

AKÜ FEMÜBİD 19 (2019) 021203 (307-316)

AKU J. Sci. Eng. 19 (2019) 021203 (307-316)

DOI: 10.35414/akufemubid.559067

Araştırma Makalesi / Research Article

ATRP Metodu ile Fosfazen İçeren Polimer Sentezi ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

Mehmet Fatih Coşkun¹, Tuba Baydemir², Demet Coşkun³¹ Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ, Türkiye. (<http://orcid.org/0000-0002-4322-7200>)² Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ, Türkiye. (<http://orcid.org/0000-0001-6432-9532>)³ Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ, Türkiye. (<http://orcid.org/0000-0001-7141-6909>)

e-posta: fcoskun@firat.edu.tr

Geliş Tarihi: 29.04.2019;

Kabul Tarihi: 22.08.2019

Öz

Anahtar kelimeler

Fosfazen; Dielektrik Özellikler; Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu; Polimer

Bu çalışmada önce, 2,2-bis[(4-(klorasetiloksi)imino)-2-metoksifenoksi]-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen sentezlendi. Sentezlenen fosfazen türevi, metil metakrilat ve n-bütil metakrilat monomerlerinin ATRP metoduyla polimerleşme reaksiyonlarında başlatıcı olarak kullanıldı. Sentezlenen maddelerin yapı karakterizasyonunda FT-IR, ¹H ve ³¹P-NMR teknikleri kullanıldı. Termal davranışları DSC ve TGA ile ölçüldü. Ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisleri GPC aletiyle ölçüldü. Sentezi yapılan polimerlerin dielektrik ölçümleri, impedans analizör cihazıyla, dielektrik sabiti, dağıtma faktörü gibi dielektrik davranışları sabit sıcaklıkta 50 Hz ile 2000 Hz frekans aralığında ölçülmüştür.

Synthesis of Phosphazene Containing Polymer Via ATRP Method and Investigation of Dielectric Properties

Abstract

Keywords
Phosphazene;
Dielectric Properties;
Atom Transfer Radical
Polymerization;
Polymer

In this work, 2,2-bis [(4-(chloroacetyloxy) imino) -2-methoxyphenoxy] -4,4,6,6-bis [spiro (2', 2''- dioxy-1', 1''- biphenyl)l] cyclotriphosphazene was synthesized and it was used as an initiator in the polymerization reactions of methyl methacrylate and n-butyl methacrylate monomers via ATRP method. The structure and the thermal behavior of synthesized materials were analyzed by FT-IR, ¹H, ³¹P-NMR, DSC and TGA techniques. The average molecular weights and heterogeneity indices were measured by GPC instrument. Dielectric measurements of the synthesized polymers such as dielectric constant, dispersion factor, at constant temperature in the frequency range of 50 Hz to 2000 Hz were measured by the impedance analyzer device.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Kimya bilim dalının en önemli sahalarından birisi polimer kimyasıdır. Günümüzde organik kimya ve fizikokimya anabilim dallarında çalışan bilim insanlarının çoğu polimer kimyası çalışmaktadır. Eski zamanlardan beri insanoğlu, polimer kimyası ile uğraşmıştır. Örneğin, selüloz ve nişasta doğal polimerlerdir (Kurbanova 1996).

Fonksiyonel grup içeren polimerler, akademik ve endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptir. Çünkü yapıları modifikasyona uygundur.

Fosforun azot ile yaptığı bileşikler üç ana grupta incelenebilir. P ile N arasındaki bağ sayısı tek olduğu zaman fosfazan (H₂N-PH₄), çift olduğu zaman fosfazen (HN=PH₃), üç olduğu durumda ise fosfazin (N≡PH₂) olarak adlandırılmaktadır. Fosfazenler de monofosfazenler, siklofosfazenler ve polifosfazenler olmak üzere üç grupta incelenebilir. Monofosfazenler, RN=PR₃ yapısına sahiptirler. Birçok temel özellikleri halkalı ve polimerik fosfazenlere benzer. Halkalı fosfazenlere göre daha kararsız yapıdadırlar. Bağ yapıları incelendiğinde

halkalı ve polimerik fosfazenlerde görülen bağ yapısının hemen hemen aynı olduğu söylenebilir. Siklo veya polifosfazenler en iyi bilinen ve üzerinde en çok çalışmanın bulunduğu P-N bileşikleridir (Gleria and De Jaeger 2001, Koran vd. 2014, Ozen vd. 2012, Koran vd. 2013, Cil vd. 2006, Andrianov 2009). Bu bileşik türleri, her fosfora iki adet sübstituent bağlanmasıyla oluşan düz zincirli ya da halkalı bileşiklerdir. Bu tür yapılar molekül ağırlığı büyük bileşik oluşturmaya daha yatkındır.

Bir örneğe, elektrik alan uygulandığında enerjiyi depolayabiliyor ise bu tür malzemeler "dielektrik" olarak tanımlanır. Dielektrik sabiti, bir alanın etkisi altında malzemeden kaybolan enerjiyi ve dış elektrik bölgesinde kalan enerji miktarını gösterir. Numunenin dielektrik sabiti, iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır. Ayrıca, polarizasyon olayının derecesini göstermektedir.

