T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALKON İÇERİKLİ METAKRİLAT POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Adem ŞENTÜRK

(091117105)

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 23.06.2011

HAZİRAN-2011

KALKON İÇERİKLİ METAKRİLAT POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Adem ŞENTÜRK

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. M. Fatih COŞKUN

HAZİRAN-2011

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALKON İÇERİKLİ METAKRİLAT POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Adem ŞENTÜRK
(091117105)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 23.06.2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 07.07.2011

Tez Danışmanı :	**Yrd. Doç. Dr. M. Fatih COŞKUN (F.Ü)**
Diğer Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ (F.Ü)**
	Doç. Dr. Erdal CANPOLAT (F.Ü)

ÖNSÖZ

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

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet COŞKUN, Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ ve Arş. Gör. Dr. Feride BEZGİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuarı paylaştığım değerli arkadaşlarıma, Kimya Bölümü'ndeki hocalarıma ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

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

Ayrıca yüksek lisans çalışmama FÜBAP-2026 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ayrıca teşekkür ederim**.**

Adem ŞENTÜRK
ELAZIĞ-2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ I
İÇİNDEKİLER II
ÖZET IV
SUMMARY V
ŞEKİLLER LİSTESİ VI
TABLOLAR LİSTESİ VII
1. GİRİŞ 1
1.1. Kalkon Hakkında Genel Bilgiler 1
1.1.1. Kalkon Hakkında Literatür Bilgisi 2
1.2. Homopolimer ve Kopolimer 5
1.3. Polimerlerin Sınıflandırılması 5
1.4. Polimerlerizasyon Prosesleri 6
1.4.1. Çözelti polimerizasyonu 6
1.4.2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu 6
1.4.3. Süspansiyon (Boncuk) Polimerizasyonu 7
1.4.4. Emülsiyon Polimerizasyonu 7
1.5. Polimerizasyon Reaksiyonları 8
1.5.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu 8
1.5.2. Katılma Polimerizasyonu 9
1.5.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu 9
1.5.2.1.1. Başlama basamağı 9
1.5.2.1.1.1 Başlatıcılar 9
1.5.2.1.1.2 Başlatıcının Etkinliği 10
1.5.2.2. Gelişme Basamağı 10
1.5.2.3. Sonlanma Basamağı 11
1.6. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP) 12
1.6.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) 12
1.6.2. ATRP'de Kullanılan Bileşikler 14
1.6.2.1. Monomerler 14
1.6.2.2. Başlatıcılar 14
1.6.2.3. Ligandlar 16
1.6.2.4. Katalizörler 16
1.6.2.5. Çözücü 17
1.6.2.6. Molekül Ağırlık Dağılımı 17
1.6.2.7. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı 18
1.7. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi 18
1.7.1. Isısal Geçişler 18
1.7.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 19
1.7.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) 19
1.7.1.3. Termogravimetrik Metod (TG) 19
1.8. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri 20
2. MATERYAL VE METOT 21
2.1. Kullanılan Cihazlar 21
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler 21

2.3. 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)prop-2-en-1-on'un Sentezi (BFHM) 22
2.4. [3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil 2-metilakrilat sentezi (BFMMA) 22
2.5. P[3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2,2 dimetilbutenoat sentezi 23
2.6. Atom Transfer Radikal (ATRP) Polimerizasyon metoduyla P[3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2-metilakrilat-ko-metilmetakrilat] Kopolimerinin Sentezi P(BFMMA-ko-MMA) 24
2.7. P(BFMMA-ko-MMA), P(BFMMA-ko-EMA) ve P(BFMMA-ko-IBMA) Kopolimerilerinin Sentezi 24
3. BULGULAR 27
3.1. 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)prop-2-en-1-on'un (BFHM) Karakterizasyonu 27
3.2. [3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2-metilakrilat (BFMMA) Karakterizasyonu 28
3.3. P[3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2,2-dimetilbutenaot'ın Karakterizasyonu P(BFMMA) 31
3.4. Atom Transfer Radikal (ATRP) Polimerizasyon metoduyla P[3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2-metilakrilat-ko-metilmetakrilat] Kopolimerinin Karakterizasyonu P(BFMMA-ko-MMA) 32
3.5. P(BFMMA-ko-MMA % 91), P(BFMMA-ko-EMA % 76) ve P(BFMMA-ko-IBMA % 92) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu 35
3.6. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri 38
3.7. Polimerlerin GPC Ölçümleri 39
3.7.1. P(BFMMA), P(BFMMA-ko-MMA%91), P(BFMMA-ko-EMA%76) ve P(BFMMA -ko-IBMA%92) Homo ve Kopolimerlerinin GPC Ölçümleri 39
3.8. Homopolimer ve Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri 41
3.8.1. P(BFMMA)'ın Dielektrik Ölçümleri 42
3.8.2. P(BFMMA-Ko-MMA), P(BFMMA-Ko-EMA) ve P(BFMMA-Ko-IBMA) Kopolimerlerin Dielektrik ölçümleri 43
3.9. P[3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2-metilakrilat-ko-metilmetakrilat % 84]'ın Fotodimerleşmesi 44
3.10. UV Ölçümleri 46
3.10.1. P(BFMMA-ko-MMA%91), P(BFMMA-ko-EMA % 76) ve P(BFMMA-ko-IBMA % 92) Kopolimerlerinin UV Ölçümleri 46
3.11. Floresans Ölçümleri 48
3.11.1. BFMMA İle Hazırlanan MMA, EMA ve IBMA Kopolimerlerinin Floresans Ölçümleri 48
4. SONUÇ VE TARTIŞMA 51
5. KAYNAKLAR 54

ÖZET

KALKON İÇERİKLİ METAKRİLAT POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada ilk olarak, (1-benzofuran-2-il)' in vanilin ile reaksiyonundan (1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)prop-2-en-1-on sentezlendi. Sentezlenen bu bileşik ile ticari olarak hazır alınan metakriloilklorür ile açilleme reaksiyonundan (1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil 2-metilakrilat monomeri sentezlendi. Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında serbest radikalik polimerizasyon ve atom transfer radikal polimerizasyon metodları kullanıldı. Yapı karakterizasyonunda ağırlıklı olarak FT-IR, ^{1}H ve ^{13}C-NMR teknikleri kullanıldı. Polimerlerin termal davranışları karşılaştırmalı olarak DSC ve TGA ile ölçüldü ve sonuçlar birbirleriyle karşılaştırıldı. Ortalama molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri GPC ile ölçüldü.

Sıcaklık ve frekansın bir fonksiyonu olarak polimerlerin dielektrik davranışları incelendi ve yapılarıyla ilişkilendirildi. Polimerlerin spektroskopik özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopileriyle araştırıldı. Floresans spektroskopisiyle emisyon ölçümleri üzerine çözücü polarlığının etkisi araştırıldı. Kalkonun dimerleşme özelliğinden yararlanılarak kalkon uçlu polimer fotodimerleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Serbest Radikal Polimerizasyonu, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, Termal Özellikler, Dielektrik Özellikler, Kalkon Floresans Ölçümler, Fotodimerleşme

SUMMARY

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METHACRYLATE POLYMERS BEARING CHALCONE

In this study firstly, (1-benzofurane-2-yl)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)proph-2-1-one was synthesized from the reaction of (1-benzofurane-2-yl) and vaniline. The (1-benzofurane-2-yl)-3-oxo-prop-1-en-1-yl]-2-methoxyphenyl 2-methyl acrylate monomer were synthesized from the acylation reaction of this compound with methacryloyl chloride that commercially purchased. Free Radicalic or atom transfer radical polymerization methods were used for preparation of homopolymer and copolymers. FT-IR, ^{1}H and ^{13}C-NMR techniques were used for structure characterization of polymers. The thermal behaviors of polymers were relatively investigated by DSC and TGA, and the results were compared with each other. The average molecular weights and polydispersities were measured by GPC technique.

The dielectric behaviors of polymers were investigated as a function of temperature and frequency. The results obtained were associated with their the structures. The spectroscopic properties of the polymers were investigated by UV-Vis and fluorescence spectroscopies. Effects of the solvent polarity on emission measurement were investigated with fluorescence spectroscopy. Under cover of dimerization property of chalcone, the chalcone ended polymer was photodimerizatied.

Key words: Free Radicalic Polymerization, Atom Transfer Radical Polymerization, Thermal properties, Dielectric Properties, Chalcone Fluorescence measurement, photodimerization.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Çeşitli monomerlerin ATRP mekanizması 13
Şekil 1.2. Atom transfer radikal katılma 15
Şekil 2.1. BFHM' nın sentez reaksiyonu 22
Şekil 2.2. BFMMA' ın sentez reaksiyonu 23
Şekil 2.3. P(BFMMA)' ın sentez reaksiyonu 23
Şekil 2.4. P(BFMMA-ko-MMA)'ın sentez reaksiyonu 24
Şekil 2.5. P(BFMMA-ko-MMA)' ın sentez reaksiyonu 25
Şekil 2.6. P(BFMMA-ko-EMA)' ın sentez reaksiyonu 25
Şekil 2.7. P(BFMMA-ko-IBMA)' ın sentez reaksiyonu 26
Şekil 3.1 BFHM'nın IR spektrumu 27
Sekil 3.2. BFHM Bilesiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu (DMSO-d_6 400 MHz) 28
Şekil 3.3. BFMMA monomerinin IR spektrumu 29
Şekil 3.4. BFMMA Bilesiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCI_3$-d_6 400 MHz) 29
Şekil 3.5. BFMMA Bilesiğinin ^{13}C-NMR Spektrumu ($CDCI_3$-d_6 100 MHz) 30
Şekil 3.6. P(BFMMA)' nın IR spektrumu 31
Şekil 3.7. P(BFMMA) ^{1}H-NMR spektrumu($CDCI_3$-DMSO-d_6 400 MHz) 32
Şekil 3.8. P(BFMMA-ko-MMA%84)'ın IR spektrumu 33
Şekil 3.9. P(BFMMA-ko-MMA%84)' ın ^{1}H-NMR spektrumu 33
Şekil 3.10. P(BFMMA-ko-MMA%84)'ın ^{13}C-NMR Spektrumu ($CDCI_3$-d_6 100 MHz) 34
Şekil 3.11. Kopolimerlerin IR spektrumu 35
Şekil 3.12. P(BFMMA-ko-MMA%91)' in ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCI_3$-d_6) 36
Şekil 3.13. P(BFMMA-ko-EMA%76)'nın ^{1}H-NMR Spektrumu (CDCI3-d_6) 36
Şekil 3.14. P(BFMMA-ko-IBMA%92)'nın ^{1}H-NMR Spektrumu(CDCI3-d_6) 37
Şekil 3.15. Homo ve kopolimerlerin TGA eğrileri (10^oC/dk ısıtma hızı) 38
Şekil 3.16. Homo ve kopolimerlerin DSC eğrileri 39
Şekil 3.17. Homopolimerlerin GPC ölçümü 40
Şekil 3.18. P(BFMMA-ko-MMA%84) polimerlerin GPC ölçümü 40
Şekil 3.19. P(BFMMA-ko-MMA%91) polimerlerin GPC ölçümü 41
Şekil 3.20. P(BFMMA-ko-EMA%76) polimerlerin GPC ölçümü 41
Şekil 3.21. Homopolimerin Dielektrik Sabitinin frekansla değişim grafiği 42
Şekil 3.22. Homopolimerin Dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği 42
Şekil 3.23. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin frekansla değişim grafiği 43
Şekil 3.24. Polimerlerin Dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği 43
Şekil 3.25. Polimerlerin Dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişim grafiği 44
Şekil 3.26. Polimerlerin Dielektrik kaybının sıcaklık ile değişim grafiği 44
Şekil 3.27. P(BFMMA-ko-MMA%84) 'ın fotodimerleşmesi reaksiyonu 45
Şekil 3.28. (a) P(BFMMA-ko-MMA%84), (b) 6 saat ışınlanan, (c) 12 saat ışınlanan, (d) 18 saat ışınlanan, (e) 24 saat ışınlanan polimer'in IR spektrumu 45
Şekil 3.29. P(BFMMA-ko-MMA%84) ve Dimerinin GPC eğrisi 46
Şekil 3.30. P(BFMMA-ko-MMA%91) UV ölçümü 47
Şekil 3.31. P(BFMMA-ko-EMA%76) UV ölçümü 47
Şekil 3.32. P(BFMMA-ko-IBMA%92) UV ölçümü 48
Şekil 3.33. P(BFMMA-ko-MMA%84) UV ölçümü 48
Şekil 3.34. P(BFMMA-ko-MMA%91) polimerinin floresans spektrmu 49
Şekil 3.35. P(BFMMA-ko-MMA%84) polimerinin floresans spektrmu 49
Şekil 3.36. P(BFMMA-ko-EMA%76) polimerinin floresans spektrmu 50
Şekil 3.37. P(BFMMA-ko-IBMA%92) polimerinin floresans spektrmu 50

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1. BFHM'ın IR spektrumu değerlendirmesi 27
Tablo 3.2. BFHM'Nın ^{1}H-NMR spektrumu değerlendirmesi 28
Tablo 3.3. BFMMA'nın IR spektrum değerlendirmesi 29
Tablo 3.4. BFMMA'ın ^{1}H-NMR spektrumu değerlendirmesi 30
Tablo 3.5. BFMMA'ın ^{13}C-NMR spektrumu değerlendirmesi 30
Tablo 3.6. P(BFMMA)'ın IR spektrumu değerlendirmesi 31
Tablo 3.7. P(BFMMA)'ın ^{1}H-NMR spektrumu değerlendirmesi 32
Tablo 3.8. P(BFMMA-ko-MMA%84)'ın IR spektrumu değerlendirmesi 33
Tablo 3.9. P(BFMMA-ko-MMA%84)'ın ^{1}H-NMR değerlendirmesi 34
Tablo 3.10. P(BFMMA-ko-MMA%84)'ın ^{13}C-NMR değerlendirmesi 34
Tablo 3.11. Kopolimerlerin IR spektrumu değerlendirmesi 35
Tablo 3.12. Kopolimerlerin ^{1}H-NMR spektrumu değerlendirmesi 37
Tablo 3.13. Homo ve kopolimerlerin DSC ve TGA verileri 38
Tablo 3.14. Homo ve kopolimerlerin GPC verileri 39
Tablo 3.15. P(BFMMA-ko-MMA%84) ve Dimerinin IR spektrumu değerlendirmesi .. 45
Tablo 3.16. P(BFMMA-ko-MMA % 84) ve Dimerinin GPC spektrumu değerlendirmesi 46
Tablo 3.17. Polimerlerin Diklormetan(a), 1,4 Dioksan(b), DMSO(c) ve Kloroform(d)'daki emisyon değerleri 50

1. GİRİŞ

Polimerler çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. "Poli" Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler "monomer" denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır.

Organik kimyacılar ondokuzuncu yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuarlar da ve endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır [1].

1.1. Kalkon Hakkında Genel Bilgiler

Yapılarında heteroatom bulunduran halkalı bileşikler ve türevlerinin günümüzde gerek ziraat gerekse tıp alanında kullanıldığı bilinmektedir. Benzofuran ve türevleri birçok alanda hayatımıza girmiştir. Furan'ın monobenzen türevleri 2,3-benzofuran ve 3,4-benzofurandır. Kumaron adı verilen 2,3-benzofuran (benzofuran), k.n. 170°C olan bir sıvıdır, kararsızdır ve kolay polimerleşir. Kumarondan elde edilen sentetik reçine, yağlıboya katkı maddesi olarak kullanılabilir.

Reaktif fonksiyonel gruplara sahip polimerler hem akademik hem de endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptirler. Çünkü sentezleri spesifik uygulamalarda istenilen makromoleküllere sahip olmak için polimer yapısı temelde modifikasyona uyumludur. Fotopolimerler, makromoleküler ve fotoduyarlı grubun özellikleri dikkate alınarak kullanılır. Onlar arasında kalgon, timin ya da kumarin gibi fotokrosslink olabilen fonksiyonel gruplara sahip polimerler, fotolitografi [2], non-lineer optik materyal [3], ileri mikroelektronik [4], likit kristal materyaller [5] ve elektrofotografik kaplamalar [6] alanında önemli teknolojik önemlerinden dolayı polimer biliminde aktif bir araştırma

alanını temsil etmektedir. Kalkon ve türevleri de fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlarından dolayı organik ve tıp alanında büyük ölçüde dikkat çekmiştir. Kalkon halkası içeren çok sayıda doğal ve sentetik bileşikler görünür bölgede geniş bir floresans ve biyolojik aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir [7]. Kalkon türevleri UV ve görünür bölgede güçlü floresans özelliğinden dolayı geniş bir uygulama alanında ticari açıdan mavi ışık bölgesi olarak kullanılır. Kalkon türevlerine sahip metakrilat polimerlerinin 250-400nm aralığında iyi bir UV absorplayıcı olarak ticari potansiyele sahip olacağı tahmin edilmektedir.

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir [8-9]. Polimerlerin dielektrik sabiti genellikle 2'den büyüktür, frekans ve sıcaklıkla değişmektedir. Polar gruplar içeren polimerler dielektrik özelikleri gösterirler. Bir polimerin dielektrik özellikleri genellikle dielektrik sabiti ile karakterize edilir. Bu kavram aynı zamanda bir malzemede polarizasyon olayının derecesini göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönlenen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır.

1.1.1. Kalkon Hakkında Literatür Bilgisi

M. Tamilvanan ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılmış olan bir çalışmada Yeni metakrilat monomerleri, 4-metakriloil-ox-fenil-4-florosteroil keton ve 4-metakriloil-okso-fenil-4-etilsteroil ketonun fotoçapraz bağlı reaksiyonları serbest radikal yolla polimerize olabilen reaksiyonlar trietil amin varlığında metakriloil klorür ile hidroksi kalkon reaksiyonu sentezlenmiştir. Bu monomerler 70°C'de etilmetil keton (EMK) varlığında başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak polimerleştirilmiştir. Kimyasal yapıları çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak karekterize edilmiştir. UV, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C NMR ve polimerlerin termal kararlılıkları azot atmosferinde TG ile analiz edilmiştir. DSC ile homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Sentezlenen homopolimerlerin fotoçapraz bağlanması çözeltide incelenmiştir. İki homopolimer 10-15 dk içinde çapraz bağlanmıştır [10].

R. Santhi ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılmış olan bir çalışmada, 3-Metakriloil-okso-stiren-4-metilfenil keton (MSMPK) ve metilmetakrilat'ın çeşitli içerikleri ile kopolimerleri 70°C'de serbest radikal polimerizasyonu ile başlatıcı olarak benzoil

peroksit kullanılarak etilmetil keton çözeltisinde hazırlanmıştır. Oluşan polimerlerin karakterizasyonu UV, FT-IR, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Kopolimer bileşimleri ^{1}H NMR kullanılarak tespit edildi. Monomer reaktivite oranları gibi Finemann – Ross (r_1 = 0.9439 ve r_2 = 0.3656), Kelen – Tudos (r_1 = 0.9726 ve r_2 = 0.4172), doğrusallaştırma oranları kullanılarak hesaplanmıştır ve RREVM (r_1 = 0.9043 ve r_2 = 0.3901) bilgisayar programı kullanarak değişkenleri doğrusal olmayan bir hata modeli (EVM) nin yanında Kelen–Tudos (r_1 = 0.9731 ve r_2 = 0.4055) genişletilmiştir. Molekül ağırlıkları (Mw ve Mn) ve kopolimerlerin polidispertisite indeksi jel geçirgenlik kromatografisi tarafından tespit edilmiştir. Kopolimer çözeltilerinin termal kararlılığının MSMPK'nın derişiminin artışı ile arttığı tespit edilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı azot atmosferi altında DSC tarafından tespit edilmiştir. Pendant kalkon kısımlarına sahip kopolimerlerin fotoreaktiviteleri kloroformda çalışılmıştır [11].

P. M. Sivakumar ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılmış olan bir çalışmada yüksek yoğunluklu polietilen, düşük yoğunlukta polietilen, polipropilen ve poliüretan ile kaplanmış bakteriler belirtilmiştir. Yüzeydeki kalkonun varlığı IR, taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektroskobu ile belirlenmiştir. Kaplı yüzeylerde bakterinin bağlanması oldukça azalmıştır. Bakterinin bağlanması poliüretan yüzeyinde en yüksek, yüksek yoğunluklu polietilen yüzeyinde en düşüktür. Kalkonların bakteri membranına zarar verdiği görülmüştür. 24 saatte her iki mikroorganizmanın hidrofobititesi ve kaplanmış polimerik yüzeyin pürüzlüğü arasındaki ilişki açıklanmıştır. Polimerin yüzeyindeki pürüzlüğün ve mikroorganizmanın hidrofobisitesindeki artış, CFU oranlarıyla birlikte pozitif ve negatif olarak ilişkilendirilmiştir. Kalkon içerikli polimerler daha yeni biyolojik materyellerin keşfinde kullanılabileceği belirtilmiştir [12].

P. Selvam ve S. Nanjundan tarafından 2004 yılında yapılmış bir çalışmada yeni akrilamit monomerleri olan 4-akrilamidfenil-2,3-benzositiril keton (APBSK) ve 4-akrilamidfenil-4-N,N-Dimetilsitiril keton (APDSK)'nın serbest radikal polimerizasyon guruplarına ve ışıkla çapraz bağlanabilen fonksiyonel gruplara sahip olduğu belirtilmiştir. Bunlar trietil amin varlığında akriloilkloritle birlikte amino kalkonlar ile ilgili reaktiflerle sentezlenmiştir. Monomerler benzoilperoksit başlatıcısı kullanılarak 70°C'de MEK çözücüsünde polimerleştirilmiştir. Polimerlerin sonuçları UV, IR, ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Polimerler birçok polar aprotik çözücülerde ve klorlu çözücülerde çözünebilirliği bulunmuştur. Fakat alifatik ve aromatik hidrokarbonlarda ve alkollerde çözünebilir olmadığı gözlenmiştir. Polimerlerin Jel

Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile molekül ağırlığı belirlenmiştir. Polimerlerin yumuşama sıcaklığı DSC ile belirlenmiştir. Polimerlerin ışık duyarlılıkları farklı çözücülerin varlığında ve konsantrasyonlarında kros olmaya karşı araştırılmıştır [13].

