

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU İLE ϵ -
KAPROLAKTONUN MODİFİYE POLİSTİREN İLE İKİ
KOLLU GRAFT KOPOLİMERİNİN SENTEZ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
EZGİ YILMAZER

Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Fizikokimya
Danışman: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ
NİSAN-2015

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONUyla ϵ - KAPROLAKTONUN
MODİFİYE POLİSTİREN İLE İKİ KOLLU GRAFT KOPOLİMERİNİN SENTEZ
VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
EZGİ YILMAZER

Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Nisan 2015

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ (FÜ)	
Diğer Jüri Üyeleri	Prof. Dr. Mehmet COŞKUN (FÜ)	
	Doç. Dr. Esin KAYA (M.Ü)	

NİSAN-2015

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince beni her konuda yönlendiren, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çok değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince her konuda değerli fikir ve yardımlarını gördüğüm çok değerli hocam, Arş. Gör. Fatih BİRYAN, Gülben TORGUT, Güzin PIHTILI ve bölümümüzün değerli hocalarına teşekkürlerimi sunarım.

Herşeyden önce bu günlere gelmemde emekleri olan, destek ve ilgisini esirgemeyen her zaman yanımda olan anneme, babam Doç Dr. Reşat YILMAZER'e, ve kardeşlerim Merve ile Elif'e en içten duygularıyla teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince her konuda desteğini gördüğüm değerli nişanlım İhsan Eren GÜZEL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek Lisans çalışmalarına FÜBAP FF-13-28 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ayrıca teşekkür ederim.

Ezgi YILMAZER
ELAZIĞ-2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	IX
KISALTMALAR LİSTESİ	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Dielektrik Özellikler Üzerinde Yapılan Çalışmalar	1
1.2. Polimerlerin İletkenliği ve Dielektrik Özellikleri	4
1.2.1. Elektriksel İletken Polimer Tipleri	5
1.2.2. Doping İşlemi	6
1.3. Halka Açılma Polimerizasyonu	6
1.3.1. Organometalik Bileşiklerin Halka Açılma Polimerizasyonunda Başlatıcı Olarak Kullanılması	8
1.3.2. Halka Açılma Polimerizasyonu Mekanizması	8
2. MATERYAL VE METOD	10
2.1. Kullanılan Cihazlar	10
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	10
2.3. <i>p</i> -Klormetilstiren'in Dietanolamin ile Modifikasyonu	11
2.4. Stiren ile Dietanolaminle Modifiye Edilen Klormetilstiren'in Poli (DEAMSt-ko-St) Kopolimerizasyonu	12
2.5. Poli(ϵ -kaprolakton-graft-stiren) P(ϵ -KL-g-St)'in Sentezi	12
3. BULGULAR	14
3.1. DEAMSt'in Karakterizasyonu	14
3.2. Poli(DEAMSt-ko-St)'in Karakterizasyonu	15
3.3. Poli(ϵ -KL-g-St)'in Karakterizasyonu	15
3.4. DEAMSt-St Kopolimer Bileşimlerinin Belirlenmesi	19
3.5. Poli (ϵ -KL-g-St)'in Kopolimer Bileşimlerinin Belirlenmesi	20
3.6. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri	21
3.6.1. Poli(DEAMSt-ko-St)'in TGA ve DSC Ölçümleri	21

3.6.2.	Poli (ϵ -KL-g-St)'in TGA ve DSC Ölçümleri.....	23
3.7.	GPC Ölçümleri	24
3.7.1.	Poli(DEAMSt-ko-Stiren) ve Poli (ϵ -KL-g-St)'in GPC Ölçümleri.....	24
3.8.	Dielektrik Ölçümler	28
3.8.1.	Poli(DEAMSt-ko-St) ile Poli (ϵ -KL-g-St)'in Dielektrik Ölçümleri.....	28
3.8.2.	Poli(ϵ -KL-g-St)'nin Dielektrik Ölçümleri	34
3.8.3.	Poli(DEAMSt-ko-St 0,95), Poli(DEAMSt-ko-St 0,93) ve Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in Dielektrik Ölçümleri	40
3.8.4.	Poli(ϵ -KL 0,47-g-St), Poli(ϵ -KL 0,67-g-St) ve Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in Dielektrik Ölçümleri	42
3.9.	Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)'in Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Hesabı.....	43
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	46
5.	KAYNAKLAR.....	51
	ÖZGEÇMİŞ	55

ÖZET

Bu çalışmada, önce 4-klormetil stiren'in dietanolamin ile modifikasyonu gerçekleştirildi. Modifiye stiren monomeri, stiren ile serbest radikalik yolla bir seri kopolimerleri hazırlandı. Serbest radikal kopolimerizasyonu 60°C de 1,4-dioksan çözücü ortamında AIBN başlatıcısı ile gerçekleştirildi. FT-IR ve NMR ile Karakterize edilen dihidroksil gruplu stiren kopolimeri $\text{Sn}(\text{O}c)_2$ ortamında ϵ -kaprolakton'un halka açılma polimerizasyonundan graft kopolimeri sentezlendi. Kopolimerizasyonda monomer dönüşüm yüzdesi ^1H -NMR tekniğiyle belirlendi. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı GPC ile ölçüldü. Kopolimer ve graft kopolimerlerin termal davranışları DSC ve TGA teknikleriyle araştırıldı. Sonuçlar karşılaştırıldı ve tablolar halinde sunuldu. Bir graft kopolimerin termal bozunmasına yönelik aktivasyon enerjisi hesaplandı. Polar gruplar taşıyan kopolimer sisteminin dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü gibi dielektrik davranışları da impedans analizörle ölçüldü. Ölçümler sabit sıcaklıkta frekansa bağlı olarak araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Serbest Radikal Polimerizasyonu, Termal Özellikler, Dielektrik Özellikler;

SUMMARY

BY RING OPENING POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTONE MODIFIED POLYSTYRENE WITH TWO ARMS GRAFT COPOLYMERS OF SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

In this study, 4-chloromethyl styrene was performed before the modification with diethanolamine. A series of copolymers was prepared by free-radical method styrene monomer and styrene. Free radical copolymerization was performed in presence of 1,4-dioxane with AIBN initiator at 60°C. The graft copolymer of ϵ -caprolacton and styrene with dihydroxyl side group was synthesized by ring opening polymerization in presence of $\text{Sn}(\text{Oc})_2$. The copolymer composition was determined by ^1H -NMR. The molecular weight and molecular weight distribution were measured by GPC. The thermal behavior of all copolymer and graft copolymer were measured by ^1H -NMR technique. The results were compared with each other and submitted as tablo. The dielectric constant and dielectric loss factor bearing polar groups was investigated by impedance analyzer. The measurements were investigated as a function of temperature at constant frequency.

Key Words: Free Radical Polimerization, Thermal Properties, Dielectric Properties

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Halka Açılma Polimerizasyonu Tepkimesi.....	7
Şekil 1.2. Kalay (II) 2-etilhekzanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$).....	8
Şekil 1.3. Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu Mekanizması.	9
Şekil 1.4. Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu Mekanizması.	9
Şekil 2.1. DEAMSt'in sentez reaksiyonu	11
Şekil 2.2. Poli(DEAMSt-ko-St)'in sentez reaksiyonu.....	12
Şekil 2.3. Poli (ϵ -KL-g-St)'in sentez reaksiyonu	13
Şekil 3.1. DEAMSt'in FT-IR spektrum değerlendirilmesi	13
Şekil 3.2. Poli(DEAMSt-ko-St)'in farklı bileşimlerdeki FT-IR Spektrumları	15
Şekil 3.3. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)'in ^1H -NMR Spektrumu.....	16
Şekil 3.4. Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)'in ^1H -NMR Spektrumu.....	16
Şekil 3.5. Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in ^1H -NMR Spektrumu.....	16
Şekil 3.6. Poli (ϵ -KL-g-St)'in IR Spektrumları.....	16
Şekil 3.7. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St)'in ^1H -NMR Spektrumu	18
Şekil 3.8. Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)'in ^1H -NMR Spektrumu	18
Şekil 3.9. Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in ^1H -NMR Spektrumu	19
Şekil 3.10. Poli(DEAMSt-ko-St)'in TGA eğrileri	21
Şekil 3.11. Poli(DEAMSt-ko-St)'in DSC eğrileri.....	22
Şekil 3.12. Poli (ϵ -KL-g-St)'in TGA eğrileri.....	23
Şekil 3.13. Poli (ϵ -KL-g-St)'in DSC eğrileri	24
Şekil 3.14. Poli(DEAMSt-ko- St 0,95)'in GPC eğrisi.....	25
Şekil 3.15. Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)'in GPC eğrisi.....	25
Şekil 3.16. Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in GPC eğrisi.....	26
Şekil 3.17. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St)'in GPC eğrisi	26
Şekil 3.18. Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)'in GPC eğrisi	27
Şekil 3.19. Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in GPC eğrisi	27
Şekil 3.20. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)'in dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği	29
Şekil 3.21. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği ...	29
Şekil 3.22. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	29
Şekil 3.23. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği...30	

Şekil 3.24. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)'in dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişim grafiği.....	30
Şekil 3.25. Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)'in dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği	30
Şekil 3.26. Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği ...	31
Şekil 3.27. Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	31
Şekil 3.28. Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği....	31
Şekil 3.29. Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)'in dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişim grafiği.....	32
Şekil 3.30. Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği	32
Şekil 3.31. Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği ...	32
Şekil 3.32. Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	33
Şekil 3.33. Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği....	33
Şekil 3.34. Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişim grafiği.....	34
Şekil 3.35. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St)'in dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği.....	34
Şekil 3.36. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği.....	35
Şekil 3.37. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	35
Şekil 3.38. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	36
Şekil 3.39. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St)'in dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişim grafiği.....	36
Şekil 3.40. Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)'in dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği.....	36
Şekil 3.41. Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği.....	37
Şekil 3.42. Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	37
Şekil 3.43. Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	37
Şekil 3.44. Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)'in dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişim grafiği.....	38
Şekil 3.45. Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in dielektrik sabitini frekansla değişim grafiği.....	38
Şekil 3.46. Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği.....	38
Şekil 3.47. Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	39
Şekil 3.48. Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	39
Şekil 3.49. Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişim grafiği.....	39

Şekil 3.50. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95) , Poli(DEAMSt-ko-St 0,93) ve Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği.....	40
Şekil 3.51. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95) , Poli(DEAMSt-ko-St 0,93) ve Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği	40
Şekil 3.52. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95) , Poli(DEAMSt-ko-St 0,93) ve Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği	41
Şekil 3.53. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95) , Poli(DEAMSt-ko-St 0,93) ve Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	41
Şekil 3.54. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St), Poli(ϵ -KL 0,67-g-St) ve Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği.....	42
Şekil 3.55. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St), Poli(ϵ -KL 0,67-g-St) ve Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği.....	42
Şekil 3.56. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St), Poli(ϵ -KL 0,67-g-St) ve Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği	43
Şekil 3.57. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St), Poli(ϵ -KL 0,67-g-St) ve Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği	43
Şekil 3.58. Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)'in farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri	44
Şekil 3.59. Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)'in %3-20 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa değerleri	45

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. DEAMSt'in FT-IR spektrumu değerlendirilmesi.....	12
Tablo 3.2. Poli(DEAMSt-ko-St) FT-IR spektrumu değerlendirmesi.....	15
Tablo 3.3. Poli(DEAMSt-ko-St)'in ¹ H NMR spektrumu değerlendirmesi	17
Tablo 3.4. Poli(ε- KL-g-St)'in IR spektrumu değerlendirilmesi	18
Tablo 3.5. Poli(ε- KL-g-St)'in ¹ H-NMR spektrumu değerlendirilmesi	19
Tablo 3.6. DEAMSt-St kopolimer bileşimlerin proton integral ölçümleri bileşimleri.....	20
Tablo 3.7. Poli(ε- KL-g-St)'in çeşitli kopolimer bileşiminin hesaplanması	22
Tablo 3.8. Poli(DEAMSt-ko-St)'in TGA ölçüm sonuçları	22
Tablo 3.9. Poli(DEAMSt-ko-St)'in Tg değerleri.....	23
Tablo 3.10. Poli(ε- KL-g-St)'in TGA ölçüm sonuçları.....	24
Tablo 3.11. Poli(ε-KL-g-St)'in DSC eğrileri'nin T _m değerleri.....	28
Tablo 3.12. Poli(DEAMSt-ko-St)'in GPC ölçüm sonuçları.....	28
Tablo 3.13. Poli(ε-KL-g-St)'in GPC ölçüm sonuçları	28
Tablo 3.14. Poli(ε-KL 0,67-g-St)'in TGA eğrilerinin değerlendirilmesi.....	44
Tablo 3.15. Poli(ε-KL 0,67-g-St)'in %3-20 bozunma aralığındaki Flynn-Wall- Ozawa metoduna göre Aktivasyon Enerjisi Değerleri	45

KISALTMALAR LİSTESİ

FT-IR	: Fourier Transform Infrared
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
THF	: Tetrahidrofur
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
AIBN	: Azobisisobüronitril
P(ϵ-KL-g-St)	: Poli(ϵ - kaprolakton)-graft-polistiren
ROP	: Halka Açılma Polimerizasyonu
M_n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_z	: z- ortalama molekül ağırlığı
M_v	: Viskozite ortalama molekül ağırlığı
HI	: Heterojenlik indisi ya da polidispersite
ϵ-KL	: Epsilon Kaprolakton
Sn(Oct)₂	: Kalay II okteat
St	: Stiren
σ	: İletkenlik

1. GİRİŞ

Tekrarlanan birimlerden oluşan büyük moleküllerin bir araya gelmesiyle polimerler oluşur. Monomerlerden polimerlerin sentezini sağlayan reaksiyonlara da polimerleşme reaksiyonları denir. Hayatımıza geçen yüzyılın başından beri girmeye başlayan yapay polimerler, çeşitli amaçlar için yaygın biçimde kullanılmaktadır. 70'li yıllara kadar polimerler yalıtkan olarak sınıflandırılırdı fakat daha önce sentezlenmiş olan aslında iletken özellik göstermeyen bazı polimerlerin, elektrik akımını belirli şartlarda ilettebildiği gözlenmiştir.

İletken polimerler; polikonjuge, poliaromatik ve poliheterosiklik moleküllerden oluşan ve doping edilmiş biçimlerinde yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan polimerlerdir.

İletken polimerler denilince ilk akla gelen doping işlemidir. Doping yardımıyla, elde edilen polimer daha büyük bir iletkenliğe ulaşır. Bu iletkenlik, neredeyse metallerin iletkenliğine yakındır. Doping terimi yarı iletken fiziğinde, küçük miktarlardaki dopant türlerinin taşıyıcı madde içerisinde bir yer işgal ettiğinde, dopant türleri içermediği hale göre daha fazla iletken olduğunu ifade eder. Doping olayı konjuge polimerlerde polimerin kısmen yükseltgenmesiyle oluşan bir yük değişimi reaksiyonudur [1].

1.1. Dielektrik Özellikler Üzerinde Yapılan Çalışmalar

Dolly Singh ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları çalışmada PMMA ile doplayıcı Cu karıştırılarak Cu bileşimi %10 ile %40 (w/w) arasında değişen doplanmış PMMA kompozitlerinden polimer filmleri hazırlanmış. Daha sonra Empedans Spektroskopisi ile dielektrik ve iletkenlik ölçümleri yapılmış. Saf PMMA filmi için 1MHz frekanstaki dielektrik sabiti 2.5 iken %10 Cu içeren filmde bu değer 8.8 olarak artış göstermiştir. Kompozitlerde bakır konsantrasyonu arttırıldığında polimer matriksi ile metal tanecikleri arasında ara yüzey etkileşiminden dolayı polarizasyonun arttığı gözlemlenmiştir.

Frekans arttırıldığında dielektrik sabitinde azalma gözlenmiştir. Buna sebep olarak da; dipollerin alan değiştirmeleri, polarizasyonun yük birikimi azalmasını sebep

göstermişlerdir. Yüksek frekanslarda elektrik alanının ani değişikliği çok hızlı olur ve elektrik alana karşı iyon difüzyonu aynı hızda olmaz. Yük birikiminden doğan polarizasyon azaldığı için ϵ azalmıştır. Artan doplayıcı bileşimiyle dielektrik kayıp artmıştır. Dielektrik kaybın artan doplayıcı bileşimiyle artması da heterojen sistemlerdeki ara yüzey polarizasyonu ile ilişkilendirilebilir. Dielektrik kayıp düşük değerlerde frekansa daha çok bağımlı iken yüksek frekanslarda değişimi çok daha az olmuştur. Frekans artmaya devam ettiğinde, kutuplanma oluşmaz ve dielektrik sabiti hızla azalır. Kutuplanma oluşmadığı anda ise dielektrik kayıp olmayacaktır.

Hazırlanan kompozitlerde iletkenliğin artması doğrudan doplayıcının iletkenliğine bağlıdır. Saf PMMA ve % 10 Cu içeren kompozitin davranışı tıpkı bir yalıtkan gibidir fakat daha yüksek doplayıcı konsantrasyonlarda örneklerin iletkenlikleri artmıştır. 100 Hz-1MHz arasında kompozitlerde mevcut serbest yüklerin varlığıyla, 1 MHz-10 MHz aralığında ise sadece daha yüksek frekanslarda aktifleşen yüklerin varlığıyla açıklanmıştır [2].

F. Yakuphanoglu ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları çalışmada, polipirol ; borik asit ile doplanarak (PPyBA) , elektriksel iletkenliği (ac ve dc iletkenlik) incelenmiştir.

Polipirol (PPy) ; iletken polimerlerin en sık kullanılan üyesidir. Polimerizasyon kolaylığı ve yüksek iletkenlik özelliği ile dikkat çekerler. Yapısındaki N grubundan dolayı polar bir polimerdir. Yapılan araştırmalara göre polipirolün saf haldeki iletkenliği 103 S/cm ye kadar çıkabildiği gözlenmiştir.

Borik asit ile doplanan polipirolün iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. 2 bölgede olması ile 2 iletim mekanizması olduğunu ileri sürmüşler ve bununla ilişkili olan aktivasyon enerjisini Arrhenius denklemi ile hesaplamışlardır. Elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri, numunenin elektrik iletim mekanizmasının termal aktivasyon mekanizması tarafından kontrol edilir olduğunu göstermektedir.

Polimerin iletkenliği doplandığı zaman daha da artmaktadır. Burada da borik asit ile doplandığında iletkenlik artan sıcaklık ile arttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi; artan sıcaklıkla beraber iyon hareketliliği artmış ve iletkenlik de giderek artmıştır.

Bu çalışmada ayrıca PPyBA'nın alternatif iletkenliği (ac) hem sıcaklık hem frekansın fonksiyonu olarak ölçülmüş, σ_{ac} hesaplamak için önce total iletkenlik (σ_{tot}) hesaplanmıştır. Burda Z parametresi impedans analizör cihazı ile direk olarak okunmuş ve

hesaplama yapılmıştır. İletkenliğin frekans ile doğrusal olarak arttığı sonucuna varılmıştır. Düşük frekans bölgelerinde iletkenliğin sıcaklığa bağlı olduğu ileri sürülmüştür. Artan sıcaklıkla beraber ac iletkenliğin arttığı gözlemlenmiş ve buradaki ac iletkenliğin aktivasyon enerjisi de hesaplanmıştır. Yapılan bu literatür çalışmasına göre; iletkenliğin frekans ve sıcaklıkla beraber arttığı ve borik asidin iletken polimer olan polipirrolün iletkenliğini daha da yüksek değerlere çıkartmak için iyi bir dopant olduğu sonucuna varılmıştır [3].

S. Saravanan ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmada; kimyasal yöntemle sentezlenen polianilin sülfonik asitle doplanmıştır. Polimerin dielektrik elektriksel geçirgenliğindeki değişim sıcaklığa ve basınca bağlı olarak polarizasyon temel alınarak açıklanmıştır. AC iletkenliği dielektrik sabiti göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır. AC ve DC iletkenlik değerleri ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Dielektrik sabitinin farklı frekanslar için sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Düşük sıcaklıklarda dielektrik sabitindeki değişim küçük, fakat yüksek sıcaklıklarda değişimin eğimi arttığı gözlemlenmiştir. 360 K'in üzerinde artış daha fazla olmuştur. Dielektrik sabitinde sıcaklıkla birlikte artışın nedeni birçok materyal içinde geçerli olan sıcaklıkla birlikte polarizasyonun artmasıyla ilgilidir.

