

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

ANA ZİNCİRİNDE AZOMETİN BAĞI
İÇEREN POLİESTERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE TERMAL ÖZELLİKLERİ

Kevser TEMİZKAN

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 25/06/2014

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

Kevser TEMİZKAN tarafından Prof. Dr. İsmet KAYA yönetiminde hazırlanan ve 25/06/2014 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Ana Zincirinde Azometin Bağı İçeren Poliesterlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özellikleri**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. İsmet KAYA

.....

Başkan

Prof. Dr. Özkan DEMİRBAŞ

.....

Üye

Doç. Dr. Fatih ALGI

.....

Üye

Doç. Dr. Ali BİLİCİ

.....

Üye

Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN

.....

Üye

Sıra No:.....

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.

Kevser TEMİZKAN

TEŞEKKÜR

Hamd, Őükür, teşekkür yalnız ve yalnızca âlemlerin Rabbi Allah'a mahsustur. Diğer tüm Őükür ve teŐekkürler bu deryadan sızan birer katredir.

Tez çalışmamın başından sonuna kadar, katrelerden en büyük çaplısının sahibi tez danışmanım Prof. Dr. İsmet KAYA' ya öncelikle bana gösterdiği sabırdan, bize sunduğu kusursuz imkânlardan, olaylara bakış açısı ve bilimsel yönüyle bizler için en doğru modeli teşkil etmesinden, güven, emniyet ve cesaret veren desteklerinden dolayı teŐekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayla ilgili diğer katrelerin sahipleri; çok değerli ailem ve ekip arkadaşlarıma bu süreçte bana olan desteklerinden dolayı Őükranlarımı sunarım.

Kevser TEMİZKAN

Çanakkale, Haziran 2014

SİMGELER VE KISALTMALAR

PAs	Poliazometinler
PIs	Poliiminler
PLED	Polimerik ışık saçan diyotlar
LCD	Sıvı kristalin diyotlar
XRD	X-Işınları Kırınımı
WAXD	Wide-Angle X-Ray Diffraction (Büyük Açılı X-Işınları Kırınımı)
POM	Polarize Optik Mikroskop
BHJ	Bulk Heterojunction elektriksel karakterizasyon metodu
LiCl	Lityum klorür
TBAPF ₆	Tetrabutylamonyumhekzaflorofosfat
TFK	Tereftaloil Klorür
TMS	Tetra Metil Silan
SK	Süksinil Klorür
OK	Oksaloil Klorür
RID	Kırılma İndisi Detektörü
PDI	Polidisperslik İndeksi
SB-1	2,2'-((1Z,1'E)-(etan-1,2-diilbis(azaniliden))bis(metaniliden)) difenol
SB-2	2,2'-((1Z,1'E)-bütan-1,4-diilbis(azaniliden))bis(metaniliden)) difenol
SB-3	2,2'-((1Z,1'E)-hekzan-1,6-diilbis(azaniliden))bis(metaniliden)) difenol
SB-4	2,2'-((1Z,1'E)-oktan-1,8-diilbis(azaniliden))bis(metaniliden)) difenol
SB-5	4,4'-((1E,1E')-(dekan-1,10-diilbis(azaniliden))bis(metaniliden)) difenol
SB-6	4,4'-((1E,1E')-(dodekan-1,12-diilbis(azaniliden))bis(metaniliden)) difenol
SB-7	4,4'-((1E,15E)-6,11-dioksa-2,15-diazaheksadeka-1,15-dien-1,16-diil) difenol
SB-8	4,4'-((1E,16E)-6,9,12-trioksa-2,16-diazaheptadeka-1,16-dien-1,17-diil) difenol
SB-9	4,4'-((1E,1'E)-(((1,2-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(4,1-fenilen))bis(metaniliden))bis(azaniliden)) difenol
SB-10	4,4'-((1E,1'E)-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(4,1-fenilen))bis(metaniliden))bis(azaniliden)) difenol
SB-11	4,4'-((1E,1'E)-(((1,4-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(4,1-

- fenilen))bis(metaniliden))bis(azaniliden)) difenol
- P-1 Poli(4-((2-((Z)-((2-(E)-(2-hidroksibenziliden)amino)etil)imino)metil)fenoksi)karbonil))
- P-2 Poli(4-((2-((Z)-((4-(E)-(2-hidroksibenziliden)amino)bütil)imino)metil)fenoksi)karbonil))
- P-3 Poli(4-((2-((Z)-((6-(E)-(2-hidroksibenziliden)amino)heksil)imino)metil)fenoksi)karbonil))
- P-4 Poli(4-((2-((Z)-((8-(E)-(2-hidroksibenziliden)amino)oktil)imino)metil)fenoksi)karbonil))
- P-5 Poli(4-((4-(E)-((10-(E)-(4-hidroksibenziliden)amino)dekil)imino)metil)fenoksi)karbonil))
- P-6 Poli(4-((4-(E)-((12-(E)-(4-hidroksibenziliden)amino)dodekil)imino)metil)fenoksi)karbonil))
- P-7 Poli(4-((4-((1E,15E)-16-(4-hidroksifenil)-6,11-dioksa-2,15-diazaheksadeka-1,15-dien-1-il)fenoksi)karbonil))
- P-8 Poli(4-((4-((1E,16E)-17-(4-hidroksifenil)-6,9,12-trioksa-2,16-diazaheptadeka-1,16-dien-1-il)fenoksi)karbonil))
- P-9 Poli(2-(4-((E)-(4-((2-((4-(E)-((4-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)metil)benzil)oksi)benziliden)amino)fenoksi)-2-okso))
- P-10 Poli(4-4-((E)-(4((2-((4-(E)-((4-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)metil)benzil)oksi)benziliden)amino)fenoksi)-4-okso))
- P-11 Poli(2-(4-((E)-(4-((3-((4-(E)-((4-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)metil)benzil)oksi)benziliden)amino)fenoksi)-2-okso))
- P-12 Poli(4-4-((E)-(4((3-((4-(E)-((4-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)metil)benzil)oksi)benziliden)amino)fenoksi)-4-okso))
- P-13 Poli(2-(4-((E)-(4-((4-((4-(E)-((4-hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)metil)benzil)oksi)benziliden)amino)fenoksi)-2-okso))
- P-14 Poli(4-4-((E)-(4((4-((4-(E)-((4-

hidroksifenil)imino)metil)fenoksi)metil)benzil)oksi)benziliden)amino)fenoksi)-4-okso))

FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
X-ray	X-Işını Kırınımı
AFM	Atomik Güç Mikroskobu
NC	Non-Contact (Temassız) mod
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TG-DTA	Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz
DMA	Dinamiksel Mekanik Analiz
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SEC	Size Exclusion Chromatography (Büyükölçü Ayırma Kromatografisi)
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
DMF	N,N-dimetilformamid
THF	Tetrahidrofur
DMF	N,N-dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
EtOH	Etanol
MeCN	Asetonitril
E _g	Optik band boşluğu
λ_{onset}	Absorpsiyon onset (başlama) dalga boyu
λ_{Em}	Uyarım için ışınım dalga boyu
λ_{Ex}	Işınım için uyarım dalga boyu
$\lambda_{\text{max (Em)}}$	Maksimum ışınım dalga boyu
I _{Em}	Maksimum uyarım dalga boyu
E _{ox.}	Yükseltgenme pik potansiyeli
E _{red.}	İndirgenme pik potansiyeli
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali)
E'g	Elektrokimyasal band boşluğu

T_{on}	Bozunmaya başlama sıcaklığı
T_{max}	Maksimum bozunma sıcaklığı
T_{son}	Bozunma adımının bittiği sıcaklık
$T_{baş.}$	Bozunma adımının başladığı sıcaklık
T_{20}	% 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_{50}	% 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
ΔC_p	Camsı geçiş esnasındaki spesifik ısı değişimi
PL	Fotoluminesans
GCE	Glassy carbon electrode (Camsı karbon elektrot)
PDI	Polidisperslik İndeksi
M_w	Ağırlıkça Ortalama Mol Kütlesi
M_n	Sayıca Ortalama Mol Kütlesi

ÖZET

ANA ZİNCİRİNDE AZOMETİN BAĞI İÇEREN POLİESTERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE TEMAL ÖZELLİKLERİ

Kevser TEMİZKAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

25/06/2014, 98

Bu çalışmada, ana zincirinde azometin bağı içeren poliesterler üç farklı seride incelendi. Birinci seride farklı alifatik zincirler, ikinci seride alifatik zincir ve eter köprüleri, üçüncü seride benzen halkası etrafında farklı konumlanmış Schiff bazı ve poliesterler sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazlarının ve poliesterlerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve UV-Vis teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Elde edilen bileşiklerin fotofiziksel özellikleri UV-Vis ve fotolimünesans ölçümleri ile incelendi. Hazırlanan Schiff bazlarının ve poli(azometin-ester) türevlerinin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltammetri (CV) tekniği kullanılarak aydınlatıldı. Elde edilen bileşiklerin ısısal özellikleri TG-DTA, DMA ve DSC teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen Schiff bazlarının ve ana zincirinde azometin bağı içeren poliesterlerin morfolojik ve topografik özellikleri ise sırasıyla SEM ve AFM teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Poliesterlerin mol kütlesi dağılımları SEC ölçümleriyle belirlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapılarındaki farklı alifatik zincir uzunluğuna, eter köprüsü sayısına ve benzen halkası etrafında farklı konumlanmasına bağlı olarak fotofiziksel, elektrokimyasal, ısısal, mekanik, morfolojik ve topografik yapılarındaki farklılıklar araştırıldı.

Anahtar sözcükler: Poli(azometin-ester)'ler, Fotofiziksel Özellikler, Morfolojik Özellikler, Topografik Özellikler, Isısal Karakterizasyon.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMAL PROPERTIES OF POLYESTERS CONTAINING AZOMETHINE LINKAGE IN THE MAIN CHAIN

Kevser TEMİZKAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Doctoral Dissertation in Chemistry Science

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

25/06/2014, 98

In this study, polyesters containing azomethine linkage in the main chain were studied in three different series. In the first series of different aliphatic chains, in the second series of different aliphatic chains and ether bridges, in the third series of different positioning of around the benzene containing Schiff bases and polyesters were synthesized. The structures of Schiff bases and their polyesters were confirmed by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and UV-Vis techniques. Photo physical properties of the materials were investigated by UV-Vis and photoluminescence. Electrochemical properties of the prepared Schiff bases and poly(azomethine-ester) derivatives were investigated by cyclic voltammetry (CV). Thermal properties of the synthesized materials were investigated by TG-DTA, DMA and DSC techniques. Morphological and topographic properties of the Schiff bases and polyesters containing azomethine linkage in the main chain were investigated by SEM and AFM techniques, respectively. Molecular mass distributions of polyesters are determined with SEC measurements. Differences in the photo physical, electrochemical, thermal, mechanical, morphological and topographic properties of the synthesized compounds related to different aliphatic chain lengths, number of ether bridges and different positioning of around the benzene ring in the structure were investigated.

Keywords: Poly(azomethine-ester)s, Photo Physical Properties, Morphological Properties, Topographic Properties, Thermal Characterization.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
BÖLÜM 1-GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2-ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Schiff Bazları.....	4
2.2. Poliazometinler.....	4
2.3.Poliesterler.....	10
2.4. Poli(azometin-ester)' ler.....	14
2.5. Poli(azometin-eter)' ler.....	19
BÖLÜM 3-MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Materyal.....	20
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	20
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	20
3.2. Yöntem.....	23
3.2.1. I. seri Schiff bazlarının sentezi.....	24
3.2.2. I. seri poli(azometin-ester)' lerinin sentez.....	24
3.2.3. II. seri Schiff bazlarının sentezi.....	25
3.2.4. II. seri poli(azometin-ester)' lerinin sentezi.....	25
3.2.5. III. seri Schiff bazlarının sentezi.....	26
3.2.6. III. seri poli(azometin-ester)' lerinin sentezi.....	27
BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	29
4.1. Fiziksel Özellikler ve Çözünürlük.....	29
4.2. Yapısal Karakterizasyon.....	30
4.2.1. I. seri Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerinin FT-IR spektrumları.....	30
4.2.2. II. seri Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerinin FT-IR spektrumları.....	32

4.2.3. III. seri Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerinin FT-IR spektrumları..	34
4.2.4. I. seri Schiff bazlarından SB-3' ün ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	36
4.2.5. II. seri Schiff bazlarından SB-7' nin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	37
4.2.6. III. seri Schiff bazlarından SB-11' in ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	39
4.2.7. I. seri poliestерlerinden P-3' ün ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	41
4.2.8. II. seri poliestерlerinden P-7' nin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	42
4.2.9. III. seri poliestерlerinden P-13' ün ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	44
4.3. Poli(azometin-ester)' lerin Ortalama Mol Kütleleri.....	45
4.4. Foto fiziksel Özellikler.....	46
4.4.1. I. serinin Schiff bazı ve poliestерlerinin UV-Vis spektroskopileri.....	46
4.4.2. II. serinin Schiff bazı ve poliestерlerinin UV-Vis spektroskopileri.....	48
4.4.3. III. serinin Schiff bazı ve poliestерlerinin UV-Vis spektroskopileri.....	50
4.4.4. Fotolimünesans (PL) spektroskopisi.....	52
4.5. Elektrokimyasal Özellikler.....	55
4.6. Isısal Karakterizasyon.....	58
4.6.1. Termogravimetri-diferansiyel termal analiz (TG-DTA).....	58
4.6.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	77
4.7. Mekanik Özellikler.....	80
4.8. Topografik ve Morfolojik Özellikler.....	84
4.8.1. Topografik özellikler.....	84
4.8.2. Morfolojik özellikler.....	87
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	93
KAYNAKLAR.....	95
ÖZGEÇMİŞ.....	I

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 Schiff bazının sentez şeması.....	3
Şekil 2.2 Elde edilen azo-azometin boyaların yapısı.....	4
Şekil 2.3 İlk poliazometinin sentezi.....	5
Şekil 2.4 Poliazometin ve poliazinlerin yapıları.....	5
Şekil 2.5 Sentezlenen poliazometinlerin sentez şeması ve kimyasal yapıları.....	7
Şekil 2.6 Termotropik sıvı kristalin poliazometinlerin sentez şeması.....	8
Şekil 2.7 Oksidatif yöntemle poliazometin sentezi.....	9
Şekil 2.8 Oksidatif yöntemle poliazometin sentezi.....	10
Şekil 2.9 Poliester sentezi için ara ürün olan dialdehitlerin sentezi.....	11
Şekil 2.10 Schiff bazı diollerinin sentezi.....	11
Şekil 2.11 L-fenilalanin ve L-metiyonin' den sentezlenen poliesterler.....	12
Şekil 2.12 L-fenilalanin ve L-metiyonin'den sentezlenen poliesterlerin termogravimetrik analizleri.....	13
Şekil 2.13 Oleik asitten sentezlenen poliesterlerin kimyasal yapıları.....	14
Şekil 2.14 Tiyoazol halkası içeren poliesterlerin sentezi.....	14
Şekil 2.15 Yapısında alifatik zincir ve eter grubu bulunduran poli(azometin-ester)' ler.....	15
Şekil 2.16 Schiff bazı diolünün sentezi.....	16
Şekil 2.17 Demir ve farklı R grupları içeren poli(azometin-ester) sentezi.....	17
Şekil 2.18 Tiyofen içeren poli(azometin-ester).....	18
Şekil 2.19 Poli(azometin-ester)' lerin sentez şeması.....	18
Şekil 2.20 Poli(azometin-eter)' lerin sentez şeması ve kimyasal yapıları	19
Şekil 3.1 Bükme tek konsol modunun şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.2 Sentezlenen Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerin toplu gösterimi...	23
Şekil 3.3 I. seri Schiff bazlarının reaksiyon şeması.....	24
Şekil 3.4 I. seri poli(azometin-ester)' lerinin reaksiyon şeması.....	25
Şekil 3.5 II. seri Schiff bazlarının reaksiyon şeması.....	25
Şekil 3.6 II. seri poli(azometin-ester)' lerinin reaksiyon şeması.....	26
Şekil 3.7 III. seri Schiff bazlarının reaksiyon şeması.....	27
Şekil 3.8 III. seri poli(azometin-ester)' lerinin reaksiyon şeması.....	28
Şekil 4.1 I. seri Schiff bazlarının FT-IR spektrumları.....	30

Şekil 4.2	I. seri poli(azometin-ester)' lerinin FT-IR spektrumları.....	31
Şekil 4.3	II. seri Schiff bazlarının FT-IR spektrumları.....	32
Şekil 4.4	II. seri poli(azometin-ester)' lerinin FT-IR spektrumları.....	33
Şekil 4.5	III. seri Schiff bazlarının FT-IR spektrumları.....	34
Şekil 4.6	III. seri poli(azometin-ester)' lerinin FT-IR spektrumları.....	35
Şekil 4.7	SB-3 Schiff bazına ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	36
Şekil 4.8	SB-7 Schiff bazına ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	37
Şekil 4.9	SB-11 Schiff bazına ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	39
Şekil 4.10	P-3 poli(azometin-ester)' ine ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	41
Şekil 4.11	P-7 poli(azometin-ester)' ine ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	42
Şekil 4.12	P-13 poli(azometin-ester)' ine ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	44
Şekil 4.13	I. seri Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları.....	47
Şekil 4.14	I. seri poli(azometin-ester)' lerinin UV-Vis spektrumları.....	47
Şekil 4.15	II. seri Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları.....	49
Şekil 4.16	II. seri poli(azometin-ester)' lerinin UV-Vis spektrumları.....	49
Şekil 4.17	III. seri Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları.....	51
Şekil 4.18	III. seri poli(azometin-ester)' lerinin UV-Vis spektrumları.....	51
Şekil 4.19	I., II. Ve III. seri poli(azometin-ester)' lerinin farklı derişimlerdeki floresans spektrumları.....	54
Şekil 4.20	Sentezlenen Schiff bazı ve poli(azometin-ester)'lerin döngüsel voltamogramları.....	57
Şekil 4.21	I. seri Schiff bazlarına ait TG-DTA termogramları.....	60
Şekil 4.22	II. seri Schiff bazlarına ait TG-DTA termogramları.....	62
Şekil 4.23	III. seri Schiff bazlarına ait TG-DTA termogramları.....	65
Şekil 4.24	I. seri poli(azometin-ester)' lerine ait TG-DTA termogramları.....	68
Şekil 4.25	II. seri poli(azometin-ester)' lerine ait TG-DTA termogramları.....	71
Şekil 4.26	P-9, P-10, P-11 ve P-12 poli(azometin-ester)' lerine ait TG-DTA termogramları.....	74
Şekil 4.27	P-13 ve P-14 poli(azometin-ester)' lerine ait TG-DTA termogramları...	75

Şekil 4.28	I. seri poli(azometin-ester)'lerine ait DSC termogramları.....	77
Şekil 4.29	II. seri poli(azometin-ester)'lerine ait DSC termogramları.....	77
Şekil 4.30	III. seri poli(azometin-ester)'lerine ait DSC termogramları.....	78
Şekil 4.31	I. ve II. seri polimerlerinin Tan δ , E' ve E'' eğrileri.....	81
Şekil 4.32	III. seri polimerlerinin Tan δ , E' E'' eğrileri.....	82
Şekil 4.33	P-1 poli(azometin-ester)'inin yüzey topografyası ve 3D görüntüsü.....	84
Şekil 4.34	P-5 poli(azometin-ester)'inin yüzey topografyası ve 3D görüntüsü.....	84
Şekil 4.35	P-8 poli(azometin-ester)'inin yüzey topografyası ve 3D görüntüsü.....	85
Şekil 4.36	P-9 poli(azometin-ester)'inin yüzey topografyası ve 3D görüntüsü.....	85
Şekil 4.37	P-10 poli(azometin-ester)'inin yüzey topografyası ve 3D görüntüsü.....	85
Şekil 4.38	P-11 poli(azometin-ester)'inin yüzey topografyası ve 3D görüntüsü.....	86
Şekil 4.39	P-13 poli(azometin-ester)'inin yüzey topografyası ve 3D görüntüsü.....	86
Şekil 4.40	P-3 poli(azometin-ester)'inin SEM görüntüleri.....	87
Şekil 4.41	P-7 poli(azometin-ester)'inin SEM görüntüleri.....	88
Şekil 4.42	P-10 poli(azometin-ester)'inin SEM görüntüleri.....	89
Şekil 4.43	P-12 poli(azometin-ester)'inin SEM görüntüleri.....	90
Şekil 4.44	P-14 poli(azometin-ester)inin SEM görüntüleri.....	91
Şekil 4.45	P-13 poli(azometin-ester)'inin SEM görüntüleri.....	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa No
Çizelge 3.1	Elde edilen Schiff bazları ve poli(azometin-ester)' lerin verimleri...	28
Çizelge 4.1	Sentezlenen poli(azometin-ester)' lerin SEC analiz sonuçları.....	46
Çizelge 4.2	I. seri Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerinin UV-Vis spektrum sonuçları.....	48
Çizelge 4.3	II. seri Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerinin UV-Vis spektrum sonuçları.....	50
Çizelge 4.4	III. seri Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerinin UV-Vis spektrum sonuçları.....	52
Çizelge 4.5	Sentezlenen bileşiklerin PL spektrum sonuçları.....	52
Çizelge 4.6	Sentezlenen Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerin CV sonuçları.....	56
Çizelge 4.7	I. seride elde edilen Schiff bazlarının TG-DTA sonuçları.....	59
Çizelge 4.8	II. seride elde edilen Schiff bazlarının TG-DTA sonuçları.....	63
Çizelge 4.9	III. seride elde edilen Schiff bazlarının TG-DTA sonuçları.....	66
Çizelge 4.10	I. seride elde edilen poli(azometin-ester)' lerin TG-DTA sonuçları..	69
Çizelge 4.11	II. seride elde edilen poli(azometin-ester)' lerin TG-DTA sonuçları.	72
Çizelge 4.12	III. seride elde edilen poli(azometin-ester)' lerin TG-DTA sonuçları	75
Çizelge 4.13	Poli(azometin-ester)' lerin DSC sonuçları.....	79
Çizelge 4.14	Poli(azometin-ester)' lerin yumuşama sıcaklıkları.....	83

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimerlerin günlük hayatta ortaya koyduğu yenilikler ve kolaylıklarla hayat kalitesi artan insanoğlu ‘Dahası yok mu?’ düşüncesiyle bu alandaki araştırmalarına merakla devam etmektedir. Bilim, Ar-Ge, sanayi ve teknoloji dünyası el ele verip birçok hayal ve umutlarla mikro ve makro ölçekte yepyeni tasarımlar, sentezler ve uygulamalarla bu uğurda büyük zaman, düşünce, emek ve paralar harcamaktadır.

Polimer sentez tasarımlarında, ana zincirinde ya da yan zincirinde farklı fonksiyonel gruplar içermesine ve farklı molekül ağırlığına sahip olmasına bağlı polimerlerin birçok özelliğinin değiştiği görüldü. Genel olarak bunlar; termal kararlılık, mekanik dayanım, ışığa gösterilen hassasiyet, film oluşturma yeteneği, zincirler arası etkileşimler, iletkenlik, antimikrobiyal özellikler olup her birinin farklı uygulama alanı bulunmaktadır.

Son yıllarda, yapısında imin/azometin ($-CH=N-$) bağları bulunan konjuge yapıları polimerler, bilim dünyasında ilgi uyandıran materyal sınıfında yerini aldı. Bu polimerler, elektronik, opto-elektronik ve fotonikler gibi alanlarda umut vericidir. Ana zincirindeki karakteristik imin/azometin ($-N=CH-$) bağı içeren polimerlere Schiff bazı polimerleri, poliiminler (PIs) ve poliazometinler (PAs) denilmektedir. Genel olarak, diaminler ile farklı dikarbonil bileşiklerinin polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda sentezlenirler. Poliazometinler ilk kez 1923 yılında Adams ve arkadaşları tarafından tereftaldehit ve benzidin ya da *o*-anisidin arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Grigoras ve Catanescu, 2004).

Konjuge bağ yapısına sahip aromatik yapıları poli(azometin)ler (veya poliiminler) de yarı iletken özellik göstererek çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilirler. Ayrıca çok defa *orto*-hidroksi aromatik aldehitlerden türetilen azometin yapıları Schiff bazı polimerleri geçiş metalleriyle kararlı şelat polimerleri oluşturabilmekte ve bu özelliklerinden faydalanarak iyon sensörü olarak kullanılabilirler. Konjuge yapıları poli(azometin)ler floresans özellik de göstermekte ve polimerik ışık saçan diyotların (PLED) yapımında kullanılabilirler (Kaya ve ark., 2010). Floresans yaptıkları rengin de yine polimer yapısındaki absorpsiyon yapan grupların çeşitliliğine göre değiştiği bilinmektedir. Polimer zincirine bağlı elektron çekici ve salıcı gruplar floresans dalga boyu ve şiddetinde farklılaşmalara sebep olmaktadır. Konjuge bağ yapısına sahip

poli(azometin)lerin LCD ekran teknolojisinin temeli olan elektrokromik materyallerin üretilmesinde ve güneş pillerinde de kullanılabildiği bilinmektedir (Kaya ve ark., 2011). Bütün bunlara ek olarak, poliazometinler sin-anti izomerlik, doğrusal olmayan optik aktivite, metallere şelat oluşturabilme yeteneği, çoğu elektrofil ile supramoleküler etkileşimi, fiber-oluşturma yeteneği, iyi termal kararlılığı ve yarı iletken özelliklerinden dolayı ilgi çeken bir polimer sınıfıdır (Hussein ve ark., 2012; Ghaemy ve ark., 2011).

Poliesterler, polimer dünyasının önemli bir sınıfı olup günlük hayatta tekstil, otomobil sektörü, farmakoloji, biyomedikal cihazlar, cerrahi ekipmanlar, kaplama endüstrisi, yapı mühendisliği, elektronik cihaz uygulamaları gibi birçok alanda yer alıp insan hayatını kolaylaştırmakta ve kaliteli hale getirmektedir. Poliesterlerin bu özellikleri, bilim insanlarında ilgi uyandırmış olup son yıllarda poliesterlerin farklı sınıflarıyla ilgili birçok çalışmayı da literatüre kazandırmalarını sağlamıştır.

Literatürde, poliester ve poliazometin sınıfından olan poli(azometin-ester)'lerin termal dayanımlarının oldukça yüksek olduğu (D'Alelio ve ark., 1967), farklı mezofazlarda yarı kristalin davranış gösterdikleri, optik geçirgenliklerinin yüksek olduğu bilgileri yer almaktadır (Sikora ve Iwan, 2012; Gul ve ark., 2012; Karimi ve ark., 2010; Zuo ve ark., 2011; Redy ve ark., 2008).

Tüm bu özellikler göz önünde bulundurularak bu tez çalışmasında sentezi planlanan poli(azometin-ester)'lerin termal, floresans, mekanik, morfolojik ve topografik özelliklerinin incelenmesi amaçlandı.

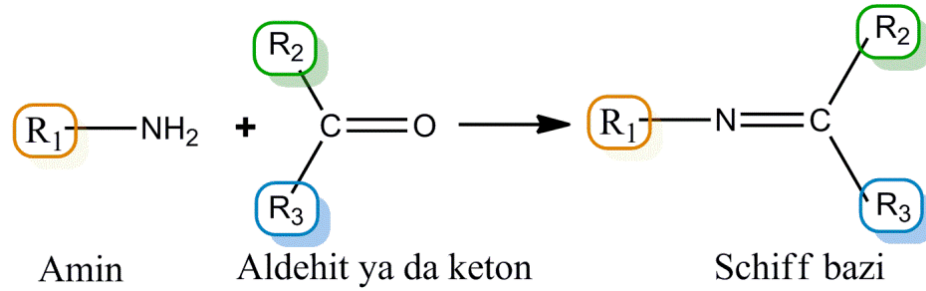
Bu çalışmada, I. seride monomerdeki alifatik düz zincirdeki karbon sayısı artışı, II. seride yapıya iki farklı sayıda eter köprüsü eklenmesinin ve III. seride ise bir benzen halkası etrafında farklı konumlanmanın fonksiyonel grupları değiştirmeksizin polimerde oluşabilecek değişiklikler incelendi ve yorumlandı. Sentezlenen Schiff bazları ve poli(azometin-ester) türevlerinin yapısal karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve SEC teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Hazırlanan Schiff bazlarının ve azometin bağı içeren poliüretan türevlerinin foto fiziksel özellikleri UV-Vis ve fotolimünesans spektroskopileri kullanılarak aydınlatıldı. Elde edilen bileşikler elektrokimyasal özellikleri ise döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılarak aydınlatıldı. Hazırlanan Schiff bazlarının ve onların poliester türevlerinin ısıl kararlılıkları TG-DTA, DMA ve DSC cihazları kullanılarak incelendi. Sentezlenen azometin bağı içeren poliesterlerin morfolojik ve topografik özellikleri ise SEM ve AFM cihazları kullanılarak aydınlatıldı.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazları

Yüksek performanslı malzemelerin ilgi çekici bir sınıfı olan ve ana zincirinde karakteristik özelliği olarak azometin bağı (-N=CH) içeren bileşikler Schiff bazları olarak bilinir. Bu tür malzemeler Schiff bazı birimlerinin rezonans kararlılığı yüzünden yüksek termal kararlılık, mükemmel mekanik direnç ve iyi opto-elektronik özellik gösterirler (Mohammed ve ark., 2010). Schiff bazları birincil (primary) amin ile aldehit ve ketonun kondenzasyon reaksiyonu sonucu Şekil 2.1'deki gibi sentezlenir (El-Sherif ve ark., 2013).



R₁: Aril ya da alkil

R₂: Aril, alkil ya da H

R₃: Aril, alkil ya da H

Şekil 2.1. Schiff bazının sentez şeması

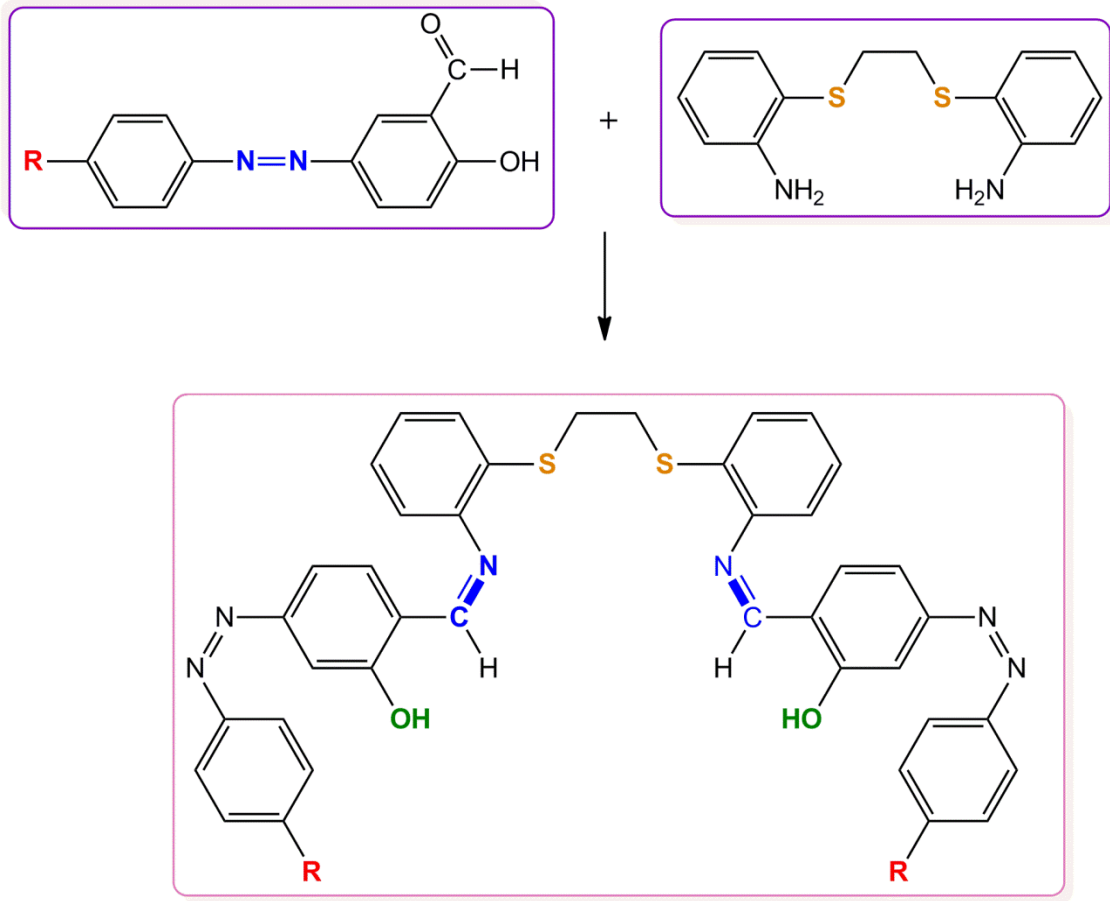
Yapısındaki azometin grubunda (-N=CH) azot atomu bulunduran Schiff bazları azot atomu üzerindeki serbest elektron çiftleri ile metal iyonları arasında kolaylıkla kompleks oluştururlar ve oluşan bu Schiff bazı metal kompleksleri ligandların önemli bir sınıfıdır (Vigato ve Tamburini, 2004).

Schiff bazları yapılarında azometin grubu bulundurdukları için biyolojik aktivite gösterirler ve literatürde Schiff bazı ve Schiff bazı metal komplekslerinin önemli derecede anti bakteriyel, anti-mantar, anti-kanserojen ve diüretik aktivite gösterdikleri bildirilmiştir (Prakash ve Adhikari, 2011).

Schiff bazları ve Schiff bazı metal kompleksleri bitki büyüme aktivitelerini belirlemek için boya ve polimer alanlarında da önemli uygulama alanlarına sahiptir ((Prakash ve Adhikari, 2011).

Khanmohammadi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma da 1,2-bis(2-

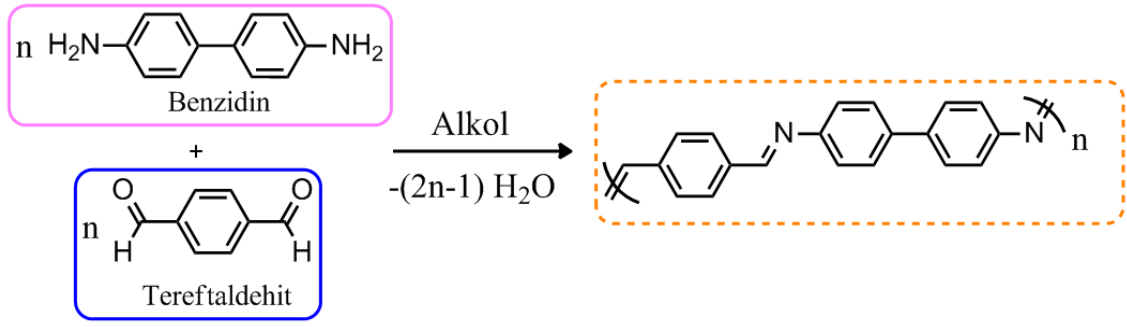
aminofeniltiyo)etan ile 5-(4-X-fenil)-azo-salisalisil aldehydin (X = -Cl, -OCH₃ ve -CH₃) kondenzasyon reaksiyonu yoluyla yeni azo-azometin boyalar sentezlenmiştir (Şekil 2.2). Elde edilen boyalar IR, UV-Vis, ¹H-NMR, floresans spektroskopisi, kütle spektroskopisi ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, boyaların mononükleer nikel (II) kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen Schiff bazlarının molar sönümlenme katsayıları 30,000 dm³/mol.cm olduğu için elde edilen bileşiklerin boya benzeri bir karaktere sahip oldukları belirlenmiştir (Khanmohammadi ve ark., 2013).



Şekil 2.2. Elde edilen azo-azometin boyaların yapısı

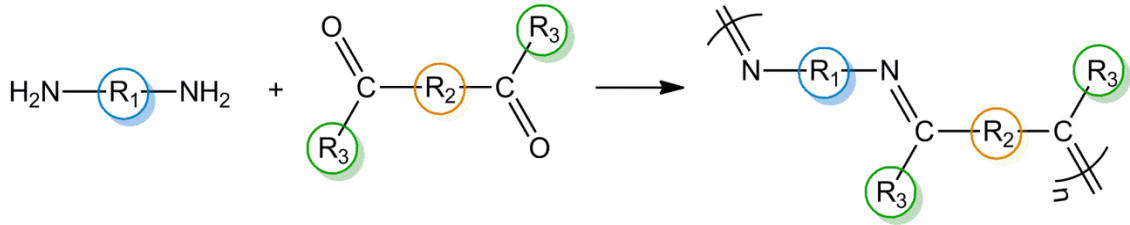
2.2.Poliazometinler

Schiff bazı polimerleri veya poliazometinler olarak da bilinen poliiminler özellikle son yıllarda kullanışlı özellikleri ve geniş kullanım alanlarıyla dikkat çekmektedir. İlk poliazometinler 1923 yılında Tereftaldehit ile benzidin ve dianisidinin reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. İlk poliazometinin sentezi

Schiff bazı bileşiklerinin bir diğer sınıfı polimerik Schiff bazları olarak da bilinen poliiminlerdir. Polimerik Schiff bazları diaminin dialdehit ve diketonun polikondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edildikleri gibi hidrazinin dialdehit ve diketonun polikondenzasyon reaksiyonu sonucu da elde edilebilir (Şekil 2.4). Diamin bileşiği kullanılarak elde edilen bu polimerler poliazometinler, hidrazin bileşiği kullanılarak elde edilen polimerler ise poliazinler olarak da bilinir. Poliiminler sadece yüksek termal kararlılık, yüksek mukavemet ile yüksek performanslı elyaf ve film oluşturucu polimer olarak değil aynı zaman da yarı iletken, doğrusal olmayan optik özellikleri ve şelat oluşturabilme yetenekleri sayesinde oldukça fazla ilgi çekmektedirler. Ayrıca, bu polimerlerin birçoğu ısıtılarak ya da çözelti içerisinde mezofazlar oluşturabilirler ancak bu polimerlerin yüksek erime sıcaklığına ve düşük çözünürlüğe sahip olmaları karakterizasyonunu ve işlenebilirliğini zorlaştırır (Grigoras ve Catanescu, 2004).



R₁ : Aril veya alkil grubu

R₂ : Aril veya alkil grubu

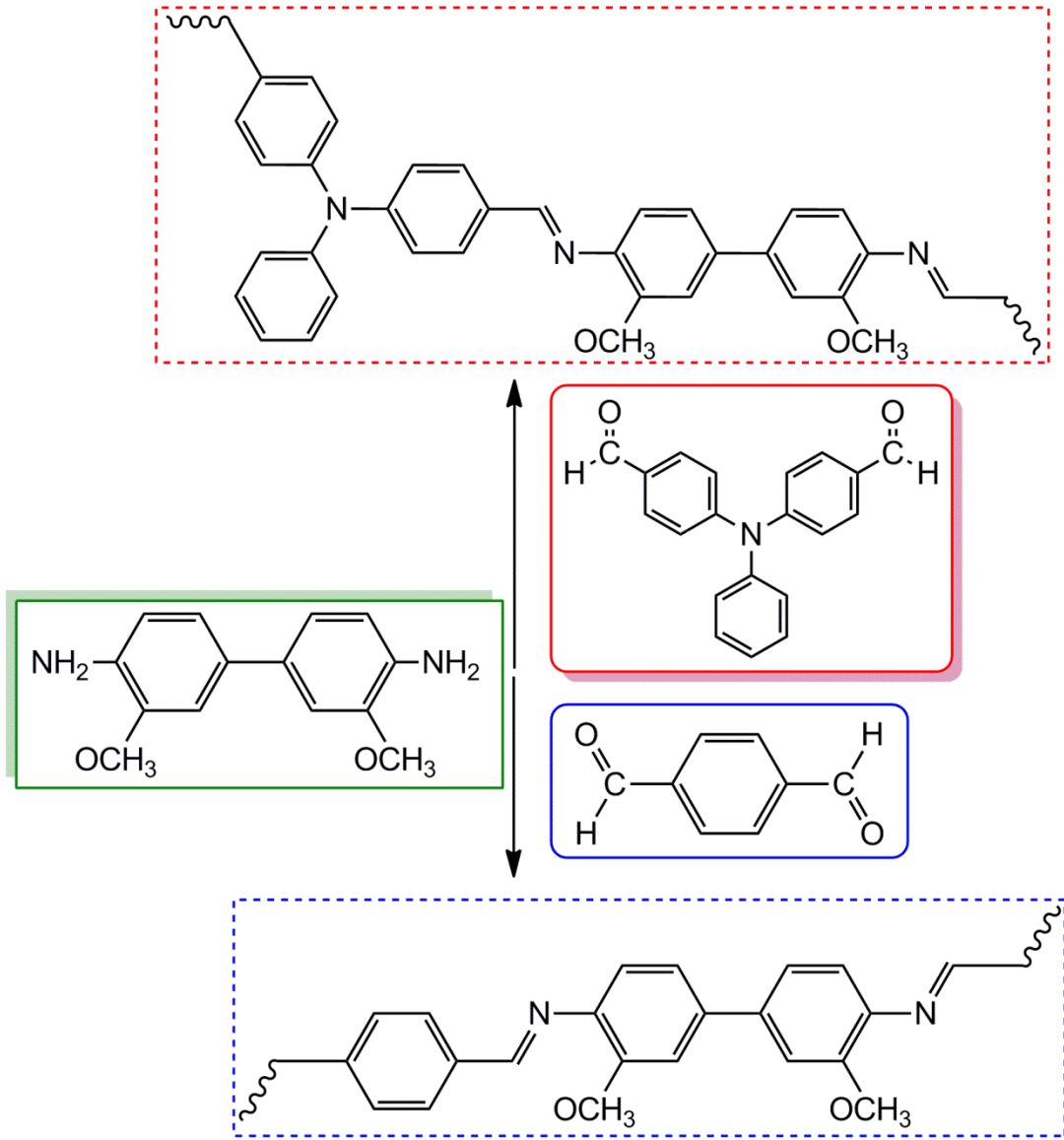
R₃ : Hidrojen, aril veya alkil grubu

Şekil 2.4. Poliazometin ve poliazinlerin yapıları

Poliiminler önemli derecede ısıl kararlılığa sahiptir. Yapılan çalışmalar

tereftaldehit ile alifatik diaminlerden elde edilen konjuge olmayan poliiminlerin azot atmosferinde yaklaşık 300°C'ye kadar, hava atmosferinde ise 250°C'ye kadar kararlı olduklarını göstermiştir. Aromatik poliiminlerin ise daha yüksek ısısal kararlılıkla azot atmosferinde 500-550°C, hava atmosferinde ise 430-480°C'ye kadar kararlı oldukları gözlenmiştir (Adams ve ark., 1923)

Palewicz ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışma da ana zincirinde trifenilamin birimi içeren konjuge poliazometinler sentezlenmiştir. Poliazometinlerin sentezi için amin bileşiği olarak *o*-dianisidin aldehit olarak ise diformiltrifenilamin ve tereftaldikarboksaldehit kullanılmıştır (Şekil 2.5). Elde edilen polimerler termogravimetrik analiz ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, poliazometinlerin optik ve morfolojik özelliklerini belirlemek için UV-Vis, X-ışını kırınımı (X-ray) ve atomik güç mikroskopu (AFM) teknikleri kullanılmıştır. *o*-Dianisidin ve diformiltrifenilamin bileşikleri kullanılarak sentezlenen poliazometinin döndürmeli kaplama (spin coating) yöntemi ile ince filmi hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre *o*-dianisidin ve diformiltrifenilamin kullanılarak elde edilen poliazometinin optik band boşluğunun 2.45 eV olduğu, elektriksel iletkenliğinin ise 10^{-7} ile 10^{-8} S/m arasında olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlara göre *o*-dianisidin ve diformiltrifenilamin kullanılarak sentezlenen poliazometinin dar bir optik band boşluğu değerine sahip olduğu ve bu bileşiğin yarı-iletken karakterde bir malzeme olduğu bildirilmiştir (Palewicz ve ark., 2011).

