Benzofuran-2-il) etanon'un sentezreaksiyonu Şekil 2.1.' de gösterildi.



Şekil 2.1. 1-(1-Benzofuran-2-il) etanon'un Sentez Reaksiyonu

2.4.1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (S2)'un Sentezi

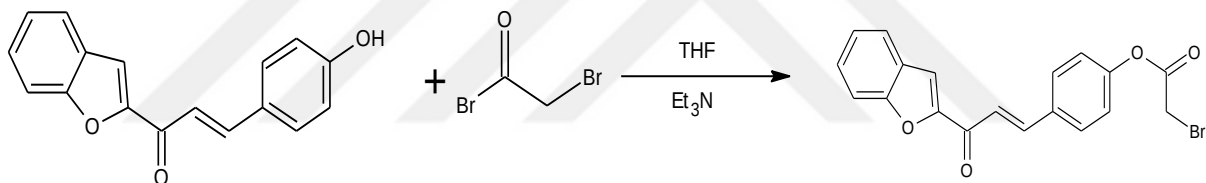
3 ağızlı 100 ml lik reaksiyon balonuna **S1** maddesinden 4 gr (0.025 mol) ve 3.05 gr (0.025 mol) 4-Hidroksi benzaldehit ilave edildi. Bu karışıma 10 ml kuru 1,4-dioksan ilave edilerek oda sıcaklığında birkaç dakika karıştırıldı. Elde edilen karışıma 1.77 gr (1.56 ml, 0.0125 mol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Daha sonra 250 ml suda çöktürüldü. Çöken kısım süzülerek kurutuldu ve eterle yıkandı [42]. Ürünün yapısı FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleri kullanılarak karakterize edildi. 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on'un sentez reaksiyonu Şekil 2.2.'de gösterildi.



Şekil 2.2. 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on'un Sentez Reaksiyonu

2.5.4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil bromasetat (S3)'in Sentezi

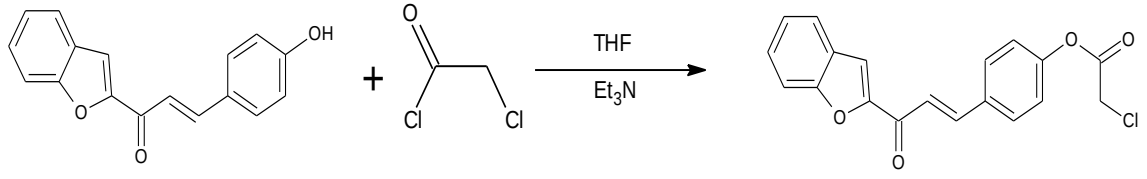
3 ağızlı 100 ml lik bir reaksiyon balonuna **S2** maddesinden 1.06 gr (0.004 mol), trietilen aminden 0.45 gr (0.0045 mol) ve 15 ml THF konuldu. Daha sonra 0 °C ye soğutulan reaksiyon karışımına damla damla 0.91 gr (0.0045 mol) bromasetilbromür ilave edildi. Reaksiyon 25 °C de 24 saat sürdürüldü. Karışım suda çöktürüldü ve süzüldü. Kurutulduktan sonra etanolde kristallendirildi [42]. Ürünün karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR teknikleri ile yapıldı. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil bromasetat'ın sentez reaksiyonu Şekil 2.3'de verildi.



Şekil 2.3. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil bromasetat' ın Sentez Reaksiyonu

2. 6. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil klorasetat (S4)' ınSentezi

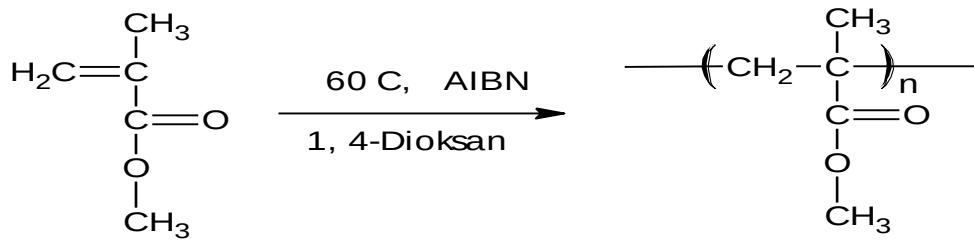
3 ağızlı 100 ml lik bir reaksiyon balonuna **S2** maddesinden 0.7 gr (0.00265 mol), trietilen aminden 0.29 gr (0.0028 mol) ve 15 ml THF konuldu. Daha sonra 0 °C ye soğutulan reaksiyon karışımına damla damla 0.34 gr (0.003 mol) klorasetilbromür ilave edildi. Reaksiyon 25 °C de 24 saat sürdürüldü. Karışım suda çöktürüldü ve süzüldü. Kurutulduktan sonra etanolde kristallendirildi [42]. Ürünün karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR teknikleriyle yapıldı. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil klorasetat' ın sentez reaksiyonu Şekil 2.4.'de verildi.



Şekil 2.4. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil klorasetat' ın Sentez Reaksiyonu

2.7.P(MMA)Sentezi

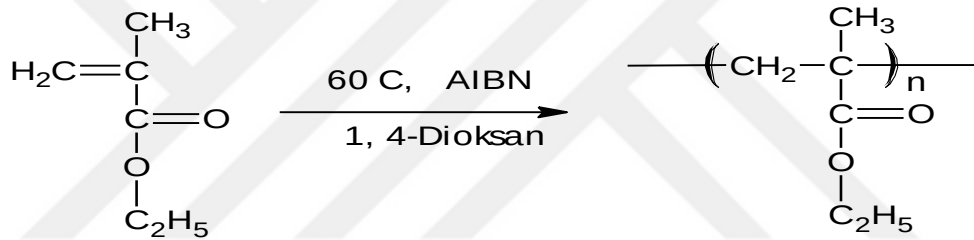
Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, 1 gr metilmetakrilat monomeri konuldu üzerine 1 ml 1,4 dioksan çözücü ilave edildi, ardından başlatıcı olarak 0.01 gr AIBN (ağırlıkça %1) konuldu. Hazırlanan polimer tüpü beş dakika boyunca argon gazından geçirildi ve daha sonra 60°C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 6 saat bekletildi. Polimer çözeltisinde kıvamlaşma meydana geldikten sonra polimerizasyon sonlandırıldı. Ardından kıvamlaşan polimer çözeltisi diklorometanda çözülüp etilalkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi iki defa tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve sonra vakum altında 40°C'de 24 saat süresince kurutuldu. Böylelikle serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile polimer elde edildi. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC ve GPC teknikleri ile yapıldı. P(MMA)'ın sentez reaksiyonu Şekil 2.5.'de verildi.



Şekil 2.5. P(MMA)'ın Sentez Reaksiyonu

2.8. P(EMA)Sentezi

Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, 1 gr etilmetakrilat monomeri konuldu üzerine 1 ml 1,4 dioksan çözücü ilave edildi, ardından başlatıcı olarak 0.01 gr AIBN (ağırlıkça %1) konuldu. Hazırlanan polimer tüpü beş dakika boyunca argon gazından geçirildi ve daha sonra 60°C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 6 saat bekletildi. Polimer çözeltisinde kıvamlaşma meydana geldikten sonra polimerizasyon sonlandırıldı. Ardından kıvamlaşan polimer çözeltisi diklorometanda çözülüp n-hekzanda çöktürüldü. Çöktürme işlemi iki defa tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve sonra vakum altında 40°C'de 24 saat süresince kurutuldu. Böylelikle serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile polimer elde edildi. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC ve GPC teknikleri ile yapıldı. P(EMA)'ın sentez reaksiyonu Şekil 2.6.'de verildi.



Şekil 2.6. P(EMA)'ın Sentez Reaksiyonu

2.9. P(nBMA)Sentezi

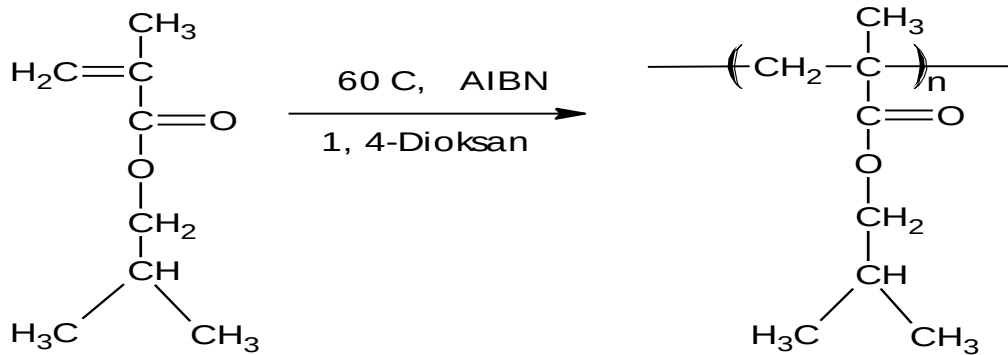
Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, 1 gr n-bütilmetakrilat monomeri konuldu üzerine 1 ml 1,4 dioksan çözücü ilave edildi, ardından başlatıcı olarak 0.01 gr AIBN (ağırlıkça %1) konuldu. Hazırlanan polimer tüpü beş dakika boyunca argon gazından geçirildi ve daha sonra 60°C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 6 saat bekletildi. Polimer çözeltisinde kıvamlaşma meydana geldikten sonra polimerizasyon sonlandırıldı. Ardından kıvamlaşan polimer çözeltisi diklorometanda çözülüp etilalkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi iki defa tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve sonra vakum altında 40°C'de 24 saat süresince kurutuldu. Böylelikle serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile polimer elde edildi. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC ve GPC teknikleri ile yapıldı. P(nBMA)'ın sentez reaksiyonu Şekil 2.7.'de verildi.



Şekil 2.7. P(nBMA)'ın Sentez Reaksiyonu

2.10. P(iBMA)Sentezi

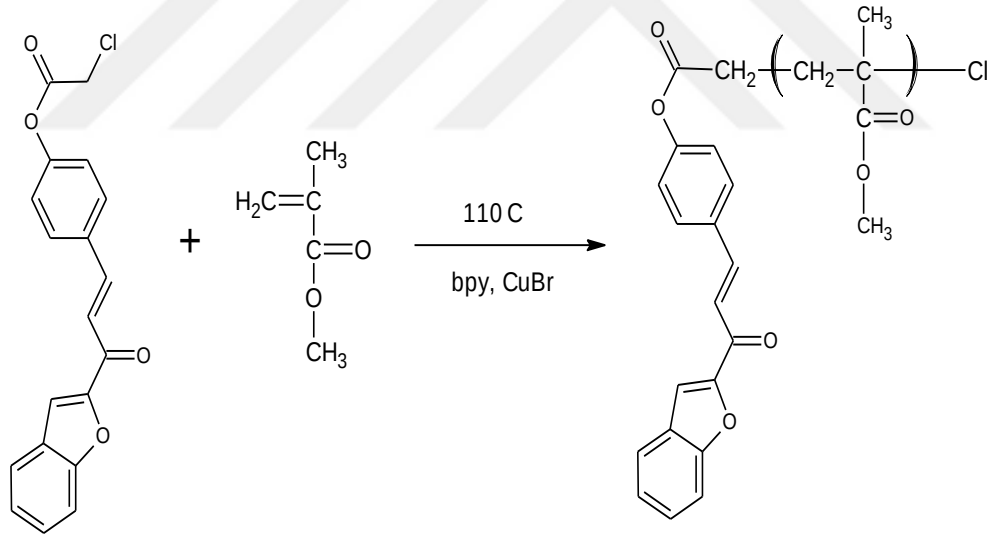
Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, 1 gr izobütilmetakrilat monomeri konuldu üzerine 1 ml 1,4 dioksan çözücü ilave edildi, ardından başlatıcı olarak 0.01 gr AIBN (ağırlıkça %1) konuldu. Hazırlanan polimer tüpü beş dakika boyunca argon gazından geçirildi ve daha sonra 60°C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 6 saat bekletildi. Polimer çözeltisinde kıvamlaşma meydana geldikten sonra polimerizasyon sonlandırıldı. Ardından kıvamlaşan polimer çözeltisi diklorometanda çözülüp metilalkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi iki defa tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve sonra vakum altında 40°C'de 24 saat süresince kurutuldu. Böylelikle serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile polimer elde edildi. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC ve GPC teknikleri ile yapıldı. P(iBMA)'ın sentez reaksiyonu Şekil 2.8.'de verildi.



Şekil 2.8. PiBMA'ın Sentez Reaksiyonu

2.11. P(MMA)-Cl Sentezi

Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, başlatıcı olarak 0.014 gr (0.00001 mol) CuBr, 0.03 gr (0.00002 mol) Bpy, 0.034 gr (0.00001mol) **S4** maddesinden konuldu ve üzerine kompleks oluşumunun başlaması için 1 damla 1,4 dioksan çözücü damlatıldı. Daha sonra polimerizasyon tüpüne 1 gr (0.01mol) metilmetakrilat monomeri konuldu üzerine 0.5 ml 1,4 dioksan çözücü ilave edildi. Hazırlanan polimer tüpü on dakika boyunca argon gazından geçirildi ve daha sonra 110°C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 72 saat bekletildi. Polimer çözeltisinde kıvamlaşma meydana geldikten sonra polimerizasyon sonlandırıldı. Ardından kıvamlaşan polimer çözeltisi diklorometanda çözülüp etilalkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi üç kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve sonra vakum altında 40°C'de 48 saat süresince kurutuldu. Böylelikle atom transfer radikalik polimerizasyon yöntemi ile polimer elde edildi. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC ve GPC teknikleri ile yapıldı. P(MMA)-Cl'in sentez reaksiyonu Şekil 2.9.'de verildi.

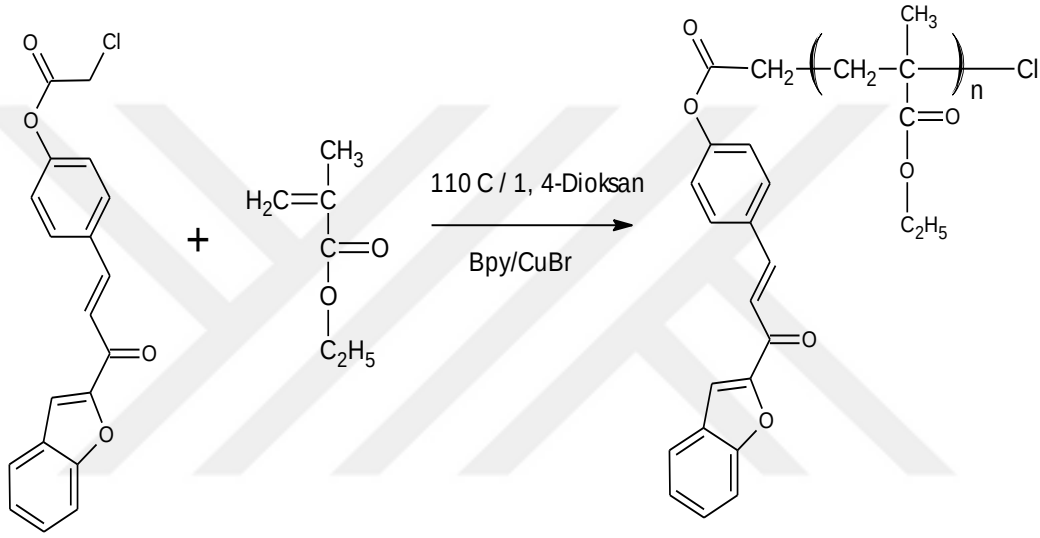


Şekil 2.9. P(MMA)-Cl'in Sentez Reaksiyonu

2.12. P(EMA)-Cl Sentezi

Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, başlatıcı olarak 0.013 gr (0.000087 mol) CuBr, 0.03 gr (0.000174 mol) Bpy, 0.03 gr (0.000087 mol) **S4** maddesinden konuldu ve üzerine kompleks oluşumunun başlaması için 1 damla 1,4-dioksan çözücü damlatıldı. Daha sonra polimerizasyon tüpüne 1 gr (0.087 mol) etilmetakrilat monomeri konuldu üzerine 0.5 ml 1,4-dioksan çözücü ilave edildi. Hazırlanan polimer tüpü on dakika boyunca

argon gazından geçirildi ve daha sonra 110 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 72 saat bekletildi. Polimer çözeltisinde kıvamlaşma meydana geldikten sonra polimerizasyon sonlandırıldı. Ardından kıvamlaşan polimer çözeltisi diklorometanda çözülüp n-hekzanda çöktürüldü. Çöktürme işlemi üç kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve sonra vakum altında 40°C'de 48 saat süresince kurutuldu. Böylelikle atom transfer radikalik polimerizasyon yöntemi ile polimer elde edildi. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC ve GPC teknikleri ile yapıldı. P(EMA)-Cl'in sentez reaksiyonu Şekil 2.10.'de verildi.

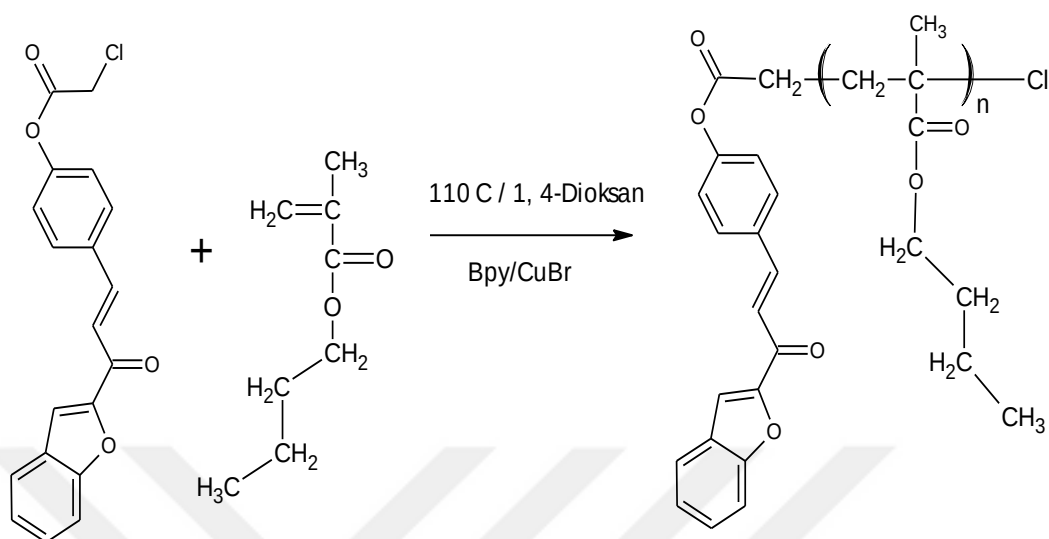


Şekil 2.10. P(EMA)-Cl'in Sentez Reaksiyonu

2.13. P(nBMA)-Cl Sentezi

Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, başlatıcı olarak 0.01 gr (0.00007 mol) CuBr, 0.021 gr (0.00014 mol) Bpy, 0.023 gr (0.00007 mol) **S4** maddesinden konuldu ve üzerine kompleks oluşumunun başlaması için 1 damla 1,4-dioksan çözücü damlatıldı. Daha sonra polimerizasyon tüpüne 1 gr (0.007 mol) n-bütilmetakrilat monomeri konuldu üzerine 0.5 ml 1,4-dioksan çözücü ilave edildi. Hazırlanan polimer tüpü on dakika boyunca argon gazından geçirildi ve daha sonra 110 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 48 saat bekletildi. Polimer çözeltisinde kıvamlaşma meydana geldikten sonra polimerizasyon sonlandırıldı. Ardından kıvamlaşan polimer çözeltisi diklorometanda çözülüp etilalkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi üç kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve sonra vakum altında 40°C'de 48 saat süresince kurutuldu. Böylelikle atom transfer radikalik polimerizasyon yöntemi ile polimer elde edildi.

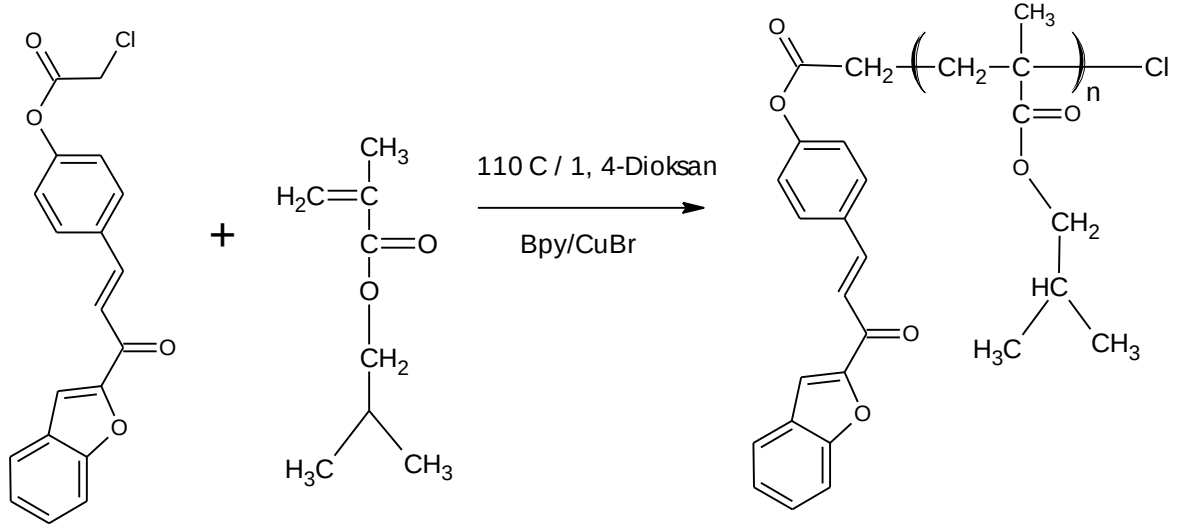
Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC ve GPC teknikleri ile yapıldı. P(nBMA)-Cl'in sentez reaksiyonu Şekil 2.11.'de verildi.



Şekil 2.11. P(nBMA)-Cl'in Sentez Reaksiyonu

2.14. P(iBMA)-Cl Sentezi

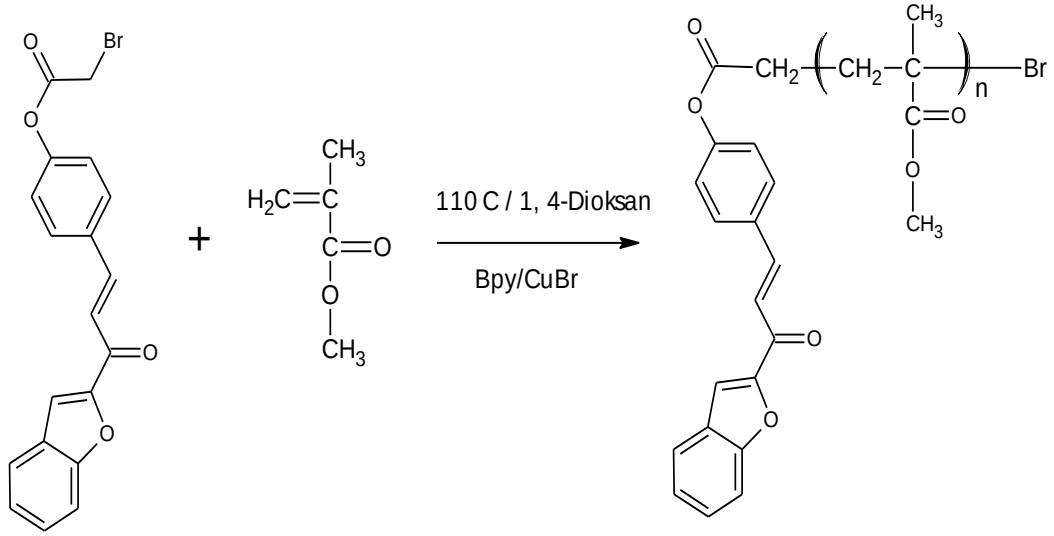
Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, başlatıcı olarak 0.01 gr (0.00007 mol) CuBr, 0.021 gr (0.00014 mol) Bpy, 0.023 gr (0.00007 mol) **S4** maddesinden konuldu ve üzerine kompleks oluşumunun başlaması için 1 damla 1,4-dioksan çözücü damlatıldı. Daha sonra polimerizasyon tüpüne 1 gr (0.007 mol) izo-bütilmetakrilat monomeri konuldu üzerine 0.5 ml 1,4-dioksan çözücü ilave edildi. Hazırlanan polimer tüpü on dakika boyunca argon gazından geçirildi ve daha sonra 110 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 48 saat bekletildi. Polimer çözeltisinde kıvamlaşma meydana geldikten sonra polimerizasyon sonlandırıldı. Ardından kıvamlaşan polimer çözeltisi diklorometanda çözülüp metilalkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi üç kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve sonra vakum altında 40°C'de 48 saat süresince kurutuldu. Böylelikle atom transfer radikalik polimerizasyon yöntemi ile polimer elde edildi. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC ve GPC teknikleri ile yapıldı. P(iBMA)-Cl'in sentez reaksiyonu Şekil 2.12.'de verildi.



Şekil 2.12. P(iBMA)-Cl'in Sentez Reaksiyonu

2.15. P(MMA)-Br Sentezi

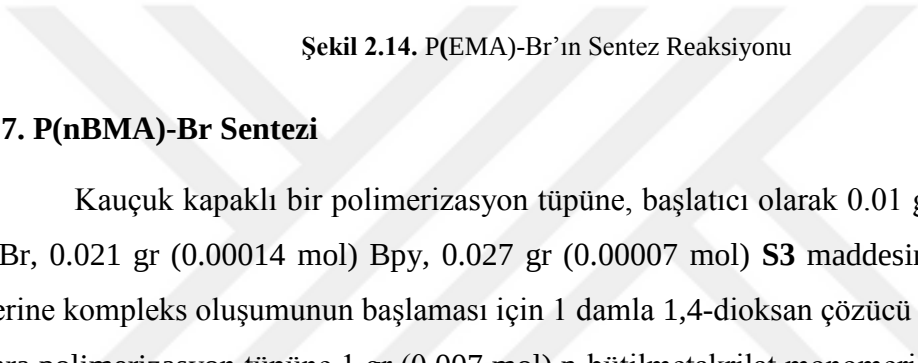
Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, başlatıcı olarak 0.015 gr (0.0001 mol) CuBr, 0.031 gr (0.0002 mol) Bpy, 0.04 gr (0.0001 mol) **S3** maddesinden konuldu ve üzerine kompleks oluşumunun başlaması için 1 damla 1,4-dioksan çözücü damlatıldı. Daha sonra polimerizasyon tüpüne 1 gr (0.01 mol) metilmetakrilat monomeri konuldu üzerine 0.5 ml 1,4-dioksan çözücü ilave edildi. Hazırlanan polimer tüpü on dakika boyunca argon gazından geçirildi ve daha sonra 110 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 72 saat bekletildi. Polimer çözeltisinde kıvamlaşma meydana geldikten sonra polimerizasyon sonlandırıldı. Ardından kıvamlaşan polimer çözeltisi diklorometanda çözülüp metilalkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi üç kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve sonra vakum altında 40°C'de 48 saat süresince kurutuldu. Böylelikle atom transfer radikalik polimerizasyon yöntemi ile polimer elde edildi. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC ve GPC teknikleri ile yapıldı. P(MMA)-Br'nin sentez reaksiyonu Şekil 2.13.'de verildi.



Şekil 2.13. P(MMA)-Br'n Sentez Reaksiyonu

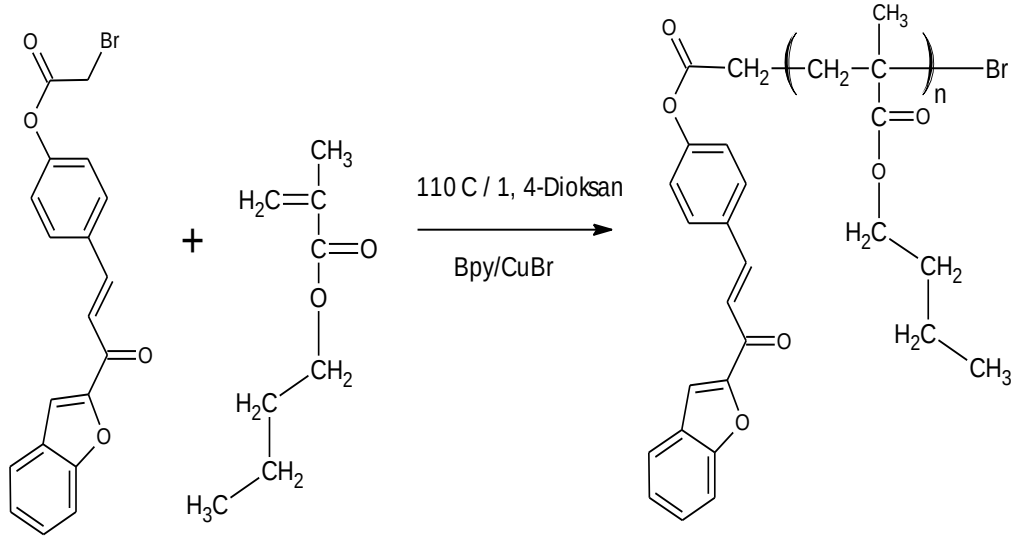
2.16. P(EMA)-Br Sentezi

Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, başlatıcı olarak 0.013 gr (0.000087 mol) CuBr, 0.031 gr (0.000174 mol) Bpy, 0.04 gr (0.000087 mol) S3 maddesinden konuldu ve üzerine kompleks oluşumunun başlaması için 1 damla 1,4-dioksan çözücü damlatıldı. Daha sonra polimerizasyon tüpüne 1 gr (0.0087 mol) metilmetakrilat monomeri konuldu üzerine 0.5 ml 1,4-dioksan çözücü ilave edildi. Hazırlanan polimer tüpü on dakika boyunca argon gazından geçirildi ve daha sonra 110°C 'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 72 saat bekletildi. Polimer çözeltisinde kıvamlaşma meydana geldikten sonra polimerizasyon sonlandırıldı. Ardından kıvamlaşan polimer çözeltisi diklorometanda çözülüp metilalkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi üç kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve sonra vakum altında 40°C 'de 48 saat süresince kurutuldu. Böylelikle atom transfer radikalik polimerizasyon yöntemi ile polimer elde edildi. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, TGA, DSC ve GPC teknikleri ile yapıldı. P(EMA)-Br'n sentez reaksiyonu Şekil 2.14.'de verildi.



2.17. P(nBMA)-Br Sentezi

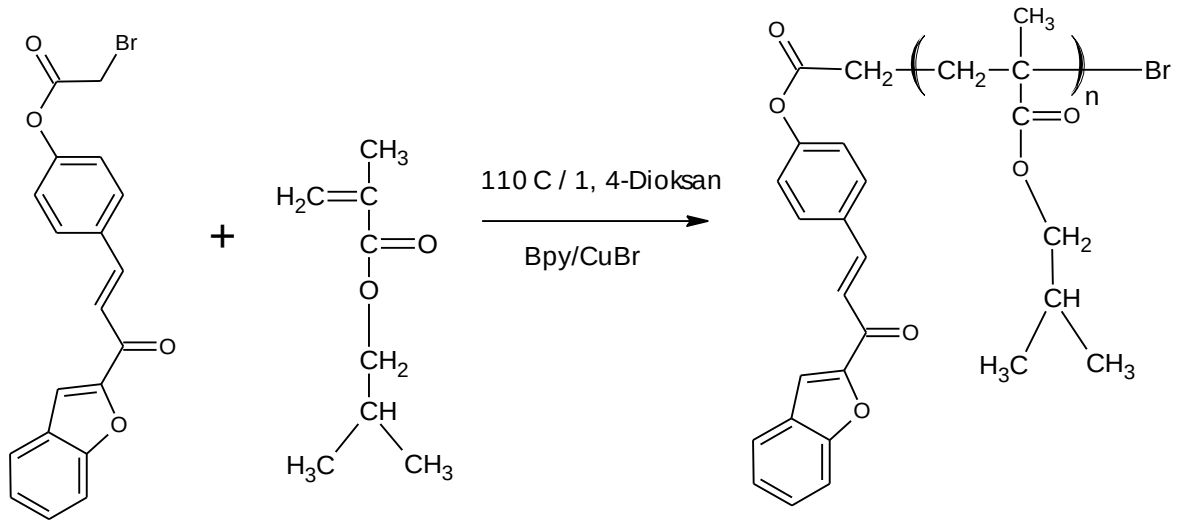
39



Şekil 2.15. P(nBMA)-Br'n Sentez Reaksiyonu

2.18. P(iBMA)-Br Sentezi

Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, başlatıcı olarak 0.01 gr (0.00007 mol) CuBr, 0.021 gr (0.00014 mol) Bpy, 0.027 gr (0.00007 mol) **S3** maddesinden konuldu ve üzerine kompleks oluşumunun başlaması için 1 damla 1,4-dioksan çözücü damlatıldı. Daha sonra polimerizasyon tüpüne 1 gr (0.007 mol) n-bütilmetakrilat monomeri konuldu üzerine 0.5 ml 1,4-dioksan çözücü ilave edildi. Hazırlanan polimer tüpü on dakika boyunca argon gazından geçirildi ve daha sonra 110 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 48 saat bekletildi. Polimer çözeltisinde kıvamlaşma meydana geldikten sonra polimerizasyon sonlandırıldı. Ardından kıvamlaşan polimer çözeltisi diklorometanda çözülüp metilalkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi üç kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve sonra vakum altında 40°C'de 48 saat süresince kurutuldu. Böylelikle atom transfer radikalik polimerizasyon yöntemi ile polimer elde edildi. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC ve GPC teknikleri ile yapıldı. P(iBMA)-Br'n sentez reaksiyonu Şekil 2.15.'de verildi.



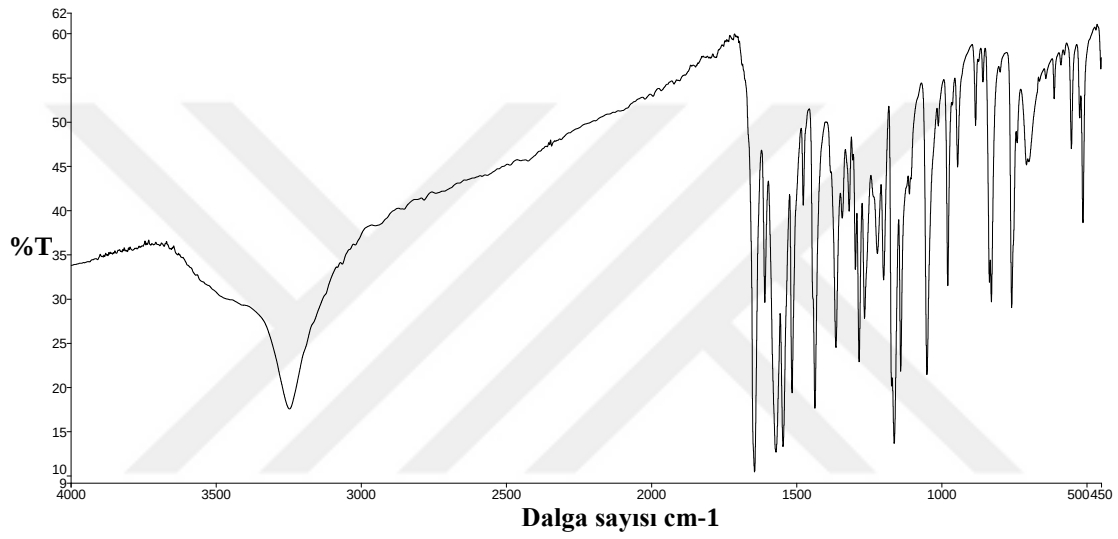
Şekil 2.16. P(iBMA)-Br'ın Sentez Reaksiyonu

Tablo 3.2. 1-(1-Benzofuran-2-il) etanon'un ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

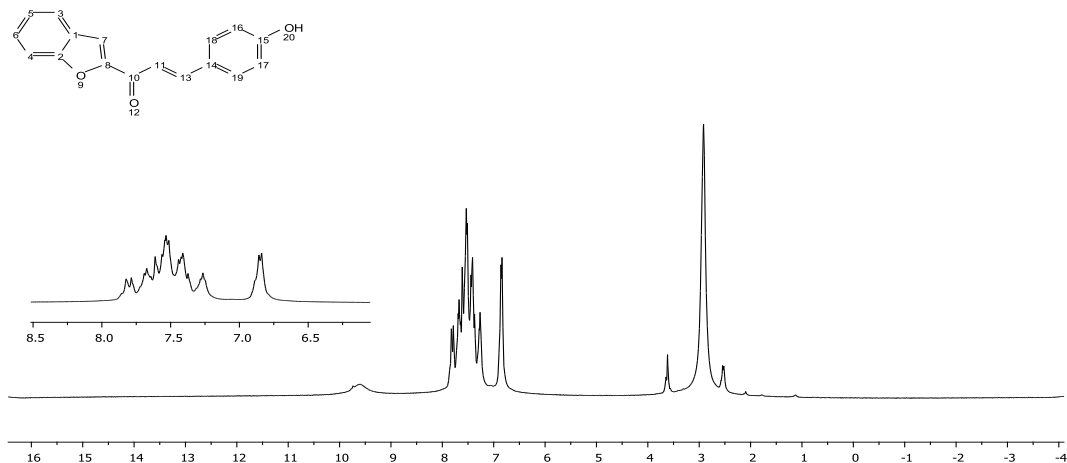
Madde	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
1-(1-Benzofuran-2-il) etanon	7.68- 7.23	Aromatik halka protonları
	2.57	-CH ₃ protonları

3.2. 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on'un Karakterizasyonu

1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on'un IR spektrumu Şekil 3.3.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.3'de verildi. ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.4.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.4'de verildi.

