

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

**İMİN GRUBU İÇEREN POLİÜRETANLARIN**  
**SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Ali AVCI**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tezin Sunulduğu Tarih: 06.07.2010**

**Tez Danışmanı:**

**Prof. Dr. İsmet KAYA**

**ÇANAKKALE**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

**ALİ AVCI**, tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan “**İMİN GRUBU İÇEREN POLİÜRETANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

---

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN

---

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Sema EKİCİ

---

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 06/07/2010

Prof. Dr. İsmail TARHAN

---

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.**

Ali AVCI

## TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarımın seçimi, planlanmasında ve yürütülmesinde her türlü desteğini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam, tez danıŐmanım Prof. Dr. İsmet KAYA'ya sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarım boyunca her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm hocalarım ArŐ. Gör. Mehmet YILDIRIM'a, Uzm. Dilek ŐENOL BAHÇECİ'ye teŐekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim-öęretim hayatım boyunca bana her konuda sonsuz destek veren aileme çok teşekkür ederim.

Ali AVCI

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simge</u>	<u>Acıklama</u>
DHB	2,4-dihidroksi benzaldehit
MDI	Metilen di- <i>p</i> -fenil diizosiyanat
TDI	2,4-toluen diizosiyanat
MeOH	Metanol
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfirik Asit
DMF	Dimetilformamid
THF	Tetrahidrofuran
DMSO	Dimetilsülfoksit
CHCl <sub>3</sub>	Kloroform
HCl	Hidroklorik Asit
KOH	Potasyum Hidroksit
NaOCl	Sodyum Hipoklorit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen Peroksit
TMS	Tetrametilsilan
ATR	Attenuated Total Reflectance (Azalan Tam Yansıma Spektroskopisi)
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
SEC	Size Exclusion Chromatography (Büyükölçü Ayırma Kromatografisi)
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
E <sub>g</sub>	Optik Bant Boşluğu
E' <sub>g</sub>	Elektrokimyasal Bant Boşluğu
HOMO	(Highest Occupied Molecular Orbital) En Yüksek Dolmuş Molekül Orbitali

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
LUMO	(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) En Düşük Enerjili Dolmamış Molekül Orbitali
PDI	Polidisperslik İndeksi
$\bar{M}_n$	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
$\bar{M}_w$	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
$\bar{M}_v$	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı
$\bar{M}_z$	Z-Ortalama Molekül Ağırlığı

## ÖZET

# İMİN GRUBU İÇEREN POLİÜRETANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ali AVCI

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

06.07.2010, 89

2,4-dihidroksi benzaldehit'in 2,4-toluen diizosiyanat (TDI) ve metilen di-*p*-fenil diizosiyanat (MDI) ile kondensasyon reaksiyonuyla iki farklı poliüretan (TP ve MP) sentezlendi. Sentezlenen poliüretanların 2-amino fenol, 3-amino fenol ve 4-amino fenol'ler ile aşı kopolimerizasyon yöntemiyle poli(azometin üretan)lar sentezlendi. Elde edilen poli(azometin üretan)ların sulu alkali ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla poli(azometin üretan) polifenoller elde edildi. Oksidant olarak NaOCl kullanıldı. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları çözünürlük testi, FT-IR, UV-vis ve NMR ölçümleriyle belirlendi. Karakterizasyon için TG-DTA, DSC ve SEC analizleri yapıldı. Elde edilen materyallerin fotoluminesans (PL) özellikleri DMF'deki çözelti formlarında belirlendi. Floresans ölçümleri çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltilerde maksimum PL şiddetini elde etmek için optimum konsantrasyonlarda uygulandı.

**Anahtar sözcükler:** Poli(azometin üretan), Poli(azometin üretan) polifenol, Oksidatif polikondenzasyon, Termal analiz.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IMINE GROUPS CONTAINING POLYURETHANES

Ali AVCI

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Sciences and Engineering

Chair for Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

06.07.2010, 89

Two different polyurethanes were synthesized by polycondensation reaction of various diisocyanates like methylene di-p-phenyl isocyanate, 2,4-toluene diisocyanate with 2,4-dihydroxy benzaldehyde. Obtained polyurethanes were converted to their poly(azomethine urethane) species (TP-2AP, TP-3AP, TP-4AP, MP-2AP, MP-3AP and MP-4AP) by graft copolymerisation reactions with 2-aminophenol, 3-aminophenol and 4-aminophenol. Poly(azomethine urethane) polyphenols were synthesized by oxidative polymerization reaction of poly(azomethine urethane)s using NaOCl as the oxidant. The structures of synthesized compounds were characterized by solubility tests, FT-IR, UV-vis, NMR, TG-TGA, DSC and SEC techniques. Photoluminesans (PL) properties of the synthesized materials were determined in solution forms in DMF. Fluorescence measurements were carried out in various concentrated solutions to determine the optimum concentrations to obtain the maximal PL intensities.

**Keywords:** Poly(azomethine urethane); Poly(azomethine urethane) polyphenol; Oxidative polycondensation; ; Thermal analysis.



# İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
<b>BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Ön Kavramlar.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığının Dağılımı.....</b>	<b>3</b>
2.2.1. Sayıca-ortalama Mol Kütlesi ( $\bar{M}_n$ ).....	3
2.2.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık-Ortalaması ( $\bar{M}_w$ ).....	3
2.2.3. Viskosite-Ortalama Mol Kütlesi ( $\bar{M}_v$ ).....	4
2.2.4. z-ortalama Mol Kütlesi ( $\bar{M}_z$ ).....	4
<b>2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması.....</b>	<b>5</b>
2.3.1. Molekül Büyüklüğüne Göre Polimerler .....	5
2.3.2. Oluşumuna Göre Polimerler .....	5
2.3.3. Kaynağına Göre Polimerler .....	5
2.3.4. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler.....	6
2.3.5. Zincirin Fiziksel Yapısına Göre Polimerler.....	6
2.3.6. Zincirin Kimyasal Yapısına Göre Polimerler.....	7
2.3.6. İstiflenme Şekline Göre Polimerler.....	7
2.3.7. Polimerizasyon Yöntemlerine Göre Polimerler.....	7
<b>2.4. Polimerlerin Sentezi .....</b>	<b>7</b>
2.4.1. Basamaklı Polimerizasyon.....	8

2.4.2. Katılma Polimerizasyonu.....	8
2.4.2.1. İyonik Katılma Polimerizasyonu.....	9
2.4.2.1.1. Anyonik Katılma Polimerizasyonu.....	9
2.4.2.1.2. Katyonik Katılma Polimerizasyonu.....	10
2.4.2.2. Serbest Radikalik Katılma Polimerizasyonu.....	11
2.5. Floresans Sektroskopisi.....	13
2.6. Polimerlerin Isıl Özellikleri ve Isıl Analizler.....	15
2.6.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	15
2.6.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	15
2.6.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	16
2.7. Aşı Kopolimerlerinin Sentezi.....	16
2.8. Poliiminler.....	20
2.9. Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyonları.....	24
2.9.1. Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyonları ile ilgili yapılan çalışmalar.....	26
2.10. Poliüretanlar.....	30
2.10.1. Poli(azometin üretan)lar ile ilgili yapılan çalışmalar.....	32
<b>BÖLÜM 3-MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>37</b>
3.1. Materyal.....	37
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	37
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	37
3.2. Yöntem.....	38
3.2.1. TP'nin Sentezi.....	38
3.2.2. MP'nin Sentezi.....	38
3.2.3. TP-AP'lerin Sentezi.....	39
3.2.4. MP-AP'lerin Sentezi.....	40
3.2.5. P-TP-AP'lerin Sentezi.....	40
3.2.6. P-MP-AP'lerin Sentezi.....	41
3.2.7. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri.....	43
<b>BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>44</b>

<b>4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri</b> .....	44
<b>4.1.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları</b> .....	44
<b>4.1.1.1. DHB, TDI, TP'nin FT-IR Spektrumu</b> .....	44
<b>4.1.1.2. TP-2AP, TP-3AP, TP-4AP'nin FT-IR Spektrumu</b> .....	45
<b>4.1.1.3. P-TP-2AP, P-TP-3AP, P-TP-4AP'nin FT-IR Spektrumu</b> .....	46
<b>4.1.1.4. DHB, MDI, MP'nin FT-IR Spektrumu</b> .....	48
<b>4.1.1.5. MP-2AP, MP-3AP, MP-4AP'nin FT-IR Spektrumu</b> .....	49
<b>4.1.1.6. P-MP-2AP, P-MP-3AP, P-MP-4AP'nin FT-IR Spektrumu</b> .....	50
<b>4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları</b> .....	52
<b>4.1.2.1. TP'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu</b> .....	52
<b>4.1.2.2. TP-2AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu</b> .....	53
<b>4.1.2.3. TP-3AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu</b> .....	54
<b>4.1.2.4. TP-4AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu</b> .....	55
<b>4.1.2.5. P-TP-2AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu</b> .....	56
<b>4.1.2.6. P-TP-3AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu</b> .....	58
<b>4.1.2.7. P-TP-4AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu</b> .....	59
<b>4.1.2.8. MP'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu</b> .....	60
<b>4.1.2.9. MP-2AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu</b> .....	61
<b>4.1.2.10. MP-3AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu</b> .....	62
<b>4.1.2.11. MP-4AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu</b> .....	63
<b>4.1.2.12. P-MP-4AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu</b> .....	64
<b>4.1.3. Sentezlenen Maddelerin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları</b> .....	65
<b>4.1.3.1. TP ve MP'nin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları</b> .....	65
<b>4.2. Termal Analizler</b> .....	66
<b>4.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin TG Analizleri</b> .....	66

4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA Analizleri.....	71
4.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin DTG Analizleri.....	72
4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri.....	74
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri.....	75
4.4. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi.....	79
4.5. Sentezlenen Maddelerin SEC Analizi.....	83
<b>BÖLÜM 5-SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>86</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>88</b>
<b>Ekler.....</b>	<b>I</b>
<b>Çizelgeler.....</b>	<b>II</b>
<b>Şekiller.....</b>	<b>III</b>
<b>Özgeçmiş.....</b>	<b>V</b>

**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 alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir (Saçak, 2006).

Poliüretanlar hem günlük hayatta hemde endüstride yaygın kullanım alanı bulan çok yönlü materyallerden biridir. Poliüretanlar boyalar, vernikler, sünger yataklar, medikal implantlar ve ayakkabı tabanları gibi birçok alanda genişçe kullanım bulmaktadır (Clemitson, 2008).

Oligofenoller reaktif hidroksi grupları ve polikonjugasyon bağ sisteminin varlığından dolayı paramanyetizma, yarı iletken davranış, radyasyon ve yüksek sıcaklıklara karşı direnç gibi spesifik özellikler göstermektedir. Bu yüzden ısı dayanımlı epoksi oligomerler ve bileşiklerin, yapıştırıcılar, termal stabilizör ajanlar ve plazma-rezistan fotorezistlerin yapımında başarılı bir şekilde kullanılmıştır (A. V. Ragimli, 2002).

Poliazometinler polimerik Schiff bazı olarak adlandırılır. Bu polimerler sadece yüksek performanslı fiberler, termal kararlı, yüksek dayanımlı ve film şekline getirilebilir olmasından değil aynı zamanda umut verici yarı iletkenliklerinden dolayı da ilgi çekmiştir (Kamal, 1999).

Yapılan bu çalışmanın amacını aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz.

I. 2,4-dihidroksi benaldehit'in 2,4-toluen diizosiyanat ve metilen di-*p*-fenil diizosiyanat ile reaksiyonuyla poliüretanlar sentezi.

II. Poliüretanların 2-aminofenol, 3-aminofenol ve 4-aminofenol'lerle reaksiyonuyla poli(azometin üretan)lar sentezi.

III. Poli(azometin üretan)ların polifenol türevlerinin sentezi.

IV. Sentezlenen bileşiklerin spektroskopik, termal ve yapı analizleri yapıldı.

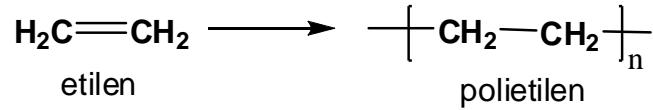
## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1. Ön Kavramlar

Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poli- ve tanecik, küçük anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir (Saçak, 2006). Polimer, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür (Saçak, 1998). Polimer birimlerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere ise monomer denir (Baysal, 1981).

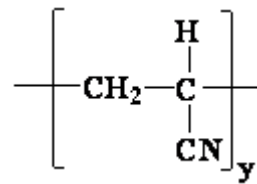
Etilenden çıkılarak polietilenin sentez tepkimesi (etilenin polimerizasyonu), en genel ve kısa haliyle aşağıdaki biçimde yazılır.



Polietilenin kimyasal gösteriminde, parantez içerisinde verilen yapıya yinelenen birim veya mer denir.

Çok sayıda monomerin birleşmesiyle oluşan ve herhangi bir polimer molekülü bir zincire, monomer molekülleri ise zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer molekülleri için irilikten dolayı makromolekül adlandırması da sıkça yapılmaktadır (Saçak, 2006).

Polimerizasyon derecesi polimer zincirinde yinelenen birim sayısı olup DP ile gösterilir. Poliakrilonitrilin polimerizasyon derecesi "y" dir.



Polimer zinciri tek tip monomerlerden oluşuyorsa homopolimer, iki ya da daha fazla tip monomerlerden meydana geliyorsa kopolimer adını alır. Kopolimerler; rastgele, ardışık, aşılı ve blok kopolimerler olarak sınıflandırılır (Rudin, 1998).

<b>A-B-A-A-B-B-B-A-A</b>	Rastgele kopolimer
<b>A-B-A-B-A-B-A-B-A</b>	Ardışık kopolimer
<b>A-A-A-A-B-B-B-B-B</b>	Blok kopolimer
<b>A-A-A-A-A-A-A-A-A</b>	Aşı kopolimer
$\begin{array}{c}   \\ \mathbf{B} \\   \\ \mathbf{B} \end{array}$	
$\begin{array}{c}   \\ \mathbf{B} \\   \\ \mathbf{B} \end{array}$	

## 2.2. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerik maddelerin ilginç ve yararlı mekanik özellikleri, bu tür maddelerin yüksek molekül ağırlıklı olmalarına dayanır. Molekül ağırlığı 5000-10000'in altında ise mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Bu büyüklüklerin üstünde, polimerin mekanik dayanıklılığı, molekül ağırlığı ile hızla artar. Çok yüksek molekül ağırlıklarında ise mekanik davranışlarda fazla bir değişme görülmez.

Polimerik maddelerde, makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından heterojen ya da polidisperstir. En yüksek saflıkta hazırlanan polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin karışımıdır. Bu nedenle, polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bir polimeri tüm anlamıyla karakterize edebilmek için, ortalama molekül ağırlığı ile molekül ağırlığı dağılımını belirtmek gerekir.

### 2.2.1. Sayıca-ortalama Mol Kütlesi ( $\bar{M}_n$ ) :

Donma noktası düşmesi, kaynama noktası yükselmesi, buhar basıncı düşmesi, ozmotik basınç ve son grup analizleri gibi koligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir.  $M_n$ , bir polimer örneğinde bulunan bütün moleküllerin toplam ağırlığını, moleküllerin sayısına bölmekle bulunur. Bu tanımlamaya göre, molekül ağırlığı sayı ortalaması,

$$\bar{M}_n = \frac{\text{Toplam Ağırlık}}{\text{Toplam Molekül Sayısı}} = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

bağıntısıyla verilir.

### 2.2.2. Kütlece Ortalama Mol Kütlesi ( $\bar{M}_w$ )

Işığın saçılması, ultra-santrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir. Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum c_x M_x}{\sum c_x} = \frac{\sum c_x M_x}{c} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x}$$

$$\bar{M}_w = \sum w_x M_x$$

bağıntılarıyla verilir. Burada,  $c_x$  ve  $w_x$  sırasıyla  $M_x$  ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonunu ve ağırlık kesrini,  $c$  ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonunu (birim hacimde gram olarak) gösterir.

### 2.2.3. Viskosite-ortalama Mol Kütlesi ( $\bar{M}_v$ )

Viskosite ölçümlerinden elde edilir ve aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır,

$$\bar{M}_v = \left[ \sum w_i M_i^a \right]^{1/a} = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a}$$

Burada  $a$ , bir sabiti gösterir. Molekül ağırlığı ağırlık-ortalaması ile viskosite-ortalaması,  $a=1$  için eşittir. Genellikle,  $a=0,5-0,9$  arasında değerler aldığından,  $\bar{M}_v < \bar{M}_w$  olur (Baysal, 1981).

Molekül ağırlığı sayı-, viskosite-, ağırlık-ortalaması için yukarıda verilen bağıntılar dikkatle incelendiğinde, yüksek molekül ağırlıklı moleküllerin bu sıraya göre giderek önem kazandığı görülür. Heterojen (polidispers) bir polimer için,  $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$  olur.

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, heterojenlik indisi olarak tanımlanan  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  oranı, dağılım eğrisinin genişliği üzerinde bilgi sağlar.

### 2.2.4. z-ortalama Mol Kütlesi ( $\bar{M}_z$ )

Ultrasantrifüj yöntemi ile belirlenen ve fazlaca kullanılmayan bir molekül ağırlığı türüdür. Santrifüj etkisi altındaki polimer çözeltilerinin iki ayrı özelliği molekül ağırlığı belirlenmesinde kullanılabilir. Farklı büyüklüklerdeki polimer molekülleri santrifüj etkisi altında değişik hızlarla santrifüj hücresinin tabanına doğru hareket ederler. Sedimantasyon hızındaki bu farklılıktan ve polimerin kısmi hacmi yardımıyla molekül ağırlığı bulunabilir. İkinci yaklaşımda ise santrifüj etkisiyle, santrifüj hücresi boyunca oluşan derişim gradientinden yararlanılır. Homojen bir polimer çözeltilinde bölgesel derişim farkları söz konusu olmadığı için, derişim gradienti her yönde sıfırdır. Santrifüjlenen çözeltide ise dönme noktası ve santrifüj hücresi tabanı arasında her düzeyde derişimler farklıdır. Bu derişim gradienti optik yöntemlerle ölçülerek polimerin molekül ağırlığı belirlenir (Saçak, 1998).



$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

eşitliğinden yararlanılarak bulunur (Saçak, 2006).

### 2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çeşitli özelliklerine göre değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Sınıflandırma çeşitleri aşağıda verilmiştir.

#### 2.3.1. Molekül Büyüklüğüne Göre Polimerler

##### a) Oligomerler

Monomerlerin kovalent bağlar ile birbirlerine bağlanmış birkaç tekrarlanan birim içeren küçük molekül kütleli dimer, trimer, tetramer vb. den  $10^2$  ye kadar tekrarlanan birim içeren moleküllere oligomerler denir.

##### b) Makromoleküller

Küçük molekül kütleli monomer moleküllerinin kovalent bağlarla zincir halinde birbirlerine bağlanması ile oluşan  $10^2$  den büyük polimerleşme derecesine sahip olan moleküllere makromoleküller denir. Ancak bazı kaynaklarda polimerleşme derecesi 102 ile 105 arasında olan zincir halindeki moleküller için polimerler; polimerleşme derecesi 105 ten büyük olan zincir halindeki moleküller için ise makromolekül terimi kullanılmaktadır.

##### c) Jeller

Polimer zincirlerinin çapraz bağlarla birbirine bağlanarak büyük bir kütle haline gelmesi durumunda molekül kütlesi sonsuz olarak alınır ve bunlar polimerik jel olarak adlandırılır. Jel haline gelen polimerlerin ısısız, mekanik ve optik vb. özellikleri düz veya dallanmış polimerlere göre çok değişiktir. Jelleşen polimerler iyi çözücülerinde bile çözünmezler.

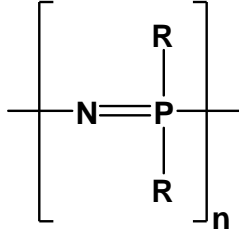
#### 2.3.2. Oluşumuna Göre Polimerler

Kaynağına göre polimerler doğal ve sentetik polimerler olarak sınıflandırılabilir. Doğal polimerler doğada bulunan polimerlerdir. Selüloz, nişasta, yün protein doğal polimerlerdir. Sentetik polimerler ise uygun monomer veya çıkış maddeleri kullanılarak insanlar tarafından hazırlanır. Laboratuvar koşullarında hazırlanan polietilen, poli(vinil klorür), polistiren vb. gibi polimerler sentetik polimerlere örnek olarak verilebilir (Saçak, 2006).

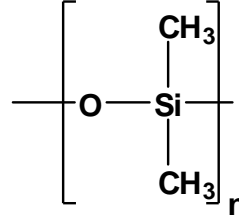
#### 2.3.3. Kaynağına Göre Polimerler

Ana zinciri karbona dayalı olan polimerlere organik polimerler denir. Ana zincirinde karbon atomu bulunmayan, silisyum, fosfor, sülfür gibi atomlar bulunan

polimerlere anorganik polimerler adı verilir. Anorganik polimerlere örnek olarak poli(dimetil siloksan) ve polifofazenler örnek olarak verilebilir (Saçak, 2006).



polifosfazen



poli(dimetil siloksan)

İnorganik polimerler organik polimerlere göre ısıya daha dayanıklıdırlar ve onlardan daha serttirler (Basan, 2001).

### 2.3.4. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler

Polimerler termoplastik ve termosetting polimerler olmak üzere ısısal davranışlarına göre sınıflandırılırlar. Termoplastik polimerler ısı etkisi ile yumuşar ve erirler, yeniden şekillendirilebilirler. Termoplastik polimerlerin zincirleri arasında çapraz bağ görülmez, zincirler doğrusal veya dallanmış yapıdadır. Yoğun oranda çapraz bağ içeren, ısı etkisi ile eritemeyen ve yeniden şekillendirilemeyen polimerlere ise termosetting polimerler adı verilir. Termosetting polimerler yüksek sıcaklıklarda bağların bozunması sonucunda, eritilip yeniden şekillendirilemez (Chanda, 2000).

### 2.3.5. Zincirin Fiziksel Yapısına Göre Polimerler

Ana zincirleri üzerinde atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere doğrusal polimer denir. Dallanmış polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır.

Bu polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler (Saçak, 1998).

Bazı polimerlerin ana zincirleri birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlarla bağlıdır. Çapraz bağlı polimer denilen bu polimerlerde çapraz bağın yoğun olması ağ-yapılı polimer yapısına yol açar (Saçak, 2006).



doğrusal



dallanmış

çapraz bağlı  
(ağ yapılı)

**2.3.6. Zincirin Kimyasal Yapısına Göre Polimerler****a) Doymuş Zincirli Polimerler**

i) **Homozincirli polimerler:** Ana zinciri aynı element atomlarından oluşan polimerlere homozincirli polimerler denir.

ii) **Heterozincirli polimerler:** Ana zincirleri en az iki farklı elementten oluşan polimerlere heterozincirli polimerler denir. Bu tür polimerlerin ana zincirlerinde, karbon atomundan başka oksijen, kükürt, azot, fosfor gibi diğer bazı elementler bulunurlar.

**b) Doymamış Zincirli Polimerler**

Bazı polimerlerin ana zincirlerinde rastgele, birer atlayarak veya aralıksız birbirini takip eden ikili ve üçlü doymamış bağlar bulunabilir. Ana zincirindeki çift bağlar birer aralıkla birbirini izlerse bu konjuge yapı, aralıksız birbirini izlerse allen yapıdadır. Ana zincirinde rastgele, konjuge veya allen şeklinde dizilmiş çift bağ bulunan polimerlerin tümüne genel olarak polienler de denir.

**2.3.6. İstiflenme Şekline Göre Polimerler**

İstiflenme şekline göre polimerler amorf veya kristal olarak iki grupta değerlendirilebilir.

Aslında diğer organik ve inorganik küçük molekülü maddeler gibi polimerleri kesin olarak amorf ve kristal polimerler diye iki gruba ayırmak mümkün değildir. Polimerlerin en önemli özelliği büyük molekülü olmasıdır. Ancak belli miktardaki bir polimer örneğindeki moleküllerin büyüklükleri, birbirinden farklıdır yani polimerler polidisperstir. Bu durum, sadece polimerlerde görülen kristal ve amorf kısımların bir arada bulunması gibi önemli bir özelliğin kaynağıdır. Bu nedenle bir polimere kristal veya amorf demekten daha çok bir polimer örneğine kristalin faz çok büyükse kristal, amorf faz çok büyükse amorf denilebilir. Çünkü aynı polimerin değişik ortamlarda elde edilen katısında amorf veya kristal miktarları farklı olabilir (Basan, 2001).

**2.3.7. Polimerizasyon Yöntemlerine Göre Polimerler**

Basamaklı (kondensasyon) polimerleri ve katılma polimerleri olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

**2.4. Polimerlerin Sentezi**

Çok sayıdaki aynı veya farklı monomerlerin bir kimyasal işlemle birbirleriyle birleşerek uzun zincirler oluşturmaya "polimerizasyon" denir.

Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak temelde basamaklı polimerizasyon (kondensasyon polimerizasyonu) ve katılma polimerizasyonu (zincir polimerizasyonu) adı altında ikiye ayrılır (Saçak, 1998).

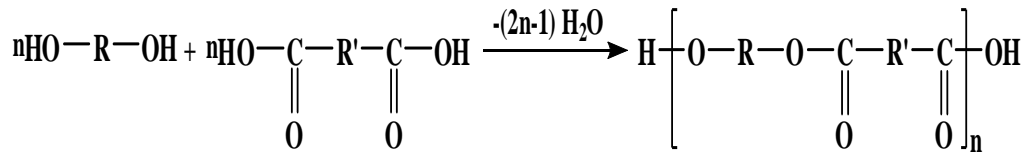
### 2.4.1. Basamaklı Polimerizasyon

Kondensasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondensasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondensasyon sırasında  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$  gibi küçük moleküller ayrılır (Saçak, 2006).

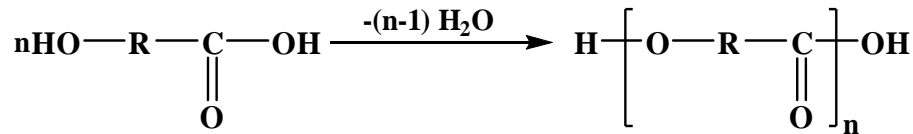
Herhangi bir polikondensasyon reaksiyonunun polimer moleküllerinin oluşmasına yol açacağı kolayca tasarlanabilir. Böyle bir polimer sentezi için gerekli koşul, en az iki-fonksiyonlu başlangıç maddelerini reaksiyona sokmaya dayanır. Çok fonksiyonlu monomer molekülleri birbirinden farklı moleküller olabileceği gibi, değişik fonksiyonlu bulunan bir tek monomer molekülü de olabilir (Baysal, 1981).

Aşağıda polimer eldesine uygun kondensasyon tepkimelerine örnek verilmiştir.

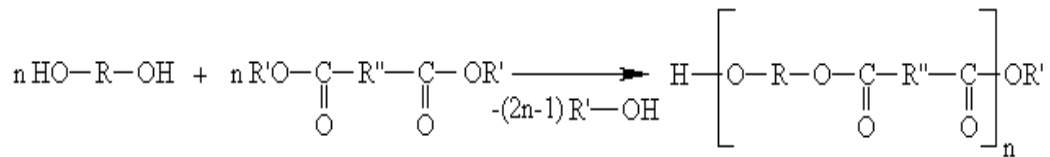
- i) Poliesterler, diol ve dikarboksilik asit arasındaki kondensasyon tepkimelerinden sentezlenebilir.



- ii)  $-OH$  ve  $-COOH$  gruplarını birlikte taşıyan bifonksiyonel moleküller,



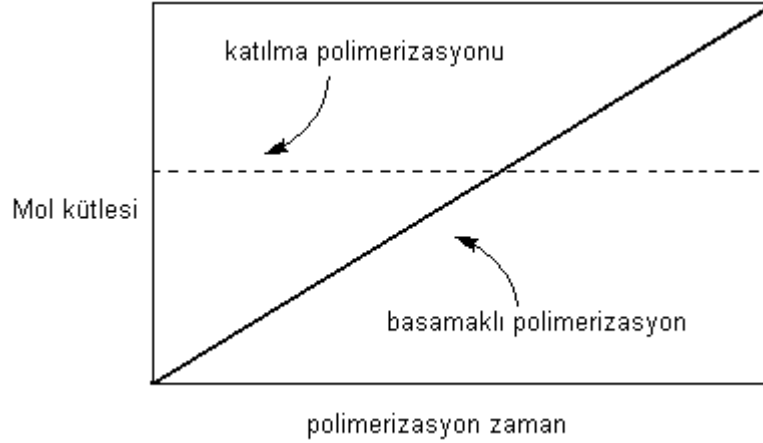
- iii) Dikarboksilik asit esterleri ve dioller arasındaki tepkimeler de kondensasyon üzerinden ilerler. Tepkimede ayrılan küçük molekül alkoldür (Saçak, 2006).



### 2.4.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur (Saçak, 2006).

Zincir büyümesi, aktif merkezlerin nötralleşmesine neden olan sonlanma tepkimeleriyle son bulur. Katılma polimerizasyonu, diğer zincir tepkimeleri gibi başlama, büyüme ve sonlanma adımlarını izler. Başlatıcı türünün seçimi monomerin kimyasal yapısıyla yakından ilişkilidir. Başlatıcının etkisiyle  $\pi$ -bağı homolitik ya da heterolitik açılmaya uğrayabilir (Saçak, 1998).



**Şekil 2.4.2.1.** Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütesinin zamanla değişimi.

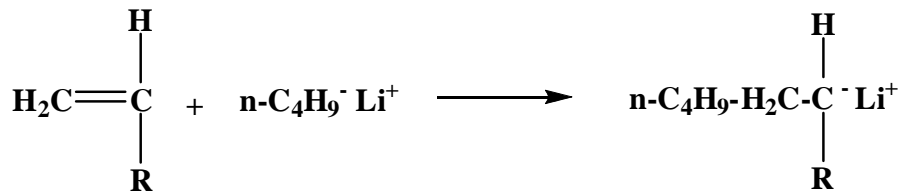
#### 2.4.2.1. İyonik Katılma Polimerizasyonu

İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre ayrıca anyonik katılma polimerizasyonu ve katyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir (Saçak, 2006).

##### 2.4.2.1.1. Anyonik Katılma Polimerizasyonu

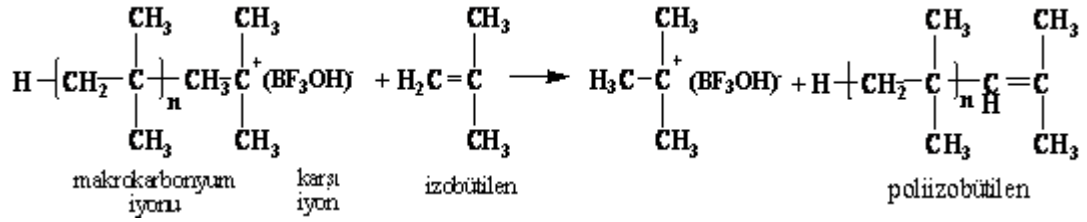
Anyonik polimerizasyonda zincir büyümesi anyonik merkezler üzerinden ilerler. Li, Na ve diğer alkali metaller, bu alkali metallerin amitleri, organo-alkali bileşikler ve organometalik bileşikler anyonik polimerizasyonu başlatmak üzere kullanılan katalizörlerdir (Mustafaev, 2001).

Anyonik polimerizasyonu etkin başlatabilen bileşiklerden birisi n-bütillityumdur. n-Bütillityumun bütill kısmı, monomer molekülüne katılarak ilk anyonik aktif merkezi oluşturur (Saçak, 2006).





sonlanmaya neden olur. Örneğin; izobütülenin  $H^+(BF_3OH^-)$  kompleksi ile başlatılan katyonik polimerizasyonunda gözlemlendiği gibi, sonlanma, katalizör kokatalizör kompleksinin bir monomer molekülüne aktarılması şeklinde gerçekleşir. Polimer ucunda doymamış bir bağ oluşurken, polimerizasyonu sürdürebilecek yeni bir aktif merkez oluşur (Saçak, 1998).

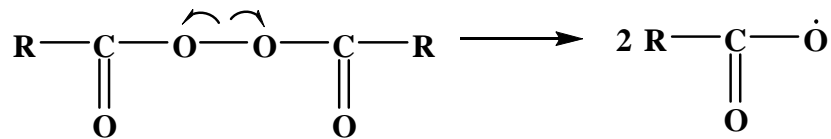


#### 2.4.2.2. Serbest Radikalik Katılma Polimerizasyonu

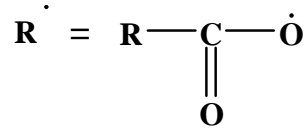
Radikalik katılma polimerizasyonunda büyümekte olan polimer zincirlerinin aktif uçları çiftleşmemiş elektron yani radikaldirler. Her yeni monomerin zincire katılması ile bu elektron yeniden zincir ucuna aktarılır ve zincir büyümesini sürdürür. Bu nedenle radikalik katılma polimerizasyonunun başlatılabilmesi için monomer varlığında polimerizasyon sisteminde serbest radikal oluşturabilen bir etken kullanılmalıdır. Radikal oluşumu değişik yollarla sağlanabilir.

- Organik azo bileşikleri ve peroksitler yaygın olarak kullanılan başlatıcılardır ve ısı etkisiyle kolayca radikal verecek şekilde parçalanırlar.
- Hidrojen peroksit, persülfatlar gibi redoks başlatıcılar oda sıcaklığında bile kolayca radikal verebilirler.
- Isı, ışık, yüksek enerjili ışıklardan ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - ve x- ışınları gibi) radikal oluşturma amacıyla yararlanılan diğer etkenlerdir.
- Elektroliz, radikal oluşturmada kullanılan başka bir yöntemdir ( Saçak, 1998).

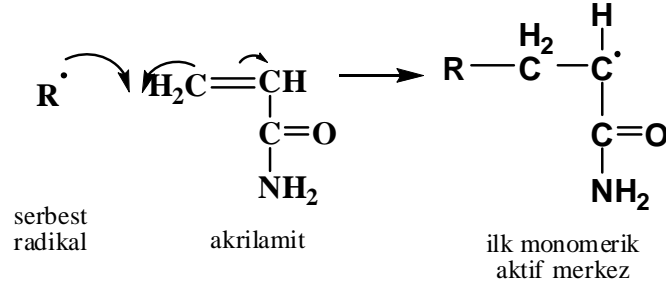
Başlama basamağında, başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikaller monomer molekülleriyle etkileşir. Peroksitin uygun bir çözücüde hazırlanan çözeltisi ısıtıldığında,



tepkimesiyle radikaller oluşur.

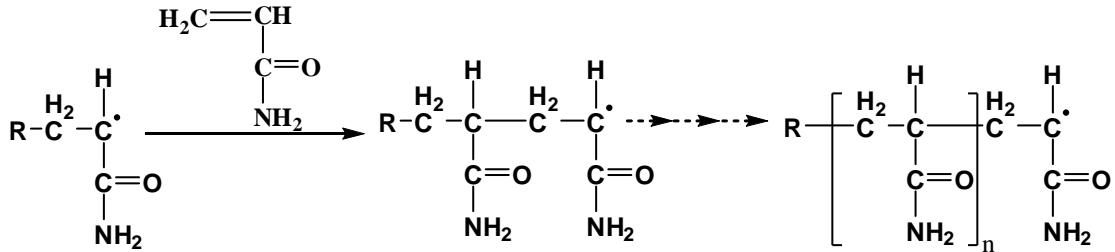


Akrilamit monomeri için başlama adımı,

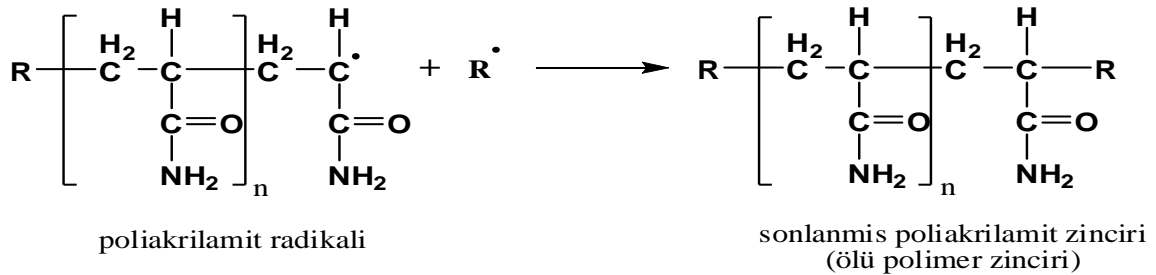


şeklinde yazılır.

Büyüme adımında, aktif radikalik merkezler hızla monomer moleküllerini katarak zinciri büyütürler.

