

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**HİDROKSİL VE α - BROM KARBONİL ESASLI AMFİFİLİK
KARAKTERDE KOPOLİMER SİSTEMLERİNİN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gamze ÇELİK

Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Fizikokimya
Danışman: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ
TEMMUZ-2017

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROKSİL VE α - BROM KARBONİL ESASLI AMFİFİLİK KARAKTERDE
KOPOLİMER SİSTEMLERİNİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gamze ÇELİK
(141117108)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 25 Temmuz 2017

Tezin Savunulduğu Tarih: 16 Ağustos 2017

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ (FÜ)	
Diğer Jüri Üyeleri	Doç. Dr. Aslışah AÇIKSES (FÜ)	
	Doç. Dr. Esin KAYA (MÜ)	

AĞUSTOS-2017

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca, sonsuz bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım destek ve hoşgörüsünü sürekli hissettiğim, sabrını ve ilgisini esirgemeyen çok kıymetli saygıdeğer danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince her türlü ilgi ve desteğini gördüğüm her zaman yanımda olan çok değerli hocam Arş. Gör. Fatih Biryen'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvar da çalıştığım değerli arkadaşlarım Serpil YILMAZ, Elanur AYGÜN, Adnan SOLMAZ, Hayriye BOYACI ve laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımını esirgemeyen Dr. Kenan KORAN ve Arş. Gör. Ersin PEKDEMİR'e ve Kimya Bölümü'ndeki tüm hocalarıma ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana destek olan ve güvenen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmalarına FÜBAP FF-15-15 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ayrıca teşekkür ederim.

Gamze ÇELİK
ELAZIĞ-2017

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	XII
KISALTMALAR	XIV
1. GİRİŞ	1
1.1. Hidroksi Grubu İçeren Polimerler ve Dielektrik Özellikleri İle İlgili Yapılan Çalışmalar	2
1.2. Polimerizasyon Reaksiyonları	5
1.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	5
1.2.2. Katılma Polimerizasyonu.....	6
1.2.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu	6
1.2.2.1.1. Başlama	7
1.2.2.1.2. Çoğalma.....	7
1.2.2.1.3. Sonlanma	8
1.2.2.2. Kontrollü Radikal Polimerizasyon	9
1.3. Amfifilik Polimerler	10
1.3.1. Amfifilik Polimerlerin Kullanım Alanları	11
1.4. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri	12
2. MATERYAL VE METOD	14
2.1. Kullanılan Cihazlar	14
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	14
2.3. 4-Vinil benzil alkol (VBA) Sentezi	15
2.4. 4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren (BİBMS) 'in Sentezi.....	15
2.5. Poli[4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren] P(BİBMS)'in Sentezi	16
2.6. 2- Hidroksietil metakrilat (HEMA)'ın Yıkma Prosedürü	16
2.7. Poli(2-hidroksietil metakrilat) P(HEMA)'ın Sentezi.....	17
2.8. Poli[4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren-ko-2-hidroksietil metakrilat] P[BİBMS-ko-HEMA]'nın Sentezi	17

2.9.	Poli[4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren-ko-4-vinil benzil alkol] P(BİBMS-ko-VBA)'nın Sentezi	18
3.	BULGULAR	19
3.1.	4-Vinil benzil alkol (VBA)' ın Karakterizasyonu	19
3.2.	4--(2-Bromoizobütiroilmetil)stiren (BİBMS)'nin Karakterizasyonu	21
3.3.	Poli[4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren] P(BİBMS)' ın Karakterizasyonu	25
3.4.	Poli(2-hidroksietil metakrilat) P(HEMA)'ın Karakterizasyonu	26
3.5.	Poli[4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren-ko-2-hidroksietil metakrilat] P(BİBMS-ko-HEMA)'nın Karakterizasyonu.....	28
3.6.	Poli[4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren-ko-4-vinil benzil alkol] P(BİBMS-ko-VBA)'nın Karakterizasyonu.....	32
3.7.	Kopolimer Bileşimlerinin Belirlenmesi.....	36
3.8.	Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri	37
3.8.1.	Poli[4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren] P(BİBMS)'in TGA ve DSC Ölçümleri	38
3.8.2.	Poli(2-hidroksietil metakrilat) P(HEMA)'ın TGA ve DSC Ölçümleri.....	39
3.8.3.	Poli[4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren-ko-2-hidroksietil metakrilat] P(BİBMS-ko-HEMA)'nın TGA ve DSC Ölçümleri	40
3.8.4.	Poli[4-(2-Bromoizobütiroilmetil)stiren-ko-4-vinil benzil alkol] P(BİBMS-ko-VBA)'nın TGA ve DSC Ölçümleri	41
3.9.	Polimerlerin Dielektrik Ölçümleri	43
3.9.1.	Poli[4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren] P(BİBMS)'in Dielektrik Ölçümleri	44
3.9.2.	Poli(2-hidroksietil metakrilat) P(HEMA)'ın Dielektrik Ölçümleri	45
3.9.3.	P(BİBMS 0.39 -ko- VBA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri	47
3.9.4.	P(BİBMS 0.43-ko-VBA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri	49
3.9.5.	P(BİBMS 0.47-ko-VBA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri	51
3.9.6.	P(BİBMS 0.54-ko-VBA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri	54
3.9.7.	P(BİBMS 0.60-ko-VBA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri	56
3.9.8.	Farklı oranlarda VBA katkılı Kopolimerlerin Dielektrik Değişimleri	57
3.9.9.	P(BİBMS 0.24 -ko- HEMA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri.....	59
3.9.10.	P(BİBMS 0.30 -ko- HEMA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri.....	61
3.9.11.	P(BİBMS 0.45 –ko- HEMA) Kopolimerin Dielektrik Ölçümleri	63
3.9.12.	P(BİBMS 0.61 –ko- HEMA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri	65
3.9.13.	P(BİBMS 0.89 –ko- HEMA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri	67
3.9.14.	Farklı Oranlarda HEMA Katkılı Kopolimerlerin Dielektrik Değişimleri	69
4.	SONUÇ ve TARTIŞMA	71
5.	KAYNAKLAR	78

ÖZGEÇMİŞ.....	82
---------------	----



ÖZET

HİDROKSİL VE α -BROM KARBONİL ESASLI AMFİFİLİK KARAKTERDE KOPOLİMER SİSTEMLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU ve ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada ilk önce 4-vinilbenzil klorür kullanılarak 4-vinil benzil alkol (VBA) monomeri sentezlendi. Daha sonra sentezlenen monomer, 2-bromizobutiril bromür ile açillenerek 4-(2-bromoizobutiroil metil) stiren (BİBMS) monomeri elde edildi. Ticari olarak satılan 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomeri de kullanılarak hem monomerlerin homopolimerleri hem de farklı mol oranlarında [P(BİBMS-ko-HEMA)] ve [P(BİBMS-ko-VBA)]'ın kopolimer serileri hazırlandı. Homopolimerler ve kopolimerlerin hazırlanmasında serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanıldı. Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapı karakterizasyonunda ağırlıklı olarak FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanıldı. Polimerlerin termal davranışları DSC ve TGA ile ölçüldü.

Sentezlenen kopolimerlerde hidroksil, karbonil ve brom yan gruplar bulunduğu için amfifilik özellik gösterirler. Özellikle hidroksil gruplu monomer birimlerinin bileşimi arttıkça kopolimer sistemlerinde elektriksel özelliklerindeki değişimler, termal kararlılık ve camsı geçiş sıcaklıklarının nasıl değiştiği araştırıldı ve kopolimer yapılarıyla ilişkilendirildi.

Hazırlanan kopolimer sistemlerinin elektriksel özelliklerinden; dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü, kayıp tanjant değeri, ısı iletkenlik katsayıları ve konduktiviteleri sıcaklık ve frekansın bir fonksiyonu olarak incelendi ve yapılarıyla ilişkilendirildi.

Anahtar Kelimeler: Serbest Radikal Polimerizasyonu, HEMA, Termal Özellikler, Hidroksil yan gruplu polimer, Dielektrik Özellikler, Amfifilik polimer

SUMMARY

INVESTIGATION OF ELECTRICAL PROPERTIES AND PREPARATION, CHARACTERIZATION OF COPOLYMER SYSTEMS WITH AMPHIPHILIC CHARACTER HYDROXYL AND α -BROMINE CARBONYL BASED

In this study, 4-vinyl benzylalcohol (VBA) monomer was synthesized by using 4-vinyl benzylchloride according to literature synthesized monomer (4-vinyl benzylalcohol) was acylated with 2-bromoisobutryl bromide and 4-(2-bromoisobutryl methyl) styrene monomer was obtained.

Not only homopolymers of monomers but also copolymer series of [P(BIBMS-ko-HEMA)] and [P(BIBMS-ko-VBA)] were prepared at different molar rates by using commercially sold HEMA with BIBMS and VBA monomer. The synthesis of homo- and copolymers was carried out by free radical polymerization method. ^1H , ^{13}C -NMR, FT-IR analysis techniques were used to characterize construction of produced monomer and polymers. Also, thermal behaviors of polymers were measured by DSC and TGA.

Synthesized copolymers are amphiphilic due to its hydroxyl, carbonyl and bromide groups. It has been investigating how it changes in electrical properties of thermal stability, and Tg of copolymer systems as the copolymers increases and these are associated with copolymer constructions.

Electrical properties of copolymers prepared such as dielectric constant dielectric loss factor, $\tan\delta$ the temperature coefficient of permittivity (TCP) and conductivity depending on temperature and frequency were estimated and associated with constructions of copolymers.

Key Word: Free radical polymerization, HEMA, thermal properties, polymer with hydroxyl side group, dielectrical properties, amphiphilic polymer.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Naylonun Kondenzasyon Polimerizasyonu ile Oluşum Reaksiyonu[19]	6
Şekil 1.2. Katılma Polimerizasyonunun Genel Gösterimi	6
Şekil 1.3. Metil metakrilat'ın Polimerizasyonunun Başlama Basamağı[19]	7
Şekil 1.4. Metil metakrilat Monomeri Katılma Polimerizasyonu Çoğalma Basamağı[19]	8
Şekil 1.5. Metil metakrilat Monomeri Katılma Polimerizasyonu Sonlanma Basamağı[19]	9
Şekil 1.6. Amfifilik Kopolimer Türleri[29]	11
Şekil 2.1. VBA'nin Sentez Reaksiyonu	15
Şekil 2.2. BİBMS'nin Sentez Reaksiyonu	16
Şekil 2.3. P(BİBMS)'nin Sentez Reaksiyonu	16
Şekil 2.4. P(HEMA)'in Sentez Reaksiyonu	17
Şekil 2.5. P[BİBMS-ko-HEMA]'nin Sentez Reaksiyonu	18
Şekil 2.6. P[BİBMS-ko-VBA]'nin Sentez Reaksiyonu	18
Şekil 3.1. VBA'nin IR Spektrumu	19
Şekil 3.2. VBA'nin ¹ H-NMR Spektrumu	20
Şekil 3.3. VBA'nin ¹³ C-NMR Spektrumu	21
Şekil 3.4. BİBMS'nin IR Spektrumu	22
Şekil 3.5. BİBMS'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	23
Şekil 3.6. BİBMS'nin ¹³ C-NMR Spektrumu (d-kloroform)	24
Şekil 3.7. P(BİBMS)'nin IR Spektrumu	25
Şekil 3.8. P(BİBMS)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	26
Şekil 3.9. P(HEMA)'in IR Spektrumu	27
Şekil 3.10. P(HEMA)'in ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	28
Şekil 3.12. P(BİBMS 0,89-ko-HEMA)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	30
Şekil 3.13. P(BİBMS 0,61-ko-HEMA)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	30
Şekil 3.14. P(BİBMS 0,45-ko-HEMA)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	31
Şekil 3.15. P(BİBMS 0,30-ko-HEMA)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	31
Şekil 3.16. P(BİBMS 0,24-ko-HEMA)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	32
Şekil 3.17. Kopolimerlerin IR Spektrumu	33
Şekil 3.18. P(BİBMS 0,39-ko-VBA)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	33
Şekil 3.19. P(BİBMS 0,43-ko-VBA)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	34
Şekil 3.20. P(BİBMS 0,47-ko-VBA)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	34
Şekil 3.21. P(BİBMS 0,54-ko-VBA)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform)	35

Şekil 3.22. P(BİBMS 0.60-ko-VBA)'nın ¹ H-NMR Spektrumu (d-kloroform).....	35
Şekil 3.23. P(BİBMS)'nın TGA Eğrisi.....	38
Şekil 3.24. P(BİBMS)'nın DSC Eğrisi	38
Şekil 3.25. P(HEMA)'nın TGA Eğrisi.....	39
Şekil 3.26. P(HEMA)'nın DSC Eğrisi	39
Şekil 3.27. Homopolimer ve Kopolimerlerin TGA Eğrileri	40
Şekil.3.28. Homopolimer ve Kopolimerlerin DSC Eğrileri.....	41
Şekil 3.29. Homo ve Kopolimerlerin TGA Eğrileri.....	42
Şekil.3.30. Homo ve Kopolimerlerin DSC Eğrileri	43
Şekil. 3.31. P(BİBMS)'in Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi	44
Şekil. 3.32. P(BİBMS)'in Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi	44
Şekil. 3.33. P(BİBMS)'in İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	45
Şekil. 3.34. P(HEMA)'nın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi	46
Şekil. 3.35. P(HEMA)'nın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	46
Şekil. 3.36. P(HEMA)'ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi	47
Şekil. 3.37. P(BİBMS 0.39-ko-VBA)'ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	48
Şekil. 3.38. P(BİBMS 0.39-ko-VBA)'ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	48
Şekil. 3.39. P(BİBMS 0.39-ko-VBA)'ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	49
Şekil.3.40. P(BİBMS 0.43-ko-VBA)'ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	50
Şekil.3.41. P(BİBMS 0.43-ko-VBA)'ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	50
Şekil.3.42. P(BİBMS 0.43-ko-VBA)'ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	51
Şekil.3.43. P(BİBMS 0.47-ko-VBA)'ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	52
Şekil.3.44. P(BİBMS 0.47-ko-VBA)'ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	52
Şekil.3.45. P(BİBMS 0.47-ko-VBA)'ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	53
Şekil.3.46. P(BİBMS 0.54-ko-VBA)'ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	54
Şekil.3.47. P(BİBMS 0.54-ko-VBA)'ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	54

Şekil.3.48. P(BİBMS 0.54-ko-VBA)' ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	55
Şekil.3.49. P(BİBMS 0.60-ko-VBA)' ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	56
Şekil.3.50. P(BİBMS 0.60-ko-VBA)' ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	56
Şekil.3.51. P(BİBMS 0.60-ko-VBA)' ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	57
Şekil.3.52. Farklı Oranlardaki Kopolimerlerin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişimi.....	58
Şekil 3.53. Farklı Oranlardaki Kopolimerlerin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişimi.....	58
Şekil 3.54. P(BİBMS 0.24 -ko- HEMA)' ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	59
Şekil 3.55. P(BİBMS 0.24 –ko- HEMA)' ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	60
Şekil 3.56. P(BİBMS 0.24 -ko- HEMA)' ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	60
Şekil 3.57. P(BİBMS 0.30 -ko- HEMA)' ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	61
Şekil 3.58. P(BİBMS 0.30 -ko- HEMA)' ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	62
Şekil 3.59. P(BİBMS 0.30 –ko- HEMA)' ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	62
Şekil 3.60. P(BİBMS 0.45 –ko- HEMA)' ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	63
Şekil 3.61. P(BİBMS 0.45 –ko- HEMA)' ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	64
Şekil 3.62. P(BİBMS 0.45 –ko- HEMA)' ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	64
Şekil 3.63. P(BİBMS 0.61 –ko- HEMA)' ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	65
Şekil 3.64. P(BİBMS 0.61 –ko- HEMA)' ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	66
Şekil 3.65. P(BİBMS 0.61 –ko- HEMA)' ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	66
Şekil 3.66. P(BİBMS 0.89 –ko- HEMA)' ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	67
Şekil 3.67. P(BİBMS 0.89 –ko- HEMA)' ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	68
Şekil 3.68. P(BİBMS 0.89 –ko- HEMA)' ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi.....	68

Şekil 3.69. Farklı Oranlardaki Kopolimerlerin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişimi.....	69
Şekil 3.70. Farklı Oranlardaki Kopolimerlerin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişimi	70



TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1. VBA'ın IR Spektrumu Değerlendirmesi	19
Tablo 3.2. VBA'ın ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi.....	20
Tablo 3.3. VBA'ın ¹³ C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	21
Tablo 3.4. BİBMS'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi	22
Tablo 3.5. BİBMS'nin ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	23
Tablo 3.6. BİBMS'nin ¹³ C-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	24
Tablo 3.7. P(BİBMS)'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi	25
Tablo 3.8. P(BİBMS)'nin ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	26
Tablo 3.9. P(HEMA)'in IR Spektrumu Değerlendirmesi.....	27
Tablo 3.10. P(HEMA)'in ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	28
Tablo 3.11. Kopolimerlerin IR Spektrumu Değerlendirmesi	29
Tablo 3.12. P(BİBMS-ko-HEMA)'nin ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi	32
Tablo 3.13. Kopolimerlerin IR Spektrumu Değerlendirmesi	33
Tablo 3.14. Kopolimerlerin ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi.....	36
Tablo 3.15. BİBMS'nin, P(BİBMS-ko-HEMA) Kopolimer Bileşimindeki Deneysel Bileşimleri .	36
Tablo 3.16. BİBMS'nin, P(BİBMS-ko-VBA) Kopolimer Bileşimindeki Deneysel Bileşimleri	37
Tablo 3.17. Homopolimer ve Kopolimerlerin TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	40
Tablo 3.18. Homopolimer ve Kopolimerlerin Tg Değerleri.....	41
Tablo 3.19. Homopolimer ve Kopolimerlerin TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	42
Tablo 3.20. Homopolimer ve Kopolimerlerin Tg Değerleri.....	43
Tablo 3.21. P(BİBMS)'in 1 kHz de Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri.....	45
Tablo 3.22. P(HEMA)'in 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri	47
Tablo 3.23. P(BİBMS 0.39-ko-VBA)'in 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri.....	49
Tablo 3.24. P(BİBMS 0.43-ko-VBA)'in 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri.....	51
Tablo 3.25. P(BİBMS 0.47-ko-VBA)'in 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri.....	53
Tablo 3.26. P(BİBMS 0.54-ko-VBA)'in 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri.....	55
Tablo 3.27. P(BİBMS 0.60-ko-VBA)'in 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri.....	57
Tablo 3.28. 25 °C'de 1 kHz de Kopolimerlerin Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri ..	59

Tablo 3.29. P(BİBMS 0.24 -ko- HEMA)' ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabitleri ve Dielektrik Kayıp Faktörleri.....	61
Tablo 3.30. P(BİBMS 0.30 -ko- HEMA)' ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabitleri ve Dielektrik Kayıp Faktörleri.....	63
Tablo 3.31. P(BİBMS 0.45 -ko- HEMA)' ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabitleri ve Dielektrik Kayıp Faktörleri.....	65
Tablo 3.32. P(BİBMS 0.61 -ko- HEMA)' ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabitleri ve Dielektrik Kayıp Faktörleri.....	67
Tablo 3.33. P(BİBMS 0.89 -ko- HEMA)' ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabitleri ve Dielektrik Kayıp Faktörleri.....	69
Tablo 3.34. 25 °C' de 1 kHz de Kopolimerlerin Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri..	70
Tablo 4.1. P(BİBMS-ko-VBA) Kopolimerlerinin TGA ve DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi	73
Tablo 4.2. P(BİBMS-ko-HEMA) Kopolimerlerinin TGA ve DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi	74
Tablo 4.3. Polimerlerin 25 °C' de 1 kHz de Dielektrik Sabitleri ve Dielektrik Kayıp Faktörleri ...	76

KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier Transform Infrared
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
THF	: Tetrahidrofur
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
MeV	: Megaelektronvolt
PMMA	: Poli(metilmetakrilat)
VBA	: Vinil benzil alkol
HEMA	: 2-hidroksietil metakrilat
BİBMS	: 4-(2-Bromoizobütiroilmetil)stiren
MMA	: Metil metakrilat
AIBN	: Azobisisobütüronitril
CRP	: Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu
SRP	: Serbest Radikalik Polimerizasyonu
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
K-T	: Kelen-Tüdös
F-R	: Fineman-Ross
P(BİBMS)	: Poli[4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren]
P(HEMA)	: Poli(2-hidroksietil metakrilat)
P(BİBMS-ko-HEMA)	: Poli[4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren-ko-2-hidroksietil metakrilat]
P(BİBMS-ko-VBA)	: Poli[4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren-ko-4-vinil benzil alkol]

1. GİRİŞ

Geçmişten günümüze kadar polimerler sahip olduğu özelliklerle hep ilgi çekici olmuştur. Tarihsel gelişim sürecine göre polimerler doğal polimerler, modifiye edilmiş doğal polimerler ve yapay polimerler olmak üzere üçe ayrılır[1].

Polimer bilimindeki ilerleme ise yeni monomerlerin geliştirilmesine ve var olanların ise daha yeni uygulamalarının bulunmasına borçludur. Monomerlerin önemli bir kısmı işlevsel monomerlerdir. Bunlar, 'polimerler oluşturulduktan sonra daha fazla tepki verebilen, organik veya inorganik fonksiyonel gruplara sahip olan monomerler' olarak tanımlanır[2]. Son yıllarda reaktif fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi ve polimerlerin modifikasyonu araştırma konusu olmuştur. Çünkü modifikasyon ile polimerler işlevsel hale gelir ve daha sonraki polimerik uygulamalarda kullanılır[3].

Çok geniş uygulama yelpazesine sahip olan ticari polimerler arasında metakrilat polimerleri ilk sıralarda yer alır. Akriklik monomerlerin çok yönlülüğü, özelleştirilebilen geniş bir yapı çeşitliliği ve üretilmek istenen özelliklerin spesifik bir fonksiyonelliğe sahip olduğu için üretilmesi kopolimer sentezlerinde akrilat monomerlerini ilgi çekiçi yapmıştır[4]. Hidroksi fonksiyonel gruplu akrilatlar ve metakrilatların hidrofilik özellikleri sayesinde suda çözünür fonksiyonelleşmiş polimerler elde edilir ve bu işlevsel polimerler gelecekte biyomedikal ve farmosötik ürünler gibi biyoteknolojik uygulamalar için oldukça umut vericidir[5]. Bu kapsamda akrilatlar içerisinde 2-hidroksietil metakrilatı ele alacak olursak suda çözünebilen bu monomer çok düşük sıcaklıklarda polimerize olmaktadır. P(HEMA) hidrojel hazırlanmasında kolayca modifiye olabilen ve enzim immobilizasyonunda matris olarak kullanılan bir polimerdir. Enzim ve biyolojik moleküllerin immobilizasyonunda etkili olan bu monomerin diğer monomerlerle olan kopolimerizasyonu sonucu şişme derecesi, optik özellikler, mekanik güç ve oksijen geçirgenliği gibi farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip hidrojel ürünler oluşmaktadır[6]. HEMA kopolimerleri biyouyumlu olabilme yetenekleri ve hidrojel özellik göstermeleri nedeniyle kontak lenslerde, cerrahi ve klinik medikal endüstrisinde, oftalmik endüstrisinde, cerrahi protezlerde, kontrollü ilaç salınımlarında özetle tıp alanında oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir[7]. Polimerde hidroksi gruplarının varlığı polimere biyolojik uygunluk ve hidrofilik karakter sağlamaktadır[8].

Amfifilik polimerler hem hidrofilik hem de hidrofobik özellik göstermeleri nedeniyle araştırmacılar arasında büyük bir ilgi görmektedir. Bunlar önemli bir polimer

sınıfını temsil eder ve çok farklı makromoleküler türleri kapsar, proteinler, modifiye edilmiş doğal polimerler ve sayısız sentetik polimerler amfifilik özellik gösterebilmektedir. Bu mikro alan oluşturan polimerler kendi içlerinde amfifilik tekrar eden birimler içerir. Amfifilik polimerler ilaç ve kozmetik dünyasındaki çeşitli uygulamalarda yer alır[9].

Fonksiyonelleştirilmiş polimerler, elektrik alan yoğunluğu ve elektrik yüklerinin depolanma yetenekleri ile yüksek dielektrik sabitine sahip olan malzemelerdir ve dünya çapında artan oranlarda ilgi görmektedir. Son yıllarda birçok iletken polimerler ve polimer kompozitler hazırlanmıştır[10]. Fonksiyonel polimerler, konjuge polimerler, polimer esaslı kompozitler kolay işlenebilme, düşük maliyet, düşük dielektrik kayıp ve mükemmel dielektrik performanslarıyla tercih edilen malzemelerdir. Bu malzemeler güneş pilleri, hafif piller, ışık yayan diyotlar, polimer akülatörler, korozyona karşı koruyucu maddeler, sensörler ve moleküler elektronik cihazlar, iletme dayalı biyosensörler, biyoteknoloji, gıda, tarım, sağlık, tıp ve birçok alanda kullanılmaktadır[11].

1.1. Hidroksi Grubu İçeren Polimerler ve Dielektrik Özellikleri İle İlgili Yapılan Çalışmalar

A.S. Brar ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptığı bir çalışmada 2-hidroksietil metakrilat (HEMA)'ın metilmetakrilat (MMA)'la kopolimerinin ¹H-NMR spektroskopisi ile mikroyapı tayini yapılmıştır. Bu çalışma için farklı oranlarda serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile HEMA ve MMA'ın blok kopolimerleri hazırlanmıştır. Kopolimer bileşimleri ¹H-NMR spektrumundan, P(HEMA-ko-MMA) 'ın monomer reaktif oranları ise Kelen-Tüdös yöntemi (KT) kullanılarak hesaplanmıştır. P(HEMA-ko-MMA)'ın metilen, metil ve karbonil karbon bölgelerinin tanımlanmış kopolimer bileşimleri ve konfigürasyon dizileri açısından ¹³C, (¹H)-NMR spektral tayini, polarizasyon transferiyle bozulmadan zenginleştirme (DEPT), iki boyutlu heteronükleer tek kuantum kararlılık (HSQC) ve toplam korelasyonlu spektroskopi (TOCSY) ayrıca karbonil bölgesi karakterizasyonu heteronükleer çoklu bağ tutarlılığı (HMBC) spektrumunun yardımı ile yapılmıştır[7].

Dragos Popescu ve arkadaşları 2009 yılında yaptığı bir çalışmada lipaz katalizli transaçılasyon reaksiyonları vasıtasıyla hidroksi fonksiyonel gruplu akrilat ve metakrilat monomerlerini sentezledi. Araştırmacılar, Metil akrilat ile 1,4-bütandiol' u, 2 metil-2-bütanol ortamında lipaz katalizörü eşliğinde 50°C 'de 120 saat boyunca karıştırmış ve 4-

hidroksibütül akrilat ile 4-hidroksibütül metakrilat monomerlerini sentezlemişlerdir. Bu prosedüre uygun olarak ayrıca 3-hidroksipropil metakrilat, 3-hidroksipropil akrilat, 2-hidroksipropil metakrilat, 2-hidroksipropil akrilat, gliseril metakrilat ve gliseril akrilat monomerlerini de sentezlemişler ve FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopisi ile analiz etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada akrilat ve metakrilatların dioller ve trioller içerisinde bölgesel seçiciliği ve ürün dağılımları da incelenmiştir. Akrilatlar %70 mole kadar dönüştürülürken sterik engel nedeniyle metakrilatlar %60 oranında dönüştürülmüştür. Bu çalışma akrilat ve metakrilatların açılmasının kolay ve hızlı ayrıca hassas monomerlerin hazırlanması için uygun olduğunu göstermiştir[5].

V.Raja ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılan bir çalışmada, poli(metilmetakrilat)'ın poli(4-vinil piridin N-oksit) ile yaptığı kopolimerin (PMMA-ko-P4VPNO) dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı, 0.01-100 kHz frekans ve 300-400 K sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Dielektrik sabiti kapasitans değerlerinden yola çıkarak bulunmuştur. Dielektrik sabitinin farklı sıcaklıklarda artan frekans değerleri ile değişimi incelenmiş. Sıcaklık ve frekansın artırılmasıyla dielektrik sabitinde azalma gözlenmiş ve yüksek frekanslarda sabit bir değere ulaşmıştır. Başlangıçtaki yüksek dielektrik sabiti değerleri polimer matrisindeki polar grupların yönelmesinden kaynaklanıyor ve frekansın artırılmasıyla beraber polarizasyon azalıyor bu da dielektrik sabitinin azalmasına neden olur[12].

Sadia Ameen ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptığı bir çalışmada farklı oranlarda sülfonik asit katkılı poli(anilin)'in elektrik iletkenliği ve dielektriksel özellikleri incelenmiştir. Doplanan polianilinin dielektriksel özelliklerinin sıcaklığa ve frekansa olan bağımlılığını incelemek için sabit frekansta farklı sıcaklıklarda ve sabit sıcaklıkta farklı frekanslarda dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. Yapılan çalışma sonunda dopant konsantrasyonunun artması ile polianilinin iletkenliğinde ve dielektrik özelliklerinde artış gözlenmiştir[11].

F.Yakuphanoglu ve arkadaşları tarafından 2002 yılında yapılan bir çalışmada yeni sentezlenmiş bir polimer olan poli [2- (3-1,1,2,3,4-tetrahidronaftil-3-metilsiklobutil) -2-hidroksietilmetakrilat] P(TCHEMA)'ın elektriksel ve optik özellikleri araştırılmıştır. Elektriksel ve optik deneysel sonuçları, sıcaklığın artmasıyla iletkenliği arttığı için numunenin yarı iletken davranışa sahip olduğunu göstermektedir. Polimerin termal iletkenliği belirlenen sıcaklık aralığında ölçülmüş ve polimerin DC elektrik iletkenliği tipik Arrhenius tipi sıcaklığa bağımlılığı göstermektedir. Optik enerji bant aralığı ve aktivasyon

enerjisi, sırasıyla, spektrumlar ve elektriksel ölçümlerle belirlenmiştir. Optik araştırmalar bu polimerin direkt bant aralığı göstermesine işaret etmektedir[13].

D. Navarro-Rodriguez ve arkadaşlarının 1997 yılında yaptığı bir çalışmada glisidil metakrilat polimeri P(GMA), 4-hidroksi-4-metoksibifenil (4H4MB) ile modifiye edilerek hidroksi içeren kopolimerler sentezlenmiştir. Modifiye için önce 4H4MB sentezlenmiş. Daha sonra glisidilmetakrilatın homopolimeri P(GMA) ve metilmetakrilat ile kopolimeri P(GMA-ko-MMA) serbest radikalik polimerizasyon ile sentezlenmiştir. İlk önce glisidilmetakrilat polimeri 4H4MB ile modifiye edilmiş ancak sterik etkiden dolayı % 70 oranında modifiye gözlemlenmiştir. Daha sonra P(GMA-ko-MMA)'ın, 4H4MB ile aynı prosedüre uygun olarak modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve sterik engel daha az gözlemlendiği için tamamen modifiye edilmiş polimer elde edilmiştir. Poli (GMA)'ın modifikasyonu ¹H-NMR ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir[14].

A.V. Rami Reddy ve arkadaşları 1999 yılında yaptıkları bir çalışmada 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat (HPBMA)'ın metil metakrilat (MMA)'la 7 farklı bileşimde kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Öncelikle 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat (HPBMA), 3-hidroksi-4-benzoilfenolün literatüre uygun olarak metakrilolil klorit ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Polimerleştirme işlemi metil etil keton ortamında başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak 70° C de gerçekleştirilmiştir. Dönüşümün yüksek olması için 17 saat reaksiyon iletirilmiştir. Oluşan polimerler FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA ve GPC ile karakterize edilmiştir. ¹H-NMR analizi ile kopolimer bileşimleri ve monomer reaktivite oranları belirlenmiştir. Polimerlerin Cu (II) ve Ni (II) ile şelatları hazırlanmış ve element analizi, IR ve EPR spektrumları ile karakterize edilmiştir[15].