**Şekil 3.3.** 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on' un IR Spektrumu**Tablo 3.3.** 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on' un IR Spektrumu Değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3246	-OH gerilmesi
3100-3000	=CH gerilmesi
1643	C=O gerilmesi
1609	Aromatik C=C gerilme
1575-1547	Alifatik C=C gerilme
1164	C-O-C asimetrik gerilme



Şekil 3.4. 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on' un ^1H -NMR Spektrumu

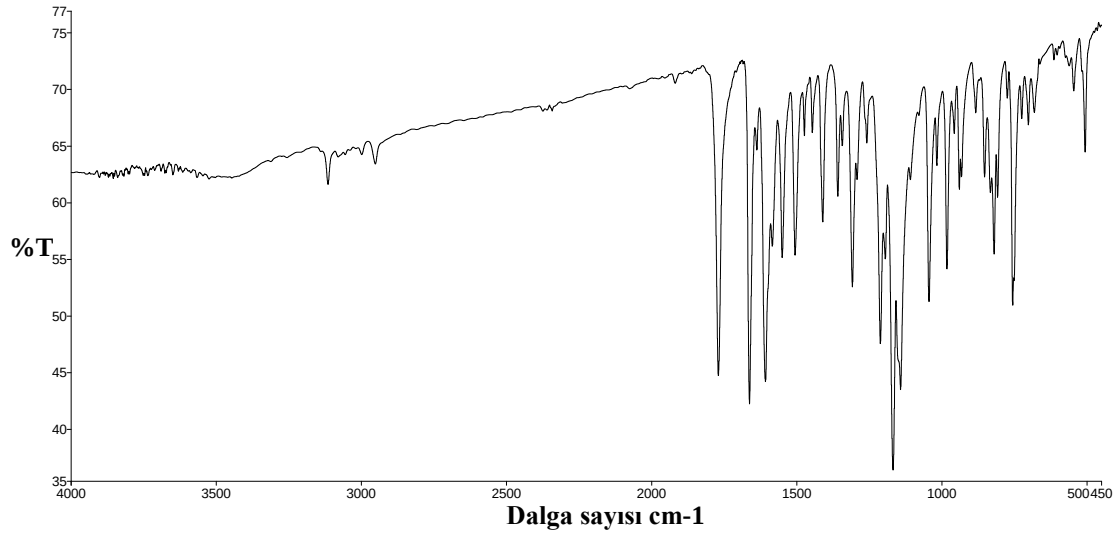
(DMSO d_6 -400Mhz)

Tablo 3.4. 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on' un ^1H -NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Madde	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on	10.17	-OH protonu
	7.86-7.39	Aromatik halka protonları
	6.89	-OH bağlı halka protonları
	2.56	Çözücü sinyali

3.3.4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilbromasetat'ın Karakterizasyonu

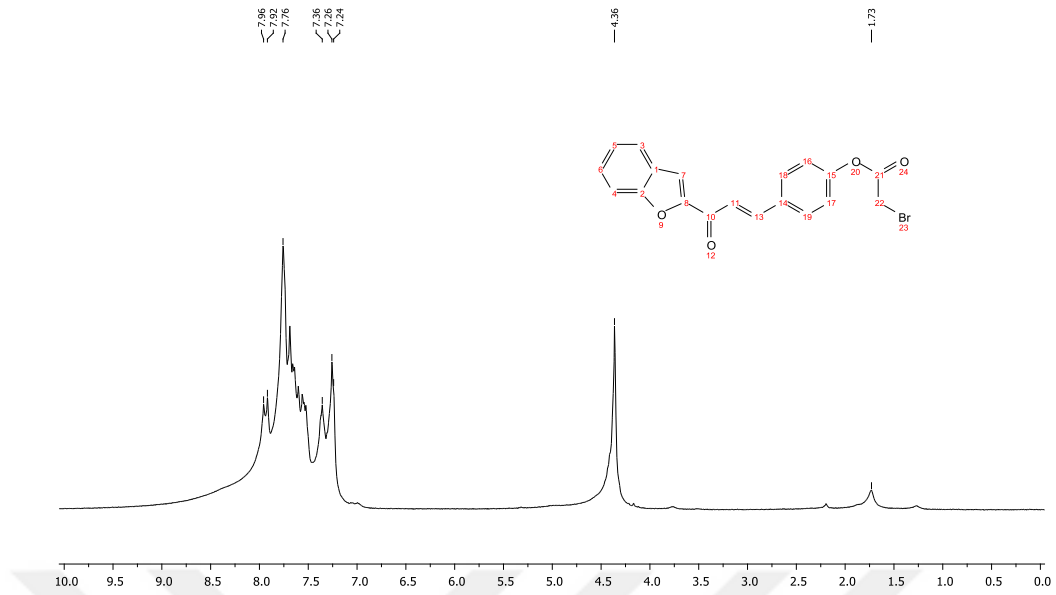
4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilbromasetat'ın IR Spektrumu Şekil 3.5.'de değerlendirilmesi Tablo 3.5.'de verildi. ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.6.'da ve değerlendirilmesi Tablo 3.6.'da verildi.



Şekil 3.5. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilbromasetat'ın IR Spektrumu

Tablo 3.5. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilbromasetat'ın IR Spektrumu Değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3114-3000	Aromatik C-H gerilme
1763	C=O gerilme
1663	C=O gerilme (C=C-C=O)
1609	Aromatik C=C gerilme
1166	C-O-C asimetrik gerilme
1135	C-O-C simetrik gerilme



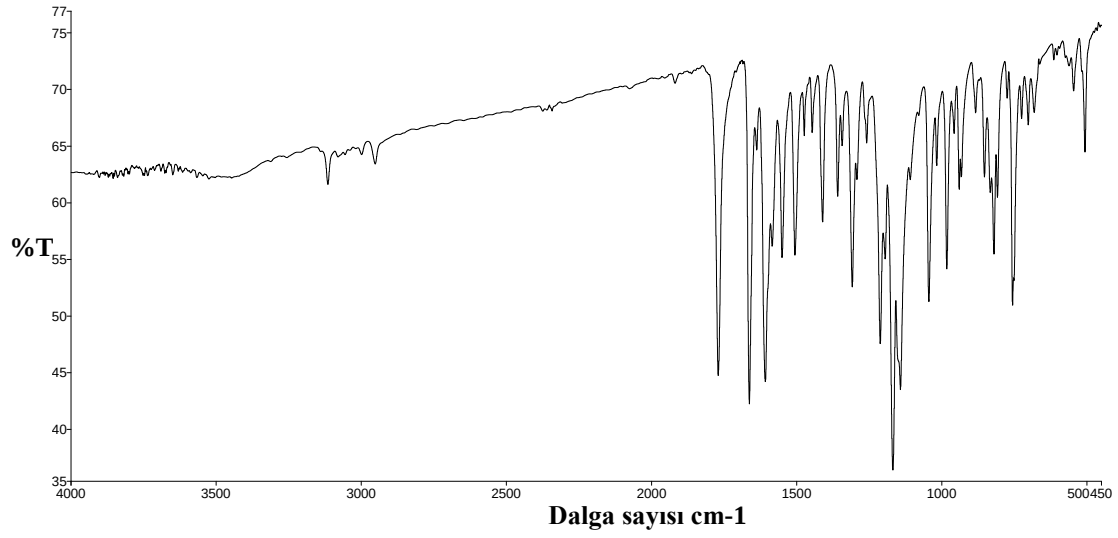
Şekil 3.6. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilbromasetat'ın ¹H-NMR Spektrumu
(DMSO d6-400Mhz)

Tablo3.6. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilbromasetat'ın ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Madde	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilbromasetat	8.33-7.31	Aromatik halka protonları
	4.36	-Br'ye bağlı protonlar
	1.73	Çözücü sinyali

3.4. 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilklorasetat'ın Karakterizasyonu

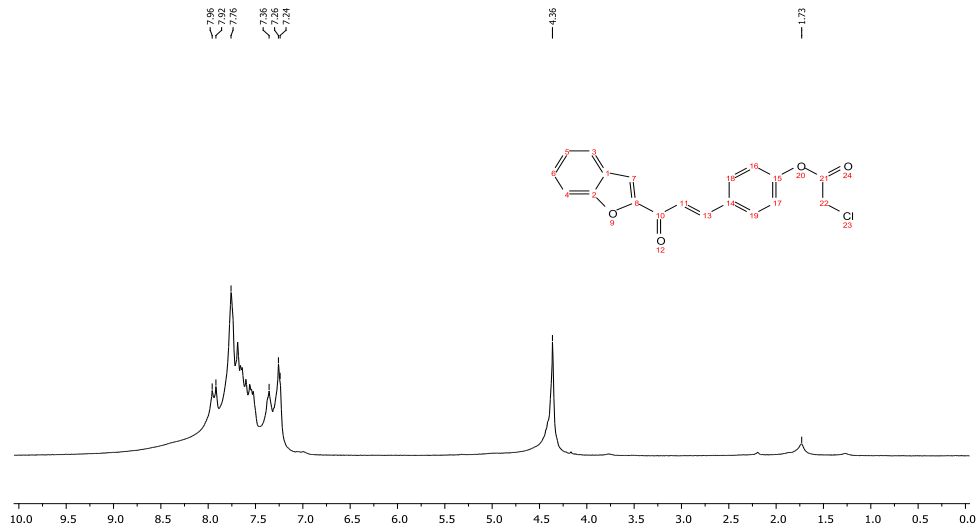
4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilklorasetat'ın IR Spektrumu Şekil 3.7.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.7.'de verildi. ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.8.'de değerlendirilmesi Tablo 3.8.'de verildi.



Şekil 3.7. 4-[3-(1-benzofuran-2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]fenilklorasetat'ın IR Spektrumu

Tablo 3.7. 4-[3-(1-benzofuran-2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]fenilklorasetat'ın IR Spektrumu Değerlendirmesi

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



Şekil 3.8. 4-[3-(1-benzofuran-2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]fenilklorasetat'ın 1H-NMR Spektrumu

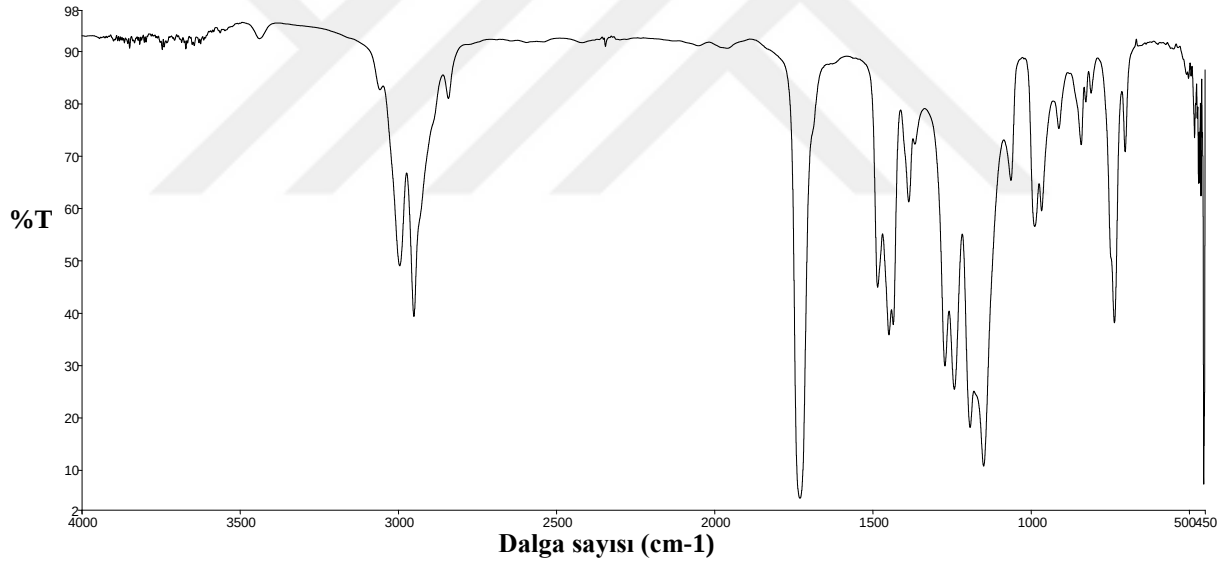
(d-kloroform-400Mhz)

Tablo 3.8.4-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilklorasetat'ın ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

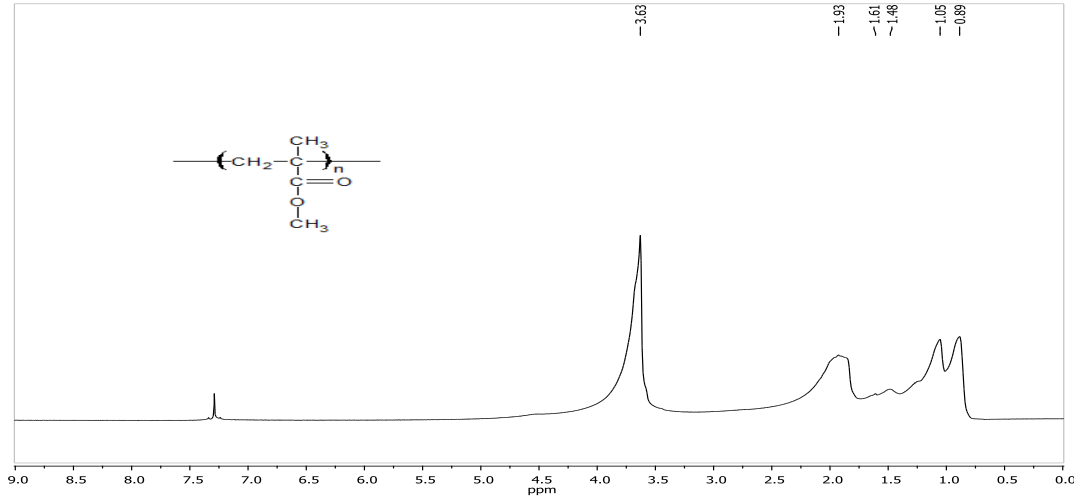
Madde	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilklorasetat	8.33-7.33	Aromatik halka protonları
	4.36	-Cl'ye bağlı protonlar
	1.73	Çözücü sinyali

3.5. P(MMA)'nın Karakterizasyonu

P(MMA)'nın IR Spektrumu Şekil 3.9.'da ve değerlendirilmesi Tablo 3.9'da verildi. P(MMA)'nın ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.10.'da ve değerlendirilmesi Tablo 3.10'da, ¹³C-NMR Spektrumu Şekil 3.11'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.11'de verildi.

**Şekil3.9. P(MMA)'nın IR Spektrumu****Tablo 3.9. P(MMA)'nın IR Spektrumu Değerlendirmesi**

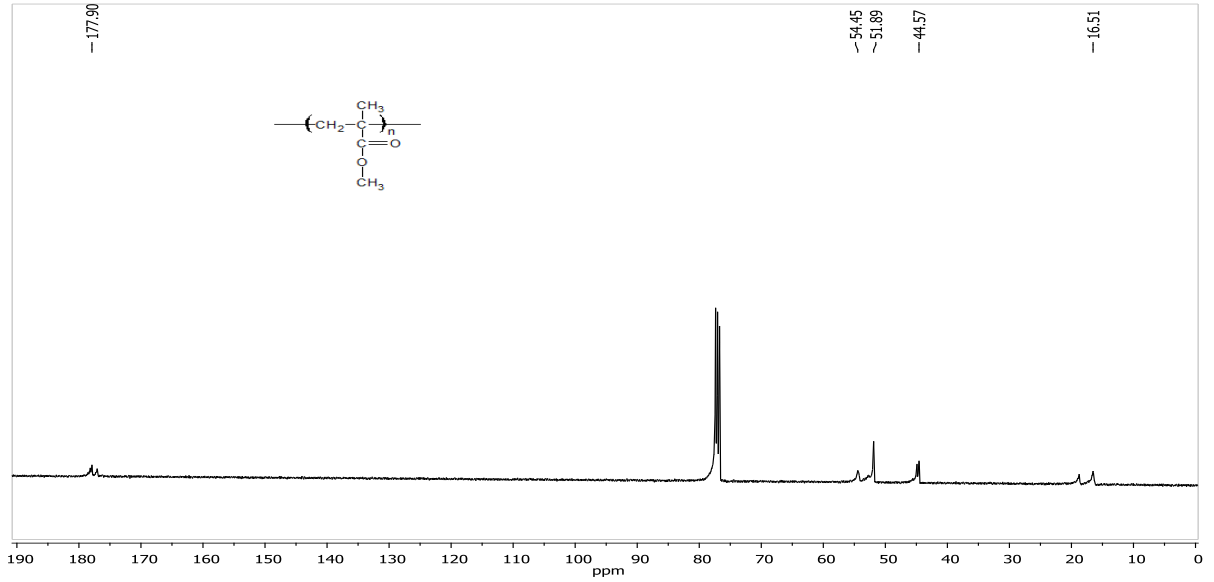
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2950-2850	Alifatik C-H gerilmeleri
1735	Ester C=O gerilmesi
1160-1050	-C-O-C Simetrik gerilmesi



Şekil 3.10. P(MMA)'nın ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)

Tablo 3.10. P(MMA)'nın ^1H -NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(MMA)	7.32	Çözücü sinyali
	3.63	-O-CH ₃ protonları
	1.93	-CH ₂ Ana zincir protonları
	1.05-0.89	C-CH ₃ protonları



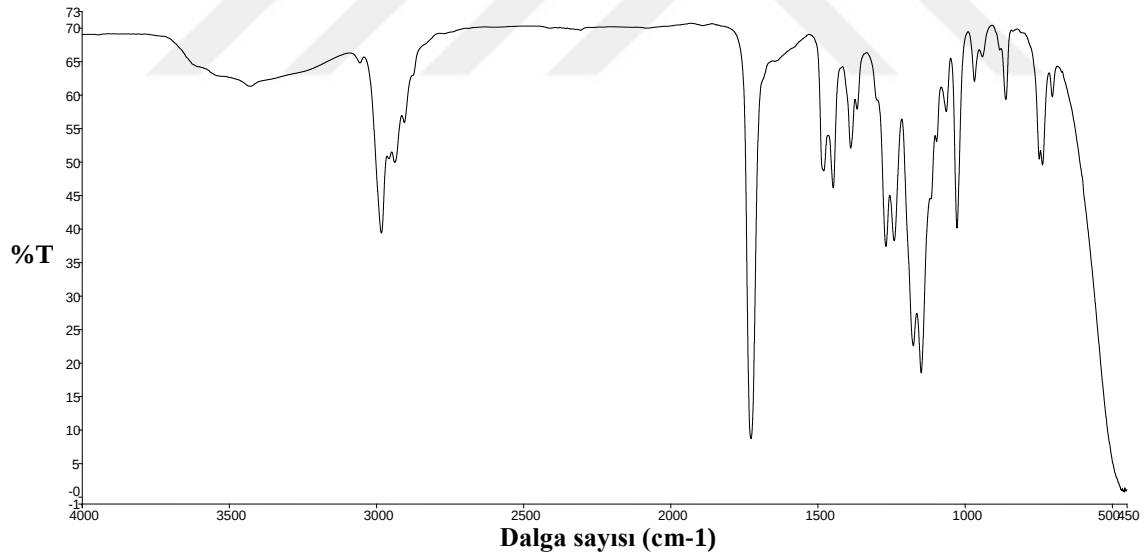
Şekil 3.11. P(MMA)'nın ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)

Tablo 3.11. P(MMA)'nın ^{13}C -NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(MMA)	177.9	C=O ester karbonu
	76.4	Çözücü sinyali
	54.45	(O-CH ₃) karbonu
	51.89	-C- Ana zincir karbonu
	44.57	-CH ₂ Ana zincir karbonu
	16.51	C-CH ₃ karbonu

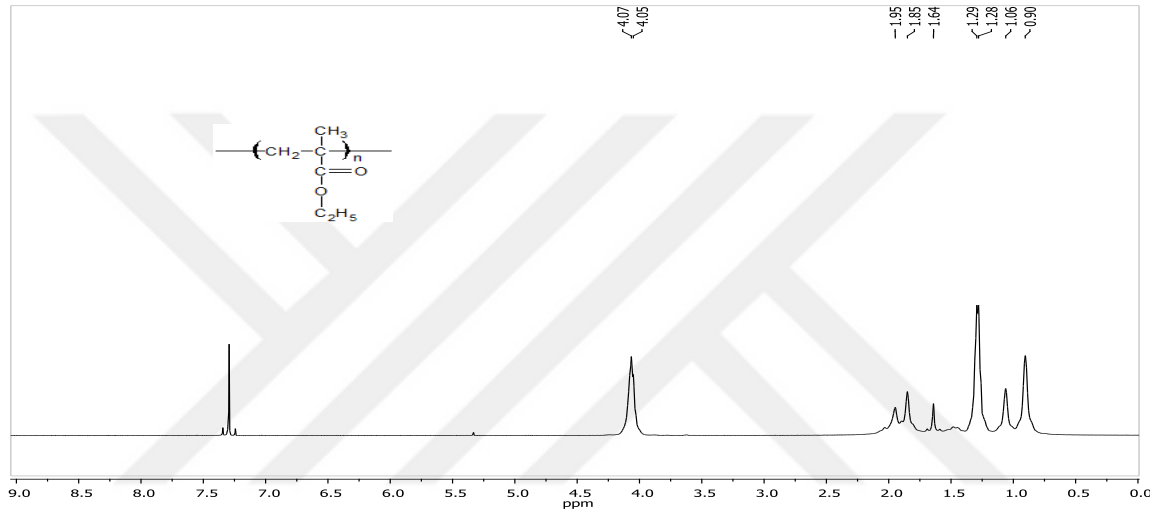
3.6. P(EMA)'nın Karakterizasyonu

P(EMA)'nın IR Spektrumu Şekil 3.12.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.12.'de verildi. P(EMA)'nın ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.13.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.13'de, ^{13}C -NMR Spektrumu Şekil 3.14.'de değerlendirilmesi Tablo 3.14.'de verildi.

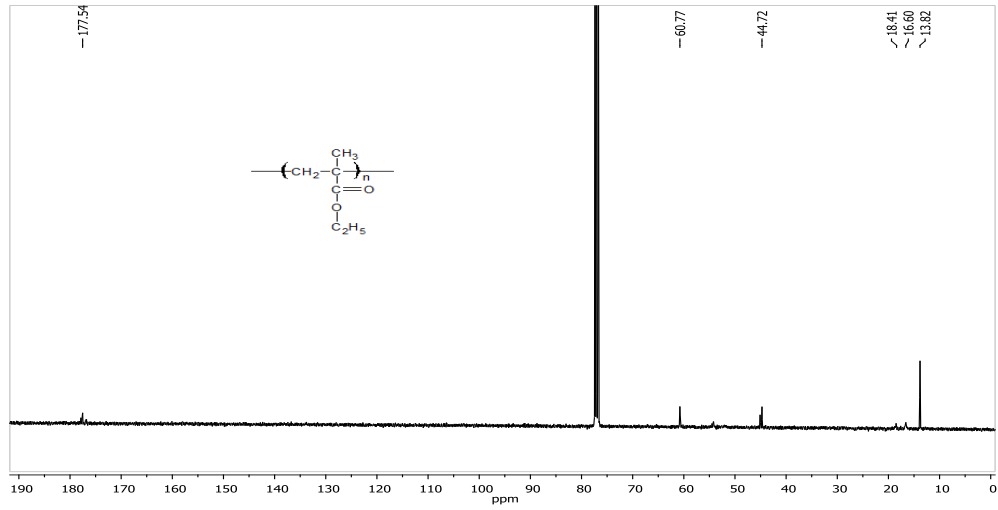
**Şekil 3.12.** P(EMA)'nın IR Spektrumu

Tablo 3.12. P(EMA)'nın IR Spektrumu Değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2950-2850	Alifatik C-H gerilmeleri
1735	Ester C=O gerilmesi
1370-1390	C-H gerilmesi
1160-1050	-C-O-C Simetrik gerilmesi

**Şekil 3.13.** P(EMA)'nın ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)**Tablo 3.13.** P(EMA)'nın ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(EMA)	7.32	Çözücü sinyali
	4.07	-O-CH ₂ protonları
	1.95-1.85	-CH ₂ Ana zincir protonları
	1.29	C-CH ₃ protonları
	1.06-0.9	CH ₂ -CH ₃ protonları



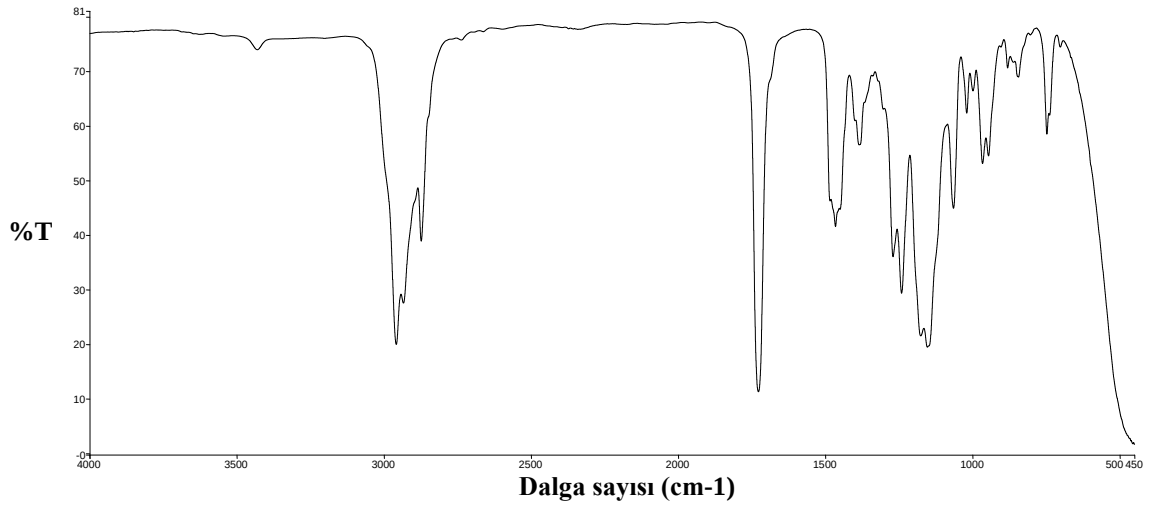
Şekil 3.14. P(EMA)'nın ¹³C-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)

Tablo 3.14. P(EMA)'nın ¹³C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(EMA)	177.54	C=O ester karbonu
	76.4	Çözücü sinyali
	60.77	O-CH ₂ karbonu
	44.72	-C-Ana zincir karbonu
	18.41-13.82	CH ₃ ve CH ₂ karbonları

3.7. P(nBMA)'nın Karakterizasyonu

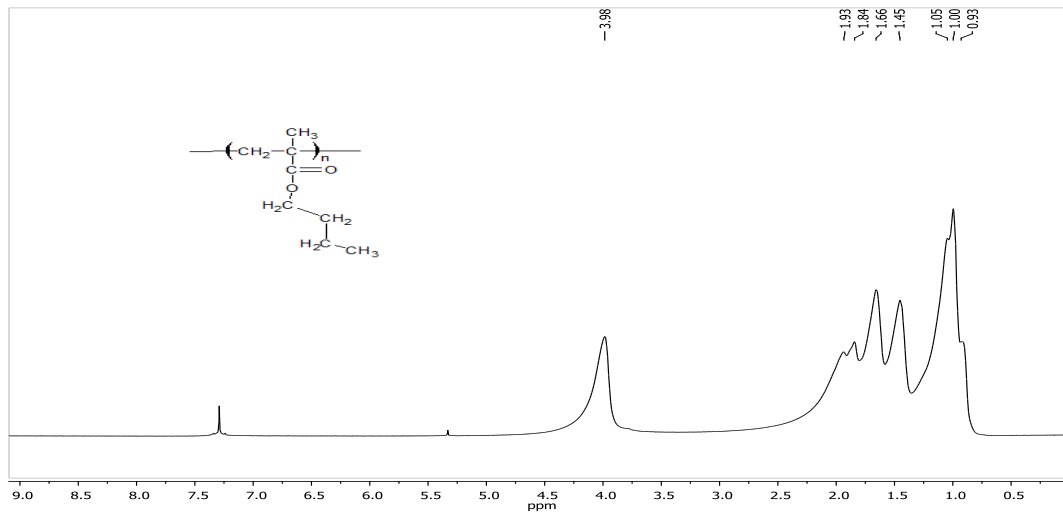
P(nBMA)'nın IR Spektrumu Şekil 3.15'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.15'de verildi. P(nBMA)'nın ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.16'da ve değerlendirilmesi Tablo 3.16'da, ¹³C-NMR Spektrumu Şekil 3.17'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.17'de verildi.



Şekil 3.15. P(nBMA)'nın IR Spektrumu

Tablo 3.15. P(nBMA)'nın IR Spektrumu Değerlendirmesi

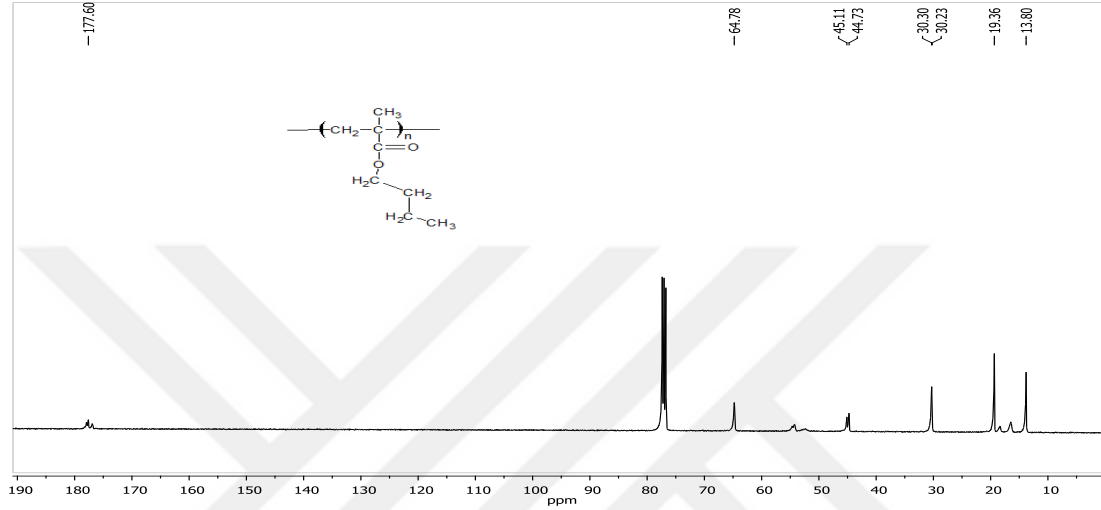
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2950-2850	Alifatik C-H gerilmeleri
1732	Ester C=O gerilmesi
1370-1390	C-H gerilmesi
1150-1050	-C-O-C Simetrik gerilmesi



Şekil 3.16. P(nBMA)'nın 1H-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)

Tablo 3.16. P(nBMA)'nın ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

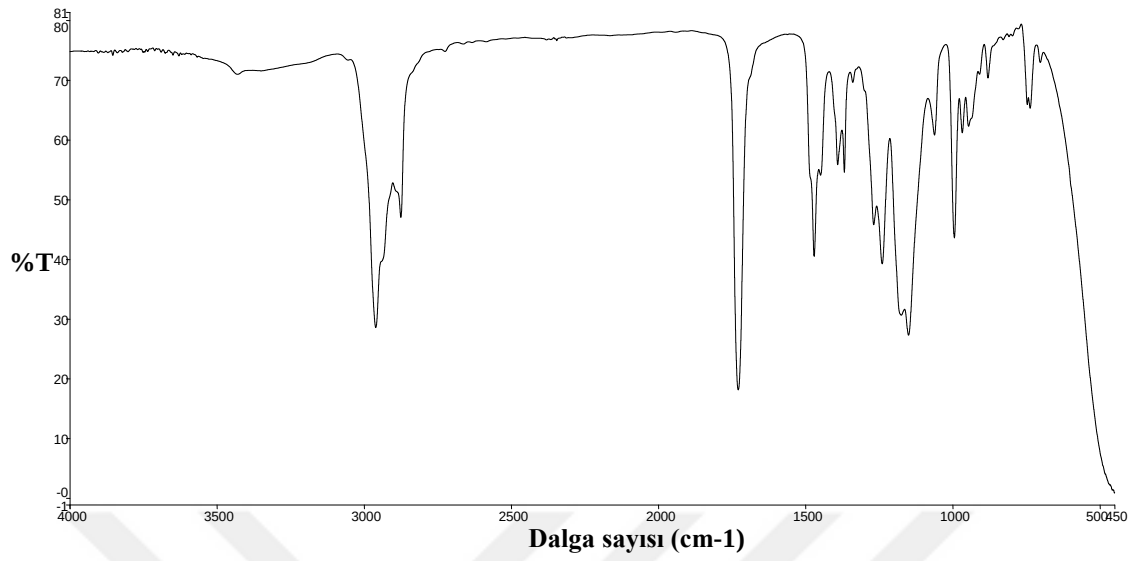
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(nBMA)	7.32	Çözücü sinyali
	3.98	O-CH ₂ protonları
	1.93	-CH ₂ Ana zincir protonları
	1.84-0.93	CH ₃ ve CH ₂ protonları

**Şekil 3.17.** P(nBMA)'nın ¹³C-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)**Tablo 3.17.** P(nBMA)'nın ¹³C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(nBMA)	177.60	C=O ester karbonu
	76.4	Çözücü sinyali
	64.78	O-CH ₂ karbonu
	45.11-44.73	-C- Ana zincir karbonu
	19.30-13.80	CH ₃ ve CH ₂ karbonları

3.8. P(iBMA)'nın Karakterizasyonu

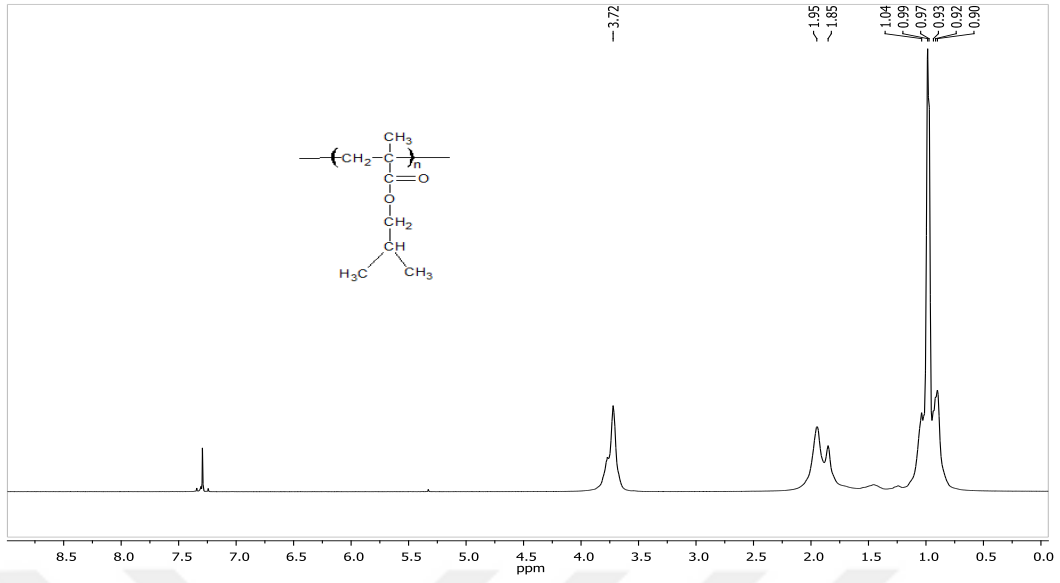
P(iBMA)'nın IR Spektrumu Şekil 3.18'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.18'de verildi. P(iBMA)'nın ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.19.'da ve değerlendirilmesi Tablo 3.19'da, ¹³C-NMR Spektrumu Şekil 3.20'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.20'de verildi.