D. H. Choi ve S.Joon Oh tarafından 2002 yılında yapılmış bir çalışmada metakrilik asit ile diepokside bileşiğinin reaksiyonu ile ana zincirinde bir kalkon hidroksi grubu içeren yeni ışığa duyarlı oligomer sentezlenmiştir. Kalkon-epoksi oligomerik bileşik 4,4'-dihidroksi kalkon ve epiklorhidrin ile sentezlendi. Yeni sentezlenmiş kalkon oligomerinin ışığa duyarlılığı UV ışınlarına maruz bırakılarak UV-Vis emme ve infrared spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. UV ışını altında fotodimerleşme davranışı incelenmiştir [14].

B. Hoo. Lee ve arkadaşları tarafından 2003 yılında yapılmış bir çalışmada Spiropyran boyasıyla kalkon içeren polimerlerin fotokromik renk giderimi oranı kalkon birimleri arasında [2p +2 p] foto-siklokatılma sayesinde başarılı bir şekilde sağlanmıştır. Kinetik ölçüm spiropyran türlerinin renkli merokyaninin kromofor fotostabilitesi kanıtlamak için yapılmıştır. Kalkon grubunu içeren kalkon-epoksi polimer sisteminin en etkili UV ışınlama sonra sterik engelden kaynaklanan bozunma davranışını geciktirirliği kanıtlanmıştır [15].

Zhicheng Xu ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılmış bir çalışmada 4-dimetilamino-2,5-dihidroksikalkon (DMADHC) olarak adlandırılan bileşiğin moleküllerarası yük transfer (ICT) proplarının spektral ve fotofiziksel özellikleri kararlı durum absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi kullanarak farklı çözücülerde incelenmiştir [16].

S. Hoon Kima ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılmış bir çalışmada kalkon grup içeren yeni spiroxazine polimer, polimer 9, hazırlanmış ve fotokromik davranışı araştırılmıştır. Bu polimer fotoçapraz bağlanma nedeniyle decolouration etkili yavaşlama göstermiştir [17].

A. Rehab ve N. Salahuddin tarafından 1988 yılında yapılmış bir çalışmada kalkon yan grup içeren hekzametilen homo- ve kopolimerlerin foto-reaktivitesi araştırılmıştır**.** Hazırlanan polimerlerin çapraz bağlanma oranları ve omurga yapıları, farklı çözücülerde, farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda farklı koşullar altında incelenmiştir. Hazırlanan monomer ve polimerlerin yapıları farklı spektroskopik yöntemler ve temel analitik metodlar kullanılarak incelenmiştir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlenmiştir. Polimerlerin termal kararlılık bir azot atmosferi altında termogravimetrik analiz ile ölçülmüştür [18].

1.2. Homopolimer ve Kopolimer

Homopolimerler, tek bir cins monomerin polimerleşmesiyle elde edilen polimerlerdir. Polietilen, polipropilen, polistiren, polivinil klorür gibi polimerler homopolimerlerdir.

Kopolimerler, iki veya daha fazla cinsten olan monomerlerin beraberce polimerleşmesinden oluşan polimerlerdir [19]. Bunlar, monomerlerin diziliş sırasına göre dörde ayrılırlar. Örneğin, A ve B iki aynı cins monomer olmak üzere;

1. iki aynı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş kopolimer:

A-B-A-A-A-B-B-B-A-A

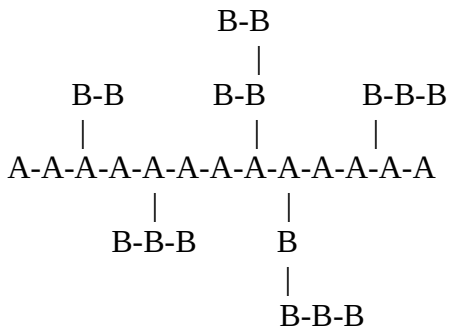
2. A ve B monomerlerinin polimer zinciri boyunca ardarda düzenlenerek oluşturduğu polimerler:

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B

3. Blok kopolimerler, yani A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerlerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlı olarak meydana gelen polimerlerdir.

A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B

4. Blok kopolimerleşmenin özel bir şekli de Aşı Polimerizasyonu'dur. A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılanmasıdır. Böylece "dallı kopolimer" meydana gelir.



1.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir. Bunlardan en önemlileri aşağıdaki gibidir [19].

a) Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre (doğal - yapay)

b) Organik ve inorganik olmalarına göre (organik - inorganik polimerler)

c) Molekül ağırlığına göre (oligomer, makromolekül)

d) Isısal davranışlarına göre polimerler (termoplastik - termosetting)

e) Sentezleme tepkimesine göre (basamaklı - zincir)

f) Zincir kimyasal ve fiziksel yapısına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı, kristal-amorf polimerler)

g) Zincir yapısına göre (homopolimer - kopolimer)

1.4. Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer moleküllerinin elde edilmesi için değişik prosesler kullanılır [19]. Bu prosesler;

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

1.4.1. Çözelti polimerizasyonu

Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme şeklidir. Çözelti polimerizasyonunda çözücü öyle seçilmeli ki hem monomer hem de oluşmuş polimer iyice çözünebilsin. Polimerizasyon işlemi kondensasyon veya katılma şeklinde yürütülebilir. Çözelti polimerleşmesinde çözücünün hareketi nedeniyle ısı transferi kolaydır ve polimerleşme ısısı ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılarak sıcaklık yükselmesi önlenmiş olur. Fakat kullanılan çözücü, polimerik radikal ile transfere giriyorsa, ortalama molekül ağırlığı küçüleceğinden bu yönden bir sakınca ortaya çıkar. O halde çözücüyü seçerken transfer sabitinin küçük olmasına özellikle dikkat edilmesi gerekir.

1.4.2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomer içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilebilmesidir. Proseste polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma vb. gibi prosesleri gerektirmez doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca diğer proseslere göre daha ucuz makine ve teçhizat gerektirdiğinden basit ve

ekonomik bir proses olarak değerlendirilir. Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısının ortamdan kolay kolay uzaklaştırılamayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu hususa özellikle radikal polimerizasyonunda dikkat edilmelidir. Bu tür polimerizasyonlar şiddetli ekzotermiktir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır [20].

1.4.3. Süspansiyon (Boncuk) Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerleşmesinde önce başlatıcı monomerde çözülür sonra su ilave edilir ve hızla karıştırılarak monomerin suda süspansiyonu hazırlanır. Oluşan damlalar 0.01-0.5 cm çapındadır. Partikül çapı kullanılan stabilizatöre ve ortamın karıştırılma hızına bağlı olarak değişir. Polimerizasyonda başlatıcı olarak monomerde çözülen başlatıcılar (benzoil peroksit, Azobisisobutüronitrile (AIBN)) kullanılır. Süspansiyonun kararlı kılınması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için ortama suda çözülebilen (karboksimetil/selüloz, toz halinde potasyum karbonat, polivinil alkol gibi) stabilizatörler katılır. Bu yöntemde polimerizasyon ısısı ortamdaki su tarafından giderilir ve kesin sıcaklık kontrolü sağlanır. Polimer çok küçük parçacıklar halinde elde edildiğinde paketlenmeye, işlemeye çok elverişlidir. Süspansiyon polimerizasyonu bu bakımdan diğer polimerleşme metotlarından üstünlük gösterir ve sanayide yaygın olarak kullanılır. Stiren, vinil klorür, vinil asetat, metal metakrilat bu işlemle polimerleştirilebilir [21].

1.4.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

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

emülsiyon yapıcı moleküller ile miseller arasında dinamik bir denge bulunur. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre arttırılırsa daha küçük boyutlarda ama çok daha büyük sayıda misel tanecikleri oluşur [21]

1.5. Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüştürülmesi iki yolla yapılır.

1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

2. Katılma Polimerizasyonu

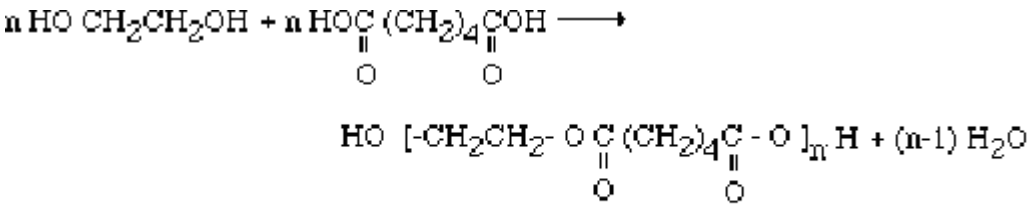
a) Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

b) İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu

c) Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu (CRP)

1.5.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

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



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

1.5.2. Katılma Polimerizasyonu

1.5.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal ya da radikal, bir yada daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron ihtiva eden atom yada atom gruplarına denir. Radikaller pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetden dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü ve izole edilemeyen ara ürünlerdir [22].

Radikal katılma polimerizasyonu başlama, gelişme (büyüme) ve sonlanma adımlarını ihtiva eden bir zincir reaksiyonudur. Reaksiyon bir radikal başlatıcı yardımıyla yapılır.

1.5.2.1.1. Başlama basamağı

Radikal başlatıcı bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar. [I] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere başlama reaksiyonu,

$$I \xrightarrow{k_i} 2\,R\bullet$$

$$R\bullet + M \xrightarrow{k_p} RM\bullet$$

şeklinde olur. Burada I ve R• sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve RM• sırasıyla monomer ve radikali, k_i ve k_p de ilgili hız sabitleridir. İlk radikalin oluşum hızı; $r_i = 2\,k_i\,[I]$ ve ilk polimerik radikalin oluşum hızı ise; $r_p = k_p\,[R\bullet]\,.\,[M]$

1.5.2.1.1.1. Başlatıcılar

En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar şunlardır:

a. Benzoil peroksit : Benzoil peroksit 60°C'de ısıtılınca iki radikal verir.
b. Azo-bis-izobütironitril (AIBN) : 60-70°C arasında ısıtılınca iki radikal verir.
c. Dikümil peroksit,
d. N - Nitrosoakrilanilit,
e. p-Brombenzen diazo hidroksit,

f. Trifenilmetil azobenzen,

g. Tetrafenil süksinonitril,

h. Persülfatlar.

1.5.2.1.1.2. Başlatıcının Etkinliği

Başlatıcıların parçalanması % 100 gerçekleşmesine rağmen polimer zinciri başlatma etkisi daha az olur. Bunun nedeni, oluşan radikallerin bir kısmının çözücünün etkisiyle bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince çabuk difüze olamayıp birbirleri ile tepkimeye girişindendir.

Başlatıcıların parçalanma yüzdesi, çözücünün cinsine ve ortamdaki aktif merkezler tarafından parçalanarak zarara uğratılmasına bağlıdır.

1.5.2.2. Gelişme Basamağı

Bir serbest radikalin bir monomer molekülü ile tepkimeye girmesinden aktif merkez oluşur. Monomerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılmasıyla lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar.

$$R\bullet + M \xrightarrow{kp} RM_1\bullet$$

$$RM_1\bullet + M \xrightarrow{kp} RM_2\bullet$$

……......

……....

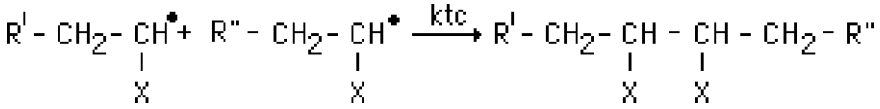
$$RM\bullet_{(n-1)} + M \xrightarrow{kp} RM_n\bullet$$

Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir 10^{-2} - 10^{-3} saniyede oluşur.

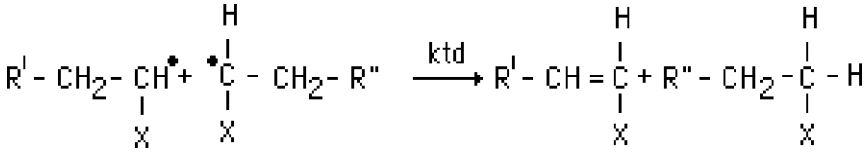
Stiren 373°K'de sıcaklığın etkisiyle kendi kendine polimerleşir. 1650 monomerli bir zincirin 1.24 saniyede oluştuğu hesaplanmıştır.

1.5.2.3. Sonlanma Basamağı

Radikaller, bimoleküler tepkime ile sonlanırlar. Çünkü radikallerin radikal karekterinin giderilmesi, ortaklanmamış elektronların başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu bakımdan sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir. Radikallerin sonlanması yani iki tek elektronun ortaklanması ya "kombinasyonla" veya "disproporsiyonasyonla" olur.



Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse “disproporsiyonasyon sonlanma olur. Bu tip sonlanma ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Burada R' ve R" çok sayıda yinelenen birim içeren polimerik zinciridir.

Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşımasına karşı disproporsiyonla sonlanmada her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak bir polimerleşme olayında her iki sonlanma da beraberce cereyan eder. Fakat bunlardan hangisinin daha baskın olduğu her iki tepkimenin etkinleşme enerjileri farkı ve sıcaklık ile belirlenir. Bunlardan farklı olarak aşağıdaki sonlanma çeşitleri de görülebilir.

1) Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle olan sonlanma,
2) Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanmalar;
   - Monomere Transfer
   - Polimer zincirine transfer
   - Başlatıcıya transfer
   - Çözücüye transfer şeklinde olabilir.
3) Safsızlıklarla sonlanma,

1.6. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP)

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

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

Son yıllarda yeni kontrollü /yaşayan polimerlerin sentez yöntemleri geliştirilmiştir (CRP). Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme sahiptir. Son yıllarda daha etkin kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyon yöntemleri geliştirilmiştir [23-27].

Başlıca kontrollü radikal polimerizasyon (CRP) yöntemleri şunlardır:

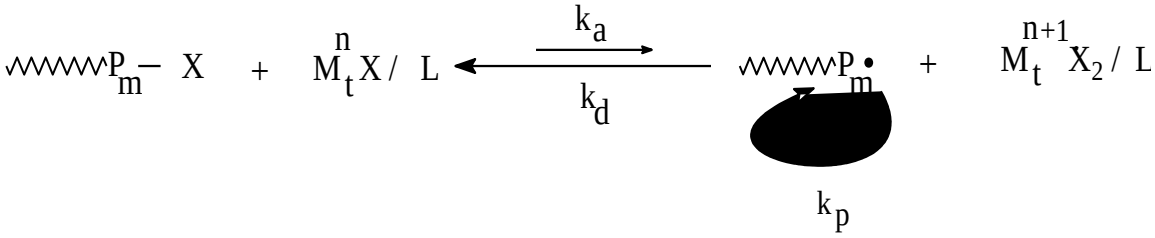
- Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) [28,29]
- Tersinir İlave Kırılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu [30]
- Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP)
- Nitroksit Ortamlı Polimerizasyonu [31]
- Dejeneratif Transfer (DT) Polimerizasyonu

1.6.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

ATRP ile ilgili çalışmalar 1995 yılından sonra yoğunlaşmıştır. Başlatıcı olarak aktif halojen bileşikleri kullanılmaktadır. Bu başlatıcılar bir katalizörle birlikte etkindirler. Katalizörler iki yükseltgenme basamağına sahip ve bu yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlerin radikallerle olabildiği metallerin bazı ligandlarla verdiği komplekslerdir. Bu amaçla kullanılan metaller Cu, Fe, Ru, Ni, Pd ve Pt dir. İlk ikisi belki de ucuzluğundan dolayı daha yaygın kullanılmaktadır. Bunların CuBr, CuCl, ve $FeCl_2$ bileşikleri kullanılmaktadır. Cu bileşikleri için daha çok tersiyer amin türü bileşikler ligand olarak Fe bileşikleri için süksinik asit izofitalik asit, iminodiasetik asit gibi bileşikler kullanılmaktadır.

Metal / ligand (M_t^n-X / L) kompleksi katalizörlüğünde çeşitli monomerlerin atom transfer radikal polimerizasyonun nasıl yürüdüğü aşağıda şematik olarak gösterilmiştir.

M_t^n-X / L kompleksi başlatıcıdan bir halojeni radikal olarak koparır ve halojen radikaline elektron vererek bağladığı için kompleksdeki metal yükseltgenir. X-M_t^{n+1}-X / L kompleksi oluşur [23,24].



Şekil 1.1. Çeşitli monomerlerin ATRP mekanizması

Halojeni kaybeden alkil halojenür bileşiği bir alkil radikali oluşturur. Bu basamağa aktivasyon basamağı denir. Polimerizasyonun başlarında bu basamakta başlatıcı tükenmelidir. Bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatır[24]. Birkaç monomeri kattıktan sonra bu monomerik radikal X-Cu- II / L kompleksinden tekrar halojeni koparark aktifliğini kaybeder. Bu basamağa da deaktivasyon basamağı denir. Halojeni radikalik olarak kaydeden kompleksteki metal önceki elektronu geri aldığı için tekrar indirgenerek Cu-I /L kompleksine dönüşür. Birkaç monomer katarak halojeni alıp aktifliğini kaybetmiş olan türlerden Cu-I/L Kompleksinin tekrar halojeni önceki gibi koparark monomerik ucu aktifleştirmesiyle tekrar monomer katmaya devam eder. Reaksiyon, aktivasyon, monomer katma ve deaktivasyon basamakları üzerinden monomer bitinceye kadar devam eder. Atom transfer radikal polimerizasyonunda geleneksel radikal polimerizasyonundaki gibi sonlanma reaksiyonları yok denecek kadar azdır. Polimerik radikallerin en fazla % 10 kadarının sonlanma ile ortadan kalkabileceği ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. Buna göre elde edilen polimer reaksiyon ortamındaki deaktive olmuş türlerdir. Bunlar aktif halojen taşıdıkları için her an bir başaltıcı gibi etki ederek yeni monomer katma özelliğine sahiptirler. Bu nedenle bu tür polimerlere yaşayan polimer denir. Bu yolla elde edilen polimerlerin zamanla ortalama molekül ağırlıkları artar ve başlatıcı polimerizasyonun başında tükenip monomer katmağa başladığı için yaklaşık bütün zincirler kısa bir zaman aralığında büyümeye başlar. Sonlanma da olmadığı için polimerik zincir boyları birbirine yakındır yani oluşan polimerin molekül ağırlığı dağılımı dar ve heterojenlik indisi küçük olur (H.I. = 1.05-1.7). Teorik olarak;

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

yazılabilir. Burada Δ [M], dönüşen monomer derişimi; $[I]_0$ başlangıçtaki başlatıcı derişimidir.

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak random, blok, graft, star [32,33] gibi çeşitli bileşenli ve topolojik yapılı kopolimerlerin hazırlanması ve belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmış ve monomerlerin uç fonksiyonaliteleri çok iyi bir şekilde kontrol edilebilmiştir.

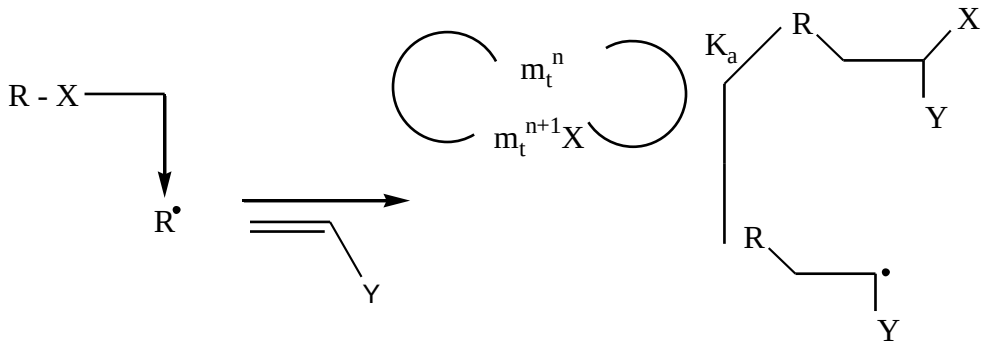
1.6.2. ATRP'de Kullanılan Bileşikler

1.6.2.1. Monomerler

Çeşitli monomerler ATRP yöntemi ile başarılı bir şekilde polimerleşir. Üretilen radikalleri oluşturan sübstitüentlere stiren, metilakrilat, metilakrilamit, dienler, akrilonitril ve diğer monomerler örnek verilebilir. Halka açılma polimerizasyonu da muhtemeldir. Son zamanlarda kullanılan kataliz sistemi, düşük aktiviteye sahip α-olefin, vinil klorür ve vinilasetat gibi monomerlerin polimerleşmesinde yeterli değildir. Kopolimerizasyon reaksiyonlarında da başarı elde edilmiştir [34]. ATRP'de en çok kullanılan monomerler stiren ve metilmetakrilat türevleridir. .

1.6.2.2. Başlatıcılar

Başlatıcı etkisi ATRP'nin başarısı için önemlidir. Çünkü başlatıcı başlatılan zincirlerin sayısını tayin eder. Başlama adımında organik halojenür R-X'den halojenür ayrılarak geçiş kompleksine geçer. Aktarılan atomla R* radikali oluşur ve bunu alkene katılma izler. Sonra geçiş metalinden bir ürün radikale son ürünü oluşturmak için geriye transfer olur.



Şekil 1.2. Atom transfer radikal katılma

Uygun başlatıcılar başlama hız değerinin büyüme hız değerinden daha büyük olmasına ihtiyaç duyar. Ayrıca yan reaksiyonlara izin vermemelidir. Ayrılan X ve R alkilin arasındaki R-X bağının P_n-X bağından zayıf olması gerekir. ATRP'de başlatıcının hızlı olması istenir. Genellikle indüktif ve rezonans stabil sübstitüentlerle alkil halojenür R-X'ler ATRP için iyi başlatıcılardır. Aslında bu ana hat MMA'ın polimerizasyonunda ispatlandığı gibi tersiyer radikaller için genellikle ele alınmaz. ATRP mekanizması doğasında bir polimer zinciri ucunda R alkil grubu diğer ucunda halojenin olmasıdır. Fonksiyonel polimerler hazırlamak için kesin yol fonksiyonel gruplar içeren başlatıcılar kullanmaktır.

ATRP kataliz sistemiyle reaktif olabilen halojen grup sonlu polimer zincirleri makro başlatıcı olarak da kullanılabilir. Bu şekilde blok ve graft polimerler sentezlenmiştir. Sadece ATRP ile hazırlanan polimerler değil uygun geleneksel polimerler veya diğer polimerizasyon teknikleriyle oluşturan polimerler de makro başlatıcı olarak kullanılmıştır. Örneğin katyonik olarak polimerize edilen klorür zincir sonlu polistiren bir B segment metakrilatla AB tipi blok kopolimer hazırlamak için kullanılmıştır [35].

