

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

ANA ZİNCİRİNDE AZOMETİN BAĞI İÇEREN
POLİÜRETANLARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Musa KAMACI

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 07/02/2014

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

MUSA KAMACI tarafından PROF. DR. İSMET KAYA yönetiminde hazırlanan “ANA ZİNCİRİNDE AZOMETİN BAĞI İÇEREN POLİÜRETANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

Danışman

Doç. Dr. Osman DAYAN

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Ergün GONCA

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 07.02.2014

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.

Musa KAMACI

TEŞEKKÜR

Rahat bir çalışma ortamı ve zengin bir laboratuvar imkânı sunarak çalıőmalarımnda maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan, tecrübe ve birikimlerinden sürekli istifade ettiğim ve öğrencisi olmakla kendimi őanslı saydığım tez danıőmanım Prof. Dr. İsmet KAYA'ya teşekkür ederim.

Tez çalıőmalarım esnasında benimle bilgi ve deneyimlerini paylaőarak çalıőmalarıma destek olan tez izleme komitesi üyeleri Doç. Dr. Osman DAYAN ve Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN'a teşekkür ederim. Ayrıca, Doç. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ ve Doç. Dr. Ergün GONCA'ya da teşekkür ederim.

Çalıőmalarım sırasında yardım ve desteklerini benden esirgemeyen hocalarım Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM ve Uzman Dr. Dilek BAĞECİ'ye teşekkür ederim.

Çalıőmalarım esnasında her türlü maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen aileme ve hayatımı paylaőtıęım eőime teşekkür ediyorum, iyi ki varsınız...

Musa KAMACI

SİMGELER VE KISALTMALAR

PAM	Poliiazometin
PAZ	Poliiazin
HBPU	Aşırı Dallı Poliüretan (Hyperbranched Polyurethane)
EASPB	Etanolamin spirosiklik pentaeritritol bisfosfonat
MDI	4,4'-Metilen difenil diizosiyanat
MMT	3-(4,5-dimetiltiyazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür
TBAPF ₆	Tetrabutylamonyumhekzaflorofosfat
<i>o</i> -FDA	<i>o</i> -Fenilen diamin
<i>o</i> -FDAM	4-metil- <i>o</i> -fenilen diamin
<i>o</i> -FDAN	4-nitro- <i>o</i> -fenilen diamin
4-HBA	4-hidroksi benzaldehit
VAN	Vanilin
EHBA	3-Etoksi-4-hidroksi benzaldehit
TDI	Toluen diizosiyanat
HDI	Heksametilen diizosiyanat
RID	Kırılma İndisi Dedektörü
PDI	Polidisperslik İndeksi
4-HBA- <i>o</i> -FDA	4,4'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-1,2-fenilenbis(eten-2,1-dil))difenol
4-HBA- <i>o</i> -FDAM	4,4'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(4-metil-1,2-fenilen)bis(eten-2,1-dil))difenol
4-HBA- <i>o</i> -FDAN	4,4'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(4-nitro-1,2-fenilen)bis(eten-2,1-dil))difenol
EHBA- <i>o</i> -FDA	4,4'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-1,2-fenilenbis(eten-2,1-dil))bis(2-etoksifenol)
EHBA- <i>o</i> -FDAM	4,4'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(4-metil-1,2-fenilen)bis(eten-2,1-dil))bis(2-etoksifenol)
EHBA- <i>o</i> -FDAN	4,4'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(4-nitro-1,2-fenilen)bis(eten-2,1-dil))bis(2-etoksifenol)
VAN- <i>o</i> -FDA	4,4'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-1,2-fenilenbis(eten-2,1-dil))bis(2-metoksifenol)
VAN- <i>o</i> -FDAM	4,4'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(4-metil-1,2-fenilen)bis(eten-2,1-dil))bis(2-metoksifenol)
VAN- <i>o</i> -FDAN	4,4'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(4-nitro-1,2-fenilen)bis(eten-2,1-dil))bis(2-metoksifenol)

4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI	Poli(4-((E)-2-((E)-4-metoksistiril)stiril)fenil (2-asetamido-4-metilfenil) karbamat)	
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	Poli(4-((E)-2-((E)-4-metoksistiril)-4-metilstiril)fenil (2-asetamido-4-metilfenil) karbamat)	
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	Poli(4-((E)-2-((E)-4-metoksistiril)-4-nitrostiril)fenil (2-asetamido-4-metilfenil) karbamat)	
4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI	Poli(4-((E)-2-((E)-4-metoksistiril)stiril)fenil (6-asetamidoheksil) karbamat)	
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	Poli(4-((E)-2-((E)-4-metoksistiril)-4-metilstiril)fenil (6-asetamido heksil) karbamat)	
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	Poli(4-((E)-2-((E)-4-metoksistiril)-4-nitrostiril)fenil (6-asetamido heksil)karbamat)	
EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI	Poli(2-etoksi-4-((E)-2-((E)-3-etoksi-4-metoksistiril)stiril)fenil (2-acetamido-4-metilfenil)karbamat)	
EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	Poli(2-etoksi-4-((E)-2-((E)-3-etoksi-4-metoksistiril)-4-metilstiril)fenil (2-acetamido-4-metilfenil)karbamat)	
EHBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	Poli(2-etoksi-4-((E)-2-((E)-3-etoksi-4-metoksistiril)-4-nitrostiril)fenil (2-acetamido-4-metilfenil)karbamat)	
EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI	Poli(2-etoksi-4-((E)-2-((E)-3-etoksi-4-metoksistiril)stiril)fenil (6-asetamidoheksil)karbamat)	
EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	Poli(2-etoksi-4-((E)-2-((E)-3-etoksi-4-metoksistiril)-4-metilstiril)fenil (6-asetamidoheksil)karbamat)	
EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	Poli(2-etoksi-4-((E)-2-((E)-3-etoksi-4-metoksistiril)-4-nitrostiril)fenil (6-asetamidoheksil)karbamat)	
VAN- <i>o</i> -FDA-TDI	Poli(4-((E)-2-((E)-3,4-dimetoksistiril)stiril)-2-metoksifenil (2-asetamido-4-metilfenil)karbamat)	
VAN- <i>o</i> -FDAM-TDI	Poli(4-((E)-2-((E)-3,4-dimetoksistiril)-4-metilstiril)-2-metoksifenil (2-asetamido-4-metilfenil)karbamat)	
VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI	Poli(4-((E)-2-((E)-3,4-dimetoksistiril)-4-nitrostiril)-2-metoksifenil (2-asetamido-4-metilfenil)karbamat)	
VAN- <i>o</i> -FDA-HDI	Poli(4-((E)-2-((E)-3,4-dimetoksistiril)stiril)-2-metoksifenil (6-asetamidoheksil)karbamat)	

VAN- <i>o</i> -FDAM-HDI	Poli(4-((E)-2-((E)-3,4-dimetoksistiril)-4-metilstiril)-2-metoksifenil (6-asetamidoheksil)karbamat)
VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI	Poli(4-((E)-2-((E)-3,4-dimetoksistiril)-4-nitrostiril)-2-metoksifenil (6-asetamidoheksil)karbamat)
XRD	X-Işımları Kırınımı
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
UV	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
AFM	Atomik Güç Mikroskobu
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TG-DTA	Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy)
SEC	Büyükölçü Ayırma Kromatografisi (Size Exclusion Chromatography)
CV	Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry)
LOI	Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (Limiting Oxygen Index)
CFU	Koloni Oluşturan Birimler (Colony Forming Units)
DMF	N,N-dimetilformamit
THF	Tetrahidrofur
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
EtOH	Etanol
MeCN	Asetonitril
E _g	Optik band boşluğu
λ_{onset}	Absorpsiyon onset (başlama) dalga boyu
λ_{Em}	Uyarım için ışımaya dalga boyu
λ_{Ex}	Işıma için uyarım dalga boyu
λ_{max}	Maksimum ışımaya dalga boyu
I _{Em}	Maksimum uyarım dalga boyu
E _{yük.}	Yükseltgenme pik potansiyeli
E _{ind.}	İndirgenme pik potansiyeli
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali (Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
E'_g	Elektrokimyasal band boşluğu
T_{on}	Bozunmaya başlama sıcaklığı
T_{max}	Maksimum bozunma sıcaklığı
T20	% 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T50	% 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_x	Kristallenme sıcaklığı
T_p	Kristalanma sıcaklığı piki
T_m	Erime sıcaklığı
ΔC_p	Camsı geçiş esnasındaki spesifik ısı değişimi
PL	Fotoluminesans
GCE	Camsı karbon elektrot (Glassy carbon electrode)
\bar{M}_w	Ağırlıkça Ortalama Mol Kütlesi
\bar{M}_n	Sayıca Ortalama Mol Kütlesi
SGH	İkincil harmonik üretim (Second harmonic generation)

ÖZET

ANA ZİNCİRİNDE AZOMETİN BAĞI İÇEREN POLİÜRETANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Musa KAMACI

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

07/02/2014, 150

Bu çalışmada ana zincirinde azometin bağı içeren poliüretanlar iki aşamada hazırlandı. İlk aşamada yapılarında elektron verici ve elektron alıcı gruplar bulunduran Schiff bazları elde edildi. İkinci aşamada ise elde edilen bu Schiff bazları heksametilen diizosiyanat ve toluendiizosiyanatın ko-polimer olarak kullanılması ile poli(azometin-üretan) türevlerine dönüştürüldü. Sentezlenen Schiff bazlarının ve poliüretanların yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve SEC teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Elde edilen bileşiklerin fotofiziksel özellikleri UV-görünür bölge ve fotolimünesans ölçümleri ile incelendi. Hazırlanan Schiff bazlarının ve poli(azometin-üretan) türevlerinin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltammetri (CV) tekniği kullanılarak aydınlatıldı. Elde edilen bileşiklerin ısısal özellikleri TG-DTA ve DSC teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen Schiff bazlarının ve ana zincirinde azometin bağı içeren poliüretanların mekaniksel ve morfolojik özellikleri ise sırasıyla DMA ve SEM teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen bileşiklerin yapılarındaki elektron çekici ve elektron verici gruplara bağlı olarak fotofiziksel, elektrokimyasal, ısısal, mekanik ve morfolojik yapılarındaki farklılıklar araştırıldı.

Anahtar sözcükler: Poli(azometin-üretan)lar, fotofiziksel, mekaniksel ve morfolojik özellikler, ısısal karakterizasyon.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANES CONTAINING AZOMETHINE LINKAGE IN THE MAIN CHAIN

Musa KAMACI

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Chemistry Thesis of Ph. D.

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

07/02/2014, 150

In this study, polyurethanes containing azomethine linkage in the main chain were prepared in two steps. In the first step, Schiff bases containing electron-donating and electron-withdrawing groups in the structure were synthesized. In the second step, these preformed Schiff bases were converted to poly(azomethine-urethane) derivatives using hexamethylene diisocyanate and toluene diisocyanates as co-monomer. The obtained compounds were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and SEC techniques. Photophysical properties of the materials were investigated by using UV-vis and photoluminescence. Electrochemical properties of the prepared Schiff bases and their poly(azomethine-urethane) derivatives were investigated by cycling voltammetry (CV). Thermal properties of the synthesized materials were investigated by using TG-DTA and DSC techniques. Mechanical and morphological properties of the Schiff bases and polyurethanes containing azomethine linkage in the main chain were investigated by using DMA and SEM techniques, respectively. Differences on the photophysical, electrochemical, thermal, mechanical and morphological properties of the synthesized compounds related to electron-donating and electron-withdrawing group in the structure were investigated.

Keywords: Poly(azomethine-urethane)s, photophysical, mechanical and morphological properties and thermal characterization.

İÇERİK	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
BÖLÜM 1-GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2-ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Schiff Bazları.....	4
2.2. Poliazometinler.....	8
2.3.Poliüretanlar.....	15
2.4. Poli(azometin-üretan)lar.....	21
BÖLÜM 3-MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1. Materyal.....	31
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	31
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	31
3.2. Yöntem.....	33
3.2.1. Schiff bazlarının sentezi.....	33
3.2.2. Azometin bağı içeren poliüretanların sentezi.....	34
BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	37
4.1. Fiziksel Özellikler ve Çözünürlük.....	37
4.2. Yapısal Karakterizasyon.....	37
4.2.1. 4-HBA serisinin FT-IR spektrumları.....	37
4.2.2. EHBA serisinin FT-IR spektrumları.....	42
4.2.3. VAN serisinin FT-IR spektrumları.....	45
4.2.4. 4-HBA bileşiğinden elde edilen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları.....	47
4.2.5. EHBA bileşiğinden elde edilen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları.....	53
4.2.6. VAN bileşiğinden elde edilen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları.....	59
4.2.7. 4-HBA bileşiğinden elde edilen bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları.....	65
4.2.8. EHBA bileşiğinden elde edilen bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları.....	71
4.2.9. VAN bileşiğinden elde edilen bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları.....	77

4.3. Poli(azometin-üretan)ların Ortalama Mol Kütleleri.....	83
4.4. Foto Fiziksel Özellikler.....	85
4.4.1. 4-HBA serisinin UV-görünür bölge spektroskopileri.....	85
4.4.2. EHBA serisinin UV-görünür bölge spektroskopileri.....	88
4.4.3. VAN serisinin UV-görünür bölge spektroskopileri	90
4.4.4. Fotolimünesans (PL) spektroskopisi.....	93
4.5. Elektrokimyasal Özellikler.....	100
4.6. Isısal Karakterizasyon.....	105
4.6.1. Termogravimetri-diferansiyel termal analiz (TG-DTA).....	105
4.6.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	121
4.7. Mekanik Özellikler.....	126
4.8. Morfolojik Özellikler.....	137
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	144
KAYNAKLAR.....	147
Çizelgeler.....	I
Şekiller.....	II
Özgeçmiş.....	IX

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yüksek derecede $—C=C—$ ve $—C=N—$ bağları bulunduran konjuge yapılı polimerler son birkaç yılda oldukça ilgi çekmişlerdir. Bu polimerler akademik anlamda da ilgi çeken materyallerdir. Ayrıca, bu tür polimerler elektronik, opto-elektronik ve fotonikler gibi geniş bir uygulama alanı için umut verici bir adaydır. Ana zincirindeki karakteristik imin ($-N=CH$) bağı ile karakterize edilen Schiff bazı polimerleri poliiminler (PIs) olarakta bilinir ve poliiminler (PIs) konjuge polimerlerin önemli bir sınıfıdır. Poliazometinler (PAMs) olarakta bilinen poliiminler genel olarak diaminler ile farklı dikarbonil bileşiklerinin polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda sentezlenirler. Poliazometinler ilk kez 1923 yılında Adams ve arkadaşları tarafından tereftaldehit bileşiği ile benzidin yada *o*-anisidin bileşikleri arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Grigoras ve ark., 2004).

Poliazometinler poliamidlere benzer şekilde oldukça yüksek ısıl kararlılık gösterirler. Bu özelliklerinin yanında poliazometinler gaz kromatografisinde katı sabit faz olarak kullanılmakta, metallere şelat oluşturabilme yetenekleri sayesinde Schiff bazı metal kompleksleri sentezlenilmektedir. Ayrıca, son zamanlarda polimerik Schiff bazı metal kompleksleri ve yüksek molekül kütlesine sahip polimerik Schiff bazı metal kompleksleri çok fazla çalışılmaktadır. (Ghaemy ve ark., 2011).

Diğer yandan poliazometinler mükemmel ısıl kararlılık, iyi mekaniksel dayanım ve çevreye karşı dirençli olarak bilinen malzemelerin bir sınıfıdır ve opto-elektronik ve fotonik uygulamalarda kullanılabilecek önemli bir malzeme sınıfıdır. 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 özellikleri yüzünden oldukça ilgi çeken bir polimer sınıfıdır (Hussein ve ark.,2012).

Poliüretan, kauçuk yerine kullanılmak üzere yeni bir ürün bulma çalışmalarını yapan ünlü bilim adamı Otta Bayer tarafından 1937 yılında uç birimlerinde hidroksil grubu bulunduran bir poliester ile diizosiyanatın reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Poliüretanlar elastomer, sert ve esnek köpük, yapışkan, bağlayıcı, kaplama malzemesi ve boya olarak üretilmektedir. Ayrıca, poliüretanlar kendine has özelliklerinden dolayı otomotiv, mobilya, inşaat, elektrikli eşya, ayakkabı, suni deri sektörü gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Geçen kırk yıl boyunca, poliüretanlar biyoyumlulukları ve mekaniksel esneklikleri yüzünden biyomedikal cihazlarda kullanılmaktadır. Genel olarak poliüretanlar üç bileşen kullanılarak elde edilir. Bu bileşenler;

- i. Alifatik yada aromatik diizosiyanat
- ii. Alkol (diol yada poliol)
- iii. Zincir uzatıcı (diol yada diamin)

Poliüretanlar farklı sebeplerden dolayı kauçuk ve plastik gibi eski polimerlerin yerine kullanılmaktadır. Çevreye zararlı organik uçucu bileşen içerdikleri için deniz, uzay ve kaplama uygulamalarında kullanılan klor içeren kauçuk yerine poliüretanlar kullanılmaya başlanmıştır. Otomobil üreticileri araba koltuklarında ve iç koltuk minder kaplamalarında lastik kauçukların yerine daha düşük yoğunluk ve daha fazla esnekliğe sahip poliüretan köpükler kullanılmaktadır. Poliüretanların bir diğer avantajı ise bunları daha kararlı bir hale getiren mekaniksel direncinin ve erime noktalarının arttırılabilmesidir. Su, yağ ve çözücü ile bozunmalarına karşı dayanıklılıkları poliüretanları daha da ilgi çekici bir polimer sınıfı haline getirmekte ve bu özelliklerinden dolayı poliüretanlar plastiklerin yerine kullanılmaktadır. Kaplama malzemesi olarak ise, poliüretanlar çoğu yüzeye yapışabilme yeteneği, aşınmaya karşı dayanabilme özelliği, elektriksel özellikleri ve endüstriyel uygulamalar için havaya karşı direncinden dolayı mükemmel özellik gösterirler (Howard, 2002).

Ana zincirinde azometin bağı içeren poliüretanlar poli(azometin-üretan)lar olarakta bilinmekte ve bu tür polimerler ile ilgili literatürde çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bununla birlikte poli(azometin-üretan)lar iki şekilde sentezlenmektedir. İlk olarak aromatik ve alifatik diizosiyanatların yapısında aldehit grubu içeren dioller ile reaksiyonu sonucu poliüretanlar sentezlenmiş ve uç pozisyonlarındaki aldehit grubunun diamin ile reaksiyonu sonucu poli(azometin-üretan)lar elde edilmiştir (Kaya ve Kamacı, 2011). İkinci sentez şeklinde ise öncelikle yapısında hidroksil grupları bulunduran Schiff bazları sentezlenmiş ve hazırlanan bu Schiff bazlarında alifatik veya aromatik diizosiyanat ile reaksiyonu sonucu poli(azometin-üretan)lar elde edilmiştir (Kaya ve Kamacı, 2012).