Şekil 3.18. P(iBMA)'nın IR Spektrumu

Tablo 3.18. P(iBMA)'nın IR Spektrumu Değerlendirmesi

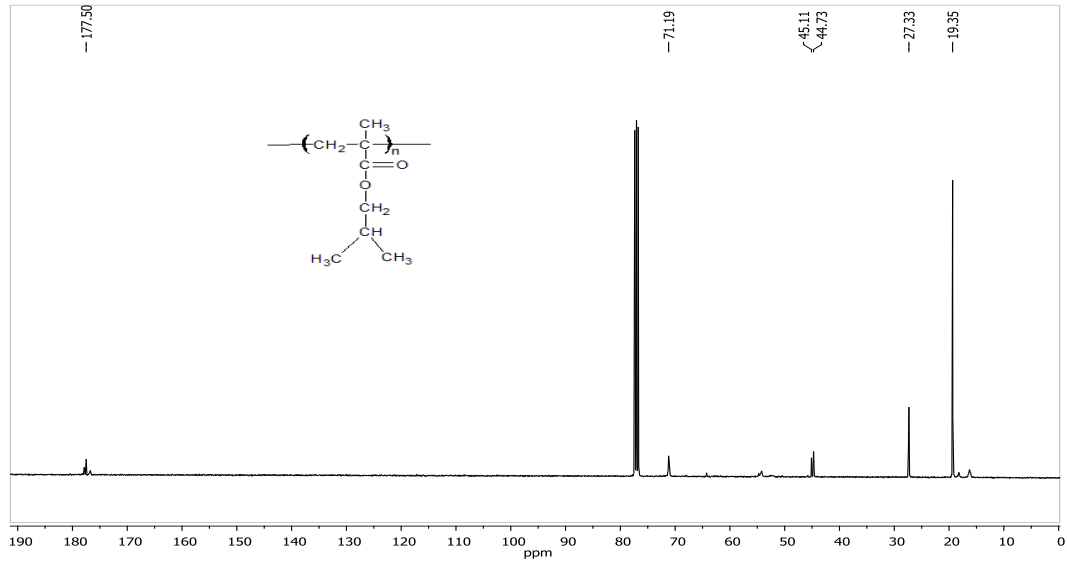
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2950-2850	Alifatik C-H gerilmeleri
1730	Ester C=O gerilmesi
1370-1390	C-H gerilmesi
1150-1050	-C-O-C Simetrik gerilmesi



Şekil 3.19. P(iBMA)'nın ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)

Tablo 3.19. P(iBMA)'nın ^1H -NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(iBMA)	7.32	Çözücü sinyali
	3.72	O-CH ₂
	1.95-1.85	-CH ₂ Ana zincir protonları
	1.04-0.90	Eşdeğer -CH ₃ protonları



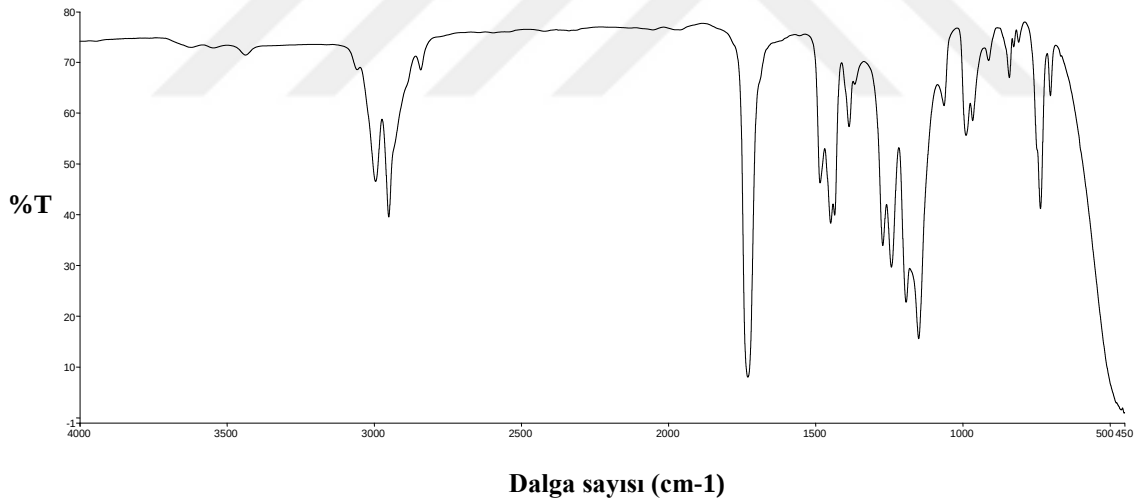
Şekil 3.20. P(iBMA)'nın ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)

Tablo 3.20. P(iBMA)'nın ¹³C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(iBMA)	177.50	C=O ester karbonu
	76.4	Çözücü sinyali
	71.19	-O-CH- karbonu
	45.10	-C- Ana zincir karbonu
	27.33-19.35	-CH ₂ -CH ₃ karbonları

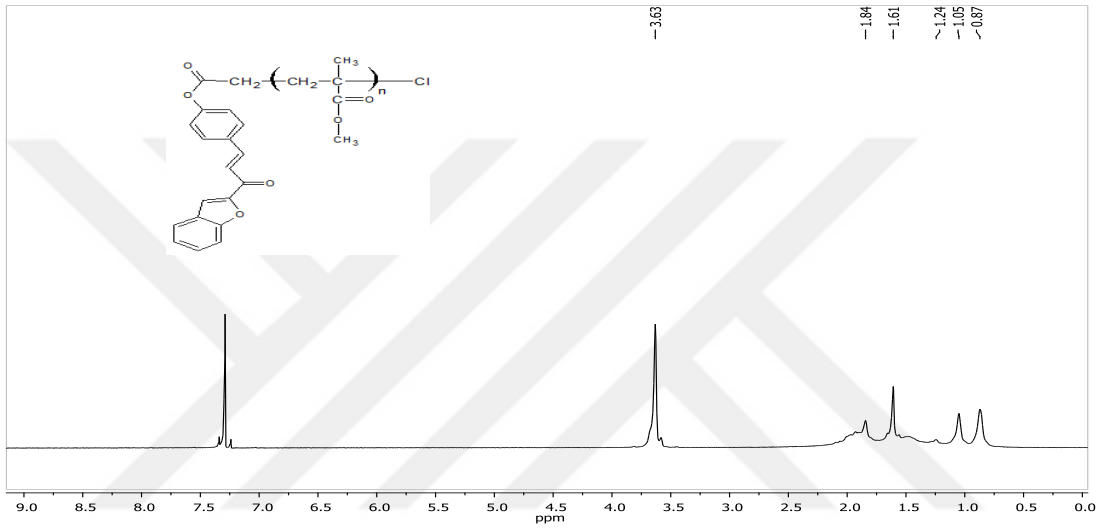
3.9. P(MMA)-Cl'nin Karakterizasyonu

P(MMA)-Cl'nin IR Spektrumu Şekil 3.21'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.21'de verildi. P(MMA)-Cl'nin ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.22'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.22'de, ¹³C-NMR Spektrumu Şekil 3.23'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.23'de verildi.

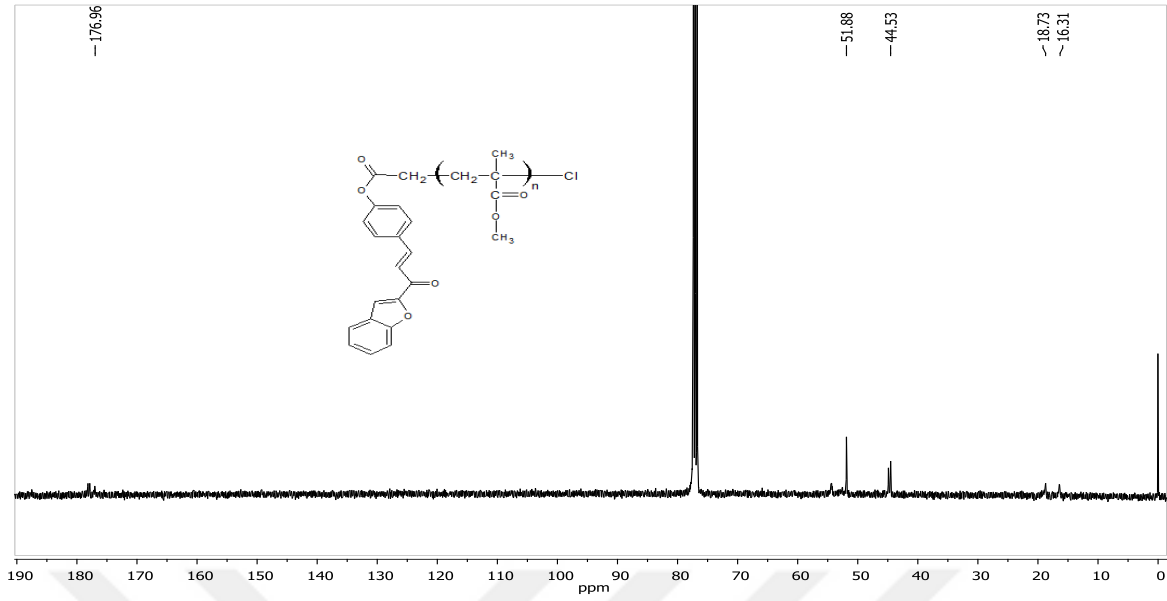
**Şekil 3.21.** P(MMA)-Cl'nin IR Spektrumu

Tablo 3.21. P(MMA)-Cl'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2950-2850	Alifatik C-H gerilmeleri
1735	Ester C=O gerilmesi
1160-1050	-C-O-C Simetrik gerilmesi
770-710	C-Cl gerilmesi

**Şekil 3.22.** P(MMA)-Cl'nin ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)**Tablo 3.22.** P(MMA)-Cl'nin ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(MMA)-Cl	7.50-7.0	Aromatik protonlar ve çözücü sinyalleri
	3.63	O-CH ₃ protonları
	1.84-1.61	-CH ₂ Ana zincir protonları
	1.24-0.87	C-CH ₃ protonları



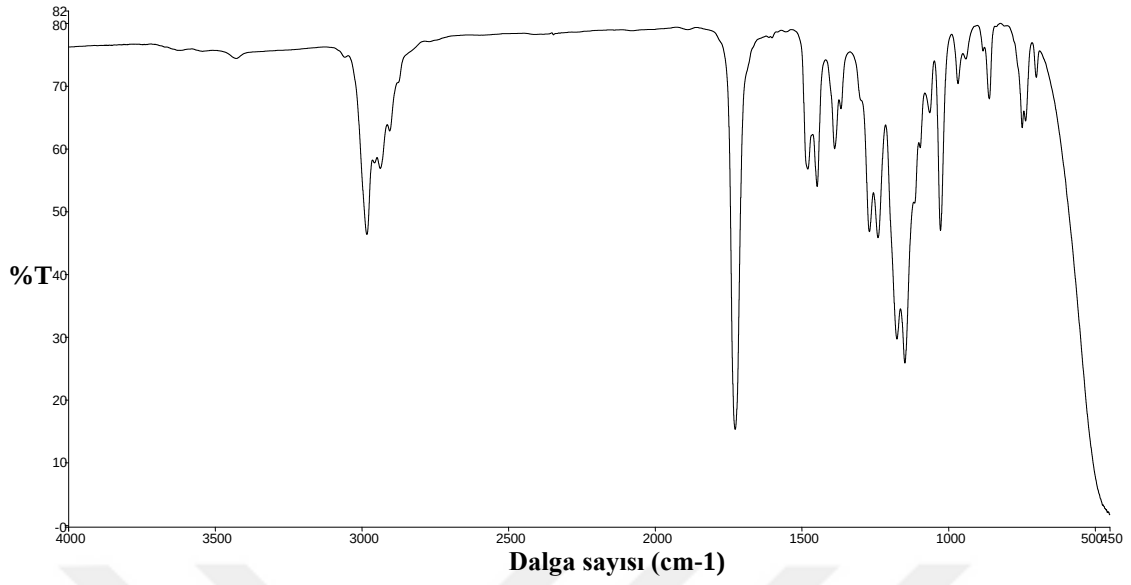
Şekil 3.23. P(MMA)-Cl'nin ¹³C-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)

Tablo 3.23. P(MMA)-Cl'nin ¹³C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(MMA)-Cl	176.96	C=O ester karbonu
	76.4	Çözücü sinyali
	51.88	-O-C- karbonu
	44.53	-C- Ana zincir karbonu
	18.73-16.31	-CH ₂ -CH ₃ karbonları

3.10. P(EMA)-Cl'nin Karakterizasyonu

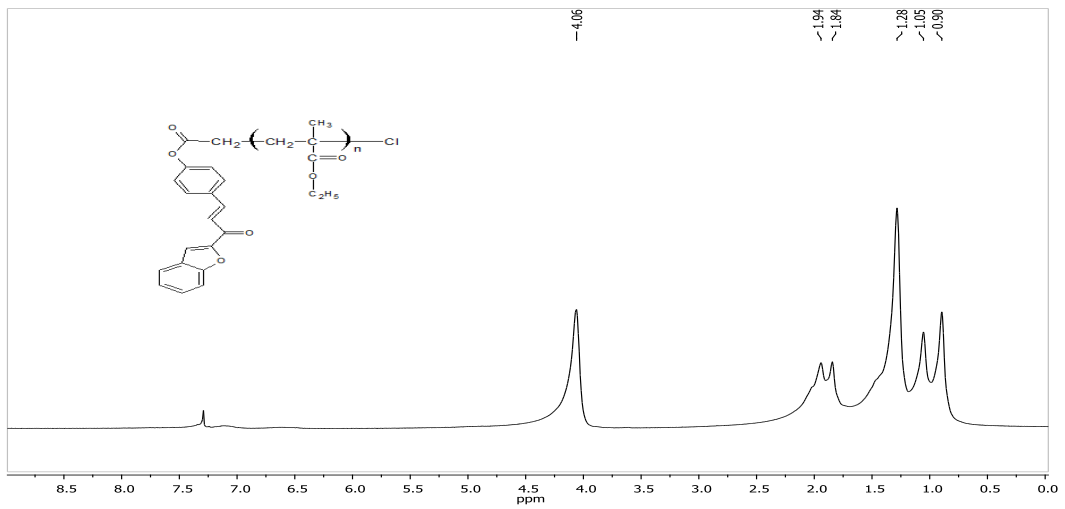
P(EMA)-Cl'nin IR Spektrumu Şekil 3.24'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.24'de verildi. P(EMA)-Cl'nin ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.25'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.25'de, ¹³C-NMR Spektrumu Şekil 3.26'da ve değerlendirilmesi Tablo 3.26'da verildi.



Şekil 3.24. P(EMA)-Cl'nin IR Spektrumu

Tablo 3.24. P(EMA)-Cl'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi

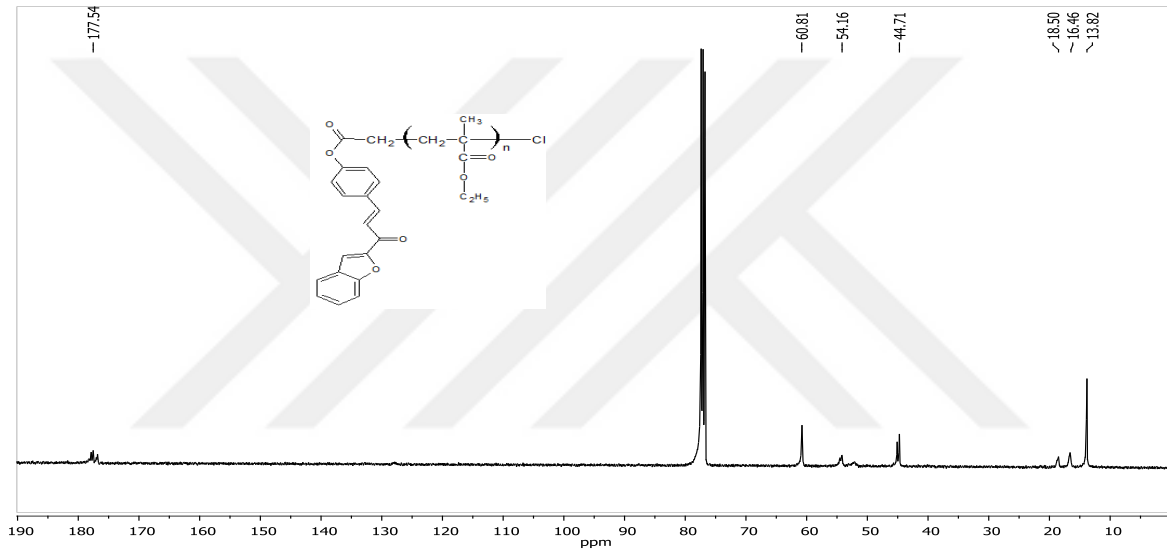
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2950-2850	Alifatik C-H gerilmeleri
1735	Ester C=O gerilmesi
1370-1390	C-H gerilmesi
1160-1050	-C-O-C Simetrik gerilmesi
770-710	C-Cl gerilmesi



Şekil 3.25. P(EMA)-Cl'nin 1H-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)

Tablo 3.25. P(EMA)-Cl'nin ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

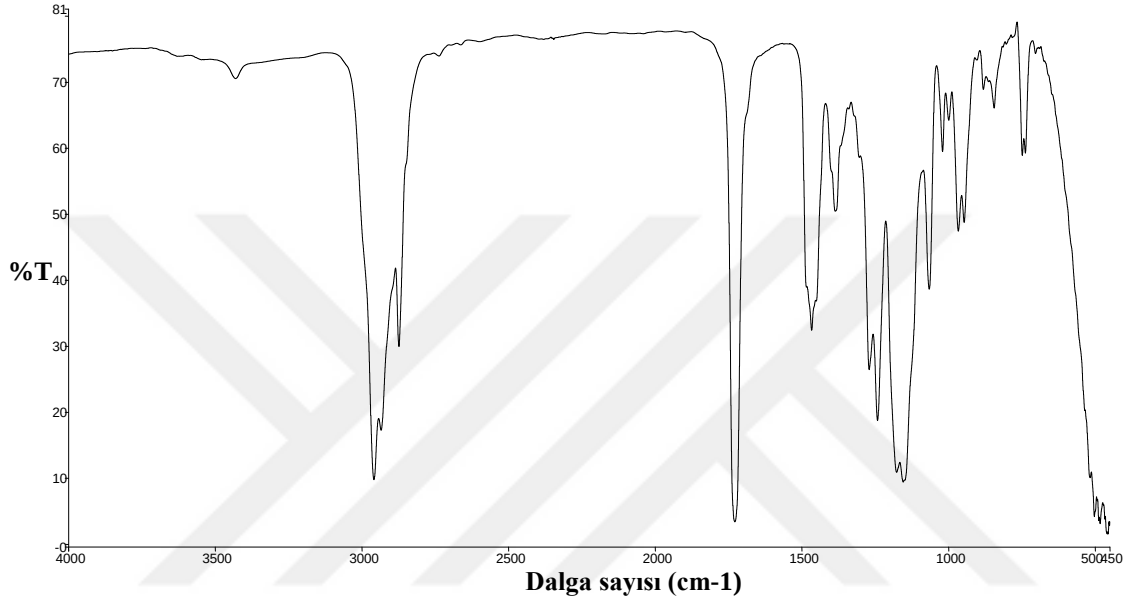
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(EMA)-Cl	7.50-7.0	Aromatik protonlar ve Çözücü sinyali
	4.06	O-CH ₂ protonları
	1.94-1.84	-CH ₂ Ana zincir protonları
	1.28	-C-CH ₃ protonları
	1.05-0.90	-CH ₂ -CH ₃ protonları

**Şekil 3.26.** P(EMA)-Cl'nin ¹³C-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)**Tablo 3.26.** P(EMA)-Cl'nin ¹³C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(EMA)-Cl	177.54	C=O ester karbonu
	76.4	Çözücü sinyali
	60.81	-O-C- karbonu
	44.53	-C- Ana zincir karbonu
	18.50-13.82	-CH ₂ -CH ₃ karbonları

3.11. P(nBMA)-Cl'nin Karakterizasyonu

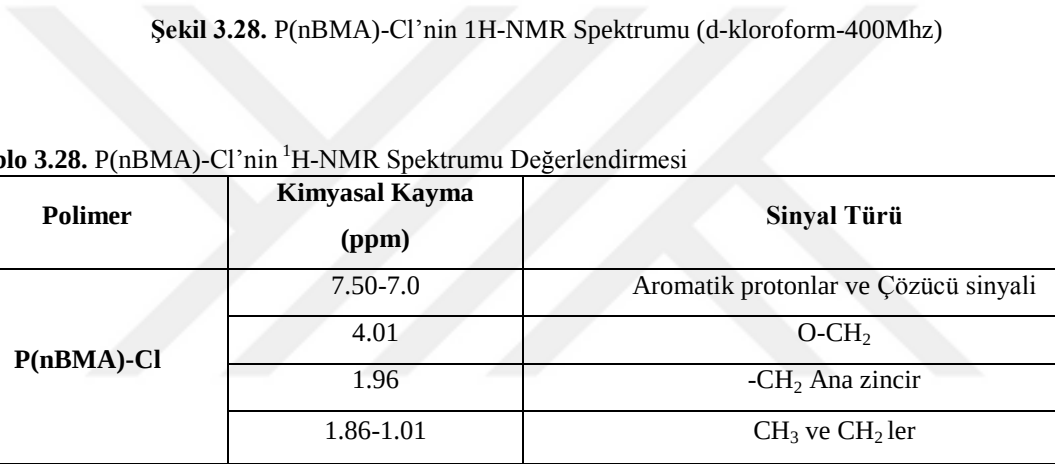
P(nBMA)-Cl'nin IR Spektrumu Şekil 3.27.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.27.'de verildi. P(nBMA)-Cl'nin ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.28.'de ve değerlendirmesi Tablo 3.28.'de, ^{13}C -NMR Spektrumu Şekil 3.29.'da ve değerlendirmesi Tablo 3.29.'da verildi.



Şekil 3.27. P(nBMA)-Cl'nin IR Spektrumu

Tablo 3.27. P(nBMA)-Cl'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
2950-2850	Alifatik C-H gerilmeleri
1735	Ester C=O gerilmesi
1370-1390	C-H gerilmesi
1150-1050	-C-O-C Simetrik gerilmesi
770-710	C-Cl gerilmesi



Tablo 3.28. P(nBMA)-Cl'nin ^1H -NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(nBMA)-Cl	7.50-7.0	Aromatik protonlar ve Çözücü sinyali
	4.01	O-CH ₂
	1.96	-CH ₂ Ana zincir
	1.86-1.01	CH ₃ ve CH ₂ ler

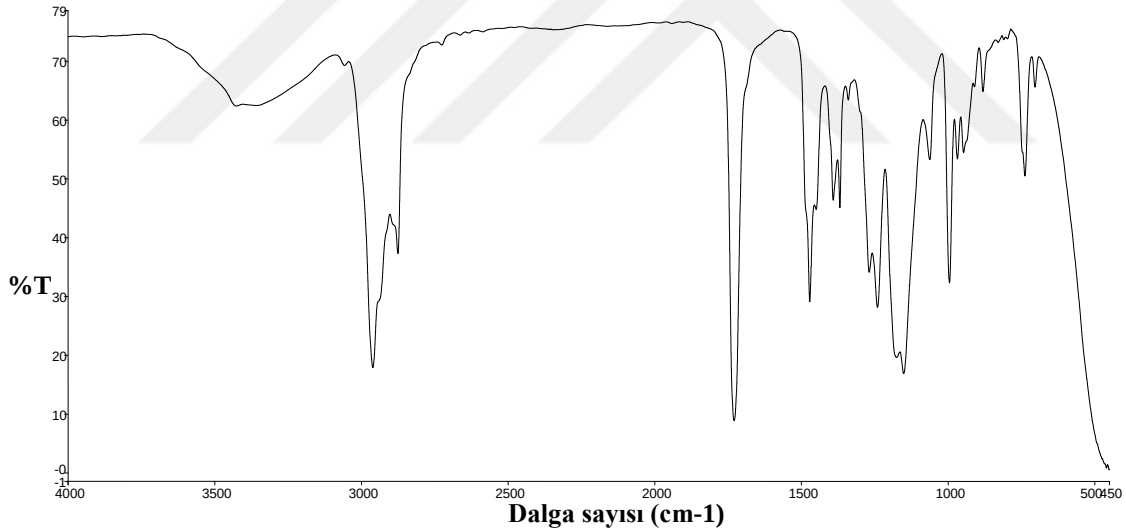


Tablo 3.29.P(nBMA)-Cl'nin ¹³C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(nBMA)-Cl	177.65	C=O ester karbonu
	76.4	Çözücü sinyali
	64.78	-O-C- karbonu
	44.76	-C- Ana zincir karbonu
	30.32-13.82	-CH ₂ -CH ₃ karbonları

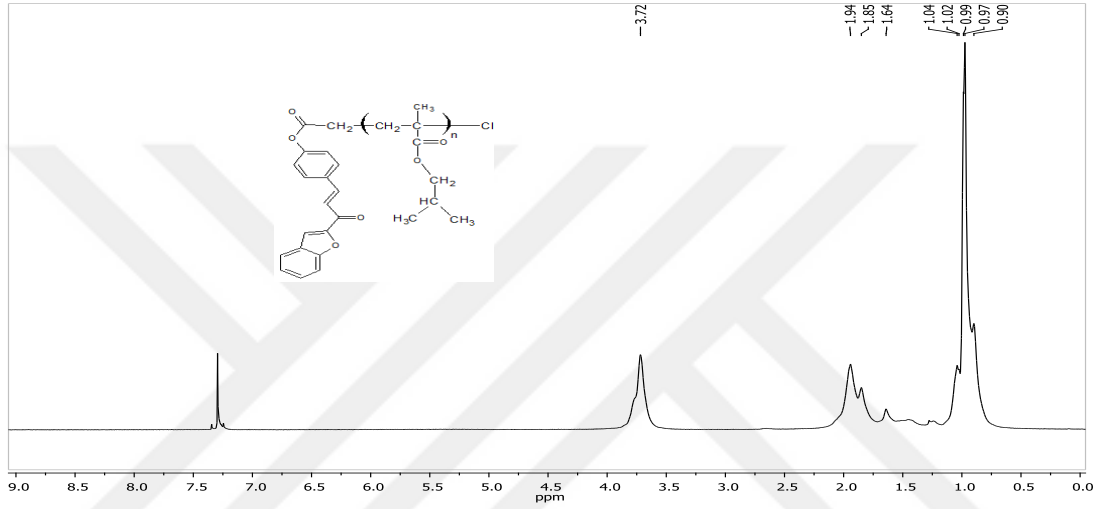
3.12. P(iBMA)-Cl'nin Karakterizasyonu

P(iBMA)-Cl'nin IR Spektrumu Şekil 3.30.'da ve değerlendirilmesi Tablo 3.30.'da verildi. P(iBMA)-Cl'nin ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.31.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.31.'de, ¹³C-NMR Spektrumu Şekil 3.32.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.32.'de verildi.

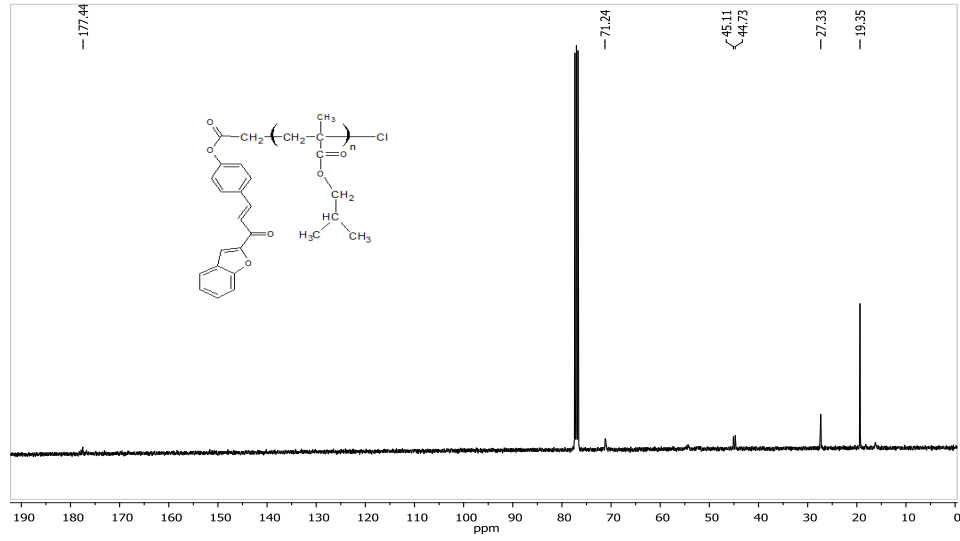
**Şekil 3.30.** P(iBMA)-Cl'nin IR Spektrumu

Tablo 3.30. P(iBMA)-Cl'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2950-2850	Alifatik C-H gerilmeleri
1735	Ester C=O gerilmesi
1370-1390	C-H gerilmesi
1150-1050	-C-O-C Simetrik gerilmesi
770-710	C-Cl gerilmesi

**Şekil 3.31.** P(iBMA)-Cl'nin ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)**Tablo 3.31.** P(iBMA)-Cl'nin ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(iBMA)-Cl	7.32	Aromatik protonlar ve Çözücü sinyali
	3.72	O-CH ₂
	1.94	-CH ₂ Ana zincir protonları
	1.04-0.90	Eşdeğer -CH ₃ protonları



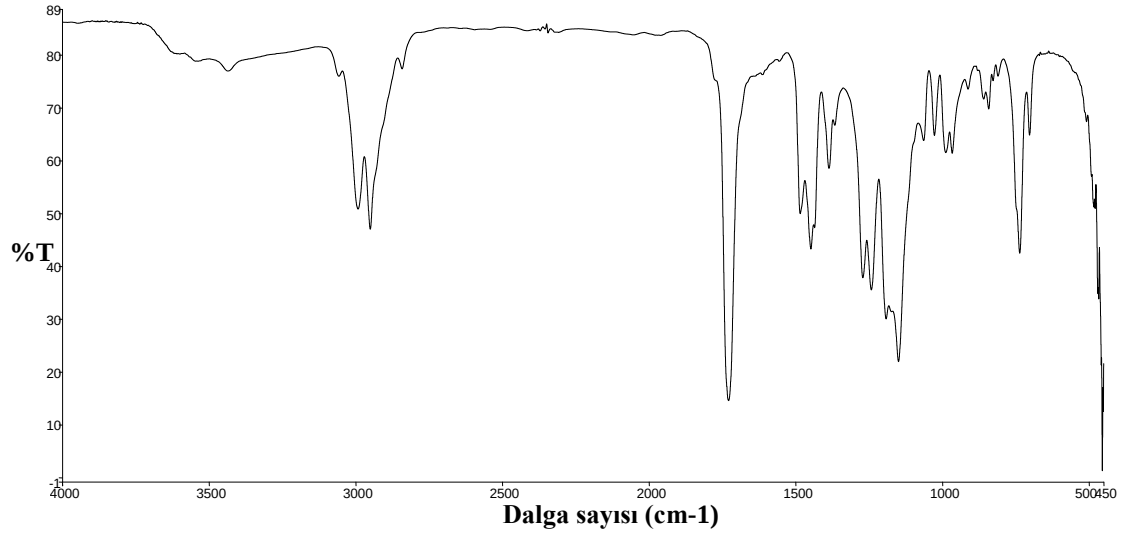
Şekil 3.32. P(iBMA)-Cl'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)

Tablo 3.32. P(iBMA)-Cl'nin ^{13}C -NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(iBMA)-Cl	177.65	C=O ester karbonu
	76.4	Çözücü sinyali
	71.24	-O-CH ₂ - karbonu
	44.76	-C- Ana zincir karbonu
	27.33-19.35	- CH ₃ karbonları

3.13. P(MMA)-Br'nin Karakterizasyonu

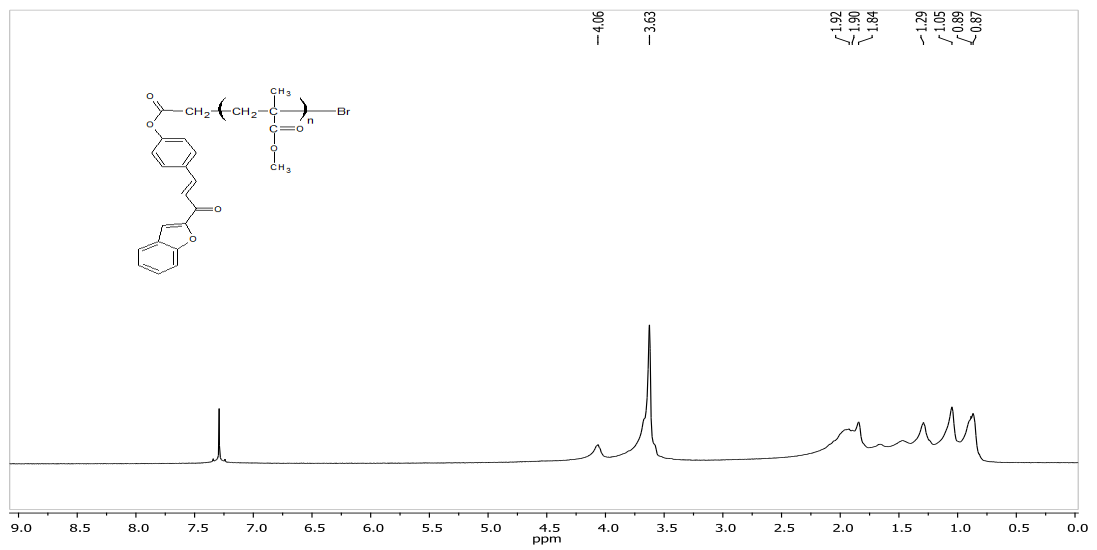
P(MMA)-Br'nin IR Spektrumu Şekil 3.33.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.33.'de verildi. P(MMA)-Br'nin ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.34.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.34.'de, ^{13}C -NMR Spektrumu Şekil 3.35.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.35.'de verildi.



Şekil 3.33. P(MMA)-Br'nin IR Spektrumu

Tablo 3.33. P(MMA)-Br'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi

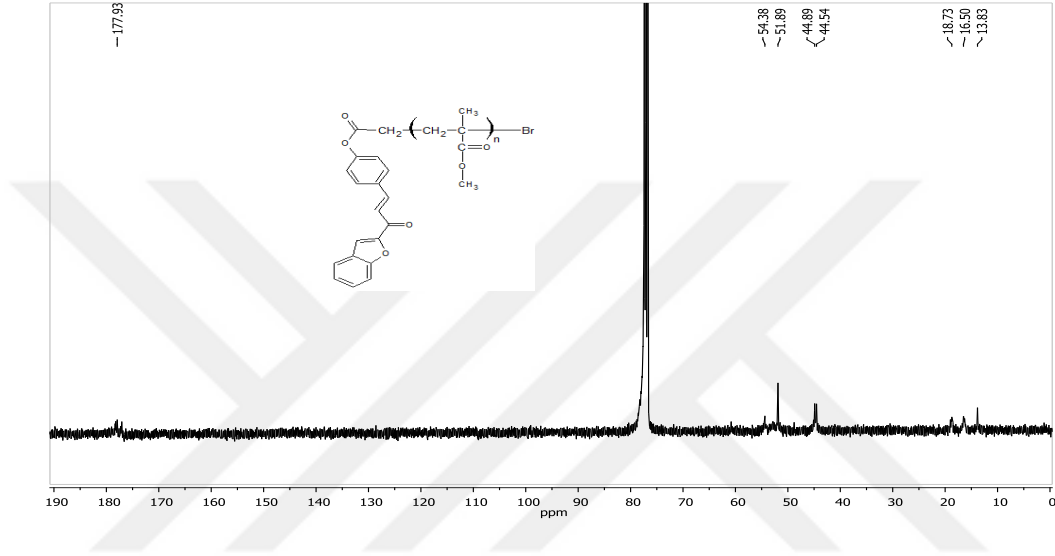
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2950-2850	Alifatik C-H gerilmeleri
1735	Ester C=O gerilmesi
1160-1050	-C-O-C Simetrik gerilmesi
670-500	C-Br gerilmesi



Şekil 3.34. P(MMA)-Br'nin 1H-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)

Tablo 3.34.P(MMA)-Br'nin ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

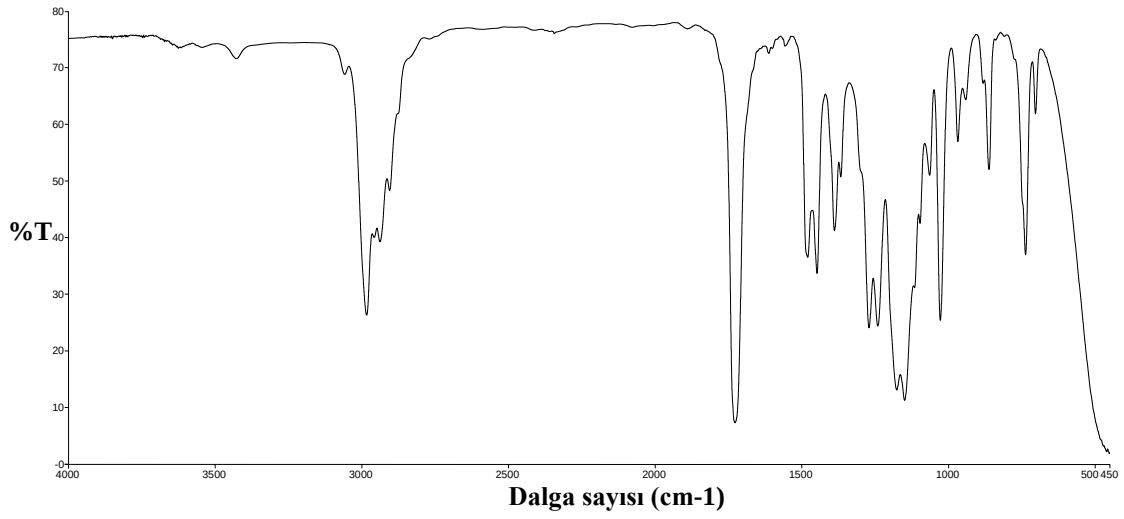
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(MMA)-Br	7.5-7.0	Aromatik protonlar ve Çözücü sinyali
	3.63	O-CH ₃
	1.92-1.84	-CH ₂
	1.29-0.87	C-CH ₃

**Şekil 3.35.** P(MMA)-Br'nin ¹³C-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)**Tablo 3.35.** P(MMA)-Br'nin ¹³C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(MMA)-Br	177.93	C=O ester karbonu
	76.4	Çözücü sinyali
	51.89	-O-C- karbonu
	44.89	-C- Ana zincir karbonu
	18.73-13.83	-CH ₂ -CH ₃ karbonları

3.14. P(EMA)-Br'nin Karakterizasyonu

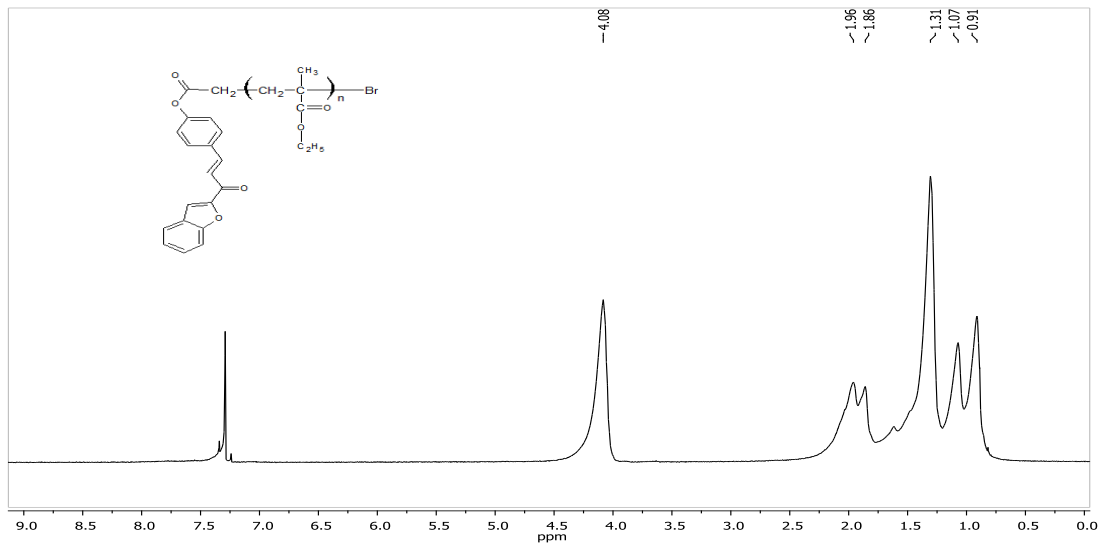
P(EMA)-Br'nin IR Spektrumu Şekil 3.36.'da ve değerlendirilmesi Tablo 3.36.'da verildi. P(EMA)-Br'nin ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.37.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.37.'de, ¹³C-NMR Spektrumu Şekil 3.38.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.38.'de verildi.



