

**METİLMETAKRİLAT MAKROMONOMERİNDEN
TARAK TİPİ KOPOLİMER
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Yük. Kim. Güzin PIHTILI

**Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ
EYLÜL-2013**

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

**METİLMETAKRİLAT MAKROMONOMERİNDEN TARAK TİPİ KOPOLİMER
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Yük. Kimyager Güzin PIHTILI

(091117203)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Ağustos 2013
Tezin Savunulduğu Tarih : 06 Eylül 2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ (F.Ü)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mehmet COŞKUN (F.Ü)
Doç. Dr. Aşlışah AÇIKSES (F.Ü)
Doç. Dr. Esin KAYA (M.A.Ü)
Yrd. Doç. Dr. Hilmi ERTEN (F.Ü)

EYLÜL-2013

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, engin bilgi ve tecrübelerinininden yararlandığım, destek ve hoşgörüsü ile her zaman yanımda olan ve çalışmaktan onur duyduğum hocam Sayın Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım ve tüm eğitimim süresince ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Prof.Dr. Mehmet COŞKUN'a ve Kimya Bölümünde bana emeği geçen tüm hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarına FÜBAP-1135 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine ayrıca teşekkür ederim.

Bu zorlu süreçte benden desteklerini esirgemeyen dostlukları için, Yrd. Doç. Dr. Fatih COŞKUN, Arş.Gör.Dr. Demet ÇOŞKUN, Arş. Gör. Ersin PEKDEMİR, Arş. Gör. Fatih BİRYAN, Arş. Gör. İrfan ÇAPAN, Kenan KORAN, Sibel PEKDEMİR, Tülin Bal, Gülşen EROL ve Esen UZEL'e sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora süresince beraber yol aldığımız ve her an yanımda olan, yol arkadaşım Gülben TORĞUT'a dostluğu için teşekkürü bir borç bilirim.

Yaşamımın her anında yanımda olan, babam Prof.Dr. Kazım PIHTILI ve annem Nevin PIHTILI'ya, ablam Nevsun, abim Yavuzhan'a ve kardeşim Ertuğ'a gösterdikleri sonsuz sabır için en kalbi duygularıyla teşekkür ederim.

Güzin PIHTILI
ELAZIĞ-2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET.....	IX
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	XI
TABLolar LİSTESİ.....	XIX
SİMGELER VE KISALTMALAR	XXII
1. GİRİŞ	1
1.1. Makromonomerler.....	2
1.2. Tarak Polimerler	5
1.2.1. Tarak Polimerlerin Sentezi	6
1.2.2. Tarak Polimerlerin Karakteristik Parametreleri.....	8
1.2.3. Tarak Tipi Polimer Türleri.....	11
1.2.4. Tarak Tipi Polimerlerin Çözücü ile İlişkisi	12
1.2.5. Tarak Polimerler ile İlgili Yapılan Literatür Çalışmaları	12
1.3. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu.....	14
1.3.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	16
1.3.1.1. ATRP'nin Dezavantajları	19
1.3.1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonun Prosesi	19
1.3.1.2.1. ATRP Şartlarında Kullanılan Monomerler.....	20
1.3.1.2.2. ATRP Başlatıcıları.....	20
1.3.1.2.3. ATRP' de Kullanılan Katalizör/Ligant Sistemleri	21
1.3.1.2.4. Reaksiyon Süresi ve Sıcaklığın ATRP'ye Etkisinin Araştırılması	22
1.3.1.2.5. Çözücü Etkisi	23
1.3.1.2.6. ATRP ve Molekül Ağırlığı/Dağılımı.....	23
1.4. Halka Açılma Polimerizasyonu	24

1.4.1. P(ϵ -kaprolakton)'nun Halka Açılma Polimerizasyonu	25
1.5. Polimerlerin Elektriksel Özellikleri	26
1.5.1. Dielektrik Sabiti	27
1.5.2. Kondüktans	29
1.5.3. Susseptans	29
1.5.4. Empedans	29
1.6. Polimerlerin İletkenliği	30
2. METERYAL ve METOT	32
2.1. Kullanılan Araç ve Cihazlar	32
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
2.3. DeneySEL Kısım	33
2.3.1. 4-Klormetil-2-Oxo-7-Hidroksi-2H-kromen-2-one'in Sentezi	33
2.3.2. 7-Hidroksi Kumarin Uç Gruplu P(MMA)'ın Hazırlanması (I)	33
2.3.3. (I)' den Metilmetakrilat Makromonomer Sentezi	34
2.3.4. ϵ -Kaprolakton' nun Halka Açılma Reaksiyonu ile Polimerleşmesi	35
2.3.5. Poli(ϵ -kaprolakton)' dan Makrobaşlatıcı Sentezi	36
2.3.6. ATRP Metodu ile Tarak Tipi Kopolimerlerin Sentezi	36
2.3.6.1. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri ve Etil Metakrilat Serisinin Tarak Kopolimerizasyonu	37
2.3.6.2. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri ve Etilmetakrilatın ATRP ile Kinetiğinin İncelenmesi	39
2.3.6.3. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Makromonomer ve Farklı Monomerler ile Tarak Tipi Kopolimer Sentezi	39
2.3.7. Serbest Radikalik Polimerizasyon Metodu ile Tarak Tipi Kopolimerlerin Sentezi	41
2.3.7.1. Metilmetakrilat Makromonomeri ve Akrilonitril ile Tarak Tipi Kopolimer Sentezi	42
2.3.7.2. Metilmetakrilat Makromonomeri ve Benzilmetakrilat ile Tarak Tipi Kopolimer Sentezi	43

2.3.8. Metilmetakrilat Makromonomeri'nin Dietanolamin ile Modifikasyonu	44
3. BULGULAR.....	45
3.1. 4-Klormetil-2-oxo-7-hidroksi-2H-kromen-2-one' in Karakterizasyonu.....	45
3.2. 7-Hidroksi Kumarin Uç Gruplu PMMA'nın Karakterizasyonu	47
3.3. Metilmetakrilat Makromonomeri'nin Karakterizasyonu	49
3.4. Poli(ϵ -kaprolakton)' nun Karakterizasyonu	52
3.5. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı' nın Karakterizasyonu.....	54
3.6. ϵ -CL Makrobaşlatıcısıyla, Metilmetakrilat Makromonomeri-EMA Tarak Tipi Kopolimerleri' nin Karakterizasyonu	56
3.7. Kinetik Çalışılan ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri- EMA Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Karakterizasyonu	59
3.8. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri ve Farklı Monomerler ile Sentezlenen Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Karakterizasyonu	61
3.9. Metilmetakrilat Makromonomeri-BMA Tarak Tipi Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu	67
3.10. Metilmetakrilat Makromonomeri-Akrilonitril Tarak Tipi Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu	71
3.11. Dietanolamin ile Modifiye Edilen Metilmetakrilat Makromonomerinin Karakterizasyonu	75
3.12. Kopolimer Bileşimlerinin Belirlenmesi	78
3.13. Tarak Polimerlerin Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	79
3.13.1. Poli(MMA-comb-AN) Tarak Kopolimer Sisteminin Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi.....	79
3.13.2. Poli(MMA-comb-BMA) Tarak Kopolimer Sisteminin Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi.....	80
3.14. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri.....	82
3.14.1. Metilmetakrilat Makromonomeri'nin Termal Analiz Ölçümleri.....	82
3.14.2. ϵ -CL Makrobaşlatıcısının Termal Analiz Ölçümleri	83

3.14.3. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri-EMA Tarak Tipi Kopolimerleri' nin Termal Analiz Ölçümleri.....	85
3.14.4. Kinetik Çalışılan ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri-EMA Tarak Tipi Kopolimerleri' nin Termal Analiz Ölçümleri	87
3.14.5. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri ve Farklı Monomerler ile Sentezlenen Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Termal Analiz Ölçümleri.....	89
3.14.6. Metilmetakrilat Makromonomeri-BMA Tarak Tipi Kopolimer Sisteminin Termal Analiz Ölçümleri.....	91
3.14.7. Metilmetakrilat Makromonomeri-Akrilonitril Tarak Tipi Kopolimer Sisteminin Termal Analiz Ölçümleri	93
3.14.8. ATRP ile Sentezlenen Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)]'nın Farklı Isıtma Hızlarına Bağlı TGA Ölçümleri	95
3.14.9. Serbest Radikalik Polimerizasyon ile Sentezlenen Poli(MMA-comb-BMA%23)'ün Farklı Isıtma Hızlarına Bağlı TGA Ölçümleri.....	97
3.15. Polimerlerin GPC Ölçümleri	99
3.15.1. 7-Hidroksi Kumarin uçlu PMMA, Metilmetakrilat Makromonomeri ve ϵ -CL Makrobaşlatıcısı'nın GPC Ölçümleri	99
3.15.2. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri-EMA Tarak Tipi Kopolimerleri' nin GPC Ölçümleri	100
3.15.3. Kinetik Çalışılan ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri-EMA Tarak Tipi Kopolimerleri' nin GPC Ölçümleri	101
3.15.3.1. Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%3-%6-%7-%10)] Tarak Tipi Kopolimer Serisinin Kinetiğinin İncelenmesi.....	102
3.15.4. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri ve Farklı Monomerler ile Sentezlenen Tarak Tipi Kopolimerleri'nin GPC Ölçümleri	104
3.15.5. Metilmetakrilat Makromonomeri-BMA Tarak Tipi Kopolimer Sisteminin GPC Ölçümleri.....	105
3.15.6. Metilmetakrilat Makromonomeri-Akrilonitril Tarak Tipi Kopolimer Sisteminin GPC Ölçümleri	106

3.16. Tarak Tipi Kopolimerlerin Viskozite Ölçümleri	107
3.16.1. Poli(MMA-comb-BMA) Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Viskozite Ölçümleri	107
3.16.2. ϵ -CL Makrobaşılatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri ve Farklı Monomerler ile Sentezlenen Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Viskozite Ölçümleri	108
3.17. Tarak Tipi Kopolimerlerin Dielektrik Özellikleri.....	109
3.17.1. ϵ -CL Makrobaşılatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri-EMA Tarak Tipi Kopolimerleri' nin Dielektrik Ölçümleri	110
3.17.1.1. EuCl_3 ile Doplanan Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%45)] Tarak Tipi Kopolimeri'nin Dielektrik Ölçümleri	112
3.17.2. Kinetik Çalışılan Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%3, %6, %7, %10)] Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Dielektrik Ölçümleri	113
3.17.2.1. CuBr ve EuCl_3 ile Doplanan Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%10)] Kopolimeri'nin Dielektrik Ölçümleri	115
P[ϵ -CL-b-(MMA0,54-comb-EMA0,10).....	115
3.17.3. Metilmetakrilat Makromonomeri-BMA Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Dielektrik Ölçümleri.....	117
3.17.4. Metilmetakrilat Makromonomeri-Akrilonitril Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Dielektrik Ölçümleri	119
3.18. Polimerlerin İletkenlik Ölçümleri	120
3.18.1. Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%4, %23, %41, %45)] Tarak Tipi Kopolimerleri'nin İletkenlik Ölçümleri	120
3.18.1.1. %5, %10, %20 EuCl_3 ile Doplanan Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%41)] Tarak Tipi Kopolimeri'nin İletkenlik Ölçümleri.....	121
3.18.1.2. Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%4, %23, %41)], Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Susseptans (Bp) ve İmpedans (IZI) Ölçümleri.....	123
3.18.2. Kinetik Çalışılan Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%3, %6, %7, %10)] Tarak Tipi Kopolimerleri'nin İletkenlik Ölçümleri	124
3.18.2.1. EuCl_3 ile Doplanan Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%7)]'nin İletkenlik Ölçümü	125

3.18.2.2. Kinetik Çalışma Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%3, %6, %7, %10)] Tarak Tipi Kopolimeri'nin Susseptans ve İmpedans Ölçümleri	126
3.18.3. Poli(MMA-comb-BMA) Tarak Tipi Kopolimerleri'nin İletkenlik Ölçümleri	127
3.18.3.1. Poli(MMA-comb-BMA) Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Susseptans ve İmpedans Ölçümleri.....	128
3.18.4. Poli(MMA-comb-AN) Tarak Tipi Kopolimerleri'nin İletkenlik Ölçümleri	129
3.18.4.1. Poli(MMA-comb-AN) Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Susseptans ve İmpedans Ölçümleri.....	129
3.19. Modifiye Edilen Makromonomerin Boyar Madde Tutma Özelliği	130
3.19.1. Modifiye Edilen Makromonomerin Zamana Karşı Boya Tutma Özelliği	131
3.19.2. Modifiye Edilen Makromonomerin Farklı Sıcaklıklarda Boya Tutma Özelliği....	131
3.19.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	132
4. SONUÇ ve TARTIŞMA	133
KAYNAKLAR.....	148
ÖZGEÇMİŞ.....	160

ÖZET

METİLMETAKRİLAT MAKROMONOMERİNDEN TARAK TİPİ KOPOLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada önce metilmetakrilat makromonomeri ile ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) esaslı makrobaşılatıcı sentezi yapıldı. Bu amaçla, 4-klormetil-7-hidroksi kumarin başlatıcısı kullanılarak, ATRP metoduyla metilmetakrilat'ın homopolimeri sentezlendi. 7-Hidroksi kumarin uçlu PMMA'nın metakriloilklorür ile açılma reaksiyonundan metilmetakrilat makromonomeri hazırlandı. ϵ -Kaprolakton'un halka açılma polimerizasyonundan hazırlanan P(ϵ -CL) klorasetilklorür ile sentezinden makrobaşılatıcı hazırlandı. Bu makrobaşılatıcı ile makromonomer, farklı ticari monomerlerle ATRP yöntemiyle bloklaştırılarak tarak tipi blok kopolimerler sentezlendi. Ayrıca, makromonomerin benzilmetakrilat (BMA) ve akrilonitril (AN) ile serbest radikalik polimerizasyonu sonucu tarak tipi kopolimerleri hazırlandı. Yapı karakterizasyonunda, FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanıldı. Tarak kopolimerlerin, termal davranışları karşılaştırmalı olarak DSC ve TGA ile ölçüldü. Ortalama molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri GPC ile ölçüldü.

Serbest radikalik polimerizasyon ile sentezlenen tarak tipi kopolimerlerin monomer reaktivite oranları Kelen Tüdös (K-T) ve Finemann Ross (F-R) metodları ile hesaplandı.

Klor uçlu makromonomer dietanol amin ile modifikasyonundan hazırlanan amin uçlu polimer brom krezol yeşili ile boyar madde tutma özelliği araştırıldı. Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak tarak tipi polimerlerin viskozite ölçümleri yapıldı. Elde edilen sonuçlardan intrinsik viskoziteleri hesaplandı. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanılarak Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre, tarak tipi kopolimerlerin termal bozunmaya yönelik aktivasyon enerjileri hesaplandı.

Hazırlanan tarak tipi kopolimerlerin dielektrik davranışları impedans analizör cihazı ile ölçüldü. Tarak tipi kopolimerlerin dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ''), AC-elektrik iletkenliği (σ), susseptans (Bp) ve impedans (IZI) değerleri; sıcaklık ve frekansın bir fonksiyonu olarak incelendi. Bazı tarak kopolimerler EuCl_3 ile doplanarak, doplamanın elektriksel özellikler üzerine etkisi incelendi.

Anahtar Kelimeler: Makromonomer, Tarak tipi kopolimer, ϵ -Kaprolakton, ATRP, AC-elektrik iletkenliği, elektrisel özellik, doplama, EuCl_3

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMB TYPE COPOLYMER FROM METHYLMETHACRYLATE MACROMONOMER

In this study, first, methylmethacrylate macromonomer and macroinitiator based ϵ -caprolacton (ϵ -CL) were synthesized. For this purpose, homopolymerization of methylmethacrylate was prepared by ATRP method by using 4-chloro methyl-7-hydroxy coumarin as a initiator. Methylmethacrylate macromonomer was synthesized from acylation reaction of methacryloyl chloride with 7-hydroxy coumarin ended PMMA. The macroinitiator was prepared from reaction of chlorine acetylchloride P(ϵ -CL) synthesized by ring opening polymerization of ϵ -caprolactone. Also, the comb type copolymers containing macromonomer synthesized by free radical polymerization of benzylmethacrylate (BMA) and acrylonitrile (AN). The FT-IR, ^1H and ^{13}C -NMR techniques for structural characterization were used mainly. The thermal behavior of comb type copolymers was measured by DSC and TGA in comparison with each other. The average molecular weights and the polydispersities of polymers were measured by GPC techniques.

The monomer reactivity ratios for comb type copolymer systems synthesized by using free radicalic copolymerization method were determined by using Kelen-Tüdös method Kelen-Tüdös, Fineman-Ross.

The polymer amine ended prepared from modification of the macromonomer chlorine ended with diethanol amine was investigated properties dye with bromine cresol green. The viscosity measurements of comb-type copolymers were carried out by using Ubbelohde viscosimeter. The activation energy for thermal degradation of comb type copolymers was calculated according to the method of Flynn-Wall-Ozawa by using decomposition curves in different heating rations.

The dielectric behaviors of comb-type copolymers were measured with impedance analyzer. Dielectric permittivity (ϵ'), dielectric loss factor (ϵ''), AC-electric conductivity (σ), susceptance (Bp) and empedance (IZI) values of comb-type copolymers were investigated as a function of temperature and frequency. Beside, their effects on the electrical properties by doping with EuCl_3 for some of the comb copolymers were, and were investigated.

Key Words: Macromonomer, comb-type copolymer, ϵ -Caprolactone, ATRP, AC-electric conductivity, electrical properties, dopped, EuCl_3

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. ATRP metoduyla hazırlanan bir metakrilat makromonomerinin yapısı	2
Şekil 1.2. Makromonomer ile graft kopolimer sentezi	4
Şekil 1.3. Tarak polimerin yapısı	5
Şekil 1.4. Tarak polimerin AFM görüntüsü	5
Şekil 1.5. Tarak polimer sentez yöntemleri.	8
Şekil 1.6. Tarak polimerlerin karakteristik parametreleri; D, h	9
Şekil 1.7. Tarak polimerlerin a) mantar (mushroom), b) geçiş (crossover), c) yüksek gerginlikteki (high streched) düzenleri	9
Şekil 1.8. Mushroom ve true-brush düzeni arasındaki tarak polimeri.....	10
Şekil 1.9. Tarak polimerlerin küçük partiküller ile etkileşimi	10
Şekil 1.10. Tarak polimer türleri	11
Şekil 1.11. Tarak polimerlere çözücülerin etkisi.....	12
Şekil 1.12. Kontrollü polimerizasyon (CRP) metotları	15
Şekil 1.13. ATRP'nin genel reaksiyon mekanizması	17
Şekil 1.14. Cu(I)X / 2,2'-bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma.....	18
Şekil 1.15. ATRP'nin topolojik ve fonksiyonalite açısından gösterimi	19
Şekil 1.16. ATRP' de kullanılan monomerler.....	20
Şekil 1.17. ATRP' de kullanılan başlatıcılar	21
Şekil 1.18. ATRP' de kullanılan ligandlar.....	22
Şekil 1.19. Halka açılma'nın şematik gösterimi.....	24
Şekil 1.20. Halka açılma reaksiyonunun birinci mekanizması	25
Şekil 1.21. Halka açılma reaksiyonunun ikinci mekanizması.....	25
Şekil 1.22. P(ε-kaprolakton)'nun a) halka açılma polimerizasyonun genel gösterimi, b) mekanizması	26
Şekil 2.1. 4-Klormetil-2-oxo-7-hidroksi-2H-kromen-2-one'nin sentez reaksiyonu	33
Şekil 2.2. 7-Hidroksi kumarin uç gruplu P(MMA)'ın sentez reaksiyonu.....	34
Şekil 2.3. Metilmetakrilat makromonomerinin sentez reaksiyonu.....	35
Şekil 2.4. ε- Kaprolakton' nun polimerleşme reaksiyonu	35
Şekil 2.5. ε-CL makrobaşlatıcısı sentez reaksiyonu.....	36

Şekil 2.6. ATRP metodu ile tarak tipi kopolimer sentez reaksiyonunun genel gösterimi...	37
Şekil 2.7. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] tarak tipi kopolimerlerinin sentez reaksiyonu	38
Şekil 2.8. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-MMA)], P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-nBütMA)], P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-tBütMA)], P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA)]'ın sentez reaksiyonu	40
Şekil 2.9. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-St)] tarak tipi kopolimerinin sentez reaksiyonu	40
Şekil 2.10. Serbest radikalik polimerizasyon ile tarak tipi kopolimer sentezi	41
Şekil 2.11. P(MMA-comb-AN) tarak tipi kopolimerinin sentez reaksiyonu	42
Şekil 2.12. P(MMA-comb-BMA) tarak tipi kopolimerinin sentez reaksiyonu	43
Şekil 2.13. Metilmetakrilat makromonomerinin dietanolaminle modifikasyon reaksiyonu	44
Şekil 2.14. Modifiye makromonomerin esterleşme reaksiyonu	44
Şekil 3.1. 4-Klormetil-2-oxo-7-hidroksi-2H-kromen-2-one'nin IR spektrumu	45
Şekil 3.2. 4-Klormetil-2-oxo-7-hidroksi-2H-kromen-2-one'nin ^1H -NMR spektrumu	46
Şekil 3.3. 7-Hidroksi kumarin uç gruplu PMMA'nın IR spektrumu	47
Şekil 3.4. 7-Hidroksi kumarin uç gruplu PMMA'nın ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)	48
Şekil 3.5. Metilmetakrilat makromonomerinin IR spektrumu	49
Şekil 3.6. Metilmetakrilat makromonomerinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	50
Şekil 3.7. Metilmetakrilat makromonomerinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	50
Şekil 3.8. P(ϵ -CL) homopolimerinin IR spektrumu	52
Şekil 3.9. P(ϵ -CL) homopolimerinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	53
Şekil 3.10. ϵ -CL makrobaşılatıcısının IR spektrumu	54
Şekil 3.11. ϵ -CL makrobaşılatıcısının ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	55
Şekil 3.12. a) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%4)], b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%23)], c) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%41)], d) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%45)]'in IR spektrumu	56
Şekil 3.13. a) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%4)], b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%23)], c) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%41)], d) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%45)]'in ^1H -NMR spektrumları (CDCl_3)	57
Şekil 3.14. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]'in ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	58
Şekil 3.15. a) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%3)], b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%6)], c) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%7)], d) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%10)]'nın IR spektrumu	59

Şekil 3.16. a) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%3)], b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%6)], c) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%7)], d) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%10)] ^1H -NMR spektrumları(CDCl_3)	60
Şekil 3.17. a) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-MMA%86)] b)P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-nBütMA%43)], c)P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-tBütMA%44)], d)P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-St%14)], e) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)] IR spektrumları	61
Şekil 3.18. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-MMA%86)]'nin a) ^1H -NMR b) ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).....	63
Şekil 3.19. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-nBütMA%43)]'in a) ^1H -NMR, b) ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).....	64
Şekil 3.20. a) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-tBütMA%44)], b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-St%14)], c) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)]'nin ^1H -NMR spektrumları (CDCl_3).....	65
Şekil 3.21. a) P(BMA), b) P(MMA-comb-BMA%61), c) P(MMA-comb-BMA%38), d) P(MMA-comb-BMA%24), e) P(MMA-comb-BMA%23), f) P(MMA-comb-BMA%2)'in IR spektrumu	68
Şekil 3.22. a) P(MMA-comb-BMA%61), b) P(MMA-comb-BMA%38), c) P(MMA-comb-BMA%24),d)P(MMA-comb-BMA%23),e)P(MMA-comb-BMA%2)'nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	69
Şekil 3.23. P(MMA-comb-BMA%61) tarak polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)...	70
Şekil 3.24. a) P(MMA-comb-AN%10), b) P(MMA-comb-AN%15), c) P(MMA-comb-AN%26), d) P(MMA-comb-AN%31), e) P(MMA-comb-AN%63), f) PAN	71
Şekil 3.25. a) P(MMA-comb-AN%10), b) P(MMA-ko-AN%15), c) P(MMA-comb-AN%26), d) P(MMA-comb-AN%31), e) P(MMA-comb-AN%63)'ün ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	73
Şekil 3.26. P(MMA-comb-AN%31) tarak tipi kopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	74
Şekil 3.27. Dietanolamin ile modifiye edilen makromonomerin IR spektrumu	75
Şekil 3.28. Dietanolamin ile modifiye edilen makromonomerin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	76
Şekil 3.29. Modifiye makromonomerin esterleşme reaksiyonu ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	77
Şekil 3.30. Metilmetakrilat makromonomeri-AN tarak kopolimer serisi için Kelen-Tüdös grafiği	80

Şekil 3.31. Metilmetakrilat makromonomeri-AN tarak kopolimer serisi için Finemann-Ross grafiği	80
Şekil 3.32. Metilmetakrilat makromonomeri-BMA tarak kopolimer serisi için Kelen-Tüdös grafiği.....	81
Şekil 3.33. Metilmetakrilat makromonomeri-BMA tarak kopolimer serisi için Finemann-Ross grafiği	81
Şekil 3.34.a) Metilmetakrilat makromonomeri b) PMMA'nın DSC eğrileri.....	82
Şekil 3.35. Metilmetakrilat makromonomerinin TGA eğrisi.....	83
Şekil 3.36. ϵ -CL makrobaşlatıcısının DSC eğrisi	84
Şekil 3.37. ϵ -CL makrobaşlatıcısının TGA eğrisi.....	84
Şekil 3.38. a) ϵ -CL makrobaşlatıcısı, b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%4)], c) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%23)], d) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%41)], e)P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%45)], f) Makromonomer DSC eğrileri.....	86
Şekil 3.39. ϵ -CL-PEMA (1: 1) blendinin DSC eğrisi	86
Şekil 3.40. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] tarak kopolimer serisinin TGA eğrileri	87
Şekil 3.41. a) ϵ -CL makrobaşlatıcısı, b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%3)], c)P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%6)], d)P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%7)], e)P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%10)], f) Makromonomer DSC eğrileri.....	88
Şekil 3.42. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] tarak tipi kopolimerlerinin TGA eğrileri.....	88
Şekil3.43. a) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-St%14)], b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-nBütMA%43)], c)P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-tBütMA%44)],d)P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-MMA%86)], e) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)] DSC eğrileri	90
Şekil 3.44. Farklı monomerler ile sentezlenen tarak tipi kopolimerlerin TGA eğrileri	90
Şekil3.45.a) P(BMA) b)P(MMA-comb-BMA%61), c) P(MMA-comb-BMA%38), d) P(MMA-comb-BMA%24), e) P(MMA-comb-BMA%23), f) P(MMA-comb-BMA%2), g) Makromonomer DSC eğrileri	92
Şekil 3.46. P(MMA-comb-BMA) tarak kopolimerlerinin TGA eğrileri.....	92
Şekil 3.47. a)PAN, b) P(MMA-comb-AN%63), c) P(MMA-comb-AN%31) d) P(MMA-comb-AN%26) e) P(MMA-comb-AN%15), f) P(MMA-comb-AN%10) g) Makromonomer DSC eğrileri.....	94
Şekil 3.48. P(MMA-comb-AN) tarak tipi kopolimerlerinin TGA eğrileri	94
Şekil 3.49. P[ϵ -KL-b-(MMA-comb-BMA%46)]'nın farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri	96

Şekil 3.50. P[ϵ -KL-b-(MMA-comb-BMA%46)]'nın %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri.....	96
Şekil 3.51. P(MMA-comb-BMA%23) 'ün farklı ısıtma hızlarına bağlı TGA eğrileri.....	98
Şekil 3.52. P(MMA-comb-BMA%23)'ün %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri	98
Şekil 3.53. a) Kumarin uçlu PMMA, b) Metilmetakrilat makromonomeri, c) ϵ -CL makrobaşılatıcısının GPC ölçümü	99
Şekil 3.54. a) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%4)], b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%23], c) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%41), d) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%45)]'in GPC ölçümü	100
Şekil 3.55. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] tarak kopolimer serisinin sayıca ortalama molekül ağırlığı ve polidispersitelerin EMA derişimine karşı değişimi	101
Şekil 3.56. a) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%3)] b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%6)] c) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%7)], d) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%10)]'nün GPC ölçümü	102
Şekil 3.57. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%3-%6-%7-%10)] tarak tipi kopolimerlerinin % dönüşümün- zamana karşı değişim grafiği.....	103
Şekil 3.58. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%3-%6-%7-%10)] tarak kopolimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı ve polidispersitelerin zamana karşı değişimi.....	103
Şekil 3.59. a) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-MMA%86)], b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-nBütMA%43)], c)P[ϵ -CL-b- (MMA-comb-tBütMA%44), d) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)], e) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-St%14)]'in GPC ölçümü	104
Şekil 3.60. a) P(MMA-comb-BMA%2), b) P(MMA-comb-BMA%23), c) P(MMA-comb-BMA%24),d) P(MMA-comb-BMA%38), e) P(MMA-comb-BMA%61)'in GPC ölçümü.....	105
Şekil 3.61. a) P(MMA-comb-AN%10), b) P(MMA-comb-AN%15), c) P(MMA-comb-AN%26),d) P(MMA-comb-AN%31), e) P(MMA-comb-AN%63)' in GPC ölçümü	106
Şekil 3.62. P(MMA-comb-BMA) tarak tipi kopolimerlerinin η_{sp}/c -c grafiği	107
Şekil 3.63 Tarak tipi kopolimerlerin η_{sp}/c -c grafiği	108
Şekil 3.64. Metilmetakrilat makromonomerinin dielektrik sabiti ve iletkenliğinin frekans ile değişim grafiği	109

Şekil 3.65. P[ϵ -CL-b(MMA-comb-EMA)] serisinin dielektrik sabitlerinin frekans ile değişim grafiği	110
Şekil 3.66. P[ϵ -CL-b(MMA-comb-EMA)] serisinin dielektrik sabitlerinin 1kHz’de sıcaklık ile değişim grafiği	110
Şekil 3.67. P[ϵ -CL-b(MMA-comb-EMA)] serisinin dielektrik kayıplarının frekans ile değişim grafiği	111
Şekil 3.68. P[ϵ -CL-b(MMA-comb-EMA)] serisinin dielektrik kayıplarının 1 kHz’de sıcaklık ile değişim grafiği	111
Şekil 3.69. EuCl ₃ ile doplanan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%45)]’in dielektrik sabitinin frekans ile değişim grafiği	112
Şekil 3.70. EuCl ₃ ile doplanan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%45)]’in dielektrik sabitinin 1kHz’de sıcaklıkla değişim grafiği	112
Şekil 3.71. EuCl ₃ ile doplanan P [ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%45)]’in dielektrik kayıplarının frekans ile değişim grafiği	113
Şekil 3.72. Kinetik çalışma P[ϵ -CL-b-(MMA-ko-EMA)] serisinin dielektrik sabitlerinin frekans ile değişim grafiği	113
Şekil 3.73. Kinetik çalışma P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] serisinin dielektrik sabitlerinin 1kHz’de sıcaklık ile değişim grafiği	114
Şekil 3.74. Kinetik çalışma P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] serisinin dielektrik kayıplarının frekans ile değişim grafiği	114
Şekil 3.75. Kinetik çalışma P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] serisinin dielektrik kayıplarının 1kHz’ de sıcaklık ile değişim grafiği	114
Şekil 3.76. %5 oranında EuCl ₃ ve CBr ile doplanan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%10)]’in dielektrik sabitinin frekans ile değişim grafiği	115
Şekil 3.77. %5 oranında EuCl ₃ ve CBr ile doplanan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%10)]’in dielektrik sabitinin 1kHz’de sıcaklık ile değişim grafiği	115
Şekil 3.78. %5 oranında EuCl ₃ ve CBr ile doplanan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%10)]’in dielektrik kaybının frekans ile değişim grafiği	116
Şekil 3.79. %5 oranında EuCl ₃ ve CBr ile doplanan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%10)]’in dielektrik kaybının sıcaklık ile değişim grafiği	116
Şekil 3.80. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%3)]’ün dielektrik sabitinin farklı frekans ve farklı sıcaklıklardaki değişim grafiği	116

Şekil 3.81. a) P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA%7)], b) P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA%7)]+ %30 CuBr kopolimerinin dielektrik sabitinin farklı frekans-farklı sıcaklıklardaki değişim grafiği	117
Şekil 3.82. P(MMA-comb-BMA) serisinin dielektrik sabitinin frekans ile değişim grafiği	117
Şekil 3.83. P(MMA-comb-BMA) serisinin dielektrik sabitinin 1kHz'deki sıcaklık ile değişim grafiği	118
Şekil 3.84. P(MMA-comb-BMA) serisinin dielektrik kayıplarının frekans ile değişim grafiği	118
Şekil 3.85. P(MMA-comb-BMA) serisinin dielektrik kayıplarının 1kHz' de sıcaklık ile değişim grafiği	118
Şekil 3.86. P(MMA-comb-AN) serisinin dielektrik sabitinin frekans ile değişim grafiği	119
Şekil 3.87. P(MMA-comb-AN)'nin dielektrik sabitinin 1kHz' de sıcaklık ile değişim grafiği	119
Şekil 3.88. P(MMA-comb-AN) serisinin dielektrik kayıplarının frekans ile değişim grafiği	119
Şekil 3.89. P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA)] serisinin $\log \sigma$'nın $\log f$ ile değişim grafiği ..	120
Şekil 3.90. P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA)] serisinin $\log \sigma$'nın sıcaklık ile değişim grafiği	120
Şekil 3.91. P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]'in $\log \sigma$'nın farklı frekans ve farklı sıcaklıklardaki değişim grafiği	121
Şekil 3.92. %5, %10, %20 EuCl₃ ile doplanan P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]'in $\log \sigma$'nın $\log f$ ile değişim grafiği	121
Şekil 3.93. %5, %10, %20 EuCl₃ ile doplanan P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]'in $\log \sigma$'nın sıcaklık ile değişim grafiği	122
Şekil 3.94. a) %10 EuCl₃ ile doplanan P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]'in farklı sıcaklıklardaki, b) P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]'in doplanmış ve doplanmamış halinin 60⁰C'deki, $\log \sigma$'nın $\log f$ ile değişim grafiği	122
Şekil 3.95. P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA)] serisinin Arrhenius denkleminde uygulanması	122
Şekil 3.96. P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA)] serisinin Bp'nin frekans ile değişimi.....	123
Şekil 3.97. P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA)] serisinin IZI'nin frekans ile değişimi	123

Şekil 3.98. Kinetik çalışma P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)]'nın $\log\sigma$ 'nın $\log f$ ile değişim grafiği	124
Şekil 3.99. Kinetik çalışma P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)]'nın $\log\sigma$ 'nın sıcaklık ile değişim grafiği	124
Şekil 3.100. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%7)] +%30 EuCl_3 kopolimerinin $\log\sigma$ 'nın $\log f$ ile değişim grafiği	125
Şekil 3.101. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%7)] +%30 EuCl_3 $\log\sigma$ 'nın sıcaklık ile değişim grafiği	125
Şekil 3.102. Kinetik çalışma P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)]'nın Arrhenius denkleminde uyarlanması.....	126
Şekil 3.103. Kinetik çalışma P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)]'nın B_p 'nin frekans ile değişim grafiği	126
Şekil 3.104. Kinetik çalışma P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)]'nin IZI'nin frekans ile değişim grafiği	127
Şekil 3.105. P(MMA-comb-BMA) serisinin $\log\sigma$ 'nın $\log f$ ile değişim grafiği	127
Şekil 3.106. P(MMA-comb-BMA) serisinin $\log\sigma$ 'nın sıcaklık ile değişim grafiği	127
Şekil 3.107. P(MMA-comb-BMA) serisinin Arrhenius denkleminde uyarlanması	128
Şekil 3.108. P(MMA-comb-BMA) serisinin B_p 'nin frekans ile değişim grafiği	128
Şekil 3.109. P(MMA-comb-BMA) serisinin IZI'nin frekans ile değişim grafiği.....	128
Şekil 3.110. P(MMA-comb-AN) serisinin $\log\sigma$ 'nın $\log f$ ile değişim grafiği	129
Şekil 3.111. P(MMA-comb-AN) serisinin $\log\sigma$ 'nın sıcaklık ile değişim grafiği	129
Şekil 3.112. P(MMA-comb-AN) serisinin B_p 'nin frekans ile değişim grafiği.....	129
Şekil 3.113. P(MMA-comb-AN) serisinin IZI'nin frekans ile değişim grafiği	130
Şekil 3.114. Makromonomer ve modifiye makromonomerin qe-t grafiği.....	131
Şekil 3.115. Makromonomer ve modifiye makromonomerin sıcaklık-qe grafiği.....	131
Şekil 3.116. Modifiye makromonomerin a) birinci dereceden b) ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	132
Şekil 4.1. PEMA homopolimerinin TGA eğrisi.....	138
Şekil 4.2. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%4-%23-%41)] E_a - EMA bileşim grafiği	146

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] tarak tipi kopolimerlerin polimerizasyon şartları	38
Tablo 2.2. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] tarak tipi kopolimerlerin polimerizasyon şartları	39
Tablo 2.3. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-MMA)], P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-t-BütMA)], P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-nBütMA)], P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA)], P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-St)] kopolimerlerinin ATRP reaksiyon şartları	41
Tablo 2.4. P(MMA-comb-AN) tarak tipi polimerinin random polimerizasyon şartları	42
Tablo 2.5. P(MMA-comb-BMA) tarak tipi polimerinin random polimerizasyon şartları	43
Tablo 3.1. 4-Klormetil-2-oxo-7-hidroksi-2H-kromen-2-one'nin IR spektrum sonuçları ...	46
Tablo3.2. 4-Klormetil-2-oxo-7-hidroksi-2H-kromen-2-one'nin ^1H -NMR spektrum sonuçları	46
Tablo 3.3. 7-Hidroksi kumarin uç gruplu PMMA'ın IR sonuçları	47
Tablo 3.4. Kumarin uçlu PMMA' ın ^1H -NMR sonucu	48
Tablo 3.5. Metilmetakrilat makromonomerinin IR sonuçları	49
Tablo 3.6. Metilmetakrilat makromonomerinin ^1H -NMR sonuçları	51
Tablo 3.7. Metilmetakrilat makromonomerinin ^{13}C -NMR sonuçları	51
Tablo 3.8. P(ϵ -CL) homopolimerinin IR sonuçları	52
Tablo 3.9. P(ϵ -KL) homopolimerinin ^1H -NMR sonuçları	53
Tablo 3.10. ϵ -CL makrobaşılatıcısının IR sonucu	54
Tablo 3.11. ϵ -CL makrobaşılatıcısının ^1H -NMR sonucu	55
Tablo 3.12. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)]'nin IR sonuçları	56
Tablo 3.13. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)]'nin ^1H -NMR sonuçları	58
Tablo 3.14. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]'in ^{13}C -NMR sonuçları	58
Tablo 3.15. Kinetik çalışılan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)]'nin IR sonuçları	59
Tablo 3.16. Kinetik çalışılan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)]'nin ^1H -NMR sonuçları	61
Tablo 3.17. Farklı monomerler ile sentezlenen tarak tipi kopolimerlerin IR sonuçları	62
Tablo 3.18. Farklı monomerler ile sentezlenen tarak tipi kopolimerlerinin ^1H -NMR sonuçları	66

Tablo 3.19. P[ϵ -CL-b(MMA-comb-MMA%86)] tarak tipi kopolimerinin ^{13}C -NMR sonucu	67
Tablo 3.20. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb- nBütMA%43)] tarak tipi kopolimerinin ^{13}C -NMR sonucu	67
Tablo 3.21. P(MMA-comb-BMA) tarak tipi kopolimerlerinin IR sonuçları.....	68
Tablo 3.22. P(MMA-comb-BMA) tarak tipi kopolimerlerinin ^1H -NMR sonuçları	70
Tablo 3.23. P(MMA-comb-BMA%61) tarak tipi kopolimerlerinin ^{13}C -NMR sonuçları ...	70
Tablo 3.24. P(MMA-comb-AN) tarak tipi kopolimerlerinin IR sonuçları.....	72
Tablo 3.25. P(MMA-comb-AN) tarak tipi kopolimerlerinin ^1H -NMR sonuçları	72
Tablo 3.26. P(MMA-comb-AN%31) tarak tipi kopolimerinin ^{13}C -NMR sonuçları	74
Tablo 3.27. Dietanolamin ile modifiye edilen makromonomerin IR sonucu	75
Tablo 3.28. Dietanolamin ile modifiye edilen makromonomerin ^1H -NMR sonucu.....	76
Tablo 3.29. Polimerin esterleşme reaksiyonu ^1H -NMR sonucu	77
Tablo 3.30. Metilmetakrilat makromonomerinin çeşitli kopolimer bileşimlerindeki başlangıç ve deneysel bileşimleri.....	78
Tablo 3.31. Metilmetakrilat makromonomeri ve AN'nin K-T ve F-R parametreleri.....	79
Tablo. 3.32. Metilmetakrilat makromonomeri ve BMA'nin K-T ve F-R parametreleri.....	81
Tablo 3.33. Metilmetakrilat makromonomerinin DSC ve TGA verileri.....	82
Tablo 3.34. ϵ -CL makrobaşılatıcısının DSC ve TGA verileri.....	83
Tablo 3.35. P[ϵ -CL-b-(MM-comb-EMA)] tarak tipi kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri.....	85
Tablo 3.36. Kinetik çalışılanP[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] tarak kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri	87
Tablo 3.37. Farklı monomerler ile hazırlanan tarak tipi kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri.....	89
Tablo 3.38. P(MMA-comb-BMA) tarak tipi kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri	91
Tablo 3.39. P(MMA-comb-AN) tarak tipi kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri.....	93
Tablo 3.40. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)]'nın farklı ısıtma hızlarına bağlı TGA verileri.....	95
Tablo 3.41. P(MMA-comb-BMA%23)'ün farklı ısıtma hızlarına bağlı TGA verileri	97
Tablo 3.42. Kumarin uçlı PMMA, makromonomer, makrobaşılatıcının GPC verileri.....	99
Tablo 3.43. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] tarak tipi kopolimerlerinin GPC verileri....	100

Tablo 3.44. Kinetik çalışılan $P[\epsilon\text{-CL-b-(MMA\%58\text{-comb-EMA})}]$ tarak tipi kopolimerlerinin GPC verileri	101
Tablo 3.45. $P[\epsilon\text{-CL-b-(MMA\text{-comb-EMA}\%3\text{-}\%6\text{-}\%7\text{-}\%10)]$ 'nın % dönüşüm- zaman değişimi.....	102
Tablo 3.46. Farklı monomerler ile sentezlenen tarak tipi kopolimerlerin GPC verileri ...	104
Tablo 3.47. $P(\text{MMA\text{-comb-BMA}})$ tarak tipi kopolimerlerinin GPC verileri.....	105
Tablo 3.48. $P(\text{MMA\text{-comb-AN}})$ tarak tipi kopolimerlerinin GPC verileri	106
Tablo 3.49. $P(\text{MMA\text{-comb-BMA}})$ tarak tipi kopolimerlerinin intrinsik viskozite değerleri	107
Tablo 3.50. Farklı monomerler ile sentezlenen tarak kopolimerlerin intrinsik viskozite değerleri	108
Tablo 4.1. Flynn-Wall-Ozawa ile E_a hesabı	140
Tablo 4.2. Reaktivite oranları	141
Tablo 4.3. $P[\epsilon\text{-CL-b-(MMA\text{-comb-EMA } \%4\text{-}\%23\text{-}\%41)]$ 'nın Arrhenius denklemi ile aktivasyon enerji hesabının sonuçları.....	146
Tablo 4.4. Modifiye makromonomerin kinetik parametreleri	147

SİMGELER VE KISALTMALAR

AIBN	: 2-2'-Azo-bis-isobutironitril
ε-CL	:Epsilon- Kaprolakton
E_a	: Aktivasyon enerjisi
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
IR	: İnfrared Spektrumu
M_n	: Sayıca ortalama mol kütlesi
M_w	: Kütlece ortalama mol kütlesi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans Spektrumu
°C	: Santigrat derece sıcaklığı
°K	: Kelvin sıcaklığı
R	: Alkil Grubu
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferensiyel Taramalı Kalorimetre
TEA	: Trietilamin
HI	: Heterojenlik indisi

1. GİRİŞ

Polimerlerin kullanılması oldukça eski tarihlere dayanır. Eski çağlarda insanlar soğuk ve sıcaktan korunmak ve de gıda ihtiyaçlarını karşılamak için hayvansal ve bitkisel polimerleri kullanmışlar. Doğal polimer maddeler; pamuk, yün, ipek, deri, et, süt, kauçuk, odun gibi çok sayıda malzemenin temel bileşenleri; selüloz, nişasta, protein ve reçine gibi doğal organik polimerlerdir. Ayrıca nükleik asitler (DNA,RNA), enzimler, hormonlar, kaslar biyolojik polimerlerdir. Yine zeolitler, silikatlar gibi inorganik doğal polimerler de bulunmaktadır. Endüstriyel ve günümüz insanın kullanımı bakımından, levha, boru, şişe, bidon, oyuncak, fiş, priz, kulp, film, yer döşemesi, makineleri parçaları, lif, boya ve yapıştırıcı gibi malzemelerin yapımında kullanılır. Ayrıca; elektronik ve otomobil endüstrisinde cam, metal parçalar yerine, tıbbi araç ve gereçlerde, uzay ve havacılık sanayisinde dayanıklı parça yapımında kullanılır. Farmakolojide kontrollü ilaç salınması için ilaç kapsülü olarak bozunabilen polimerler kullanılmaktadır. Kısacası polimer malzemeler günlük hayatımızın her noktasında ve de ileri teknoloji alanlarında büyük önem taşımaktadırlar [1].

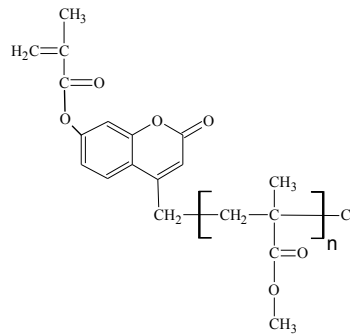
Metil metakrilat monomerinin kullanımı çok eskilere dayanır ve polimer kimyası için oldukça önemlidir. İlk olarak metilmetakrilat monomeri, 1860'lı yıllarda metakrilik asit ile metanolün reaksiyonu sonucu elde edilmiş. Kısa bir süre içinde akrilik ailesinin çok önemli bir üyesi olmuş. 1933 yılında Alman kimyagerler Röhm & Heas ve Imperial Chemical Industries şirketi tarafından metil metakrilatın işlenmiş Plexiglas markası adı altında patent alınmıştır [2,3]. Metakrilikasit polimerlerin karakteristik özelliklerini, parlaklıkları, optik özellikleri, yüksek saydamlıkları, mekaniksel özellikleri, adezyon ve kimyasal kararlılıkları olarak sıralayabiliriz [2].

Tarak polimerler, kendilerine özgü benzersiz yapıları ile son on yıldır oldukça ilgi çekicidirler. Kendine has diziliş ve eşsiz mimarili tam kontrollü ince film polimerlerin oluşumu, kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri ile hazırlanmaları mümkün olabilmektedir [4]. Tarak polimerlerin kapsadığı birçok uygulama alanları bulunmaktadır. Karbon nanotüplerde, protein kromatografisinde rekombinant proteinlerin saflaştırma işlemlerinde hem hızlı hem de proteinlerin doğal konformasyonunu ve biyolojik aktivitelerinin korunarak ayrılması işlemlerinde, yüzey kayganlaştırıcılarda ve daha birçok alanda tarak polimerler kullanılmaktadır [4-6].

1.1. Makromonomerler

Makromonomerler, molekül ağırlıkları birkaç bin ile on bin arasında değişen (1000-10000 g/mol) ve reaktifliği polimer zincirinin sonundaki vinil grubu ile oluşan monomer çeşitleridir [7-11]. Düşük molekül ağırlıklarından dolayı makromonomerler oligomer sınıfına dahil edilirler. Makromonomerler polimerleşebilen uç grupları ile tarak tipi kopolimer oluşturmak için uygun yapılardır [12,13]. Geçen birkaç yıl içinde makromonomerler ile ilgili çalışmalar hızla artış göstermiştir [14]. Makromonomerler sahip oldukları çeşitli özellikler sayesinde polimer zincirinin kimyasal yapı ve özelliğini değiştirmeyi sağlarlar. Farklı kimyasal reaktivlikleri ile uç grubun değişimine yol açarlar. Aynı zamanda makromonomerlerin bazı avantajları vardır. Örneğin; uçucu değildir ve yüksek çözünürlükleri ile monomer ve polimerlerden farklı olarak reaksiyonları daha kolay kontrol ederler [9,10]. Bu yüzden çeşitli yapıları, dizaynları ve sentezleri ile yeni polimerik yapıların geliştirilmesi için kullanışlıdır [7].

Genel olarak makromonomerler 2 kısımdan oluşurlar. Birinci bölüm fiziksel özellikleri etkileyen polimer zinciridir, diğer kısım ise makromonomerin polimerleşme reaksiyonlarında kimyasal reaktiviteyi etkileyen polimerleşebilen (tepkime veren) bölümüdür. Polimer zincirinin kimyasal yapısının değişimini çeşitli özellikleri ile makromonomerler sağlar. Bunun yanında çözünürlük veya camsı geçiş sıcaklığı gibi parametreleri etkilerler. Polimerizasyon proseslerinde kimyasal reaktiviteyi etkileyen birincil faktör, makromonomerin uç grup tipidir [15,16].



Şekil 1.1. ATRP metoduyla hazırlanan bir metakrilat makromonomerinin yapısı

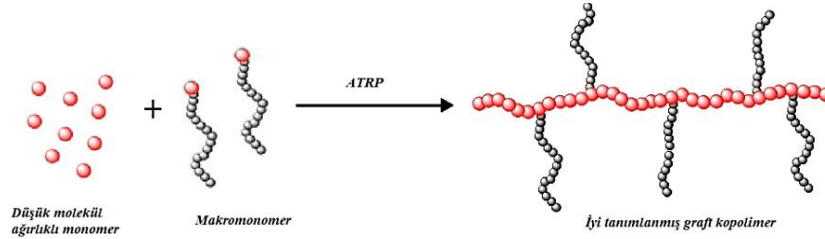
Makromonomerlerin sentezi için başlıca 2 metod vardır. Bunlardan birincisi “*end-capping*” adındaki metottur. Bu metotta; doymamış ucu kapatan faktör tarafından büyüyen grubun etkisiz hale gelmesi ile doymamışlık oluşur. İkinci metod “*initiation methodu*”

(başlatma metodu) olarak adlandırılır. Burada doğrudan makromonomeri oluşturmak için monomerin polimerleşmesi doymamış bir başlatıcı ile sağlanır. Her iki metot da, makromonomerin anyonik, katyonik veya grup-transfer polimerizasyonlar ile sentezi için oldukça başarılı uygulamalardır [8,9,17]. Bunlara ek olarak parçalanma zincir transfer, katalitik zincir transfer ve serbest radikalik polimerizasyon yöntemleri de kullanılmaktadır [12]. Monomerin iyonik yaşayan polimerizasyonu için seçiminde zor koşullar ve sınırlama göz önüne alındığında, makromonomerin radikal polimerizasyon ile hazırlanması için bir çok girişim olmuştur. Geleneksel radikal polimerizasyon makromonomer sentezi için öncü ve kullanışlı metod olmuştur. Diğer kullanışlı metod ise radikal zincir transfer yöntemidir. Allilik sülfidler [18], metil- α -bromometilakrilat [19] radikal zincir transfer aracı olarak kullanılmışlardır [7].

Makromonomerlerin polimerizasyonlardan önce bazı kinetik yönlerine dikkat etmek gerekir. Bu yapıların molekül ağırlıklarının $10^3 < M < 10^4$ arasında olması ve polimerleşebilen grupların polimerleşme sırasında molar konsantrasyonlarının düşük olması gerekmektedir ($\sim 1 \dots 0.1$ mmol/g). Eğer makromonomerlerin tekrarlayan birimlerinin transfer reaksiyonlarına eğilimi artarsa, makromonomerin polimerizasyon derecesi ile yan reaksiyonlar için artışların meydana gelmesi olasıdır [20].

Son yıllarda yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyon metodları da makromonomer sentezinde kullanılmıştır. Matyjaszewski ve çalışma arkadaşları [21,22], allil klorid- CuCl-bipridin ve vinil kloroasetat –CuCl-bipridin başlatıcı sistemi kullanarak, atom transfer radikal polimerizasyon metodu ile, α -allil- ω -kloro-polistiren ve α -viniloksikarbonilmetil- ω -klorometilstiren sentezlediler. Otsu ve arkadaşları ise kimyasal bir bileşik olan ve başlatıcı gibi kullanılan 4-vinilbenzil N,N-dietilditiyokarbamat ile makromonomer hazırladıklarını bildirmişlerdir [7]. Mc Cord ve arkadaşları [23] ise, Polimetilmtakrilat makromonomerinin uç grup analizlerini ve taktisitelerini $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ile hesaplamışlar [12]. Valentin Victor JERCA ve arkadaşları ise 2009 yılında, stiril grubu içeren poli(2-etil-2-oksalin) makromonomerini, *initiator* metodu ile p-klormetil stireni başlatıcı olarak kullanarak sentezlemişlerdir [15]. Masashi Tsukamoto ve çalışma arkadaşları ise 2011 yılında PMMA ve maleik anhidridin mekanokimyasal reaksiyonu ile gerçekleştirmişlerdir [24]. Graft kopolimerler makromonomerlerin homo veya kopolimerizasyonları ile sentezlenebilirler. Bu metod avantajlı bir yöntemdir, çünkü graftların molekül ağırlıkları kontrollü bir şekilde artar [25]. Graft kopolimerlerin

makromonomer ile sentezi iki farklı polimerin ya da uyumsuz polimerlerin bir araya gelebileceğini gösterir [26,27].

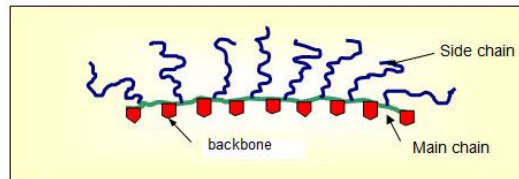


Şekil 1.2. Makromonomer ile graft kopolimer sentezi

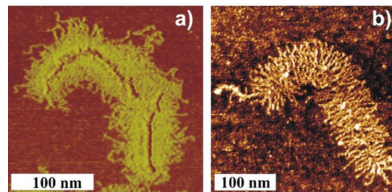
Üniversiteler ve endüstriyel laboratuvarlarda makromonomerlerin çok sayıda sentezleri yapılmıştır. Makromonomerler, yinelenen monomerin ve uç grubun tipine göre farklılık gösterecek şekillerde hazırlanmıştır. Farklı mimariye, kompozisyona ve kombinasyona sahip tarak polimerleri, blok kopolimerleri oluşturmak için imkan sağlarlar [24]. Makromonomerlere duyulan ilgi, polimer sentezlerinde verimli ara ürünler olmasından kaynaklanmaktadır [28,29]. Bunlara en belirgin örnek, doymamış bir monomer ile makromonomerin serbest radikalik polimerizasyonu ile graft kopolimerlerin sentezi gösterilebilir. Bu amaçla makromonomer metodu birkaç metod arasında en iyi bilinen ve en kullanışlı metottur. Çünkü graft kopolimerlerin dallanmış kısımlarının sayısı ve uzunluğu makromonomer yöntemi ile kontrol edilebilir. İyi tanımlanmış graft kopolimerin sentezindeki başarı, iyi kontrol edilmiş makromonomerlere bağlıdır. Aslında graft kopolimerin kolayca sentezi makromonomer alanındaki araştırmalar için çok önemli olmuştur ki birçok potansiyel uygulamalarının olduğu görülmüştür. Bunları, yapıştırıcılar, uyumlaştırıcı, emülgatör, nem tutma araçları ve biyo-malzemeler olarak sıralayabiliriz [11]. Kendine has özellikleri, sentezleri ve uygulamaları ile amfifilik makromonomerler özel bir sınıf teşkil ederler. Bu tür makromonomerler örneğin suda çözünebilen hidrofilik zincire ve hidrofobik gruba sahiptirler [15].

1.2. Tarak Polimerler

Tarak polimer, genel olarak bir ara yüze uçtan aşılanmış polimer zincirleri olarak tanımlanırlar. Literatürlerde gergin polimerlerin eş anlamlısı olarak da tanımlanırlar. Ancak gergin polimerlerin tarak polimer olup olmadığı konusunda soru işaretleri olsa da yapılan literatür çalışmaları gergin polimerleri tarak polimer olarak kabul etmektedir. Bazı araştırmacılar ise, spesifik koşullar altında gergin polimerler zincirlerinin katmanlaşması ile “polymer brush” terimini açıklarlar. Özellikle gergin tabakanın davranışı, yoğun aşılı polimer zincirleri arasında güçlü etkileşimler tarafından belirlenir [30]. Tarak polimerler, bir ana zincir, omurga ve yan zincirden oluşurlar. Yan zincirler omurgaya kovalent bağlar ile bağlıdırlar [31]. Graft kopolimerler daha yüksek graft yoğunluğunda elde edildiklerinde tarak tipi graft kopolimerler olarak adlandırılırlar [30]. Bunun yanında tarak polimerler, süper dallanmış polimer ailesinin özel bir türüdür [32]. Bu tip polimerler sahip oldukları eşsiz moleküler yapıları [32], bileşim, omurga uzunluğu, dal uzunluğu, dal dağılımı, vb. özelliklerinin araştırılmasında büyük potansiyele sahiptir [5,33]. Omurga uzunluğu, yan zincir uzunlukları ve graftlaşma yoğunluğu, tarak polimerlerin toplam mol kütlesini ve ayırt edici özelliklerini belirlemede önemlidir [34]. Tarak polimerlerde graftlaşma; kovalent bağlar, elektrostatik etkileşimler, H-bağı, veya güçlü van der Waals etkileşimlerle gerçekleşebilir [35]. Tarak polimerlerin özellikleri, ana (DP_n) ve yan (DP_{sc}) zincirlerin polimerizasyon derecelerine, kimyasal bileşimine, graft yoğunluğuna, ana zincir topolojisine bağlı olarak değişir [5,36]. Tarak polimerler literatürde; “polymer brush, comb type polymer, tethered polymers” gibi farklı isimlerle adlandırılmaktadırlar.



Şekil 1.3. Tarak polimerin yapısı



Şekil 1.4. Tarak polimerin AFM görüntüsü [37]

1.2.1. Tarak Polimerlerin Sentezi

Tarak polimerlerin sentezi, çeşitli yapıların tanımlanmasına ve bunların sentezine olanak sağlamıştır[35]. ATRP tekniği; iyi tanımlanmış çok bileşenli moleküllerin sentezine yol açmıştır. Bu metotla sadece graft kopolimerlerin, blok polimerlerin, yıldız ve gradient polimerlerin sentezi değil, aynı zamanda tarak tipi kopolimerler de sentezlenebilmektedir [5,38]. ATRP ve diğer CRP metotları ile de tarak polimerlerin sentezleri mümkündür [37]. Tarak tipi kopolimerler; yüzeyde açıkta kalan fonksiyonel bloklara uçtan aşıl原因arak veya makromoleküllerden hazırlanırlar. Dallanan gruplar kullanılan en uygun çözücülerde birbirlerine yeteri derecede yaklaşmaktadır. Bu yakın dallanma komşu polimer zincirlerinin örtüşmesine neden olur ve böylece polimer zincirlerinin konformasyonel boyutlarını değiştirir. Tarak polimerler düz, kolloidal, düz olmayan (çarpık) yüzeylerden aşıl原因arak elde edildiği gibi bir polimer omurgasının tekrar eden her bir biriminden aşıl原因arak bottle-brush oluşturacak şekilde de elde edilebilir [5].

Tarak polimerler üzerine yapılan ilk çalışmalar fiziksel adsorpsiyonun oluşturduğu sistemler üzerine odaklandı. Fiziksel adsorpsiyonda bir diblok kopolimer kullanılır. Bloklardan biri yüzeye güçlü bir şekilde tutunurken (adsorplanırken) diğeri tarak tabakası oluşturmak için ileriye doğru yönelir. Yani kısaca diblok kopolimere diğeri blok kopolimerinin adsorpsiyonu ile gerçekleştirilir. Bu yöntem graft polimer oluşumu için basit bir yöntem olmasına rağmen, dezavantajları olabilir. Fiziksel olarak tutulmuş bloklar çözücü ve sıcaklık ile belirli koşullar altında kararsız olabilir, veya başka bir adsorban ile yer değiştirebilmektedir [30].

Tarak polimerler için bir çok uygulama alanı da bulunmaktadır [39]. Bu araştırma alanları fizik, nanoteknoloji, bioenerji, ilaç, doku-sistem mühendisliği [5], analitik araştırmalar ve sensörler olarak sıralanabilir [35].

Tarak polimerlerin ATRP ile sentezi 1998'den bu yana yapılmaktadır [37]. Literatürde iyi tanımlanmış tarak polimerlerin sentezi için 3 metot bulunmaktadır. Bunlar grafting-to, grafting -from ve grafting- through metotlarıdır [35].

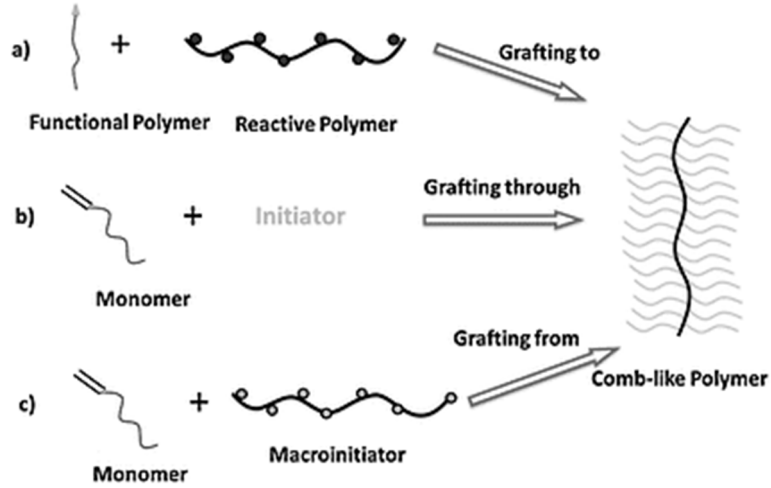
1) **Grafting-to metodu (Gövdeye asılanma)** : Bu yöntemde uç grubu fonksiyonelleşmiş polimer zincirlerinin kimyasal reaksiyon ile direk katı bir yüzeye bağlanması veya büyüyen polimer zincirinin bir başka polimer omurgasına bağlanması

ile tarak tipi kopolimerler elde edilir. Bu durumda fonksiyonlu grubun graftlaşması önemli bir adımdır. *Orta derecede graftlaşma* yoğunluğuna sahip tarak polimerleri sentezlemek için uygun bir metottur. Bununla birlikte en önemli yapısal duyarlılığa sahip tarak polimerler orta derecede graftlaşma yoğunluğundaki tarak polimerler için gözlenmiştir. Bu metodun 2 ayrı avantajı daha vardır. Bunlardan birincisi çözücü içinde geleneksel yöntemlerle ve ticari olarak da kullanılabilir polimerlerin sentezi gerçekleştirilebilir. Diğer avantajı ise çok basit bir tekniktir [35]. Gövdeye aşılma prosesinin dezavantajı, yüksek verimli bir yüzeyle, yüksek moleküler ağırlıklı polimer zincirinin uç grup tepkimesi çoğu zaman zordur ve bu durumda graftlaşma yoğunluğunu azaltır. Reaktif uç gruplara, tiyoller, silanlar ve asit...vb. örnek verilebilir. Fonksiyonlu yüzeylere ise silikon yüzeyler örnek verilebilir [5]. Tarak polimerlerin yeterli derecedeki graftlaşması için uygun bir yoldur [30].

2) **Grafting-from metodu (Gövdeden büyüme) :** Grafting-from tekniğinde polimer zinciri fonksiyonelleşmiş yüzeyde büyür. Bu yüzey başlatıcı görevini görmektedir. Bu yolla *yüksek yoğunluklu* tarak tipi polimerler elde edilebilir. Bu yöntem tarakların kimyasal yol ile graftlaşması için en iyi yoldur. Ayrıca başlangıç verimi çok iyidir [30]. Bir substrata başlatıcı grubun eklenmesiyle başlar ve genellikle kovalent bağlanarak devam eder [5]. ATRP metodunda, grafting-from metodu sıkça kullanılır. Çünkü burada bir başlatıcı kullanılır ve polimer oluşumu çözücü içinde gerçekleşir [30].

Grafting-from yönteminde, yüzey başlatıcılarının bir katmana doğru yüzeyden bağlanmasıyla seçilmiş monomerlerin in-situ polimerizasyonu sonucu gerçekleşir. Bu yöntemde sık sık yüzey başlatıcı polimerizasyonuna başvurulur. Bu proses çok yönlü olmasından dolayı grafting-to yönteminden daha önemlidir. Kontrol edilebilir yöntemler; çeşitli monomerlerin düşük polidispersiteli, daha uygun yoğunlukta tarak polimerlerin hazırlanmasını sağlar. Çözelti içinde monomer serbest değilse polimerizasyon sadece yüzeyde oluşur. En önemli avantajı, yüzey başlatıcısının graftlaşma yoğunluğunun değiştirilmesi ile polimer zincirlerinin graft yoğunluğunun ayarlanabilir olmasıdır. Grafting-from yöntemi kontrol edilebilirliği ve güvenilirliğinden dolayı bilimsel açıdan daha ilgi çekicidir [5,40].

3) **Grafting –through metodu** : Bu yöntem makromonomerlerin homo veya kopolimerizasyonu yöntemidir. Makromonomerlerin uç grubundaki polimerleşebilen fonksiyonel gruplar üzerinden polimerizasyon gerçekleşir. Bu metot, %100 yoğunlukta graftlaşabilen tarak polimerlerin hazırlanmasına olanak sağlar. Ayrıca grafting-through yöntemi silindirik tipi tarak polimerlerin sentezlenmesinde kullanılır [35,37].



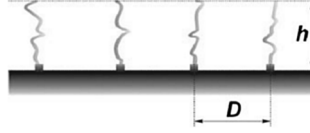
Şekil 1.5. Tarak polimer sentez yöntemleri.

Özetle, “Grafting to” metodu ortak bir omurgaya yan zincirlerin tek tek bağlanmasını içerir. “Grafting from” yönteminde omurga iyi tanımlanmış başlatıcı görevini üstlenerek, yan zincirlerin bağlanması buradan gerçekleşir. “Grafting through” ise makromonomerlerin polimerizasyonu sonucu gerçekleşir [37].

1.2.2. Tarak Polimerlerin Karakteristik Parametreleri

Tarak polimerleri tanımlamak için bazı karakteristik parametreler bulunmaktadır. Bu parametreleri esas alarak tarak polimerler daha iyi açıklanabilir. Tarak polimerlerin graftlaşma noktaları arasındaki mesafe “**D**” (bazı literatürlerde [35];“d”) ile tanımlanır [30]. Graftlaşan polimer zincirleri graftlaşma noktasına (D) yaklaştığında zincirler örtüşürler. Bu nokta mushroom denilen tek aşılı zincir ve tarak polimer düzeni arasında geçiş noktasıdır. Genel olarak bu geçişin kantitatif karakterizasyonu; literatürde yaygın olarak kullanılan indirgenmiş gergin yoğunluk “**Σ**” ile ifade edilir. Bu parametre $\Sigma = \frac{\sigma \cdot \pi \cdot R_g^2}{h}$ ile hesaplanır. Burada **R_g**; tarak polimerin dönme yarıçapı, **σ** ise graftlaşma yoğunluğu olarak tanımlanır. **σ** ise; “ $\sigma = \frac{h \cdot p \cdot N_A}{M_n}$ ” ifadesi ile belirlenir (**h**; tarak

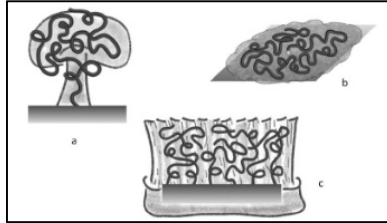
kalınlığı, ρ ; çözücü yoğunluğu, N_A ; avagadro sayısı olarak bilinir). Bazen $\sigma=1/D^2$ olarak da tanımlanır [30].



