

**KUMARİN İÇERİKLİ POLİMERLERİN SENTEZİ
SPEKTROSKOPİK VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ**

Kimyager Feride BEZGİN

**Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ
HAZİRAN-2011**

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

**KUMARİN İÇERİKLİ POLİMERLERİN SENTEZİ
SPEKTROSKOPİK VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

Kimyager Feride BEZGİN

(05117205)

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Mayıs 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 06 Haziran 2011**

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

HAZİRAN-2011

ÖNSÖZ

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocalarım Prof.Dr. Mehmet COŞKUN'a, Doç. Dr. Hülya TUNCER'e ve Yrd. Doç. Dr. Mehmet Fatih COŞKUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvarıda çalıştığım değerli arkadaşlarıma, Kimya Bölümü'ndeki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

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

Doktora çalışmalarına FÜBAP-1792 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ayrıca teşekkür ederim.

Feride BEZGİN
ELAZIĞ-2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
TABLolar LİSTESİ	XIII
1.GİRİŞ	1
1.1. Kumarin Hakkında Genel Bilgiler	2
1.1.1. Kumarin Hakkında Literatür Bilgisi	4
1.2. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu	10
1.2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	11
1.2.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Mekanik İncelemesi	13
1.2.2.1. Bileşimler	13
1.2.2.2. Monomerler	13
1.2.2.3. Başlatıcılar	14
1.2.2.4. Katalizörler	15
1.2.2.5. Çözücüler	16
1.2.2.6. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı	16
1.2.2.7. Katkı Maddeleri	17
1.2.3. ATRP'nin Doğası	17
1.2.3.1. Kinetik	17
1.2.3.2. Molekül Ağırlığı	19
1.2.3.3. Moleküler Ağırlık Dağılımı	20
1.3. Polimerler ve Dielektrik Özellikler	20
1.3.1. Dielektrik Relaksasyon (Durulma) ve Dielektrik Kayıplar	21
1.4. Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi	22
2. MATERYAL VE METOT	23
2.1. Kullanılan Cihazlar	23
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
2.3. 4-Klormetil-2-Oxo-7-Hidroksi-2H-kromen-2-one (KMHK) ' in Sentezi	24
2.4. 4-Klormetil- 2-Oxo -2H-kromen-7-il Metakrilat (KMKMA) ' ın Sentezi (1)	24
2.5. 4-Metil- 2-Oxo-2H-kromen-7-il Metakrilat (MKMA) ' ın Sentezi (2)	25
2.6. 4-Fenil-2-Oxo- 2H-kromen-7-il Metakrilat (FKMA) ' ın Sentezi (3)	26
2.7. 1, 2 ve 3'ün Polimerizasyonu [Poli(KMKMA), Poli(MKMA), Poli(FKMA)'ın Hazırlanması]	26
2.8. 2 ve 3'ün Kopolimerizasyonu	27
2.9. Poli [4-klormetil-2-Oxo-2H-kromen-7-il metakrilat-ko-Stiren], P[KMKMA(% 5-15)-ko-St] Kopolimerinin Sentezi	29
2.10. Atom Transfer Radikal (ATRP) Polimerizasyon Metoduyla Poli[4- klormetil- 2-Oxo -2H-kromen-7-il metakrilat-ko-Stiren)-g-metilmetakrilat], P[KMKMA-ko-St)-g-MMA]'ın Sentezi	29
2.11. Poli [4-klormetil-2-Oxo-2H-kromen-7-il metakrilat-ko-metilmetakrilat], P(KMKMA%3-ko-MMA) Kopolimerinin Sentezi	30

2.12.	Poli[4-klormetil- 2-Oxo -2H-kromen-7-il metakrilat-ko-metilmetakrilat]-g-[n-butil metakrilat], P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29] Graft Kopolimerinin Sentezi.....	31
2.13.	Poli [4-{[bis(2-hidroksietil)amino]metil}-2-oxo-2H-kromen-7-il metakrilat], P(DEAMKMA), Sentezi.....	32
2.14.	Poli [metil-4-(7-hidroksi-2-oxo-2H-kromen-4-il)-2-metilbütanat], P(MHKMB), Sentezi.....	32
3.	BULGULAR.....	34
3.1.	4-Klormetil-2-Oxo-7-Hidroksi-2H-kromen-2-one (KMHK)' ın Karakterizasyonu.....	34
3.2.	4-Klormetil- 2-Oxo -2H-kromen-7-il Metakrilat (KMKMA), Monomerinin Karakterizasyonu.....	35
3.3.	MKMA Monomerinin Karakterizasyonu	38
3.4.	FKMA Monomerinin Karakterizasyonu.....	40
3.5.	P(MKMA) ve P(FKMA) Homopolimerlerinin Karakterizasyonu.....	42
3.6.	P(MKMA-ko-St%74), P(MKMA-ko-EMA%79), P(MKMA-ko-MMA%87), P(MKMA-ko-nBMA%80) ve P(MKMA-ko-IBMA%71) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu.....	44
3.7.	P(FKMA-ko-St%90), P(FKMA-ko-EMA%86), P(FKMA-ko-MMA%89), P(FKMA-ko-nBMA%84) ve P(FKMA-ko-IBMA%88) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu.....	52
3.8.	P(KMKMA%3-ko-MMA) Makrobaşılatıcısının Karakterizasyonu	57
3.9.	P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29] Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu.....	59
3.10.	P(KMKMA%5-ko-St) Makrobaşılatıcısı ve P[(KMKMA%5-ko-St)-g-MMA] Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu	61
3.11.	P(KMKMA%15-ko-St) Makrobaşılatıcısı ve P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA] Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu	64
3.12.	(KMKMA) ve P(DEAMKMA,% 2, 12, 16, 18, 54, 60)' ın Karakterizasyonu	66
3.13.	Kopolimer Bileşimlerinin Belirlenmesi.....	70
3.14.	Monomer ve Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri	71
3.14.1.	KMHK ve KMKMA'nın DSC Ölçümü	72
3.14.2.	MKMA ve FKMA Monomerlerinin DSC Ölçümü.....	72
3.14.3.	P(MKMA), P(MKMA-ko-St%74), P(MKMA-ko-EMA%79), P(MKMA-ko-MMA%87), P(MKMA-ko-nBMA%80) ve P(MKMA-ko-IBMA%71) Homo ve Kopolimerlerinin DSC ve TGA Ölçümleri.....	73
3.14.4.	P(FKMA), P(FKMA-ko-St%90), P(FKMA-ko-EMA%86), P(FKMA-ko-MMA%89), P(FKMA-ko-nBMA%84) ve P(FKMA-ko-IBMA%88) Homo ve Kopolimerlerinin DSC ve TGA Ölçümleri.....	75
3.14.5.	P(KMKMA%3-ko-MMA) ve P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29]' ın DSC ve TGA Ölçümleri	77
3.14.6.	P(KMKMA%5-ko-St) Makrobaşılatıcısı ve P[(KMKMA-ko-St)-g-MMA] Graft Kopolimerinin DSC ve TGA Ölçümleri.....	78
3.14.7.	P(KMKMA%15-ko-St) Makrobaşılatıcısı ve P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA] Graft Kopolimerinin DSC ve TGA Ölçümleri.....	80
3.14.8.	P(KMKMA) ve P(DEAMKMA,% 2, 12, 16, 18, 54, 60)' ın DSC ve TGA Ölçümleri	81
3.15.	Polimerlerin GPC Ölçümleri.....	83

3.15.1.	P(MKMA), P(MKMA-ko-St%74), P(MKMA-ko-EMA%79), P(MKMA-ko-MMA%87), P(MKMA-ko-nBMA%80) ve P(MKMA-ko-IBMA%71) Homo ve Kopolimerlerinin GPC Ölçümleri.....	83
3.15.2.	P(FKMA), P(FKMA-ko-St%90), P(FKMA-ko-EMA%86), P(FKMA-ko-MMA%89), P(FKMA-ko-nBMA%84) ve P(FKMA-ko-IBMA%88) Homo ve Kopolimerlerinin GPC Ölçümleri.....	84
3.15.3.	P(KMKMA%3-ko-MMA) ve P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29] Makrobaşlatıcısı ve Graft Kopolimerin GPC Ölçümleri.....	86
3.15.4.	P(KMKMA%5-ko-St) Makrobaşlatıcısı ve P[(KMKMA%5-ko-St)-g-MMA] Graft Kopolimerinin GPC Ölçümleri	87
3.15.5.	P(KMKMA%15-ko-St) Makrobaşlatıcısı ve P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA] Graft Kopolimerinin GPC Ölçümleri	88
3.16.	Polimerlerin Viskozite Ölçümleri	90
3.16.1.	P(MKMA-ko-MMA%87), P(MKMA-ko-nBMA%80) ve P(MKMA-ko-IBMA%71) Kopolimerlerinin Viskozite Ölçümleri.....	90
3.16.2.	P(FKMA-ko-St%90), P(FKMA-ko-EMA%86), P(FKMA-ko-MMA%89), P(FKMA-ko-nBMA%84) ve P(FKMA-ko-IBMA%88) Kopolimerlerinin Viskozite Ölçümleri.....	91
3.17.	Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri	92
3.17.1.	P(MKMA-ko-St%74), P(MKMA-ko-EMA%79), P(MKMA-ko-MMA%87), P(MKMA-ko-nBMA%80) ve P(MKMA-ko-IBMA%71) Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri.....	92
3.17.2.	P(FKMA-ko-St%90), P(FKMA-ko-EMA%86), P(FKMA-ko-MMA%89), P(FKMA-ko-nBMA%84) ve P(FKMA-ko-IBMA%88) Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri.....	94
3.17.3.	P(KMKMA) ve Dietanolamin ile Modifiye Edilen P(DEAMKMA)’ın Dielektrik Ölçümleri.....	96
3.18.	P(KMKMA%3-ko-MMA) (Makrobaşlatıcı) ve P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29] ‘ ın Isıtma Hızına Bağlı TGA Ölçümleri.....	98
3.19.	Poli[metil 4-(7-hidroksi-2-oxo-2H-kromen-4-il)-2-metilbütanat], P(MHKMB)’ ın Fotodimerleşmesi	101
3.20.	UV Ölçümleri.....	106
3.20.1.	P(MKMA), P(MKMA-ko-St%74), P(MKMA-ko-EMA%79), P(MKMA-ko-MMA%87), P(MKMA-ko-nBMA%80) ve P(MKMA-ko-IBMA%71) Homo ve Kopolimerlerinin UV Ölçümleri.....	106
3.20.2.	P(FKMA), P(FKMA-ko-St%90), P(FKMA-ko-EMA%86), P(FKMA-ko-MMA%89), P(FKMA-ko-nBMA%84) ve P(FKMA-ko-IBMA%88) Homo ve Kopolimerlerinin UV Ölçümleri.....	107
3.20.3.	P(KMKMA%3-ko-MMA) ve P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29] ‘ ın UV Ölçümleri.....	108
3.20.4.	P(KMKMA) ve P(DEAMKMA) ‘ ın UV Ölçümleri	108
3.21.	Floresans Ölçümleri.....	109
3.21.1.	MKMA ile Hazırlanan St, EMA, MMA, n-BMA ve IBMA Homo ve Kopolimerlerinin Floresans Ölçümleri.....	109
3.21.2.	FKMA ile Hazırlanan St, EMA, MMA, n-BMA ve IBMA Homo ve Kopolimerlerinin Floresans Ölçümleri.....	111
3.21.3.	Poli (KMKMA) ve P(DEAMKMA)’ nın Floresans Ölçümleri.....	112
3.22.	P(KMKMA), P(MKMA), P(FKMA) ‘ ın Degradasyonu Süresince IR Spektrumundaki Değişiklikler	113

3.23.	Polimerlerin Degradasyonuyla Ürün Belirleme Analizleri	116
3.23.1.	Polimerlerin GC-MS ile Ürün Analizi.....	116
3.23.2.	P(KMKMA),P(FKMA) ve P(MKMA)' ın Degradasyonuyla Elde Edilen Fraksiyonların FT-IR ve NMR Analizleri	120
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA	126
5.	KAYNAKLAR	140

ÖZET

KUMARİN İÇERİKLİ POLİMERLERİN SENTEZİ SPEKTROSKOPİK VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

Bu çalışmada ilk olarak, etil 4-kloroasetoasetat'ın rezorsinol ile reaksiyonundan 4-klormetil-7-hidroksi kumarin sentezlendi. Sentezlenen bu bileşik ile ticari olarak hazır alınan 4-metil-7-hidroksi kumarin ve 4-fenil-7-hidroksi kumarinin metakriloilklorür ile açılme reaksiyonundan kumarin yan gruplu metakrilat monomerleri sentezlendi. Homopolimerler, kopolimerler ve graft kopolimerlerin hazırlanmasında serbest radikalik polimerizasyon veya atom transfer radikal polimerizasyon metodları kullanıldı. Sentezlenen polimerlerden biri olan poli(4-klormetil-2-oxo-2H-kromen-7-il metakrilat) üzerinde dietanolaminle değişik oranlarda modifikasyon yapıldı.

Yapı karakterizasyonunda ağırlıklı olarak FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanıldı. Polimerlerin, termal davranışları karşılaştırmalı olarak DSC ve TGA ile ölçüldü ve sonuçlar birbirleriyle karşılaştırıldı. Ortalama molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri GPC aletiyle ölçüldü.

Sıcaklık ve frekansın bir fonksiyonu olarak polimerlerin dielektrik davranışları incelendi ve yapılarıyla ilişkilendirildi. Polimerlerin spektroskopik özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopileriyle araştırıldı. Floresans spektroskopisiyle emisyon ölçümleri üzerine çözücü polarlığının etkisi araştırıldı. Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak kopolimerlerin viskozite ölçümleri yapıldı. Elde edilen sonuçlardan intrinsik viskoziteleri hesaplandı. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanılarak Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin termal bozunmaya yönelik aktivasyon enerjileri hesaplandı. Kumarinin dimerleşme özelliğinden yararlanılarak kumarin uçlu polimer fotodimerleştirildi.

Poli(4-klormetilkumarin metakrilat) ve poli(4-fenilkumarin metakrilat)'ın termal degradasyonu, vakum altında oda sıcaklığından 500°C ' ye kadar programlı ısıtılarak yapıldı. Degradasyon sıcaklığında uçucu oda sıcaklığında uçucu olmayan ürünler FT-IR, NMR ve GC-MS ile belirlendi. Soğuk halka fraksiyonun (CRF)'nin önemli ürünleri; 4-metil-7-hidroksi kumarin, 4-klormetil-7-hidroksi kumarin ve monomerleridir.

Anahtar Kelimeler: Serbest Radikal Polimerizasyonu, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, Termal Özellikler, Dielektrik Özellikler; Kumarin, Floresans Ölçümler, Fotodimerleşme, Termal Degradasyon

SUMMARY

SYNTHESIS OF POLYMERS CONTAINING COUMARIN SPECTROSCOPIC AND DIELECTRIC PROPERTIES

In this study, first, the 4-chloro methyl-7-hydroxy coumarin was synthesized by reaction of ethyl 4-chloroacetoacetate with resorcinol. The methacrylate monomers bearing coumarin side group were synthesized from acylation reaction of methacryloyl chloride with 4-methyl-7-hydroxy coumarin and 4-phenyl-7-hydroxy coumarin, which are received commercially. The preparation of homopolymer, copolymer and graft copolymers were prepared by radical polymerization or atom transfer radical polymerization (ATRP) methods. The modification of poly (4-chloromethyl-2-oxo-2H-chromen-7-yl methacrylate), which is one of polymers synthesized was performed with diethanolamin in different ratios.

The FT-IR, ^1H and ^{13}C -NMR techniques for structural characterization were used mainly. The thermal behavior of polymers was measured by DSC and TGA, results were compared with each other. The average molecular weights and the polydispersities of polymers was measured by GPC technique.

Dielectric behavior of polymers was investigated as a function of temperature and frequency and associated with their structures. The spectroscopic properties of polymers were investigated by UV-Vis and fluorescence spectroscopies. The effect of solvent polarity on emission measurements was investigated by fluorescence spectroscopy. The viscosity measurements of copolymers were carried out by using Ubbelohde viscosimeter. Their intrinsic viscosity from experimental results was determined. The activation energy for thermal degradation of macroinitiator and graft copolymers was calculated according to the method of Flynn-Wall-Ozawa by using decomposition curves in different heating rations. Coumarin ended PMMA was dimerized by using photodimerization property of coumarine.

The thermal degradation of poly[4-methyl-7-hydroxy coumarin] and poly[4-chloro methyl-7-hydroxy coumarin] was investigated by programmed heating from ambient temperature to 500 °C under vacuum followed by the product collection. The cold ring fraction (CRF) of products volatile at degradation temperature but not at ambient temperature was identified by FT-IR, NMR, GS-MS. Based on degradation, the major products of CRF are 4-methyl-7-hydroxy coumarin, 4-chloro methyl-7-hydroxy coumarin and their monomers.

Key Words: Free Radical Polimerization, Atom Transfer Radical Polymerization, Thermal Properties, Dielectric Properties, Coumarin, Fluorescent measurements, Photodimerization, Thermal Degration

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Kumarin ve kromen' in yapısı	3
Şekil 1.2.	3-Fenil kumarin yapısı.....	3
Şekil 1.3.	Dimer kumarinler	3
Şekil 1.4.	Kumarin'in dimerleşme reaksiyonu	4
Şekil 1.5.	4- Metilumbelliferon yapısı	4
Şekil 1.6.	CRP metotları	11
Şekil 1.7.	Geçiş metal katalizli ATRP	12
Şekil 1.8.	ATRP'nin topolojik ve fonksiyonalite açısından gösterimi.....	13
Şekil 1.9.	Zamana bağlı olarak dönüşümün ve logaritmanın değişimi	18
Şekil 2.1.	KMHK' in sentez reaksiyonu	24
Şekil 2.2.	KMKMA'ın sentez reaksiyonu.....	25
Şekil 2.3.	MKMA' in sentez reaksiyonu.....	25
Şekil 2.4.	FKMA'ın sentez reaksiyonu.....	26
Şekil 2.5.	P(KMKMA), P(MKMA) ve P(FKMA)' nın sentez reaksiyonu	27
Şekil 2.6.	P(MKMA-ko-St%74), P(MKMA-ko-EMA%79), P(MKMA-ko-MMA%87), P(MKMA-ko-nBMA%80), P(MKMA-ko-IBMA%71), P(FKMA-ko-St%90), P(FKMA-ko-EMA%86), P(FKMA-ko-MMA%89), P(FKMA-ko-nBMA%84), P(FKMA-ko-IBMA%88)	28
Şekil 2.7.	%5 ve 15' luk Makrobaşılatıcı sentez reaksiyonu	29
Şekil 2.8.	Metil metakrilat'ın graft kopolimer oluşum reaksiyonu.....	30
Şekil 2.9.	Makrobaşılatıcının sentez reaksiyonu	31
Şekil 2.10.	n-Butil metakrilat'ın graft kopolimer oluşum reaksiyonu	31
Şekil 2.11.	P(DEAMKMA%2,12,16,18,54,60)'ın oluşum reaksiyonu	32
Şekil 2.12.	MHKMB' in sentez reaksiyonu	33
Şekil 3.1.	KMHK' in IR Spektrumu.....	34
Şekil 3.2.	KMHK' in ¹ H-NMR Spektrumu (D6-aseton, D6-DMSO)	35
Şekil 3.3.	KMKMA Monomerinin IR Spektrumu.....	36
Şekil 3.4.	KMKMA' in ¹ H-NMR Spektrumu (D6-aseton, D6-DMSO)	37
Şekil 3.5.	MKMA Monomerinin IR Spektrumu.....	38
Şekil 3.6.	MKMA Monomerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumu (D-kloroform)	39
Şekil 3.7.	FKMA Monomerinin IR Spektrumu.....	40
Şekil 3.8.	FKMA Monomerinin ¹ H-NMR Spektrumu (D-kloroform).....	41
Şekil 3.9.	P(MKMA) ve P(FKMA) ' in IR Spektrumu	42
Şekil 3.10.	P(MKMA) ve P(FKMA)' nın ¹ H-NMR Spektrumu (D-kloroform)	43
Şekil 3.11.	Kopolimerlerin IR Spektrumu	45
Şekil 3.12.	P(MKMA-ko-St%74)' in a) ¹ H-NMR, b) ¹³ C-NMR Spektrumu (D-kloroform)	46
Şekil 3.13.	P(MKMA-ko-EMA%79) ¹ H-NMR Spektrumu (D-kloroform).....	47
Şekil 3.14.	P(MKMA-ko-MMA%87)' nın a) ¹ H-NMR, b) ¹³ C-NMR Spektrumu (D-kloroform)	48
Şekil 3.15.	P(MKMA-ko-nBMA%80)' nın a) ¹ H-NMR, b) C-H eşleşme Spektrumu (D-kloroform)	49
Şekil 3.16.	P(MKMA-ko-IBMA%71)' nın ¹ H-NMR Spektrumu (D-kloroform)	50
Şekil 3.17.	Kopolimerlerin IR Spektrumu.....	52
Şekil 3.18.	P(FKMA-ko-St%90) ' in ¹ H-NMR Spektrumu (D-kloroform)	54
Şekil 3.19.	P(FKMA-ko-EMA%86)' nın ¹ H-NMR Spektrumu (D-kloroform)	54
Şekil 3.20.	P(FKMA-ko-MMA%89)' nın a) ¹ H-NMR, b) ¹³ C-NMR Spektrumu (D-kloroform)	55
Şekil 3.21.	P(FKMA-ko-nBMA%84)' in ¹ H-NMR Spektrumu (D-kloroform).....	56
Şekil 3.22.	P(FKMA-ko-IBMA%88)' nın ¹ H-NMR Spektrumu (D-kloroform).....	56

Şekil 3.23.	P(KMKMA%3-ko-MMA)' in IR Spektrumu.....	57
Şekil 3.24.	P(KMKMA%3-ko-MMA)' nın a) ¹ H-NMR, b) ¹³ C-NMR Spektrumu (D-kloroform)	58
Şekil 3.25.	Graft kopolimerin IR Spektrumu	59
Şekil 3.26.	P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29]' in a) ¹ H-NMR b) ¹³ C-NMR Spektrumu D-kloroform).....	60
Şekil 3.27.	IR Spektrumu a) P(KMKMA%5-ko-St) b) P[(KMKMA%5-ko-St)-g-MMA%48] 30 saat sonra c) P[(KMKMA%5-ko-St)-g-MMA%84] 60 saat sonra	62
Şekil 3.28.	¹ H-NMR Spektrumu a) P(KMKMA%5-ko-St) b) P[(KMKMA%5-ko-St)-g-MMA%48] 30 saat sonra c) P[(KMKMA%5-ko-St)-g-MMA%84] 60 saat sonra	63
Şekil 3.29.	IR Spektrumu a) P(KMKMA%15-ko-St) b) P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA%79] 30 saat sonra c) P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA%81] 60 saat sonra d) P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA%87] 90 saat sonra	64
Şekil 3.30.	¹ H-NMR Spektrumu a) P(KMKMA%15-ko-St) b) P[(KMKMA-ko-St)-g-MMA%79] 30 saat sonra c) P[(KMKMA-ko-St)-g-MMA%81] 60 saat sonra d) P[(KMKMA-ko-St)-g-MMA%87] 90 saat sonra	65
Şekil 3.31.	P(KMKMA) ve P(DEAMKMA %2,12,16,18,54,60) ' in IR Spektrumu.....	67
Şekil 3.32.	P(KMKMA)' in ¹ H-NMR Spektrumu (D6-aseton,DMSO).....	68
Şekil 3.33.	P(DEAMKMA%2,12,16,18,54,60)' in ¹ H-NMR Spektrumu (D-kloroform,D6-aseton ve DMSO).....	69
Şekil 3.34.	KMHK ve KMKMA'nın DSC eğrisi	72
Şekil 3.35.	MKMA ve FKMA' nın DSC eğrisi.....	72
Şekil 3.36.	Homo ve kopolimerlerin DSC eğrileri	74
Şekil 3.37.	Homo ve kopolimerlerin TGA eğrileri (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)	74
Şekil 3.38.	Homo ve kopolimerlerin DSC eğrileri	76
Şekil 3.39.	Homo ve kopolimerlerin TGA eğrileri (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)	76
Şekil 3.40.	P(KMKMA%3-ko-MMA) ve P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29]' in DSC eğrileri.....	77
Şekil 3.41.	Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin TGA eğrileri (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)	78
Şekil 3.42.	Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin DSC eğrileri.....	79
Şekil 3.43.	Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin TGA eğrileri (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı.)	79
Şekil 3.44.	Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin DSC eğrileri.....	80
Şekil 3.45.	Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin TGA eğrileri (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)	81
Şekil 3.46.	a) P(KMKMA), b) P(DEAMKMA)%2 ,c) %12, d) %16, e) %18, f) %54, g) %60'nin DSC eğrileri.....	82
Şekil 3.47.	P(KMKMA)' in dietanolamin ile modifikasyonunun Tg'ye bağılılığı	82
Şekil 3.48.	Homo ve kopolimerlerin GPC ölçümleri a) P(MKMA) b) P(MKMA-ko-St%74), c) P(MKMA-ko-EMA%79), d) P(MKMA-ko-MMA%87), e) P(MKMA-ko-nBMA%80), f) P(MKMA-ko-IBMA%71).....	84
Şekil 3.49.	Homo ve kopolimerlerin GPC ölçümleri k)P(FKMA) l) P(FKMA-ko-St%90), m)P(FKMA-ko-EMA%86), n) P(FKMA-ko-MMA%89), o) P(FKMA-ko-nBMA%84), p) P(FKMA-ko-IBMA%88)	85
Şekil 3.50.	Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerin GPC eğrileri.....	86
Şekil 3.51.	Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin GPC ölçümleri	87
Şekil 3.52.	Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin GPC eğrileri.....	89
Şekil 3.53.	Kopolimerlerin spesifik viskozite-derişim grafiği	90
Şekil 3.54.	Kopolimerlerin spesifik viskozite-derişim grafiği	91

Şekil 3.55. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin frekansla değişim grafiği	92
Şekil 3.56. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının frekansla değişim grafiği	92
Şekil 3.57. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği	93
Şekil 3.58. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği	93
Şekil 3.59. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin frekansla değişim grafiği	94
Şekil 3.60. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının frekansla değişim grafiği	94
Şekil 3.61. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği	95
Şekil 3.62. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği	95
Şekil 3.63. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin frekansla değişim grafiği	96
Şekil 3.64. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının frekansla değişim grafiği	96
Şekil 3.65. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği	97
Şekil 3.66. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği	97
Şekil 3.67. Makrobaşılatıcının farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri	98
Şekil 3.68. Makrobaşılatıcının %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri	99
Şekil 3.69. Graft kopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri	100
Şekil 3.70. Graft kopolimerlerin %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri	101
Şekil 3.71. Kumarin uçlu PMMA'ın fotodimerleşmesi	102
Şekil 3.72. (a) P(MHKMB), (b) 1 saat ısıtılan polimer, (c) 2 saat ısıtılan polimer, (d) 24 saat ısıtılan polimer' in IR Spektrumu	102
Şekil 3.73. (a) P(MHKMB), (b) 1 saat ısıtılan polimer, (c) 2 saat ısıtılan polimer, (d) 24 saat ısıtılan polimer' in karbonil ve aromatik bölgesinin IR Spektrumu	103
Şekil 3.74. P(MHKMB) ve Dimerinin ¹ H-NMR Spektrumu	104
Şekil 3.75. a) P(MHKMB) b) Dimerin GPC ölçümleri	105
Şekil 3.76. Polimerlerin UV ölçümleri	106
Şekil 3.77. Polimerlerin UV ölçümleri	107
Şekil 3.78. Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerin UV ölçümleri	108
Şekil 3.79. Polimerlerin UV ölçümleri	109
Şekil 3.80. Polimerlerin floresans spektrumları	110
Şekil 3.81. Polimerlerin floresans spektrumları	111
Şekil 3.82. Polimerlerin floresans spektrumları	112
Şekil 3.83. P(KMKMA)'ın degradasyonundan kısmi IR Spektrumları	114
Şekil 3.84. P(MKMA)'ın degradasyonundan kısmi IR Spektrumları	115
Şekil 3.85. P(FKMA)'ın degradasyonundan kısmi IR Spektrumları	116
Şekil 3.86. P(KMKMA)'ın oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar oluşan fraksiyonun GC kromatogramı	117
Şekil 3.87. P(KMKMA)'ın oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar oluşan fraksiyonun kütle spektrumu	117
Şekil 3.88. P(MKMA)'ın oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar olan fraksiyonun GC kromatogramı	119
Şekil 3.89. P(MKMA)'ın oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtma ile oluşan fraksiyonun kütle spektrumu	119
Şekil 3.90. P(KMKMA)'ın oda sıcaklığından 500°C arasında tutulan degradasyon ürünler(CRF)'in IR Spektrumları	121
Şekil 3.91. P(KMKMA)'ın oda sıcaklığından 500°C arasında toplanan degradasyon ürünler(CRF)'in ¹ H-NMR Spektrumları	121
Şekil 3.92. P(KMKMA)'ın oda sıcaklığından 500°C arasında toplanan degradasyon ürünler(CRF)'in ¹³ C-NMR Spektrumları	122
Şekil 3.93. P(MKMA)'ın oda sıcaklığından 500°C arasında tutulan degradasyon ürünler(CRF)'in IR Spektrumları	122
Şekil 3.94. P(MKMA)'ın oda sıcaklığından 500 °C arasında tutulan degradasyon ürünler(CRF)'in ¹ H-NMR Spektrumları	123
Şekil 3.95. P(MKMA)'ın oda sıcaklığından 500°C arasında tutulan degradasyon ürünler(CRF)'in ¹³ C-NMR Spektrumları	123

Şekil 3.96.	P(FKMA)'ın oda sıcaklığından 500 °C arasında tutulan degradasyon ürünler(CRF)'in IR Spektrumları.....	124
Şekil 3.97.	P(FKMA)' ın oda sıcaklığından 500°C arasında tutulan degradasyon ürünler(CRF)'in ¹ H-NMR Spektrumları	124
Şekil 3.98.	P(FKMA)' ın oda sıcaklığından 500°C arasında tutulan degradasyon ürünler(CRF)'in ¹³ C-NMR Spektrumları	125
Şekil 4.1.	Dimerin yapısı	136
Şekil 4.2.	Poli(MKMA) ve poli(KMKMA)' nın termal bozunma mekanizması	139

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1.	KMHK' in IR Spektrumu değerlendirmesi.....	34
Tablo 3.2.	KMHK' in ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi	35
Tablo 3.3.	KMKMA' nın IR Spektrumu değerlendirmesi	36
Tablo 3.4.	KMKMA'ın ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi	37
Tablo 3.5.	MKMA'ın IR Spektrumu değerlendirmesi	38
Tablo 3.6.	MKMA' in ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumu değerlendirmesi	40
Tablo 3.7.	FKMA' nın IR Spektrumu değerlendirmesi	41
Tablo 3.8.	FKMA' nın ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi	41
Tablo 3.9.	P(MKMA) ve P(FKMA) ' in IR Spektrumu değerlendirmesi	42
Tablo 3.10.	P(MKMA) ve P(FKMA) ' in ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi.....	44
Tablo 3.11.	Kopolimerlerin IR Spektrumu değerlendirmesi	45
Tablo 3.12.	Kopolimerlerin ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi.....	50
Tablo 3.13.	Kopolimerlerin ¹³ C-NMR Spektrumu değerlendirmesi.....	51
Tablo 3.14.	Kopolimerlerin IR Spektrumu değerlendirmesi	52
Tablo 3.15.	Kopolimerlerin ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi.....	53
Tablo 3.16.	Kopolimerlerin ¹³ C-NMR Spektrumu değerlendirmesi.....	53
Tablo 3.17.	P(KMKMA%3-ko-MMA)' in IR Spektrumu değerlendirmesi	57
Tablo 3.18.	P(KMKMA%3-ko-MMA)' in ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumu değerlendirmesi	59
Tablo 3.19.	Graft kopolimerin IR Spektrumu değerlendirmesi.....	60
Tablo 3.20.	Graft kopolimerin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumu değerlendirmesi.....	61
Tablo 3.21.	Makrobaşılatıcı ve Graft kopolimerlerin IR Spektrumu değerlendirmesi	62
Tablo 3.22.	Makrobaşılatıcı ve Graft kopolimerlerin ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi	64
Tablo 3.23.	Makrobaşılatıcı ve Graft kopolimerlerin IR Spektrumu değerlendirmesi	65
Tablo 3.24.	Makrobaşılatıcı ve Graft kopolimerlerin ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi	66
Tablo 3.25.	P(KMKMA) ve P(DEAMKMA)' in IR Spektrumu değerlendirmesi.....	68
Tablo 3.26.	P(KMKMA) ve P(DEAMKMA) ' in ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi. 70	
Tablo 3.27.	MKMA'ın çeşitli kopolimer bileşimlerindeki başlangıç ve deneysel bileşimleri.....	71
Tablo 3.28.	FKMA'ın çeşitli kopolimer bileşimlerindeki başlangıç ve deneysel bileşimleri.....	71
Tablo 3.29.	Homo ve kopolimerlerin DSC ve TGA verileri	73
Tablo 3.30.	Homo ve kopolimerlerin DSC ve TGA verileri	75
Tablo 3.31.	Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri	77
Tablo 3.32.	Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri	78
Tablo 3.33.	Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri	80
Tablo 3.34.	Homo ve kopolimerlerin GPC verileri.....	83
Tablo 3.35.	Homo ve kopolimerlerin GPC verileri.....	85
Tablo 3.36.	Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerin GPC verileri	86
Tablo 3.37.	Makrobaşılatıcı ile MMA'ın graft kopolimerin GPC sonuçları.....	87
Tablo 3.38.	MMA'nın P(KMKMA%15-ko-St) makrobaşılatıcısıyla graft kopolimerizasyonundan hazırlanan kopolimerlerin GPC sonuçları.....	88
Tablo 3.39.	Kopolimerlerin oda sıcaklığında ölçülen intrinsik viskozite değerleri.....	91

Tablo 3.40.	Kopolimerlerin oda sıcaklığında ölçülen intrinsik viskozite değerleri.....	91
Tablo 3.41.	Makrobaşılatıcının farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri	99
Tablo 3.42.	Graft kopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri	100
Tablo 3.43.	P(MHKMB) ve Dimerinin IR spektrumu değerlendirmesi	103
Tablo 3.44.	P(MHKMB) ve Dimerinin ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	104
Tablo 3.45.	P(MHKMB) ve Dimerinin GPC verileri.....	105
Tablo 3.46.	Polimerlerin UV verileri	106
Tablo 3.47.	Polimerlerin UV verileri	107
Tablo 3.48.	Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerin UV verileri.....	108
Tablo 3.49.	Polimerlerin UV verileri	109
Tablo 3.50.	Polimerlerin Diklormetan(x), 1,4 Dioksan(y), DMF(z) ‘ deki emisyon değerleri	110
Tablo 3.51.	Polimerlerin Diklormetan(x), 1,4 Dioksan(y), DMF(z) ‘ deki emisyon değerleri	112
Tablo 3.52.	Polimerlerin DMF ‘ deki emisyon değerleri	113
Tablo 3.53.	Poli(KMKMA)’ın degradasyonundan oluşan CRF ürünleri.....	118
Tablo 3.54.	Poli(MKMA)’ın degradasyonu CRF ürünleri	120
Tablo 4.1.	Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjileri ..	135

1.GİRİŞ

Gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere her gün yenileri ilave edilmektedir. Günlük hayatın hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, yaşamımızın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmaları, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır.

Kumarin kimyasındaki büyük ilgi, çoğu uygulamanın farklı yönlerinin keşfedilmesini sağlamış ve son yıllarda, en az bir kumarinik birim içeren çeşitli polisiklik bileşikler doğal ürünlerden izole edilmiş ve birçok türevi sentezlenmiştir [1]. Son zamanlarda, kumarin (benzo-2-piron) ve türevlerinin, büyük ilgi çekmesi nedeniyle bir çok araştırmacı, foto çaprazlanma gibi karakteristik özelliklere sahip kumarin birimi içeren polimerlere çok önem vermişlerdir. Yan zinciri kumarin olan polimerlerin çoğu geleneksel serbest radikalik metodla sentezlenmiştir. Geleneksel serbest radikalik metodun sınırlılıkları yüzünden iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi için elverişli bir metot değildir. Bu sebeple son iki yılda, "yaşayan"/kontrollü serbest radikal polimerizasyonu (LFRPs) geliştirilmiş ve düşük molekül ağırlık dağılımlarına sahip iyi tanımlanmış yapılara sahip polimerlerin sentezi için en etkili sentetik yol olduğu kabul edilmiştir. Nitroksit aracılıklı yaşayan radikalik polimerizasyon(NMP), Atom Transfer Radikalik Polimerizasyon (ATRP), Tersinir ekleme-ayırılma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) gibi gelişen üç ana metod vardır. Bunların arasında RAFT polimerizasyonu çok yönlü LFRP yöntemlerden biridir ve stiren [St], metil metakrilat (MMA), metil akrilat (MA), akrilamid (AA), oktadesil akrilat (OA) gibi çeşitli vinil monomerlerine uygulanmıştır. Ancak yan zinciri kumarin birimi içeren iyi tanımlanmış polimerlerin LRFP metodlarıyla sentezi üzerine çok az sayıda çalışma yapılmıştır [2].

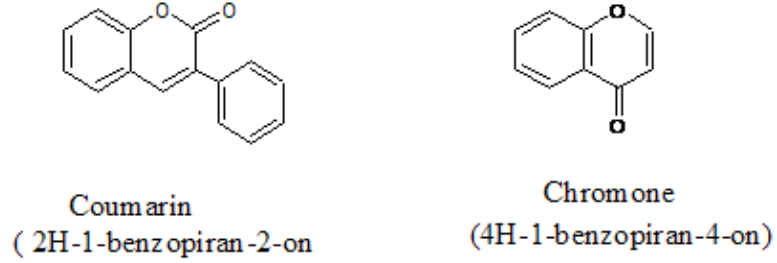
1.1.Kumarin Hakkında Genel Bilgiler

Kumarin ve kumarin türevlerine bitkilerde tek başlarına veya kombine halde yaygın olarak rastlanmaktadır. Bu tür bileşikler çeşitli biyolojik aktiviteleri nedeniyle son yıllarda önem kazanmış doğal bileşiklerdir [3].

Kumarin, tonka fasulyesi, lavanta, tatlı yonca otu, meyan kökü, çilek, kayısı, kiraz ve tarçın gibi birçok bitkilerde bulunan fotofiziksel ve fotokimyasal sınıfa giren bir bitki alkaloididir. Kumarin türevlerinin anti-pıhtılaştırıcı, antibakteriyel, antifungal, biyolojik inhibitör, kemoterapötik ve biyo-analitik reaktif gibi işlevleri kanıtlanmıştır. Yararlı antioksidanlardır ve sitotoksite ve antitümör aktiviteleri görülür [4]. Kumarin hoş kokusu sebebiyle parfüm sanayisinde koku verici olarak ve hoşla gitmeyen kokuları maskeleyerek amacıyla kullanılmaktadır [5]. Gıda sanayisinde yine hoş kokusu nedeniyle bir dönem kullanılmış olsa da, hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalarda toksik özelliği bulunduğu için dolayı, bu alanda kullanılmasından vazgeçilmiştir [6]. Kumarinlerin belki de en tanınmış kullanım alanları, kanama zamanı üzerindeki antikoagülan etkileridir. Bazı kumarin türevleri ticari olarak oral antikoagülan olarak satılmaktadır. Antikoagülan etkilerine [7,8] ilaveten, antibiyotik [9] ve antikanser [10] etkileri nedeniyle de birçok biyoloji ve ilaç araştırmalarında kullanılmaktadır. Önemli bir biyoaktivite gücüne sahip olması nedeniyle, son yıllarda etkili farmakolojik değeri olan yeni tür kumarin türevleri sentezlenmektedir [11,12]. Kumarin renksiz bileşik olmasına rağmen, kumarin halkasına takılan süstituentler, kumarinleri renkli yapmakta ve onlara çok güçlü floresans özellik kazandırmaktadır. Son zamanlarda sentezleri yapılan yeni tür kumarinlerin floresans özelliklerine ilişkin çalışmalar oldukça ilgi çekmektedir [13,14,15]. Floresans özellikleri yanında kumarinlerin lüminesans özellikleri ile ilgili çalışmalar da yapılmaktadır [16].

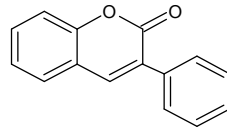
Piron halkasının benzen halkası ile kondenzasyon sonucu meydana gelen ve benzopiran olarak bilinen heterosiklik bileşikler iki ana gruba ayrılır. Bunlardan birincisi benzo- α -piron (2H-1-benzopiran-2-on) bileşikler, diğeri benzo- γ -piron (4H-1-benzopiran-4-on) bileşikleridir. Bu bileşikler, benzopiran halkasında bulunan karbonil grubunun pozisyonuna göre farklılık gösterirler. Halkanın α -pozisyonunda karbonil grubu bulunan benzopiran bileşikler kumarin (2H-1-benzopiran-2-on), halkanın γ -

pozisyonunda karbonil grubu bulunan benzopiran bileşikleri ise kromen (4H-1-benzopiran-4-on) olarak adlandırılırlar.



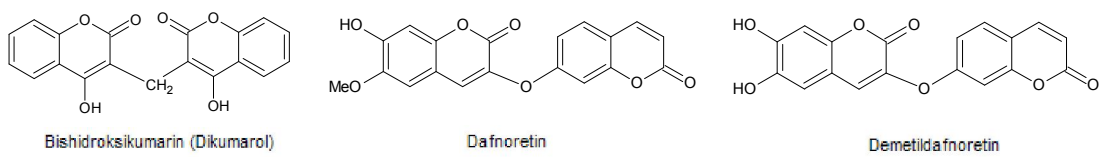
Şekil 1.1. Kumarin ve kromen' in yapısı

En önemli ve dikkat çeken kumarinler, 3.pozisyonunda süstitüent bulunduran türevleridir. Kumarin iskeletinin 3. pozisyonuna fenil grubunun yerleşmesiyle oluşan bazı 3-fenil kumarin türevlerinin kuvvetli antioksidan ve östrojen aktiviteye sahip oldukları ve ağartıcı olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Bu bileşiklerin bazıları bitkilerden de sentetik olarak elde edilebilir [17]. 3-fenil kumarinlerin bitkiler üzerindeki etkileri araştırıldığında, bunların bitki filizlenmesini inhibe ettiği saptanmıştır [18].



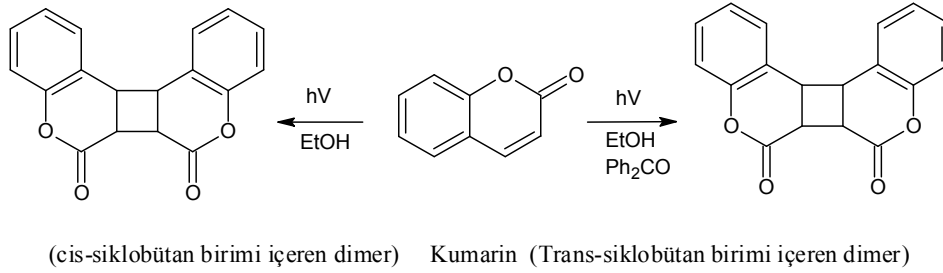
Şekil 1.2. 3-Fenil kumarin yapısı

İki kumarinin piron halkalarının 3. pozisyonundaki karbon atomlarının birleşmesiyle farklı yapılarda kumarin türevleri meydana gelmektedir. Dimer kumarinlere bishidroksikumarin (dikumarol), dafnoretin ve demetildafnoretin örnek verilebilir.



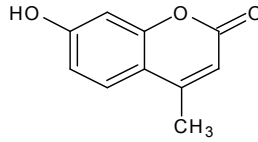
Şekil 1.3. Dimer kumarinler

Kumarin, katı halde uzun zaman veya etanol içinde ışınlandırılırsa (güneş ışığı) cis-siklobütan birimi içeren dimer, etanol içinde benzofenonun varlığında ışınlanmasıyla da trans-siklobütan içeren dimer ürünlere dönüşür [19].



Şekil 1.4. Kumarin'in dimerleşme reaksiyonu

Hem benzen hem de piron halkası içeren kumarinler fluoör olarak kullanılırlar. 4- Metilumbelliferon'lar su kaynaklarında bakteriyel kirlenmelerin belirlenmesi için uygulanan testlerde fluoresans sinyal oluşturmada kullanılırlar [20].



Şekil 1.5. 4- Metilumbelliferon yapısı

1.1.1.Kumarin Hakkında Literatür Bilgisi

Reaktif fonksiyonel gruplara sahip polimerler hem akademik hem de endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptirler. Çünkü polimer yapısı spesifik uygulamalarda istenilen makromoleküllere sahip olmak için modifikasyona uyumludur. Fotopolimerler, makromoleküller ve fotoduyarlı grubun özellikleri dikkate alınarak kullanılır. Araştırmacılar kumarinleri, daha çok polimer ve oligomerlerde zincir uzatmak ve çapraz bağ yapmak için kullanmışlar.

Kumarin gibi fotokroslink olabilen fonksiyonel gruplara sahip polimerler, fotolitografi [21], lineer olmayan optik materyal [22], ileri mikroelektronik [23], likit

kristal materyaller [24] ve elektrofotografik kaplamalar [25] alanında önemli teknolojik önemlerinden dolayı polimer biliminde aktif bir araştırma alanını temsil etmektedir. Kumarin ve türevleri de fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlarından dolayı organik ve tıp alanında büyük ölçüde dikkat çekmiştir. Kumarin halkası içeren çok sayıda doğal ve sentetik bileşikler UV ve görünür bölgede geniş bir floresans ve biyolojik aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir [26].

2007 yılında, Ping Feng ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada RAFT polimerizasyonu ile 7-(4-akriloksi bütoksi) kumarin sentezlendi ve polimerleri UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile karakterize edildi. P7AC'ın UV ışık kaynağı ile ışınlanmasıyla kumarin birimleri arasındaki fotopolimerizasyon reaksiyonu sonucu çaprazlanma noktası araştırıldı. Sonuç olarak bu metodla gelecekte molekül ağırlıkları önceden belirlenmiş küçük parçacıklı floresan içeren polimerler sentezleneceği belirtildi[1].

Meltem Aydinli ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılan bir çalışmada yüzeyde bir verici (4-metil-7-hidroksi kumarin) ve odak noktasında bir alıcı (3-siyano-7-hidroksi kumarin) taşıyan poli (arileter) dendritik yapılar sentezlendi. Dendritik yapıların fotofiziksel özellikleri ve büyümelerinin emisyon ve absorpsiyona etkisi araştırıldı. Yapılan çalışmada sonuç olarak dendritik yapının üzerinde kromofor gurup artıkça molar absorpsite ve emisyon yoğunluğunda bir artışın olduğu görüldü [27].

U.S. Raikar ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışmada kumarinin, çözücü parametresi, kırılma indisi, dielektrik sabiti ve viskozitesi farklı çözücülerdeki absorpsiyon ve emisyonları ölçüldü. Floresans yaşam ömürleri ise bütanolda yüksek sıcaklıkta ve yüksek viskozite değerinde ölçüldü. Temel ile uyarılmış halinin dipol momentini de solvatokromik shift methodu ile ölçüldü. Yapılan bu ölçümler uyarılmış halin dipol momentinin temel halinin dipol momentinden daha yüksek olduğu sonucunu gösterdi [28].

Neda Felorzabihi ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada etilasetat, toluen, poli (metil metakrilat) (PMMA), poli (stiren) (PS) ve etilen-büten kauçuğu (EBR) gibi polimer filmlerinde yedi farklı amino kumarin boyasının floresans bozunması ölçüldü. Boya-çözücü ve boya- polimer kombinasyonu sonucu ömürleri 2,3- 3,9 ns arasında değişen tek eksponansiyel bozunma gözlemlendi. ERP' de

boyaların, eksponansiyel davranıştan küçük sapmaları tespit edildi. Etil asetat ve polimer matrislerinde ise, [7-(dietilamino)-2-okso-2H-1-benzopirano-3-karboksilik asit (kumarin-3),2,3,6,7-tetrahidro-11-okso-1H,5H,11H-[1]benzopirano[6,7,8-ij] kuinolizin-10 karboksilik asit (kumarin-343)] eksponansiyel davranıştan önemli sapmalar gözlemlendi. Floresans spektrumu kumarin 3 ve kumarin 343' ün PMMA' da farklı iki uyarılmış durumunu gösterdi. Bu sonuçlar ile çeşitli boyaların kimyasal işlevleri açısından rasyonel olduğu belirtildi [29].

Baoyan Wang ve arkadaşları tarafından 2007'de yapılan bir çalışmada kumarin birimi içeren poli vinil alkol sentezlendi ve floresans özelliklerine bakıldı. 4-metil-7-(2,3-ekpoksipropoksi) kumarin (MEC) ve poli (vinil alkol) (PVA) arasında gerçekleşen halka açılma reaksiyonu ile suda çözünen floresan malzeme hazırlandı. Bu malzemenin (PVA-MEC) floresan özellikleri, çözeltide, katıda ve film halinde detaylı olarak incelendi. Sonuçlar (PVA-MEC)'in floresansının ayrılan boya moleküllerinden meydana geldiğini gösterdi. Buna ek olarak, asit / baz ortamların PVA-MEC üzerine etkileri araştırıldı ve sonuçlar 7-HMC (lazer boya)'nın çevreden daha az etkilendiğini gösterdi. Ayrıca (PVA-MEC) ' in floresans yoğunluğu 0-60 °C sıcaklık aralığında doğrusallık gösterdi. Bu gözlemler (PVA-MEC)'in suda eriyen mükemmel floresan özelliğe sahip bir makromoleküler malzeme olduğunu gösterdi [30].

Rebecca H. Huyck ve arkadaşları tarafından 2007' de yapılan bir çalışmada, hidroksi grubu içeren akrilik kopolimerlerin %70-80 esterleşmesi ile kumarin birimi içeren poli alkil metakrilat hazırlandı. UV ışığı altında kumarin birimlerinin dimerleşmesiyle fotoçapraz bağlanma gerçekleştiği gözlemlendi. Kumarinle modifiye edilmiş polimerlerin çapraz bağlanmaya maruz kaldığı ve jel geçirgenliklerinin % 74-99 arasında olduğu bulundu. Kumarinin dimerizasyon verimi ışınlama sıcaklığında polimer hareketliliği ile arttı. Foto-dimerleşme sistemlerinde ışık şiddeti ve ışınlama süresinin etkisi, kumarin fotodimerleşmesin sadece doza bağlı olduğunu belirten Bunsen-Roscoe karşılıklılık yasasını izledi. Böylece, fotoçaprazlanmanın düşük yoğunluklarda daha uzun süre ışınlama ile giderileceği belirtildi [31].

Hetal J. Patel ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada, fonksiyonel bir akrilik monomer olan (7-akriloksi-4-metil kumarin (AOMC)) ve bunun metil akrilat ile kopolimeri sentezlenip karakterize edildi. Polimerleşme serbest

radikalik polimerizasyon tekniği kullanılarak AIBN başlatıcısıyla 70 °C gerçekleştirildi. Polimerler FT-IR ve NMR teknikleri ile karakterize edildi. Çözünürlük alışması yapıldı ve inherent viskoziteleri ölçüldü. Homo ve kopolimerlerin molekül ağırlıkları GPC ile ölçüldü. AOMC' nin mol fraksiyonu artıkça kopolimerin molekül ağırlığının arttığı görüldü. TG ve DTA ölçümleri ile polimerlerin termal kararlılıkları araştırıldı. Kopolimerlerin bileşimleri ¹H-NMR spektrumları ile hesaplandı. Monomer reaktif oranları Finemann-Ross ($r_{AOMC} = 0.7315$; $r_{MA} = 0.8439$), Kelen-Tudos ($r_{AOMC} = 0.7734$; $r_{MA} = 0.8650$), ve genişletilmiş Kelen-Tudos ($r_{AOMC} = 0.7663$; $r_{MA} = 0.8554$) yöntemleri ile hesaplandı. Kopolimerlerin farklı bakteri, mantar ve mayalara karşı antimikrobiyal aktivitelere bakıldı. Kopolimerdeki AOMC ' nin içeriğine göre antimikrobiyal aktivitesinin değiştiği gözlemlendi [32].

Graziella Tocco ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptığı bir çalışmada bazı kumarin türevleriyle modifiye edilmiş poli etilen glikolün fotolüminesansında polimerik desteğin etkisini araştırıldı. Ultraviyole ekstasyonun kumarinin emisyon özelliklerine yani kumarinin yüklenmesine ve sübsititüentlerin mezomerik etkisine bağlı olduğu görüldü [33].

Barış Kiskan ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada yapısında hem benzoksazin hemde kumarin halkası içeren 4-metil-9-p-toli-9,10-dihidrochromeno [8,7-e][1,3]oksazin- 2(8H)-one monomerini sentezlendi. Bu monomer 300 nm dolaylarında siklo katılma reaksiyonu ile dimerleşti. Fotodimerleşme reaksiyonu UV ve ¹H-NMR spektroskopisiyle araştırıldı. Benzoksazin halkasının termal halka açılma reaksiyonunu DSC ile belirlendi. Ürünün termal davranışı termogravimetrik analiz ile araştırıldı [34].

D.I. Brahmbhatt ve arkadaşlarının 1998 yılında yaptıkları bir çalışmada Wittig, Knoevenagel ve Perkin reaksiyon şartlarında salisilaldehit-1,2-dikloretan polimer (SAL-DE) reaksiyonu ile poli (3-subsitüent kumarin etilen)(PCE1-8), hazırlandı. Tüm polimerler Elementel Analiz, IR ve TGA ile karakterize edildi. PCE' nin toksisitesi çeşitli mantar ve bakteriler üzerinde test edildi [35].

Xiaoya Liu ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada yeni bir tür olan ve iki değişken grup içeren, poli-(stiren-alt-maleik anhidrit)-ko-(7-(4-vinilbenziloksi)-4-metilkumarin-alt-maleik anhidrit) P(St-alt-MAn)-ko-P(VM-alt-MAN)

(PSMVM) kopolimeri sentezlendi. Kopolimerin suda iç mikro yapılar ile nanopartiküller içine geçtiği gerçeği, P(VM-alt-MAn) birimlerinin hidrofilik karakterinin P(St-alt-MAn)' den daha yüksek olmasından tespit edildi. Parçacık büyüklüğü, morfolojisi, potansiyeli, yüzey özellikleri, pH ve çözünebilirlik konsantrasyonların bağımlılığı tekniklerinin kombinasyonu ile çalışıldı. PSMVM ' nin nano parçacıkları Pickering'de üretilen petrol-su emülsiyonları için yüzey aktivitesi ve pH duyarlılığı gösterdi. Emülsiyon hacmi artmış ve petrol/su damlacık boyutu tuz konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı tespit edildi. Ayrıca çapraz bağlı nano parçacıklar (CLPs) UV ışığı altında, PSMVM içinde asılı bulunan kumarin grupların fotodimerizasyonu ile elde edildi. CLPs kullanılarak üretilen emülsiyonlar emülsiyonlaştırıcı gibi iyi kararlılık gösterdi. Katı yağ faz damlacıkları CLPs-stabilize Pickering emülsiyonların hazırlanması ile stirenin AIBN başlatıcıyla polimerleşmesi sonucu oluşan bir yağ fazıyla elde edildi. Böylece, zenginleştirme ve emülsiyon damlacıklarının üzerindeki CLPs birikiminin görünür olduğu ve numune hazırlama sırasında katı damlacıkların değişmeden kalması SEM ile tespit edildi [36].

Jie He ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada ışık duyarlı polimer miselleri sentezlendi. Kumarinin fotodimerleşmesine dayalı nano ve mikrojeller, kumarin birimi taşıyan amfililik ya da çift hidrofilik grup taşıyan blok kopolimerler (BCPs) ile hazırlandı. Nano ve mikrometre büyüklüğünde hidrojel parçacıkların boyutunu değiştirmek mümkün olduğu sonucuna varıldı [37].

Shigeaki Abe ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada kumarin katkılı poli laktik asit mikropartikülleri hazırlandı ve bunların fotofiziksel özellikleri ve biyo dağılımları görüntülendi. Bu malzeme fotofiziksel özellikleri olan biyolojik olarak iyi parçalanabilen bir poliestere olarak tanımlandı. Çapları 0,5 ve birkaç mikrometre arasında değişen küresel partiküller elde edildi. SEM, AFM ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi. Spektroskopik araştırmalardan yola çıkılarak mikroskopik çevrenin metanol gibi polar bir çözücü olduğu ve boyaların parçacıklar içinde toplanmadan dağıldığı belirlendi. Elde edilen parçacıklar kuyruk üzerinden bir fareye uygulandı. Enjeksiyondan bir gün ve 1 hafta sonra parçacıkların bazı organlardaki biyodağılımı gözlemlendi. Bu parçacıkların organlarda, özellikle dalak ve akciğerde biriktiği tespit edildi. Enjeksiyondan sonra parçacıkların akciğerde geçici

olarak kaldığı daha sonra kan dolaşımıyla diğer organlara taşındığı tespit edildi. Bu eğilimin TiO_2 'nin biyodağılması ile benzerlik gösterdiği sonucuna varıldı [38].

