T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİFATİK ETOKSİSİLAN GRUBU İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mihriban Esma BOZ

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **19/07/2012**

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

MİHRİBAN ESMA BOZ tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan **"ALİFATİK ETOKSİSİLAN GRUBU İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

_____

Danışman

Doç. Dr. Osman DAYAN

_____

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Sakıp KAHRAMAN

_____

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi:19/07/2012

Prof. Dr. İsmet KAYA

_____

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Mihriban Esma BOZ

TEŞEKKÜR

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesine farklı bir üniversiteden gelmiş olduğumu bana hissettirmeyip çalışmalarımda her türlü olanağı ve desteği sağlayan, her konuda bana yardımcı olan, kişiliğini, başarısını, çalışkanlığını örnek almaya çalıştığım ve iyi ki sizin gibi bir hocam olmuş dediğim sevgili hocam Prof. Dr. İsmet KAYA'ya teşekkür ederim.

Sıkıcı sorularımla sürekli zamanlarını aldığım halde bir an olsun hiçbir şekilde bana yardım etmekten kaçınmayan, çalışmalarım esnasında bilgilerinden, muhabbetleri esnasında fikirlerinden ve hayat felsefelerinden faydalandığım ve iyi ki varsınız dediğim sevgili Arş. Gör. Dr. Mehmet YILDIRIM'a ve Uzm. Dr. Dilek Şenol BAHÇECİ'ye teşekkür ederim.

Bana bir abla gibi yakın olup, dertlerimi, hüzünlerimi, mutluluğumu paylaştığım ve ne olursa olsun desteklerini, bilgilerini hiçbir şekilde benden esirgemeyen sevgili doktora öğrencisi Kevser TEMİZKAN'a ve Dr. Aysel Aydın KOCAEREN'e teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde ve halen daha benden sevgilerini, ilgilerini, maddi manevi her türlü desteklerini esirgemeyen, benim için tam anlamıyla hem örnek insan hem de örnek baba ve anne modeli sergileyen birtanem babam Lokman BOZ'a, canım annem Öngül BOZ'a ve her şeyim dediğim canım kardeşlerim M. Gamze BOZ ve Ahmet F. BOZ'a teşekkür ederek iyi ki varsınız diyorum.

Mihriban Esma BOZ

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DTG	Diferansiyel Termogravimetri
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
SEC	Molekül Ağırlıkları Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
TG-DTA	Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopu)
XPS	X-ışınları Fotoelektron Spektrometresi
4-HBA	4-hidroksibenzaldehit
3,4-DHBA	3,4-dihidroksibenzaldehit
2-HBA	2-hidroksibenzaldehit
VAN	*o*-vanilin
2-HNAF	2-hidroksi-1-naftaldehit
P-4-HBA	Poli-4-hidroksibenzaldehit
P-3,4-DHBA	Poli-3,4-dihidroksibenzaldehit
P-2-HBA	Poli-2-hidroksibenzaldehit
P-VAN	Poli-*o*-vanilin
P-2-HNAF	Poli-2-hidroksi-1-naftaldehit
P-4-TEPMF	Poli-4-((3-(trietoksisilil)propilimino)metil)fenol
P-2-MTEPMF	Poli-2-metoksi-6-((3-(trietoksisilil))propilimino)metil)fenol
P-3-TEPMNOL	Poli-1-((3-(trietoksisilil)propilimino)imino)metil)naftalen-2-ol
P-2-TEPMF	Poli-2-((3-(trietoksisilil)propilimino)metil)fenol
P-4-TEPMBOL	Poli-4-((3-(trietoksisilil)propilimino)metil)benzen-1,2-diol
3-APTES	(3-aminopropil) trietoksisilan
λ_{max}	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
λ_{Em}	Emisyon pik dalga boyu
λ_{Ex}	Eksitasyon pik dalga boyu
λ_{onset}	Absorpsiyon onset (başlama) dalga boyu
I_{Em}	Emisyon pik şiddeti
I_{Ex}	Eksitasyon pik şiddeti

E_g	Optik Bant Boşluğu
T_{on}	Bozunmaya başlama sıcaklığı
T_{max}	Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
M_w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
PDI	Polidisperslik indeksi
T_{20}	%20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_{50}	%50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
ΔCp	Özısı değişimi

ÖZET

ALİFATİK ETOKSİSİLAN GRUBU İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mihriban Esma BOZ
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA
19/07/2012, 77

4-hidroksibenzaldehit, 3,4-dihidroksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, *o*-vanilin ve 2-hidroksi-1-naftaldehitin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile polialdehit bileşikleri sentezlendi. Sonra her bir polialdehite (3-aminopropil)-trietoksisilan amini katılarak aşı polimerleri sentezlendi. Oksidant olarak sodyum hipoklorit (NaOCl) kullanıldı. Sentezlenen polialdehit ve poliiminlerin çözünürlük testleri; etanol, metanol, toluen, n-hekzan, aseton, THF, kloroform, DMF ve DMSO' da gerçekleştirildi. Polialdehitlerin ve poliiminlerin yapıları, FT-IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve XPS spektrumlarıyla aydınlatıldı. Ayrıca polialdehitlerin ve poliiminlerin termal özellikleri, TGA, DTG, DTA ve DSC teknikleri ile belirlendi. Elde edilen bileşiklerin fotolüminesans (PL) özellikleri DMSO' da ki çözeltilerinden belirlendi. Floresans ölçümleri değişik konsantrasyonlardaki çözeltilerde maksimum PL şiddetini elde etmek için optimum konsantrasyonlarda uygulandı. Sentezlenen polimerlerin iletkenlik özellikleri incelendi. Elde edilen polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı, kütlece ortalama molekül ağırlığı ve polidisperslik indeksi değerleri, büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ölçümlerinden belirlendi. Yüzey morfolojilerinin belirlemek için sentezlenen polimerlerin SEM görüntüleri alındı.

Anahtar sözcükler: Polialdehitler, Poliiminler, Oksidatif Polikondenzasyon, Alifatik Silan Polimerler

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IMINE POLYMERS CONTAINING ALİPHATİC GROUP ETOXY SİLANE

Mihriban Esma BOZ

Canakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Sciences and Engineering

Department of Chemistry, Thesis of Master Science

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

19/07/2012, 77

A series of polyaldehyte were synthesized by oxidative condensation reaction of 4-hydroxybenzaldehyte, 3,4-dihidroxybenzaldehyte, 2-hydroxybenzaldehyte, *o*-van and 2-hydroxy-1-naphthaldehyte. Polimers were synthesized from this polyaldehytes. Then, graft imine polymers obtained by adding 3-(aminopropyl)-triethoxysilane to this polymers. Sodium hypochlorite (NaOCl) used as oxidant. All of the synthesized polyaldehytes and polyimines were performed solubility tests in toluen, ethanol, methanol, n-hexane, acetone, THF, chloroform, DMF and DMSO. All compounds were characterized by FT-IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR and XPS spectrums. In addition, thermal properties of properties of the synthesized compounds were determined in solution forms in DMSO. Fluorescence measurements were carried out in various concentrated solutions to determine the optimum concentrations to obtain the maximal PL intensities. Conductivity properties of polymers were search. The number average molecular weight (M_n), weight average molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) values of the synthesized compounds were determined by the size exclusion chromatography (SEC). SEM images of the synthesized polymers were obtained to look at surface morphology properties.

Keywords: Polyaldehyte, Poly(imine), Oxidative Polycondensation, Aliphatic Silane Polymers.

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ…….....	i
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI…….....	ii
TEŞEKKÜR…….....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR……..	iv
ÖZET……	vi
ABSTRACT…….....	vii
**BÖLÜM 1 – GİRİŞ…….....	**1**
**BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……	**3**
2.1. Schiff Bazları …….....	3
2.2. Polisilanlar……..……	5
2.3. Oligofenoller…….....	8
2.4.Oksidatif Polikondenzasyon……	12
2.5. Aşı polimerler …….	15
**BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM……...	**19**
3.1. Materyal……..……...	19
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler……..……...	19
3.1.2. Kullanılan Cihazlar…….....	19
3.2. Yöntem.....	20
3.2.1. 4-HBA(4-Hidroksibenzaldehit) Polimerleşmesi…….....	20
3.2.2. VAN (*o*-vanilin) Polimerleşmesi…….....	20
3.2.3. 2-HNAF (2-Hidroksi 1-Naftaldehit) Polimerleşmesi……...	21
3.2.4. 2-HBA (2-Hidroksibenzaldehit) Polimerleşmesi…….....	21
3.2.5. 3,4-DHBA(3,4-Dihidroksibenzaldehit) Polimerleşmesi…….....	22
3.2.6. Poli-4-((3-(Trietoksisilil)propilimino)metil)fenol (P-4-TEPMF) Sentezi……...	22
3.2.7. Poli-2-Metoksi-6-((3-(Trietoksisilil)propilimino)metil)fenol (P-2-MTEPMF) Sentezi……..	23
3.2.8. Poli-3-((3-(Trietoksisilil)propilimino)metil)naftalen-2-ol (P-3-TEPMNOL) Sentezi……	24
3.2.9. Poli-2-((3-(Trietoksisilil)propilimino)metil)fenol (P-2-TEPMF) Sentezi……...	24

3.2.10.Poli-4-((3-(Trietoksisilil)propilimino)metil)benzen-1,2-diol (P-4-TEPMBOL) Sentezi…… 25
3.3. Çözünürlük Testi ve Fiziksel Özellikler……..... **26**
BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA……..... **27**
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Analizleri..... 27
4.1.1. 4-Hidroksit Benzaldehit, Poli-4-Hidroksi Benzaldehit ve Aşı Polimerinin FT-IR Analizleri ……..……..... 27
4.1.2. 3,4-Dihidroksi Benzaldehit, Poli-3,4-Dihidroksi Benzaldehit ve Aşı Polimerinin FT-IR Analizleri ……..……..... 28
4.1.3. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit, Poli-2-Hidroksi-1-Naftaldehit ve Aşı Polimerinin FT-IR Analizleri……..... 28
4.1.4. 2-Hidroksi Benzaldehit(salisilaldehit), Poli-2-Hidroksi Benzaldehit ve Aşı Polimerinin FT-IR Analizleri…….. 29
4.1.5. *o*-vanilin, Poli-*o*-vanilin ve Aşı Polimerinin FT-IR Analizleri……. 30
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H-NMR Analizleri…… 30
4.2.1. P-4-HBA'nın ^{1}H-NMR Analizi……... 30
4.2.2. P-3,4-DHBA'nın ^{1}H-NMR Analizi…… 32
4.2.3. P-VAN'ın ^{1}H-NMR Analizi…… 33
4.2.4. P-2-HBA'nın ^{1}H-NMR Analizi…….. 33
4.2.5. P-2-HNAF'nin ^{1}H-NMR Analizi…… 34
4.2.6. P-2-MTEPMF'nin ^{1}H-NMR Analizi……..... 36
4.2.7. P-3-TEPMNOL'ün ^{1}H-NMR Analizi……... 37
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin ^{13}C-NMR Analizleri…….. 38
4.3.1. P-4-HBA'nın ^{13}C-NMR Analizi……. 38
4.3.2. P-3,4-DHBA'nın ^{13}C-NMR Analizi……... 38
4.3.3. P-VAN'ın ^{13}C-NMR Analizi…….. 39
4.3.4. P-2-HBA'nın ^{13}C-NMR Analizi……..... 40
4.3.5. P-2-HNAF'nin ^{13}C-NMR Analizi……. 40
4.4. UV-Vis Spektrumları…… 41
4.4.1. 4-HBA ve P-4-HBA'nın UV-Vis Spektrumları……... 41
4.4.2. 3,4-DHBA ve P-3,4-DHBA'nın UV-Vis Spektrumları……... 42
4.4.3. 2-HNAF, P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL'ün UV-Vis Spektrumları..... 43

4.4.4. 2-HBA ve P-2-HBA'nın UV-Vis Spektrumları……. 43
4.4.5. VAN, P-VAN ve P-2-MTEPMF'nin UV-Vis Spektrumları…… 44
4.5. XPS (X Işını Fotoelektron) Spektroskopisi……... 45
4.5.1. P-4-TEPMF'nin XPS Spektrumu…….. 46
4.5.2. P-4-TEPMBOL'ün XPS Spektrumu……. 46
4.5.3. P-3-TEPMNOL'ün XPS Spektrumu……. 47
4.5.4. P-2-TEPMF'nin XPS Spektrumu……. 48
4.5.5. P-2-MTEPMF'nin XPS Spektrumu……. 48
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)…… 50
4.6.1. 4.6.1. P-4-HBA'nın ve P-4-TEPMF'nin SEM görüntüleri…….. 50
4.6.2. P-VAN ve P-2-MTEPMF'nin SEM görüntüleri…….. 51
4.6.3. P-3,4-DHBA ve P-4-TEPMBOL'ün SEM görüntüleri..... 53
4.6.4. P-2-HBA ve P-2-TEPMF'nin SEM görüntüleri……... 54
4.6.5. P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL 'ün SEM görüntüleri……..... 55
4.7. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Spektrumları…… 56
4.7.1. 4-HBA ve P-4-HBA'nın Floresans Spektrumları……. 57
4.7.2. 3,4-DHBA ve P-3,4-DHBA'nın Floresans Spektrumları…… 57
4.7.3. 2-HNAF, P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL'ün Floresans Spektrumları…… 58
4.7.4. 2-HBA ve P-2-HBA'nın Floresans Spektrumları……. 59
4.7.5. VAN, P-VAN ve P-2-MTEPMF'nin Floresans Spektrumları……. 59
4.8. Sentezlenen Bileşiklerin İletkenlik Özellikleri……... 61
4.9. Sentezlenen Bileşiklerin Termal Analizleri……... 62
4.9.1. Sentezlenen Bileşiklerin TGA Eğrileri……... 62
4.9.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA eğrileri..... 64
4.9.3. Sentezlenen bileşiklerin DTG eğrileri…… 66
4.9.4. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri……... 68
4.10. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC)…… 70
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER…… 72
KAYNAKLAR…… 74
Çizelgeler……..... I
Şekiller……..... II

Özgeçmiş……..... VI

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi çalışanlarında ilgisini çeken materyallerdir. Polimerler, kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çoğu noktada küçük moleküllü maddelerden ayrılırlar. Bu nedenle, polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük moleküllü kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş ve kullanılagelmiş tanımlamalardan farklıdır (Saçak,2010).

Son zamanlarda konjuge yapılı sistemler, esnek ve uzun alifatik zincirler içeren Schiff bazı polimerleri üzerine yapılan araştırmaların sayısı hız kazanmıştır. Bu tip polimerler, elektronik, bağ yapabilme özelliklerinden dolayı özel malzemelerin sentezlenmesine yardımcı olmaktadır (Grigoras 2004, Marvel 1950). Konjuge yapılı polimerler elektronik, optoelektronik, elektrokimyasal ve lineer olmayan özelliklerinden dolayı son yirmi yıl içinde yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Bu konjuge yapılı polimerler içerisinde C=N bağının olmasıyla poliazometinler bir başka adıyla poli(Schiff) bazları oluşur (Iwan ve Sek, 2008). Poliazometinleri ilk kez Adams ve arkadaşları sentezlemiştir. Yaptıkları çalışmada terefatalaldehit, benzidin ve dianisidinden poliimin sentezlemiştir (Wang ve ark., 1996). Bu tip polimerler termal kararlılıkları, mükemmel mekanik özellikleri ve optoelektronik özelliklerinden dolayı dikkat çekmişlerdir (Liou ve ark., 2007). Ayrıca metal iyonlarını da bağlayabilme özellikleri de vardır. Ancak organik çözücülerde az çözünmesinden dolayı kullanım alanı sınırlıdır. Bu yüzden polimer yapısında çözünürlüğü arttıracak yapılar sentezlenmiş (alkoksi, alkil vs.) içeren, çözünebilen poliazometinler sentezlenmiş ve bunların elektriksel iletkenliği ve mekaniksel özellikleri incelenmiştir (Niu ve ark., 2004).

Schiff bazları bir aldehit ya da ketonun primer aminle kondenzasyonu sonucu kolaylıkla oluşur. Azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri sayesinde metaller ile kompleks oluşturmaktadır.

Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman bilim adamı Schiff tarafından sentezlenmiştir. Amonyak, aldehit ve ketonlara etkiyerek bir katılma-ayrılma tepkimesi veren bir nükleofildir. Tepkime asitle katalizleşir. Ürün (C=N) grubu içeren bir bileşiktir ve imin adını alır (Fessenden ve Fessenden, 1990).

NH_3 ile tepkimeden elde edilen iminler, dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşir. Aromatik aldehitler (benzaldehit vb.) daha dayanıklı iminleri oluştururlar.

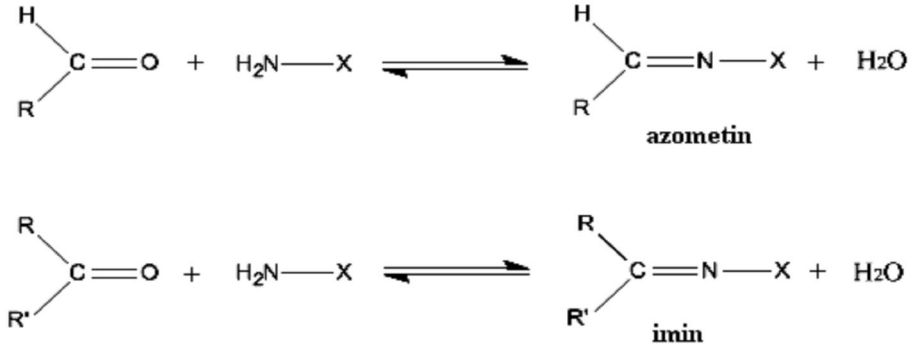
Polisilanlar organo silan bileşiklerdir. Nisbeten genel olarak organik polimerlerdir fakat iskeletleri silikon atomlarından oluşmuştur. Ayrıca optiksel ve elektriksel özellikler gösterirler. Onlar başlıca endüstride silisyum karbür olarak kullanılırlar.

Bu tez çalışmasında öncelikle 5 aromatik aldehitten oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile polialdehitler sentezlendi ve daha sonra polialdehitler silan içerikli amin bileşikleri ile reaksiyona katılarak yeni tür Schiff bazlı polimerler elde edildi. Yapısal özellikleri FT-IR, UV-Vis, ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR ve XPS ile aydınlatıldı. Termal özellikleri için TG-DTG, DTA ve DSC analizleri yapıldı. Optiksel özellikleri için floresans ve UV-Vis'ine bakıldı. Elektrik iletkenlik özellikleri incelendi. Termal kararlılığı yüksek olan P-2-TEPMF polimeri termal dayanımı olan malzemelerin yapımında kullanılabilir. Elektrik iletkenliği olan P-4-TEPMF ve P-4-TEPMBOL polimerleride elektronik ve optoelektronik malzemelerin yapımında kullanılabilir. Genel olarak Schiff bazlı polimerler floresans özelliği göstermediği için floresansın önemli olduğu biyokimya, fotokimya gibi alanlarda kullanılamazlar.

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazları

İlk kez 1864'te Alman kimyacı H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlara "Schiff Bazları" adı verilmiştir (Tüzün, 1996). Schiff bazlarının oluşumu Şekil 1'de gösterildi.

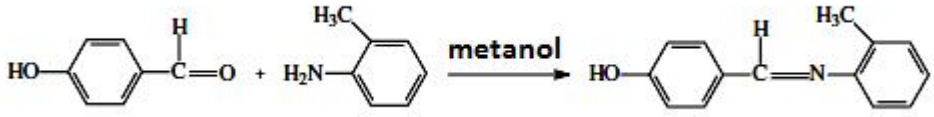


Şekil 1. Schiff bazlarının oluşumu.

Schiff bazları yapılarında bulunan C=N bağlarından dolayı potansiyel olarak ligand özelliği gösterirler. Schiff bazları koordinasyon kimyasının gelişmesine büyük katkı sağlamaktadır. Elde edilen Schiff bazların birçoğu tıbbi özellik göstermekte ve reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmakta, fotokromik ve termokromik özellik göstermektedir.

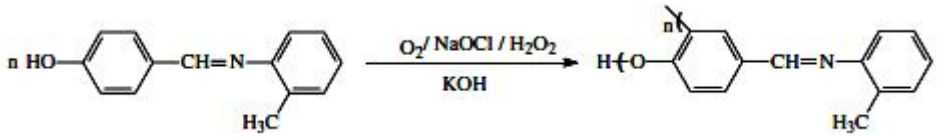
Schiff bazları ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayide, kozmetik, polimer üretiminde analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahiptir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal özelliklerinden dolayı çok çalışılan bileşiklerdir.

Kaya ve ark. (2006) , Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil)fenol (P-2-MPIMP) , 50-90 ^{0}C arasında sulu alkali ortamda hava, H_2O_2 ve NaOCl gibi oksidantlar kullanarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen monomerin ve polimerin yapıları FT-IR, UV-Vis, NMR ve elemental analiz ile doğrulanmıştır. Sentez reaksiyonu Şekil 2'de gösterildi. TG-DTA, büyüklükçe ayırma kromotografisi (SEC) ve çözünürlük testleri yapılmıştır. Öncelikle 4-hidroksibenzaldehit ve *o*-toluidin reaksiyona sokularak bir Schiff bazı 4-[(2-metilfenil)iminometilfenol elde edilmiştir.



Şekil 2. 4-[(2-metilfenil)iminometilfenol Schiff bazı reaksiyonu.

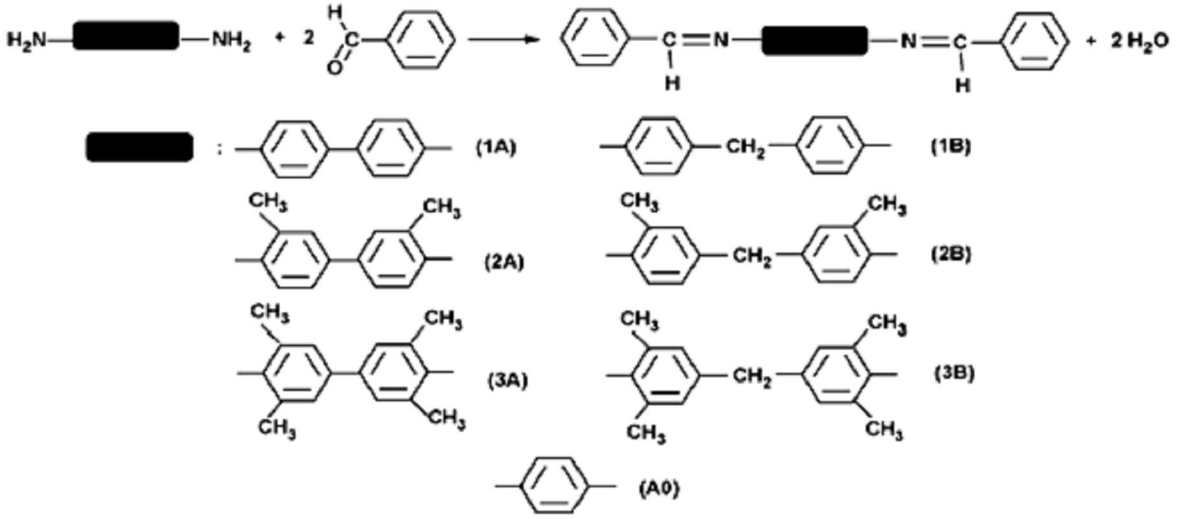
Elde edilen Schiff bazı da oksijen, hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorit gibi oksidantlar kullanılarak sulu bazik ortamda polimerleştirilmiştir. Sentez reaksiyonu Şekil 3'te gösterildi.



Şekil 3. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometilfenol reaksiyonu.

Oksidantlar arasındaki en yüksek verim %74 oranında NaOCl'de bulunmuştur. Yine aynı şekilde SEC analiz sonuçlarına göre en yüksek molekül ağırlığına ise NaOCl oksidantı kullanılarak sentezlenen polimerde bulunmuştur. Ayrıca poli-4-[(2-metilfenil)iminometilfenol termal bozunmaya karşı oldukça kararlı olduğu gözlenmiştir. Elektrik iletkenliği ölçülen polimer yarı-iletken çıkmıştır. NaOCl'nin oldukça iyi bir oksidant olduğu da böylece tespit edilmiştir.

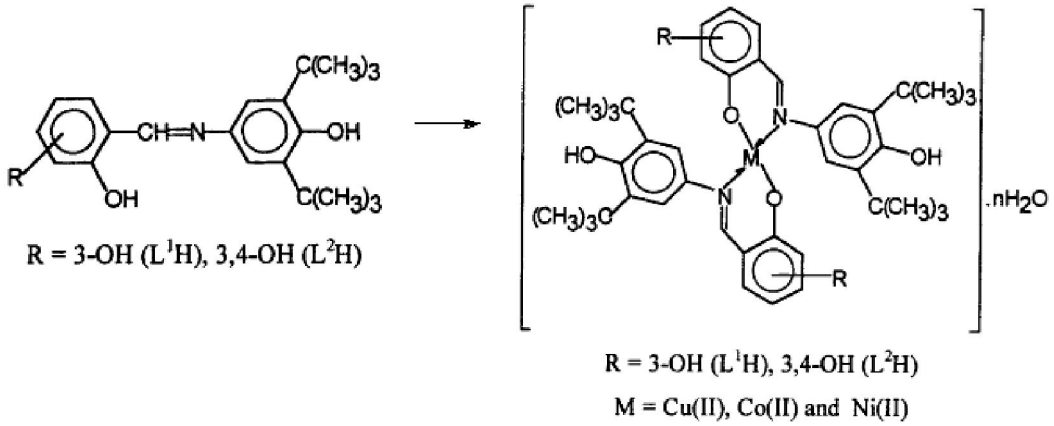
Jarzabek ve ark., (2009) yapılan çalışmada farklı merkezi gruplara ve değişik yan grupları ile yer değiştiren konjuge aromatik iminlerin (Schiff bazı modelli bileşikler) iki serisi sentezlenmiştir (Şekil 4) ve elemental analiz, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-Vis spektroskopisi ölçümleri ile karakterize edilmiştir.



Şekil 4. Benzaldehit ile bazı amin bileşiklerinin reaksiyonu.

Tümer ve ark., (1997) yaptığı çalışmada (Şekil 5) , N-(3-hidroksisalisiden)-3,5-di(ter-bütil)-4-hidroksianilin (L_1H) ve N-(3,4-salisiden)-3,5-di(ter-bütil)-4-hidroksianilinin (L_2H)

Cu(I), Co(II) ve Ni (II) komplekslerini hazırlamış ve elemental analiz, manyetik moment, IR, elektron absorbsiyon spektral veri ve molar iletkenlikle karakterize etmişlerdir.



Şekil 5. N-(3-hidroksisalisiden)-3,5-di(ter-bütil)-4-hidroksianilin ve N-(3,4-salisiden)-3,5 di(ter-bütil)-4-hidroksianilinin Cu(I), Co(II) ve Ni (II) komplekslerininin oluşumu.

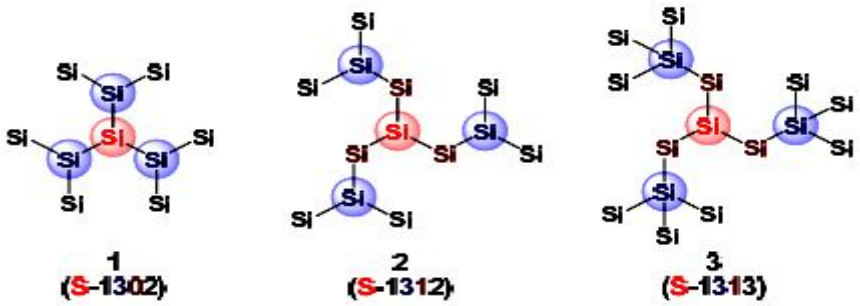
2.2.Polisilanlar

Polisilanlar nisbeten genel bilinen organik polimerlerdir fakat onların iskeletleri silikon atomlarından oluşmuştur. Ayırıcı optiksel ve elektriksel özellikler gösterirler. Başlıca endüstride silisyum karbür olarak kullanılırlar.

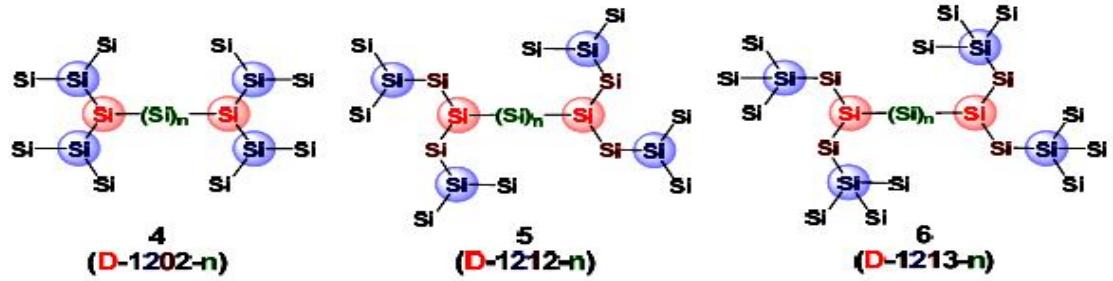
İlk polisilan türevleri 1920'lerin başlarında Kipping tarafından difenildiklorosilanın sodyum metali ile kondenzasyonundan elde edilmiştir. Bu çalışmadan sonra poli(dimetil silan), $[(CH_3)_2Si]_x$ 1949 yılında Charles A. Buckhard tarafından sentezlenmiştir.

Polisilanlar organik çözücülerde daha iyi çözünebilen oldukça kristalin maddelerden amorf maddelere kadar değişen özellikleri vardır. Artan simetri ve artan organik birimler kristalliği düşürür. Çoğu polisilanlar elastomerdir.

Clemens Krempner (2012), polisilanların dendrimerlerinin sentezini, yapısını ve elektronik özellikleri nisbeten oldukça yüksek bağlanmanın bir sınıfı ve silikon bakımından zengin moleküler yapılarını incelemiştir. İyi tanımlanmış tek merkezli ve çift merkezli polisilan dendrimerleri başlıca sentetik önemlerinden ötürü üzerinde fazlaca durulmuş ve yapısal ve oluşumsal özellikleri tek kristal X-ray kristalografi ve ^{29}Si-NMR analizleri kullanılarak belirlenmiştir. Emisyon davranışı ve UV absorpsiyonu gibi polisilan dendrimerlerinin en ilginç fotokimyasal özellikleri belirtilmiştir. Şekil 6 ve 7'de verildi.



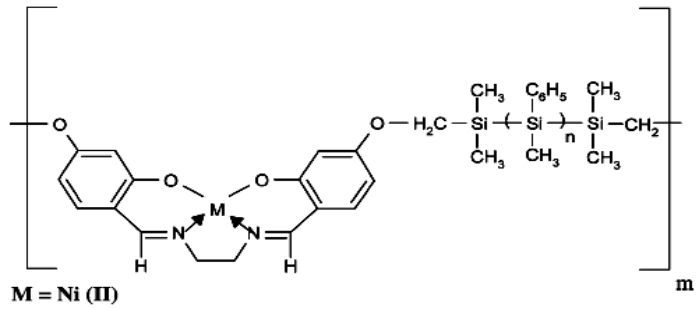
Şekil 6. İlk jenerasyonun tek merkezli dendrimerleri (Mavi: bağlanma noktası, Kahverengi: boşluk, Kırmızı: merkez).



Şekil 7. İlk jenerasyonun çift merkezli dendrimerleri (Mavi: bağlanma noktası, kahverengi: aralayıcı, kırmızı: çekirdek, yeşil: çekirdekler arası aralayıcı).

Polisilan dendrimerlerinin opto-elektronik maddeler olarak oldukça faydalı olduğu bulunmuştur. Bu iyi tanımlanmış moleküler bileşiklerin termal olarak sert olduğu tespit edilmiştir. Özellikle çift merkezli polisilan dendrimerleri tek çekirdekli dendrimerlerden daha fazla δ bağı elektronun delokalizasyonuna uğramıştır

Sacarescu ve ark. (2003), yaptığı bu çalışmada polikondenzasyon reaksiyonuyla yeni bir koordinasyon polimeri sentezlemiş (Şekil 8) ve metal kompleksi IR, ^{1}H-NMR ve UV-Vis spektral yöntemleri GPC ve TGA teknikleriyle açıklamıştır.



Şekil 8. Polisilan metal kompleksinin yapısı.

Suzuki ve ark.(2002), bu çalışmada polisilanların ultraviyolete yakın elektrolüminesans özelliği göstermesini incelemişlerdir. Polisilanların üç türü dialkil, monoalkil, diaril polisilanlar, indiyum kalay oksit ile birlikte yayınım yapan madde olarak kullanılmıştır. Şekil 9'da gösterildi.

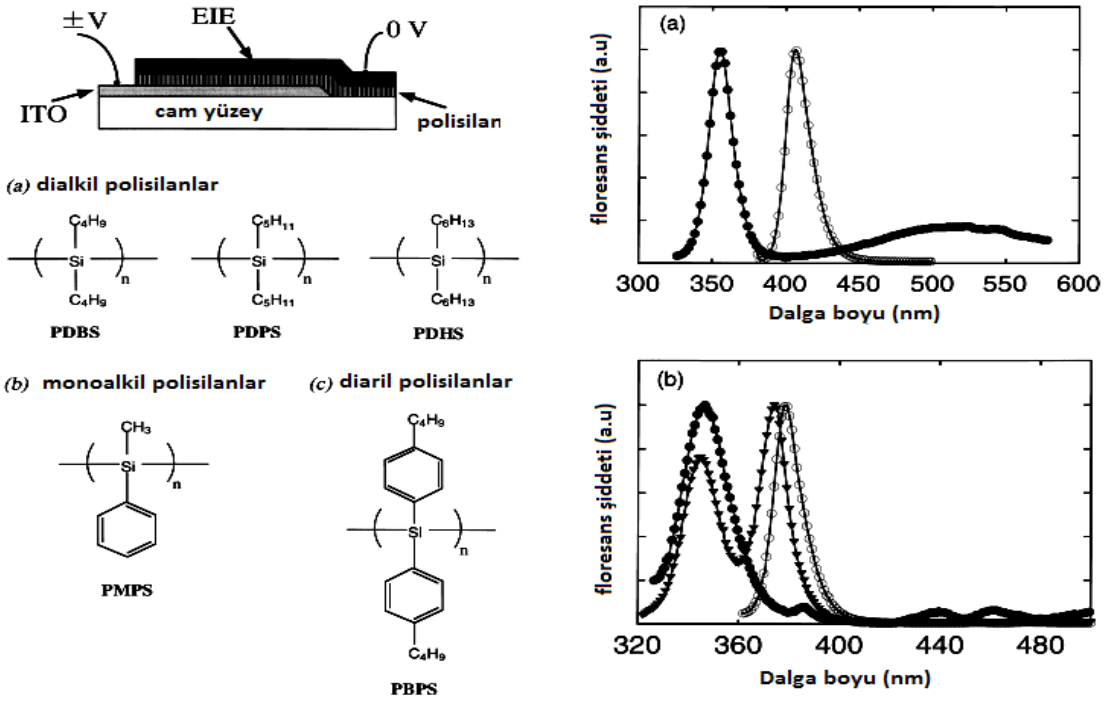
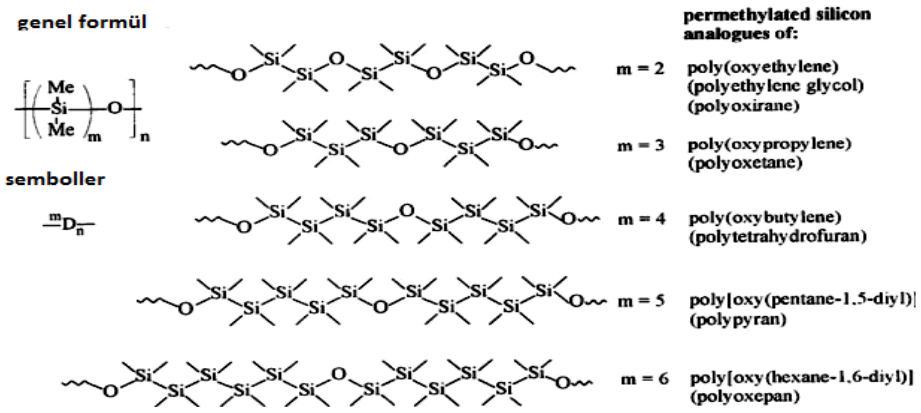


Fig. 2. (a) PMPS (●) and PBPS (○), and (b) PDBS (●), PDPS (▼) and PDHS (○) films at room temperature.

Şekil 9. Polisilanın üç türü ile ışık yayınım özelliklerinin incelenmesi.

LED özelliklerini yayıcı polisilanların optik, elektronik ve kimyasal özelliklerine oldukça kuvvetli şekilde bağlı olduğu gözlenilmiştir. Yayıcı polisilanların gelişimi UV'ye yakın ışık yayan tek tabakalı LED'lerin başarılı bir şekilde üretilmesine izin vermiştir.

Chojinowski ve ark**.** (2002), yaptığı çalışma hetero atomlar tarafından ~ Si-Si~ dizileri içeren organik polisilanların sentezi ve özelliklerini kapsar. Böylece silikon temelli polimerler ~Si-Si-X~ iskeletinde bölümler olarak dikkate alınmıştır (Şekil 10). X burada 4A, 5A 6A (karbon dahil) ve 3A (metal atomlar olarak bilinen) bunlardan biridir. Yapıları polisilokzan ve polisilanların hibridi olduğu için bu polimerlerin davranışının bilgisi polisilokzanların ve polisilanların kimyasını daha derin anlamamıza izin verir. Ana zincirinde oksijen bulunan polisilanlar diğer hetero atomlar tarafından oluşan polisilanlardan daha kapsamlı olarak çalışılmasının sebebi budur. Bu polimerlerin sentez metodu, mekanizması ve $(SiMe_2O_2)$' nin halka açılmasının denklemi tartışılmıştır.



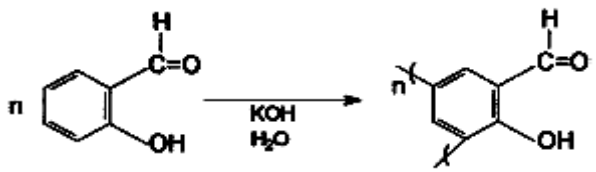
Şekil 10. ($SiMe_2O_2$)' nin halka açılması denklemi.

2.3.Oligofenoller

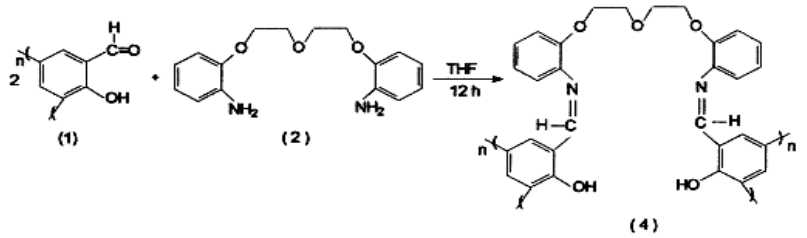
Oligofenoller ve türevleri, elektron yapı özelliklerinden dolayı çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Oligofenoller, paramagnetizimde, yarı-iletkenlik, elektrokimyasal hücre ve yüksek enerjiye dayanıklılık gibi iyi özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerden ötürü onlar, yüksek sıcaklıklara dayanıklı, termal kararlılığı olan, grafit madde, epoksi oligomer ve blok kopolimer gibi bileşenler hazırlamak için kullanılırlar (Kaya, 2007).