Şekil 1.6. Tarak polimerlerin karakteristik parametreleri; D, h

Σ parametresinin fiziksel tanımına bakacak olursak; genel olarak örtüşmeyen polimer zincirlerinin sayısı yani; graftlaşma sayısıdır. Bu nedenle bir polimerin tarak polimer yapısında olup olmadığını tahmin etmekte güvenilir bir parametredir. Genel olarak tarak formunun oluşabilmesi için 3 düzen olduğu kabul edilir [41].

- 1) Mushroom; zayıf etkileşimli düzen, $\Sigma < 1$ olur.
- 2) Crossover düzeni; geçiş düzeni olarak bilinir, $\Sigma \approx 1$
- 3) High stretched (yüksek gerginli) düzen; $\Sigma > 1$

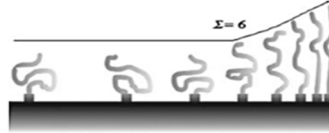


Şekil 1.7. Tarak polimerlerin a) mantar (mushroom), b) geçiş (crossover), c) yüksek gerginlikteki (high stretched) düzenleri

“**True-brush**”(tam tarak düzeni) olarak tanımlanan sistemlerde $\Sigma > 5$ olur. Bu düzen tarak polimer oluşturmada esas düzen olarak kabul edilir. Tabiki Σ parametresi sistemden sisteme değişmektedir. Örneğin Kent ve çalışma arkadaşları $\Sigma > 12$ olan tarak polimerler sentezlemişlerdir [30,42]. Ancak yapılan çalışmalar sonucu genel bir ortalama olduğu için $\Sigma > 5$ düzenini tarak polimer düzeni olarak seçilmiştir. True –brush düzenine grafting-to yöntemi ile ulaşılabilir.

Σ parametresi çözücünün termodinamik özelliğine bağlıdır. İyi çözücü içinde yapılan polimerizasyonlarda $\Sigma > 5$ olmaktadır. Farklı çözücülerde farklı düzenler elde etmek mümkündür. Bu durumda çözücü seçimi çok önemlidir [30].

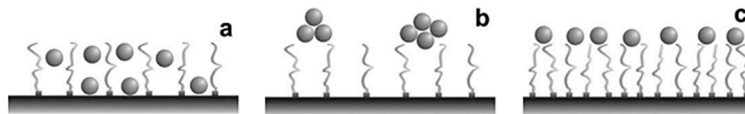
Tarak polimerler ile ilgili başka bir konu da, gergin polimerlere tarak polimer denilmesinin ne kadar doğru olup olmadığıdır. Ayrıca “mushroom” düzeninin tarak polimer sınıfına kabul edilip edilmemesidir. Yapılan çalışmalar iki soruya da olumlu yönde cevaplar vermiştir. Yani gergin polimerler tarak polimer olarak kabul edilirler. Genzer ve arkadaşları mushroom ve true-brush arasında geçiş olabilecek, tarak yapısında poliakrilamid polimerinin sentezlemişlerdir [30,43].



Şekil 1.8. Mushroom ve true-brush düzeni arasındaki tarak polimeri

Tarak polimerlerin özellikleri graftlaşma yoğunluğu ile değişir. Düşük graftlaşma yoğunluğunda ($\Sigma < 1$) moleküller veya partiküller graftlaşmış polimer zincirleri ile karışabilir, alt tabaka etkileşime girebilir. Bu durumda vander-Waals etkileşimleri baskın olabilir. Graftlaşma yoğunluğu artarsa ($\Sigma > 1$) ve tarak polimer iyi bir çözücü ile şişmiş olursa itici güçler (örneğin; koloidal stabilizasyon, protein adsorpsiyonuna karşı direnç) baskın olabilir. Graftlaşma yoğunluğunun daha da artışı çekici kuvvetlerin doğmasına neden olur. Bu itici ve çekici kuvvetlerin ortaya çıkmasında tarak polimerlerin içinde bulunduğu çözücüler, polimerler ve parçacıkların zayıf karışabilirlikleri etkilidir.

Tarak polimerler ile küçük partiküllerin etkileşiminde; bu partiküllerin uzaysal düzeni baskındır. Orta derecede graftlaşmış tarak polimerler ile etkileşen küçük partiküller tarak yapı içinde **Şekil 1.9 “a”** daki serbest bir hal alırlar. Büyük halde kümelenmiş parçacıklar tarak yapıların sınır dışına çıkarlar (**Şekil 1.9. “b”**). Yüksek graftlaşma yoğunluğuna sahip tarak polimer ise küçük partikülleri adeta ihraç ederler (**Şekil 1.9. “c”**). Bu örnekler en iyi graftlaşma yoğunluğunun konseptini tanıtır. Bütün bu durumları göz önüne alacak olursak; tarak-partikül kompozitleri küçük ve orta graftlaşma yoğunluğuna sahip tarak polimerler ile sentezlenebilir [30] .



Şekil 1.9. Tarak polimerlerin küçük partiküller ile etkileşimi

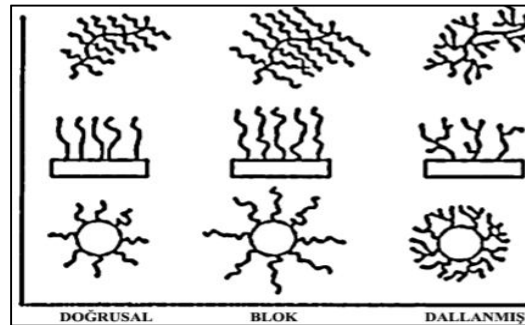
1.2.3. Tarak Tipi Polimer Türleri

Polimer zincirleri farklı substratlara graftlaşabilir ki bunun sonucunda da kimyasal bileşimi ve mimari açısından farklı türden tarak polimerler elde edilebilir; düzlemsel tarak polimerler, silindirik taraklar, küresel tarak polimerler olarak sıralanabilir [35]. Tarak polimerler kimyasal bileşim ve mimari açısından homopolimer, karışık homopolimer taraklar, blok kopolimer ve dallanmış polimer taraklar olarak da gruplandırılabilir [5].

1) **Düzlemsel Tarak Tipi Polimerler** : Eğer graftlaşma düz bir yüzeye olursa bu tip tarak polimerler elde edilir. Bu tip tarak polimerler çeşitli endüstriyel uygulamalar için ve akademik model sistemler olarak ilgi çekmektedir. İyi tanımlanmış taraklar, nanometre boyutunda fonksiyonel olarak hizmet veren akıllı materyaller hazırlamada kullanılırlar. Çünkü mekanik etkiler, sıcaklık, pH, çözücü kalitesi gibi çevresel uyarıcılara tepki verirler [5,35].

2) **Silindirik Tarak Tipi Polimerler** : Polimer zincirleri fiber veya çubuk benzeri bir yüzeye graftlaşırsa bu sistemler elde edilir [35] . Silindirik tarak polimerler, ana zincirin polimerizasyon derecesine eşit yan zincir uzunluğuna sahip polimerlerdir[5]. Bu sistem; ana zincire yoğun bir şekilde aşılanmış yan zincirler arasındaki molekül içi etkileşimlere dayanan, zincir konformasyonları oluşturma özelliğine sahip olmasından dolayı ilgi çekicidir. Silindirik tarak polimerler makromonomerlerin homopolimerizasyonu ile sentezlenir [35].

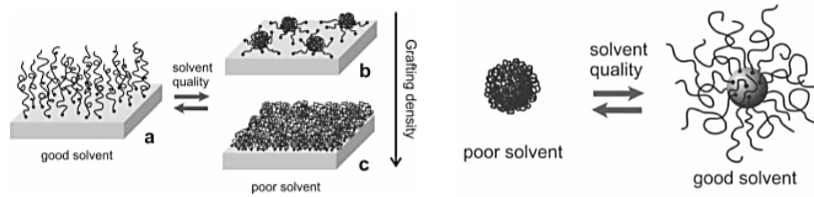
3) **Küresel Tarak Tipi Polimerler** : Küresel bir yüzeyde graftlaşma olursa bu tip polimerler küresel tarak adını alırlar. Bunlar birçok bilimsel ve endüstriyel uygulamalara sahiptir. Örneğin; akıllı ortam-duyarlı yüzeyleri, optik sensörler, biyomateryal taşıyıcı, termal güçlendirme gibi [5,44].



Şekil 1.10. Tarak polimer türleri

1.2.4. Tarak Tipi Polimerlerin Çözücü ile İlişkisi

Tarak polimerlerin graftlaşmaları iyi/uygun ve kötü çözücülerde farklılık gösterir. Tarak polimerler, iyi çözücüler içinde zincirleri geniş olarak dağılırken, kötü çözücüler içinde adeta yığılırlar. Çözücünün tarak polimerler üzerindeki etkisini aşağıda verilen **Şekil 1.11.** ile anlamak bile mümkündür.



Şekil 1.11. Tarak polimerlere çözücülerin etkisi

Buradan da anlaşılacağı gibi graftlaşan polimer zincirleri iyi çözücü içinde şişerler ve geniş bir şekilde dağılırlar (a). Ancak, omurga uzunluğu ve yan zincir uzunluğu kötü çözücü içinde kısaltmaya başlamaktadır (b,c) [35,37].

1.2.5. Tarak Polimerler ile İlgili Yapılan Literatür Çalışmaları

Tarak polimerlerin sentezi ilk olarak 1950'lerde önem kazandı. Tarak polimerler ile ilgili nicel davranışlar ilk olarak Alexander [45] de Gennes [46] ve Semenov [47] tarafından bildirilmiştir. Tarak polimerler üzerine yapılan tüm çalışmalar onların teorik yaklaşımlarını tanıtmıştır. Katı substrat üzerine graftlaşan polimerler ile ilgili araştırmalar olumlu sonuç vermesine rağmen, iyi tanımlanmış ince polimer filmlerin karakterizasyon yöntemlerinin eksikliği, bu tip polimerlerin çalışılmasına izin vermedi. Özellikle 1990'lardan sonra tarak polimerler üzerine yapılan araştırmalar gittikçe artmaktadır [30].

Cavicchi ve arkadaşları 2009 yılında polipropilen-g-polietilen glikol tarak tipi termoplastik amfifilik kopolimeri, klorlanmış polipropilen ile polietilen glikolün reaksiyonu sonucu sentezlemişlerdir. Bu polimerin sentezinde grafting-to tekniğini kullanmışlardır. Sentezlenen kopolimerler, FT-IR, ¹H-NMR, GPC ile karakterize edilmiştir. Bu kopolimer serisinin viskozite ölçümleri ve çözücü içinde şişme oranları belirlendi. Amfifilik tarak polimerin şişme derecesi, gravimetrik olarak oda sıcaklığında

distile edilmiş su ile belirlendi. Şişme derecesini belirlemek için önce tarak polimer 24 saat boyunca distile su içinde bekletildi. Şişme yüzdesini su formül ile hesapladılar; $\% = 100 * (W_s - W_d) / W_d$, burada W_s ; belirli bir sıcaklıkta şişmiş polimerin ağırlığı, W_d ; vakum altında kurutulmuş polimerin ağırlığıdır. Sonuç olarak da, polimerdeki Cl-oranı arttıkça şişme yüzdesinin azaldığı rapor edilmiştir [34].

Krivorotova ve arkadaşları 2010 yılında, RAFT polimerizasyon yolu ile lauril metakrilat (LMA) ve poli(etilenoksit) içeren makromonomerin amfifilik diblok tarak tipi kopolimer sentezlemişler. İlk önce LMA 'nın S-metoksikarbonil fenilmetil ditiyobenzonat ile PLMA homopolimeri ve POE'in monometil eter metakrilat ile PEO₅MEMA ve PEO₄₅MEMA polimerleri hazırlandı. Ancak PEO₄₅MEMA makromonomerinin diblok oluşturmada başarısız olduğu gözlemlendi. PLMA, PEO₄₅MEMA polimerinin RAFT polimerizasyonu için zincir transfer aracı olarak kullanılmış ancak bunda başarısız olunmuştur. Bu nedenle PEO₅MEMA polimeri makromonomer olarak kullanıldı. PLMA ve PEO₅MEMA polimerlerinin toluen içinde 80°C sıcaklıkta 6 saat polimerizasyonu sonucu PLMA-b-PPEO₅MEMA tarak tipi kopolimeri sentezlendi. Bütün kopolimerler yüksek molekül ağırlıklarını gösterdi ($\bar{M}_n$ 300.000 üstü). Tarak polimer serisinin viskoziteleri ölçülmüş ve yüksek dönüşümlü tarak polimerlerin viskozitelerinin giderek arttığı görülmüştür [48].

Kent ve arkadaşları ise sentezledikleri diblok polimerlerin tarak polimer olup olmadığını indirgenmiş gergin yoğunluk parametresi “ Σ ” ile belirlemişler. Poli(dimetilsiloksan)-b-PS blok kopolimerini sentezleyip, Σ parametresinden yüksek gerginli düzende sentezlediklerini rapor etmişlerdir. Yapılan çalışmaya göre $\Sigma > 12$ olarak bulmuşlar. Genzer ve çalışma arkadaşları ise poliakrilamidin mushroom ve true-brush (tam tarak düzeni, $\Sigma > 5$) arasında geçiş düzenine sahip tarak polimerini sentezlediler. Karakterizasyonunu Σ ve σ (graftlaşma yoğunluğu) ile belirlediler. $\Sigma \approx 6$ ve $\sigma \approx 0.065$ zincir/nm² olarak buldular [30,42,43].

Chen ve arkadaşları ise, AFM ve elipsometri cihazları ile, PMMA tarak polimerlerinin çözücülere karşı duyarlılığını incelediler. Tarak polimerlerini su ve THF içine koyarak hangi çözücünün en iyi/en uygun çözücü olduğunu bulmaya çalıştılar. Tarak polimerleri su içine daldırdıklarında tabaka kalınlığının azaldığını, tarak yapıların çöküşünü yani yığıldığını, THF içinde tam tersi durumun yani tarakların şiştiğini gözlemlediler. Bu durumda su için zayıf çözücü (poor solvent), THF için iyi çözücü (good solvent) olduğuna karar verildi [4,49]. Yapılan başka çalışmada ise Aoki ve arkadaşları

PMMA tarak polimerlerinin benzen ve asetonitril içinde tarak yapıların durumunu karşılaştırdılar. AFM görüntüsünden, tarakların kalınlığının asetonitril içinde benzeninkinden yaklaşık 2 kat daha düşük olduğu kaydedilmiştir [4,30].

Zhang ve arkadaşları poli(t-bütillakrilat)-b-poli(n-bütillakrilat) yan gruplu silindirik tarak tipi kopolimerlerini ATRP metodu ile grafting from tekniğini kullanarak sentezlediler. Multi-angle light scattering (MALS) ile alınan ölçümlerde kopolimer üzerinde 240 tarak yapının olduğu kaydedilmiştir [50].

2009 yılında Dai ve arkadaşları ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) ve L-laktid içeren tarak tipi biyobozunur graft kopolimerlerini sentezlediler. İlk önce 1,4-sikloheksandionun Baeyer-Villager oksidasyonu ile 2-oksepan-1,5-dion (OPD) sentezlendi. Sonra, OPD ve ϵ -CL toluen içinde kalay(II)2-etilheksanoat katalizörlüğünde polimerleştirilerek, poli(2-oksepan-1,5-dion-ko- ϵ -kaprolakton) (POCL) sentezlendi. Diğer adımda ise, POCL ile sodyum borhidrür poli(4-hidroksil- ϵ -kaprolakton-ko- ϵ -CL) (PHCL)'ye dönüştürüldü. PHCL makrobaşılatıcı olarak kullanıldı. Son olarak, P(4-hidroksil- ϵ -kaprolakton-ko- ϵ -kaprolakton)-g-poli(L-laktid) (PHCL-g-PLLA) tarak polimeri, 120 °C'de, çözücüsüz ortamda halka açılma polimerizasyonu ile başarılı bir şekilde sentezlendi [51].

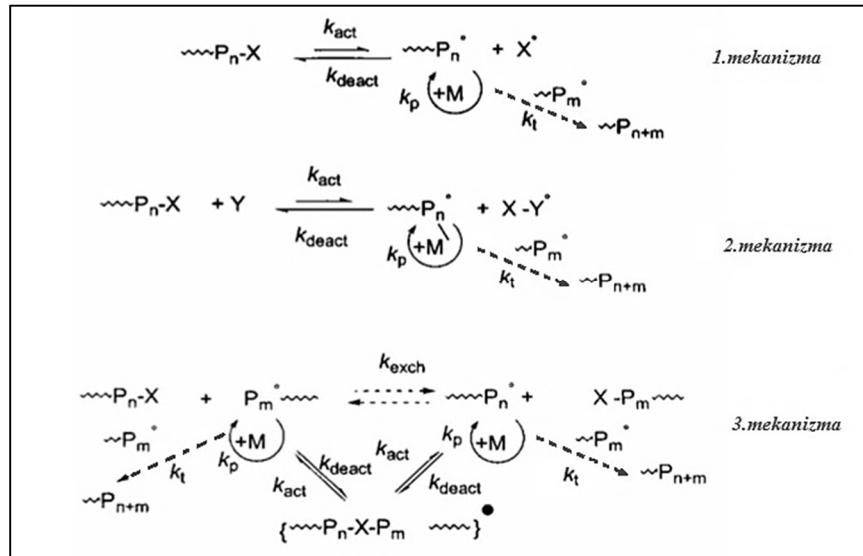
Li, Zhang ve arkadaşları 2003 yılında norbornopolimetakrilatın halka açılma reaksiyonu ile tarak polimerini sentezlediler. İlk önce siklopentadien ve allyl klorürün Diels-Alder reaksiyonu ile, NBCH₂Cl yi %64 verimle makromonomer sentezinde başlatıcı olarak kullanmak üzere hazırladılar. NB-PMMA makromonomeri ise MMA ve NBCH₂Cl'nin THF içinde -78°C de 2 saatlik reaksiyonu ile sentezlendi. En son olarak da PNB-g-PMMA tarak polimeri; NB-PMMA makromonomerinin rutenyum karben katalizörü aracılığı ile halka açılma reaksiyonu (ROMP) ile sentezlendi [32].

1.3. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Kontrolün sağlandığı, daha basit reaksiyon şartları altında, daha geniş sıcaklık aralığı, oldukça fazla monomerle çalışma imkânı, polimerizasyon ve/veya kopolimerizasyonun kolaylığı ile polimerlerin sentezine izin veren kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon sistemlerine ilgi gittikçe artmıştır. [52-54]. Kontrollü radikal polimerizasyonu, kontrollü yaşayan polimerizasyon olarak da adlandırılır [55]. Yaşayan polimerizasyon, zincir transferi ve sonlanma basamakları olmadan ilerleme gösteren zincir polimerizasyonudur [56]. Kontrollü radikal polimerizasyonu ilk olarak 1969 da Borsig ve

arkadaşları tarafından rapor edildi. Metil metakrilat monomeri üzerine diaril ve triaril ester grupları kullandılar ve polimerizasyon sırasında blok kopolimer oluşumunun yapısını ve molekül ağırlığındaki artış değişimini incelediler [57]. Geliştirilen kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile önceki zamanlarda iyonik yaşayan polimerizasyon metodu ile sentezlenemeyen yıldız, tarak, blok, graft ve bir çok polimer türlerinin de sentezlenmesi mümkün olmuştur[54]. Kontrollü/yaşayan polimerizasyon (controlled/living radical polymerization-CLRP) tekniklerinin hepsi, aktif türler (büyüyen serbest radikaller) hareketsiz türler ile arasında meydana gelen dinamik dengeye dayanmaktadır. Bu aktif olmayan türler; metal katalizörlü atom transfer radikal polimerizasyonda (ATRP) veya dejeneratif transferde (DT) kullanılan alkilhalojenürler, tersinir kırılma-katılma zincir transfer proseslerindeki (RAFT) tiyoesterler, nitroksit ortamındaki radikal polimerizasyon (nitroxide mediated radical polymerization–NMRP polimerizasyonda (NMP) veya kararlı serbest radikal polimerizasyonunda (SFRP) kullanılan alkoksiaminler ve çeşitli organometalik türler olabilir [58-60].

Son zamanlarda, kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri kullanılarak; iyi bilinen polimerlerin veya yeni polimerlerin sentezine ve tasarlanmasına yönelik birçok çalışma literatürde rapor edilmiştir. **Şekil 1.12'**da CRP mekanizmaları genel olarak özetlenmiştir. Burada 1.mekanizma ayrışma-birleşme (DC), 2. mekanizma: Atom transfer (AT), 3.mekanizma: Zincir transfer (DT) ile ifade edilir [61].



Şekil 1.12. Kontrollü polimerizasyon (CRP) metotları

Tüm mekanizmalar; aktivasyon ve deaktivasyon basamaklarını içerirler (k_{act} ve k_{deact} sabitleri ile) ancak RAFT ve DT polimerizasyonlarında değişim söz konusu olduğundan denge sabiti k_{exch} olarak gösterilmiştir. Çoğalma ve sonlanma sabitleri de k_p ve k_t olarak simgelenmiştir [58]. Bu mekanizmalara göre; geçici bir P-X molekülü monomerin varlığında $P^\bullet$ radikali şeklinde aktifleşir ve sonra yeniden P-X formunda deaktive olana kadar monomer moleküllerini ekleyerek çoğalmaya devam eder.

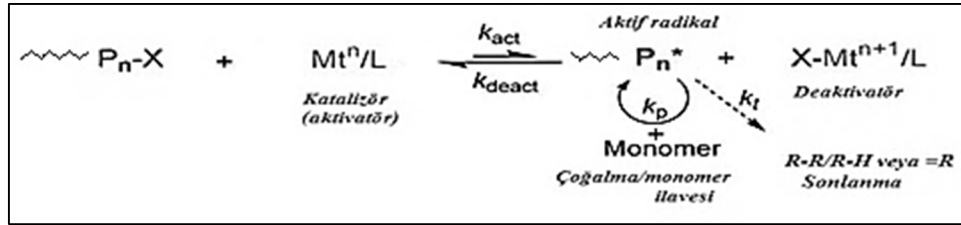
Kontrollü radikal polimerizasyonlarında, başlama basamağı çoğalma basamağına göre çok hızlı olmalıdır. Bu durumda radikaller aynı anda oluşacak ve polimer zincirlerinin oluşması ve büyümeleri eş zamanlarda olacaktır. Radikallerin derişimi, aktif ve deaktif türler arasındaki dengeden dolayı polimerizasyon boyunca düşer. Bunun sonucunda çoğalma adımı yavaşlar, sonlanma ve transfer reaksiyonları da azalır. Dengeye ulaşıncaya kadar reaksiyon, deaktivasyon hız basamağı yönüne kayarak reaksiyon daha kontrollü olur. Aktivasyon/deaktivasyon dinamik dengesi süresince polimer zincirleri büyür [62,63].

1.3.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP); kolaylıkla ulaşılabilir katalizörlerin, hazırlanması basit, ticari olarak da mevcut başlatıcıların kullanılması sebebiyle oldukça ilgi çeken başarılı bir CLRP yöntemidir [53,64]. Kontrollü molekül ağırlığı dağılımı ve düşük polidispersiteye sahip polimerin sentezlenmesinde çok önemli ve kullanışlı bir teknik olmuştur. Ayrıca, heterojenliğin ve uç grup fonksiyonelliğinin de kontrol edilebildiği bir sistemdir. Atom transfer radikal polimerizasyonu 1995 yılında Matyjaszewski ve Sawamoto tarafından yapılan çalışmalar sonucu geliştirilmiştir [56].

Atom transfer radikal polimerizasyonunun mekanizmasının temeli, elektron transfer metoduna dayanmaktadır [65]. ATRP’de polimerizasyon kontrolü bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla sağlanır. ATRP’ nin genel reaksiyon mekanizması ***Şekil 1.13’de*** gösterilmiştir. Bu mekanizmaya göre reaksiyon k_a aktivasyon hız sabiti ve k_{da} yani deaktivasyon hız sabitine bağlıdır. Burada; P_n-X gibi bir alkil halojenür başlatıcı ve $M_t^n/Ligant$ sistemleri ise katalizör olarak kullanılır. ATRP’ de kullanılan geçiş metalleri radikalik yolla yükseltgenme özelliğine sahiptirler. M_t^n/L kompleksinin görevi P_n-X başlatıcısından homolitik olarak ayrılan $X^\bullet$ radikalini transfer etmektir ve geçiş metalinin bir elektronluk oksidasyonu sağlanarak M_t^{n+1}/L şekline dönüştürmektir. Böylece oluşan $P_n^\bullet$ radikal başlatıcısı ortama eklenen monomere katılır ve sonuçta $P_n-M^\bullet$ radikali oluşur. Bu

radikale birkaç monomer birimi bağlanır. Daha sonra kompleksteki geçiş metali indirgenerek $X^\bullet$ halojen atomunun, $P_n-M^\bullet$ radikaline geri transfer olması sağlanır. Polimerizasyonun bu kısmına deaktivasyon basamağı denir. Deaktive olmuş türler katalizöre $X^\bullet$ radikalini vererek aktive olmuş türler ($P_n^\bullet$) haline tekrar dönüşür. Bu adıma ise aktivasyon basamağı denilir. Aktive olmuş türler kendisine tekrar birkaç monomer birimi katarlar ve sonra deaktive olabilirler. Ortamdaki $X^\bullet$ halojen radikalinin kompleks ile büyüyen polimer zinciri arasındaki transferi ortamda monomer bitene kadar devam eder. Başarılı bir ATRP de, başlama basamağı ve deaktivasyon çok hızlıdır. Ayrıca sonlanmış zincirlerin sayısı çok azdır. Zincirlerin büyümesi yaklaşık eş zamanlı olur [58,66]. Tersine çevrilebilir reaksiyon yoluyla, düşük polidispersiteli zamanla artan molekül ağırlıklarına sahip polimerler sentezlenir [67,68].



Şekil 1.13. ATRP'nin genel reaksiyon mekanizması [69]

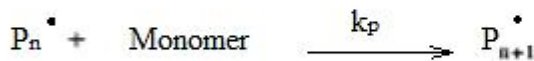
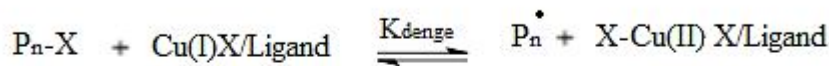
Başlama Basamağı



(X= Cl, Br)



Çoğalma Basamağı



Sonlanma Basamağı

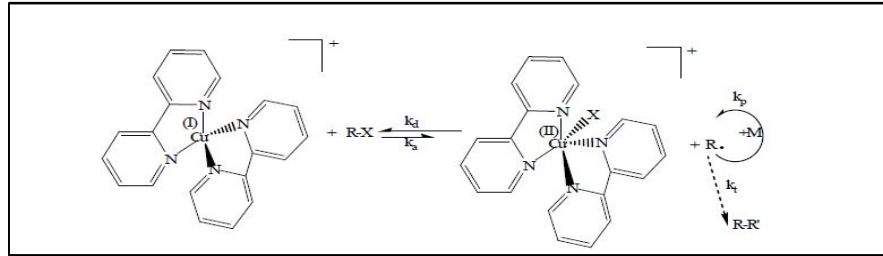


ATRP polimerizasyonlarının kinetik denklemleri Matyjaszewski tarafından aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır;

$$K_{\text{denge}} = \frac{k_{\text{akt}}}{k_{\text{deak}}} = \frac{[\dot{P}][\text{Cu(II)X}_2]}{[\text{Cu(I)X}][\text{RX}]}$$

$$R_p = k_p [\dot{P}][M] = k_p K_{\text{denge}} [\text{RX}] \frac{[\text{Cu(I)X}]}{[\text{Cu(II)X}_2]} [M]$$

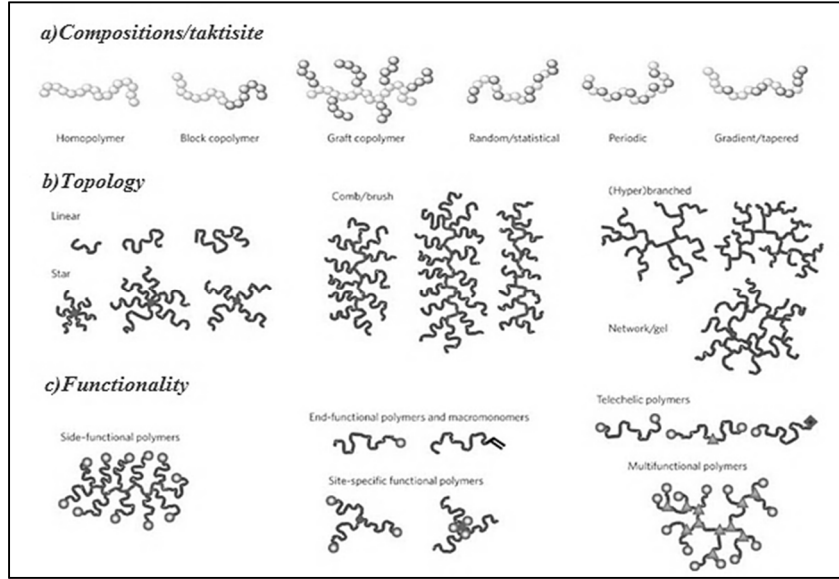
Burada [M]: monomer derişimi, [RX]: başlatıcı derişimi, [Cu(I)X]: aktivatör derişimi, [P]: alkil radikalının derişimi, [Cu(II)X₂]: deaktivatör derişimidir. Çoğalma hız sabitinin reaksiyon süresince sabit kaldığı var sayılmıştır.



Şekil 1.14. Cu(I)X / 2,2'-bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma

ATRP, polimer zincirlerinin eş zamanlı büyümesini sağlar. Halojen transferi polimer zincirlerinin yaklaşık olarak aynı hızda büyümesine neden olur. Bu durumu başarmak için deaktivasyon hız sabiti (k_d), aktivasyon hız sabitinden (k_a) büyük olmalıdır. Bu aynı zamanda sonlanma reaksiyonlarının olasılığını da azaltır [70]. Polimerizasyon denge sabitinin (K_d) çok küçük olması durumunda ATRP gerçekleşmez veya yavaş gerçekleşir. Düşük molekül ağırlıklı ve yüksek polidispersiteli polimerlerin oluşumu radikal konsantrasyonun artışı ile mümkün olacaktır [57,71].

ATRP şartları ile, taktisiteli polimerler random [72], ve graft [73] gibi, tarak polimer, yıldız[74], dallanmış, ve uç grup fonksiyonlitesi olan büyük bir polimer kitlesinin sentezinde önemli derecede rol oynamaktadır [58,57]. Başlatıcı ve aktif uç grupların yapısının kontrolü sayesinde, uç grup fonksiyonlu polimerlerin ve blok kopolimerlerin sentezi mümkün olmaktadır.



Şekil 1.15. ATRP'nin topolojik ve fonksiyonallite açısından gösterimi

1.3.1.1. ATRP'nin Dezavantajları

Polimer kimyası için atom transfer radikal polimerizasyonu ile kontrollü ve düşük polidispersiteli polimer oluşumu büyük bir avantajdır. Ancak her polimerizasyon da olduğu gibi bu metodun da dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlardan biri; akrilamit ve asidik monomerlerle polimerizasyon iyi sonuç vermez. Çünkü akrilamitler, katalizörle etkileşirler, asidik monomerler ise katalizörü bağlayabilirler [5]. Bir diğer dezavantaj ise; katalizör sisteminde var olan bakırın uzaklaştırılmasındaki zorluklardır. Katalizör kalıntısı polimerlerin endüstriyel kullanımını engellemektedir. Bunun için çeşitli çöktürme işlemleri veya kolon kromatografisi ile saflaştırmak gerekmektedir [67]. ATRP'nin oksijene duyarlılığı oldukça fazladır ve polimerizasyon sisteminin havasız ortam da gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

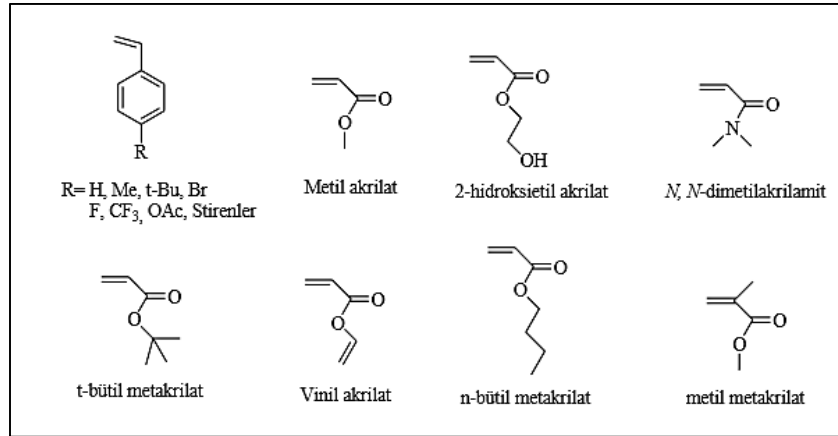
1.3.1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonun Prosesi

ATRP mekanizmasının genel özelliklerinin ardından, kullanılan monomerleri ligand bileşiklerini, katalizörleri, başlatıcıları, çözücülerini, reaksiyon süresi ve sıcaklığın etkisini, molekül ağırlığı ve dağılımının nasıl değiştiğini ve kinetiğini irdelemek gerekmektedir.

1.3.1.2.1. ATRP Şartlarında Kullanılan Monomerler

ATRP’de kullanılan monomer aralığı oldukça fazladır. Stiren ve sübstütie stirenler, akrilatlar, metakrilatlar, metakrilamidler, akrilonitriller, vinilpiridinler ve türevleri gibi çok sayıda monomer polimerleştirilebilmektedir [75-77]. α - Olefinlerin, vinil asetatların ATRP ile polimerleştirilmesi zordur. Çünkü bu monomerlerde konjügasyon eksikliği bulunmaktadır. Bu nedenle bu monomerlerin radikalleri yüksek oranda reaktiftir, zincir transfer eğilimleri yüksektir [56].

Her monomerin kendine ait bir radikal büyüme dengesi vardır. Bu yüzden, polimerizasyonun kontrollü bir şekilde ilerleyebilmesi için, radikallerin konsantrasyonun ve radikal deaktivasyon dengesinin iyi ayarlanması gerekir [78].



Şekil 1.16. ATRP’ de kullanılan monomerler

1.3.1.2.2. ATRP Başlatıcıları

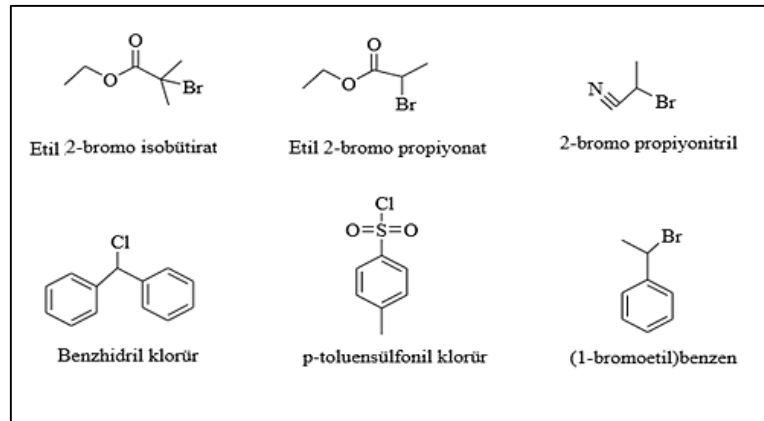
Başlatıcıların görevi büyüyen polimer zincirlerini oluşturmaktır. Bir başka deyişle başlatıcının derişimi polimerin molekül ağırlığını belirler. Polimerin molekül ağırlığı veya polimerizasyon derecesi (DP), bir yaşayan polimerizasyonda başlatıcının başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır. Polimerizasyon derecesi de aşağıdaki formülle hesaplanabilir [79].

$$DP = [M]_0/[Başlatıcı]_0 \times \text{Dönüşüm}$$

$$[M_0] = \text{Monomerin başlangıç derişimi}$$

ATRP’de, α -karbonunda aril karbonil veya alkil gruplar gibi aktif sübstitüentlere sahip alkil halojenürler kullanılırlar [80]. Alkil ve aril halojenürler; allil bromür ve allil

klorürler, benzilik halojenler, çok fonksiyonlu başlatıcılar, α -haloesterler, α -haloketonlar, makrobaşlatıcılar başlatıcı olarak kullanılmaktadırlar [5]. Şekil 1.17’ de başlatıcılar gösterilmiştir. Polimerizasyon birinci dereceden başlatıcı konsantrasyonuna bağlıdır. Düşük molekül ağırlıklı polimerlerin sentezi için, başlatıcıdaki X halojen grubunun büyümekte olan polimer zinciri ve geçiş metal kompleksi arasında hızlı yer değiştirmesi gerekmektedir. Ayrıca X grubu seçici de davranmalıdır. Polimer zincirlerinin aynı anda büyümesi başlama basamağı hızının, çoğalma basamağı hızından büyük olmasına bağlıdır [79,81]. Yapılan literatür çalışmalarında, X halojen grubu brom ve klor olduğu zaman, molekül ağırlık kontrolü de en iyi olmuştur. Tersiyer alkil halojenürlü başlatıcıların etkinliği sekonder ve primer başlatıcılardan en fazladır. Sonra sekonder ve primer olarak sıralanır. Başlatıcının polarlığı, redoks ve sterik özellikleri başlatıcıların etkinliğini değiştirmektedir [56,81]. Ayrıca karboksil ve tiyokarbamatlar gibi halojenler, akrilat ve stirenlerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır [82]. ATRP ile hazırlanan polimerlerin zincir uçlarında aktif halojen atomları var olduğundan bu polimerler makrobaşlatıcı olarak da görev yapabilmektedirler. Böylece makrobaşlatıcılar, yeni diblok, triblok ve graft kopolimerleri oluşturmak için ATRP’de başarıyla kullanılmışlardır [83].



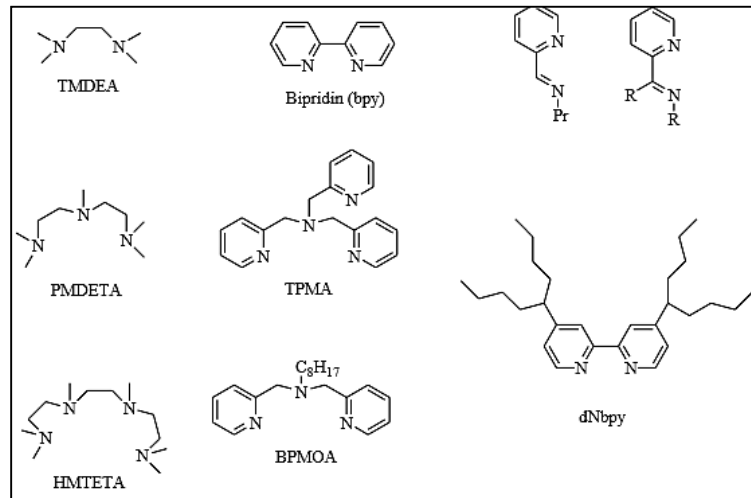
Şekil 1.17. ATRP’ de kullanılan başlatıcılar

1.3.1.2.3. ATRP’ de Kullanılan Katalizör/Ligant Sistemleri

Atom transfer radikal polimerizasyonun en önemli ögesinden bir tanesi de katalizörlerdir. Katalizör olarak kullanılacak geçiş metallerinin bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Metal merkezin bir halojene karşı ilgisi olmalıdır, bir elektron

tarafından kolayca ulaşılabilir en az iki oksidasyon basamağı olmalıdır. Ayrıca metalin koordinasyon küresi, oksidasyon sonucunda bir halojen barındırabilecek kadar geniş olmalıdır. Kullanılan ligand, metal ile güçlü kompleks oluşturma özelliğine sahip olmalıdır. Atom transfer radikal polimerizasyonunda en çok kullanılan metaller; bakır (Cu), demir (Fe) ve Rutenyum (Ru) olarak sıralanabilir. Bunların yanında nikel (Ni), Renyum (Re), Rodyum (Rh), Kobalt (Co), Paladyum (Pd), gibi geçiş metalleri de katalizör sistemlerinde kullanılmaktadır.

ATRP bakır esaslı ise genellikle azot içeren ligantlar kullanılır (Şekil 1.18). Örneğin bipiridin (bpy) en sık kullanılan liganttır ve bu çift dişli bir ligandır. Hızlı deaktivasyonu sağlamak ve CuBr'ün bipiridin ile olan çözünürlüğünü artırmak için alkil dallanmış bipiridinler de kullanılabilmektedir. Bu da çok düşük heterojenlik indisine sahip polimerlerin sentezlenmesini sağlamaktadır ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.1$). Fenantrolinler ve piridiniminler gibi diğer çift dişli ligantlar ile pentametildietilentriamin (PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler gibi çok dişli ligantlar da kullanılabilmektedir [83,84].



Şekil 1.18. ATRP' de kullanılan ligandlar

1.3.1.2.4. Reaksiyon Süresi ve Sıcaklığın ATRP'ye Etkisinin Araştırılması

ATRP' de reaksiyon ortamının sıcaklığını yükseltince, hem reaksiyonun radikalik çoğalma hız sabitini hem de atom transfer denge sabitini arttırdığı için polimerizasyonu hızlandırır. Ayrıca, katalizörün çözünürlüğü de yüksek sıcaklıklarda artacaktır. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda daha yüksek kp/kt oranı elde edilir ve daha iyi kontrol sağlanır. Tabiki

çok yüksek sıcaklıklarda yan tepkimeler oluşabilir ya da katalizör bozunabilir. En uygun sıcaklık aralığı 20 °C ile 150 °C aralığındadır. Reaksiyon sıcaklığı; monomere, katalizöre ve amaçlanan molekül ağırlığına göre önceden belirlenmelidir [85].

Son ürünün heterojenlik indisi, daha yüksek monomer dönüşümü ile artmayabilir. Sonuçta yüksek uç grup fonksiyonalliteli polimerler veya blok kopolimerleri sentezlemek için ideal olan dönüşümün %95'i geçmemesidir [79,56].

1.3.1.2.5. Çözücü Etkisi

ATRP hiçbir katkı maddesi kullanılmadan sadece gerekli olan maddeler kullanılarak gerçekleştirilebileceği gibi, çözücü ortamında veya herhangi bir heterojen sistemde de (emülsiyon, süspansiyon gibi) gerçekleştirilen bir polimerizasyon türüdür. Atom transfer radikal polimerizasyonunda çözücü seçilirken bazı faktörlere dikkat etmek gerekir. Katalizörün reaktivitesi ve yapısı çözücüden etkilenmektedir. Bu yüzden kullanılan çözücü; ligand katalizör sistemini çözmemelidir. Ayrıca çözücüye zincir transferi en az olmalı ve çözücü katalizörle bağlanmamalıdır [86,87]. Alkol, etil asetat, toluen, etilen karbonat, anisol, aseton, difenil eter, dimetil formamit (DMF), su, benzen, karbondioksit, gibi çok sayıdaki değişik çözücüler, farklı monomerler için kullanılmaktadır [58,86]. Çözücülerin reaksiyon oranı üzerindeki etkisi bakır kompleksinin çözünürlüğünün değişimi veya bakır kompleksinin değişimiyle olmaktadır. Örneğin, n-bütül akrilatın ATRP'sinin katalist sistem olarak CuBr/bpy'nin, çözücünün ise etilen karbonat kullanıldığı zaman, katkısız ortama (bulk) göre daha hızlı ilerlediği görülmüştür [58]. Yapılan diğer çalışmalara göre polimerizasyon oranına çözücü etkisi azalan sıraya göre; etilen karbonat > bulk > anisol > 1,4-dimetoksibenzen > propilenkarbonat şeklinde sıralanmıştır [87].

1.3.1.2.6. ATRP ve Molekül Ağırlığı/Dağılımı

ATRP'de molekül ağırlığı dağılımı veya polidispersite ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$), polimer zincir uzunluğu dağılımı ile bağlantılıdır. Kontrollü bir polimerizasyonda M_w/M_n değeri genellikle 1.0'e çok yakındır. ATRP'de M_w/M_n (heterojenlik indisi) aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir

$$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1 + [([RX]_0 \cdot k_p) / (k_{deact} \cdot [D])] \cdot (2 / p - 1)$$

$[RX]_0$ = Başlatıcının derişimi, $[D]$ = Deaktivatörün derişimi, k_p = Çoğalma hız sabiti,

k_{deact} = Deaktivasyon hız sabiti, p = Monomer dönüşümünü göstermektedir [83].

Bunun yanında iyi kontrollü bir ATRP ile sentezlenmiş bir polimerin ortalama molekül ağırlığı, harcanan monomerin ve başlatıcının birbirine oranlanmasından teorik olarak bulunabilir.

$DP_n = \Delta[M]/[I]_0$, burada DP_n , polimerizasyon derecesidir. Aynı monomer için polimer zincirini daha hızlı deaktive eden katalizör kullanılırsa düşük polidispersiteli polimer sentezlenebilir. Başka bir yol da; deaktivatörün konsantrasyonu artırılarak $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ oranı da düşürülebilir [88]. Molekül ağırlığı 1000'den 150.000'e olan iyi tanımlı polimerler sentezlenmiştir. Eğer çok yüksek molekül ağırlıklı polimerler amaçlanırsa, sonlanma ve diğer yan reaksiyonlar ATRP'de baskın rol oynamaktadır [58].

1.4. Halka Açılma Polimerizasyonu

Halka-açılma polimerizasyonu siklik monomerlerin polimerleşmesini ifade eden bir terimdir. Bu mekanizma ile tepkimeye giren ve polimer oluşturan halkasal monomere örnek olarak; halkalı eter'leri (ör. etilenoksid/epoksi), halkalı ester'leri, halkalı asetal'leri, *halkalı amit*'leri (ör. laktamlar), halkalı amin'leri (ör. aziridin) ve *siloksan*'ları verebiliriz. Halka-açılma polimerizasyonu kullanılarak sentezlenen ticari polimerlere örnek olarak *poli(bütillen oksit)*, *poli(etilen oksit)*, *poli(etilen imin)* ve *polikaprolaktam (Naylon 6)* verilebilir. Halka açılma polimerizasyonun genel reaksiyon mekanizması **Şekil 1.19**'daki gibi gösterilebilir [89].

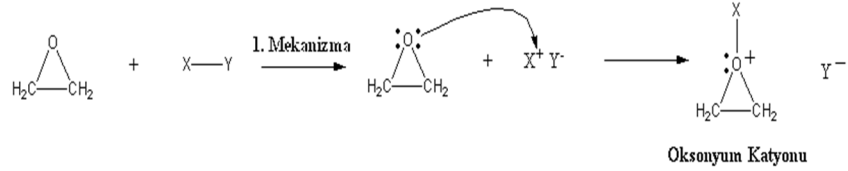


Şekil 1.19. Halka açılma'nın şematik gösterimi

Halka-açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri birer birer zincirlere katılırlar. Katılma polimerizasyonuna benzer şekilde polimerizasyonda sadece aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime gerçekleşir. Bu polimerizasyonda monomerden büyük iki molekül tepkimeye girmez [67].

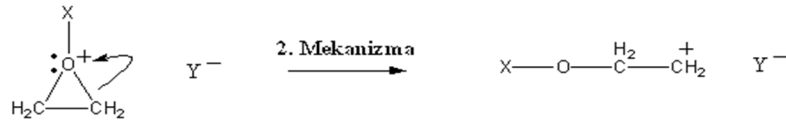
Halka açılma polimerizasyonunu tetiklemek için hangi başlatıcıların kullanılacağı bilinmesine rağmen, kullanılan başlatıcının nasıl bir tepkime yolu çizdiği tam olarak anlaşılamamıştır. Literatürde, halka-açılma polimerizasyonunun ilerleyişinin iki farklı mekanizmayla gerçekleştiği düşünülür. **Şekil 1.20.**'de birinci mekanizmada halkanın

açılmadığı, monomer ve katalizörün etkileşimi sonucu başlatıcının oluştuğu düşünülür. Oluşan bu başlatıcının bir ara ürün olduğuna inanılır. Genellikle *oksonyum iyonu* olarak oluşan bu ara ürün başlatıcı görevi yaparak polimerizasyonun başlamasını sağlar.



Şekil 1.20. Halka açılma reaksiyonunun birinci mekanizması

İkinci mekanizmada ise (*Şekil 1.21.*), başlatıcı ve katalizörün doğrudan halkayı açtığı ve oluşan iyonik merkezin başka bir monomerle tepkimeye girerek polimerizasyon reaksiyonunu gerçekleştirdiği düşünülür [89].



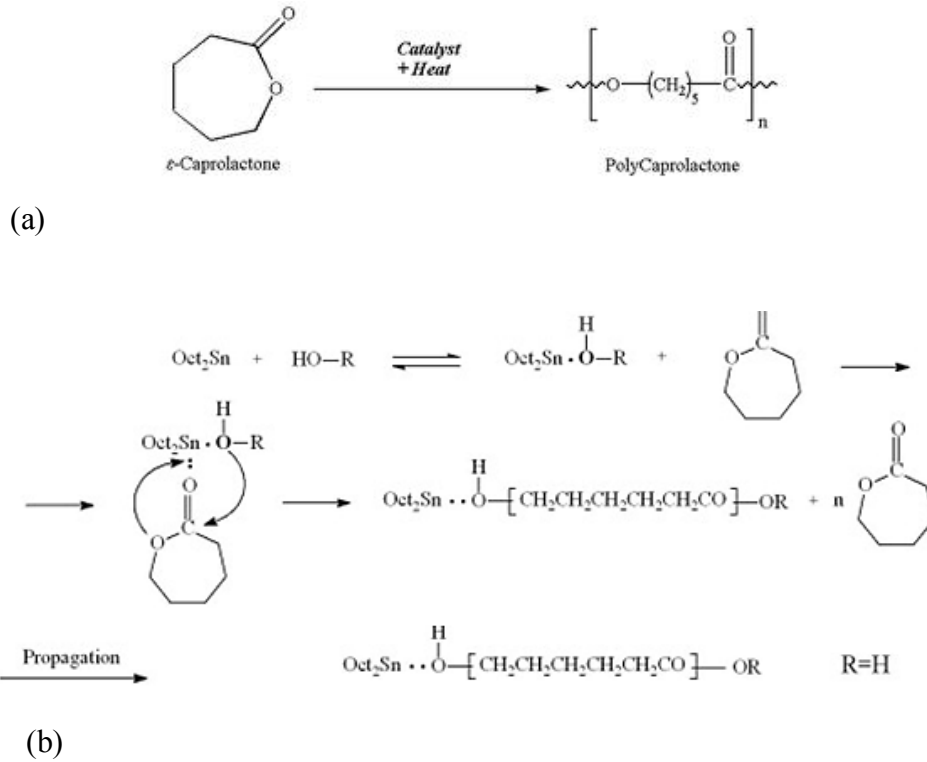
Şekil 1.21. Halka açılma reaksiyonunun ikinci mekanizması

1.4.1. P(ε-kaprolakton)'nun Halka Açılma Polimerizasyonu

Alifatik poliesterler içerisinde yer alan ε-CL, sahip olduğu birtakım özellikleri ile son yıllarda ön plana çıkmaktadır [90-92]. PCL'nun en önemli özelliklerinden biri doğal biyobozunur polimer olmasıdır. Elverişli fiziksel özelliklerine sahip olan PCL'nun camı geçiş sıcaklığı (Tg) -60 °C, erime noktası ise 60 °C'dir. Ayrıca, hidrofobik ve yarı kristal lineer bir polimerdir [93]. Düşük erime noktası, kolay çözünebilmesi ve diğer polimerler ile kolaylıkla karışarak kompozit oluşturabilme kapasitesi, PCL ile ilgili araştırmaların özellikle biyomedikal alanda ilgi çekmesine neden olmaktadır. Bu sayede, polimerin şekillendirilmesi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Böylece de istenilen özellikteki malzemeler kolaylıkla üretilmektedir. Buna ilaveten, PCL'nin üstün viskoelastik ve akış özellikleri üretim prosesini kolaylaştırmaktadır. Polimerlerin molekül ağırlıkları 3000-8000 g/mol arasında değişmektedir [94-96]. Tüm bu özellikler, araştırma

dünyasında ve biyoteknoloji araştırmalarında polikaprolaktonu odak noktası haline getirmiştir.

PCL, halkalı bir ester olan ϵ -kaprolakton monomerinden halka açılımı polimerizasyonu ile sentezlenmektedir [90,91,94]. Halka açılımı polimerizasyonu Zn, Al, Sn, Ge gibi organometalik başlatıcılarla veya kimyasal katalizörlerle gerçekleştirilebilir [94]. Genellikle katalizör olarak $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ kullanılmaktadır [90]. **Şekil 1.22'de** poli(kaprolakton)'nun genel reaksiyon şeması ve mekanizması verilmiştir [97].



Şekil 1.22. P(ϵ -kaprolakton)'nun a) halka açılma polimerizasyonun genel gösterimi, b) mekanizması

1.5. Polimerlerin Elektriksel Özellikleri

Polimerler elektriksel özelliklerinden ve farklı yapılarından ötürü elektrik ve elektronik endüstrisinde ve insanın yaşamında çok önemli bir yere sahip malzemelerdir [98]. Bazı polimerler üstün optik özelliklere sahiptirler. Optik özelliklerinden dolayı uçak camları, güvenlik camlarının iç katmanları yapılır. Polimerlerin elektrik endüstrisinde kullanımları, moleküler hareketlilik ve relaksasyon süreleri ile ilgili çok sayıda çalışma

yapılmıştır [58]. Hemen hemen tüm yüksek molekül ağırlıklı polimerler elektriksel yalıtım özelliğine sahiptirler diğer bir deyişle dielektriktirler [99]. Polimer meteryalleri, dielektrik sabiti (ϵ'), kondüktans (G), admittance (Y), impedance (IZI), susseptans (B) gibi elektrik parametreleri ile karakterize edilebilirler [100].

Polimerlerin **elektrik iletkenliği** yapılarında bulunan serbest yüklerin (elektronlar veya iyonlar) ve bunların yapı içindeki hareketliliğine bağlıdır. Elektrik iletimi elektronlar veya iyonlar tarafından sağlanır. Polimer zincirleri veya bu zincirlere bağlı sabit yükler elektrik iletimine katılmazlar. Polimerik bir malzemeye elektrik gerilim uygulandığı zaman yapısında bulunan serbest yüklerin hareket edebilmesi için, yani polimerin elektriği iletebilmesi için iletim yollarının olması gerekir. Serbest yüklerin hareket etmeleri için uygun iletim yollarını; amorf polimerlerde polimer zincirleri arasındaki boşluklar veya kristal polimerlerde kristal hataları veya düzensizlikler oluşturur [99,101]. Konjuge polimerlerdeki yük iletim mekanizması dielektrik spektroskopisi ve direkt akım (DC)-alternatif akım (AC) iletkenlik teknikleri gibi farklı metodlarla incelenir [100]. AC iletkenlik parametrelerine örnek olarak impedans, kondüktans, dielektrik sabiti, admittans, susseptans, dielektrik kayıp ve resistans olarak verilebilir. Bütün bunlara impedans spektroskopisi adı verilebilir [102].

1.5.1. Dielektrik Sabiti

Dielektrikler; atom ve moleküllerindeki baskın yükleri atomik veya moleküler kuvvetler tarafından tutulan, hareket halinde bulunan pozitif ve negatif yükler olan malzemelerdir. Bir meteryale, dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse bu maddeler dielektrik olarak sınıflandırılır. Bunlar yalıtkan maddelere benzerler, elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir.

Elektriksel olarak ϵ (dielektrik sabiti), ϵ'' (dielektrik kayıp), σ (iletkenlik), ω (açısal frekans) gibi özelliklerin bağlı değerleri polimer malzemelerin doğasını belirler. Bu özellikler basınç, nem, sıcaklık, frekans, moleküler yapı gibi faktörlerle değişebilir. İletken

polimerlerde σ baskındır, dielektrik malzemelerde ise ϵ ve ω baskın olarak öne çıkmaktadır [103,104].

Polimerlerin diğer özelliği polarize olabilmesi yani küçük bir mıknatıs gibi davranabilmeleridir. Bu özelliklerinden dolayı polimerler, bir elektrik alanın etkisi altında mıknatıs iğnesi gibi yönelirler [99]. Polarizasyon olayının derecesi, **dielektrik sabiti** (ϵ) ile ifade edilmektedir. Dielektrik sabiti (Permitivite ya da elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönelen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır. Bu konuda yapılan çalışmaların genellikle, dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların, frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Polimerlerin dielektrik sabiti genel olarak, 1.9-2.0'dan büyüktür. Yapılan literatür araştırmalara göre; dielektrik sabiti, frekans yükseldikçe azalmakta, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır, sıcaklık ile de artış gösterdiği rapor edilmiştir [58]. Bir Impedance – Phase Analyzer cihazının kullanılması, katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçülmesi için uygun bir metottur. Bu metotta, katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçümü, C (kapasitans) ve D (Kayıp faktörü) değerlerine dayanarak bulunmaktadır [105]. Disk içine yerleştirilen katı malzemenin dielektrik sabiti, aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır [98].

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

Burada ϵ : Dielektrik sabiti, ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.854×10^{-12}), A : Numunenin alanı (m^2), C : Numunenin kapasitansı (F), d : Numunenin çapı (mm).

Dielektrik sabitine sıcaklığın etkisi, düşük sıcaklıklarda azdır. Yüksek sıcaklıklarda ise iyon hareketleri fazladır ve bundan dolayı sıcaklığın etkisi artar. Atomik kutuplanmanın görüldüğü malzemelerde sıcaklık ve frekansın etkisi çok önemlidir. Dielektrik sabiti, belli bir sıcaklıkta keskin olarak artar ve düşük frekanslarda artan sıcaklıkla daha hızlı artar. Böylelikle, dielektrik kayıpların ($\tan\delta$) piklerinin pozisyonu yüksek sıcaklıklara doğru kayacaktır ki, bu durumda dielektrik sabiti (ϵ)'de artan frekansla azalacaktır [103].

$$\epsilon^* = \epsilon' - \epsilon''$$

Burada ϵ^* : Kompleks dielektrik sabiti, ϵ' : Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı, ϵ'' : Kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmı (dielektrik kayıp) olarak ifade edilir. **Sanal kısım (kayıp faktör)** malzeme içinde ısıya dönüşerek harcanan enerjiyi, depolanmayan kayıp

akımı tanımlayan niceliktir. Dielektrik sabiti ise; gelen enerjinin dielektrikle etkileşimini yani dielektrikte depolanan enerjiyi gösterir [98,106]. **Dielektrik kayıplar**, polarizasyon türlerine bağlıdır ve sıcaklık ile artar. Alternatif bir voltaj uygulandığında, önemli miktarda ısınma olur. Açığa çıkan ısı, frekans ile artar. Bunun nedeni, uygulanan elektrik alanın değişen yönüne göre yönelecek olan dipollerin ve moleküllerin birbirine sürtünmeleridir. Bu sürtünme nedeni ile ısı açığa çıkar. Komşu moleküllerde olan sürtünmeler nedeni ile molekülün, elektrik alanın değişimini izlemesi gecikmeli olur [107].

1.5.2. Kondüktans

Kondüktans (G); elektrik akımının belirli bir elektrik elemanı üzerinden belirli bir yol boyunca ne kadar kolay, ne kadar iyi aktığının ölçüsüdür. SI birim sisteminde birimi Siemens'dir. Kondüktans mho olarak da ifade edilebilir çünkü kondüktans elektriksel resistansın tam tersidir ki resistansın birimi de ohm'dur [108]. İmpedans analizör cihazındaki G parametresi yardımıyla polimerlerin iletkenlik (σ) değerleri hesaplanmaktadır. " $\sigma = G \cdot d/A$ " ile tanımlanır ki burada G; kondüktans, d; kalınlık, A; örneğin alanı olarak bilinmektedir [109]. Frekans arttıkça kondüktans değerinde artma meydana gelir [110].

1.5.3. Susseptans

Susseptans (B); bir devreden geçen akımın iletme kapasitesinin nasıl değiştiğinin bir ölçüsüdür [111]. Başka bir tanıma göre susseptans; akım ve gerilim dalgalanması ile oluşan, devre veya sistemde depo edilen enerjiyi ifade eder [112]. Susseptansın birimi Siemens'tir. Çok telli iletişim kablolarında önemli bir role sahiptir ve ölçümünün temeli paralel kapasitansa (C_p) dayanır. Susseptans değerleri, artan frekans ve sıcaklık ile daha büyümektedir [110,113].

1.5.4. Empedans

Empedans (ZI); iç direnç, alternatif akım direnci), bir sisteme gerilim uygulandığında; devrenin akıma geçiş için sunduğu direncin ölçüsüdür [114]. Bu değer, meteryallerin alternatif elektrik akım uyarana tepkisinden ortaya doğar. Empedans

analizi, elektriksel malzemelerin toplam iletkenliğinin çeşitli katkılarını belirlemek için basit bir yöntem sağlar. Empedans genellikle $Z = R + jX$ eşitliği ile verilir. Burada R; resistans, X ise reaktans terimlerini ifade eder. Resistans ve empedans artan frekans ile azalan değerler gösterirler [102]. Empedans birimi “ohm” dur ve Z ile gösterilir. Kabuk iletkeninin sınırlı iletkenliğinin sonucu olarak, topraklama döngüsü içinde toprak empedansı oluşur. Farklı cihazlar topraklama empedans bağlantısı nedeniyle elektromanyetik girişime neden olabilirler. Empedans (IZI) ölçümü kompleks malzemelerde bu sürecin yük taşınması karakterize ve gerçekleştirmek için güçlü tekniklerden biridir [113].

1.6. Polimerlerin İletkenliği

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan polimerlerdir. Genel olarak iletkenlik; elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Buna göre elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler [115]. Polimerlerin iletken özellik gösterebilmeleri için; polimer örgüsünde zincir boyunca elektronların taşınmasına olanak verecek uygun yerler olmalıdır. Bu durumu polimerin konjuge yapısı sağlar. Yani iletken polimerlerin ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunur[116]. Polikonjuge polimerler normalde yalıtıcıdır ve yükseltgen veya indirgen madde ile muamele edilip tuzları hazırlandığında, iletken polimerler elde edilir. Ve bu iletkenlik metallerle yarışacak düzeyde olur. Polikonjuge polimerlerinin iletkenliği $1,0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ile $1,0 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ aralığında değişebilir [115]. Konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, akımın; dış atmosfere, zamana, sıcaklığa ve potansiyele bağlı bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Elektriksel iletkenlik, sıcaklıkla üstel olarak değişimin gözlendiği aşağıdaki Arrhenius eşitliğinde verilir [110].

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad \text{veya} \quad \sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

Buradan aktivasyon enerjisini de bulmak mümkündür. Bu eşitlikte, σ : İletkenlik (S cm⁻¹), σ_0 : Sabit, E_a : Aktifleşme enerjisidir ve bu enerjideki değişiklikler polimerlerde camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir. k : Boltzman sabiti, T : Mutlak sıcaklıktır [110,115].

İletken polimerlerin hazırlanmasında “*doping*” işlemini şöyle tanımlayabiliriz. İletken polimerler hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirmek veya yükseltmek işlemi olarak tanımlanabilir [117]. İletken polimerin iletken band yapısı elektron uyarılmasına, ekleme ve çıkarılmasına izin verir.

Doping yoluyla iletkenliğin sağlanabilmesi iki yolla gerçekleşebilir: Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye yönelik doplama ise p-türü doping, indirgenme ile elde edilen işleme n-türü doping olarak isimlendirilir. Doping işlemi sırasında doping moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez. Yalnızca doping molekülleri elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar. Dopantlar, güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar polimerik dopantlar, nötral moleküller, kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, organik dopantlar olabilirler [118]. Dopantlar, iletken polimere genelde sentezi sırasında eklenirler. Ancak sonradan elektrokimyasal veya kimyasal yollarla da eklenebilirler. Bir çok polimer için, iletkenlik belirli doplama aralıkları boyunca doplama ile artar. Yapılan çalışmalarda uygulanan dar bir potansiyel aralığında iletkenliğin doplama ile büyük bir artış gösterdiği rapor edilmiştir [116].

2. METERYAL ve METOT

2.1. Kullanılan Araç ve Cihazlar

- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (silikon veya motor yağı) ve termostat
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 ve Nüve Ev 018 model vakumlu etüv
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi
- ^1H -NMR spektrumlarının alınması için AVENCE III Bruker marka 400 MHz ^1H ve 100 MHz ^{13}C -NMR spektroskopisi
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 series, Gel Permeation Chromatography (GPC) cihazı
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 termobalans
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- Adsorpsiyon çalışması için Isolde marka Cleo performans 40W-R UV lambası
- Cam malzeme olarak; polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, damlalık, süzgeç kağıdı, ayırma hunisi, reaksiyon balonu
- Molekül çizimleri ve adlandırmalar için Chem Sketch çizim programı

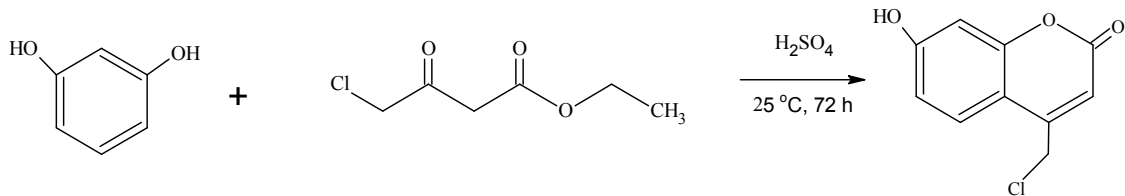
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- **Kurutucular:** Susuz magnezyum sülfat (MgSO_4), difosforpentaoksit (P_2O_5)
- **İnert gaz:** Argon gazı
- **Çöktürücüler:** Etil Alkol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), n-hekzan (C_6H_{14}), dietil eter ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$).
- **Reaktifler:** Rezorsinol, etil-4-kloroasetoasetat, metakriloilklorür, klorasetilklorür
- **Çözücüler:** 1,4-dioksan, tetrahidrofuran, diklormetan, aseton, NMR spektrumları için döteryumlanmış kloroform (CDCl_3) ve dimetil sülfoksit ($\text{D}_6\text{-DMSO}$)
- **Katalist sistem:** 2,2'-bipiridin, CuBr
- **Başlatıcı:** Azobisisobutironitril (CHCl_3 'de çözülüp, metil alkolde kristallendirildi).
- **Monomerler:** Metilmetakrilat, etilmetakrilat, n-bütilmetakrilat, t-bütilmetakrilat, benzilmetakrilat, ϵ -kaprolakton, akrilonitril, stiren (bütün monomerler Merck olup %5'lik NaOH çözeltisi ile yıkanıp vakum altında damıtılarak kullanıldı).