A. Ram Reddy ve arkadaşlarının 2001' de yapmış oldukları bir çalışmada 7-amino kumarin türevlerinin metanol ve kloroform gibi çözücülerde absorpsiyon ve floresans spektrumları çalışıldı. Elektronik geçişlerde $n-\pi^*$ durumu izlenildi. Nitrojenin farklı bir substitüent etkisinin olduğu floresans spektrumlarıyla tespit edildi. Floresans kuantum verimi ve osilatör gücü tayin edildi. Kuantum verimi ve fotolitik dissasiyona, hidrojen bağının emisyon maksimumdaki rolü tartışıldı. π elektronlarının dekolizasyonlarıyla floresans maksimumları kırmızıya kaydığı tespit edildi. Metanol çözeltisinde spektrumların kayması kloroforma göre daha fazladır sonucuna varıldı [39].

Guilford Jones II ve arkadaşlarının 1980 de yapmış oldukları bir çalışmada polar çözücülerde kumarin türevlerinin absorpsiyon bantları incelendi. Kumarin türevlerinin polar çözücülerde kırmızıya kayması, çözücü π^* parametresinin polarite ya da polarizlenme yeteneği ile ilgili olduğu bulundu. Emisyon şiddeti α hidrojen bağıyla, çözücü polarizabilitesi uygun bir şekilde kloranit hidrokarbon ve çözücülerle birleştirilirse, düzenli olarak π^* orbitali üzerinden gerçekleşmesiyle ilgili olduğu bulundu. Kuantum verimi ve floresans ömrü ölçümleri rijit olmayan dye yapılar için gözlemlenen emisyon azalması polar çözücülerde radyasyonsuz geçişlerin çoğalmasıyla açıklandı. Floresans veriminde çözücü etkisi polar dye'lar için genel olarak gözlemlenen planar ve planar olmayan uyarılmış türler aracılığıyla yorumlandı [40].

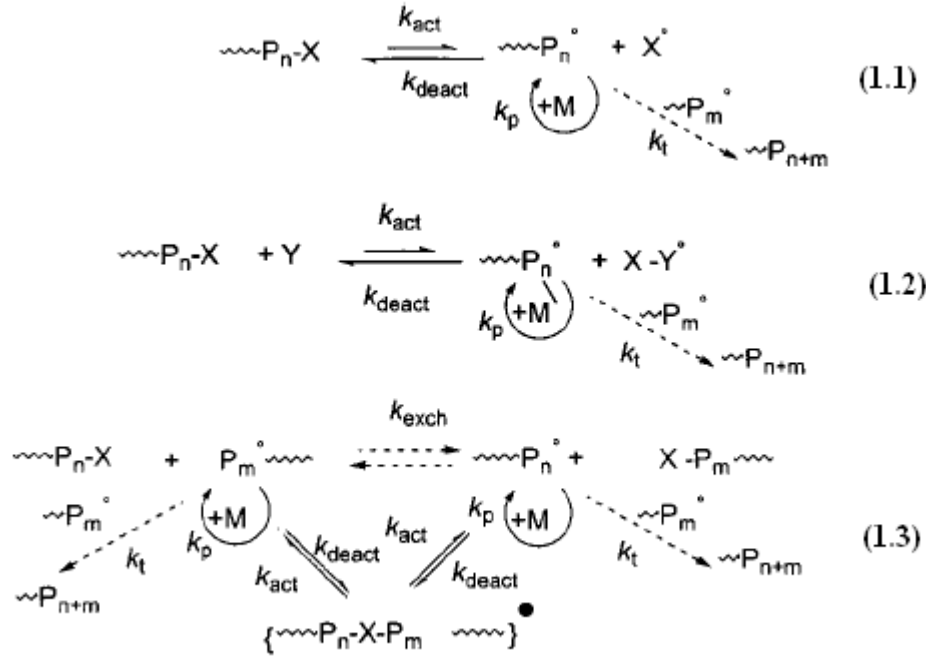
Teresa Lopez Arbeloa ve arkadaşlarının 1992' de yapmış olduğu bir çalışmada 7-amino kumarin türevlerinin fotofiziksel özellikleri farklı alkali derecelerinde su ve farklı mono alkollerde çalışıldı. Çözücü ve protik çözücüler arasında spesifik hidrojen bağları spektral kayma ve iç dönüşüm olaylarının açıklanmasıyla ilgilenildi. İç dönüşüm mekanizma prosesleri, moleküler elektron transferi bükülme ve şemsiye benzeri durumlar tartışıldı. Dipol momentle spektrumlardaki stokes kaymasının arttığı gözlemlendi. Bu da temel halde elektron dağılımlarıyla açıklandı. Ayrıca stokes kaymasının indüktif etki ve molekülün yapısına bağlı olarak arttığı görüldü [41].

1.2.Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Son yıllarda CRP yöntemleri büyük bir ilerleme kaydetmiştir [42] Bu metodların hepsi az miktarda çoğalan serbest radikaller ile büyük miktardaki hareketsiz türler arasında meydana gelen denge üzerine kuruludur. Aktif olmayan zincirler; atom transfer radikal polimerizasyonda (ATRP) veya dejeneratif transferde (DT) kullanılan alkilhalojenürler, tersinir kırılma-katılma zincir transfer proseslerindeki (RAFT) tiyoesterler, nitroksit ortamındaki polimerizasyonda (NMP) veya kararlı serbest radikal polimerizasyonunda (SFRP) kullanılan alkoksiaminler ve çeşitli organometalik türler olabilir.

Şekil 1.6' da (1.1.), (1.2) ve (1.3)'de gösterilen bütün CRP metodları, aktivasyon ve deaktivasyon basamaklarını içerirler (k_{act} ve k_{deact} sabitleri ile), ancak RAFT ve DT polimerizasyonlarında bir değişim söz konusu olduğundan açıklayıcı olması açısından denge sabiti k_{exch} olarak gösterilmiştir. Serbest radikal polimerizasyona uygun olması açısından çoğalma ve sonlanma denge sabitleri de k_p ve k_t olarak simgelenmiştir. Böylece, sonlanmaların meydana gelmesine rağmen uygun şartlar altında sonlanmanın katkısı çok düşük kalacaktır. Toplam zincir sayısının yüzde birkaçını geçemezler ve bu radikalik polimerizasyonlar, yaşayan veya kontrollü sistemlere benzer bir davranış sergilemektedir.

Radikaller veya aktif türler, bir geçiş metal kompleksi (Mt^n -Y/Ligand) tarafından katalizlenmiş bir tersinir redoks prosesi ile elde edilebilirler. Bu redoks sistem inaktif bir tür olan alkil halojenürdeki (R-) pösedo halojen atomunun (X), homolotik olarak koparılması ve geçiş metalinin bir elektronluk oksidasyonu ile oluşmaktadır.



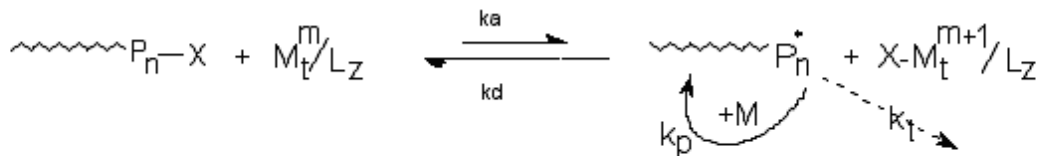
Şekil 1.6. CRP metotları

1.2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Atom transfer radikal polimerizasyonu ismi (ATRP), polimerik zincirlerin başlıca büyümesinden sorumlu bulunan anahtar reaksiyon konumunda yer alan atom transfer basamağından gelmektedir. Tıpkı RAFT prosesindeki ilave-kırılma basamağı, anahtar basamak olduğu gibi. ATRP, aslında 1:1 oranında alkil halojenlerin ve alkenlerin katılmış olduğu ve aynı zamanda geçiş metal kompleksleriyle katalizlenen atom transfer radikal ilavesine (ATRA) dayanmaktadır [43]. ATRA, ışık varlığında veya uygun radikal başlatıcılar tarafından gerçekleşen Kharasch reaksiyonun bir modifikasyon örneğidir. Aktivasyon ve deaktivasyon basamaklarındaki geçiş metallerin varlığından dolayı, ATRA'daki regio ve stereo seçiciler ve Kharasch ilavesi farklı olabilir. Örnek olarak, Kharasch şartlarında kloroform ve alkenli bir reaksiyonda H-CCl₃ bağı yer alacakken ATRA şartlarında Cl-CHCl₂ bağı yer alacaktır. Çünkü C-Cl bağı Fe(II) ve Cu(I) kompleksleri tarafından hızlıca aktive edilecektir [44].

Atom transfer radikal polimerizasyonunda (ATRP' de) RX gibi bir alkil halojenür başlatıcı, M_t^m/L sistemleri ise katalizör olarak kullanılır. Burada kullanılan geçiş metali radikalik yolla yükseltgenme özelliğine sahiptir. Burada M_t^m/L şeklindeki kompleks RX başlatıcısından homolitik olarak ayrılan $X^\bullet$ radikalini transfer eder ve geçiş metalinin bir elektronluk oksidasyonu sağlanarak M_t^{m+1}/L şekline dönüşür. Böylece oluşan $R^\bullet$ radikal başlatıcısı ortama ilave edilen monomere katılır ve $R-M^\bullet$ radikali oluşur. Bu radikale birkaç monomer birimi bağlandıktan sonra kompleksteki geçiş metali indirgenerek $X^\bullet$ halojen atomunun $R-M^\bullet$ radikale geri transferi sağlanır. Reaksiyonun bu bölümüne deaktivasyon basamağı denir. Deaktive olmuş türler katalizöre $X^\bullet$ radikalini vererek aktive olmuş türler ($P_n^\bullet$) haline tekrar dönüşür (aktivasyon basamağı). Aktive olmuş türler yine birkaç monomer birimi kattıktan sonra deaktive olabilirler. Ortamda bulunan $X^\bullet$ halojen radikalinin kompleks ile büyüyen polimer zinciri arasındaki transferi ortamda monomer tükenene kadar devam eder. Başarılı bir ATRP de sonlanma çok az, başlama basamağı ve deaktivasyon çok hızlıdır. Ayrıca bütün zincirler yaklaşık eş zamanlı büyür.

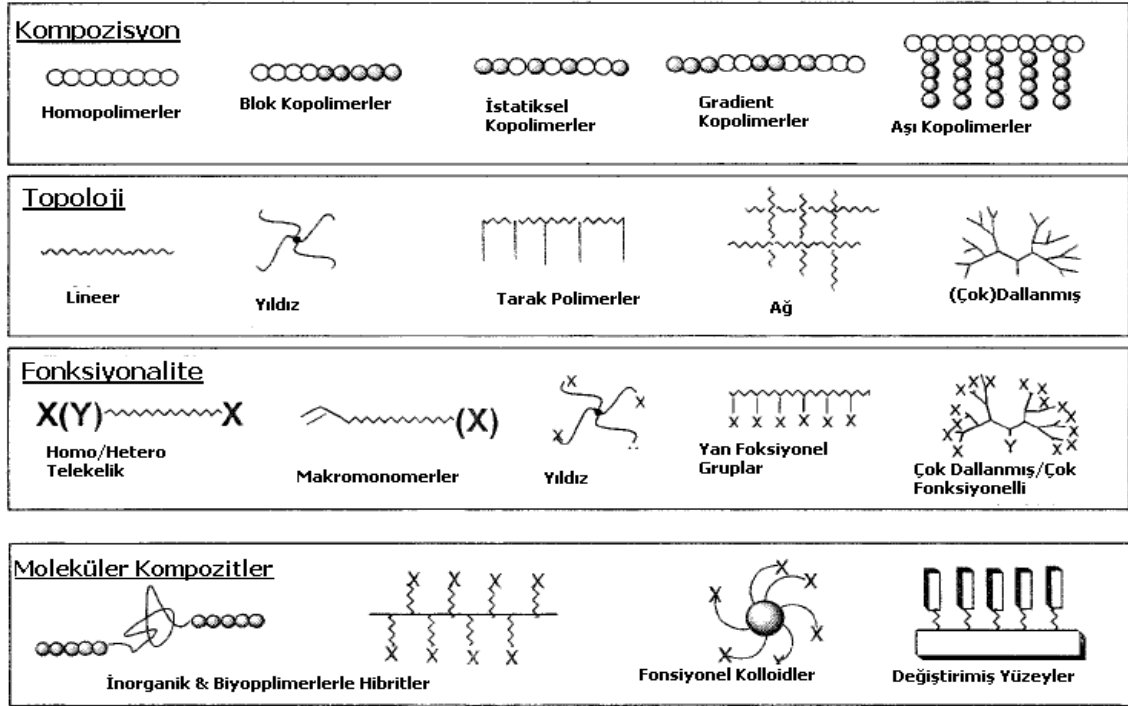
Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun (ATRP nin) mekanizması Şekil 1.7' de verilmiştir.



M: Monomer, Mt: Metal, m: Metalin yükü, L: Ligant, z: Ligantın sayısı
 k_a : Aktivasyon basamağı hız sabiti, k_d : Deaktivasyon basamağı hız sabiti

Şekil 1.7. Geçiş metal katalizli ATRP

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak gelişigüzel (random), blok [45], aşı (graft) [46], yıldız (star) [47] gibi çeşitli bileşimli ve topolojik yapılı kopolimerler hazırlanmıştır. Bu kopolimerlerin yapıları değişik tekniklerle belirlenmiştir.



Şekil 1.8. ATRP'nin topolojik ve fonksiyonality açısından gösterimi

1.2.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Mekanik İncelemesi

1.2.2.1. Bileşimler

Bir multibileşimli sistem olarak ATRP, bir monomer, transfer edilebilir bir halojene (pösedo halojen) sahip bir alkil halojenürden oluşan bir başlatıcı ve bir geçiş metalinin uygun bir ligand ile oluşturmuş olduğu bir katalist sistemden oluşmaktadır.

1.2.2.2. Monomerler

Çok geniş bir monomer kitlesi ATRP'de başarılı olarak polimerleştirilebilmektedir. Büyüyen radikalleri stabilize olabilen süstitüentleri içeren akrilonitril, stirenler, akrilatlar, metakrilatlar, akrilamitler, metakrilamitler gibi monomerler ve türevleri, ATRP'de kullanılan monomerlere örnek verilebilir [48,49]. Halka açılması polimerizasyonu da ATRP'de başarılı olarak kullanılmaktadır [50]. Aynı

katalist sistemi kullanılarak aynı şartlarda dahi, her bir monomer aktif ve deaktif türler arasında, kendi atom transfer denge sabitine sahiptir. Birleşme ile veya orantısız radikal sonlanmalarının haricindeki herhangi bir yan reaksiyon veya reaksiyonlarının yokluğundaki denge sabiti, polimerizasyonun denge sabitini vermektedir ($K_{\text{denge}} = k_{\text{act}}/k_{\text{deact}}$). Eğer denge sabiti çok küçük olursa, ATRP ya gerçekleşmez ya da gerçekleşse dahi çok yavaş gerçekleşmektedir. Aksine, eğer denge sabiti çok büyük olursa yüksek radikal konsantrasyonlarından dolayı sonlanmaların oranının artmasına neden olacaktır. Bu durum, geçiş metalinin oksidasyonunun artmasıyla, deaktivasyon özelliğinin de artmasıyla sonuçlanacaktır. Çünkü denge deaktif türlere doğru kayacaktır ve bu özelliğinden dolayı da daha yavaş gerçekleşen bir polimerizasyonla sonuçlanabilecektir [51]. Her bir monomer kendi spesifik radikal büyüme dengesine sahiptir. Böylece, her bir spesifik monomer için, büyüyen radikallerin konsantrasyonu ve radikal deaktivasyon dengesinin, polimerizasyonun kontrolü için, ayarlanması gereklidir. Buna rağmen, ATRP bir katalitik sistem olduğundan, dengenin toplam pozisyonu, sadece monomer radikallerine ve aktif olmayan türlere bağlı kalmaz, aynı zamanda ilave edilen geçiş metal katalizörünün reaktivitesine ve miktarına da bağlı olacaktır.

1.2.2.3. Başlatıcılar

Bir başlatıcının temel rolü büyüyen polimer zincirlerinin sayısını belirlemektir. Eğer başlama hızlı, transfer ve sonlanma da ihmal edilirse, büyüyen zincirlerin sayısı sabit kalır ve başlatıcının başlangıç konsantrasyonuna eşit olur. Teorik molekül ağırlığı veya polimerizasyon derecesi (D_p), bir yaşayan polimerizasyonda başlatıcının başlangıç konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artar.

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

ATRP’de, alkil halojenürler (R-X) başlatıcı olarak kullanılmakta ve polimerizasyon dengesi birinci dereceden RX konsantrasyonuna bağlı olmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için X halojen grubu büyüyen polimer

zinciri ve geçiş metal kompleksi arasında hızlı ve seçici olarak yer değiştirmelidir. şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, şayet X halojen grubu brom ve klor olursa, molekül ağırlık kontrolü de en iyi olacaktır. Bakır esaslı ATRP’de iyot kullanılması halinde yapılan çalışmalarda, akrilatların polimerizasyonunda iyi sonuçlar alınırken [52], Rutenyum ve Renyum esaslı ATRP’de ise Stirenin polimerizasyonunda iyi sonuçlar elde edilmiştir [53]. Flor, ATRP’de kullanılmamaktadır. Çünkü C-F bağı çok güçlü olduğu için, bu bağın homolitik kopması zordur. Özellikle tiyosiyanatlar ve tiyokarbamatlar gibi bazı pösedo halojenler, akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmışlardır [54].

Başlama, hızlı ve iyi bir başlatıcı ile sağlanmalıdır. Genel olarak, α -karbonunda aril karbonil veya alkil grupları gibi aktif sübstitüentleri içeren herhangi bir alkil halojenür, ATRP’de potansiyel bir başlatıcı olarak kullanılabilir. CCl_4 ve $CHCl_3$ gibi polihalojenli bileşikler ve N-X, S-X ve O-X gibi zayıf R-X bağlı bileşikler de ATRP’de başlatıcı olarak kullanılabilirler. şayet başlama makro moleküller tarafından sağlanıyorsa, bu makro moleküller tarafından yeni makro başlatıcılar oluşturulur ve böylece, yeni özellikteki blok ve graft kopolimerler sentezlenebilir [55].

R-X bağlarının sadece homolitik olarak değil aynı zamanda heterolitik olarak da kopabileceğini belirtmek gerekmektedir. Tabi bu özellik, başlatıcının yapısına ve geçiş metal katalizörüne bağlı olarak değişecektir. Örnek olarak, C-X bağının heterolitik kopmasına bağlı olarak p-metoksi Stirenin Cu esaslı ATRP’sinde yan reaksiyonlar gözlenmiştir [56].

1.2.2.4. Katalizörler

Belki de ATRP’nin en önemli öğesi katalizörlerdir. Atom transfer dengesinin pozisyonunu ve deaktif türler ile aktif türler arasındaki dinamik dengenin yönünü belirlemesinden dolayı ATRP’nin kilit noktasıdır. Etkin bir geçiş metal katalizörü için birkaç gerekli özellik vardır. İlk olarak, metal merkez, bir elektron tarafından kolayca doldurulabilecek en az iki oksidasyon basamağına sahip olması gerekmektedir. İkinci olarak, metal merkezin bir halojene karşı makul derecede bir isteğinin olması gerekmektedir. Üçüncü olarak, metalin koordinasyon küresi bir pösedo halojeni seçici

olarak yakalaması açısından gerekli bir oksidasyon basamağına sahip olması gerekmektedir. Dördüncü olarak ligand metal ile güçlü bir kompleks oluşturmak zorundadır. Sonuç olarak, ATRP dengesinin pozisyon ve dinamiği özel bir sistem için uygun olmalıdır. Geçiş metal komplekslerinin büyük bir çoğunluğu, ATRP katalizörleri olarak kullanılmıştır.

1.2.2.5. Çözücüler

ATRP hiçbir katkı maddesi kullanılmadan sadece ATRP için gerekli olan maddeler kullanılarak gerçekleştirileceği gibi, çözücü ortamında veya herhangi bir heterojen sistemde de (emülsiyon, süspansiyon gibi) gerçekleştirilen bir polimerizasyon sistemidir. Benzen, toluen, anisol, difenil eter, etil asetat, aseton, dimetil formamit (DMF), etilen karbonat, alkol, su, karbondioksit, vb. gibi çok sayıdaki değişik çözücüler, farklı monomerler için kullanılmaktadır. Polimerizasyon esnasında oluşan polimer, kendi monomerinde çözünmediği durumlarda bir çözücünün kullanılması bazen zorunlu olabilmektedir. Bazı faktörler çözücü seçimini etkileyebilir. Çözücüye zincir transferlerinin minimum seviyede olması gerekir. Ayrıca, çözücü ile katalitik sistem arasındaki zincir transferlerinin de göz önünde tutulması gerekir. Katalizörün yapısının farklı çözücülerde değişim gösterme olasılığı ayrıca göz önünde tutulmalıdır. Örnek olarak, etilen karbonatta gerçekleşen ve katalist sistem olarak CuBr/bpy'nin kullanıldığı n-bütil akrilatın ATRP'si katkısız ortama (bulk) göre daha hızlı ilerlediği görülmüştür [57]. Katkısız ortamda yer alan bir dimerik halojen köprülü Cu(I) türlerinden etilen karbonatta yer alan bir monomerik Cu(I) türlerine yapısal değişim, denge farkını açıklamak için önerilmiştir. Polar ortamdaki benzer değişimler sonraki birçok çalışmada da gözlemlenmiştir. Polar ortam katalizörün çözünmemesine neden olabilir. Örnek olarak, CuBr/bpy kullanılarak homojen ATRP, hacimce %10'luk DMF'nin kullanılmasıyla başarılmıştır [58].

1.2.2.6. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı

Hem radikal çoğalma sabiti ve hem de atom transfer denge sabitinin artmasından dolayı, sıcaklığın yükselmesiyle ATRP'de polimerizasyon hızı artmaktadır. Radikal

çoğalması için gerekli olan aktivasyon enerjisinin radikal sonlanması için gerekli olandan daha yüksek olması sonucundan dolayı, daha yüksek kp/kt oranları ve daha iyi bir kontrol (yaşayan özellik), daha yüksek sıcaklıklarda gözlenmiştir. Buna rağmen, zincir transferleri ve diğer yan reaksiyonlar, gerekli sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklara çıkılması halinde daha baskın karakterde olmaktadır. Genel olarak katalizörün çözünürlüğü yüksek sıcaklıklarda artmaktadır. Buna rağmen, katalizörün bozunması da aynı zamanda artan sıcaklıklarla artış gösterebilmektedir [59].

1.2.2.7. Katkı Maddeleri

Katkı maddeleri bazen başarılı bir ATRP için esas olmaktadır. Örnek olarak, alüminyum veya diğer metal alkoksitler gibi bir Lewis asidi, $\text{RuCl}_2/\text{PPh}_3$ veya diğer sistemler tarafından katalizlenmiş MMA'nın polimerizasyonunda, kontrol için önemli ölçüde gereklidir [60]. Hiç gerçekleşmeyen ya da çok yavaş ilerleyen bir polimerizasyon, Lewis asit aktivatörünün yokluğunda gözlemlenmiştir. Alüminyum bileşiği yüksek oksidasyon basamaklarında, katalizörü aktive veya stabilize edebilir [61]. Su gibi çok polar çözücülerin varlığında bile polimerizasyonun ilerlediği bildirilmiştir [62]. Ayrıca, fosfinler gibi güçlü nükleofillerin varlığı bazı zamanlar prosesi durdurabilmektedir [63].

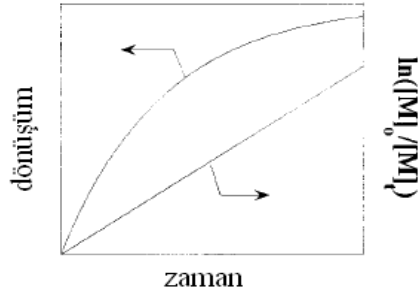
1.2.3. ATRP'nin Doğası

1.2.3.1. Kinetik

ATRP'nin kinetiği bir örnek teşkil etmesi açısından Cu esaslı ATRP kullanılarak tartışılmıştır. Diğer geçiş metal katalizli ATRP üzerine yapılan mekanistik incelemelerin de benzer sonuçlar vereceği tahmin edilmektedir. Şekil 1.7'ye göre sonlanmanın katkısı persistent radikal katkısından dolayı önemsiz olmaktadır [64]. PRE etkisi olarak kısaltılan ve özellikle zincir uzunluğuna bağlı olmasından ötürü önem kazanan bu olgu, hızlı bir dengenin kurulmasında zorunlu hale gelmektedir. ATRP için denge yasası aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$R_p = k_p[M][P^*] = k_p K_{eq}[M][I]_0 \times [Cu^I]/[X - Cu^{II}] \quad (2)$$

Şekil 1.9, zamana bağlı olarak dönüşümün ve logaritmasının değişimini göstermektedir. Böyle bir davranış polimerizasyon esnasında aktif türlerin sabit bir konsantrasyonda kaldığını ve I. dereceden bir kinetiğe uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 1.9. Zamana bağlı olarak dönüşümün ve logaritmanın değişimi

Buna rağmen, sonlanmalar sürekli meydana geldiğinden, Cu(II) türlerinin konsantrasyonlarında bir artış meydana gelmekte ve buna bağlı olarak lineerlikten sapma gözlenebilmektedir. Sonlanmadan bağımsız bir ideal zincir uzunluğu durumu için, PRE kinetiği, monomer dönüşümünün zamana karşı grafiğe geçirilmesi halinde lineerlik sağlanabilmektedir. Bu durum Cu(II) türlerinin başlangıçtaki durumuna, zincir uzunluğunun sonlanma oranının kat sayısına bağlılığına ve bakır türlerinin çözünürlüğünün sınırlı düzeyde olmasından dolayı reaksiyon ortamının heterojenliğine bağlı olmaktadır.

ATRP'nin stiren [65], metil akrilat [66] ve metil metakrilat [67] için homojen şartlarda yapılan kinetik çalışmalarından elde edilen sonuçlardan, polimerizasyon derecesi monomere, başlatıcıya ve Cu(I) kompleks konsantrasyonlarına bağlı olarak, birinci dereceden çıkmaktadır. Bu gözlemler, eşitlik 2'deki ifadelerden de açıkça görülmektedir. Hem stirenin hem de metil akrilatın polimerizasyonunda, kinetik açıdan bakıldığında, ligandın bakıra optimum oranı 2:1 olarak tespit edilmiştir. Bu oranın altına düşüldüğünde, polimerizasyon genellikle daha yavaş ilerlemekte ve şayet

bu oranın üstüne çıkıldığında ise polimerizasyon hızı sabit kalmaktadır. Şunu da belirtmek gerekir ki, optimum kinetik oranı, monomere, liganda, sıcaklığa, konsantrasyona ve diğer birçok faktöre bağlı olarak değişim gösterebilir [59,67]. Deaktivatör için ($X-Cu^{II}$) kesin bir kinetiksel yasa koymak, persistent radikal etkisinden (PRE) dolayı çok daha karmaşık hale gelmektedir [63,64]. Atom transfer basamağında, bir reaktif organik radikal, sabit $Cu(II)$ türleri boyunca büyümektedir. Polimerizasyondaki deaktivatörün $Cu(II)$ başlangıç konsantrasyonu, deaktivasyonun ($k_{deact}[Cu(II)]$) hızlı basamağını sağlamayacak kadar yetersiz kalması durumunda, organik radikallerin çift eşleşmeleri (bir yerine birkaç radikalın bağlanması durumu), $Cu(II)$ konsantrasyonundaki yükselmeye bağlı olarak meydana gelecektir. Bu proses, 1H -NMR, UV-VIS, EPR ve GC-MS teknikleri ile deneysel olarak tespit edilmiştir [67,71]. Yeteri miktardaki deaktivatör $Cu(II)$ oluştuğunda, radikal sonlanma meydana gelir ve radikal konsantrasyonu az miktarda kalır. Böyle şartlar altında, radikal büyümesi esnasındaki hız basamağı ($kt[R']^2$), deaktivasyon prosesindeki radikallerin $Cu(II)$ kompleksi ile olan hız basamağından ($k_{deact}[R'][Cu(II)]$) daha küçük kalacaktır ve bir kontrollü/yaşayan polimerizasyon prosesi ilerlemeye devam edecektir. Büyüyen polimer zincir radikallerinin toplam konsantrasyonunun yaklaşık olarak %5'i gibi küçük bir oranı, polimerizasyonun erken safhalarında sonlanacaktır. Fakat zincirlerin %90'ından daha fazlası gibi büyük bir oranı da başarılı olarak büyümeye devam edecektir. Şayet deaktivatörün %10 gibi çok az bir oranı, polimerizasyona ilave edilecek olursa, sonlanmış zincirlerin dağılımı oldukça önemli miktarda azalma sergileyecektir [68]. Polimerizasyonda $Cu(II)$ 'nin etkisi, onun zayıf çözünürlüğü, kendiliğinden polimerleşebilen stiren ve diğer monomerler gibi monomerlerle reaksiyonuyla yavaş indirgenme sağlaması gibi özellikler sayesinde oldukça karmaşık hale gelebilmektedir[69].

1.2.3.2. Molekül Ağırlığı

Tipik bir yaşayan polimerizasyona benzer olarak, iyi kontrollü bir ATRP tarafından elde edilmiş bir polimerin ortalama molekül ağırlığı, harcanan monomerin ve başlatıcının oranlanmasından teorik olarak önceden tahmin edilebilir. $DP_n = \Delta[M]/[I]_0$,

burada DP, polimerizasyon derecesidir. Böyle bir sistemde molekül ağırlık dağılımı $1,0 < M_w/M_n < 1,5$ aralığında bir dağılım göstermektedir. İlave olarak, başlatıcı ve aktif uç grupların yapısının ve kimyasının kesin kontrolü sayesinde, uç grup fonksiyonlu polimerlerin ve blok kopolimerlerin sentezi sağlanabilmektedir. Molekül ağırlığı 1000'den 150.000'e olan iyi tanımlı polimerler sentezlenmiştir. Buna rağmen, sonlanma ve diğer yan reaksiyonlar da ATRP'de aynı zamanda mevcuttur ve şayet, çok yüksek molekül ağırlıklı polimerler hedeflendiği takdirde, daha baskın rol oynayabilmektedir. Örnek olarak, stirenin bakır esaslı ATRP'sinde büyüyen radikal ile makro moleküler alkil halojenür ile Cu(II) türlerinin etkileşmesinden düşük oranda bazı sonlanmalar olabilir. Bu etki, PS'nin düşük molekül ağırlıklı durumu için söz konusudur fakat, yüksek molekül ağırlıklarına çıkılması halinde bir sınırlama söz konusu olacaktır [70]. Akrilatlar için sonlanma denge sabitleri nispeten büyük olduğundan, başlangıçta, her bir aktivasyon basamağı esnasında birkaç monomer birimi katıldığından, polimerizasyonun ilk safhalarında daha yüksek polidispersiteler gözlenebilir. Buna rağmen, reaksiyonun ilerlemesiyle, sürekli değişen reaksiyonlar sayesinde, zincirler daha sabit olup tek tip bir dağılım sergilemektedirler.

1.2.3.3. Moleküler Ağırlık Dağılımı

Molekül ağırlık dağılımı veya polidispersite (M_w/M_n), polimer zincir uzunluğunun dağılımını gösteren bir belirteçtir. İyi kontrollü bir polimerizasyonda, M_w/M_n 1,10'dan daha küçüktür.

1.3. Polimerler ve Dielektrik Özellikler

Endüstride ve çağdaş insanın yaşamında önemli yer tutan polimerik maddeler çok değişik yapılar ve özellikler gösterirler. Bazı polimerlerin yararlılığı bu maddelerin elektriksel özelliklerine dayanır. Bu tür polimerler, elektriksel yalıtkan, dielektrik kapasitörü ya da mikrodalga aygıtlarının parçalarında kullanılırlar. Polimerik maddeler ısı yalıtkanı olarak da kullanılırlar. Bu durumda termal özellikler önem kazanır. Bazı polimerlerin üstün optik özellikleri vardır. Bu polimerlerden uçak camları, güvenlik camlarının iç katmanları yapılır. Polimerlerin elektrik endüstrisinde kullanımları,

moleküler hareketlilik ve relaksasyon süreleri ile ilgili dielektrik özelliklerin incelenmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır [71].

Materyale, dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse “dielektrik” olarak sınıflandırılır. Dielektrik sabiti (Permitivite ya da elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Materyalin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır. Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir.

1.3.1. Dielektrik Relaksasyon (Durulma) ve Dielektrik Kayıplar

Her polarizasyon etkisi, rezonans frekansı veya relaksasyon frekansı karakteristiğine sahiptir. Rezonans etkisi, genelde elektronik veya atomik polarizasyonda görülmektedir. Dielektrik relaksasyon, moleküllerin iç yapılarına ve dielektriğin moleküllerinin yapısına veya moleküler düzenine bağlı olarak yönelme polarizasyonu ile ilişkilidir. Relaksasyon zamanı, dielektrikte bulunan moleküllerin hareketinin ölçüsüdür. Relaksasyon zamanı, elektrik alanın bir periyot içinde değişim yapması sonucunda, o periyot içinde dipolün yönelme yapması için geçen süre olarak da tanımlanabilir. Relaksasyon frekansı, malzemenin rezonans frekansına karşılık gelir. Elektrik alanın frekansı, relaksasyon frekansından küçük olduğu zaman kutuplanma kolaylıkla oluşur ve elektrik alanı izler. Bu durumda dielektrik kayıplar, ihmal edilecek kadar azdır. Frekans artarak relaksasyon bölgesine ulaşınca, kutuplanma alana uymakta zorlanır ve faz farkı artar. Bu durumda kayıplarda maksimum olur. Frekans artmaya devam ederse, kutuplanma oluşmaz ve dielektrik sabiti hızla azalır. Kutuplanma oluşmadığı anda ise, dielektrik kayıp olmayacaktır [72].

Dielektrik kayıplar, polarizasyon türlerine bağlıdır. Yüzey yük polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^4 Hz civarında, dipol polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^8 Hz civarında, atomik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^{12} Hz civarında ve elektronik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^{16} Hz civarında meydana gelir. Dielektrik kayıplar, sıcaklık yükselmesi ile artar. Alternatif bir voltaj uygulandığında, önemli miktarda ısınma olur. Açığa çıkan ısı, frekans ile artar. Bunun nedeni, uygulanan elektrik alanın değişen yönüne göre yönelecek olan dipollerin ve moleküllerin birbirine sürtünmeleridir. Bu sürtünme nedeni ile ısı açığa çıkar. Komşu moleküllerde olan sürtünmeler nedeni ile molekülün, elektrik alanın değişimini izlemesi gecikmeli olur. Atomik ve elektronik görüldüğü malzemelerde sıcaklığın dielektrik sabitine etkisi, düşük sıcaklıklarda küçüktür. Yüksek sıcaklıklarda ise iyon hareketinin fazla olmasından dolayı yüksektir. Atomik kutuplanmanın görüldüğü malzemelerde sıcaklık ve frekansın etkisi çok önemlidir. Dielektrik sabiti, belli bir sıcaklıkta keskin olarak artar ve düşük frekanslarda artan sıcaklıkla daha hızlı artar. Böylelikle, Dielektrik kayıpların ($\tan \delta$) piklerinin pozisyonu yüksek sıcaklıklara doğru kayacaktır ki, bu durumda dielektrik sabiti (ϵ)’de artan frekansla azalacaktır [71].

1.4. Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Kinetik veriler temelinde polimerlerin aktivasyon enerjilerini belirlemek için Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, Friedman, Coats-Redfern yöntemleri gibi pek çok yöntem geliştirilmiştir. Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O) integral yöntemi aktivasyon enerjisi belirlemek için yaygın kullanılan bir yöntemdir.

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

Bu yöntemde dönüşüm değerleri kullanılarak aktivasyon enerjisi belirlenir. Farklı dönüşüm değerleri için $1/T$ ’e karşı $\log \beta$ ’nin grafiğe geçirilmesi sonucu aktivasyon enerjisi hesaplanır.

2. MATERYAL VE METOT

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 spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One 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 Permeation Chromatography (GPC) cihazı
- ❖ Gaz kütle kromatografisi analizi için MD800 marka GC-MS cihazı
- ❖ Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model 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
- ❖ Fotodimerleşme için Isolde marka Cleo performans 40W-R UV lambası

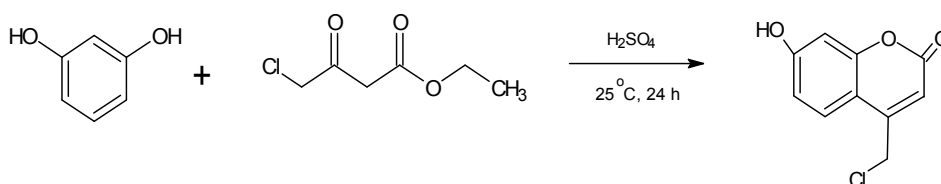
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- ❖ Kurutucular: Susuz magnezyum sülfat (MgSO_4), kalsiyum klorür (CaCl_2), difosforpentaoksit (P_2O_5)
- ❖ Durdurucu: Hidrokinon
- ❖ Başlatıcı: Radikalik polimerizasyon için AIBN (kloroformda çözülüp metil alkolde kristallendirildi)
- ❖ Monomerler: n-Bütilmetakrilat, izo-bütilmetakrilat, etilmetakrilat, metilmetakrilat, ve stiren (bütün monomerler Merck olup %5'lik NaOH çözeltisi ile yıkanıp vakum altında damıtılarak kullanıldı)

- ❖ 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, metil alkol, n- hekzan
- ❖ Katalist sistem: CuBr ve 2,2' - bipiridin
- ❖ İnert gaz: Argon gazı

2.3. 4-Klormetil-2-Oxo-7-Hidroksi-2H-kromen-2-one (KMHK)' in Sentezi

Üç ağızlı 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna rezorsinol (0.06 mol), etil-4-kloroasetoasetat (0.06 mol) ve (20 ml) H₂SO₄ konulup, oda sıcaklığında geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra oluşan madde suda çöktürülüp 2:1 oranında aseton-alkol karışımında kristallendirildi [73].

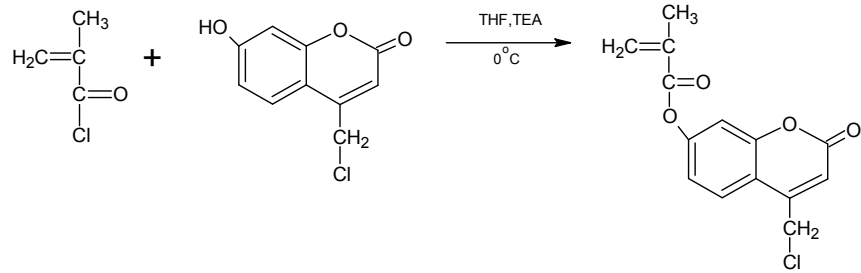


Şekil 2.1. KMHK' in sentez reaksiyonu

2.4. 4-Klormetil- 2-Oxo -2H-kromen-7-il Metakrilat (KMKMA)' ın Sentezi (1)

Üç ağızlı 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna metakriloil klorür (0.03 mol), trietilamin (TEA) (0.03 mol) konulup, buz banyosu içinde, 0-5°C sıcaklık aralığı sağlanıncaya kadar manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. Sonra 4-klormetil-7-hidroksi kumarin (0.03 mol) tetrahidrofuran çözücüsünde (THF) (100 ml) çözünerek bir damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon balonundaki çözelti üzerine damlatılarak 30 dk içinde damlatma işlemi tamamlandı. Daha sonra oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan trietil amonyum klorür tuzu süzülerek ortamdan ayrıldı ve

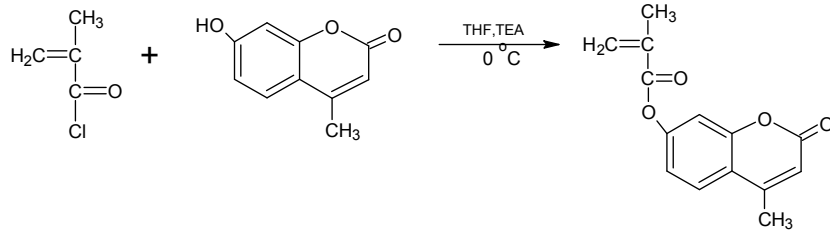
THF çözücüsü vakum altında çözelti ortamından uzaklaştırıldı. Monomer diklormetan çözücüsüne alınarak seyreltik NaOH çözeltisi ile dört kez ekstrakte edildi. Organik faz, kapalı bir kap içinde MgSO₄ varlığında soğuk ortamda 24 saat bekletildi. Daha sonra süzme ile MgSO₄.7H₂O uzaklaştırıldı, ardından süzüntüdeki çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen monomer aseton alkol (4:1 oranında) karışımında kristallendirildi. Ürünün yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve DSC teknikleri ile karakterize edildi.



Şekil 2.2. KMKMA'ın sentez reaksiyonu

2.5. 4-Metil- 2-Oxo-2H-kromen-7-il Metakrilat (MKMA)' ın Sentezi (2)

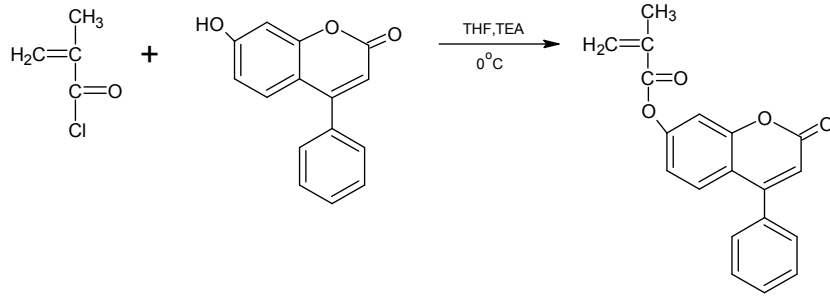
MKMA'ın sentezi metakriloil klorür ile 4-metil-7-hidroksi kumarinin reaksiyonu ile gerçekleştirildi. Sentez için 2.4'de verilen işlemin aynısı uygulandı. Ürünün yapısı FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve DSC teknikleri ile karakterize edildi.



Şekil 2.3. MKMA' ın sentez reaksiyonu

2.6. 4-Fenil-2-Oxo- 2H-kromen-7-il Metakrilat (FKMA)' ın Sentezi (3)

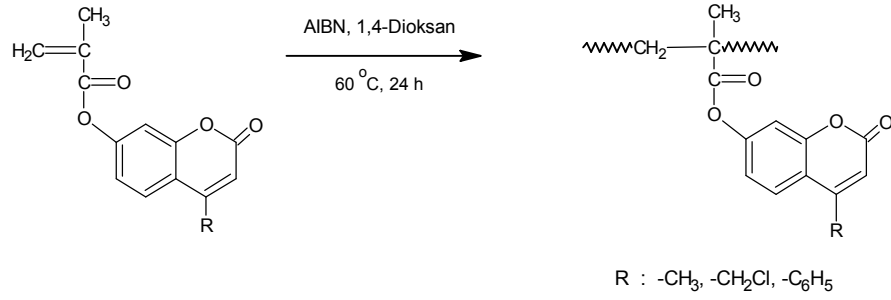
FKMA'ın sentezi metakriloil klorür ile 4-fenil, 7-hidroksi kumarinin reaksiyonu ile gerçekleştirildi. Sentez için 2.4'de verilen işlemin aynısı uygulandı. Ürünün yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve DSC teknikleri ile karakterize edildi.



Şekil 2.4. FKMA'ın sentez reaksiyonu

2.7. 1, 2 ve 3'ün Polimerizasyonu [Poli(KMKMA), Poli(MKMA), Poli(FKMA)'ın Hazırlanması]

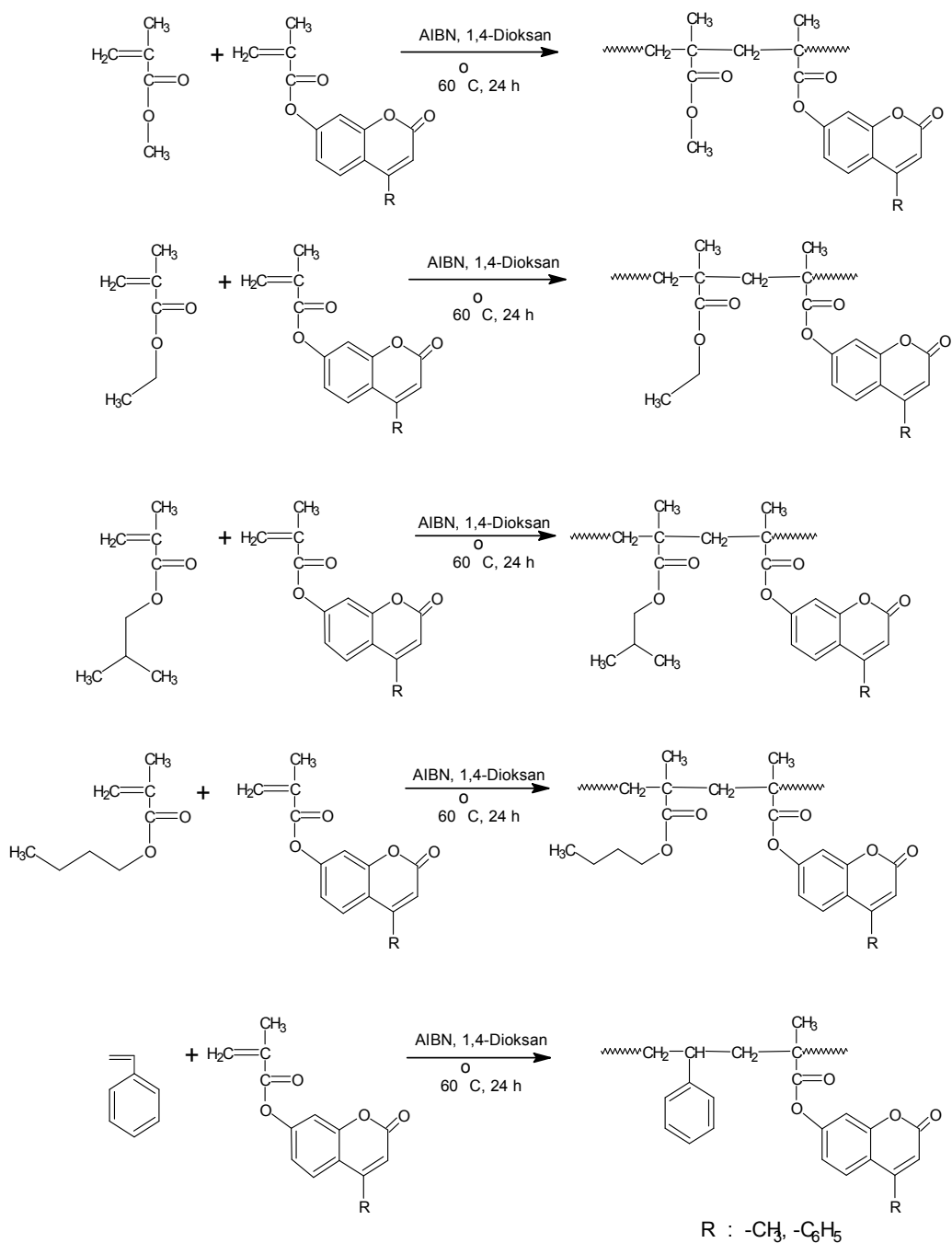
Kauçuk kapaklı üç polimerizasyon tüpüne, 4-klormetil-2-oxo-2H-kromen-7-il metakrilat, 4-metil-2-oxo-2H-kromen-7-il metakrilat, 4-fenil-2-oxo-2H-kromen-7-il metakrilat, monomerlerinin (2.86 mmol) 1,4 dioksan'daki (2 ml) çözeltisi hazırlandı. Ardından başlatıcı olarak AIBN (0.028 mmol) konuldu. Hazırlanan karışımlar, 60°C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 24 saat bekletildi. Elde edilen polimer çözeltisi etil alkolde çöktürüldü. Saflaştırma işlemi için aynı çözücü ve çöktürücü sistemi kullanılarak çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında sonra vakum altında 40 °C 'de 24 saat kurutuldu. Ürünlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Hopolimerlerin oluşum reaksiyonu Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. P(KMKMA), P(MKMA) ve P(FKMA)'nın sentez reaksiyonu

2.8. 2 ve 3' ün Kopolimerizasyonu

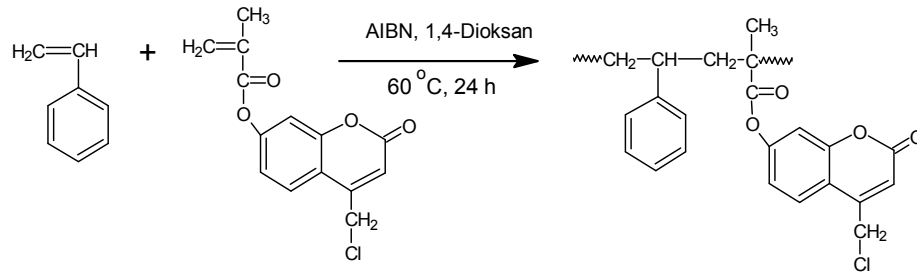
Kauçuk kapaklı on polimerizasyon tüpüne, 4-metil-2-oxo-2H-kromen-7-il metakrilat monomerinin (2.86 mmol) ve 4-fenil-2-oxo-2H-kromen-7-il metakrilat monomerinin 1,4 dioksan'daki (2 ml) çözeltisi hazırlandı. Karışımlara aynı miktarlarda (14 mmol) metil metakrilat, etil metakrilat, izobütil metakrilat, n-bütil metakrilat ve stiren monomerleri eklendi, başlatıcı olarak AIBN (0.16 mmol) konuldu. Hazırlanan karışımlar, 60 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 24 saat bekletildi. Elde edilen polimer çözeltisi etil alkolde çöktürüldü. Saflaştırma işlemi için aynı çözücü ve çöktürücü sistemi kullanılarak çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında sonra vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutuldu. Ürünlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Kopolimerin oluşum reaksiyonu sırasıyla Şekil 2.6' da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. P(MKMA-ko-St%74), P(MKMA-ko-EMA%79), P(MKMA-ko-MMA%87), P(MKMA-ko-nBMA%80), P(MKMA-ko-IBMA%71), P(FKMA-ko-St%90), P(FKMA-ko-EMA%86), P(FKMA-ko-MMA%89), P(FKMA-ko-nBMA%84), P(FKMA-ko-IBMA%88)

2.9. Poli[4-klormetil-2-Oxo-2H-kromen-7-il metakrilat-ko-Stiren], P[KMKMA(% 5-15)-ko-St] Kopolimerinin Sentezi

Kauçuk kapaklı iki polimerizasyon tüpüne, 4-klormetil-2-oxo-2H-kromen-7-il metakrilat monomerinin (2.01 mmol) 1,4 dioksan'daki (1 ml) çözeltisi hazırlandı. Karışıma stiren sırasıyla (19.16 ve 18.09 mmol) eklendi, ardından başlatıcı olarak AIBN (0.2 mmol) konuldu. Hazırlanan karışımlar, 60°C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 24 saat bekletildi. Elde edilen polimer çözeltileri etil alkolde çöktürüldü. Saflaştırma işlemi için aynı çözücü ve çöktürücü sistemi kullanılarak çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Çöktürülen polimerler önce oda sıcaklığında sonra vakum altında 45°C'de 24 saat kurutuldu. Kopolimerlerin oluşum reaksiyonu Şekil 2.7' de gösterilmiştir.



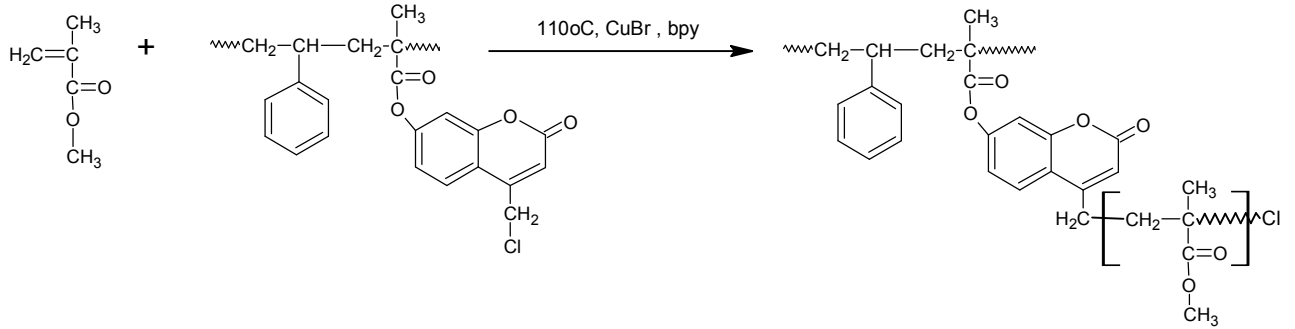
Şekil 2.7. %5 ve 15' lik Makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu

2.10. Atom transfer radikal (ATRP) polimerizasyon metoduyla poli[(4-klormetil-2-Oxo -2H-kromen-7-il metakrilat-ko-stiren)-g-metilmetakrilat], P[(KMKMA-ko-St)-g-MMA]'ın Sentezi

Bütün graft kopolimerler aşağıdaki genel prosedüre göre gerçekleştirildi. Kopolimerizasyonlarda makrobaşlatıcı: CuCl: bpy:monomer oranları (molca) sırasıyla 1:1:2:100 olarak alındı. İlk olarak ¹H-NMR ile bileşimi belirlenen %5 makrobaşlatıcı ile graft kopolimer hazırlamak amacıyla ağzı kauçuk kapaklı iki polimerizasyon tüpünün herbirine, CuBr (0.035 mmol) ile 2,2'-bipiridin (0.07 mmol) konularak argon gazı altında bir süre karıştırılarak kompleks katalizör elde edildi. Üzerlerine dioksanda (1 ml) çözünmüş makrobaşlatıcıdan 0.2 gr (0.035 mmol -CH₂Cl birimi içeren) eklenerek 10 dk argon gazından geçirildi. Oluşturulan kompleks üzerine metilmetakrilat

monomeri (3.59 mmol) ilave edildi. Yaklaşık 10 dakika argon gazı geçirilen karışımların ağzı sıkıca kapatılarak 110°C'ye ayarlı yağ banyosunda birinci tüp 30, ikinci tüp 60 saat bekletildi.

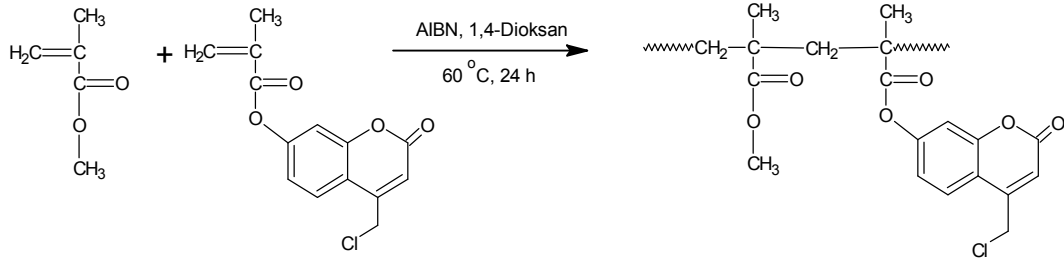
Aynı işlem % 15 luk makrobaşılatıcı için de tekrarlandı. Bu çalışmada, polimerizasyon tüpleri 110 °C'ye ayarlı yağ banyosunda; 30, 60 ve 90 saat kadar bekletildi. Elde edilen polimer çözeltileri, 3-4 damla seyreltik HCl çözeltisi içeren etil alkolde çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla çöktürme işlemi tekrarlandı. Graft kopolimerler vakum altında 45 °C' de 24 saat kurutuldu. Kopolimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve DSC teknikleriyle karakterize edildi. Metil metakrilat'ın graft kopolimer oluşum reaksiyonu Şekil 2.8' de gösterildi.