Oligofenollerin halojen ve sülfür türevleri, batarya katodlarını biriktirici rolü gibi spesifik temizleyicilerin alev geciktirici özelliğe sahip kompozit maddeler hazırlamak için kullanılırlar. Oligofenollerin Schiff baz temelli türevleri antimikrobiyal özelliklere sahiptir.

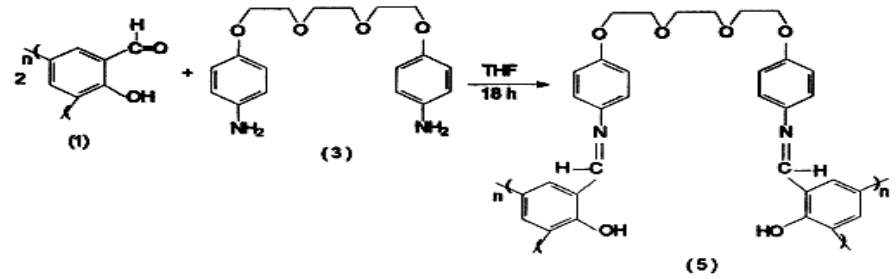
Kaya ve ark. (2001), Schiff bazı tipli yeni oligo/polieterlerin sentezini ve karakterizasyonunu incelemişlerdir Bu çalışmada Schiff baz tipli yeni oligo (polieter) ligandları, oligo-salisilaldehit, 4-aminofenileter ve 2-amino fenil eterin reaksiyonuyla sentezlenmiştir (Şekil 11-12). Oligo-salisilaldehit 90 ^{0}C sulu alkali ortamda salisilaldehitin oksidatif polimerizasyonuyla sentezlenmiştir (Şekil 13). Ürünler ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-Vis ve elemental analiz ile belirlenmiştir. Ürünler ortalama molekül ağırlıklarına, sayıca ortalama molekül ağırlıklarına ve polidisperslik indeksi değerlerine bakılmıştır. TG ve DTA analizleri Schiff bazlı oligo/polieterin oksidatif bozunmaya karşı kararlı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 11. Salisilaldehitten oligo-salisilaldehit eldesi.

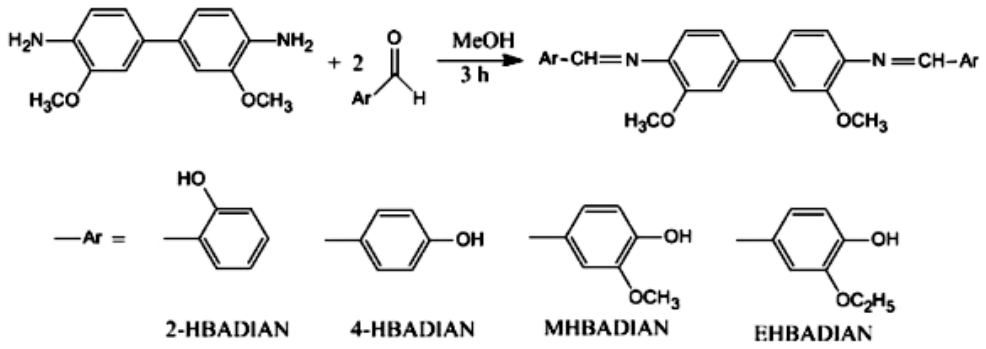


Şekil 12. Oligo-salisilaldehite 2-aminofenil eter bileşiği katılmasıyla aşı polimeri eldesi.

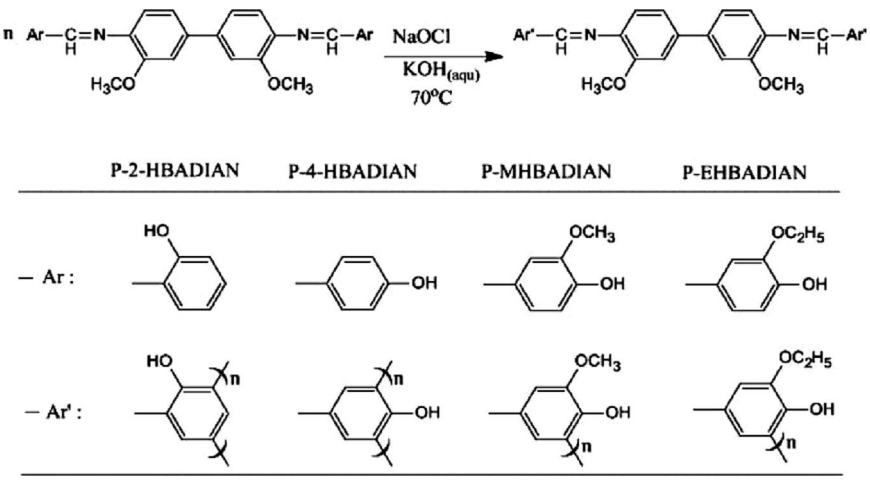


Şekil 13. Oligo-salisilaldehite 4-aminofenil eter bileşiğinin katılmasıyla aşı polimeri eldesi.

Kaya ve ark. (2008), *o*-dianisidinden türeyen yeni polifenollerin sentezi ve karakterizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada azometin bağları içeren, çözünebilen polifenol türevlerinin sentezi yapılmıştır. *o*-dianisidin dimetoksi grupları içerdiğinden dolayı Schiff bazı monomerlerini sentezlemek için seçilmiştir. 4 adet fenolik Schiff bazı, *o*-dianisidinin salisilaldehit (2-HBADIAN), 4-hidroksibenzaldehit (4-HBADIAN), vanilin (MHBADIAN) ve 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit (EHBADIAN) ile kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir (Şekil 14). Bu monomerler oksidatif polikondenzasyon aracılığıyla onların polifenol türevlerine dönüştürülmüştür (Şekil 15). Oluşan bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile doğrulanmıştır.

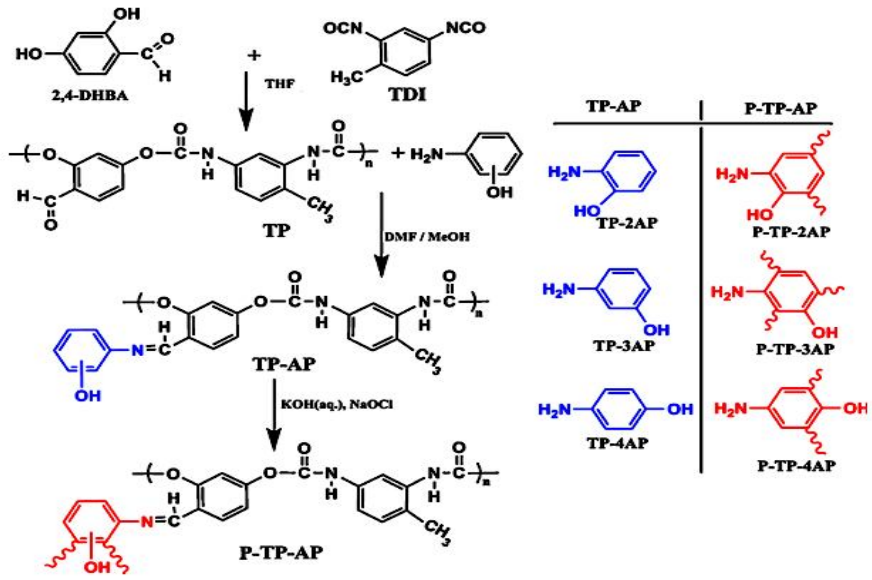


Şekil 14. Schiff bazların sentezi.



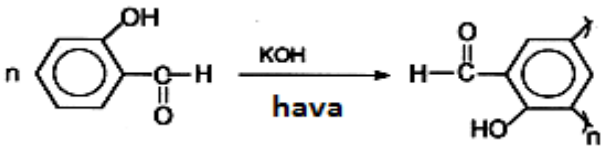
Şekil 15. Polifenollerin sentezi.

Kaya ve ark. (2012), 2,4-dihidroksibenzaldehit ve toluen 2,4-diizosiyanattan türeyen poli(azometin-üretan) ve polifenol türevlerinin sentezi ve karakterizasyonunu ve termal kararlılığını incelemişlerdir. Poliüretanlar argon atmosferi altında toluen 2,4-diizosiyanat ile 2,4-dihidroksibenzaldehidin kondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Sentezlenen üretanlar 2-aminofenol, 3-aminofenol ve 4-aminofenol gibi aminofenoller ile aşı kopolimerizasyonu sayesinde (TP-2AP, TP-3AP ve TP-4AP) poli(azometin üretan) türlerine dönüştürülmüştür (Şekil 16). Sentezlenen poliazometin üretanlar oksidant olarak kullanılan NaOCl ile oksidatif polimerizasyon reaksiyonuyla P-TP-2AP, P-TP-3AP, P-TP-4AP polifenol türlerine dönüştürülmüştür.

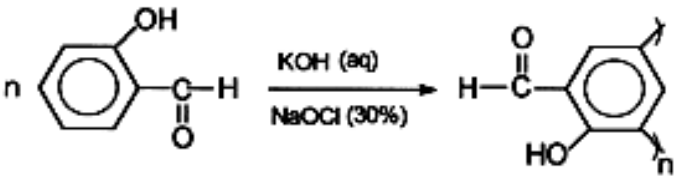


Şekil 16. Poliazometin-üretanların sentez reaksiyonu.

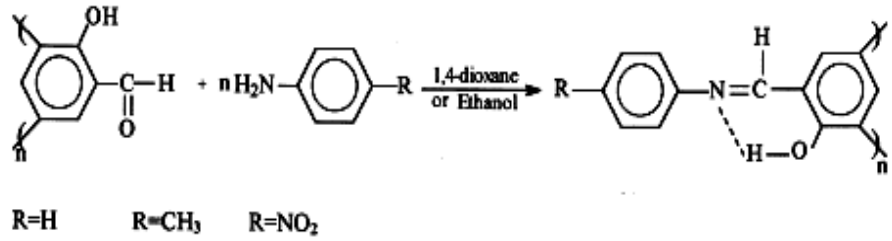
Kaya ve ark. (2000), salisilaldehitin hava ve NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu üzerinde çalışmışlardır (Şekil 17-18). Bu çalışmada NaOCl'ün O_2 ve diğer optimum reaksiyon durumlarından daha fazla aktif olduğu belirlenmiştir. Oligo-salisilaldehit 85-100 ^{0}C arası sulu alkali ortamda NaOCl ve hava ile salisilaldehitin oksidatif polikondenzasyonundan sentezlenmiştir (Şekil 19). Ürünler, FT-IR, ^{1}H-NMR, UV-Vis ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir. TG analizleri oligo-salisilaldehitin termal bozunmaya karşı dayanıklı olduğunu göstermiştir.



Şekil 17. Salisilaldehitin hava ile reaksiyonu.

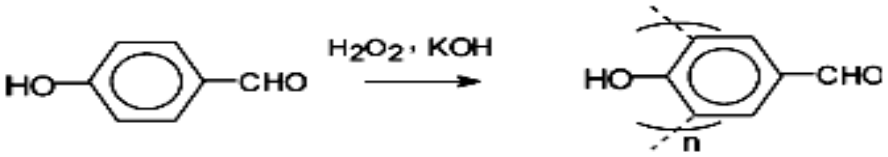


Şekil 18. Salisilaldehitin NaOCl ile reaksiyonu.



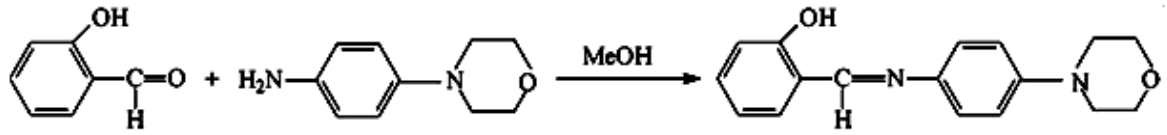
Şekil 19. Oligosalisilaldehitin aşılama polimerizasyonu.

Kaya ve ark. (2003), Oligo-4-HBA'yı (4-hidroksibenzaldehit) sulu alkali ortamda H_2O_2 ile 4-HBA'nın oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlemişlerdir (Şekil 20). Ürün ^{1}H-NMR, FT-IR, UV-Vis ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir. SEC analizleri yapılmıştır. Oligofenollerin termal kararlılığı hava atmosferi altında ölçülmüştür. TG analizleri Oligo-4-hidroksibenzaldehitin termal bozunmaya karşı dirençli olduğunu göstermiştir.

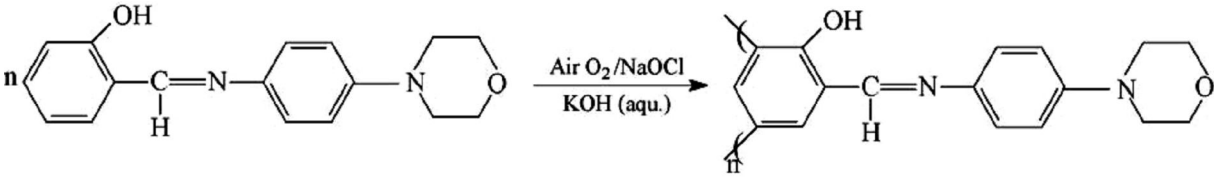


Şekil 20. 4-HBA'nın H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyonu.

Kaya ve ark. (2006), Oligo-2-[(4-morfolin-4-il-fenil)imino]metilfenolün Schiff bazı oligomerini 40-90 ^{0}C alkali ortamda hava O_2 ve NaOCl oksidantlar ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları aracılığıyla salisilaldehitten sentezlemişlerdir (Şekil 21-22). Oligo-2-[(4-morfolin-4-il-fenil)imino]metilfenolün sentezinde hava oksidantı için verim %73, NaOCl için %97 olarak bulunmuştur. SEC analiz sonuçlarında ise NaOCl oksidantı kullanılmasıyla elde edilen oligofenol molekül ağırlığı daha fazla çıkmıştır. Oligomer metal kompleksleri Cu^{+2}, Co^{+2}, Cd^{+2}, Zn^{+2}, Pb^{+2} ve Zr^{+4} iyonlarının reaksiyonlarıyla sentezlemişlerdir. NaOCl'nin bu reaksiyon için iyi bir oksidant olduğu görülmüştür.



Şekil 21. 2-HBA'nın aminomorfolinle Schiff bazı reaksiyonu.



Şekil 22. Aminomorfolinli Schiff bazının oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu.

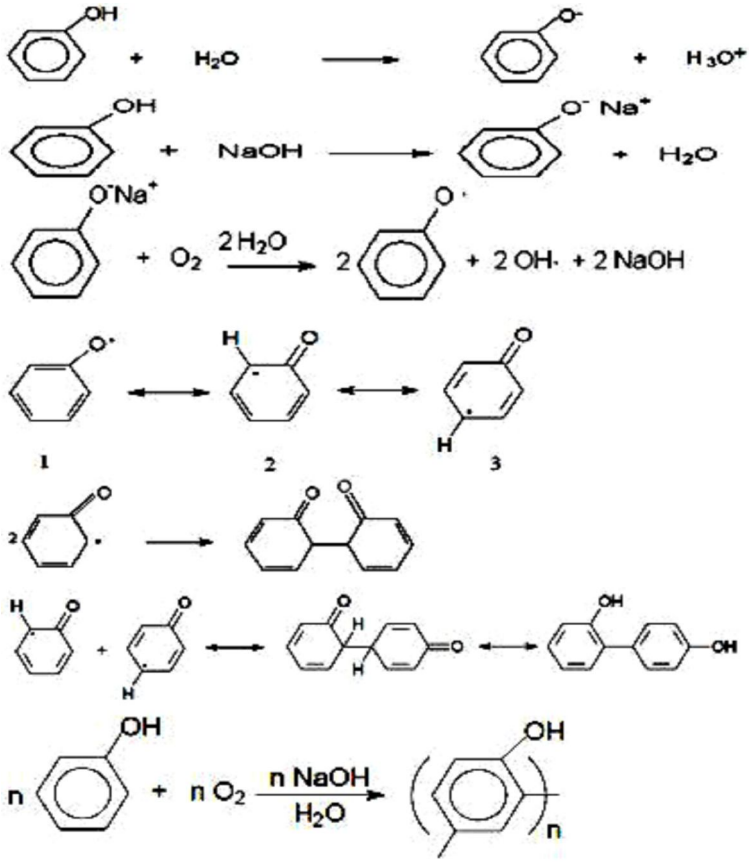
2.4. Oksidatif polikondenzasyon

Oksidatif polikondenzasyon metodu, -OH grupları ve aktif fonksiyonel gruplar içeren bileşiklerin, sulu alkali ortamda hava, hidrojen peroksit ve NaOCl gibi oksidantlar ile basit bir reaksiyonudur.

Oksidatif polimerizasyon metodunun avantajı, kolaylıkla bulunan ucuz ve basit yapılı oksidantların kullanımıdır (H.Mart, 2003).

Fenoller ve aromatik aminler aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden dolayı diğer aromatik hidrokarbonlardan daha kolay oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuna girerler. Fenoldeki -OH bağı, aromatik C-H bağından daha az enerjili ve daha çok polardır. Bu yüzden

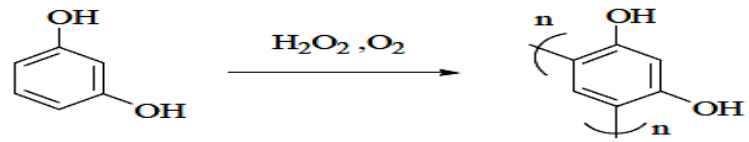
-OH grubu daha kolay parçalanmaya uğrar. Oksidatif polikondenzasyon mekanizması Şekil 23'de verildi.



Şekil 23. Oksidatif polikondenzasyon mekanizması.

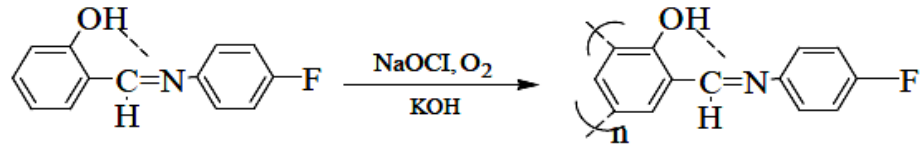
Mekanizmanın 1. aşamasında fenoller suda çözünürken, çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşırlar. Fenollerin iyonlaşması 2. aşamada bazik ortamda daha kuvvetli olur ve fenolat anyonu meydana gelir. 3. aşamada fenolat iyonları oksitlendiricileri etkisiyle fenoksi radikaline dönüşür. 4. aşamada fenoksi radikalleri birbirleri ile katılma tepkimeleri oluşturup difenoksi radikalleri oluştururlar. Fenoksi radikaller 3 mezomer şeklinde olur. Bu mezomerlerden 2 ve 3 daha karalı olduğundan 2 ve 3 mezomerleri birbirine katılarak difenol oluştururlar. Daha sonraki aşamalarda difenoller oksitlenerek fenolil fenoksi radikallerine dönüşürler. Bu dimerik radikaller sonraki aşamalarda birbirleri ile fenoksi radikalleri ile katılarak trimer, tetramer ve de oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları ile oligofenoller oluşur.

Mamedov ve ark. (2007), rezorsinolün hidrojen peroksit ve hava ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonundan oligorezorsinol sentezlemişlerdir (Şekil 24).



Şekil 24. Oligorezorsinolün sentezi.

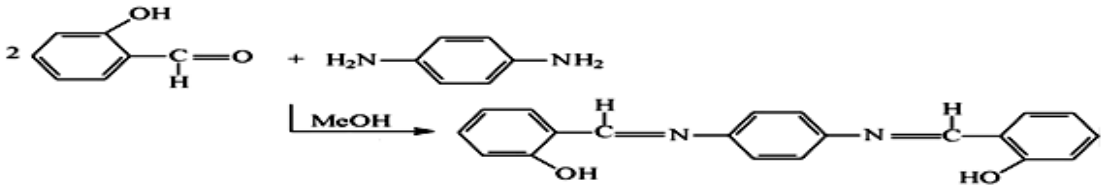
Kaya ve ark. (2002), bazik ortamda 2-((4-florofenil)iminometil)fenolün NaOCl ve hava ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir (Şekil 25).



Şekil 25. Oligo-2-((4-florofenil)iminometil)fenolün sentezi.

Gospodinova ve ark. (1998) , oksidatif polimerizasyon ile iletken polimerler olan Polianilin (PANI) hazırlanması üzerinde çalışmışlardır.

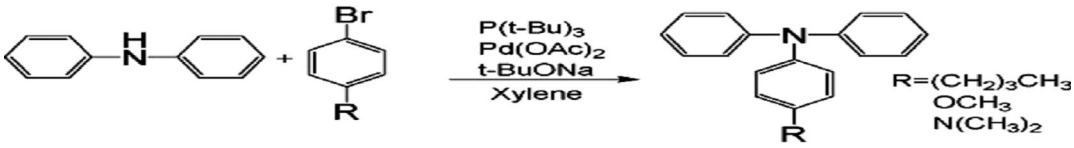
Kaya ve ark. (2009), oksidatif polimerizasyon aracılığıyla, bis-(hidroksifenil)metilendiaminden yeni konjuge azometin oligomerleri ve onların metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Yeni konjuge aromatik oligo (azometin) türevleri sulu alkali ortamda oksijen, NaOCl gibi oksidantlar ile 1,4-bis [(2-hidroksilfenil)metilen]fenilen diaminin (HPMPDA) oksidatif polikondenzasyonu ile sentezlemişlerdir (Şekil 26).



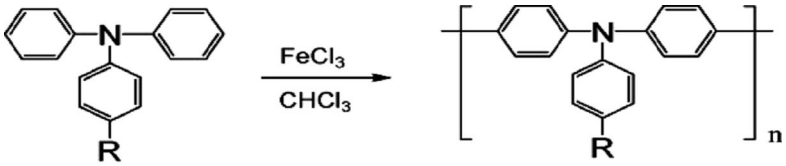
Şekil 26. 2-HBA ve diaminin oksidatif polikondenzasyonundan (HPMPDA) Schiff bazı eldesi.

Sentezlenen bileşiklerin yapı ve termal analizleri de incelenmiştir. TG'ye göre oligomer-metal kompleksleri termal bozunmaya ve sıcaklığa karşı oldukça kararlı oldukları ortaya çıkmıştır.

Ho Sim ve ark. (2007), oksidatif polimerizasyon aracılığıyla trifenilamin türevlerini sentezleyip karakterizasyonunu incelemişlerdir. 4-metoksitrifenilenamin ve 4-n-butiltrifenilamin ile oksidant olarak $FeCl_3$ kullanılarak oksidatif reaksiyonu gerçekleşmiştir (Şekil 27-28).



Şekil 27. 4-alkiltrifenilaminin sentez reaksiyonu.

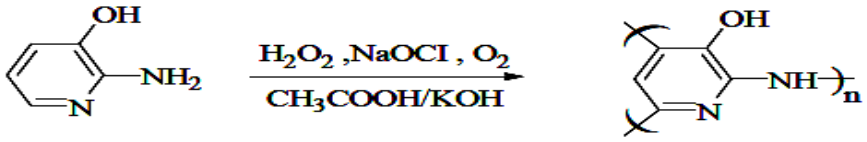


Şekil 28. 4-alkiltrifenilaminin polimerizasyonu.

Bu polimerlerin iyi çözünürlüğe sahip olduğu gözlenmiştir. Bunların ince filmleri morfolojik olarak kararlılık göstermiştir.

Kobayoshi ve ark. (2003), fenollerin oksidatif polimerizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmalar daha çok eşleşme seçiciliği üzerine bir çalışma olmuştur.

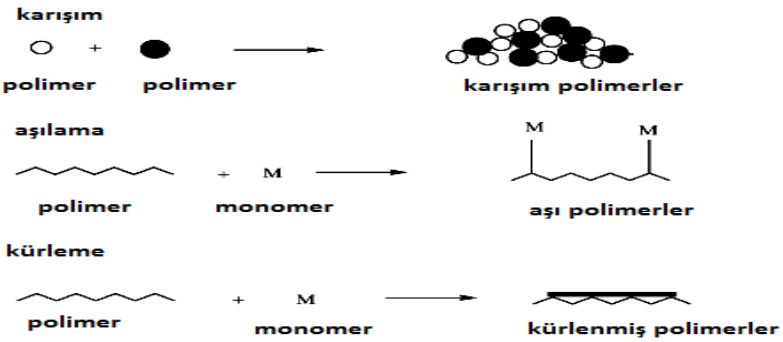
Kaya ve ark. (2004), 2-amino-3-hidroksipiridin ve 2-(benzilidenimino)piridin-3-olün bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir (Şekil 29).



Şekil 29. Oligo-2-amino-3-hidroksipiridin sentezi.

2.4. Aşı polimerler

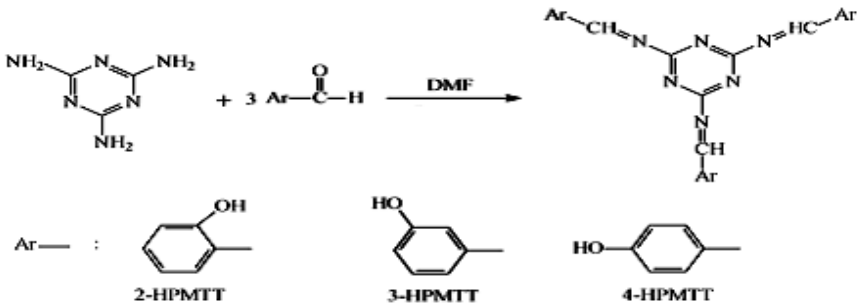
Günümüzde değiştirilmiş doğal maddeler veya bütün sentetik maddelerin doğal maddelerin yerini alması gittikçe yaygınlaşmaya başladı. Bu polimer çağında hedef uygulamalar için dizayn edilmiş belli uygulamalara göre polimerlerin özelliklerini değiştirmek gereklidir. Polimerlerin özelliklerini değiştirmek için birkaç yöntem vardır. Karıştırma, aşılama ve kürleme gibi yöntemlerdir (Şekil 30). Karıştırma; gerekli özellikler içeren iki ya da daha fazla polimerin fiziksel karışımıdır. Aşılama; monomerlerin polimer zincirine kovalent olarak bağlanması metodudur. Kürleme ise; oligomer ya da polimerin fiziksel olarak kaplanmasıdır (A. Bhattacharya, 2004).



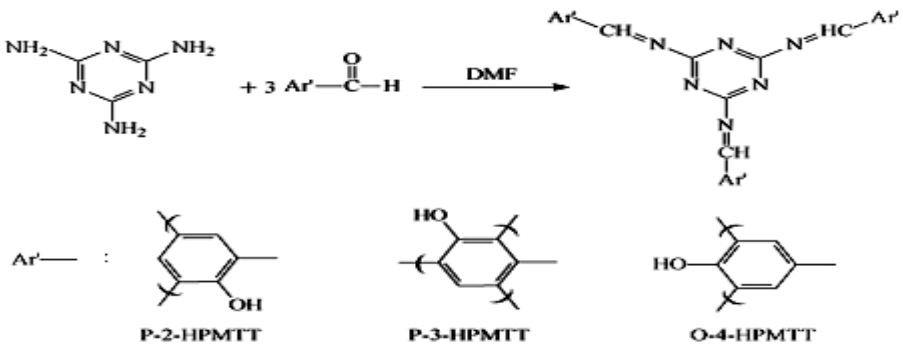
Şekil 30. Polimerin özelliklerini değiştirici yöntemler.

Aşı kopolimerlerde bir polimerin ana zincirine farklı bir polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. İki ayrı tür polimer zincirinin, zincir sonlarında birleşmesi blok kopolimer yapısına yol açar (Saçak, 2010).

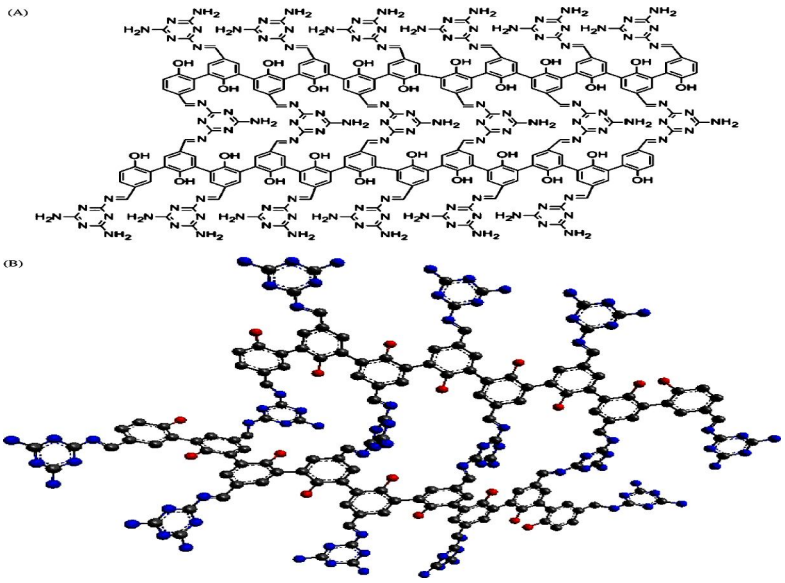
Kaya ve ark. (2009), melaminin aşı kopolimerinin sentezini, karakterizasyonunu, termal kararlılığını ve diğer özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 31, 32, 33). Melaminin 3 dizi Schiff bazları salisilaldehit, 3-hidroksibenzaldehit, 4-hidroksibenzaldehit ile kondenzasyon reaksiyon aracılığıyla sentezlenmiştir. Sonra bu Schiff bazlarının oligofenol türevleri, oligo salisilaldehit, oligo-3-hidroksibenzaldehit ve oligo-4-hidroksibenzaldehit'e melamin aşılamasıyla elde edilmiştir.



Şekil 31. Melamin Schiff bazlarının sentezi.



Şekil 32. Oligomer ve polimerlerinin sentezi.

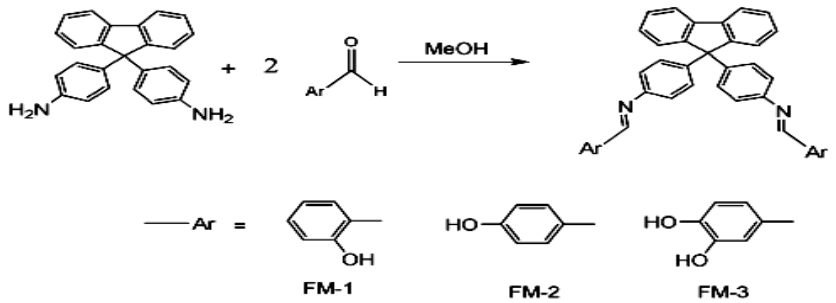


Şekil 33. Oligo-4-hidroksibenzaldehitten sentezlenen aşı polimerinin (A)2 ve (B)3 boyutlu molekül yapıları.

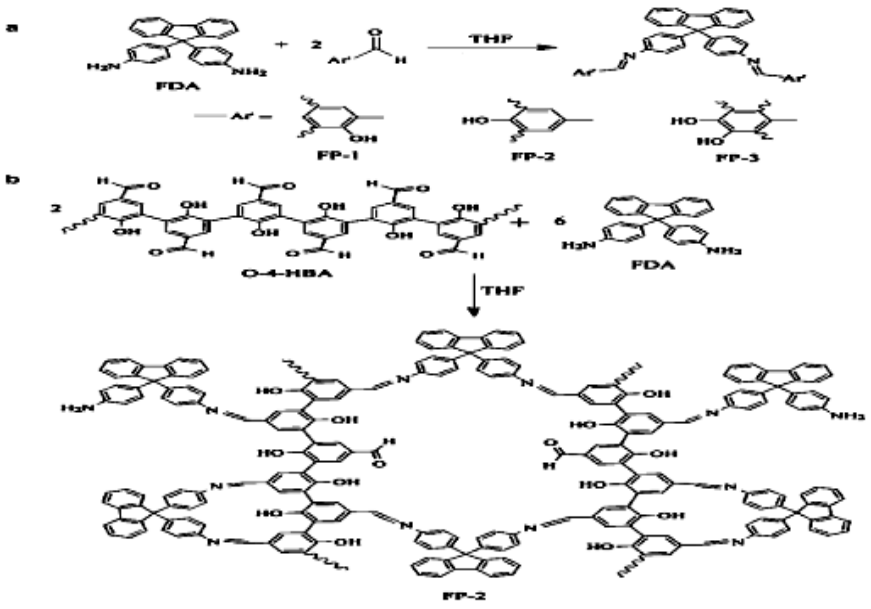
K.E.Russell (2001), yüksek sıcaklıklarda aşı kopolimerizasyonu ve serbest radikal kopolimerizasyonu üzerinde çalışmıştır. Çalışmada model hidrokarbonlar ve poliolefinlere vinil monomerlerinin aşı polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Kaur ve ark. (1999), poliamid filmine metakrilat ve metilakrilatın aşı kopolimerizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu aşılama polimerizasyonu sulu bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Poliamid filmleri aşılandıkça termal kararlılıklarının düştüğü gözlenmiştir.

Kaya ve ark. (2010), Flüoren yardımcı polifenol Schiff bazları ve oligomerleri graft kopolimerizasyon reaksiyonunu kullanarak sentezlemişlerdir (Şekil 34-35). Sentezlenen bileşikler genel bilinen organik çözücülerde iyi çözünmüşlerdir. 2-hidroksibenzaldehit, 4-hidroksi benzaldehit ve 3,4-dihidroksibenzaldehit kullanılmıştır.



Şekil 34. Schiff bazlarının sentezi.



Şekil 35. Oligo-4-hidroksibenzaldehitin aşı polimeri sentezi.

BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

4-hidroksibenzaldehit (Fluka), 2-hidroksi-1-naftaldehit (Fluka Analytical-Sigma Aldrich), *o*-vanilin (Sigma Aldrich), 3,4-dihidroksibenzaldehit (Sigma Aldrich), salisilaldehit (Merck), (3-aminopropil)-trietoksisilan (Sigma Aldrich) temin edilip bileşiklerin sentezinde reaktif olarak kullanıldı. Metanol, etanol, THF, DMF, DMSO, aseton, kloroform, n-hekzan, toluen; Merck firmasından temin edildiği şekliyle kullanıldı.

Deney Düzenekleri ve Cam malzemeler: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Araştırma Laboratuarından temin edildi.

3.1.2. Kullanılan Aletler

İnfrared (FT-IR) Spektrofotometresi: Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum one (ATR örnekleme aksesuarlı) ile alındı. UV-Vis Spektrofotometresi: Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis ölçümleri Specord 210 Plus ile alındı. Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi: Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR ^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO, $Si(Me)_4$ iç standart) ve ^{13}C-NMR (100,6 MHz, DMSO, $Si(Me)_4$ iç standart) kullanılarak alındı. XPS analizleri SPECS EA 200 sistemiyle Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuarında alınmıştır. Sistemdeki ölçüm 279 W Mg K_α X-ışın kaynağı kullanılarak elde edilmiştir.

Floresans Spektrofotometresi: Sentezlenen polialdehitlerin ve polimerlerinin floresans ölçümleri Shimadzu Spectrofluorophotometer RF-5301 PC cihazı kullanıldı. Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA): Sentezlenen bileşiklerin termal analizleri Diamond sistem Perkin Elmer cihazı kullanılarak yapıldı. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC): Sentezlenen bileşiklerin DSC analizleri Pyris Sapphire sistem Perkin Elmer cihazı kullanılarak yapıldı.

Kondüktometre: Sentezlenen bileşiklerin iletkenlik ölçümleri Keithley 2400 Electrometer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan cam malzemeler Memmert marka Etüv içerisinde kurutuldu. Sentezlenen bileşiklerin ve kimyasal maddelerin kurutulmasında ise Selecta marka Etüv kullanıldı.

Polimerlerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri Philips XL-305 FEG SEM cihazıyla elde edildi. Polimerlerin ortalama mol kütlesi tayini Shimadzu VP-10A cihazıyla büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) kullanılarak gerçekleştirildi.

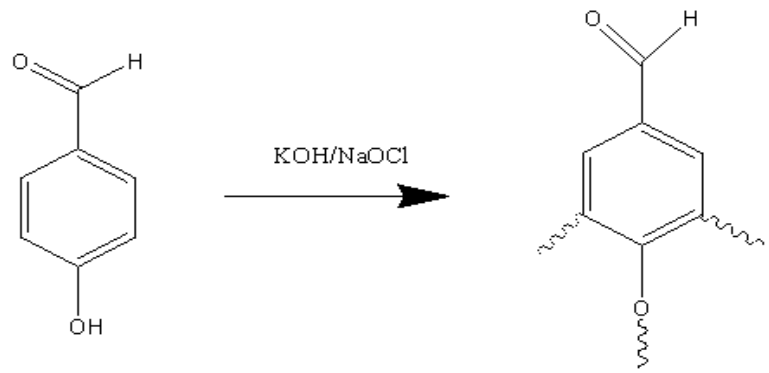
Deneyler esnasındaki karıştırma ve ısıtma işlemleri için Heidolph marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanıldı. Tartım işlemleri için "AND GF600" markalı elektronik terazi kullanıldı.

NMR ölçümleri Fatih Üniversitesi NMR Analiz Laboratuarı'nda, SEM analizleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde gerçekleştirildi. Diğer tüm analiz ve ölçümler Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Polimer Analiz Laboratuarı'nda gerçekleştirildi.

3.2. Yöntem

3.2.1. 4-HBA (4-Hidroksibenzaldehit) Polimerleşmesi

2,01 g 4-hidroksibenzaldehit (4-HBA) 25 ml saf su ile birlikte iki boyunlu balona alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. Çözünmesi için içerisine 4 ml KOH (0,1M) çözeltisi ilave edilip 100 ^{o}C sıcaklıkta 5-6 dakikada çözündü. İçerisine rengi kahverengi oluncaya kadar damla damla NaOCl (%10'luk) eklendi (Şekil 38). Reaksiyon karışımı 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım bir behere alınarak polimeri çöktürmek için HCl (0,1M) çözeltisi damla damla ilave edildi. Ortamda oluşan poli-4-hidroksibenzaldehit süzüldükten sonra ortamda oluşan tuz ve safsızlıkları gidermek için birkaç kez ılık su ile yıkandı. Vakum etüvünde 35 ^{o}C'de bir gün boyunca kurutuldu.

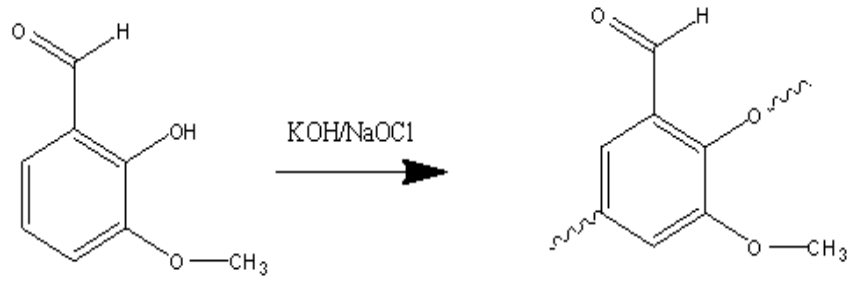


Şekil 36. 4-HBA'nın polimerleşmesi.