2.3. Deneysel Kısım

2.3.1. 4-Klormetil-2-Oxo-7-Hidroksi-2H-kromen-2-one'in Sentezi

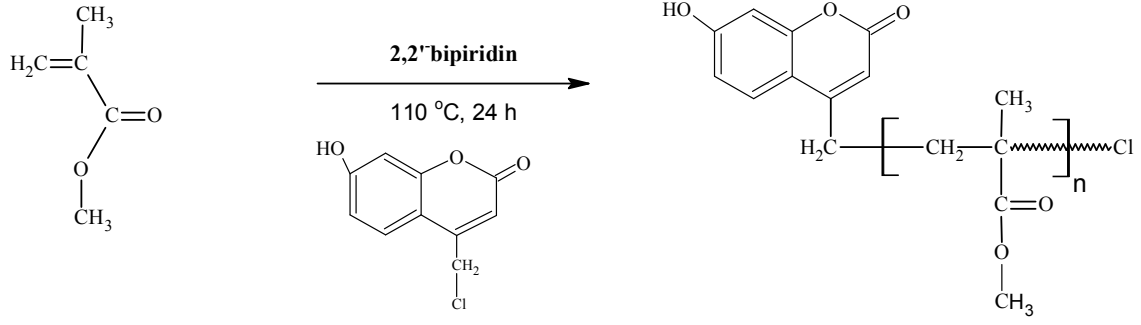
250 mL'lik üç ağızlı bir reaksiyon balonuna 1,3-dihidroksi benzen (rezorsinol) (0.06 mol), etil-4-kloroasetoasetat (0.06 mol) ve (20 mL) H₂SO₄ konulup, oda sıcaklığında geri soğutucu altında 72 saat karıştırıldı. Daha sonra oluşan turuncu renkli maddeyi alkolde çözülerek, soğuk suda çöktürüldü. Çöken madde 2:1 oranında aseton-alkol karışımında kristallendirildi [119]. Vakum altında 45°C'de 48 saat kurutuldu. Bu bileşik, ATRP polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldı. Reaksiyon şeması **Şekil 2.1.**'de gösterildi.



Şekil 2.1. 4-Klormetil-2-oxo-7-hidroksi-2H-kromen-2-one'nin sentez reaksiyonu

2.3.2. 7-Hidroksi Kumarin Uç Gruplu P(MMA)'ın Hazırlanması (I)

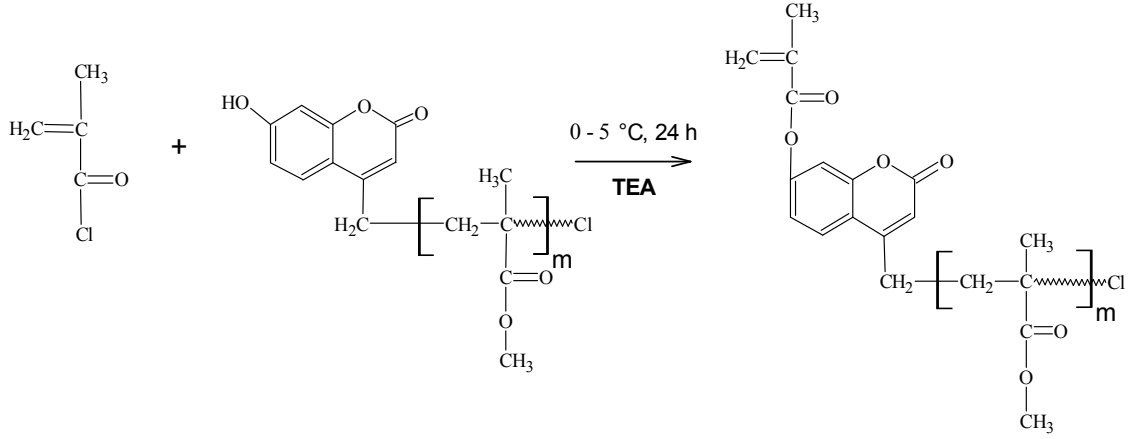
Kumarin uç gruplu PMMA sentezlemek için; başlatıcı: CuBr; bipiridin; monomer oranları (molca) sırasıyla 1:1:2:100 olarak alındı. Polimerizasyon tüpüne katalist sistem CuBr (0,0006 mol) ve 2,2'-bipiridin (0,0012 mmol) konulduktan sonra argon gazından geçirilip kompleks oluşturuldu. Daha sonra 4-klormetil-2-Oxo-7-hidroksi-2H-kromen-2-one 0,12 gr (0,0006 mol) başlatıcısı konulup 4 mL kuru THF de çözüldü. Oluşturulan karışım üzerine 2 gr (0,02 mol) metilmetakrilat monomeri ilave edilerek tekrar argon gazıyla 10 dakika geçirildi. Tüpün ağzı kapatılıp 110 °C'ye ayarlı yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyon başlatıldı. 24 saat sonunda, polimer diklormetanda çözülüp, 3-4 damla seyreltik HCl çözeltisi içeren etil alkolde çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla, aynı şekilde iki kez tekrarlanan çöktürme işlemiyle elde edilen polimer, vakum altında 45°C'de 24 saat kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve DSC teknikleriyle karakterize edildi. Polimer oluşum reaksiyonu **Şekil 2.2**'de gösterildi.



Şekil 2.2. 7-Hidroksi kumarin uç gruplu P(MMA)’ın sentez reaksiyonu

2.3.3. (I)’ den Metilmetakrilat Makromonomer Sentezi

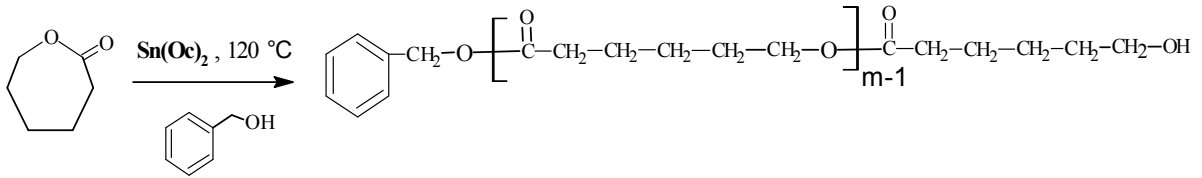
Metilmetakrilat makromonomerinin sentezi, kumarin uçlu PMMA’daki kumarin grubu üzerinde olan hidroksil grubunun, metakriloil klorür ile kontrollü esterleşme reaksiyonundan gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla tek ağızlı 250 mL’lik bir reaksiyon balonuna, 4 gr (0,0008 mol) (**I**), 50 mL kuru CH_2Cl_2 ‘de çözülüp, buz banyosu içinde, 0-5 °C sıcaklık aralığı sağlanıncaya kadar bir süre karıştırıldı. Buz banyosu içinde karıştırılmaya devam eden polimerin üstüne molce 1:5 oranında trietilamin (TEA) ve metakriloil klorür damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan trietil amonyum klorür tuzu süzülerek ortamdaki ayrıldı ve CH_2Cl_2 çözücüsünün fazlası evaporatör yardımıyla çözelti ortamından uzaklaştırıldı. Elde edilen viskoz madde CH_2Cl_2 ’ de seyreltilerek etil alkol içine çöktürüldü. Makromonomer, vakum altında 35 °C’de 24 saat kurutuldu. Yapısı FT-IR, ^1H -NMR, DSC, TGA, GPC ile karakterize edildi. Sentezlenen makromonomer tarak tipi kopolimer sentezinde kullanıldı. Makromonomerin reaksiyonun oluşum şeması **Şekil 2.3**’ de gösterildi.



Şekil 2.3. Metilmetakrilat makromonomerinin sentez reaksiyonu

2.3.4. ϵ -Kapolakton' nun Halka Açılma Reaksiyonu ile Polimerleşmesi

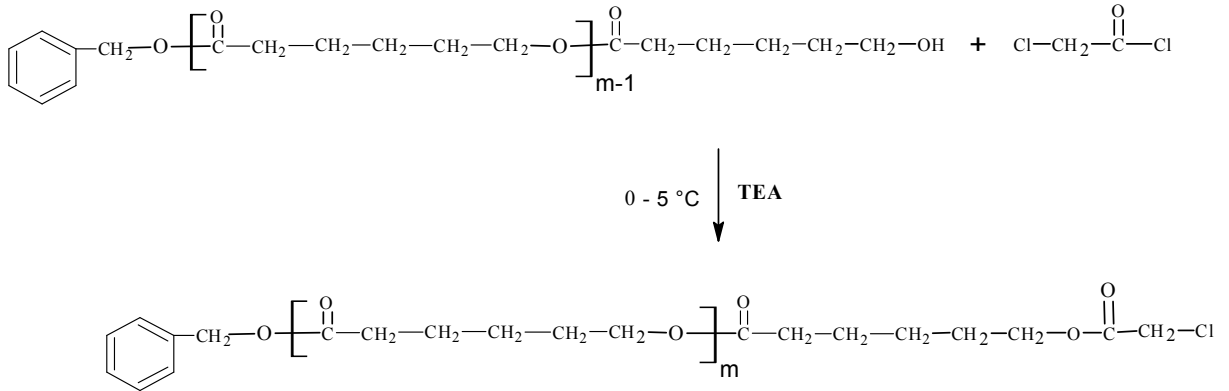
ϵ -Kapolakton monomerinin homopolimerini sentezlemek için, tek ağızlı 250 mL'lik bir reaksiyon balonuna, 10 gr (0,08 mol) ϵ - kapolakton monomeri ile, molce %1' i kadar benzil alkol 0,08 gr (0,008 mol) bileşiği konuldu. $\text{Sn}(\text{Oc})_2$ yaklaşık 2 damla alınıp diklormetanda seyreltilerek karışımın içine damlatıldı. Önceden 120 °C' ye ayarlı yağ banyosuna konularak polimerleştirildi [120]. 48 Saat süren polimerizasyon sonunda viskoz haldeki sıvı, diklormetan ile seyreltilerek n-hekzanda çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla, aynı çözücü ve çöktürücü kullanılarak bu işlem iki kez tekrarlandı. Elde edilen beyaz renkli polimer, vakum altında 45 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu ve yapısı FT-IR, ^1H -NMR, DSC, TGA, GPC ile karakterize edildi. Polimerin oluşum reaksiyonu **Şekil 2.4.**' deki gibidir.



Şekil 2.4. ϵ -Kapolakton' nun polimerleşme reaksiyonu

2.3.5. Poli(ε-kaprolakton)' dan Makrobaşlatıcı Sentezi

Poli(ε-kaprolakton)'nun klorasetil klorür ile gerçekleştirdiği esterleşme reaksiyonundan makrobaşlatıcı hazırlandı. Bu reaksiyon için, tek ağızlı reaksiyon balonuna 4 gr (0,001 mol) ε-kaprolakton'nun homopolimeri, 80 mL kuru CH₂Cl₂' de oda sıcaklığında karıştırılarak çözülmesi sağlandı. Oluşan çözelti 0-5 °C' deki su-buz banyosu ortamına konularak, 1-2 damla TEA, ve %5 daha fazlası klor asetil klorür damlatma hunisi ile yavaş yavaş eklenerek, oda sıcaklığında 24 saat devam ettirildi. Oluşan trietil amonyum klorür tuzu süzülerek ortamdan ayrıldı ve CH₂Cl₂ çözücüsünün fazlası evaporatör yardımıyla çözelti ortamından uzaklaştırıldı. Elde edilen viskoz madde n-hekzanda içinde çöktürüldü. Bu işlem 2 kez tekrarlanarak, tuzu tamamen uzaklaştırmak için saf su ile yıkandı. Makrobaşlatıcı, vakum altında 35 °C'de 48 saat kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR, DSC, TGA, GPC ile karakterize edildi. Reaksiyon şeması **Şekil 2.5**'de gösterildi.

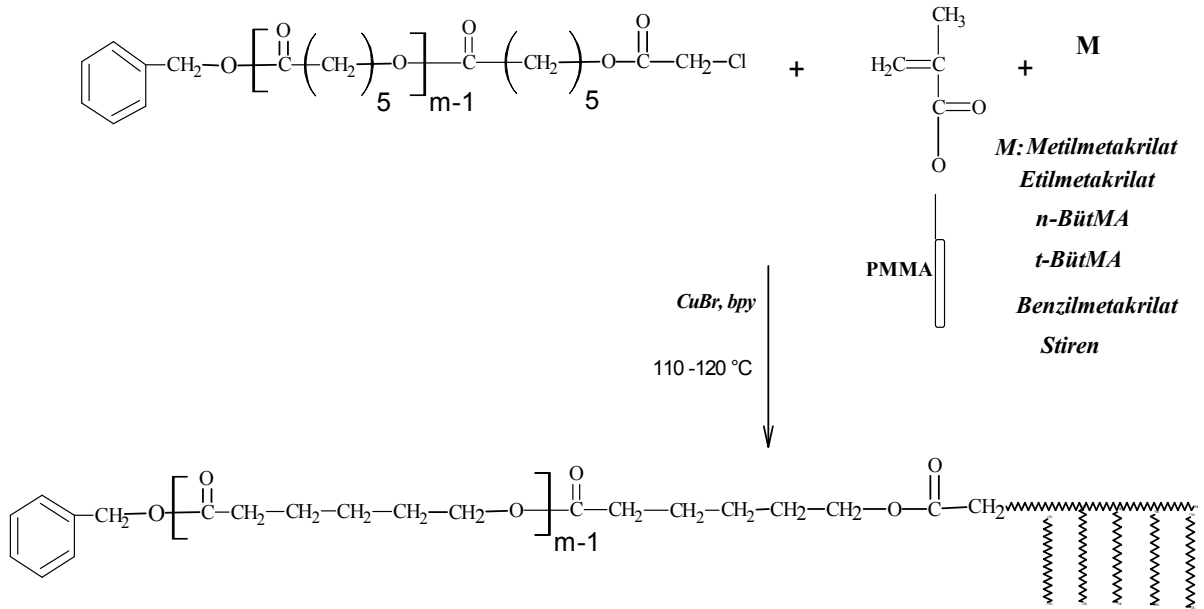


Şekil 2.5. ε-CL makrobaşlatıcısı sentez reaksiyonu

2.3.6. ATRP Metodu ile Tarak Tipi Kopolimerlerin Sentezi

Bir seri tarak tipi kopolimer hazırlamak için, aşağıdaki genel proses takip edildi. Kopolimerizasyonlarda makrobaşlatıcı : CuBr : bipyridin : monomer : oranları molce 1 : 1 : 2 : 100 olarak alındı. Hazırlanan makromonomer ise uygun oranlarda alındı. Numune sayısına göre alınan etiketlenmiş polimerizasyon tüplerine ilk önce katalist sistem

oluşturmak için CuBr ve 2,2'-bipridin konuldu. Karışım argon gazından geçirildi. Daha sonra tüplerin içine sırasıyla makromonomer ve makrobaşılatıcı THF' de çözülerek eklendi. Oluşturulan karışım üzerine en son, gerekli oranlardaki metakrilat monomeri ilave edilerek argon gazından 10 dakika geçirildi. Tüplerin ağızları kapatıldıktan sonra önceden gerekli sıcaklığa ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak kopolimerizasyon başlatıldı. Gereken süre tamamlandıktan sonra kopolimerizasyon sonlandırıldı. Viskoz haldeki polimerler diklormetanda çözülerek, 2-3 damla seyreltik HCl çözeltisi içeren etil alkolde veya n-hekzanda çöktürüldü. Safılaştırma amacıyla, aynı şekilde iki kez tekrarlanan çöktürme işlemiyle elde edilen kopolimerler, vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutuldu. Kopolimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve DSC, TGA ve GPC teknikleriyle karakterize edildi. Kopolimerlerin % bileşimleri ¹H-NMR spektrumuyla hesaplandı.

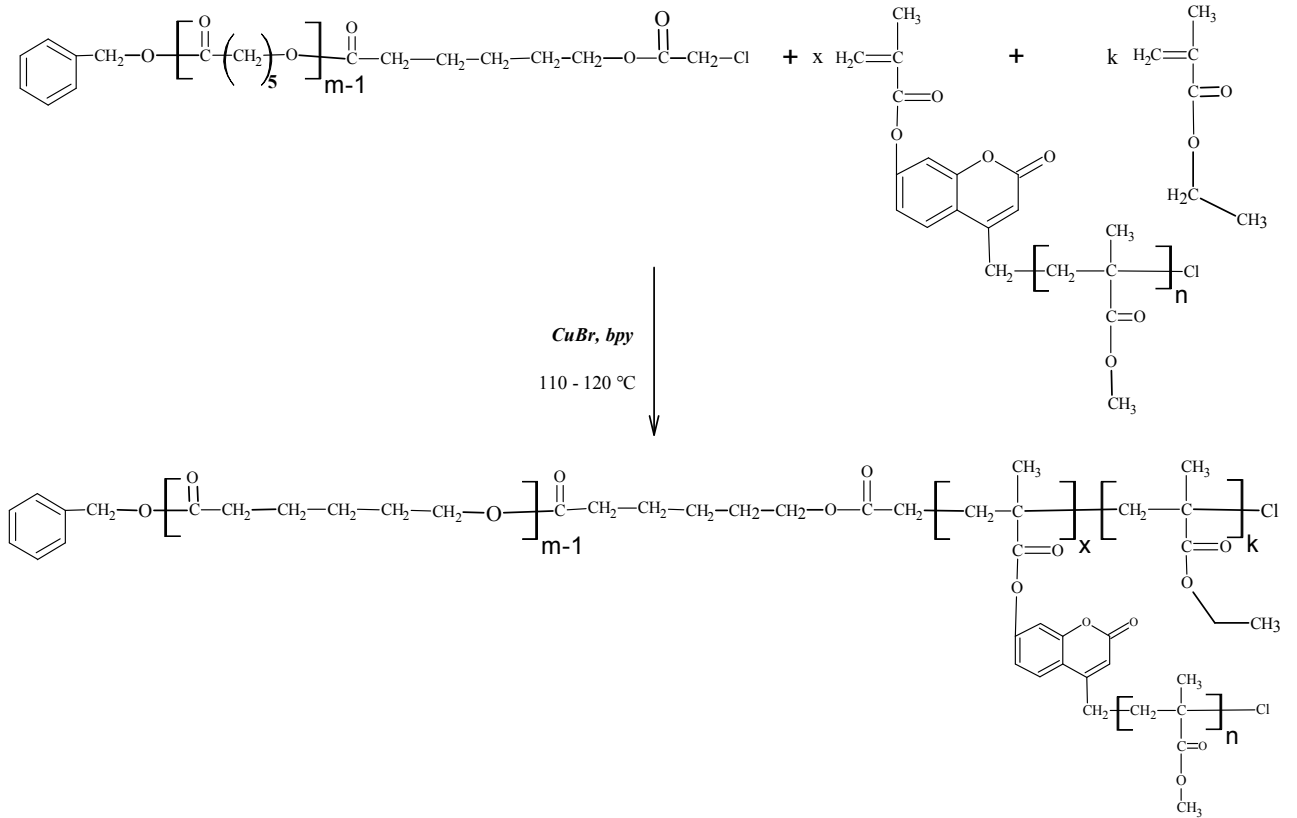


Şekil 2.6. ATRP metodu ile tarak tipi kopolimer sentez reaksiyonunun genel gösterimi

2.3.6.1. ε-CL Makrobaşılatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri ve Etil Metakrilat Serisinin Tarak Kopolimerizasyonu

Bu kopolimerlerin ATRP şartlarına göre hazırlanması 2.3.6' da açıklanan genel prosedüre göre yapıldı. Bu seride EMA miktarları değiştirilerek tarak polimer sentezi

gerçekleştirildi. Bu polimerizasyon sonucu farklı yüzde bileşimlerinde kopolimer serisi hazırlandı. ATRP için gerekli olan reaksiyon şartlar ve reaktifler **Tablo 2.1**' de özetlendi. Kopolimerlerin sentez reaksiyonu **Şekil 2.7**' de gösterildi. Blok-kopolimerlerin karakterizasyonuna ait şekil ve veriler **Bulgular** bölümünde verildi.



Şekil 2.7. P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA)] tarak tipi kopolimerlerinin sentez reaksiyonu

Tablo 2.1. P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA)] tarak tipi kopolimerlerin polimerizasyon şartları

EMA (g)				Makromonomer (g)	Makrobaşılatıcı (g)	CuBr (g)	Ligand (g)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Çöktürücü
0,1	0,25	0,5	1	0,2	0,15	0,006	0,012	24	110	Etil alkol

2.3.6.2. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri ve Etilmetakrilatın ATRP ile Kinetiğinin İncelenmesi

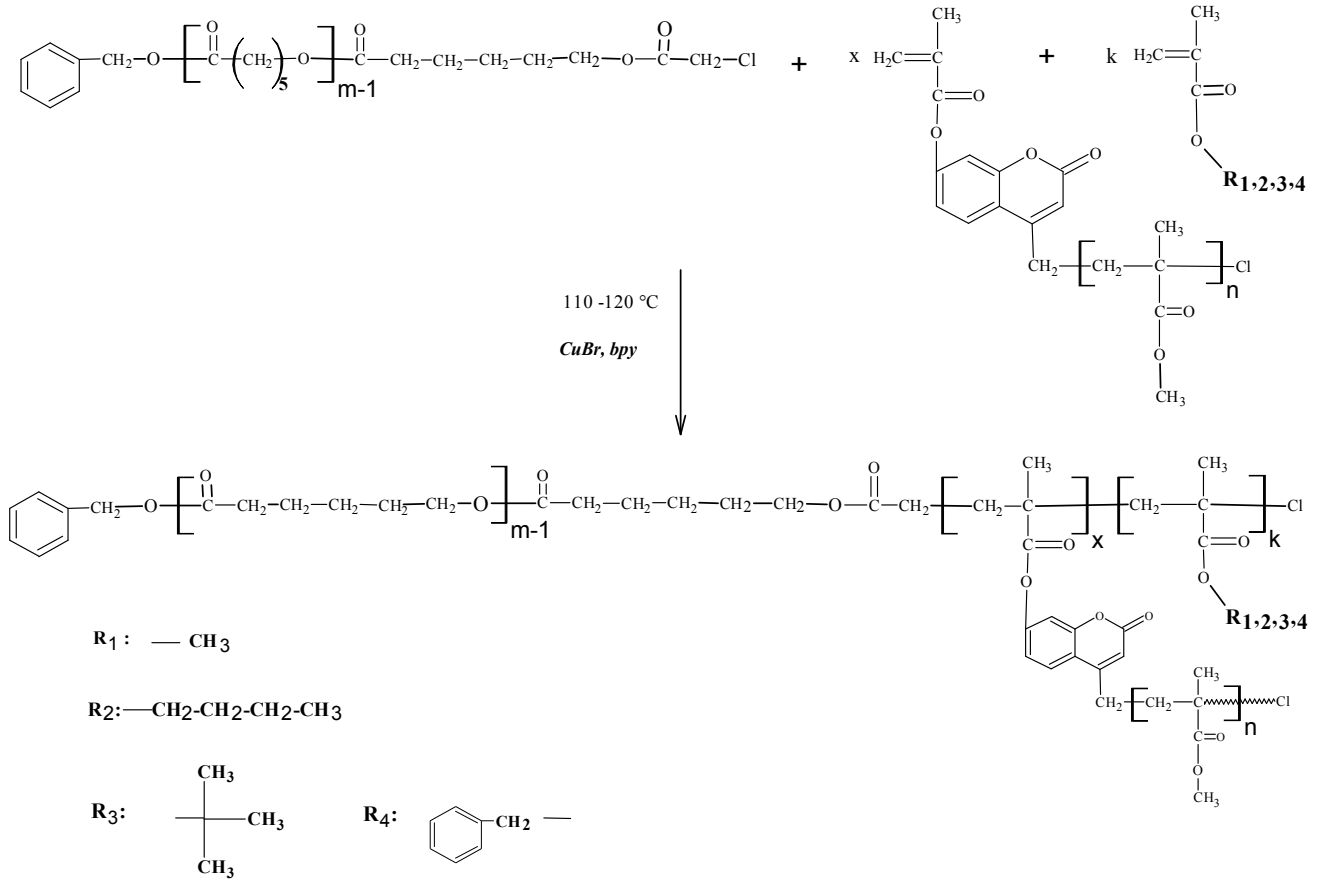
Bu seride EMA' ın zamana bağılı olarak kopolimer serisi hazırlandı. Polimerizasyon 2.3.6' da anlatılan prosedüre göre yapıldı. **Tablo 2.2'** de polimerizasyon şartları ve kullanılan reaktifler verilmiştir. Kopolimerlerin % bileşimleri ^1H -NMR spektrumuna göre hesaplandı ve % dönüşüm–zaman grafiğı çizildi. Sonuçlar **Bulgular** bölümünde verildi. Kopolimerlerin sentez reaksiyonu **Şekil 2.7'** de verilen reaktif ve ürünün aynısı olmakla beraber sadece polimerizasyon süreleri farklıdır.

Tablo 2.2. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] tarak tipi kopolimerlerin polimerizasyon şartları

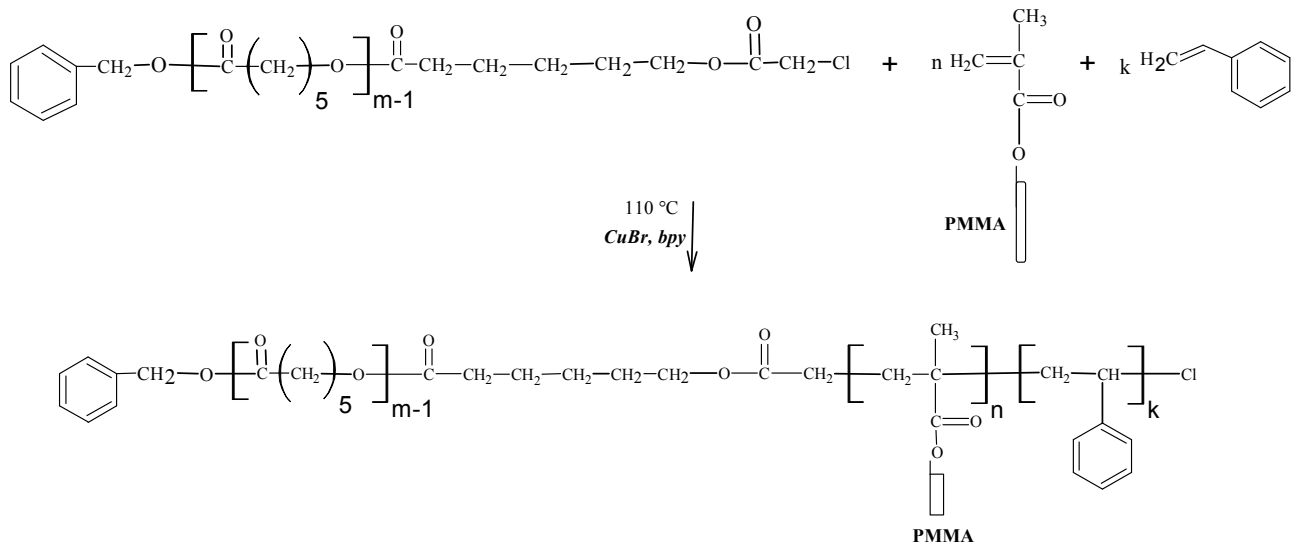
Süre(saat)				Makromonomer (g)	Makrobaşlatıcı (g)	EMA (g)	Ligand (g)	CuBr (g)	Sıcaklık (°C)	Çöktürücü
3	6	12	24	0,2	0,15	0,15	0,012	0,006	110	n-hekzan

2.3.6.3. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Makromonomer ve Farklı Monomerler ile Tarak Tipi Kopolimer Sentezi

Bütün tarak tipi kopolimerler 2.3.6' da anlatılan prosedüre uygun biçimde yapıldı. Bu seride, MMA, n-BütMA, t-BütMA, BMA, ve stiren monomerleri kullanıldı. ATRP için polimerizasyon şartları **Tablo 2.3.** 'de verildi. Polimerizasyon reaksiyonları **Şekil 2.8-2.9'**da gösterildi. Blok-kopolimerlerin karakterizasyonuna ait şekil ve veriler **Bulgular** bölümünde verildi.



Şekil 2.8. P[ε-CL-b-(MMA-comb-MMA)], P[ε-CL-b-(MMA-comb-nBütMA)], P[ε-CL-b-(MMA-comb-tBütMA)], P[ε-CL-b-(MMA-comb-BMA)]'ın sentez reaksiyonu



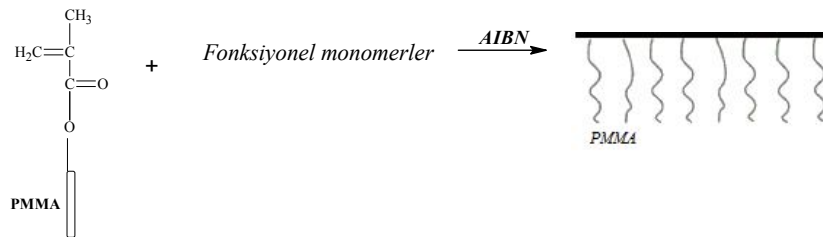
Şekil 2.9. P[ε-CL-b-(MMA-comb-St)] tarak tipi kopolimerinin sentez reaksiyonu

Tablo 2.3. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-MMA)], P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-t-BütMA)], P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-nBütMA)], P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA)], P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-St)] kopolimerlerinin ATRP reaksiyon şartları

<i>Monomer</i> (g)	<i>Makromonomer</i> (g)	<i>Makrobaşılatıcı</i> (g)	<i>CuBr</i> (g)	<i>Ligand</i> (g)	<i>Süre</i> (saat)	<i>Sıcaklık</i> (°C)	<i>Çöktürücü</i>
<i>BMA</i> (0,15)	0,2	0,15	0,006	0,012	72	110	n-hekzan
<i>t-BütMA</i> (1,3)	0,2	0,15	0,013	0,03	48	120	n-hekzan
<i>n-BütMA</i> (0,42)	0,2	0,15	0,006	0,012	24	110	Etil alkol
<i>MMA</i> (0,3)	0,2	0,15	0,006	0,012	28	120	Etil alkol
<i>Stiren</i> (0,31)	0,2	0,15	0,006	0,012	24	110	Etil alkol

2.3.7. Serbest Radikalik Polimerizasyon Metodu ile Tarak Tipi Kopolimerlerin Sentezi

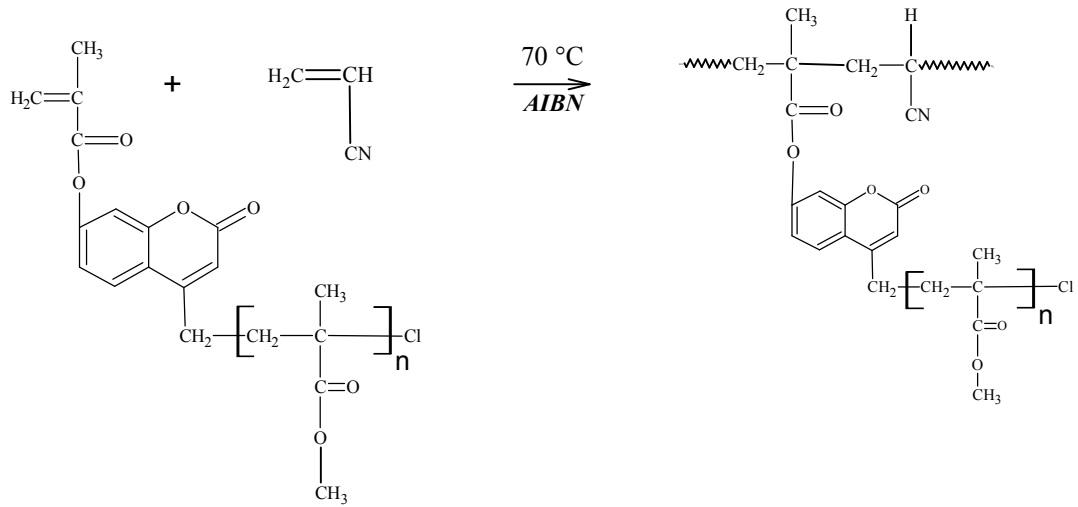
Kapaklı polimerizasyon tüplerinin içlerine sırasıyla metilmetakrilat makromonomeri ve ticari monomerler 1,4-dioksanda çözüldü. Başlatıcı olarak molce %1 oranında AIBN eklendi. Karışım argon gazından geçirilerek, önceden ayarlanmış 60°C-70°C sıcaklığındaki yağ banyosuna daldırılarak gerekli sürelerde polimerleşmeleri sağlandı. Polimerizasyon sonlandırıldıktan sonra diklormetan çözüsü ile seyreltilen viskoz madde, etil alkol veya soğuk n-hekzanda çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla bu işlem iki kez tekrarlandı. Sentezlenen tarak tipi polimerler 45°C’ de 24 saat vakum altında kurutuldu. Kopolimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve DSC, TGA ve GPC teknikleriyle karakterize edildi. Kopolimerlerin % bileşimleri ¹H-NMR spektrumuyla hesaplandı.



Şekil 2.10. Serbest radikalik polimerizasyon ile tarak tipi kopolimer sentezi

2.3.7.1. Metilmetakrilat Makromonomeri ve Akrilonitril ile Tarak Tipi Kopolimer Sentezi

Makromonomer ve akrilonitril monomeri molce 1:5, 1:20, 1:50, 1:70 ve 1: 100 oranlarda alınarak kopolimer serisi yapıldı. Polimerizasyon 2.3.7.' de açıklanan yöntemle yapıldı. Bütün kopolimerler etil alkol ortamında çöktürüldü. Gerekli şartlar **Tablo 2.4.** de verildi. Polimerizasyon reaksiyonu **Şekil 2.11'**de verildi. ($M_{n\text{makromonomer}} = 6200$ g/mol)



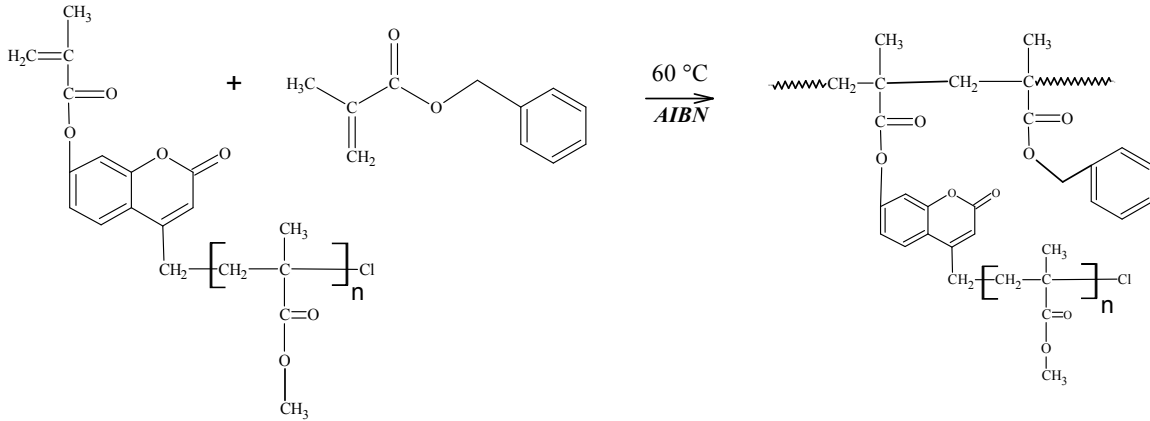
Şekil 2.11. P(MMA-comb-AN) tarak tipi kopolimerinin sentez reaksiyonu

Tablo 2.4. P(MMA-comb-AN) tarak tipi polimerinin random polimerizasyon şartları

<i>MMA : AN</i> (mol)	<i>Makromonomer</i> (g)	<i>Akrilonitril</i> (g)	<i>AIBN</i> (g)	<i>Süre</i> (saat)	<i>Sıcaklık</i> (°C)
1:5	0,5	0,02	0,0005	96	70
1:20	0,5	0,09	0,0006	96	70
1:50	0,5	0,2	0,007	96	70
1:70	0,5	0,3	0,0085	96	70
1:100	0,5	0,4	0,009	96	70

2.3.7.2. Metilmetakrilat Makromonomeri ve Benzilmetakrilat ile Tarak Tipi Kopolimer Sentezi

Polimerizasyon 2.3.7.' de açıklanan yönteme göre yapıldı. Kopolimer serisi, farklı oranlarda alınan benzilmetakrilat ve makromonomerin SRP sonucu sentezlendi. Polimerizasyon şartları aşağıda **Tablo 2.5'** de özetlendi. Polimerizasyon reaksiyonu **şekil 2.12'**de gösterilmiştir.



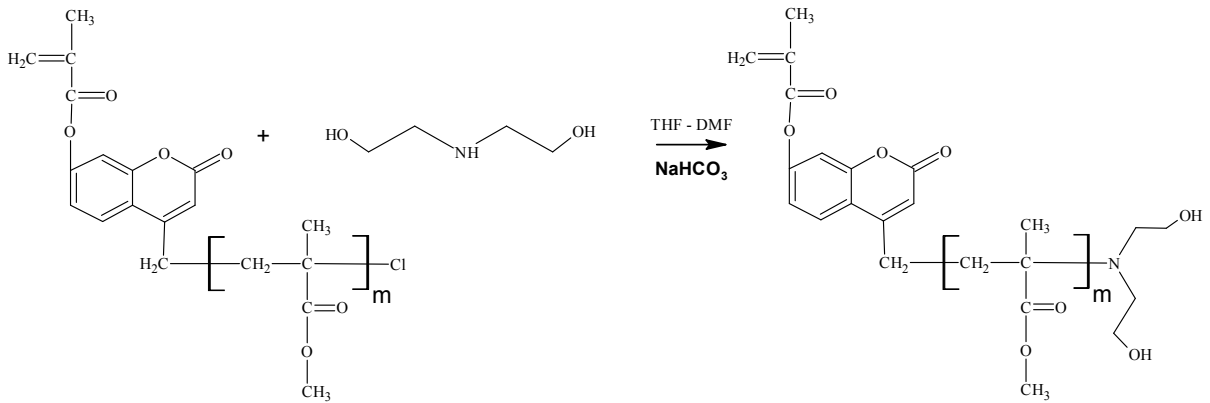
şekil 2.12. P(MMA-comb-BMA) tarak tipi kopolimerinin sentez reaksiyonu

Tablo 2.5. P(MMA-comb-BMA) tarak tipi polimerinin random polimerizasyon şartları

Makromonomer (g)	BMA (g)	AIBN (g)	Süre (saat)	Sıcaklık (�C)	��kt�r�c�
0,58	0,05	0,006	96	60	n-hekzan
0,5	0,13	0,006	96	60	
0,43	0,2	0,006	96	60	
0,31	0,31	0,006	96	60	
0,15	0,45	0,006	96	60	

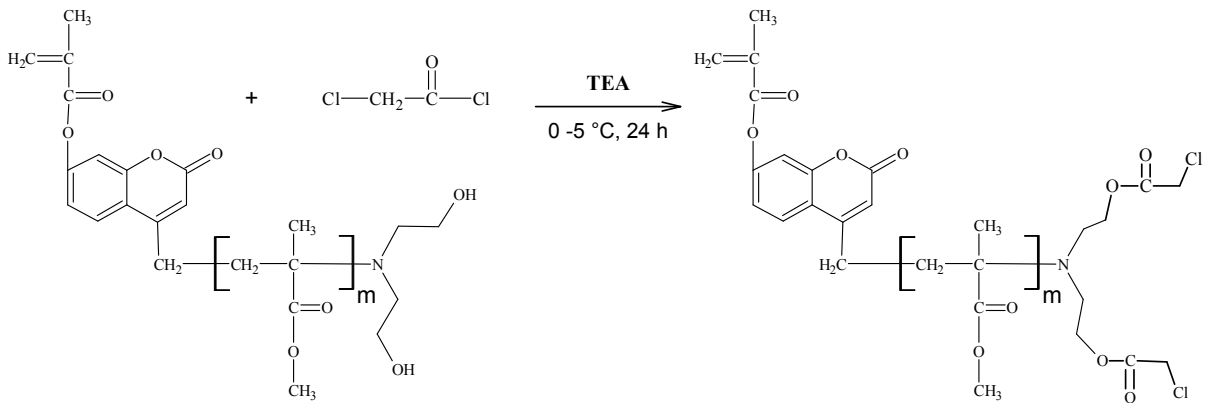
2.3.8. Metilmetakrilat Makromonomeri'nin Dietanolamin ile Modifikasyonu

Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna 1,5 gr makromonomer (0,0004 mol), THF (2 ml) ve DMF (4 ml) ile çözüldü. Üzerine dietanolamin 4 gr (0,0374 mol) ilave edildi. Karışımlar geri soğutucu altında 90°C'de 28 saat karıştırıldı. Elde edilen ürünler alkolde çöktürülerek temizlendi ve vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutuldu. Hazırlanan polimer FT-IR, ¹H-NMR, DSC ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin dietanolaminle modifikasyon reaksiyonu **Şekil 2.13'** deki gibidir.



Şekil 2.13. Metilmetakrilat makromonomerinin dietanolaminle modifikasyon reaksiyonu

Polimerin modifiye olup olmadığını kesin olarak anlayabilmek için 0,2 gr polimer klorasetil klorür ile esterleşme reaksiyonu yapıldı. Reaksiyon **Şekil 2.14.**'de gösterilmiştir.



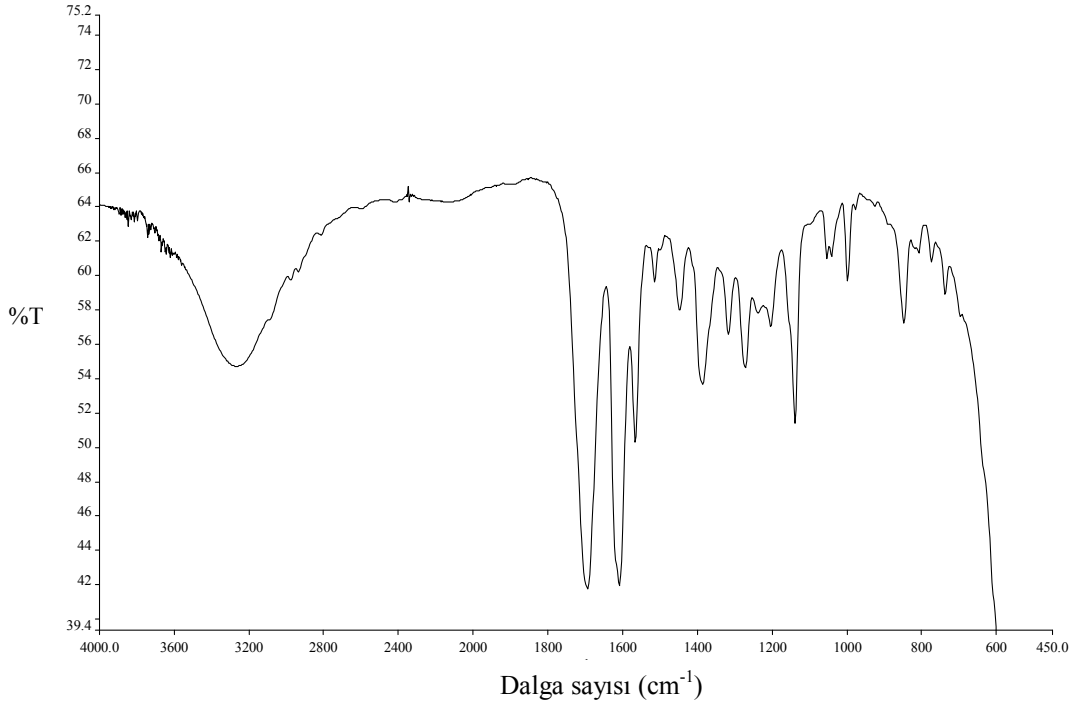
Şekil 2.14. Modifiye makromonomerin esterleşme reaksiyonu

3. BULGULAR

Çalışmada sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu; IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analiz yöntemleri ile yapıldı. IR spektrumları için PERKIN ELMER FT-IR Spektrometresi kullanıldı. Polimerlerin IR spektrumları NaCl penceresi üzerine CH_2Cl_2 ile film oluşturularak, katı numunelerin IR spektrumları ise KBr disk ile alındı. ^1H spektrumlarını almak için, BRUKER 400 MHz spektrometresi kullanıldı NMR çözücülerini olarak, DMSO-d_6 ve CDCl_3 çözücülerini kullanıldı. IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde alındı. Polimerlerin yapıları gösterilerek, spektrumların değerlendirilmesi tablolar halinde verildi.

3.1. 4-Klormetil-2-oxo-7-hidroksi-2H-kromen-2-one' in Karakterizasyonu

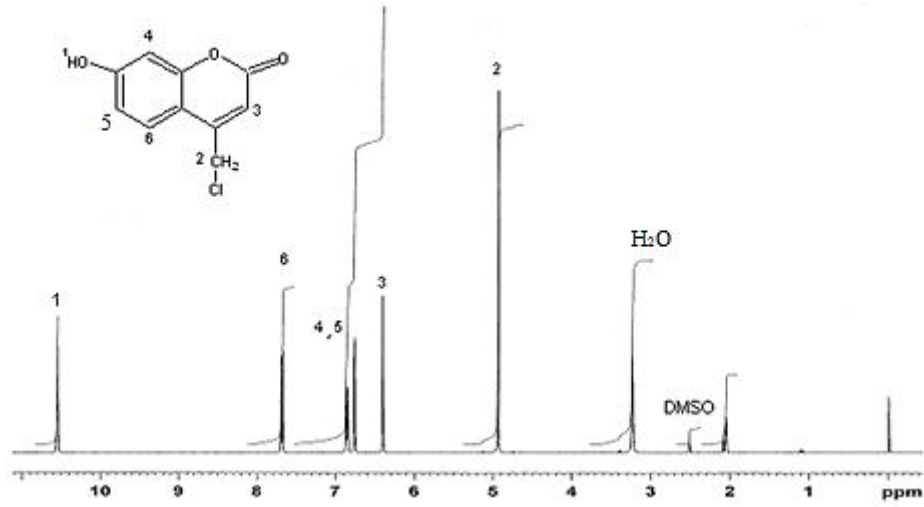
ATRP başlatıcısı olarak kullanılan bileşiğin IR spektrumu; *Şekil 3.1* ve değerlendirmesi *Tablo 3.1*'de; ^1H -NMR spektrumu; *Şekil 3.2* ve değerlendirmesi *Tablo 3.2*'de verildi.



Şekil 3.1. 4-Klormetil-2-oxo-7-hidroksi-2H-kromen-2-one'nin IR spektrumu

Tablo 3.1. 4-Klormetil-2-oxo-7-hidroksi-2H-kromen-2-one'nın IR spektrum sonuçları

IR Sonuçları	
<i>Dalga Sayısı (cm⁻¹)</i>	<i>Titreşim Türü</i>
3248	–OH gerilmesi
3085 - 3010	Aromatik C-H gerilme titreşimi
1684	Kumarindeki –OC=O gerilmesi
1608 - 1564	Aromatik C=C çift bağ gerilme titreşimi
1448-1318	Alifatik –CH ₂ için C-H düzlem içi eğilme titreşimi
1136	C-O asimetrik gerilme
780	–C-Cl gerilmesi



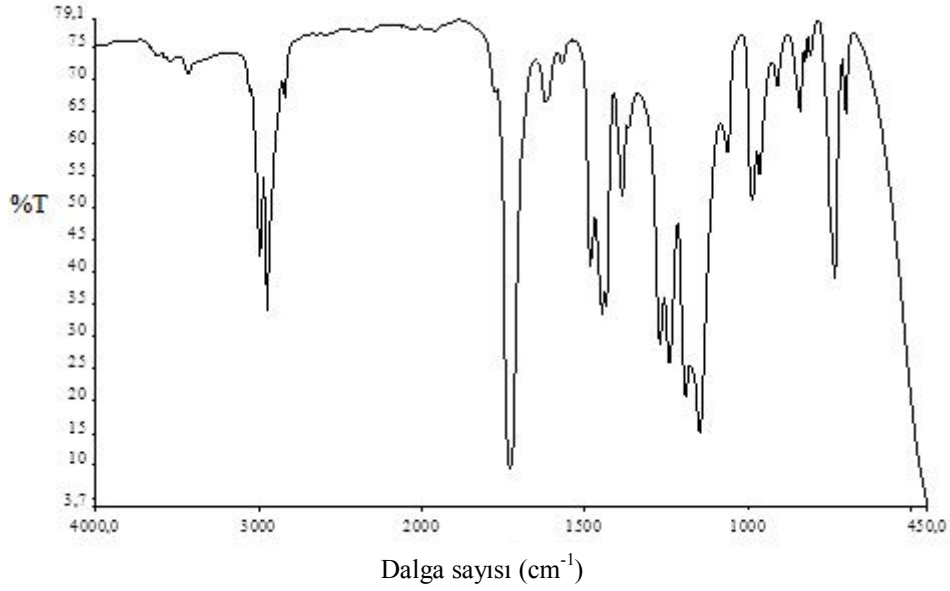
Şekil 3.2. 4-Klormetil-2-oxo-7-hidroksi-2H-kromen-2-one'nın ¹H-NMR spektrumu

Tablo 3.2. 4-Klormetil-2-oxo-7-hidroksi-2H-kromen-2-one'nın ¹H-NMR spektrum sonuçları

¹ H-NMR	
<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Proton Türü</i>
10,5	–OH
7,96-6,40	Aromatik halka protonları
4,93	–CH ₂ Cl protonları

3.2. 7-Hidroksi Kumarin Uç Gruplu PMMA'ın Karakterizasyonu

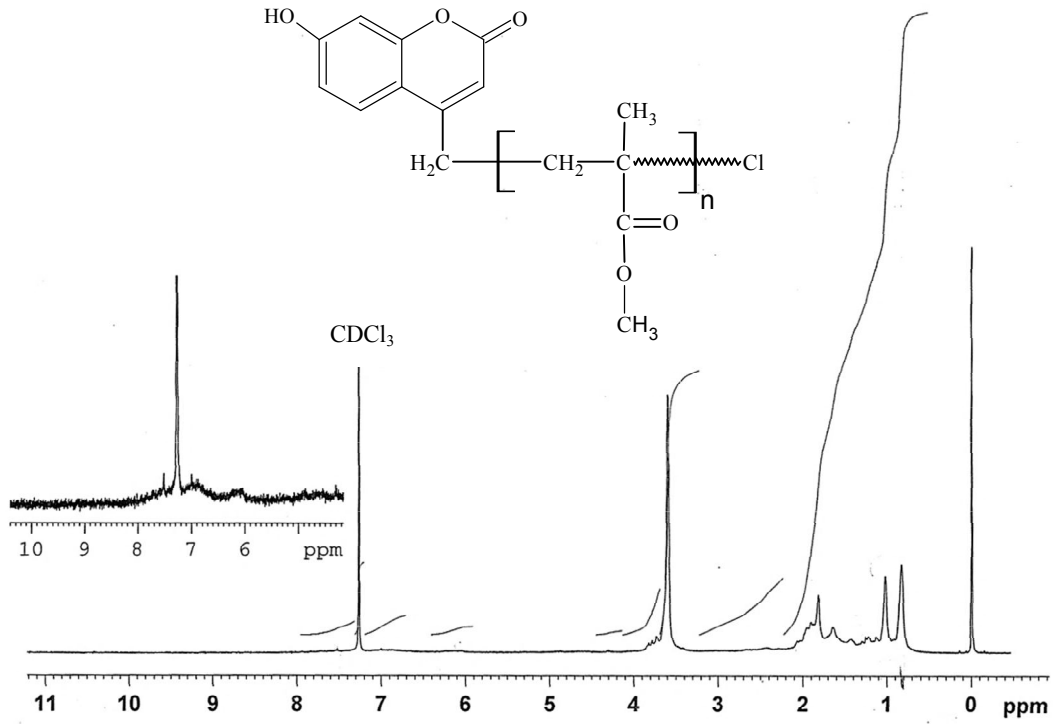
IR spektrumu; *Şekil 3.3* değerlendirmesi *Tablo 3.3*'de; ^1H -NMR spektrumu; *Şekil 3.4* ve değerlendirmesi *Tablo 3.4*'de verildi.



Şekil 3.3. 7-Hidroksi kumarin uç gruplu PMMA'ın IR spektrumu

Tablo 3.3. 7-Hidroksi kumarin uç gruplu PMMA'ın IR sonuçları

IR Sonuçları	
<i>Dalga Sayısı (cm⁻¹)</i>	<i>Titreşim Türü</i>
3068 - 3040	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2995 - 2951	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1730	MMA birimindeki –OC=O metakrilat ester karbonili
1619 - 1599	Aromatik C=C çift bağ gerilme titreşimi
1448-1387	Alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi
1192	C-O asimetrik gerilme



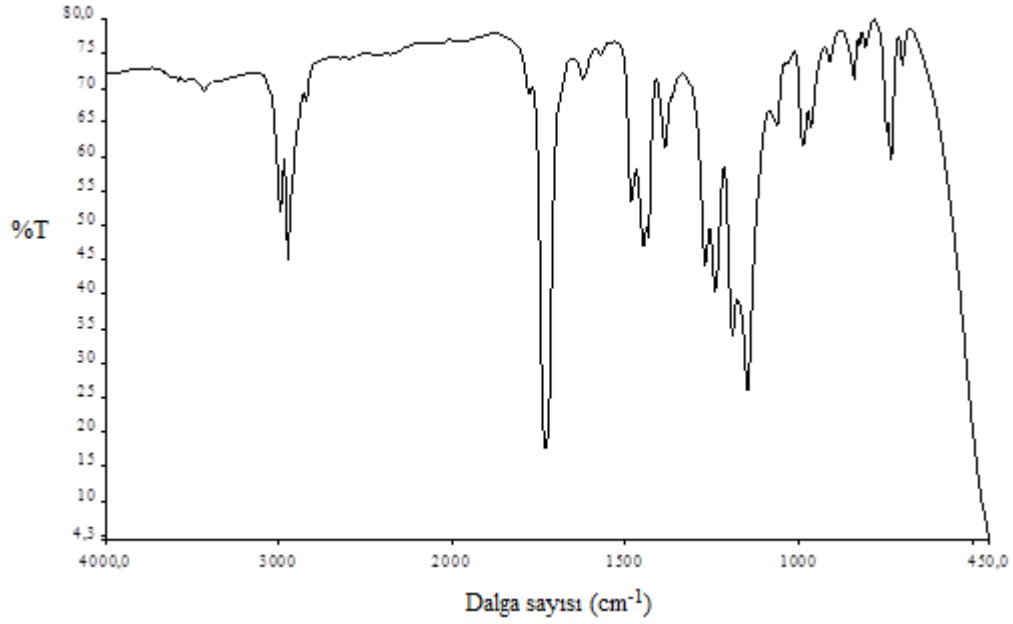
Şekil 3.4. 7-Hidroksi kumarin uç gruplu PMMA' ın ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)

Tablo 3.4. Kumarin uçlu PMMA' ın ¹H-NMR sonucu

¹ H-NMR	
Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
7,54 – 6,88	Aromatik halka protonları
3,59	MMA birimlerindeki –OCH ₃ protonları
2,12 – 0,63	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları

3.3. Metilmetakrilat Makromonomeri'nin Karakterizasyonu

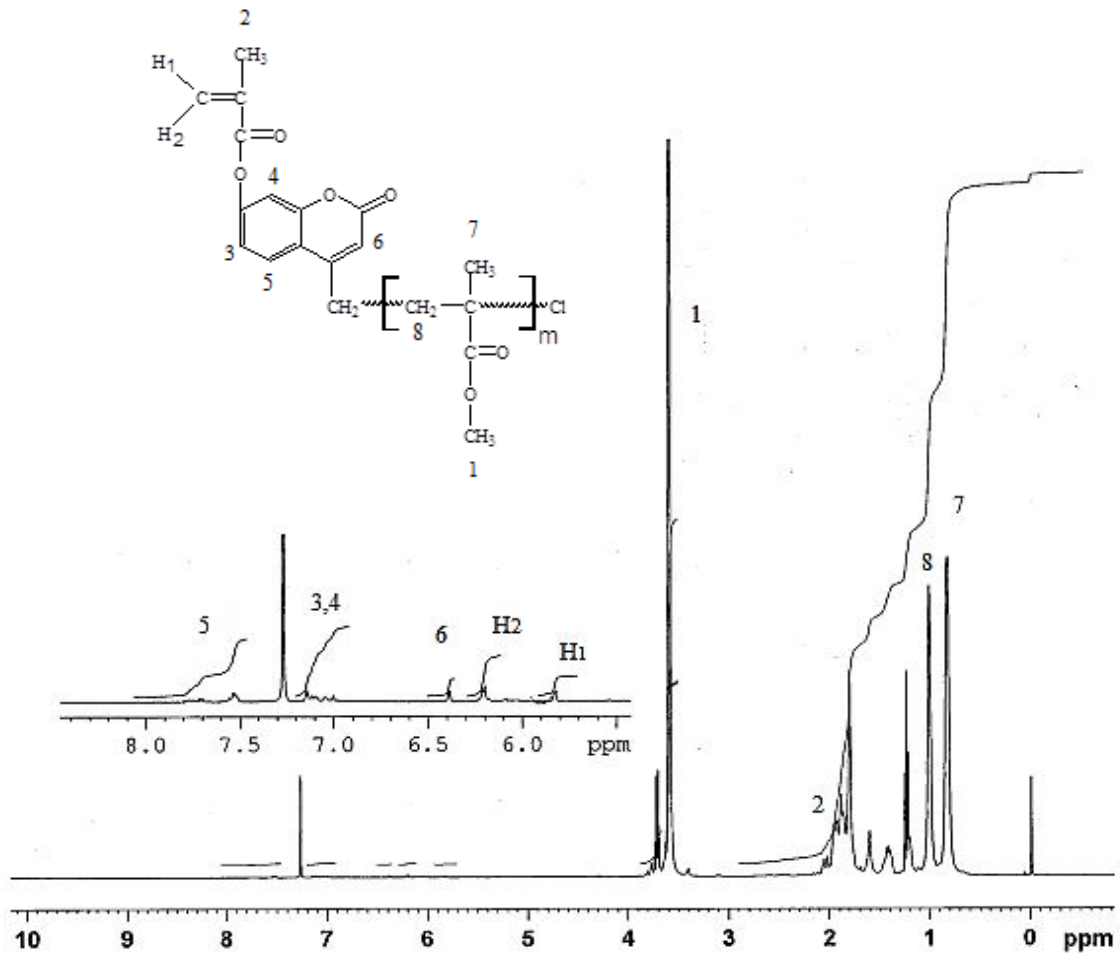
IR spektrumu; *Şekil 3.5*, değerlendirmesi *Tablo 3.5*'de; ^1H -NMR spektrumu; *Şekil 3.6* ve değerlendirmesi *Tablo 3.6*'da, ^{13}C -NMR spektrumu *Şekil 3.7*, yorumu *Tablo 3.7*' de



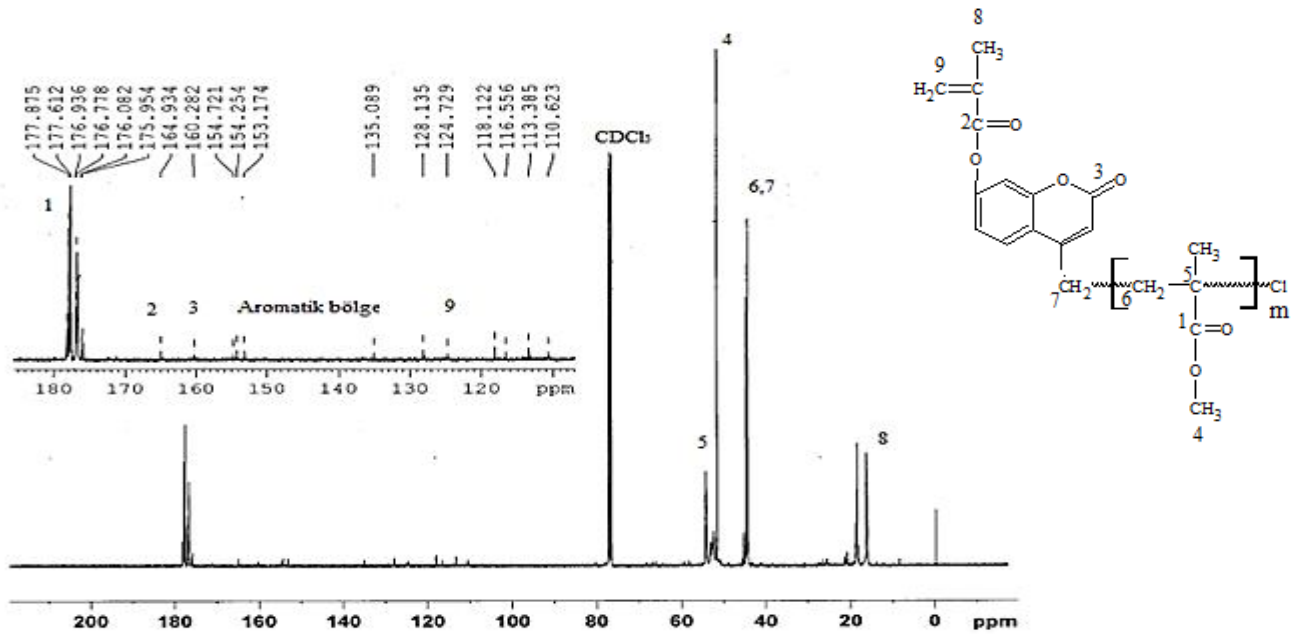
Şekil 3.5. Metilmetakrilat makromonomerinin IR spektrumu

Tablo 3.5. Metilmetakrilat makromonomerinin IR sonuçları

IR Sonuçları	
<i>Dalga Sayısı (cm⁻¹)</i>	<i>Titreşim Türü</i>
3050	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2996 - 2842	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1731	MMA birimindeki –OC=O metakrilat ester karbonili
1624	Vinil grubundaki C=C çift bağ gerilme titreşimi
1448-1387	Alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi
1149	C-O asimetrik gerilme



Şekil 3.6. Metilmetakrilat makromonomerinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.7. Metilmetakrilat makromonomerinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

Tablo 3.6. Metilmetakrilat makromonomerinin ¹H-NMR sonuçları

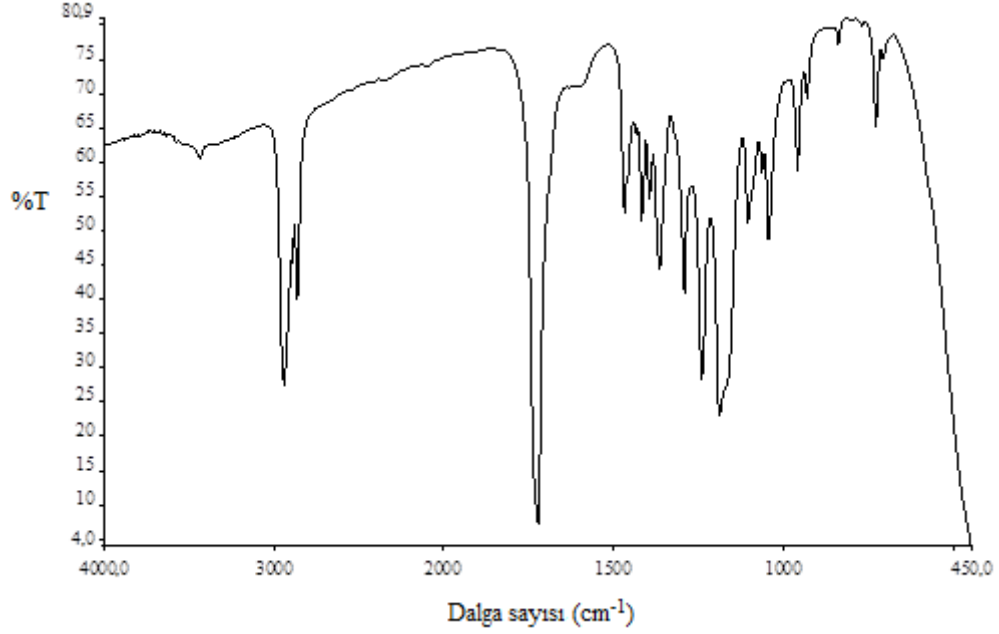
¹H-NMR	
<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Proton Türü</i>
7,5– 6,4	Aromatik halka protonları
6,17	Vinil gruba bağlı H ₂ protonu (C=O'ya göre <i>cis</i>)
5,8	Vinil gruba bağlı H ₁ protonu (C=O'ya göre <i>trans</i>)
3,58	MMA birimlerindeki –OCH ₃ protonları
2,09	Vinil grubuna bağlı –CH ₃ protonları
1,90 – 1,22	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları

Tablo 3.7. Metilmetakrilat makromonomerinin ¹³C-NMR sonuçları

¹³C-NMR	
<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Karbon Türü</i>
177,61	MMA birimindeki ester C=O karbonu
164,39	Vinil grubundaki C=O karbonu
160,28	Kumarindeki piron (C=O) karbonili
154,9 – 110,6	Aromatik halka karbonları
52,53	MMA birimlerindeki –OCH ₃ karbonları
64,12	MMA birimindeki CH ₃ ' e bağlı karbon
44,91 – 44,57	Ana zincirdeki –CH ₂ karbonu
25,33– 16,49	Yan gruptaki –CH ₃ karbonları

3.4. Poli(ε-kaprolakton)' nun Karakterizasyonu

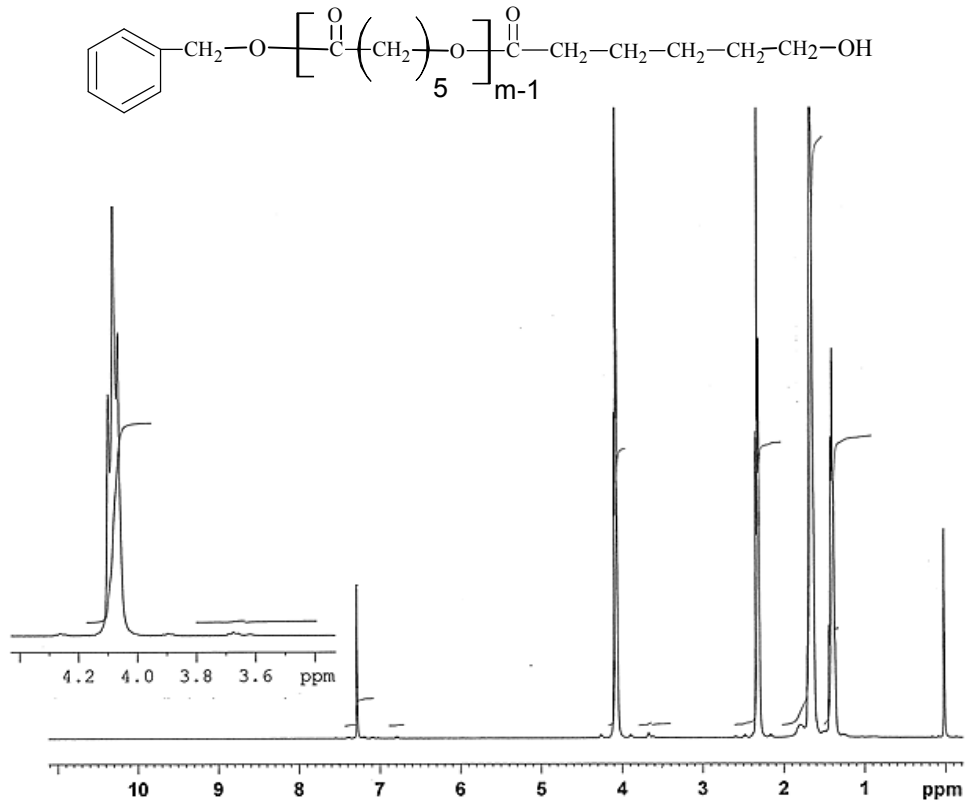
Homopolimerin IR spektrumu; *Şekil 3.8*, değerlendirmesi *Tablo 3.8*'de; ^1H -NMR spektrumu; *Şekil 3.9* ve değerlendirmesi *Tablo 3.9*'da verildi.