Şekil 2.8. Metil metakrilat'ın graft kopolimer oluşum reaksiyonu

2.11. Poli [4-klormetil-2-Oxo-2H-kromen-7-il metakrilat-ko-metilmetakrilat], P(KMKMA%3-ko-MMA) Kopolimerinin Sentezi

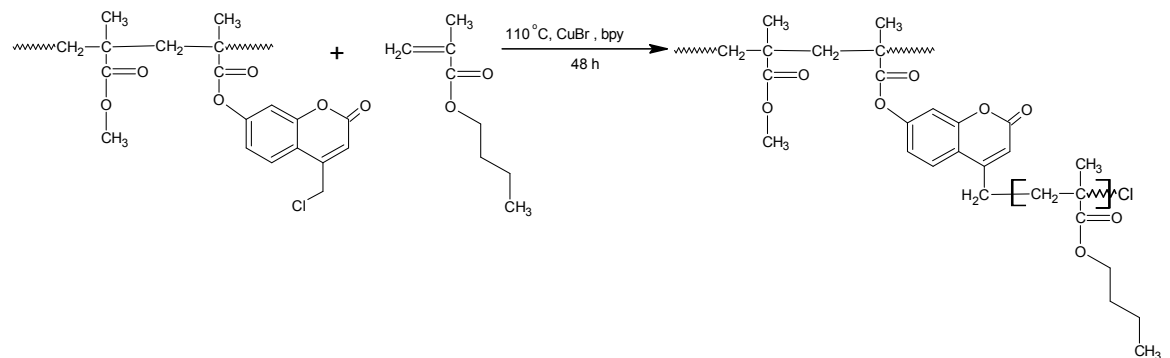
Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, 4-klormetil-2-oxo-2H-kromen-7-il metakrilat monomerinin (2.01 mmol) 1,4 dioksan'daki (2 ml) çözeltisi hazırlandı. Karışıma metilmetakrilat (18.09 mmol) eklendi, ardından başlatıcı olarak AIBN (0.2 mmol) konuldu. Hazırlanan karışım, 60 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 24 saat bekletildi. Elde edilen polimer çözeltisi etil alkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında sonra vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutuldu. Kopolimerin oluşum reaksiyonu Şekil 2.9' da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Makrobaşlatıcının sentez reaksiyonu

2.12. Poli[4-klormetil- 2-Oxo -2H-kromen-7-il metakrilat-ko-metilmetakrilat]-g-[n-butil metakrilat], P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29] Graft kopolimerinin Sentezi

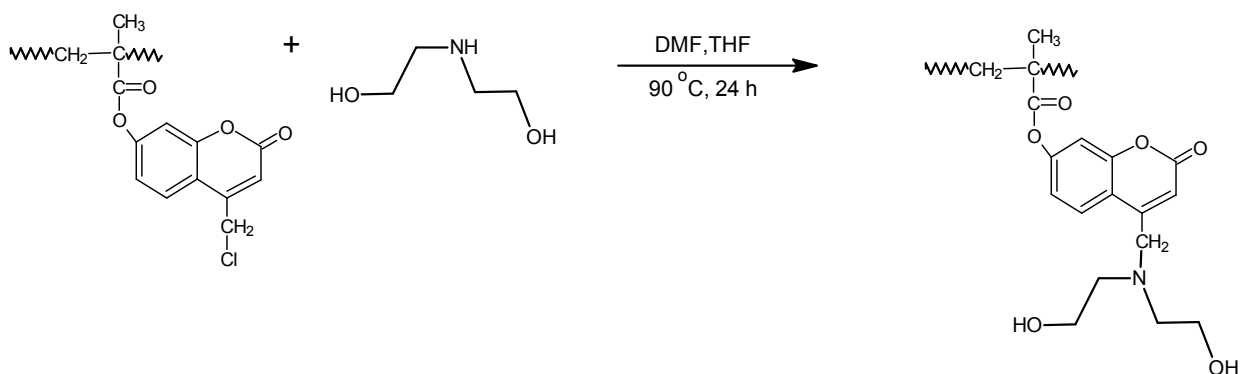
Graft kopolimer aşağıdaki genel proses takip edilerek gerçekleştirildi. Kopolimerizasyonlarda makrobaşlatıcı: CuCl:bpy:monomer oranları (molca) sırasıyla 1:1:2:100 olarak alındı. Bu amaçla ağzı kauçuk kapaklı polimerizasyon tüpüne, CuBr (0.021 mmol) ile 2,2'- bipiridin (0.043 mmol), konularak argon gazı altında bir süre karıştırılarak kompleks katalizör elde edildi. Üzerlerine 1,4 dioksanda (1 ml) çözünmüş Poli(4klormetilKMA-ko-MMA) makrobaşlatıcı 0.2 gr (0.021 mmol –CH₂Cl birimi içeren) eklenerek bir süre argon gazından geçirildi. Daha sonra n- bütıl metakrilat monomeri (2.1 mmol) ilave edildi. Yaklaşık 10 dakika argon gazı geçirilen karışımların ağzı sıkıca kapatılarak 110 °C'ye ayarlı yağ banyosunda 48 saat bekletildi. Elde edilen polimer çözeltileri etil alkolde çöktürüldü. Vakum altında 35 °C'de 24 saat kurutuldu. Graft kopolimerinin oluşum reaksiyonu Şekil 2.10 'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. n-Butıl metakrilat'ın graft kopolimer oluşum reaksiyonu

2.13. Poli [4-{[bis(2-hidroksietil)amino]metil}-2-oxo-2H-kromen-7-il metakrilat], P(DEAMKMA), Sentezi

Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.7 gr poli(4klormetil-2-oxo-2H-kromen-7-il metakrilat), THF (2 ml) ve DMF (4 ml) ile çözüldü. Üzerine NaHCO₃ ve dietanolamin (sırasıyla 0.12, 0.28, 0.42, 0.56, 1.41, 1.97 mmol) ilave edildi. Karışımlar geri soğutucu altında 90°C’de 24 saat karıştırıldı. Elde edilen ürünler alkolde çöktürülerek temizlendi ve vakum altında 40 °C’de 24 saat kurutuldu. Hazırlanan polimer FT-IR, ¹H-NMR, DSC ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin dietanolaminle modifikasyon reaksiyonu Şekil 2.11’de gösterildi.

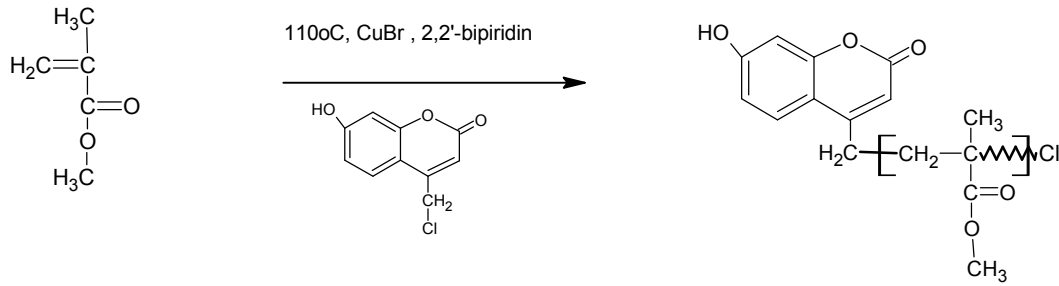


Şekil 2.11. P(DEAMKMA%2,12,16,18,54,60)’ın oluşum reaksiyonu

2.14. Poli[metil-4-(7-hidroksi-2-oxo-2H-kromen-4-il)-2-metilbütanat], P(MHKMB), Sentezi

Polimerizasyonda başlatıcı (%2): CuBr: bipiridin:monomer oranları (molca) sırasıyla 2:2:4:100 olarak alındı. İlk olarak, bir polimerizasyon tüpüne 4-klormetil-2-Oxo-7-hidroksi-2H-kromen-2-one (1.3 mmol) başlatıcısı konulup argon gazından geçirildi. Üzerine katalist sistem olarak CuBr (1.3 mmol) ve 2,2’ bipiridin (2.6 mmol) sırayla konulduktan sonra tekrar argon gazından geçirilip kompleks oluşturuldu. Oluşturulan kompleks üzerine (65 mmol) metilmetakrilat monomeri ilave edilerek karışım argon gazıyla 10 dakika daha etkileştirildi. Tüpün ağzı kapatılıp 110°C sıcaklığa ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyon başlatıldı. Polimerizasyon

sonunda, polimer diklormetan çözücüsünde çözülüp, 3-4 damla seyreltik HCl çözeltisi içeren etil alkol çöktürücüsüne damlatılarak çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla, aynı şekilde iki kez tekrarlanan çöktürme işlemiyle elde edilen polimer, vakum altında 45°C’de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve DSC teknikleriyle karakterize edildi. Polimerin oluşum reaksiyonu Şekil 2.12’de gösterildi.

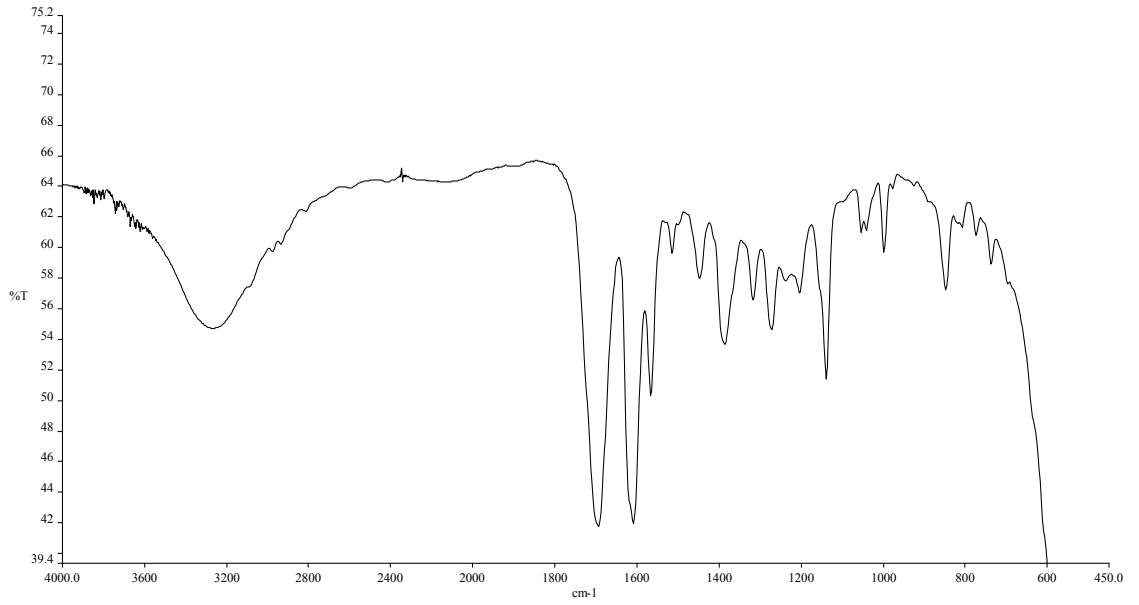


Şekil 2.12. MHKMB’ın sentez reaksiyonu

3. BULGULAR

3.1. 4-Klormetil-2-Oxo-7-Hidroksi-2H-kromen-2-one (KMHK)' ın Karakterizasyonu

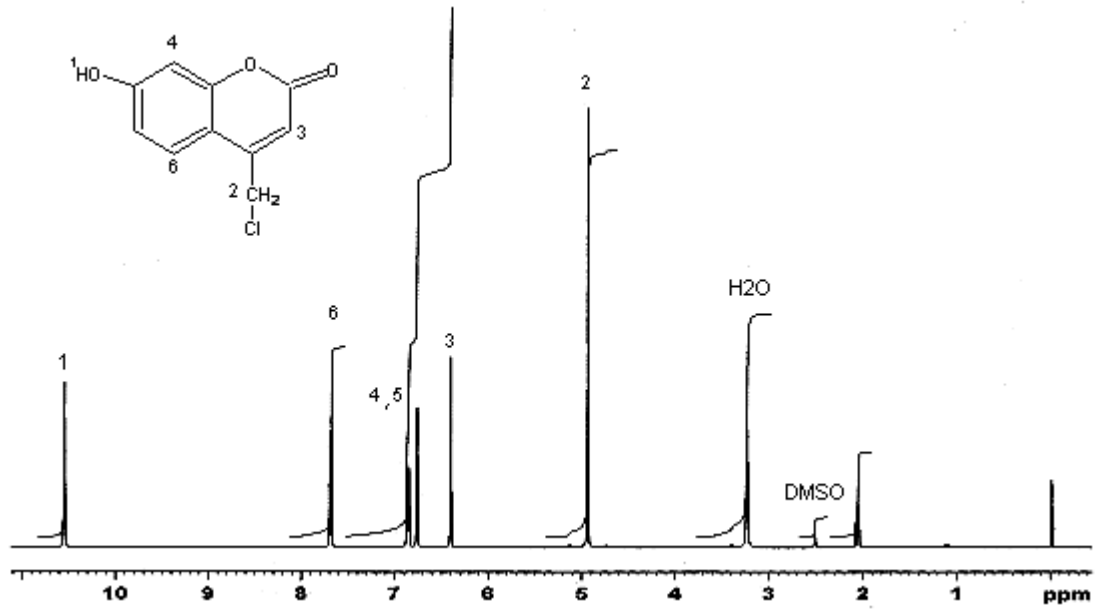
KMHK'ın IR spektrumu Şekil 3.1 ve değerlendirmesi Tablo 3.1'de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.2 ve değerlendirmesi Tablo 3.2'de verildi.



Şekil 3.1. KMHK'ın IR Spektrumu

Tablo 3.1. KMHK'ın IR Spektrumu değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3271	-OH gerilmesi
3087-3010 ve 2956-2851	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1693	-OC=O
1610-1560	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1448-1318	Alifatik C-H eğilmesi
1139	C-O asimetrik gerilme
848	C-Cl gerilmesi



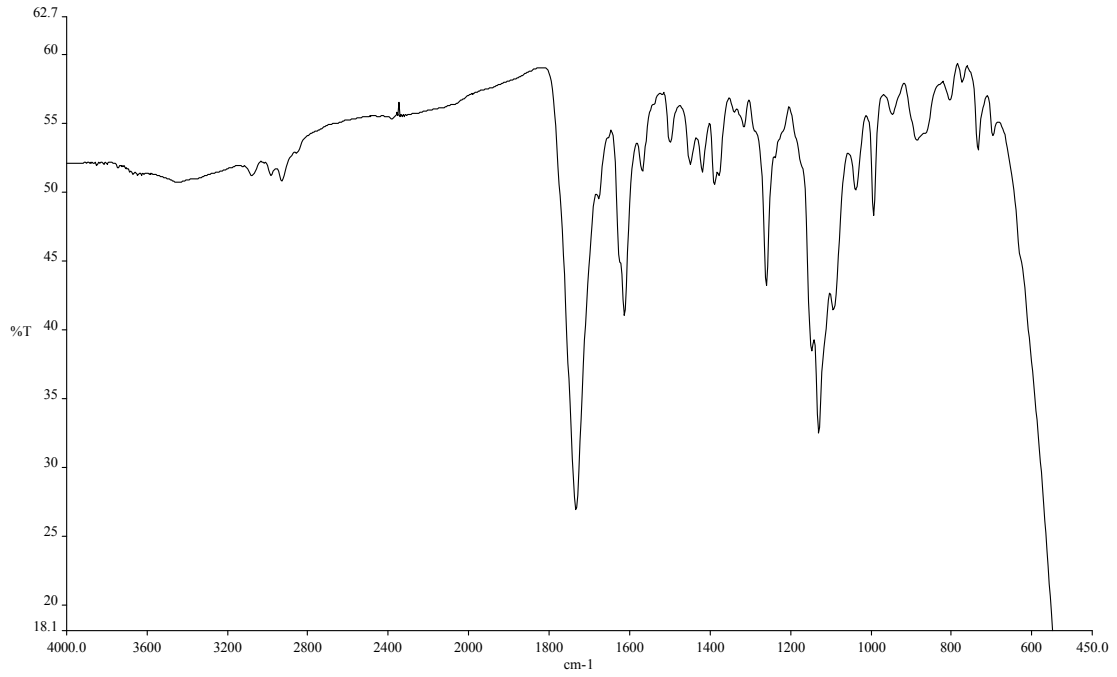
Şekil 3.2. KMHK'ın ^1H -NMR Spektrumu (D6-aseton, D6-DMSO)

Tablo 3.2. KMHK'ın ^1H -NMR Spektrumu değerlendirme

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
KMHK	10,5	- OH
	7,69- 6,40	Aromatik halka protonları
	4,93	-CH ₂ Cl protonları
	3,2	DMSO'daki H ₂ O
	2,6	DMSO(çözücü sinyali)

3.2. 4-Klormetil- 2-Oxo -2H-kromen-7-il Metakrilat (KMKMA), Monomerinin Karakterizasyonu

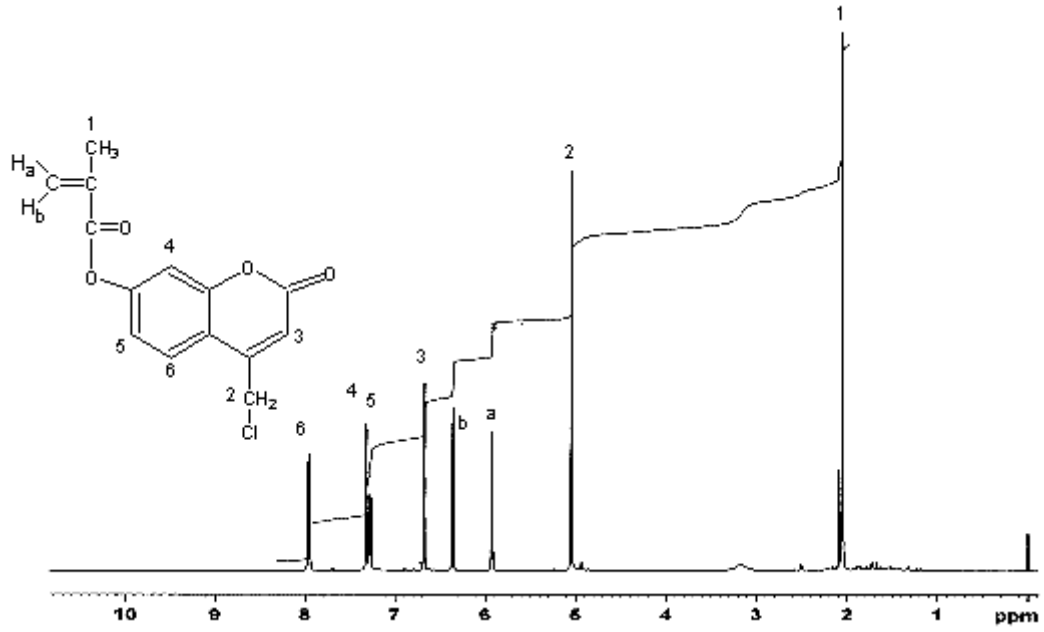
KMKMA monomerinin IR spektrumu Şekil 3.3 ve değerlendirme Tablo 3.3'de; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.4 ve değerlendirme Tablo 3.4'de verildi.



Şekil 3.3. KMKMA Monomerinin IR Spektrumu

Tablo 3.3. KMKMA' nın IR Spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3087–3010 ve 2956–2851	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1734	-OC=O
1613-1560	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1448-1318	Alifatik C-H eğilmesi
1130	C-O asimetrik gerilme
887	C-Cl gerilmesi



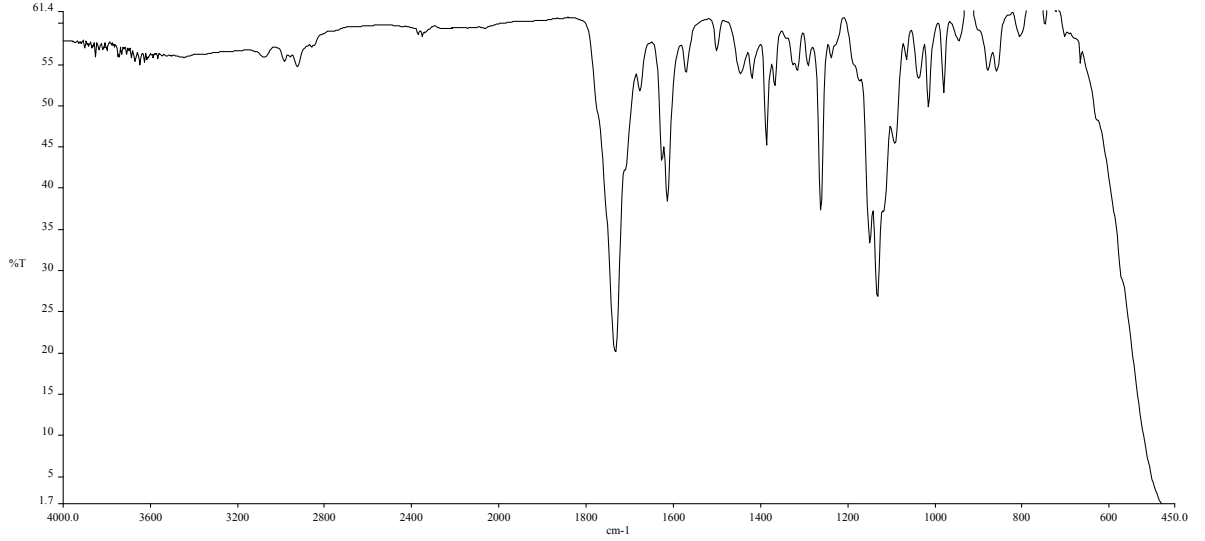
Şekil 3.4. KMKMA'nın ^1H -NMR Spektrumu (D6-aseton, D6-DMSO)

Tablo 3.4. KMKMA'nın ^1H -NMR Spektrumu değerlendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
KMKMA	7.97- 6,67	Aromatik halka protonları
	6,36	$-\text{CH}_2=\text{C}$ protonları ($\text{C}=\text{O}$ 'ye göre cis hidrojen)
	5,92	$-\text{CH}_2=\text{C}$ protonları ($\text{C}=\text{O}$ 'ye göre trans hidrojen)
	5,04	Halkaya bağlı $-\text{CH}_2\text{Cl}$ protonları
	3,3	DMSO'daki H_2O
	2,6	DMSO(çözücü sinyali)
	2,1	CH_3 protonları

3.3. MKMA Monomerinin Karakterizasyonu

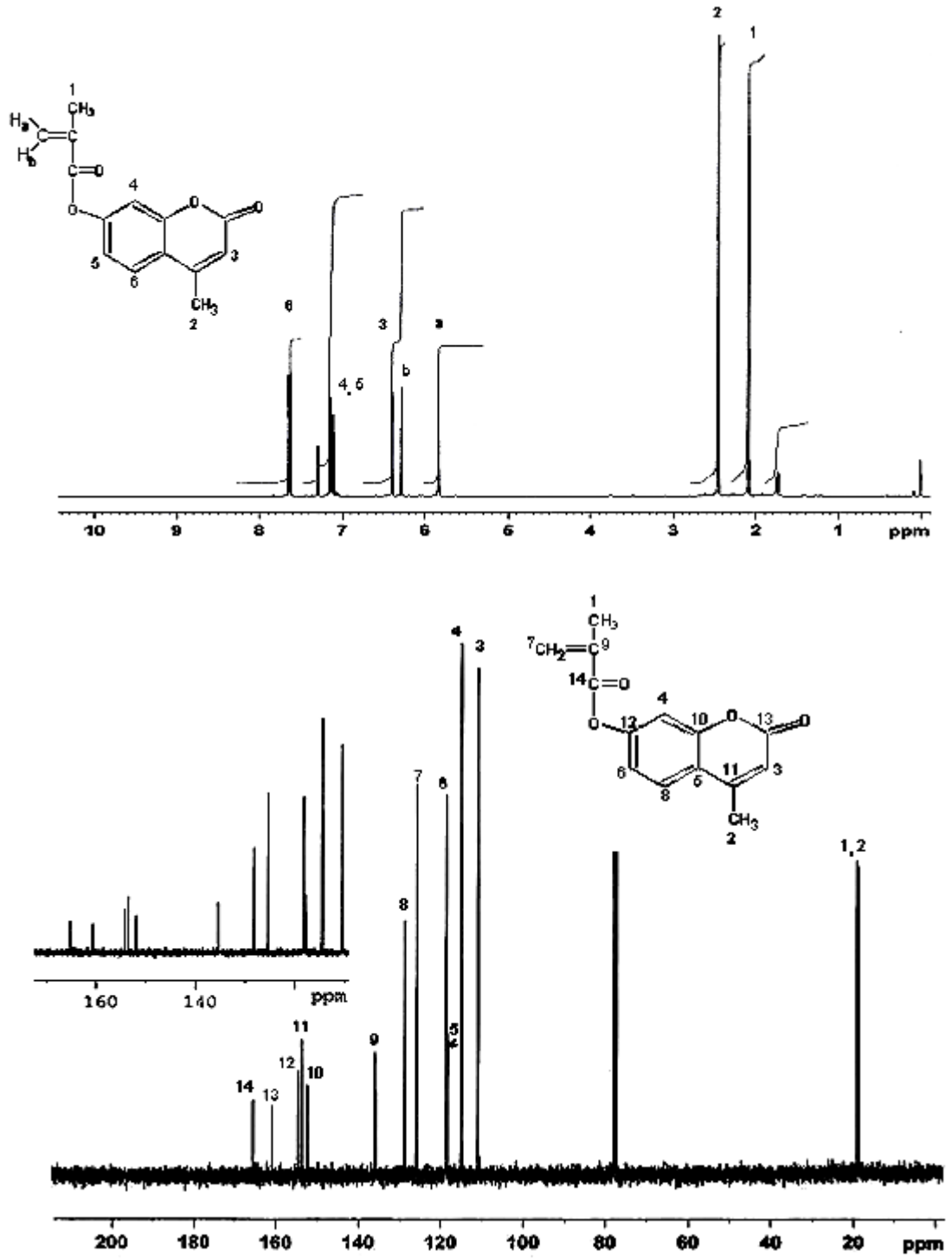
MKMA monomerinin IR spektrumu Şekil 3.5 ve değerlendirmesi Tablo 3.5’de, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.6 ve değerlendirmesi Tablo 3.6’da verildi.



Şekil 3.5. MKMA Monomerinin IR Spektrumu

Tablo 3.5. MKMA’nın IR Spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3087–3010 ve 2956–2851	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1735	-OC=O
1613-1560	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1448-1318	Alifatik C-H eğilmesi
1130	C-O asimetrik gerilme



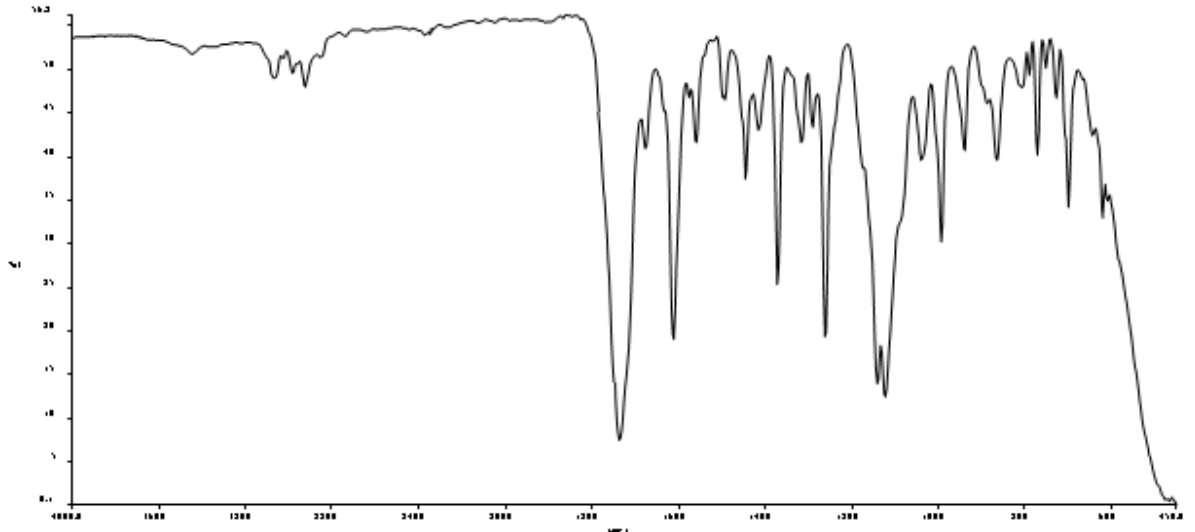
Şekil 3.6. MKMA Monomerinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumu (D-chloroform)

Tablo 3.6. MKMA'nın ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumu değerlendirmesi

Monomer (MKMA)	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
$(^1\text{H-NMR})$	7.64 6,40	Aromatik halka protonları
	6,27	$-\text{CH}_2=\text{C}$ protonları ($\text{C}=\text{O}$ 'ye göre cis hidrojen)
	5,83	$-\text{CH}_2=\text{C}$ protonu ($\text{C}=\text{O}$ 'ye göre trans hidrojen)
	2,45	Aromatik halkaya bağlı $-\text{CH}_3$ protonları
	2,09	Vinil grubuna bağlı $-\text{CH}_3$ protonları
$(^{13}\text{C-NMR})$	165,12-160,47	Sırasıyla ester ($\text{C}=\text{O}$) ve piron ($\text{C}=\text{O}$) karbonili
	154,37-110,48	Aromatik halka karbonları
	77,06	CDCl_3
	18,28	Ana zincirdeki $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ karbonu

3.4. FKMA Monomerinin Karakterizasyonu

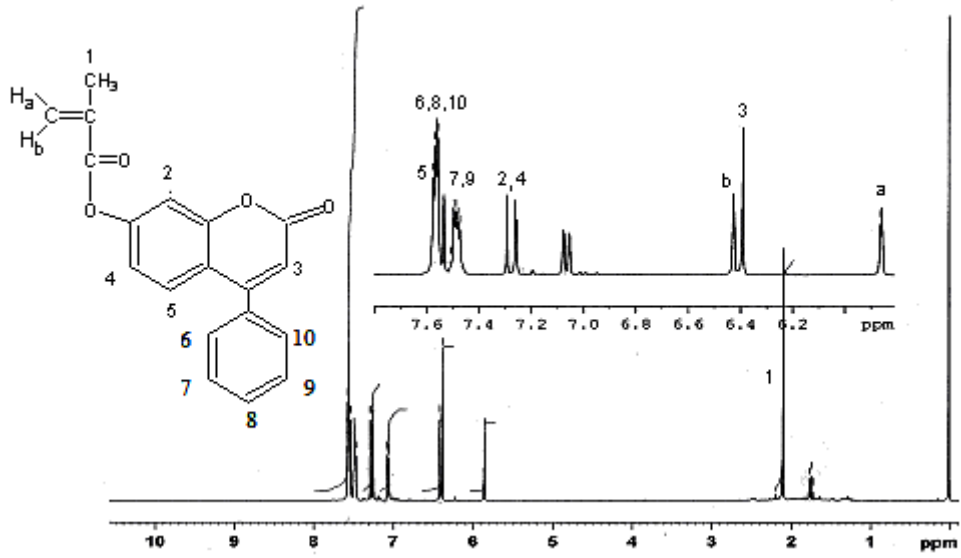
FKMA monomerinin IR spektrumu Şekil 3.7 ve değerlendirmesi Tablo 3.7'de; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.8 ve değerlendirmesi Tablo 3.8'de verildi.



Şekil 3.7. FKMA Monomerinin IR Spektrumu

Tablo 3.7. FKMA'nın IR Spektrumu değeriendirme

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3040–3010 ve 2990–2855	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1737	-OC=O (ester karbonili)
1613-1560	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1493-1416	Alifatik C-H eğilmesi
1123	C-O asimetrik gerilme



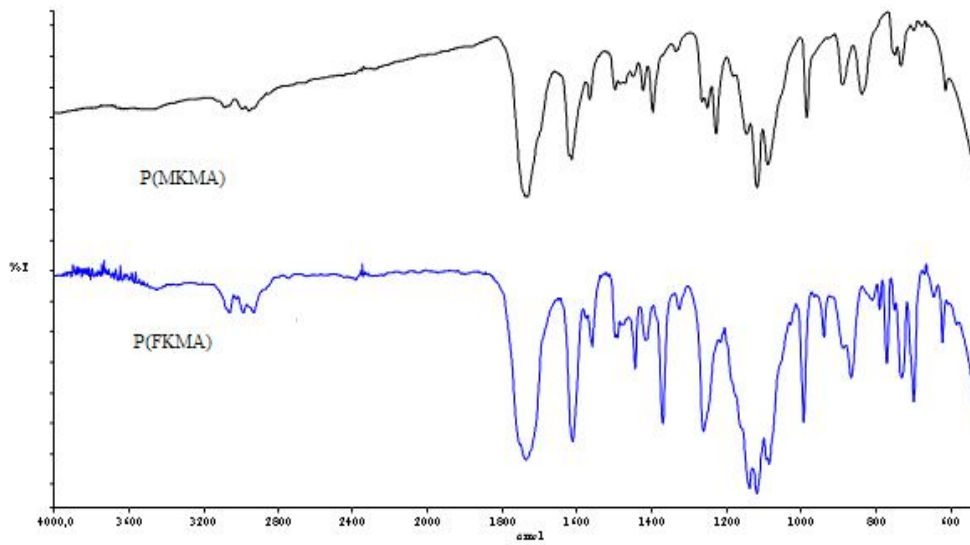
Şekil 3.8. FKMA Monomerinin ¹H-NMR Spektrumu (D-kloroform)

Tablo 3.8. FKMA'nın ¹H-NMR Spektrumu değeriendirme

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
(FKMA)	7.57- 6,39	Aromatik halka protonları
	6,39	-CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre cis hidrojen)
	5,86	-CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre trans hidrojen)
	2,10	Met grubundaki -CH ₃ protonları

3.5. P(MKMA) ve P(FKMA) Homopolimerlerinin Karakterizasyonu

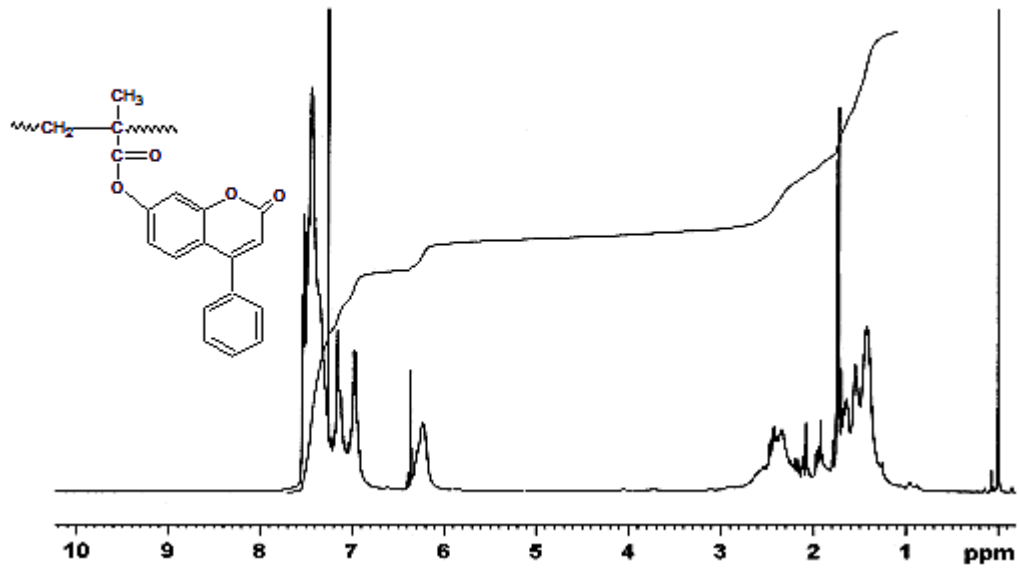
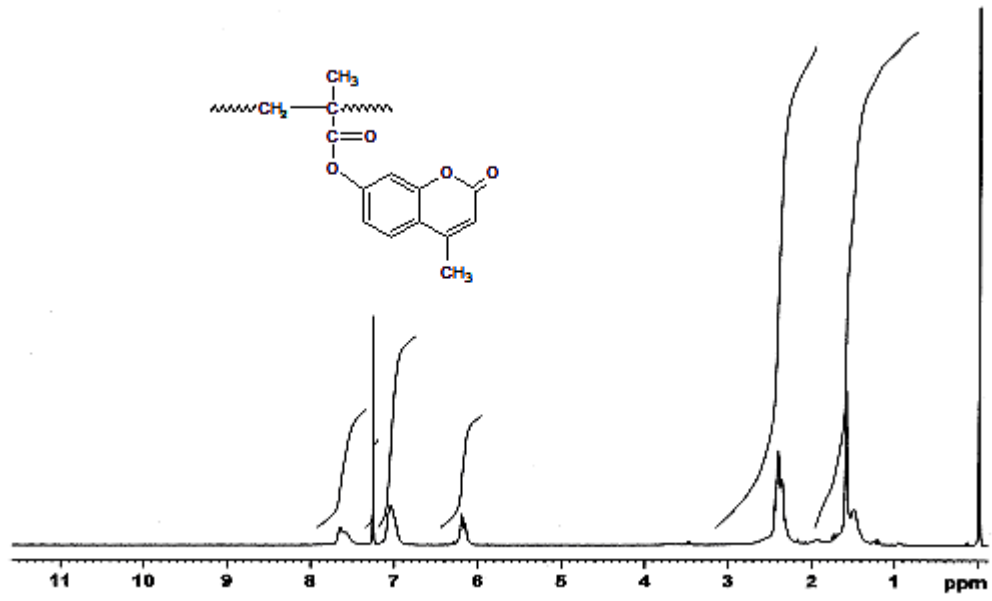
P(MKMA) ve Poli(FKMA) polimerlerinin IR spektrumu Şekil 3.9 ve değerlendirmesi Tablo 3.9’da; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.10 ve değerlendirmesi Tablo 3.10’da verildi.



Şekil 3.9. P(MKMA) ve P(FKMA)’ın IR Spektrumu

Tablo 3.9. P(MKMA) ve P(FKMA)’ın IR Spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3040–3010 ve 2990–2855	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1740	-OC=O (ester karbonili)
1613-1560	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1493-1416	Alifatik C-H eğilmesi
1123	C-O asimetrik gerilme



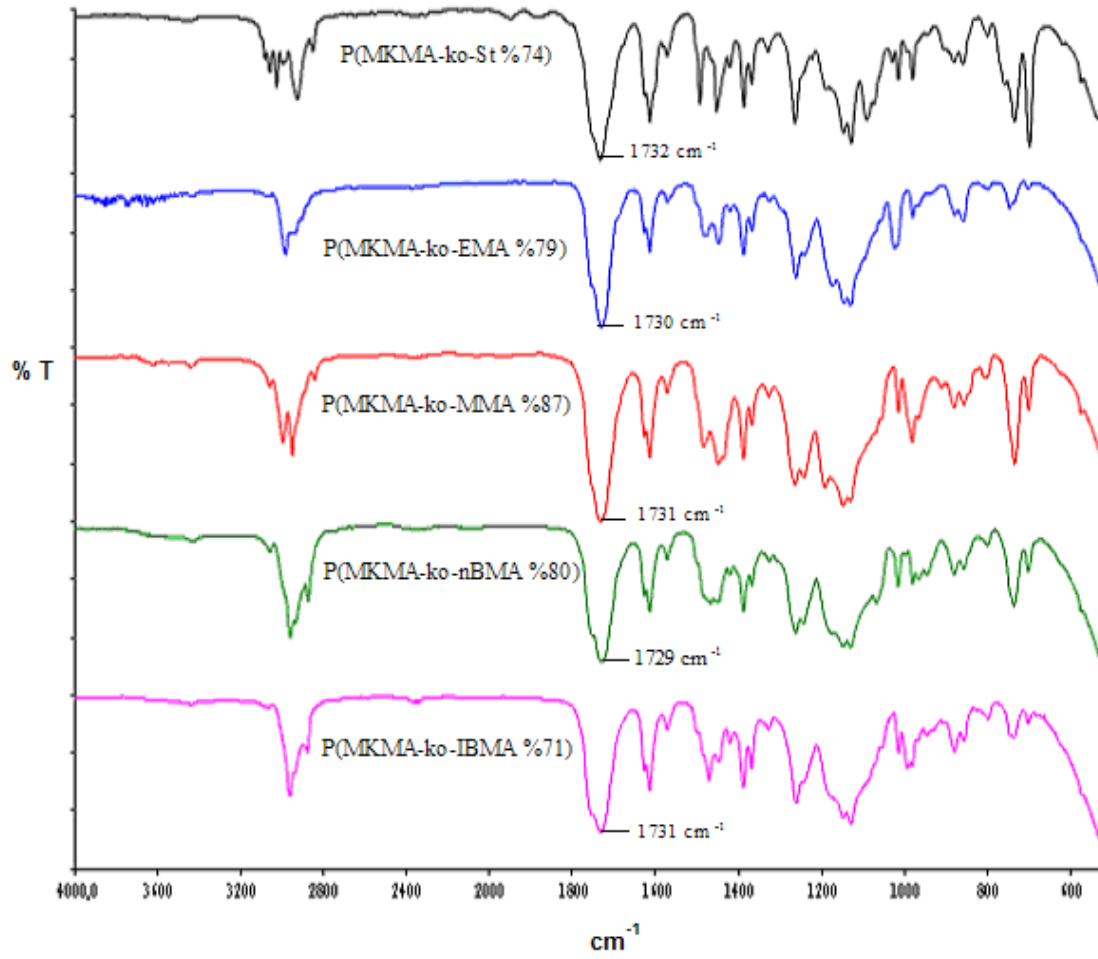
Şekil 3.10. P(MKMA) ve P(FKMA)'nın ¹H-NMR Spektrumu (D-kloroform)

Tablo 3.10. P(MKMA) ve P(FKMA)'ın ¹H-NMR Spektrumu değerdendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(MKMA)	7.63- 6,14	Aromatik halka protonları
	2,47-1,25	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları
P(FKMA)	7.54- 6,23	Aromatik halka protonları
	2,42-1,41	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları

3.6. P(MKMA-ko-St%74), P(MKMA-ko-EMA%79), P(MKMA-ko-MMA%87), P(MKMA-ko-nBMA%80) ve P(MKMA-ko-IBMA%71) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

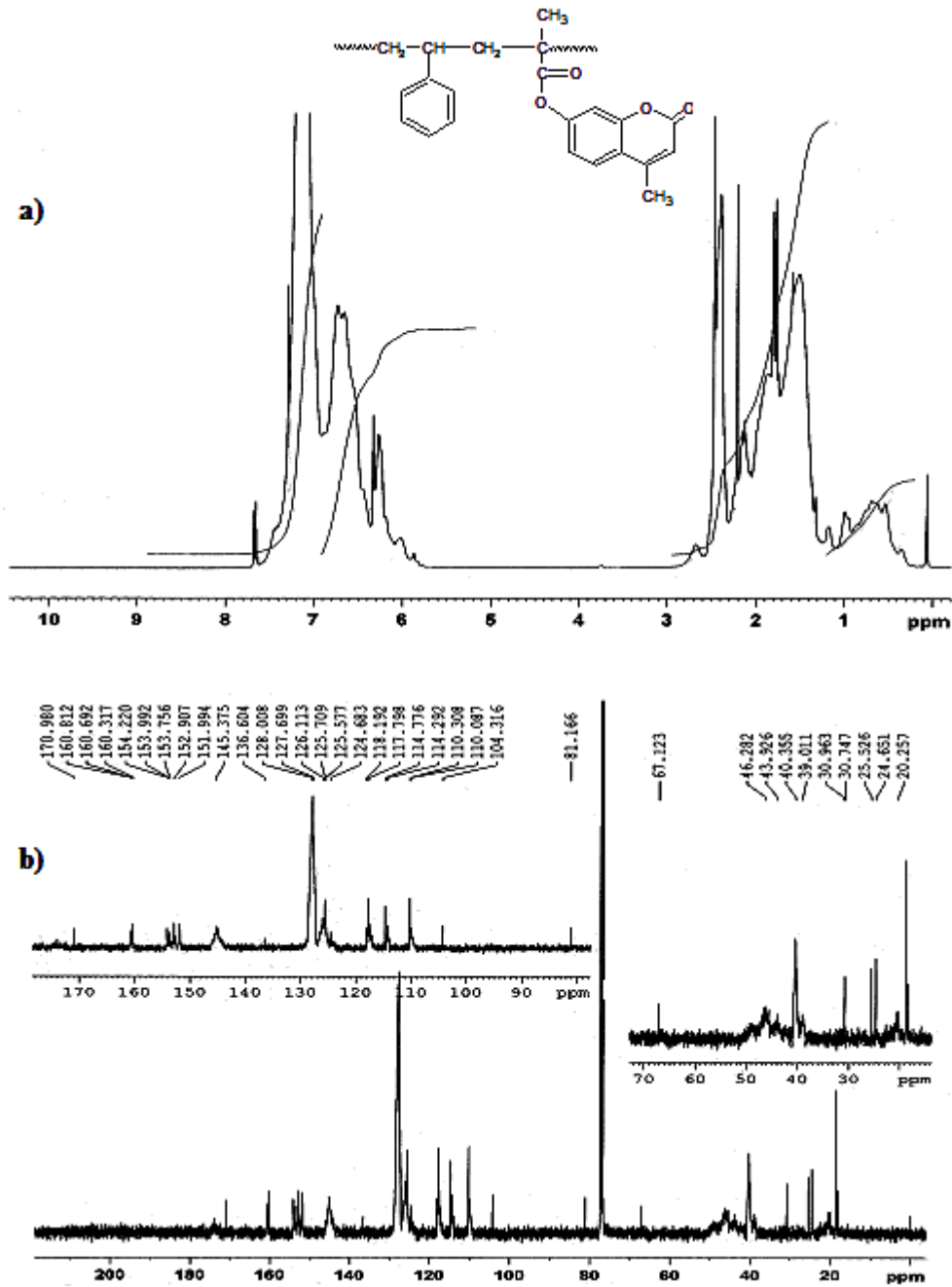
Kopolimerlerinin IR spektrumu Şekil 3.11 ve değerdendirmesi Tablo 3.11’de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16 ve değerdendirmesi Tablo 3.12’de; ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.12, 3.14, 3.15 ve değerdendirmesi Tablo 3.13’de verildi.



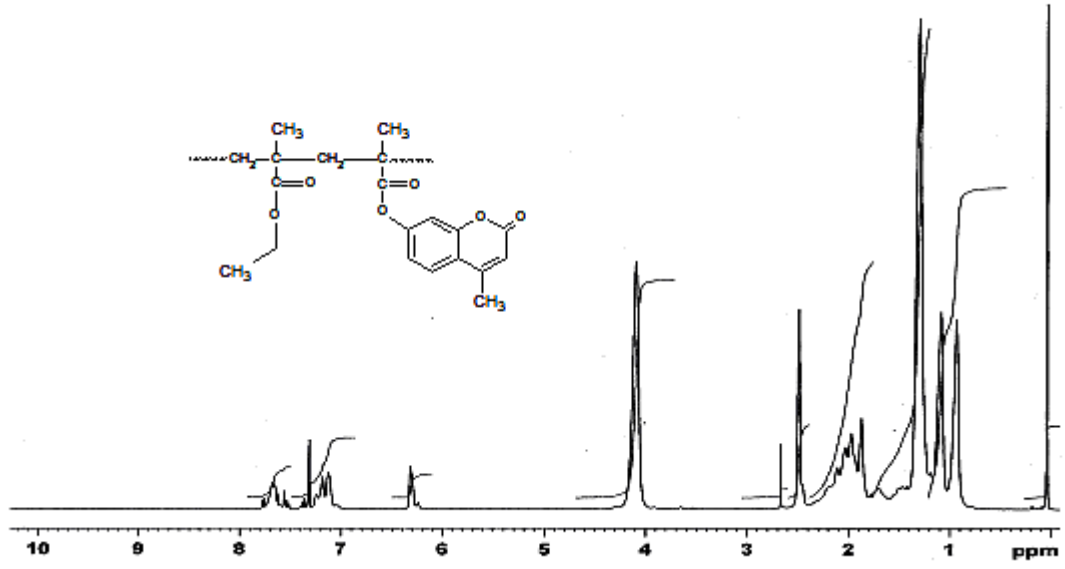
Şekil 3.11. Kopolimerlerin IR Spektrumu

Tablo 3.11. Kopolimerlerin IR Spektrumu değerlendirmesi

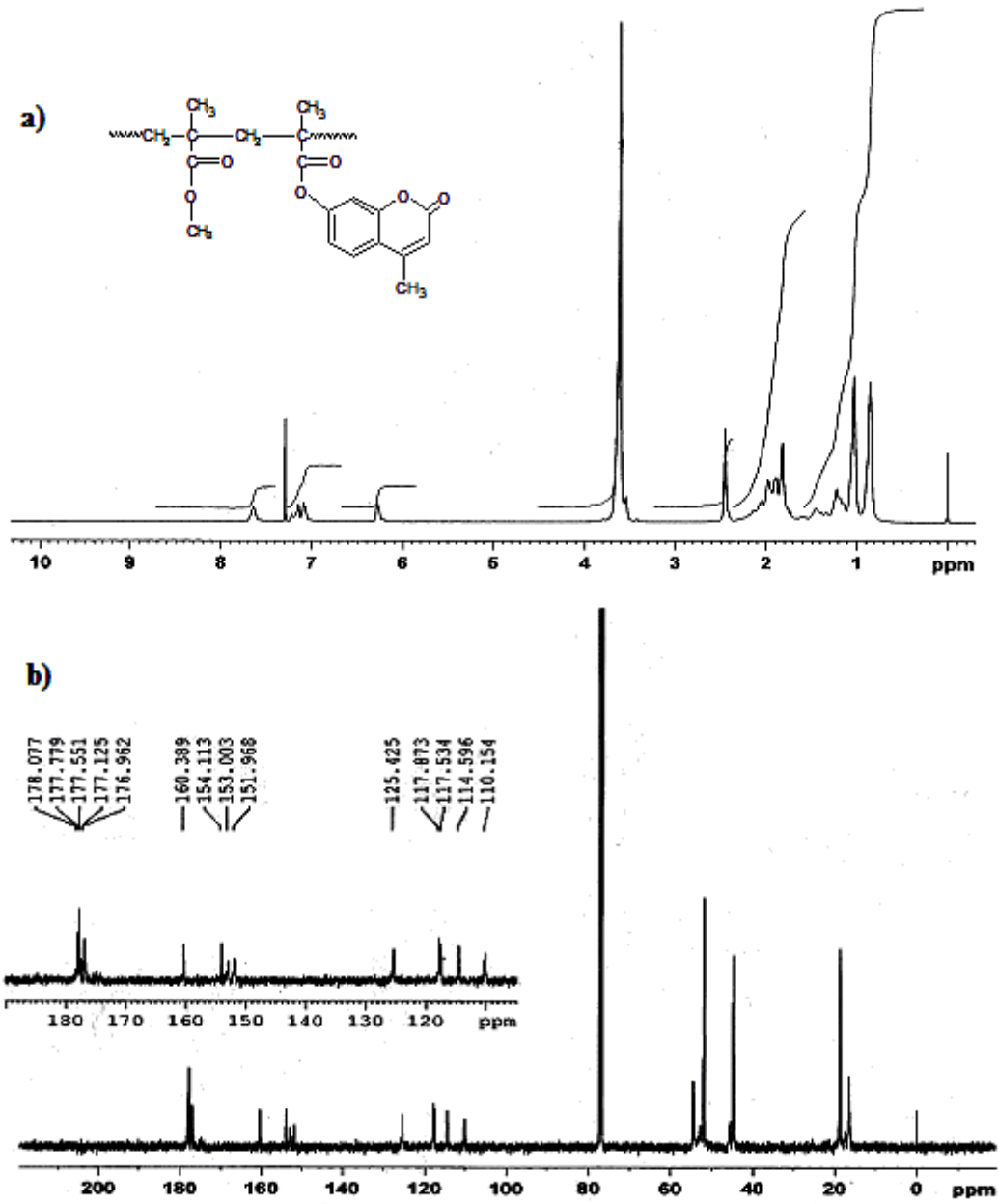
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3040–3010 ve 2990–2855	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1732-1729	-OC=O (ester karbonili)
1627-1573	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1479-1325	Alifatik C-H eğilmesi
1147	C-O asimetrik gerilme



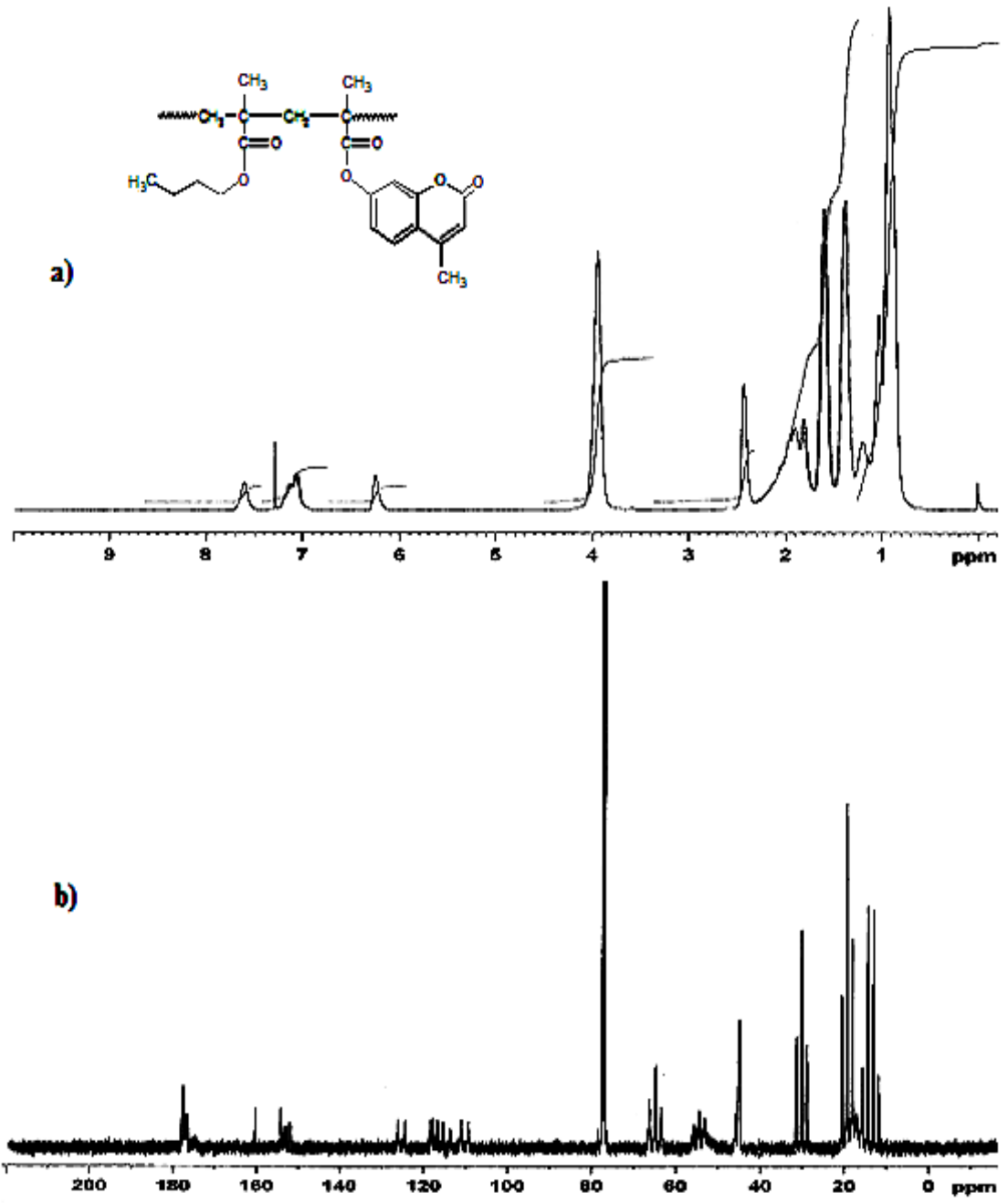
Şekil 3.12. P(MKMA-ko-St %74)' in a) ^1H -NMR, b) ^{13}C -NMR Spektrumu (D-kloroform)



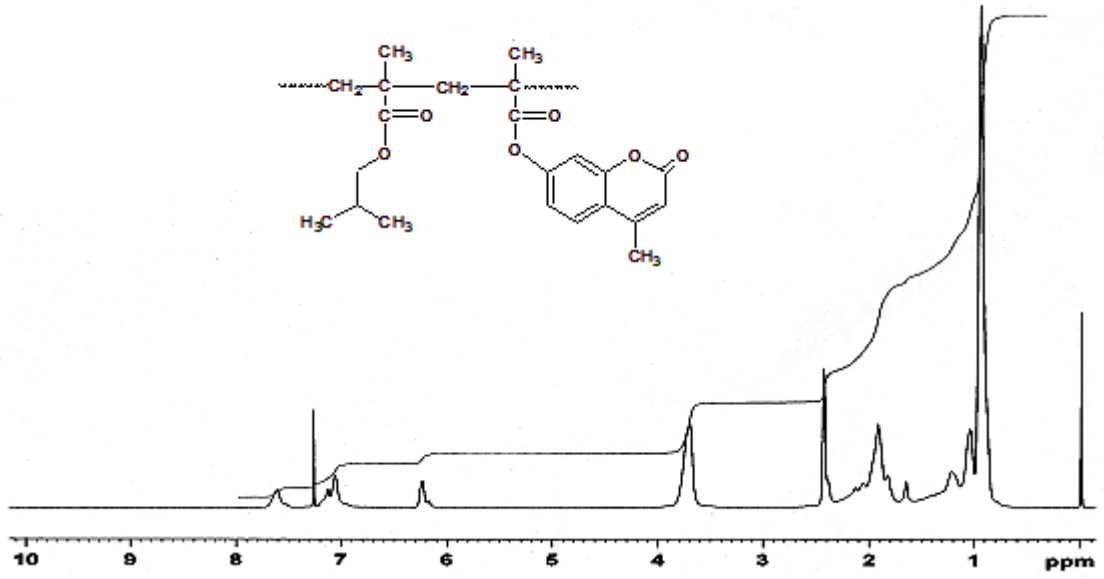
Şekil 3.13. P(MKMA-ko-EMA %79) ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform)



Şekil 3.14. P(MKMA-ko-MMA %87)'nin a) ^1H -NMR, b) ^{13}C -NMR Spektrumu (D-kloroform)



Şekil 3.15. P(MKMA-ko-nBMA %80)'nin a) ^1H -NMR, b) C-H eşleşme Spektrumu (D-kloroform)



Şekil 3.16. P(MKMA-ko-IBMA %71)'nin ¹H-NMR Spektrumu (D-kloroform)

Tablo 3.12. Kopolimerlerin ¹H-NMR Spektrumu değerlendirmesi

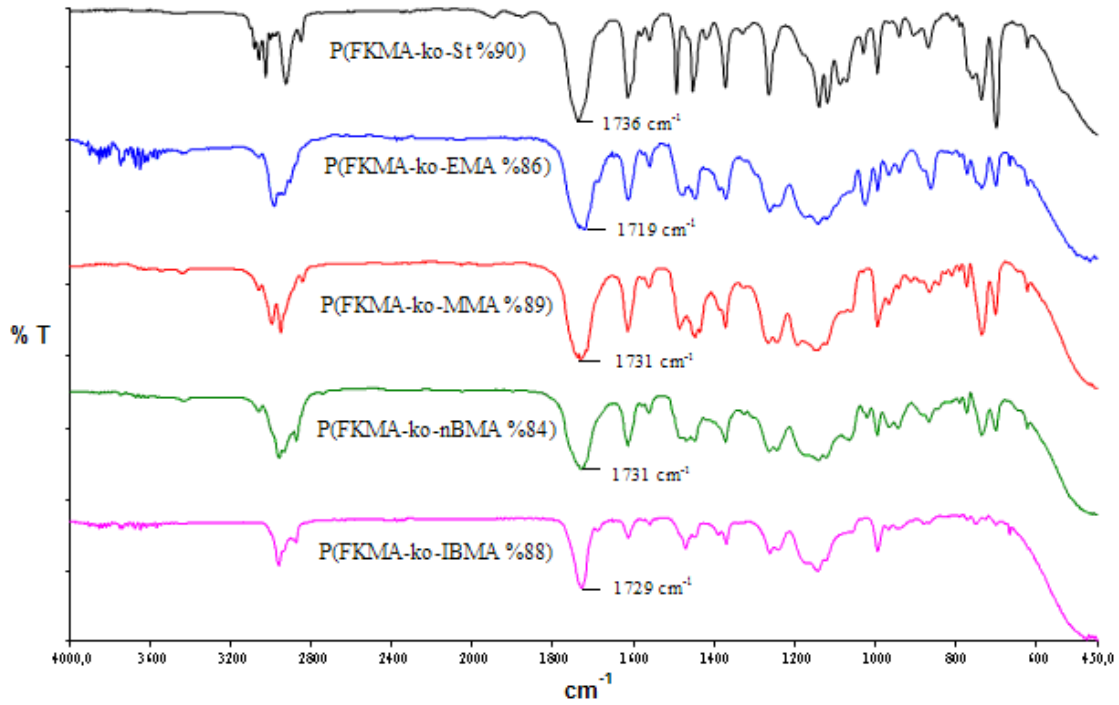
Polimer (¹ H-NMR)	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(MKMA-ko-St %74)	7.3-6,0	Aromatik halka protonları
	2,8-0,2	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları
P(MKMA-ko-EMA %79)	7.8-6,4	Aromatik halka protonları
	4.1	EMA birimlerindeki –COOCH ₂ – protonları
	2,8 – 0,8	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları
P(MKMA-ko-MMA %87)	7.8-6,4	Aromatik halka protonları
	3,7	MMA birimlerindeki –COOCH ₂ – protonları
	2,8 – 0,8	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları
P(MKMA-ko-nBMA %80)	7.8-6,4	Aromatik halka protonları
	4.14	n-BMA birimlerindeki –COOCH ₂ – protonları
	2,8 – 0,8	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları
P(MKMA-ko-IBMA %71)	7.8-6,4	Aromatik halka protonları
	4.3	IBMA birimlerindeki –COOCH – protonları
	2,8 – 0,8	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları

Tablo 3.13. Kopolimerlerin ^{13}C -NMR Spektrumu değerlendirmesi

Polimer (^{13}C -NMR)	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(MKMA-ko-St %74)	177,98	Kumarindeki piron (C=O) karbonili
	160,81-110,30	Aromatik halka karbonları
	77,11	CDCl_3
	43,92	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ karbonu
	30,96-18,22	Yandaldaki $-\text{CH}_3$ karbonu
P(MKMA-ko-MMA %87)	177,55	MMA birimlerindeki ester (C=O) karbonili
	160,38-110,15	Aromatik halka karbonları
	77,23	CDCl_3
	52,68	MMA birimlerindeki $-\text{OOCH}_3$ karbonu
	45,08	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ karbonu
	18,97-16,50	Yandaldaki $-\text{CH}_3$ karbonları
P(MKMA-ko-nBMA %80) (C-H eşleşme spektrumu)	177,49	nBMA birimlerindeki ester C=O karbonili
	160,31-109,26	Aromatik halka karbonları
	77,50	CDCl_3
	64,72	nBMA birimlerindeki $-\text{OOCH}_2$ karbonu
	54,26	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ karbonu
	45,09-14,31	Yandaldaki CH_2 ve CH_3 karbonları

3.7. P(FKMA-ko-St%90), P(FKMA-ko-EMA%86), P(FKMA-ko-MMA%89), P(FKMA-ko-nBMA%84) ve P(FKMA-ko-IBMA%88) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

Kopolimerlerinin IR spektrumu Şekil 3.17 ve değerlendirmesi Tablo 3.14’de; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.18, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22 ve değerlendirmesi Tablo 3.15’de ; ^{13}C -NMR spektrumu 3.20 ve değerlendirmesi Tablo 3.16’da verildi.