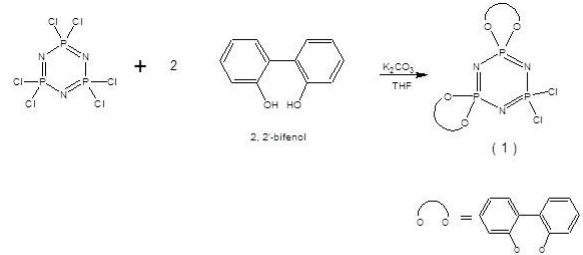
Dielektrik özellik gösteren örnekler elektriği iletmez. Fakat uygulanan elektriksel alandan etkilenir. Elektriksel alanın etkisinde, atomlar ve elektron yer değiştirir. Bunun sonucu olarak elektrik yük merkezi kayar ve elektriksel kutuplanma olur. Oluşan elektriksel dipoller, malzemenin yüzeyinde elektrik yük birikimi sağlar. Kutuplanma, malzemenin elektrik alana karşı tepkisidir. Dielektrik sabiti ise kutuplanmaya özgü bir ölçümün ifadesidir. Dielektrik özellik değişimi; iyonik, elektronik ve moleküler polarlaşmanın bir sonucudur. Bu özellikler bileşiklerin kimyasal ve fiziksel yapısıyla alakalıdır (Ayaz vd. 2012, İyibakanlar ve Oktay 2007, Bezin vd. 2015). Polimer bileşiklerinin dielektrik özellikleri incelenirken genel olarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörlerinin frekans ve sıcaklığa bağlı değişimi incelenir (Muthusamy et al. 2007, Santhi et al. 2006, Sivakumar et al. 2010). Polimer molekülerinin dielektrik sabitleri genel olarak 2 den büyüktür.

2. Materyal ve Metot

2.1. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen'in Sentezi (1)

100 ml lik reaksiyon balonuna, 3 g (14.4 mmol) K₂CO₃ ve 50 mL THF konularak bir müddet karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma 2.5 g (7.2 mmol)

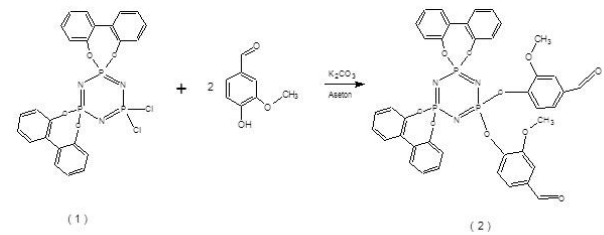
heksaklorosiklotrifosfazen ve 2.68 g (14.4 mmol) 2,2'-bifenol ilave edildi. Argon gazı geçirilen karışım oda sıcaklığında havasız ortamda 24 saat karıştırıldı. N-Hekzan/kloroform karışımında çöktürüldü (Carriedo 1996).



Şekil 1. 1 bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.2. 2,2-bis(4-formil-2-metoksifenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotri fosfazen'in Sentezi (2)

100 ml lik bir reaksiyon balonuna 1.175 g (8.7 mmol) K₂CO₃ ve 50 mL aseton konularak oda sıcaklığında beş dakika karıştırıldı. Daha sonra karışıma 2.5 g (4.35 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (1) ve 1.325 g (8.7 mmol) 4-hidroksi-3-metoksi benzaldehit ilave edildi. Reaksiyon, oda sıcaklığında argon gazından geçirilip 48 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyon tamamlandı. Çözelti süzülme ve çözücüsü uçuruldu daha sonra kloroformda çözüldü, n-heksanda çöktürüldü.

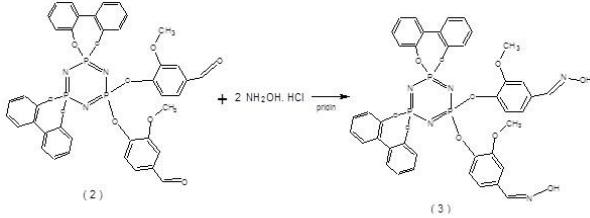


Şekil 2. 2 bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3. 2,2-bis[(4-hidroksiimino)-2-metoksifenoksi]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin Sentezi (3)

Tek ağızlı bir balona 10 g (12.41 mmol) (2) bileşiği, 1.73 g (24.82 mmol) hidroksilaminhidroklorür ve 8 mL piridin konuldu. Geri soğutucu altında 3-3.5 saat

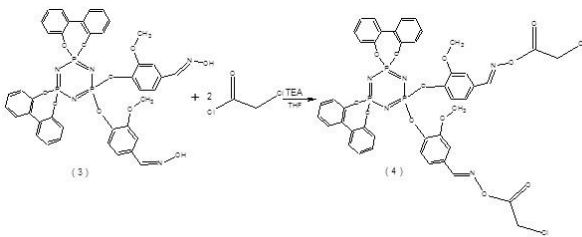
magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırılan soğuk suya damla damla ilave edildi. Soğuk suda çöken kısım süzülerek ayrıldı. İki defa soğuk su ile yıkandı. Asetonda çözülüp tekrar soğuk suda çöktürüldü ve kurutuldu. Elde edilen madde **(3)** bileşiğidir.



Şekil 3. 3 bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.4. 2,2-bis[(4-hidroksiimino)-2-metoksifenoksi]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)] siklotrifosfazen'in klorasetil klorür ile reaksiyonu (4)

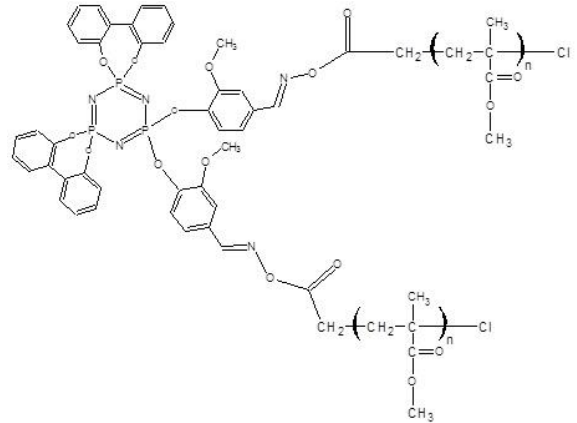
Tek ağızlı bir balona 50 mL aseton konularak , 0.5 g (0.60 mmol) **(3)** bileşiği ilave edildi. 1 mL (1,20 mmol) klorasetilklorür yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Üzerine 0.17 mL (0.121g, 1.20 mmol) trietilamin ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntü buz banyosunda damla damla saf suda çöktürüldü.