Şekil 3.8. P(ε-CL) homopolimerinin IR spektrumu

Tablo 3.8. P(ε-CL) homopolimerinin IR sonuçları

IR Sonuçları	
<i>Dalga Sayısı (cm⁻¹)</i>	<i>Titreşim Türü</i>
3438	–OH gerilmesi
2944 - 2865	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1725	–OC=O ester karbonili
1471-1300	Alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi
1149	C-O asimetrik gerilme



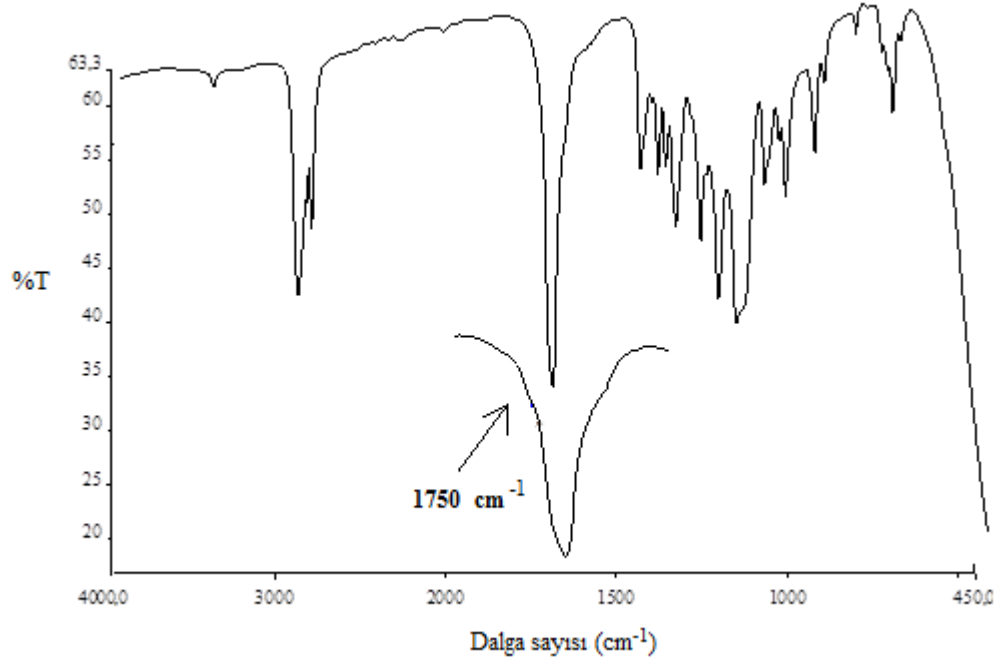
Şekil 3.9. P(ε-CL) homopolimerinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

Tablo 3.9. P(ε-KL) homopolimerinin ^1H -NMR sonuçları

^1H -NMR	
<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Proton Türü</i>
6,80 – 6,78	Aromatik halka protonları
4,1	ε-CL birimindeki O' ne bağlı $-\text{CH}_2$ protonları
3,7	$-\text{OH}$ protonu
2,34	ε-CL birimindeki $\text{C}=\text{O}$ ' ya bağlı $-\text{CH}_2$ protonları
1,71 – 1,66	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ protonları

3.5. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı' nın Karakterizasyonu

Polimerin IR spektrumu; *Şekil 3.10*, değerdendirmesi *Tablo 3.10*'de; ^1H -NMR spektrumu; *Şekil 3.11* ve değerdendirmesi *Tablo 3.11*'de verildi.



Şekil 3.10. ϵ -CL makrobaşlatıcısının IR spektrumu

Tablo 3.10. ϵ -CL makrobaşlatıcısının IR sonucu

IR Sonuçları	
<i>Dalga Sayısı (cm^{-1})</i>	<i>Titreşim Türü</i>
2944 - 2865	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1726	ϵ -CL birimindeki $-\text{OC}=\text{O}$ ester karbonili
1750	CH_2Cl ye komşu $-\text{OC}=\text{O}$ ester karbonili
1471 - 1367	Alifatik C-H eğilme titreşimi
1193	C-O asimetrik gerilme

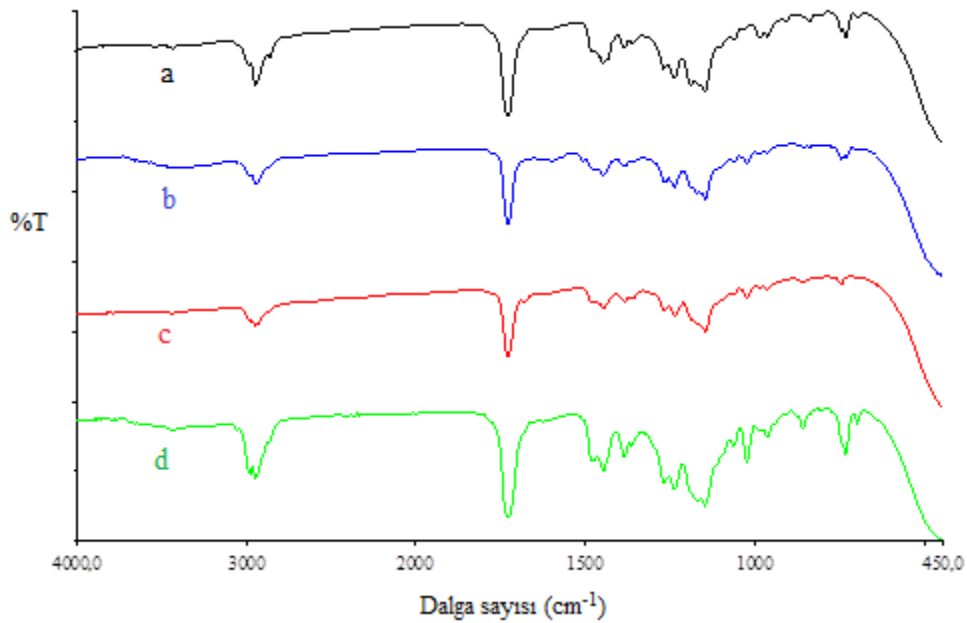


Tablo 3.11. ϵ -CL makrobaşılatıcısının ^1H -NMR sonucu

¹ H-NMR	
<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Proton Türü</i>
6,80 – 6,78	Aromatik halka protonları
4,25	–CH ₂ Cl (klora komşu metilen) protonları
4,1	ε-CL birimindeki O' ne bağlı –CH ₂ protonları
2,34	ε-CL birimindeki C=O' ya bağlı -CH ₂ protonları
1,71 – 1,43	Ana zincirdeki –CH ₂ protonları

3.6. ϵ -CL Makrobaşlatıcısıyla, Metilmetakrilat Makromonomeri-EMA Tarak Tipi Kopolimerleri' nin Karakterizasyonu

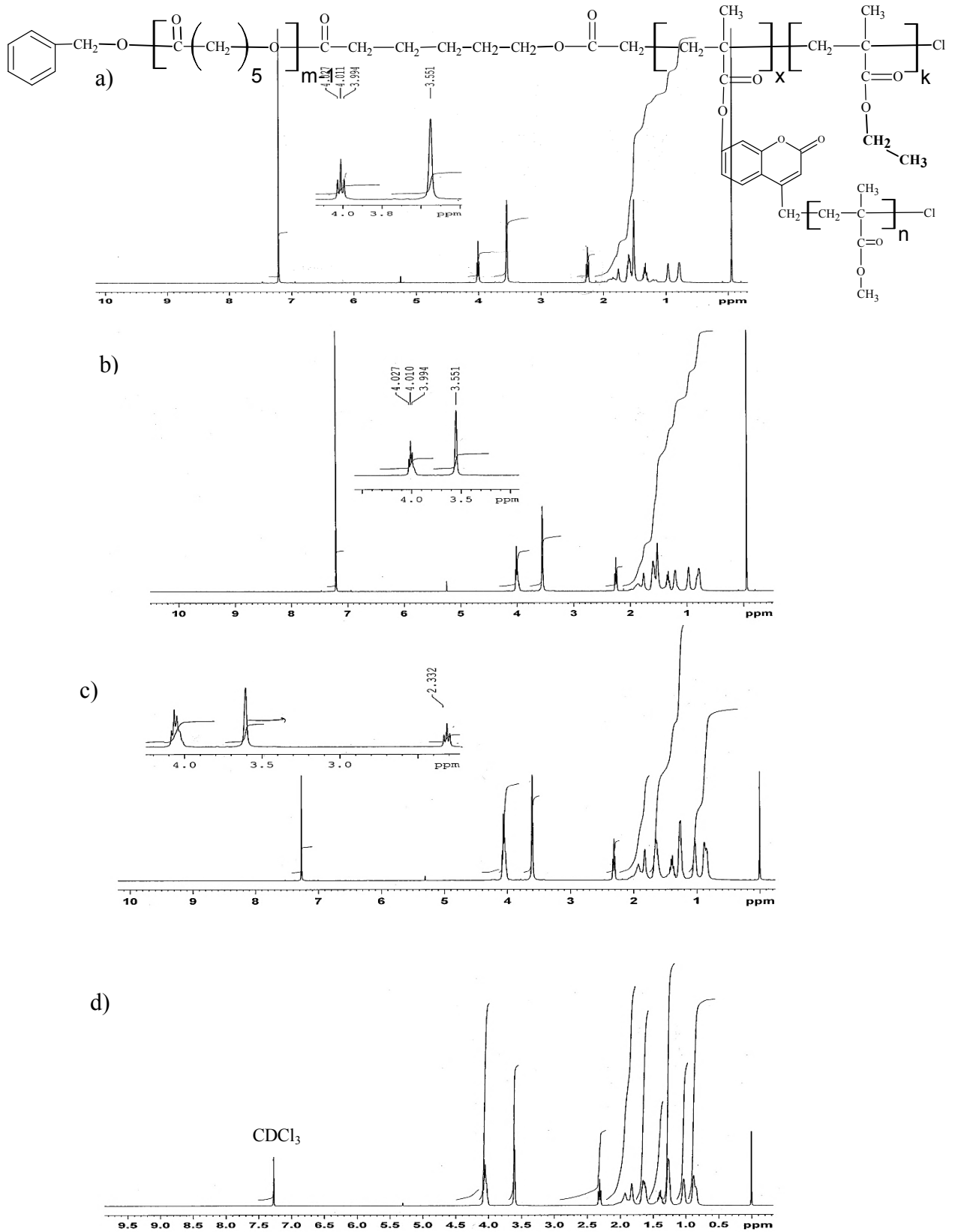
ATRP şartları ile hazırlanan P[ϵ -CL-*b*-(MMA0,61-*comb*-EMA0,04)], P[ϵ -CL-*b*-(MMA0,31-*comb*-EMA0,23)], P[ϵ -CL-*b*-(MMA0,37-*comb*-EMA0,41)], P[ϵ -CL-*b*-(MMA0,32-*comb*-EMA0,45)] serisinin IR spektrumu; **şekil 3.12**, değerlendirmesi **Tablo 3.12**' de, ^1H -NMR spektrumu; **şekil 3.13**, değerlendirmesi **Tablo 3.13**, ^{13}C -NMR spektrumu; **şekil 3.14**, değerlendirmesi ise **Tablo 3.14**' de verildi.



şekil 3.12. a) P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-EMA%4)], b) P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-EMA%23)], c) P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-EMA%41)], d) P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-EMA%45)] 'in IR spektrumu

Tablo 3.12. P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-EMA)]'nin IR sonuçları

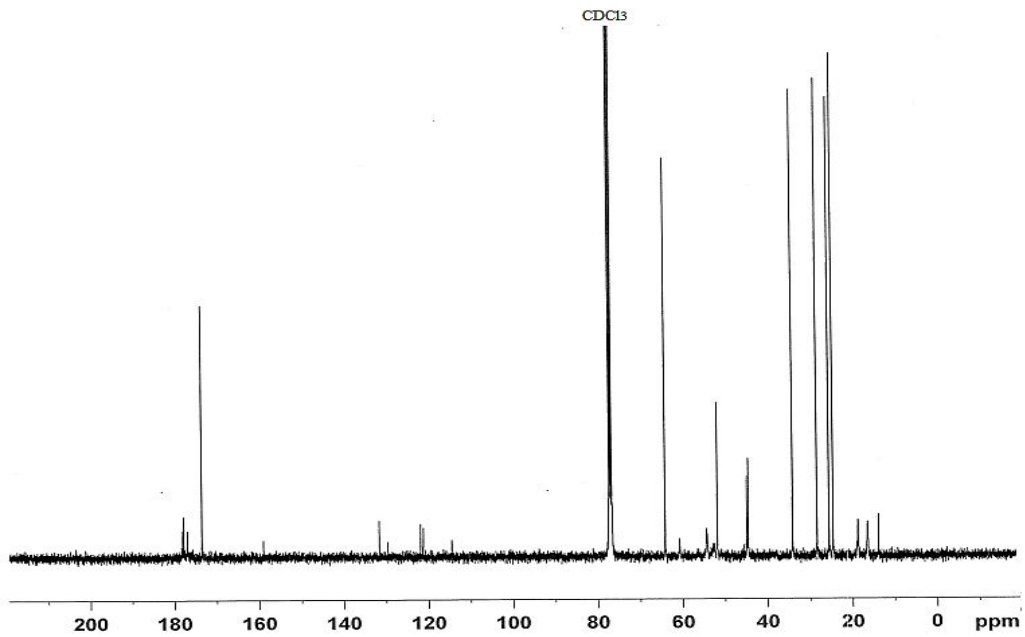
IR Sonuçları	
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
2950 - 2867	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1731 - 1730	EMA birimindeki $-\text{OC}=\text{O}$ ester karbonili
1449 - 1388	Alifatik C-H eğilme titreşimi
1150 - 1149	C-O asimetrik gerilme



Şekil 3.13. a) P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%4)], b) P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%23)], c) P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%41)], d) P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%45)]'in ^1H -NMR spektrumları (CDCl_3)

Tablo 3.13. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)]'nın ^1H -NMR sonuçları

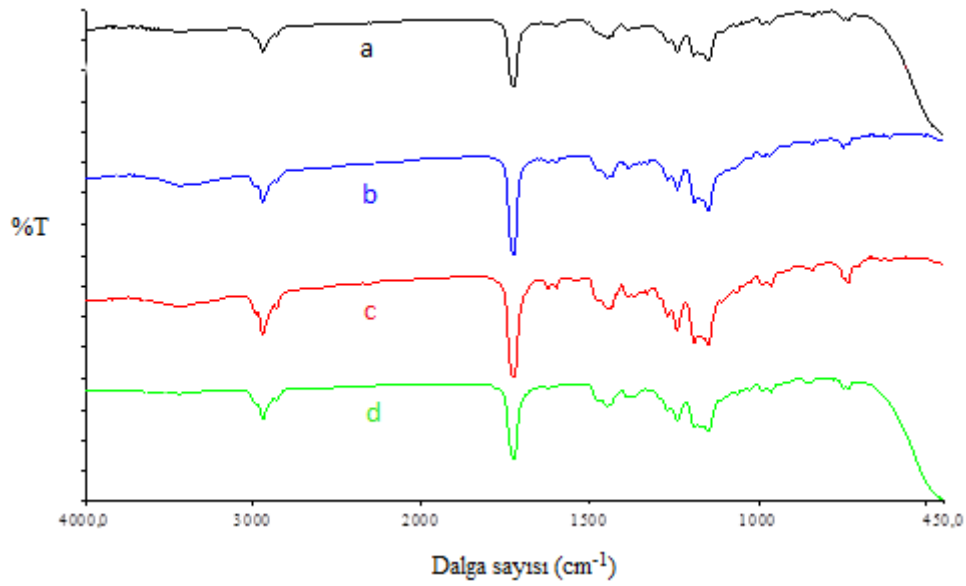
^1H -NMR	
<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Proton Türü</i>
4,08	EMA birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ protonları
4,01	ϵ -CL birimindeki O' ne bağlı $-\text{CH}_2$ protonları
3,60 – 3,55	MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ protonları
2,27	ϵ -CL birimindeki $\text{C}=\text{O}$ ' ya bağlı $-\text{CH}_2$ protonları
1,8 -1,35	Ana zincir ve yan gruptaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ protonları

**Şekil 3.14.** P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]'in ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)**Tablo 3.14.** P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]'in ^{13}C -NMR sonuçları

^{13}C -NMR	
<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Karbon Türü</i>
178,15-177,03	ϵ -CL birimindeki ester $-\text{C}=\text{O}$ karbonu
177,55	EMA-MMAbirimlerindeki ester ($\text{C}=\text{O}$) karbonili
159,08-114,53	Aromatik halka karbonları
64,18	EMA birimlerindeki $-\text{OOCH}_2-$ karbonu
54,23	MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ karbonu
44,57 – 44,91	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ karbonu
34,11-13,72	Yan gruptaki $-\text{CH}_3$ karbonları

3.7. Kinetik Çalışılan ϵ -CL Makrobaşılatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri-EMA Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Karakterizasyonu

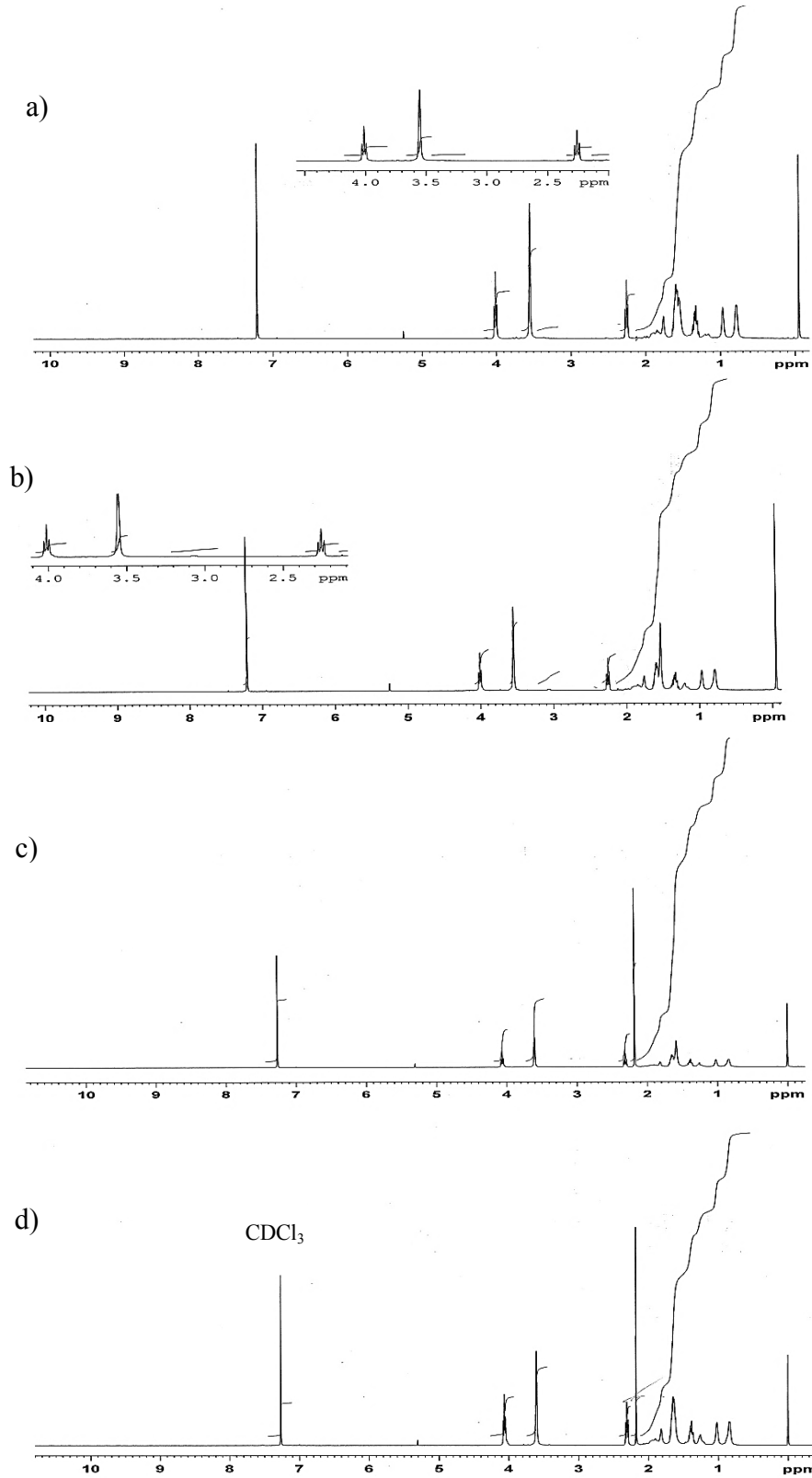
ATRP ile farklı sürelerde hazırlanan P[ϵ -CL-*b*-(MMA0,58-*comb*-EMA0,03)], P[ϵ -CL-*b*-(MMA0,54-*comb*-EMA0,06)], P[ϵ -CL-*b*-(MMA0,56-*comb*-EMA0,07)], P[ϵ -CL-*b*-(MMA0,54-*comb*-EMA0,10)] serisinin IR spektrumu; **Şekil 3.15** değerlendirmesi **Tablo 3.15**' de, ^1H -NMR spektrumu; **Şekil 3.16**, değerlendirmesi ise **Tablo 3.16**'da verildi. Oluşan ürün **3.6**'da gösterilen yapının aynısıdır.



Şekil 3.15. a) P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-EMA%3)], b) P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-EMA%6)], c) P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-EMA%7)], d) P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-EMA%10)] 'nın IR spektrumu

Tablo 3.15. Kinetik çalışılan P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-EMA)]'nın IR sonuçları

IR Sonuçları	
<i>Dalga Sayısı (cm⁻¹)</i>	<i>Titreşim Türü</i>
2948 - 2862	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1727 - 1726	EMA birimindeki -OC=O ester karbonili
1449 - 1367	Alifatik C-H eğilme titreşimi
1191 - 1150	C-O asimetrik gerilme



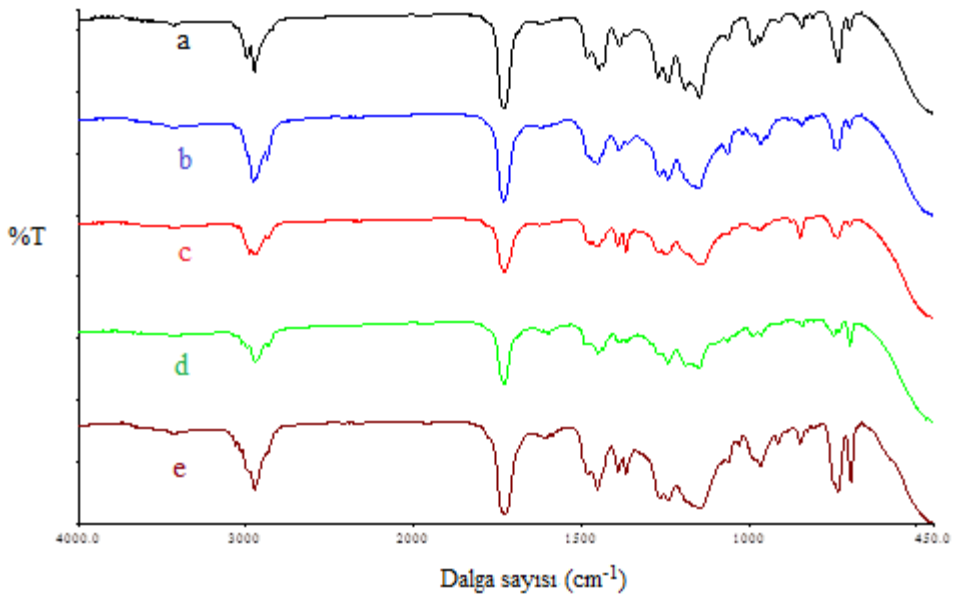
Şekil 3.16. a) $\text{P}[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA\%3)}]$, b) $\text{P}[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA\%6)}]$, c) $\text{P}[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA\%7)}]$, d) $\text{P}[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA\%10)}]$ ^1H -NMR spektrumları(CDCl_3)

Tablo 3.16. Kinetik çalışılan P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-EMA)]'nın ^1H -NMR sonuçları

^1H -NMR	
<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Proton Türü</i>
4,08	EMA birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ protonları
4,01	ϵ -CL birimindeki O' ne bağlı $-\text{CH}_2$ protonları
3,60 – 3,55	MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ protonları
2,27	ϵ -CL birimindeki $\text{C}=\text{O}$ ' ya bağlı $-\text{CH}_2$ protonları
1,92 -1,25	Ana zincir ve yan gruptaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ protonları

3.8. ϵ -CL Makrobaşılatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri ve Farklı Monomerler ile Sentezlenen Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Karakterizasyonu

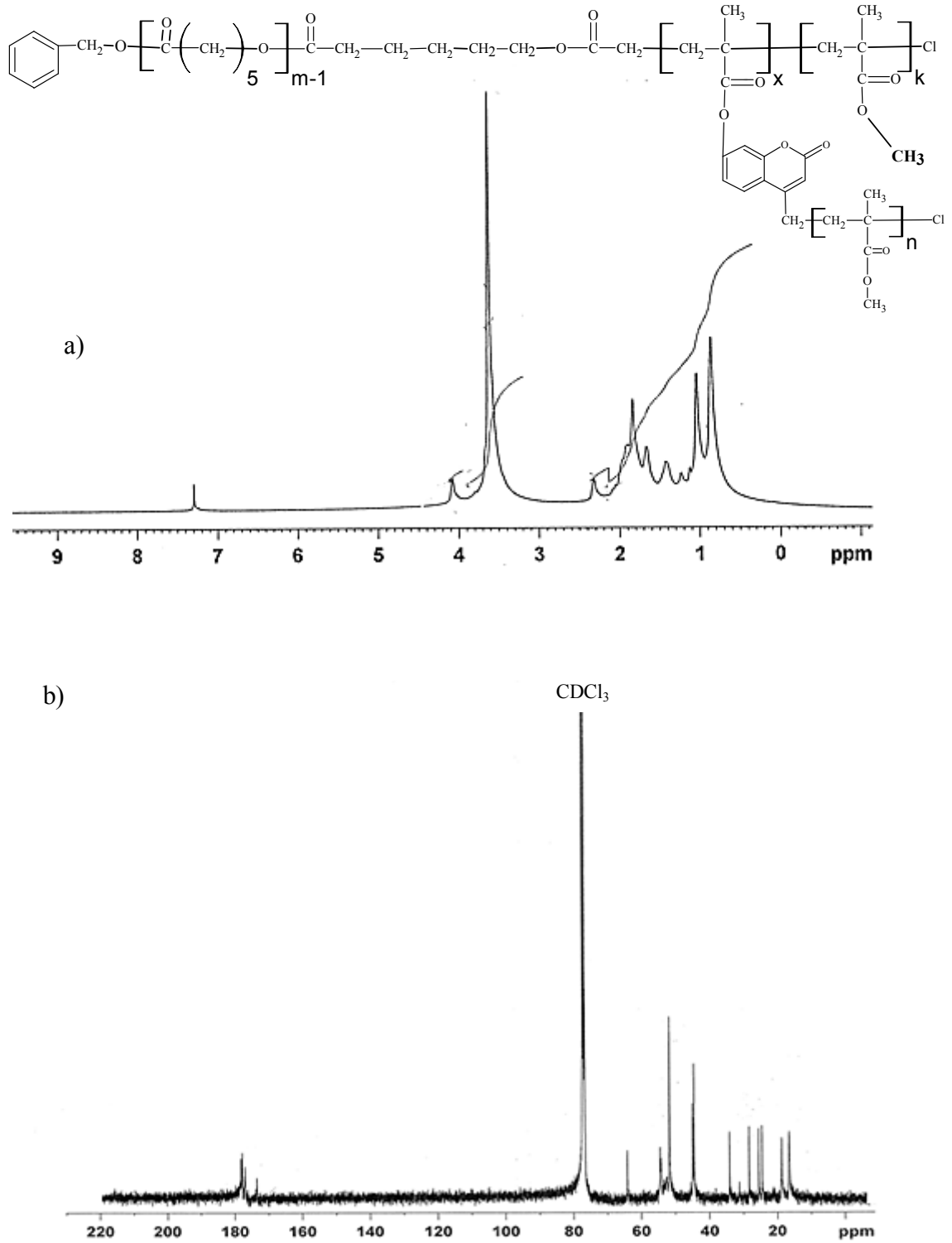
ATRP ile hazırlanan P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-MMA0,86)], P[ϵ -CL-*b*-(MMA0,36-*comb*-nBütMA0,43)], P[ϵ -CL-*b*-(MMA0,31-*comb*-t-BütMA0,44)], P[ϵ -CL-*b*-(MMA0,48-*comb*-St-0,14)] ve P[ϵ -CL-*b*-(MMA0,32-*comb*-BMA0,46)] IR spektrumları; **Şekil 3.17** değerlendirmesi **Tablo 3.17'** de, ^1H -NMR spektrumları; **Şekil 3.18-3.19-3.20** değerlendirmeleri **Tablo 3.18-3.19-3.20'** de verilmiştir.



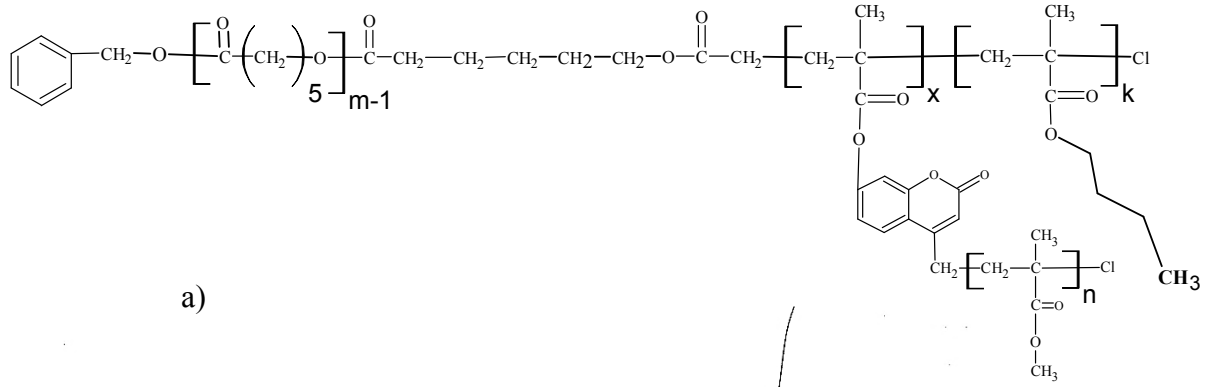
Şekil 3.17. a) P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-MMA%86)] b) P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-nBütMA%43)], c) P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-tBütMA%44)], d) P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-St%14)], e) P[ϵ -CL-*b*-(MMA-*comb*-BMA%46)] IR spektrumları

Tablo 3.17. Farklı monomerler ile sentezlenen tarak tipi kopolimerlerin IR sonuçları

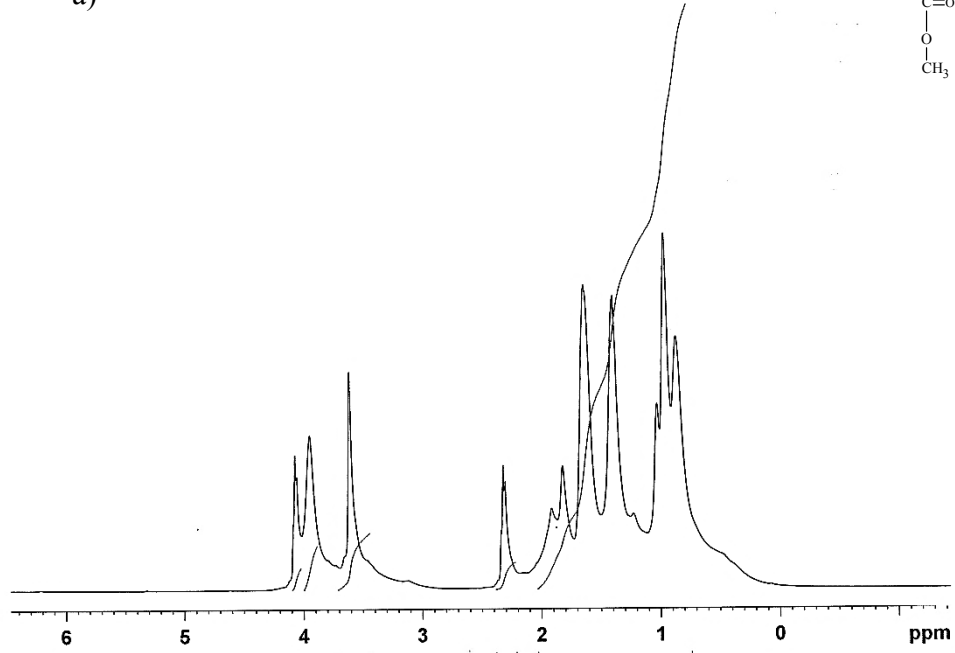
<i>Tarak Kopolimer</i>	<i>IR Sonuçları</i>	
	<i>Dalga Sayısı (cm⁻¹)</i>	<i>Titreşim Türü</i>
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-MMA %86)]	2995 - 2866	Alifatik C-H gerilme titreşimi
	1728	MMA ' ya ait –OC=O ester karbonili
	1449 - 1367	Alifatik C-H eğilme titreşimi
	1191 - 1151	–C-O asimetrik gerilme
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-nBütMA%43)]	2958 -2874	Alifatik C-H gerime titreşimi
	1731	Metakrilat –OC=O ester karbonili
	1452 - 1388	Alifatik C-H eğilme titreşimi
	1152	–C-O asimetrik gerilmesi
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-tBütMA%44)]	2950 - 2862	Alifatik C-H gerime titreşimi
	1728	Metakrilat –OC=O ester karbonili
	1455 - 1367	Alifatik C-H eğilme titreşimi
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-St%14)]	3060-3024	Aromatik C-H gerime titreşimi
	2993-2861	Alifatik C-H gerime titreşimi
	1732	Metakrilat –OC=O ester karbonili
	1601	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-BMA%46)]	3090-3036	Aromatik C-H gerime titreşimi
	1731	Metakrilat –OC=O ester karbonili
	1609-1590	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi



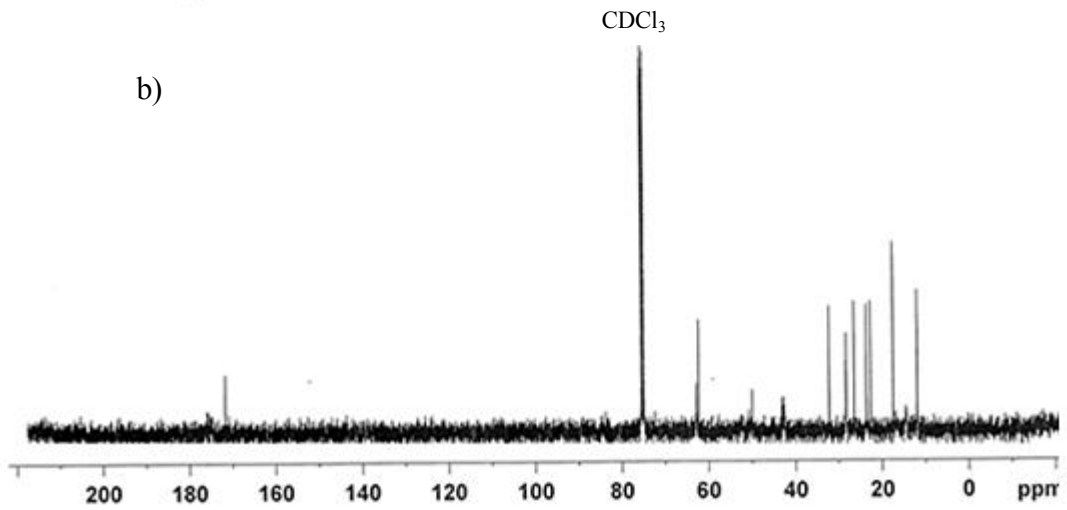
Şekil 3.18. $P[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-MMA)}]$ 'nin a) $^1\text{H-NMR}$ b) $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (CDCl₃)



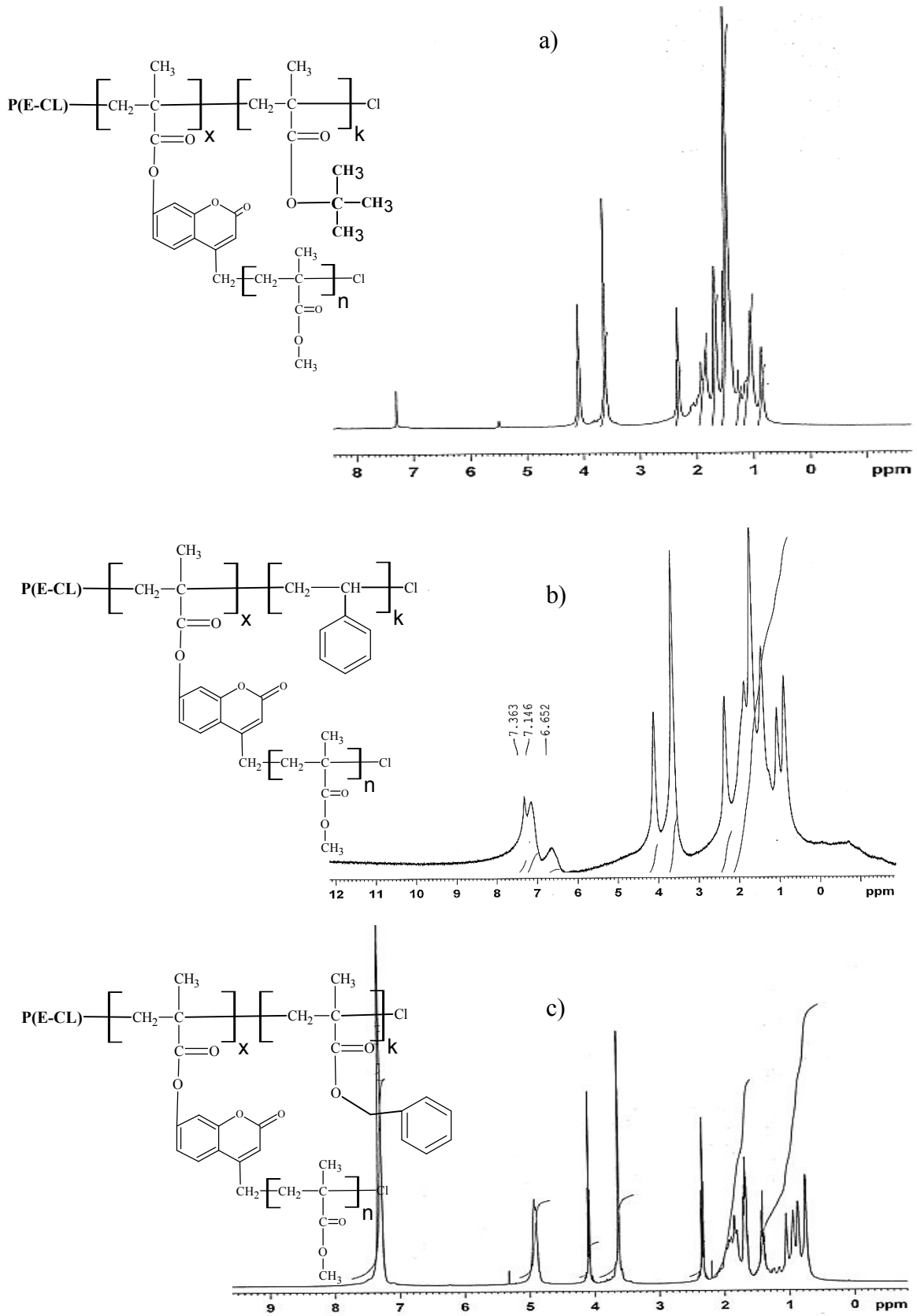
a)



b)



Şekil 3.19. P[ε-CL-b-(MMA-comb-nBütMA%43)]'in a) ^1H -NMR, b) ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.20. a) P[ε-CL-b-(MMA-comb-tBütMA%44)], b) P[ε-CL-b-(MMA-comb-St%14)], c) P[ε-CL-b-(MMA-comb-BMA%46)]'nin ^1H -NMR spektrumları (CDCl_3)

Tablo 3.18. Farklı monomerler ile sentezlenen tarak tipi kopolimerlerinin ¹H-NMR sonuçları

<i>Tarak Kopolimer</i>	<i>¹H-NMR</i>	
	<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>
P[ϵ-CL-b(MMA-comb-MMA%86)]	4,09	ϵ -CL birimindeki $-\text{OCH}_2$ protonları
	3,65 – 3,60	MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ protonları
	2,34	ϵ -CL'daki $\text{C}=\text{O}$ ' ya bağlı $-\text{CH}_2$ protonu
	1,95 – 0,856	Ana zincir ve yan gruptaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ protonları
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-nBütMA%43)]	4,06	ϵ -CL birimindeki $-\text{OCH}_2$ protonları
	3,94	n-BMA birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ – protonları
	3,60	MMA birimindeki $-\text{OCH}_3$
	2,31	ϵ -CL'daki $\text{C}=\text{O}$ ' ya bağlı $-\text{CH}_2$ protonu
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-tBütMA%44)]	4,08	ϵ -CL birimindeki $-\text{OCH}_2$ protonları
	3,65	MMA birimindeki $-\text{OCH}_3$
	1,4	t-BütMA birimindeki $-\text{CH}_3$ protonları
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-St%14)]	7,36-6,65	Aromatik halka protonları
	4,11	ϵ -CL birimindeki $-\text{OCH}_2$ protonları
	3,65	MMA birimindeki $-\text{OCH}_3$
	2,35	ϵ -CL birimindeki $\text{C}=\text{O}$ ' ya bağlı $-\text{CH}_2$
	1,86-0,88	Ana zincir ve yan gruptaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ protonları
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-BMA%46)]	7,48 – 6,95	Aromatik halka protonları
	4,9	BMA birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ protonları
	4,01	ϵ -CL birimindeki $-\text{OCH}_2$ protonları
	3,62	MMA birimindeki $-\text{OCH}_3$
	1,92 – 1,40	Ana zincir ve yan gruptaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ protonları

Tablo 3.19. P[ϵ -CL-b(MMA-comb-MMA%86)] tarak tipi kopolimerinin ^{13}C -NMR sonucu

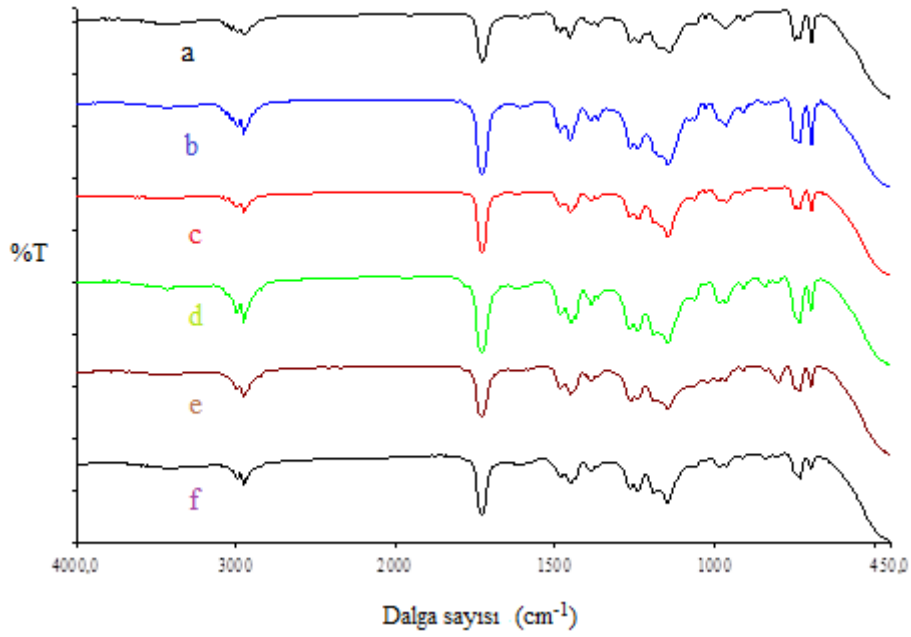
<i>Tarak Kopolimer</i>	^{13}C -NMR	
	<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Proton Türü</i>
P[ϵ-CL-b(MMA-comb-MMA%86)]	178,09 – 176,96	ϵ -CL birimindeki ester $-\text{C}=\text{O}$ karbonu
	173,49	MMA birimindeki ester $-\text{C}=\text{O}$ karbonu
	54,23	MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ karbonu
	44,57 – 44,91	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ karbonu
	34,11 – 16,49	Yan gruptaki $-\text{CH}_3$ karbonları

Tablo 3.20. P[ϵ -CL-b(MMA-comb- nBütMA%43)] tarak tipi kopolimerinin ^{13}C -NMR sonucu

<i>Tarak Kopolimer</i>	^{13}C -NMR	
	<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Proton Türü</i>
P[ϵ-CL-b(MMA-comb-nBütMA%43)]	177,89	ϵ -CL birimindeki ester $-\text{C}=\text{O}$ karbonu
	173,59	n-BtMA ve MMA birimlerindeki ester ($\text{C}=\text{O}$) karbonu
	64,69	nBütMA birimindeki OCH_2 karbonu
	51,84	MMA birimindeki OCH_3 karbonu
	45,04-44,69	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ karbonu
	34,11-13,72	Yan gruptaki $-\text{CH}_3$ karbonları

3.9. Metilmetakrilat Makromonomeri-BMA Tarak Tipi Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu

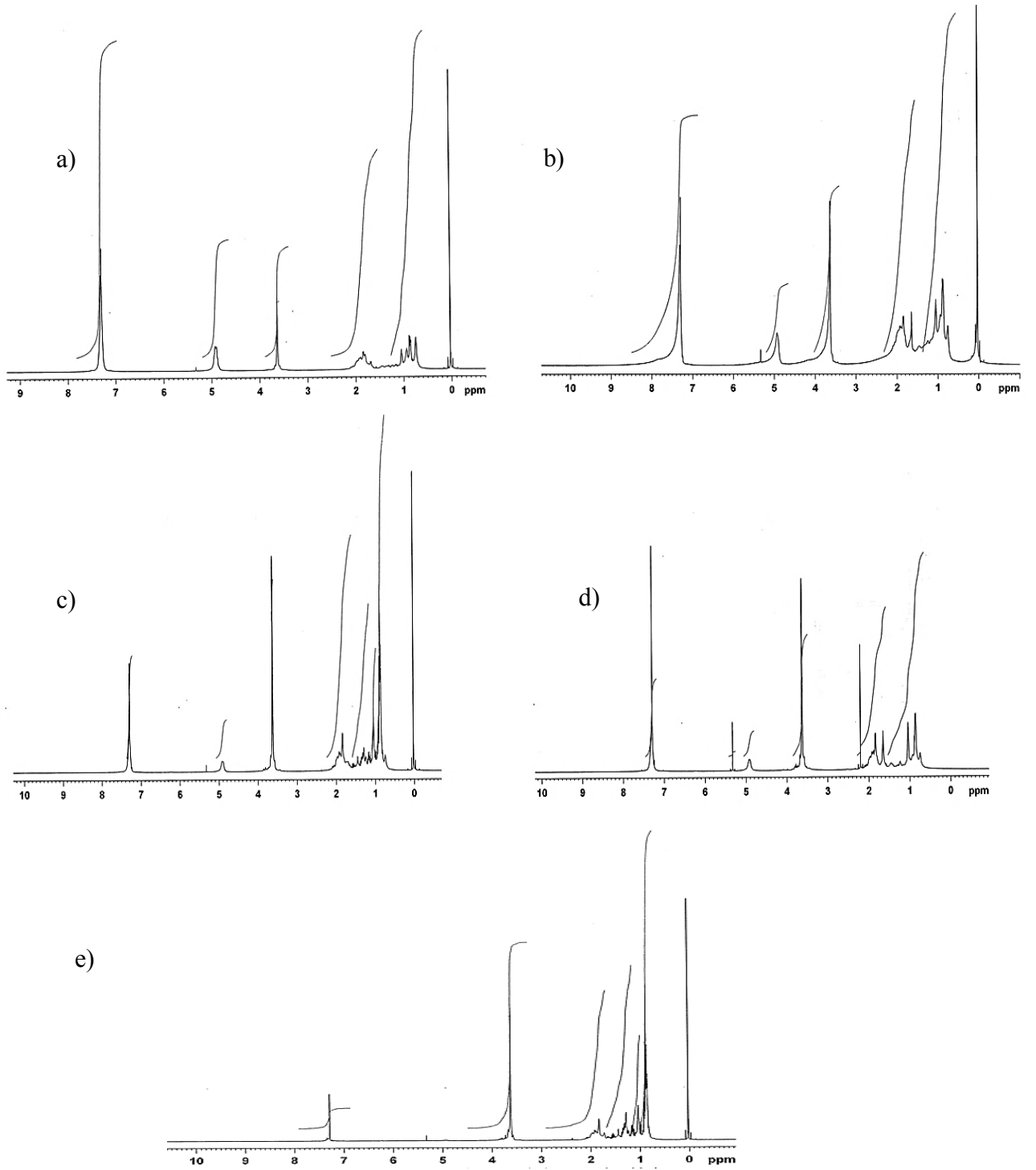
Random polimerizasyon ile sentezlenen; P(MMA-*comb*-BMA0,02), P(MMA-*comb*-BMA0,23), P(MMA-*comb*-BMA0,24), P(MMA-*comb*-BMA0,38), P(MMA-*comb*-BMA0,61) serisinin IR spektrumları; **Şekil 3.21** değerlendirmesi **Tablo 3.21**' de, ^1H -NMR spektrumu; **Şekil 3.22** değerlendirmesi **Tablo 3.22**'de, ^{13}C -NMR spektrumu; **Şekil 3.23**, değerlendirmesi ise **Tablo 3.23**' de verildi.



Şekil 3.21. a) P(BMA), b) P(MMA-comb-BMA%61), c) P(MMA-comb-BMA%38), d) P(MMA-comb-BMA%24), e) P(MMA-comb-BMA%23), f) P(MMA-comb-BMA%2)'in IR spektrumu

Tablo 3.21. P(MMA-comb-BMA) tarak tipi kopolimerlerinin IR sonuçları

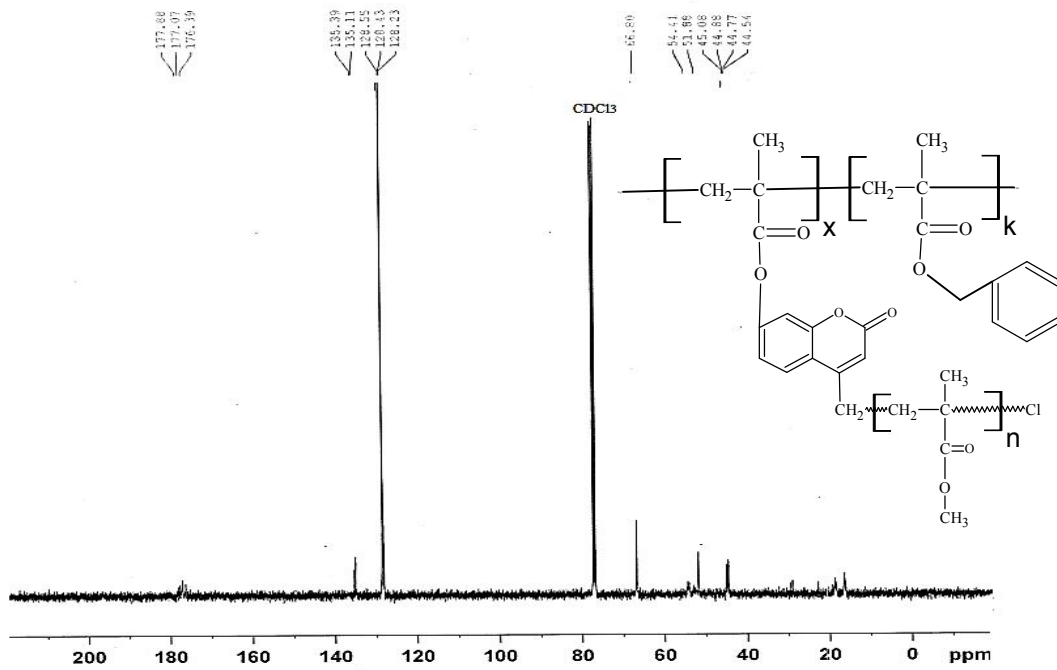
IR Sonuçları	
<i>Dalga Sayısı (cm⁻¹)</i>	<i>Titreşim Türü</i>
3095 - 3032	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2994 - 2951	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1730 - 1727	MMA-BMA birimindeki –OC=O ester karbonili
1616 - 1590	Aromatik C=C çift bağ gerilme titreşimi
1497 - 1367	Alifatik C-H eğilme titreşimi
1149 - 1144	–C-O asimetrik gerilme
700-750	Aromatik C-H eğilme titreşimi



Şekil 3.22. a) P(MMA-comb-BMA%61), b) P(MMA-comb-BMA%38), c) P(MMA-comb-BMA%24), d) P(MMA-comb-BMA%23), e) P(MMA-comb-BMA%2)'nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

Tablo 3.22. P(MMA-comb-BMA) tarak tipi kopolimerlerinin ¹H-NMR sonuçları

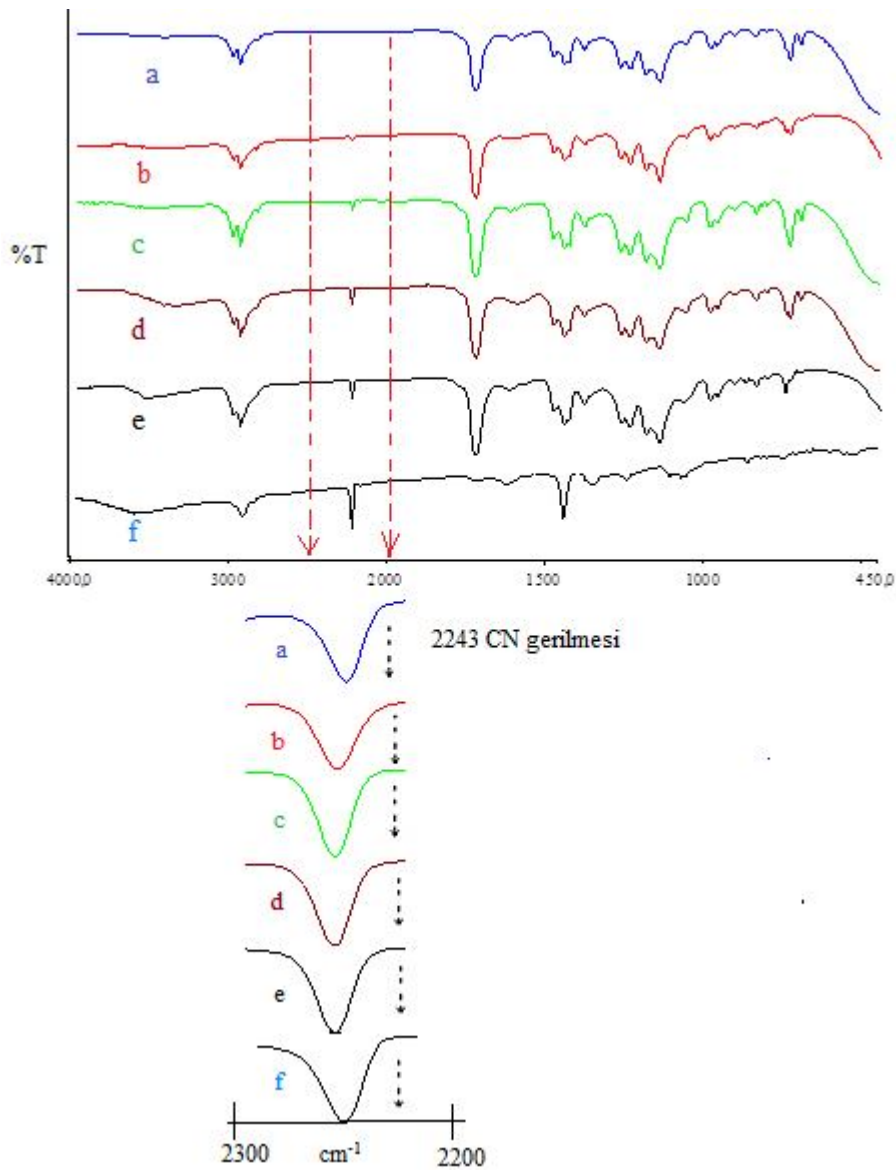
¹ H-NMR	
<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Proton Türü</i>
7,33 – 6,5	Aromatik halka protonları
4,94 – 4,91	BMA birimindeki –OCH ₂ protonu
3,62	MMA birimindeki –OCH ₃ protonu
2,20 – 0,8	Ana zincir ve yan gruptaki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları

**Şekil 3.23.** P(MMA-comb-BMA%61) tarak polimerinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)**Tablo 3.23.** P(MMA-comb-BMA%61) tarak tipi kopolimerlerinin ¹³C-NMR sonuçları

¹³ C-NMR	
<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Karbon Türü</i>
177,55	MMA birimlerindeki ester (C=O) karbonili
135,39-128,23	Aromatik halka karbonları
66,80	BMA birimlerindeki –O-CH ₂ - karbonu
54,41	MMA birimlerindeki –OCH ₃ karbonu
45,08 – 44,54	Ana zincirdeki –CH ₂ karbonları
35,19-19,25	Yan daldaki –CH ₃ karbonları

3.10. Metilmetakrilat Makromonomeri-Akrilonitril Tarak Tipi Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu

Random polimerizasyon ile sentezlenen P(MMA-*comb*-AN0,10), P(MMA-*comb*-AN0,15), P(MMA-*comb*-AN0,26), P(MMA-*comb*-AN0,31), P(MMA-*comb*-AN0,63) serisinin IR spektrumları; **Şekil 3.24** değerlendirmesi **Tablo 3.24** de, ^1H -NMR spektrumu; **Şekil 3.25** değerlendirmesi **Tablo 3.25**'de, ^{13}C -NMR spektrumu; **Şekil 3.26**, değerlendirmesi ise **Tablo 3.26**' de verildi.



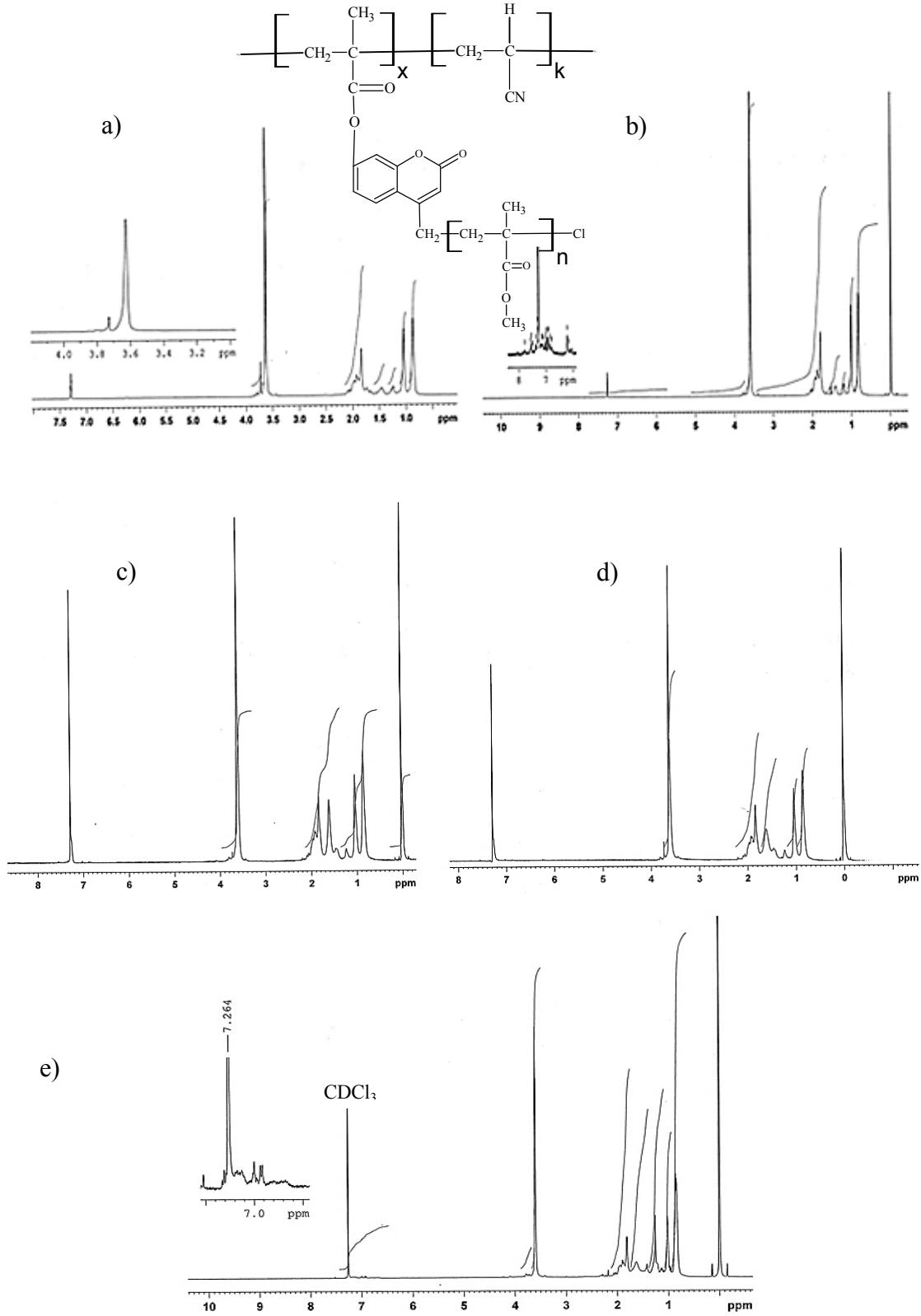
Şekil 3.24. a) P(MMA-*comb*-AN%10), b) P(MMA-*comb*-AN%15), c) P(MMA-*comb*-AN%26), d) P(MMA-*comb*-AN%31), e) P(MMA-*comb*-AN%63), f) PAN

Tablo 3.24. P(MMA-comb-AN) tarak tipi kopolimerlerinin IR sonuçları

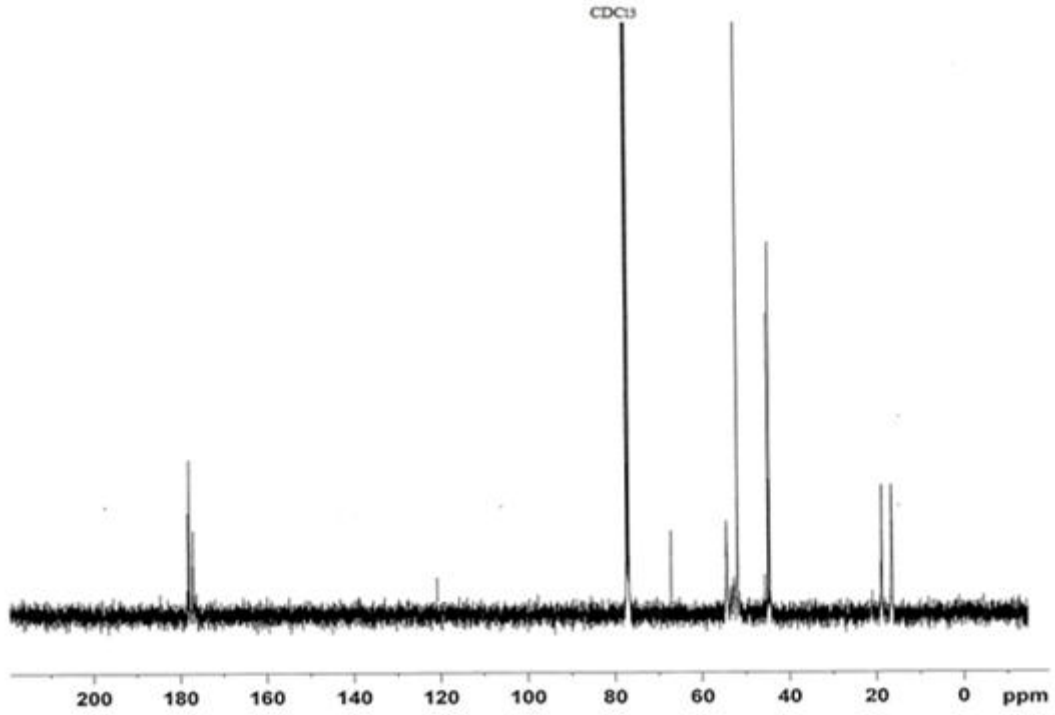
IR Sonuçları	
<i>Dalga Sayısı (cm⁻¹)</i>	<i>Titreşim Türü</i>
2995 - 2940	Alifatik C-H gerilme titreşimi
2243 – 2242	C≡N gerilme titreşimi
1730 - 1727	MMA birimindeki –OC=O ester karbonili
1497 - 1367	Alifatik C-H eğilme titreşimi
1149 - 1144	–C-O asimetrik gerilme

Tablo 3.25. P(MMA-comb-AN) tarak tipi kopolimerlerinin ¹H-NMR sonuçları

¹H-NMR	
<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Proton Türü</i>
6,9 - 6,2	Aromatik halka protonları
3,62 – 3,6	MMA birimindeki –OCH ₃ protonu
2,2 - 2,1	-C≡N' e bağlı -CH protonları(alifatik protonlar ile)
2,2 - 0,6	Anazincir ve yan gruptaki –CH ₂ ve -CH ₃ protonları



Şekil 3.25. a) P(MMA-co-AN%10), b) P(MMA-ko-AN%15), c) P(MMA-co-AN%26), d) P(MMA-co-AN%31), e) P(MMA-co-AN%63)'ün ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)



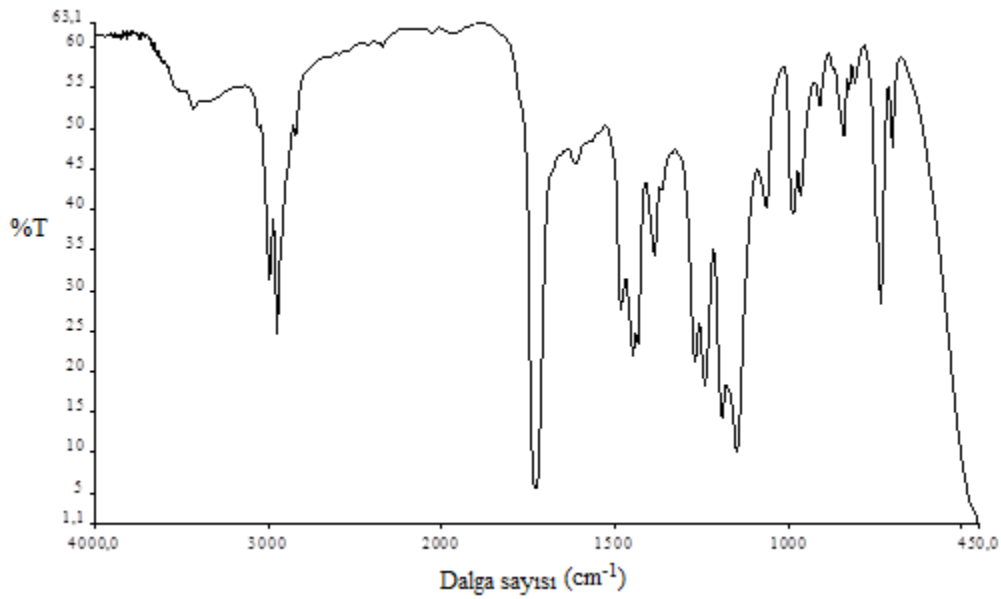
Şekil 3.26. P(MMA-comb-AN%31) tarak tipi kopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Tablo 3.26. P(MMA-comb-AN%31) tarak tipi kopolimerinin ^{13}C -NMR sonuçları

^{13}C -NMR	
<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Karbon Türü</i>
177,55	MMA birimlerindeki ester ($\text{C}=\text{O}$) karbonili
54,41	MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ karbonu
45,08 – 44,54	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ karbonu
18.94-16.41	Yan gruptaki CH_3 karbonu

3.11. Dietanolamin ile Modifiye Edilen Metilmetakrilat Makromonomerinin Karakterizasyonu

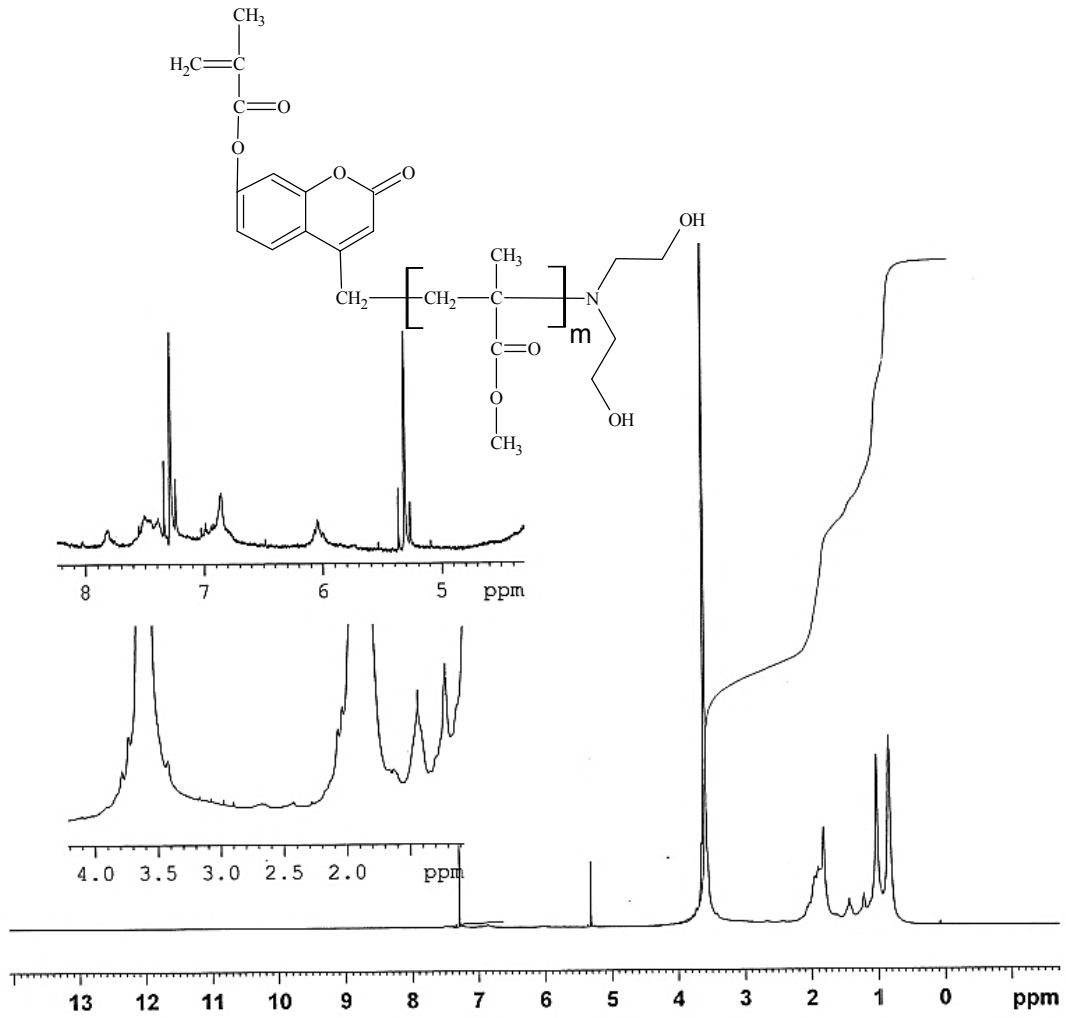
Dietanolamin ile hazırlanan makromonomerin IR spektrumu; *Şekil 3.27* değerlendirmesi *Tablo 3.27*'de, ^1H -NMR spektrumu; *Şekil 3.28*, değerlendirmesi *Tablo 3.28*'de, de verildi. Polimerin klorasetil klorür ile esterleşme reaksiyonunun ^1H -NMR spektrumu *Şekil 3.29*, değerlendirmesi *Tablo 3.29*'da verildi.