Şekil 3.17. Kopolimerlerin IR spektrumu

Tablo 3.14. Kopolimerlerin IR Spektrumu değerlendirilmesi

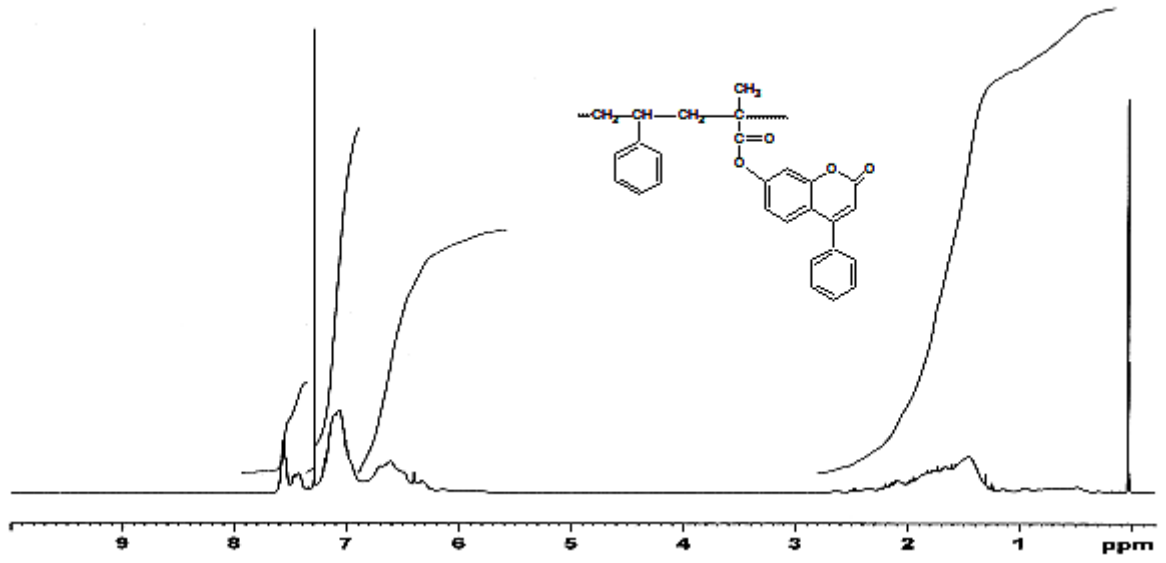
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3040–3010 ve 2990–2855	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1736-1719	-OC=O (ester karbonili)
1614-1559	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492-1328	Alifatik C-H eğilmesi
1142	C-O asimetrik gerilme

Tablo 3.15. Kopolimerlerin ¹H-NMR Spektrumu değ erlendirmesi

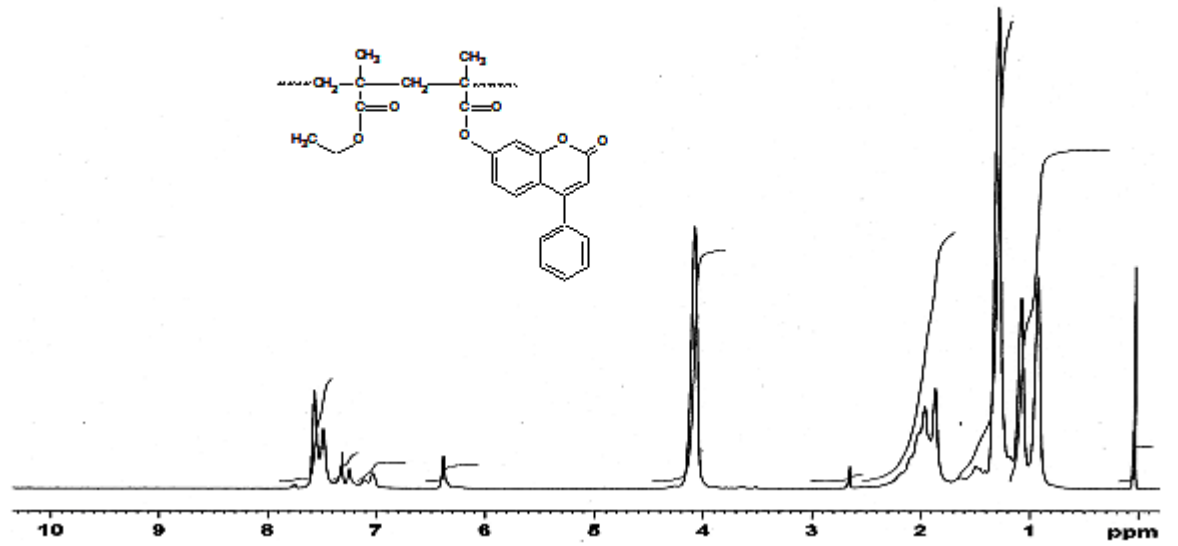
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(FKMA-ko-St %90)	7,57-6,39	Aromatik halka protonları
	1,97-1,31	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları
P(FKMA-ko-EMA %86)	7,76-6,35	Aromatik halka protonları
	4,08	EMA birimlerindeki –COOCH ₂ – protonları
	2,65-1,08	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları
P(FKMA-ko-MMA %89)	7,52-6,35	Aromatik halka protonları
	3,53	MMA birimlerindeki –COOCH ₂ – protonları
	2,16-1,12	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları
P(FKMA-ko-nBMA %84)	7,54-6,36	Aromatik halka protonları
	3,96	n-B�tMA birimlerindeki –COOCH ₂ – protonları
	1,98-0,90	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları
P(FKMA-ko-IBMA %88)	7,58-6,40	Aromatik halka protonları
	3,76	IBMA birimlerindeki –COOCH– protonları
	2,66-1,01	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları

Tablo 3.16. Kopolimerlerin ¹³C-NMR Spektrumu değ erlendirmesi

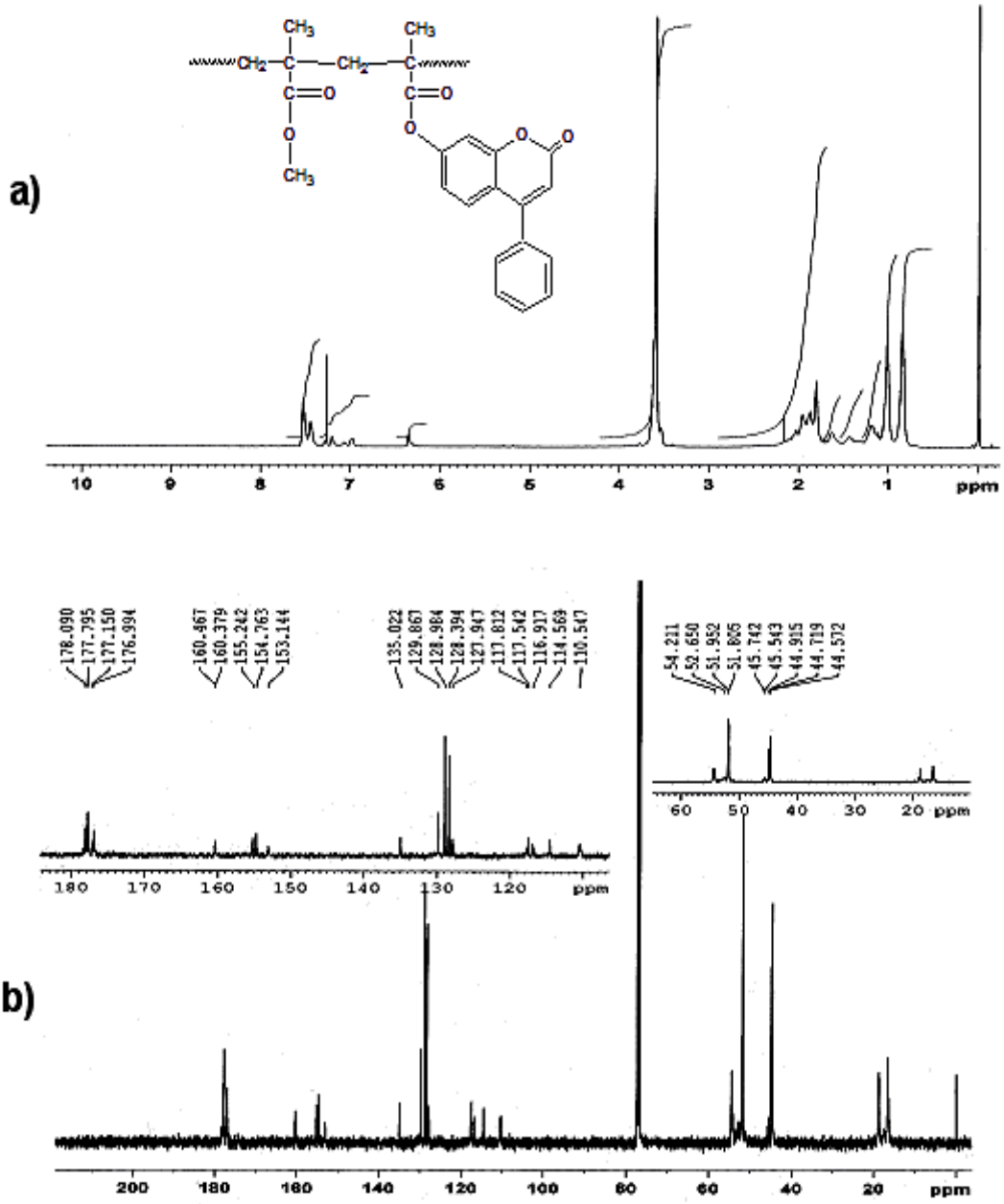
Polimer (¹³ C-NMR)	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(FKMA-ko-MMA %89)	177,79	MMA birimlerindeki ester (C=O) karbonili
	160,47-110,37	Aromatik halka karbonları
	77,23	CDCl ₃
	52,65	MMA birimlerindeki –OOCH ₃ karbonu
	45,54	Ana zincirdeki –CH ₂ karbonu
	18,97-16,50	Yan daldaki –CH ₃ karbonları



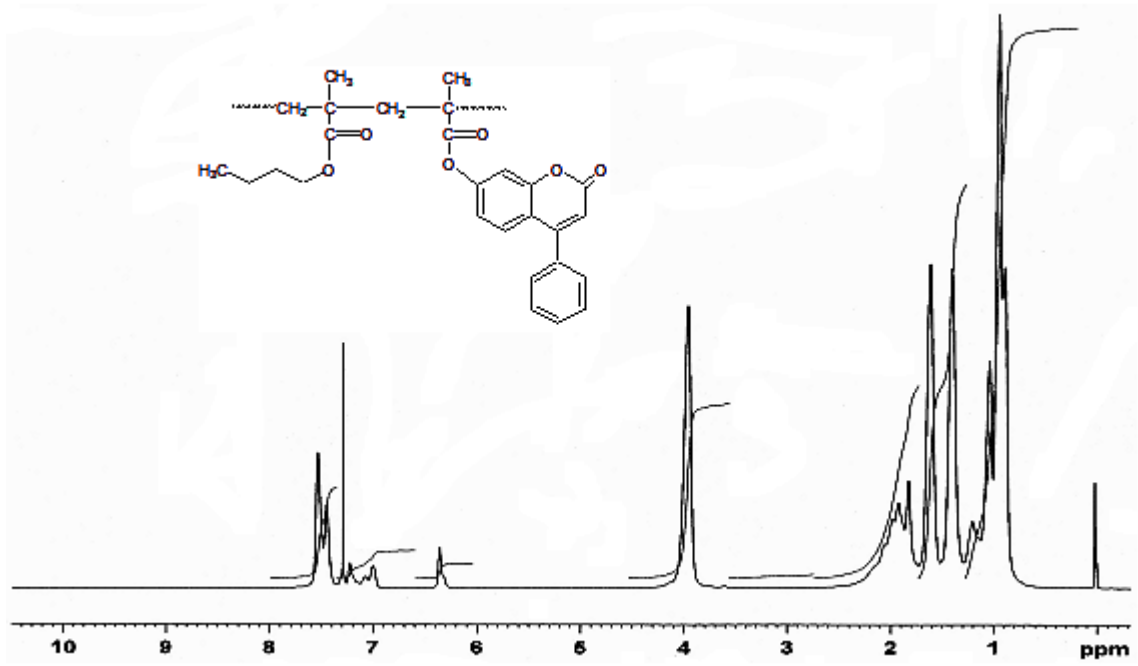
Şekil 3.18. P(FKMA-ko-St %90)'ın ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform)



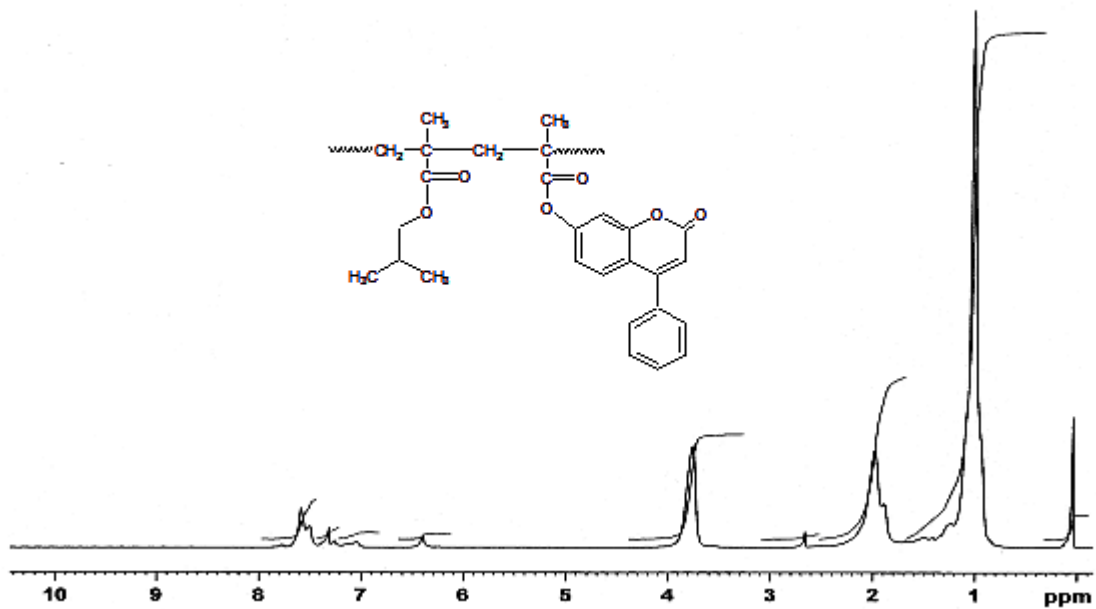
Şekil 3.19. P(FKMA-ko-EMA %86)'nın ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform)



Şekil 3.20. P(FKMA-ko-MMA %89)'nin a) ^1H -NMR, b) ^{13}C -NMR Spektrumu (D-kloroform)



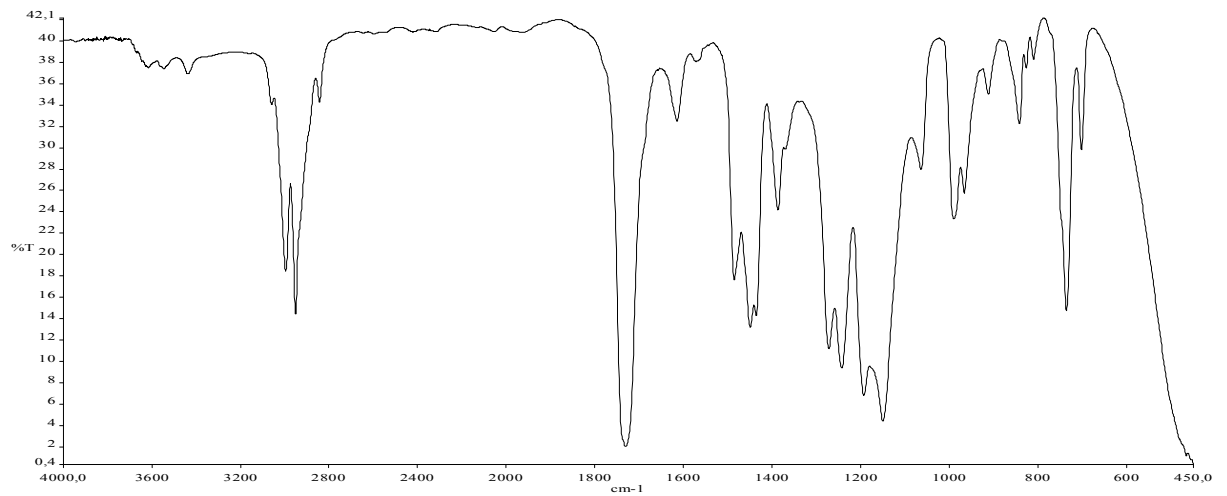
Şekil 3.21. P(FKMA-ko-nBMA %84)'ın ¹H-NMR Spektrumu (D-kloroform)



Şekil 3.22. P(FKMA-ko-IBMA %88)'nin ¹H-NMR Spektrumu (D-kloroform)

3.8. P(KMKMA%3-ko-MMA) Makrobaşlatıcısının Karakterizasyonu

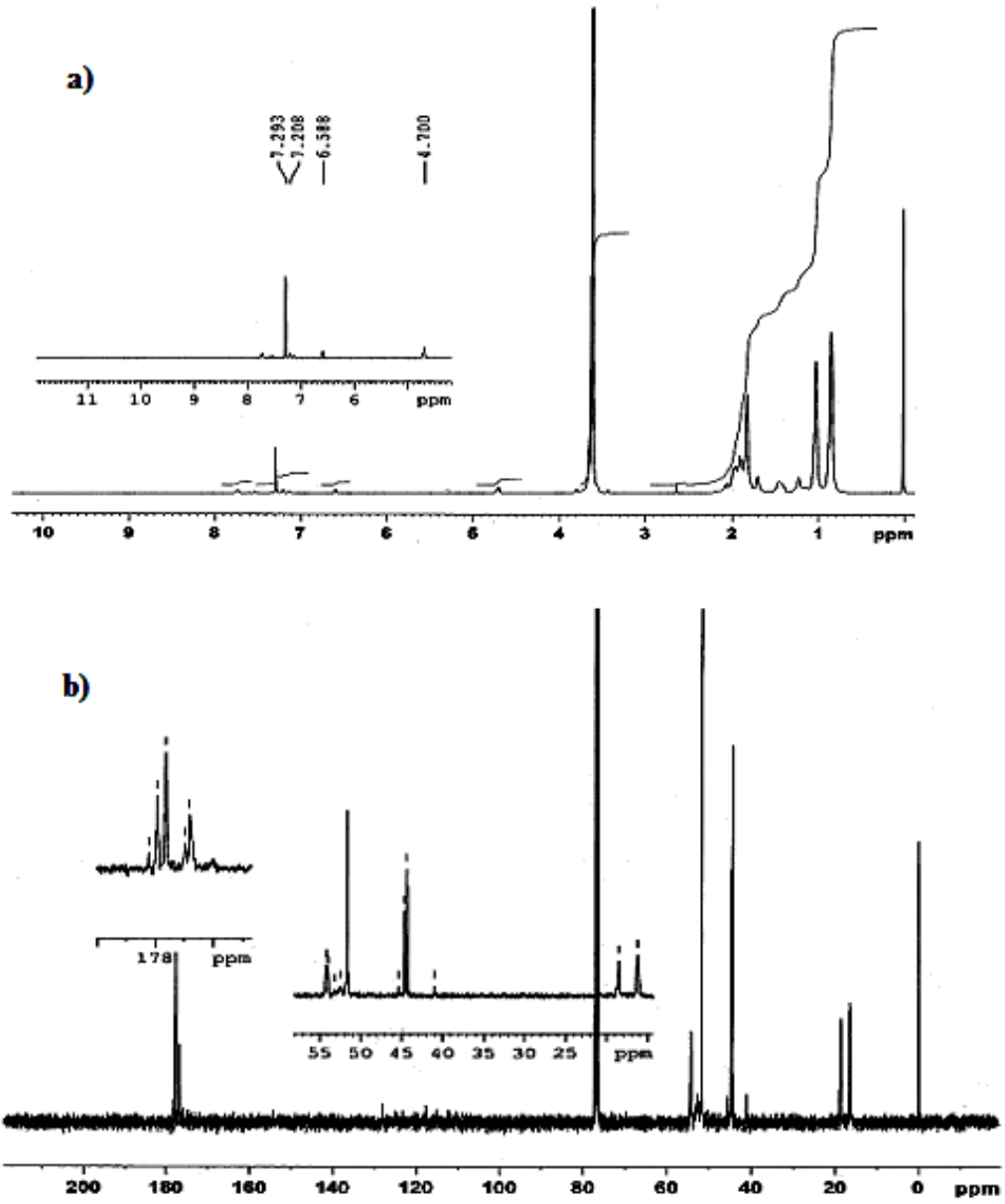
Poli(4-klormetil-2-Oxo-2H-kromen-7-il metakrilat-ko-metilmetakrilat) makro başlatıcısının IR spektrumu şekil 3.23 ve değerlendirmesi Tablo 3.17’de; ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu şekil 3.24 ve değerlendirmesi Tablo 3.18’de verildi.



şekil 3.23. P(KMKMA%3-ko-MMA)’in IR Spektrumu

Tablo 3.17. P(KMKMA%3-ko-MMA)’in IR Spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Tüşü
3090–3005 ve 2990–2855	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1731	-OC=O (ester karbonili)
1614	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1585-1363	Alifatik C-H eğilmesi
1150	C-O asimetrik gerilmesi
882	C-Cl gerilmesi



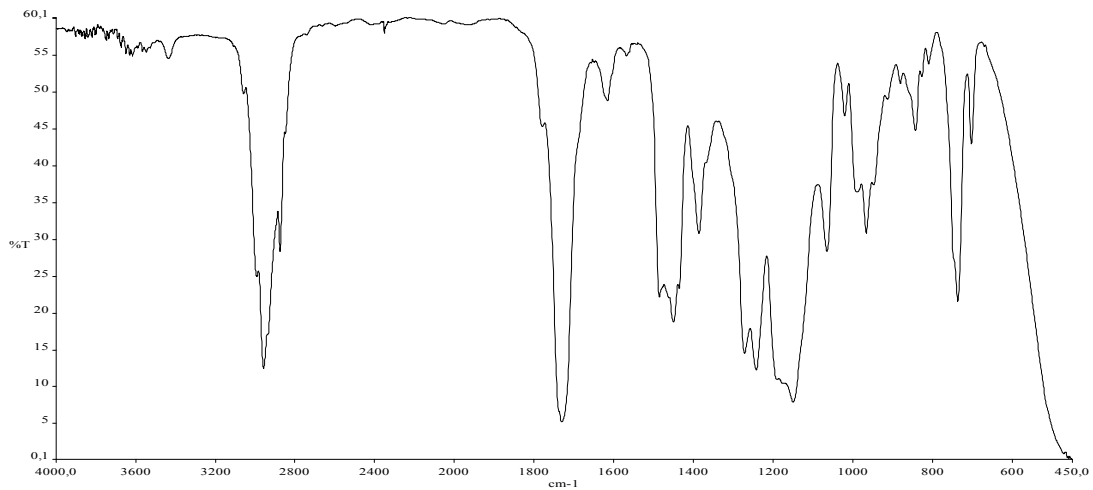
Şekil 3.24. P(KMKMA%3-ko-MMA)'nın a) ^1H -NMR, b) ^{13}C -NMR Spektrumu (D-kloroform)

Tablo 3.18. P(KMKMA%3-ko-MMA)'ın ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumu değerlendirmesi

	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
$(^1\text{H-NMR})$	7.80- 6,58	Aromatik halka protonları
	4,70	$-\text{CH}_2\text{Cl}$ protonları
	3,72	$-\text{OCH}_3$ protonları
	2,08-1,28	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ protonları
$(^{13}\text{C-NMR})$	177,62	MMA birimlerindeki ester $\text{C}=\text{O}$ karbonu
	128,11–117,74	Aromatik halka karbonları
	77,05	CDCl_3
	53,18	MMA birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ karbonu
	44,70	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ karbonu
	18,53-16,27	Yan daldaki $-\text{CH}_3$ karbonları

3.9. P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29]Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu

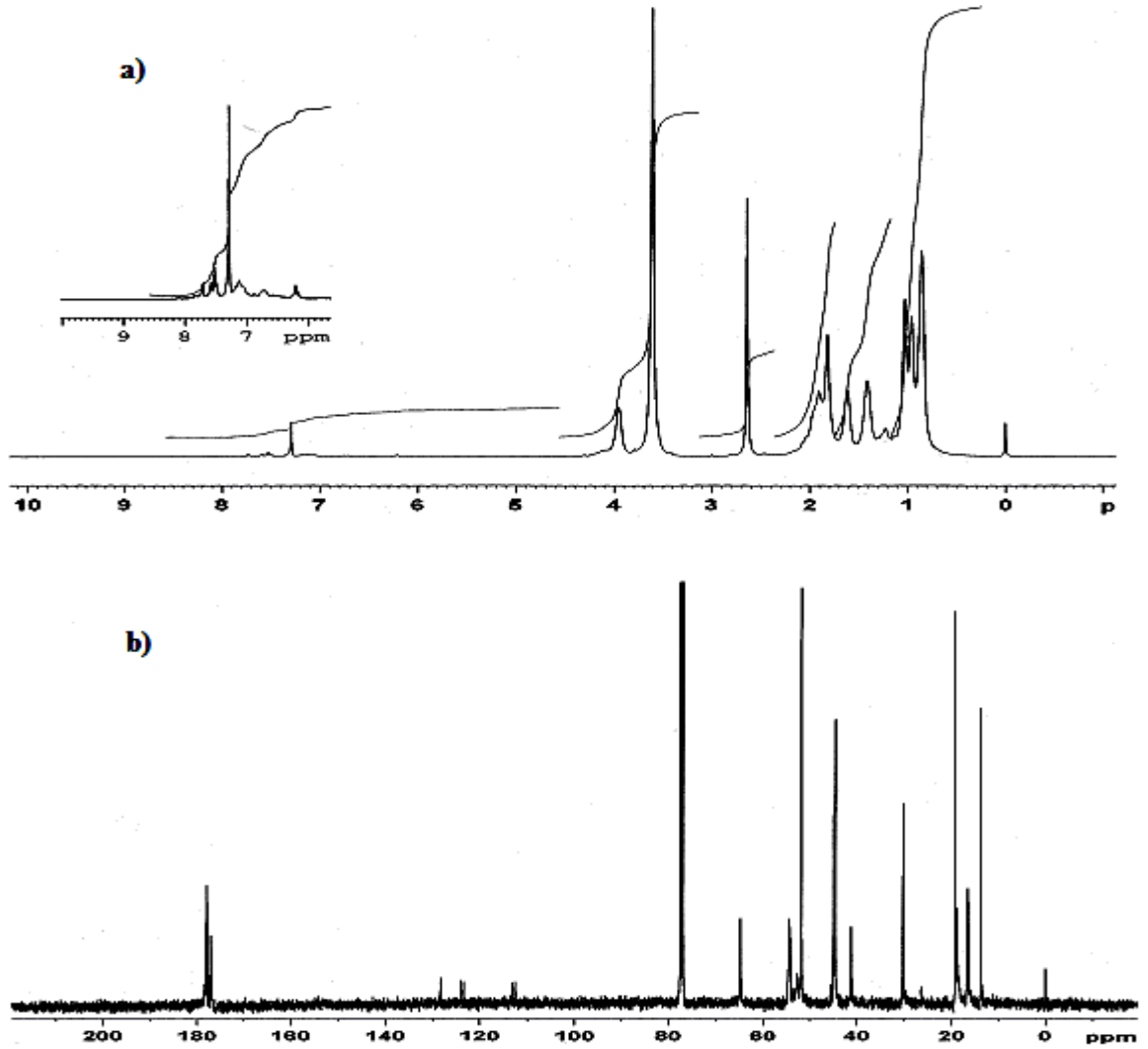
Graft kopolimerin IR spektrumu Şekil 3.25 ve değerlendirmesi Tablo 3.19'de; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.26 ve değerlendirmesi Tablo 3.20'de verildi.



Şekil 3.25. Graft kopolimerin IR Spektrumu

Tablo 3.19. Graft kopolimerin IR Spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3090–3005 ve 2990–2855	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1731	-OC=O (ester karbonili)
1614	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1585-1363	Alifatik C-H eğilmesi
1150	C-O asimetrik gerilme



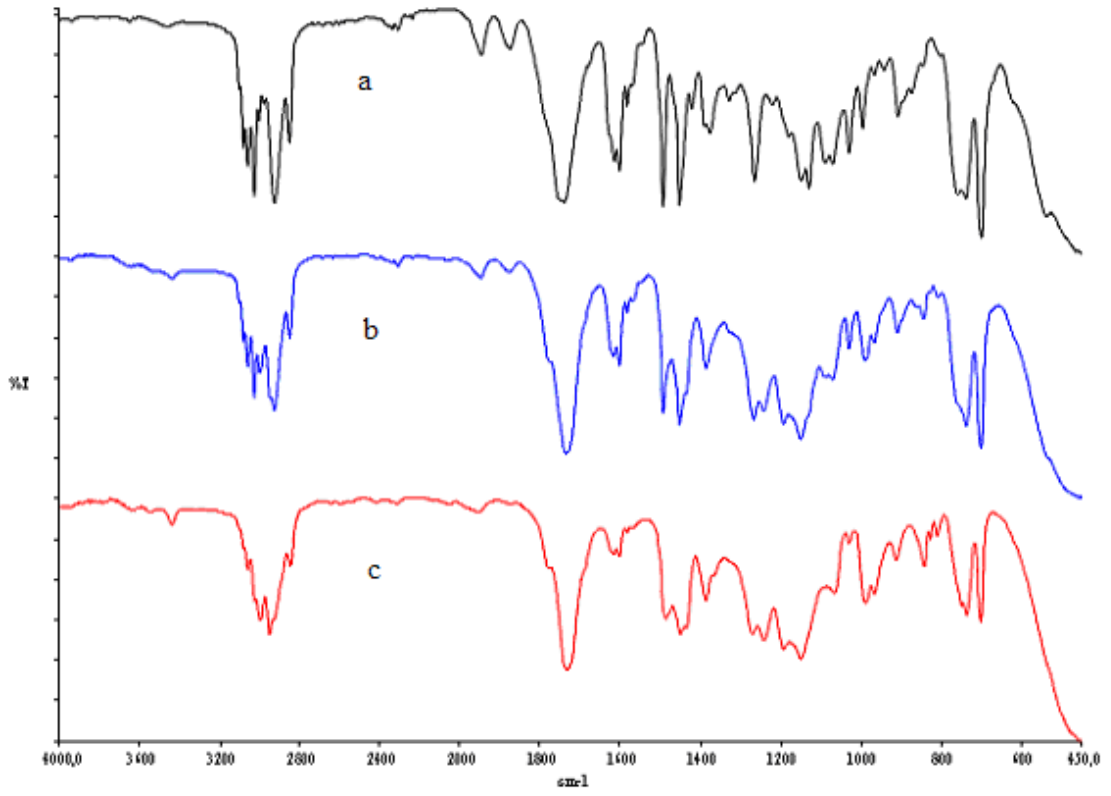
Şekil 3.26. P[(KMkMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29]'ın a) ¹H-NMR b) ¹³C-NMR Spektrumu (D-kloroform)

Tablo 3.20. Graft kopolimerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumu değ erlendirmesi

Graft kopolimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
¹ H-NMR)	7.73- 6,21	Aromatik Halka Protonları
	3,95	n-BMA birimlerindeki –OCH ₂ protonları
	3,60	MMA birimlerindeki –OCH ₃ protonları
	2,64-0,85	Ana zincirdeki –CH ₂ ve –CH ₃ protonları
¹³ C-NMR)	177,79	n-BMA ve MMA birimlerindeki ester (C=O) karbonu
	128,28–112,47	Aromatik halka karbonları
	77,04	CDCl ₃
	64,71	n-BMA birimlerindeki –OOCH ₂ karbonu
	54,19	MMA birimlerindeki –OOCH ₃ karbonu
	44,90	Ana zincirdeki –CH ₂ karbonu
	30,51-13,68	Yan daldaki –CH ₃ karbonları

3.10. P(KMKMA%5-ko-St) Makrobaşlatıcısı ve P[(KMKMA%5-ko-St)-g-MMA] Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu

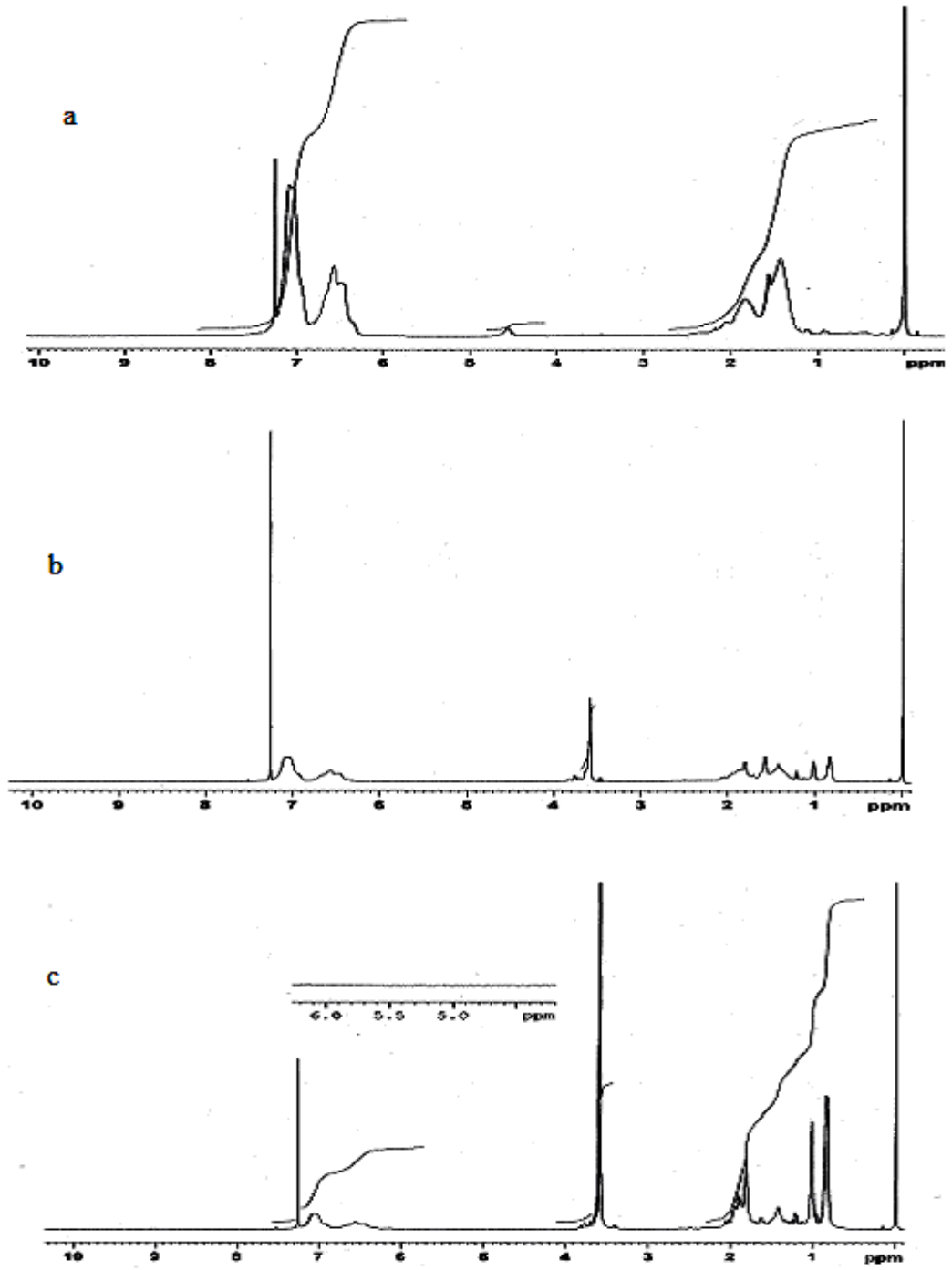
Poli(4-klormetil-2-Oxo-2H-kromen-7-il metakrilat-ko-stiren) makrobaşlatıcısının ve metilmetakrilatla graft kopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.27 ve değ erlendirmesi Tablo 3.21’de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.28 ve değ erlendirmesi Tablo 3.22’de verildi.



Şekil 3.27. IR Spektrumu a) P(KMKMA%5-ko-St) b) P[(KMKMA%5-ko-St)-g-MMA%48] 30 saat sonra c) P[(KMKMA%5-ko-St)-g-MMA%84] 60 saat sonra

Tablo 3.21. Makrobaşılatıcı ve Graft kopolimerlerin IR Spektrumu değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3090–3005 ve 2990–2855	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1731	-OC=O (ester karbonili)
1614	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1585-1363	Alifatik C-H eğilmesi
1150	C-O asimetrik gerilme
882	C-Cl gerilmesi



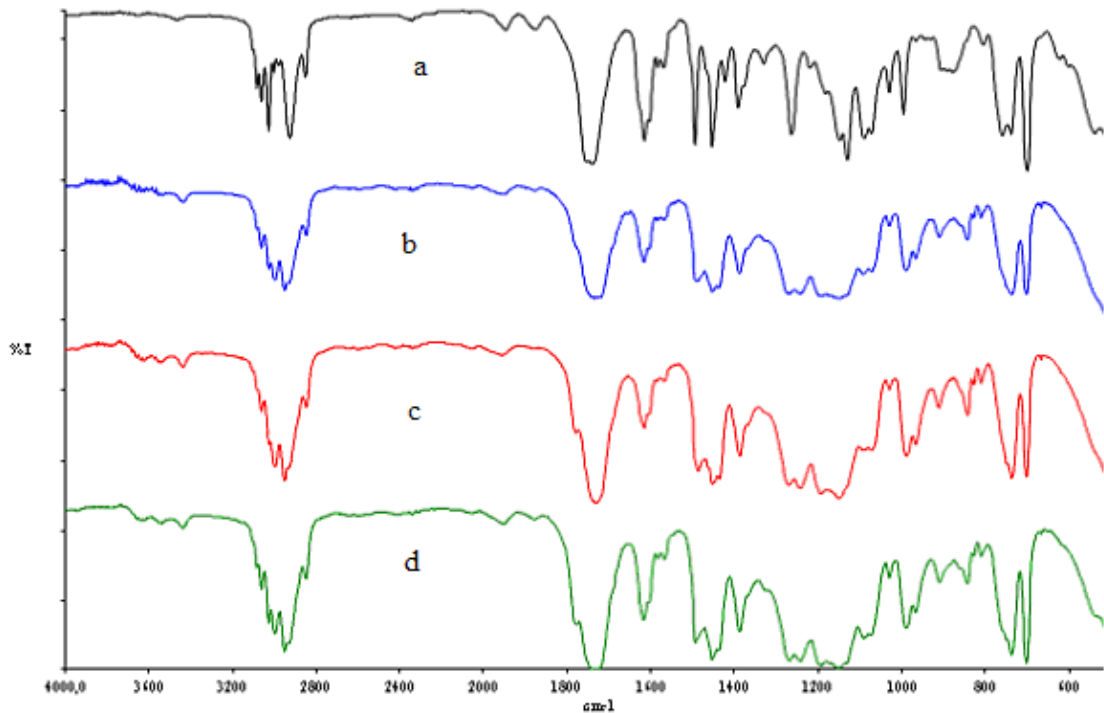
Şekil 3.28. ^1H -NMR Spektrumu a) P(KMKMA%5-ko-St) b) P[(KMKMA%5-ko-St)-g-MMA%48] 30 saat sonra c) P[(KMKMA%5-ko-St)-g-MMA%84] 60 saat sonra

Tablo 3.22. Makrobaşılatıcı ve Graft kopolimerlerin ¹H-NMR Spektrumu değeriendirmesi

(¹ H-NMR)	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(KMKMA%5-ko-St)	7.25- 6,46	Aromatik halka protonları
	4,57	–CH ₂ Cl protonları
	2,17-0,93	Alifatik protonlar
Graft 30,60 saat	7.25- 6,44	Aromatik halka protonları
	3,70	–OCH ₃ protonları
	2,17-0,82	Alifatik protonlar

3.11. P(KMKMA%15-ko-St) Makrobaşılatıcısı ve P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA] Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu

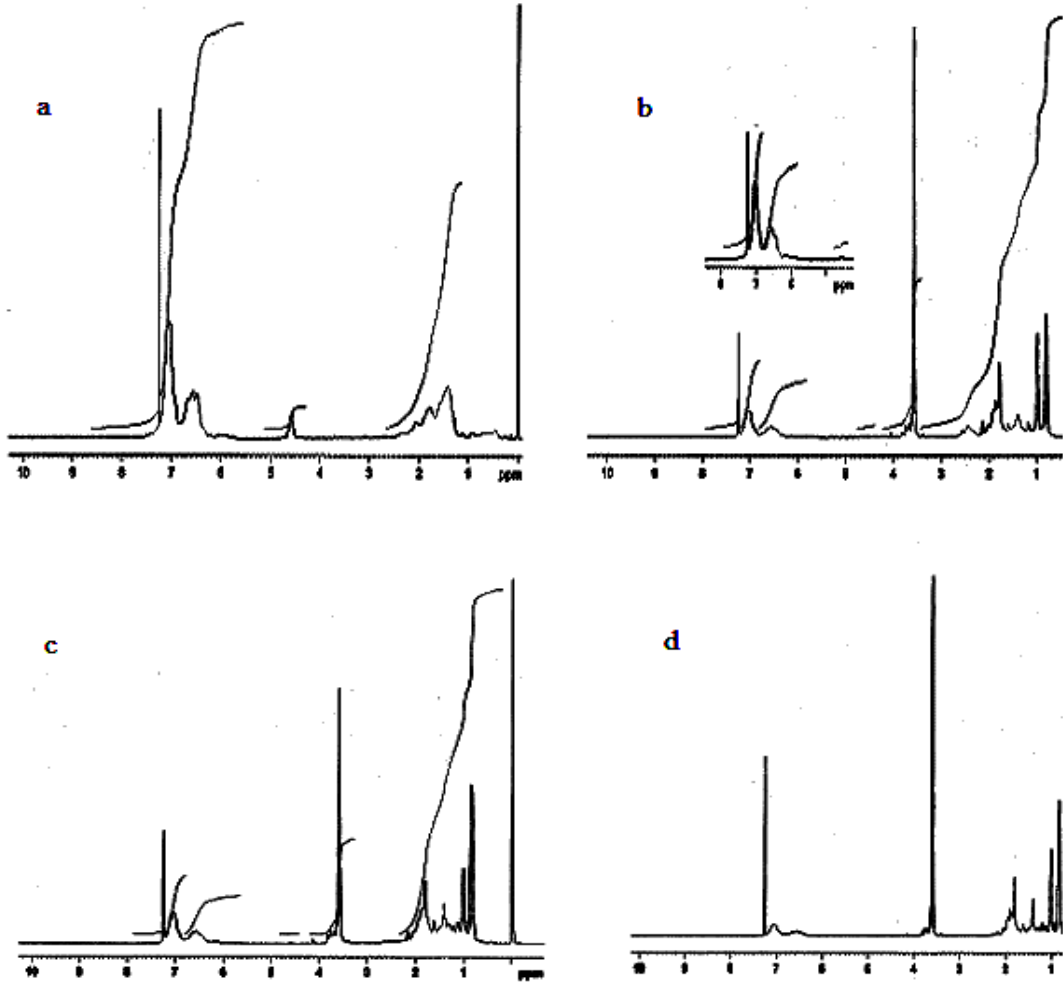
Poli(4-klormetil-2-Oxo-2H-kromen-7-il metakrilat-ko-stiren) makrobaşılatıcısının ve metilmetakrilatla graft kopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.29 ve değeriendirmesi Tablo 3.23’de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.30 ve değeriendirmesi Tablo 3.24’de verildi.



Şekil 3.29. IR Spektrumu a) P(KMKMA%15-ko-St) b) P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA%79] 30 saat sonra c) P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA%81] 60 saat sonra d) P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA%87] 90 saat sonra

Tablo 3.23. Makrobaşılatıcı ve Graft kopolimerlerin IR Spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3090–3005 ve 2990–2855	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1731	-OC=O (ester karbonili)
1614	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1585-1363	Alifatik C-H eğilmesi
1150	C-O asimetrik gerilme
882	C-Cl gerilmesi



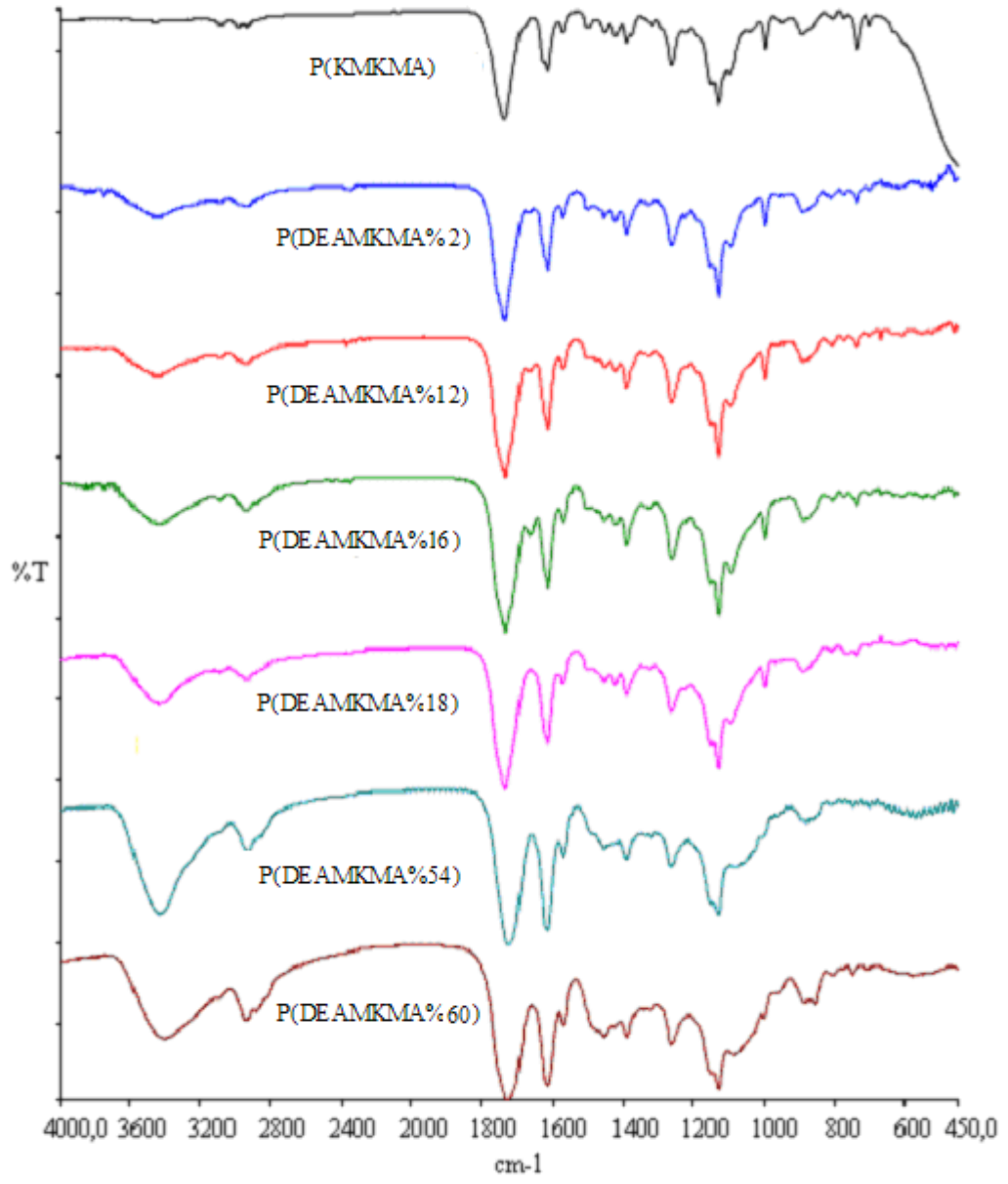
Şekil 3.30. ¹H-NMR Spektrumu a) P(KMKMA%15-ko-St) b) P[(KMKMA-ko-St)-g-MMA%79] 30 saat sonra c) P[(KMKMA-ko-St)-g-MMA%81] 60 saat sonra d) P[(KMKMA-ko-St)-g-MMA%87] 90 saat sonra

Tablo 3.24. Makrobaşılatıcı ve Graft kopolimerlerin ¹H-NMR Spektrumu değeriendirmesi

(¹ H-NMR)	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(KMKMA%15-ko-St)	7.08- 6,48	Aromatik Halka Protonları
	4,57	–CH ₂ Cl protonları
	2,07-1.27	Alifatik protonları
Graft 30,60,90 saat	7.25- 6,46	Aromatik Halka Protonları
	3,57	–OCH ₃ protonları
	2,56-1,09	Alifatik protonları

3.12. P(KMKMA) ve P(DEAMKMA,% 2, 12, 16, 18, 54, 60)‘ın Karakterizasyonu

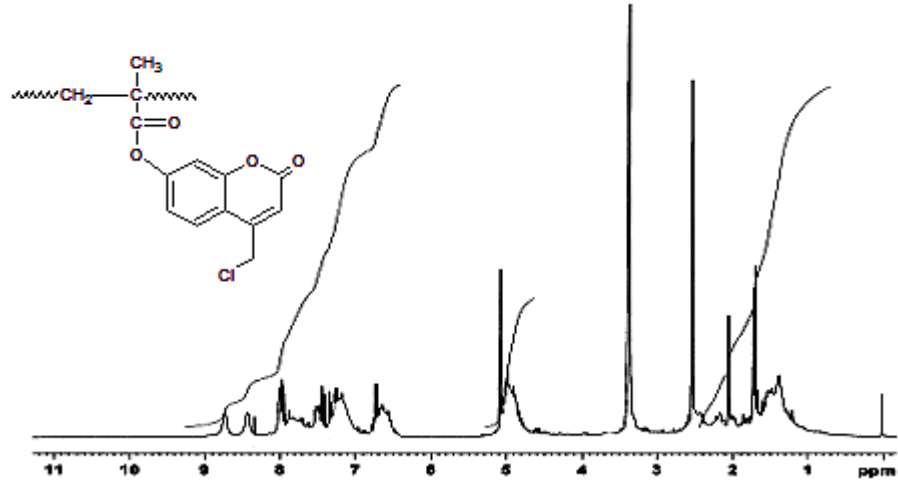
P(KMKMA) ve P(DEAMKMA)‘ın IR spektrumu Şekil 3.31 ve değeriendirmesi Tablo 3.25’de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.32, 3.33 ve değeriendirmesi Tablo 3.26’da verildi.