3.2.2. *o*-van (VAN) Polimerleşmesi

2,16 g *o*-vanilin (VAN) 25 ml saf su ile birlikte iki boyunlu balona alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. İçerisine 3 ml KOH (0,1M) ilave edilip 100 ^{o}C sıcaklıkta çözünmesi sağlandı. Renk dönüşümü oluncaya kadar NaOCl (%10'luk) eklendi (Şekil 39). Reaksiyon

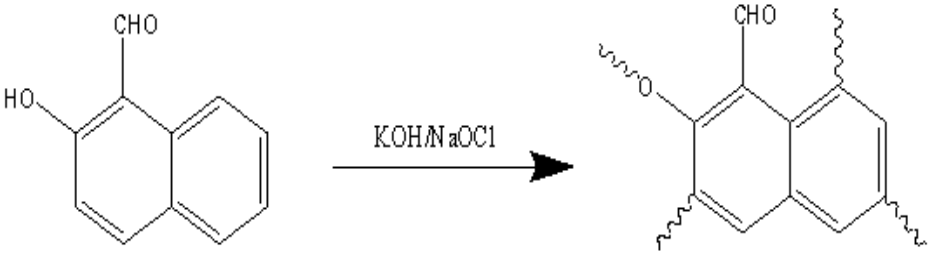
karışımı 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım bir behere alınarak polimeri çöktürmek için HCl (0,1M) çözeltisi damla damla ilave edildi. Çökmenin daha iyi olması için karışım oda sıcaklığının altında bir yerde 1 gün süreyle tutuldu. Çöken kısım süzüldükten sonra ortamda oluşan tuz ve safsızlıkları gidermek için birkaç kez ılık su ile yıkandı ve daha sonra çökelek vakum etüvünde 35 ^{o}C'de bir gün boyunca kurutuldu.



Şekil 37. VAN'ın polimerleşmesi.

3.2.3. 2-HNAF (2-Hidroksi 1-Naftaldehit) Polimerleşmesi

2,03 g 2-HNAF (2-hidroksi-1-naftaldehit) 25 ml saf su ile birlikte iki boyunlu balona alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. Çözünmesi için içerisine damla damla 4 ml KOH (0,1M) ilave edilip 100 ^{o}C sıcaklıkta çözünmesi sağlandı. İçerisine renk kahverengi oluncaya kadar damla damla NaOCl (%10'luk) eklendi (Şekil 40). Reaksiyon karışımı yaklaşık 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım bir behere alınarak polimeri çöktürmek için HCl (0,1M) çözeltisi damla damla ilave edildi. Ortamda oluşan çökelek süzüldü ve daha sonra oluşan tuz ve safsızlıkları gidermek için ılık su ile yıkandı ve daha sonra 35 ^{o}C'de bir gün boyunca vakum etüvünde kurutuldu.

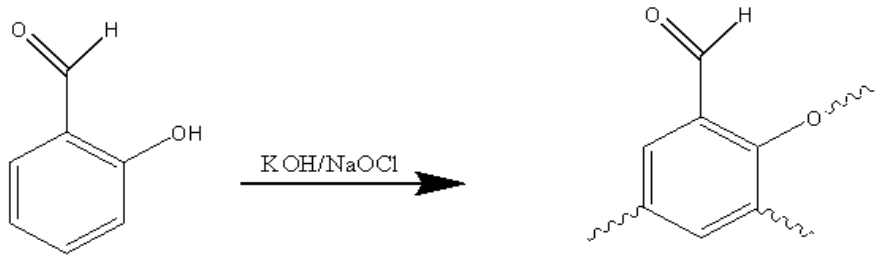


Şekil 38. 2-HNAF'nin polimerleşmesi.

3.2.4. 2-HBA (2-Hidroksibenzaldehit) Polimerleşmesi

3 g 2-HBA (Salisilaldehit) 25 ml saf su ile birlikte iki boyunlu balona alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. Çözünmesi için içerisine damla damla 3 ml KOH (%10, 0025 mol) ilave edildi. Rengi kahverengi oluncaya kadar damla damla NaOCl (%30) ilave edildi (Şekil 41).

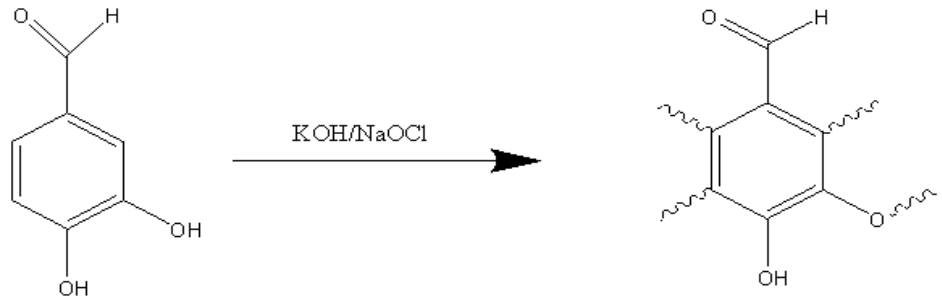
25 saat boyunca 90 ^{o}C sıcaklık altında kaynatıldı. Karışım bir behere alınarak polimeri çöktürmek için HCl(0,1M) damla damla ilave edildi. Oluşan çökelek süzüldükten sonra oluşan tuzları gidermek için birkaç kez ılık su ile yıkandı. Çökelek 1 gün boyunca 35 ^{o}C'de vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 39. 2-HBA'nın polimerleşmesi.

3.2.5. 3,4-DHBA (3,4-Dihidroksibenzaldehit) Polimerleşmesi

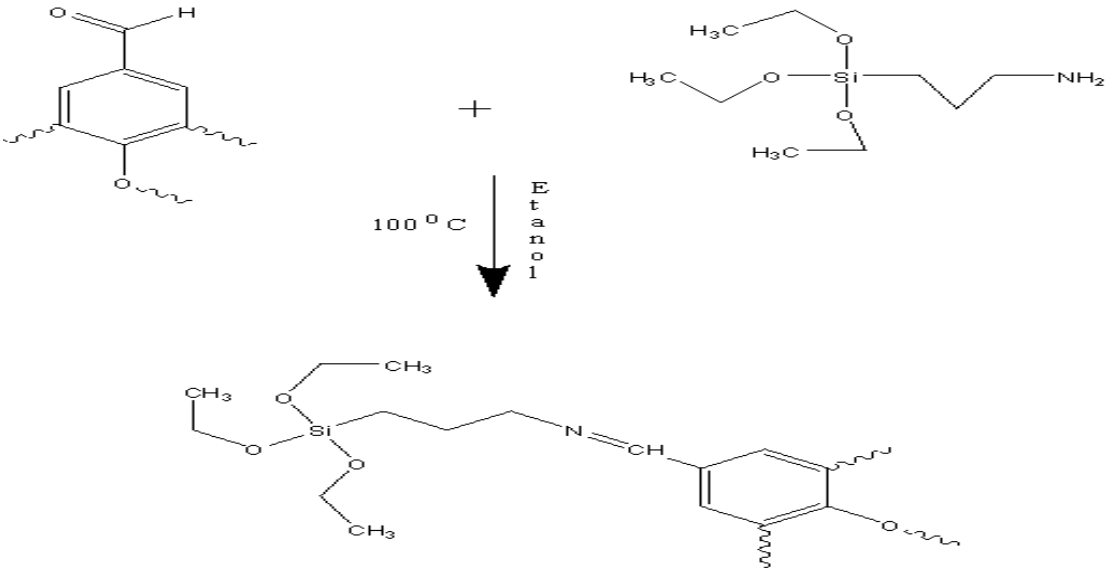
2,02 g 3,4-dihidroksibenzaldehit (3,4-DHBA) 25 ml saf su ile birlikte iki boyunlu balona alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. Çözünmesi için damla damla 3 ml KOH (0,1M) ilave edildi. Rengi kahverengi oluncaya kadar damla damla NaOCl (%10'luk) ilave edildi (Şekil 42). 25 saat boyunca 100 ^{o}C sıcaklık altında kaynatıldı. Karışım bir behere alınarak polimeri çöktürmek için damla damla HCl (0,1M) ilave edildi. Çöken madde süzüldükten sonra ortamda oluşan tuz ve safsızlıkları gidermek için birkaç kez ılık su ile yıkandı ve daha sonra vakum etüvünde 35 ^{o}C'de 1 gün boyunca kurutuldu.



Şekil 40. 3,4-DHBA'nın polimerleşmesi.

3.2.6. Poli-4-((3-(Trietoksisilil)propilimino)metil)fenol (P-4-TEPMF) Sentezi

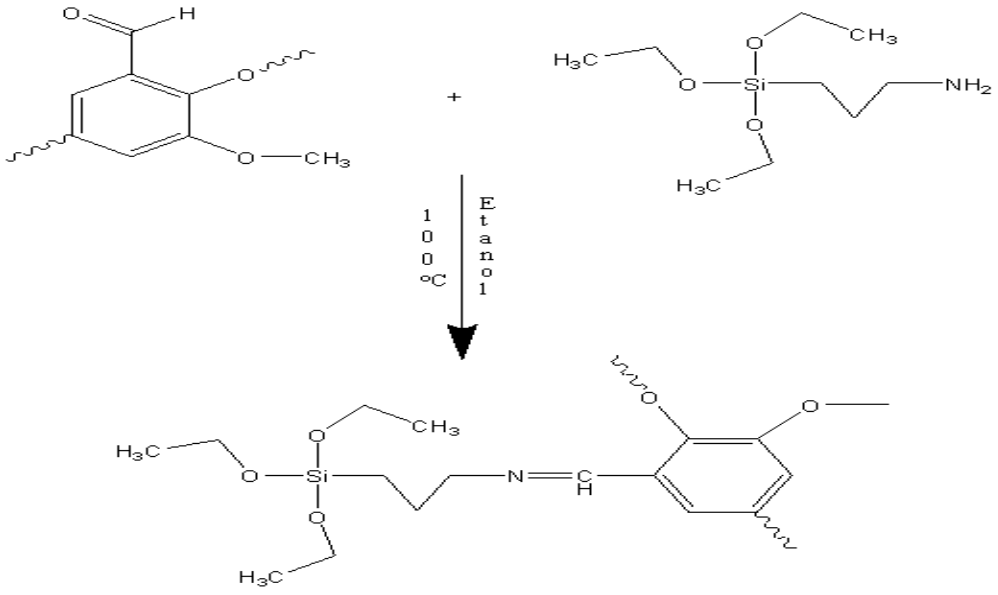
1,22 g poli-4-hidroksibenzaldehit (P-4-HBA) 35 ml Etanol 100 ml'lik tek boyunlu balona alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. 3 ml (3-aminopropil)-trietoksisilan kaynatılan karışıma ilave edildi (Şekil 43). Karışım 100 ^{o}C sıcaklıkta 24 saat boyunca kaynatıldı. Ortamda oluşan madde petri kabına alınarak çözücüsünün uçması sağlandı. Oluşan madde ortamda oluşan safsızlıkları gidermek için ılık su ile yıkandı ve daha sonra vakum etüvünde 1 gün 35 ^{o}C sıcaklıkta kurutuldu.



Şekil 41. P-4-TEPMF sentez reaksiyonu.

3.2.7. Poli-2-Metoksi-6-((3-(Trietoksisilil)propilimino)metil)fenol (P-2-MTEPMF) Sentezi

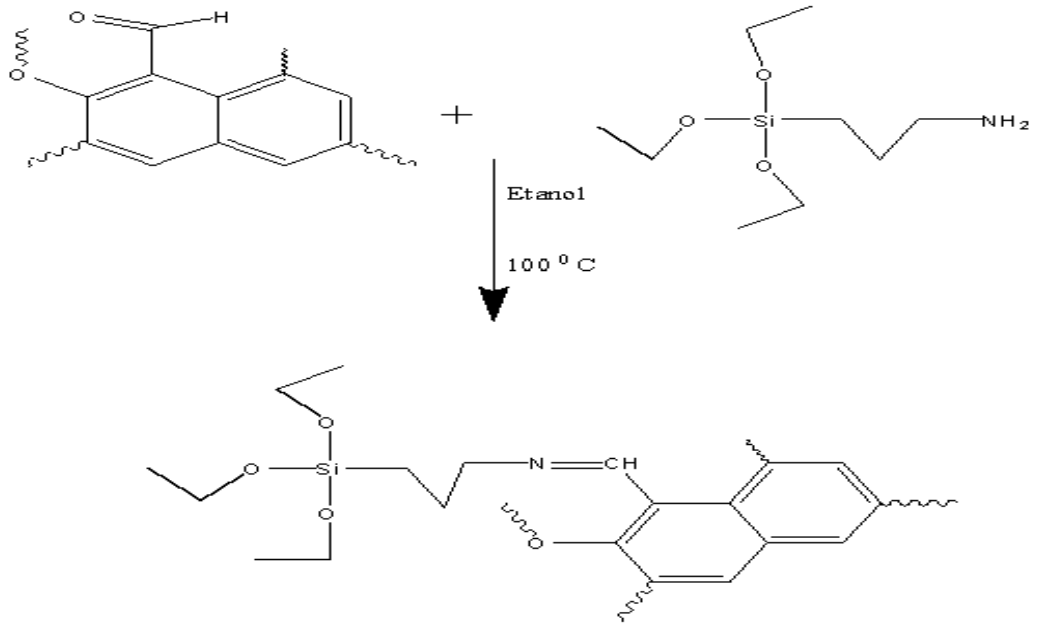
1,52 g poli-*o*-vanilin (P-VAN) 35 ml Etanol 100 ml'lik tek boyunlu bir balona alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. 3 ml (3-aminopropil)-trietoksisilan (3-APTES) karışıma ilave edildi (Şekil 44). Karışım 100 ^{o}C sıcaklıkta 24 saat boyunca kaynatıldı. Ortamda oluşan maddede petri kabına alınarak çözücüsünün uçması sağlandı. Ortamda oluşan safsızlıkları gidermek için ılık su ile yıkandı ve daha sonra vakum etüvünde 1 gün boyunca 35 ^{o}C sıcaklıkta kurutuldu.



Şekil 42. P-2-MTEPMF sentez reaksiyonu.

3.2.8. Poli-3-((3-(Trietoksisilil)propilimino)metil)naftalen-2-ol (P-3-TEPMNOL) Sentezi

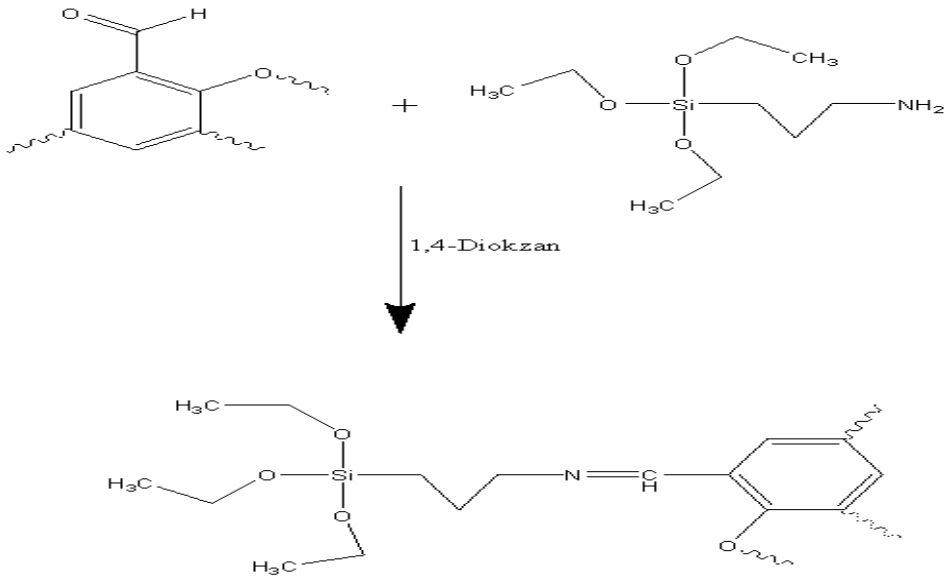
1,72 g poli-2-hidroksi-1-naftaldehit (P-2-HNAF) 35 ml Etanol 100 ml'lik tek boyunlu bir balona alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. 3 ml (3-aminopropil)-trietoksisilan karışıma ilave edildi (Şekil 45). Karışım 100 ^{o}C sıcaklıkta 24 saat boyunca kaynatıldı. Ortamda oluşan maddede petri kabına alınarak çözücüsünün uçması sağlandı. Ortamda oluşan safsızlıkları gidermek için ılık su ile yıkandı ve daha sonra vakum etüvünde 1 gün boyunca 35 ^{o}C sıcaklıkta kurutuldu.



Şekil 43. P-3-TEPMNOL sentez reaksiyonu.

3.2.9. Poli-2-((3-(Trietoksisilil)propilimino)metil)fenol (P-2-TEPMF) Sentezi

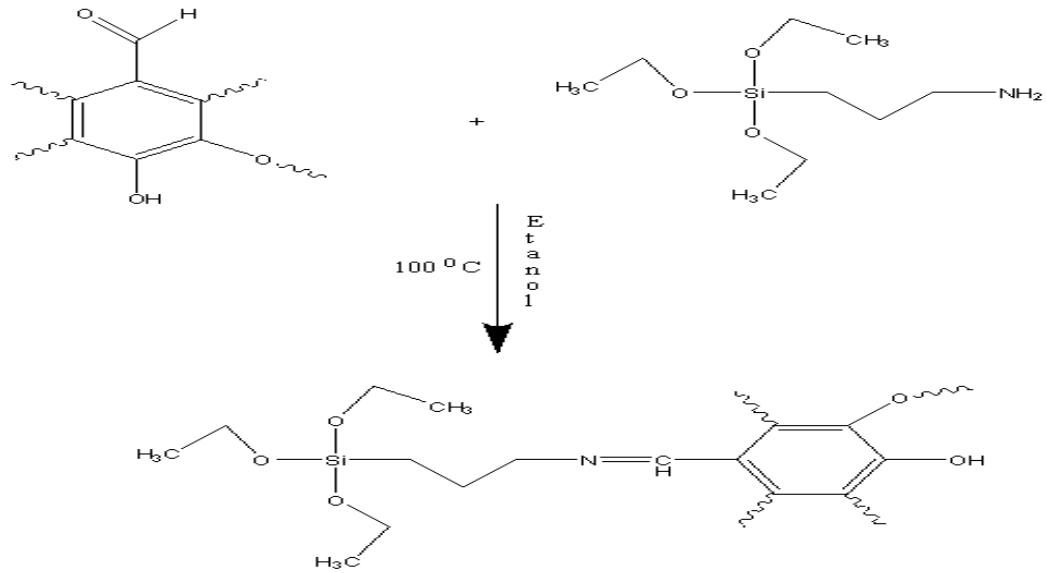
1,22 g poli-2-hidroksibenzaldehit (P-2-HBA) 35 ml 1,4-diokzan 100 ml'lik tek boyunlu bir balona alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. 3 ml (3-aminopropil)-trietoksisilan karışıma ilave edildi (Şekil 46). Karışım 90 ^{o}C sıcaklıkta 24 saat boyunca kaynatıldı. Ortamda oluşan maddede petri kabına alınarak çözücüsünün uçması sağlandı. Ortamda oluşan safsızlıkları gidermek için ılık su ile yıkandı ve sonra vakum etüvünde 1 gün boyunca 35 ^{o}C sıcaklıkta kurutuldu.



Şekil 44. P-2-TEPMF sentez reaksiyonu.

3.2.10. Poli-4-((3-(Trietoksisilil)propilimino)metil)benzen-1,2-diol (P-4-TEPMBOL) Sentezi

1,38 g poli-3,4-dihidroksibenzaldehit (P-3,4-DHBA) 35 ml etanol 100 ml'lik tek boyunlu bir balona alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. 3 ml (3-aminopropil)-trietoksisilan karışıma ilave edildi (Şekil 47). Karışım 100 ^{o}C sıcaklıkta 24 saat boyunca kaynatıldı. Ortamda oluşan maddede petri kabına alınarak çözücüsünün uçması sağlandı. Ortamda oluşan safsızlıkları gidermek için ılık su ile yıkandı ve sonra vakum etüvünde 1 gün boyunca 35 ^{o}C sıcaklıkta kurutuldu.



Şekil 45. P-4-TEPMBOL sentez reaksiyonu.

3.3. Çözünürlük Testi ve Fiziksel Özellikler

P-2-HNAF ve P-2-HBA koyu kahve renklilerdir. P-4-HBA ve P-VAN kahve renkli, P-3,4-DHBA ise siyah renklidir. Sentezlenen polimerler ise P-3-TEPMNOL, P-2-TEPMF ve P-4-TEPMBOL siyah renkli, P-4-TEPMF koyu kahve, P-2-MTEPMF ise sarı-yeşil renklidir. Çözünürlük testleri 9 ayrı çözücüde denendi. Deney tüplerine 0,05 g bileşiklerden alınıp, üstüne 10 ml çözücü ilave edilmesiyle yapıldı. Çözünürlük testi sonuçları Çizelge 1'de verildi.

Çizelge 1. Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri.

	Metanol	Etanol	Aseton	Hekzan	DMSO	THF	DMF	Kloroform	Toluen
P-4-HBA	+	+	⊥	—	+	⊥	+	—	—
P-3,4-DHBA	⊥	+	—	—	+	—	⊥	—	—
P-2-HNAF	⊥	⊥	+	—	+	+	+	⊥	—
P-VAN	⊥	⊥	⊥	—	+	⊥	+	⊥	—
P-2-HBA	⊥	⊥	⊥	—	+	⊥	+	—	—
P-4-TEPMF	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P-4-TEPMBOL	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P-3-TEPMNOL	⊥	—	—	—	⊥	—	⊥	—	—
P-2-MTEPMF	⊥	⊥	—	—	⊥	—	—	—	—
P-2-TEPMF	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\+ :Çözünür, — :Çözünmez ⊥ :Kısmen Çözünür

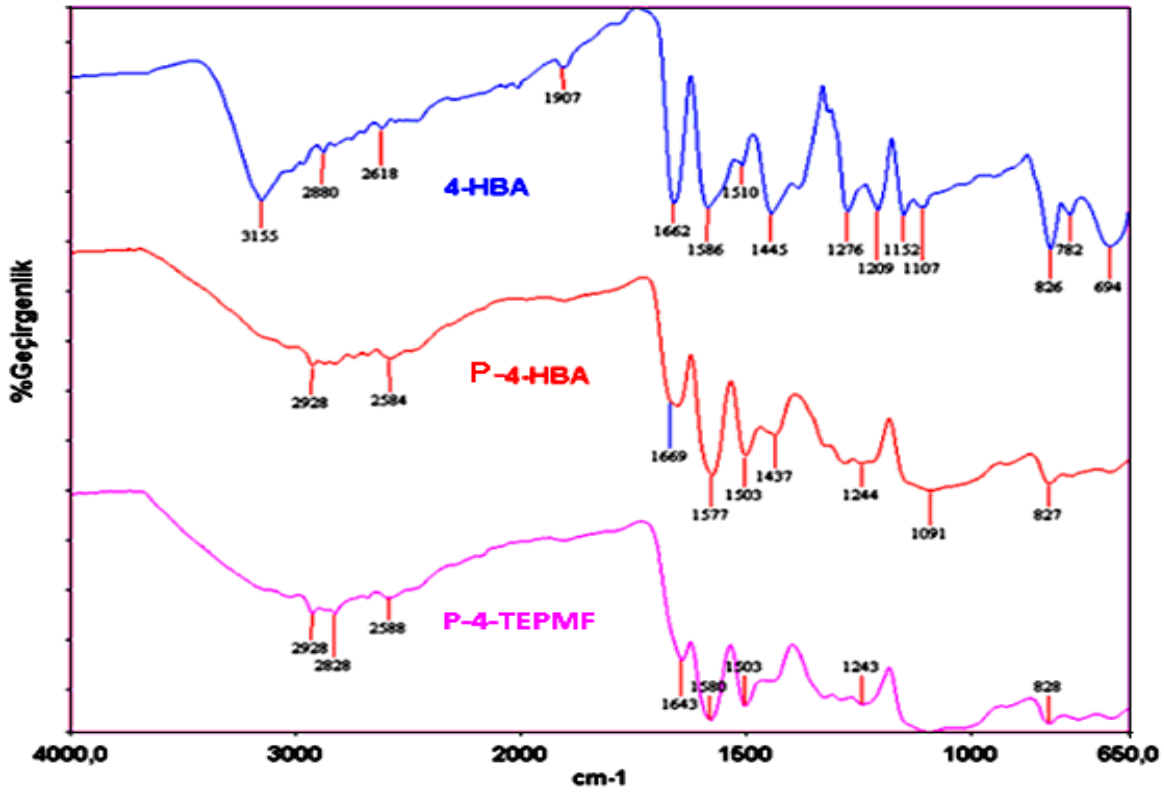
BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Analizleri

4.1.1. 4-Hidroksibenzaldehit, Poli-4-Hidroksibenzaldehit ve Aşı Polimerinin FT-IR Analizleri

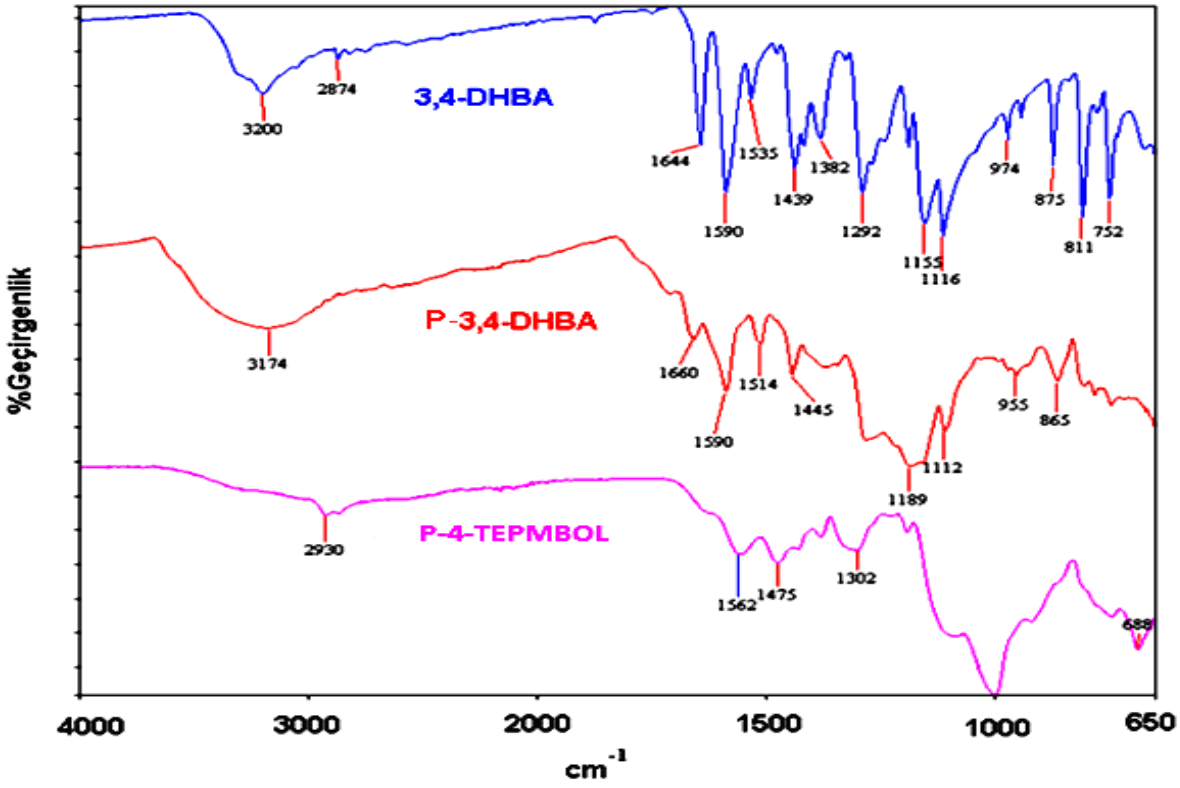
Bazik sulu ortamda sentezlenen polisilan türevi aşı polimerler ve monomerlerinin FT-IR spektrumları Şekil 46'da verildi. İlk spektrum 4-HBA'ya (4-hidroksibenzaldehit), ikinci spektrum P-4-HBA'ya ve üçüncü spektrum ise aşılama ile P-4-HBA'dan oluşan P-4-TEPMF bileşiğine aittir. P-4-HBA'da 1662 cm^{-1}'de gözlenen C=O gerilme pikinin, imin polimerde gözlenmediği ve imin polimerde 1643 cm^{-1}'de yeni bir pik oluştuğu görüldü. Bu pik polimerizasyonla meydana gelen N=CH gerilme titreşimine aittir. Polimerizasyona bağlı olarak polimerin piklerinin daha yayvanlaştığı görüldü. P-4-HBA'nın polimerleşmeye gittiği tespit edildi.



Şekil 46. 4-HBA, P-4-HBA ve P-4-TEPMF'nin FT-IR spektrumu.

4.1.2. 3,4-Dihidroksibenzaldehit, Poli-3,4-Dihidroksibenzaldehit ve Aşı Polimerinin FT-IR Analizleri

Bazik sulu ortamda sentezlenen polisilan türevi aşı polimerler ve monomerlerinin FT-IR spektrumları Şekil 47'de verildi. İlk spektrum 3,4-DHBA'ya (3,4-dihidroksi benzaldehit), ikinci spektrum P-3,4-DHBA'ya ve üçüncü spektrum ise aşılama ile P-3,4-DHBA'dan oluşan P-4-TEPMBOL bileşiğine aittir. 3,4-DHBA'te 1644 cm^{-1}'de gözlenen C=O gerilme pikinin, imin polimerde gözlenmediğini ve imin polimerde 1562 cm^{-1}'de yeni bir pik oluştuğu görüldü. Bu pik polimerizasyon ile meydana gelen N=CH gerilme titreşimine aittir. Polimerizasyona bağlı olarak polimerin piklerinin daha yayvanlaştığı görüldü. P-3,4-DHBA'nın polimerleşmeye gittiği tespit edildi.

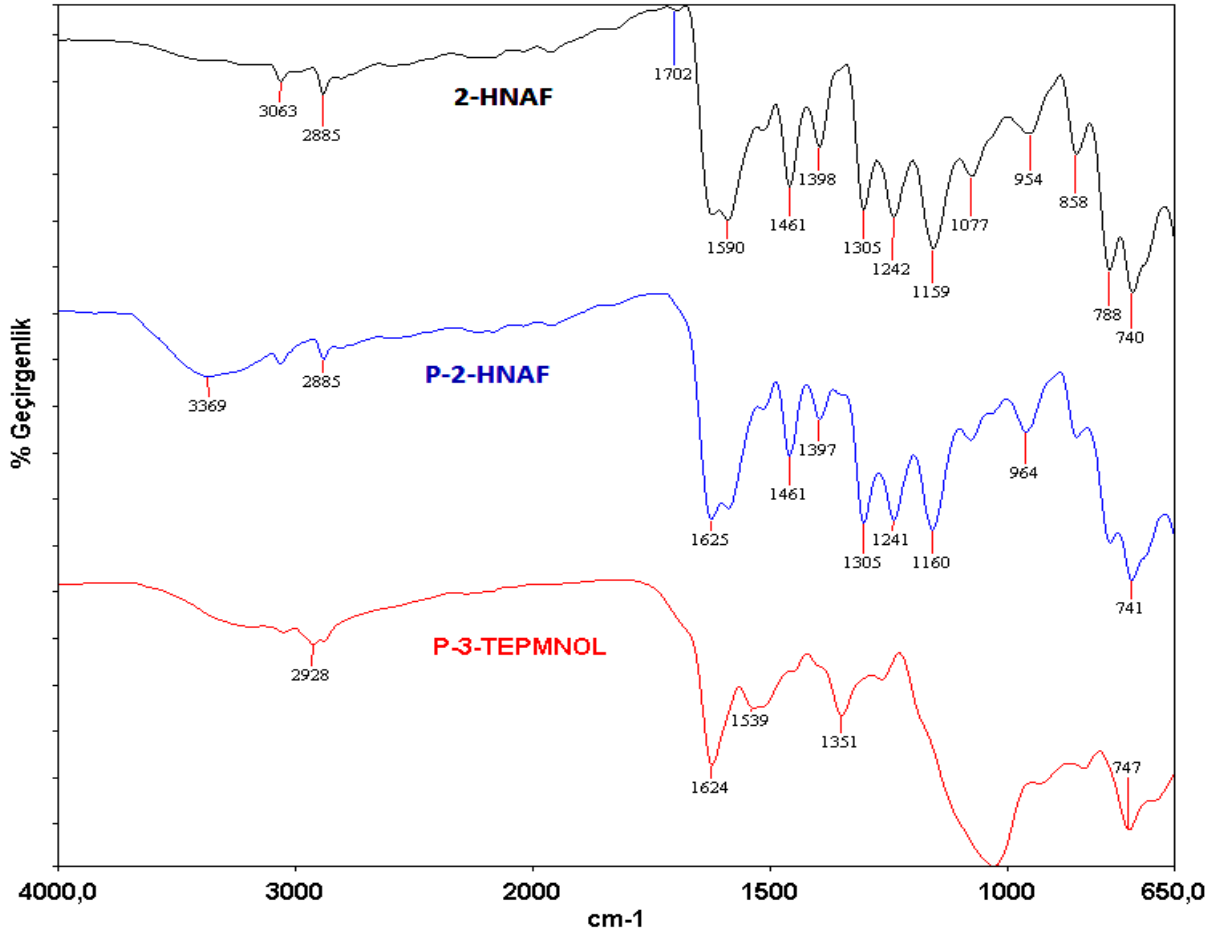


Şekil 47. 3,4-DHBA, P-3,4-DHBA ve P-4-TEPMBOL'ün FT-IR spektrumu.

4.1.3. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit, Poli- 2-Hidroksi-1-Naftaldehit ve Aşı Polimerinin FT-IR Analizleri

Bazik sulu ortamda sentezlenen polisilan türevi aşı polimerler ve monomerlerinin FT-IR spektrumları Şekil 48'de verildi. İlk spektrum 2-HNAF'ya (2-hidroksi-1-naftaldehit), ikinci spektrum P-2-HNAF'ya ve üçüncü spektrum ise aşılama ile oluşan P-3-TEPMNOL bileşiğine aittir. 2-HNAF'ta 1702 cm^{-1}'de gözlenen C=O gerilme pikinin imin polimerde gözlenmediği

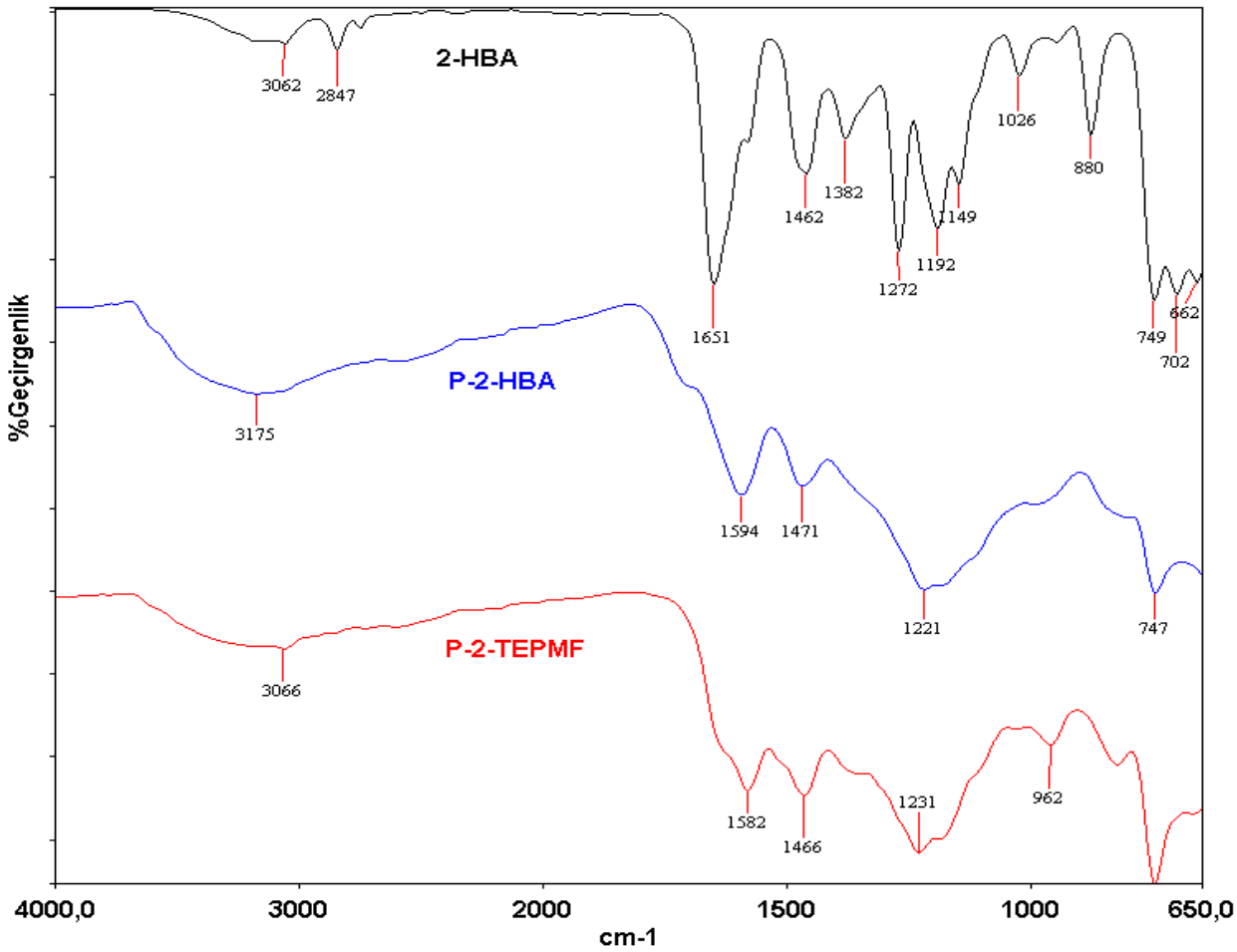
ve imin polimerde 1624 cm^{-1}'de yeni bir pik oluştuğu görüldü. Bu pik polimerizasyon ile meydana gelen N=CH gerilme titreşimine aittir. Polimerizasyon ile piklerin daha yayvanlaştığı görüldü. P-2-HNAF'ın polimerleşmeye gittiği tespit edildi.



Şekil 48. 2-HNAF, P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL'ün FT-IR Spektrumu.

