

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BARBİTURİK ASİT HALKASI İÇEREN METAKRİLAT
POLİMERLERİN SENTEZİ VE ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI**

Gülben TORGUT

Tez Yöneticisi
Yrd. Doç. İdris ÇAKMAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2009

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın her aşamasında bana yol gösteren, destek ve ilgisini esirgemeyen değerli danışman hocam Yrd. Doç.Dr. İdris ÇAKMAK'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın planlanmasında ve yürütülmesinde bana çok yardımcı, derin bilgi birikiminden faydalandığım, bilim adamı kimliği ve kişiliği ile örnek aldığım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında benden yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Adnan KURT, Arş. Gör. Fatih COŞKUN ve Arş. Gör. Demet COŞKUN'a ayrıca laboratuarda birlikte çalıştığım arkadaşlarım Pınar SEVEN, Serzen EMİROĞLU ve Nursel AYAZ'a çok teşekkür ederim.

Beni büyük fedakârlıklarla büyütüp bu günlere getiren aileme her türlü destekleri için teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER.....	I
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	IV
TABLoların LİSTESİ.....	VII
KISALTMALAR.....	VIII
ÖZET.....	IX
ABSTRACT.....	X
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Polimerlerin Sınıflandırılması.....	1
1.2. Polimerizasyon Prosesleri.....	2
1.2.1. Kütle veya Blok Polimerizasyonu.....	2
1.2.2. Çözelti Polimerizasyonu.....	2
1.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu.....	2
1.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu.....	3
1.3. Polimerleşme Reaksiyonları.....	3
1.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	3
1.3.2. Katılma Polimerizasyonu.....	3
1.3.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	3
1.3.4. İyonik Polimerizasyon	4
1.3.4.1. Katyonik Polimerizasyon	4
1.3.4.2. Anyonik Polimerizasyon.....	4
1.4. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	5
1.4.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre(DSC).....	5
1.4.2. Termogravimetrik Metod(TG).....	5
1.4.3. Diferansiyel Termal Analiz(DTA).....	6
1.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi(GPC).....	6

1.6. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri.....	6
1.7. Adsorpsiyon Teorisi.....	7
1.7.1. Fiziksel Adsorpsiyon	7
1.7.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	7
1.7.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	7
1.8. Barbiturik Asit Halkası İçeren Polimerler Üzerinde Yapılan Karakterizasyon İşlemleri Hakkında Literatür Bilgisi.....	9
2. MATERYAL VE METOT	
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	11
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	11
2.3. Dietoksikarbonil Metilmetakrilat Monomerinin Sentezlenmesi.....	12
2.3.1. Dietoksikarbonil Metilmetakrilat Monomerinin Homopolimerizasyonu.....	12
2.3.2. Stiren ile Dietoksikarbonil Metilmetakrilat Kopolimerinin Sentezi.....	13
2.3.3. Dietoksikarbonil Metilmetakrilat 0,03-ko-Stiren Kopolimerinin Üre ile Modifikasyonu.....	13
2.3.4. Polistirenin Sentezi.....	14
2.4. GPC Ölçümleri.....	14
2.5. Polimerlerin Adsorpsiyon Çalışmaları.....	14
2.6. Polimerlerin Termal Ölçümleri.....	15
2.7. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Ölçülmesi.....	16
3. SONUÇLAR.....	18
3.1. Dietoksikarbonil Metilmetakrilat Monomerinin Karakterizasyonu.....	18
3.2. Poli(DEKMMA)'nın Karakterizasyonu.....	19
3.3. Poli(St-ko-DEKMMA)'nın Karakterizasyonu.....	19
3.4. Stiren ile Barbiturik Halka İçerikli Metakrilat Kopolimerinin Karakterizasyonu.....	22
3.5. Stiren ile Hazırlanmış Dietoksikarbonil Metilmetakrilat Kopolimerlerin Boya Tutma Özelliği.....	25
3.6. Stiren ile Barbiturik Asit Halkası İçeren Kopolimerlerin Boya Tutma Özelliği.....	27

3.7. Stiren ile Hazırlanmış Dietoksikarbonil Metilmetakrilat ve Barbiturik Asit Halkası İçeren Kopolimerlerin Farklı Sıcaklıklarda Boya Tutma Özelliği.....	28
3.8. Adsorpsiyon Kinetiği.....	28
3.9. Stiren ile Hazırlanmış Dietoksikarbonil Metilmetrilat İçerikli Polimerlerin Dielektrik Özellikleri.....	42
3.10. Stiren ile Barbiturik Asit Halkası İçeren Polimerlerin Dielektrik Özellikleri.....	43
3.11. Stiren ile Hazırlanmış Dietoksikarbonil Metilmetakrilat Polimerlerin Limit Viskozite Sayısının Hesaplanması.....	52
3.12. Stiren ile Barbiturik Asit Halka İçeren Polimerin Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması..	53
3.13. Sentezlenen Polimerlerin Termal Özellikleri	54
3.14. Sentezlenen Dietoksikarbonil Metilmetakrilat Polimerlerin Molekül Ağırlığı Tayini.....	58
4. TARTIŞMA.....	61
KAYNAKLAR.....	65

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Dietoksikarbonil Metilmetakrilat monomerinin sentezi.....	12
Şekil 2.2. Poli (Dietoksikarbonil Metilmetakrilat)'ın reaksiyon şeması.....	12
Şekil 2.3. Stiren ile Dietoksikarbonil Metilmetakrilat kopolimerinin reaksiyon şeması.....	13
Şekil 2.4. Stiren ile barbiturik asit halkası içerikli metakrilat kopolimerinin sentezi.....	13
Şekil 3.1. DEKMA monomerinin IR spektrumu.....	18
Şekil 3.2. Poli(DEKMA)'nın karakterizasyonu.....	19
Şekil 3.3. Poli(St-ko-DEKMA) a) 0,97:0,03, b) 0,95:0,05, c) 0,90:0,10 IR spektrumları.....	20
Şekil 3.4. Poli(St-ko-DEKMA0,03)'ün ¹ H NMR spektrumu.....	21
Şekil 3.5. Poli(St-ko-DEKMA0,05)'in ¹ H NMR spektrumu.....	22
Şekil 3.6. Poli(St-ko-DEKMA0,10)'un ¹ H NMR spektrumu.....	22
Şekil 3.7. Poli(St-ko-BAMA0,03)'ün IR spektrumu.....	23
Şekil 3.8. Poli(St-ko-BAMA0,05)'in IR spektrumu.....	23
Şekil 3.9. Poli(St-ko-BAMA0,10)'un IR spektrumu.....	24
Şekil 3.10. Poli(St-ko-BAMA0,05)'in ¹ H NMR spektrumu.....	25
Şekil 3.11. Poli(St-ko-DEKMA0,03), poli(St-ko-DEKMA0,05) ve poli(St-ko- DEKMA0,10)'un alizarin sarısı tutma miktarının zamanla değişimi.....	26
Şekil 3.12. Poli(St-ko-DEKMA0,03), poli(St-ko-DEKMA0,05) ve poli(St-ko- DEKMA0,10)'un brom kresol yeşili tutma miktarının zamanla değişimi.....	26
Şekil 3.13. Poli(St-ko-BAMA0,03), poli(St-ko-BAMA0,05) ve poli(St-ko-BAMA0,10)'un alizarin sarısı tutma miktarının zamanla değişimi.....	27
Şekil 3.14. Poli(St-ko-BAMA0,03), poli(St-ko-BAMA0,05) ve poli(St-ko-BAMA0,10)'un brom kresol yeşili tutma miktarının zamanla değişimi.....	27
Şekil 3.15. Poli(St-ko-DEKMA0,03)'ün alizarin sarısı ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği.....	29
Şekil 3.16. Poli(St-ko-DEKMA0,03)'ün brom kresol yeşili ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği.....	30
Şekil 3.17. Poli(St-ko-DEKMA0,05)'in alizarin sarısı ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği.....	31
Şekil 3.18. Poli(St-ko-DEKMA0,05)'in brom kresol yeşili ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği.....	32
Şekil 3.19. Poli(St-ko-DEKMA0,10)'un alizarin sarısı ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği.....	33

Şekil 3.20. Poli(St-ko-DEKMMA0,10)'un brom kresol yeşili ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği.....	34
Şekil 3.21. Poli(St-ko-BAMA0,03)'ün alizarin sarısı ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği.....	35
Şekil 3.22. Poli(St-ko-BAMA0,03)'ün brom kresol yeşili ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği.....	36
Şekil 3.23. Poli(St-ko-BAMA0,05)'in alizarin sarısı ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği.....	37
Şekil 3.24. Poli(St-ko-BAMA0,05)'in brom kresol yeşili ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği.....	38
Şekil 3.25. Poli(St-ko-BAMA0,10)'un alizarin sarısı ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği.....	39
Şekil 3.26. Poli(St-ko-BAMA0,10)'un brom kresol yeşili ile a) birinci b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği.....	40
Şekil 3.27. Stiren ile hazırlanmış Dietoksikarbonil Metilmetakrilat içerikli polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi.....	43
Şekil 3.28. Poli(St-ko-BAMA0,03) ve poli(St-ko-BAMA0,05)'in dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi.....	43
Şekil 3.29. Poli(St-ko-BAMA0,10)'un dielektrik sabitinin frekansla değişimi.....	44
Şekil 3.30. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması.....	44
Şekil 3.31. Poli(St-ko-BAMA0,03) ve poli(St-ko-BAMA0,05)'in birbirleriyle ve polistirenle dielektrik kayıplarının karşılaştırılması.....	45
Şekil 3.32. Poli(St-ko-BAMA0,03) ve poli(St-ko-BAMA0,05)'in $\ln \delta$ değerlerinin karşılaştırılması.....	45
Şekil 3.33. Poli(St-ko-BAMA0,10)'un $\ln \delta$ değerinin frekansla değişimi.....	46
Şekil 3.34. Poli(St-ko-BAMA0,03)'ün doplanmış durumlarıyla dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması.....	46
Şekil 3.35. Poli(St-ko-BAMA0,03)-CuBr, poli(St-ko-BAMA0,05)-CuBr ve polistiren-CuBr polimerlerinin dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması.....	47
Şekil 3.36. Poli(St-ko-BAMA0,03), poli(St-ko-BAMA0,05) ve polistiren polimerlerinin dielektrik kayıplarının karşılaştırılması.....	47
Şekil 3.37. Polimerlerin 1000Hz'de sıcaklığın artırılmasıyla değişen dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması.....	48

Şekil 3.38. Polimerlerin 1000Hz’de sıcaklığın artırılmasıyla değişen dielektrik kayıplarının karşılaştırılması.....	48
Şekil 3.39. Polimerlerin 500 Hz’de sıcaklığın artırılmasıyla değişen dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması.....	49
Şekil 3.40. Polimerlerin 500 Hz’de sıcaklığın artırılmasıyla değişen dielektrik kayıplarının karşılaştırılması.....	49
Şekil 3.41. Polimerlerin 100 Hz’de sıcaklığın artırılmasıyla değişen dielektrik kayıplarının karşılaştırılması.....	50
Şekil 3.42. CuBr ile doplanmış polimerlerin 1000Hz’deki dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişiminin karşılaştırılması.....	50
Şekil 3.43. CuBr ile doplanmış polimerlerin 1000Hz’deki dielektrik kaybının sıcaklıkla değişiminin karşılaştırılması.....	51
Şekil 3.44. Poli(St-ko-BAMA0,03)’ün dielektrik sabitinin CuBr ve FeCl ₃ ile doplanmış yapılarının dielektrik sabitleriyle karşılaştırılması.....	51
Şekil 3.45. Poli(St-ko-DEKMMA0,03)’ün viskozite grafiği.....	52
Şekil 3.46. Farklı ısıtma hızlarında alınan poli(St-ko-BAMA0,03)’ün TGA eğrileri.....	53
Şekil 3.47. Kissinger yöntemi ile aktivasyon enerjisi grafiği.....	54
Şekil 3.48. Poli(St-ko-DEKMMA0,03), poli(St-ko-DEKMMA0,05) ve poli(St-ko-DEKMMA0,10)’un TGA grafiği.....	55
Şekil 3.49. Poli(St-ko-DEKMMA0,03), poli(St-ko-DEKMMA0,05) ve poli(St-ko-DEKMMA0,10)’un DSC eğrileri.....	56
Şekil 3.50. Poli(St-ko-BAMA0,03) ve poli(St-ko-BAMA0,05) polimerlerinin TGA eğrileri.....	57
Şekil 3.51. Poli(St-ko-BAMA0,03) ve poli(St-ko-BAMA0,05) polimerlerinin DSC eğrileri.....	58
Şekil 3.52. Poli(St-ko-DEKMMA0,05)’in GPC eğrisi.....	59
Şekil 3.53. Poli(St-ko-DEKMMA0,10)’un GPC eğrisi.....	60

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. DEKMMA monomerinin IR spektrum değerlendirmesi.....	18
Tablo 3.2. Poli(DEKMMA)'nın IR spektrum değerlendirmesi.....	19
Tablo 3.3. Poli(St-ko-DEKMMA)'ın IR spektrum değerlendirmesi.....	20
Tablo 3.4. Poli(St-ko-DEKMMA0,03)'ün ¹ H NMR spektrum değerlendirmesi.....	21
Tablo 3.5. Poli(St-ko-BAMA)'ın IR spektrum değerlendirmesi.....	24
Tablo 3.6. Poli(St-ko-BAMA0,05)'in ¹ H NMR spektrum değerlendirmesi.....	25
Tablo 3.7. Polimerlerin sıcaklıkla boya tutma miktarının değişimi.....	28
Tablo 3.8. Polimerlerin alizarin sarısı ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen kinetik parametreler	41
Tablo 3.9. Polimerlerin brom kresol yeşili ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen kinetik parametreler.....	42
Tablo 3.10. Viskozite değerleri.....	52
Tablo 3.11. Poli(St-ko-BAMA0,03)'ün farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrilerinin özeti.....	54
Tablo 3.12. Poli(St-ko-DEKMMA0,03), poli(St-ko-DEKMMA0,05) ve poli(St-ko- DEKMMA0,10)'un TGA eğrilerinin özeti.....	55
Tablo 3.13. Poli(St-ko-DEKMMA0,03), poli(St-ko-DEKMMA0,05) ve poli(St-ko- DEKMMA0,10)'un DSC eğrilerinin özeti.....	56
Tablo 3.14. Poli(St-ko-BAMA0,03), poli(St-ko-BAMA0,05) polimerlerinin TGA eğrilerinin özeti.....	57
Tablo 3.15. Poli(St-ko-BAMA0,03), poli(St-ko-BAMA0,05) polimerlerinin DSC eğrilerinin özeti.....	58
Tablo 3.16. Dietoksikarbonil Metilmetakrilat kopolimerlerin molekül ağırlığı tayini.....	59
Tablo 4.1. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının karşılaştırılması.....	62
Tablo 4.2. Kopolimerlerin dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması.....	64

KISALTMALAR

AIBN	azobisisobütironitril
IR	İnfrared spektroskopisi
THF	Tetrahidrofuran
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BARBİTURİK ASİT HALKASI İÇEREN METAKRİLAT POLİMERLERİN SENTEZİ VE ADSORBSİYON ÇALIŞMALARI

Gülben TORGUT

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2009, sayfa: 67

Bu çalışmada, önce farklı oranlarda metil metakrilat-malonesteri kopolimerleri 1,4-dioksan çözeltisinde serbest radikal polimerizasyonu ile 60 °C’de 2,2’-azobisisobutironitril ile sentezlendi. Hazırlanan polimerler üre ile modifiye edildi ve farklı oranlardaki poli(St-co-BAMA) polimerleri hazırlandı. Kopolimerlerin yapısı FT-IR ve ¹H-NMR ile karakterize edildi. Oda sıcaklığında kopolimerlerin boya tutma özellikleri araştırıldı ve birbirleriyle karşılaştırıldı.

Bütün polimerlerin dielektrik özellikleri impedans analizör yardımıyla farklı frekanslarda ölçüldü. Dielektrik geçirgenlikleri ve dielektrik kayıpları oda sıcaklığında ölçüldü ve sonuçları birbirleriyle karşılaştırıldı. Bütün polimerlerin dielektrik özelliklerine ilaveten sabit frekanslarda ve değişik sıcaklıklarda da ölçüldü. Kopolimerlerin termal ölçümleri TGA ve DSC ile yapıldı. TGA tekniği kullanılarak Kissinger metoduyla farklı ısıtma hızlarında bozunmaya yönelik aktivasyon enerjileri ölçüldü.

Anahtar kelimeler: Barbiturik asit, Adsorpsiyon, Dielektrik özellikler, Termal özellikler

ABSTRACT

MASTER THESIS SYNTHESIS METHACRYLATE POLYMERS WHICH CONTAINING BARBITURIC ACID AND ADSORPTION STUDIES

Gülben TORGUT

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

2009, Page: 67

In this study, St-MMA having malonester side group, copolymers that have different ratios were synthesized at 60°C in a 1,4-dioxane solution in the presence of AIBN by free-radical polymerization. These polymers were modified with urea and were synthesized poli(St-co-BAMA) that have different ratios. These polymers were characterized by FT-IR and ¹H NMR.

Dye uptake properties of polymers were investigated at room heat. Also dye uptake properties were investigated different temperature and results were compared.

Dielectric properties of all polymers were measured at different frequencies by impedance analyzer. Dielectric permittivity and dielectric loss were measured at room heat and were compared with each other. In addition to dielectric properties of all polymers were measured at different temperature in constant frequencies and were compared with each other.

Thermal measurements of all polymers were carried out by TGA and DSC. The activation energies were measured by TGA at different heating rate by Kissinger method.

Keywords: Barbituric acid, Adsorption, Dielectric properties, Thermal measurements

1. GİRİŞ

İnsanoğlu var oluşundan beri polimer türü maddelerle ilgilenmiştir. Öyle ki, ağacın temelini teşkil eden selüloz, buğdayın ve patatesin yapısındaki nişasta vb. polimer maddelerdir. Yine bugün yatak süngerinden diş fırçasına, gömlekten yapıştırıcıya, plastik torbadan otomobillerin iç aksamına kadar yaşantımıza giren bu sentetik polimerler, ülke ekonomisinde büyük yer tutarlar.

Organik kimyacılar ondokuzuncu yüzyılın ortalarında rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerindeki etkisini tanımlamıştır.

Polimerler, monomer denen maddelerin uygun şartlarda birbirleriyle reaksiyonu sonucu oluşurlar. Monomerin polimer içindeki haline de mer denir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az 2, en çok da sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı 10^2 - 10^6 civarındadır. Bu sayının küçük olduğu alt sınırdaki yer alan (Küçük molekül ağırlıklı) polimerlere oligomer denir. Bu sayının çok yüksek olduğu üst sınır bölgesinde yer alan polimerler için ise, genellikle makro molekül kelimesi kullanılmaktadır. O halde polimerler, büyüklük düşünüldüğünde, oligomerden makro moleküle kadar olan bölge için genel bir adlandırma şekli olmaktadır [1].

1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerde sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir. Bunlar;

- a) Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül)
- b) Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre (doğal, yapay)
- c) Organik veya inorganik olmalarına göre (organik-inorganik)
- d) Sentezleme tepkimesine göre (kondenzasyon-katılma, koordinasyon-kompleks)
- e) Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (linear, dallanmış, çapraz bağlı)
- f) Isıya karşı gösterdiği davranışa göre (termoplastik-termosetting)

1.2. Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer molekülleri elde edilmesi reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerlerin elde edilişlerinde çeşitli prosesler kullanılır [2]. Bu prosesler başlıca dört grupta incelenebilir.

1.2.1. Kütle veya Blok Polimerizasyonu

Bu proseste reaksiyon kabında saf monomer ve başlatıcı bulunur. Başlatıcı etkin hale getirilerek, monomer polimerleştirilir.

Kütle polimerleşme reaksiyonları ekzotermik olduğundan ortamın devamlı karıştırılması gerekir. Bu sistemde polimerleşme ile beraber ortamın viskozitesi artar ve karıştırma imkansız hale gelir. Bu yüzden homojen bir ısı yayılımı sağlanamaz ve sıcaklık kontrolü zorlaşır. Reaksiyon ortamının sıcaklığının değişmesi, elde edilen polimerin molekül ağırlığının azalmasına sebep olur.

Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilmesidir. Proseste polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma, vb. gibi işlemleri gerektirmez, doğrudan satışa sunulabilir.

1.2.2. 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 ısı 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 çözücü seçerken transfer sabitinin küçük olmasına dikkat edilmesi gerekir.

1.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilir.

Dağıtma ortamları olarak genellikle su kullanılır. Başlatıcı, suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içinde çözünür. Ortam sürekli karıştırılarak monomer süspansiyonun devamlılığı sağlanır. Süspansiyonun kararlı kılınması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için ortama suda çözünebilen stabilizatörler katılır. Bu yöntemde polimerizasyon ısısı ortamdaki su tarafından giderilir ve kesin sıcaklık kontrolü sağlanır. Stiren, vinil klorür, vinil asetat, metil metakrilat bu işlemle polimerleştirilebilir [3].

1.2.4.Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı (dispersiyon fazı) olarak, genellikle, su kullanılır. Monomer, emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağılır. Başlatıcı olarak suda çözünen bir madde kullanılır.

1.3. Polimerleşme Reaksiyonları

1.3.1.Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında, çok kez, su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür.

1.3.2.Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu, serbest radikal ve iyonik olmak üzere iki şekilde yapılabilir.

1.3.3.Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal, ortaklanmamış elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir [4].

Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler, serbest radikal karakterindedir. Radikalik başlatıcılarla oluşturulan bu aktif merkezler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak polimer zincirlerine dönüşürler. Polimerleşme üç ayrı aşamadan meydana gelir.

- 1) Başlama basamağı
- 2) Büyüme basamağı
- 3) Sonlanma basamağı

1.3.4. İyonik Polimerizasyon

Büyüyen aktif merkezin tabiatına bağlı olarak iyonik polimerizasyon katyonik ve anyonik şekilde olabilir. Hangi tür polimerizasyon tepkimesinin olacağı, monomerin yapısına bağlıdır.

1.3.4.1. Katyonik Polimerizasyon

Bu tür iyonik polimerizasyonda büyüyen merkez, katyonik karakterdedir. Yapısında çift bağdan elektron çeken fonksiyonlu gruba sahip olan monomerler bu tür polimerizasyona uğrarlar. Katyonik polimerik merkez, monomer moleküllerini katarak polimerin oluşmasını sağlar. İyonik polimerizasyonda çok çeşitli katalizörler kullanılır. Katyonik polimerizasyonda halojenli asitler (perklorik asit, vb.), Friedel-Crafts katalizörleri ($AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_3$, $TiBr_4$) ve diğer Lewis asitleri veya bununla birlikte alkil halojenürler kullanılır. Burada, katalizör monomere katılarak karbonyum iyonuna dönüşür ve bu da diğer monomer molekülleri ile etkileşerek polimerizasyonu sağlar.

1.3.4.2. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyonda büyüyen aktif merkez anyonik karakterdedir. Bu tür polimerizasyona uğrayan monomerler, çift bağa elektron veren fonksiyonlu gruba sahip olan monomerlerdir. Polimerizasyon reaksiyonunun başlayabilmesi için K , KNH_2 ve metal alkolat gibi başlatıcılar kullanılır. Genellikle anyonik polimerizasyonda sonlanma reaksiyonu bulunmaz. Çoğalma, monomerin bütünü tükeninceye kadar sürer. Çözeltiden bir proton ya da başka pozitif iyon transferi söz konusu olmadığı için, monomer katmakda olan anyonik merkezler değişmeye uğramaz. Bu tür, sonlanmayan polimerik anyonlara "canlı polimerler" denir. Ortamdaki polimer moleküllerinin sayısı değişmediği için, canlı polimerin molekül ağırlığı büyür [5].

1.4. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Isısal Geçişler

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

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek T_g gerekse T_m '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.

1.4.1.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.

1.4.2.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 fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. 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.

1.4.3.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.

1.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Bu yöntem hem polimerin molekül ağırlığı dağılımını verir hem de molekül ağırlıklarını verir. Bu yöntemde polimer çözeltisi oldukça gözenekli ve gözenek büyüklükleri çok farklı iyonik olmayan bir reçine veya dolgu maddesi içinden geçirilir. Kolon önce çözücü ile doldurulur. Böyle bir kolona polidispers bir polimerin çözeltisi gönderilince büyük moleküller küçük gözeneklere giremeyeceği için kolonu daha çabuk terk ederken, küçük moleküller daha çok gözeneklere girip çıkabileceği için kolon içinde daha çok kalırlar.