Diğer örnekler inorganik ve organik polimerlerin bileşimini içerir. Geleneksel uygun difonksiyonel polimetilsiloksan (DMS) zincir sonuna benzil klorür bağlanarak modife edilmiş ve bir termoplastik elastomer ürün veren bir poli DMS merkez blok ve polistiren terminal bloklarından oluşan triblok kopolimer yapılmıştır [36]. Benzer olarak asılı benzil klorür grupları ile poli DMS graft kopolimerler hazırlamak için kullanılmıştır [37].

Türevlenen siklodekstrin MMA'ın polimerizasyonunu başlatmak için kullanılmış sonuç olarak heterojenlik indisi 1.89, molekül ağırlığı 61.200 olan 21 kollu yıldız polimer oluşmuştur.

1.6.2.3. Ligandlar

Metal ve ligandlar atom transfer dengesinde doğal olarak birbirine bağlıdır. Genellikle daha fazla elektron vererek metalin yükseltgenmesin sağlayan ligandlar polimerleşmeyi de hızlandırır.

Genellikle metalin çevresini saran ve alkil halojen radikalinin yaklaşmasını engelleyen ligandlar ATRP için zayıf ligandlardır. Geniş çaplı kullanılan ligandlar ve türevleri: 2,2-bipiridin ve azot bağlı ligandlar örneğin N, N, N^{l}, N^{ll},N^{ll} pentametil dietilen etil amin (PMDETA), tetrametil etilen daimin (TMEDA), 1,14,7,10,10-hekzametil trietilentetraamin (HMTETA), tris [2-diametilamino etil amin (Me-TERN)] ve alkil piridil metanimindir [38].

1.6.2.4. Katalizörler

ATRP'de atom transfer dengesinin sağlanabilmesi için ATRP'nin kilit noktasını teşkil etmektedir. Bu nedenle ATRP'nin en önemli öğesi katalizörlerdir denebilir. Bir geçiş metal katalizörünün etkili olabilmesi için gerekli olan birkaç husus vardır.

1. Metal merkez, bir elektron tarafından kolayca ulaşılabilir en az iki oksidasyon basamağına sahip olmalıdır.
2. Metal merkezin bir halojene karşı ilgisi olmalıdır.
3. Metalin koordinasyon küresi, oksidasyon sonucunda bir halojen barındırabilecek kadar yeterince geniş olmalıdır.
4. Ligand, metal ile güçlü bir kompleks oluşturmalıdır.

Bakır esaslı ATRP'de ligand olarak genelde çift dişli bir ligand olan bipiridin (bpy) kullanılmaktadır. Hızlı deaktivasyonu sağlamak ve CuBr'ün bipiridin ile olan çözünürlüğünü artırmak için alkil dallanmış bipiridinler de kullanılabilmektedir. Bu çok düşük heterojenlik indisli polimerlerin oluşumunu sağlamaktadır (M_w/M_n < 1.1). Piridiniminler ve fenantrolinler gibi diğer çift dişli ligantlar ile pentametildietilentriamin (PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler gibi çok dişli ligantlar da benzer olarak kullanılabilmektedir.

Günümüzde bakır esaslı ATRP halen en önemli katalist sistem olarak görülmesine rağmen Ru, Fe, Ni, Pd ve Pt gibi diğer geçiş metalleri de başarıyla kullanılmaktadır.

1.6.2.5. Çözücü

Radikal polimerizasyon çözücü etkilerine iyonik reaksiyonlardan daha az duyarlıdır. Bununla beraber katalizörün yapısı ve reaktivitesi çözücü tarafından kuvvetle etkilenir. Örneğin, etilen karbonat gibi polar katıların önemli etkisinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca dimetil formamit CuBr / bpy sistemlerini homojenleştirir. Bazı katıların katalizörün tabiatı ve reaktivitesini özel çözme mekanizmasıyla kuvvetle etkileyebilmesi beklenir.

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

1.6.2.6. Molekül Ağırlık Dağılımı

Molekül ağırlık dağılımı veya polidispersite (M_w/M_n) polimer zincir uzunluğu dağılımı ile endekslidir. İyi kontrollü bir polimerizasyonda M_w/M_n değeri genellikle 1.10'dan daha düşüktür. ATRP'de heterojenlik indisi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

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

$[RX]_0$ = Başlatıcının derişimi

[D] = Deaktivatörün derişimi

k_p = Çoğalma hız sabiti

k_{deact} = Deaktivasyon hız sabiti

p = Monomer dönüşümünü göstermektedir.

Aynı monomer için büyüyen zinciri daha hızlı deaktive eden bir katalizörün kullanılması halinde, düşük polidispersiteli polimerler elde edilebilir (k_p / k_{deact} küçük olduğu için). Buna alternatif olarak daha yavaş polimerizasyon hızlarında deaktivatörün konsantrasyonun yükselmesiyle de polidispersite düşmektedir. Örnek olarak Cu esaslı ATRP'de az miktarda bakır (II) halojenürün ilavesiyle polimerizasyon hızlarında düşme olacağından, polimerizasyonlar daha iyi kontrol edilmiş olur. Poliakrilatlar, polimetakrilatlar ve polistirenler daha yüksek k_p değerlerine sahip olduklarından polidispersiteler yüksek çıkmaktadır. Alkil halojenürün başlangıçtaki konsantrasyonu yükseltildiğinde daha kısa zincirler oluşacağından polidispersite yükselir [34]. Diğer yandan monomer dönüşümünün artmasıyla da polidispersitenin düşeceği anlaşılmaktadır.

ATRP'de deaktivatörün konsantrasyonu polimerizasyon başlangıcında ani olarak artar ve daha sonra yavaşça yükselir. Polimerizasyon başlangıcında az miktardaki bakır (II) halojenürün ilavesi sonucunda sonlanmış zincirlerin çoğalması azaltılabilir. Böylece atom transfer dengesi kontrol edilebilirken, tersi durumda bakır esaslı ATRP'de az miktarda bakır (I) halojenürün ilavesi sonucunda daha hızlı bir polimerizasyon meydana geleceğinden polidispersite yukarıda anlatıldığı gibi yükselir.

1.6.2.7. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı

ATRP'de sıcaklığın yükseltilmesiyle radikal çoğalma hız sabiti ve atom transfer denge sabiti büyüyeceğinden polimerizasyon hızı artar. Polimerizasyon hızının artmasıyla diğer yan reaksiyonların oluşumunda da bir artış olur [33,34]. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünürlüğü artarken diğer bir yandan da katalizörün bozunması gibi bir durum ortaya çıkabilir [35]. Bu nedenle sıcaklık artışının avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda optimal sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişir.

1.7. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.7.1. Isısal Geçişler

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları Tg ve kristal erime sıcaklıkları Tm bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem Tg hem de Tm' in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer plastik olarak kullanılacaksa daima Tg'nin üzerinde Tm'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı Tm'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı Tg'de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırılma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak gerek Tg gerekse Tm'in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan (ve ek birtakım bilgilerin edinildiği) termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

1.7.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

1.7.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

1.7.1.3. Termogravimetrik Metod (TG)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne "termogravimetri" denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir foksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna "dinamik termogravimetri" sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna "izotermal termogravimetri" denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

1.8. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

Materyale dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse "dielektrik" olarak sınıflandırılır. 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. Materyalin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır.

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kulanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir [39]

Polarizasyon; elektrik izolasyon malzemelerinin bir özelliğidir ve onların yapısından kaynaklanır. Bir elektrik alanın etkisinde bulunan her polimer belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzemede polarizasyon olayının derecesini, ε (Dielektrik sabiti) göstermektedir. Polarizasyon derecesi malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönlenen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır.

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Polimerlerin dielektrik sabiti genelde 1.9-2.0'dan büyüktür ve frekanstan ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalara göre dielektrik sabiti frekans yükseldikçe azalmakta yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır [40].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar

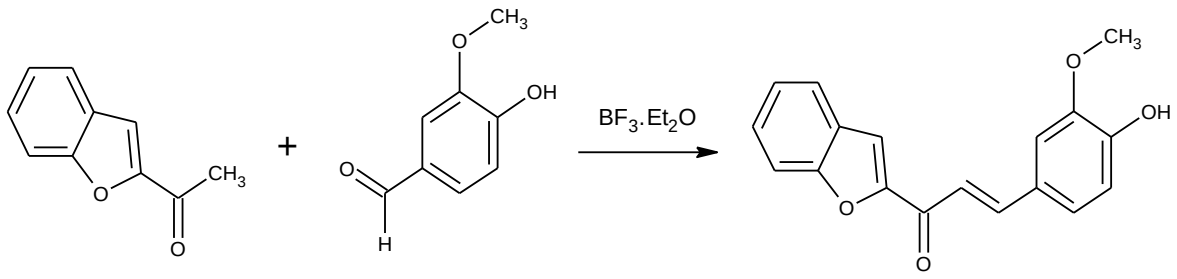
- Tartımlar için elektronik terazi Chyo J.L. 180 model
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektroskopisi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50
- Polimerlerin dielektrik sabitlerinin ölçülmesi için Quad Tech7600 marka impedans analizör
- Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- Polimerlerin emisyon değerleri ölçülmesi için Perkin Emler LS55 Fluorescence Spectrometer
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri.

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- **Kimyasal maddeler:** Vanilin, metakriloilklorür
- **Başlatıcılar:** Azobisisobutüronitrile (AIBN), 2-brom Etilasetat, $BF_3.Et_2O$, K_2CO_3 , CuBr, 2,2’ bipiridin
- **Monomerler**: izo-bütilmetakrilat, etilmetakrilat, metilmetakrilat, (bütün monomerler Merck olup % 5’lik NaOH çözeltisi ile yıkanıp vakum altında damıtılarak kullanıldı)
- **Çözücüler:** 1,4-dioksan, aseton, dimetilsülfoksit, diklormetan, dietileter, ve NMR spektrumları için döteryumlanmış kloroform ve dimetilsülfoksit ($CDCI_3$-d_6, DMSO-d_6)
- **Çöktürücüler:** Etil alkol, Metanol
- **İnert gaz:** Argon gazı

2.3. 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)prop-2-en-1-on'un Sentezi (BFHM)

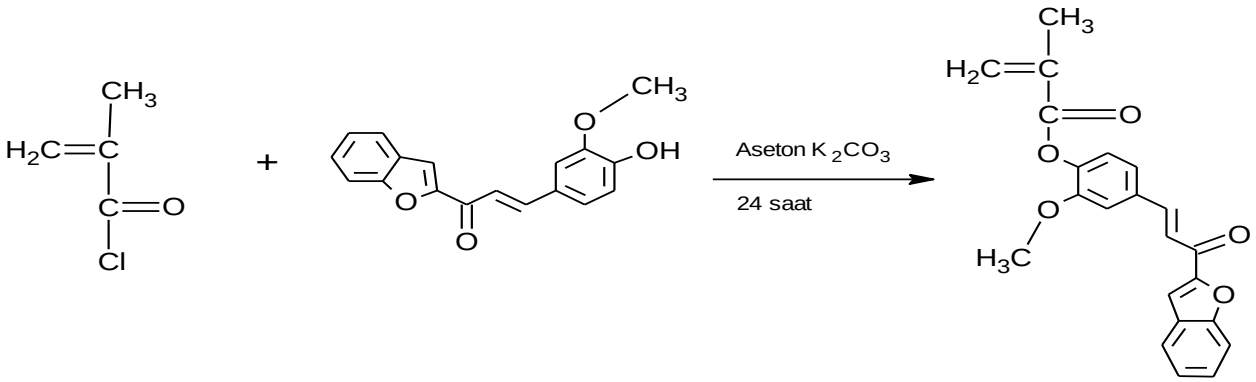
3 ağızlı 100 ml lik reaksiyon balonuna (1-benzofuran-2-il) maddesinden 4 gr (0,025 mmol) ve vanilin 3.8 gr (0,025 mmol) ilave edildi. Bu karışıma 10 ml kuru 1,4-dioksan ilave edilerek oda sıcaklığında bir süre karıştırıldı. Elde edilen karışıma 1,77 gr (1,56 mL, 0,025 mmol) $BF_3.Et_2O$ damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Daha sonra 250 mL suda çöktürüldü. Çöken kısım süzülerek kurutuldu ve eterle yıkandı. Verim%:41, E.n: 177°C [41]



Şekil 2.1. BFHM' nın sentez reaksiyonu

2.4. [3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil 2-metilakrilat sentezi (BFMMA)

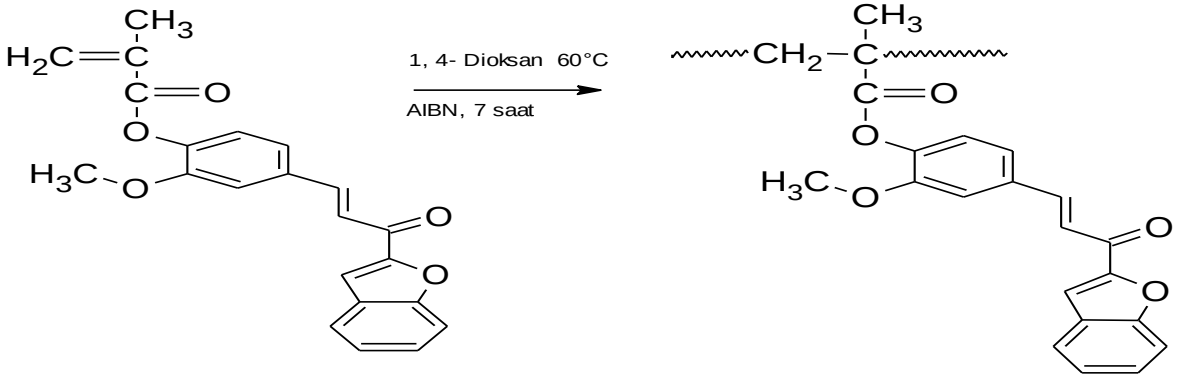
3 ağızlı 250 ml lik reaksiyon balonuna 1 g (0,003 mmol) 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil) prop-2-en-1-on'un 30 mL asetondaki çözeltisi konuldu. 0,47 g (0.003 mmol) K_2CO_3 ilave edildi. Buz banyosu içinde, 0-5^oC sıcaklık aralığı sağlanıncaya kadar manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. 30dk sonra 0,35 mL (0,35 g, 0,003 mmol) metakriloilklorür'ün 10 mL asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsü bir miktar uçurulduktan sonra suda çöktürüldü. Çöken kısım süzülerek ayrıldı ve metanol ile kristallendirildi. Verim %:45, E.n:126°C



Şekil 2.2. BFMMA' ın sentez reaksiyonu

2.5. P[3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2,2 dimetilbutenoat sentezi P(BFMMA)

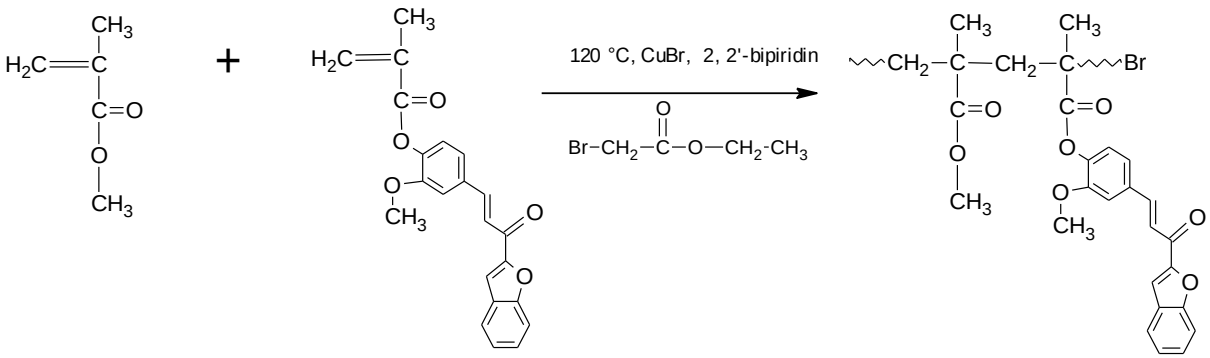
Kauçuk kapaklı polimerizasyon tüpüne [3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2-metilakrilatın (0.001 mmol) 1,4 dioksan'daki (2 mL) çözeltisi konuldu. Ardından başlatıcı olarak AIBN (0.00001 mmol) konuldu. Hazırlanan karışım 60^{o}C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 7 saat bekletildi. Elde edilen polimer çözeltisi diklormetan çözücüsünde seyreltilerek metil alkolde çöktürüldü. Saflaştırma işlemi için aynı çözücü ve çöktürücü sistemi kullanılarak çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında sonra vakum altında 40^{o}C'de 24 saat kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ^{1}H-NMR ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Homopolimerin oluşum reaksiyonu Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. P(BFMMA)' ın sentez reaksiyonu

2.6. Atom Transfer Radikal (ATRP) Polimerizasyon metoduyla P[3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2-metilakrilat-ko-metilmetakrilat] Kopolimerinin Sentezi

Argon gazından geçirilen ve vakum edilen polimerizasyon tüpüne katalist sistem olarak CuBr (0,008gr, 0,00005 mmol) ve 2,2'-bipiridin (0,0174gr, 0,0001mmol) sırasıyla konulduktan sonra argon gazından geçirildi. Başlatıcı olarak 2-brometilasetat konuldu ve komplekste koyu kırmızı renklenme gözlendi. Oluşturulan kompleks üzerine metilmetakrilat (MMA) ile [3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2-metilakrilat monomeri konuldu, karışım tekrar argon gazından yaklaşık 10 dakika geçirildi. Tüpün ağzı kapatılıp 120 ^{0}C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak kopolimerizasyon başlatıldı. 100 saat süren kopolimerizasyon sonunda, kopolimer diklorometanda çözülüp, metil alkol içinde damla damla çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla aynı şekilde iki kez çözüp çöktürme işlemi tekrarlandı. Süzülen kopolimer önce oda sıcaklığında açıkta kurutuldu, sonra vakum altında 40 ^{o}C'de 24 saat kurutuldu. Kopolimer GPC, FT-IR, ^{1}H-NMR, DSC teknikleriyle karakterize edildi. Kopolimerin oluşum reaksiyonu Şekil 2.4'de gösterilmiştir.

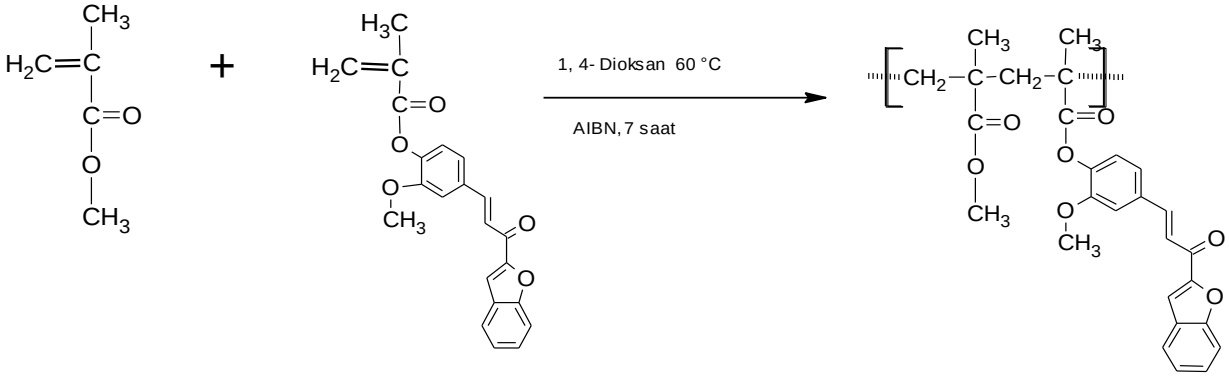


Şekil 2.4. P(BFMMA-ko-MMA)'ın sentez reaksiyonu

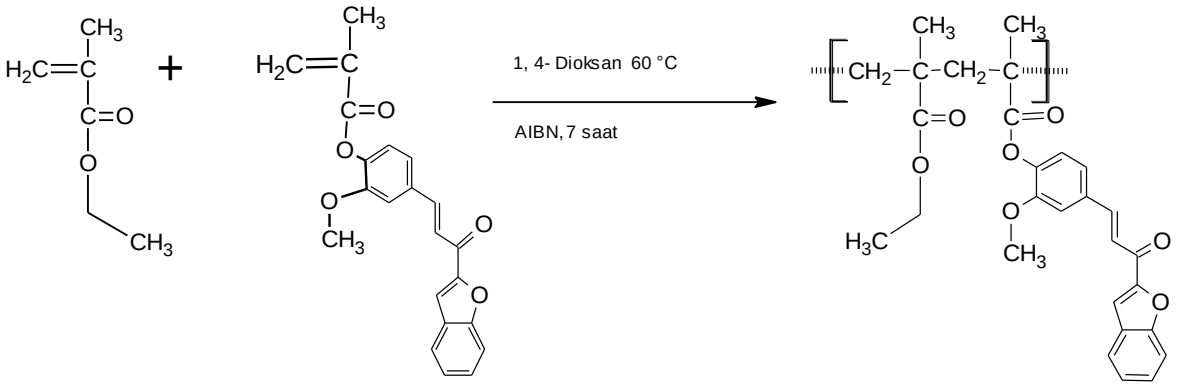
2.7. P(BFMMA-ko-MMA), P(BFMMA-ko-EMA) ve P(BFMMA-ko-IBMA) Kopolimerilerinin Sentezi

Kauçuk kapaklı üç polimerizasyon tüpüne 4-[3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2-metilakrilat monomerinin 1,4 dioksan'daki (2 mL) çözeltisi konuldu. 1. tüpe (0.4 mmol) metilmetakrilat, 2. tüpe (0.4 mmol) etilmetakrilat ve 3. tüpe