Bu tez kapsamında öncelikle metil ($-CH_3$) ve nitro ($-NO_2$) gibi farklı yan gruplara sahip aromatik diaminler ile metoksi ($-OCH_3$) ve etoksi ($-OCH_2CH_3$) gibi alifatik yan gruplara sahip aromatik aldehitlerin kondenzasyon reaksiyonu sonucu yeni Schiff bazları sentezlendi. Elde edilen ve uç pozisyonlarında hidroksil grupları içeren Schiff bazları komonomer olarak alifatik (heksametilen diizosiyanat) ve aromatik (toluendiizosiyanat) diizosiyanatların kullanılması sonucu basamaklı polimerizasyon reaksiyonu ile azometin

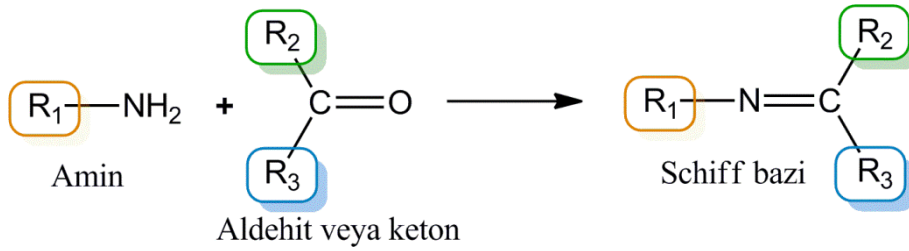
bağı içeren poliüretan türevlerine dönüştürüldü. Sentezlenen Schiff bazlarının ve poli(azometin-üretan) türevlerinin yapısal karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve SEC teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Hazırlanan Schiff bazlarının ve azometin bağı içeren poliüretan türevlerinin fotofiziksel özellikleri UV-görünür bölge ve fotolimünesans spektroskopileri kullanılarak aydınlatıldı. Elde edilen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri ise döngüsel voltammetri (CV) tekniği kullanılarak aydınlatıldı. Hazırlanan Schiff bazlarının ve poliüretan türevlerinin ısısız kararlılıkları ise TG-DTA ve DSC cihazları kullanılarak incelendi. Sentezlenen azometin bağı içeren poliüretanların mekaniksel ve morfolojik özellikleri ise sırasıyla DMA ve SEM cihazları kullanılarak incelendi. Ayrıca, bu tez kapsamında sentezlenen Schiff bazları ve azometin bağı içeren poliüretan türevleri elektron verici ve elektron alıcı farklı yan gruplara sahip oldukları için ve poliüretanlarda yapılarında alifatik ve aromatik zincirler bulduklarından dolayı Schiff bazlarının ve poliüretanların yapılarındaki bu farklı grupların ve zincirlerin fotofiziksel, elektrokimyasal, ısısız, mekaniksel ve morfolojik özellikler üzerine etkisi incelendi.

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 mekaniksel direnç ve iyi opto-elektronik özellik gösterirler (Mohammed ve ark., 2010). Schiff bazları birincil (primary) amin ile aldehit ve ketonun kondenzasyon reaksiyonu sonucu Şekil 1'deki gibi sentezlenir (El-Sherif ve Aljahdali, 2013).



R₁: Aril veya alkil

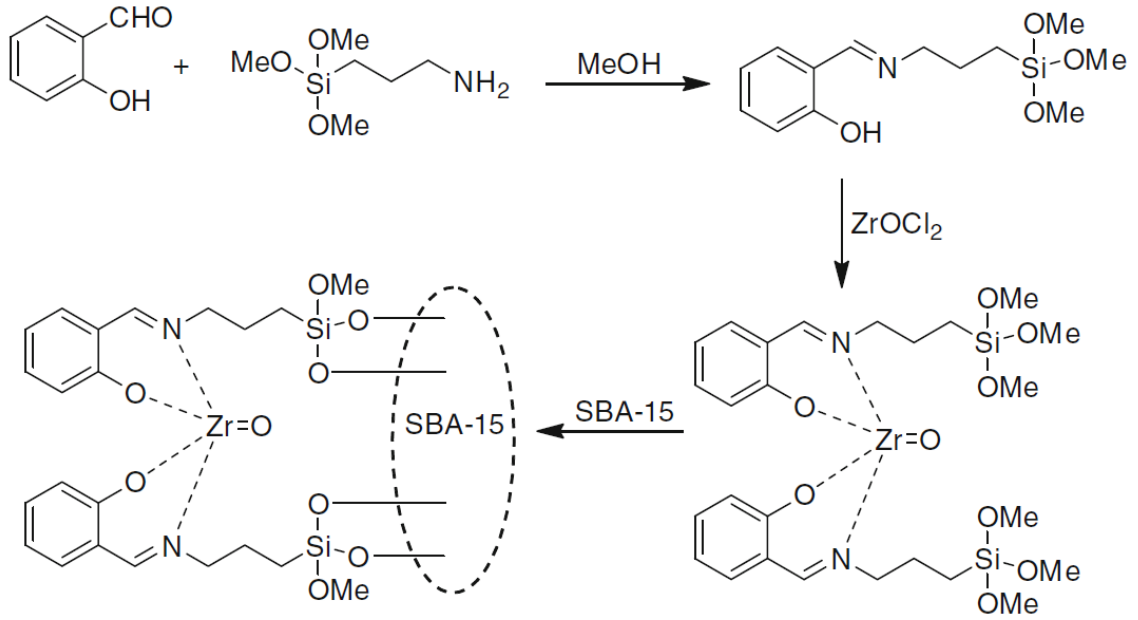
R₂: Aril, alkil veya H

R₃: Aril, alkil veya H

Şekil 1. Schiff bazının sentez şeması.

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

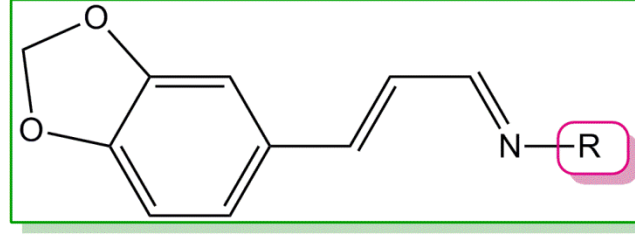
Malakooti ve arkadaşları tarafından 2013 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada Schiff bazının katalizör etkisi incelenmiştir. Bunun için SBA-15 (silisyum içeren gözenekli altıgen yapı) üzerine modifiye edilmiş zirkonyum (Zr)-Schiff bazı kompleksi sentezlenmiştir (Şekil 2). Elde edilen bileşik X-ışınları kırınımı (XRD), BET azot absorpsiyon-desorpsiyon yöntemi, termal analiz teknikleri ve IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Zr-Schiff bazı kompleksi ile modifiye edilmiş SBA-15 su ortamında ve yüksek verimde heterosiklik pirazin içeren azotun sentezi için bir heterojen katalizör olarak kullanılmış ve elde edilen bileşiğin başarılı bir şekilde bu reaksiyonu katalizlediği bulunmuştur.

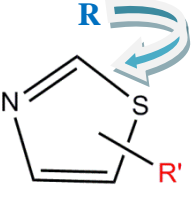
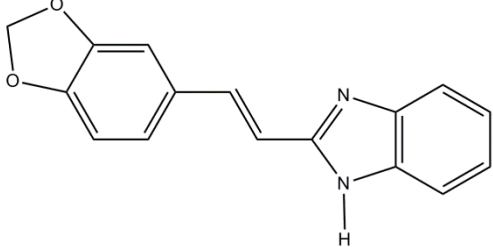


Şekil 2. SBA-15 üzerine modifiye edilmiş zirkonyum (Zr)-Schiff bazı kompleksinin sentez şeması.

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

2013 yılında Schiff bazlarının anti-mikrobiyal ve antioksidan etkilerini incelemek amacıyla Sharma ve arkadaşları bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Sharma ve arkadaşları bu çalışmalarında bir seri sinnamil bileşiği sentezlemişlerdir (Şekil 3). Sentezlenen bileşiklerin yapı-aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen heterosiklik yapı içeren bileşiklerin test edilen mikroorganizmalara karşı geniş bir spektrum aralığında biyolojik aktivite gösterdikleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen bileşiklerin *Bacillus Subtilis*, *Micrococcus luteus* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı anti bakteriyel aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 3’de verilen bileşiklerin antioksidan aktiviteleri 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil radikali (DPPH·) örneği kullanılarak deney tüpünde incelenmiştir.

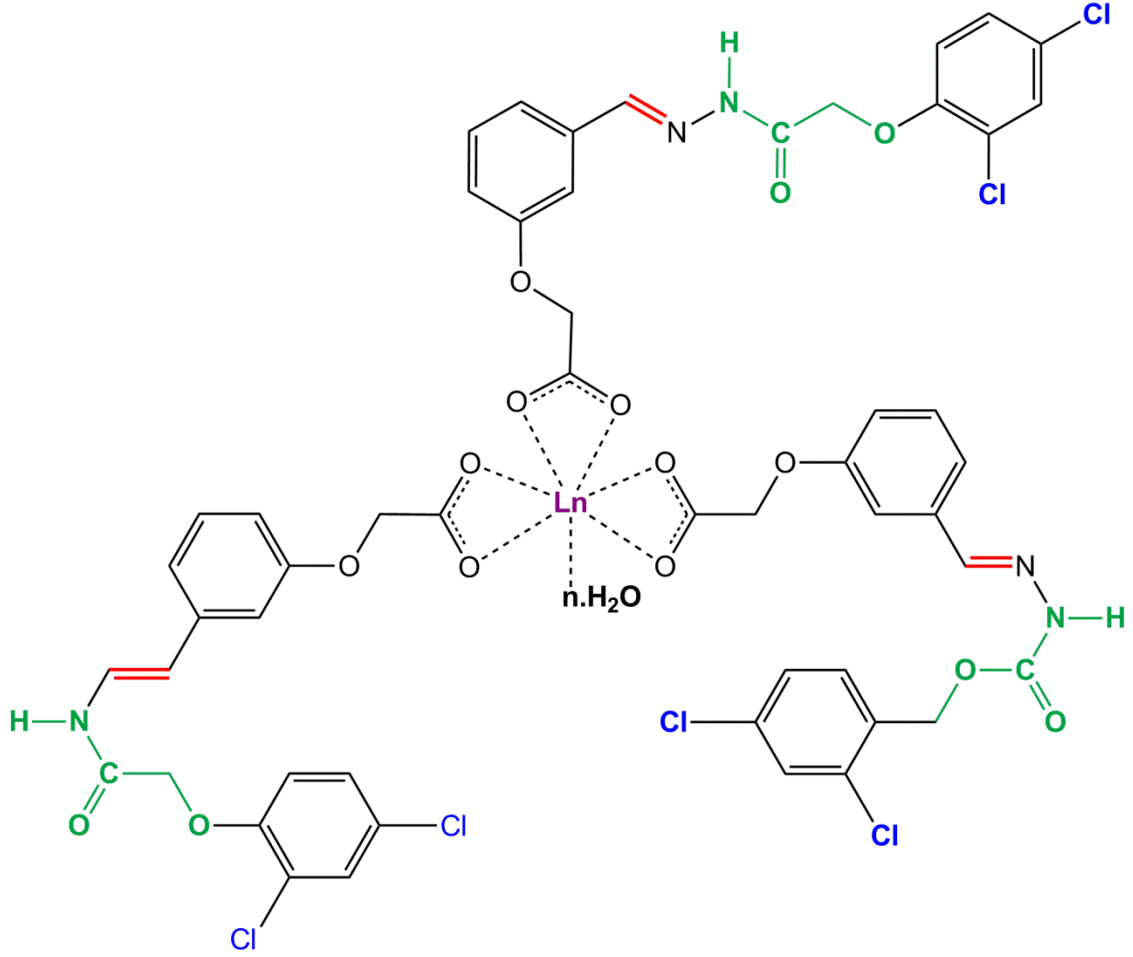


Schiff Bazları	R = C ₆ H ₅	(Tiyo)Semi-	R = NHCONH ₂
	R = 3,4-OCH ₃ C ₆ H ₃	karbozonlar	R = NHCSNH ₂
	R = 4-COCH ₃ C ₆ H ₄		
Tiyoller	R' = H	Benzimidazol	
	R' = C ₆ H ₄		
	R' = <i>p</i> -ClC ₆ H ₃		
	R' = <i>p</i> -OC ₂ H ₅ C ₆ H ₃		
	R' = <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₃		

Şekil 3. Biyolojik aktivite gösteren Schiff bazlarının yapıları.

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

2013 yılında Naik ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Schiff bazı ve metal kompleksleri bitki büyüme aktivitelerindeki etkisini incelemek amacıyla sentezlenmiştir. Bunun için öncelikle 2,4-diklorofenoksi asetik asitten türetilen Schiff bazları elde edilmiştir. Sentezlenen bu Schiff bazının da lantanitler (La(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Dy(III), Y(III)) kullanılarak Schiff bazı metal kompleksi türevleri elde edilmiştir (Şekil 4). Elde edilen bileşikler FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-görünür bölge ve kütle spektroskopisi teknikleri gibi çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bitki büyüme aktivitelerini belirlemek için buğday tohumu üzerine Schiff bazı ve lantan (III) kompleksinin oksim aktiviteleri farklı derişimlerde ölçülmüş ve buğday tohumunun yüzde çimlenme, kök uzunluğu ve sürgün uzunlukları belirlenmiştir. Schiff bazı ve lantan (III) kompleksinin bitki büyüme aktivite değerlerinden elde edilen veriler karşılaştırıldığında Schiff bazı metal kompleksinin bitki büyüme aktivitesi üzerinde bir artış gösterdiği belirlenmiş ve en iyi aktivite de 10⁻⁶ M derişimde elde edilmiştir.



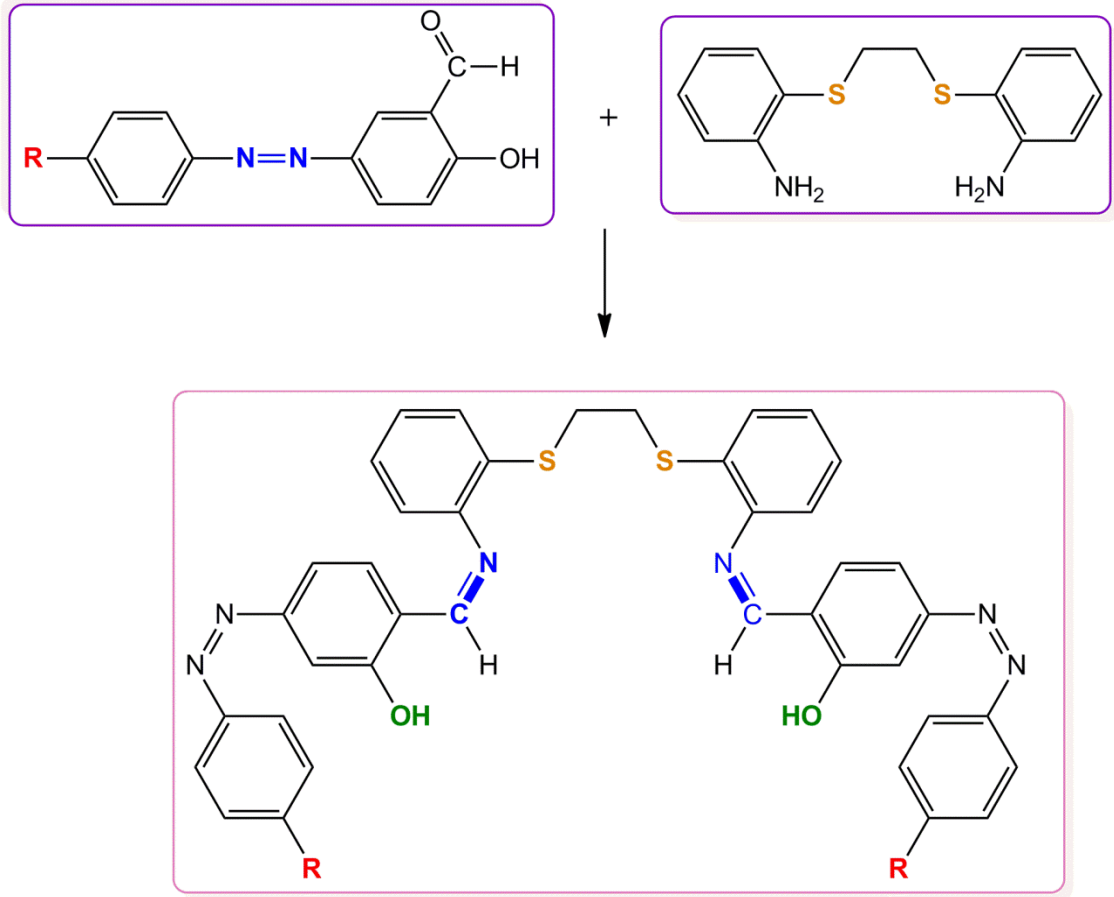
Ln = La(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Dy(III), Y(III)

n = 2 La(III), Pr(III), Sm(III), Eu(III), Y(III)

n = 3 Nd(III), Gd(III), Dy(III)

Şekil 4. Schiff bazı Lântanit komplekslerinin yapısı.

Khanmohammadi ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada 1,2-bis(2-aminofeniltiyo)etan ile 5-(4-X-fenil)-azo-sali salisil aldehitin (X = -Cl, -OCH₃ ve -CH₃) kondenzasyon reaksiyonu sonucu yeni azo-azometin boyalar sentezlenmiştir (Şekil 5). Elde edilen boyalar IR, UV-görünür bölge, ¹H-NMR, floresans spektroskopisi, kütle spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, boyaların mono nükleer nikel (II) kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen Schiff bazlarının molar sönmüleme katsayıları 30,000 dm³/mol.cm olduğu için elde edilen bileşiklerin boya benzeri bir karaktere sahip oldukları belirlenmiştir.



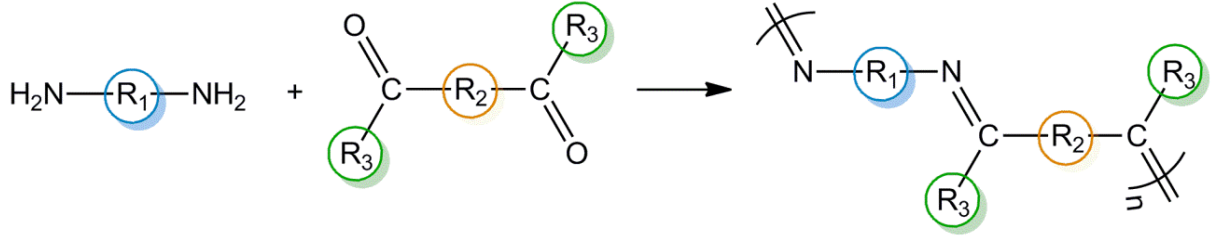
Şekil 5. Elde edilen azo-azometin boyaların yapısı.