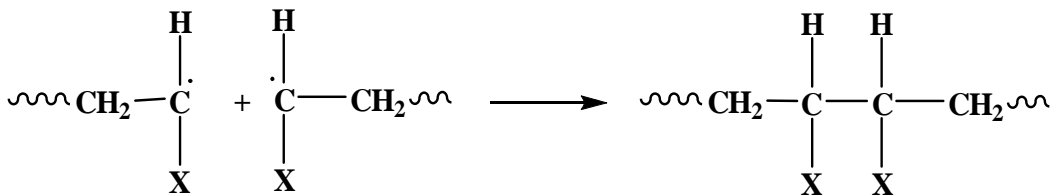


Sonlanma adımı, aktif polimer zincirlerinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır ( Saçak, 2006).



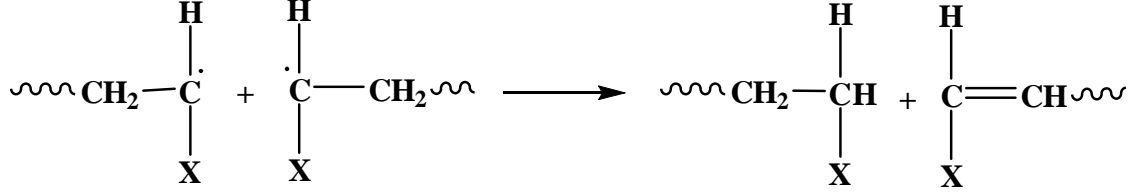
Radikalik polimerizasyon reaksiyonlarında iki türlü sonlanma gerçekleşebilir.

1) Kombinasyonla sonlanma: İki radikal zincirinin aktif uçları birbirleriyle birleşerek aktifliklerini yitirerek sonlanma gerçekleşir.





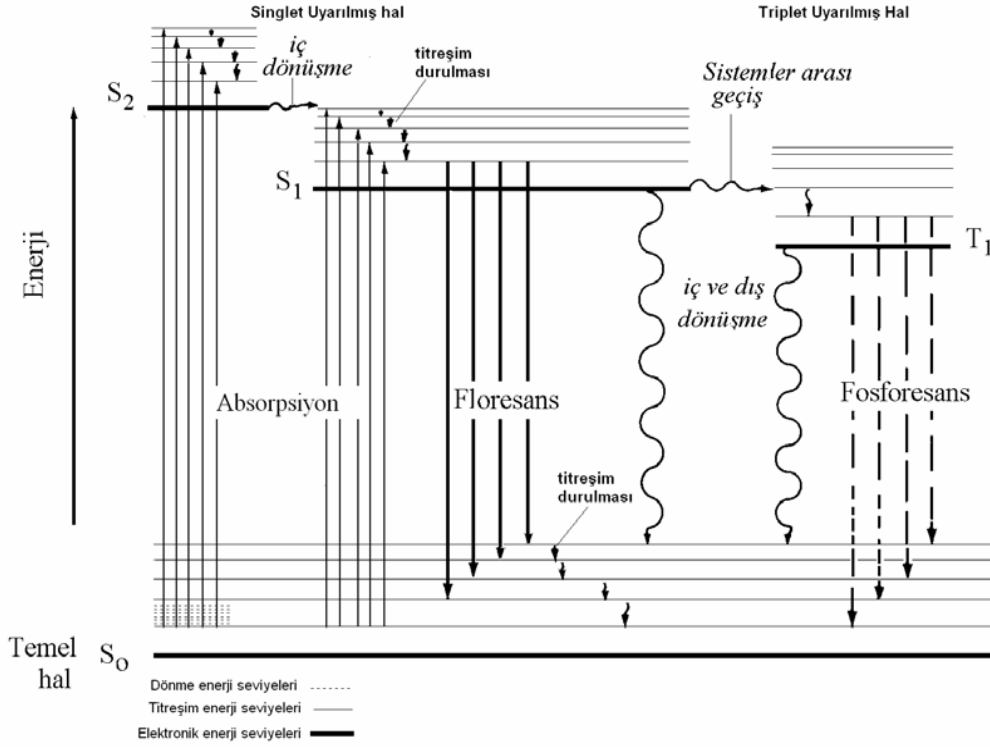
- 2) Disproporsiyon (orantısız sonlanma): İki aktif zincir arasında bir zincirden diğerine bir atom ( genellikle  $\beta$ -hidrojeni) aktararak sonlanma gerçekleşir. Bunun sonucunda polimer zincirlerinin birinin ucu doymuş diğeri doymamış birim içerir (Chanda, 2000).



### 2.5. Floresans Spektroskopisi

Fotonların bir molekül tarafından soğurulması olarak tanımlanan ışık soğurulması sonucu, molekül temel enerji durumundan uyarılmış duruma geçer. Uyarılmış bir atom veya molekül kararsızdır; fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Işınım ile uyarma sonucu molekülün enerjisini ortama ışıma olarak yayması olayı fotoluminesans ya da lüminesans olarak adlandırılır.

Birçok kimyasal sistem elektromanyetik dalgalarla uyarıldığında sistem uyarıcı ışınlarla ya aynı dalga boyunda ya da daha uzun dalga boylarında ışınlar yayımlar. Yayımlanan ışınlar ışınlama kesildikten sonra da sürüyorsa oluşan yayıma fosforesans, ışınlama kesilir kesilmez bitiyorsa floresans adını alır. Bir başka deyişle singlet-singlet geçişleri geçiş ömrü kısa olduğu için floresansı, singlet-triplet geçişleri ise fosforesansı oluşturur (Şekil 4.3.1).



**Şekil 2.5.1.** Enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş diyagramı.

Bir molekülün floresans gösterebilmesi için UV veya görünür alandaki ışımayı soğurması gerekir. Soğurumun yüksek oluşuna göre yayılan floresansın şiddeti de o kadar yüksek olur.

Floresans ışının şiddeti, maddenin derişimi ile ancak düşük derişimlerde doğru orantılıdır. Yüksek derişimde gelen ışının tümü çözeltinin ilk tabakaları tarafından soğurulur ve çözeltinin uzak kısımlarına ulaşamaz. Yayılan floresans ışının çözeltideki bileşenler tarafından soğurulması nedeniyle şiddetinin azalması olayına söndürme (quenching) denir. Maddenin kendi kendini söndürmesi olayına çevreye bağlı sönmeye (self quenching) denir. Derişim artması ile bu durum ortaya çıkar.

Moleküllerin floresans yayma özelliklerinden geliştirilen moleküler floresans spektroskopisi yöntemi ile eser miktarlardaki birçok organik ve anorganik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılabilmektedir.

Floresansın uygulama alanlarını biyokimya, farmakoloji, fotofizik, fotokimya, analitik kimya, petrol araştırmaları, çevresel araştırmalar oluşturmaktadır. Ayrıca floresanstan günümüzde ham petrol karakterizasyonunda, polimerlerin yapılarının tayininde, protein yapısı ve protein antikor etkileşimlerinin incelenmesi gibi konularda faydalanılmaktadır.

## **2.6. Polimerlerin Isıl Özellikleri ve Isıl Analizler**

Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir.

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılındırlar. Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellik gösterir. Polimer camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kağıçukumsu davranışı da bırakarak zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak; kağıçukumsu, zamksı ve sıvı davranış değışiklikleri arasında kesin sıcaklık değeri yoktur, geçişler derecelidir.

Yarı-kristal polimerlerde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunur. Bu polimerler camsı geçiş sıcaklıkları altında amorf polimerler gibi kırılındırlar. Kırılgnlık özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar (T<sub>e</sub>) termoplastik özelliklerini değıştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak vizkoz bir sıvı verecek şekilde erirler.

Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir erime sıcaklığında erirler (Saçak, 2006).

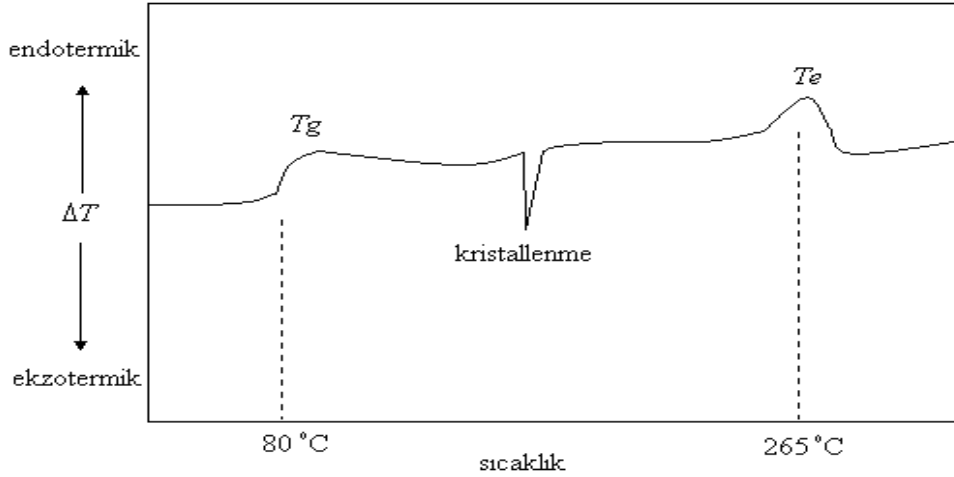
### **2.6.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak zamanla artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiğı termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır

Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan bunların tanımlamalarında da kullanılabilir (Skoog, 1998).

### **2.6.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)**

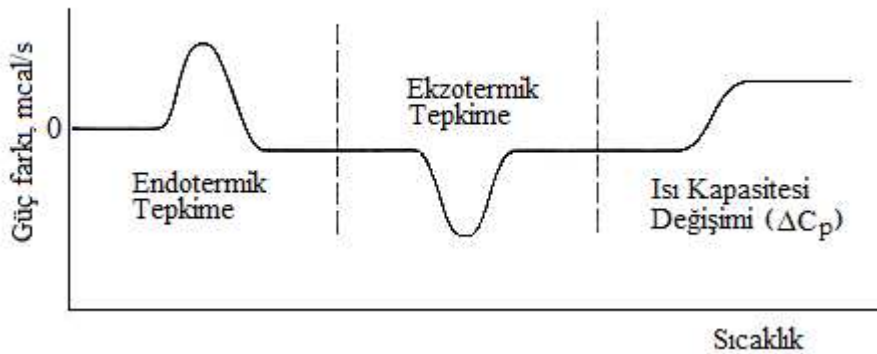
Diferansiyel termal analiz tekniğı, numune ve referans arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemektedir. Genellikle, sıcaklık programı uygulanırken, numunenin sıcaklığı T<sub>s</sub> zamanla doğrusal olarak artacak şekilde, numune ve referans maddesi ısıtılır. Numune ve referans madde sıcaklığı (T<sub>r</sub>) arasındaki fark  $\Delta T = T_r - T_s$  izlenerek numune sıcaklığına karşı grafiğe alınır (Skoog, 1998).



Şekil 2.6.2.1. DTA termogramı.

### 2.6.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanabilir. Diferansiyel taramalı kalorimetri ile diferansiyel termal analiz arasındaki temel fark, birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik yöntem olması, diğerinin ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır. Her iki yöntemde kullanılan sıcaklık programları birbirine benzerdir. Diferansiyel taramalı kalorimetri, termal yöntemler içinde günümüzde en fazla kullanılanıdır (Skoog, 1998).



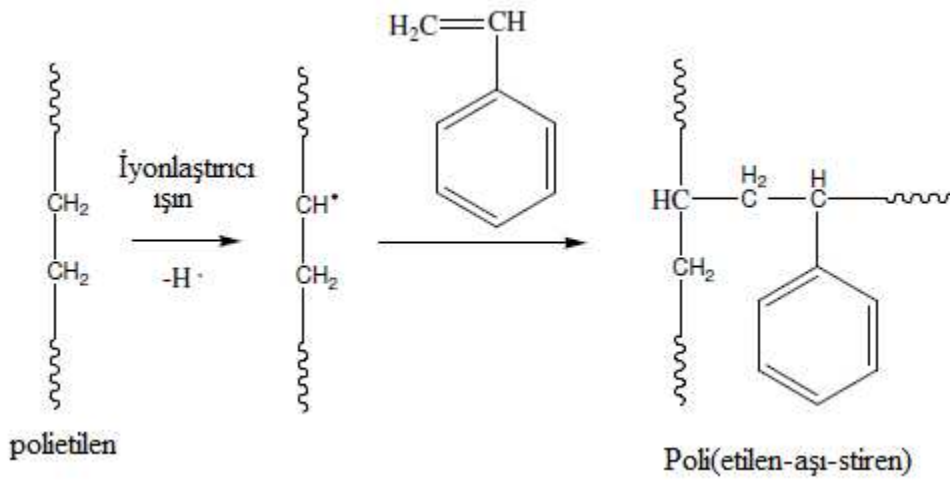
Şekil 2.6.3.1. DSC termogramı.

## 2.7. Aşı Kopolimerlerinin Sentezi

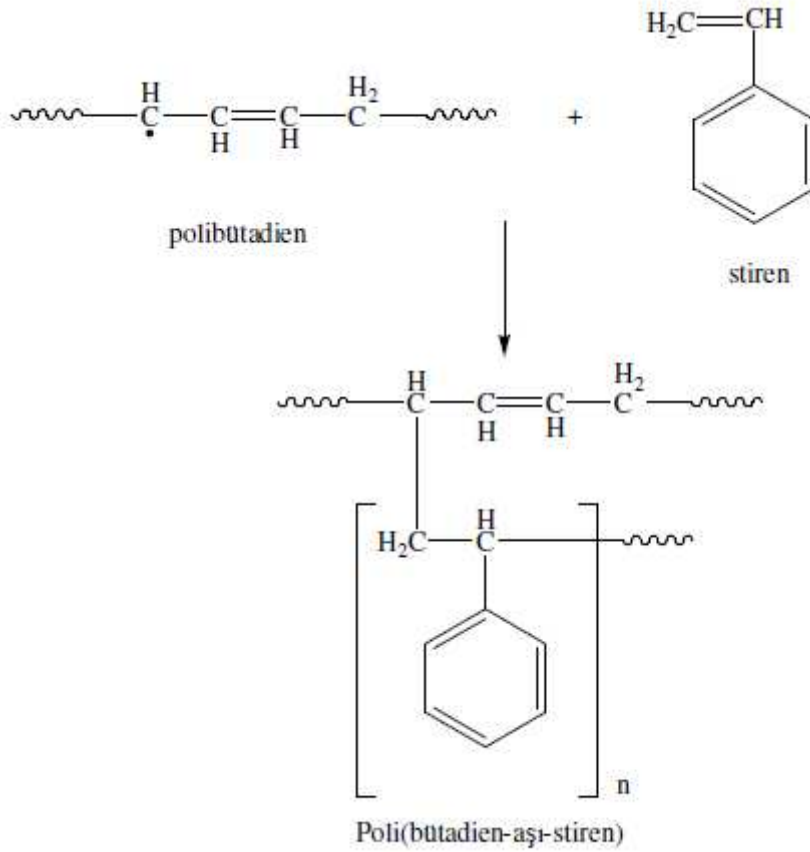
Aşı kopolimerlerde bir polimerin ana zincirine farklı bir polimer zinciri zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. İki ayrı tür polimer zincirinin, zincir sonlarından birleşmesi blok kopolimer yapısına yol açar.

Aşı kopolimerler çok değişik yöntemlerle sentezlenebilir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda verilmiştir.

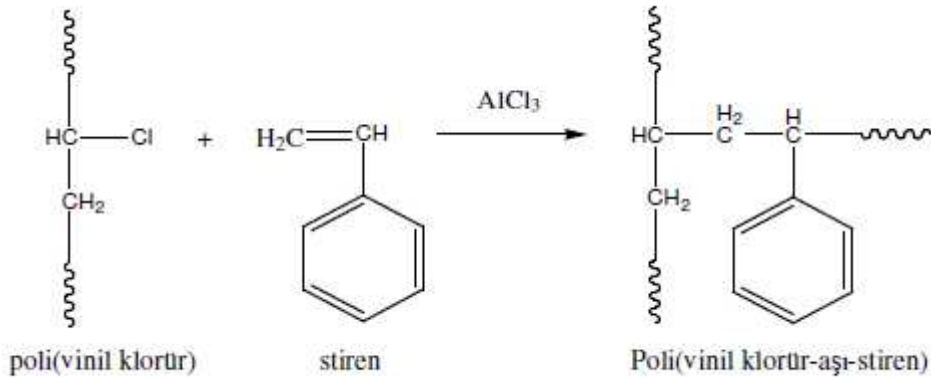
- a) Çapraz bağ vermeye yatkın polimerlerin bir monomer yanında iyonlaştırıcı ışınlarla etkileştirilmesi aşı kopolimer verebilir. Polimerizasyon ortamında çoğu kez aşılana monomerin homopolimeri de oluşur. Poli(etilen-aşı-stiren) kopolimerinin sentezi, bu yaklaşıma bir örnektir. Işın etkisiyle polietilen zincirlerinden hidrojenler homolitik olarak kopar ve polietilen zincirleri üzerinde kalan radikallere ortamda bulunan stiren molekülleri yan dal halinde ard arda katılır.



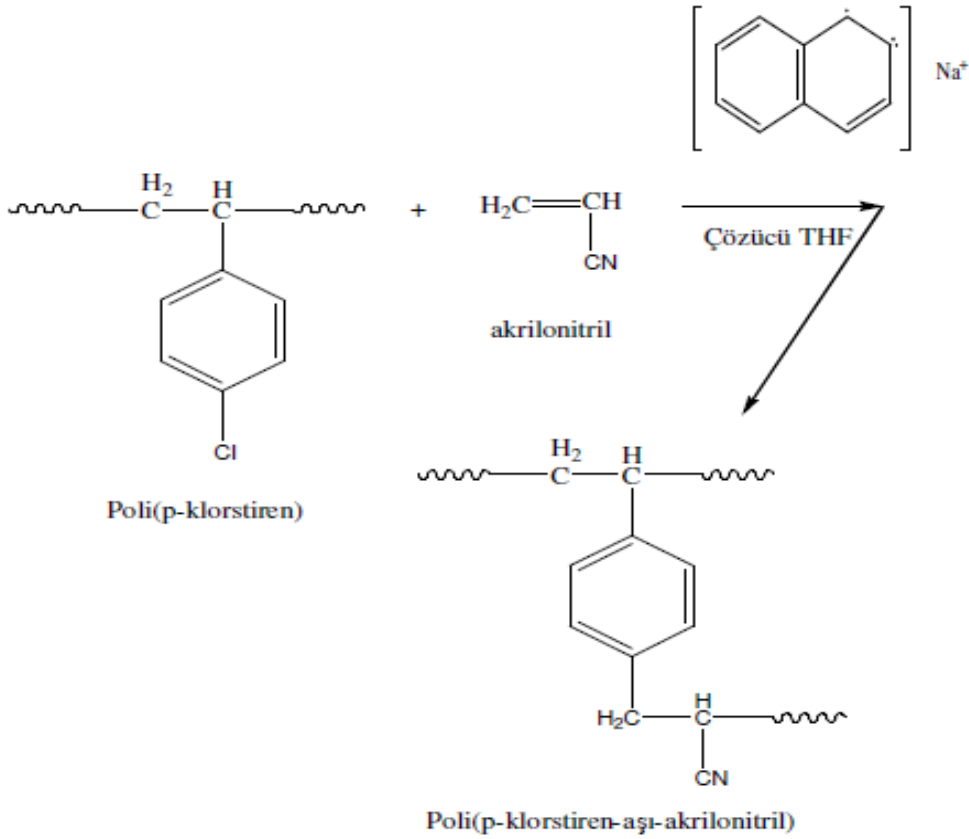
- b) Herhangi bir monomerin radikalik katılma polimerizasyonu ortamda bulunan başka bir tür polimer varlığında yapılırsa, polimere zincir transferi sonucu diğer polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşabilir. Örneğin, polibütadien yanında stiren polimerleşirken, aktif polistiren zincirleri polibütadien zincirlerinden hidrojen kopararak aşılama için uygun merkezler oluştururlar. Daha sonra bu aktif merkezlere stirenin katılması ile poli(bütadien-aşı-stiren) elde edilir.



- c) Katyonik polimerizasyon yöntemi de aşı kopolimer sentezinde kullanılabilir. Stiren,  $\text{AlCl}_3$  yardımıyla poli(vinil klorür) üzerine aşağıda gösterildiği katyonik mekanizma üzerinden aşılır.

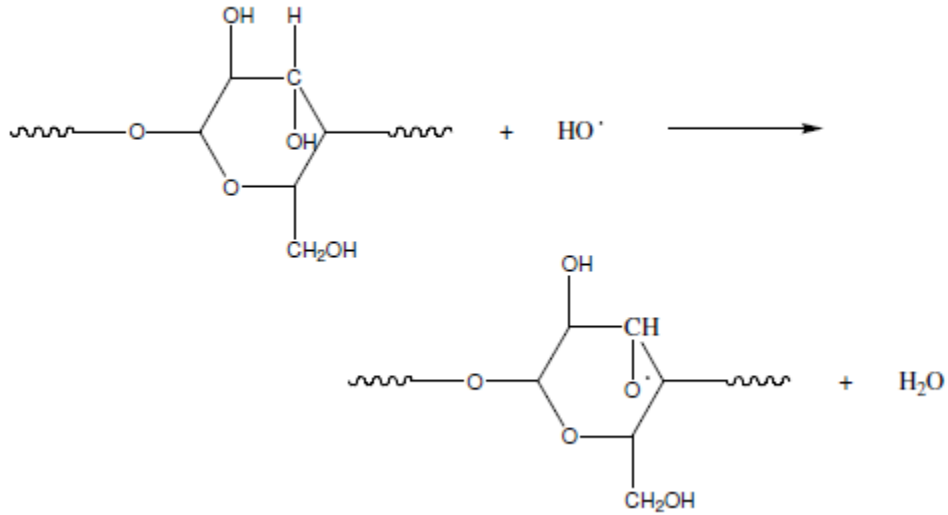


- d) Akrilonitrilin, poli(p-klorstiren) üzerine anyonik polimerizasyon yöntemiyle aşılmasını poli(p-klorstiren-aşı-akrilonitril) kopolimerini verir. Anyonik başlatıcı sodyum naftalin, çözücü tetrahidrofurandır.



- e) Pamuk, nişasta, jelâtin, selüloz ve jüt gibi doğal polimerlere üzerine de yoğun aşılama çalışmaları yapılmıştır. Araştırma sonuçları selüloz üzerindeki aşılama merkezlerinin zincir transferiyle değil, daha çok başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin doğrudan selülozdan hidrojen koparmasıyla oluştuğunu göstermiştir.

$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{+2}$  redoks başlatıcı sisteminden oluşan  $\text{OH}^\bullet$  radikalleri aşağıdaki tepkimeyle selülozun hidroksil gruplarıyla etkileşir ve selüloz zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşturur. Ortamda ayrıca bir vinil monomeri bulunduğunda bu aktif merkezler üzerinden aşılama gerçekleşir (Saçak, 2006).



## 2.8. Poliiminler

Polimerik Schiff bazı olarak isimlendirilen poliazometinler ilk olarak D'Alelio ve arkadaşları tarafından araştırılmaya başlanmıştır. Bu polimerler sadece yüksek performanslı fiber, film haline getirilebilirlik, termal kararlılık ve yüksek dayanıklılıklarından değil aynı zamanda ümit verici elektronik materyallerle birlikte yarı iletkenliklerinden dolayı da cezbedici olmuştur. Bu polimerler genellikle dialdehitler ile diaminlerin katı veya çözelti polikondenzasyon reaksiyonlarıyla sentezlenirler. Poliminler yüksek aromatiklik ve ana zincirde konjuge yapıda heterosiklik sisteme sahiptirler (Kamal ve ark., 1999)

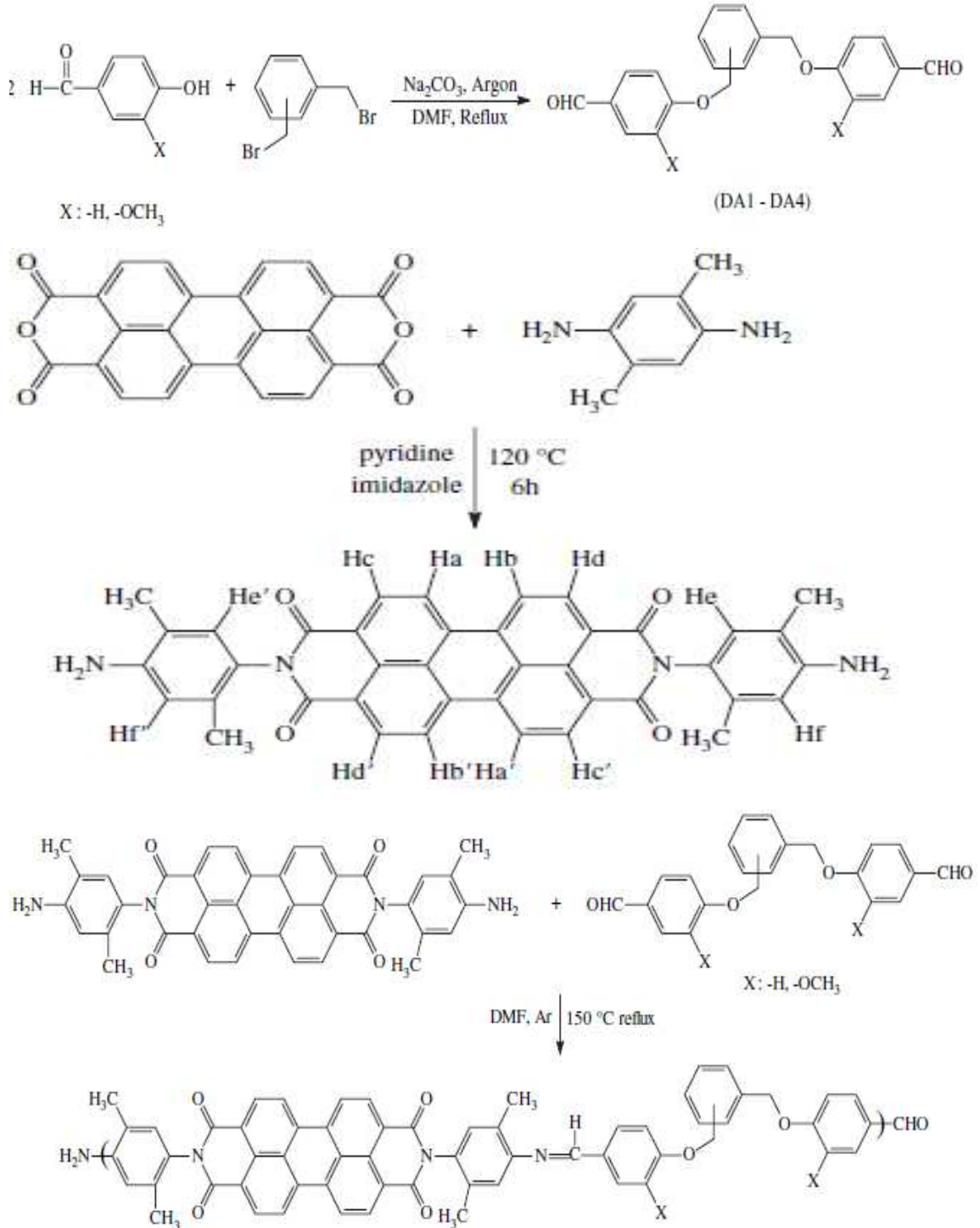
Bütün poliiminler dikkate değer termal kararlılığa sahiptirler. Hatta alifatik diaminlerle tereftaldehit'ten sentezlenen konjuge olmayan polimerler havada 250 °C ve azot atmosferi altında 300 °C ye kadar termal kararlıdır. Tamamen aromatik poliiminler ise azot atmosferi altında 500-550 °C ve hava da 430-480 °C ye kadar termal kararlıdır (Grigoras M. ve ark., 2004).

### 2.8.1. Poliiminler ile ilgili yapılan çalışmalar

Kaya ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada dianimoperilenin aromatik dialdehitlerle polikondenzasyonu ana zincirinde perilen birimleri içeren azometinler sentezlenmiştir. Sentezlenen perilen birimleri içeren (PAM-PER) diaminoperilen, dialdehit ve poliazometinler UV-vis, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve elementel analiz teknikleriyle karakterize edildi. Büyüklükçe ayırma kromatografisiyle PAM-PER'lerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M<sub>n</sub>), kütlece ortalama molekül ağırlığı (M<sub>w</sub>) ve heterojenlik indeksi (PDI) değerleri belirlenmiştir. PAM-PER'lerin termal özellikleri TGA/DTA ve DSC

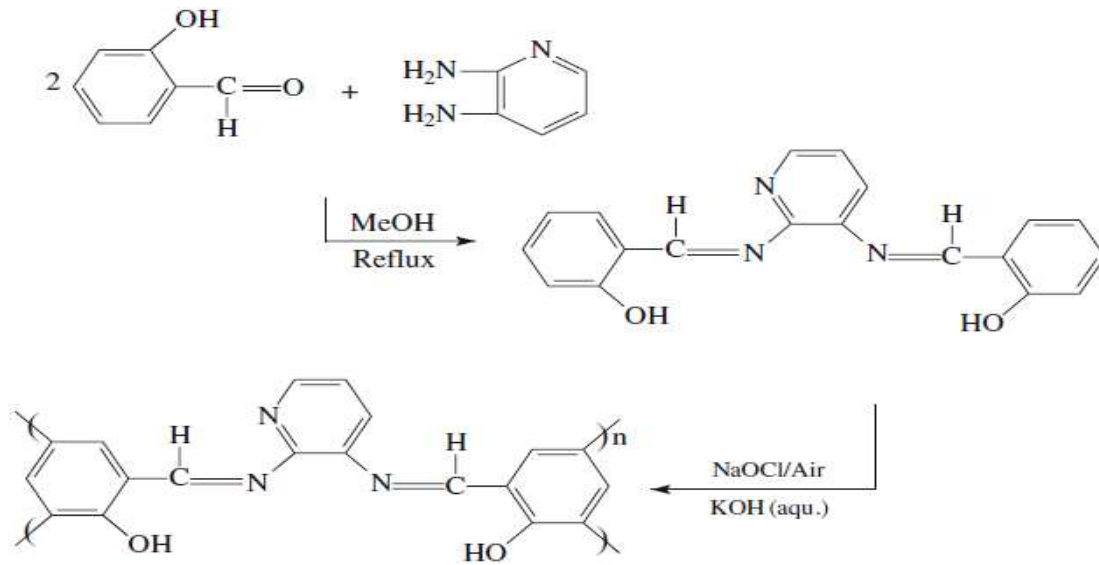


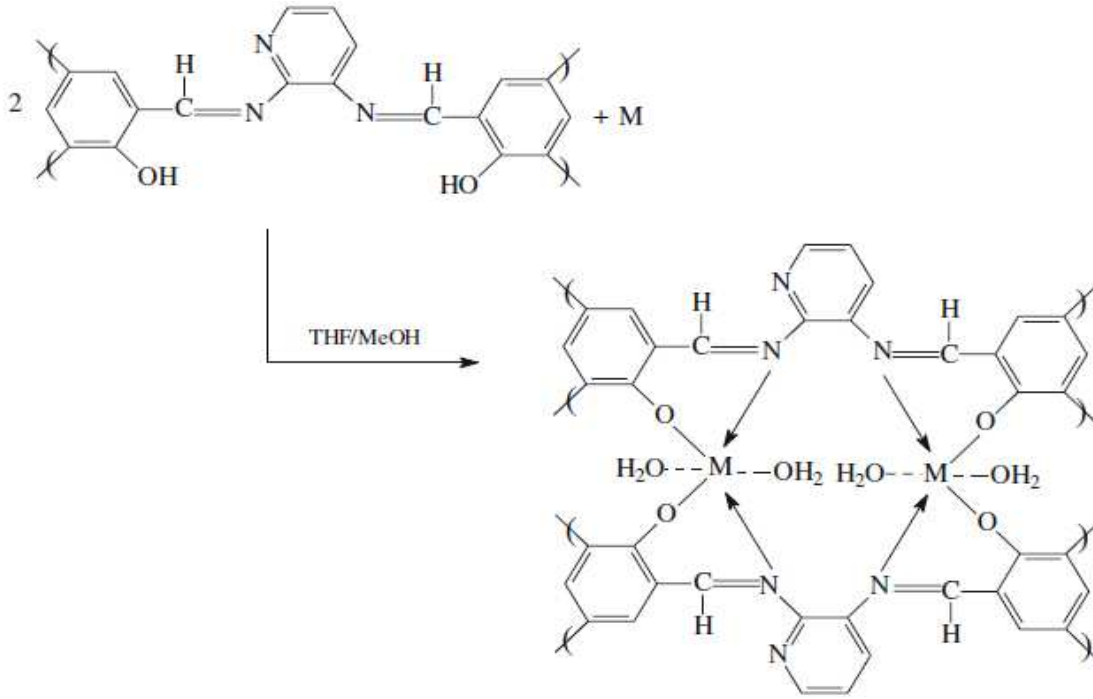
sistemleri kullanılarak belirlenmiştir. En yüksek dolu molekül orbitali (HOMO) ve en düşük boş molekül orbitali (LUMO) enerji seviyeleri , elektrokimyasal ( $E'g$ ) ve optik ( $Eg$ ) band boşlukları sırasıyla siklik voltametri ve UV-vis kullanılarak hesaplanmıştır. PAM-PER'lerin elektrometre ile iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. İyotla doplandığında iletkenliğin arttığı gözlenmiştir ( Kaya ve ark., 2008).



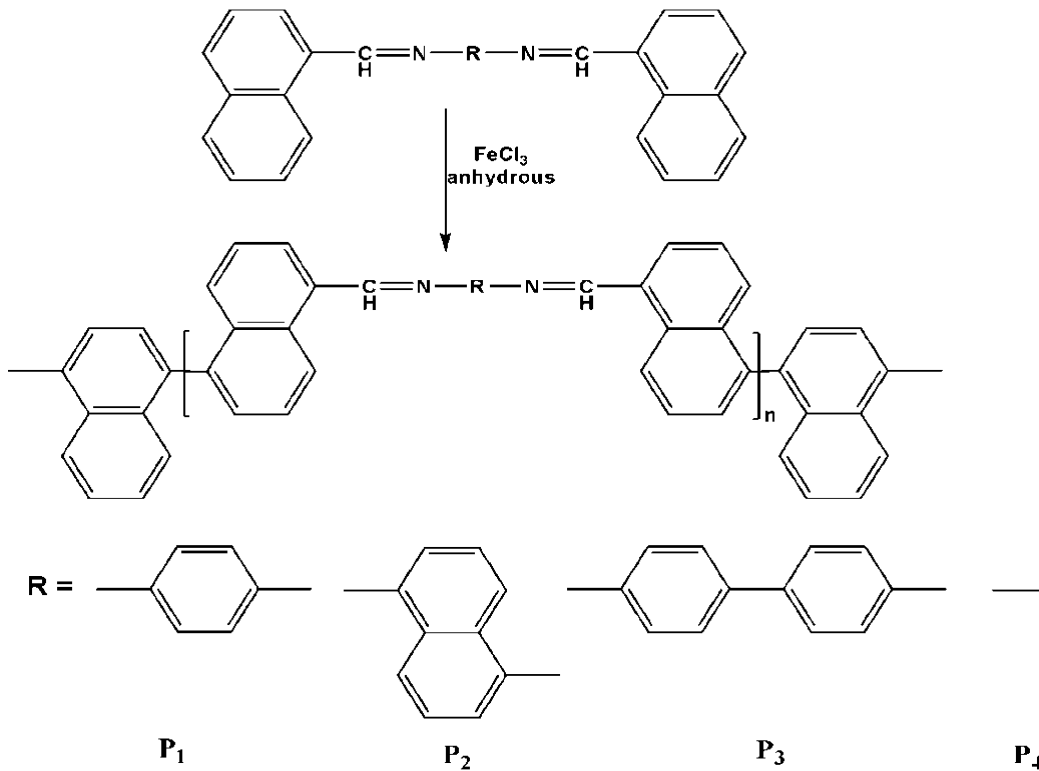
Kaya ve arkadaşları tarafından 2,3-bis[(2-hidroksifenil)metilen]diaminopridin'in (HPMDAP) yeni azometin oligomeri oksitleyici olarak kullanılarak hava ve NaOCl

oksidatif polikondenzasyon ile sentezlenmiştir. Yöntemin ana parametreleri ve oksidatif polikondenzasyonun optimum şartları belirlenmiştir. Optimum reaksiyon şartlarında ürün verimi % 69 olarak belirlenmiştir. 2,3-bis[(2-hidroksifenil)metilen]diaminopridin'in oligomerik kompleksleri Cd(II), Co(II), Cu (II), Ni(II), Fe(II), Pb(II), Cr(II) ve Zn(II)'lerle hazırlanmıştır. Monomer, oligomer ve bazı oligomerlerin metal komplekslerinin yapıları FT-IR, UV-vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve elementel analiz yöntemleriyle doğrulanmıştır. Polimerizasyonun NPMDAP'ın -OH grubuna göre orto ve para konumlarının C-C bağlanması üzerinden ilerlediğini <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR verileri göstermiştir. TG analizlerine göre HPMDAP ve OHPMDAP'ın 1000 °C'deki karbonlu kalıntıları sırasıyla %34.94 ve %29.36 olarak bulunmuştur. Cd, Co, Ni, Fe, Pb, Cr ve Zn'nin oligomer-metal komplekslerinin termal analizleri N<sub>2</sub> atmosferi altında 15-1000 °C arasında incelenmiştir. OHPMDAP ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür (Kaya ve ark., 2009).