Şekil 4. 4 bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.5. Fosfazen başlatıcısı ile Metil Metakrilatın Polimerizasyonu

Polimerizasyon tüpüne, 0.015 g (0.0001 mol) CuBr, 0.031 g (0.0002 mol) Bpy ve 0.099 g (0.0001 mol) **4** maddesinden konularak üzerine kompleks oluşumu için 1 damla 1,4-dioksan çözücüsü damlatıldı. Daha sonra polimerizasyon tüpüne 1 g (0.01 mol) metilmetakrilat monomeri konuldu üzerine 0.5 mL 1,4-dioksan çözücü ilave edildi. Hazırlanan polimer tüpü on dakika boyunca argon gazından geçirildi ve daha sonra 100 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 12 saat bekletildi. Polimer çözeltisinde kıvamaşma meydana geldikten sonra polimerizasyon sonlandırıldı. Ardından kıvamaşan polimer çözeltisi diklorometanda çözülüp metilalkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi üç kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve sonra vakum altında 40°C'de 24 saat süresince kurutuldu.

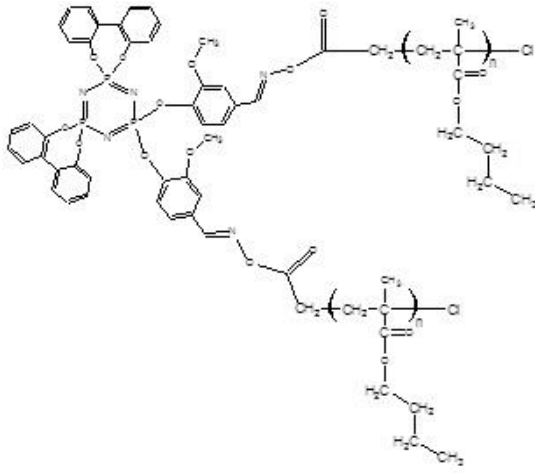


Şekil 5. Fosfazen bağlı Poli(metil metakrilat)

2.6. Fosfazen başlatıcısı ile n-Bütül Metakrilatın Polimerizasyonu

Polimerizasyon tüpüne, 0.01 g (0.00007 mol) CuBr, 0.021 g (0.00014 mol) Bpy ve 0.07 g (0.00007 mol) **4** maddesinden konularak üzerine kompleks oluşumu için 1 damla 1,4-dioksan çözücüsü damlatıldı. Daha sonra polimerizasyon tüpüne 1 g (0.01 mol) metilmetakrilat monomeri konuldu üzerine 0.5 mL 1,4-dioksan çözücü ilave edildi. Hazırlanan polimer tüpü on dakika boyunca argon gazından geçirildi ve daha sonra 100 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 12 saat bekletildi. Polimer çözeltisinde

kıvamlaşma meydana geldikten sonra polimerizasyon sonlandırıldı. Ardından kıvamlaşan polimer çözeltisi diklormetanda çözülüp metilalkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi üç kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve sonra vakum altında 40°C'de 24 saat süresince kurutuldu.

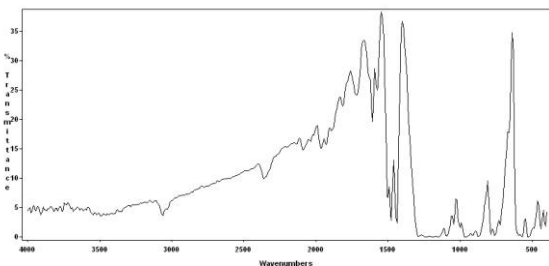


Şekil 6. Fosfazen bağlı Poli(n-bütül metakrilat)

3. Bulgular

3.1. 2,2-diklor-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (1)'in Karakterizasyonu

1 bileşiğinin IR spektrumu Şekil 7'de verilmiştir.



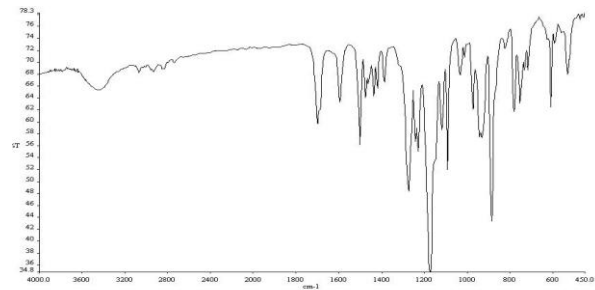
Şekil 7. 1 Bileşiğinin IR spektrumu

Çizelge 1. 1 bileşiğinin IR spektrum değerlendirme

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3034-3071	(Aromatik) =C-H
2928	(Alifatik) C-H
1194	P=N

3.2. 2,2-Bis(4-formil-2-metoksifenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen'in (2) Karakterizasyonu

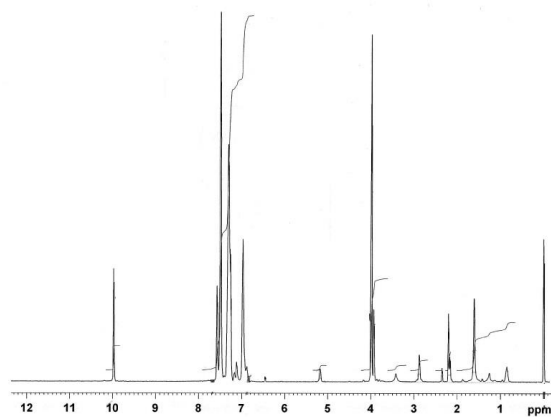
2 bileşiğinin IR spektrumu Şekil 8 de, değerlendirmesi Çizelge 2 de, ¹H-NMR spektrumu Şekil 9 de, değerlendirmesi Çizelge 3'de, ³¹P-NMR spektrumu Şekil 10 da verilmiştir.