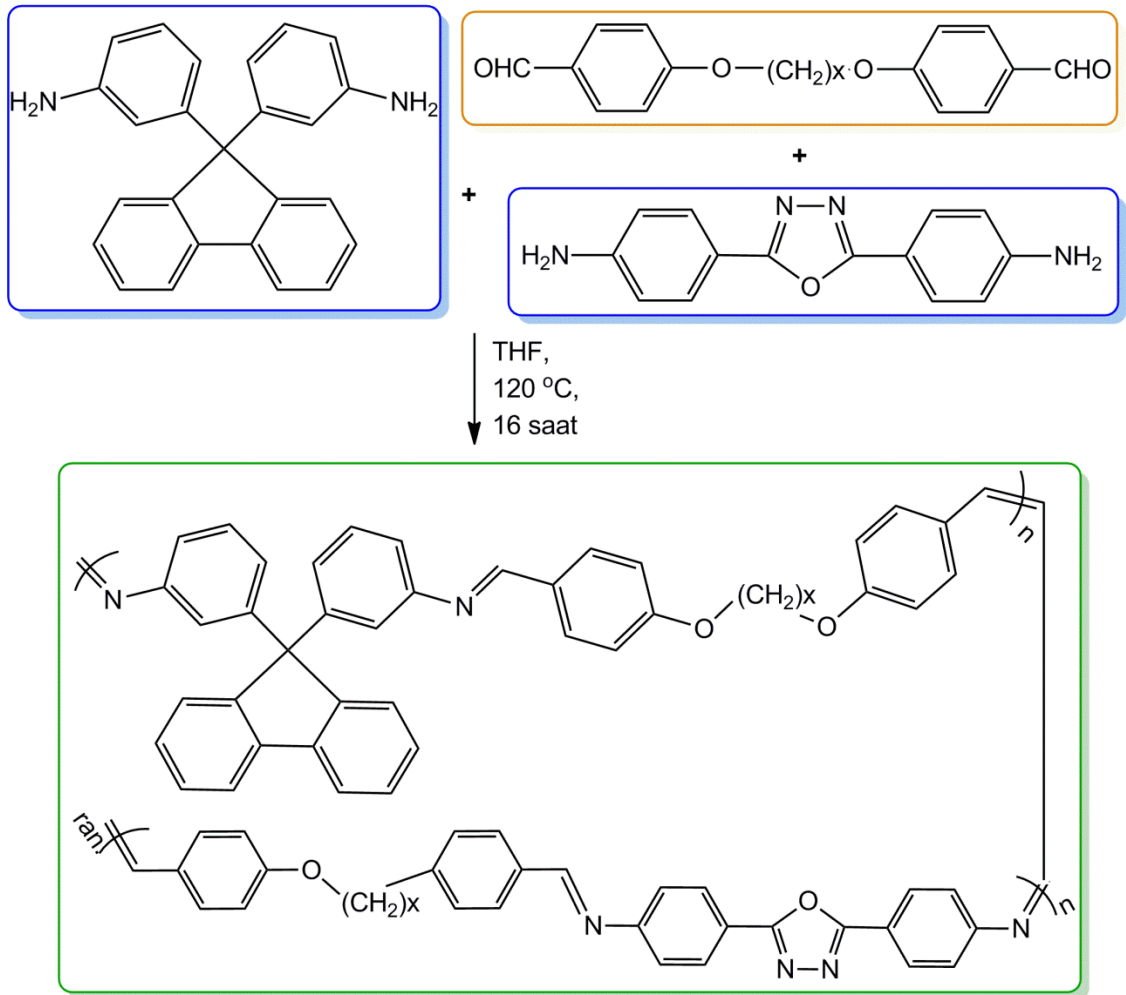


Şekil 2.5. Sentezlenen poliazometinlerin sentez şeması ve kimyasal yapıları

2012 yılında yapılan bir derleme çalışmasına göre poliazometinlerin sıvı kristalin polimer özelliği gösterdikleri bildirilmiştir. Bu özellikleri ile birlikte poliazometinler termal kararlılık ile kimyasal direnç ve bilgi depolama, doğrusal olmayan optik özellik, laminant kaplama ve film oluşturma gibi potansiyel uygulama alanları yüzünden sıvı kristalin polimer olarak oldukça ilgi çekmişlerdir (Hussein ve ark., 2012).

2011 yılında poliazometinlerin sıvı kristal davranışlarını incelemek amacı ile yapılan bir çalışma da kromoforik mezogen (bir sıvı kristalin temel birimi) içeren termotropik sıvı kristalin poliazometinler sentezlenmiştir (Şekil 2.6). Elde edilen poliazometinlerin termotropik davranışları polarize optik mikroskobu, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve geniş açılı X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır (Marin ve

ark., 2011).

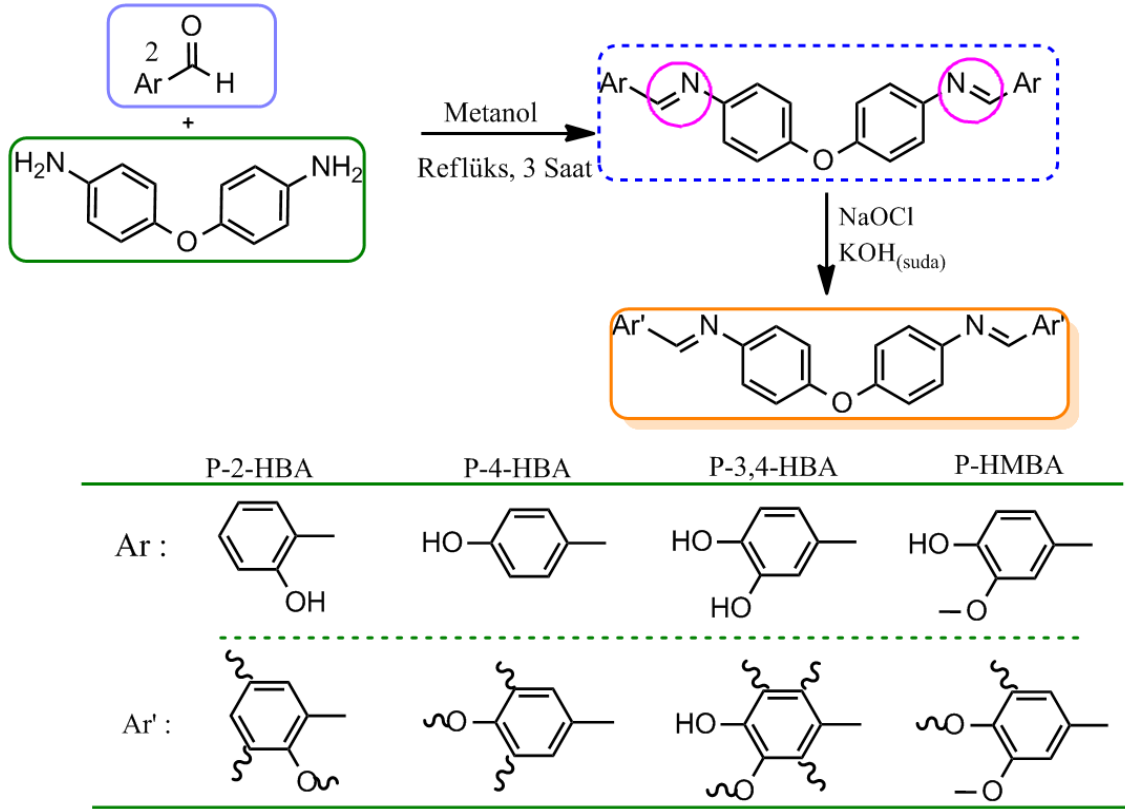


Şekil 2.6. Termotropik sıvı kristalin poliazometinlerin sentez şeması

Iwan ve Sek tarafından 2008 yılında poliazometinlerin uzay çalışmalarından ışık saçan diyotlara kadar pek çok kullanım alanını içine alan kapsamlı bir derleme çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada poliazometinler ve poliketanillerin ısıya dayanıklı ve antikorozyon materyal olarak kullanılmasının yanında metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilen ajanlar olarak kullanılabildiği, non-linear optik çalışmalarda, organik ışık saçan diyotların (OLED) yapımında, biyolojik olarak aktif materyallerin hazırlanmasında ve doplama yöntemiyle artırılabilen yarı-iletken karakterleriyle elektronik çalışmalarda istifade edilebileceği belirtilmektedir. Ayrıca poliazometinlerin fotoluminesans ve elektrolüminesans özellikleri de aynı çalışmada incelenmiştir (Iwan ve Sek, 2008).

Kaya ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan farklı bir çalışmada aromatik

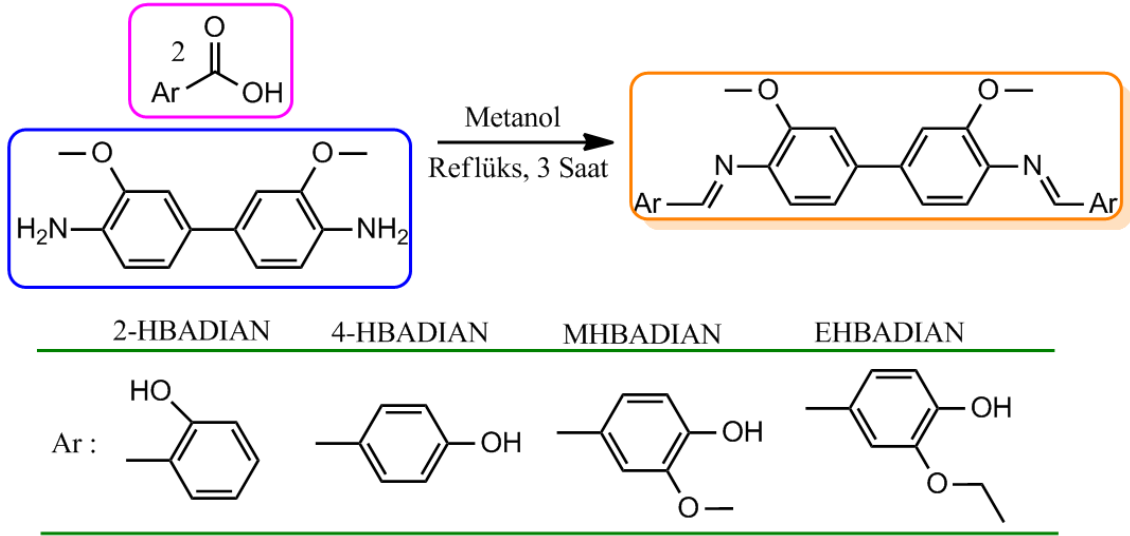
yapılı bir diamin bileşiği olan bis(4-aminofenil)eter'in salisilaldehit, 4-hidroksibenzaldehit, 3,4-dihidroksibenzaldehit ve 3-metoksi-4-hidroksibenzaldehit ile Schiff bazları sentezlenmiş, ardından sentezlenen bu Schiff bazlarının sulu bazik ortamda NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.7) (Kaya ve Yıldırım, 2008).



Şekil 2.7. Oksidatif yöntemle poliazometin sentezi

Kaya ve çalışma grubu tarafından 2009 yılında yayınlanan bir başka çalışmada o-dianisidinin salisilaldehit, 4-hidroksibenzaldehit, 3-metoksi-4-hidroksibenzaldehit ve 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit ile kondenzasyonu sonucu yeni tür Schiff bazları sentezlenmiştir (sırasıyla 2-HBADIAN, 4-HBADIAN, MHBADIAN ve EHBADIAN) (Şekil 2.8). Sentezlenen Schiff bazları sulu bazik ortamda oligofenol türlerine çevrilmiş ve elde edilen ürünlerin bağlanma seçiciliği yine ¹H-NMR spektrumlarındaki pik integrasyonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buna göre P-2-HBADIAN, P-4-HBADIAN, P-MHBADIAN ve P-EHBADIAN için sırasıyla 70/30, 73/27, 82/18 ve 58/42 oranlarında C-C/C-O-C bağlanması olduğu belirlenmiştir. Ayrıca MHBADIAN'ın ılıman oda koşullarında bile oksidant etkisiyle polimerleştiği görülmüş ve tek ışın yollu bir

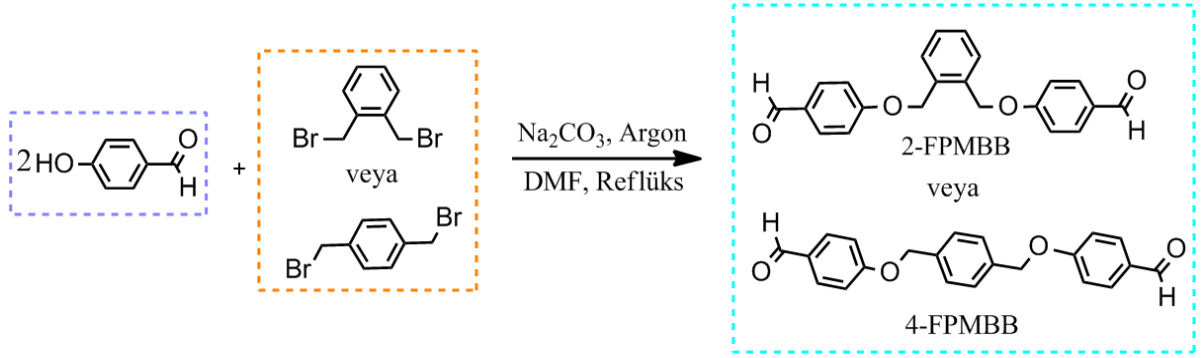
spektrofotometre kullanılarak oda sıcaklığında polimerizasyon esnasındaki absorpsiyon pik değişimleri kaydedilmiştir. Polimerleşme sonucu 10-15 sn. gibi kısa bir zamanda polimere ait kırmızı bölgede yeni bir pikin belirdiği tespit edilmiştir (Kaya ve ark., 2009).



Şekil 2.8. Oksidatif yöntemle poliazometin sentezi

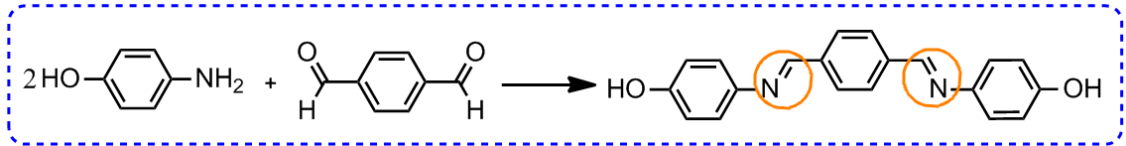
2.3. Poliesterler

Kaya ve Çulhaoğlu'nun yapmış olduğu çalışmada, dialdehit ve diaminlerin (poliester sentezinde kullanılan ara ürünler) polikondenzasyon reaksiyonuyla oligoazometinler sentezlenmiştir (Şekil 2.9). Dialdehit bileşikleri, 4-({2-[(4-formilfenoksi)metil]benzil}oksi) benzaldehit (2-FPMBB) ve 4-({4-[(4 formillfenoksi)metil]benzil}oksi) benzaldehit (4-FPMBB) *p*-hidroksibenzaldehit ile *o*-ksilendibrom veya *p*-ksilendibromun reaksiyonundan elde edilmiştir. Dialdehit ve oligomerler FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR metotlarıyla karakterize edilmiş olup SEC analizleriyle de sentezlenen bileşiklerin molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Termal duyarlılıkları da termal analizler sonucunda belirlenmiştir (Kaya ve Çulhaoğlu, 2009).



Şekil 2.9. Poliester sentezi için ara ürün olan dialdehitlerin sentezi

Reddy ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise ana zincirinde azometin bağı içeren poliüretanlar farklı izosiyanatlar (4,4'-difenil metan diizosiyanat, toluen 2,4-diizosiyanat, izofuron diizosiyanat and heksametilen diizosiyanat) ile 4,4'-{1,4-fenilenebis[methylidennitrilo]}'in kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 2.10). Elde edilen bileşikler FT-IR, UV-Vis ve floresens spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Bileşiklerin termal özellikleri TG-DTA ve DSC teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır (Reddy ve ark., 2008).

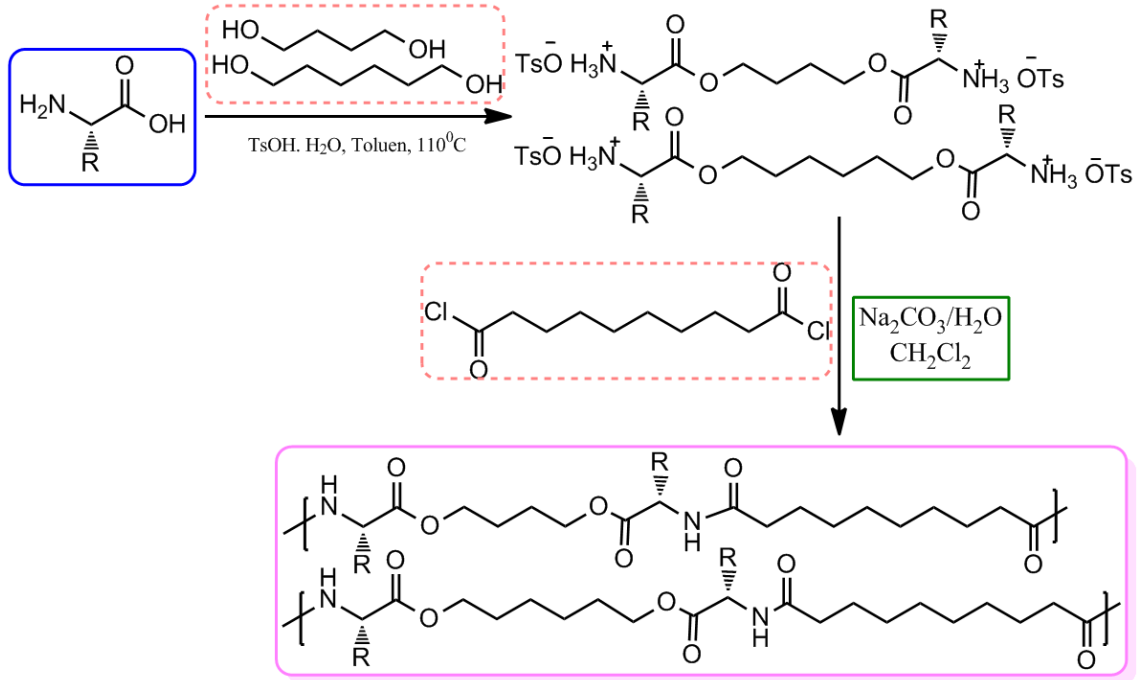


Şekil 2.10. Schiff bazı diollerinin sentezi

Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen bileşiklerin yalnızca polar aprotik çözücülerde çözüldüğü ve iyi floresans özelliği gösterdiği bulunmuştur. Termal analiz sonuçlarına göre % 20 ve % 50 kütle kayıplarının sırasıyla 202-242 °C ve 427-707 °C aralığındaki sıcaklıklarda gerçekleştiği ve 800 °C' deki kalan madde miktarı ise % 28-45 aralığında olduğu bulunmuştur (Reddy ve ark., 2008).

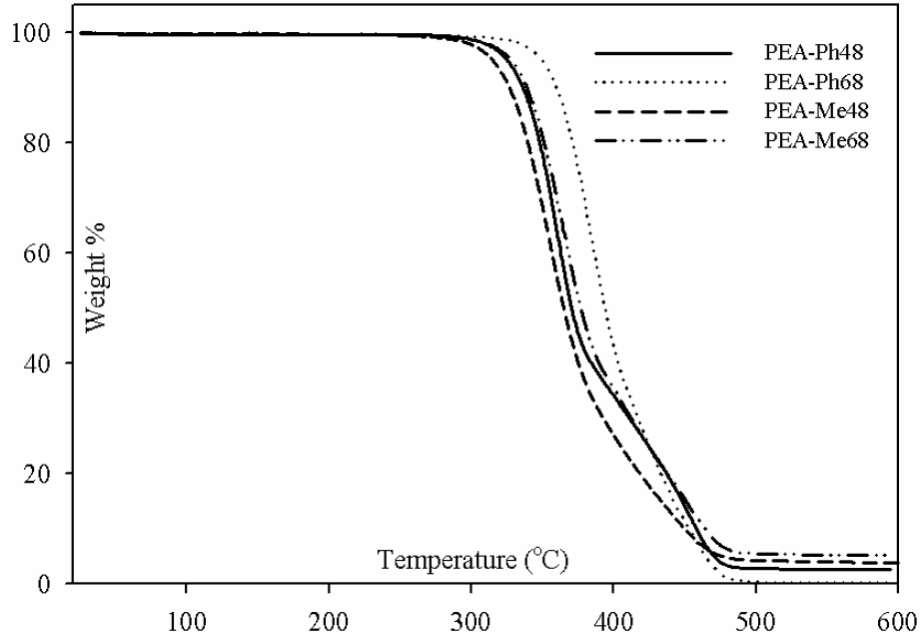
Karimi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sentezlenen poliesterler biyomedikal uygulamalar özellikle doku mühendisliği ve ilaç salınımı uygulamaları için α -amino asitler, dioller ve diasitler kullanılarak sentezlenmiştir (Şekil 2.11). Bu çalışmada α -amino asitlerden L-fenilalanin ve L-metiyonin kullanılarak dört farklı poliester ara yüzey polimerizasyonu tekniğiyle sentezlenmiş ve çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir

(Karimi ve ark., 2010).



Şekil 2.11. L-fenilalanin ve L-metiyonin’ den sentezlenen poliesterler

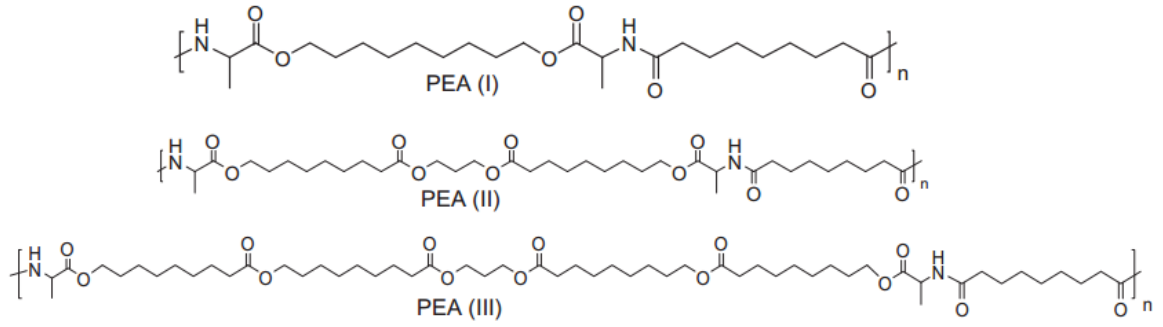
Sentezlenen poliesterlerin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR spektrumlarıyla aydınlatılmıştır. GPC analiz sonuçlarına göre poliesterlerin yüksek mol kütleli ve düşük polidispers indeksli oldukları bulunmuştur. Poliesterlerin termal özelliklerinin DSC ve TGA spektrumlarından (Şekil 2.12) yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu dört farklı poliester, sindirim enzimi olan kimotripsinle farklı sıcaklık ve farklı sürelerde inkübe edilmiş ve SEM görüntülerinden yapılarındaki aşınma ve kırılmalar incelenmiştir (Karimi ve ark., 2010).



Şekil 2.12. L-fenilalanin ve L-metiyonin' den sentezlenen poliesterlerin termogravimetrik analizleri

Ayrıca sentezlenen bu poliesterler vasküler kas hücrelerine kültüre edilmiş ve 48 saat sonunda iyi bir dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Poliesterlerin 3D iskelet yapı analizleri sonucunda oldukça gözenekli yapılara sahip oldukları ve bu özellikleriyle de vasküler doku mühendisliği için iyi birer aday oldukları sonucuna varılmıştır (Karimi ve ark., 2010).

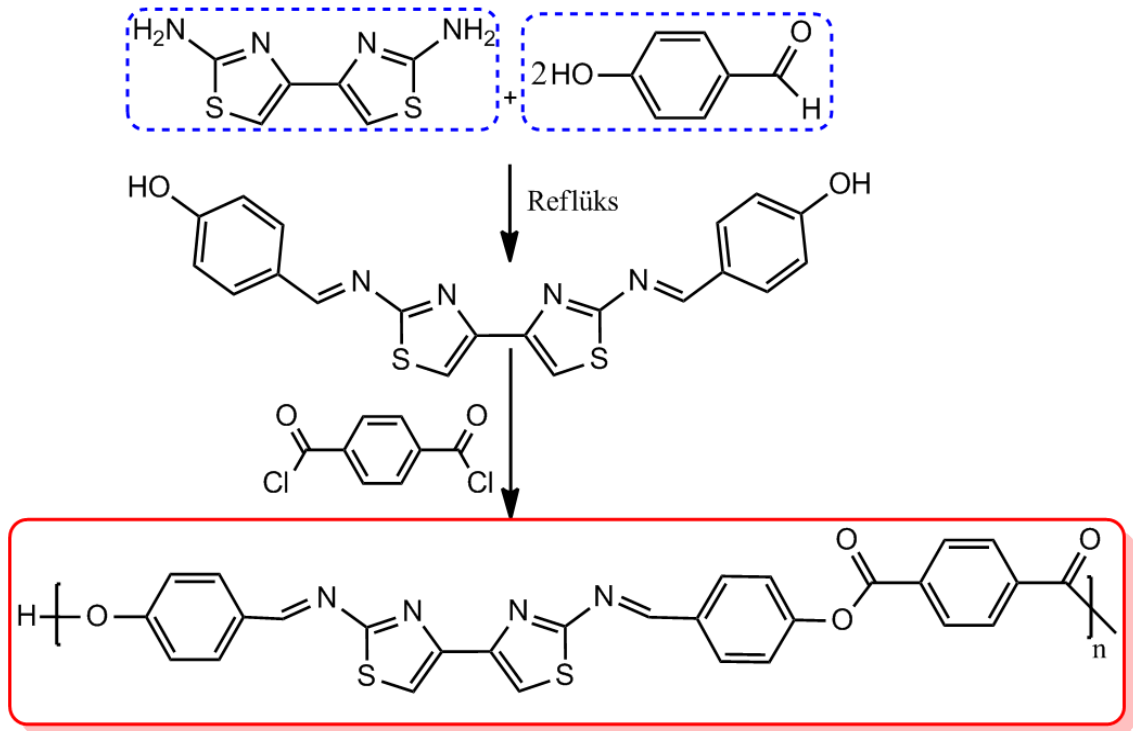
Zuo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kanoladan elde edilen oleik asitten üç farklı poliester sentezlenmiştir (Şekil 2.13). Sentezlenen poliesterlerin yapı özellikleri MS, NMR, FT-IR ve GPC, termal özellikleri DSC, DMA ve TGA teknikleriyle açıklanmış olup poliesterlerin kristalinitelerini açıklamak için XRD tekniği kullanılmıştır. Poliester yapısındaki ester/amit oranının artmasıyla bozunma sıcaklığında bir değişikliğin olmadığı, fakat yumuşama sıcaklığının bu oranın artmasıyla azaldığı görülmüştür. Ayrıca hidrojen bağ yoğunluğu en fazla olan poliesterin PEA(I) olduğu saptanmıştır (Zuo ve ark., 2011).



Şekil 2.13. Oleik asitten sentezlenen poliesterlerin kimyasal yapıları

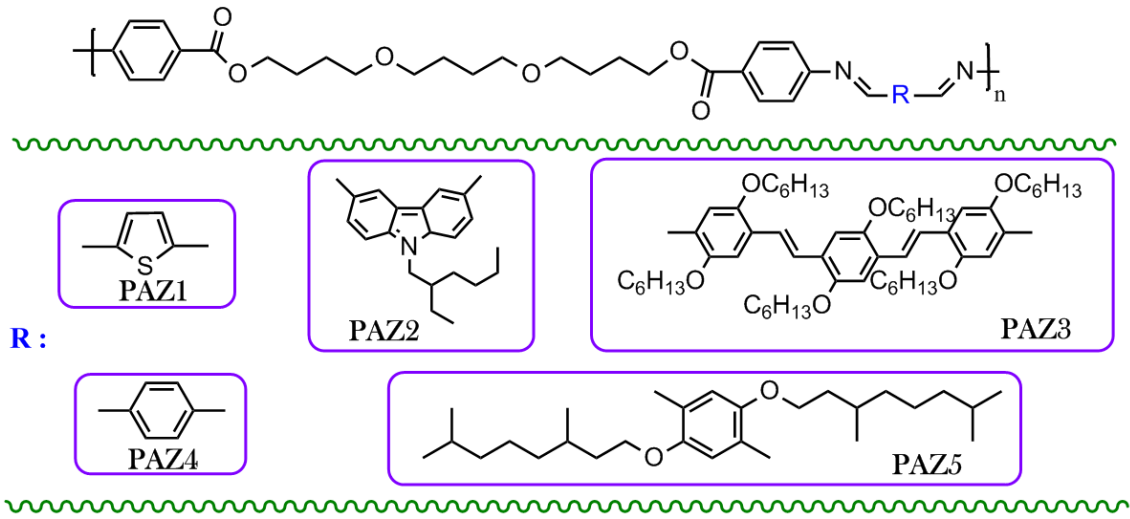
2.4. Poli(azometin-ester)' ler

He ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bitiyozol halkası içeren yeni bir poliester sentezlenmiş (Şekil 2.14) ve poliester FT-IR spektroskopisi, elementel analiz ve X-ray difraksiyon spektroskopisiyle karakterize edilmiştir. Termogravimetrik analizlerle azot atmosferinde poliesterin termal bozunması tartışılmıştır. Poliesterin bozunma basamağındaki aktivasyon enerjisi izokonversiyonel metotla hesaplanmıştır. Yapılan analizler sonucunda, poliesterin amorf yapıda olduğu, yumuşama sıcaklığının 503.9 K olduğu ve ortalama kütle kaybının % 60 olduğu bulunmuştur (He ve ark., 2011).



Şekil 2.14. Tiyozol halkası içeren poliesterlerin sentezi

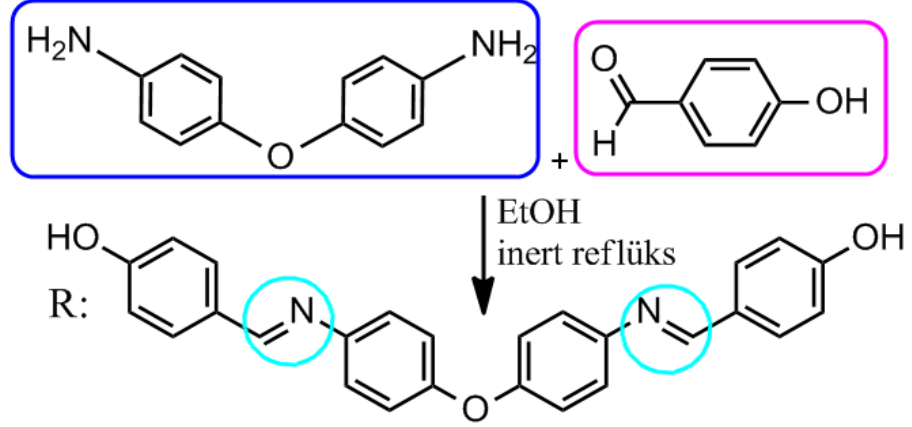
Iwan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, sentezlenen poliesterler (PAZ1-5) FT-IR, ^1H , ^{13}C -NMR spektroskopileri ve elementel analizle karakterize edilmiş olup UV-Vis özellikleriyle kuartz substrat üzerine ince film oluşturabilme özellikleri tartışılmıştır. 25-200 °C arasındaki çeşitli sıcaklıklarda termoluminesans özellikleri incelenmiştir. Poliesterlerin DSC ve POM teknikleriyle mezomorfik davranışları araştırılmıştır. BHJ elektriksel ve tabakalı karakterizasyon metoduyla ITO/PEDOT/PAZ:TiO₂/Al yapıları tartışılmıştır. Empedans spektroskopisi kullanılarak farklı sıcaklıklardaki elektriksel davranışları incelenmiştir. AFM görüntüleriyle de yüzeydeki lokal yoğunluklar ve fazlar açıklanmıştır. PAZ3 (Şekil 2.15) poliesterinin optoelektronik özellik gösterdiği ve diğer bütün poliesterlerin de ince filmlerinde yarı iletken özellik gösterdiği bulunmuştur. Bu bulgular ışığında poliesterlerin optoelektronik cihazların ve güneş pillerinin tasarımı için iyi birer aday olduğu düşünülmüştür (Iwan ve ark., 2010).



Şekil 2.15. Yapısında alifatik zincir ve eter grubu bulunduran poli(azometin-ester)' ler

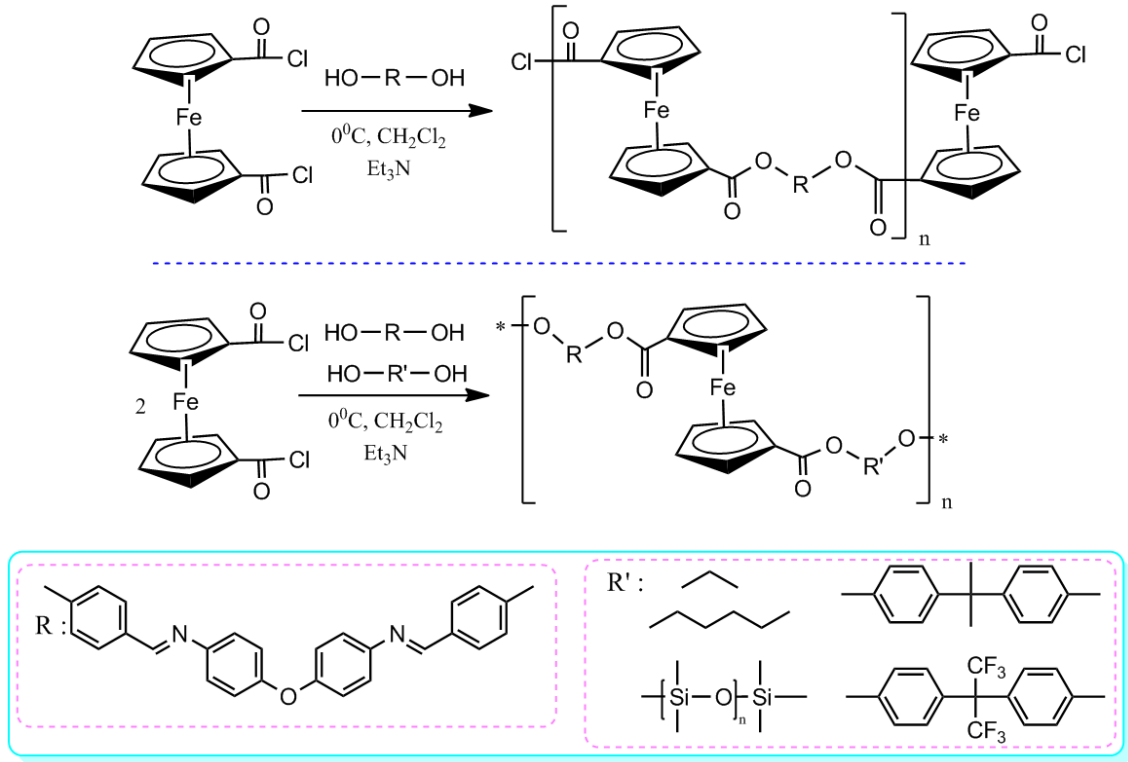
Asghari Gul ve arkadaşlarının 2012' de yapmış oldukları 'Yüksek molekül ağırlıklı demir içeren poliazometin ester ve çözünür terpolimerlerinin sentezleri, fizikokimyasal çalışmaları ve potansiyel uygulamaları' adlı makalede polikondenzasyon reaksiyonuyla demir içeren farklı poliazometin esterler sentezlenmiştir (Şekil 2.17). Sentezlenen polimerler elemental analiz, FT-IR, ^1H -NMR teknikleriyle karakterize edilmiştir. UV ve WAXRD teknikleriyle çözünürlük derecelerine göre yapı özelliği ilişkisi incelenmiştir. Ortalama molekül ağırlığı lazer ışığı saçılma tekniğiyle yaklaşık 10⁵ g/mol olarak saptanmıştır. Termogravimetrik eğriler Polarize Optik Mikrograf tekniğiyle belirlenmiştir. SEM-EDX ve AFM teknikleriyle yüzey morfolojileri, döngüsel Voltametri (CV)

teknikiyle de redoks özellikleri belirlenmiştir. Polimerlerin çeşitli biyolojik ölçümleri yapıp, antimikrobiyal özellikleri, tuzlu su karidesindeki sitotoksitesi, serbest radikal temizleme özellikleri incelenmiş DNA hasar analizleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda PSI ve PF terpolimerlerinin tuzlu su karidesinde öldürücü etki yaptığı, ayrıca PF' nin tümör önleyici özellik taşıdığı saptanmıştır. Yapısında imin ve diol içeren Schiff bazının (SB) (Şekil 2.16) antioksidant özellik gösterdiği keşfedilmiştir (Asghari Gul ve ark., 2012).



Şekil 2.16. Schiff bazı diollünün sentezi

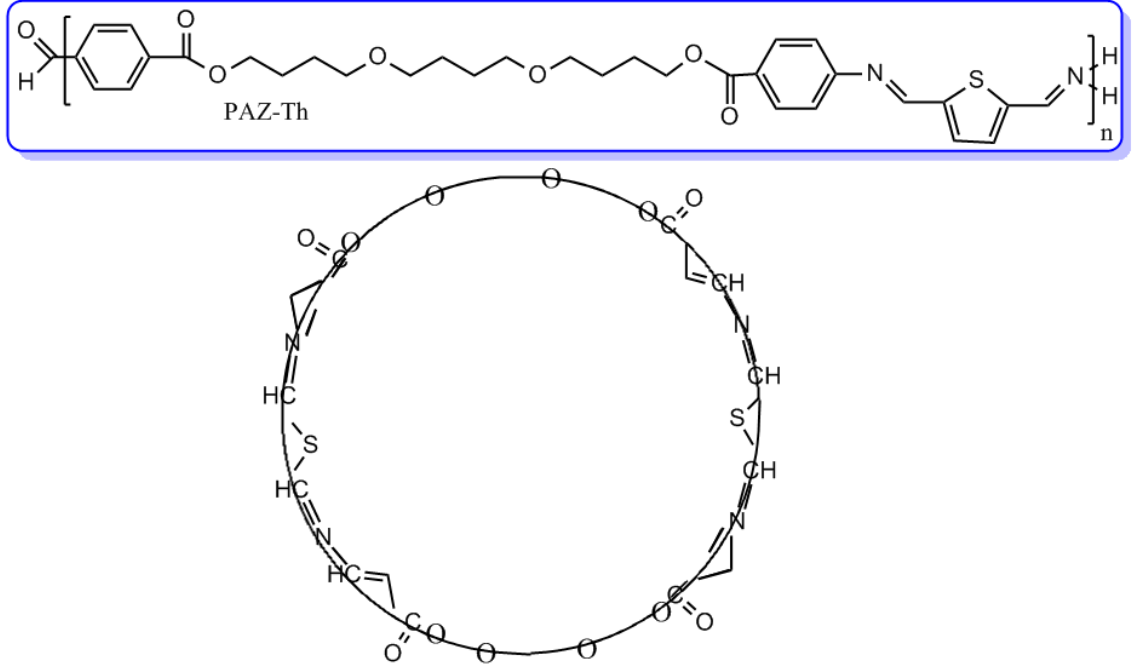
Makalenin yazarları aynı polikondenzasyon yöntemini kullanarak, iki farklı diolle demir karboksiklorürü reaksiyona sokarak beş farklı ter-poliiazometin ester sentezlemiştir (Şekil 2.17) (Asghari Gul ve ark., 2012).