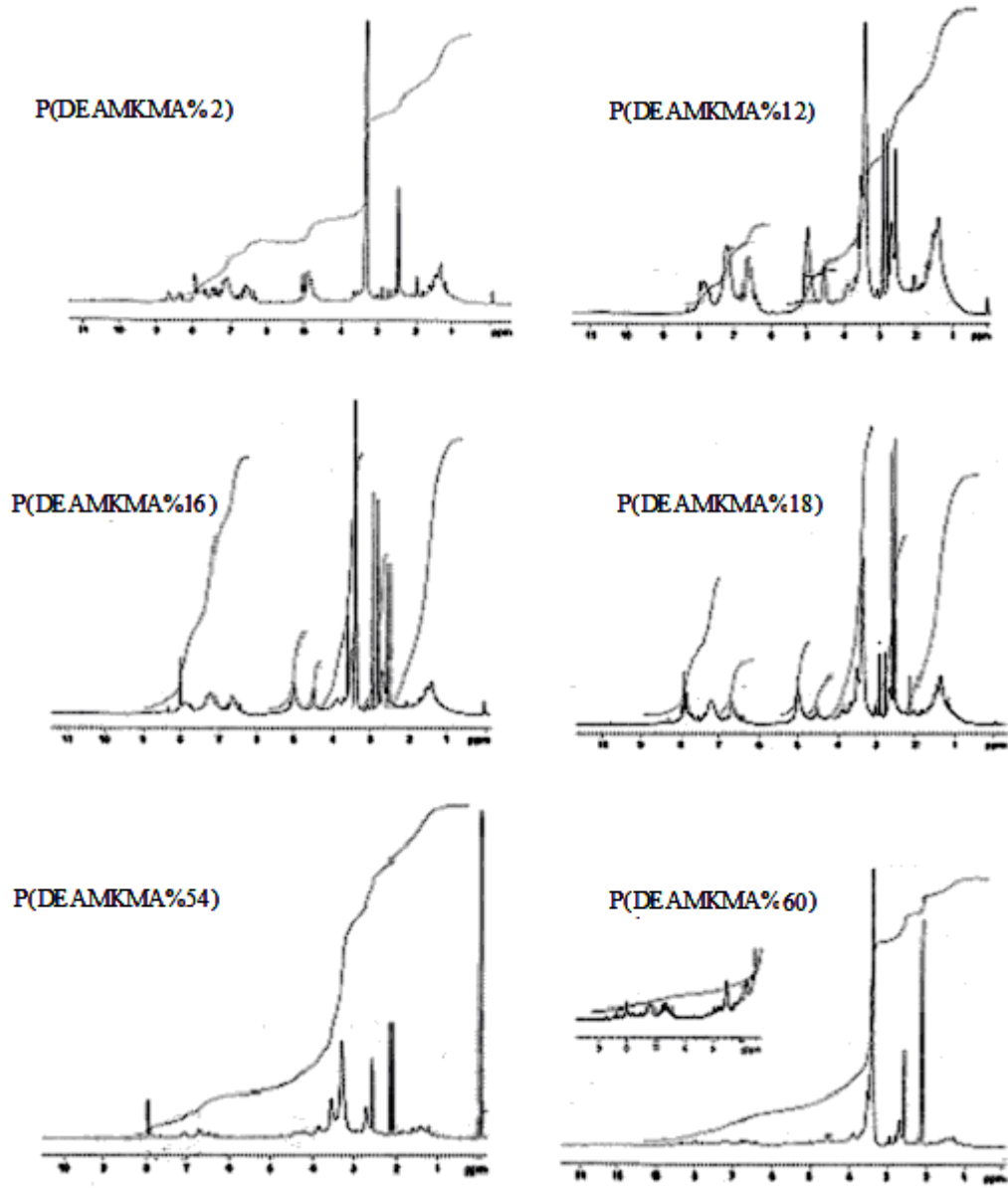
Şekil 3.31. P(KMKMA) ve P(DEAMKMA %2,12,16,18,54,60)'ın IR Spektrumları

Tablo 3.25. P(KMKMA) ve P(DEAMKMA)'ın IR Spektrumu değ erlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3422	–OH gerilmesi
3090–3005 ve 2990–2855	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1735	-OC=O (ester karbonili)
1614-1570	Aromatik C=C �ift bağ gerilmesi
1499-1392	Alifatik C-H eğilmesi
1130	C-O asimetrik gerilme
735	C-Cl gerilmesi



şekil 3.32. P(KMKMA)'ın ¹H-NMR Spektrumu (D6-aseton, D6-DMSO)



Şekil 3.33. P(DEAMKMA%2,12,16,18,54,60)'ın ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform,D6-aseton ve DMSO)

Tablo 3.26. P(KMKMA) ve P(DEAMKMA)'ın ¹H-NMR Spektrumu değerdendirmesi

(¹ H-NMR)	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(KMKMA)	8,00- 6,36	Aromatik halka protonları
	4,99	Aromatik halkaya bağılı –CH ₂ Cl protonları
	2,54-1,39	Alifatik protonları
P(DEAMKMA % 2, 12, 16, 18, 54, 60)	7.98-6,45	Aromatik halka protonları
	4,99	Aromatik halkaya bağılı –CH ₂ Cl protonları
	4,51	–CH ₂ CH ₂ OH protonları
	3.52	Fenil-CH ₂ -N ve –CH ₂ -O protonları
	2.66	Azota bağılı CH ₂ protonları
	2,59-1,71	Alifatik protonlar

3.13. Kopolimer Bileşimlerinin Belirlenmesi

Radikalik yollarla çalışılan kopolimerlerinin dönüşüm %'leri ¹H-NMR spektrumlarından hesaplandı. Dönüşüm yüzdeleri alifatik protonlar ve aromatik protonların integral yükseklikleri oranlanarak belirlendi. Kopolimer bileşimleri aşağıda gösterilen benzer eşitliklerden hesaplandı. Örneğin, MKMA ve MMA birimlerini içeren kopolimer bileşimi aşağıdaki gibi belirlendi.

$$C = \frac{\text{Aromatik protonların integral yükseklikleri}}{\text{Alifatik protonların integral yükseklikleri}} = \frac{5m_1}{3m_2}$$

$$m_1 + m_2 = 1 \text{ olduğundan}$$

$$\text{Basitleştirirsek; } m_1 = 3C / 5 + 3C$$

Burada, m₁; MKMA'ın mol fraksiyonu, m₂; MMA'ın mol fraksiyonudur.

Benzer uygulama radikalik yolla hazırlanan kopolimerler için de yapıldı.

Tablo 3.27. MKMA’ın çeşitli kopolimer bileşimlerindeki başlangıç ve deneysel bileşimleri

Monomerler	M_1^b	Aromatik protonların integral yükseklikleri	Alifatik protonların integral yükseklikleri	m_1^c
St ^a	0,33	17	11,5	0,10
EMA	0,33	5	6,5	0,14
MMA	0,33	3,6	11,7	0,11
nBMA	0,33	3,5	4	0,16
IBMA	0,33	1,5	2,4	0,12

a: Polimerizasyon şartları; SRP, 60 °C

b: MKMA’ın mol fraksiyonu, c: Kopolimerde MKMA’ ın mol fraksiyonu

Tablo 3.28. FKMA’ın çeşitli kopolimer bileşimlerindeki başlangıç ve deneysel bileşimleri

Monomerler	M_1^b	Aromatik protonların integral yükseklikleri	Alifatik protonların integral yükseklikleri	m_1^c
St ^a	0,33	14	13	0,26
EMA	0,33	3,2	5,7	0,21
MMA	0,33	2	10	0,13
nBMA	0,33	1,9	3,6	0,20
IBMA	0,33	1,1	1,3	0,29

a:

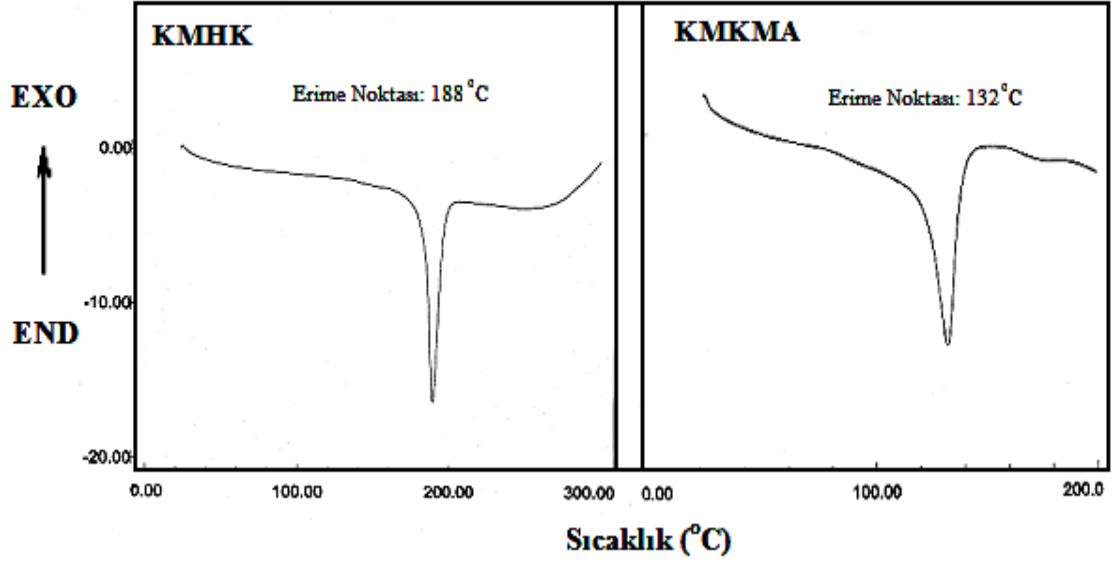
Polimerizasyon şartları; SRP, 60 °C

b: FKMA’ ın mol fraksiyonu, c: Kopolimerde FKMA’ ın mol fraksiyonu

3.14. Monomer ve Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

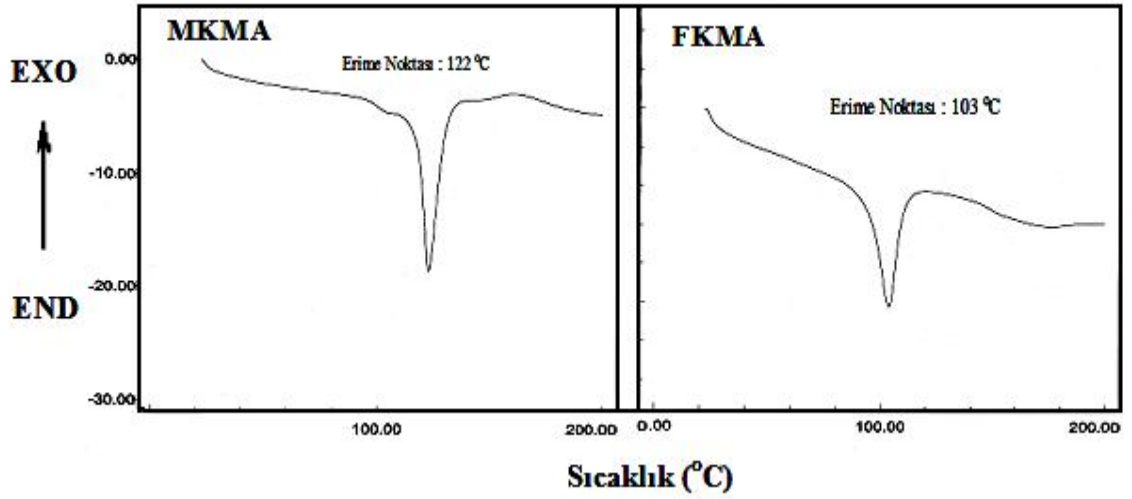
Hazırlanan monomerlerin erime noktası DSC termogramlarından belirlendi. Bu amaçla alınan belli miktar örnek azot gazı atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızıyla 300°C’ye kadar ısıtılarak DSC eğrisi kaydedildi.

3.14.1. KMHK ve KMKMA'nın DSC Ölçümü



Şekil 3.34. KMHK ve KMKMA'nın DSC eğrisi

3.14.2. MKMA ve FKMA Monomerinin DSC Ölçümü



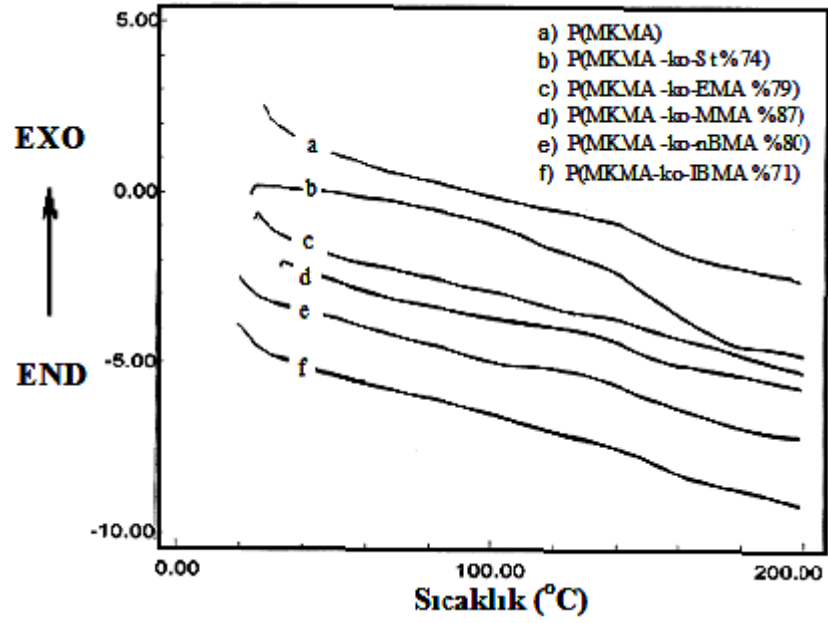
Şekil 3.35. MKMA ve FKMA'nın DSC eğrileri

3.14.3. P(MKMA), P(MKMA-ko-St%74), P(MKMA-ko-EMA%79), P(MKMA-ko-MMA%87), P(MKMA-ko-nBMA%80) ve P(MKMA-ko-IBMA%71) Homo ve Kopolimerlerinin DSC ve TGA Ölçümleri

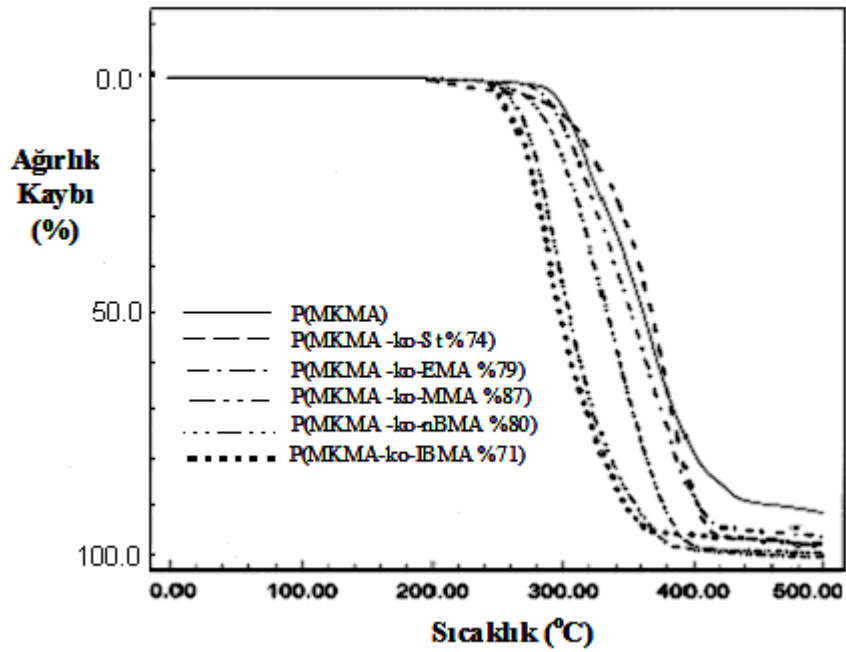
MKMA'nın değişik ticari monomerlerle hazırlanan kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları DSC termogramlarından, termal bozunması da TGA ölçümlerinden belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri, 10°C/dk ısıtma hızıyla 500°C'ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Hazırlanan kopolimerlerin DSC ve TGA sonuçları Tablo 3.29'da, eğrileri ise Şekil 3.36 ve 3.37'de gösterildi.

Tablo 3.29. Homo ve Kopolimerlerin DSC ve TGA verileri

Polimerler	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T%50 (°C)	350 °C'de %Ağırlık kaybı	500°C'deki %Artık
P(MKMA)	145	300	433	360	41	8,35
P(MKMA -ko-St %74)	141	160	440	387	23	5,05
P(MKMA -ko-EMA %79)	120	257	417	358	36	6,15
P(MKMA -ko-MMA %87)	142	259	423	380	36	3,95
P(MKMA -ko-nBMA %80)	100	255	407	325	43	5,75
P(MKMA-ko-IBMA %71)	103	253	393	320	71	8,65



Şekil 3.36 . Homo ve Kopolimerlerin DSC eğrileri



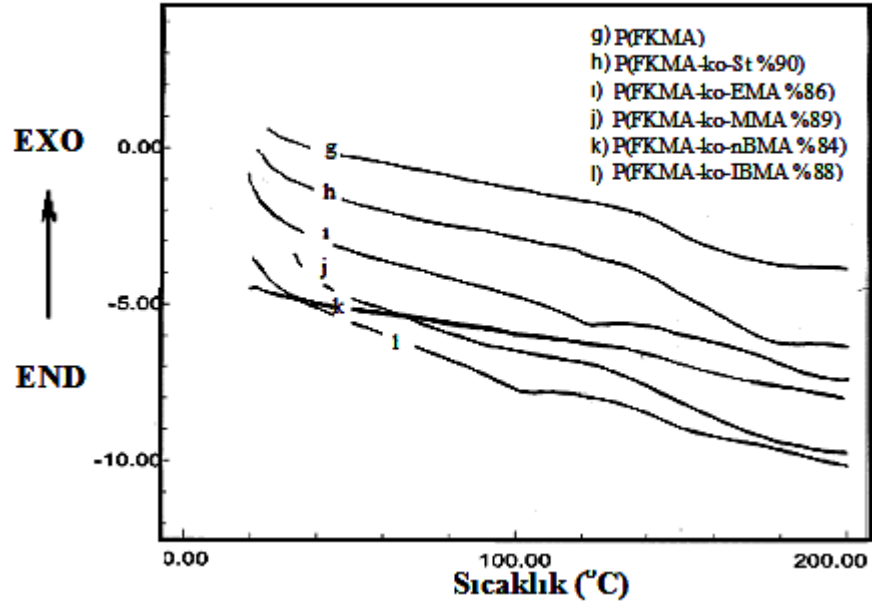
Şekil 3.37. Homo ve Kopolimerlerin TGA eğrileri (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)

3.14.4. P(FKMA), P(FKMA-ko-St%90), P(FKMA-ko-EMA%86), P(FKMA-ko-MMA%89), P(FKMA-ko-nBMA%84) ve P(FKMA-ko-IBMA%88) Homo ve Kopolimerlerinin DSC ve TGA Ölçümleri

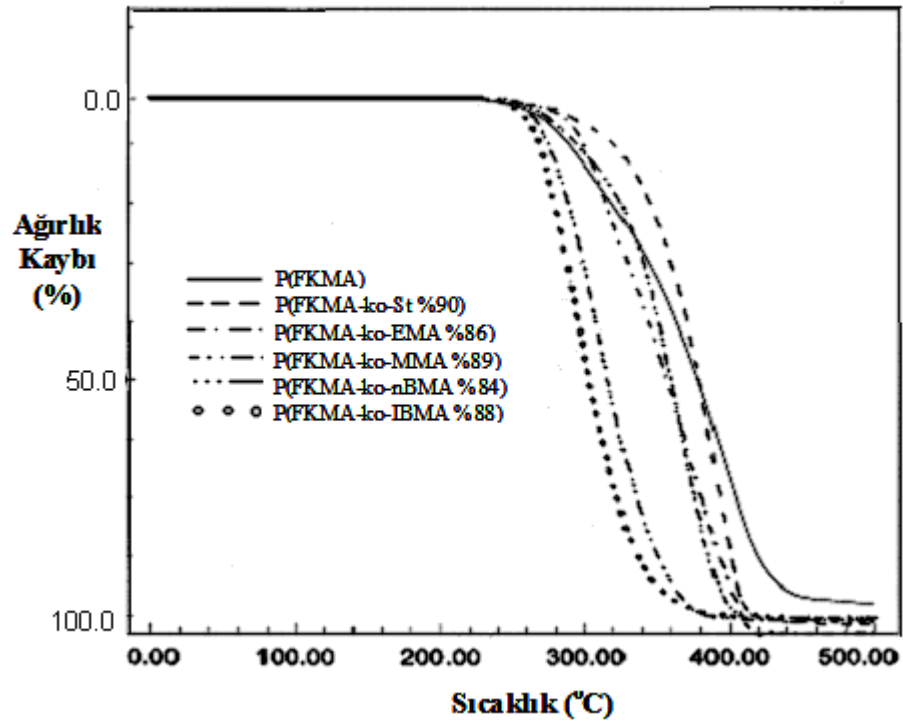
4-Fenil-2-oxo-2H-kromen-7-il metakrilat monomeri kullanılarak hazırlanan kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC termogramları, termal bozunması ise TGA eğrilerinden belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri, 10°C/dk ısıtma hızıyla 500°C'ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Monomer ile hazırlanan St, EMA, MMA, n-BütMA ve IBMA kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri Tablo 3.30'da, DSC ve TGA eğrileri Şekil 3.38, 3.39'da gösterildi.

Tablo 3.30. Homo ve kopolimerlerin DSC ve TGA verileri

Polimerler	T_g (°C)	T_{baş} (°C)	T_{son} (°C)	T%50 (°C)	350 °C'de %Ağırlık kaybı	500 °C'deki %Artık
P(FKMA)	142	230	457	378	34	12,35
P(FKMA-ko-St %90)	143	190	427	390	13	5,05
P(FKMA-ko-EMA %86)	120	254	440	355	55	0
P(FKMA-ko-MMA %89)	142	274	428	380	23	5,25
P(FKMA-ko-nBMA %84)	97	253	403	330	70	4,95
P(FKMA-ko-IBMA %88)	98	243	400	315	87	5,05



Şekil 3.38. Homo ve kopolimerlerin DSC eğrileri



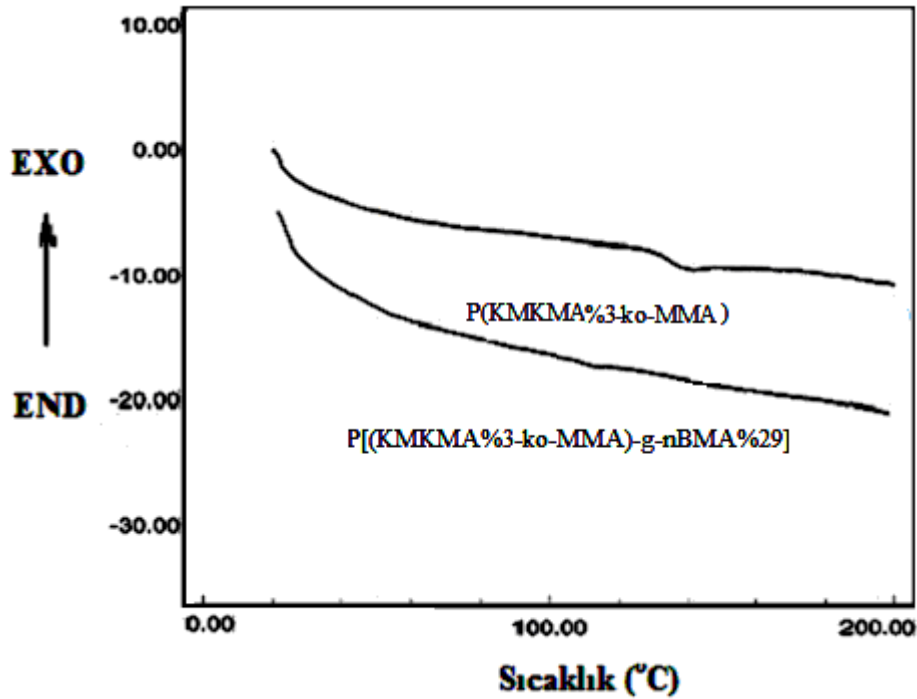
Şekil 3.39. Homo ve kopolimerlerin TGA eğrileri (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)

3.14.5. P(KMKMA%3-ko-MMA) ve P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29]'ın DSC ve TGA Ölçümleri

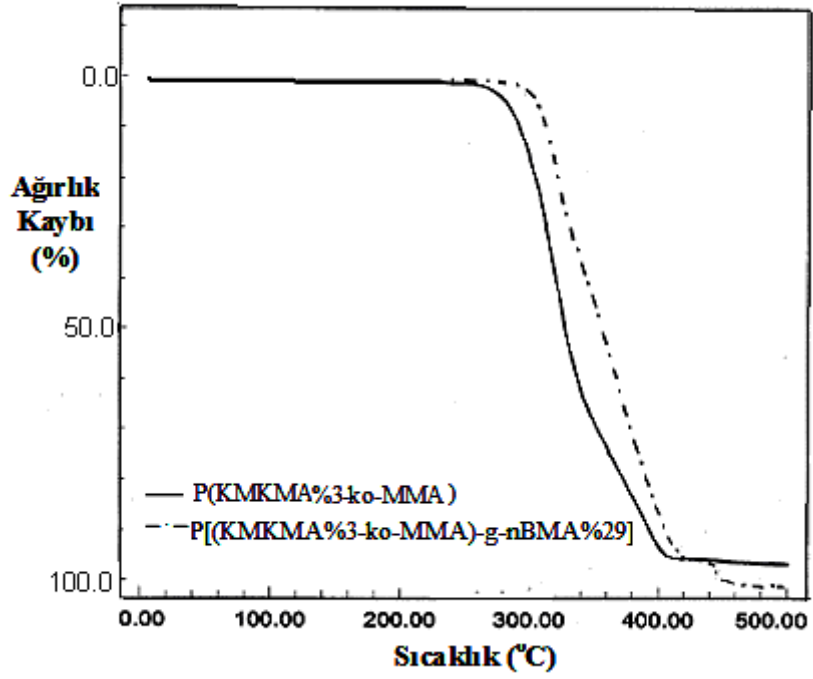
Poli(4-klormetil-2-Oxo-2H-kromen-7-ilmetakrilat-ko-metilmetakrilat) makro-başlatıcısı ile n-BütMA ile hazırlanan graft kopolimerinin DSC ve TGA verileri Tablo 3.31'de, eğrileri ise Şekil 3.40, 3.41'de gösterildi.

Tablo 3.31. Makrobaşlatıcı ve graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri

Polimerler	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50(°C)	350 °C'de %Ağırlık kaybı	500 °C'deki %Artık
P(KMKMA%3-ko-MMA)(Makrobaşlatıcı)	140	256	406	330	67	7,5
P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29]	115	260	450	364	47,5	2,5



Şekil 3.40. P(KMKMA%3-ko-MMA) ve P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29]'ın DSC eğrileri



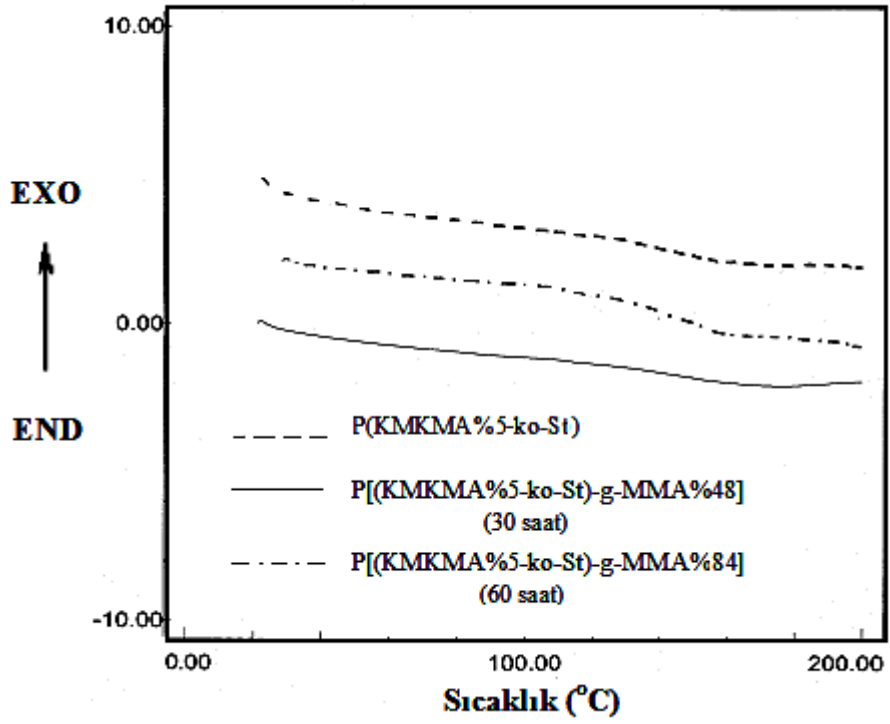
Şekil 3.41. Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin TGA eğrileri (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)

3.14.6. P(KMKMA%5-ko-St) Makrobaşılatıcısı ve P[(KMKMA-ko-St)-g-MMA] Graft Kopolimerlerinin DSC ve TGA Ölçümleri

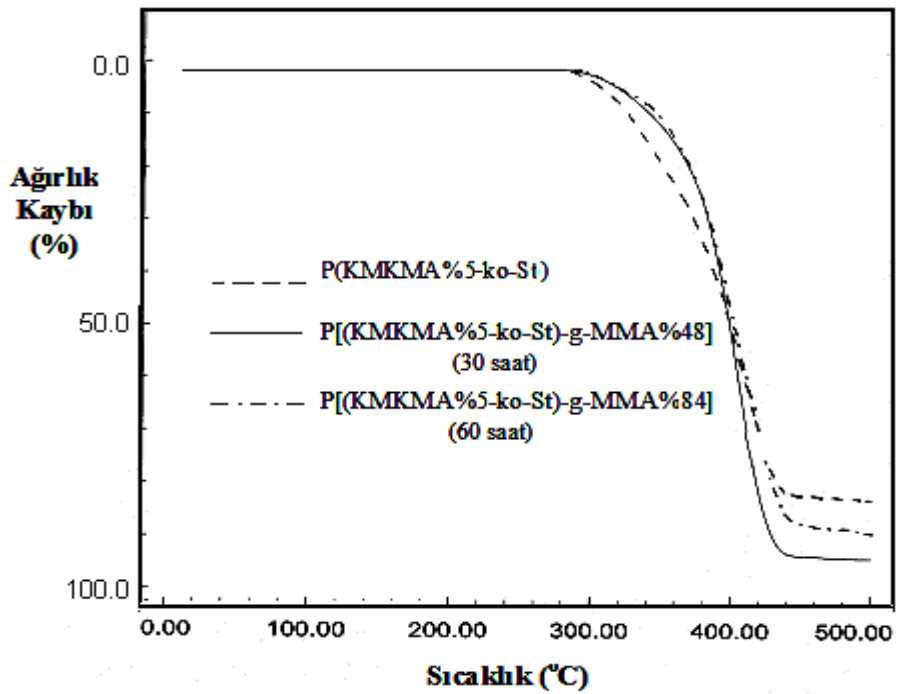
Poli (4-klormetil -2-Oxo-2H-kromen-7-il metakrilat%5-ko-stiren) makrobaşılatıcısı ile MMA ile hazırlanan graft kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri Tablo 3.32’de, DSC ve TGA eğrileri Şekil 3.42, 3.43’de gösterildi.

Tablo 3.32. Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri

Polimerler	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T _{max} %50 (°C)	350 °C’de %Ağırlık kaybı	500 °C’deki %Artık
P(KMKMA%5-ko-St) (Makrobaşılatıcı)	145	254	439	399	20	18,5
P[(KMKMA%5-ko-St)- g- MMA%48] (30 saat)	142	260	443	400	11	11
P[(KMKMA%5-ko-St)- g- MMA%84] (60 saat)	142	280	441	398	13	6,96



Şekil 3.42. Makrobaşılatıcı ve Graft Kopolimerlerin DSC eğrileri



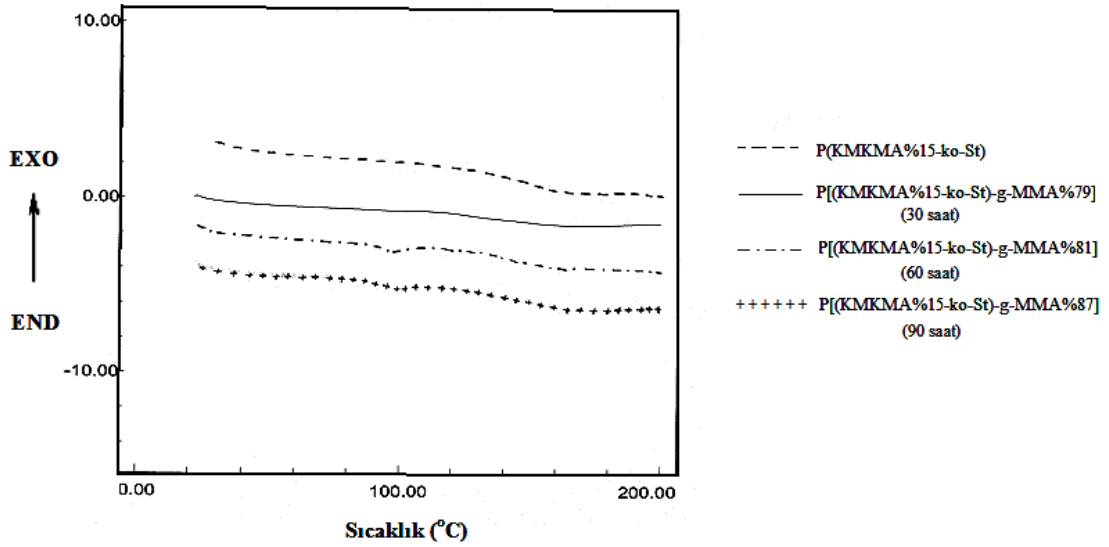
Şekil 3.43. Makrobaşılatıcı ve Graft Kopolimerlerin TGA eğrileri (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı.)

3.14.7. P(KMKMA%15-ko-St) Makrobaşlatıcısı ve P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA] Graft Kopolimerinin DSC ve TGA Ölçümleri

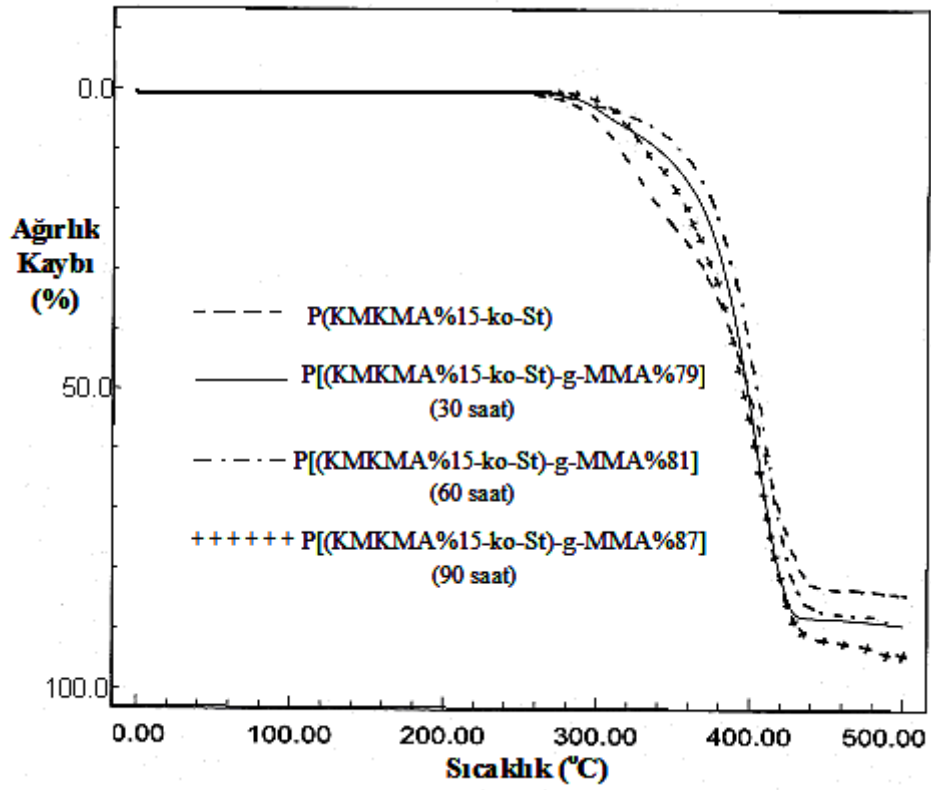
Poli(4-klormetil-2-Oxo-2H-kromen-7-il metakrilat%15-ko-stiren) makrobaşlatıcısı ile MMA ile hazırlanan graft kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri Tablo 3.33’de, DSC ve TGA eğrileri Şekil 3.44, 3.45’de gösterildi.

Tablo 3.33. Makrobaşlatıcı ve Graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri

Polimerler	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T%50 (°C)	350 °C’de %Ağırlık kaybı	500 °C’deki %Artık
P(KMKMA%15-ko-St)(Makrobaşlatıcı)	142	221	438	394	25	15,52
P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA%79 (30 saat graftlaşma reaksiyon süresinden sonra)	132	259	432	397	13	11,08
P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA%81 (60 saat graftlaşma reaksiyon süresinden sonra)	95	260	441	405	12	7,5
P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA%87 (90 saat graftlaşma reaksiyon süresinden sonra)	95	279	441	393	17	5,77



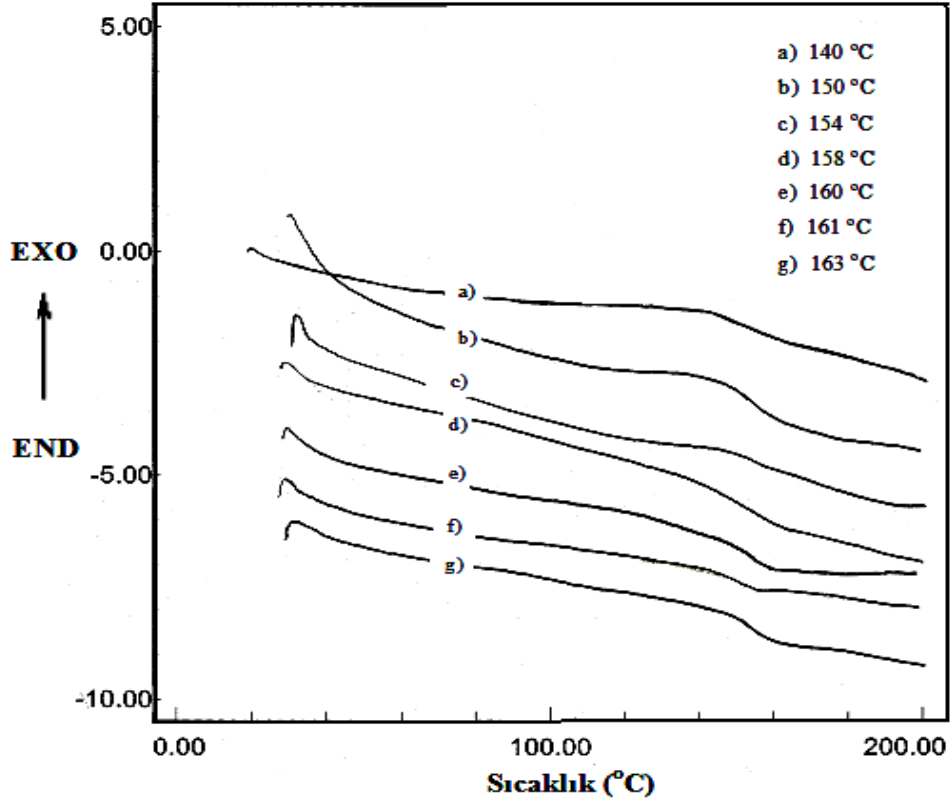
Şekil 3.44. Makrobaşlatıcı ve Graft kopolimerlerin DSC eğrileri



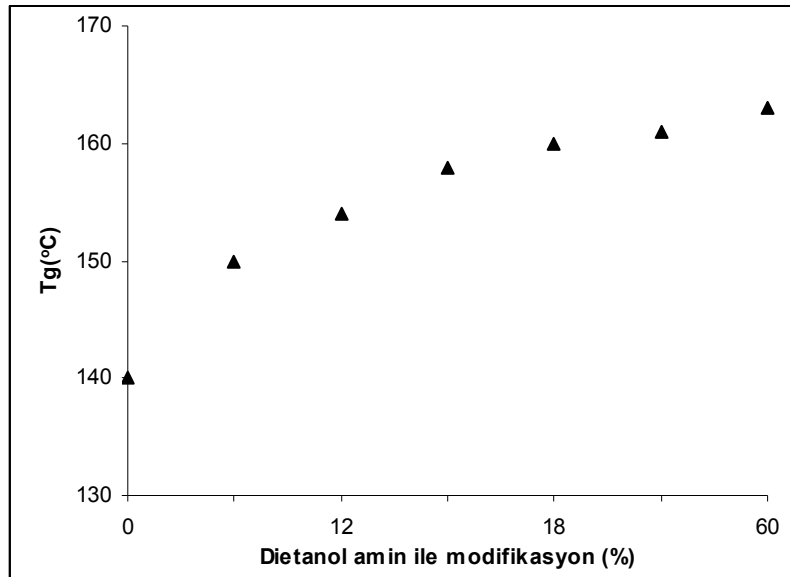
Şekil 3.45. Makrobaşılatıcı ve Graft kopolimerlerin TGA eğrileri (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)

3.14.8. P(KMKMA) ve P(DEAMKMA,% 2, 12, 16, 18, 54, 60)' ın DSC ve TGA Ölçümleri

Poli (4-klormetil-2-Oxo-2H-kromen-7-il metakrilat) ile dietanol aminle hazırlanan modifiye polimerlerin DSC eğrileri Şekil 3.46'da, modifiye yüzdesinin Tg'ye bağlılığı ise; Şekil 3.47'de gösterildi.



Şekil 3.46. a) P(KMKMA), b) P(DEAMKMA)%2, c) %12, d) %16, e) %18, f) %54, g) %60'nin DSC eğrileri



Şekil 3.47. P(KMKMA)'ın dietanolamin ile modifikasyonunun Tg'ye bağılılığı

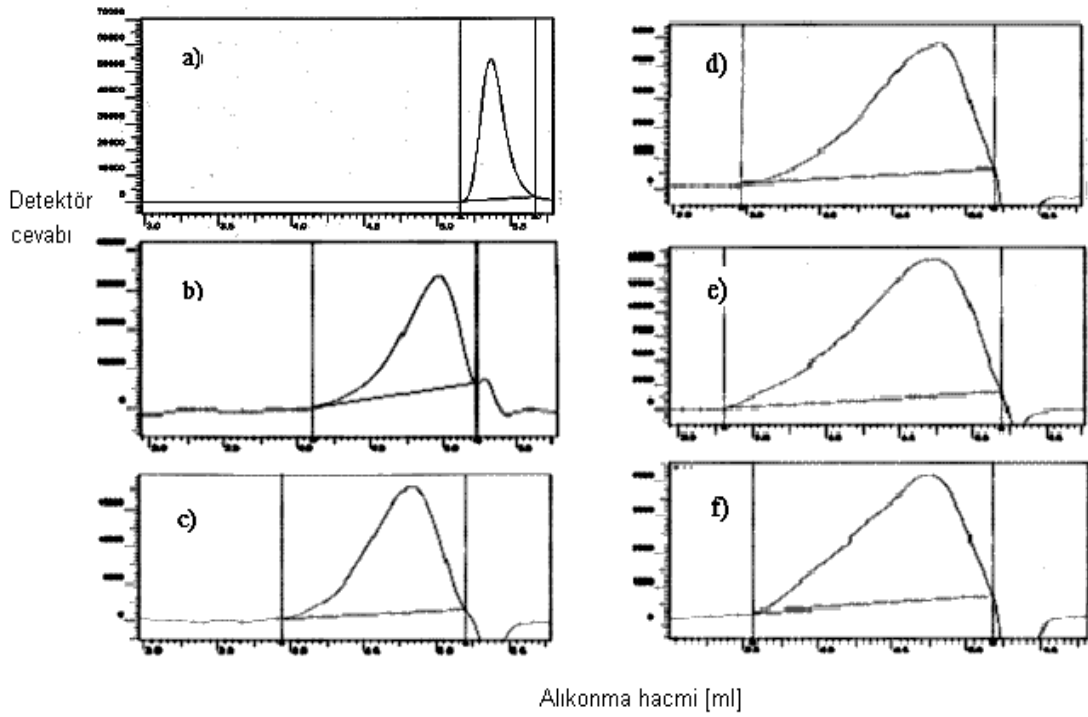
3.15. Polimerlerin GPC Ölçümleri

3.15.1. P(MKMA), P(MKMA-ko-St%74), P(MKMA-ko-EMA%79), P(MKMA-ko-MMA%87), P(MKMA-ko-nBMA%80) ve P(MKMA-ko-IBMA%71) Homo ve Kopolimerlerinin 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. 4-metil- 2-oxo -2H-kromen-7-il metakrilat monomeri ile hazırlanan St, EMA, MMA, n-BütMA ve IBMA graft kopolimerlerinin GPC ölçümleri Şekil 3.48’de, verileri ise Tablo 3.34’de özetlendi.

Tablo 3.34. Homo ve kopolimerlerin GPC verileri

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI
P(MKMA)	1807	2093	2369	2093	1,15
P(MKMA-ko-St %74)	15595	30640	48855	30640	1,96
P(MKMA-ko-EMA %79)	28716	89873	325210	89873	3,12
P(MKMA-ko-MMA %87)	39817	366650	3129900	366650	9,20
P(MKMA-ko-nBMA %80)	46326	890250	871500	890250	1,92
P(MKMA-ko-IBMA %71)	45339	427840	2410800	427840	9,43



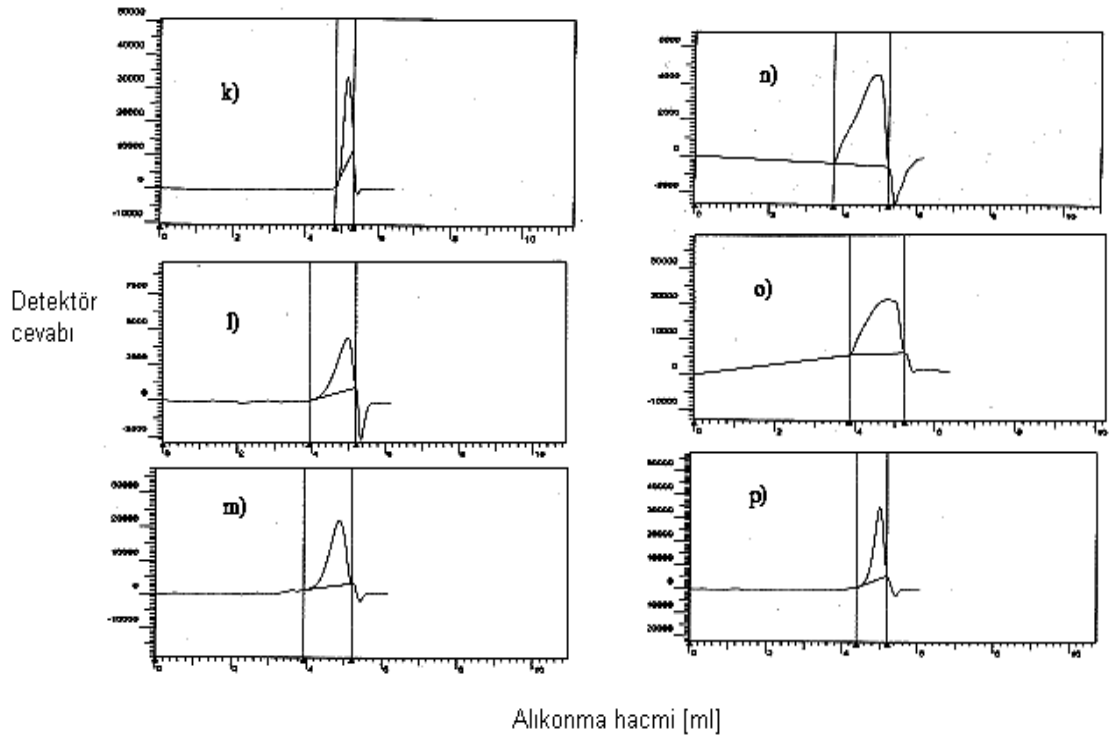
Şekil 3.48. Homo ve kopolimerlerin GPC ölçümleri a) P(MKMA) b) P(MKMA-ko-St %74), c) P(MKMA-ko-EMA %79), d) P(MKMA-ko-MMA %87), e) P(MKMA-ko-nBMA %80), f) P(MKMA-ko-IBMA %71)

3.15.2. P(FKMA), P(FKMA-ko-St%90), P(FKMA-ko-EMA%86), P(FKMA-ko-MMA%89), P(FKMA-ko-nBMA%84) ve P(FKMA-ko-IBMA%88) Homo ve Kopolimerlerinin 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. 4-fenil- 2-oxo -2H-kromen-7-il metakrilat monomeri ile hazırlanan St, EMA, MMA, n-BMA ve IBMA graft kopolimerlerinin GPC ölçümleri Şekil 3.49 ’da, verileri ise Tablo 3.35 ’de verildi.

Tablo 3.35. Homo ve kopolimerlerin GPC verileri

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI
P(FKMA)	5932	6891	7993	6891	1,16
P(FKMA-ko-St %90)	17126	33754	54221	33754	1,97
P(FKMA-ko-EMA %86)	22403	38811	56819	38811	1,73
P(FKMA-ko-MMA %89)	22922	71715	163230	71715	3,12
P(FKMA-ko-nBMA %84)	24806	65566	117530	65566	2,64
P(FKMA-ko-IBMA %88)	12136	18803	27080	18803	1,54



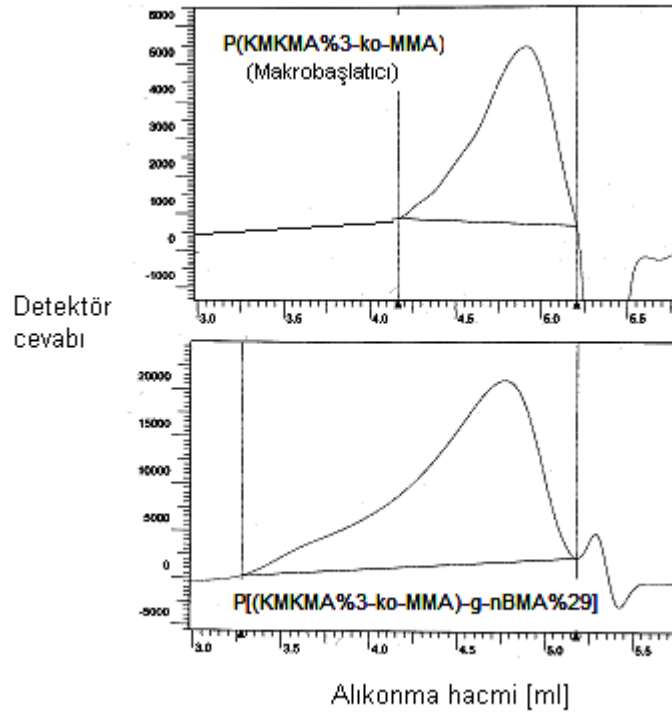
Şekil 3.49. Homo ve kopolimerlerin GPC ölçümleri k)P(FKMA) l) P(FKMA-ko-St %90), m)P(FKMA-ko-EMA %86), n) P(FKMA-ko-MMA %89), o) P(FKMA-ko-nBMA %84), p) P(FKMA-ko-IBMA %88)

3.15.3. P(KMKMA%3-ko-MMA) ve P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29] Makrobaşlatıcısı ve Graft Kopolimerin GPC Ölümleri

Poli(4-klormetil-2-Oxo-2H-kromen-7-il metakrilat-ko-metilmetakrilat) makrobaşlatıcısı ile n-BMA ile hazırlanan graft kopolimerinin GPC ölümleri şekil 3.50’de, verileri ise 3.36’da verildi.

Tablo 3.36. Makrobaşlatıcı ve graft kopolimerin GPC verileri.

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI (MW/Mn)
P(KMKMA%3-ko-MMA)(Makrobaşlatıcı)	21291	54441	152430	54441	2,55
P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29]	50973	1100200	11629000	1100200	2,15



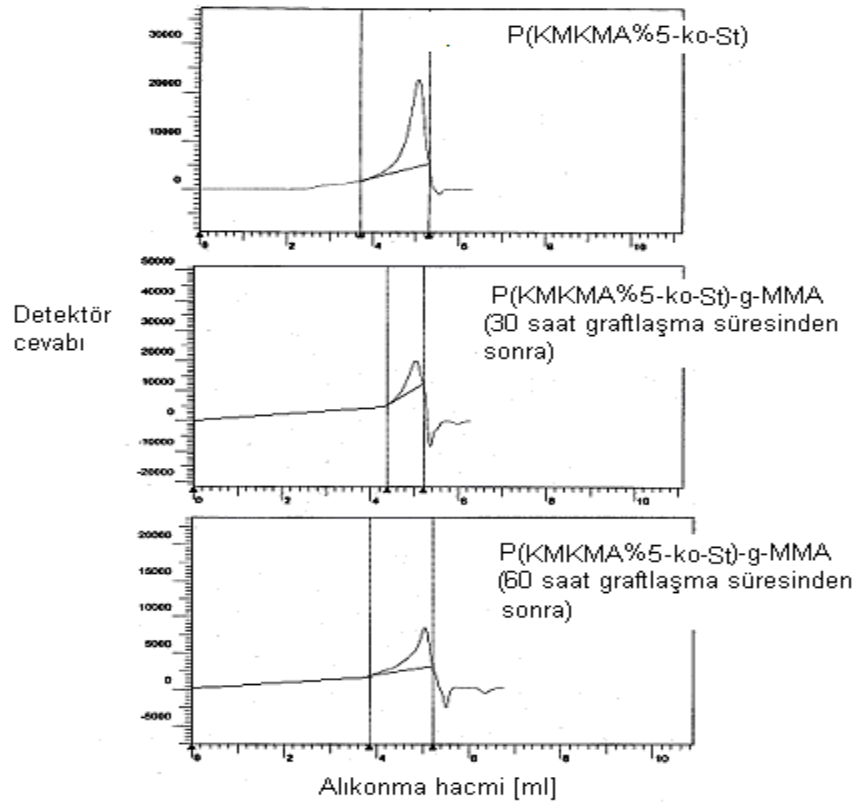
şekil 3.50. Makrobaşlatıcı ve graft kopolimerin GPC eğrileri

3.15.4. P(KMKMA%5-ko-St) Makrobaşlatıcısı ve P[(KMKMA%5-ko-St)-g-MMA] Graft Kopolimerinin GPC Ölümleri

Poli(4-klormetil -2-Oxo-2H-kromen-7-il metakrilat-ko-stiren) makrobaşlatıcısı ile MMA ile hazırlanan graft kopolimerlerin GPC ölümleri Şekil 3.51’de, verileri ise 3.37’de verildi.