Şekil 8. 2 Bileşiğinin IR spektrumu

Çizelge 2. 2 bileşiğinin IR spektrum değerlendirme

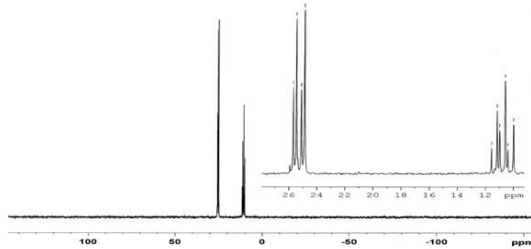
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3070	(Aromatik) =C-H
2850-2930	(Alifatik) C-H
1702	C=O
1180-1235	P=N
930	P-O-C



Şekil 9. 2 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

Çizelge 3. 2 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerlendirmesi

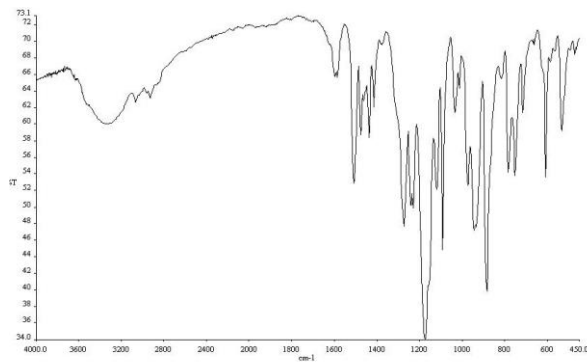
Kimyasal Kayma (ppm)	
9.98	CHO
7.60-6.90	Aromatik H
3.99	O-CH ₃



Şekil 10. 2 Bileşiğinin $^{31}\text{P-NMR}$ Spektrumu

3.3. 2,2-Bis(4-[(hidroksiimino]-2-metoksifenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen'in (3) Karakterizasyonu

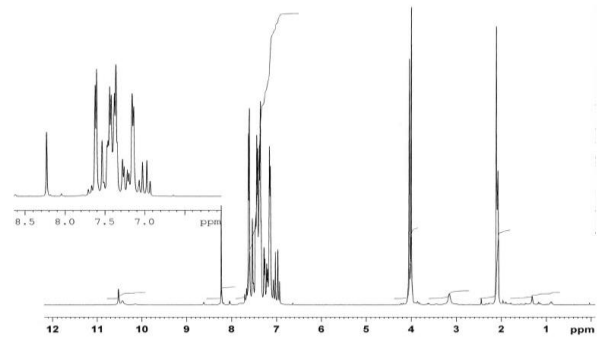
3 Bileşiğinin IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{31}\text{P-NMR}$ spektrumları Şekil 11 - 13' de, spektrum değerlendirmeleri Çizelge 4 – Çizelge 5' de verilmiştir.



Şekil 11. 3 Bileşiğinin IR spektrumu

Çizelge 4. 3 bileşiğinin IR spektrum değerlendirmesi

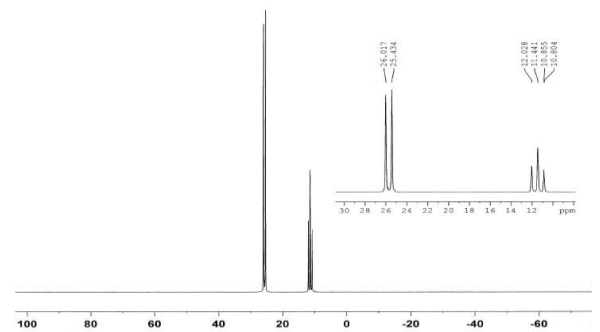
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3350-3335	OH
3070	(Aromatik) =C-H
2850-2930	(Alifatik) C-H
1180-1225	P=N
980	P-O-C



Şekil 12. 3 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Çizelge 5. 3 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerlendirmesi

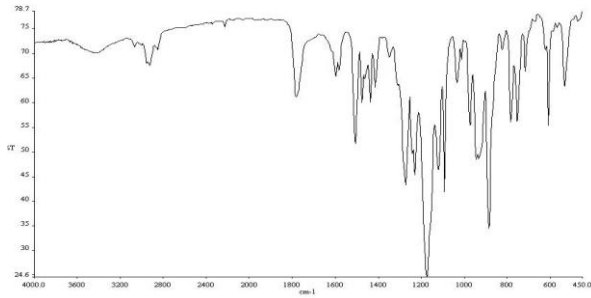
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
10.50	OH
8.25	CH=N
7.70-6.85	Aromatik H
3.90	O-CH ₃



Şekil 13. 3 Bileşiğinin $^{31}\text{P-NMR}$ Spektrumu

3.4. 2,2-Bis(4-[(klorasetiloksi)imino]-2-metoksifenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen'in (4) Karakterizasyonu

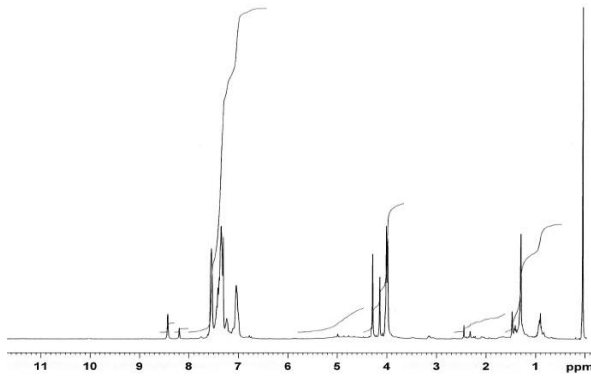
4 Bileşiğinin IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{31}\text{P-NMR}$ spektrumları Şekil 14 - 16' da, spektrum değerlendirmeleri Çizelge 6 – Çizelge 7' de verilmiştir.