Dielektrik sabitinin frekansa bağlı olarak ise azaldığını görmüşlerdir. Bu ara yüzey polarizasyonu ile yüzeyde meydana gelen yüklerin kaymasından kaynaklandığını öne sürmüşlerdir.

Sıcaklık için AC iletkenlik değerlerinin frekansla değişimini incelediklerinde frekans arttıkça AC iletkenlikte sıcaklıkla arttığını görmüşlerdir. AC iletkenlik değerleri düşük sıcaklıklarda daha küçüktür ve yüksek sıcaklıklarda hızlı bir değişim gösterir. Bu değişimin sebebi amorf materyaller için relaksasyon mekanizmasının geçerli olmasıdır [4].

1.2. Polimerlerin İletkenliği ve Dielektrik Özellikleri

İletken madde elektrik alan etkisinde elektrik akımını geçiren yani, serbest elektronlara sahip maddelerdir. İletken polimerlerin diğer polimerlerden farklılığı ise sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına sahip olmalarıdır. Bu şekilde dizilen bağ yapısına; "konjügasyon" denir. Bu yüzden sadece konjüge olmuş polimerler elektriği iletebilir [5].

Bir malzemenin bir dış elektrik alana maruz bırakıldığında enerji depolama yeteneğine sahip olması “dielektrik” olarak adlandırılır. Dielektrik sabiti ise, bir elektrik alanın etkisi altında dış elektrik alanda ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir [6].

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Sonuçta elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplaşma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar [7].

Elektrik alan etkisinde bulunan her polimer, bir miktar polarize olmaktadır. Bir malzemede, polarizasyon derecesini dielektrik sabiti göstermektedir. Dielektrik sabiti, dış elektrik alanın etkisi ile malzemede oluşan ve yönlenen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır.

Dielektrik özellikler ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle, polimerlerin dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıplarının, değişen frekansa ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi ele alınmıştır. Dielektrik sabiti polimerlerde genelde 2,0 den büyüktür. Dielektrik sabiti frekans ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalara göre dielektrik sabiti, yükselen frekansla azalmakta ve çok yüksek frekans değerlerinde neredeyse sabit bir değerde kalmaktadır [8].

Katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçümü, C (kapasitans) ve DF (Kayıp faktörü) değerlerine dayanarak bulunmaktadır.

Dielektrik sabiti, aşağıdaki denklemlerle hesaplanmaktadır [9].

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

A: Numunenin alanı (m²)

ε: Dielektrik sabiti

C: Numunenin kapasitansı (F)

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

d: Numunenin çapı (m)

ε'': Dielektrik kayıp faktörü

1.2.1. Elektriksel İletken Polimer Tipleri

İletken polimerler kimyasal ya da elektriksel yöntemler ile sentezlenebilirler. Genellikle ikinci metot tercih edilir. Çünkü elektrokimyasal yöntemler film kalınlığı üzerine iyi bir kontrol ve kimyasal oksidasyon yöntemi ile kıyaslandığında saf polimerler hazırlanmasına olanak sağlar [10].

Elektriksel iletkenliğe sahip polimerler dört grupta incelenirler.

Kompozitler, iletken olmayan polimerlerin içerisine metal veya karbon tozu gibi iletken maddelerin ilave edilmesiyle elde edilirler. Elde edilen bu kompozitler birçok amaç için kullanılabilirler. Örneğin antistatik kaplamalar ve katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar [11-14].

İletken polimerlerin ikincisi elektriksel yükün iyonlar tarafından taşındığı organik polimerlerden oluşmaktadır. Bu tip polimerler iyonik olarak iletken polimerler olarak adlandırılırlar. Bu polimerler batarya endüstrisinde oldukça önemli bir yere sahiptir [11-14].

Üçüncü grup ise redoks polimerleridir. Bu tip iletken polimerler elektroaktif ve redoks merkezleri içerir. Bunlar birbirleriyle doğrudan temas halinde değildirler. Fakat elektronlar hopping (atlama) mekanizması ile yer değiştirme yeteneğine sahiptirler. Bu polimerlerde yüksek düzeyde elektriksel iletim olabilmesi için redoks merkezlerinin yoğunluğunun fazla olması gerekir [11-14].

Dördüncü grup ise iletken polimerler veya konjuge polimerlerdir. Bu polimerlerde yük taşıyıcıları redoks polimerlerinde olduğu gibi elektronlardır. Ancak bu yapılarda iletkenlik polimer molekülünün konjugasyonuna bağlı olarak π elektronlarının hareketinin bir sonucudur [11-14].

1.2.2. Doping İşlemi

Doplama işlemi polimerin yükseltgenme ya da indirgenme ile uygun bir molekül veya atomla etkileştirilerek iletken hale getirilmesine denir. Kullanılan molekül ya da atom ise “dopant” olarak adlandırılır. Dop etme sonucunda oluşan iletken polimere “doplanmış polimer” denir.

Bir polimerin iletken özellik gösterebilmesi için yapısında konjuge çift bağ içeren zincir bulundurmasının gerekli olduğu fikrini ilk kez Glarum (1963) ifade etmiştir.

Bir polimerin kendisinin, iletkenliği doğrudan elektronlar üzerinden iletebileceğini ise ilk kez 1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger; poliasetilen filmlerinin; klor, brom ve iyot buharları ile olan reaksiyonuyla ifade etmişlerdir. Sonuçta bu filmlerin ilk hallerinden 10^9 kat daha fazla iletken olabildiklerini görmüşlerdir. Bu metotla dop edilmiş poliasetilenin iletkenliğini 10^5 S/m²'ye kadar çıkarmışlardır.

Doplama olayı, polimerin yapısına iletkenliğin üzerinden akmasını sağlayacak elektronların verilmesi veya elektronların polimerden alınarak karşıt yüklerle iletkenliğin sağlanması demektir. Doplama, yapıdan elektron alınması şeklinde olursa, yapıda artı yüklü boşluklar oluşur ve iletkenlik sırasında yapıya giren elektron bir sonraki artı yüke geçerken ardında artı yüklü boşluklar bırakacaktır. Bu boşluklar sayesinde elektronlar iletilecektir.

Polimerde, iletkenliğin sağlanabilmesi için; yük taşıyıcılarının derişimleri ve hareket etme kabiliyetleri yüksek olmalıdır. Bunu sağlayabilmek için ise dopantlar kullanılmaktadır. Dopant yerine termal uyarılma işlemi de kullanılabilir. Ancak termal uyarılma düşük derişimlerde yük taşıyıcıları oluşturur ve bu da iletkenlik değerlerinin oldukça düşük olmasına sebep olur [15].

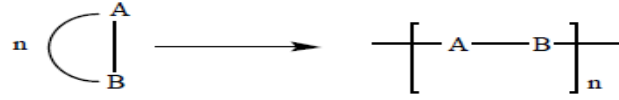
1.3. Halka Açılma Polimerizasyonu

Halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen ürünler oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Bu nedenle bu alanda birçok araştırma yapılmıştır. Ameliyat dikiş iplikleri, kemik kırığı sabitleme cihazları, yeşil plastik ambalaj malzemeleri, imha kaplar vb. alanlarda kullanılmıştır [16-18].

Bu uygulamaların bir sonucu olarak, istenilen molekül ağırlığındaki polimerlerin sentezlenmesi çok önemlidir. Genelde bu reaksiyonlarda sentez kolaylığı, düşük maliyet ve

düşük toksisite özelliklerinden dolayı halka açılma polimerizasyonunda ϵ kaprolakton tercih edilir [16], [19-24].

Halkalı bileşiklerin polimerizasyonu aşağıda gösterilen genel tepkime üzerinden yürür [25].



Şekil 1.1. Halka Açılma Polimerizasyonu Tepkimesi

Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar), halkalı amitler (laktamlar) ve halkalı aminler (iminler) halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Poli(bütilen oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen imin), polikaprolaktam halka açılma polimerizasyonu ile üretilen bazı ticari polimerlerdir.

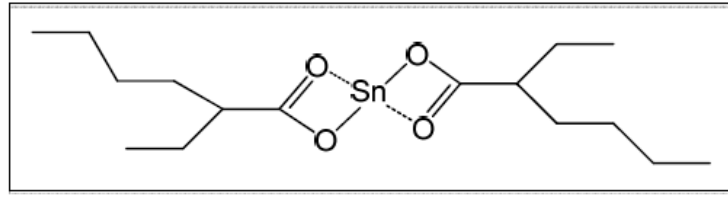
Halka açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, teker teker zincirlere katılırlar. Polimerizasyon ortamında sadece aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime gözlenir ve monomerden büyük iki molekül tepkimeye giremez. Bu özellikleri bakımından halka açılma polimerizasyonu katılma polimerizasyonuna benzemektedir.

Halka açılma polimerizasyonu aşağıda belirtilen bazı noktalarda katılma polimerizasyonundan ayrılır.

Katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken, halka-açılma polimerizasyonuna yatkın monomerlerin çift bağ içerme zorunlulukları yoktur. Katılma polimerizasyonunda, polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimere ulaşılır, bazı halka açılma polimerizasyonu sistemlerinde ise basamaklı polimerizasyonda olduğu gibi polimerizasyonun son aşamalarında yüksek mol kütleli polimer elde edilir. Katılma polimerizasyonunda denge tepkimesi söz konusu değildir, bazı halka açılma polimerizasyonu sistemleri ise basamaklı polimerizasyon tepkimelerinde gözlenen denge tepkimeleri üzerinden ilerler [25].

1.3.1. Organometalik Bileşiklerin Halka Açılma Polimerizasyonunda Başlatıcı Olarak Kullanılması

Genellikle Kalay II Oktat [$\text{Sn}(\text{Oct})_2$], olarak adlandırılan Kalay (II) 2-Etilhekzonat, halka açılma polimerizasyonunda kullanılan en yaygın katalizör/başlatıcıdır. Etkili bir katalizör olmasının yanında birçok organik çözücude ve laktonlarda çözünür olduğundan dolayı kullanımı oldukça kolaydır.



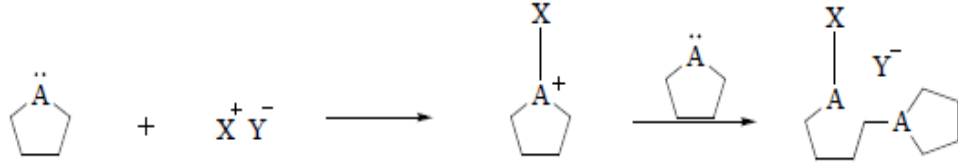
Şekil 1.2. Kalay (II) 2-etilhekzanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$).

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ile halka açılma polimerizasyonu aktif hidrojene sahip bileşiklerin varlığında gerçekleşen bir durumdur [26-27].

Bu nedenle $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ daha çok katalizör olarak davranır. Bu katalizör/başlatıcı ile ilgili polimerleşme mekanizması oldukça kompleks bir yapıya sahiptir ve bununla ilgili birkaç mekanizma önerilmiştir. Aktifleştirilmiş monomer mekanizmasında, monomerin katalizöre koordine olduğu ve aktifleştirildiği görülür. Halka açılma polimerizasyonu daha sonra alkolün nükleofilik saldırması ve elektronların düzenlenmesi ile monomerin metal-oksijen bağına katılması ile ilerleyen bir mekanizmadır. Reaksiyon, kompleksin hidrolizi ile sonlanır ve hidroksil uç gruplar oluşur [28-31].

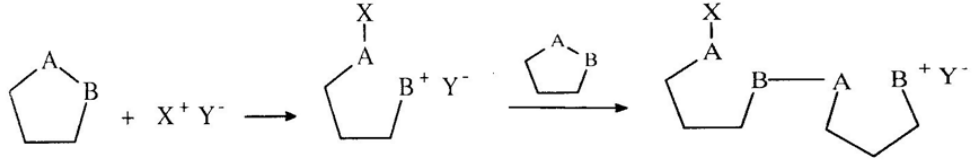
1.3.2. Halka Açılma Polimerizasyonu Mekanizması

Halkalı bileşiklerin bazıları metatez, katalizörsüz halka açılma veya radikalik halka açılma gibi yöntemlerle polimerleşse de, halka açılma polimerizasyonu anyonik veya kationik mekanizmayı izler. Polimerizasyonun başlamasına yönelik iki tür mekanizma önerilmiştir. Aşağıda belirtilen ilk mekanizmada, halkanın açılmadığı ve monomer ile katalizörün etkileşmesiyle daha sonra başlatıcı olarak görev yapacak bikoordinasyon ara ürünün genellikle bir oksonyum iyonu olduğu öne sürülür. Kationik halka açılma polimerizasyonu göz önüne alınarak bu mekanizma aşağıda gösterilmiştir [25].



Şekil 1.3. Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu Mekanizması

Önerilen diğer mekanizmada, katalizörün doğrudan halkaya etki ederek halkayı açtığı varsayılır. Bu etkileşim sonucu oluşan iyonik uç grup, bir başka monomerle tepkimeye girer ve monomer katılması benzer adımlarla ilerler. Mekanizma aşağıdaki genel tepkimeyle gösterilir [25].



Şekil 1.4. Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu Mekanizması

Çoğu halka açılma polimerizasyonu sisteminde polimerizasyonu hangi mekanizma üzerinden ilerlediği ayırt edilemez. Anyonik polimerizasyonunda kullanılan alkali metaller, metal alkiler gibi kimyasal veya katyonik katılma polimerizasyonunda kullanılan kuvvetli protonik asitlerdir. Lewis asitleri gibi kimyasallar halka açılma polimerizasyonunu başlatabilirler [25].

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Cihazlar

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

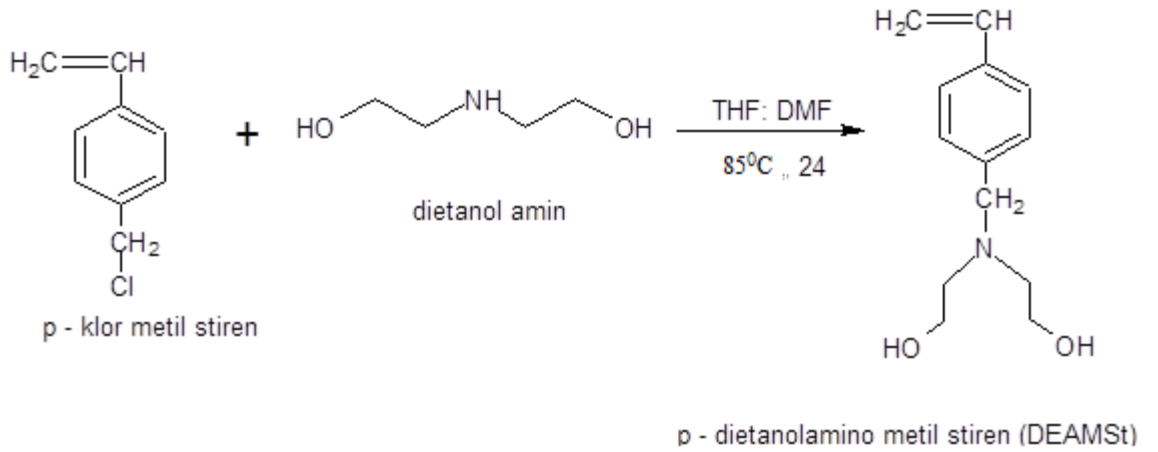
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Kimyasal maddeler:
- Başlatıcılar: Radikalikpolimerizasyon için AIBN(2,2'-Azobisisobutüronitril)
- Kurutucular: Susuz magnezyum sülfat (MgSO_4), kalsiyum klorür (CaCl_2)
- Durdurucu: Hidrokinon
- Çözücüler: 1,4-dioksan, aseton, etil alkol, kloroform, diklorometan, dietileter, ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform, DMSO, aseton,(D-kloroform, D6-aseton, D6-DMSO)
- Çöktürücüler: Etil alkol, n-hekzan
- İnert gaz: Argon gazı

2.3. *p*-Klormetilstiren'in Dietanolamin ile Modifikasyonu

p-Klormetilstiren'in dietanolaminle modifikasyonu literatürüne göre gerçekleştirildi [32].

Bu amaçla, *p*-klormetilstiren (10 g) ve dietanolamin (13,6 g) ve THF-DMF çözücü karışımı reaksiyon balonuna konuldu. Polimerleşmeyi engellemek amacıyla ortama ppm düzeyinde hidrokinon ilave edildi. Reaksiyon manyetik karıştırıcılı ısıtıcı yardımıyla 85°C de 24 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra maddenin içinde bulunan hidrokinonu uzaklaştırmak için %5 lik NaOH çözeltisi ile üç kez yıkama işlemi yapıldı. Süzüntü MgSO₄ ortamında yaklaşık 24 saat kurutuldu. Ardından evaporatör yardımıyla çözücü uzaklaştırıldı. Ürünün yapısı FT-IR ile karakterize edildi.

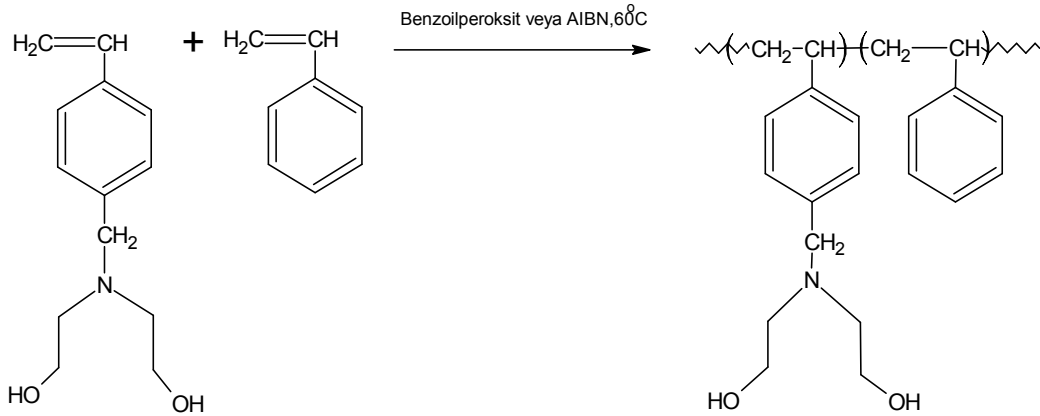


Şekil 2.1.DEAMSt'in sentez reaksiyonu

2.4. Stiren ile Dietanolaminle Modifiye Edilen Klormetilstiren'in Poli(DEAMSt-ko-St) Kopolimerizasyonu

Reaksiyon tüpüne 0,22 gram modifiyestiren (DEASt) ve 1,98 gram stiren (St) konulup üzerine ve başlatıcı olarak ağırlıkça 1% AIBN ilave edildi. Reaksiyon 24 saat boyunca yağ banyosunda 60 °C sıcaklıkta sürdürüldü. Reaksiyon sonucu elde edilen Poli(DEAMSt-ko-St) dikloro metanda seyreltildi daha sonra n-hekzanda çöktürme işlemi yapıldı. Süzülen polimer vakum altında 40 C'de kurutulduktan sonra FT-IR ve NMR teknikleri ile karakterize edildi.

Aynı kopolimer sistemi farklı bileşimlerde de hazırlandı.