1.6. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

Materyale, dışarıdan 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.

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanacak 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.

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 yönelen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır.

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Bu konuda yapılan araştırmalara göre dielektrik sabiti, frekans yükseldikçe azalmakta, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır [6].Sabit frekanslarda sıcaklığın yükselmesiyle birlikte dielektrik sabit artmakta belli sıcaklıklarda ise ani bir artış göstermektedir[7].

1.7. Adsorpsiyon Teorisi

Bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimine adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış maddeye adsorbant madde, adsorplayıcı maddeye de adsorban ya da adsorplayıcı madde adı verilir.

Adsorpsiyon olayı, maddenin ara yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından ve Vander Walls kuvvetlerinden ileri gelir.

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasında gerçekleşen çekim kuvvetine bağlı olarak gerçekleşen iki tür adsorpsiyon tanımlanmıştır.

1.7.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvveti sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf Vander Walls kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Fiziksel adsorpsiyonda ΔH ' ın değeri 35 kJ/mol'den küçüktür. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalır.

1.7.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür. Bu tür adsorpsiyonda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir.

1.7.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbant- adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Bir çözeltide bulunan adsorbantın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır [8].

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbant, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport).
2. Film tabakasına gelen adsorbant buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).
4. En son olarak da adsorbantın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğu söylenebilir[9]. Bunun nedeni ise şu şekilde açıklanabilir. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacaklardır. 2. basamak ise adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında meydana gelir. Geri kalan uzun sürede ise 3. basamak gerçekleşir.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır [10]:

Birinci derece Lagergren eşitliği

$$\log \frac{q_e - q}{q_e} = \frac{-k_{1, \alpha \delta \tau}}{2,303}$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2, ad} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

İkinci dereceden hız eşitliği

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + kt$$

$k_{1, ad}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

$k_{2, ad}$: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

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

q_t : herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır. Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur. Adsorpsiyon çalışmalarında dikkat edilmesi gereken en önemli faktörler:

Başlangıç adsorbant derişimi

Sıcaklığın etkisi

Çözeltinin ilk pH'ı

Çalkalama hızı

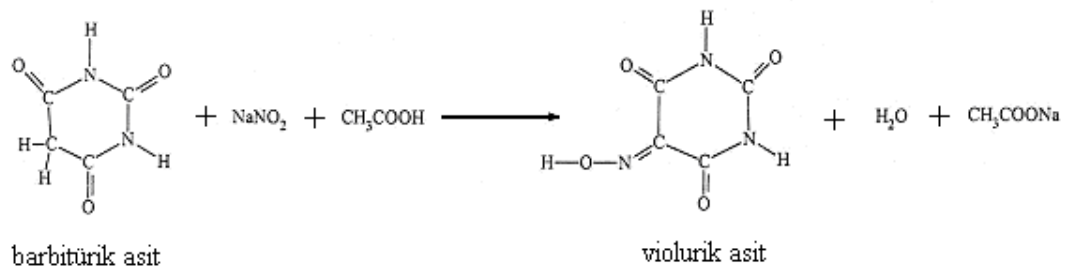
Çalkalama süresi

1.8. Barbiturik Asit Halkası İçeren Polimerler Üzerinde Yapılan Karakterizasyon İşlemleri Hakkında Literatür Bilgisi

Barbiturik asit (2, 4,6- trihidroksi pirimidin; malonilüre) son yıllarda polimer, plastik, tekstil üretiminde yaygın olarak kullanılan maddelerden biridir. Sulu çözeltiler içerisinde $10\mu\text{g}$ kadar az barbiturik asidin varlığının belirlenmesi başarılmıştır [11].

NaCl , NaN_3 , LiBr ve CaCO_3 gibi inorganik tuzlar barbiturik asit reaksiyonlarına etki etmemektedir. Ayrıca birçok organik bileşimler barbiturik asit reaksiyonlarına engel olmamaktadır [12].

Barbiturik asidin türevleri alkil ve aril grupların hidrojenle yer değiştirmesi sonucu elde edilir. Örneğin aşağıdaki reaksiyon, barbiturik asidin asidik ortamda 25°C 'de 1saatlik reaksiyonu sonucu vilorik asidin oluşumunu göstermektedir [13].

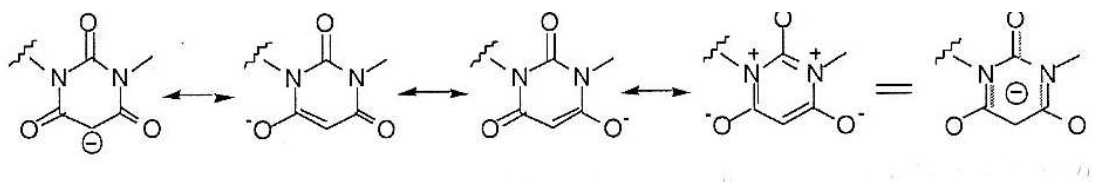


Barbiturik asit içeren karışımlar analitik metodların tanımlanmasında kullanılırlar. Konsantrasyonu bilinen barbiturik asit çözücülerinden yararlanılarak standart maddelerin konsantrasyonları belirlenebilir.

Barbiturik asit yapısında bulunan NH gruplarından dolayı nem, CO₂ ve metal tutma, asidik ve bazik boyar maddeleri adsorplama özelliklerine sahiptir ve bu özellikler üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Organik termal stabilizör olarak kullanılabilen barbiturik asit, yüksek erime noktasından (248°C) dolayı termal olarak kararlılık gösterir. Aktif metilen grupları içerir ve H verici olarak termal degradasyon olaylarında görev alır. Barbiturik asidin bu özelliği, Mohamed ve arkadaşları tarafından 180°C’de PVC üzerinde incelenmiştir[14].

Zhou ve Kurth pH'a karşı duyarlı olan barbiturik asit içeren polimerlerin sentezlenmesini tanımlamışlardır. N-metil-N-(4-vinil benzil) üre karışımını içeren sentezde, başlatıcı olarak AIBN kullanmış ve polimerizasyonu DMF'de yapmışlardır. Sentezlenen polimerin ortalama molekül ağırlığını GPC ile $4,9.10^5$ gr/mol olarak belirlemişlerdir. Su içindeki polimerlerin pH ayarlama davranışı pH=6-7 arasında mükemmel bir duyarlılık göstermiştir[15].



Yukarıda gösterilen şemada barbiturik asidin rezonans formüllerini görmekteyiz. Bu aromatik heterosiklik halkada elektronların delokalizasyonu görülmektedir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan cihazlar

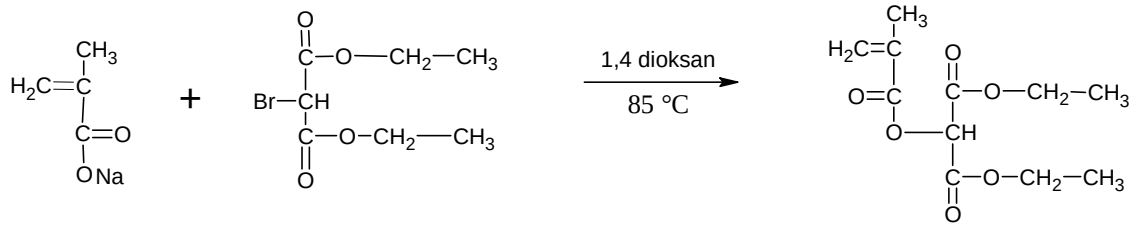
- Tartımlar için elektronik terazi Chyo J.L. 180 model
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spektroskopisi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC- 50
- Polimerlerin TGA ölçümleri için SHIMADZU marka TGA-50
- Polimerlerin dielektrik sabitlerinin ölçümleri için Quad Tech7600 marka impedans analizör
- Tutulan boyar madde miktarının tespiti için PHARMACIA LKB ULTROSPEC III marka UV-spektrofotometresi
- Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 magnetik karıştırıcı
- Polimerizasyon için yağ banyosu ve termostat
- Cam malzeme olarak değişik ebatlarda polimerizasyon tüpleri, termometre, balon, erlen, beher, pipet, mezür, huni, süzgeç kağıdı, damlalık, baget, piset

2.2. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

- **Monomer:** Dietoksikarbonil metilmetakrilat
- **Çözücüler:** 1,4-dioksan, tetrahidrofuran, diklormetan, kloroform
- **Başlatıcılar:** AIBN, Benzoil peroksit
- **Çöktürücüler:** Etil alkol, n-hekzan
- **Reaktifler:** α -Brom dietilmalonat, stiren, üre
- **Kurutucular:** Magnezyum sülfat ($MgSO_4$) (susuz), kalsiyum klorür ($CaCl_2$), metalik sodyum
- **İnert gaz:** Argon gazı
- **Boyar maddeler:** Alizarin sarısı, bromkrezol yeşili

2.3. Dietoksikarbonil metilmetakrilat Monomerinin Sentezi

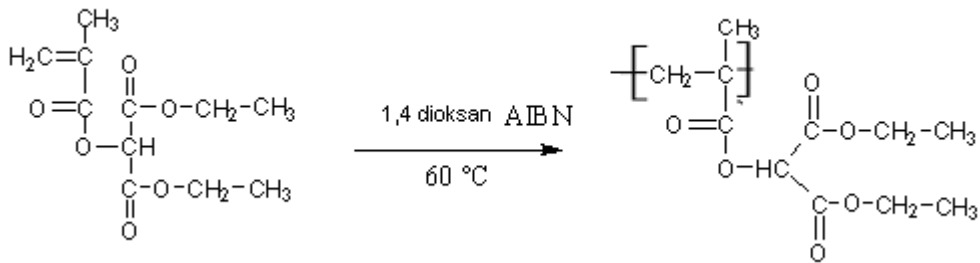
Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna sodyum metakrilat (10 g, 0.093mol) ve 2-brometil malonat (22.15 g, 0.093 mol) konularak 50 ml 1,4- dioksan çözüsünde çözüldü. Sıcaklık 85°C'ye ayarlanarak reaksiyon başlatıldı. 24 saat süren reaksiyon sonucu elde edilen monomer eterle yıkandıktan sonra eterin fazlası evaporator yardımıyla uzaklaştırıldı. Monomer FT-IR ile karakterize edildi. Monomerin oluşum reaksiyonu şekil 2.1' de gösterilmiştir.



Şekil.2.1. Dietoksikarbonil metilmetakrilat monomerinin sentezi

2.3.1. Dietoksikarbonil Metilmetakrilat Monomerinin Homopolimerizasyonu

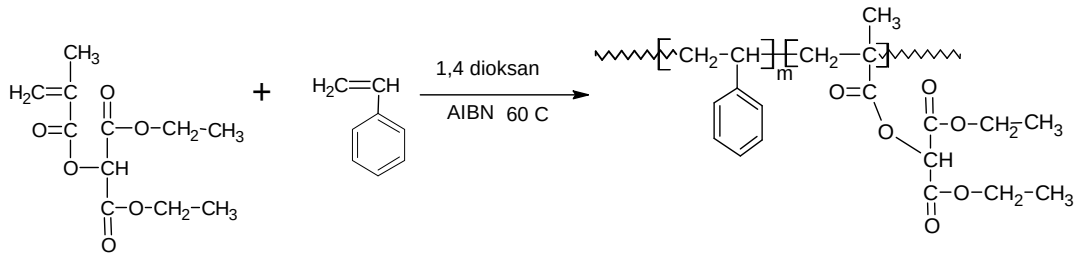
Malonester içeren metakrilat monomeri (9.83 g, 0.04 mol) 1,4-dioksan (24.583 g) ile karıştırılarak deney balonuna konuldu. Bunun üzerine AIBN (0.049 g) ilave edilip 10 dakika argon gazından geçirildi. Ağız sıkıca kapatılan balon 60°C' ye hazırlanmış yağ banyosu içerisine daldırıldı. 20 saat sonra yağ banyosundan çıkarılan polimer etanolde çöktürülerek önce oda sıcaklığında sonra 24 saat boyunca 40°C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Homopolimerin reaksiyon şeması Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Poli(dietoksikarbonil metilmetakrilat)'ın reaksiyon şeması

2.3.2. Stiren ile dietoksikarbonil metilmetakrilat kopolimerinin Sentezi

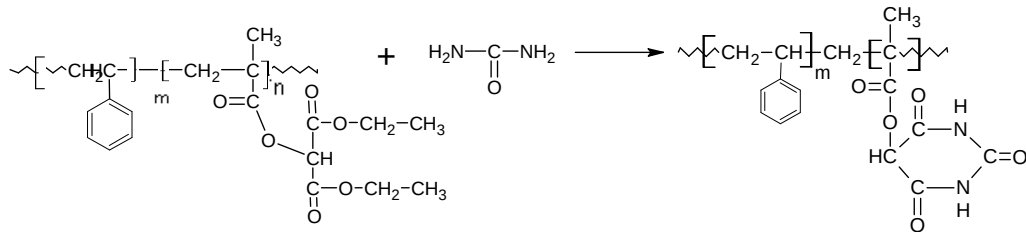
Tek ağızlı rodajlı bir balona dietoksikarbonil metilmetakrilat (0.487 g, 0.0019 mol), stiren (10 g, 0.0019 mol) ve dioksan (3 ml) konularak 60°C'ye ayarlı yağ banyosunda 24 saat bekletildi. Yağ banyosundan çıkarılan ürün etil alkolde çöktürülerek 45°C de vakumlu etüvde yaklaşık 24 saat kurutuldu. Bu kopolimer FT-IR, ¹H-NMR, TGA ve DSC ile karakterize edildi. Kopolimerin oluşum reaksiyonu Şekil 2.3'teki gibidir.



Şekil.2.3. Stiren ile dietoksikarbonil metilmetakrilat kopolimerinin reaksiyon şeması

2.3.4. Dietoksikarbonil metilmetakrilat0,03-ko-Stiren kopolimerinin Üre ile Modifikasyonu

Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna daha önce elde edilen 0,03 malonester içerikli kopolimer (2.36 g, 0.0019 mol) ve üre (0.114 g, 0.0019 mol) konuldu. Bu balona THF (4ml) ve potasyum tersiyer bütoksit (0.4 g) eklenerek 65°C'de geri soğutucu altında karıştırılmaya bırakıldı. Yaklaşık 2 saat süren reaksiyon sonucu barbitirik asit halkası (0,03) içeren kopolimer, etanolde çöktürülerek 45°C de vakum altında 24 saat kurutuldu. Barbitirik asit halkası içeren bu kopolimer FT-IR, DSC, TGA teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Kopolimerin oluşum reaksiyonu aşağıdaki (Şekil 2.4.) gibidir.



Şekil 2.4. Stiren ile barbitirik halka içerikli metakrilat kopolimerinin sentezi

Üre ile modifikasyon işlemi 0,05 ve 0,1 barbiturik asit halkası içeren polimerler için de tekrarlandı. Poli(St-ko-BAMA) kopolimeri hazırlamak için 0,05 malon ester içerikli kopolimerden poli(St-ko-DEKMMA0,05) 3.01 g, 0.0049 mol, üreden 0.30 g, 0.0049 mol alındı. Poli(MMA-ko-BAMA0.10) hazırlamak için ise poli(St-ko-DEKMMA0,10) den 4.44 g, 0.0098 mol, üreden 0.5900 g, 0.0098 mol alındı. Diğer işlemler ötekiler de olduğu gibi tekrarlandı ve karakterizasyonu yapıldı. Reaksiyon oluşum şeması Şekil 2.4. ile aynıdır.

2.3.4. Polistiren Sentezi

3 g Stiren alınarak 1,4- dioksan çözücü ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak 60°C olarak ayarlanmış yağ banyosunda polistiren sentezlendi.

2.4. GPC Ölçümleri

Poli(St-co-DEKMMA) polimerlerinin GPC ölçümleri 1ml/dk akış hızında THF çözücüyle molekül ağırlıkları belirlenmiştir

2.5. Polimerlerin Adsorpsiyon Çalışmaları

Çözelti polimerizasyonu yöntemi ile elde edilen malonester içerikli metakrilat polimerleri ile barbiturik asit halkası içeren metakrilat polimerlerinin boyanabilirlik özellikleri araştırılarak karşılaştırılması yapıldı.

Bu çalışmada polimerlere, asidik bir boya olan bromkrezol yeşili ve bazik bir boya olan alizarin sarısı ile boyama işlemi uygulandı. Bromkrezol yeşilinden 0.152 g alınarak üzerine 250 ml su ve 250 ml alkol karışımı ilave edilerek 500 ml'lik bir boya çözeltisi hazırlandı. Boyama işlemi, 0.1 g polimere 5 ml hazırlanan çözeltiden ilave edilerek değişen zamanlarda ve sıcaklıklarda yapıldı.

İstenilen süreler ve sıcaklıklar sağlandıktan sonra süzülerek polimerden ayrılan çözeltiler, belirli oranlarda seyreltilerek UV spektrofotometresinde 400 nm'de absorpsiyon ölçümleri yapıldı. Önceden hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisi yardımıyla boya tutma işlemi sonucunda çözeltideki boya konsantrasyonu bulunarak boya absorpsiyonu (mg boya/g polimer) hesaplandı.

Aynı işlemler alizarin sarısı içinde yapılmıştır. Polimerlerin bromkresol yeşili ve alizarin sarısını tutma miktarları karşılaştırıldı.

Boya absorpsiyonu aşağıdaki formül ile hesaplandı.

$$\text{boya absorpsiyonu (mg boya / g polimer)} = \frac{(C_0 - C).V.K}{W_g}$$

C_0 : Boya çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu, C : Boya çözeltisinin boyama işlemi sonundaki konsantrasyonu, V : Deneyde kullanılan boya çözeltisinin hacmi, K : Seyreltme miktarı, W_g : Deneyde kullanılan polimerin ağırlığı

Bu çalışmada ayrıca adsorpsiyon kinetiği de çalışıldı. Adsorpsiyon kinetiği için kullanılan eşitler aşağıda verilmiştir.

Birinci dereceden adsorpsiyon eşitliği:

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

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon eşitliği:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2.q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

k_1 : Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dakika)

k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiğinde adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$ ve t/q_t değerlerinin t 'ye karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmesiyle k_1 ve k_2 değerleri hesaplandı.

2.6. Polimerlerin Termal Ölçümleri

Sentezlenen bütün polimerlerin termal bozunma sıcaklıkları TGA eğrilerinin incelenmesi sonucu belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot atmosferi altında 10°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ısıtıldı.

Poli(St-ko-BAMA0,03)'ün farklı ısıtma hızlarında TGA eğrileri yardımıyla kissinger yöntemi kullanılarak polimerin degradasyonuna yönelik aktivasyon enerjisi hesaplandı. Burada kullanılan formül aşağıdaki gibidir.

$$\frac{d[\ln B / T_m^2]}{d(1 / T_m)} = \frac{-E}{R}$$

Aynı zamanda bu polimerlerin DSC eğrileri incelenerek yumuşama sıcaklıkları belirlenmiştir.

2.7. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen bütün polimerlerin dielektrik özellikleri incelenmiştir. Bu ölçümler için öncelikle polimerler disk haline getirilmiş ve disk kalınlıkları ölçülmüştür. Disk yüzeyleri gümüş boya ile boyanmıştır. İmpedans analizör cihazıyla kapasitans (C) özellikleri ve DF değerleri ölçülen polimerlerin dielektrik sabitleri(ϵ) hasaplanmıştır. Frekansa karşı kapasitans değerleri ve frekansa karşı dielektrik sabiti değerleri ayrı ayrı grafiğe geçirilmiştir

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

A: Numunenin alanı (m²), C: Numunenin kapasitansı (F), d: Numunenin çapı (m), ϵ : Dielektrik sabiti, ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.85x10⁻¹² F/m)

Daha sonra bu polimerlerin dielektrik kayıpları (ϵ'') aşağıdaki formülle hesaplandı ve frekansa karşı grafiğe geçirildi.

$$DF = \frac{\epsilon''}{\epsilon}$$

Ayrıca impedans analizör cihazıyla ölçülen GP değerleri kullanılarak ln δ değerleri hesaplanmış ve bu değerler frekansa karşı grafiğe geçirildi. Ln δ değerinin hesaplanması için aşağıdaki formül kullandı.

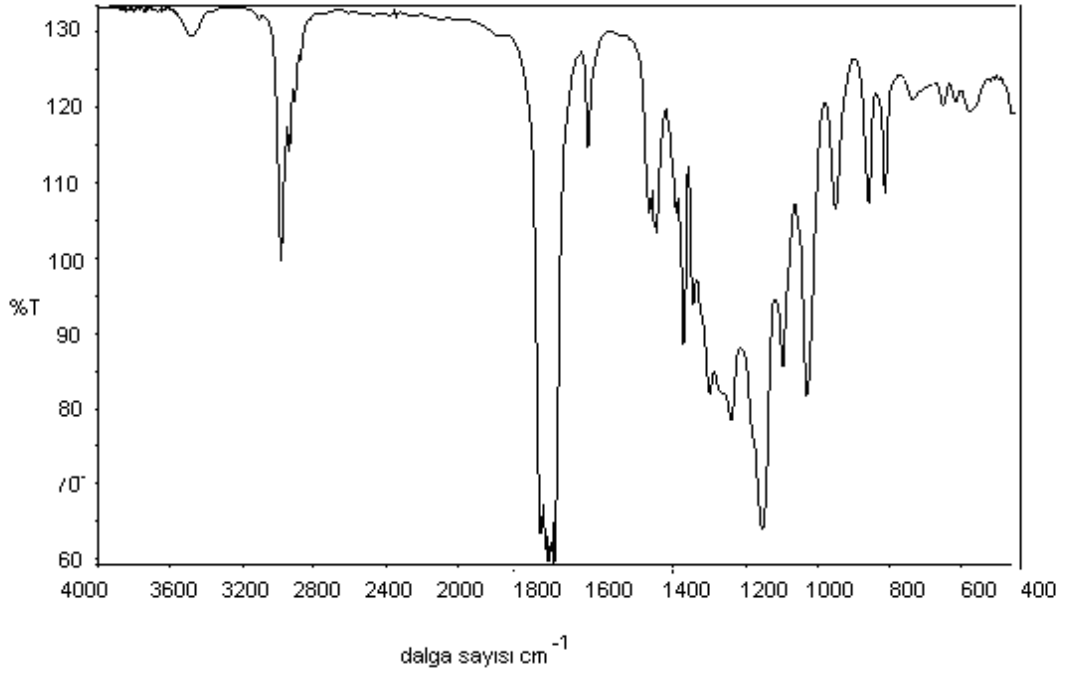
$$\delta = GP \cdot \frac{d}{A}$$

Aynı zamanda polimerlerin sabit frekanslarda artan sıcaklığa karşı kapasitans değerleri ölçülerek dielektrik sabitleri ve dielektrik kayıpları hesaplandı. Birkaç farklı frekansta yapılan bu işlemler için yukarıda bahsettiğimiz formüller kullanıldı. Dielektrik sabitler (ϵ') ve dielektrik kayıplar (ϵ'') $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirildi.

3. SONUÇLAR

3.1. Dietoksikarbonil Metilmetakrilat Monomerinin Karakterizasyonu

Monomerin IR spektrumu Şekil 3.1’de, spektrum değerlendirilmesi Tablo 3.1’de verilmiştir.