Dolly Singh ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptığı bir çalışmada radyasyonla indüklenmiş ve modifiye edilmiş Cu / PMMA polimer kompozitlerinin dielektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Çözelti kaplama yöntemi ile yalıtkan PMMA ve Cu tozu katkılı kompozit filmler hazırlanmış. Metal katkılı polimer kompozit filmleri 1×10^{11} iyon/cm² ve 1×10^{12} iyon/cm² etkili 140 MeV gümüş iyonları altında ışınlanmış. PMMA/Cu kompozitlerinin dielektrik, yapısal ve yüzey özelliklerinde radyasyonla indüklenen değişiklikler, empedans / kazanım faz analizörü, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) kullanılarak incelenmiştir. Işımanın etkisi ve metal tozu (Cu) konsantrasyonu arttıkça dielektrik özelliklerin ve AC elektriksel iletkenliğin de önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Bu, iyon

demeti ışınlamasının hidrojen emisyonu ve / veya oksijen emisyonu nedeniyle serbest radikal, doymamışlık vb. oluşturduğunu ortaya koymaktadır. Diğer uçucu gazlar ise polimerin daha iletken olmasını sağlar. Saf ve ışınlanmış numunelerin XRD analizi, düşük akıcılıkta ışınlama sonrasında kristallığın arttığını ve daha düşük akıcılıkta polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasına ve daha yüksek akıcılıkta bozunmaya atfedilen akıcılığın daha da artması üzerine bozulduğunu gösterir. Kompozitin termal özelliği DSC analizi ile incelenmiş ve Tg'nin düşük akıcılıkta daha yüksek sıcaklığa kaydığını ve akıcılığın daha da artması üzerine daha düşük sıcaklığa doğru kaydığını ortaya konmuştur. Bu, polimer kompozitlerinin düşük akıcılıkta kristal haline ilerlediği ve daha yüksek iyon akışı ile düzensizliğe (amorf) dönme eğiliminde olduğu anlamına gelir ve XRD analizi de bu sonuçları desteklemiştir. Yüzeylerin ortalama yüzey pürüzlülüğü ve topografisi dolgu yoğunluğuyla ve ayrıca AFM / SEM analizinden ortaya çıktığı gibi iyon akışı ile değişmiştir[16].

1.2. Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomer moleküllerinin birbirine bağlanarak polimerleri oluşturma reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. İki temel yolla gerçekleşir[17].

1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

2. Katılma Polimerizasyonu

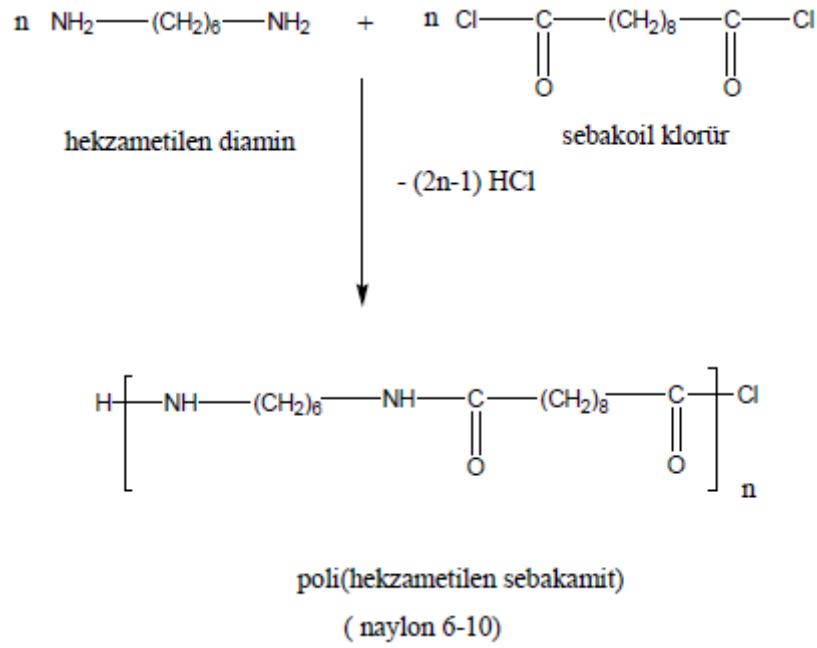
a) Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

b) İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu

c) Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu (CRP)

1.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

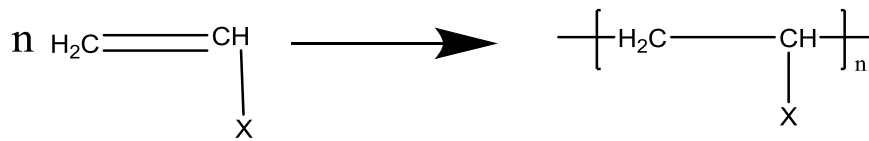
OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel grup içeren monomerler birbirine bağlandığında polimerle birlikte H₂O, NH₃, CO₂ gibi yan ürünlerin de oluştuğu polimerleşme tepkimeleridir. Proteinlerin, selülozun, nişastanın, naylon, polyester vs. oluşumu bir kondenzasyon polimerizasyon örneğidir[1].



Şekil 1.1. Naylonun Kondenzasyon Polimerizasyonuyla Oluşum Reaksiyonu[19]

1.2.2. Katılma Polimerizasyonu

Vinil grubu içeren monomerler genelde bu yolla polimerleşirler. Monomer molekülleri büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Zincir büyümesi hızlı gerçekleşir ve polimerizasyonun her aşamasında, yüksek mol kütleli polimer ve monomer bulunur[18]



Şekil 1.2. Katılma Polimerizasyonunun Genel Gösterimi

1.2.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

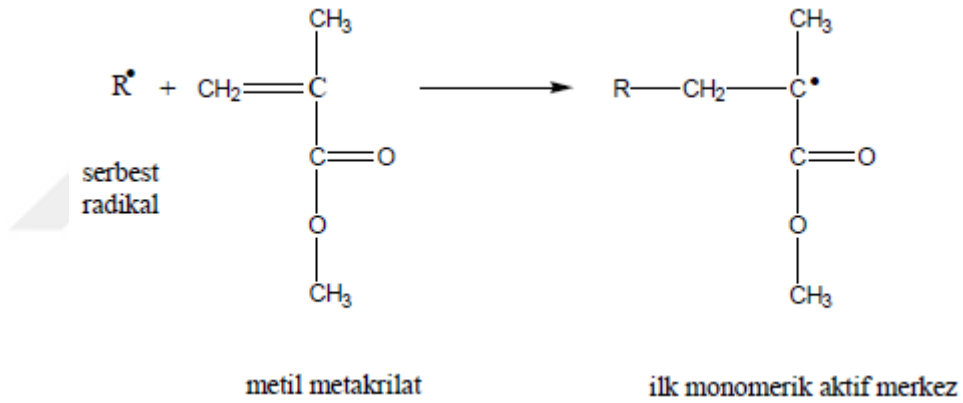
Serbest radikal (veya zincir büyümesi) polimerizasyonu, monomerin polimer haline dönüştürülmesi için günümüzde kullanılan en önemli sentetik yöntemdir ve sanayide ticari olarak önemli plastiklerin üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Birçok vinil monomeri, özellikle endüstriyel öneme sahip etilen, stiren ve metil metakrilat dâhil olmak üzere serbest radikal polimerizasyon yöntemleri ile yüksek verimlerle çok etkili bir şekilde polimerize edilebilir. Serbest radikal polimerizasyonları, hafif reaksiyon koşulları altında

(örn. Ortam sıcaklığı ve atmosfer basıncı) veya çözelti halinde gerçekleştirilebilir ve monomerdeki işlevsel gruplara ve sistemdeki yabancı maddelere (ör. Su) karşı oldukça toleranslıdır. Bu nedenle, birçok vinil monomerin ticari olarak düşük maliyetle bulunabilmesi yanında, serbest radikal polimerizasyonu, amfifilik polimer sentezlerinde ve moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanması için de tercih edilen bir yöntemdir[20].

Serbest radikal polimerizasyon mekanizması, üç farklı evre ile karakterize edilir[20]. Reaksiyon mekanizmasını metil metakrilat'ın serbest radikalik yolla polimerleşmesi üzerinden gösterecek olursak;

1.2.2.1.1. Başlama

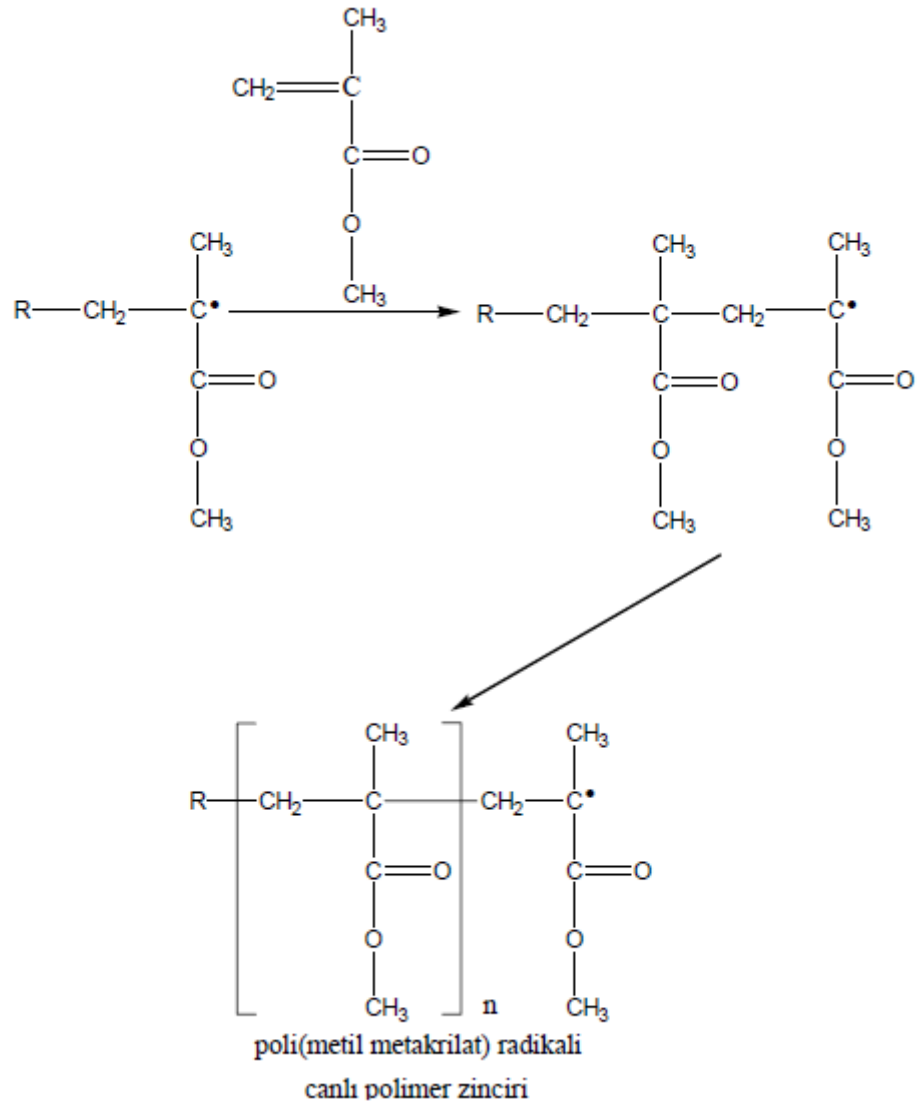
Başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikaller monomer molekülü ile etkileşir[18].



Şekil 1.3. Metil metakrilat'ın Polimerizasyonunun Başlama Basamağı[19]

1.2.2.1.2. Çoğalma

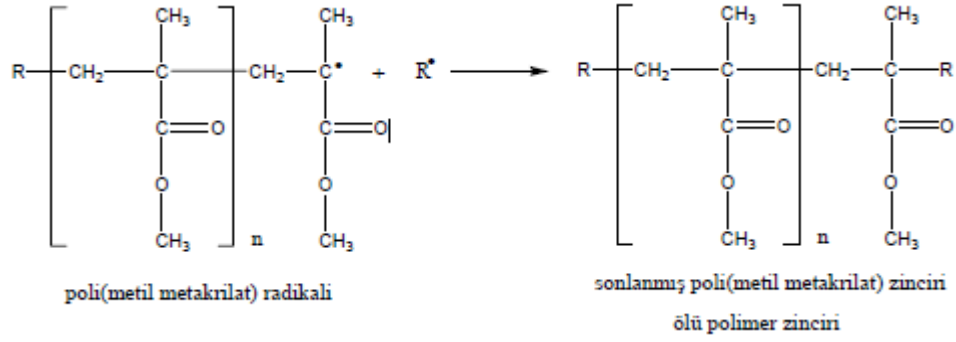
Bu adımda aktif radikalik merkezler monomer moleküllerine hızla katılarak büyürler[18].



Şekil 1.4. Metil metakrilat Monomeri Katılma Polimerizasyonu Çoğalma Basamağı[19]

1.2.2.1.3. Sonlanma

Bu adımda aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirir ve ölü polimer zincirine dönüşür[18].



Şekil 1.5. Metil metakrilat Monomeri Katılma Polimerizasyonu Sonlanma Basamağı[19]

Burada iki noktayı vurgulamak gerekir. Her şeyden önce, tipik bir serbest radikal polimerizasyonunda, çoğalma hızı (zincirleme büyümesi) genellikle başlatma oranından daha hızlıdır, böylece yeni bir polimer zinciri büyümeye başlar başlamaz nispeten kısa sürede (belki bir saniye veya iki saniye içinde) yüksek molekül ağırlığına yayılır. Bunun anlamı, yüksek molekül ağırlıklı ürün, tüketilen monomer miktarı düşük olduğunda bile sistemde bulunur. İkincisi, serbest radikaller kaynağı (başlatıcı) polimerizasyonun tamamı boyunca aktiftir[20].

Serbest radikal polimerizasyonunda farklı kimyasal özelliklere sahip birçok kimyasal başlatıcı kullanılabilir. Normalde, monomerle karşılaştırıldığında düşük seviyelerde, örn. ağırlıkça % 1'i veya molce % 1'i yani polimerize olabilen monomerlerin toplam mol sayısına göre değişir. Bir başlatıcının radikallere ayrışma oranı ve modu, kimyasal doğasına bağlı olarak ısı, ışık ve kimyasal / elektrokimyasal yollarla çeşitli yollarla tetiklenebilir ve kontrol edilebilir. Örneğin, azo başlatıcı azobisisobütironitril (AIBN), bir dizi vinil monomerinin büyümesini başlatabilen, stabilize edilmiş ve karbon merkezli radikalleri vermek üzere fotoliz (UV) veya termoliz ile kolaylıkla ayrılabilir[20].

İki vinil monomerin örneğin HEMA ve BİBMS'in serbest radikal kopolimerizasyonunda kopolimerleşme oranı, monomerlerin ve aynı monomerden türetilmiş radikallerin doğal reaktivitesine bağlıdır. Monomer reaktivite oranları K-T yöntemiyle hesaplanabilir. Kopolimer bileşimleri ise ¹H-NMR yöntemiyle bulunabilir.

1.2.2.2. Kontrollü Radikalik Polimerizasyon

Zincir transferi ve zincir sonlandırması olmaksızın yaşayan bir radikalik polimerizasyon olarak tanımlanır. İyi tanımlanmış yaşayan polimerler sadece iyonik

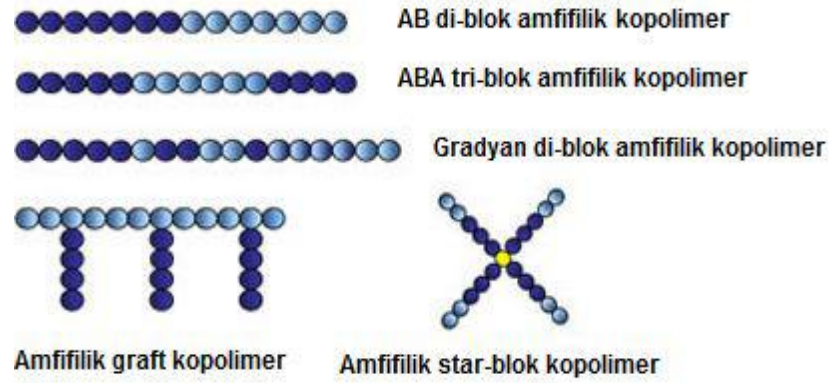
polimerizasyonlar veya kontrollü / yaşayan radikal polimerizasyon (C / LRP) yöntemleriyle sentezlenebilir[21].

Yakın zamana kadar, yaşayan vinil polimerlerini etkili bir şekilde sentezleyen tek yöntem iyonik polimerizasyon (anyonik veya katyonik) tekniğiydi. Bu polimerizasyon teknikleri ile dar molekül dağılımına sahip yaşayan polimerler elde edilirken fonksiyonelleşmiş vinil monomerlerinin polimerizasyonu ve kopolimerizasyonu için uygun değildir.[22] Bu teknikler için hem saf reaktifler gerekli hem de reaksiyon koşulları zordur. Tüm bu kısıtlamaların üstesinden gelebilmek için polimer kimyacıları yeni sentez yöntemleri geliştirmişlerdir. Bu yeni yöntemlere genel olarak yaşayan / kontrollü radikal polimerizasyon adı verilir.[23,24]

Yaşayan serbest radikal polimerizasyonu, polimer kimyasında büyük bir ilgi görmüştür. Farklı “Yaşayan Serbest Radikal Polimerizasyonu (LFRP)” metodları geliştirmek ve anlamak için bilim adamları çok çaba göstermişlerdir. Georges ve arkadaşları 1993 yılında Nitroksit Ortamlı Polimerizasyonu (NMP), Matyjaszewski ve Sawamoto, 1995 yılında Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) olarak da adlandırılan metal katalizli (Cu) yaşayan radikal polimerizasyonunu geliştirdiler. Moad, Rizzardo ve Thang 1988 yılında Tersinir İlave Kırılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu geliştirdiler[25,26,27,28]. Bunlara ek olarak Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP) ve Dejeneratif Transfer (DT) Polimerizasyonu da kontrollü radikal polimerizasyon tekniklerindendir[17].

1.3. Amfifilik Polimerler

Polimer modifikasyonu son yıllarda yoğun ilgi görmektedir. Fonksiyonelleşmiş polimerler içerdikleri değişik blokların türüne göre elastomer, amfifilik ve biyobozunur özellikler kazanır[29]. Son yıllarda polimer kimyasındaki ilerlemeler, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip bloklara sahip olan amfifilik polimerlere olan ilgiyi arttırmıştır[30]. Endüstride de kendine geniş yer bulan amfifilik polimerler, AB, ABA ve BAB tiplerindeki blok kopolimerler ve farklı graft kopolimerlerdir (Şekil 1.6)[29].



Şekil 1.6. Amfifilik Kopolimer Türleri[29]

Amfifilik polimerler, zıt uçludur, yani hidrofilik ve hidrofobik bölümler içeren, kovalent bağlarla birbirlerine bağlanan makro moleküler maddelerdir. Bir materyal hidrofilik olarak sınıflandırılmışsa, suya karşı ilgisi yüksektir. Bu nedenle suyun materyal tarafından adsorbe edildiği anlamına gelir. Tersine, bir malzeme hidrofobik ise suya karşı ilgisi yoktur ve bu nedenle su hidrofobik madde tarafından adsorbe edilmez. Amfifilik polimerler sahip olduğu bu özelliklerle seçilmiş uygun çözücülerde mikrofaz ayrımına bağlı olarak yüzeylerde ve toplu halde benzersiz özelliklere ve geniş kullanım alanlarına yol açar. Bu malzemelerin kendilerine özgü karakteristik özellikleri sonucu genellikle miseller, mikro emülsiyonlar ve adsorbe edilen polimer katmanları oluşur[30].

Amfifilik gibi özel özelliklere sahip olan polimerler farklı polaritelere sahip çözücüler içinde ve moleküler etkileşimlere bağlı olarak Ph ve sıcaklıklarda yapılan ayarlamalarla farklı davranışlar sergiler. Sonuç olarak polimerin hidrofilik ve hidrofobik özellikleri değişir[31].

1.3.1. Amfifilik Polimerlerin Kullanım Alanları

Amfifilik blok kopolimerler, yüzey modifikasyonu, emülsiyonların ve polimer kompozitlerin stabilizasyonu, faz transfer katalizörü, kozmetik endüstrisinde ve ilaç sanayisinde kullanılmaktadır. İlaç sanayisinde daha çok kontrollü ilaç salınımlarında kullanılmaktadır. Örneğin, iletici özellik taşıyan amfifilik blok kopolimerlerde ilacın etken maddesini tutan merkez blok bir hidrofobik bloktur. Hidrofilik blok kısmını ise kabuk kısmı oluşturur ve bu bir ara yüzey gibi davranır. Kabuk kısmı ilacın hidrofilik ortamda iletimini sağlayan merkezle dış ortam arasında dengeyi sağlar[29,31].

1.4. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

Son yıllarda, polimerik malzemeler ve onların endüstriyel uygulamaları sahip oldukları elektriksel özellikler sayesinde bilim dünyasında ve teknolojik alanda büyük ilgi görmektedir. Gelişen teknolojiyle beraber artan enerji ihtiyacı ve mevcut olan enerjiyi depolama isteği bilim adamlarını bu alanda çalışmaya sevk etmiştir[32].

Polimerik malzemelerin birçoğu yalıtkan yani dielektrik özelliğe sahiptir. Polimerlerin elektromanyetik dalgalara karşı nasıl cevap vereceği permitivite (ϵ) ile ifade edilir ve bu karmaşık bir sayıdır. Gerçek kısmına dielektrik sabiti (ϵ') denir. Dielektrik sabiti polimerik bir malzemenin ne kadar enerji depolayacağını ifade eder. Permitivite'nin sanal kısmına ise dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') denir. Dielektrik kayıp faktörü ise depolanamayan fakat ısıya dönüşen enerjiyi ifade eder[33].

Dielektrik malzemeler, elektriksel iletkenliği sağlayacak kadar serbest elektron bulundurmazlar bu yüzden de elektriği iletmezler, fakat uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisiyle pozitif ve negatif yükler yer değiştirir, böylece kutuplaşma olur ve dipol momentleri oluştururlar. Elektrik alan etkisi ortadan kalktığında tekrar eski hallerine dönerler ve dipol moment sıfır olur. Net bir dipol momente sahip olan dielektrik malzemelerde vardır. Bu malzemeler elektrik alan içine konmadan da içerisinde yük ayrışımı olur ve bunlara da polar dielektrikler denir. Dielektrik malzemede kalıcı kutuplaşma varsa yük birikimi kendiliğinden oluşur. Kalıcı kutuplaşması olmayan bir malzemeye elektriksel alan uygulanınca dış etki ile kutuplaşma meydana gelir, dolayısıyla yüzeyde elektriksel yük birikimi olur. Her iki durumda da polarizasyonun etkisiyle dielektrik malzeme yüzeyinde biriken elektriksel yükler kondansatör üretiminde kullanılır. Elektrik devrelerinde yük transferini engelledikleri için yalıtkan olarak kullanılırlar. Her iki halde de yüzeyindeki elektriksel yük yoğunluğu elektriksel alan şiddeti ile orantılıdır[17,34,35].

Polarizasyon izolasyon malzemelerinin yapısından kaynaklanır. Polimerler elektrik alan etkisine maruz kaldıklarında yönelen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlı olarak belirli derecede polarize olurlar. Bir malzemede kutuplaşmanın derecesini dielektrik sabiti göstermektedir[34].

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda sıcaklığın ve frekansın dielektrik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir ve polimerlerin dielektrik sabitlerinin genelde 2 den büyük olduğu bulunmuştur[34]. Bu değer polimerlerin; kopolimerleştirilmesi, doplanması, modifikasyonu veya kompozitlerinin hazırlanması ile

artmaktadır. Dielektrik sabitinin büyük olduğu sıcaklık ve frekans değerlerinde dielektrik kayıp düşüktür. Dielektrik sabiti artan frekansla azalmakta ve yüksek frekans değerlerinde ise sabit kalmaktadır. Sıcaklık arttıkça elektronların ve atomların enerjileri artacağından kutuplaşma artar ve böylece dielektrik sabiti artar[32,34].

Dielektrik analiz, bir malzemenin periyodik bir elektrik alanına maruz kalması nedeniyle, malzemenin özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri ölçer[17].

Dielektrik termal analizde (DETA) ise, numune bir sıcaklık programına tabi tutulur. Polimerlerin elektriksel özellikleri (yani sanal dielektrik sabiti, geçirgenlik, kayıp faktörü ve iletkenlik) doğrudan dielektrik analiz kullanılarak elde edilir. Buna ek olarak T_g ve ikincil geçişler DETA verilerinden çıkarılabilir. Dielektrik tepki moleküler dipollerin sayısı ve kuvveti ile de ilişkilidir ve bir polimerik sistemdeki moleküler rahatlamaları incelemek için kullanılabilir. Dielektrik bilgi, polimerizasyon sırasındaki iyileşme ve reolojik değişikliklerin derecesi ile de ilişkilendirilir[36].

Katı malzemelerin dielektrik analiz ölçümü yapıldıktan sonra dielektrik sabiti, C (kapasitans) ve DF (Kayıp faktörü) değerlerine dayanarak bulunmaktadır. Dielektrik sabiti, aşağıdaki denklemlerle hesaplanır[17].

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

A: Numunenin alanı (m^2)

C: Numunenin kapasitansı (F)

d: Numunenin çapı (m)

ϵ' : Dielektrik sabiti

ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.85×10^{-12} F/m)

ϵ'' : Dielektrik kayıp

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Cihazlar

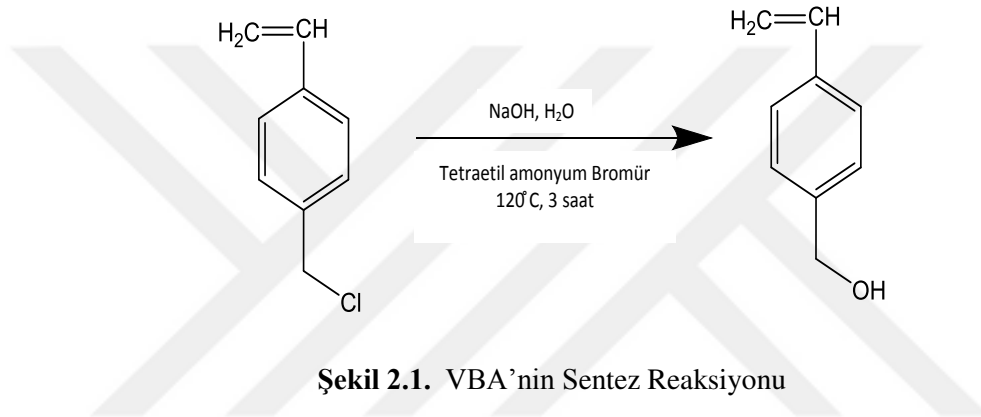
- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- ^1H -NMR spektrumlarının alınması için AVENCE III Bruker marka 400 MHz ^1H ve 100 MHz ^{13}C -NMR spektroskopisi
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 termobalans
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- Kurutma işlemleri için Nuve EV-018 marka vakumlu etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (silikon veya motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kâğıdı ve küçük numune şişeleri
- Dielektrik ölçümler için Quadtech 7600 Precision LCR meter

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Başlatıcılar: Radikalik polimerizasyon için AIBN (Azobisisobutironitrile)
- Kurutucular: Susuz magnezyum sülfat (MgSO_4)
- Kimyasallar: 4-vinil benzil klorür, 2-bromoizobütirilbromür, 2-hidroksietil metakrilat, sodyum hidroksit, sodyum bikarbonat, tetraetil amonyum bromür, piridin, hidroklorik asit
- Çözücüler: 1,4-dioksan, aseton, etil alkol, kloroform, diklorometan, tetrahidrofuran, metanol ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform, DMSO, aseton, (D-kloroform, D_6 -aseton, D_6 -DMSO)
- Çöktürücüler: Etil alkol, dietileter, n-hekzan
- İnert gaz: Argon gazı

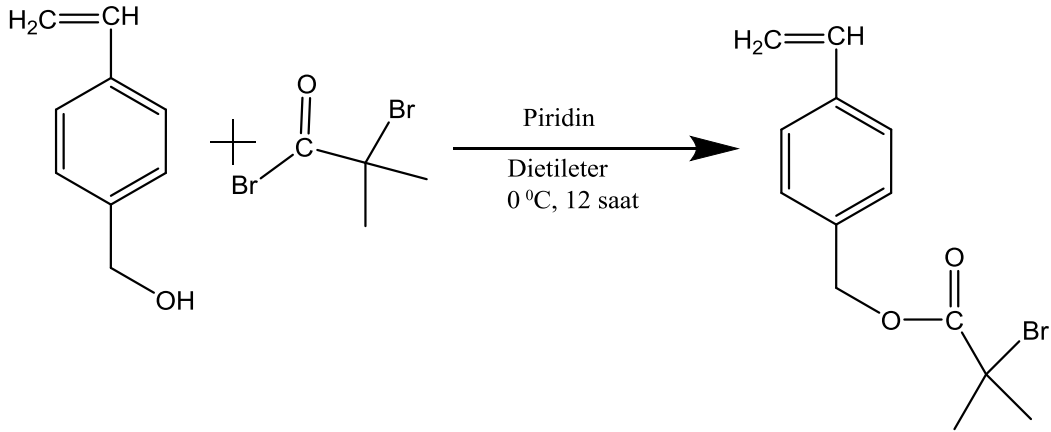
2.3. 4-Vinil benzil alkol (VBA) Sentezi

İki ağızlı 250 mL'lik reaksiyon balonunda 0,31 gram (7,75 mmol) NaOH ve 5.69 gram (27,08 mmol) TEABr (faz transferi olarak) 120 mL suda manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra 4-vinil benzil klorürden 5.96 gram (39,05 mmol) alınarak sulu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon ortamı 120 °C ısıtılıp 3 saat boyunca reflax edildi. Reaksiyon sonlandıktan sonra soğuyan karışım etil asetat ile 3 kez ekstrakte edildi. MgSO₄ ile kurutulduktan sonra çözücü evaporatör yardımıyla uçuruldu. Ürün uçuk sarı bir sıvı olarak elde edildi yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri ile karakterize edildi. VBA'nin sentez reaksiyonu Şekil 2.1'de verilmiştir.



2.4. 4-(2-bromoizobütirolmetil)stiren (BİBMS) 'in Sentezi

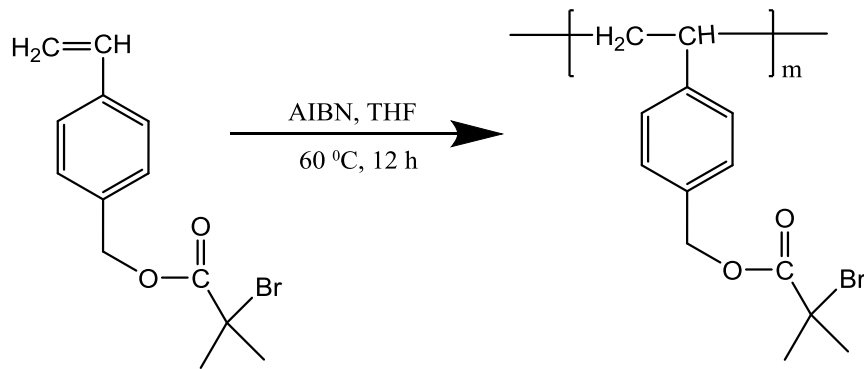
İki ağızlı 100 mL'lik reaksiyon balonuna 4-vinil benzilalkol'dan 4,51 gram (34 mmol) tartılarak alındı ve 40 mL eterde çözüldü. Çözelti 3,20 gram piridin (40 mmol) ortamında buz banyosunda 0-5 °C' de manyetik karıştırıcıda karıştırılırken 2-Bromoizobütil bromürün aşırısı (44 mmol) damla damla ilave edildi ve karışım 12 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamdaki tuz süzülerek uzaklaştırıldı ve ürün saflaştırıldı. Saflaştırılma işlemi için süzüntü 75 mL dietileterde çözüldü ve 3 defa % 7'lik NaHCO₃ çözeltisi ile yıkandı. Ortamdaki piridin'in uzaklaşması için % 1'lik HCl çözeltisi ile yıkandı ve son olarak 1 defa da saf su ile yıkandı. MgSO₄ ile kurutulduktan sonra çözücü evaporatör yardımıyla uçuruldu. Ürün sarı-yeşilimsi bir sıvı olarak elde edildi yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri ile karakterize edildi. BİBMS'nin sentez reaksiyonu Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. BİBMS 'nin Sentez Reaksiyonu

2.5. Poli[4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren] P(BİBMS)'in Sentezi

1 Gram monomer 3 mL THF de çözülüp polimerizasyon tüpüne alındı. Monomerin ağırlıkça % 1'i kadar AIBN başlatıcısı ilave edilip polimerizasyon tüpü argon gazından geçirildi. Yağ banyosunda 60 °C de reaksiyon başlatıldı. Polimerizasyon reaksiyonu sonunda oluşan polimer etil alkolde çöktürüldü. Çöken polimer THF de çözülüp tekrar çöktürüldü ve elde edilen polimer önce oda sıcaklığında daha sonra 45 °C deki vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. P(BİBMS)'nin sentez reaksiyonu Şekil 2.3'de verilmiştir. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, DSC ve TGA teknikleri ile yapıldı.