2.2. Poliazometinler

Schiff bazı bileşiklerinin bir diğer sınıfı polimerik Schiff bazları olarak bilinen poliiminlerdir. Polimerik Schiff bazları iki şekilde sentezlenebilirler;

- i. Diaminin dialdehit ve diketon ile polikondenzasyon reaksiyonu sonucu
- ii. Hidrazinin dialdehit ve diketon ile polikondenzasyon reaksiyonu sonucu (Şekil 6)

Diamin bileşiği kullanılarak elde edilen polimerler poliazometinler (PAMs), hidrazin bileşiği kullanılarak elde edilen polimerler ise poliazinler (PAZs) olarak bilinir. Poliiminler yüksek termal kararlılık, yüksek mukavemet ile yüksek performanslı elyaf ve film oluşturucu polimer, yarı iletken, doğrusal olmayan optik özellikleri ve şelat oluşturabilme yetenekleri sayesinde oldukça fazla ilgi çekmektedirler. Ayrıca, bu polimerlerin birçoğu ısıtılarak yada çözelti içerisinde mezofazlar oluşturabilirler. Ancak, bu polimerlerin yüksek erime sıcaklığına ve düşük çözünürlüğe sahip olmaları karakterizasyonunu ve işlenebilirliğini zorlaştırır (Grigoras ve Catanescu, 2004).



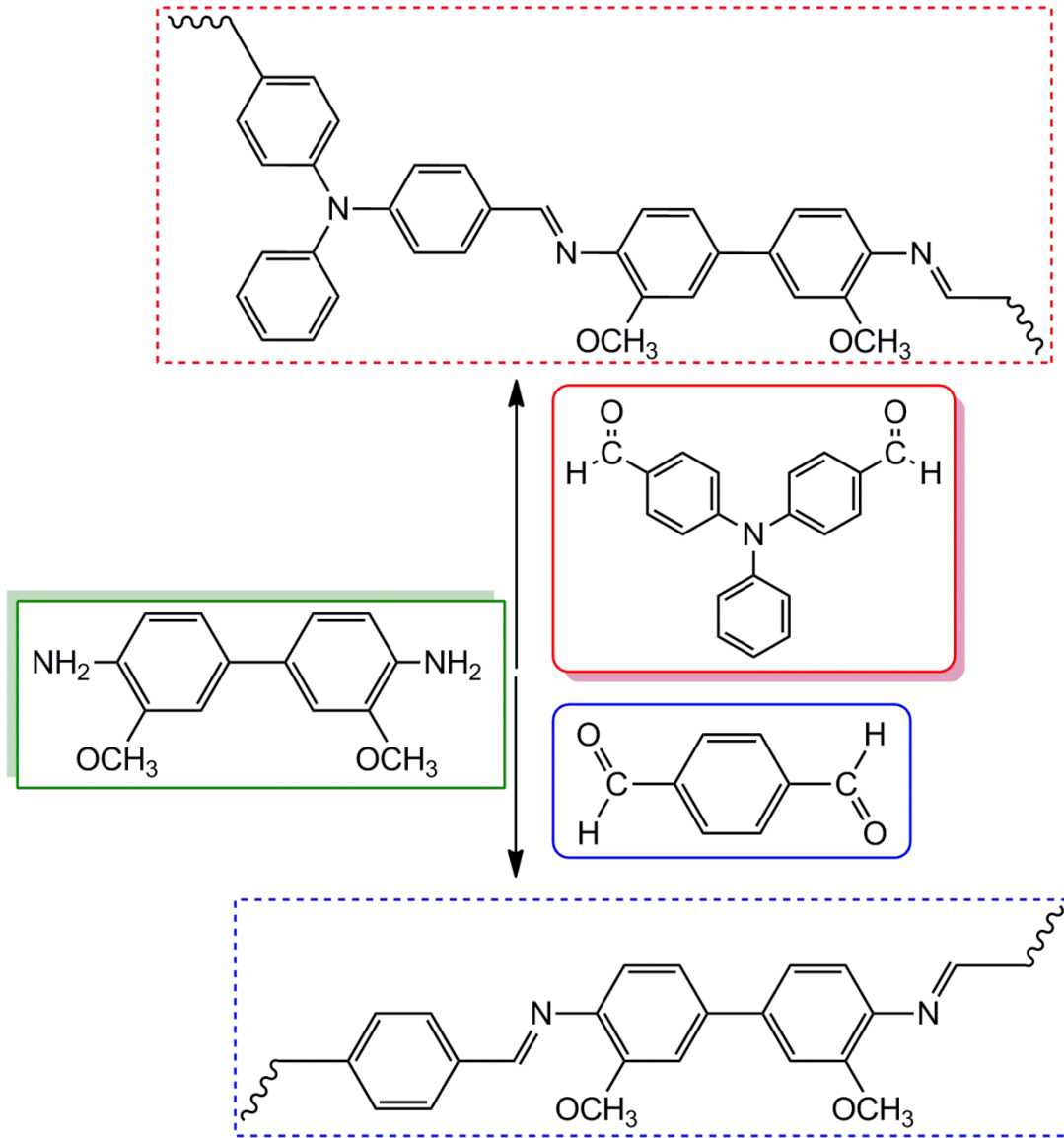
R₁ : Aril veya alkil grubu

R₂ : Aril veya alkil grubu

R₃ : Hidrojen, aril veya alkil grubu

Şekil 6. Poliazometin ve poliazinlerin yapıları.

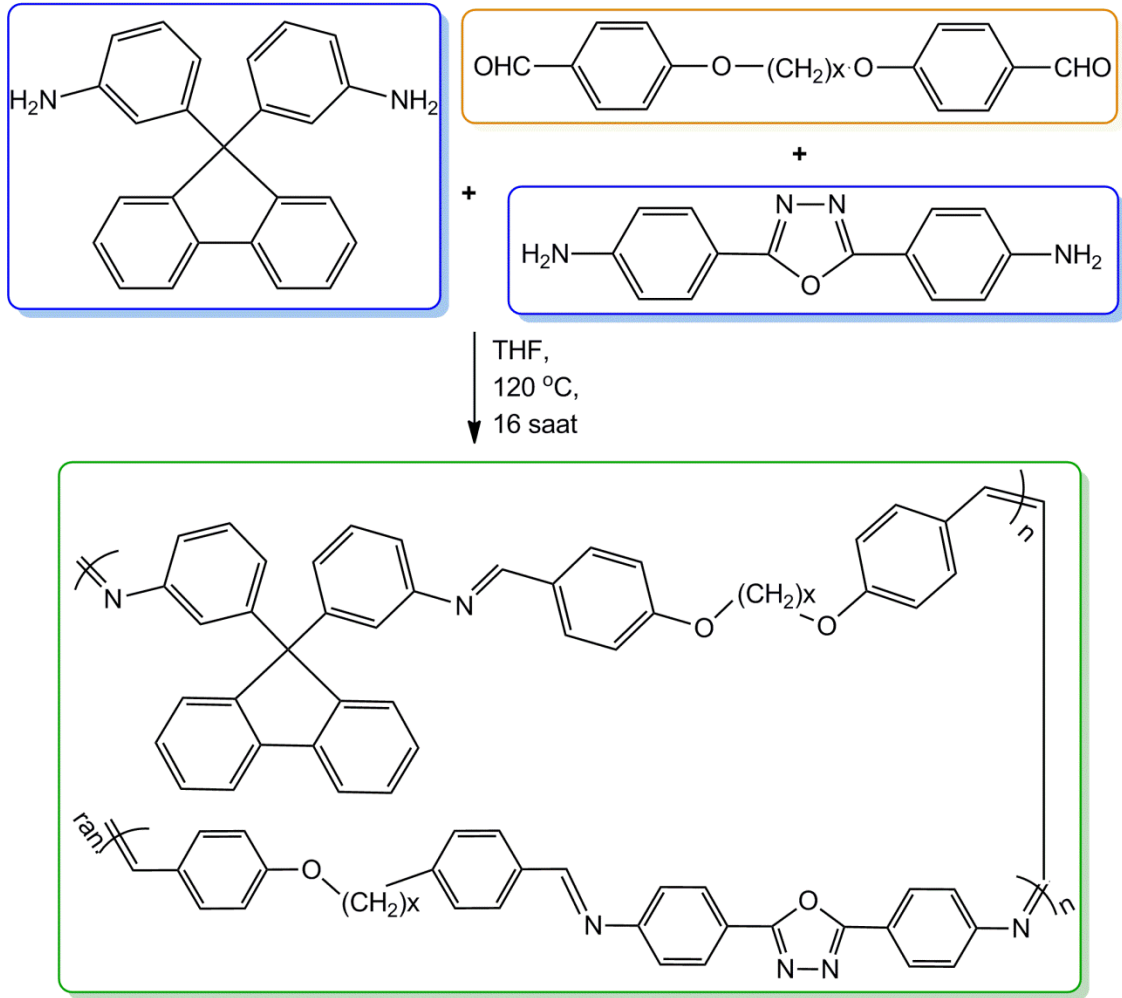
Palewicz ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada ana zincirinde trifenil amin birimi içeren konjuge poliazometinler sentezlenmiştir. Poliazometinlerin sentezi için amin bileşiği olarak *o*-dianisidin bileşiği, aldehit olarak ise diformil trifenil amin ve terefital dikarboksaldehit bileşikleri kullanılmıştır (Şekil 7). Elde edilen polimerler termogravimetrik analiz ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, poliazometinlerin optik ve morfolojik özelliklerini belirlemek için UV-görünür bölge spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD) ve atomik güç mikroskobu (AFM) teknikleri kullanılmıştır. *o*-Dianisidin ve diformil trifenil amin bileşikleri kullanılarak sentezlenen poliazometinin döndürmeli kaplama (spin coating) yöntemi ile ince filmi hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre *o*-dianisidin ve diformil trifenil amin bileşikleri 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 diformil trifenil amin bileşikleri kullanılarak sentezlenen poliazometinin dar bir optik band boşluğu değerine sahip olduğu ve bu bileşiğin yarı-iletken bir karakterde malzeme olduğu çalışmada bildirilmiştir.



Şekil 7. Sentezlenen poliazometinlerin sentez şeması ve kimyasal yapıları.

2012 yılında yapılan bir derleme çalışmasına göre poliazometinler sıvı kristalin polimer özellik göstermektedir. Bu özellikleri ile birlikte poliazometinler termal kararlılık, kimyasal direnç, 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).

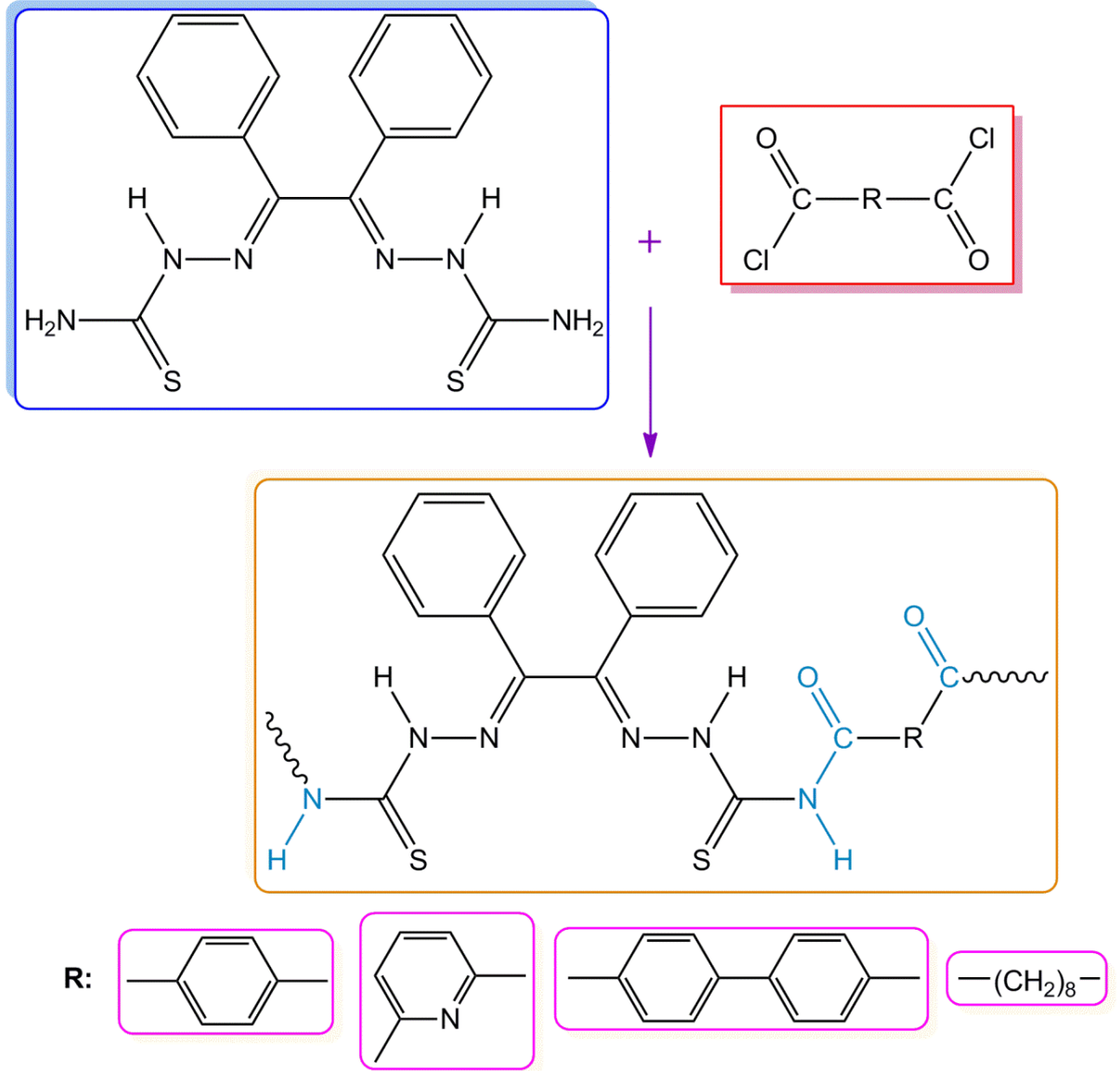
2011 yılında poliazometinlerin sıvı kristal davranışlarını incelemek amacı ile yapılan bir çalışmada kromoforik mezogen (*bir sıvı kristalin temel birimi*) içeren termotropik sıvı kristalin poliazometinler sentezlenmiştir (Şekil 8). Elde edilen poliazometinlerin termotropik davranışları polarize optik mikroskobu, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve geniş açılı X-ışını kırınımı yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Marin ve ark., 2011).



Şekil 8. Termotropik sıvı kristalin poliazometinlerin sentez şeması.

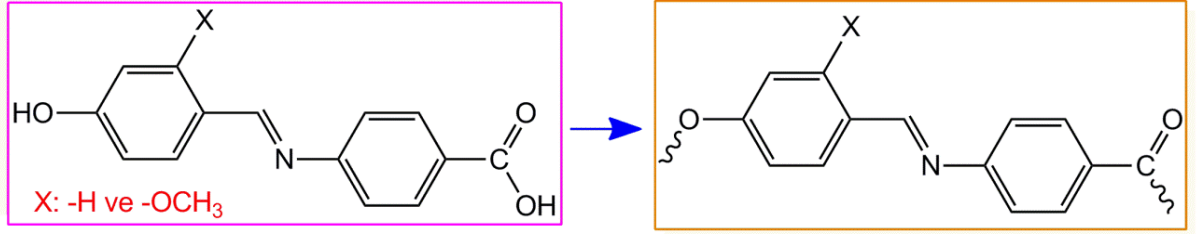
Poliazometinlerin poli(azometin-amid)ler, poli(azometin-ester)ler, poli(azometin-eter)ler, poli(azometin-sülfon)lar ve poli(azometin-üretan)lar gibi değişik türevleri sentezlenmiş ve literatürde bildirilmiştir (Kaya ve Kamacı, 2012).

Ghaemy ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada aromatik ve alifatik diasit klorür bileşikleri ile benzil bis tiyosemi karbazon diammin bileşiğinin polikondenzasyon reaksiyonu sonucu bir seri Schiff bazı içeren poliamidler sentezlenmiştir (Şekil 9). Sentezlenen poli(azometin-amid)ler FT-IR, ¹H-NMR ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan polimerlerin viskozizeleri ölçülmüş ve 25°C'de DMF çözücüsü içindeki viskozitelerinin 0,30-0,36 dL/g aralığında olduğu bulunmuştur. Ayrıca, sentezlenen poli(azometin-amid)lerin ısısal davranışları TG-DTA ve DSC teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen ısısal analiz sonuçlarına göre poli(azometin-amid)lerin kısmi olarak amorf yapılardan oluştuğu bulunmuş ve bu polimerlerin %10'luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklığın 220°C civarında olduğu belirlenmiştir.



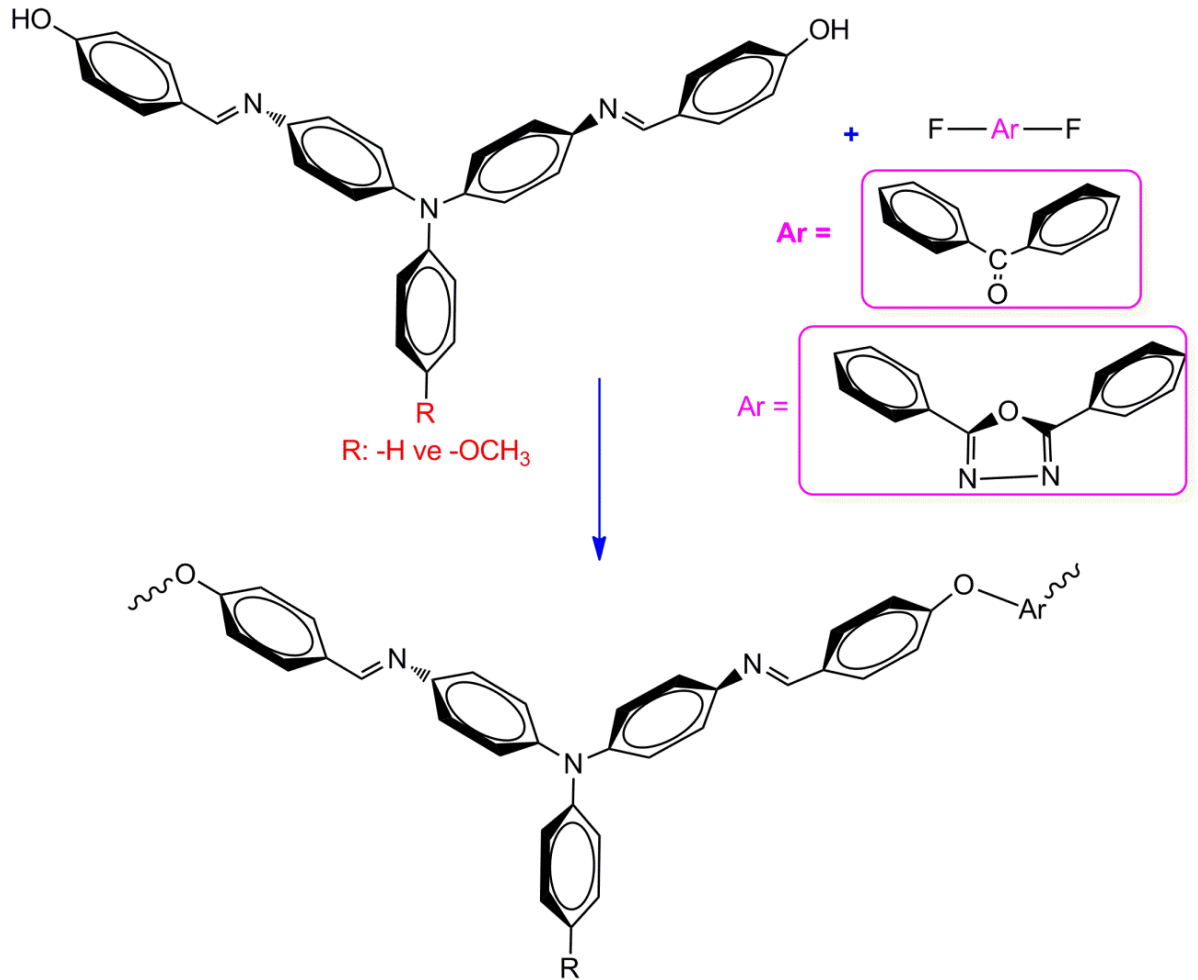
Şekil 9. Schiff bazı –poliamidlerin sentez şeması ve kimyasal yapıları.