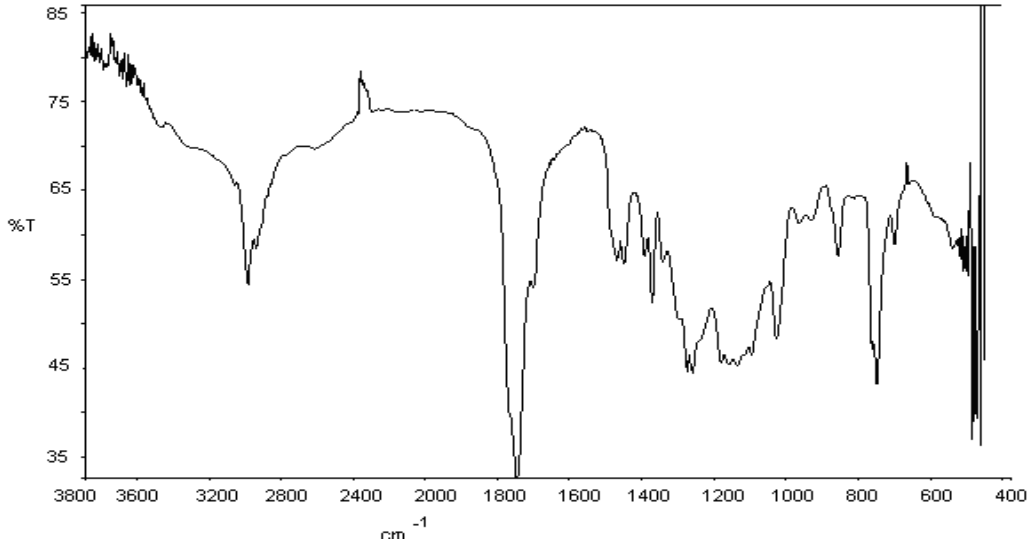
Şekil 3.1. DEKMA monomerinin IR spektrumu

Tablo 3.1. DEKMA monomerinin IR spektrum değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim türü
2890-2980	Alifatik C-H gerilmesi
1740	C=O ester gerilmesi
1625	C=C gerilmesi
1450	Alifatik C-H eğilmesi
1150	Ester C-O gerilmesi
695-850	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi

3.2. Poli(DEKMMA)'nin karakterizasyonu

Homopolimerin IR spektrumu Şekil 3.2'de, spektrum değerlendirilmesi ise Tablo 3.2'de verilmiştir



Şekil 3.2. Poli(DEKMMA)'nin IR spektrumu

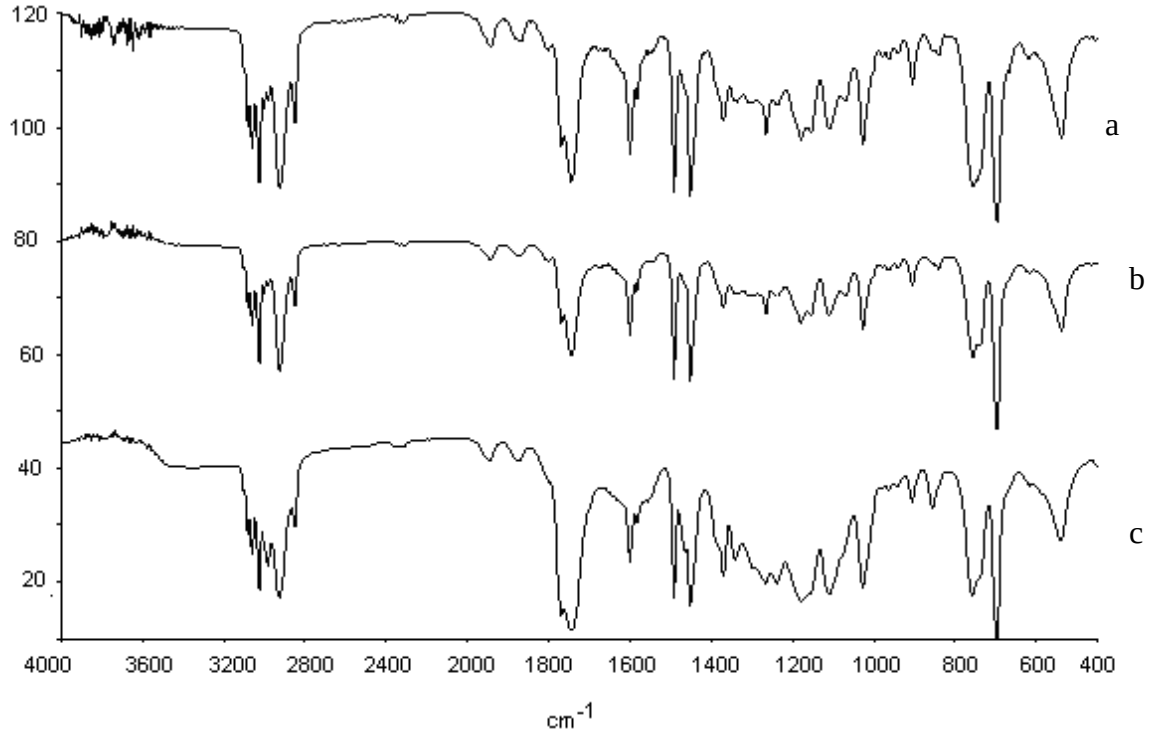
Tablo 3.2. Poli(DEKMMA)'nin IR spektrum değerlendirilmesi

Dalga sayısı(cm^{-1})	Titreşim türü
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1740	C=O ester gerilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
695-850	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi

3.3. Poli(St-ko-DEKMMA)'ın karakterizasyonu

Dietoksikarbonil metilmetakrilat kopolimerlerinin IR spektrumu Şekil 3.3'de, spektrum değerlendirilmesi ise Tablo 3.3'de verilmiştir. Bu polimerlerin ^1H NMR

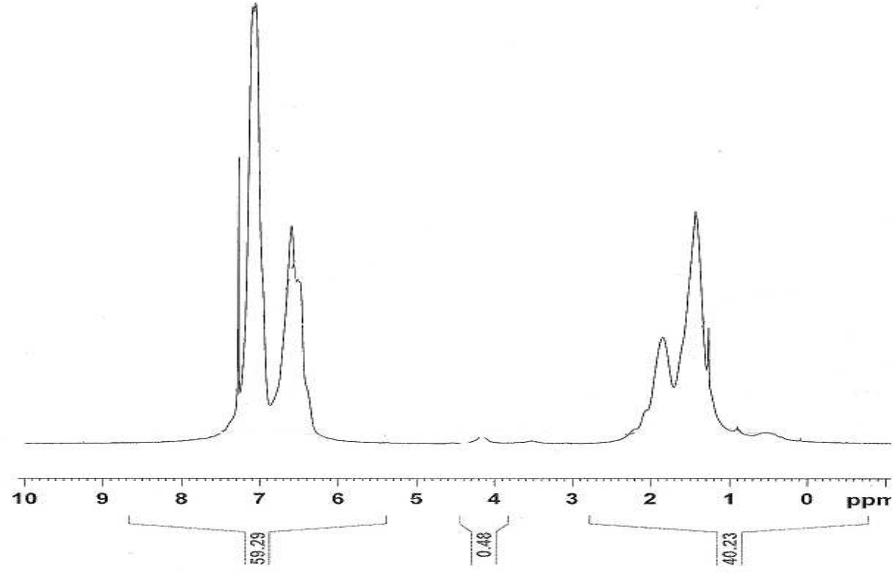
spektrumları ise Şekil 3.4., 3.5. ve 3.6’da verilmiştir. Spektrum değerlendirmeleri ise Tablo 3.4.’de verilmiştir.



Şekil 3.3. Poli(St-ko-DEKMMA) a)0,97:0,03, b)0,95:0,05, c)0,90:0,10 IR spektrumları

Tablo 3.3. Poli(St-ko-DEKMMA)’ın IR spektrum değerlendirmesi

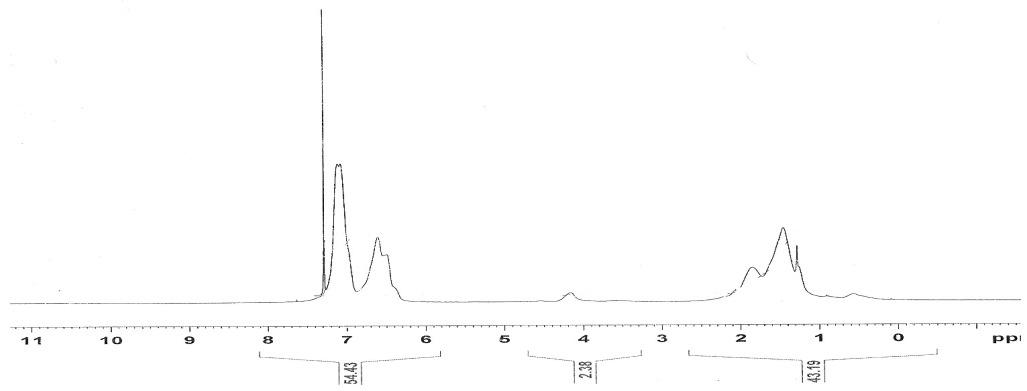
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2820-2980	Alifatik C-H gerilmesi
1740	C=O ester gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1500	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
695-850	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi



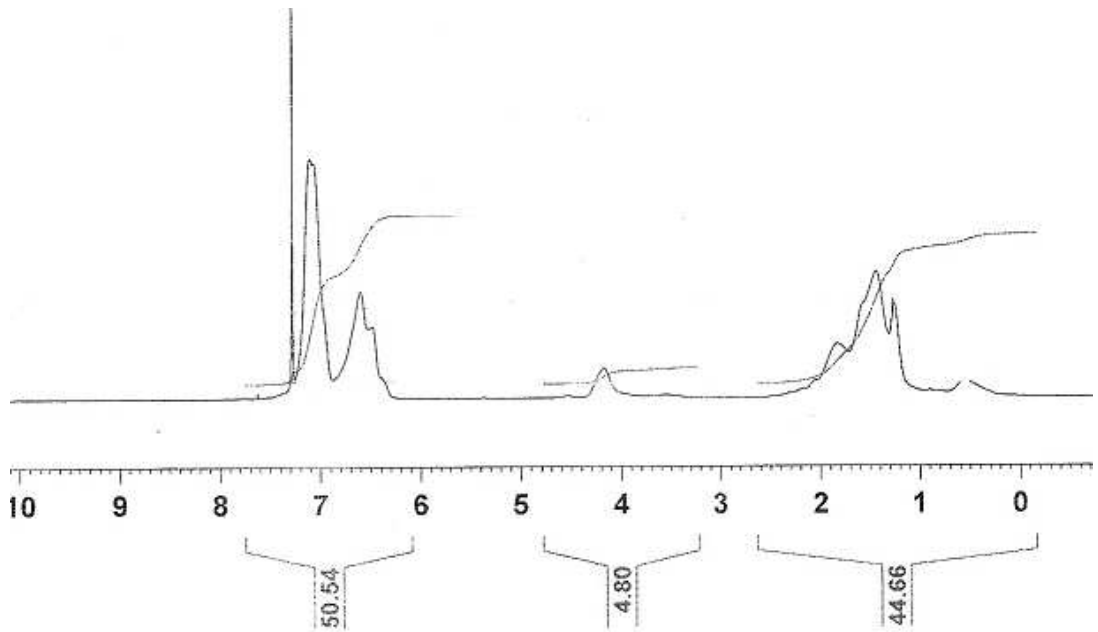
Şekil 3.4. Poli(St-ko-DEKMMA0,03)'ün ^1H NMR spektrumu

Tablo 3.4. Poli(St-ko-DEKMMA0,03)'ün ^1H NMR spektrum değerlendirmesi

Kimyasal kayma (ppm)	Proton türü
7.6-6.3	Aromatik halka protonları
4.2	Estere bağlı CH_2 protonları
2.0-1.0	Alifatik protonlar



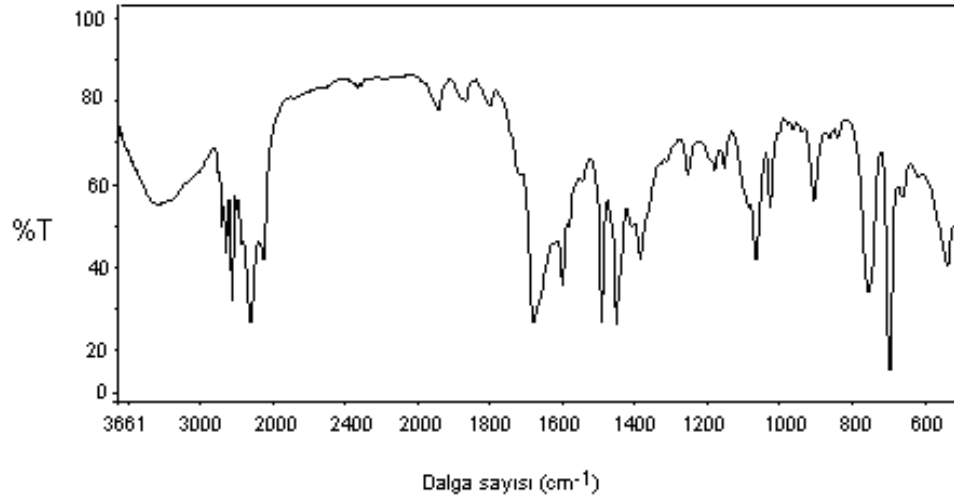
Şekil.3.5. Poli(St-ko-DEKMAA0,05)'in ^1H NMR spektrumu (çözücü: CDCl_3)



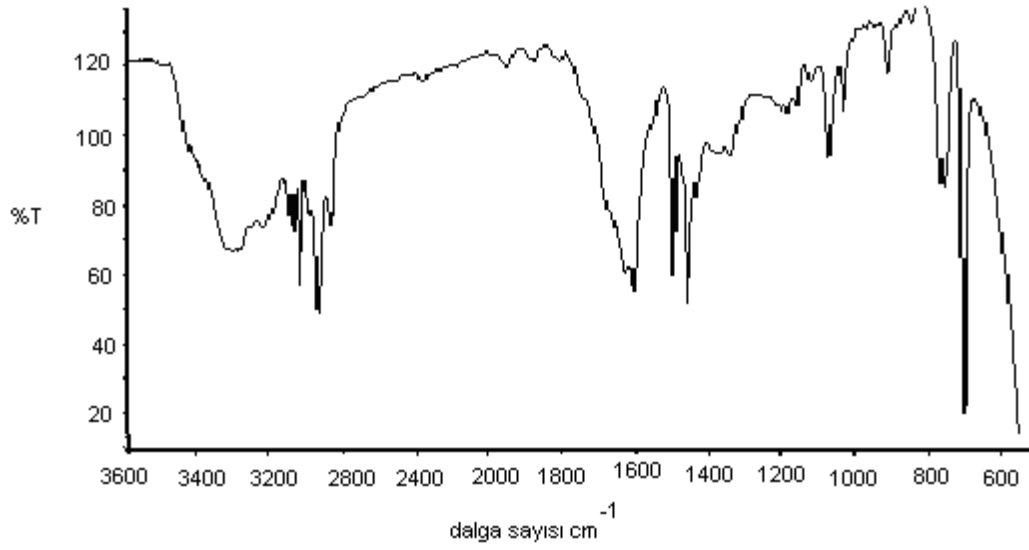
Şekil.3.6. Poli(St-ko-DEKMAA0,10)'un ^1H NMR spektrumu (çözücü: CDCl_3)

3.4. Stiren ve Barbiturik asit Halkası İçeren Metakrilat Kopolimerinin Karakterizasyonu

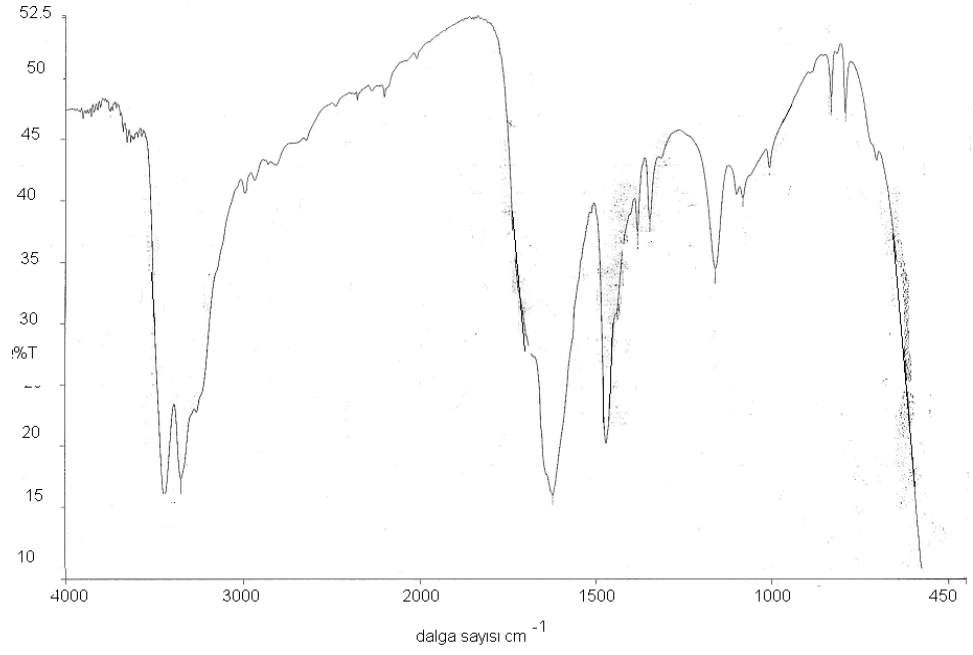
Barbiturik asit halkası içeren metakrilat kopolimerlerinin IR spektrumu Şekil 3.7., 3.8. ve 3.9'da spektrum değerlendirmesi ise Tablo 3.7.'de verildi.



Şekil 3.7. Poli(St-ko-BAMA0.03)'ün IR spektrumu (Film yapıldı)



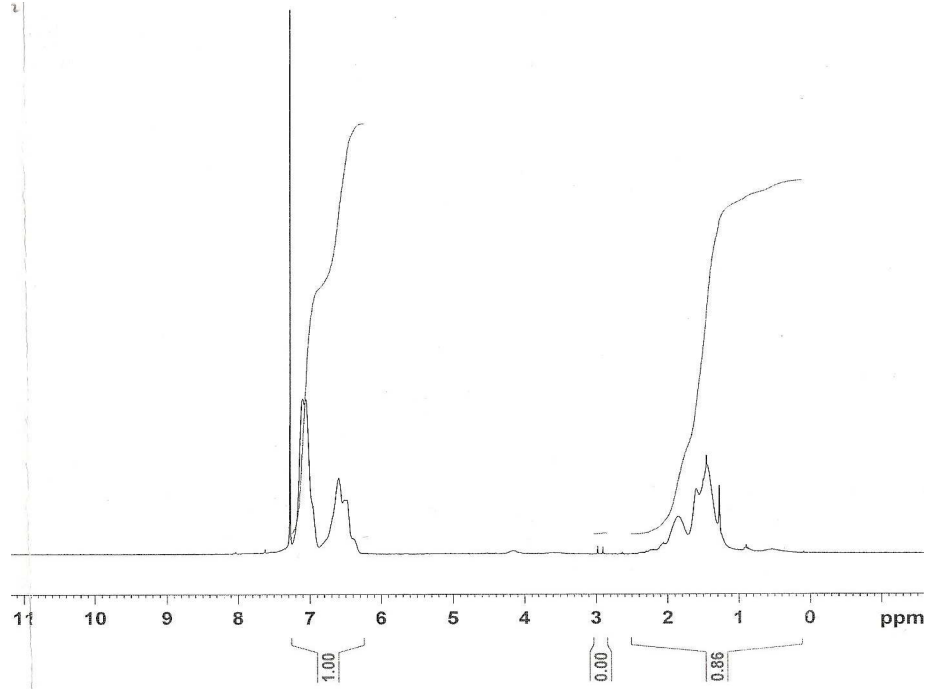
Şekil.3.8. Poli(St-ko-BAMA0.05)'in IR spektrumu (Film yapıldı)



Şekil.3.9. Poli(St-ko-BAMA0.10)'in IR spektrumu

Tablo.3.5. Poli(St-ko-BAMA)'ın IR spektrum değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titresim türü
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1642	NH gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1500	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
695-850	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi



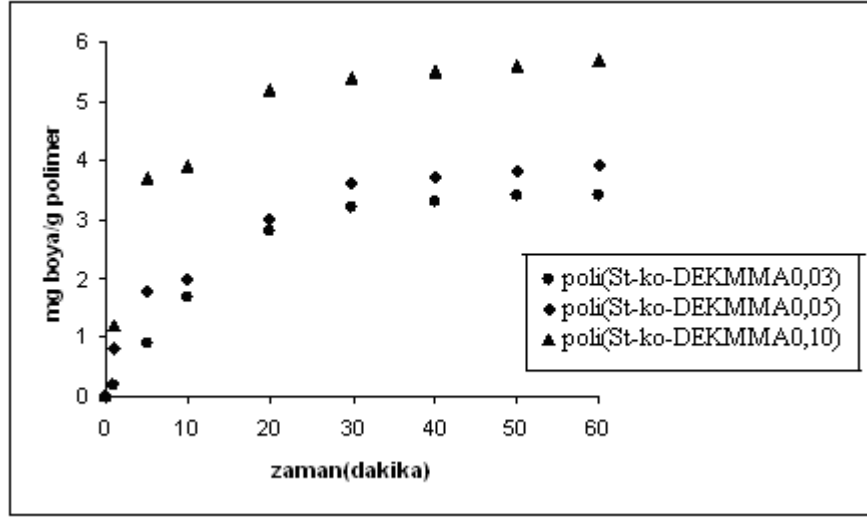
Şekil.3.10. Poli(St-ko-BAMA0,05)'in ^1H NMR spektrumu

Tablo.3.6. Poli(St-ko-BAMA0,05)'in ^1H NMR spektrum değerlendirmesi

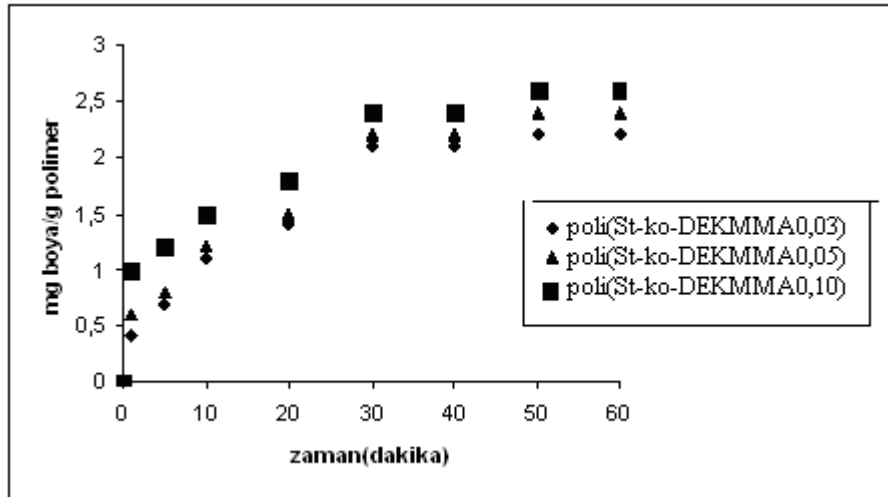
Kimyasal kayma(ppm)	Proton türü
7.6-6.3	Aromatik halka protonları
2.0-1.0	Alifatik protonlar

3.5. Stiren ile Hazırlanmış Dietoksikarbonil Metilmetakrilat Kopolimerlerin Boya Tutma Özelliği

Poli(St-ko-DEKMMA0,03), poli(St-ko-DEKMMA0,05), poli(St-ko-DEKMMA0,10), polimerlerinin alizarin sarısı ve bromkresol yeşili ile boyanabilirliği incelendi. Öncelikle her iki boya çözeltisi içinde kalibrasyon eğrisi çizildi. Farklı zamanlarda polimerlerin tuttuğu boya miktarları hesaplandı ve zamanın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildi. Sonuçlar Şekil 3.11 ve şekil 3.12 ile karşılaştırmalı olarak verildi.