Şekil 2.3. P(BİBMS)'nin Sentez Reaksiyonu

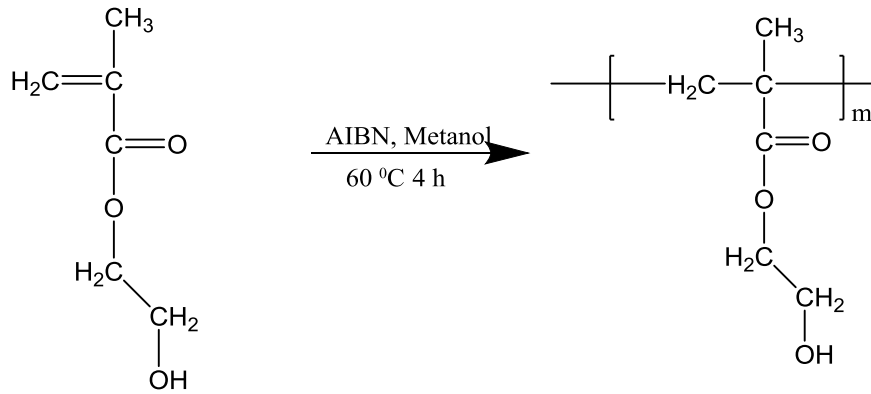
2.6. 2- Hidroksietil metakrilat (HEMA)'ın Yıkama Prosedürü

HEMA:su sistemi 1:3 oranında karıştırıldı ve üzerine HEMA' nın iki katı kadar n-hekzan ilave edildi. Bu karışım ayırma hunisine konulup çalkalanır ve bir süre sonra faz

ayrımı tamamlanır. Su fazı altta kalır üstte kalan hekzan fazı atılır. Bu işlem üç kere tekrarlanır. İkinci aşamada HEMA'nın bulunduğu sulu faza %5 lik NaHCO_3 çözeltisi ilave edilir ve üzerine dietileter konulur. Sulu faz altta kalır ve bu fazdaki madde eter fazına çekilir. Bu işlem birkaç defa tekrarlanır. Daha sonra eterli faza kurutucu olarak MgSO_4 konup dolaba konulur. Bir müddet bekledikten sonra MgSO_4 ortamdan uzaklaştırılır ve eter de evaporatör yardımıyla uçurulur.

2.7. Poli(2-hidroksietil metakrilat) P(HEMA)'ın Sentezi

HEMA 2.6'daki prosedüre göre yıkandı. Polimerleştirme reaksiyonu için hazır hale gelen monomerden 0.52 gram (4 mmol) tartıldı ve 3 ml metanol de çözülüp polimerizasyon tüpüne alındı. HEMA'nın ağırlıkça % 1'i kadar AIBN başlatıcısı ilave edilip polimerizasyon tüpü argon gazından geçirildi. Yağ banyosunda 60°C de reaksiyon başlatıldı. Polimerizasyon reaksiyonu sonunda oluşan polimer dietileterde çöktürüldü. Elde edilen polimer önce oda sıcaklığında daha sonra 45°C deki vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. P(HEMA)'ın sentez reaksiyonu Şekil 2.4'de verilmiştir. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, DSC ve TGA teknikleri ile yapıldı.

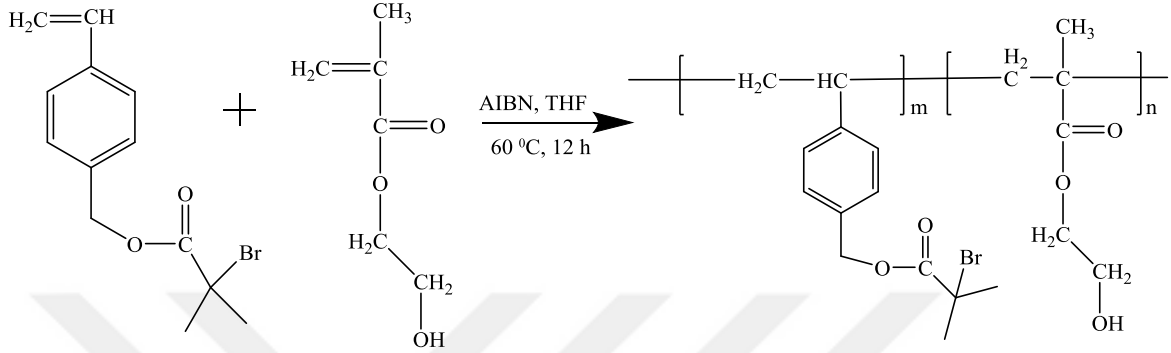


Şekil 2.4. P(HEMA)'ın Sentez Reaksiyonu

2.8. Poli[4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren-ko-2-hidroksietil metakrilat] P[BİBMS-ko-HEMA]'nın Sentezi

Kauçuk kapaklı beş farklı polimerizasyon tüpüne THF ve metanol (3:1) çözücü karışımında farklı oranlarda 4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren ve 2-hidroksietil metakrilat ilave edildi. Daha sonra başlatıcı olarak her tüpe kütlece % 1 oranında AIBN ilave edildi ve argon gazından geçirilerek 60°C 'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 6 saat bekletildi.

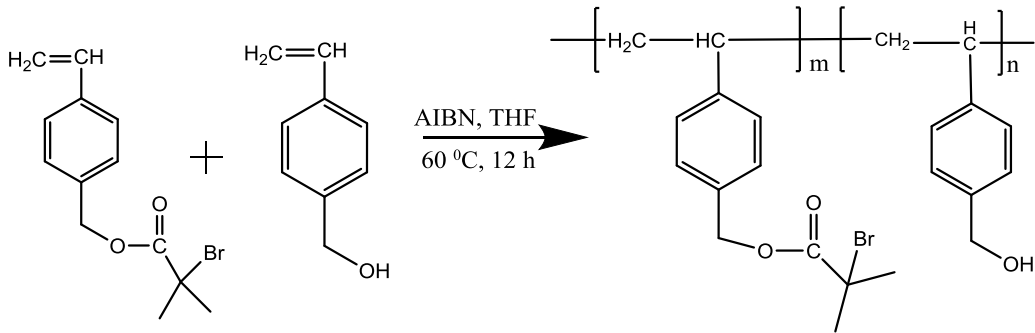
Polimerizasyon reaksiyonu sonunda oluşan polimerler dietileterde çöktürüldü. Çöken polimer metanolde çözülüp tekrar çöktürüldü ve 45 °C deki vakumlu etüvde kurutuldu. P(BİBMS-ko-HEMA)'nın sentez reaksiyonu Şekil 2.5'de verilmiştir. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, DSC ve TGA teknikleri ile yapıldı.



Şekil 2.5. P[BİBMS-ko-HEMA]'nın Sentez Reaksiyonu

2.9. Poli[4-(2-bromoizobütiroilmetil)stiren-ko-4-vinil benzil alkol] P[BİBMS-ko-VBA]'nın Sentezi

Kauçuk kapaklı beş farklı polimerizasyon tüpüne THF çözücü ortamında farklı oranlarda 4-(2-Bromoizobütiroilmetil)stiren ve 4-Vinil Benzil Alkol ilave edildi. Daha sonra başlatıcı olarak her tüpe kütlece % 1 oranında AIBN ilave edildi ve argon gazından geçirilerek 60 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 4-5 saat bekletildi. Polimerizasyon reaksiyonu sonunda oluşan polimerler etil alkolde çöktürüldü. Çöken polimer THF de çözülüp tekrar çöktürüldü ve 45 °C deki vakumlu etüvde kurutuldu. P(BİBMS-ko-VBA)'nın sentez reaksiyonu Şekil 2.6'da verilmiştir. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, DSC, TGA teknikleri ile yapıldı.

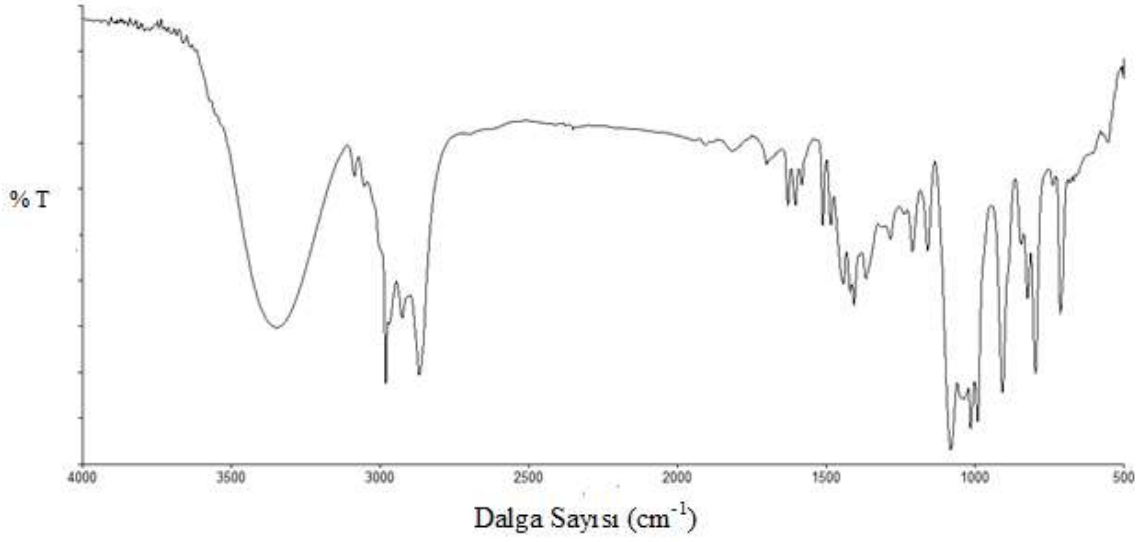


Şekil 2.6. P[BİBMS-ko-VBA]'nın Sentez Reaksiyonu

3. BULGULAR

3.1. 4-Vinil benzil alkol (VBA)' ın Karakterizasyonu

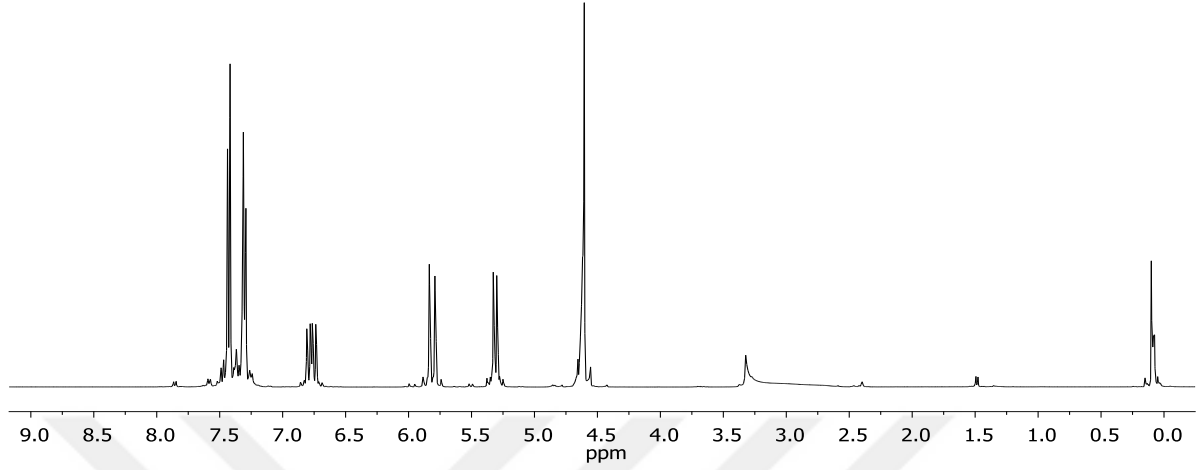
VBA' nın IR Spektrumu Şekil 3.1 ve değerlendirilmesi, Tablo 3.1'de; ^1H -NMR Şekil 3.2 ve değerlendirmesi, Tablo 3.2'de; ^{13}C -NMR Şekil 3.3 ve değerlendirmesi Tablo 3.3' de verilmiştir.



Şekil 3.1. VBA'ın IR Spektrumu

Tablo 3.1. VBA'ın IR Spektrumu Değerlendirmesi

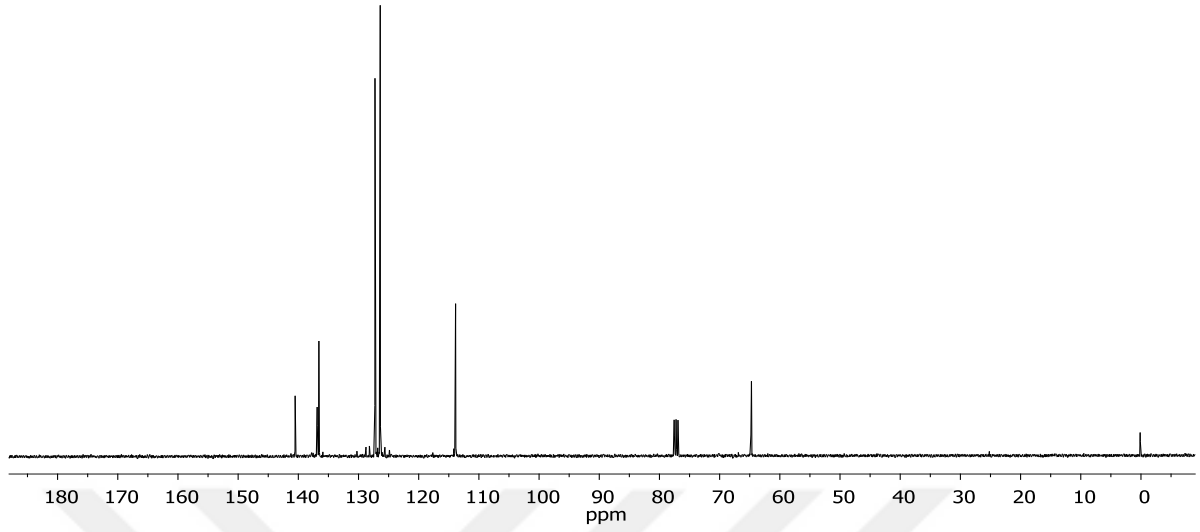
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3458	-OH gerilmesi
3088-3053 ve 2982-2868	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1634-1591	Alifatik C = C çift bağ gerilmesi
1513	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1404	Alifatik C-H eğilmesi
1200-1100	Alifatik C-O gerilmesi



Şekil 3.2. VBA' nın ¹H-NMR Spektrumu

Tablo 3.2. VBA' ın ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
VBA	7.44-7.31	Aromatik halka protonları
	6.77	Vinil grubu –CH protonu
	5.81	CH ₂ =C protonları (benzen'e göre cis hidrojen)
	3.32	-OH protonu
	5.29	CH ₂ =C protonları (benzen'e göre trans hidrojen)
	4.62	-OH' a bağlı –CH ₂ protonları



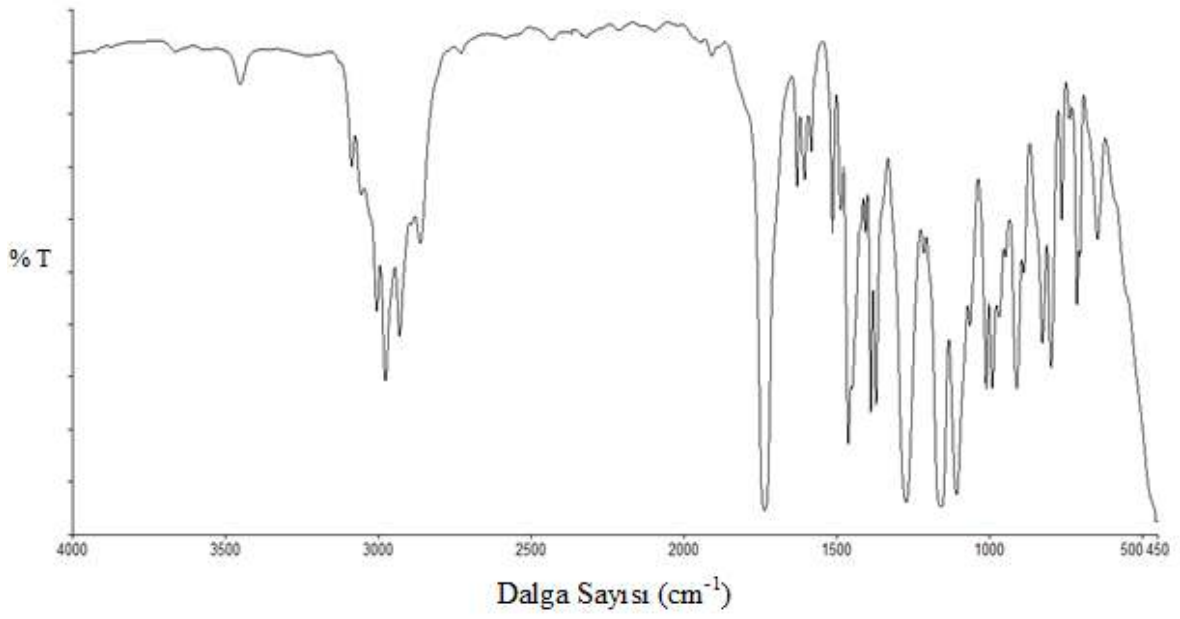
Şekil 3.3. VBA' nin ^{13}C -NMR Spektrumu

Tablo 3.3. VBA' nin ^{13}C -NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
VBA	140.43-137.02-127.21-125.91	Aromatik halka karbonları
	136.59	Vinil grubundaki –CH karbonu
	113.60	Vinil grubundaki –CH ₂ karbonu
	64.71	-OH grubuna bağlı –CH ₂ karbonu

3.2. 4--(2-Bromoizobütiroilmetil)stiren (BİBMS)'nin Karakterizasyonu

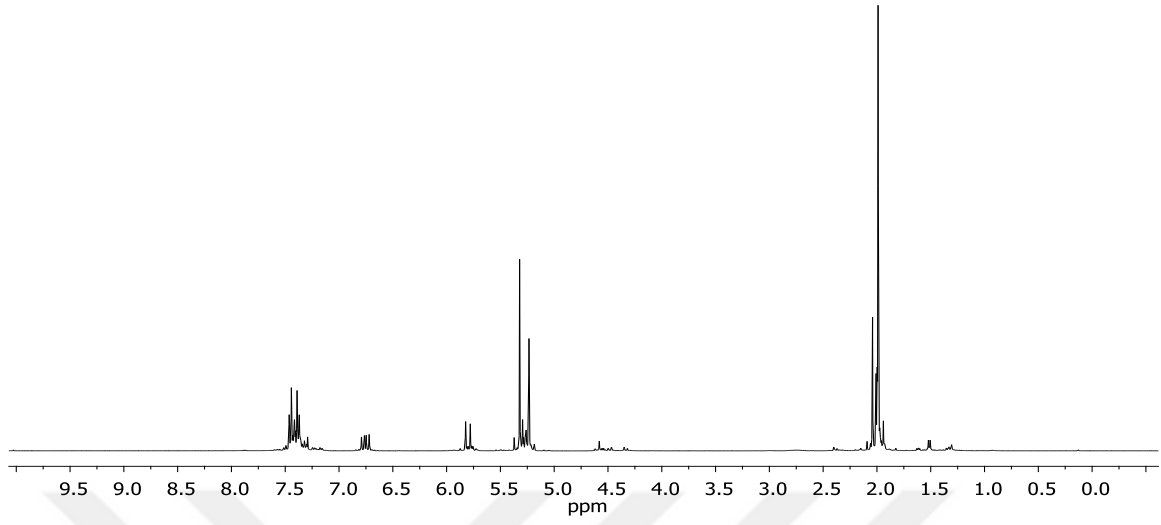
BİBMS' nin IR Spektrumu Şekil 3.4 ve değerlendirilmesi Tablo 3.4'de; ^1H NMR Şekil 3.5 ve Tablo 3.5'te değerlendirilmesi; ^{13}C -NMR Şekil 3.3 ve Tablo 3.6'da değerlendirilmesi verilmiştir.



Şekil 3.4. BİBMS'nin IR Spektrumu

Tablo 3.4. BİBMS'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi

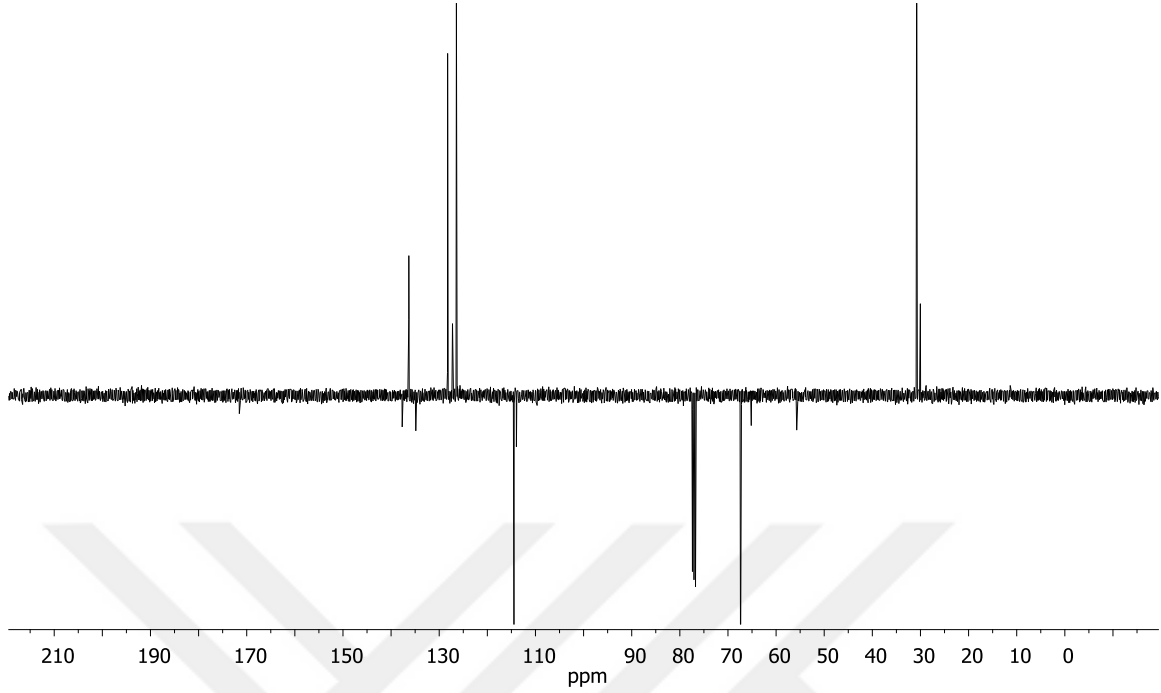
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3088-3007 ve 2980-2861	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1734	-O-C=O (Ester karbonili)
1634-1588	Alifatik C = C çift bağ gerilmesi
650	C-Br gerilmesi



Şekil 3.5. BİBMS'nin ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.5. BİBMS'nin ^1H -NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Madde	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
BİBMS	7.67-7.23	Aromatik halka protonları
	6.72	Vinil grubu –CH protonu
	5.76	Vinil grubu –CH ₂ protonu (benzen'e göre cis hidrojen)
	5.32	Vinil grubu –CH ₂ protonu (benzen'e göre trans hidrojen)
	5.23	Benzillik protonlar
	1.89	Metil protonları



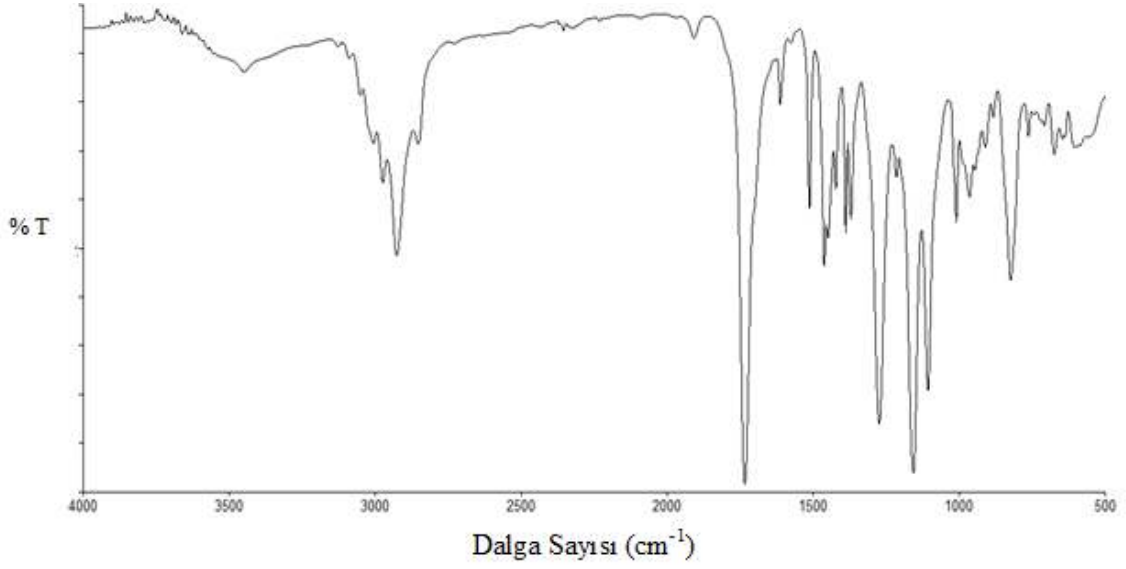
Şekil 3.6. BİBMS'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.6. BİBMS'nin ^{13}C -NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
BİBMS	171.88	Ester ($-\text{O}-\text{C}=\text{O}$) karbonu
	135.89	Vinil grubundaki $-\text{CH}'$ a bağlı aromatik halka karbonu
	128-126	Aromatik halka karbonları
	136.31	Vinil grubundaki $-\text{CH}$ karbonu
	114.13	Vinil grubundaki $-\text{CH}_2$ karbonu
	77.5	Benzildeki $-\text{CH}_2$ karbonu
	55.36	Br'a bağlı C atomu
	31.26-29.68	Metil karbonları

3.3. Poli[4-(2-bromoizobütirolmetil)stiren] P(BİBMS)' ın Karakterizasyonu

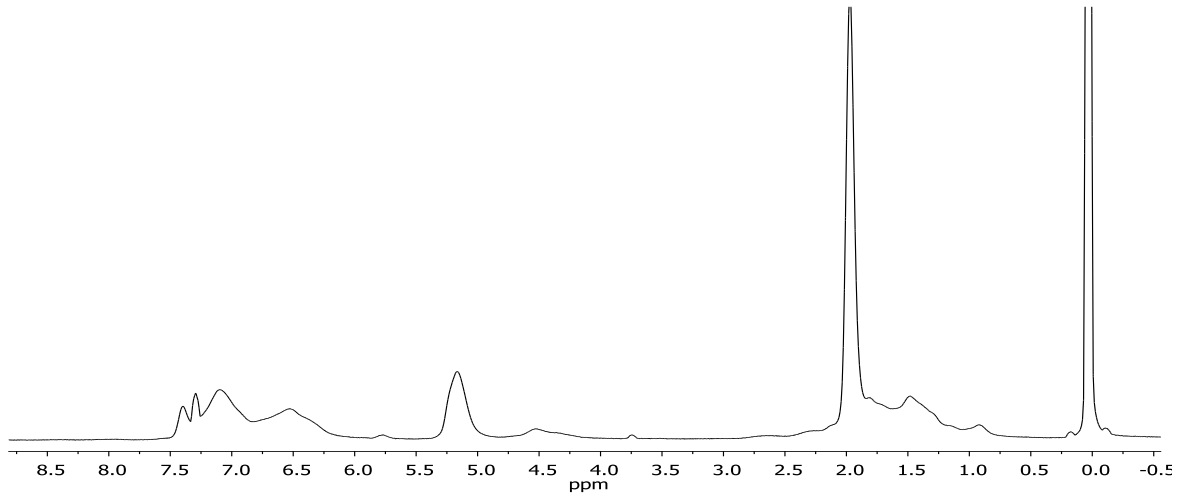
P(BİBMS)' nin IR Spektrumu Şekil 3.7 ve değerlendirilmesi Tablo 3.7'de; ^1H NMR Spektrumu Şekil 3.8 ve değerlendirmesi Tablo 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.7. P(BİBMS)'nin IR Spektrumu

Tablo 3.7. P(BİBMS)'nin IR Spektrumu Değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3088-3007 ve 2977-2861	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1734	-O-C=O (Ester karbonili)
1519	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
650	C-Br gerilme



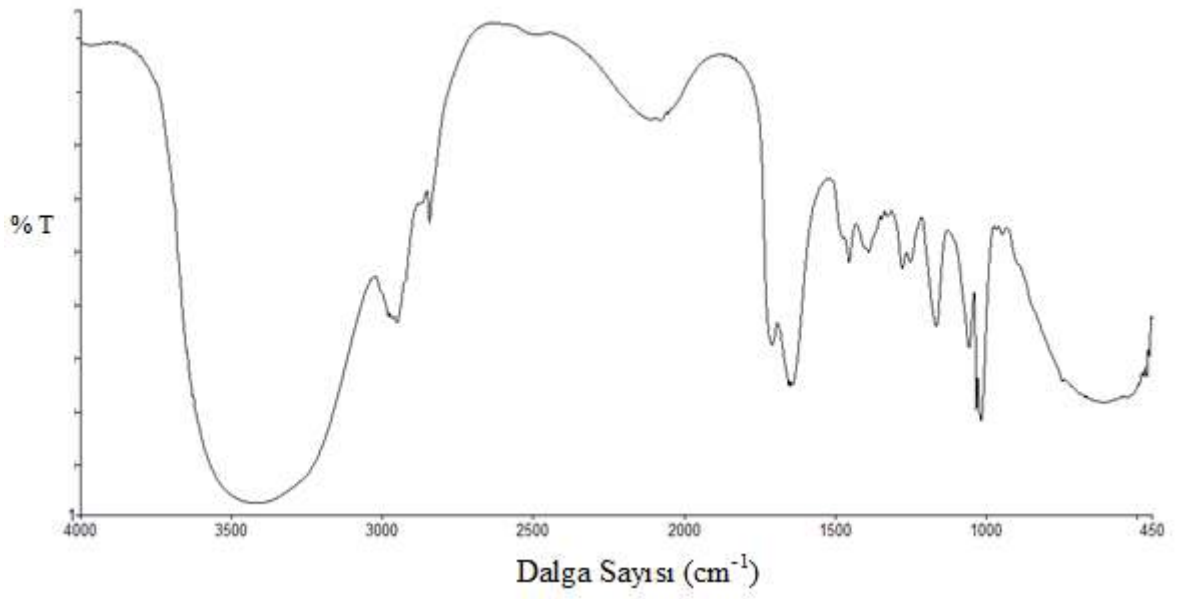
Şekil 3.8. P(BİBMS)'nın ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.8. P(BİBMS)'nın ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(BİBMS)	7.09-6.51	Aromatik halka protonları
	5.18	Benzillik –CH ₂ protonları
	1.97-1.51-0.92	Alifatik protonlar