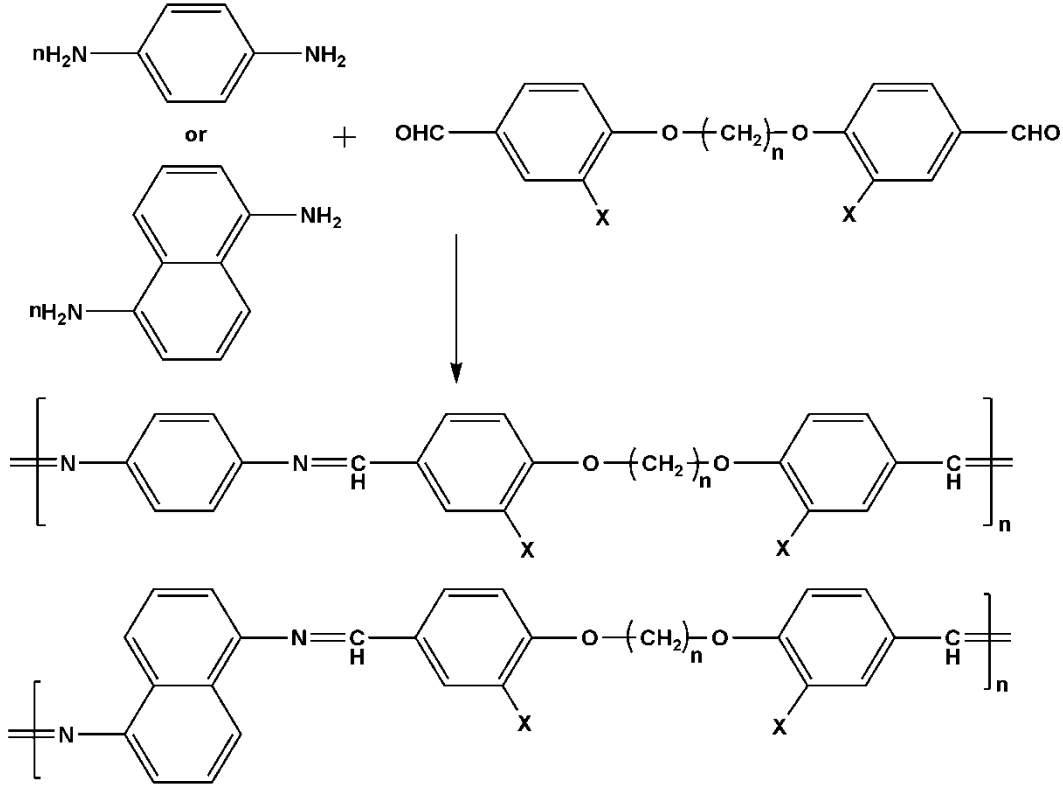




Grigoros ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada 1-naftaldehitin dört farklı amin ile reaksiyonuyla uçlarında 1-naftil grupları ve azometin bağı içeren dört monomer sentezlenmiştir. Susuz FeCl<sub>3</sub> kullanılarak monomerlerin oksidatif polimerizasyonu ile tam konjuge poliazometinler elde edilmiştir. Hem polimerler hemde monomerler IR, UV-Vis ve <sup>1</sup>H-NMR metodlarıyla incelenmiştir (Grigoros ve ark., 2001).



Bazı aldehit ve aminlerin polikondenzasyon reaksiyonuyla 1,5-naftil veya 1,4-fenil birimleriyle azometinler birimleri içeren polimerler sentezlenmiştir. Hem monomerler hemde polimerler IR ve  $^1\text{H-NMR}$  teknikleriyle karakterize edilmiştir. Termal davranışlarını incelemek için sentezlenen bütün polimerlerin termogravimetrik analizleri yapılmıştır (Catanescu ve ark., 2001).

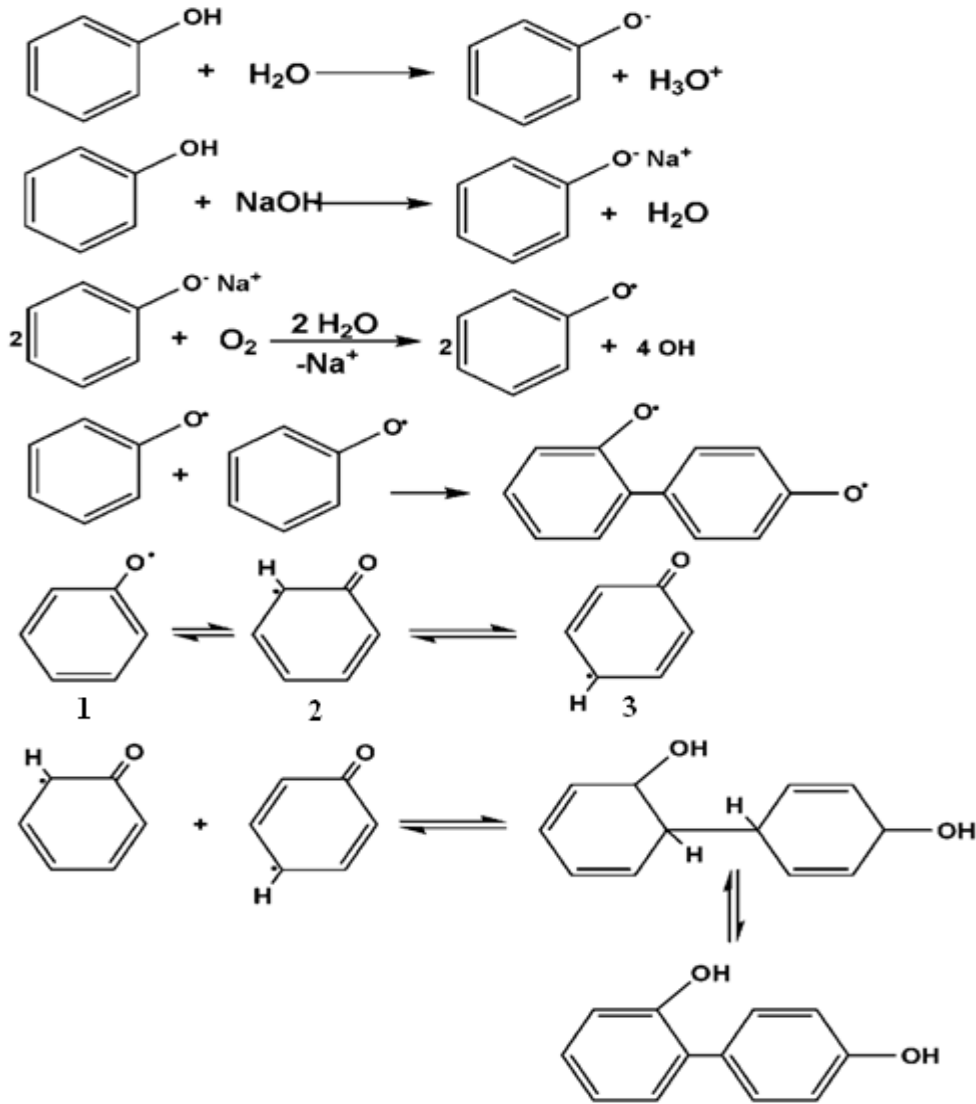


### 2.9. Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyonları

Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarına hem oksidatif polikondensasyon, hem de oksidatif polimerizasyon adı verilir. Bu reaksiyonlar, reaksiyon ortamındaki oksitlendirici varlığında aromatik bileşiklerle gerçekleştirilir. Bu reaksiyonlar basamaklı polimerizasyon olup, polimerlerle birlikte küçük moleküller de oluşur. Elektron verici sübstitüentler reaksiyon verimini ve monomerlerin aktifliğini artırır. Reaksiyon süresince ortamda her zaman monomer bulunur. Bu reaksiyonlar tersinmezdir ve oluşan polimer zinciri, diğer polimerlerden ve küçük moleküllü bileşiklerden etkilenmez.

Fenoller ve aromatik aminler, aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden diğer aromatik hidrokarbonlardan daha kolay oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarına katılırlar. Fenollerdeki O-H bağı, aromatik C-H bağından daha az enerjili ve daha polar olduğu için; -OH grubu oksitlenme reaksiyonlarında daha kolay homolitik parçalanmaya uğrar.

Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarının mekanizması Şekil 2.9.1'de verilmiştir.



Şekil 2.9.1. Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarının mekanizması.

Mekanizmanın birinci aşamasında fenoller suda çözünürken çözücü moleküllerinin etkisiyle iyonlaşırlar. Fenollerin iyonlaşması bazik ortamda daha kuvvetli olur ve fenolat anyonu oluşur. Fenolat iyonları oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşür. Fenoksi radikalleri üç mezomer şekilde bulunurlar. Bu mezomerlerden 2 ve 3 daha kararlı olduklarından sonraki aşamada birbirleriyle katılarak dimer (difenol) oluştururlar. Difenoller oksitlenerek fenolil fenoksi radikallere dönüşürler. Bu dimerik radikaller sonraki aşamada birbirleriyle ve fenoksi radikalleriyle katılarak trimeri tetramere, oksidatif polikondensasyon reaksiyonunun sonunda ise oligofenollerini oluşturur.

Fenollerin oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarındaki aktiflik sırası aşağıdaki gibidir:

Fenol < p-kresol < oksikinolin <  $\alpha$ -naftol <  $\beta$ -naftol < katekol < rezorsinol < hidrokinon  
Fenolün yapısındaki halkaların ve hidroksil gruplarının sayısı arttıkça aktifliği de artar.

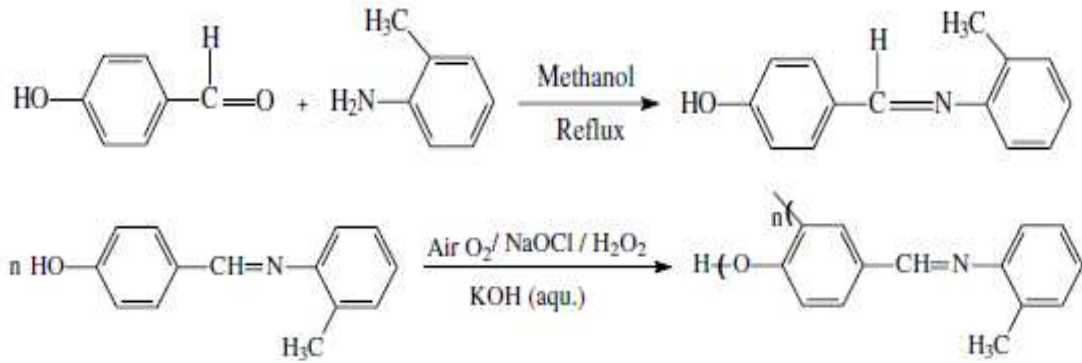
Fenollerin aktifliklerinin yüksek olmasından dolayı, diğer aromatik bileşiklerden farklı olarak, katalizörsüz oksidatif polikondensasyon reaksiyonuna girerler. Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan oksitlendiriciler, organik peroksitler, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve hava oksijenidir. Organik peroksit kullanılarak sentezlenen oligofenoller, düşük verimli ve karmaşık bir yapıya sahiptir. Sodyum hipoklorit (NaOCl), oligofenollerin sentezinde kullanılan önemli bir yükseltgendir. NaOCl ortamında sentezlenen polimerler yüksek verimlidir ve saflıkları yüksektir. Bu reaksiyonlar 70 – 90 °C’de gerçekleşir. Ancak NaOCl ortamında yan ürün olarak NaCl meydana gelir.

Fenollerin oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında çözücü olarak apolar çözücüler dioksan, THF ve polar çözücü olarak da su kullanılır. En çok kullanılan çözücü ise sudur. Aromatik hidrokarbonların oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında ise temel olarak, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar ve bu bileşiklerin halojen türevleri kullanılır (Çetiner, 2005).

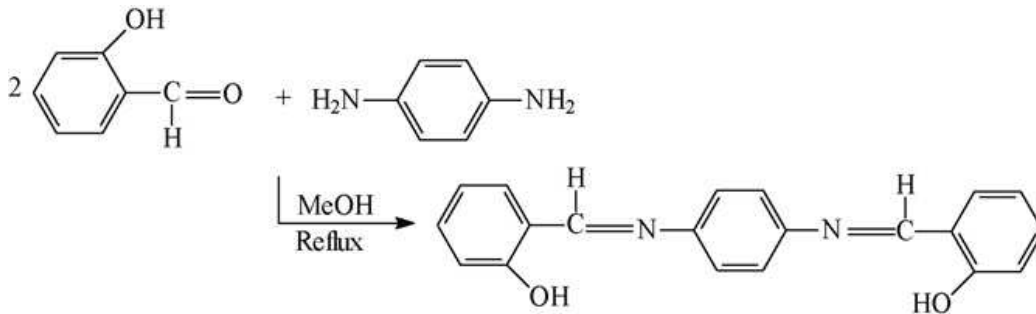
### **2.9.1. Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyonları ile ilgili yapılan çalışmalar**

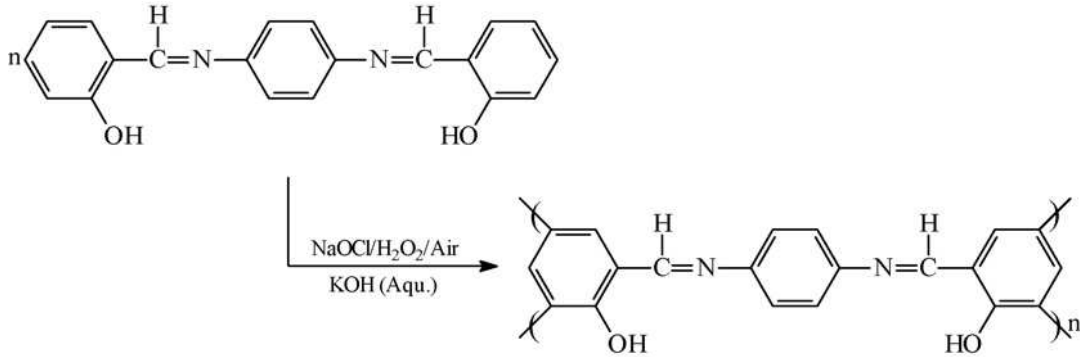
Kaya ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol’ün (P-2-MPIMP) sulu bazik ortamda havanın oksijeni, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NaOCl gibi oksidantlar kullanılarak ve 50-90 °C arasındaki reaksiyon şartları çalışılmıştır. Sentezlenen monomer ve polimer yapıları FT-IR, UV, NMR ve elementel analiz yöntemleriyle doğrulanmış, karakterizasyonu TG-DTA, GPC ve çözünürlük testleriyle yapılmıştır. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol’ün optimum reaksiyon şartlarında havanın oksijeni için % 20, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için % 33, NaOCl için % 74 verim elde edilmiştir. GPC analiz sonuçlarına göre, sayıca ortalama ağırlığı (M<sub>n</sub>), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M<sub>w</sub>), P-2-MPIMP’ün polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için 3300, 4100 g mol<sup>-1</sup> ve 1,242 , havanın oksijeni için 4550, 5150 g mol<sup>-1</sup>, NaOCl için 5300, 5850 g mol<sup>-1</sup> ve 1,104 olarak bulunmuştur. 4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol (2-MPIMP) and P-2-MPIMP’ün TG analizlerine göre 1000 °C’de kütle kayıpları sırasıyla % 75,29 ve %48,17 olarak bulunmuştur. P-2-MPIMP’ün termal olarak daha kararlı olduğu bulunmuştur. Polimerin iletkenliği de ölçülmüş ve tipik yarı iletken özellik göstermiştir. Elektrokimyasal olarak HOMO, LUMO ve elektrokimyasal enerji boşlukları ( $E'_g$ ) sırasıyla -6.01, -6.03; -2.63, -2.82; 3.38 ve 3.21

eV olarak bulunmuştur. UV-vis ölçümlerine göre 2-MPIMP ve P-2-MPIMP'ün optik bant boşlukları (*E<sub>g</sub>*) sırasıyla 3.40 ve 2.97 eV olarak bulunmuştur (Kaya ve ark., 2007).



Kaya ve arkadaşları tarafından 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in oksidant olarak hava, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NaOCl kullanılarak sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon ile yeni konjuge oligo(azometin) türevleri sentezlenmiştir. 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin ve oligo-1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in (OHPMPDA) yapıları FT-IR, UV-vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve elementel analiz yöntemleriyle doğrulanmıştır. Karakterizasyon TGA-DTA, GPC, manyetik moment ve çözünürlük testleriyle yapılmıştır. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR verileri 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in hidroksi grubunun orto ve para pozisyonlarından C-C bağlanmasıyla polimerizasyonun ilerlediğini göstermiştir. OHPMPDA'nın metal kompleksleri Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mn, Cr, Pb ve Hg'nin tuzları kullanılarak sentezlenmiştir. Oligomer-metal komplekslerinin termal kararlılıkları TGA analiziyle belirlenmiştir. TG analizlerine göre oligomer-metal kompleksleri sıcaklık ve termal bozunmaya karşı oldukça karardır (Kaya ve ark., 2009).

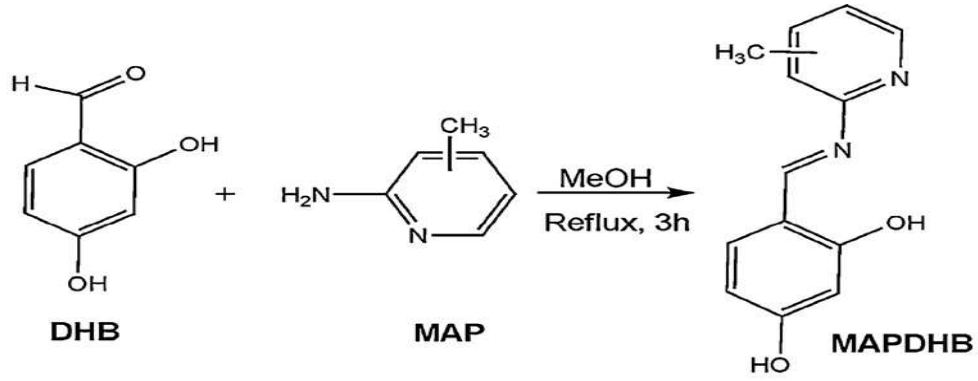




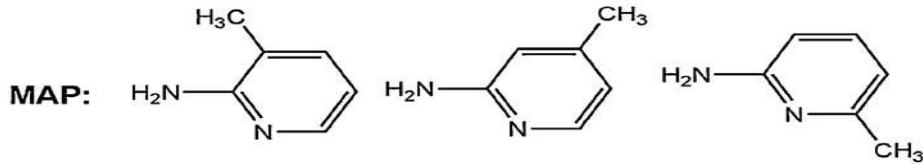
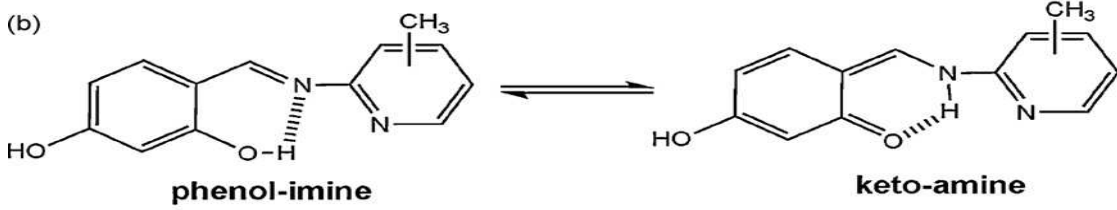
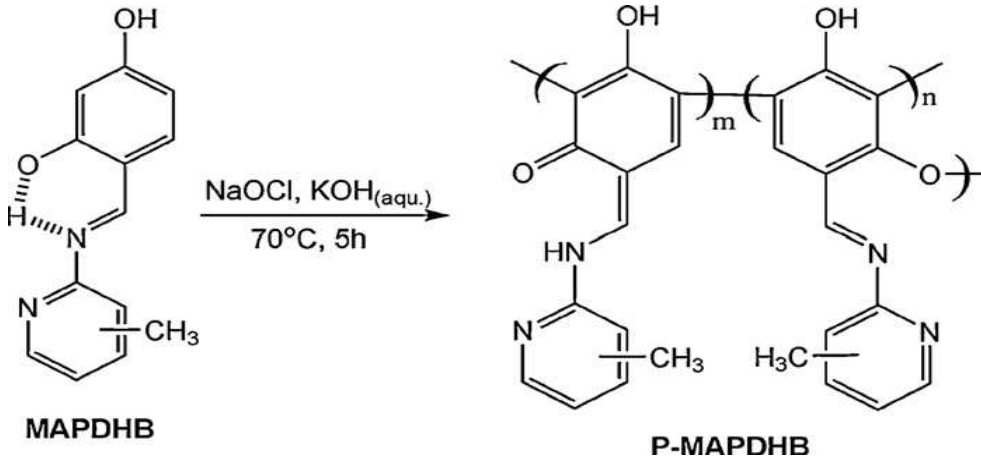
Kaya ve arkadaşları metil grubu pozisyonlarının birbirinden farklı olduğu pridin temelli bir seri Schiff bazı (3-MAPDHB, 4-MAPDHB ve 6-MAPDHB) sentezlemiştir. Elde edilen schiff bazıları oksidant olarak NaOCl kullanılarak oksidatif polimerizasyonla polifenol türevlerine (P-3-MAPDHB, P-4-MAPDHB ve P-6-MAPDHB) dönüştürülmüştür. Sentezlenen bileşiklerin yapıları çözünürlük testi, FT-IR, UV-vis, NMR, TG-DTA, DSC ve GPC teknikleriyle karakterize edildi. HOMO-LUMO enerji seviyeleri, elektrokimyasal ( $E_g$ ) ve optik ( $E_g$ ) bant boşlukları sırasıyla döngüsel voltametri (CV) ve UV-vis ölçümleriyle hesaplanmıştır. Elde edilen polifenol yapılarının elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür. Sentezlenen materyallerin fotoluminesans (PL) özellikleri farklı çözücüler kullanılarak çözelti formlarında belirlenmiştir. Floresans ölçümleri çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltilerde maksimum PL şiddetini elde etmek için optimum konsantrasyonlarda uygulanmıştır (Kaya ve ark., 2010).



(a)

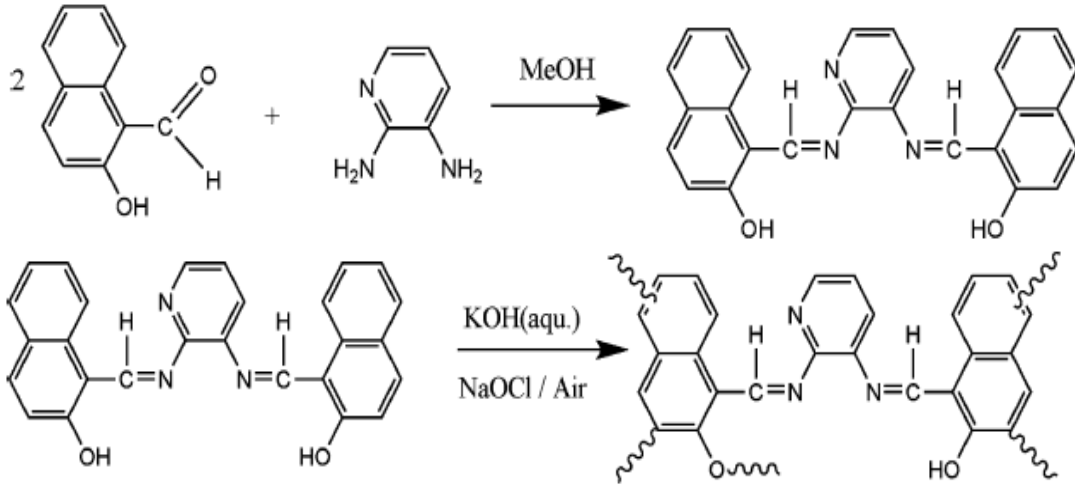


(b)

**MAPDHB:**    **3-MAPDHB**    **4-MAPDHB**    **6-MAPDHB**

Bilici ve arkadaşları yeni fenol-schiff bazı temelli oligomer ve onun metal komplekslerini sentezlemiş ve bazı özelliklerini incelemiştir. İlk olarak 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 2,3-diaminopridin'in kondenzasyon reaksiyonuyla 2,3-bis[2-hidroksi-naftil)metilen]diaminopridin (HNMDAP) sentezlenmiştir. Daha sonra HNMDAP bazik ortamda oksidant olarak  $\text{H}_2\text{O}_2$ , NaOCl ve hava kullanılarak onun ilgili oligomeri (OHNMDAP) sentezlenmiştir. Son olarak OHNMDAP iki değerlikli birkaç metal şelatlarına dönüştürülmüştür. Elde edilen bileşikler UV, IR, TG ve CV ölçümleriyle

karakterize edilmiştir. HNMDAP ve OHNMDAP birkaç seçilmiş bakteriyle test tüpü içerisinde test edilmiştir (Bilici ve ark., 2009).

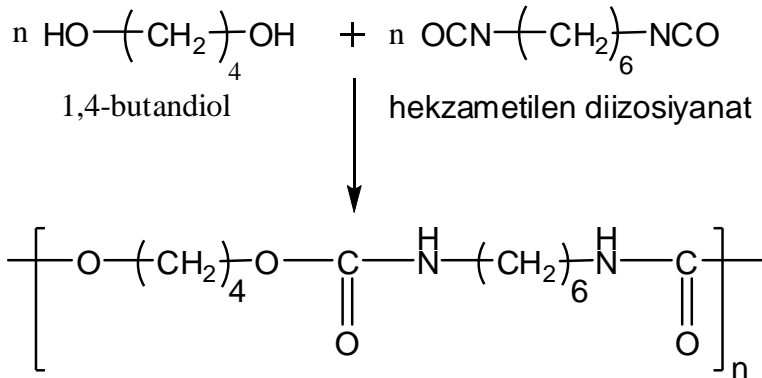


### 2.10. Poliüretanlar

Poliüretan ilk kez 1937 yılında Dr. Otto Bayer tarafından poliester diol ile diizosiyanatın reaksiyonuyla sentezlenmiştir (Ionescu, 2005).

Poliüretanlar hem günlük hayatta hem de endüstride geniş uygulama bulan çok yönlü materyallerden birisidir. Poliüretanlar boyalar, vernikler, sünger yataklar, medikal implantlar, kaplamalar ve yapıştırıcılar gibi birçok yerde yaygınca kullanılırlar.

Poliüretanlar yapısında üretan grubu içeren organik polimerlerdir ve tipik olarak polioller ile diizosiyanatların reaksiyonuyla elde edilirler (Clemitson, 2008).



Zincirdeki metilen grubu sayısındaki artış poliüretanın erime sıcaklığını düşürür, halkalı yapılar ise yükseltir (Saçak,2006).

Poliüretanlar hem termoset hemde termoplastik olarak mevcuttur. Eğer poliüretanın elde edildiği alkol ve izosiyanat; iki fonksiyonel grup içeriyorsa termoplastik, ikiden daha fazla fonksiyonel grup içeriyorsa çapraz bağlı termoset poliüretan elde edilir.

Ayrıca poliüretanların sertten elastomere kadar sertlikleri yayılabilir. Poliüretanların blok yapısı şekildeki gibidir.



Polimer zinciri üzerinde A ve B bölümleri farklı kısımları temsil eder. Sert kısım rijid, yumuşak kısım ise elastomerik kısım olarak isimlendirilir. Poliüretanlarda elastomerik uzun zincirli poliolden hazırlanan yumuşak kısım genellikle uçlarında hidroksil grubu içeren poliester, polieter ya da diğer lastiksi polimerlerdir. Sert kısım diizosiyanat ile kısa zincirli diolden oluşur.

Poliüretanlar genel olarak poliölün tipine göre poliester poliüretan veya polieter poliüretanlar gibi sınıflandırılırlar. Poliölün tipi poliüretanın özelliklerine kesin olarak etki eder. Polieter poliüretanlar hidrolize karşı poliester temelli poliüretanlara göre daha dayanıklıdır. Poliüretanlar esnek köpük, katı köpük, elastomer olarak sınıflandırılabilirler. (Charles, 2006).

#### **a) Poliüretan elastomerler**

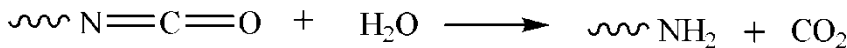
Poliüretan sentezinde diol yerine düşük mol kütleli poliglikoller kullanılarak (yaklaşık 2000 mol kütleli) termoplastik elastomer davranışında Spandex adıyla bilinen polimer üretilir. Spandex zincirlerinde üre ve üretan bağları birlikte yer alır.

Spandex adı, ticari bir addir. Ancak, günümüzde elastomerik poliüretanlar için genel bir ad olarak kullanılmaktadır. Spandez zincirlerindeki poliglikol kısımlar polimere yumuşaklık ve kauçukumsu özellik, üretan kısımlar sertlik sağlarlar. Spandex, özellikle elastomerik lif yapımında kullanılır.

Poliüretan elastomerler benzin, ozon, oksijen ve aşımaya karşı dirençlerinden dolayı üstünlüklere sahiptirler. Özelliklerinin bu kombinasyonu ayakkabı taban ve topuklarında, endüstriyel lastikler, emniyet kemerleri, medikal ürünler ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda ıspatlanmıştır (Charles, 2006).

#### **b) Poliüretan köpükler**

İzosiyanat grupları; amin, fenol, karboksilik asit türevleri ve su gibi maddelerle tepkimeye girmeye yatkındır. Poliüretan zincirlerinin uçlarında bulunan izosiyanat grupları ortamda bulunabilecek eser miktardaki su molekülleriyle tepkimeye girerek amine dönüşürler, bu sırada aşağıdaki tepkimeyle karbondioksit gazı açığa çıkar.



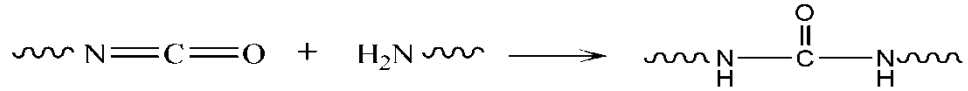
Poliüretan zinciri

Polimerizasyon ilerledikçe polimerin mol kütlesi artacağından ortamın viskozitesi yükselir. Yeterince yüksek viskozitede karbondioksit gazı sistemden uzaklaşamaz ve polimer karıştırıldığında örgü içerisinde kalarak köpük oluşumunu sağlar. Bu özellikten yararlanılarak, başlangıçta Polimerizasyon ortamına konacak az orandaki su yardımıyla poliüretan köpükler üretilir.

Polimer köpükleri(gözenekli polimerler) hazırlamada, yukarıda açıklanan poliüretan köpüklerin hazırlanışındaki özel durum dışında, genelde aşağıdaki yöntemler kullanılabilir.

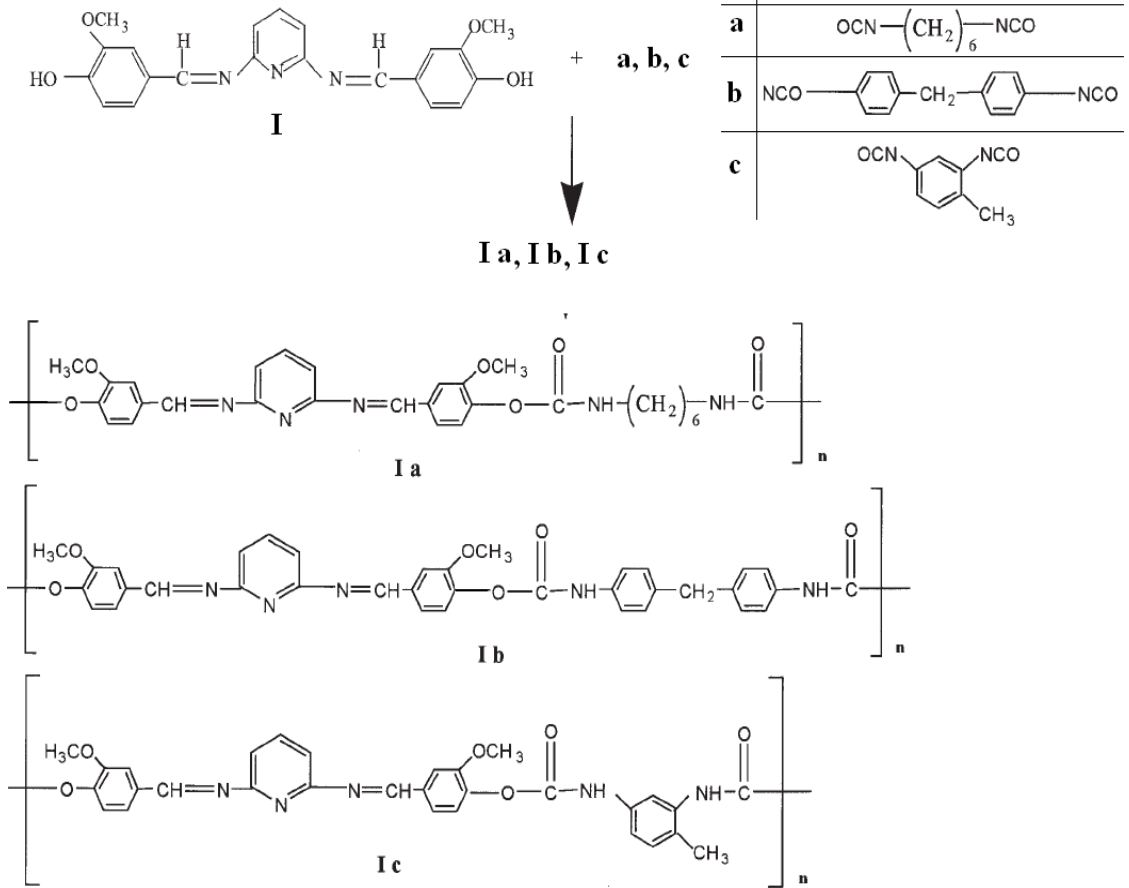
- i) Polimerlerin işlendiği sıcaklıklar altında bozularak gaz ürünler veren kimyasalları polimer içerisine katmak
- ii) Alkoller, eterler gibi düşük sıcaklıklarda buharlaşan uçucu bir sıvıyı polimer içerisine katmak
- iii) Polimerizasyon sırasında sistemden hava ya da gaz geçirmek
- iv) Erimiş polimerden veya viskoz polimer çözeltisinden karıştırılarak hava ya da gaz geçirmek

Su ve izosiyanat arasındaki tepkime sonucu zincir sonlarında oluşan amin grupları, izosiyanat gruplarıyla yeniden etkileşebilir. Bu etkileşimler sonucu, aşağıda gösterildiği gibi zincirler birbirine üre grupları üzerinden bağlanırlar. Bu nedenle, poliüretan ana zincirlerinde az oranda da olsa üre bağları yer alır.