Şekil 2.17. Demir ve farklı R grupları içeren poli(azometin-ester) sentezi

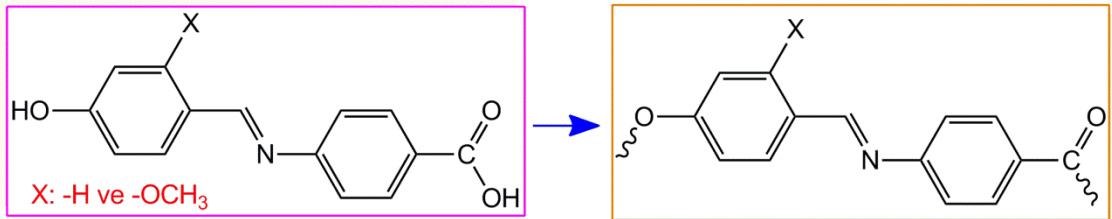
Sentezlenen polimerlerin organik çözücülerde genel olarak iyi çözüldüğü, WAXD sonuçlarına göre yapılarında Fe ve –CH=N- içermelerinden dolayı amorf doğaya sahip oldukları, PSi' nin sıvı kristalin davranış gösterdiği, döngüsel voltametri (CV) analiz sonuçlarından yapılarındaki Fe elementinden dolayı zayıf elektrokimyasal özellik gösterdikleri, farmakolojik aktivitelerinden dolayı ilaç sektöründe kullanılabilecekleri ve her bir polimerin antioksidant özellik gösterdiği belirlenmiştir (Asghari Gul ve ark., 2012).

Sikora ve Iwan tarafından 2012' de yapılan çalışmada tiyofen içeren poliazometin ester sentezlenip (Şekil 2.18) AFM teknikleriyle morfolojik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. PAZ-Th polimerinin kendiliğinden düzenlenip halka şeklini aldığı gözlenmiştir. Nanoskopik özellik gösterdiğinden modern sensör uygulamalarında kullanılabileceği belirlenmiştir (Sikora ve Iwan, 2012).



Şekil 2.18. Tiyofen içeren poli(azometin-ester)

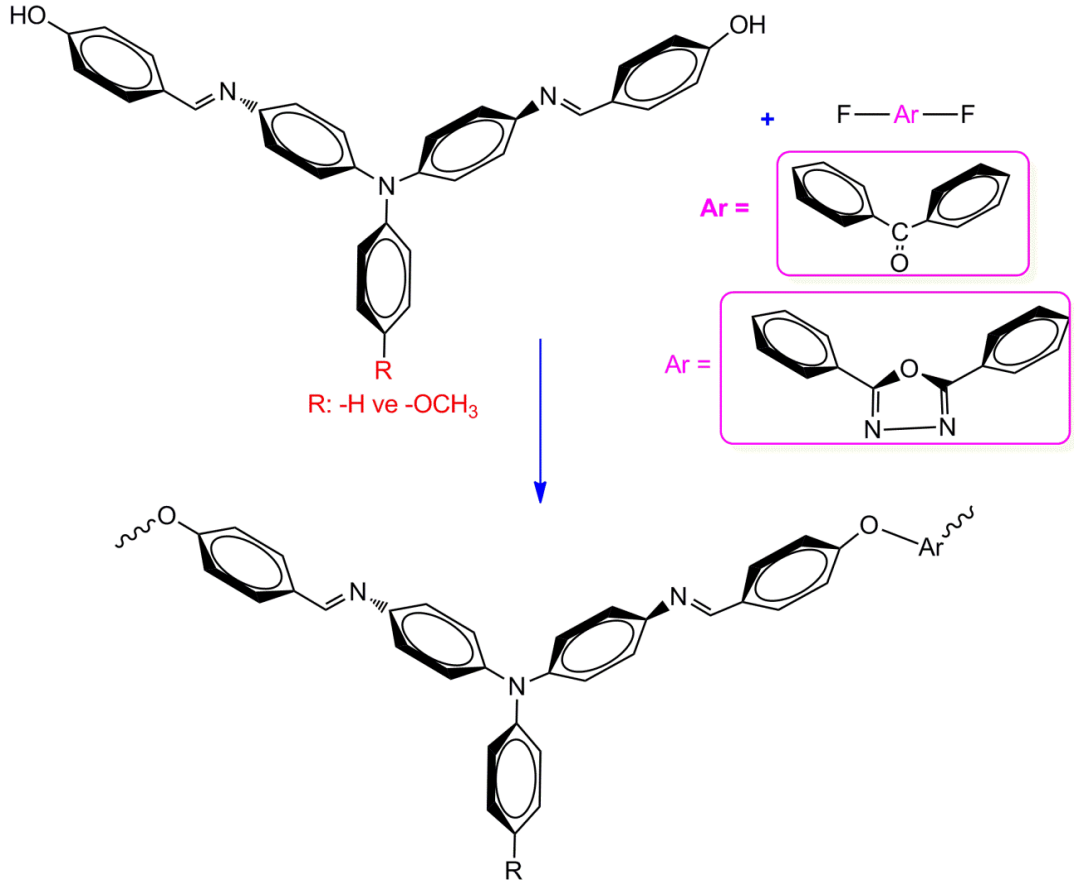
2009 yılında Ravikumar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışma da iki yeni poli(azometin-ester) 140 °C’ de LiCl içeren DMF çözücüsü içerisinde polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen monomer ve polimerler viskozite, FT-IR, ¹H-NMR ve TGA ile karakterize edilmiştir (Şekil 2.19). Elde edilen polimerlerin elektriksel iletkenliği belirlenmiş olup poli(azometin-ester)’ lerin 5.6×10^{-11} ile 0.78×10^{-3} S/cm aralığında ile elektriksel iletkenliğe sahip oldukları bulunmuştur (Ravikumar ve ark., 2011).



Şekil 2.19. Poli(azometin-ester)’ lerin sentez şeması

2.5. Poli(azometin-eter)' ler

Poli(azometin-eter)' ler ile ilgili 2010 yılında yapılan bir çalışma da ana zincirinde elektro aktif trifenilen amin birimleri içeren iki seri mavi ve kırmızı elektrokromik poli(azometin-eter)' ler polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 2.20). Sentezlenen polimerlerin birçok organik çözücü de kolaylıkla çözüldüğü bulunmuştur. Termal analiz sonuçlarına göre ise poli(azometin-eter)' lerin yumuşama sıcaklıklarının 215 ile 240 °C arasında olduğu belirlenmiştir ve azot atmosferi altında 800 °C' deki kalıntı miktarlarının ise % 67' den fazla olduğu bulunmuştur (Yen ve Liou, 2011).



Şekil 2.20. Poli(azometin-eter)' lerin sentez şeması ve kimyasal yapıları

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

4-hidroksi benzaldehit ve 2-hidroksi benzaldehit Merck firmasından, etilen diamin, 1,4-diamino bütan, 1,6-diamino hekzan, 1,8-diamino oktan, 1,10-diamino dekan ve 1,12-diamino dodekan Fluka firmalarından temin edilip Schiff bazı monomerlerinin sentezinde reaktif olarak kullanıldı. Metanol Merck firmasından temin edilip monomer sentezlerinde çözücü olarak kullanıldı. o-Ksilen dibromür, m-Ksilen dibromür, p-Ksilen dibromür, tereftaloil klorür, oksaloil klorür (OK), süksinil klorür (SK) Merck firmasından temin edilip kullanıldı. Dimetil formamid (DMF) Merck firmasından temin edilip polimer sentezinde çözücü olarak kullanıldı. Asetonitril, hekzan, heptan ve etil asetat Merck firmasından temin edilerek sentezlenen Schiff bazı monomerlerinin saflaştırılma işlemlerinde kullanıldılar. Sodyum karbonat Merck firmasından temin edilip polimer sentezinde kullanıldı. Tetrabutilamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) Fluka'dan temin edilip elektrokimyasal analizlerde destek elektrolit hazırlanmasında kullanıldı. Merck firmasından temin edilen asetonitril elektrokimyasal analizlerde çözücü olarak kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Kurutma işlemlerinde cam malzemeler ve kimyasal maddelerin kurutulması için Memmert marka etüv, karıştırma ve ısıtma işlemleri için VELP ve IKA marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar, tartımlar için “AND GF600” markalı elektronik terazi kullanıldı.

Sentezlenen maddelerin yapısal karakterizasyonları için Fourier Transform İnfrared (FT-IR) Spektrometresi (Perkin Elmer FT-IR Spectrum one, ATR örnekleme aksesuarlı) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) (Bruker AC 400 MHz FT-NMR spectrometer) kullanıldı. NMR ölçümleri Fatih Üniversitesi NMR Analiz Laboratuvarı'nda bir gerçekleştirildi. ¹H ve ¹³C-NMR analizleri 25 °C sıcaklıkta çözücü olarak DMF ve DMSO-d₆ kullanılarak gerçekleştirildi. İç standart olarak Si(Me)₄ (TMS) kullanıldı. Polimerlerin ortalama mol kütlesi tayini Shimadzu VP-10A cihazıyla refraktif indeks detektörü kullanılarak gerçekleştirildi. SEC analizleri 55 °C' de yürütücü faz olarak DMF/Metanol (4/1 hacim oranında) karışımı kullanılarak 0.4 cm³/dk.'lık akış hızıyla gerçekleştirildi. Detektör olarak kırılma indisi dedektörü (RID) kullanıldı. Cihaz polistiren standartları

karışımıyla kalibre edildi (Polymer Laboratories; mol kütleleri 162 ve 60450 g mol⁻¹ arasında standartlar). Polimer örneklerinin sayıca ortalama mol kütleleri (M_n), ağırlıkça ortalama mol kütleleri (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri SEC bilgisayar programıyla belirlendi.

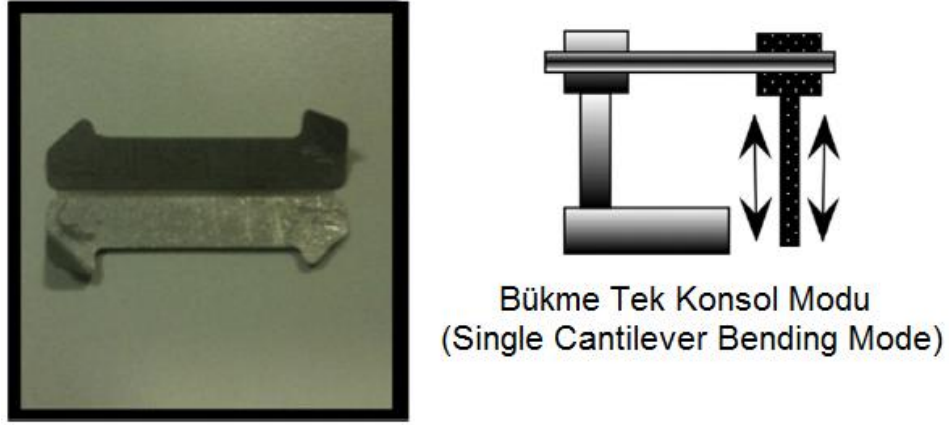
Sentezlenen maddelerin foto fiziksel özellikleri UV-vis spektroskopi (çift ışın yollu UV-vis Spektrofotometresi Analitikjena Specord 210 Plus) ve fotolimünesans spektroskopi (Shimadzu RF-5301PC spektroflorofotometre) cihazları kullanılarak aydınlatıldı. UV-vis analizleri çift ışın yollu spektrofotometre ve quartz küvetler kullanılarak gerçekleştirildi. UV ölçümlerinde çözücü olarak DMSO ve DMF kullanıldı. Analizler 1 mg örnek ve 3 cm³ çözücünün küvete konması suretiyle gerçekleştirildi. Elde edilen absorpsiyon spektrumları maksimum absorbansın gözlemlendiği dalga boylarının (λ_{max}) ve optik band boşluklarının belirlenmesinde kullanıldı. Sentezlenen poli(azometin-ester) türevlerinin floresans ölçümleri DMF içinde farklı derişimlerde çözeltiler hazırlanarak gerçekleştirildi. Uyarım ve ışınma slit aralığı 5 nm olarak ayarlandı.

Sentezlenen polimerlerin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesinde CHI 660C Electrochemical Analyzer (CH Instruments, Texas, USA) cihazı kullanıldı. Sentezlenen maddelerin döngüsel voltametri (CV) ölçümleri 200 mV/s' lik hızla alındı. Ölçümler argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında elde edildi. Çalışma elektrotu olarak 2 mm çapında platin ve camısı karbon elektrotlar, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak gümüş tel kullanıldı. Monomerlerin döngüsel voltammetrik ölçümleri için 0.1 M Tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆) içeren asetonitril (MeCN) çözeltisi, polimerler için ise 0.1 M' lık TBAPF₆ içeren DMSO/asetonitril (1/4, v/v) çözelti karışımı kullanıldı.

Sentezlenen maddelerin ısısal analizleri Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA, Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis system) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC, Perkin Elmer Pyris Sapphire DSC) teknikleriyle gerçekleştirildi. TG-DTA ölçümleri 20-1000 °C arasında, dakikada 10 °C' lik artışla, azot atmosferinde gerçekleştirildi. DSC analizleri alüminyum kapsüller içerisinde 30-400 °C arasında, dakikada 10 °C' lik artışla, azot atmosferinde gerçekleştirildi.

Elde edilen bileşiklerin mekaniksel özellikleri Perkin Elmer Pyris Diamond DMA 115V cihazı kullanılarak aydınlatıldı. DMA analizi için bükme tek konsol modu (single cantilever bending mode) kullanıldı. 10 mm (uzunluk) x 5.5 mm genişlik x 0.6 mm

kalınlığa sahip dikdörtgen bir titanyum kelepçe (Triton Technology Ltd., United Kingdom) kullanıldı. Analizler 1 Hz frekans, 3 °C/dk ısıtma hızı ve 20-350 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Örnekler şu şekilde hazırlandı: 0.5 g polimer titanyum kelepçe içerisine yerleştirilip, homojen şekilde dağıtıldıktan sonra kelepçe her iki ucundan kapatılarak analizler gerçekleştirildi (Şekil 3.1).



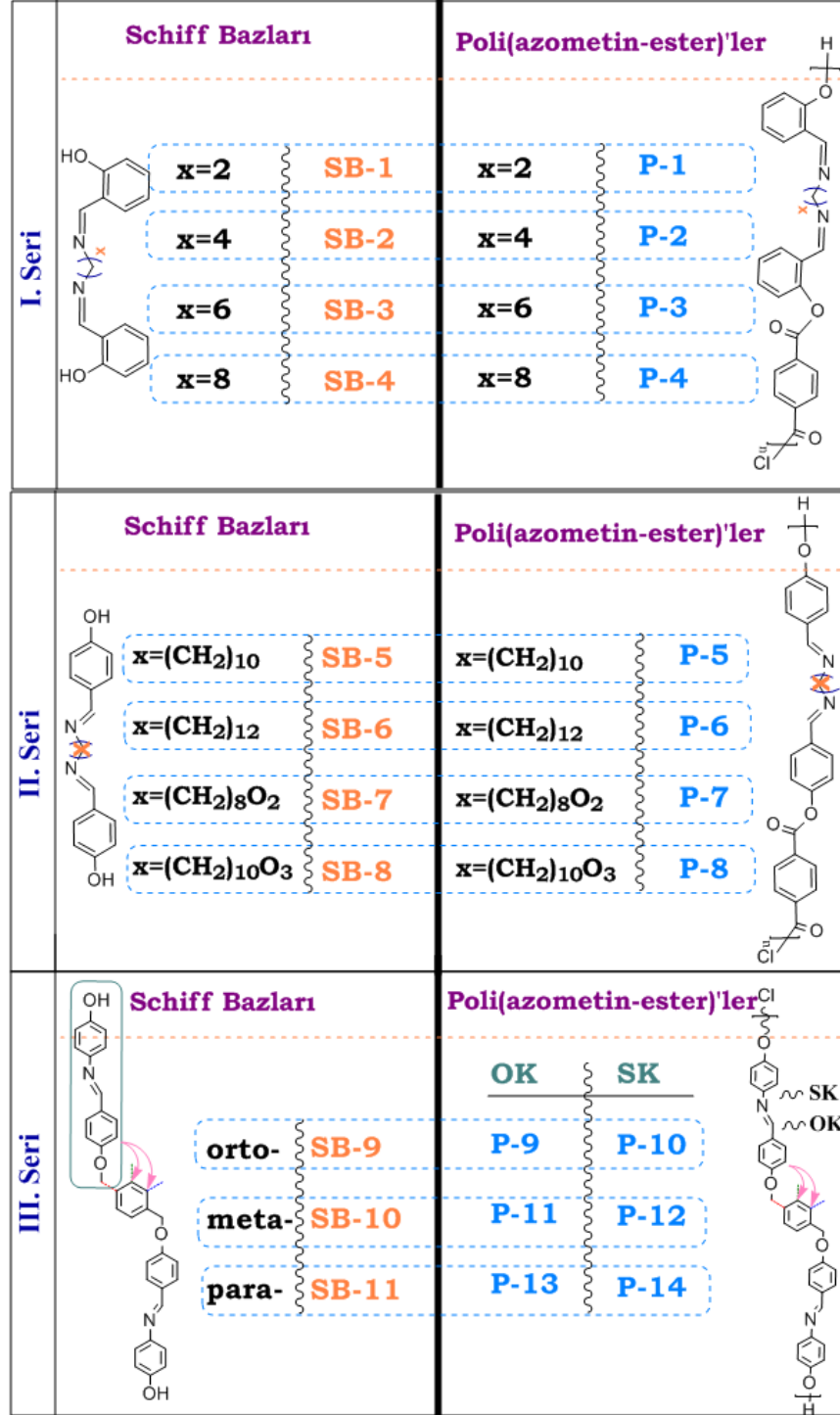
Şekil 3.1. Bükme tek konsol modunun şematik gösterimi

Sentezlenen poli(azometin-ester)'lerin topografik, morfolojik özellikleri atomik güç mikroskobu-AFM (WiTec Alpha 300A) ile belirlendi. Daha önceden azometin içeren numuneye kaplanmış lameller 20X'lik mikroskop altına yerleştirilip odaklanma işlemi gerçekleştirildikten sonra NC(AC) (42 N/m, 285 kHz) sensörüyle (cantilever) açılı tarama gerçekleştirildi. AFM analizleri için film hazırlama işlemi döner kaplayıcıda (MTI KJ Group, VTC-100 Vacuum Spin Coater) gerçekleştirildi. Cam lameller Spin Coater'a vakumla oturtulduktan sonra 0.1 mg/mL'lik çözeltilerden iki damla damlatılıp önce 30 sn, 2000 RPM hızla sonra 30 sn 25000 RPM hızla döndürüldü. 1saatlik 100 °C'lik etüvde bekletilip, aynı işlemler üç kez tekrar edildi.

Sentezlenen poli(azometin-ester)'lerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL JSM-7100F) ile belirlendi. Analiz öncesinde, sentezlenen poli(azometin-ester)'lerden yaklaşık 0.02 g tartılıp, çift yönlü karbon bir band üzerinde, Quorum kaplama cihazında önce 8×10^{-1} mbar/Pa vakum uygulanıp, 10 mA voltaj uygulanarak altın kaplama işlemi gerçekleştirildi.

3.2. Yöntem

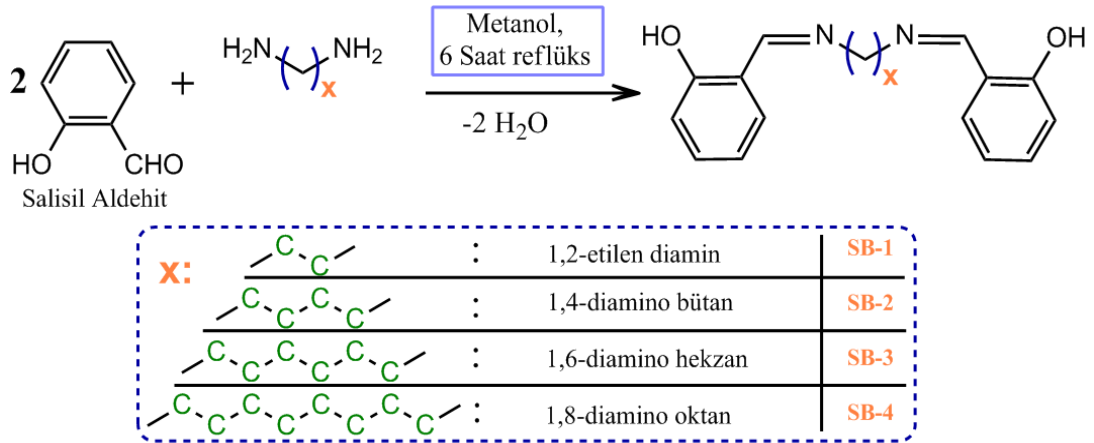
Bu tez çalışmasında, üç seri Schiff bazı ve poli(azometin-ester) sentezlenmiş olup, I. ve II. seride dörder adet Schiff bazı ve dörder adet poli(azometin-ester), III seride üç adet Schiff bazı ve altı adet poli(azometin-ester) olmak üzere toplamda 11 adet Schiff bazı ve 14 adet poli(azometin-ester) sentezlendi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Sentezlenen Schiff bazı ve poli(azometin-ester)'lerin toplu gösterimi

3.2.1. I. seri Schiff bazlarının sentezi

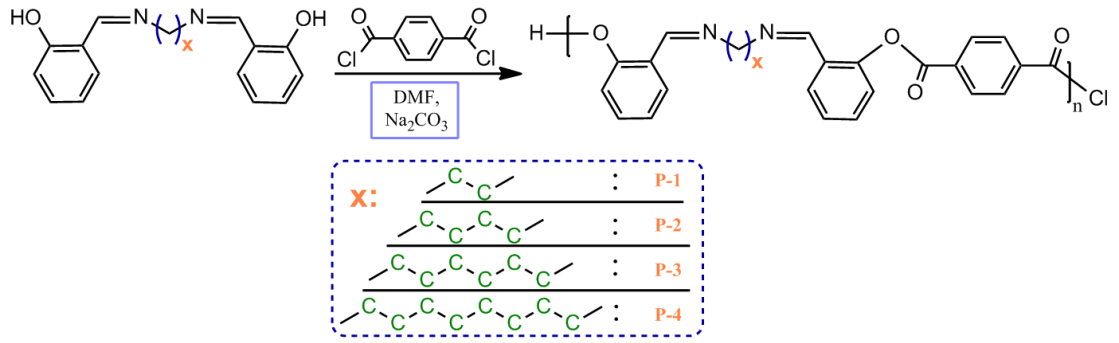
I. seri Schiff bazlarının sentezlerinde; 2- hidroksi benzaldehitte (2.44 g, 2×10^{-2} mol) dört farklı diamin bileşikleri (etilen diamin (0.60 g, 1×10^{-2} mol), 1,4-diamino bütan (0.88 g, 1×10^{-2} mol), 1,6-diamino hekzan (0.116 g, 1×10^{-2} mol), 1,8-diamino oktan (0.144 g, 1×10^{-2} mol)) ayrı ayrı reaksiyona sokularak 6 saat boyunca 60 mL metanol içerisinde reflüks edildi. Oluşan ürünler 10 mL hekzanla yıkanıp saflaştırıldı. Sentezlenen Schiff bazları ve kısaltmaları Şekil 3.3' de verildi.



Şekil 3.3. I. seri Schiff bazlarının reaksiyon şeması

3.2.2. I. seri poli(azometin-ester)' lerinin sentezi

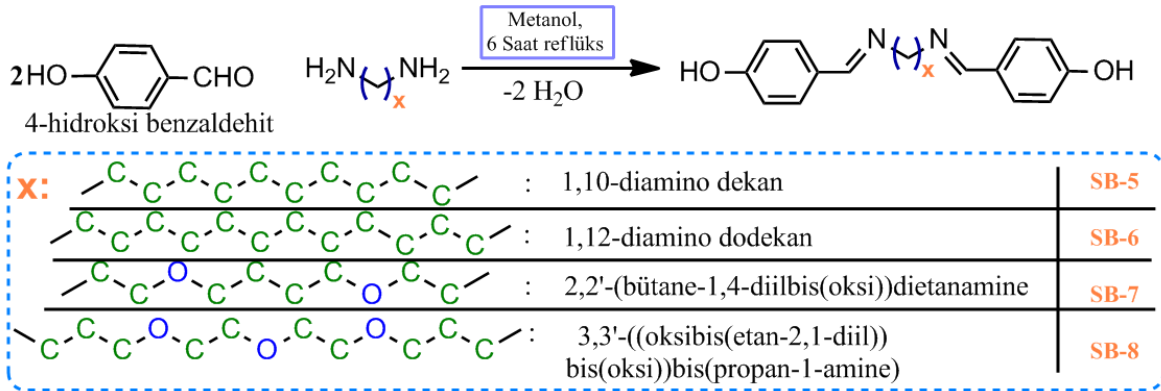
I. seride sentezlenen dört farklı Schiff bazı diollerinden (SB-1, SB-2, SB-3, SB-4) sırasıyla 1.072 g (4×10^{-2} mol), 1.184 g (4×10^{-2} mol), 1.296 g (4×10^{-2} mol), 1.408 g (4×10^{-2} mol) alınıp 250 mL' lik farklı reaksiyon balonlarında 25 mL DMF içerisinde çözüldü. Her bir reaksiyon balonuna 2.1 g (2×10^{-2} mol) Na₂CO₃ ilave edilerek dioller sodyum tuzuna dönüştürüldü. Daha sonra reaksiyon ortamlarına 4.04 g (2×10^{-2} mol) tereftaloil klorür (TFK) eklenip reaksiyonlar argon atmosferinde 5 saat reflüks edildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışımlar kloroformda çöktürüldü. Çökelekler süzülüp 40 °C' de vakum etüvünde kurutuldu. Sentezlenen poli(azometin-ester)' lerin sentez şeması ve kısaltmaları Şekil 3.4' de verildi.



Şekil 3.4. I. seri poli(azometin-ester)' lerinin reaksiyon şeması

3.2.3. II. seri Schiff bazlarının sentezi

II. seri Schiff bazlarının sentezlerinde; 4- hidroksi benzaldehitte (2.44 g, 2×10^{-2} mol) dört farklı diamin bileşikleri (1,10-diamino dekan (1.72 g, 1×10^{-2} mol), 1,12-diamino dodekan (2.72 g, 1×10^{-2} mol), 4,9-dioksadodekan-1,12-diamin (2.04 mL, 1×10^{-2} mol), 1,13-diamino-4,7,10-trioksatridekan (2.20 mL, 1×10^{-2} mol)) ayrı ayrı reaksiyona sokularak 6 saat boyunca 60 mL metanol içerisinde reflüks edildi. Oluşan ürünler 10 mL hekzanla yıkanıp saflaştırıldı. Sentezlenen Schiff bazları ve kısaltmaları Şekil 3.5' de verildi.

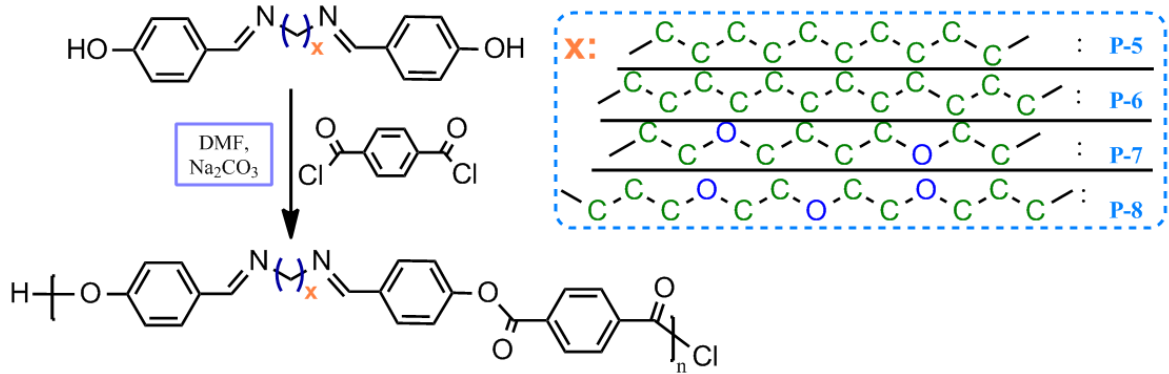


Şekil 3.5. II. seri Schiff bazlarının reaksiyon şeması

3.2.4. II. seri poli(azometin-ester)' lerinin sentezi

II. seride sentezlenen dört farklı Schiff bazı diollerinden (SB-5, SB-6, SB-7, SB-8) sırasıyla 1.52 g (4×10^{-2} mol), 1.63 g (4×10^{-2} mol), 1.65 g (4×10^{-2} mol), 1.71 g (4×10^{-2} mol) alınıp 250 mL' lik farklı reaksiyon balonlarında 25 mL DMF içerisinde çözüldü. Her bir reaksiyon balonuna 2,1 g (2×10^{-2} mol) Na_2CO_3 ilave edilerek dioller sodyum tuzuna dönüştürüldü. Daha sonra reaksiyon ortamlarına 8.08 g (4×10^{-2} mol) tereftaloil klorür (TFK) eklenip reaksiyonlar argon atmosferinde 5 saat reflüks edildi (Şekil 3.6). Oda

sıcaklığına kadar soğutulan karışımlar 5-10 °C sıcaklıktaki 100 mL buzlu saf su ile çöktürüldü. Çökelekler (P-5, P-6, P-7, P-8) süzülüp 40 °C' de vakum etüvünde kurutuldu.

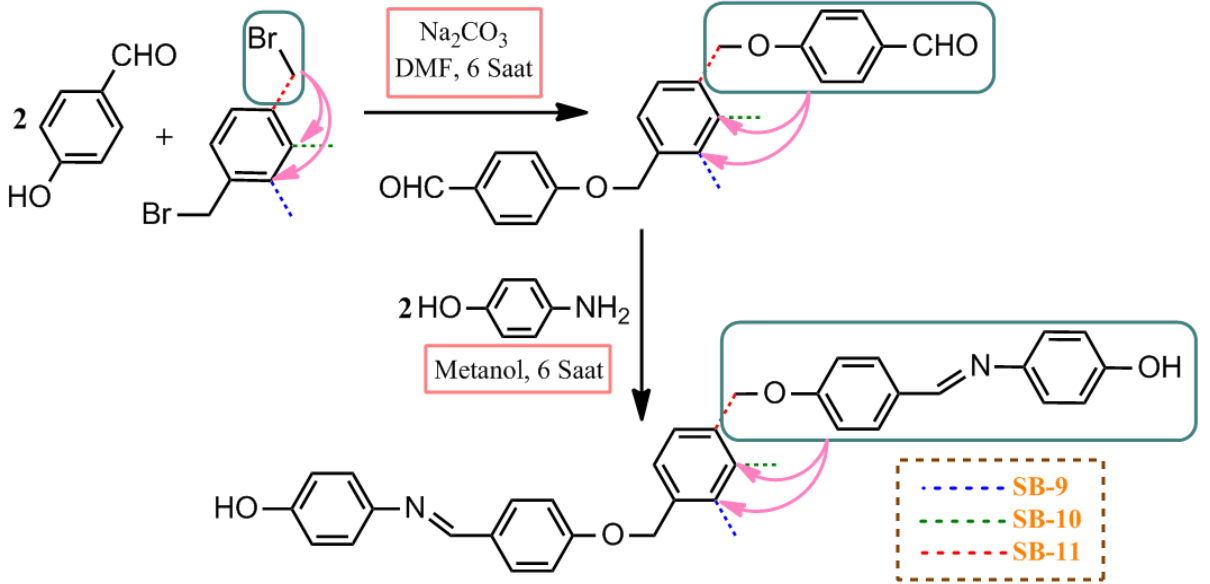


Şekil 3.6. II. seri poli(azometin-ester)' lerinin reaksiyon şeması

3.2.5. III. seri Schiff bazlarının sentezi

Birinci aşamada; 4- hidroksi benzaldehitte (4.88 g, 4×10^{-2} mol), Na_2CO_3 (2.1 g, 2×10^{-2} mol) üç farklı balonda 25 mL DMF içerisinde, argon atmosferinde yarım saat reflüks edildikten sonra dihalojenür bileşikleri (o-, m- ve p-Ksilen dibromür (5.28 g, 2×10^{-2} mol)) 10 mL DMF içerisinde çözülerek balonlara ayrı ayrı ilave edilip 6 saat boyunca reflüks edildi (Şekil 3.7). Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışımlar 5-10 °C sıcaklıktaki 100 mL buzlu saf su ile çöktürüldü. Çökelekler (o-, m-, p- Dialdehit Eterler) süzgeç kağıdıyla süzülüp 40 °C' de vakum etüvünde kurutuldu.

İkinci aşamada; birinci aşamada sentezlenen o-, m-, p- Dialdehit Eter bileşikleri (4.36 g, 1×10^{-2} mol) üç farklı balonda 25 mL metanolde çözülüp üzerlerine 25 mL metanolde çözülmüş halde bulunan üç adet 4-amino fenol (2.20 g, 2×10^{-2} mol) çözeltileri yavaş yavaş ilave edildi (Şekil 3.7). Karışımlar 6 saat reflüks edildikten sonra petri kabına dökülüp çözücüleri uçuruldu. Oluşan ürünler (o-, m-, p- Dihidroksi Eter İmin) 10 mL hekzanla yıkanıp saflaştırıldı, 40 °C' de vakum etüvünde kurutuldu.

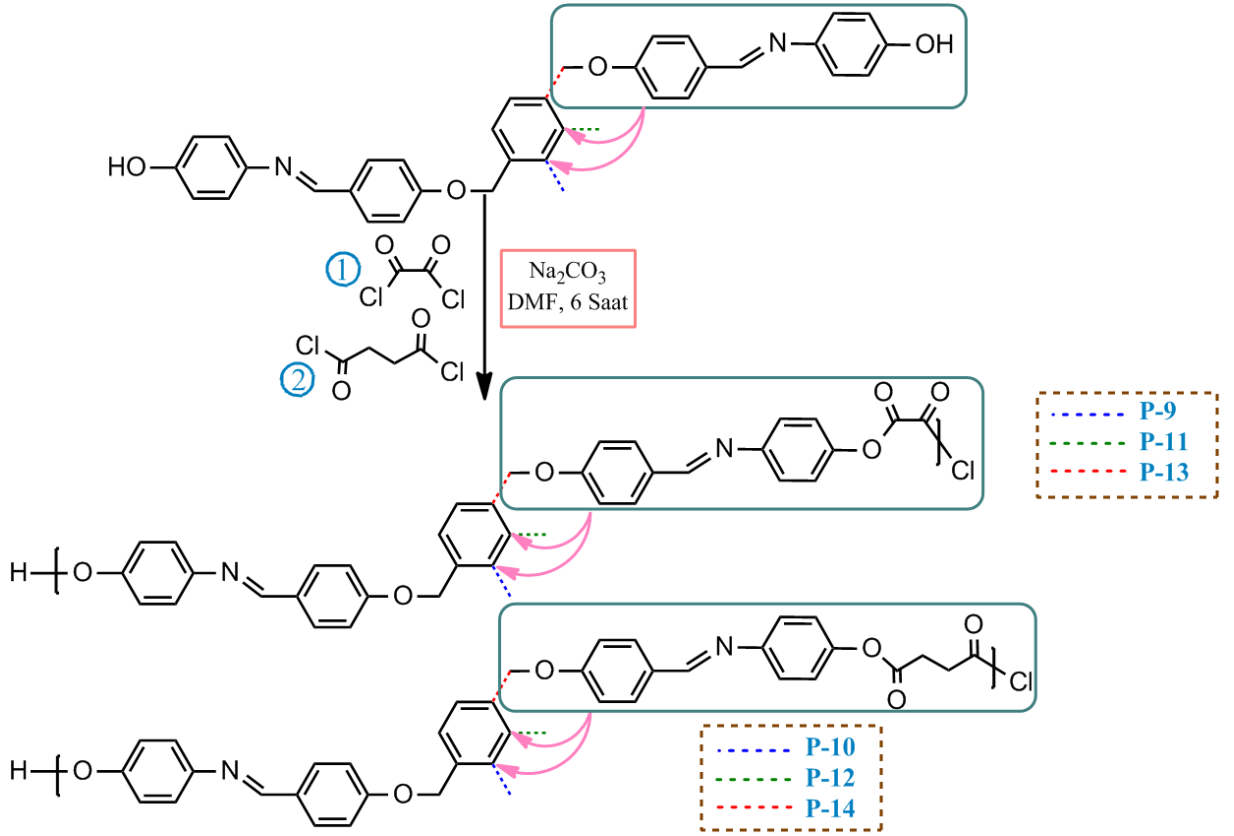


Şekil 3.7. III. seri Schiff bazlarının reaksiyon şeması

3.2.6. III. seri poli(azometin-ester)' lerinin sentezi

Altı farklı balona ikişer adet olmak üzere sentezlenen o-, m-, p- Dihidroksi Eter İmin Schiff bazlarından 1.54 g (2.5×10^{-3} mol) alınıp 25 mL DMF' de çözüldü. Her bir reaksiyon balonuna 0.5 g (0.5×10^{-3} mol) Na₂CO₃ ilave edilerek dioller sodyum tuzuna dönüştürüldü. Daha sonra reaksiyon ortamlarına sırayla oksaloil klorür 0.21 mL (2.5×10^{-3} mol) (OK) ve süksinil klorür 0.27 mL (2.5×10^{-3} mol) (SK) eklenip reaksiyonlar argon atmosferinde 5 saat reflüks edildi (Şekil 3.8). Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışımlar 5-10 °C sıcaklıktaki 100 mL buzlu saf su ile çöktürüldü. Çökelekler süzülüp 40 °C' de vakum etüvünde kurutuldu.

Elde edilen Schiff bazlarının ve onların poli(azometin-ester)' lerinin % verimleri Çizelge 3.1' de verildi.



Şekil 3.8. III. seri poli(azometin-ester)' lerinin reaksiyon şeması

Çizelge 3.1. Elde edilen Schiff bazları ve poli(azometin-ester)' lerin verimleri

Seri	Schiff Bazları	Verim (%)	Poli(azometin-esterler)	Verim (%)
I.Seri	SB-1	73	P-1	68
	SB-2	74	P-2	69
	SB-3	74	P-3	69
	SB-4	76	P-4	67
II.seri	SB-5	75	P-5	70
	SB-6	74	P-6	69
	SB-7	69	P-7	65
	SB-8	70	P-8	64
III.seri			P-9	70
	SB-9	73	P-10	71
	SB-10	74	P-11	70
	SB-11	74	P-12	70
			P-13	72
			P-14	71

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Fiziksel Özellikler ve Çözünürlük

Salisil aldehit ve farklı alifatik zincir uzunluğuna sahip diammin bileşiklerinden sentezlenen dört farklı Schiff bazı olan SB-1, SB-2, SB-3 ve SB-4' ün herbiri açık sarı renkli bileşikler olup, bu Schiff bazlarından elde edilen P-1, P-2, P-3 ve P-4 poli(azometin-ester)' lerinin koyu kahve renklere sahip olduğu görüldü

4-hidroksi benzaldehit ve farklı alifatik zincir uzunluğu ve eter köprülerine sahip diammin bileşiklerinden sentezlenen dört farklı Schiff bazı olan SB-5 ve SB-6' nın turuncu, SB-7 ve SB-8' in ise koyu turuncu olduğu görülürken, bu Schiff bazlarından elde edilen P-5 ve P-6' nın koyu kahve, P-7 ve P-8' in ise açık kahve renkli poli(azometin-ester)' ler olduğu görüldü. SB-8 Schiff bazı viskoz olarak elde edildi.