Tablo 3.37. Makrobaşlatıcı ile MMA’n graft kopolimerin GPC sonuçları

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI(=Mw/Mn)
P(KMKMA%5-ko-St) Makrobaşlatıcı	11719	41218	34138	41218	3,51
P[(KMKMA%5-ko-St)-g-MMA%48] (30 saat)	13361	20768	37150	20768	1,55
P[(KMKMA%5-ko-St)-g-MMA%84] (60 saat)	15296	81756	61369	81756	5,34



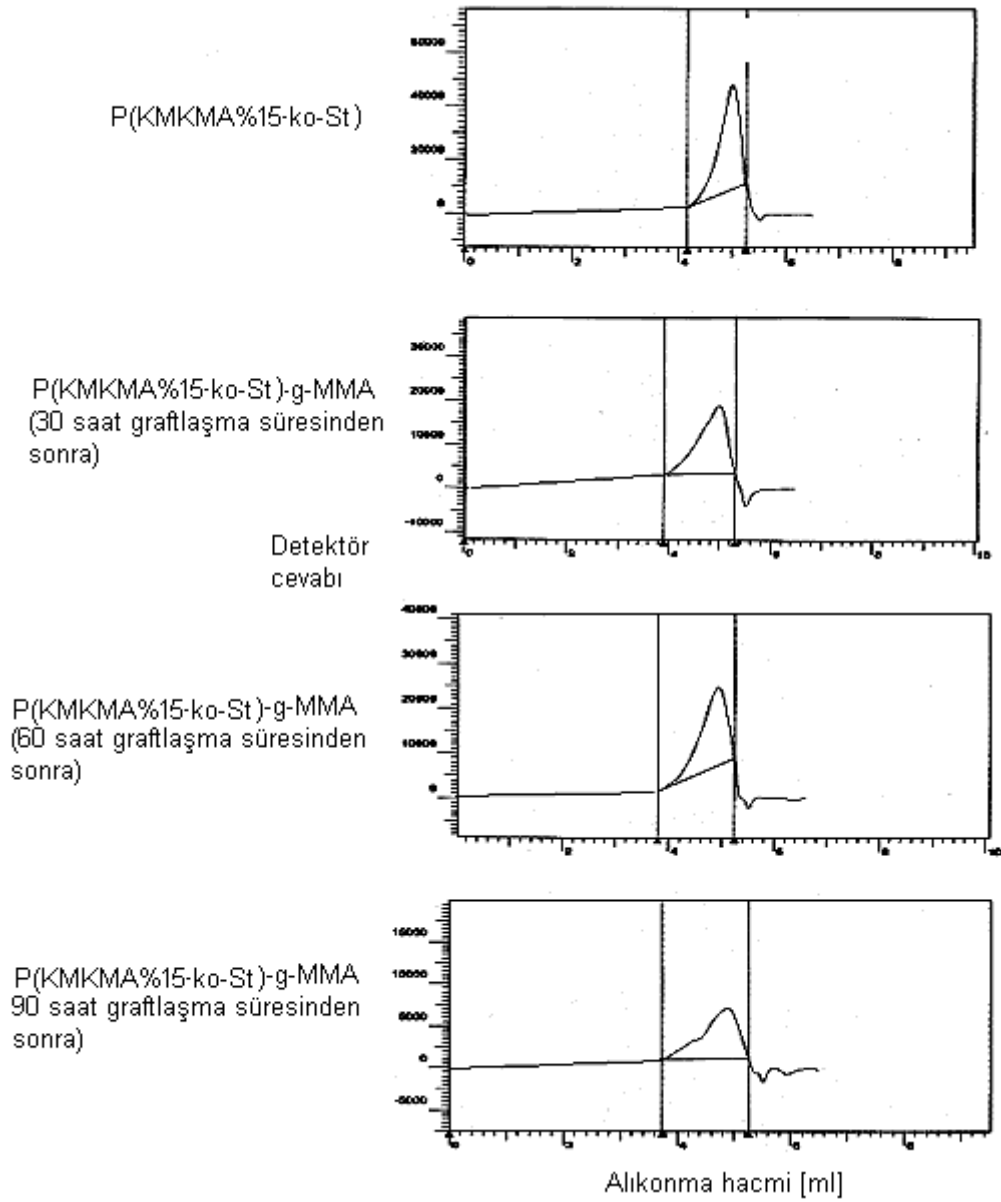
Şekil 3.51. Makrobaşlatıcı ve graft kopolimerlerin GPC ölümleri

3.15.5. P(KMKMA%15-ko-St) Makrobaşlatıcısı ve P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA] Graft Kopolimerinin GPC Ölümleri

Poli (4-klormetil-2-Oxo-2H-kromen-7-il metakrilat-ko-stiren) makrobaşlatıcısı ile MMA ile hazırlanan graft kopolimerlerin GPC ölümleri Şekil 3.52’de, verileri ise 3.38’de verildi.

Tablo 3.38. MMA’nın P(KMKMA%15-ko-St) makrobaşlatıcısıyla graft kopolimerizasyonundan hazırlanan kopolimerlerin GPC sonuçları

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI(=Mw/Mn)
P(KMKMA%15-ko-St)	14294	32882	99571	32882	2,3
P(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA%79(30 saat graftlaşma reaksiyonundan sonra)	17769	90114	45152	90114	5,07
P(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA%81 (60 saat graftlaşma reaksiyonundan sonra)	18580	73093	41667	73093	3,93
P(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA%87 (90 saat graftlaşma reaksiyonundan sonra)	24699	20250	12114	20250	8,19



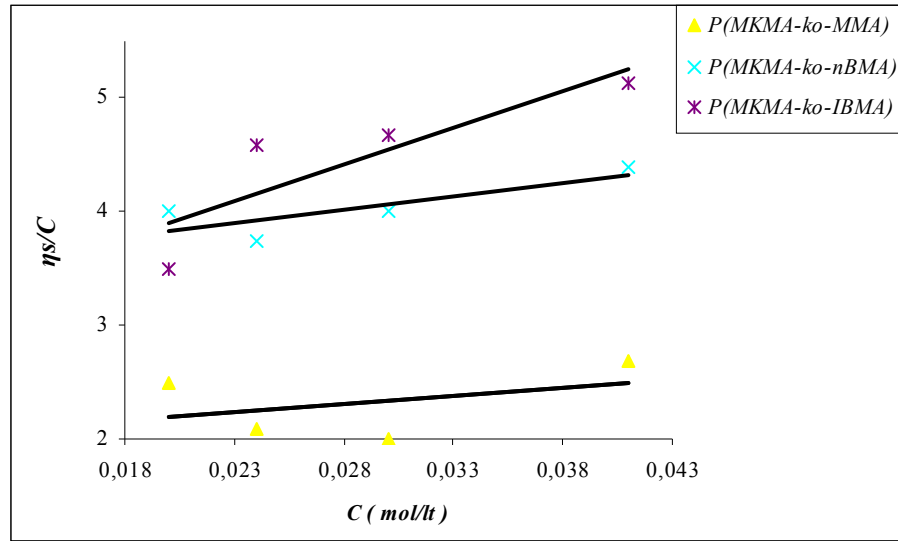
Şekil 3.52. Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin GPC eğrileri

3.16. Polimerlerin Viskozite Ölçümleri

Kopolimerlerin viskozite ölçümleri, Ubbelohde viskozimetresi ile 25°C’de 1,4-dioksan çözücüsü kullanılarak yapıldı. Spesifik viskozite, polimer derişimine karşı grafiğe geçirilerek, grafiğin kaymasından polimerlerin intrinsink viskoziteleri belirlendi.

3.16.1. P(MKMA-ko-MMA%87), P(MKMA-ko-nBMA%80) ve P(MKMA-ko-IBMA%71) Kopolimerlerinin Viskozite Ölçümleri

Spesifik viskozitenin polimer derişimine karşı grafiği Şekil 3.53’de intrinsink viskozite değerleri ise; Tablo 3.39’da verildi.



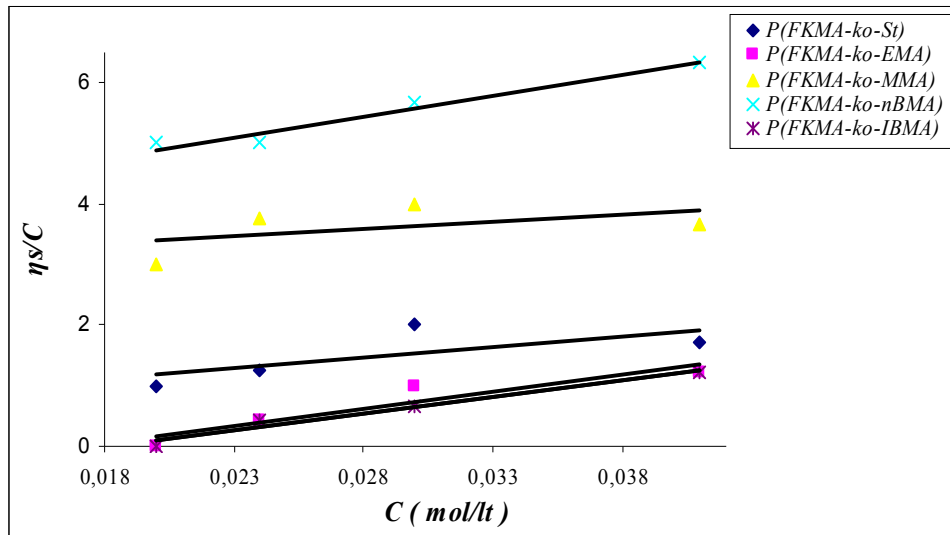
Şekil 3.53. Kopolimerlerin spesifik viskozite-derişim grafiği

Tablo 3.39. Kopolimerlerin oda sıcaklığında ölçülen intrinsik viskozite değerleri

Polimerler	İntrinsik vizkozite [η]
P(MKMA-ko-MMA %87)	1,90
P(MKMA-ko-nBMA %80)	3,35
P(MKMA-ko-IBMA %71)	2,61

3.16.2. P(FKMA-ko-St%90), P(FKMA-ko-EMA%86), P(FKMA-ko-MMA%89), P(FKMA-ko-nBMA%84) ve P(FKMA-ko-IBMA%88) Kopolimerlerinin Viskozite Ölçümleri

Spesifik viskozitenin polimer derişimine karşı grafiğı Şekil 3.54’de intrinsik viskozite değerleri ise; Tablo 3.40’da verildi.



Şekil 3.54. Kopolimerlerin spesifik viskozite-derişim grafiğı

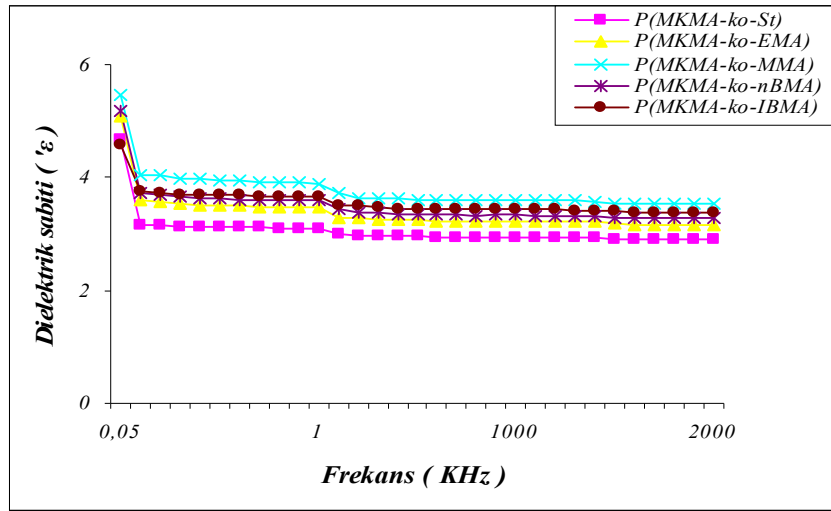
Tablo 3.40. Kopolimerlerin oda sıcaklığında ölçülen intrinsik viskozite değerleri

Polimerler	İntrinsik viskozite [η]
P(FKMA-ko-St %90)	0,488
P(FKMA-ko-EMA %86)	0,970
P(FKMA-ko-MMA %89)	2,942
P(FKMA-ko-nBMA %84)	3,522
P(FKMA-ko-IBMA %88)	1,005

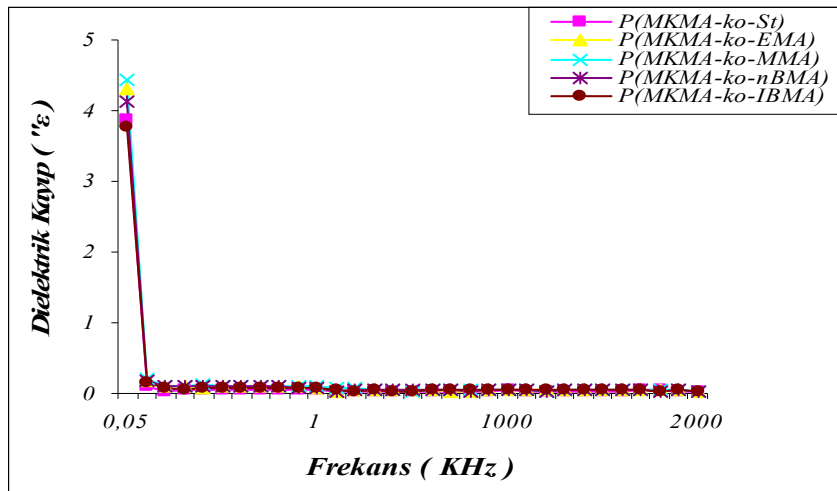
3.17. Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri

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

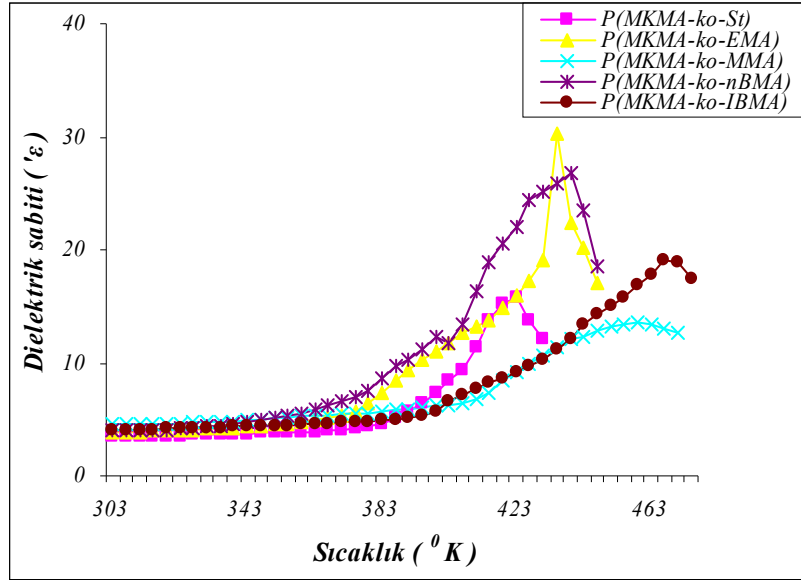
3.17.1. P(MKMA-ko-St%74), P(MKMA-ko-EMA%79), P(MKMA-ko-MMA%87), P(MKMA-ko-nBMA%80) ve P(MKMA-ko-IBMA%71) Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri



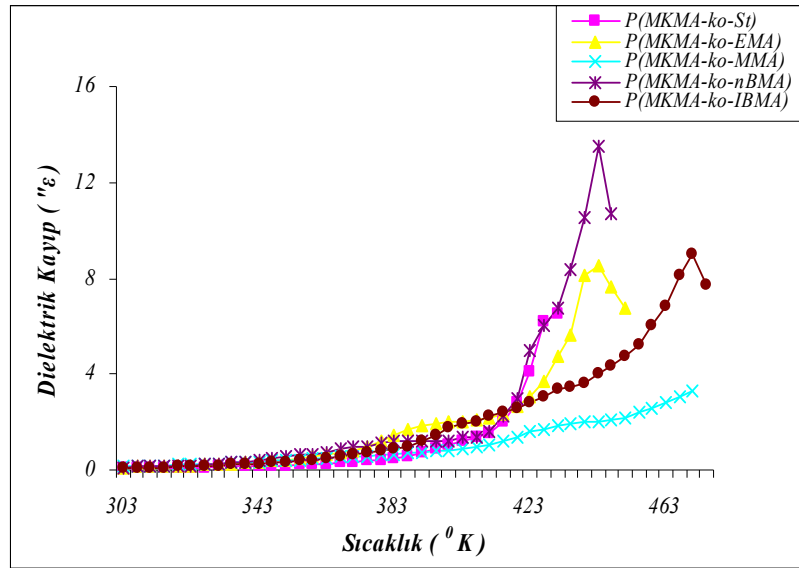
Şekil 3.55. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.56. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının frekansla değişim grafiği

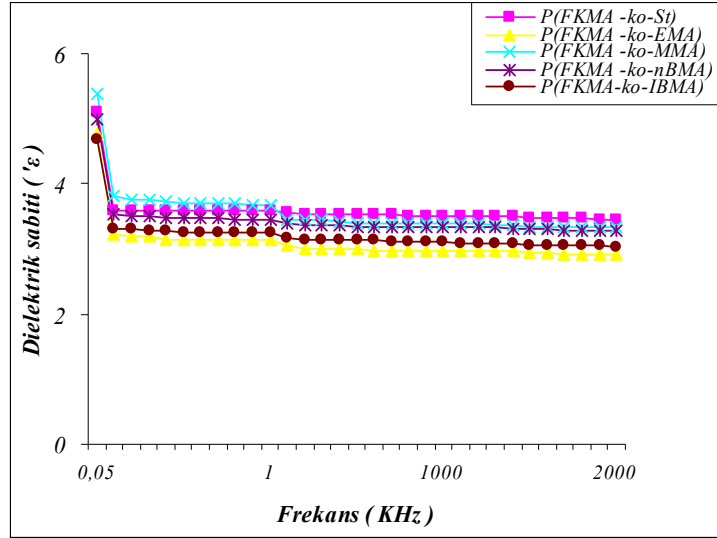


Şekil 3.57. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği

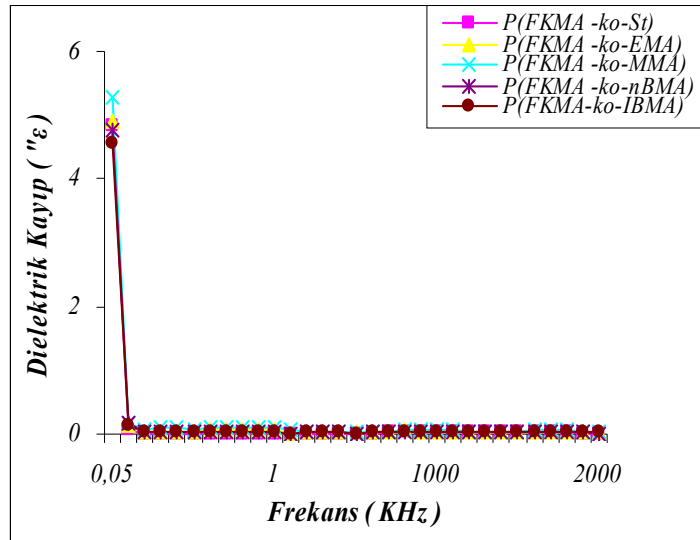


Şekil 3.58. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği

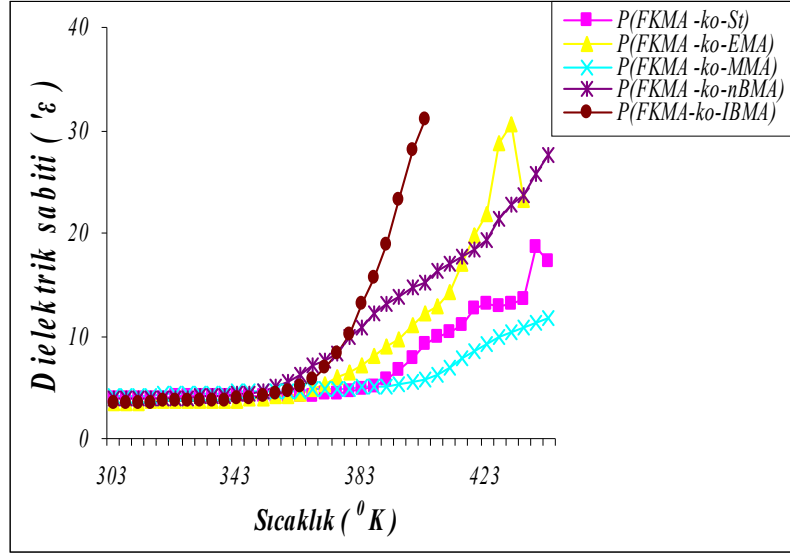
3.17.2. P(FKMA-ko-St%90), P(FKMA-ko-EMA%86), P(FKMA-ko-MMA%89), P(FKMA-ko-nBMA%84) ve P(FKMA-ko-IBMA%88) Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri



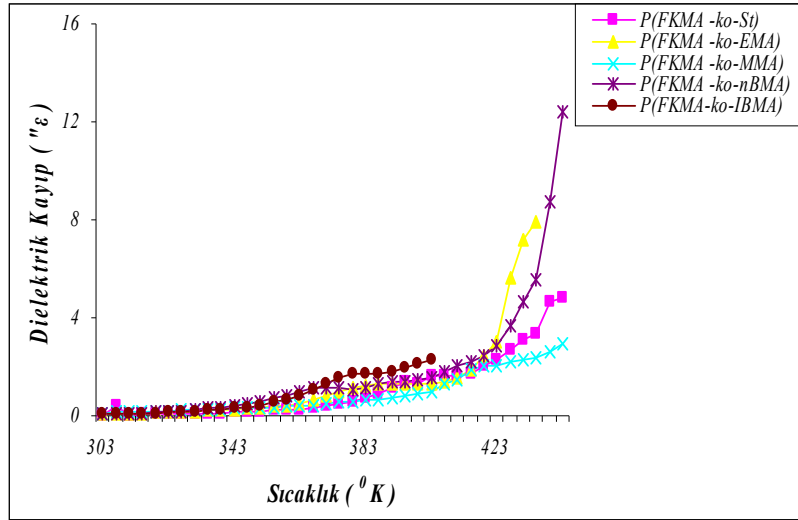
Şekil 3.59. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.60. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının frekansla değişim grafiği

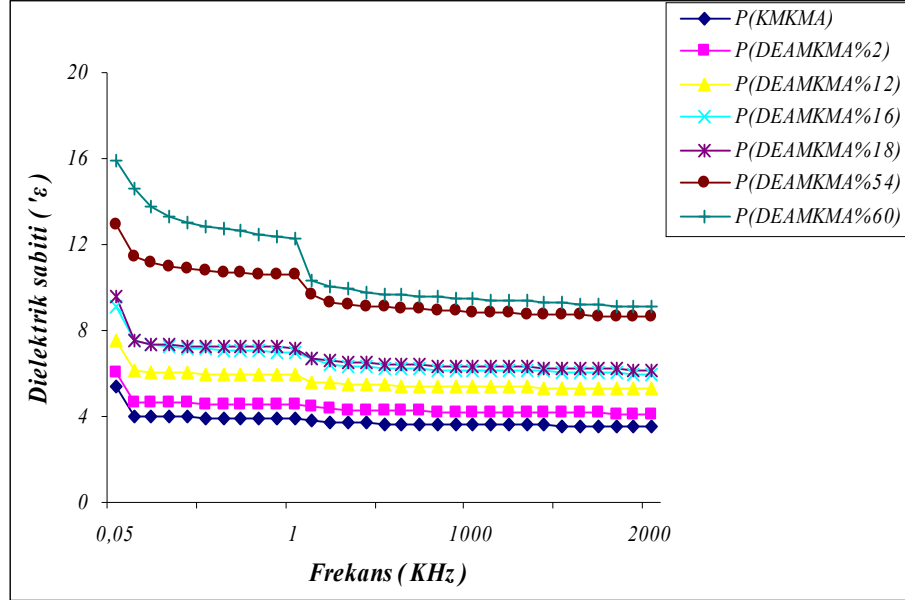


Şekil 3.61. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği

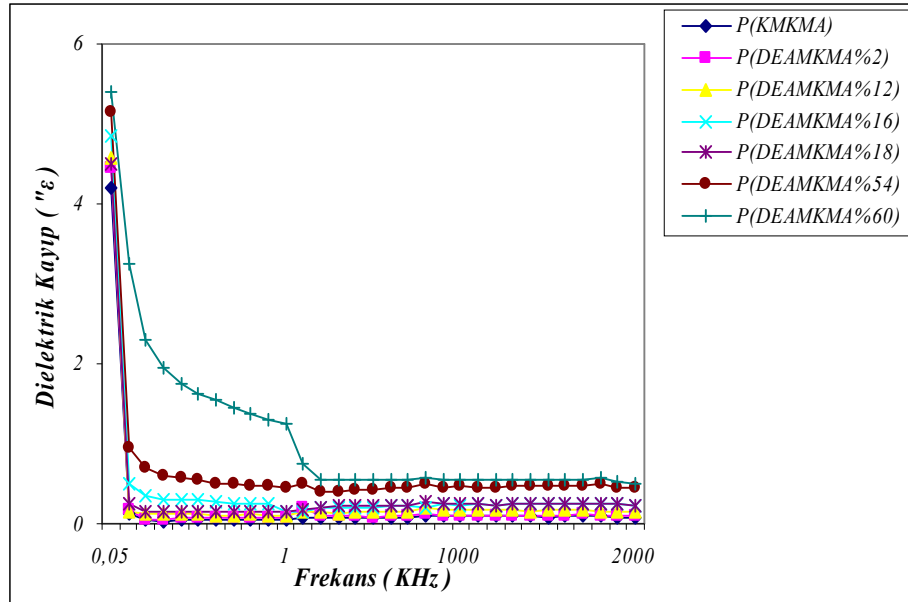


Şekil 3.62. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği

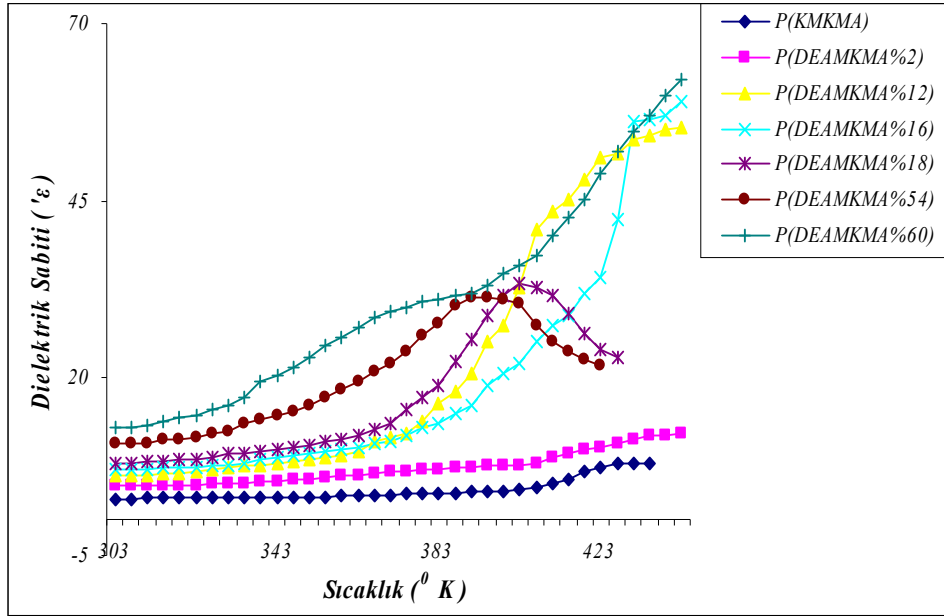
3.17.3. P(KMKMA) ve Dietanolamin ile Modifiye Edilen P(DEAMKMA)'ın Dielektrik Ölçümleri



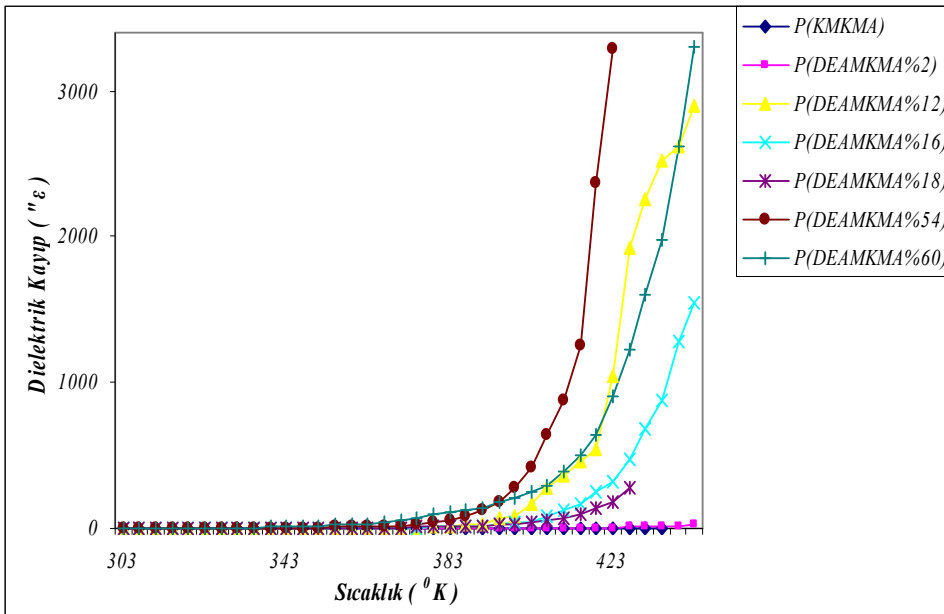
Şekil 3.63. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.64. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının frekansla değişim grafiği



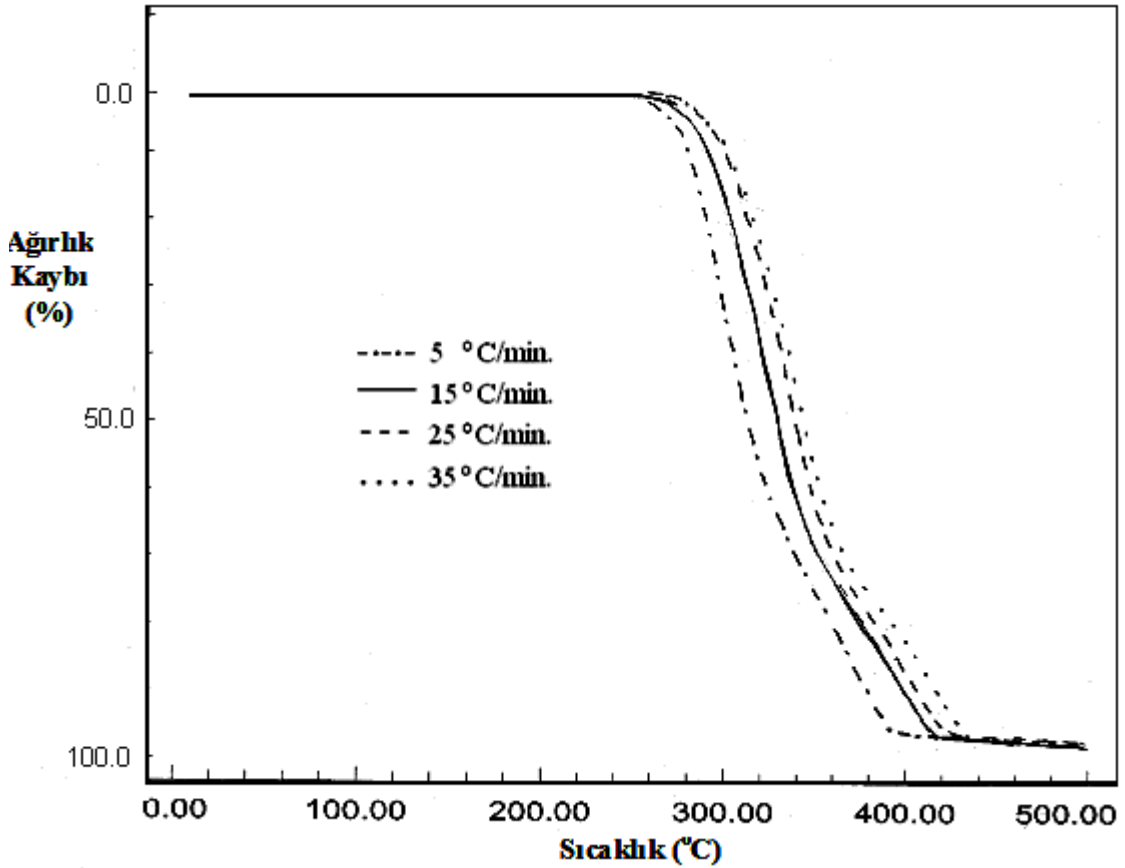
Şekil 3.65. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 3.66. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği

3.18. P(KMKMA%3-ko-MMA) (Makrobaşlatıcı) ve P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29]'ın Isıtma Hızına Bağlı TGA Ölçümleri

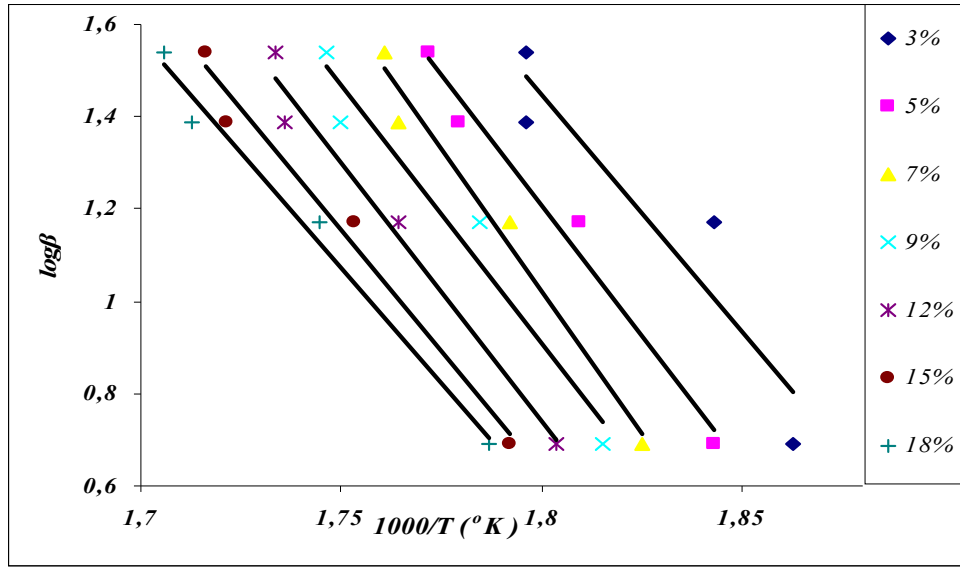
Makrobaşlatıcı ve graşt kopolimerin termal bozunmasını incelemek amacıyla TGA-50 sistemi kullanıldı. Elde edilen TGA eğrilerinden, polimerin bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlarda azot atmosferinde ısıtılan polimer örnekleri 5, 15, 25 ve 35°C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ölçüldü. Elde edilen termogramlar Şekil 3.67, 3.69'da, sonuçlar da Tablo 3.41, 3.42'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 β değerleri grafiğe geçirildi. Flynn-Wall-Ozawa eğrileri olarak tanımlanan bu eğriler karşılaştırılmal olarak Şekil 3.68, 3.70'de gösterildi.



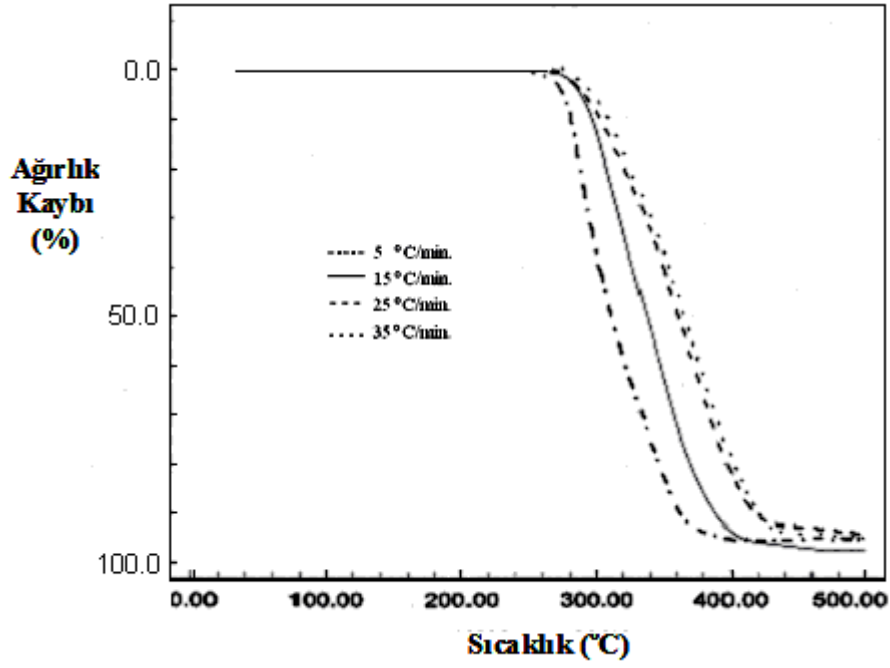
Şekil 3.67. Makrobaşlatıcının farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

Tablo 3.41. Makrobaşlatıcının farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri

Isıtma Hızı (°C/dk)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T _{%50} (°C)	300°C' de %Ağırlık Kaybı	350°C' de %Ağırlık Kaybı	500°C' deki % Atık
5	246,77	468	311,4	34,95	75,33	1,59
15	255,58	420	329,02	18,44	68,77	1,99
25	260,28	425	339,6	9,69	61,81	3,58
35	260,87	442	343,13	9,49	56,84	3,38



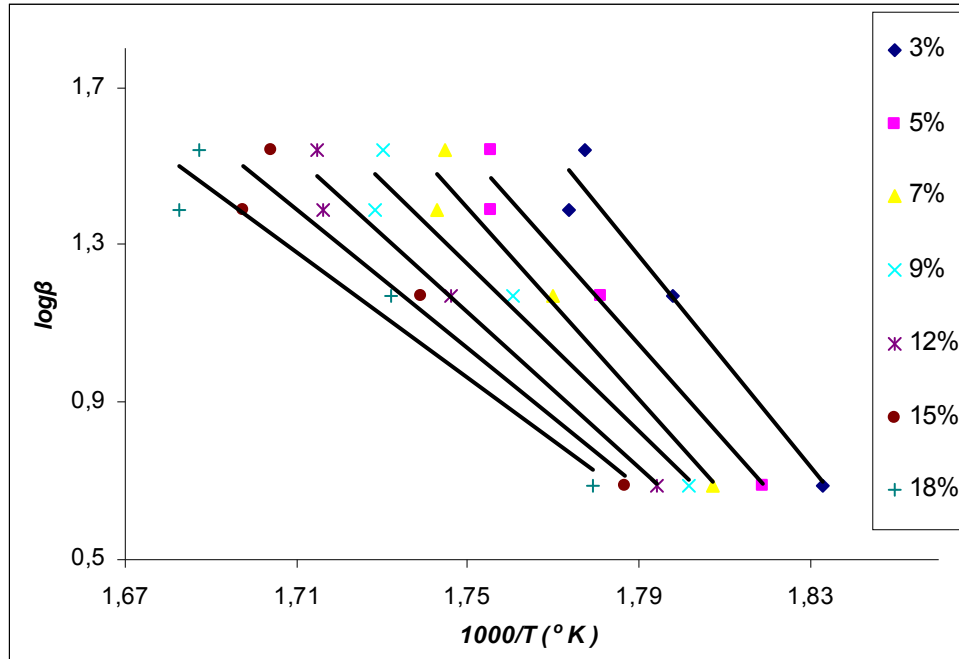
Şekil 3.68. Makrobaşlatıcının %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri



Şekil 3.69. Graft kopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

Tablo 3.42. Graft kopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri

Isıtma Hızı (°C/dk)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T _{%50} (°C)	300°C' de %Ağırlık Kaybı	350°C' de %Ağırlık Kaybı	500°C' deki % Atık
5	249,71	408,34	313,75	35,75	80,9	4,77
15	250,29	410,11	337,25	13,67	63,8	2,78
25	260,28	431,84	364,86	7,31	38,73	6,76
35	272,03	436,55	363,10	6,71	39,13	4,38

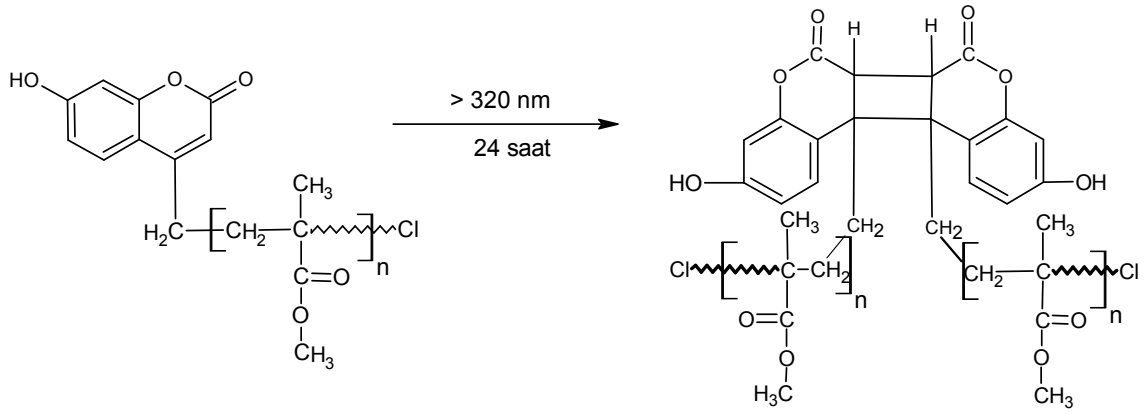


Şekil 3.70. Graft kopolimerlerin %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri

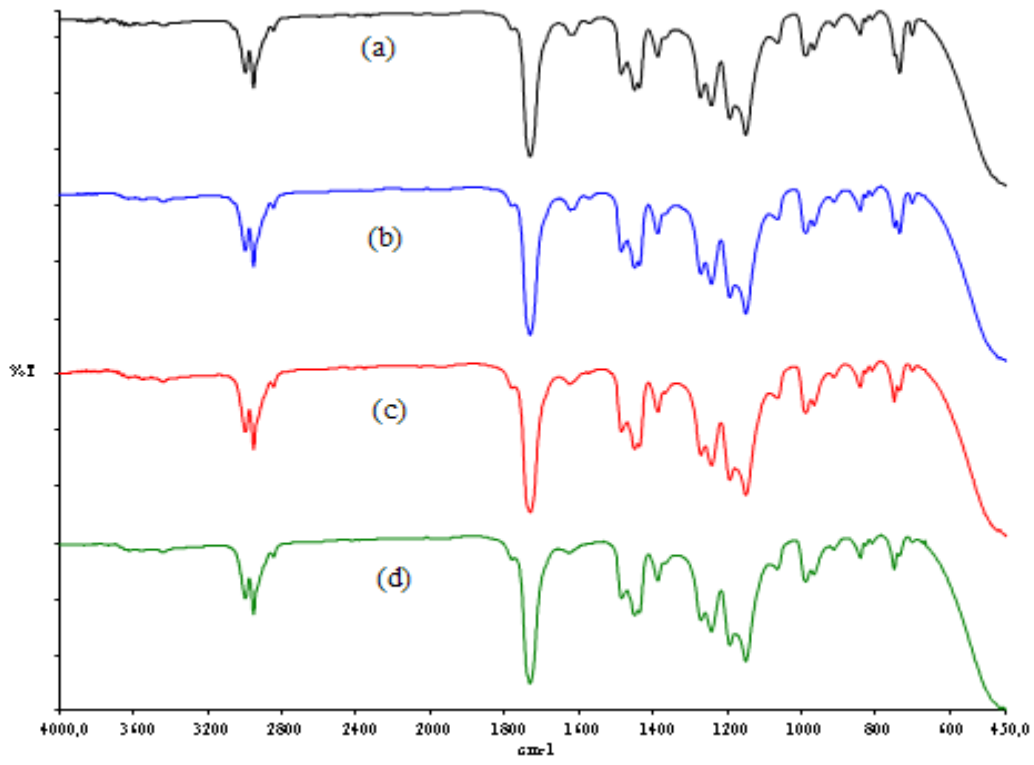
3.19. Poli[metil 4-(7-hidroksi-2-oxo-2H-kromen-4-il)-2-metilbütanat], P(MHKMB)'ın Fotodimerleşmesi

Kumarin birimi içeren PMMA'ı dimerleştirmek amacıyla, polimerin hem sodyum klorür pencere üzerinde filmi hemde d-kloroformda seyreltik çözeltisi hazırlanarak UV ışığı altında ($\lambda > 320$ nm) 24 saat bekletildi. Dimerleşen bileşiğin yapısı IR, $^1\text{H-NMR}$ ve GPC ile karakterize edildi. Dimerleşmenin oluşum reaksiyonu Şekil 3.71'de gösterilmiştir.

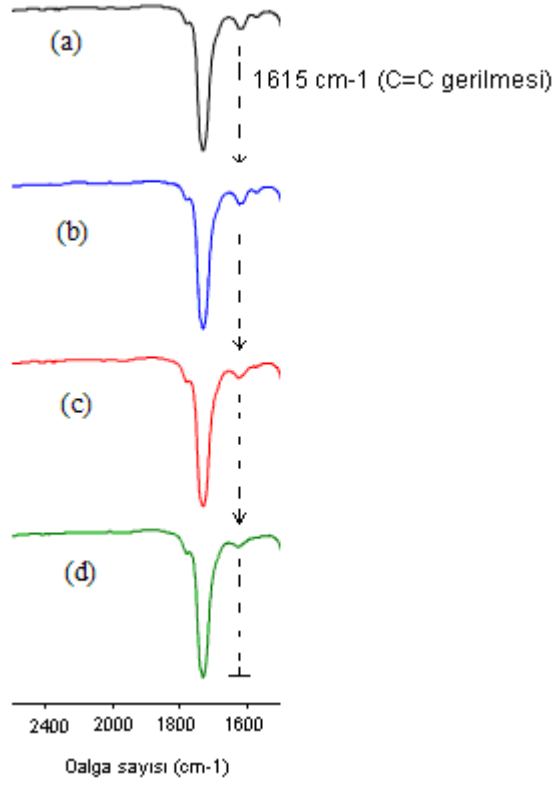
P(MHKMB) ve dimerinin IR spektrumu Şekil 3.72, 3.73'de ve değerlendirmesi Tablo 3.43'de; $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.74 ve değerlendirmesi Tablo 3.44'de; GPC ölçümleri Şekil 3.75 ve değerlendirmesi Tablo 3.45'de verilmiştir.



Şekil 3.71. Kumarin uçlu PMMA'nın fotodimerleşmesi



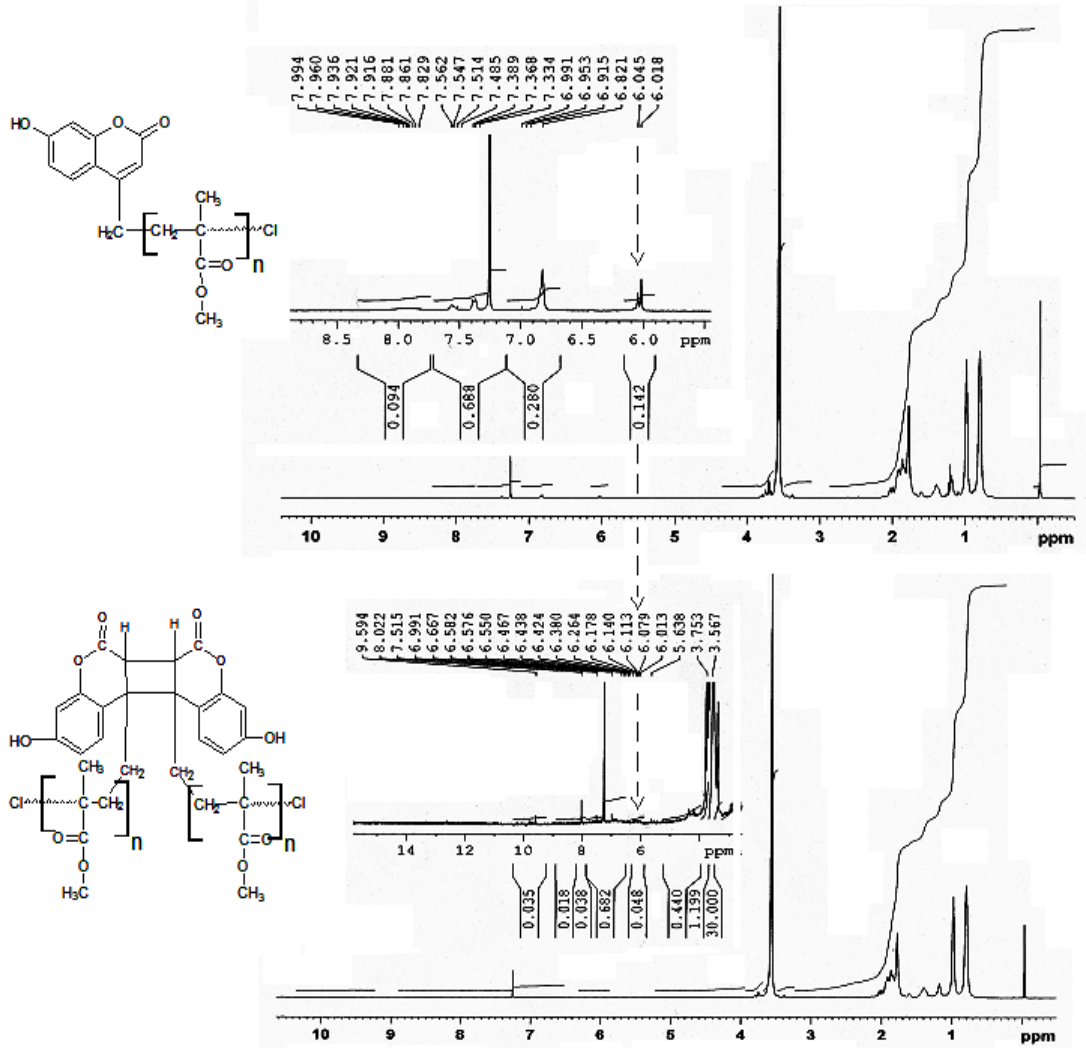
Şekil 3.72. (a) P(MHKMB) , (b) 1 saat ışınlanan polimer, (c) 2 saat ışınlanan polimer, (d) 24 saat ışınlanan polimer'in IR Spektrumu



Şekil 3.73. (a) P(MHKMB), (b) 1 saat ısıtılan polimer, (c) 2 saat ısıtılan polimer, (d) 24 saat ısıtılan polimer' in karbonil ve aromatik bölgesinin IR Spektrumu

Tablo 3.43. P(MHKMB) ve Dimerinin IR Spektrumu değerlendirmesi

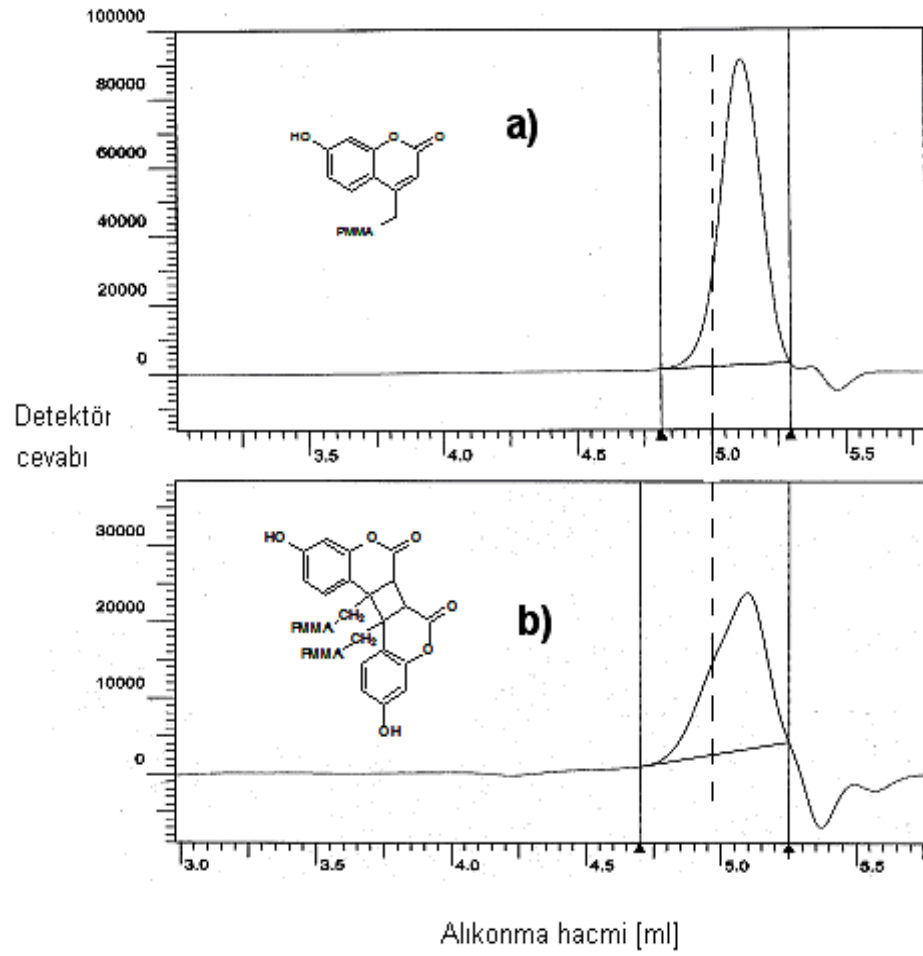
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3087–3010 ve 2990–2855	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1778	-OC=O (zincir ucundaki klora komşu ester karbonili)
1729	-OC=O (ester karbonili)
1615- 1570	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1481-1361	Alifatik C-H eğilmesi
1148	C-O asimetrik gerilme



Şekil 3.74. P(MHKMB) ve Dimerinin ¹H-NMR Spektrumu

Tablo 3.44. P(MHKMB) ve Dimerinin ¹H-NMR Spektrumu değerlendirilmesi

P(MHKMB) ve Dimeri	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
(1H-NMR)	7,99	-OH
	7.96- 6,01	Aromatik Halka Protonları (dimerinde sinyallerde azalma)
	3,70	–OCH ₃ protonları
	1,92-0,79	Alifatik protonlar (Dimerinde sinyallerde artma)



Şekil 3.75. a) P(MHKMB) b) Dimerin GPC ölçümleri

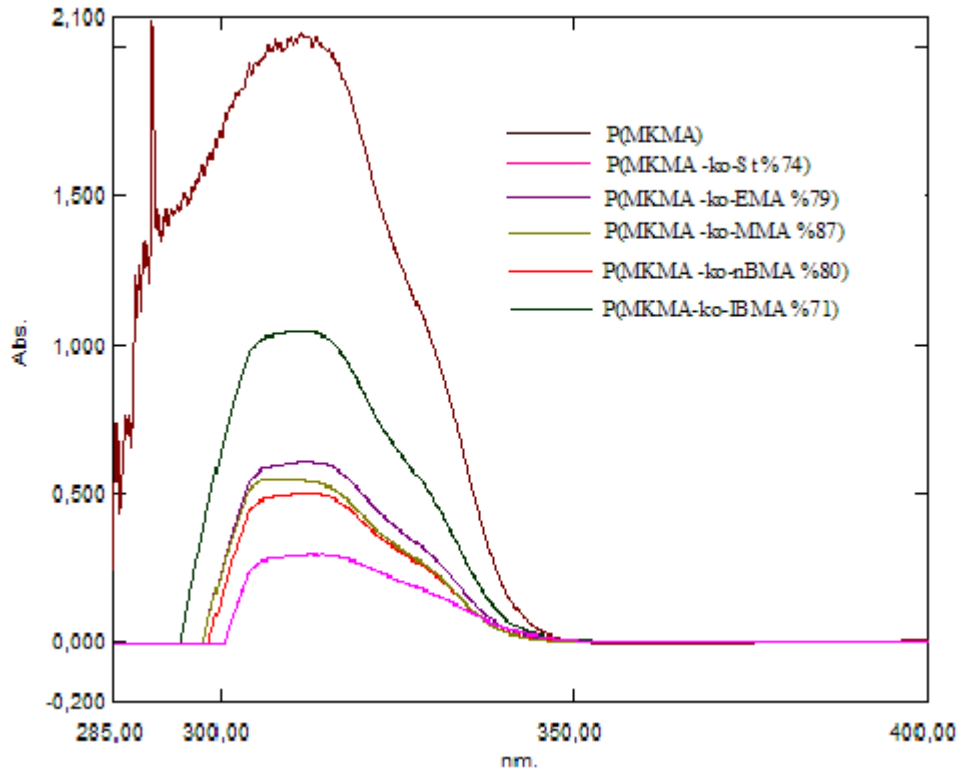
Tablo 3.45. P(MHKMB) ve Dimerinin GPC verileri.

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI(=Mw/Mn)
P(MHKMB)	7067	7897	8911	7897	1,11
P(MHKMB) dimeri	9189	10959	13335	10959	1,19

3.20. UV Ölçümleri

3.20.1. P(MKMA), P(MKMA-ko-St%74), P(MKMA-ko-EMA%79), P(MKMA-ko-MMA%87), P(MKMA-ko-nBMA%80) ve P(MKMA-ko-IBMA%71) Homo ve Kopolimerlerinin UV Ölçümleri

Polimerlerin seyreltik çözeltileri hazırlanarak ($<10^{-4}M$) UV ölçümleri yapıldı. Polimerlerin UV spektrumları Şekil 3.76’da verileri ise; Tablo 3.46’da verildi.