3.4. Poli(2-hidroksietil metakrilat) P(HEMA)'ın Karakterizasyonu

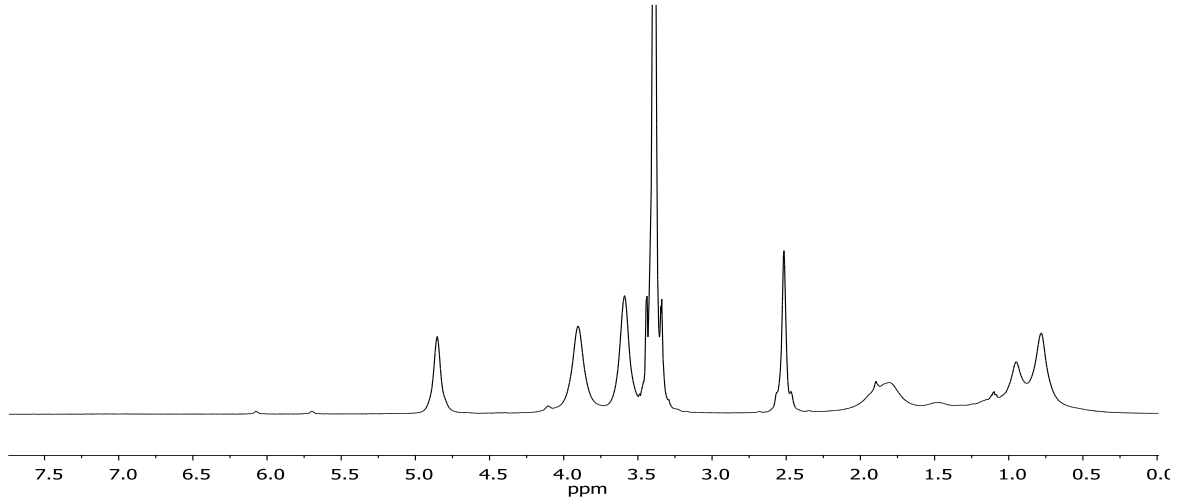
P(HEMA)'ın IR Spektrumu Şekil 3.9 ve değerlendirilmesi Tablo 3.9' da; ¹H NMR Şekil 3.10 ve değerlendirilmesi Tablo 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.9. P(HEMA)'ın IR Spektrumu

Tablo 3.9. P(HEMA)'ın IR Spektrumu Değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3434	-OH gerilmesi
2950-2973	Alifatik C-H gerilmesi
1711	Ester karbonili C=O
1384	C-O gerilmesi
1457	-CH ₂ eğilmesi



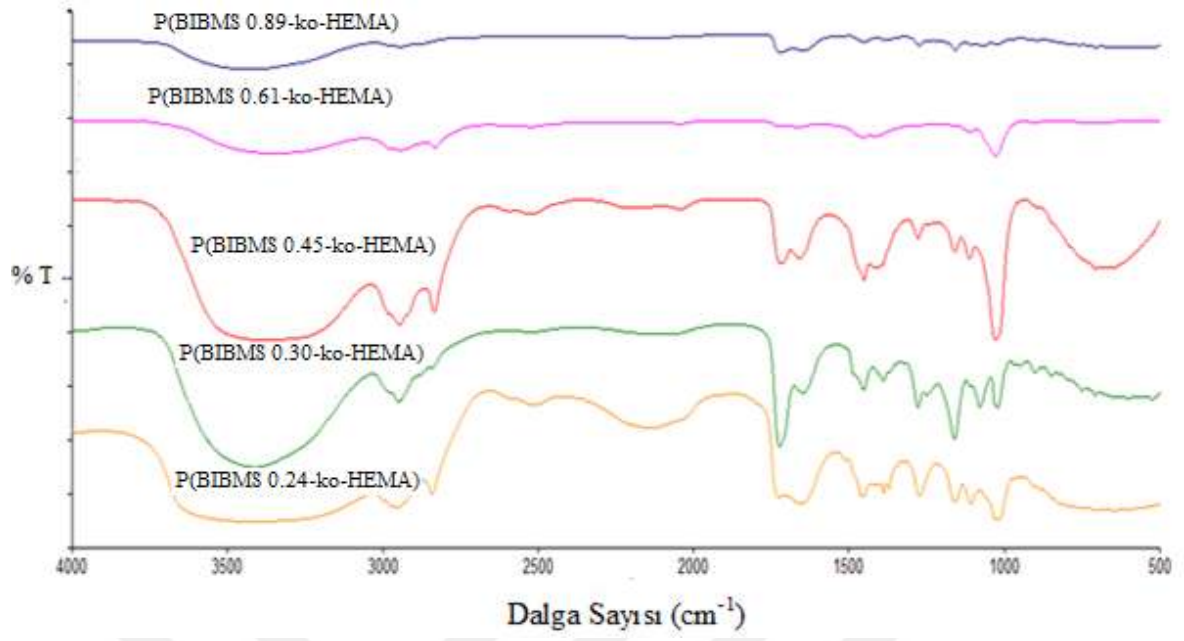
Şekil 3.10. P(HEMA)'ın ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.10. P(HEMA)'ın ^1H -NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(HEMA)	5.70	-OH protonu
	4.85	-O-CH ₂ ' deki protonlar
	3.90	-OH'ın bağlı olduğu karbondaki protonlar
	2.51-1.12-0.95-0.78	Ana zincirdeki -CH ₂ -, CH ₃ - protonları

3.5. Poli[4-(2-bromoizobütirolmetil)stiren-ko-2-hidroksietil metakrilat] P(BİBMS-ko-HEMA)'nın Karakterizasyonu

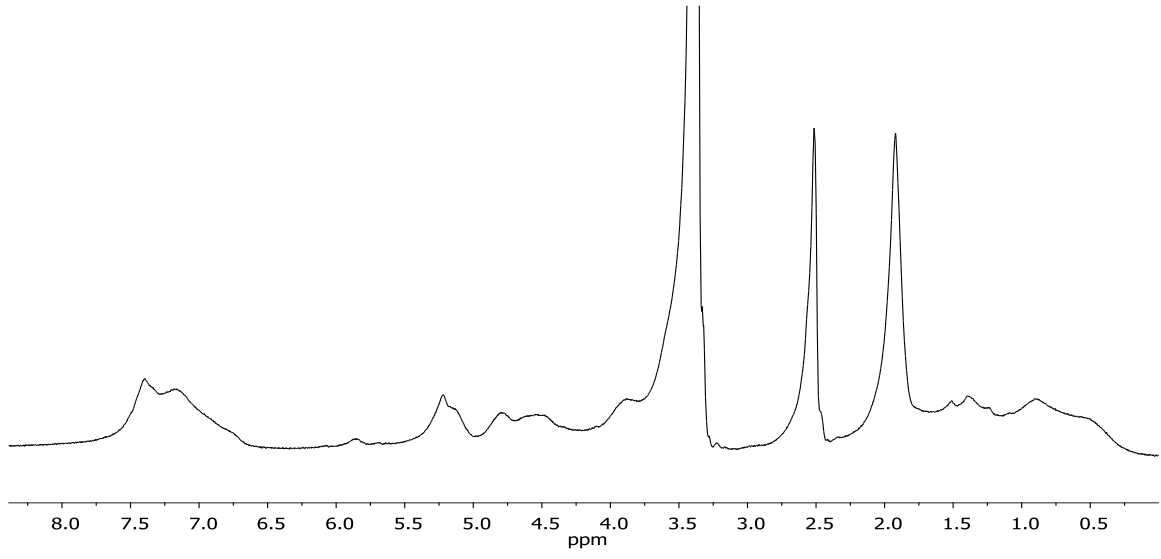
Kopolimerlerin IR Spektrumu Şekil 3.11'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.11'de; ^1H NMR Şekil 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16' da ve değerlendirilmesi Tablo 3.12'te verilmiştir.



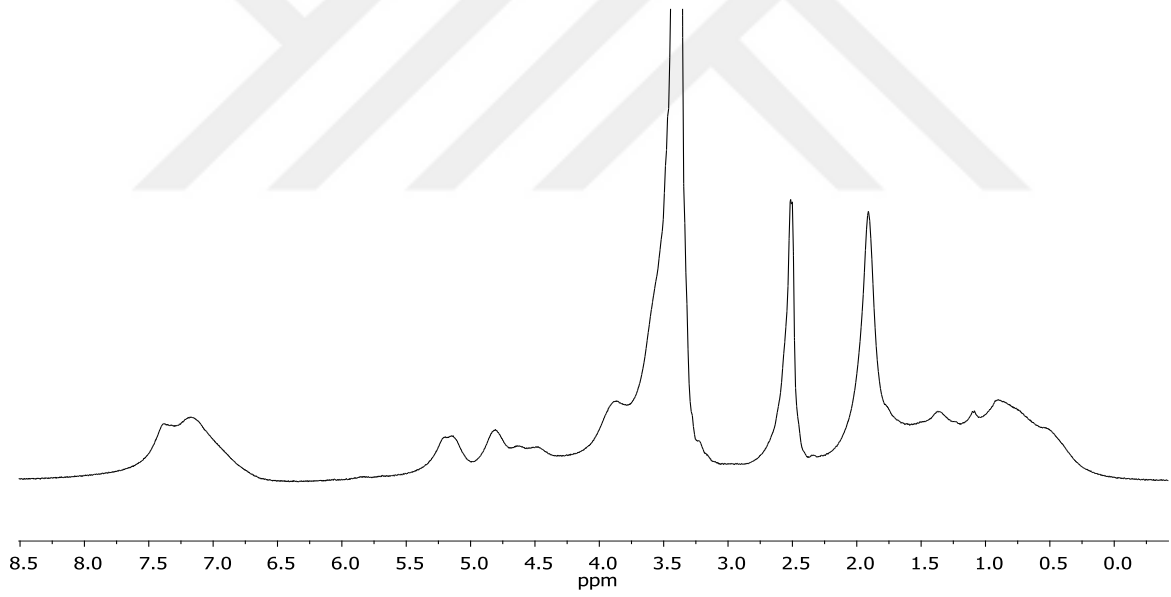
Şekil 3.11. Kopolimerlerin IR Spektrumu

Tablo 3.11. Kopolimerlerin IR Spektrumu Değerlendirmesi

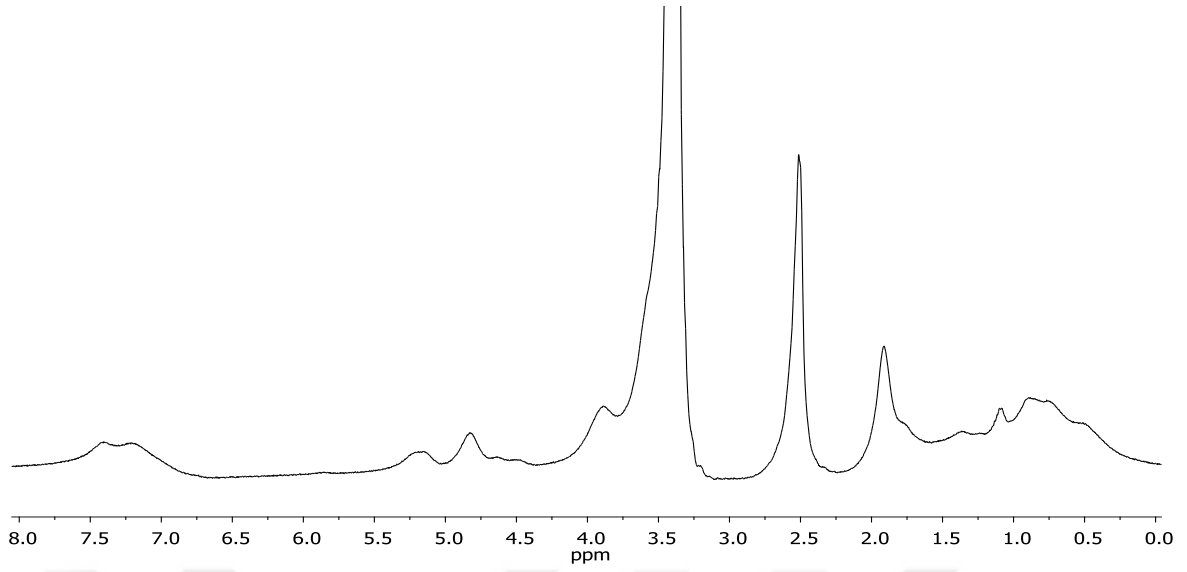
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3411	-OH gerilmesi
1723	C=O (Ester karbonili)
2948	Alifatik C-H gerilmesi
645	C-Br gerilme
1461	-CH ₂ eğilmesi
1386	C-O gerilme



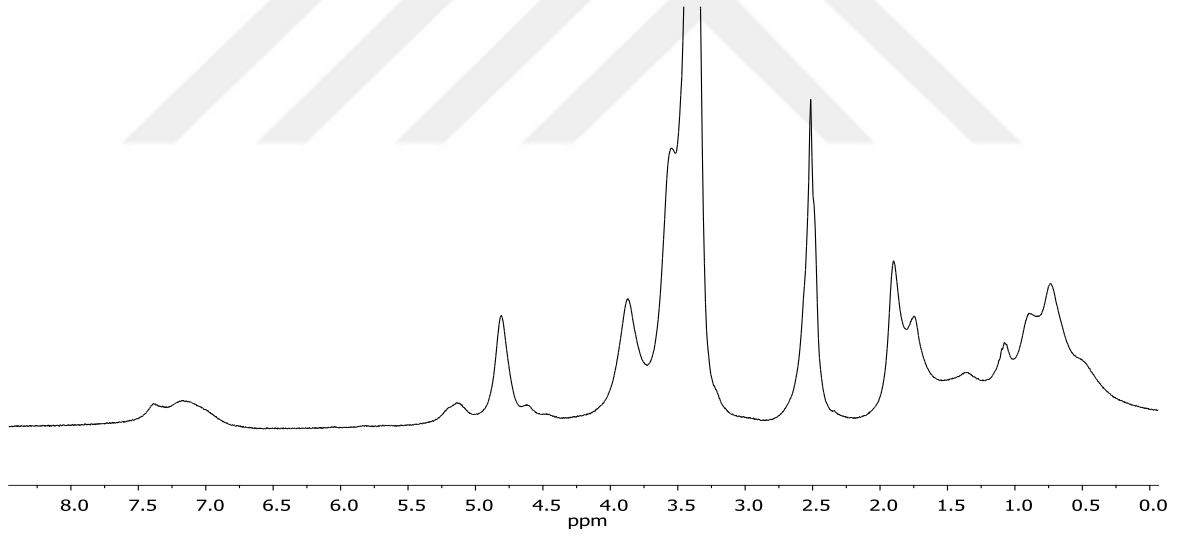
Şekil 3.12. P(BIBMS 0,89-ko-HEMA)'nın ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)



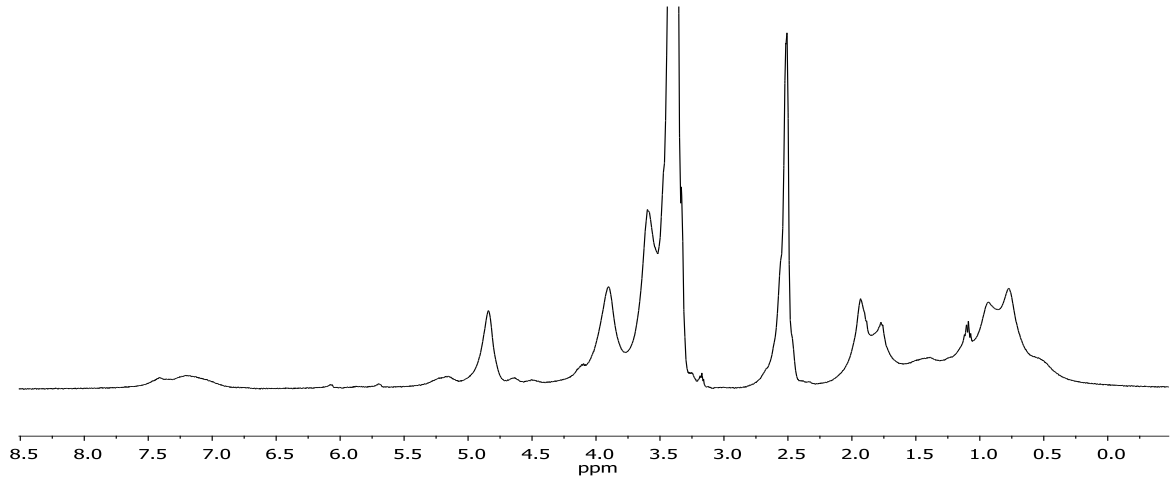
Şekil 3.13. P(BIBMS 0,61-ko-HEMA)'nın ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)



Şekil 3.14. P(BİBMS 0,45-ko-HEMA)'nın ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)



Şekil 3.15. P(BİBMS 0,30-ko-HEMA)'nın ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)



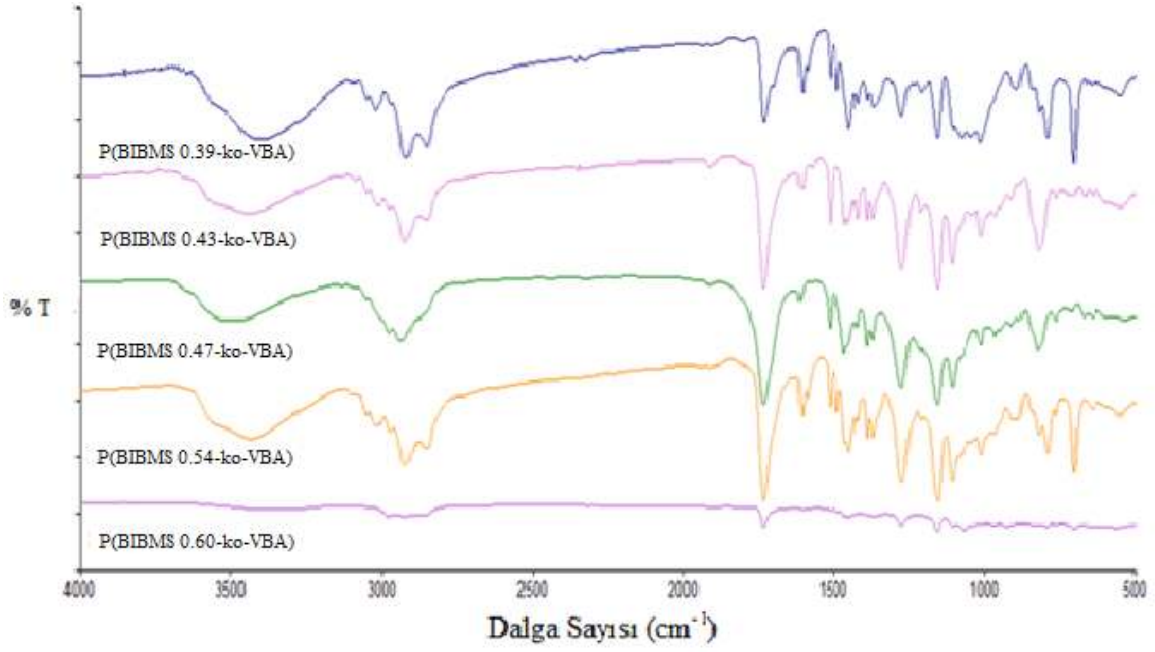
Şekil 3.16. P(BİBMS 0,24-ko-HEMA)'nın ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.12. P(BİBMS-ko-HEMA)'nın ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(BİBMS-ko-HEMA)	7.40-7.19	Aromatik halka protonları
	5.22	Benzillik –CH ₂ protonlar
	4.80	-OH protonu
	4.51	-O-CH ₂ ' deki protonlar (hidroksietilmetakrilat)
	3.86	-OH'ın bağlı olduğu karbondaki protonlar
	3.36	Metil protonları (BİBMS)
	2-0.90	Alifatik protonlar

3.6. Poli[4-(2-bromoizobütirolmetil)stiren-ko-4-vinil benzil alkol] P(BİBMS-ko-VBA) 'nın Karakterizasyonu

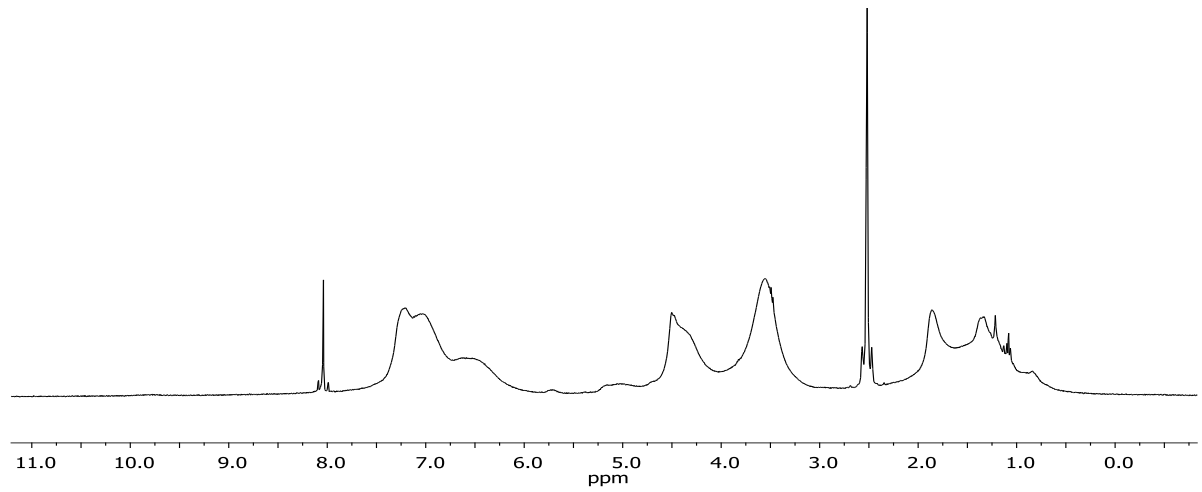
Kopolimerlerin IR Spektrumu Şekil 3.17'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.13'de; ¹H-NMR Şekil, 3.18, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22'de ve değerlendirilmesi Tablo 3.14'de verilmiştir.



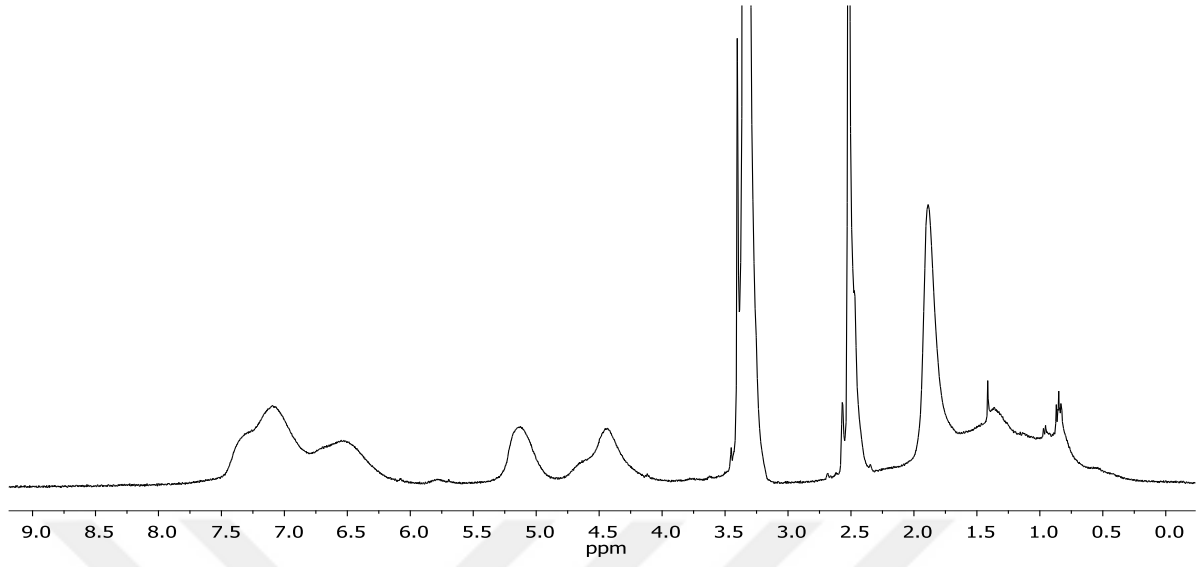
Şekil 3.17. Kopolimerlerin IR Spektrumu

Tablo 3.13. Kopolimerlerin IR Spektrumu Değerlendirmesi

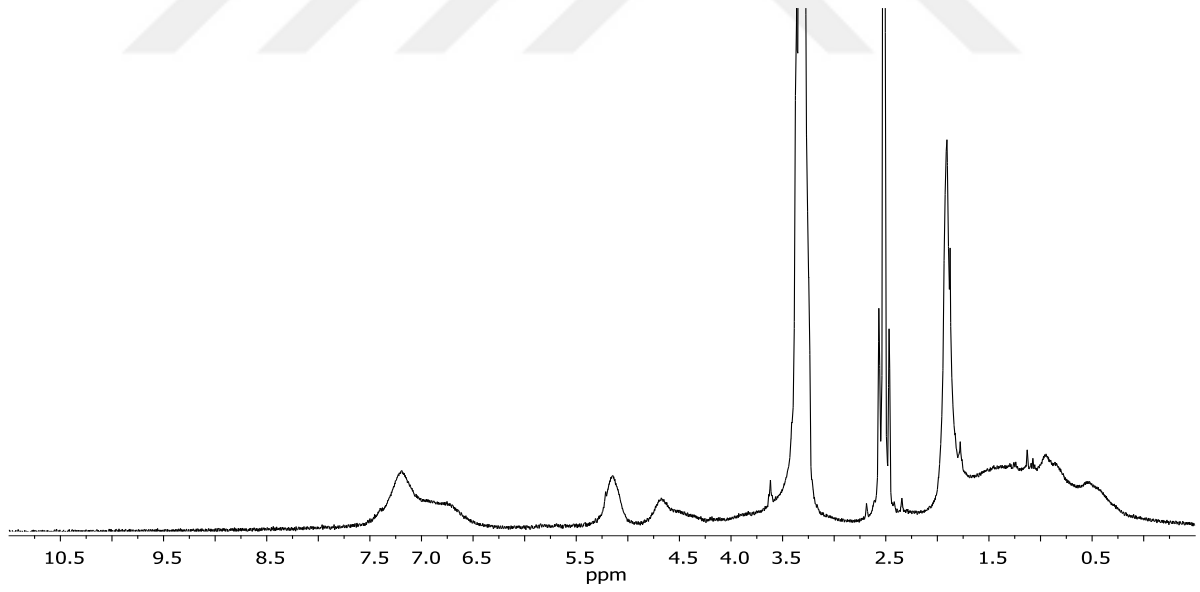
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3400	-OH gerilmesi
1738	C=O (Ester karbonili)
2980-2923	Alifatik C-H gerilmesi
655	C-Br gerilme
1450-1481	-CH ₂ eğilmesi



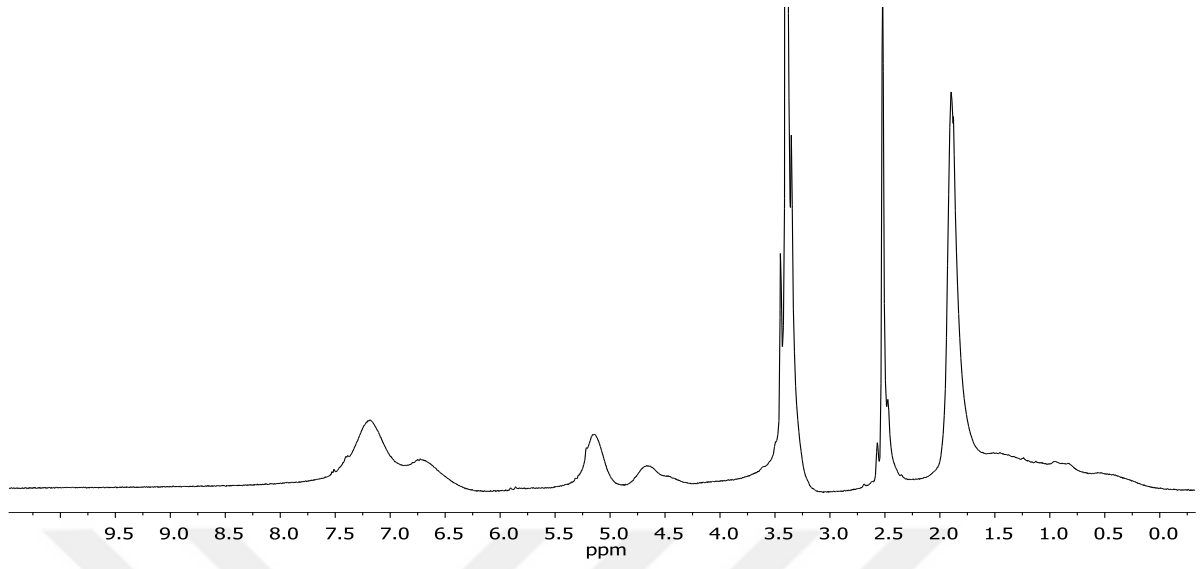
Şekil 3.18. P(BİBMS 0.39-ko-VBA)'nın ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform)



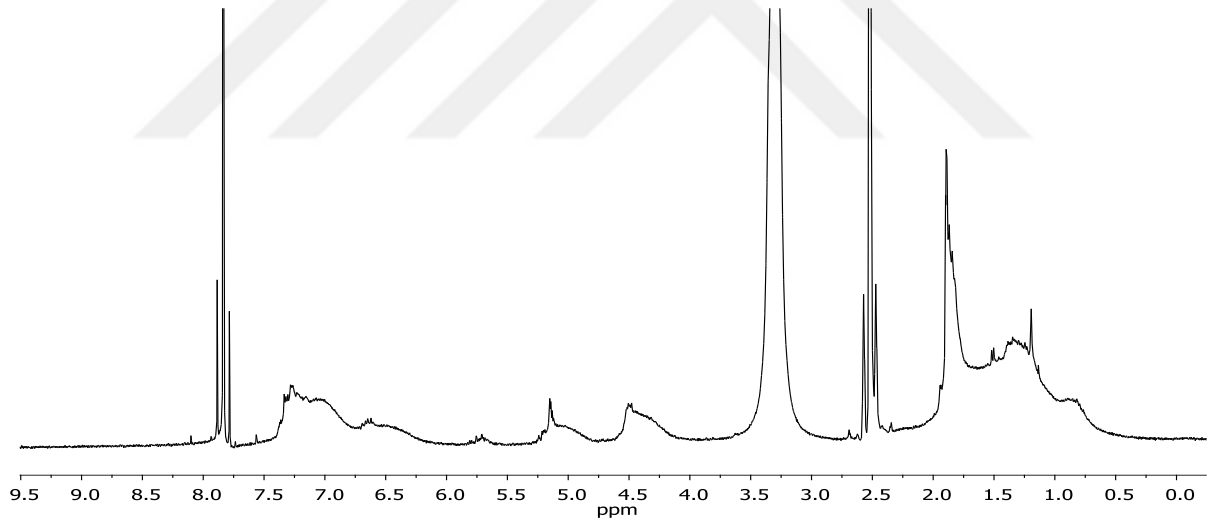
Şekil 3.19. P(BİBMS 0.43-ko-VBA)'nın ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)



Şekil 3.20. P(BİBMS 0.47-ko-VBA)'nın ^1H -NMR Spektrumu (d-kloroform)



Şekil 3.21. P(BİBMS 0.54-ko-VBA)'nın ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform)



Şekil 3.22. P(BİBMS 0.60-ko-VBA)'nın ¹H-NMR Spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.14. Kopolimerlerin ¹H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(BİBMS-ko-VBA)	7.5-6.5	Aromatik halka protonları
	5.80	-OH protonu
	5.15	BİBMS birimindeki Benzillik (-CH ₂) protonları
	4.46	-OH'ın bağlı olduğu karbondaki protonlar (VBA birimindeki benzil protonları)
	2.5-0.85	Alifatik protonlar

3.7. Kopolimer Bileşimlerinin Belirlenmesi

Serbest radikalik yolla hazırlanan kopolimerler bileşimleri (molce%) ¹H-NMR spektrumlarından hesaplandı. BİBMS birimindeki aromatik protonlar ile her iki birimde ana zincirdeki -CH₂ - protonların integral yükseklikleri oranlanarak belirlendi. Kopolimer bileşimleri aşağıda gösterilen eşitliklerden hesaplandı. Örneğin, BİBMS ve HEMA birimlerini içeren kopolimer bileşimi aşağıdaki gibidir.

$$C = \frac{\text{Aromatik protonlar}}{\text{Ana zincirdeki-CH}_2 \text{ protonları}} = \frac{4m_1}{9m_1 + 5m_2}$$

$$m_1 + m_2 = 1$$

Burada, m₁; BİBMS' nin mol fraksiyonu, m₂; HEMA' nin mol fraksiyonudur.