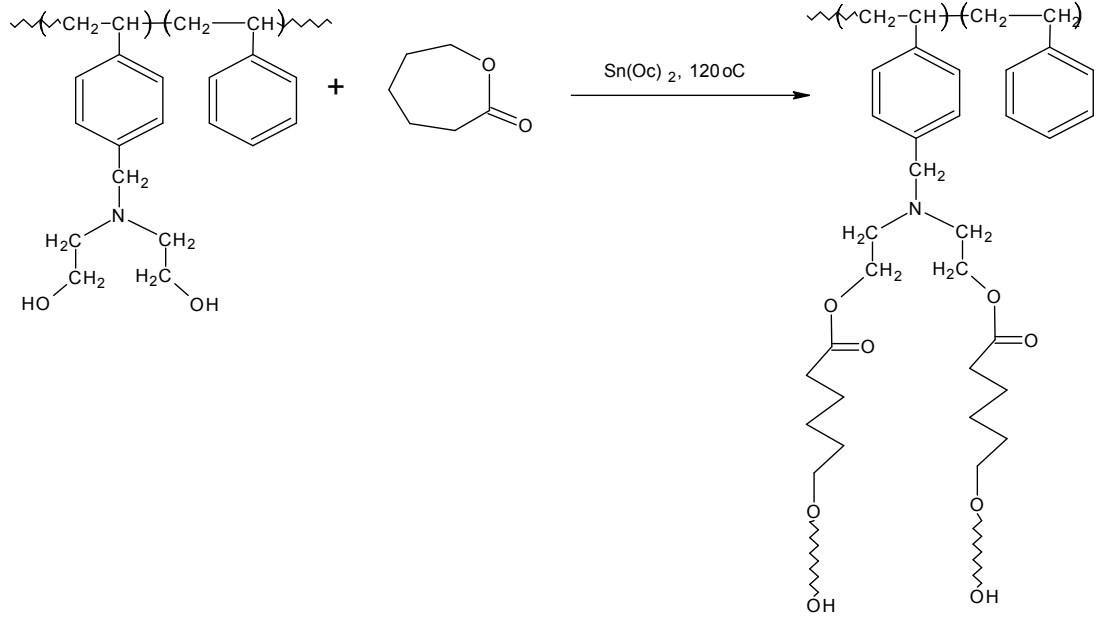


Şekil 2.2. Poli(DEAMSt-ko-St)'in sentez reaksiyonu

2.5. Poli(ε-kaprolakton-graft-stiren) Poli (ε-KL-g-St)'in Sentezi

0,4 Ggram Poli(DEAMSt-ko-St)'in tolüendeki çözeltisi bir reaksiyon balonuna konuldu ve katalizör olarak 1 damla $\text{Sn}(\text{O}c)_2$ ilave edildi. Ardından 2,8 gram ε-KL damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon bir süre argon gazı ortamında yürütüldü ve karışım ağzı kapalı bir reaksiyon balonunda 120 °C'ye ayarlı yağ banyosunda gerçekleştirildi. Reaksiyon 4 saatte tamamlandı. Reaksiyon karışımı hekzanda

damla damla çöktürüldü. Polimer vakum altında 40 °C de kurutuldu ve yapısı FT-IR ve NMR teknikleri ile karakterize edildi.

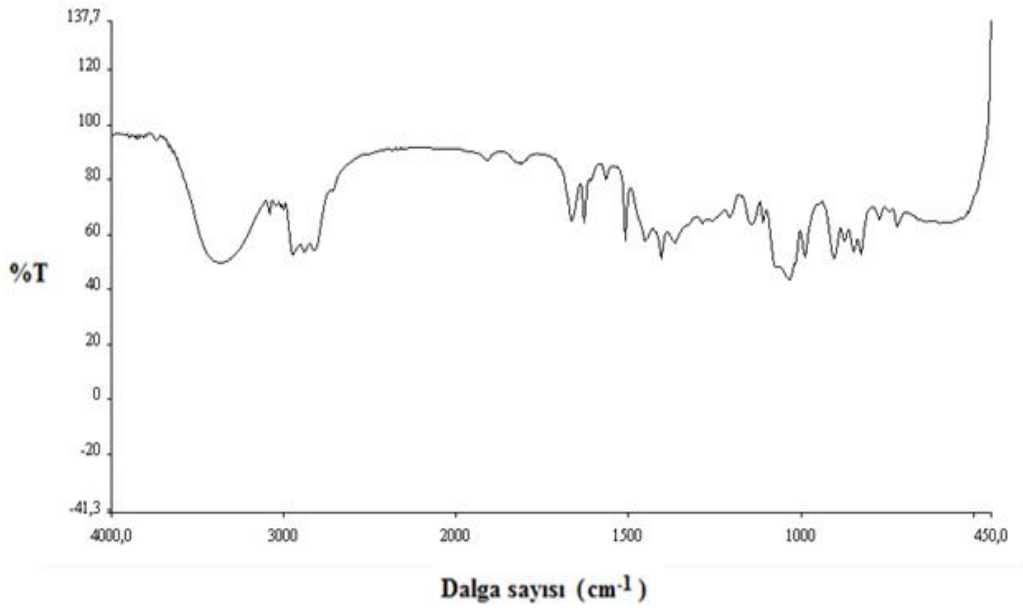


Şekil 2.3. Poli (ε-KL-g-St)'in sentez reaksiyonu

3. BULGULAR

3.1. DEAMSt'in Karakterizasyonu

4-Klormetilstiren'in dietanolamin ile modifikasyonundan hazırlanan DEAMSt'in FT-IR spektrumu Şekil 3.1'de de gösterildi. Sonuçlar da Tablo 3.1'de verildi.



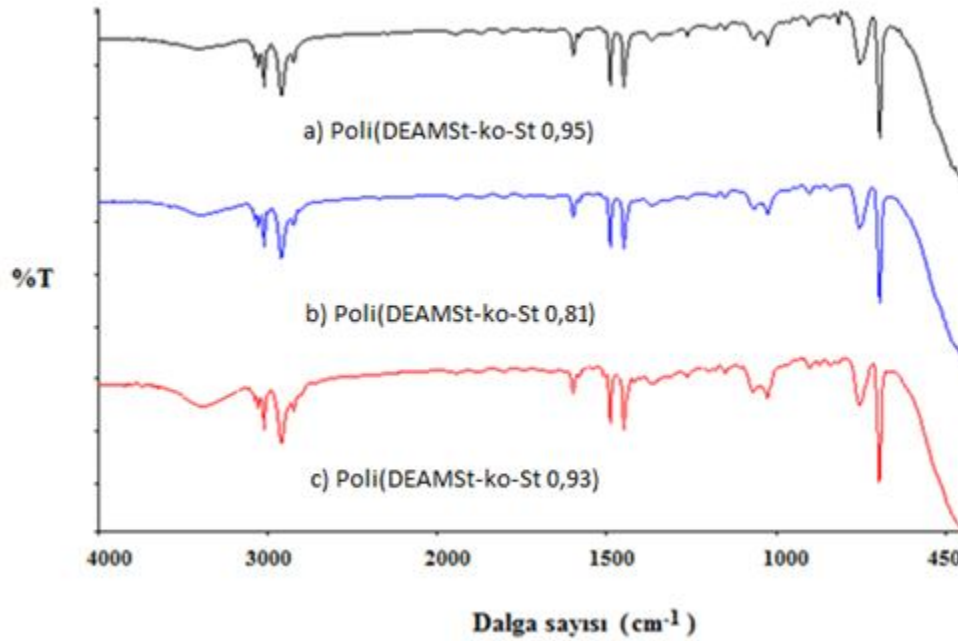
Şekil 3.1. DEAMSt'in FT-IR spektrumu

Tablo 3.1. DEAMSt'in FT-IR spektrum değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3400	-OH gerilmesi
3082–3059 ve 2924–2850	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1370-1463	Alifatik C-H eğilmesi

3.2. Poli(DEAMSt-ko-St)'in Karakterizasyonu

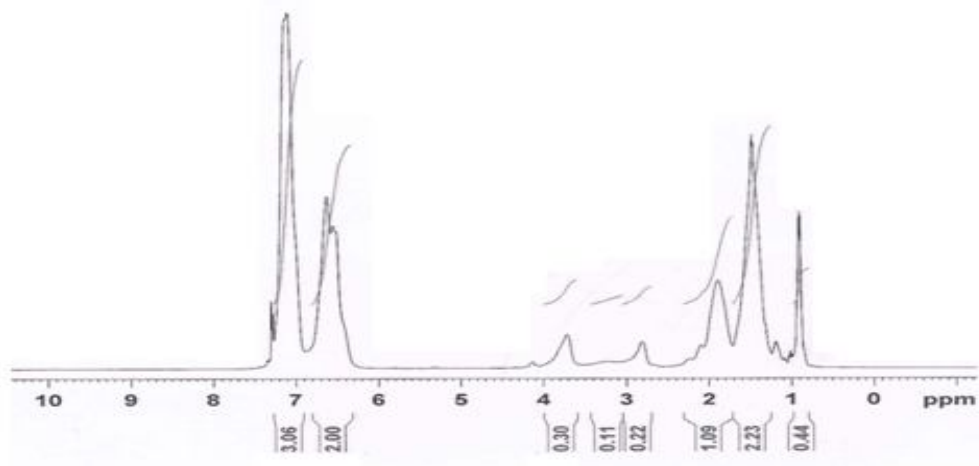
Poli(DEAMSt-ko-St)'in FT-IR spektrumu Şekil 3.2'de ve değerlendirmesi Tablo 3.2.'de; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.3, 3.4 ve 3.5'de ve değerlendirmesi Tablo 3.3.'de verildi.



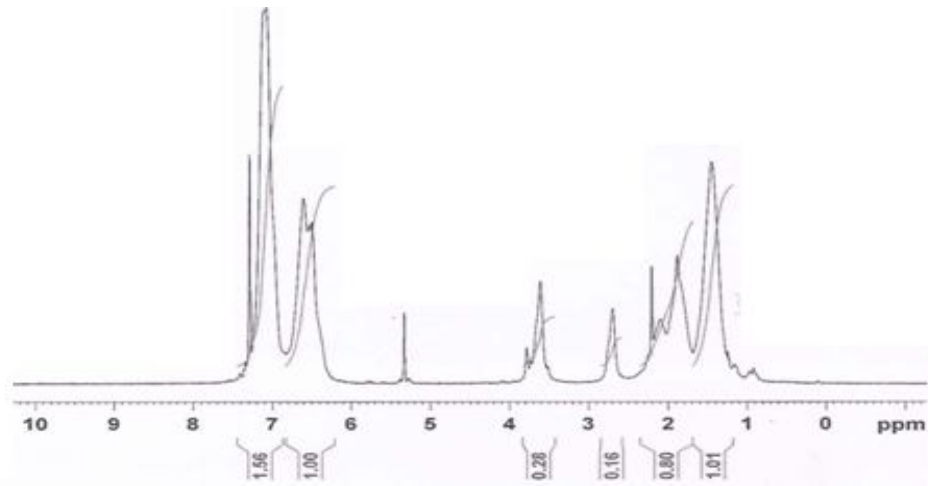
Şekil 3.2. Poli(DEAMSt-ko-St)'in farklı bileşimlerdeki FT-IR Spektrumları
[a)Poli(DEAMSt-ko-St 0,95), b) Poli(DEAMSt-ko-St 0,81), c) Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)]

Tablo 3.2. Poli(DEAMSt-ko-St) FT-IR spektrumu değerlendirme

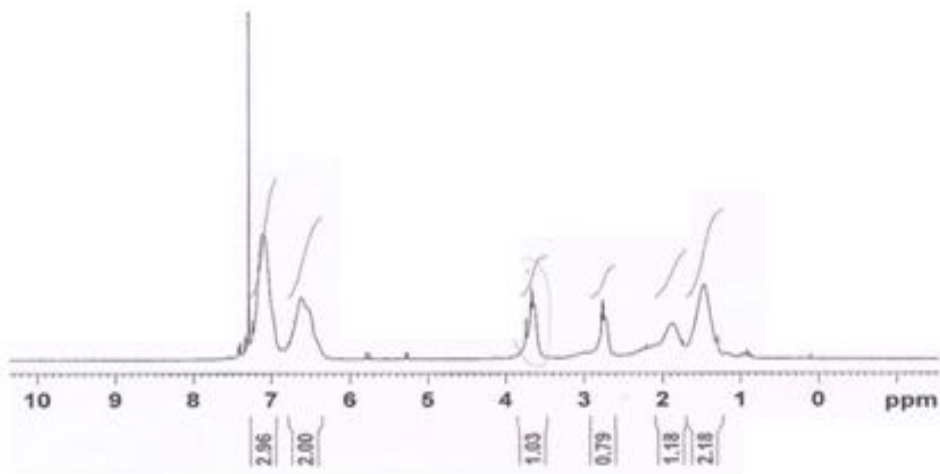
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3400	-OH gerilmesi
3082–3059 ve 2924–2850	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1493-1452	Alifatik C-H eğilmesi



Şekil 3.3. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)'in ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform)



Şekil 3.4. Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)'in ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform)



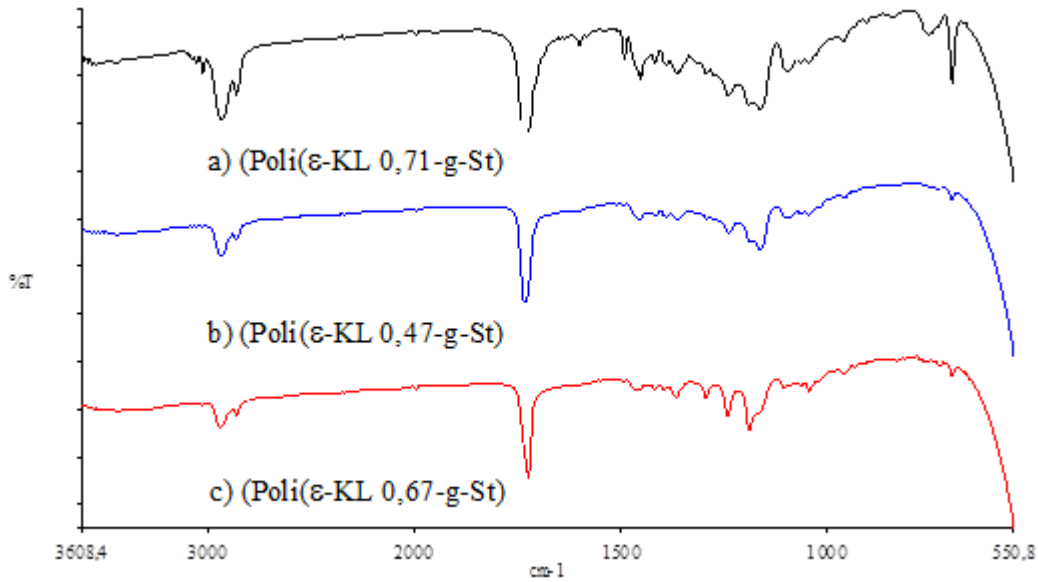
Şekil 3.5. Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform)

Tablo 3.3. Poli(DEAMSt-ko-St)'in ^1H NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
Poli(DEAMSt-ko-St)	8,0- 7,0	Aromatik halka protonları (her iki birimdeki)
	3,8	DEAM grubundaki Ar-CH ₂ ve -OCH ₂ - alifatik protonları
	2,8	DEAM grubundaki N-(CH ₂) ₂ - protonları
	2,1-1,6	Ana zincirdeki -CH ₂ protonları
	1,2-0,9	Ana zincirdeki -CH ₃ protonları

3.3. Poli(ϵ -KL-g-St)'in Karakterizasyonu

Poli(ϵ -KL-g-St)'in, IR spektrumu Şekil 3.6 ve değerlendirmesi Tablo 3.4'de; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.7, 3.8, 3.9'da ve değerlendirmesi Tablo 3.5'te verildi.

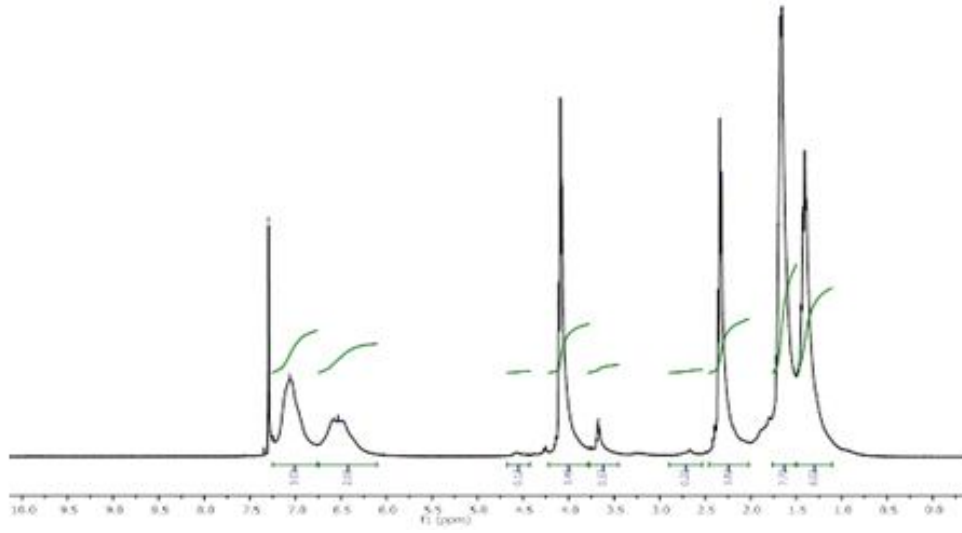


Şekil 3. 6. Poli(ϵ -KL-g-St)'in IR Spektrumları;

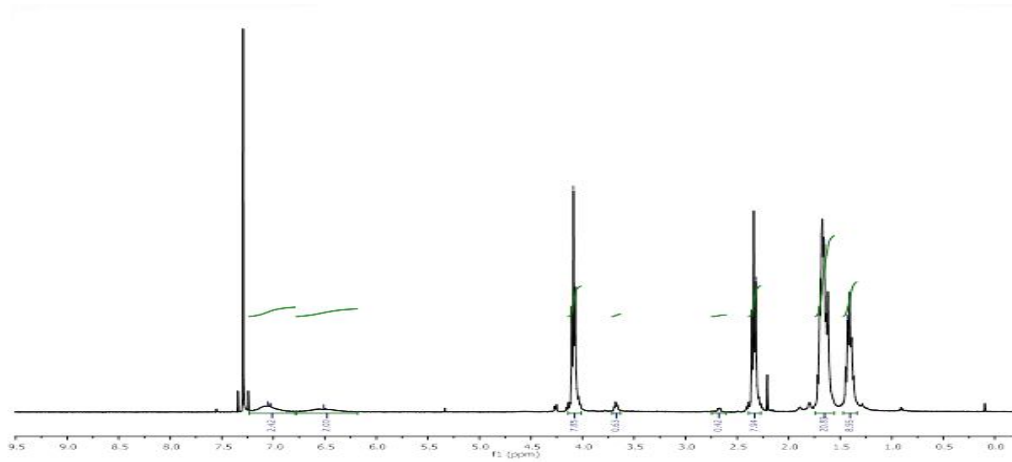
[a) Poli(ϵ -KL 0,71-g-St), b) Poli(ϵ -KL 0,47-g-St), c) Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)]

Tablo 3.4. Poli(ϵ -KL-g-St)'in IR spektrumu değerlendirmesi

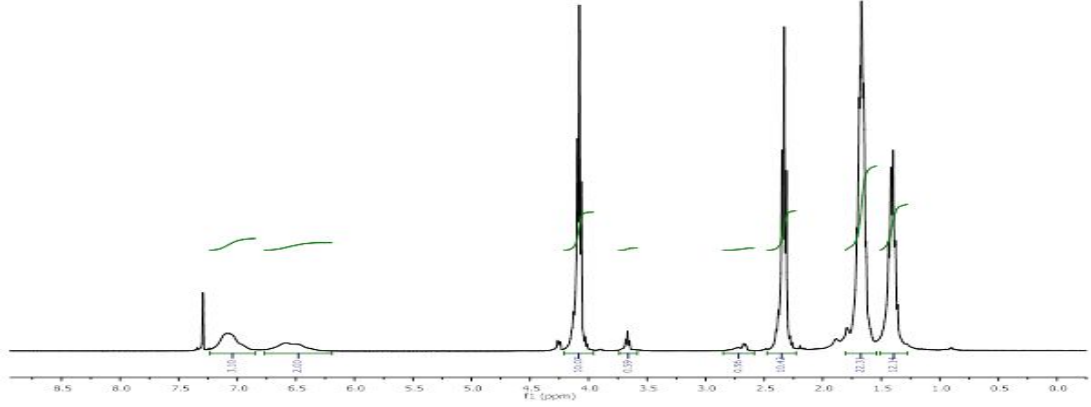
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3450	-OH gerilmesi
3003-30042 ve 2864–2937	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1728	ϵ -KL birimlerindeki ester C=O erilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1458-1376	Alifatik C-H eğilmesi



Şekil 3. 7. Poli(ϵ -kaprolakton) (0,47)-g-stiren)'in ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 3. 8. Poli(ϵ -kaprolakton) (0,67)-graft-stiren)'in ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 3. 9. Poli(ε-kaprolakton) (0,71)-g-stiren'in ¹H-NMR Spektrumu

Tablo 3.5. Poli(ε-KL-g-St)'in ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
Poli(ε-KL-g-St)	6.4-7.4	St birimlerindeki aromatik halka protonları
	4.06	ε-KL'daki –COOCH ₂ - protonları
	2.29	ε-KL'daki –C=O'ne komşu CH ₂ protonlar
	1.3 -1.7	Alifatik –CH ₂ ve –CH ₃ protonları

3.4. DEAMSt-St Kopolimer Bileşimlerinin Belirlenmesi

Serbest radikalik yolla hazırlanan kopolimerler bileşimleri (molce%) ¹H-NMR spektrumlarından hesaplandı (Şekil 3.3-5). DEAMSt birimleri için karakteristik olan N-(CH₂)₂ protonlar (4H) 2,8 ppm de her iki birimdeki aromatik halka protonları da 6,4-7,4ppm de görüldü. Aromatik ve alifatik protonlarının integral yüksekliklerinden DEAMSt (m₁) ve St(m₂) mol fraksiyonları aşağıdaki bağıntıdan hesaplanarak kopolimer bileşimleri hesaplandı.

$$\frac{\text{Aromatik protonların integral yüksekliği}}{\text{Alifatik protonların (N(CH}_2)_2 \text{ integral yüksekliği)}} = \frac{4m_1 + 5m_2}{4m_1}$$

$$m_1 + m_2 = 1$$

Burada, m_1 ; DEAMSt' in mol fraksiyonu, m_2 ; Stiren' in mol fraksiyonudur.