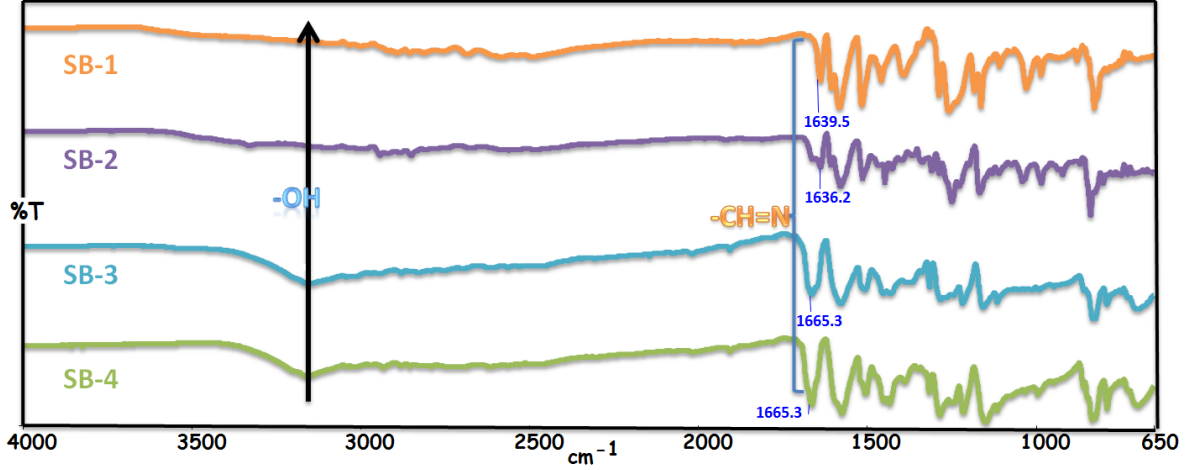
4-hidroksi benzaldehit ve o-, m- ve p-ksilen dibromürün reaksiyonlarından elde edilen dialdehitler beyaz renkli olup, bu dialdehit bileşikleriyle 4-amino fenolün reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarından SB-9 ve SB-10 sarı renkliken, SB-11' in lacivert renkli olduğu görüldü. Bu Schiff bazlarına sırasıyla oksaloil ve süksinil klorür eklenmesiyle elde edilen poli(azometin-ester)' lerin yeşil ve gri tonlarında olduğu görüldü.

Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri 25 °C' de deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1 mL çözücü kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen I., II. ve III. Seri Schiff bazlarının saf su, metanol, etanol, aseton, THF, DMSO ve DMF' de tamamen çözüldüğü görülürken, II. ve III. Seri Schiff bazlarının kloroformda çözünmediği görüldü. I. seride sentezlenen poli(azometin-ester)' lerin suda tamamen, DMF ve DMSO' da kısmen çözüldüğü görüldü. II. seri poli(azometin ester)lerinin sadece DMSO' da kısmen çözüldüğü görüldü. III. seride sentezlenen poli(azometin-ester)' lerin DMF ve THF' de oldukça iyi, metanol, etanol, asetonitrilde kısmen, DMSO, kloroform ve saf suda hiç çözünmediği gözlemlendi.

4.2. Yapısal Karakterizasyon

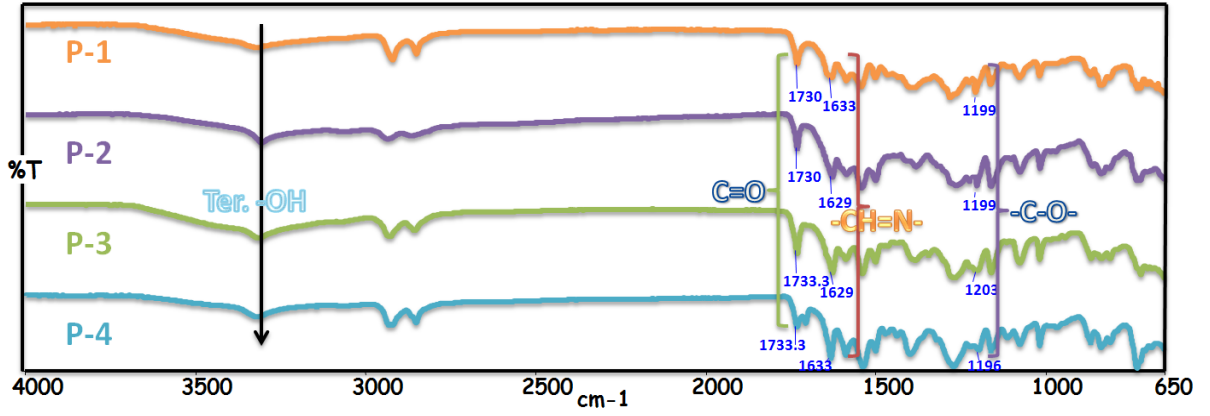
4.2.1. I. seri Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerinin FT-IR spektrumları

I. seride sentezlenen SB-1, SB-2, SB-3 ve SB-4 Schiff bazlarına ait FT-IR spektrumları Şekil 4.1' de, P-1, P-2, P-3 ve P-4 poli(azometin-ester)' lerine ait FT-IR spektrumları ise Şekil 4.2' de verildi.



Şekil 4.1. I. Seri Schiff bazlarının FT-IR spektrumları

I. seri Schiff bazlarının her birinin yapısal farkı $-C_2H_4-$ kadar olduğundan FT-IR spektrumları neredeyse birbirleriyle benzerdir. Spektrumlarda $3280-3200\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen yayvanlık yapılarıdaki hidroksil (-OH) gerilme titreşimi varlığını göstermektedir. Bu seride elde edilen Schiff bazlarının spektrum sonuçlarına göre $3084-3038\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik -CH gerilme titreşimleri gözlemlendi. Ayrıca, yapılarda metil ($-CH_3$) gruplarından kaynaklanan alifatik -CH gerilme titreşimleri $2912-2900\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendi. Schiff bazlarının FT-IR spektrum sonuçlarına göre Schiff bazlarının sentezinde kullanılan başlangıç monomerlerine ait karakteristik aldehit ve amin piklerinin kaybolduğu gözlenirken bu piklerin yerine imin pikleri oluştu. 1639 cm^{-1} 'de SB-1, 1636 cm^{-1} 'de SB-2 ve 1665 cm^{-1} 'de SB-3 ve SB-4' e ait $-CH=N$ pikleri gözlemlendi.

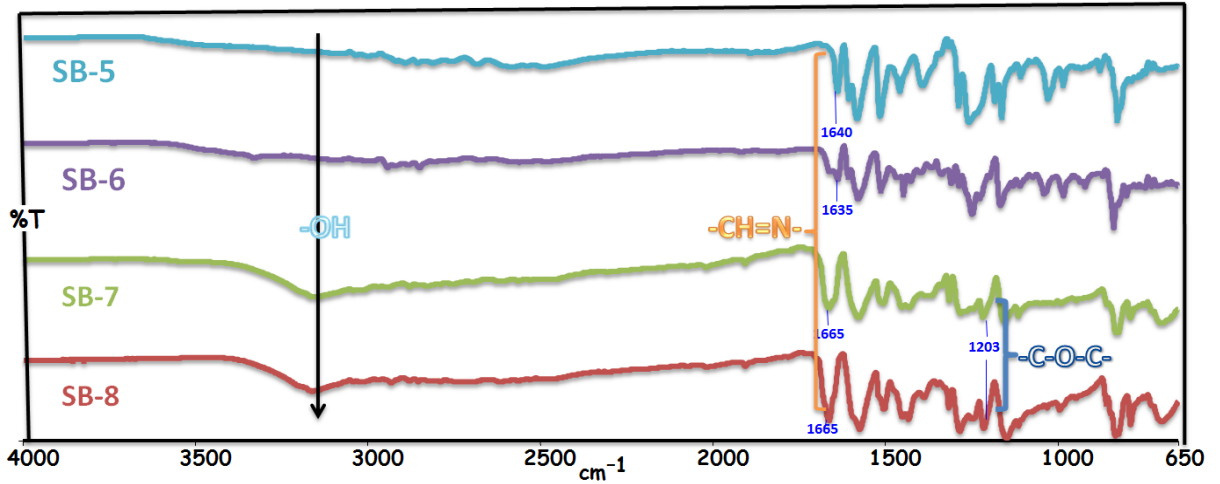


Şekil 4.2. I. Seri poli(azometin-ester)' lerinin FT-IR spektrumları

I. seri poli(azometin-ester)' lerinin her birinin yapısal farkı $-C_2H_4-$ kadar olduğundan FT-IR spektrumları birbirleriyle benzerdir. Spektrumlarda $3280-3200\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen yayvanlık yapılarıdaki terminal hidroksil (t -OH) gerilme titreşiminin varlığını göstermektedir. Bu seride elde edilen Schiff bazlarının spektrum sonuçlarına göre $3038-2950\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik -CH gerilme titreşimleri gözlemlendi. Ayrıca, yapılarda metil ($-CH_3$) gruplarından kaynaklanan alifatik -CH gerilme titreşimleri $2925-2850\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendi. Sentezlenen poli(azometin-ester)' lerinin yapılarındaki karakteristik ester karbonil ($-C=O$) gerilme titreşimleri sırasıyla P-1 ve P-2 için 1730 cm^{-1} ' de, P-3 ve P-4 için 1733 cm^{-1} ' de gözlemlendi. Polimer zincirlerindeki karakteristik imin ($-C=N$) pikine ait gerilme titreşimleri P-1 ve P-4 için 1633 cm^{-1} ' de, P-2 ve P-3 için 1629 cm^{-1} ' de gözlemlendi. P-1 ve P-2 spektrumunda 1199 cm^{-1} ' de, P-3' de 1203 cm^{-1} ' de ve P-4' te 1196 cm^{-1} ' de görülen pikler -C-O-C- piklerine aittir. Ayrıca polimerlerin FT-IR spektrumlarının Schiff bazlarına nazaran daha yayvan olduğu görüldü.

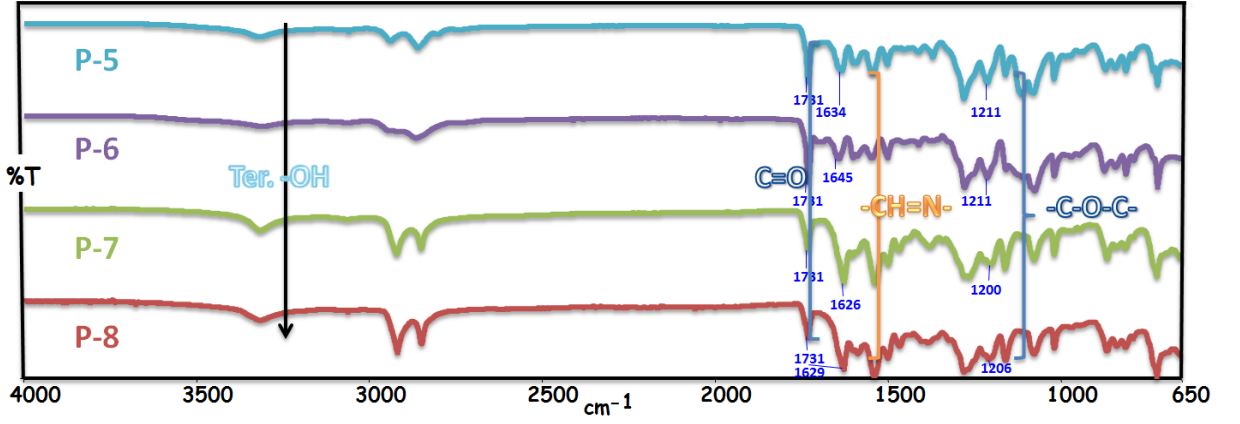
4.2.2. II. seri Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerinin FT-IR spektrumları

II. seride sentezlenen SB-5, SB-6, SB-7 ve SB-8 Schiff bazlarına ait FT-IR spektrumları Şekil 4.3' de, P-5, P-6, P-7 ve P-8 poli(azometin-ester)' lerine ait FT-IR spektrumları ise Şekil 4.4' de verildi.



Şekil 4.3. II. Seri Schiff bazlarının FT-IR spektrumları

II. seri Schiff bazlarından SB-5 ve SB-6 arasındaki yapısal fark bir etil ($-C_2H_4-$) grubu kadar, SB-7 ve SB-8 arasındaki fark ise bir eter ($-C-O-C-$) grubu kadar olduğundan FT-IR spektrumları birbirine benzerdir. Spektrumlarda $3285-3220\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen yayvanlık yapılarıdaki hidroksil ($-OH$) gerilme titreşimi varlığını göstermektedir. Bu seride elde edilen Schiff bazlarının spektrum sonuçlarına göre $3080-3035\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik $-CH$ gerilme titreşimleri gözlemlendi. Ayrıca, yapılarda metil ($-CH_3$) gruplarından kaynaklanan alifatik $-CH$ gerilme titreşimleri $2920-2900\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendi. Schiff bazlarının FT-IR spektrum sonuçlarına göre Schiff bazlarının sentezinde kullanılan başlangıç monomerlerine ait karakteristik aldehit ve amin piklerinin kaybolduğu gözlemlenirken bu piklerin yerine imin pikleri oluştu. 1640 cm^{-1} 'de SB-5' e, 1635 cm^{-1} ' de SB-6' ya ve 1665 cm^{-1} ' de SB-7 ve SB-8' e ait $-CH=N$ pikleri gözlemlendi. SB-7 ve SB-8' e ait eter ($-C-O-C-$) pikleri ise 1203 cm^{-1} ' de görüldü.

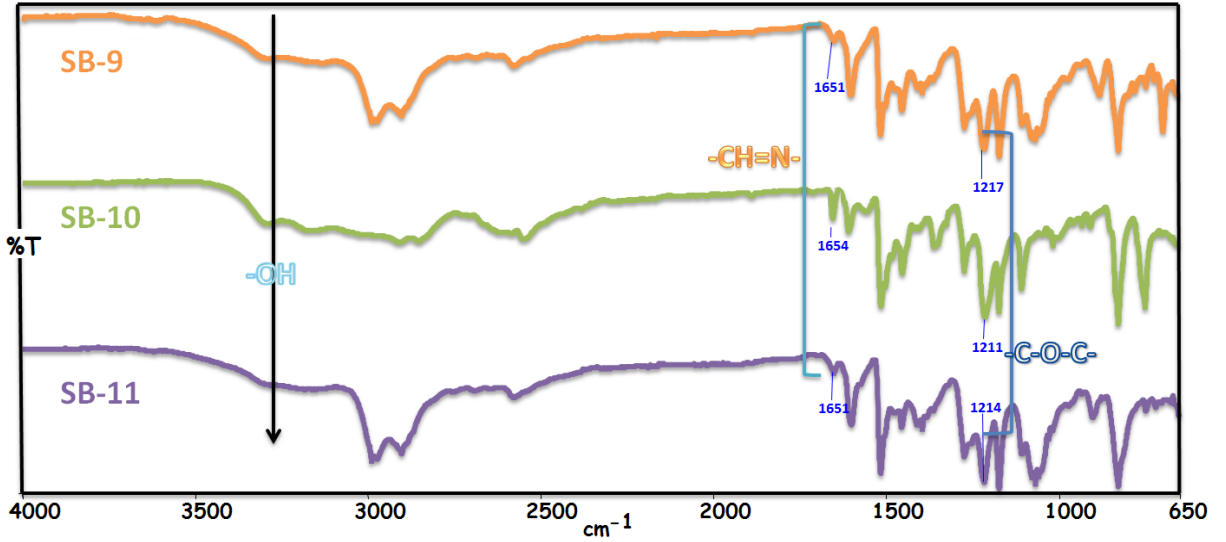


Şekil 4.4. II. Seri poli(azometin-ester)' lerinin FT-IR spektrumları

II. seri poli(azometin-ester)' lerinden P-5 ile P-6 ve P-7 ile P-8' in fonksiyonel grupları aynı olması sebebiyle FT-IR spektrumları birbirleriyle benzerdir. Spektrumlarda 3280-3200 cm^{-1} arasında gözlenen yayvanlık yapılarıdaki terminal hidroksil (Ter. -OH) gerilme titreşiminin varlığını göstermektedir. Bu seride elde edilen Schiff bazlarının spektrum sonuçlarına göre 3038-2950 cm^{-1} aralığında aromatik -CH gerilme titreşimleri gözlemlendi. Ayrıca, yapılarda metil (-CH₃) gruplarından kaynaklanan alifatik -CH gerilme titreşimleri 2925-2850 cm^{-1} aralığında gözlemlendi. Sentezlenen poli(azometin-ester)' lerinin yapılarındaki karakteristik ester karbonil (-C=O) gerilme titreşimleri 1731 cm^{-1} ' de gözlemlendi. Polimer zincirlerindeki karakteristik imin (-C=N) pikine ait gerilme titreşimleri P-5, P-6, P-7 ve P-8 için sırasıyla 1634, 1645, 1626 ve 1629 cm^{-1} ' de gözlemlendi. P-5 ve P-6 spektrumunda 1211 cm^{-1} ' de, P-7' de 1200 cm^{-1} ' de ve P-8' de 1206 cm^{-1} ' de görülen pikler -C-O-C- piklerine aittir. Ayrıca polimerlerin FT-IR spektrumlarının Schiff bazlarına nazaran daha yayvan olduğu görüldü.

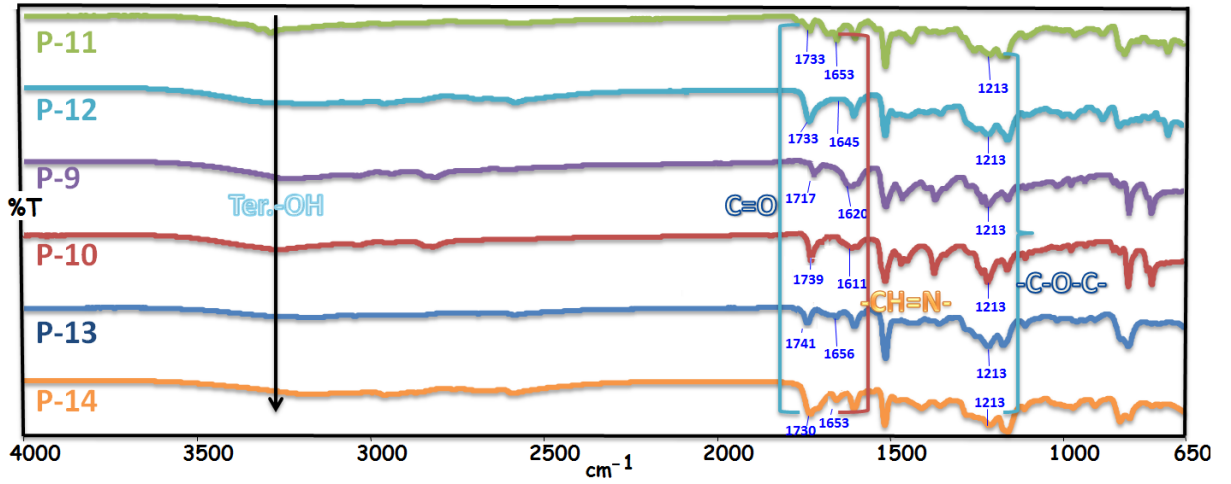
4.2.3. III. seri Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerinin FT-IR spektrumları

III. seride sentezlenen SB-9, SB-10 ve SB-11 Schiff bazlarına ait FT-IR spektrumları Şekil 4.5' de, P-9, P-10, P-11, P-12, P-13 ve P-14 poli(azometin-ester)' lerine ait FT-IR spektrumları ise Şekil 4.6' da verildi.



Şekil 4.5. III. Seri Schiff bazlarının FT-IR spektrumları

III. seri Schiff bazı FT-IR spektrumlarında, 3290-3200 cm^{-1} arasında gözlenen yayvanlık yapılarıdaki hidroksil (-OH) gerilme titreşimi varlığını göstermektedir. Bu seride elde edilen Schiff bazlarının spektrum sonuçlarına göre 3080-2950 cm^{-1} aralığında aromatik -CH gerilme titreşimleri gözlemlendi. Ayrıca, yapılarda metil (-CH₃) gruplarından kaynaklanan alifatik -CH gerilme titreşimleri 2920-2850 cm^{-1} aralığında gözlemlendi. Schiff bazlarının FT-IR spektrum sonuçlarına göre Schiff bazlarının sentezinde kullanılan başlangıç monomerlerine ait karakteristik aldehit ve amin piklerinin kaybolduğu gözlenirken bu piklerin yerine imin pikleri oluştu. 1651 cm^{-1} ' de SB-9 v SB-11'e, 1654 cm^{-1} ' de SB-10' a ait karakteristik -CH=N pikleri gözlemlendi. SB-9, SB-10 ve SB-11' e ait eter (-C-O-C-) pikleri sırasıyla 1217, 1211 ve 1214 cm^{-1} ' de görüldü.

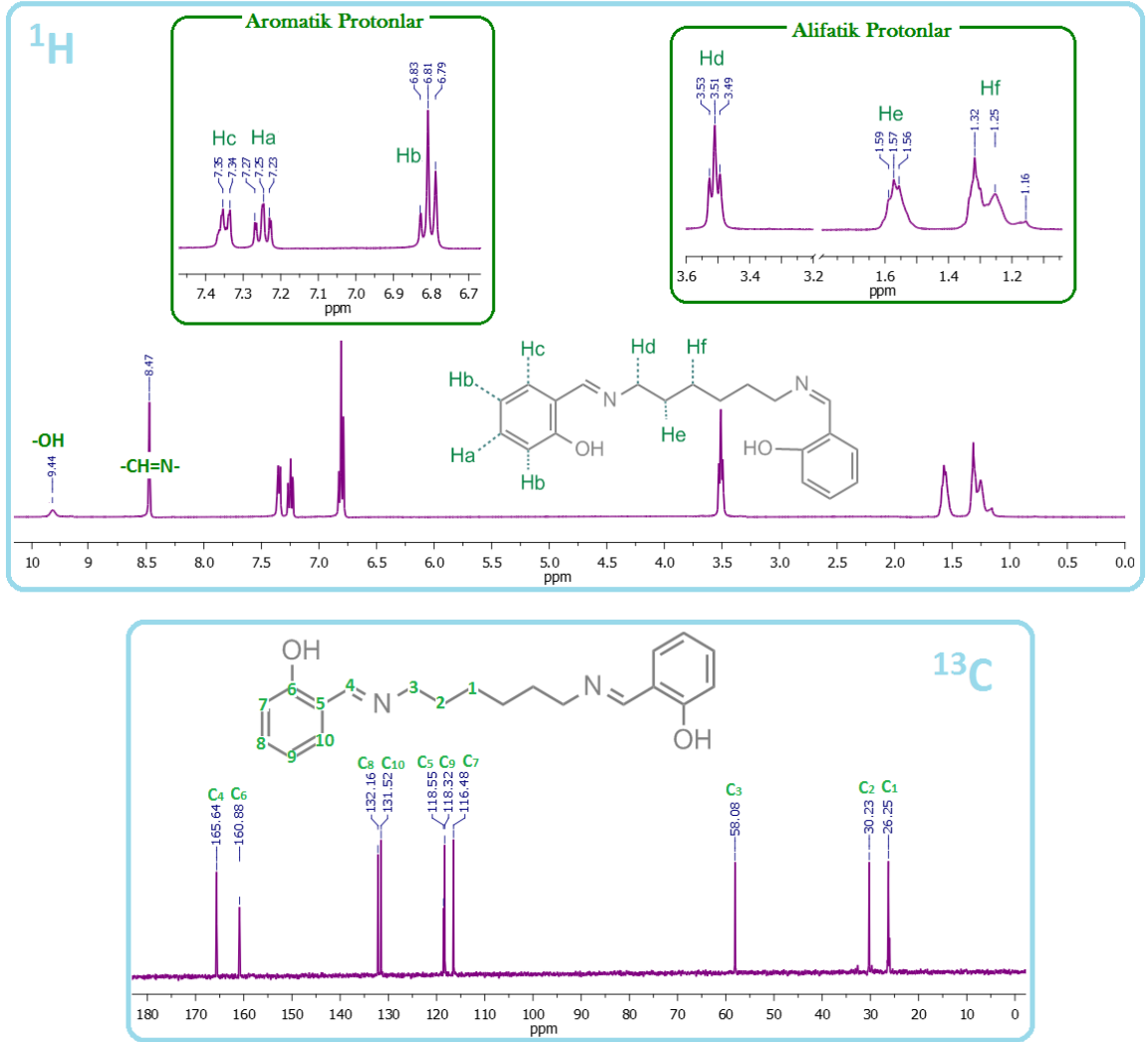


Şekil 4.6. III. Seri poli(azometin-ester)' lerinin FT-IR spektrumları

III. seri poli(azometin-ester)' lerinden P-9, P-10, P-11, P-12 P-13 ve P-14' ün fonksiyonel grupları aynı olması sebebiyle FT-IR spektrumları birbirleriyle benzerdir. Spektrumlarda $3280-3200\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen yayvanlık yapılarıdaki terminal hidroksil (Ter. -OH) gerilme titreşiminin varlığını göstermektedir. Bu seride elde edilen Schiff bazlarının spektrum sonuçlarına göre $3040-2950\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik -CH gerilme titreşimleri gözlemlendi. Ayrıca, yapılarda metil (-CH₃) gruplarından kaynaklanan alifatik -CH gerilme titreşimleri $2920-2850\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendi. Sentezlenen poli(azometin-ester)' lerinin yapılarındaki karakteristik ester karbonil (-C=O) gerilme titreşimleri P-9, P-10, P-11, P-12 P-13 ve P-14 için sırasıyla $1717, 1739, 1733, 1733, 1741$ ve 1730 cm^{-1} ' de gözlemlendi. Polimer zincirlerindeki karakteristik imin (-C=N) pikine ait gerilme titreşimleri P-9, P-10, P-11, P-12 P-13 ve P-14 için sırasıyla $1620, 1611, 1653, 1645, 1656$ ve 1653 cm^{-1} ' de gözlemlendi. Her bir spektrumda 1213 cm^{-1} ' de görülen pikler -C-O-C- gerilme titreşimine aittir. Ayrıca polimerlerin FT-IR spektrumlarının Schiff bazlarına nazaran daha yayvan olduğu görüldü.

4.2.4. I. seri Schiff bazlarından SB-3' ün ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları

SB-3 Schiff bazına ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.3' de verildi.



Şekil 4.7. SB-3 Schiff bazına ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

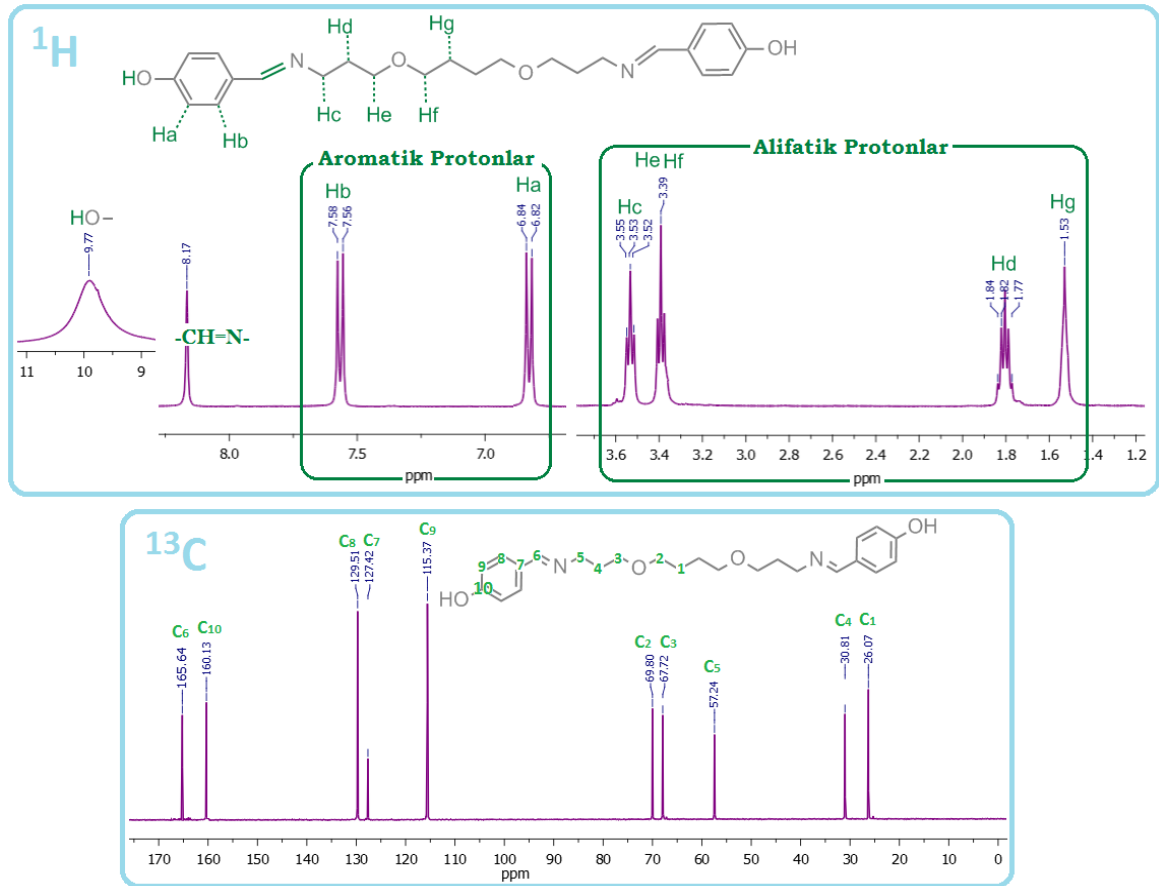
Salisil aldehit ve 1,6-diamino hekzan kullanılarak gerçekleştirilen SB-3 Schiff bazına ait ^1H -NMR spektrumunda aldehit ve amin protonlarına ait pikler gözlenmedi. Yapıdaki aromatik protonlar 6.79 ile 7.35 ppm arasında, alifatik protonlar ise 1.16 ile 3.53 ppm arasında gözlemlendi. İmin protonu 8.47 ppm' de ve -OH protonu da 9.44 ppm' de gözlemlendi. Spektrumda gözlenen imin protonuna ait pik bağlanmanın gerçekleştiğini ve istenilen bileşiğin sentezlendiğini gösterdi.

I. seri Schiff bazlarından SB-3 Schiff bazına ait ^{13}C -NMR spektrumunda aromatik halka karbonları 116 ile 132 ppm arasında, alifatik zincir karbonları ise 26 ile 58 ppm arasında gözlemlendi. $-\text{OH}$ grubunun bağlı olduğu aromatik C6 karbonu 160 ppm’ de gözlemlendi. İmin karbonu ise 165 ppm’ de gözlemlendi.

SB-3 Schiff bazının FT-IR ve ^1H -NMR spektrumlarında gözlenen imin ve hidroksil ($-\text{OH}$) pikleri ve ^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen imin karbonu yapı oluşumunu doğruladı. Serideki diğer Schiff bazları da aynı fonksiyonel gruplara sahip olup SB-3 Schiff bazıyla benzer sonuçlar verdi ve sentezleri doğrulandı.

4.2.5. II. seri Schiff bazlarından SB-7’ nin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları

SB-7 Schiff bazına ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.8’ de verildi.



Şekil 4.8. SB-7 Schiff bazına ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

Sentezi 4-hidroksi benzaldehit ve 2,2’-(bütan-1,4-diilbis(oksi))dietan amin kullanılarak gerçekleştirilen SB-7 Schiff bazına ait ^1H -NMR spektrumunda aldehit ve amin

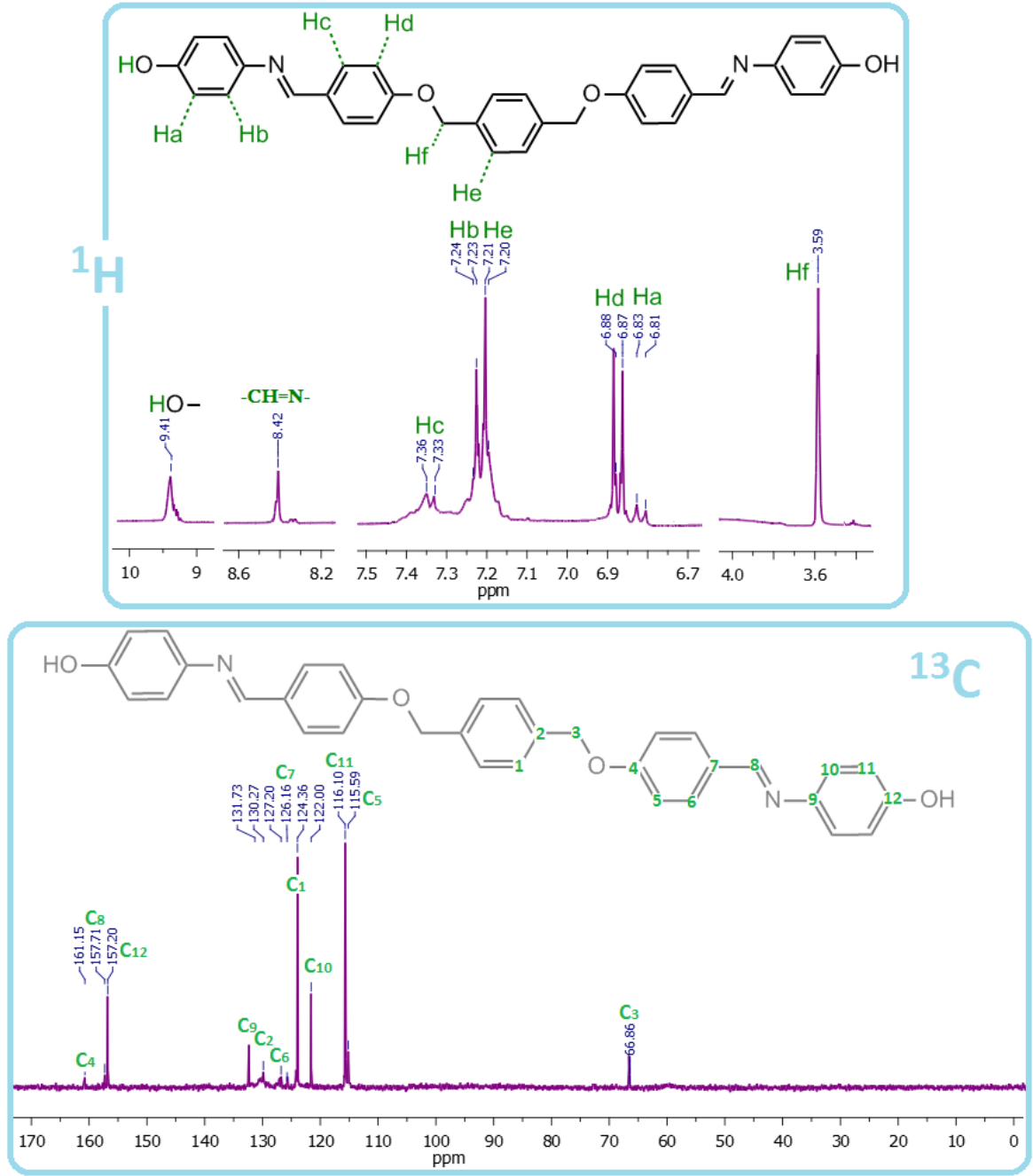
protonlarına ait pikler gözlenmedi. Yapıdaki aromatik protonlar 6.82 ile 7.58 ppm arasında, alifatik protonlar ise 1.53 ile 3.55 ppm arasında gözlendi. İmin protonu 8.17 ppm' de ve –OH protonu da 9.77 ppm' de gözlendi.

II. seri Schiff bazlarından SB-7 Schiff bazına ait ^{13}C -NMR spektrumunda aromatik halka karbonları 115 ile 129 ppm arasında, alifatik zincir karbonları ise 26 ile 69 ppm arasında gözlendi. İmin karbonu ise 165 ppm' de gözlenirken hidroksi grubunun bağlı olduğu ipso karbonu 160 ppm' de gözlendi.

SB-7 Schiff bazının FT-IR ve ^1H -NMR spektrumlarında gözlenen imin ve hidroksil (-OH) pikleri ve ^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen imin karbonu yapı oluşumunu doğruladı. Serideki diğer Schiff bazları da aynı fonksiyonel gruplara sahip olup SB-7 Schiff bazıyla benzer sonuçlar verdi ve sentezleri doğrulandı.

4.2.6. III. seri Schiff bazlarından SB-11' in ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları

SB-11 Schiff bazına ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.9' da verildi.



Şekil 4.9. SB-11 Schiff bazına ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

4-amino fenol ve ara basamak ürünü olan p-dialdehit bileşiği kullanılarak gerçekleştirilen SB-11 Schiff bazına ait ^1H -NMR spektrumunda aldehit ve amin protonlarına ait pikler gözlenmedi. Yapıdaki aromatik protonlar 6.81 ile 7.36 ppm

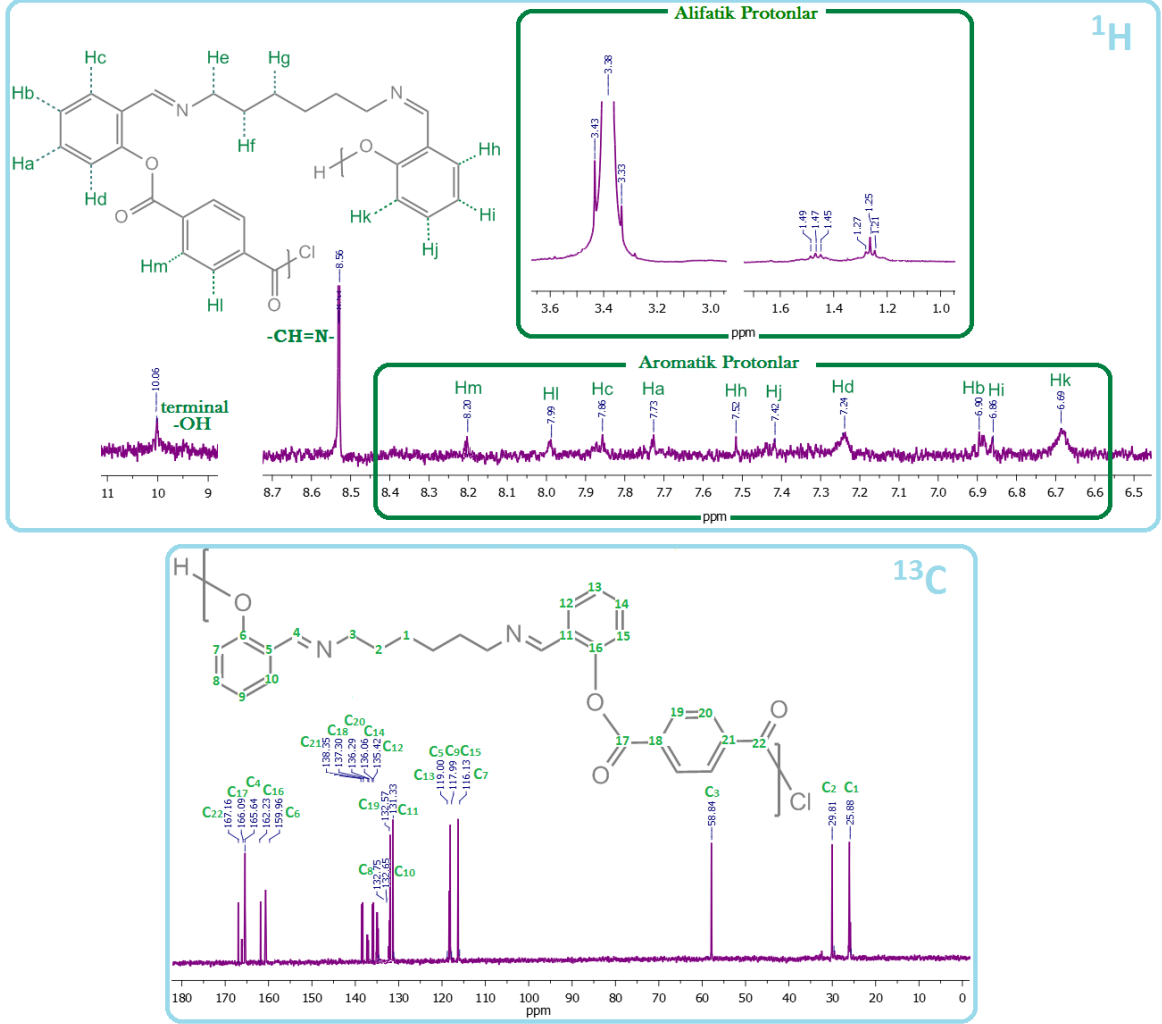
arasında, alifatik Hf protonu ise 3.59 ppm' de gözlemlendi. İmin protonu 8.42 ppm' de ve –OH protonu da 9.41 ppm' de gözlemlendi.

III. seri Schiff bazlarından SB-11 Schiff bazına ait ^{13}C -NMR spektrumunda aromatik karbonlar 115 ile 161 ppm arasında, alifatik C3 karbonu ise 66 ppm' de gözlemlendi. İmin karbonu ise 157 ppm' de gözlemlendi.

SB-11 Schiff bazının FT-IR ve ^1H -NMR spektrumlarında gözlenen imin ve hidroksil (-OH) pikleri ve ^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen imin karbonu yapı oluşumunu doğruladı. Serideki diğer Schiff bazları da aynı fonksiyonel gruplara sahip olup SB-11 Schiff bazıyla benzer sonuçlar verdi ve sentezleri doğrulandı.

4.2.7. I. seri poliesterlerinden P-3' ün ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları

P-3 poli(azometin-ester)' ine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.10' da verildi.