2009 yılında Ravikumar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada iki yeni poli(azometin-ester) 140°C’de LiCl içeren DMF çözücüsü içerisinde polikondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Sentezlenen monomer ve polimerler viskozite ölçümü, FT-IR, ¹H-NMR ve TGA teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen polimerlerin elektriksel iletkenliği incelenmiş ve poli(azometin-ester)lerin 5,6x10⁻¹¹ ile 0,78x10⁻³ S/cm aralığında elektriksel iletkenliğe sahip oldukları bulunmuştur.



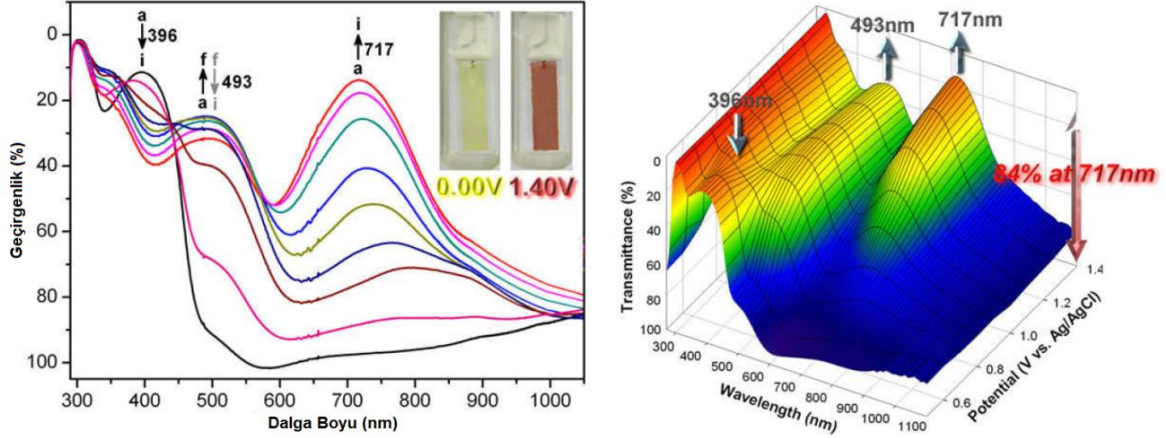
Şekil 10. Poli(azometin-ester)lerin sentez şeması.

Poli(azometin-eter)ler ile ilgili 2010 yılında yapılan bir çalışmada ana zincirinde elektro aktif trifenilen amin birimleri içeren iki seri mavi ve kırmızı elektrokromik poli(azometin-eter) polikondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Şekil 11). Sentezlenen polimerlerin birçok organik çözücüde kolaylıkla çözüldüğü bulunmuştur. Termal analiz sonuçlarına göre ise poli(azometin-eter)lerin yumuşama sıcaklıklarının 215 ile 240°C arasında olduğu belirlenmiş ve azot atmosferi altında 800°C'deki kalıntı miktarlarının ise %67'den fazla olduğu bulunmuştur (Yen ve Liou, 2011).



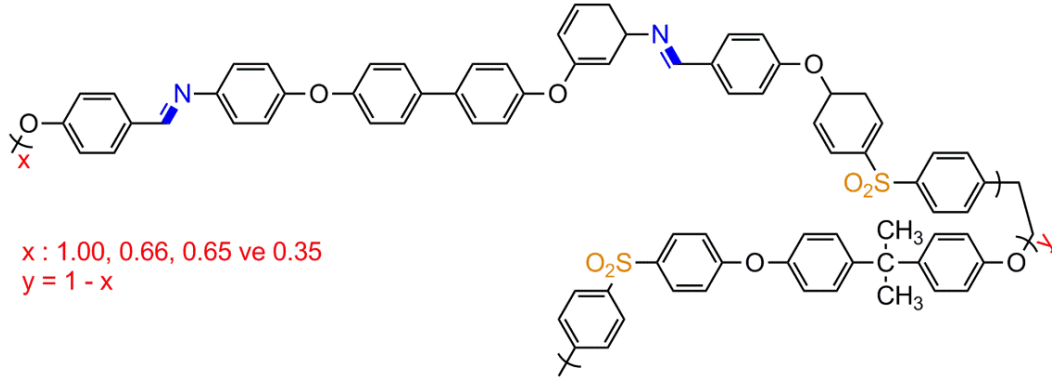
Şekil 11. Poli(azometin-eter)lerin sentez şeması ve kimyasal yapıları.

Elektrokromik özelliklerini belirlemek için poli(azometin-eter)lerin filmleri hazırlanmış ve hazırlanan filmler yüksek derişim oranında tersinir bir elektrokromik yükseltgenme ile eşsiz bir anodik mavi/kırmızı elektrokromik davranış göstermiştir (Şekil 12).



Şekil 12. Uygulanan farklı potansiyelerde (0 ile 1,4 V arasında) poli(azometin-eter)in elektrokromik davranışı ve 0,5 ile 1,40 V arasındaki potansiyelde bileşiğin 3-D spektroelettrokimyasal davranışının görüntüsü.

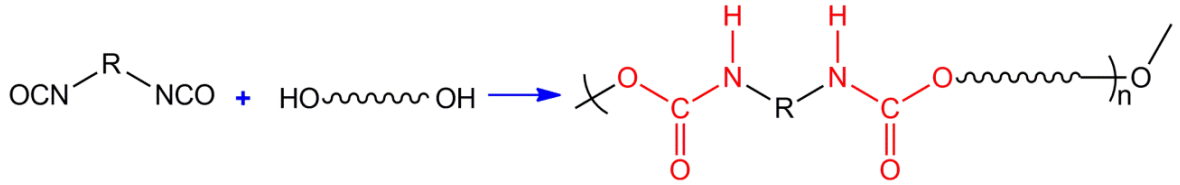
Rusu ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan bir çalışmada poli(azometin-sülfon)lar hazırlanmıştır. Bunun için 4,4'-sülfonil bis(4-klorofenil) ve 2,2-bis(4-hidroksifenil)propan bileşikleri ile azometin bisfenol bileşiğinin farklı derişim oranlarında reaksiyonu sonucu poli(azometin-sülfon)lar elde edilmiştir (Şekil 13). Poli(azometin-sülfon)ların ince filmleri hazırlanarak optik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca, sentezlenen polimerlerin 300 ile 500 K arasında sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliği ölçülmüştür. Elde edilen elektriksel iletkenlik sonuçlarına göre sentezlenen poli(azometin-sülfon)ların yarı iletken özellik gösterdikleri bulunmuştur. Ayrıca, sentezlenen poli(azometin-sülfon)ların elektriksel iletkenliğin aktivasyon enerjisi, taşıyıcı hareketlilik oranı ve optik band boşluğu değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 13. Poli(azometin-sülfon)ların genel yapıları.

2.3.Poliüretanlar

Poliüretanlar ana zincirinde üretan (yada karbamat) bağı (-NH-COO-) bulunduran çok yönlü bir sentetik polimer sınıfıdır (Markovic ve ark., 2013). Poliüretanlar ilk defa 1947 yılında Otto Bayer tarafından yapılan çalışmalar sonucunda poliöl ile diizosiyanatın reaksiyonu sonucu Şekil 14'deki gibi sentezlenmiştir (Cherng ve ark., 2013).



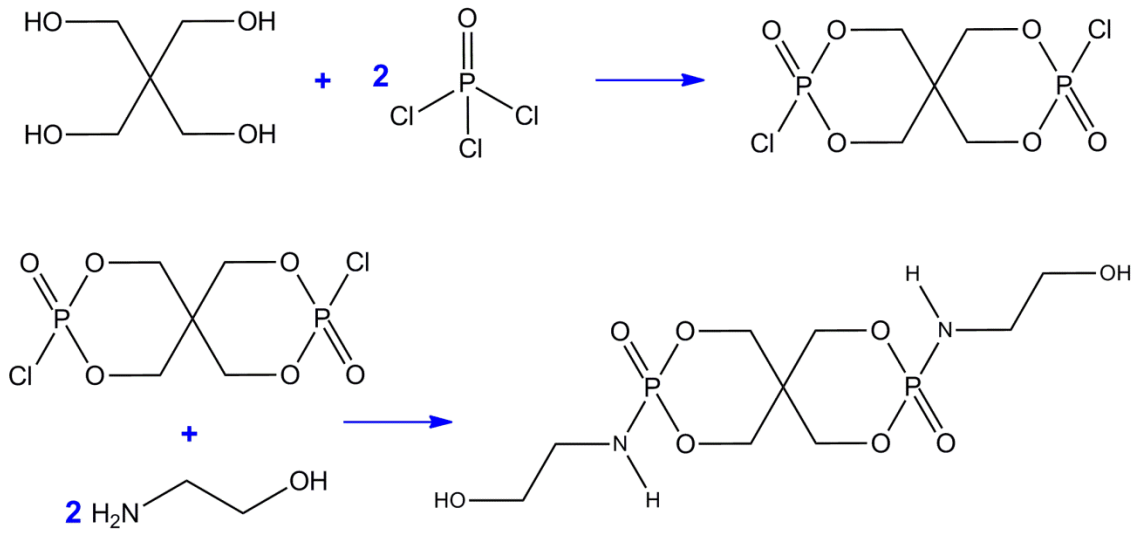
Şekil 14. Poliüretan sentezi.

Poliüretanlar büyük ölçekte sentezlenebilirler ve bu özelliklerinden dolayı çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bu yüzden poliüretanlar yapışkan, kaplama, sentetik deri, yapı malzemeleri ve alev geciktirici gibi oldukça geniş bir endüstriyel alanda uygulama alanına sahiptir. Ayrıca, poliüretanlar tıp alanında yara örtü malzemesi olarak ve kontrollü ilaç salınım sistemlerinde de kullanılmaktadır (Cherng ve ark., 2013).

Poliüretanlar, istenen özelliklere sahip bir poliüretan elde etmek için dikkatli bir şekilde seçilmesi gereken izosiyanat, poliöl, çapraz bağlayıcı, katkı maddeleri, zincir uzatıcı, dolgu maddeleri ve katalizör gibi çoklu bileşenlerden oluşur (Markovic ve ark., 2013).

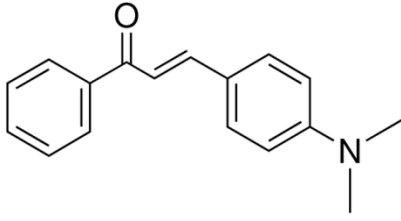
Wu ve arkadaşları 2011 yılında poliüretanların alev geciktirici özelliklerini belirlemek amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Bunun için sert poliüretan köpüklerin alev geciktirici özelliğini geliştirmek için etanol amin spirosiklik pentaeritrol bisfosfonat (EASPB) bileşiğini sentezlemişlerdir (Şekil 15). Sert poliüretan köpüğün yanabilirlik,

termal kararlılığı ve mekanik özellikleri üzerine EASPB bileşiğinin etkisi incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ve mekanik test sonuçlarına göre sert poliüretan köpük ile EASPB bileşiğinin oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir. Farklı oranlarda EASPB bileşiği içeren sert poliüretan köpüklerin alev geciktirici özellikleri dikey yanma testi ve sınırlayıcı oksijen indeksi testi (LOI) ile aydınlatılmıştır. Elde edilen test sonuçlarına göre %25 oranında EASPB bileşiği içeren poliüretanın sınırlayıcı oksijen indeksi değerinin %27,5 olduğu ve dikey yanma test değerinin ise V-0 derecesinde olduğu bulunmuştur. Termal analiz sonuçlarına göre ise EASPB içeren poliüretanın yüksek sıcaklıklarda yüksek bir kalıntı miktarına sahip olduğu belirlenmiştir.



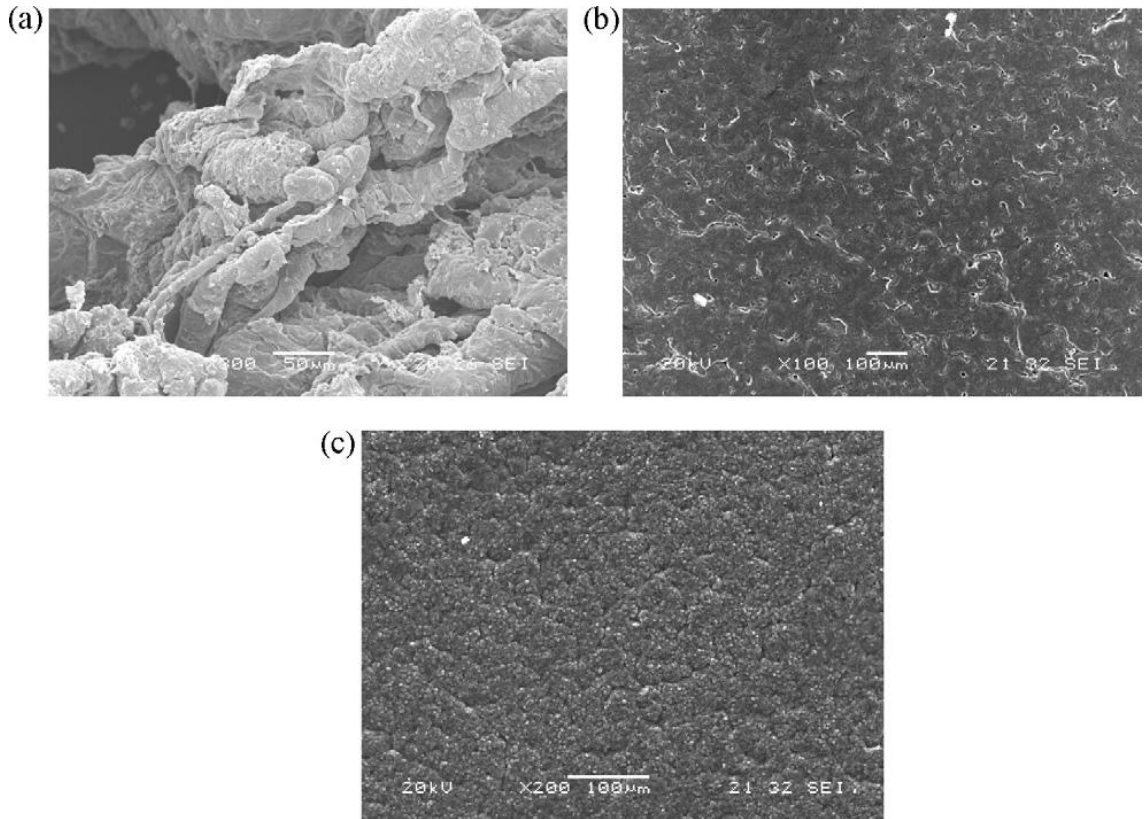
Şekil 15. Etanol amin spirosiklik pentaeritritol bisfosfonat bileşiğinin sentezi.

Poliüretanlar biyomalzeme olarakta kullanılmaktadır. 2012 yılında yapılan bir çalışmada anti bakteriyel bir bileşik olan dimetil amino kalkon bileşiği (Şekil 16) içeren kopolimer poliüretan kompozitler sentezlenmiş ve bu poliüretan kompozitlerin anti bakteriyel özellikleri incelenmiştir. Elde edilen anti bakteriyel özelliklere göre hazırlanan kopolimer poliüretan kompozitlerin iyi anti bakteriyel özellik gösterdikleri belirlenmiş ve bu özelliklerinden dolayı hazırlanan kopolimer poliüretan kompozitlerin biyomalzeme olarak kullanılabilir oldukları bildirilmiştir. Ayrıca, sentezlenen kopolimer poliüretanların yapıları FT-IR, ¹H-NMR, SEM ve SEC teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir (Sivakumar ve ark., 2012).



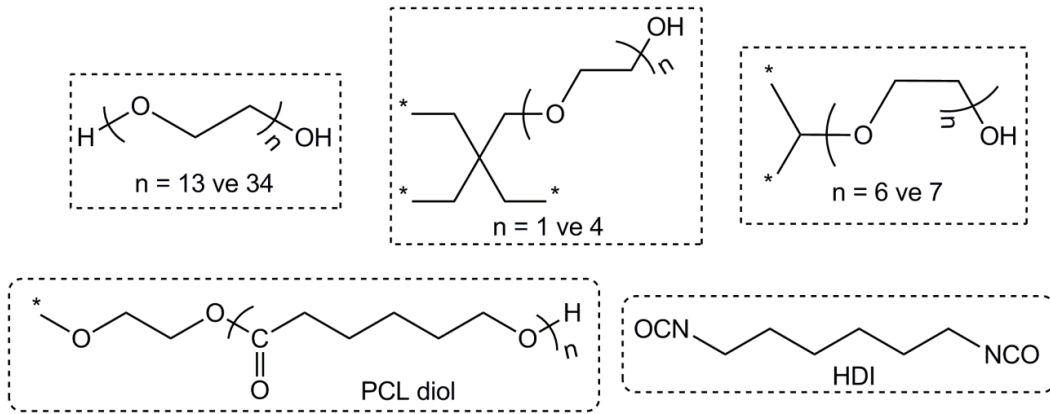
Şekil 16. Dimetil amino kalkonun kimyasal yapısı.