Tablo 3.6. DEAMSt-St kopolimer bileşimlerin proton integral ölçümleri bileşimleri

Kopolimer	Aromatik protonların integral yüksekliği	Alifatik protonların (N(CH ₂) ₂ integral yüksekliği	m_1
P(DEAMSt-ko-St)	5,06	0,22	0.95
P(DEAMSt-ko-St)	2,56	0,16	0.93
P(DEAMSt-ko-St)	4.96	0,79	0.81

3.5. Poli(ϵ -KL-g-St)'in Kopolimer Bileşimlerinin Belirlenmesi

Poli(DEAMSt-ko-St)'in yapısında bulunun primer alkol yapısından yararlanarak ϵ -KL'nın halka açılma polimerizasyonu ile kaydedilen ¹H-NMR spektrumlarından graft kopolimer bileşimleri hesaplandı. Kopolimer bileşimlerinin belirlenmesinde Şekil 3.7-9 spektrumları kullanıldı. ϵ -Kapolakton birimleri için 4,06 ppm deki ester oksijenine bitişik –CH₂– protonları ile aromatik halka protonları kullanıldı. Aromatik ve –CH₂OC=O protonlarının integral yüksekliklerinden ϵ -KL(m_1) ve St(m_2)'in mol fraksiyonları aşağıdaki bağıntıdan hesaplanarak kopolimer bileşimleri hesaplandı.

$$\frac{\text{Aromatik protonların integral yüksekliği}}{\text{Alifatik protonların -CH}_2\text{OCO integral yüksekliği (çift kol)}} = \frac{5m_1}{4m_2}$$

$$m_1 + m_2 = 1$$

Burada, m_1 St birimlerini, m_2 ϵ -KL birimlerini temsil etmektedir.

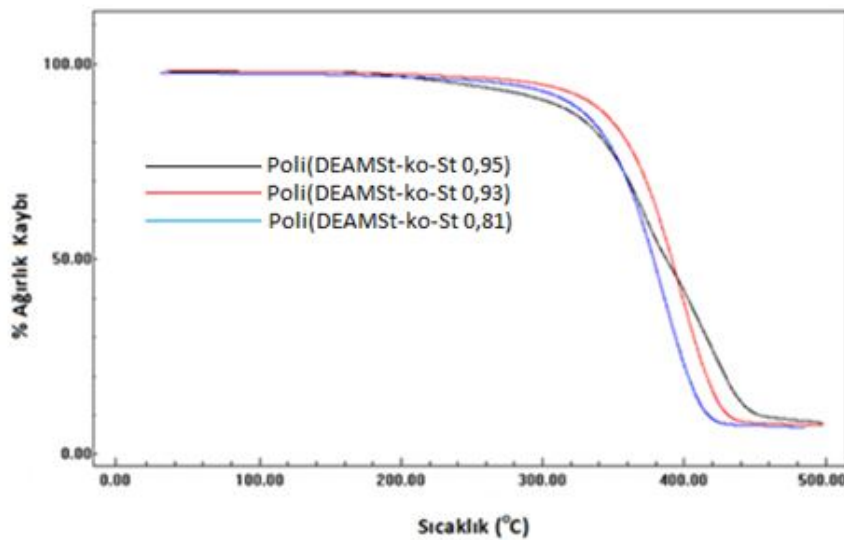
Tablo 3.7. Poli(ϵ -K ϵ L-g-St)'in çeşitli kopolimer bileşiminin hesaplanması

Kopolimer	Aromatik protonların integral yüksekliği (DEAMSt birimlerinin %mol payı çıkarıldı) (DEAMSt-St)	Alifatik protonların (-CH ₂ OCO) integral yüksekliği (4 proton için)	m(ϵ -KL)
Poli(ϵ -KL-g-St)	36br-36brx0,05=34,2 br	24 br	0,47
Poli(ϵ -KL-g-St)	10br-10brx0,07= 9,3 br	15 br	0,67
Poli(ϵ -KL-g-St)	13br-13brx0,19= 10,53 br	20 br	0.71

3.6. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

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

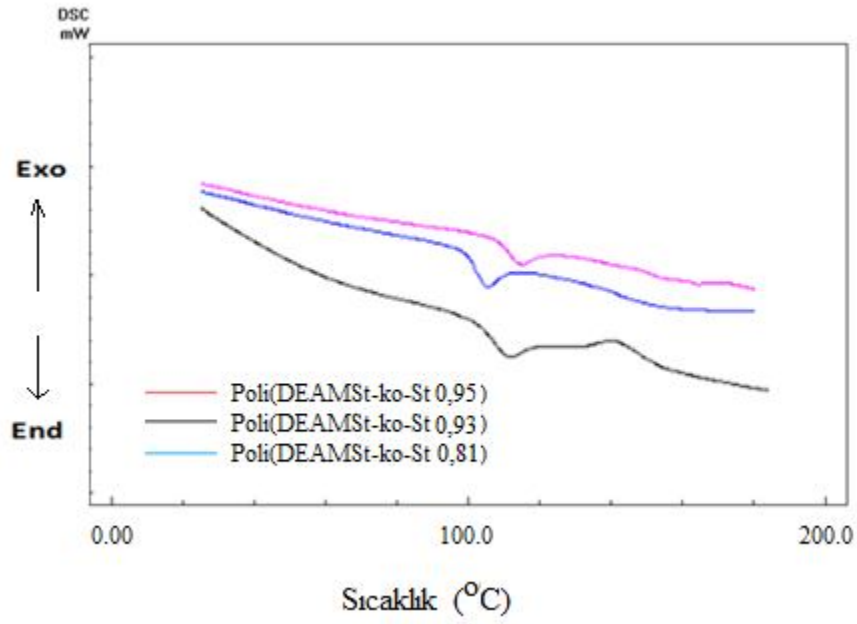
3.6.1. Poli(DEAMSt-ko-St)'ın TGA ve DSC Ölçümleri



Şekil 3.10. Poli(DEAMSt-ko-St)'in TGA eğrileri

Tablo 3.8. Poli(DEAMSt-ko-St)'in TGA ölçüm sonuçları

Polimer	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50kütle kaybı	%Artık
Poli(DEAMSt 0,95-ko-St)	259	428	390	8
Poli(DEAMSt 0,93-ko-St)	230	410	379	7
Poli(DEAMSt 0,81-ko-St)	218	441	388	10



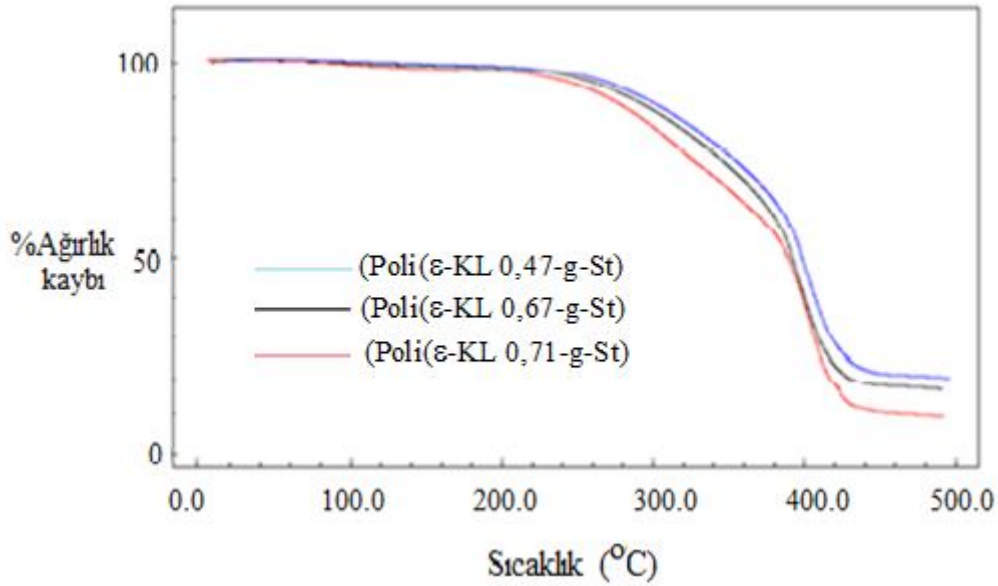
Şekil 3.11. Poli(DEAMSt-ko-St)'in DSC eğrileri

Tablo 3.9. Poli(DEAMSt-ko-St)'in Tg değerleri

Polimer	Tg (°C)
Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)	113
Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)	107
Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)	103

3.6.2. Poli(ϵ -KL-g-St)'in TGA ve DSC Ölçümleri

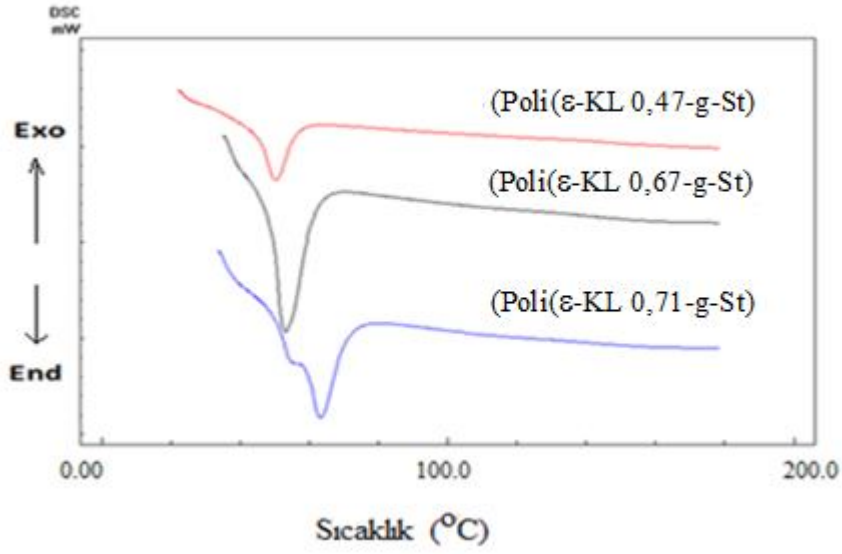
Poli(ϵ -KL-g-St)'in camsı geçiş sıcaklıkları DSC termogramları, termal bozunması ise TGA eğrilerinden ölçüldü. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri, 10°C/dk ısıtma hızıyla 500°C'ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. (P[ϵ -KL-g-St])'ın TGA ve DSC verileri Tablo 3.10. ve 3.11'de, TGA ve DSC eğrileri Şekil 3.12 ve 3.13'de gösterildi.



Şekil 3.12. Poli(ϵ -KL-g-St)'in TGA eğrileri

Tablo3.10. Poli(ϵ -KL-g-St)'in TGA ölçüm sonuçları

Polimerler	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50 kütle kaybı	%Artık
Poli(ϵ -KL 0,47-g-St)	221	420	400	25
Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)	203	421	392	20
Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)	218	422	388	12



Şekil 3.13. Poli(ε-KL-g-St)'in DSC eğrileri

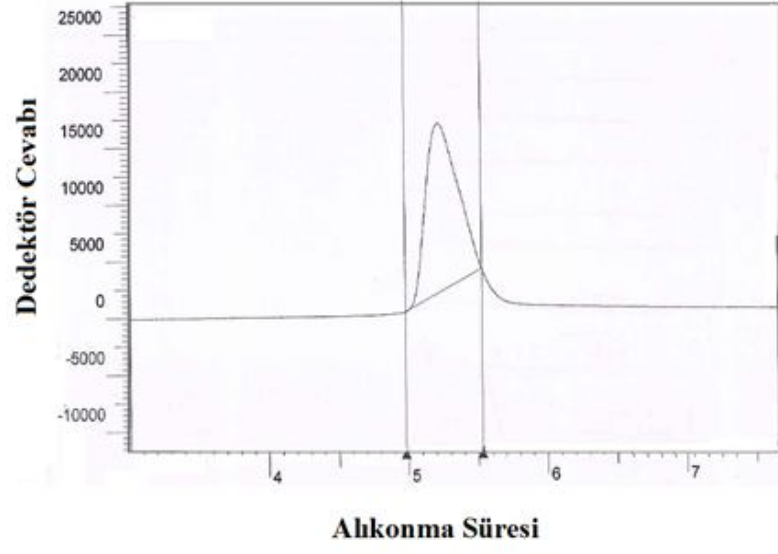
Tablo 3.11. Poli(ε-KL-g-St)'in DSC eğrileri'nin T_m değerleri

Graft kopolimerler	$T_m(^{\circ}\text{C})$
Poli(ε-KL 0,47-g-St)	55
Poli(ε-KL 0,67-g-St)	58
Poli(ε-KL 0,71-g-St)	65

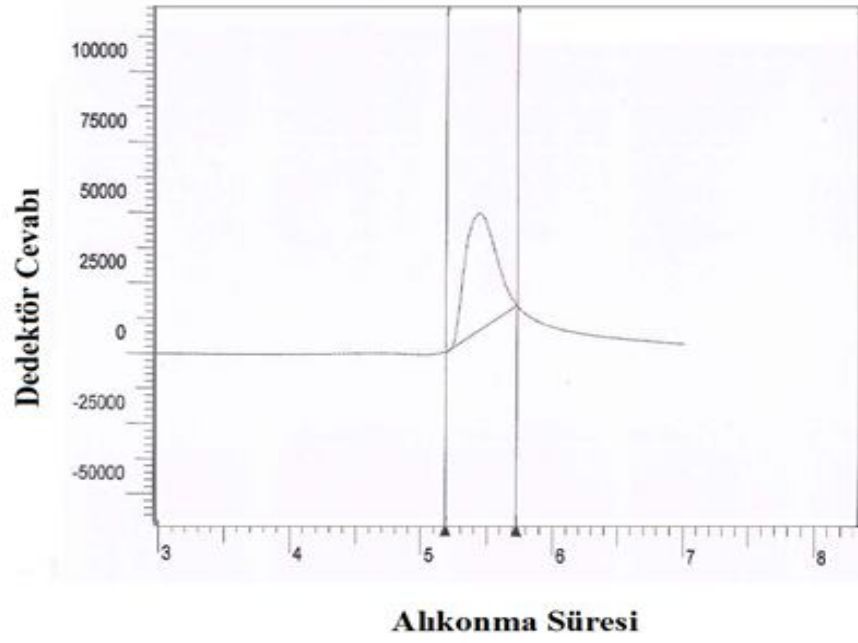
3.7. GPC Ölçümleri

3.7.1. Poli(DEAMSt-ko-St) ve Poli(ε-KL-g-St)'in GPC Ölçümleri

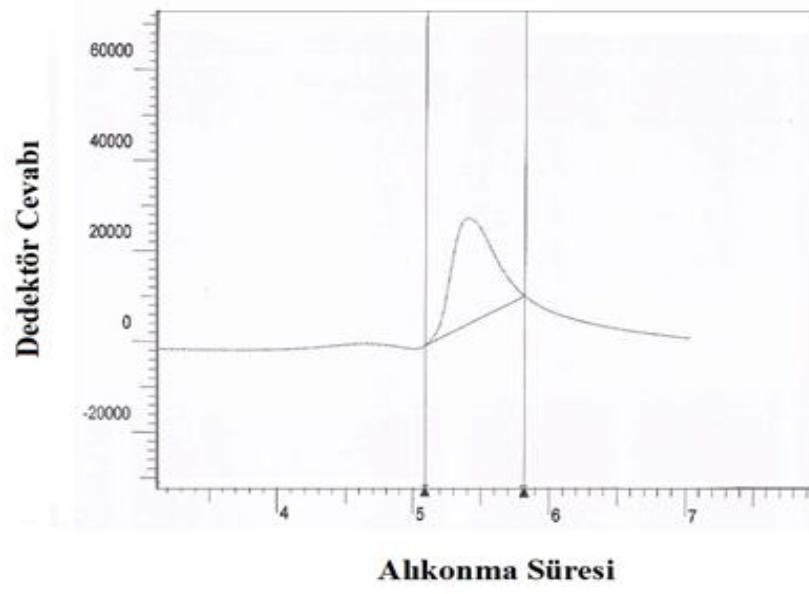
Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25°C'de, refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak, 1ml/dk. çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da THF kullanıldı. Poli(DEAMSt-ko-Stiren) GPC ölçümleri Şekil 3.14, 3.15, 3.16'da ve Poli(ε-KL-g-St)'in GPC ölçümleri Şekil 3.17, 3.18, 3.19'da gösterildi.