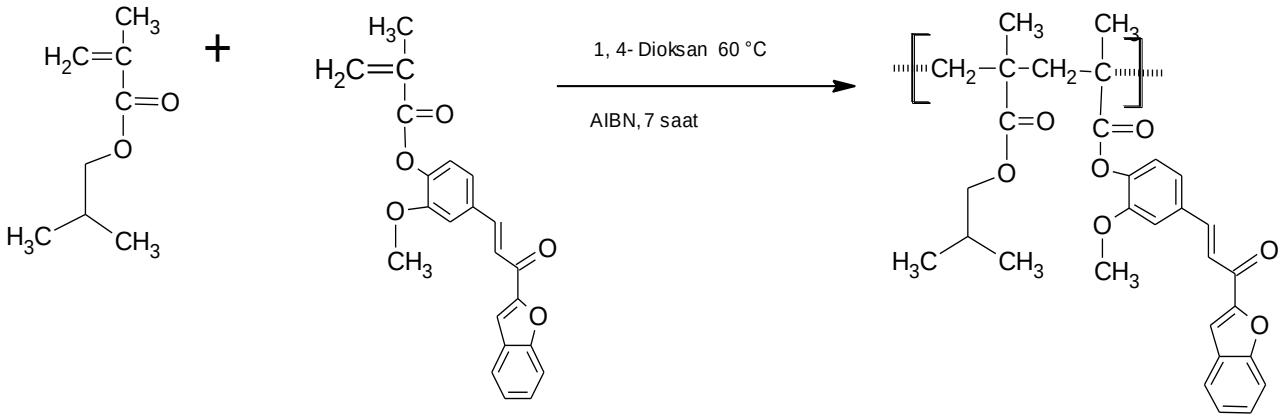
(0.4 mmol) izobütil metakrilat eklendi. Başlatıcı olarak AIBN (0.004mmol) konuldu. Hazırlanan karışımlar 60^{o}C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 7 saat bekletildi. Elde edilen polimer çözeltisi diklormetan çözücüsünde seyreltildikten sonra metil alkolde çöktürüldü. Saflaştırma işlemi için aynı çözücü ve çöktürücü sistemi kullanılarak çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında sonra vakum altında 40^{o}C'de 24 saat kurutuldu. Ürünlerin yapısı FT-IR, ^{1}H-NMR ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Kopolimerin oluşum reaksiyonu sırasıyla. Şekil.2.5-7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. P(BFMMA-ko-MMA)' ın sentez reaksiyonu



Şekil 2.6. P(BFMMA-ko-EMA)' ın sentez reaksiyonu

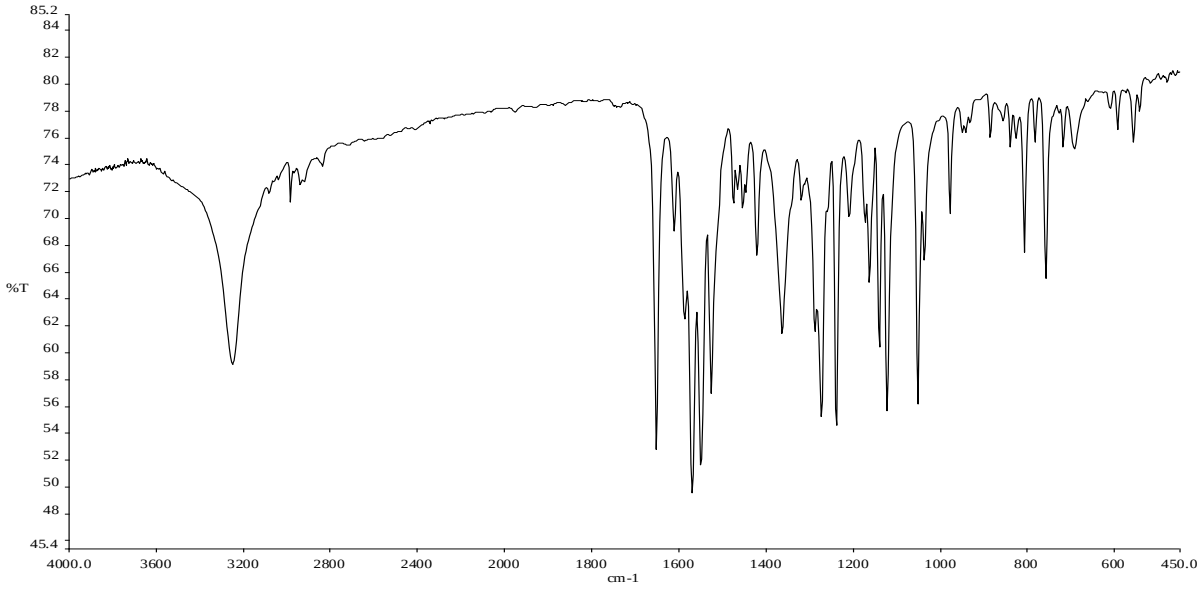


Şekil 2.7. P(BFMMA-ko-IBMA)' ın sentez reaksiyonu

3.BULGULAR

3.1. 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)prop-2-en-1-on'un (BFHM) Karakterizasyonu

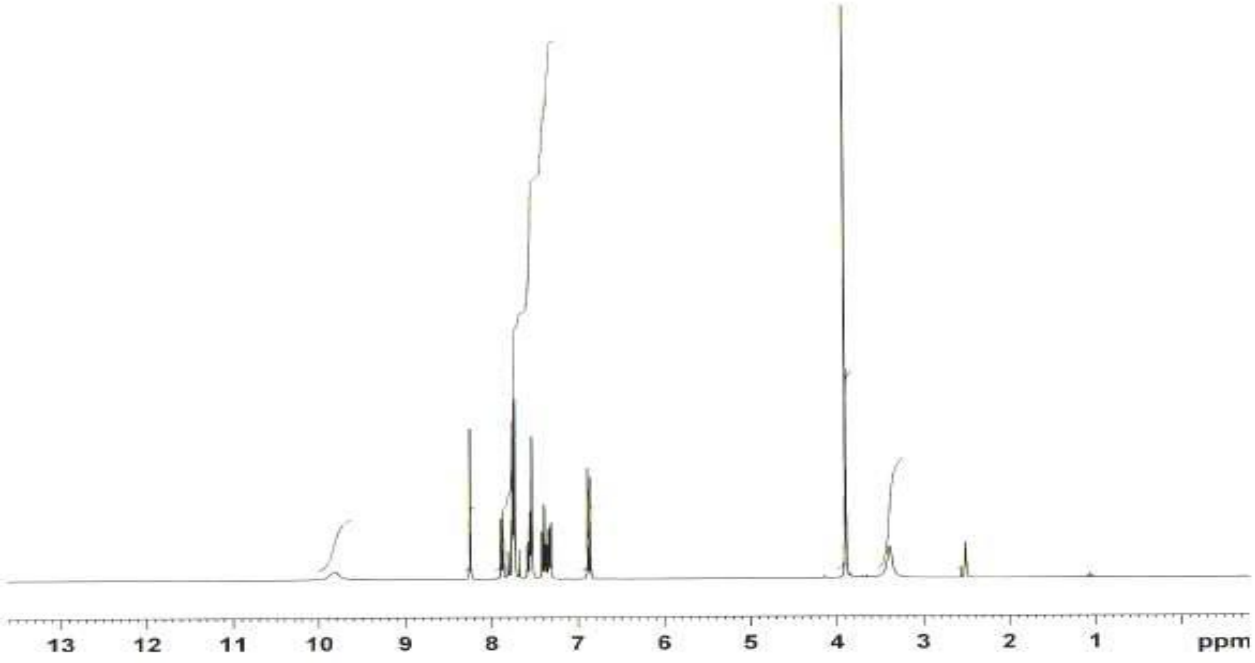
BFHM'ın IR spektrumu Şekil 3.1., değerlendirmesi Tablo 3.1., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.2. ve değerlendirmesi Tablo 3.2'de verildi.



Şekil 3.1 BFHM'nın IR spektrumu

Tablo 3.1. BFHM'ın IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	**Titreşim Türü**
3250	–OH gerilmesi
3100–3000	Aromatik C-H gerilmeleri
1652	-C=O gerilme
1611	Aromatik C=C gerilmesi
1580	Alifatik C=C gerilmesi
1163	C-O-C asimetrik gerilme



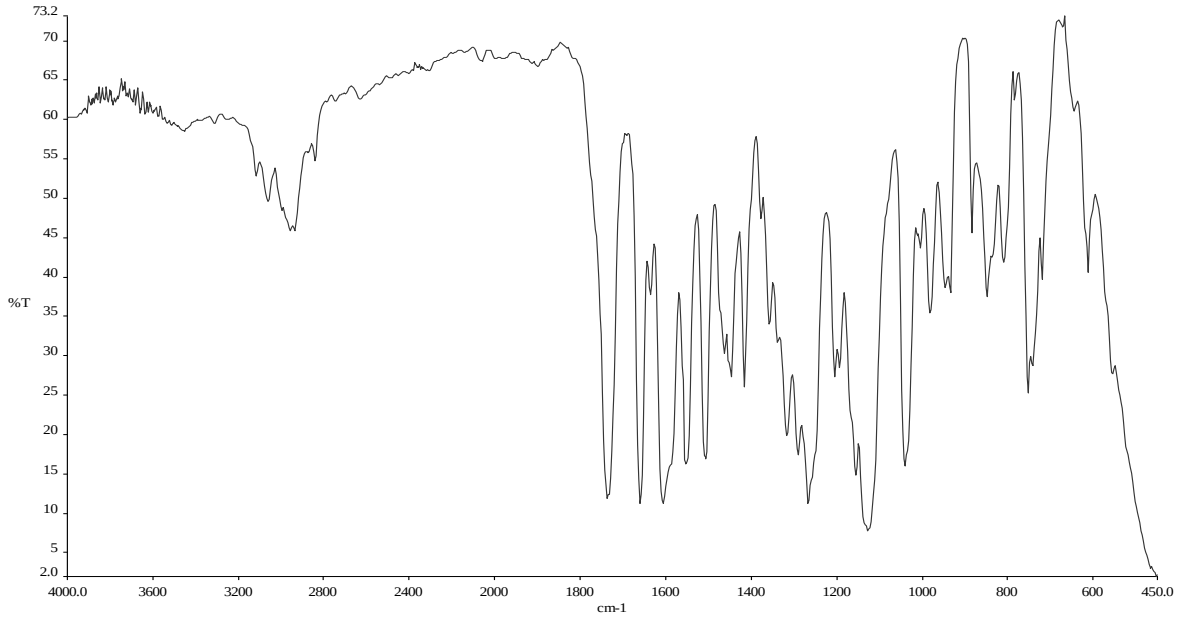
Şekil 3.2. BFHM Bilesiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu (DMSO-d_6 400 MHz)

Tablo 3.2. BFHM'Nın ^{1}H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kalkon	**Kimyasal Kayma(ppm)**	**Sinyal Türü**
BFHM	9.8	-OH
	8.25- 6,87	Aromatik halka protonları
	3.90	OCH_3 protonları
	3,3	DMSO'daki H_2O
	2,6	DMSO(çözücü sinyali)

3.2. [3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2-metilakrilat (BFMMA) Karakterizasyonu

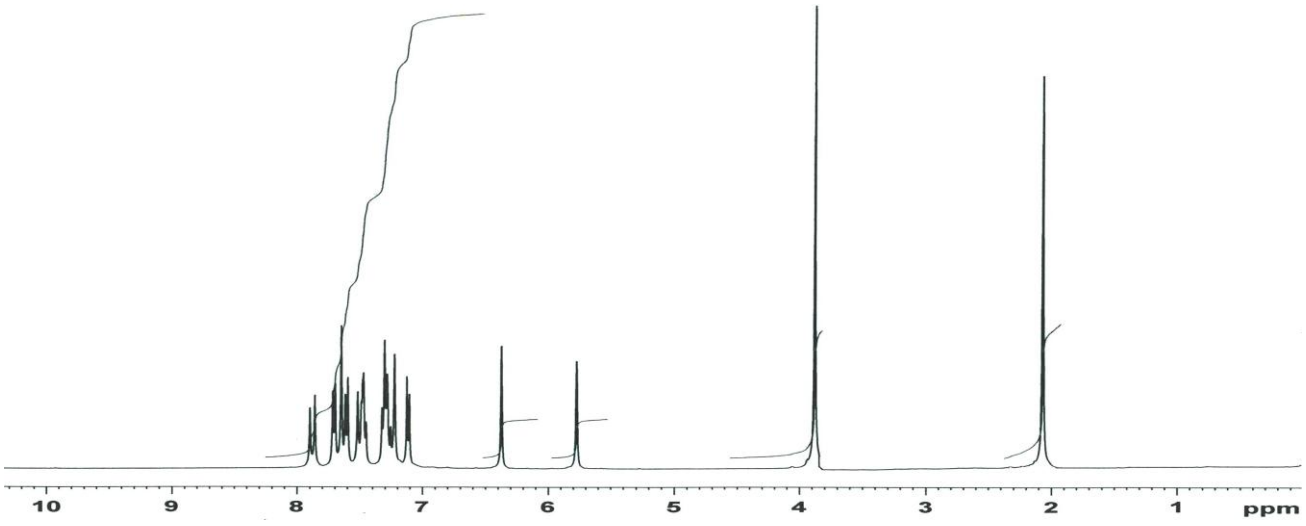
BFMMA'ın IR spektrumu Şekil 3.3., değerlendirmesi Tablo 3.3., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.4., değerlendirmesi Tablo 3.4., ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.5. ve değerlendirmesi Tablo 3.5.'de verildi.



Şekil.3.3. BFMMA monomerinin IR spektrumu

Tablo 3.3. BFMMA'nın IR spektrum değerlendirmesi

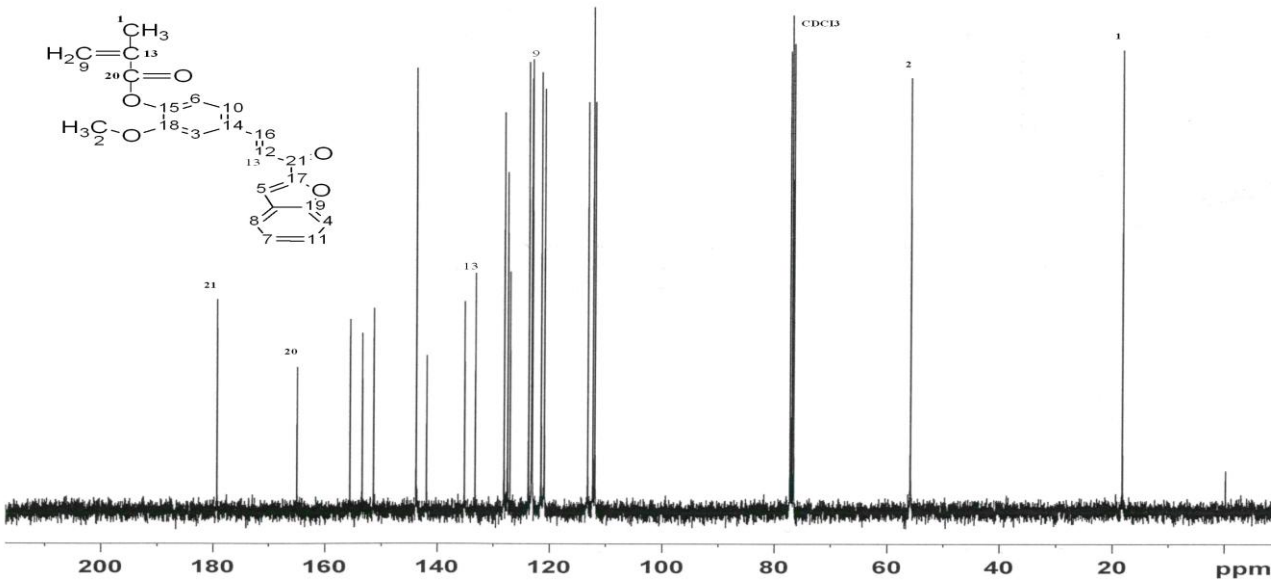
Dalga Sayısı (cm^{-1})	**Titreşim Türü**
3087–3010 ve 2956–2851	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1737	-OC=O ester karbonili
1660	-OC=O gerilmesi
1637	C=C gerilmesi
1611	Aromatik C=C gerilmesi
1206-1127	C-O asimetrik gerilme



Şekil 3.4. BFMMA Bilesiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCI_3$-d_6 400 MHz)

Tablo 3.4. BFMMA'ın ^{1}H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Monomer	**Kimyasal Kayma (ppm)**	**Sinyal Türü**
BFMMA	7.93- 7,15	Aromatik halka protonları
	6.38	$-CH_2$ =C protonları (C=O'ye göre cis hidrojen)
	5.78	$-CH_2$ =C protonları (C=O'ye göre trans hidrojen)
	3.90	OCH_3 protonları
	2,03	CH_3 protonları



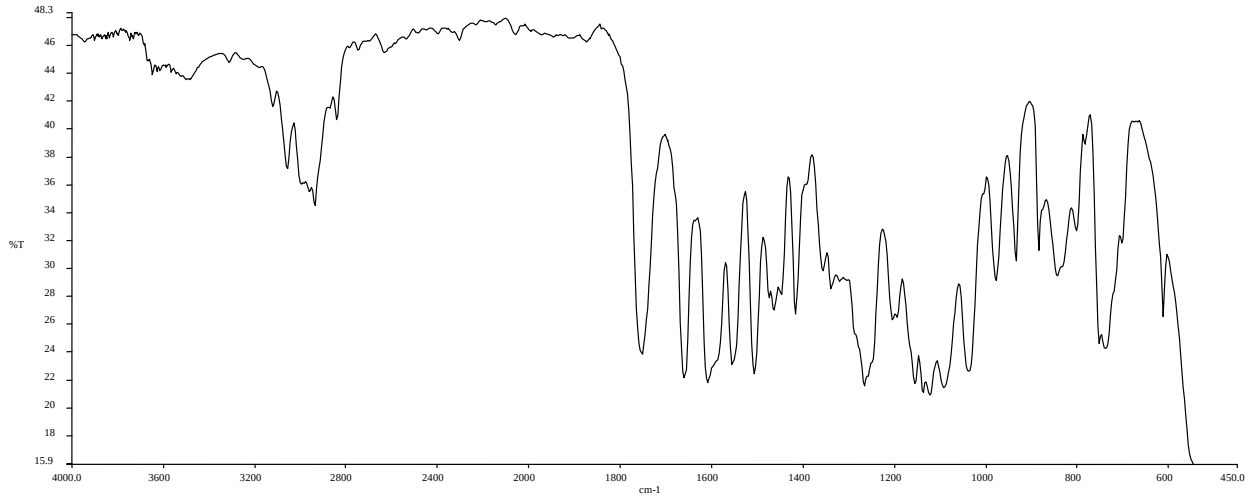
Şekil 3.5. BFMMA Bilesiğinin ^{13}C-NMR Spektrumu ($CDCI_3$-d_6 100 MHz)

Tablo 3.5. BFMMA'ın ^{13}C-NMR spektrumu değerlendirmesi

Monomer	**Kimyasal Kayma (ppm)**	**Sinyal Türü**
BFMMA	179.36	C=O karbonu
	165.0	C=O ester karbonu
	155.62 - 111.97	Aromatik karbonlar
	77.24	$CDCI_3$
	55.90	OCH_3 karbonu
	18.28	CH_3 karbonu
	135.28	C-13
	125.00	C-9

3.3. P[3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2,2-dimetilbutenaot'ın Karakterizasyonu P(BFMMA)

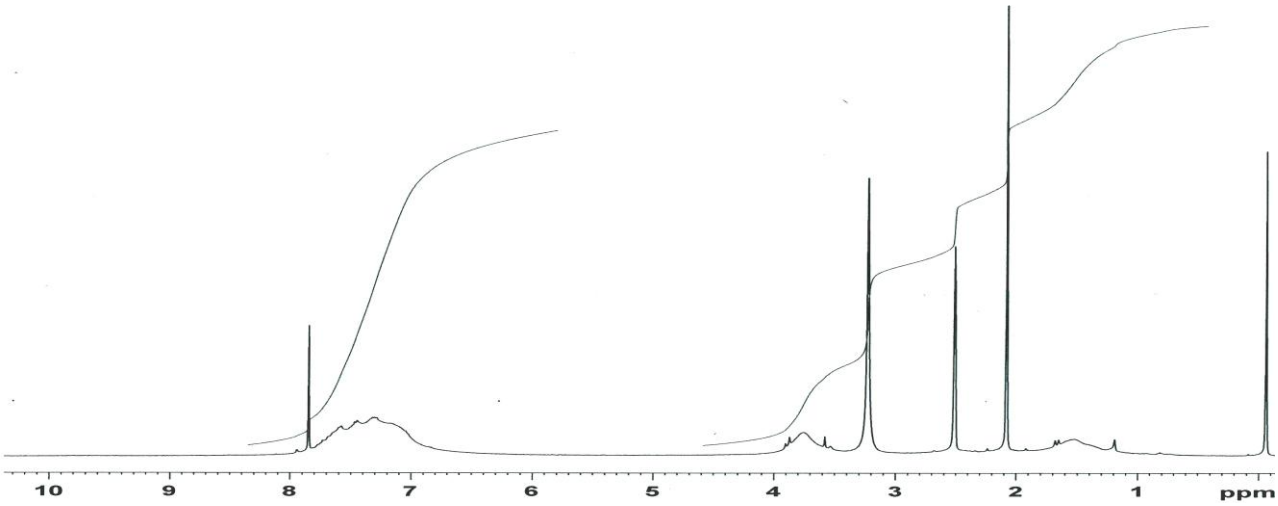
P(BFMMA)'ın IR spektrumu Şekil 3.6., değerlendirmesi Tablo 3.6., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.7. ve değerlendirmesi Tablo 3.7.'de verildi.