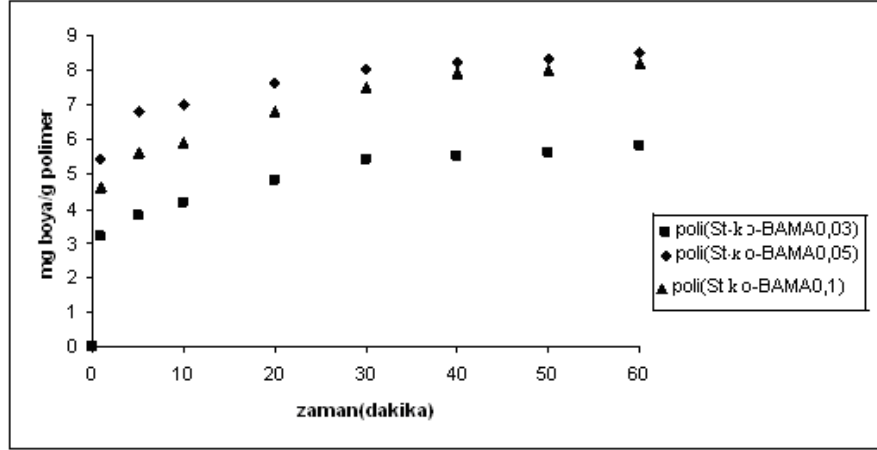
Şekil.3.11. Poli(St-ko-DEKMMA0,03), poli(St-ko-DEKMMA0,05) ve poli(St-ko-DEKMMA0,10)'un alizarin sarısı tutma miktarının zamanla değişimi



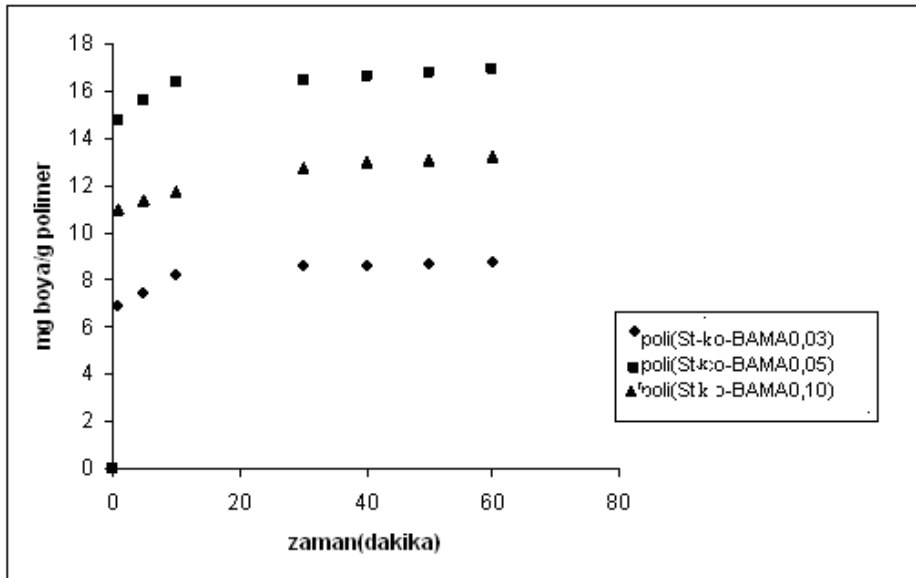
Şekil.3.12. Poli(St-ko-DEKMMA0,03), poli(St-ko-DEKMMA0,05) ve poli(St-ko-DEKMMA0,10)'un bromkresol yeşili tutma miktarının zamanla değişimi

3.6. Stiren ile Barbiturik Asit Halkası İçeren Kopolimerlerin Boya Tutma Özelliği

Poli(St-ko-BAMA0,03), poli(St-ko-BAMA0,05), poli(St-ko-BAMA0,10) polimerlerinin alizarin sarısı ve bromkresol yeşili ile boyanabilirliği incelendi. Farklı zamanlarda polimerlerin tuttuğu boya miktarı hesaplandı ve zamanın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildi. Sonuçlar şekil 3.13 ve şekil 3.14 ile karşılaştırmalı olarak verildi.



Şekil.3.13. Poli(St-ko-BAMA0,03), poli(St-ko- BAMA 0,05) ve poli(St-ko-BAMA0,10)'un alizarin sarısı tutma miktarının zamanla değişimi



Şekil.3.14. Poli(St-ko-BAMA0,03), poli(St-ko-BAMA0,05) ve poli(St-ko-BAMA0,10)'un bromkresol yeşili tutma miktarının zamanla değişimi

3.7. Stiren ile Hazırlanmış Dietoksikarbonil Metiletakrilat ve Barbiturik Asit Halkası İçeren Kopolimerlerin Farklı Sıcaklıklarda Boya Tutma Özelliği

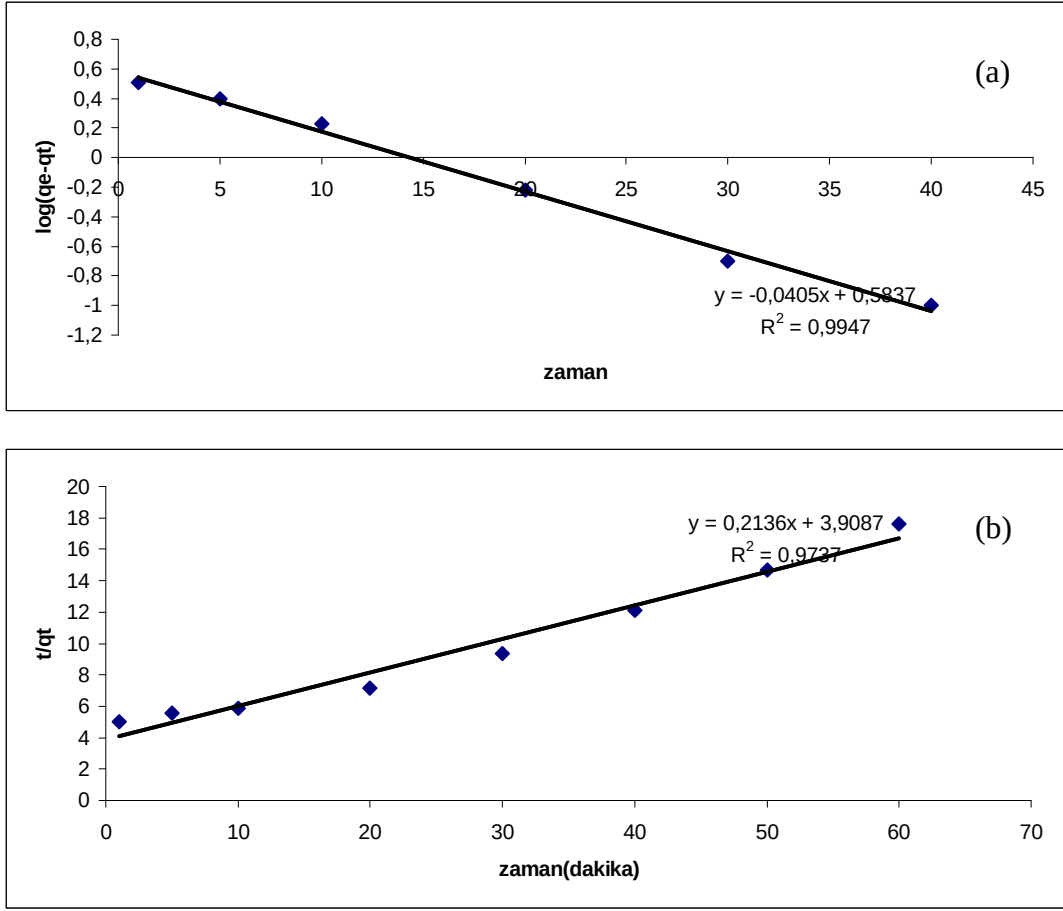
Zaman sabit tutularak (30 dk) farklı sıcaklıklarda polimerlerin alizarin sarısı ve bromkresol yeşili tutma miktarları hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.9’da verildi.

Tablo.3.7. Polimerlerin sıcaklıkla boya tutma miktarının değişimi

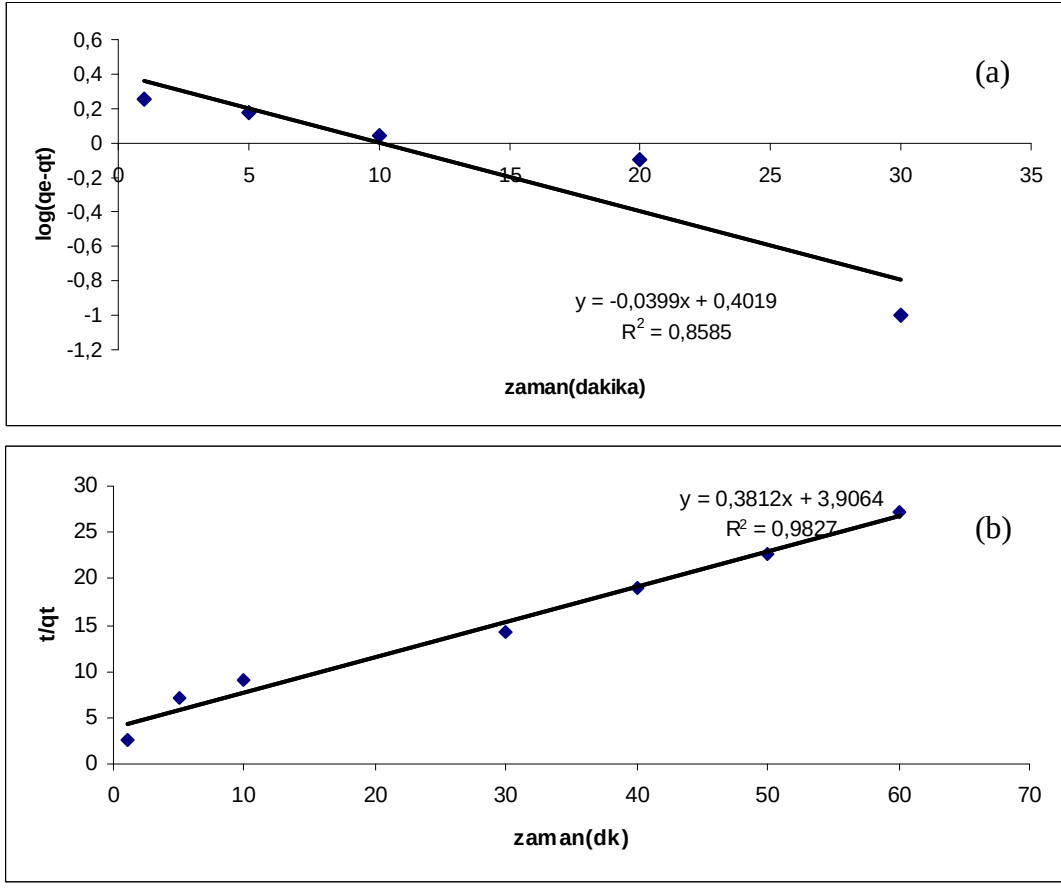
Polimer	Poli(St-ko-DEKMMMA0,03)			Poli(St-ko-DEKMMMA0,05)			Poli(St-ko-DEKMMMA0,10)			Poli(St-ko-BAMA0,03)			Poli(St-ko-BAMA0,05)			Poli(St-ko-BAMA0,10)		
Sıcaklık °C	5	25	35	5	25	35	5	25	35	5	25	35	5	25	35	5	25	35
Alizarin Sarısı Ads (mg boya/g polimer)	3,4	2,9	2,2	4,8	4,4	3,9	6,3	5,7	5,2	6,8	5,5	4,9	9,4	8,2	7,8	8,8	7,6	6,7
Brom kresol yeşili Ads (mg boya/g polimer)	1,8	2,0	2,1	3,1	2,6	2,4	3,7	3,3	2,7	8,0	8,4	8,7	15,9	16,1	16,5	12,8	13,2	13,5

3.8. Adsorpsiyon Kinetiği

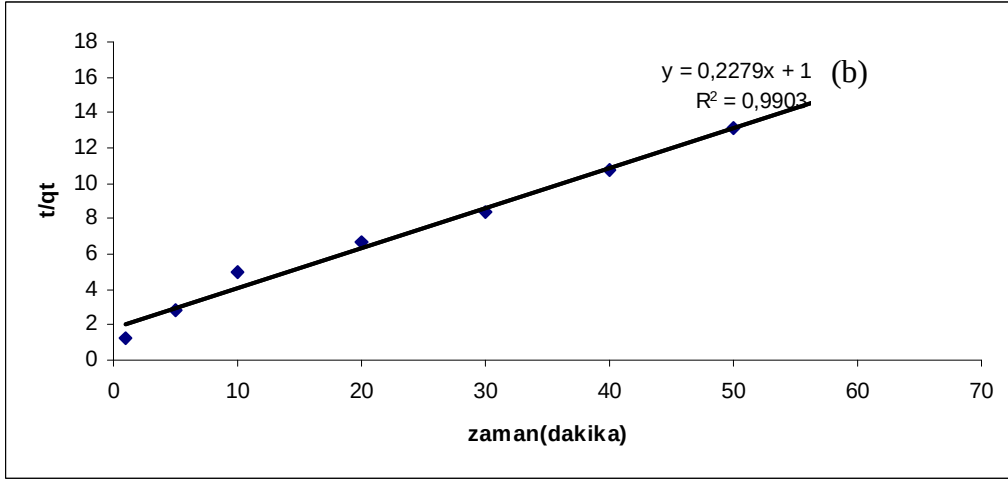
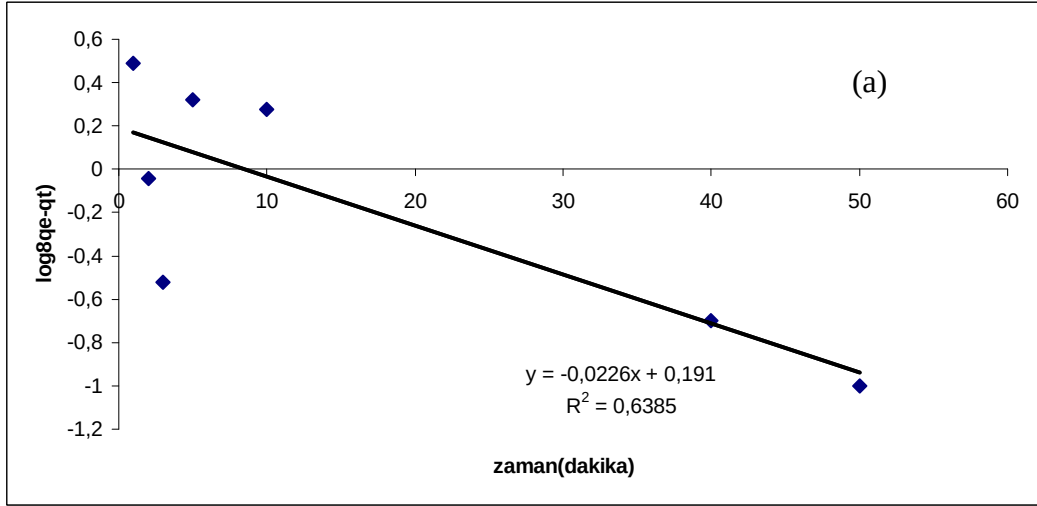
Alizarin sarısının ve bromkresol yeşilinin 288 K’de, poli(St-ko-DEKMMMA0,03), poli(St-ko-DEKMMMA0,05), poli(St-ko-DEKMMMA0,10), poli(St-ko-BAMA0,03), poli(St-ko-BAMA0,05) ve poli(St-ko-BAMA0,10) polimerleri ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen t/q_t ve $\log(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmesiyle k_1 (birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti) ve k_2 (ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti) değerleri hesaplandı. Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek en uygun adsorpsiyon hız derecesi bulundu.



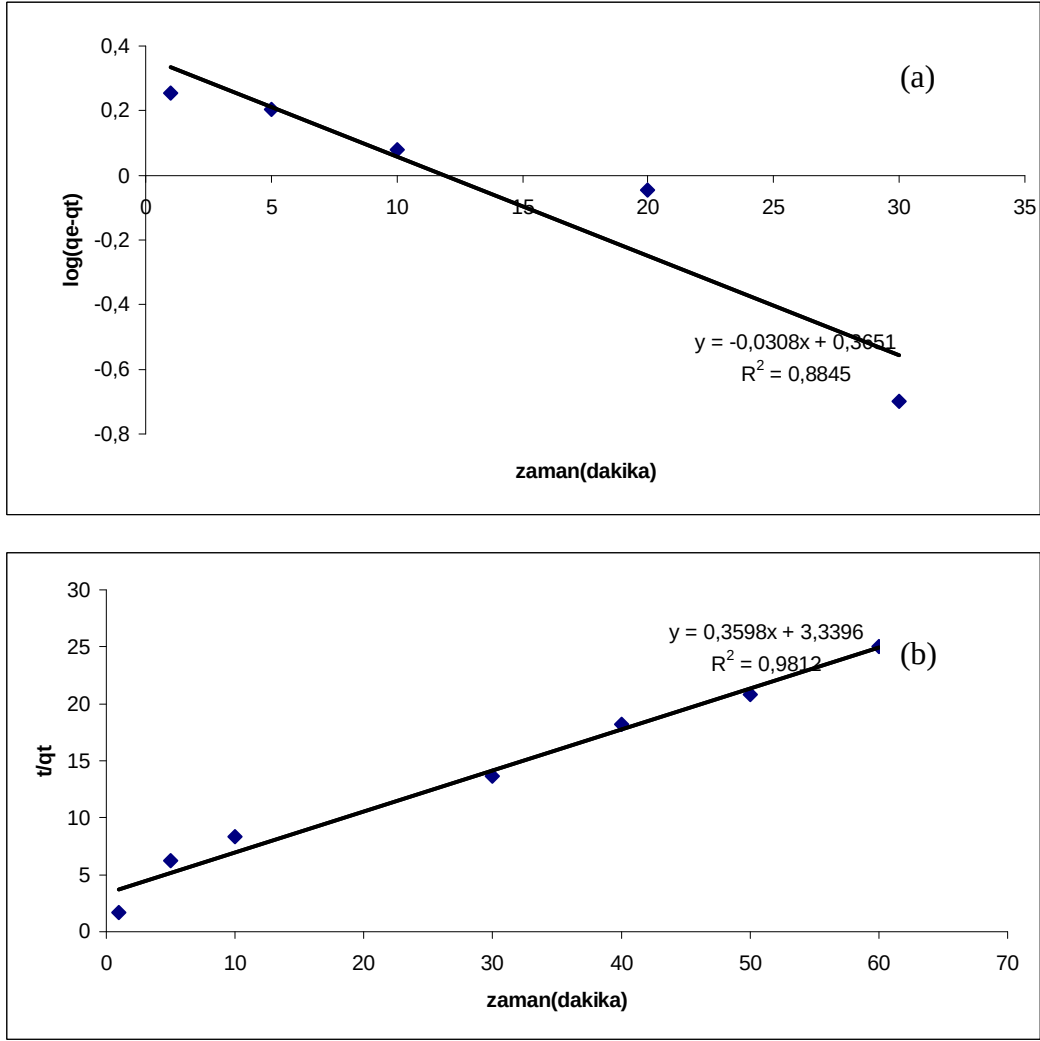
Şekil.3.15. Poli(St-ko-DEKMMA0,03)'ün alizarin sarısı ile (a) birinci (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



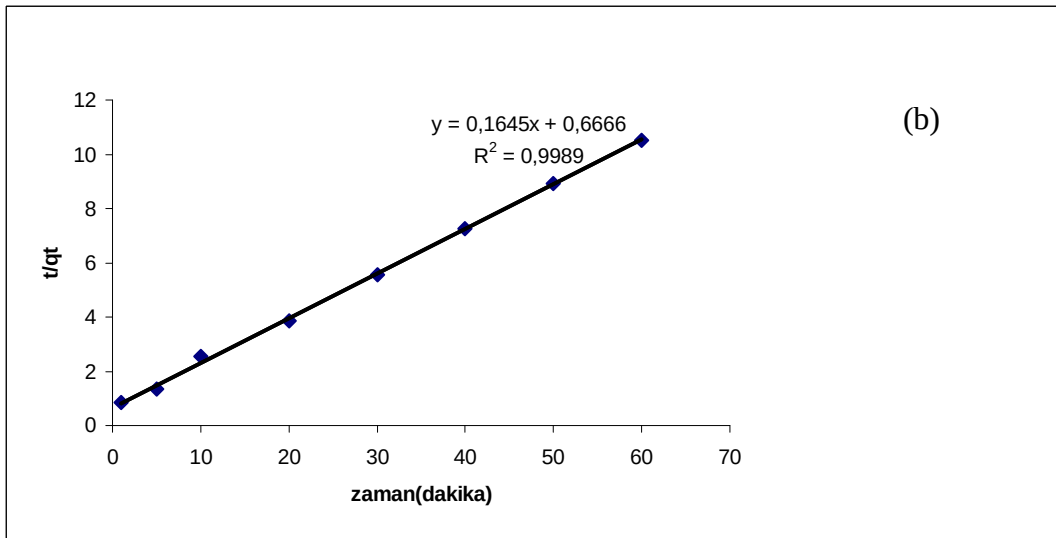
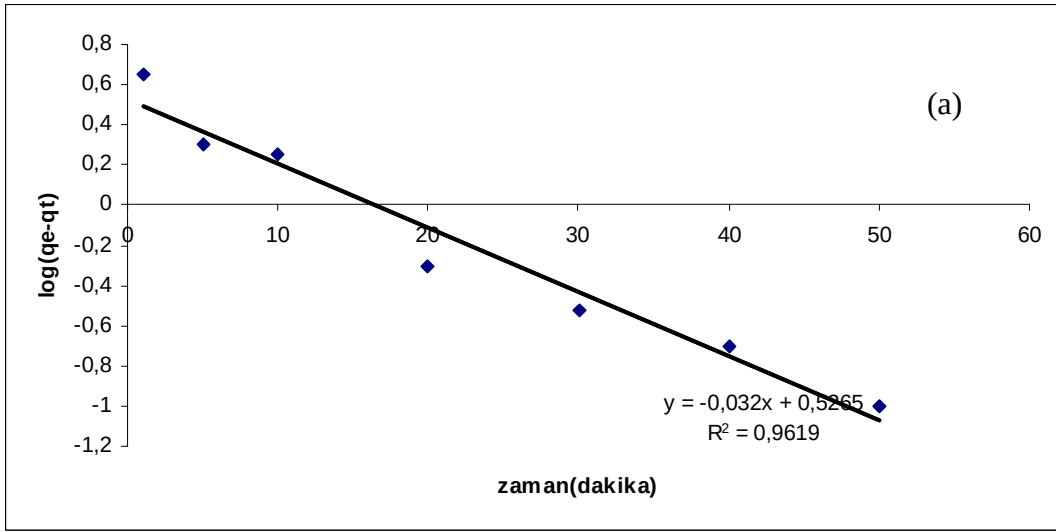
Şekil 3.16. Poli(St-ko-DEKMMA0,03)'ün bromkresol yeşili ile (a) birinci (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



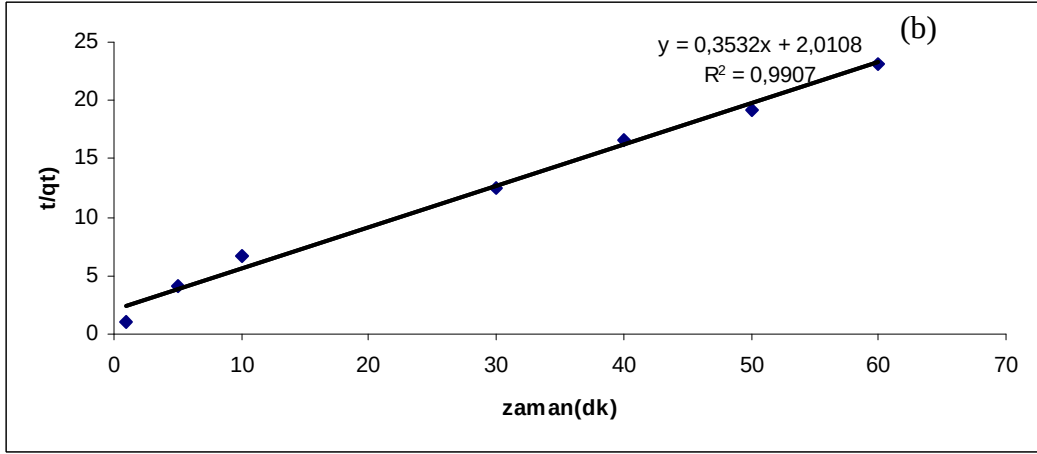
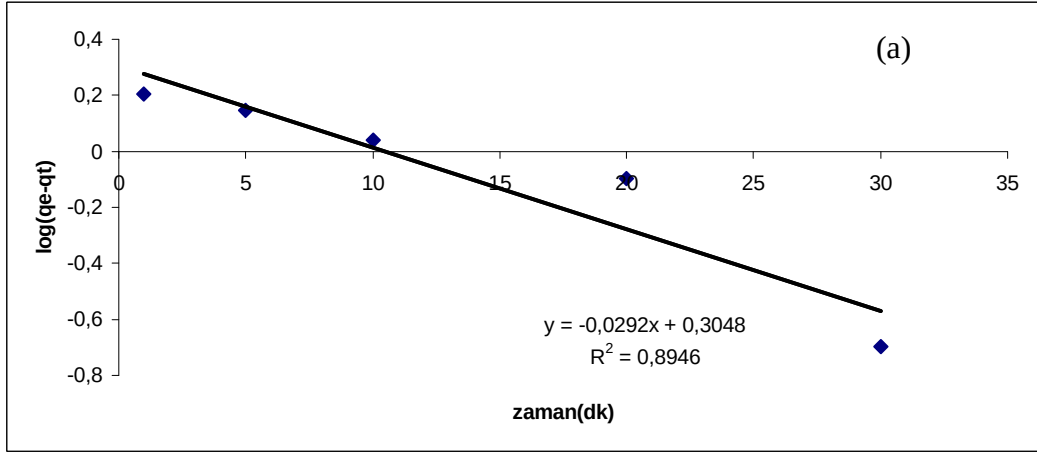
Şekil.3.17. Poli(St-ko-DEKMMA0,05)'in alizarin sarısı ile (a) birinci (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