Şekil 3.27. Dietanolamin ile modifiye edilen makromonomerin IR spektrumu

Tablo 3.27. Dietanolamin ile modifiye edilen makromonomerin IR sonucu

IR Sonuçları	
<i>Dalga Sayısı (cm⁻¹)</i>	<i>Titreşim Türü</i>
3433	-OH gerilmesi
3065	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2995 – 2848	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1731	MMA birimindeki –OC=O ester karbonili
1608 - 1510	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1150	-C-O Asimetrik gerilmesi

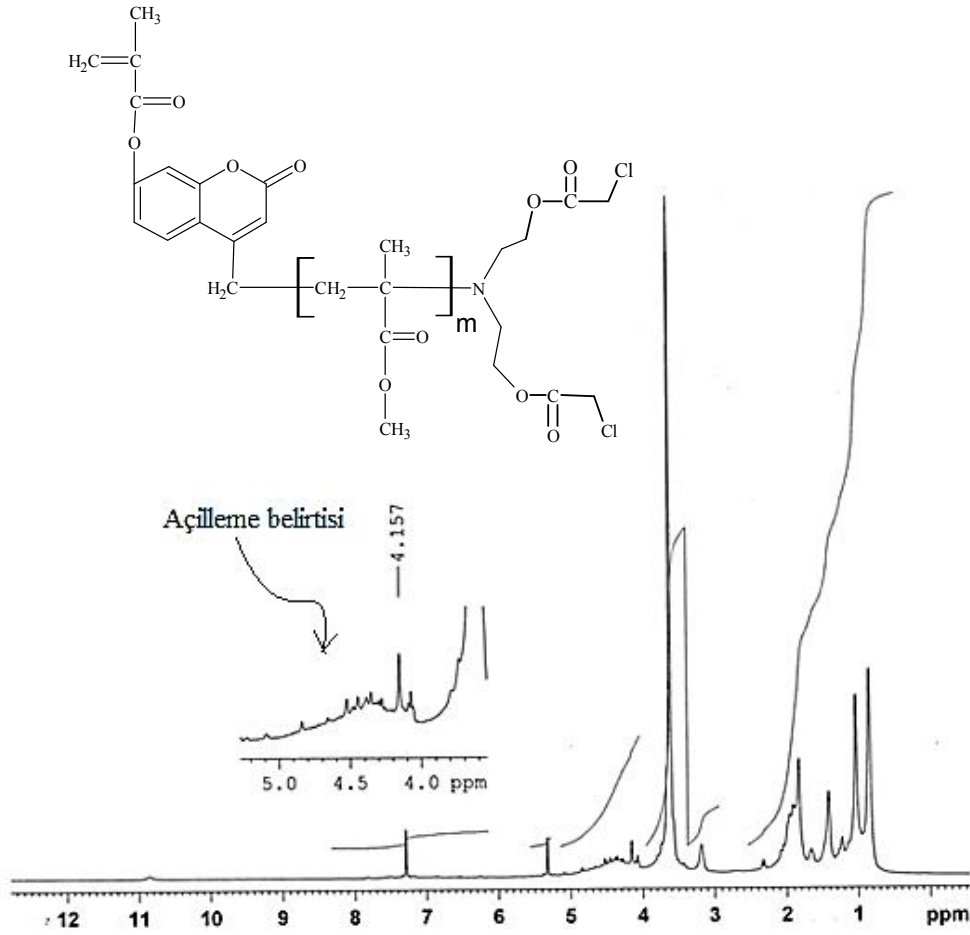


Şekil 3.28. Dietanolamin ile modifiye edilen makromonomerin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

Tablo 3.28. Dietanolamin ile modifiye edilen makromonomerin ^1H -NMR sonucu

^1H -NMR	
Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
7,8 – 6,0	Aromatik halka protonları
3,78	$-\text{CH}_2\text{OH}$ protonları
3,50	MMA birimindeki $-\text{OCH}_3$ protonu
2,67	$-\text{N}-\text{CH}_2$ protonları
2,42 – 1,28	Alifatik protonlar

Makromonomer, dietanolamin ile modifiye edildikten sonra karakterizasyonundan emin olmak için klorasetil klorür ile esterleşme reaksiyonu gerçekleştirildi. Bu reaksiyonun ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.29 yorumlanması ise Tablo 3.29' da verildi.



Şekil 3.29. Modifiye makromonomerin esterleşme reaksiyonu $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

Tablo 3.29. Polimerin esterleşme reaksiyonu $^1\text{H-NMR}$ sonucu

$^1\text{H-NMR}$	
<i>Kimyasal Kayma (ppm)</i>	<i>Proton Türü</i>
7,8 – 6,0	Aromatik halka protonları
4,2	$-\text{CH}_2\text{Cl}$ protonları
3,61	MMA birimindeki $-\text{OCH}_3$ protonu
1,91 – 0,84	Ana zincir ve yan gruptaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ protonları

3.12. Kopolimer Bileşimlerinin Belirlenmesi

Sentezlenen tarak tipi kopolimerlerin dönüşüm %'leri ^1H -NMR spektrumlarından hesaplandı. Kopolimer bileşimleri aşağıda gösterilen benzer eşitliklerden yararlanılarak hesaplandı. Örneğin; serbest radikalik polimerizasyon metodu ile hazırlanan P(MMA-comb-AN) tarak tipi kopolimerlerinin dönüşüm %'leri alifatik protonlar ve makromonomerdeki MMA grubuna ait $-\text{OCH}_3$ protonlarının integral yükseklikleri oranlanarak belirlendi. MMA ve Akrilonitril (AN) birimlerini içeren kopolimer bileşimi aşağıdaki gibi belirlendi. Makromonomer ve akrilonitrilin başlangıç ve deneysel verileri **Tablo 3.30**'da verildi.

$$C = \frac{-\text{OCH}_3 \text{ protonlarının integral yükeklikleri}}{\text{Alifatik protonların integral yükseklikleri}} = \frac{3m_1}{5m_1+3m_2}$$

$m_1 + m_2 = 1$ olduğundan, eşitlikler yardımıyla m_1 ve m_2 değerleri bulunur.

Burada, m_1 ; MMA-makromonomerinin mol fraksiyonu, m_2 ; AN'nin mol fraksiyonudur.

Tablo 3.30. Metilmetakrilat makromonomerinin çeşitli kopolimer bileşimlerindeki başlangıç ve deneysel bileşimleri

<i>Kopolimerler^a</i>	<i>M₁^b</i>	<i>MMA birimindeki -OCH₃ protonların integral yükseklikleri</i>	<i>Alifatik protonların integral yükseklikleri</i>	<i>m₁^c</i>
1	0,9	11,44	20,28	0,9
2	0,74	3	5,52	0,85
3	0,57	2	4,03	0,74
4	0,5	1	2,1	0,69
5	0,4	3	10,8	0,37

Not: *a:* Polimerizasyon şartları; SRP, 70 °C

b: Makromonomerin mol fraksiyonu,

c: Kopolimerde MMA- makromonomerinin mol fraksiyonu

3.13. Tarak Polimerlerin Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

3.13.1. Poli(MMA-comb-AN) Tarak Kopolimer Sisteminin Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

Kopolimer serisinin Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross (K-T, F-R) parametreleri **Tablo 3.30**'daki bilgilerden faydalananarak hesaplandı. Hesaplanan parametreler **Tablo 3.31**'de verildi.

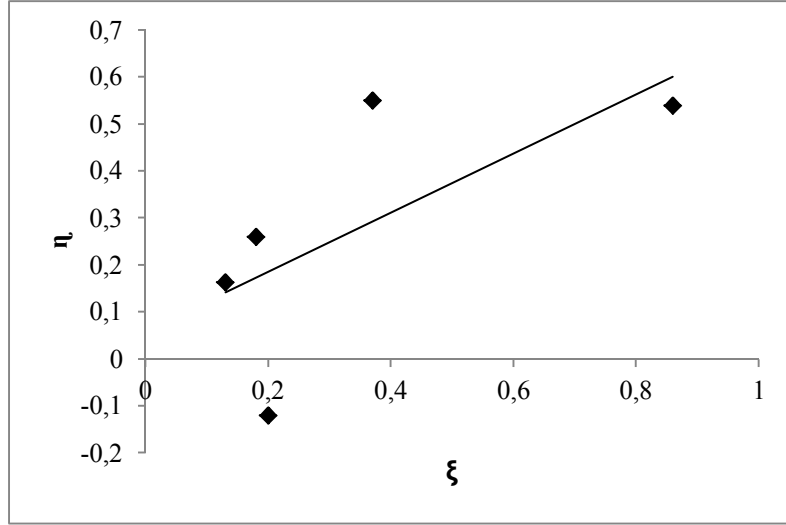
Tablo 3.31. Metilmetakrilat makromonomeri ve AN'nin K-T ve F-R parametreleri

<i>Kopolimer</i>	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta= G/(\alpha+H)$	$\xi=H/(\alpha+H)$
1	12,8	9	11,3	18	0,54	0,86
2	3,08	5,6	2,53	1,7	0,5	0,37
3	1,42	2,8	0,91	0,62	0,26	0,18
4	1	2,22	0,54	0,45	0,16	0,13
5	0,66	0,58	-0,44	0,75	-0,12	0,1

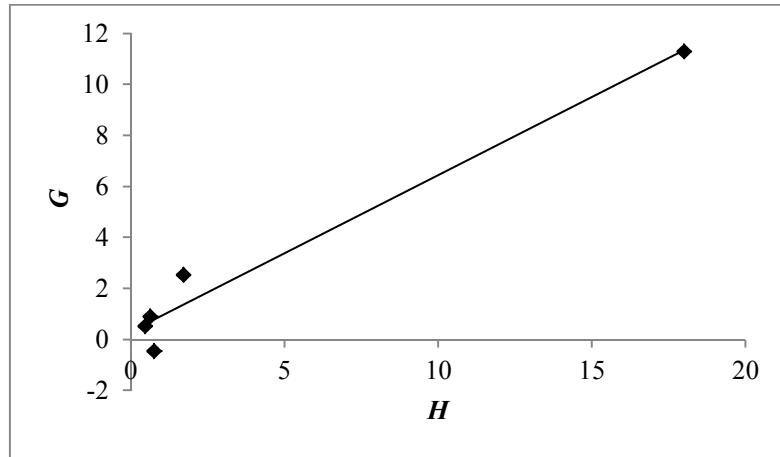
^a M_1 = Başlangıçtaki MMA-makromonomerinin mol fraksiyonu,; M_2 = Başlangıçtaki Akrilonitrilin 'in mol fraksiyonu, m_1 =Kopolimerdeki MMA-makromonomerinin mol fraksiyonu, m_2 = Kopolimerdeki AN'nin mol fraksiyonu. $\alpha=(H_{\min} H_{\max})^{1/2}=2,84$ (Hmin: H'in en düşük değeri, Hmax: H'in en yüksek değeri)

Kelen-Tüdös yöntemi ile monomer reaktivite oranları bulunurken başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalananarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ε değerleri ve $\xi =0$ için de η değeri bulunur. Bu değerler yukarıdaki formülde yerine konarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır. Kelen-Tüdös parametrelerinden η 'ye karşı ε grafiğe geçirildi. **Şekil 3.30'**daki grafik $\eta = (r_1 + r_2/\alpha) \xi - r_2/\alpha$ eşitliğine göre bir doğrudur. Bu grafiğin eğimi $r_1 + r_2/\alpha$ değerini, kayması r_2/α değerini verir. Bu sonuçlardan r_1 ve r_2 değerleri bulundu.

Finemann-Ross yöntemiyle reaktivite oranını tayin etmek için F-R parametrelerinden G 'ye karşı H grafiğe geçirildi. Bu grafik $G= H r_1-r_2$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu grafiğin denkleminde elde edilen eğim r_1 , kayması ise r_2 ' yi verir. Elde edilen değerler Sonuç ve Tartışma bölümünde **Tablo 4.2** de verilmiştir.



Şekil 3.30. Metilmetakrilat makromonomeri-AN tarak kopolimer serisi için Kelen-Tüdös grafiği



Şekil 3.31. Metilmetakrilat makromonomeri-AN tarak kopolimer serisi için Finemann-Ross grafiği

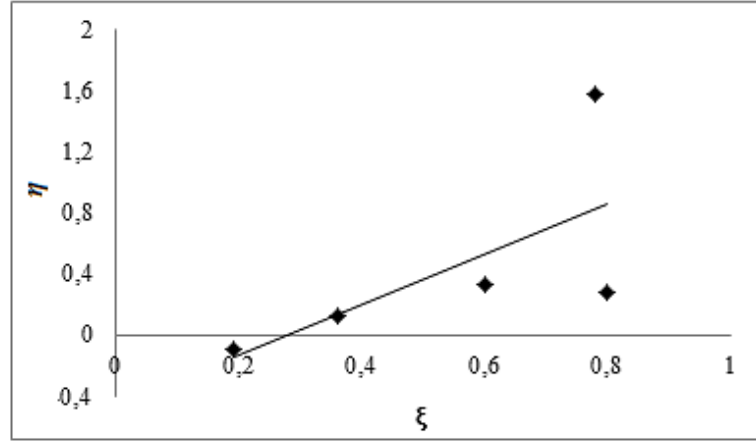
3.13.2. Poli(MMA-comb-BMA) Tarak Kopolimer Sisteminin Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

Serbest radikalik polimerizasyon ile hazırlanan metilmetakrilat makromonomeri-BMA tarak kopolimerinin bileşimleri $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından hesaplandı. Diğer hesaplamalar Bölüm 3.13.1' de gösterildiği gibi Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross yöntemiyle monomer reaktivite oranları hesaplandı.

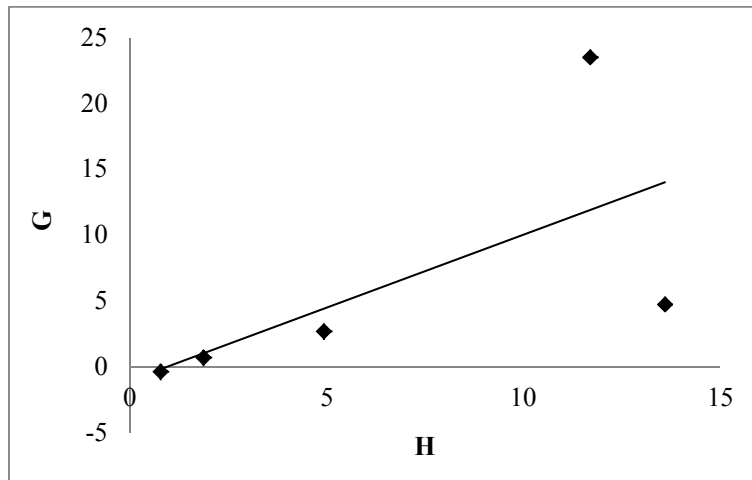
Tablo. 3.32. Metilmetakrilat makromonomeri ve BMA'nın K-T ve F-R parametreleri

<i>Kopolimer</i>	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta= G/(\alpha+H)$	$\xi=H/(\alpha+H)$
1	0,7	0,63	-0,41	0,77	-0,1	0,19
2	1,75	1,63	0,67	1,87	0,13	0,36
3	3,95	3,16	2,7	4,93	0,33	0,6
4	6,76	3,34	4,73	13,6	0,28	0,8
5	24	49	23,5	11,7	1,57	0,78

M_1 = MMA- makromonomerinin mol fraksiyonu; M_2 = BMA'nın mol fraksiyonu, m_1 =Kopolimerde MMA- makromonomerinin mol fraksiyonu, m_2 = Kopolimerde BMA'nın mol fraksiyonu. $\alpha=(H_{\min}H_{\max})^{1/2}= 3,2$
 $H_{\min}$: H'nin en düşük değeri, $H_{\max}$: H'nin en yüksek değeri



Şekil 3.32. Metilmetakrilat makromonomeri-BMA tarak kopolimer serisi için Kelen-Tüdös grafiği



Şekil 3.33. Metilmetakrilat makromonomeri-BMA tarak kopolimer serisi için Finemann-Ross grafiği

3.14. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

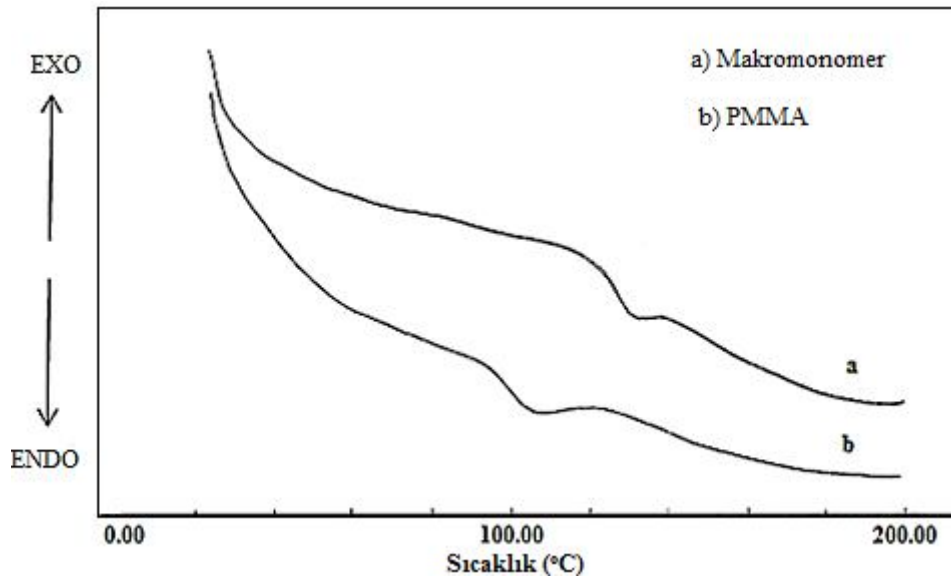
Kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g); DSC termogramlarından, termal bozunması da TGA ölçümlerinden belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri, 10°C/dk ısıtma hızıyla 500°C'ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Termal bozunmaları incelemek amacı ile TA-50 sistemi kullanıldı.

3.14.1. Metilmetakrilat Makromonomeri'nin Termal Analiz Ölçümleri

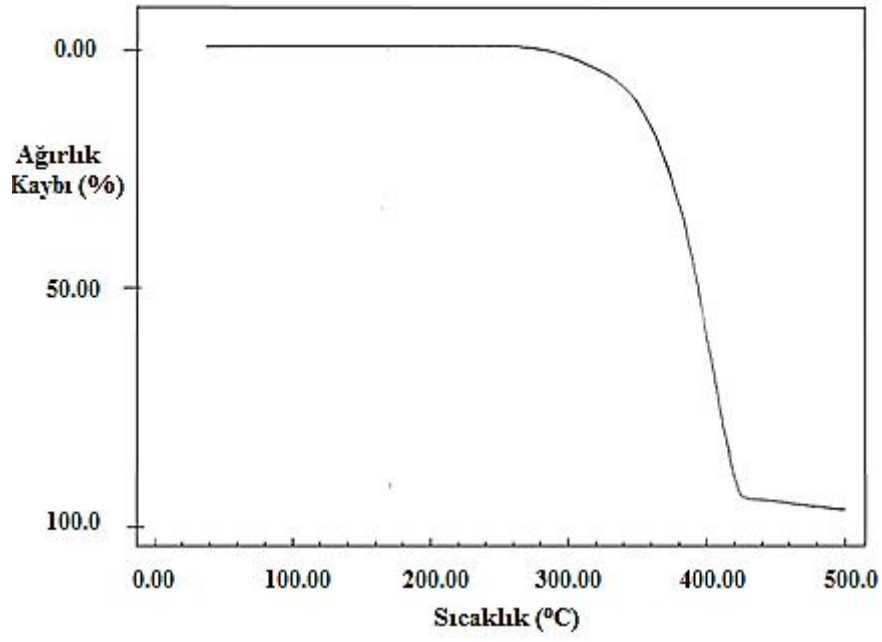
Makromonomerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), 20°C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrisi ile, termal bozunması ise; 10/dk ısıtma hızıyla 500°C' ye kadar ısıtılan TGA eğrisi ile kaydedildi. DSC ve TGA termogramları *Şekil 3.34, 3.35'de*, DSC ve TGA verileri *Tablo 3.33'* de verildi.

Tablo 3.33. Metilmetakrilat makromonomerinin DSC ve TGA verileri

Makromonomer	DSC	TGA				
	$T_g(^{\circ}C)$	$T_{baş} (^{\circ}C)$	$T_{son} (^{\circ}C)$	$T\%50 (^{\circ}C)$	350°C'de % ağırlık kaybı	500°C'de % atık
	131	323	425	393	12	1,5



Şekil 3.34. a) Metilmetakrilat makromonomeri b) PMMA'nın DSC eğrileri



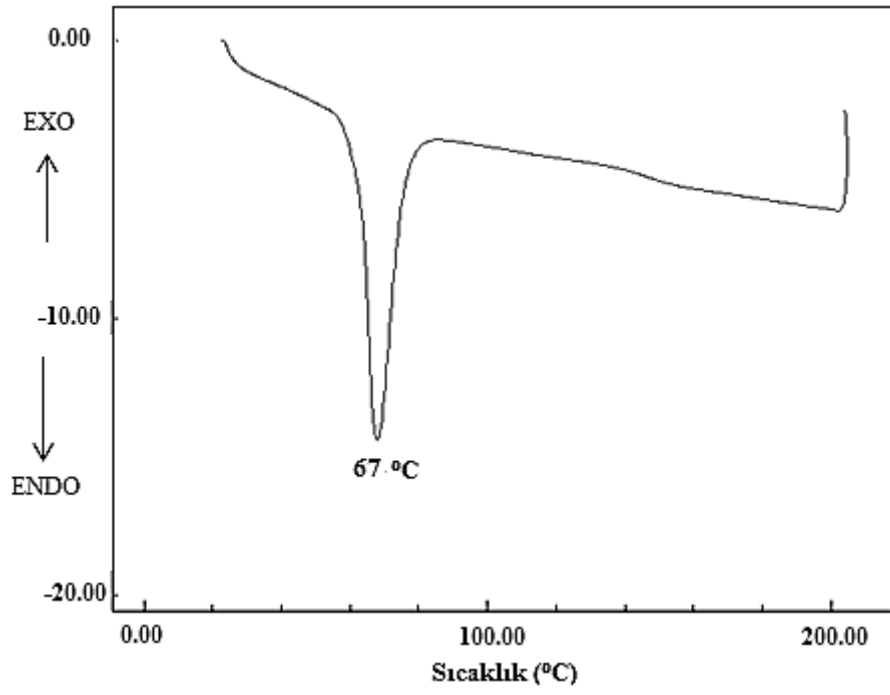
Şekil 3.35. Metilmetakrilat makromonomerinin TGA eğrisi

3.14.2. ϵ -CL Makrobaşılatıcısının Termal Analiz Ölçümleri

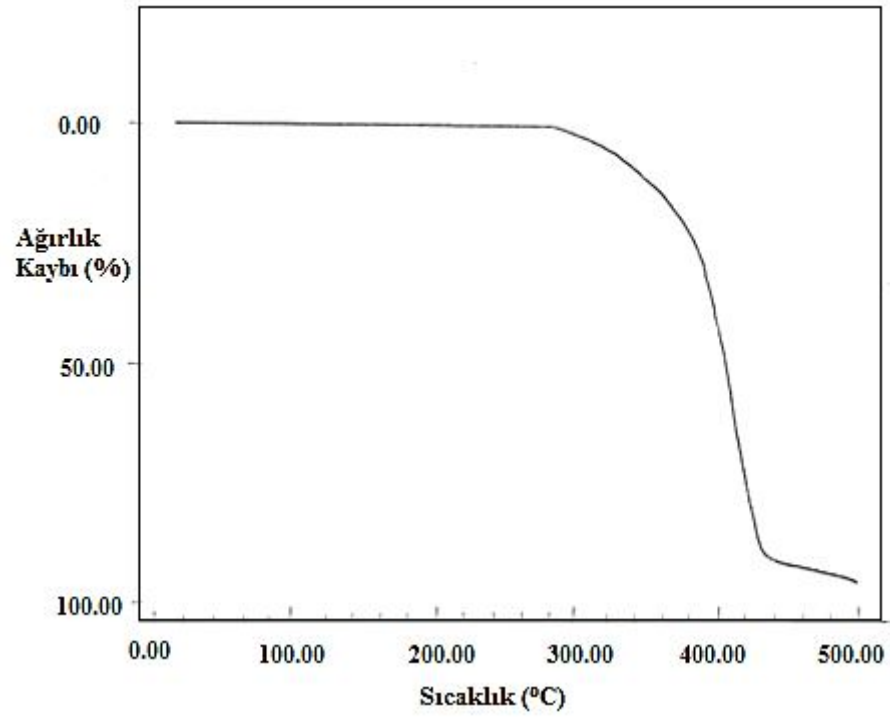
ϵ -CL makrobaşılatıcısının DSC ve TGA eğrileri Şekil 3.36, 3.37’de, DSC ve TGA verileri Tablo 3.34’ de verildi.

Tablo 3.34. ϵ -CL makrobaşılatıcısının DSC ve TGA verileri

Makrobaşılatıcı	DSC	TGA				
	$T_e(^{\circ}C)$	$T_{baş}(^{\circ}C)$	$T_{son}(^{\circ}C)$	$T\%50(^{\circ}C)$	350°C’de % ağırlık kaybı	500°C’de % atık
	67	313	434	403	14	3



Şekil 3.36. E-CL makrobaşlatıcısının DSC eğrisi



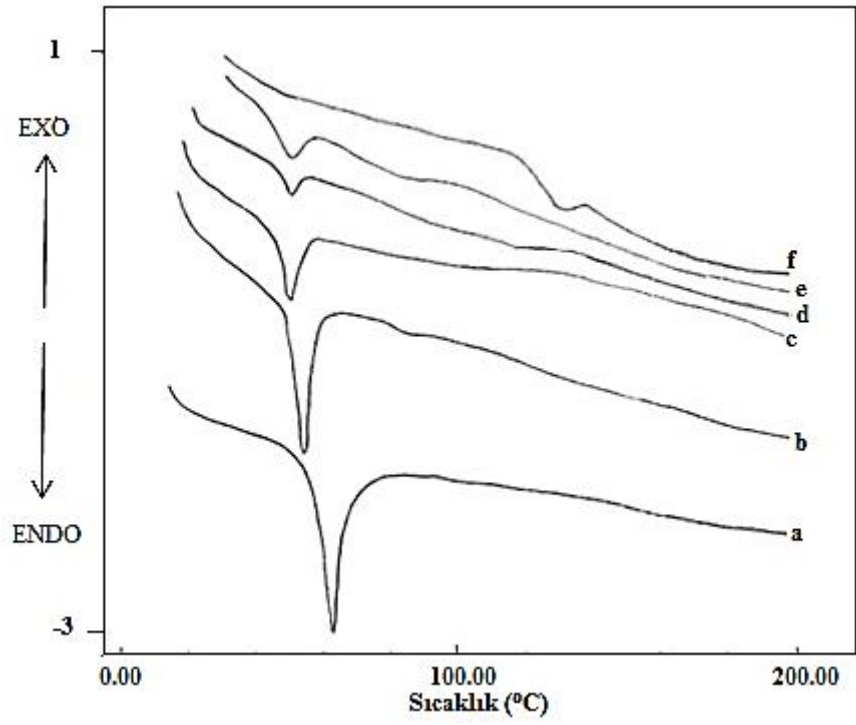
Şekil 3.37. E-CL makrobaşlatıcısının TGA eğrisi

3.14.3. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri-EMA Tarak Tipi Kopolimerleri' nin Termal Analiz Ölçümleri

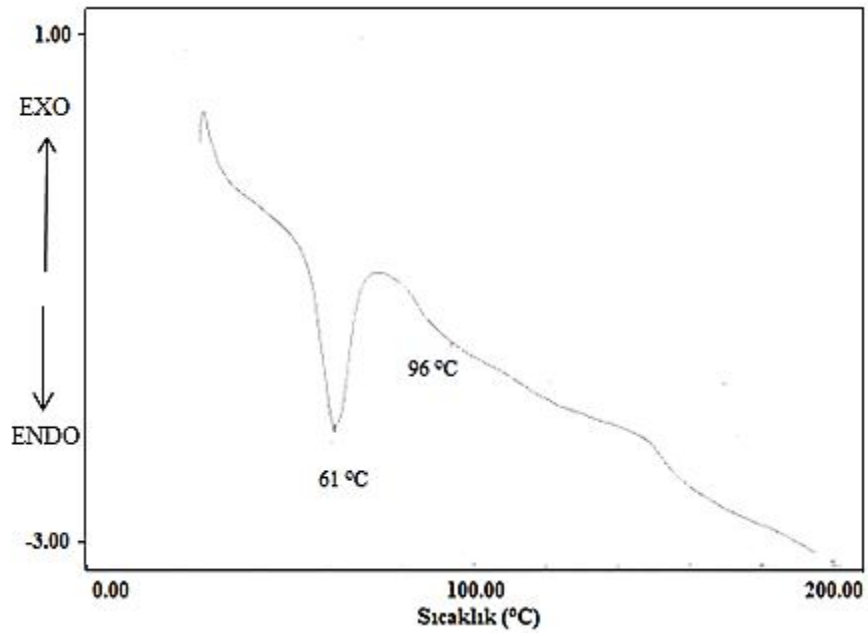
ATRP ile hazırlanan blok-kopolimer serisinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g); alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri ile, bozunma sıcaklıkları ise 10°C/dk ısıtma hızıyla 500°C'ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri ile kaydedildi. DSC ve TGA eğrileri **Şekil 3.38, 3.40**'da, DSC ve TGA verileri **Tablo 3.35**' de verildi.

Tablo 3.35. P[ϵ -CL-b-(MM-comb-EMA)] tarak tipi kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri

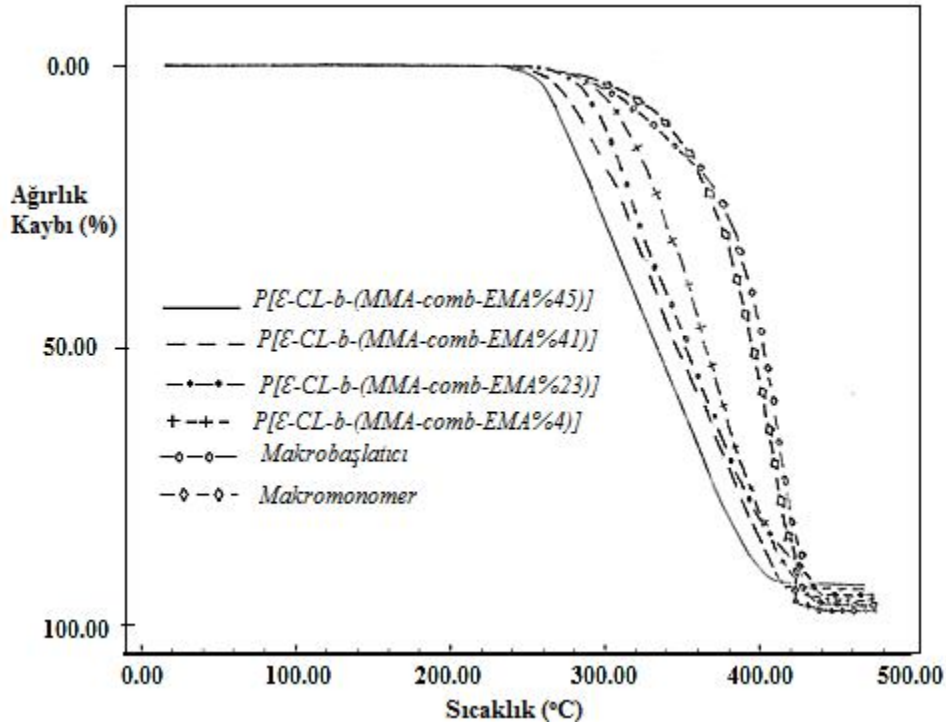
<i>Tarak Tipi Kopolimer</i>	<i>DSC</i>	<i>TGA</i>				
	<i>Te-Tg</i> (°C)	<i>T_{baş}</i> (°C)	<i>T_{son}</i> (°C)	<i>T%50</i> (°C)	<i>350°C'de %</i> <i>ağırlık kaybı</i>	<i>500°C'de</i> <i>% atık</i>
P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%4)]	59-127	287	452	370	60	3,96
P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%23)]	54-101	284	460	362	59	4,15
P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]	57-92	280	439	348	62,48	5,06
P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%45)]	60-91	275	420	336	59,64	6,8



Şekil 3.38. a) ϵ -CL makrobaşılatıcısı, b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%4)], c) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%23)], d) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%41)], e) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%45)], f) Makromonomer DSC eğrileri



Şekil 3.39. ϵ -CL-PEMA (1: 1) blendinin DSC eğrisi



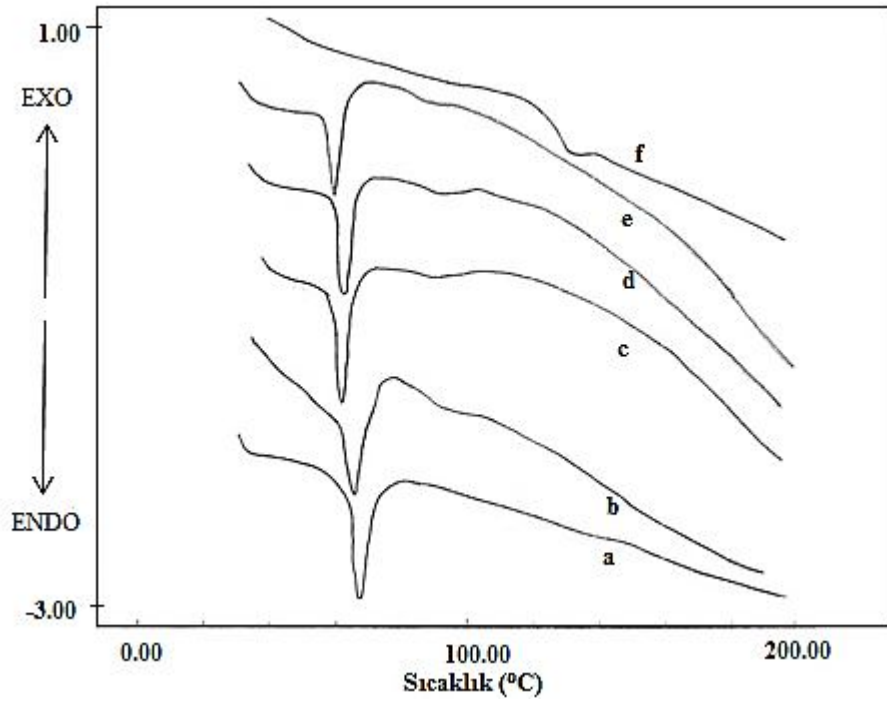
Şekil 3.40. P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA)] tarak kopolimer serisinin TGA eğrileri

3.14.4. Kinetik Çalışılan ε-CL Makrobaşılatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri-EMA Tarak Tipi Kopolimerleri' nin Termal Analiz Ölçümleri

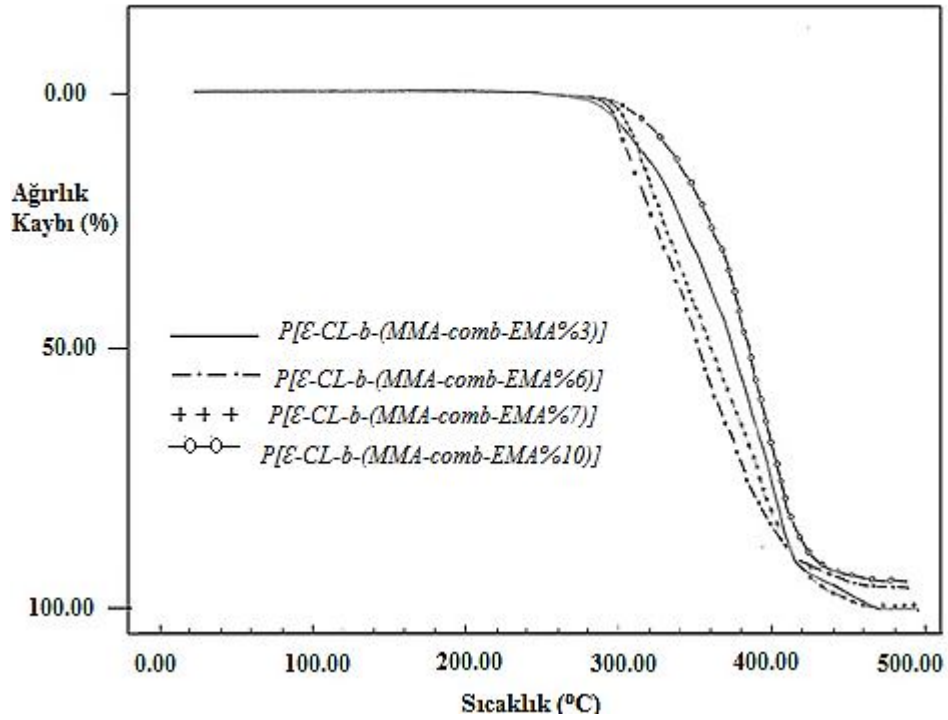
ATRP ile farklı sürelerde hazırlanan tarak tipi blok-kopolimerlerin DSC ve TGA eğrileri *Şekil 3.41, 3.42'de*, DSC ve TGA verileri *Tablo 3.36'* de verildi.

Tablo 3.36. Kinetik çalışılan P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA)] tarak kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri

Tarak Tipi Kopolimer	DSC	TGA				
	T_e-T_g (°C)	$T_{baş}$ (°C)	T_{son} (°C)	$T\%50(C)$	350°C'de % ağırlık kaybı	500°C'de % atık
P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%3)]	66-99	288	429	381	27	-
P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%6)]	62-92	290	453	356	45	3,4
P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%7)]	62-90	295	460	365	49	0,9
P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%10)]	59-84	299	440	390	17	4,55



Şekil 3.41. a) ϵ -CL makrobaşılatıcısı, b) $P[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA\%3)}]$, c) $P[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA\%6)}]$, d) $P[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA\%7)}]$, e) $P[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA\%10)}]$, f) Makromonomer DSC eğrileri



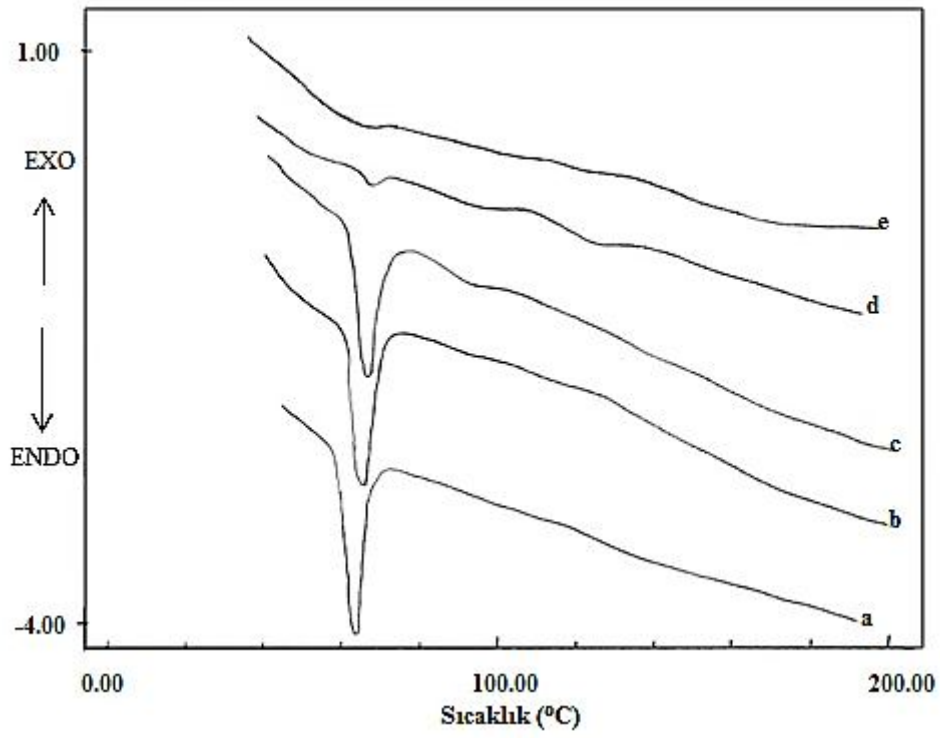
Şekil 3.42. $P[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA)}]$ tarak tipi kopolimerlerinin TGA eğrileri

3.14.5. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri ve Farklı Monomerler ile Sentezlenen Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Termal Analiz Ölçümleri

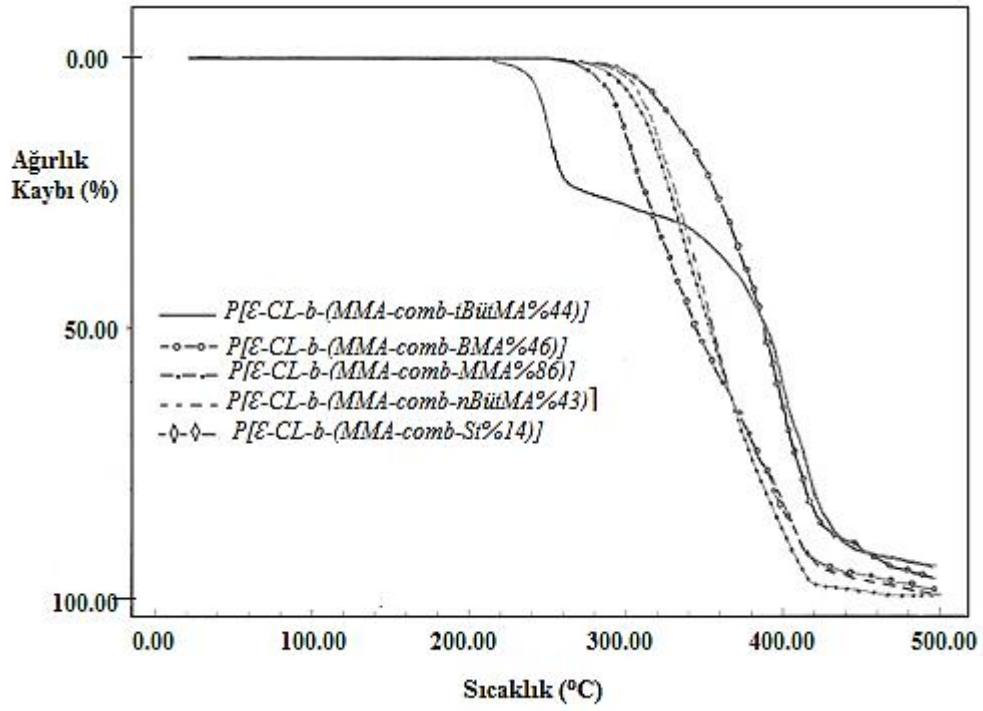
ATRP ile hazırlanan tarak tipi kopolimerlerin DSC eğri ve TGA eğrileri *Şekil 3.43*, *3.44*'de, DSC ve TGA verileri *Tablo 3.37*'de verildi.

Tablo 3.37. Farklı monomerler ile hazırlanan tarak tipi kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri

<i>Tarak Tipi Kopolimer</i>	<i>DSC</i>	<i>TGA</i>				
	<i>T_e-T_g</i> (°C)	<i>T_{baş}</i> (°C)	<i>T_{son}</i> (°C)	<i>T%50</i> (°C)	<i>350 °C'de %</i> <i>ağırlık kaybı</i>	<i>500 °C'de</i> <i>% atık</i>
P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-MMA%86)]	67-127	290	425	345	68	0,5
P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-nBütMA%43)]	65-96	298	423	354	54,86	1,71
P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-tBütMA%44)]	67-94	230-343	440	398	35	6,25
P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)]	64	280	421	352	47	0,3
P[ϵ -CL-b(MMA-comb-St%14)]	62-105	300	423	396	15	3,4



Şekil 3.43. a) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-St%14)], b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-nBütMA%43)], c) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-tBütMA%44)], d) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-MMA%86)], e) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)] DSC eğrileri



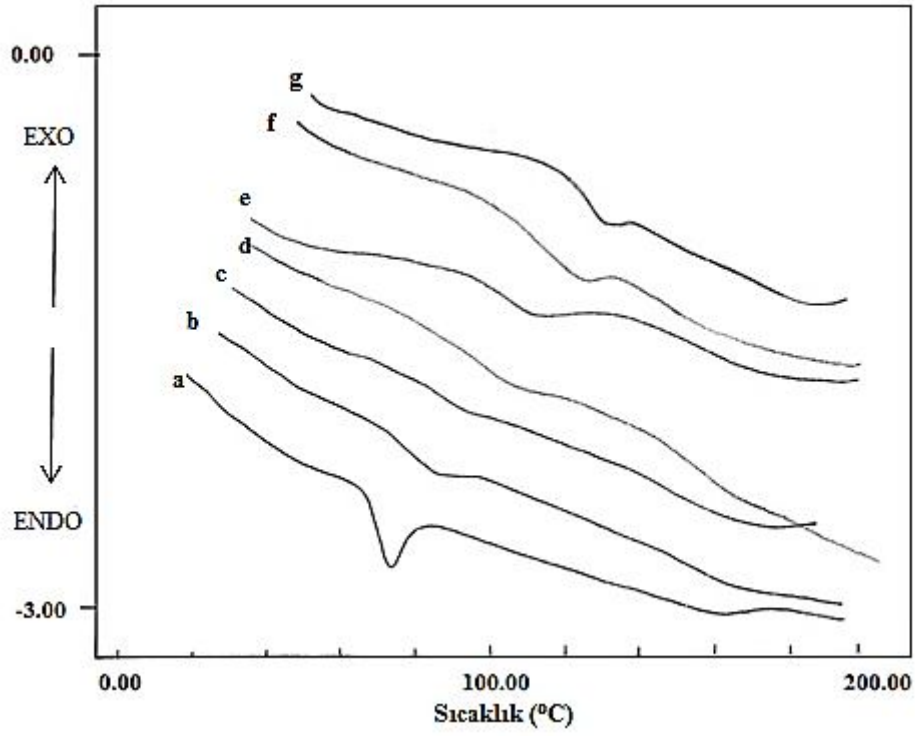
Şekil 3.44. Farklı monomerler ile sentezlenen tarak tipi kopolimerlerin TGA eğrileri

3.14.6. Metilmetakrilat Makromonomeri-BMA Tarak Tipi Kopolimer Sisteminin Termal Analiz Ölçümleri

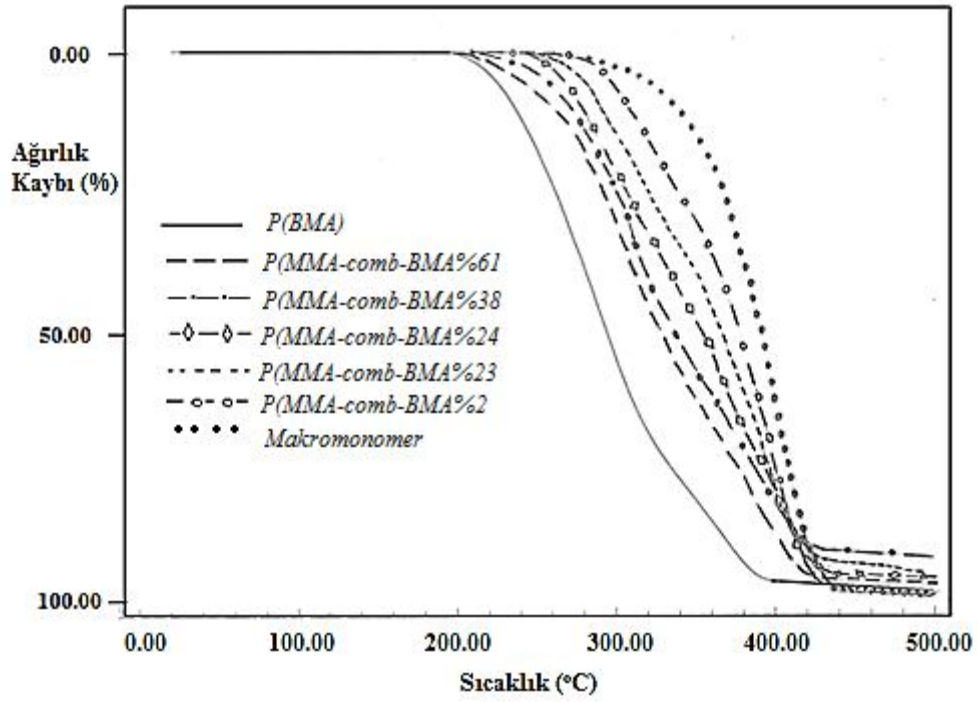
Serbest radikalik polimerizasyon ile sentezlenen kopolimer serisinin DSC ve TGA eğrileri *Şekil 3.45, 3.46*'da, DSC ve TGA verileri *Tablo 3.38*' de verildi.

Tablo 3.38. P(MMA-comb-BMA) tarak tipi kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri

<i>Tarak Tipi Kopolimer</i>	<i>DSC</i>	<i>TGA</i>				
	<i>T_g(°C)</i>	<i>T_{baş}(°C)</i>	<i>T_{son}(°C)</i>	<i>T%50(°C)</i>	<i>350°C'de % ağırlık kaybı</i>	<i>500°C'de % atık</i>
Makromonomer	131	323	425	393	12	1,5
P(MMA-comb-BMA%2)	124	295	422	374	31,78	0,5
P(MMA-comb-BMA%23)	119	265	424	365	41	6
P(MMA-comb-BMA%24)	111	260	432	365	43	5
P(MMA-comb-BMA%38)	93	240	421	336	61	8
P(MMA-comb-BMA%61)	85	210	419	310	62	4
P(BMA)	74	207	395	296	80	2



Şekil 3.45. a) P(BMA) b) P(MMA-comb-BMA%61), c) P(MMA-comb-BMA%38), d) P(MMA-comb-BMA%24), e) P(MMA-comb-BMA%23), f) P(MMA-comb-BMA%2), g) Makromonomer DSC eğrileri



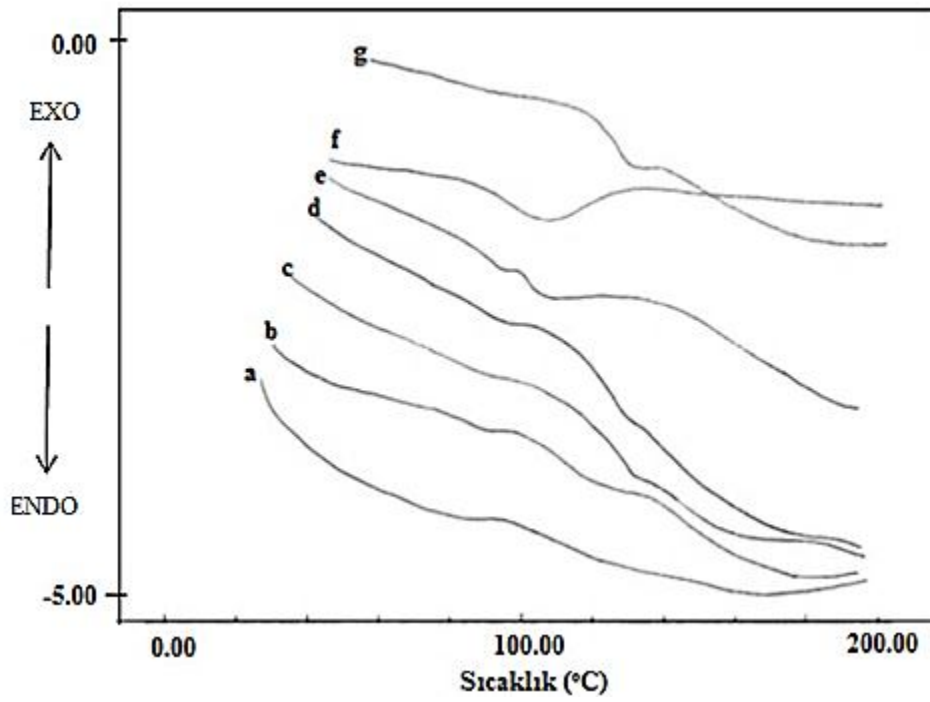
Şekil 3.46. P(MMA-comb-BMA) tarak kopolimerlerinin TGA eğrileri

3.14.7. Metilmetakrilat Makromonomeri-Akrilonitril Tarak Tipi Kopolimer Sisteminin Termal Analiz Ölçümleri

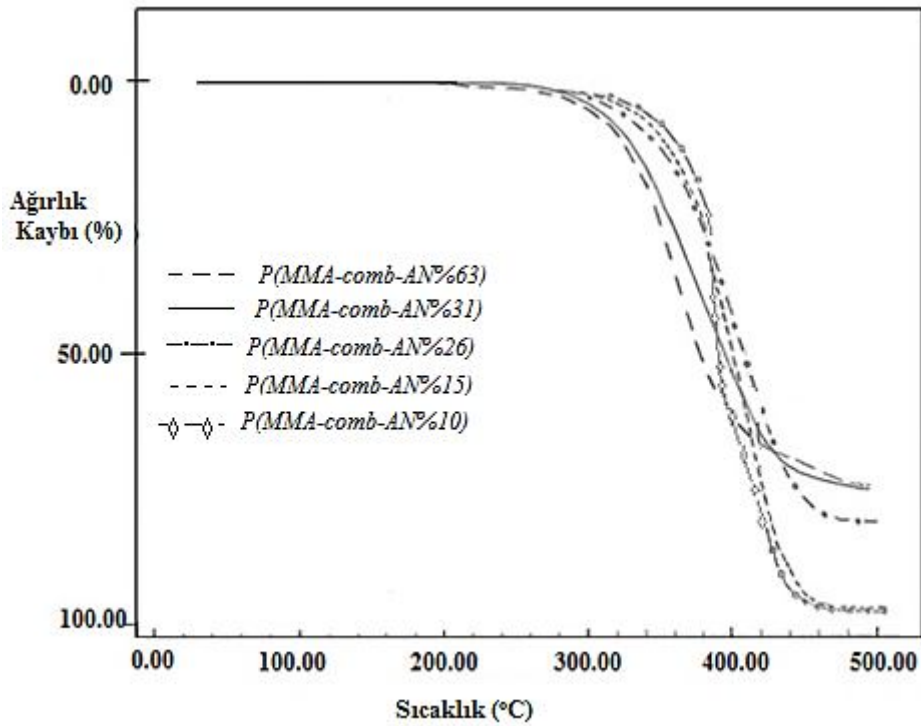
Serbest radikalik polimerizasyon ile sentezlenen kopolimer serisinin DSC ve TGA eğrileri *Şekil 3.47-3.48*,’de, DSC ve TGA verileri *Tablo 3.39*’ de verildi.

Tablo 3.39. P(MMA-comb-AN) tarak tipi kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri

<i>Tarak Tipi Kopolimer</i>	<i>DSC</i>	<i>TGA</i>				
	<i>T_g(°C)</i>	<i>T_{baş}(°C)</i>	<i>T_{son}(°C)</i>	<i>T%50(°C)</i>	<i>350°C’de % ağırlık kaybı</i>	<i>500°C’de % atık</i>
Makromonomer	131	323	425	393	12	1,5
P(MMA-comb-AN%10)	107	322	423	388	27	3,4
P(MMA-comb-AN%15)	105	319	454	393	14	4
P(MMA-comb-AN%26)	95	315	465	408	24	18
P(MMA-comb-AN%31)	92	300	445	397	17	25
P(MMA-comb-AN%63)	89	295	435	386	22	27
PAN	85	287	310	-	25	65



Şekil 3.47. a) PAN, b) P(MMA-comb-AN%63), c) P(MMA-comb-AN%31) d) P(MMA-comb-AN%26) e) P(MMA-comb-AN%15), f) P(MMA-comb-AN%10) g) Makromonomer DSC eğrileri



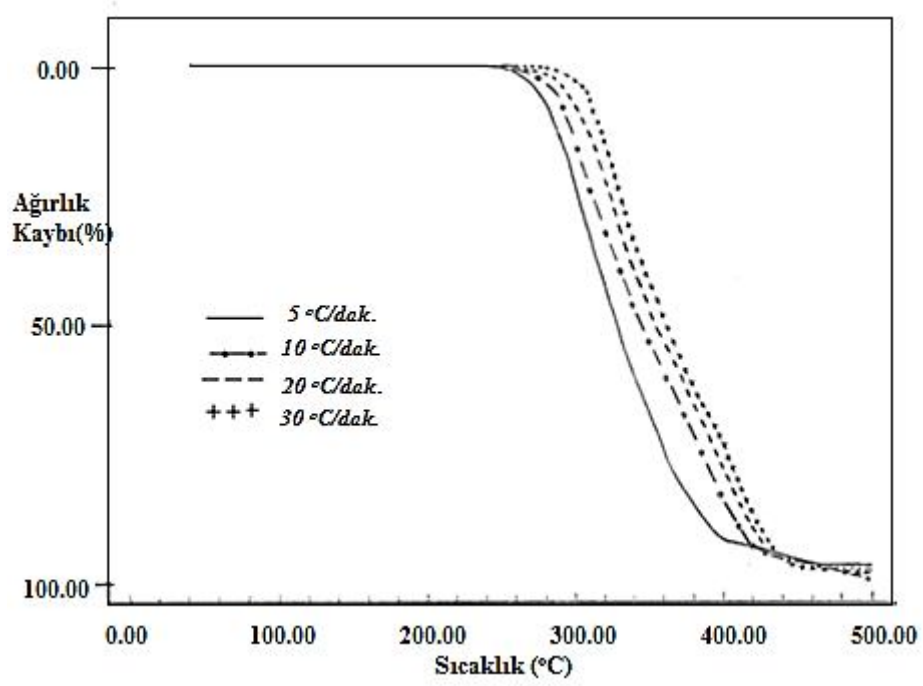
Şekil 3.48. P(MMA-comb-AN) tarak tipi kopolimerlerinin TGA eğrileri

3.14.8. ATRP ile Sentezlenen Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)]'nın Farklı Isıtma Hızlarına Bağlı TGA Ölçümleri

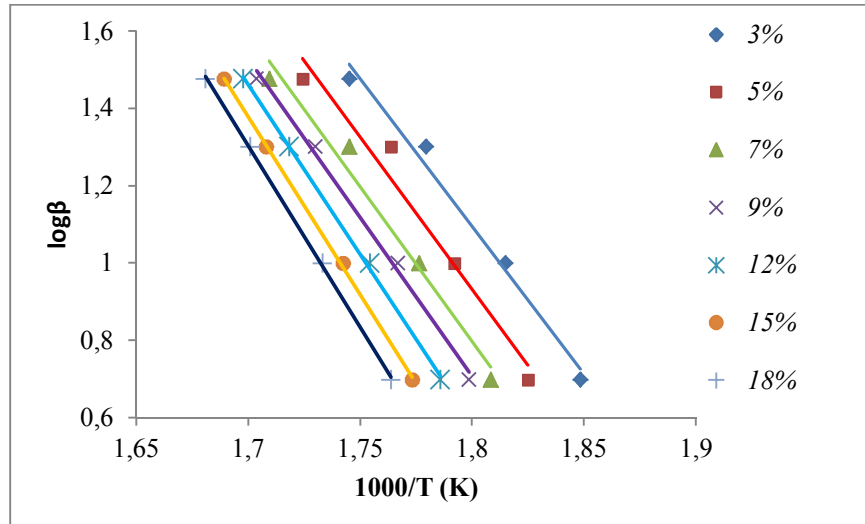
ATRP metodu ile sentezlenen P[ϵ -CL-b-(MMA_{0,32}-comb-BMA_{0,46})] kopolimerinin termal bozunmasını incelemek amacıyla TGA-50 sistemi kullanıldı. Elde edilen TGA eğrilerinden, polimerin bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlarda azot atmosferinde ısıtılan polimer örnekleri 5, 10, 20 ve 30°C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ölçüldü. Elde edilen termogramlar **Şekil 3.49**, sonuçlar da **Tablo 3.40**'da, verildi. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanarak, Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre polimerin bozunmasına yönelik aktivasyon enerjileri belirlendi. Bu amaçla farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrilerinden 1000/T değerlerine karşılık log β değerleri grafiğe geçirildi. Flynn-Wall-Ozawa eğrileri olarak tanımlanan bu eğriler karşılaştırmalı olarak **Şekil 3.50**'de gösterildi.