Şekil 4.10. P-3 poli(azometin-ester)' ine ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

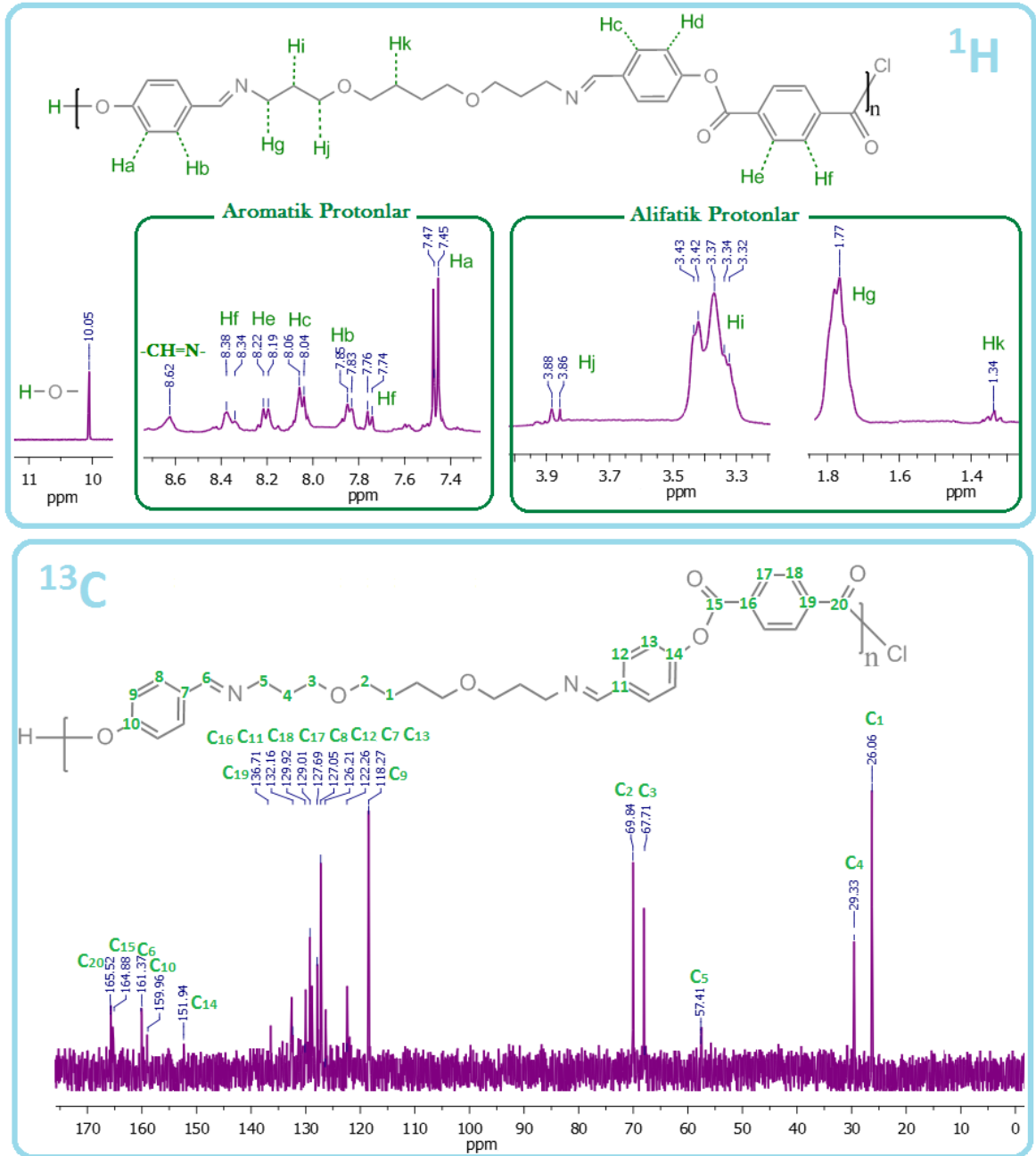
P-3 poli(azometin-ester)' ine ait ^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlar 6.59 ile 8.20 ppm arasında, alifatik protonlar ise 1.21 ile 3.43 ppm arasında gözlemlendi. İmin protonu 8.56 ppm' de gözlenirken terminal -OH protonu da 10.06 ppm' de gözlemlendi.

P-3 poli(azometin-ester)' ine ait ^{13}C -NMR spektrumunda aromatik halka karbonları 116 ile 165 ppm arasında, alifatik zincir karbonları ise 25 ile 58 ppm arasında gözlemlendi. İmin karbonu ise 160 ppm' de gözlemlendi. C17 ve C22 karbonil karbonları sırasıyla 166 ve 167 ppm' de gözlemlendi. Yapıdaki ester karbonlarının varlığı FT-IR, ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR spektrumlarıyla doğruluk kazandı. Serideki diğer poli(azometin-ester)' ler de aynı

fonksiyonel gruplara sahip olup P-3 poli(azometin-ester)'yle benzer sonuçlar verdi ve sentezleri doğrulandı.

4.2.8. II. seri poliesterlerinden P-7' nin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları

P-7 poli(azometin-ester)' ine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.11' de verildi.



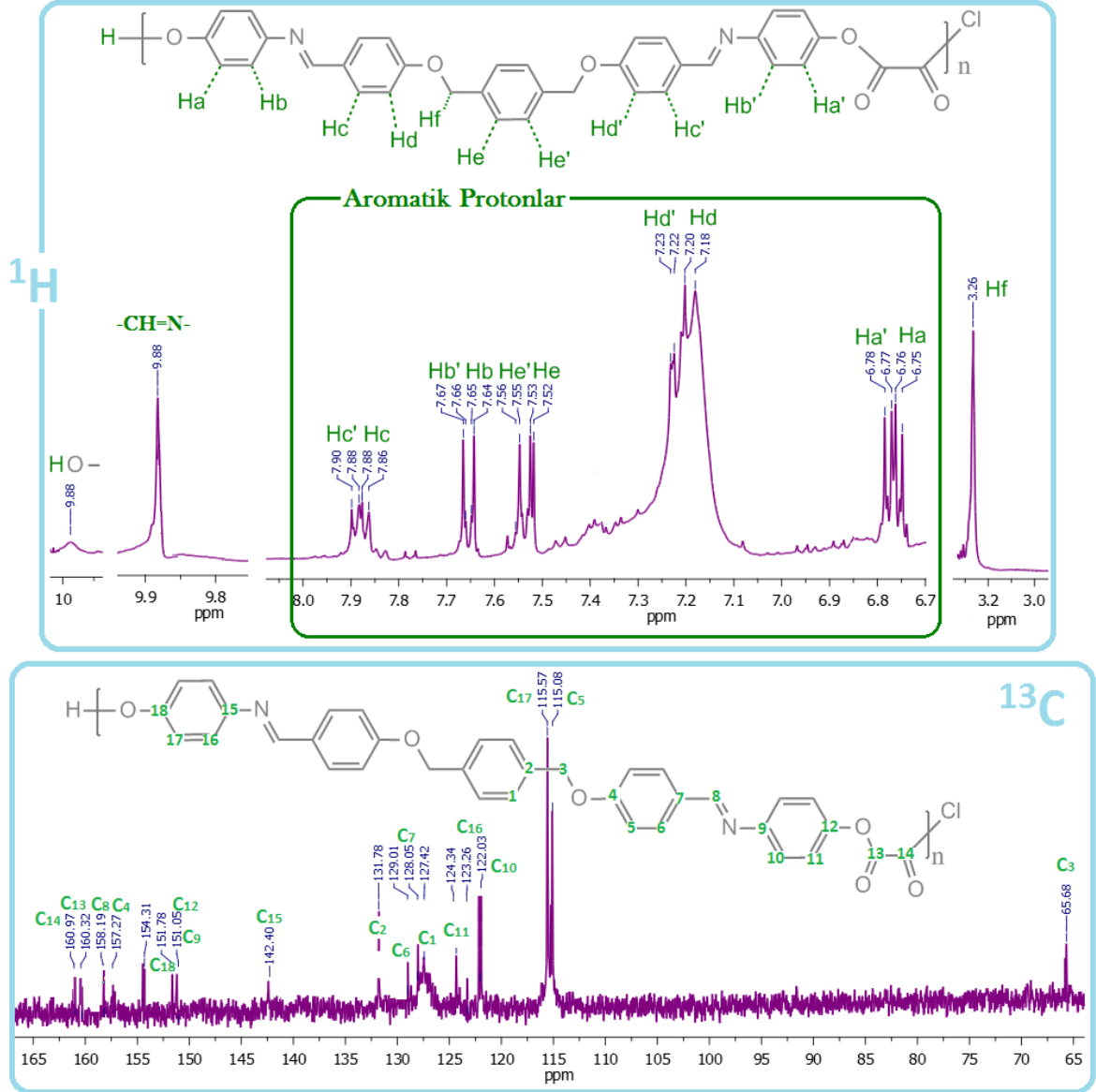
Şekil 4.11. P-7 poli(azometin-ester)' ine ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

P-7 poli(azometin-ester)' ine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik protonlar 7.45 ile 8.38 ppm arasında, alifatik protonlar ise 1.34 ile 3.88 ppm arasında gözlemlendi. İmin protonu 8.62 ppm' de ve terminal $-\text{OH}$ protonu da 10.05 ppm' de gözlemlendi.

P-7 poli(azometin-ester)' ine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda aromatik halka karbonları 118 ile 159 ppm arasında, alifatik zincir karbonları ise 26 ile 69 ppm arasında gözlemlendi. İmin karbonu 161 ppm' de gözlemlendi. C15 ve C20 karbonil karbonları sırasıyla 164 ve 165 ppm' de gözlemlendi. Yapıdaki ester karbonlarının varlığı FT-IR, $^{13}\text{C-NMR}$ ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarıyla doğruluk kazandı. Serideki diğer poli(azometin-ester)' ler de aynı fonksiyonel gruplara sahip olup P-7 poli(azometin-ester)' iyle benzer sonuçlar verdi ve sentezleri doğrulandı.

4.2.9. III. seri poliesterlerinden P-13' ün ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları

P-13 poli(azometin-ester)' ine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.12' de verildi.



Şekil 4.12. P-13 poli(azometin-ester)' ine ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

P-13 poli(azometin-ester)' ine ait ^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlar 6.75 ile 7.90 ppm arasında, alifatik Hf protonu ise 3.26 ppm' de gözlemlendi. İmin protonu 8.88 ppm' de ve terminal -OH protonu da 9.88 ppm' de gözlemlendi.

P-13 poli(azometin-ester)' ine ait ^{13}C -NMR spektrumunda aromatik halka karbonları 115 ile 160 ppm arasında, alifatik C3 karbonu ise 65 ppm' de gözlemlendi. İmin karbonu 158

ppm' de gözlendi. C13 ve C14 ester karbonil karbonları 160 ppm' de gözlendi. Yapıdaki ester karbonillerinin varlığı FT-IR, ¹³C-NMR ve ¹H-NMR spektrumlarıyla doğruluk kazandı. Serideki diğer poli(azometin-ester)' ler de aynı fonksiyonel gruplara sahip olup P-13 poli(azometin-ester)' iyle benzer sonuçlar verdi ve sentezleri doğrulandı.

4.3. Poli(azometin-ester)' lerin Ortalama Mol Kütleleri

Sentezlenen azometin bağı içeren poliesterlerin ortalama mol kütlelerinin belirlenmesinde büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1' de özetlendi.

I. ve II. seri poli(azometin-ester)' lerinin SEC analizleri sonucunda elde edilen Mn ve Mw mol kütlesi değerleri P-1, P-7 ve P-8 poli(azometin-ester)' leri için sırasıyla 11560 ve 15580, 4160 ve 5460, 57490 ve 66430 olarak, bu değerlerden elde edilen PDI değerleri sırasıyla 1.348, 1.312 ve 1.156 olarak hesaplandı. III. seri poli(azometin-ester)' lerinin SEC analizleri sonucunda elde edilen Mn ve Mw mol kütlesi değerleri P-9, P-10, P-11, P-12, P-13 ve P-14 poli(azometin-ester)' leri için sırasıyla 18230 ve 24870, 30310 ve 36670, 13820 ve 18180, 16430 ve 23580, 58970 ve 70280, 14230 ve 18560 olarak, bu değerlerden elde edilen PDI değerleri sırasıyla 1.364, 1.210, 1.315, 1.435, 1.192 ve 1.304 olarak hesaplandı.

I. ve II. seri poli(azometin-ester)' lerinin SEC analizleri sonucunda P-1, P-7 ve P-8 poli(azometin-ester)' lerinin yinelenen birimlerinin sırasıyla 29-39, 8-10 ve 103-119 olduğu hesaplandı. III. seride elde edilen azometin içeren poliesterlerin SEC analiz sonuçlarına göre P-9, P-10, P-11, P-12, P-13 ve P-14 poli(azometin-ester)' lerinin sırasıyla 31-43, 50-60, 24-31, 27-39, 101-120 ve 23-31 yinelenen birim içerdiği hesaplandı.

Çizelge 4.1. Sentezlenen poli(azometin-ester)'lerin SEC analiz sonuçları

	1. Fraksiyon				2. Fraksiyon				Total		
	Mn	Mw	PDI	%	Mn	Mw	PDI	%	Mn	Mw	PDI
P-1	21600	26400	1.222	38	5400	8950	1.657	62	11560	15580	1.348
P-7	5700	6850	1.202	30	3500	4860	1.389	70	4160	5460	1.312
P-8	78800	89300	1.133	63	21200	27500	1.297	37	57490	66430	1.156
P-9	32500	40000	1.231	22	14200	20600	1.451	78	18230	24870	1.364
P-10	67900	78700	1.159	30	14200	18650	1.313	70	30310	36670	1.210
P-11	22400	29100	1.299	35	9200	12300	1.337	65	13820	18180	1.315
P-12	25150	37050	1.473	45	9300	12550	1.350	55	16430	23580	1.435
P-13	81200	99400	1.224	35	47000	54600	1.162	65	58970	70280	1.192
P-14	17600	23400	1.330	55	10100	13300	1.317	45	14230	18560	1.304

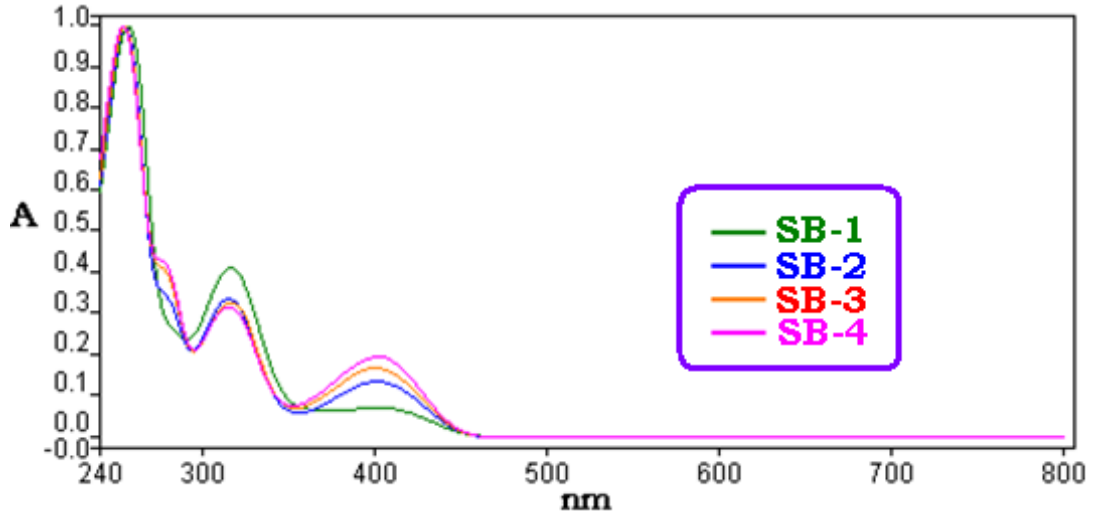
Mn: Sayıca ortalama mol kütlesi
PDI: Polidisperslik indeksi

Mw: Ağırlıkça ortalama mol kütlesi,

4.4. Foto fiziksel Özellikler

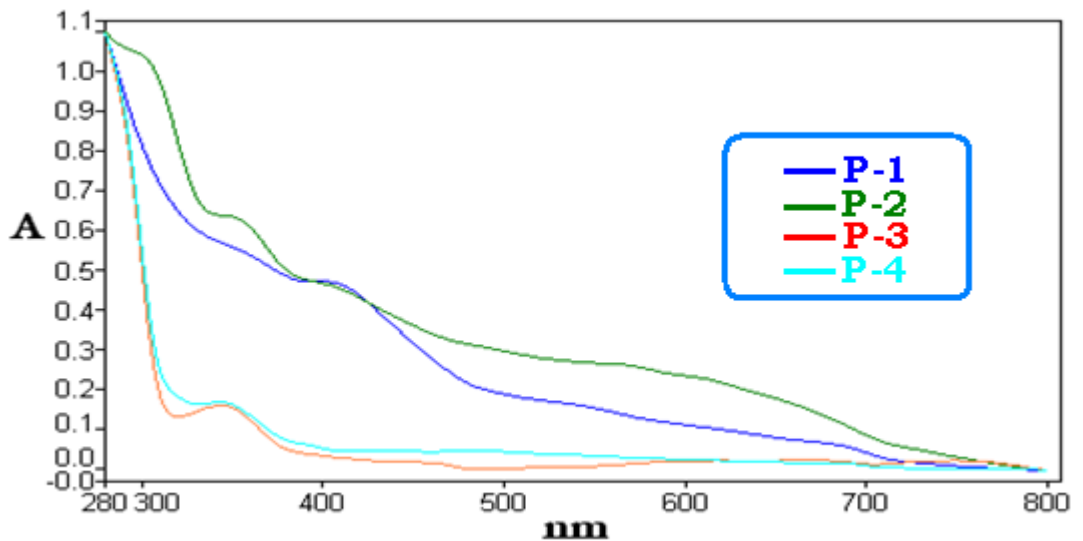
4.4.1. I. serinin Schiff bazı ve poliestерlerinin UV-Vis spektroskopileri

Sentezlenen Schiff bazı ve poli(azometin-ester) bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri UV-Vis ve fotolimünesans (PL) spektroskopi cihazları kullanılarak gerçekleştirildi. Yapılarda soğurum yapması beklenen gruplar; aromatik halkalar, imin grupları ve ester gruplarıdır. Salisil aldehit ve 1,2-diamino etan, 1,4-diamino bütan, 1,6-diamino hekzan ve 1,8-diamino oktan bileşikleri kullanılarak elde edilen Schiff bazları ve onların tereftaloil klorür kullanılarak elde edilen poli(azometin-ester) türevlerinin UV-Vis spektrumları sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14' te gösterildi.



Şekil 4.13. I. seri Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları

I. seri Schiff bazlarının UV-Vis spektrumlarında 253 ile 257 nm arasında görülen absorpsiyon bantlarının benzen halkalarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden, 313 ile 317 nm arasında görülen absorpsiyon bantlarının bileşiklerin azometin bağına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ve 400 ile 412 nm arasında görülen absorpsiyon bantlarının ise yapılarında bulunan orto konumundaki $-OH$ grubu ile imin arasında oluşan keto-enol tautomerleşmesinden (Yıldız ve ark., 2007) kaynaklanan $-C=O$ grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir.



Şekil 4.14. I. seri poli(azometin-ester)' lerinin UV-Vis spektrumları

Bu serisinin poli(azometin-ester)' lerinin 280 ile 320 nm arasında değişen λ_{maks} değerlerinin yapılarıdaki benzen grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden, 342 ile 405 nm arasında gelen absorpsiyon bandlarının azometin gruplarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden, 415 ile 548 nm arasında gözlenen bandların ise ester gruplarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı görüldü. 599 ile 687 nm arasında gözlenen geniş absorpsiyon bandının ise terminal uçtaki -OH grubunun keto-enol tautomerleşmesinden kaynaklandığı görüldü (Yıldız ve ark., 2006).

Elde edilen bileşiklerin optik band boşlukları (E_g) literatürdeki gibi hesaplanmıştır (Kaya ve Kamacı, 2012) ve sentezlenen bileşiklerin optik band boşluklarını hesaplamak için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$E_g = 1242 / \lambda_{onset} \quad (4.1)$$

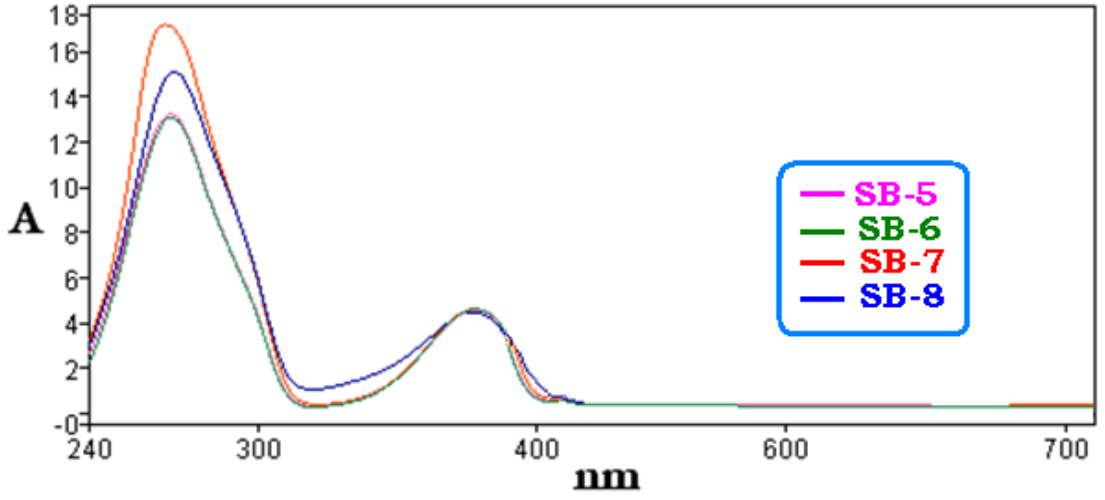
UV-Vis spektrumları değerlendirilen I. seri bileşiklerinin λ_{maks} , λ_{onset} ve optik band boşluğu değerleri Çizelge 4.2' de özetlendi.

Çizelge 4.2. I. seri Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerinin UV-Vis spektrum sonuçları

Bileşikler	λ_{maks} (nm)	λ_{onset} (nm)	Optik band boşluğu (eV)
SB-1	257, 315, 412	444	2.80
SB-2	255, 314, 402	448	2.77
SB-3	253, 317, 400	451	2.75
SB-4	254, 313, 404	455	2.73
P-1	320, 405, 548, 687	702	1.76
P-2	301, 347, 415, 599	702	1.76
P-3	280, 342, 480, 680	703	1.77
P-4	280, 347, 487, 682	705	1.76

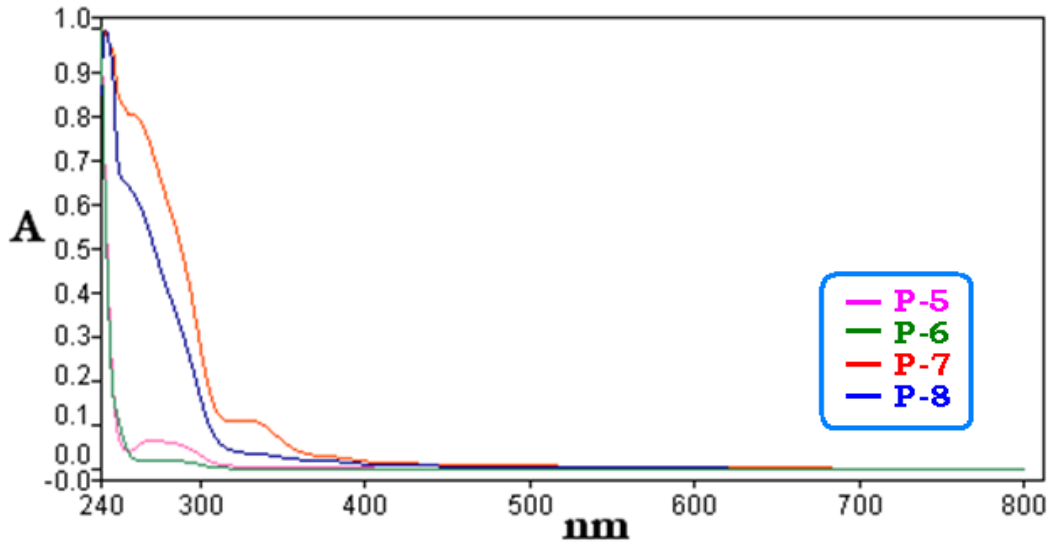
4.4.2. II. serinin Schiff bazı ve poliesterlerinin UV-Vis spektroskopileri

4-hidroksi benzaldehit ve 1,10-diamino dekan, 1,12-diamino dodekan, 2,2'-(bütan-1,4-diilbis(oksi))dietan ve 3,3'-((oksibis(etan-2,1-diil))bis(oksi))bis(propan-1-amin) bileşikleri kullanılarak elde edilen Schiff bazları ve onların tereftaloil klorür kullanılarak elde edilen poli(azometin-ester) türevlerinin UV-Vis spektrumları sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16' da gösterildi.



Şekil 4.15. II. seri Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları

II. seri Schiff bazlarının UV-Vis spektrumlarında 264 ile 271 nm arasında görülen absorpsiyon bantlarının benzen halkalarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden, 374 ile 378 nm arasında görülen absorpsiyon bantlarının bileşiklerin azometin başına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden, SB-7 ve SB-8' in 418 ve 421 nm' de gözlenen absorpsiyon bantlarının ise eter gruplarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir.



Şekil 4.16. II. seri poli(azometin-ester)' lerinin UV-Vis spektrumları

Bu serisinin poli(azometin-ester)' lerinin 267 ile 277 nm arasında değişen λ_{onset} değerlerinin yapılarıdaki benzen gruplarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden, 317 ile 350 nm arasında gelen absorpsiyon bandlarının azometin gruplarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden, 374 ile 4382 nm arasında gözlenen bandların ise ester gruplarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı görüldü. Elde edilen bileşiklerin optik band boşlukları (Eg) literatürdeki gibi hesaplanmıştır (Kaya ve Kamacı, 2012).

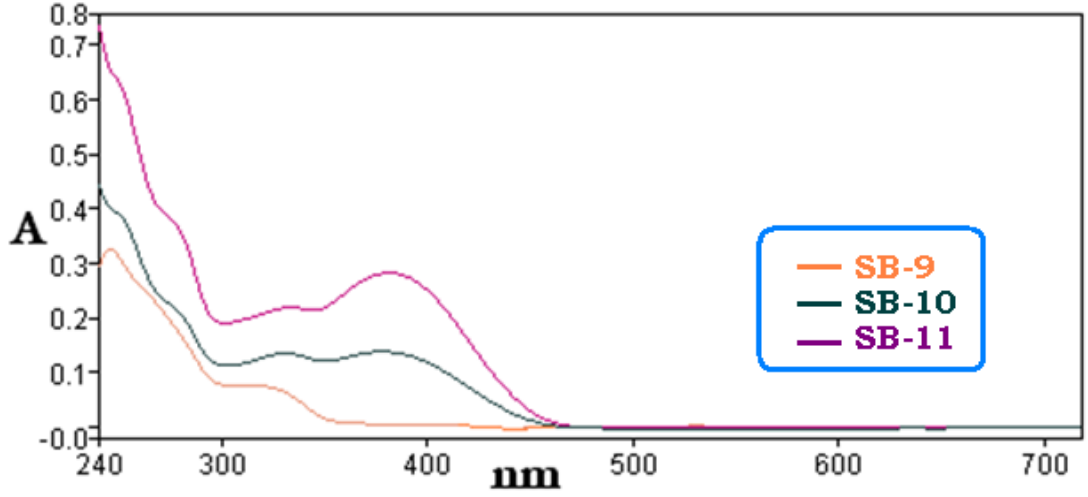
UV-Vis spektrumları değerlendirilen 2. Seri bileşiklerinin λ_{maks} , λ_{onset} ve optik band boşluğu değerleri Çizelge 4.3' de özetlendi.

Çizelge 4.3. II. seri Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerinin UV-Vis spektrum sonuçları

Bileşikler	λ_{maks} (nm)	λ_{onset} (nm)	Optik band boşluğu (eV)
SB-5	269, 377	399	3.11
SB-6	271, 378	398	3.12
SB-7	264, 376, 418	403	3.08
SB-8	271, 374, 421	400	3.10
P-5	277, 321, 382	415	3.00
P-6	272, 317, 381	420	2.96
P-7	267, 342, 378	442	2.81
P-8	271, 350, 374	446	2.78

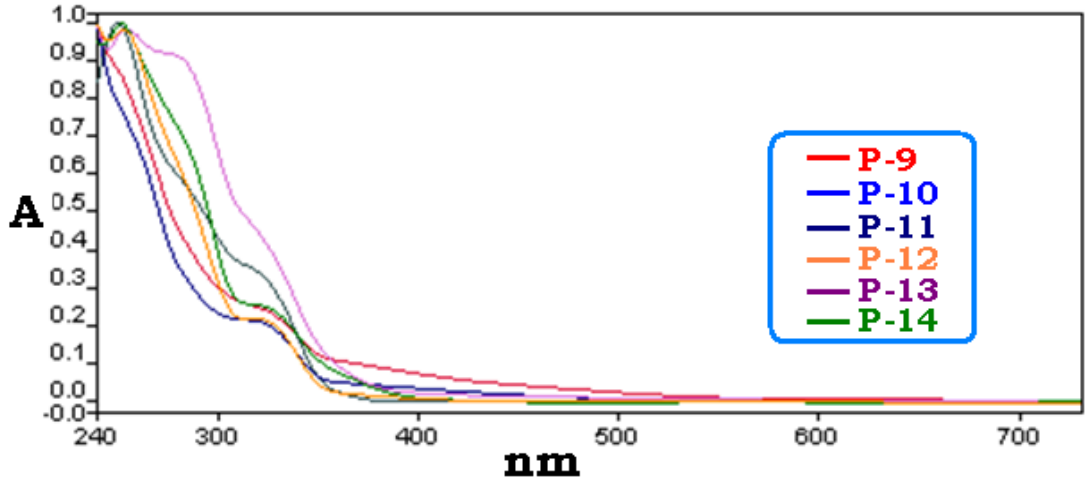
4.4.3. III. serinin Schiff bazı ve poliesterlerinin UV-Vis spektroskopileri

4-hidroksi benzaldehit ve o-, m-, ve p-ksilen dibromür ve sonra 4-amino fenol bileşiği kullanılarak elde edilen Schiff bazları ve onların oksaloil klorür ve süksinil klorür kullanılarak elde edilen poli(azometin-ester) türevlerinin UV-Vis spektrumları sırasıyla Şekil 4.17 ve Şekil 4.18' de gösterildi.



Şekil 4.17. III. seri Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları

III. seri Schiff bazlarının UV-Vis spektrumlarında 265 ile 279 nm arasında görülen absorpsiyon bantlarının benzen halkalarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden, 320 ile 331 nm arasında görülen absorpsiyon bantlarının bileşiklerin azometin bağına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden, 381 ve 399 nm’de gözlenen absorpsiyon bantlarının ise eter gruplarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir.



Şekil 4.18. III. seri poli(azometin-ester)’lerinin UV-Vis spektrumları

Bu serisinin poli(azometin-ester)’lerinin 243 ile 254 nm arasında değişen λ_{onset} değerlerinin yapılarıdaki benzen gruplarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden, 281 ile 284 nm arasında gelen absorpsiyon bantlarının azometin bağlarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden, 322 ile 332 nm arasında gözlenen bantların ise ester gruplarına $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden

kaynaklandığı görüldü. Elde edilen bileşiklerin optik band boşlukları (Eg) literatürdeki gibi hesaplanmıştır (Kaya ve Kamacı, 2012).

UV-Vis spektrumları değerlendirilen 3. Seri bileşiklerinin λ_{maks} , λ_{onset} ve optik band boşluğu değerleri Çizelge 4.4' te özetlendi.

Çizelge 4.4. III. seri Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerinin UV-Vis spektrum sonuçları

Bileşikler	λ_{maks} (nm)	λ_{onset} (nm)	Optik band boşluğu (eV)
SB-9	265, 320, 399	462	2.68
SB-10	279, 330, 381	558	2.22
SB-11	277, 331, 382	465	2.67
P-9	245, 281, 324	570	2.17
P-10	243, 282, 325	483	2.57
P-11	251, 284, 322	522	2.38
P-12	254, 284, 326	532	2.33
P-13	253, 283, 327	494	2.51
P-14	251, 284, 332	480	2.59

4.4.4. Fotolimünesans (PL) spektroskopisi

4-Hidroksi benzaldehit bileşiği kullanılarak elde edilen Schiff bazları ve poli(azometin-ester) türevlerinin fotolimünesans (PL) spektrumları Şekil 4.19' da gösterildi ve bu PL spektrumlarından elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5' de verildi.

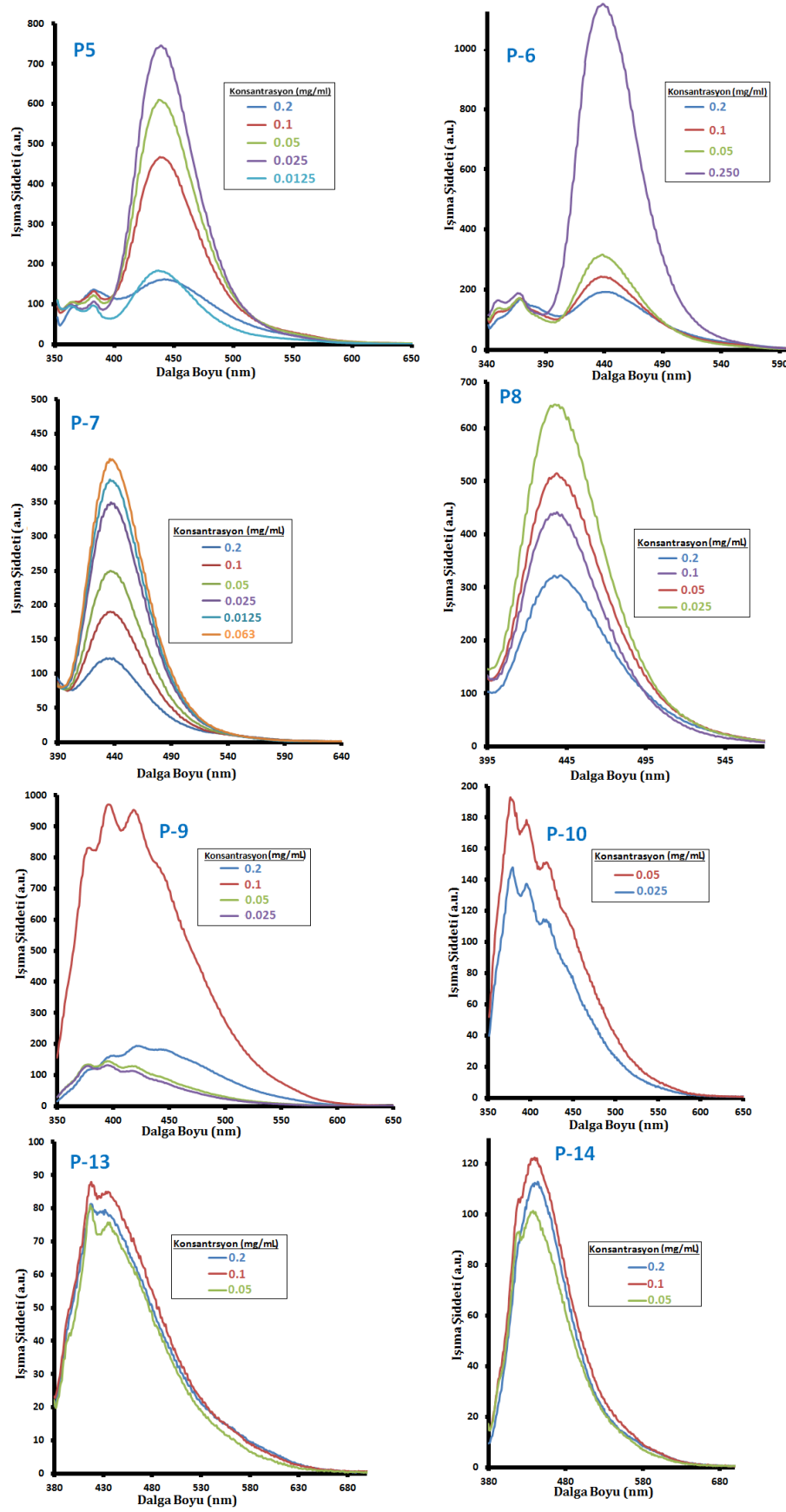
Çizelge 4.5. Sentezlenen bileşiklerin PL spektrum sonuçları

Poli(azometin-ester)' ler	Derişim (mg/mL)	^a λ_{Ex}	^b λ_{max} (Em)1	^c I_{Em1}
P-5	0.025	342	438	748
P-6	0.025	331	438	1000+
P-7	0.063	330	438	417
P-8	0.025	295	438	647
P-9	0.1	347	397	975
P-10	0.05	341	377	193
P-11	0.05	380	470	100
P-12	0.05	380	428	47
P-13	0.1	370	418	90
P-14	0.1	370	438	124

I. seri poli(azometin-ester)' lerinin çözünürlük düzeyleri çok düşük olduğu için floresans özellikleri incelenemedi.

II. seri poli(azometin-ester)' lerinden P-5, P-6 ve P-7 in en yüksek floresans aktivite gösterdiği derişim 0.0025 mg/mL iken P-7' nin en yüksek floresans aktivite gösterdiği derişim 0.063 mg/mL olarak bulundu. Seride en yüksek emisyon şiddetini P-6 polimeri gösterirken, en düşük şiddeti P-7 polimeri gösterdi.

III. seri poli(azometin-ester)' lerinden P-9, P-13 ve P-14' ün en yüksek floresans aktivite gösterdiği derişim 0.1 mg/mL iken, P-10, P-11 ve P-12' nin en yüksek floresans aktivite gösterdiği derişim 0.05 mg/mL olarak bulundu. Seride en yüksek emisyon şiddetini P-9 polimeri gösterirken, en düşük şiddeti P-12 polimeri gösterdi.



Şekil 4.19. I., II. Ve III. seri poli(azometin-ester)' lerinin farklı derişimlerdeki floresans spektrumları

4.5. Elektrokimyasal Özellikler

Elde edilen bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için CH660 C Instrument döngüsel voltametri (CV) cihazı kullanıldı. Elde edilen döngüsel voltammogramlar yardımı ile sentezlenen maddelerin HOMO (E_{HOMO}) ve LUMO (E_{LUMO}) enerji seviyeleri ile elektrokimyasal band boşluğu ($E'g$) değerleri belirlendi. Elektrokimyasal HOMO-LUMO enerji seviyelerini belirlemek için elde edilen maddelerin döngüsel voltammogramları alındı ve bu voltammogramlar üzerindeki indirgenme ($E_{\text{red.}}$) ve yükseltgenme ($E_{\text{ox.}}$) onset değerleri belirlendi (Kamacı, 2014). Bu onset değerleri kullanılarak bileşiklerin HOMO (E_{HOMO}) ve LUMO (E_{LUMO}) enerji seviyeleri ile elektrokimyasal band boşluğu ($E'g$) değerleri literatürdeki gibi sırası ile 4.2, 4.3 ve 4.4 eşitlikleri kullanılarak hesaplandı (Kamacı ve Kaya, 2013).

$$E_{\text{HOMO}} = - (4.39 + E_{\text{ox.}}) \quad (4.2)$$

$$E_{\text{LUMO}} = - (4.39 + E_{\text{red.}}) \quad (4.3)$$

$$E'g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (4.4)$$

I., II. ve III. seriye ait döngüsel voltammogramlar Şekil 4.20' de özetlendi. Bu döngüsel voltammogramlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.6' da verildi.