4.1.4. 2-Hidroksibenzaldehit (salisilaldehit), Poli-2-Hidroksibenzaldehit ve Aşı Polimerinin FT-IR Analizleri

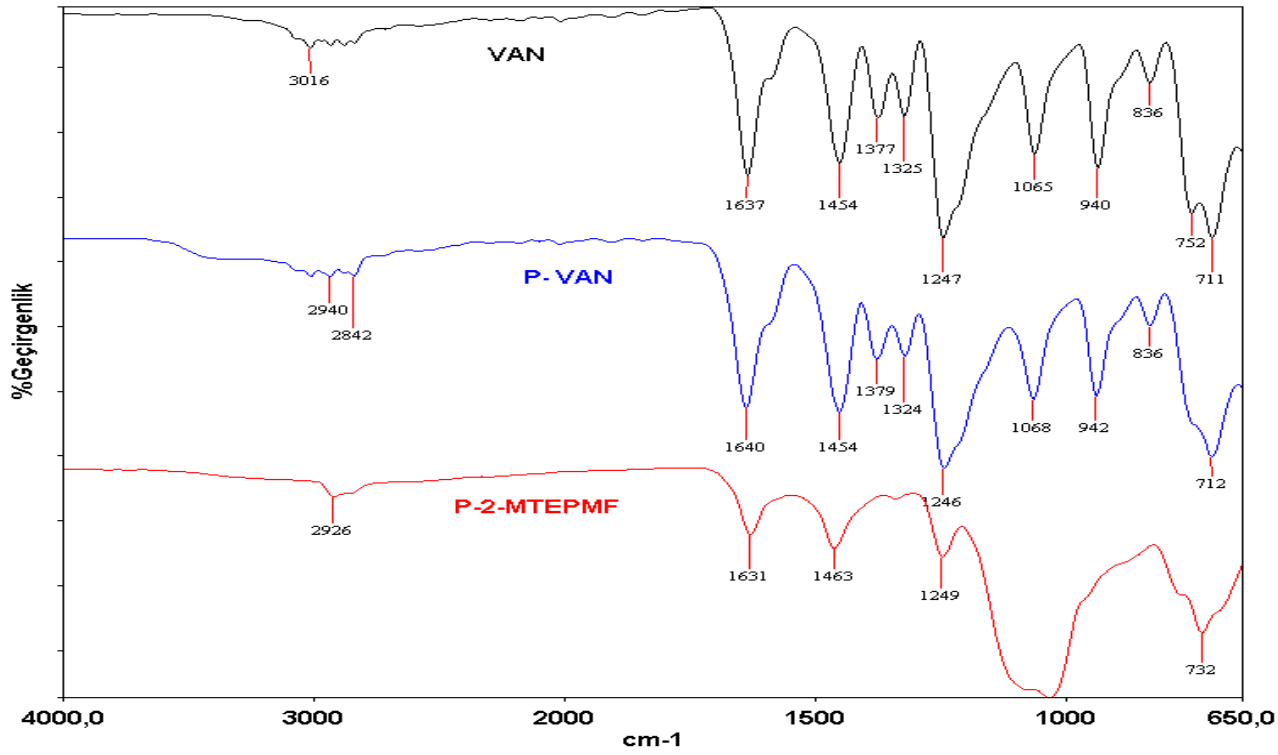
Bazik sulu ortamda sentezlenen polisilan türevi aşı polimerler ve monomerlerinin FT-IR spektrumları Şekil 49'da verildi. İlk spektrum 2-HBA'ya (2-Hidroksibenzaldehit), ikinci spektrum P-2-HBA2ya ve üçüncü spektrum ise aşılama ile P-2-HBA'dan oluşan P-2-TEPMF bileşiğine aittir. 2-HBA'da 1651 cm^{-1}'de gözlenen C=O gerilme pikinin, imin polimerde gözlenmediği ve imin polimerde 1582 cm^{-1}'de yeni bir pik oluştuğu görüldü. Bu pik polimerizasyon ile meydana gelen N=CH gerilme titreşimine aittir. Polimerizasyon ile piklerin daha yayvanlaştığı görüldü. P-2-HBA'nın polimerleşmeye gittiği tespit edildi.



Şekil 49. 2-HBA, P-2-HBA ve P-2-TEPMF'nin FT-IR spektrumu.

4.1.5. *o*-vanilin, Poli-*o*-vanilin ve Aşı Polimerinin FT-IR Analizleri

Bazik sulu ortamda sentezlenen polisilan türevi aşı polimerler ve monomerlerinin FT-IR spektrumları Şekil 50'de verildi. İlk spektrum VAN'a (*o*-vanilin), ikinci spektrum P-VAN'a ve üçüncü spektrum ise aşılama ile P-VAN'dan aşılama ile oluşan P-2-MTEPMF bileşiğine aittir. Monomerde 1637 cm^{-1}'de gözlenen C=O gerilme pikinin, imin polimerde gözlenmediği ve imin polimerde 1631 cm^{-1}'de yeni bir pik oluştuğu görüldü. Bu pik polimerizasyon ile meydana gelen N=CH gerilme titreşimine aittir. Polimerleşme ile piklerin daha yayvanlaştığı görüldü. Böylece P-VAN'ın polimerleşmeye gittiği tespit edildi.

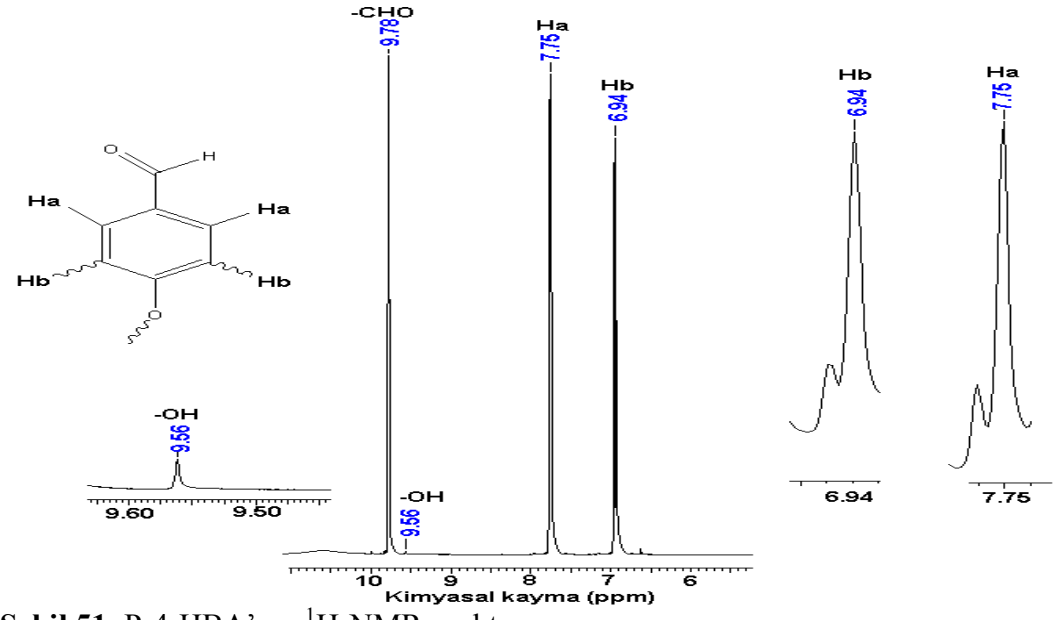


Şekil 50. VAN, P-VAN ve 2-MTEPMF'nin FT-IR spektrumu.

4.2. Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H-NMR Analizleri

4.2.1. P-4-HBA'nın ^{1}H-NMR Analizi

P-4-HBA'nın ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 51) -CHO protonuna ait pik 9,78 ppm'de, -OH protonuna ait pik 9,56 ppm'de ve Ha ve Hb aromatik protonlarına ait pikler sırasıyla 7,75 ve 6,94 ppm'de geldi. 9,56 ppm'de düşük şiddette -OH pikinin görülmesi -OH üzerinden polimerleşmenin olduğunu gösterdi**.** Veriler Çizelge 2'de verildi.



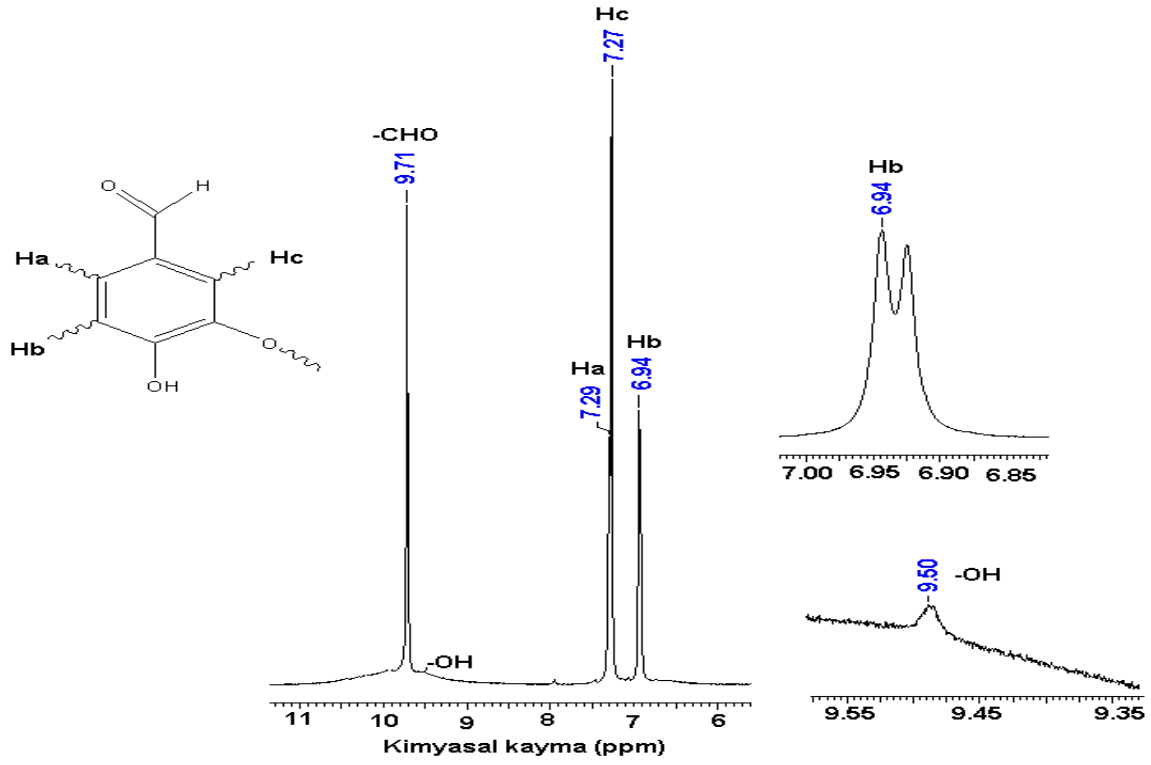
Şekil 51. P-4-HBA'nın ^{1}H-NMR spektrumu.

Çizelge 2. P-4-HBA'nın ^{1}H-NMR verileri (ppm)

-CHO	-OH	Ha	Hb
9,78 Tekli (1H)	9,56 Tekli (1H)	7,75 İkili (2H)	6,94 İkili (2H)

4.2.2. P-3,4-DHBA'nın ^{1}H-NMR Analizi

P-3,4-DHBA'nın ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 52) -CHO protonuna ait pik 9,71 ppm'de, -OH protonuna ait pik 9,50 ppm'de ve Ha, Hb ve Hc aromatik protonlar 7,29, 6,94 ve 7,27 ppm'de pik verdi. Ha ve Hc protonlarının pikleri birbirine yakın geldiğinden çakışmışlardır. Bu yüzden Ha protonunun yarılması net görülemedi. 9,50 ppm'de düşük şiddette -OH pikinin görülmesi -OH üzerinden polimerleşmenin olduğunu gösterdi**.** Veriler Çizelge 3'de verildi.



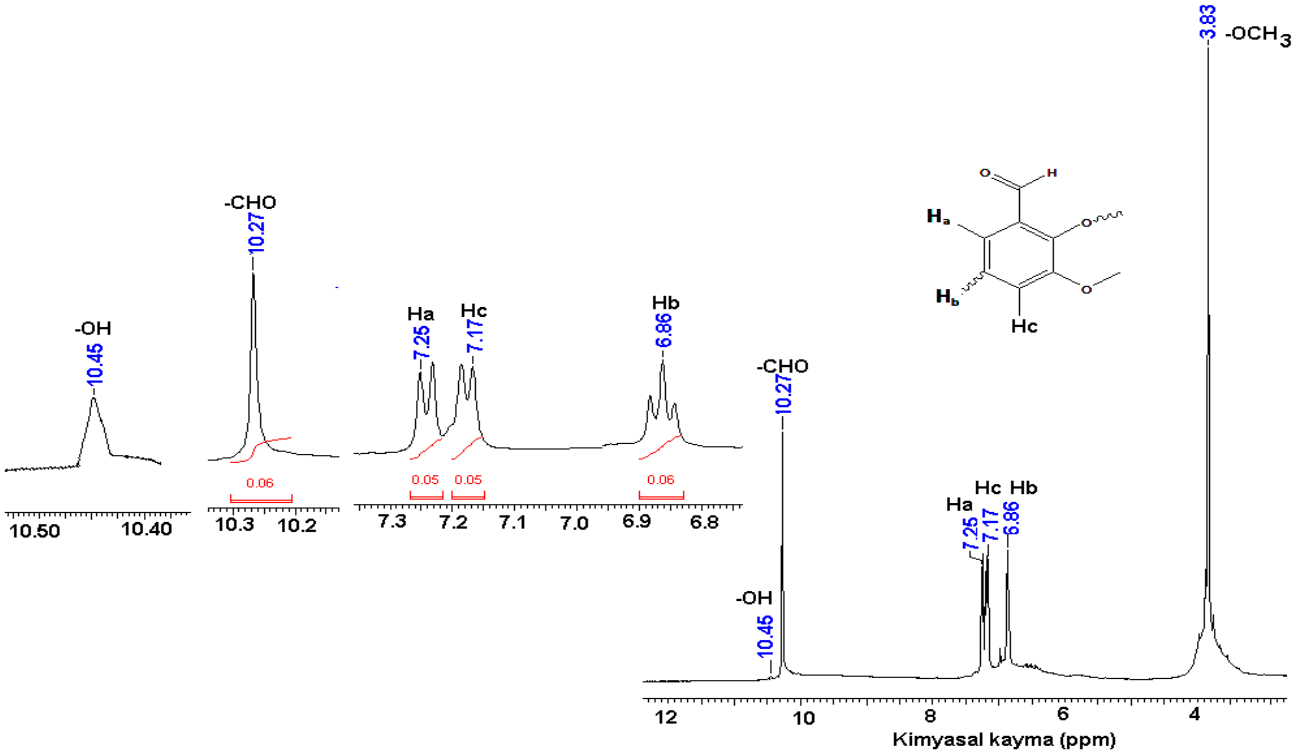
Şekil 52. P-3,4-DHBA'nın ^{1}H-NMR spektrumu.

Çizelge 3. P-3,4-DHBA'nın ^{1}H-NMR verileri (ppm)

-CHO	-OH	Ha	Hb	Hc
9,71 Tekli (1H)	9,50 Tekli (1H)	7,29 Tekli (1H)	6,94 İkili (1H)	7,27 Tekli (1H)

4.2.3. P-VAN'ın ^{1}H-NMR Analizi

P-VAN'ın ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 53) -CHO protonuna ait pik 10,27 ppm'de, -OH'a ait pik 10,45 ppm'de, -OCH_3 grubuna ait pik 3,83 ppm'de ve aromatik Ha, Hb ve Hc protonları sırasıyla 7,25, 6,86, 7,17 ppm'de pik verdi. 10,45 ppm'de düşük şiddetli -OH pikinin gözlenmesi -OH üzerinden polimerleşmeye gittiğini gösterdi (Çıtakoğlu, 2012). Veriler Çizelge 4'te verildi.



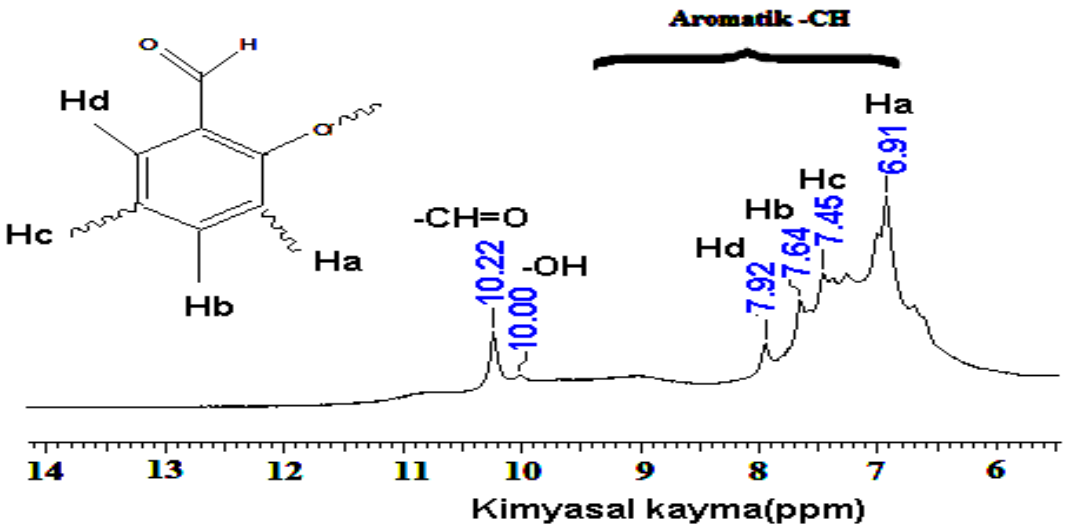
Şekil 53. P-VAN'ın ^{1}H-NMR spektrumu.

Çizelge 4. P-VAN'ın ^{1}H-NMR verileri (ppm)

-CHO	Ha	Hb	Hc	-OCH_3
10,27 Tekli (1H)	7,25 İkili (1H)	6,86 Üçlü (1H)	7,17 İkili (1H)	3,83 Tekli (3H)

4.2.4. P-2-HBA'nın ^{1}H-NMR Analizi

P-2-HBA'nın ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında –OH grubuna ait pik 10,00 ppm'de, -CHO grubuna ait pik 10,22 ppm'de gözlendi. Aromatik protonlar olan Ha, Hb, Hc ve Hd'nin pikleri sırasıyla 6,91, 7,64, 7,45 ve 7,92 ppm'de gözlendi. 10,00 ppm'de düşük şiddetli -OH pikinin gözlenmesi -OH üzerinden polimerleşmeye gittiğini gösterdi (Çıtakoğlu, 2012). Veriler Çizelge 5'te verildi.



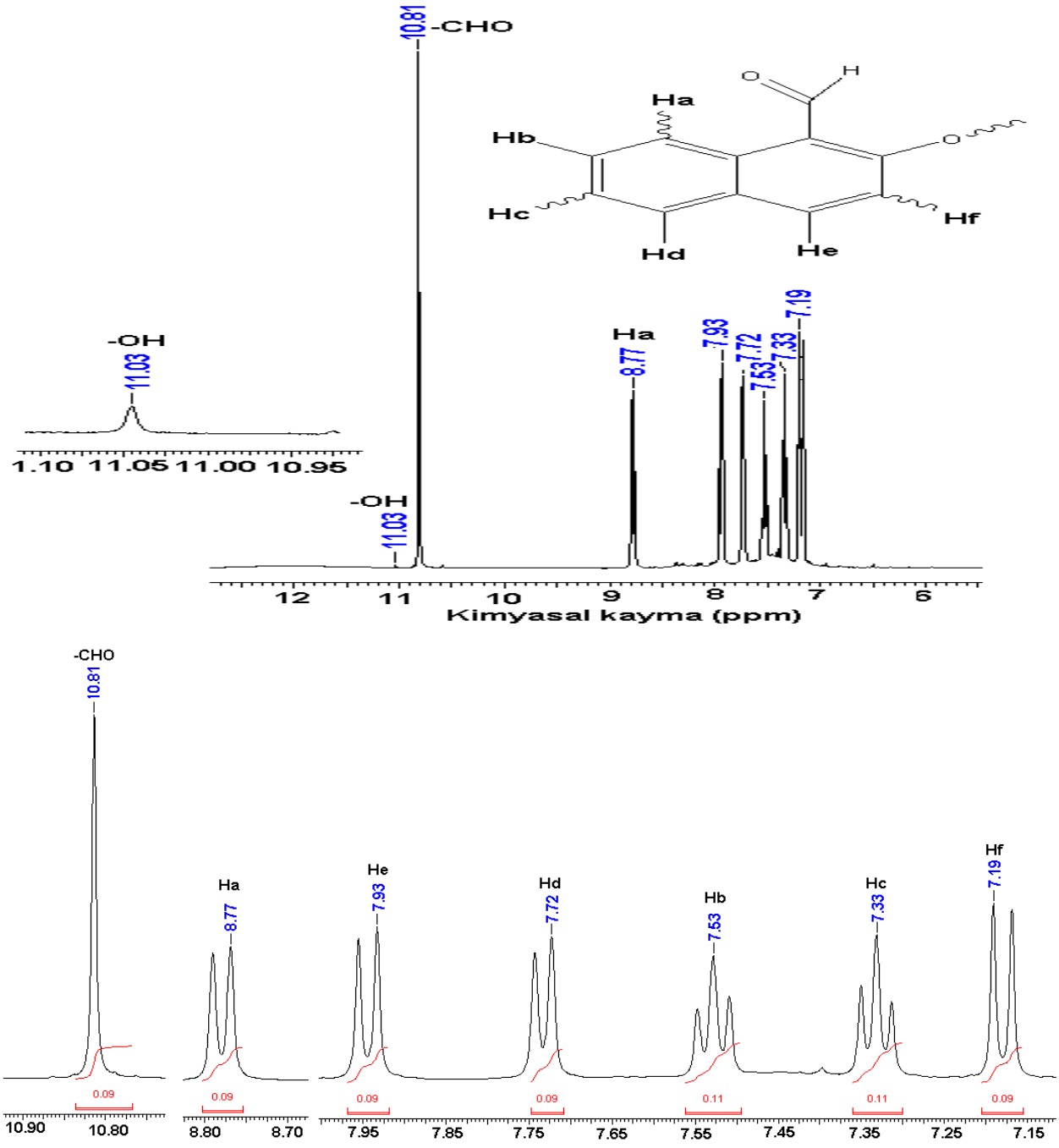
Şekil 54. P-2-HBA'nın ^{1}H-NMR spektrumu.

Çizelge 5. P-2-HBA'nın ^{1}H-NMR verileri (ppm)

-CHO	-OH	Aromatik protonlar
10,22 Tekli (1H)	10,00 Tekli (1H)	6,91-7,64 Çoklu

4.2.5. P-2-HNAF'nin ^{1}H-NMR Analizi

P-2-HNAF'nin ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 55) -OH grubuna ait pik 11,03 ppm'de, -CHO grubuna ait pik 10,81 ppm'de gözlendi. Aromatik protonlar olan Ha, Hb, Hc, Hd, He ve Hf ye ait pikler sırasıyla 8,77, 7,53, 7,33, 7,72, 7,93 ve 7,19 ppm'de gözlendi.11.03 ppm'de düşük şiddetli -OH pikinin gözlenmesi -OH üzerinden polimerleşmeye gittiğini gösterdi (Çıtakoğlu, 2012). Veriler Çizelge 6'da verildi.



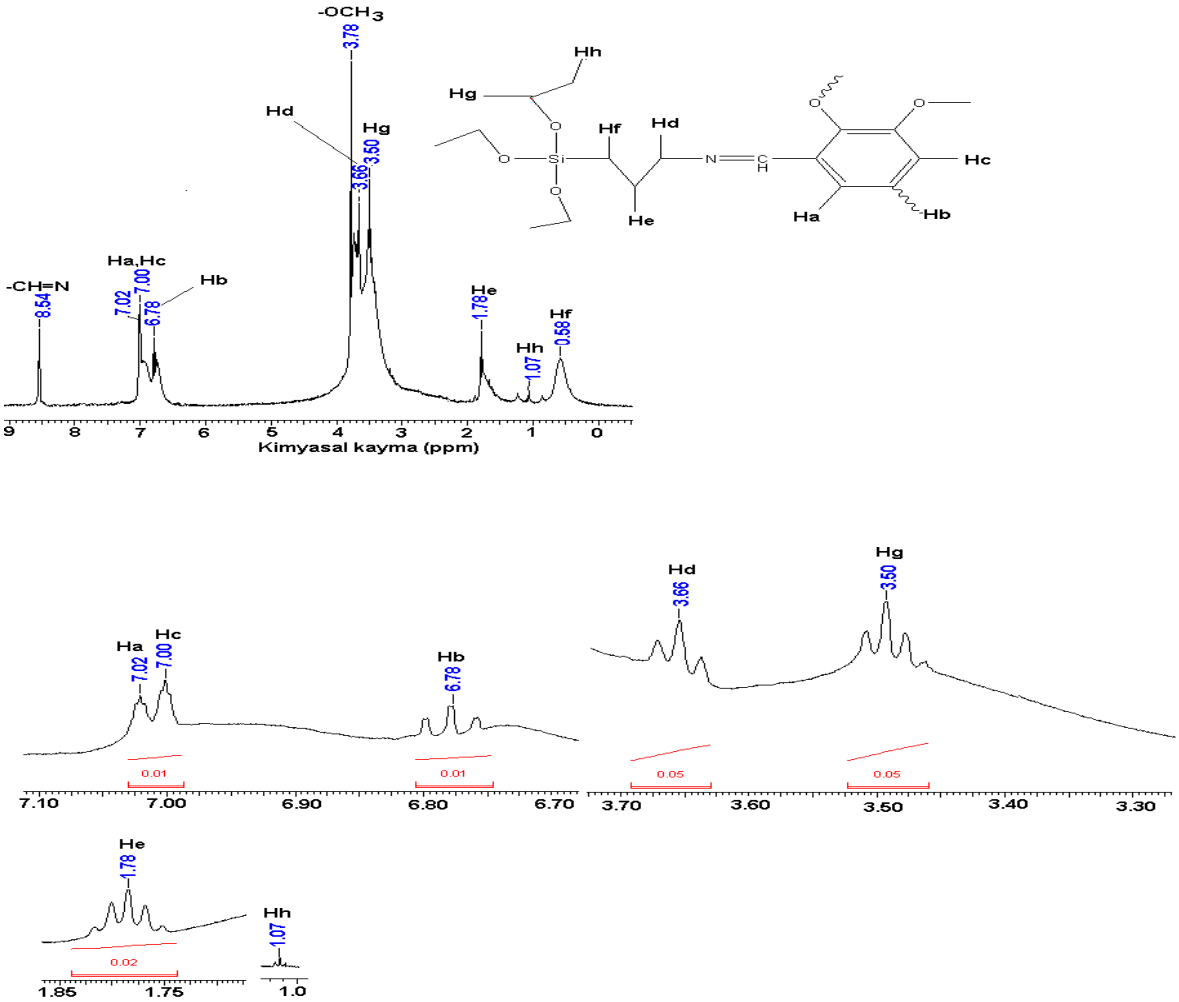
Şekil 55. P-2-HNAF'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

Çizelge 6. P-2-HNAF'nin ^{1}H-NMR verileri (ppm)

-CHO	-OH	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf
10,81	11,03	8,77	7,53	7,33	7,72	7,93	7,19
Tekli	Tekli	İkili	Üçlü	Üçlü	İkili	İkili	İkili
(1H)	(1H)	(1H)	(1H)	(1H)	(1H)	(1H)	(1H)

4.2.6. P-2-MTEPMF'nin ^{1}H-NMR Analizi

P-2-MTEPMF'nin ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 56) -CH=N grubuna ait pik 8,54 ppm'de, -OCH_3 grubuna it pik 3,78 ppm'de, aromatik protonlar olan Ha, Hb ve Hc'nin pikleri sırasıyla 7,02, 6,78 ve 7,00 ppm'de gözlendi. Alifatik protonlar olan Hd, He, Hf, Hg ve Hh'nin pikleri sırasıyla 3,66, 1,78, 0,58, 3,50 ve 1,07 ppm'de gözlendi. 10,27 ppm'de aldehit pikinin kaybolup yerine 8,54 ppm'de imin pikinin gözlenmesi bileşiğin oluştuğunu gösterdi. Veriler Çizelge 7'de verildi.



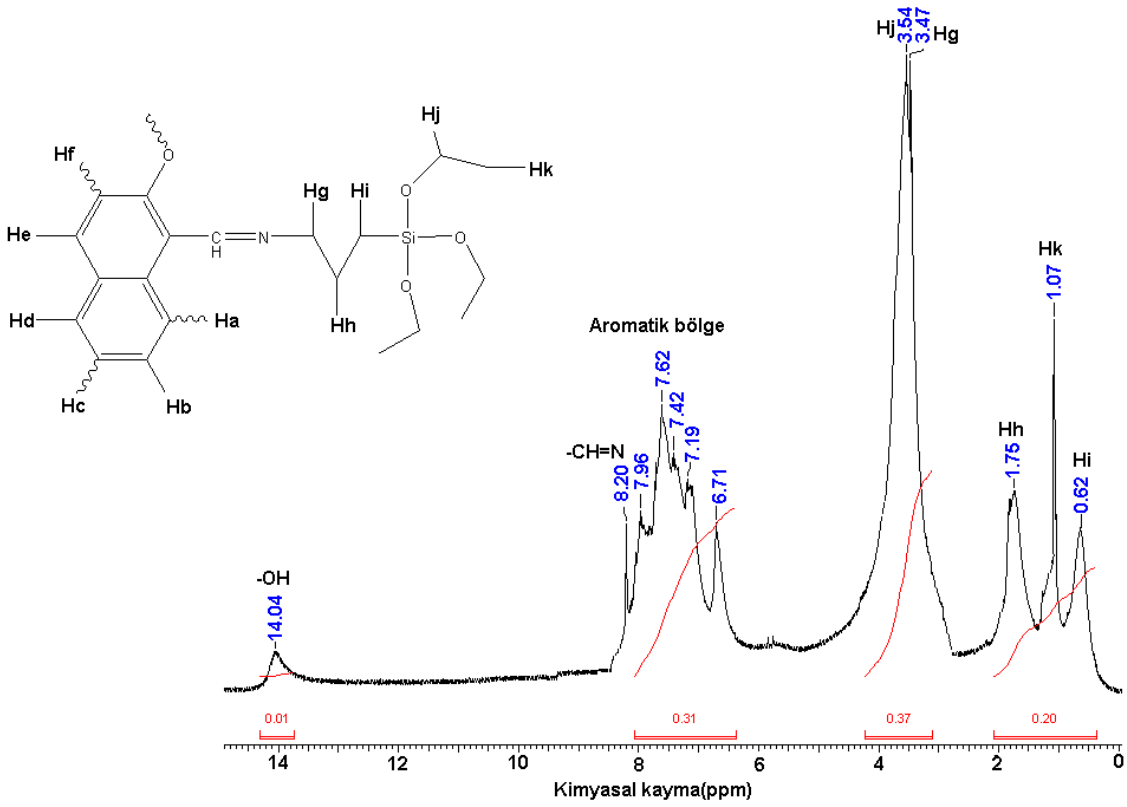
Şekil 56. P-2-MTEPMF'nın ^{1}H-NMR spektrumu.

Çizelge 7. P-2-MTEPMF'nın ^{1}H-NMR verileri (ppm)

-CH=N	-OCH_3	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf	Hg	Hh
8,54 Tekli (1H)	3,78 Tekli (3H)	7,02 Tekli (1H)	6,78 Üçlü (1H)	7,00 Tekli (1H)	3,66 Üçlü (2H)	1,78 Çoklu	0,58 Tekli (2H)	3,50 Çoklu (6H)	1,07 Üçlü (9H)

4.2.7. P-3-TEPMNOL'ün ^{1}H-NMR Analizi

P-3-TEPMNOL'ün ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 57) -CH=N grubuna ait pik 8,20 ppm'de, -OH'ın proton piki 14,04 ppm'de, aromatik protonlar olan Ha, Hb, Hc, Hd, He ve Hf'nin pikleri 6,71-7,96 ppm arası çakışarak geldi. Hg ve Hj 3,47 ve 3,54 ppm'de, alifatik protonlar olan Hh, Hi ve Hk sırasıyla 1,75, 0,62 ve 1,07 ppm'de pikleri gözlendi.10,81 ppm'de aldehit pikinin kaybolup yerine 8,20 ppm'de imin pikinin gözlenmesi bileşiğin oluştuğunu gösterdi. Veriler Çizelge 8'de verildi.



Şekil 57. P-3-TEPMNOL'ün ^{1}H-NMR spektrumu.

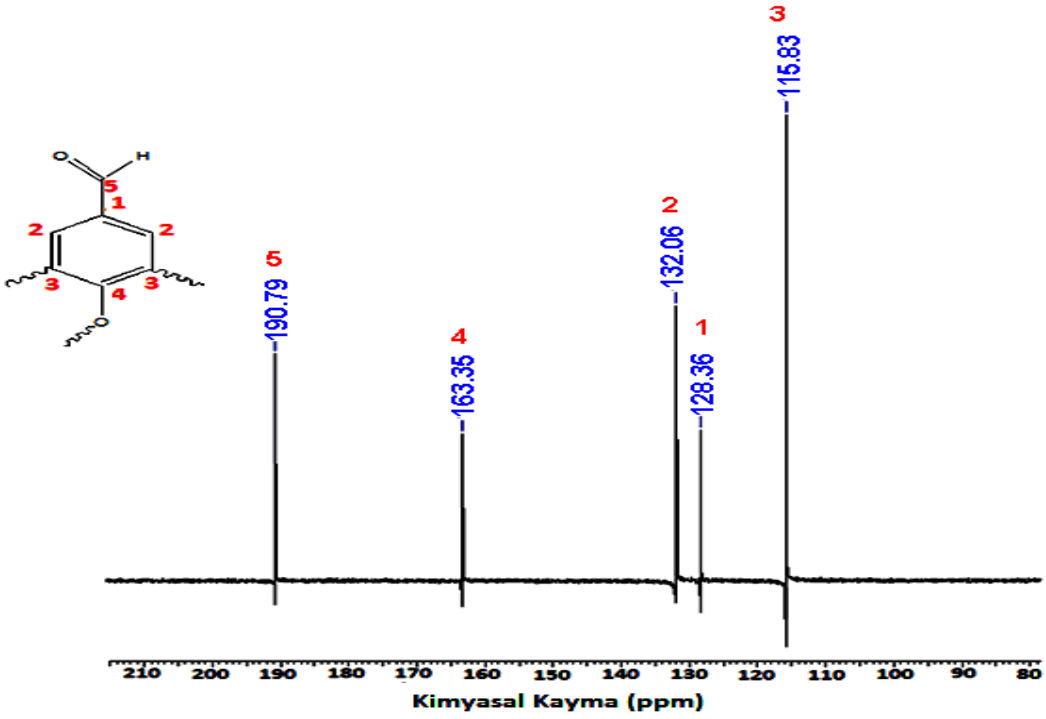
Çizelge 8. P-3-TEPMNOL'ün ^{1}H-NMR verileri (ppm)

-CH=N	-OH	Aromatik Bölge	Hj	Hg	Hh	Hk	Hi
8,20 Tekli (1H)	14,04 Tekli (1H)	6,71-7,96 Çoklu	3,54 Tekli (6H)	3,47 Tekli (2H)	1,75 Tekli (2H)	1,07 Tekli (9H)	0,62 Tekli (2H)

4.3. Sentezlenen Bileşiklerin ^{13}C-NMR Analizleri

4.3.1. P-4-HBA'nın ^{13}C-NMR Analizi

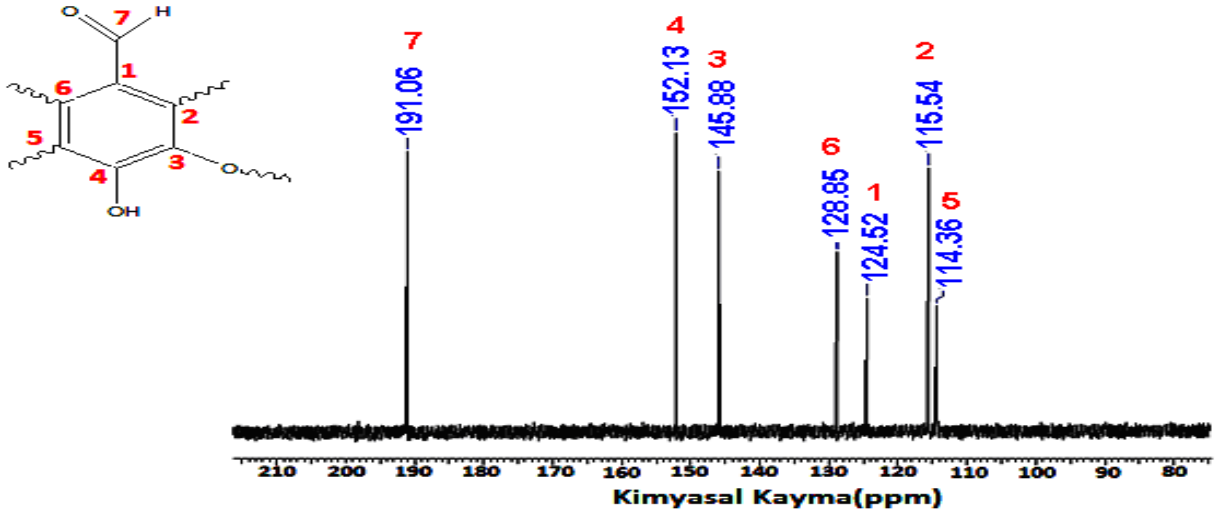
P-4-HBA'nın ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 58) yapıdaki -OH grubunun bağlı olduğu **4** karbonuna ait pik 163,35 ppm'de, -CHO grubunun bağlı olduğu **5** karbona ait pik 190,79 ppm'de, aromatik **2**, **3** ve **1** karbonlara ait pikler sırasıyla 132,06, 115,83 ve 128,38 ppm'de gözlendi.



Şekil 58. P-4-HBA'nın ^{13}C-NMR spektrumu.

4.3.2. P-3,4-DHBA'nın ^{13}C-NMR Analizi

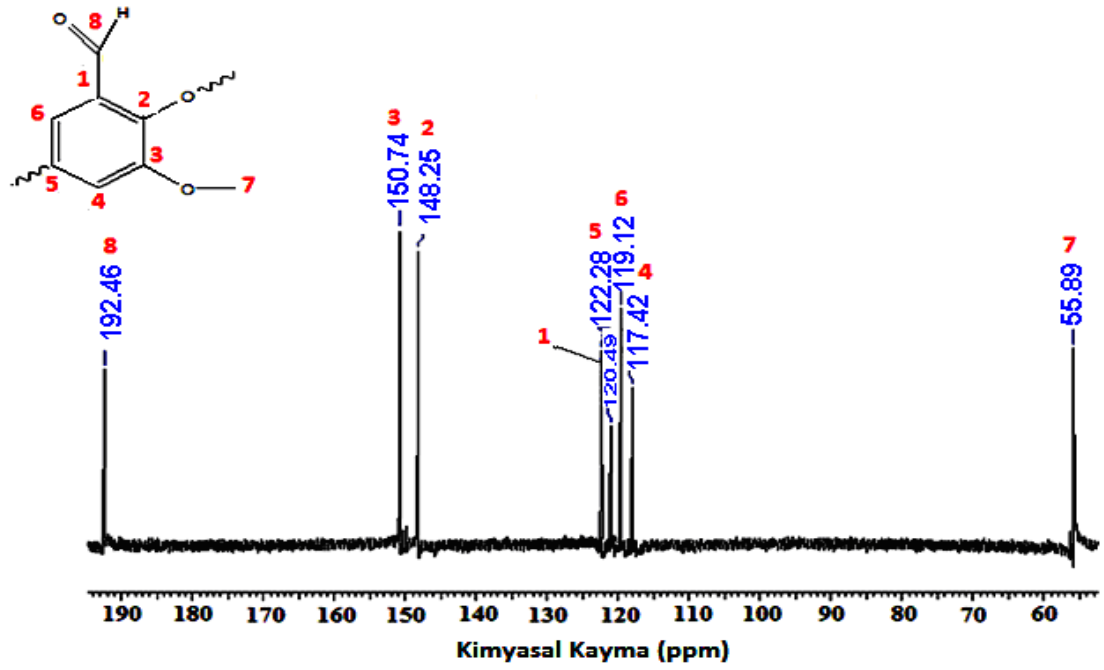
P-3,4-DHBA'nın ^{13}C-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 59) -OH grubunun bağlı olduğu **4** karbon piki 152,13 ppm'de, diğer –OH grubunun bağlı olduğu **3** karbon piki 145,88 ppm'de, -CHO grubunun bağlı olduğu **7** karbon piki de 191,06 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlar olan **2, 1, 6 ve 5** karbonlara ait pikler ise sırasıyla 115,54, 124,52 128,85, 114,36 ve ppm'de gözlendi.