Şekil 14. 4 Bileşiğinin IR spektrumu

Çizelge 6. 4 bileşiğinin IR spektrum değerlendirilmesi

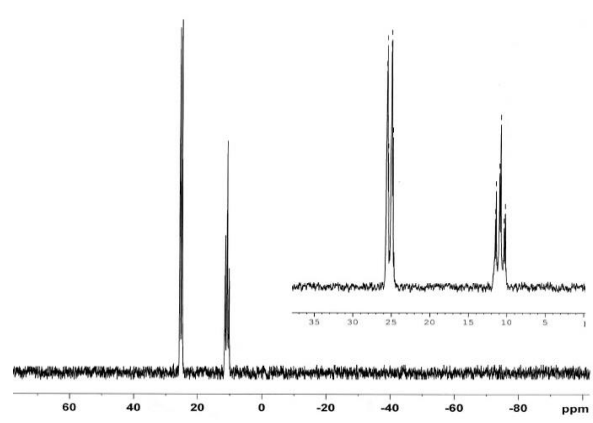
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3070	(Aromatik) =C-H
2830-2945	(Alifatik) C-H
1780	C=O
1170-1235	P=N
974	P-O-C



Şekil 15. 4 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

Çizelge 7. 4 bileşiğinin ¹H-NMR spektrum değerlendirilmesi

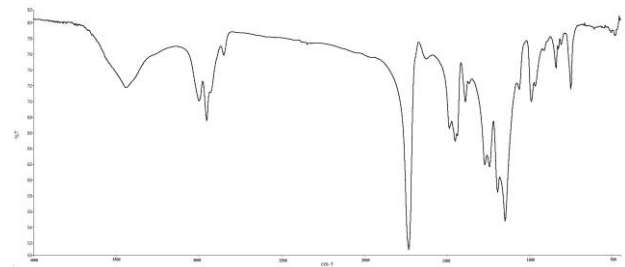
Kimyasal Kayma (ppm)	Titreşim Türü
8.45	CH=N
7.70-7.00	Aromatik H
4.31	CH ₂ -Cl
3.95	O-CH ₃



Şekil 16. 4 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu

3.5. Poli(Metil Metakrilat)'ın Karakterizasyonu

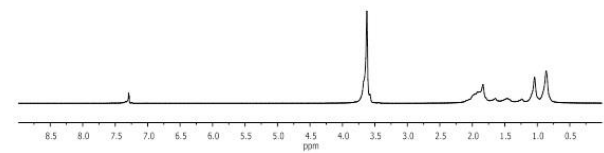
Poli(Metil metakrilat)'ın IR, ¹H-NMR ve ³¹P-NMR spektrumları Şekil 17 – 19' da, spektrum değerlendirmeleri Çizelge 8 – Çizelge 9' da verilmiştir.



Şekil 17. PMMA'nın IR spektrumu

Çizelge 8. PMMA'nın IR spektrum değerlendirilmesi

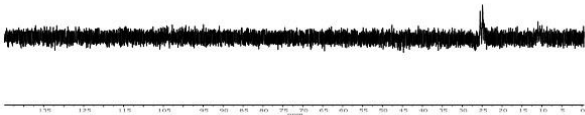
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3070	(Aromatik) =C-H
2830-2945	(Alifatik) C-H
1780	C=O
1170-1235	P=N
974	P-O-C



Şekil 18. PMMA'nın ¹H-NMR Spektrumu

Çizelge 9. PMMA'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerlendirmesi

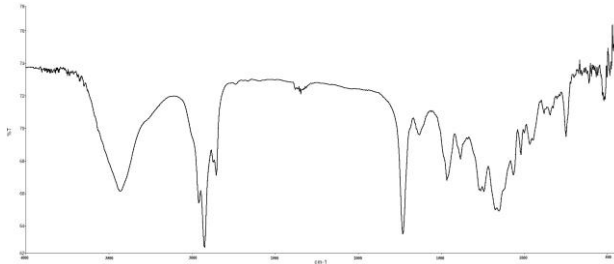
Kimyasal Kayma (ppm)	
7.50-7.00	Aromatik H
3.61	$\text{CH}_2\text{-Cl}$
3.55	O-CH_3
2.0-0.80	CH_3 ve CH_2 ler



Şekil 19. PMMA'nın $^{31}\text{P-NMR}$ Spektrumu

3.6. Poli(n-Bütül Metakrilat)'ın Karakterizasyonu

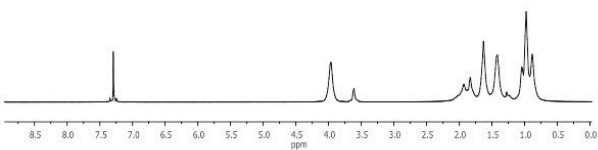
Poli(n-Bütül metakrilat)'ın IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{31}\text{P-NMR}$ spektrumları Şekil 20 - 22' de, spektrum değerlendirmeleri Çizelge 10 - Çizelge 11' de verilmiştir.