Şekil 3.36. P(EMA)-Br'nin IR Spektrumu

Tablo 3.36. P(EMA)-Br'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi

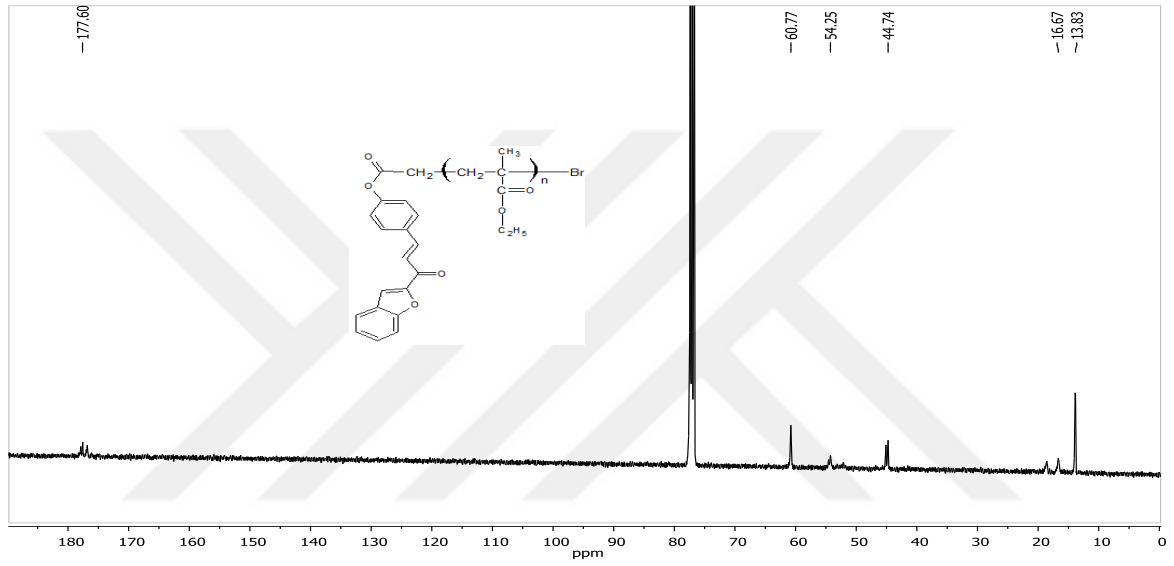
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2950-2850	Alifatik C-H gerilmeleri
1735	Ester C=O gerilmesi
1370-1390	C-H gerilmesi
1160-1050	-C-O-C Simetrik gerilmesi
670-500	C-Br gerilmesi



Şekil 3.37. P(EMA)-Br'nin 1H-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)

Tablo 3.37. P(EMA)-Br'nin ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

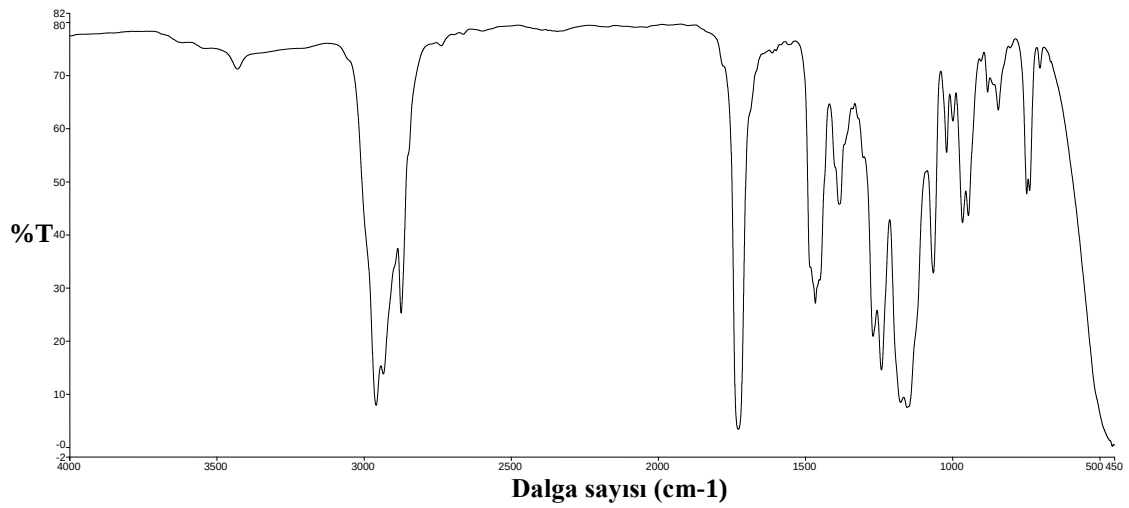
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(EMA)-Br	7.5-7.0	Aromatik protonlar ve Çözücü sinyali
	4.08	O-CH ₂
	1.96	-CH ₂ Ana zincir
	1.31	-C-CH ₃
	1.07-0.91	-CH ₂ -CH ₃

**Şekil 3.38.** P(EMA)-Br'nin ¹³C-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)**Tablo 3.38.** P(EMA)-Br'nin ¹³C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(EMA)-Br	177.60	C=O ester karbonu
	76.4	Çözücü sinyali
	60.77	-O-C- karbonu
	44.74	-C- Ana zincir karbonu
	16.67-13.83	-CH ₂ -CH ₃ karbonları

3.15. P(nBMA)-Br'nin Karakterizasyonu

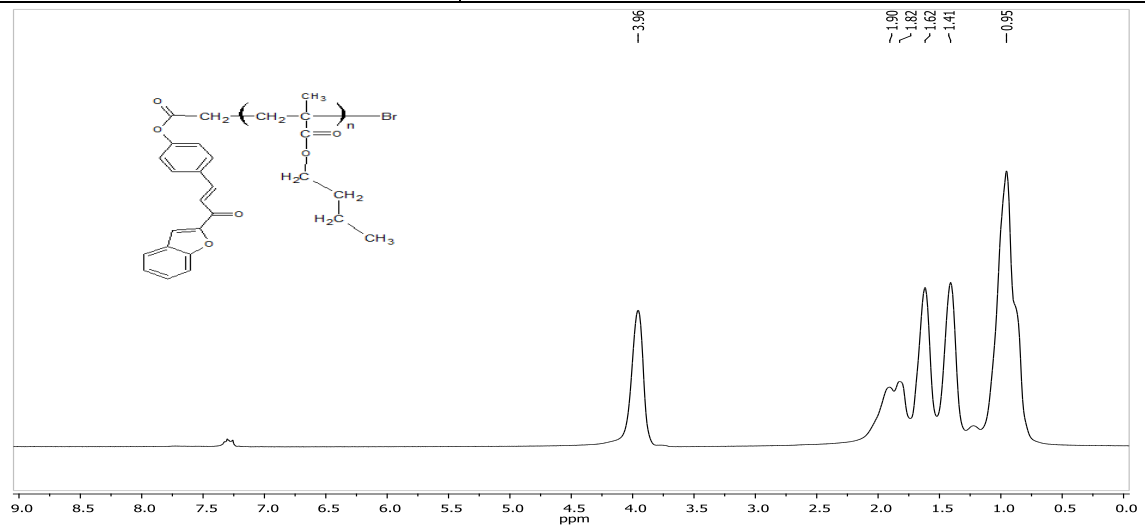
P(nBMA)-Br'nin IR Spektrumu Şekil 3.39.'da ve değerlendirilmesi Tablo 3.39.'da verildi. P(nBMA)-Br'nin ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.40.'da ve değerlendirilmesi Tablo 3.40.'da, ¹³C-NMR Spektrumu Şekil 3.41.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.41.'de verildi.



Şekil 3.39. P(nBMA)-Br'nin IR Spektrumu

Tablo 3.39. P(nBMA)-Br'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi

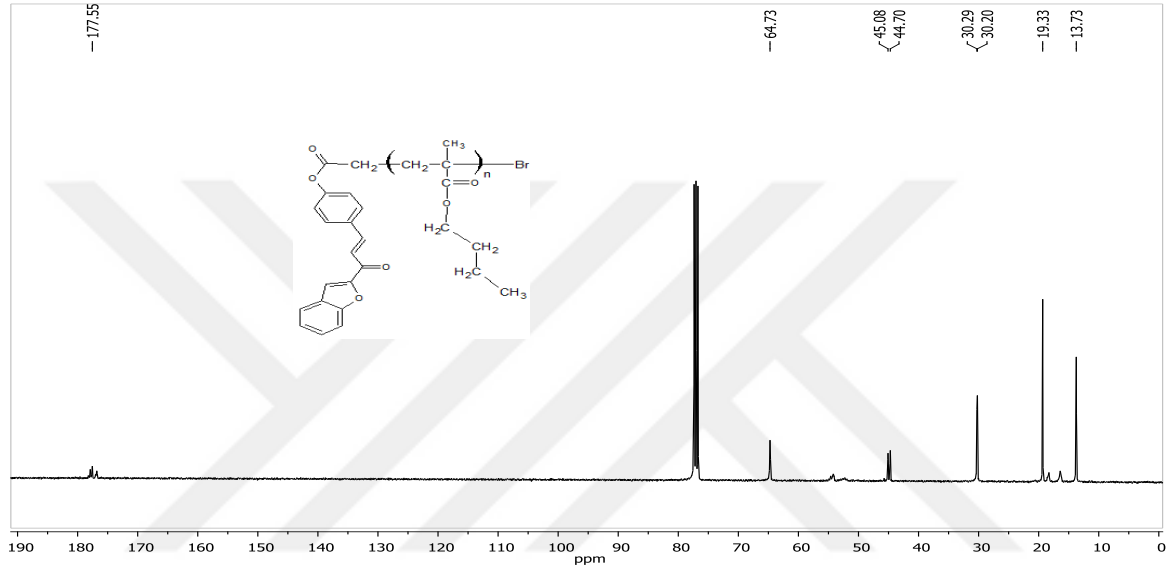
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2950-2850	Alifatik C-H gerilmeleri
1735	Ester C=O gerilmesi
1370-1390	C-H gerilmesi
1150-1050	-C-O-C Simetrik gerilmesi
670-500	C-Br gerilmesi



Şekil 3.40. P(nBMA)-Br'nin ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)

Tablo 3.40.P(nBMA)-Br'nin ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

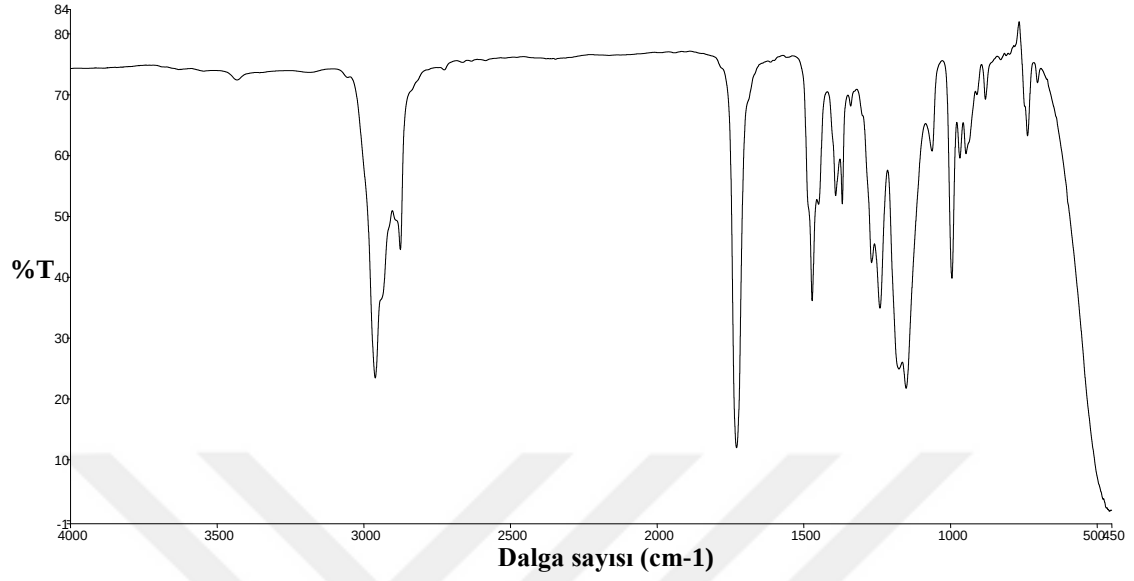
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(nBMA)-Br	7.32	Aromatik protonlar ve Çözücü sinyali
	3.96	O-CH ₂ protonları
	1.90	-CH ₂ Ana zincir protonları
	1.82-0.95	CH ₃ ve CH ₂ protonları

**Şekil 3.41.** P(nBMA)-Br'nin ¹³C-NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)**Tablo 3.41.** P(nBMA)-Br'nin ¹³C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(nBMA)-Br	177.95	C=O ester karbonu
	76.4	Çözücü sinyali
	64.73	-O-C- karbonu
	45.08-44.70	-C- Ana zincir karbonu
	30.29-13.73	-CH ₂ -CH ₃ karbonları

3.16. P(iBMA)-Br'nin Karakterizasyonu

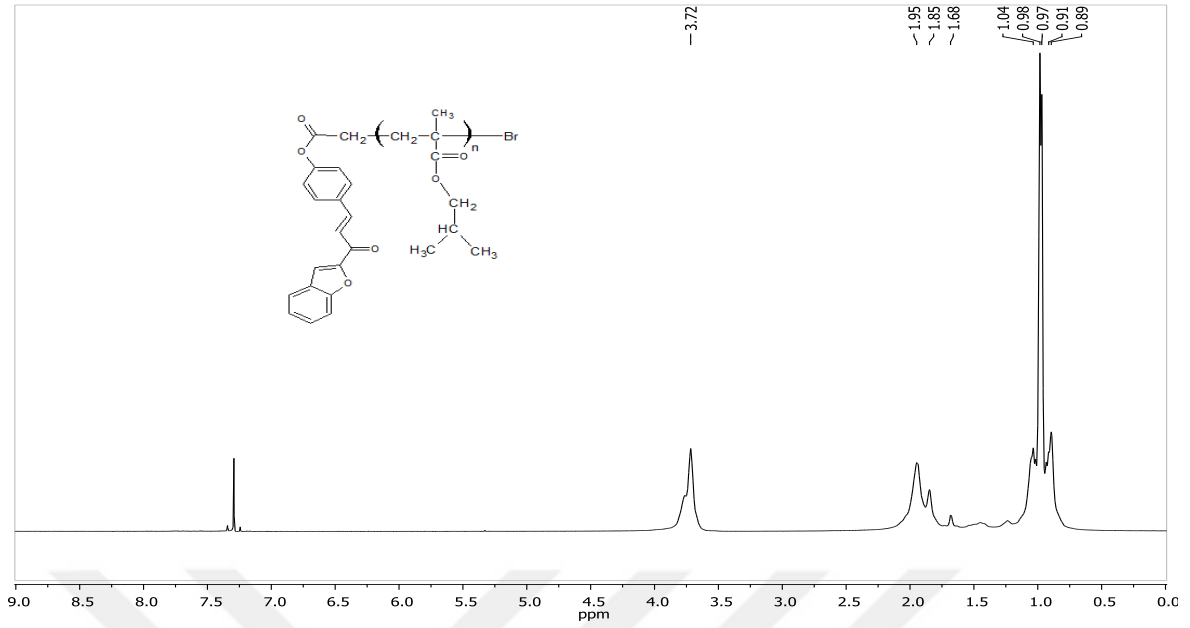
P(iBMA)-Br'nin IR Spektrumu Şekil 3.42.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.42.'de verildi. P(iBMA)-Br'nin ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.43.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.43.'de, ¹³C-NMR Spektrumu Şekil 3.44.'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.44.'de verildi.



Şekil 3.42. P(iBMA)-Br'nin IR Spektrumu

Tablo 3.42. P(iBMA)-Br'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi

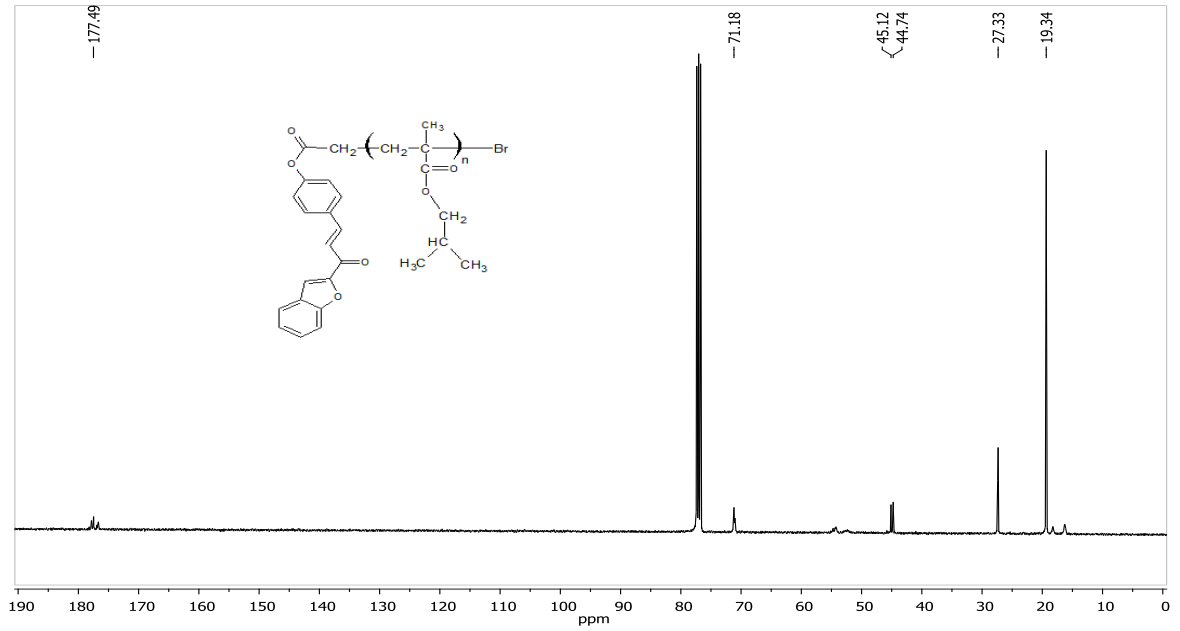
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2950-2850	Alifatik C-H gerilmeleri
1735	Ester C=O gerilmesi
1370-1390	C-H gerilmesi
1150-1050	-C-O-C Simetrik gerilmesi
670-500	C-Br gerilmesi



Şekil 3.43. P(iBMA)-Br'nin 1H -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)

Tablo 3.43. P(iBMA)-Br'nin 1H -NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(iBMA)-Br	7.32	Aromatik protonlar ve $CDCl_3$ kalıntıları
	3.72	O- CH_2
	1.94-1.66	- CH_2 Ana zincir protonları
	1.04-0.89	Eşdeğer - CH_3 protonları



Şekil 3.44. P(iBMA)-Br'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform-400Mhz)

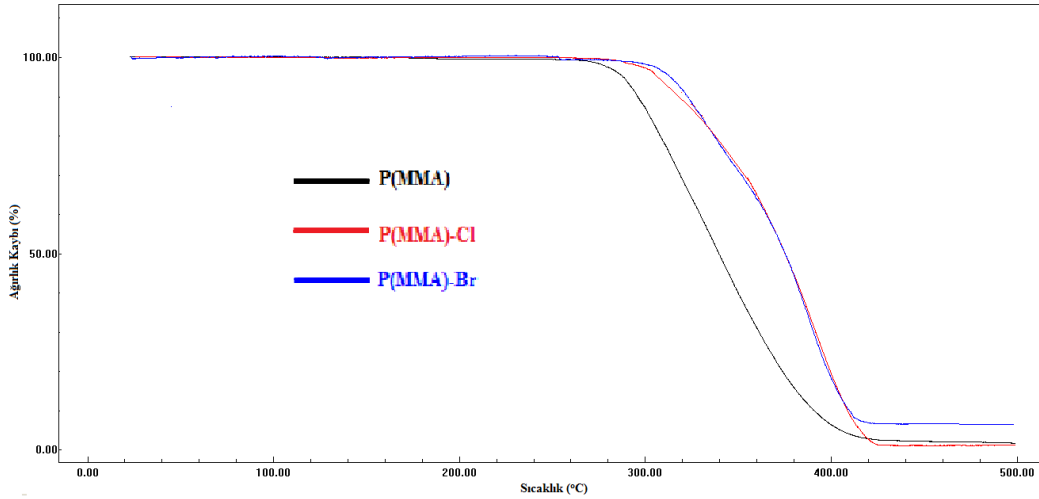
Tablo 3.44.P(iBMA)-Br'nin ¹³C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(iBMA)-Br	177.49	C=O ester karbonu
	76.4	Çözücü sinyali
	71.18	-O-CH ₂ - karbonu
	44.74	-C- Ana zincir karbonu
	27.33-19.34	- CH ₃ karbonları

3.17. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

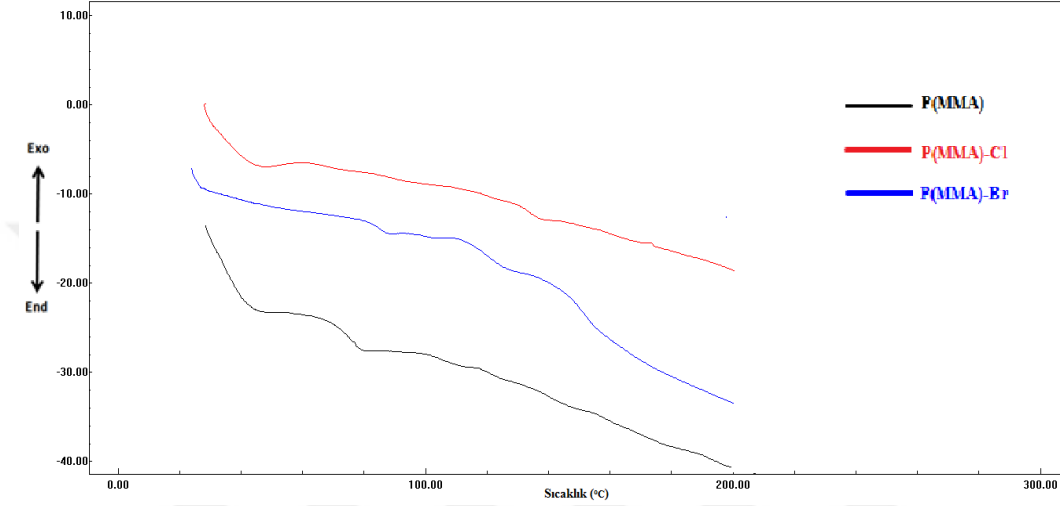
Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC ile ölçüldü. Polimerlerin termal bozunması da TGA ölçümleri ile belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde DSC de 20°C/dk ısıtma hızıyla TGA da ise 10°C/dk ısıtma hızıyla sırası ile 200°C ve 500°C'ye kadar ısıtılarak DSC ve TGA eğrileri ölçüldü ve kaydedildi. Sonuçlar Şekil 3.45. – Şekil 3.52. arasında ve değerlendirmeler Tablo 3.45-Tablo 3.52 arasında verilmiştir.

3.17.1. P(MMA), P(MMA)-Cl ve P(MMA)-Br'nin TGA ve DSCölçümleri

**Şekil 3.45.** P(MMA), P(MMA)-Cl ve P(MMA)-Br'nin TGA Eğrileri

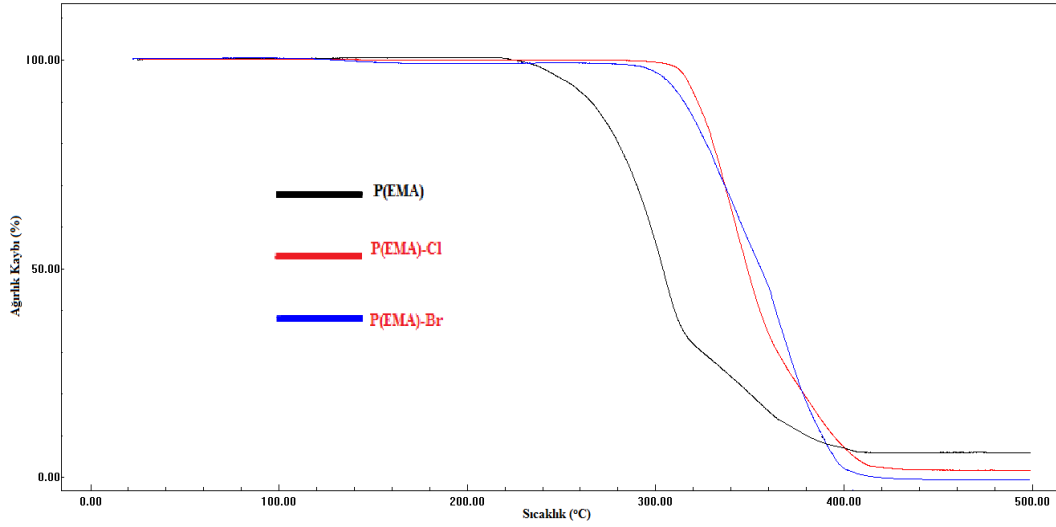
Tablo 3.45.P(MMA), P(MMA)-Cl ve P(MMA)-Br'nin TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Örnek	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50 kütle kaybı	%Atık
P(MMA)	270	423	339	3.50
P(MMA)-Cl	281	425	375	1.80
P(MMA)-Br	295	417	372	8.37

**Şekil 3.46.**P(MMA), P(MMA)-Cl ve P(MMA)-Br'nin DSC Eğrileri**Tablo 3.46.** P(MMA), P(MMA)-Cl ve P(MMA)-Br'nin Tg Değerleri

Polimer	Tg(°C)
P(MMA)	82
P(MMA)-Cl	86
P(MMA)-Br	88

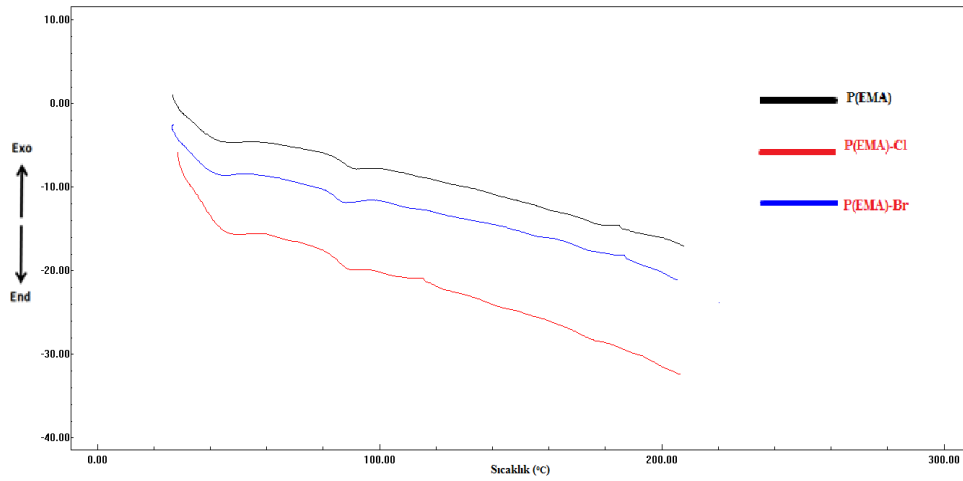
3.17.2. P(EMA), P(EMA)-Cl ve P(EMA)-Br'nin TGA ve DSC Ölçümleri



Şekil 3.47. P(EMA), P(EMA)-Cl ve P(EMA)-Br'nin TGA Eğrileri

Tablo 3.47. P(EMA), P(EMA)-Cl ve P(EMA)-Br'nin TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi

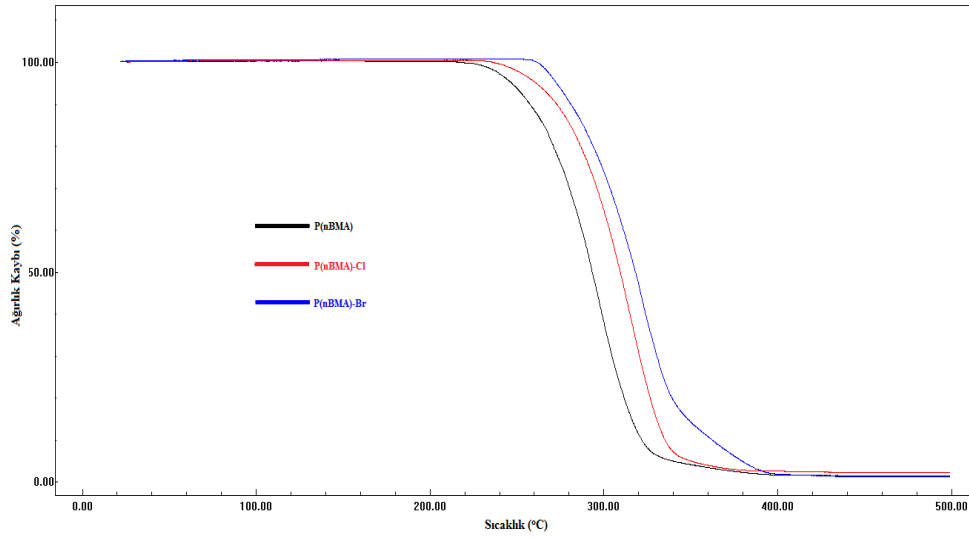
Örnek	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50 kütle kaybı	%Atık
P(EMA)	221	406	372	5.80
P(EMA)-Cl	288	399	356	2.72
P(EMA)-Br	309	415	348	3.50



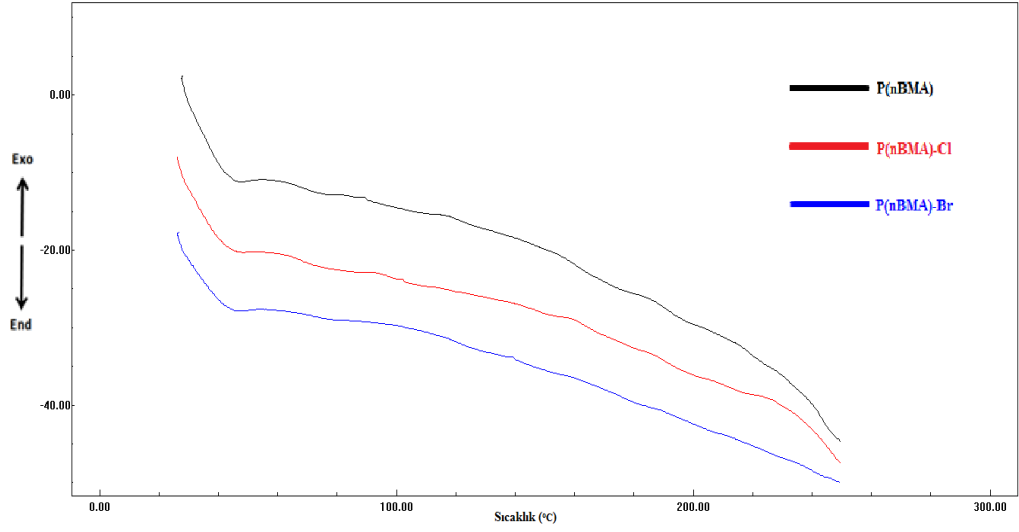
Şekil 3.48. P(EMA), P(EMA)-Cl ve P(EMA)-Br'nin DSC Eğrileri

Tablo 3.48.P(EMA), P(EMA)-Cl ve P(EMA)-Br'nin Tg Değerleri

Polimer	Tg(°C)
P(EMA)	87
P(EMA)-Cl	89
P(EMA)-Br	91

3.17.3. P(nBMA), P(nBMA)-Cl ve P(nBMA)-Br'nin TGA ve DSC ölçümleri**Şekil 3.49.** P(nBMA), P(nBMA)-Cl ve P(nBMA)-Br'nin TGA Eğrisi**Tablo 3.49.**P(nBMA), P(nBMA)-Cl ve P(nBMA)-Br'nin TGA eğrilerinin Değerlendirilmesi

Örnek	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50 kütle kaybı	%Atık
P(nBMA)	226	379	294	2.58
P(nBMA)-Cl	231	378	308	2.47
P(nBMA)-Br	259	400	317	1.32

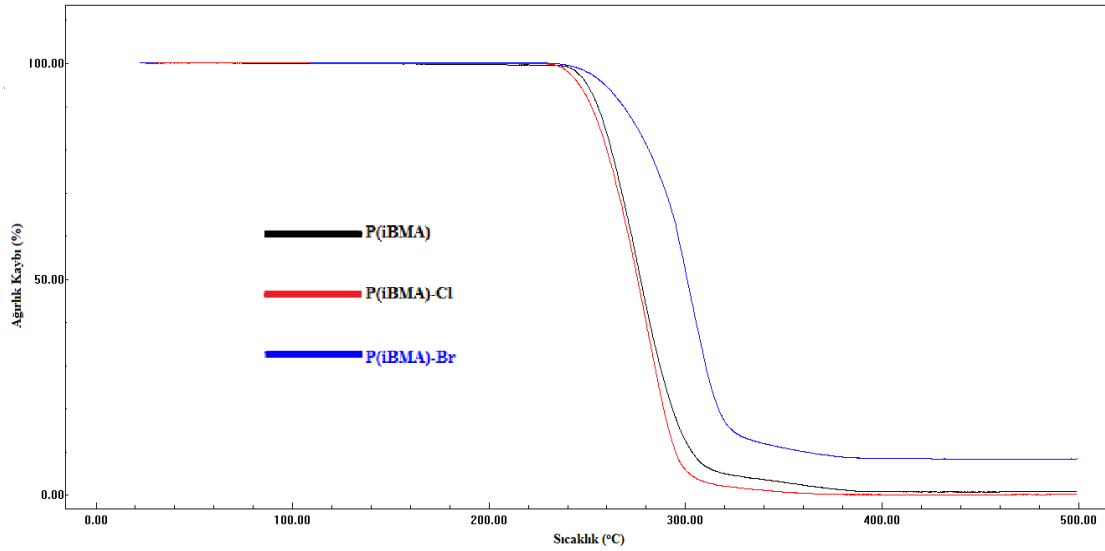


Şekil 3.50. P(nBMA), P(nBMA)-Cl ve P(nBMA)-Br'nin DSC Eğrileri

Tablo 3.50. P(nBMA), P(nBMA)-Cl ve P(nBMA)-Br'nin Tg Değerleri

Polimer	Tg(°C)
P(nBMA)	44
P(nBMA)-Cl	46
P(nBMA)-Br	47

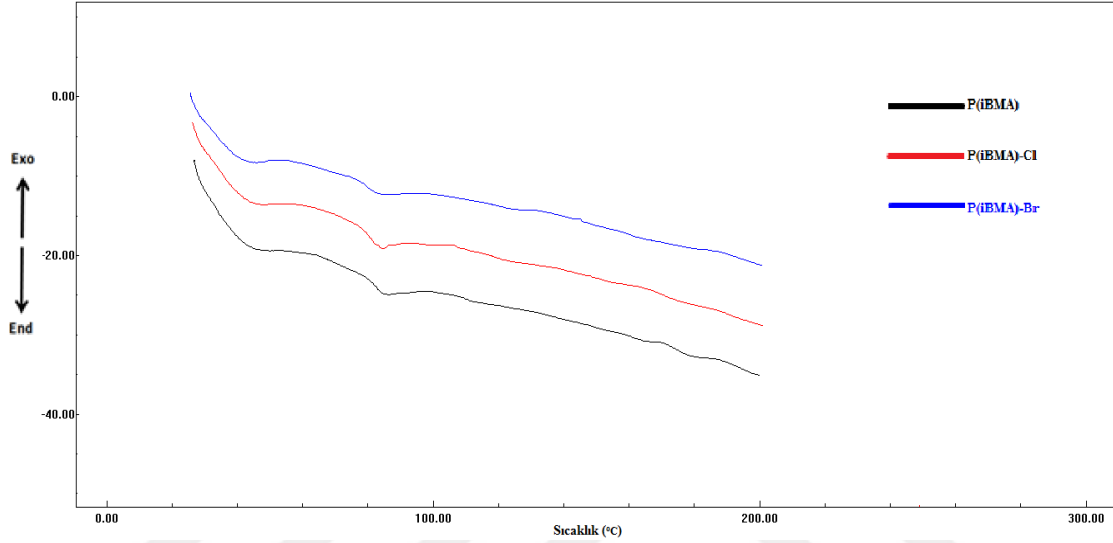
3.17.4. P(iBMA), P(iBMA)-Cl ve P(iBMA)-Br'nin TGA ve DSC ölçümleri



Şekil 3.51. P(iBMA), P(iBMA)-Cl ve P(iBMA)-Br'nin TGA Eğrisi

Tablo 3.51. P(iBMA), P(iBMA)-Cl ve P(iBMA)-Br'nin TGA eğrilerinin Değerlendirilmesi

Örnek	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50 kütle kaybı	%Atık
P(iBMA)	231	357	275	0.6
P(iBMA)-Cl	236	375	299	9.19
P(iBMA)-Br	238	376	277	1.8

**Şekil 3.52.** P(iBMA), P(iBMA)-Cl ve P(iBMA)-Br'nin DSC Eğrileri**Tablo 3.52.** P(iBMA), P(iBMA)-Cl ve P(iBMA)-Br'nin Tg Değerleri

Polimer	Tg(°C)
P(iBMA)	84
P(iBMA)-Cl	86
P(iBMA)-Br	87

3.18. Polimerlerin GPC Ölçümleri

Sentezlenen 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. Sentezlenen polimerlerinin GPC ölçümleri Tablo.3.53.'da verildi.