Şekil 59. P-3,4-DHBA'nın ^{13}C-NMR spektrumu.

4.3.3. P-VAN'ın ^{13}C-NMR Analizi

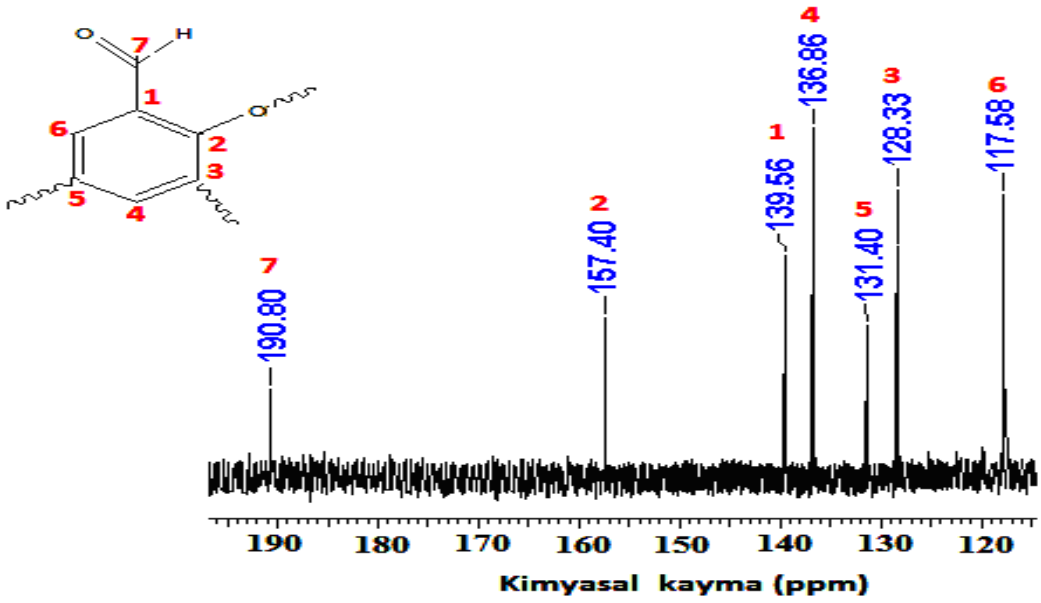
P-VAN'ın ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 60) -OH grubunun bağlı olduğu **2** karbon piki 148,25 ppm'de, -CHO grubunun bağlı olduğu **8** karbon piki 192,46 ppm'de -OCH_3'ün bağlı olduğu **3** karbon piki 150,74 ppm'de ve -OCH_3'nin karbonu yani **7** karbon piki 55,89 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlar olan **1, 4, 5, 6** karbonların pikleri sırasıyla 120,49, 117,42 122,28, 119,12 ppm'de gözlendi (Çıtakoğlu, 2012).



Şekil 60. P-VAN'ın ^{13}C-NMR spektrumu.

4.3.4. P-2-HBA'nın ^{13}C-NMR Analizi

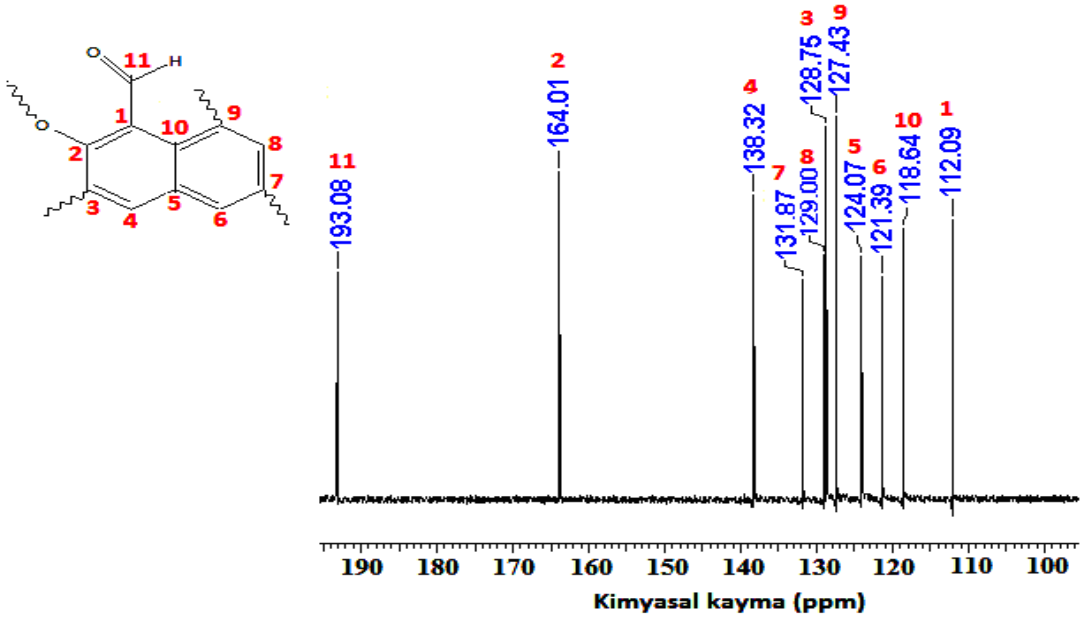
P-2-HBA'nın ^{13}C-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 61) -CHO grubunun bağlı olduğu **7** karbon piki 190,80 ppm'de, -OH grubunun bağlı olduğu **2** karbon piki 157,40 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlar olan **1, 3, 4, 5 ve 6** karbonların pikleri sırasıyla 139,56, 128,33, 136,86, 131,40, 117,58 ve ppm'de gözlendi (Çıtakoğlu, 2012).



Şekil 61. P-2-HBA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu.

4.3.5. P-2-HNAF'nin ^{13}C-NMR Analizi

P-2-HNAF'nin ^{13}C-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 62) -CHO grubunun bağlı olduğu **11** karbon piki 193,08 ppm'de, -OH grubunun bağlı olduğu **2** karbon piki 164,01 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlar olan **1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9** ve **10** karbonların pikleri sırasıyla 112,09, 128,75, 138,32, 124,07, 121,39, 131,87, 129,00, 127,43 118,64 ppm'de gözlendi (Çıtakoğlu, 2012).



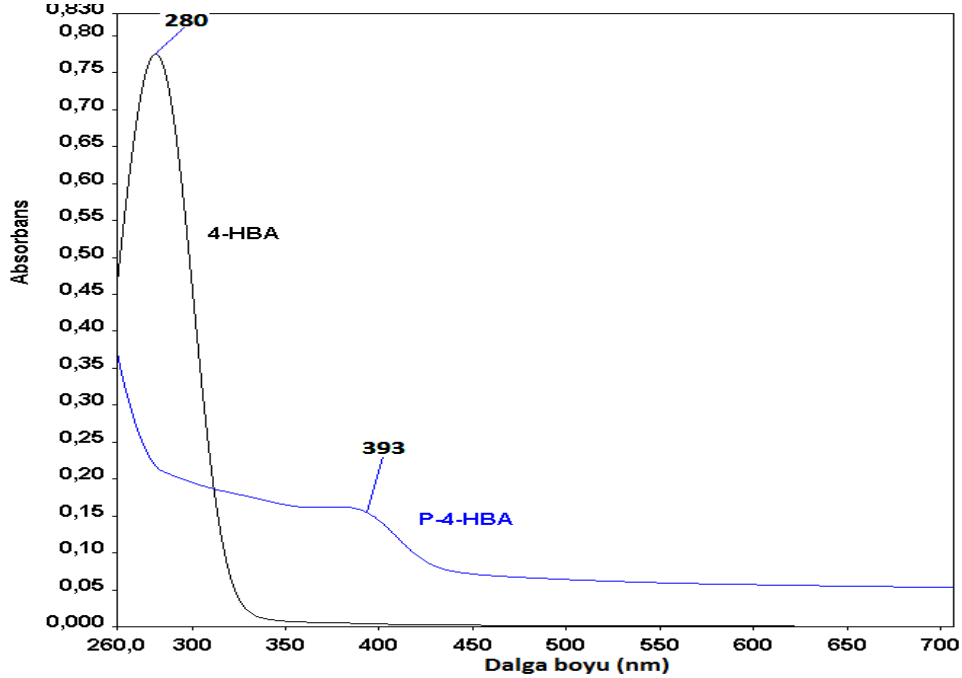
Şekil 62. P-2-HNAF'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

4.4. UV-Vis Spektrumları

Sentezlenen polimerler, polialdehitler ve başlangıç maddeler olan aldehitlerin UV-Vis'leri 25 ^{0}C'de DMSO kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezi yapılan P-3-TEPMNOL ve P-2-MTEPMF bileşikleri kısmende olsa DMSO'da çözündüğü için bunların UV-Vis'ine bakıldı. P-4-TEPMF, P-2-TEPMF ve P-4-TEPMBOL polimerleri DMSO'da çözünmediği için onların UV-Vis'ine bakılamadı. UV-Vis'den beklenildiği gibi polimerleşmeye dayalı olarak konjugasyonun artmasıyla, optiksel bant boşluklarının düşmesinin gözlenmesi ve absorpsiyon sırt bölgesinde piklerin daha yayvan gelmesi maddenin polimerleşmeye gittiğini gösterdi. Sentezlenen bileşiklerin λ_{max}, λ_{onset} ve Eg değerleri Çizelge 9'da verildi.

4.4.1. 4-HBA ve P-4-HBA'nın UV-Vis Spektrumları

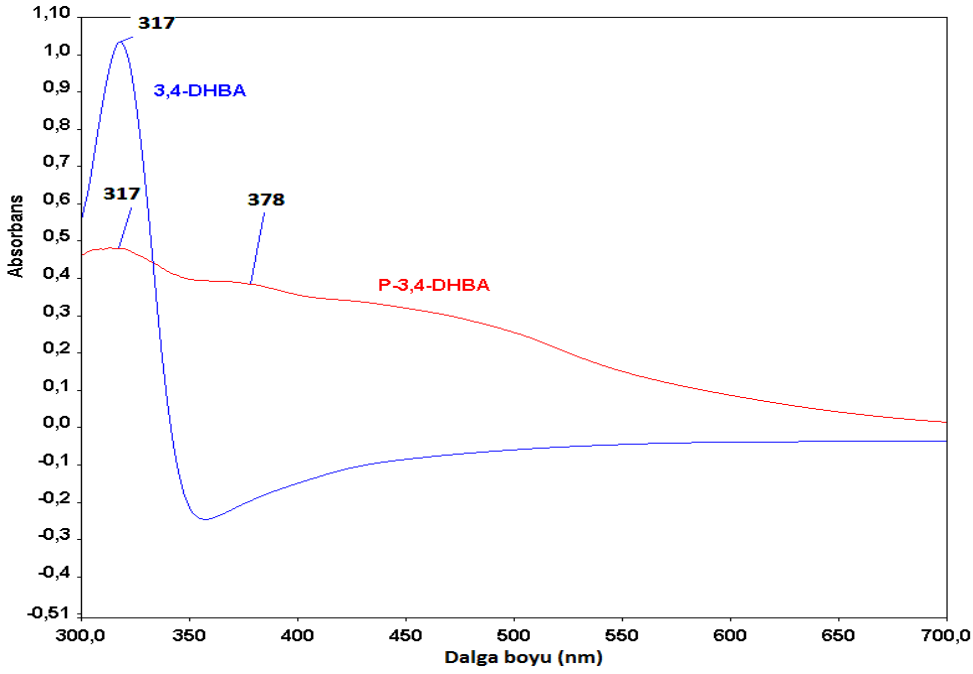
4-HBA ve P-4-HBA'nın UV-Vis spektrumları Şekil 63'de verildi. Polimerleşmeye gidildikçe piklerde görülen yayvanlaşma ve kırmızıya doğru kaymaların görülmesi konjugasyonun arttığını gösterdi. 4-HBA ve P-4-HBA'nın λ_{max} değerleri sırasıyla 280 ve 393 nm'dir.



Şekil 63. 4-HBA ve P-4-HBA'nın UV-Vis spektrumları.

4.4.2. 3,4-DHBA ve P-3,4-DHBA'nın UV-Vis Spektrumları

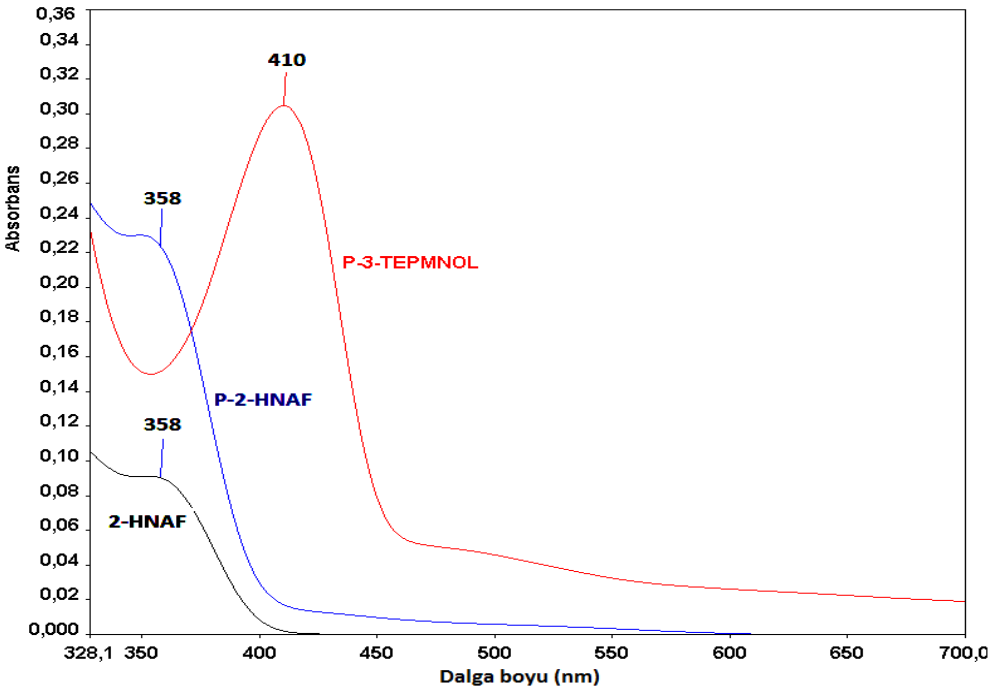
3,4-DHBA ve P-3,4-DHBA'nın UV-Vis spektrumları Şekil 64'te verildi. Polimerleşmeye gidildikçe piklerde görülen yayvanlaşma ve kırmızıya doğru kaymaların görülmesi konjugasyonun arttığını gösterdi. 3,4-DHBA ve P-3,4-DHBA'nın λ_{max} değerleri sırasıyla 317, 317 ve 378 nm'dir.



Şekil 64. 3,4-DHBA ve P-3,4-DHBA'nın UV-Vis spektrumları.

4.4.3. 2-HNAF, P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL'ün UV-Vis Spektrumları

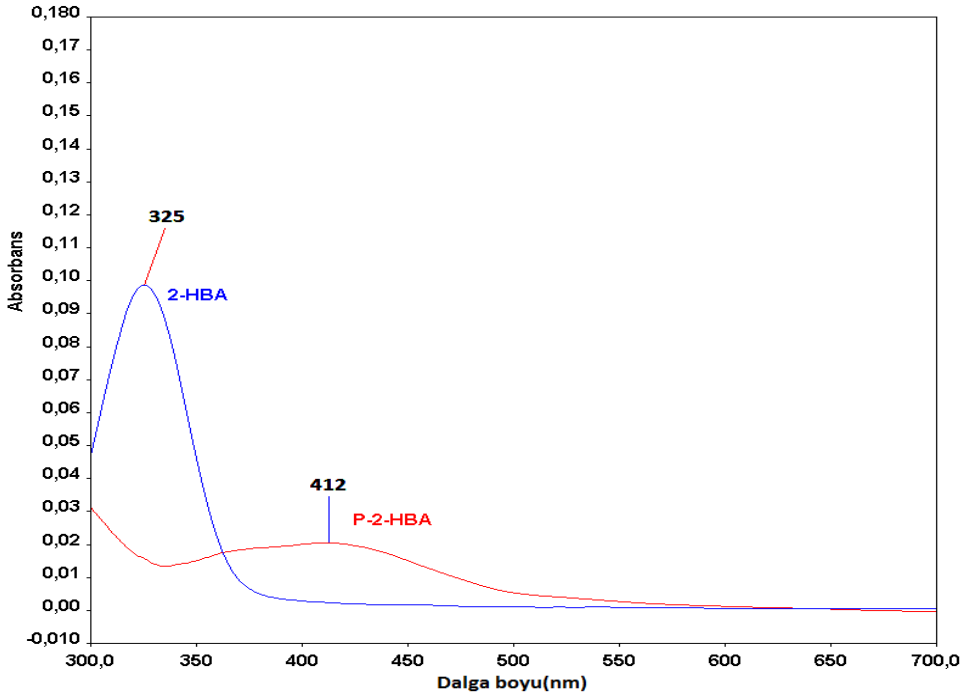
2-HNAF, P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL'ün UV-Vis spektrumları Şekil 65'te verildi. Polimerleşmeye gidildikçe gözlenen yayvanlaşma ve kırmızıya doğru kaymanın gözlenmesi konjugasyonun arttığını gösterdi. 2-HNAF, P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL'ün λ_{max} değerleri sırasıyla 358, 358 ve 410 nm'dir.



Şekil 65. 2-HNAF, P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL'ün UV-Vis spektrumları.

4.4.4. 2-HBA ve P-2-HBA'nın UV-Vis Spektrumları

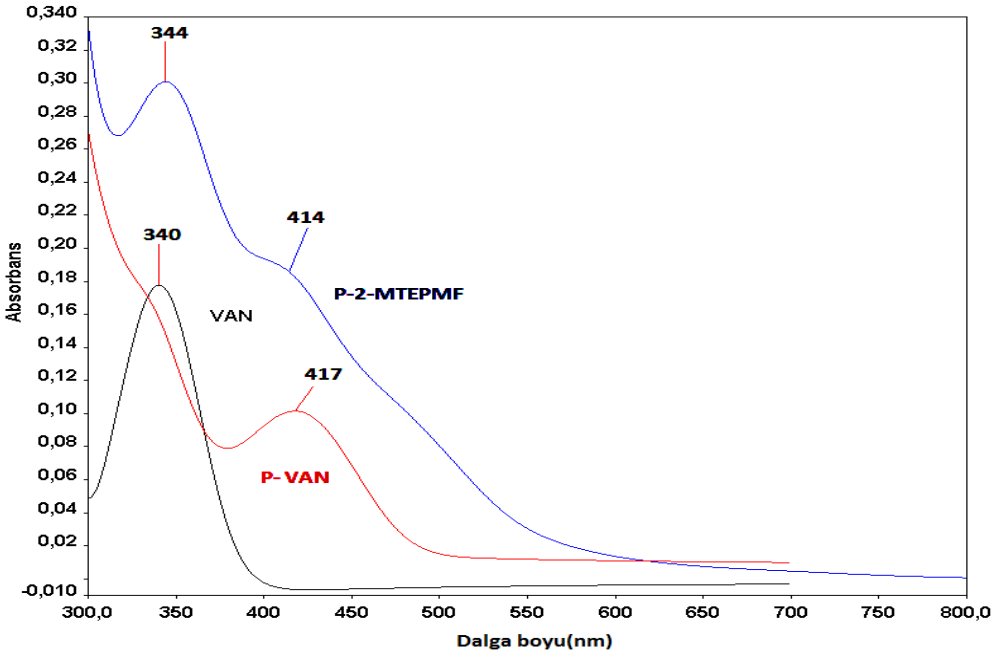
2-HBA ve P-2-HBA'nın UV-Vis spektrumları Şekil 66'da verildi. Polimerleşmeye gidildikçe gözlenen yayvanlaşma ve kırmızıya doğru kaymanın gözlenmesi konjugasyonun arttığını gösterdi. 2-HBA ve P-2-HBA'nın λ_{max} değerleri sırasıyla 325 ve 412 nm'dir.



Şekil 66. 2-HBA ve P-2-HBA'nın UV-Vis spektrumları

4.4.5. VAN, P-VAN ve P-2-MTEPMF'nin UV-Vis Spektrumları

VAN, P-VAN ve P-2-MTEPMF'nin UV-Vis spektrumları Şekil 67'de verildi. Polimerleşmeye gidildikçe gözlenen yayvanlaşma ve kırmızıya doğru kaymanın gözlenmesi konjugasyonun arttığını gösterdi. VAN, P-VAN ve P-2-MTEPMF'nin λ_{max} değerleri sırasıyla 340, 417, 344 ve 414 nm'dir.



Şekil 67. VAN, P-VAN ve P-2-MTEPMF'nin UV-Vis spektrumları.

Çizelge 9. Sentezlenen bileşiklerin $\lambda_{max,}$ λ_{onset} ve E_g değerleri.

Maddeler	λ_{max} **(nm)**	λ_{onset} **(nm)**	E_g **(ev)**
4-HBA	284	323	3,84
3,4-DHBA	317	354	3,51
2-HNAF	358	390	3,18
2-HBA	412	358	3,47
VAN	340	382	3,25
P-4-HBA	393	460	2,7
P-3,4-DHBA	317, 378	402	3,08
P-2-HNAF	358	404	3,07
P-2-HBA	412	482	2,58
P-VAN	344, 414	440	2,58
P-3-TEPMNOL	410	443	2,80
P-2-MTEPMF	417	483	2,3

Sentezlenen bileşiklere ait UV-Vis spektrumlarında 270-400 nm civarında gözlenen absorpsiyon pikleri benzene ait $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerini, 300-450 nm civarında gözlenen absorpsiyon pikleri imin, hidroksi ve polimerde bulunan -C-O-C- grubuna ait $n\rightarrow\pi^*$ geçişlerini gösteren absorpsiyon pikleridir. Schiff bazlarından elde edilen polimerlerin absorpsiyon bantlarının genişlemesi, polimerleşmenin olduğunu ve molekül içinde konjugasyonun arttığını göstermektedir. Aşılama yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinde Schiff bazı oluşumunu gösteren $n\rightarrow\pi^*$ geçişleri görülmektedir.

P-3-TEPMNOL'de gözlenen 410 nm' deki tek pik; konjugasyonun artmasıyla hem K bandı ($\pi\rightarrow\pi^*$) hem de R bandı ($n\rightarrow\pi^*$) kırmızıya doğru kayma göstereceklerdir ancak karbonilin polimerlerinde K bandı R bandından daha hızlı bir şekilde kırmızıya kayma göstereceğinden ötürü R bandı K bandının altında kaybolur (E. Erdik, 1998).

P-3,4-DHBA'da polimerleşmeden dolayı 378 nm'de pik gözlendi.

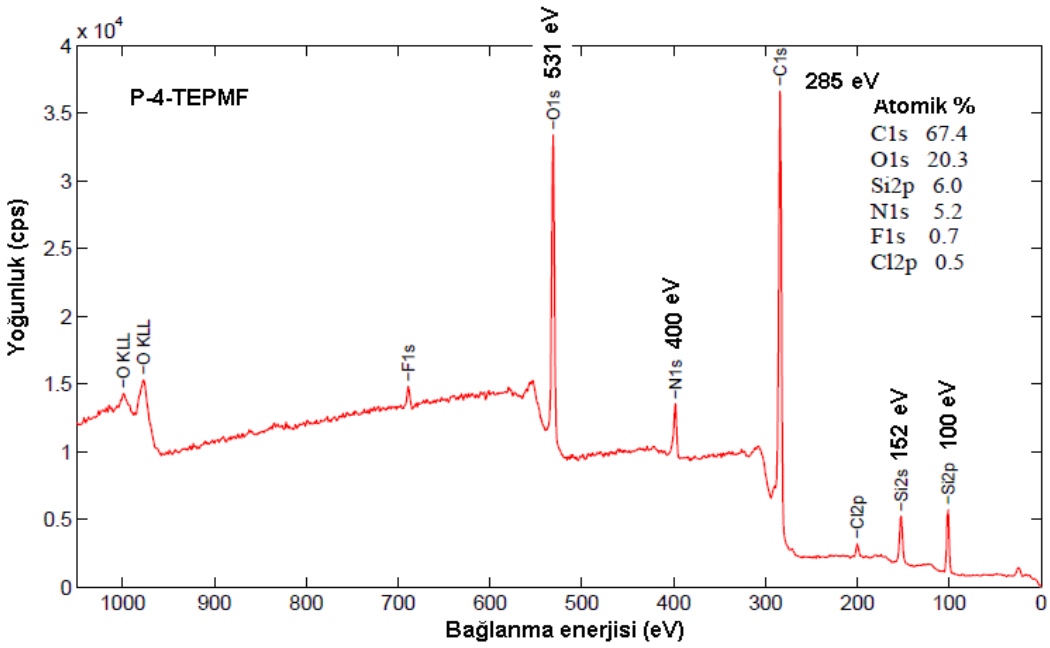
Polimerleşmeye giden bileşiklerde optiksel bant boşlukta düşme gözlendi. Optiksel bant boşluğu bileşiğe dışarıdan ne kadar sayıda molekül bağlanırsa bileşiğin moleküller arası boşluğu düşecektir.

4.5. XPS (X Işını Fotoelektron) Spektroskopisi

Polisilan polimerlerinin elemental birleşiminin karakterizasyonunu belirlemek için XPS kullanıldı. XPS analizleri PHI-5000 Versaprobe sistemiyle Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuarında alındı. Sistemdeki ölçüm 279 W K_a X ışın kaynağı kullanılarak elde edildi. XPS cihazı Hidrojen ve Helyum gibi orbital çapları küçük olan atomları algılayamamaktadır.

4.5.1. P-4-TEPMF'nin XPS Spektrumu

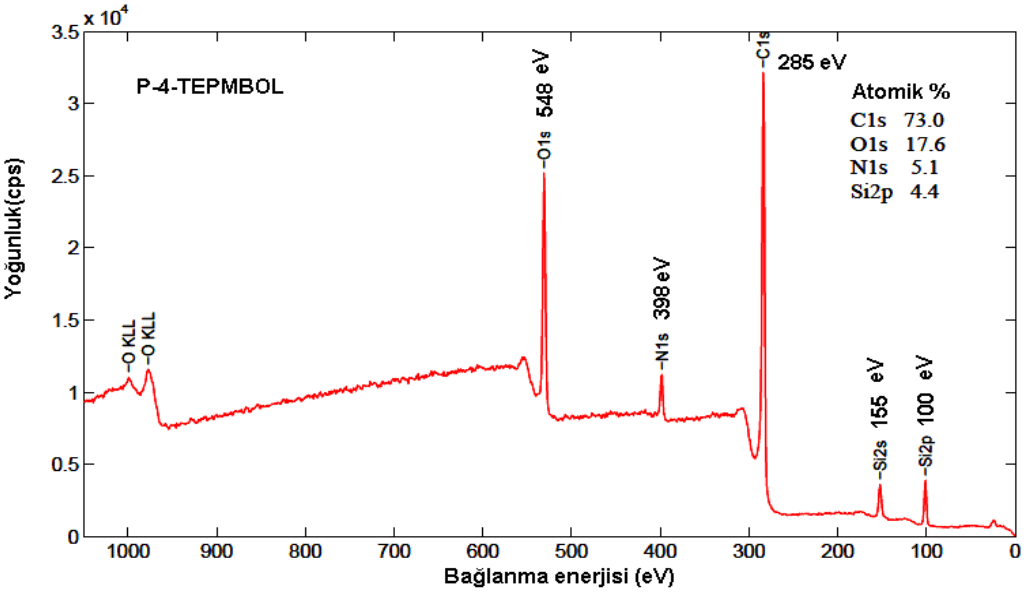
P-4-TEPMF'nin XPS analizi Şekil 68'de verildi. Elementlerin beklenilen yüzdeleri C: %72,72, O ;%18,18, Si ve N için ise ; % 4,54'tür. Sonuçlar incelendiğinde bu yüzdeler C %67,4, O % 20,3, Si %6,0 ve N %5,2 olarak gözlendi. Beklenenden fazla oranda oksijenin gelmiş olması havadaki oksijenden kaynaklandığı düşünülür. Beklenenden daha yüksek oranda N ve Si'un çıkması cihazın hata yapma payını da göz önünde bulundurularak, ortamdan geçen N_2 ve çalışma esnasında kalan Si kirliliği olduğu düşünülür. Spektrumda çıkan F ve Cl lar ise ortamdan gelen safsızlıktır. Fazla oranda gelen N ve Si yüzdeleri yüksek oranda aşılamanın olduğunu gösterdi. Elementlerin bağlanma enerjileri Şekil 68'de gösterildi.



Şekil 68. P-4-TEPMF'nin XPS spektrumu.

4.5.2. P-4-TEPMBOL'ün XPS Spektrumu

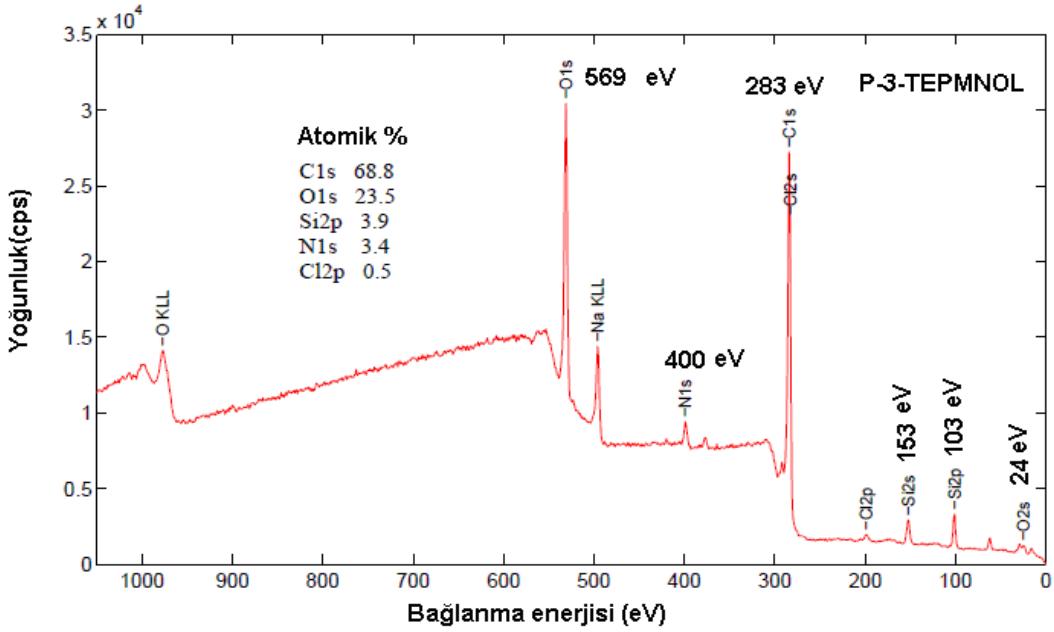
P-4-TEPMOL'ün XPS analizi Şekil 69'da verildi. Elementlerin beklenilen yüzdeleri C için %69,5, O için %21,3, Si ve N için ise % 4,34 oranındadır. Sonuçlar incelendiğinde bu yüzdeler C:%73, O:%17,6 Si :%4,4 ve N:% 5,1 olarak gözlendi. Oksijenin beklenenden daha az oranda gözlenmesi polimerleşmeye beklenenden daha az girildiğini gösterir. Si ve N yüzdelerinin beklenenden daha fazla oranda çıkması cihazın hata payı da göz önünde bulundurularak, N için havadan gelen (N_2) azot olduğu düşünülür. Si için ise analiz alınırken çalışılan materyallerden bulaşmış Si kirliliği olduğu düşünülür. Si ve N yüzdeleri gelen değerler ile beklenen değerler birbirine yakın olduğu için maddenin yüksek oranda aşılandığı görüldü. Elementlerin bağlanma enerjileri Şekil 69'da gösterildi.



Şekil 69. P-4-TEPMBOL'ün XPS spektrumu.

4.5.3. P-3-TEPMNOL'ün XPS Spektrumu

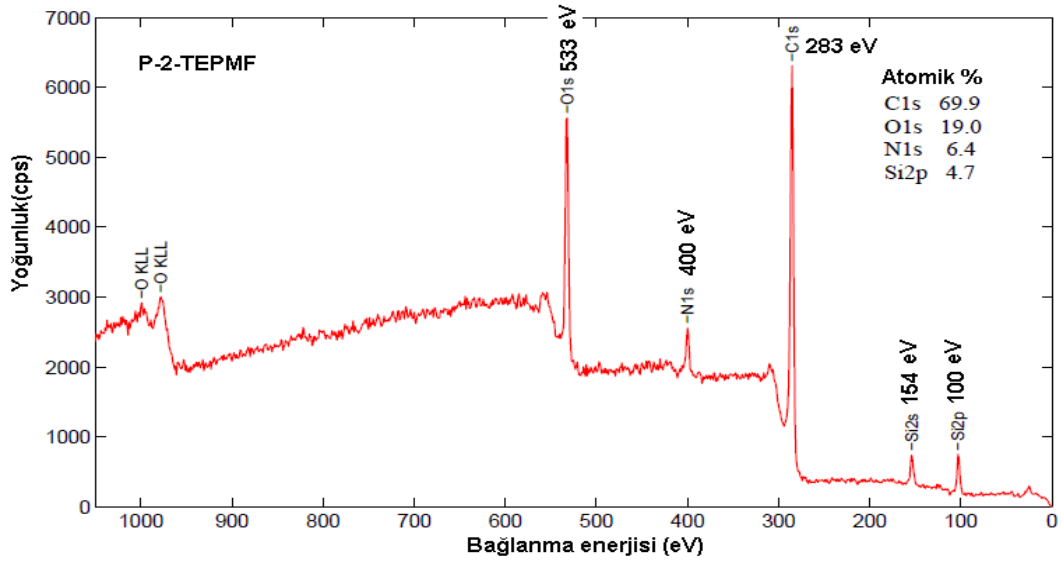
P-3-TEPMNOL'ün XPS spektrumu Şekil 70'de verildi. Elementlerin beklenilen yüzdeleri C için %76,9, O için %15,38, Si ve N için ise % 3,84 tür. Sonuçlar incelendiğinde bu yüzdeler C :%68,8, O :% 23,5, Si:%3,9 ve N:%3,4 olarak gözlendi. Beklenenden fazla oranda oksijenin gelmiş olması havadaki oksijenden kaynaklandığı düşünülür. Beklenen değerlere yakın gelen N ve Si yüzdeleri yüksek oranda aşılamanın olduğunu gösterdi. Cl ise safsızlık olarak düşünülür. Elementlerin bağlanma enerjileri Şekil 70'de gösterildi.



Şekil 70. P-3-TEPMNOL'ün XPS spektrumu.

4.5.4. P-2-TEPMF'nin XPS Spektrumu

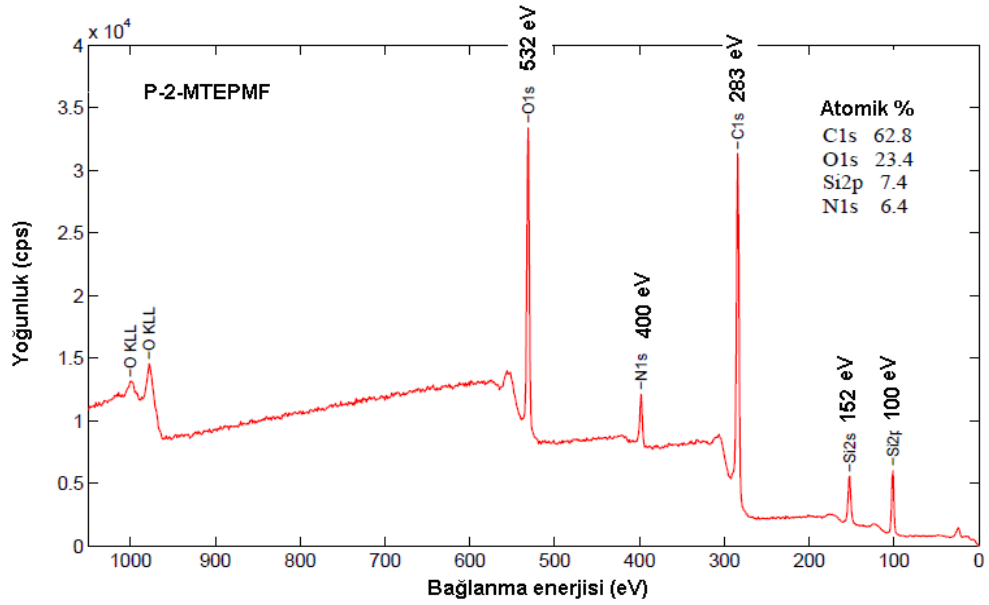
P-2-TEPMF'nin XPS spektrumu Şekil 71'de verildi. Elementlerin beklenilen yüzdeleri C için %72,72, O için %18,18, Si ve N için ise % 4,54 tür. Sonuçlar incelendiğinde bu yüzdeler C:%69,9, O:% 19, Si:%4,7 ve N:%6,4 olarak gözlendi. Beklenenden fazla oranda oksijenin gelmiş olması havadaki oksijenden kaynaklandığı düşünülür. Beklenenden daha yüksek oranda N ve Si'un çıkması cihazın hata yapma payı da göz önünde bulundurularak, fazla oranda gelen N'un havadaki N_2 'tan kaynaklandığı, fazla Si oranı ise analiz alınırken bulaşan Si kirliliği olduğu düşünülür. Beklenen değerden fazla oranda gelen Si ve N değerlerine göre bileşiğin yüksek oranda aşılandığı görüldü. Elementlerin bağlanma enerjileri Şekil 71'de gösterildi.



Şekil 71. P-2-TEPMF'nin XPS spektrumu.