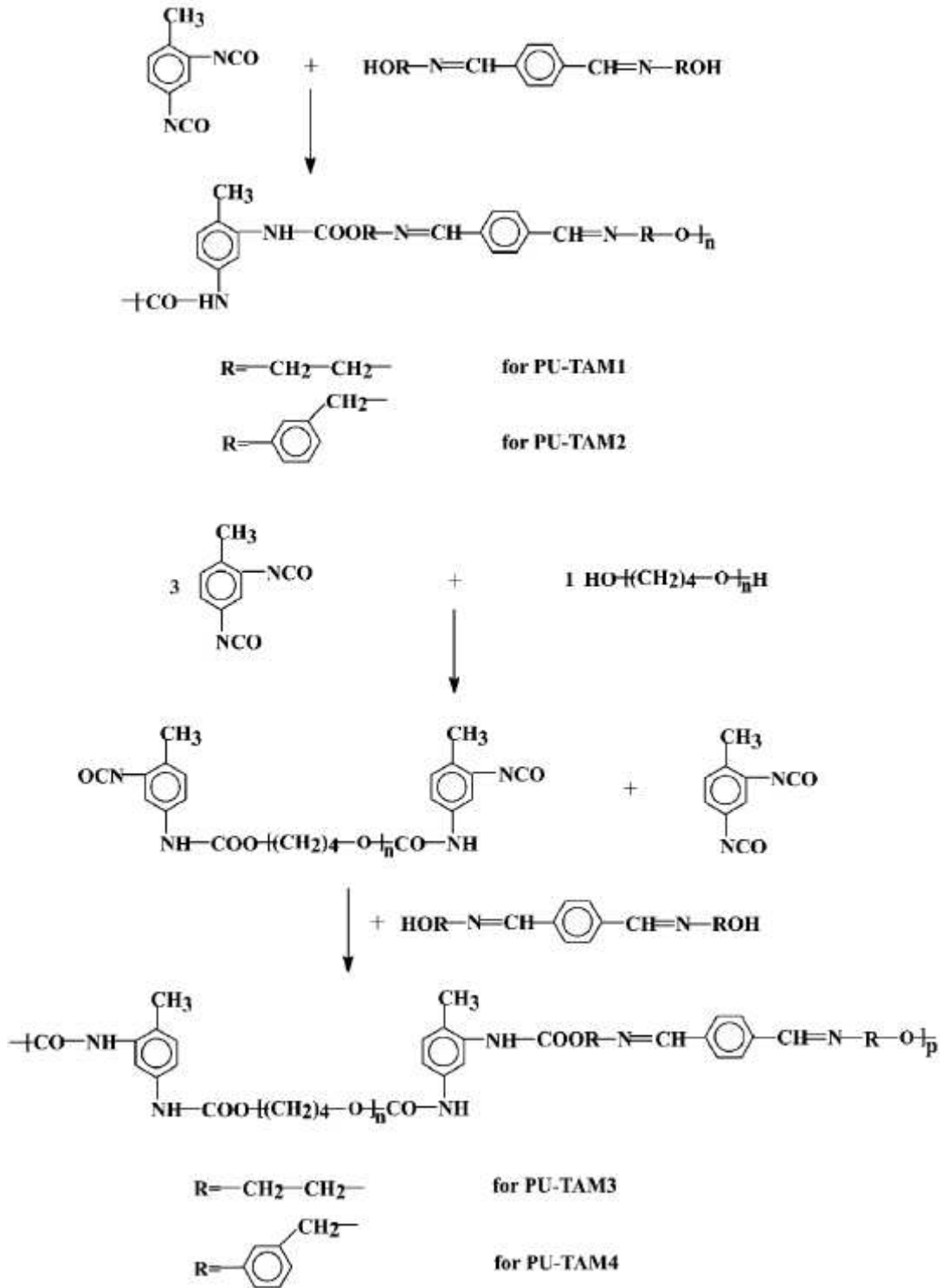


### 2.10.1. Poli(azometin üretan)lar ile ilgili yapılan çalışmalar

A.M. Issam ve J. Ismail tarafından yapılan çalışmada N,N'-bis(4-hidroksil-3-metoksi benzilidin)-2,6-diaminopridin'in Hekzametilen diizosiyanat (HDI), Metilen-4,4'-difenil diizosiyanat (MDI) ve Toluen-2,4-diizosiyanat (TDI) gibi farklı diizosiyanatlarla yeni poli(azometin üretan)lar literatürdeki gibi sentezlenmiştir. Elde edilen polimerler <sup>1</sup>H-NMR, FTIR, UV, and CHN analizleriyle doğrulanmıştır. Termogravimetrik analizi (TGA) polimerlerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Geniş açılı X-ray kırınımı (WAXD) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile polimerlerin yarı kristalin yapıda oldukları fark edilmiştir (A. M. Issam ve ark., 2006).

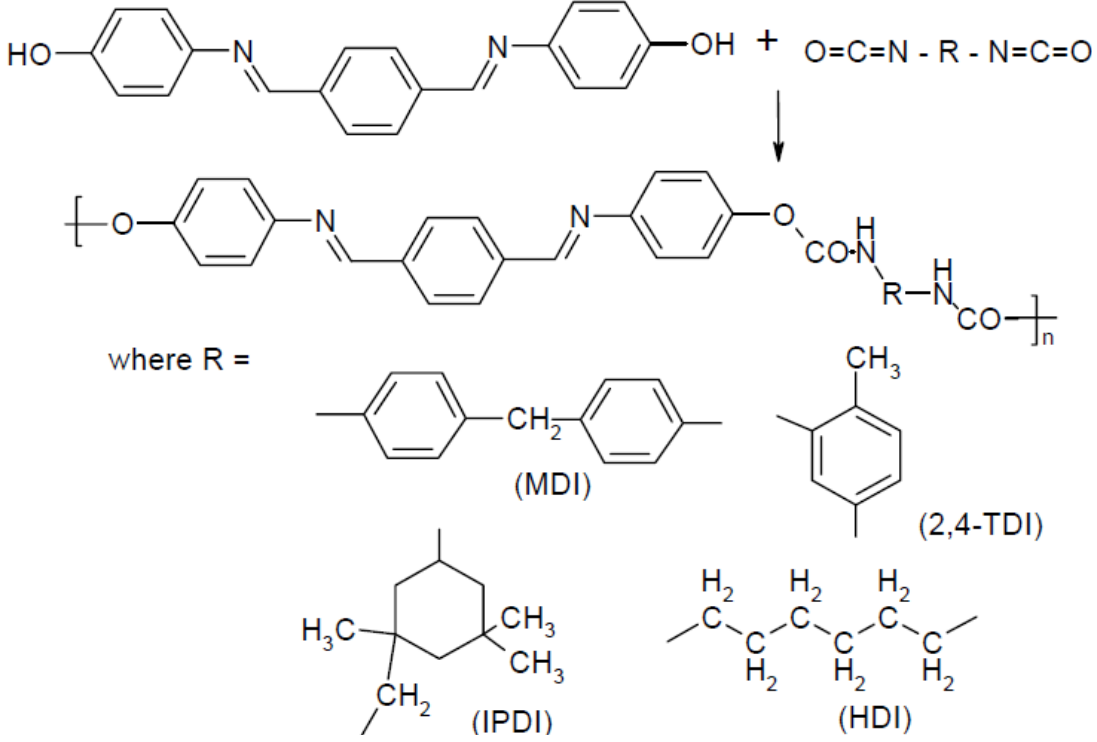


Buruiana ve arkadaşları tereftaldehitin aromatik veya alifatik amino alkoollerle reaksiyonuyla yeni iki bisazometin dioller sentezlemiştir.  $^1\text{H-NMR}$ , IR, UV spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle bisazometin içeren diollerin yapıları yapıları doğrulanmıştır. Bisazometin alifatik diol'ün smektik faz gösterdiği polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel taramalı kalorimetreye belirlenmiştir. Ortalama molekül ağırlığı 2000 olan Poli(tetrametilen oksit)diol, toluen-2,4-diizosiyanat (2,4- ve 2,6-TDI, 80:20 v/v izomer karışımı) ve bisazometin diol (1:3:2 molar oranında) kullanılarak iki farklı poli(azometin üretan) sentezlenmiştir. Aynı diizosiyanatların daha fazla bisazometin diollerle reaksiyonuyla daha fazla poli-schiff bazı birimi içeren poli(azometin üretan)lar da elde edilmiştir. Bütün polimerler viskozimetre, elementel analiz, IR, UV,  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopisi ve TGA teknikleriyle karakterize edilmiştir (E.C. Buruiana ve ark., 2002).

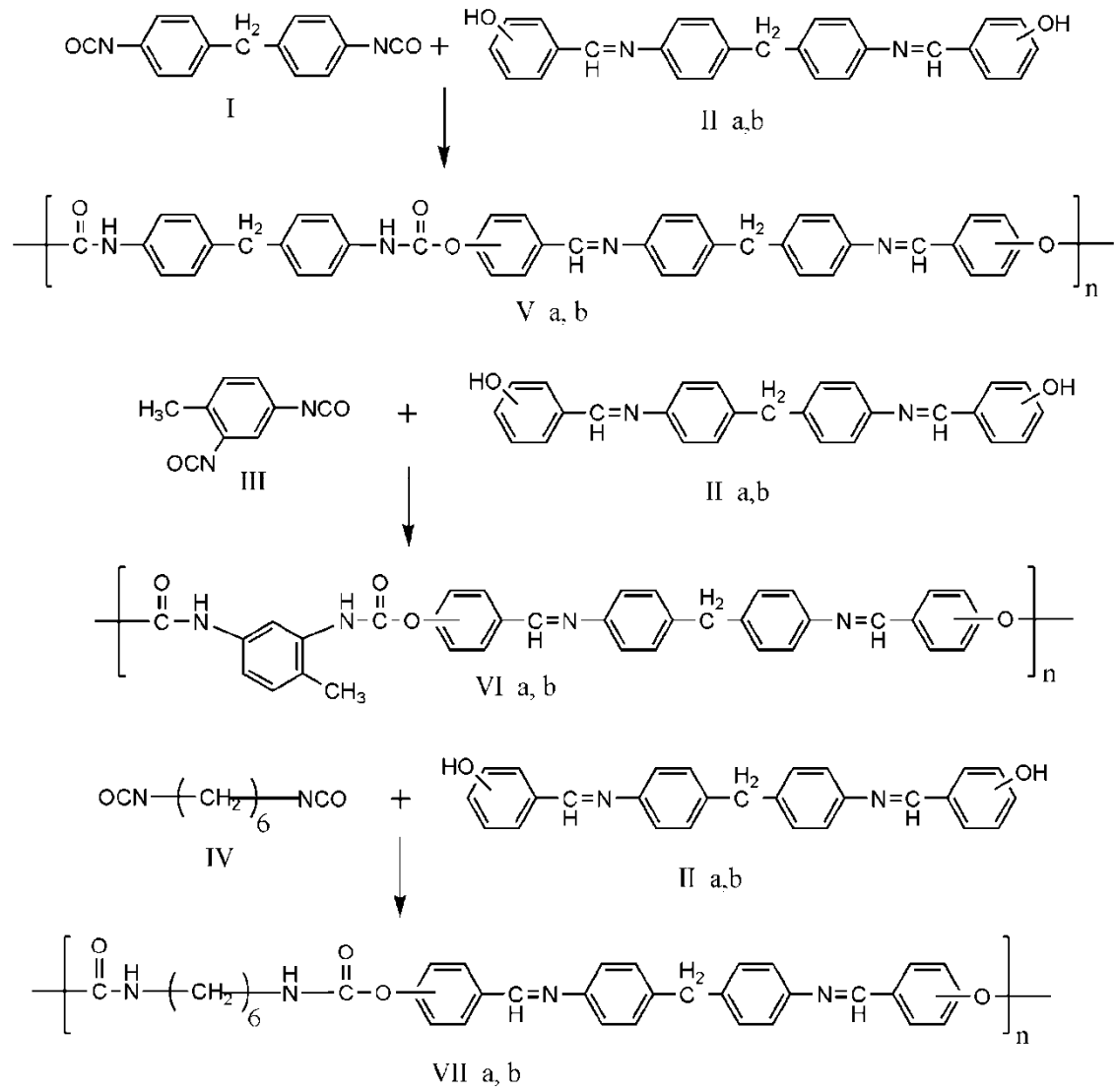


Reddy ve arkadaşları 4,4'-{1,4-fenilenbis[methylylidenenitrilo]}diphenol'ün 4,4'-difenil-metan diizosiyanat, toluen 2,4-diizosiyanat, izopron diizosiyanat ve heksametilen diizosiyanat gibi çeşitli diizosiyanatları ile reaksiyonuyla ana zincirinde imin birimleri içeren bir seri yeni poliüretanlar (PU) sentezlenmiştir. Poliüretanlar ve diollerlerin yapıları FTIR, UV-VIS spektroskopisi ve floresans spektroskopisiyle belirlenmiştir. Poliüretanlar

polar aprotik çözücülerde çözünürler. Termal analizleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz kullanılarak yapılmıştır. DSC verileri poliüretanların çoklu endotermik piklere sahip olduğunu göstermiştir. MDI içeren poliüretanlar diğer poliüretanlarla kıyaslandığında termal olarak daha kararlı olduğu görülmüştür (Reddy ve ark., 2008).



Gh. Stoica ve arkadaşları 4,4'-metilen bis(2-hidroksibenzilidinanilin) ve 4,4'-metilen bis(4-hidroksibenzilidinanilin)'in farklı diizosiyanatlarla {4,4'-metilen bis(4-izosiyanato-fenil) (MDI), 2,4-toluen diizosiyanat (2,4-TDI) ve 1,6-diizosiyanatohekzan (HMDI)} reaksiyonuyla lineer yapıdaki yeni poli(azometin üretan)ları literatürdeki gibi sentezlemişlerdir. Elde edilen polimerleri ilk önce IR, <sup>1</sup>H-NMR ve elementel analizle daha sonra viskozite, çözünürlük, termo-gravimetrik analiz (TGA) ve UV ölçümleriyle doğrulamışlardır. Bazı polimerlerin yarı kristalin davranış gösterdikleri X-ray kırınımı ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçümleriyle fark edilmiştir (Gh. Stoica ve ark., 1998).



	II a	V	VI	VII
	II a	V a	VI a	VII a
	II b	V b	VI b	VII b



**BÖLÜM 3****MATERYAL VE YÖNTEM****3.1. Materyal****3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

2,4-dihidroksi benzaldehit Aldrich firmasından temin edilmiştir. 2,4-toluen diizosiyanat (TDI) Fluka firmasından temin edilmiştir. Metilen di-*p*-fenil diizosiyanat (MDI) Acros firmasından temin edilmiştir. 2-amino fenol, 3-amino fenol, 4-amino fenol, potasyum hidroksit, sodyum hipoklorit (%30'luk sulu çözeltisi), hidroklorik asit, metanol, aseton, etil asetat, kloroform (CHCl<sub>3</sub>), dimetilsülfoksit (DMSO), dimetilformamid (DMF), toluen, asetonitril Merck firmasından temin edilmiştir. Tetrahidrofuran (THF) J.T. Baker firmasından temin edilmiştir.

**3.1.2. Kullanılan Aletler**

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları Elmer FT-IR Spectrum one (ATR örnekleme aksesuarlı) cihazı kullanılarak alındı. UV-Vis spektrumları Perkin ve Perkin Elmer Lambda 25 cihazı kullanılarak alındı. Sentezlenen bileşiklerin SEC analizi Shimadzu VP-10A cihazı ile gerçekleştirildi. Floresans ölçümleri için Shimadzu Spectrofluorophotometer RF-5301 PC cihazı kullanıldı. DSC analizleri için Pyris Sapphire sistem Perkin Elmer cihazı, termal analizleri için Diamond sistem Perkin Elmer cihazı kullanıldı. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO, SiMe<sub>4</sub> iç standart) ve <sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz, DMSO, SiMe<sub>4</sub> iç standart) kullanılarak alındı.

Tartım işlemleri için "AND GF600" markalı elektronik terazi kullanıldı.

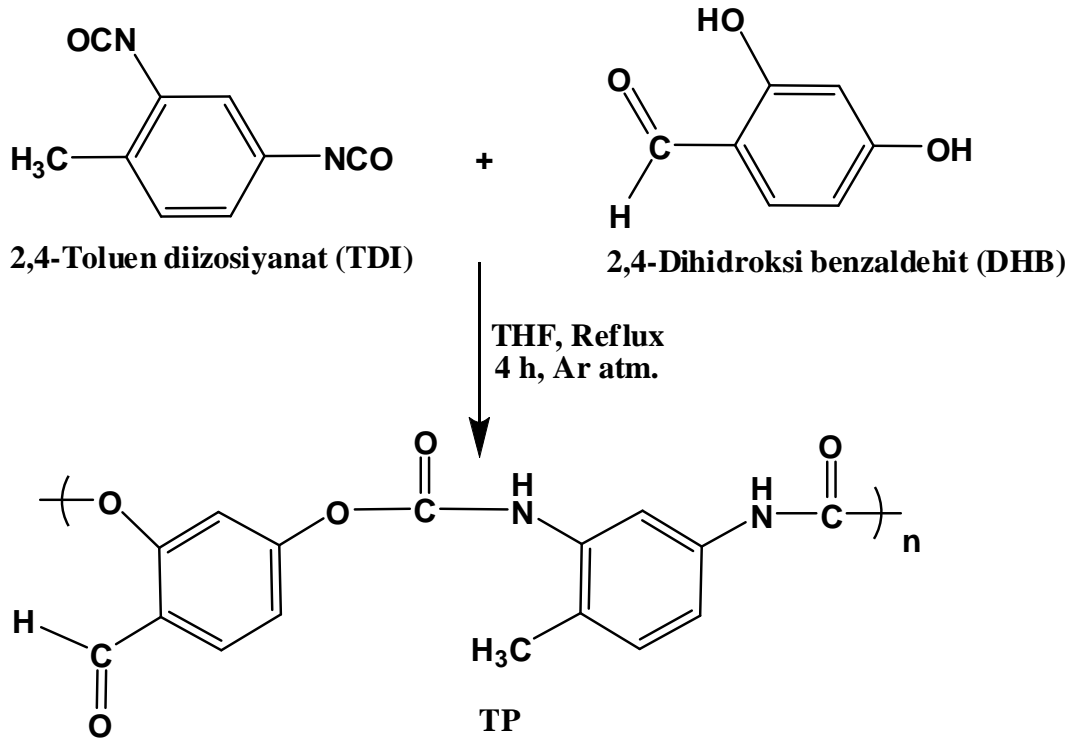
Bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan cam malzemeler Memmert marka Etüv içerisinde kurutuldu. Sentezlenen bileşiklerin ve kimyasal maddelerin kurutulmasında ise Selecta marka Etüv kullanıldı.

Deneyler esnasındaki karıştırma ve ısıtma işlemleri için HEIDOLP marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanıldı.

### 3.2. Yöntem

#### 3.2.1. TP'nin sentezi

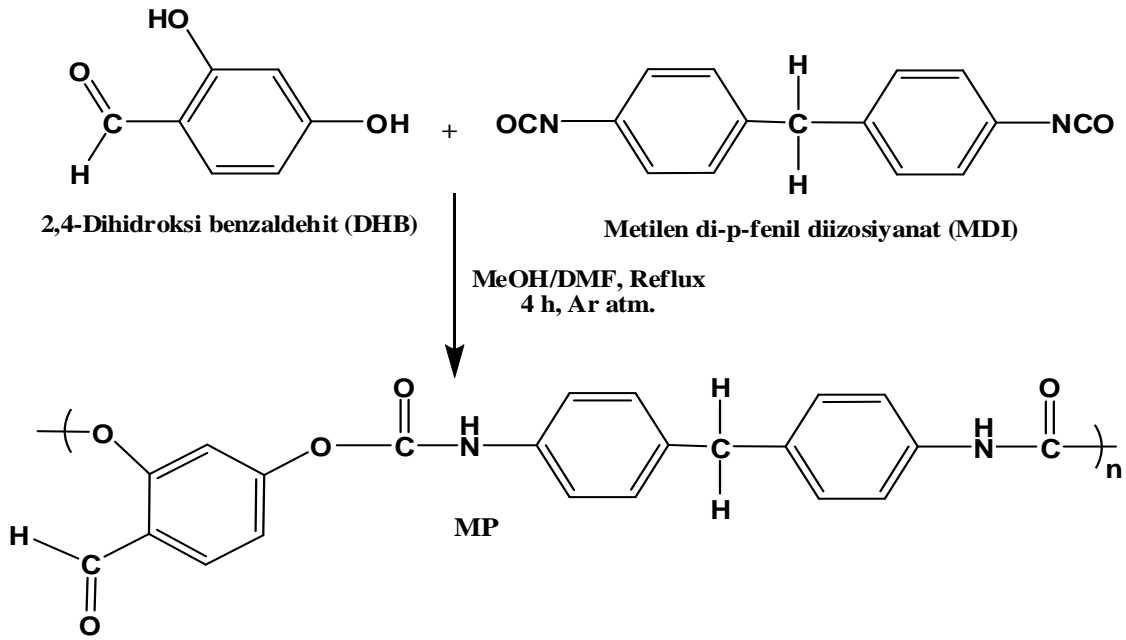
100 ml'lik bir balonda, 20 ml THF çözeltisinde 4 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda sürekli 2,4-dihidroksi benzaldehit (1,38 g, 0,01 mol) ile 2,4-toluen diizosiyanat (1,74 g, 0,01 mol)'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu TP'nin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.2.1).



Şekil 3.2.1. TP'nin sentezi.

#### 3.2.2. MP'nin sentezi

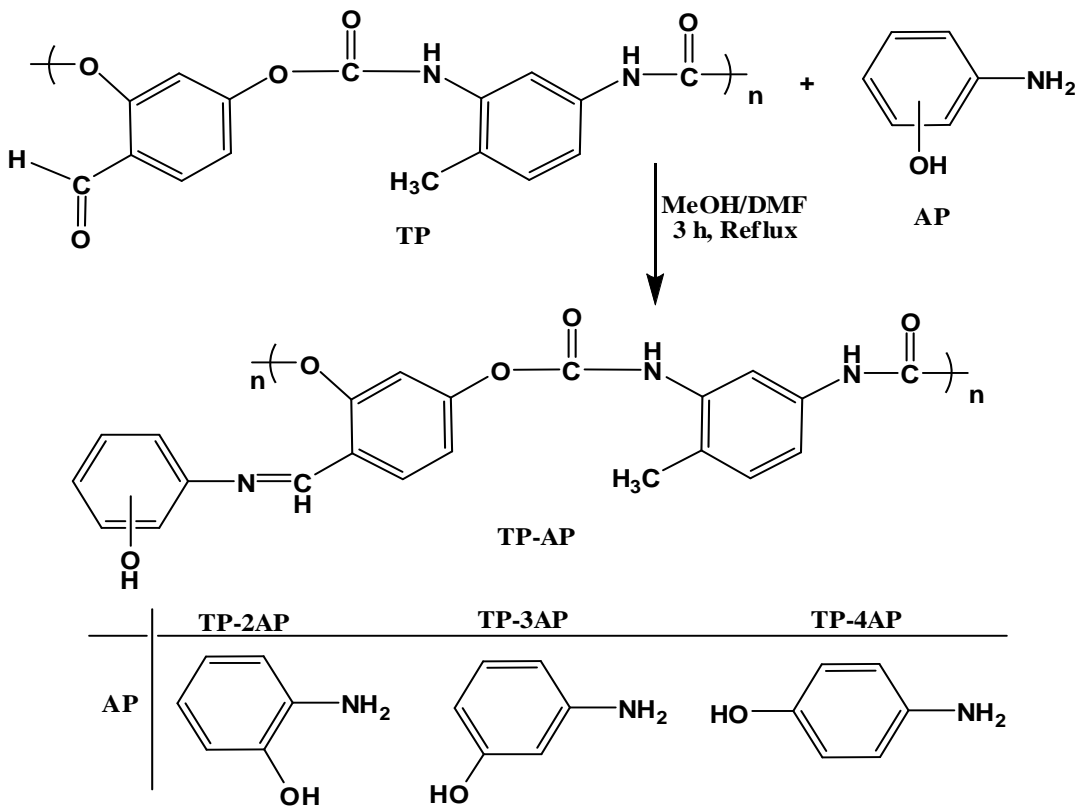
100 ml'lik bir balonda, 30 ml Metanol/DMF çözeltisinde 4 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak 2,4-dihidroksi benzaldehit (1,38 g, 0,01 mol) ile Metilen di-p-fenil diizosiyanat (2,50 g, 0,01 mol)'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu TP'nin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.2.2).



Şekil 3.2.2. MP'nin sentezi.

### 3.2.3. TP-AP'lerin sentezi

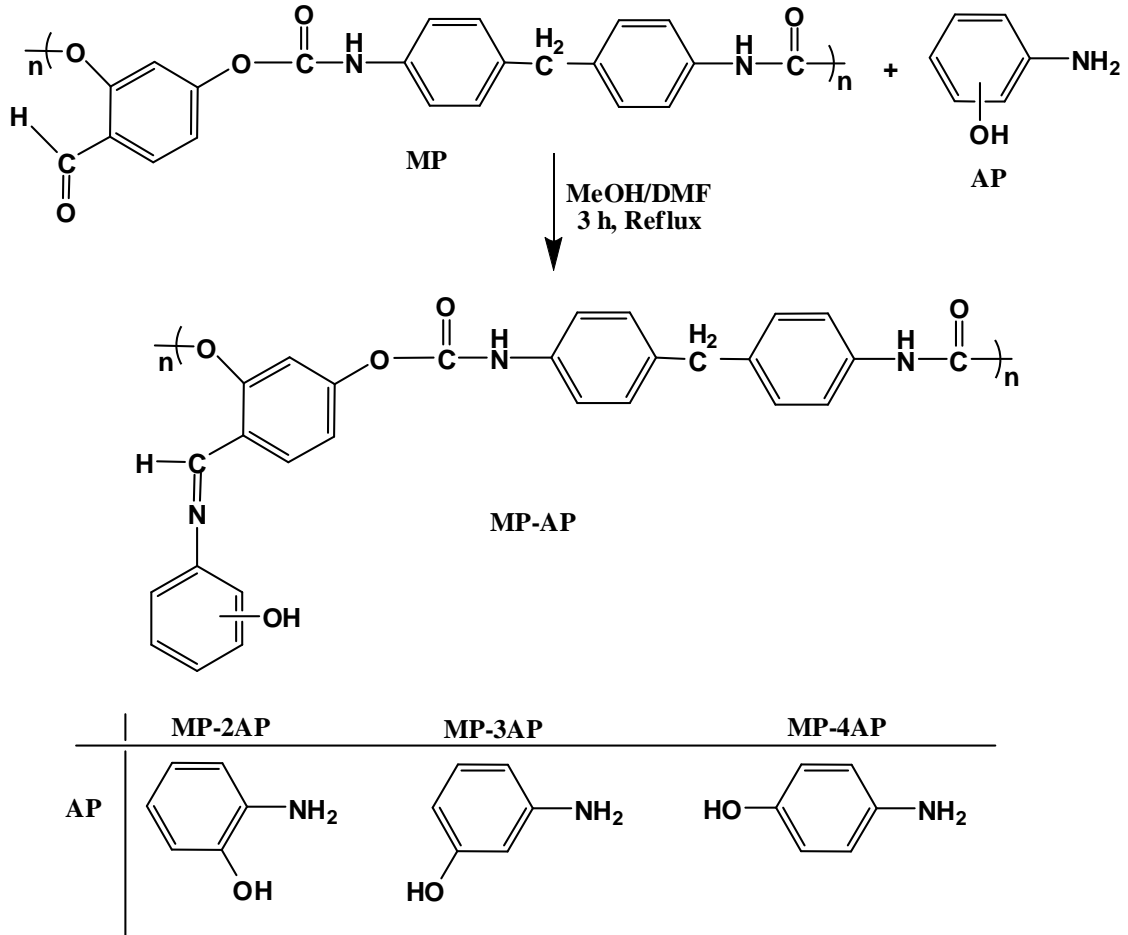
100 ml'lik bir balonda, 50 ml Metanol/DMF çözeltisinde 3 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak TP (3,12 g, 0,01 mol) ile 20 ml metanolde çözülmüş 2-aminofenol, 3-aminofenol, 4-aminofenol (1,09 g, 0,01 mol)'ün kondenzasyon reaksiyonu sonucu TP-AP'nin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.2.3).



Şekil 3.2.3. TP-AP'lerin sentezi.

### 3.2.4. MP-AP'lerin sentezi

100 ml'lik bir balonda, 50 ml Metanol/DMF çözeltisinde 3 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak MP (3,88 g, 0,01 mol) ile 20 ml metanolde çözülmüş 2-aminofenol, 3-aminofenol, 4-aminofenol (1,09 g, 0,01 mol)'ün kondenzasyon reaksiyonu sonucu MP-AP'lerin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.2.4).

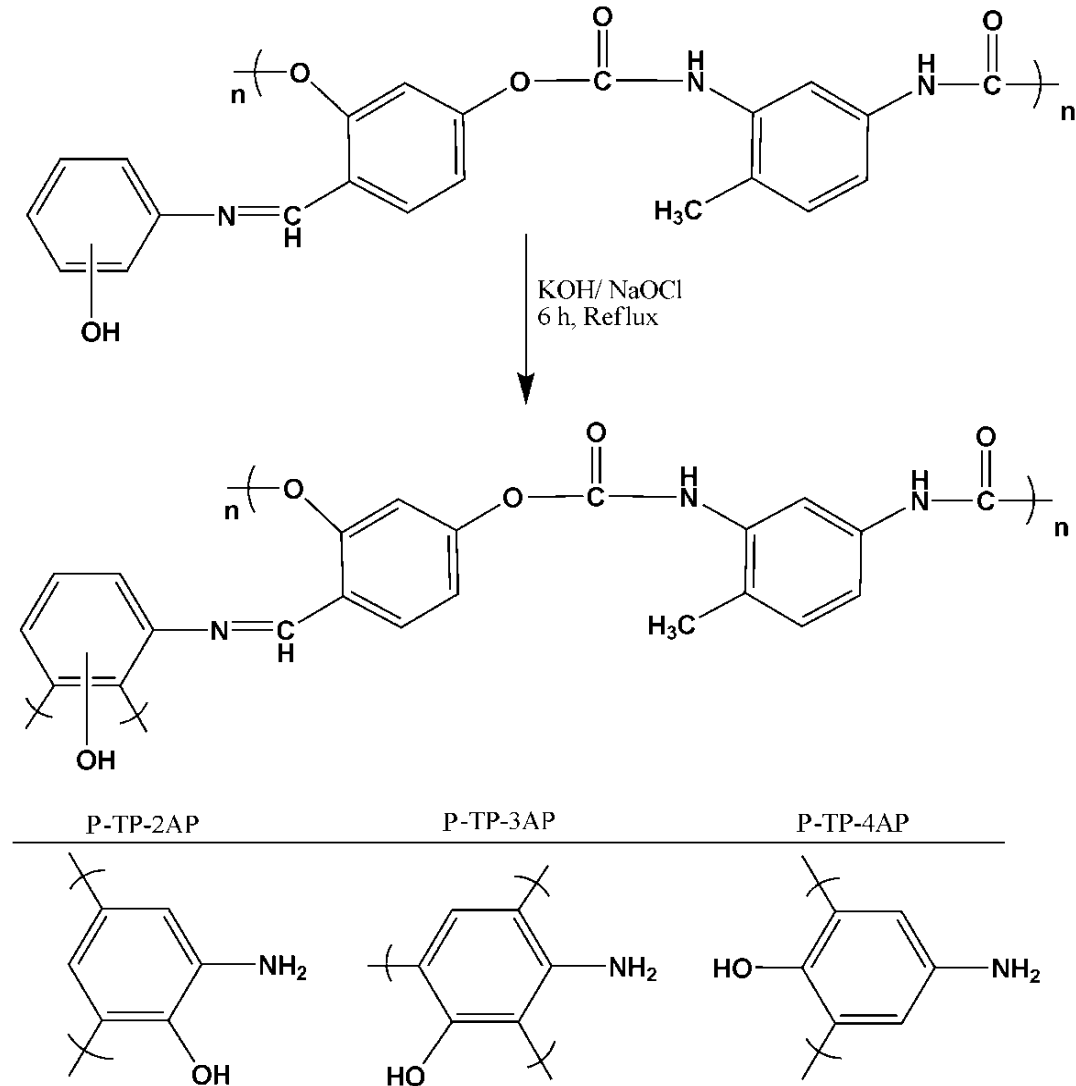


Şekil 3.2.4. MP-AP'lerin sentezi.

### 3.2.5. P-TP-AP'lerin sentezi

TP-AP'lerin (% 30'luk) NaOCl ile sulu ortamda oksidatif polikondenzasyonu ile sentezlendi (Şekil 3.2.5). TP-AP ( 0,403 g, 0,001 mol), 20 ml su ve monomeri çözecek kadar KOH ( 0,01 mol) ile çözüldü ve 50 ml'lik üç boyunlu bir balona alındı. Karışım magnetik karıştırıcı ısıtıcıda gerekli sıcaklığa ulaşınca içinde NaOCl bulunduran bir damlatma hunisi eşliğinde oksitleyici reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra karışımlar oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve daha sonra çözelti ortamını nötrleştirip ürünü çöktürecek miktarda HCl ile (0.005 mol)

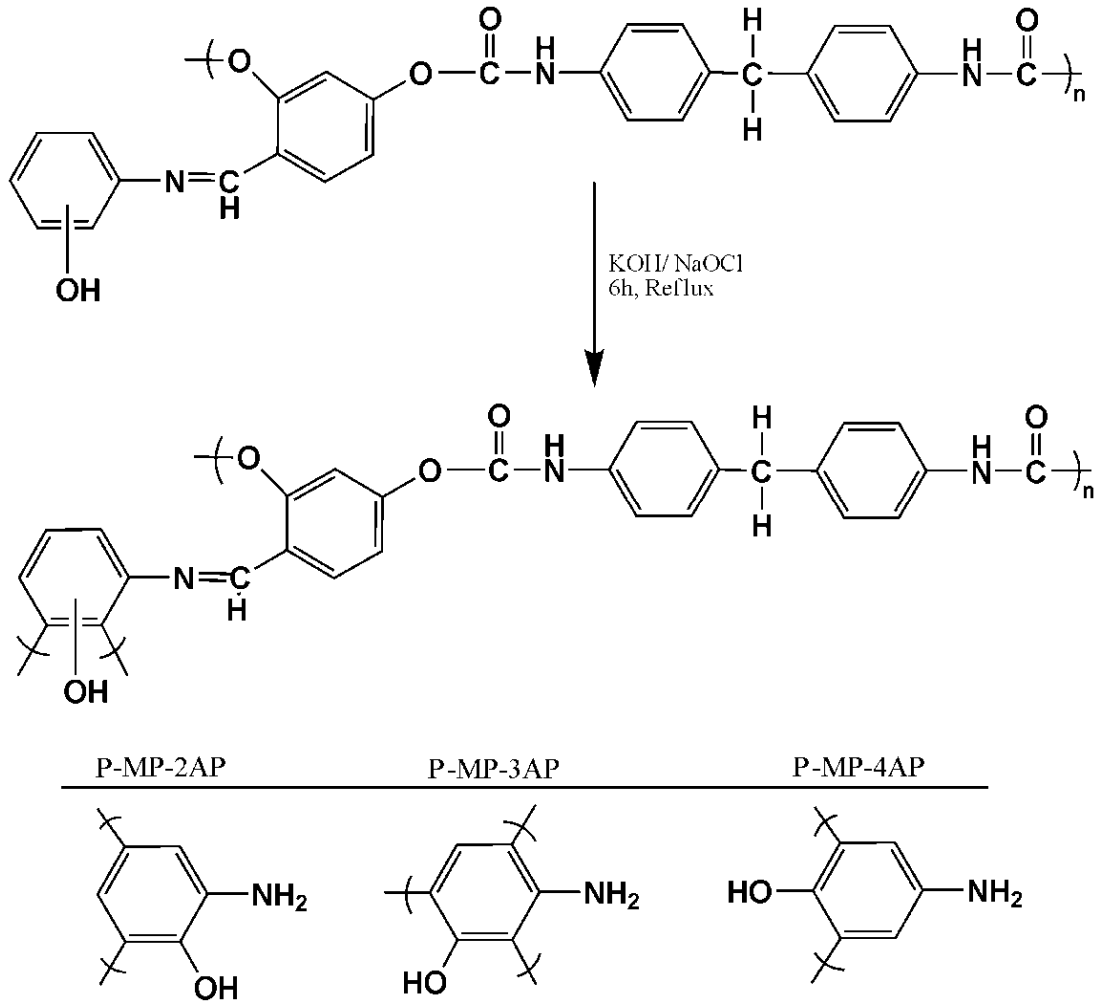
asitlendirildi. Çöken ürünler süzülerek ayrıldı ve sıcak suyla yıkanarak mineral tuzlardan arındırıldı. Oluşan ürünler etüvde 110 °C de kurutuldu.



Şekil 3.2.5. P-TP-AP'lerin sulu bazik ortamda NaOCl ile sentezi.

### 3.2.6. P-MP-AP'lerin sentezi

MP-AP'lerin (% 30'luk) NaOCl ile sulu ortamda oksidatif polikondenzasyonu ile sentezlendi (Şekil 3.2.6.). MP-AP ( 0,479 g, 0,001 mol), 20 ml su ve monomeri çözecek kadar KOH ( 0,01 mol) ile çözüldü ve 50 ml'lik üç boyunlu bir balona alındı. Karışım magnetik karıştırıcı ısıtıcıda gerekli sıcaklığa ulaşınca içinde NaOCl bulunduran bir damlatma hunisi eşliğinde oksitleyici reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra karışımlar oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve daha sonra çözelti ortamını nötrleştirip ürünü çöktürecek miktarda HCl ile (0.005 mol) asitlendirildi. Çöken ürünler süzülerek ayrıldı ve sıcak suyla yıkanarak mineral tuzlardan arındırıldı. Oluşan ürünler etüvde 110 °C de kurutuldu.



Şekil 3.2.6. P-MP-AP'lerin sulu bazik ortamda NaOCl ile sentezi.

### 3.2.7. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri

TP, TP-2AP, TP-3AP, TP-4AP, P-TP-2AP, P-TP-3AP, P-TP-4AP, MP, MP-2AP, MP-3AP, MP-4AP, P-MP-2AP, P-MP-3AP ve P-MP-4AP toz halinde maddelerdir. Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri 25°C’de, deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1 ml çözücü kullanılarak yapılmış olup yapılan çözünürlük denemelerinin sonuçları Çizelge 3.2.7.1’de verildi.

**Çizelge 3.2.7.1.** Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testi (1mg/1ml)

	THF	Aseton	Asetonitril	Metanol	Toluen	Kloroform	Etil asetat	DMSO	DMF
TP	-	-	-	±	+	±	-	+	+
TP-2AP	±	+	±	±	-	-	-	+	+
TP-3AP	±	±	±	±	-	-	±	+	+
TP-4AP	±	±	±	±	-	-	±	+	+
P-TP-2AP	-	-	-	-	-	-	-	+	+
P-TP-3AP	-	-	-	-	-	-	-	+	+
P-TP-4AP	-	-	-	-	-	-	-	+	+
MP	±	±	-	±	-	-	-	+	±
MP-2AP	-	-	-	±	-	-	-	+	+
MP-3AP	+	+	-	±	-	-	-	+	+
MP-4AP	+	+	-	±	-	-	-	+	+
P-MP-2AP	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P-MP-3AP	-	-	-	-	-	-	-	-	±
P-MP-4AP	±	-	-	±	-	-	±	+	+

+, Çözünür; -, Çözünmez; ±, kısmen çözünür.