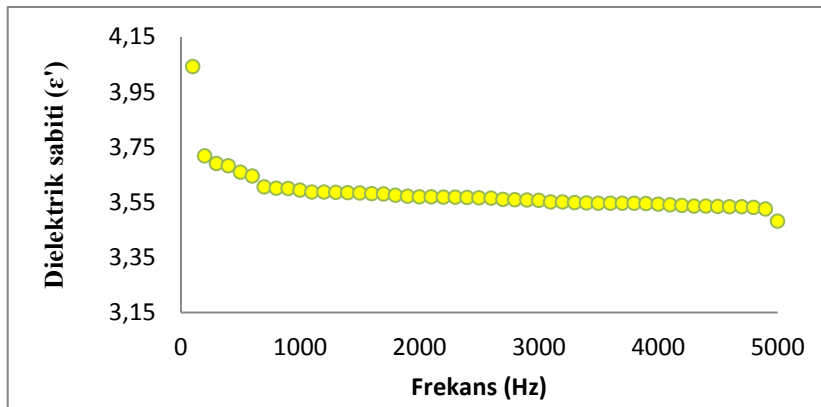
Tablo 3.53.Polimerlerin GPC Sonuçları

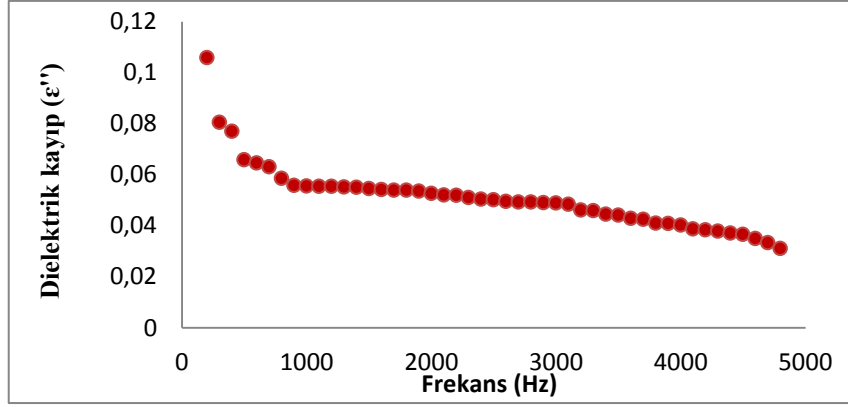
Polimerler	Mn	Mw	Mz	HI(Mw/Mn)
P(MMA)	13181	20523	33606	1.55
P(MMA)-Cl	16999	23290	32008	1.37
P(MMA)-Br	26958	42202	58045	1.56
P(EMA)	12956	21220	35854	1.63
P(EMA)-Cl	17709	27478	43221	1.55
P(EMA)-Br	13123	19146	28927	1.45
P(nBMA)	14871	24999	42162	1.68
P(nBMA)-Cl	14434	24103	42347	1.66
P(nBMA)-Br	10613	16285	27008	1.53
P(iBMA)	13604	22991	39967	1.68
P(iBMA)-Cl	18496	30377	50795	1.64
P(iBMA)-Br	14626	21335	32308	1.45

3.19. Polimerlerin Dielektrik Ölçümleri

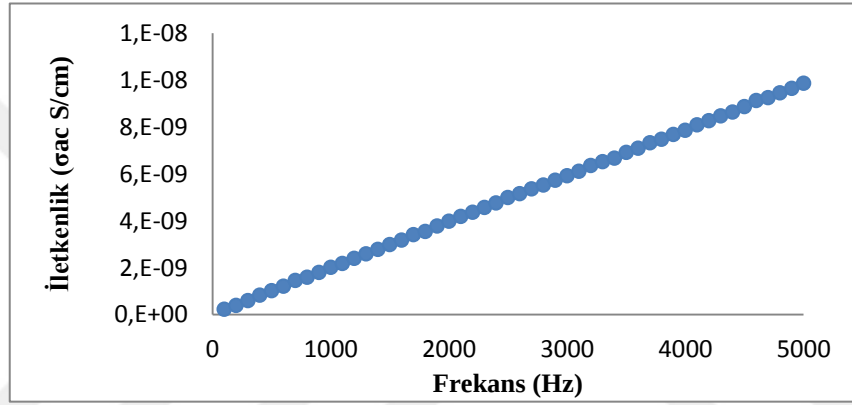
Sentezlenen polimerlerin dielektrik özellikleri incelendi. Polimerler uygun basınç uygulanarak pelet haline dönüştürüldü ve pelet kalınlığı ölçüldü. Pelet yüzeyleri gümüş boyası ile boyandı. İmpedans analizör cihazı ile farklı frekanslarda kapasitans ölçümleri yapıldı. Polimerlerin frekansa karşı dielektrik ölçümleri Şekil 3.53.– Şekil 3.116.’de gösterildi.

3.19.1. P(MMA), P(MMA)-Cl ve P(MMA)-Br’ nin dielektrik ölçümleri

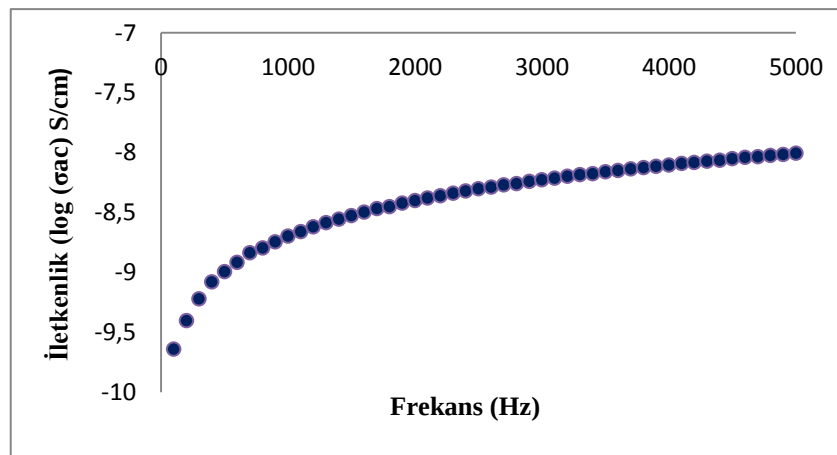
**Şekil 3.53.** P(MMA)'nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



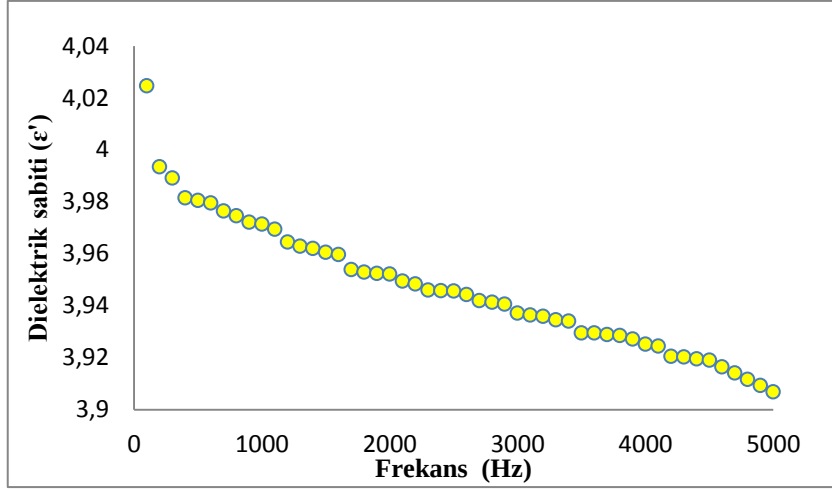
Şekil 3.54. P(MMA)'nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



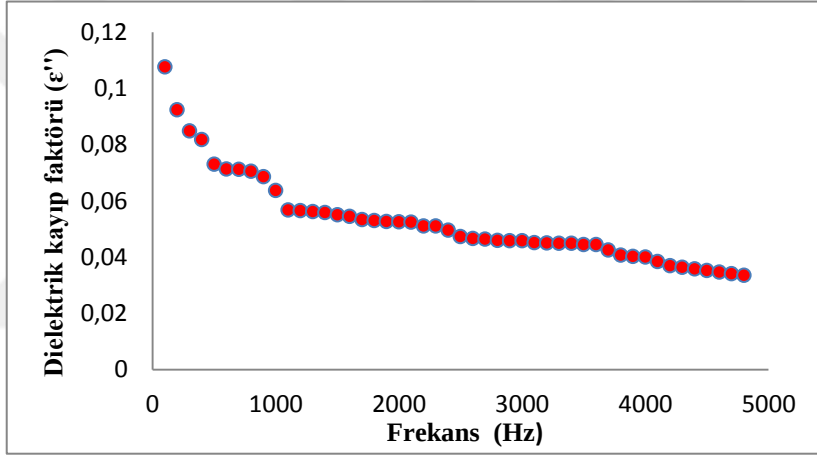
Şekil.3.55. P(MMA)'nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



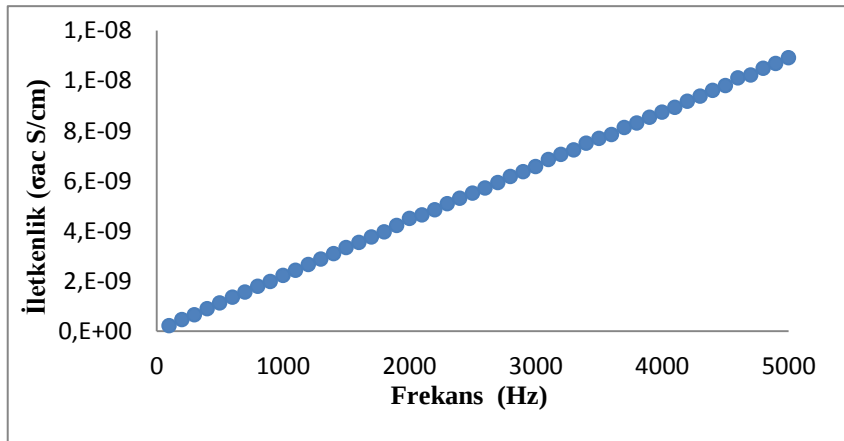
Şekil 3.56. P(MMA)'nın İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği



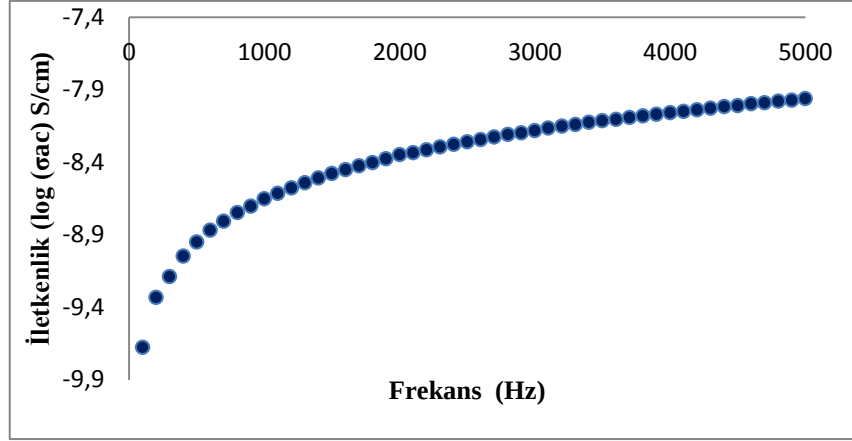
Şekil 3.57. P(MMA)-Cl'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



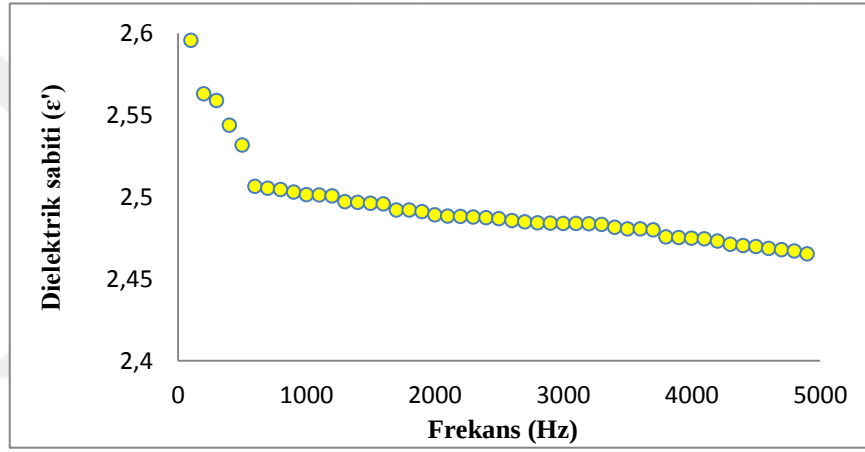
Şekil 3.58. P(MMA)-Cl'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



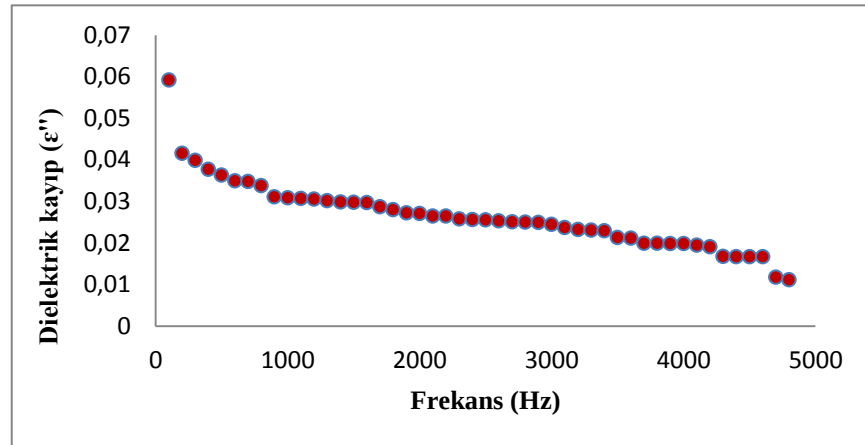
Şekil 3.59. P(MMA)-Cl'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



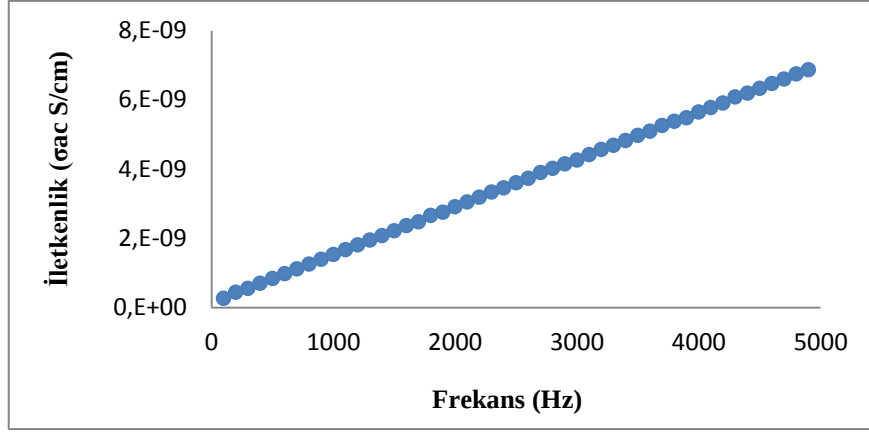
Şekil 3.60. P(MMA)-Cl'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği



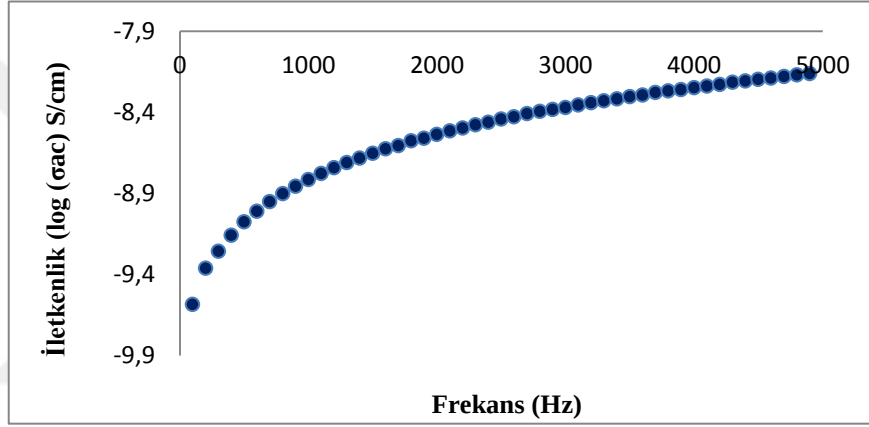
Şekil 3.61. P(MMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



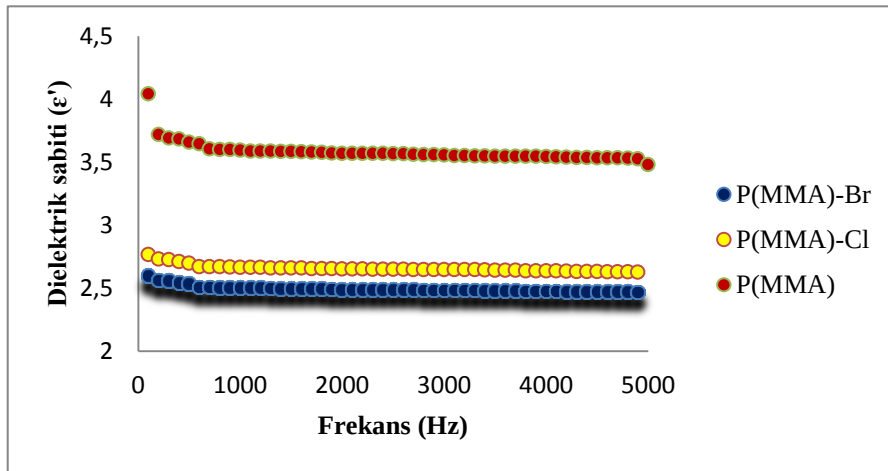
Şekil 3.62. P(MMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



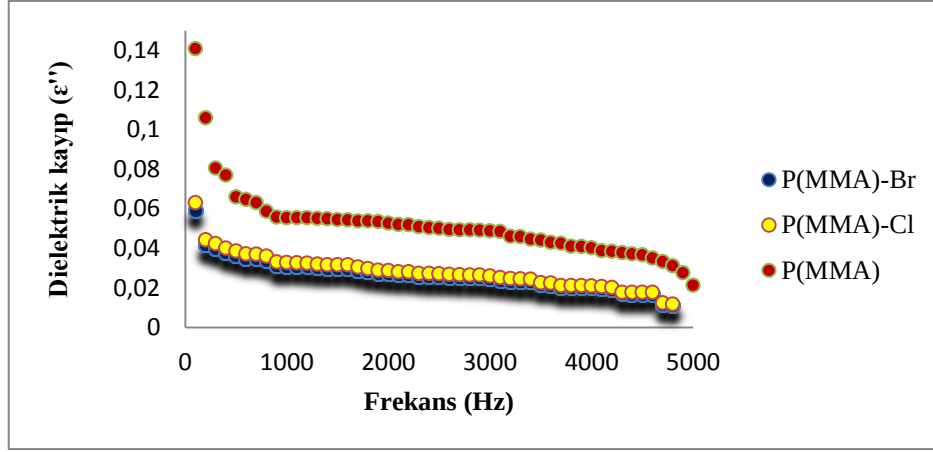
Şekil 3.63. P(MMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



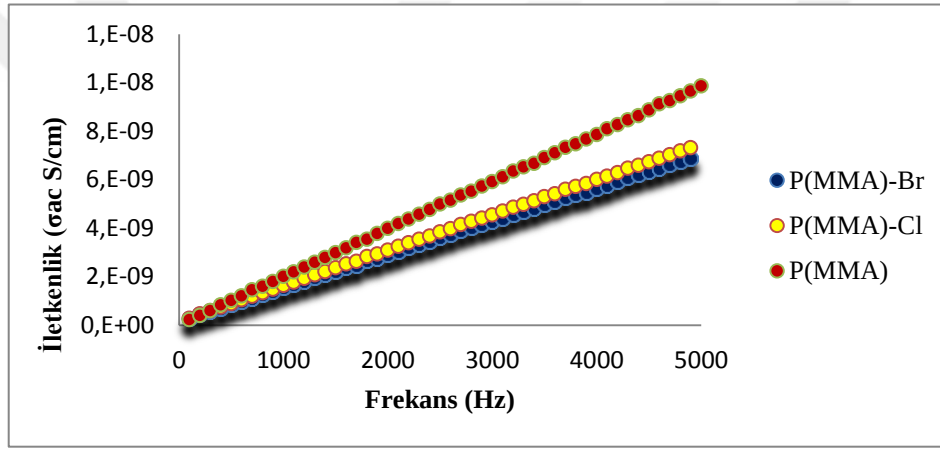
Şekil 3.64. P(MMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği



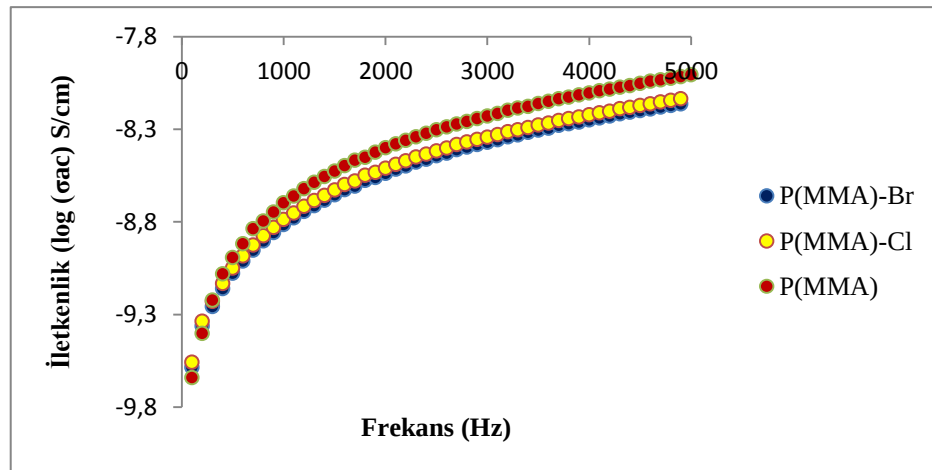
Şekil 3.65. P(MMA), P(MMA)-Cl, P(MMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



Şekil.3.66. P(MMA), P(MMA)-Cl, P(MMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği

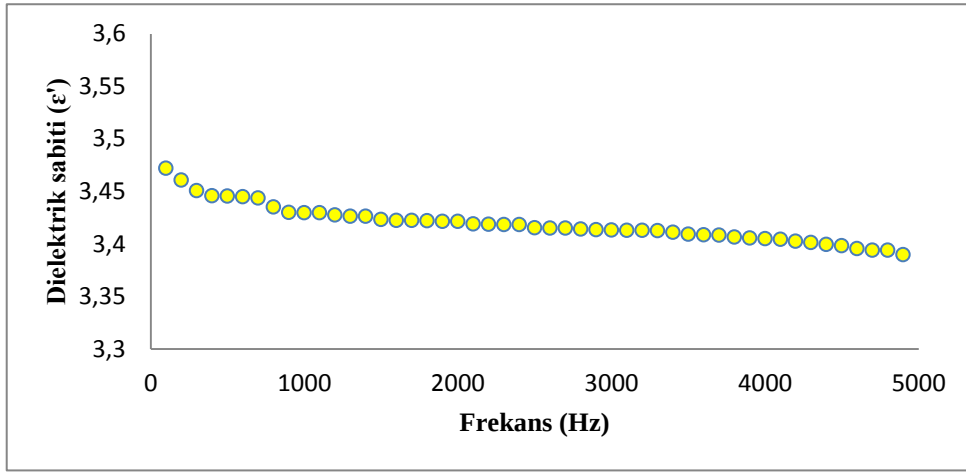


Şekil.3.67. P(MMA), P(MMA)-Cl, P(MMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği

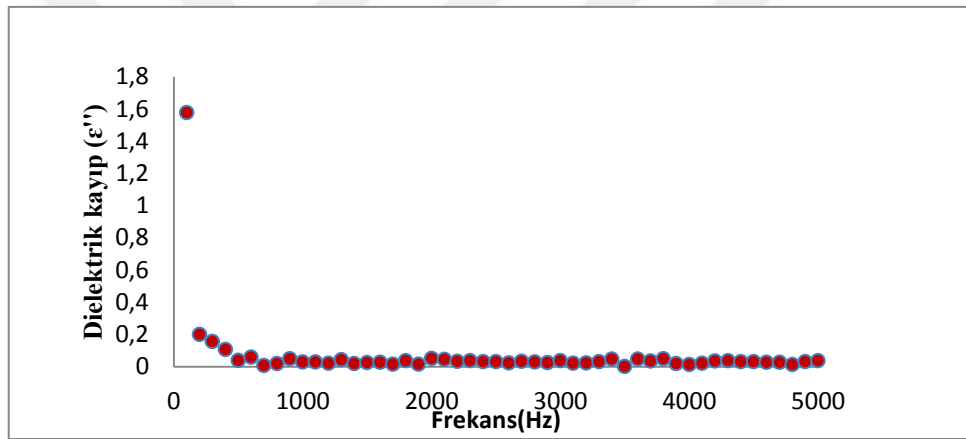


Şekil.3.68. P(MMA), P(MMA)-Cl, P(MMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği

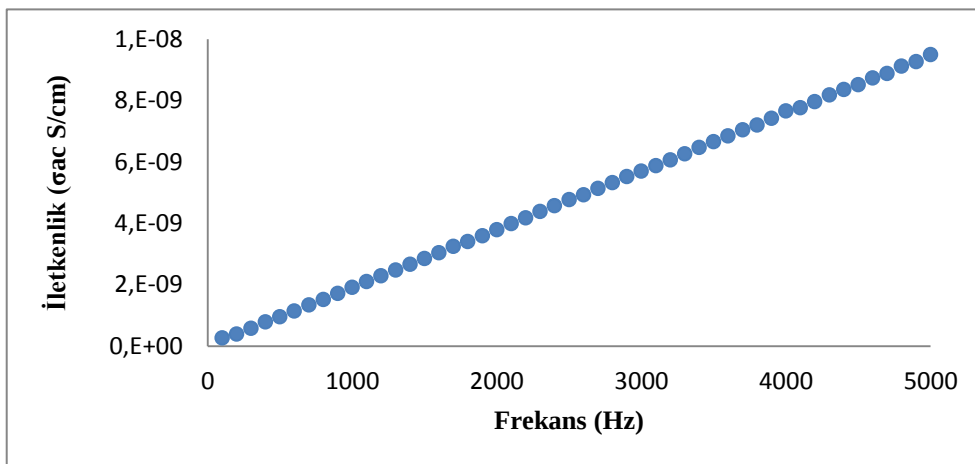
3.19.2. P(EMA), P(EMA)-Cl, P(EMA)-Br'nin dielektrik ölçümleri



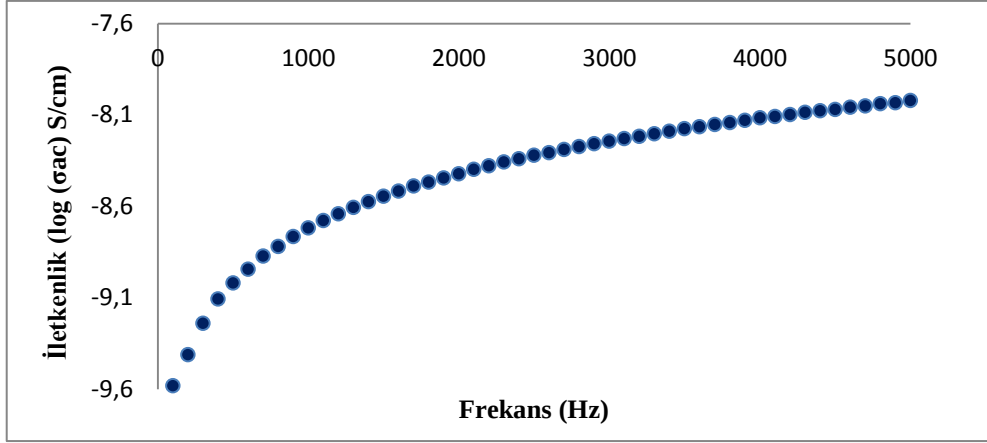
Şekil 3.69. P(EMA)'nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



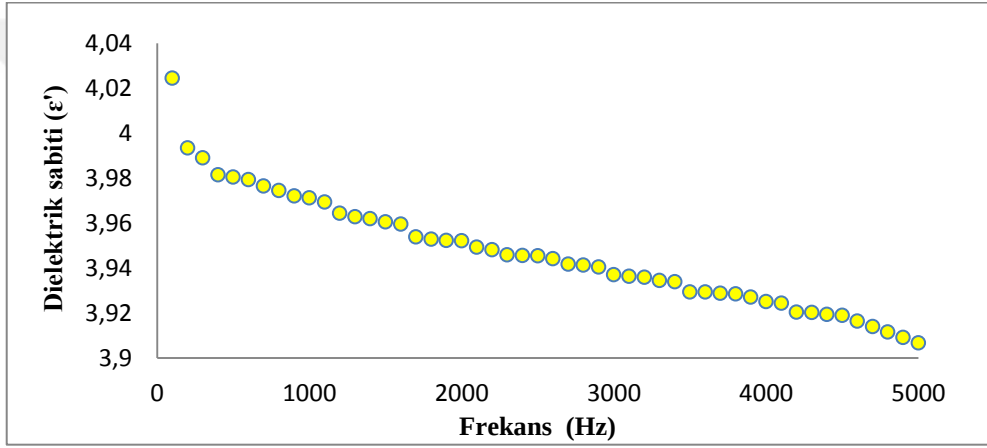
Şekil 3.70. P(EMA)'nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



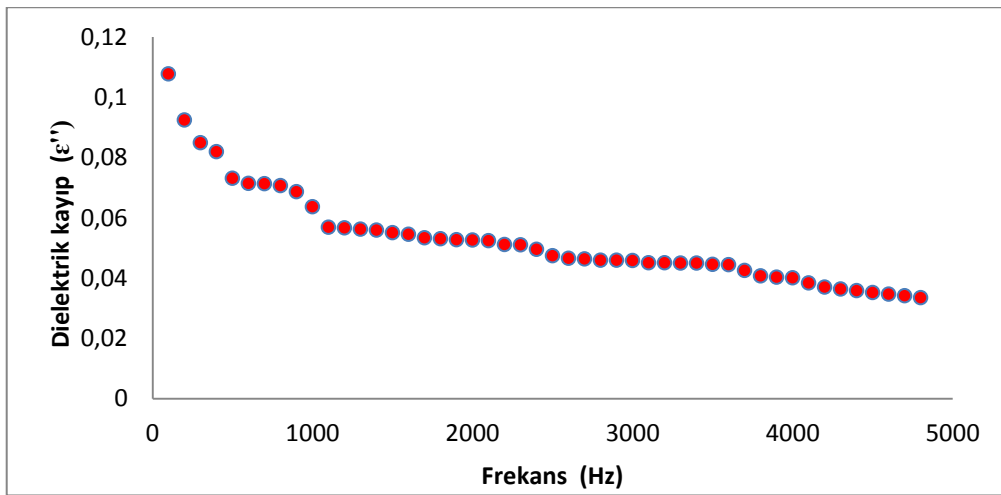
Şekil 3.71. P(EMA)'nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



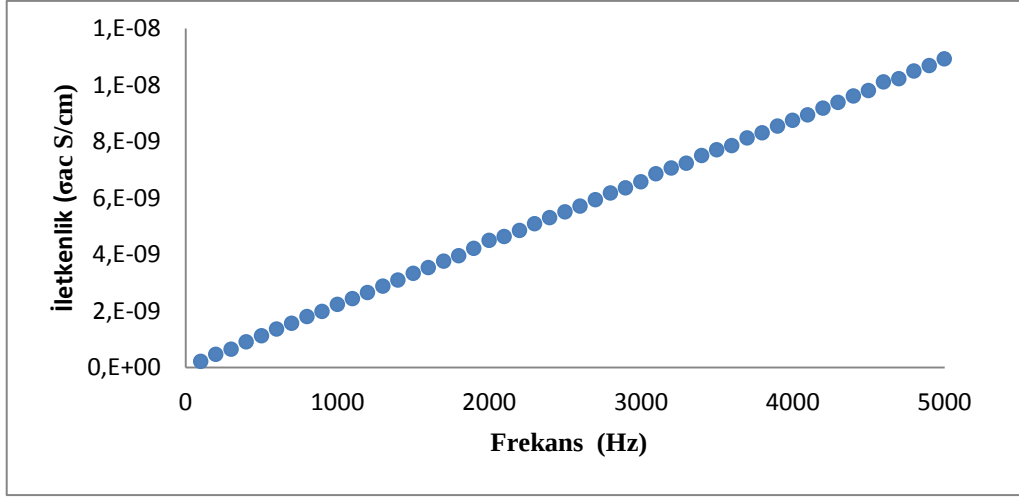
Şekil 3.72. P(EMA)'nın İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği



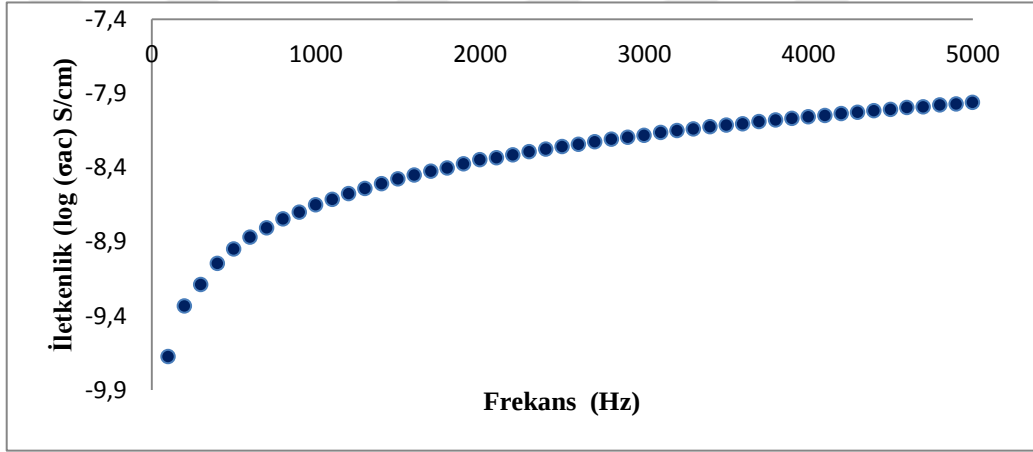
Şekil 3.73. P(EMA)-Cl'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



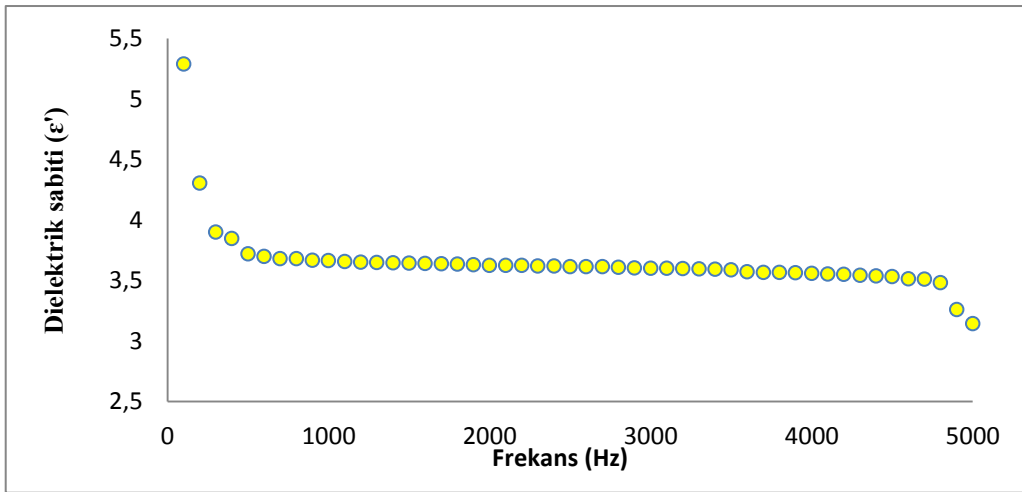
Şekil 3.74. P(EMA)-Cl'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



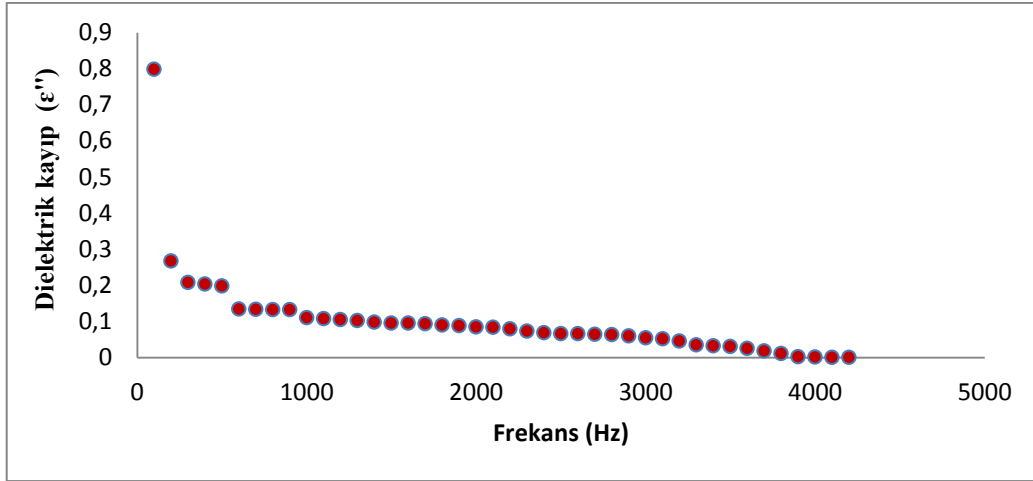
Şekil 3.75. P(EMA)-Cl'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