4.5.5. P-2-MTEPMF'nin XPS Spektrumu

P-2-MTEPMF'nin XPS spektrumu Şekil 72'de verildi. Elementlerin beklenilen yüzdeleri C için %70,83, O için %20,83, Si ve N için %4,16'dır. Sonuçlar incelendiğinde bu yüzdeler C;%62,8, O;%23,4, Si;%7,4 ve N;%6,4 olarak gözlendi. Beklenenden fazla oranda oksijenin gelmiş olması havadaki oksijenden kaynaklandığı düşünülür. Beklenenden daha yüksek oranda N ve Si'un çıkması cihazın hata yapma payı da göz önünde bulundurularak, N'un havadaki N_2'tan ve Si'un ise analiz alınırken ortamdan bulaşan kirlilik olduğu düşünülür. Beklenen değerlerden yüksek oranda gelen N ve Si değerlerine göre bileşiğin yüksek oranda aşılandığı görüldü. Elementlerin bağlanma enerjileri Şekil 72'de gösterildi.



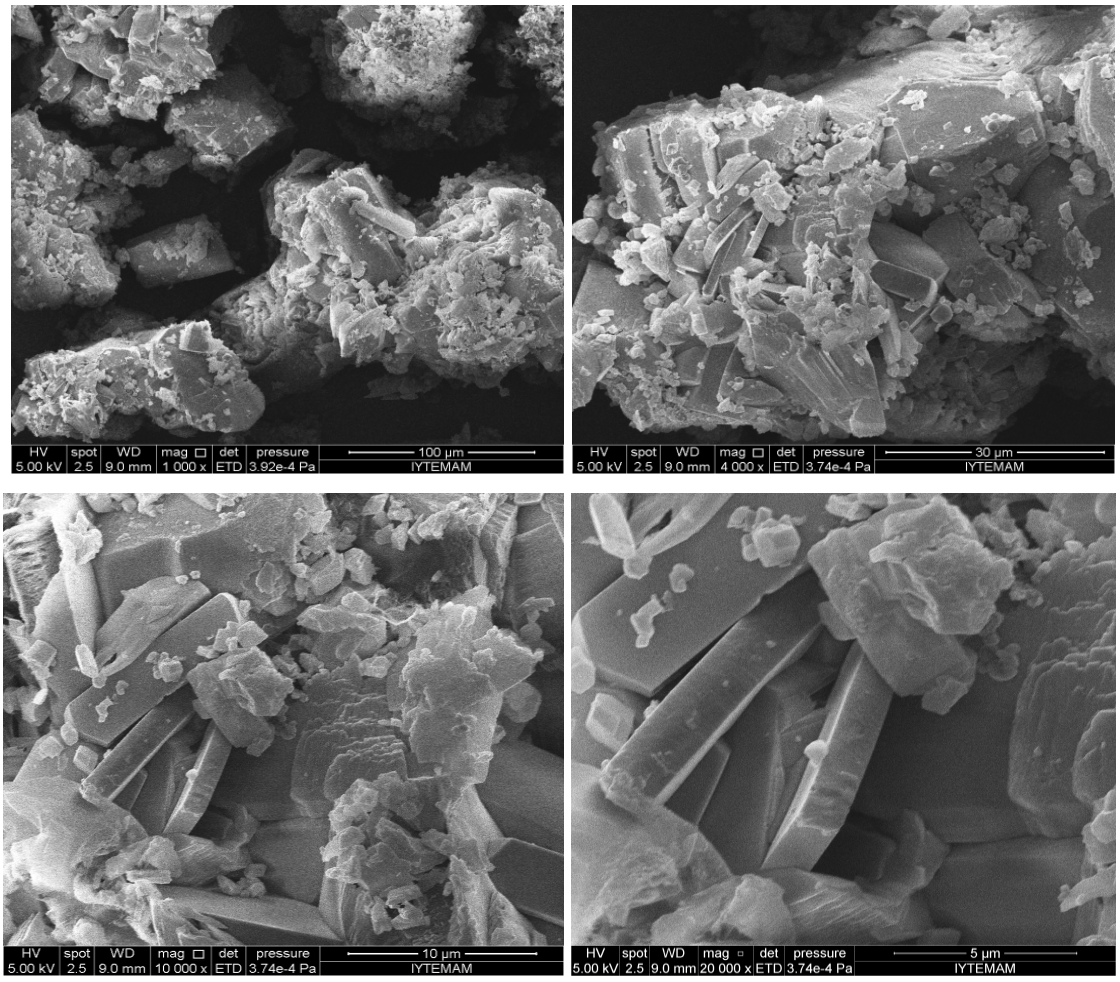
Şekil 72. P-2-MTEPMF'nin XPS spektrumu.

4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

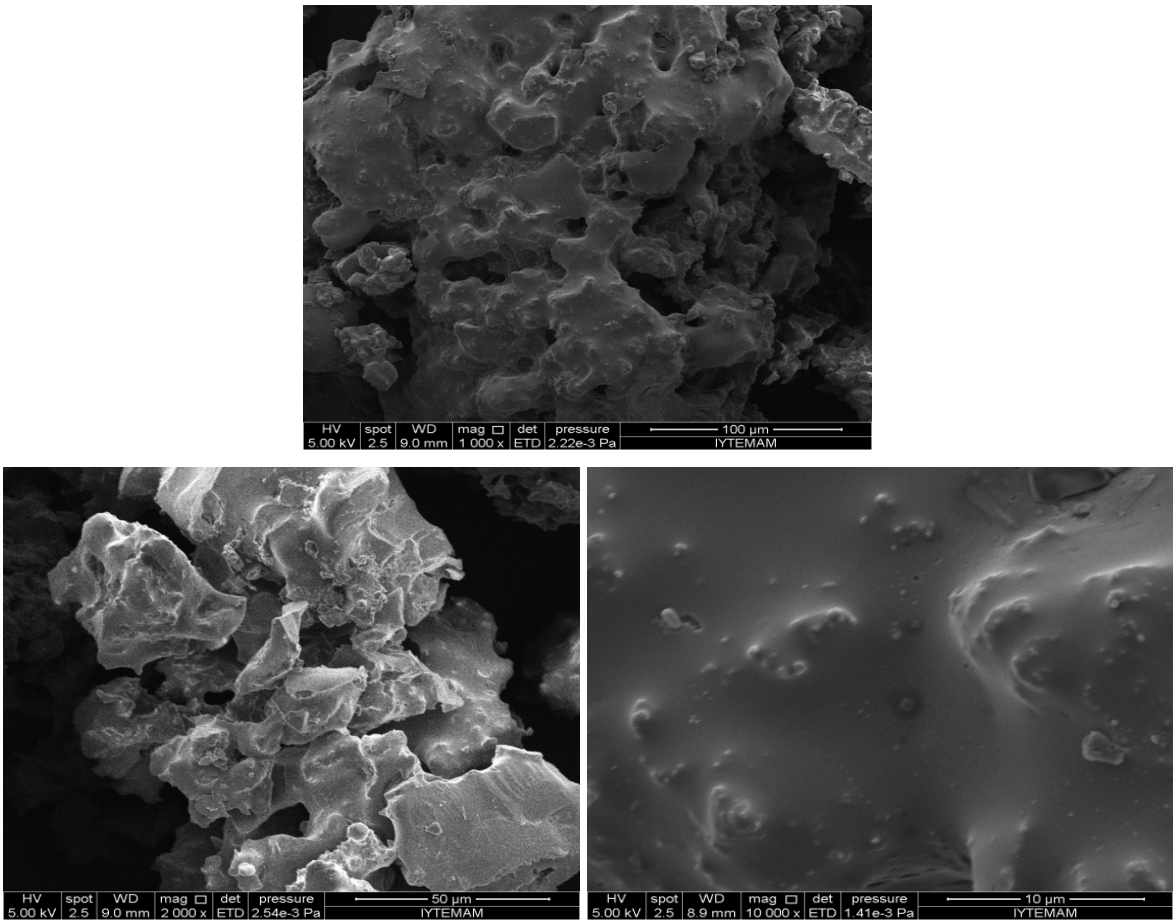
Bazik sulu ortamda sentezlenen polimerlerin ve çözücü ortamında aşılama ile amin bağlanması sonucu oluşan aşı polimerlerin SEM görüntüleri alındı. SEM görüntüleri maddelerin toz haliyle alındı. Aşağıdaki görüntüler maddenin 100 µm, 50 µm 30 µm,10 µm ve 5 µm şeklinde farklı büyüklükler ayarlanarak alındı.

4.6.1. P-4-HBA'nın ve P-4-TEPMF'nin SEM görüntüleri

P-4-HBA ve P-4-TEPMF'nin görüntülerini karşılaştırdığımızda P-4-HBA'nın çubuk şekline benzer yapıda olduğu, P-4-TEPMF'nin ise düzlemsel bir şekli olduğu Şekil 73 ve 74'te görüldü.



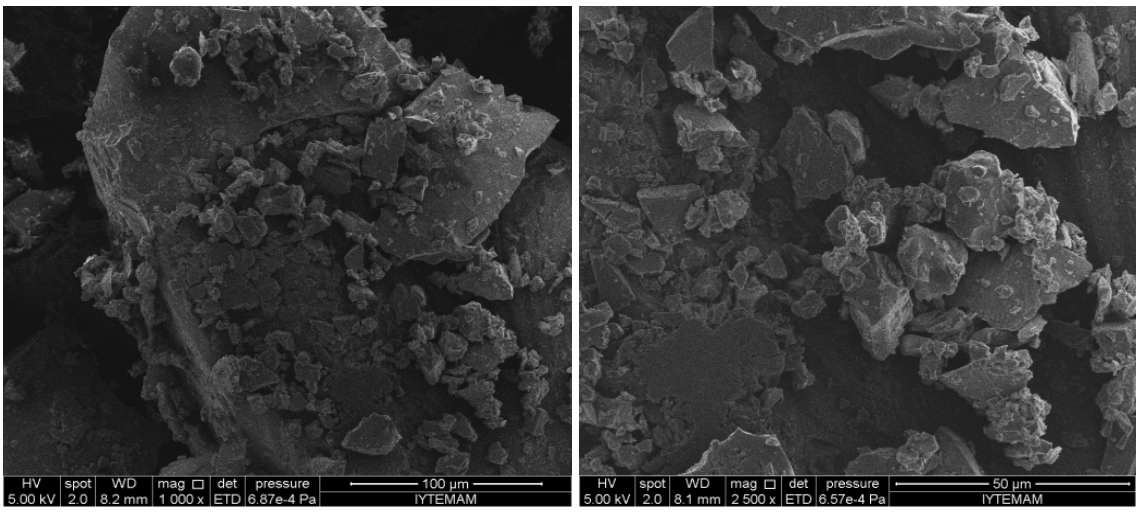
Şekil 73. P-4-HBA'nın SEM görüntüleri.

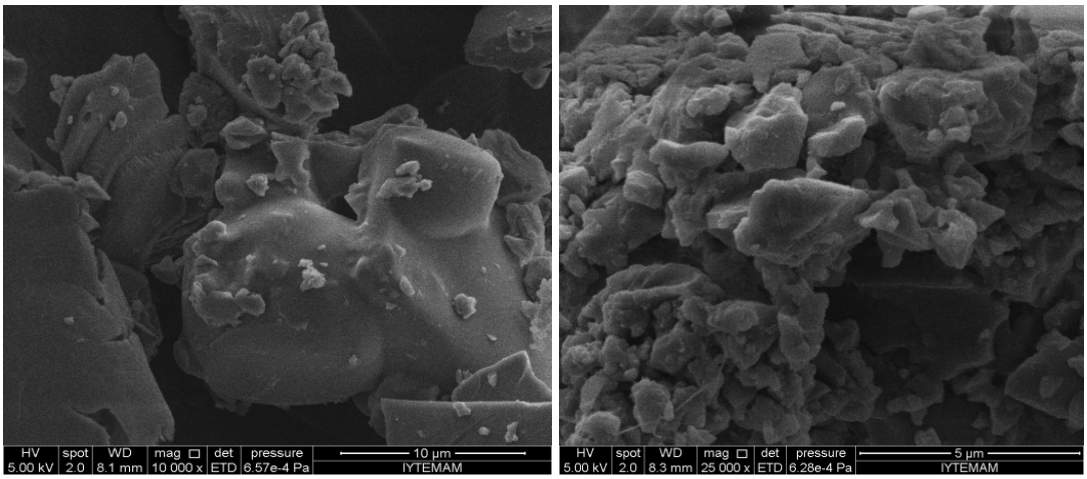


Şekil 74. P-4-TEPMF'nin SEM görüntüleri.

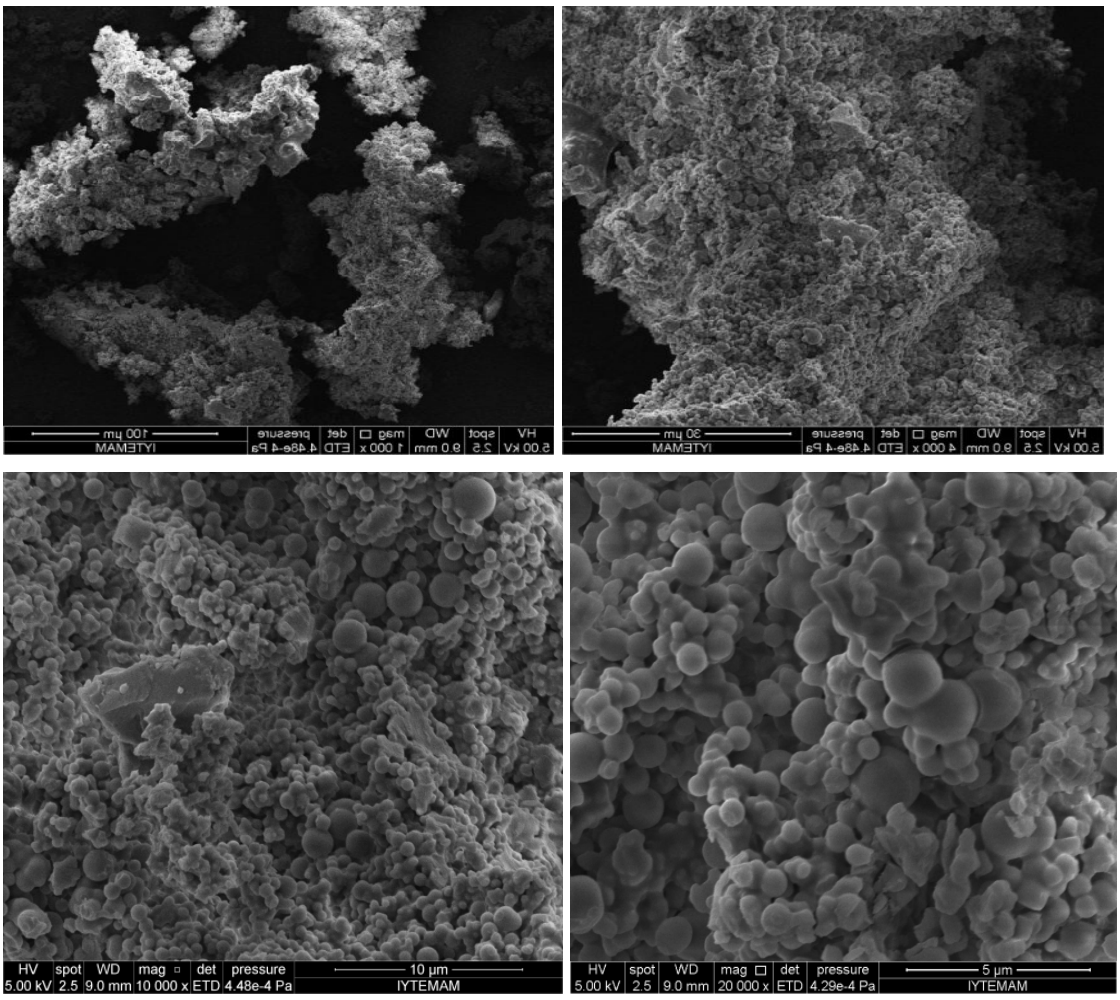
4.6.2. P-VAN ve P-2-MTEPMF'nin SEM görüntüleri

P-VAN ve P-2-MTEPMF'nin görüntülerini karşılaştırdığımızda P-2-MTEPMF'nin kürecikli bir yapıda olduğunu ve P-VAN'ın kaya parçasına benzer yapıda olduğu Şekil 75 ve 76'da görüldü.





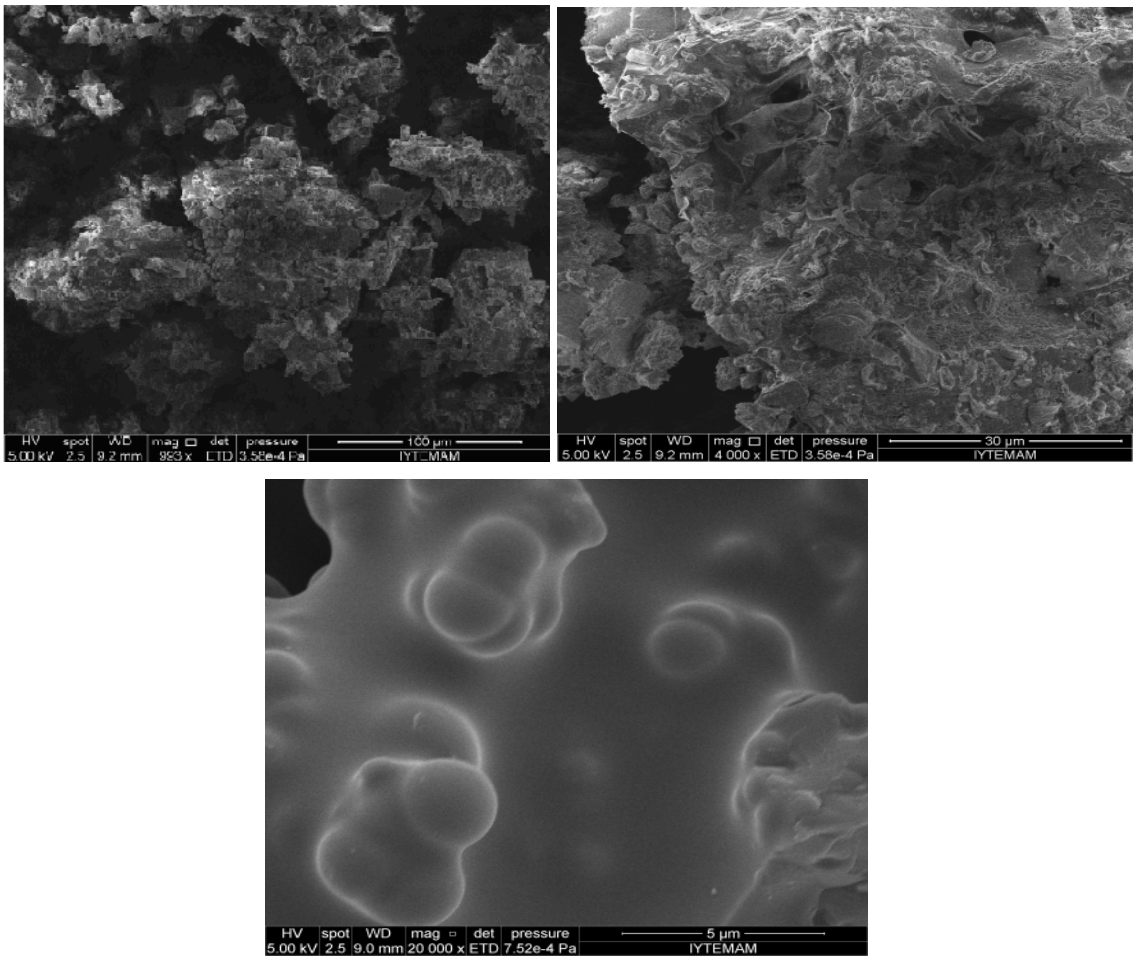
Şekil 75. P-VAN'ın SEM görüntüleri.



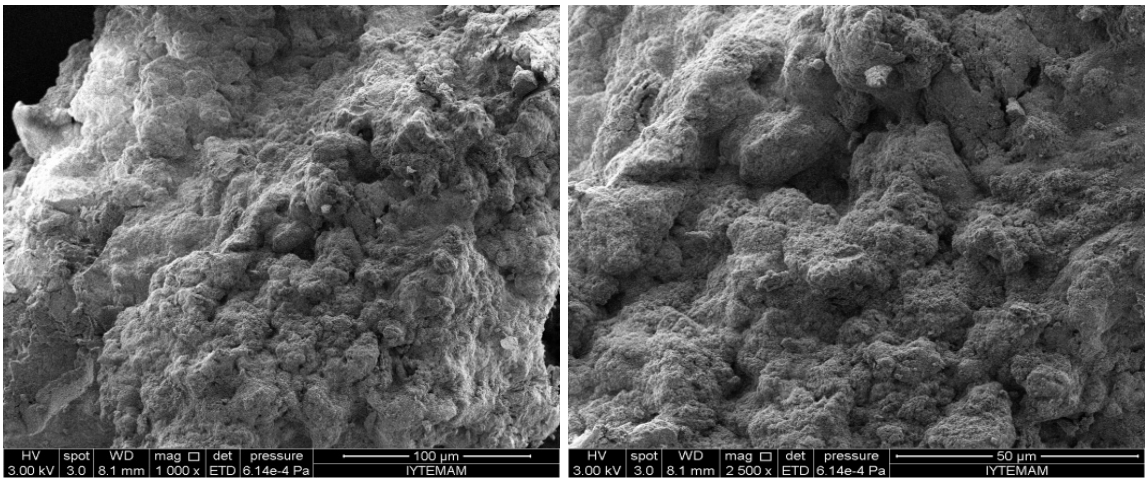
Şekil 76. P-2-MTEPMF'nin SEM görüntüleri.

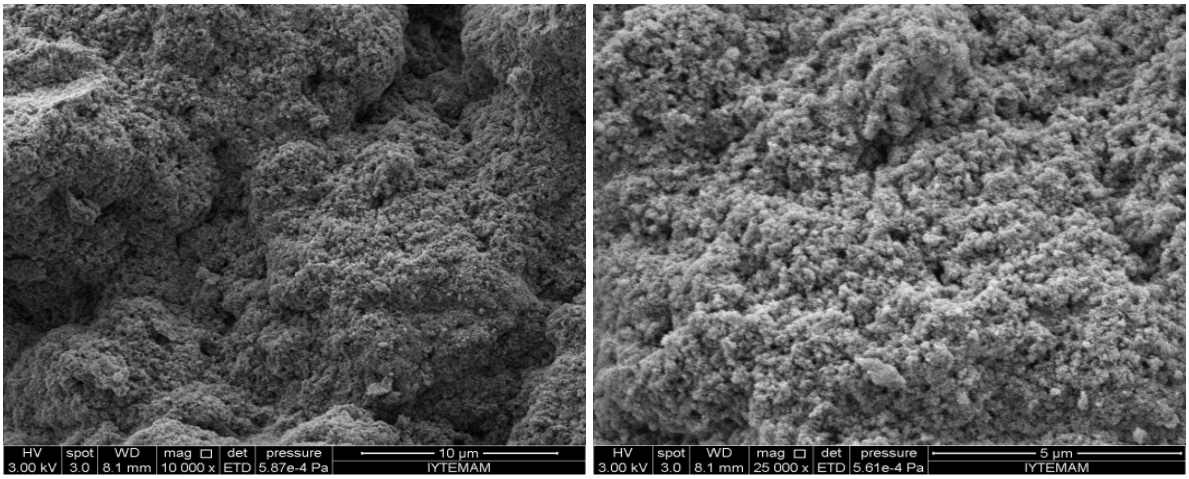
4.6.3. P-3,4-DHBA ve P-4-TEPMBOL'ün SEM görüntüleri

P-3,4-DHBA ve P-4-TEPMBOL'ün görüntüleri kıyaslandığında P-3,4-DHBA daha düz ve yumuşak yapıya sahip, P-4-TEPMBOL ise daha homojen bir yüzeye sahip olduğu Şekil 77 ve 78'de görüldü.



Şekil 77. P-3,4-DHBA'nın SEM görüntüleri.

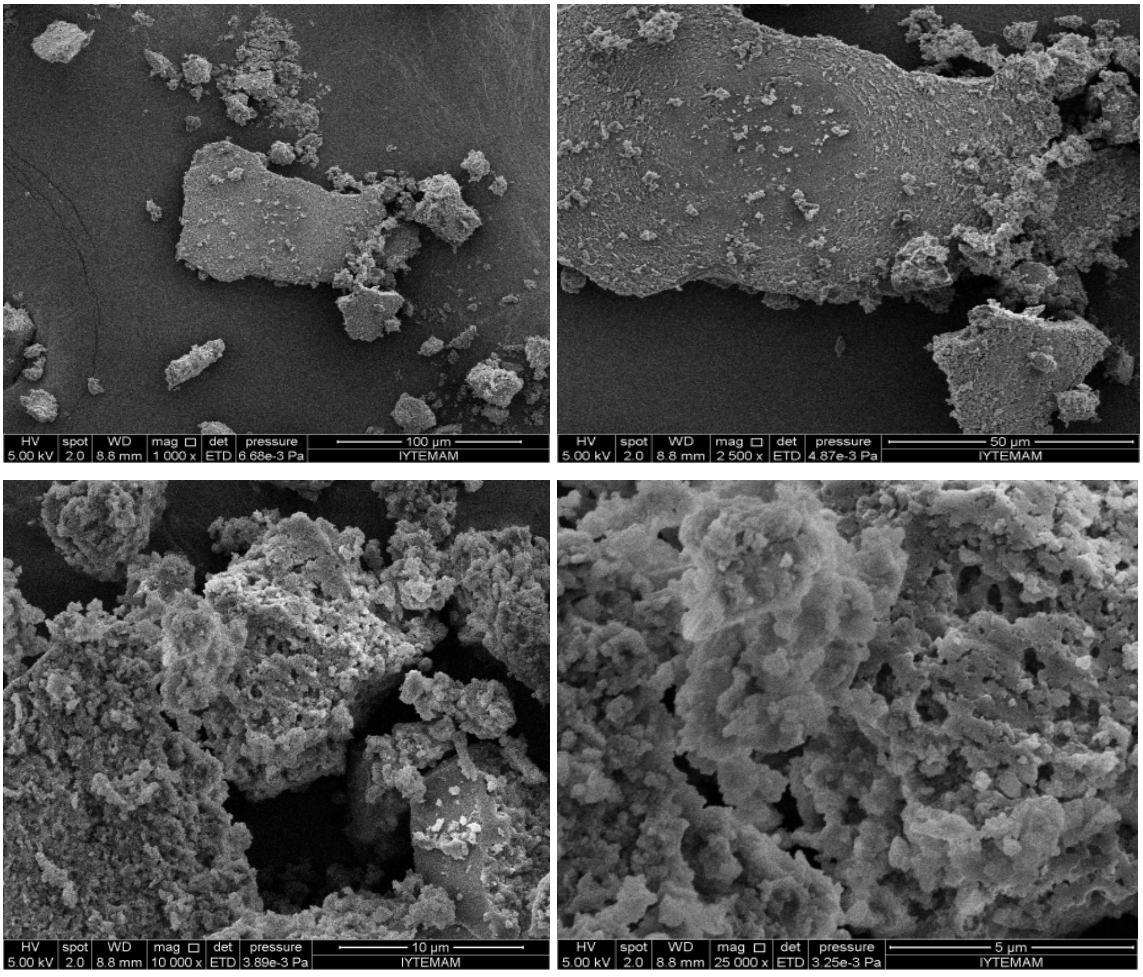




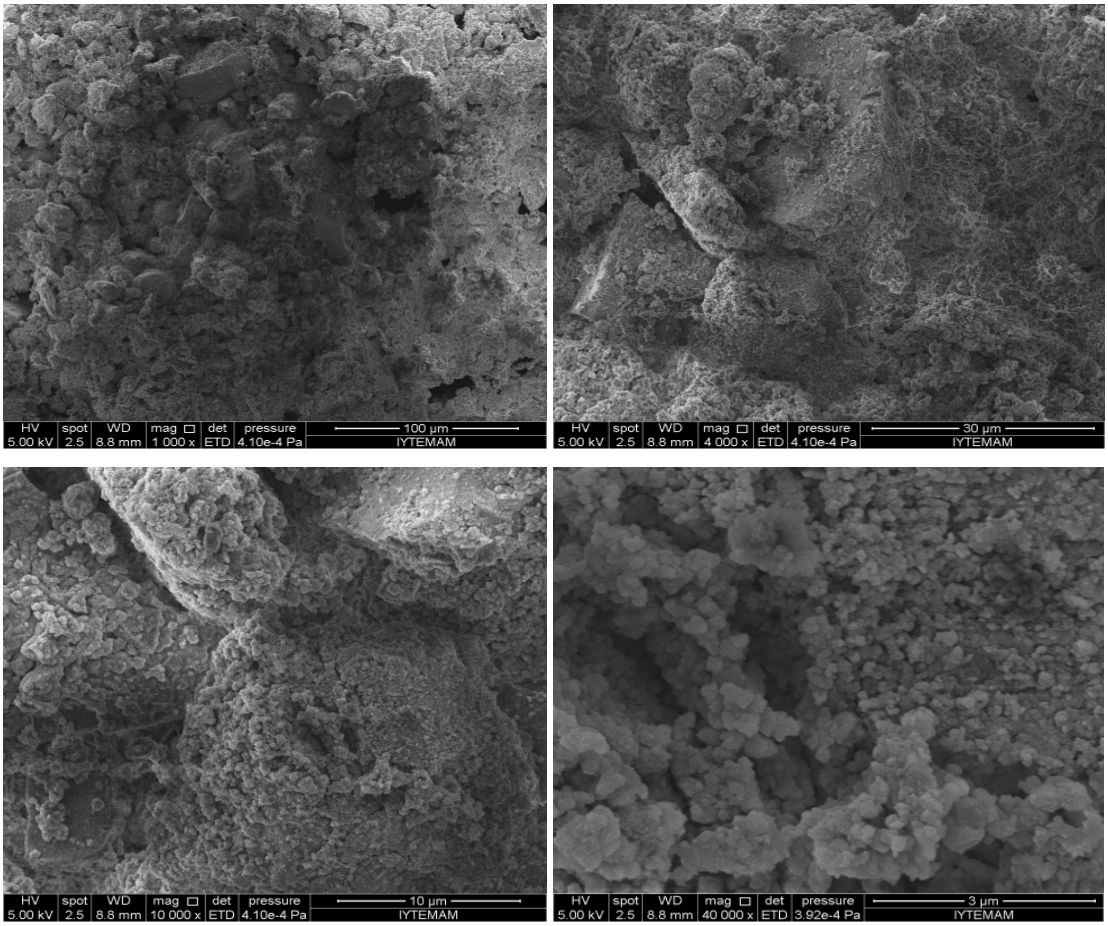
Şekil 78. P-4-TEPMBOL'ün SEM görüntüleri.

4.6.4. P-2-HBA ve P-2-TEPMF'nin SEM görüntüleri

P-2-HBA ve P-2-TEPMF'nin görüntüleri kıyaslandığında P-2-HBA daha gözenekli yapıya sahip olduğu, P-2-TEPMF'nin daha kürecikli yapıda olduğu Şekil 79 ve 80'de görüldü.



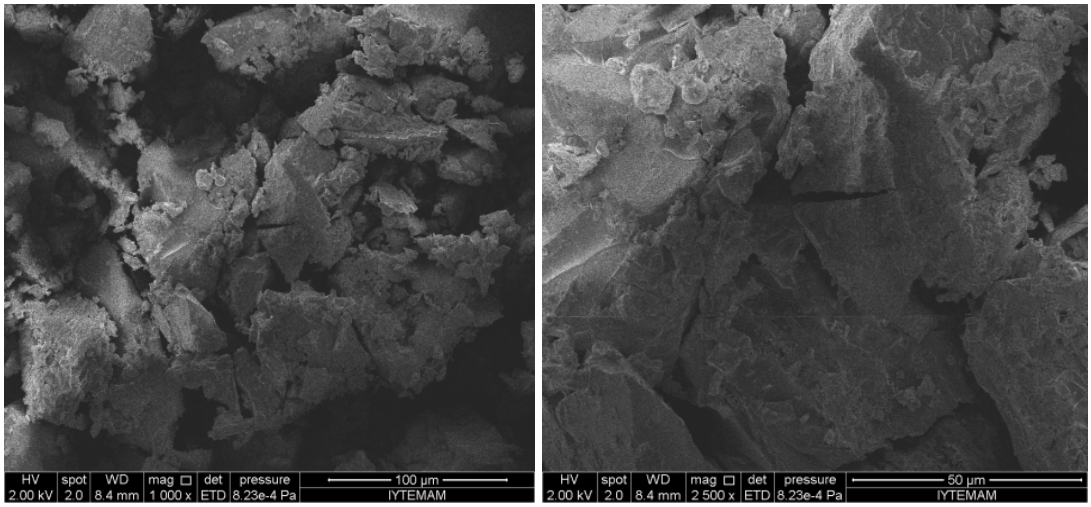
Şekil 79. P-2-HBA'nın SEM görüntüleri.

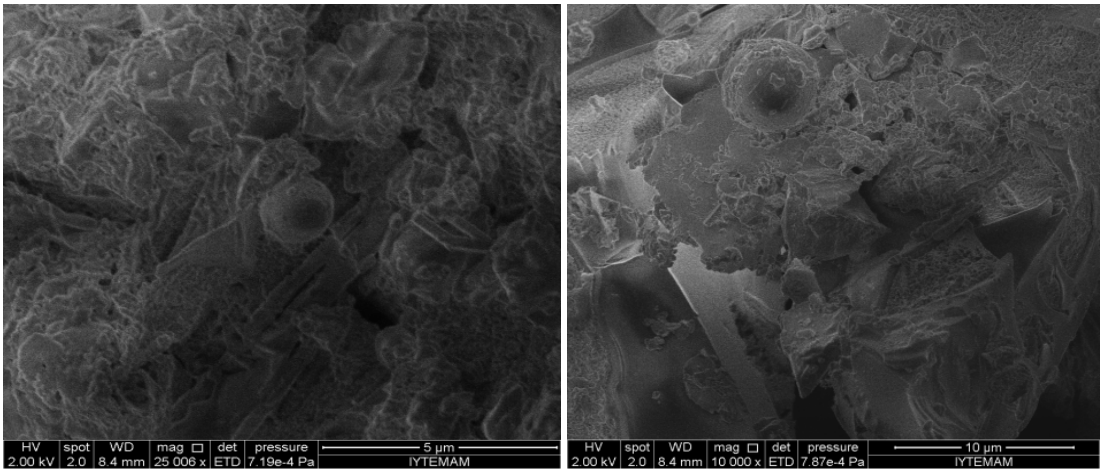


Şekil 80. P-2-TEPMF'nin SEM görüntüleri.

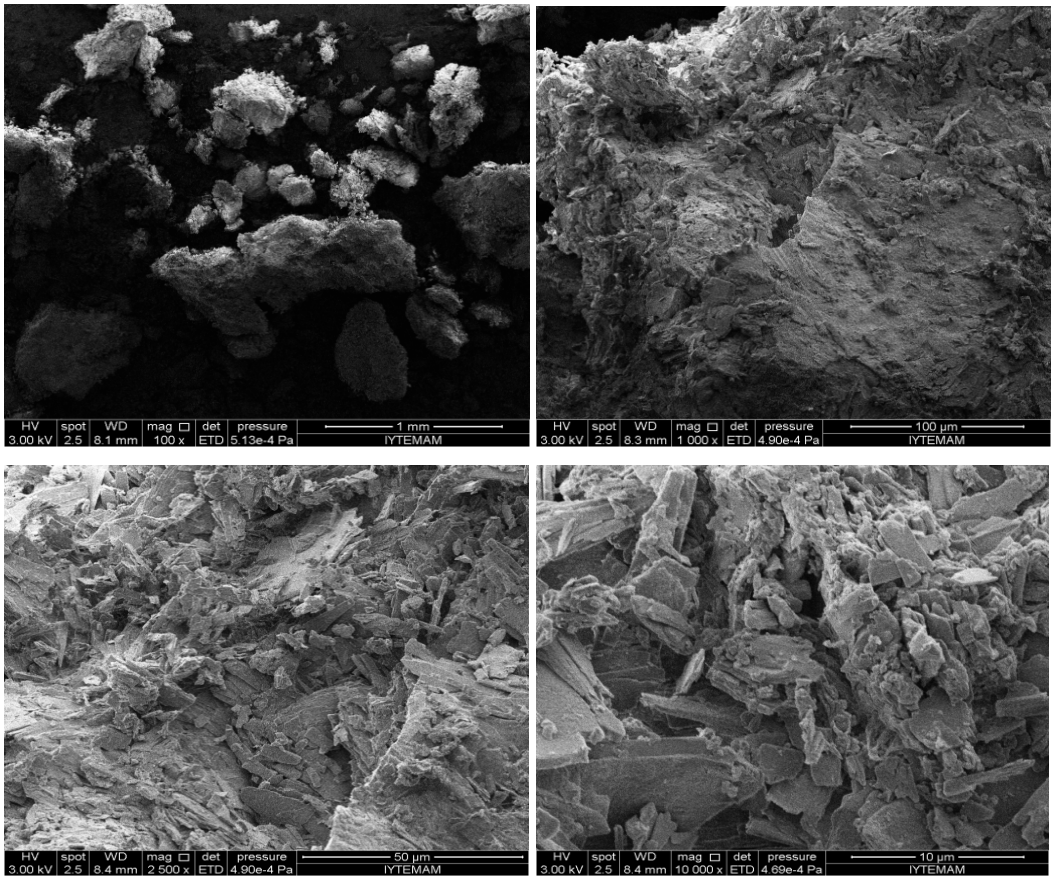
4.6.5. P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL'ün SEM görüntüleri

P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL'ün görüntüleri kıyaslandığında P-2-HNAF'nin yapısı daha düzlemsel olduğu P-3-TEPMNOL'ün ise daha keskin bir yüzeye ve heterojen bir yapıda olduğu Şekil 81 ve 82'de görüldü.





Şekil 81. P-2-HNAF'nin SEM görüntüleri.



Şekil 82. P-3-TEPMNOL'ün SEM görüntüleri.