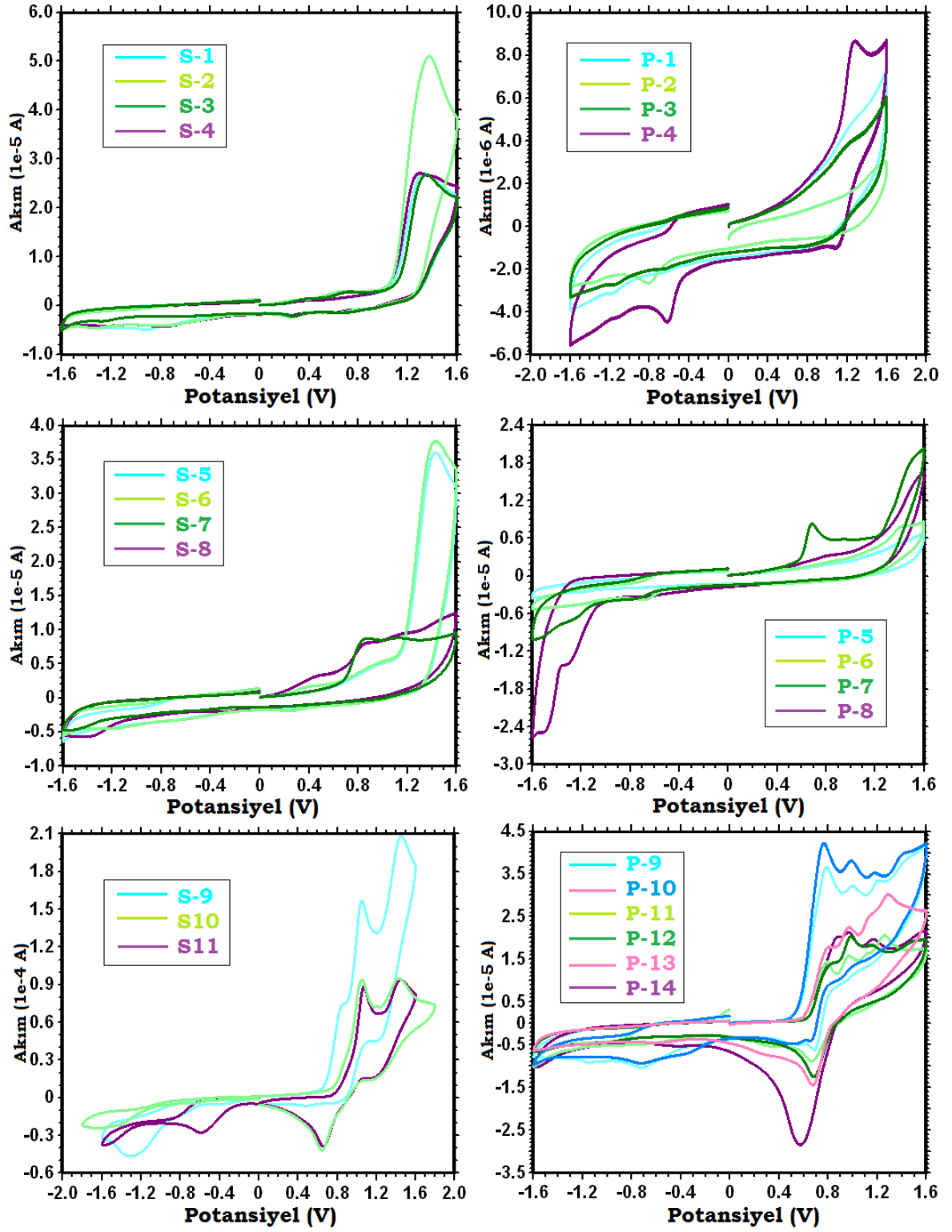
Çizelge 4.6. Sentezlenen Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerin CV sonuçları

Bileşikler	E _{ox.} (V)	^a HOMO (eV)	E _{red.} (V)	^b LUMO (eV)	^c E' _g (eV)
SB-1	1.3261	-5.7161	-1.2610	-3.1290	2.59
SB-2	1.3636	-5.7536	-1.2727	-3.1173	2.64
SB-3	1.3513	-5.7413	-1.2604	-3.1296	2.61
SB-4	1.2949	-5.6849	-1.2604	-3.1296	2.56
P-1	1.2698	-5.6598	-1.1729	-3.2171	2.44
P-2	1.0449	-5.4349	-1.3726	-3.0174	2.41
P-3	1.2450	-5.6350	-1.1477	-3.2423	2.39
P-4	1.2821	-5.6721	-1.1102	-3.2798	2.39
SB-5	1.3323	-5.8223	-1.3582	-3.0313	2.79
SB-6	1.4199	-5.8099	-1.1354	-3.2546	2.56
SB-7	1.6532	-6.0432	-1.0103	-3.3797	2.66
SB-8	1.6999	-6.0899	-1.1538	-3.0362	3.05
P-5	1.3513	-5.7413	-1.3414	-3.0486	2.69
P-6	1.3323	-5.8223	-1.1977	-3.1923	2.44
P-7	1.3026	-5.6926	-1.2629	-3.1271	2.57
P-8	1.3040	-5.6940	-1.4912	-2.8998	2.79
SB-9	1.4511	-5.8411	-1.3103	-3.0797	2.76
SB-10	1.4699	-5.8599	-0.6481	-3.7419	2.12
SB-11	1.4511	-5.8411	-0.5918	-3.7982	2.04
P-9	1.4259	-5.8159	-1.1549	-3.2351	2.58
P-10	1.4299	-5.8199	-0.7104	-3.6796	2.14
P-11	1.2510	-5.6410	-0.6588	-3.7312	1.90
P-12	1.4822	-5.8722	-0.5804	-3.8096	2.06
P-13	1.2885	-5.6785	-0.6042	-3.7858	1.89
P-14	1.1699	-5.5599	-0.5231	-3.8669	1.69

^a En yüksek enerjili dolu molekül orbitali ^b En düşük enerjili boş molekül orbitali

^c Elektrokimyasal band boşluğu

I. seride sentezlenen Schiff bazlarının optik band boşluğu değerleri 2.56-2.64 eV arasında poli(azometin-ester)' lerin ise 2.39-2.44 eV arasında hesaplandı. II. seride sentezlenen Schiff bazlarının optik band boşluğu değerleri 2.56-3.05 eV arasında poli(azometin-ester)' lerin ise 2.44-2.79 eV arasında hesaplandı. III. seride sentezlenen Schiff bazlarının optik band boşluğu değerleri 2.04-2.76 eV arasında poli(azometin-ester)' lerin ise 1.69-2.58 eV arasında hesaplandı. Bu hesaplamalar sonucunda Schiff bazlarının polimerlerine nazaran daha yüksek optik band boşluğuna sahip olduğu görüldü. III. Seri polimerlerinden P-10, P-13 ve P-14' ün optik band boşlukları 2.0 eV' un altında olduğu görüldü. Bu özelliklerinden dolayı elde edilen bu poli(azometin-ester)' ler hetero-eklemli (hetero-junction) güneş pili uygulamalarında kullanılabilir (Tamilavan ve ark., 2011).



Şekil 4.20. Sentezlenen Schiff bazı ve poli(azometin-ester)' lerin döngüsel voltamogramları

4.6. Isısal Karakterizasyon

4.6.1. Termogravimetri-diferansiyel termal analiz (TG-DTA)

I. II. ve III. seride sentezlenen Schiff bazlarının ve poliesterlerinin ısısal özellikleri TG-DTA tekniği kullanılarak aydınlatıldı. Serilerin Schiff bazlarının TG-DTA termogramları sırasıyla Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23' te, poli(azometin-ester)' lerinin ise sırası ile Şekil 4.24, 4.25 ve 4.26-4.27' de verildi. TG-DTA termogramlarından elde edilen sonuçlar ise Schiff bazları için sırasıyla Çizelge 4.7, 4.8 ve 4.9' da, poli(azometin-ester)' ler içinse sırasıyla Çizelge 4.10, 4.11 ve 4.12' de özetlendi. Mavi renkli DTG termogramlarından bileşiklerin DTG eğrilerindeki pik sayılarına bakılarak kaç adımda bozdukları belirlendi. Ayrıca, DTG eğrilerinin pik değerleri maksimum kütle kayıplarının gözlendiği T_{max} değerlerini ifade etmektedir.

SB-1 Schiff bazının ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 150 °C, birinci maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 160 °C, ikinci maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık ($T_{max.}$) 301 °C, % 20 ve % 50' lik kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 145 ve 244 °C' dir. İlk bozunmanın 130-208 °C arasında % 47' lik ve ikinci bozunmanın 208-1000 °C arasında % 35 olduğu görüldü. 1000 °C' deki kalıntı miktarının % 15 olduğu görüldü. 27 ile 130 °C arasında % 3' lük absorbe su kaybının olduğu görüldü. SB-1 Schiff bazının DTA eğrisinde 109, 150, 308 °C' lerde endotermik pikler görüldü.

SB-2 Schiff bazının ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 138 °C, birinci maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık ($T_{max.}$) 150 °C, ikinci maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık ($T_{max.}$) 313 °C, % 20 ve % 50' lik kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 150 ve 247 °C' dir. İlk bozunmanın 62-218 °C arasında % 47' lik, ikinci bozunmanın 218-1000 °C arasında % 45' lik olduğu görüldü. 1000 °C' deki kalıntı miktarının % 8 olduğu görüldü. SB-2' nin DTA eğrisinde 90, 153, 318 °C' lerde endotermik pikler görüldü.

SB-3 Schiff bazının nın ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 112 °C, birinci maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık ($T_{max.}$) 138 °C, ikinci maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık ($T_{max.}$) 318 °C, % 20 ve % 50' lik kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 131 ve 196 °C' dir. İlk bozunmanın 43-227 °C arasında % 53' lük, ikinci bozunmanın 227-1000 °C arasında % 43' lük olduğu görüldü. 1000 °C' deki

kalıntı miktarının % 4 olduğu görüldü. SB-3 Schiff bazının DTA eğrisinde 71, 136, 329 °C’ lerde endotermik pikler görüldü.

SB-4 Schiff bazının ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 126 °C, birinci maksimum bozunmanın gözlemlendiği sıcaklık ($T_{max.}$) 179 °C, ikinci maksimum bozunmanın gözlemlendiği sıcaklık ($T_{max.}$) 318 °C, üçüncü maksimum bozunmanın gözlemlendiği sıcaklık ($T_{max.}$) 439 °C, % 20 ve % 50’ lik kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 162 ve 279 °C’ dir. İlk bozunmanın 57-253 °C arasında % 45’ lik, ikinci bozunmanın 253-377 °C arasında % 32’ lik, üçüncü bozunmaninsa 377-1000 arasında % 17’ lik olduğu görüldü. 1000 °C’ deki kalıntı miktarının % 6 olduğu görüldü. SB-4 Schiff bazının DTA eğrisinde 71, 136, 329 °C’ lerde endotermik pikler görüldü.

Çizelge 4.7. I. seride elde edilen Schiff bazlarının TG-DTA sonuçları

Bileşikler		SB-1	SB-2	SB-3	SB-4
1. Adım	^a T _{on}	150	138	112	126
	^b T _{max}	160	150	138	179
	^c T _{son}	208	218	227	253
	^d %	47	47	53	45
2. Adım	^e T _{baş.}	208	218	227	253
	T _{max}	301	313	318	318
	T _{son}	1000	1000	1000	377
	%	35	45	43	32
3. Adım	T _{baş.}	-	-	-	377
	T _{max}	-	-	-	439
	T _{son}	-	-	-	1000
	%	-	-	-	17
	^f T ₂₀	145	150	131	162
	^g T ₅₀	244	247	196	279
	Kalıntı (%)	15	8	4	6
	Absorbe su kaybı (%)	3	-	-	-

^a Bozunmaya başlama sıcaklığı

^b Maksimum bozunma hızı sıcaklığı

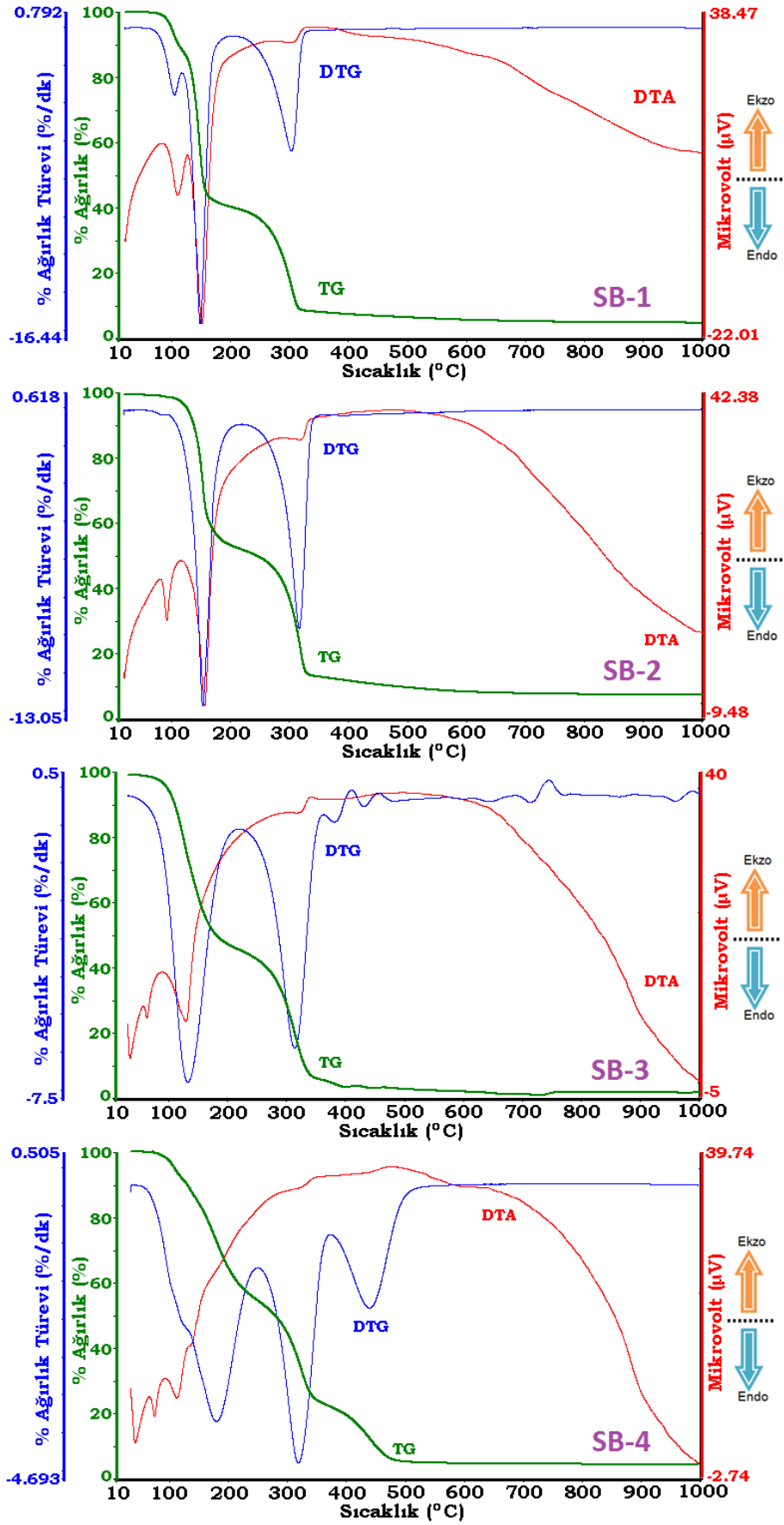
^c Bozunma adımının bittiği sıcaklık

^d Belirtilen adımdaki % kütle kaybı

^e Bozunma adımının başladığı sıcaklık

^f % 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

^g % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık



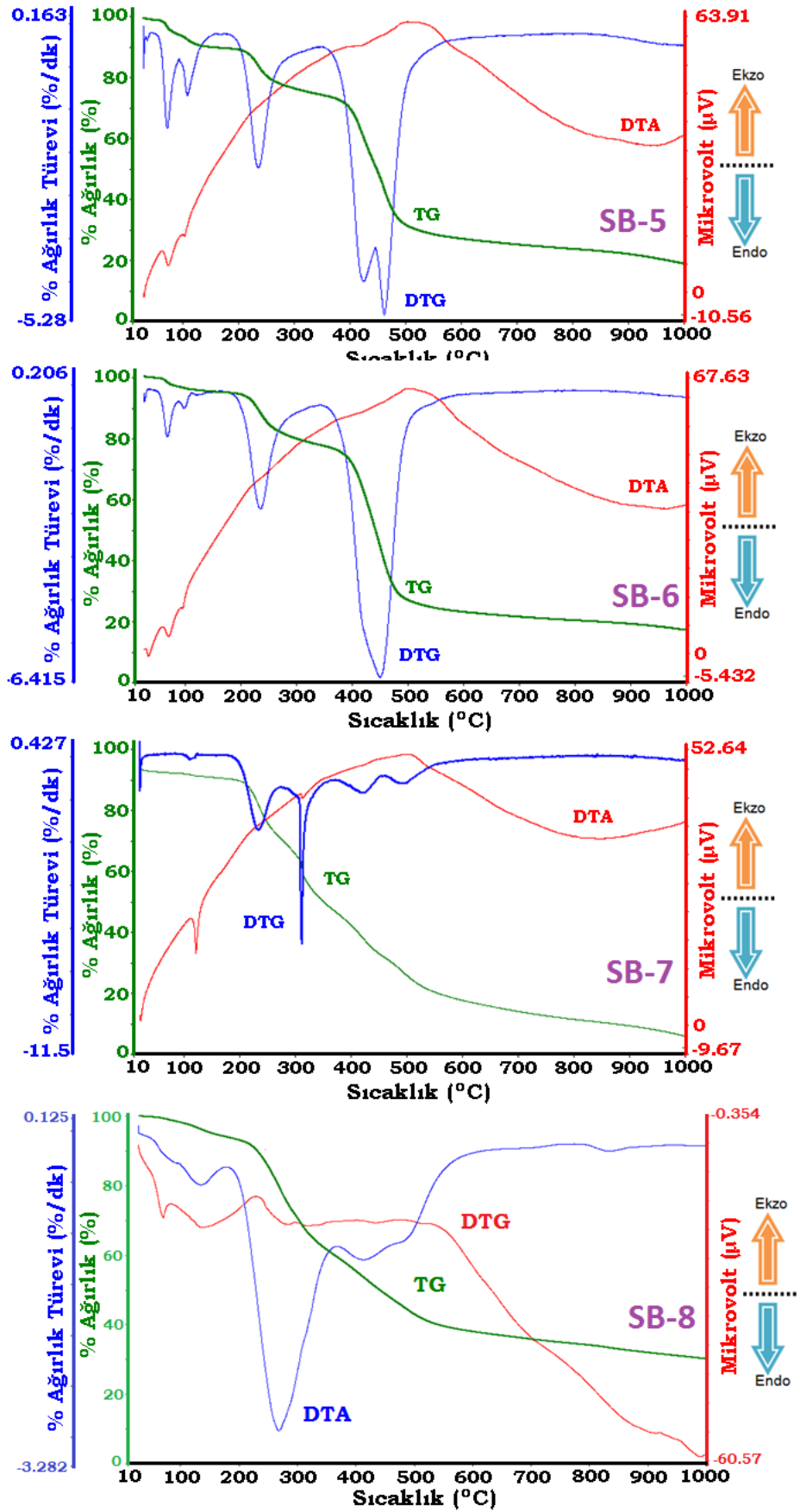
Şekil 4.21. I. seri Schiff bazlarına ait TG-DTA termogramları

SB-5 Schiff bazı için, T_{on} değeri 215 °C olup T_{max} değerleri 233, 444 °C olarak gözlemlendi. 74, 103 °C’deki pikler endotermik bozunmayı göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 400 ve 466 °C’dir. 28-147 °C arasında % 10’luk, 147-338 °C arasında % 15’lik ve son olarak 338-1000 °C arasında % 55’lik kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C’deki kalıntı miktarı % 20 olarak bulundu. Başlangıçtaki 28-147 °C arasındaki % 10’luk kütle kaybının su ve organik çözücülerden kaynaklandığı düşünüldü.

SB-6 Schiff bazı için, T_{on} değeri 225 °C olup, T_{max} değerleri 241, 452 °C olarak gözlemlendi. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 390 ve 453 °C’dir. 35-145 °C arasında % 5’lik, 145-351 °C arasında % 18’lik ve son olarak 351-1000 °C arasında % 61’lik kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C’deki kalıntı miktarı % 17 olarak bulundu. Başlangıçtaki 35-145 °C arasındaki % 5’lik kütle kaybı su ve organik çözücülerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

SB-7 Schiff bazı için, T_{on} değeri 220 °C olup T_{max} değerleri 238, 313, 432, 493 °C olarak gözlemlendi. 127, 317 °C’deki pikler endotermik bozunmayı göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 305 ve 490 °C’dir. 27-135 °C arasında % 3’lük, 135-280 °C arasında % 17’lik, 280-372 °C arasında % 18’lik, 372-463 °C arasında % 12’lik ve son olarak 463-1000 °C arasında % 20’lik kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C’deki kalıntı miktarı % 31 olarak bulundu. Başlangıçtaki 27-135 °C arasındaki % 3’lük kütle kaybının su ve organik çözücülerden kaynaklandığı düşünüldü.

SB-8 Schiff bazı için, T_{on} değeri 230 °C olup T_{max} değerleri 270, 415 °C olarak gözlemlendi. 150 ve 265 °C’deki pikler endotermik bozunmayı göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 267 ve 442 °C’dir. 27-370 °C arasında % 41’lik, 370-1000 °C arasında % 29’luk kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C’deki kalıntı miktarı % 30 olarak bulundu. Başlangıçtaki 27-152 °C arasındaki % 7’lik kütle kaybının su ve organik çözücülerden kaynaklandığı düşünüldü.



Şekil 4.22. II. seri Schiff bazlarına ait TG-DTA termogramları

Çizelge 4.8. II. seride elde edilen Schiff bazlarının TG-DTA sonuçları

Bileşikler		SB-5	SB-6	SB-7	SB-8
1. Adım	^a T _{on}	215	225	220	230
	^b T _{max}	233	241	238	268
	^c T _{son}	338	351	280	370
	^d %	18	18	7	41
2. Adım	^e T _{baş.}	338	351	280	370
	T _{max}	444	452	313	415
	T _{son}	1000	1000	372	1000
	%	55	61	18	29
3. Adım	T _{baş.}	-	-	372	-
	T _{max}	-	-	460	-
	T _{son}	-	-	1000	-
	%	-	-	32	-
^f T ₂₀	400	390	305	267	
^g T ₅₀	466	453	390	442	
Kalıntı (%)	20	17	31	30	
Absorbe su kaybı (%)	10	5	3	7	

^a Bozunmaya başlama sıcaklığı

^b Maksimum bozunma hızı sıcaklığı

^c Bozunma adımının bittiği sıcaklık

^d Belirtilen adımdaki % kütle kaybı

^e Bozunma adımının başladığı sıcaklık

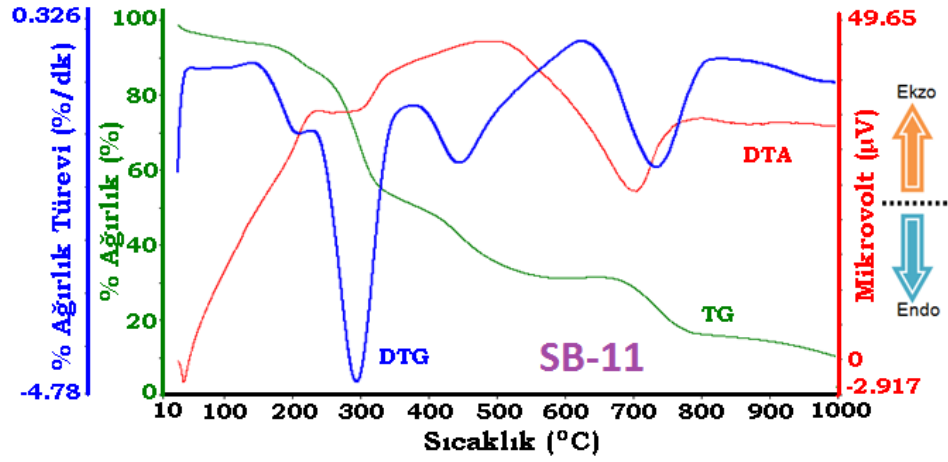
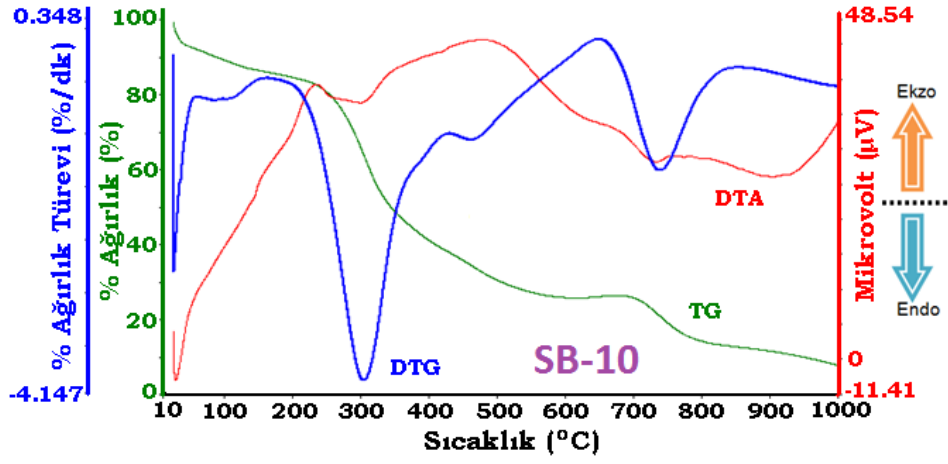
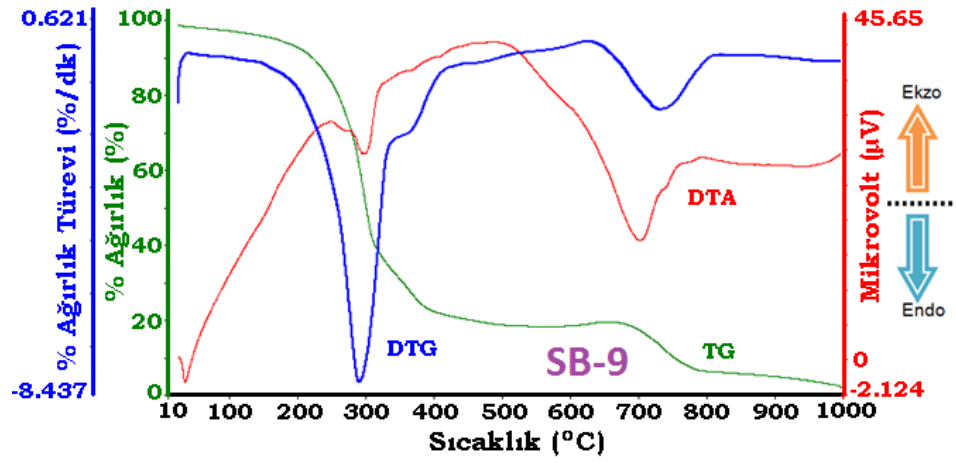
^f % 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

^g % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

SB-9 Schiff bazı için, T_{on} değeri 274 °C olup T_{max} değerleri 297, 373, 739 °C' de gözlemlendi. DTA eğrisindeki 304 ve 746 °C' deki pikler endotermik bozunmaları göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 267 ve 307 °C' dir. 34-354 °C arasında % 67' lik, 354-433 °C arasında % 11' lik ve son olarak 433-1000 °C arasında % 18' lik kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C' deki kalıntı miktarı % 4 olarak bulundu.

SB-10 Schiff bazı için, T_{on} değeri 266 °C olup T_{max} değerleri 304, 463, 741 °C olarak gözlemlendi. 300 ve 729 °C' deki pikler endotermik bozunmayı göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 299 ve 440 °C' dir. 120-430 °C arasında % 61' lik ve son olarak 430-1000 °C arasında % 30' luk kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C' deki kalıntı miktarı % 6 olarak bulundu. 27 ile 120 °C arasında % 3' lük absorbe suyun varlığı görüldü.

SB-11 Schiff bazı için, T_{on} değeri 220 °C olup T_{max} değerleri 208, 296, 448, 736 °C' de gözlemlendi. 294, 703 °C' deki pikler endotermik bozunmayı göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 274 ve 397 °C' dir. 35-230 °C arasında % 12' lik, 230-382 °C arasında % 36' lik, 382-629 °C arasında % 19' luk ve son olarak 629-1000 °C arasında % 21' lik kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000°C' deki kalıntı miktarı % 12 olarak bulundu.



Şekil 4.23. III. seri Schiff bazlarına ait TG-DTA termogramları

Çizelge 4.9. III. seride elde edilen Schiff bazlarının TG-DTA sonuçları

Bileşikler		SB-9	SB-10	SB-11
1. Adım	^a T _{on}	274	266	220
	^b T _{max}	297	304	296
	^c T _{son}	354	430	382
	^d %	67	61	48
2. Adım	^e T _{baş.}	354	430	382
	T _{max}	373	463	448
	T _{son}	433	1000	629
	%	11	30	19
3. Adım	T _{baş.}	433	-	629
	T _{max}	739	-	736
	T _{son}	1000	-	1000
	%	18	-	21
	^f T ₂₀	267	299	274
	^g T ₅₀	307	440	397
	Kalıntı (%)	4	6	12
	Absorbe su kaybı (%)	-	3	-

^a Bozunmaya başlama sıcaklığı^b Maksimum bozunma hızı sıcaklığı^c Bozunma adımının bittiği sıcaklık^d Belirtilen adımdaki % kütle kaybı^e Bozunma adımının başladığı sıcaklık^f % 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık^g % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

P-1 poli(azometin-ester)' i için, T_{on} değeri 255 °C olup T_{max} değerleri 433, 575, 817, 949 °C olarak gözlemlendi. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 350 ve 714 °C' dir. 26-495 °C arasında % 31' lik, 495-725 °C arasında % 21' lik ve son olarak 725-1000 °C arasında % 35' lik kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C'deki kalıntı miktarı % 13 olarak bulundu.

P-2 poli(azometin-ester)' i için, T_{on} değeri 232 °C olup T_{max} değerleri 263, 412, 552, 977 °C olarak gözlemlendi. 370, 664, 944 °C' deki pikler endotermik bozunmayı göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 457 ve 620 °C' dir. 34-350 °C arasında % 15' lik, 350-800 °C arasında % 47' lik ve son olarak 800-1000 °C arasında % 26' lik kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C'deki kalıntı miktarı % 12 olarak bulundu.

P-3 poli(azometin-ester)' i için, T_{on} değeri 222 °C olup T_{max} değerleri 418, 711, 850, 972 °C olarak gözlemlendi. 837, 944 °C' deki pikler endotermik bozunmayı göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 460 ve 817 °C' dir. 29-477 °C arasında % 35' lik, 477-913 °C arasında % 48' lik ve son olarak 913-1000 °C arasında % 13' lük kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C' deki kalıntı miktarı % 4 olarak bulundu.

P-4 poli(azometin-ester)' i için, T_{on} değeri 221 °C olup T_{max} değerleri 438, 855 °C olarak gözlemlendi. 841 ve 984 °C' deki pikler endotermik, 461, 919, 938 °C' deki pikler ise ekzotermik bozunmayı göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 411 ve 858 °C' dir. 33-540 °C arasında % 30' luk, 540-1000 °C arasında % 63' lük kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C' deki kalıntı miktarı % 7 olarak bulundu.

Çizelge 4.10. I. seride elde edilen poli(azometin-ester)'lerin TG-DTA sonuçları

Bileşikler		P-1	P-2	P-3	P-4
1. Adım	^a T _{on}	255	232	222	221
	^b T _{max}	433	263	418	438
	^c T _{son}	495	350	477	540
	^d %	31	15	35	30
2. Adım	^e T _{baş.}	495	350	477	540
	T _{max}	575	552	850	855
	T _{son}	725	800	913	1000
	%	21	47	48	63
3. Adım	T _{baş.}	725	800	913	-
	T _{max}	949	977	972	-
	T _{son}	1000	1000	1000	-
	%	35	26	13	-
	^f T ₂₀	350	457	460	411
	^g T ₅₀	714	620	817	858
	Kalıntı (%)	13	12	4	7
	Absorbe su kaybı (%)	-	-	-	-

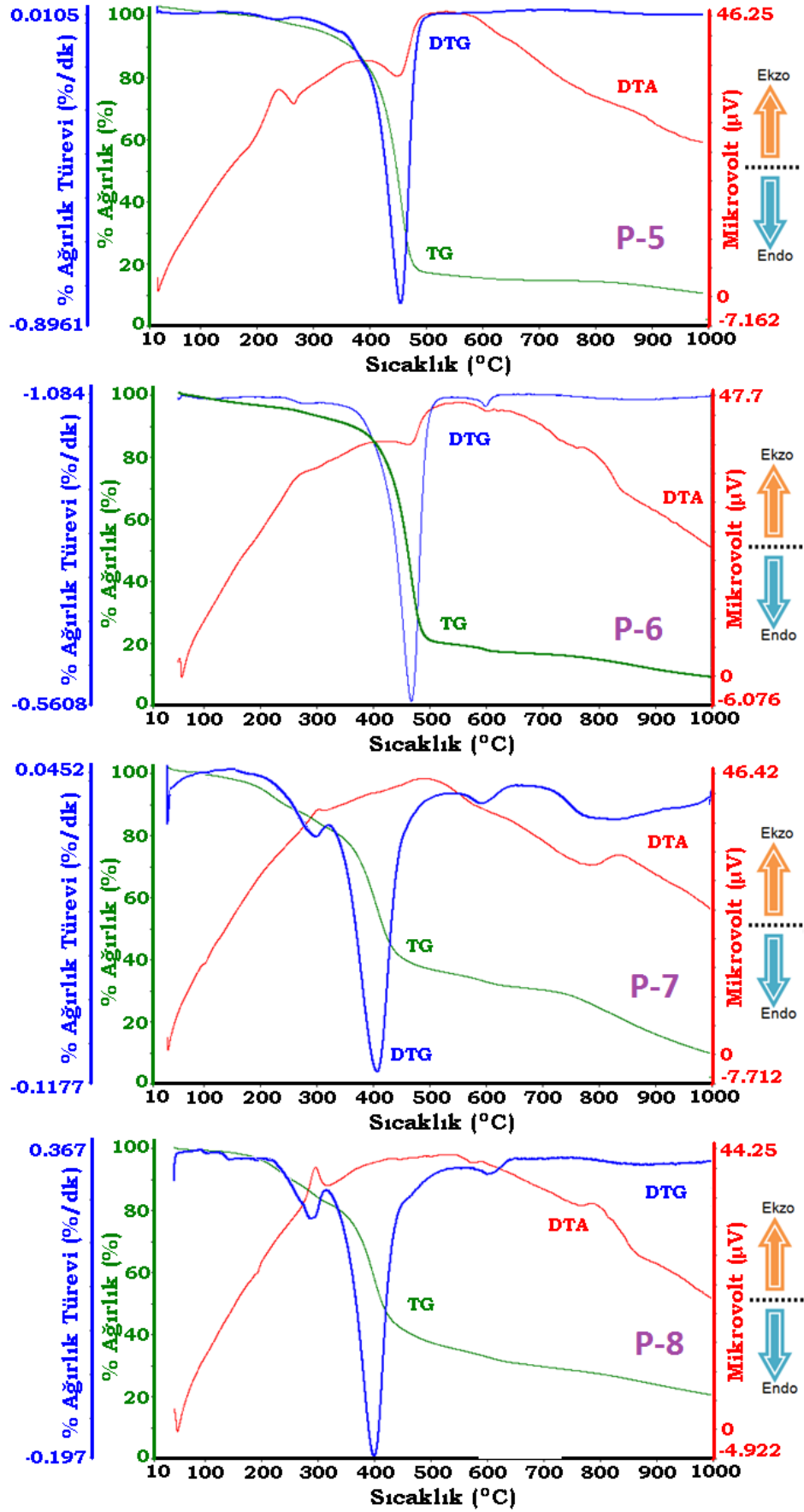
^a Bozunmaya başlama sıcaklığı^b Maksimum bozunma hızı sıcaklığı^c Bozunma adımının bittiği sıcaklık^d Belirtilen adımdaki % kütle kaybı^e Bozunma adımının başladığı sıcaklık^f % 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık^g % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

P-5 poli(azometin-ester)' i için, T_{on} değeri 230 °C olup T_{max} değeri 460 °C olarak gözlemlendi. 456 °C' deki pik endotermik, bozunmayı göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 400 ve 453 °C' dir. 30-1000°C arasında % 92' lik kütle kaybı gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000°C' deki kalıntı miktarı % 8 olarak bulundu.

P-6 poli(azometin-ester)' i için, T_{on} değeri 250 °C olup T_{max} değeri 460 °C olarak gözlemlendi. 461 °C' deki pik endotermik, bozunmayı göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 407 ve 454 °C' dir. 40-1000 °C arasında % 92' lik kütle kaybı gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C' deki kalıntı miktarı % 8 olarak bulundu.

P-7 poli(azometin-ester)' i için, T_{on} değeri 305 °C olup T_{max} değerleri 402, 589, 830 °C olarak gözlemlendi. 578, 791 °C' deki pikler endotermik, bozunmayı göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 341 ve 416 °C' dir. 24-536 °C arasında % 67' lik, 536-1000 °C arasında % 25' lik kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C' deki kalıntı miktarı % 8 olarak bulunmuştur.

P-8 poli(azometin-ester)' i için, T_{on} değeri 300 °C olup T_{max} değerleri 305, 396, 601 °C olarak gözlemlendi. 302 ve 867 °C' deki pikler endotermik, bozunmayı göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 350 ve 421 °C' dir. 38-312 °C arasında % 18' lik, 312-547 °C arasında % 47' lik ve son olarak 547-1000 °C arasında % 15' lik kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C' deki kalıntı miktarı % 20 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.25. II. Seri poli(azometin-ester)' lerine ait TG-DTA termogramları

Çizelge 4.11. II. seride elde edilen poli(azometin-ester)'lerin TG-DTA sonuçları

Bileşikler		P-5	P-6	P-7	P-8
1. Adım	^a T _{on}	230	250	305	300
	^b T _{max}	460	460	402	305
	^c T _{son}	1000	1000	536	312
	^d %	92	92	67	18
2. Adım	^e T _{baş.}	-	-	536	312
	T _{max}	-	-	589	396
	T _{son}	-	-	1000	547
	%	-	-	25	47
3. Adım	T _{baş.}	-	-	-	547
	T _{max}	-	-	-	601
	T _{son}	-	-	-	1000
	%	-	-	-	15
	^f T ₂₀	400	407	341	350
	^g T ₅₀	453	457	416	421
	Kalıntı (%)	8	8	8	20
	Absorbe su kaybı (%)	-	-	-	-

^a Bozunmaya başlama sıcaklığı

^b Maksimum bozunma hızı sıcaklığı

^c Bozunma adımının bittiği sıcaklık

^d Belirtilen adımdaki % kütle kaybı

^e Bozunma adımının başladığı sıcaklık

^f % 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

^g % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

P-9 poli(azometin-ester)' i için, T_{on} değeri 200 °C olup T_{max} değerleri 261, 312, 393, 497, 789 °C olarak gözlemlendi. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 247 ve 358 °C' dir. 28-285 °C arasında % 35' lik, 285-582 °C arasında % 38' lik ve son olarak 582-1000 °C arasında % 5' lik kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C' deki kalıntı miktarı % 22 olarak bulundu.

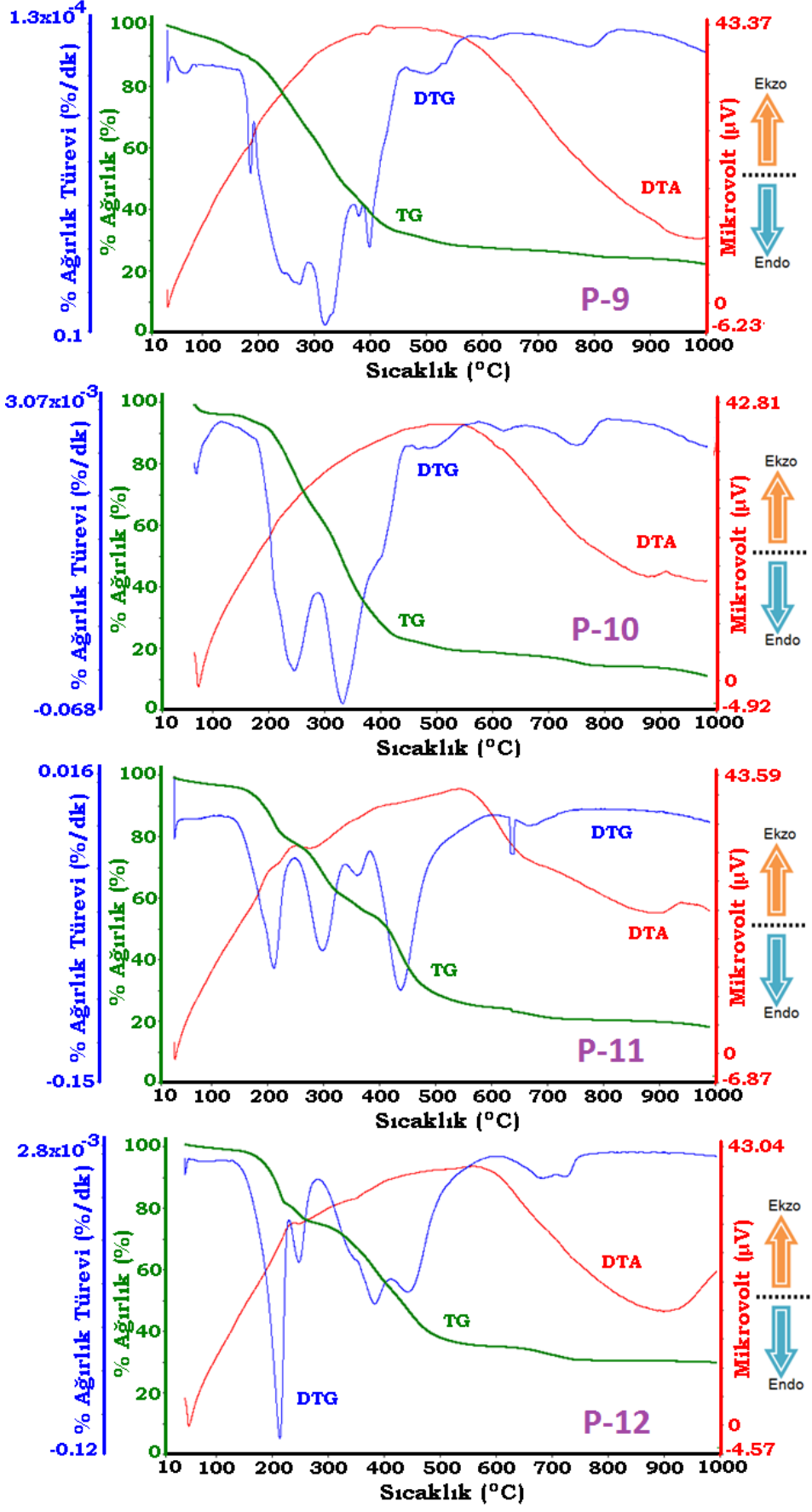
P-10 poli(azometin-ester)' i için, T_{on} değeri 198 °C olup T_{max} değerleri 225, 314, 484, 616, 756 °C olarak gözlemlendi. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 216 ve 312 °C' dir. 36-269 °C arasında % 36' lık, 269-441 °C arasında % 41' lik ve son olarak 441-1000 °C arasında % 11' lik kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C' deki kalıntı miktarı % 22 olarak bulundu.