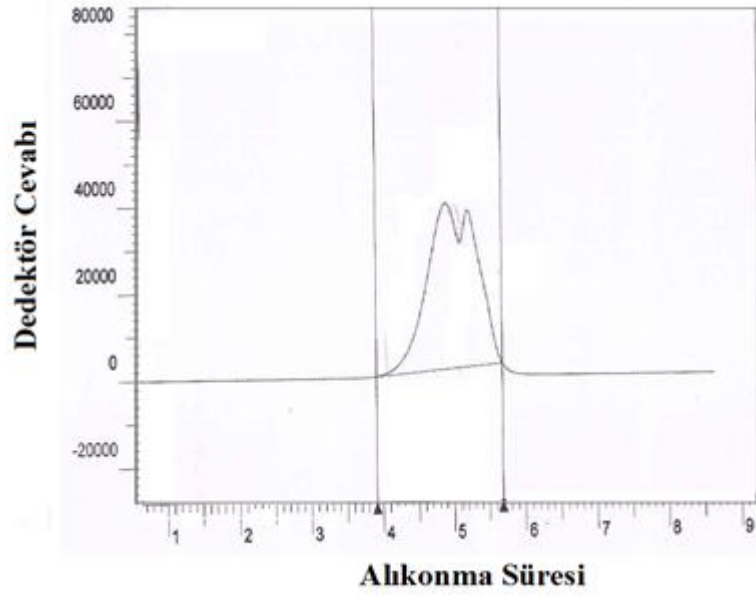
Şekil 3.14. Poli(DEAMSt-ko- St 0,95)'in GPC eğrisi



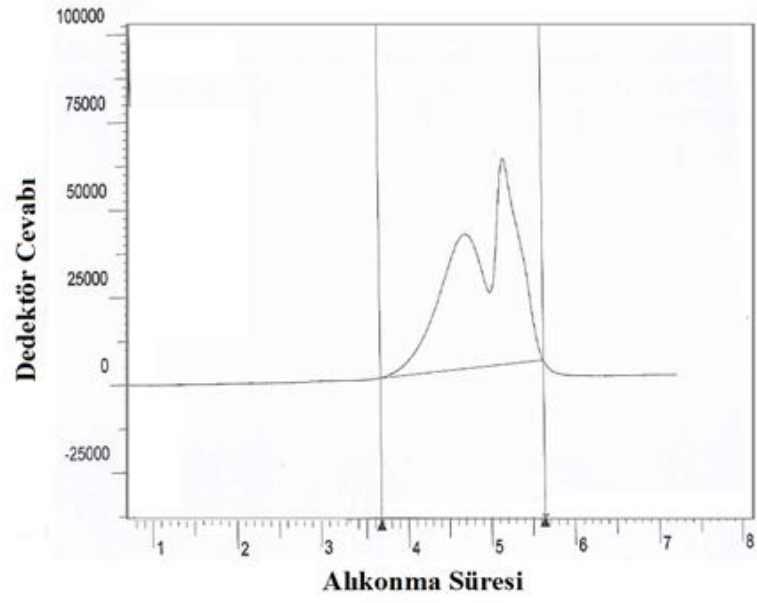
Şekil 3.15. Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)'in GPC eğrisi



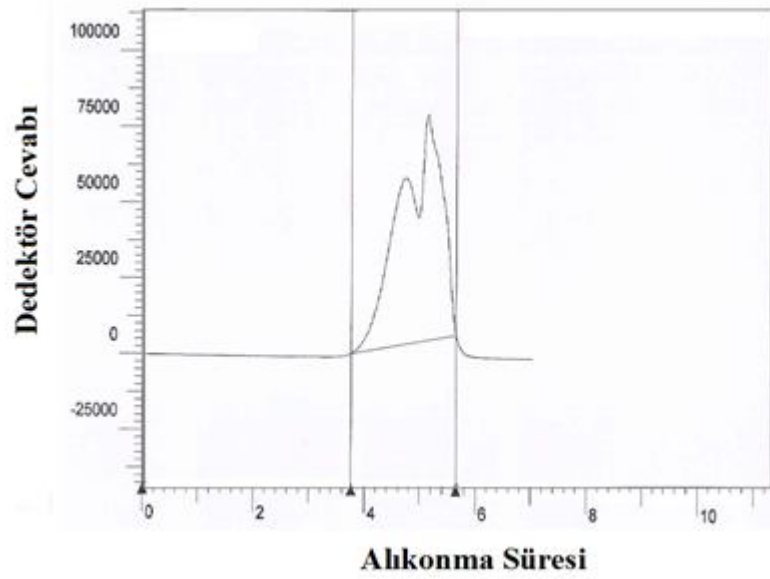
Şekil 3.16. Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in GPC eğrisi



Şekil 3.17. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St)'in GPC eğrisi



Şekil 3.18. Poli(ε-KL 0,67-g-St)'in GPC eğrisi



Şekil 3.19. Poli(ε-KL 0,71-g-St)'in GPC eğrisi

Tablo 3.12. Poli(DEAMSt-ko-St)'in GPC ölçüm sonuçları

	Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)	Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)	Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)
Mn	3541	1005	871
Mw	5232	1507	1817
Mz	6950	2051	3044
D	1.4777	1499	2.0847

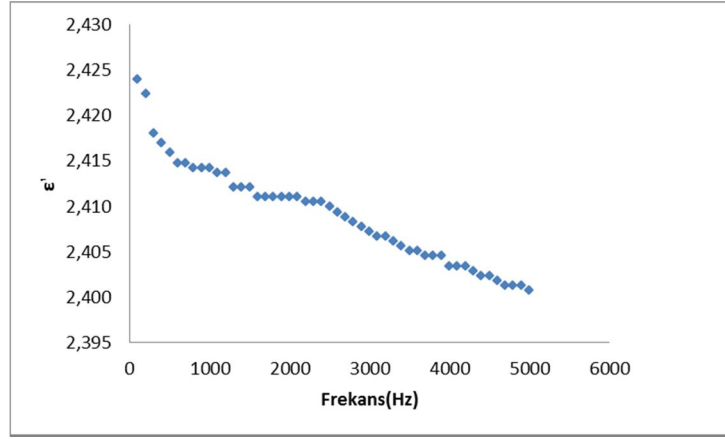
Tablo 3.13. Poli(ϵ -KL-g-St)'in GPC ölçüm sonuçları

	P(ϵ -KL 0,47-g-St)	P(ϵ -KL 0,67-g-St)	P(ϵ -KL 0,71-g-St)
Mn	5629	6275	5288
Mw	33517	52106	46719
Mz	76199	130970	117210
D	5.9539	8.3033	8.8335

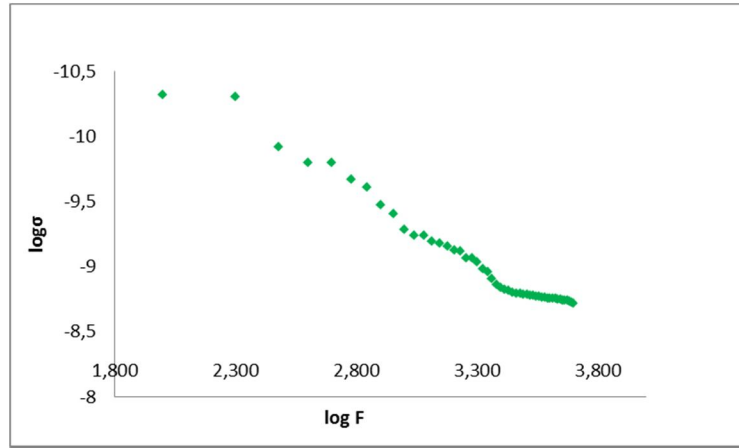
3.8. Dielektrik Ölçümler

3.8.1. Poli(DEAMSt-ko-St) ile Poli(ϵ -KL-g-St)'in Dielektrik Ölçümleri

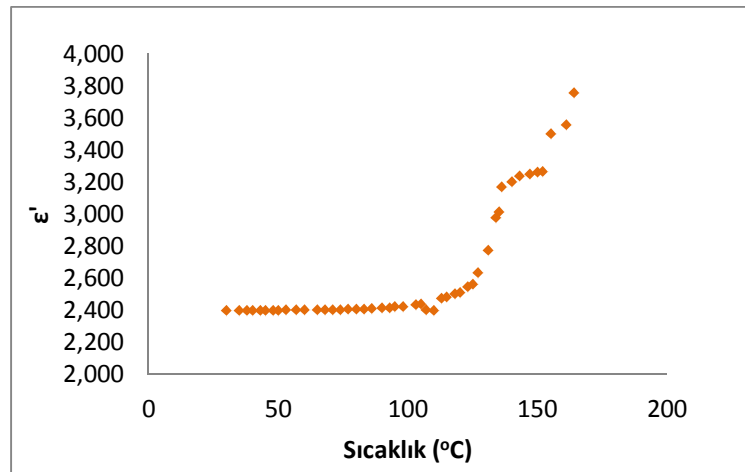
Poli(DEAMSt-ko-St) ile Poli(ϵ -KL-g-St)'in kopolimerlerinin dielektrik ölçümlerini yapmak için kopolimerler yaklaşık 4 ton basınç altında tablet haline getirildi ve disk kalınlığı ölçüldü. Hazırlanan diskler gümüş past ile boyandı. Tabletler vakum altında kurutulduktan sonra farklı frekanslarda ve sıcaklıklarda dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve iletkenlik ölçümleri yapıldı. Poli(DEAMSt-ko-Stiren)'in frekansa ve sıcaklığa karşı dielektrik ölçümleri Şekil 3.20-3.34'de ve Poli(ϵ -KL-g-St)'in frekansa ve sıcaklığa karşı dielektrik ölçümleri Şekil 3.35-3.49'de gösterildi.



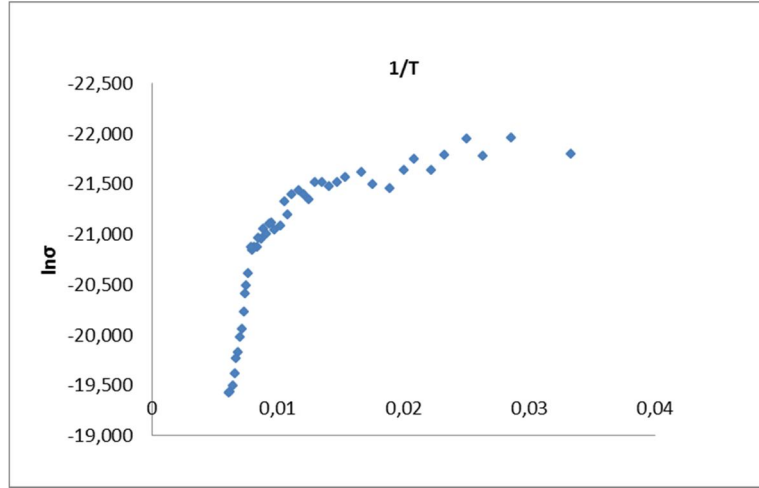
Şekil 3.20. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)'in dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



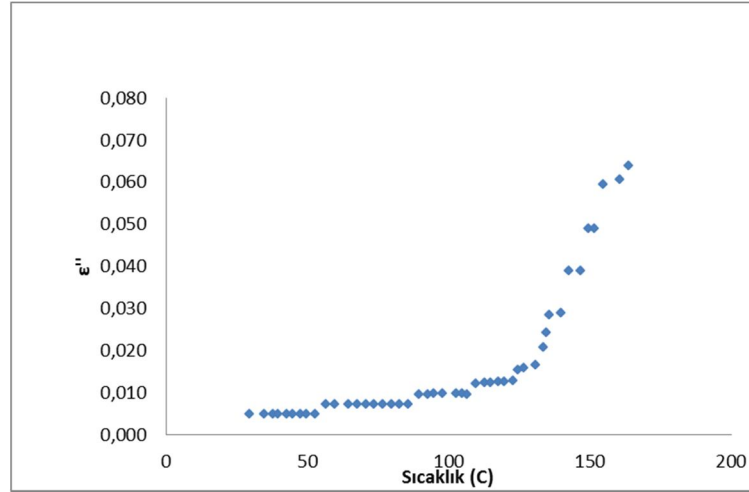
Şekil 3.21. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği



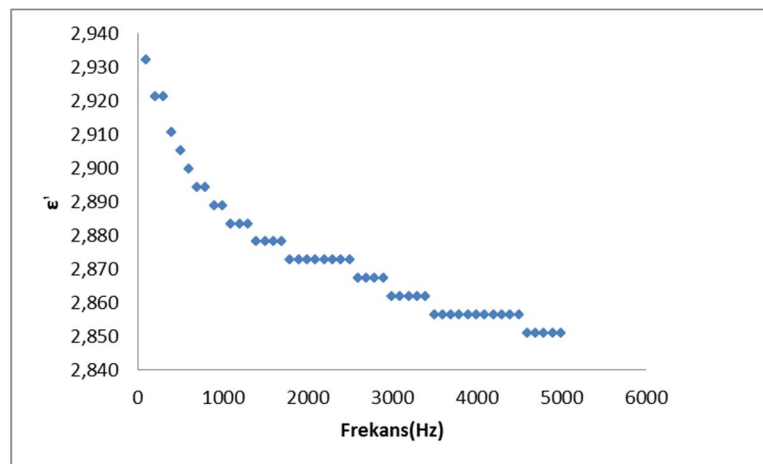
Şekil 3.22. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği



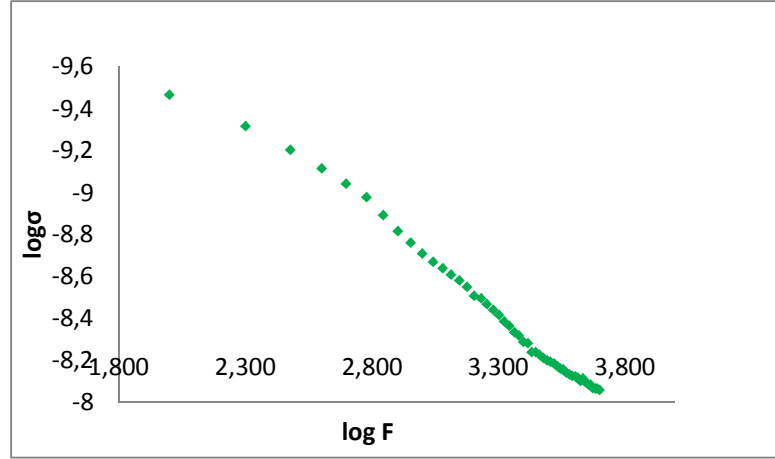
Şekil 3.23. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği



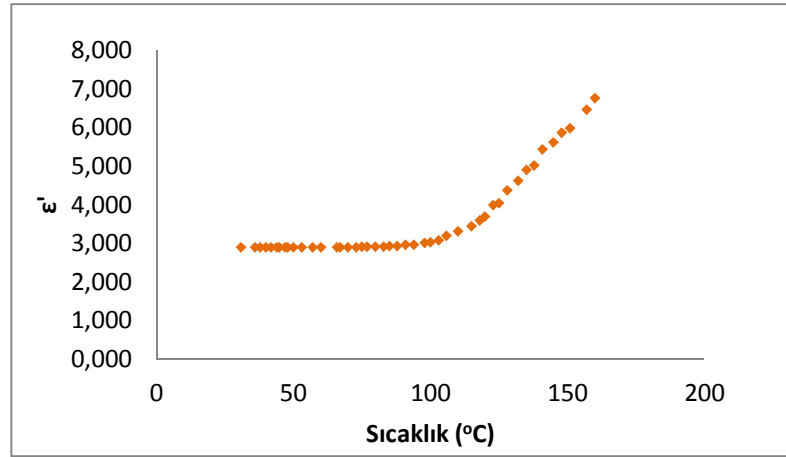
Şekil 3.24. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)'in dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişim grafiği



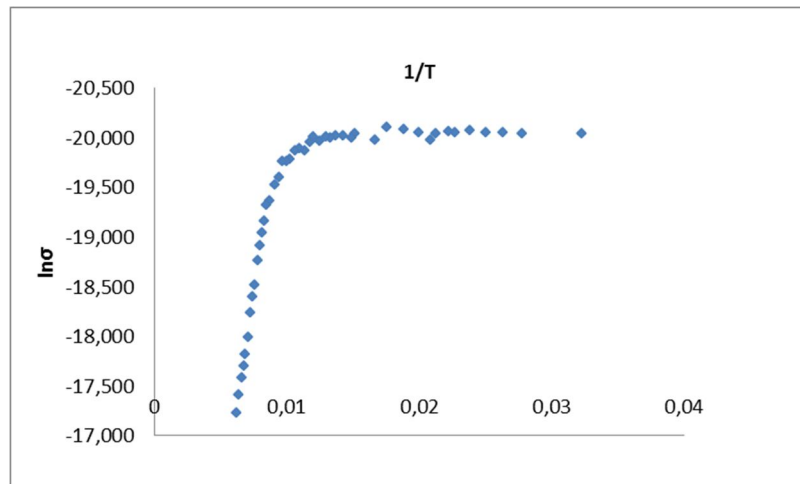
Şekil 3.25. Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)'in dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



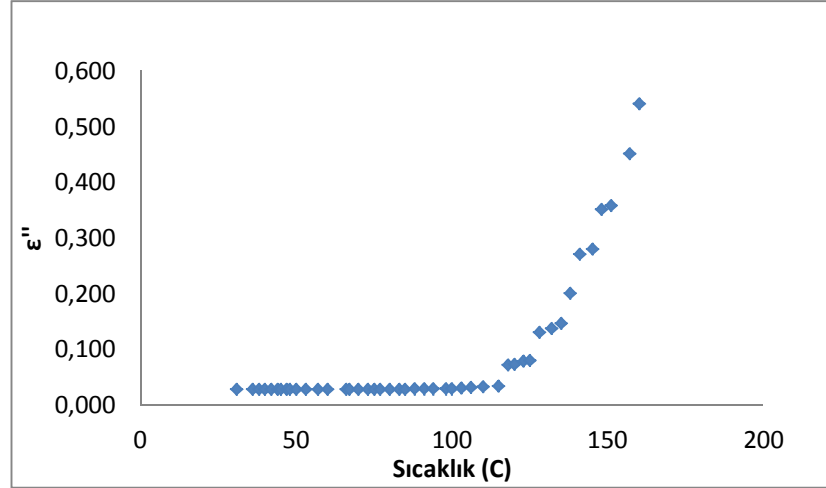
Şekil 3.26. Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği



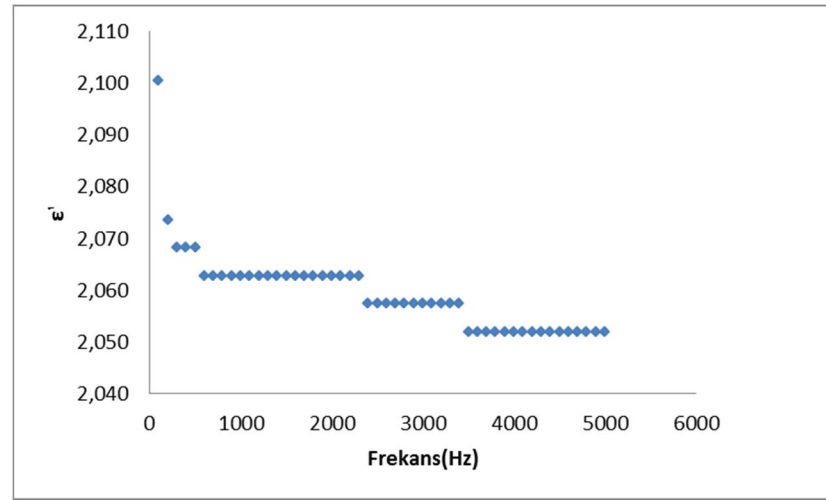
Şekil 3.27. Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği



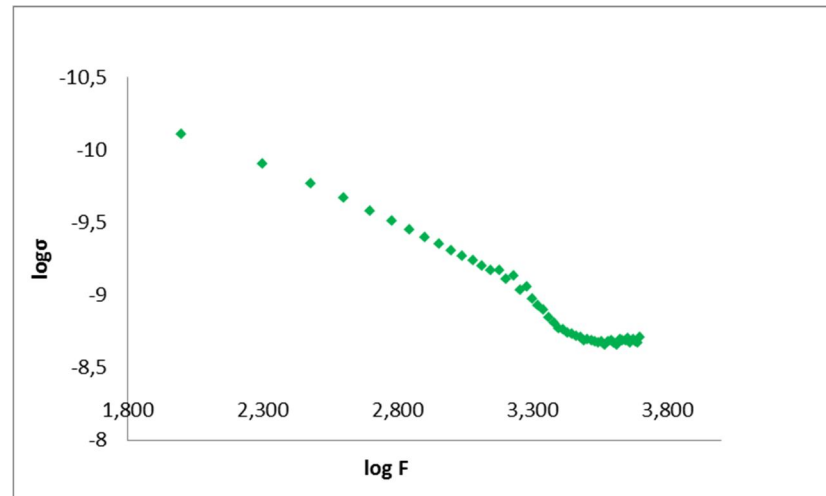
Şekil 3.28. Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği



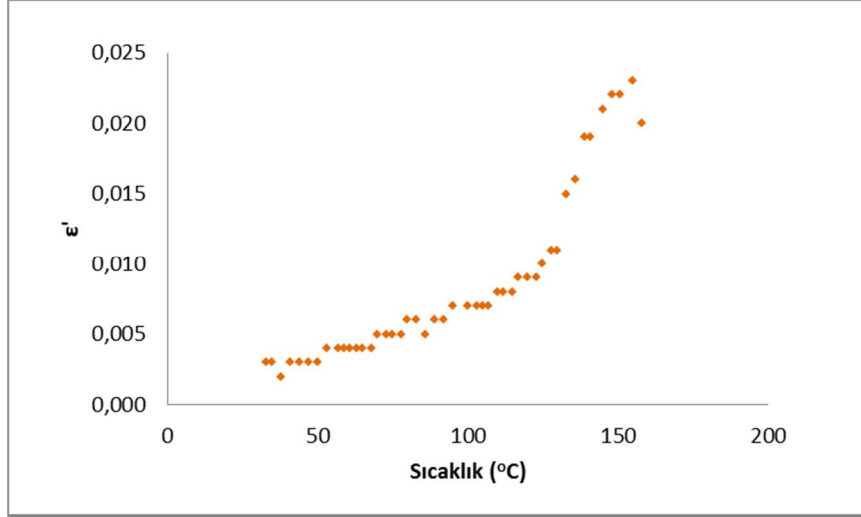
Şekil 3.29. Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)'in dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişim grafiği