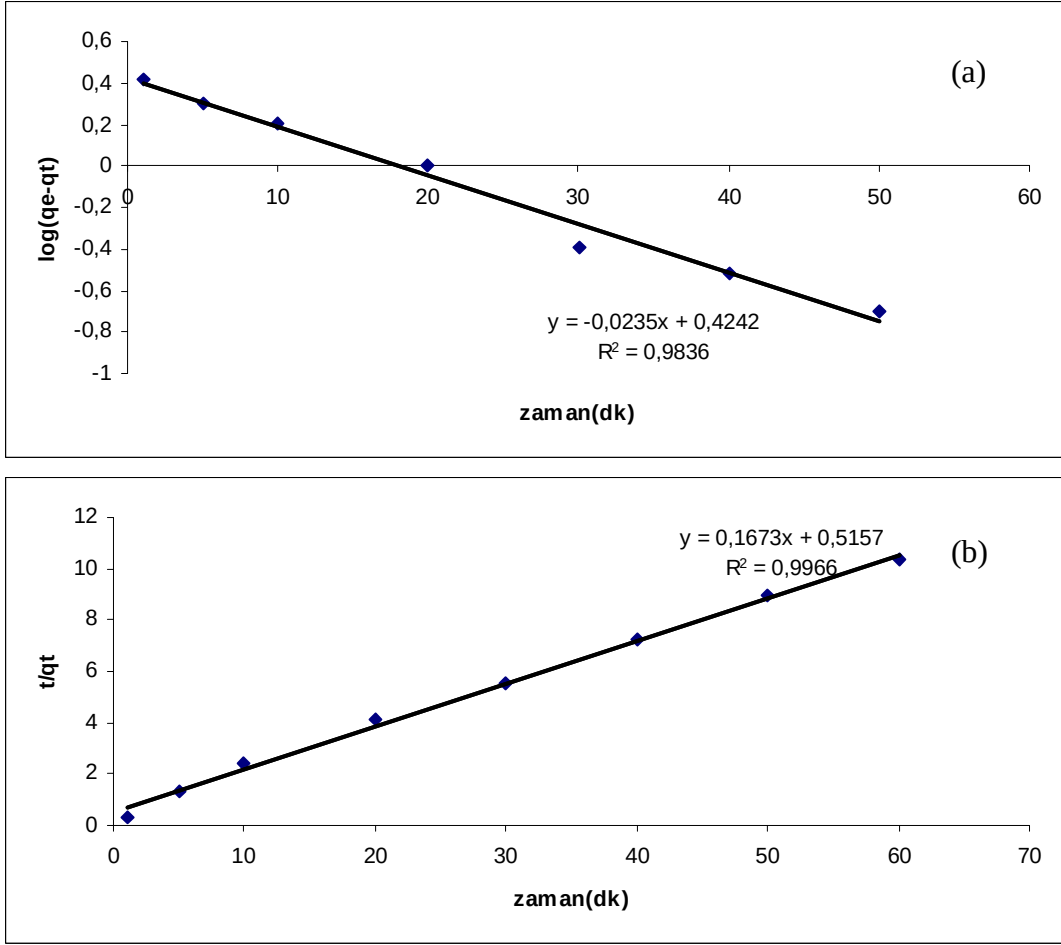
Şekil.3.18. Poli(St-ko-DEKMAA0,05)'in bromkresol yeşili ile (a) birinci (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



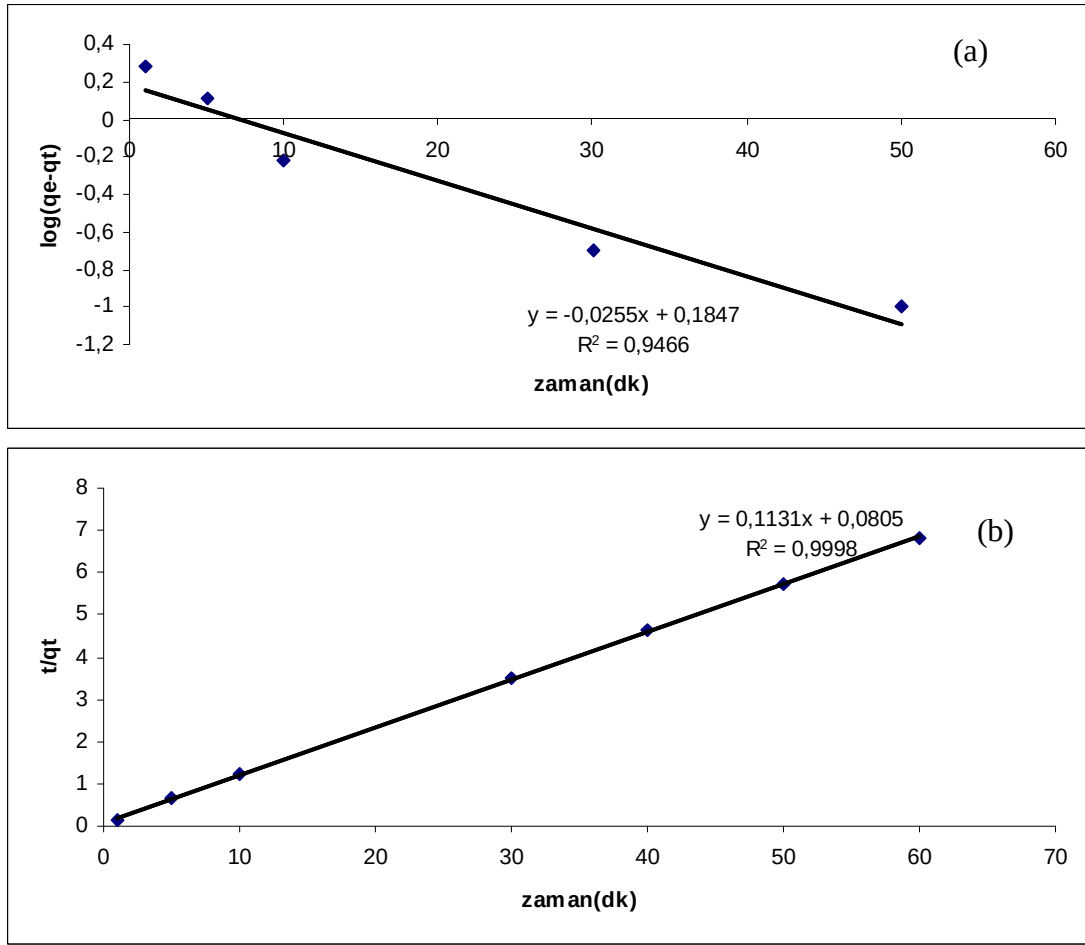
Şekil.3.19. Poli(St-ko-DEKMAA0,10)'un alizarin sarısı ile (a) birinci (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



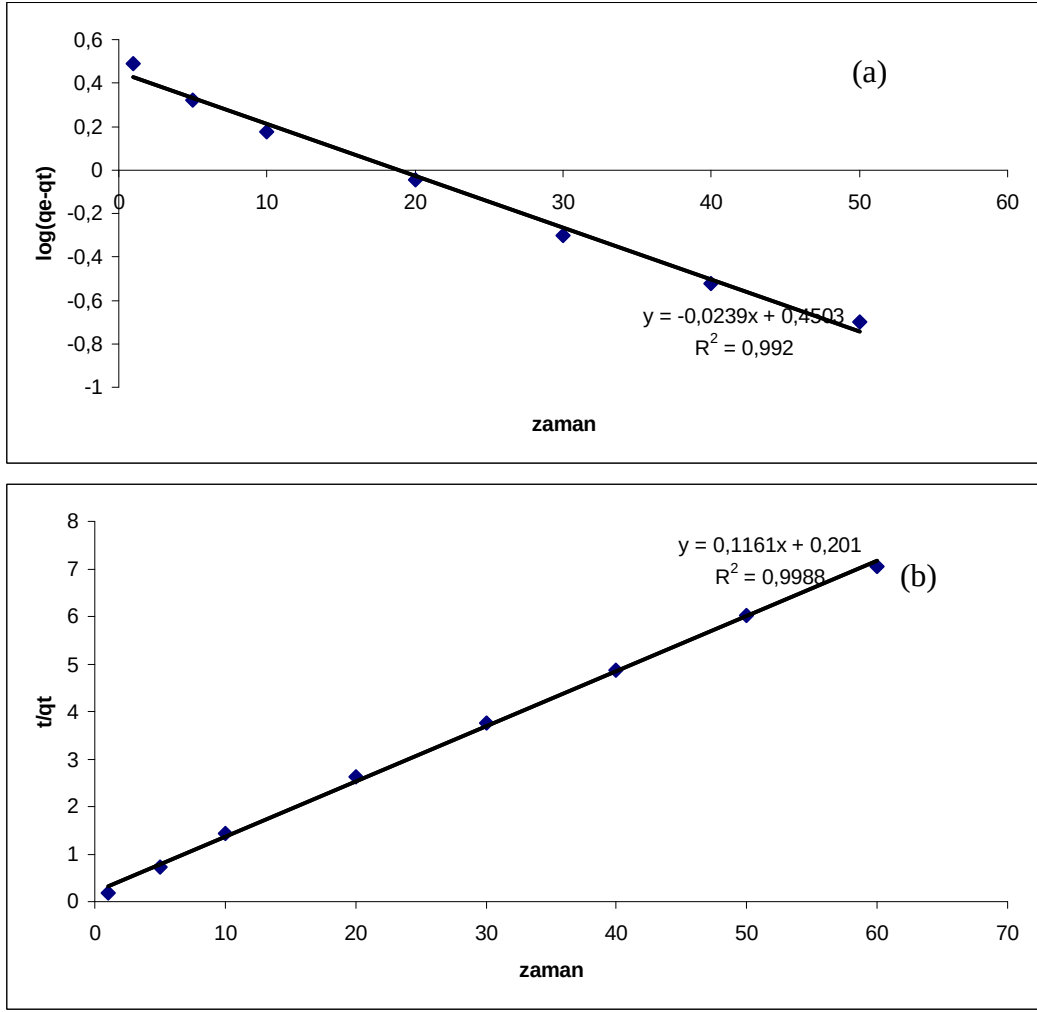
Şekil.3.20. Poli(St-ko-DEKMAA0,10)'un bromkresol yeşili ile (a) birinci (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



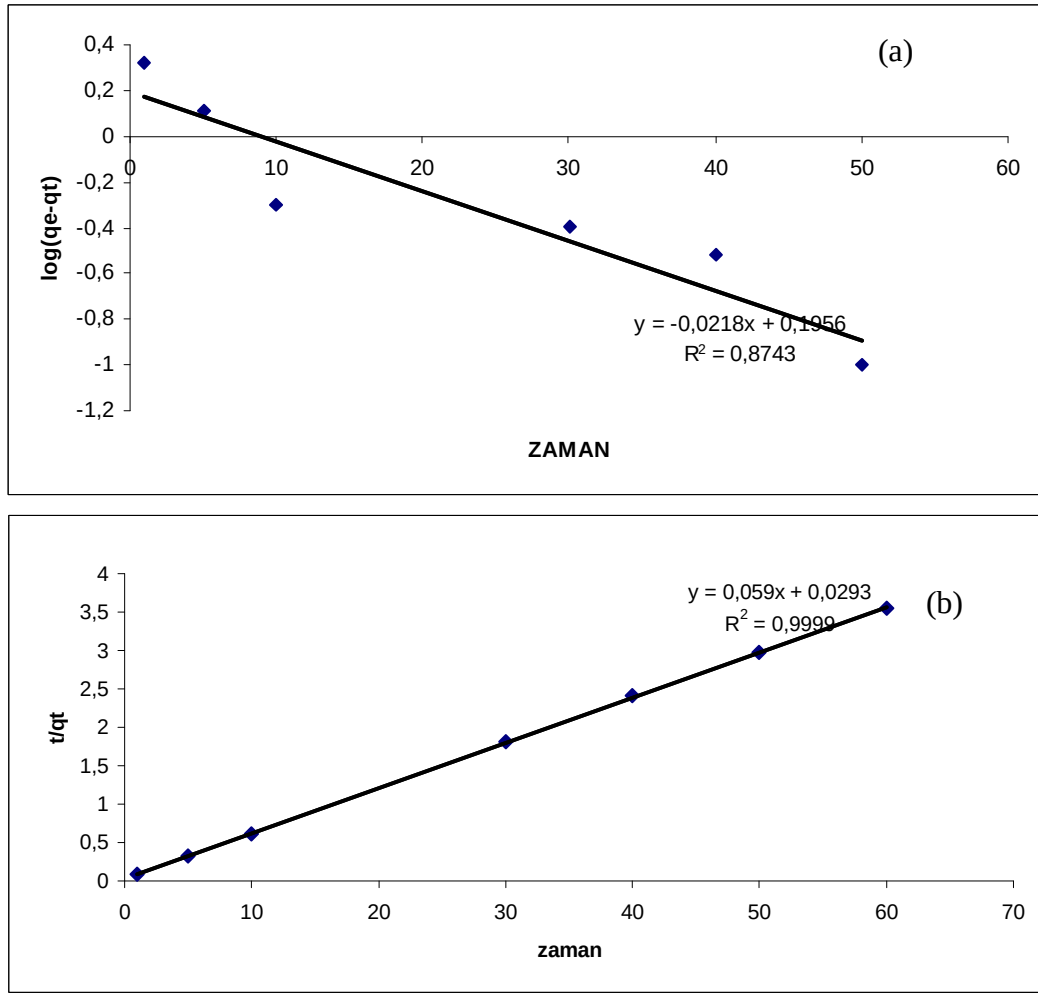
Şekil.3.21. Poli(St-ko-BAMA0,03)'ün alizarin sarısı ile (a) birinci (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



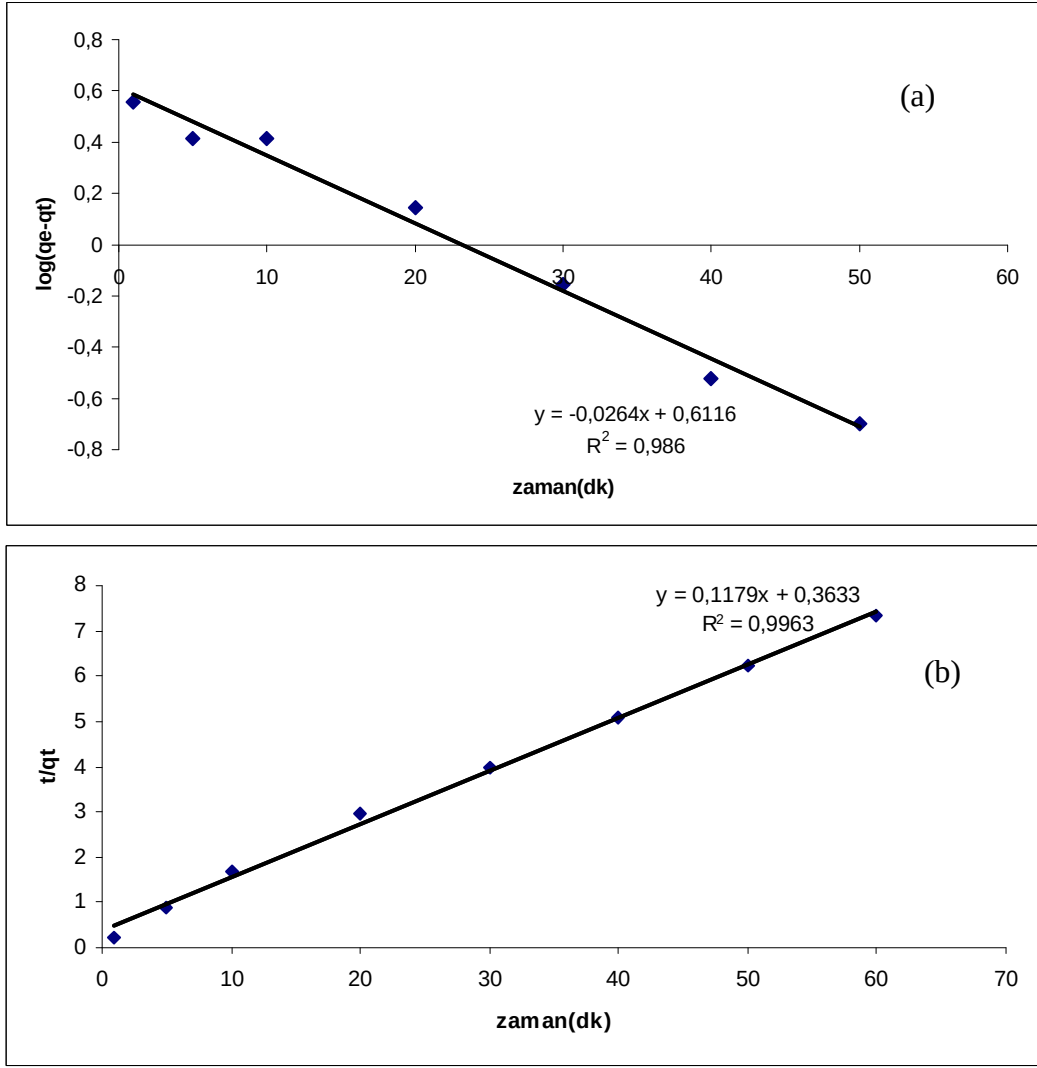
Şekil.3.22. Poli(St-ko-BAMA0,03)'ün bromkresol yeşili ile (a) birinci (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



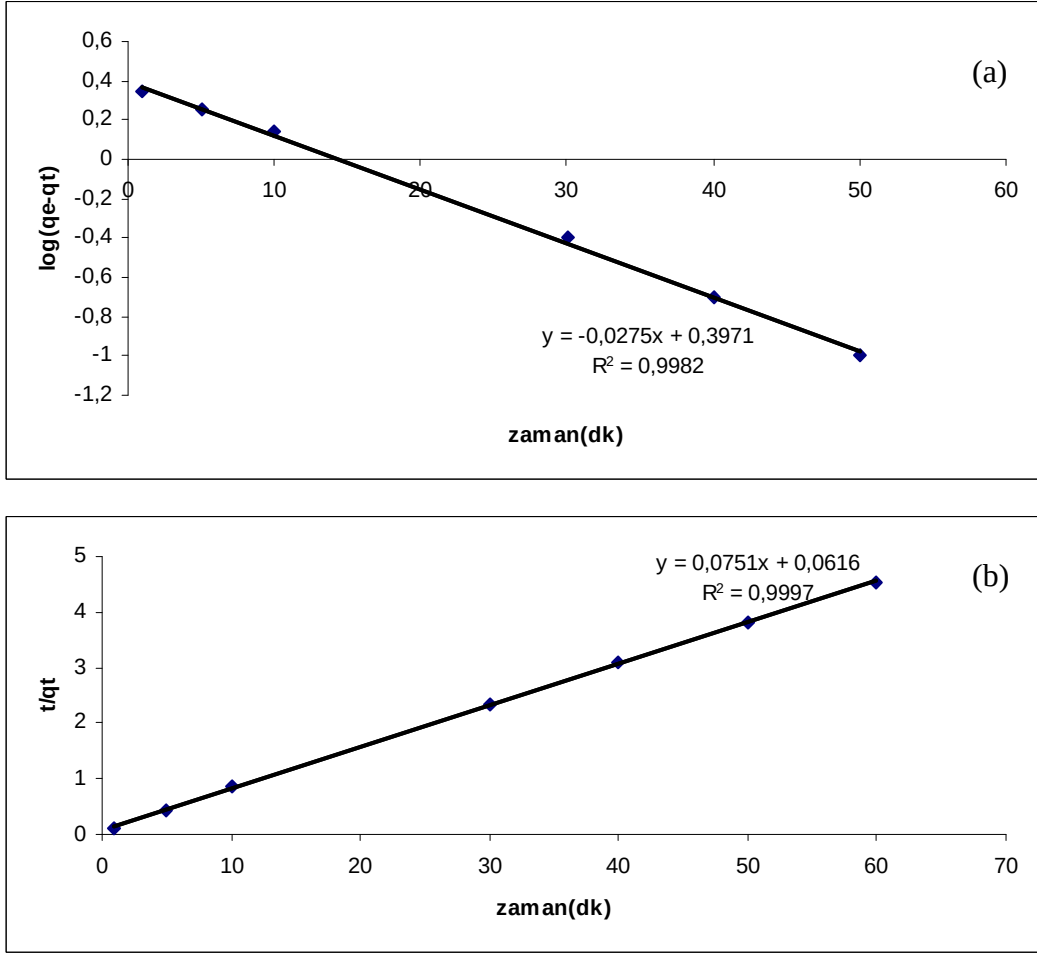
Şekil.3.23. Poli(St-ko-BAMA0,05)'in alizarin sarısı ile (a) birinci (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



Şekil.3.24. Poli(St-ko-BAMA0,05)'in bromkresol yeşili ile (a) birinci (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



Şekil.3.25. Poli(St-ko-BAMA0,10)'un alizarin sarısı ile (a) birinci (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



Şekil.3.26. Poli(St-ko-BAMA0,10)'un bromkresol yeşili ile (a) birinci (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği

Tablo.3.8. Polimerlerin alizarin sarısı ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen kinetik parametreler

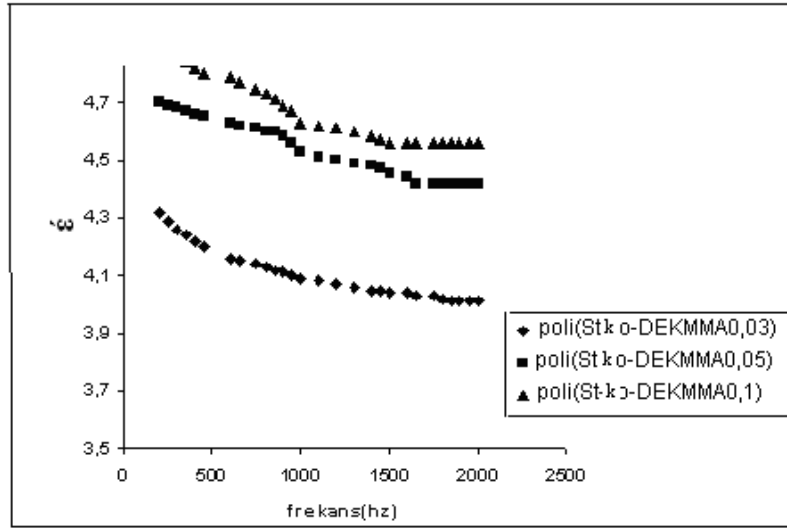
Birinci derece kinetik parametreleri				İkinci derece kinetik parametreleri			
Polimerler	k_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2	Denel q_e
Poli(St-ko-DEKMMA0,03)	0,093	3,834	0,9947	0,011	4,694	0,9937	3,4
Poli(St-ko-DEKMMA0,05)	0,052	1,552	0,6385	0,029	4,405	0,9903	3,9
Poli(St-ko-DEKMMA0,10)	0,073	3,361	0,9619	0,040	6,079	0,9989	5,7
Poli(St-ko-BAMA0,03)	0,041	2,655	0,9836	0,054	5,988	0,9966	5,8
Poli(St-ko-BAMA0,05)	0,055	2,818	0,9920	0,066	8,620	0,9988	8,5
Poli(St-ko-BAMA0,10)	0,060	4,083	0,9860	0,038	8,481	0,9963	8,2

Tablo.3.9. Polimerlerin bromkresol yeşili ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen kinetik parametreler

Birinci derece kinetik parametreleri				İkinci derece kinetik parametreleri			
Polimerler	k_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2	Denel q_e
Poli(St-ko-DEKMMA0,03)	0,091	2,522	0,8585	0,0371	2,624	0,9827	2,2
Poli(St-ko-DEKMMA0,05)	0,070	2,317	0,8845	0,0386	2,785	0,9812	2,4
Poli(St-ko-DEKMMA0,10)	0,067	2,017	0,8946	0,062	2,831	0,9907	2,6
Poli(St-ko-BAMA0,03)	0,058	1,527	0,9466	0,158	8,841	0,9998	8,8
Poli(St-ko-BAMA0,05)	0,050	1,566	0,8743	0,118	16,949	0,9999	16,9
Poli(St-ko-BAMA0,10)	0,063	2,494	0,9982	0,0915	13,315	0,9997	13,2

3.9.Stiren ile Hazırlanmış Dietoksikarbonil Metilmetakrilat Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

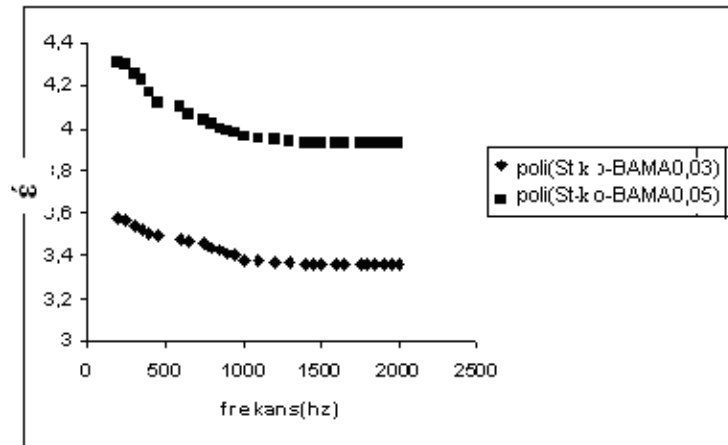
Poli(St-ko-DEKMMA0,03), poli(St-ko-DEKMMA0,05) ve poli(St-ko-DEKMMA0,10) polimerlerinin dielektrik sabitleri hesaplandı ve frekansın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildi. Bu grafik karşılaştırmalı olarak Şekil 3.27.'de verildi.