P-11 poli(azometin-ester)' i için, T_{on} değeri 200 °C olup T_{max} değerleri 208, 295, 360, 435, 671 °C olarak gözlemlendi. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 256 ve 422 °C' dir. 29-249 °C arasında % 20' lik, 249-340 °C arasında %16' lık, 340-1000 °C arasında % 38' lik kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C' deki kalıntı miktarı %27 olarak bulundu.

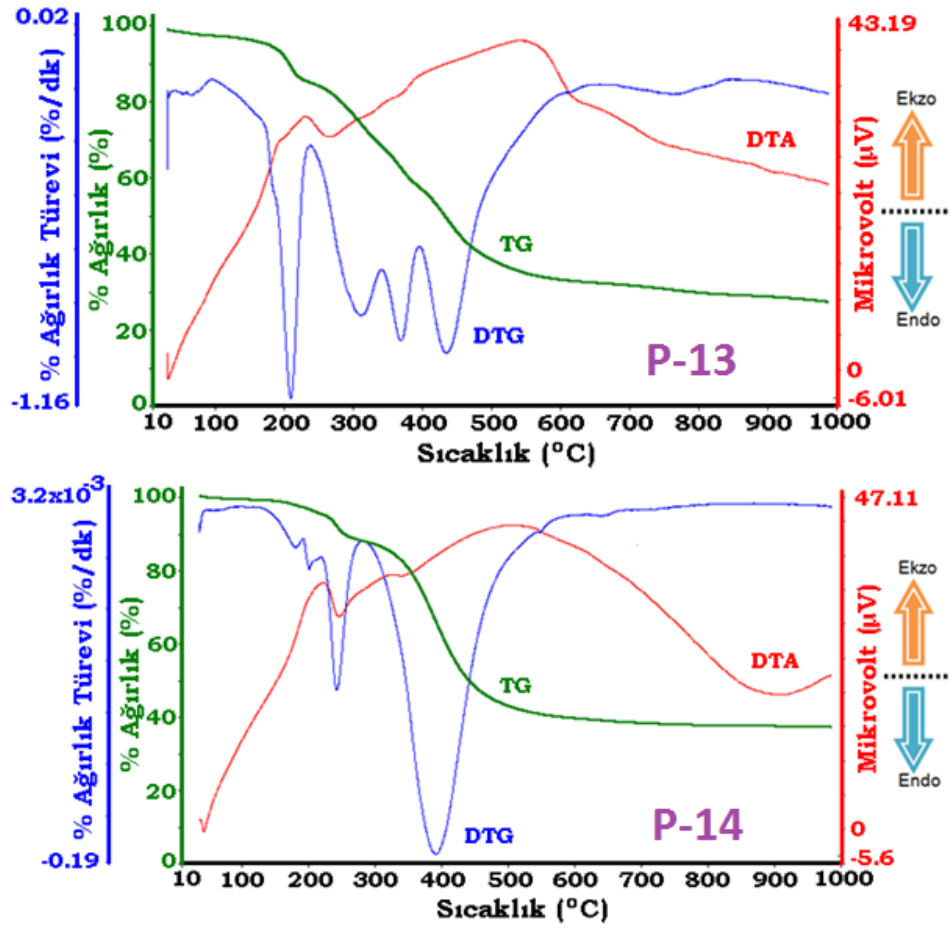
P-12 poli(azometin-ester)' i için, T_{on} değeri 200 °C olup T_{max} değerleri 208, 244, 379, 440, 690 °C olarak gözlemlendi. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 222 ve 422 °C' dir. 37-227 °C arasında % 20' lik, 227-411 °C arasında % 30' luk ve son olarak 411-1000 °C arasında % 25' lik kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C' deki kalıntı miktarı % 25 olarak bulundu.

P-13 poli(azometin-ester)' i için, T_{on} değeri 210 °C olup T_{max} değerleri 210, 312, 370, 437 °C olarak gözlemlendi. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 292 ve 437 °C' dir. 30-240 °C arasında % 14' lük, 240-1000 °C arasında % 58' lik kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C' deki kalıntı miktarı % 28 olarak bulundu.

P-14 poli(azometin-ester)' i için, T_{on} değeri 250 °C olup T_{max} değerleri 255, 396 °C olarak gözlemlendi. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 358 ve 440 °C' dir. 37-290 °C arasında % 13' lük ve son olarak 290-1000 °C arasında % 51' lik kütle kayıpları gözlemlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C' deki kalıntı miktarı % 36 olarak bulundu.



Şekil 4.26. P-9, P-10, P-11 ve P-12 poli(azometin-ester)' lerine ait TG-DTA termogramları



Şekil 4.27. P-13 ve P-14 poli(azometin-ester)' lerine ait TG-DTA termogramları

Çizelge 4.12. III. seride elde edilen poli(azometin-ester)' lerin TG-DTA sonuçları

Bileşikler		P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P-14
1. Adım	^a T _{on}	200	198	200	200	210	250
	^b T _{max}	261	225	208	208	210	255
	^c T _{son}	285	269	249	227	240	290
	^d %	35	36	20	20	14	13
2. Adım	^e T _{baş.}	285	269	249	227	240	290
	T _{max}	312	314	295	244	440	396
	T _{son}	582	441	340	411	1000	1000
	%	38	41	16	30	58	51
3. Adım	T _{baş.}	582	441	340	411	-	-
	T _{max}	789	756	435	440	-	-
	T _{son}	1000	1000	1000	1000	-	-
	%	5	11	38	25	-	-
	^f T ₂₀	247	216	256	222	292	358
	^g T ₅₀	358	312	422	422	437	440
	Kalıntı (%)	22	22	27	25	28	36
	Absorbe su kaybı (%)	-	-	-	-	-	-

^a Bozunmaya başlama sıcaklığı

^b Maksimum bozunma hızı sıcaklığı

^c Bozunma adımının bittiği sıcaklık

^d Belirtilen adımdaki % kütle kaybı

^e Bozunma adımının başladığı sıcaklık

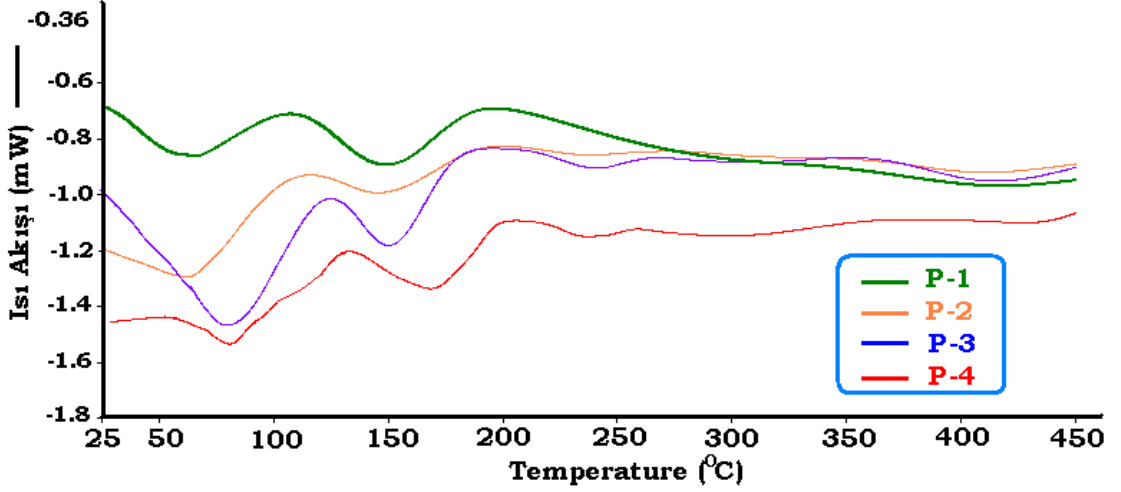
^f % 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

^g % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

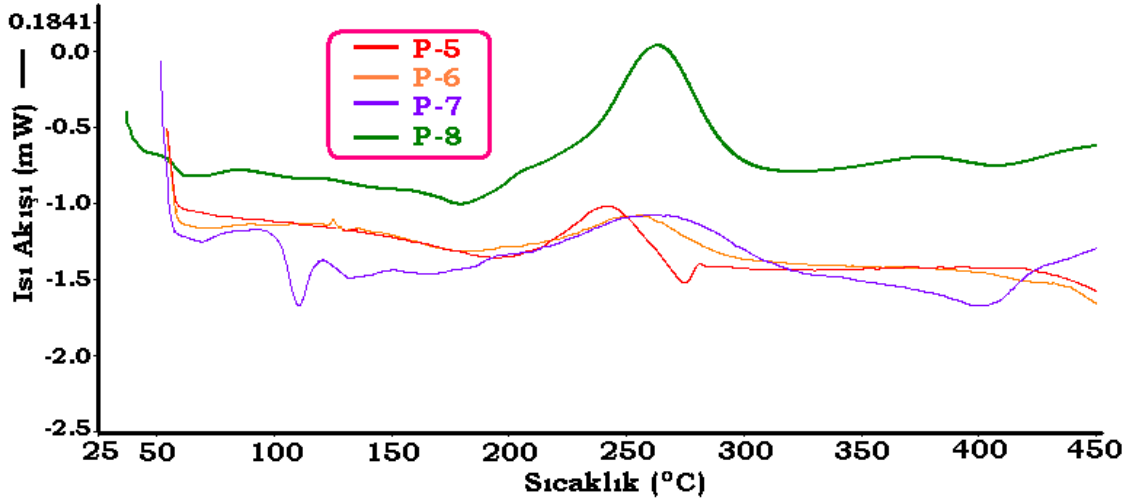
4.6.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Sentezlenen azometin bağı içeren poliesterlerin camısı geçiş sıcaklıklarının (T_g) ve bu geçiş esnasındaki spesifik ısı kapasitesi değişiminin (ΔC_p) belirlenmesi için 25-450 °C aralığında DSC termogramları alındı.

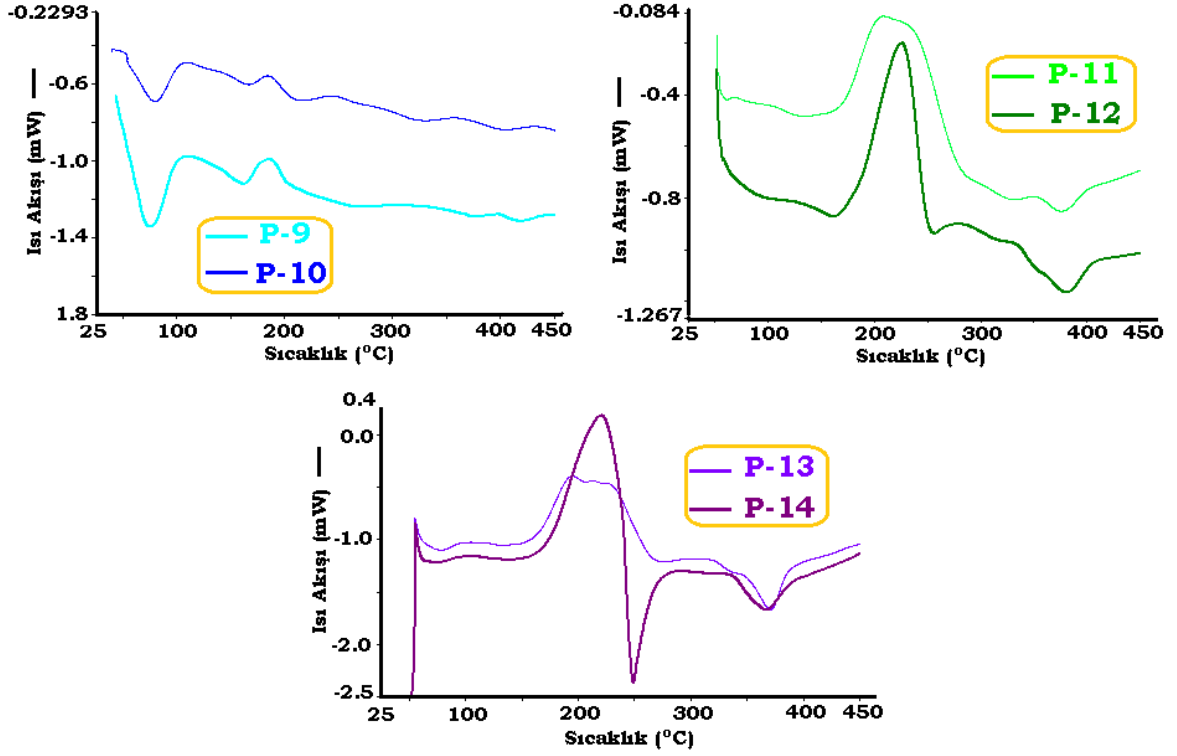
I., II., ve III. seri poliesterlerinin DSC termogramları sırasıyla Şekil 4.28, 4.29 ve 4.30' da verildi. Bu termogramdan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.13' de özetlendi.



Şekil 4.28. I. Seri poli(azometin-ester)' lerine ait DSC termogramları



Şekil 4.29. II. Seri poli(azometin-ester)' lerine ait DSC termogramları



Şekil 4.30. III. Seri poli(azometin-ester)' lerine ait DSC termogramları

I. seri poli(azometin-ester)' lerinden P-1, P-2, P-3 ve P-4' ün yukarıdaki DSC eğrilerinden elde edilen yumuşama sıcaklıkları sırasıyla 140, 145, 149 ve 155 °C olarak bulundu. Bu sonuçlara göre, poli(azometin-ester)' ler arasındaki yumuşama sıcaklığının çok farklı olmadığı ve zincirdeki karbon sayısı artışına bağlı olarak arttığı görüldü. En yüksek yumuşama sıcaklığına P-4' ün sahip olduğu görüldü.

II. seri poli(azometin-ester)' lerinden P-5, P-6, P-7 ve P-8' in yukarıdaki DSC eğrilerinden elde edilen yumuşama sıcaklıkları sırasıyla 160, 165, 140 ve 145°C olarak bulundu. P-5 ve P-6 kıyaslandığında zincirdeki karbon sayısı artışının, P-7 ve P-8 kıyaslandığında ise zincirdeki karbon sayısı ve eter köprüsü sayısı artışının yumuşama sıcaklığını artırdığı sonucuna varıldı. Eter köprüsü içeren poli(azometin-ester)' lerin düz karbon zinciri içerenlere kıyasla daha düşük yumuşama sıcaklığına sahip olduğu görüldü.

III. seri poli(azometin-ester)' lerinden P-9, P-10, P-11, P-12, P-13 ve P-14' ün yukarıdaki DSC eğrilerinden elde edilen yumuşama sıcaklıkları sırasıyla 136, 144, 130, 145, 120 ve 125 °C olarak bulundu. Orto ve meta konumundan bağlı poli(azometin-ester)' lerin yumuşama sıcaklıkları birbirine çok yakınken, para konumundan bağlı olanların daha düşük sıcaklıkta yumuşadığı görüldü.

Çizelge 4.13. Poli(azometin-ester)'lerin DSC sonuçları

		Bileşikler	^aT_g (°C)	^bΔC_p (J/g K)
I.	Seri	P-1	140	0.124
		P-2	145	0.140
		P-3	149	0.148
		P-4	155	0.150
II.	Seri	P-5	160	0.007
		P-6	165	0.008
		P-7	140	0.065
		P-8	145	0.050
III.	Seri	P-9	136	0.143
		P-10	144	0.118
		P-11	130	0.022
		P-12	145	0.023
		P-13	120	0.020
		P-14	125	0.025

^a Camsı geçiş sıcaklığı

^b Camsı geçiş esnasındaki spesifik ısı değişimi

4.7. Mekanik Özellikler

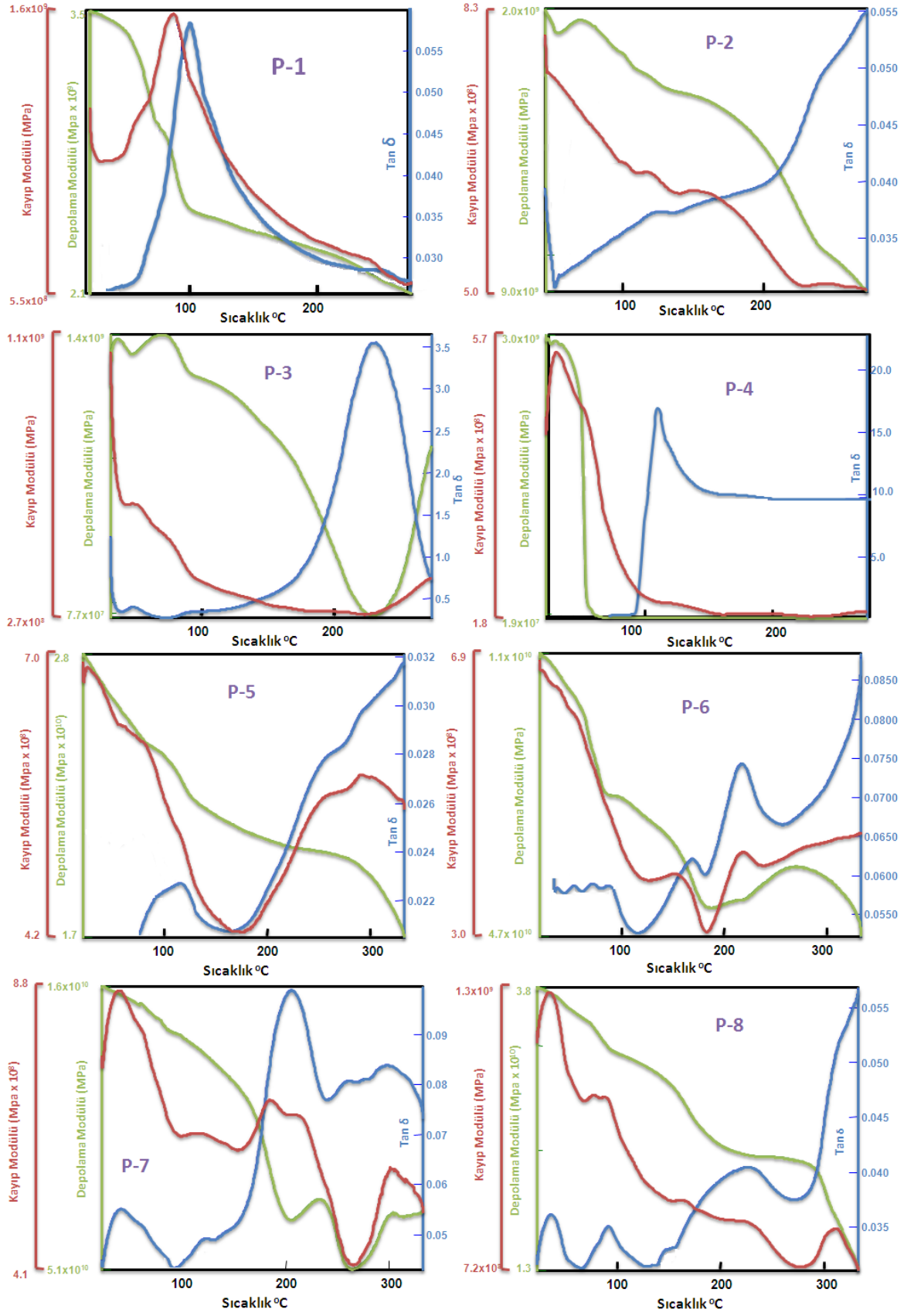
Sentezlenen azometin bağı içeren poliesterlerin mekanik özellikleri DMA cihazı kullanılarak aydınlatıldı. DMA analizi için bükme tek konsol modu (single cantilever bending mode) kullanıldı ve sentezlenen azometin bağı içeren poliesterlerin DMA analizleri ile camsı geçiş sıcaklıkları belirlendi.

Tan δ eğrileri poliesterlerin camsı geçiş sıcaklıklarını (T_g ($^{\circ}\text{C}$)) göstermektedir.

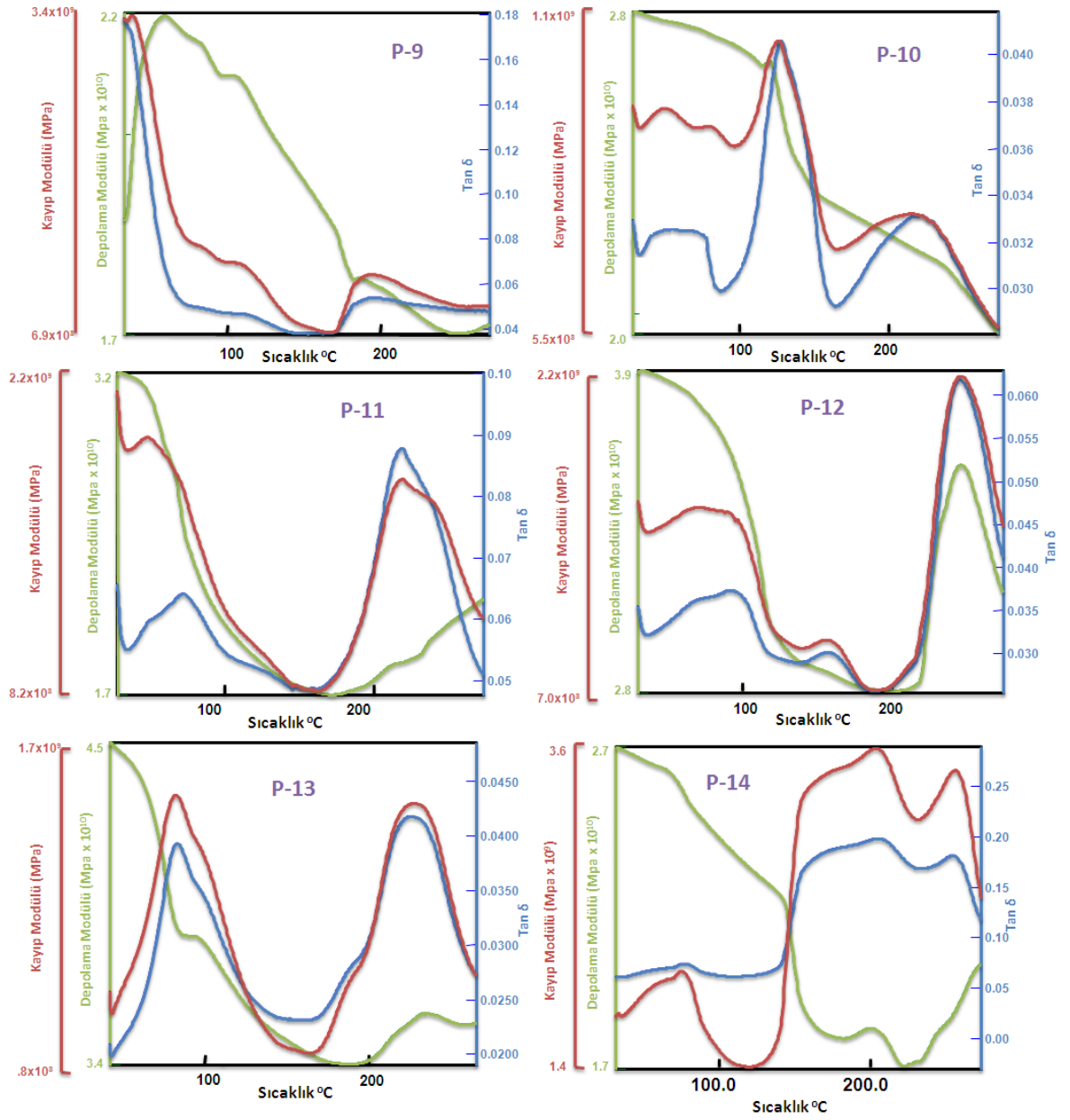
Elde edilen depolama modülü (E') eğrilerine göre, modül değişiminin daha az yoğun olduğu sıcaklık aralıklarında doğrusallık gösterdiği belirlendi. Bu bölge camsı geçiş bölgesi olarak ifade edilir ve polimer zincirinin düşük hareketliliği ile karakterize edilir. Sıcaklığın artması ile birlikte depolama modülünde bir düşüş gözlenir ve bu düşüş camsı-geçiş bölgesi olarak karakterize edilir. (Rocco ve ark., 2012).

Kayıp modülü (E'') eğrilerine göre belirlenen sıcaklık aralığında gözlenen artış enerji dağılımının artmasına neden olan polimer zincirindeki artışın bir sonucudur (Rocco ve ark., 2012).

I. ve II. seri poli(azometin-ester)'lerine ait Tan δ , depolama modülü (E') ve kayıp modülü (E'') eğrileri Şekil 4.31' de, III. seri poli(azometin-ester)'lerine ait eğriler Şekil 4.32' de verildi. Poli(azometin-ester)'lerin yumuşama sıcaklıkları Çizelge 4.14' de özetlendi.



Şekil 4.31. I. ve II. seri polimerlerinin Tan δ , depolama modülü (E') ve kayıp modülü (E'') eğrileri



Şekil 4.32. III. seri polimerlerinin Tan δ , depolama modülü (E') ve kayıp modülü (E'') eğrileri

Çizelge 4.14. Poli(azometin-ester)' lerin yumuşama sıcaklıkları

Bileşikler	Tg (°C)	Bileşikler	Tg (°C)
P-1	130	P-5	139
P-2	138	P-6	180
P-3	140	P-7	118
P-4	145	P-8	169
P-9	130	P-10	150
P-11	128	P-12	157
P-13	115	P-14	150

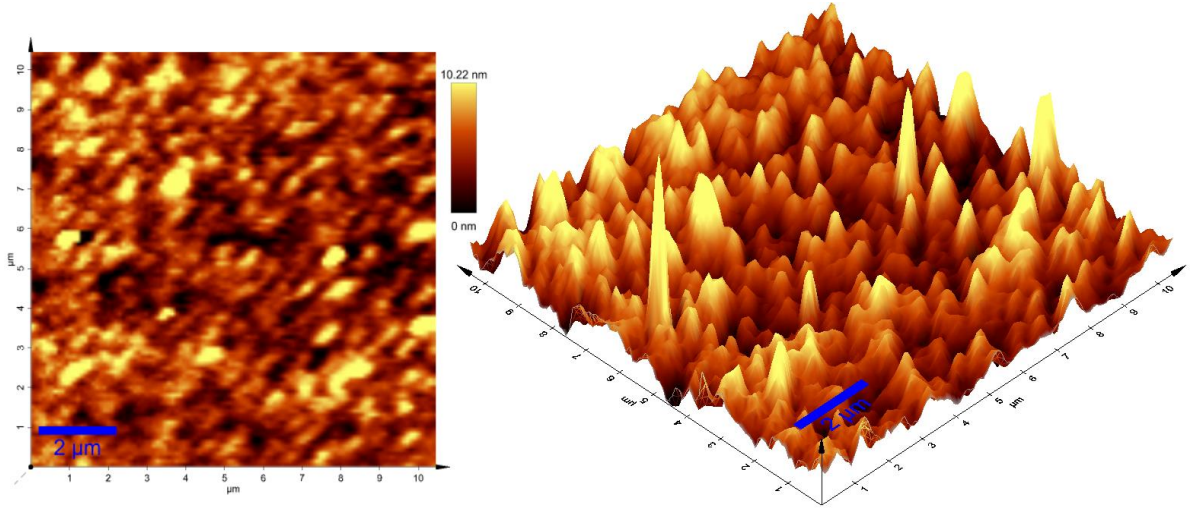
Şekil 4.31 ve 4.32' de görülen yeşil renkli eğriler poli(azometin-ester)' lerin depolama modülü (E') eğrilerini göstermektedir. Elde edilen E' eğrilerine göre P-1 poli(azometin-ester)' i için modül değişiminin daha az yoğun olduğu 50 ile 85 °C arasında gözlenen doğrusallığın camsı geçiş bölgesini gösterdiği belirlendi. Bu bölgede polimer zincirinin daha düşük hareketlilikte olduğu ve sıcaklığın artması ile birlikte depolama modülünde düşüş gözlemlendi (Rocco ve ark., 2012). Diğer poli(azometin-ester)' lerden olan P-2, P-3, P-4, P-5, P-6, P-7, P-8, P-9, P-10, P-11, P-12, P-13 ve P-14 için bu bölgenin sırasıyla 100-115, 100-150, 45-75, 95-120, 95-180, 45-105, 100-160, 50-110, 45-130, 30-75, 35-150, 40-85 ve 50-150 °C aralığında olduğu belirlendi.

Şekil 4.31 ve 4.32' de görülen kırmızı renkli eğriler poli(azometin-ester)' lerin kayıp modülü (E'') eğrilerini göstermektedir. P-2 poli(azometin-ester)' i için elde edilen kayıp modülü eğrisinde 150 ile 160 °C arasında bir artış gözlemlendi. Bu artış enerji dağılımının artmasına neden olan polimer zincirindeki artışın bir sonucudur (Rocco ve ark., 2012). Bu artış diğer poli(azometin-ester)' lerden olan P-3, P-4, P-5, P-6, P-7, P-8, P-9, P-10, P-11, P-12, P-13 ve P-14 için bu bölgenin sırasıyla 170-200, 155-200, 170-270, 190-215, 150-185, 175-180, 170-195, 175-220, 160-205, 185-255, 170-245 ve 150-200 °C arasında gözlenirken P-1 poli(azometin-ester)' inin E'' eğrisinde böyle bir artış gözlenmedi.

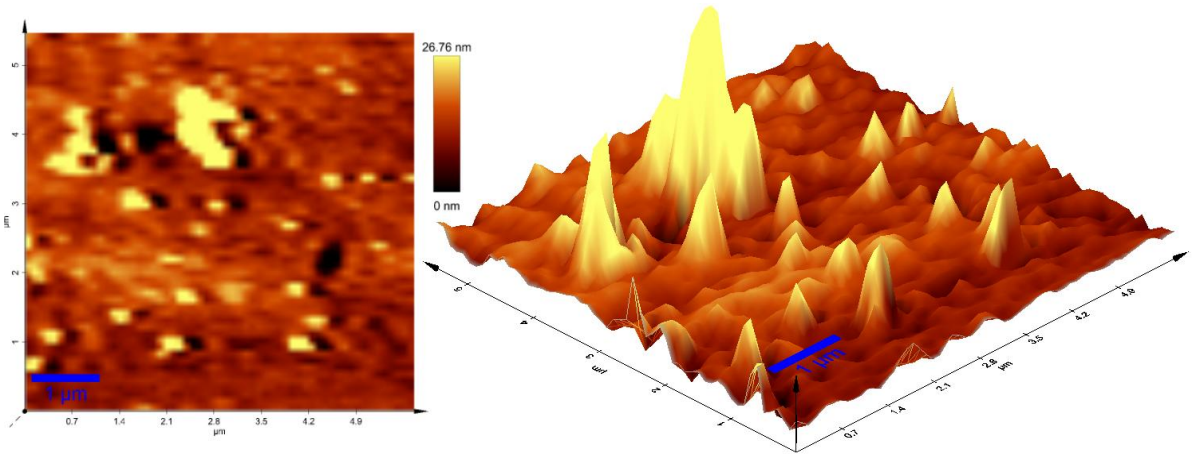
4.8. Topografik ve Morfolojik Özellikler

4.8.1. Topografik özellikler

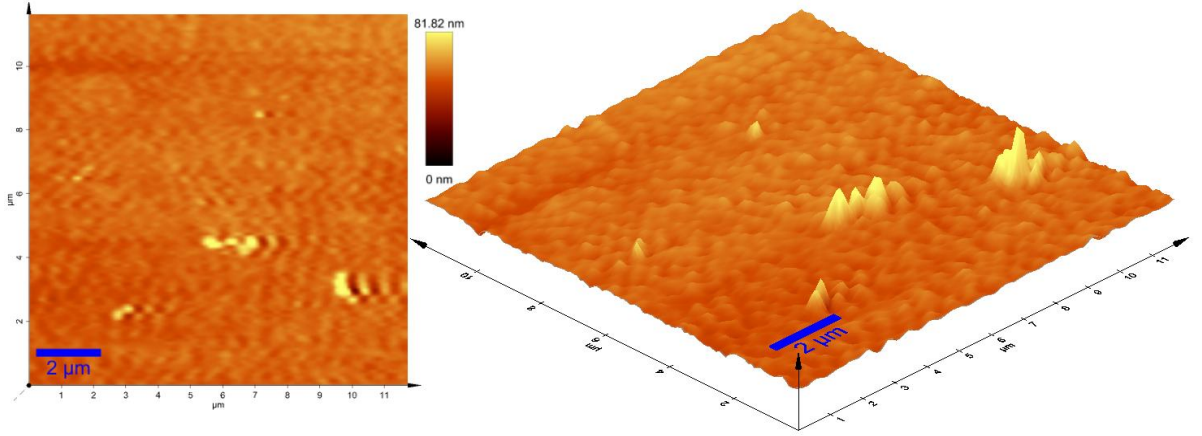
I. seri poli(azometin-ester)' lerinden P-1' in yüzey topografyası ve üç boyutlu (3D) görüntüsü Şekil 4.33' de, II. Seri poli(azometin-ester)' lerinden P-5 ve P-8' in yüzey topografyası ve 3D görüntüsü Şekil 4.34 ve 4.35' de, III. seri poli(azometin-ester)' lerinden P-9, P-10, P-11 ve P-13' ün yüzey topografyası ve 3D görüntüsü Şekil 4.36, 4.37, 4.38 ve 4.39' da gösterildi.



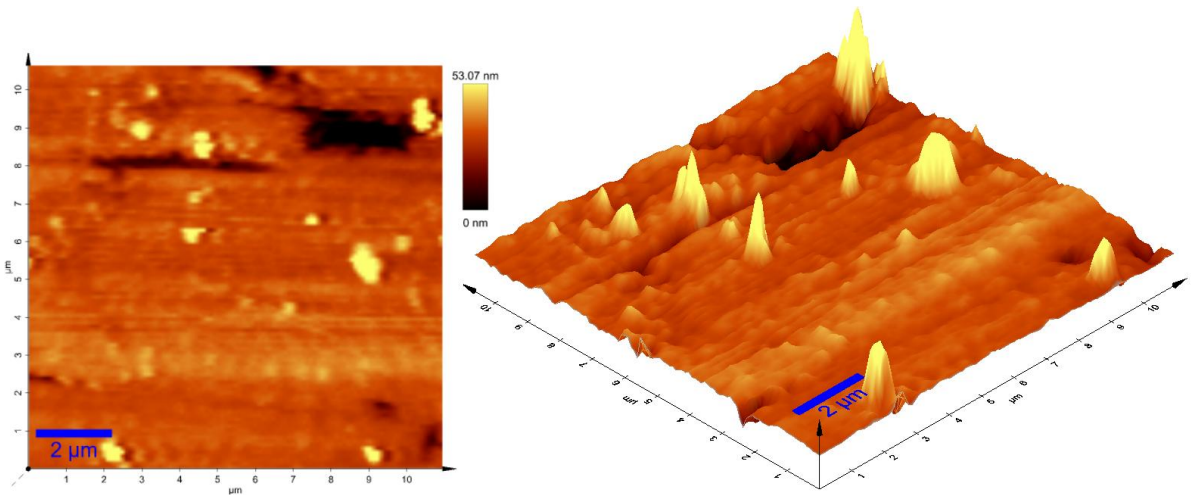
Şekil 4.33. P-1 poli(azometin-ester)' inin yüzey topografyası ve 3D görüntüsü (10µm-10µm)



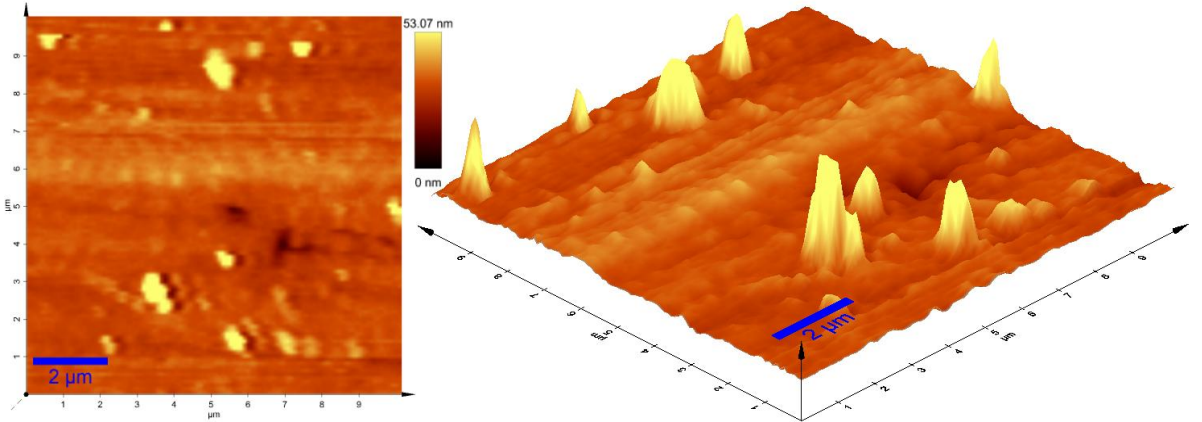
Şekil 4.34. P-5 poli(azometin-ester)' inin yüzey topografyası ve 3D görüntüsü (5µm-5µm)



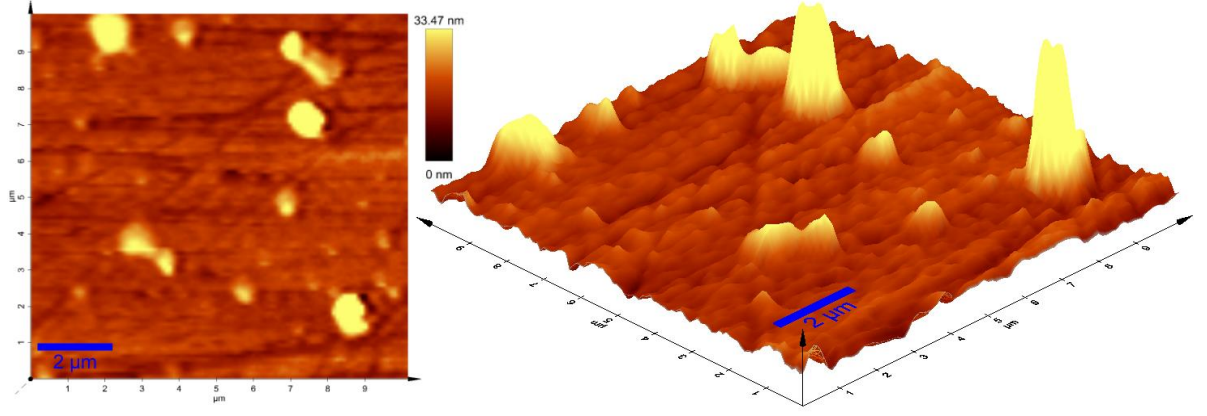
Şekil 4.35. P-8 poli(azometin-ester)' inin yüzey topografyası ve 3D görüntüsü (10 μ m-11 μ m)



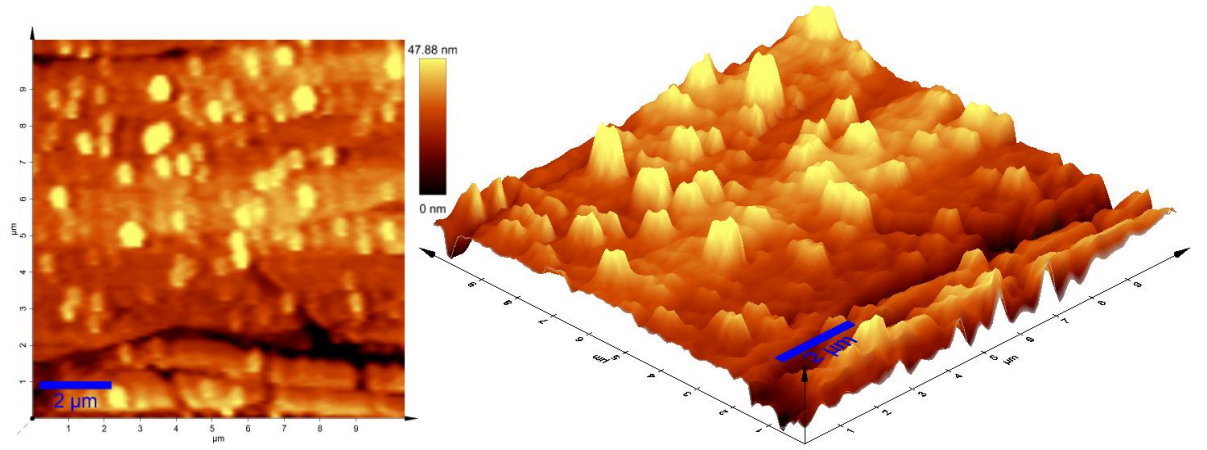
Şekil 4.36. P-9 poli(azometin-ester)' inin yüzey topografyası ve 3D görüntüsü (10 μ m-10 μ m)



Şekil 4.37. P-10 poli(azometin-ester)' inin yüzey topografyası ve 3D görüntüsü (10 μ m-10 μ m)



Şekil 4.38. P-11 poli(azometin-ester)' inin yüzey topografyası ve 3D görüntüsü (9μm-9μm)

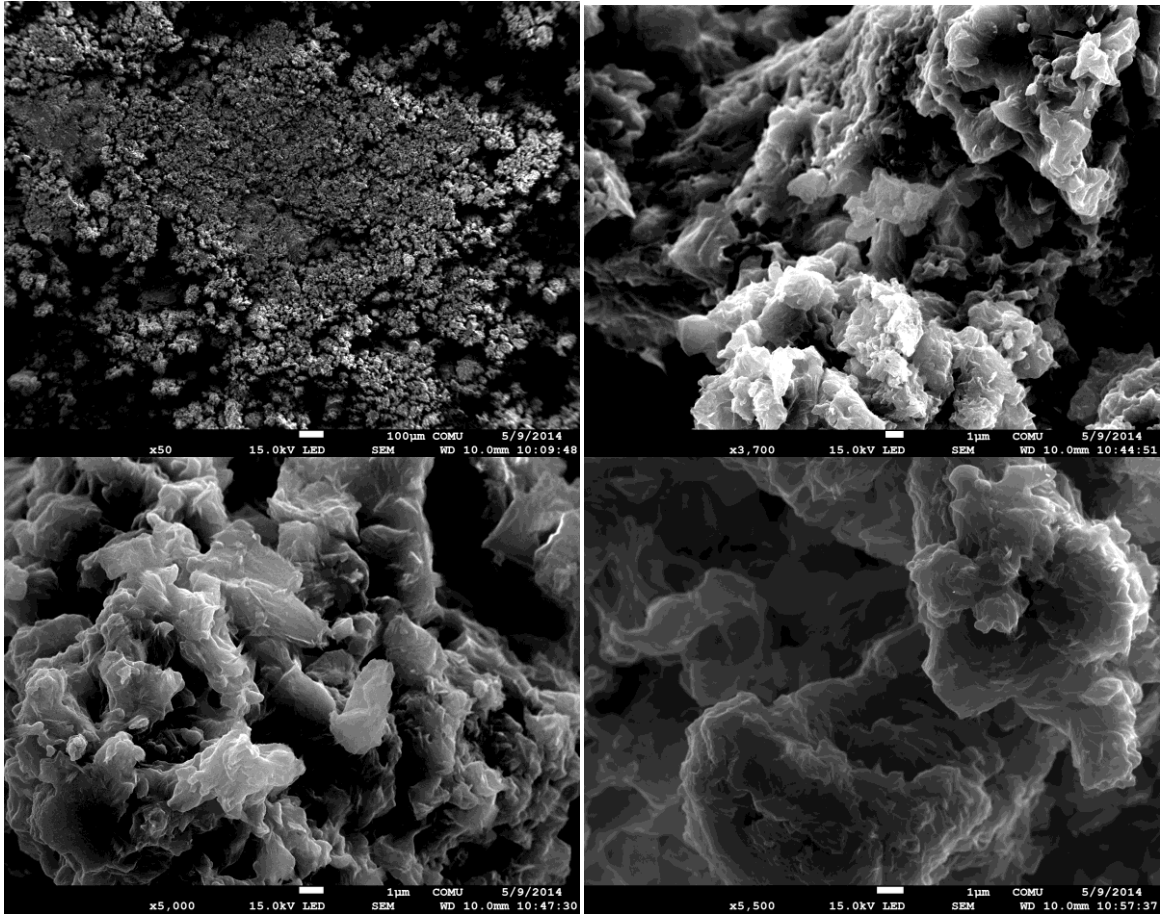


Şekil 4.39. P-13 poli(azometin-ester)' inin yüzey topografyası ve 3D görüntüsü (9μm-9μm)

I. seri poli(azometin-ester)' lerinden P-1' in yüzeyindeki yükseltelerin belli bir oranda ve homojen dağıldığı görülürken, II. Seri poli(azometin-ester)' lerinden P-5' in yüzeyindeki yükseltelerin orantısız olarak dağıldığı görüldü. II. Seri poli(azometin-ester)' lerinden P-8' in içerdiği eter köprülerinden dolayı yüzeyde oldukça ince ve yükseltisiz şekilde dağılım gösterdi. III. Seri poli(azometin-ester)' lerinden P-9' un yüzeyinde orantısız dağılan yükselti ve çukurların olduğu görüldü. P-9 ve P-10 poli(azometin-ester)' lerinin yüzeylerinin genelinde homojen dağıldığı görülse de bazı bölgelerinde yükseltilere rastlandı. P-13 poli(azometin-ester)' inin yüzeyinde homojen dağılan eş yükseltelerin olduğu görüldü ve yüzeydeki büyük çatlak kaplama esnasındaki kurutma işleminden dolayı oluştu.