Şekil 3.6. P(BFMMA)' nın IR spektrumu

Tablo 3.6. P(BFMMA)'ın IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	**Titreşim Türü**
3100–3000 ve 2990–2850	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1752	-OC=O (ester karbonili)
1661	-C=O gerilmesi
1609	Aromatik C=C gerilmesi
1123	C-O asimetrik gerilme



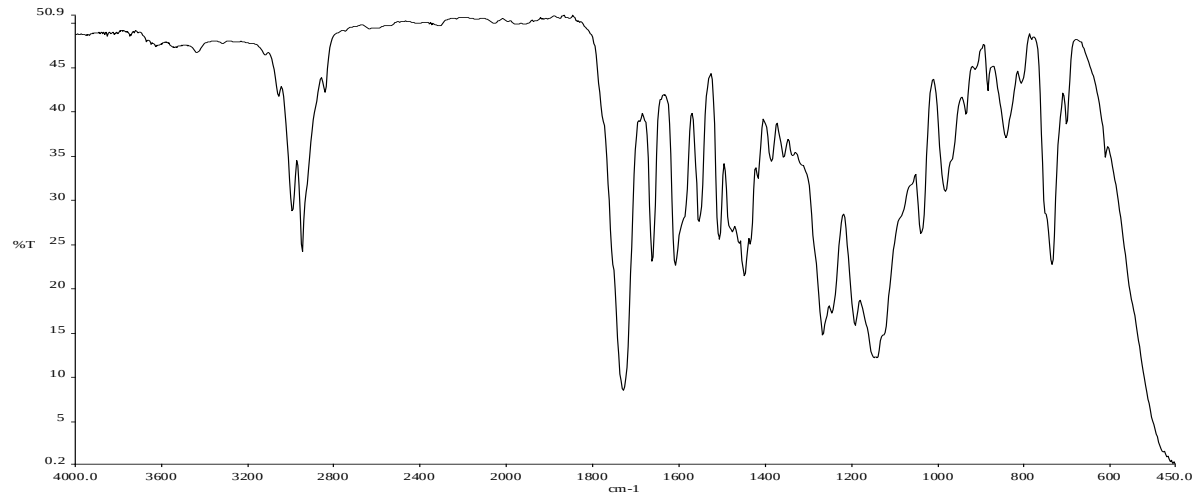
Şekil 3.7. P(BFMMA) ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCI_3$-DMSO-d_6 400 MHz)

Tablo 3.7. P(BFMMA)'ın ^{1}H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	**Kimyasal Kayma (ppm)**	**Sinyal Türü**
P(BFMMA)	7.84- 7,28	Aromatik halka protonları
	3,90-3,53	-OCH_3 protonları
	1,68-1,19	Ana zincirdeki –CH_2 ve -CH_3 protonları

3.4. Atom Transfer Radikal (ATRP) Polimerizasyon metoduyla P[3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2-metilakrilat-ko-metilmetakrilat] Kopolimerinin Karakterizasyonu P(BFMMA-ko-MMA)

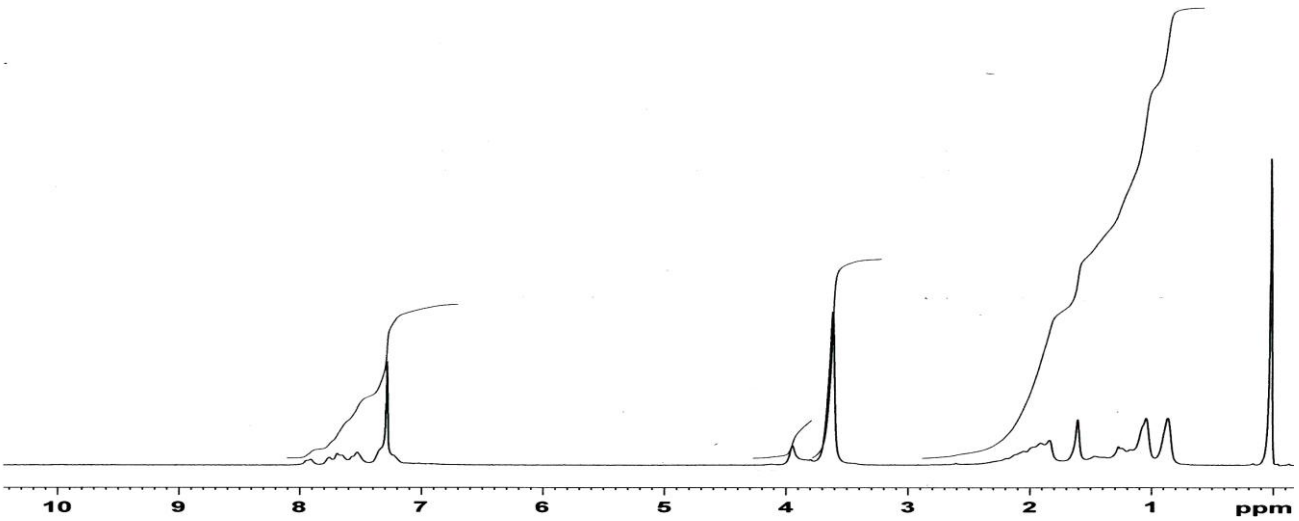
Kopolimerin IR spektrumu Şekil 3.8., değerlendirmesi Tablo 3.8., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.9., değerlendirmesi Tablo 3.9., ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.10. ve değerlendirmesi Tablo 3.10.'de verildi.



Şekil 3.8. P(BFMMA-ko-MMA%84)'ın IR spektrumu

Tablo 3.8. P(BFMMA-ko-MMA%84)'ın IR spektrumu değerlendirmesi

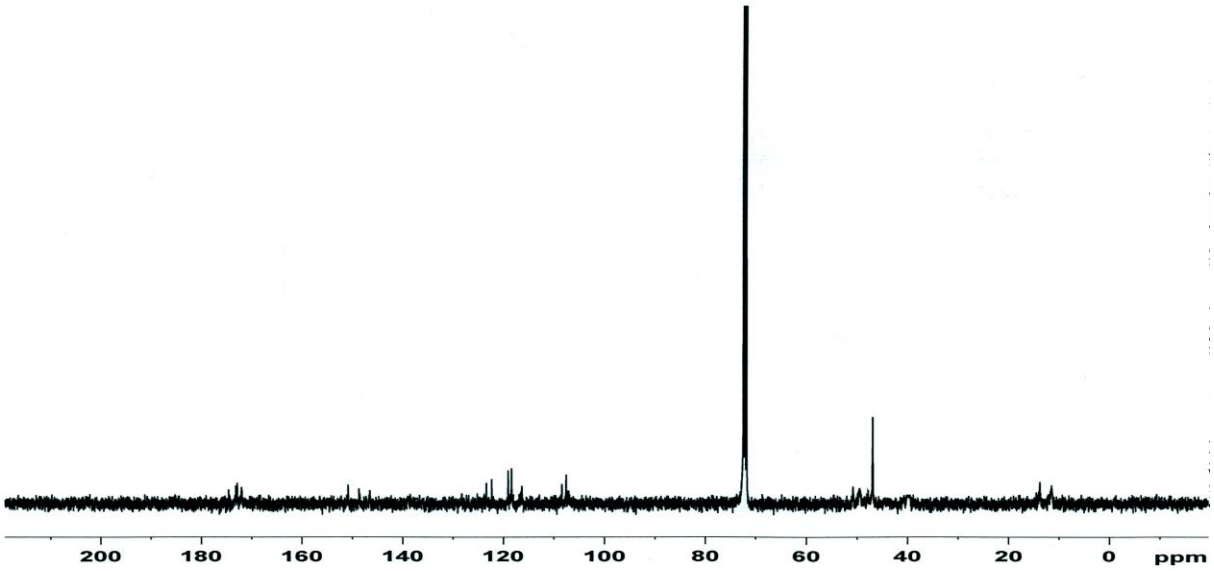
Dalga Sayısı (cm^{-1})	**Titreşim Türü**
3040–3010 ve 2990–2855	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1732-1729	-OC=O (ester karbonili)
1627-1573	Aromatik C=C gerilmesi
1479-1325	Alifatik C-H eğilmesi
1147	C-O asimetrik gerilme



Şekil 3.9. P(BFMMA-ko-MMA % 84)'ın ^{1}H-NMR spektrumu

Tablo 3.9. P(BFMMA-ko-MMA % 84)'ın ^{1}H-NMR değerlendirmesi

Polimer	**Kimyasal Kayma (ppm)**	**Sinyal Türü**
P(BFMMA-ko-MMA)	7.91-7.28	Aromatik protonlar
	3.94	OCH_3 protonları
	3.61	MMA OCH_3 protonları
	2.19-1.17	Alifatik protonlar



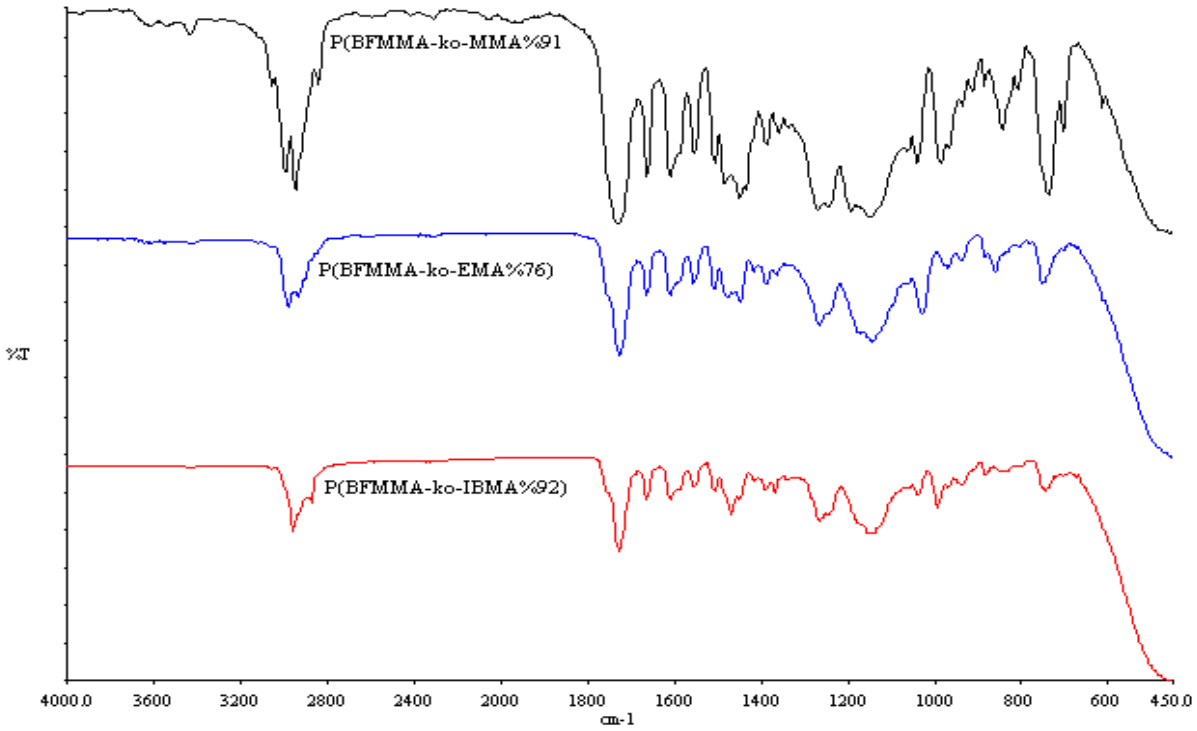
Şekil 3.10. P(BFMMA-ko-MMA % 84)'ın ^{13}C-NMR Spektrumu ($CDCI_3$-d_6 400 MHz)

Tablo 3.10. P(BFMMA-ko- MMA % 84)'ın ^{13}C-NMR değerlendirmesi

Polimer	**Kimyasal Kayma (ppm)**	**Sinyal Türü**
P(BFMMA-ko-MMA % 84)	174.6	Ar-C=O karbonu
	172.04	C=O ester karbonu
	150.89 – 107.17	Aromatik karbonlar
	72.29	$CDCI_3$
	50.79	MMA birimlerindeki –OCH_3 karbonu
	49.49	OCH_3 karbonu
	47.81	Ana zincirdeki –CH_2 karbonu
	13.80-11.52	Yandaldaki -CH_3 karbonları

3.5. P(BFMMA-ko-MMA%91), P(BFMMA-ko-EMA%76) ve P(BFMMA-ko-IBMA% 92) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

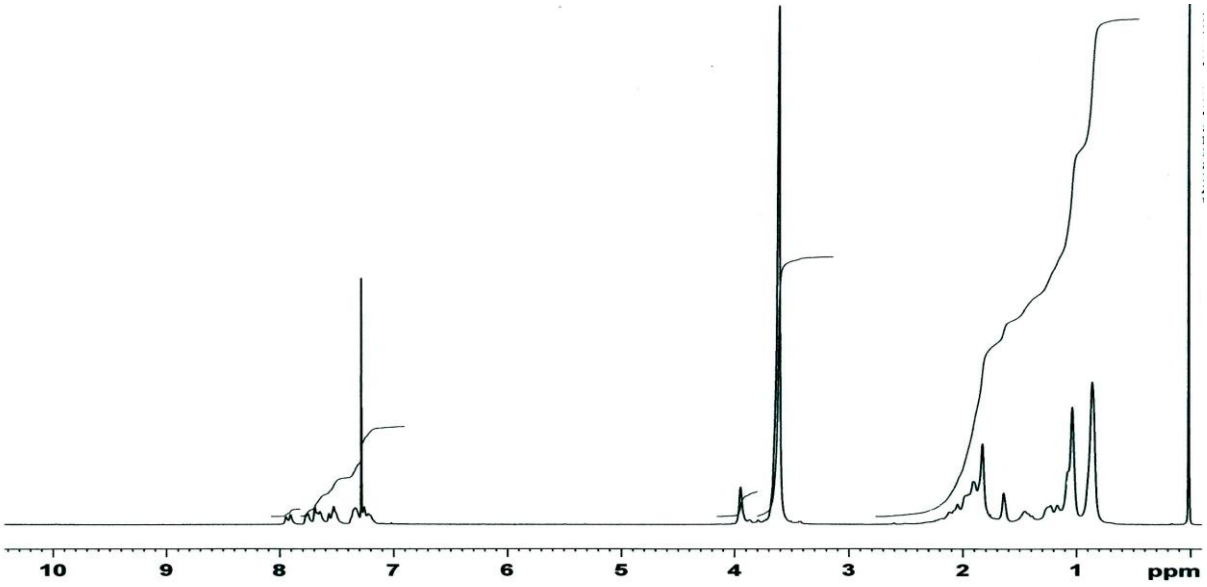
Kopolimerlerinin IR spektrumu Şekil 3.11., değerlendirmesi Tablo 3.11., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.12-14., ve değerlendirmesi Tablo 3.12.'de verildi.



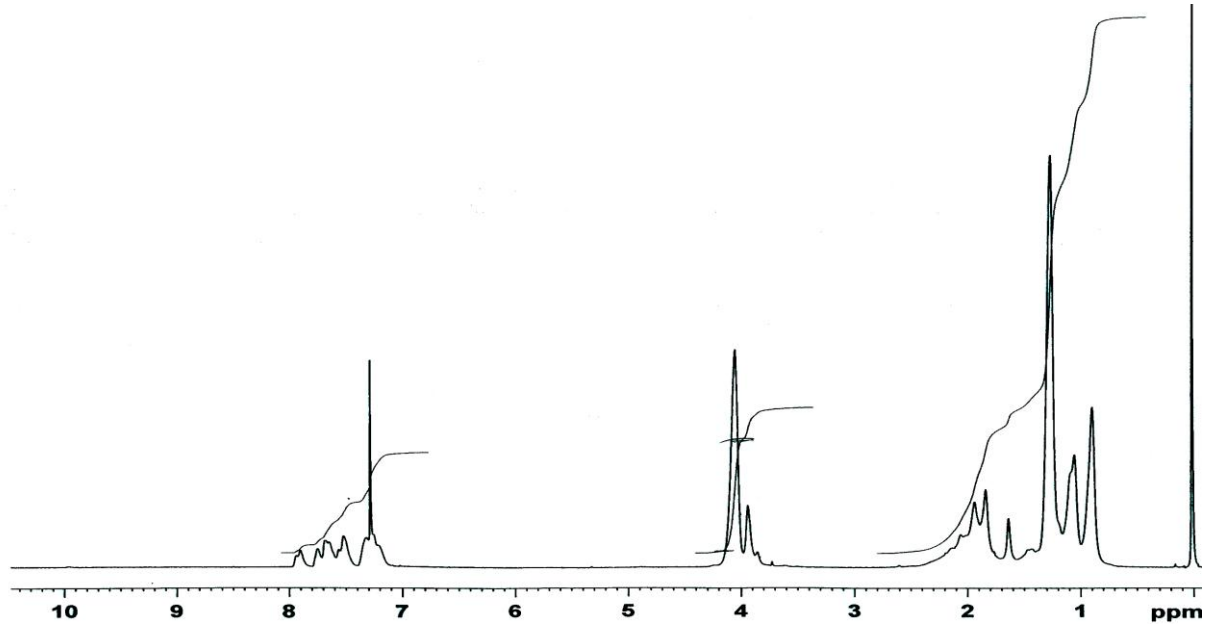
Şekil 3.11. Kopolimerlerin IR spektrumu

Tablo 3.11. Kopolimerlerin IR spektrumu değerlendirmesi

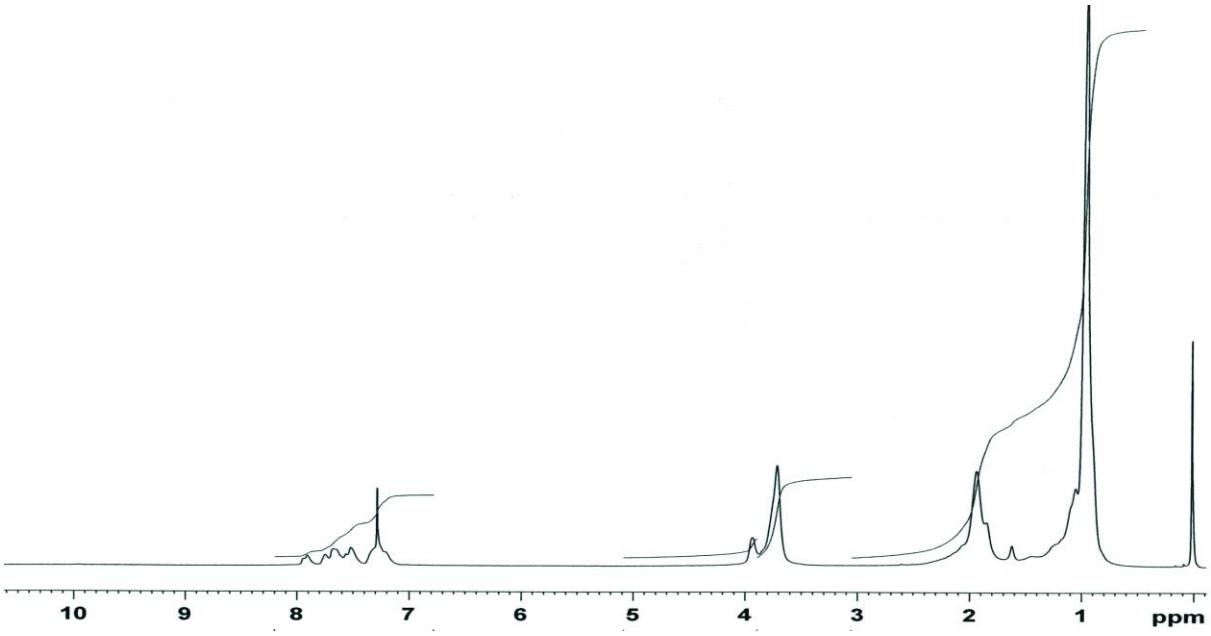
Dalga Sayısı (cm^{-1})	**Titreşim Türü**
3040 – 3010 ve 2990 – 2855	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1729 - 1727	-OC=O (ester karbonili)
1663	-C=O gerilme
1609	Aromatik C=C gerilmesi
1470-1448	Alifatik C-H eğilmesi
1143 - 1152	C-O asimetrik gerilme



Şekil 3.12. P(BFMMA -ko-MMA % 91)'in ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCI_3$-d_6)



Şekil 3.13. P(BFMMA -ko-EMA % 76)'nın ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCI_3$-d_6)



Şekil 3.14 P(BFMMA–ko-IBMA % 92)'nın ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCI_3$-d_6)

Tablo 3.12. Kopolimerlerin ^{1}H-NMR spektrumu değerlendirmesi

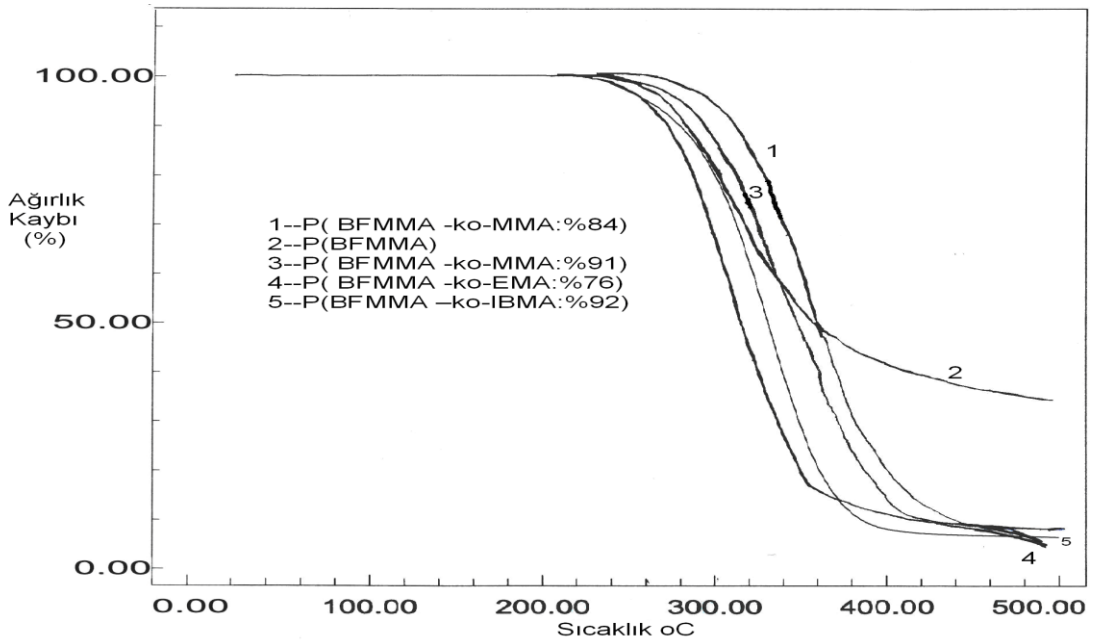
Polimer	**Kimyasal Kayma (ppm)**	**Sinyal Türü**
P(BFMMA-ko-MMA % 91)	7.9-7.2	Aromatik halka protonları
	3.9	OCH_3 – protonları
	3.6	MMA birimlerindeki –OCH_3 – protonları
	2.1 – 1.0	Ana zincirdeki –CH_2 ve -CH_3 protonları
P(BFMMA-ko-EMA % 76)	7.9-7.2	Aromatik halka protonları
	4.05	EMA birimlerindeki –OCH_2 – protonları
	3.9	OCH_3 – protonları
	2.13 – 0.9	Ana zincirdeki –CH_2 ve -CH_3 protonları
P(BFMMA-ko-IBMA % 92)	7.9-7.2	Aromatik halka protonları
	3,.9	OCH_3 – protonları
	3.7	IBMA birimlerindeki –OCH– protonları
	1.9- 1.05	Ana zincirdeki –CH_2 ve -CH_3 protonları

3.6. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

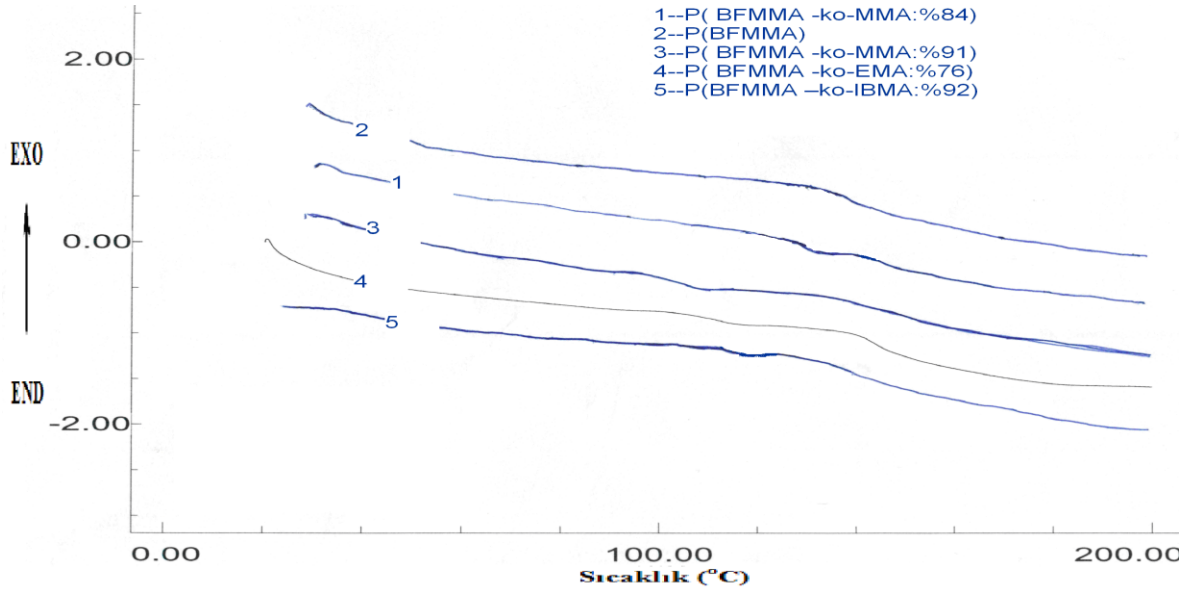
BFMMA'nın değişik ticari monomerlerle hazırlanan kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları DSC termogramlarından, termal bozunması da TGA ölçümlerinden belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri, 10°C/dk ısıtma hızıyla 500°C'ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Hazırlanan kopolimerlerin DSC ve TGA sonuçları Tablo 3.13.'da, eğrileri ise Şekil 3.15. ve 3.16.'da verildi.