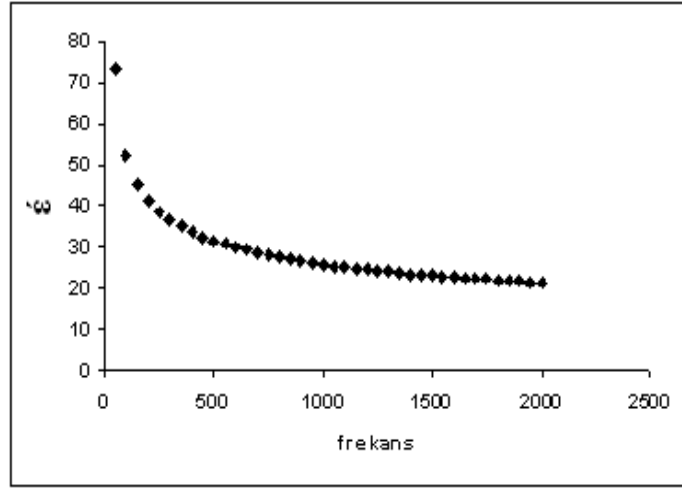
Şekil.3.27. Stiren ile hazırlanmış Dietoksikarbonil Metilmetakrilat polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi

3.10. Stiren ile Barbiturik Halka İçeren Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

Poli(St-ko-BAMA0,03), poli(St-ko-BAMA0,05) ve poli(St-ko-BAMA0,10) polimerlerinin dielektrik sabitleri, dielektrik kayıpları ve $\ln \delta$ değerleri hesaplandı. Elde edilen değerler frekansa karşı grafiğe geçirildi. Bu grafikler karşılaştırmalı olarak aşağıdaki şekillerde verildi.

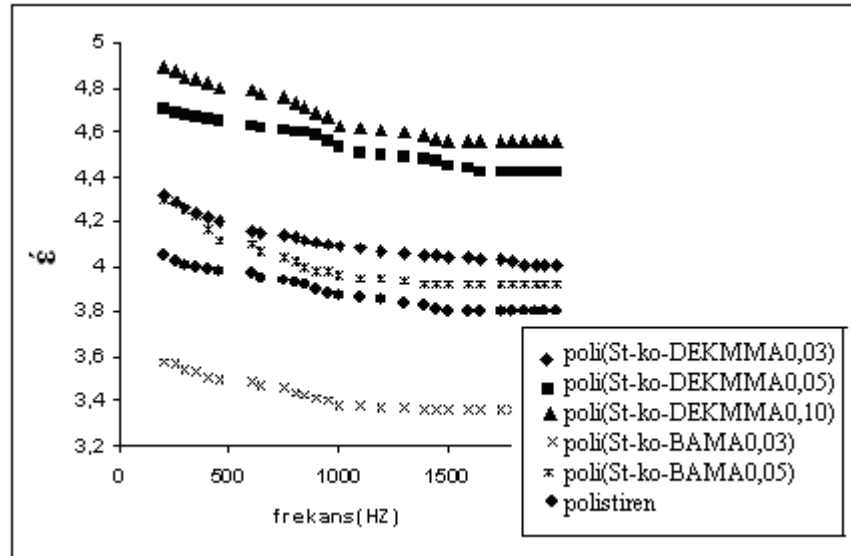


Şekil.3.28. Poli(St-ko-BAMA0,03) ve poli(St-ko-BAMA0,05)'in dielektrik sabitlerinin frekansla karşı değişimi

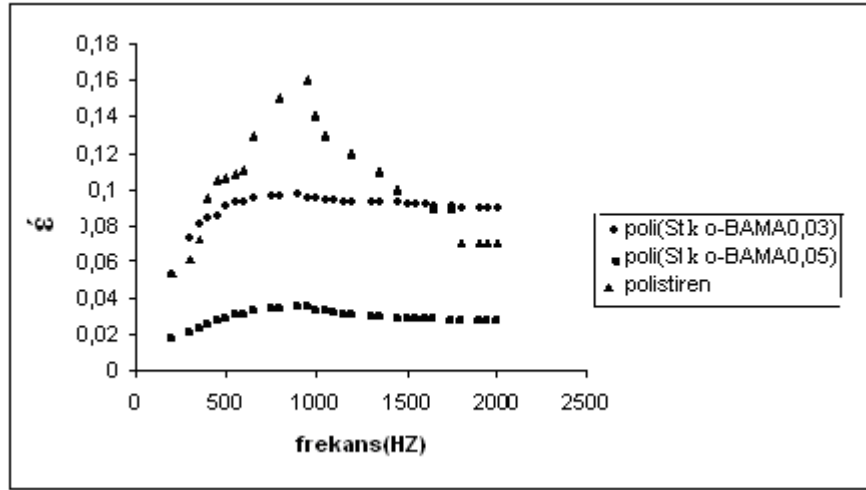


Şekil.3.29. Poli(St-ko-BAMA0,10)'un dielektrik sabitinin frekansla değişimi

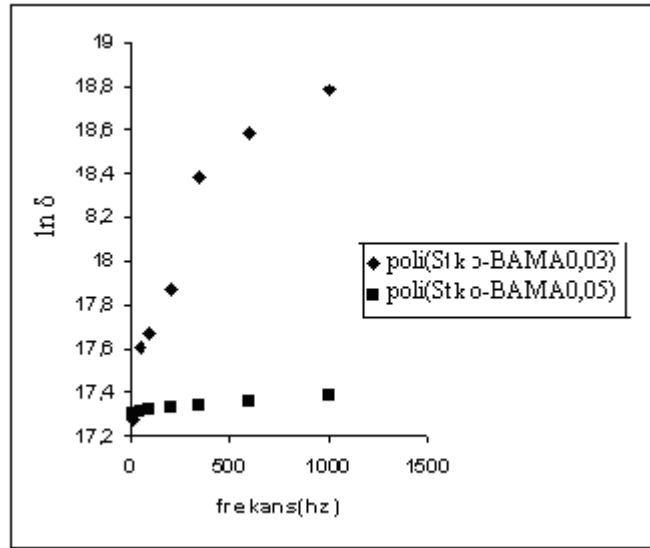
Şekil 3.30'da sentezlenen polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



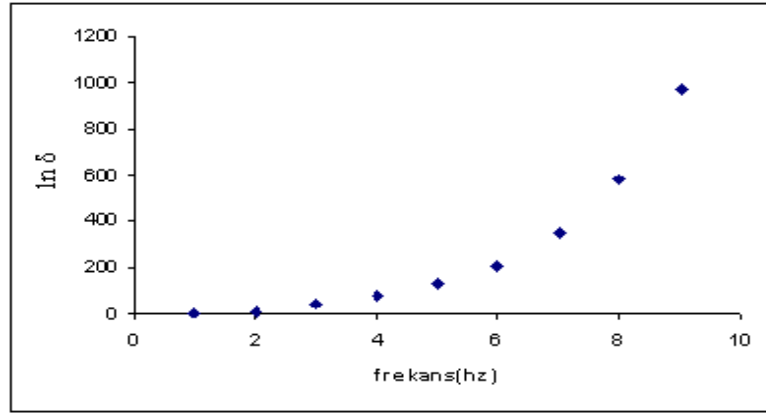
Şekil.3.30. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması



Şekil.3.31. Poli(St-ko-BAMA0,03) ve poli(St-ko-BAMA0,05)'in birbirleriyle ve polistirenle dielektrik kayıplarının karşılaştırılması

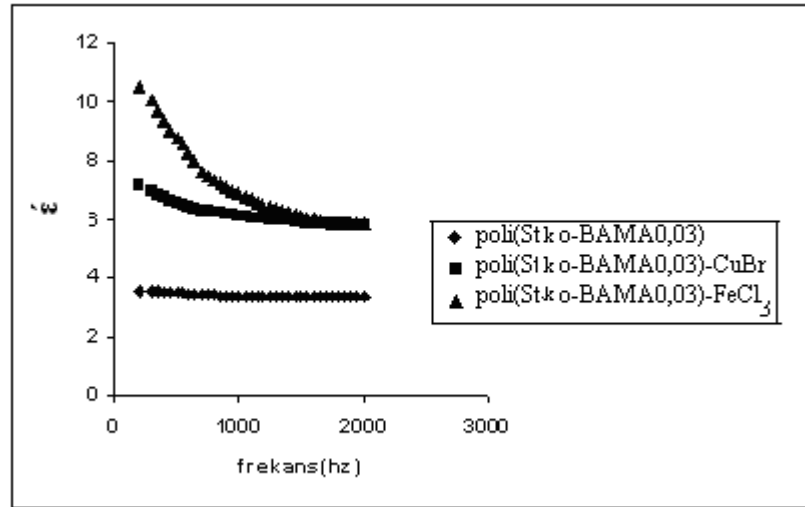


Şekil.3.32. Poli(St-ko-BAMA0,03) ve poli(St-ko-BAMA0,05)'in $\ln \delta$ değerlerinin karşılaştırılması

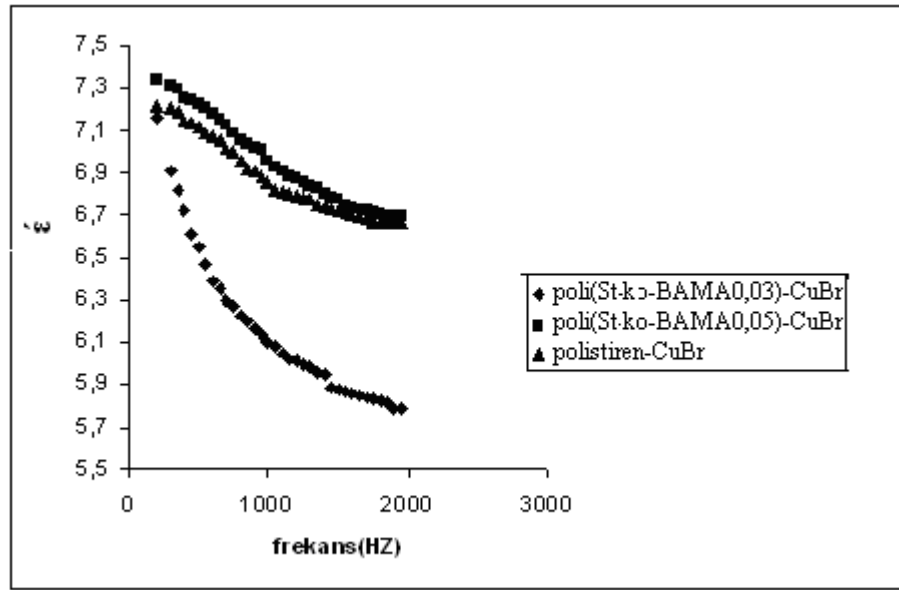


Şekil.3.33. Poli(St-ko-BAMA0,10)'un $\ln \delta$ değerinin frekansla değişimi

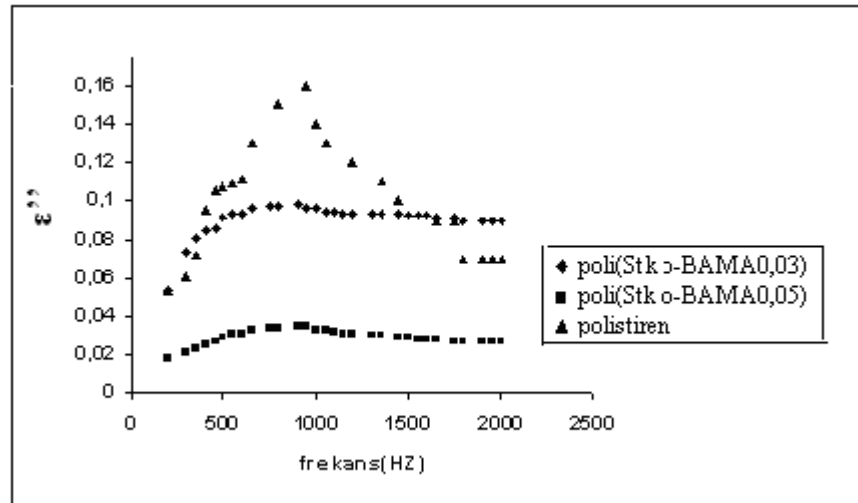
Poli(St-ko-BAMA0,03) ve poli(St-ko-BAMA0,05) polimerlerine kütlece %1 oranda CuBr ile doplama yapıldı. Ayrıca poli(St-ko-BAMA0,03)'e FeCl_3 ile de kütlece %1 oranda doplama yapıldı. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılmalı olarak aşağıdaki grafiklerde verildi.



Şekil.3.34. Poli(St-ko-BAMA0,03)'ün doplanmış durumlarıyla dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması

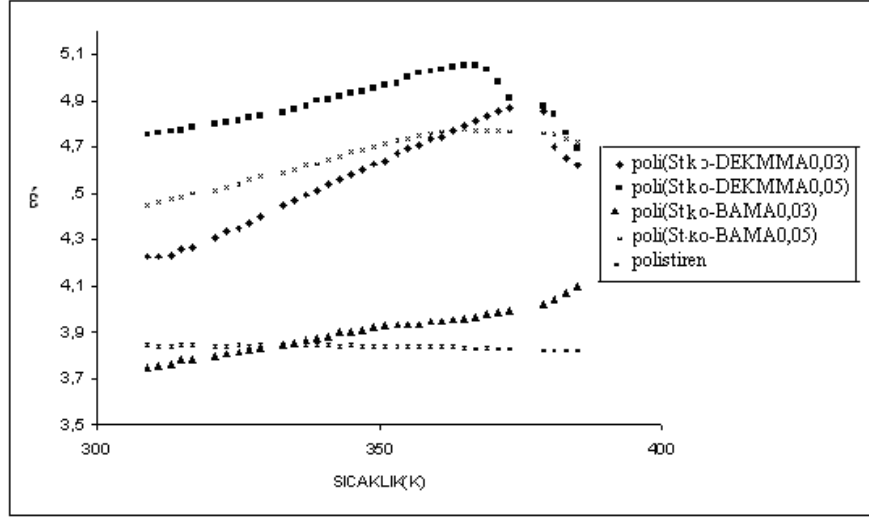


Şekil.3.35. Poli(St-ko-BAMA0,03)-CuBr, poli(St-ko-BAMA0,05)-CuBr ve polistiren-CuBr polimerlerinin dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması

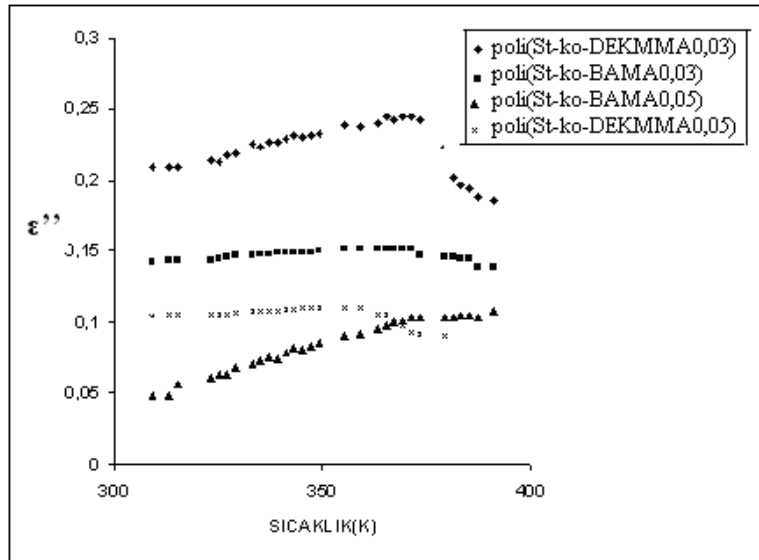


Şekil.3.36. Poli(St-ko-BAMA0,03), poli(St-ko-BAMA0,05) ve polistirenin dielektrik kayıplarının karşılaştırılması

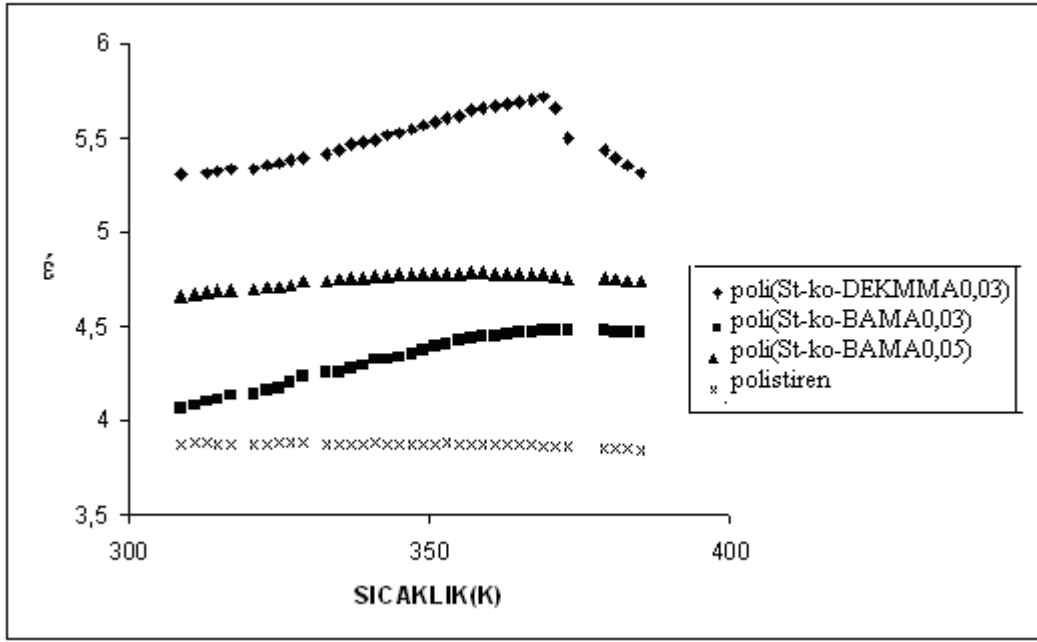
Sentezlenen polimerlerin dielektrik özellikleri, frekans sabit tutularak sıcaklığın değiştirilmesiyle incelendi. Bu işlem 100 Hz, 500 Hz ve 1000 Hz için tekrarlandı. Aynı formül kullanılarak hesaplanan dielektrik sabitler ve dielektrik kayıplar sıcaklığa karşı grafiğe geçirildi. Elde edilen grafikler karşılaştırılmalı olarak aşağıdaki şekillerde verildi.



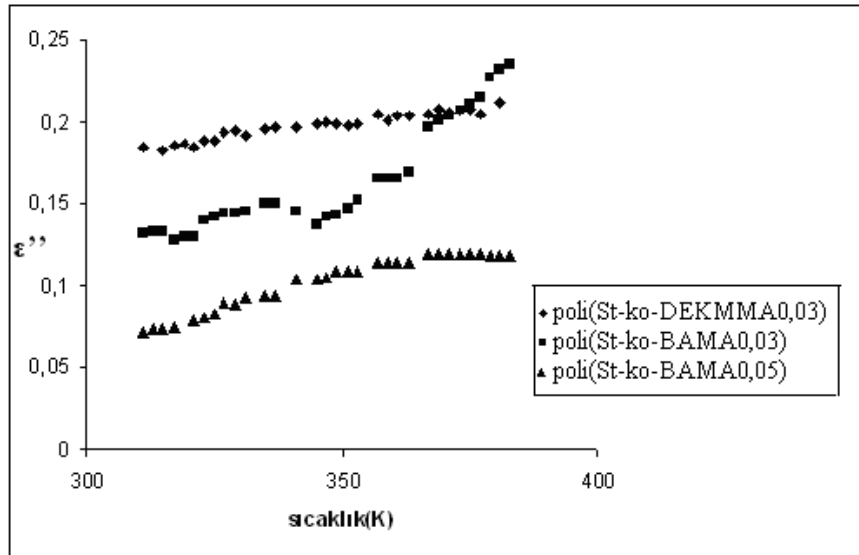
Şekil.3.37. Polimerlerin 1000 Hz'de sıcaklığın artırılmasıyla değişen dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması



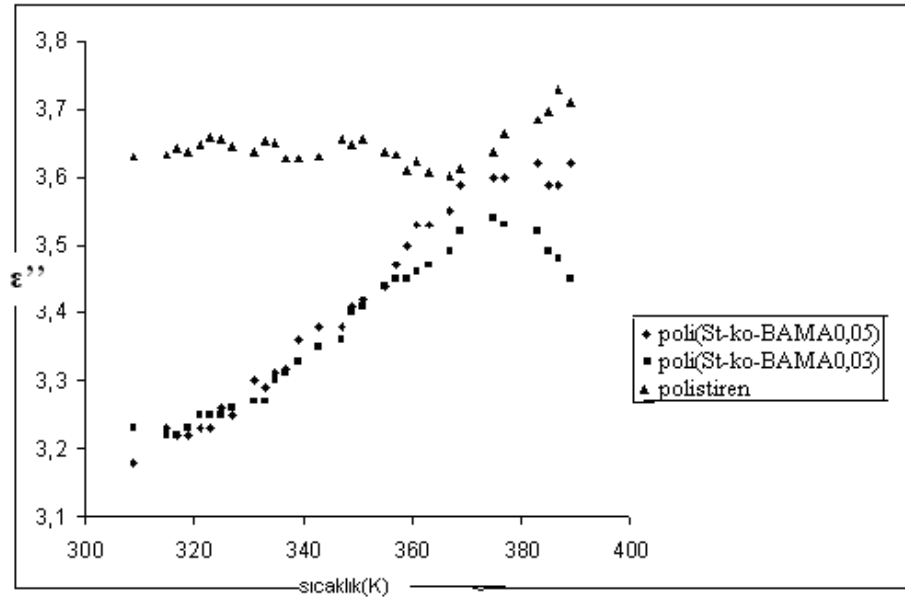
Şekil.3.38. Polimerlerin 1000 Hz'de sıcaklığın artırılmasıyla değişen dielektrik kayıplarının karşılaştırılması



Şekil.3.39. Polimerlerin 500 Hz’de sıcaklığın artırılmasıyla değişen dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması

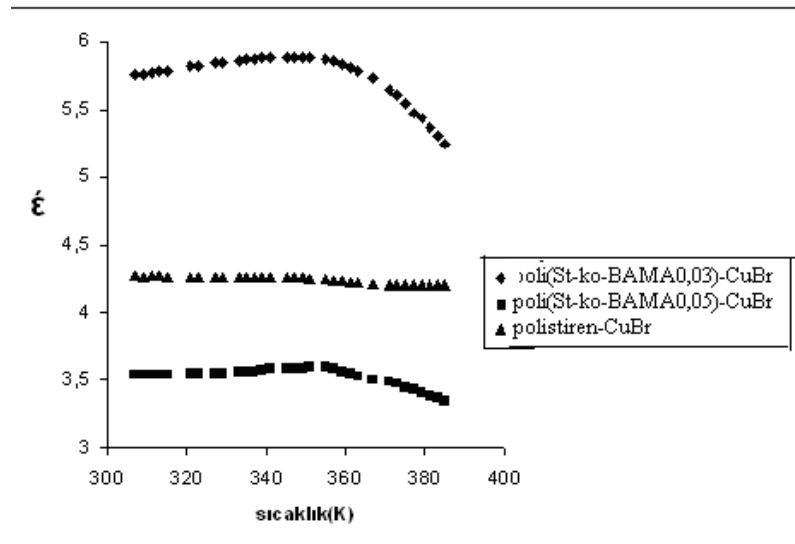


Şekil.3.40. Polimerlerin 500 HZ’de sıcaklığın artırılmasıyla değişen dielektrik kayıplarının karşılaştırılması