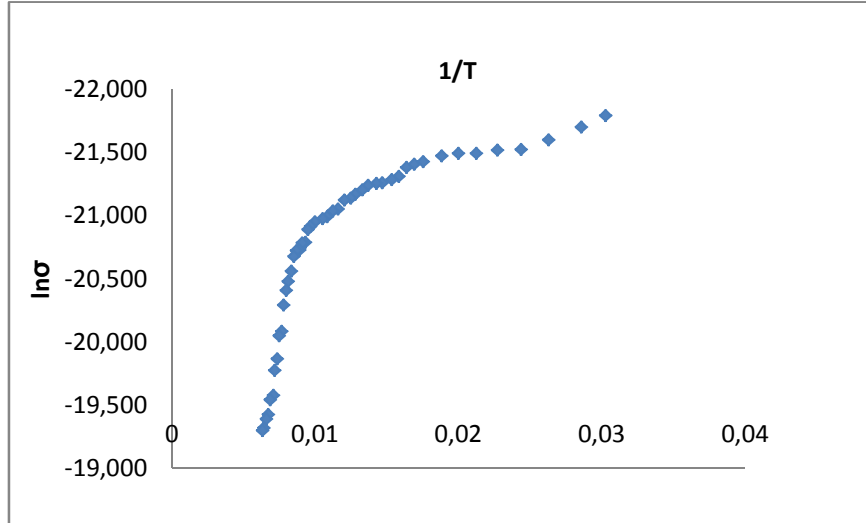
Şekil 3.30. Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



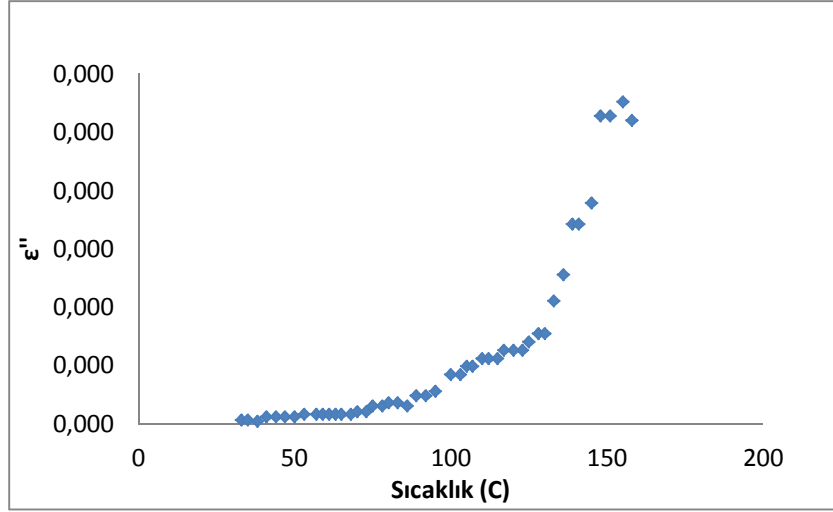
Şekil 3.31. Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.32. Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği

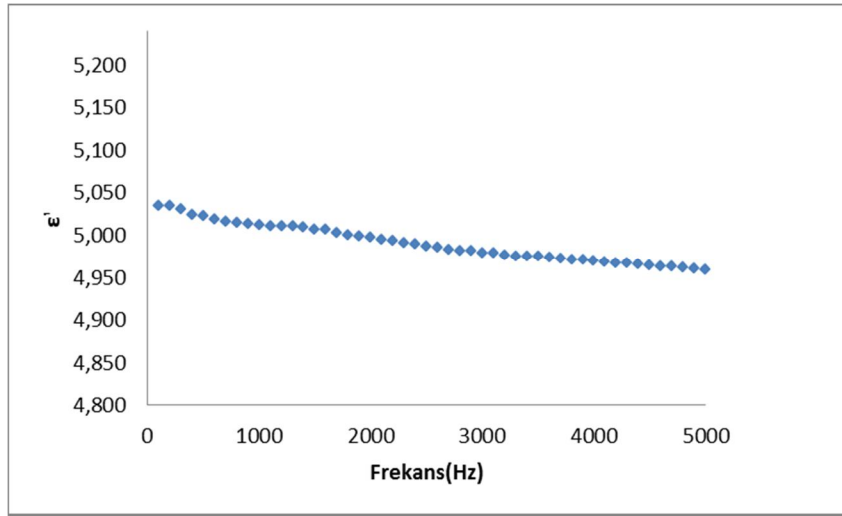


Şekil 3.33. Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği

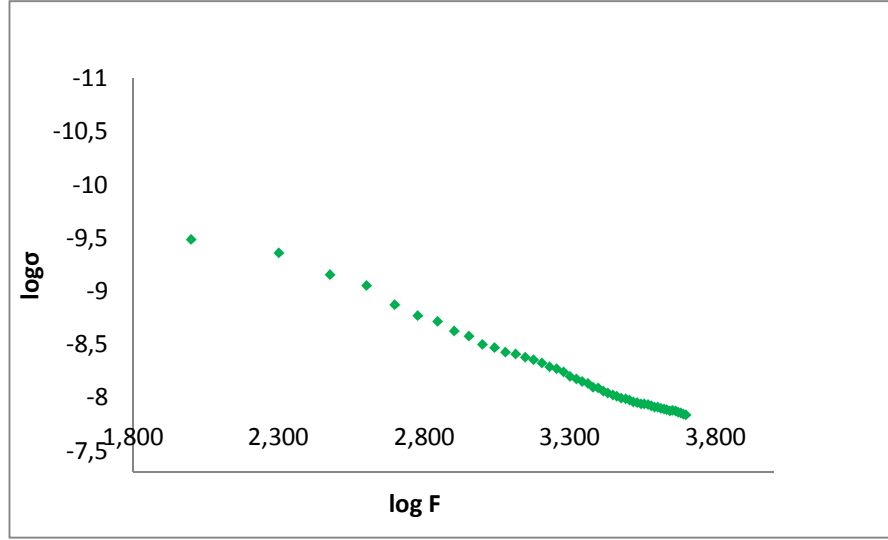


Şekil 3.34. Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişim grafiği

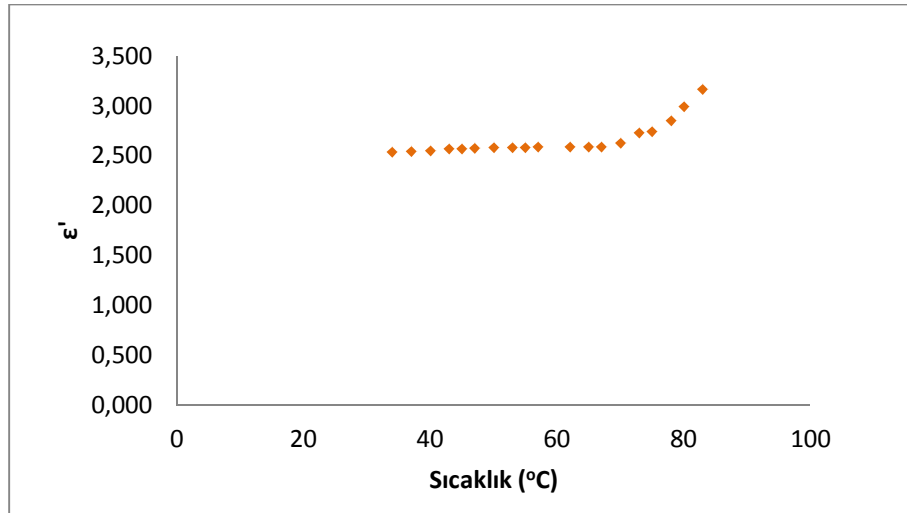
3.8.2. Poli(ϵ -KL-g-St)'in Dielektrik Ölçümleri



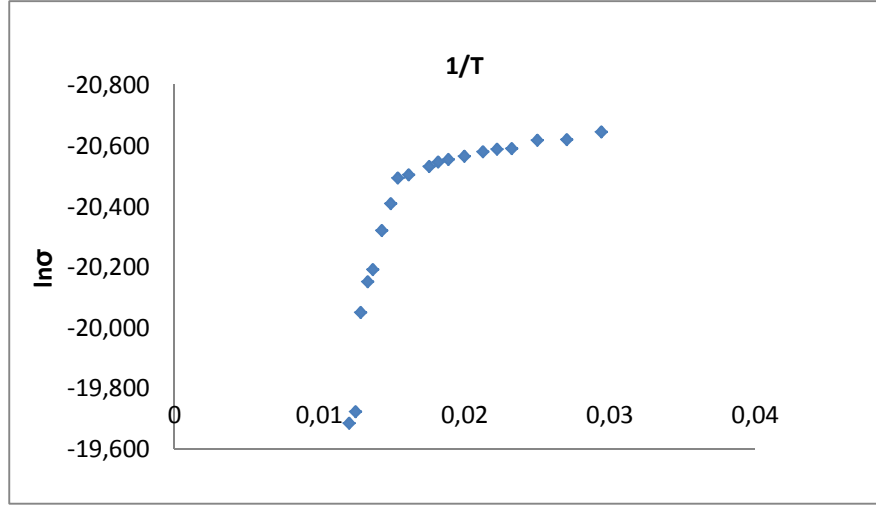
Şekil 3.35. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St)'in dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



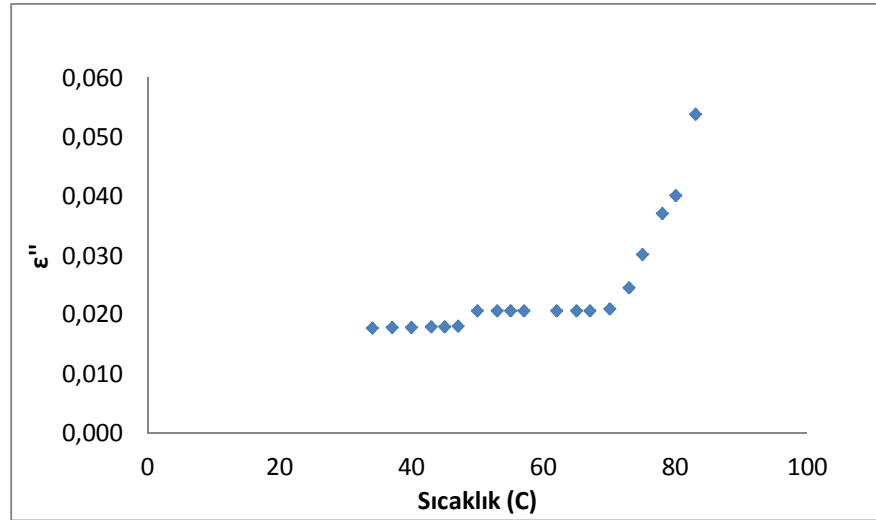
Şekil 3.36. Poli(ε-KL 0,47-g-St)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği



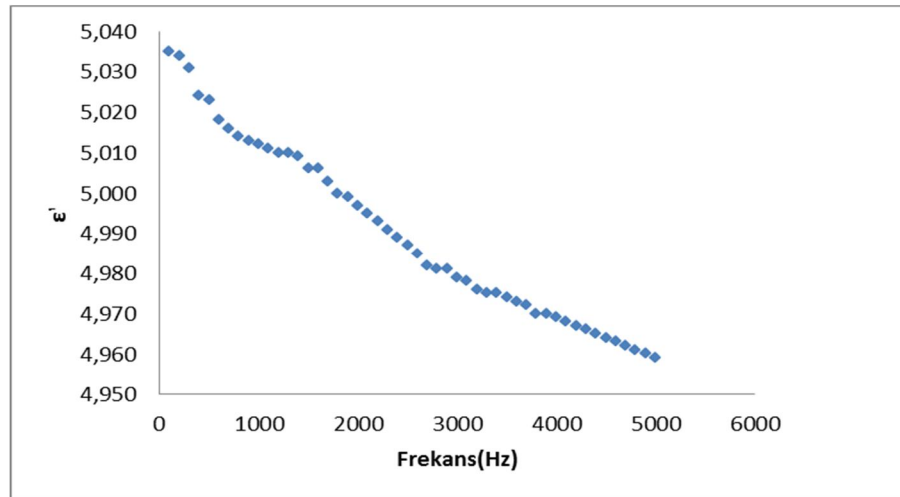
Şekil 3.37. Poli(ε-KL 0,47-g-St)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği



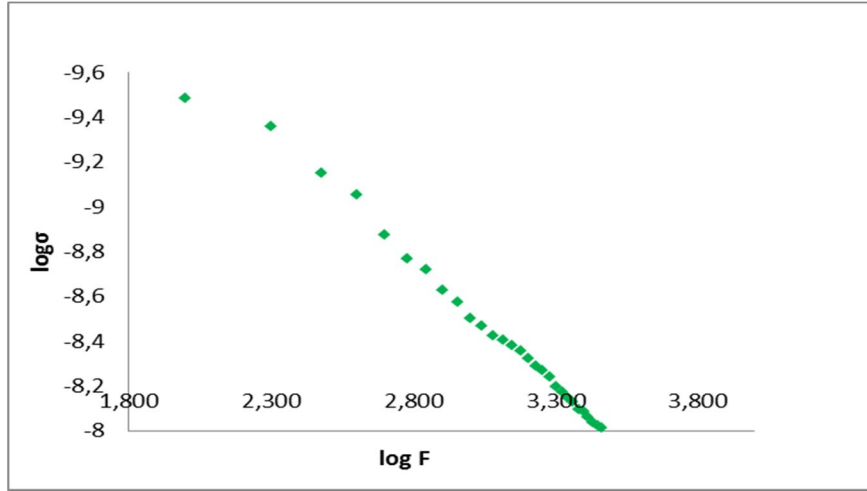
Şekil 3.38. Poli(ε-KL 0,47-g-St)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği



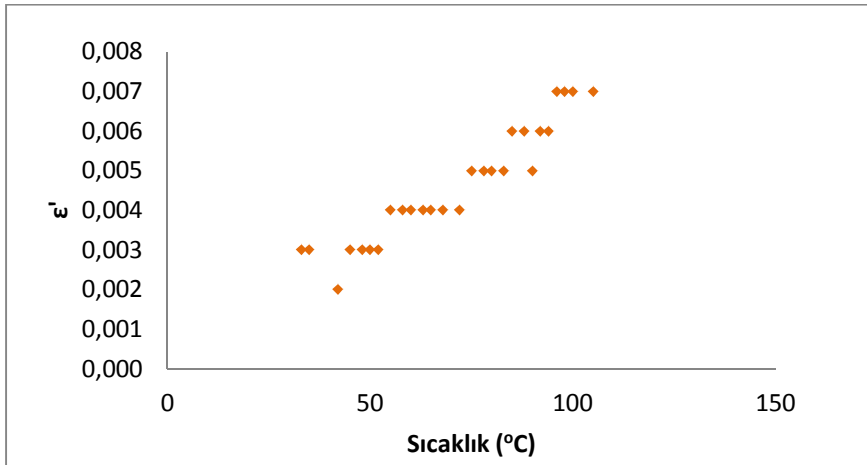
Şekil 3.39. Poli(ε-KL 0,47-g-St)'in dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişim grafiği



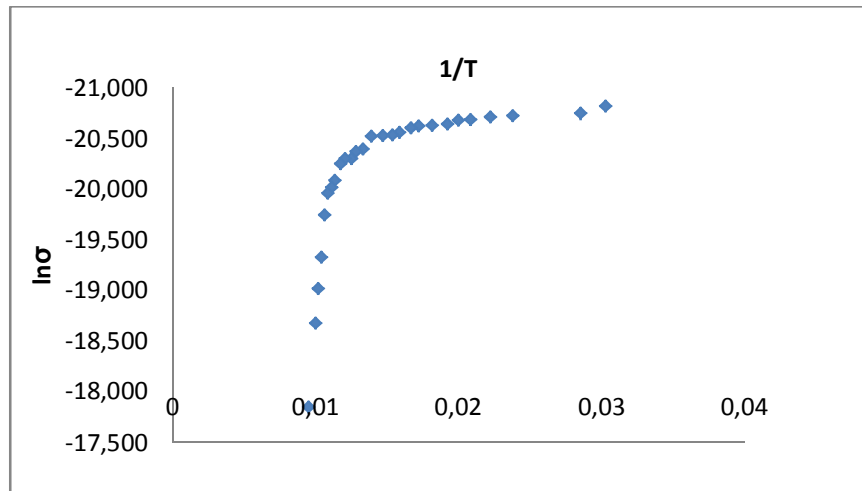
Şekil 3.40. Poli(ε-KL 0,67-g-St)'in dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



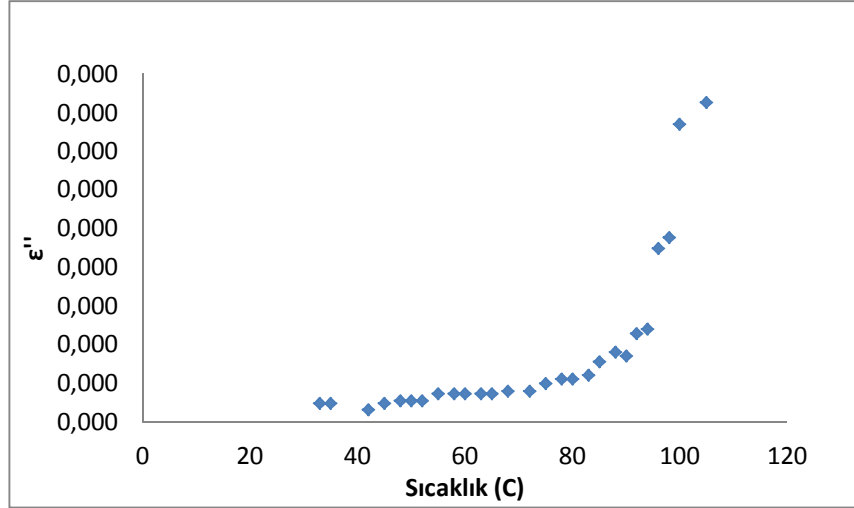
Şekil 3.41. Poli(ε-KL 0,67-g-St)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği



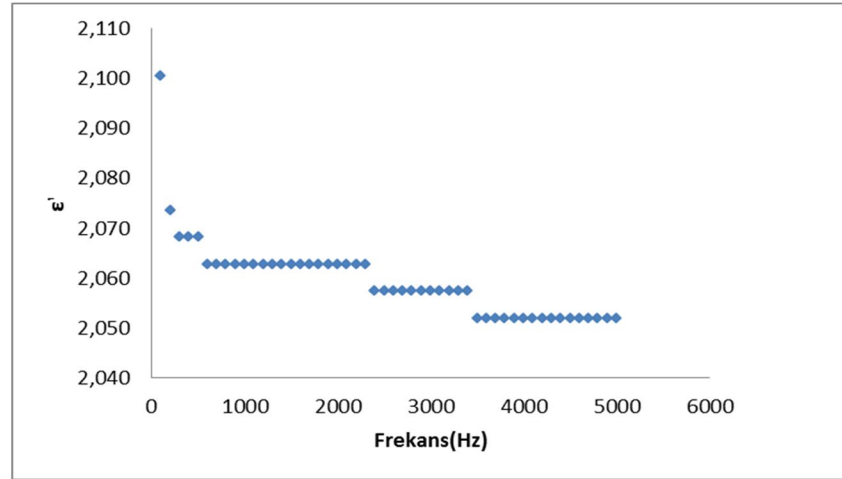
Şekil 3.42. Poli(ε-KL 0,67-g-St)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği



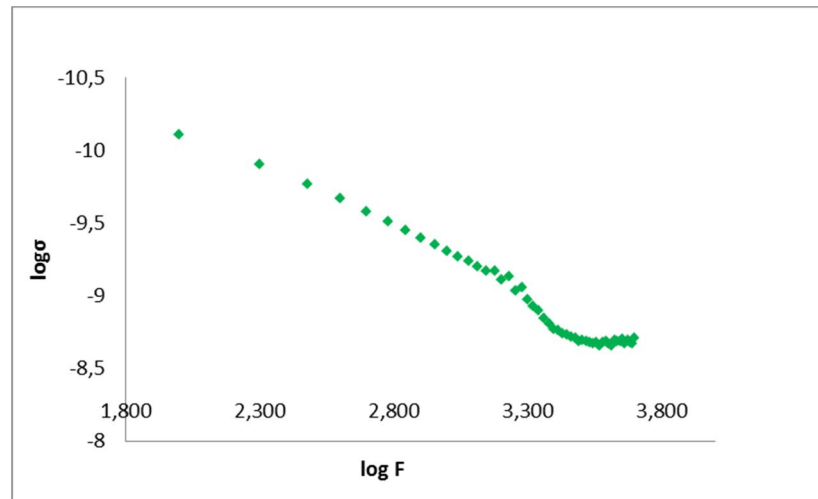
Şekil 3.43. Poli(ε-KL 0,67-g-St)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği



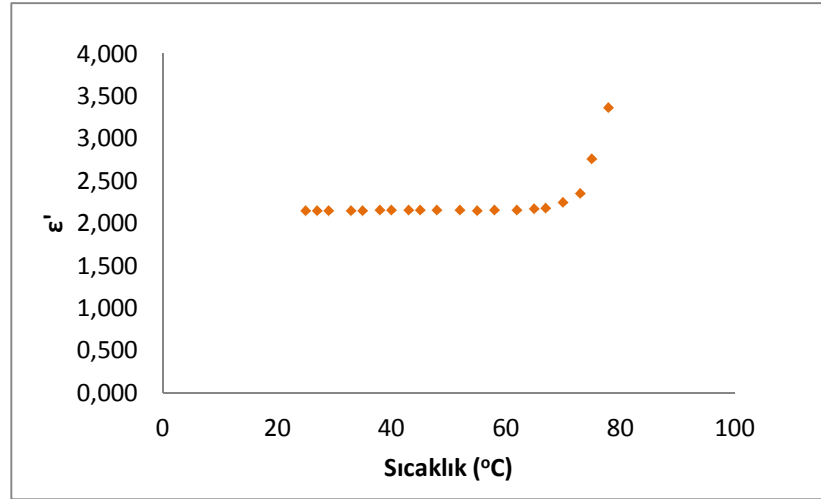
Şekil 3.44. Poli(ε-KL 0,67-g-St)'in dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişim grafiği



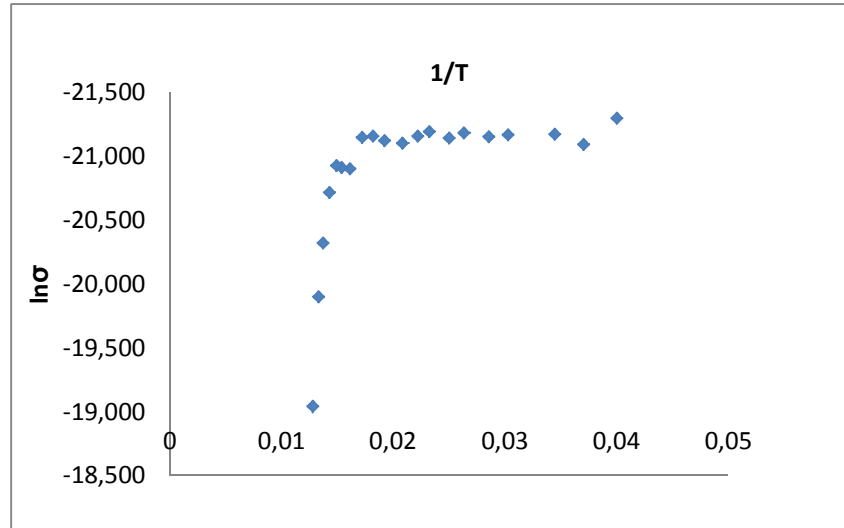
Şekil 3.45. Poli(ε-KL 0,71-g-St)'in dielektrik sabitini frekansla değişim grafiği



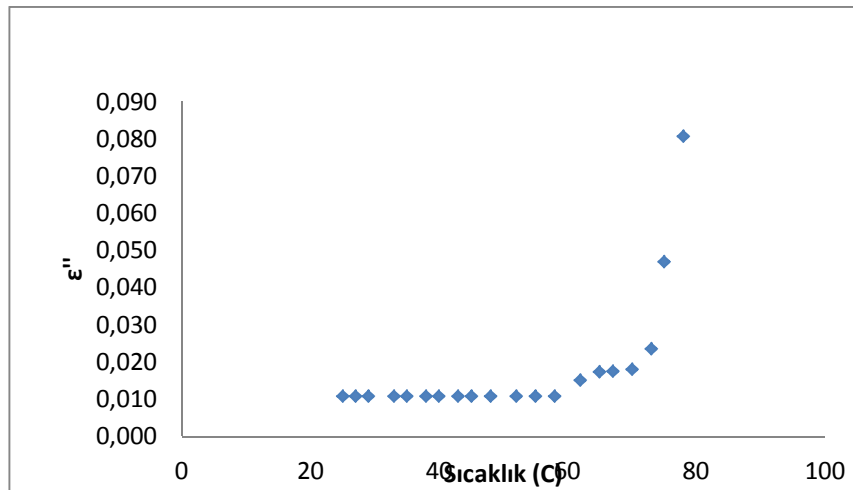
Şekil 3.46. Poli(ε-KL 0,71-g-St)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.47. Poli(ε-KL 0,71-g-St)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği

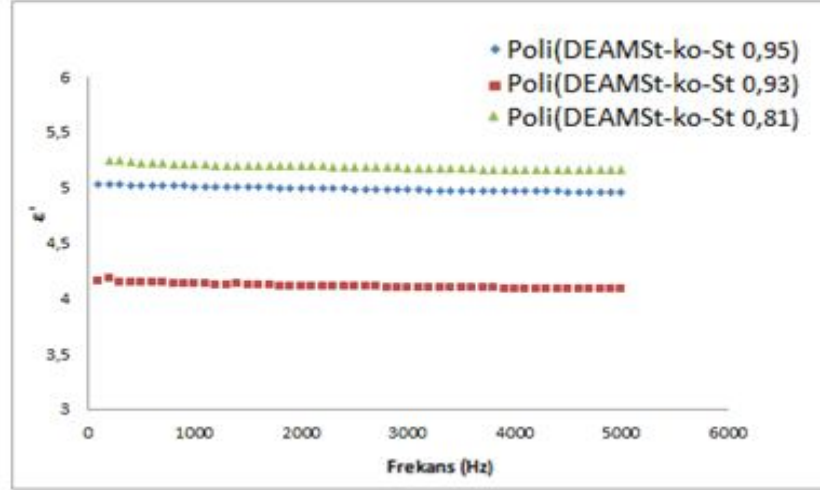


Şekil 3.48. Poli(ε-KL 0,71-g-St)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği

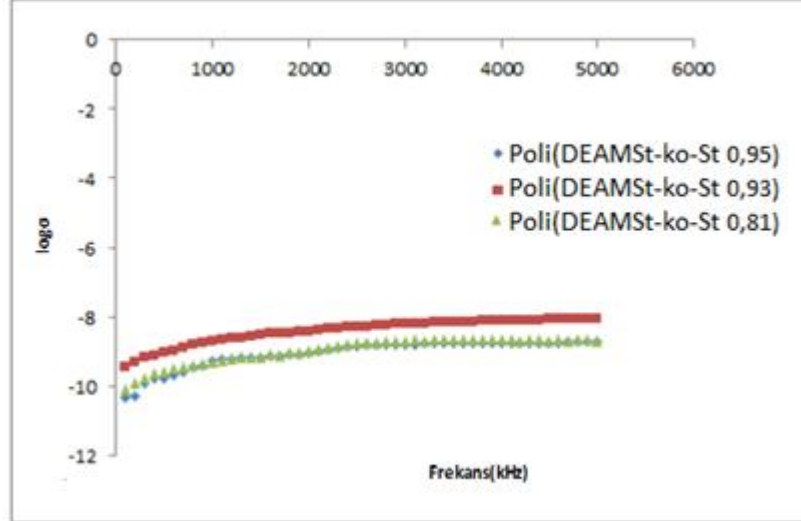


Şekil 3.49. Poli(ε-KL 0,71-g-St)'in dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişim grafiği

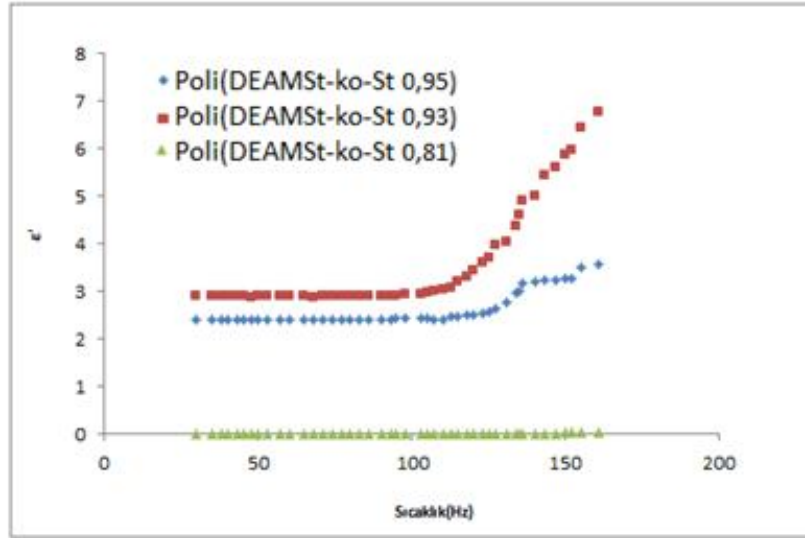
3.8.3. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95), Poli(DEAMSt-ko-St 0,93) ve Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in Dielektrik Ölçümleri



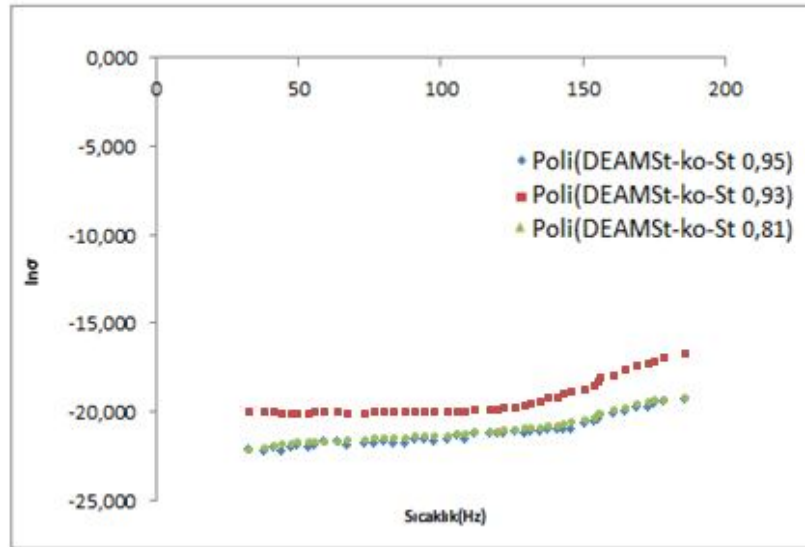
Şekil 3.50. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95) , Poli(DEAMSt-ko-St 0,93) ve Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.51. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95) , Poli(DEAMSt-ko-St 0,93) ve Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği

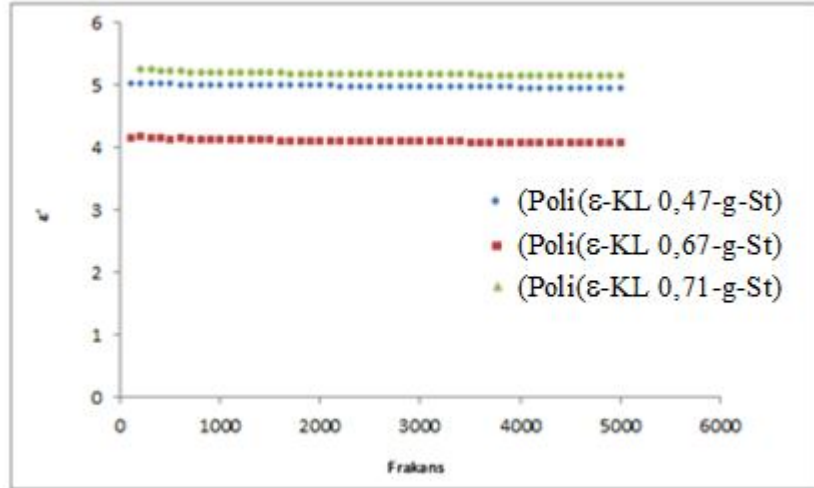


Şekil 3.52. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95) , Poli(DEAMSt-ko-St 0,93) ve Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği

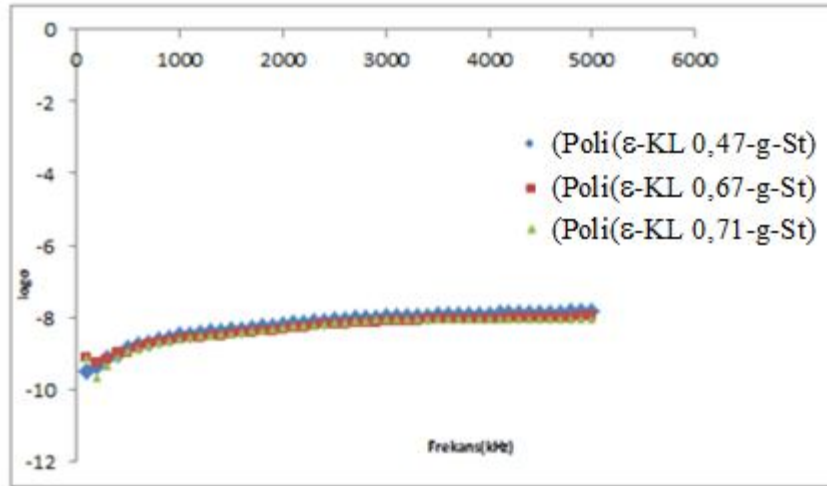


Şekil 3.53. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95) , Poli(DEAMSt-ko-St 0,93) ve Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği

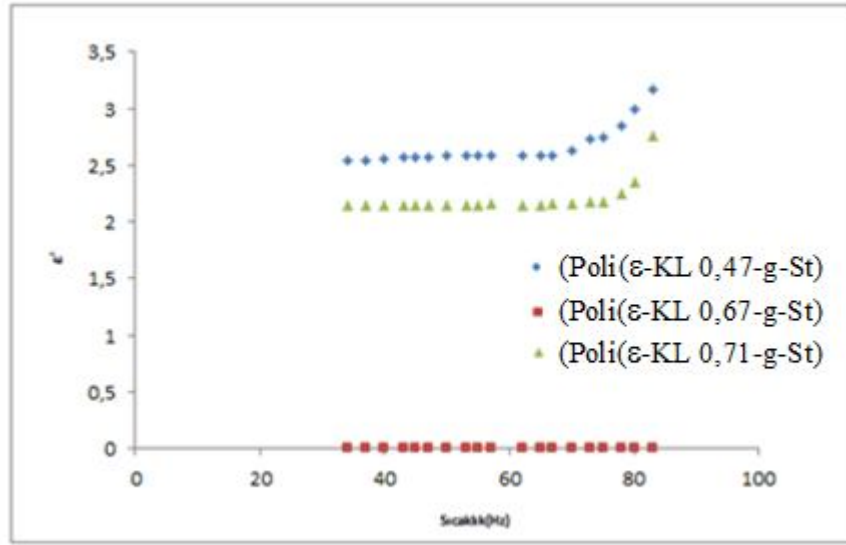
3.8.4. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St), Poli(ϵ -KL 0,67-g-St) ve Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in Dielektrik Ölçümleri



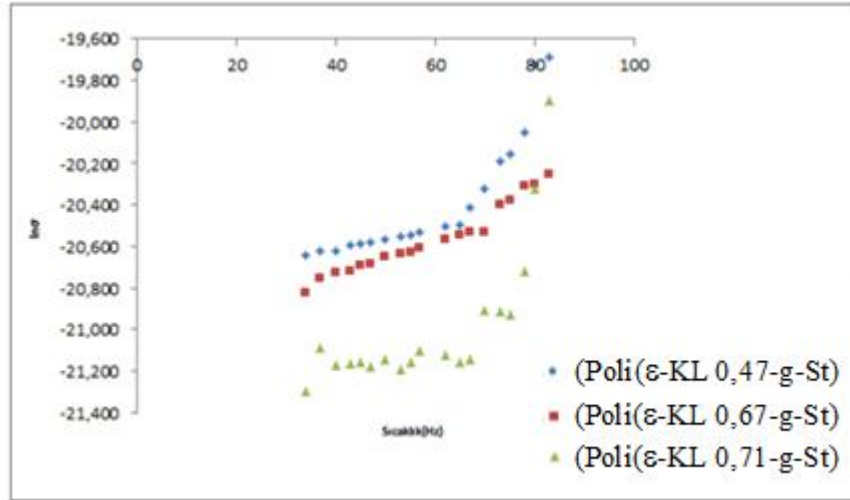
Şekil 3.54. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St), Poli(ϵ -KL 0,67-g-St) ve Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.55. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St), Poli(ϵ -KL 0,67-g-St) ve Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.56. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St), Poli(ϵ -KL 0,67-g-St) ve Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği

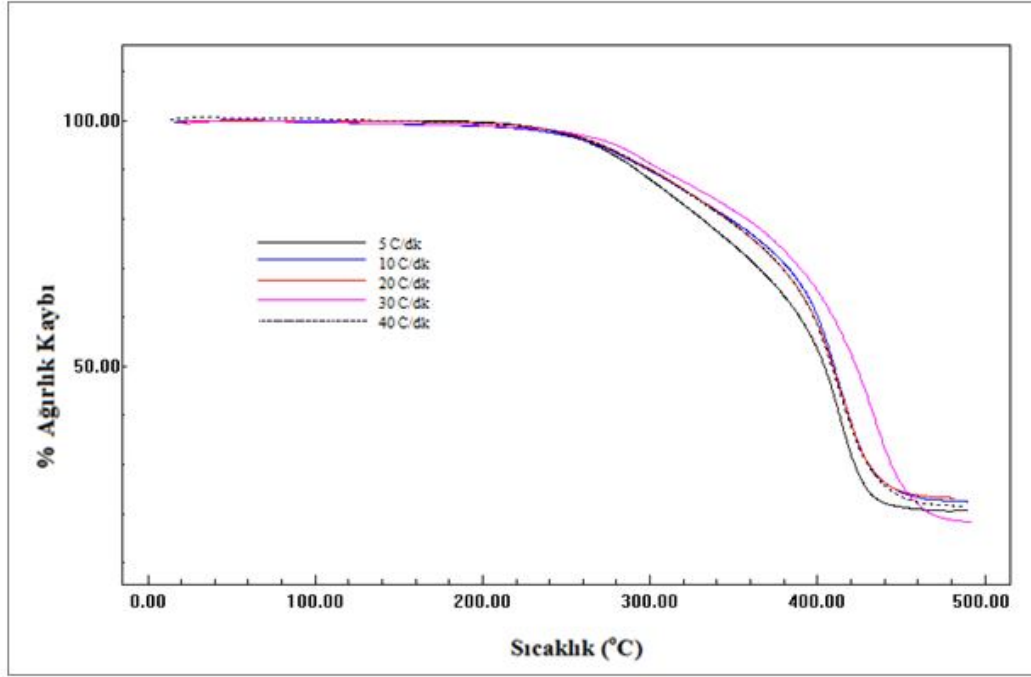


Şekil 3.57. Poli(ϵ -KL 0,47-g-St), Poli(ϵ -KL 0,67-g-St) ve Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)'in iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği

3.9. Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)'in Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Hesabı

Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)'in termal bozunmasını incelemek amacıyla TGA-50 sistemi kullanıldı. Elde edilen TGA eğrilerinden, polimerin bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlarda azot atmosferinde ısıtılan polimer örnekleri 5, 10, 20, 30 ve 40°C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ölçüldü. Elde edilen

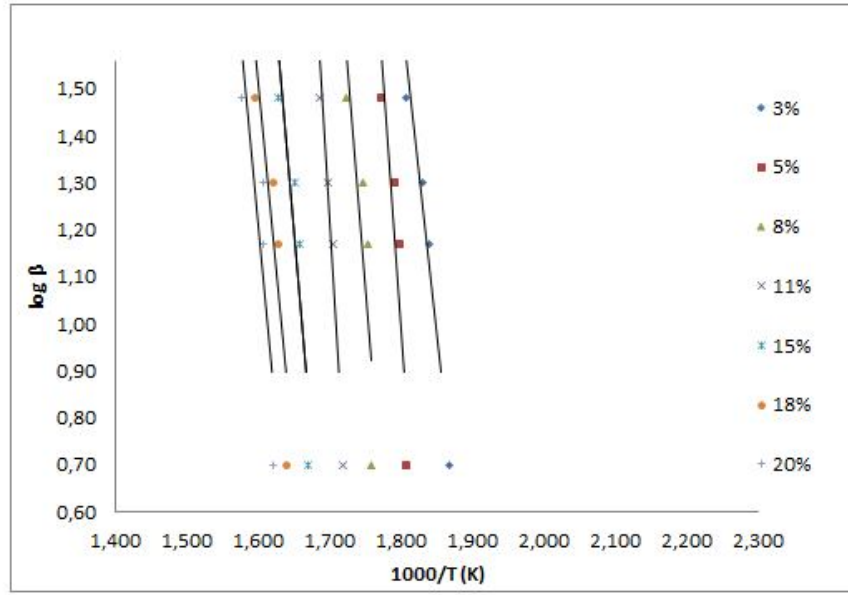
termogamlar Şekil 3.58’de, sonuçlar da Tablo 3.14’de verildi. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanarak, Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre polimerin bozunmasına yönelik aktivasyon enerjileri belirlendi. Bu amaçla farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrilerinden $1/T$ değerlerine karşılık $\log\beta$ grafiğe geçirildi. Flynn-Wall-Ozawa eğrileri olarak tanımlanan bu eğriler karşılaştırmalı olarak Şekil 3.59’da gösterildi.