Tablo 3.13. Homo ve kopolimerlerin DSC ve TGA verileri

Polimerler	**Tg(°C)**	**$T_{baş}$(°C)**	**T_{son}(°C)**	**T % 50 (°C)**	**350 °C'de % Ağırlık kaybı**	**500°C'deki % Artık**
P(BFMMA-ko-MMA%84)	128	260	450	379	26.26	18.32
P(BFMMA)	130	236	440	354	48.48	31.83
P(BFMMA-ko-MMA%91)	115	252	396	342	56.84	8.16
P(BFMMA-ko-EMA%76)	110	227	376	327	69.96	8.55
P(BFMMA-ko-IBMA%92)	107	224	394	330	72.15	6.76



Şekil 3.15. Homo ve kopolimerlerin TGA eğrileri (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)



Şekil 3.16 . Homo ve kopolimerlerin DSC eğrileri

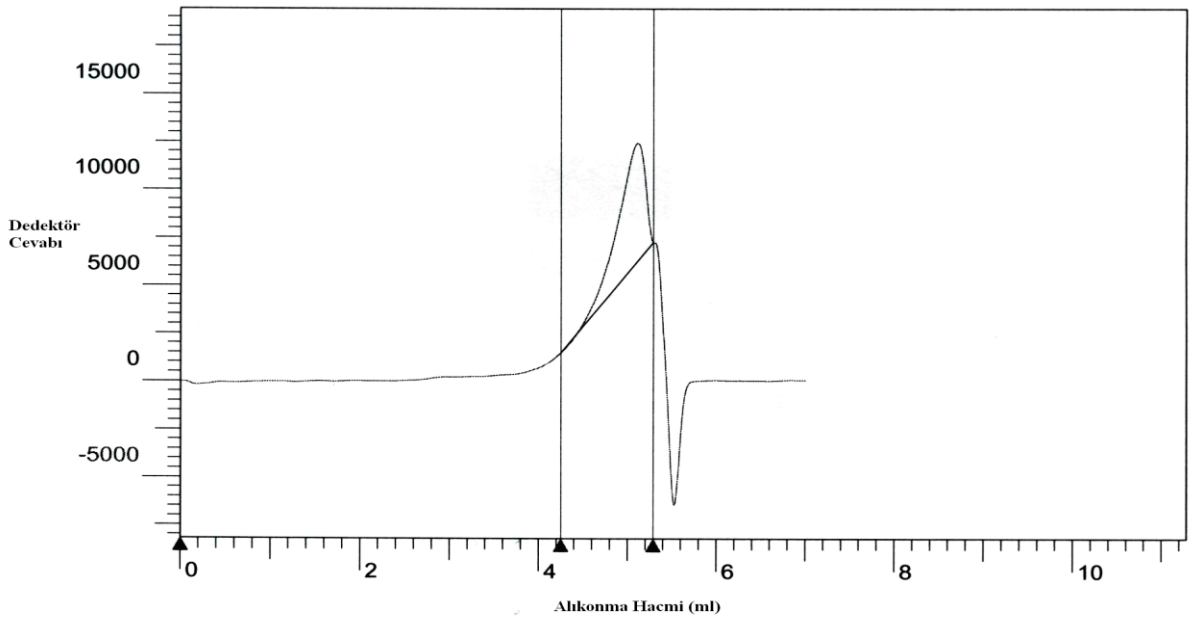
3.7. Polimerlerin GPC Ölçümleri

3.7.1. P(BFMMA), P(BFMMA-ko-MMA%91), P(BFMMA-ko-EMA%76) ve P(BFMMA -ko-IBMA%92) Homo ve Kopolimerlerinin GPC Ölçümleri

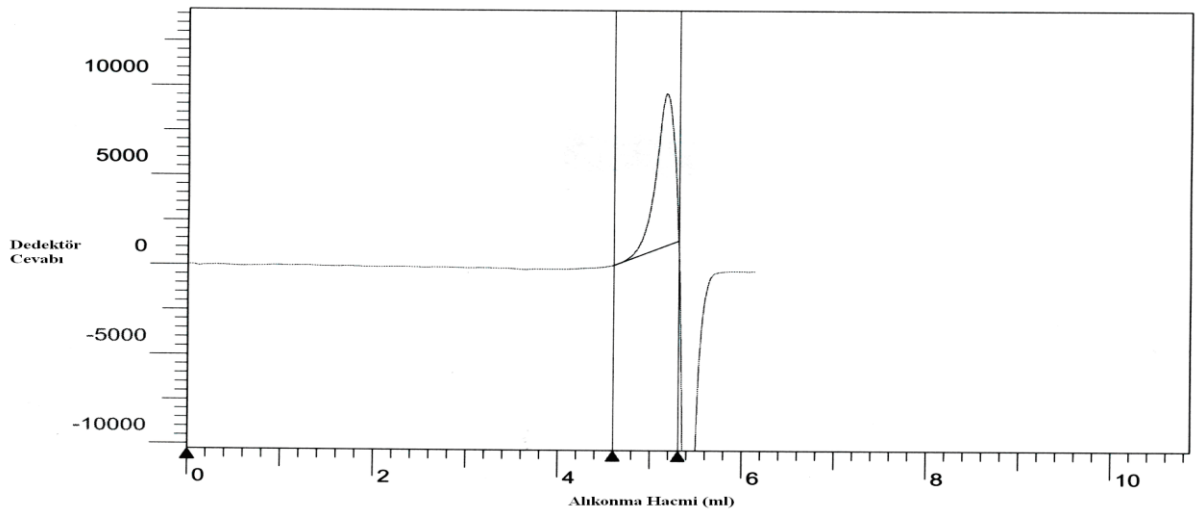
Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromotografisi (GPC) cihazı ile 25°C'de refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak 1mL/dk. çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da THF kullanıldı. BFMMA monomeri ile hazırlanan MMA ve EMA, kopolimerlerinin GPC ölçümleri Şekil 3.17-20 'de, verileri ise Tablo 3.14'de verildi.

Tablo 3.14. Homo ve kopolimerlerin GPC verileri

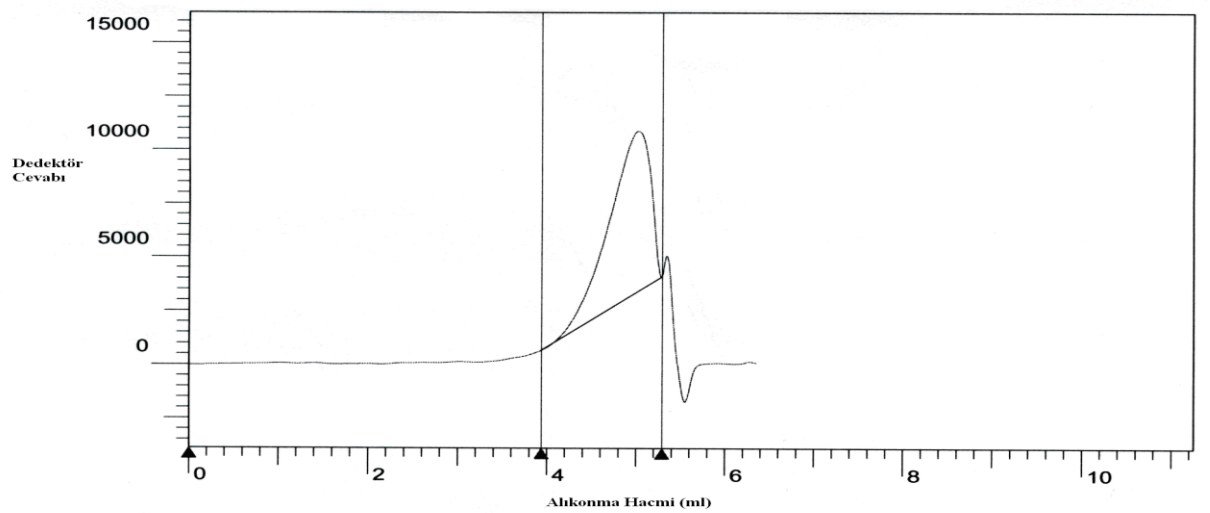
Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI
P(BFMMA)	9900	17018	35557	17018	1.73
P(BFMMA-ko-MMA %84)	6000	7450	10197	7450	1.24
P(BFMMA-ko-MMA %91)	14800	45369	173710	45369	3.07
P(BFMMA-ko-EMA %76)	26000	288640	334390	288640	1.10



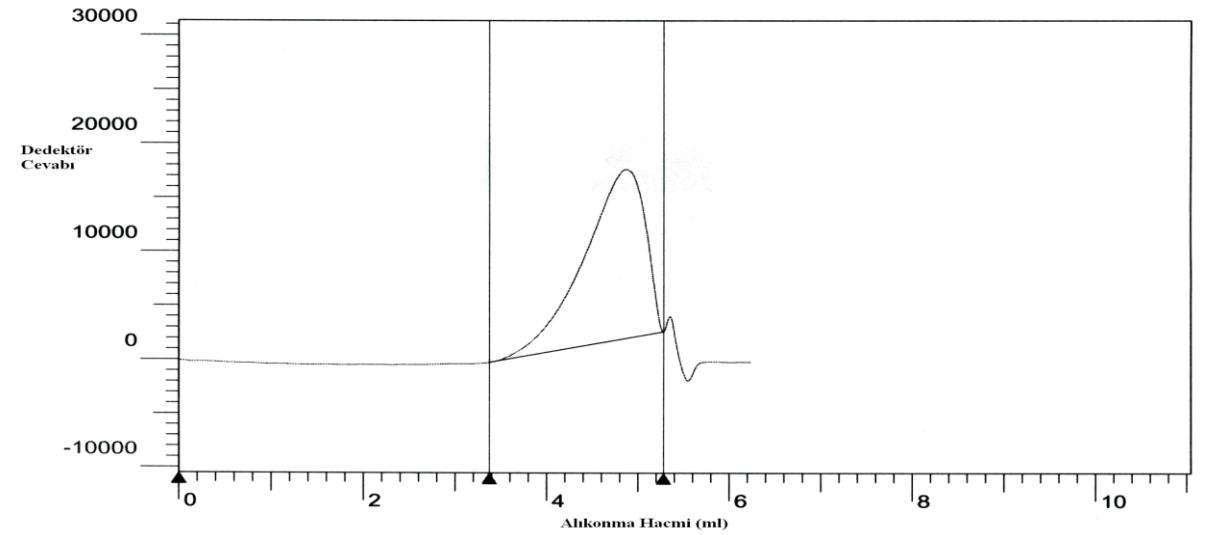
Şekil 3.17. Homo polimerlerin GPC ölçümü



Şekil 3.18. P(BFMMA-ko-MMA % 84) polimerlerin GPC ölçümü



Şekil 3.19. P(BFMMA-ko-MMA % 91) polimerlerin GPC ölçümü

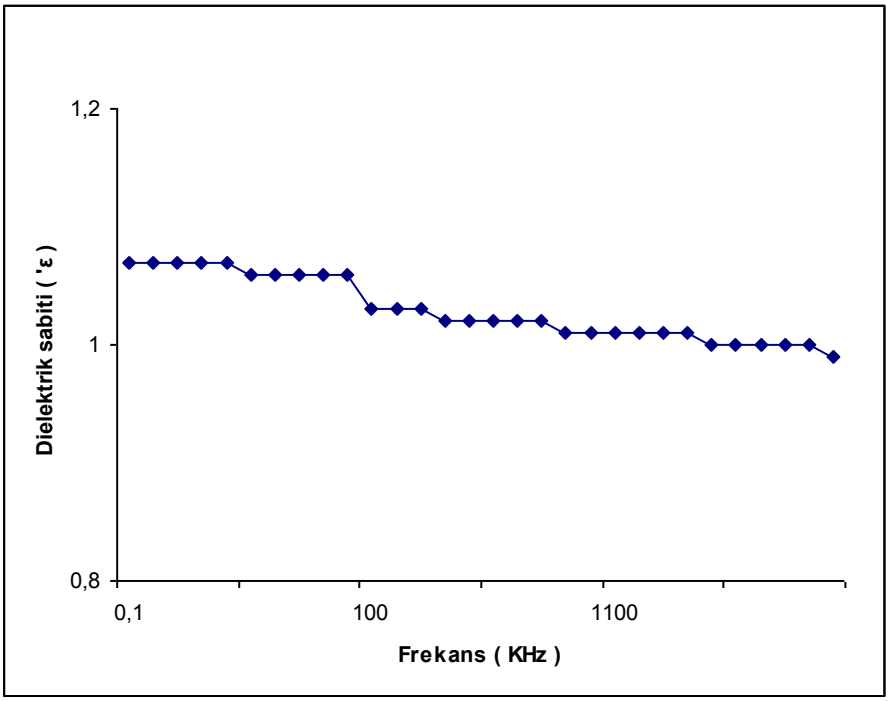


Şekil 3.20. P(BFMMA-ko-EMA % 76) polimerlerin GPC ölçümü

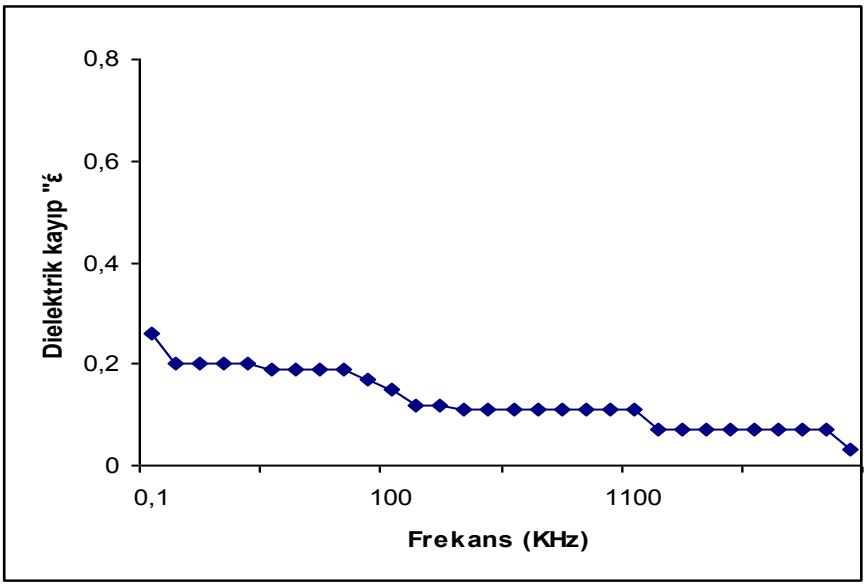
3.8. Homopolimer ve Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri

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

3.8.1. P(BFMMA)'ın Dielektrik Ölçümleri

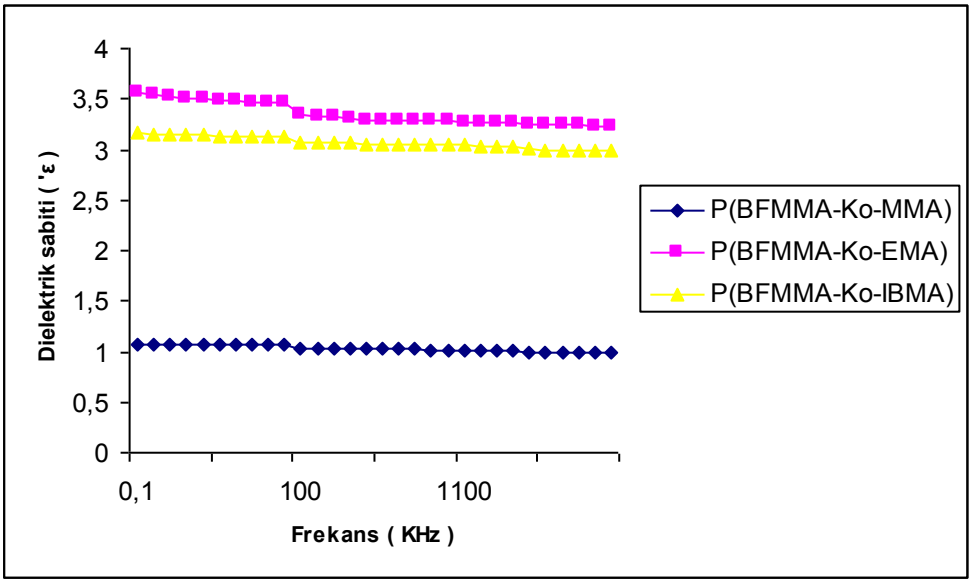


Şekil 3.21. Homopolimerin Dielektrik Sabitinin frekansla değişim grafiği

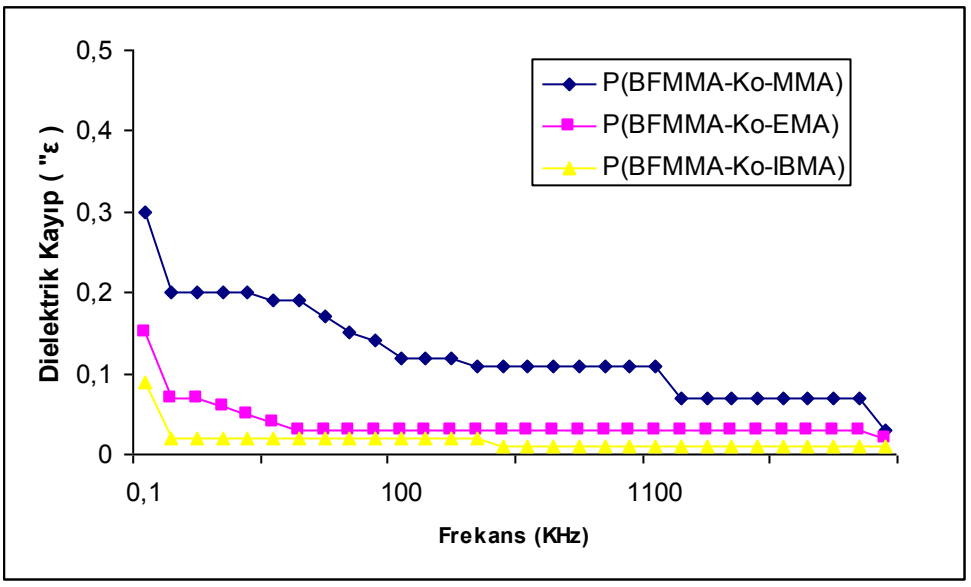


Şekil 3.22. Homopolimerin Dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği

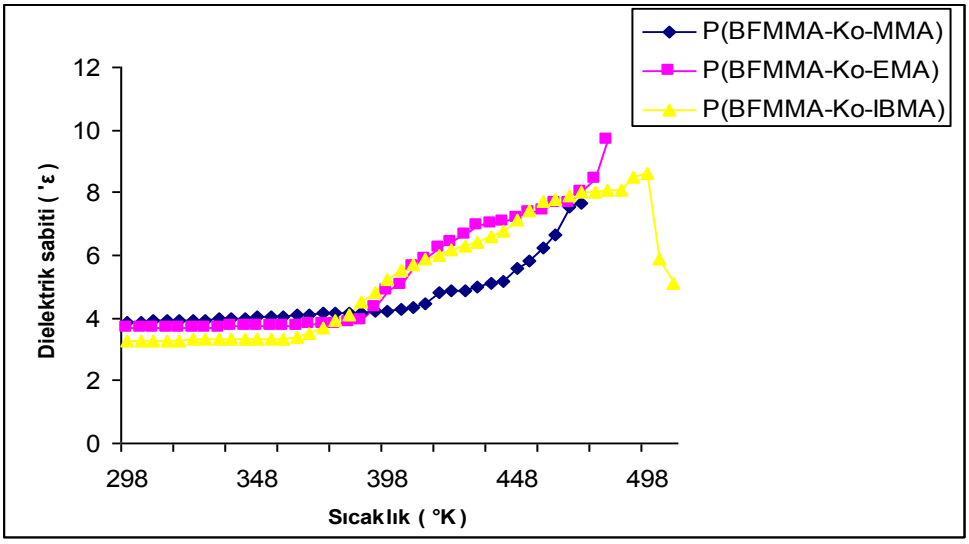
3.8.2. P(BFMMA-Ko-MMA), P(BFMMA-Ko-EMA) ve P(BFMMA-Ko-IBMA) Kopolimerlerin Dielektrik ölçümleri