Sentezlenen poliüretan kopolimerinin %10'luk kompozit filmleri hazırlanmış ve bu kompozit filmlerde TGA, DSC, AFM, SEM ve EDX analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Kopolimer kompozit poliüretan filmlerin anti bakteriyel adezyon (tutunma) çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar koloni oluşturan birimler (CFU) ve SEM ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Elde edilen tutunma sonuçlarına göre kopolimer kompozit poliüretan filmlerin kompozit poliüretanlara göre daha iyi tutunma gösterdikleri belirlenmiştir. Kopolimer kompozit poliüretan filmler bu özelliklerinden dolayı anti bakteriyel özelliklere sahip yeni bir biyomalzeme olarak kullanılabilirler çalışmada belirtilmiştir.



Şekil 17. Hazırlanan kopolimer (a), kopolimer filmi (b) ve kopolimer kompozit filminin SEM görüntüleri.

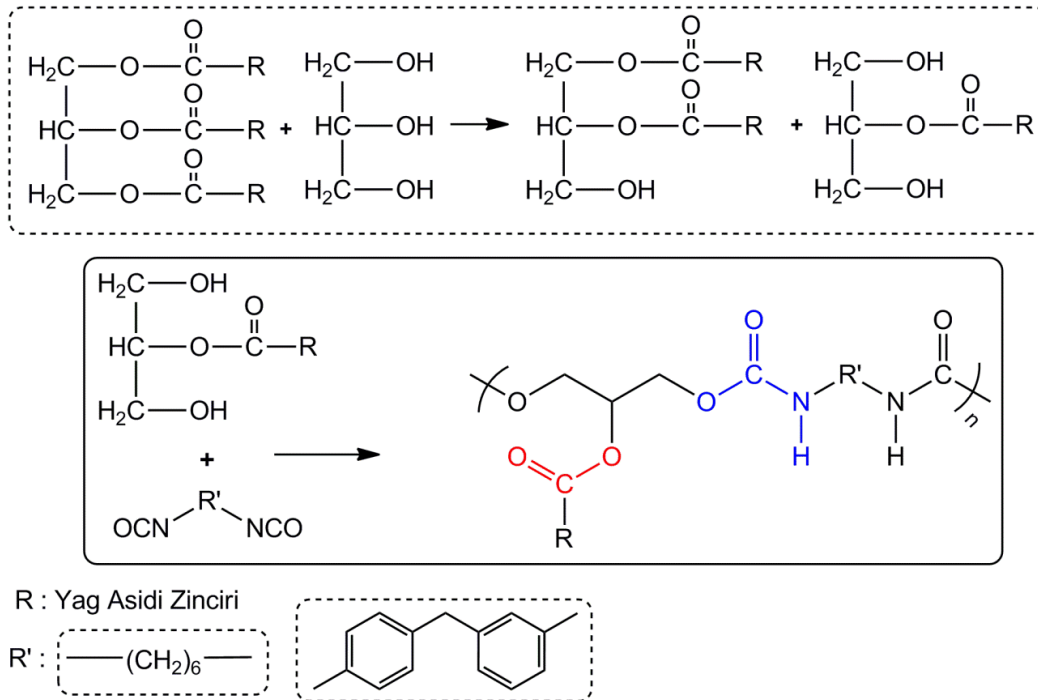
2013 yılında Paris ve arkadaşları poliüretanların kontrollü ilaç salınımında kullanılabileceğine dair bir çalışma yapmışlardır. Bunun için yeni bir seri poliüretan hidrojeller hazırlanmış ve bu hidrojellerin ısısal özellikleri, şişme ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Isıya duyarlı bu poliüretan hidrojeller hidrofobik biyobozunur poli (ϵ -kaprolakton) bileşiği, farklı molekül ağırlıklarına sahip poli(etilen glikol) bileşikleri ve izosiyanat olarak heksametilen diizosiyanat bileşiği kullanılarak dikloro etan çözücüsü içerisinde katalizör olarakta kalay temelli katalizör kullanılarak elde edilmiştir. Çok fonksiyonlu poli(etilen glikol) bileşiğinin kullanılması hidrojellerin şişme kapasitesinin kontrol edilmesine izin veren kovalent çapraz bağlanma noktalarının oluşmasına neden olmuştur. Elde edilen hidrojeller oda sıcaklığı civarında bir hacim geçişi göstermişlerdir. Bu özelliğinden dolayı ve poliüretan hidrojellerin biyo uyumluluğuda göz önüne alınarak bu hidrojeller ilaç salınımı gibi biyomedikal uygulamaları için umut verici bir özellik göstermişlerdir. Bunun için model olarak bir anti-hipertansif ilaç olan diltiazem hidroklorür kullanılmış ve bu ilacın yükleme (loading) ve salınımı incelenmiştir. Bu yeni poli(etilen glikol)-poliüretan hidrojeller bir başlangıç patlama etkisinden sonra ilacın yüksek bir miktarda sürekli olarak salıverilmesini sağlamışlardır.



Şekil 18. Poliüretan hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan mikro(monomer)ler ve çapraz bağlayıcıların kimyasal yapıları.

Yücedağ ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada poliüretanları yara örtü malzemesi olarak kullanılabileceklerini önermişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada Yücedağ ve arkadaşları poliüretanın sentezi için petrol bazlı poliollere alternatif olarak hidroksil grubu içeren bileşikler keten tohumu yağından hazırlamışlardır. İzosiyanat olarak ise heksametilen diizosiyanat (HMDI) ve 4,4'-metilen difenil diizosiyanat (MDI) bileşikler kullanmışlardır. Ayrıca, hazırlanan poliüretanların döküm-buharlaştırma tekniği

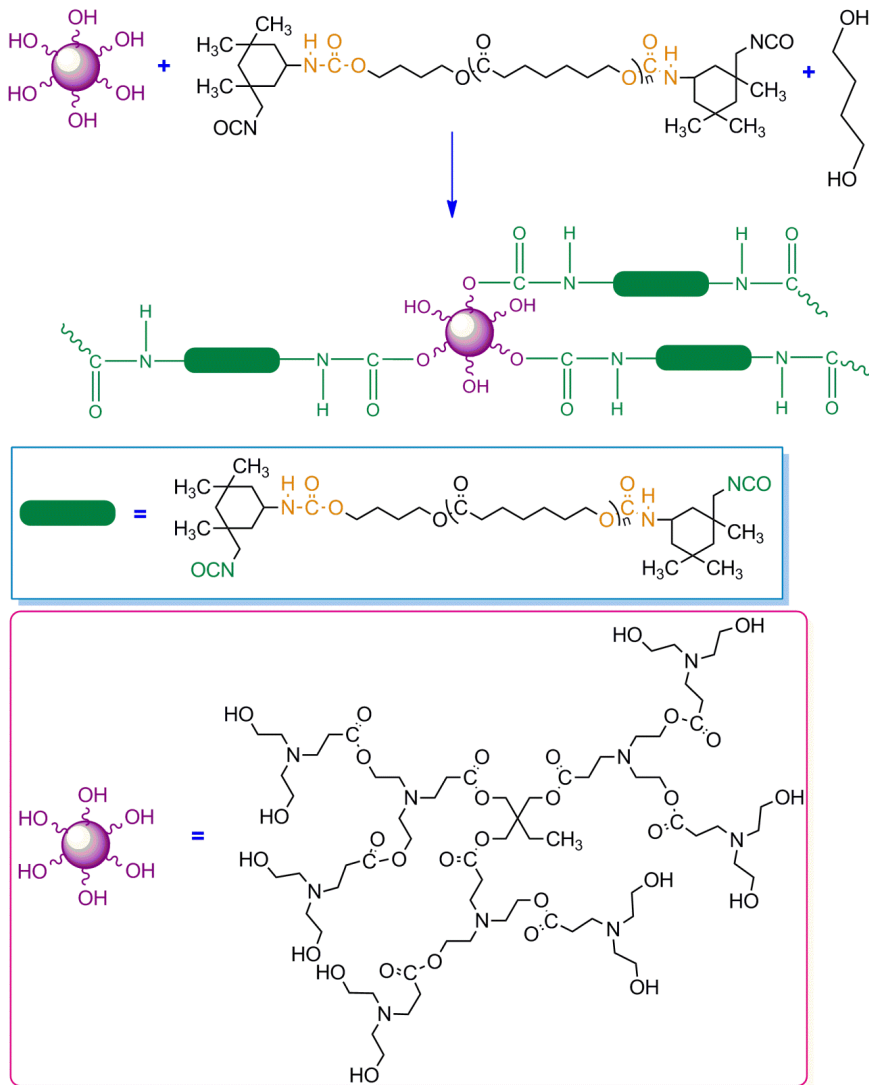
kullanılarak filmleri hazırlanmıştır. Elde edilen termal sonuçlara göre polimer zincirindeki benzen halkasından dolayı MDI bileşiğinden elde edilen poliüretanın HMDI bileşiğinden hazırlanan poliüretana nazaran daha iyi ısısal kararlılık gösterdiği bulunmuştur. MDI ve HMDI bileşiklerinden elde edilen poliüretanların statik suyla temas açıları sırasıyla 77,5° ve 74° olarak belirlenmiştir. Polimer yüzeyindeki bozunmanın belirlenmesi için FT-IR ve SEM teknikleri kullanılmıştır. Elde edilen bozunma sonuçlarına göre MDI bileşiğinden elde edilen poliüretanın HMDI bileşiğinden hazırlanan poliüretana nazaran daha yüksek bozunma oranına sahip olduğu bulunmuştur. Hazırlanan polimer filmlerinin hücre için zehirli olup olmadığını araştırmak için doğrudan temas ve MMT (3-(4,5-dimetil tiyazol-2-il)-2,5-difenil tetrazolyum bromür deneyi) test yöntemleri kullanılmış ve hazırlanan poliüretan filmlerin hücre için zehirli olmadığı bulunmuştur. Ayrıca, gümüş içeren filmler, dolgu maddesi olarak Biocera A® kullanılarak hazırlanmış ve *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, ve *Bacillus subtilis* bakterilerine karşı anti bakteriyel etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Biocera A® kullanılarak ve Biocera A® kullanılmadan elde edilen her iki filmde anti bakteriyel etki gösterdiği bulunmuştur .



Şekil 19. Poliüretan hazırlama reaksiyonları.

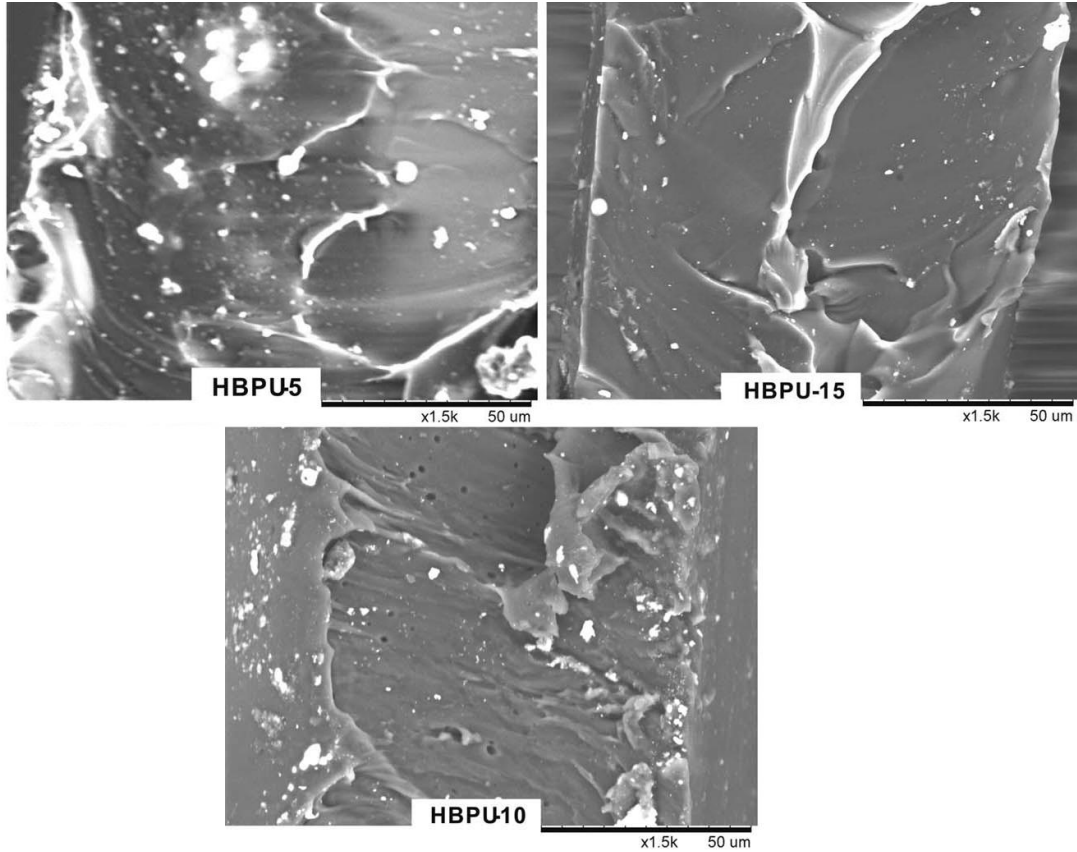
Wang ve arkadaşları 2013 yılında poliüretanların kaplama malzemesi olarak kullanılabilirlerine dair bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Wang ve arkadaşları bu

çalışmalarında monomer olarak polikarbonat diol bileşiğini ve izosiyanat olarak izofuran diizosiyanat bileşiğini, katalizör olarak dibütil kalay dilaurat kullanarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonu sonucu izosiyanat grubu bulunduran poliüretan ön-polimer bileşiğini hazırlamışlardır. Elde edilen bu poliüretan ön-polimerinin, dallı poli(amid-ester) polioliü ve 1,4-bütan dioli ile aşırı kopolimerizasyonu sonucu aşırı dallı poliüretanlar (HBPU) sentezlenmiş ve hazırlanan bu HBPU bileşiğinin kaplama uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FTIR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca, sentezlenen HBPU bileşiğinin filmi hazırlanmış ve bu filmin mekaniksel, termal özellikleri, mikro yapıları ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen mekaniksel test sonuçlarına göre az miktarda poliüretan ön-polimeri içeren aşırı dallanmış poliüretan filmlerin yüzeye daha iyi yapıştıkları belirlenmiştir.



Şekil 20. Poliüretanın sentez şeması.

Hazırlanan dallı poliüretanların SEM görüntüleri Şekil 21’de verilmiştir. Poliüretanların sentezinde kullanılan hidroksil grubu ile sonlanan dallanmış poli(amin-ester) poliollerinin miktarları 5,3, 11,6 ve 17,2 g olduğu için SEM görüntülerindeki HBPU-5, HBPU-10 ve HBPU-15 bileşikleri bu şekilde adlandırılmıştır. Ayrıca, elde edilen SEM görüntülerine göre poliüretan kaplamaların koyu ve açık bölgelerden oluştuğu belirlenmiştir. SEM görüntülerindeki beyaz kısımlar aşırı dallanmış poliüretandaki kristal bölgeleri gösterirken siyah kısımlar ise kristal olmayan bölgeleri göstermektedir.



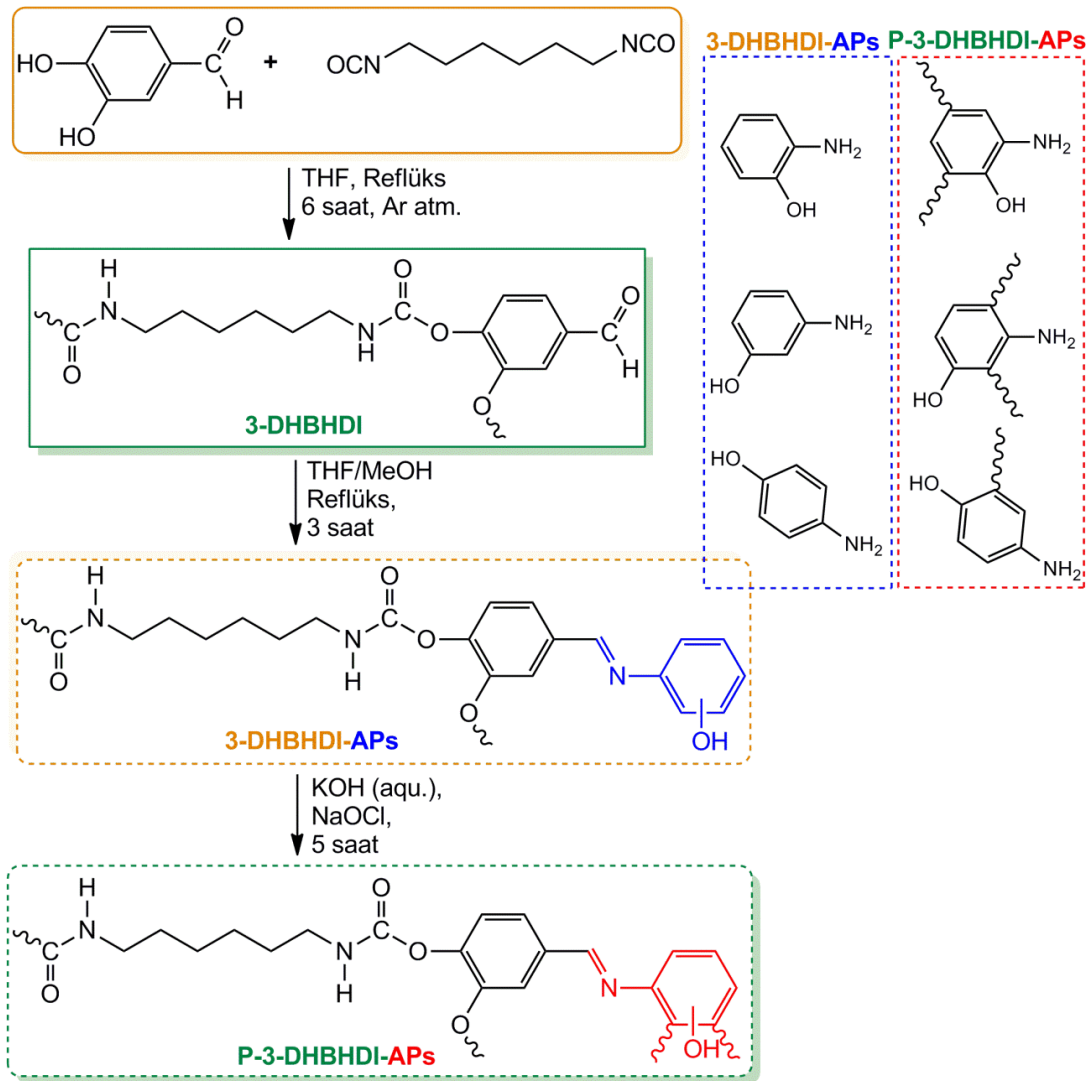
Şekil 21. Alifatik dallı poliüretan kaplamaların SEM görüntüleri.