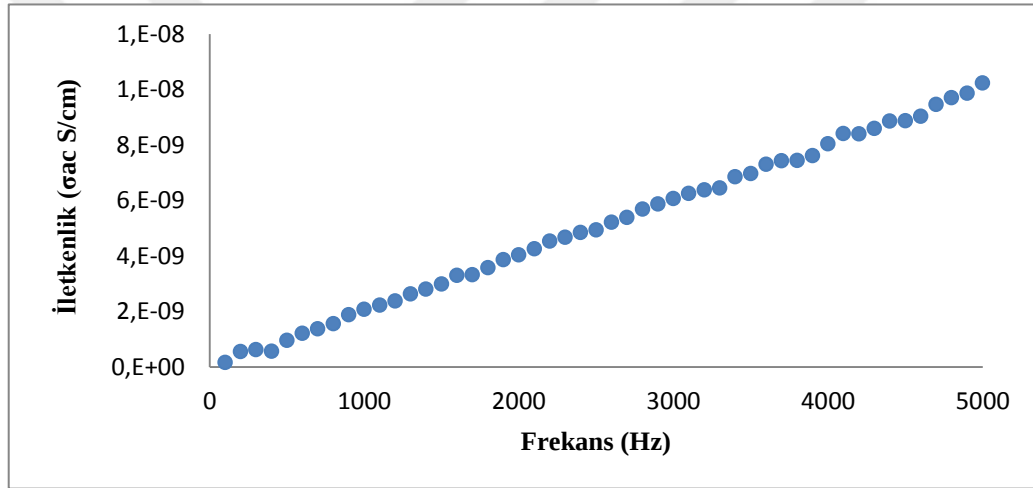
Şekil 3.76. P(EMA)-Cl'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği



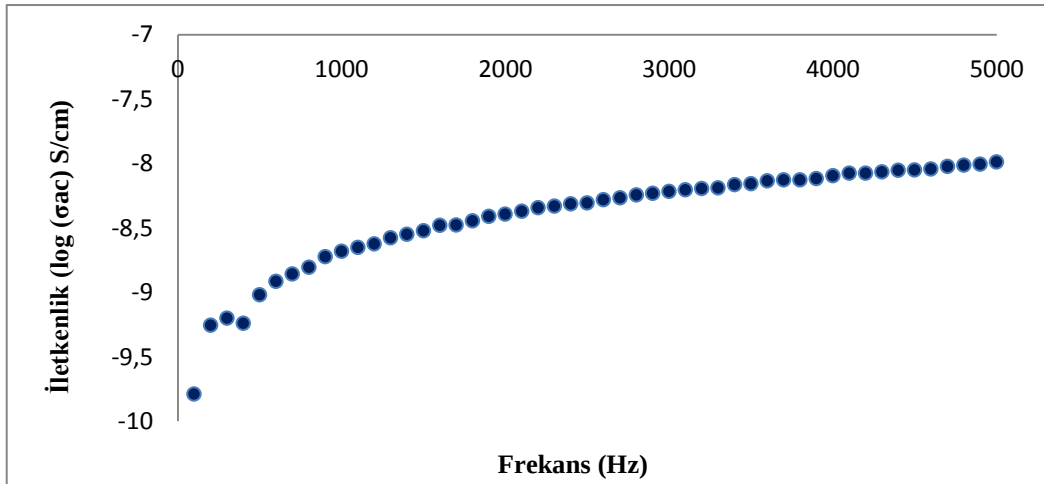
Şekil 3.77. P(EMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



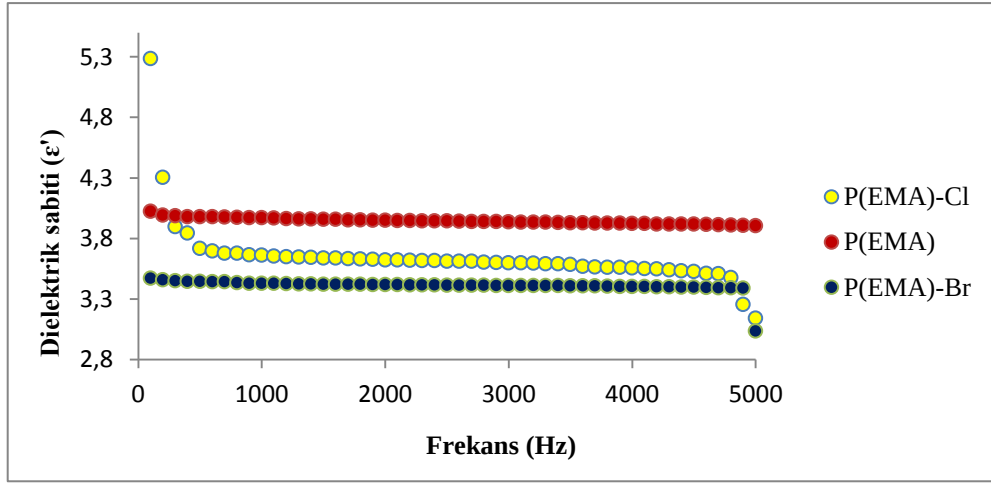
Şekil 3.78. P(EMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



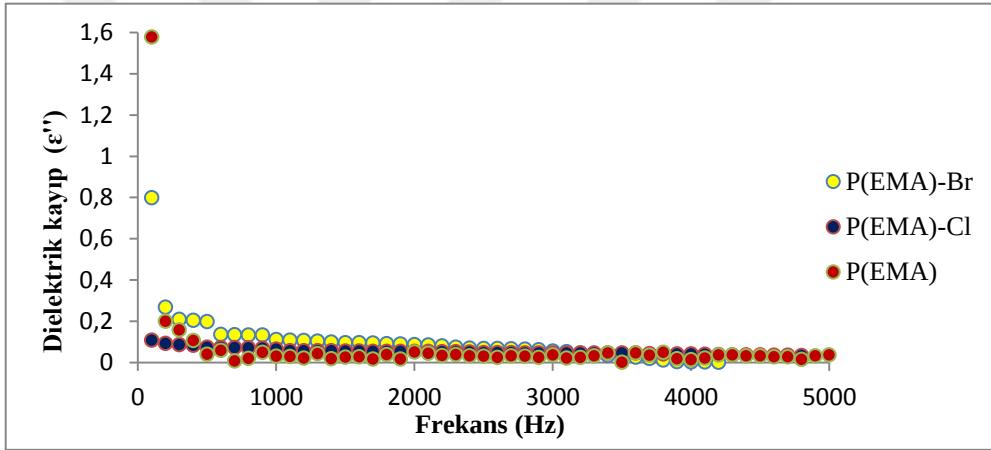
Şekil 3.79. P(EMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



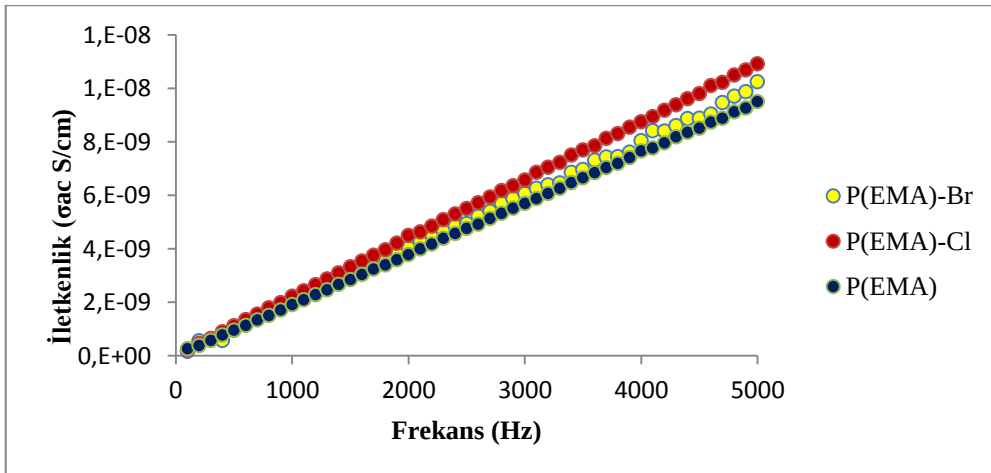
Şekil 3.80. P(EMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği



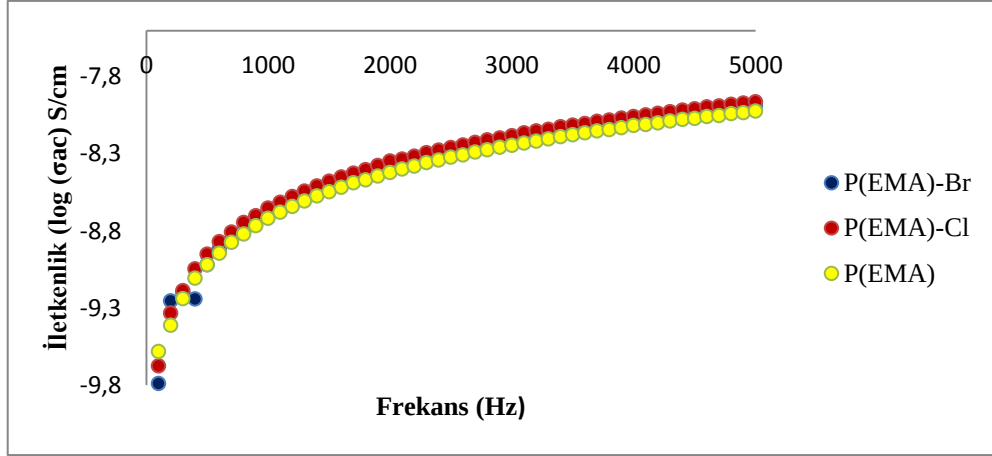
Şekil.3.81. P(EMA), P(EMA)-Cl, P(EMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



Şekil.3.82. P(EMA), P(EMA)-Cl, P(EMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği

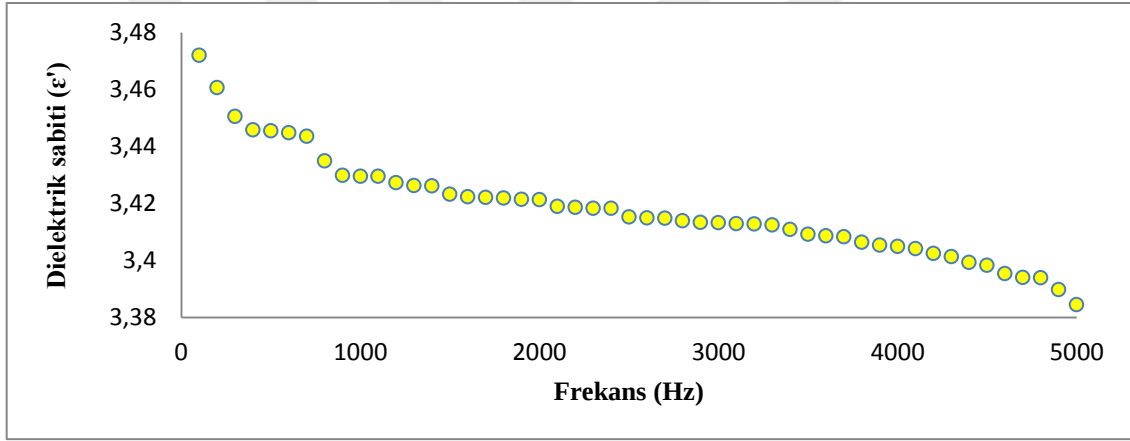


Şekil.3.83. P(EMA), P(EMA)-Cl, P(EMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği

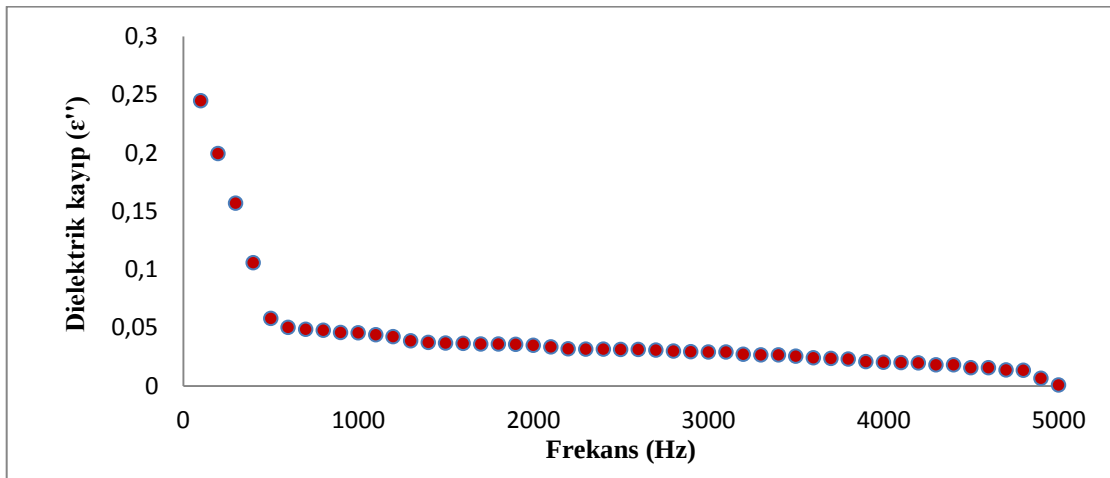


Şekil.3.84. P(EMA), P(EMA)-Cl, P(EMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği

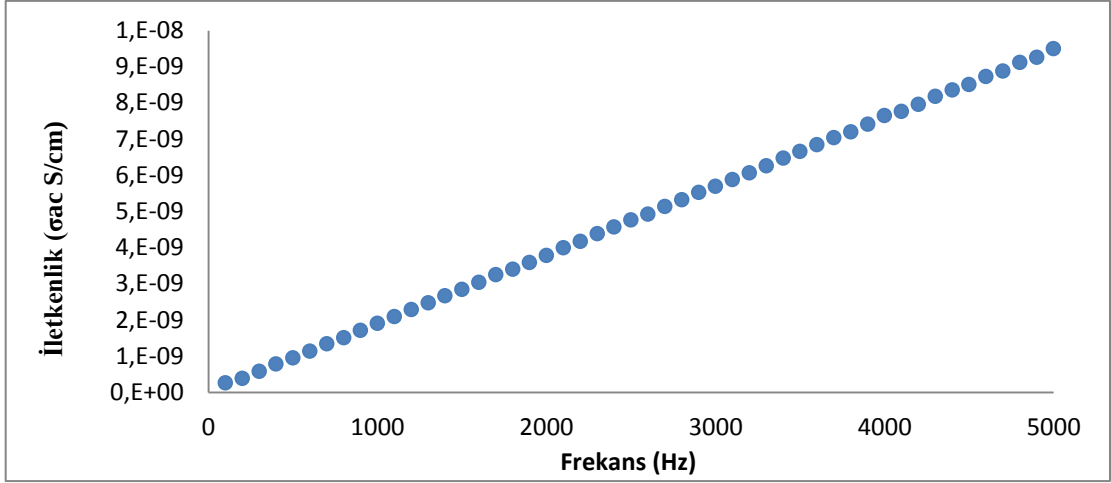
3.19.3. P(nBMA), P(nBMA)-Cl, P(nBMA)-Br'nin dielektrik ölçümleri



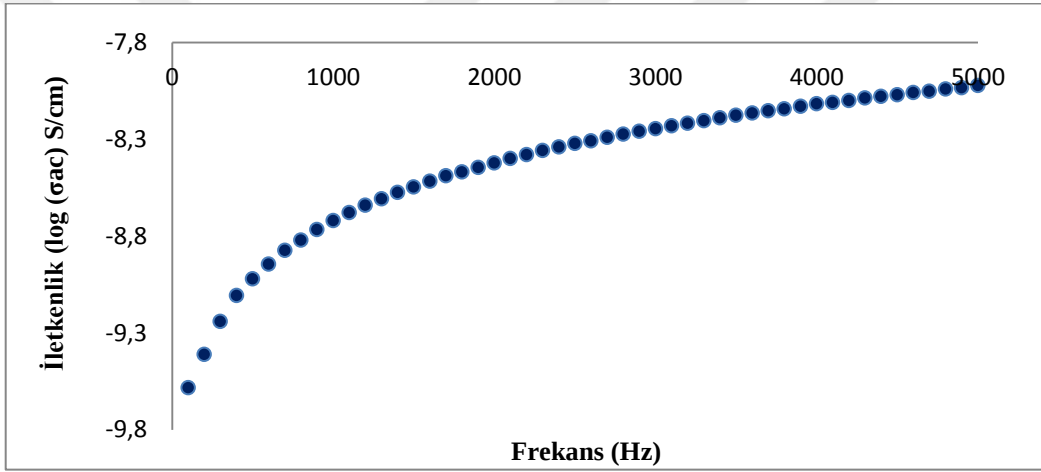
Şekil 3.85.P(nBMA)'nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



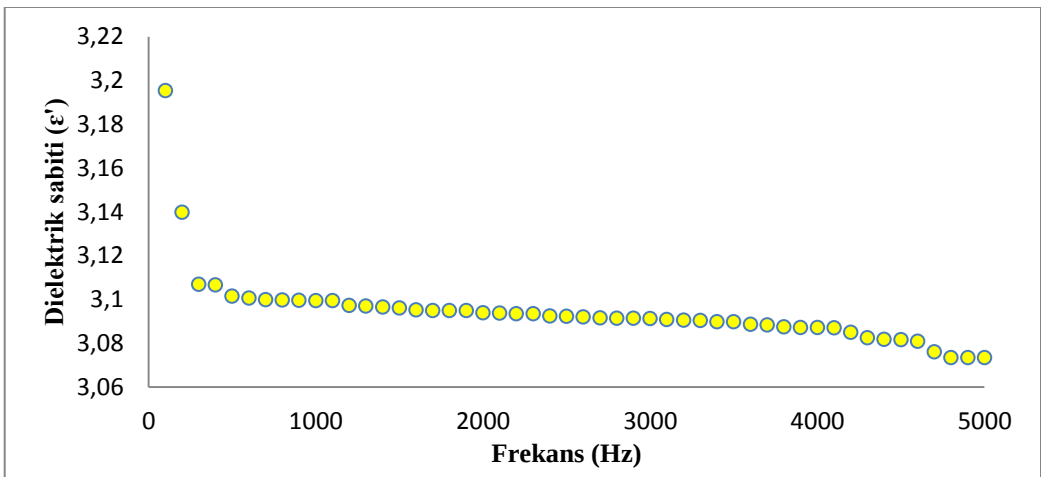
Şekil 3.86. P(nBMA)'nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



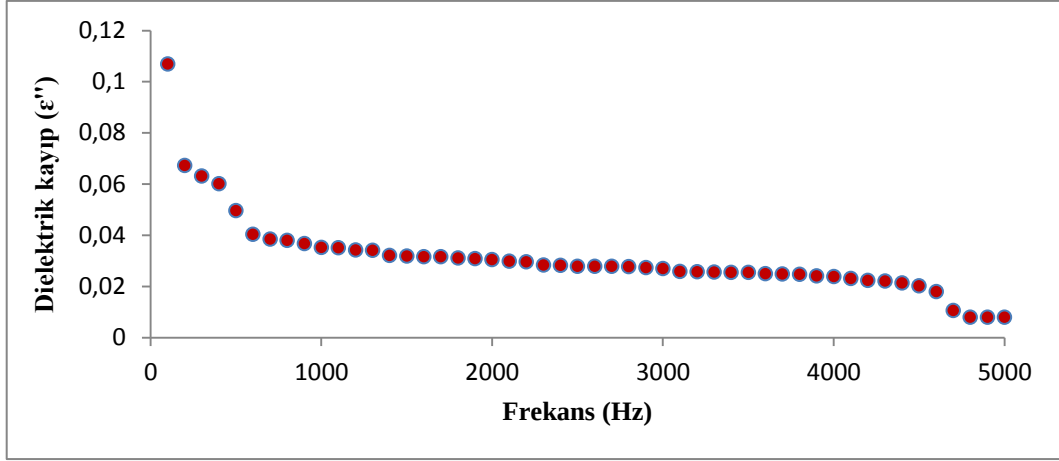
Şekil 3.87. P(nBMA)'nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



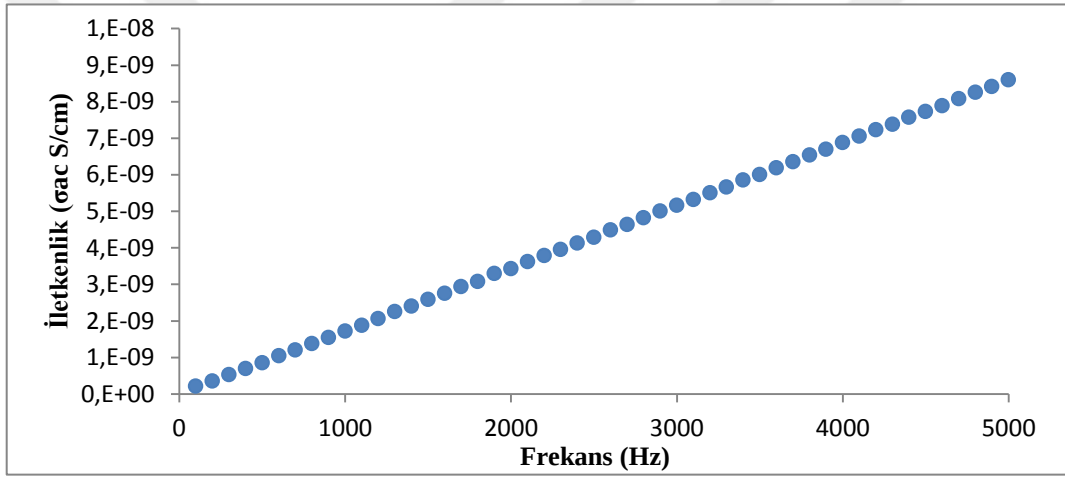
Şekil 3.88. P(nBMA)'nın İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği



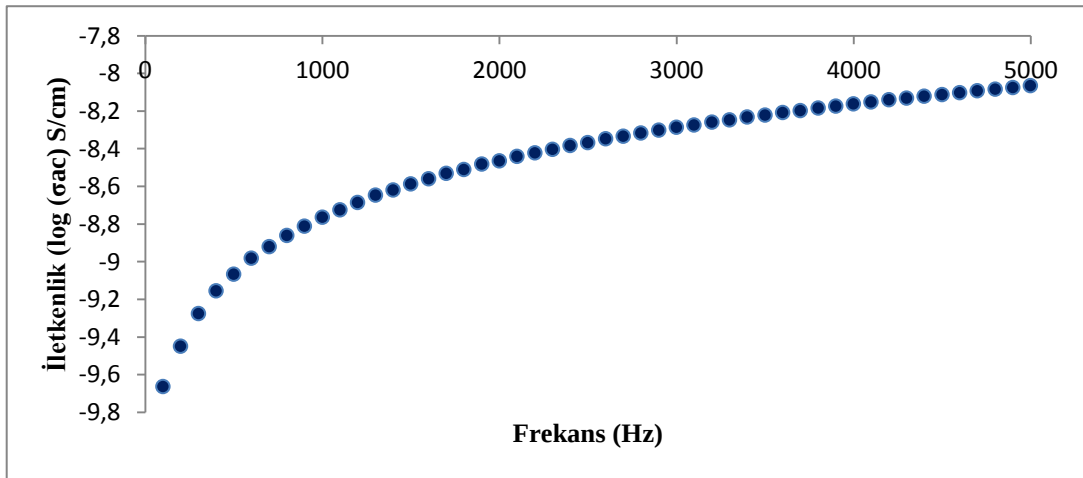
Şekil 3.89. P(nBMA)-Cl'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



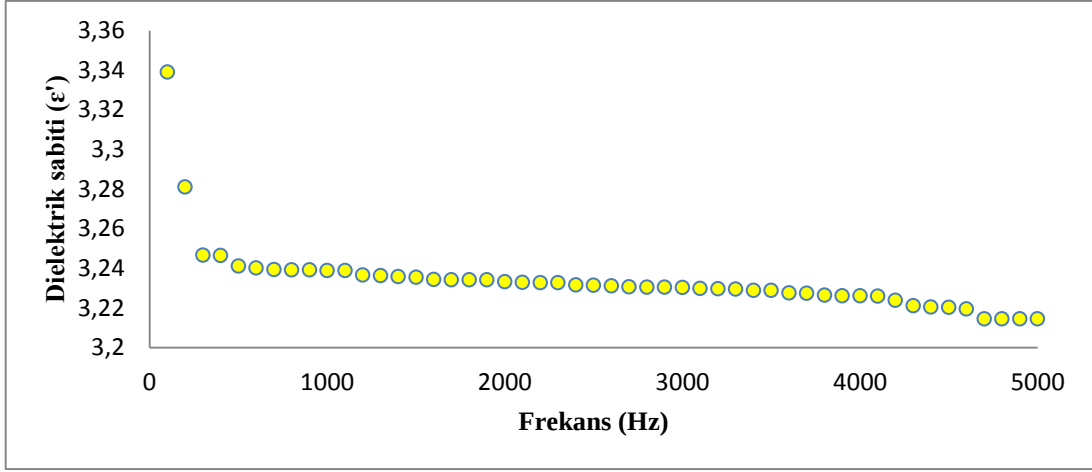
Şekil 3.90. P(nBMA)-Cl'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



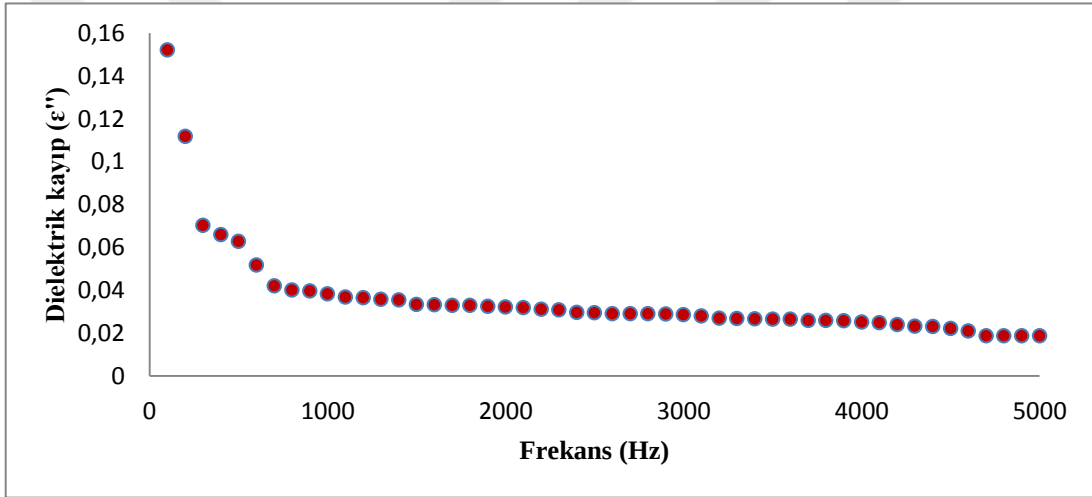
Şekil 3.91. P(nBMA)-Cl'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



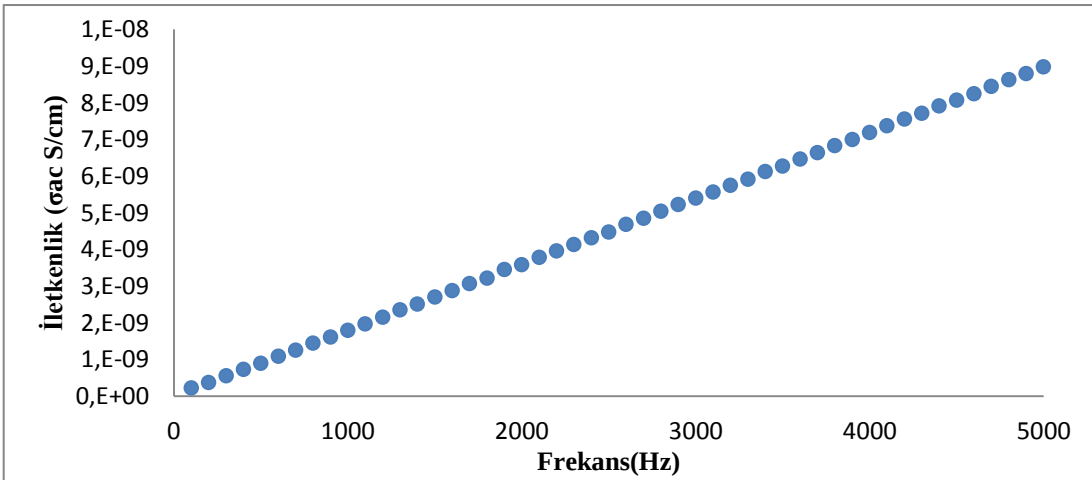
Şekil 3.92. P(nBMA)-Cl'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği



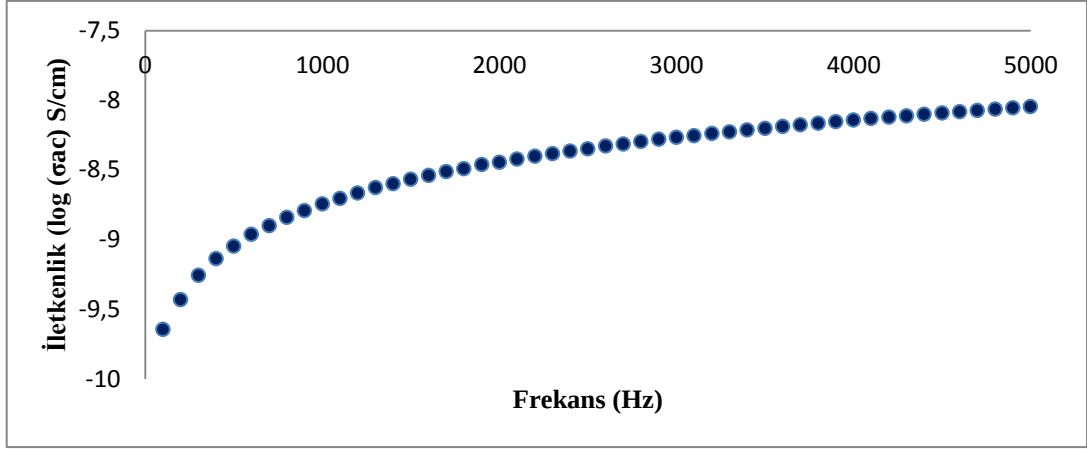
Şekil 3.93. P(nBMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



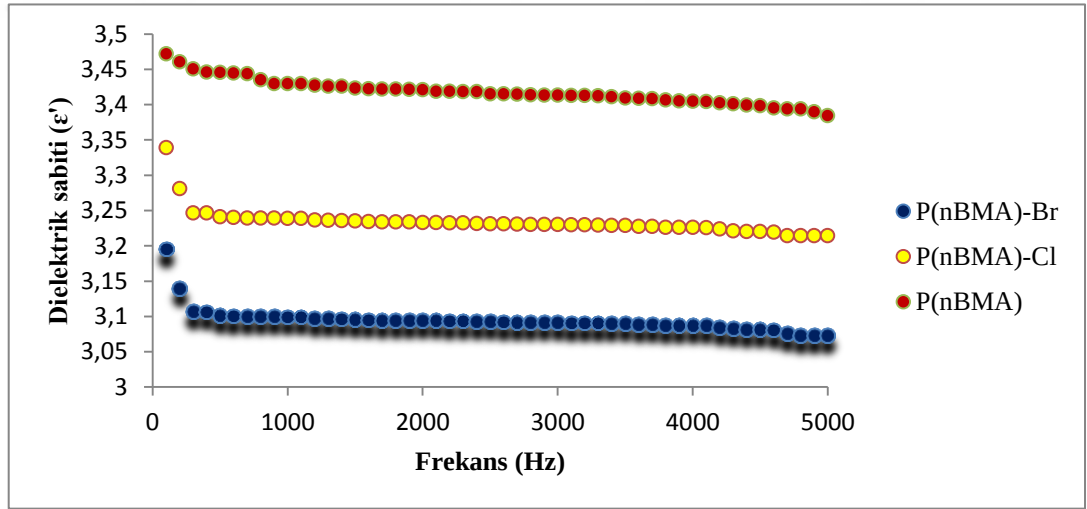
Şekil 3.94. P(nBMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



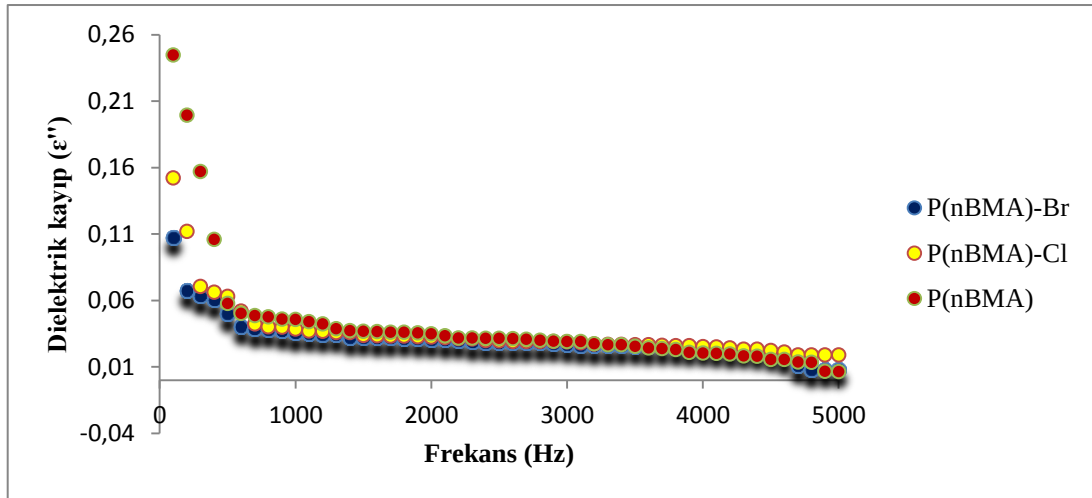
Şekil 3.95. P(nBMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



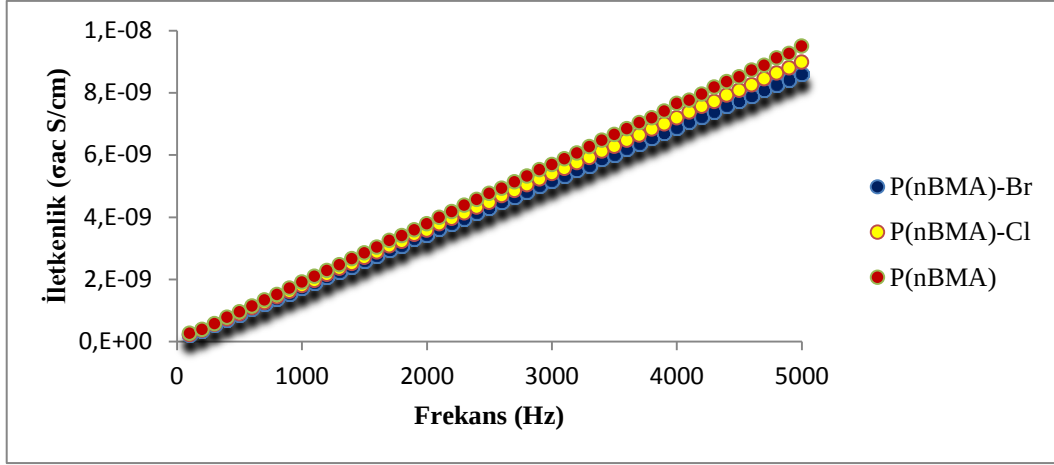
Şekil 3.96. P(nBMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği



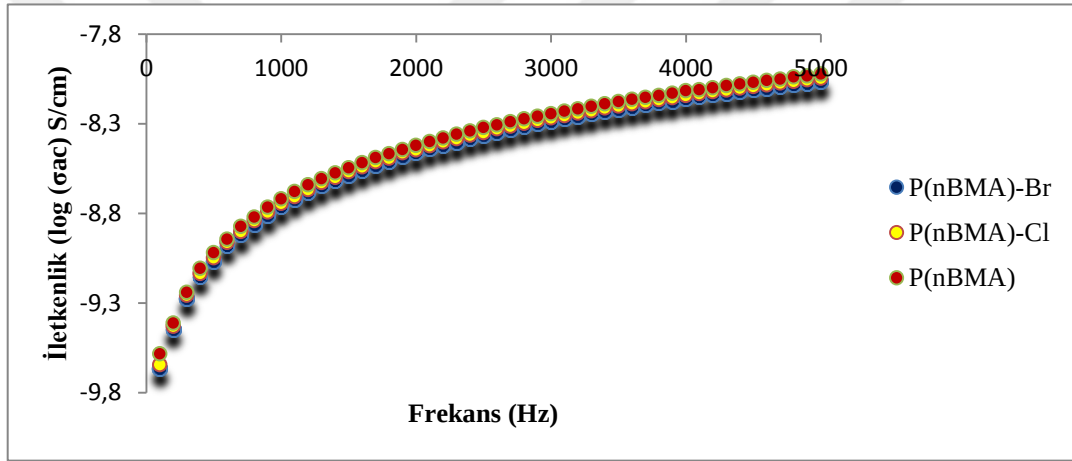
Şekil 3.97. P(nBMA), P(nBMA)-Cl, P(nBMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



Şekil 3.98. P(nBMA), P(nBMA)-Cl, P(nBMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği

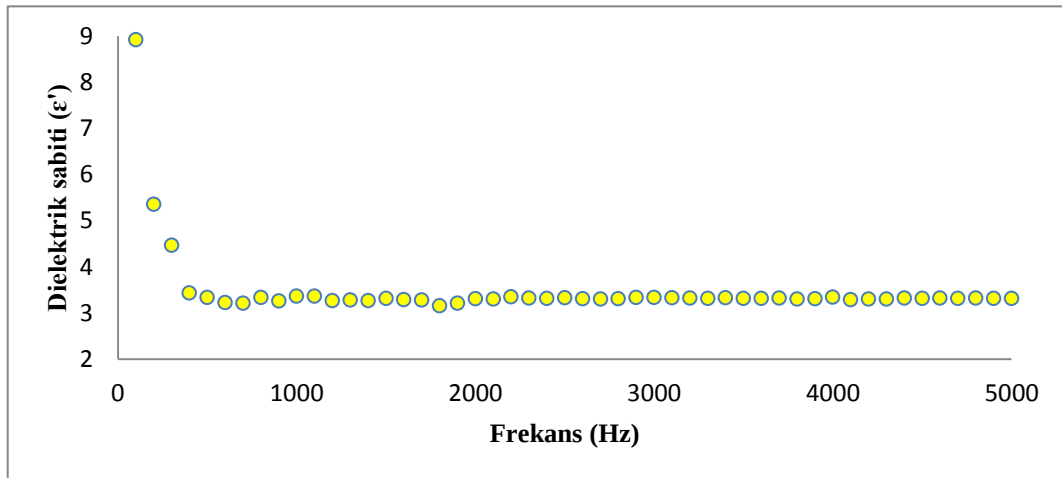


Şekil 3.99. P(nBMA), P(nBMA)-Cl, P(nBMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği

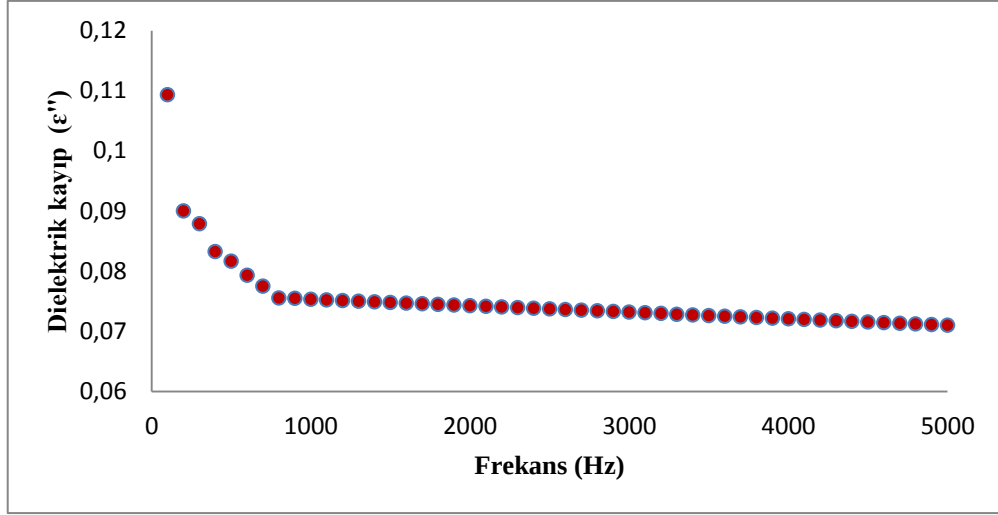


Şekil 3.100. P(nBMA), P(nBMA)-Cl, P(nBMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği

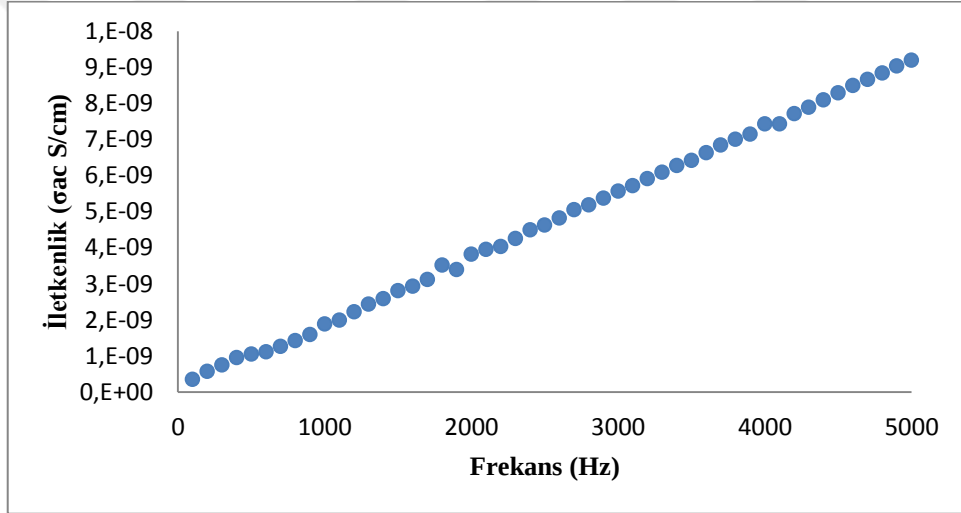
3.19.4. P(iBMA), P(iBMA)-Cl, P(iBMA)-Br'nin dielektrik ölçümleri



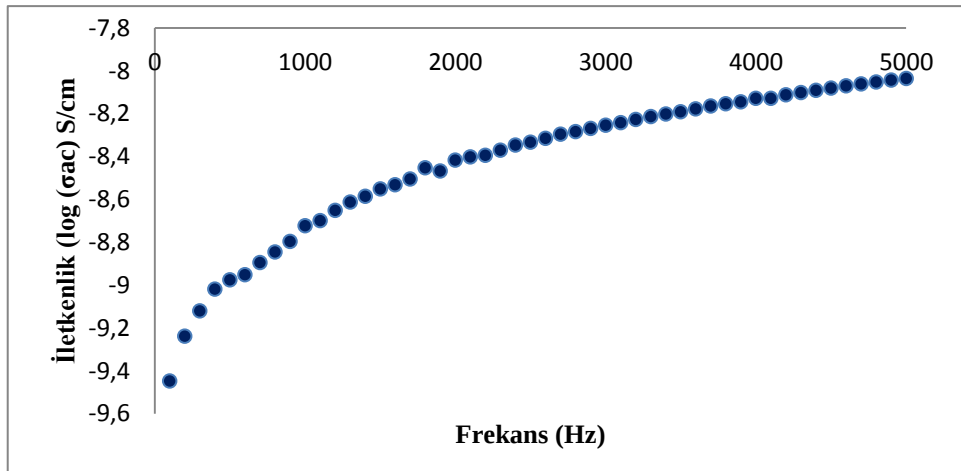
Şekil 3.101. P(iBMA)'nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



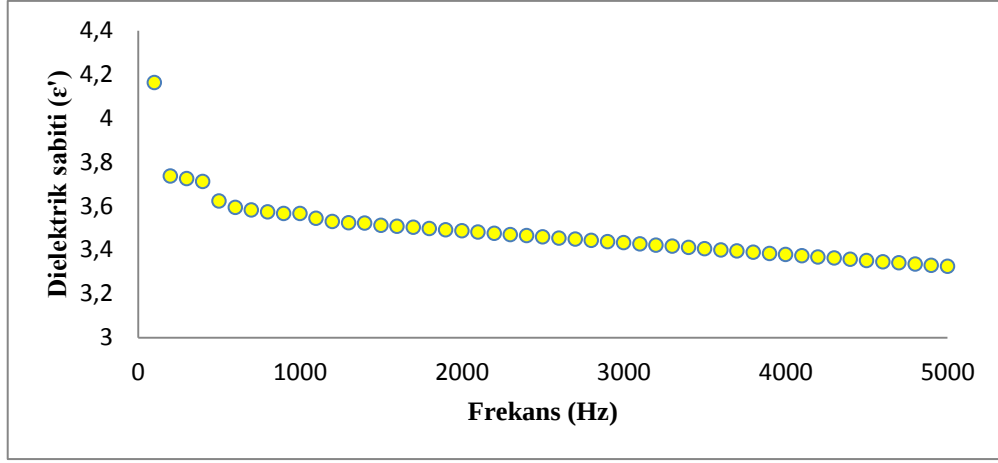
Şekil 3.102. P(iBMA)'nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



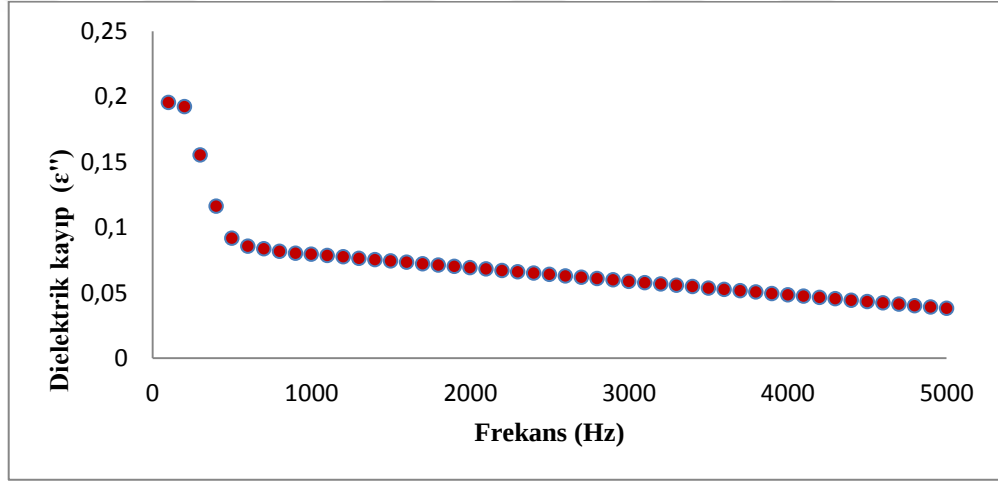
Şekil 3.103. P(iBMA)'nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



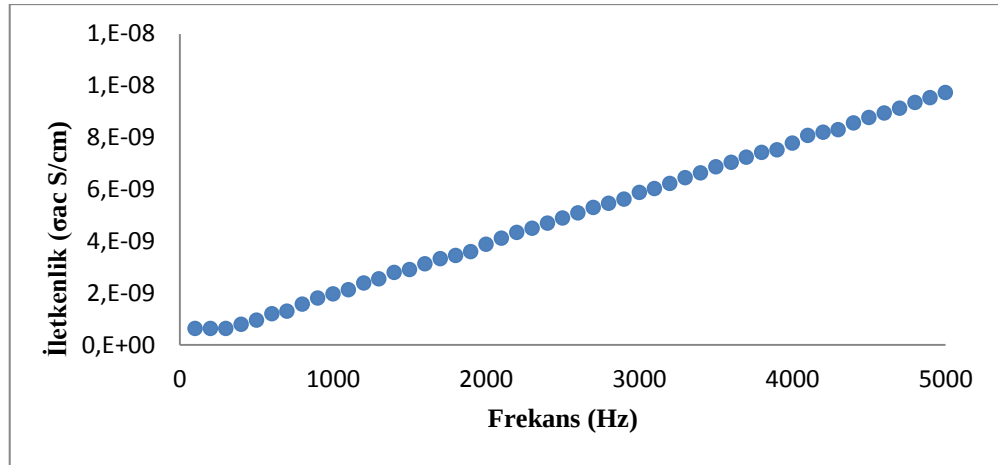
Şekil 3.104. P(iBMA)'nın İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği



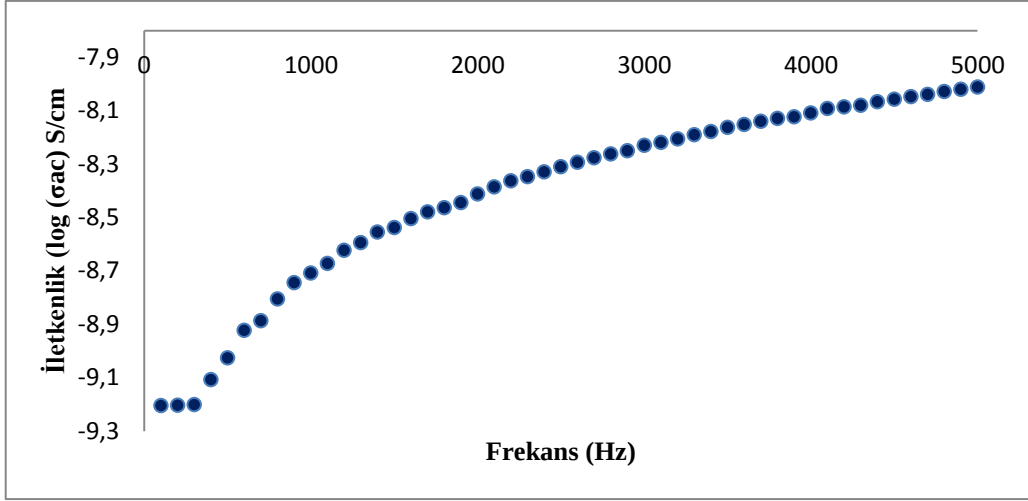
Şekil 3.105. P(iBMA)-Cl'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



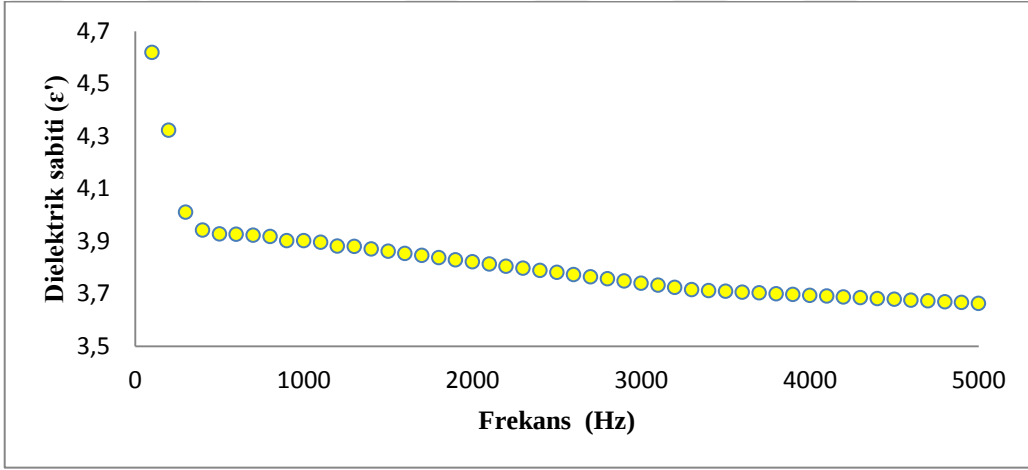
Şekil 3.106. P(iBMA)-Cl'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



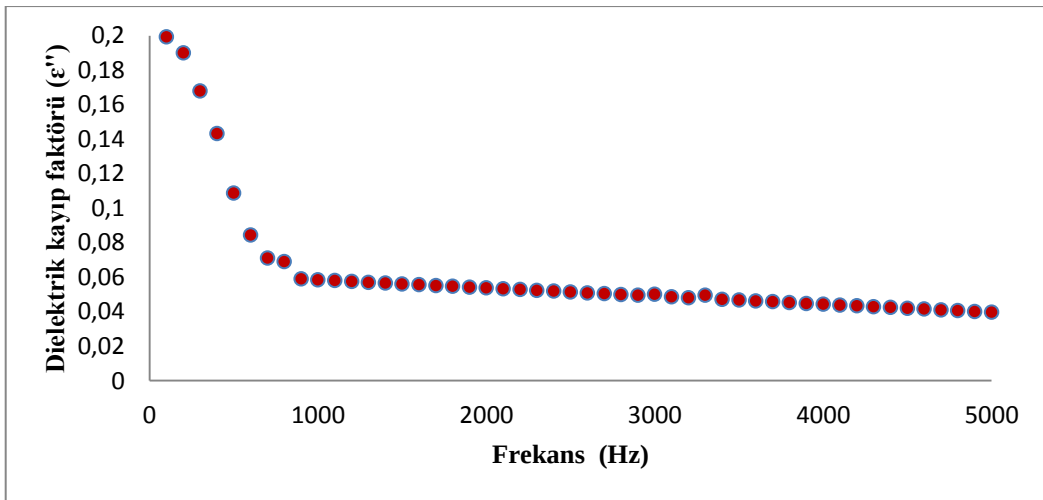
Şekil 3.107. P(iBMA)-Cl'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



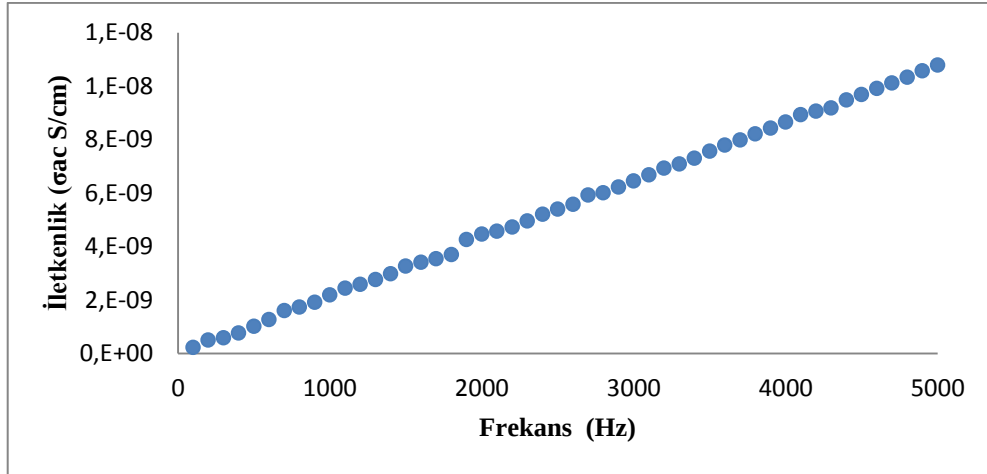
Şekil 3.108. P(iBMA)-Cl'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği



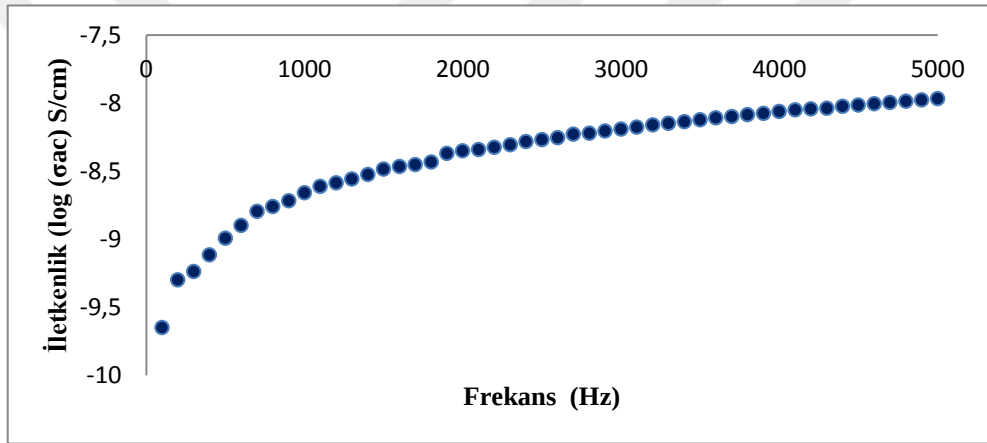
Şekil 3.109. P(iBMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



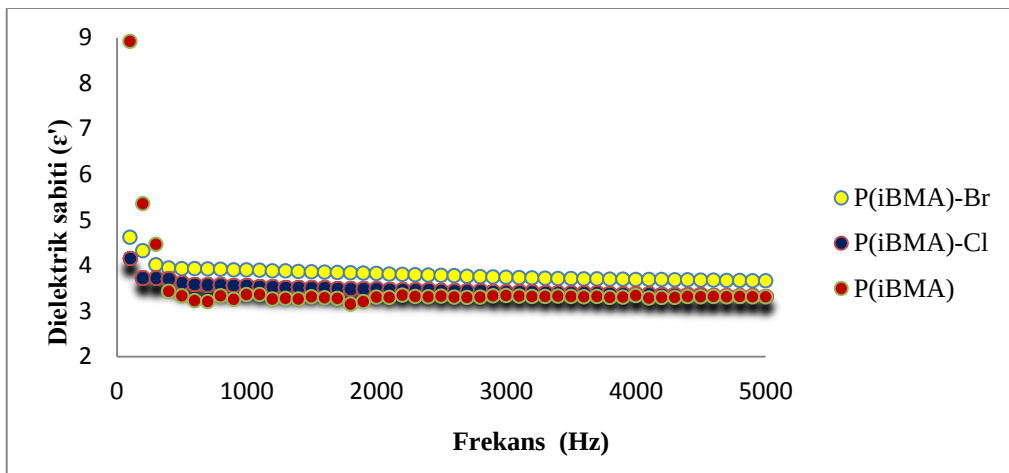
Şekil 3.110. P(iBMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



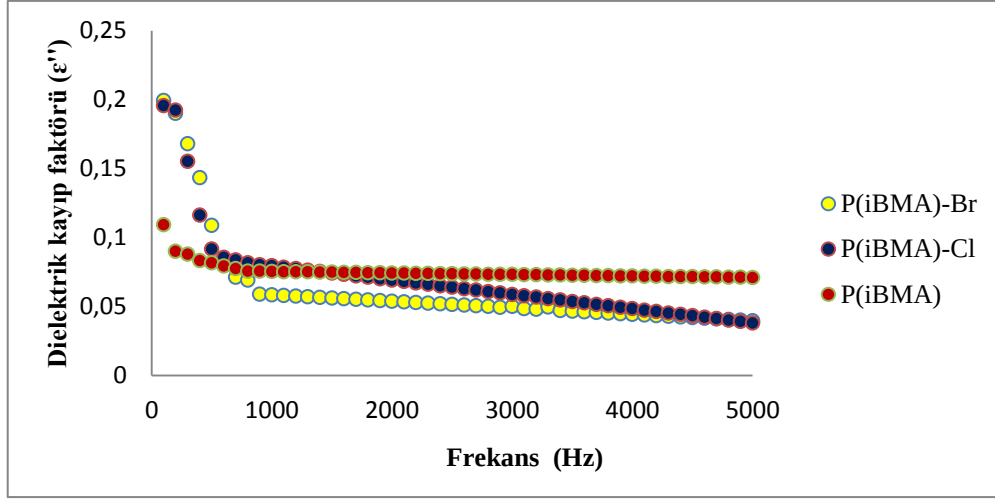
Şekil 3.111.P(iBMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



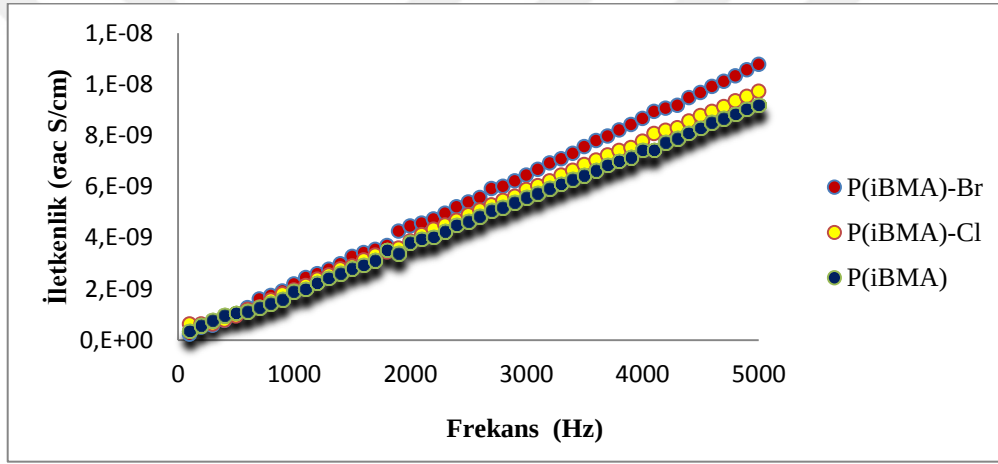
Şekil 3.112.P(iBMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği



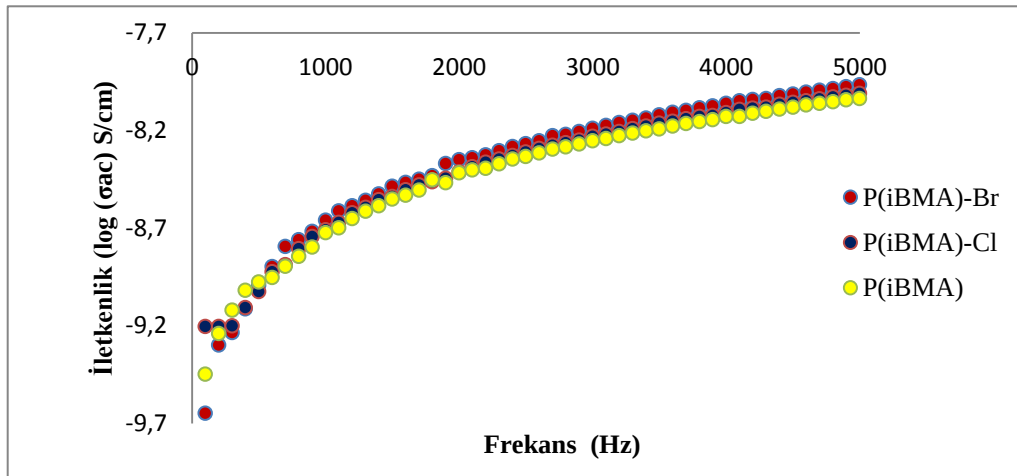
Şekil 3.113. P(iBMA), P(iBMA)-Cl, P(iBMA)-Br'nin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişim Grafiği



Şekil 3.114. P(iBMA), P(iBMA)-Cl, P(iBMA)-Br'nin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişim Grafiği



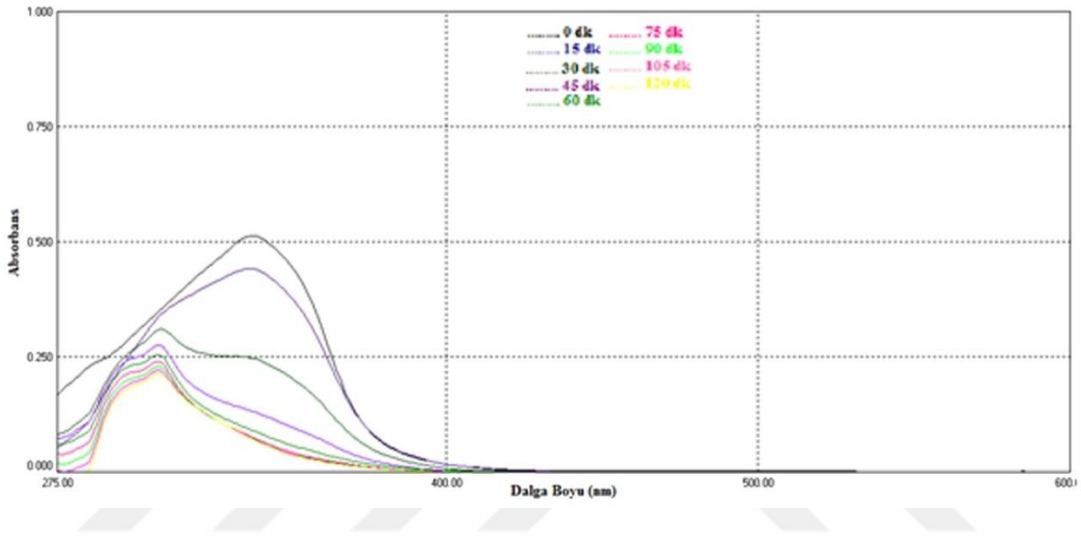
Şekil 3.115. P(iBMA), P(iBMA)-Cl, P(iBMA)-Br'nin İletkenlik Değerinin Frekansla Değişim Grafiği



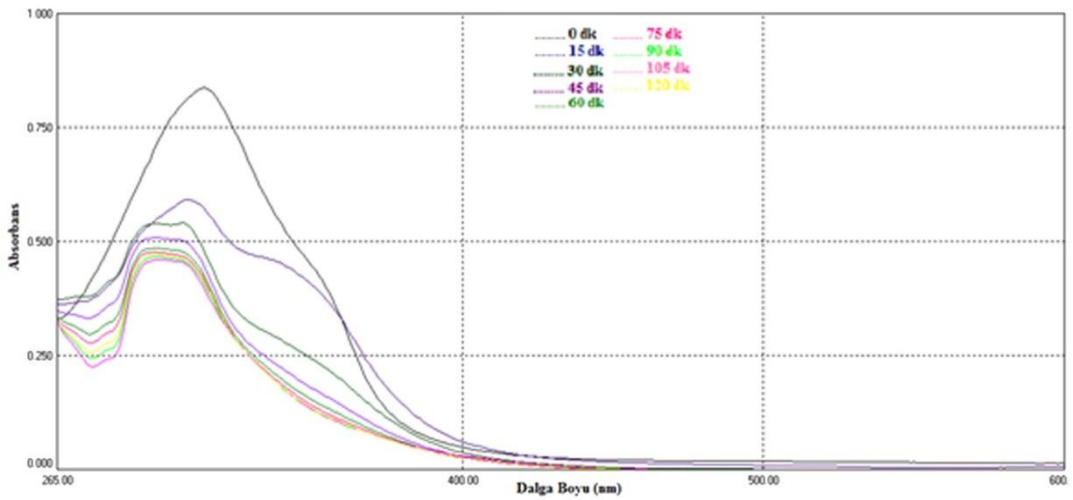
Şekil 3.116. P(iBMA), P(iBMA)-Cl, P(iBMA)-Br'nin İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişim Grafiği

3.20. Kopolimerlerin UV Ölçümleri

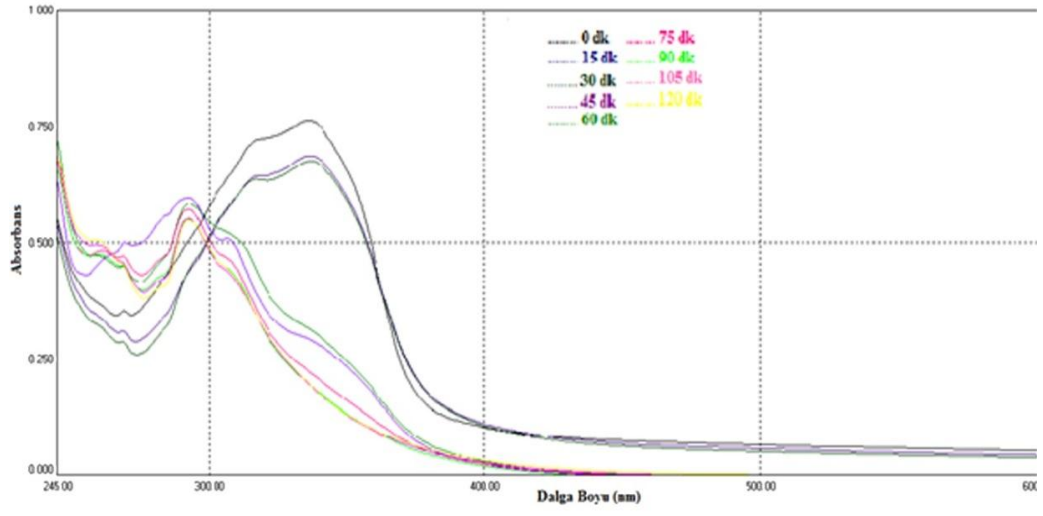
Sentezlenen polimerlerin THF içerisinde 1.10^{-4} mol/L çözeltileri hazırlandı. Önce UV ışığa maruz kalmadan hazırlanan çözeltinin UV-VIS (200-600 nm) ölçümü yapıldı daha sonra 15 dakika ara ile numuneler UV ışığa maruz bırakıldı. Bu ölçümler 120 dk'da sonlandırıldı. Polimerlerin UV-VIS spektrumları Şekil 3.117. – Şekil 3.124. arasında verildi.



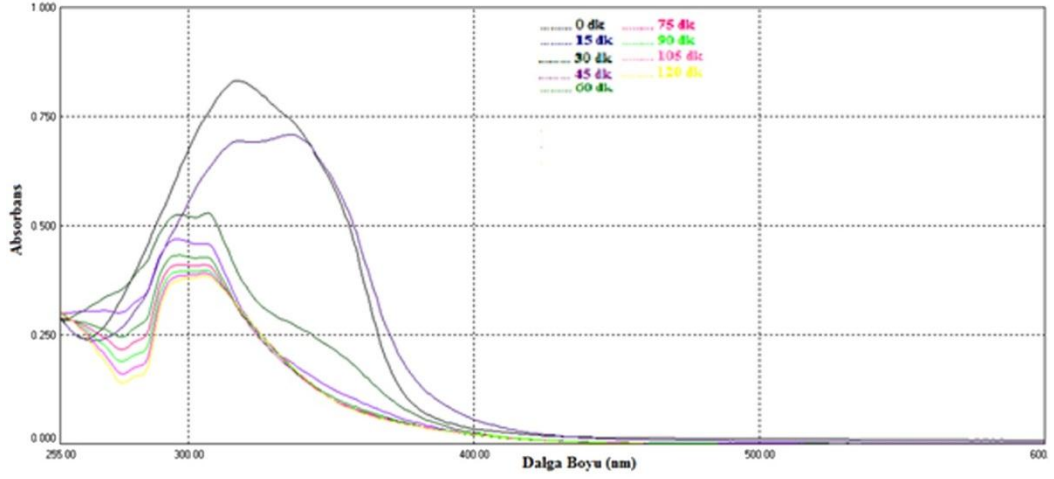
Şekil.3.117. P(MMA)-Cl'nin UV ölçümü



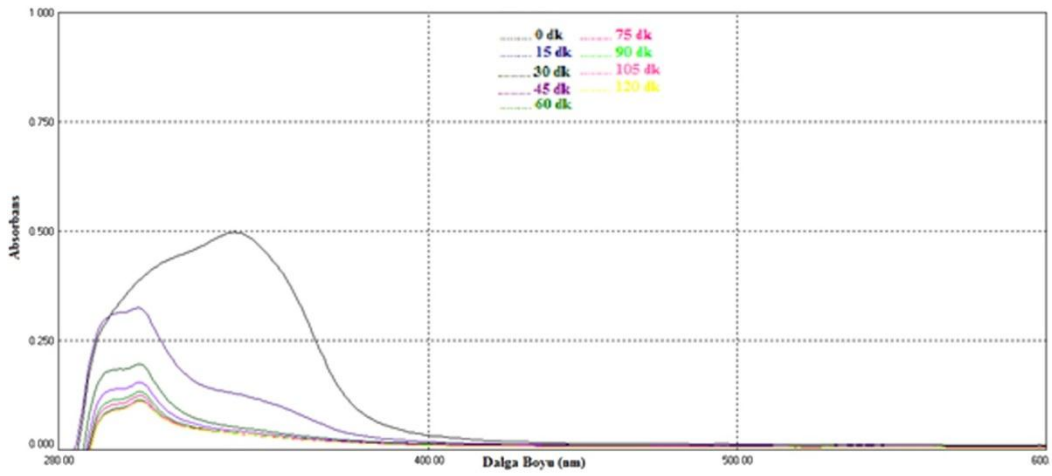
Şekil.3.118. P(MMA)-Br'nin UV ölçümü



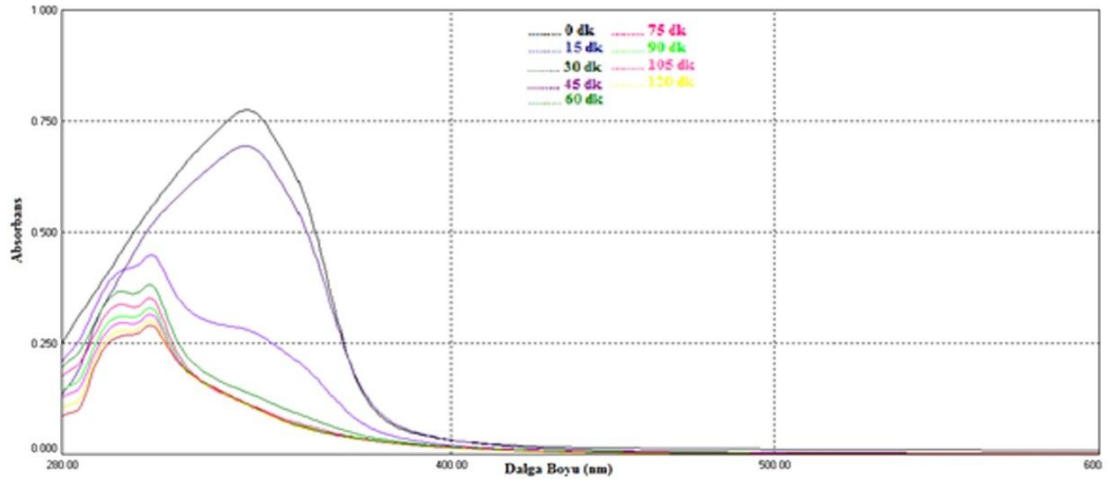
Şekil.3.119. P(EMA)-Cl'nin UV ölçümü



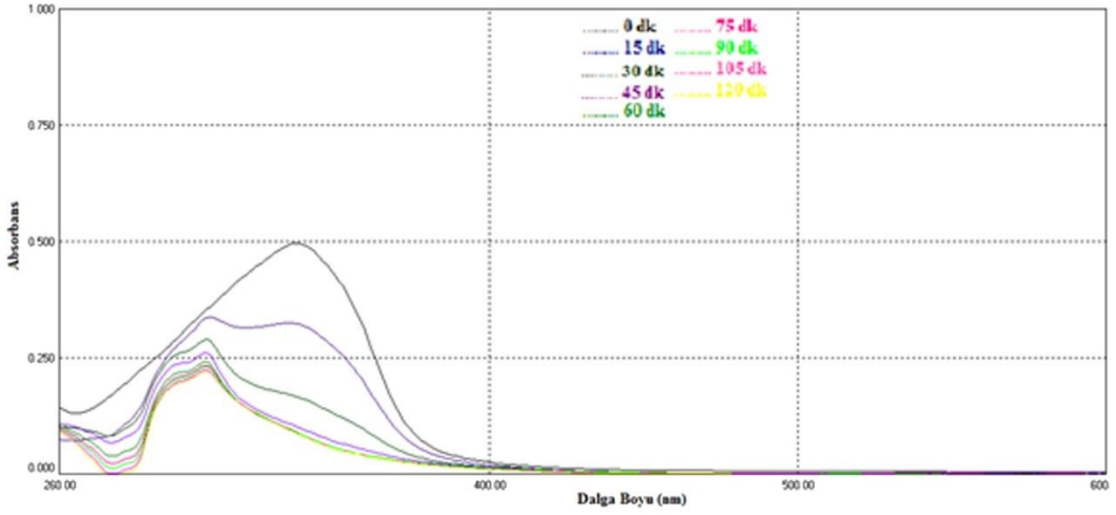
Şekil.3.120. P(EMA)-Br'nin UV ölçümü



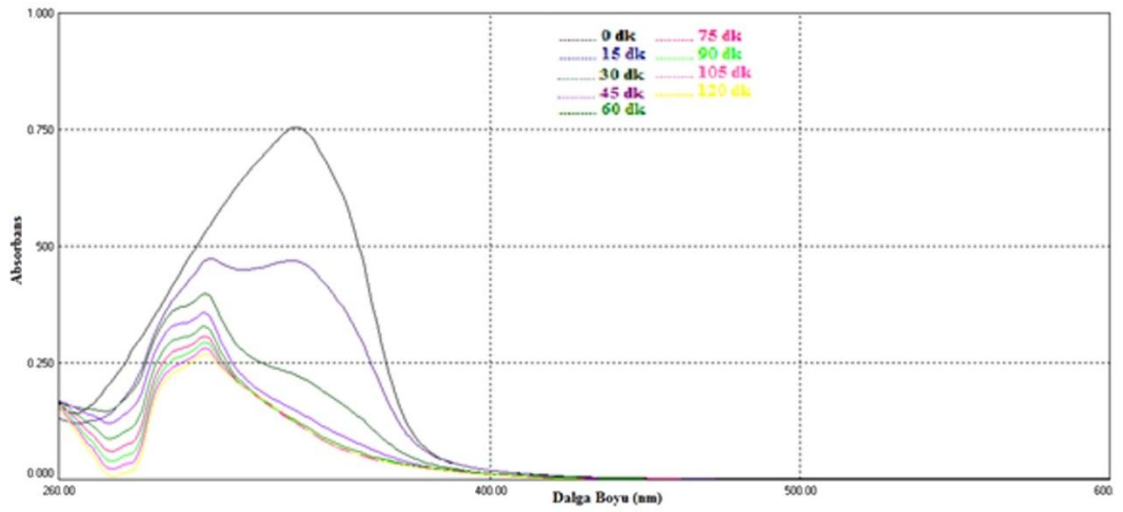
Şekil.3.121. P(iBMA)-Cl'nin UV ölçümü



Şekil.3.122. P(iBMA)-Br'nin UV ölçümü



Şekil.3.123. P(nBMA)-Cl'nin UV ölçümü



Şekil.3.124. P(nBMA)-Br'nin UV ölçümü

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak, 1-(1-Benzofuran-2-il) etanon (**S1**) sentezlendi. Sentezlenen S1'in IR spektrumunda; (Şekil.3.1), 1670 cm^{-1} 'de C=O gerilme titreşimleri, 1609 cm^{-1} 'de aromatik C=C çift bağ gerilmeleri, 1575-1547 cm^{-1} aralığında alifatik C=C çift bağ gerilmeleri ve 1077 cm^{-1} 'de aromatik C-O-C benzofuran gerilme titreşimi karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil.3.2), 7.68-7.23 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını, 2.57 ppm'deki sinyaller ise $-\text{CH}_3$ protonlarını karakterize etmektedir.