Maddelerin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25°C’de çözücü olarak DMSO-d<sub>6</sub> kullanılarak alındı. İç standart olarak Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı.

Maddelerin TG-DTA ölçümleri “Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis” cihazı kullanılarak 20-1000°C arasında, dakikada 10°C’lik artışla, N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirildi. infrared spektrumları “Perkin Emler FT-IR Spectrum One” cihazında, ATR örnekleme aksesuarı kullanılarak kaydedildi (4000-550 cm<sup>-1</sup>).

Maddelerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M<sub>n</sub>), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M<sub>w</sub>) ve polidisperslik indeksi değeri SEC software programıyla belirlendi

## BÖLÜM 4

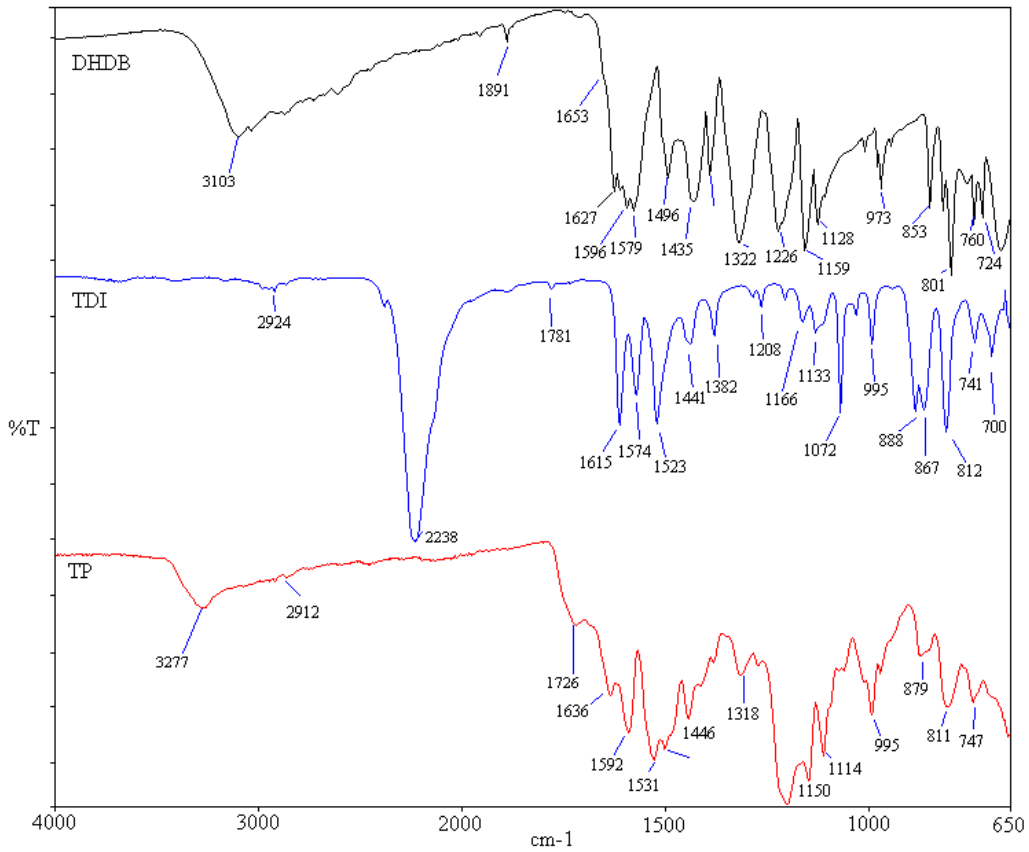
## ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

## 4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

## 4.1.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları

## 4.1.1.1. DHB, TDI, TP'nin FT-IR Spektrumu

DHB, TDI, TP'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.1.1.1'de verildi.



Şekil 4.1.1.1. DHB, TDI, TP'nin FT-IR spektrumu.

DHDB'nin (2,4-dihidroksi benzaldehit) IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3103 cm<sup>-1</sup>'de, aldehit karbonil grubundaki (-C=O) 1627 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1596,1579 ve 1496 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi.

TDI'nin IR spektrumunda izosiyanat grubuna ait (-N=C=O) 2238 cm<sup>-1</sup>'de, alifatik -C-H gerilme titreşimi 2924 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1615, 1574, 1523 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi.

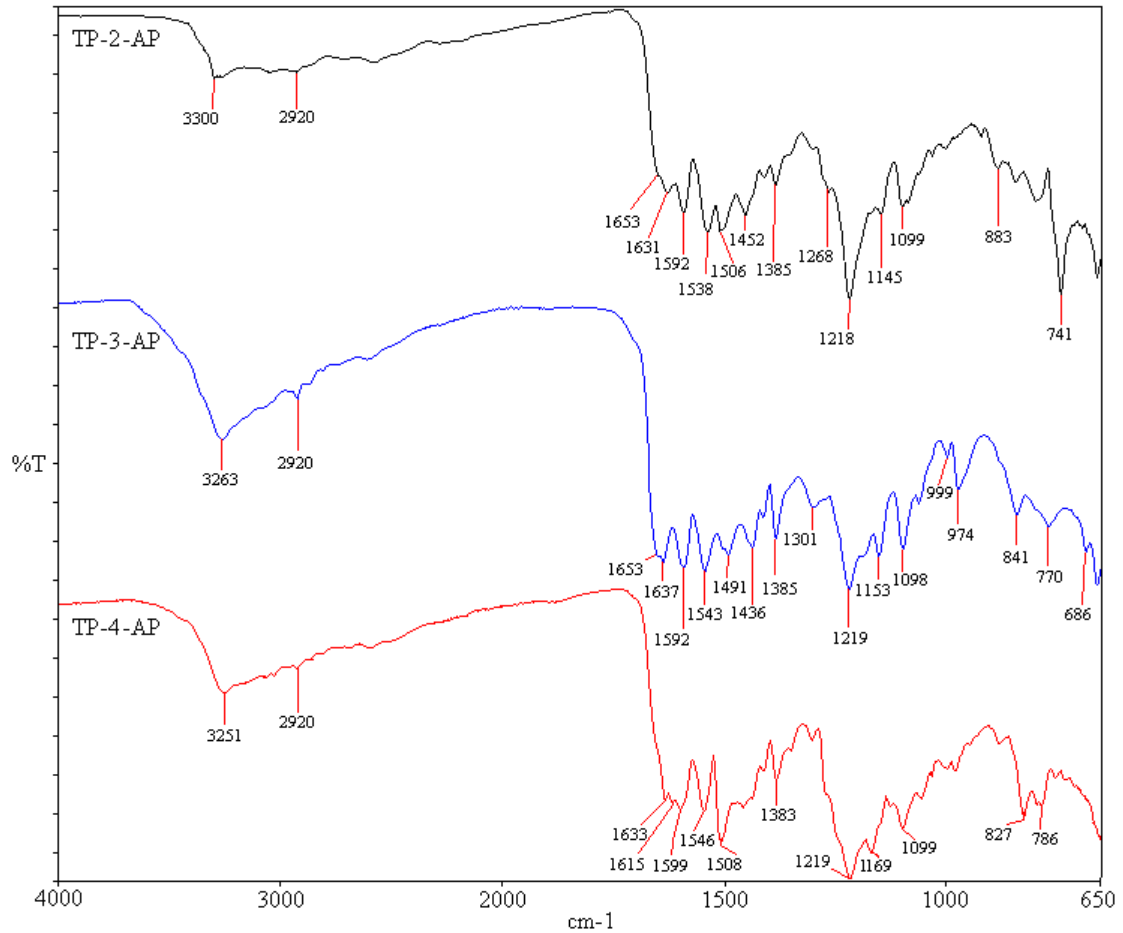


TP'nin IR spektrumunda ürethan birimindeki  $-NH$  grubuna ait gerilme titreşim frekansı  $3277\text{ cm}^{-1}$ 'de, ürethan bağındaki karbonile ( $-C=O$ ) ait gerilme titreşimi  $1726\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait  $C=C$  gerilme titreşimleri  $1592, 1531$  ve  $1446\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik  $C-H$  gerilme titreşimleri  $2912\text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik pik gözlemlendi.

TP'nin IR spektrumunda hidroksi ( $-OH$ ) grubuna ait pik ve izosiyanat ( $-N=C=O$ ) grubuna ait piklerin bulunmaması, ürethan birimindeki  $-NH$  grubuna ait ve ürethan karboniline ait yani gerilme titreşiminin ortaya çıkması poliürethan bileşiğinin olduğunu gösterir.

#### 4.1.1.2. TP-2AP, TP-3AP, TP-4AP'nin FT-IR Spektrumu

TP-2AP, TP-3AP, TP-4AP'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.1.1.1'de verildi. Poliürethanların azometin türevlerinin fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.1.1.2'de verildi.



Şekil 4.1.1.2. TP-2AP, TP-3AP ve TP-4AP'nin FT-IR spektrumu.

TP-2AP'ün IR spektrumunda ürethan birimindeki  $-NH$  grubuna ait gerilme titreşim frekansı  $3300\text{ cm}^{-1}$ 'de, ürethan bağındaki karbonil ( $-C=O$ )  $1653\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Aromatik

halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1592, 1538 ve 1506  $\text{cm}^{-1}$ 'de, alifatik -C-H gerilme titreşimleri 2920  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve 1631  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

TP-3AP'ün IR spektrumunda ürean birimindeki -NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3263  $\text{cm}^{-1}$ 'de, ürean bağındaki karbonil (-C=O) 1653  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1592, 1543 ve 1491  $\text{cm}^{-1}$ 'de, alifatik -C-H gerilme titreşimi 2920  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve 1637  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

TP-4AP'ün IR spektrumunda ürean birimindeki -N-H grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3251  $\text{cm}^{-1}$ 'de, ürean bağındaki karbonil (-C=O) 1633  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1599, 1546 ve 1508  $\text{cm}^{-1}$ 'de, alifatik -C-H gerilme titreşimi 2920  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve 1615  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

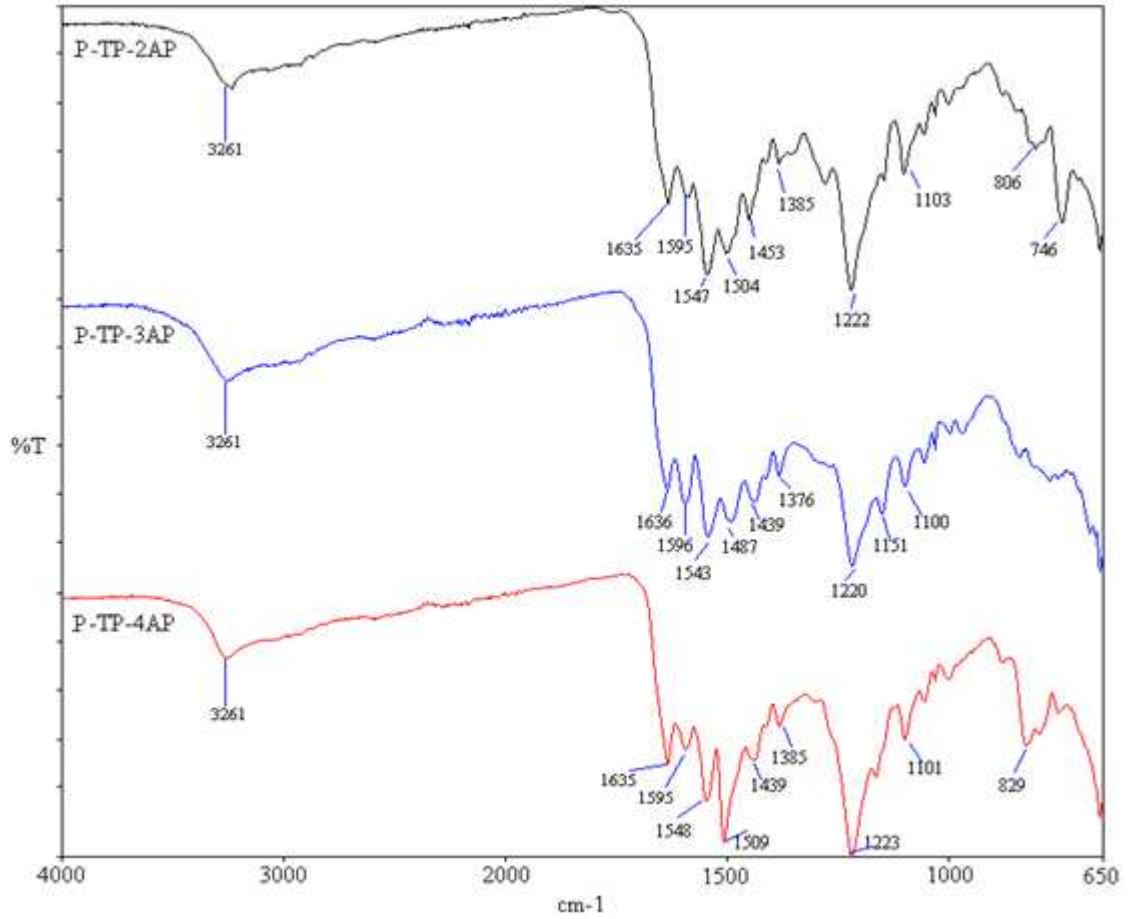
Elde edilen poli(azometin ürean)ların IR spektrumlarında TP'nin spektrumunda bulunan 1736  $\text{cm}^{-1}$ 'deki aldehite ait karbonil(-C=O) piki kaybolmuştur. İmin bağına ait 1615  $\text{cm}^{-1}$ 'de pik ortaya çıkmıştır. Ayrıca elde edilen poli(azometin ürean) bileşiklerindeki üreanın -NH grubuna ait pikte genişleme gözükmemektedir. Bunun nedeni ise poli(azometin ürean) bileşiğindeki -OH grubuna ait pik ile aynı bölgeye gelmesidir. Bu sonuçlar poliürean bileşiğinin poli(azometin ürean)'a dönüştüğünü göstermektedir.

#### **Çizelge 4.1.1.2. TP-2AP, TP-3AP, TP-4AP'nin FT-IR Verileri**

Bileşikler	Fonksiyonel gruplar ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	Alifatik -CH	Aromatik C=C	Ürean -C=O	Ürean -NH	İmin -C=N
TP-2AP	2920	1592, 1538,1506	1653	3300	1631
TP-3AP	2920	1592, 1543,1491	1653	3263	1637
TP-4AP	2920	1599, 1546,1508	1633	3251	1615

#### **4.1.1.3. P-TP-2AP, P-TP-3AP, P-TP-4AP'nin FT-IR Spektrumu**

P-TP-2AP, P-TP-3AP, P-TP-4AP'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.1.1.3'de verildi. Poli(azometin-ürean)ların polifenol türevlerinin fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.1.1.3'de verildi.



Şekil 4.1.1.3. P-TP-2AP, P-TP-3AP, P-TP-4AP'nin FT-IR Spektrumu.

P-TP-2AP'ün IR spektrumunda ürethan birimindeki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı  $3261\text{ cm}^{-1}$ 'de, ürethan bağındaki karbonil ( $\text{-C=O}$ )  $1635\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait  $\text{C=C}$  gerilme titreşimleri  $1547$ ,  $1504$  ve  $1453\text{ cm}^{-1}$ 'de,  $1595\text{ cm}^{-1}$ 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

P-TP-3AP'ün IR spektrumunda ürethan birimindeki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı  $3261\text{ cm}^{-1}$ 'de, ürethan bağındaki karbonil ( $\text{-C=O}$ )  $1636\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait  $\text{C=C}$  gerilme titreşimleri  $1543$ ,  $1487$  ve  $1439\text{ cm}^{-1}$ 'de,  $1596\text{ cm}^{-1}$ 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

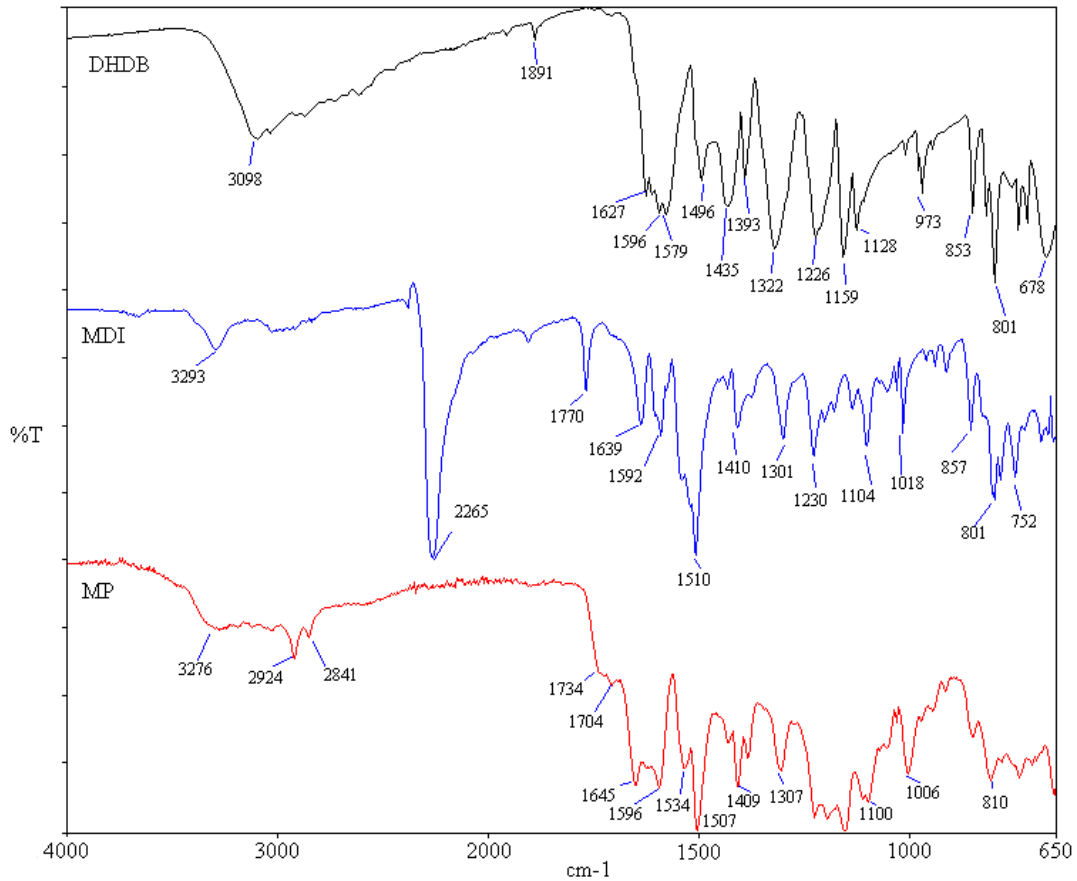
P-TP-4AP'ün IR spektrumunda ürethan birimindeki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı  $3261\text{ cm}^{-1}$ 'de, ürethan bağındaki ( $\text{-C=O}$ )  $1635\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait  $\text{C=C}$  gerilme titreşimleri  $1548$ ,  $1509$  ve  $1439\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik  $\text{-C-H}$  gerilme titreşimleri  $2924\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $1595\text{ cm}^{-1}$ 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

Çizelge 4.1.1.3. P-TP-2AP, P-TP-3AP, P-TP-4AP'nin FT-IR Verileri

Bileşikler	Fonksiyonel gruplar (cm <sup>-1</sup> )			
	Aromatik C=C	Üretan -C=O	Üretan -N-H	İmin -C=N
P-TP-2AP	1547, 1504, 1453	1635	3261	1595
P-TP-3AP	1543, 1504, 1439	1636	3261	1596
P-TP-4AP	1548, 1509, 1439	1635	3261	1595

#### 4.1.1.4. DHB, MDI, MP'nin FT-IR Spektrumu

DHB, MDI, MP'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.1.1.4'de verildi.



Şekil 4.1.1.4. DHB, MDI, MP'nin FT-IR Spektrumu.

DHDB'nin IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3103 cm<sup>-1</sup>'de, aldehit karbonil grubundaki (-C=O) 1627 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1596, 1579 ve 1496 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi.

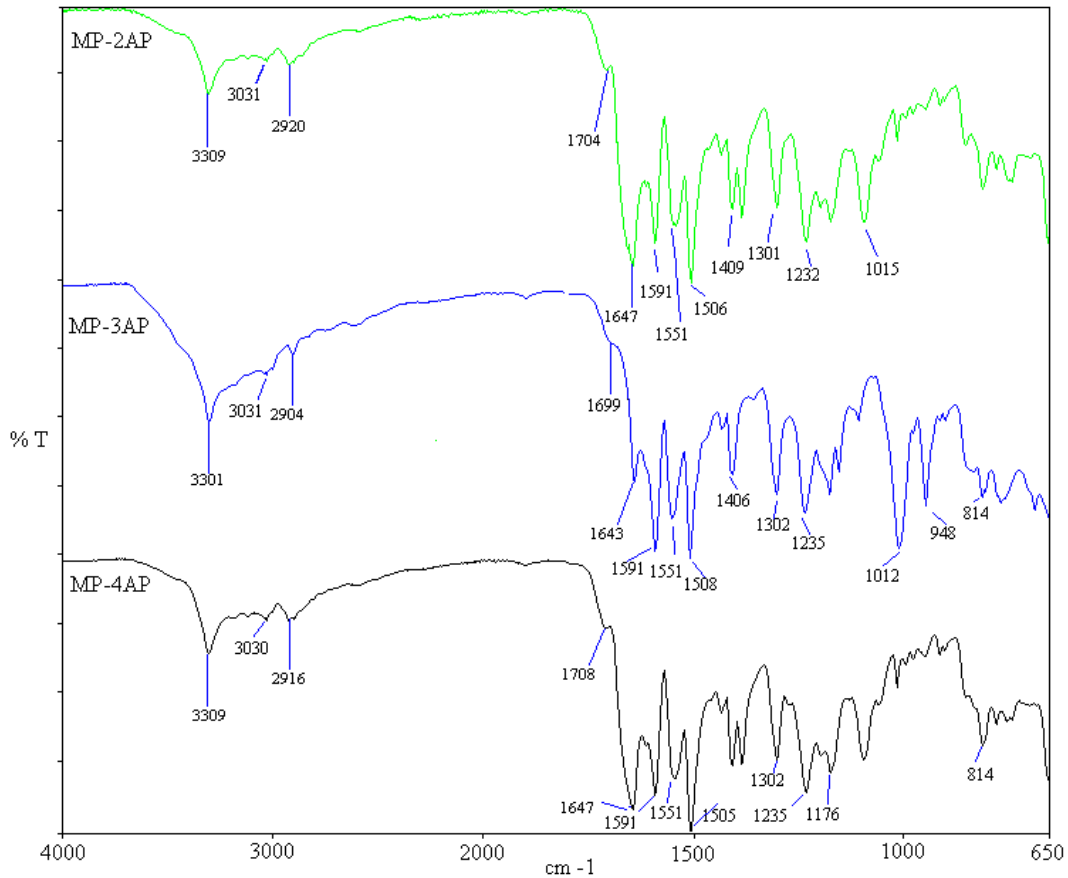
MDI'nin IR spektrumunda izosiyanat grubuna ait (-N=C=O) 2265 cm<sup>-1</sup>'de, alifatik -C-H gerilme titreşimi 2924 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi.

MP'nin IR spektrumunda ürean birimindeki  $-NH$  grubuna ait gerilme titreşim frekansı  $3276\text{ cm}^{-1}$ 'de, ürean bağındaki karbonile ( $-C=O$ ) ait gerilme titreşimi  $1734$  ve  $1704\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait  $C=C$  gerilme titreşimleri  $1645$ ,  $1596$ ,  $1534$  ve  $1507\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik  $C-H$  gerilme titreşimleri  $2924$  ve  $2841\text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik pik gözlemlendi.

DHDB'nin spektrumundaki  $-OH$  grubuna ait pik ve MDI'nin spektrumundaki izosiyanata ait olan pik MP'nin spektrumunda kaybolmuştur. Ayrıca MP'nin spektrumunda ürean birimindeki  $-NH$  grubuna ait gerilme titreşim frekansı  $3276\text{ cm}^{-1}$ 'de ve ürean bağındaki karbonile ( $-C=O$ ) ait gerilme titreşimi  $1734$  ve  $1704\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni pikler ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar poliürean bileşiğinin olduğunu göstermektedir.

#### 4.1.1.5. MP-2AP, MP-3AP, MP-4AP'nin FT-IR Spektrumu

MP-2AP, MP-3AP, MP-4AP'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.1.1.5'de verildi. Poliüreanların azometin türevlerinin fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.1.1.5'de verildi.



Şekil 4.1.1.5. MP-2AP, MP-3AP, MP-4AP'nin FT-IR Spektrumu.

MP-2AP'ün IR spektrumunda ürethan birimindeki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3309 cm<sup>-1</sup>'de, ürethan bağındaki karbonil (-C=O) 1704 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1591, 1551 ve 1506 cm<sup>-1</sup>'de, alifatik -C-H gerilme titreşimleri 3031 ve 2920 cm<sup>-1</sup>'de ve 1647 cm<sup>-1</sup>'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

MP-3AP'ün IR spektrumunda ürethan birimindeki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3301 cm<sup>-1</sup>'de, ürethan bağındaki karbonil (-C=O) 1699 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1591, 1551 ve 1508 cm<sup>-1</sup>'de, alifatik -C-H gerilme titreşimleri 3031 ve 2904 cm<sup>-1</sup>'de ve 1643 cm<sup>-1</sup>'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

MP-4AP'ün IR spektrumunda ürethan birimindeki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3309 cm<sup>-1</sup>'de, ürethan bağındaki karbonil (-C=O) 1708 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1591, 1551 ve 1505 cm<sup>-1</sup>'de, alifatik -C-H gerilme titreşimleri 3030 ve 2916 cm<sup>-1</sup>'de ve 1647 cm<sup>-1</sup>'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

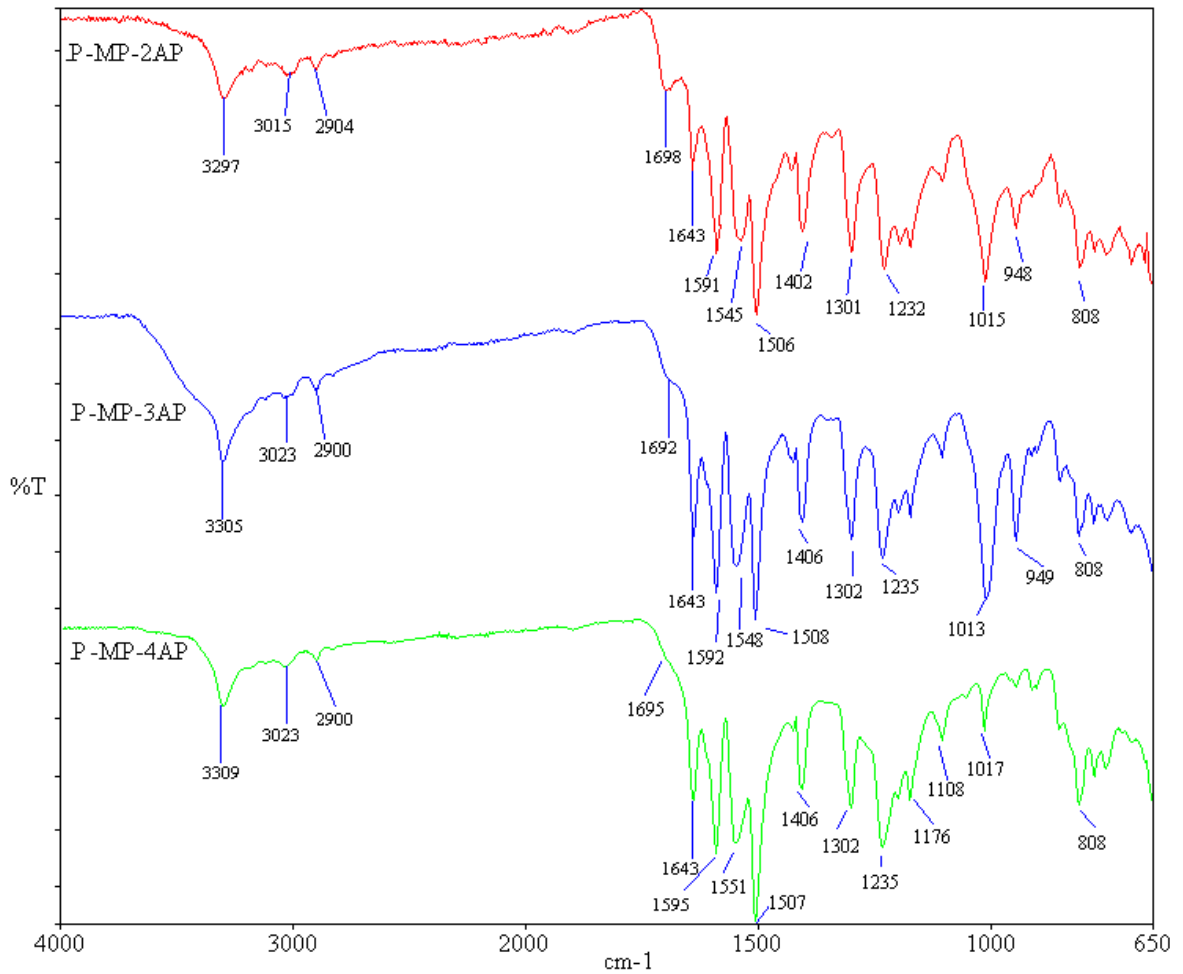
MP'nin IR spektrumunda bulunan aldehit karboniline ait 1734 cm<sup>-1</sup>'deki gerilme titreşim frekansı MP-AP'lerin spektrumlarında kayboldu. Buna göre poliürethan zinciri üzerindeki aldehit grubunun aminofenol ile reaksiyonu sonucu poli(azometin ürethan) elde edilmiştir.

**Çizelge 4.1.1.5. MP-2AP, MP-3AP, MP-4AP'nin FT-IR Verileri**

Bileşikler	Fonksiyonel gruplar (cm <sup>-1</sup> )				
	Aromatik/ Alifatik -CH	Aromatik C=C	Ürethan -C=O	Ürethan -NH	İmin -C=N
MP-2AP	3031/ 2920	1591, 1551, 1506	1704	3309	1647
MP-3AP	3031/ 2904	1591, 1551, 1508	1699	3301	1643
MP-4AP	3030/ 2916	1591, 1551, 1505	1708	3309	1647

#### **4.1.1.6. P-MP-2AP, P-MP-3AP, P-MP-4AP'nin FT-IR Spektrumu**

P-MP-2AP, P-MP-3AP, P-MP-4AP'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.1.1.6'de verildi. Poli(azometin-ürethan)ların polifenol türevlerinin fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.1.1.6'de verildi.



Şekil 4.1.1.6. P-MP-2AP, P-MP-3AP, P-MP-4AP'nin FT-IR Spektrumu

P-MP-2AP'ün IR spektrumunda ürethan birimindeki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3297 cm<sup>-1</sup>'de, ürethan bağındaki karbonil (-C=O) 1698 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1591, 1545 ve 1506 cm<sup>-1</sup>'de, alifatik -C-H gerilme titreşimleri 3015 ve 2904 cm<sup>-1</sup>'de ve 1643 cm<sup>-1</sup>'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

P-MP-3AP'ün IR spektrumunda ürethan birimindeki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3305 cm<sup>-1</sup>'de, ürethan bağındaki karbonil (-C=O) 1692 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1592, 1548 ve 1508 cm<sup>-1</sup>'de, alifatik -C-H gerilme titreşimleri 3023 ve 2900 cm<sup>-1</sup>'de ve 1643 cm<sup>-1</sup>'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

P-MP-4AP'ün IR spektrumunda ürethan birimindeki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3309 cm<sup>-1</sup>'de, ürethan bağındaki karbonil (-C=O) 1695 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1595, 1551 ve 1507 cm<sup>-1</sup>'de, alifatik -C-H

gerilme titreşimleri  $3023$  ve  $2900\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $1643\text{ cm}^{-1}$ 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

**Çizelge 4.1.1.6.** P-MP-2AP, P-MP-3AP, P-MP-4AP'nin FT-IR Verileri

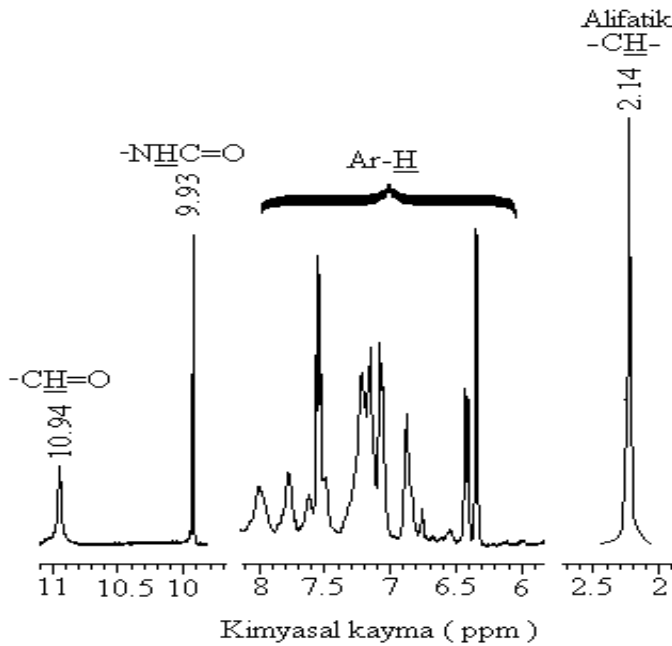
Bileşikler	Fonksiyonel gruplar ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	Aromatik/ Alifatik -CH	Aromatik C=C	Üretan -C=O	Üretan -NH	İmin -C=N
P-MP-2AP	3015/ 2904	1591, 1545, 1506	1698	3297	1643
P-MP-3AP	3023/ 2900	1592, 1548, 1508	1692	3305	1643
P-MP-4AP	3023/ 2900	1595, 1551, 1507	1695	3309	1643

#### 4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

$^1\text{H-NMR}$  spektrumları Bruker AC FT-NMR cihazıyla  $25^\circ\text{C}$ 'de çözücü olarak DMSO- $d_6$  kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı.

##### 4.1.2.1. TP'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

TP'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 4.1.2.1'de verildi.



**Şekil 4.1.2.1.** TP'nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.

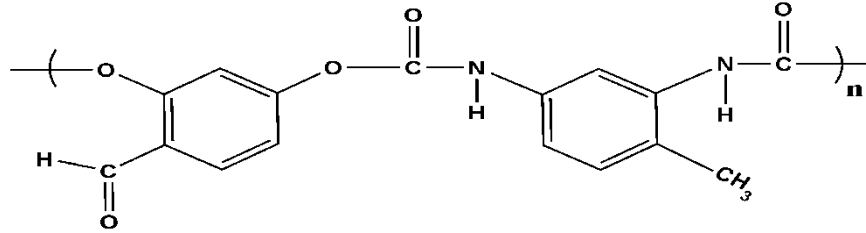
TP'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki aldehit ( $-\text{CHO}$ ) grubuna ait bant  $10,94$  ppm'de (Tekli, 1H), üretan grubundaki ( $-\text{NHCO}$ ) protona ait bant  $9,93$  ppm'de (Tekli,



1H), aromatik protonlar ise 6-8 ppm arasında, alifatik protonlar ise 2,14 ppm'de (Tekli, 3H) gözlemlendi. TP'nin <sup>1</sup>H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.1'de verildi.

TP'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki ürean yapısına doğrulayan pikler ve çıkış maddesi olan 2,4-dihidroksi benzaldehit'e ait hidroksi piklerinin olmaması poliüretan bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

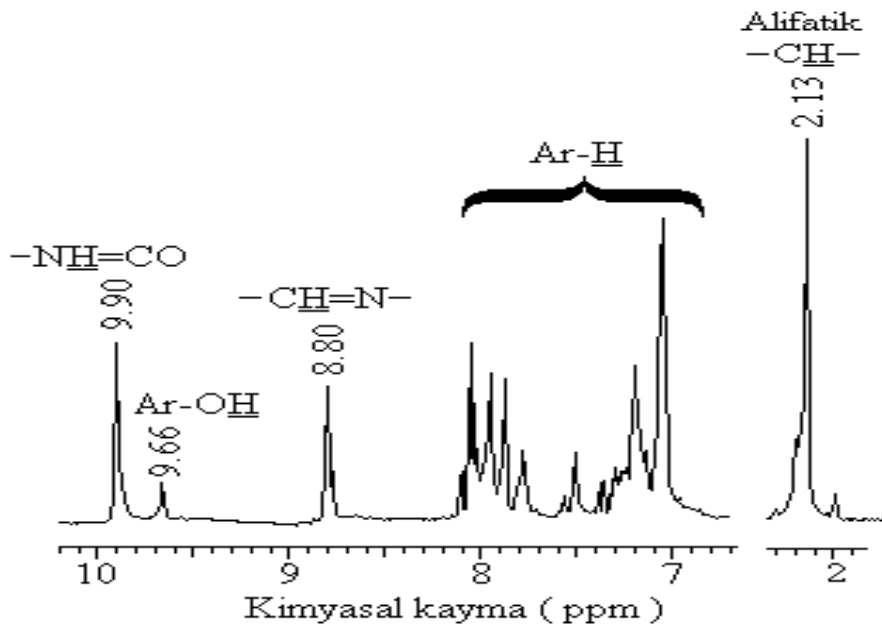
Çizelge 4.1.2.1. TP'nin <sup>1</sup>H-NMR Verileri



Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, $\delta$ ppm			
-CH=O	-NHC=O	Ar-H	-CH <sub>3</sub>
10,94	9,93	6-8	2,14
1H	1H	-	3H
Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli

#### 4.1.2.2. TP-2AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

TP-2AP'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 4.1.2.2'de verildi.