Tablo 3.40. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)]'nın farklı ısıtma hızlarına bağlı TGA verileri

<i>Isıtma Hızı (°C/dk)</i>	<i>T_{baş} (°C)</i>	<i>T_{son} (°C)</i>	<i>T%50 (°C)</i>	<i>350°C'de % ağırlık kaybı</i>	<i>400°C'de % ağırlık kaybı</i>	<i>500°C'de % atık</i>
5	262	407	328	68	90	3,4
10	276	425	343	53	81	0,5
20	289	436	354	46	75	3,1
30	298	445	362	44	71	2,3



Şekil 3.49. P[ε-KL-b-(MMA-comb-BMA%46)]'nın farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri



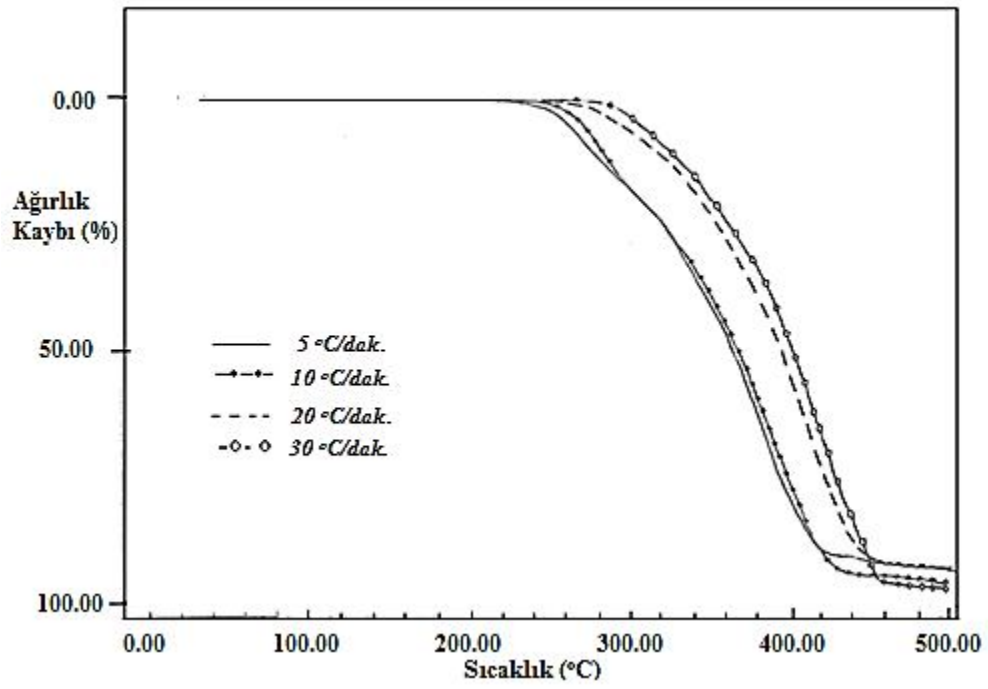
Şekil 3.50. P[ε-KL-b-(MMA-comb-BMA%46)]'nin %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri

3.14.9. Serbest Radikalik Polimerizasyon ile Sentezlenen Poli(MMA-comb-BMA%23)'ün Farklı Isıtma Hızlarına Bağlı TGA Ölçümleri

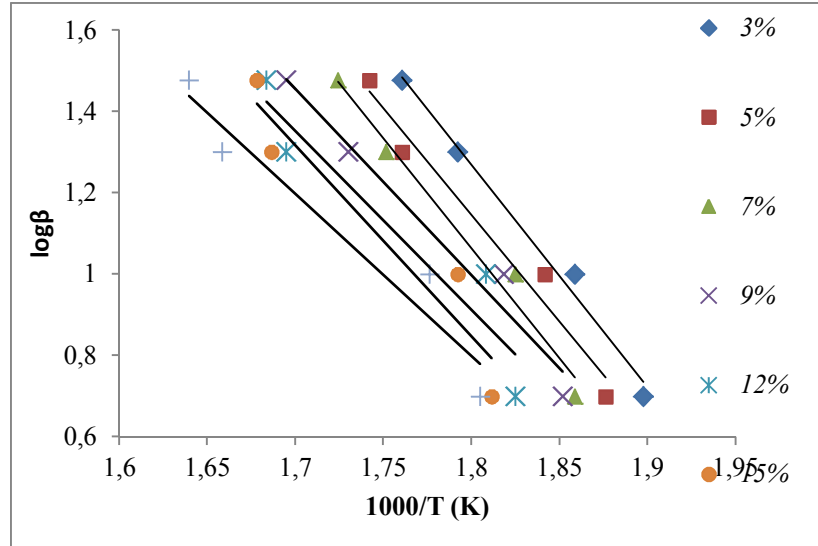
Makromonomer ve BMA monomerinin serbest radikalik polimerizasyonu ile sentezlenen P(MMA0,77-comb-BMA0,23) kopolimerinin termal bozunmasını incelemek amacıyla, TGA eğrilerinden, polimerin bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlarda azot atmosferinde ısıtılan polimer örnekleri 5, 10, 20 ve 30°C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ölçüldü. Elde edilen termogramlar **Şekil 3.51**, sonuçlar da **Tablo 3.41**'de, verildi. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanarak, Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre polimerin bozunmasına yönelik aktivasyon enerjileri belirlendi. Bu amaçla farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrilerinden 1000/T değerlerine karşılık log β değerleri grafiğe geçirildi. Flynn-Wall-Ozawa eğrileri olarak tanımlanan bu eğriler karşılaştırmalı olarak **Şekil 3.52**'de gösterildi.

Tablo 3.41. P(MMA-comb-BMA%23)'ün farklı ısıtma hızlarına bağlı TGA verileri

<i>Isıtma Hızı(°C/dk)</i>	<i>T_{baş} (°C)</i>	<i>T_{son}(°C)</i>	<i>T%50(°C)</i>	<i>350°C'de % ağırlık kaybı</i>	<i>400°C'de % ağırlık kaybı</i>	<i>500°C'de % atık</i>
5	250	424	365	29	83	4,2
10	265	432	367	39	79	0,6
20	286	454	395	19	50	4,5
30	293	455	405	22	49	0,3



Şekil 3.51. P(MMA-comb-BMA%23) 'ün farklı ısıtma hızlarına bağlı TGA eğrileri



Şekil 3.52. P(MMA-comb-BMA%23)'ün %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri

3.15. Polimerlerin GPC Ölçümleri

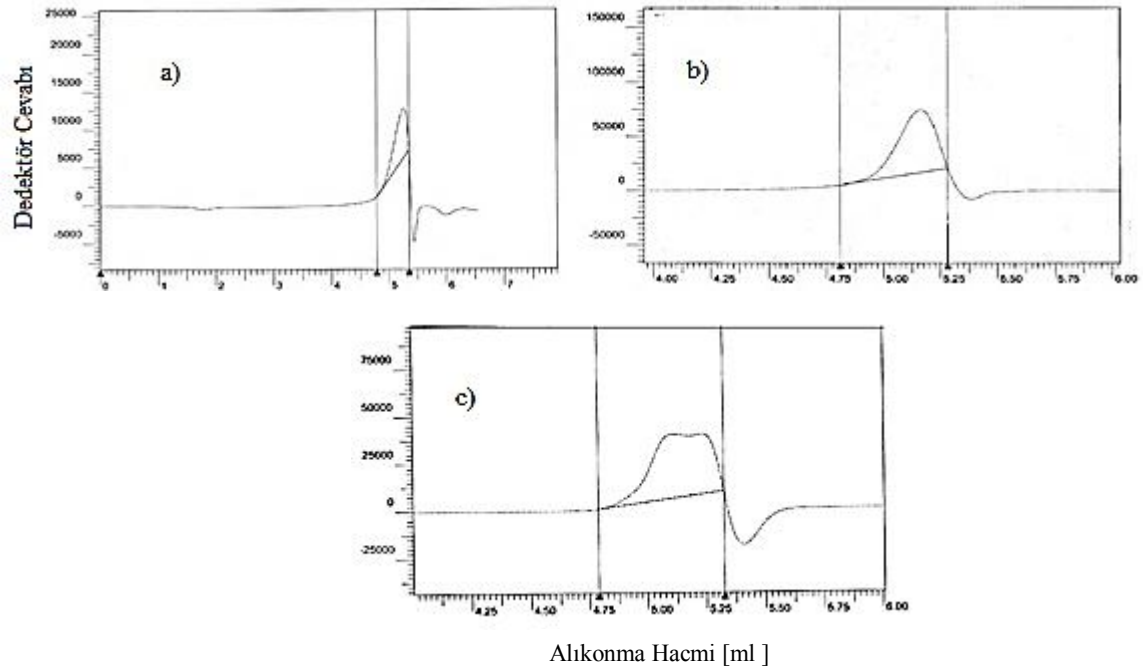
Tez çalışmasında sentezlenen tüm polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25°C’de, refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak, 1ml/dk. çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da THF kullanıldı.

3.15.1. 7-Hidroksi Kumarin uçlu PMMA, Metilmetakrilat Makromonomeri ve ϵ -CL Makrobaşılatıcısı’nın GPC Ölçümleri

Kumarin uçlu PMMA, MMA-makromonomeri ve ϵ -CL makrobaşılatıcısının GPC ölçümleri **Şekil 3.53**, verileri **Tablo 3.42**’de verildi.

Tablo 3.42. Kumarin uçlu PMMA, makromonomer, makrobaşılatıcının GPC verileri

<i>Polimer</i>	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_z</i>	<i>M_v</i>	<i>HI</i>
Kumarin uçlu PMMA	4800	5820	7400	5820	1.21
Makromonomer	6200	7000	8000	7000	1.12
Makrobaşılatıcı	5900	7300	9300	7300	1.23



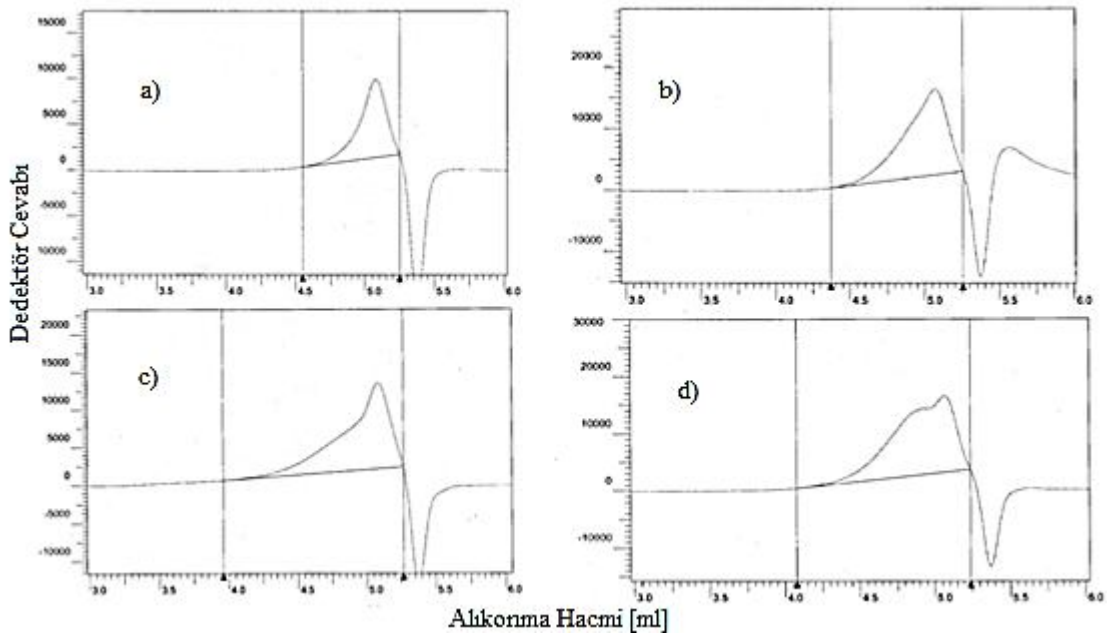
Şekil 3.53. a) Kumarin uçlu PMMA, b) Metilmetakrilat makromonomeri, c) ϵ -CL makrobaşılatıcısının GPC ölçümü

3.15.2. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri-EMA Tarak Tipi Kopolimerleri' nin GPC Ölçümleri

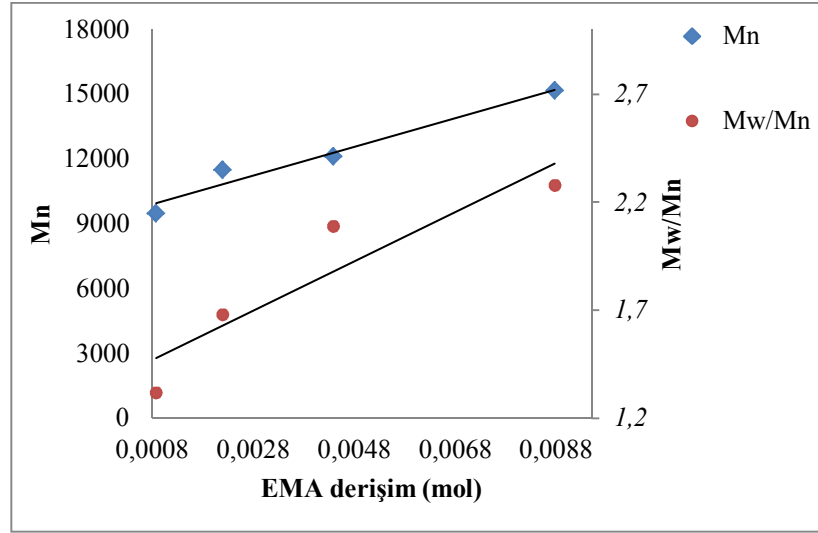
ATRP metodu ile EMA'nın farklı derişimleri ile hazırlanan blok-kopolimer serisinin GPC ölçümleri **Şekil 3.54'** de, verileri **Tablo 3.43'**de verildi. Kopolimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı ve polidispersitelerin EMA'nın derişimine karşı değişimi **Şekil 3.55'**de gösterildi.

Tablo 3.43. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] tarak tipi kopolimerlerinin GPC verileri

<i>Polimer</i>	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_z</i>	<i>M_v</i>	<i>HI</i>
Makromonomer	6200	7000	8000	7000	1.12
Makrobaşlatıcı	5900	7300	9300	7300	1.23
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA%4)]	9200	12000	19000	12000	1.32
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA%23)]	11500	19400	39165	19400	1.68
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]	12000	35000	17300	35000	2.9
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-EMA%45)]	15200	36400	99300	36400	2.28



Şekil 3.54. a) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%4)], b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%23)], c) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%41)], d) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%45)]'in GPC ölçümü



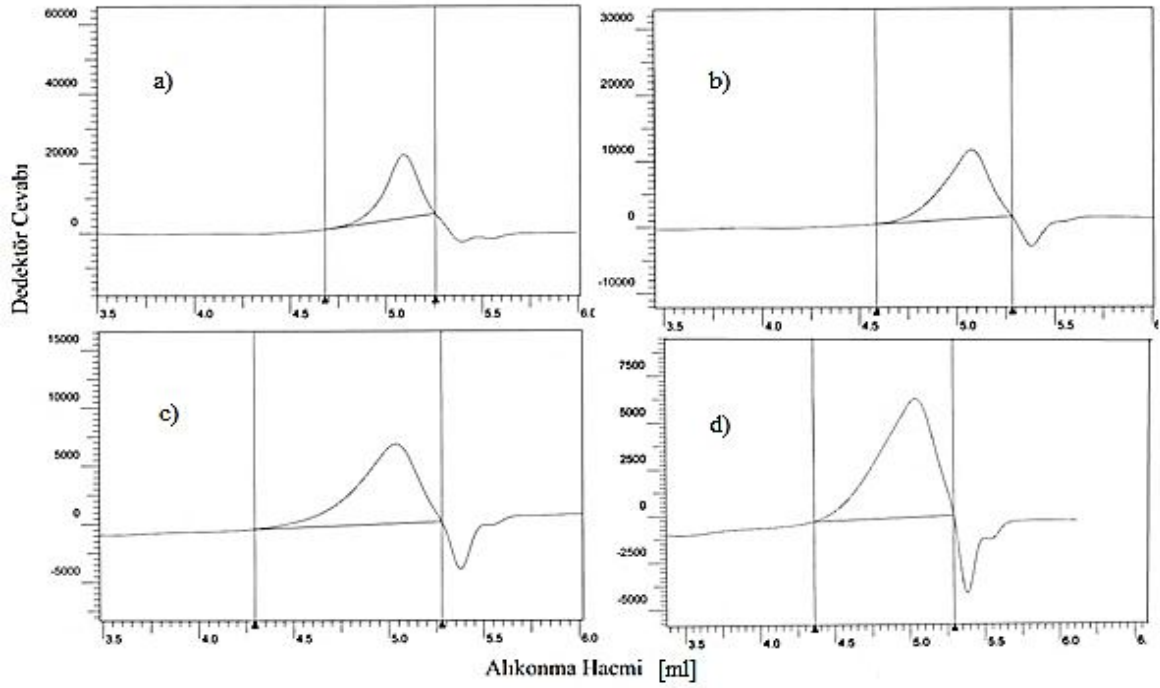
Şekil 3.55. P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA)] tarak kopolimer serisinin sayıca ortalama molekül ağırlığı ve polidispersitelerin EMA derişimine karşı değişimi

3.15.3. Kinetik Çalışılan ε-CL Makrobaşılatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri-EMA Tarak Tipi Kopolimerleri' nin GPC Ölçümleri

ε-CL makrobaşılatıcısı, metilmetakrilat makromonomeri-EMA ile farklı sürelerde (3-6-12-24 saat) ATRP ile hazırlanan blok-kopolimerlerin GPC ölçümleri *Şekil 3.56'* da, verileri *Tablo 3.44'* de verildi.

Tablo 3.44. Kinetik çalışılan P[ε-CL-b-(MMA%58-comb-EMA)] tarak tipi kopolimerlerinin GPC verileri

<i>Polimer</i>	<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	<i>Mz</i>	<i>Mv</i>	<i>HI</i>
Makromonomer	6200	7000	8000	7000	1.12
Makrobaşılatıcı	5900	7300	9300	7300	1.23
P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%3)]	8400	9900	12300	9900	1.18
P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%6)]	9440	13000	19100	13000	1.36
P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%7)]	11950	23300	61500	23300	1.95
P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%10)]	17000	29400	47000	29400	1.73



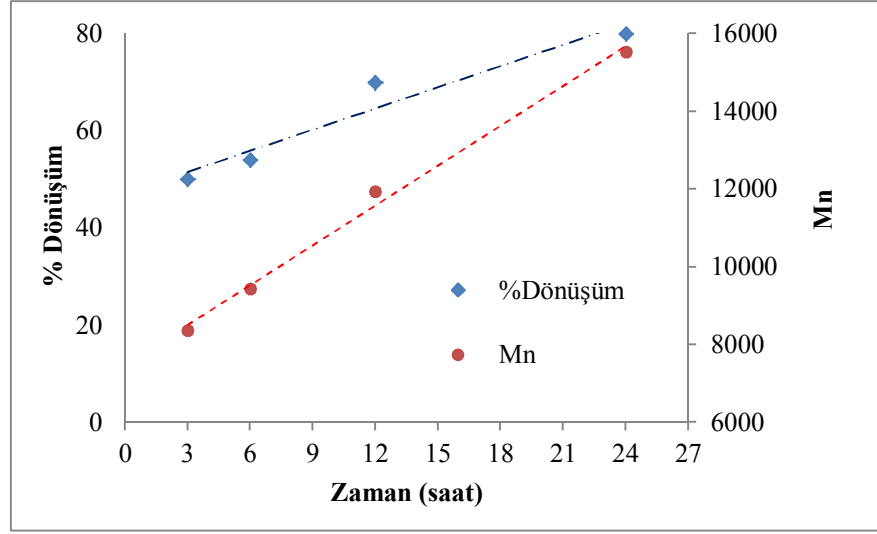
Şekil 3.56. a) P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%3)] b) P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%6)] c) P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%7)] d) P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%10)]'nın GPC ölçümü

3.15.3.1. Poli[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%3-%6-%7-%10)] Tarak Tipi Kopolimer Serisinin Kinetiğinin İncelenmesi

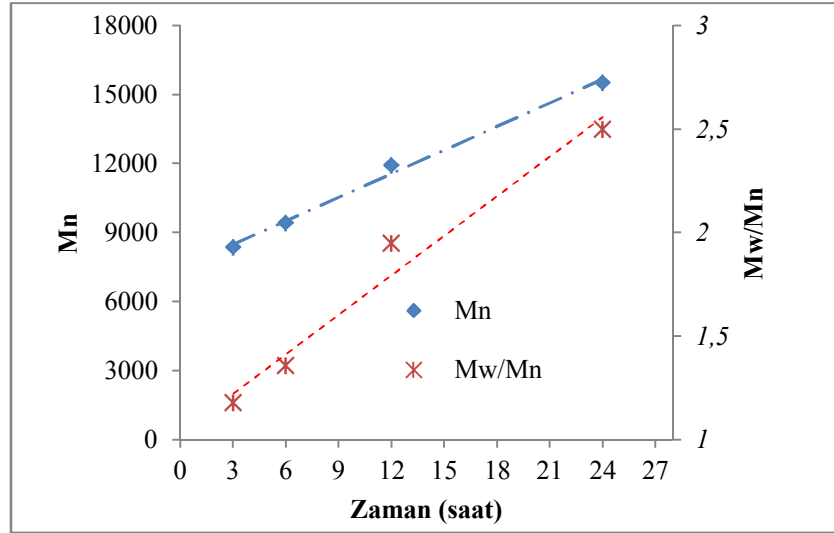
ε-CL makrobaşılatıcısı ve makromonomer ile değişik sürelerde hazırlanan EMA'nın bir seri tarak tipi kopolimerinin GPC ölçümleri **Şekil 3.56**'da, verileri ise **Tablo 3.44**'de verilmişti. Kopolimerlerin % dönüşüm- zamana karşı değişim grafiği **Şekil 3.57**'de, sayısal verileri **Tablo 3.45**'de, sayıca ortalama molekül ağırlığı ve polidispersitelerin zamana karşı değişimi **Şekil 3.58**' de verildi.

Tablo 3.45. P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%3-%6-%7-%10)]'nın % dönüşüm- zaman değişimi

Zaman	% Dönüşüm
3	50
6	54
12	70
24	80



Şekil 3.57. P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%3-%6-%7-%10)] tarak tipi kopolimerlerinin % dönüşümün-zamana karşı değişim grafiği



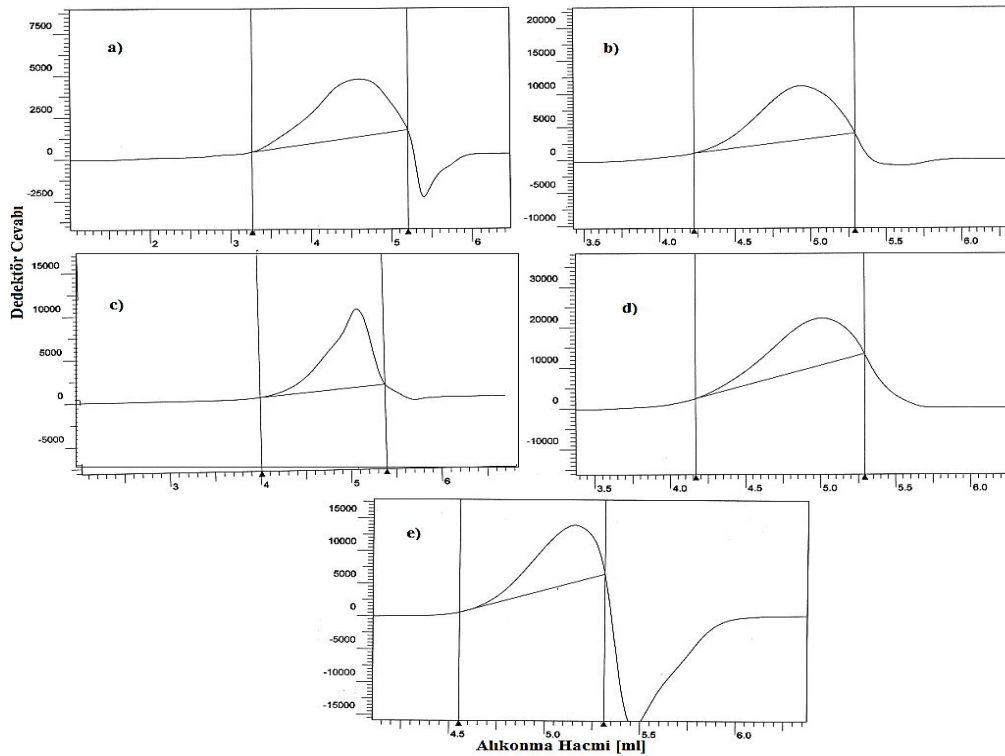
Şekil 3.58. P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%3-%6-%7-%10)] tarak kopolimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı ve polidispersitelerin zamana karşı değişimi

3.15.4. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri ve Farklı Monomerler ile Sentezlenen Tarak Tipi Kopolimerleri'nin GPC Ölçümleri

ATRP metodu ile farklı monomerler ile hazırlanan blok-kopolimer serisinin, makromonomer ve makrobaşlatıcının GPC ölçümleri **Şekil 3.59'** de, verileri **Tablo 3.46'** da verildi.

Tablo 3.46. Farklı monomerler ile sentezlenen tarak tipi kopolimerlerin GPC verileri

<i>Polimer</i>	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_z</i>	<i>M_v</i>	<i>HI</i>
Makromonomer	6200	7000	8000	7000	1.12
Makrobaşlatıcı	5900	7300	9300	7300	1.23
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-MMA%86)]	66000	170000	35000	16663	2.5
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-nBütMA%43)]	21000	39000	63000	40000	1.85
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-tBütMA%44)]	13330	34000	72000	34000	2.5
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-BMA%46)]	20300	41000	69000	40000	2.01
P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-St%14)]	10310	16000	25000	17000	1.5



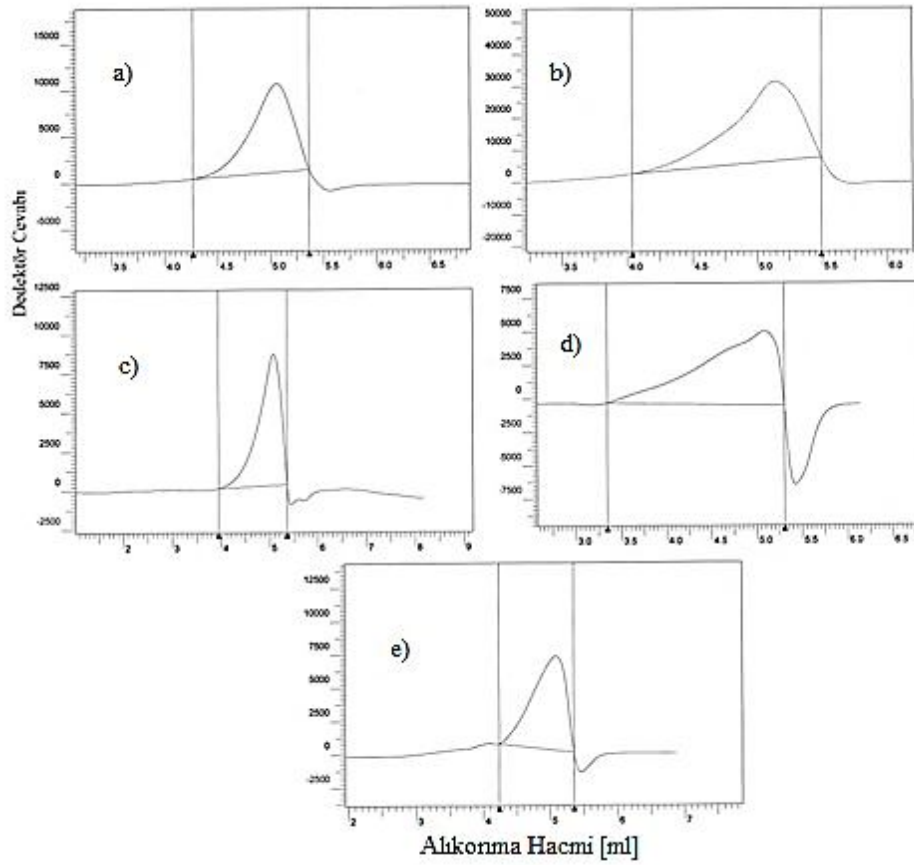
Şekil 3.59. a) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-MMA%86)], b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-nBütMA%43)], c) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-tBütMA%44), d) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)], e) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-St%14)]'in GPC ölçümü

3.15.5. Metilmetakrilat Makromonomeri-BMA Tarak Tipi Kopolimer Sisteminin GPC Ölçümleri

Serbest radikalik polimerizasyon ile sentezlenen kopolimer serisinin GPC ölçümleri **Şekil 3.60'** de, verileri **Tablo 3.47'** de verildi.

Tablo 3.47. P(MMA-comb-BMA) tarak tipi kopolimerlerinin GPC verileri

<i>Polimer</i>	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_z</i>	<i>M_v</i>	<i>HI</i>
Makromonomer	6200	7000	8000	7000	1.12
P(MMA-comb-BMA%2)	13040	26000	47000	26000	1.99
P(MMA-comb-BMA%23)	7830	29400	38000	29400	3.75
P(MMA-comb-BMA%24)	13500	34300	76200	34300	2,54
P(MMA-comb-BMA%38)	14000	33000	62000	33000	2,35
P(MMA-comb-BMA%61)	18000	38000	68300	38000	2,11



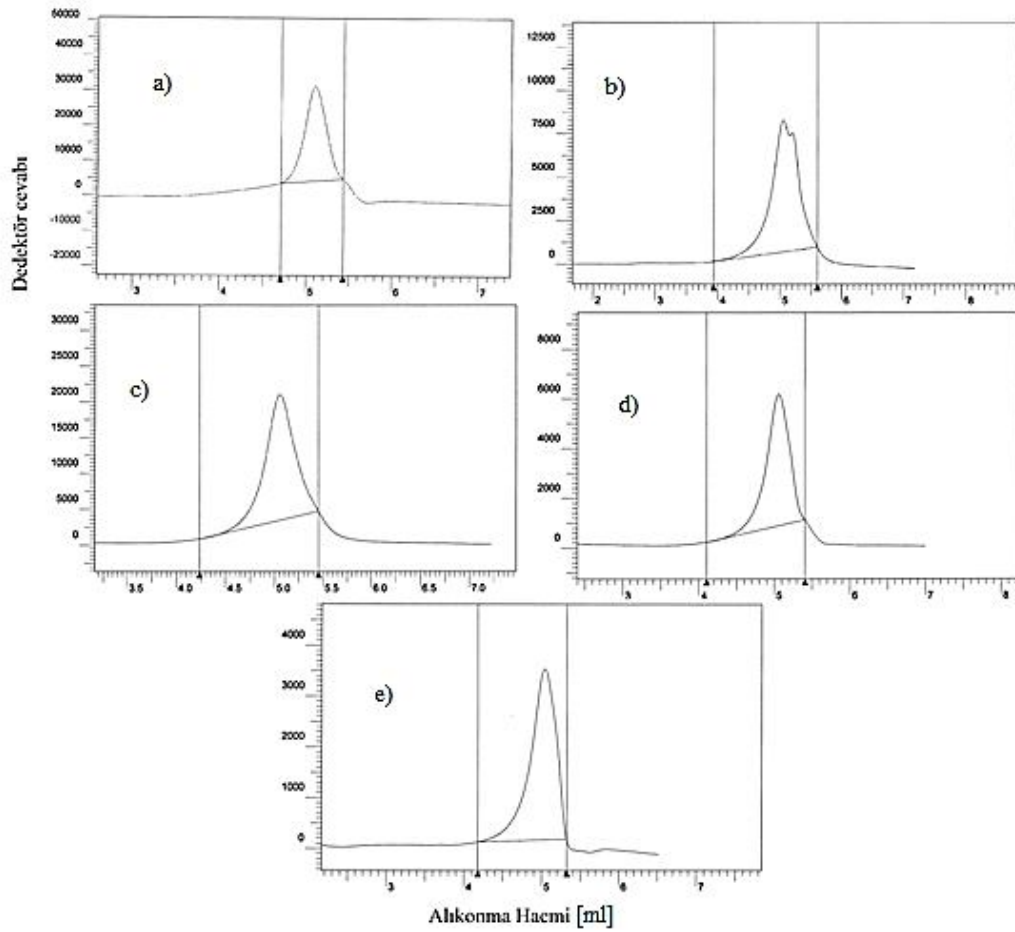
Şekil 3.60. a) P(MMA-comb-BMA%2), b) P(MMA-comb-BMA%23), c) P(MMA-comb-BMA%24), d) P(MMA-comb-BMA%38), e) P(MMA-comb-BMA%61)'in GPC ölçümü

3.15.6. Metilmetakrilat Makromonomeri-Akrilonitril Tarak Tipi Kopolimer Sisteminin GPC Ölçümleri

Serbest radikalik polimerizasyon ile sentezlenen kopolimer serisinin ve makromonomerin GPC ölçümleri *Şekil 3.61*'de, verileri *Tablo 3.48*'de verildi.

Tablo 3.48. P(MMA-comb-AN) tarak tipi kopolimerlerinin GPC verileri

<i>Polimer</i>	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_z</i>	<i>M_v</i>	<i>HI</i>
Makromonomer	6200	7000	8000	7000	1.12
P(MMA-comb-AN%10)	8800	13272	18700	13272	1,5
P(MMA-comb-AN%15)	6500	21100	52000	21100	3,26
P(MMA-comb-AN%26)	9947	18500	30305	18500	1,86
P(MMA-comb-AN%31)	11717	20620	34000	20620	1,75
P(MMA-comb-AN%63)	14217	25400	47000	25400	1,78



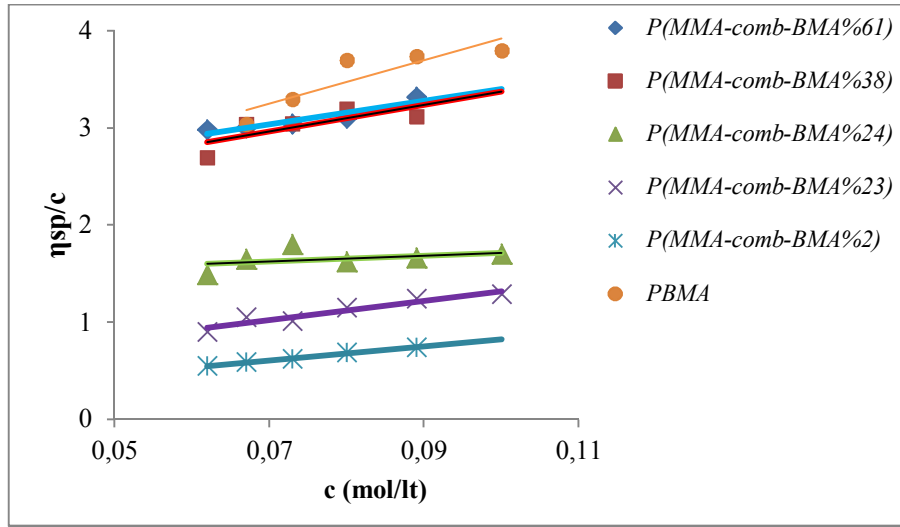
Şekil 3.61. a) P(MMA-comb-AN%10), b) P(MMA-comb-AN%15), c) P(MMA-comb-AN%26), d) P(MMA-comb-AN%31), e) P(MMA-comb-AN%63)' in GPC ölçümü

3.16. Tarak Tipi Kopolimerlerin Viskozite Ölçümleri

Tarak tipi kopolimerlerin viskozite ölçümleri, Ubbelohde viskozimetresi ile 25°C’de, THF çözücüsü kullanılarak yapıldı. Spesifik viskozite, Huggins bağıntısına göre; $\eta_{sp} = [\eta] \cdot c + k' \cdot [\eta]^2 \cdot c^2$ ifadesiyle hesaplanır. Spesifik viskozitenin (η_{sp}) polimer derişimine oranı; polimer derişimine (c) karşı grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kaymasından polimerlerin intrinsink viskoziteleri belirlendi.

3.16.1. Poli(MMA-comb-BMA) Tarak Tipi Kopolimerleri’nin Viskozite Ölçümleri

Tarak tipi kopolimer serisinin viskozite değerleri P(BMA), makromonomer ile karşılaştırılmalı olarak verildi. Spesifik viskozitenin polimer derişimine karşı grafiği **Şekil 3.62**’de intrinsink viskozite değerleri ise; **Tablo 3.49**’da verildi.



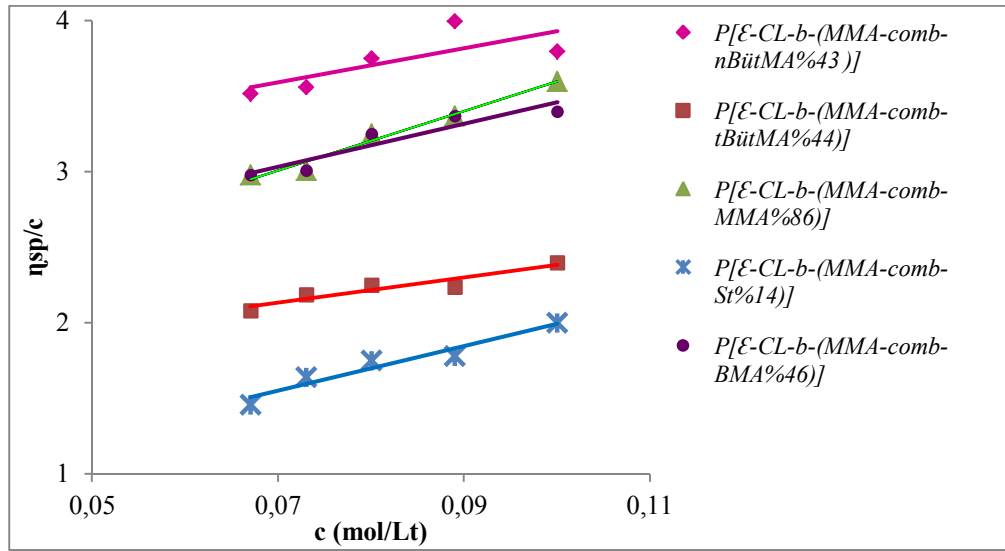
Şekil 3.62. P(MMA-comb-BMA) tarak tipi kopolimerlerinin η_{sp}/c -c grafiği

Tablo 3.49. P(MMA-comb-BMA) tarak tipi kopolimerlerinin intrinsink viskozite değerleri

Tarak Polimerler	İntrinsink viskozite $[\eta]$
P(MMA-comb-BMA%2)	0,16
P(MMA-comb-BMA%23)	0,32
P(MMA-comb-BMA%24)	1,42
P(MMA-comb-BMA%38)	1,99
P(MMA-comb-BMA%61)	2,25
PBMA	1,67

3.16.2. ϵ -CL Makrobaşlatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri ve Farklı Monomerler ile Sentezlenen Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Viskozite Ölçümleri

Spesifik viskozitenin polimer derişimine karşı grafiğı **Şekil 3.63**'de intrinsink viskozite değerleri ise; **Tablo 3.50**'de verildi.



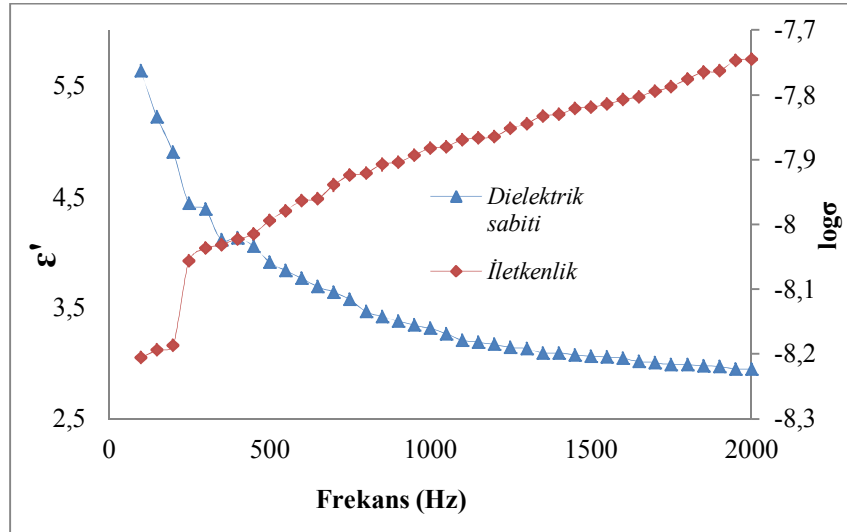
Şekil 3.63 Tarak tipi kopolimerlerin η_{sp}/c -c grafiğı

Tablo 3.50. Farklı monomerler ile sentezlenen tarak kopolimerlerin intrinsink viskozite değerleri

<i>Tarak Polimerler</i>	<i>İntrinsink viskozite [η]</i>
$P[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-nBütMA\%43)}]$	2,79
$P[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-tBütMA\%44)]}$	2,03
$P[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-MMA\%86)]}$	1,64
$P[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-BMA\%46)]}$	1,54
$P[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-St\%14)]}$	0,5
ϵ -CL makrobaşlatıcısı	3,81
Makromonomer	1,94

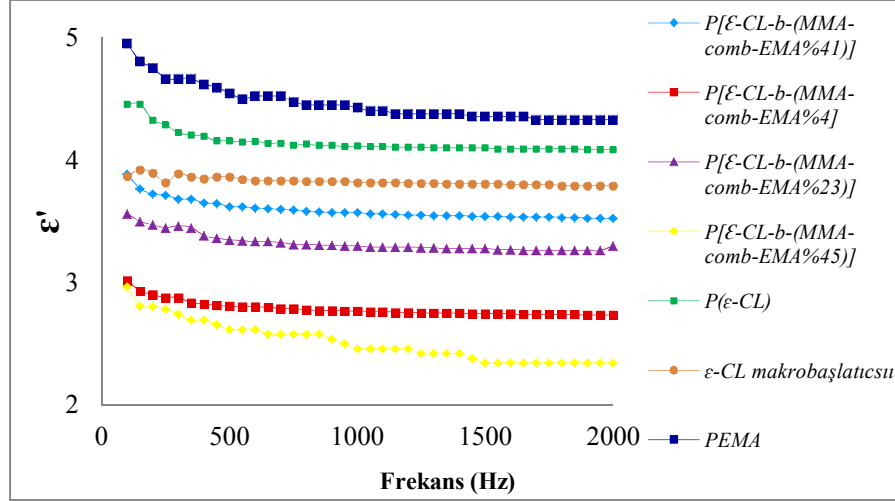
3.17. Tarak Tipi Kopolimerlerin Dielektrik Özellikleri

Sentezlenen kopolimerlerin dielektrik özelliği *Quadtech 7600 Precision LCR meter Empedans Analizör* cihazı kullanılarak incelendi. Bunun için kopolimerler 0,1 gr tartılan toz halindeki kopolimerler, 4 ton basınç altında disk haline getirilerek disk kalınlığı ölçüldü. Disk yüzeyleri gümüş boyası ile boyandı. Saf hallerinin dielektrik ölçümlerinin yanında bazı tarak polimerler CuBr ve EuCl₃ ile belirli yüzdelerde doplanarak ölçümler alındı. İmpedans analizörle farklı frekanslarda ve sıcaklıklarda kapasitans (Cp), dielektrik kayıp faktörü (Df), kondüktans (Gp), susseptans (Bp) ve impedans (IZI) parametrelerinin ölçümleri yapıldı. Bu ölçümlerden gerekli formüller yardımı ile **dielektrik sabiti (ϵ')**, **dielektrik kayıp (ϵ'')**, **iletkenlik (σ)** ve **$\ln \sigma$** değerlerinden aktivasyon enerjileri hesaplandı. **Şekil 3.64'** de metilmetakrilat makromonomerinin ϵ' ve $\log \sigma$ değerlerinin grafiği verilmiştir.

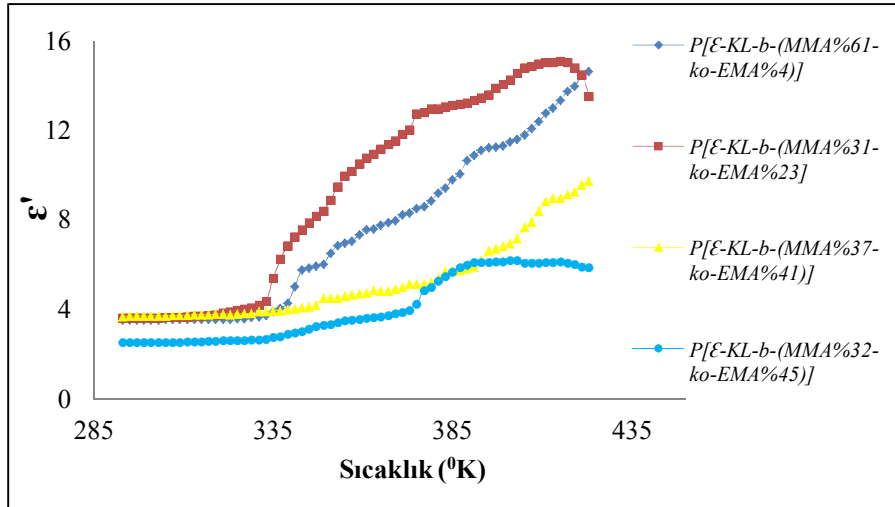


Şekil 3.64. Metilmetakrilat makromonomerinin dielektrik sabiti ve iletkenliğinin frekans ile değişim grafiği

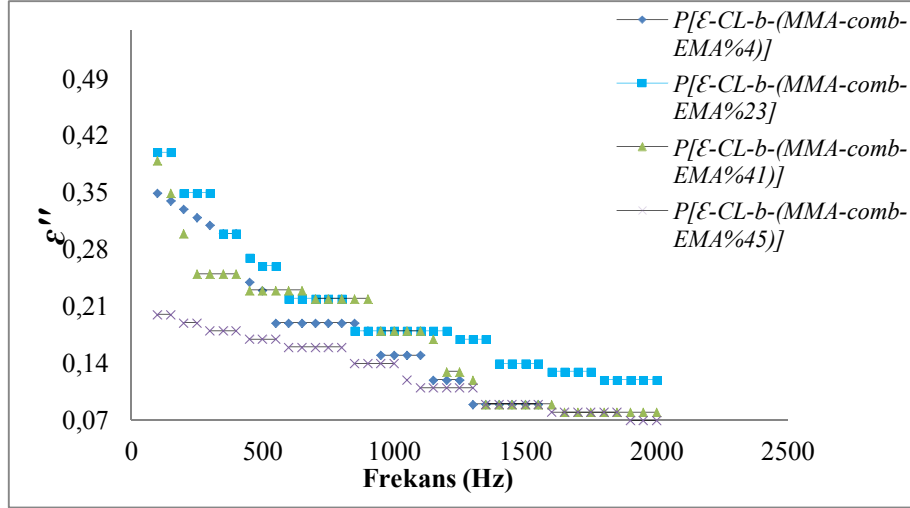
3.17.1. ϵ -CL Makrobaşılatıcısı, Metilmetakrilat Makromonomeri-EMA Tarak Tipi Kopolimerleri' nin Dielektrik Ölçümleri



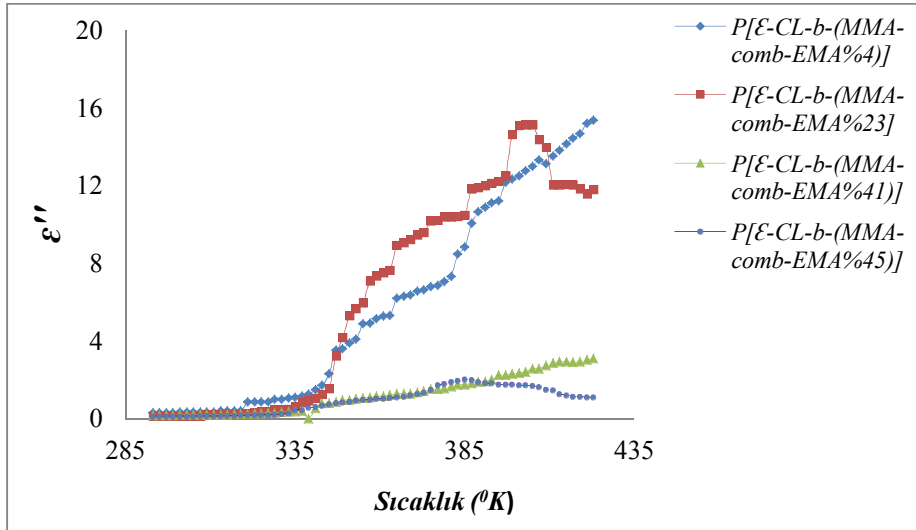
Şekil 3.65. P[ϵ -CL-b(MMA-comb-EMA)] serisinin dielektrik sabitlerinin frekans ile değişim grafiği



Şekil 3.66. P[ϵ -CL-b(MMA-comb-EMA)] serisinin dielektrik sabitlerinin 1kHz'de sıcaklık ile değişim grafiği



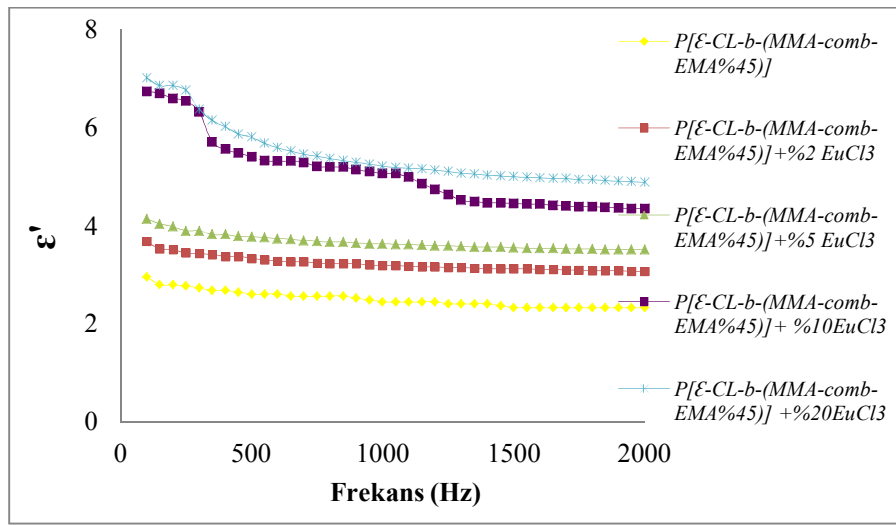
Şekil 3.67. P[ε-CL-b(MMA-comb-EMA)] serisinin dielektrik kayıplarının frekans ile değişim grafiği



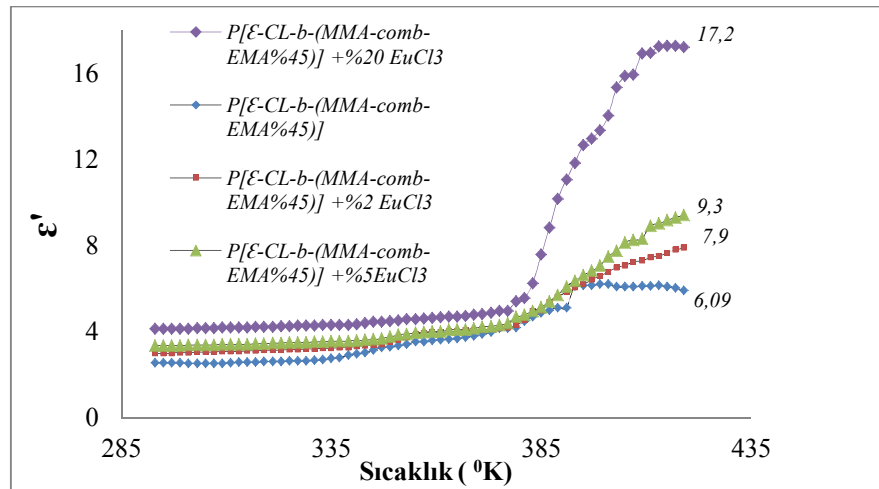
Şekil 3.68. P[ε-CL-b(MMA-comb-EMA)] serisinin dielektrik kayıplarının 1 kHz’de sıcaklık ile değişim grafiği

3.17.1.1. EuCl_3 ile Doplanan Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%45)] Tarak Tipi Kopolimeri'nin Dielektrik Ölçümleri

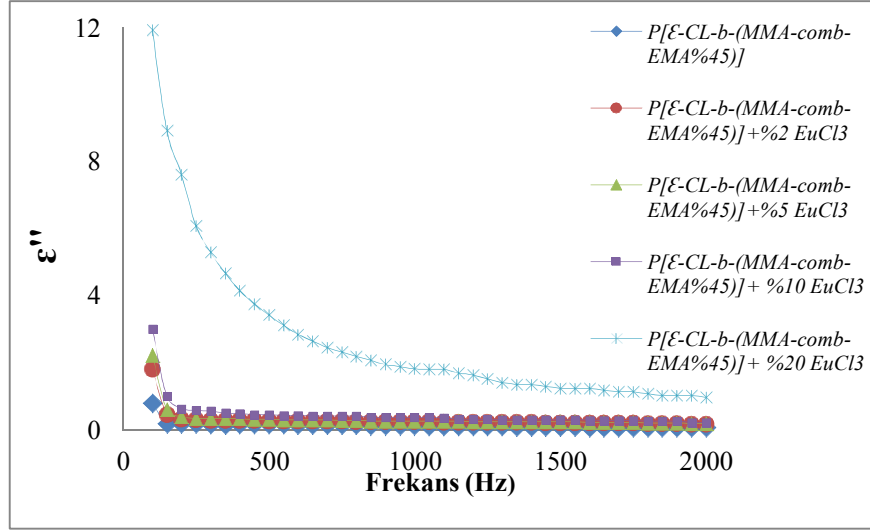
P[ϵ -CL-b-(MMA0,32-comb-EMA0,45)] blok-kopolimeri ağırlıkça (w/w) %2, %5, %10 ve %20 oranlarında EuCl_3 ile doplanarak dielektrik ölçümleri alındı. Polimer, dopant görevi gören EuCl_3 ile havanda homojen olana kadar karıştırıldıktan sonra, 4 ton basınç uygulanarak disk haline getirildi. Gümüş boya ile boyanan numunelerin C_p ve D_f parametreleri ölçüldü.



Şekil 3.69. EuCl_3 ile doplanan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%45)]'in dielektrik sabitinin frekans ile değişim grafiği

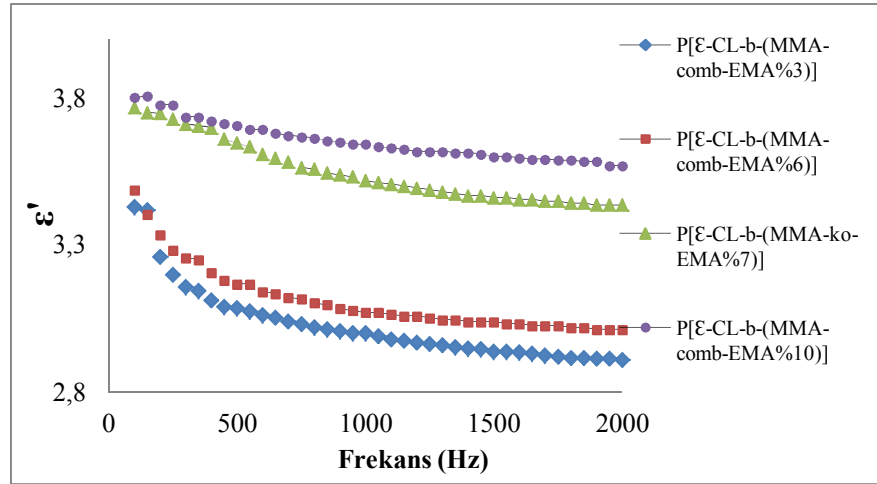


Şekil 3.70. EuCl_3 ile doplanan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%45)]'in dielektrik sabitinin 1kHz'de sıcaklıkla değişim grafiği

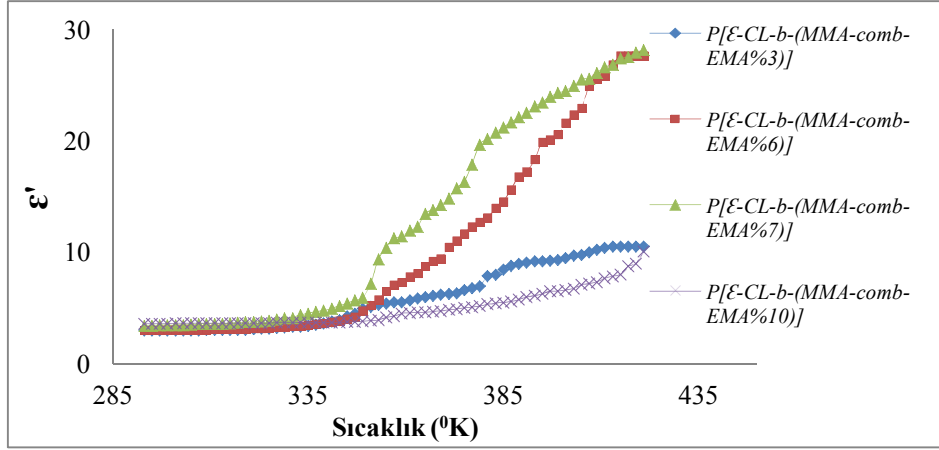


Şekil 3.71. EuCl₃ ile doplanan P [ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%45)]'in dielektrik kayıplarının frekans ile değişim grafiği

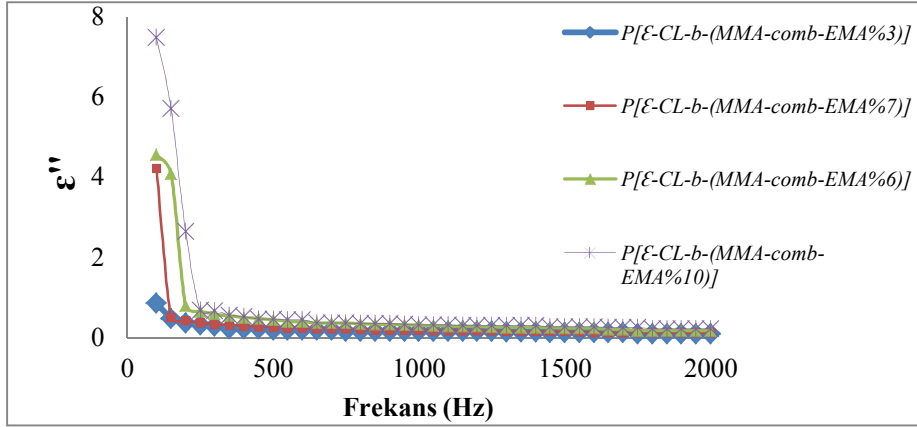
3.17.2. Kinetik Çalışılan Poli[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%3, %6, %7, %10)] Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Dielektrik Ölçümleri



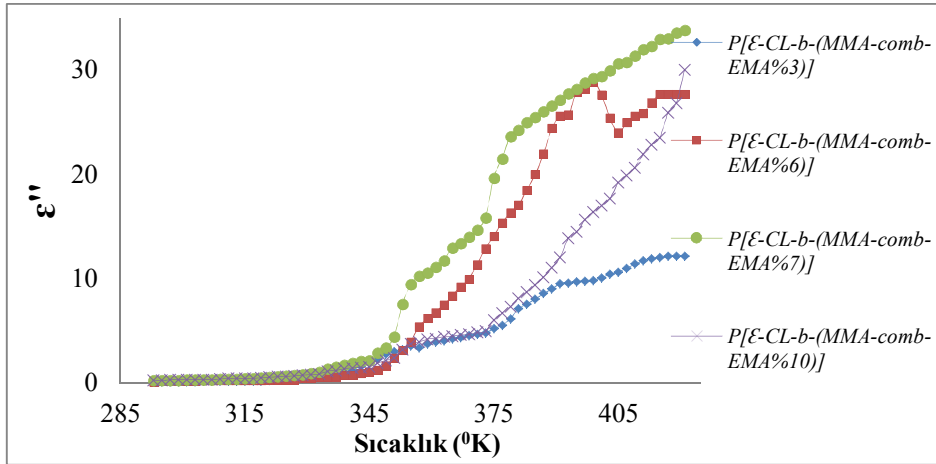
Şekil 3.72. Kinetik çalışma P[ε-CL-b-(MMA-ko-EMA)] serisinin dielektrik sabitlerinin frekans ile değişim grafiği



Şekil 3.73. Kinetik çalışma P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA)] serisinin dielektrik sabitlerinin 1kHz’de sıcaklık ile değişim grafiği



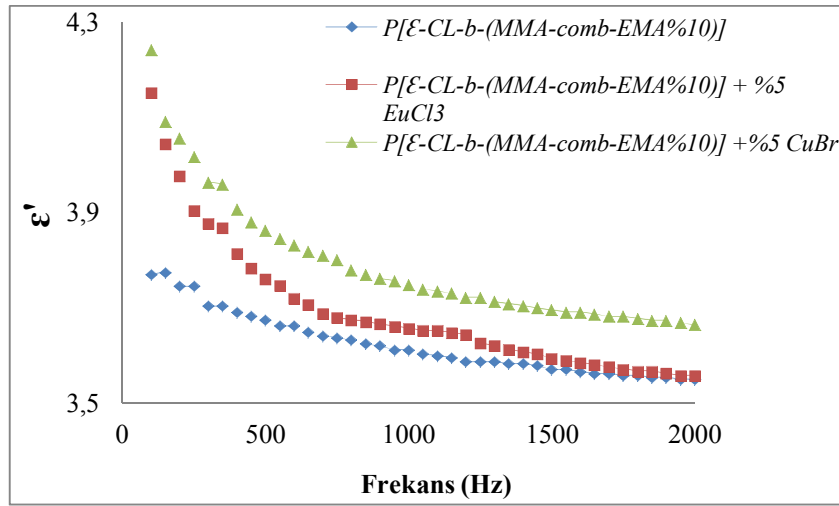
Şekil 3.74. Kinetik çalışma P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA)] serisinin dielektrik kayıplarının frekans ile değişim grafiği



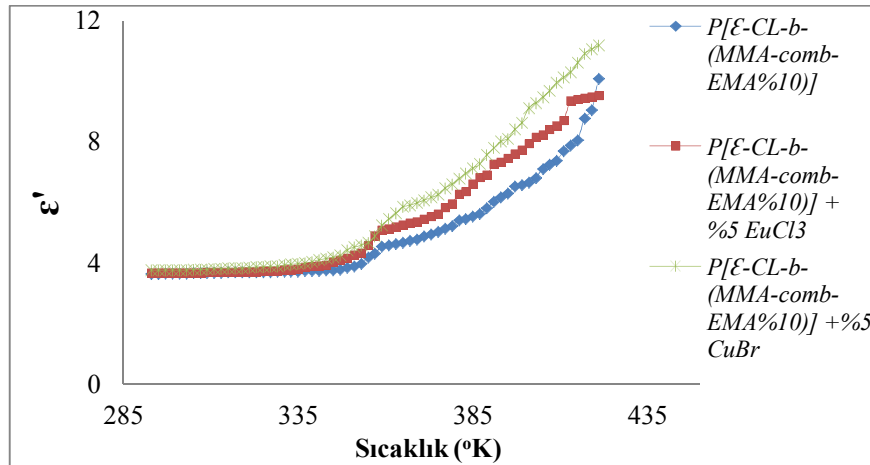
Şekil 3.75. Kinetik çalışma P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA)] serisinin dielektrik kayıplarının 1kHz’ de sıcaklık ile değişim grafiği

3.17.2.1. CuBr ve EuCl₃ ile Doplanan Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%10)] Kopolimeri'nin Dielektrik Ölçümleri

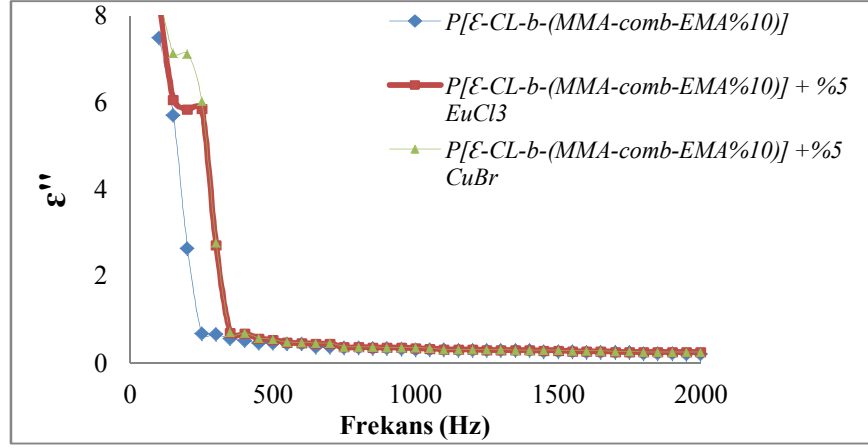
P[ϵ -CL-b-(MMA_{0,54}-comb-EMA_{0,10})] blok-kopolimeri ağırlıkça (w/w) %5 oranında EuCl₃ ve CuBr ile doplanarak dielektrik ölçümleri alındı. Disk haline getirilen polimer, gümüş boya ile boyandıktan sonra Cp ve Df parametreleri ölçüldü.