Şekil 3.58. Poli(ε-KL 0,67-g-St)’in farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

Tablo 3.14. Poli(ε-KL 0,67-g-St)’in TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

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



Şekil 3.59. Poli(ε-KL 0,67-g-St)'in %3-20 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri

Flyn-Wall-Ozawa (F-W-O) integral yöntemi ile dönüşüm değerleri kullanılarak aktivasyon enerjisi belirlenir. Farklı dönüşüm değerleri için $1/T$ 'ye karşı $\log \beta$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi sonucu aktivasyon enerjisi hesaplanır.

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

Tablo 3.15. Poli(ε-KL 0,67-g-St)'in %3-20 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa değerleri

%a	Eğim	Ea kJ/mol
3	13,78	250,86
5	20,65	375,92
8	19,22	349,89
11	25,49	464,03
15	15,82	288,00
18	15,82	288,00
20	16,96	308,75
ORT.		332,21

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak, p-klormetistiren etanoldiamin'in modifikasyonundan dieatolamin yan gruplu stiren monomeri (DEAMSt) hazırlandı. Monomerin FT-IR spektrumunda C-Cl bağının kaybolması 3400 cm⁻¹ bölgesinde yayvan O-H bandlarının görülmesi yapıyı karakterize etmektedir. DEAMSt ile St'nin serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle üç farklı kopolimer serisi Poli(DEAMSt-ko-St) hazırlandı. Kopolimerin ¹H-NMR spektrumları Şekil 3.3, 3.4 ve 3.5'de verildi. Şekil 3-5'de görüldüğü gibi özellikle 3,8 ppm de DEAMSt birimleri için karakteristik olan Ar-CH₂N(CH₂CH₂OH)₂ protonları görüldü. Bu sinyallerin şiddetleri kopolimerde DEAMSt birimleri yükseldikçe sinyal şiddetlerinin arttığı belirlendi. Kopolimerdeki aromatik proton ve alifatik protonların integral yüksekliklerinden kopolimer bileşimleri 95-81% aralığında olduğu hesaplandı. Ayrıca FT-IR spektrumları da Şekil 3.2'de gösterildi. Kopolimerler için OH (3400 cm⁻¹) ve C=C (1600 cm⁻¹) bandları en karakteristik olanlardır. Poli(DEAMSt-ko-St) yapısında bulunun alifatik metilen gruplarına bağlı OH grupları makrobaşılatıcı olarak kullanılarak Sn(Oc)₂ katalizör ortamında ε-kaprolakton'un halka açılma polimerizasyonu ile poli(ε-KL-g-St) üç farklı graft kopolimerler hazırlandı. Graft kopolimerler FT-IR, ¹H-NMR teknikleriyle karakterize edildi. Graft kopolimerlerin FT-IR spektrumları Şekil 3.6'da gösterildi. FT-IR spektrumlarından OH gruplarına ait bandların kaybolması ve 1728 cm⁻¹ de ester C=O bandlarının görülmesi graft kopolimer oluşumu için önemli kanıtlardır. ¹H-NMR spektrumunda; (Şekil 3.7, 3.8 ve 3.9), 7,4 – 6,40 ppm'deki sinyaller her iki birimdeki aromatik halka protonlarını karakterize ederken, 4.06 ppm'deki sinyali ise ε-kaprolakton halkasının açılmasıyla lineer yapıdaki -CH₂-OC=O protonlarını karakterize etmektedir. Graft kopolimer bileşimlerinin belirlenmesinde Şekil 3.7-9 spektrumları kullanıldı. ε-Kaprolakton birimleri için 4,06 ppm deki ester oksijenine bitişik -CH₂-protonları ile her iki birimin aromatik halka (6,40 ppm) protonları kullanıldı. Aromatik ve -CH₂OC=O protonlarının integral yüksekliklerinden -KL(m₁) ve St(m₂)'in mol fraksiyonları sonuçlar bölümünde verilen bağıntıdan yararlanarak kopolimer bileşimleri (molce %) 47%, 67% ve 71% olarak belirlendi.

Hazırlanan kopolimerlerin termal davranışlarını belirlemek amacıyla DSC ve TGA termogramları kaydedildi. Poli(DEAMSt-ko-St)'nin DSC eğrileri Şekil 3.11'de verildi. Kopolimerin T_g sonuçları Tablo 3.9'da verildi.

Tablo 3.9. Poli(DEAMSt-ko-St)'in T_g değerleri

Polimer	T_g (°C)
Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)	113
Poli(DEAMSt-ko-St 0,93)	107
Poli(DEAMSt-ko-St 0,81)	103

Kopolimerlerde DEAMSt birimleri artıkça kopolimerlerde artan serbest hacim T_g nin azalmasına neden olmaktadır.

Poli(ϵ -KL-g-St)'in DSC eğrilerinin DSC termogramları Şekil 3.13'de verildi. Termogramlarda belirgin olarak erime sıcaklıkları görüldü. Graft kopolimer yapısında stiren birimlerine yönelik T_g lerin gözlenmemesi muhtemelen sıvı faz içerisinde amorf bölgeler donuk davranışını kaybetmesinden dolayı sert halden lastiğimsi hale geçişi etkilediği anlaşılmaktadır. Erime sıcaklıkları Tablo 3.11'de gösterildi. Graft kopolimerde kaprolakton birimlerinin artmasıyla erime sıcaklığında artış gözlemlendi.

Tablo 3.11. Poli (ϵ -KL-g-St)'in DSC eğrileri'nin T_m değerleri

Graft kopolimerler	T_m(°C)
Poli(ϵ -KL 0,47-g-St)	55
Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)	58
Poli(ϵ -KL 0,71-g-St)	65

Farklı bileşimlerdeki DEAMSt-St kopolimerlerinin TGA eğrileri Şekil 3.10'da verildi. TGA eğrilerinden kopolimerde St birimleri arttıkça kopolimerin bozunma sıcaklığı arttığı gözlenirken tüm kopolimerler tek kademede bozunma gösterdi. Poli(DEAMSt-ko-St 0,95)'nin bozunması 259 °C de başlamakta olup %8 artık bırakırken poli(DEAMSt-ko-St 0,81) 218 °C de başlayıp %10 artık bırakmaktadır. Bu kopolimer sisteminde DEAMSt birimlerinin sıcaklığa karşı stabilitesinin düşük olması kopolimer sisteminin de kararlılığının düşmesine neden olmuştur. Aynı birimleri taşıyan daha farklı kopolimer sistemlerinde de benzer davranış gözlemlendiği literatürde kaydedilmiştir [33].

Poli(ϵ -KL-g-St)'in termal bozunması ise TGA eğrilerinden ölçüldü. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri 10°C/dk ısıtma hızıyla 500°C'ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Poli(ϵ -KL-g-St)'in TGA eğrileri Şekil 3.12'de gösterildi. Üç farklı graft kopolimerler tek kademede bozundu. Graft kopolimer sisteminde ϵ -KL birimleri arttıkça bozunma sıcaklıklarında önemli değişiklik gözlenmedi, ancak %50 kütle kayıplarının olduğu sıcaklıklarda azalma olduğu görüldü. Termogramların değerlendirilmesi hususundaki sonuçlar Tablo 3.10'da verildi.

Polimerlerin ortalama molekül ağırlık dağılımlarının tayini, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçüldü. Poli(DEAMSt-St)'nin Şekil 3.14, 3.15 ve 3.16'da gösterilen GPC eğrilerinden, ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları Poli(DEAMSt-ko-St 0,95) için 5200 gr/mol, Poli(DEAMSt-ko-St 0,93) için 1800 gr/mol ve Poli(DEAMSt-ko-St 0,81) için 1500 gr/mol olduğu belirlendi. Bu kopolimer sisteminde DEAMSt birimleri arttıkça zincir transfer reaksiyon eğilimin daha düşük kaldığı önerilmektedir. Kopolimer sistemiyle ilgili diğer sonuçlar Tablo 3.12'de özetlenmiştir. Poli(ϵ -KL-g-St)'in GPC eğrileri Şekil 3.17, 3.18 ve 3.19'da gösterildi. Graft kopolimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları 5300 gr/mol ile 6300 gr/mol aralığında gözlemlendi. Diğer sonuçlar Tablo 3.13'de verildi.

Poli(DEAMSt-ko-St) ve Poli(ϵ -KL-g-St) kopolimerlerinin dielektrik ölçümleri impedans analizörle yapıldı. Bu amaçla, polimerler önce 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirilerek altın kondaktörler yardımıyla kapasitans değerleri (Cp), Dielektrik faktörü (DF) gibi parametreler ölçüldü. Polimerlerde dielektrik özelliklerin değişimi; elektronik, iyonik ve moleküler polarlanabilirliğin bir sonucudur. Bu özellikler polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapılarıyla ilişkilidir. Polimerlerde dielektrik özellikler frekansla değişir. Örneğin seri ve paralel kapasitans, dielektrik sabiti, kondüktans ve admittans gibi parametreler dielektrik parametreleri olarak tanımlananlar arasındadır [5].

Dielektrik deneyleri alternatif (AC) ve doğru akım deneyleriyle (DC) yapılmaktadır. Dielektrik deneyinde AC katı bir malzemeye uygulandığında alternatif bir elektriksel polarlaşma meydana gelir. Kapasitans değerinin ve dielektrik sabitinin artan frekansla azaldığı ve yüksek frekanslarda sabit kaldığı görülür. Bunun sebebinin polarizasyon etkisi olduğu düşünülebilir. Frekans arttıkça dipollerin etkisi artacağından polarizasyon meydana gelir.

Dielektrik sabitleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

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

Burada,

C =kapasitans değeri, d = kalınlık, A = etki alanı, ϵ_0 boşluğun geçirgenliği, ϵ = dielektrik sabitidir. Polimerlerin dielektrik kayıpları; $\epsilon'' = Df \cdot \epsilon'$ formülüyle hesaplandı.

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 [34-36].

Polimerlerin kapasitans değerlerinin artan frekansla önce arttığı, bir maksimumdan geçtikten sonra azalmaya başladığı ve yüksek frekanslarda sabitlendiği görüldü. Bu, muhtemelen ara yüzeylerin polarlanabilirliğinin bir göstergesidir. Polimerlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerinin artan frekansla azaldığı ve bir noktadan sonra değişmediği görüldü (Şekil 3.50). Poli(ϵ -KL-g-St)'in graft kopolimerinin termal bozunmasını incelemek amacıyla bir TGA-50 tekniği kullanıldı. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot atmosferi altında 5, 10, 20, 30 ve 40/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ısıtıldı. TGA ölçümleri esnasında, başlangıç bozunma sıcaklıklarının üst üste çakışmalarının önlenmesi için, ısıtma hızları arasında 10°C/dk farklar uygulandı [36]. Elde edilen TGA eğrilerinden (Şekil 3.58) polimerlerin farklı ısıtma hızlarındaki başlangıç bozunma sıcaklıkları, bitiş bozunma sıcaklıkları, %50 bozunmanın olduğu sıcaklık, 400°C'deki bozunma yüzdeleri belirlendi. Polimerin aktivasyon enerjisini hesaplamak için Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanıldı [37]. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanılarak, Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre polimerlerin bozunma aktivasyon enerjileri tayin edildi. Bu metoda göre aktivasyon enerjisinin tayininde ancak %3 ile %20 arası dönüşümlerde iyi sonuç alınabildiğinden, bu çalışmada %3, 5, 7, 9, 12, 15 ve %18 ağırlık kaybı değerlerinden yararlanıldı. Farklı dönüşümlerde tespit edilen 1/T sıcaklık değerlerine karşı log β değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen doğruların eğiminden (Şekil 3.59) her bir dönüşümdeki Ea aktivasyon enerji değeri hesaplandı ve Tablo 3.15'de özetlendi. Bu değerler arasında graft kopolimer için

ortalama aktivasyon enerji değeri 332,21 kJ/mol olarak bulundu. Ortalama aktivasyon enerji değeri ile yakın ilişkilidir. Literatürde ise; PMMA-g-PnButMA:0.04 graft kopolimeri için ortalama aktivasyon enerji değeri 233,40 kJ/mol olarak verilmiştir [38].

Tablo 3.15 Poli(ϵ -KL 0,67-g-St)'nin %3-20 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa değerleri

%a	Eğim	Ea kJ/mol
3	13,78	250,86
5	20,65	375,92
8	19,22	349,89
11	25,49	464,03
15	15,82	288,00
18	15,82	288,00
20	16,96	308,75
ORT.		332,21

5. KAYNAKLAR

- [1] <http://www.kimyasanal.net/index.php>. 06 Nisan 2009.
- [2] **Dolly Singh., N.L. Singh., Anjum Qureshi., P. Kulriya., Ambuj Tripathi., D.K. Avasthi., Arif N. Gulluoglu.,** 2010, Radiation induced modification of dielectric and structural properties of Cu/PMMA polymer composites, Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 856–863.
- [3] **F. Yakuphanoglu., I.S. Yahia., B.F. Senkal., G.B. Sakr., W.A. Farooq.,** 2011, Impedance Spectroscopy Properties Of Polypyrrole Doped With Boric Acid, Impedance spectroscopy properties of polypyrrole doped with boric acid, Synthetic Metals 161 (2011) 817–822.
- [4] **S. Saravanan., C. Joseph Mathai., M.R. Anantharaman., S. Venkatachalam., P.V. Prabhakaran.,** 2006, Investigations On The Electrical and Structural Properties of Polyaniline Doped With Camphor Sulphonic Acid, Journal of Physics and Chemistry of Solids 67 (2006) 1496–1501.
- [5] **G., İyibakanlar, A., Oktay,** 2007, Bazı Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi
- [6] **GÖVER K.,** Bazı Endüstriyel Malzemelerin Mikrodalga Dielektrik Sabitinin Ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bursa, (1996).
- [7] **ERDOĞAN M.,** Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeler, Nobel Yayınevi, Ankara,(1997).
- [8] **YILMAZ G. ve KAZANCI B.,** Haberleşme Kablolarında Kullanılan PVC'nin Elektriksel özelliklerinin İncelenmesi, XIV. Fizik Kongresi, (1993).

- [9] **Öz, K.**, 2007. Poliindol/Poli(Vinil Asetat) Kompozitlerin Elektoreolojik Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı, Ankara.
- [10] **Heinze J.**, (1990), “Electronically conducting polymers”, In Topics in Current Chemistry, 1-47 Berlin, Germany, 31 December.
- [11] **SIĞIRCIK G.**, 2011. İyonik Sıvıda Poliselenofen, Politiyofen Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı, Adana.
- [12] **BOURAHLA A., SAITER J.M., VAUTIER C.**, 2001, Electrical coconductivity of polymethyl-3selenophene, Mater. Chem. Phys., 69,163-165.
- [13] **DONG B., XING Y., XU J., ZHENG L., HOU J., ZHAO F.**, 2008, Electrosyntheses of free-standing and highly conducting polyselenophene films in an ionic liquid, Electrochim. Acta, 53, 5745-5751.
- [14] **DONG B., SONG D., ZHENG L., XU J., LI N.**, 2009, Electrosynthesis of polyfluorene in an ionic liquid and characterization of its stable electrocatalytic activity for formic acid oxidation, J. Electroanal. Chem., 633, 63-70.
- [15] **ACAR H.**, 2008. Potasyum Persülfat Yükseltgeni Kullanılarak İletken Polipirol/Poliakrilonitril Kompozit Lif Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı, Ankara.
- [16] (Ferrocenylpyrazolyl)zinc(II) benzoates as catalysts for the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone
- [17] **K.E. Uhrich, S.M. Cannizzaro, R.S. Langer, K.M. Shakesheff**, Chem. Rev. 99 (1999) 3181.
- [18] **D.J. Mooney, G. Organ, J.P. Vacanti, R. Langer**, Cell Transplant. 2 (1994) 203.

- [19] **E. E. Schmitt, R. A. Polistina**, U.S. Patent 1969 3 463 158.;
- [20] **K.M. Stridsberg, M. Ryner, A.C. Albertsson**, Adv. Polym. Sci. 157 (2002) 41;
- [21] **M. Lahcini, P.M. Castro, M. Kalmi, M. Leskelä, T. Repo**, Organometallics 23 (2004) 4547;
- [22] **A. Tullo**, Chem. Eng. News 3 (2000) 13;
- [23] **W. Chen, H.C. Yang, R. Wang, R. Cheng, F.H. Meng, W.X. Wei, Z.Y. Zhong**, Macromolecules 43 (2010) 201;
- [24] **V. Poirier, T. Roisnel, S. Sinbandhit, M. Bochmann, J.F. Carpentier, Y. Sarazin**, Organomet. Catal. 10 (2012) 2998.
- [25] **Prof.Dr. Mehmet SAÇAK**,” polimer kimyası”, Gazi kitapevi, Eylül 2004.
- [26] **Kafrawy A., Shalaby S. W.**, (1987), “Surface graft polymerization of glycidyl methacrylate onto polyethylene and the adhesion with epoxy resin, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 25, (9), 2629-2630.
- [27] **Nijenhuis A. J., Grijpma D. W., Pennings A. J.**, (1992), “Kinetics and mechanism of bulk polymerization”, Macromolecules, 25, (24), 6419-6424.
- [28] **Leenslag J. W., Pennings A. J.**, (1987), “Lewis acid catalyzed polymerization of L-lactide. Kinetics and mechanism of the bulk polymerization, Die Makromolekular Chemistry, 188, (8), 1809-1814.
- [29] **Du Y. J., Lemstra P. J., Nijenhuis A. J., Van Aert H. A. M., Bastiaansen C.**, (1995), “ABA type copolymers of lactide with poly (ethylene glycol). Kinetic, mechanistic, and model studies”, Macromolecules, 28, (7), 2124-2132.
- [30] **Duda A., Penczek S., Kowalski A., Libiszowski J.**, (2000), “Polymerizations of ϵ -caprolactone and L,L-dilactide initiated with stannous octoate and stannous butoxide a comparison, Macromolecular Symposia, 153, (1), 41-53.

- [31] **Kowalski A., Duda A., Penczek S.,** (2000), “Mechanism of Cyclic Ester Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 2. † Macromolecules Fitted with Tin(II) Alkoxide Species Observed Directly in MALDI–TOF Spectra”, *Macromolecules*, 33, (3), 689-695.
- [32] **J.H. Truelsen, J. Kops, W. Batsberg,** *Macromol. RapidCommun.* 21 (2000) 98–102.].
- [33] **Pınar Seven., Mehmet Coskun., Kadir Demirelli.,** 2008, Synthesis and characterization of two-armed graft copolymers prepared with acrylate and methacrylate using atom transfer radical polymerization, *Reactive & Functional Polymers* 68 (2008) 922–930.
- [34] **K.P. Singh, P.N. Gupta,** 1998. *Eur. Polym. J.* 34, 1023–1029.
- [35] **V. Rao, P.V. Ashokan, M.H. Shridhar,** 2000. *Mater. Sci. Eng.A*281,213–220.
- [36] **Ma, S., Hill, J.O., Heng, S.,** 1991. A kinetic-analysis of the pyrolysis of some Australian coals by nonisothermal thermogravimetry, *J Therm Anal.*, 37, 1161 1177.].
- [37] **Flynn J.H., Wall L.A.,** 1966. A quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *Polymer Letter*, 4, 323-328s.
- [38] **Kurt, A.,** 2009. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonuyla Yeni Bir Makrobaşlatıcının Çeşitli Monomerlerle Graftlaşma Kinetiğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

ÖZGEÇMİŞ

08.09.1990 tarihinde Elazığ'da doğdum. İlk ve ortaöğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2008 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladım. 2012 yılında lisans eğitimimi tamamladım ve aynı yıl içerisinde Tezli Yüksek Lisans programına başladım.

Ezgi YILMAZER