Şekil 4.1.2.2 TP-2AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu.

TP-2AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki ürean grubundaki protona (-NHCO) ait bant 9,90 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik halkaya bağlı -OH grubuna ait bant 9,66 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 8,80 ppm'de (Tekli, 1H) gözlemlendi. Aromatik protonlar ise 7-8 ppm arasında, alifatik protonlar ise 2,13 ppm'de (Tekli,3H) gözlemlendi. TP-2AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.1'de verildi.

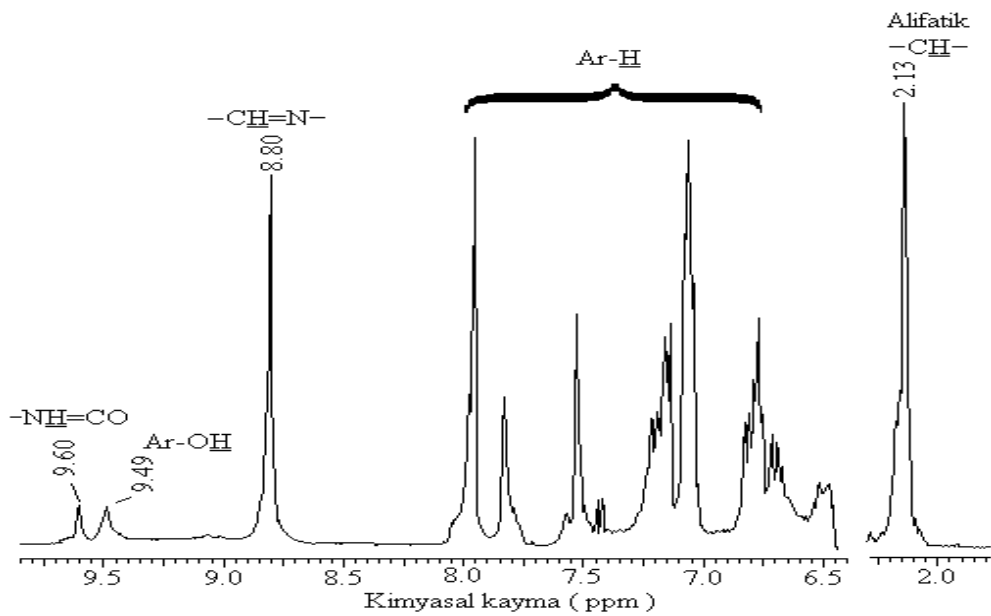
TP-2AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aldehit grubuna ait pikin görülmemesi ve imin pikinin olması poli(azometin ürean) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.1.2.2.** TP-2AP'nin  $^1\text{H-NMR}$  Verileri

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, $\delta$ ppm				
-NHC=O	Ar-OH	-CH=N-	Ar-H	-CH <sub>3</sub>
9,90	9,66	8,80	7-8	2,13
1H	1H	1H	-	3H
Tekli	Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli

#### 4.1.2.3. TP-3AP'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

TP-3AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 4.1.2.3'de verildi.



**Şekil 4.1.2.3.** TP-3AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.

TP-3AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki üretiler birimindeki protona (-NHCO) ait bant 9,60 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik halkaya bağlı -OH grubuna ait bant 9,49 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 8,80 ppm'de (Tekli, 1H) gözlemlendi. Aromatik protonlar ise 6,5-8 ppm arasında, alifatik protonlar ise 2,13 ppm'de (Tekli,3H) gözlemlendi. TP-3AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.3'de verildi.

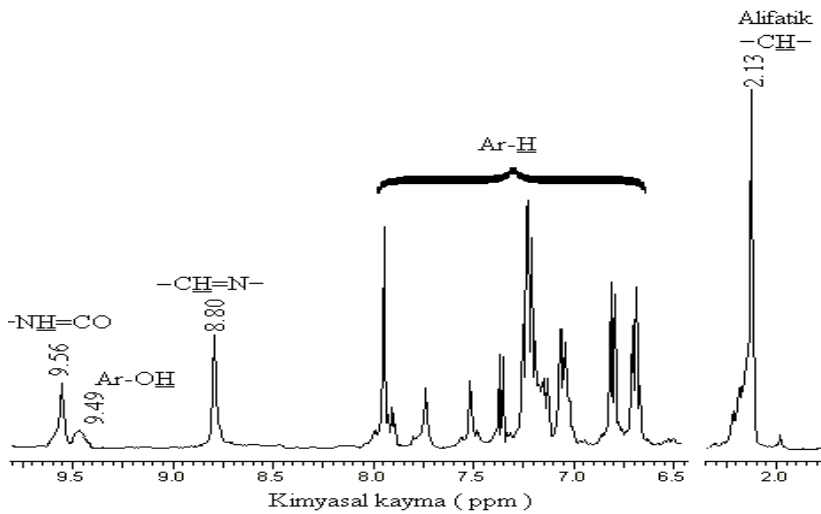
TP-3AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aldehit grubuna ait pikin görülmemesi ve imin pikinin olması poli(azometin üretiler) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.1.2.3.** TP-3AP'nin  $^1\text{H-NMR}$  verileri

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, $\delta$ ppm				
-NHC=O	Ar-OH	-CH=N-	Ar-H	-CH <sub>3</sub>
9,60	9,49	8,80	6,5-8	2,13
1H	1H	1H	-	3H
Tekli	Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli

#### 4.1.2.4. TP-4AP'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

TP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 4.1.2.4'de verildi.



**Şekil 4.1.2.4.** TP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.

TP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki üretiler birimindeki protona (-NHCO) ait bant 9,56 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik halkaya bağlı -OH grubuna ait bant 9,49

ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 8,80 ppm'de (Tekli, 1H) gözlemlendi. Aromatik protonlar ise 6,5-8 ppm arasında, alifatik protonlar ise 2,13 ppm'de (Tekli,3H) gözlemlendi. TP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.4'de verildi.

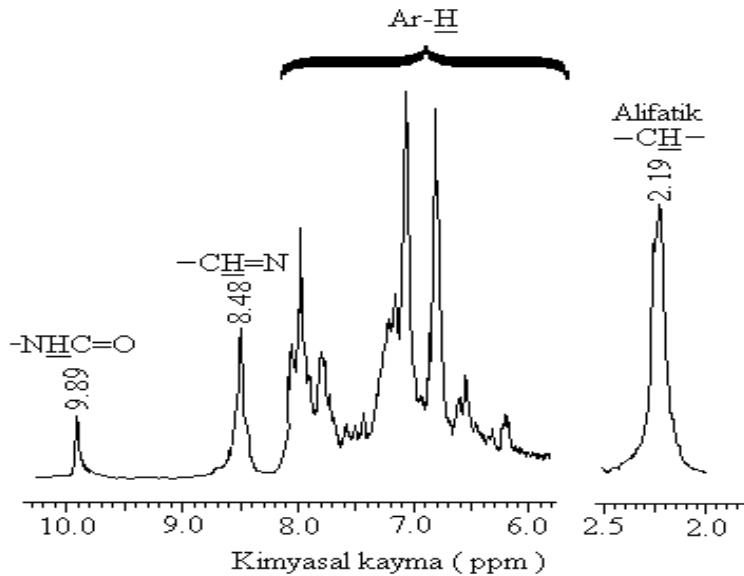
TP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aldehit grubuna ait pikin görülmemesi ve imin pikinin olması poli(azometin ürethan) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.1.2.4.** TP-4AP'nin  $^1\text{H-NMR}$  Verileri

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, $\delta$ ppm				
-NHC=O	Ar-OH	-CH=N-	Ar-H	-CH <sub>3</sub>
9,56	9,49	8,80	6,5-8	2,13
1H	1H	1H	-	3H
Tekli	Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli

#### 4.1.2.5. P-TP-2AP'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

P-TP-2AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 4.1.2.5'de verildi.



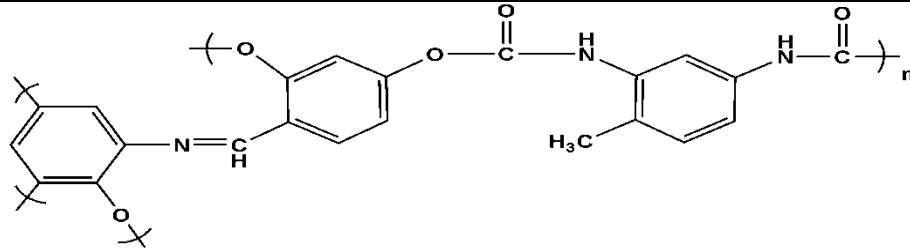
**Şekil 4.1.2.5.** P-TP-2AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.

P-TP-2AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki ürethan birimindeki protona (-NHCO) ait bant 9,89 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 8,48 ppm'de (Tekli, 1H) gözlemlendi. Aromatik protonlar ise 6-8 ppm arasında, alifatik protonlar ise 2,19 ppm'de

(Tekli,3H) gözlemlendi. P-TP-2AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.5'de verildi.

P-TP-2AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki aromatik bölgeye ait pikler TP-2AP'ye göre daha genişlemiştir. Bu oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polimerleşme olduğunu göstermektedir. Ayrıca TP-2AP'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda olan  $-\text{OH}$  grubuna ait pik P-TP-2AP'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda kaybolmuştur. Bu durum C-O-C bağlanmasıyla açıklanabilir.

**Çizelge 4.1.2.5.** P-TP-2AP'nin  $^1\text{H-NMR}$  Verileri

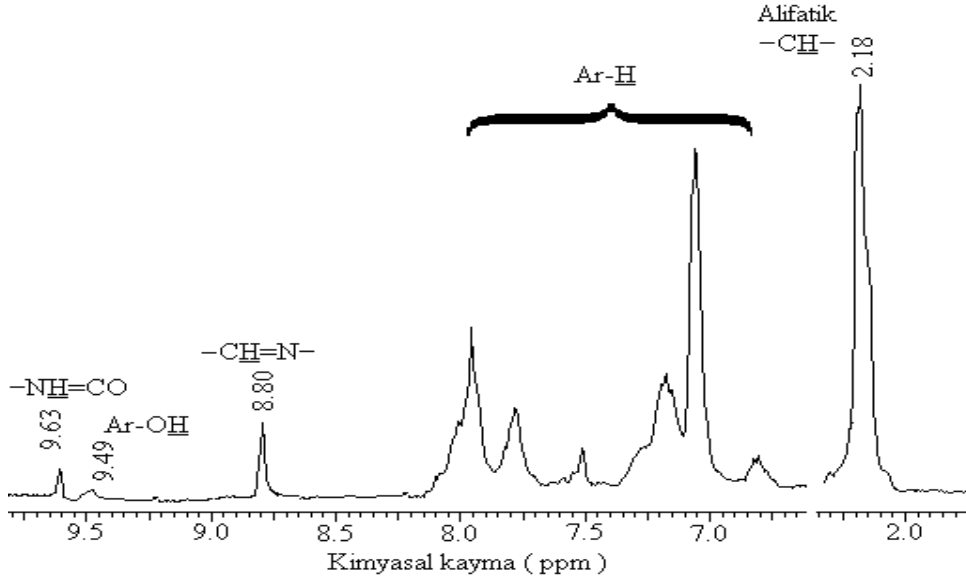


**Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri,  $\delta$  ppm**

$-\text{NHC}=\text{O}$	$-\text{CH}=\text{N}-$	Ar-H	$-\text{CH}_3$
9,89	8,48	6-8	2,19
1H	1H	-	3H
Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli

4.1.2.6. P-TP-3AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

P-TP-3AP'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 4.1.2.6'de verildi.



Şekil 4.1.2.6. P-TP-3AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu.

P-TP-3AP'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki ürean birimindeki protona (-NHCO) ait bant 9,63 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik halkaya bağlı -OH grubuna ait bant 9,49 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 8,80 ppm'de (Tekli, 1H) gözlemlendi. Aromatik protonlar ise 6,5-8,0 ppm arasında, alifatik protonlar ise 2,18 ppm'de (Tekli,3H) gözlemlendi. P-TP-3AP'ün <sup>1</sup>H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.6'de verildi.

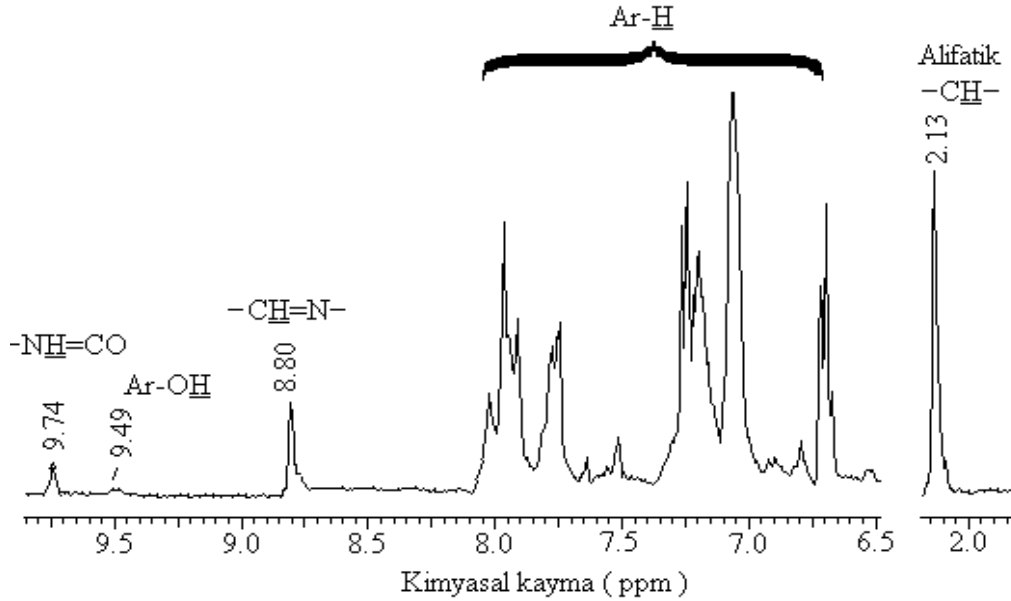
P-TP-3AP'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki aromatik bölgeye ait pikler TP-3AP'ye göre daha genişlemiştir. Bu oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polimerleşme olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1.2.6. P-TP-3AP'nin <sup>1</sup>H-NMR verileri

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm				
-NHC=O	-OH	-CH=N-	Ar-H	-CH <sub>3</sub>
9,63	9,49	8,80	6,5-8	2,18
1H	1H	1H	-	3H
Tekli	Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli

4.1.2.7. P-TP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

P-TP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 4.1.2.7'de verildi.



Şekil 4.1.2.7. P-TP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.

P-TP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki ürean birimindeki protona (-NHCO) ait bant 9,74 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik halkaya bağlı -OH grubuna ait bant 9,49 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 8,80 ppm'de (Tekli, 1H) gözlemlendi. Aromatik protonlar ise 6,5-8 ppm arasında, alifatik protonlar ise 2,13 ppm'de (Tekli,3H) gözlemlendi. P-TP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.7'de verildi.

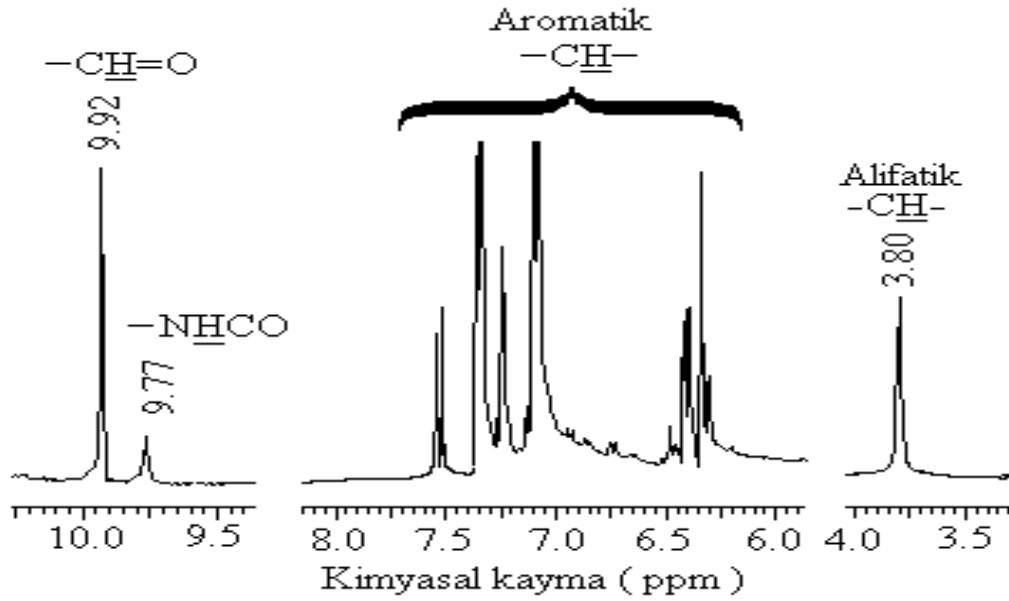
P-TP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki aromatik bölgeye ait pikler TP-4AP'ye göre daha genişlemiştir. Piklerdeki bu değişme oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polimerleşme olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1.2.7. P-TP-4AP'nin  $^1\text{H-NMR}$  verileri

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, $\delta$ ppm				
-NHC=O	-OH	-CH=N-	Ar-H	-CH <sub>3</sub>
9,74	9,49	8,80	6,5-8	2,13
1H	1H	1H	-	3H
Tekli	Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli

4.1.2.8. MP'nın  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

MP'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 4.1.2.8'de verildi.

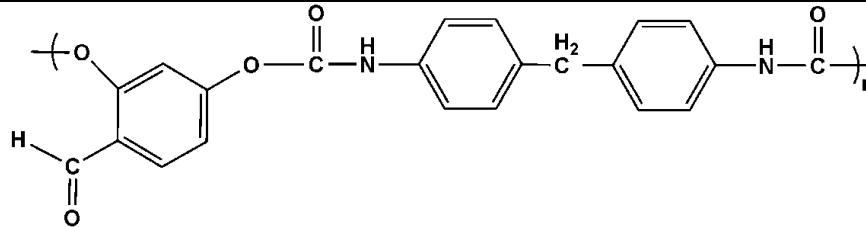


Şekil 4.1.2.8. MP'nın  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.

MP'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki aldehit (-CHO) grubuna ait bant 9,92 ppm'de (Tekli, 1H), üretan grubundaki (-NHCO) protona ait bant 9,77 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 6-8 ppm arasında, alifatik protonlar ise 3,80 ppm'de (Tekli, 2H) gözlemlendi. MP'nın  $^1\text{H-NMR}$  verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.8'de verildi.

MP'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki üretan yapısına doğrulayan pikler ve çıkış maddesi olan 2,4-dihidroksi benzaldehit'e ait hidroksi grubuna ait piklerinin olmaması poliüretan bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1.2.8. MP'nın  $^1\text{H-NMR}$  verileri

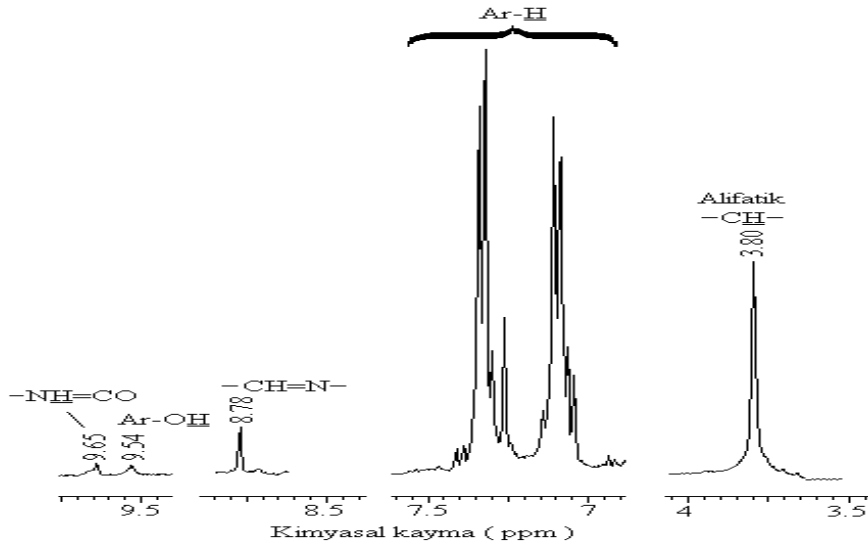


Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, $\delta$ ppm			
-CH=O	-NHC=O	Ar-H	Alifatik -CH-
9,92	9,77	6-8	2,14
1H	1H	-	2H
Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli



#### 4.1.2.9. MP-2AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

MP-2AP'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 4.1.2.9'de verildi.

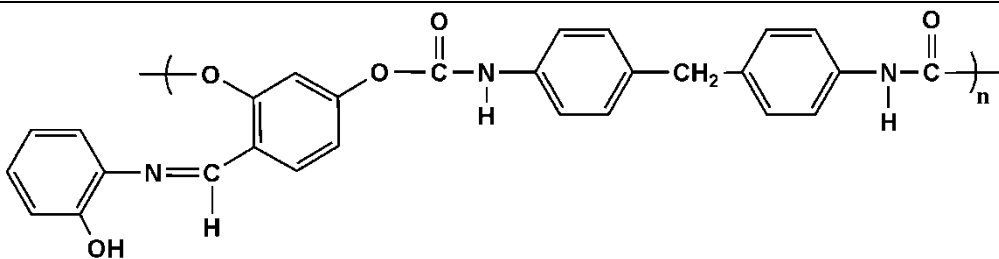


Şekil 4.1.2.9. MP-2AP'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu.

MP-2AP'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki üretan grubundaki protona (-NHCO) ait bant 9,65 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik halkaya bağlı -OH grubuna ait bant 9,54 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 8,78 ppm'de (Tekli, 1H) gözlemlendi. Aromatik protonlar ise 7-7,5 ppm arasında, alifatik protonlar ise 3,80 ppm'de (Tekli, 2H) gözlemlendi. MP-2AP'ün <sup>1</sup>H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.9'de verildi.

MP-2AP'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda aldehit grubuna ait pikinin görülmemesi ve imin pikinin olması poli(azometin üretan) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1.2.9. MP-2AP'nin <sup>1</sup>H-NMR Verileri

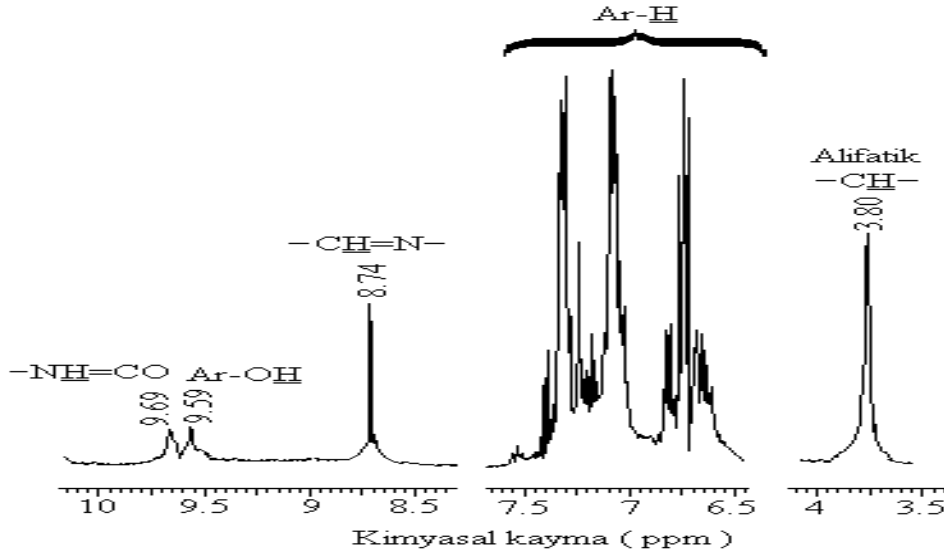


Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri,  $\delta$  ppm

-NHC=O	Ar-OH	-CH=N-	Ar-H	Alifatik -CH-
9,65	9,54	8,78	7-7,5	3,80
1H	1H	1H	-	2H
Tekli	Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli

4.1.2.10. MP-3AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

MP-3AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 4.1.2.10'de verildi.



Şekil 4.1.2.10. MP-3AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.

MP-3AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki ürean grubundaki protona (-NHCO) ait bant 9,69 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik halkaya bağlı -OH grubuna ait bant 9,59 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 8,74 ppm'de (Tekli, 1H) gözlemlendi. Aromatik protonlar ise 6,5-7,5 ppm arasında, alifatik protonlar ise 3,80 ppm'de (Tekli, 2H) gözlemlendi. MP-3AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.10'de verildi.

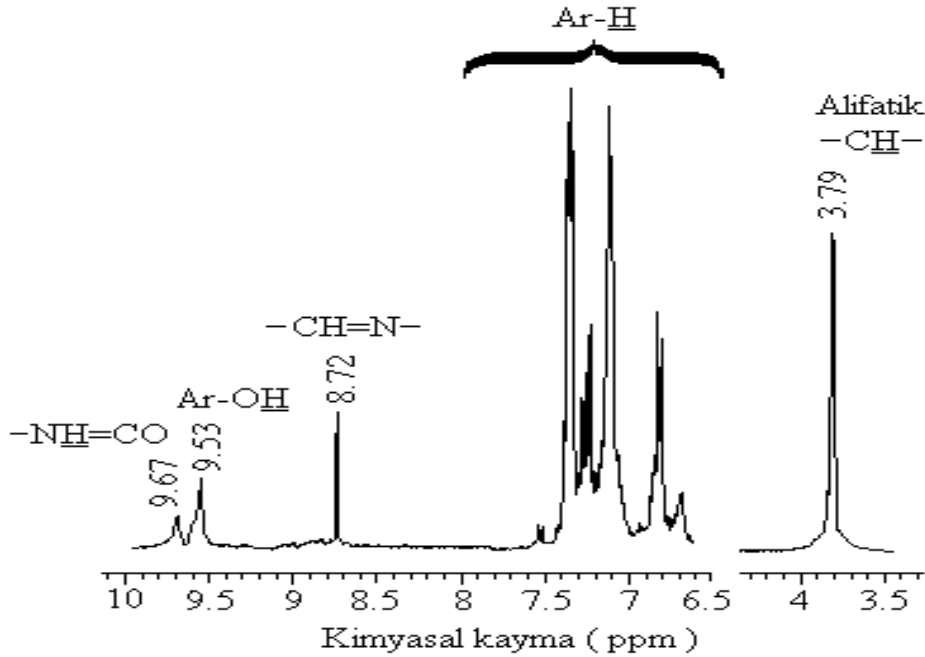
MP-3AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aldehit grubuna ait pikin görülmemesi ve imin pikinin olması poli(azometin ürean) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1.2.10. MP-3AP'nin  $^1\text{H-NMR}$  Verileri

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, $\delta$ ppm				
-NHC=O	Ar-OH	-CH=N-	Ar-H	Alifatik -CH-
9,69	9,59	8,74	6,5-7,5	3,80
1H	1H	1H	-	2H
Tekli	Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli

4.1.2.11. MP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

MP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 4.1.2.11'de verildi.

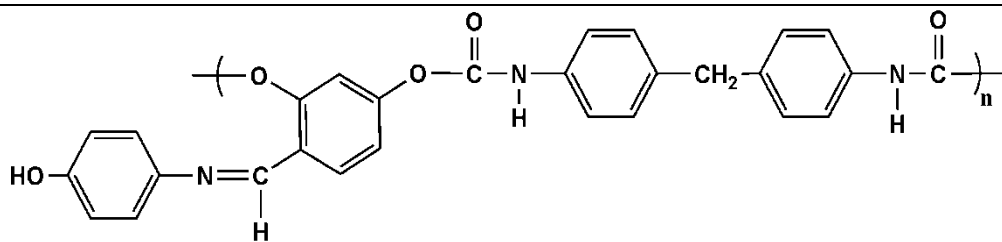


Şekil 4.1.2.11. MP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.

MP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki ürean grubundaki protona (-NHCO) ait bant 9,67 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik halkaya bağlı -OH grubuna ait bant 9,53 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 8,72 ppm'de (Tekli, 1H) gözlemlendi. Aromatik protonlar ise 6,5-7,5 ppm arasında, alifatik protonlar ise 3,79 ppm'de (Tekli, 2H) gözlemlendi. MP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.11'de verildi.

MP-3AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aldehit grubuna ait pikin görülmemesi ve imin pikinin olması poli(azometin ürean) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1.2.11. MP-4AP'nin  $^1\text{H-NMR}$  verileri

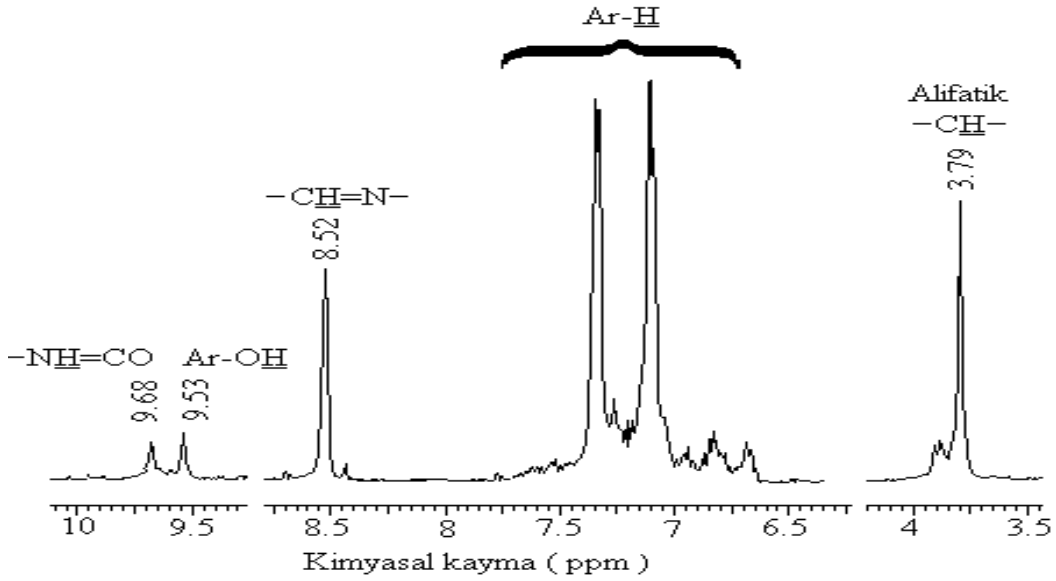


Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri,  $\delta$  ppm

-NHC=O	Ar-OH	-CH=N-	Ar-H	Alifatik -CH-
9,67	9,53	8,72	6,5-7,5	3,79
1H	1H	1H	-	2H
Tekli	Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli

4.1.2.12. P-MP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

P-MP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 4.1.2.12'de verildi.

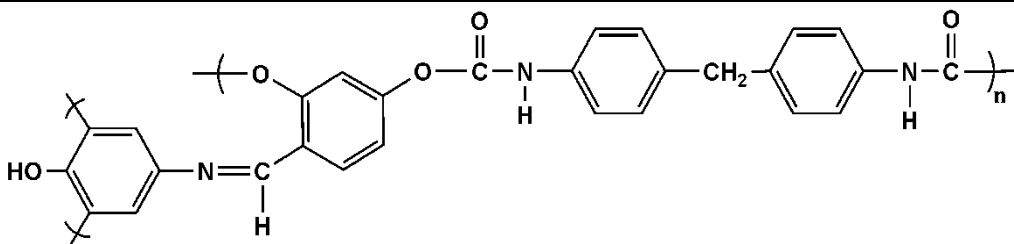


Şekil 4.1.2.12. P-MP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.

P-MP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki ürean grubundaki protona (-NHCO) ait bant 9,68 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik halkaya bağlı -OH grubuna ait bant 9,53 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 8,52 ppm'de (Tekli, 1H) gözlemlendi. Aromatik protonlar ise 6,5-7,5 ppm arasında, alifatik protonlar ise 2,79 ppm'de (Tekli, 2H) gözlemlendi. P-MP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.12'de verildi.

P-MP-4AP'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki aromatik bölgeye ait pikler MP-4AP'ye göre daha genişlemiştir. Piklerdeki bu değişme oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polimerleşme olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1.2.12. P-MP-4AP'nın  $^1\text{H-NMR}$  verileri



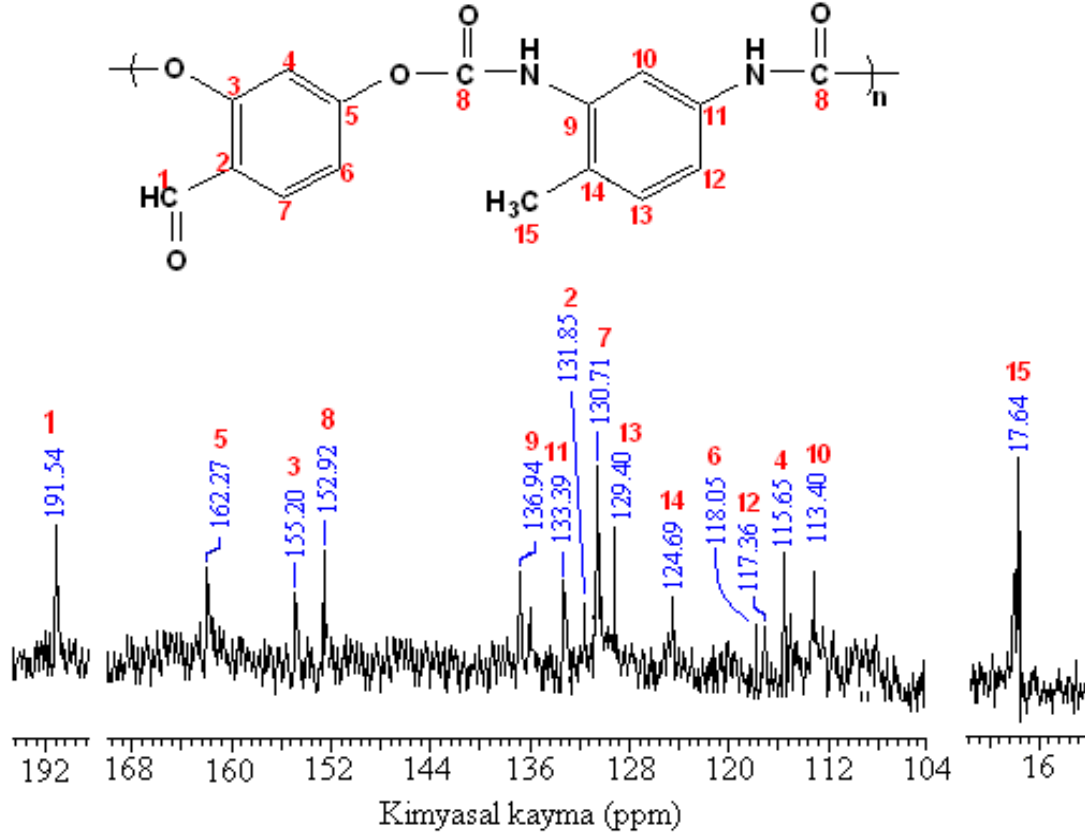
Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri,  $\delta$  ppm

-NHC=O	Ar-OH	-CH=N-	Ar-H	Alifatik -CH-
9,68	9,53	8,52	6,5-7,5	3,79
1H	1H	1H	-	2H
Tekli	Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli

### 4.1.3. Sentezlenen Maddelerin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumları

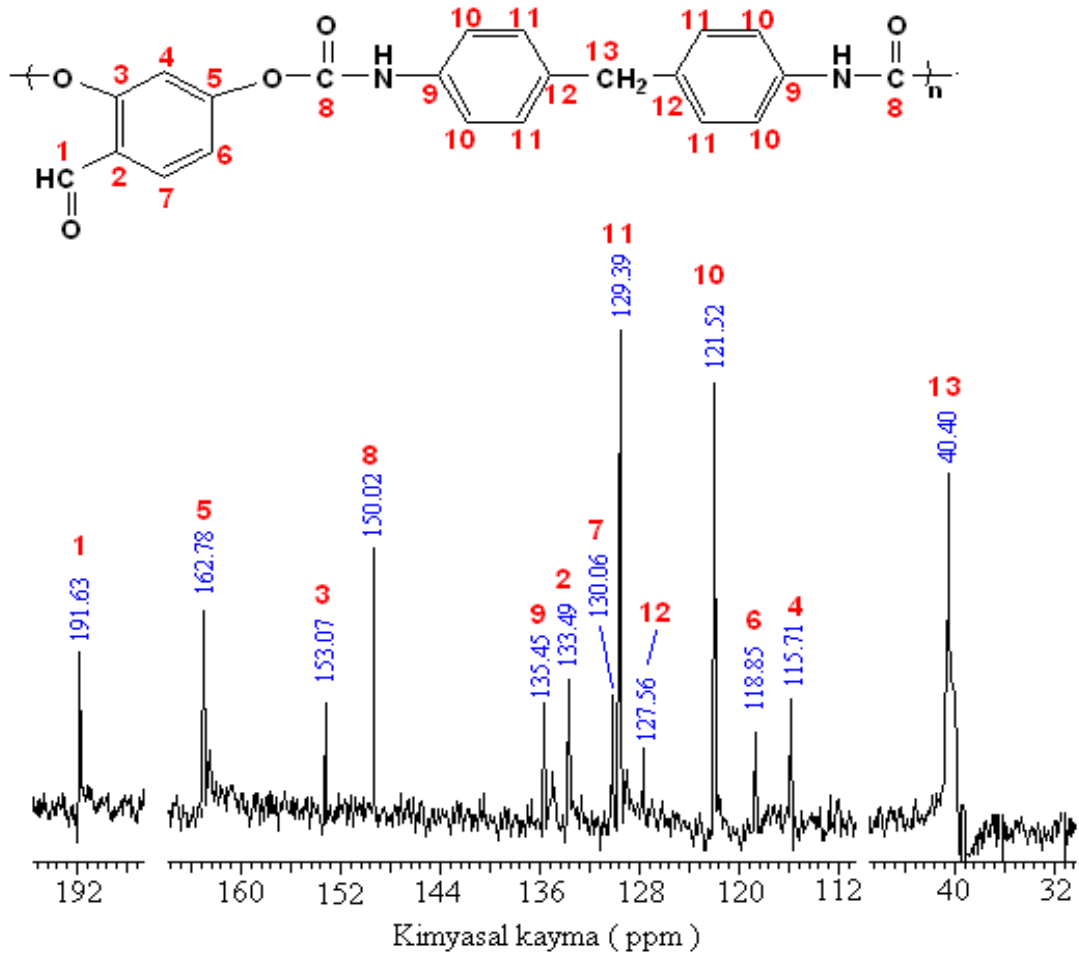
#### 4.1.3.1. TP ve MP'nin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumları

$\text{SiMe}_4$  (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI'nın  $^{13}\text{C}$ -NMR analizi gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO- $d_6$  kullanıldı ve spektrumlar Şekil 4.1.3.1 ve Şekil 4.1.3.2'de verildi.