2.4. Poli(azometin-üretan)lar

Literatürde poli(azometin-üretan)lar olarak bilinen ana zincirinde azometin bağı içeren poliüretanlar en az iki hidroksil grubu bulunan Schiff bazları ile aromatik veya alifatik diizosiyanatların basamaklı polimerizasyon reaksiyonu sonucu hazırlanmaktadır (Kaya ve ark., 2011). Literatürde bu tür polimerler ile ilgili yapılmış çok fazla çalışma bulunmamaktadır.

Kaya ve Kamacı 2011 yılında poli(azometin-üretan)ların termal kararlılıklarını belirlemek amacıyla bir çalışma gerçekleştirmiştir. Kaya ve Kamacı bu çalışmalarında elde

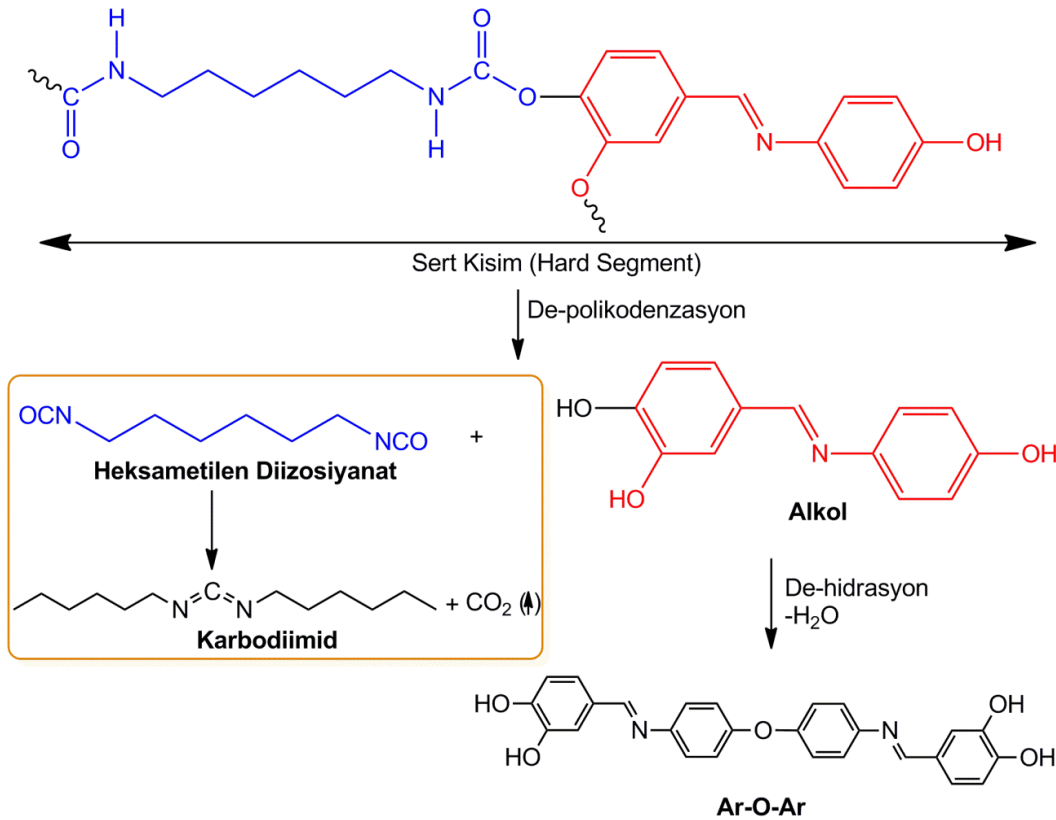
ettikleri poli(azometin-üretan)ları üç adımda sentezlemiştir. İlk adımda 3,4-dihidroksi benzaldehit bileşiği ile heksametilen diizosiyanat bileşiğinin kopolimerizasyon reaksiyonu sonucunda poliüretan hazırlanmıştır. İkinci adımda elde edilen bu poliüretan ile 2-amino fenol, 3-amino fenol ve 4-amino fenol bileşiklerinin aşı kopolimerizasyonu ile sentezlenen poliüretan poli(azometin-üretan) türevlerine dönüştürülmüştür. Son adımda ise elde edilen poli(azometin-üretan)lar oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile polifenol türevlerine dönüştürülmüştür (Şekil 22). Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-görünür bölge, SEC, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca, elde edilen bileşiklerin termal bozunma basamakları TG-DTA ve DSC teknikleri ile aydınlatılmıştır.



Şekil 22. Polimerlerin sentez şeması.

Literatürde poli(azometin-üretan)ların Şekil 23'de gösterildiği gibi iki veya üç adımda bozdukları bildirilmiştir. İlk adım izosiyanat, alkol, birincil veya ikincil amin,

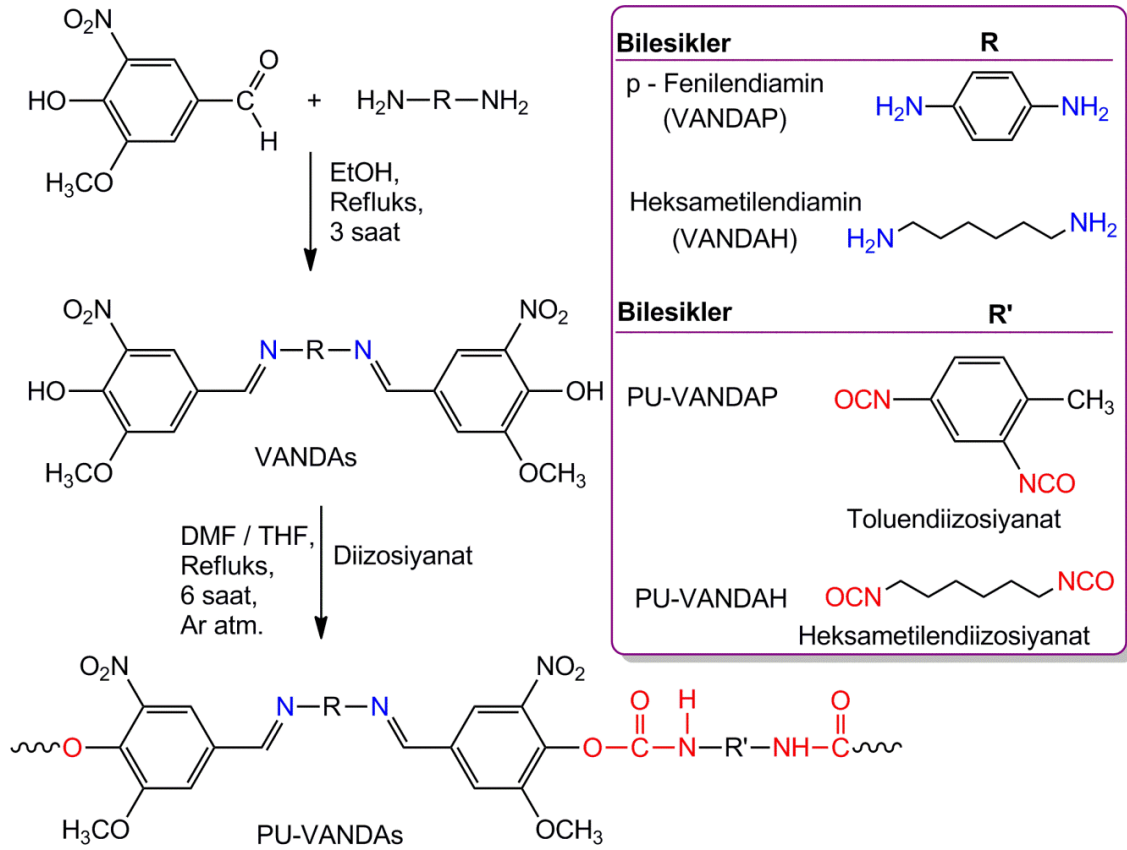
olefin ve karbondioksit oluşumu ile sonuçlanan poliüretandaki sert kısmın depolikondenzasyon reaksiyon ile bozunma adımındır. İkinci ve üçüncü adımlar ise poliüretandaki yumuşak kısımların dehidrasyon reaksiyonu sonucu bozunma adımındır. İlk adım sonucunda oluşan izosiyanat ise sıcaklığında etkisi ile beraber karbodiimide dönüşür. Elde edilen bileşiklerin termal bozunma basamaklarını belirlemek amacıyla bileşikler farklı sıcaklık aralıklarında ısıtılmışlar ve ısıtma sonrasında maddelerin FT-IR spektrumları alınmış ve yapıları IR spektrumu ile desteklenmiştir.



Şekil 23. Poli(azometin-üretan)ın termal bozunma basamakları.

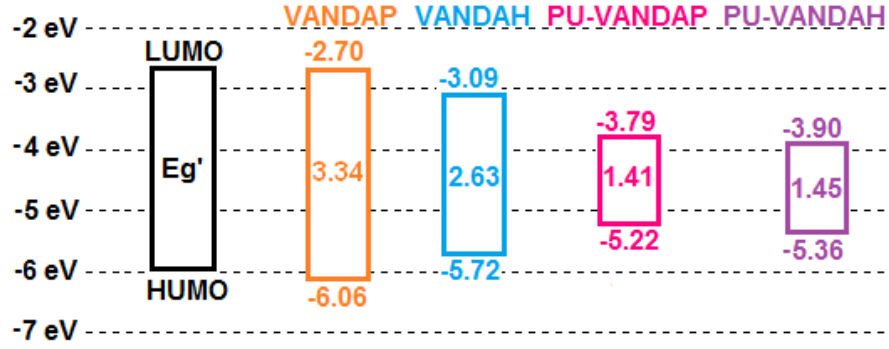
Kaya ve Kamacı 2012 yılında poli(azometin-üretan)lar ile ilgili yaptıkları başka bir çalışmada düşük band boşluğuna sahip ve ısıl olarak kararlı poli(azometin-üretan)lar sentezlemiş ve elde ettikleri poli(azometin-üretan)ların ısıl kararlılık, optik ve elektrokimyasal özellikleri gibi bazı fiziksel özellikleri üzerine alifatik ve aromatik grupların etkisini incelemişlerdir. Bunun için öncelikle 5-nitro vanilin bileşiği ile alifatik ve aromatik diamine bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazları sentezlenmiştir. Elde edilen Schiff bazları ile aromatik ve alifatik diizosiyanat bileşiklerinin basamaklı polimerizasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazları poli(azometin-

üretan) türevlerine dönüştürülmüştür (Şekil 24). Elde edilen bileşikler FT-IR, UV-görünür bölge, SEC, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen poli(azometin-üretan)ların ısısal karakterizasyonu TG-DTA ve DSC teknikleri ile aydınlatılmıştır. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri ise CV tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen ısısal karakterizasyon sonuçlarına göre poli(azometin-üretan)ların ilk bozunma sıcaklıklarının 160°C 'nin üstünde olduğu ve 1000°C 'deki kalıntı miktarlarının ise %18'den fazla olduğu bulunmuştur.



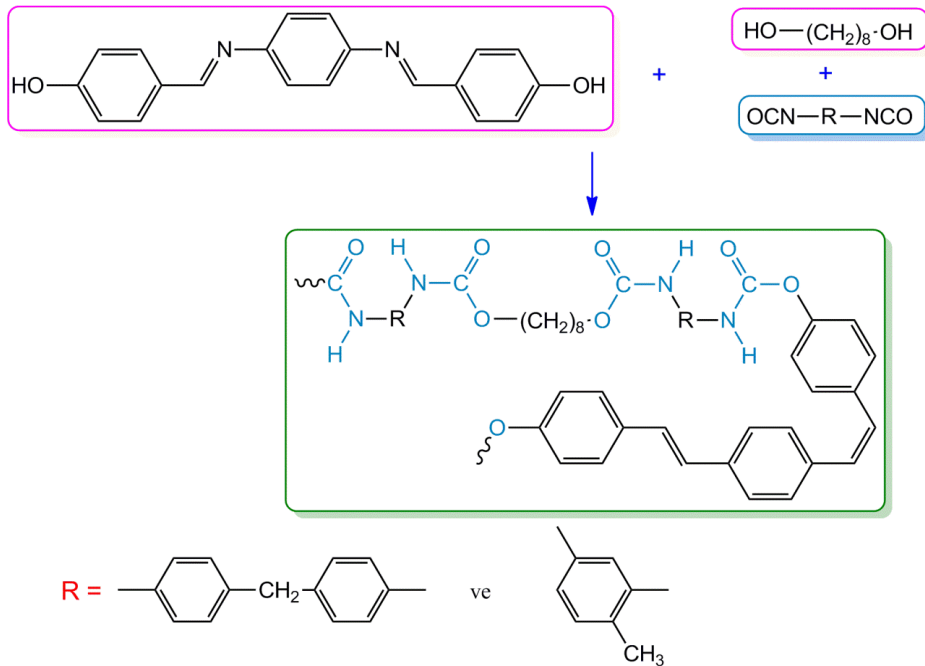
Şekil 24. Sentezlenen poli(üretan-azometinlerin) sentez şaması ve kimyasal yapıları.

Elde edilen elektrokimyasal özelliklere göre tamamen aromatik bileşiklerden elde edilen poli(azometin-üretan)ın (PU-VANDAP) elektrokimyasal band boşluğu $1,41\text{ eV}$ olarak belirlenirken alifatik bileşiklerden elde edilen poli(azometin-üretan)ın (PU-VANDAH) elektrokimyasal band boşluğu ise $1,45\text{ eV}$ olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlara göre sentezlenen poli(azometin-üretan)ların $1,50\text{ eV}$ 'un altında elektrokimyasal band boşluğuna sahip oldukları bulunmuş ve bu özelliklerinden dolayı bu polimerlerin güneş pili uygulamalarında kullanılabilecekleri önerilmiştir.



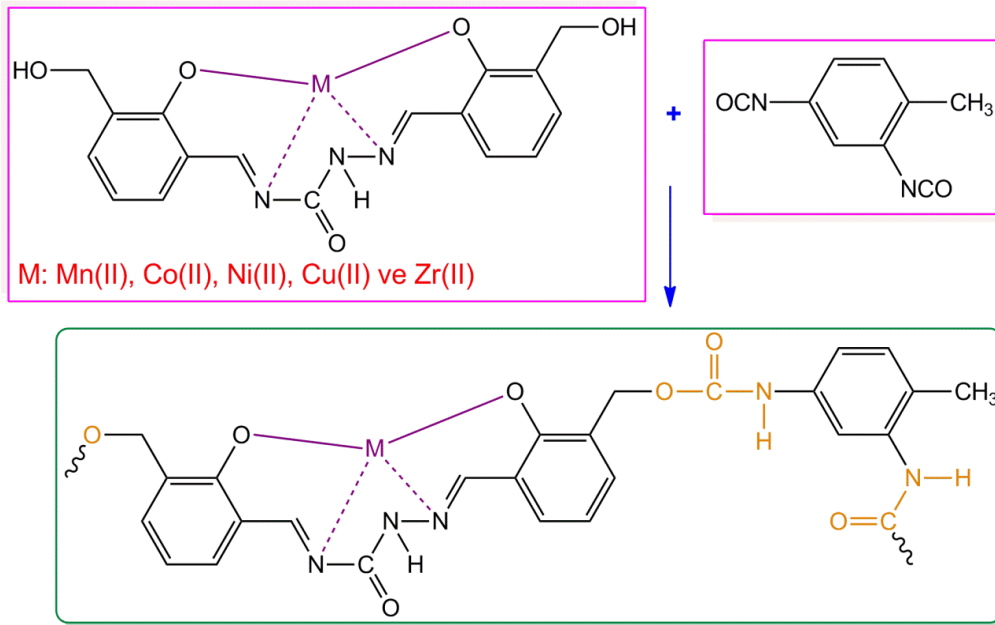
Şekil 25. Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri.

2012 yılında poli(azometin-üretan)ların doğrusal olmayan optik özelliklerini araştırmak amacıyla yapılan bir çalışma da azodiol, 1,8-oktan diol bileşikleri ile metilen bis(fenil izosiyanat) ve toluendiizosiyanat bileşiklerinin katılma reaksiyonu sonucu termotropik poli(azometin-üretan)lar Şekil 26'daki gibi sentezlenmiştir. Elde edilen poli(azometin-üretan)ların mezomorfik özellikleri ve faz geçiş sıcaklıkları DSC ve sıcak safha polarize mikroskop ile aydınlatılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre poli(azometin-üretan)ların nematik mezofaz gösterdikleri bulunmuştur. Sentezlenen polimerlerin doğrusal olmayan optik özellikleri ise ikincil harmonik üretim (SGH) ölçümleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen poli(azometin-üretan)ların doğrusal olmayan optik özellik gösterdikleri belirlenmiştir (Ali ve ark., 2012).



Şekil 26. Termotropik poli(azometin-üretan)ların sentez şeması.