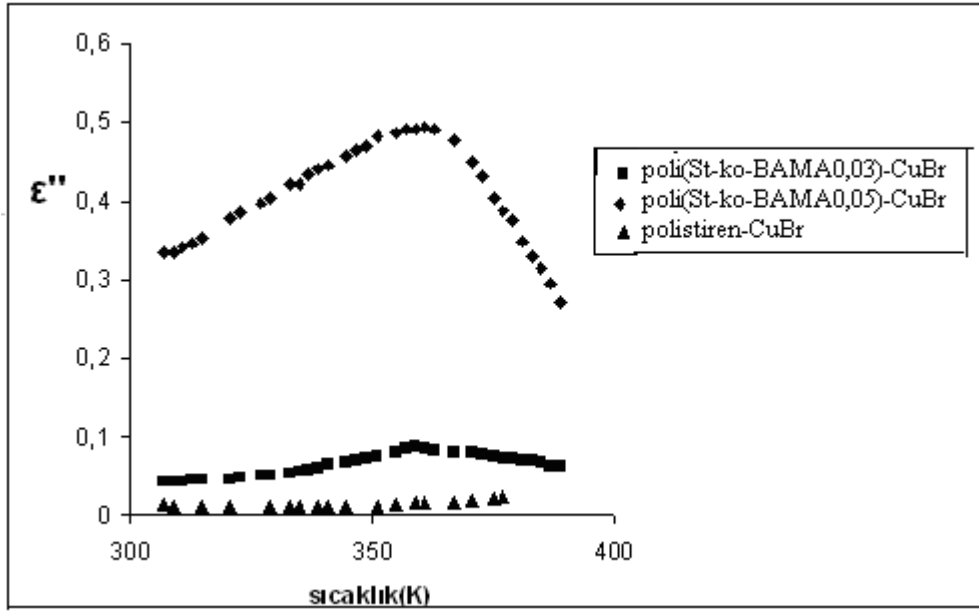


Şekil.3.41. Polimerlerin 100 Hz'de sıcaklığın artırılmasıyla değişen dielektrik kayıplarının karşılaştırılması

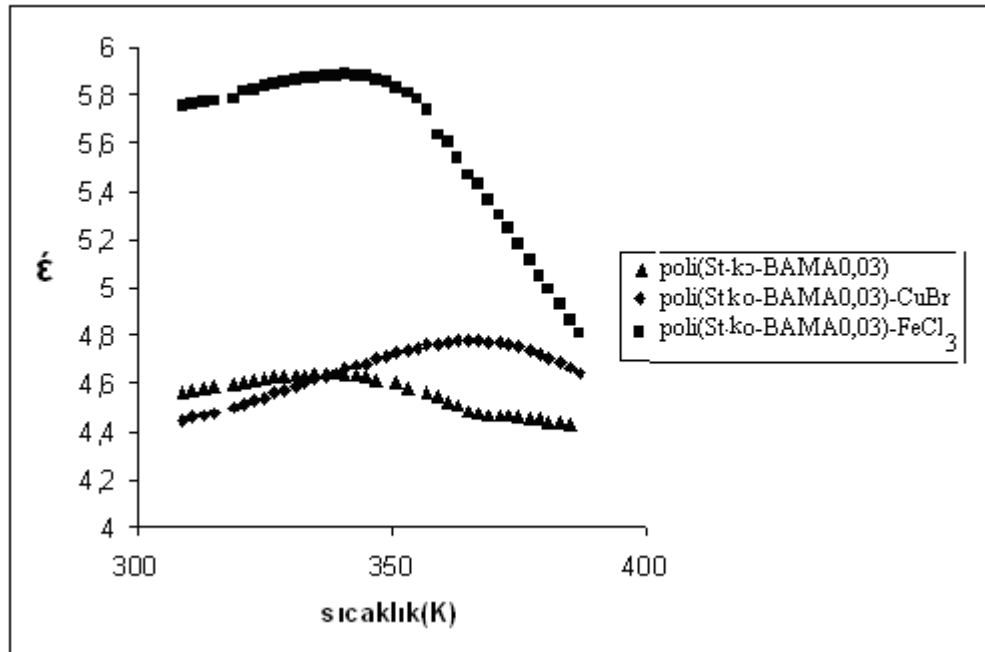
Sentezlenen polimerlerin CuBr ve FeCl₃ ile doplanmış yapılarının da 1000 HZ'de sıcaklığın değiştirilmesiyle dielektrik özellikleri ölçüldü. Elde edilen grafikler aşağıdaki şekillerde verildi.



Şekil.3.42. CuBr ile doplanmış polimerlerin 1000 Hz'deki dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişiminin karşılaştırılması



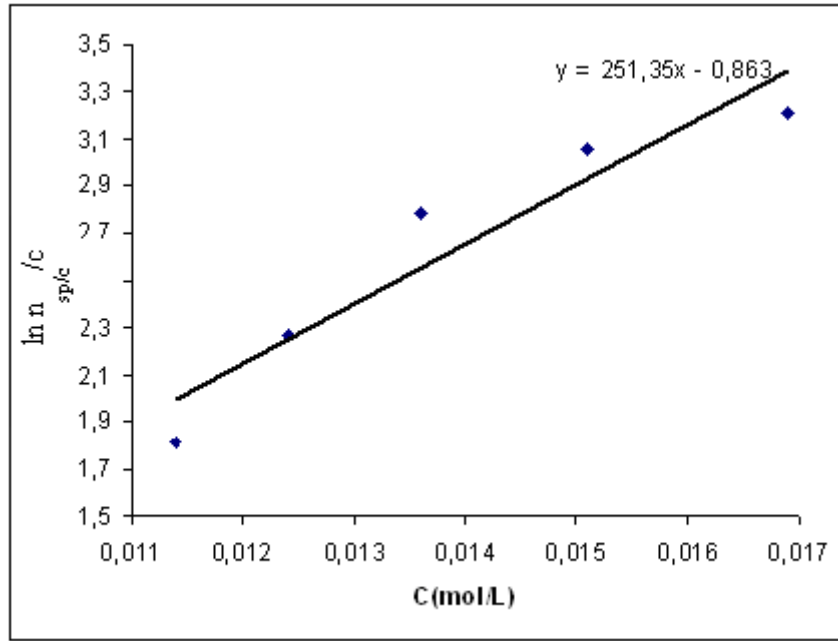
Şekil.3.43. CuBr ile doplanmış polimerlerin 1000Hz'deki dielektrik kaybının sıcaklıkla değişiminin karşılaştırılması



Şekil.3.44. Poli(St-ko-BAMA0,03)'ün dielektrik sabitinin, CuBr ve FeCl₃ ile doplanmış yapılarının dielektrik sabitleriyle karşılaştırılması

3.11. Stiren ile Hazırlanmış Dietoksikarbonil Metilmetakrilat Polimerlerin Limit Viskozite Sayısının Hesaplanması

1,4-dioksanda çözünen poli(St-ko-DEKMAA0,03) polimerinin 30°C’de yapılan viskozite ölçümleri sonucunda limit $\ln \eta_{sp/c}$ değerinin C(mol/l) değerine karşı grafiğe geçirildi. Çizilen grafiğin eğiminden limit viskozite sayısı hesaplandı. Bu grafik Şekil 3.45’de verildi. Hesaplanan değerler Tablo 3.10.’da verildi.



Şekil.3.45. Poli(St-ko-DEKMAA0,03)’ün viskozite grafiği

Tablo.3.10. Viskozite değerleri

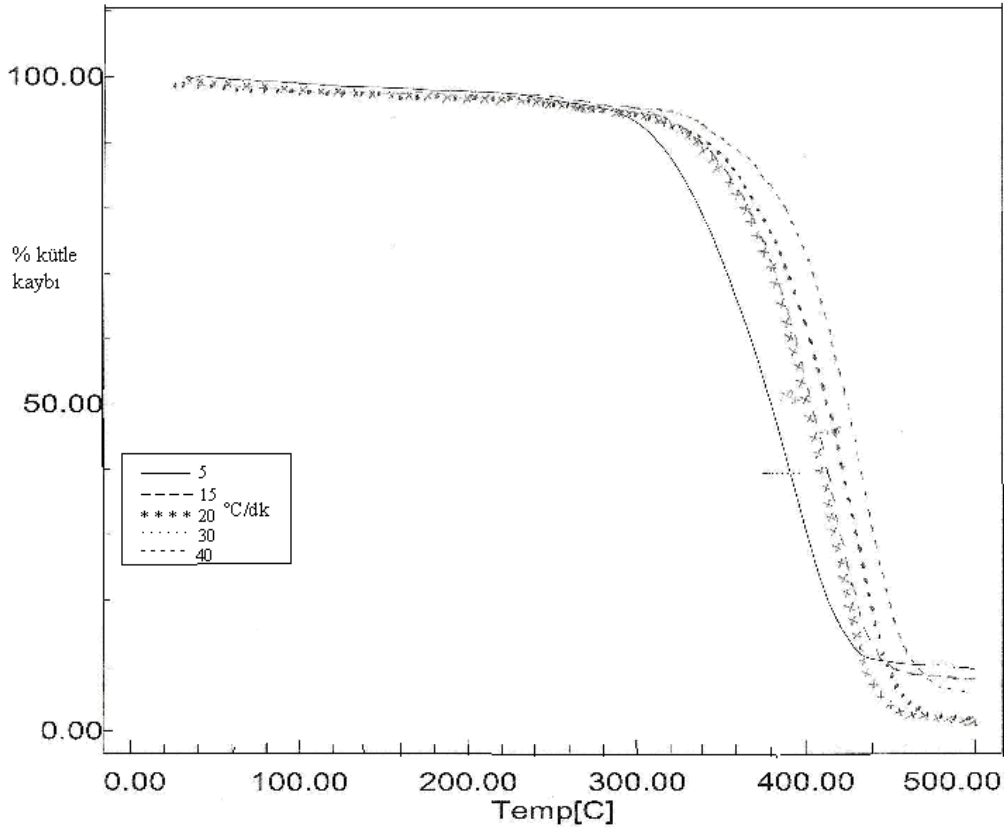
C (mol/L)	η_b	$\ln \eta_{sp/c}$	$[\eta]$
0,0169	1,40	3,21	
0,0151	1,32	3,053	
0,0136	1,22	2,783	-0,863
0,0124	1,12	2,269	
0,0114	1,07	1,814	

3.12. Stiren ile Barbiturik Asit Halkası İçeren Polimerlerin Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Poli(St-ko-BAMA0,03) için kissinger yöntemi kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplandı. TGA cihazının yazılımı ile kinetik parametrelerin hesaplanabilmesi için farklı ısınma hızları ile (5°C/dk, 15°C/dk, 20°C/dk, 30°C/dk ve 40°C/dk) ölçümler alındı. $\ln(\beta/T_{max}^2)$ $1000/T_{max}$ 'un bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmesiyle aktivasyon enerjisi (E_a) -18,873 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu yöntemde kissinger formülü olarak bilinen aşağıdaki formül kullanıldı.

$$\frac{d[\ln \beta / (T_m^2)]}{d(1/T_m)} = \frac{-E}{R}$$

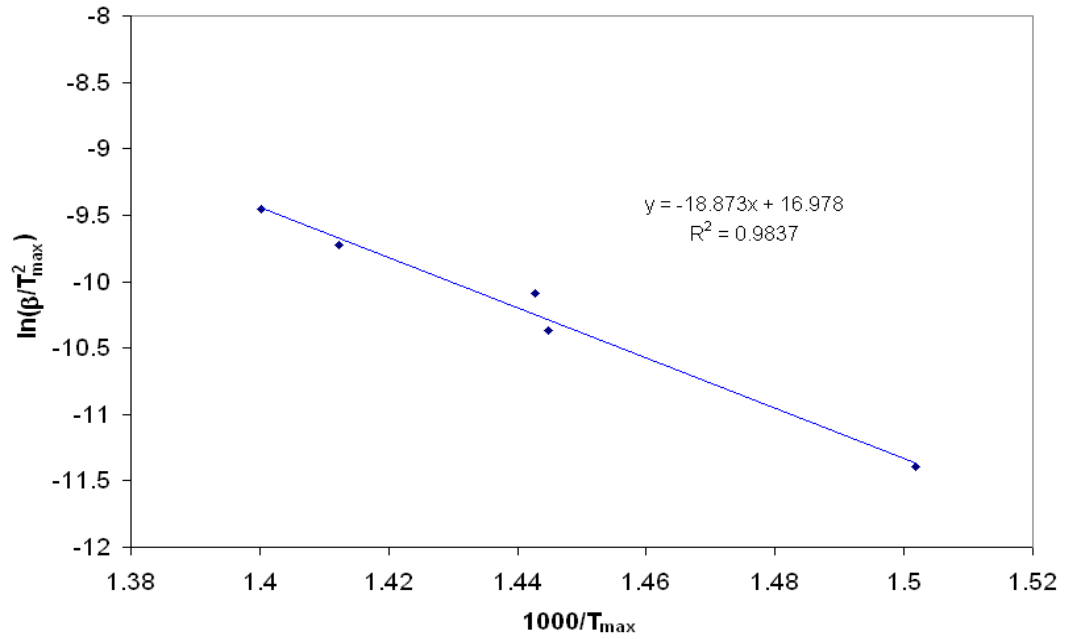
Yukarıdaki formülde β : ısıtma hızı, T_m :maksimum bozunmanın olduğu sıcaklığı göstermektedir. Bu değerler Tablo 3.11’de çizilen grafik ise Şekil 3.46’da verildi.



Şekil.3.46. Farklı ısıtma hızlarında alınan poli(St-ko-BAMA0,03)’ün TGA eğrileri

Tablo.3.11. Poli(St-ko-BAMA0,03)'ün farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrilerinin özeti

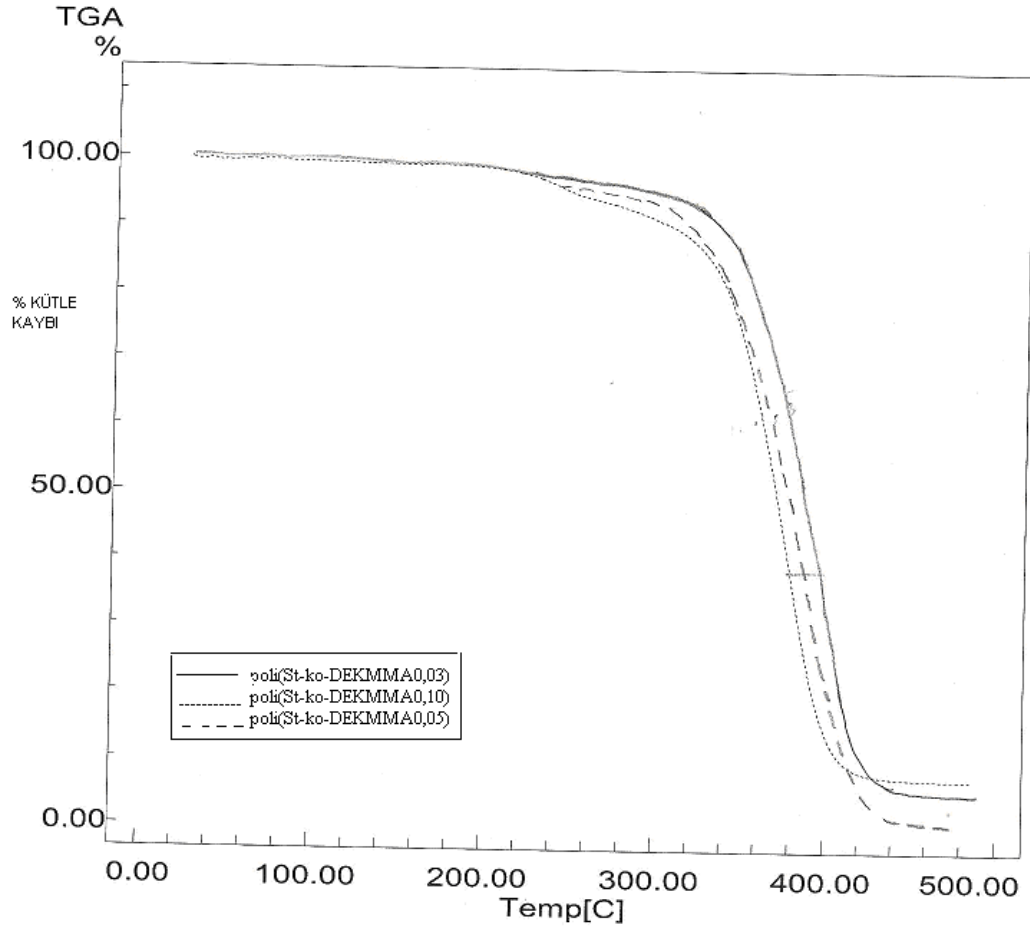
ısıtma hızı(°C/dk)	T _m (°C)	%50 kütle kaybının olduğu sıcaklık(°C)	Bozunmaya başlama sıcaklığı(°C)	500°C'deki artık (%)
5°C/dk	392,7	390	308	12
15°C/dk	411,0	419	321	9
20°C/dk	420,0	411	321	2
30°C/dk	435,0	430	330	2
40°C/dk	441,0	433	320	7



Şekil.3.47. Kissinger yöntemi ile aktivasyon enerjisi grafiği

3.13. Sentezlenen Polimerlerin Termal Özellikleri

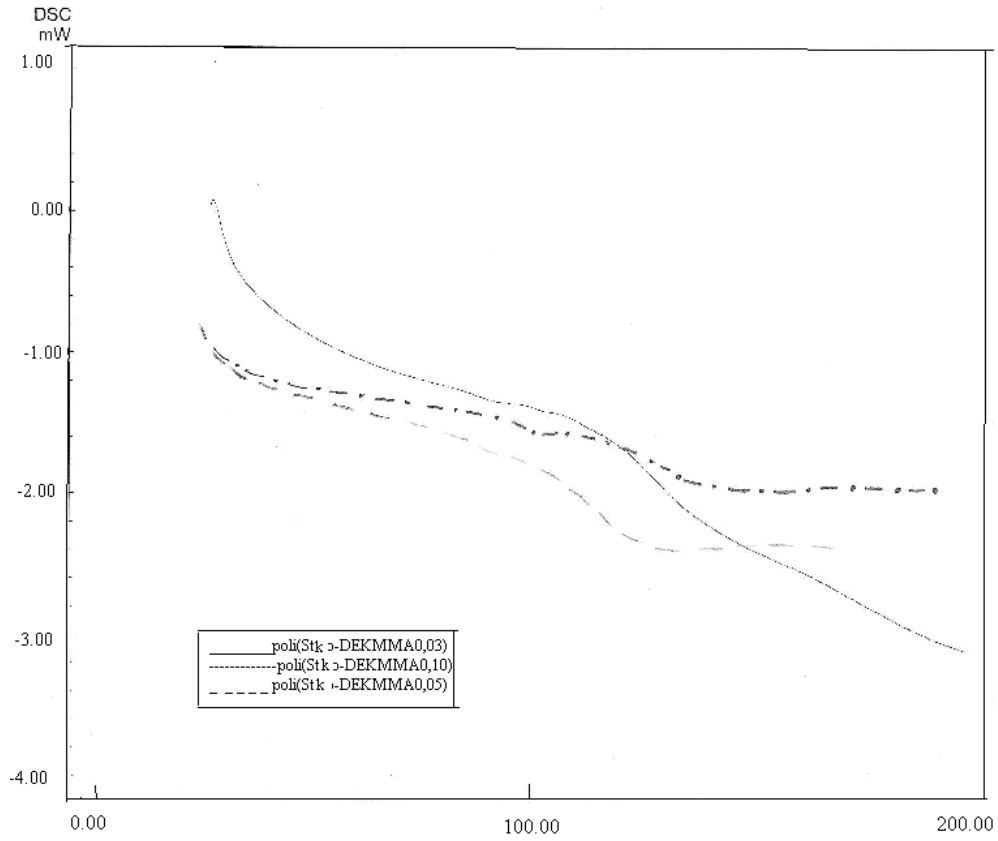
Poli(St-ko-DEKMMA0,03), poli(St-ko-DEKMMA0,05) ve poli(St-ko-DEKMMA0,10) polimerlerinin TGA eğrileri Şekil 3.48'da TGA eğrilerine ait veriler ise Tablo 3.12'de verildi. DSC eğrileri ise Şekil 3.49'de bunlara ait verilerin özeti ise Tablo 3.13'de verildi.



Şekil.3.48. Poli(St-ko-DEKMMA0,03), poli(St-ko-DEKMMA0,05) ve poli(St-ko-DEKMMA0,10)'un TGA grafiği

Tablo.3.12. Poli(St-ko-DEKMMA0,03), poli(St-ko-DEKMMA0,05) ve poli(St-ko-DEKMMA0,10)'un TGA eğrilerinin özeti

Polimer	Bozunmaya başlama sıcaklığı (°C)	%50 kütle kaybının olduğu sıcaklık (°C)	500°C'deki artık
Poli(St-ko-DEKMMA0,03)	322	400	7
Poli(St-ko-DEKMMA0,05)	310	390	3
Poli(St-ko-DEKMMA0,10)	240	370	9

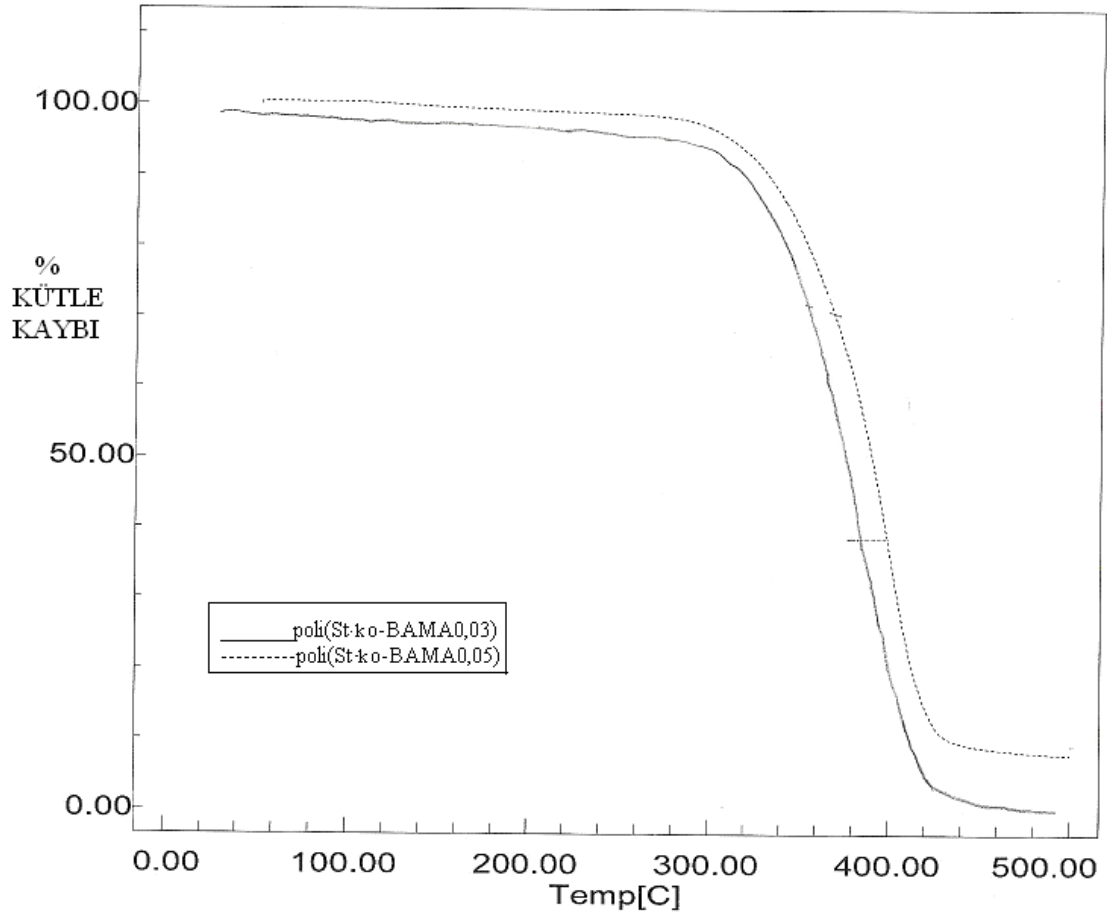


Şekil.3.49. Poli(St-ko-DEKMMA0,03), poli(St-ko-DEKMMA0,05) ve poli(St-ko-DEKMMA0,10)'un DSC eğrileri

Tablo.3.13. Poli(St-ko-DEKMMA0,03), poli(St-ko-DEKMMA0,05) ve poli(St-ko-DEKMMA0,10)'un DSC eğrilerinin özeti

polimerler	Yumuşama sıcaklıkları (°C)
Poli(St-ko-DEKMMA0,03)	125
Poli(St-ko-DEKMMA0,05)	108
Poli(St-ko-DEKMMA0,10)	123

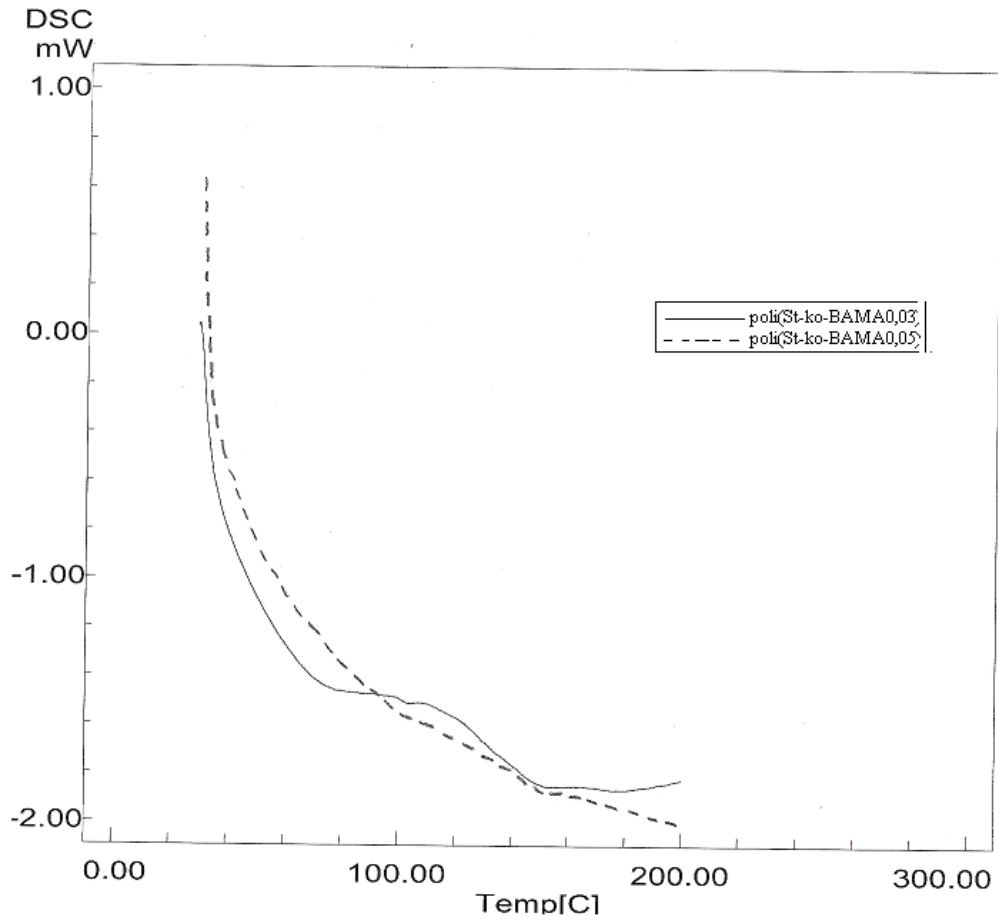
Poli(St-ko-BAMA0,03), poli(St-ko-BAMA0,05) ve poli(St-ko-BAMA0,10) polimerlerinin TGA eğrileri Şekil 3.50.'de TGA eğrilerine ait veriler Tablo 3.14'de verildi. DSC eğrileri ise Şekil 3.51'de verileri Tablo 3.15'de verildi.