Şekil 4.1.3.1.1. TP'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu.

TP'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda yapıdaki aldehit (-CHO) karbonuna grubuna ait bant 191,54 ppm, ürean (-NHCO) grubundaki karbon 152,92 ppm ve alifatik (-CH<sub>3</sub>) karbona ait bant 17,64 ppm'de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 113-162 ppm arasında gözlemlendi. Elde edilen veriler poliürean bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.1.3.1.2. MP'nın  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu.

MP'nın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda yapıdaki aldehit (-CHO) karbonuna grubuna ait bant 191,63 ppm, ürean (-NHCO) grubundaki karbon 150,02 ppm ve alifatik (-CH<sub>2</sub>-) karbona ait bant 40,40 ppm'de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 115-163 ppm arasında gözlemlendi. Elde edilen veriler poliüretan bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır.

## 4.2. Termal Analizler

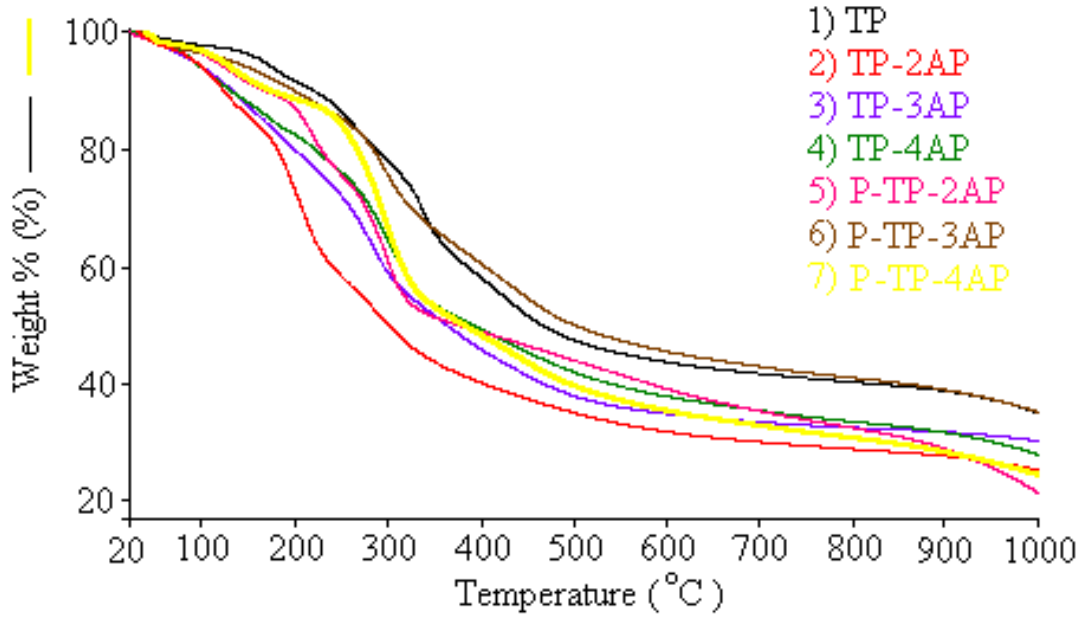
### 4.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin TG Analizleri

Sentezlenen poliüretan, poli(azometin-ürean) ve polifenol türevlerinin TG eğrileri Şekil 4.2.1.1 ve 4.2.1.2 de, sentezlenen bileşiklerin TG verileri ise Çizelge 4.2.1.1 ve Çizelge 4.2.1.2 de verildi.

TP'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 242°C, 328°C ve 558°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 65 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 35 'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-207°C arasındaki % 9,7'lik kütle kaybı yapıdan çözücünün

uzaklaştığını göstermektedir. TP-2AP'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 179°C, 206°C ve 258°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 74,2 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 25,8'unun kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-146°C arasındaki % 13,6'lik kütle kaybı yapıdan çözücünün uzaklaştığını göstermektedir. TP-3AP'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 251°C, 275°C ve 457°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 69,3 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 30,7'nin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-197°C arasındaki % 18'lik kütle kaybı yapıdan çözücünün uzaklaştığını göstermektedir. TP-4AP'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 260°C, 293°C ve 524°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 72 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 28'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-196°C arasındaki % 17'lik kütle kaybı yapıdan çözücünün uzaklaştığını göstermektedir. P-TP-2AP'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 198°C, 265°C ve 490°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 78 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 22'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-170°C arasındaki % 10'luk kütle kaybı yapıdan çözücünün uzaklaştığını göstermektedir. P-TP-3AP'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 273°C, 314°C ve 630°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 65 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 35'ünün kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-200°C arasındaki % 10'luk kütle kaybı yapıdan çözücünün uzaklaştığını göstermektedir. P-TP-4AP'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 261°C, 290°C ve 449°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 75 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 25'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-200°C arasındaki % 12'lik kütle kaybı yapıdan çözücünün uzaklaştığını göstermektedir.

Poli(azometin üretan) polifenollerin termal kararlılıklarının poli(azometin üretan)lara göre daha yüksek olduğu bulundu. Bunun nedeni polimer moleküllerinin molekül ağırlığının artmasına bağlı olarak zincirler arası etkileşimin ve konjugasyonun artmasıdır. 1000 °C'ye ısıtma sonunda en yüksek kütle kaybı P-TP-4AP bileşğinde, en az kütle kaybı ise TP ve P-TP-3AP bileşğinde görülmüştür.



Şekil 4.2.1.1. TP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait TG eğrileri.

Çizelge 4.2.1.1. TP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait TG verileri

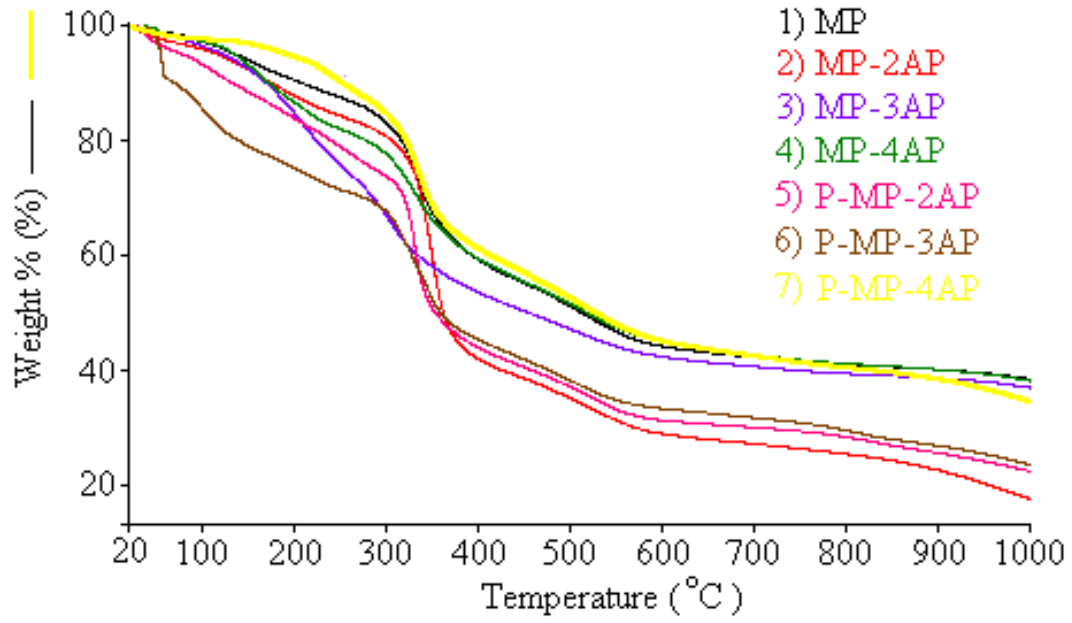
Madde	Bozunmanın başladığı sıcaklık( °C)	%20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık( °C)	%50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık( °C)	1000 °C' deki toplam kütle kaybı (%)
TP	242	328	558	65
TP-2AP	179	206	358	74,2
TP-3AP	251	275	457	69,3
TP-4AP	260	293	524	72
P-TP-2AP	198	265	490	68
P-TP-3AP	273	314	630	65
P-TP-4AP	261	290	449	75

MP'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 312°C, 341°C ve 785°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 62 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 38'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-194°C arasındaki % 8,92'lik kütle kaybı yapıdan çözücünün



uzaklaştığını göstermektedir. MP-2AP'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 326°C, 334°C ve 391°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %82 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 18'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-240°C arasındaki % 15'lik kütle kaybı yapıdan çözücünün uzaklaştığını göstermektedir. MP-3AP'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 285°C, 310°C ve 700°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %62,5 olduğu bulundu. Bu da maddenin %37,5'nin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-220°C arasındaki % 19'lük kütle kaybı yapıdan çözücünün uzaklaştığını göstermektedir. MP-4AP'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 301°C, 337°C ve 663°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 61,5 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 38,5'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-195°C arasındaki % 13'lük kütle kaybı yapıdan çözücünün uzaklaştığını göstermektedir. P-MP-2AP'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 321°C, 325°C ve 428°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 77,2 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 22,8'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-210°C arasındaki % 16'lık kütle kaybı yapıdan çözücünün uzaklaştığını göstermektedir. P-MP-3AP'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 304°C, 315°C ve 480°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 76,4 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 23,6'ünün kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-140°C arasındaki % 20'lik kütle kaybı yapıdan çözücünün uzaklaştığını göstermektedir. P-MP-4AP'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 303°C, 334°C ve 613°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 64,5 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 35,5'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-194°C arasındaki % 5'lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir.

Genel olarak poli(azometin üretan) polifenollerin termal kararlılıklarının poli(azometin üretan)lara göre daha yüksek olduğu bulundu. Bunun nedeni polimer moleküllerinin molekül ağırlığının artmasına bağlı olarak zincirler arası etkileşimin ve konjugasyonun artmasıdır. 1000 °C'ye ısıtma sonunda en yüksek kütle kaybı MP-2AP bileşiminde, en az kütle kaybı ise MP-4AP bileşiminde görülmüştür.



Şekil 4.2.1.2. MP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait TG eğrileri.

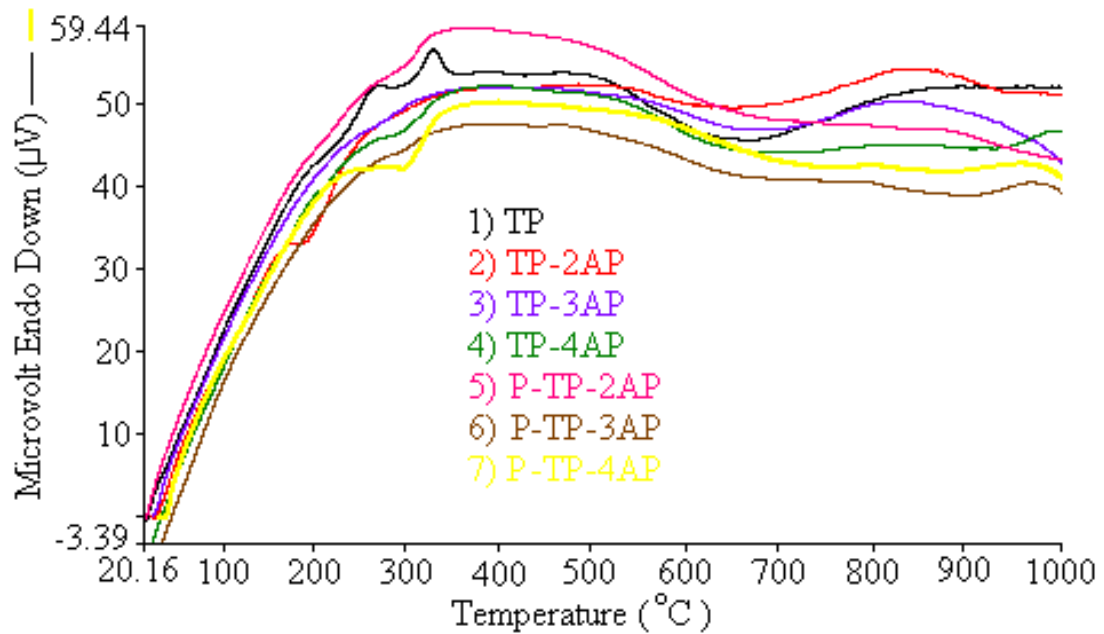
Çizelge 4.2.1.2. MP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait TG verileri

Madde	Bozunmanın başladığı sıcaklık( °C)	%20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık( °C)	%50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık( °C)	1000 °C' deki toplam kütle kaybı (%)
MP	312	341	785	62
MP-2AP	326	334	391	82
MP-3AP	285	310	700	62,5
MP-4AP	301	337	663	61,5
P-MP-2AP	321	325	428	77,2
P-MP-3AP	304	315	480	76,4
P-MP-4AP	303	334	613	64,5

#### 4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA Analizleri

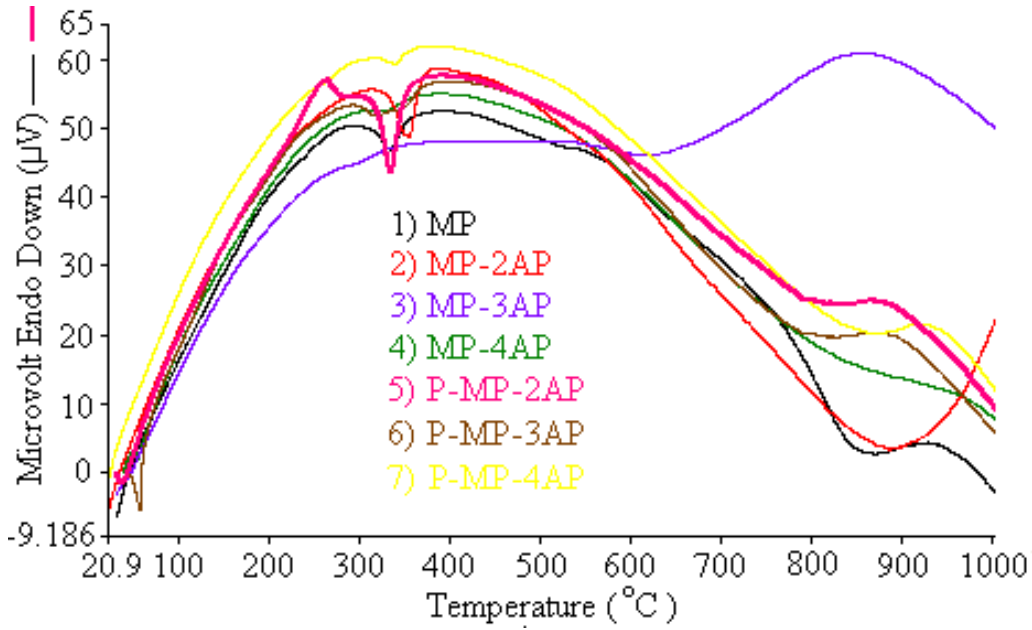
Sentezlenen poliüretan, poli(azometin-üretan) ve polifenol türevlerinin DTA eğrileri Şekil 4.2.2.1 ve 4.2.2.2 de verildi.

TP'nın DTA eğrisinde 275 ve 330°C' de iki ekzotermik pik gözlemlendi. TP-2AP'nın DTA eğrisinde 191°C' de bir endotermik pik gözlemlendi. TP-3AP'nın DTA eğrisinde endotermik ve ekzotermik pik gözlenmedi. TP-4AP'nın DTA eğrisinde 294°C' de bir endotermik pik gözlemlendi. P-TP-2AP'nın DTA eğrisinde 304°C' de endotermik pik gözlemlendi. P-TP-3AP'nın DTA eğrisinde 292°C' de endotermik pik gözlemlendi. P-TP-4AP'nın DTA eğrisinde 298°C' de endotermik pik gözlemlendi.



Şekil 4.2.2.1. TP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait DTA eğrileri.

MP'nın DTA eğrisinde 334°C' de bir endotermik pik gözlemlendi. MP-2AP'nın DTA eğrisinde 351°C' de bir endotermik pik gözlemlendi. MP-3AP'nın DTA eğrisinde endotermik ve ekzotermik pik gözlenmedi. MP-4AP'nın DTA eğrisinde 330°C' de bir endotermik pik gözlemlendi. P-MP-2AP'nın DTA eğrisinde 333°C' de endotermik pik ve 262°C' de bir ekzotermik pik gözlemlendi. P-MP-3AP'nın DTA eğrisinde 317 ve 344°C' de iki endotermik pik ve 881°C' de bir ekzotermik pik gözlemlendi. P-MP-4AP'nın DTA eğrisinde 337°C' de bir endotermik pik ve 920 gözlemlendi.

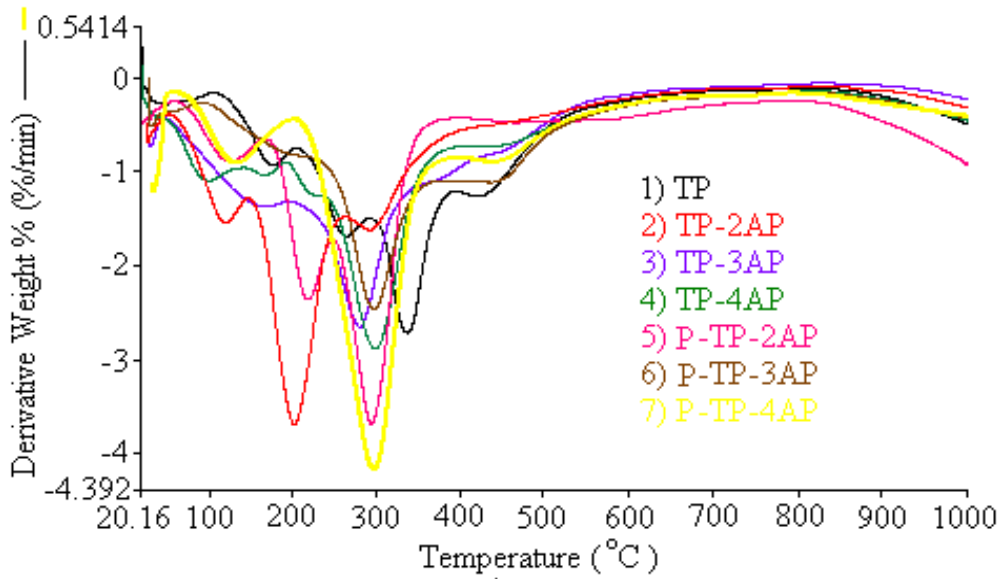


Şekil 4.2.2.2. MP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait DTA eğrileri.

#### 4.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin DTG Analizleri

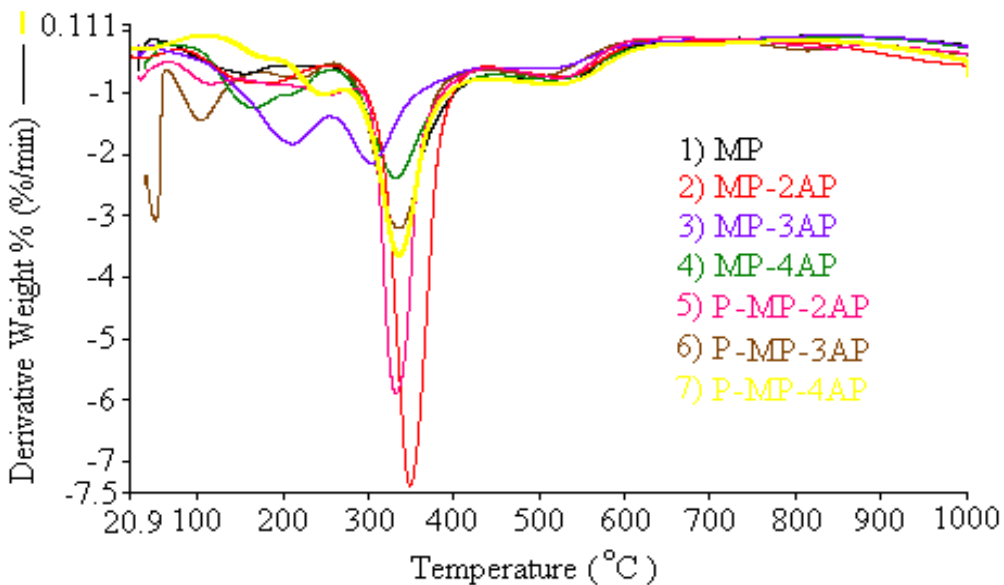
Sentezlenen poliüretan, poli(azometin-üretan) ve polifenol türevlerinin DTG eğrileri Şekil 4.2.3.1 ve 4.2.3.2 de, sentezlenen bileşiklerin DTG verileri ise Çizelge 4.2.3.1 ve Çizelge 4.2.3.2 de verildi.

TP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 263, 336 ve 420°C bulundu. TP-2AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 203 ve 291°C bulundu. TP-3AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (Tmax.) 280°C bulundu. TP-4AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (Tmax.) 297°C bulundu. P-TP-2AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (Tmax.) 294°C bulundu. P-TP-3AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 296 ve 431°C bulundu. P-TP-4AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 296 ve 437°C olarak bulundu.



Şekil 4.2.3.1. TP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait DTG eğrileri.

MP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 336 ve 522°C bulundu. MP-2AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 349 ve 530°C bulundu. MP-3AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 202 ve 493°C bulundu. MP-4AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 332 ve 516°C bulundu. P-MP-2AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 333 ve 526°C bulundu. P-MP-3AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 336 ve 500°C bulundu. P-MP-4AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 246, 337 ve 516°C olarak bulundu.

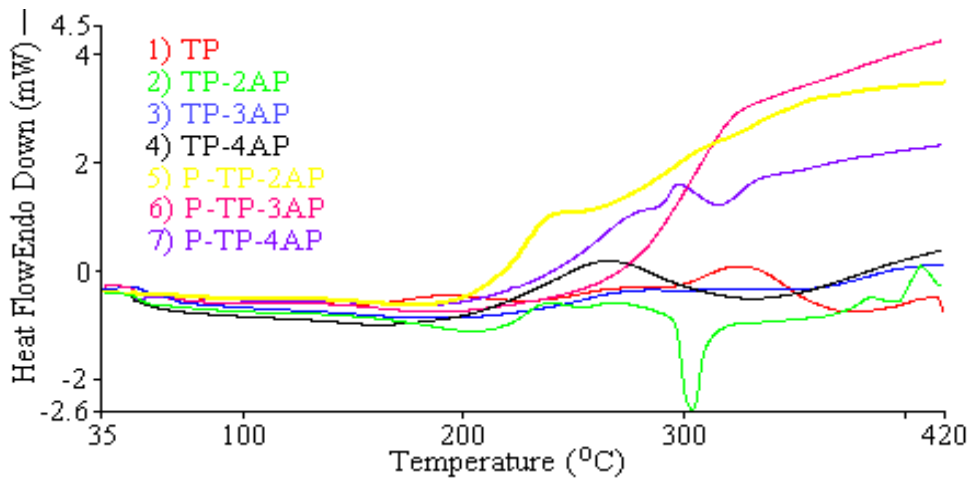


Şekil 4.2.3.2. MP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait DTG eğrileri.

#### 4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri

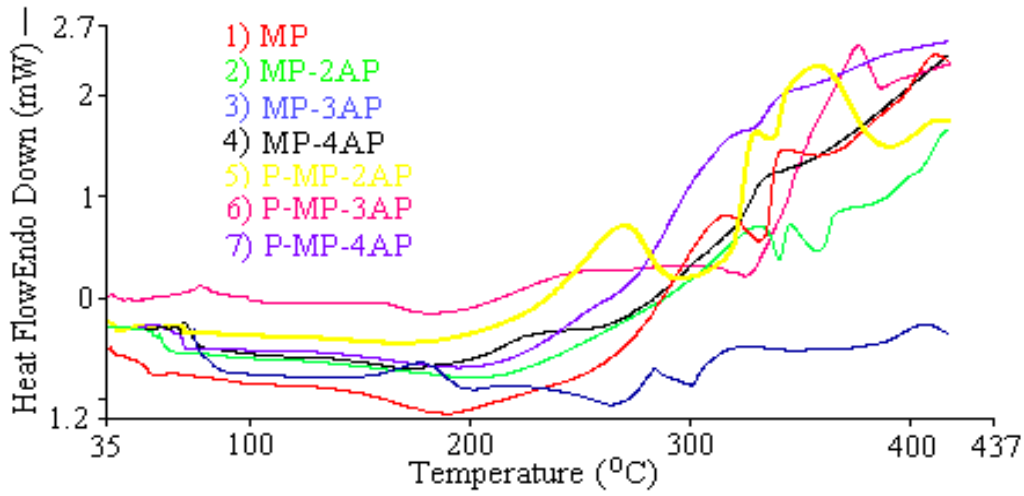
Sentezlenen poliüretan, poli(azometin-üretan) ve polifenol türevlerinin DSC eğrileri Şekil 4.2.4.1 ve 4.2.4.2 de, sentezlenen bileşiklerin DSC verileri ise Çizelge 4.2.4.1 ve Çizelge 4.2.4.2 de verildi.

TP'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 137 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,047 J/molK olarak bulundu. TP-2AP'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 178 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,270 J/molK olarak bulundu. TP-3AP'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 154 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,152 J/molK olarak bulundu. TP-4AP'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 150 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,149 J/molK olarak bulundu. P-TP-2AP'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 156 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,114 J/molK olarak bulundu. P-TP-3AP'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 162 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,145 J/molK olarak bulundu. P-TP-4AP'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 157 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,083 J/molK olarak bulundu.



Şekil 4.2.4.1. TP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait DSC eğrileri.

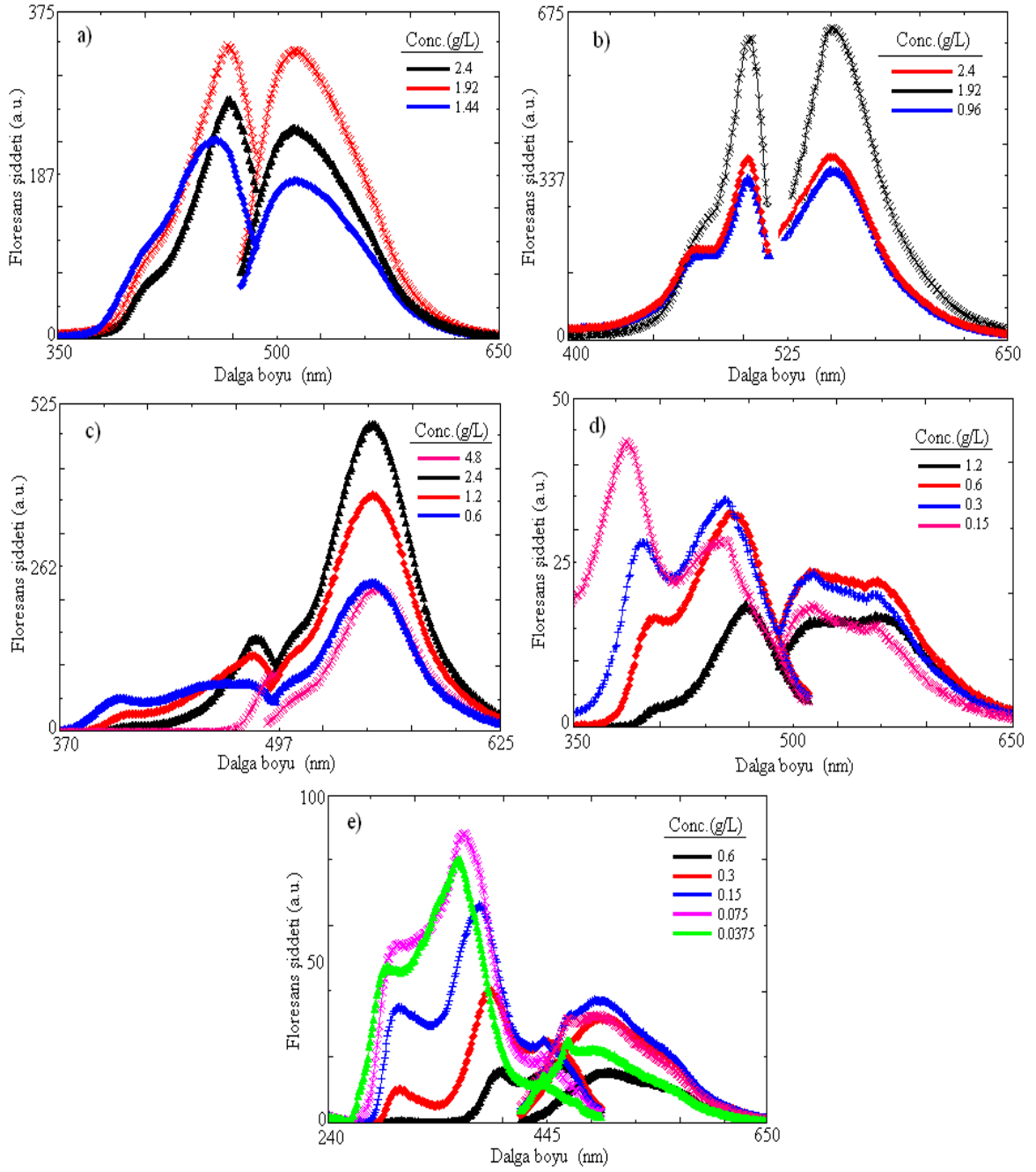
MP'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 164 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,218 J/molK olarak bulundu. MP-2AP'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 176 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,105 J/molK olarak bulundu. MP-3AP'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 188 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,253 J/molK olarak bulundu. MP-4AP'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 161 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,099 J/molK olarak bulundu. P-MP-2AP'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 147 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,055 J/molK olarak bulundu. P-MP-3AP'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 169 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,099 J/molK olarak bulundu. P-MP-4AP'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 164 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,112 J/molK olarak bulundu.



Şekil 4.2.4.2. MP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait DSC eğrileri.

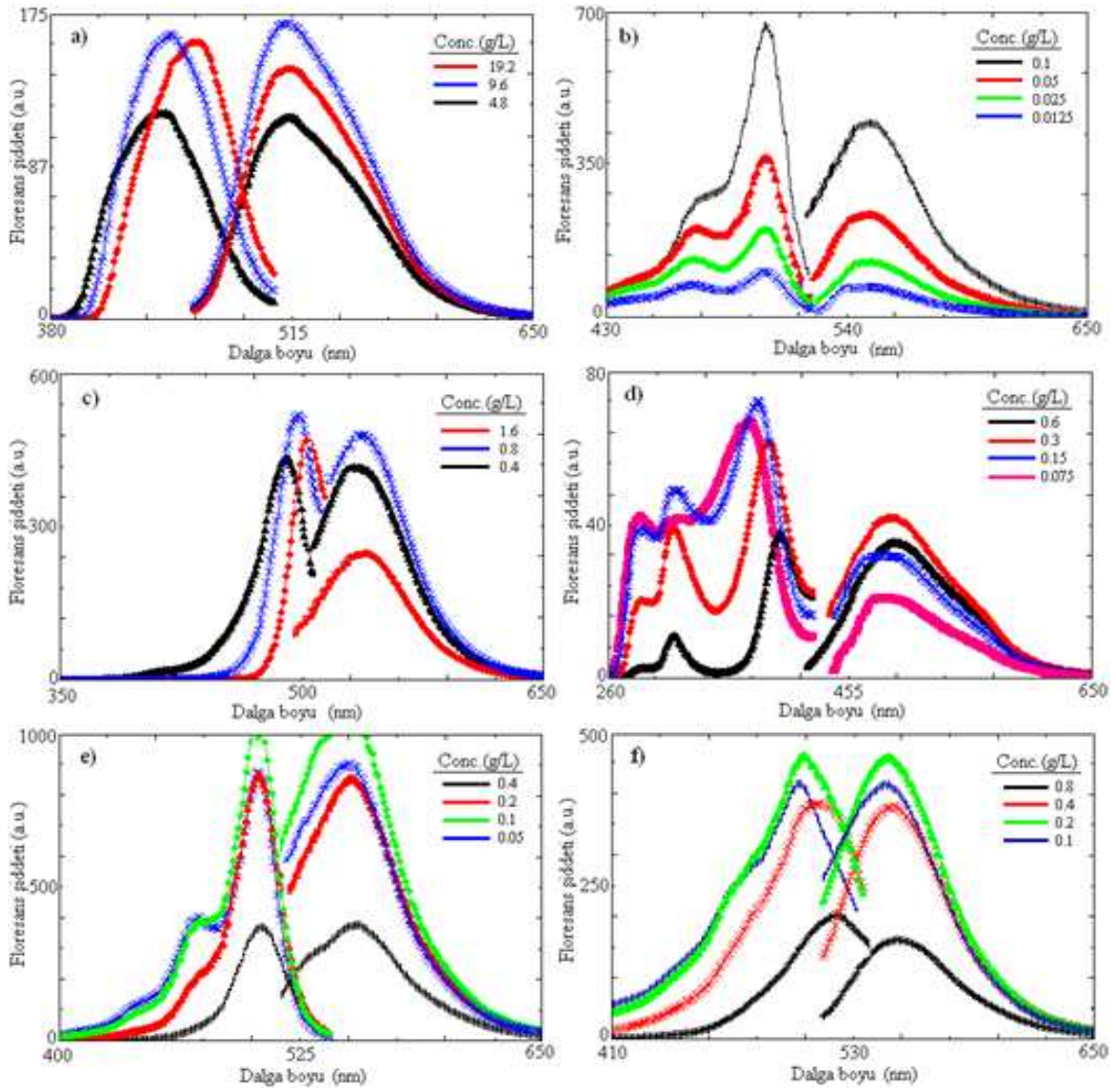
### 4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin DMF çözücüsündeki farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin yayınım, uyarım ve floresans şiddeti değerleri, Shimadzu Spektroflorofotometre RF-5301 PC cihazı kullanılarak ölçüldü. MP'nin azometin türevleri ve polifenol türevlerinin floresans spektrumları Şekil 4.3.1 ve TP, azometin türevleri ve polifenol türevlerinin floresans spektrumları ve Şekil 4.3.2'de verildi. Maksimum floresans şiddetinin gözlemlendiği konsantrasyonda ölçülen uyarım ve yayınım değerleri Çizelge 4.3.1 ve Çizelge 4.3.2'de verildi.



**Şekil 4.3.2.** a) MP, b) MP-2AP, c) MP-3AP, d) MP-4AP, e) P-MP-4AP'lerin farklı konsantrasyonlarda DMF' deki floresans spektrumları.