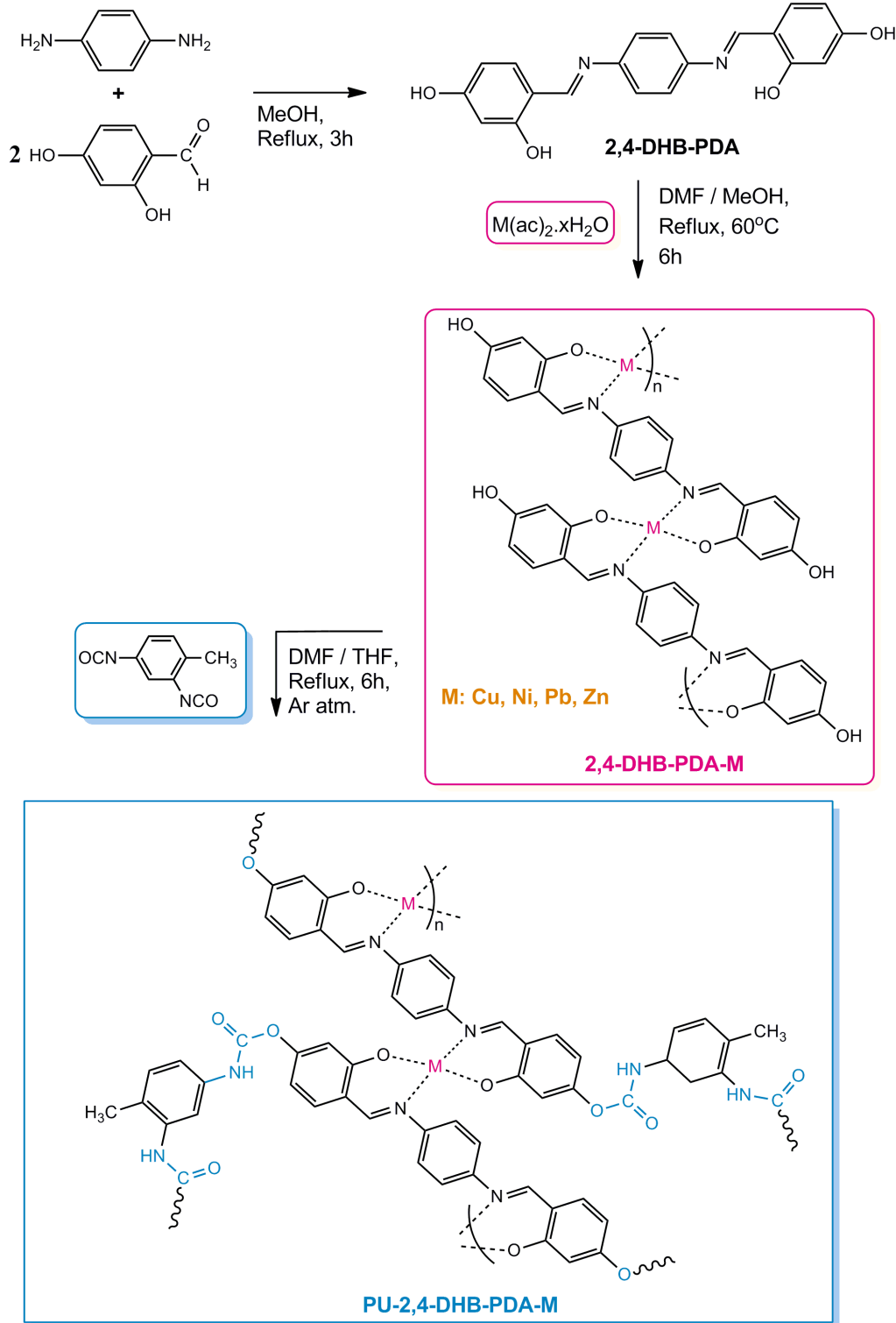
Poli(azometin-üretan)ların biyolojik aktivitelerini belirlemek amacıyla 2012 yılında yapılan bir çalışmada geçiş metalleri içeren poliüretanlar Schiff bazı metal kompleksleri ile toluendiizosiyanat bileşiği kullanılarak sentezlenmiştir (Şekil 27). Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FT-IR teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin geometrileri UV-görünür bölge spektroskopisi ve magnetik ölçümler ile belirlenmiş ve Mn(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin düzgün sekizyüzlü geometride, Cu(II) kompleksinin kare düzlem geometride ve Zn(II) kompleksinin ise düzgün dörtyüzlü geometride oldukları bulunmuştur. Elde edilen poli(azometin-üretan)ların anti-mikrobiyal aktiviteleri agar kuyu difüzyon yöntemi ile belirlenmiş ve bu yöntemde bakteri olarak *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, maya olarak *Aspergillus niger*, *Candida albicans* ve *Aspergillus flavus* kullanılmıştır. Elde edilen anti-mikrobiyal aktivite sonuçlarına göre sentezlenen poli(azometin-üretan)lardan Cu(II) ve Zn(II) şelat-polimer komplekslerinin test edilen bütün bakterilere karşı yüksek oranda anti-mikrobiyal aktivite gösterdikleri belirlenmiştir (Hasnain ve Nishat, 2012).



Şekil 27. Geçiş metali içeren poli(azometin-üretan)ların sentezi.

2013 yılında yapılan bir çalışmada poli(azometin-üretan)ların metal kompleksleri termal kararlılık, optik ve elektrokimyasal özellikler gibi bazı fiziksel özellikleri incelemek amacı ile sentezlenmiştir. Bunun için öncelikle *p*-fenilen diamin bileşiği ile 2,4-dihidroksi benzaldehit bileşiğinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazı elde edilmiştir. İkinci

olarak ise Schiff bazının metal kompleksleri hazırlanan Schiff bazı ve farklı metal iyonlarının [Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II)] koordinasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Son olarak elde edilen Schiff bazı metal kompleksleride Şekil 28'deki gibi toluendiizosiyanat bileşiği kullanılarak poli(azometin-üretan) türevlerine dönüştürülmüştür (Kamacı ve Kaya, 2013).

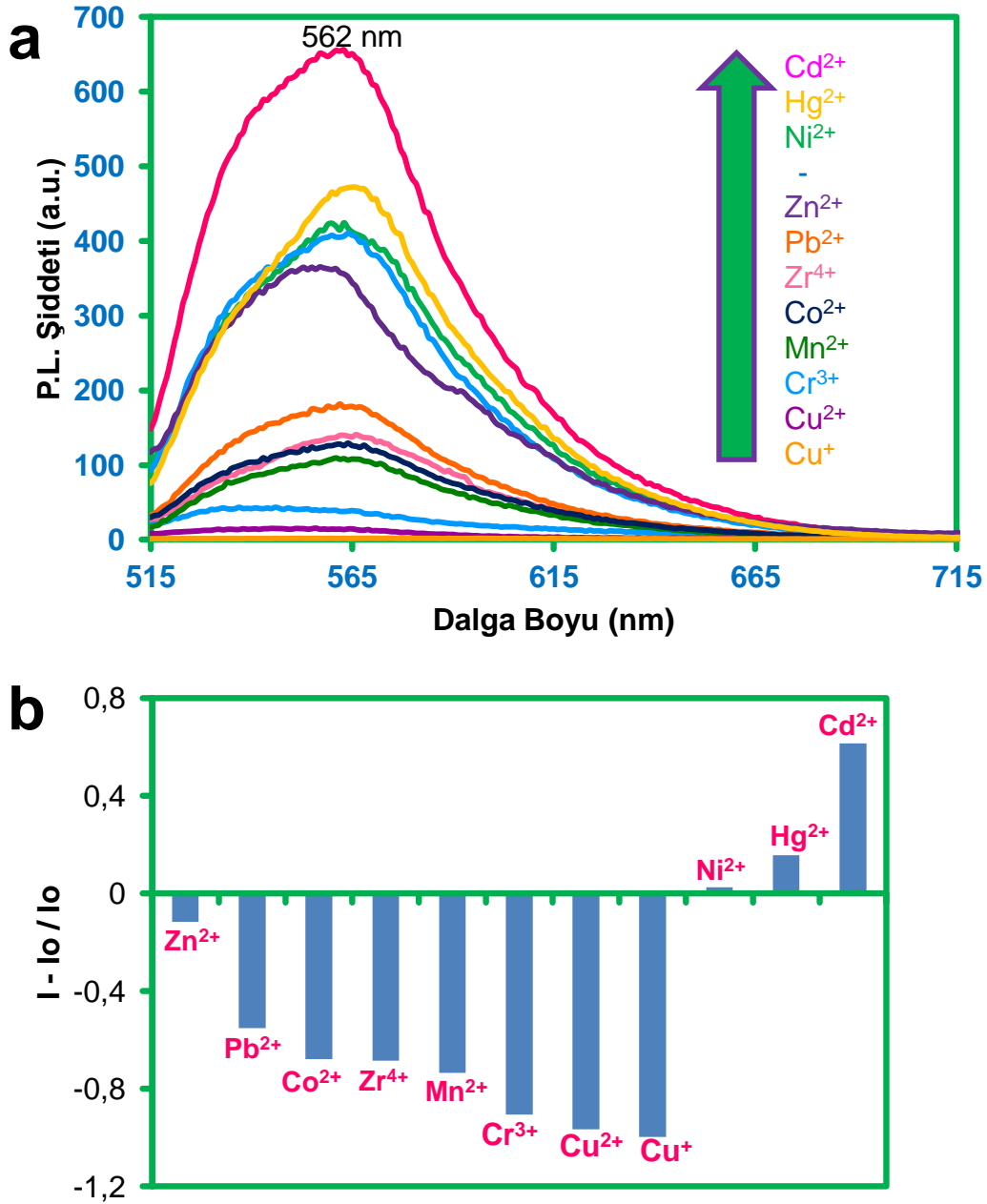


Şekil 28. Poli(azometin-üretan)-metal komplekslerinin sentez şeması.

Elde edilen optik ve elektrokimyasal sonuçlara göre sentezlenen poli(azometin-üretan) metal komplekslerinin 1,99 ile 2,40 eV arasında optik band boşluğu, 1,96 ile 2,56 eV arasında elektrokimyasal band boşluğu değerlerine sahip oldukları bulunmuştur. Elde edilen ısısal analiz sonuçlarına göre hazırlanan poli(azometin-üretan) metal komplekslerinin ısısal olarak oldukça kararlı oldukları belirlenmiştir.

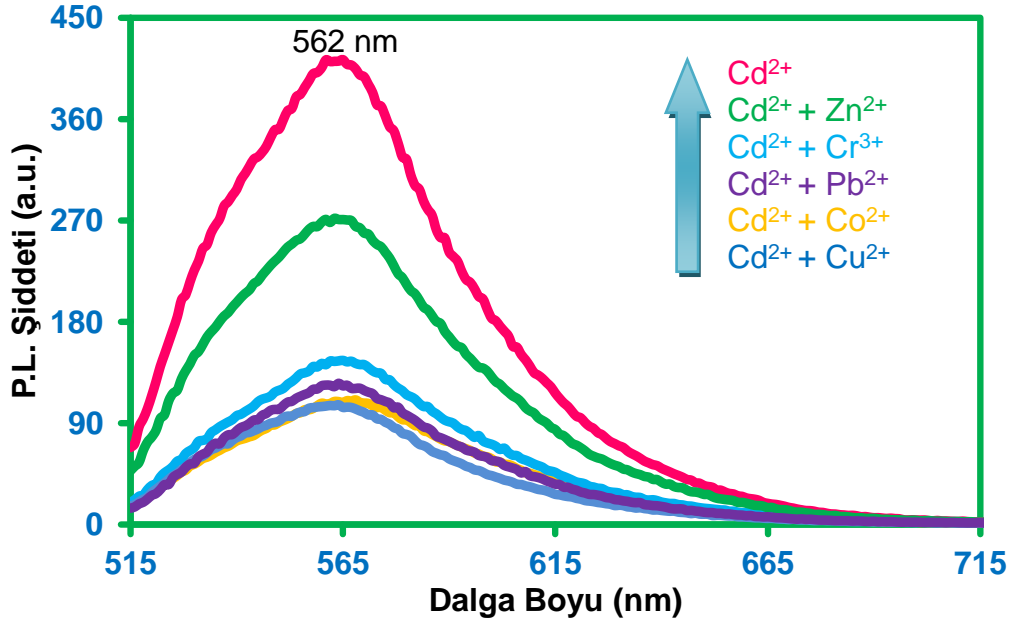
2013 yılında Kaya ve Kamacı tarafından yapılan bir çalışmada sentezlenen poli(azometin-üretan)ın Cd(II) iyonuna karşı floresans sensörü olarak kullanılabileceği bildirilmiştir. Bunun için öncelikle 3,4-dihidroksi benzaldehit bileşiği ile heksametilen diizosiyanat bileşiğinin kopolimerizasyon reaksiyonu sonucu poliüretan elde edilmiş ve bu sentezlenen poliüretan ile 2-amino fenol bileşiğinin aşırı kopolimerizasyonu sonucu poli(azometin-üretan) türevine dönüştürülmüştür (Kaya ve Kamacı, 2013).

Hazırlanan poli(azometin-üretan)ın Cd(II) iyonuna karşı seçiciliğini belirlemek için sentezlenen poli(azometin-üretan) bileşiğinin Cd(II), Hg(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Zr(IV), Co(II), Mn(II), Cr(III), Cu(II) ve Cu(I) iyonları gibi farklı geçiş metali iyonları varlığında floresans spektrumları alınmış ve Şekil 29 a'daki floresans spektrumu elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre hazırlanan poli(azometin-üretan)ın Cd(II), Hg(II), Ni(II) iyonlarının varlığında floresans spektrumunda bir artış gözlenirken Zn(II), Pb(II), Zr(IV), Co(II), Mn(II), Cr(III), Cu(II) ve Cu(I) iyonları varlığında ise floresans spektrumunda bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca, poli(azometin-üretan)ın geçiş metal iyonlarının varlığında 562 nm'de bir ışımaya piki verdiği belirlenmiştir. Kullanılan geçiş metali iyonlarının Cd(II) iyonuna karşı gösterdikleri girişim etkileride incelenmiş olup Şekil 29 b'deki floresans spektrumu elde edilmiştir. Ayrıca, poli(azometin-üretan)ın Cd(II) iyonu varlığında diğer iyonların söndürme etkisi incelenmiştir. Bunun için poli(azometin-üretan), Cd(II) iyonu ve bu iki bileşen ile Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} iyonları varlığında floresans spektrumları alınmış ve Şekil 30'daki floresans spektrumu elde edilmiştir. Elde edilen floresans spektrumuna göre poli(azometin-üretan), Cd(II) iyonu ve diğer geçiş metali iyonlarının varlığında Cd(II) iyonunun ışımaya yoğunluğunun azaldığı belirlenmiş ama poli(azometin-üretan) bileşiğinin Cd(II) iyonuna karşı seçiciliğinin korunduğu belirlenmiştir..



Şekil 29. $6,66 \times 10^{-2}$ M metal varlığında hazırlanan 2,40 mg/L poli(azometin-üretan)ın floresans ışık spektrumu ($\lambda_{EX}=503$ nm, $\lambda_{EM}=524$ nm) (a) ve kullanılan geçiş metali iyonlarının Cd(II) iyonuna girişim etkisi (b).

Hazırlanan sensörün dayanıklılığını test etmek amacı ile 300 s boyunca floresans spektrumundaki değişim incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre poli(azometin-üretan) Cd(II) sensörü 60. saniyede %0,89, 120. saniyede %1,92, 180. saniyede %4,73, 240. saniyede %9,61 ve 300. saniyede %10,65 bozunmaya uğradığı bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre hazırlanan sensörün oldukça kararlı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 30. Sentezlenen poli(azometin-üretan)ın Cd(II) iyonu varlığında ve diğer söndürücü iyonların varlığında floresans emisyon spektrumu.

Geliştirilen sensörün Stoke kayma değeri 59 nm olarak bulunmuştur. Ayrıca, geliştirilen poli(azometin-üretan) sensörünün belirleme sınırı (detection limit) $8,86 \times 10^{-4}$ mol/L olarak hesaplanmıştır (Kaya ve Kamacı, 2013).

BÖLÜM 3**MATERYAL VE YÖNTEM****3.1. Materyal****3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler**

o-Fenilen diamin (*o*-FDA), 4-metil-*o*-fenilen diamin (*o*-FDAM), 4-nitro-*o*-fenilen diamin (*o*-FDAN), 4-hidroksi benzaldehit (4-HBA), vanilin (VAN) ve 3-etoksi-4-hidroksi benzaldehit (EHBA) Merck firmasından temin edilip Schiff bazlarının sentezinde kullanıldı. Toluendiizosiyanat (TDI) ve heksametilen diizosiyanat (HDI) Merck firmasından temin edilerek ko-monomer olarak azometin bağı içeren poliüretanların sentezinde kullanıldı. Metanol (MeOH) Merck firmasından temin edilip monomer sentezlerinde çözücü olarak kullanıldı. Asetonitril (MeCN) Merck firmasından temin edilerek sentezlenen Schiff bazı monomerlerinin saflaştırılma işlemlerinde kullanıldı. Tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆) Fluka'dan temin edilerek döngüsel voltametri ölçümlerinde ve elektro polimerizasyon işlemlerinde destek elektrolit olarak kullanıldı. Dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), tetrahidrofuran (THF), etanol (EtOH), aseton, toluen, etil asetat, kloroform (CHCl₃), karbon tetraklorür (CCl₄), n-hekzan, diğer tüm çözücüler ve ek kimyasallar yüksek saflıkta Merck Firması'ndan temin edildi ve hiçbir saflaştırma işlemi uygulanmadan alındığı gibi kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Kurutma işlemlerinde cam ve kimyasal maddelerin kurutulması için Memmert marka etüv, karıştırma ve ısıtma işlemleri için VELP ve IKA marka manyetik karıştırıcı 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 ve Varian 400 MHz spectrometer) kullanıldı. NMR ölçümlerinin bir kısmı Fatih Üniversitesi NMR Analiz Laboratuvarı'nda bir kısmı da Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde gerçekleştirildi. ¹H ve ¹³C-NMR analizleri 25°C sıcaklıkta çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak gerçekleştirildi. İç standart olarak Si(Me)₄ (TMS) kullanıldı. Polimerlerin ortalama mol kütlesi tayini Shimadzu VP-10A cihazıyla büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) kullanılarak gerçekleştirildi. SEC analizleri 25°C'de yürütücü faz olarak DMF/metanol (4/1 hacim oranında) karışımı kullanılarak 0,4 cm³/dk.'lık akış

hızıyla gerçekleştirildi. Dedektör olarak kırılma indisi dedektörü (RID) kullanıldı. Cihaz polistiren standartları karışımıyla kalibre edildi (Polymer Laboratories; mol kütleleri 162 ve 60,450 g mol⁻¹ arasında standartlar). Polimer örneklerinin sayıca ortalama mol kütleleri (\bar{M}_n), ağırlıkça ortalama mol kütleleri (\bar{M}_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri bilgisayar programı kullanılarak belirlendi.

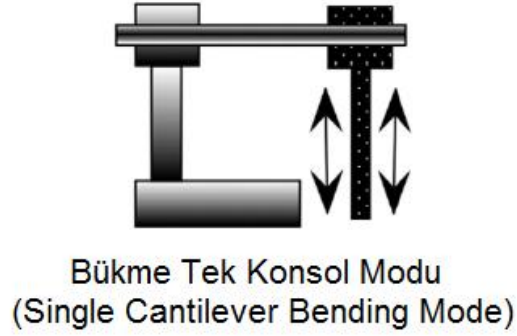
Sentezlenen maddelerin fotofiziksel özellikleri UV-görünür bölge spektroskopisi (çift ışın yollu UV-görünür bölge Spektrofotometresi Analytikjena Specord 210 Plus) ve fotolimünesans spektroskopisi (Shimadzu RF-5301PC spektroflorofotometre) cihazları kullanılarak aydınlatıldı. UV-görünür bölge analizleri çift ışın yollu spektrofotometre ve quartz küvetler kullanılarak gerçekleştirildi ve çözücü olarak DMSO 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 Schiff bazları ve onların poli(azometin-üretan) türevlerinin floresans ölçümleri DMF içinde farklı derişimlerde çözeltiler hazırlanarak gerçekleştirildi. Uyarım ve ışın slıt aralığı 3 nm olarak ayarlandı.

Sentezlenen tüm maddelerin 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 gerçekleştirildi. Çalışma elektrotu olarak 2 mm çapında camsı karbon elektrotlar, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak gümüş tel kullanıldı. Monomerlerin döngüsel voltametri ölçümleri için 0,1 M Tetrabütülamonyum 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, N₂ atmosferinde gerçekleştirildi. DSC analizleri ise alüminyum kapsüller içerisinde 30-400°C arasında, dakikada 10°C'lik artışla, N₂ 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 (Şekil 31). Ölçümler için 10 mm (uzunluk) x 5,5 mm genişlik x 0,6 mm kalınlığa sahip dikdörtgen bir titanyum kelepçe kullanıldı. Analizler 1

Hz frekans, 3°C/dk ısıtma hızı ve 20-350°C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Örnekler şu şekilde hazırlandı. : 0,5 g poli(azometin-üretan) titanyum kelepçe içerisine yerleştirildi ve kelepçe her iki ucundan kapatılarak analizler gerçekleştirildi.