Şekil 20. PnBMA'nın IR spektrumu

Çizelge 10. PnBMA'nın IR spektrum değerlendirmesi

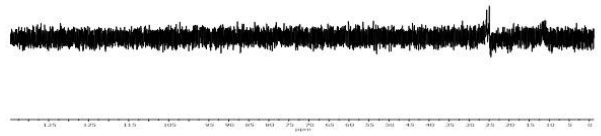
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3070	(Aromatik) $=\text{C-H}$
2830-2945	(Alifatik) C-H
1780	C=O
1170-1235	P=N
974	P-O-C



Şekil 21. PnBMA'nın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Çizelge 11. PnBMA'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	
7.50-7.00	Aromatik H
3.95	$\text{CH}_2\text{-Cl}$
3.60	O-CH_3
2.0-0.75	CH_3 ve CH_2 ler



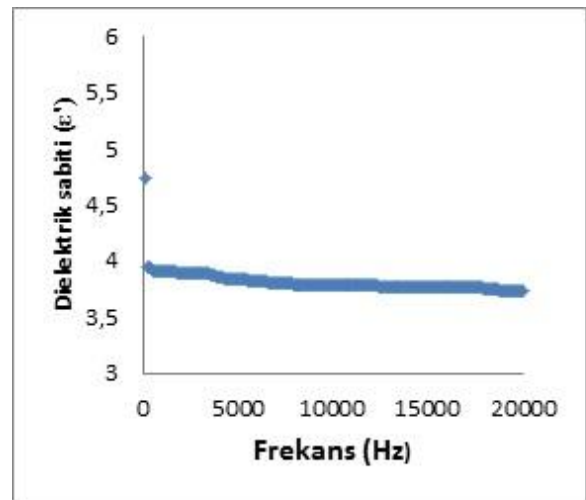
Şekil 22. PnBMA'nın $^{31}\text{P-NMR}$ Spektrumu

3.7. Polimerlerin Dielektrik Ölçümleri

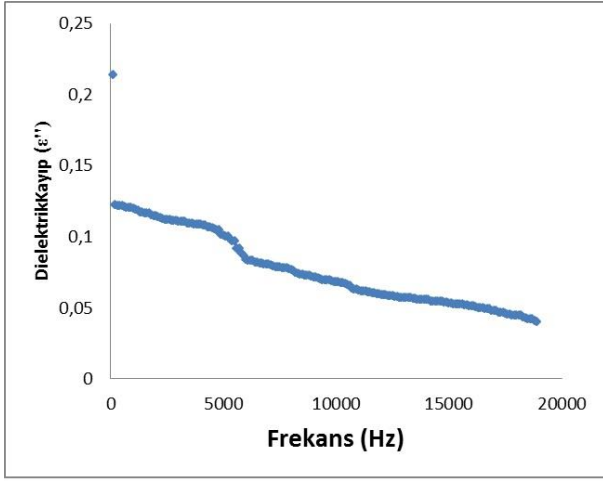
Sentezlenen polimerlerin dielektrik özellikleri incelenmiştir. Polimerler, yaklaşık 5 ton basınç uygulanarak pellet haline getirildi. Pellet kalınlıkları ölçüldü ve impedans analizör cihazı ile farklı frekanslarda kapasitans ölçümleri yapıldı.

3.7.1. P(MMA)'nın Dielektrik Ölçümleri

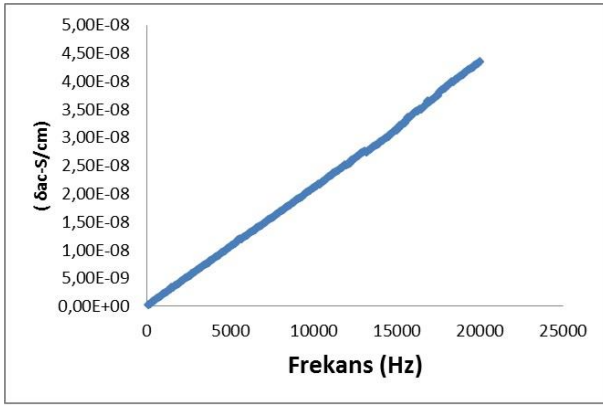
P(MMA)'nın frekansa karşı dielektrik ölçümleri Şekil 23 - Şekil 26'da gösterilmiştir.



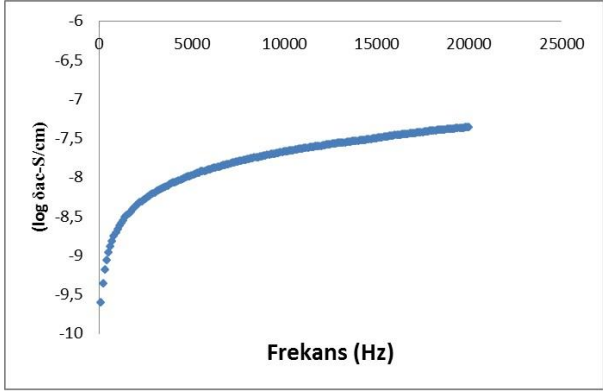
Şekil 23. P(MMA)'nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişimi



Şekil 24. P(MMA)'nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişimi



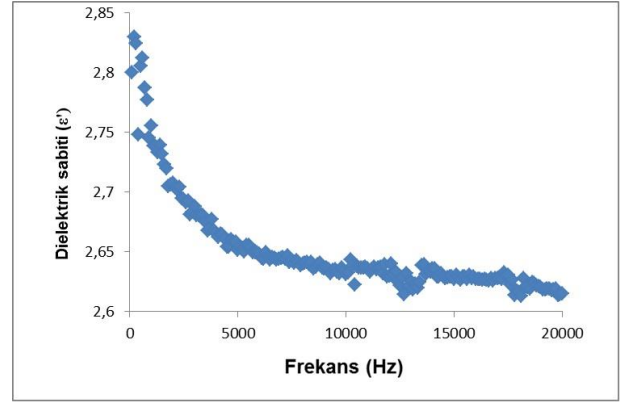
Şekil 25. P(MMA)'nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişimi



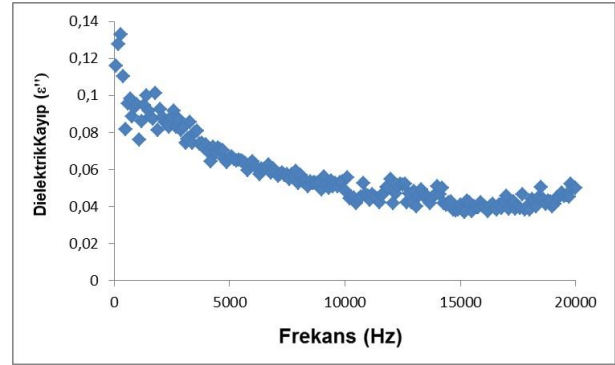
Şekil 26. P(MMA)'nın İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişimi

3.7.2. P(nBMA)'nın Dielektrik Ölçümleri

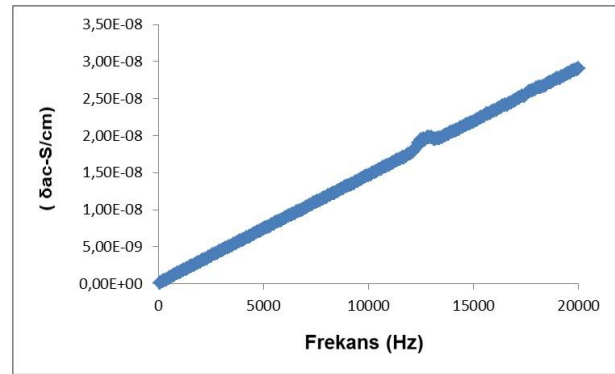
P(nBMA)'nın frekansa karşı dielektrik ölçümleri Şekil 27 - Şekil 30'da gösterilmiştir.



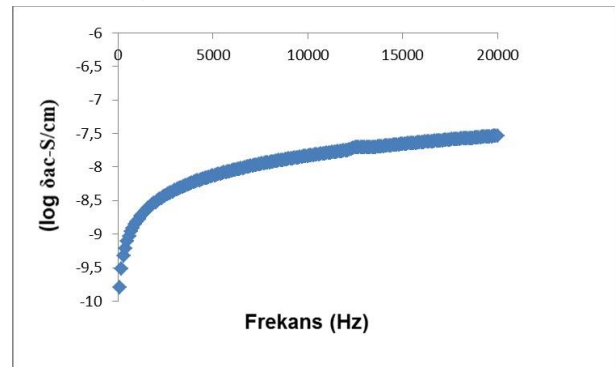
Şekil 27. P(nBMA)'nın Dielektrik Sabitinin Frekansla Değişimi



Şekil 28. P(nBMA)'nın Dielektrik Kaybının Frekansla Değişimi



Şekil 29. P(nBMA)'nın İletkenlik Değerinin Frekansla Değişimi



Şekil 30. P(nBMA)'nın İletkenlik Değeri Logaritmasının Frekansla Değişimi

4. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada ilk olarak, 2,2-diklor-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (1) sentezlendi. 1 bileşiği ile 4-hidroksi-3-metoksi benzaldehitin reaksiyonundan 2,2-Bis(4-formil-2-metoksifenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (2) sentezlendi. 2 bileşiğinin hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonuyla 2,2-bis[(4-hidroksiimino)-2-metoksifenoksi]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotri fosfazen (3) sentezlendi. 3 bileşiğinin klorasetilklorür ile reaksiyonu sonucu 2,2-Bis(4-[(klorasetiloksi)imino]-2-metoksifenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)] siklotrifosfazen (4) sentezlendi. Sentezlenen 4 bileşiği, metil metakrilat ve n-bütül metakrilat'ın polimerleşmesinde başlatıcı olarak kullanıldı. Polimerleşme reaksiyonunda atom transfer radikal polimerizasyon metodu kullanıldı. Sentezlenen bileşikler FT-IR ve NMR teknikleriyle karakterize edildi. Polimerlerin ³¹P-NMR spektrumlarında sinyallerin küçük gözlenmesinin nedeni, fosfazen bileşiğinin polimer zincirinin uç gruplarında olması ve polimerin molekül ağırlığına göre oldukça küçük olmasından dolayıdır. P(MMA) ve P(nBMA) polimerlerinin TGA-DSC eğrileri ve GPC ile molekül ağırlıkları ölçülmüş ve bozunma sıcaklıkları, atık miktarları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Çizelge 12' de özetlenmiştir.

Çizelge 12. Polimerlerin TGA ve DSC verileri

Örnek	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	%50 kütle kayıbı(°C)	%Atık	T _g (°C)
P(MMA)	291	423	339	3.20	81
P(nBMA)	264	417	307	2.58	61

T_{baş}: Bozunmanın başladığı sıcaklık

T_{son}: Bozunmanın bittiği sıcaklık

Sentezi yapılan polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları karşılaştırıldığında, P(MMA)'nın T_g değerinin P(nBMA)'nın T_g değerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, yan dalların artması ile serbest hacimin artmasıdır. Serbest hacim artması ile T_g değerlerinin düştüğü

bilinmektedir (Coşkun ve Temuz 2003, Yakuphanoglu vd. 2005).