**Şekil 4.3.3.** a) TP, b) TP-2AP, c) TP-3AP, d) TP-4AP, e) P-TP-2AP, f) P-TP-3AP'lerin farklı konsantrasyonlarda DMF' deki floresans spektrumları.

Sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri DMF çözücüsünde alındı. DMF çözücüsünde her bir bileşiğin uyarım ve yayılım dalga boyları belirlendi. Bu yayılım dalga boylarından yararlanarak da uyarım dalga boyunun spektrumu analizinden uyarmanın en yüksek olduğu dalga boyları belirlendi. Daha sonra uyarım dalga boylarından yararlanılarak yayılım dalga boyu spektrumu gözlemlendi ve yayılımın en yüksek olduğu dalga boyları bulundu. Yayılım ve uyarım floresans şiddetleri ( $I_{Em}$  ve  $I_{Ex}$ ) belirlendi. Daha sonra uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu ve yayılımın en yüksek olduğu dalga boyu değerleri farkı alınarak Stoke's kayma değerleri ( $\Delta\lambda_{ST}$ ) hesaplandı.

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 ışımaya yapar. Dolayısıyla dalga boyunda meydana gelen değişimin büyüklüğü ısı enerjisi ya da titreşim hareketleri nedeniyle kaybolan enerjiyi ifade eder.

MP serisindeki maddeler arasında en şiddetli floresansı MP-2AP, en düşük floresansı ise MP-4AP göstermiştir. MP serisindeki maddeler arasında en Stoke's kayma değeri en yüksek madde P-MP-4AP'dir. TP serisindeki maddelerde en şiddetli floresans özelliği P-TP-2AP göstermiştir. TP serisindeki maddeler arasında Stoke's kayma değeri en yüksek olan madde de TP-4AP'dir.

Floresans şiddetinin yüksek oluşu, molekülün UV ya da görünür alandaki ışımaya soğurmasının yüksek olduğunu gösterir

**Çizelge 4.3.1.** MP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait floresans verileri

Maddeler	Kons. (g/L)	<sup>a</sup> $\lambda_{Ex}$	<sup>b</sup> $\lambda_{Em}$	<sup>c</sup> $\lambda_{max (Ex)}$	<sup>d</sup> $\lambda_{max (Em)}$	<sup>e</sup> $I_{Ex}$	<sup>f</sup> $I_{Em}$	<sup>g</sup> $\Delta\lambda_{ST}$
MP	1,92	462	504	466	512	334	329	46
MP-2AP	1,92	504	525	504	550	615	637	46
MP-3AP	2,4	483	503	484	551	150	491	67
MP-4AP	0,3	477	527	454	513	35	23	59
P-MP-4AP	0,075	407	508	366	489	87	33	123

<sup>a</sup>Uyarım dalga boyu, <sup>b</sup> Yayınım dalga boyu

<sup>c</sup>Yayınım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu

<sup>d</sup>Uyarım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu

<sup>e</sup> Uyarım şiddeti, <sup>f</sup> Yayınım şiddeti, <sup>g</sup> Stoke's kayması

Çizelge 4.3.2. TP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait floresans verileri

Maddeler	Kons. (g/L)	<sup>a</sup> $\lambda_{Ex}$	<sup>b</sup> $\lambda_{Em}$	<sup>c</sup> $\lambda_{max (Ex)}$	<sup>d</sup> $\lambda_{max (Em)}$	<sup>e</sup> $I_{Ex}$	<sup>f</sup> $I_{Em}$	<sup>g</sup> $\Delta\lambda_{ST}$
TP	9,6	447	517	448	512	165	170	64
TP-2AP	0,1	511	533	503	551	665	443	48
TP-3AP	0,8	491	518	497	537	521	483	40
TP-4AP	0,15	405	502	380	492	73	32	112
P-TP-2AP	0,1	504	552	503	555	1000	+1000	52
P-TP-3AP	0,2	506	547	505	547	463	461	42

<sup>a</sup> Uyarım dalga boyu, <sup>b</sup> Yayınım dalga boyu

<sup>c</sup> Yayınım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu

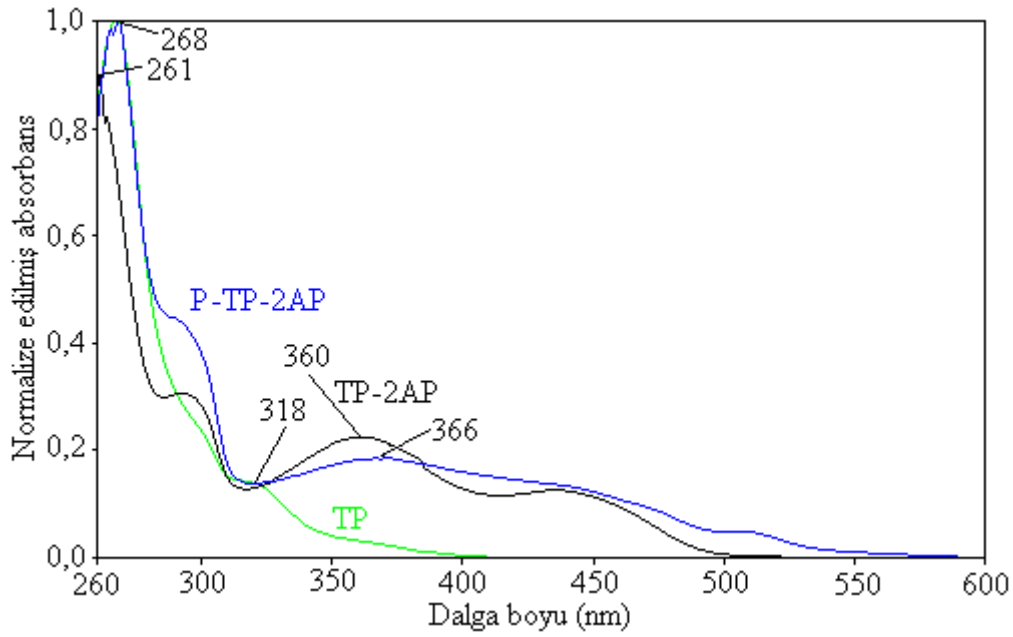
<sup>d</sup> Uyarım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu

<sup>e</sup> Uyarım şiddeti, <sup>f</sup> Yayınım şiddeti, <sup>g</sup> Stoke's kayması

#### 4.4. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

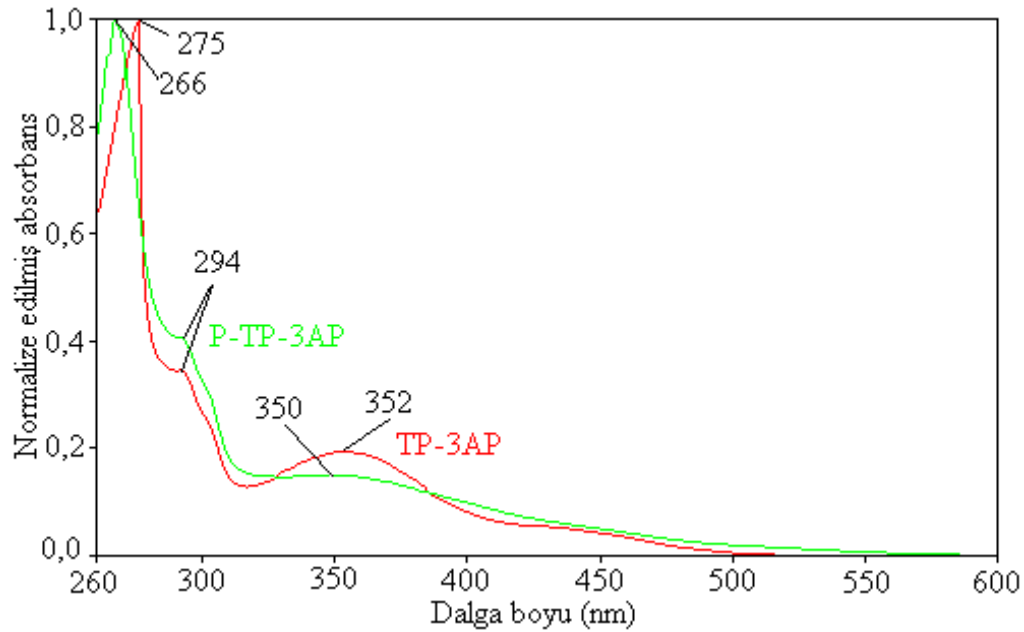
UV-vis spektral analizi TP, azometin türevleri ve polifenol türevleri, MP, azometin türevleri ve polifenol türevleri için DMSO kullanılarak 25°C'de gerçekleştirildi. UV spektrumlarından sentezlenen bileşikler için  $\lambda_{max}$  değerleri hesaplandı.

Sentezlenen TP'e ait  $\lambda_{max}$  değerleri 268 ve 318 nm, TP-2AP'e ait  $\lambda_{max}$  değerleri 261 ve 360 nm, P-TP-2AP'e ait  $\lambda_{max}$  değerleri ise 268 ve 366 nm olarak bulundu. TP, TP-2AP, P-TP-2AP'e ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4.1.'de verilmiştir.



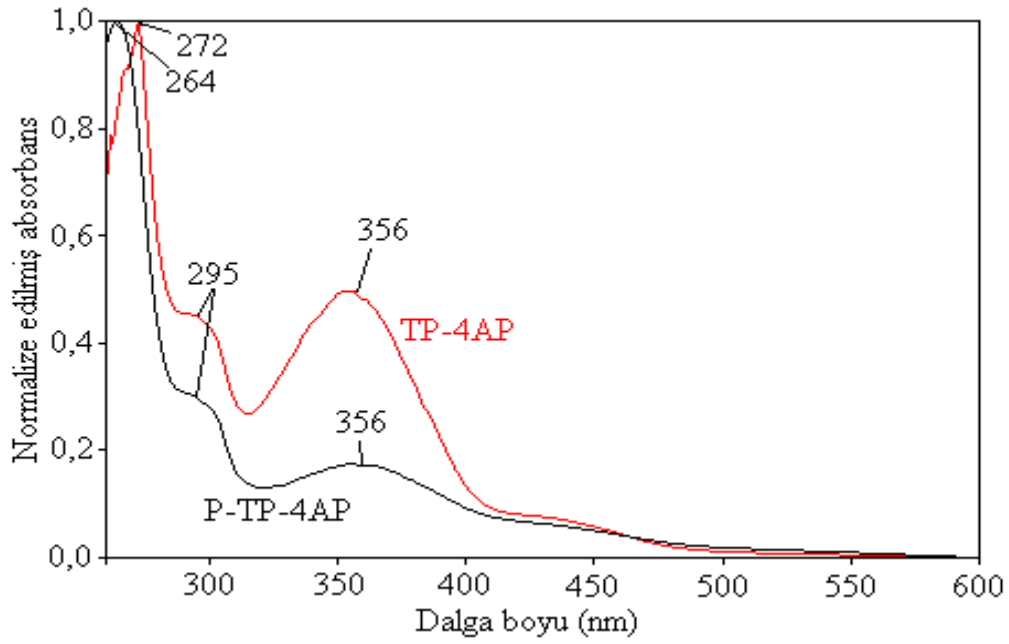
Şekil 4.4.1. TP, TP-2AP ve P-TP-2AP'e ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen TP-3AP'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 275, 294 ve 352 nm, P-TP-3AP'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri ise 266, 294 ve 350 nm olarak bulundu. TP-3AP, P-TP-3AP'e ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4.2.'de verilmiştir.



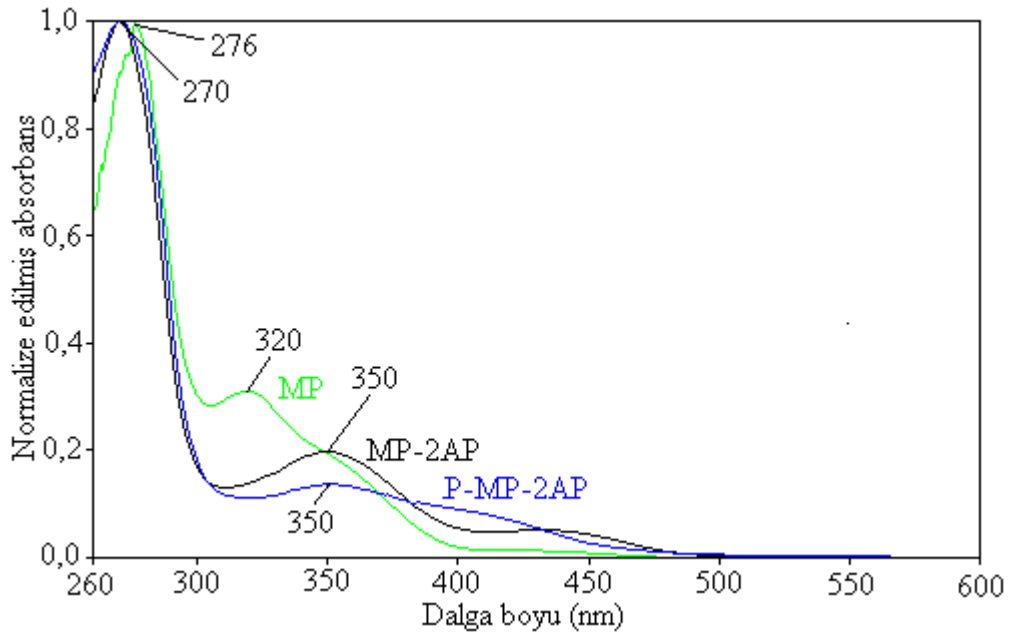
Şekil 4.4.2. TP-3AP ve P-TP-3AP'e ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen TP-4AP'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 272, 295 ve 356 nm, P-TP-4AP'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri ise 264, 295 ve 356 nm olarak bulundu. TP-4AP, P-TP-4AP'e ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4.3.'de verilmiştir.



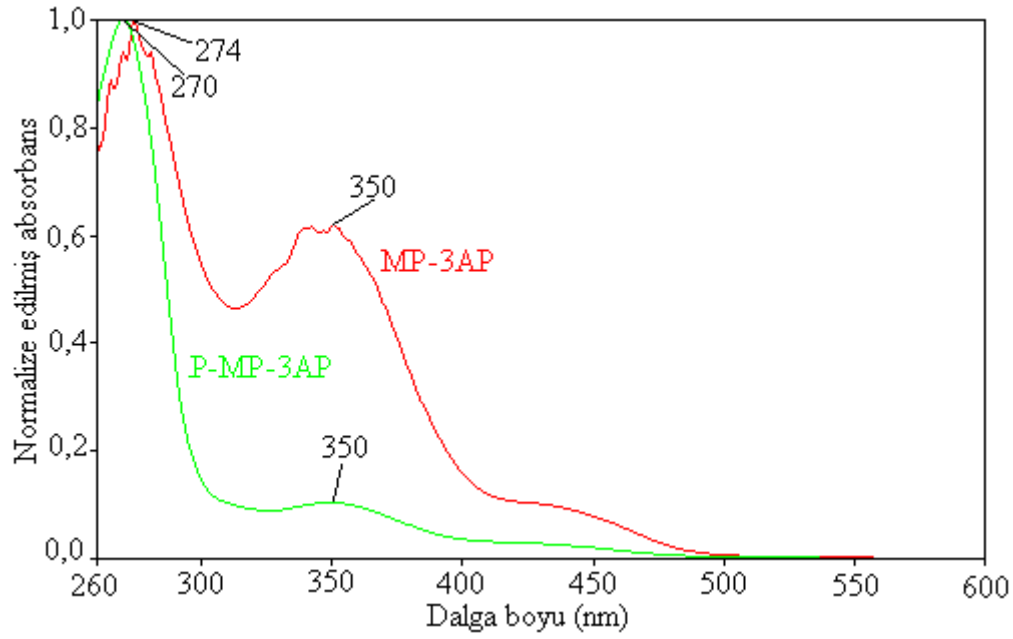
Şekil 4.4.3. TP-4AP ve P-TP-4AP'e ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen MP'e ait  $\lambda_{max}$  değerleri 276 ve 320 nm, MP-2AP ve P-MP-2AP'e ait  $\lambda_{max}$  değerleri ise 270 ve 350 nm olarak bulundu. MP, MP-2AP, P-MP-2AP'e ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4.4.'de verilmiştir.



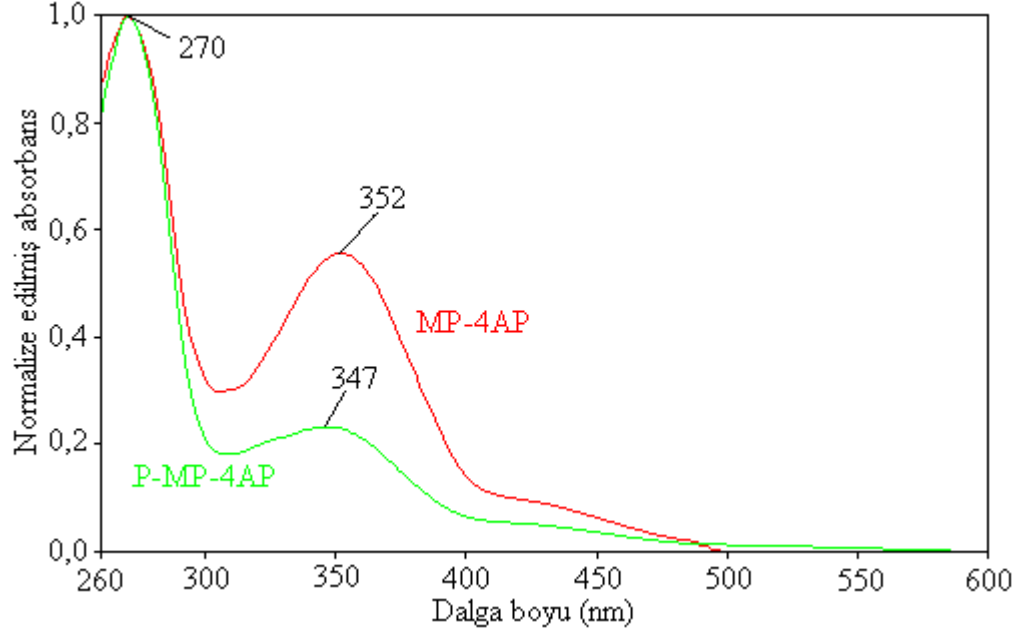
Şekil 4.4.4. MP, MP-2AP ve P-MP-2AP'e ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen MP-3AP'e ait  $\lambda_{max}$  değerleri 274 ve 350 nm ve P-MP-3AP'e ait  $\lambda_{max}$  değerleri ise 270 ve 350 nm olarak bulundu. Sentezlenen MP-3AP ve P-MP-3AP'e ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4.5.'de verilmiştir.



Şekil 4.4.5. MP-3AP ve P-MP-3AP'e ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen MP-4AP'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 270 ve 352 nm ve P-MP-4AP'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri ise 270 ve 347 nm olarak bulundu. Sentezlenen MP-4AP, P-MP-4AP'e ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4.6.'de verilmiştir.



Şekil 4.4.6. MP-4AP ve P-MP-AP'e ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen bileşiklere ait UV-Vis. spektrumlarında 260-300 nm civarlarında gözlenen absorpsiyon pikleri benzendeki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerini, 300-500 nm aralığında görülen pikler ise imin ve üretan gruplarındaki  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerini temsil eden absorpsiyon değerleridir.

UV-vis. spektrumları kıyaslandığında poli(azometin üretan) polifenol türevlerinde poli(azometin üretan)lara göre absorpsiyon bantlarının daha büyük dalga boylarına doğru genişlemesi polimerleşmenin olduğunu ve molekül içinde konjugasyonun olduğunu göstermiştir.

#### **4.5. Sentezlenen Maddelerin SEC Analizi**

UV detektör kullanılarak gerçekleştirilen SEC analizi verileri Çizelge 4.5.1 ve Çizelge 4.5.2’de verildi. TP’nin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $12500 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $14200 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,136 olarak bulundu. TP-2AP’nin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $29300 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $33400 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,139 olarak bulundu. TP-3AP’nin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $28500 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $34300 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,20 olarak bulundu. TP-4AP’nin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $25700 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $34200 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,33 olarak bulundu. P-TP-2AP’nin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $70100 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $77700 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,108 olarak bulundu. P-TP-3AP’nin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $61100 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $92100 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,507 olarak bulundu. P-TP-4AP’nin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $74200$ ,  $87100 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,173 olarak bulundu.

**Çizelge 4.5.1.** TP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait SEC analizi verileri

Madde	Mn	Mw	PDI
TP	12500	14200	1,136
TP-2AP	29300	33400	1,139
TP-3AP	28500	34300	1,20
TP-4AP	25700	34200	1,33
P-TP-2AP	70100	77700	1,108
P-TP-3AP	61100	92100	1,507
P-TP-4AP	74200	87100	1,173

UV detektör kullanılarak gerçekleştirilen SEC analizine göre, MP'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 21500 g mol<sup>-1</sup>, 30200 g mol<sup>-1</sup> ve 1,40 olarak bulundu. MP-2AP'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 12800 g mol<sup>-1</sup>, 22500 g mol<sup>-1</sup> ve 1,76 olarak bulundu. MP-3AP'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 13400 g mol<sup>-1</sup>, 13900 g mol<sup>-1</sup> ve 1,037 olarak bulundu. MP-4AP'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 10400 g mol<sup>-1</sup>, 11500 g mol<sup>-1</sup> ve 1,105 olarak bulundu. P-MP-2AP'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 37700 g mol<sup>-1</sup>, 40100 g mol<sup>-1</sup> ve 1,064 olarak bulundu. P-MP-3AP'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 42600 g mol<sup>-1</sup>, 50300 g mol<sup>-1</sup> ve 1,18 olarak bulundu. P-MP-4AP'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 51900 g mol<sup>-1</sup>, 76300 g mol<sup>-1</sup> ve 1,47 olarak bulundu.



**Çizelge 4.5.2.** MP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait SEC analizi verileri

Madde	Mn	Mw	PDI
MP	21500	30200	1,40
MP-2AP	12800	22500	1,76
MP-3AP	13400	13900	1,037
MP-4AP	10400	11500	1,105
P-MP-2AP	37700	40100	1,064
P-MP-3AP	42600	50300	1,18
P-MP-4AP	51900	76300	1,47

Elde edilen maddeler oldukça yüksek molekül ağırlıklarına sahiptirler. Yani polimer yapısındadırlar.

TP serisinde poliüretandan poli(azometin üretan)'a geçildiğinde beklendiği gibi molekül ağırlığında artma gözlemlendi. Poli(azometin üretan) bileşiklerinden polifenol türevlerinde geçildiğinde molekül ağırlıkları arttığı gözlemlendi. Bu da oksidatif polimerizasyon ile maddelerin polimerleştiğini doğrulamaktadır. MP serisinde ise poliüretan bileşiğinden poli(azometin üretan) bileşiklerine geçildiğinde molekül ağırlığında azalma olduğu görüldü. Bunun nedeni aminofenollerle reaksiyon gerçekleşirken ortamda parçalanma söz konusu olabilir. Poli(azometin üretan)lar da oksidatif polimerizasyon tepkimesiyle polimerleştirildiğinde yine gibi molekül ağırlıklarının arttığı görüldü. Bu sonuçlara göre oksidatif polimerizasyon reaksiyonlarıyla polimerleşme gerçekleşmiştir.

## **BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Bu tez çalışmasında, iki farklı diizosiyanat ile 2,4-dihidroksi benzaldehit reaksiyona sokularak iki poliüretan sentezlendi. Elde edilen poliüretanların 2-aminofenol, 3-amino fenol ve 4-amino fenol'lerle aşırı kopolimerizasyonu ile poli(azometin üretan)lar sentezlendi. Daha sonra poli(azometin üretan)ların sulu bazik ortamda oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile polifenol türevleri sentezlendi.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR ve SEC yöntemleri ile aydınlatıldı. Sentezlenen bileşiklerin spektrokimyasal, optik ve termal özellikleri belirlendi.

UV-vis ölçümlerine göre, poliüretan, poli(azometin üretan) ve poli(azometin üretan) polifenol bileşiklerinde sırasıyla konjugasyonun artmasına bağlı olarak UV-vis spektrumlarında absorpsiyonda sağ tarafa doğru genişleme olduğu görüldü. Bu poli(azometin üretan) bileşiklerinden polifenol türevi sentezinde polimerleşmenin olduğunun göstergesidir.

Poliüretan, poli(azometin üretan) ve poli(azometin üretan) polifenollerin termal dayanımlarının yüksek olduğu belirlendi. Genellikle elde edilen polifenollerin termal dayanımlarının çıkış maddelerine göre daha yüksek olduğu belirlendi. Sentezlenen maddeler iyi termal özelliklerinden dolayı ısı dayanımlı malzemelerin üretiminde kullanma potansiyeline sahiptir.

Yapılan SEC analizlerine göre sentezlenen bileşikler polimerdir. Elde edilen polifenol türevlerinin molekül ağırlıklarının poli(azometin üretan)lardan daha büyük olduğu görüldü.

Sentezlenen maddelerin floresans ölçümleri yapılarak floresans özellikleri incelendi. P-MP-2AP ve P-MP-3AP'nin floresans özellik göstermediği belirlendi. P-TP-2AP'nin ise oldukça yüksek floresans özelliğe sahip olduğu görüldü. Maddeler sarımtırak ışık yayan diyotlarda kullanım için önerilebilirler. Ancak çözünürlüklerinin az olması buna bir dezavantajdır.

Sonuç olarak, TP, TP-2AP, TP-3AP, TP-4AP, P-TP-2AP, P-TP-3AP, P-TP-4AP, MP, MP-2AP, MP-3AP, MP-4AP, P-MP-2AP, P-MP-3AP ve P-MP-4AP'nin sentezi ve karakterizasyonu değişik spektral yöntemler kullanılarak gerçekleştirildi.

## KAYNAKLAR

- Basan S., 2001. Polimer Kimyası., *Önder Matbaası*, Sivas. 367 s., Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları No:88.
- Baysal B., 1981. Polimer Kimyası, *Çağlayan Basımevi*, Ankara.
- Beşergil B., 2008. Polimer Kimyası (2)., *Gazi Kitabevi*, Ankara, 490 s.
- Bilici A., Kaya İ. ve Saçak M., 2009. Oxidative Polymerization of N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Type Schiff Base Monomer and Its Metal Complexes: Synthesis and Thermal, Optical and Electrochemical Properties., *J. Inorg Organomet Polym.* 20: 124-133.
- Buruiana E.C., Olaru M. ve Simionescu B.C., 2002. Synthesis and Properties of Some New Polyazomethine-urethanes. *European Polymer Journal*, 38: 1079-1086.
- Catanescu O., Grigoras M., Colotin G., Dobreanu A., Hurduc N. ve Simionescu C.I., 2001. Synthesis and Characterisation of Some Aliphatic-aromatic Poly(Schiff base)s. *European Polymer Journal*, 37: 2213-2216.
- Clemitson I.R., 2008. Castable Polyurethane Elastomers, *CRC Press*, New York, Amerika, 250 s.
- Charles A. Harper, 2006. Handbook of Plastic Technologies, *The McGraw-Hill Companies*, Amerika.
- Chanda M., 2000. Advanced Polymer Chemistry, *Eastern Hemisphere Distribution*, Basel, Switzerland, 852 s.
- Çetiner A., 2005. 8-Hidroksikinaldinin Yükseltgen Polimerizasyonu, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 55 s.
- Grigoras M., Catanescu C.O. ve Colotin G., 2001. Poly(Schiff base)s Containing 1-1'-Binaphthyl Moieties: Synthesis and Characterization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202: 2262-2266.
- Grigoras M. ve Catanescu C.O., 2004. Imine Oligomers and Polymers, *Polymer Reviews*, 44(2):131 – 173.

- Ionescu M., 2005, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, *Rapra Technology Limited*
- Issam A.M. ve Ismail J., 2006. Improvement of Thermal Stability of New Heteroaromatic Poly(azomethine urethane)s. *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 1198-1204.
- Kamal I. A. ve Alı A. K., 2000. New Polymer Syntheses.IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. *Journal of Applied Polymer Science*, 77: 1218-1229.
- Kaya İ., Bilici A. ve 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., Bilici A. ve Saçak M., 2009. Study on Synthesis, Characterization, Termal Stability and Conductivity Properties of a New Conjugated Oligoazomethine and Some of Its Metal Complexes. *J Inorg Organomet Polym.*, 19: 443-453.
- Kaya İ., Koyuncu S. ve Çulhaoğlu S., 2008. Synthesis and Characterization of Novel Polyazomethines Containing Perylene Units. *Polymer*. 49: 703-714.
- Kaya İ. ve Yıldırım M., 2007. Synthesis, Characterization, Thermal Stability and Electrochemical Properties of Poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol. *European Polymer Journal*, 43: 127-138.
- Kaya İ., Yıldırım M. ve Avcı A., 2010. Synthesis and Characterization of Fluorescent Polyphenol Species Derived from Methyl Substituted Aminopyridine Based Schiff Bases: The effect of Substituent Position on Optical, Electrical, Electrochemical, and Fluorescence Properties. *Synthetic Metals*, 160(9-10): 911-920.
- Kılıç E., Köseoğlu F. ve Yılmaz H.(Skoog Holler, Nieman), 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri (5), *Bilim Yayıncılık*.
- Ragimli A .V., Demir O., Bektashi N. R. ve Bairamov G. K., 2002. Synthesis and Properties of Oligo(*p*-tolyliminomethyl)phenol. *Russian Journal Of Applied Chemistry*, 75(7): 1151-31156.

- Reddy K. R., Raghu A. V. ve Jeong H. M., 2008. Synthesis and Characterization of Novel Polyurethanes Based on 4,4'-(1,4-phenylenebis[methylidenenitrilo])diphenol. *Polymer Bulletin*, 60: 609-616.
- Rudin A., 1998. Polymer Science and Engineering, *Elsevier Science & Technology Books*, 509 s., San Diego, Amerika
- Saçak M., 1998. Polimer Kimyasına Giriş, *A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları*, Ankara. 158 s.
- Saçak M., 2006, Polimer Kimyası (3). *Gazi Kitabevi*, Ankara, 525 s.
- Stoica Gh., Stanciu A., Cozan V., Stoleriu A. ve Timpu D., 1998. New Aromatic Poly(azomethine urethanes). *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 35(3): 539-546.
- Tsuruta T. ( Çeviri Editörü: Mustafaev M.), 2001. Polimer Kimyası, *Seç Yayın Dağıtım*, İstanbul
- Tüzün, C., 1999. Organik Kimya. *Palme Yayın ve Dağıtım*, Ankara. 706 s.

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 3.2.7.1	Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testi.....	43
Çizelge 4.1.1.2	TP-2AP, TP-3AP, TP-4AP'nin FT-IR Verileri.....	46
Çizelge 4.1.1.3	P-TP-2AP, P-TP-3AP, P-TP-4AP'nin FT-IR Verileri.....	48
Çizelge 4.1.1.5	MP-2AP, MP-3AP, MP-4AP'nin FT-IR Verileri.....	50
Çizelge 4.1.1.6	P-MP-2AP, P-MP-3AP, P-MP-4AP'nin FT-IR Verileri.....	52
Çizelge 4.1.2.1	TP'nin <sup>1</sup> H-NMR Verileri.....	53
Çizelge 4.1.2.2	TP-2AP'nin <sup>1</sup> H-NMR Verileri.....	54
Çizelge 4.1.2.3	TP-3AP'nin <sup>1</sup> H-NMR Verileri.....	55
Çizelge 4.1.2.4	TP-4AP'nin <sup>1</sup> H-NMR Verileri.....	56
Çizelge 4.1.2.5	P-TP-2AP'nin <sup>1</sup> H-NMR Verileri.....	57
Çizelge 4.1.2.6	P-TP-3AP'nin <sup>1</sup> H-NMR verileri.....	58
Çizelge 4.1.2.7	P-TP-4AP'nin <sup>1</sup> H-NMR verileri.....	59
Çizelge 4.1.2.8	MP'nin <sup>1</sup> H-NMR verileri .....	60
Çizelge 4.1.2.9	MP-2AP'nin <sup>1</sup> H-NMR Verileri .....	61
Çizelge 4.1.2.10	MP-3AP'nin <sup>1</sup> H-NMR Verileri.....	62
Çizelge 4.1.2.11	MP-4AP'nin <sup>1</sup> H-NMR verileri.....	63
Çizelge 4.1.2.12	P-MP-4AP'nin <sup>1</sup> H-NMR verileri.....	64
Çizelge 4.2.1.1	TP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait TG verileri.....	68
Çizelge 4.2.1.2	MP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait TGA verileri.....	70
Çizelge 4.3.1	MP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait floresans verileri.....	78
Çizelge 4.3.2	TP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait floresans verileri.....	79
Çizelge 4.5.1	TP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait SEC analizi verileri.....	84
Çizelge 4.5.2	MP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait SEC analizi verileri.....	85

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 2.4.2.1	Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlelerinin zamanla değişimi.....	9
Şekil 2.5.1	Enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş diyagramı.....	14
Şekil 2.5.2.1	DTA termogramı.....	16
Şekil 2.5.3.1	DSC termogramı.....	16
Şekil 2.8.1	Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarının mekanizması.....	25
Şekil 3.2.1	TP'nin sentezi.....	38
Şekil 3.2.2	MP'nin sentezi.....	39
Şekil 3.2.3	TP-AP'lerin sentezi.....	39
Şekil 3.2.4	MP-AP'lerin sentezi.....	40
Şekil 3.2.5	P-TP-AP'lerin sulu bazik ortamda NaOCl ile sentezi.....	41
Şekil 3.2.6	P-MP-AP'lerin sulu bazik ortamda NaOCl ile sentezi .....	42
Şekil 4.1.1.1	DHB, TDI, TP'nin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 4.1.1.2	TP-2AP, TP-3AP, TP-4AP'nin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 4.1.1.3	P-TP-2AP, P-TP-3AP, P-TP-4AP'nin FT-IR Spektrumu.....	47
Şekil 4.1.1.4	DHB, MDI, MP'nin FT-IR Spektrumu.....	48
Şekil 4.1.1.5	MP-2AP, MP-3AP, MP-4AP'nin FT-IR Spektrumu.....	49
Şekil 4.1.1.6	P-MP-2AP, P-MP-3AP, P-MP-4AP'nin FT-IR Spektrumu .....	51
Şekil 4.1.2.1	TP'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	52
Şekil 4.1.2.2	TP-2AP'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	53
Şekil 4.1.2.3	TP-3AP'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	54
Şekil 4.1.2.4	TP-4AP'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	55
Şekil 4.1.2.5	P-TP-2AP'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	56
Şekil 4.1.2.6	P-TP-3AP'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	58
Şekil 4.1.2.7	P-TP-4AP'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	59
Şekil 4.1.2.8	MP'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	60
Şekil 4.1.2.9	MP-2AP'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	61
Şekil 4.1.2.10	MP-3AP'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	62
Şekil 4.1.2.11	MP-4AP'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	63
Şekil 4.1.2.12	P-MP-4AP'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	64
Şekil 4.1.3.1.1	TP'nin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	66
Şekil 4.1.3.1.2	MP'nin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	67

Şekil 4.2.1.1	TP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait TG eğrileri.....	68
Şekil 4.2.3.1	MP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait TG eğrileri.....	70
Şekil 4.2.2.1	TP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait DTA eğrileri.....	71
Şekil 4.2.2.2	MP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait DTA eğrileri.....	72
Şekil 4.2.3.1	TP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait DTG eğrileri.....	73
Şekil 4.2.3.2	MP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait DTG eğrileri.....	73
Şekil 4.2.4.1	TP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait DSC eğrileri.....	74
Şekil 4.2.4.2	MP, azometin türevleri ve polifenol türevlerine ait DSC eğrileri.....	75
Şekil 4.3.2	a) MP, b) MP-2AP, c) MP-3AP, d) MP-4AP, e) P-MP-4AP'lerin farklı konsantrasyonlarda DMF' deki floresans spektrumlar.....	76
Şekil 4.3.3	a) TP, b) TP-2AP, c) TP-3AP, d) TP-4AP, e) P-TP-2AP, f) P-TP-3AP'lerin farklı konsantrasyonlarda DMF' deki floresans spektrumları.....	77
Şekil 4.4.1	TP, TP-2AP ve P-TP-2AP'e ait absorpsiyon spektrumları.....	80
Şekil 4.4.2	TP-3AP ve P-MP-3AP'e ait absorpsiyon spektrumları.....	80
Şekil 4.4.3	TP-4AP ve P-TP-4AP'e ait absorpsiyon spektrumları.....	81
Şekil 4.4.4	MP, MP-2AP ve P-MP-2AP'e ait absorpsiyon spektrumları.....	81
Şekil 4.4.5	MP-3AP ve P-MP-3AP'e ait absorpsiyon spektrumları.....	82
Şekil 4.4.6	MP-4AP ve P-MP-AP'e ait absorpsiyon spektrumları.....	82



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Ali AVCI

Doğum Yeri: İnegöl

Doğum Tarihi: 16.10.1986

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Bildiği Yabancı Dil: İngilizce

### İLETİŞİM

E-mail: avciali@hotmail.com