S1 bileşiği ile 4-hidroksi benzaldehit in reaksiyonundan 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (**S2**) sentezlendi. Sentezlenen S2'nin IR spektrumunda; (Şekil.3.3), 3246 cm^{-1} 'de $-\text{OH}$ gerilmesi, 3100-3000 cm^{-1} aralığında $=\text{CH}$ gerilmeleri, 1643 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1609 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi, 1575-1547 cm^{-1} aralığında alifatik C=C gerilmeleri, 1164 cm^{-1} 'de C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri ve 650 cm^{-1} 'de $-\text{C-Br}$ eğilme titreşimleri karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.4), 10.17 ppm'deki sinyaller $-\text{OH}$ protonunu, 7.86-7.39 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını, 6.89 ppm'deki sinyaller $-\text{OH}$ 'a bağlı halka protonlarını, 2.56 ppm'deki sinyaller çözücü sinyallerini karakterize etmektedir.

S2 bileşiği, bromasetil bromür kullanılarak açillendi ve 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilbromasetat (**S3**) elde edildi. Elde edilen S3'ün IR spektrumunda; (Şekil.3.5), 3114-3000 cm^{-1} aralığında aromatik C-H gerilmesi, 1763 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1663 cm^{-1} 'de C=O(C=C-C=O) gerilmesi, 1609 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmeleri ve 1166 cm^{-1} 'de C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil.3.6), 8.33-7.31 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını, 4.49 ppm sinyalleri $-\text{Br}$ 'ye bağlı halka protonlarını, 2.56 ppm'deki sinyaller çözücü sinyallerini karakterize etmektedir.

S3 bileşiği, klorasetil klorür kullanılarak açillendi ve 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilklorasetat (**S4**) elde edildi. Elde edilen S4'ün IR spektrumunda; (Şekil.3.7), 3082- 3026 ve 2924-2850 cm^{-1} aralığında sırası ile aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri, 1601-1583 cm^{-1} aralığında aromatik C=C çift bağ gerilmesi, 1452 cm^{-1} 'de CH_2 eğilmesi ve 750 cm^{-1} 'de $-\text{C-Cl}$ eğilme titreşimleri karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil.3.8), 8.33-7.33 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını, 4.74 ppm'deki sinyaller $-\text{Cl}$ 'ye bağlı halka protonlarını, 2.56 ppm'deki sinyaller çözücü sinyallerini karakterize etmektedir.

Serbest radikalik polimerizasyon metoduyla ile P(MMA) polimeri sentezlendi. Polimerin IR spektrumunda; (Şekil.3.9), 2950-2850 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1735 cm^{-1} 'de ester C=O gerilmesi, 1160-1050 cm^{-1} aralığında C-O-C simetrik gerilmeleri karakteristik bantlardır. ^1H -NMR spektrumunda; (Şekil.3.10), 7.32 ppm'deki sinyaller çözücü sinyali, 3.63 ppm sinyalleri O-CH₃ protonlarını, 1.93 ppm sinyalleri CH₂ Ana zincir protonlarını ve 1.05-0.89 ppm sinyalleri C-CH₃ protonlarını karakterize etmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda; (Şekil.3.11), 177.9 ppm'deki sinyaller C=O ester karbonunu, 76.4 ppm sinyalleri çözücü sinyalini, 54.45 ppm'deki sinyaller O-CH₃ karbonunu, 51.89 ppm'deki sinyaller -C- Ana zincir karbonunu, 44.57 ppm'deki sinyaller -CH₂ Ana zincir karbonunu ve 16.51 ppm'deki sinyaller C-CH₃ karbonunu karakterize etmektedir.

Serbest radikalik polimerizasyon metoduyla ile P(EMA) polimeri elde edildi. Polimerin IR spektrumunda; (Şekil.3.12), 2950-2850 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1732 cm^{-1} 'de ester C=O gerilmesi, 1370-1390 cm^{-1} 'de C-H gerilmesi ve 1160-1050 cm^{-1} aralığında C-O-C simetrik gerilmeleri karakteristik bantlardır. ^1H -NMR spektrumunda; (Şekil.3.13), 7.32 ppm'deki sinyaller çözücü sinyallerini, 4.07 ppm sinyalleri O-CH₂ protonlarını, 1.95 ppm sinyalleri CH₂ Ana zincir protonlarını, 1.29 ppm sinyalleri C-CH₃ protonları ve 1.06-0.89 ppm sinyalleri CH₂-CH₃ protonlarını karakterize etmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda; (Şekil.3.14), 177.54 ppm'deki sinyaller C=O ester karbonunu, 76.4 ppm sinyalleri çözücü sinyallerini, 60.77 ppm'deki sinyaller O-CH₂ karbonunu, 44.72 ppm'deki sinyaller -C- Ana zincir karbonunu ve 18.41-13.82 ppm'deki sinyaller CH₃ ve CH₂ karbonlarını karakterize etmektedir.

Serbest radikalik polimerizasyon metoduyla ile P(nBMA) polimeri hazırlandı. Polimerin IR spektrumunda; (Şekil.3.15), 2950-2850 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1732 cm^{-1} 'de ester C=O gerilmesi, 1370-1390 cm^{-1} 'de C-H gerilmesi ve 1150-1050 cm^{-1} aralığında C-O-C simetrik gerilmeleri karakteristik bantlardır. ^1H -NMR spektrumunda; (Şekil.3.16), 7.32 ppm'deki sinyaller çözücü sinyallerini, 3.98 ppm sinyalleri O-CH₂ protonlarını, 1.95 ppm sinyalleri CH₂ Ana zincir protonlarını ve 1.84-0.93 ppm sinyalleri CH₂-CH₃ protonlarını karakterize etmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda; (Şekil.3.17), 177.60 ppm'deki sinyaller C=O ester karbonunu, 76.4 ppm sinyalleri çözücü sinyallerini, 64.78 ppm'deki sinyaller O-CH₂ karbonunu, 45.11-44.73 ppm'deki sinyaller -C- Ana zincir karbonunu ve 19.30-13.80 ppm'deki sinyaller CH₃ ve CH₂ karbonlarını karakterize etmektedir.

Serbest radikalik polimerizasyon metoduyla ile P(iBMA) polimeri hazırlandı. Polimerin IR spektrumunda; (Şekil.3.18), 2950-2850 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1730 cm^{-1} 'de ester C=O gerilmesi, 1370-1390 cm^{-1} 'de C-H gerilmesi ve 1150-1050 cm^{-1} aralığında C-O-C simetrik gerilmeleri karakteristik bantlardır. ^1H -NMR spektrumunda; (Şekil.3.19), 7.32 ppm'deki sinyaller çözücü sinyallerini, 3.72 ppm'deki sinyaller O-CH₂ protonlarını, 1.95-1.85 ppm sinyalleri CH₂ Ana zincir protonlarını ve 1.04-0.90 ppm sinyalleri CH₂-CH₃ protonlarını karakterize etmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda; (Şekil.3.20), 177.50 ppm'deki sinyaller C=O ester karbonunu, 76.4 ppm sinyalleri çözücü sinyallerini, 71.19 ppm'deki sinyaller O-C karbonunu, 45.10 ppm'deki sinyaller -C- Ana zincir karbonunu ve 27.33-19.35 ppm'deki sinyaller CH₃ ve CH₂ karbonlarını karakterize etmektedir.

Atom transfer radikal polimerizasyon metoduyla ile P(MMA)-Cl polimeri hazırlandı. Polimerin IR spektrumunda; (Şekil.3.21), 2950-2850 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1735 cm^{-1} 'de ester C=O gerilmesi, 1150-1050 cm^{-1} aralığında C-O-C simetrik gerilmeleri ve 770-710 cm^{-1} 'de C-Cl gerilmesi karakteristik bantlardır. ^1H -NMR spektrumunda; (Şekil.3.22), 7.50-7.00 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını ve çözücü sinyallerini, 3.63 ppm sinyalleri O-CH₃ protonlarını, 1.84-1.61 ppm sinyalleri CH₂ Ana zincir protonlarını ve 1.24-0.87 ppm sinyalleri C-CH₃ protonlarını karakterize etmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda; (Şekil.3.23), 176.96 ppm'deki sinyaller C=O ester karbonunu, 76,4 ppm sinyalleri çözücü sinyallerini, 51.88 ppm'deki sinyaller O-CH₃ karbonunu, 44.53 ppm'deki sinyaller -C- Ana zincir karbonunu ve 18.73-16.31 ppm'deki sinyaller CH₃ ve CH₂ karbonlarını karakterize etmektedir.

Atom transfer radikal polimerizasyon metoduyla ile P(EMA)-Cl polimeri hazırlandı. Polimerin IR spektrumunda; (Şekil.3.24), 2950-2850 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1735 cm^{-1} 'de ester C=O gerilmesi, 1370-1390 cm^{-1} 'de C-H gerilmesi, 1160-1050 cm^{-1} aralığında C-O-C simetrik gerilmeleri ve 770-710 cm^{-1} 'de C-Cl gerilmesi karakteristik bantlardır. ^1H -NMR spektrumunda; (Şekil.3.25), 7.50-7.00 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonları ve çözücü sinyallerini, 4.06 ppm sinyalleri O-CH₃ protonlarını, 1.94-1.84 ppm sinyalleri CH₂ Ana zincir protonlarını, 1.28 ppm sinyalleri -C-CH₃ protonlarını ve 1.84-0.93 ppm sinyalleri CH₂-CH₃ protonlarını karakterize etmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda; (Şekil.3.26), 177.54 ppm'deki sinyaller C=O ester karbonunu, 76.4 ppm sinyalleri çözücü sinyallerini, 60.81 ppm'deki sinyaller O-CH₂ karbonunu, 44.53 ppm'deki

sinyaller -C- Ana zincir karbonunu ve 18.50-13.82 ppm'deki sinyaller CH₃ ve CH₂ karbonlarını karakterize etmektedir.

Atom transfer radikal polimerizasyon metoduyla ile P(nBMA)-Cl polimeri hazırlandı. Polimerin IR spektrumunda; (Şekil.3.27), 2950-2850 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmeleri, 1732 cm⁻¹'de ester C=O gerilmesi, 1370-1390 cm⁻¹'de C-H gerilmesi, 1150-1050 cm⁻¹ aralığında C-O-C simetrik gerilmeleri ve 770-710 cm⁻¹'de C-Cl karakteristik bantlardır. ¹H-NMR spektrumunda; (Şekil.3.28), 7.50-7.00 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonları ve çözücü sinyallerini, 4.01 ppm sinyalleri O-CH₂ protonlarını, 1.96 ppm sinyalleri CH₂ Ana zincir protonlarını ve 1.86-1.01 ppm sinyalleri CH₂-CH₃ protonlarını karakterize etmektedir. ¹³C NMR spektrumunda; (Şekil.3.29), 177.65 ppm'deki sinyaller C=O ester karbonunu, 76.4 ppm sinyalleri çözücü sinyallerini, 64.78 ppm'deki sinyaller O-CH₂ karbonunu, 44.76 ppm'deki sinyaller -C- Ana zincir karbonunu ve 30.32-13.82 ppm'deki sinyaller CH₃ ve CH₂ karbonlarını karakterize etmektedir.

Atom transfer radikal polimerizasyon metoduyla ile P(iBMA)-Cl polimeri hazırlandı. Polimerin IR spektrumunda; (Şekil.3.30), 2950-2850 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmeleri, 1735 cm⁻¹'de ester C=O gerilmesi, 1370-1390 cm⁻¹'de C-H gerilmesi ve 1150-1050 cm⁻¹ aralığında C-O-C simetrik gerilmeleri ve 770-710 cm⁻¹'de C-Cl karakteristik bantlardır. ¹H-NMR spektrumunda; (Şekil.3.31), 7.32 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonları ve çözücü sinyallerini, 3.72 ppm'deki sinyaller O-CH₂ protonlarını, 1.94 ppm sinyalleri CH₂ Ana zincir protonlarını ve 1.04-0.90 ppm sinyalleri eşdeğer CH₃ protonlarını karakterize etmektedir. ¹³C NMR spektrumunda; (Şekil.3.32), 177.65 ppm'deki sinyaller C=O ester karbonunu, 76.4 ppm sinyalleri çözücü sinyallerini, 71.24 ppm'deki sinyaller O-CH₂ karbonunu, 44.76 ppm'deki sinyaller -C- Ana zincir karbonunu ve 27.33-19.35 ppm'deki sinyaller CH₃ karbonlarını karakterize etmektedir.

Atom transfer radikal polimerizasyon metoduyla ile P(MMA)-Br polimeri hazırlandı. Polimerin IR spektrumunda; (Şekil.3.33), 2950-2850 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmeleri, 1735 cm⁻¹'de ester C=O gerilmesi, 1150-1050 cm⁻¹ aralığında C-O-C simetrik gerilmeleri ve 670-500 cm⁻¹'de C-Br gerilmesi karakteristik bantlardır. ¹H-NMR spektrumunda; (Şekil.3.34), 7.50-7.00 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonları ve çözücü sinyallerini, 3.63 ppm sinyalleri O-CH₂ protonlarını, 1.92 ppm sinyalleri CH₂ Ana zincir protonlarını ve 1.84-0.87 ppm sinyalleri -CH₃ protonlarını karakterize etmektedir. ¹³C NMR spektrumunda; (Şekil.3.35), 177.93 ppm'deki sinyaller C=O ester karbonunu, 76.4 ppm sinyalleri çözücü sinyallerini, 51.89 ppm'deki sinyaller O-C karbonunu, 44.89 ppm'deki

sinyaller -C- Ana zincir karbonunu ve 18.73-13.83ppm'deki sinyaller CH₃ ve CH₂ karbonlarını karakterize etmektedir.

Atom transfer radikal polimerizasyon metoduyla ile P(EMA)-Br polimeri hazırlandı. Polimerin IR spektrumunda; (Şekil.3.36), 2950-2850 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmeleri, 1735 cm⁻¹'de ester C=O gerilmesi, 1370-1390 cm⁻¹'de C-H gerilmesi, 1150-1050 cm⁻¹ aralığında C-O-C simetrik gerilmeleri ve 670-500 cm⁻¹'de C-Br gerilmesi karakteristik bantlardır. ¹H-NMR spektrumunda; (Şekil.3.37), 7.50-7.00 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını ve çözücü sinyallerini, 4.08 ppm sinyalleri O-CH₂ protonlarını, 1.92 ppm sinyalleri CH₂ Ana zincir protonlarını ve 1.31-0.91 ppm sinyalleri CH₂-CH₃ protonlarını karakterize etmektedir. ¹³C NMR spektrumunda; (Şekil.3.38), 177.60 ppm'deki sinyaller C=O ester karbonunu, 76.4 ppm sinyalleri çözücü sinyallerini, 60.77 ppm'deki sinyaller O-CH₂ karbonunu, 44.74 ppm'deki sinyaller -C- Ana zincir karbonunu ve 16.67-13.83 ppm'deki sinyaller CH₃ ve CH₂ karbonlarını karakterize etmektedir.

Atom transfer radikal polimerizasyon metoduyla ile P(nBMA)-Br polimeri hazırlandı. Polimerin IR spektrumunda; (Şekil.3.39), 2950-2850 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmeleri, 1730 cm⁻¹'de ester C=O gerilmesi, 1370-1390 cm⁻¹'de C-H gerilmesi ve 1150-1050 cm⁻¹ aralığında C-O-C simetrik gerilmeleri ve 670-500 cm⁻¹'de C-Br gerilmesi karakteristik bantlardır. ¹H-NMR spektrumunda; (Şekil.3.40), 7.50-7.32 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını ve çözücü sinyallerini, 3.96 ppm sinyalleri O-CH₂ protonlarını, 1.90 ppm sinyalleri CH₂ Ana zincir protonlarını ve 1.82-0.95 ppm sinyalleri CH₂-CH₃ protonlarını karakterize etmektedir. ¹³C NMR spektrumunda; (Şekil.3.41), 177.95 ppm'deki sinyaller C=O ester karbonunu, 76.4 ppm sinyalleri çözücü sinyallerini, 64.73 ppm'deki sinyaller O-CH₂ karbonunu, 45.08-44.70 ppm'deki sinyaller -C- Ana zincir karbonunu ve 30.29-13.73 ppm'deki sinyaller CH₃ ve CH₂ karbonlarını karakterize etmektedir.

Atom transfer radikal polimerizasyon metoduyla ile P(iBMA)-Br polimeri hazırlandı. Polimerin IR spektrumunda; (Şekil.3.42), 2950-2850 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmeleri, 1735 cm⁻¹'de ester C=O gerilmesi, 1370-1390 cm⁻¹'de C-H gerilmesi ve 1150-1050 cm⁻¹ aralığında C-O-C simetrik gerilmeleri ve 670-500 cm⁻¹'de C-Br gerilmesi karakteristik bantlardır. ¹H-NMR spektrumunda; (Şekil 3.43), 7.50-7.00 ppm'deki sinyaller aromatik halka protonlarını ve çözücü sinyallerini, 3.72 ppm'deki sinyaller O-CH₂ protonlarını, 1.94 ppm sinyalleri CH₂ Ana zincir protonlarını ve 1.66-0.93 ppm sinyalleri CH₂-CH₃ protonlarını karakterize etmektedir. ¹³C NMR spektrumunda; (Şekil.3.44), 177.49

ppm'deki sinyaller C=O ester karbonunu, 76.4 ppm sinyalleri çözücü sinyallerini, 71.18 ppm'deki sinyaller O-CH₂ karbonunu, 44.74 ppm'deki sinyaller -C- Ana zincir karbonunu ve 27.33-19.34 ppm'deki sinyaller CH₃ karbonlarını karakterize etmektedir.

P(MMA), P(EMA), P(nBMA), P(iBMA), P(MMA)-Cl, P(EMA)-Cl, P(nBMA)-Cl, P(iBMA)-Cl, P(MMA)-Br, P(EMA)-Br, P(nBMA)-Br, P(iBMA)-Br polimerlerinin TGA ve DSC eğrileri Şekil 3.45 – Şekil 3.52 arasında karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Bu eğrilere göre bozunma sıcaklıkları, atık miktarları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 4.1.' de özetlenmiştir.

Tablo 4.1. Polimerlerin TGA ve DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Örnek	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50 kütle kaybı(°C)	%Atık	T _g (°C)
P(MMA)	270	423	339	3.50	82
P(MMA)-Cl	281	425	375	1.80	86
P(MMA)-Br	295	417	372	8.37	88
P(EMA)	221	406	372	5.80	87
P(EMA)-Cl	288	399	356	2.72	89
P(EMA)-Br	309	415	348	3.50	91
P(nBMA)	226	379	294	2.58	44
P(nBMA)-Cl	231	378	308	2.47	46
P(nBMA)-Br	259	400	317	1.32	47
P(iBMA)	231	357	275	0.6	84
P(iBMA)-Cl	236	375	299	9.19	86
P(iBMA)-Br	238	376	277	1.8	87

Sentezi yapılan polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları karşılaştırıldığında, en düşük T_g değerlerinin PnBMA polimerlerinde olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, yan dalların artması ile serbest hacimin artmasıdır. Serbest hacim artması ile T_g değerlerinin düştüğü bilinmektedir [44-45].

Polimerlerin ortalama moleköl ağırlık dağılımları, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçüldü. Polimerlerin GPC ölçümleri Tablo 4.2.'de özetlenmiştir.

Tablo 4.2.Polimerlerin GPC Sonuçları

Polimerler	Mn	Mw	Mz	HI(Mw/Mn)
P(MMA)	13181	20523	33606	1.55
P(MMA)-Cl	16999	23290	32008	1.37
P(MMA)-Br	26958	42202	58045	1.56
P(EMA)	12956	21220	35854	1.63
P(EMA)-Cl	17709	27478	43221	1.55
P(EMA)-Br	13123	19146	28927	1.45
P(nBMA)	14871	24999	42162	1.68
P(nBMA)-Cl	14434	24103	42347	1.66
P(nBMA)-Br	10613	16285	27008	1.53
P(iBMA)	13604	22991	39967	1.68
P(iBMA)-Cl	18496	30377	50795	1.64
P(iBMA)-Br	14626	21335	32308	1.45

Sentezlenen polimerlerin 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 1000 Hz'de polimerlerin dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörleri, iletkenlik değerleri ve iletkenlik değeri logaritmaları Tablo 4.3.'de özetlendi.

Tablo 4.3. 25°C’de 1000 Hz’de Polimerlerin Dielektrik Sabiti, Dielektrik Kayıp Faktörleri, İletkenlik Değerleri ve İletkenlik Değerleri Logaritmaları’nın ölçülen değerleri

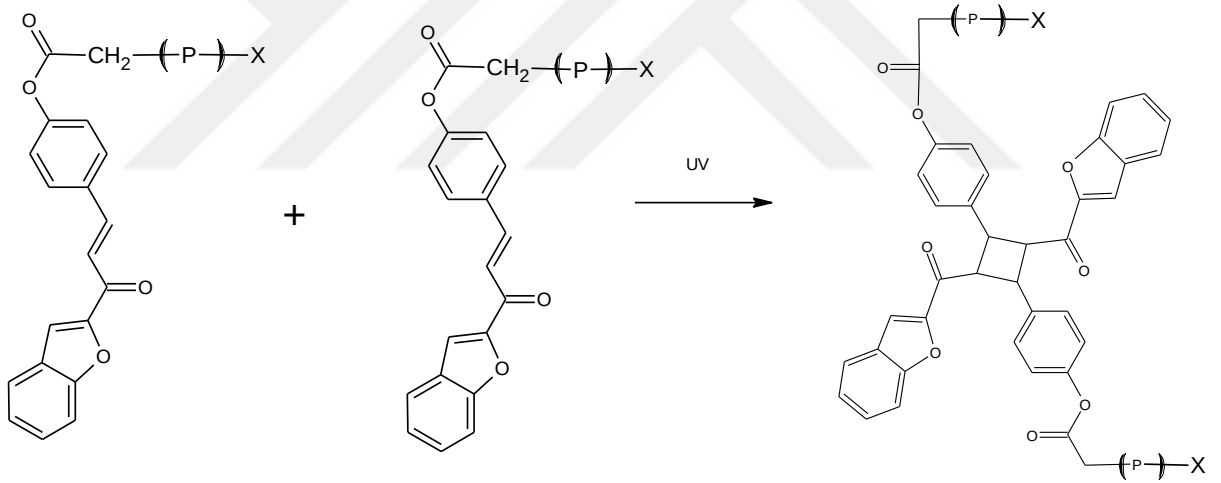
Polimer	ϵ'	ϵ''	σ_{ac}	$\log(\sigma_{ac})$
P(MMA)	3.59	0.055	$2.19 \cdot 10^{-9}$	-8.69
P(MMA)-Cl	3.26	0.032	$1.77 \cdot 10^{-9}$	-8.78
P(MMA)-Br	3.06	0.030	$1.66 \cdot 10^{-9}$	-8.81
P(EMA)	3.96	0.107	$2.23 \cdot 10^{-9}$	-8.65
P(EMA)-Cl	3.65	0.056	$2.08 \cdot 10^{-9}$	-8.68
P(EMA)-Br	3.42	0.038	$1.91 \cdot 10^{-9}$	-8.71
P(nBMA)	3.43	0.045	$2.09 \cdot 10^{-9}$	-8.70
P(nBMA)-Cl	3.23	0.038	$1.97 \cdot 10^{-9}$	-8.74
P(nBMA)-Br	3.09	0.034	$1.88 \cdot 10^{-9}$	-8.76
P(iBMA)	3.87	0.079	$2.44 \cdot 10^{-9}$	-8.61
P(iBMA)-Cl	3.56	0.071	$2.13 \cdot 10^{-9}$	-8.67
P(iBMA)-Br	3.35	0.067	$2.01 \cdot 10^{-9}$	-8.69

Polimerlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü frekans arttırıldığında azaldığı gözlemlenmiştir. Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü düşük frekans aralığında gözle görülür bir azalma eğilimindedir. Yüksek frekans değerlerine yaklaştıkça dielektrik sabitindeki düşme eğilimi azalmakta fakat düşüş azda olsa devam etmektedir. Düşük frekans bölgelerindeki ani azalmaların sebebi bu frekans bölgesinde uygulanan elektriksel alan yönünde, polimerde yer alan yüklü dipollerin kendi alan yönünde hareket etme eğilimlerinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır [46]. Polimerlerin iletkenlik değerlerinin ve iletkenlik değeri logaritmalarının artan frekans ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir. İletkenlik değerleri 10^{-06} ’dan küçük olduğundan dolayı bu polimerlerin yalıtkan özellik gösterdiğini söyleyebiliriz.

ATRP ile sentezlenen polimerlerin UV ışık altında davranışlarını incelemek amacıyla UV ve UV-VIS cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla polimerlerin THF’de ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler farklı sürelerde UV ışık altında bekletildi. Sonuçlar Şekil 3.117. – Şekil 3.124. arasında verilmiştir.

Kalkon uç gruplu polimerlerin UV spektrumlarında, UV ışık altında maruz bırakıldıkça yaklaşık 340 nm dalgaboyu civarındaki pikin şiddetinde azalma meydana gelmiştir. Bu azalma, kalkon gruplarında fotodimerleşme olduğunun önemli bir kanıtıdır [47].

ATRP metodu ile sentezlenen polimer zincirlerinin ucunda bulunan kalkon yapılarındaki $>\text{C}=\text{C}<$ grupları, UV ışık altında siklokatılma ile halkalaşma reaksiyonu vermektedir. Halkalaşma reaksiyonu sonucu siklobütan halkası oluşmaktadır. Reaksiyon şeması Şekil 4.1.’de verilmiştir.



P : PMMA , PEMA , PnBMA , PiBMA

X : Cl , Br

Şekil 4.1. Sentezlenen polimerlerin UV ışık altında siklobütan halkası oluşturma reaksiyonu

KAYNAKLAR

- [1] **Saçak, M.**, 2004, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [2] **Opletalova, V., Hartl, J., Palat, K.Jr., Patel, A.**, 2000. Conformational analysis of 2-hydroxy-2',5'-diazachalcones, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 23, 55-59.
- [3] **Şentürk, A.**, 2011. Kalkon içerikli meakrilat polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [4] **Lunardi, F., Guzela, M., Rodrigues, A. T., Correa, R., Eger-Mangrich, I., Steindel, M., Grisard, E.C., Assreuy, J., Calixto, J. B., Santos, A. R. S.**, 2003. Tripanocidal and Leishmanicidal Properties of Substitution-Containing Chalcones, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 47, 1449-1451.
- [5] **Fayed, T. A., Awad, M. K.**, 2004. Dual Emission of Chalcone-Analogue Dyes Emitting in the Red Region, Chemical Physics, 303, 317-326.
- [6] **Lin, Y. M., Zhou, Y., Flavin, M.T., Zhou, L. M., Nie, W., Chen, F. C.**, 2002. Chalcones and Flavonoids as Anti-Tuberculosis Agents, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 10, 2795-2802.
- [7] **Indira, J., Karat, P., Sarojini, B. K.**, 2002. Growth, Characterization and Nonlinear Optical Property of Chalcone Derivative, Journal Crystal Growth, 242, 209-214.
- [8] **Rao, Y. K., Fang, S. H., Tzeng, Y. M.**, 2004. Differential Effects of Synthesized 2'-Oxygenated Chalcone Derivatives Modulation of Human Cell Cycle Phase Distribution, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 12, 2679-2686.
- [9] **Nam, N. H., Kim, Y., You, Y. J., Hong, D. H., Kim, H. M., Ahn, B. Z.**, 2003. Cytotoxic 2', 5'-Dihydroxychalcones with Unexpected Antiangiogenic Activity, European Journal of Medicinal Chemistry, 38, 179-187.
- [10] **Koran, K.**, 2015. Kalkon Süstitüentli Polifosfazenlerin Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- [11] **Santhi, R., Victor, K., Babu, B., Penlidis, C., Nanjundan, A. S.**, 2006. Studies on copolymers of 3-methacryloyloxystyryl-40-methylphenyl ketone and methyl methacrylate Reactive & Functional Polymers, 66, 1215-1226.

- [12] **Selvam, P., Nanjundan, S.,** 2005. Synthesis and Characterization of New Photoresponsive Acrylamide Polymers Having Pendant Chalcone Moieties, *Reactivrue & Functional Polymers*, 62, 179-193.
- [13] **Tamilvanan, M., Pandurangan, A., Boreddy, S.R.,** 2007. Synthesis, Characterization and Properties of Photoresponsive Polymers Comprising Photocrosslinkable Pendant Chalcone Moieties. *Polymer International Polymer Imt*, 56, 104-111.
- [14] **Rehab, A., Salahuddin, N.,** 1999. Photocrosslinked Polymers Based on Pendant Extended Chalcone as Photoreactive Moieties, *Journal of Polymer*, 40, 2197.
- [15] **Zhicheng, X., Guan, B., Chuan, D.,** 2005. Spectral and photophysical Properties of Intramolecular Charge Transfer Fluorescence Probe:4-Dimethylamino-2,5-dihydroxychalcone, *Spectrochimica Acta Part A*, 62, 987-990.
- [16] **Lee, H. B., Kim, H. J., Cho, J. M., Lee, S. H., Choi, D. H.,** 2004. Photochromic Behavior of Spiropyrn in the Photoreactive Polymer Containing Chalcone Moieties, *Dyes and Pigments*, 61, 235-242.
- [17] **Choi, D. H., Oh. J. S.,** 2002. Photochemical Reactions of a Dimehacrylate Compound Containing a Chalcone Moiety in the Main Chain, *Europen Polymer Journal*, 38, 1559-1564.
- [18] **Kima, S. H., Ahna, C. H., Keumb, S. R., Kohc, K.,** 2005. Synthesis and Properties of Spiroxazine Polymer Having Photocrosslinkable Chalcone Moiety. *Dyes and Pigments*, 65, 179-182.
- [19] **Sivakumar, M. P., Iyer, G., Natesan, L., Doble, M.,** 2010. 3-Hydroxy-4-methoxychalcone as a Potential Antibacterial Coating on Polymeric Biomaterials, *Applied Surface Science*, 256, 6018-6024.
- [20] **Babu, G., Perumal, P. T.,** 1997. Convenient Synthesis of α - α' -bis(substituted furfuryldine) Cycloalkanones and Chalcones Under Microwawe Irradiation, *Synthetic Communications*, 27, 3677-3682.
- [21] **Sebti, S., Solhy, A., Shami, A., Kossir, A., Oumimoun, H.,** 2002. Dramatic Activity Enhancment of Natural Phosphate Catalyst by Lithium Nitrate An Efficient Synthesis of Chalcones, *Catalyst Communications*, 3, 335-3339.
- [22] **Gezegen, H.,** 2006. Bazı Kalkon Türevlerinin Sentezi ve Reaksiyonlarının Araştırılması, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Osman Paşa Üniversitesi, Tokat*.

- [23] **Yadav, J. S., Anuradha, K., Reddy, B. V. S., Eeshwaraiah, B.,** 2003. Microwave Accelerated Conjugate Addition of Aldehydes to α,β -Unsaturated Ketones, Tetrahedron Letters, 44, 8959-8962.
- [24] **Sroog, C.E.,** 1991. Prog Polymer Science, 16, 561, 694
- [25] **URL.,** 2008. www.gonulcelen.net/polimer maddelerin özellikleri yazisi, 37300.
- [26] **Fessenden, R.J., and Fessenden, J.S.,** 1992, Organik Kimya, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1.Baskı, Ankara, 1170 s.
- [27] **Matyjaszewski, K.,** 1998. Ed. Controlled radical polymerization. Washington, DC: American Chemical Society.
- [28] **Wang, J.S., Matyjaszewski, K.,** 1995. Controlled Living Radical Polymerization - Atom-Transfer Radical Polymerization in The Presence of Transition-Metal Complexes, Journal American Chemical Society, 117, (20), 5614-5615.
- [29] **Patten, T. E., Xia, J .H., Abernathy, T.,** 1996. Polymers with very low polydispersities from atom transfer radical polymerization, Science, 272 (5263), 866-868.
- [30] **Chiefari, J., Chong, Y.K., Ercole, F.,** 1998. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The Raft process, Macromolecules, 31 (16): 5559-5562.
- [31] **Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M.,** 1995, Polymerization of Methyl-Methacrylate with The Carbon-Tetrachloride Dichlorotris (Triphenylphosphine) Ruthenium (II) Methylaluminum Bis (2, 6-Di-Tert – Butylphenoxide) Initiating System - Possibility of Living Radical Polymerization, Macromolecules, 28 (5): 1721-1723.
- [32] **Matyjaszewski, K., and Xia, J.,** 2001. Atom Transfer Radical Polymerization. Chem. Rev., 101: 2921-2930.
- [33] **Hisieh, H.L., Quirk, R.P.,** Anionic polymerization :principles and practical applications. New York: Marcel Dekker.
- [34] **Matyjaszewski, K.,** Cationic polymerizations mechanisms. synthesis and application. New York:Marcel Dekker.
- [35] **Coca, S., Matyjaszewski, K.,** 1997. Block copolymers by transformation of "living" carbocationic into "living" radical polymerization, Macromolecules, 30 (9): 2808-2810 .

- [36] **Nakagawa ,Y., Miller, P.J., Matyjaszewski, K.,** 1998. Development of novel attachable initiators for atom transfer radical polymerization.Synthesis of block and graft copolymers from poly(dimethylsiloxane) macroinitiators. *Polymer*, 39 (21): 5163-5170 .
- [37] **Fukuda, T., Goto, A.,**1997. Gel Permeation Chromatographic Determination of Activation Rate Constant in Nitroxide- Controlled Free Radical Polymerization, 2. Analysis of Evolution of Polydispersities, *Macromol. Rapid. Comm.* 18(8), 683-688.
- [38] **Matyjaszewski, K., Davis, K.,Patent, T.E., et al.,** 1997.Observation and Analysis of a Slow Termination Process in the Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, *Tetrahedron*, 53(45), 15321-15329.
- [39] **Matyjaszewski, K.,** 1999. Transformation of “ Living” Carbocationic and Other Polymerizations to Controlled “Living” Radical Polymerization, *Macromol.Symp.*, 132, 85-101.
- [40] **Coşkun M.F.,** 2007. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon metoduyla Amfifilik karakterde polimer sentezi ve karakterizasyonu, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
- [41] **İyibakanlar, G. ve Oktay A.,** 2007. Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, 3, 1, 11-19.–2207.
- [42] **Coşkun D.,** 2008. Benzofuran Sübstitüe α,β -doymamış Ketonlar ve Türevlerinin Sentezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
- [43] **Kırılmış, C.,** 2006. Klormetil Ketonların 2-Hidroksi-Benzaldehitlerle Etkileştirilerek Benzofuran Halkası İçeren Ketonlar ve Onların Çeşitli Türevlerinin Sentezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
- [44] **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.
- [45] **Yakuphanoglu, F., Okutan, M., Zhuang, Q., Han, Z.,** 2005. The dielectric spectroscopy and surface morphology studies in a new conjugated polymer poly(benzobisoxazole-2,6-diylvinylene), *Physica B*, 365, 13–19.

- [46] **Çavuş, M.S.**, 2010. Dielektrik Durulmanın Kusur-Destekli Kesirli Stokastik Ising Modeli, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Adana.
- [47] **Balaji, R., Grande, D., Nanjundan, S.**, 2003. Studies on photocrosslinkable polymers having bromo-substituted pendant cinnamoyl group, Reactive and Functional Polymers, 56(1): 45-57.



ÖZGEÇMİŞ

15.10.1983 tarihinde Elazığ'da doğdum. İlk, orta ve yüksek öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2004 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladım. 2011 yılında lisans eğitimimi tamamladım. 2012 yılında Elazığ Belediyesinde kimyager olarak göreve başladım ve halen devam etmekteyim. 2013 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne Tezli Yüksek Lisans programına başladım.