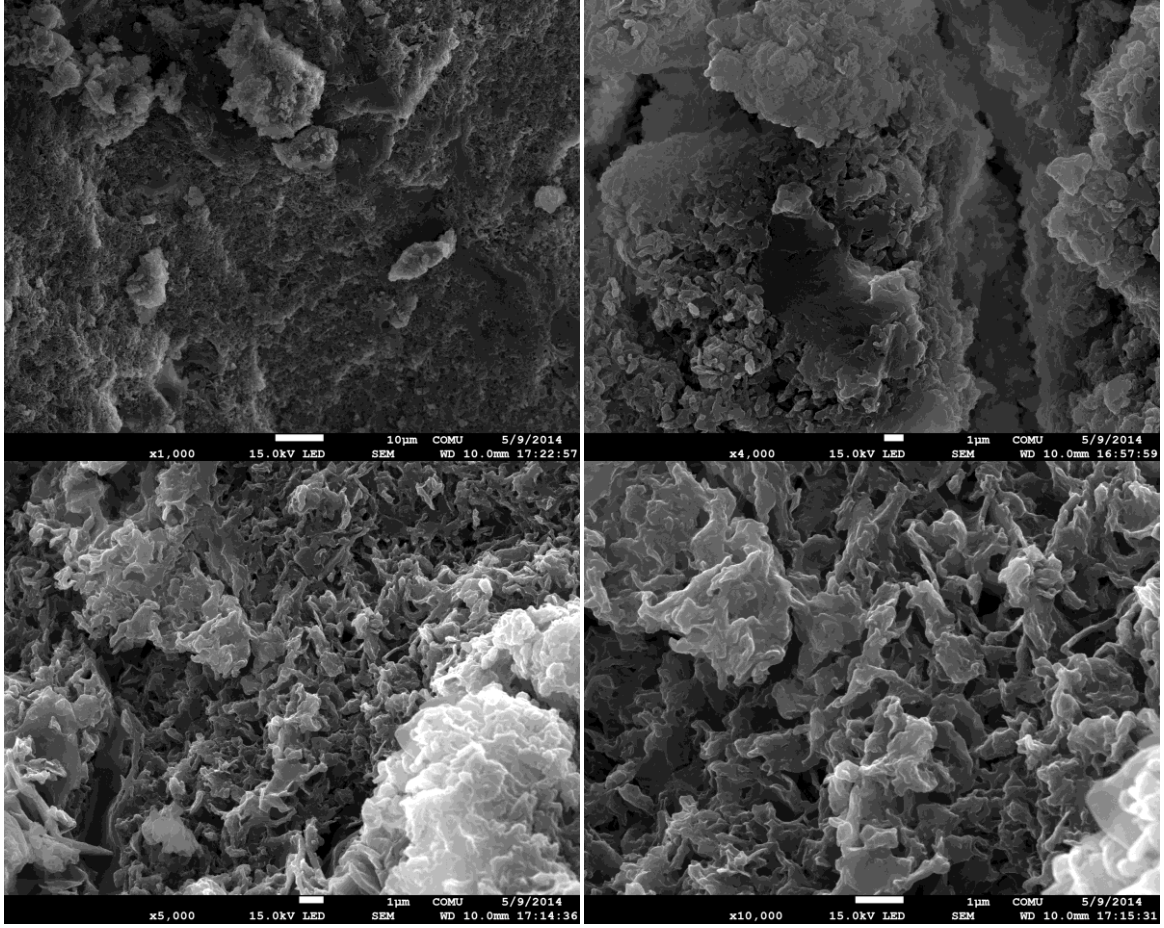
4.8.2. Morfolojik özellikler

Sentezlenen azometin bağı içeren poliesterlerin morfolojik özellikleri SEM görüntüleri kullanılarak analiz edildi. Poli(azometin-ester)'lerin SEM analizleri toz örnekler üzerine altın kaplama işlemi yapılarak gerçekleştirildi. Azometin bağı içeren poliesterlerin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri I. seri poli(azometin-ester)'lerinden P-3 için Şekil 4.40' da, II. seri poli(azometin-ester)'lerinden P-7 ve P-10 için Şekil 4.41 ve 4.42' de, III. seri poli(azometin-ester)'lerinden P-12, P-14 ve P-13 için Şekil 4.43, 4.45 ve 4.44' te verildi. Elde edilen SEM görüntülerine göre sentezlenen azometin bağı içeren poliesterlerin farklı partikül boyutuna sahip oldukları görülmektedir.



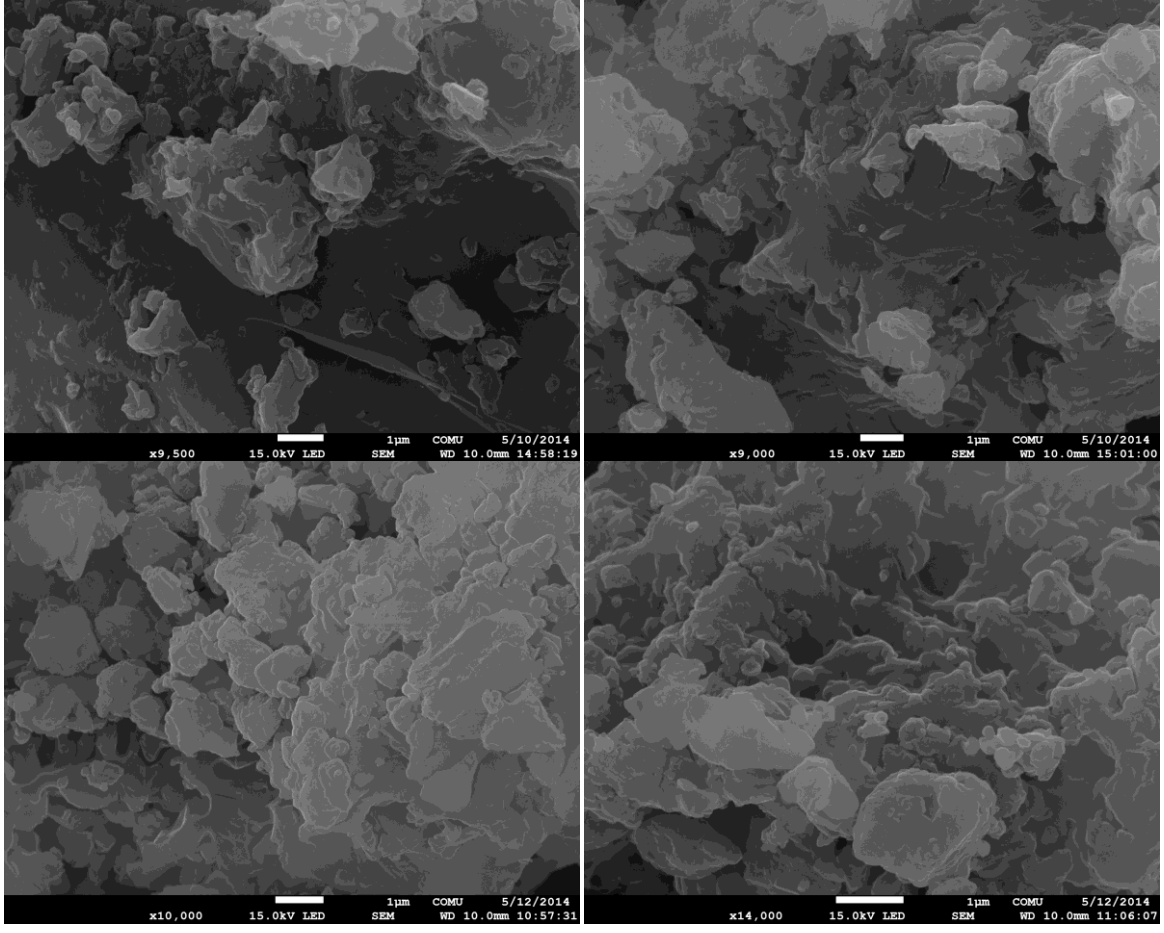
Şekil 4.40. P-3 poli(azometin-ester)'inin SEM görüntüleri

Şekil 4.40' da dört farklı ölçekte SEM görüntüleri verilen P-3 poli(azometin-ester)'inin morfolojik yapısının girintili-çukuntulu, süngerimsi görünümlü ve oldukça pürüzlü olduğu görüldü.



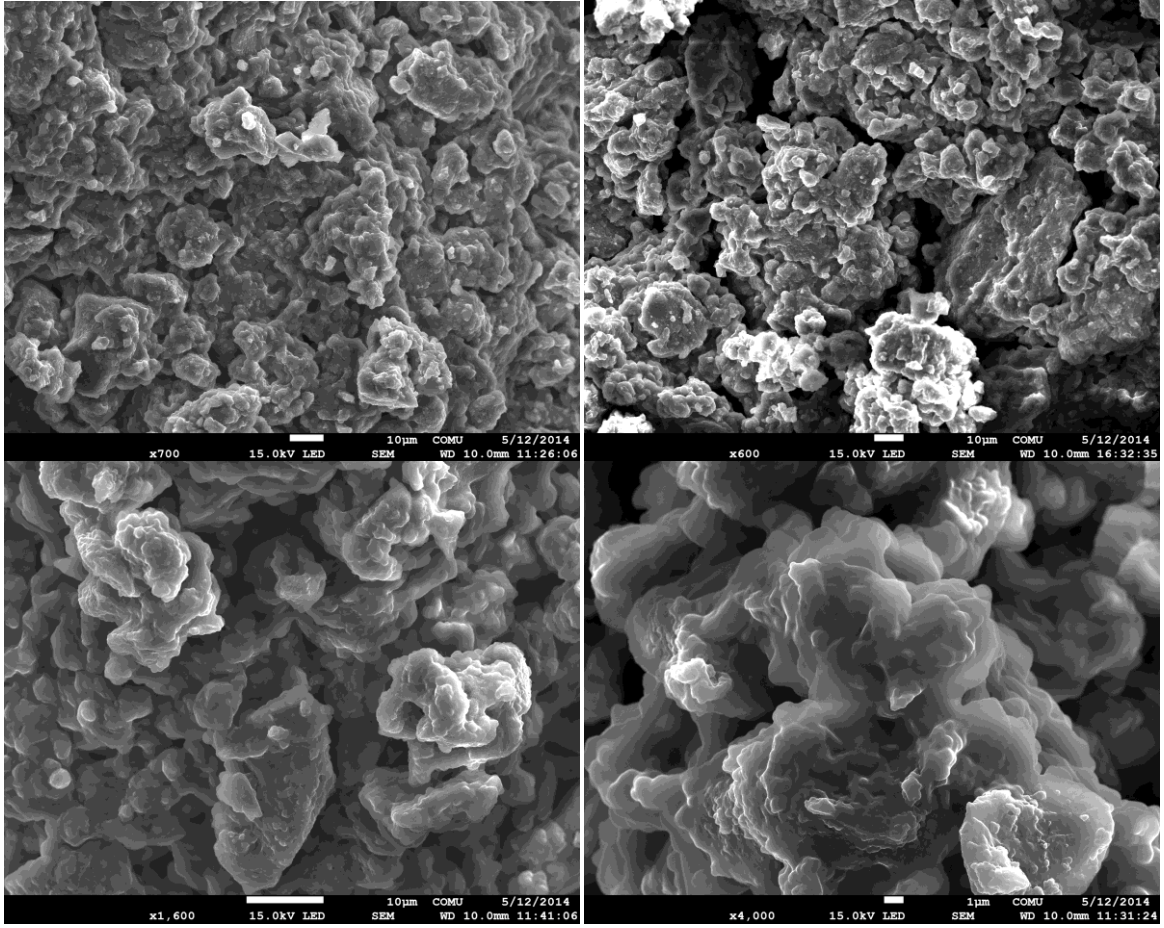
Şekil 4.41. P-7 poli(azometin-ester)' inin SEM görüntüleri

Şekil 4.41' de dört farklı ölçekte SEM görüntüleri verilen P-7 poli(azometin-ester)' inin morfolojik yapısının bazı bölgelerde tabakalı bazı bölgelerde süngerimsi olduğu görüldü. Yakınlaştırılan süngerimsi bölgelerdeki gözenek dağılımının farklı boyutlarda boşluklar içerdikleri gözlemlendi.



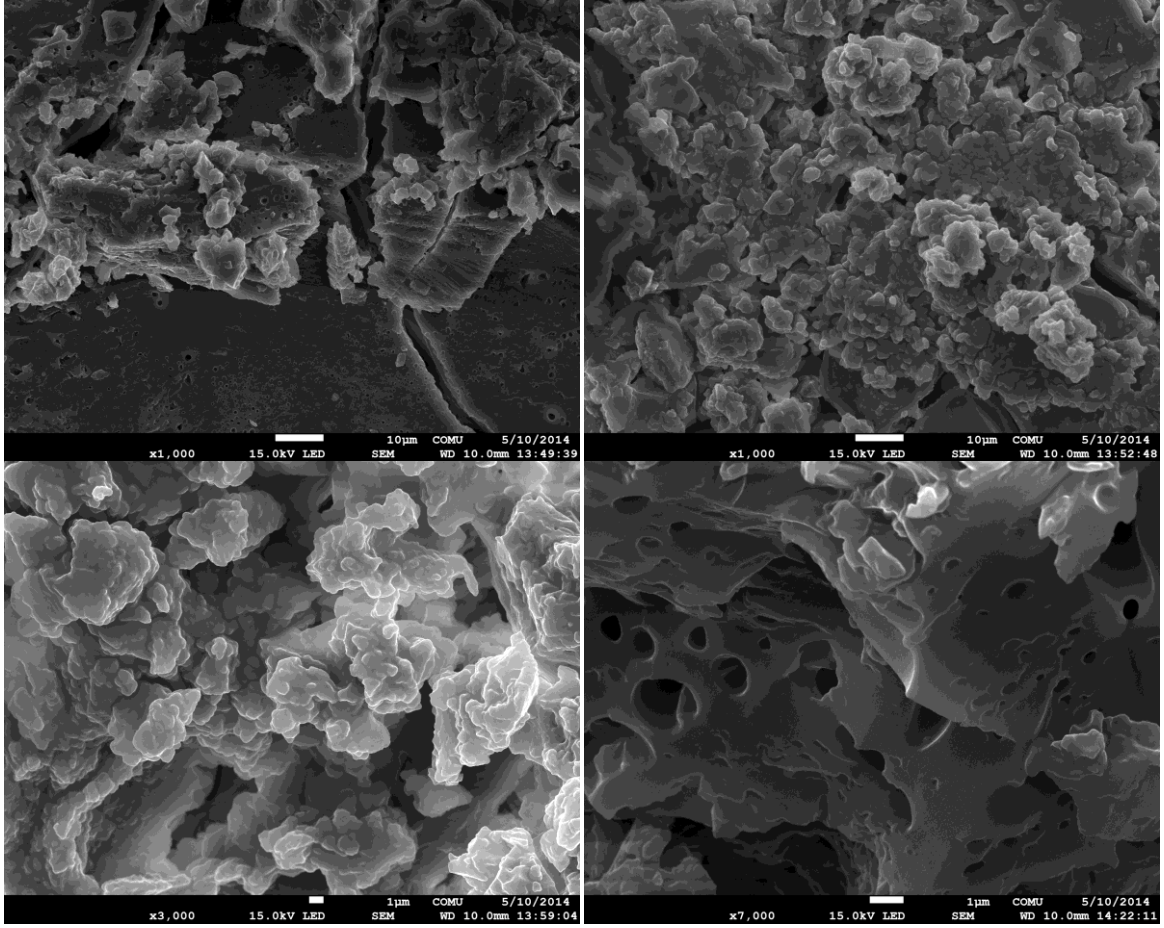
Şekil 4.42. P-10 poli(azometin-ester)' inin SEM görüntüleri

Şekil 4.42' de dört farklı ölçekte SEM görüntüleri verilen P-10 poli(azometin-ester)' inin morfolojik yapısının süngerimsi ve farklı çaplarda oyuklar içerdiği gözlemlendi.



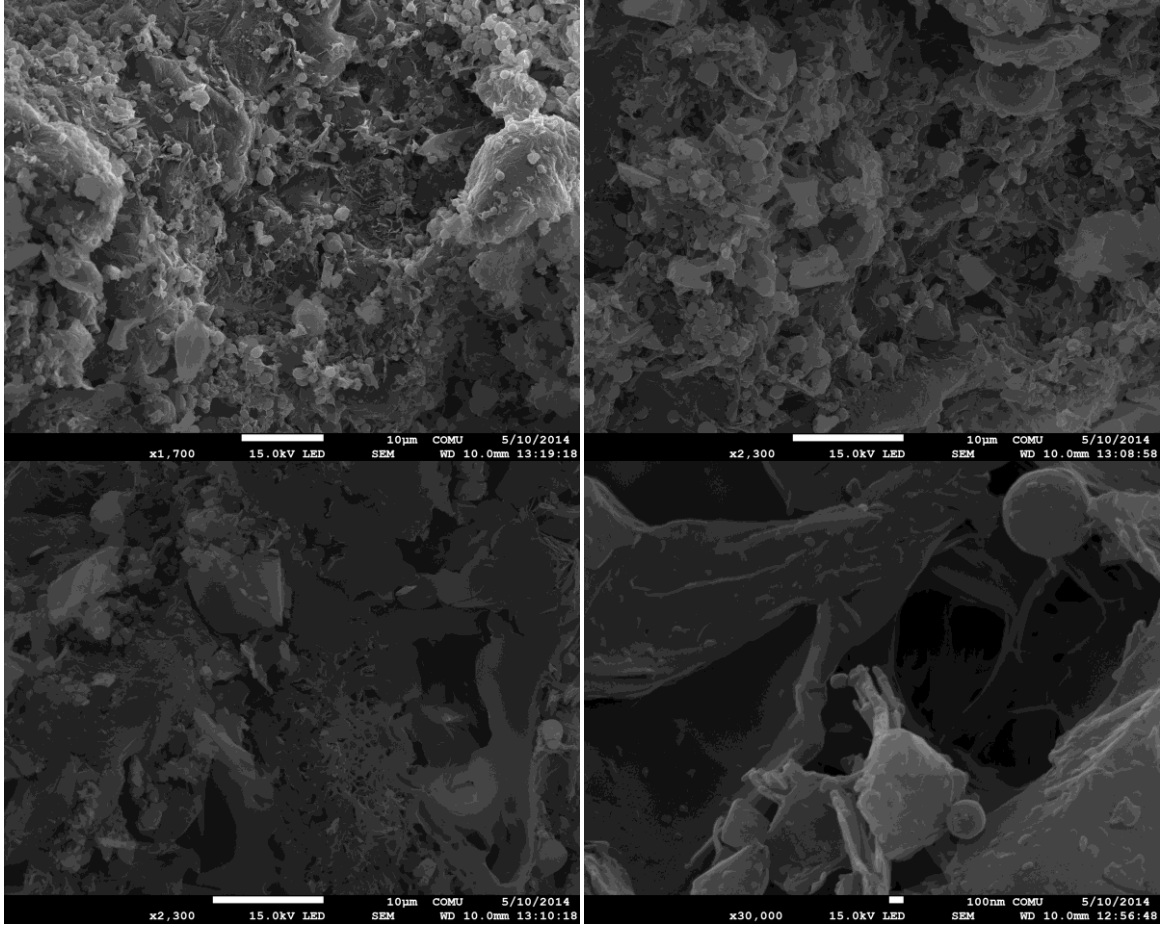
Şekil 4.43. P-12 poli(azometin-ester)' inin SEM görüntüleri

Şekil 4.43' de dört farklı ölçekte SEM görüntüleri verilen P-12 poli(azometin-ester)' inin morfolojik yapısının girinti ve çıkıntılı, kalın tabakalı yükseltilerden oluştuğu görüldü. Yakınlaştırılmış görüntülerinin yumuşak plastiği anımsattığı görüldü.



Şekil 4.44. P-14 poli(azometin-ester)inin SEM görüntüleri

Şekil 4.44’ de dört farklı ölçekte SEM görüntüleri verilen P-14 poli(azometin-ester)’ inin morfolojik yapısının belli bölgelerde P-12 poli(azometin-ester)’ inin SEM görüntülerine benzediği, belli bölgelerde ise 1µm’ den küçük çaplarda gözenekler içeren kaşar peyniri andıran yapılara benzediği görüldü.



Şekil 4.45. P-13 poli(azometin-ester)' inin SEM görüntüleri

Şekil 4.45' de dört farklı ölçekte SEM görüntüleri verilen P-13 poli(azometin-ester)' inin morfolojik yapısında farklı büyüklüklerde küreciklerin olduğu görüldü. Bazı bölgelerde düz yüzeyler bazı bölgelerde ise kılcalı gözenekler görüldü.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, farklı uzunlukta alifatik zincir ve eter köprüleri içeren, benzen halkası etrafında farklı konumlanmış olan, farklı 11 Schiff bazı ve 14 poli(azometin-ester) başarıyla sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazları ve poli(azometin-ester) türevlerinin yapısal karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve SEC teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Sentezlenen bileşiklerin foto fiziksel özellikleri UV-vis ve PL spektroskopisi cihazları kullanılarak incelendi. I. seride elde edilen Schiff bazlarının optik band boşluğu değerleri 2.73 eV ile 2.80 eV arasında ve azometin bağı içeren poliester türevlerinin optik band boşluğu değerleri ise 1.76 eV ile 1.77 eV arasında hesaplandı. Elde edilen bu sonuçlara göre azometin bağı içeren poliester poli konjuge yapıları onların yüzünden Schiff bazlarına nazaran daha düşük optik band boşluğu değerlerine sahip oldukları bulundu. II. seride elde edilen Schiff bazlarının optik band boşluğu değerleri 3.08 eV ile 3.12 eV arasında, azometin bağı içeren poliesterlerin optik band boşlukları ise 2.78 eV ile 3.00 eV arasında hesaplandı. III. seride elde edilen Schiff bazlarının optik band boşluğu değerleri 2.22 eV ile 2.68 eV arasında, azometin bağı içeren poliesterlerin optik band boşlukları ise 2.17 eV ile 2.59 eV arasında hesaplandı. Elde edilen bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerine göre I. seriden elde edilen Schiff bazlarının 2.56 eV ile 2.64 eV arasında elektrokimyasal band boşluğuna, II. seriden elde edilen Schiff bazlarının 2.56 eV ile 3.05 eV arasında elektrokimyasal band boşluğuna, III. seriden elde edilen Schiff bazlarının 2.05 eV ile 2.76 eV arasında elektrokimyasal band boşluğuna sahip olduğu hesaplandı. I. seriden elde edilen azometin bağı içeren poliesterlerin 2.39 eV ile 2.44 eV arasında elektrokimyasal band boşluğuna, II. seriden elde edilen azometin bağı içeren poliesterlerin 2.44 eV ile 2.79 eV arasında elektrokimyasal band boşluğuna, III. seriden elde edilen azometin bağı içeren poliesterlerin 2.58 eV ile 1.69 eV arasında elektrokimyasal band boşluğuna sahip olduğu hesaplandı. Azometin bağı içeren poliesterlerden P-11, P-12, P-13 ve P-14' ün elektrokimyasal band boşluğu değerlerinin 2.0 eV' un altında olduğu belirlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin bu özelliklerinden dolayı hetero-elektro (hetero-junction) güneş pili uygulamalarında kullanılabileceği öngörüldü.

TG-DTA eğrilerinden elde edilen ısıl karakterizasyon sonuçlarına göre I. seri Schiff bazlarının ilk bozunma sıcaklıkları 112 °C ile 139 °C arasında, 1000 °C' deki kalıntı miktarları ise % 4 ile % 18 arasında olduğu belirlendi. Bu seriden elde edilen poliesterlerin ilk bozunma sıcaklıkları 221 °C ile 255 °C arasında, 1000 °C'deki kalıntı miktarları ise % 4 ile %

13 arasında olduğu belirlendi. II. seri Schiff bazlarının ilk bozunma sıcaklıkları 215 °C ile 225 °C arasında, 1000 °C'deki kalıntı miktarları ise % 17 ile % 31 arasında olduğu belirlendi. Bu seriden elde edilen poliesterlerin ilk bozunma sıcaklıkları 230 °C ile 305 °C arasında, 1000 °C'deki kalıntı miktarları ise % 8 ile % 20 arasında olduğu belirlendi. III. seri Schiff bazlarının ilk bozunma sıcaklıkları 220 °C ile 274 °C arasında, 1000 °C'deki kalıntı miktarları ise % 4 ile % 12 arasında olduğu belirlendi. Bu seriden elde edilen poliesterlerin ilk bozunma sıcaklıkları 198 °C ile 250 °C arasında, 1000 °C'deki kalıntı miktarları ise % 22 ile % 36 arasında olduğu belirlendi.

DSC analiz sonuçlarına göre elde edilen poli(azometin-ester)'lerin DSC termogramlarından camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) 120 °C ile 155 °C arasında gözlemlendi.

Sentezlenen bileşiklerin DMA analiz sonuçlarına göre elde edilen poli(azometin-ester)'lerin camsı geçiş sıcaklıkları 110 °C ile 180 °C arasında gözlemlendi.

Elde edilen bileşiklerin morfolojik özellikleri SEM cihazı kullanılarak incelendi ve elde edilen SEM analiz sonuçlarına göre yapısında alifatik zincir içeren P-3 poliesterinin düzensiz bir şekilde sahip olduğu, yapısında eter köprüsü içeren diğer II. ve III. seri poliesterlerin daha elastik ve homojen partiküllerden oluştuğu görüldü.

Elde edilen bileşiklerin topografik özellikleri AFM cihazı kullanılarak incelendi ve elde edilen AFM analiz sonuçlarına göre yapısında üç eter köprüsü içeren P-8' poliesterinin yüzeyde ince ve homojen bir şekilde dağıldığı görüldü.

KAYNAKLAR

- Adams R., Bullock J.E., Wilson W.C., 1923. Contribution to the Structure of Benzidine. *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (2): 521-527.
- D'Alelio G.F., Crivello J.V., Schoeing R.K., Huemmer T.F., 1967. Polymeric Schiff Bases. I. The Synthesis and Evaluation of Polymeric Schiff Bases Prepared by Schiff Base Exchange Reactions. *J. Macromol. Sci. Chem.*, A1: 1161-1249.
- D'Alelio G. F., Kurosaki T. ve Ostdick T., 1968. Polymeric Schiff bases. IX. Syntheses of polymeric Schiff bases from acetals and amine compounds. *J. Macromol. Sci. Chem. A.*, 2: 285-333.
- Ghaemy M., Mighani H., Alizadeh R., 2011. Synthesis and Characterization of Schiff-Base-Containing Polyamides. *Chinese Journal of Polymer Science*, 29 (2) : 149-155.
- Grigoras M., Catanescu C.O., 2004. Imine Oligomers and Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44 (2): 131-173.
- Gul A., Akhter Z., Bhatti A., Siddiq A., Khan A., Siddiqe H.M., Janjua N.K., Shaheen A., Sarfraz S., Mirza B., 2012. Synthesis, physicochemical studies and potential applications of high-molecularweight ferrocene-based poly(azomethine)ester and its soluble terpolymers, *Journal of Organometallic Chemistry*, 719: 41-53.
- He W., Jianga Y.Y., Luytc A.S., Ocayad R.O., Ge T.J., 2011. Synthesis and degradation kinetics of a novel polyester containing bithiazole rings, *Thermochimica Acta*, 525: 9–15.
- Hussein M.A., Abdel-Rahman M.A, Asiri A.M., a c , Alamry K.A., Aly K., 2012. Review on: Liquid crystalline polyazomethines polymers. Basics, syntheses and characterization. *Designed Monomers and Polymers*, 15 (5): 431-463.
- Iwan A., Palewicza M., Sikoraa A., Chmielowieca J., Hreniaka A., Pasciaka G., Bilski P., 2010. Aliphatic–aromatic poly(azomethine)s with ester groups as thermotropic materials for opto(electronic) applications, *Synthetic Metals*, 160, 1856–1867.
- Iwan A., Sek D. 2008. Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light-emmiting diodes and other advanced applications. *Prog. Polym. Sci.* 33: 289-345.

- Kamacı M., 2014. Ana Zincirinde Azometin Bağı İçeren Poliüretanların Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özellikleri. Doktora Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye.
- Kamacı M., Kaya İ., 2013. Synthesis of Metal-Coordinated Poly(azomethine-urethane)s: Thermal Stability, Optical and Electrochemical Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23: 1159–1171.
- Karimi P., Rizkalla A. S., Mequanint K., 2010. Versatile Biodegradable Poly(ester amide)s derived from α -amino acids for vascular tissue engineering, *Materials*, 3(4): 2346-2368.
- Kaya İ., Çulhaoğlu S., 2009. Syntheses, structures and properties of novel oligo(azomethine ether)s containing or not chlorine atoms in the main chain, *Polimery*, 54 (4): 266-274.
- Kaya İ., Kamacı M., 2012. Synthesis, optical, electrochemical, and thermal stability properties of poly(azomethine-urethane)s. *Progress in Organic Coatings*, 74: 204– 214.
- Kaya İ., Yıldırım M., 2008. Synthesis and characterization of novel polyphenol species derived from bis(4-aminophenyl)ether: Substituent effects on thermal behavior, electrical conductivity, solubility, and optical band gap, *J Appl Polym Sci*; 110(1): 539-549.
- Kaya İ., Yıldırım M., 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: 911–920.
- Kaya İ., Yıldırım M., Avcı A., Kamacı M., 2011. Synthesis and Thermal Characterization of Novel Poly(azomethine-urethane)s Derived from Azomethine Containing Phenol and Polyphenol Species. *Macromolecular Research*, 19 (3): 286-293.
- Kaya İ., Yıldırım M., Kamacı M., 2009. Synthesis and characterization of new polyphenols derived from o-dianisidine: The effect of substituent on solubility, thermal stability, and electrical conductivity, optical and electrochemical properties. *European Polymer Journal*, 45: 1586-1598.
- Khanmohammadi H., Rezaeian K., Amini M.M., Weng Ng S.W., 2013. Azo-azomethine dyes with N, O, S donor set of atoms and their Ni(II)complexes: Synthesis, characterization and spectral properties. *Dyes and Pigments*, 98: 557-564.

- Marin L., Perju E., Damaceanu D.M., 2011. Designing thermotropic liquid crystalline polyazomethines based on fluorene and/or oxadiazole chromophores. *European Polymer Journal*, 47: 1284–1299.
- Mohammed I.A., Sankar G., Khairuddean M., Mohamad A.B., 2010. Synthesis and liquid crystalline properties of new diols containing azomethine groups. *Molecules*, 15: 3260-3269.
- Palewicz M., Iwan A., Doskocz J., Strek W., Sek D., Kaczmarczyk B., Mazurek B., 2011. Optical and structural study of thin film of polyazomethine with triphenylamine unit prepared via spin-coating method. *Polymer Bulletin*, 66: 65–76.
- Prakash A., Adhikari D., 2011. Application of Schiff bases and their metal complexes-A Review. *International Journal of ChemTech Research*, 3 (4): 1891-1896.
- Ravikumar L., Prasad M.B., Vasanthi B.J., Gopalakrishnan K., Rajeshkumar J., V. Sengodan V., 2011. Synthesis, characterization and electrical conductivity of new poly(azomethine ester)s from hydroxy acids. *Materials Chemistry and Physics*, 115: 632–636.
- Reddy K.R., Raghu A.R., Jeong H.M. 2008. Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on 4,4'-{1,4-phenylene-bis[methylylidenenitrilo]}diphenol, *Polymer Bulletin* 60: 609–616.
- Rocco J.A.F.F., Lima J.E.S., Lourenco V.L., Batista N.L., Botelho E.C., Iha K, 2012. Dynamic mechanical properties for polyurethane elastomers applied in elastomeric mortar. *Journal of Applied Polymer Science*, 126: 1461–1467.
- Sikora A., Iwan A., 2012. AFM study of the mechanical wear phenomena of the polyazomethine with thiophene rings: Tapping mode, phase imaging mode and force spectroscopy, *High Performance Polymers*, 24 (3): 218-228.
- Tamilavan V., Song M., Jin S.H., Hyun M.H., 2011. Synthesis and photovoltaic properties of heteroaromatic low-band gap oligomers for bulk heterojunction solar cells, *Synthetic Metals*, 161: 1199–1206.
- Vigato P.A., Tamburini S., 2004. The challenge of cyclic and acyclic Schiff bases and related derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*, 248 (17-20): 1717-2128.

- Yen H.J., Liou G.S., 2010. Novel blue and red electrochromic poly(azomethine ether)s based on electroactive triphenylamine moieties, *Organic Electronics*, 11: 299–310.
- Yıldız M., Kiraz A., Dülger B., 2007. Synthesis and antimicrobial activity of new crown ethers of Schiff base type, *J. Serb. Chem. Soc.* 72(3): 215–224.
- Zuo J., Li S., Bouzidi L., Narine S. S., 2011. Thermoplastic polyester amides derived from oleic acid, *Polymer*, 52: 4503-4516.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Kevser TEMİZKAN
Doğum Yeri : Yenice/ ÇANAKKALE
Doğum Tarihi : 01.01.1987

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü / 2005-2009
Yüksek Lisans : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Öğrenimi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 2009-2011
Doktora Öğrenimi :Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 2011-2014
Bildiği Yabancı :İngilizce
Diller

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar-SCI-Diğer

- 1 İ. Kaya, **K. Temizkan** and A. Aydın, Synthesis and characterization of aromatic and aliphatic ether bridged polymers containing carbazole moieties, *Materials Science and Engineering B*, 178 (13), 863-874 (2013).
- 2 İ. Kaya, **K. Temizkan** and A. Aydın, Synthesis and characterization of ether bridged polymers and their fluorescent, thermal, conductivity, optical and electrochemical properties, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 708, 54-61 (2013).
- 3 İ. Kaya, A. Aydın and **K. Temizkan**, Synthesis and characterization of a new dyestuff polymer soluble in alkaline aqueous media, *Chinese Journal of Polymer Science*, 31 (12), 1632-1646 (2013).
- 4 F. Doğan, İ. Kaya and **K. Temizkan**, Oxidative synthesis of poly (8-hydroxyquinoline) particles, *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure*

and Applied Chemistry, accepted for publication.

- 5 İ. Kaya, A. Avcı and **K. Temizkan**, Preparation and characterization of fluorene unit containing poly(azomethine-urethane)s: The effect of diisocyanates on some physical properties, *The Korean Journal of Chemical Engineering*, submitted for publication.

b) Bildiriler-Uluslararası-Ulusal

- 1 **Temizkan K.** ve Kaya İ., İmin ve hidroksi içeren aromatik bileşiklerin polimerizasyonu ve karakterizasyonları, **V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi**, 1-4 Eylül, 2014, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.
- 2 Kaya İ. ve **Temizkan K.**, Ana Zincirinde Farklı Alifatik Gruplar İçeren Poli(azometin-ester)' lerin Sentezi ve Karakterizasyonu, **V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi**, 1-4 Eylül, 2014, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.
- 3 Kaya İ., Bilici A., Doğan F., **Temizkan K.** ve Tezel R.N., Optik ve elektronik aktif poliaminopiren partiküllerinin biyosentezi, **IV. Ulusal Fiziksel Kimya Kongresi**, 5-8 Haziran, 2014, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- 4 **Temizkan K.** ve Kaya İ., Ana Zincirinde Farklı Konumlanmış, Alifatik Gruplar ve Eter Köprüleri İçeren Poli(azometin-ester)' lerin Sentezi ve Karakterizasyonu, **IV. Ulusal Fiziksel Kimya Kongresi**, 5-8 Haziran, 2014, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- 5 **Temizkan K.** ve Kaya İ., Ana Zincirinde Farklı Alifatik Gruplar ve Eter Köprüleri İçeren Poli(azometin-ester)' lerin Sentezi ve Karakterizasyonu, **IV. Ulusal Fiziksel Kimya Kongresi**, 5-8 Haziran, 2014, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- 6 Kaya İ. ve **Temizkan K.**, Ana Zincirinde Hetero Atom İçeren İmin Polimerlerinin Sentez ve Karakterizasyonu, **Uluslararası Katılımlı 25. Ulusal Kimya Kongresi**, 27 Haziran-2 Temmuz, 2011, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

c) Katıldığı Projeler

- 1 Optik ve Elektronik Aktif Polipiren Partiküllerinin Biyosentezi, 113Z562, Bilimsel Araştırma Projesi, Tubitak, Yardımcı Araştırmacı, 2013-2014.

- 2 İmin grubu içeren bazı poliüretanların sentezi ve termal özellikleri, FBA-2014-300, Bilimsel Araştırma Projesi, ÇOMÜ-BAP, Yardımcı Araştırmacı, 2014.

İLETİŞİM

E-posta Adresi: kevsertemizkan@hotmail.com