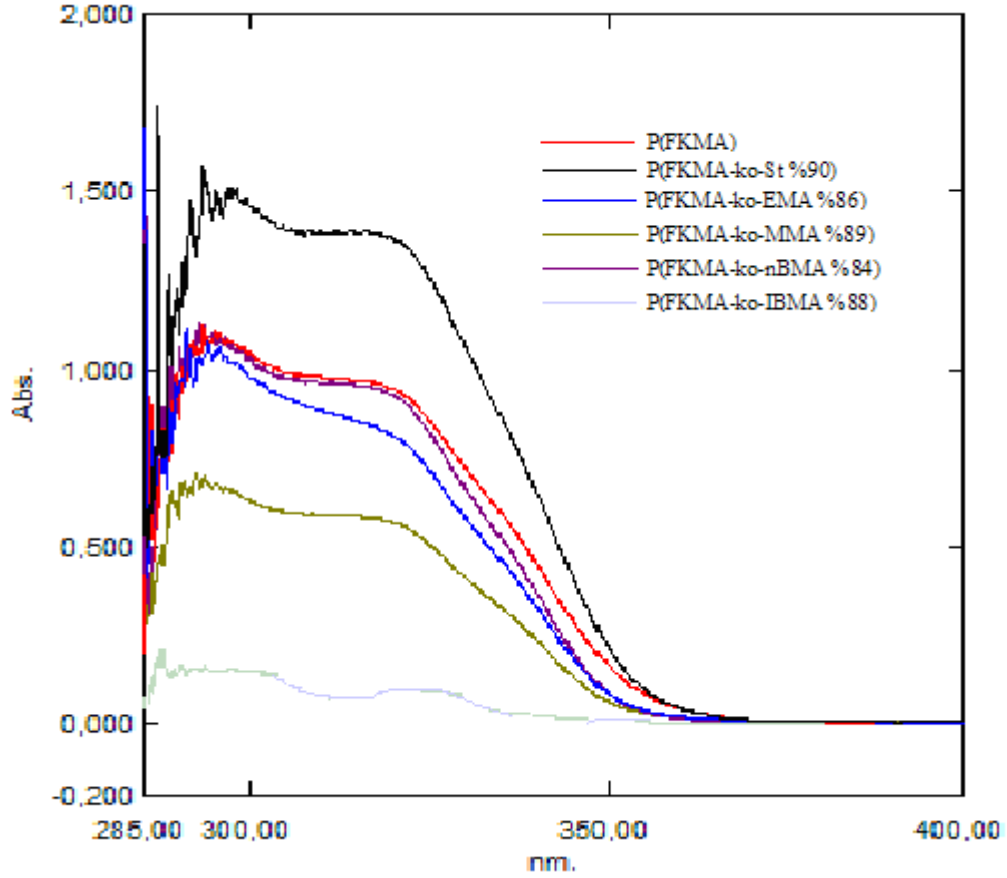
Şekil 3.76. Polimerlerin UV ölçümleri

Tablo 3.46. Polimerlerin UV verileri

Polimerler	$\lambda_{\max}$ (nm)
P(MKMA)	320
P(MKMA-ko-St %74)	320
P(MKMA-ko-EMA %79)	320
P(MKMA-ko-MMA %87)	320
P(MKMA-ko-nBMA %80)	320
P(MKMA-ko-IBMA %71)	320

3.20.2. P(FKMA), P(FKMA-ko-St%90), P(FKMA-ko-EMA%86), P(FKMA-ko-MMA%89), P(FKMA-ko-nBMA%84) ve P(FKMA-ko-IBMA%88) Homo ve Kopolimerlerinin UV Ölçümleri

Polimerlerin seyreltik çözeltileri hazırlanarak ($<10^{-4}M$) UV ölçümleri yapıldı. Polimerlerin UV spektrumları Şekil 3.77’de verileri ise; Tablo 3.47’de verildi.



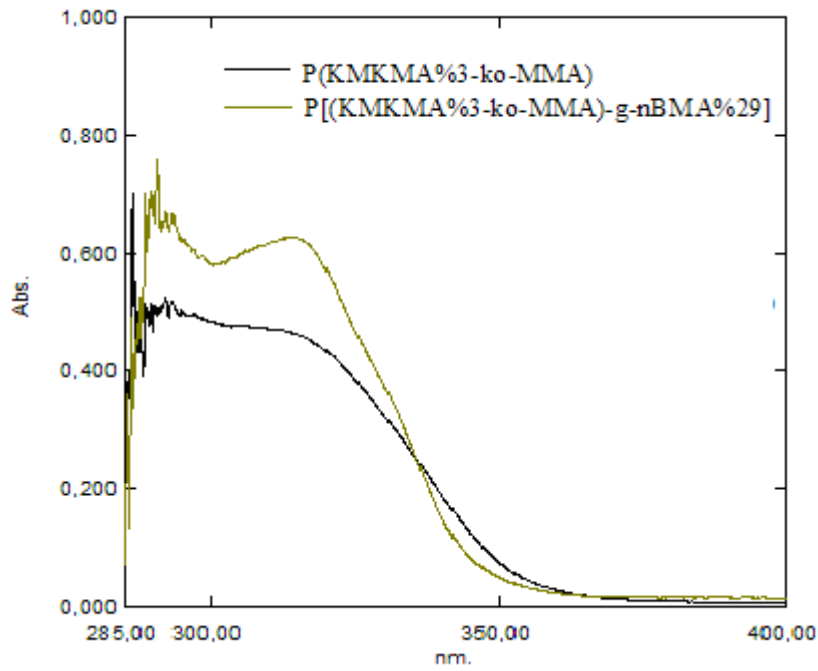
Şekil 3.77. Polimerlerin UV ölçümleri

Tablo 3.47. Polimerlerin UV verileri

Polimerler	λ_{max1} (nm)	λ_{max2} (nm)
P(FKMA)	295	330
P(FKMA-ko-St %90)	290	325
P(FKMA-ko-EMA %86)	290	325
P(FKMA-ko-MMA %89)	290	325
P(FKMA-ko-nBMA %84)	290	325
P(FKMA-ko-IBMA %88)	290	325

3.20.3. P(KMKMA3%-ko-MMA) ve P[(KMKMA3%-ko-MMA)-g-nBMA%29] ‘ ın UV Ölçümleri

Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerin seyreltik çözeltileri hazırlanarak ($<10^{-4}M$) UV ölçümleri yapıldı. Polimerlerin UV spektrumları Şekil 3.78’de, verileri ise; Tablo 3.48’de verildi.



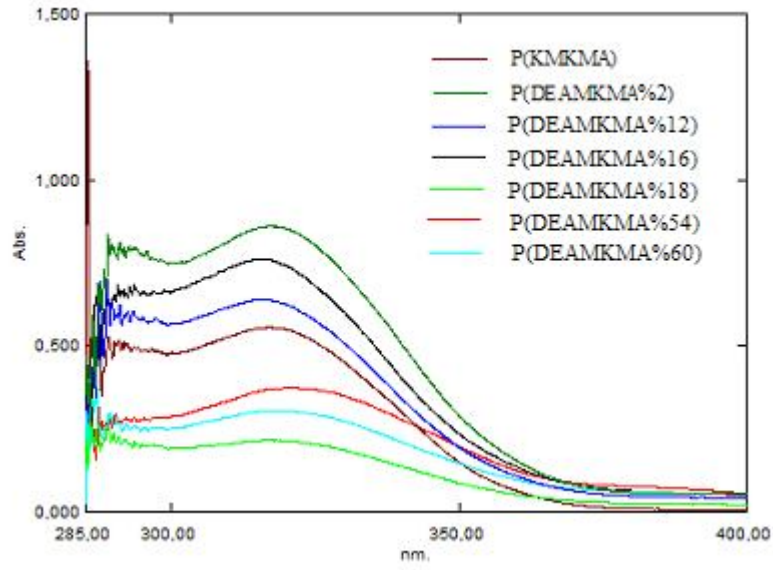
Şekil 3.78. Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerin UV ölçümleri

Tablo 3.48. Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerin UV verileri

Polimerler	λ_{max1} (nm)	λ_{max2} (nm)
P(KMKMA%3-ko-MMA)	295	325
P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29]	295	325

3.20.4. P(KMKMA) ve P(DEAMKMA) ‘ ın UV Ölçümleri

Polimerlerin seyreltik çözeltileri hazırlanarak ($<10^{-4}M$) UV ölçümleri yapıldı. Polimerlerin UV spektrumları Şekil 3.79’de verileri ise; Tablo 3.49’de verildi.



Şekil 3.79. Polimerlerin UV ölçümleri

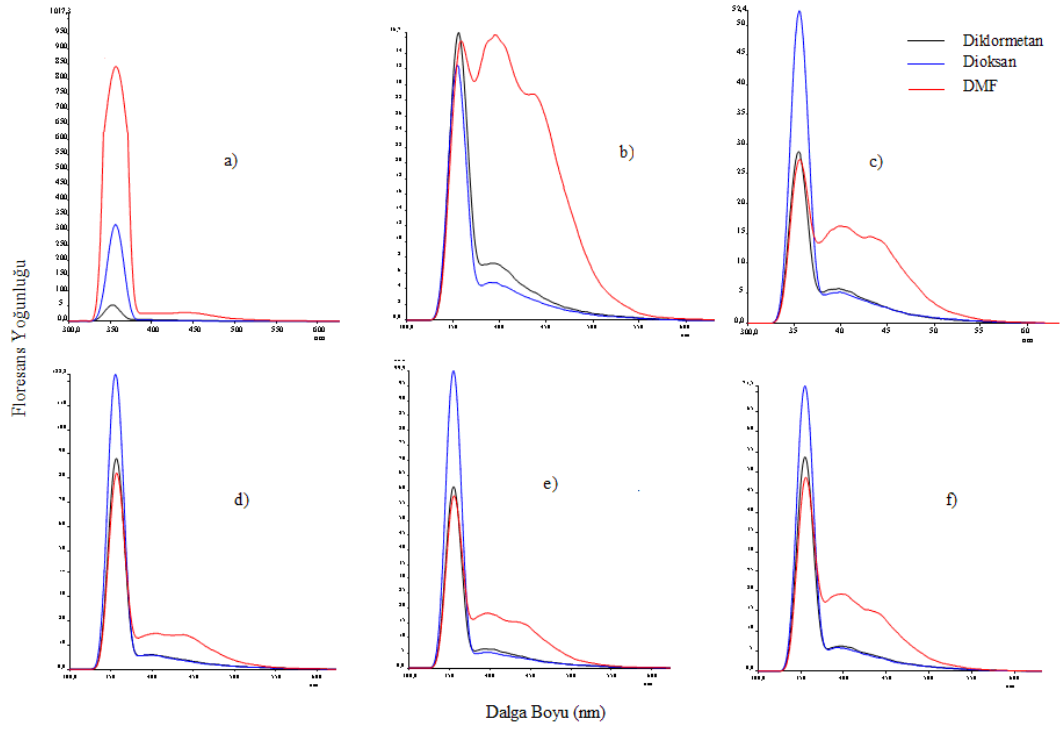
Tablo 3.49. Polimerlerin UV verileri

Polimerler	$\lambda_{\max 1}$ (nm)	$\lambda_{\max 2}$ (nm)
P(KMKMA)	280	320
P(DEAMKMA%2)	280	320
P(DEAMKMA%12)	280	320
P(DEAMKMA%16)	280	320
P(DEAMKMA%18)	280	325
P(DEAMKMA%54)	280	325
P(DEAMKMA%60)	280	325

3.21. Floresans Ölçümleri

3.21.1. MKMA ile Hazırlanan St, EMA, MMA, n-BMA ve IBMA Homo ve Kopolimerlerinin Floresans Ölçümleri

Polimerlerin farklı polariteye sahip çözücüler (diklorometan, DMF, 1,4-dioksan) içerisinde 1.10^{-6} mol/L konsantrasyonda çözeltileri hazırlanarak emisyon ölçümleri yapıldı. Polimerlerin floresans spektrumları Şekil 3.80’de emisyon değerleri ise; Tablo 3.50’de verildi.



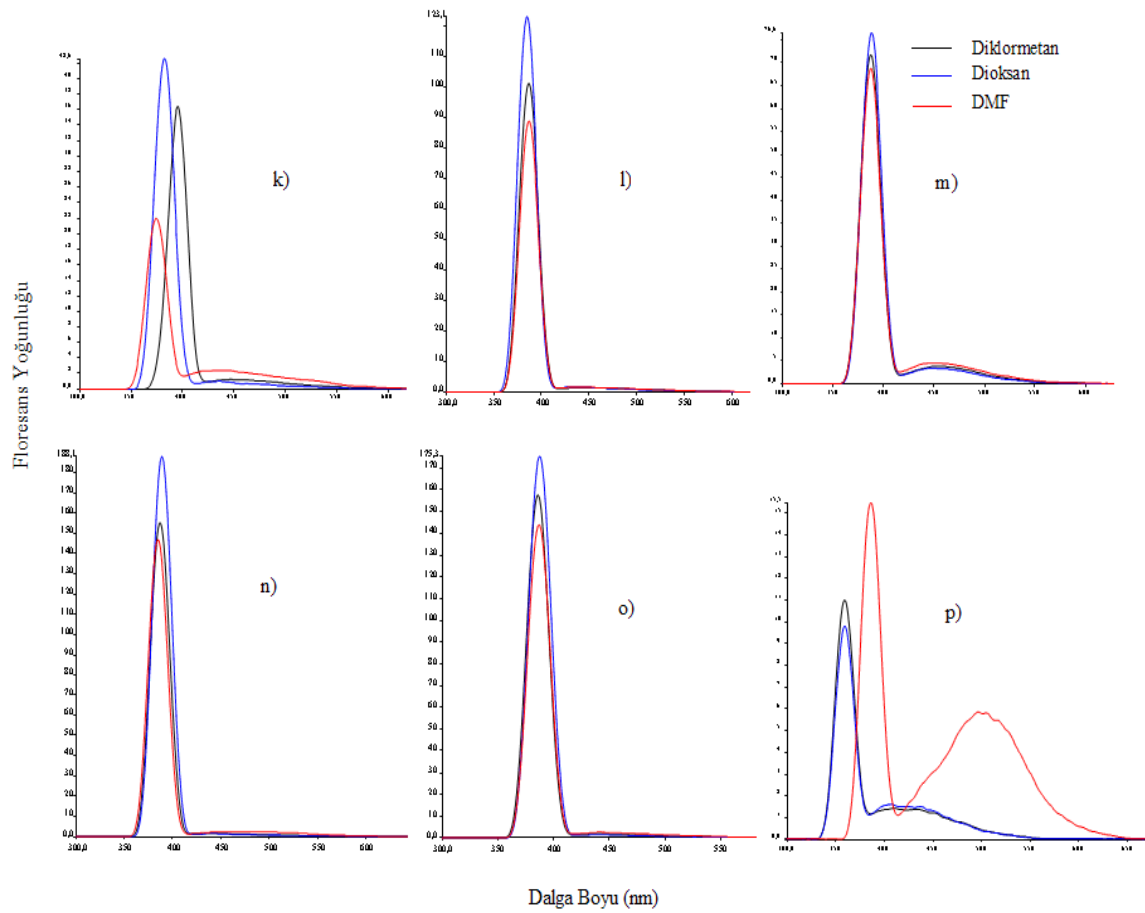
Şekil 3.80. Polimerlerin floresans spektrumları

Tablo 3.50. Polimerlerin Diklormetan(x), 1,4 Dioksan(y), DMF(z)'deki emisyon değerleri

Polimerler	$\lambda_{\text{max.em.1}} \text{ (nm)}$			$\lambda_{\text{max.em.2}} \text{ (nm)}$		
	x	y	z	x	y	z
P(MKMA) (a)	353	356	356	391	395	439
P(MKMA-ko-St %74) (b)	355	354	357	394	396	394
P(MKMA-ko-EMA %79) (c)	354	354	356	398	399	398
P(MKMA-ko-MMA %87) (d)	355	354	355	399	396	397
P(MKMA-ko-nBMA %80) (e)	355	355	355	398	399	397
P(MKMA-ko-IBMA %71) (f)	356	355	357	400	396	404

3.21.2. FKMA ile Hazırlanan St, EMA, MMA, n-BMA ve IBMA Homo ve Kopolimerlerinin Floresans Ölçümleri

Polimerlerin farklı polariteye sahip çözücüler (diklorometan, DMF, 1,4 Dioksan) içerisinde 1.10^{-6} mol/L konsantrasyonda çözeltileri hazırlanarak emisyon ölçümleri yapıldı. Polimerlerin floresans spektrumları Şekil 3.81’de emisyon değerleri ise; Tablo 3.51’de verildi.



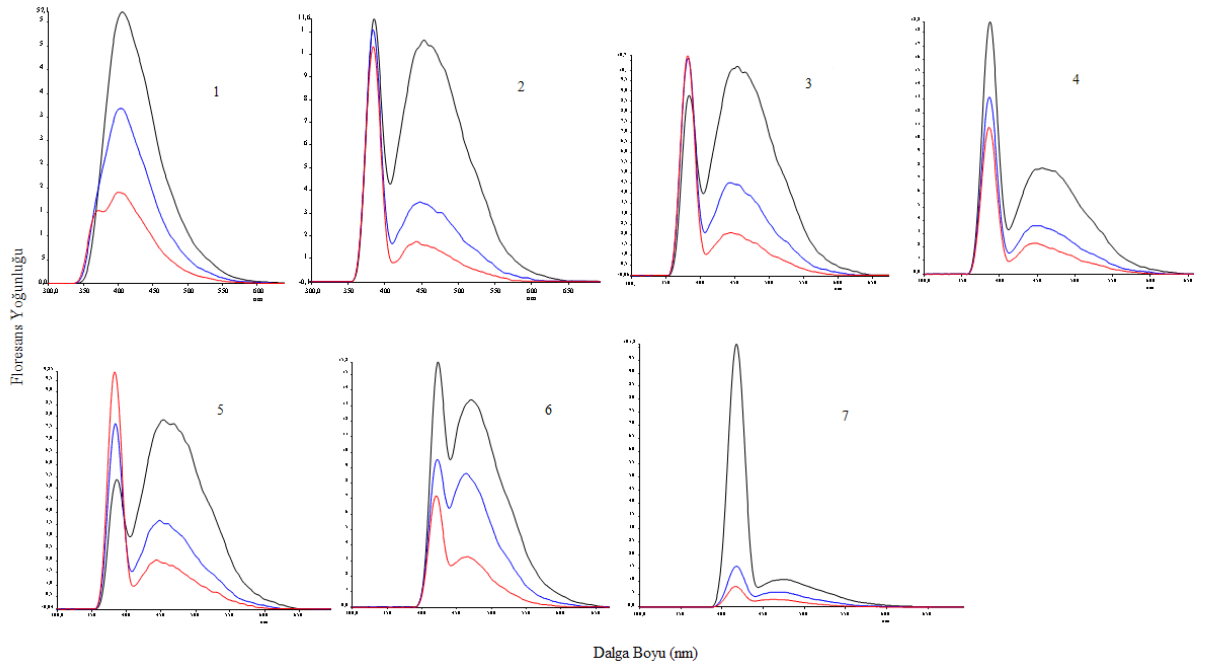
Şekil 3.81. Polimerlerin floresans spektrumları

Tablo 3.51. Polimerlerin Diklormetan(x), 1,4 Dioksan(y), DMF(z)'deki emisyon değerleri

Polimerler	$\lambda_{\text{max.em.1}} \text{ (nm)}$			$\lambda_{\text{max.em.2}} \text{ (nm)}$		
	x	y	z	x	y	z
P(FKMA) (k)	396	382	375	449	436	443
P(FKMA-ko-St %90) (l)	387	385	387	449	438	440
P(FKMA-ko-EMA %86) (m)	387	388	387	457	450	454
P(FKMA-ko-MMA %89) (n)	386	388	385	450	441	471
P(FKMA-ko-nBMA %84) (o)	386	388	387	445	442	452
P(FKMA-ko-IBMA %88) (p)	359	359	386	410	408	496

3.21.3. Poli (KMKMA) ve P(DEAMKMA) 'nın Floresans Ölçümleri

Polimerlerin DMF içerisindeki farklı konstrasyonlardaki (1.10^{-6} , 1.10^{-7} , 1.10^{-8} mol/L) özeltileri hazırlanarak emisyon ölçümleri yapıldı. Polimerlerin floresans spektrumları Şekil 3.82'de emisyon değerleri ise; Tablo 3.52'de verildi.



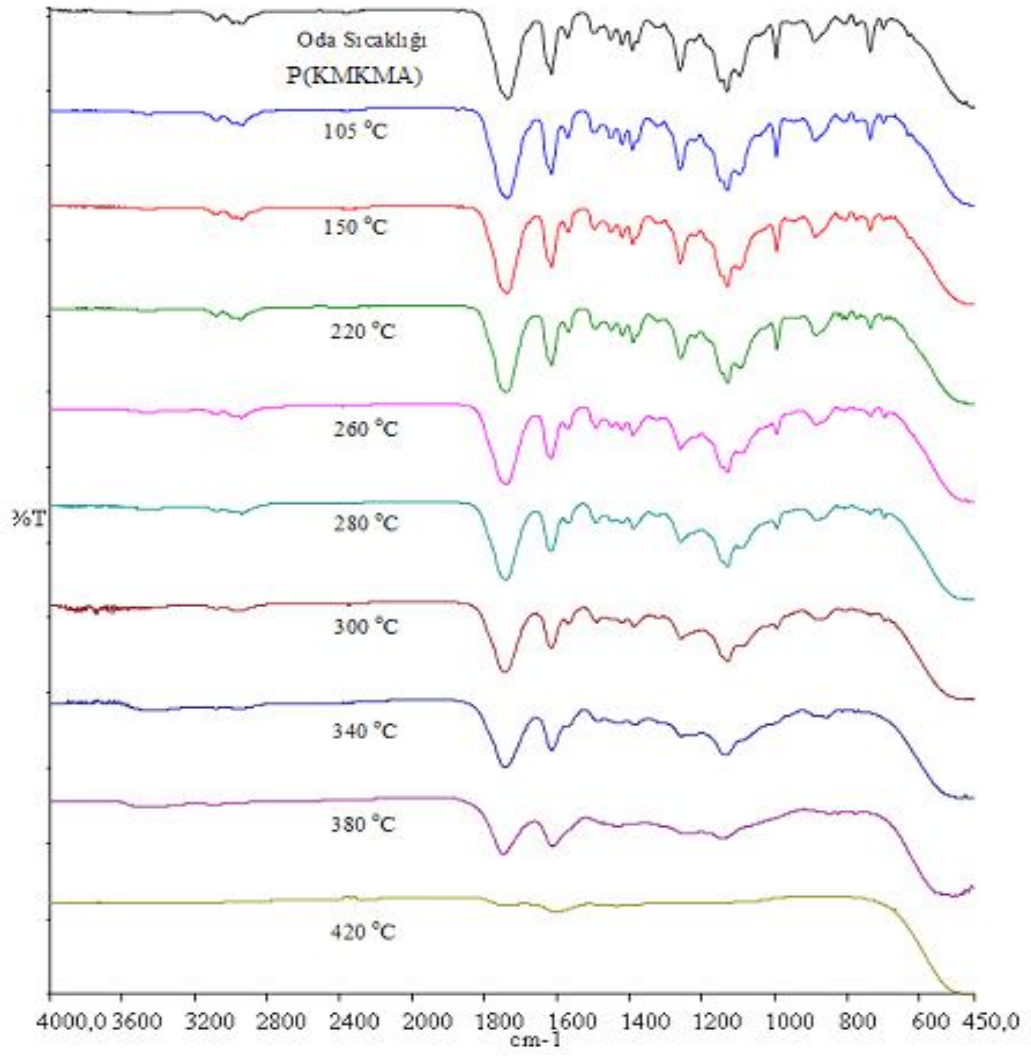
Şekil 3.82. Polimerlerin floresans spektrumları

Tablo 3.52. Polimerlerin DMF‘deki emisyon değerleri

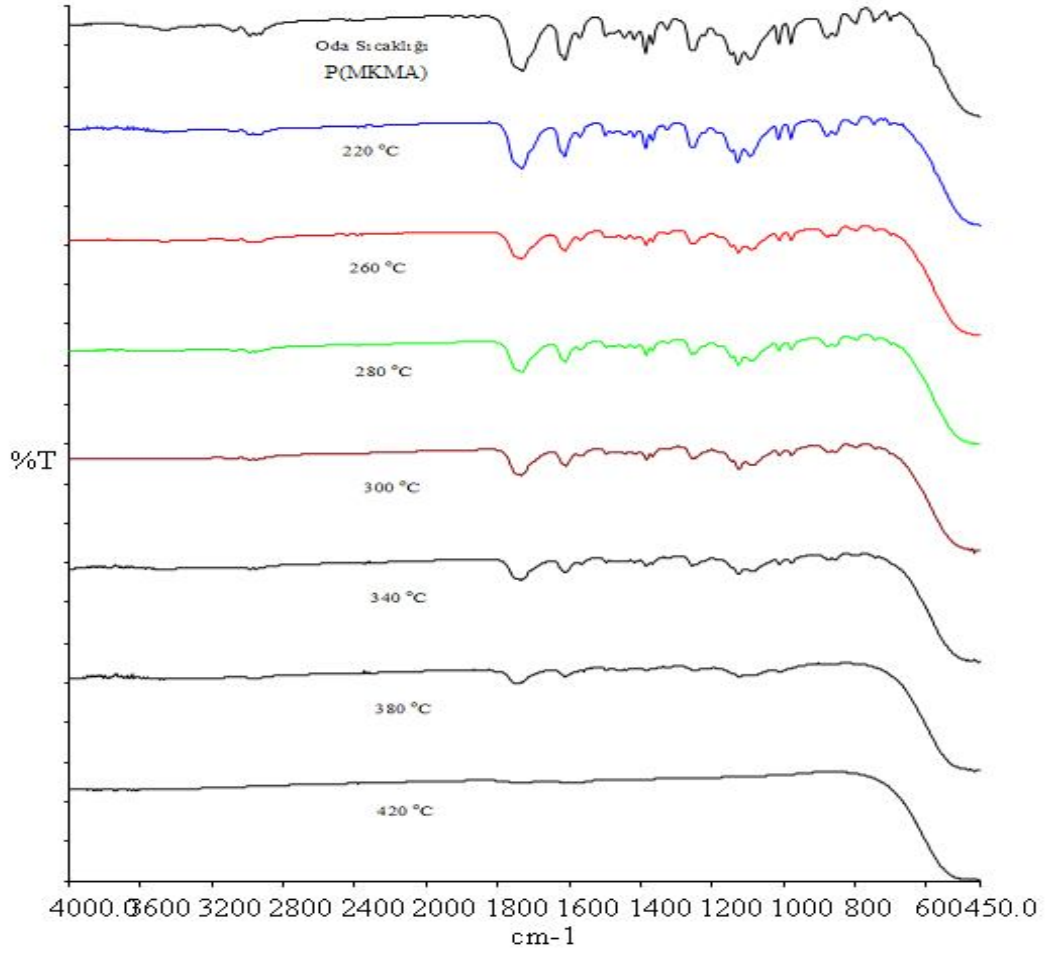
Polimerler	$\lambda_{\text{max.em.1}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max.em.2}}$ (nm)
P(KMKMA) (1)	406	-
P(DEAMKMA % 2) (2)	385	455
P(DEAMKMA %12) (3)	385	455
P(DEAMKMA %16) (4)	386	452
P(DEAMKMA %18) (5)	387	462
P(DEAMKMA %54) (6)	423	471
P(DEAMKMA %60) (7)	417	476

3.22. P(KMKMA), P(MKMA), P(FKMA) ‘ ın Degradasyonu Süresince IR Spektrumundaki Değişiklikler

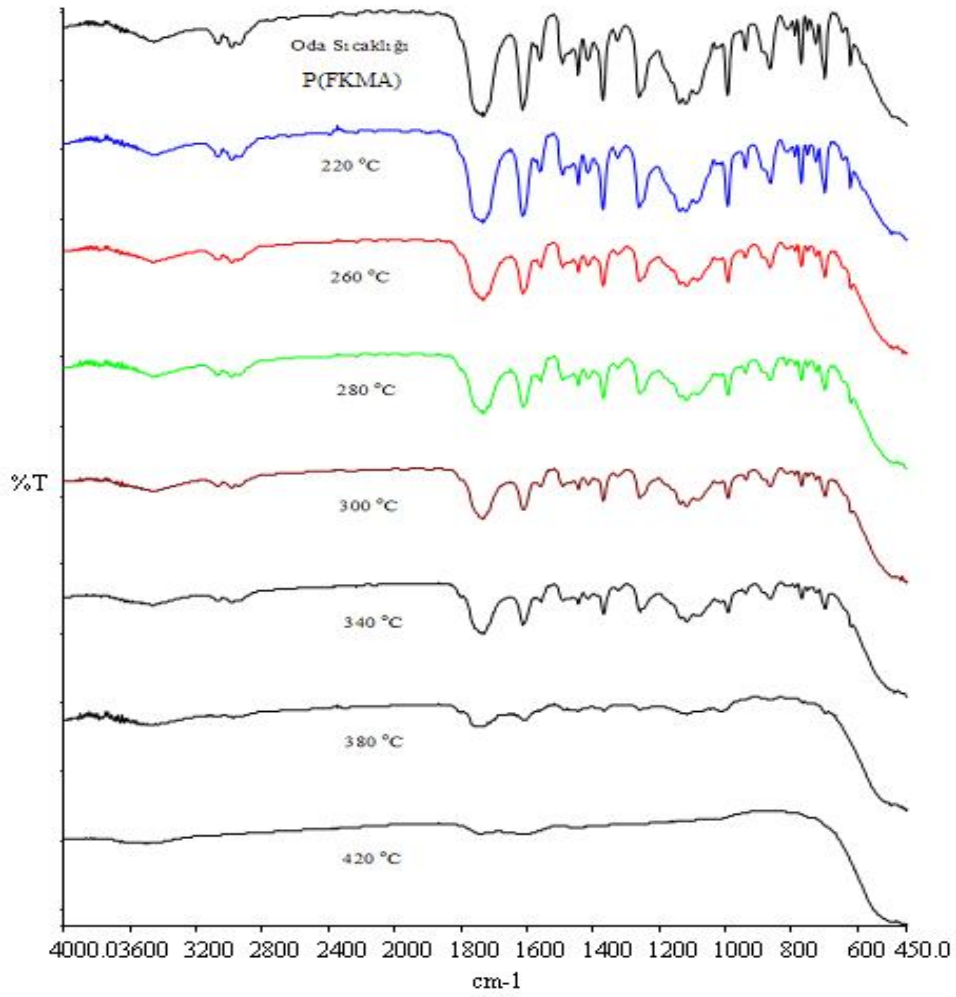
Polimerin degradasyonu süresince IR spektrumundaki değişiklikleri gözlemek amacıyla bir miktar polimer (film haline getirilecek kadar) CH_2Cl_2 ’de çözüldü ve NaCl pencere üzerinde film yapıldı. Hazırlanan film özel bir cam düzeneğe konularak argon gazı atmosferinde $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 420°C ’ye kadar kısmi olarak ısıtıldı ve her bir degradasyon basamağı için IR spektrumları kaydedildi. Bu spektrumlar Şekil 3.83, 3.84, 3.85’de karşılaştırmalı olarak verildi.



Şekil 3.83. P(KMKMA)' ın degradasyonundan kısmi IR Spektrumları



Şekil 3.84. P(MKMA)'ın degradasyonundan kısmi IR Spektrumları

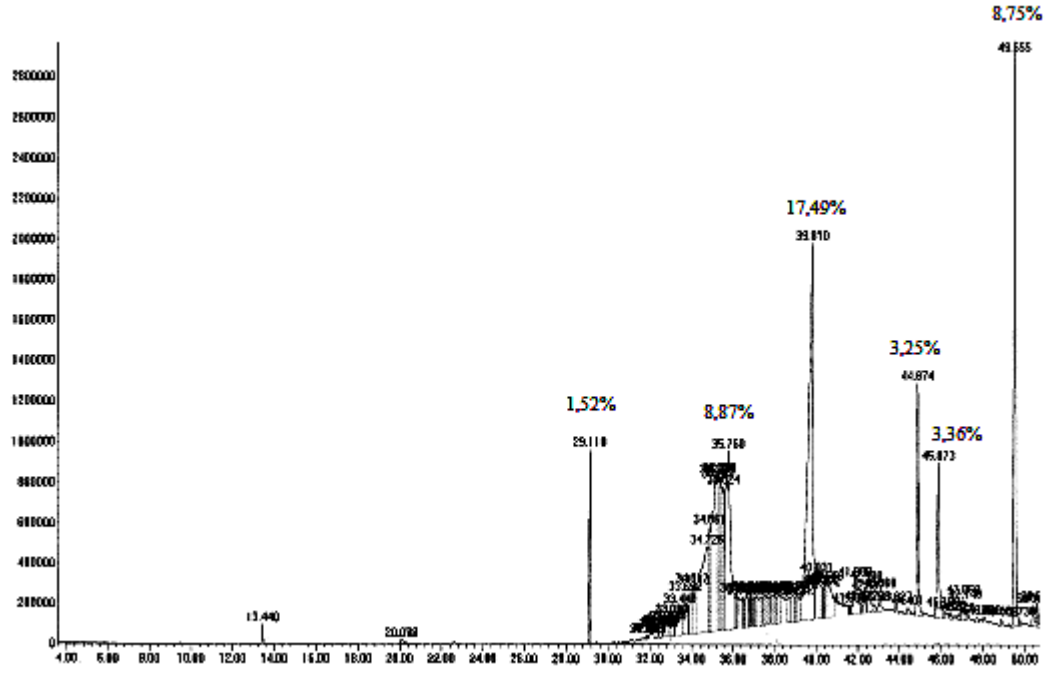


Şekil 3.85. P(FKMA)'ın degradasyonundan kısmi IR Spektrumları

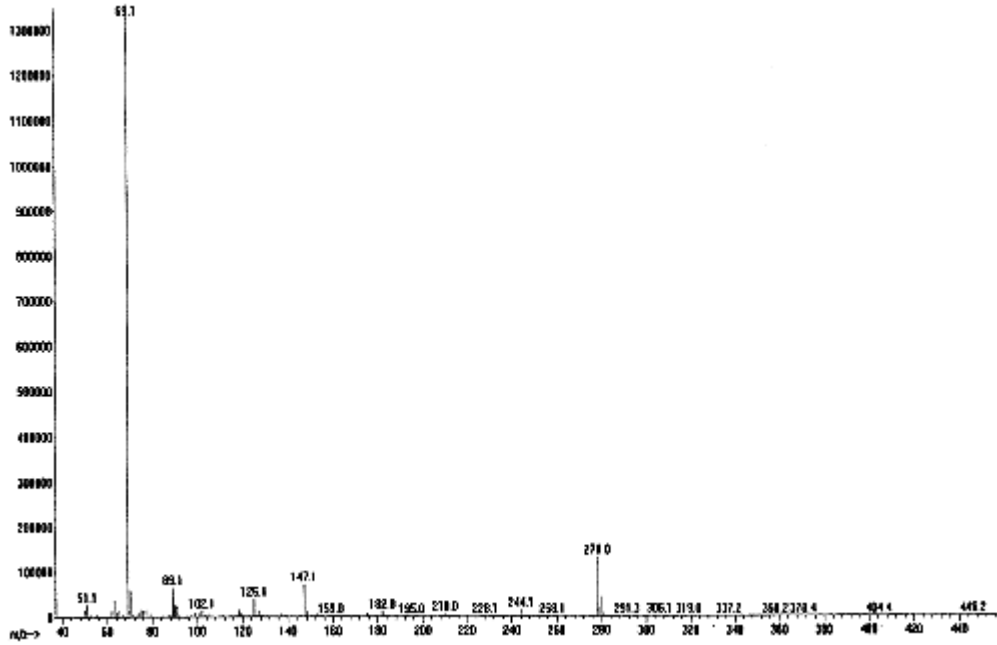
3.23. Polimerlerin Degradasyonu ile Ürün Belirleme Analizleri

3.23.1. Polimerlerin GC-MS ile Ürün Analizi

Serbest radikal yolla hazırlanan P(KMKMA) ve P(MKMA) homopolimerlerinin oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ısıtılarak elde edilen CRF'deki degradasyon ürünleri Tablo 3.53 ve 3.54'de GC-MS spektumları ise Şekil 3.86, 3.87 ve 3.88, 3.89'da verildi.

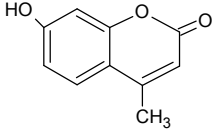
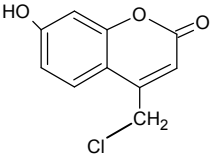
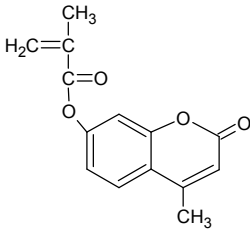
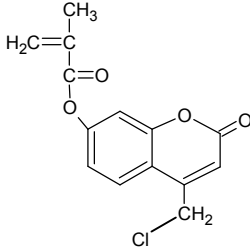


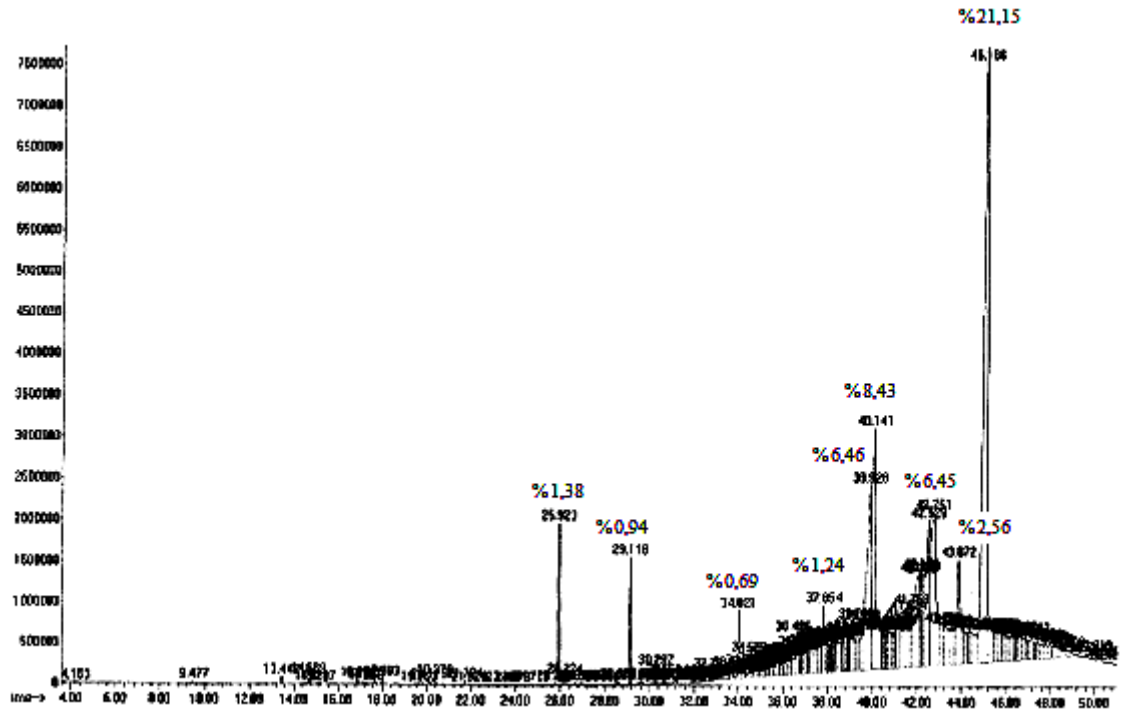
Şekil 3.86. P(KMKMA)'ın oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar oluşan fraksiyonun GC kromatogramı



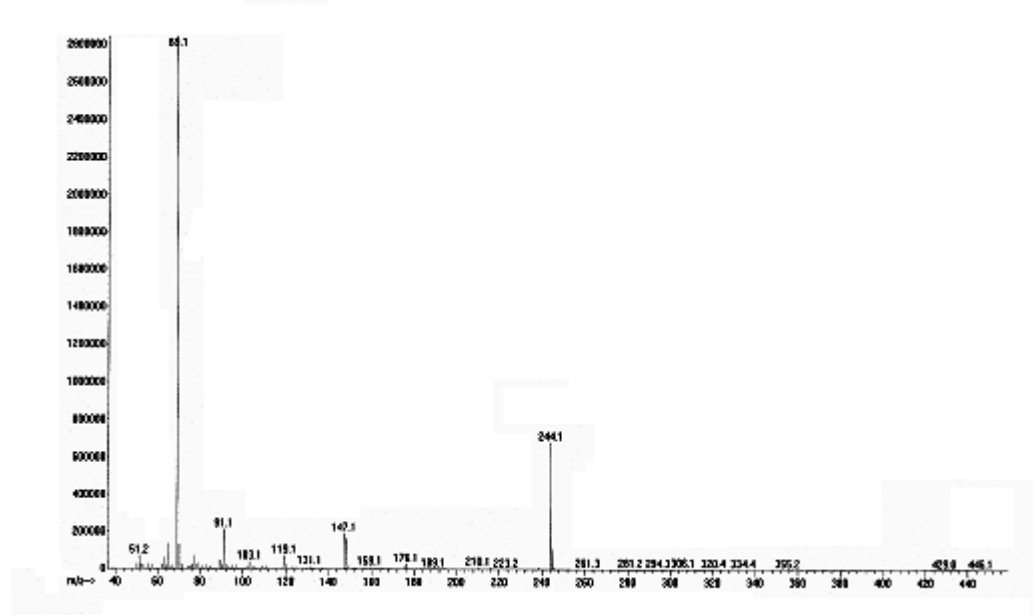
Şekil 3.87. P(KMKMA)'ın oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar oluşan fraksiyonun kütle spektrumu

Tablo 3.53. Poli(KMKMA)'ın degradasyonundan oulaşan CRF ürünleri

<u>Örnek No(GC Alanı)</u>	<u>Degradasyon Ürünleri</u>	<u>Ürünlerin Önemli m/e Değerleri</u>
1- (17,49%)		176(M+),148,120, 91
2- (3,36%)		210(M+), 182,147,91,69,51
3- (3,25%)		244(M+),147, 91,69
4- (8,75%)(Monomer)		278(M+),147,89,69

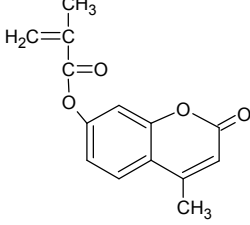
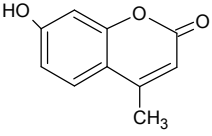
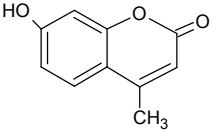


Şekil 3.88. P(MKMA)'ın oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar olan fraksiyonun GC kromotogramı



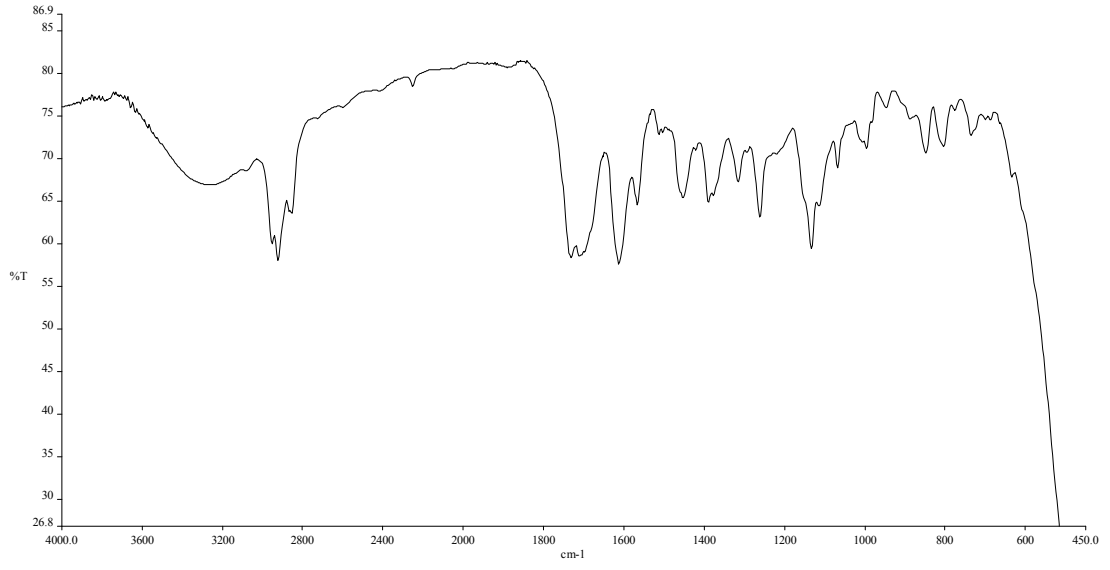
Şekil 3.89. P(MKMA)'ın oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ısıtma ile oluşan fraksiyonun kütle spektrumu

Tablo 3.54. Poli(MKMA)'ın degradasyonuyl CRF ürünleri

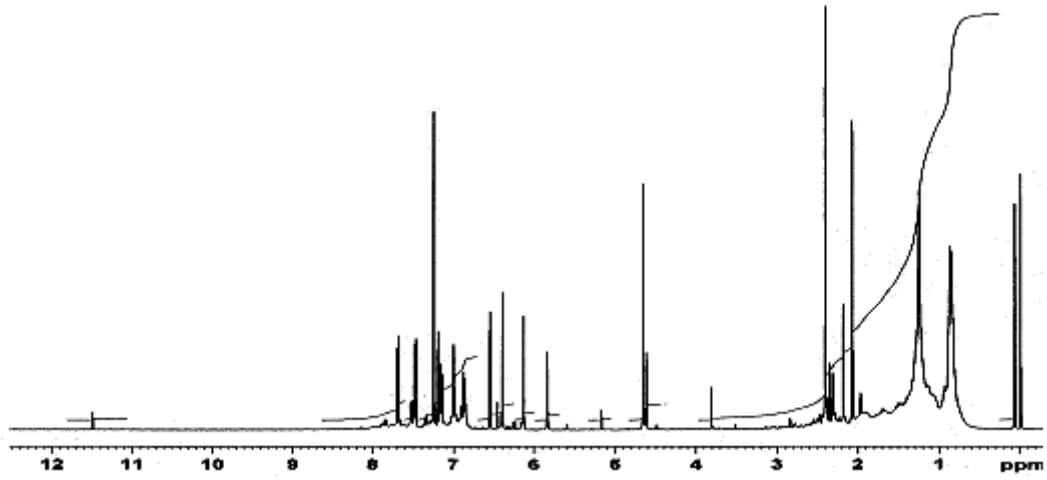
<u>Örnek No(GC Alanı)</u>	<u>Degradasyon Ürünleri</u>	<u>Ürünlerin Önemli m/e Değerleri</u>
1- (21,15%) (Monomer)		244(M ⁺),147,91,69, 51
2- (8,43%)		176(M ⁺),148,120, 91, 69,51
3- (2,56%)		177(M ⁺),148, 111, 91,81, 71,55

3.23.2. P(KMKMA),P(FKMA) ve P(MKMA)' ın Degradasyonuyl Elde Edilen Fraksiyonların FT-IR ve NMR Analizleri

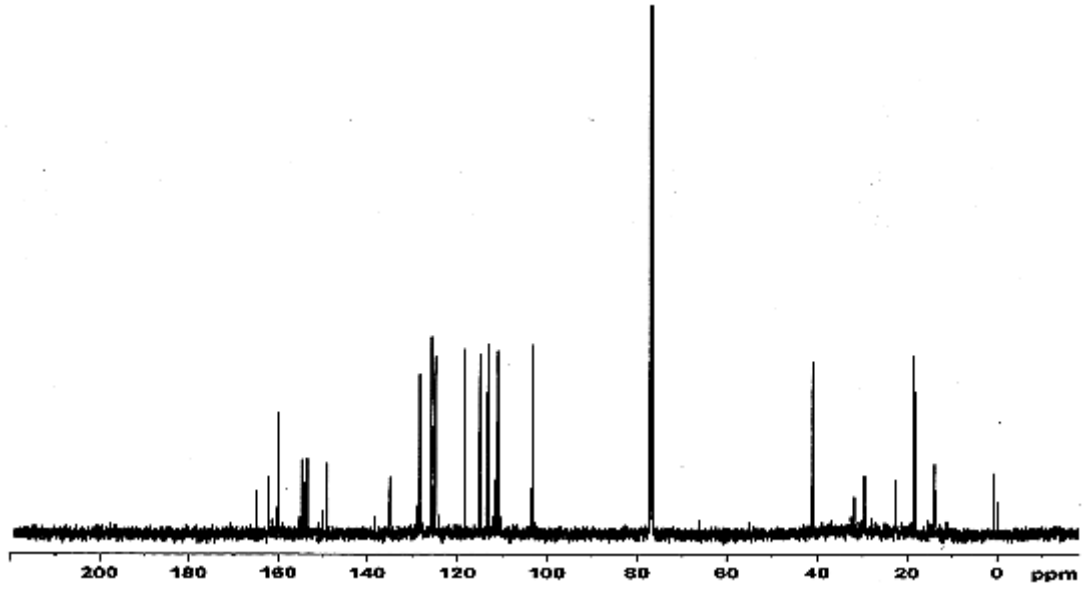
Oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ısıtılan polimerlerin degradasyonu ile elde edilen soğuk halka fraksiyonunu(CRF) ile oluşan ürünlerin FT-IR, ¹H-NMR ¹³C-NMR spektrumları aşağıdaki şekillerde verildi.



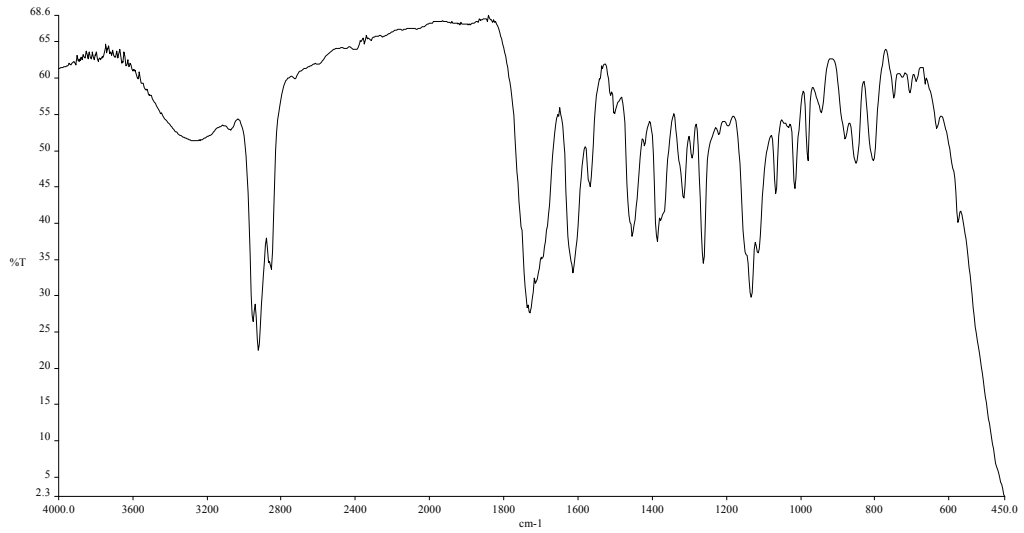
Şekil 3.90. P(KMKMA)'ın oda sıcaklığından 500°C arasında tutulan degradasyon ürünler(CRF)'in IR Spektrumları



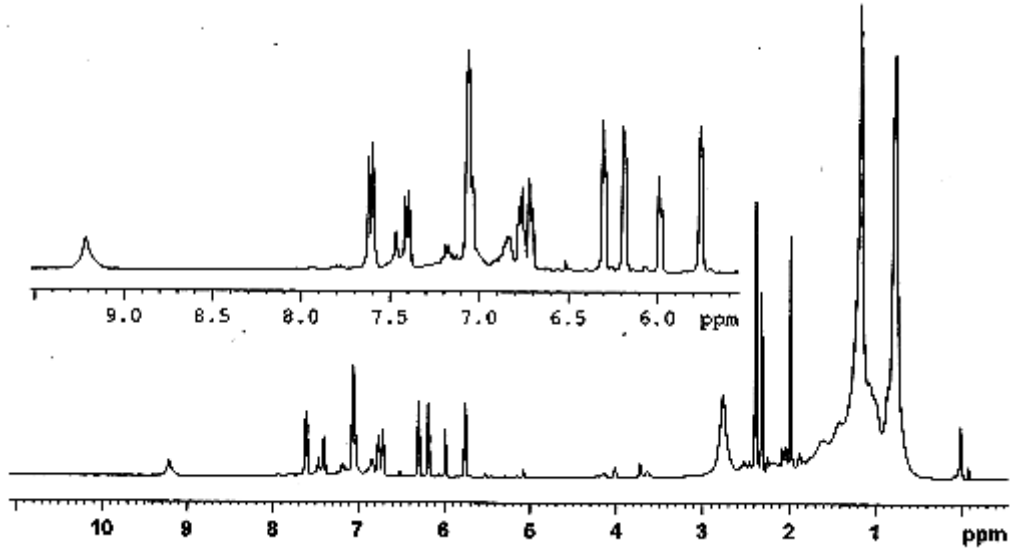
Şekil 3.91. P(KMKMA)'ın oda sıcaklığından 500°C arasında toplanan degradasyon ürünler(CRF)'in ¹H-NMR Spektrumları



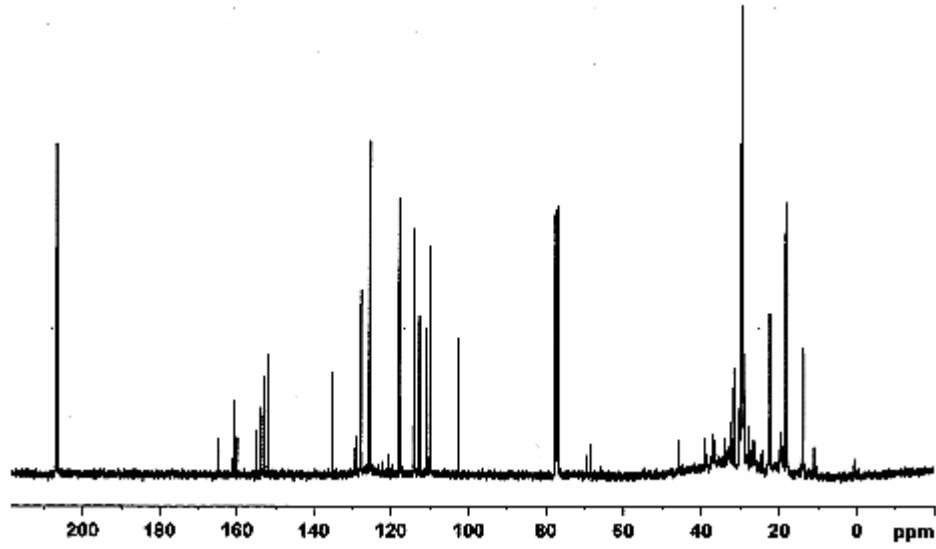
Şekil 3.92. P(KMKMA)'ın oda sıcaklığından 500°C arasında toplanan degradasyon ürünler(CRF)'in ^{13}C -NMR Spektrumları



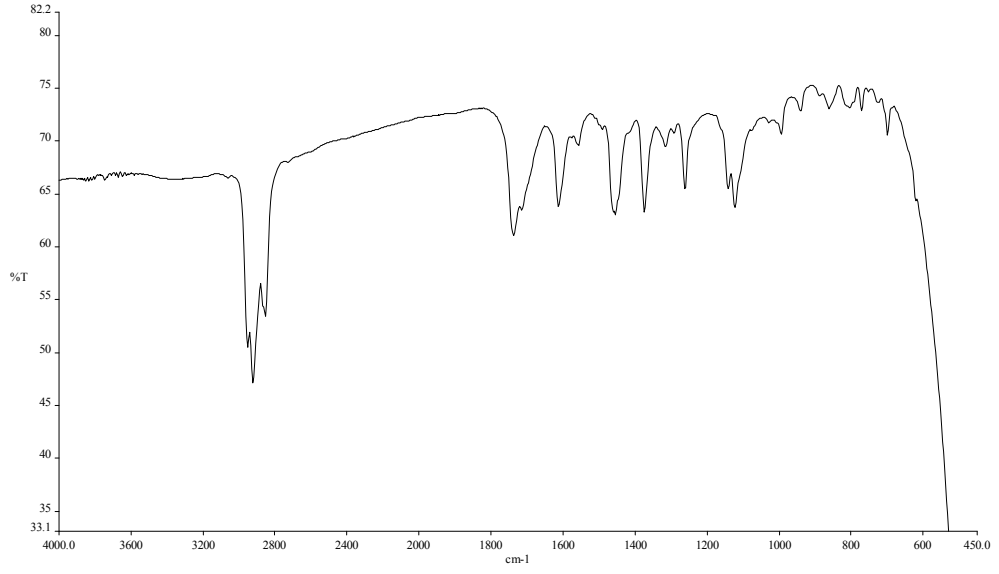
Şekil 3.93. P(MKMA)'ın oda sıcaklığından 500°C arasında tutulan degradasyon ürünler (CRF)'in IR Spektrumları



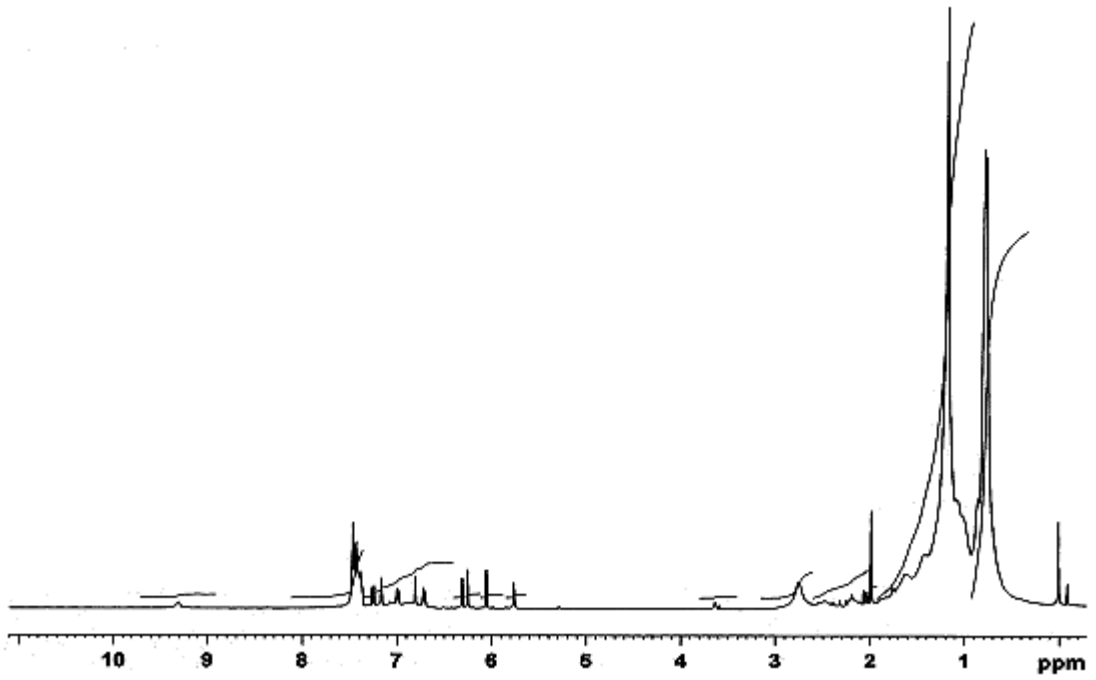
Şekil 3.94. P(MKMA)'ın oda sıcaklığından 500°C arasında tutulan degradasyon ürünler (CRF)'in ^1H -NMR Spektrumları



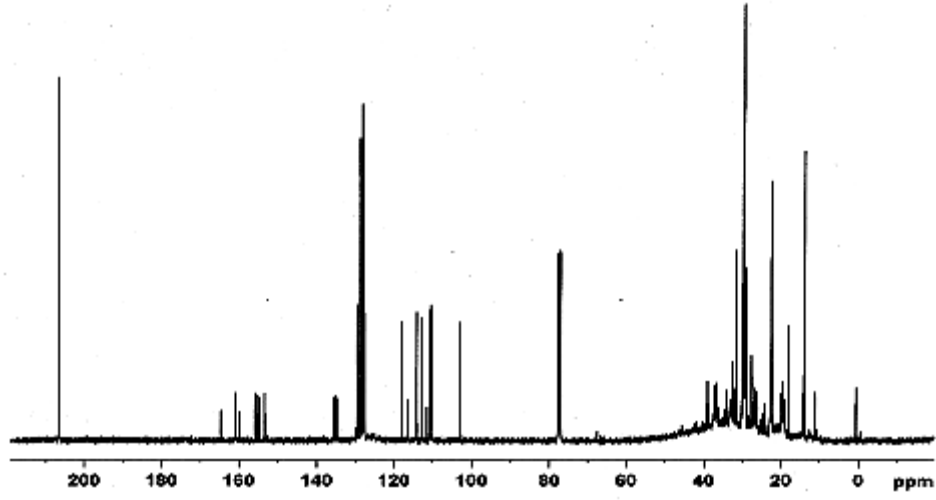
Şekil 3.95. P(MKMA)'ın oda sıcaklığından 500°C arasında tutulan degradasyon ürünler (CRF)'in ^{13}C -NMR Spektrumları



Şekil 3.96. P(FKMA)'ın oda sıcaklığından 500°C arasında tutulan degradasyon ürünler (CRF)'in IR Spektrumları



Şekil 3.97. P(FKMA)'ın oda sıcaklığından 500°C arasında tutulan degradasyon ürünler (CRF)'in ¹H-NMR Spektrumları



Şekil 3.98. P(FKMA)'ın oda sıcaklığından 500°C arasında tutulan degradasyon ürünler (CRF)'in ^{13}C -NMR Spektrumları

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak, etil 4-kloroasetoasetat'ın rezorsinol ile reaksiyonundan 4-klormetil-2-Oxo-7-Hidroksi-2H-kromen-2-one,(KMHK) sentezlendi [73]. Oluşan ürün alkol-aseton karışımında kristallendirildi. Hazırlanan KMHK'nın IR spektrumunda; (Şekil 3.1), 3271 cm^{-1} 'de fenolik OH gerilmesi, $3087\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$ ve $2956\text{--}2851\text{ cm}^{-1}$ sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1693 cm^{-1} -OC=O (kumarin halkasındaki karbonil), $1610\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C çift bağ gerilmesi en karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.2), 10,5 ppm -OH'ı, 7,69 – 6,40 ppm aromatik halka protonlarını karakterize ederken, 4,93 ppm sinyali ise -CH₂-Cl protonlarını karakterize etmektedir. Bu kumarin türevi ile ticari olarak alınan 4-fenil-7-hidroksi-2H-kromen-2-one ve 4-metil-7-hidroksi-2H-kromen-2-one bileşiklerinin metakriloilklorür ile açılma reaksiyonundan kumarin yan gruplu metakrilat monomerleri sentezlendi [11].