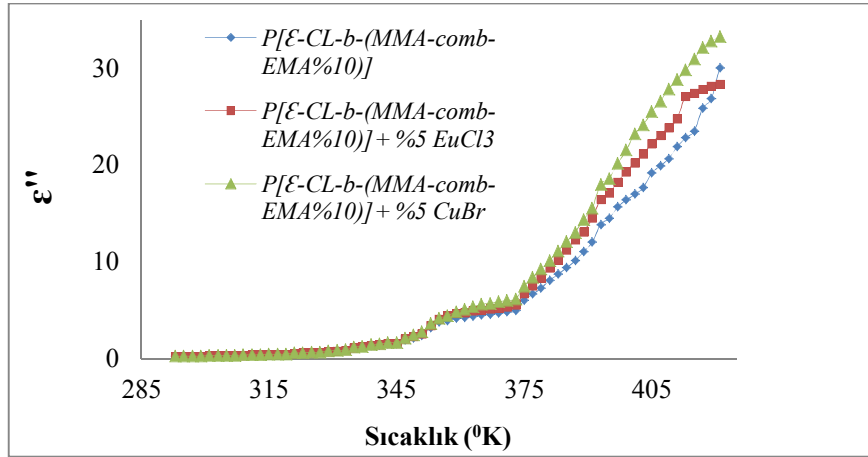
Şekil 3.76. %5 oranında EuCl₃ ve CBr ile doplanan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%10)]'in dielektrik sabitinin frekans ile değişim grafiği



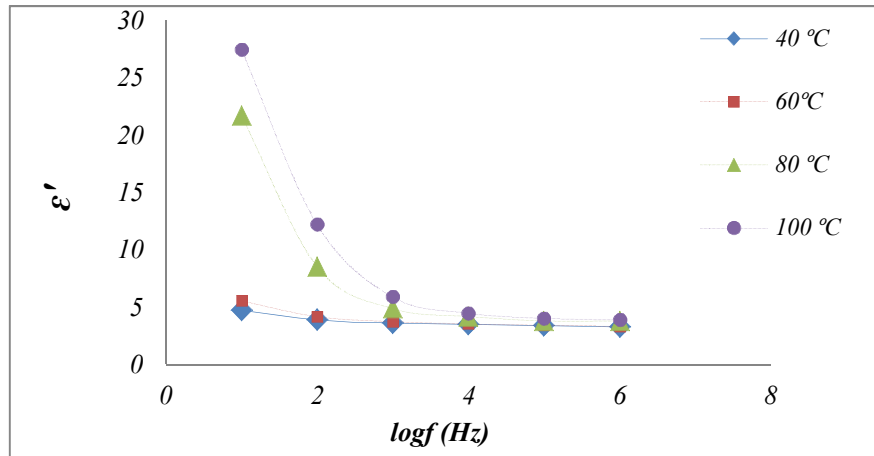
Şekil 3.77. %5 oranında EuCl₃ ve CBr ile doplanan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%10)]'in dielektrik sabitinin 1kHz'de sıcaklık ile değişim grafiği



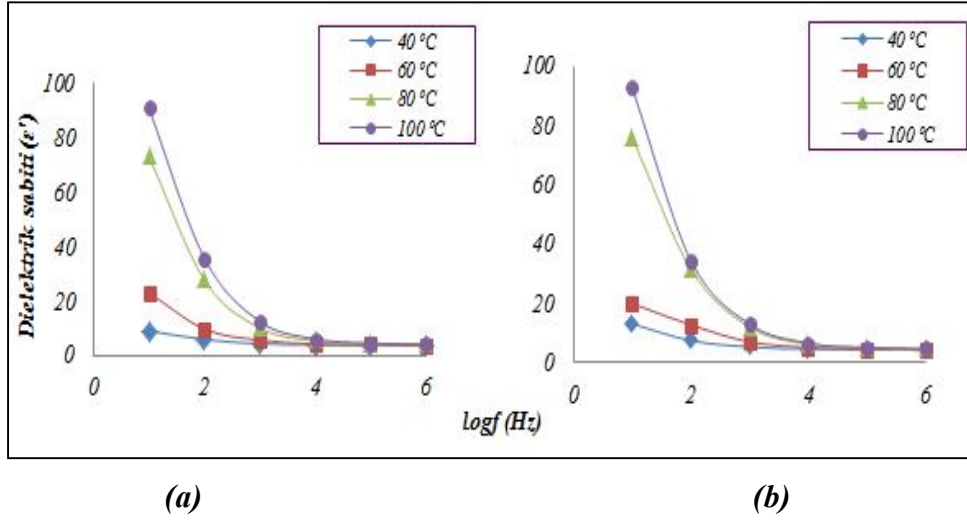
Şekil 3.78. %5 oranında EuCl_3 ve CuBr ile doplanan $\text{P}[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA\%10)}]$ 'in dielektrik kaybının frekans ile değişim grafiği



Şekil 3.79. %5 oranında EuCl_3 ve CuBr ile doplanan $\text{P}[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA\%10)}]$ 'in dielektrik kaybının sıcaklık ile değişim grafiği

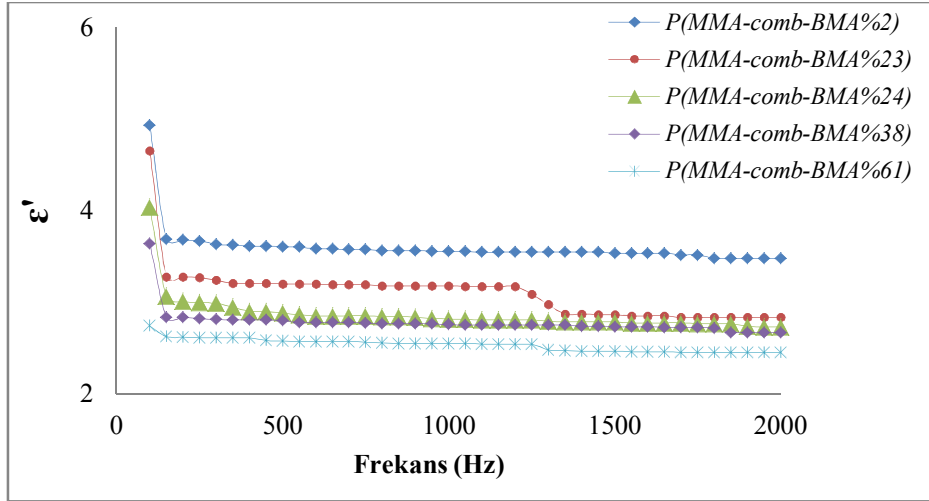


Şekil 3.80. $\text{P}[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA\%3)}]$ 'ün dielektrik sabitinin farklı frekans ve farklı sıcaklıklardaki değişim grafiği

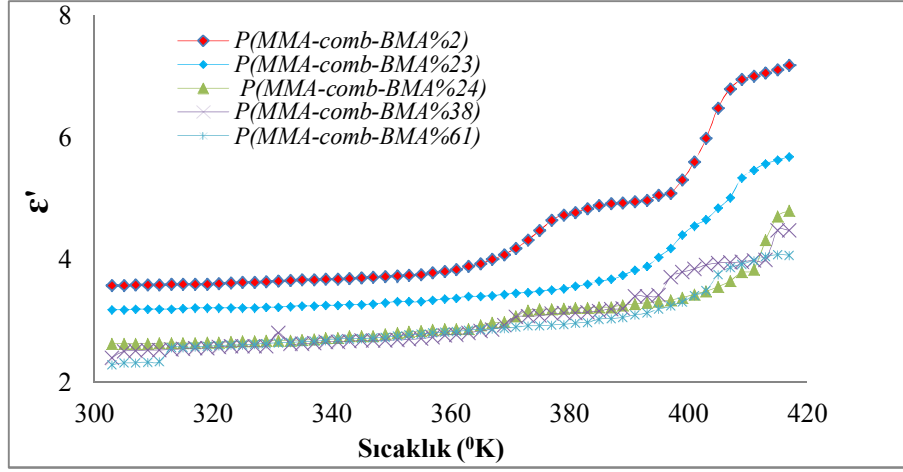


Şekil 3.81. a) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%7)], b) P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%7)] + %30 CuBr kopolimerinin dielektrik sabitinin farklı frekans-farklı sıcaklıklardaki değişim grafiği

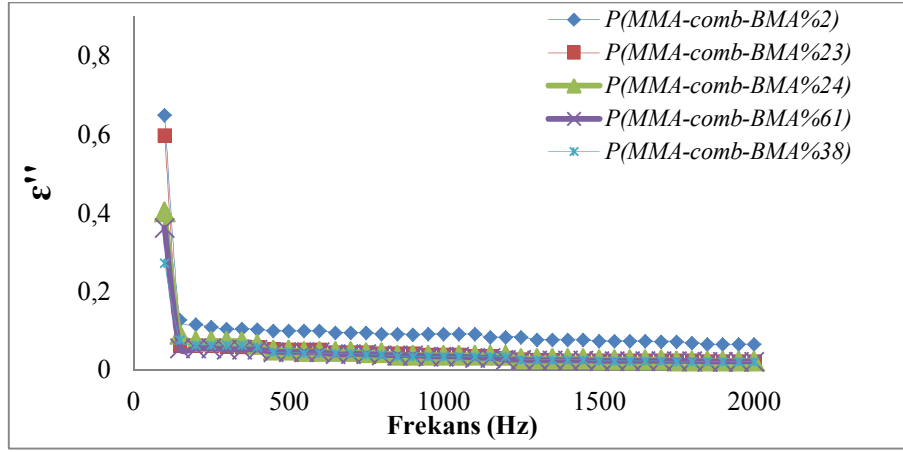
3.17.3. Metilmetakrilat Makromonomeri-BMA Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Dielektrik Ölçümleri



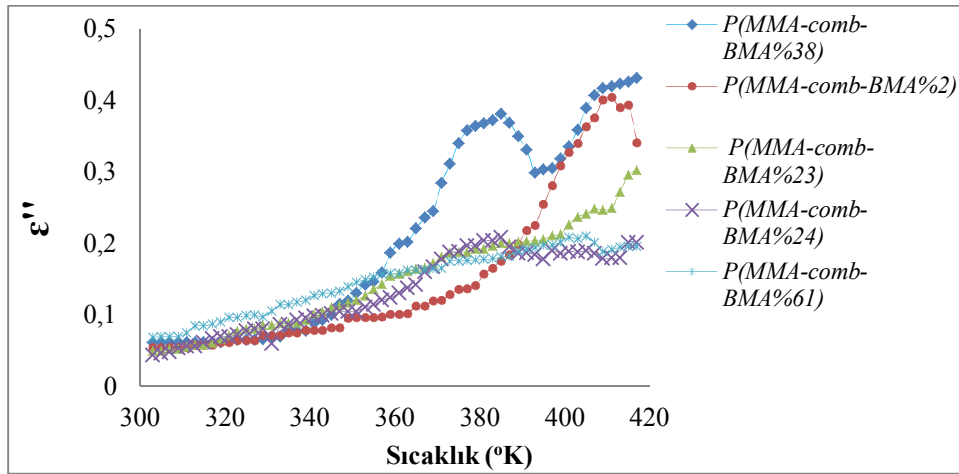
Şekil 3.82. P(MMA-comb-BMA) serisinin dielektrik sabitinin frekans ile değişim grafiği



Şekil 3.83. P(MMA-comb-BMA) serisinin dielektrik sabitinin 1kHz'deki sıcaklık ile değişim grafiği

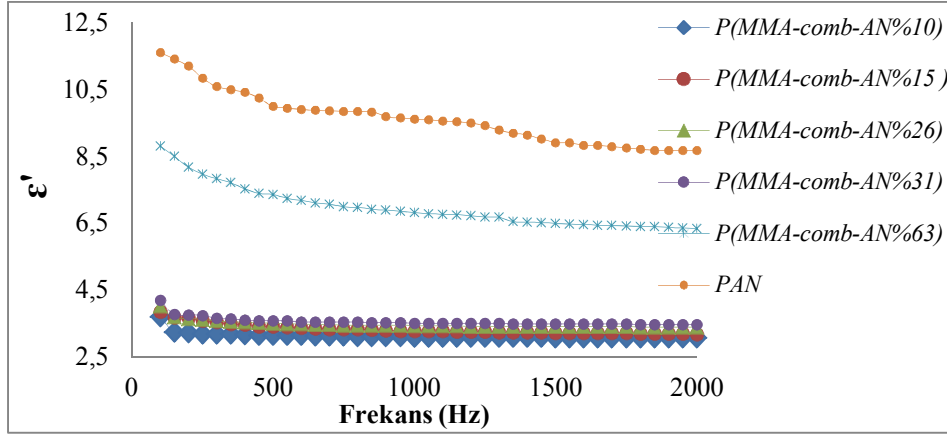


Şekil 3.84. P(MMA-comb-BMA) serisinin dielektrik kayıplarının frekans ile değişim grafiği

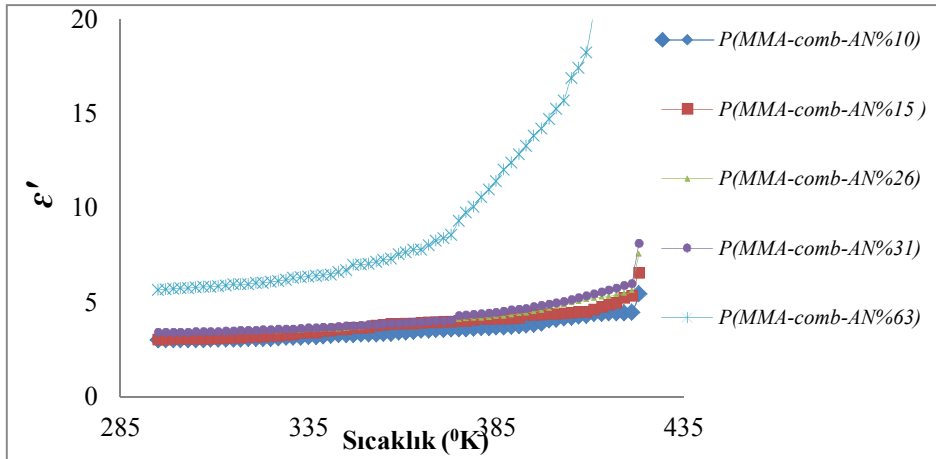


Şekil 3.85. P(MMA-comb-BMA) serisinin dielektrik kayıplarının 1kHz' de sıcaklık ile değişim grafiği

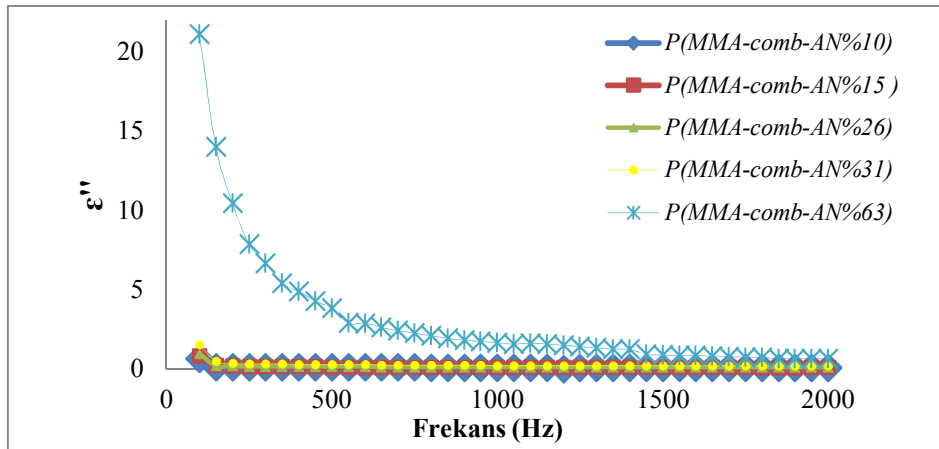
3.17.4. Metilmetakrilat Makromonomeri-Akrilonitril Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Dielektrik Ölçümleri



Şekil 3.86. P(MMA-comb-AN) serisinin dielektrik sabitinin frekans ile değişim grafiği



Şekil 3.87. P(MMA-comb-AN)'nin dielektrik sabitinin 1kHz' de sıcaklık ile değişim grafiği

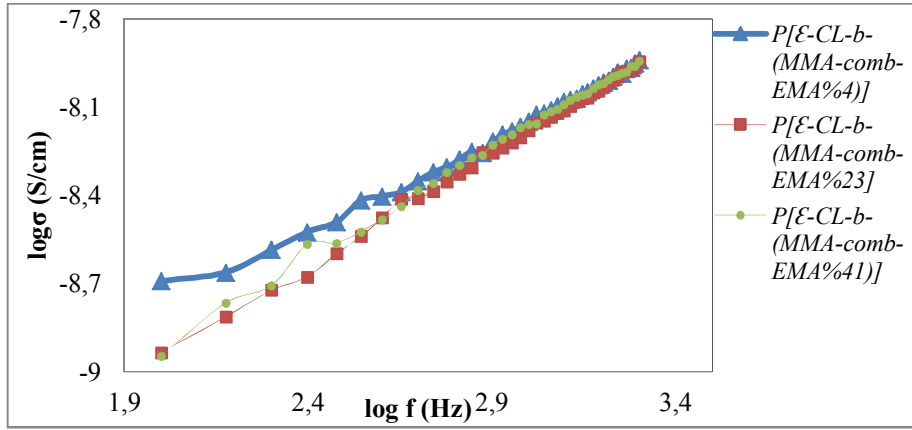


Şekil 3.88. P(MMA-comb-AN) serisinin dielektrik kayıplarının frekans ile değişim grafiği

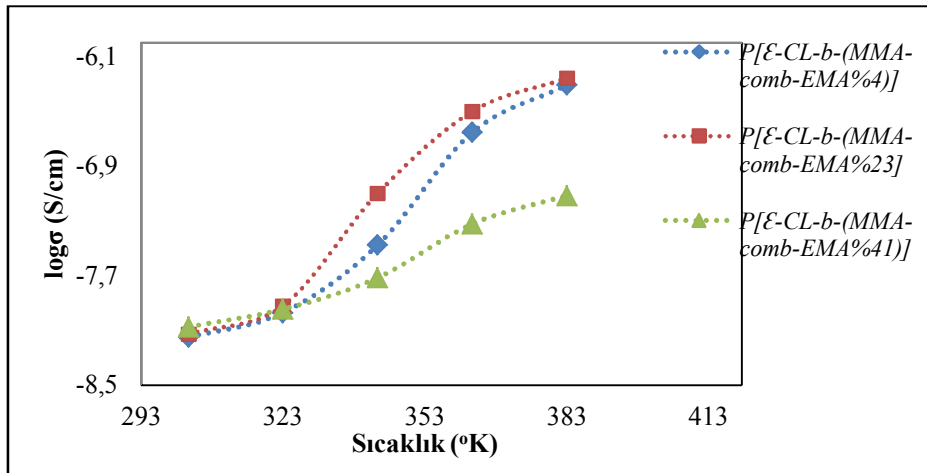
3.18. Polimerlerin İletkenlik Ölçümleri

Bir polimer için admittans, $Y = G_p + iB$ olarak ifade edilmektedir. Bu eşitlikte G_p kondüktans, B_p ise susseptans olarak adlandırılmaktadır. Kopolimerlerin ve AC iletkenlik (σ) değerlerinin frekans ve sıcaklık ile değişimi bu bölümde verilmiştir. Ayrıca “ σ ”nın Arrhenius denkleminde uyarlanması ile elde edilen grafiklerde verildi. kondüktans (G_p) parametrelerinden “ σ ” değerleri hesaplandı. Sonra $\log \sigma$ değerleri; $\log f$ ’e ve sıcaklığa karşı grafiğe geçirildi. $\ln \sigma$ değerleri de $\log f$ ’e karşı grafiğe geçirildi.

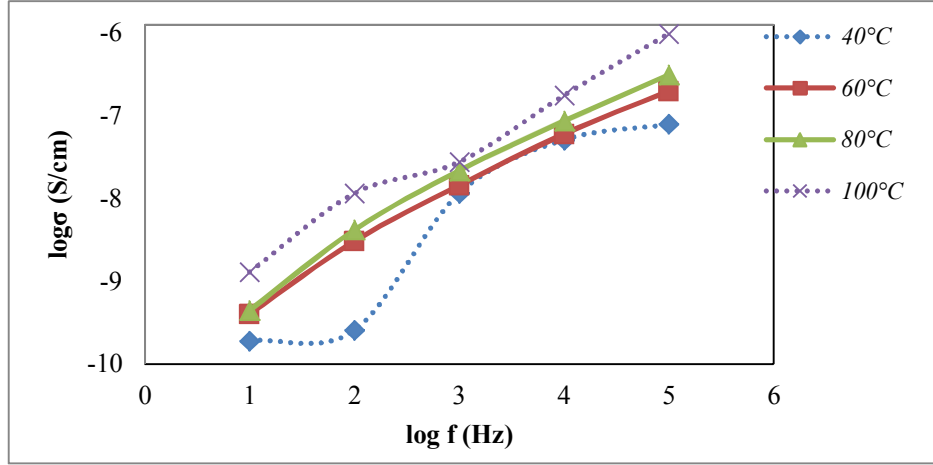
3.18.1. Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%4, %23, %41, %45)] Tarak Tipi Kopolimerleri’nin İletkenlik Ölçümleri



Şekil 3.89. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] serisinin $\log \sigma$ 'nın $\log f$ ile değişim grafiği



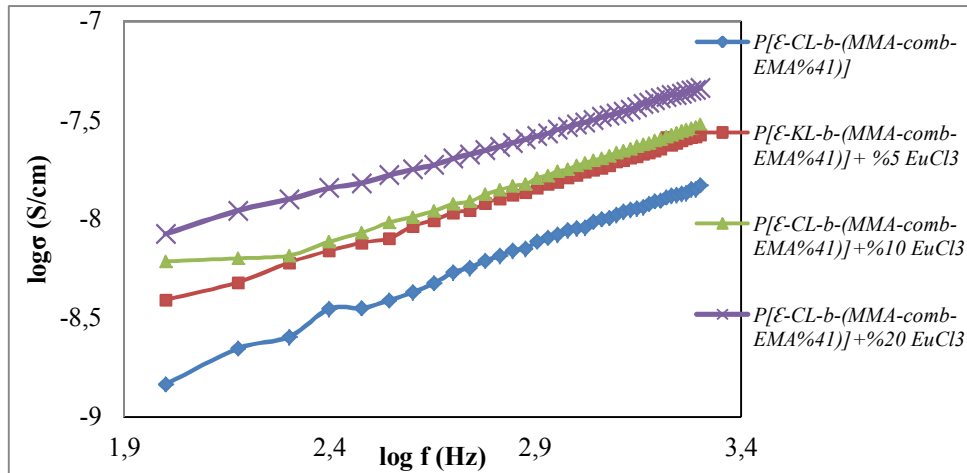
Şekil 3.90. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] serisinin $\log \sigma$ 'nın sıcaklık ile değişim grafiği



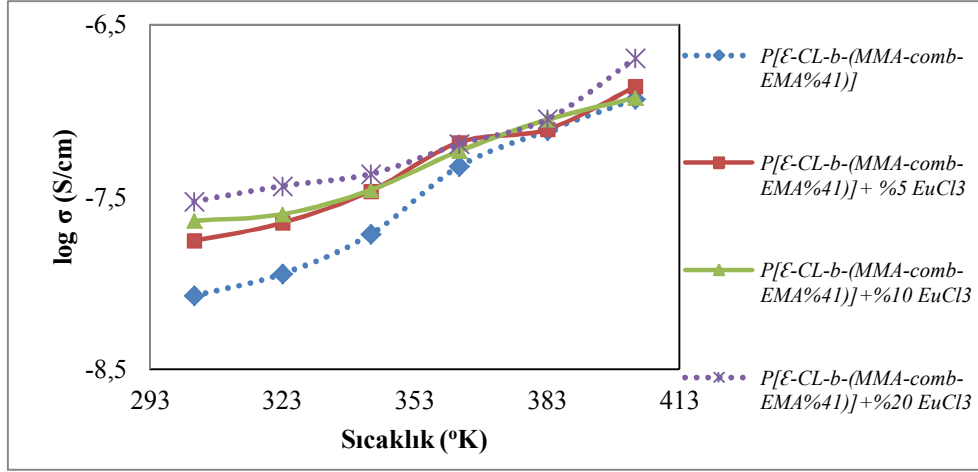
Şekil 3.91. P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]'in $\log \sigma$ 'nın farklı frekans ve farklı sıcaklıklardaki değişim grafiği

3.18.1.1. %5, %10, %20 EuCl_3 ile Doplanan Poli[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%41)] Tarak Tipi Kopolimeri'nin İletkenlik Ölçümleri

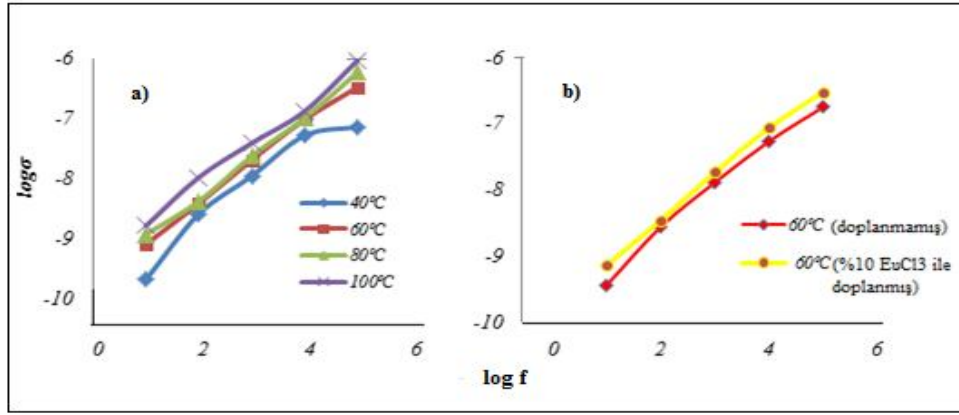
P[ε-CL-b-(MMA_{0,37}-comb-EMA_{0,41})] blok-kopolimeri ağırlıkça (w/w) %5 %10, ve %20 oranlarında EuCl_3 ile doplanarak dielektrik ölçümleri alındı. Polimer, dopant görevi gören EuCl_3 ile havada homojen olana kadar karıştırılıp, 4 ton basınç uygulanarak disk haline getirildi. Gümüş boya ile boyandıktan sonra G_p parametreleri ölçüldü.



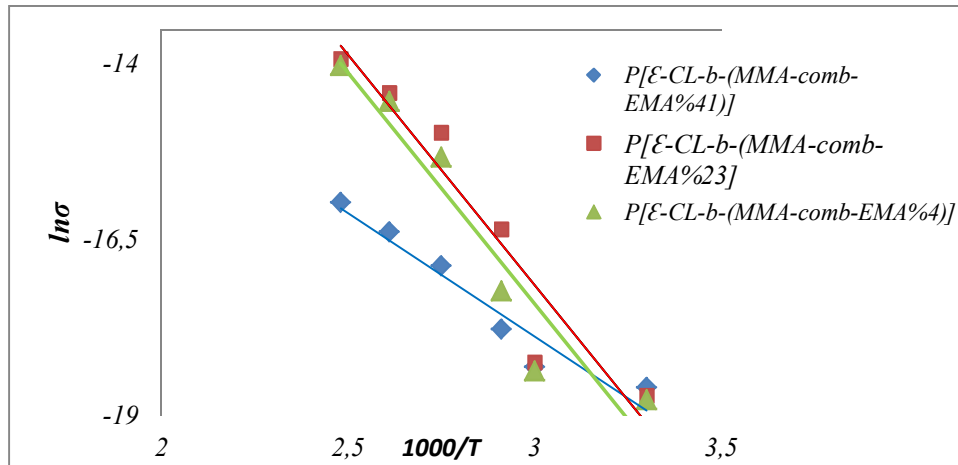
Şekil 3.92. %5, %10, %20 EuCl_3 ile doplanan P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]'in $\log \sigma$ 'nın $\log f$ ile değişim grafiği



Şekil 3.93. %5, %10, %20 EuCl_3 ile doplanan $\text{P}[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA\%41)]$ 'in $\log \sigma$ 'nın sıcaklık ile değişim grafiği



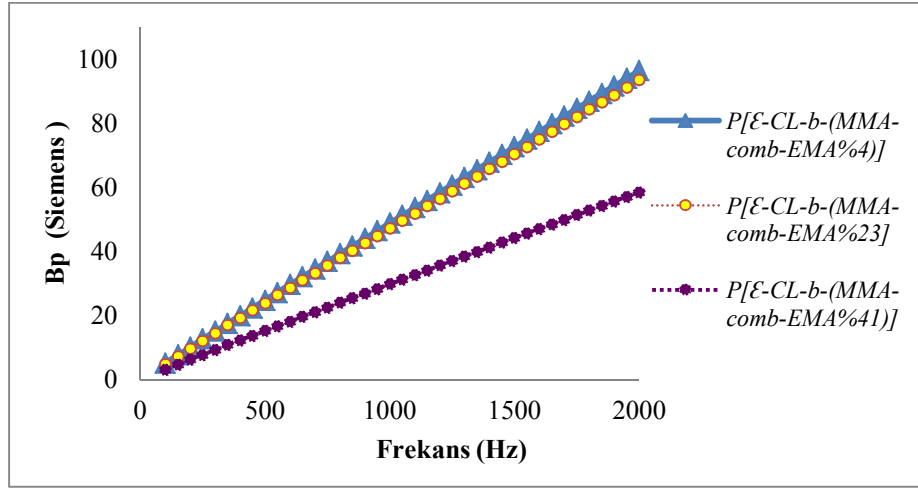
Şekil 3.94. a) %10 EuCl_3 ile doplanan $\text{P}[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA\%41)]$ 'in farklı sıcaklıklardaki, b) $\text{P}[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA\%41)]$ 'in doplanmamış ve doplanmış halinin 60°C 'deki, $\log \sigma$ 'nın $\log f$ ile değişim grafiği



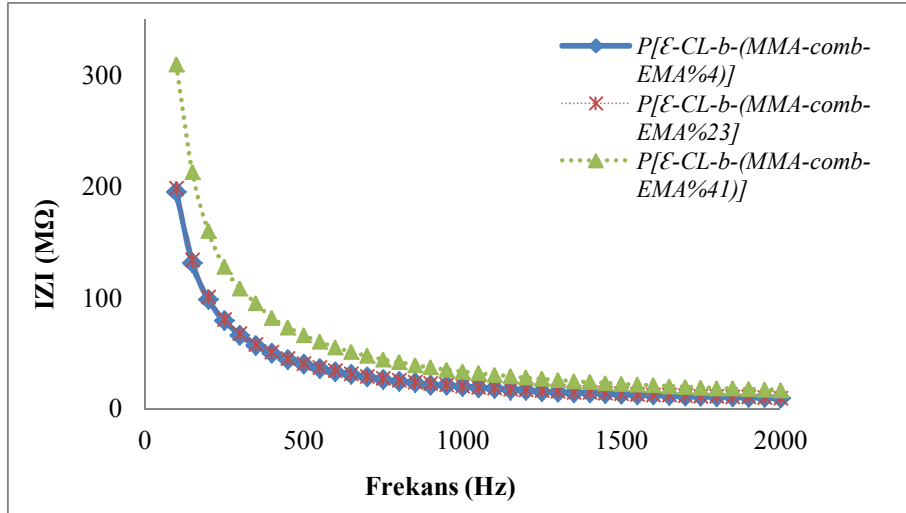
Şekil 3.95. $\text{P}[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA)}]$ serisinin Arrhenius denklemine uygulanması

3.18.1.2. Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%4, %23, %41)], Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Susseptans (Bp) ve İmpedans (IZI) Ölçümleri

Empedans analizör cihazından Susseptans (Bp) ve İmpedans (IZI) parametreleri seçilerek bu değerler frekansın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildi.



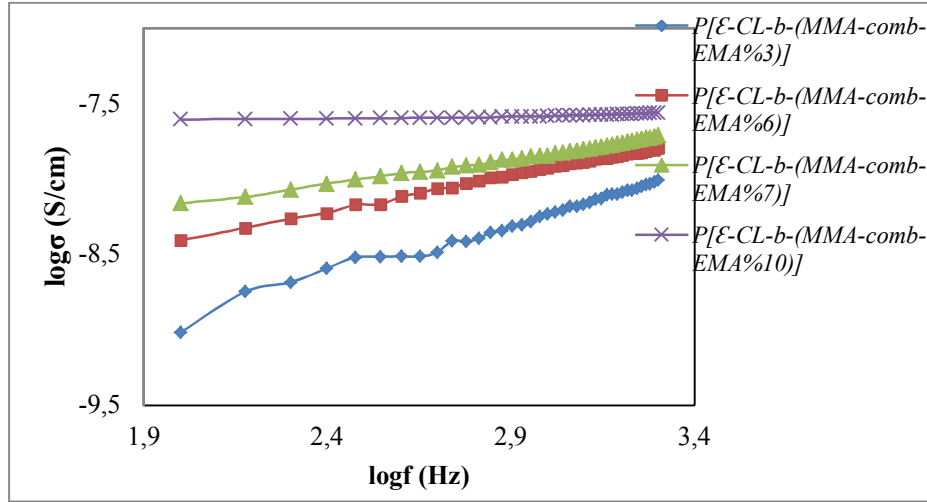
Şekil 3.96. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] serisinin Bp'nin frekans ile değişimi



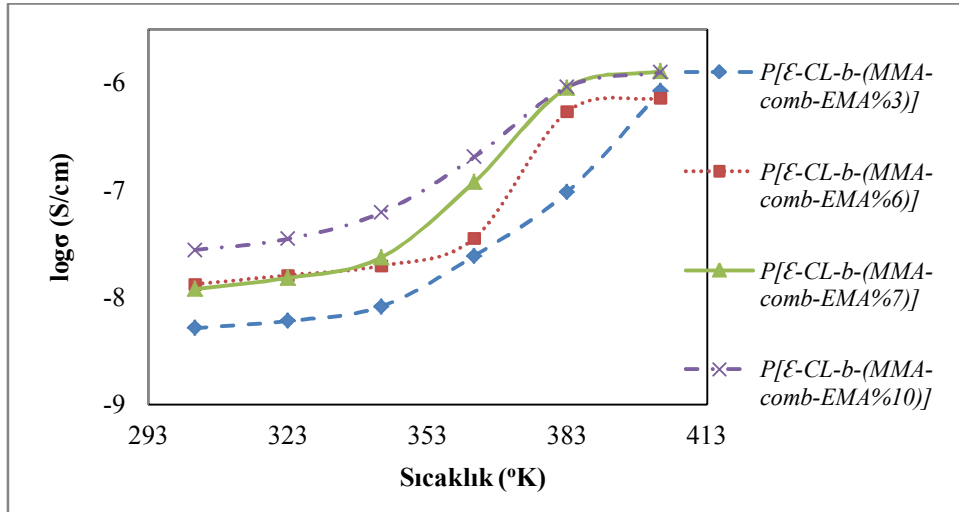
Şekil 3.97. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)] serisinin IZI'nin frekans ile değişimi

3.18.2. Kinetik Çalışılan Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%3, %6, %7, %10)] Tarak Tipi Kopolimerleri'nin İletkenlik Ölçümleri

Blok-kopolimer serisinin kondüktans (Gp) parametrelerinden hesaplanan $\log\sigma$ değerleri; $\log f$ e karşı grafiğe geçirildi.



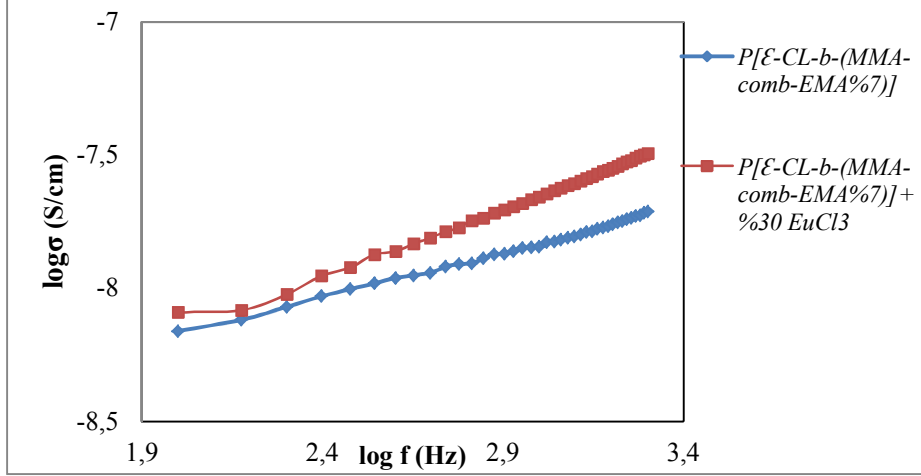
Şekil 3.98. Kinetik çalışma P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)]'nın $\log\sigma$ 'nın $\log f$ ile değişim grafiği



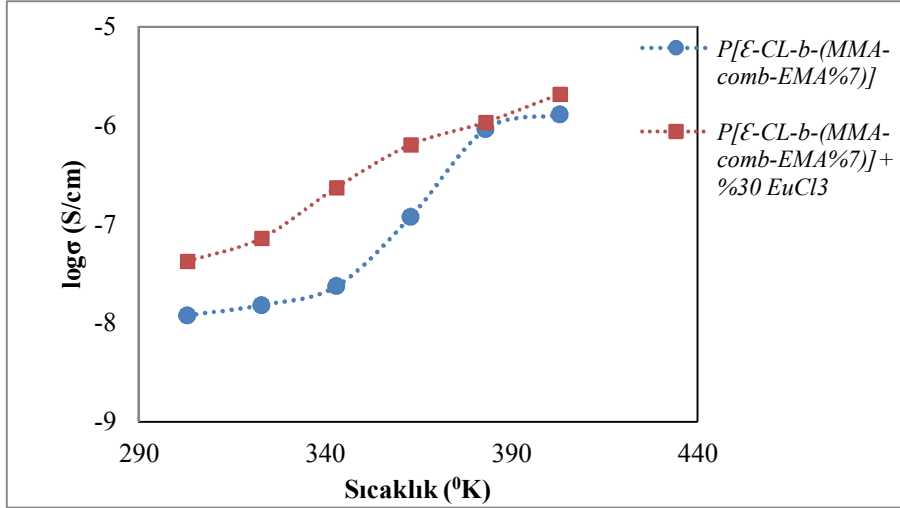
Şekil 3.99. Kinetik çalışma P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA)]'nın $\log\sigma$ 'nın sıcaklık ile değişim grafiği

3.18.2.1. EuCl_3 ile Doplanan Poli[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%7)]'nin İletkenlik Ölçümü

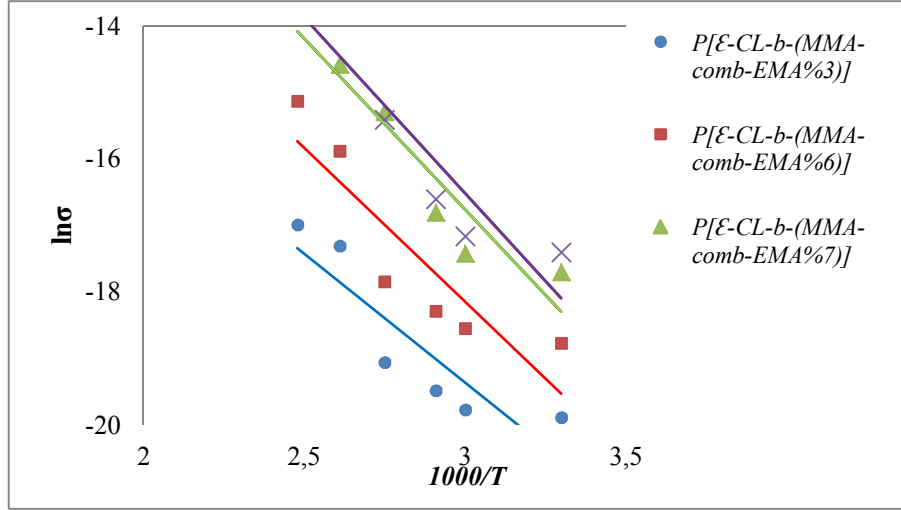
P[ϵ -CL-b-(MMA0,56-comb-EMA0,07)] kopolimeri ağırlıkça (w/w) %30 EuCl_3 ile doplanarak iletkenliği ($\log \sigma$); $\log f$ ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildi



Şekil 3.100. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%7)] +%30 EuCl_3 kopolimerinin $\log \sigma$ 'nın $\log f$ ile değişim grafiği

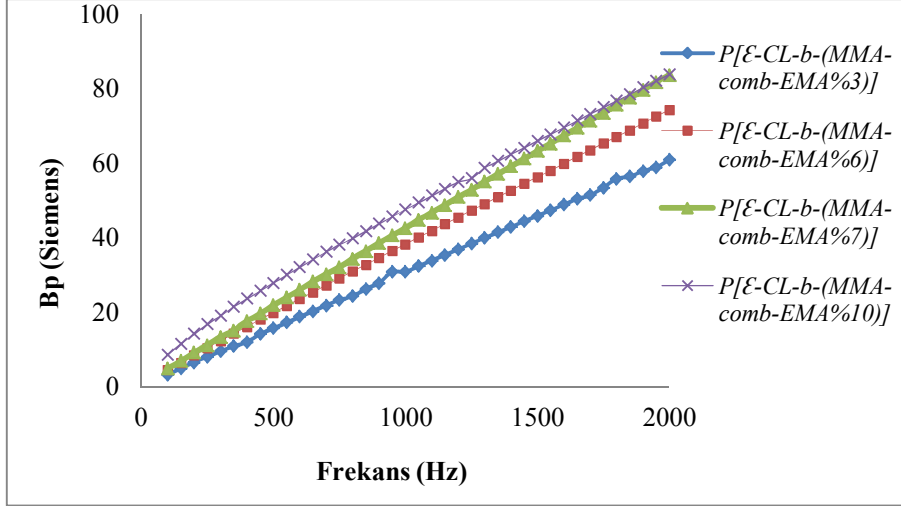


Şekil 3.101. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%7)] +%30 EuCl_3 $\log \sigma$ 'nın sıcaklık ile değişim grafiği

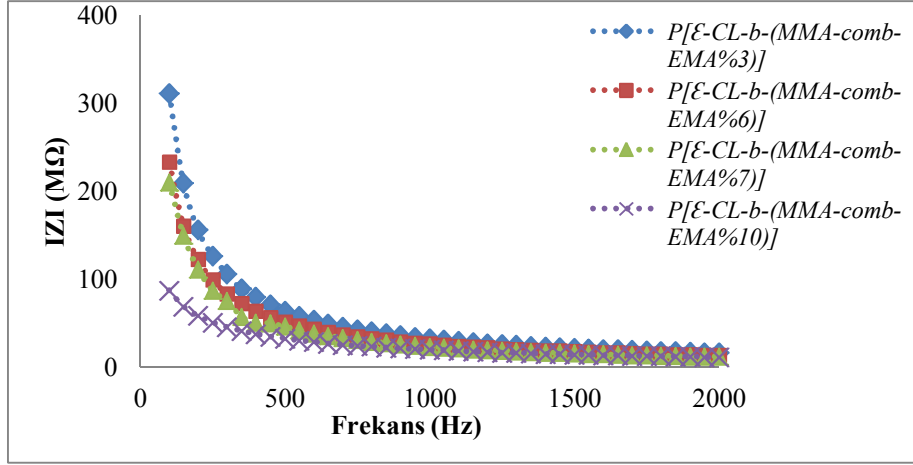


Şekil 3.102. Kinetik çalışma P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA)]'nın Arrhenius denkleminde uyarlanması

3.18.2.2. Kinetik Çalışma Poli[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%3, %6, %7, %10)] Tarak Tipi Kopolimeri'nin Susseptans ve İmpedans Ölçümleri

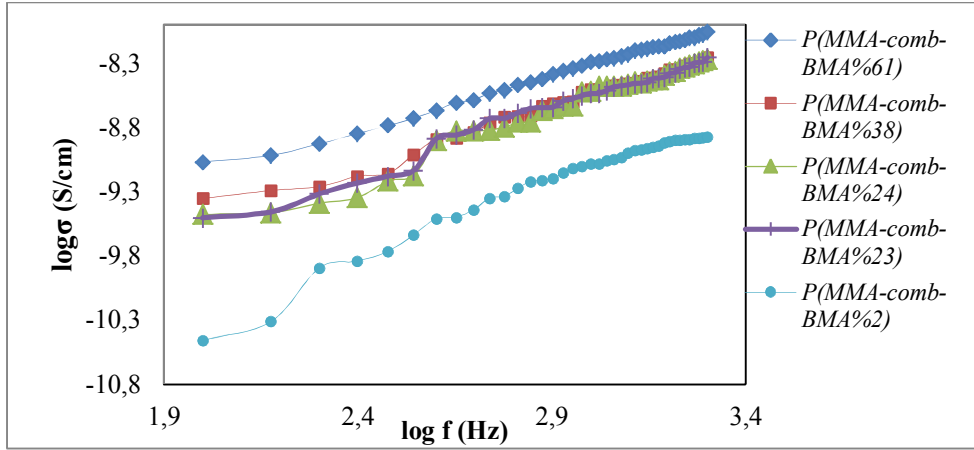


Şekil 3.103. Kinetik çalışma P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA)]'nın Bp'nin frekans ile değişim grafiği

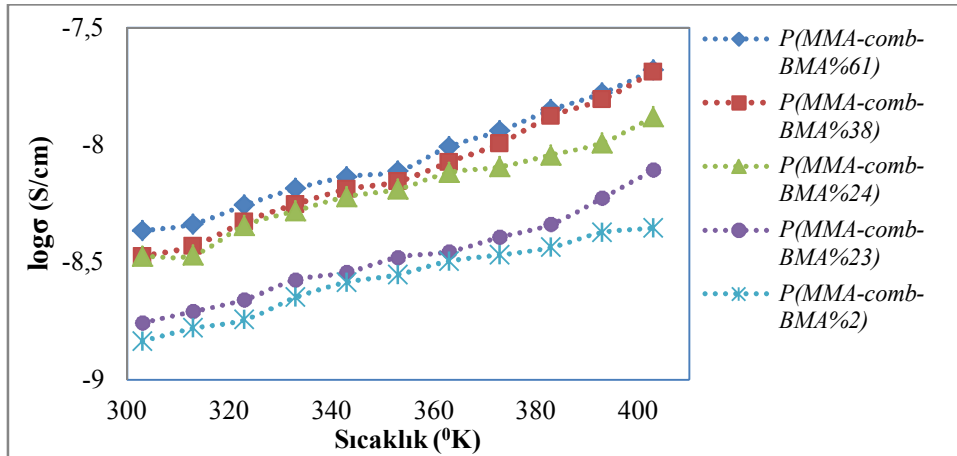


Şekil 3.104. Kinetik çalışma $P[\epsilon\text{-CL-b-(MMA-comb-EMA)}]$ 'nin IZI'nin frekans ile değişim grafiği

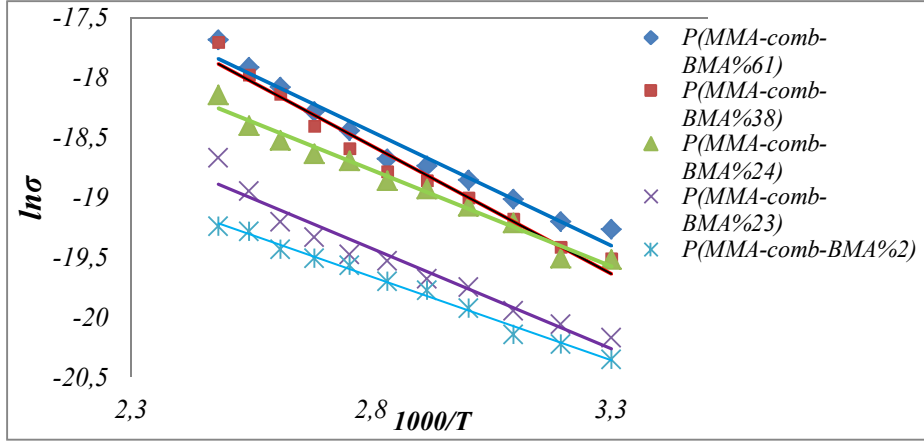
3.18.3. Poli(MMA-comb-BMA) Tarak Tipi Kopolimerleri'nin İletkenlik Ölçümleri



Şekil 3.105. P(MMA-comb-BMA) serisinin $\log \sigma$ 'nın $\log f$ ile değişim grafiği

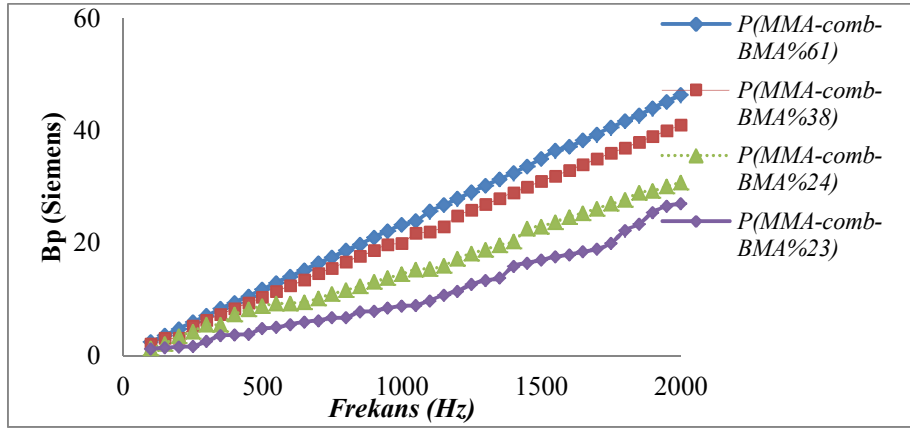


Şekil 3.106. P(MMA-comb-BMA) serisinin $\log \sigma$ 'nın sıcaklık ile değişim grafiği

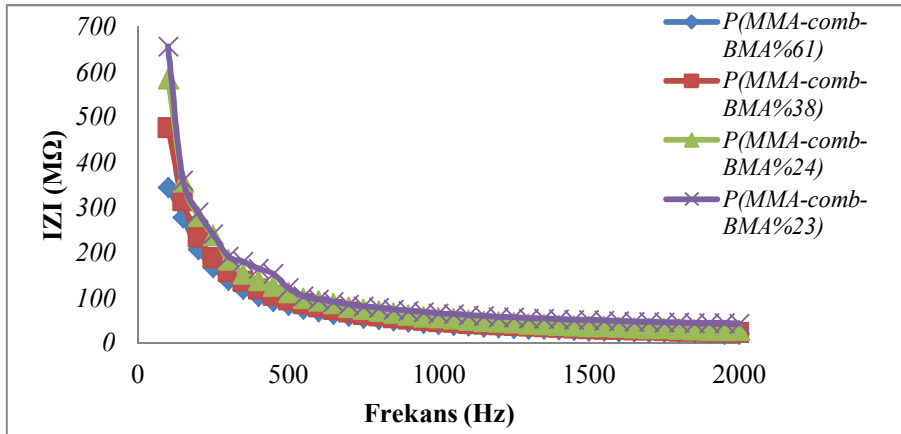


Şekil 3.107. P(MMA-comb-BMA) serisinin Arrhenius denkleminde uyarlanması

3.18.3.1. Poli(MMA-comb-BMA) Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Susseptans ve İmpedans Ölçümleri

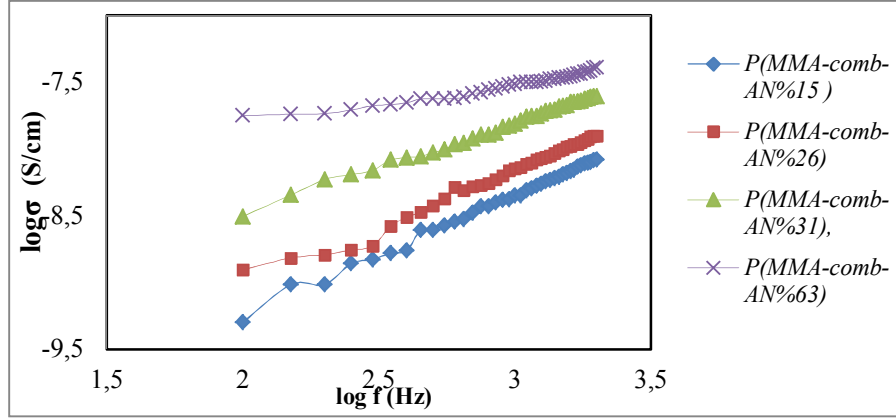


Şekil 3.108. P(MMA-comb-BMA) serisinin Bp'nin frekans ile değişim grafiği

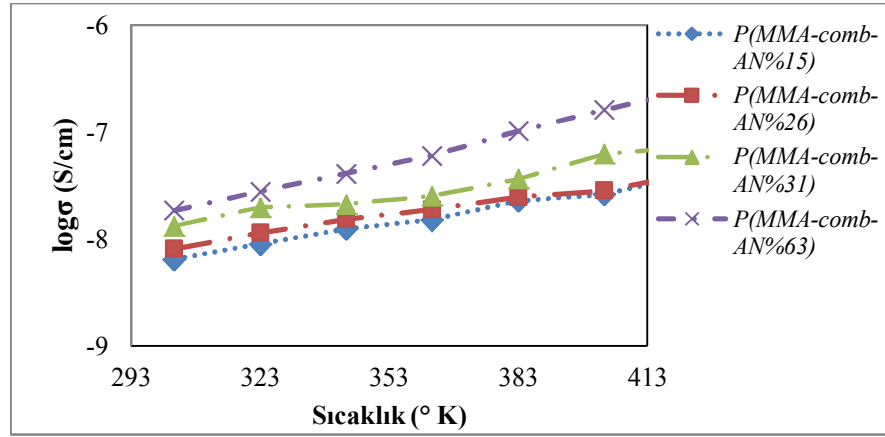


Şekil 3.109. P(MMA-comb-BMA) serisinin IZI'nin frekans ile değişim grafiği

3.18.4. Poli(MMA-comb-AN) Tarak Tipi Kopolimerleri'nin İletkenlik Ölçümleri

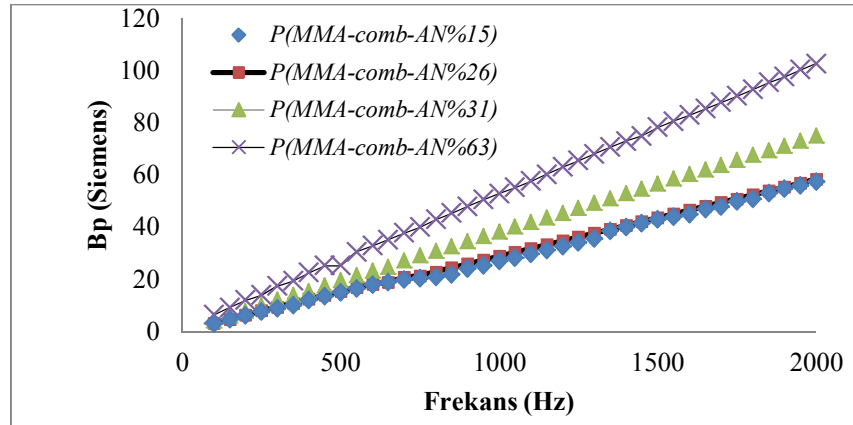


Şekil 3.110. P(MMA-comb-AN) serisinin $\log \sigma$ 'nın $\log f$ ile değişim grafiği

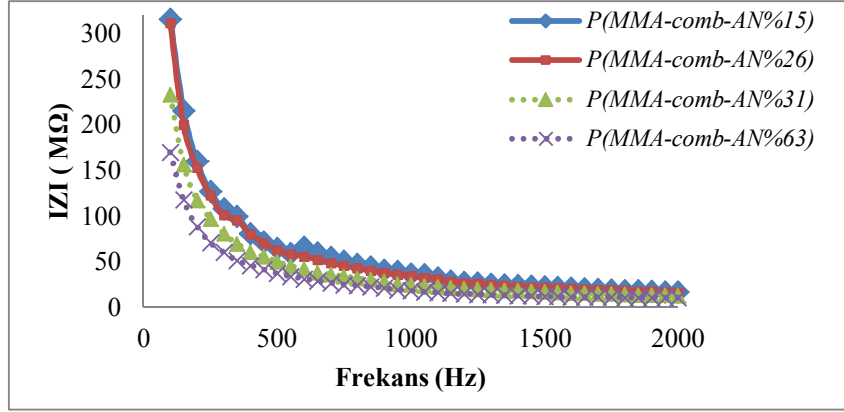


Şekil 3.111. P(MMA-comb-AN) serisinin $\log \sigma$ 'nın sıcaklık ile değişim grafiği

3.18.4.1. Poli(MMA-comb-AN) Tarak Tipi Kopolimerleri'nin Susseptans ve İmpedans Ölçümleri



Şekil 3.112. P(MMA-comb-AN) serisinin B_p 'nin frekans ile değişim grafiği



Şekil 3.113. P(MMA-comb-AN) serisinin IZI'nin frekans ile değişim grafiği

3.19. Modifiye Edilen Makromonomerin Boyar Madde Tutma Özelliği

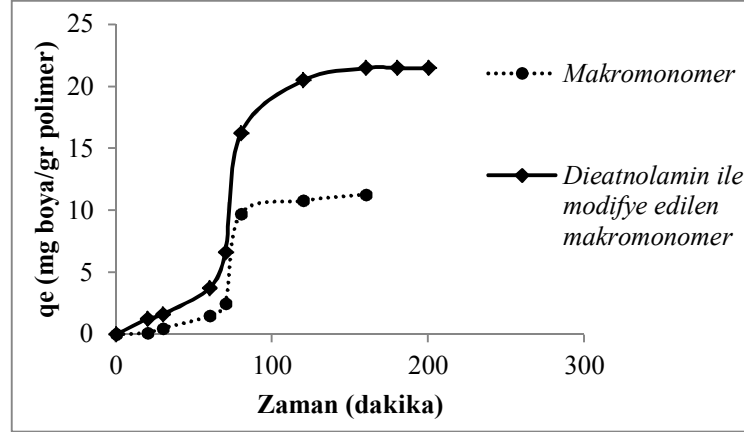
Dietanolamin ile modifiye edilmiş metilmetakrilat makromonomerinin boyanabilirlik özelliği araştırıldı. Bunun için brom kresol yeşilinden 0.007 g alınıp 1 L'lik saf suda çözünerek boya çözeltisi hazırlandı. Boya tutma işlemi 0.1 g polimere 5 ml boya çözeltisi ilave edilerek farklı zamanlarda ve sıcaklıklarda yapıldı. UV-spektrofotometresinde 616 nm de absorpsiyonu ölçüldü. Önceden hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisi yardımıyla boya tutma işlemi sonunda çözeltideki boya konsantrasyonu bulunarak Boya Adsorpsiyonu (mg boya/g polimer) hesaplandı [121]. Adsorbentin kapasitesinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}$$

Burada q_e ; denge durumundaki katı fazda tutunan madde konsantrasyonu (mg/g), C_0 ; adsorplanan maddenin veya kirleticinin (adsorbat) başlangıç konsantrasyonunu (mg/L), m ; çözeltideki adsorbentin miktarını (g), C_e ; denge durumunda sıvı fazda kalan madde konsantrasyonu (mg/L), V ; kullanılan çözeltinin hacmini (L) göstermektedir.

3.19.1. Modifiye Edilen Makromonomerin Zamana Karşı Boya Tutma Özelliği

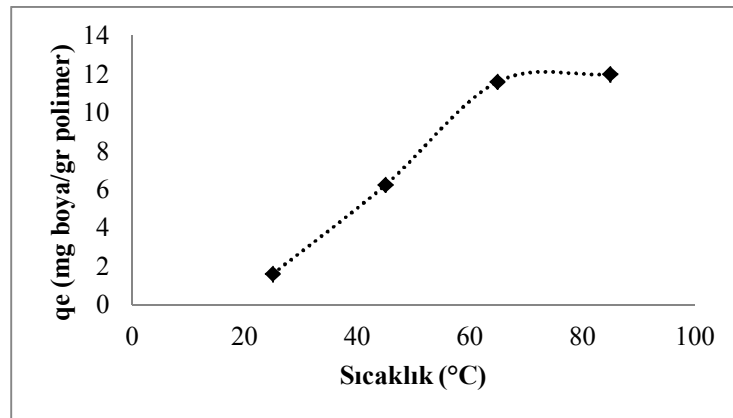
Modifiye monomer, 5ml'lik boya çözeltisi içinde oda sıcaklığında, zamana karşı adsorpsiyonu çalışıldı. Makromonomerin, 5, 20, 30, 50, 60, 70, 80, 120, 160, 180, ve 200'ncü dakikalardaki boya tutma özelliği incelendi.



Şekil 3.114. Makromonomer ve modifiye makromonomerin qe-t grafiği

3.19.2. Modifiye Edilen Makromonomerin Farklı Sıcaklıklarda Boya Tutma Özelliği

Modifiye monomer, 5ml'lik boya çözeltisi içinde zaman sabit tutulup, farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu çalışıldı. Makromonomerin, 30 dakika boyunca 25, 45, 65 ve 85°C sıcaklıklarda boyar tutma özelliği incelendi.



Şekil 3.115. Makromonomer ve modifiye makromonomerin sıcaklık-qe grafiği

3.19.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Dietanolamin ile modifiye edilen makromonomerin adsorpsiyon kinetiği çalışıldı ve adsorpsiyon hızını belirlemek için bazı eşitlikler kullanıldı t/q_t ve $\log(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmesiyle k_1 ve k_2 değerleri hesaplandı. Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun olan adsorpsiyon hızının derecesi bulundu.

Birinci dereceden Lagergren adsorpsiyon eşitliği:

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = \frac{-k_1 \cdot t}{2.303}$$

İkinci dereceden adsorpsiyon eşitliği:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

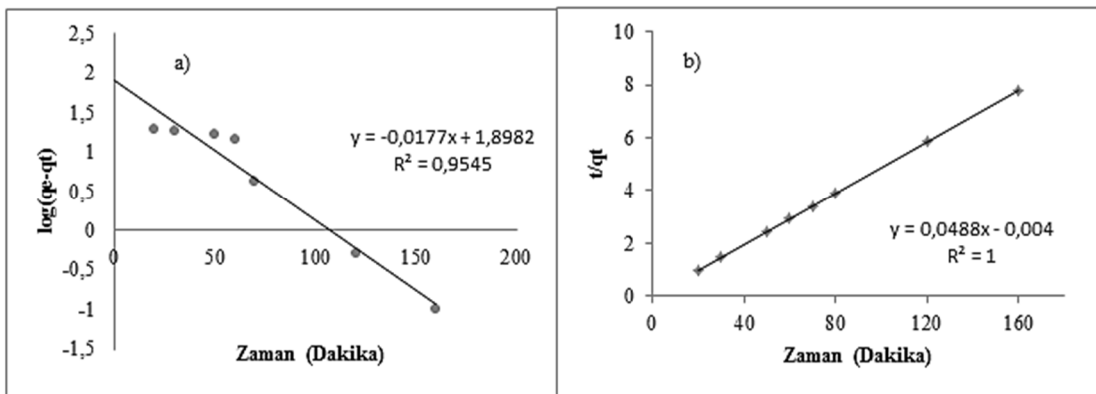
k_1 = Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

k_2 = İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e = Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t = Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$ ve t/q_t değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmesiyle k_1 ve k_2 değerleri hesaplandı [122].



Şekil 3. 116. Modifiye makromonomerin a) birinci dereceden b) ikinci derceden adsorpsiyon kinetiği

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak, etil 4-kloroasetoasetat'ın rezorsinol ile reaksiyonundan 4-klormetil-2-Oxo-7-Hidroksi-2H-kromen-2-one (7-hidroksi-4-klor metil kumarin, KMHK) sentezlendi [119]. Hazırlanan KMHK'nın IR spektrumunda Şekil 3.1 de, değerlendirilmesi ise Tablo 3.1'de verilmiştir. ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.2); 10,5 ppm –OH'ı, 7,69 – 6,40 ppm aromatik halka protonlarını karakterize ederken, 4.93 ppm sinyali ise –CH₂-Cl protonlarını karakterize etmektedir. Bu kumarin türevi MMA'nın polimerizasyonunda ATRP başlatıcısı olarak kullanıldı.

Kumarin uçlu PMMA'nın sentezi ATRP metoduyla gerçekleştirildi. 7-hidroksi-4-klor metil kumarin başlatıcı olarak kullanıldı. IR spektrumu Şekil 3.3' de verilmiştir. 3068 - 3040 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme titreşimi, 2995 – 2951 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme titreşimi, 1730 cm⁻¹ MMA birimindeki –OC=O metakrilat ester karbonili bandlarını karakterize etmektedir. ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.4); 7,54–6,88 ppm aromatik halka protonlarını, 3,59 ppm MMA birimlerindeki –OCH₃ protonlarının varlığını göstermektedir. ¹H-NMR spektrumundan kumarin yapısı (kumarine ait aromatiklik) yaklaşık %1 olarak gözlenmektedir.

Metilmetakrilat makromonomerini sentezlemek için, kumarin uçlu PMMA homopolimerindeki hidroksil grubu, metakriloilklorür ile kontrollü olarak esterleştirildi. Bu reaksiyonda trietilamin baz olarak kullanıldı. IR spektrumunda (Şekil 3.5); 3050 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme titreşimi, 2996 - 2842 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme titreşimi, 1731 cm⁻¹ MMA birimindeki –OC=O metakrilat ester karbonili, 1624 cm⁻¹ vinil grubundaki C=C çift bağ gerilme titreşimi yapıyı desteklemektedir. ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3,6); 7,5– 6,9 ppm aromatik halka protonları, 3,58 ppm MMA birimlerindeki –OCH₃ protonları, 2,09 ppm vinil grubuna bağlı –CH₃ protonları ve 1,90 – 1,22 ppm ana zincirdeki –CH₂ ve –CH₃ protonları yapının oluştuğunu göstermektedir. Asıl yapıyı karakterize eden pikler 6,17 ppm C=O'ya göre cis, 5,8 ppm C=O'ya göre trans protonlarıdır. Bu pikler makromonomerin yapısını aydınlatmaktadır.,

ε-CL monomerinin halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen homopolimerinin IR spektrumundaki (Şekil 3.8) 3438 cm⁻¹ 'de –OH gerilmesi ve 1725 cm⁻¹'deki –OC=O ester karbonili karakteristik titreşimlerdir. Homopolimerin sentezinde başlatıcı olarak benzil alkol halka protonları çok zayıf gözlenmektedir. Buna neden olarak; polimerizasyon

şartlarında benzil alkolün %1 oranında alınmasını ve polimer bileşiminde de yaklaşık %1 oranında bulunmasını gösterebiliriz. Bunun yanında 4,1 ppm'de ϵ -CL birimindeki O' ne bağlı $-\text{CH}_2$ protonları, 3,7 ppm $-\text{OH}$ protonu, 2,34 ppm ϵ -CL birimindeki $\text{C}=\text{O}$ ' ya bağlı $-\text{CH}_2$ protonları ve 1,71–1,66 ppm'deki ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ protonları polimerin oluştuğunu desteklemektedir (Şekil 3.9).

ATRP ile sentezlenen tarak tipi kopolimer sentezinde kullanılan makrobaşılatıcı, ϵ -CL homopolimerinin klor asetil klorür ile esterleşme reaksiyonu ile sentezlendi. Makrobaşılatıcının IR spektrumunda (Şekil 3.10) homopolimerinkinden farklı olarak 1750 cm^{-1} de küçük bir omuz halinde ortaya çıkan CH_2Cl birimine komşu $-\text{OC}=\text{O}$ ester karbonili uç grubun klorlandığını gösterdi. ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.11) ise 4,25 ppm'de $-\text{CH}_2\text{Cl}$ (klora komşu metilen) protonları yapının oluştuğunu desteklemektedir.

ATRP şartları ile hazırlanan $\text{P}[\epsilon\text{-CL-b(MMA-comb-EMA\%4)}]$, $\text{P}[\epsilon\text{-CL-b(MMA-comb-EMA\%23)}]$, $\text{P}[\epsilon\text{-KL-b(MMA-comb-EMA\%41)}]$ ve $\text{P}[\epsilon\text{-KL-b(MMA-comb-EMA\%45)}]$ tarak tipi kopolimer serisinin IR spektrumu (Şekil 3.12); $2950 - 2867\text{ cm}^{-1}$ 'deki alifatik C-H gerilme titreşimi, $1731\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ 'deki MMA ve EMA birimindeki $-\text{OC}=\text{O}$ ester karbonili, $1150\text{--}1149\text{ cm}^{-1}$ C-O asimetrik gerilme piklerinin varlığı kopolimerlerin oluştuğunu destekler niteliktedir. ^1H -NMR spektrumundaki (Şekil 3.13); 4,08 ppmde EMA birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ protonlarını, 4,01 ppm ϵ -KL birimindeki O' ne bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarını, 3,60–3,55 ppm MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ protonlarını, 2,27 ppm ϵ -KL birimindeki $\text{C}=\text{O}$ ' ya bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarını, 1,8 -1,35 ppm ana zincir ve yan gruptaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ protonlarını karakterize etmektedir. Aromatik gruplar (başılatıcılara ait aromatiklik) kopolimer bileşiminde %1 oranında bulunduğu için, bu bölgeler ^1H -NMR spektrumunda net gözlenememektedir.

Etil metakrilatın kinetik çalışmasını incelenmek amacıyla aynı oranda ATRP bileşimini içeren ve değişik sürelerde sonlandırılan $\text{P}[\epsilon\text{-CL-b(MMA-comb-EMA \%3, \%6, \%7, \%10)}]$ tarak tipi kopolimer serisinin IR sepektrumlarında (Şekil 3.15); $2948 - 2862\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilme titreşimi, $1727\text{--}1726\text{ cm}^{-1}$ MMA ve EMA birimindeki $-\text{OC}=\text{O}$ ester karbonilini, göstermektedir. ^1H -NMR spektrumlarında (Şekil 3.16); 4,08 ppm EMA birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ protonları, 4,01 ppm ϵ -KL birimindeki O' ne bağlı $-\text{CH}_2$ protonları 3,60 – 3,55 ppm MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ protonları 2,27 ppm ϵ -KL birimindeki $\text{C}=\text{O}$ ' ya bağlı $-\text{CH}_2$ protonları ve 1,92-1,25 ppm ana zincir ile yan gruptaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ protonları yapıyı karakterize etmektedir.

ATRP polimerizasyonu ile hazırlanan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)], P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-nBütMA%43)], P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-tBütMA%44)], P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-MMA%86)], P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-St%14)] tarak tipi kopolimerlerinin IR spektrumları; Şekil 3.17, değerlendirmesi Tablo 3.17’ de verilmiştir. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)] kopolimeri için; 3090-3036 cm^{-1} aromatik C-H gerime titreşimini, diğer kopolimerlerde gözlenen 1731, 1728 cm^{-1} metakrilat $-\text{OC}=\text{O}$ ester karbonilini, karakterize etmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında (Şekil 3.18-19-20); P[ϵ -KL-b-(MMA-comb-BMA%46,3)] için 7,48 – 6,95 ppm aromatik halka protonları, 4,9 ppm BMA birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ protonları, P[ϵ -CL-b(MMA-comb-tBütMA%44)] için; 1,4 ppm deki $-\text{CH}_3$ protonları, P[ϵ -CL-b(MMA-comb-MMA%86)]; 3,65–3,60 ppm MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ protonları, P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-nBütMA%43)] için 3,94 ppmde $-\text{COOCH}_2$ protonları, stiren ile hazırlanan kopolimerde 7,36-6,65 ppm deki aromatik halka protonları ve 4,09 ppm ϵ -CL birimindeki O’ ne bağlı $-\text{CH}_2$ protonları, 3,62 ppm MMA birimindeki $-\text{OCH}_3$ protonları kopolimerlerin oluştuğunu gösteren en karakteristik piklerdir.