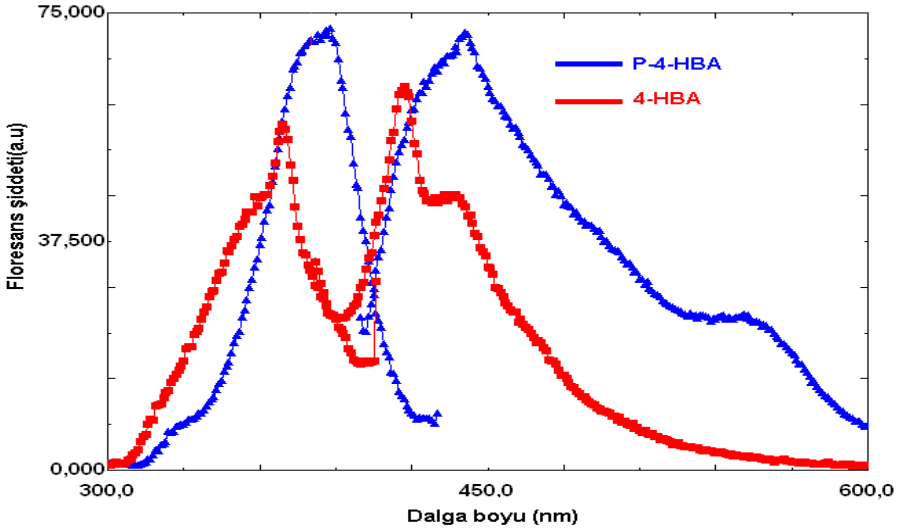
4.7. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Spektrumları

Uyarılmış atom veya moleküllerin temel enerji düzeyine dönerken ışık yayılmasına lüminesans denir. Uyarılma enerjisi fotonların absorplanması ile sağlanırsa fotolüminesans denir. Floresansın uygulama alanlarını biyokimya, farmakoloji, fotofizik, fotokimya, analitik kimya, petrol araştırmaları ve çevresel araştırmalar oluşturmaktadır. Ayrıca floresanstan

günümüzde ham petrol karakterizasyonun da, polimerlerin yapılarının tayininde, protein yapısı ve protein antikor etkileşimlerinin incelenmesi gibi konularda faydalanılmaktadır. Çözücünün polarlığı floresans şiddetinde çok önemlidir. Çünkü floresansa etki eden geçişlerin enerjileri çözücü polaritesiyle değişmektedir (Kamacı, 2010). Polimerlerin ve polimerleri sentezlediğimiz polialdehitler ve başlangıç aldehitlerin floresans ölçümleri DMSO çözücüsü kullanılarak alındı. Floresans ölçümleri derişiklik azaltılarak yapıldı. Fakat yalnızca her bir maddenin maksimum floresans şiddeti gösterdiği pikler alındı. DMSO da yalnızca P-2-MTEPMF ve P-3-TEPMNOL polimerleri kısmen de olsa çözündüğü için yalnızca bu polimerlerin floresans şiddetlerine bakıldı. P-4-TEPMF, P-2-TEPMF ve P-4-TEPMBOL polimerleri DMSO' da çözünmediği için floresans ölçümleri gerçekleştirilemedi.

4.7.1. 4-HBA ve P-4-HBA'nın Floresans Spektrumları

Başlangıç maddesi olan 4-hidroksibenzaldehit (4-HBA)'in ve başlangıç maddesinin polimerleştirilmesiyle elde edilen Poli-4-hidroksibenzaldehit (P-4-HBA)'in floresans spektrumları Şekil 83'te verildi.

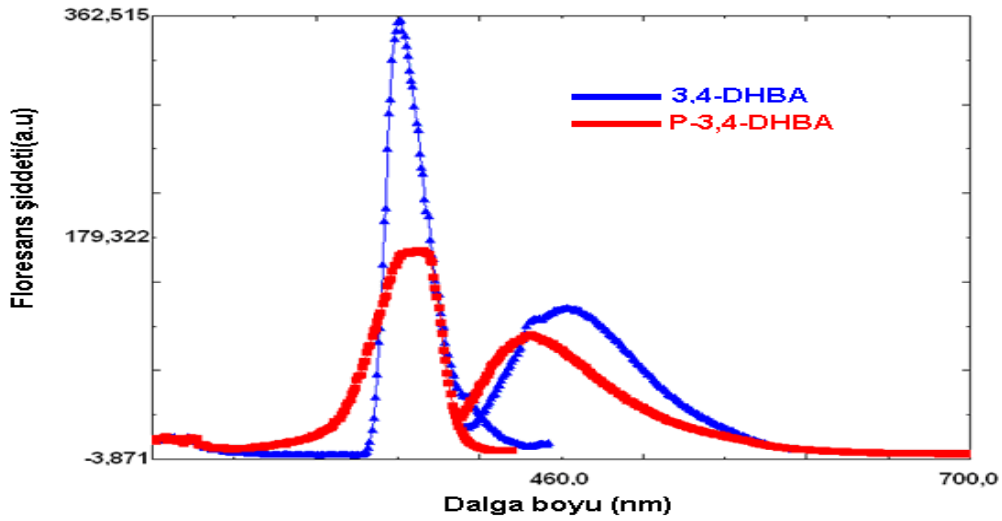


Şekil 83. 4-HBA ve P-4-HBA'nın Floresans Spektrumları.

Şekil 83'te görüldüğü gibi P-4-HBA'nın floresans şidddeti 4-HBA'dan daha yüksektir.

4.7.2. 3,4-DHBA ve P-3,4-DHBA'nın Floresans Spektrumları

Başlangıç maddesi olan 3,4-dihidroksibenzaldehit (3,4-DHBA)'in ve başlangıç maddesinin polimerleştirilmesiyle elde edilen Poli-3,4-dihidroksibenzaldehit (P-3,4-DHBA)'in floresans spektrumları Şekil 84'te verildi.

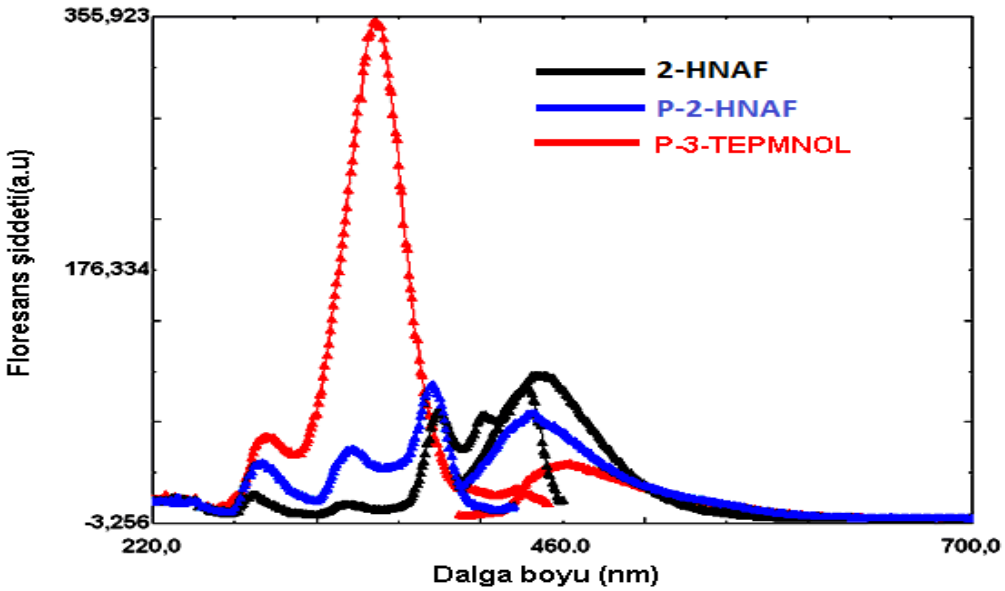


Şekil 84. 3,4-DHBA ve P-3,4-DHBA'nın Floresans Spektrumları.

Şekil 84'te görüldüğü gibi 3,4-DHBA' nın floresans şiddeti P-3,4-DHBA'dan daha yüksektir.

4.7.3. 2-HNAF, P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL'ün Floresans Spektrumları

Başlangıç maddesi olan 2-hidroksi-1-naftaldehit'in ve başlangıç maddesinin polimerleştirilmesiyle elde edilen Poli-2-hidroksi-1-naftaldehit (P-2-HNAF)'in ve imin polimeri P-3-TEPMNOL'ün floresans spektrumları Şekil 85'de verildi.

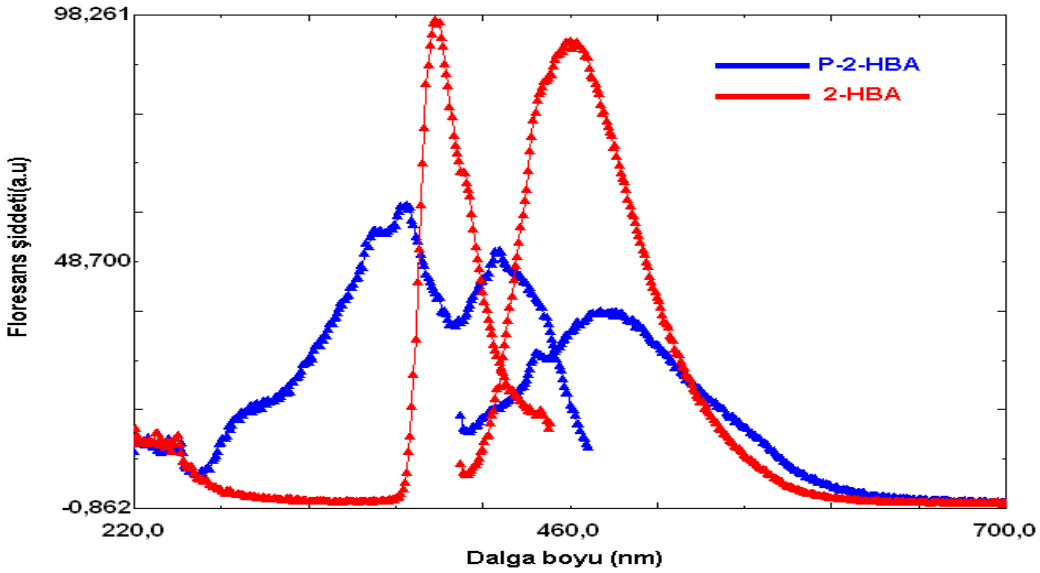


Şekil 85. 2-HNAF, P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL'ün Floresans Spektrumları.

2-HNAF, P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL'ün floresans şiddetleri kıyaslandığında imin polimerin floresans şiddetinin en düşük olduğu görüldü. En yüksek floresans şiddeti de başlangıç maddesi olan 2-HNAF bileşiğine aittir.

4.7.4. 2-HBA ve P-2-HBA'nın Floresans Spektrumları

Başlangıç maddesi olan 2-hidroksibenzaldehit (2-HBA)'in ve başlangıç maddesinin polimerleştirilmesiyle elde edilen Poli-2-hidroksibenzaldehit'in (P-2-HBA) floresans spektrumları Şekil 86'da verildi.

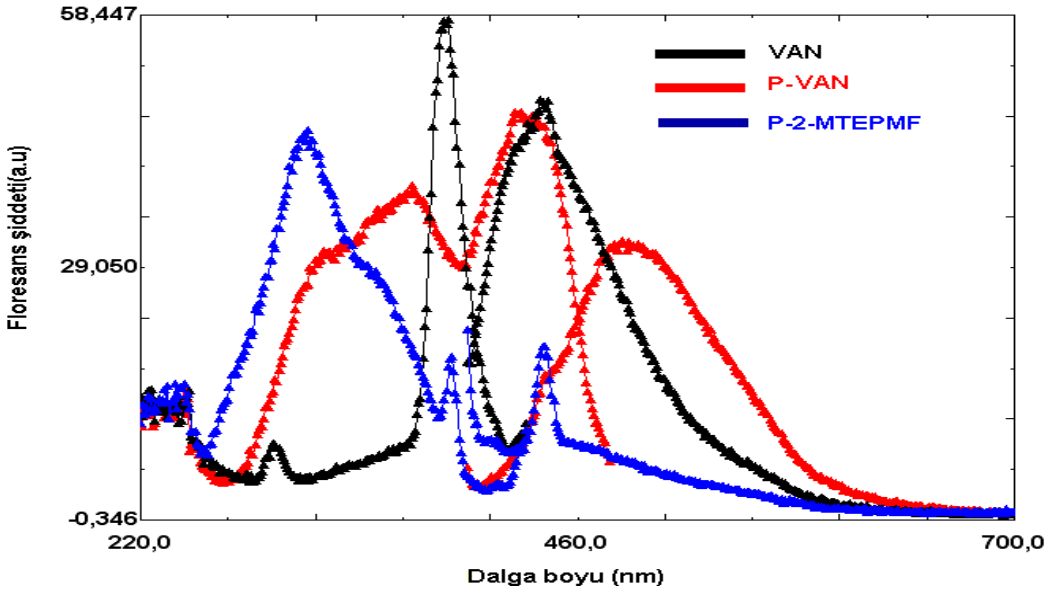


Şekil 86. 2-HBA ve P-2-HBA'nın Floresans Spektrumları.

Şekil 86' da görüldüğü gibi 2-HBA'nın floresans şiddeti P-2-HBA'dan daha yüksektir.

4.7.5. VAN, P-VAN ve P-2-MTEPMF'nin Floresans Spektrumları

Başlangıç maddesi olan *o*-vanilin ve başlangıç maddesinin polimerleştirilmesiyle elde edilen P-*o*-vanilin'in (P-VAN) ve imin polimeri P-2-MTEPMF'nin floresans spektrumları Şekil 87'de verildi.



Şekil 87. VAN, P-VAN ve P-2-MTEPMF'nin Floresans Spektrumları.

Şekil 87'de görüldüğü gibi madde polimerleşmeye gittikçe floresans şiddetinde azalma görüldü.

Maddenin absorbladığı ışık enerjisiyle üst seviyeye geçen elektron temel haline geçerken enerjinin bir kısmını titreşim hareketi ya da ısı enerjisi olarak açığa çıkarır. Buna bağlı olarak absorbladığı ışığın enerjisinden daha düşük enerjide yani daha büyük dalga boyunda ışıma yapar. Dolayısıyla dalga boyunda meydana gelen değişimin büyüklüğü ısı enerjisi ya da titreşim hareketleri nedeniyle kaybolan enerjiyi ifade eder.

Floresans şiddetinin yüksek olması UV-Vis bölgesinde soğurmasının yüksek olduğunu gösterir. Genel olarak bakıldığında maddeler polimerleştikçe floresans şiddetinin düştüğü görüldü.

Sentezlenen aşı polimerlerin, polialdehitlerin ve başlangıç maddeler olan aldehitlere ait floresans spektrumları verildi. Bu spektrumlara ait ışıma pik dalga boyu ($\lambda_{(Em)}$), uyarım pik dalga boyu ($\lambda_{(Ex)}$), maksimum absorpsiyon dalga boyu (λ_{max}), ışıma dalga boyunu verdiğimizde bize en yüksek ışıma pik dalga boyunu veren ($\lambda_{max\ (Em)}$), aynı şekilde uyarım dalga boyu verildiğinde bize en yüksek uyarım pik dalga boyunu veren ($\lambda_{max(Ex)}$), uyarım şiddeti (I_{Ex}), yayınım şiddeti (I_{Em}) verileri elde edildi. Bu veriler Çizelge 10'da verildi.

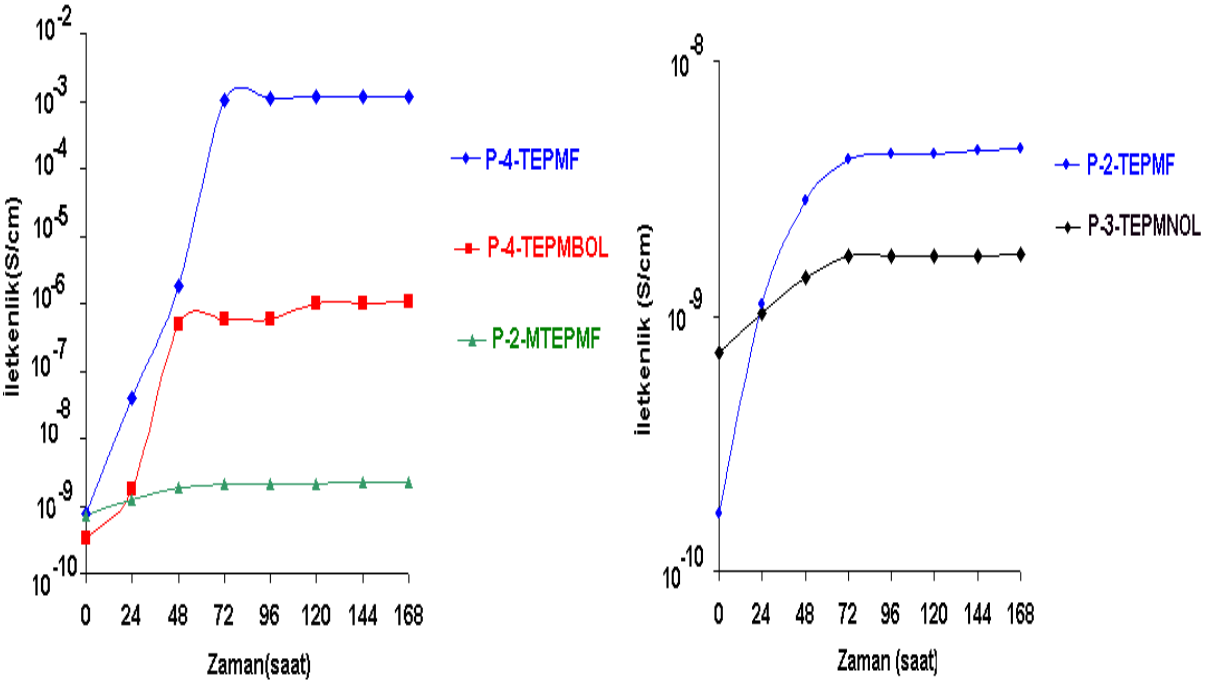
Çizelge 10. Sentezlenen bileşiklerin DMSO çözücü içerisindeki floresans değerleri.

Maddeler	[a]$\lambda_{(Ex)}$ nm	[b]$\lambda_{(Em)}$ nm	[c]$\lambda_{max(Ex)}$ nm	[d]$\lambda_{max\ (Em)}$ nm	[e]I_{Ex} nm	[f]I_{Em} nm
4-HBA	390	416	369	417	57	62
3,4-DHBA	390	463	365	464	358	120
2-HNAF	390	470	388	448	75	102
2-HBA	390	459	387	460	97	93
VAN	390	442	386	442	58	48
P-4-HBA	390	440	386	441	72	72
P-3,4-DHBA	390	441	373	441	168	98
P-2-HNAF	390	442	384	443	94	74
P-2-HBA	390	480	369	480	60	39
P-VAN	390	488	427	490	47	32
P-3-TEPMNOL	390	462	352	460	351	39
P-2-MTEPMF	390	442	310	441	45	20

[a]Uyarım dalga boyu, [b]Yayınım dalga boyu, [e]Uyarım şiddeti, [f]Yayınım şiddeti, [c]Yayınım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu, [d]Uyarım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu**.**

4.8. Sentezlenen Bileşiklerin İletkenlik Özellikleri

Bazik sulu ortamda sentezlenen polimerlerin iletkenlik ölçümleri bu polimerlerden peletler hazırlanarak Keithley 2400 marka alet ile yapıldı. Peletlerin öncelikle saf haldeki iletkenlik ölçümleri alındı. Daha sonra iyot buharına bırakılarak zamanla iletkenlik şiddetindeki değişiklik gözlenmeye çalışıldı. Doplanan polimerlerin zamanla iletkenliğinin bir süre arttığı daha sonra sabit kaldığı gözlendi. Polimerlerin zamanla gözlenen iletkenlik değerleri Şekil 88'de gösterildi.



Şekil 88. Sentezlenen aşı polimerlerinin iletkenlik grafikleri.

Grafiğe bakıldığında P-4-TEPMF ve P-4-TEPMBOL diğer polimerlere göre iletkenliğinin doplanma zamanına bağlı olarak daha çok artış gösterdi. P-4-TEPMF ve P-4-TEPMBOL polimerlerinin yarı iletken olduğu, P-2-MTEPMF, P-2-TEPMF ve P-3-TEPMNOL polimerlerinin ise yalıtkan olduğu görüldü. P-4-TEPMF ve P-4-TEMBOL'ün yarı iletken olması iyi doplanabilmesiyle açıklanır. P-2-MTEPMF, P-2-TEPMF ve P-3-TEPMNOL'ün yalıtkan olmaları da iyi doplanamadıklarından ötürü açıklanır. Polimerlerin iyi doplanamaması polimerler yumak halindeyse iyot ile kompleks oluşturacak azotun bu yumağın iç kısımlarında kalıp iyot ile kompleks oluşturamamasıdır.

Yukarıda iletkenlik grafikleri verilen aşı polimerlerin doplanma süresine bağlı olarak iletkenlik değerleri Çizelge 11'de verildi.

Çizelge 11. P-4-TEPMF, P-4-TEPMBOL, P-2-TEPMF, P-2-MTEPMF ve P-3-TEPMNOL'ün iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.

İletkenlik ($Scm^{-1}\times10^{-12}$)

Zaman (saat)	P-4-TEPMF	P-2-MTEPMF	P-3-TEPMNOL	P-2-TEPMF	P-4-TEPMBOL
0	770	714	714	107	333
24	40000	1210	1030	1110	1780
48	1790000	1840	1410	2840	500000
72	1010000000	2080	1710	4080	571000
96	1110000000	2110	1720	4290	581000
120	1150000000	2130	1730	4340	970000
144	1170000000	2210	1730	4420	985000
168	1180000000	2240	1740	4520	1030000

4.9. Sentezlenen Bileşiklerin Termal Analizleri

Bazik sulu ortamda sentezlenen polialdehitlerin ve polimerlerinin termal analizleri gerçekleştirildi. T_{20} ve T_{50} sıcaklıkları yani %20 ve % 50'lik kütle kayıplarının olduğu TG eğrisinden faydalanarak hesaplandı. T_{on} (ilk bozunmanın başladığı sıcaklık) DTG eğrisinden faydalanarak hesaplandı. Ayrıca DTG' den bozunma basamak sayıları ve maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklık (T_{max}) hesaplandı. DTA eğrisinden de endotermik ve ekzotermik pik sıcaklıkları hesaplandı. DSC analizi polimerler için gerçekleştirildi ve buradan polimerler için Tg (camsı geçiş sıcaklığı) hesaplandı.

4.9.1. Sentezlenen Bileşiklerin TGA Eğrileri

Sentezlenen polialdehitler ve onların aşı polimerlerin TGA eğrileri Şekil 89 ve 90'da verildi. Analiz verileri de Çizelge 12'de verildi. P-4-HBA'nın ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar 197, 207 ve 230 ^{0}C olarak belirlendi. 1000 ^{0}C'de toplam kütle kaybı %90,79 olarak bulundu. Bu polialdehite silan içeren amin bileşiğinin katılması ile oluşan P-4-TEPMF'nin ilk bozunma, %20 ve % 50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar 85, 257 ve 608 ^{0}C olarak belirlendi. 1000 ^{0}C'de toplam kütle kaybı %52,67 olarak bulundu.

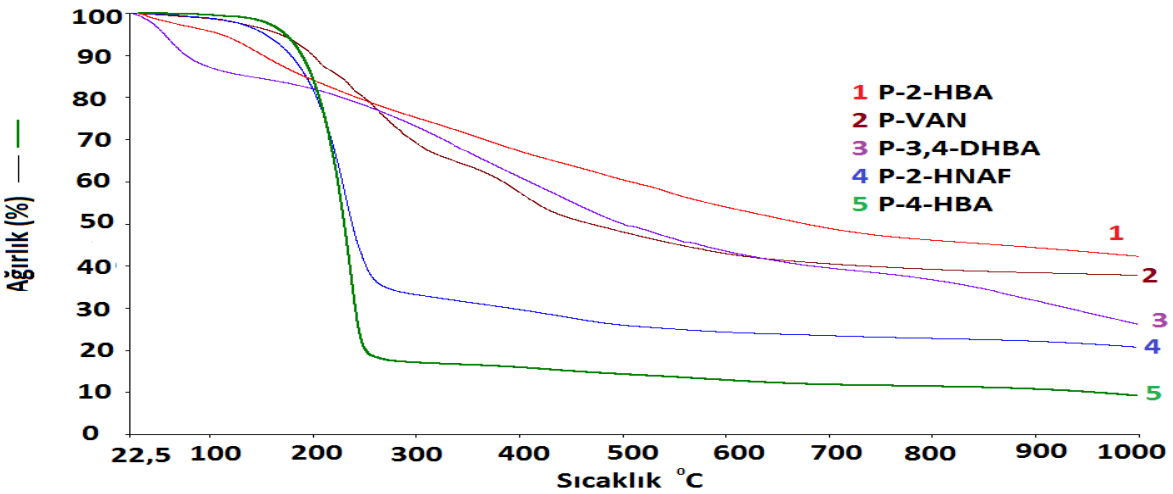
P-3,4-DHBA'nın ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar 225, 365 ve 843 ^{0}C olarak belirlendi. 1000 ^{0}C'de toplam kütle kaybı % 58,33 olarak bulundu. Bu polialdehite silan içeren amin bileşiğinin katılması ile oluşan P-4-TEPMBOL'ün ilk bozunma, %20 ve % 50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar 97, 314 ve 950 ^{0}C olarak belirlendi. 1000 ^{0}C'de toplam kütle kaybı %51,09 olarak bulundu.

P-2-HNAF'nın ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar 183, 203 ve 238 ^{0}C olarak belirlendi. 1000 ^{0}C'de toplam kütle kaybı %79,23 olarak bulundu. Bu polialdehite silan içeren amin bileşiğinin katılması ile oluşan P-3-TEPMNOL'ün ilk bozunma,

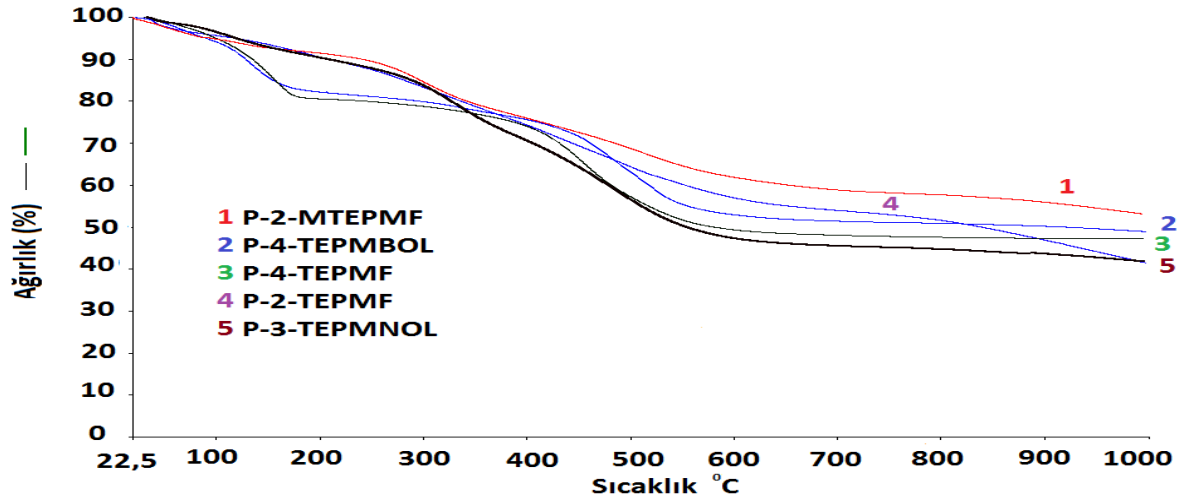
%20 ve % 50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar 98, 328 ve 553 ^{0}C olarak belirlendi. 1000 ^{0}C'de toplam kütle kaybı %58,22 olarak bulundu.

P-2-HBA'nın ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar 105, 309 ve 882 ^{0}C olarak belirlendi. 1000 ^{0}C'de toplam kütle kaybı %53,52 olarak bulundu. Bu polialdehite silan içeren amin bileşiğinin katılması ile oluşan P-2-TEPMF'nin ilk bozunma, %20 ve % 50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar 177, 340 ve 852 ^{0}C olarak belirlendi. 1000 ^{0}C' de toplam kütle kaybı %58,45 olarak bulundu.

P-VAN'ın ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar 152, 250 ve 474 ^{0}C olarak belirlendi. 1000 ^{0}C'de toplam kütle kaybı % 62,17 olarak bulundu. Bu polialdehite silan içeren amin bileşiğinin katılması ile oluşan P-2-MTEPMF'nin ilk bozunma, %20 ve % 50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar 82, 345 ^{0}C olarak belirlendi. Madde tamamen tükendiği için T_{50} sıcaklığı gözlenemedi. 1000 ^{0}C'de toplam kütle kaybı %46,85 olarak bulundu.



Şekil 89. Sentezlenen polialdehitlerin TGA eğrileri.



Şekil 90. Sentezlenen aşı polimerlerin TGA eğrileri.

Çizelge 12. Sentezlenen polialdehitlerin ve aşı polimerlerin TGA verileri.

Bileşikler	$^{a}T_{on}$	$^{b}T_{20}$	$^{c}T_{50}$	$^{d}W_{1000}$ (%)
P-4-HBA	197	207	230	90,79
P-3,4-DHBA	225	365	843	58,33
P-2-HNAF	183	203	238	79,23
P-VAN	152	250	474	62,17
P-2-HBA	105	309	882	53,52
P-4-TEPMF	85	257	608	52,67
P-4-TEPMBOL	97	314	950	51,09
P-3-TEPMNOL	98	328	553	58,22
P-2-MTEPMF	82	345	-	46,85
P-2-TEPMF	177	340	852	58,45

a:bozunmanın başladığı sıcaklık, b:%20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık, c: %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık, d:1000 ^{0}C'deki toplam kütle kaybı

Sentezlenen maddelerin termal kararlılıkları ilk bozunma sıcaklıklarına göre kıyaslandığında genel olarak polialdehitlerin termal kararlılığının imin polimerlere göre daha iyi olduğu görüldü. Bu durum imin polimerlerinin yapısında çabuk bozunan zayıf bağlar içermesinden kaynaklandığı şeklinde açıklanır. Sadece P-2-HBA'dan sentezlenen imin polimerinin termal kararlılığı polialdehitten daha iyidir. Bunun sebebi 2-HBA'nın orto konumunda –OH bulunduğundan, bu yapıya amin bağlandığında fenol-imin→keto-amin tautomerisi oluşur. Bu tautomeri yapıya termal kararlılık kazandırır (Kaya, 2010).

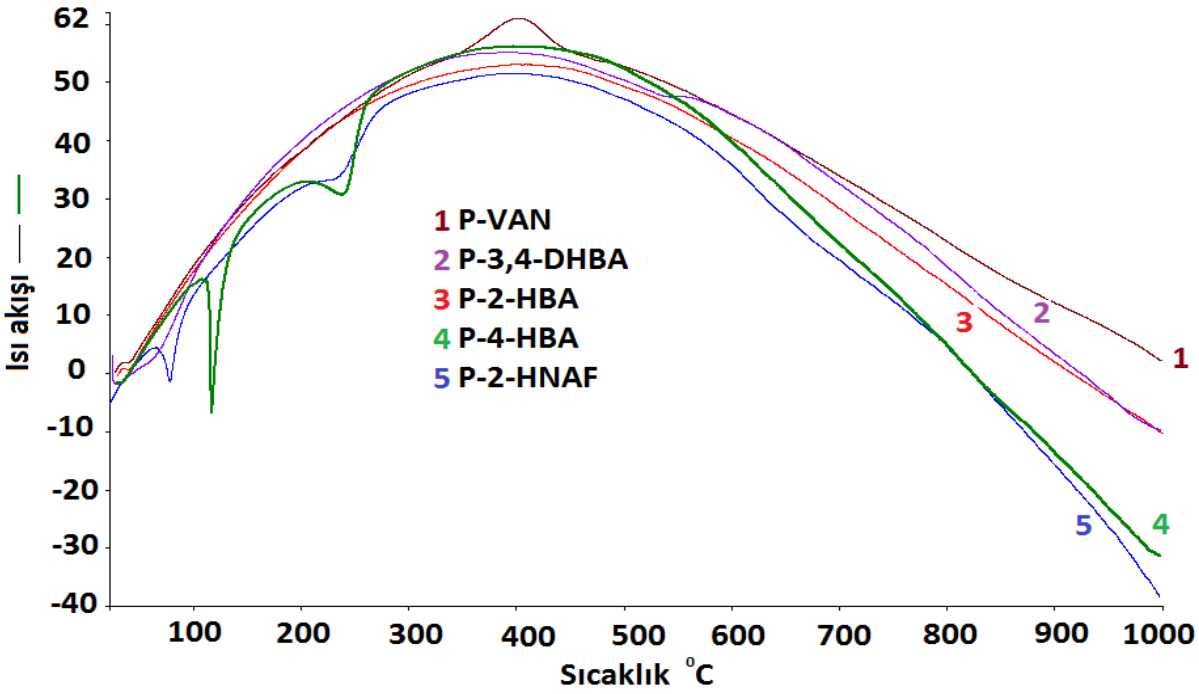
4.9.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA eğrileri

Sentezlenen polialdehitler ve aşı polimerlerin DTA eğrileri Şekil 91 ve 92'de verildi. Analiz verileri Çizelge 13'te verildi.

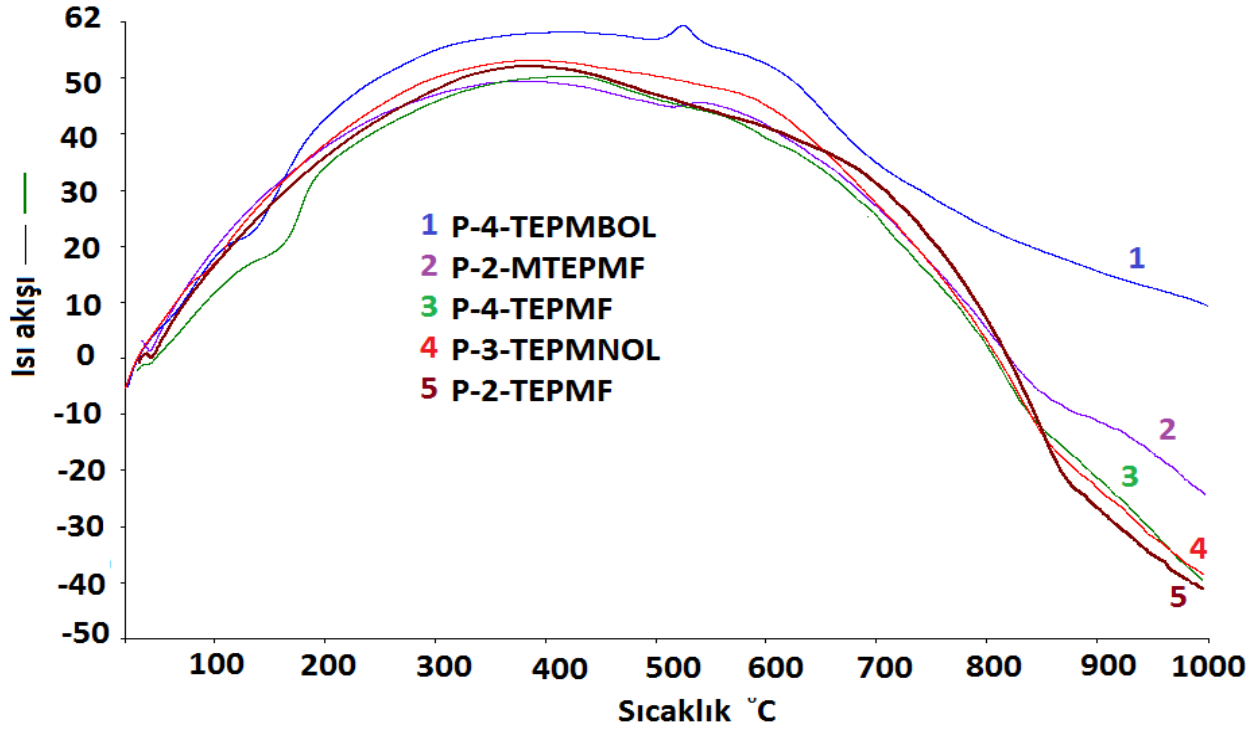
P-4-HBA'da 116 ve 240 ^{0}C'de iki tane endotermik pik gözlendi

P-2-HNAF'de 78 ve 234 ^{0}C'de iki tane endotermik pik gözlendi.

P-VAN'da 403 ^{0}C'de tek ekzotermik pik gözlendi. Gözlenen endotermik pik bileşiğin bozunurken ısı alarak bozunduğunu, ekzotermik pik ise ısı vererek bozunduğunu ifade eder. P-4-HBA ve P-2-HNAF'de gözlenen ilk endotermik pikler; oksidatif polikondenzasyon sonucu ortamda monomer kalabileceğinden bu pikler monomerlere ait erime sıcaklıkları pikleridir.



Şekil 91. Sentezlenen polialdehitlerin DTA eğrileri.



Şekil 92. Sentezlenen aşı polimerlerin DTA eğrileri.

Çizelge 13. Sentezlenen polialdehit ve aşı polimerlerin DTA verileri.

Bileşikler	Endotermik pik (°C)	Ekzotermik pik(°C)
P-4-HBA	116, 240	-
P-3,4-DHBA	-	-
P-2-HNAF	-	-
P-2-HBA	78, 234	-
P-VAN	-	403
P-4-TEPMF	-	-
P-4-TEPMBOL	-	-
P-3-TEPMNOL	-	-
P-2-TEPMF	-	-
P-2-MTEPMF	-	-

4.9.3. Sentezlenen bileşiklerin DTG eğrileri

Sentezlenen polialdehit ve aşı polimerlerinin DTG eğrileri Şekil 93 ve 94'te verildi. Analiz sonuçları de Çizelge 14'te verildi.

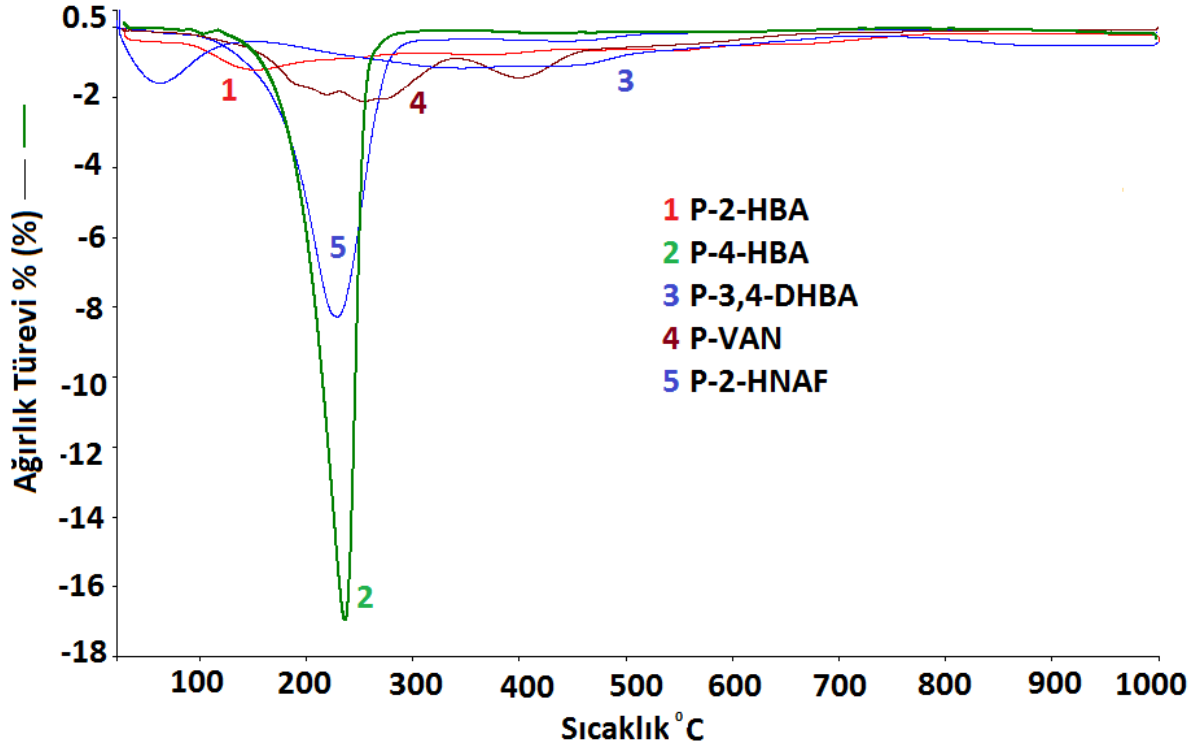
P-4-HBA'nın maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 237 ^{0}C, bu polialdehitten sentezlenen P-4-TEPMF aşı polimerinin maksimum bozunma sıcaklıkları ise 148 ve 453 ^{0}C olarak bulundu.