KMKMA monomerini sentezlemek için 4-klormetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-one'deki hidroksil grubu, bir mol metakriloilklorür bileşiği ile kontrollü olarak esterleştirildi. Ürün aseton-alkol karışımında kristallendirildi. Hazırlanan monomerin IR spektrumunda; (Şekil 3.3), $3087\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$ ve $2956\text{--}2851\text{ cm}^{-1}$ sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1734 cm^{-1} -OC=O (ester karbonili), $1613\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C çift bağ gerilmesi en karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.4), 7,97-6,67 ppm aromatik halka protonlarını karakterize ederken, 6,36-5,92 ppm -CH₂=C protonlarını, 5,04 ppm sinyali ise, -CH₂-Cl protonlarını karakterize etmektedir.

MKMA monomerini sentezlemek için 4-metil-7-hidroksi-2H-kromen-2-one'deki hidroksil grubu, bir mol metakriloilklorür bileşiği ile kontrollü olarak esterleştirildi. Ürün THF' de kristallendirildi. Saf olarak elde edilen monomerin IR spektrumunda (Şekil 3.5), $3087\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$ ve $2956\text{--}2851\text{ cm}^{-1}$ sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1735 cm^{-1} -OC=O (ester karbonili), $1613\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C çift bağ gerilmesi en karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.6), 7,64-6,40 ppm aromatik halka protonlarını karakterize ederken, 6,27-5,83 ppm -CH₂=C protonlarını(C=O grubuna göre sırasıyla cis ve trans), 2,45 ppm'deki sinyaller ise halkaya bağlı -CH₃ protonlarını karakterize etmektedir.

FKMA monomerini sentezlemek için 4-fenil-7-hidroksi-2H-kromen-2-one'deki hidroksil grubu, bir mol metakriloilklorür bileşiği ile kontrollü olarak esterleştirildi. Ürün aseton-alkol karışımında kristallendirildi. Monomerin IR spektrumunda; (Şekil 3.7), 3040–3010 cm^{-1} ve 2990–2855 cm^{-1} sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1737 cm^{-1} -OC=O (ester karbonili), 1613-1560 cm^{-1} aromatik C=C çift bağ gerilmesi en karakteristik bandlardır. ^1H -NMR spektrumunda; (Şekil 3.8), 7,57-6,39 ppm aromatik halka protonlarını karakterize ederken, 6,39-5,86 ppm $-\text{CH}_2=\text{C}$ protonlarını karakterize etmektedir.

MKMA monomerinden kopolimerler hazırlamak amacıyla, stiren, metil metakrilat, etil metakrilat, n-bütülmetakrilat, izobutilmetakrilat monomerleri kullanıldı. Kopolimerizasyon serbest radikal polimerizasyon metoduyla gerçekleştirildi. P(MKMA-ko-St%74), P(MKMA-ko-EMA%79), P(MKMA-ko-MMA%87), P(MKMA-ko-nBMA%80), P(MKMA-ko-IBMA%71)'in IR spektrumları; Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Kopolimer yapısında 1230 cm^{-1} civarlarındaki bantlar kumarin halkasındaki aril-O gerilmesini gösterirken, 1730 cm^{-1} civarlarındaki bantlar da kopolimer bileşimindeki ester C=O grubunu göstermektedir. Aynı kopolimerlerin ^1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16'de gösterilmiştir. P(MKMA-ko-MMA%87)'in ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.14) MMA birimlerini 3.7 ppm'deki sinyaller, P(MKMA-ko-EMA%79)'in ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.13) EMA birimlerini 4.1 ppm deki sinyal, P(MKMA-ko-IBMA%71)'in ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.16) IBMA birimlerini 4,3 ppm deki sinyaller, P(MKMA-ko-nBMA%80)' in ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.15) nBMA birimleri 4,14 ppm'deki sinyaller kanıtlamaktadır.

FKMA monomerinden kopolimerler hazırlamak amacıyla, stiren, metil metakrilat, etil metakrilat, n-bütülmetakrilat, izobutilmetakrilat monomerleri kullanıldı. Kopolimerizasyon serbest radikal polimerizasyon metoduyla gerçekleştirildi. P(FKMA-ko-St%90), P(FKMA-ko-EMA%86), P(FKMA-ko-MMA%89), P(FKMA-ko-nBMA%84), P(FKMA-ko-IBMA%88)'in IR spektrumları; Şekil 3.17'de gösterilmiştir. Kopolimer yapısında 1230 cm^{-1} civarlarındaki bantlar kumarin halkasındaki Aril-O gerilmesini gösterirken, 1730 cm^{-1} civarlarındaki bantlar da kopolimer bileşimindeki ester C=O grubunu göstermektedir. Aynı kopolimerlerin ^1H -NMR spektrumları sırasıyla

Şekil 3.18, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22’de gösterilmiştir. P(FKMA-ko-MMA%89)’ın ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.20) MMA birimlerini 3.53 ppm’deki sinyaller, P(FKMA-ko-EMA%86)’ın ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.19) EMA birimlerini 4.08 ppm’deki sinyal, P(FKMA-ko-IBMA%88)’ın ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.22) IBMA birimlerini 3,76 ppm deki sinyaller, P(FKMA-ko-nBMA%84)’ın ¹H-NMR spektrumu (Şekil 3.21) nBMA birimleri 3,96 ppm’deki sinyaller kanıtlamaktadır.

Poli(KMKMA%3-ko-MMA) makrobaşılatıcısı serbest radikalik polimerizasyon metoduyla hazırlandı. Poli(KMKMA%3-ko-MMA)’ ın IR spektrumunda (Şekil 3.23); 3090-3005 cm⁻¹’de aromatik C-H gerilmesi, 2990-2855 cm⁻¹’de alifatik C-H gerilmesi, 1731 cm⁻¹’de C=O ester gerilmesi, 1614 cm⁻¹’de aromatik C=C gerilmesi yapıyı karakterize etmektedir. Poli(KMKMA%3-ko-MMA)’ ın ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.24); 7,80-6,58 aralığındaki sinyaller aromatik halka protonlarına, 3,72 ppm’deki sinyal metil metakrilattaki –OCH₃, 4.7 ppm’deki sinyal kumarin halkasına bağlı –CH₂Cl protonlarına aittir. Aromatik bölgedeki proton sinyallerinin (7,80-6,58 ppm) integral yüksekliği ile 4.7 ppm’deki –CH₂Cl protonlarının integral yüksekliklerinin karşılaştırılmasından klormetil gruplarının kopolimerdeki bileşeni 0,03 (%3) mol olarak hesaplandı. Elde edilen kopolimerinin yan dallarında transfer edilebilir aktif klorür bulunduğundan n-bütülmetakrilat (n-BMA)’ın ATRP ile graft kopolimerlerinin sentezinde makrobaşılatıcı olarak kullanıldı ve n-bütıl metakrilat graftlaştırıldı. Graft kopolimerin ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.26) 4,7 ppm’deki –CH₂Cl protonlarına ait sinyallerinin kaybolması ve 3,95 ppm’ de n-bütülmetakrilattaki –OCH₂ protonlarına ait sinyallerin ortaya çıkması graftlaşmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Graft kopolimerizasyon reaksiyonlarında graftlaşma derecesini (%W) belirlemek için genellikle aşağıdaki eşitlik kullanılır. n-Bütülmetakrilat’ın graft kopolimerizasyonunda hazırlanan graft kopolimerin gravimetrik olarak graftlaşma derecesinin % 35 olduğu hesaplandı.

$$(\%W) = [(m_g - m_i) / m_i] \times 100 = [(0,27 - 0,2) / 0,2] \times 100 = 35\%$$

Burada, m_i(g) makrobaşılatıcının başlangıç ağırlığı, m_g(g) ise; graftlaşma sonrasında graft kopolimerin ağırlığıdır.

Poli(KMKMA%5-ko-St) kopolimeri serbest radikalik polimerizasyon metoduyla hazırlandı. Poli(KMKMA%5-ko-St)'ın IR spektrumunda (Şekil 3.27); 3090-3005 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 2990-2853 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1731 cm^{-1} 'de C=O ester gerilmesi, 1614 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi yapıyı karakterize etmektedir. Poli(KMKMA%5-ko-St)'in ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.28) 7.25-6.46 aralığındaki sinyaller aromatik halka protonlarına, 4,57 ppm'deki sinyal kumarin halkasına bağlı $-\text{CH}_2\text{Cl}$ protonlarına aittir. Aromatik bölgedeki proton sinyallerinin (7,25-6,46 ppm) integral yüksekliği ile 4,57 ppm'deki $-\text{CH}_2\text{Cl}$ protonlarının integral yüksekliklerinin karşılaştırılmasından klormetil gruplarının kopolimerdeki bileşeni 0,05 (%5) olarak hesaplandı. Hazırlanan poli(KMKMA % 5-ko-St) üzerine MMA'nın graft kopolimerizasyonu ATRP şartlarında gerçekleştirildi. Sentezlenen graft kopolimerin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.28) 4,57 ppm'deki $-\text{CH}_2\text{Cl}$ protonlarına ait sinyallerinin kaybolması ve 3,7 ppm'de metilmetakrilattaki $-\text{OCH}_3$ protonlarına ait sinyallerin ortaya çıkması graftlaşmanın gerçekleştiğini göstermektedir.

Poli(KMKMA%15-ko-St) kopolimeri serbest radikalik polimerizasyonu ile hazırlandı. Poli(KMKMA%15-ko-St)'ın IR spektrumunda (Şekil 3.29); 3090-3005 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 2990-2855 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1731 cm^{-1} 'de C=O ester gerilmesi, 1614 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi yapıyı karakterize etmektedir. Poli(KMKMA%15-ko-St)'in ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.30) 7.08-6,48 aralığındaki sinyaller aromatik halka protonlarına, 4,57 ppm deki sinyal kumarin halkasına bağlı $-\text{CH}_2\text{Cl}$ protonlarına aittir. Aromatik bölgedeki proton sinyallerinin (7,08-6,48 ppm) integral yüksekliği ile 4,57 ppm'deki $-\text{CH}_2\text{Cl}$ protonlarının integral yüksekliklerinin karşılaştırılmasından klormetil gruplarının kopolimerdeki bileşimi 0,15 (15 %) mol olarak hesaplandı. Hazırlanan kopolimer MMA'nın graft kopolimerizasyonunda makrobaşılatıcı olarak kullanıldı. Graft kopolimerlerin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.30) 4,57 ppm'deki $-\text{CH}_2\text{Cl}$ protonlarına ait sinyallerinin kaybolması ve 3,57 ppm' de metil metakrilattaki $-\text{OCH}_3$ protonlarına ait sinyallerin ortaya çıkması graftlaşmanın gerçekleştiğini göstermektedir.

Serbest radikalik polimerizasyonuyla hazırlanan poli(KMKMA) kumarin grubu üzerinde bulunan CH_2Cl üzerinde dietanolamin ile modifikasyon çalışması yapılarak

polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerine etkisi araştırıldı. Yapılan yerdeğıştirme reaksiyonundan % 2, 12, 16, 18, 54, 60 oranlarında modifikasyon gerçekleştirildi.

P(KMKMA) homopolimerin IR spektrumunda (şekil 3.31); 3090-3005 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 2990-2855 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1735 cm^{-1} 'de C=O ester gerilmesi, 1614 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi, 735 cm^{-1} C-Cl gerilmesi yapıyı karakterize etmektedir. ^1H -NMR spektrumunda (şekil 3.32) 8,0-6,36 aralığındaki sinyaller aromatik halka protonlarına, 4.99 ppm'deki sinyal kumarin halkasına bağlı -CH₂Cl protonlarına aittir. Dietanol aminle modifiye edilen polimerin(P(DEAMKMA)) IR spektrumunda (şekil 3.31) ise; homopolimerden farklı olarak 3422 cm^{-1} 'deki -OH gerilmesi yapıyı karakterize etmektedir. ^1H -NMR spektrumunda (şekil 3.33) 7,98-6,45 aralığındaki sinyaller aromatik halka protonlarına, 4,99 ppm deki sinyal kumarin halkasına bağlı -CH₂Cl protonlarına aittir. 3,52 ppm'deki sinyal oksijenine bağlı -CH₂, ve fenil-CH₂-N- protonlarına ve 2,66 ppm'deki -N-CH₂- protonlarına aittir.

MKMA'nın değişik ticari monomerlerle, yani bir seri alkil metakrilatlarla kopolimerleri hazırlandı ve DSC termogramlarından Tg'leri ölçüldü. Poli(MKMA) ve kopolimerlerinin DSC ölçümleri şekil 3.36'da gösterildi. Poli(MKMA)'nın Tg'si 145°C, kopolimerlerin Tg değerleri ise; P(MKMA-ko-St%74) için 141°C, P(MKMA-ko-EMA%79) için 120°C, P(MKMA-ko-MMA%87) için 142°C, P(MKMA-ko-nBMA%80) için 100°C, P(MKMA-ko-IBMA%71) için 103°C olarak ölçüldü. Kopolimer çalışmalarında tek camsı geçiş sıcaklığın gözlenmesi tek faz dağılım gösterdiği anlaşılrken kopolimer yapısındaki MMA, EMA, IBMA, nBMA ve St birimleri poli(MKMA)'ya göre zincir esnekliğinin artışına neden olduğu anlaşıldı.

FKMA monomeriyle hazırlanan homo ve kopolimerlerin DSC termogramları şekil 3.38'de gösterildi. Homopolimerin, P(FKMA), Tg değeri 142°C, kopolimerlerin Tg değerleri ise; P(FKMA-ko-St%90) için 143°C, P(FKMA-ko-EMA%86) için 120°C, P(FKMA-ko-MMA%89) için 142°C, P(FKMA-ko-nBMA%84) için 97°C, P(FKMA-ko-IBMA%88) için 98°C olarak ölçüldü. IBMA ve nBMA homopolimerinin yumuşama sıcaklığının düşük olması kopolimere yansımaktadır. Benzer durum etilmetakrilat kopolimerinde de görülmektedir. Ayrıca P(FKMA) homopolimerinin yumuşama sıcaklığının, P(MKMA) homopolimerinden düşük olması kopolimere yansımaktadır.

P(KMKMA3%-ko-MMA) makrobaşlatıcı kullanarak hazırlanan P[(KMKMA3%-ko-MMA)-g-nBMA%29] grafit kopolimerlerin camısı geçiş sııcaklığı (T_g) DSC termogramlarından ölçüldü. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örneklere azot gazı atmosferinde 20°C/dak ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri kaydedildi. şekil 3.40'da gösterilen DSC eğrilerinden, makrobaşlatıcının T_g değeri 140°C olarak ölçülürken, n-BMA ile grafit kopolimerinin T_g değeri 115°C olarak ölçüldü. Bu sonuçlara göre yan dallarda bulunan n-BMA birimleri grafit kopolimerin zincir hareketliliğini ve serbest hacmini arttırdığı anlaşılmaktadır.

P(KMKMA5%-ko-St) ile P(KMKMA%15-ko-St) makrobaşlatıcılarının ın T_g değeri sırasıyla 142 ve 145°C olarak ölçüldü. P(KMKMA5%-ko-St) makrobaşlatıcıdan yola çıkararak MMA'nın grafit kopolimerizasyonundan elde edilen kopolimerlerin camısı geçiş sııcaklıkları da sırasıyla 142 (30 saat) ve 142°C (60 saat) olarak ölçüldü. P(KMKMA%15-ko-St) makrobaşlatıcıdan yola çıkararak MMA'nın grafit kopolimerizasyonundan elde edilen kopolimerlerin camısı geçiş sııcaklıkları ise; sırasıyla 132°C (30 saat) , 95°C (60 saat) ve 95°C (90 saat) olarak ölçüldü.

Dietanolamin ile modifiye edilen P(KMKMA) de modifikasyon yüzdesi artıkça şekil 3.46'da görüldüğü gibi T_g'de bir artış olduğu gözlemlendi. Artan dietanolamin gruplarının güçlü hidrojen bağları yapmasından dolayı polimer moleküllerinde zincir hareketliliğini kısıtladığı anlaşılmaktadır.

Polimerlerin ortalama molekül ağırlık dağılımlarının tayini, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçüldü. şekil 3.50'de gösterilen GPC eğrilerinden, P(KMKMA%3-ko-MMA) makrobaşlatıcısı için sayıca ortalama molekül ağırlığı 21000 g/mol polidispersite ise HI(=M_w/M_n)=2,5 olarak ölçüldü. P[(KMKMA3%-ko-MMA)-g-nBMA%29] grafit kopolimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı 51000 g/mol olarak ölçülürken, heterojonluk indisi ise HI(=M_w/M_n)=2,15 olarak ölçüldü.

P(KMKMA%5-ko-St) makrobaşlatıcısı için sayıca ortalama molekül ağırlığı 11700 polidispersite ise HI(=M_w/M_n)=3,5 olarak ölçüldü. P[(KMKMA%5-ko-St)-g-MMA](30,60 saat graftlaşma süresinden sonra) grafit kopolimerlerinin sayıca ortalama molekül ağırlıkları sırasıyla 13500 ve 15300 gr/mol olarak ölçülürken, heterojonluk indisleri ise HI(=M_w/M_n)=1,55 ve HI(=M_w/M_n)=5,34 olarak ölçüldü.

P(KMKMA%15-ko-St) makrobaşlatıcısı için sayıca ortalama molekül ağırlığı 14300 g/mol polidispersite ise $HI(=M_w/M_n)=2,3$ olarak ölçüldü. P[(KMKMA%15-ko-St)-g-MMA] (30, 60, 90 graftlaşma süresinden sonra) graft kopolimerlerinin sayıca ortalama molekül ağırlıkları sırasıyla 17800, 18600 ve 24700 g/mol olarak ölçülürken, heterejonlik indisleri ise $HI(=M_w/M_n) = 5.07$, $HI(=M_w/M_n) = 3.93$ ve $HI(=M_w/M_n) = 8,19$ olarak ölçüldü. Graft kopolimerlerin molekül ağırlıklarının makrobaşlatıcıya göre artması, makrobaşlatıcı birimlerindeki aktif halojenlerin polimerizasyon esnasında transfer edilerek aktivasyon ve deaktivasyon yönündeki reaksiyon basamakları arasında bir dinamik dengenin varlığını göstermektedir. Bu sonuca göre polimerizasyon serbest radikal polimerizasyon yerine yaşayan karakterli, kontrollü ve iyi tanımlanabilir bir polimerizasyon verme arzusunu göstermiştir [9].

Graft kopolimerlerin heterojenlik indislerinde makrobaşlatıcıya göre nispeten bir artış görülmüştür. Bunun nedeni, kopolimerizasyon esnasında zincir kırılmaları ve zincir transfer reaksiyonları gibi yan reaksiyonların neden olduğu sonlanma reaksiyonlarının varlığından kaynaklanabilir. Yüksek dönüşümlerde bu durum daha belirgin düzeydedir [65, 66].

İntrinsink viskozite polimer çözeltisinin spesifik viskozitesi ile bir polimer molekülünün iç kontrasyonunun birleşmesiyle türetilmiştir ve spesifik viskozitenin seyreltme sınırı olarak tanımlanır. Komşu moleküllerin varlığı ile istifliğini bozmadan konformasyonel olasılığın en yüksek olduğu durumdur. Kontrasyon arttığı zaman konformasyonel olasılık artar ve sıfır kontrasyondan itibaren entropi azalır [74]. MKMA ve FKMA monomerleriyle hazırlanan kopolimerlerin viskozite ölçümleri, Ubbelohde viskozimetresi ile 25°C’de 1,4-dioksan çözücüsü kullanılarak yapıldı. Spesifik viskozite, polimer derişimine karşı grafiğe geçirilerek, polimerlerin intrinsink viskoziteleri belirlendi (Tablo 3.39 ve 3.40). Kopolimerlerden P(MKMA-ko-nBMA) ile P(FKMA-ko-nBMA)’ın intrinsink viskozite katsayılarının diğerkopolimerlere oranla daha yüksek olduğu görüldü. Bu kopolimerlerin, çözücü viskozitesini arttırma yeteneği diğerkopolimerlere oranla daha büyüktür sonucuna varılabilir.

Polimerlerde dielektrik özelliklerin değişimi; elektronik, iyonik ve moleküler 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, kondüktans ve admittans gibi parametreler dielektrik parametreleri olarak tanımlananlar arasındadır [71]. 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. Bu çalışmada, önce 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirilerek altın kondaktörler yardımıyla kapasitans değerleri (Cp), Dielektrik faktörü (DF) gibi parametreler ölçüldü. Dielektrik sabitleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

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

Burada,

C = kapasitans değeri,

d = kalınlık,

A= etki alanı,

ϵ_0 = boşluğun geçirgenliği,

ϵ = dielektrik sabitidir.

Polimerlerin dielektrik kayıpları; $\epsilon'' = Df \cdot \epsilon'$ formülüyle hesaplandı.

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 [75-76]. 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 3.55, 3.56, 3.59, 3.60, 3.63, 3.64).

Camsı geçiş sıcaklığının altında hareketsiz ve donuk olan polimer moleküllerinde polimer zincirlerinin bir kapasitör olarak hareket etmesi için alternatif

alandanda polarlaşma olur. Camsı geçiş sıcaklığında polimerlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklıkla birlikte hızla arttığı görüldü. Bu, sıcaklıkla polimer moleküllerindeki segmentlerde polarlaşmanın bir sonucu olduğu söylenebilir (Şekil 3.57, 3.58, 3.61, 3.62, 3.65, 3.66).

Yapısında polar gruplar yani –OH grubu bulunduran P(DEAMKMA)’ın artan sıcaklıkla dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri –OH grubu artıkça daha fazla arttığı görüldü. Bunun sebebinin artan frekansla polarizasyon etkisinin baskın olduğu düşünöldü.

P(KMKMA3%-ko-MMA) makrobaşlatıcısı ve P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29] graft kopolimerinin termal bozunmasını incelemek amacıyla bir TGA-50 tekniği kullanıldı. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot atmosferi altında 5, 15, 25 ve 35°C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C’ye kadar ısıtıldı. TGA ölçümleri esnasında, başlangıç bozunma sıcaklıklarının üst üste çakışmalarının önlenmesi için, ısıtma hızları arasında 10°C/dk farklar uygulandı [77]. Elde edilen TGA eğrilerinden (Şekil 3.67 ve 3.69) polimerlerin farklı ısıtma hızlarındaki başlangıç bozunma sıcaklıkları, bitiş bozunma sıcaklıkları, %50 bozunmanın olduğu sıcaklık, 300 ve 350°C’deki bozunma yüzdeleri belirlendi. Makrobaşlatıcının ve graft kopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri Tablo 3.41 ve 3.42’de verildi. Polimerin aktivasyon enerjisini hesaplamak için Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanıldı [78]. 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 [77]. Farklı dönüşümlerde tespit edilen 1/T sıcaklık değerlerine karşı logβ değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen doğruların eğiminden (Şekil 3.68 ve 3.70) her bir dönüşümdeki Ea aktivasyon enerji değeri hesaplandı ve Tablo 4.1’de özetlendi. Bu değerler arasında makrobaşlatıcı için ortalama aktivasyon enerji değeri 199,67 kJ/mol olarak bulundu. %9 dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerji değeri (203,30 kJ/mol), ortalama aktivasyon enerji değeri ile yakın ilişkilidir. Graft kopolimer için ortalama aktivasyon enerji değeri ise; 194,35 kJ/mol olarak bulundu. %9 dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerji değeri (193,03

kJ/mol), ortalama aktivasyon enerji değeri ile yakın ilişkilidir. Literatürde ise; PMMA-g-PnBütMA:0.04 graft kopolimeri için ortalama aktivasyon enerji değeri 233.40 kJ/mol olarak verilmiştir [79] .

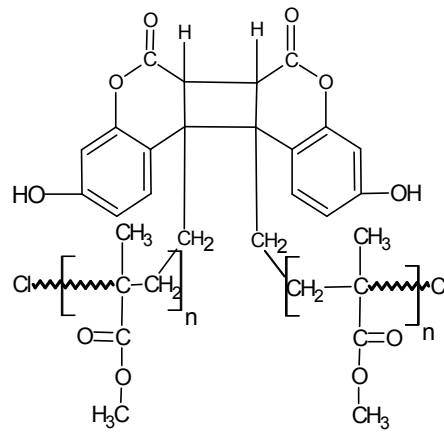
Tablo 4.1. Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjileri

α (%)	P(KMKMA%3-ko-g-MMA)		P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29]	
	Ea(kJ/mol)	R	Ea(kJ/mol)	R
3	187,07	0,9364	242,63	0,9754
5	206,13	0,9891	220,62	0,9860
7	224,00	0,9883	219,11	0,9815
9	203,30	0,9782	193,04	0,9811
12	204,06	0,9941	179,59	0,9891
15	190,94	0,9901	160,54	0,9704
18	182,21	0,9930	144,94	0,9700
ORT.	199,67		194,35	

Kumarinin fotodimerleşmesi ilk olarak 1902 yılında Ciamician ve Silber tarafından bulunmuştur [80]. Polimer zincirinde kumarin birimleri olduğunda iki kumarin birimi arasında [2+2] siklokatalizma reaksiyonu ile siklobütan halka yapısı oluşarak dimerleşme gerçekleşir. Kumarinin bu özelliğinden yararlanılarak öncelikle 4-klormetil-2-Oxo-7-Hidroksi-2H-kromen-2-one,(KMHK), ATRP başlatıcısı olarak kullanılarak metil metakrilat polimerleştirildi. Elde edilen poli[metil,4-(7-hidroksi-2-oxo-2H-kromen-4-il)-2-metilbütanat], P(MHKMB), bileşiği UV ışığı (>320) altında 24 saat bekletilerek dimerleştirildi. Bileşiğin yapısı Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Bileşiğin dimerleştiği IR, ¹H-NMR, GPC teknikleri ile karakterize edildi. Bileşiğin IR spektrumuna göre, ışınlama öncesi kumarin halkasındaki çift bağ karbonile komşu olduğundan daha düşük dalga boyunda absorpsiyon verdi (1615cm⁻¹). Işınlandıktan sonra kumarin halkasındaki çift bağ kırılarak doymuş siklobütan yapısı oluşturmak için birbiri ile reaksiyona girer böylece konjugasyon yapısı bozularak pik yüksek dalga boyuna kayar (1615 cm⁻¹’deki sinyalin gittikçe azalması gibi). Bileşiğin ¹H-NMR

spektrumuna bakıldığında kumarin halkasındaki çift bağ etrafındaki hidrojenlere ait 6,045 ppm’ deki sinyalin ışınlama sonrasında azaldığı görüldü (Şekil 3.74)

$^1\text{H-NMR}$ spektrumundan yararlanılarak, dimerleşmeyen moleküllerin sayısı $I_{\text{ışınlama öncesi}}/I_{\text{ışınlanmas sonrası}} = (0,142/0,042) \times 100 = 33,3\%$ (ortamdaki kumarin uçlu polimer moleküllerinin sayısı) bağlı oranından hesaplandı. Bu sonuca göre; ışınlama ile polimer moleküllerinin yaklaşık %66’7 sinin dimerleşmeye katıldığı anlaşıldı. GPC verilerine bakıldığında ışınlama sonrasında polimerin molekül ağırlığı 7067’den 9189’a çıktı. Polidispersitenin de ışınlama ile 1,11’den 1,19’a arttığı gözlemlendi [81].



Şekil 4.1. Dimerin yapısı

MKMA’ ın homopolimeri ile St, EMA, MMA, nBMA ve IBMA ile hazırlanan kopolimerlerinin UV spektrumları Şekil 3.76’da gösterildi. Polimerlerin tek dalga boyunda maksimum absorbands gösterdiği görüldü. Tablo 3.46’da polimerlerin maksimum absorbands gösterdiği dalga boyları verildi. Bu dalga boyu kopolimer bileşimindeki kumarin halkasından kaynaklanmaktadır.

FKMA’ ın homopolimeri ile St, EMA, MMA, nBMA ve IBMA ile hazırlanan kopolimerlerin UV spektrumları Şekil 3.77’de gösterildi. Polimerlerinin iki farklı dalga boyunda maksimum absorbands gösterdiği görüldü. Tablo 3.47’de polimerlerin maksimum absorbands gösterdiği dalga boyları verildi. Bu dalga boyları kopolimer bileşimindeki kumarin halkasından kaynaklanmaktadır.

P(KMKMA%3-ko-MMA) makrobaşlatıcısı ve P[(KMKMA%3-ko-MMA)-g-nBMA%29] graft kopolimerin UV spektrumları Şekil 3.78’de gösterildi. Polimerlerinin iki farklı dalga boyunda maksimum absorbans gösterdiği görüldü. Tablo 3.48’de polimerlerin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyları verildi. Bu dalga boyları polimer yapısındaki kumarin halkasından kaynaklanmaktadır.

Poli (KMKMA) ve P(DEAMKMA)’ın UV spektrumları Şekil 3.79’da gösterildi. Polimerlerinin iki farklı dalga boyunda maksimum absorbans gösterdiği görüldü. Tablo 3.49’da polimerlerin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyları verildi. Bu dalga boyları polimer yapısındaki kumarin halkasından kaynaklanmaktadır. Yapıda –OH grupları artıkça ikinci maksimum dalga boyunun kırmızıya kaydığı görüldü. Kumarin türevlerinin kırmızıya kayması, çözücü π^* parametresinin polarite ya da polarizlenme yeteneği ile ilgili olduğu düşünülmektedir [40].

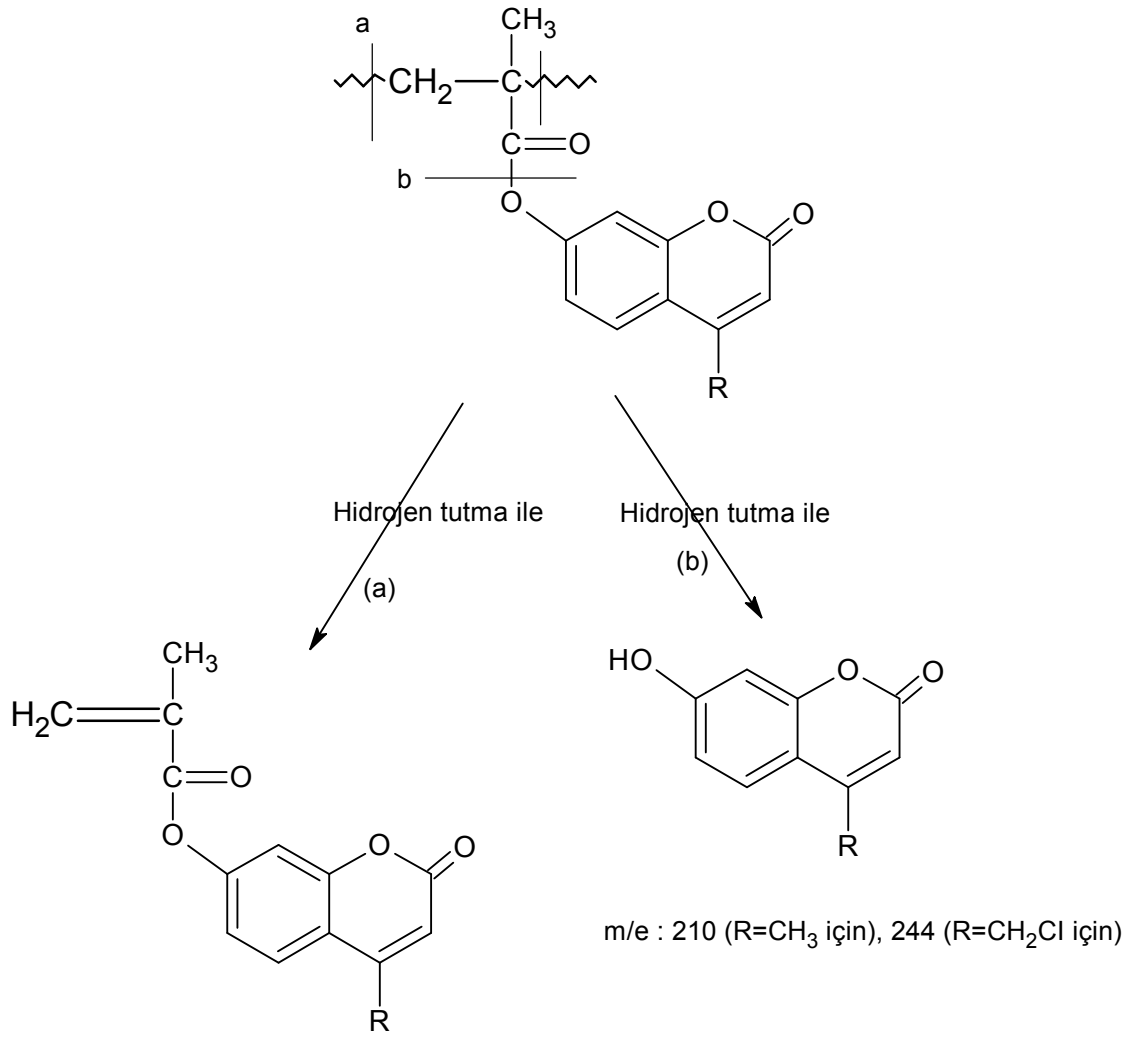
Floresans spektroskopisiyle polimerlerin emisyon spektrumlarına çözücü polarlığının etkisi araştırıldı. Kumarin halkasının 4, 6 ve 7 pozisyonunda elektron verici grupların olması veya 3 pozisyonunda elektron çekici grupların olmasıyla floresans bant daha uzun dalga boyuna kayar. Artan çözücü polaritesi ile hidrojen bağı arttığı için kumarinlerin emisyonları kırmızıya kayar. Bu da çözünen moleküllerin uyarılmış halinin dipol momentinin, temel halinin dipol momentinden daha büyük olduğunu gösterir [82]. Kumarin türevlerinin polar çözücülerde kırmızıya kayması, çözücü π^* parametresinin polarite ya da polarizlenme yeteneği ile ilgili olduğu düşünülmektedir [40].

MKMA ve FKMA’ın homopolimerleri ile St, MMA, EMA, nBMA ve IBMA ile hazırlanan kopolimerlerin 1,4 dioksan, diklormetan ve DMF gibi çözücülerdeki floresans spektrumları Şekil 3.80 ve 3.81’de gösterildi. Tablo 3.50 ve 3.51’de polimerlere ait emisyon değerleri verildi. Polimerlerin emisyon değerinin DMF’de, 1,4 dioksan ve diklorometana göre az da olsa kırmızıya kaydığı gözlemlendi.

Poli (KMKMA) ve P(DEAMKMA) ‘ın farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları Şekil 3.82’de gösterildi. Tablo 3.52’de polimerlere ait emisyon değerleri verildi. Yapıda –OH grupları artmasıyla emisyon değerinin kırmızıya kaydığı görüldü. Artan polarite ile hidrojen bağı arttığı için kumarin birimi içeren polimerlerin emisyonlarının kırmızıya kaydığı düşünülmektedir [82].

Poli(MKMA), poli(KMKMA) ve poli (FKMA)'ın termal degradasyonu da detaylı bir şekilde çalışıldı. Önce hava atmosferinde üç homopolimerin degradasyonu süresinde FT-IR spektrumlarındaki değişiklikler gözlemlendi (Şekil 3.83, 3.84 ve 3.85). NaCl üzerinde hazırlanan polimer filmi programlanabilir bir fırın yardımıyla 10°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 220, 260, 280, 300, 340, 380 ve 420°C'ye kadar kısmi olarak ısıtıldı ve her bir basamak için IR spektrumları kaydedildi. Poli(MKMA), poli(KMKMA) ve poli (FKMA)'ın IR spektrumlarında görülen en belirgin değişiklikler 1730 cm⁻¹ civarlarındaki C=O bantlarının şiddetlerindeki azalmalar artan sıcaklıkla azalırken, 3450 cm⁻¹ civarlarında OH bantlarının ortaya çıkması oldu. Bazı metakrilat polimerlerinde sıcaklığa bağlı olarak molekül içi halkalaşma sonucu oluşan altı üyeli anhidrit halka yapısı[83,84] poli(KMKMA), poli(MKMA) ve poli(FKMA)'da gözlemlenmemiştir.

Poli(KMKMA) ve poli(MKMA)'ın degradasyonu ile halkada toplanan fraksiyonun (cold ring fraction=soğuk halka fraksiyonu, CRF) IR spektrumu (Şekil 3.90 ve 3.93) ısıtılmamış polimerinkinden farklı olarak 3450 cm⁻¹'de OH gerilmesini, 1634 cm⁻¹'de C=C gerilmesi, C=O bantlarında yarılmaların görülmesi en önemli değişikliklerdir. Poli(KMKMA) ve poli(MKMA) degradasyonu ile CRF'nin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları da sırasıyla Şekil 3.91, 3.92 ve Şekil 3.94, 3.95'de gösterildi. Her iki CRF'nin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları monomerlerinkine benzerlikler gösterdi. İki CRF'nin GC-MS analizlerinin yapılmasıyla ürün belirlemeye yönelik çalışmalar da yapıldı. Ürünler arasında KMKMA ve MKMA'nın oluşumu her iki polimerin depolimerizasyon eğilimine sahip olduğunu gösterdi. Bunun yanı sıra 4-klormetil,7-hidroksi kumarin ve 4-metil,7-hidroksikumarin de önemli bileşikler arasında olduğu görüldü. Bu ürünlerin oluşumunu FT-IR, NMR ve kütle verileri desteklemektedir. Poli(KMKMA) ve poli(MKMA)'nın degradasyonu ile kumarin türevi ve monomer oluşumuna yönelik mekanizma Şekil 4.2'de özetlenmiştir.



m/e : 244 (R=CH₃ için), 278 (R=CH₂Cl için)

Şekil 4.2. Poli(MKMA) ve poli(KMKMA)'nın termal bozunma mekanizması

5.KAYNAKLAR

- [1] Tocco, G., Carbonaro, C.M, Meli, G., Podda, G., 2009. Evaluation of Photoluminescence Properties of Some Poly(ethylene glycol) Supported Coumarin Derivatives, *Molecules*, **14**, 1044-1055
- [2] Feng, P., Zhu, J., Cheng, Z., Zhang, Z., Zhu, X., 2007. Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of 7-(4-(acryloyloxy) butoxy) coumarin, *Polymer*, **48**, 5859-5866
- [3] Yua, T., Yangab, S., Zhaob, Y., Zhanga, H., Hanb, X., et., 2010 .Synthesis, crystal structures and fluorescence properties of 3-(2-pyridyl)coumarin derivatives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **214**,92–99
- [4] Data, P., Mukhopadhyay A.P., Manna P., Tiekink E.R.T., et., 2010. Structure, Photophysics, Electrochemistry, DFT Calculation, *In-Vitro* Antioxidant Activity of Coumarin Schiff Base Complexes of Group 6 Metal Carbonyls, 10.1016 /j.jinorgbio, 04.013
- [5] Guenther, E., 1975. The Essential Oils, Vol.II, D.Von Nostrand Ltd., New York
- [6] Murray, R.D.H., Mendez, J., Brown, S.A., 1996,The Natural Coumarins, John
- [7] Shilling, W., Longland,R., Crampton, C., 1969. *Nature*, 221,664
- [8] Chen, Y.L., et al., 1996. *Helv. Chim. Acta*, **79**, 651
- [9] Lewis, R.J. et al., 1996. *Embo.*, **15**,1412
- [10] Manfredini et al., 1994. *J. Med. Chem.*, **37**,2401
- [11] Sethna, S., Phadke, R., 1953. *Org. React. (New York)*, **7**, 1-58
- [12] a) Hoult, J.R.S., Payd, M., 1996. *Gen. Pharmacol.*, **27**, 713
b) El-Sayed, A.M. et al., 1999. *Il Farmaco*, **54**, 56
c) Belal, F., Al-Shaboury, S., Al-Tamrah, A.S., 2002 . *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **30**, 1191
- [13] Alonso, M.T., Brunet, E., Juanes, O., Rodriguez-Ubis, J-C., 2002. *J.Photochem. and Photobio. A: Chem.*, **147**, 113
- [14] Masuda, T. et al., 2000. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1213

- [15] a) Erk, Ç., Bulut, M., and Göçmen, A., 2000 . *J. Inclusion Phenom.*, **37**, 441
 b) Bulut, M., and Erk, Ç., 2001. *J. Heterocyclic Chem.*, **38**, 1291
 c) Erk, Ç., 2000. *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 3582 and references cited
- [16] a) Rodriguez-Ubis, J-C, Alonso, M.T., Juanes, O., Brunet, E., 2000. *Luminescence*, **15**, 331
 b) Brunet, E., Alonso, M.T., Juanes, O., Velasco, O., and Rodriguez-Ubis, JC, 2001, *Tetrahedron*, **57**, 3105
- [17] Bulut, M., Erk, Ç., 1996. *Dyes and Pigments*, **30**, 99
- [18] Noteboom, W.D., Gorski, J., 1962. *Endocrinology*, **73**, 73
- [19] Coffey, S., 1977. "Heterocyclic Compounds", *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, 2 nd Ed., Elsever Scientific Publishing Company, New York, USA, 4, 96-138
- [20] O'Kennedy, R., Thornes, R.D., 1997. "*Coumarins Biology, Applications and Made of Action*", John Wiley & Sons Ltd., England, 1-336
- [21] Jeong, J.W., Kwon, Y., Han, Y.S., Park, L.S., 2005. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **443**, 59.
- [22] Zhang, L.Z., Li, Y., Liang, Z.X., Yu, Q.S., Cai, Z.G., 1999. *React. Funct. Polym.* **40**, 255.
- [23] Mizoguchi, K., Hasegawa, E., 1996. *Polym. Adv. Technol.* **7**, 471.
- [24] Song, D.M., Jung, K.H., Moon, J.H., Shin, D.M., 2002. *Opt. Mater.* **21**, 667
- [25] Allen, N.S., Khan, L., Edge, M., Billings, M., Vercs, J., 1998. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **116**, 235.
- [26] Trenor, S.R., Shultz, A.R., Love, B.J., Long, T.E., 2004. *Chem. Rev.* **104**, 3059.
- [27] Aydinli M., Tutas, M., Atasoy, B., Bozdemir, A., 2005. Synthesis and characterization of poly(aryl ether) dendritic structures functionalized with coumarin derivatives, *Reactive & Functional Polymers*, **65**, 317–327
- [28] Raikar, U.S., Renuka, C.G., Nadaf, Y.F, Mulimani, B.G., Karguppikar, A.M., Soudagar, M.K., 2006. Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of coumarins 6 and 7 molecules: Determination of ground and excited state dipole moment, *Spectrochimica Acta Part A*, **65**, 673–677

- [29] Felorzabih, N., Haley J.C., Bardajee, G.R., Winnik, M. A., 2007. Systematic Study of the Fluorescence Decays of Amino-Coumarin Dyes in Polymer Matrices, *Polymer Physics*, **45**, 2333–2343
- [30] Baoyan Wang, Xiaolin Guan, Yulin Hu and Zhixing Su, 2007. Preparation and fluorescent properties of poly(vinyl alcohol) bearing coumarin, *Polym. Adv. Technol*, **18**, 529–534
- [31] Huyck, R.H., Trenor S.R., Love B.J., Long T.E., 2008. Photodimerization of Coumarin Functionalized Poly(alkyl Acrylate) and Poly(alkyl Methacrylate) Random Copolymers: Influence of Copolymer Composition on Photocrosslinking, *Journal of Macromolecular Science*, **40**, 9–15
- [32] Patel, H.J., Patel, M.G., Patel, R. J., Patel, K. H., Patel, R. M., 2008. Synthesis, Characterization, Thermal Studies, and Antimicrobial Screening of Poly (acrylate)s Bearing 4-Methyl Coumarin Side Groups, *Iranian Polymer Journal*, **17** (8), 635-644
- [33] Tocco, G., Carbonaro, C.M, Meli, G., Podda, G., 2009. Evaluation of Photoluminescence Properties of Some Poly(ethylene glycol) Supported Coumarin Derivatives, *Molecules*, **14**, 1044-1055
- [34] Kiskan, B., Yagci, Y., 2007. Thermally Curable Benzoxazine Monomer with a Photodimerizable Coumarin Group, *Polymer Chemistry*, **45**, 1670–1676
- [35] Brahmabhatt, D.I., Singh, S., Patel, K.C., Synthesis, characterization and biological activity of some poly(coumarin ethylene)s,
- [36] Liu, X., Yi, C., Zhu, Y., Yang, Y., Jiang J., Cui Z., Jiang, M., 2010. Pickering emulsions stabilized by self-assembled colloidal particles of copolymers of P(St-alt-MAn)-co-P(VM-alt-MAn), *Journal of Colloid and Interface Science*, **351**, 315–322
- [37] He, J., Zhao, Y., 2010. Light-responsive polymer micelles, nano- and microgels based on the reversible photodimerization of coumarin, *Dyes and Pigment*, **xxx**, 1-6
- [38] Abe, S., Kiba, T., Hosokawa, K., Nitobe, S., Hirota, T., et al, 2010. Photophysical characterization of coumarin-doped poly (lactic acid) microparticles and visualization of the biodistribution, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **181**, 181–185
- [39] Reddy, A. R., Vijay, D. Darbarwar, P. and M., 1986. Absorption and fluorescence spectra of 7-aminocoumarin derivatives, **32**, 69-80

- [40] Guilford, J., II, William, R., J., 1980. Solvent effects on photophysical parameters for coumarin laser dyes. *Optics Communications*, **33**, 3.
- [41] Terasa L., A., Fernanda L., A., M., Jose TApia, 1992. Hydrogen- bonding Effective on the photophysical properties of 7-amino coumarin Derivatives. *J. Phys. Chem.*, **97**, 4704-4707.
- [42] Matyjaszewski, K., 1998. Controlled Radical Polymerization, Ed.; *American Chemical Society: Washington, DC*, Vol. **685**.
- [43] Curran, D. P., 1995. Controlled "Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes, *J. Am. Chem. SOC.*, **117**, 5614-5615.].
- [44] Minisci, F., 1975. Free-Radical Additions to Olefins in the Presence of Redox Systems Acc. *Chem. Res.*, **8**, 165.
- [45] Matyjaszewski, K.; Wang, J. S. WO Pat. 9630421, U.S. Pat. 5, 763,548
- [46] Paik, H.J., Gaynor, S.G.; Matyjaszewski, K., 1998. *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 47.
- [47] Wang, J.-S.; Greszta, D.; Matyjaszewski, K., 1995. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **73**, 416.
- [48] Patten, T. E., Matyjaszewski, K., 1998. Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials Adv. Mater., **10**, 901.
- [49] Demirelli, K, Kurt, A, Coskun, M, 2004. Atom Transfer Radical Polymerization of 1-Phenoxycarbonyl Ethyl Methacrylate Monomer, *European Polymer Journal*, **40** (3), 451-457.
- [50] Pan, C.Y., Lou, X.D., 2000. Living free radical ring-opening polymerization of 2-methylene-4-phenyl-1,3-dioxolane by atom transfer radical polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1115.
- [51] Queffelec, J., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K., 2000. Optimization of atom transfer radical polymerization using Cu(I)/tris(2-(dimethylamino)ethyl)amine as a catalyst *Macromolecules*, **33**, 8629.
- [52] Davis, K., O'Malley, J., Paik, H.j., Matyjaszewski, K., 1997. *Polym.Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38**, 687.
- [53] Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 1999. Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene:¹ReO₂I(PPh₃)₂/R-I Initiating Systems, *Macromolecules*, **32**, 2420.

- [54] Nishimura, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 1999. *Polym. Prepr.* (Am.Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), **40**, 2, 470.
- [55] Demirelli, K., Kurt, A., Coskun, M., 2004. Thermal Degradation and Synthesis of Block Copolymers of Styrene and n-Butyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization , *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, **43**, 4, 1245-1263.
- [56] Qiu, J., Matyjaszewski, K., 1997. Polymerization of substituted styrenes by atom transfer radical polymerization, *Makromolecules*, **30**, 19, 5643-5648.
- [57] Matyjaszewski, K., Nakagawa, K., Jasieczek, C.G., 1998. Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **31**, 1535.
- [58] Pascual, S., Coutin, B., Tardi, M., Polton, A., Vairon, J. P., 1999. Homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene initiated by 1-chloro-1-phenylethane copper(I) chloride bipyridine in the presence of dimethylformamide, *Macromolecules*, **32**, 1432.
- [59] Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A., 1996. Metal-catalyzed "living" radical polymerization of styrene initiated with arenesulfonyl chlorides. From heterogeneous to homogeneous catalysis, *Ronda Macromolecules*, **29**, 3665.
- [60] Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T., 1995. "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuVbpyLCl, *Macromolecules*, **28**, 1721.
- [61] Ando, T., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 2000. Metal alkoxides as additives for ruthenium(II)-catalyzed living radical polymerization, *Macromolecules*, **33**, 6732.
- [62] Wang, X.S., Armes, S.P., 2000, Facile atom transfer radical polymerization of methoxy-capped oligo(ethylene glycol) methacrylate in aqueous media at ambient temperature, *Macromolecules*, **33**, 6640.
- [63] Matyjaszewski, K., Patten, T.E., Xia, J., 1997. Controlled/"living" radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 674.
- [64] Fischer, H., 1999. The persistent radical effect in controlled radical polymerizations, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 1885.
- [65] Matyjaszewski, K., Patten, T.E., Xia, J., 1997. Controlled/"living" radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 674.

- [66] **Davis, K., Paik, H.j., Matyjaszewski, K.,** 1999. Kinetic investigation of the atom transfer radical polymerization of methyl acrylate, *Macromolecules*, **32**, 1767.
- [67] **Wang, J.L., Grimaud, T., Matyjaszewski, K.,** 1997. Kinetic study of the homogeneous atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, *Macromolecules*, **30**, 6507.
- [68] **Kajiwar, A., Matyjaszewski, K., Kamachi, M.,** 1998. Simultaneous EPR and kinetic study of styrene atom transfer radical polymerization (ATRP), *Macromolecules*, **31**, 5695.
- [69] **Matyjaszewski, K.,** 1998. *ACS Symp. Ser.*, **685**, 258.
- [70] **Matyjaszewski, K., Davis, K., Patten, T., Wei, M.,** 1997. Observation and analysis of a slow termination process in the atom transfer radical polymerization of styrene, *Tetrahedron*, **53**, 15321.
- [71] **İyibakanlar G., Oktay, A.,** 2007. Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, *Havacılık ve uzay teknolojileri dergisi*, **3**, 1, 11-19.
- [72] **İzci, E.,** 2001. Gördes Yöresi Doğalklinoptilolit Doğal ve İyon Değiştirmiş Formlarının Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [73] **Santana L., Teijeira M., et al,** 1999. AM1 theoretical study, synthesis and biological evaluation of some benzofuran analogues of anti-inflammatory arylalkanoic acids, *Eur J Pharm Sci*, **7(2)**, 161-6.
- [74] **S. Matsuoka, M. K. Cowman,** 2002. Equation of state for polymer solution, *Polymer*, **43**, 3447-3453
- [75] **K.P. Singh, P.N. Gupta,** 1998. *Eur. Polym. J.*, **34**, 1023–1029.
- [76] **V. Rao, P.V. Ashokan, M.H. Shridhar,** 2000. *Mater. Sci. Eng.A*, **281**, 213–220.
- [77] **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.
- [78] **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.
- [79] **Kurt, A.,** 2009. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonuyla Yeni Bir Makrobaşlatıcının Çeşitli Monomerlerle Graftlaşma Kinetiğinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ

- [80] **Ciamician G, Silber P.**, 1902. *Ber Dtsch Chem Ges Berlin* **35**: 4128
- [81] **Liu Cheng-Mei, Bao Rui, Qiu Jin-Jun, HU Fen, Xu Yan, Zhao Chen, Zhou Yun**, 2006. Coumarin end-capped polystyrene by ATRP and photodimerization reaction *Polymer Bulletin* **57**, 139–149
- [82] **Scott R. Trenor, Allan R. Shultz, Brian J. Love, and Timothy E. Long**, 2004. Coumarins in Polymers: From Light Harvesting to Photo-Cross-Linkable Tissue Scaffolds, *Chem. Rev.*, **104**, 3059-3077
- [83] **Lin, S.Y., Liao, C.M and Hsiue, G.H.**, 1995. *Polymer*, **36**,16,3239.
- [84] **Mcneill, I.C. and Sadeghi, S.M.T.**, 1990, *Polym. Degrad. Stab.*, **29**, 233

ÖZGEÇMİŞ

22.09.1982 tarihinde Bingöl İline bağlı Genç İlçesinde doğdum. İlk ve ortaöğrenimimi Elazığ' da tamamladım. 2000 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladım. 2004 yılında mezun oldum ve aynı yıl içinde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde tezsiz yüksek lisans programına başladım. 2005 yılında aynı enstitüde doktora programına kaydoldum. 2009 yılında Bitlis Eren Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandım. Halen Bitlis Eren Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.

Feride BEZGİN