Tablo 3.15. BİBMS'nin, P(BİBMS-ko-HEMA) Kopolimer Bileşimindeki Deneysel Bileşimleri

	Aromatik protonların integral yükseklikleri	Ana zincirdeki -CH ₂ Protonlarının integral yükseklikleri	m ₁ ^c
BİBMS	1.00	2.40	0.89
	1.00	3.04	0.61
	1.00	3.76	0.45
	1.00	5.12	0.30
	1.00	6.10	0.24
	1.00		

BİBMS ve VBA birimlerini içeren kopolimer bileşimi aşağıdaki gibidir.

$$C = \frac{\text{BİBMS birimindeki benzil protonları}}{\text{VBA birimindeki benzil protonları}} = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

$$m_1 + m_2 = 1$$

Burada, m_1 ; BİBMS' nin mol fraksiyonu, m_2 ; VBA' nın mol fraksiyonudur.

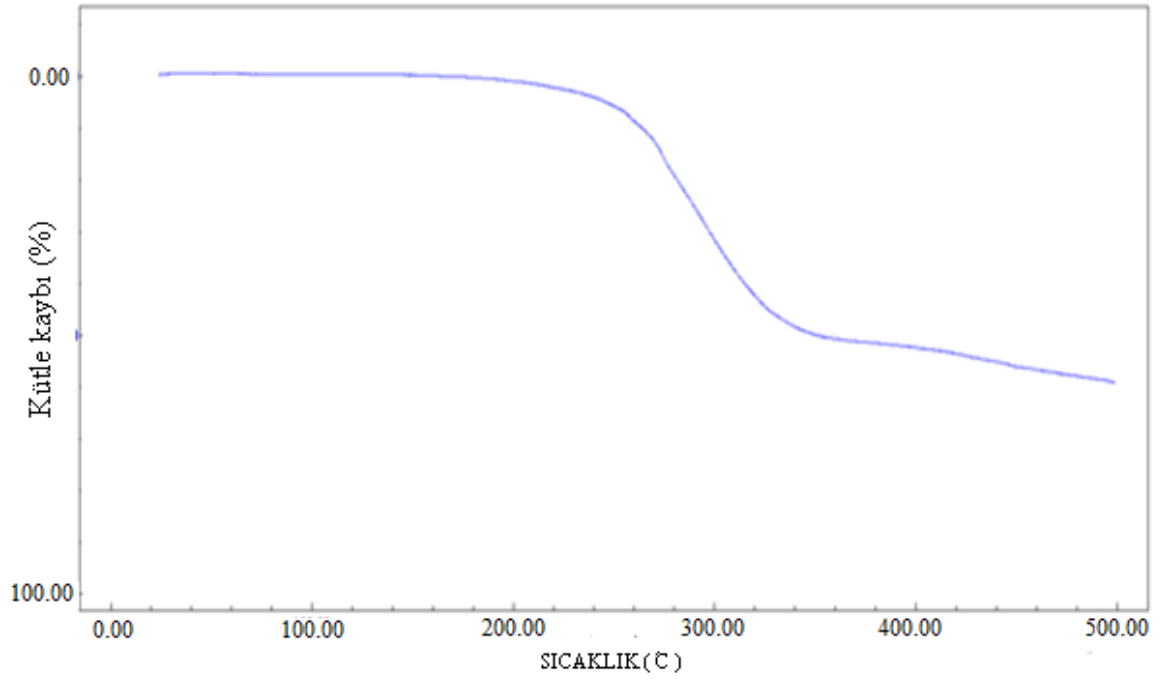
Tablo 3.16. BİBMS'nin, P(BİBMS-ko-VBA) Kopolimer Bileşimindeki Deneysel Bileşimleri

	BİBMS Birimindeki Benzil Protonlarının integral yükseklikleri	VBA Birimindeki Benzil Protonlarının integral yükseklikleri	m_1^c
BİBMS	1.00	1.56	0.39
	1.00	1.34	0.43
	1.00	1.125	0.47
	1.00	0.84	0.54
	1.00	0.66	0.60
	1.00	0.66	0.60

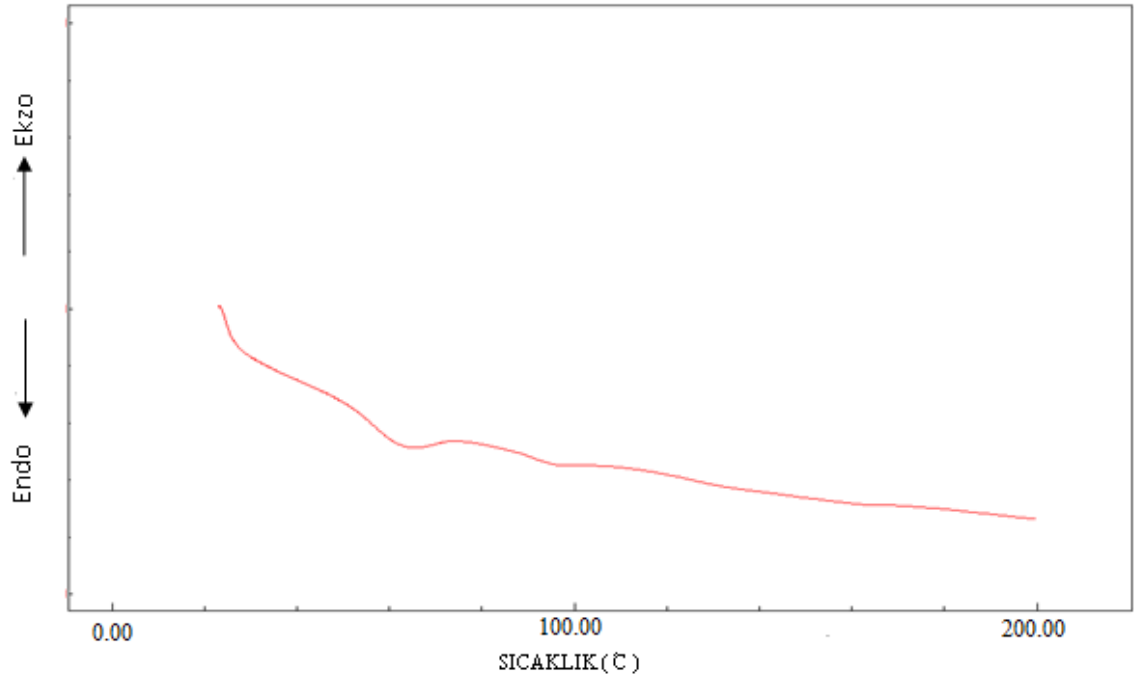
3.8. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

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

3.8.1. Poli[4-(2-bromoizobütirolmetil)stiren] P(BİBMS)'in TGA ve DSC Ölçümleri

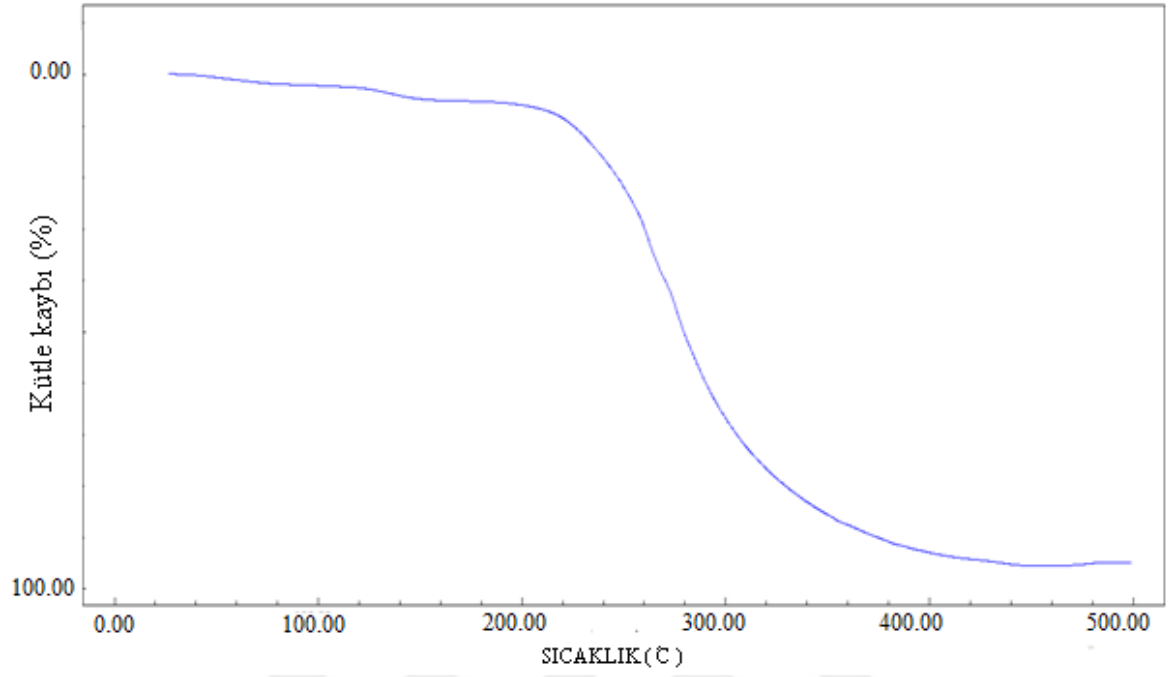


Şekil 3.23. P(BİBMS)' nin TGA Eğrisi

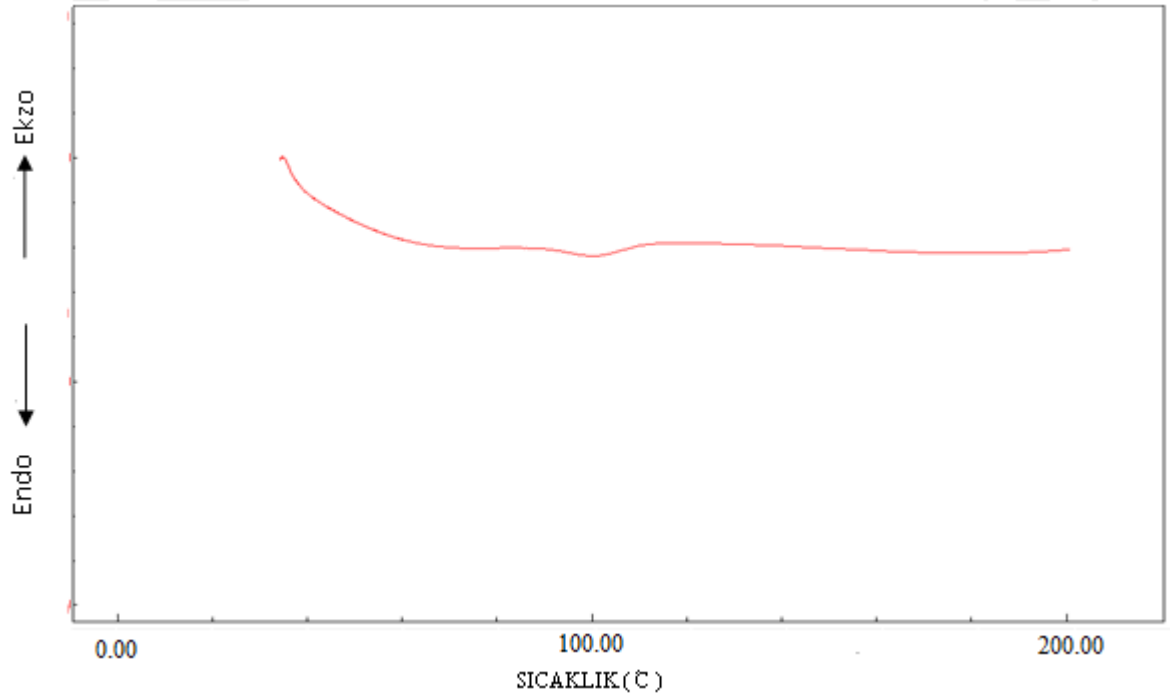


Şekil 3.24. P(BİBMS)' nin DSC Eğrisi

3.8.2. Poli(2-hidroksietil metakrilat) P(HEMA)'ın TGA ve DSC Ölçümleri

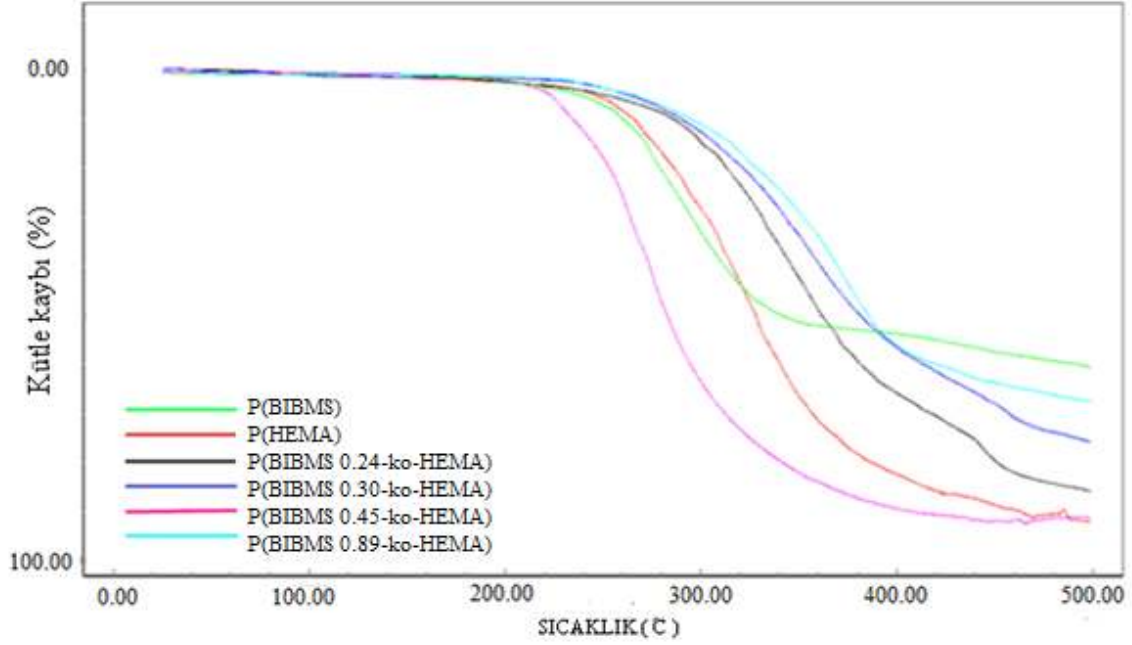


Şekil 3.25. P(HEMA)'nın TGA Eğrisi



Şekil 3.26. P(HEMA)'nın DSC Eğrisi

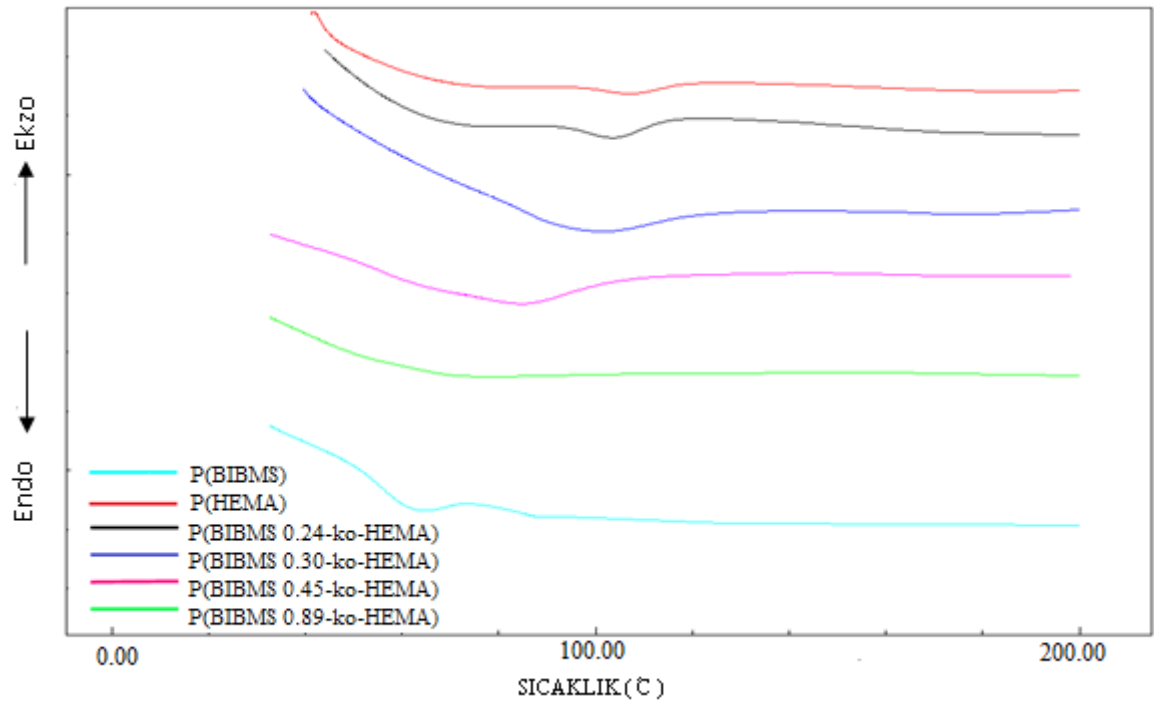
3.8.3. Poli[4-(2-bromoizobütirolmetil)stiren-ko-2-hidroksietil metakrilat] P(BİBMS-ko-HEMA)'nın TGA veDSC Ölçümleri



Şekil 3.27. Homopolimer ve Kopolimerlerin TGA Eğrileri

Tablo 3.17. Homopolimer ve Kopolimerlerin TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Örnek	T _{baş} (°C)	%50 kütle kaybı	%Atık
P(BİBMS)	246	346	41
P(BİBMS 0.89-ko-HEMA)	269	384	33
P(BİBMS 0.61-ko-HEMA)	265	381	27
P(BİBMS 0.45-ko-HEMA)	218	378	24
P(BİBMS 0.30-ko-HEMA)	261	360	14
P(BİBMS 0.24-ko-HEMA)	258	327	7
P(HEMA)	250	346	5

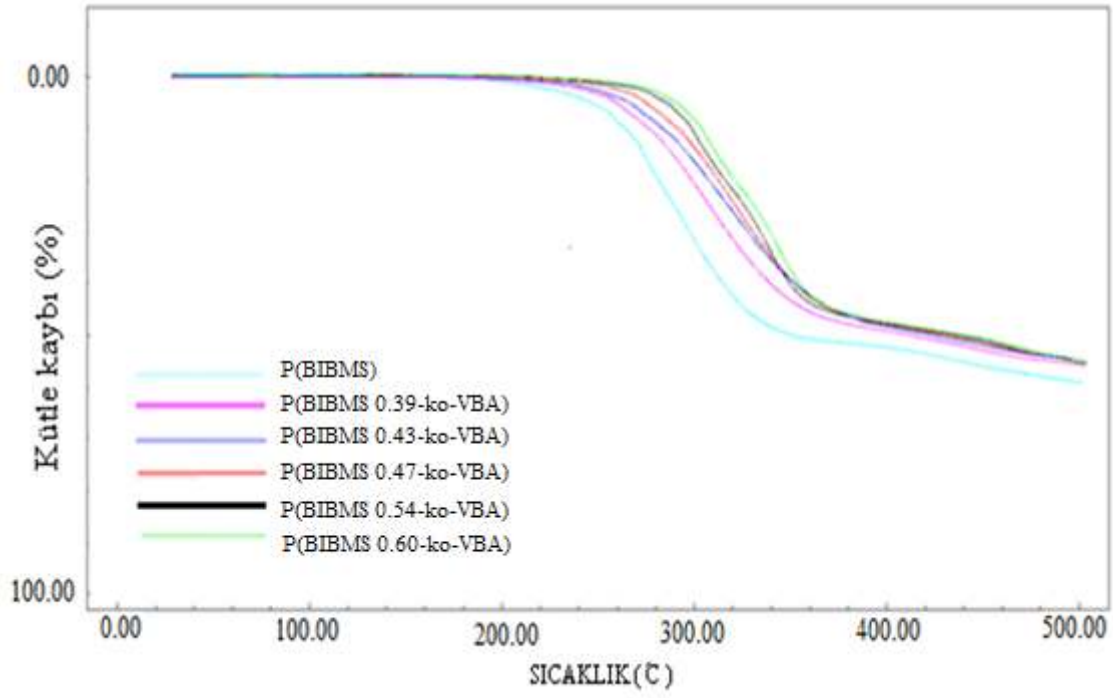


Şekil.3.28. Homopolimer ve Kopolimerlerin DSC Eğrileri

Tablo 3.18. Homopolimer ve Kopolimerlerin Tg Değerleri

Polimer	Tg(°C)
P(BİBMS)	60
P(BİBMS 0.89-ko-HEMA)	65
P(BİBMS 0.61-ko-HEMA)	71
P(BİBMS 0.45-ko-HEMA)	78
P(BİBMS 0.30-ko-HEMA)	88
P(BİBMS 0.24-ko-HEMA)	98
P(HEMA)	102

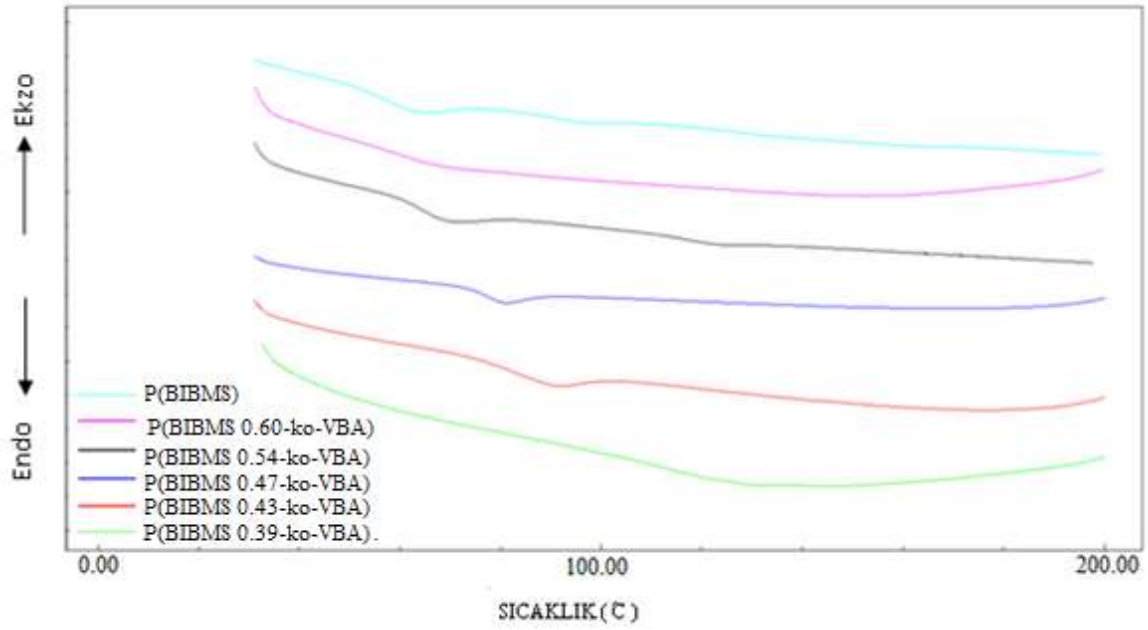
3.8.4. Poli[4-(2-Bromoizobütirolmetil)stiren-ko-4-vinil benzil alkol] P(BİBMS-ko-VBA)'nın TGA ve DSC Ölçümleri



Şekil 3.29. Homopolimerin ve Kopolimerlerin TGA Eğrileri

Tablo 3.19. Homopolimer ve Kopolimerlerin TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Polimerler	T _{baş} (°C)	%50 kütle kaybı	%Atık
P(BİBMS)	246	346	41
P(BİBMS 0.39-ko-VBA)	256	417	33
P(BİBMS 0.43-ko-VBA)	263	410	36
P(BİBMS 0.47-ko-VBA)	269	362	27
P(BİBMS 0.54-ko-VBA)	279	400	44
P(BİBMS 0.60-ko-VBA)	289	420	39



Şekil.3.30. Homopolimerin ve Kopolimerlerin DSC Eğrileri

Tablo 3.20. Homopolimer ve Kopolimerlerin Tg Değerleri

Polimer	Tg(°C)
P(BİBMS 0.39-ko-VBA)	119
P(BİBMS 0.43-ko-VBA)	85
P(BİBMS 0.47-ko-VBA)	78
P(BİBMS 0.54-ko-VBA)	66
P(BİBMS 0.60-ko-VBA)	65
P(BİBMS)	60

3.9. Polimerlerin Dielektrik Ölçümleri

Hazırlanan homopolimerlerin ve kopolimerlerin dielektrik özellikleri incelendi. Polimerler havanda toz haline getirilip uygun basınç altında disk haline getirildi ve disk kalınlığı ölçüldü. Farklı sıcaklıklarda 100 Hz ile 20.000 Hz frekans aralığında dielektrik ölçümleri alındı. Impedans analizör cihazından Cp, DF, Gp değerleri ölçüldü ve daha sonra aşağıdaki formüllerden yararlanarak dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve sigma değerleri aşağıdaki formüllerden hesaplandı.

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

A: Numunenin alanı (m^2)

ϵ' : Dielektrik sabiti

C: Numunenin kapasitansı (F)

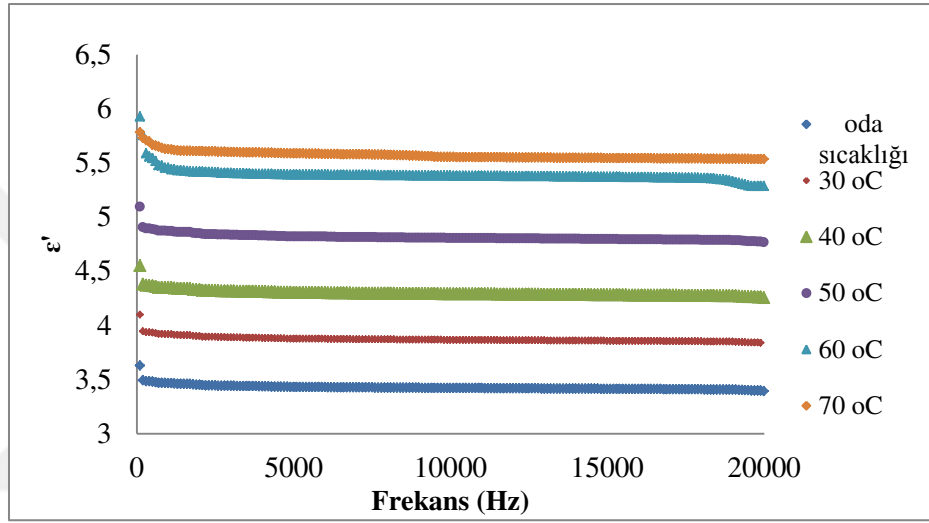
ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.85×10^{-12} F/m)

d: Numunenin çapı (m)

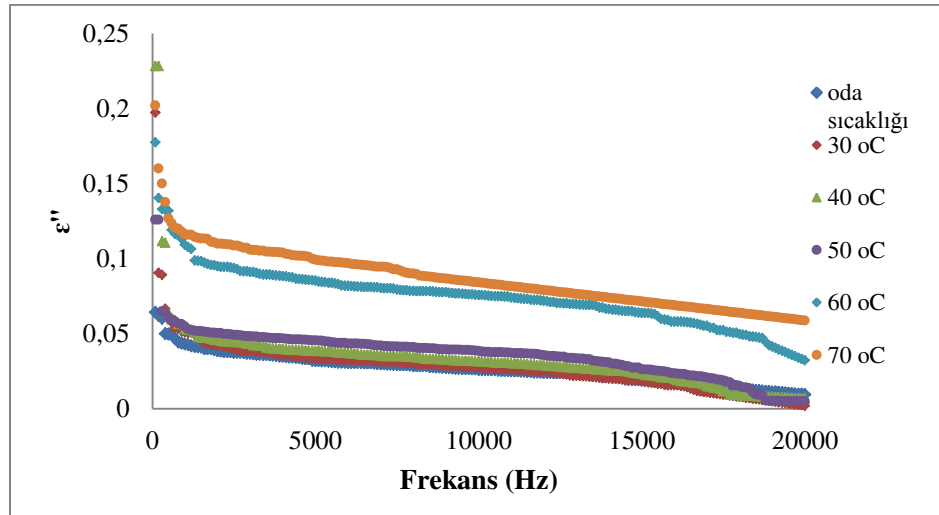
ϵ'' : Dielektrik kayıp

σ : İletkenlik

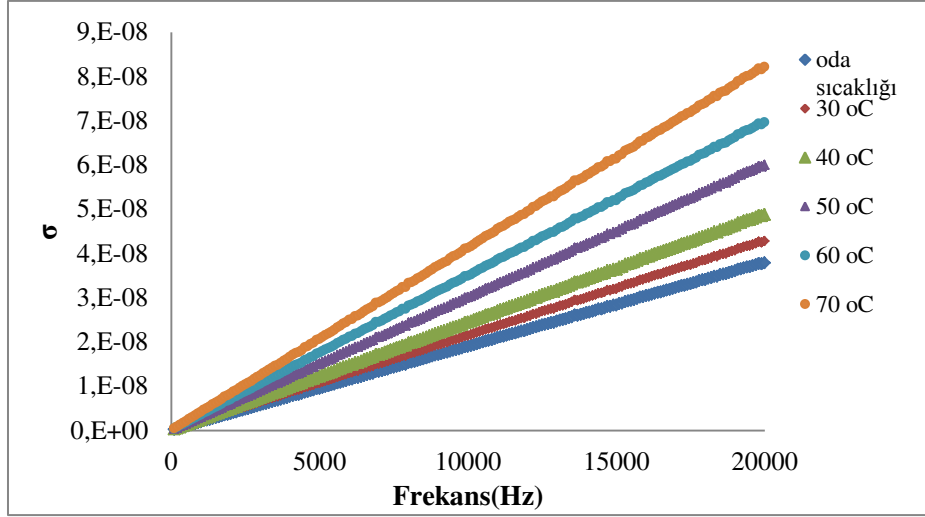
3.9.1. Poli[4-(2-bromoizobütirolmetil)stiren] P(BİBMS)'in Dielektrik Ölçümleri