Benzilmetakrilat monomeri ve metilmetakrilat makromonomerin serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmesi sonucunda sentezlenen; P(MMA-comb-BMA %2, %23, %24, %38, %61) tarak yapısındaki kopolimer serisinin IR spektrumlarına göre (Şekil 3.21); 3095-3032 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimini, 2994-2951 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimini, 1730-1727 cm^{-1} MMA-BMA birimindeki $-\text{OC}=\text{O}$ ester karbonilini ve 1616-1590 cm^{-1} aromatik C=C çift bağ gerilme titreşimini ve 750 cm^{-1} aromatik C-H eğilme titreşiminin varlığını gösteren bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 3.22) verilerine göre; 7,33-6,5 ppm aromatik halka protonları, 4,94 - 4,91 ppm BMA birimindeki $-\text{OCH}_2$ protonu, 3,62 ppm MMA birimindeki $-\text{OCH}_3$ protonu, 2,20 – 0,8 ppm ana zincir ve yan gruptaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ protonları yapı için en belirgin piklerdir.

Metilmetakrilat makromonomeri ve akrilonitrilin serbest radikalik polimerizasyonu ile hazırlanan P(MMA-comb-AN %10, %15, %26, %31, %63) tarak tipi kopolimerlerinin IR spektrumuna göre (Şekil 3.24); 2995 – 2940 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimi, 2243 – 2242 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimi, 1730-1727 cm^{-1} MMA birimindeki $-\text{OC}=\text{O}$ ester karbonili kopolimer için karakteristik IR bandlarıdır. Kopolimer bileşimindeki akrilonitril oranı arttıkça 2243–2242 cm^{-1} ’deki $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşiminin bağlı yüksekliğinin de arttığı gözlemlendi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.25) gözlenen 6,9 - 6,2 ppmdeki aromatik halka protonları, 3,62 – 3,6 ppm MMA birimindeki $-\text{OCH}_3$ protonu, 2,2 - 2,1 ppm $-\text{C}\equiv\text{N}$ ’ e bağlı

-CH protonları (alifatik protonlar ile), 2,2 - 0,6 ppm ana zincir ve yan gruptaki -CH₂ ve -CH₃ protonları polimerin oluştuğunu kanıtlar niteliktedir.

Makromonomer, dietanolamin bileşiği ile modifiye edilerek adsorpsiyon çalışması yapıldı. IR spektrumunda (Şekil 3.27) 3433 cm⁻¹ -OH gerilmesi, 3065 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme titreşimi, 2995 – 2848 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme titreşimi, 1731 cm⁻¹ MMA birimindeki -OC=O ester karbonili ve 1608 - 1510 cm⁻¹ aromatik C=C gerilme titreşimi karakteristik IR bandlarıdır. Şekil 3.28’ da verilen ¹H-NMR spektrumunda 7,8 – 6,0 ppm aromatik halka protonları 3,78 ppm CH₂OH protonları, 3,50 ppm MMA birimindeki -OCH₃ protonu, 2,67 ppm -N-CH₂ protonlarını karakterize etmektedir. Ancak uç grup modifiye edildiğinden karakterizasyonundan emin olmak için bu polimer klorasetil klorür ile esterleşme reaksiyonuna sokuldu. Bu reaksiyon sonucu uç gruplardaki CH₂’ ye bağlı -OH’lar kaybolup, Cl grubunun bağlanması polimerin modifiye olduğuna kesin karar verildi. Bu reaksiyonun IR spektrumunda, 1750 cm⁻¹’ de omuz halinde çıkan CH₂Cl ye komşu -OC=O ester karbonili ve ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.29) 4,2 ppm’deki -CH₂Cl protonlarının varlığı esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini kanıtlamıştır.

Tez kapsamında sentezlenen tüm homopolimer ve tarak tipi kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) DSC eğrileri kullanılarak karşılaştırmalı olarak verildi. Şekil 3.34’de verilen metilmetakrilat makromonomerinin DSC termogramına göre Tg değeri 131 °C olarak okundu. Serbest radikalik polimerizasyon ile sentezlenen PMMA Tg değeri ise 105 °C okundu. Bu sonuçlara göre metilmetakrilat makromonomerinin camsı geçiş sıcaklığını uç gruptaki kumarin halkasının, serbest radikalik polimerizasyon ile sentezlenen PMMA homopolimerine göre yaklaşık 26 °C kadar arttırdığını söyleyebiliriz.

ATRP ile hazırlanan P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%4-%23-%41-%45)], tarak tipi kopolimer serisinin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) Şekil 3.38’de gösterilen DSC eğrisi ile belirlendi. Kopolimerlerin DSC ölçümleri hem erime hem de camsı geçiş sıcaklığı gösterdi. Tg değerlerinin makromonomerin camsı geçiş sıcaklığı 131°C ve makrobaşılatıcı birimleri için erime sıcaklığı 67°C olduğu gözlemlendi. Kopolimerler için bu olay sırasıyla 59-127, 54-101, 57-92, 60-91 °C olarak ölçüldü. Bu sonuçlara göre tarak polimerdeki ε-CL, makromonomer ve EMA birimlerine göre kristal bölgeler varlığını korumuş ve bir faz farkının oluştuğunu göstermiştir. Tarak kopolimer sisteminin EMA oranı azaldıkça makromonomerin Tg’sine yaklaştığı görülmektedir. EMA birimleri kopolimerin zincir hareketliliğini ve serbest hacmini arttırarak Tg’lerde azalma olduğu anlaşıldı.

EMA, ϵ -CL makrobaşlatıcısı ve makromonomer ile farklı sürelerde hazırlanan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA %3-%6-%7-%10)] tarak tipi kopolimer serisinin erime sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 66-99, 62-92, 62-90, 59-84 °C olarak ölçüldü. Bu serideki camsı geçiş sıcaklıkları, yukarıdaki seri ile benzer özellikler gösterdi. Buna bağlı olarak Tg değerleri homojen bir dağılım göstermemiştir. Bu serinin DSC termogramı şekil 3.41'de, verileri Tablo 3.36'da gösterilmiştir.

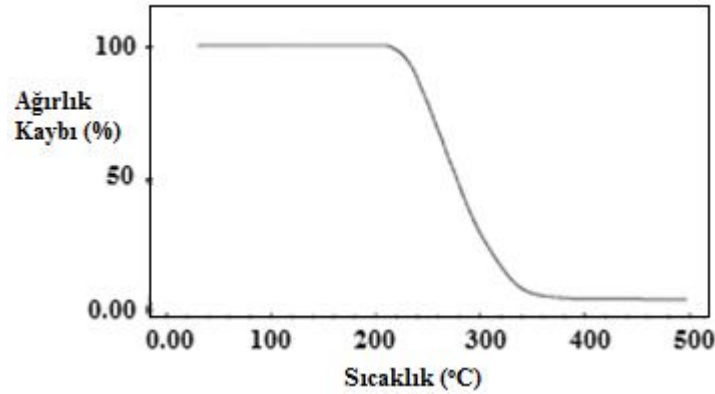
ATRP şartlarında farklı ticari monomerler ile sentezlenen tarak kopolimerlerin DSC termogramları şekil 3.43'de verileri Tablo 3.37'de gösterildi. Kopolimerlerin erime sıcaklıkları ve Tg değerleri sırasıyla P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)] için 64 °C, P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-nBütMA%43)] için 65-96 °C, P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-tBütMA%44)] için 67-94°C, P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-MMA%86)]'nın 67-123 °C, P[ϵ -CL-b(MMA-comb-St%14)] için de 62-105 °C olarak okundu. Burada benzilmetakrilat ile yapılan tarak kopolimerin Tg değerinin tek bir değerde görölmesi, yan dallarda bulunan MMA ve BMA birimleri ile ana zincirdeki ϵ -CL birimleri arasında bir faz farkının olmadığını göstermektedir. Diğer tarak polimerlerde homojen bir dağılım olmadığı ve EMA, BMA, n-BütMA,tBütMA ve stiren birimlerinin kopolimerde zincir hareketliliğini ve serbest hacmi arttırarak, Tg'lerde düşme meydana getirdiğini söyleyebiliriz.

Benzilmetakrilat ve makromonomerin serbest radikalik polimerizasyon ile sentezlenen tarak tipi kopolimerlerin DSC eğrileri şekil 3.45'de sonuçları Tablo 3.38'de verildi. P(MMA-comb-BMA %2-%23-%24-%38-%61) olarak 5 farklı bileşimde hazırlanan serinin camsı geçiş sıcaklıkları sırası ile 124, 119, 111, 93 ve 85 °C olarak okundu. PBMA homopolimerinin Tg değeri ise 74 °C olarak ölçüldü. Tek bir geçişin olması tarak kopolimerde homojen bir dağılımın olduğunu göstermektedir. Tarak kopolimer bileşiminde BMA birimleri arttıkça, camsı geçiş sıcaklığında bir azalma olduğu görüldü. Benzer durum BMA içeren kopolimerlerde de gözlenmiştir [80,88].

Serbest radikalik polimerizasyon ile sentezlenen P(MMA-comb-AN%10), P(MMA-comb-AN%15), P(MMA-comb-AN%26), P(MMA-comb-AN%31), P(MMA-comb-AN%63) tarak kopolimerleri için Tg değerleri DSC termogramlarından (şekil3.47, Tablo 3.39) sırasıyla 107, 105, 95, 92, 89 °C olarak okundu. Ayrıca bu çalışmada makromonomerin Tg'si 131°C, PAN homopolimerinin Tg değeri de 85°C olarak ölçüldü. Hazırlanan kopolimer serisinde, kopolimer bileşimlerinin tek faz dağılım göstermesi kopolimerlerde gözlenen tek camsı geçiş sıcaklığı ile anlaşıldı. Bu durumda, sentezlenen

kopolimerlerin Tg değerleri makromonomer ile PAN'inki arasında olduğu gözlenirken, akrilonitril birimleri artıkça kopolimerlerin Tg' si PAN'inkine yaklaştığı görüldü.

Metilmetakrilat makromonomeri, ϵ -CL makrobaşlatıcısı ve tarak tipi kopolimerlerin termal bozunmasını incelemek amacıyla TGA-50 analizör kullanıldı. Elde edilen TGA eğrilerinden karşılaştırmalı olarak, polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları, bitiş bozunma sıcaklıkları, %50 bozunma sıcaklığı, 350°C'deki bozunma yüzdeleri ve 500 °C deki atıklar belirlendi. ATRP polimerizasyonu ile hazırlanan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%4-%23-%41-%45)], tarak tipi kopolimer serisinin TGA eğrileri Şekil 3.40'da verildi. Tarak kopolimerler sırası ile; 286, 284, 280 ve 275 °C de bozunma gösterdi. Tarak kopolimer sistemind EMA oranı arttıkça termal kararlılığın azaldığı gözlemlendi. Serbest radikalik polimerizasyon ile hazırlanan PEMA'nın TGA eğrisi Şekil 4.1'de verildi. Buna göre tarak polimerlerin bozunma sıcaklıkları PEMA, makrobaşlatıcı ve makromonomer arasında olduğu net bir şekilde görülmüştür.



Şekil 4.1. PEMA homopolimerinin TGA eğrisi

Serbest radikalik polimerizasyonu ile sentezlenen P(MMA-comb-BMA%2-%23-%24-%38-%61) tarak kopolimerler serisinin bozunma sıcaklıkları sırasıyla 295, 265, 260, 240, 210 °C'dir (Şekil 3.46). Serbest radikal polimerizasyon ile hazırlanan P(BMA)'nın bozunma sıcaklığı 207 °C olarak ölçüldü. Artan BMA miktarı ile termal kararlılık azalırken, bozunma sıcaklıklarının; BMA birimince zengin kopolimerlerin 207 °C'ye, makromonomerce zengin kopolimerlerin de 313 °C'ye yakın çıktığı gözlenmiştir.

ATRP yöntemiyle EMA'nın 3-6-12-24 saat süren polimerizasyonu ile hazırlanan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%3-%6-%7-%10)] tarak tipi kopolimerlerin Şekil 3.42'de verilen TGA eğrilerinden bozunma sıcaklıklarında çok fazla bir değişiklik olmadığı 288,

299, 295 ve 299 °C de birbirlerine yakın olduğu görüldü. Bu verilere göre artan EMA miktarı ile termal kararlılığının arttığı görüldü.

P(MMA-comb-AN%10-%15-%26-%31-%63) tarak tipi kopolimer serisinin TG eğrileri Şekil 3.48’de gösterildi. Bu eğrilere göre belirlenen bozunma sıcaklıkları sırasıyla 322, 319, 315, 300, 295 °C’dir. Akrilonitril serisinde en dikkat çeken nokta 500 °C’deki kalan atık miktarıdır. Kopolimer bileşimindeki akrilonitril miktarı arttıkça, atık yüzdesi de %3,4, %4, %18, %25, %27 olarak artmaktadır. PAN homopolimerinin atığı da yaklaşık %65 civarında olduğu [123] için kopolimerlerdeki durumu destekler niteliktedir.

ATRP metodu ile sentezlenen P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)] ve serbest radikalik polimerizasyon ile sentezlenen P(MMA-comb-BMA%23) tarak kopolimerlerinin aktivasyon enerjilerini hesaplamak için Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanıldı [124]. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot atmosferi altında 5, 10, 20 ve 30°C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C’ye kadar ısıtıldı. TGA ölçümleri esnasında, başlangıç bozunma sıcaklıklarının üst üste çakışmalarının önlenmesi için, ısıtma hızları arasında 10°C/dk farklar uygulandı. Polimerin Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanılarak, Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre polimerlerin bozunma aktivasyon enerjileri tayin edildi. Bu metoda göre aktivasyon enerjisinin tayininde ancak %3 ile %20 arası dönüşümlerde iyi sonuç alınabildiğinden, bu çalışmada %3, 5, 7, 9, 12, 15 ve %18 ağırlık kaybı değerlerinden yararlanıldı [125]. Şekil 3.49-51’deki gibi farklı dönüşümlerde tespit edilen sonuçlar 1000/T sıcaklık değerlerine karşı log β değerleri grafiğe geçirildi. Tarak polimerlerin farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri Tablo 3.40 ve Tablo 3.41’de verildi. Elde edilen doğruların eğiminden (Şekil 3.50 ve 3.52) her bir dönüşümdeki, E_a , aktivasyon enerji değeri hesaplandı ve Tablo 4.1’de özetlendi. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-BMA%46)] için ortalama aktivasyon enerji değeri 153.6 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu değere en yakın aktivasyon enerji değeri, %9 dönüşüm için görüldü. Serberst radikalik ile sentezlenen P(MMA-comb-BMA%23) için ortalama aktivasyon enerji değeri 87,6 kJ/mol olarak hesaplanırken burda da %15 dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerji değeri (85,29 kJ/mol), ile yakın ilişkilidir. “Ho ve arkadaşları” tarafından PMMA için hesaplanan 169.5 kJ/mol [126] kadar termal bozunmaya ait aktivasyon enerjisinden daha küçük olduğu görüldü.

Tablo 4.1. Flynn-Wall-Ozawa ile E_a hesabı

α (%)	<i>P[ϵ-CL-b-(MMA-comb-BMA%46)]</i>		<i>P(MMA-comb-BMA%23)</i>	
	<i>E_a(kJ/mol)</i>	R	<i>E_a(kJ/mol)</i>	R
3	138,88	0,9867	99,55	0,9879
5	143,43	0,9686	95,67	0,9689
7	145,63	0,98	98,36	0,9779
9	149,5	0,99	83,43	0,9678
12	159,93	0,999	80	0,9098
15	167,73	0,999	85,29	0,9096
18	170,66	0,999	72,53	0,9347
ORT.	153,6		87,6	

Tarak kopolimerlerinin ortalama molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile yapıldı. Tablo 3.42 ve Şekil 3.53’de gösterilen GPC eğrilerinden, makromonomer için sayıca ortalama molekül ağırlığı 6200 g/mol polidispersite ise $HI(=M_w/M_n)=1,12$ olarak ölçüldü. Şekil 3.53’deki GPC verisi ile makrobaşılatıcı’nın sayıca ortalama molekül ağırlığı 5900 g/mol olarak ölçülürken, heterojenlik indisi ise $HI(=M_w/M_n)=1,23$ olarak ölçüldü.

ATRP ile farklı miktarlardaki (0,1-0,25-0,5-1gr) EMA ile sentezlenen *P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%4-%23-%41-%45)]* tarak kopolimerlerinin molekül ağırlığındaki değişimi incelendi. Şekil 3.54’de gösterilen Tablo 3.43’deki GPC sonuçlarına göre sayıca molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisleri EMA derişimine karşı Şekil 3.55’deki gibi grafiğe geçirildi. Buna göre tarak polimerlerdeki EMA derişimi ile beraber zamanla molekül ağırlığında ve polidispersitelerinde artış görüldü.

EMA’nın tarak kopolimerlerdeki kinetiğinin incelenmesi amacıyla aynı oranda ATRP bileşimini içeren bir seri kopolimer örneği hazırlandı. 3-6-12-24 saatlik sürelerde sonlandırılan kopolimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları **8400**’den **17000**’e arttığı gözlemlendi. (Şekil 3.56, Tablo 3.44). Makromonomerin M_n değerine (6200) göre ve zamanla sayıca molekül ağırlıklarında artış meydana geldi. Heterojenlik indisleri ise 1.18 ile 1.95 arasında değişmiştir. Sonlanan kopolimerler bağıl olarak dar polidispersite ($1.18 < M_w/M_n < 1.95$) gösterdi. Zamana bağıl olarak % dönüşüm değerleri Tablo 3.45’de

verildi. Zaman-% dönüşüm grafiği çizildi (Şekil 3.57). Şekil 3.58’ de ise zaman ile sayıca ortalama molekül ağırlığının değişimi verildi. Tarak kopolimerlerde %80 dönüşüme 24 saatte ulaşıldığı görüldü. Bu sonuçlardan da polimerizasyonun kontrollü-yaşayan karakterli olduğu söylenebilir [81].

ATRP şartlarında MMA, n-BütMA, t-BütMA, BMA ve stiren ile sentezlenen tarak kopolimerlerinin Şekil 3.59’da verilen GPC sonuçlarına göre, sayıca ortalama molekül ağırlıkları sırasıyla 66000, 21000, 13330, 20300 ve 10310 olarak ölçülürken, heterejonlik indisleri ise sırasıyla; 2.5, 1.8, 2.5, 2 ve 1.5 dir (Tablo 3.46). Tarak kopolimerlerin molekül ağırlıklarının makrobaşılatıcıya göre artması, bu birimlerdeki aktif halojenlerin polimerizasyon esnasında transfer edilerek aktivasyon ve deaktivasyon yönündeki reaksiyon basamakları arasında bir dinamik dengenin var olduğunu göstermektedir. Bu sonuca göre polimerizasyon serbest radikal polimerizasyon yerine yaşayan karakterli bir polimerizasyonu tercih etmektedir [127]. Tarak kopolimerlerin heterojenlik indislerinde makromonomere göre nispeten bir artış görüldü. Bunun nedeni, kopolimerizasyon esnasında zincir kırılmaları ve zincir transfer reaksiyonları gibi yan reaksiyonların neden olduğu sonlanma reaksiyonlarının varlığından kaynaklanabilir. Yüksek dönüşümlerde bu durum daha belirgin düzeydedir [73,128]. ATRP de sonlanma ve diğer yan reaksiyonların olduğu bilinmektedir [33].

Serbest radikalik polimerizasyon ile sentezlenen P(MMA-comb-AN) ve P(MMA-comb-BMA) tarak kopolimerler sistemlerinin reaktivite oranlarını belirlemek amacıyla Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross metotları kullanıldı. K-T ve F-R parametreleri Tablo 3.31’ ve Tablo 3.32 de verildi. Şekil 3.30-3.31-3.32 ve 3.33’deki grafiklerin doğru denklemleri kullanılarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplandı. Reaktivite oranları Tablo 4.2 de verilmiştir. Bu oranlara göre BMA serisinde; aktif merkezler kendi türünde monomere katmayı tercih eder ve bloklaşma meydana gelir. (r_1 : Makromonomer, r_2 :AN ve BMA için reaktivite oranı)

Tablo 4.2. Reaktivite oranları

<i>Sistem</i>	<i>Metod</i>	r_1	r_2	r_1, r_2
MMA Makromonomeri-AN	K-T	0,58	0,20	0,12
	F-R	0,61	0,32	0,19
MMA Makromonomeri-BMA	K-T	1,19	1,08	1,28
	F-R	1,10	1,04	1,14

AN serisinde ise kopolimer zincirleri boyunca birimlerin dağılımı ardışık olduğu düşünülmektedir. Kendi türünü değil diğer türden monomere katılmayı tercih eder.

İntrinsik viskozite, polimer çözeltisinin spesifik viskozitesi ile bir polimer molekülünün iç konstrasyonunun birleşmesiyle türetilmiştir ve spesifik viskozitenin seyreltme sınırı olarak tanımlanır. Komşu moleküllerin varlığı ile istifliğini bozmadan konformasyonel olasılığın en yüksek olduğu durumdur[58]. Ayrıca seyreltik çözeltilerin taşıma ve termodinamik özellikleri çözücü-çözünen ve çözünen-çözünen etkileşimleri hakkında bilgi verir. Tarak polimerler polimer zincirinde büyük ölçüde dallanmış birimler taşıdığından polimerin viskozite ve çözünürlük gibi fiziksel özelliklerini ciddi ölçüde etkiler. Dallanmış yapılarından dolayı genellikle proses için avantajlı olan düşük erime viskozitesine sahiptirler [5]. P(MMA-comb-BMA) tarak serisinin ve ATRP ile farklı ticari monomerler ile hazırlanan tarak kopolimerlerin, makromonomer ve PBMA homopolimerinin viskozite ölçümleri, Ubbelohde viskozimetresi ile 25°C’de THF çözücüsü kullanılarak yapıldı. Spesifik viskozite, polimer derişimine karşı grafiğe geçirilerek (Şekil 3.62-3.63), tarak kopolimerlerin intrinsik viskoziteleri belirlendi (Tablo 3.49 ve 3.50). BMA ile hazırlanan Kopolimer serisinde artan BMA ile intrinsik viskozitenin $[\eta]$ arttığı görüldü. Bu sonuçlardan bileşim oranının çözünürlüğü ve çözücü tutma kapasitesini etkilediğini ve BMA birimlerinin çözücü viskozitesini daha da arttırdığı söylenebilir. Tarak gibi dallanmış kopolimerlerin intrinsik viskozitelerinin lineer polimerlere oranla daha küçük olduğu literatür çalışmalarında belirtilmiştir [129]. İntrinsik viskozite değerlerinin azalması tarak polimerlerin çözücüyle etkileşimlerinin düşük olması ile ilgili olduğu söylenebilir [129,130]. ATRP ile hazırlanan seride P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-nBütMA%43)] ve P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-MMA%86)]’nın intrinsik viskozite katsayılarının diğer kopolimerlere oranla daha yüksek olduğu görüldü. Bu kopolimerlerin, çözücü viskozitesini arttırma yeteneği diğer kopolimerlere oranla daha büyüktür sonucuna varılabilir.

Tez kapsamında sentezlenen tarak kopolimerlerin elektriksel özellikleri de araştırıldı. Katkısız polimerlerin dielektrik ölçümlerinin yanında bazı kopolimerlerin, CuBr ve EuCl₃ ile belirli yüzdelerde doplanarak ölçümleri alındı. İmpedans analizörle; kapasitans (Cp), dielektrik kayıp faktörü (Df), kondüktans (Gp), susseptans (Bp) ve impedans (IZI) parametrelerinin ölçümleri frekans ve sıcaklığa bağlı olarak yapıldı. Ölçümlerde frekans aralığı 100 Hz ile 2 kHz, sıcaklık ise 298°K ile 423°K arasında yapıldı.

Ölçülen C_p parametresi ve $\epsilon' = C.d / \epsilon_0 . A$ formülü yardımı ile dielektrik sabiti (ϵ') hesaplanmıştır [109]. (C = kapasitans değeri, d = kalınlık, A = etki alanı, ϵ_0 boşluğun geçirgenliği). Tarak polimerlerin dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') $\epsilon'' = D.f . \epsilon'$ formülü ile hesaplandı. Hesaplanan bütün değerler frekansın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak karşılaştırmalı bir şekilde grafiğe geçirildi.

Makromonomerin Şekil 3.64'deki grafiğe göre 1 kHz deki dielektrik sabiti 3.31, iletkenliğinin ise 1,312E-08 S/cm olarak okundu. Bu değerler oldukça makul değerler olarak kabul edilebilir. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA %4-%23-%41-%45)] tarak polimerlerinin dielektrik sabiti ve dielektrik kaybının frekans ve sıcaklık ile değişimleri Şekil 3.65-3.68 arasında verildi. Tarak tipi kopolimerlerinin dielektrik sabitlerinin artan frekansla azaldığı görüldü. [131]. Dielektrik kayıp değerinin de artan frekansla azaldığı görüldü [110,132]. Frekans arttıkça dipollerin etkisi artacağından polarizasyon meydana gelmiş ve dielektrik sabitinde düşme gözlenmiştir. Çünkü o bölgede bir yüzeysel polimerizasyon oluşmuştur [132]. Farklı yüzdelerdeki polimer örneklerinin artan frekans ile dielektrik kayıp faktörlerindeki değişim oranı, bütün örnekler için birbirine oldukça yakın değerdedir. Sıcaklık ile yapılan ölçümlerde dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklıkla birlikte hızla arttığı görüldü. Sıcaklıkla beraber polimerdeki yük hareketliliği artmış ve polimer moleküllerindeki segmentlerde polarlaşma meydana gelmiş olabilir. Bu seri için 375-385-390-405 $^{\circ}\text{C}$ arasında ϵ' 'nin ani olarak arttığı gözlemlendi. Bu sıcaklıklar kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığına çok yaklaştığı andaki değerlerdir. P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%45)] tarak kopolimeri ağırlıkça (w/w) %2, %5, %10 ve %20 oranlarında EuCl_3 ile doplanarak farklı frekans ve farklı sıcaklıklarda dielektrik ölçümleri alındı. Şekil 3.69, 3.70, 3.71'deki verilere göre hem frekans ile hem de sıcaklık ile doplanan polimerlerin özelliklerinde önemli değişimler olduğu ve doplanan polimerlerin doplanmamış polimere göre daha yüksek değerlerde çıktığı gözlemlendi [133]. Örneğin 1 kHz'de doplanmamış polimerin $\epsilon' = 2,53$ iken, %5 oranında EuCl_3 ile doplanmış polimerin dielektrik sabiti 3,64'e kadar yükselmiştir. Bu artış yaklaşık olarak %30 oranına karşılık gelmektedir. Doplanan tüm tarak polimerlerin yapısındaki doplayıcı oranı arttıkça hem frekans, hem de sıcaklık ile dielektrik sabitinde artma meydana gelmiştir [134]. Bu da doplayıcının polimerde homojen olarak karıştığını göstermektedir [134]. Polimerlerdeki doplama ile bu artışın sebebi; artan polar yapı ve iyonların ısınması sayesinde metallerin

polimere bağlanması ile açıklanabilir. Bunun yanında dielektrik kayıpların değerlerinin de doplama ile arttığı görüldü [133].

Farklı sürelerde hazırlanan P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA %3-%6-%7-%10)] tarak polimer serisinin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri Şekil 3.72-75’ de verilmiştir. Burada da dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri için yukarıdaki sonuçlar ile benzer veriler elde edilmiştir. Bu seride P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%10)] kopolimeri ağırlıkça (w/w) %5 oranlarında EuCl_3 ve CuBr ile doplanarak, dielektrik ölçümleri karşılaştırmalı olarak verildi (Şekil.3.76-79). CuBr ile doplanan polimerlerin hem ϵ' , hem de ϵ'' değerlerinin EuCl_3 göre daha büyük çıktığı gözlemlendi. 1 kHz deki ϵ' değerleri; doplanmamış polimer için; 3.58, EuCl_3 katkılı polimer için; 3.61, CuBr katkılı için 3.70 olarak ölçüldü. **Şekil 3.80’**de P[ϵ -CL-b-(MMA-comb-EMA%3)] tarak polimerin aynı anda 40, 60, 80 ve 100 °C ‘de ve 10, 100, 1.000, 10.000, 100.000 Hz frekanslarındaki dielektrik sabitinin değişimi verilmiştir [134]. Böylece ϵ' ‘nin hem frekans ile hem de sıcaklık ile aynı anda değişimini görmek mümkün olmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe aynı frekanslardaki değerlerin de arttığını görebiliriz. **Şekil 3.81’**de doplama ile de ϵ' de artış olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

P(MMA-comb-BMA) ve P(MMA-comb-AN) tarak kopolimer sistemlerinin dielektrik ölçümleri de, diğer seriler ile benzer özellikler gösterdi (Şekil 3.82-88). P(MMA-comb-AN) serisinde dikkat çeken nokta; AN oranı ile ϵ' değerlerinin de bu paralellikte arttığı olmasıdır. Buna neden olarak akrilonitril serisinde yapıdaki $\text{C}\equiv\text{N}$ grubunun varlığından olduğu düşünülmektedir. $\text{C}\equiv\text{N}$ ’nin yapıya kazandırdığı polarlık, dielektrik sabitini de yükselttiği söylenebilir.

AC iletkenlik ölçümleri iletim mekanizması için çok önemlidir. AC ölçümleri içinde yer alan kondüktans (Gp) parametresinden $\sigma = \mathbf{G.d/A}$ formülü yardımı ile iletkenlik (σ) değerleri hesaplandı [109].

Tarak polimerlerin iletkenlik ölçümleri frekansın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmiştir (BÖLÜM 3.18). $\log \sigma$; $\log f$ ‘ e ve sıcaklığa karşılık grafiğe geçirilerek değerler karşılaştırılmalı olarak gösterildi. Hem frekans hem de sıcaklık ile iletkenlik değerlerinde artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla elektriksel iletkenlik üstel bir şekilde artmıştır. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, polimerik zincirler önemli bir şekilde hareketlilik kazanır. Bu nedenle, serbest iyonlar bu yapı içinde çok daha

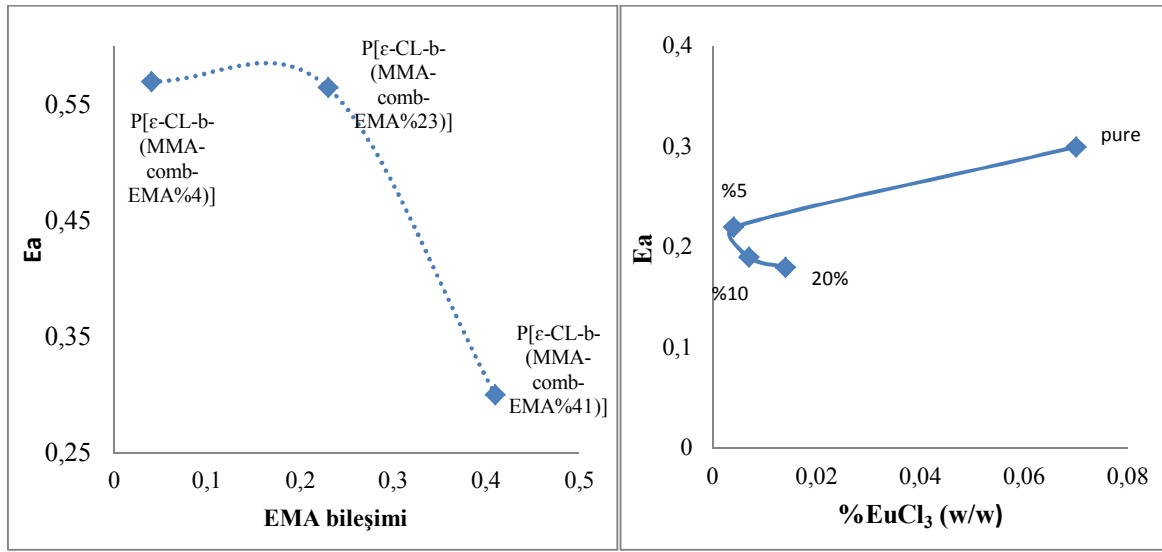
kolaylıkla iletilebilirler. Tg' nin üzerinde iyonik hareketlilik artmaktadır ve dolayısıyla iletkenlik yükselmektedir [99]. İletkenliğe etki eden diğer faktörler konjugasyon uzunluğu, doplama seviyesi ve anizotropidir. Konjugasyon uzunluğu, zincir konjugasyon defektleri arasındaki ortalama mesafedir [116,136].

Sentezlenen tarak polimerlerin, doplama yardımıyla daha büyük bir iletkenliğe ulaştıkları gözlenmiştir. Bu iletkenlik, metallerin gösterdiği iletkenliğe yakındır [137,138]. Şekil 3.92-93' de doplanmamış polimer ile EuCl₃ katkılı polimerlerin frekans ve sıcaklık ile değişimleri verilmiştir. Grafiklerden iletkenliğin; frekans ve sıcaklık arttıkça ve doplamayla büyük bir artış gösterdiği bu grafiklerden anlaşılmaktadır. Frekans ile artışa sebep olarak; uygulanan frekans bölgesinde (100 Hz-2 kHz) elektron ve atomların elektriksel alanın etkisi ile yönelmesi sonucu elektriksel polarizasyon oluşmaktadır. Böylece oluşan dipoller, polimer yüzeyinde elektriksel bir yük birikimine neden olurlar [88,100]. Sıcaklık artışıyla meydana gelen iletkenlik artışının nedeni ise polimer zinciri ile dopant anyonlar arasındaki yük transfer etkinliğindeki artıştır. Polimer zincirlerinin yeniden düzenlenmesiyle, bu polimer zincirleri daha düzenli bir hal almakta ve böylece iletkenlikte artış gözlenmektedir [137,139]. Doplayıcının varlığı ile oluşan iyon bombardımanı polimeri daha iletken yapmıştır [133].

Şekil 3.91'da P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%41)] tarak kopolimerinin logσ'nın farklı frekans ve farklı sıcaklıklardaki değişimi verilmiştir. Buradan sıcaklık ve frekans arttıkça iletkenliğin de arttığını gözlemlemek mümkündür [134]. **Şekil 3.94. a)** %10 EuCl₃ ile doplanan P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%41)] kopolimerinin, **b)** P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]'in doplanmış ve doplanmamış halinin 60°C'deki logσ'nın farklı frekans-farklı sıcaklık ile değişim grafiği verilmiş ve doplayıcının etkisi bariz bir şekilde görülmüştür.

Elektriksel iletkenlik, sıcaklıkla üstel olarak değişimin gözlendiği Arrhenius eşitliğinde verilir. " $\sigma = \sigma_0 / T \exp (-E_a / kT)$ " [110]. Buradaki E_a iyonik iletkenliğin aktivasyon enerjisidir. Bu eşitlikten faydalanarak ln σ' ya karşı 1/T ler grafiğe geçirilerek doğrunun eğiminden aktivasyon enerjileri hesaplandı. Buradaki aktivasyon enerjisi; fizikokimyadaki geçiş-durumu teorisine göre kimyasal reaksiyonlar için verilen potansiyel enerji bariyeri olarak veya 0 °K'deki iyonik iletim için potansiyel enerji engeli olarak tanımlayabiliriz [134,140]. İletkenliğin Arrhenius denkleminde uyarlanması ile Şekil 3.95,102,107'deki grafikler çizildi. Elde edilen aktivasyon enerjileri; Şekil 4.2 ve Tablo

4.3’de gösterilmiştir. Grafikten de anlaşılabacağı gibi EMA miktarı ve dopant oranı arttıkça aktivasyon enerjileri azalmıştır. Doplayıcı ile birlikte, polar yapı arttığından iyonik iletim daha kolay olacağından aktivasyon enerjileri doplanmış polimerlerde doplanmamış halinden daha düşük çıktığı düşünülmektedir. Tarak polimer örnekleri içindeki EuCl_3 oranı arttıkça yük taşıyıcılarının da oranı artmaktadır. Bu sonuçtan da yük iletiminin kolay olduğu kanısına varılmıştır. Ayrıca düşük aktivasyon enerjileri için, elektronik ve polar relaksasyonun varlığı önerilmiştir [141].



Şekil 4.2. P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%4-%23-%41)] Ea- EMA bileşim grafiği

Tablo 4.3. P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA %4-%23-%41)]’nın Arrhenius denklemi ile aktivasyon enerji hesabının sonuçları

Tarak Polimer	Ea(eV)	P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]+EuCl ₃	Ea(eV)
P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%4)]	0,57	%5	0,22
P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%23)]	0,56	%10	0,19
P[ε-CL-b-(MMA-comb-EMA%41)]	0,30	%20	0,18

Diğer tarak polimerlerin de aktivasyon enerjileri aynı şekilde hesaplanmış ve doplanan polimerin Ea’sı saf haldeki polimerden düşük çıkmıştır. Serbest radikalik ile

hazırlanan P(MMA-comb-BMA0,02) tarak polimeri için $E_a = 0.1$ eV olarak çıkarken, P(MMA-comb-BMA0,61) için 0,16 eV olarak çıkmıştır.

Sentezlenen tarak kopolimerlerin impedans (IZI) ve susseptans (Bp) ölçümleri 100 Hz-2kHz arasında gerçekleştirildi. Bu değerler frekansın fonksiyonu olarak grafiğe geçirildi. Şekil 3.96, 3.103, 3.108, 3.112'deki grafiklere göre bütün tarak polimerlerin Bp değerlerinin frekans ile doğrusal bir şekilde arttığı gözlemlendi [100,102]. Bp'deki artmalar yönelme polarizasyonun etkisiyle oluşmaktadır [113]. BMA ve akrilonitril ile yapılan seride artan monomer oranı ile bu değer de birbirine göre arttığına dikkat edildi. Örneğin 1 kHz' de P(MMA-comb-BMA%23) için 8,85 S iken, P(MMA-comb-BMA%61) için 23,34 S'dir. İmpedans ölçümlerinde ise artan frekans ile IZI değerinin azaldığı gözlemlendi. Şekil 3.97, 3.104, 3.109 ve 3.113'deki grafikler bu azalışı destekler niteliktedir. İmpedansdaki azalma artan segmental hareketliliğin (bağ kırılması, serbest hacimin artması) verdiği hasar ile ilgili olabilir [113].

Modifiye edilen makromonomerinin UV spektroskopisi yardımıyla bromkresol yeşili (asidik) boyar madde tutma özelliği araştırıldı. Bunun için öncelikle saf su ve bromkresol yeşili çözeltisi (pH =4,9) hazırlandı. Boya adsorpsiyonu mg boya/g polimer olarak verildi [121]. Değişik zamanlarda ve farklı sıcaklıklarda makromonomerin tuttuğu boya miktarı hesaplandı. Hem zamanla hem de sıcaklık arttığında tutulan boya miktarının da arttığı gözlemlendi. Şekil 3.114'de modifiye makromonomerin 80. dakikada denge haline ulaştığı ve sonra boya tutuma miktarının sabitlendiği gözlemlendi. Modifiye edilmemiş makromonomerin zamanla boya tutma özelliğinin daha az olduğu görüldü. Ayrıca çalışmada adsorpsiyon kinetiği incelendi [122]. Elde edilen verilere göre adsorpsiyon ikinci derece kinetik modele uymaktadır. Tablo 4.4 de birinci ve ikinci derece parametreleri verilmiştir.

Tablo 4.4. Modifiye makromonomerin kinetik parametreleri

<i>Birinci derece parametreleri</i>		<i>İkinci derece parametreleri</i>	
k_1	R^2	k_2	R^2
$4,07 \times 10^{-2}$	0,954	9×10^{-1}	1

KAYNAKLAR

- [1] **Kocaokutgan, H.**, 2012. Polimer Kimyası ve Endüstrisine Giriş, Samsun.
- [2] **Aran, B.**, 2004. Polymerization and characterization of methylmethacrylate by atom transfer radical polymerization, *Yüksek Lisans Tezi*, Middle East Technical University Department of Polymer Science and Technology, Ankara.
- [3] **Brandrup, J., Immergut, E.H.**, 1989. Polymer Handbook, *John Wiley&Sons*, Inc, 3rd Edition, Newyork.
- [4] **Nicolas, B.S.**, 2011. Synthesis of Responsive Polymer Brushes for Sensing Applications, *PhD Thesis*, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (EPFL), Switzerland.
- [5] **Yeşilyurt, N.**, 2007. Fırça Tipi Poli(3-hidroksialkanoat)-g-polimetilmetakrilat Graft Kopolimerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi İle Sentezi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- [6] **Senaratne, W., Andruzzi, L. and Ober, K.C.**, 2005. Selfassembled monolayers and polymer brushes in biotechnology: Current application and future perspectives, *Bio macromolecules*, 6, 2427-2448.
- [7] **Qin S.H, Qiu, K.Y.**, 2001. A new polymerizable photoiniferter for preparing poly(methyl methacrylate) macromonomer, *European Polymer Journal*, 37, 711-717.
- [8] **Tsukahara, Y.**, 1994. Macromolecular design: concept and practice, *Polymer Frontriers International Inc.*, 161.
- [9] **Tsukahara, Y.**, 1996. Polymeric materials encyclopedia, *CRC Press.*, 6, 3918,
- [10] **Gnanou, Y.**, 1996. Polymeric materials encyclopedia, *CRC Press*, 6, 3933.
- [11] **Rivas, B.L., Pooley S.A., Fuentes, G.**, 2004. Synthesis and Characterization of Macromonomers from 2-alkyl-2-oxazolines, *J. Chil. Chem. Soc.*, 49, 133-136.
- [12] **Loubat, C., Soulier, S., Boutevin B.**, 2001. Synthesis of poly(methylmethacrylate) macromonomers prepared by radical chain transfer reaction H-NMR study of macromonomer end-groups, *Polymer Bulletin*, 45, 487-494.
- [13] **Park I.J., Lee, S.B., Choi, C.K.**, 1997. Synthesis of fluorine-containing graft copolymers of poly(perfluoroalkylethyl methacrylate)-g-poly(methyl methacrylate)

by the macromonomer technique and emulsion copolymerization method, *Polymer*, **38**(10), 2523–2527.

- [14] **Rempp, P.F., Franta, E.**, 1984. Macromonomers: Synthesis, characterization and applications, *Adv. Polym. Sci.* **58**, 1-53.
- [15] **Jerca, V.V., Nicolescu, F.A., Vasilescu, D. S., Albu, A.M., Vuluga, D.M.**, 2009. Synthesis and Structure of 2-ethyl-2-oxazoline Macromonomers with Styryl End-Groups, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, **71**, 2.
- [16] **Ito, K.**, 1998. Polymeric design by macromonomer technique, *Prog. Polym. Sci.*, **23**(4), 581-620.
- [17] **Percec, V., Pugh, C., Nuyken, O, Pask, S.**, 1989. Comprehensive polymer science, **6**, 281.
- [18] **Meijs, G.F., Rizzardo E., Thang, S.H.**, 1988. Preparation of controlled-molecular-weight, olefin-terminated polymers by free radical methods. Chain transfer using allylic sulfides, *Macromolecules*, **21**, 3122.
- [19] **Yamada, B., Kato, E., Kobatake S, Otsu, T.**, 1991. Preparation of poly(methyl methacrylate) macromonomer by radical polymerization in the presence of methyl α -(bromomethyl)acrylate and copolymerization of the resultant macromonomer, *Polym Bull*, **25**, 423-430.
- [20] **Morales-Cepeda, A., and Möller, M.**, 2007. Homopolymerization of Poly(dimethylsiloxane) Macromonomers via Free Radical Polymerization, *Revista Mexicana de Ingenieria Quimica*, **6**(2), 219-228.
- [21] **Nakagawa, Y., Matyjaszewski K.**, 1998. Synthesis of well-defined allyl end-functionalized polystyrene by atom transfer radical polymerization with an allyl halide initiator, *Polym. J.*, **30**, 138.
- [22] **Matyjaszewski, K., Beers, K.L., Kern, A., Gaynor, S.G.**, 1998. Hydrogels by Atom Transfer Radical Polymerization. 1. Poly(N-vinylpyrrolidinone-g-polystyrene) via the Macromonomer Method, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, **36**, 823.
- [23] **Mc Cord, E.F, Anton, W.L, Wilczek, L., Ittel S.D., Nelson, L.T.J., Raffell, K.D.**, 1994. ^1H and ^{13}C NMR of PMMA macromonomers and oligomers - end groups and tacticity, *Macromol. Symp.*, **86**, 47-64.
- [24] **Kondo, S., Tsukamoto, M., Yasushi, S., Yamauchi, Y., and Kuzuya, M.**, 2011. Novel Synthesis of Macromonomers by Mechanochemical Reaction for the

Application to Polymeric Micelles, *Journal of Pharmacy and Nutrition Sciences*, 1, 124-129.

- [25] **Kobayashi, S. and Uyama, H.**, 1994. Macromolecular Design Concept and Practice, in Recent Advances on Macromonomer Synthesis and Application, Polymer Frontier International Inc., chapter 1, New York.
- [26] **Tang, S. C., Hu, C. P., and Ying, S. K.**, 1990. *Polym. J.*, 22 (1), 70.
- [27] **Nelliappan, V., El-Aasser, M. S., Klein, R.A., Daniels, S., and Roberts, J.E.**, 1996. Compatibilization of the PBA/PMMA Core/Shell Latex Interphase. 1. Partitioning of PMMA Macromonomer in the PBA Seed latex, *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 34, 3173-3181.
- [28] **Ito, K., Kawaguchi, S.**, 1999. Poly(macromonomers): Homo- and copolymerization *Adv Polym Sci.*, 142, 129-178.
- [29] **Ito, K.**, 1998. Polymeric design by macromonomer technique, *Prog Polym Sci.*, 23, 581-620.
- [30] **Brittain, W.J., Minko, S.**, 2007. A Structural Definition of Polymer Brushes, *J. Polym. Sci., Part a: Polym. Chem.*, 45, 3505-3512.
- [31] **Kalaycı, Ö.A., Cömert F.B., Hazer, B., Atalay, T., Cavicchi, K.A., Çakmak, M.**, 2010. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of metal nanoparticles embedded into amphiphilic comb-type graft copolymers, *Polym. Bull.*, 65, 215–226.
- [32] **Li H., Zhang W., Wang Y., and He B.**, 2003. Synthesis of Comb Graft Copolymers I-Ring Opening Metathesis Polymerization of Norbornyl-polymethacrylate by Supported Ruthenium Carbene Complex Generated In Situ, *Poly. Adv. Technol.*, 14, 226-231.
- [33] **Shinoda, H., Miller, P.J., and Matyjaszewski, K.**, 2001. Improving the structural control of graft copolymers by combining ATRP with the macromonomer method, *Macromolecules*, 34, 3186-3194.
- [34] **Balci, M., Allı, A., Hazer, B., Güven, O., Cavicchi, K., Çakmak, M.**, 2010. Synthesis and characterization of novel comb-type amphiphilic graft copolymers containing polypropylene and polyethylene glycol, *Polym. Bull.*, 64, 691-705.
- [35] **Minko, S.**, 2006. Responsive Polymer Brushes, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 46, 397–420.
- [36] **Neugebauer, D., Zhang, Y., Pakula, T. and Matyjaszewski, K.**, 2003. Heterografted PEO-PnBA brush copolymers, *Polymer*, 44 (22), 6863-6871.

- [37] **Lee, H., Pietrasik, J., Sheiko, S.S., Matyjaszewski, K.,** 2010. Stimuli-responsive molecular brushes, *Progress in Polymer Science*, 35, 24-44.
- [38] **Hu, D., Zhenping, C. and Zhu, X.,** 2005. Brush type amphiphilic polystyrene-g-poly(z(dimethylamino)ethylmetacrylate)) copolymers from ATRP and their self assembly in selective solvents, *Polymer*, 46, 7563-7571.
- [39] **Ayres, N.,** 2010. Polymer brushes: Applications in biomaterials and nanotechnology, *Polym. Chem.*, 1, 769-777.
- [40] **Tu, H.,** 2005. Polymer brushes for molecular transport materials science and engineering, *PhD Thesis*, Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana, Champaign.
- [41] **Wenning, L., Muller, M., Binder, K.,** 2005. How does the pattern of grafting points influence the structure of one-component and mixed polymer brushes, *Europhys Lett*, 71, 639.
- [42] **Kent, M.S.,** 2000. A quantitative study of tethered chains in various solution conditions using Langmuir diblock copolymer monolayers, *Macromol.Rapid. Commun.*, 21, 243-270.
- [43] **Wu, T., Efimenko, K., Genzer, J.J.,** 2002. Combinatorial Study of the Mushroom-to-Brush Crossover in Surface Anchored Polyacrylamide, *Am. Chem. Soc.*, 124, 9394.
- [44] **Mori, H. and Müller, A.H.E.,** 2003. New polymeric architectures with (meth)acrylic acid segments, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1403-1439.
- [45] **Alexander, S.,** 1977. Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description, *J Phys.*, 38, 983.
- [46] **de Gennes, P.G.,** 1980. Conformations of Polymers Attached to an Interface, *Macromolecules*, 13, 1069.
- [47] **Semenov, A.N.,** 1985. Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts, *Sov Phys*, , 61, 733.
- [48] **Krivorotova, T., Udrénaitė, E., Gromadzki, D., Makuška, R.,** 2010. Synthesis of amphiphilic diblock copolymer brushes by successive RAFT polymerization of lauryl methacrylate and PEO-containing macromonomer, *Chemija*, 21(1), 63–71.
- [49] **Barbey, R., Lavanant, L., Paripovic, D., Schüwer, N., Sugnaux, C., Tugulu, S., Klok, H.A.,** 2009. Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical

Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications, *Chemical Reviews*, 109, 5437-5527.

- [50] **Zhanga, M., Breinerb, T., Moria, H., Müller, A.H.E.**, 2003. Amphiphilic cylindrical brushes with poly(acrylic acid) core and poly(n-butyl acrylate) shell and narrow length distribution, *Polymer*, 44, 1449–1458.
- [51] **Weifeng, D., Zhu, J., Shangguan, A., Lang, M.**, 2009. Synthesis, characterization and degradability of the comb-type poly(4-hydroxyl-e-caprolactone-co-e-caprolactone)-g-poly(L-lactide), *European Polymer Journal*, 45, 1659–1667
- [52] **Braunecker, W.A. and Matyjaszewski, K.**, 2007. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 93-146.
- [53] **ALEMDAR, N.**, 2009. Kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyonu ile stirenlenmiş yağ üretimi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [54] **Matyjaszewski, K. and Spanswick, J.**, 2005. Controlled/living radical polymerization, *Materials Today*, 8, 26-33.
- [55] **Breland, K.**, 2007. Polyisobutyene-Based Miktoarm Star Polymers Sythesized Via Quasiliving Cationic Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization, *PhD Thesis*, The University Of Southern, Mississippi.
- [56] **AYAZ, H.**, 2011. Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat’ın hazırlanması ve termal davranışının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Adıyaman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman.
- [57] **Vogl, O., Jaycox, G., Hatad, K.J.**, 1990. Macromolecular design and architecture, *Macromol.Sci.Chem.*, 27, 1781.
- [58] **Bezgin F.**, 2011. Kumarin içerikli polimerlerin sentezi spektroskopik ve dielektrik özellikleri, *Doktora Tezi*, F.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [59] **Sugino, Y., Yamamoto, K., Miwa, Y., Sakaguchi, M. and Shimada, S.**, 2003. Controlled grafting of poly(styrene-ran-n-butyl methacrylate) to isotactic polypropylene with nitroxide-mediated polymerization, *e- polymers*, 7, 1-8.
- [60] **Editorial**, 2006. 50 years of living polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 31, 1039-1040.
- [61] **Gotto, A., Fukuda, T.**, 2004. Kinetics of Living Radical Polymerization, *Prog. Polym.Sci.*, 29, 329-385

- [62] **Matyjaszewski, K., Patent, T.E, Xia J.,** 1997. "Controlled/"Living" Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 674.
- [63] **Matyjaszewski, K.,** 1998. Controlled Radical Polymerization (ACS Symposium Series), *American Chemical Society*, 685.
- [64] **Haiden, G., Wenyan, H., Dongliang, Z., Fanghong, G., Chunlin, L. and Yang, Y.,** 2008. Studies on the development of branching in ATRP of styrene and acrylonitrile in the presence of divinylbenzene, *Polymer*, 49, 4101-4108.
- [65] **Singleton, D. A., Nowlan, D. T., III, Jahed, N. and Matyjaszewski, K.,** 2003. Isotope effects and the mechanism of atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 36, 8609-8616.
- [66] **Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J. and Gaynor, S.G.,** 1998. Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes, *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 2289-2292
- [67] **Melehat, G.,** 2010. Tersinir Katımlı/Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu ve Halka Açılma Polimerizasyonu ile Aynı Anda ve Tek Basamakta Gerçekleştirilen Üç kollu Blok Kopolimerlerin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [68] **Öztürk, T.,** 2006. Yeni bir başlatıcı sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, *Doktora Tezi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- [69] **Matyjaszewski, K., Jo, S., M., Paik, H.J. and Shipp, D.A.,** 1999. An Investigation into The CuX/2,2'-Bipyridine(X=Br or Cl) Mediated Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile, *Macromolecules*, 32, 6431-6438
- [70] **Patent, T.E., Xia, T., Abernathy and Matyjaszewski, K.,** 1996. Polymers with Very Low Polydispersities from Atom Radical Transfer Polymerizations, *Science*, 272, 866-868.
- [71] **Kurt A.,** 2009. Thermal Decomposition Kinetics of Poly(nButMA-b-St) Diblock Copolymer Synthesized by ATRP, *J. Appl. Polym. Sci.*, 114, 624-629.
- [72] **Matyjaszewski, K., Wang, J. S., WO Pat.,** 9630421, *U.S. Pat.* 5, 763,548.
- [73] **Paik, H.j., Gaynor, S.G., Matyjaszewski, K.,** 1998. Synthesis and characterization of graft copolymers of poly(vinyl chloride) with styrene and (meth)acrylates by atom transfer radical polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, 19, 47-52.
- [74] **Wang, J.-S.Greszta, D., Matyjaszewski, K.,** 1995. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 73, 416

- [75] **Uegaki, H., Kotani, Y., Kamigato, M., Sawamoto, M.,** 1998. NiBr₂(PnBu₃)₂-Mediated Living Radical Polymerization of Methacrylates and Acrylates and Their Block or Random Copolymerizations, *Macromolecules*, 31, 6756-6761.
- [76] **Şenkal, F., Bıçak, N.,** 2003. Grafting on crosslinked polymer beads by ATRP from polymer supported N- chlorosulfonamides, *European Polymer Journal*, 39, 327- 331.
- [77] **Ibrahim, K., Löfgen, B., Seppela, J.,** 2003. Synthesis of tertiary- butyl acrylate polymers and preparation of diblock copolymers using atom transfer radical polymerization, *European Polymer Journal*, 39, 2005- 2010.
- [78] **Kurt A.,** 2009. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile Yeni Bir Makrobaşılatıcının Çeşitli Monomerlerle Graftlaşma Kinetiğinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, F.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [79] **Matyjaszewski, K., and Xia, J.,** 2001. Atom transfer radical Polimerization, *Chem.Rev.*, 101, 2921-2990.
- [80] **Demirelli, K., Kurt, A., Coşkun M.,** 2004. Thermal Degradation and Synthesis of Block Copolymers of Styrene and n-Butyl Methacrylate by Atom Transfer Polymerization, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43, 1245-1263.
- [81] **Matyjaszewski, K., Wang, J.L., Grimaud, T., and Shipp, D.A.,** 1998. Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems, *Macromolecules*, 31, 1527-1534.
- [82] **Destoroc, M., Charvat, D., Franck, X.,** 2000. Dithiocarbamates as universal reversible addition-fragmentation chain transfer agents, *Macromol. Rapid. Comm.*, 21(15),1035.
- [83] **Coşkun, M.F.,** 2007. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metoduyla Amfifilik Karakterde Polimer Sentezi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, F.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [84] **Zhu, S.M, Yan, D.Y, Zhang, G.S, Li, M.,** 2000, Controlled/"living" radical polymerization of styrene catalyzed by FeCl₂/succinic acid, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 2666-2669.
- [85] **Xia, J., Zhang, X., Matyjaszewski, K.,** 1999. Atom Transfer Radical Polymerization of 4- vinylpyridine, *Macromolecules*, 32, 3531- 3533.
- [86] **Matyjaszewski, K., Nakagawa, K., Jasieczek, C.G.,** 1998. Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 31, 1535.

- [87] **Mihaela, C.I., Norah G.M., Selwyn, F.M.,** 2003. Evalvation of bis(2- pyridinal) ethylenediimine as ligend for atom transfer radical polymerization of methylmetacrylate: influence of polar solvents, *Polm. Int.*, 52, 889-907.
- [88] **Ayaz, N.,** 2012. Benzil metakrilat ile 2-okso-2H-kromen-7il-metakrilat Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, F.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [89] www.polimernedir.com
- [90] **ten Breteler, M.R.,** 2010. Stereoselective Polymerization of Lactones Properties of Stereocomplexed Pla Building Blocks., *Ph.D.Thesis*, University of Twente, the Netherlands.
- [91] **Dechy-Cabaret, O., Martin-Vaca, B. and Bourissou, D.,** 2004. Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide. *Chem. Rev.*, 104(12), 6147-6176.
- [92] **Jérôme, C. and Lecomte, P.,** 2008. Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 60(9), 1056-1076.
- [93] **Chua,T.-K., Tseng, M. and Yang, M.-K.,** 2013. Degradation of Poly(ϵ -caprolactone) by thermophilic streptomyces thermoviolaceus subsp. thermoviolaceus 76T-2, *AMB Express*, 3,1-8.
- [94] **İyisan, B.,** 2011. Synthesis of Polycaprolactone via Enzymatic Ring Opening Polymerization, *Msc. Thesis*, İTÜ, İnstitüe of Science and Technology, İstanbul.
- [95] **Woodruff, M.A., Hutmacher, D.W.,** 2010. The return of a forgotten polymer-polycaprolactone in the 21st century, *Progress in Polymer Science*, 35,1217-1256.
- [96] **Elzein T., Eddine M.N., Delaite C., Bistac S., and Dumas P.,** 2004. FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273, 381-387.
- [97] **Zhang, Y., , Tang, L., Sun L., Bao, J., Song, C., Huang, L., Liu, K., Tian, Y., Tian, G., Li Z., Sun, H., Mei, L.,** 2010. A novel paclitaxel-loaded poly(ϵ -caprolactone)/Poloxamer 188 blend nanoparticle overcoming multidrug resistance for cancer treatment, *Acta Biomaterialia*, 6, 2045–2052
- [98] **Kurt A.,** 2009. Atrp Metodu ile Hazırlanan Üç Kollu Polimerlerin Dielektrik özellikleri, *Tübvav Bilim Dergisi*, 2,(1), 47-55

- [99] **Alkan, Ü.**, Polimer kompozitlerin mekanik ve elektrik özelliklerinin kararlı hale getirici ve yıpratıcı faktörlerin etkisi altında incelenmesi, *Doktora Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [100] F. Yakuphanoglu, , M. Okutan, Qixin Zhuangc, Zhewen Hanc , 2005, The dielectric spectroscopy and surface morphology studies in a new conjugated polymer poly(benzobisoxazole-2,6-diylvinylene), *Physica b.*, 365,13-19.
- [101] **Tager, A.**, 1978. Physical Chemistry of Polymers, English Translation, Mir Publishers.
- [102] Yakuphanoglu, F., Yoo, Y.T., and Okutan, M., 2004. An impedance spectroscopy study in poly(butylene adipate) ionomers, *Ann. Phys. (Leipzig)* 13(10), 559–568.
- [103] **İyibakanlar, G.**, 2003. Polimerlerin dielektrik özelliklerinin sıcaklık ve frekansla değişimlerinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [104] **Göver, K.**, 1996. Bazı Endüstriyel Malzemelerin Mikrodalga Dielektrik Sabitinin Ölçülmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [105] **Ram, M.K., Annapoorni, S., Pandey, S.S., Malhotra, B.D.**, 1998. Dielectric relaxation in thin conducting polyaniline films, *Polymer*, 39(15), 3399-3404.
- [106] **Chelkowski, A.**, 1980. Dielectric Physics, *PWN Elsevier*, Silasian Univeristy Katowice, Poland.
- [107] **Svorcik, V., Podgabinski, T., Nahlik, J., Raybka, V., Hnatowicz, V.**, 2005. Dielectric properties of doped poltmethylmethacrylate, *Materials Letters*, 59,341-344.
- [108] **Ramana, V.V.C.H., Jayaramudu J., Jeevan P.R.D., Madhusudhana R.K. and Varadarajulu, A.**, 2010. Admittance, Conductance, Reactance and Susceptance of New Natural Fabric Grewia Tilifolia, *Sensors & Transducers Journal*, 119, 215-222.
- [109] **Rajendran, S., Ramesh Prabhu, M.**, 2010. Effect of Different Plasticizer on Structural and electrical properties of PEMA-based polymer Electrolytes, *J Appl Electrochem*, 40, 327-332.
- [110] **Zhanga, C., Lia, C.-J, Zhang, G., Ninga, X.-J., Lia, C.-X., Liaob, H., Coddeth, C.**, 2007. Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte, *Materials Science and Engineering B*, 137, 24-30.
- [111] www.crazyengineers.com

- [112] <http://whatis.techtarget.com/definition>
- [113] **Dinesh, P., Renukappa, N.M., and Siddaraiah**, 2010. Impedance and Susceptance Characterization of Multiwalled Carbon Nanotubes with High Density Polyethylene-Carbon Black Nanocomposites, *Integrated Ferroelectrics*, 116, 128–136.
- [114] www.wikipedia.com
- [115] **Türkaskan, B.E.**, 2006. İletken polimer-kil kompozitlerin sentezi ve bu kompozitlerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [116] **Akın, H.**, 2010. İletken Polimerlerin IN SITU ESR Tekniği ile İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, G.Y.T.E., Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [117] **Trung T., Trung T.H., Ha C.**, 2005. Preparation of cyclic voltammetry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by-layer structures, *Electrochimica Acta*, 51, 984-990.
- [118] **Randriamahazaka, H., Novel, V., Guillerez, S., Chevrot, C.**, 2005. Interpenetrating organic conducting polymer composiyes based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 157-166.
- [119] **Santana L., Teijeira M.**, et al, 1999. AM1 theoretical study, synthesis and biological evaluation of some benzofuran analogues of anti-inflammatory arylalkanoic acids, *Eur J Pharm Sci*, 7(2), 161.
- [120] **Kuo, S.-W., Huang, C.-F., Lu, C.-H., Lin, H.-M., Jeong K.-U., Chang, F.-C.**, 2006. Syntheses and Specific Interactions of Poly(ϵ -caprolactone)-block-poly(vinyl phenol) Copolymers Obtained via a Combination of Ring-Opening and Atom-Transfer Radical Polymerizations, *Macromol. Chem. Phys*, 207, 2006-2016.
- [121] **Temuz M.M, Coşkun M., Ölçücü, A.**, 2007. Synthesis graft copolymers of cellulose with 4-acryloylmorpholine, 2-methacrylamidopyridine and N-phenylmethacrylamine, and determination of some sorption properties, *J.Appl.Polym. Sci.*, 44, 947-952.
- [122] **Vasconcelos, H., Fávere. V., , Gonçalves, N. and Laranjeira, M.**, 2007. Chitosan modified with reactive blue 2 dye on adsorption equilibrium of Cu(II) and Ni(II) ions, *React. Funct.Polym.*, 67, 1052-1060.
- [123] **Kim K.Y., Park, W.L., Chung,Y.S., Shin D.G. and Han, J.W.**, 2011. Polymerization and Thermal Characteristics of Acrylonitrile/Dicyclohexy-

lammonium 2-Cyanoacrylate Copolymers for Carbon Fiber Precursors, *Carbon Letters*, 12, 31-38.

- [124] **Flynn J.H., Wall L.A.**, 1966. A quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *Polymer Letter*, 4, 323-328.
- [125] **Ma, S., Hill, J.O., Heng, S.**, 1991. A kinetic-analysis of the pyrolysis of some Australian coals by nonisothermal thermogravimetry, *J Therm Anal.*, 37, 1161-1177.
- [126] **Ho, B.C., Lee, Y.D., Chin, W.K.**, 1992. Thermal degradation of polymethacrylic acid, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 30, 2389-2397.
- [127] **Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T.**, 1995. "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuVbpyLCl, *Macromolecules*, 28, 1721.
- [128] **Bibiao, J., et al.**, 2006. Modification of the halogen end groups of polystyrene prepared by ATRP, *European Polymer Journal*, 42, 179-187.
- [129] **Berry G.C., Hobbs L.M., and Longs, V.C.**, 1962. Solution and Bulk Properties of Branched Polyvinyl Acetates Part III-Intrinsic Viscosity and Light Scattering Measurements, Michigan Memorial Phoenix Project and University of Michigan, Michigan.
- [130] **Zafarani-Moattar, M.T., Khoshima, Z.**, 2008. Measurement and correlation of density and viscosity of polyvinylpyrrolidone solutions in alcohols at different temperatures, *Journal of Chemistry Thermodynamics*, 40, 1569-1574.
- [131] **Ayaz, N., Bezgin, F., Demirelli K.**, 2012. Polymers Based on Methacrylate Bearing Comumarin Side Group: Synthesis via Free Radical Polymerization, Monomer Reactivity Ratios, Dielectric Behavior and Thermal Stabilities, *ISRN Polymer*, kabul edildi.
- [132] **Belakere, N.N., Misra S.C.K., Ram M.K., Rout, D.K., Gupta R., Malhotra, B.D., Chandra S.**, 1992. Interfacial polarization in Semiconducting polypyrrole thin films, *J.Phys.: Condens, Matter*, 4, 5747-5756.
- [133] **Singh, D., Singh, N.L., Qureshi, A., Kulriya, P., Tripathi, A., Avasti, D.K., Gulluoglu, A.N.**, 2010. Radiation induced modification of dielectric and structural properties of Cu/PMMA polymer composites, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 856-863.

- [134] **Abd El-kader, F.H., Osman, W.H., Mahmoud K.H., Basha M.A.F.**, 2008. Dielectric investigations and ac conductivity of polyvinyl alcohol films doped with europium and terbium chloride, *Physica B*, 403, 3473-3484.
- [135] **Svorcika, V., Podgrabinska, T., Nahlik, J., Rybka V., Hnatowicz V.**, 2005. Dielectric properties of doped polymethylmethacrylate, *Materials Letters*, 59,341-34.
- [136] **Roth, S., Bleier, H. and Pukacki, W.**, 1989. *Chem . Soc .*,88, 223.
- [137] **Şen S.**, 2007. Polivinilferrosen/polipirrol kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Süleyman Demirel Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [138] **Heinze, J.**, 1991. Electrochemistry of conducting polymers, *Synthetic Metals*, 41, 2805-2823
- [139] **Kobayashi A, Ishikawa H, Amano K, Satoh M and Hasegawa E**, 1993. Electrical conductivity of annealed polyaniline. *J. Appl. Phys*, 74 (1), 296-299.
- [140] **Ying, L., Jiang-Hong, G., Zi-Long, T., Yu-Sheg X.**, 2001. Temperature Independent Activation Energy for Ionic Conduction of Zirconia Based solid Electrolytes, *Acta Phys.-Chim.Sin.*,17(9)792-796.
- [141] **Cannelli G., R. Cantelli, F. Cordero, F. Trequattrini, M. Ferretti**, 1996. Strong dependence on doping of a low-activation-energy relaxation process in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$: Possible polaron relaxation, *Physical Review B*, 54, 15537-15542.

ÖZGEÇMİŞ

06.02.1983 tarihinde Elazığ'da doğdum. İlk öğrenimimi Evren Paşa İlköğretim Okulu'nda, orta öğrenimimi Mezre Ortaokulu'nda, lise eğitimimi ise Balakgazi (Y.D.A.) Lisesi'nde Elazığ' da tamamladım. 2002 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitime başladım. 2006 yılında mezun oldum ve 2007 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde tezli yüksek lisans programına başladım. 2009 yılında aynı enstitüde doktora programına kaydoldum.

Güzin PIHTILI