Şekil.3.50. Poli(St-ko-BAMA0,03), poli(St-ko-BAMA0,05) polimerlerinin TGA eğrileri

Tablo.3.14. Poli(St-ko-BAMA0,03), poli(St-ko-BAMA0,05) polimerlerinin TGA eğrilerinin özeti

Polimer	Bozunmaya başlama sıcaklığı (°C)	%50 kütle kaybının olduğu sıcaklık (°C)	500°C'deki artık
Poli(St-ko-BAMA0,03)	310	389	0
Poli(St-ko-BAMA0,05)	310	400	10
Poli(St-ko-BAMA0,10)	179	429	13



Şekil.3.51. Poli(St-ko-BAMA0,03) ve poli(St-ko-BAMA0,05)'in DSC eğrileri

Tablo.3.15. Poli(St-ko-BAMA0,03) ve poli(St-ko-BAMA0,05)'in DSC eğrilerinin özeti

Polimerler	Yumuşama sıcaklıkları (°C)
Poli(St-ko-BAMA0,03)	113
Poli(St-ko-BAMA0,05)	150

3.13. Sentezlenen Dietoksikarbonil Metilmetakrilat Polimerlerin Molekül Ağırlığı Tayini

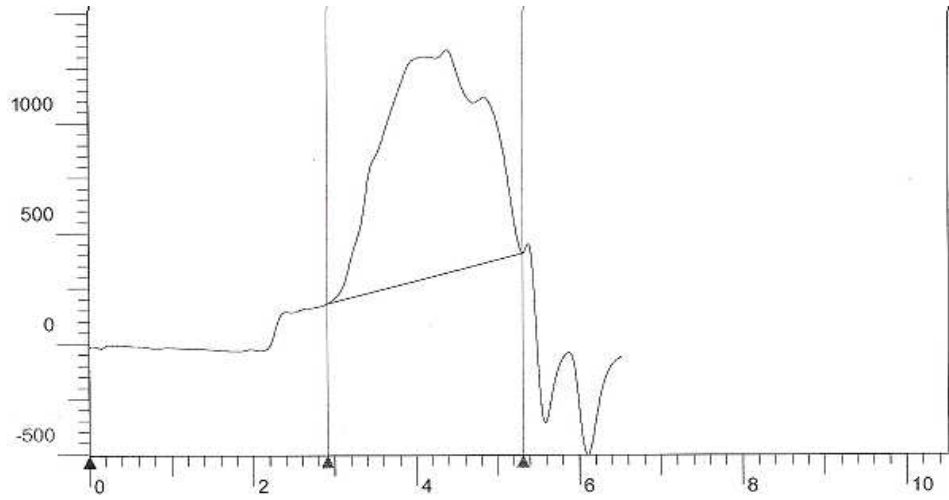
Sentezlenen Dietoksikarbonil Metilmetakrilat polimerlerden poli(St-ko-DEKMMA0,05) ve poli(St-ko-DEKMMA0,10) THF'da çözünbildiği için GPC ile molekül

ağırlığı tayini yapıldı. Polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve hesaplanan heterojenlik indiksi Tablo 3.16’da verildi.

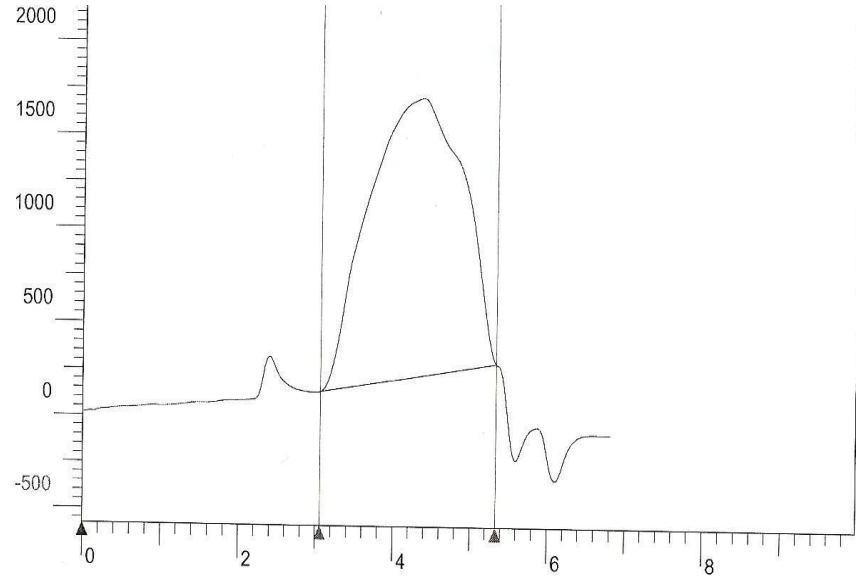
Tablo.3.16. Dietoksikarbonil Metilmetakrilat kopolimerlerin molekül ağırlığı tayini

Polimerler	M_n (sayıca ortalama molekül ağırlığı)	M_v (ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı)	HI (heterojenlik indiksi)
Poli(St-ko-DEKMMA0,05)	$2,1969 \times 10^4$	$7,1908 \times 10^4$	3,273
Poli(St-ko-DEKMMA0,10)	$2,0771 \times 10^4$	$6,0305 \times 10^4$	2,903

Bu polimerlere ait GPC grafikleri sırasıyla Şekil 3.52 ve Şekil 3.53’de verildi.



Şekil.3.52. Poli(St-ko-DEKMMA0,05)’in GPC eğrisi



Şekil.3.53. Poli(St-ko-DEKMMA0,10)'un GPC eğrisi

4.TARTIŞMA

Bu çalışmada, önce 2-bromdietilmalonat ile sodyum metakrilatın reaksiyonundan dietoksikarbonilmetil metakrilat monomeri sentezlendi. Hazırlanan monomer değişik yüzde oranlarında (molce %3, %5, %10), stiren ile normal serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle poli(St-ko-DEKMMA) hazırlandı. Kopolimerler FT-IR ve ^1H -NMR ile karakterize edildi. Poli(St-ko-DEKMMA0,03)'ün IR spektrumunda; 3000-3080 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 2900-3000 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1740 cm^{-1} de C=O ester gerilmesi, 1600 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi önemli bantlar görülürken, aynı kopolimer 7,5-6,2 ppm'de aromatik halka protonları, 4,1 ppm'de ester oksijenine bağlı CH_2 protonları ve 1,0-2,2 ppm de görülen alifatik protonları yapıyı doğrulamaktadır. Diğer kopolimerler de aynı yerlerde (farklı şiddetlerde) sinyaller gösterdi. ^1H -NMR spektrumlarındaki integral yüksekliklerinden kopolimer bileşimlerindeki DEKMMA birimlerini %3, %5, %10 olarak gösterdi.

Değişik oranlardaki kopolimerler üre ile modifiye edilerek barbütrik asit halkası içeren metakrilat kopolimerleri sentezlendi. Poli(St-ko-DEKMMA)'ün IR spektrumunda (Şekil.3.3) 1642 cm^{-1} 'deki band ester C=O gerilmesini, 1642 cm^{-1} deki bant $-\text{N}-\text{C}=\text{O}$ deki C=O gerilmesini, 3450 cm^{-1} deki bant da teutomer dengesindeki O-H gerilmesini gösteriyor. Kopolimerlerden poli(St-ko-BAMA0,05)'in ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.10) incelendiğinde; 6,2-7,5 ppm arası aromatik halka protonlarını, 1,0-2,2 ppm arası alifatik protonları görüldü. 4,2 ppm de görülen sinyal ester oksijenine bitişik CH protonunu gösterdi.

Hazırlanan poli(St-ko-DEKMMA) ve poli(St-ko-BAMA) kopolimerlerin termal davranışları azot atmosferinde 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 500 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılarak elde edildi. Poli(St-ko-DEKMMA)'ın TGA eğrileri (Şekil 3.46.), poli(St-ko-BAMA)'ınki de (şekil 3.48.)'de gösterilmiştir. Poli(St-ko-DEKMMA)'ın termal bozunma sıcaklıkları yaklaşık 280 $^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenirken sıcaklık artıkcı malon esterce zengin olan kopolimerin termal kararlılığının azaldığı görüldü. Termogravimetrik sonuçlar (Tablo 3.14.)'de özetlenmiştir. Poli(St-ko-BAMA)'ın termal bozunma sıcaklığı 310 $^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenirken polistirenin TG eğrisine oldukça benzerlik gösterdiği anlaşıldı. Termogravimetrik sonuçlar (Tablo 3.16)'de özetlenmiştir.

Sentezlenen kopolimerlerin yumuşama sıcaklıkları 20 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında DSC tekniğiyle kaydedildi. Sonuçlar Tablo 4.1 de özetlenmiştir.

Tablo 4.1. Kopolimerin camsı geçiş sıcaklıklarının karşılaştırılması

Polimerler	Yumuşama sıcaklıkları (°C)
Poli(St-ko-DEKMMA0,03)	125
Poli(St-ko-DEKMMA0,05)	108
Poli(St-ko-DEKMMA0,10)	123
Poli(St-ko-BAMA0,03)	113
Poli(St-ko-BAMA 0,05)	117

Polimerlerin UV spektroskopisi yardımıyla bromkresol yeşili (asidik) ve alizarin sarısı (bazik) gibi boyar maddeleri tutma özellikleri araştırıldı. Bunun için öncelikle %50 su ve alkol karışımından oluşan alizarin sarısı çözeltisi (pH = 7,2) ve bromkresol yeşili çözeltisi (pH =4,9) hazırlandı. Bu araştırma sonucunda; poli(St-ko-DEKMMA0,03), poli(St-ko-DEKMMA0,05), poli(St-ko-DEKMMA0,10) ve poli(St-ko-BAMA0,03), poli(St-ko-BAMA0,05), poli(St-ko-BAMA0,01) polimerlerinin hazırlanan boyar maddeleri tutma miktarları karşılaştırıldı. Barbiturik asit halkası içeren metakrilat kopolimerlerin her iki boyar maddeyi de tutma miktarı, malon ester yan grup içeren metakrilat kopolimerlerin tutma miktarından yüksek olduğu görüldü.

Boya tutan polimerler belirli miktar alkolde 2 kez yıkandı ve boyanın tamamının alkole geçtiği gözlemlendi. Bu adsorpsiyon olayının fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Boya adsorpsiyonu mg boya/g polimer olarak verildi. Farklı sıcaklıklarda polimerlerin tuttuğu boya miktarları hesaplandı ve karşılaştırılmalı olarak verildi. Bu sonuçlara göre alizarin sarısı kullanıldığında sıcaklık arttıkça polimerlerin boyayı tutma miktarı azalırken, bromkresol yeşili kullanıldığında sıcaklık arttıkça polimerlerin boyayı tutma miktarı da artmaktadır. Ayrıca çalışmada adsorpsiyon kinetiği incelendi. Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için geliştirilmiştir ve adsorpsiyon prosesinin hızının belirlenmesinde kullanılır. Elde edilen verilere göre alizarin sarısı ve bromkresol yeşili boyalarının polimer molekülleri ile adsorpsiyonu ikinci derece kinetik modele uymaktadır. Çizilen grafiklerden elde edilen q_e değerleri deneysel verilere oldukça yakındır.

Polimerlerde dielektrik özelliklerin değişimi; elektronik, iyonik, moleküler ve polarlanabilirliğin bir sonucudur. Bu özellikler polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapılarıyla ilişkilidir. Polimerlerin morfolojik davranışları teknolojik açıdan son derece önemli olduğu da bir gerçektir. Polimerlerde dielektrik özellikler frekansla değişir. Örneğin seri ve paralel kapasitans, dielektrik sabiti, konduktans ve admittans gibi parametreler dielektrik parametreleri olarak tanımlananlar arasındadır. Dielektrik deneyleri alternatif (AC) ve doğru akım deneyleriyle (DC) yapılmaktadır. Dielektrik deneyinde AC katı bir malzemeye uygulandığında alternatif bir elektriksel polarlaşma meydana gelir. Bu çalışmada, önce poli(St-ko-

DEKMMA0.03), poli(St-ko-DEKMMA0.05) ve poli(St-ko-DEKMMA0.10), poli(St-ko-BAMA0.03), poli(St-ko-DEKMMA0.05), poli(St-ko-DEKMMA0.10) kopolimerler yaklaşık 5 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirilerek altın kondaktörler yardımıyla Cp, Gp, DF parametrelerinden dielektrik sabitler (ϵ') ve dielektrik kayıplar (ϵ'') ve iletkenlikler hesaplandı.

Dielektrik sabitleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

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

Burada, d = kalınlık, A = etki alanı, ϵ_0 boşluğun geçirgenliği ve ϵ = dielektrik sabitidir. Dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') aşağıdaki formül yardımıyla,

$$DF = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

İletkenlik hesaplanması da Gp parametresi ölçülerek aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

$$\delta = GP \cdot \frac{d}{A}$$

Dielektrik özellikler Şekil 3.27., Şekil 3.28. ve şekil 3.29'da verilmiştir. Her bir kopolimer için artan frekansla dielektrik sabitinin azaldığı gözlemlendi. Bu, muhtemelen ara yüzeylerin polarlanabilirliğinin bir göstergesidir. Camsı geçiş sıcaklığının altında hareketsiz ve donuk olan polimer moleküllerinde polimer zincirlerinin bir kapasitör olarak hareket etmesi için alternatif alanda polarlaşma olur. Her iki kopolimer bileşiminde hidrofobik karakterli olan polistirene göre ester veya barbutirik asit birimleri arttıkça dielektrik sabitinde artış olduğu gözlenirken iletkenliğinde de azalma gözlemlendi

Kopolimerlerin dielektrik sabitleri birbirleriyle ve polistireninki ile karşılaştırıldı. Bu karşılaştırma sonuçlarına göre poli(St-ko-DEKMMA0,10)'un dielektrik sabiti hepsinden büyük görüldü. Bu kopolimerin yapısında mer başına düşen üç ester fonksiyonel gruplarına bağlanabilir.

Stiren ile barbiturik halka içeren polimerler birbirleriyle karşılaştırıldığında poli(St-co-BAMA0,10)'un dielektrik özellikleri normalin üzerinde çıkmıştır. Bunun nedeni olarak ise bu polimerin içinde kalan safsızlıklar veya çözücüler gösterilebilir. Çünkü bu polimer çözünemediği için içindeki safsızlıklar uzaklaştırılamamıştır.

Aynı zamanda poli(St-ko-BAMA0,03) ve poli(St-ko-BAMA0,05) CuBr ve FeCl₃ ile kütlece %1 doplanarak dielektrik davranışları incelendi. Bu çalışmaların sonucunda FeCl₃ ile doplanan kopolimerlerin dielektrik sabitlerinin daha yüksek olduğu gözlemlendi.

Çalışmanın bir kısmını sabit frekansta sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dielektrik özelliklerinin ölçümü oldu. Sıcaklığın artmasıyla dielektrik sabit (ϵ') artmakta ancak bir noktadan sonra ani bir artış göstermektedir ve daha sonra azalmaya başladığı görülmektedir. Bu sıcaklık değeri polimerin yumuşama sıcaklığına yakın bir sıcaklıktır. Diğer taraftan bu ani artış α -relaksasyonunu gösterir. α -Relaksasyonu kopolimerin amorf faza ilişkin zincirlerin segmentel hareketine neden olan bir özelliktir [25].

Tablo 4.2. Kopolimerin dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması

Polimerler	ϵ' (1kHz)
Poli(St-ko-DEKMAA0,03)	4,09
Poli(St-ko-DEKMAA0,05)	4,35
Poli(St-ko-DEKMAA0,05)	4,58
Poli(St-ko-BAMA0,03)	3,46
Poli(St-ko- BAMA 0,05)	4,03
Polistiren	2,6

Dielektrik kayıpta artan sıcaklıkla birlikte artış gözlemlendi. Bu işlem 100 HZ, 500 HZ ve 1 kHz'de tekrarlandı.

1,4-Dioksanda çözünebilen poli(St-ko-DEKMAA0,03) 30°C'de Ubbelohde viskozimetresiyle ölçülen akış sürelerinden bulunan $\eta_{sp/c}$ değerleri derişimin (mol/l) bir fonksiyonu olarak grafiğe alındı. İntristik viskozite sayısı -0,863 olarak belirlendi.

Poli(St-ko-BAMA0,03) için kissinger yöntemi kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplandı.TGA cihazının yazılımı ile kinetik parametrelerin hesaplanabilmesi için farklı ısınma hızları ile (5°C/dk, 15°C/dk, 20°C/dk, 30°C/dk ve 40°C/dk) ölçümler alındı. $\ln(\beta/T_{max}^2)$ 1000/T_{max}'un bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmesiyle aktivasyon enerjisi (E_a) -156,7 kJ/mol olarak hesaplandı.

KAYNAKLAR

1. Saçak M., Polimer Kimyası 2002, Gazi Kitapevi, Ankara, 525 s.
2. Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1992, Organik Kimya, Çev.Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1.Baskı, Ankara, 1170 s.
3. İyibakanlar, G. ve Oktay A., 2007, Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, 3,1, 11-19.
4. Keskinan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M., Forster, C. F., 2003, Heavy Metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant Process Biochem., 39, 179-183,.
5. Başibüyük, M. ve Forster, C. F., 2003, An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) and live activated sludge system, Process Biochem., 38, 1311-1316
6. Dilip, K., Pradhan, R. N. P. , Choudhary, B. K. Samantaray., 2008, Studies of structural, thermal and electrical behavior of polymer nanocomposite electrolytes, Polym. Letters, 9, 630-638
7. Senkal, B. F., İnce, M., Yavuz, E., Yaman, M., 2007, The Synthesis of new polymeric sorbent and its application in preconcentration of cadmium and lead in water samples, Talanta, 72, 962-967
8. Eichstadt, A. E., Ward, T. C., Bragwell, D. B., Farr, I. V., 2002, Synthesis and characterization of amorphous partially aliphatic polyimide copolymers based on bisphenol-A dianhydride, Macromolecules, 35, 7561-7568
9. Bhargav ,P. B., Mohan, M. V., Sharma, A.K., Rao, V. V. R. N., 2008, Investigations on electrical properties of (PVA: NaF) polymer electrolytes for electrochemical cell applications, Current Applied Physics, 517-502
10. Hamciuc, C., Hamciuc, E., Ipate, A. M., Okrasa, L., 2008, Copoly(1,3,4-oxadiazole-ether)s containing phthalide groups and thin films made therefrom, Polymer, 49, 681-690
11. Coşkun, M., Temüz, M. M., 2005, Grafting studies onto cellulose by atom-transfer radical polymerization, Polym Int., 54, 342-347
12. Zhou, W. J., Kurth, M. J., 2001, Synthesis of a novel pH –responding polymer with pendant barbituric acid Moieties, Polymer, 42, 345-349
13. Bartzatt, R., 2002, Determination of barbituric acid, utilizing a rapid and simple colorimetric assay, journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 29, 909-915

14. Mohamed, N. A., Yasin, A. A., Khalil, Kh. D., Saba, M.W.,2000, Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) I.Barbituric and thiobarbituric acids, *Polymer Degradation and Stability*, 70, 5-10
15. Browne, M. M.,Lubarsky, G. V., Davidson, M. R.,Bradley, R. H.,2004, Protein adsorption onto polystyrene surfaces studies by XPS and AFM, *Surface Science*, 553, 155-167
16. Lin, T. Y., Hu, C. H., Chou, T. C., 2004, Determination of albumin concentration by MIP-QCM sensor, *Biosensors and bioelectronics*, 20, 75-81
17. Amin, A. S., Dessouki, H. A., 2002, Facile colorimetric methods for the quantitative determination of tetramisole hydrochloride, *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 2541-2546
18. Namouchi, F., Smaoui, H., Fourati, N., Zerrouki, C., Guermazi, H., Bonnet, J. J.,2008, Investigation on electrical properties of thermally aged PMMA by combined use of FTIR and impedance spectroscopies, *Journal of Alloys and Compounds*, No of pages 6
19. Mohamed, G. G., Mohamed, A. N.,2006, Spectrophotometric determination of trazodone, amineptine, amitriptyline, hydrochlorides through ion-pair formation using methyl orange and bromocresol green Reagents, *Spectrochimica Acta Part A*,65, 20-26
20. Chu, H. C. Ve Chen, K. M., 2002, Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Process Bio.*, 37, 1129-1134
21. Aksu, Z., 2001, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Biochemical Eng. J.*, 7,79-84
22. Vasconcelos, H., Favere V., Gonçalves, N., Larenjeira, M., 2007, Chitosan modified with reactive blue 2 dye on adsorption equilibrium of Cu(II) and Ni(II) ions, *React.Funct. Polym.*,67, 1052-1060
23. Emiroğlu, S.,2008,'Stiren-p-klormetilstiren kopolimeri üzerinde aminlerle modifikasyon çalışmaları',Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
24. Ünlü, F., 2007, 'Geçiş metali-fosfin komplekslerinin termal özelliklerinin incelenmesi', Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana
25. G.V. Salmoria, J.L. Leite, R.A. Paggi, A. Lago , A.T.N. Pires, Selective laser sintering of PA12/HDPE blends: Effect of components on elastic/plastic behavior, *Polymer Testing*,27

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Elazığ'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2007 yılında İnönü Üniversitesi kimya öğretmenliği bölümünden mezun oldum. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladım.