Şekil. 3.31. P(BİBMS)' in Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi



Şekil. 3.32. P(BİBMS)' in Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

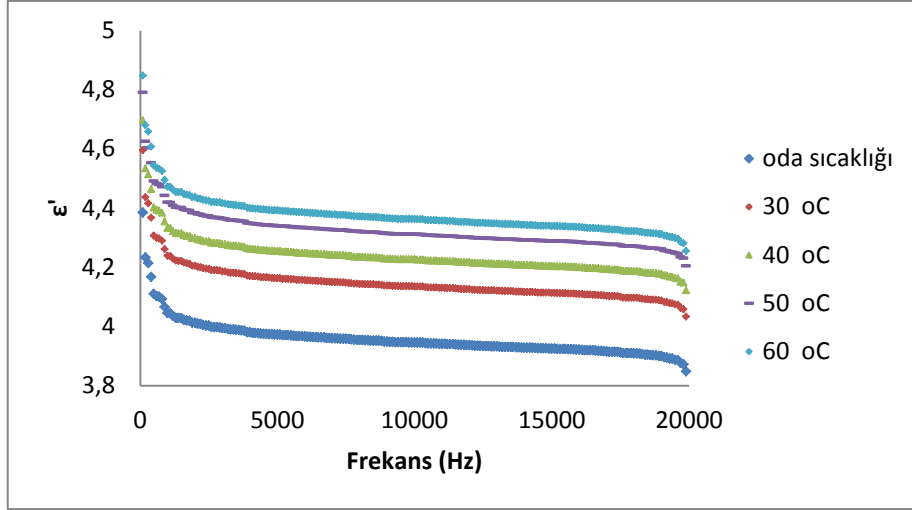


Şekil. 3.33. P(BİBMS)' in İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

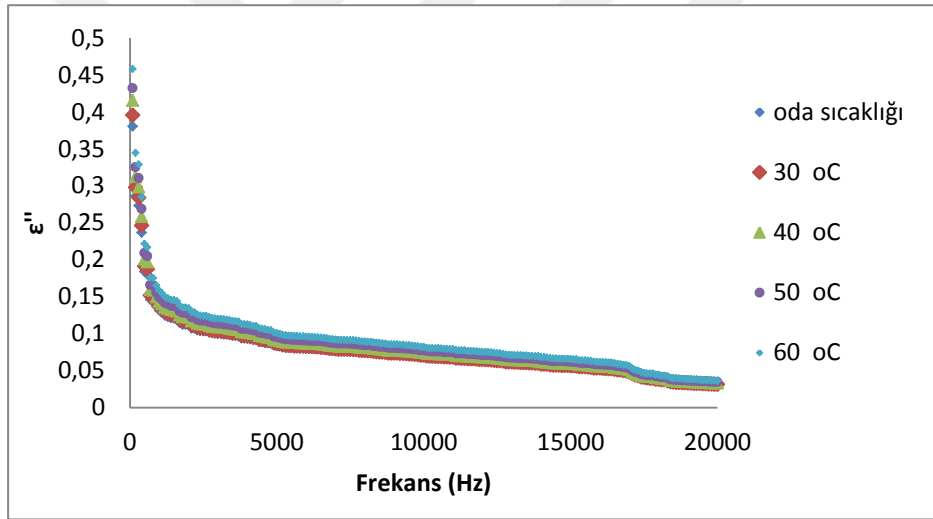
Tablo 3.21. P(BİBMS)'in 1 kHz de Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Sıcaklık (°C)	ε'	ε''
Oda sıcaklığı	3.45	0.043
30	3.91	0.045
40	4.34	0.048
50	4.86	0.054
60	5.43	0.106
70	5.62	0.116

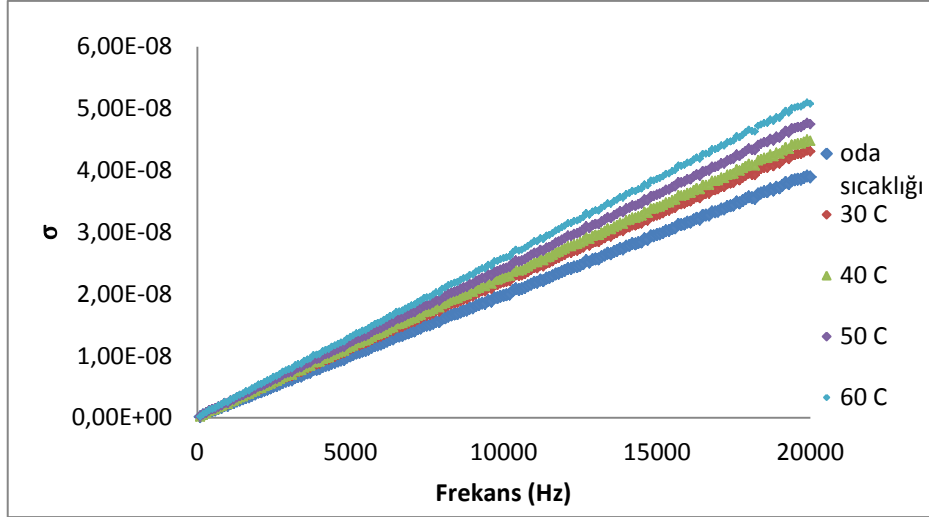
3.9.2. Poli(2-hidroksietil metakrilat) P(HEMA)'ın Dielektrik Ölçümleri



Şekil. 3.34. P(HEMA)'nın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi



Şekil. 3.35. P(HEMA)'nın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

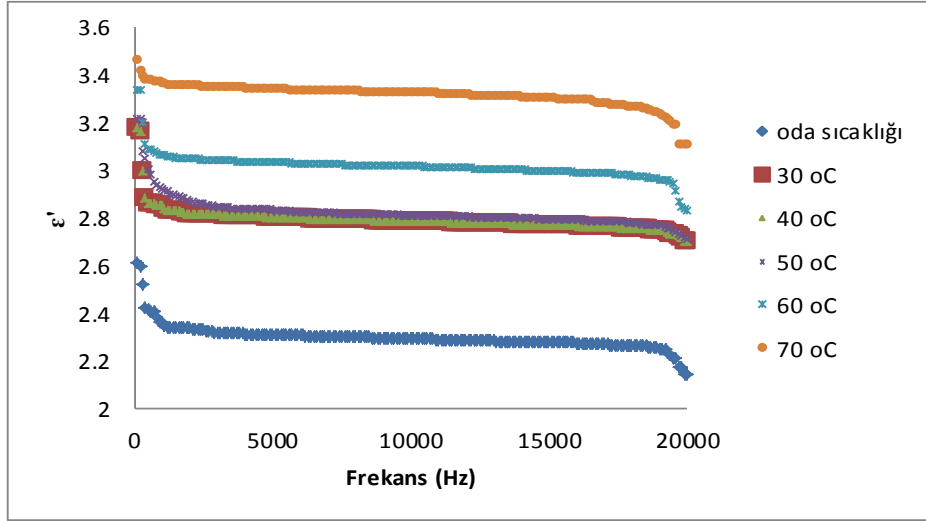


Şekil. 3.36. P(HEMA)' ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

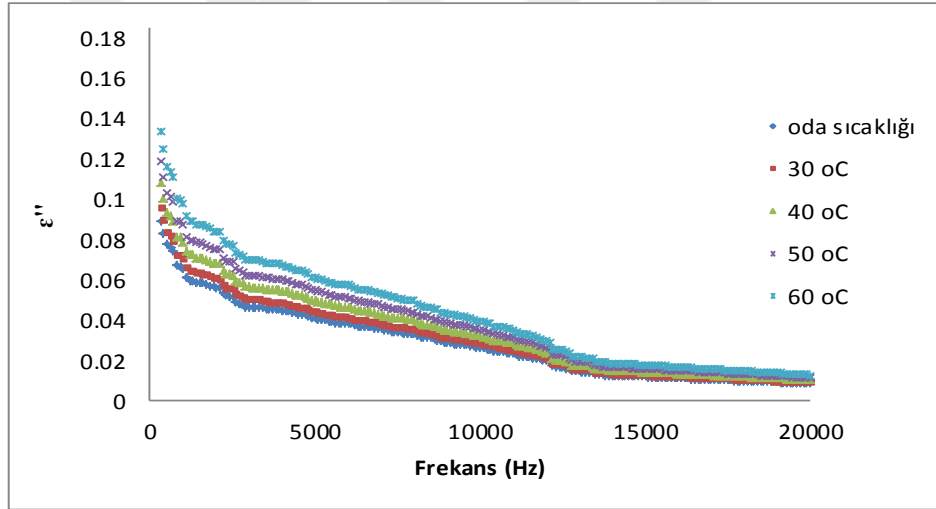
Tablo 3.22. P(HEMA)' ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Sıcaklık (°C)	ϵ'	ϵ''
Oda sıcaklığı	4.14	0.131
30	4.23	0.136
40	4.33	0.143
50	4.41	0.149
60	4.47	0.158

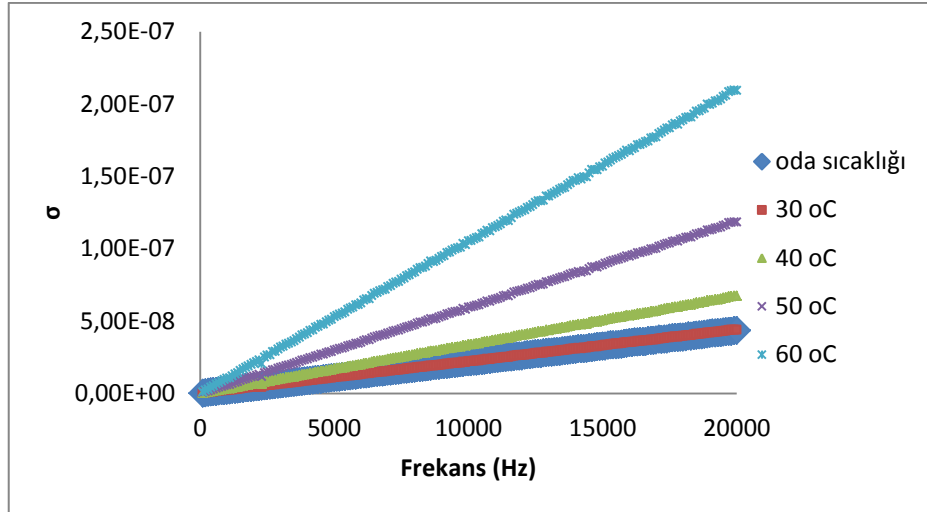
3.9.3. P(BİBMS 0.39 -ko- VBA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri



Şekil. 3.37. P(BİBMS 0.39-ko-VBA)' ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi



Şekil. 3.38. P(BİBMS 0.39-ko-VBA)' ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

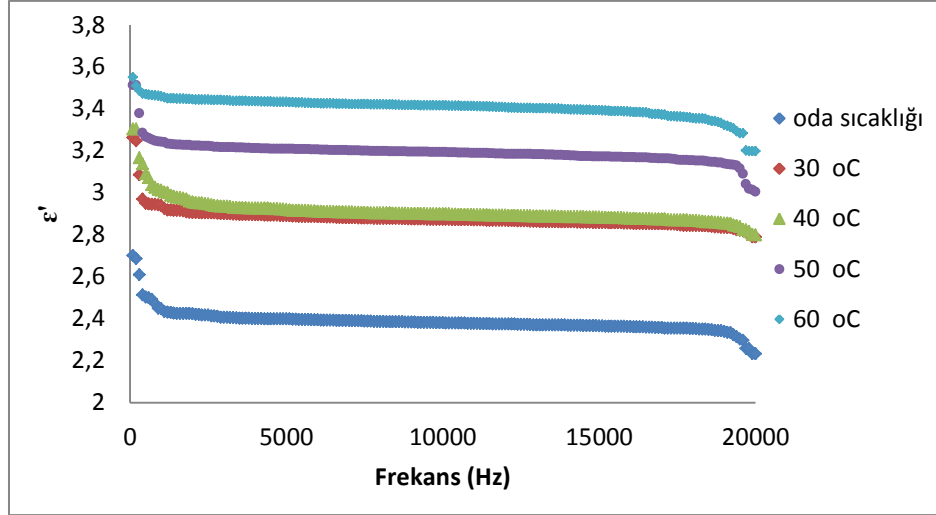


Şekil. 3.39. P(BİBMS 0.39-ko-VBA)' ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

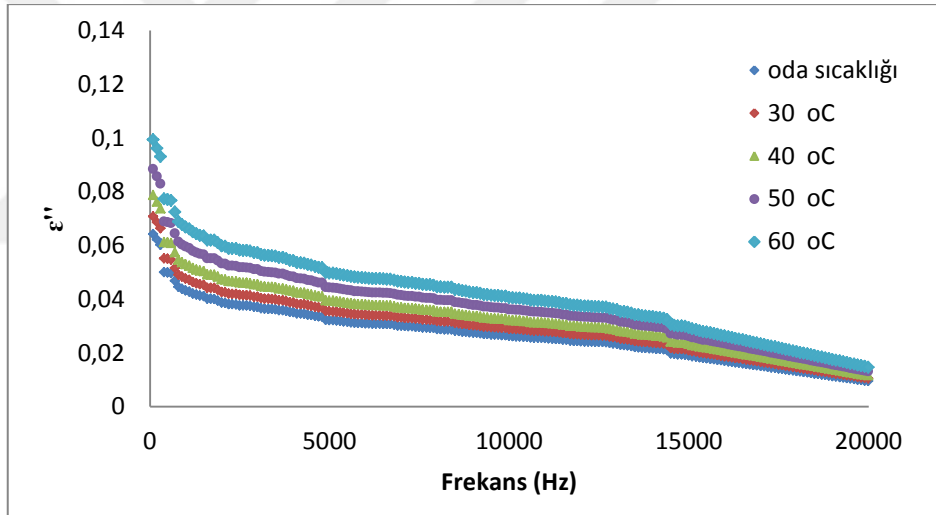
Tablo 3.23. P(BİBMS 0.39-ko-VBA)' ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Sıcaklık (°C)	ε'	ε''
Oda sıcaklığı	2.35	0.059
30	2.81	0.063
40	2.82	0.072
50	2.89	0.079
60	3.06	0.087

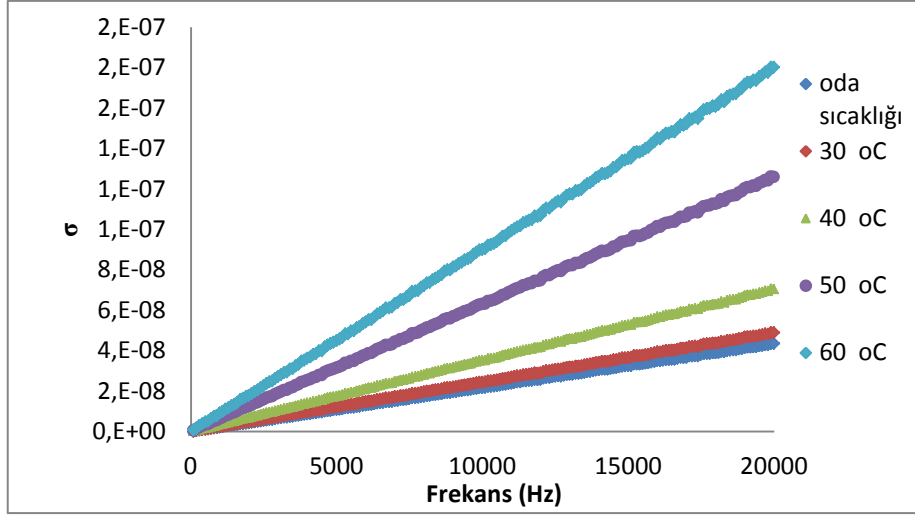
3.9.4. P(BİBMS 0.43-ko-VBA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri



Şekil.3.40. P(BİBMS 0.43-ko-VBA)'ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi



Şekil.3.41. P(BİBMS 0.43-ko-VBA)'ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

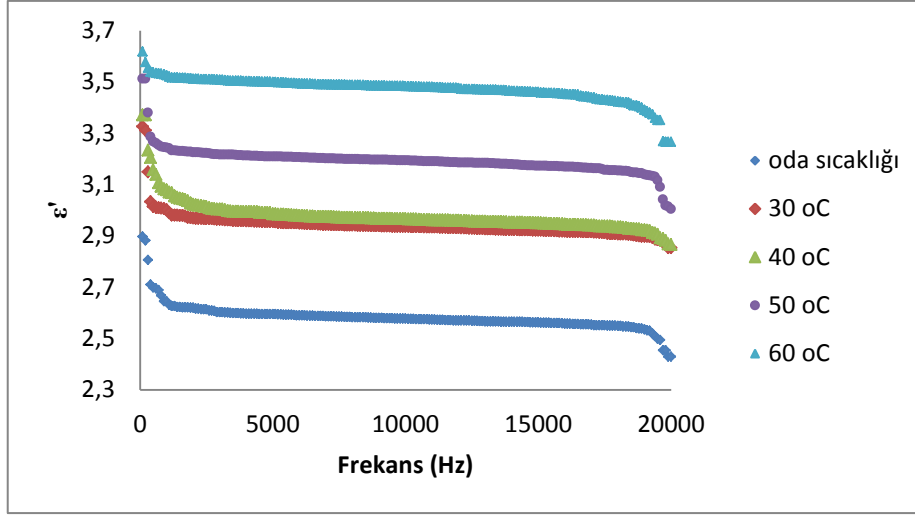


Şekil.3.42. P(BiBMS 0.43-ko-VBA)' ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

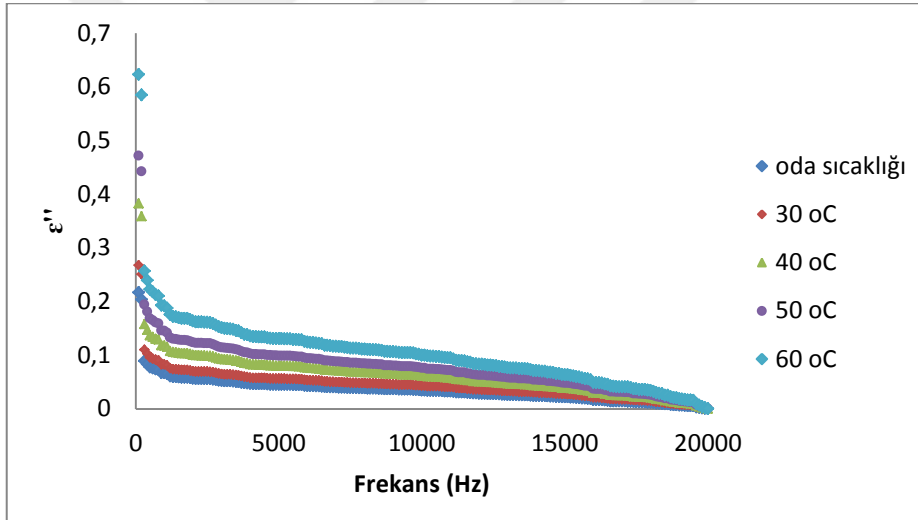
Tablo 3.24. P(BiBMS 0.43-ko-VBA)' ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Sıcaklık (°C)	ϵ'	ϵ''
Oda sıcaklığı	2.44	0.042
30	2.92	0.047
40	3.00	0.053
50	3.24	0.057
60	3.45	0.064

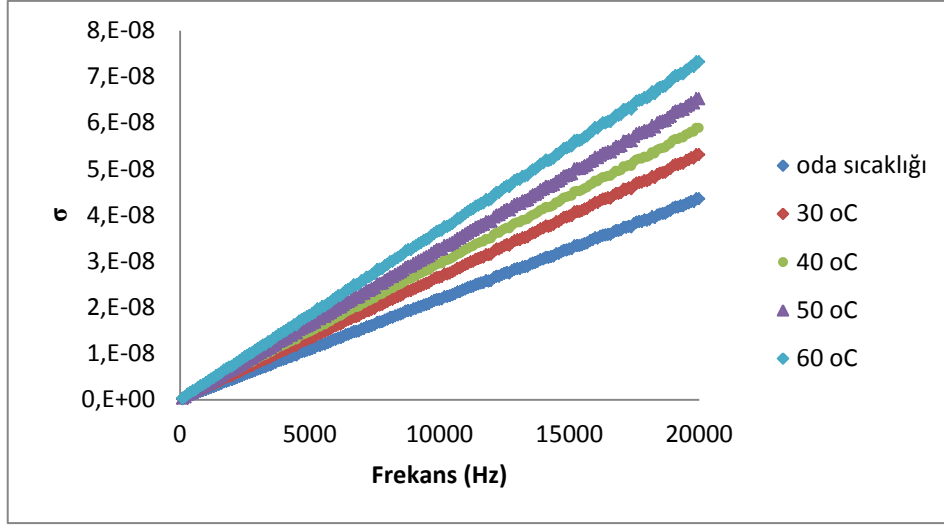
3.9.5. P(BiBMS 0.47-ko-VBA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri



Şekil.3.43. P(BiBMS 0.47-ko-VBA)' ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi



Şekil.3.44. P(BiBMS 0.47-ko-VBA)' ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

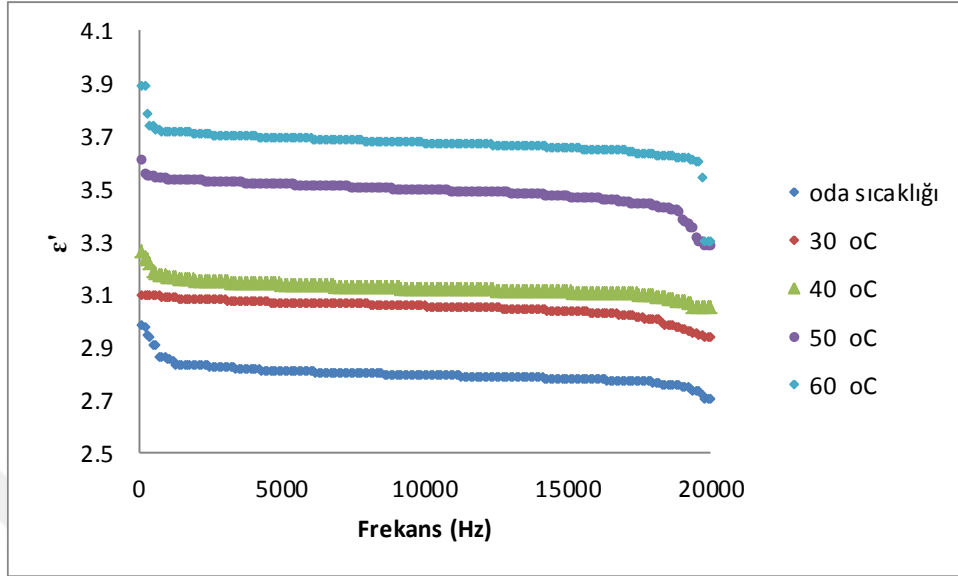


Şekil.3.45. P(BiBMS 0.47-ko-VBA)' ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

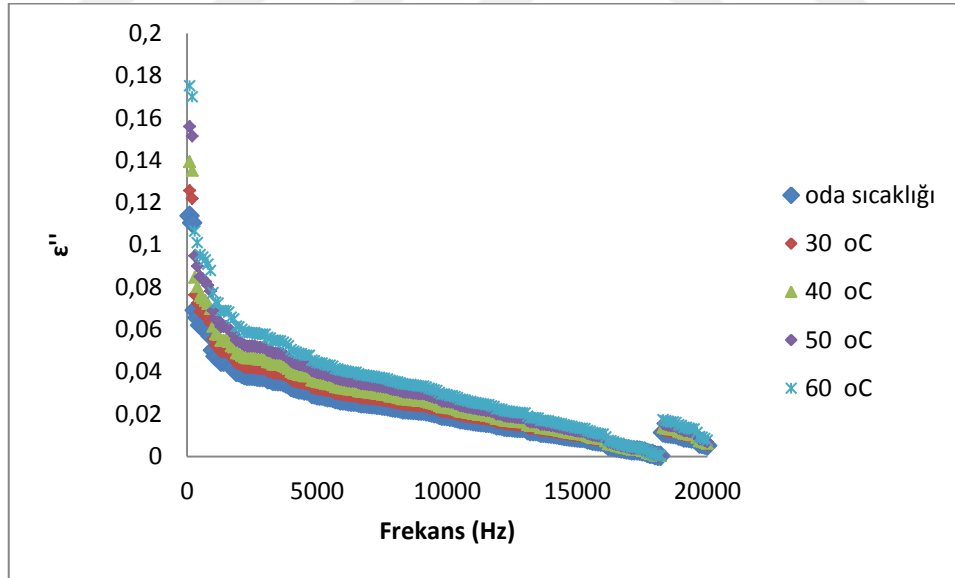
Tablo 3.25. P(BiBMS 0.47-ko-VBA)' ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Sıcaklık (°C)	ϵ'	ϵ''
Oda sıcaklığı	2.63	0.065
30	2.98	0.075
40	3.07	0.118
50	3.24	0.141
60	3.51	0.191

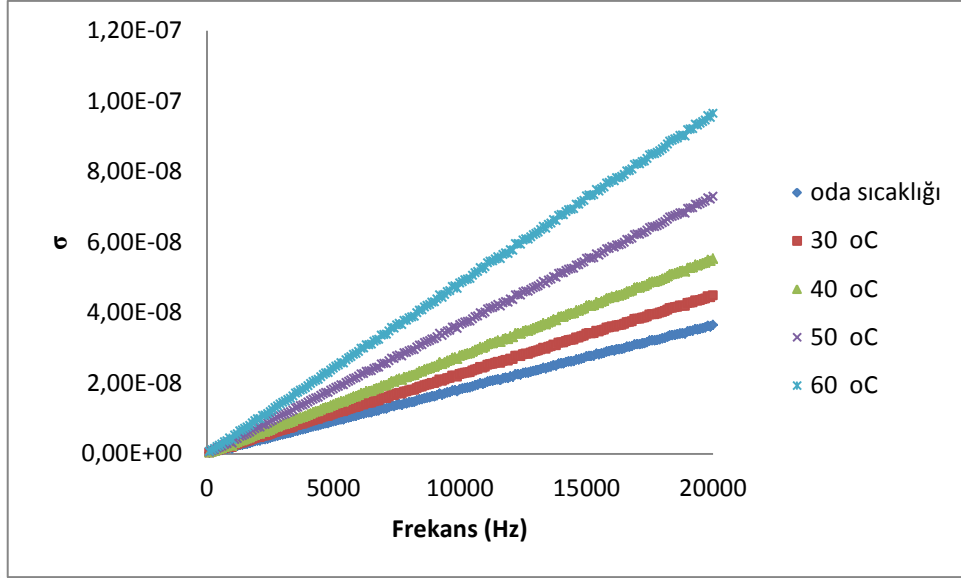
3.9.6. P(BİBMS 0.54-ko-VBA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri



Şekil.3.46. P(BİBMS 0.54-ko-VBA)' ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi



Şekil.3.47. P(BİBMS 0.54-ko-VBA)' ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

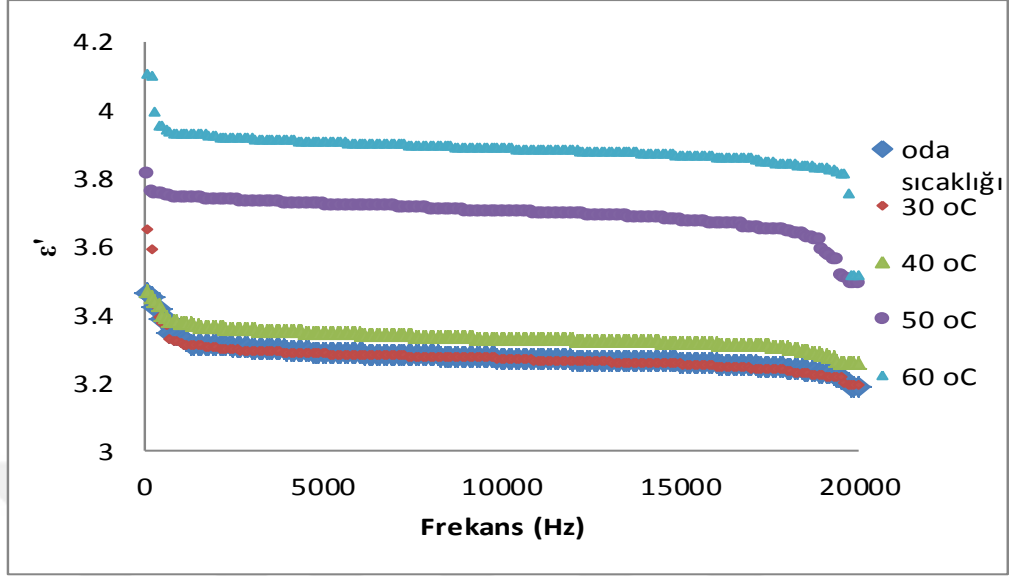


Şekil.3.48. P(BiBMS 0.54-ko-VBA)' ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

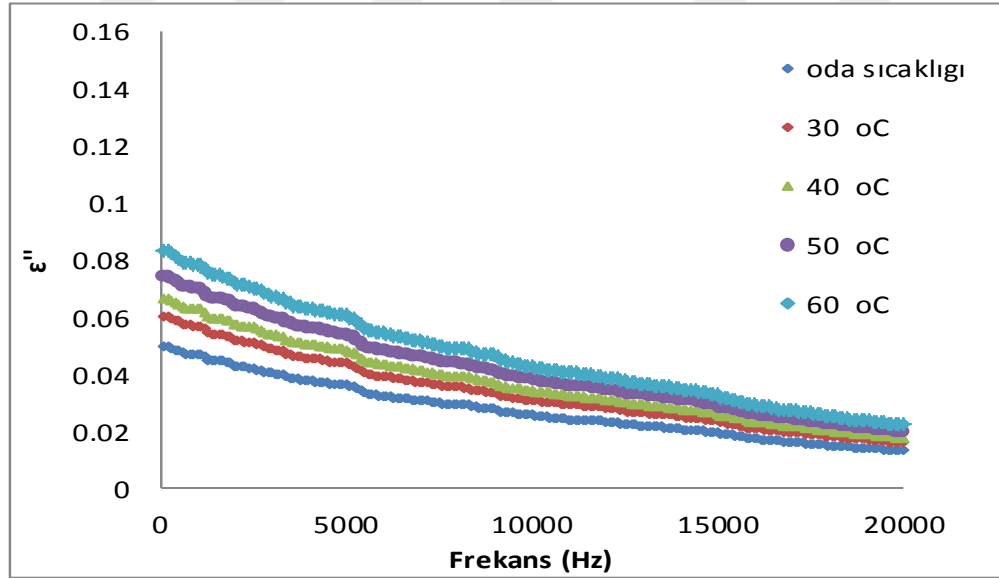
Tablo 3.26. P(BiBMS 0.54-ko-VBA)' ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Sıcaklık (°C)	ϵ'	ϵ''
Oda sıcaklığı	2.85	0.047
30	3.08	0.049
40	3.16	0.054
50	3.53	0.064
60	3.71	0.077

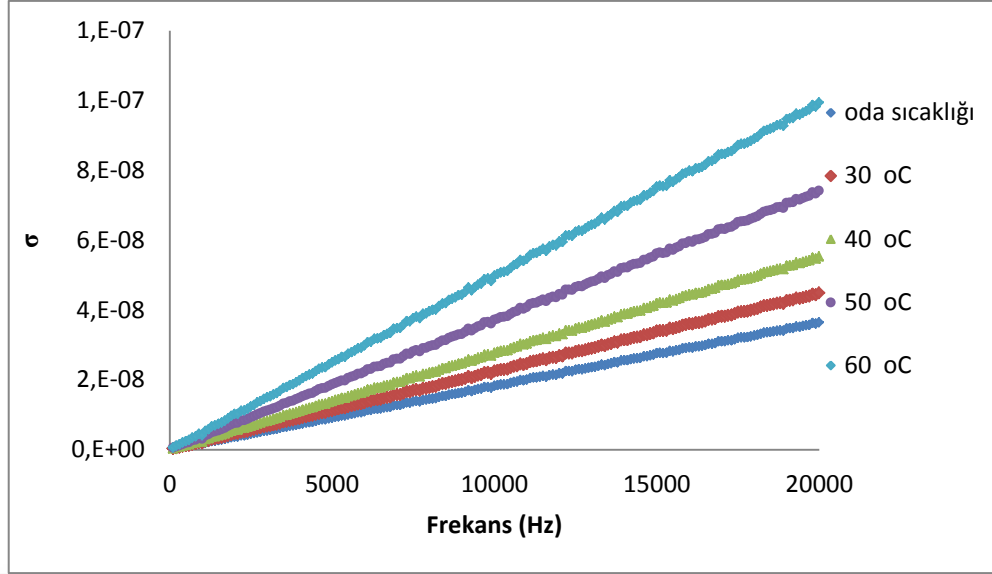
3.9.7. P(BİBMS 0.60-ko-VBA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri



Şekil.3.49. P(BİBMS 0.60-ko-VBA)' ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi



Şekil.3.50. P(BİBMS 0.60-ko-VBA)' ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

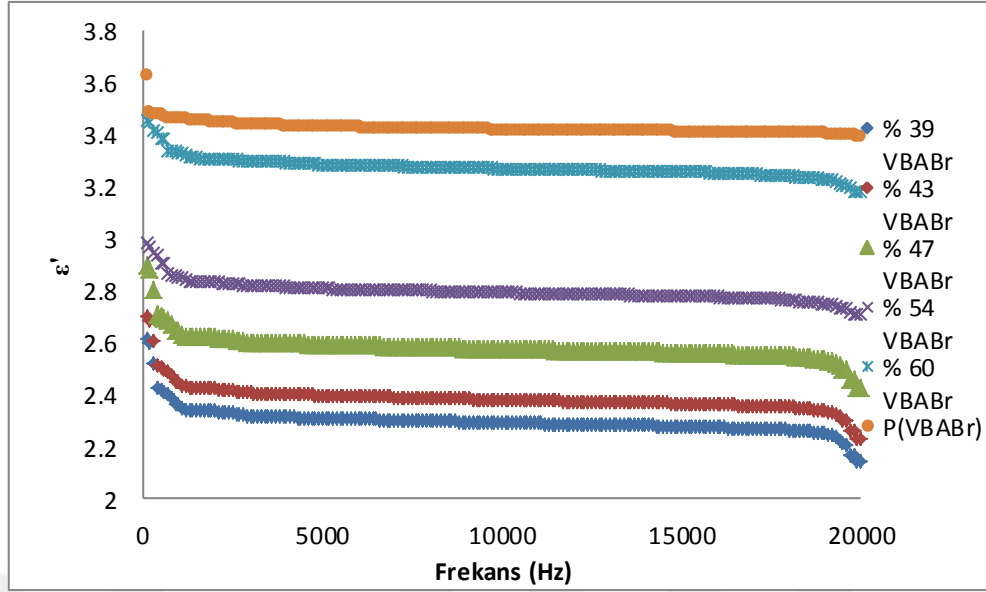


Şekil.3.51. P(BİBMS 0.60-ko-VBA)' ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

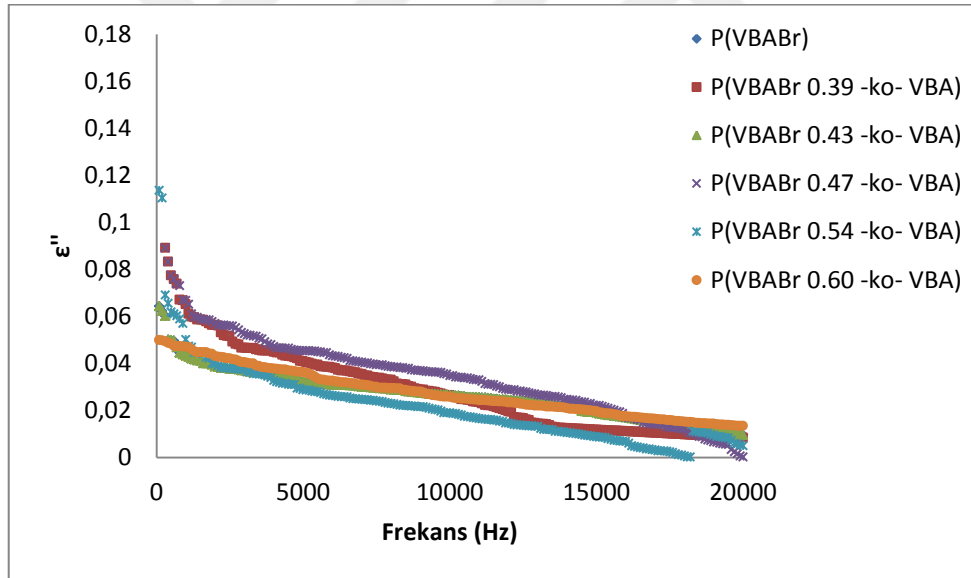
Tablo 3.27. P(BİBMS 0.60-ko-VBA)' ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Sıcaklık (°C)	ϵ'	ϵ''
Oda sıcaklığı	3.30	0.046
30	3.31	0.056
40	3.37	0.061
50	3.74	0.067
60	3.92	0.076

3.9.8. Farklı oranlarda VBA katkılı Kopolimerlerin Dielektrik Değişimleri



Şekil.3.52. Farklı Oranlardaki Kopolimerlerin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişimi

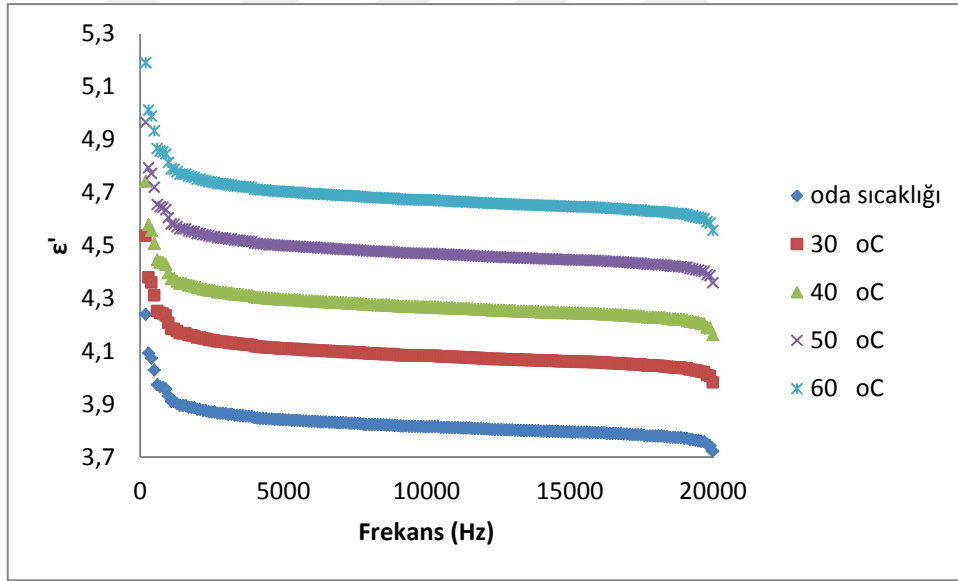


Şekil 3.53. Farklı Oranlardaki Kopolimerlerin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişimi

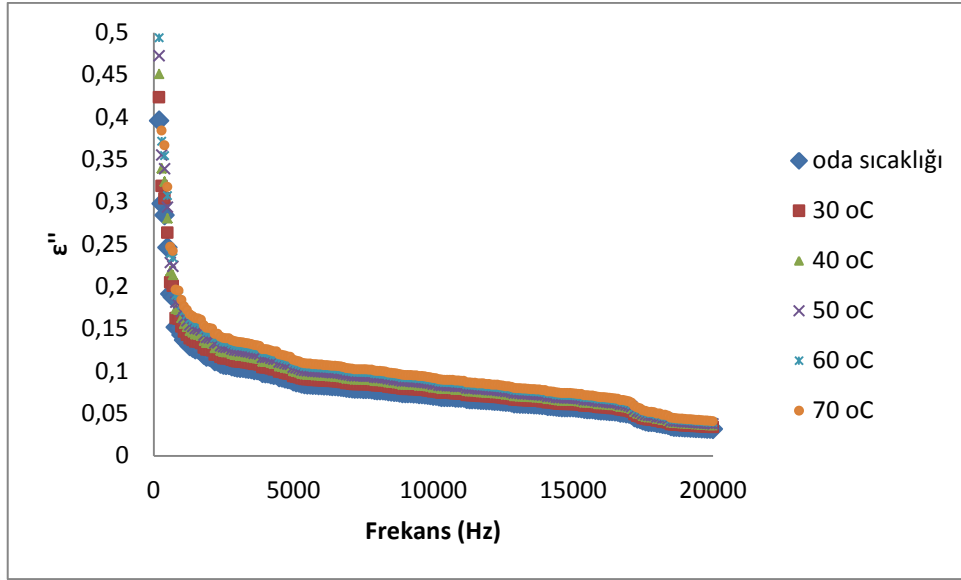
Tablo 3.28. 25 °C’de 1 kHz de Kopolimerlerin Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Polimerler	ϵ'	ϵ''
P(BİBMS 0.39-ko-VBA)	2,35	0.059
P(BİBMS 0.43-ko-VBA)	2,44	0.042
P(BİBMS 0.47-ko-VBA)	2,63	0.065
P(BİBMS 0.54-ko-VBA)	2,85	0.047
P(BİBMS 0.60-ko-VBA)	3,30	0.046
P(BİBMS)	3,45	0.043

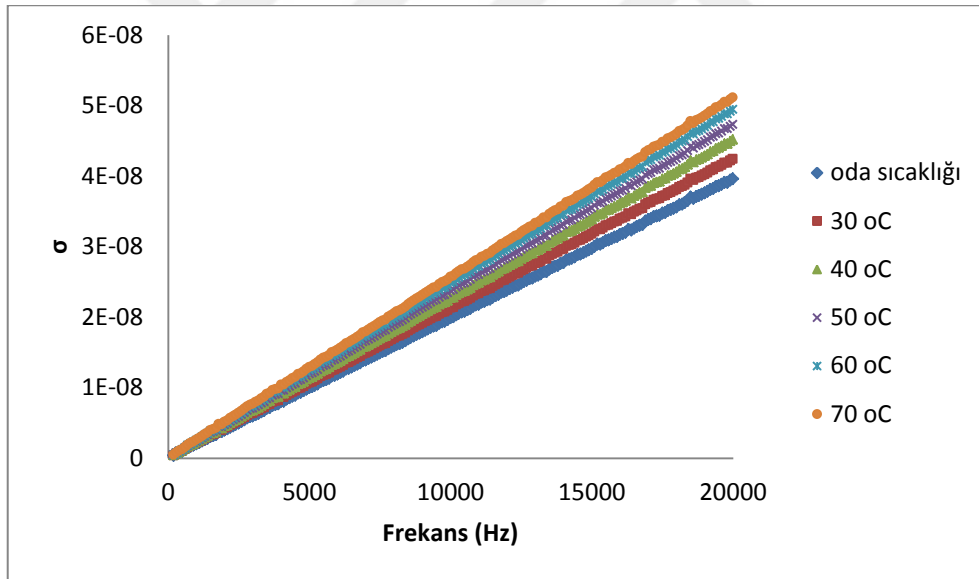
3.9.9. P(BİBMS 0.24 -ko- HEMA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri



Şekil 3.54. P(BİBMS 0.24 -ko- HEMA)’ ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi



Şekil 3.55. P(BİBMS 0.24 -ko- HEMA)' ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

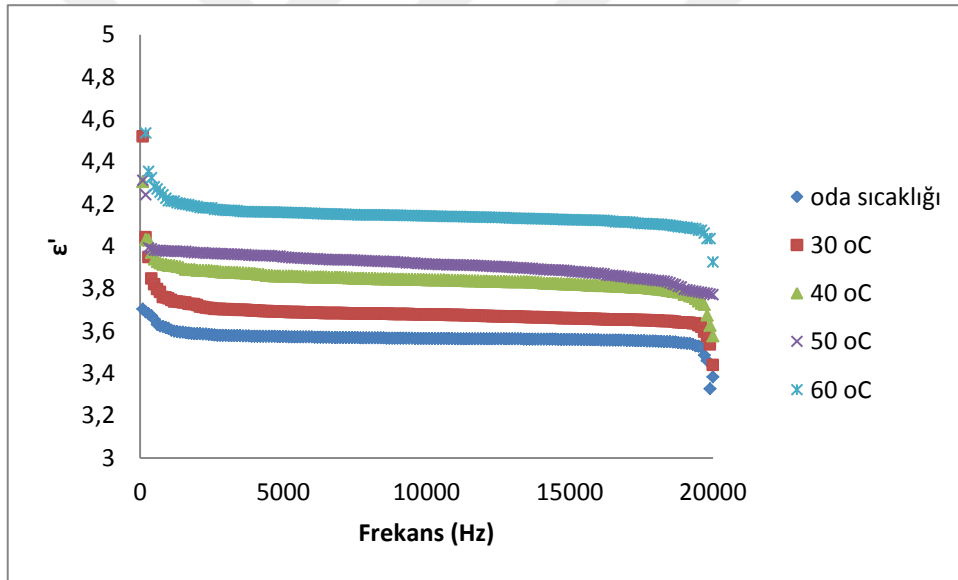


Şekil 3.56. P(BİBMS 0.24 -ko- HEMA)' ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

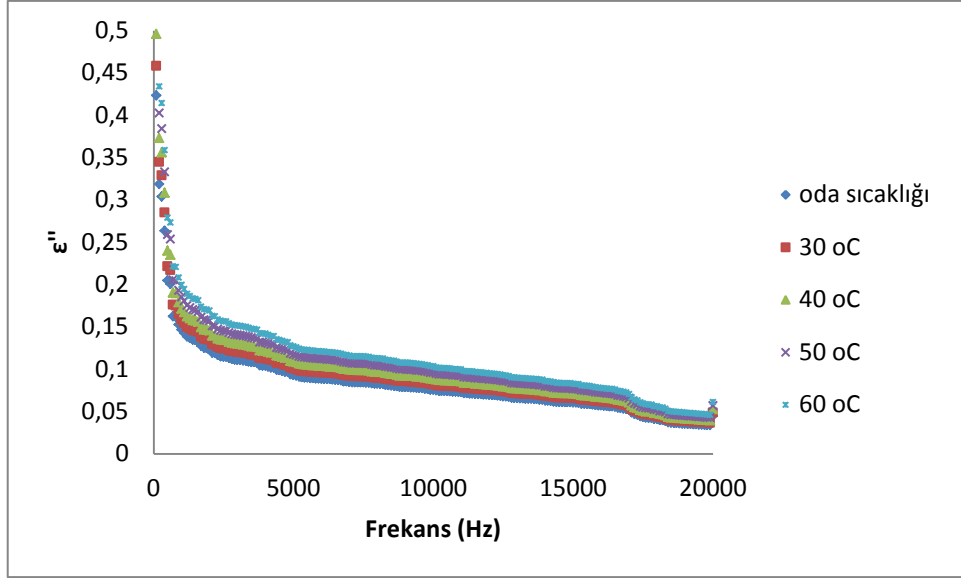
Tablo 3.29. P(BİBMS 0.24 -ko- HEMA)’ ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabitleri ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Sıcaklık (°C)	ϵ'	ϵ''
Oda sıcaklığı	4.105	0.152
30	4.396	0.162
40	4.604	0.170
50	4.812	0.177
60	4.976	0.183

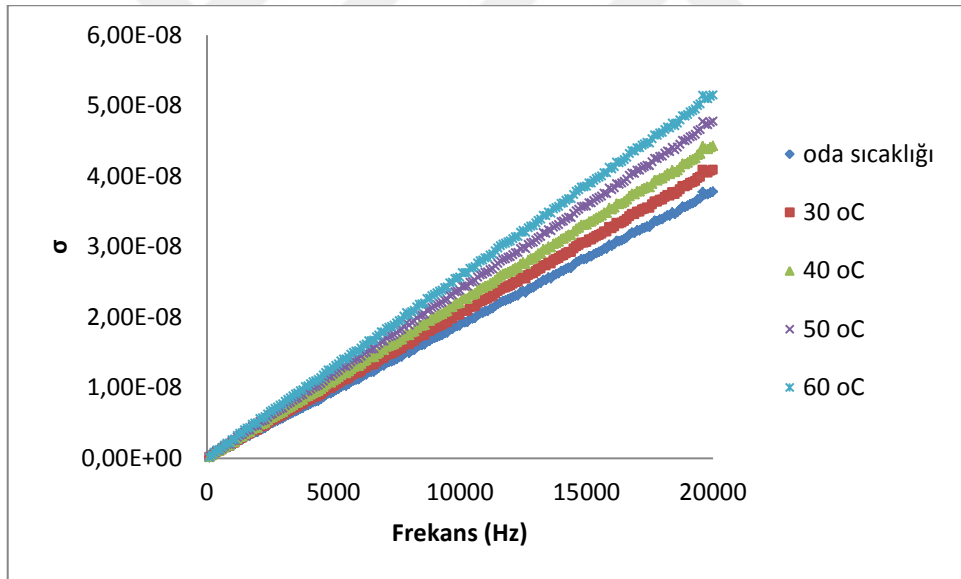
3.9.10. P(BİBMS 0.30 -ko- HEMA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri



Şekil 3.57. P(BİBMS 0.30 -ko- HEMA)’ ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi



Şekil 3.58. P(BİBMS 0.30 -ko- HEMA)' ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

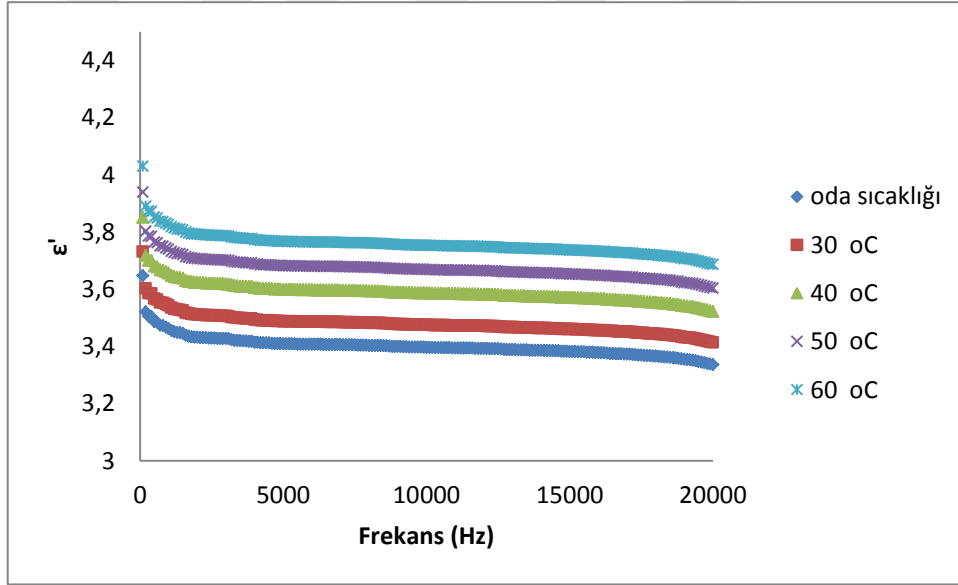


Şekil 3.59. P(BİBMS 0.30 -ko- HEMA)' ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

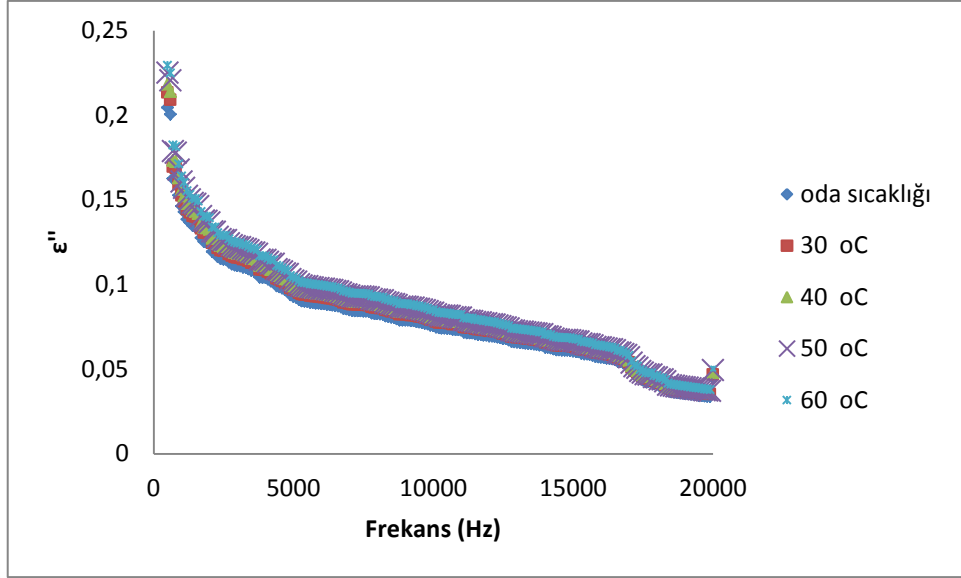
Tablo 3.30. P(BİBMS 0.30 –ko- HEMA)’ ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabitleri ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Sıcaklık (°C)	ϵ'	ϵ''
Oda sıcaklığı	3.61	0.146
30	3.75	0.158
40	3.90	0.171
50	3.97	0.184
60	4.21	0.199

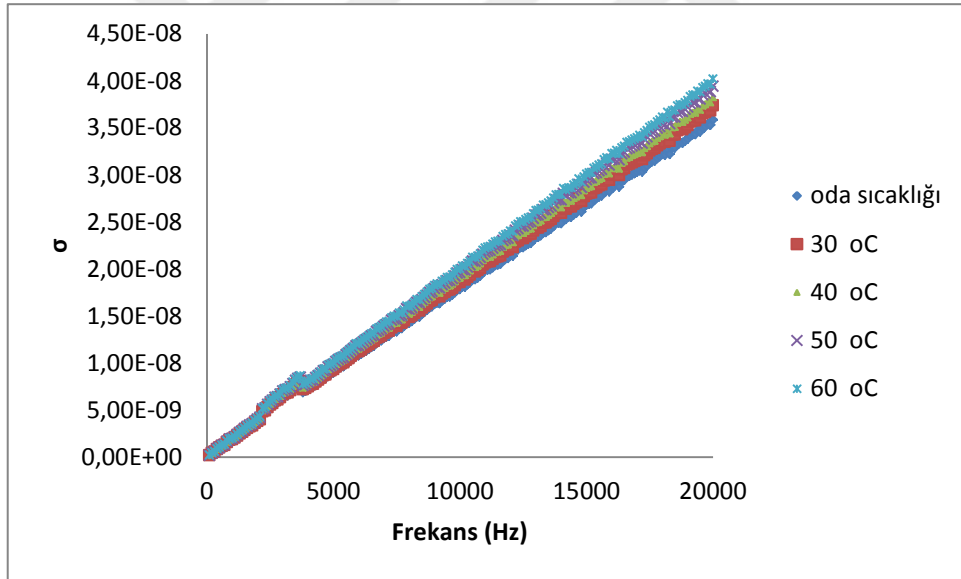
3.9.11. P(BİBMS 0.45 –ko- HEMA) Kopolimerin Dielektrik Ölçümleri



Şekil 3.60. P(BİBMS 0.45 –ko- HEMA)’ ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi



Şekil 3.61. P(BİBMS 0.45 –ko- HEMA)’ ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

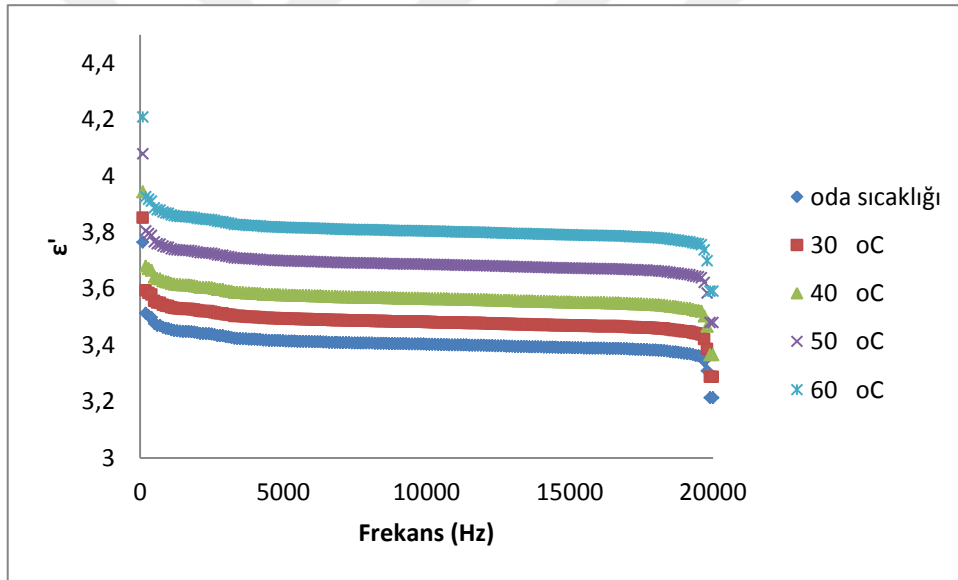


Şekil 3.62. P(BİBMS 0.45 –ko- HEMA)’ ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

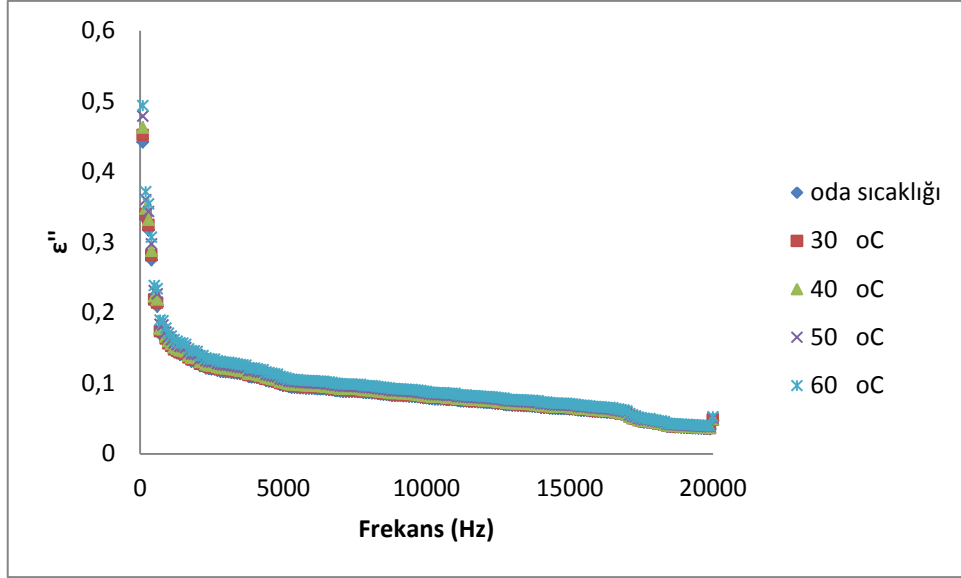
Tablo 3.31. P(BİBMS 0.45 –ko- HEMA)’ ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabitleri ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Sıcaklık (°C)	ϵ'	ϵ''
Oda sıcaklığı	3.46	0.146
30	3.54	0.152
40	3.65	0.155
50	3.74	0.160
60	3.81	0.164

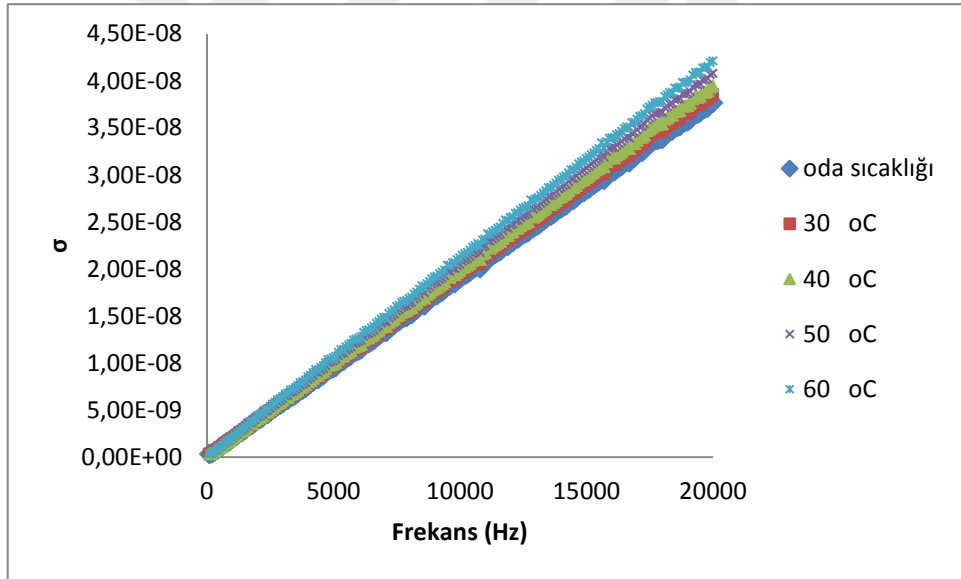
3.9.12. P(BİBMS 0.61 –ko- HEMA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri



Şekil 3.63. P(BİBMS 0.61 –ko- HEMA)’ ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi



Şekil 3.64. P(BİBMS 0.61 –ko- HEMA)’ ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

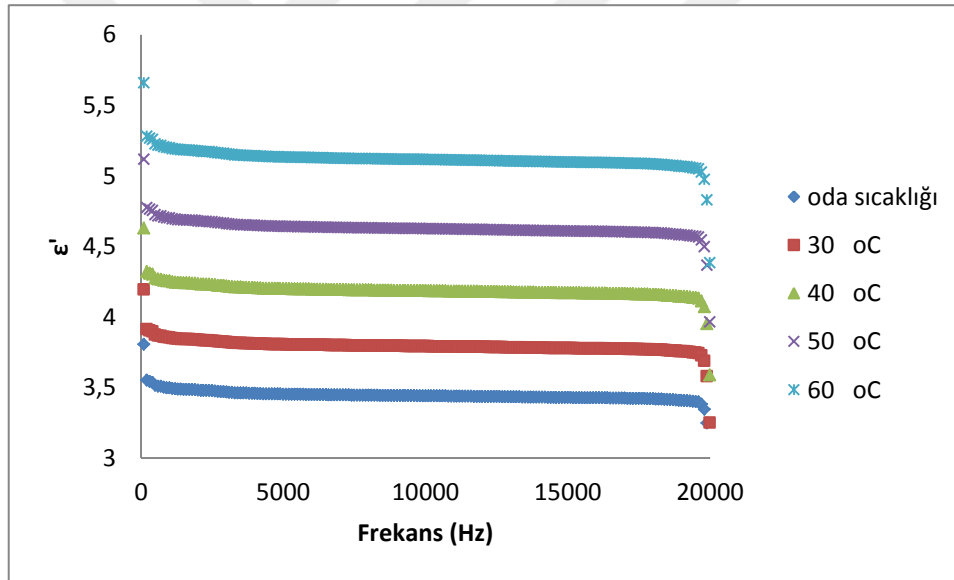


Şekil 3.65. P(BİBMS 0.61 –ko- HEMA)’ ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

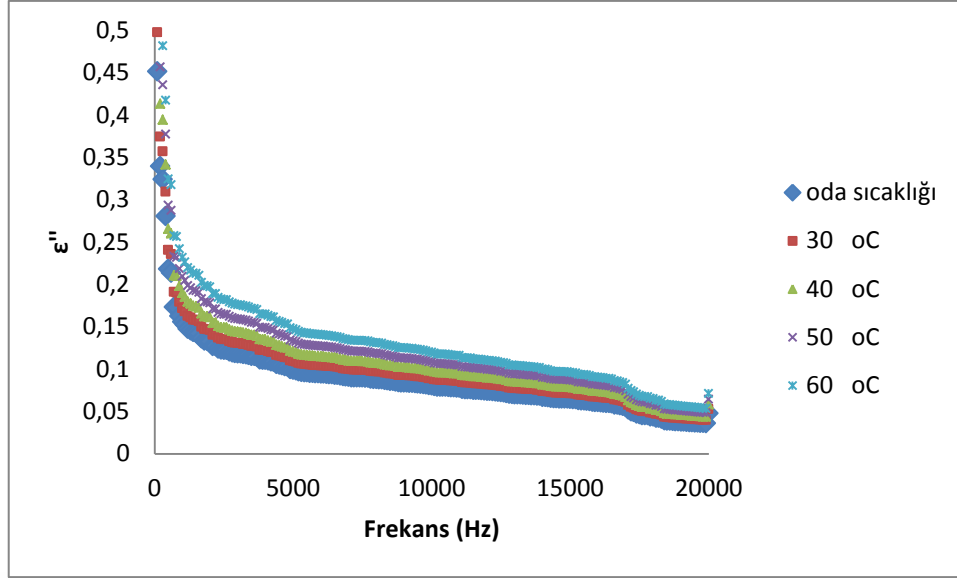
Tablo 3.32. P(BİBMS 0.61 –ko- HEMA)’ ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabitleri ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Sıcaklık (°C)	ϵ'	ϵ''
Oda sıcaklığı	3.45	0.152
30	3.53	0.155
40	3.62	0.159
50	3.74	0.165
60	3.86	0.170