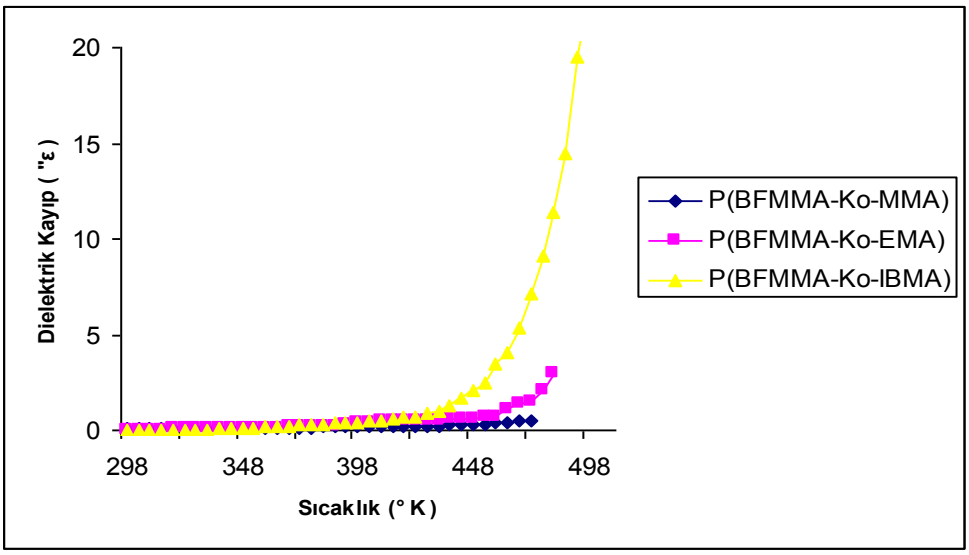
Şekil 3.23. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.24. Polimerlerin Dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği



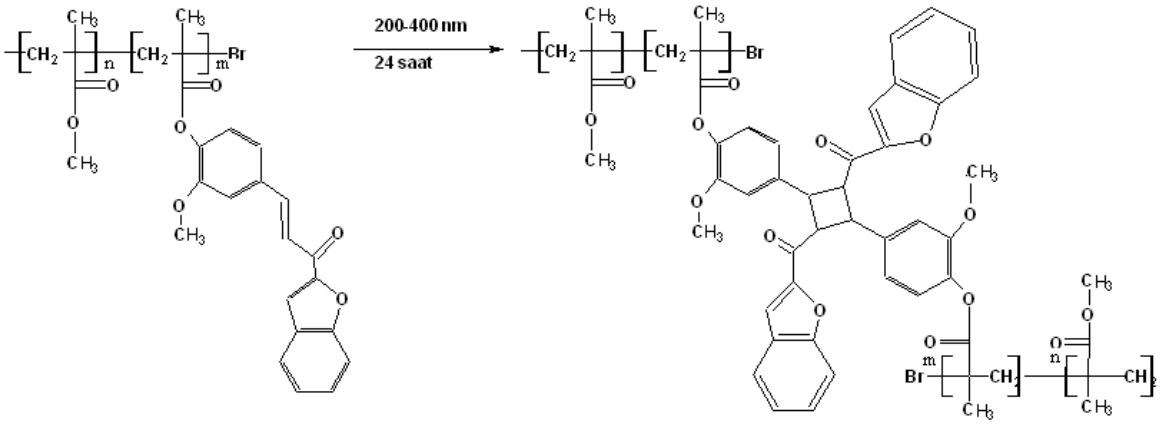
Şekil 3.25. Polimerlerin Dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişim grafiği



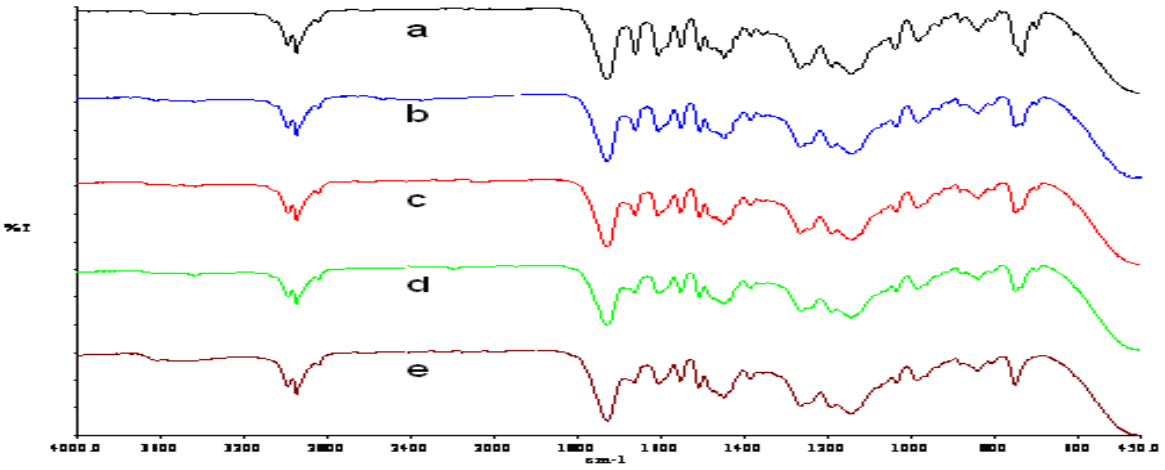
Şekil 3.26. Polimerlerin Dielektrik kaybının sıcaklık ile değişim grafiği

3.9. P[3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2-metilakrilat-ko-metilmetakrilat % 84]'ın Fotodimerleşmesi

Kalkon birimi içeren P(BFMMA-ko-MMA)'ı dimerleştirmek amacıyla polimerin sodyum klorür pencere üzerinde filmi hazırlanarak UV ışığı altında (200-400 nm) 24 saat bekletildi. Dimerleşen bileşiğin yapısı IR, ^{1}H-NMR ve GPC ile karakterize edildi. Dimerleşmenin oluşum reaksiyonu Şekil 3.27'de gösterilmiştir. IR spektrumu şekil.3.28., değerlendirmesi Tablo 3.15'de, GPC ölçümleri Şekil 3.29'de ve değerlendirmesi Tablo 3.16'de verilmiştir.



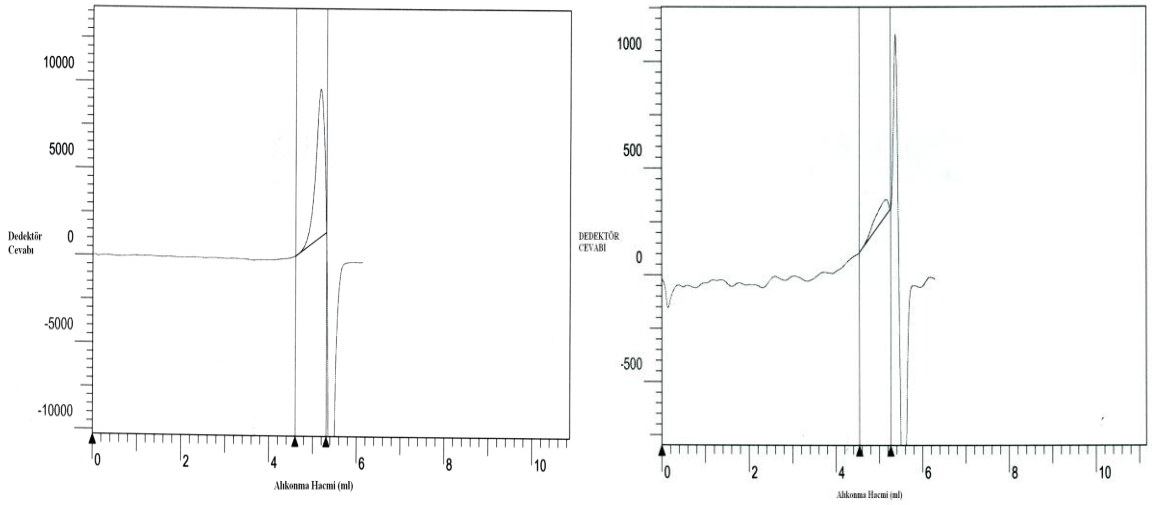
Şekil 3.27. P(BFMMA-ko-MMA % 84) 'ın fotodimerleşmesi reaksiyonu



Şekil 3.28. (a) P(BFMMA-ko-MMA%84), (b) 6 saat ışınlanan, (c) 12 saat ışınlanan, (d) 18 saat ışınlanan, (e) 24 saat ışınlanan polimer'in IR spektrumu

Tablo 3.15. P(BFMMA-ko-MMA%84), ve Dimerinin IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	**Titreşim Türü**
3087–3010 ve 2990–2855	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1731-1660	-OC=O (ester karbonili)
1615- 1570	aromatik C=C gerilmesi
1448-1361	alifatik C-H eğilmesi
1141	C-O asimetrik gerilme



Şekil 3.29. P(BFMMA-ko-MMA%84) ve Dimerinin GPC eğrisi

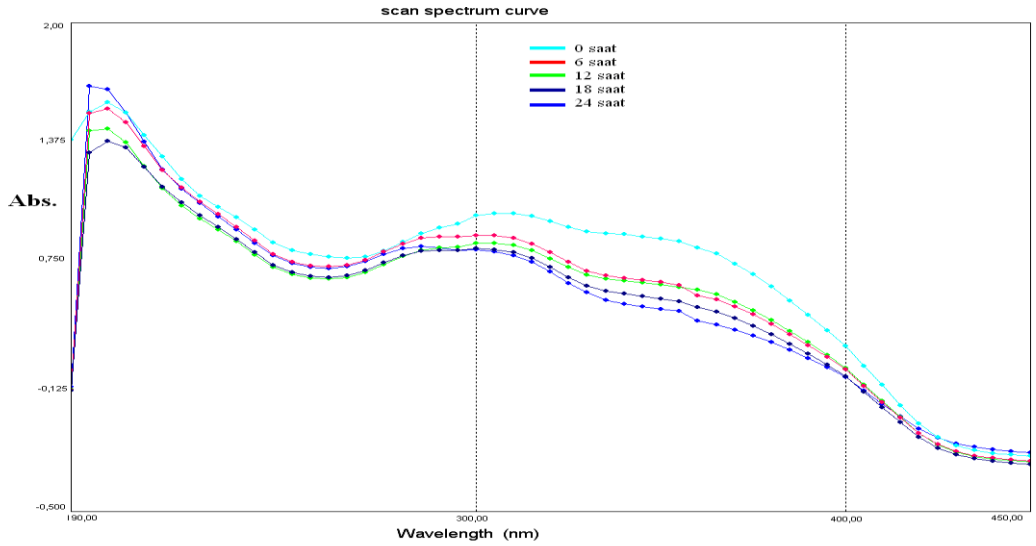
Tablo 3.16. P(BFMMA-ko-MMA%84) ve Dimerinin GPC eğrisi değerlendirmesi

Polimerler	**Mn**	**Mw**	**Mz**	**Mv**	**HI**
P(BFMMA-ko-MMA%84)	6000	7450	10197	7450	1.24
P(BFMMA-ko-MMA%84)(Işınlanmış)	10134	15172	23592	15172	1.49

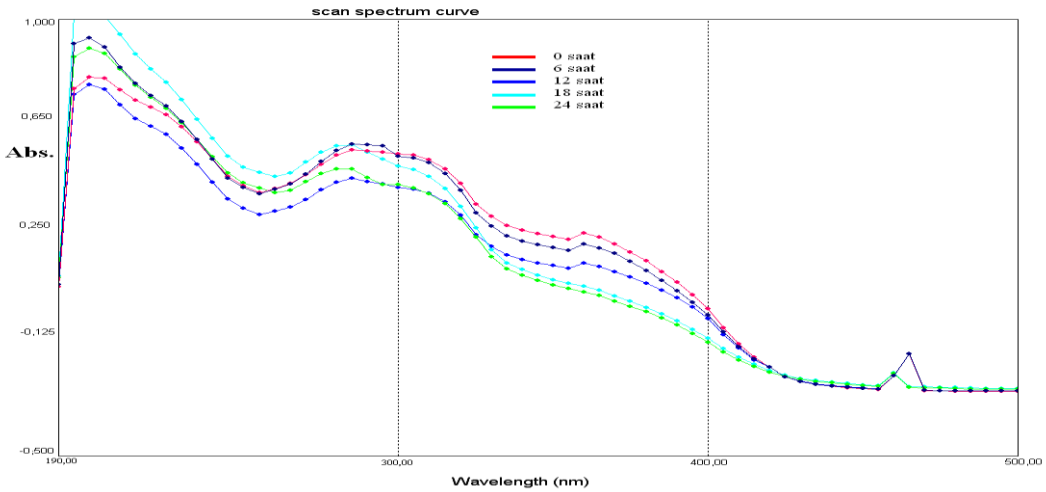
3.10. UV Ölçümleri

3.10.1. P(BFMMA-ko-MMA%91), P(BFMMA-ko-EMA % 76) ve P(BFMMA-ko-IBMA % 92) Kopolimerlerinin UV Ölçümleri

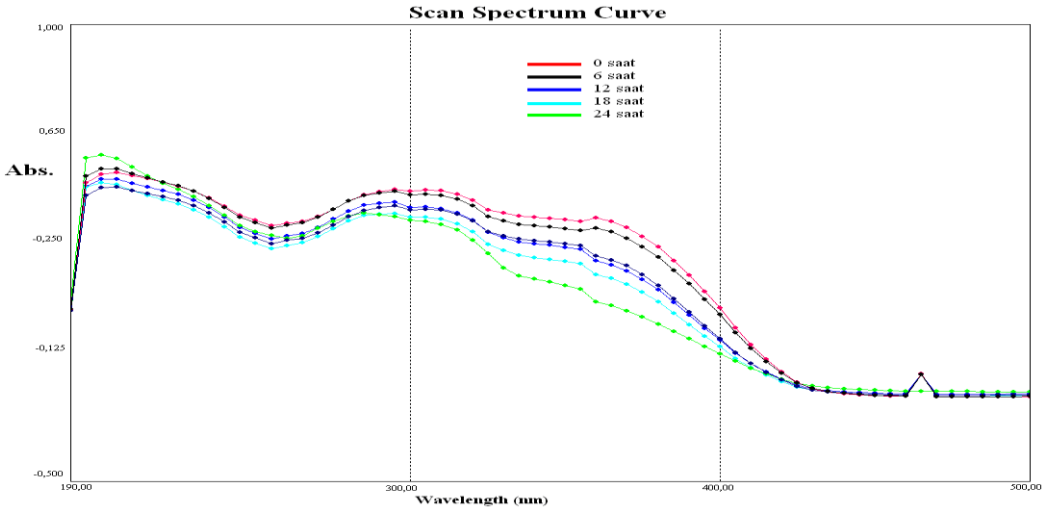
Polimerlerin NaCI pencere üzerine filmi hazırlanarak UV ışığı altında (200-400 nm) 6 saat aralık ile 24 saat bekletilerek UV ölçümleri yapıldı. Polimerlerin UV spektrumları Şekil 3.30-33'de verilmiştir.



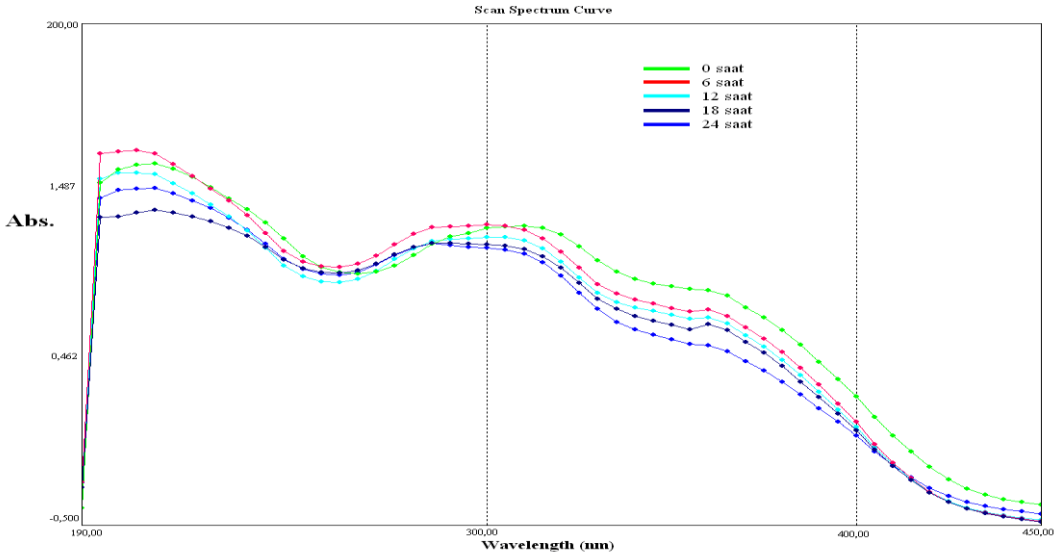
Şekil 3.30. P(BFMMA-ko-MMA % 91) UV ölçümü



Şekil 3.31. P(BFMMA-ko-EMA % 76) UV ölçümü



Şekil 3.32. P(BFMMA-ko-IBMA % 92) UV ölçümü

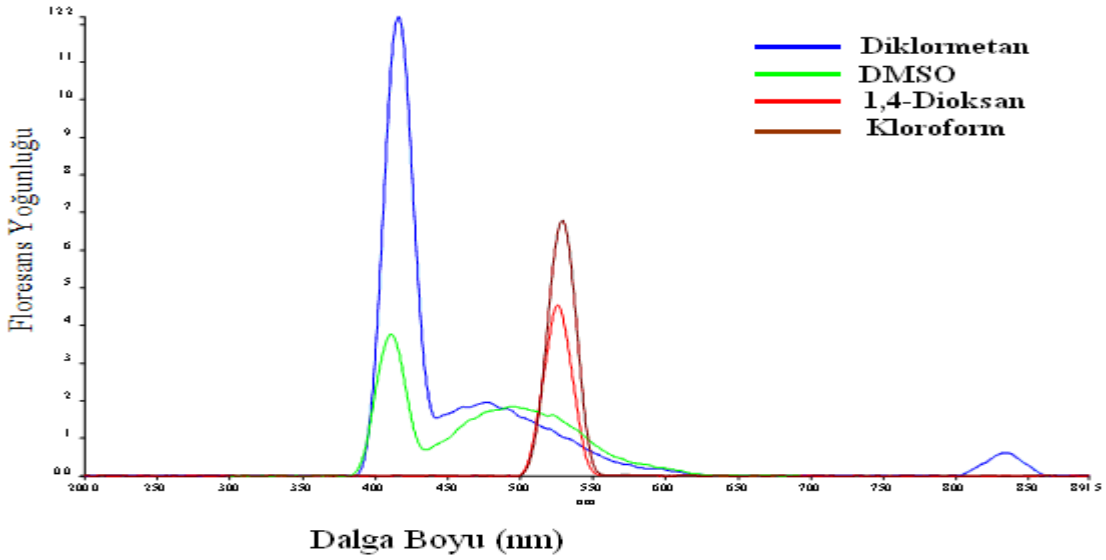


Şekil 3.33. P(BFMMA-ko-MMA % 84) UV ölçümü

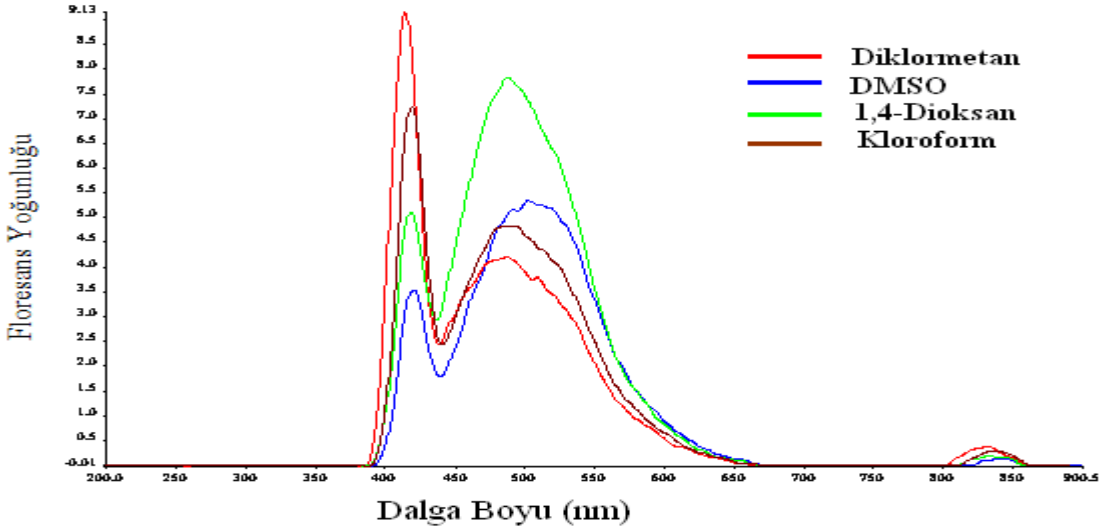
3.11. Floresans Ölçümleri

3.11.1. BFMMA İle Hazırlanan MMA, EMA ve IBMA Kopolimerlerinin Floresans Ölçümleri

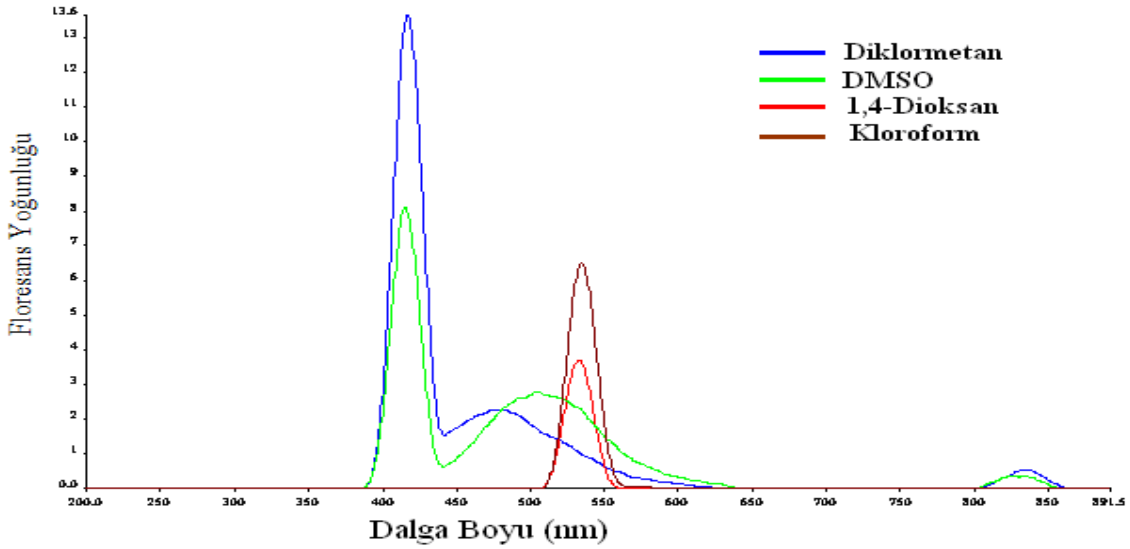
Polimerlerin farklı polariteye sahip çözücüler (diklormetan, DMSO, 1,4-dioksan, kloroform) içerisinde 1.10^{-6} mol/L konsantrasyonda çözeltileri hazırlanarak emisyon ölçümleri yapıldı. Polimerlerin floresans spektrumları Şekil 3.34-37'de emisyon değerleri ise Tablo 3.17.'de verildi.