Sentezlenen polimerlerin dielektrik davranışlarını incelemek amacıyla polimerler 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirilerek altın kondaktörler yardımıyla kapasitans değerleri (C_p), dielektrik kayıp faktörü (DF) gibi parametreler ölçüldü. Dielektrik sabitleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

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

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

25°C'de 1000 Hz'de polimerlerin dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörleri, iletkenlik değerleri ve iletkenlik değeri logaritmaları Çizelge 13'de özetlendi.

Çizelge 13. 25°C'de 1000 Hz'de Polimerlerin Dielektrik Ölçüm sonuçları

Polimer	ϵ'	ϵ''	σ_{ac}	log (σ_{ac})
P(MMA)	3.91	0.120	2.17*10 ⁻⁹	-8.66
P(nBMA)	2.75	0.095	1.53*10 ⁻⁹	-8.82

Polimerlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü değerlerinin, artan frekans değerleri ile azaldığı gözlemlenmiştir. Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü düşük frekans aralığında gözle görülür bir azalma eğilimindedir. Yüksek frekans değerlerine yaklaştıkça dielektrik sabitindeki düşme eğilimi azalmakta fakat düşüş azda olsa devam etmektedir. Düşük frekans bölgelerindeki ani azalmaların sebebi bu frekans bölgesinde uygulanan elektriksel alan yönünde, polimerde yer alan yüklü dipollerin kendi alan yönünde hareket etme eğilimlerinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Çavuş 2010). Polimerlerin iletkenlik değerlerinin ve iletkenlik değeri logaritmalarının artan frekans ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir. İletkenlik değerleri 10⁻⁶'dan küçük olduğundan dolayı bu polimerlerin yalıtkan özellik gösterdiğini söyleyebiliriz.

5. Kaynaklar

- Ayaz, N., Bezgin, F., Demirelli, K., 2012. Polymers Based on Methacrylate Bearing Coumarin Side Group: Synthesis via Free Radical Polymerization, Monomer Reactivity Ratios, Dielectric Behavior, and Thermal Stabilities. *ISRN Polymer Science*, **2012**, 1-13.
- Bezgin, F., Ayaz, N., Demirelli, K., 2015. Synthesis, characterization, and dielectric properties of polymers functionalized with coumarone and diethanolamine. *Journal of Applied Polymer Science*, **132**, 1-10.
- Carriedo, G.A., Catuxo, L.F., Alonso, F.J.G., Elipe, P.G., Gonzales, P.A., 1996. Preparation of a New Type of Phosphazene High Polymers Containing 2,2'-Dioxybiphenyl Groups. *Macromolecules*, **29**, 5320-5325.
- Cil, E., Arslan, M., Görgülü, A.O., 2006. Synthesis And Characterization Of Benzyl And Benzoyl Substituted Oxime-Phosphazenes. *Polyhedron*, **25**, 3526–3532.
- Coşkun, M., Temuz, M.M., 2003. Grafting of poly (styrene-co-p-chloromethyl styrene) with ethyl methacrylate via atom transfer radical polymerization catalyzed by CuCl/1,2-dipiperidinoethane. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **41**, 668-673.
- Çavuş, M.S., 2010. Dielektrik Durulmanın Kusur-Destekli Kesirli Stokastik Ising Modeli, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi Adana, 123.
- Gleria, M., and De Jaeger, R., 2001. Aspects Of Phosphazene Research. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, **11**, 1-45.
- İyibakanlar, G., Oktay A., 2007. Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi. *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, **3(1)**, 11-19.
- Koran, K., Ozen, F., Torğut, G., Pıhtılı, G., Cil, E., Arslan, M., Görgülü, A.O., 2014. Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of Phosphazenes Containing Chalcones. *Polyhedron*, **79**, 213-220.
- Koran, K., Ozkaya, A., Ozen, F., Cil, E., Arslan, M., 2013. Synthesis, Characterization And Biological Evaluation Of New Oxime Phosphazenes. *Research on Chemical Intermediates*, **39**, 1109-1124.
- Kurbanova, R., 1996. Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler, S.Ü. Fen-Edebiyat Fak. Yayınları, Konya.
- Muthusamy, T., Arumugam, P., Boreddy, S.R., Kathavarayan, S., 2007. Synthesis, characterization and properties of photoresponsive polymers comprising photocrosslinkable pendant chalcone moieties. *Polymer International*, **56**, 104–111.
- Ozen, F., Cil, E., and Arslan, M., 2012. Synthesis of Novel Oxime and Oxime Derivatives Phosphazenes from Hexachlorocyclotriphosphazene. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, **34**, 690-698.
- Santhi, R., Victor Babu, K., Penlidis, A., Nanjundan, S., 2006. Studies on copolymers of 3-methacryloyloxystyryl-40- methylphenyl ketone and methyl methacrylate. *Reactive & Functional Polymers*, **66**, 1215–1226.
- Sivakumar, P.M., Iyer, G., Natesan, L., Doble, M., 2010. 3-Hydroxy-4-methoxychalcone as a potential antibacterial coating on polymeric biomaterials. *Applied Surface Science*, **256**, 6018–6024.
- Yakuphanoglu, F., Okutan, M., Zhuang, Q., Han, Z., 2005. The dielectric spectroscopy and surface morphology studies in a new conjugated polymer poly(benzobisoxazole-2,6-diylvinylene). *Physica B*, **365**, 13–19.