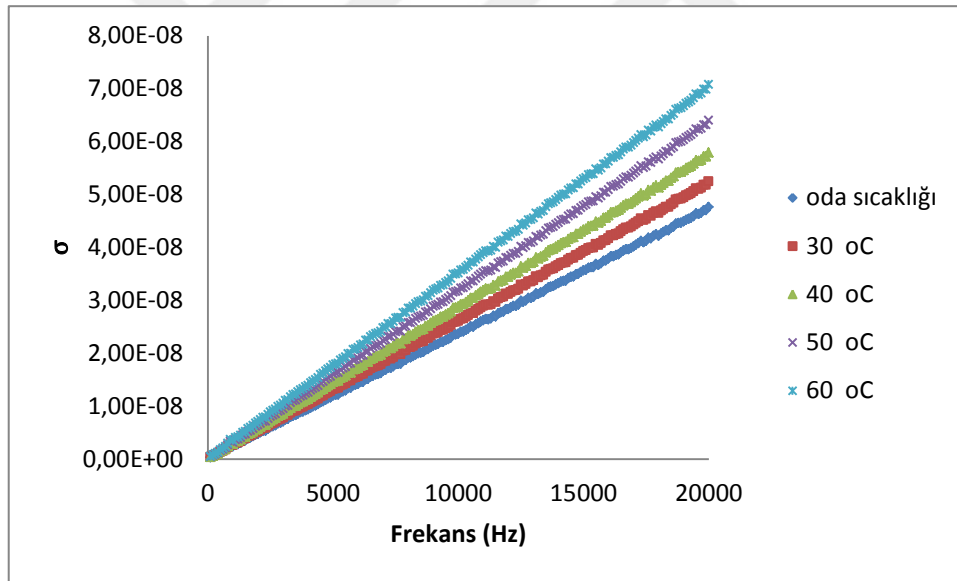
3.9.13. P(BİBMS 0.89 –ko- HEMA) Kopolimerinin Dielektrik Ölçümleri



Şekil 3.66. P(BİBMS 0.89 –ko- HEMA)’ ın Dielektrik Sabitinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi



Şekil 3.67. P(BİBMS 0.89 –ko- HEMA)’ ın Dielektrik Kaybının Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

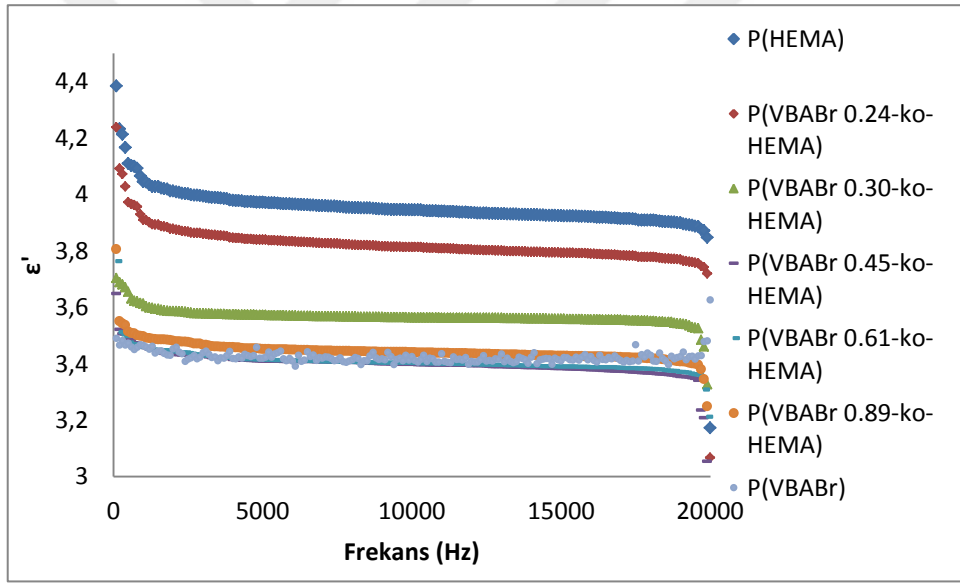


Şekil 3.68. P(BİBMS 0.89 –ko- HEMA)’ ın İletkenlik Değerinin Farklı Sıcaklıklarda Frekansla Değişimi

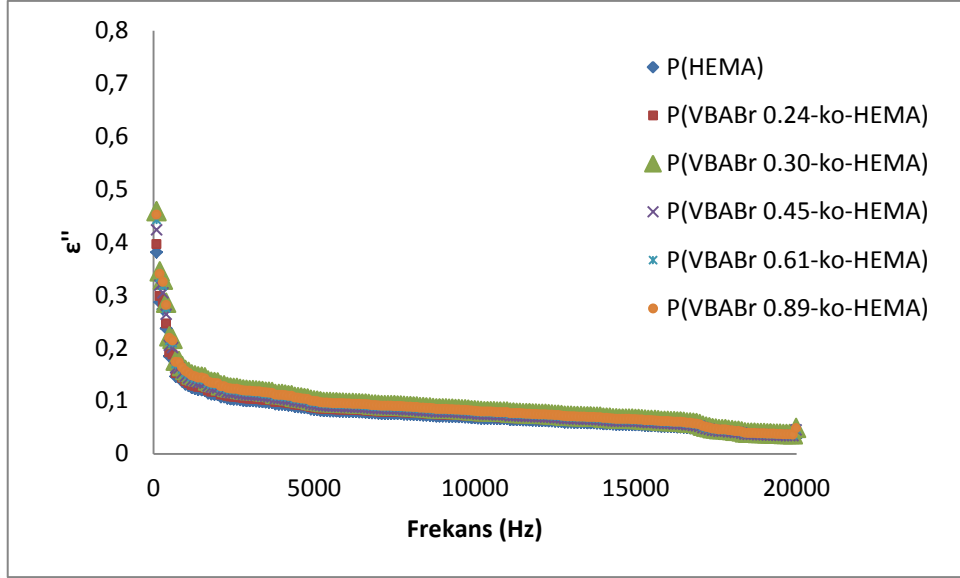
Tablo 3.33. P(BİBMS 0.89 –ko- HEMA)’ ın 1 kHz de Farklı Sıcaklıklarda Dielektrik Sabitleri ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Sıcaklık (°C)	ϵ'	ϵ''
Oda sıcaklığı	3.49	0.155
30	3.85	0.171
40	4.25	0.189
50	4.70	0.209
60	5.19	0.231

3.9.14. Farklı Oranlarda HEMA Katkılı Kopolimerlerin Dielektrik Değişimleri



Şekil 3.69. Farklı Oranlardaki Kopolimerlerin Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişimi



Şekil 3.70. Farklı Oranlardaki Kopolimerlerin Dielektrik Kaybının Frekansla Değişimi

Tablo 3.34. 25 °C’de 1 kHz de Kopolimerlerin Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Polimerler	ϵ'	ϵ''
P(HEMA)	4.14	0.131
P(BİBMS 0.24-ko-HEMA)	4.10	0.152
P(BİBMS 0.30-ko-HEMA)	3.61	0.146
P(BİBMS 0.45-ko-HEMA)	3.46	0.146
P(BİBMS 0.61-ko-HEMA)	3.45	0.152
P(BİBMS 0.89-ko-HEMA)	3.49	0.155

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında önce, 4-vinil benzil klorür'ün NaOH ile olan reaksiyonundan 4-vinil benzil alkol (VBA) monomeri sentezlendi. Hazırlanan VBA'nın IR spektrumunda; (Şekil 3.1), 3458 cm^{-1} 'de OH gerilmesi, $3088\text{-}3053\text{ cm}^{-1}$ ve $2982\text{-}2868\text{ cm}^{-1}$ 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1513 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesi karakteristik olan bantlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.2), $7,44\text{-}7,31\text{ ppm}$ 'deki sinyaller aromatik halka protonlarını, $6,77\text{ ppm}$ 'deki sinyal vinil grubundaki $-\text{CH}$ protonunu, $5,81\text{ ppm}$ deki sinyal benzen'e göre cis konumunda bulunan $-\text{CH}_2=\text{C}$ protonlarını, $5,29\text{ ppm}$ 'deki sinyal benzen'e göre trans konumunda bulunan $-\text{CH}_2=\text{C}$ protonlarını, $3,32\text{ ppm}$ 'deki yayvan sinyal $-\text{OH}$ protonunu, $4,62\text{ ppm}$ deki sinyal ise $-\text{OH}$ 'a bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarını karakterize eder. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.3), $140,43\text{-}137,02\text{-}127,21\text{-}125,91\text{ ppm}$ deki sinyaller aromatik halka karbonlarını, $136,59\text{ ppm}$ deki sinyal vinil grubundaki $-\text{CH}$ karbonunu, $113,60\text{ ppm}$ deki sinyal vinil grubundaki $-\text{CH}_2$ karbonunu, $64,71\text{ ppm}$ deki sinyal $-\text{OH}$ grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ karbonunu karakterize etmektedir.

4-(2-Bromoizobütiroilmetil)stiren (BİBMS) monomerini sentezlemek için 4-vinil benzil alkol literatüre adapte edilen metoda uygun olarak 2-bromoizobütiril bromür ile açılme reaksiyonu gerçekleştirildi. BİBMS'in IR spektrumunda; (Şekil 3.4), $3088\text{-}3007,2980\text{-}2861\text{ cm}^{-1}$ 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesine, 1734 cm^{-1} 'de $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (ester karbonili), $1634\text{-}1558\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C=C çift bağ gerilmesi, 1519 cm^{-1} 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesi yapıyı karakterize eden önemli bantlardır. Ayrıca 650 cm^{-1} 'de C-Br gerilmesi karakteristiktir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.5)'de, $7,67\text{-}7,23\text{ ppm}$ deki sinyaller aromatik halka protonlarını, $6,72\text{ ppm}$ 'deki sinyal vinil grubundaki $-\text{CH}$ protonunu, $5,76\text{ ppm}$ deki sinyal benzen'e göre cis konumunda bulunan $-\text{CH}_2=\text{C}$ protonlarını, $5,32\text{ ppm}$ deki sinyal benzen'e göre trans konumunda bulunan $-\text{CH}_2=\text{C}$ protonlarını, $5,23\text{ ppm}$ deki sinyal benzillik $-\text{CH}_2$ protonlarını, $1,89\text{ ppm}$ deki sinyaller ise metil protonlarını karakterize etmektedir.

P(BİBMS) homopolimeri serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlendi. P(BİBMS)'ın IR spektrumunda; (Şekil 3.7), $3088\text{-}3007, 2977\text{-}2861\text{ cm}^{-1}$ 'de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesine, 1734 cm^{-1} 'de $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (ester karbonili), 1519 cm^{-1} 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesine, 650 cm^{-1} 'de C-Br gerilmesine atıf edilmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.8)'de, $7,09\text{-}6,51\text{ ppm}$ 'deki sinyaller

aromatik halka protonlarını, 5,18 ppm deki sinyal benzillik $-\text{CH}_2$ protonlarını, 1,97-0,92 ppm aralığındaki sinyaller ise metil protonlarını karakterize eder.

P(HEMA) homopolimeri serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlendi. P(HEMA)'ın IR spektrumunda; (Şekil 3.9), 3434 cm^{-1} 'de yayvan pik $-\text{OH}$ gerilmesini, $2950\text{--}2973\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmesi, 1711 cm^{-1} 'de $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (ester karbonili) yapıyı destekleyen karakteristik bantlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.10)'da, 5,70 ppm' deki sinyal $-\text{OH}$ protonunu, 4,85 ppm'deki sinyal $-\text{O}-\text{CH}_2$ protonlarını, 3,90 ppm' deki sinyal $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbondaki protonu karakterize ediyor.

Serbest radikalik polimerizasyon metodu kullanılarak bir seri P[BİBMS-ko-HEMA] kopolimerleri hazırlandı. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından yola çıkarak kopolimer bileşimleri belirlendi. P[BİBMS-ko-HEMA] kopolimer sisteminde BİBMS bileşimi %24, %30, %45, %61, %89 olarak belirlendi. Kopolimerlerin IR spektrumu (Şekil 3.11) karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Kopolimer yapısındaki 3411 cm^{-1} civarındaki yayvan bant HEMA birimindeki $-\text{OH}$ grubunu, 645 cm^{-1} civarındaki bant BİBMS birimindeki C-Br gerilmesini gösterirken, 1723 cm^{-1} civarındaki keskin bant ester karbonilini göstermektedir. Kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları sırasıyla Şekil 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16'da gösterilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına göre kopolimer bileşimlerinde 7,40-7,19 ppm civarındaki sinyaller aromatik halka protonlarını, 5,22 ppm civarındaki sinyaller BİBMS birimindeki benzillik $-\text{CH}_2$ protonlarını, 4,80 ppm civarındaki sinyaller HEMA birimindeki $-\text{OH}$ protonunu, 4,51 ppm civarındaki sinyaller $-\text{O}-\text{CH}_2$ 'deki protonları, 3,86 ppm civarındaki sinyaller $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbondaki protonları, 3,36 ppm civarındaki sinyaller BİBMS birimindeki metil protonlarını, 2-0,90 ppm civarındaki sinyaller ise alifatik protonları karakterize eder.

Serbest radikalik polimerizasyon metodu kullanılarak bir seri P[BİBMS-ko-VBA] kopolimerleri hazırlandı. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kullanılarak kopolimer bileşimlerinin belirlenmesinde son derece önemli bir metot olduğu bilinmektedir. Bu nedenle bu çalışma kapsamında hazırlanan kopolimer sistemlerinin monomerik birimlerin bileşimleri belirlendi. P[BİBMS-ko-VBA] kopolimer sisteminde BİBMS bileşimi %39, %43, %47, %54, %60 olarak hesaplandı. Kopolimerlerin IR spektrumu (Şekil 3.17) karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Kopolimer yapısındaki 3400 cm^{-1} civarındaki yayvan bant VBA birimindeki $-\text{OH}$ grubunu, 1738 cm^{-1} civarındaki keskin bant ester karbonilini gösterirken, 655 cm^{-1} civarındaki bant BİBMS birimindeki C-Br gerilmesini ve $2980\text{--}2923\text{ cm}^{-1}$

civarındaki bantlar ise alifatik C-H gerilmesini gösterir. Kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları sırasıyla Şekil 3.18, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22’de gösterilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına göre kopolimer bileşimlerinde 7,5-6,5 ppm civarındaki sinyaller aromatik halka protonlarını, 5,15 ppm civarındaki sinyaller BİBMS birimindeki benzillik $-\text{CH}_2$ protonlarını, 5,80 ppm civarındaki sinyaller $-\text{OH}$ protonlarını, 4,46 ppm civarındaki sinyaller $-\text{OH}$ ’ın bağlı olduğu karbondaki protonları karakterize eder.

Hazırlanan polimerlerin termal davranışları TGA ve DSC teknikleri ile ölçülerek ortaya konuldu. Bu çalışmada hazırlanan homopolimerlerin ve iki seri kopolimerlerin TGA eğrileri sırasıyla Şekil 3.23, Şekil 3.25, Şekil 3.27, Şekil 3.29’ da DSC eğrileri ise sırasıyla Şekil 3.24, Şekil 3.26, Şekil 3.28, Şekil 3.30’da gösterilmiştir. Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’ de ise başlangıç bozunma sıcaklıkları, atık miktarları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) verilmiştir.

Tablo 4.1. P(BİBMS-ko-VBA) Kopolimerlerinin TGA ve DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Polimerler	$T_{\text{baş}} (^{\circ}\text{C})$	%50 kütle kaybı	%Atık	$T_g (^{\circ}\text{C})$
P(BİBMS 0.39-ko-VBA)	256	417	33	119
P(BİBMS 0.43-ko-VBA)	263	410	36	85
P(BİBMS 0.47-ko-VBA)	269	362	27	78
P(BİBMS 0.54-ko-VBA)	279	400	44	66
P(BİBMS 0.60-ko-VBA)	289	420	39	65
P(BİBMS)	246	346	41	60

Tablo 4.2. P(BİBMS-ko-HEMA) Kopolimerlerin TGA ve DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Örnek	T _{baş} (°C)	%50 kütle kaybı	%Atık	Tg(°C)
P(BİBMS)	246	346	41	60
P(BİBMS 0,89-ko-HEMA)	269	384	33	65
P(BİBMS 0,61-ko-HEMA)	265	381	27	71
P(BİBMS 0,45-ko-HEMA)	218	378	24	78
P(BİBMS 0,30-ko-HEMA)	261	360	14	88
P(BİBMS 0,24-ko-HEMA)	258	327	7	98
P(HEMA)	250	346	5	102

P(BİBMS)' in camsı geçiş sıcaklığı 60 °C, P(HEMA)'ın camsı geçiş sıcaklığı ise 102 °C olarak ölçüldü. Kopolimer sistemlerinde tek camsı geçiş sıcaklığı gözlemlendi. Bu kopolimer sisteminde HEMA birimleriyle BİBMS birimlerinin birbirleriyle uyumlu olduğunu gösteriyor[17,37]. Bu anlamda kopolimerlerin Tg değerleri homopolimerlerinki arasında olduğu ortaya konuldu. BİBMS'in VBA ile oluşturduğu kopolimer sistemlerinde VBA oranı arttıkça camsı geçiş sıcaklığı da artmıştır. BİBMS'in HEMA ile oluşturduğu kopolimer sistemlerinde HEMA oranı arttıkça camsı geçiş sıcaklığının arttığı yani DSC ölçümleri poli(HEMA)'nın Tg=102 °C ye yaklaştığını ortaya koydu. Kopolimer sistemlerinde VBA ve HEMA birimleri arttıkça serbest hacim azalır ve buna bağlı olarak Tg artar ayrıca polar grupların etkinliğinin artmasında Tg'yi arttırıcı yönde etki yaptığı düşünülmektedir[17,37,38].

Homo ve kopolimer sistemlerinin termal kararlılıklarını belirlemek amacıyla TGA tekniği kullanılarak ölçümler oda sıcaklığından 500 °C ye kadar azot atmosferinde ölçümler yapıldı. TGA ölçümlerinden P(BİBMS)' in başlangıç bozunma sıcaklığı 246 °C olarak belirlenirken, P(HEMA)'ın başlangıç bozunma sıcaklığı 250 °C olarak ölçüldü. Kopolimer sistemleri incelendiğinde, BİBMS' in VBA ile oluşturduğu kopolimer bileşimlerinde VBA oranı azaldıkça termal kararlılığın arttığı görüldü. BİBMS'in HEMA ile oluşturduğu kopolimer sistemlerinde ise termal kararlılık genelde HEMA içeriğine bağlı olarak arttığı söylenebilir.

Sentezlenen homo ve kopolimerlerin dielektrik özelliklerini araştırmak amacıyla polimerler 5 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirildi. C_p , DF , G_p gibi parametreler ölçüldü. Dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') ve iletkenlik (σ) değerleri hesaplandı.

P(BİBMS)' ın dielektrik özellikleri Şekil 3.31, Şekil 3.32, Şekil 3.33' de, P(HEMA)'ın dielektrik özellikleri Şekil 3.34, Şekil 3.35, Şekil 3.36' da, P(BİBMS-ko-VBA)' ın dielektrik özellikleri Şekil 3.37 – Şekil 3.51 aralığında, P(BİBMS-ko-HEMA)' ın dielektrik özellikleri Şekil 3.54 – Şekil 3.68 aralığında gösterilmiştir. Polimerlerin 1 kHz de farklı sıcaklıklarda dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü değerleri ise Tablo 3.21 – Tablo 3.27 ve Tablo 3.29 – Tablo 3.33 aralığında verilmiştir. P(BİBMS-ko-VBA)' ın ve P(BİBMS-ko-HEMA)' ın 25 °C' de 1kHz de dielektrik sabitleri ve dielektrik kayıp faktörü değerleri ise sırasıyla Tablo 3.28 ve Tablo 3.34' de verilmiştir.

Polimerlerin 25 °C' de 1kHz de dielektrik sabitleri ve dielektrik kayıpları Tablo 4.3.'de özetlenmiştir

Tablo 4.3. Polimerlerin 25 °C’ de 1 kHz de Dielektrik Sabitleri ve Dielektrik Kayıp Faktörleri

Polimerler	ϵ'	ϵ''
P(HEMA)	4.14	0.131
P(BİBMS 0.24-ko-HEMA)	4.10	0.152
P(BİBMS 0.30-ko-HEMA)	3.61	0.146
P(BİBMS 0.45-ko-HEMA)	3.46	0.146
P(BİBMS 0.61-ko-HEMA)	3.45	0.152
P(BİBMS 0.89-ko-HEMA)	3.49	0.155
P(BİBMS)	3,45	0.043
P(BİBMS 0.60 –ko- VBA)	3,30	0.046
P(BİBMS 0.54 –ko- VBA)	2,85	0.047
P(BİBMS 0.47 –ko- VBA)	2,63	0.065
P(BİBMS 0.43 –ko- VBA)	2,44	0.042
P(BİBMS 0.39 –ko- VBA)	2,35	0.059

Polimerlerin dielektrik özellikleri incelendiğinde, dielektrik sabit ve dielektrik kaybı frekans arttıkça azaldığı görülmektedir. Ancak yüksek frekans değerlerine çıkıldıkça bu düşme eğilimi azalmakta fakat az bir miktar da olsa azalma devam etmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar ise bunu doğrulamaktadır[39,40,41]. Homo ve kopolimerleri incelediğimizde en yüksek dielektrik sabiti P(HEMA)’da gözlemlenmektedir. HEMA’nın BİBMS ile yaptığı kopolimer bileşimlerini incelediğimizde kopolimer birimlerinde BİBMS oranı arttıkça dielektrik sabiti azalmaktadır. Yapıda polar grupların bulunması polarizasyonu artırır. Hidroksil grubu taşıyan P(HEMA)’ın ve kopolimerlerinin yüksek dielektrik sabiti, dielektrik kayıp ve iletkenlik değerlerine sahip olması yapıda –OH fonksiyonel grubunu içermesine bağlıdır[17,34,41]. VBA’ nın BİBMS ile yaptığı kopolimer bileşimlerini incelediğimizde kopolimer birimlerinde VBA oranı arttıkça dielektrik sabiti azalmaktadır. Sabit frekans değerlerinde ise sıcaklık arttıkça dielektrik sabiti de artmaktadır. Sabit sıcaklıkta frekans arttıkça dielektrik kayıp azalmaktadır. Sabit

frekansta ise sıcaklık arttıkça dielektrik kayıp da artmaktadır. Düşük frekans aralığında dielektrik kayıp da belirgin bir azalma gözlemlenirken yüksek frekans aralığında sabit bir değere ulaşmaktadır[17,34]. Polimerlerin iletkenlik değerleri ise sıcaklığın ve frekansın artmasıyla beraber artış göstermektedir. Sıcaklık arttıkça elektronların ve atomların enerjileri artacağından kutuplaşma artar ve böylece polimerlerin dielektrik özellikleri yani dielektrik sabiti, dielektrik kaybı ve iletkenlik değerleri de artar[32,34].



KAYNAKLAR

- [1]**Anonim.** 2006. MEGEP, Plastik teknolojisi, Polimerlerin fiziksel özellikleri 2, Ankara
- [2]**Malshe, V.C., Vaidya M.S.,** 1999. Synthesis of 3-chloro-2-hydroxy propyl methacrylate and ion exchange resins therefrom, *Reactive & Functional Polymers*, **39**, 83–89.
- [3]**Rami Reddy, A.V., Reddy, P.S., Reddy, G.H.,** 1999. Synthesis and characterization of copolymers of 3-hydroxy-4-benzoylphenyl methacrylate with methyl methacrylate and their metal chelates, *European Polymer Journal*, **35**, 965-971.
- [4]**Elliott, J., Hamertona, I., Haya, J. N., Shaw, S. J.,** 2003. Synthesis and characterisation of novel methyl methacrylate-2- (dimethylamino)ethyl methacrylate copolymer salts containing polymerisable anions *Polymer*, **44**, 3775–3784
- [5]**Popescu, D., Hoogenboom, R., Keul, H., Moeller, M.,** 2010. Hydroxy functional acrylate and methacrylate monomers prepared via lipase-catalyzed transacylation reactions, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **62**, 81-90.
- [6]**KOÇ, Z.,** 2011. Poliakrilamit/Na-montmorillonit ve poli(2-Hidroksietil metakrilat)/Na-montmorillonit nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı, Ankara.
- [7]**Brar, A.S., Hooda, S., Goyal A.K.,** 2007. Microstructure determination of 2-hydroxy ethyl methacrylate and methyl acrylate copolymers by NMR spectroscopy, *Journal of Molecular Structure*, **828**, 25–37.
- [8]**Hoffman, A. S.,** 2001. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol.43, pp.3-12.
- [9]**Bezzaoucha, F., Lochon, P., Jonquieires, A., Fischer, A., Brembilla, A., Ainad-Tabet, D.,** 2007. New amphiphilic polyacrylamides: Synthesis and characterisation of pseudo-micellar organisation in aqueous media, *European Polymer Journal*, **43**, 4440–4452.
- [10] **Wang, B., Jiao,Y., Gu, A., Liang, G.,Yuan L.,** 2014. Dielectric properties and mechanism of composites by superposing expanded graphite/cyanate ester layer with carbon nanotube/cyanate ester layer, *Composites Science and Technology*, **91**, 8–15.
- [11]**Ameen, S., Ali, V., Zulfequar, M., Mazharul Haq. M., Husain, M.,** 2007. Electrical conductivity and dielectric properties of sulfamic acid doped polyaniline, *Current Applied Physics*, **7**, 215-219.
- [12]**Raja, V., Sharma, A.K., Narasimha, Rao.,** 2004. Impedance spectroscopic and dielectric analysis of PMMA-co-P4VPNO polymer films, *Materials Letters*, **58**, 3242-3247.

- [13]Yakuphanoglu, F., Erol, I., Aydogdu Y., Ahmedzade M., 2002. Electrical and optical properties of [poly[2-(3-1,2,3,4-tetrahydronaphtyl-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethylmethacrylate], Materials Letters, **57**, 229– 236.
- [14]Navarro-Rodriguez, D., Rodriguez-Gonzalez, F.J., Romero-Garcia, J., Jimenez-Regalado, E.J., Guillon, D., 1998. Chemical Modification of Glycidyl Methacrylate Polymers With 4-Hydroxy-4'-Methoxybiphenyl Groups, European Polymer Journal, **34**, 1039-1045
- [15]Rami Reddy, A.V., Reddy, P.S., Reddy, G.H., 1999. Synthesis and characterization of copolymers of 3-hydroxy-4-benzoylphenyl methacrylate with methyl methacrylate and their metal chelates, European Polymer Journal, **35**, 965-971.
- [16]Singh, D., Singh, N.L., Qureshi, A., Kulriya, P., Tripathi, A., Avasthi, D.K., Gulluoglu, A.N., 2010. Radiation induced modification of dielectric and structural properties of Cu/PMMA polymer composites, Journal of Non-Crystalline Solids, **356**, 856–863.
- [17]BİRYAN, F., 2013. Hidroksil yan gruplu bazı metakrilat polimerlerin hazırlanması ve dielektrik ölçümleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı, Elazığ.
- [18]SAÇAK, M., 2012. Polimer Kimyası, Gazi, Ankara, 259-337.
- [19]ÖZBAY, S., 2010. Perfloro akrilat, metil metakrilat ve butil akrilatın çözelti içinde katılma polimerizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.
- [20]Cormack, Peter A.G., Elorza, A.Z., 2004. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation, Journal of Chromatography B, **804**, 173–182.
- [21]Szwarc, M., 1956. Block copolymers, *Nature*, **178**, 1168.
- [22]Quirk, R. P., Kinning, D. J., and Fetters, L. J., 1989. Comprehensive Polymer Science, Aggarwal, S. L., Vol 7, p.1, Ed. Pergamon Press, London.
- [23]Matyjaszewski, K., 1995. Introduction to Living Polymerization, Living and/or Controlled Polymerization, J. Phys. Org. Chem., **8(4)**, 197-207.
- [24]Percec, V., and Tirrel, D. A., 2000. Living or Controlled Polymerization, J. Polym. Sci., Part A: Org. Poly Chem., **38(10)**, 1705-1752.
- [25]Wang, J.S., Matyjaszewski, K., 1995. Controlled living radical polymerization - atom-transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, Journal of the American Chemical Society, **117**, 5614-5615.
- [26]Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., and Higashimura, T., 1995. Polymerization of methyl-methacrylate with the carbon-tetrachloride dichlorotris (triphenylphosphine) ruthenium(ii) methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system - possibility of living radical polymerization, Macromolecules, **28**, 1721-1723.

- [27]Georges, M.K., Veregin, R.P.N., Kazmaier, P.M., Hamer, G.K., 1993. Narrow molecular-weight resins by a free-radical polymerization process, *Macromolecules*, **26**, 2987-2988.
- [28]Chiefari, J., Chong, Y.K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T.P.T., Mayadunne, R.T.A., Meijs, G.F., Moad, C.L., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H., 1998. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process, *Macromolecules*, **31**, 5559-5562.
- [29]ÇAVUŞ, G., 2011. Poliaktat esaslı amfifilik polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı, Zonguldak.
- [30]ÇAKIR, N., 2011. Amphiphilic multiarm star block copolymer via diels-alder click reaction, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı, İstanbul.
- [31]Zushun, X., Linxian, F., Jian, J., Shiyuan, C., Yongchun, C., Changfeng, Y., 1998. The micellization of amphiphilic graft copolymer PMMA-g-PEO in toluene, *European Polymer Journal*, **Vol. 34**, pp.1499-1504.
- [32]Raghu, S., Archana, K., Sharanappa, C., Ganesh, S.,Devendrappa, H., 2016. Electron beam and gamma ray irradiated polymer electrolyte films: Dielectric properties, *Journal of radiation research and applied sciences*, **9**, 117-124.
- [33]Butkewitsch, S., Scheinbeim, S., 2006. Dielectric properties of a hydrated sulfonated poly(styrene-ethylene/butylenes-styrene) triblock copolymer, *Applied Surface Science*, **252**, 8277-8286
- [34]İyibakanlar, G., Oktay, A., 2007. Bazı Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, **3**, 11-19.
- [35]ARAL ERBAŞ H., 2010. MIS yapıların dielektrik özelliklerinin frekans ve sıcaklığa bağlı incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilimdalı, Ankara.
- [36]Allen, S.A.B., 1998. Dielectric Techniques, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, **Vol. 1: Principles and Practice**, Chapter 7.
- [37]Seven, P., Coskun, M., Demirelli, K., 2008. Synthesis and characterization of two-armed graft copolymers prepared with acrylate and methacrylate using atom transfer radical polymerization, *Reactive & Functional Polymers*, **68**, 922-930.
- [38]Coşkun, M., Temuz, M.M., 2003. Grafting of poly (styrene-co-p-chloromethyl styrene) with ethyl methacrylate via atom transfer radical polymerization catalyzed by CuCl/1,2-dipiperidinoethane, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 668-673.

[39]Seven, P., 2009. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yoluyla Bazı Vinil Polimerleri Üzerinde Aşılama Çalışmaları, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

[40]İzci, E., 2001. Gördes Yöresi Doğalklinoptilolitinin Doğal ve İyon Değiştirmiş Formlarının Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[41]Bezgin, F., 2011. Kumarin İçerikli Polimerlerin Sentezi Spektroskopik ve Dielektrik Özellikleri, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.



ÖZGEÇMİŞ

02.05.1988 tarihinde Elazığ'da doğdum. İlk ve ortaöğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2006 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitime başladım. 2010 yılında lisans eğitimimi tamamladım ve 2014 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Tezli Yüksek Lisans programına başladım.

Gamze ÇELİK