P-3,4-DHBA'nın maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 345 ve 430 ^{0}C, bu polialdehitten sentezlenen P-4-TEPMBOL aşı polimerinin maksimum bozunma sıcaklıkları ise 134 ve 496 ^{0}C olarak bulundu.

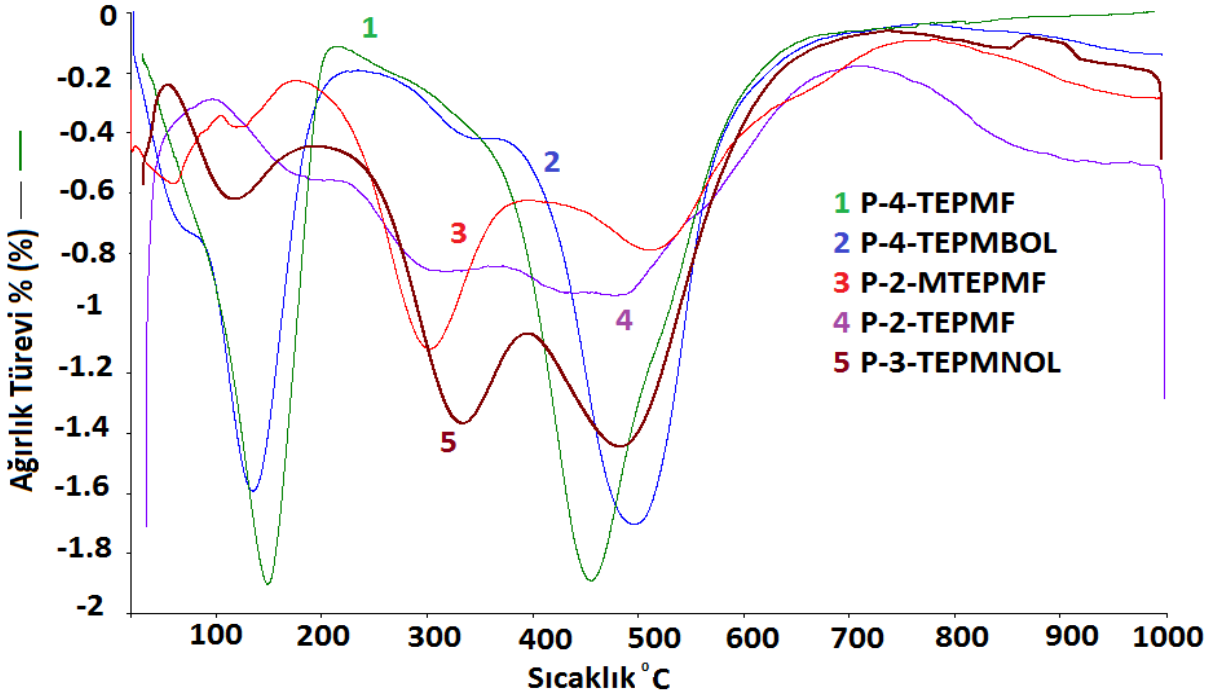
P-2-HNAF'nin maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 227 ^{0}C, bu polialdehitten sentezlenen P-3-TEPMNOL aşı polimerinin maksimum bozunma sıcaklıkları ise 1158, 332 ve 483 ^{0}C olarak bulundu.

P-2-HBA'nın maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 151,365 ve 545 ^{0}C, bu polialdehitten sentezlenen P-2-TEPMF aşı polimerinin maksimum bozunma sıcaklıkları ise 319 ve 458 ^{0}C olarak bulundu.

P-VAN'ın maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 252 ve 400 ^{0}C, bu polialdehitten sentezlenen P-2-MTEPMF aşı polimerinin maksimum bozunma sıcaklıkları ise 300 ve 512 ^{0}C olarak bulundu.



Şekil 93. Sentezlenen polialdehitlerin DTG eğrileri.



Şekil 94. Sentezlenen aşı polimerlerin DTG eğrileri.

Çizelge 14. Sentezlenen polialdehit ve aşı polimerlerinin DTG verileri.

Bileşikler	[a]Tmax (°C)
P-4-HBA	237
P-3,4-DHBA	345, 430
P-2-HNAF	227
P-2-HBA	151, 365, 545
P-VAN	252, 400
P-4-TEPMF	148, 453
P-4-TEPMBOL	134, 496
P-3-TEPMNOL	115, 332, 483
P-2-TEPMF	319, 458
P-2-MTEPMF	300, 512

a: maksimum kütle kaybının gözlendiği sıcaklık

4.9.4. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri

Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) ve bu geçiş esnasındaki spesifik ısı kapasitesi değişiminin (ΔCp) belirlenmesi için 0-450 ºC aralığında DSC termogramları alındı. Sentezlenen bileşiklerin DSC analiz eğrileri Şekil 95 ve 96'da ve Tg ve ΔCp değerleri Çizelge 15'de verildi. Polimerlerin erime sıcaklıkları net gözlenemediği için polimerlerin amorf yapıda olduğu söylenebilir.

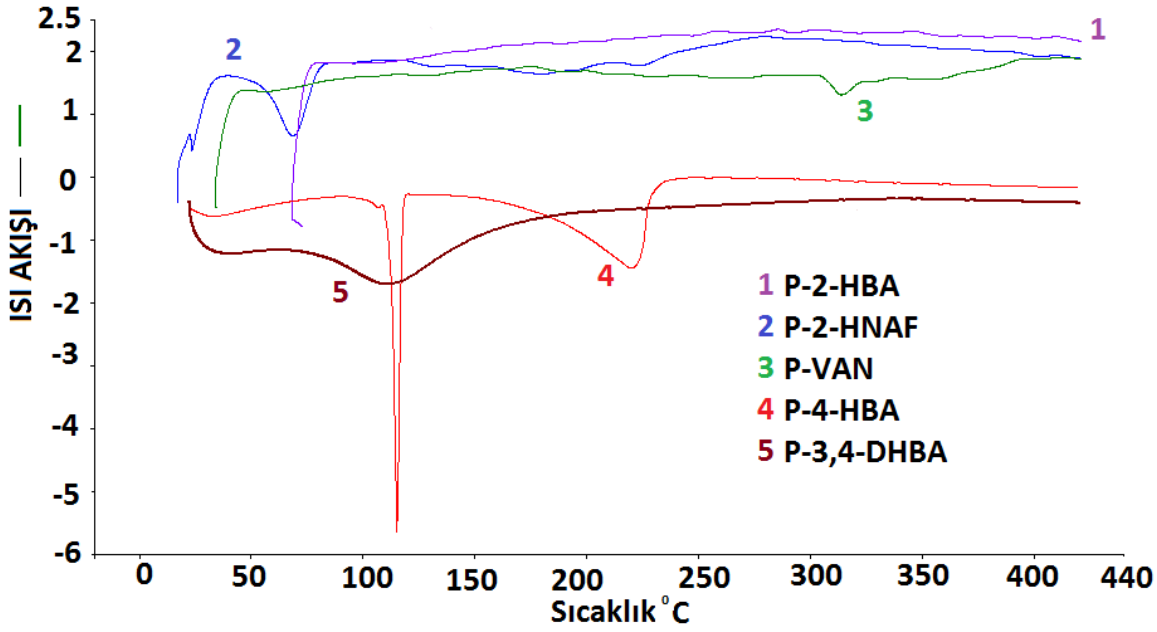
P-4-HBA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 103,62 ^{0}C, ΔCp değeri 0,037 J/gK olarak bulundu. P-4-TEPMF'nin camsı geçiş sıcaklığı 77,84 ^{0}C, ΔCp değeri 0,204 J/gK olarak bulundu.

P-3,4-DHBA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 93,14 ^{0}C, ΔCp değeri 0,108 J/gK olarak bulundu. P-4-TEPMBOL'ün camsı geçiş sıcaklığı 64,84 ^{0}C, ΔCp değeri 0,478 J/gK olarak bulundu.

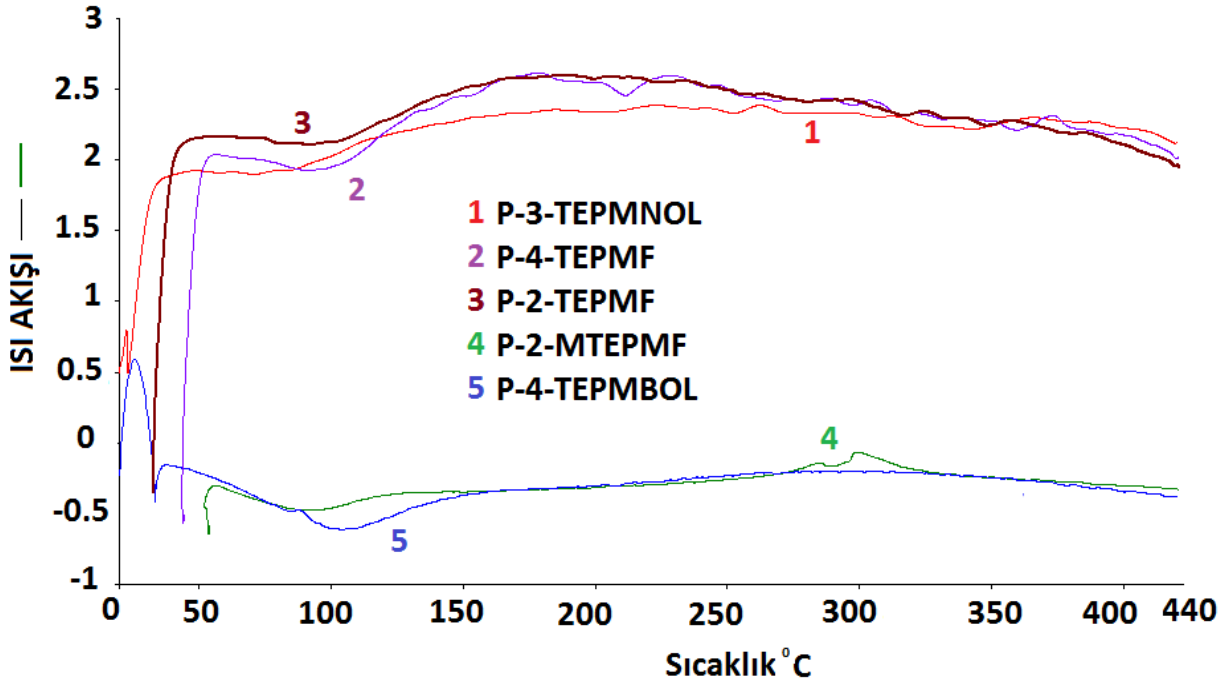
P-2-HNAF'nin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 123,57 ^{0}C, ΔCp değeri 0,104 J/gK olarak bulundu. P-3-TEPMNOL'ün camsı geçiş sıcaklığı 60,25 ^{0}C, ΔCp değeri 0,163 J/gK olarak bulundu.

P-VAN'ın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 78,29 ^{0}C, ΔCp değeri 0,400 J/gK olarak bulundu. P-2-MTEPMF'nin camsı geçiş sıcaklığı 70,19 ^{0}C, ΔCp değeri 0,315 J/gK olarak bulundu.

P-2-HBA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 85 ^{0}C, ΔCp değeri 0,210 J/gK olarak bulundu. P-2-TEPMF'nin camsı geçiş sıcaklığı 76,70 ^{0}C, ΔCp değeri 0,182 J/gK olarak bulundu.



Şekil 95. Sentezlenen polialdehitlerin DSC eğrileri.



Şekil 96. Sentezlenen aşı polimerlerin DSC eğrileri.

Çizelge 15. Sentezlenen polialdehit ve aşı polimerlerinin DSC verileri.

Bileşikler	T_g (□ C)	ΔCp (J/g □K)
P-4-HBA	103,62	0,037
P-3,4-DHBA	93,14	0,108
P-2-HNAF	123,57	0,104
P-2-HBA	85	0,210
P-VAN	78,29	0,400
P-4-TEPMF	77,84	0,204
P-4-TEPMBOL	64,84	0,478
P-3-TEPMNOL	60,25	0,163
P-2-TEPMF	76,70	0,182
P-2-MTEPMF	70,19	0,315

a: camsı geçiş sıcaklığı ^{0}C, b: özısı değişimi J/gK.

Polialdehitleri ve aşı polimerlerin Tg leri karşılaştırıldığında polialdehitlerin Tg'si aşı polimerlerinkinden daha büyüktür. Çünkü aşı polimerleri yapısında Tg'yi düşürücü Si-O ve alifatik gruplar içerir. Farklı şekilde polialdehitler yapısında Tg'yi arttırıcı yani bağların esnekliğini azaltıcı karbonil grubu içerir (M. Saçak, 2010).

P-4-HBA'nın DSC analizinde 110-120 ^{0}C arası endotermik bir pik görüldü. Bu pik oksidatif polikondanzasyon reaksiyonu sonucunda ortamda kalan monomere ait erime sıcaklığı pikidir. Monomerin erime sıcaklığı 112-116 ^{0}C'dir.

P-2-HNAF'nin DSC analizinde 60-80 ^{0}C arası endotermik bir pik görüldü. Monomerin erime sıcaklığı 76-80 ^{0}C'dir. Böylece ortamda monomerin kaldığı yani tam anlamıyla polimerleşmenin olmadığı görüldü. Gözlenen pik monomerin erime sıcaklığına aittir.

4.10. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC)

Schimadzu markalı yüksek basınçlı likit kromatografi (HPLC) cihazı kullanılarak polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının belirlenmesi için kullanıldı. Polimer örneklerinin sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri hesaplandı. Sentezlenen P-2-HNAF'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla; 18800, 36900 ve 1,96 olarak bulundu. P-4-HBA'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla; 17200, 23300 ve 1,35 olarak bulundu. P-3,4-DHBA'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla; 11800, 15200 ve 1,28 olarak bulundu. P-VAN'ın analizi toplam iki fraksiyon da gerçekleşti. P-VAN'ın sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla;

13700, 23500 ve 1,71 olarak bulundu. P-2-HBA'nın analizi toplam iki fraksiyonda gerçekleşti. P-2-HBA'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla 21000, 31100 ve 1,48 olarak bulundu. P-3-TEPMNOL'ün sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla; 13100, 19400 ve 1,48 olarak bulundu. P-4-TEPMF, P-2-MTEPMF, P-2-TEPMF ve P-4-TEPMBOL polimerleri çözücüde çözünmediği için bunların molekül ağırlığı tayini gerçekleştirilemedi. Sentezlenen bileşiklerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri Çizelge 16'da verildi.

Çizelge 16. Sentezlenen polimerlerin SEC analiz sonuçları**.**

	TOPLAM			**FRAKSİYON**							
				I.				**II.**			
	[a]M_n	[b]M_w	[c]PDI	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_W	PDI	%
P-VAN	13700	23500	1,71	36700	57200	1,55	65	10200	28000	2,74	35
P-2-HBA	21000	31100	1,48	51400	68400	1,33	60	27900	52800	1,89	40
P-4-HBA	17200	23300	1,35	-	-	-	-	-	-	-	-
P-2-HNAF	18800	36900	1,96	-	-	-	-	-	-	-	-
P-3,4-DHBA	11800	15200	1,28	-	-	-	-	-	-	-	-
P-3-TEPMNOL	13100	19400	1,48	-	-	-	-	-	-	-	-

a; sayıca ortalama molekül ağırlığı b; ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, c; polidisperslik indeksi.

BÖLÜM 5
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında toplam 5 aldehitten oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile aldehit polimerleri sentezlendi. Ardından sentezlenen aldehit polimerlere silan içeren amin bileşiği ile reaksiyona sokularak Schiff bazlı polimerler sentezlendi.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapısal karakterizasyonu FT-IR, XPS, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ölçümleri ile belirlendi. Yüzey morfolojilerine bakıldı. UV-Vis ve Floresans ölçümleri ile optiksel özelliklerine bakıldı. Ayrıca elektriksel iletkenlik özellikleriyle konjugasyonuna, termal analiz ölçümleriyle ısısal özelliklerine bakıldı.

Oksidatif polikondenzasyon sonucunda sentezlenen polialdehit ve polialdehitlerden sentezlenen Schiff bazlı polimerlerin FT-IR analizleri karşılaştırıldığında. Polialdehitlerin piklerinde polimerizasyona dayalı olarak yayvanlaşmalar görüldü. Schiff bazlı polimerlerin piklerinde polialdehitlerde gözlenen C=O gerilmesine ait pikin kaybolup yerine N=CH gerilme titreşim pikinin görülmesi bileşiklerin oluştuğunu gösterdi.

Bileşiklerin hem aldehit polimerlerin (aldehitten oksidatif polikondenzasyon ile sentezlenen polimer) hem aşı polimerlerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları karşılaştırılarak incelendi. ^{1}H-NMR analizleri için; polialdehitlerde gözlenen –CHO piklerinin, aşı polimerlerde gözlenmemesi ve yeni CH=N pikinin görülmesi, ayrıca polimerleştiği düşünülen mevkilerde bulunan protonların piklerin de kaymalar meydana gelmesi bileşiklerin oluştuğunu gösterdi. Fakat P-4-TEPMF, P-2-TEPMF ve P-4-TEPMBOL aşı polimerleri DMSO'da çözünemedikleri için bunların ^{1}H-NMR analizleri gerçekleştirilemedi. ^{13}C-NMR analizi için; sadece polialdehitlerin ^{13}C-NMR analizi gerçekleştirildi. Sentezlenen Schiff bazlı polimerler DMSO'da çözünmediği için ^{13}C-NMR analizi gerçekleştirilemedi. Çözünürlük sıkıntısından ötürü XPS analizine gönderildi.

Sentezlenen bileşiklerin optiksel özellikleri ilk olarak UV-Vis için polimerleşmeye dayalı olarak konjugasyonun artmasıyla piklerde görülen yayvanlaşma ve kırmızıya doğru kayma gözlendi. Ayrıca bileşiklerin polimerleşmeye gittikçe optiksel bant boşluklarının düştüğü gözlendi. Fakat P-4-TEPMF, P-2-TEPMF ve P-4-TEPMBOL aşı polimerleri çözücü içerisinde çözünmediğinden bunların UV-Vis analizi gerçekleştirilemedi. Bu polimerlerin yalnızca monoaldehit ve poliadehitleri karşılaştırıldı. İkinci olarak Floresans özellikler için 2-HNAF>P-2-HNAF>P-3-TEPMNOL olarak görüldü. VAN>P-VAN>P-2-MTEPMF olarak tespit edildi. P-4-TEPMF, P-2-TEPMF ve P-4-TEPMBOL aşı polimerleri çözücüde çözünmediği için bunların floresans analizleri gerçekleştirilemedi. Fakat bu imin polimerlerinin sentezlendiği monomer aldehit ve polialdehitlerin floresans ölçümleri

gerçekleştirildi. P-4-HBA>4-HBA, 3,4-DHBA>P-3,4-DHBA, 2-HBA>P-2-HBA olarak görüldü. Genel olarak bileşikleri polimerleştirdikçe floresans şiddetinin düştüğü görüldü.

Bileşiklerin termal kararlılıkları ilk bozunma sıcaklıklarına göre bakıldığında genel olarak polialdehitlerin termal kararlılığı Schiff bazlı polimerlerden daha iyidir. Bu durum imin polimerlerin yapısında çabuk kopabilen zayıf bağlar içermesiyle açıklanabilir. P-2-TEPMF imin polimerinin termal dayanımı P-2-HBA'dan daha iyidir. Bu durum P-2-HBA'nın orto konumunda –OH olduğundan bu yapıya amin katıldığı zaman fenol-imin → keto-amin tautomerisi oluşacaktır. Bu tautomeri yapıya termal kararlılık kazandırır.

Bileşiklerin ağırlıkça molekül ağırlık tayinleri gerçekleştirildi. Fakat P-4-TEPMF, P-4-TEPMBOL, P-2-TEPMF ve P-2-MTEPMF çözücüde çözünmediği için bu polimerlerin molekül ağırlığı tayini gerçekleştirilemedi. Analizi yapılan maddelerden en yüksek molekül ağırlığı P-2-HNAF bileşiğine aittir.

KAYNAKLAR

Bahçeci D., 2012. İmin ve Amin Grupları İçeren Aromatik Bileşiklerin Katalitik/Oksidatif Polimerizasyonla Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı. Çanakkale.

Chojinowski J., Cypryk M., Kurjata J., 2002. Organic Polysilanes İnterrupted by Heteroatoms. *Prog. Polym. Sci.* 28: 691–728.

Çanakçı D., 2006. Oligofenol Diazo Bileşikleri ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı. Adana.

Daban S., 2010. Piridin Birimleri İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı. Çanakkale.

Fessenden J., and Fessenden R., 1990. *The Basis of Organic Chemistry. Hardcover Edition,* California, 650.

Erdik E., 1998. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi,* Ankara, 530.

Gospodinova N., Terlemezyan L.,1998. Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* 23: 1443–1484.

Grigoras M., Catanescu O. ve Colotin G., 2001. Poly(Schiff) Bases Containing 1,10 Bisnaphthyl Moities:Synthesis and Characterization. *Macromol.Chem.Phys.,* 202(11): 2262-2266.

Ho Sim J., Yamada K., Sang Ho L., Yokokura S., Sato H., 2007. Synthesis and Characterization of Triphenylamine Derivatives by Oxidative Polymerization. *Synthetic Metals* 157: 940–944.

Iwan A. ve Sek D., 2008. Processible Polyazomethines and Polyketanils: From Aerospace to Light-Emitting Diodes and Other Advanced Applications. *Progress in Polymer Science* 33: 289–345.

Jarzabek B., Kaczmarczyk B. ve Sek D., 2009. Characteristic and Spectroscopic Properties

of The Schiff Base Model Compounds. *Spectrochimica Acta*. 74: 949-954.

Kaur İ., Valsamma J., Gupta A., Misra B.N., Mandal U.K. 1999. Graft Copolymerization of Methyl Acrylate and Methyl Methacrylate Onto Polyamide Film by The Mutual Method. *Materials Science and Engineering A* 267: 36–42.

Kaya İ., Koyuncu S., Yıldız M. 2001. The Synthesis and Characterization of New Oligo(Polyether)s with Schiff Base Type. *Synthetic Metals* 128: 267-272.

Kaya İ., Demir H.Ö., Vilayetoğlu A. , 2001.The Synthesis and Characterization of Planar Oligophenol with Schiff Base Substitue. *Synthetic Metals* 126:183-191.

Kaya İ. ve Koça S., 2004. Synthesis, Characterization and Optimum Reaction Conditions of Oligo-2-amino-3-hydroxypiridine and Schiff Base Oligomer. *Polymer* 45: 1743-1753.

Kaya İ. ve Bilici A., 2006. Synthesis , Characterization,Thermal Stabilitiy ,Conductivity and Band Gap of Oligo-4-[(2-hydroxybenzilidene)amino] Benzoic Acid. *Synthetic Metals* 156:736-774.

Kaya İ. ve Yıldırım M., 2006. Synthesis, Characterization, Thermal Stability and Electrochemical Properties of Poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol. *European Polymer Journal* 43: 127–138.

Kaya İ., Yıldırım M., Kamacı M., 2009. Synthesis and Characterization of New Polyphenols Derived from *o*-dianisidine: The Effect of Substituent on Solubility,Thermal Stability, and Electrical Conductivity, Optical and Electrochemical Properties. *European Polymer Journal* 45: 1586–1598.

Kaya İ. ve Avcı A., 2012. Synthesis, Characterization, and Thermal Stability of Novel Poly(azomethine-urethane)s and Polyphenol Derivatives Derived from 2,4-dihydroxy benzaldehyde and toluene-2,4-diisocyanate. *Materials Chemistry and Physics* 133: 269– 277.

Kaya İ., Mart H., Vilayetoğlu A., 2000. The Synthesis and Properties of Oligosalicylaldehyde and its Schiff Base Oligomers. *Polymer* 42: 4859–4865.

Kaya İ., Çulhaoğlu S., Gül M., 2006. Synthesis, Characterization, Conductivity and Thermal Degradation of Oligo-2-[(4-morpholin-4-yl-phenyl)imino]methylphenol and its Oligomer–metal Complex Compounds. *Synthetic Metals* 156:1123–1132.

Kaya İ., Bilici A., Saçak M. 2009. New Conjugated Azomethine Oligomers Obtained from bis-(hydroxyphenyl)methylenediamine via Oxidative Polycondensation and Their Complexes with Metals. *Synthetic Metals* 159:1414–1421.

Kaya İ. ve Yıldırım M., 2009. Synthesis and Characterization of Graft Copolymers of Melamine: Thermal Stability, Electrical Conductivity, and Optical Properties. *Synthetic Metals* 159: 1572–1582.

Kaya İ., Yıldırım M., Şenol D. Aydın A. 2010. Synthesis and Characterization of Fluorescent Graft Fluorene-co-polyphenol Derivatives: The Effect of Substituent on Solubility, Thermal Stability, Conductivity, Optical and Electrochemical Properties. *Reactive & Functional Polymers* 70: 815–826.

Kaya İ. ve Gül M., 2004. Synthesis, Characterization and Thermal Degradation of Oligo-2-[(4 fluorophenyl) imino methylene] phenol and Some of its Oligomer-metal Complexes. *European Polymer Journal* 40: 2025–2032.

Kaya İ. ve Koyuncu S., 2003. The Synthesis and Characterization of Oligo-N-4-aminopyridine, Oligo-2-[(pyridine-4-yl-imino) methyl] phenol and its some Oligomer–Metal Complexes. *Polymer* 44: 7299–7309.

Keskin Ş., 2011. Bazı Aromatik Amin Bileşikleri ile 2,4-dihidroksi-benzaldehitin İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Çanakkale.

Kobayashi S., Higashimura H., 2003. Oxidative Polymerization of Phenols Revisited. *Prog. Polym. Sci.* 28: 1015–1048.

Liou G. S., Lin H. Y., Hsıeh Y. L. ve Yang Y. L., 2007. Synthesis and Characterization of Wholly Aromatic Poly(azomethine)s Containing Donor–Acceptor Triphenylamine Moieties. *Wiley InterScience* 45: 4921-4932.

Mart H., Yürük H., Saçak M., Muradoğlu V., Vilayedoğlu A.R. 2003. The Synthesis, Characterization and Thermal Stability of Oligo-4-hydroxybenzaldehyde. *Polymer Degradation and Stability* 83: 395–398.

Marvel C.S. ve Hill W.S., 1950. *Polyazines J.Am.Chem.Soc.,* 72:4819-4820.

Niu H. J., Huang Y. D., Bai X. D. ve Li X., 2004. Novel poly-Schiff Bases Containing 4,4V-diamino-triphenylamine As Hole Transport Material for Organic Electronic Device. *Materials Letters* 58: 2979– 2983.

Russell K.E. , 2002. Free Radical Graft Polymerization and Copolymerization at Higher Temperatures. *Prog.Polym.Sci*. 27: 1007-1038.

Sacarescu G., Ardeleanu R. , Sacarescu L. , Simionescu M. , 2003. Synthesis of Polysilane bis(salicyliden) ethylenediamine Ni(II) complex. *Journal of Organometallic Chemistry*, 685: 202-206.

Saçak M., 2010. Polimer Kimyası (5). *Gazi Kitabevi,* Ankara. 2. ,60 s.

Tunçel M., Özbülbül A. ve Serin S., 2008. Synthesis and Characterization of Thermally Stable Schiff Base Polymers and Their Copper (II), Cobalt (II) and Nickel (II) complexes. *Reactive & Functional Polymers* 68: 292–306.

Tümer M., Köksal H. ve Serin S., 1997. Synthesis and Characterization of Mononuclear Copper (II), Cobalt (II) and Nickel (II) Chelates with New Bidentate Aromatic Shciff Bases. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 27: 775-786.

Tüzün C., 1996. *Organik Kimya. Palme Yayınevi*, Ankara, 545-547.

Wang C., Shieh S., LeGoff E. ve Kanatzidis M. G., 1996. Synthesis and Characterization of A New Conjugated Aromatic Poly(azomethine) Derivative Based on the 3',4'-Dibutyl-α-Terthiophene Building Block. *Macromolecules* 29: 3147-3156.

ÇİZELGELER

		Sayfa No
Çizelge 1	Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri.....	26
Çizelge 2	P-4-HBA'nın ^{1}H-NMR verileri…….	32
Çizelge 3	P-3,4-DHBA'nın ^{1}H-NMR verileri……...	32
Çizelge 4	P-VAN'ın ^{1}H-NMR verileri……..	33
Çizelge 5	P-2-HBA'nın ^{1}H-NMR verileri…….	34
Çizelge 6	P-2-HNAF'nin ^{1}H-NMR verileri……..	35
Çizelge 7	P-2-MTEPMF'nın ^{1}H-NMR verileri…….	36
Çizelge 8	P-3-TEPMNOL'ün ^{1}H-NMR verileri……	37
Çizelge 9	Sentezlenen bileşiklerin $\lambda_{max,}$ λ_{onset} ve E_g değerleri……..	45
Çizelge 10	Sentezlenen bileşiklerin DMSO çözücü içerisindeki floresans değerleri……	60
Çizelge 11	P-4-TEPMF, P-4-TEPMBOL, P-2-TEPMF, P-2-MTEPMF ve P-3-TEPMNOL'ün iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi……..	62
Çizelge 12	Sentezlenen polialdehitlerin ve aşı polimerlerin TGA verileri…….	64
Çizelge 13	Sentezlenen polialdehit ve aşı polimerlerin DTA verileri…….	66
Çizelge 14	Sentezlenen polialdehit ve aşı polimerlerin DTG verileri…….	68
Çizelge 15	Sentezlenen polialdehit ve aşı polimerlerinin DSC verileri……..	70
Çizelge 16	Sentezlenen polimerlerin SEC analiz sonuçları……	71

ŞEKİLLER

		Sayfa No
Şekil 1	Schiff bazlarının oluşumu……..	3
Şekil 2	4-[(2-metilfenil)iminometilfenol Schiff bazı reaksiyonu……..	4
Şekil 3	Poli-4-[(2-metilfenil)iminometilfenol reaksiyonu……..	4
Şekil 4	Benzaldehit ile bazı amin bileşiklerinin reaksiyonu……..	4
Şekil 5	N-(3-hidroksisalisiden)-3,5-di(ter-bütil)-4-hidroksianilin ve N-(3,4-salisiden)-3,5 di(ter-bütil)-4-hidroksianilinin Cu(I), Co(II) ve Ni (II) komplekslerininin oluşumu…….	5
Şekil 6	İlk jenerasyonun tek merkezli dendrimerleri……..	6
Şekil 7	İlk jenerasyonun çift merkezli dendrimerleri……..	6
Şekil 8	Polisilan metal kompleksinin yapısı……..	6
Şekil 9	Polisilanın üç türü ile ışık yayınım özelliklerinin incelenmesi……..	7
Şekil 10	$(SiMe_2O_2)$' nin halka açılması denklemi……	8
Şekil 11	Salisilaldehitten oligo-salisilaldehit eldesi……	8
Şekil 12	Oligo-salisilaldehite 2-aminofenil eter bileşiği katılmasıyla aşı polimeri eldesi……	9
Şekil 13	Oligo-salisilaldehite 4-aminofenil eter bileşiğinin katılmasıyla aşı polimeri eldesi…….	9
Şekil 14	Schiff bazların sentezi…….	9
Şekil 15	Polifenollerin sentezi……..	10
Şekil 16	Poliazometin-üretanların sentez reaksiyonu……..	10
Şekil 17	Salisilaldehitin hava oksijeni ile reaksiyonu……..	11
Şekil 18	Salisilaldehitin NaOCl ile reaksiyonu…….	11
Şekil 19	Oligosalisilaldehitin aşılama polimerizasyonu……..	11
Şekil 20	4-HBA' nın H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyonu……..	12
Şekil 21	2-HBA'nın aminomorfolinle Schiff bazı reaksiyonu …..…….....	12

Şekil 22	Aminomorfolinli Schiff bazının oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu……..	12
Şekil 23	Oksidatif polikondenzasyon mekanizması…….	13
Şekil 24	Oligorezorsinolün sentezi……..	14
Şekil 25	Oligo-2-((4-florofenil)iminometil)fenolün sentezi…….	14
Şekil 26	2-HBA ve diaminin oksidatif polikondenzasyonundan (HPMPDA) Schiff bazı eldesi…….	14
Şekil 27	4-alkiltrifenilaminin sentez reaksiyonu……..……..	15
Şekil 28	4-alkiltrifenilaminin polimerizasyonu……	15
Şekil 29	Oligo-2-amino-3-hidroksipiridin sentezi……	15
Şekil 30	Polimerin özelliklerini değiştirici yöntemler……..	16
Şekil 31	Melamin Schiff bazlarının sentezi……..	16
Şekil 32	Oligomer ve polimerlerinin sentezi……	16
Şekil 33	Oligo-4-hidroksibenzaldehitten sentezlenen aşı polimerinin 2 ve 3 boyutlu molekül yapıları…….	17
Şekil 34	Schiff bazlarının sentezi ……..…….....	17
Şekil 35	Oligo-4-hidroksibenzaldehitin aşı polimeri sentezi……	18
Şekil 36	4-HBA' nın polimerleşmesi……..…….....	20
Şekil 37	VAN' ın polimerleşmesi…….	21
Şekil 38	2-HNAF' nin polimerleşmesi…….	21
Şekil 39	2-HBA' nın polimerleşmesi……	22
Şekil 40	3,4-DHBA' nın polimerleşmesi……..	22
Şekil 41	P-4-TEPMF sentez reaksiyonu……..	23
Şekil 42	P-2-MTEPMF sentez reaksiyonu……	23
Şekil 43	P-3-TEPMNOL sentez reaksiyonu…….	24
Şekil 44	P-2-TEPMF sentez reaksiyonu……..	25
Şekil 45	P-4-TEPMBOL sentez reaksiyonu…….	25
Şekil 46	4-HBA, P-4-HBA ve P-4-TEPMF' nin FT-IR spektrumu…….	27
Şekil 47	3,4-DHBA, P-3,4-DHBA ve P-4-TEPMBOL' ün FT-IR spektrumu….	28

Şekil 48	2-HNAF, P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL' ün FT-IR spektrumu……....	29
Şekil 49	2-HBA, P-2-HBA ve P-2-TEPMF' nin FT-IR spektrumu……..	30
Şekil 50	VAN, P-VAN ve 2-MTEPMF' nin FT-IR spektrumu……	31
Şekil 51	P-4-HBA'nın ^{1}H-NMR spektrumu…….	31
Şekil 52	P-3,4-DHBA'nın ^{1}H-NMR spektrumu……...	32
Şekil 53	P-VAN'ın ^{1}H-NMR spektrumu……..	33
Şekil 54	P-2-HBA'nın ^{1}H-NMR spektrumu…….	34
Şekil 55	P-2-HNAF'nin ^{1}H-NMR spektrumu……...	35
Şekil 56	P-2-MTEPMF'nın ^{1}H-NMR spektrumu…….	36
Şekil 57	P-3-TEPMNOL'ün ^{1}H-NMR spektrumu……	37
Şekil 58	P-4-HBA'nın ^{13}C-NMR spektrumu……	38
Şekil 59	P-3,4-DHBA'nın ^{13}C-NMR spektrumu……..	39
Şekil 60	P-VAN'ın ^{13}C-NMR spektrumu…….	39
Şekil 61	P-2-HBA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu……...	40
Şekil 62	P-2-HNAF'nin ^{13}C-NMR spektrumu……..	41
Şekil 63	4-HBA ve P-4-HBA'nın UV-Vis spektrumları……..	42
Şekil 64	3,4-DHBA ve P-3,4-DHBA'nın UV-Vis spektrumları……...	42
Şekil 65	2-HNAF, P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL'ün UV-Vis spektrumları…..	43
Şekil 66	2-HBA ve P-2-HBA'nın UV-Vis spektrumları……..	44
Şekil 67	VAN, P-VAN ve P-2-MTEPMF'nin UV-Vis spektrumları……..	44
Şekil 68	P-4-TEPMF'nin XPS spektrumu……	46
Şekil 69	P-4-TEPMBOL'ün XPS spektrumu……	47
Şekil 70	P-3-TEPMNOL'ün XPS spektrumu……..	47
Şekil 71	P-2-TEPMF'nin XPS spektrumu……	48
Şekil 72	P-2-MTEPMF'nin XPS spektrumu……	48
Şekil 73	P-4-HBA'nın SEM görüntüleri……	50
Şekil 74	P-4-TEPMF'nin SEM görüntüleri……	51
Şekil 75	P-VAN'ın SEM görüntüleri……	52
Şekil 76	VAN, P-VAN ve P-2-MTEPMF'nin SEM görüntüleri……	52
Şekil 77	P-3,4-DHBA'nın SEM görüntüleri……	53
Şekil 78	P-4-TEPMBOL'ün SEM görüntüleri……..	54
Şekil 79	P-2-HBA'nın SEM görüntüleri……..	54
Şekil 80	2-TEPMF'nin SEM görüntüleri……..	55
Şekil 81	P-2-HNAF'nin SEM görüntüleri……	56
Şekil 82	P-2-MTEPMF'nin XPS spektrumu……	56
Şekil 83	4-HBA ve P-4-HBA'nın Floresans Spektrumları……..	57
Şekil 84	3,4-DHBA ve P-3,4-DHBA'nın Floresans Spektrumları……..	58
Şekil 85	2-HNAF, P-2-HNAF ve P-3-TEPMNOL'ün Floresans Spektrumları….	58
Şekil 86	2-HBA ve P-2-HBA'nın Floresans Spektrumları……..	59
Şekil 87	P-2-MTEPMF'nin Floresans Spektrumları……..	59
Şekil 88	Sentezlenen aşı polimerlerinin iletkenlik grafikleri……	61

Şekil 89 Sentezlenen polialdehitlerin TGA eğrileri…….. 63
Şekil 90 Sentezlenen aşı polimerlerin TGA eğrileri……. 63
Şekil 91 Sentezlenen polialdehitlerin DTA eğrileri…….. 65
Şekil 92 Sentezlenen aşı polimerlerin DTA eğrileri……. 65
Şekil 93 Sentezlenen polialdehitlerin DTG eğrileri…….. 67
Şekil 94 Sentezlenen aşı polimerlerin DTG eğrileri……. 67
Şekil 95 Sentezlenen polialdehitlerin DSC eğrileri…….. 69
Şekil 96 Sentezlenen aşı polimerlerin DSC eğrileri…….. 69

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Mihriban Esma BOZ

Doğum Yeri: İstanbul

Doğum Tarihi: 16.07.1989

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü, 2006-2010

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen-Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
2010-2012

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce, Japonca

İLETİŞİM

E-posta adresi: mihriban1607@hotmail.com