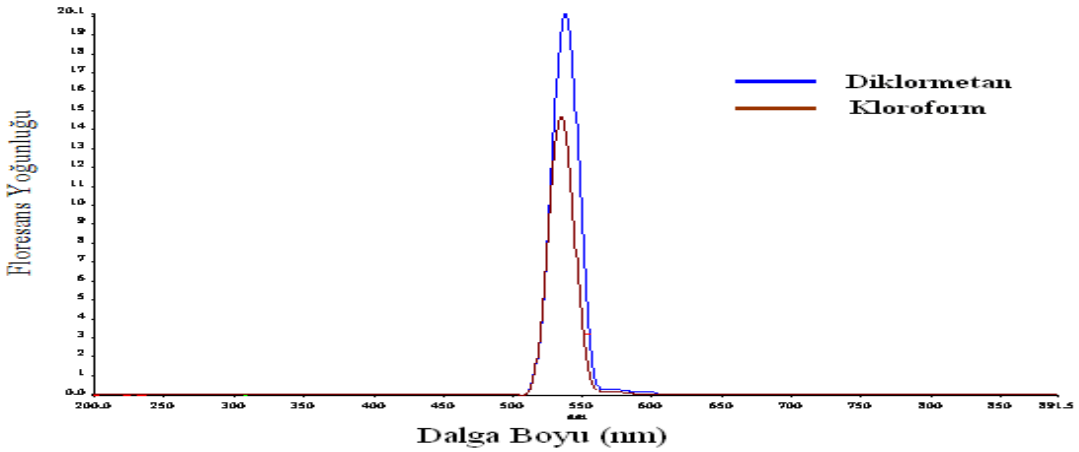
Şekil 3.34. P(BFMMA-ko-MMA % 91) polimerinin floresans spektrmu



Şekil 3.35. P(BFMMA-ko-MMA % 84) polimerinin floresans spektrmu



Şekil 3.36. P(BFMMA-ko-EMA % 76) polimerinin floresans spektrmu



Şekil 3.37. P(BFMMA-ko-IBMA % 92) polimerinin floresans spektrmu

Tablo 3.17. Polimerlerin Diklormetan(a), 1,4 Dioksan(b), DMSO(c), Kloroform(d)'deki emisyon değerleri

Polimerler	**$\lambda_{max.em.1}$ (nm)**				**$\lambda_{max.em.2}$ (nm)**			
	a	**b**	**c**	**d**	**a**	**b**	**c**	**d**
P(BFMMA-ko-MMA%91)	416	530	412	536	476	--	492	--
P(BFMMA-ko-MMA%84)	425	427	426	428	495	505	500	498
P(BFMMA-ko-EMA%76)	420	540	418	545	478	--	504	--
P(BFMMA-ko-IBMA%92)	544	--	--	548	--	--	--	--

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak (1-benzofuran-2-il)' in vanilin ile reaksiyonundan (1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)prop-2-en-1-on (BFHM) sentezlendi. Hazırlanan (BFHM)' nın IR spektrumunda (Şekil.3.1); 3250 cm^{-1}'de OH gerilmesi, 3100–3000 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilmesi, 1652cm^{-1}'de -C=O (keton karbonil), 1611-1580 cm^{-1} aromatik ve alifatik C=C gerilmesi en karakteristik bandlardır. ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.2); 9.8 ppm'de –OH, 8.25-6.87 ppm'de aromatik halka protonları 3.90 ppm'de -OCH_3 protonlarına aittir.

BFMMA monomerini sentezlemek için (1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil) prop-2-en-1-on'deki hidroksil grubu, bir mol metakriloilklorür bileşiği ile kontrollü olarak esterleştirildi. Ürün metanolde kristallendirildi. Hazırlanan monomerin IR spektrumunda (Şekil 3.3); 3087–3010 cm^{-1} ve 2956–2851 cm^{-1}' de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1737 cm^{-1} -OC=O (ester karbonili), -1660 cm^{-1} -OC=O (keton karbonili), 1637-1560 cm^{-1} aromatik ve alifatik C=C gerilmesi en karakteristik bandlardır. ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.4); 7.93-7.15 ppm' de aromatik halka protonları, 6.38-5.78 ppm'de CH_2 =C protonları, 3.90 ppm OCH_3 protonlarına aittir. ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.5.) 179.36 ppm'de -OC=O (keton karbonu), 165.0 ppm'de -OC=O (ester karbonu), 155.62-111.97 ppm'de aromatik karbonlar, 55.9 ppm'de OCH_3 karbonu, 18.28 ppm'de CH_3 karbonuna ait pikler gözlenmiştir.

BFMMA'ın homopolimerizasyonu serbest radikal polimerizasyonu ile gerçekleştirildi. P(BFMMA)' nın IR spektrumunda 3100–3000 cm^{-1} ve 2990–2850 cm^{-1} sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1752 cm^{-1} C=O ester karbonil gerilmesi 1661 cm^{-1} -OC=O keton karbonil gerilmesi, 1609 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi en karakteristik bandlardır.

BFMMA monomerinden kopolimerler hazırlamak amacıyla metilmetakrilat monomeri kullanıldı. Kopolimerizasyon Atom Radikal Polimerizasyon (ATRP) metoduyla gerşekleştirildi. P(BFMMA-ko-MMA%84)'ın IR spektrumu Şekil.3.8.'de gösterilmiştir. Kopolimer yapısında 1147 cm^{-1} civarlarındaki bantlar kalkondaki furan halkasındaki C-O gerilmesini gösterirken, 1731 cm^{-1} civarlarındaki bantlar da kopolimer bileşimindeki MMA birimindeki C=O grubunu göstermektedir. P(BFMMA-ko-MMA % 84)'ın ^{1}H-NMR

spektrumunda (Şekil 3.9) 3.61 ppm'de gözlenen yeni pik MMA'ın OCH_3 protonlarına aittir.

BFMMA monomerinden bir seri kopolimer hazırlamak amacıyla, metilmetakrilat, etilmetakrilat, izobutilmetakrilat monomerleri kullanıldı. Kopolimerizasyon serbest radikal polimerizasyon metoduyla gerçekleştirildi. P(BFMMA-ko-MMA%91), P(BFMMA-ko-EMA %76) ve P(BFMMA-ko-IBMA%92)'ın IR spektrumları Şekil.3.11.'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Kopolimer yapısında 1143-1152 cm^{-1} civarlarındaki bantlar kalkondaki furan halkasındaki C-O gerilmesini gösterirken, 1729-1727 cm^{-1} civarlarındaki bantlar da kopolimer bileşimindeki ester C=O grubunu göstermektedir. P(BFMMA-ko-MMA % 91)'ın ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.12) 3.6 ppm'deki sinyal MMA'ın OCH_3 protonlarına, P(BFMMA-ko-EMA%76)'ın ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.13) 4.05 ppm deki sinyal EMA'ın OCH_2 protonlarını ve P(BFMMA-ko-IBMA % 92)'ın ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.14) 3.7 ppm'deki sinyaller IBMA'ın OCH protonlarına aittir. Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içindedir [42].

BFMMA monomeriyle hazırlanan homopolimer ve kopolimerlerin termogramları Şekil 3.15'de gösterilmiştir. Homopolimerin P(BFMMA), Tg değeri 130 ^oC, kopolimerlerin Tg değerleri ise; P(BFMMA-ko-MMA % 84) için 128 ^oC, P(BFMMA-ko-MMA % 91) için 115 ^oC, P(BFMMA-ko-EMA % 76) için 110 ^oC, P(BFMMA-ko-IBMA % 92) için 107 ^oC olarak ölçüldü. MMA, EMA ve IBMA'nın homopolimere göre yumuşama sıcaklığının düşük olması kopolimere yansımaktadır.[42]

Polimerlerin ortalama molekül ağırlık dağılımlarının tayini, jel geçirgenlik kromotografisi (GPC) ile ölçüldü. Şekil.3.17'de gösterilen GPC eğrisinden P(BFMMA) homopolimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı 9900 g/mol polidispersite ise HI(Mw/Mn) = 1.73 olarak ölçüldü. Şekil.3.18'de gösterilen GPC eğrisinde P(BFMMA-ko-MMA % 84) kopolimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı 6000 g/mol polidispersite ise HI(Mw/Mn) = 1.24 olarak ölçüldü. Şekil.3.19.'da gösterilen GPC eğrisinde P(BFMMA-ko-MMA % 91) kopolimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı 14800 g/mol polidispersite ise HI(Mw/Mn) = 3.07 olarak ölçüldü. Şekil.3.20'de gösterilen GPC eğrisinde P(BFMMA-ko-EMA % 76) kopolimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı 26000 g/mol polidispersite ise HI(Mw/Mn)=1.10 olarak ölçüldü.

Bu çalışmada, polimerler önce 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirilerek altın kondaktörler yardımıyla kapasitans değerleri (Cp), dielektrik faktörü (DF) gibi parametreler; ölçüldü. Polimerinin dielektrik sabitlerinin artan frekansla azaldığı

görüldü. Dielektrik sabiti değerinin azalması 1 kHz'den 2 MHz'e yaklaşık % 5'tir. Bu eğilim birkaç çalışmada da rapor edilmiştir [43,44]. Polimerlerin kapasitans değerlerinin artan frekansla önce arttığı, bir maksimumdan geçtikten sonra azalmaya başladığı ve yüksek frekanslarda sabitlendiği görüldü. Buda ara yüzeylerin polarlanabilirliğinin bir göstergesidir. Polimerlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerinin artan frekansla azaldığı ve bir noktadan sonra değişmediği görüldü. (Şekil 3.21-3.24).

Camsı geçiş sıcaklığının altında hareketsiz ve donuk olan polimer moleküllerinde polimer zincirlerinin bir kapasitör olarak hareket etmesi için alternatif alanda polarlaşma olur. Camsı geçiş sıcaklığında polimerlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklıkla birlikte hızla arttığı görüldü. Buna göre sıcaklıkla polimer moleküllerindeki segmentlerde polarlaşmanını bir sonuçu olduğu söylenebilir (Şekil 3.25,26).

BFMMA'nın, MMA ile hazırlanan kopolimerinin UV ışığı altında ışınlandırılarak fotodimerleşmesi reaksiyonu (Şekil 3.27.)'de ve çalışıldı. 6 saat aralıklar ile ışınlanan polimerin IR spektrumu şekil 3.28.'de gösterildi. IR spektrumunda 1660 cm^{-1} C=C bölgesinde azalma 1731 cm^{-1} ester karbonilinde kayma gözlendi. GPC ölçümü şekil 3.29'da gösterilmiş ve değerlendirmesi Tablo3.16.'da verilmiştir. GPC ölçümlerinde molekül ağırlığının 6000 g/mol'den 10134 g/mol'e çıktığı gözlenmiştir. Buradan da (BFMMA-ko-MMA) kopolimerinin fotodimerleştiğini bu sonuçlarına göre söyleyebiliriz [45].

BFMMA'nın, MMA, EMA ve IBMA ile hazırlanan kopolimerlerin UV ışını altında 24 saat ışınlandırılarak 6 saat aralıklar ile çekilen UV spektrumları Şekil 3.30-33'de verildi. 360-370 nm aralığındaki pik şiddetinde görülen azalma fotodimerleşmenin önemli kanıtıdır. [46].

BFMMA'nın, MMA, EMA, ve IBMA ile hazırlanan kopolimerlerin 1,4 dioksan, diklormetan, dimetilsülfoksit ve kloroform gibi farklı polariteye sahip çözücülerdeki spektrumları Şekil 3.34-3.37'de gösterildi. Floresans davranışları incelediğimde bileşiklerin polar olması nedeniyle polar çözücülerde çözücünün polaritesinin artmasıyla daha düşük dalga boyuna kaydığı, aynı zamanda bileşikte konjügasyon arttıkça artan polariteyle emisyon dalga boylarının daha yüksek dalga boylarına kaydığı (kırmızıya kayma) görüldü [47].

5. KAYNAKLAR

[1] URL, 2008,http://yararlibilgiler.blogder.com/polimer.

[2] J.W. Jeong, Y. Kwon, Y.S. Han, L.S. Park, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 443 (2005) 59.

[3] L.Z. Zhang, Y. Li, Z.X. Liang, Q.S. Yu, Z.G. Cai, React. Funct. Polym. 40 (1999) 255.

[4] K. Mizoguchi, E. Hasegawa, Polym. Adv. Technol. 7 (1996) 471.

[5] D.M. Song, K.H. Jung, J.H. Moon, D.M. Shin, Opt. Mater. 21 (2002) 667.

[6] N.S. Allen, L. Khan, M. Edge, M. Billings, J. Vercs, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 116 (1998) 235.

[7] S.R. Trenor, A.R. Shultz, B.J. Love, T.E. Long, Chem. Rev. 104 (2004) 3059.

[8] Muthusamy Tamilvanan,1 Arumugam Pandurangan,1,2∗ Boreddy SR Reddy3 and Kathavarayan Subramanian1 Synthesis, characterization and properties of photoresponsive polymers comprising photocrosslinkable pendant chalcone moieties *Polymer International Polym Int* 56:104–111 (2007)

[9] R. Santhi a, K. Victor Babu b, A. Penlidis c, S. Nanjundan a, Studies on copolymers of 3-methacryloyloxystyryl-40- methylphenyl ketone and methyl methacrylate Reactive & Functional Polymers 66 (2006) 1215–1226

[10] P.M. Sivakumar, Geetha Iyer, Lavanya Natesan, Mukesh Doble∗. 3_-Hydroxy-4-methoxychalcone as a potential antibacterial coating on polymeric biomaterials Applied Surface Science 256 (2010) 6018–6024

[11] P. Selvam, S. Nanjundan * Synthesis and characterization of new photoresponsive acrylamide polymers having pendant chalcone moieties. Reactive & Functional Polymers 62 (2005) 179–193

[12] Dong Hoon Choi *, Sang Joon Oh. Photochemical reactions of a dimethacrylate compound containing a chalcone moiety in the main chain. European Polymer Journal 38 (2002) 1559–1564

[13] Byung Hoo Lee, Jae Hong Kim, Min Joo Cho, Seung Hwan Lee, Dong Hoon Choi* Photochromic behavior of spiropyran in the photoreactive polymer containing chalcone moieties. Dyes and Pigments 61 (2004) 235–242

[14] Zhicheng Xu, Guan Bai, Chuan Dong∗ Spectral and photophysical properties of intramolecular charge transfer fluorescence probe: 4_-Dimethylamino-2,5-dihydroxychalcone. Spectrochimica Acta Part A 62 (2005) 987–990

[15] Sung-Hoon Kima,*, Chi-Hee Ahna, Sam-Rok Keumb, Kwangnak Kohc. Synthesis and properties of spiroxazine polymer having photocrosslinkable chalcone moiety. Dyes and Pigments 65 (2005) 179e182

[16] Ahmed Rehab*, Nehal Salahuddin Photocrosslinked polymers based on pendant extended chalcone as photoreactive moieties. Polymer 40 (1999) 2197

[17] Deligoz H, Yalcinyuva T, Ozgumus S, Yildirim S. J Appl Polym Sci2006; 100:810e8.

[18] Chung CL, Yang CP, Hsiao SH. J Polym Sci Part A Polym Chem 2006;44:3092e102.

[19] Sroog CE. Prog Polym Sci 1991;16:561e694.

[20] Saçak M., Polimer Kimyası 2002, Gazi Kitapevi , Ankara, 525 s.

[21] URL, 2008,www.gonulcelen.net/polimer-maddelerin-özellikleri-yazisi-37300.

[22] Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1992, Organik Kimya, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1.Baskı, Ankara, 1170 s.

[23] Matyjaszewskı, K., and XIA, J., 2001. Atom Transfer Radical Polimeryzation. Chem. Rev., 101: 2921-2930.

[24] Matyjaszewski, K., 1998. Controlled Radical Polymerization, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC. 685s.

[25] Matyjaszewskı, K., Shıpp, A.D. and WANG, J., 1998. Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization. Macromolecules, 31: 8005-8011.

[26] Matyjaszewki, K., 1998, Ed. Controlled radical polymerization. Washington, DC: American Chemical Society.

[27] Patent, T.E., Matyjaszewski, K., oct. 1999, Copper (I) - catalyzed atom transfer radical polymerization accounts chem. Res. 32 (10): 895-903

[28] Wang, J.S., Matyjaszewskı, K., May . 24 1995 ,Controlled Lıvıng Radıcal Polymerızatıon - Atom-Transfer Radıcal Polymerızatıon ın The Presence of Transıtıon-Metal Complexes,J. Am. Chem. Soc. ,117 (20): 5614-5615.

[29] Patten, T. E . , Xia, J .H . , Abernathy, T., et al., May. 10 1996, Polymers with very low polydispersities from atom transfer radical polymerization,Scıence, 272 (5263): 866-868

[30] Chiefari, J. ,Chong,Y.K., Ercole, F.,et al.,Aug. 11 1998 , Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The Raft process,Macromolecules ,31 (16): 5559-5562.

[31] Kato, M., Kamıgaıto, M., Sawamoto, M., et al., Feb. 27, 1995, Polymerızatıon of Methyl-Methacrylate wıth The Carbon-Tetrachloride Dıchlorotrıs (Trıphenylphosphıne) Ruthenıum (II) Methylalumınum Bıs (2, 6–Dı–Tert – Butylphenoxıde) Inıtıatıng System - Possıbılıty of Lıvıng Radıcal Polymerızatıon, Macromolecules ,28 (5): 1721-1723.

[32] Matyjaszewki, K., Ed. Cationic polymerizations:mechanisms.synthesis and application.New York:Marcel Dekker.

[33] Hisieh, H.L.,Quirk, R.P., Anionic polymerization :principles and practical applications. New York:Marcel Dekker.

[34] Coca, S., Matyjaszewski, K., May. 5 1997,Block copolymers by transformation of "living" carbocationic into "living" radical polymerization,Macromolecules ,30 (9): 2808-2810 .

[35] Nakagawa ,Y., Miller, P.J., Matyjaszewski ,K., Oct .1998,Development of novel attachable initiators for atom transfer radical polymerization . Synthesis of block and graft copolymers from poly(dimethylsiloxane) macroinitiators.,Polymer, 39 (21): 5163-5170 .

[36] Fukuda, T.,Goto, A.,1997,Gel Permeation Chromatographic Determination of Activation Rate Constant in Nitroxide- Controlled Free Radical Polymerization, 2. Analysis ıf Evolution of Polidispersities, Macromol. Rapid.Comm.18(8),683-688.

[37] Matyjaszewski, K.,Davis, K.,Patent, T.E., et all.,1997,Observation and Analysis of a Slow Termination Process in the Atom Transfer Radical Polymerization of Stirene, Tetrahedron, 53(45),15321-15329.

[38] Matyjaszewski, K.Oct. 1998, Transformation of " Living" Carbocationic and Other Polymerizations to Controlled "Living" Radical Polymerization, Macromol.Symp., 132,85-101.

[39] Coşkun M.F., 2007Atom Transfer Radikal Polimerizasyon metoduyla Amfifilik karakterde polimer sentezi ve karakterizasyonu, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.

[40] İyibakanlar, G. ve Oktay A., 2007, Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, 3, 1, 11-19.–2207.

[41] Coşkun D., 2008., Benzofuran sübstitüe α,β-doymamış ketonlar ve türevlerinin sentezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.

[42] Bezgin F. Kumarin içerikli polimerlerin sentezi spektroskopik ve dielektrik özellikleri 2011.

[43] K.P. Singh, P.N. Gupta, 1998. *Eur. Polym*. J. 34, 1023–1029.

[44] V. Rao, P.V. Ashokan, M.H. Shridhar, 2000. Mater. Sci. Eng.A281,213–220.

[45] Selvam P.,Victor Babu K.,Penlidis A., Nanjundan S. Studies on photocrosslinkable copolymers of 4-methacryloyloxyphenly-3,4-dimethoxystyryl ketone and methylmethacrylate (2005).831-841.

[46] Balaji R., Grande D., Nanjundan S. Photoresponsive polymers having pendant chloricinnamayl moieties: synthesis, reactivity ratios and photochemical properties. 2003.

[47] Ünal M. Bazı Benzimidazol Türevlerinin florimetrik özelliklerinin incelenmesi, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

19.11.1987 tarihinde Elazığ İline bağlı Palu ilçesinde doğdum. İlk ve ortaöğrenimimi Elazığ' da tamamladım. 2005 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladım. 2009 yılında mezun oldum ve aynı yıl içinde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde tezli yüksek lisans programına başladım.

Adem ŞENTÜRK