Şekil 31. Bükme tek konsol modunun şematik gösterimi.

Sentezlenen azometin bağı içeren poliüretanların morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak aydınlatıldı. SEM analizlerinin bir kısmı Fatih Üniversitesi Biyonanoteknoloji Ar-Ge Merkezi'nde bir kısmı da Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde gerçekleştirildi. Fatih Üniversitesi'ndeki ölçümlerde JEOL JSM 5600-LV SEM cihazı, Selçuk Üniversitesi'ndeki ölçümlerde ise SEM-ZEISS-LS-10 cihazı kullanıldı. Azometin bağı içeren poliüretanlar SEM analizi için alüminyum uç üzerine çift yönlü tutturulmuş ve ince bir altın/paladyum film ile kaplandı.

3.2. Yöntem

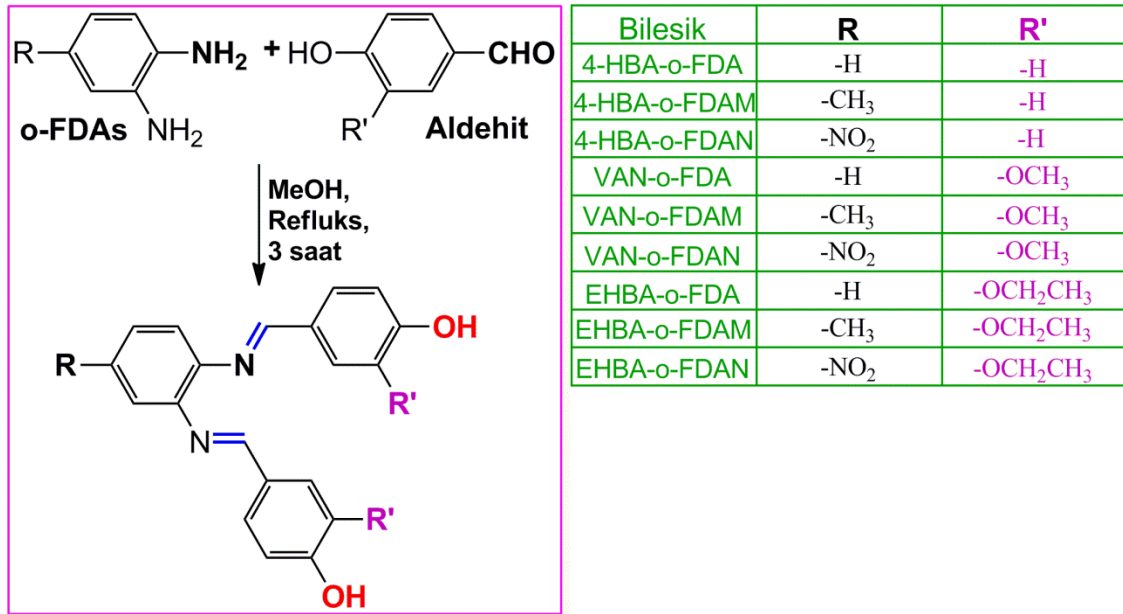
3.2.1. Schiff bazlarının sentezi

Schiff bazı monomerleri aromatik diamin (*o*-fenilen diamin, 4-metil-*o*-fenilen diamin, 4-nitro-*o*-fenilen diamin) ve aromatik aldehit (4-hidroksi benzaldehit, vanilin ve 3-etoksi-4-hidroksi benzaldehit) türü bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonu sonucu literatürdeki gibi sentezlendi (Kaya ve ark., 2010). Reaksiyonlar 250 mL'lik reaksiyon balonlarında, 60 mL metanol çözeltisi içerisinde 3 saat boyunca geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ortam sürekli karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyonlarda amin bileşiği olarak *o*-FDA (1,622 g, $1,50 \times 10^{-2}$ mol), *o*-FDAM (1,833 g, $1,50 \times 10^{-2}$ mol) ve *o*-FDAN (2,297 g, $1,50 \times 10^{-2}$ mol), aldehit bileşiği olarak 4-HBA (3,664 g, $3,00 \times 10^{-2}$ mol), VAN (4,565 g, $3,00 \times 10^{-2}$ mol) ve EHBA (4,985 g, $3,00 \times 10^{-2}$ mol) kullanıldı.

Reaksiyondan sonra çözelti halindeki Schiff bazları petri kaplarına alınarak çözücülerini uçuruldu. Elde edilen Schiff bazları asetonitril kullanılarak kristallendirildi. Elde edilen monomerlerin verim hesapları Çizelge 1'de verildi. Ayrıca, Schiff bazlarının sentez şeması kısaltılmış isimleri ile birlikte Şekil 32'de özetlendi.

Çizelge 1. Elde edilen Schiff bazlarının verimleri

Bileşik	Verim (%)	Bileşik	Verim (%)
4-HBA- <i>o</i> -FDA	73	EHBA- <i>o</i> -FDAN	88
4-HBA- <i>o</i> -FDAM	79	VAN- <i>o</i> -FDA	72
4-HBA- <i>o</i> -FDAN	75	VAN- <i>o</i> -FDAM	68
EHBA- <i>o</i> -FDA	80	VAN- <i>o</i> -FDAN	66
EHBA- <i>o</i> -FDAM	85		



Şekil 32. Schiff bazlarının sentez şeması.

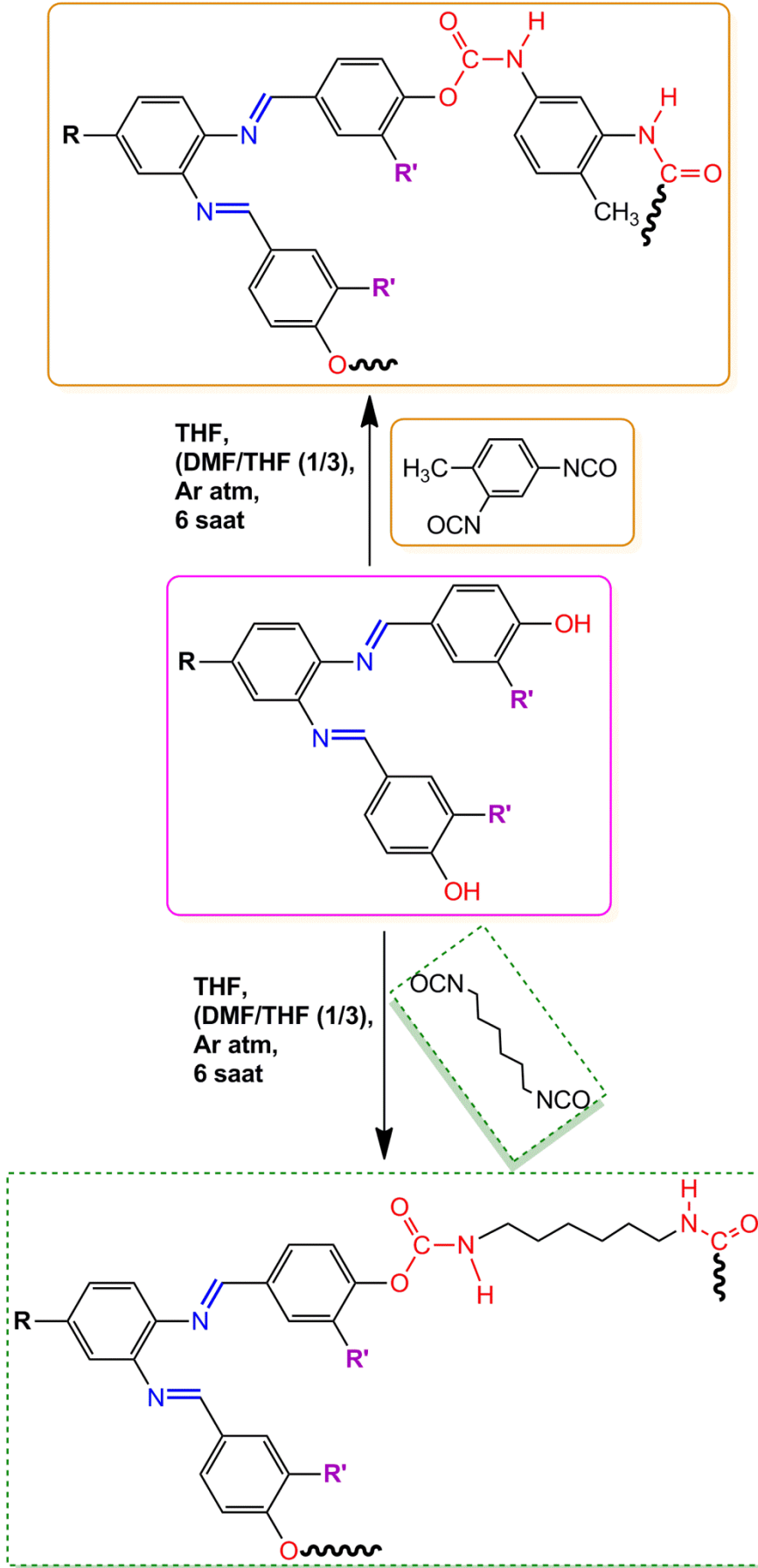
3.2.2. Azometin bağı içeren poliüretanların sentezi

Elde edilen Schiff bazları ko-monomer olarak toluendiizosiyanat ve heksametilen diizosiyanat kullanarak poli(azometin-üretan) (PAMU) türevlerine dönüştürüldü. Bunun için sentezlenen Schiff bazlarından $2,00 \times 10^{-2}$ mol olacak şekilde tartımlar alındı ve 60 mL THF/DMF (1/3) karışımı içerisinde çözüldü. Magnetik karıştırıcı, inert atmosfer sağlayıcı ve geri soğutucu eklenerek 250 mL'lik üç boyunlu balona alındı. Reaksiyon karışımı 60°C 'ye kadar ısıtıldı ve reaksiyon karışımına eş molar miktarda 50 mL'lik THF'de

çözülen TDI (3,483 g, $2,00 \times 10^{-2}$ mol) veya HDI (3,364 g, $2,00 \times 10^{-2}$ mol) eklendi. Reaksiyon karışımı 70°C 'ye kadar ısıtıldı ve reaksiyon Argon atmosferi altında 6 saat boyunca sürdürüldü. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutularak 24 saat boyunca bekletildi. Reaksiyondan sonra çözelti halindeki poli(azometin-üretan)lar petri kaplarına alındı ve çözücüleri uçuruldu. Elde edilen Schiff bazları metanol (2x50 mL), asetonitril (2x50 mL) ve distille su (2x100 mL) ile yıkanarak reaksiyona girmemiş bileşenler uzaklaştırıldı ve elde edilen ürünler 24 saat boyunca 75°C 'deki vakum etüvünde bekletilerek kurutuldu (Kaya ve Kamacı, 2012). Elde edilen poli(azometin-üretan)ların verim hesapları Çizelge 2'de verildi. Ayrıca, azometin bağı içeren poliüretanların sentez şeması kısaltılmış isimleri ile birlikte Şekil 33'de özetlendi.

Çizelge 2. Elde edilen poli(azometin-üretan)ların verimleri

Bileşik	Verim (%)	Bileşik	Verim (%)
4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI	73	4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI	76
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	77	4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	72
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	74	4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	73
EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI	63	EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI	70
EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	66	EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	72
EHBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	66	EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	74
VAN- <i>o</i> -FDA-TDI	65	VAN- <i>o</i> -FDA-HDI	78
VAN- <i>o</i> -FDAM-TDI	64	VAN- <i>o</i> -FDAM-HDI	71
VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI	68	VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI	68



Şekil 33. Ana zincirinde azometin bağı içeren poliüretanların sentez şeması.

BÖLÜM 4**ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****4.1. Fiziksel Özellikler ve Çözünürlük**

4-Hidroksi benzaldehit bileşiği kullanılarak sentezlenen Schiff bazları olan 4-HBA-*o*-FDA krem, 4-HBA-*o*-FDAM kahverengi ve 4-HBA-*o*-FDAN ise koyu kırmızı renkli bileşiklerdi. Bu bileşiklerden elde edilen azometin bağı içeren poliüretanlar olan 4-HBA-*o*-FDA-TDI koyu kahverengi, 4-HBA-*o*-FDAM-TDI açık kahverengi, 4-HBA-*o*-FDAN-TDI sarı, 4-HBA-*o*-FDA-HDI sarı, 4-HBA-*o*-FDAM-HDI koyu kırmızı ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI kahverengi renkli bileşiklerdi.

3-Etoksi-4-hidroksi benzaldehit bileşiği kullanılarak elde edilen Schiff bazları ve azometin bağı içeren poliüretanlardan EHBA-*o*-FDAM-HDI ve EHBA-*o*-FDAN-HDI sarı renkli bileşikler iken diğer tüm bileşikler koyu kahverengi renkli bileşiklerdi.

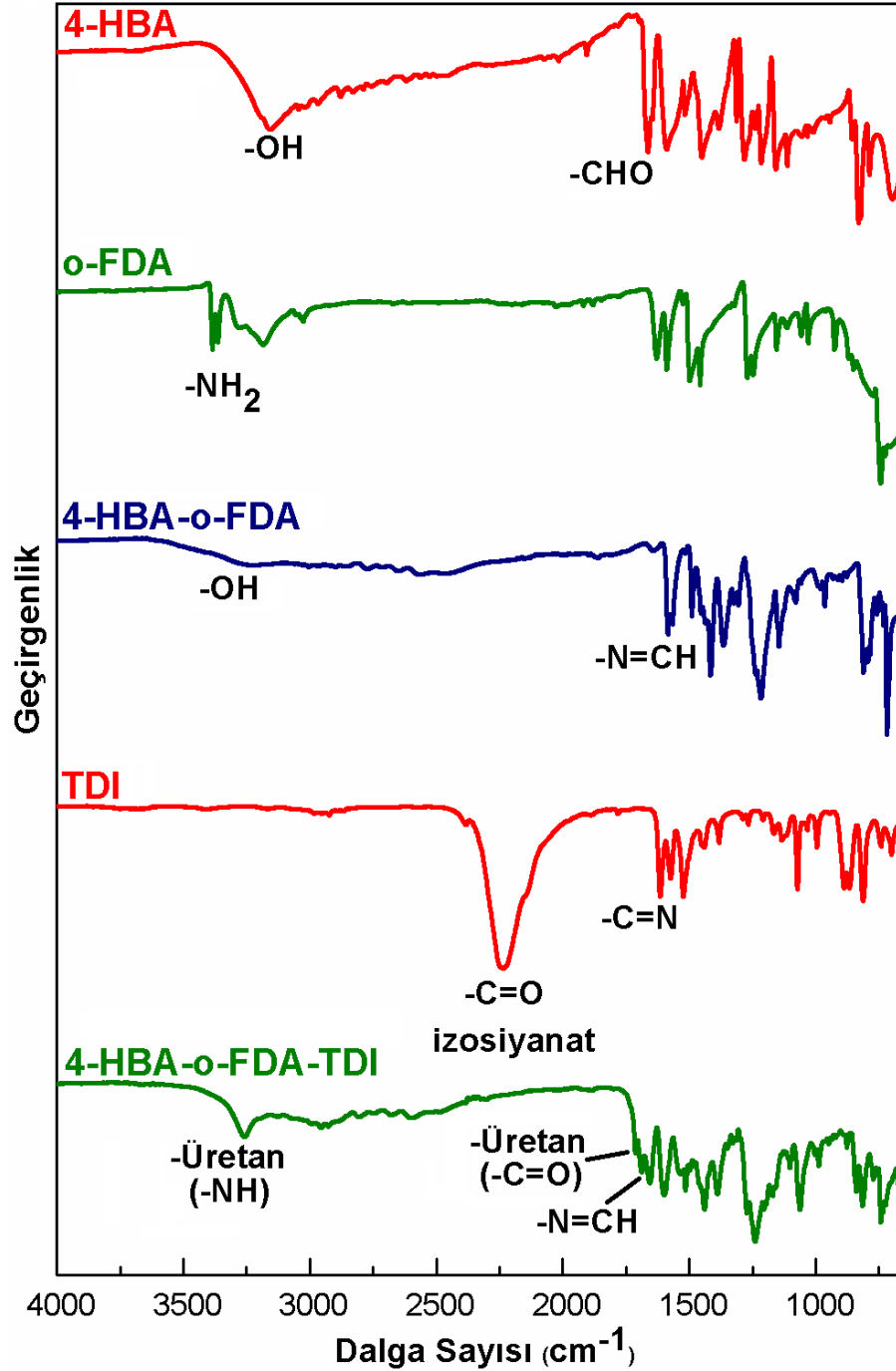
Vanilin bileşiği kullanılarak elde edilen Schiff bazlarından VAN-*o*-FDA ve VAN-*o*-FDAM koyu kahverengi bileşikler iken VAN-*o*-FDAN ise koyu kırmızı renkli bileşikti. Bu bileşiklerden sentezlenen poliüretanlar olan VAN-*o*-FDA-TDI, VAN-*o*-FDAM-TDI, VAN-*o*-FDAN-TDI koyu kırmızı bileşikler, VAN-*o*-FDAM-HDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI sarı, VAN-*o*-FDA-HDI ise kahverengi renkli bileşiklerdi.

Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri 25°C’de deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1 mL çözücü kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testleri için çözücü olarak EtOH, CHCl₃, etil asetat, aseton, MeCN, n-heksan, toluen, THF, DMF ve DMSO kullanıldı. Elde edilen çözünürlük testi sonuçlarına göre Schiff bazları genel olarak EtOH, aseton ve MeCN içerisinde kısmen çözüldü, THF, DMSO ve DMF’de ise tamamen çözüldü. Kullanılan diğer çözücülerde ise çözünmedi. Azometin bağı içeren poliüretanlar ise genel olarak THF’de kısmen çözüldü, DMSO ve DMF’de ise tamamen çözüldü. Kullanılan diğer çözücülerde ise poli(azometin-üretan)lar çözünmedi.

4.2. Yapısal Karakterizasyon**4.2.1. 4-HBA serisinin FT-IR spektrumları**

Şekil 34’de 4-HBA, *o*-FDA, 4-HBA-*o*-FDA, TDI ve 4-HBA-*o*-FDA-TDI bileşiklerinin FT-IR spektrumları gösterildi. Benzer şekilde 4-HBA-*o*-FDAM, 4-HBA-*o*-FDAM-TDI, 4-HBA-*o*-FDAM-HDI, 4-HBA-*o*-FDAN, 4-HBA-*o*-FDAN-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında karşılaştırılmalı olarak Şekil 35’de verildi. Başlangıç maddeleri, Schiff bazları ve Schiff bazlarının azometin bağı içeren

poliüretan türevlerinin FT-IR spektrum sonuçları ise Çizelge 3 ve Çizelge 4'de özetlendi.



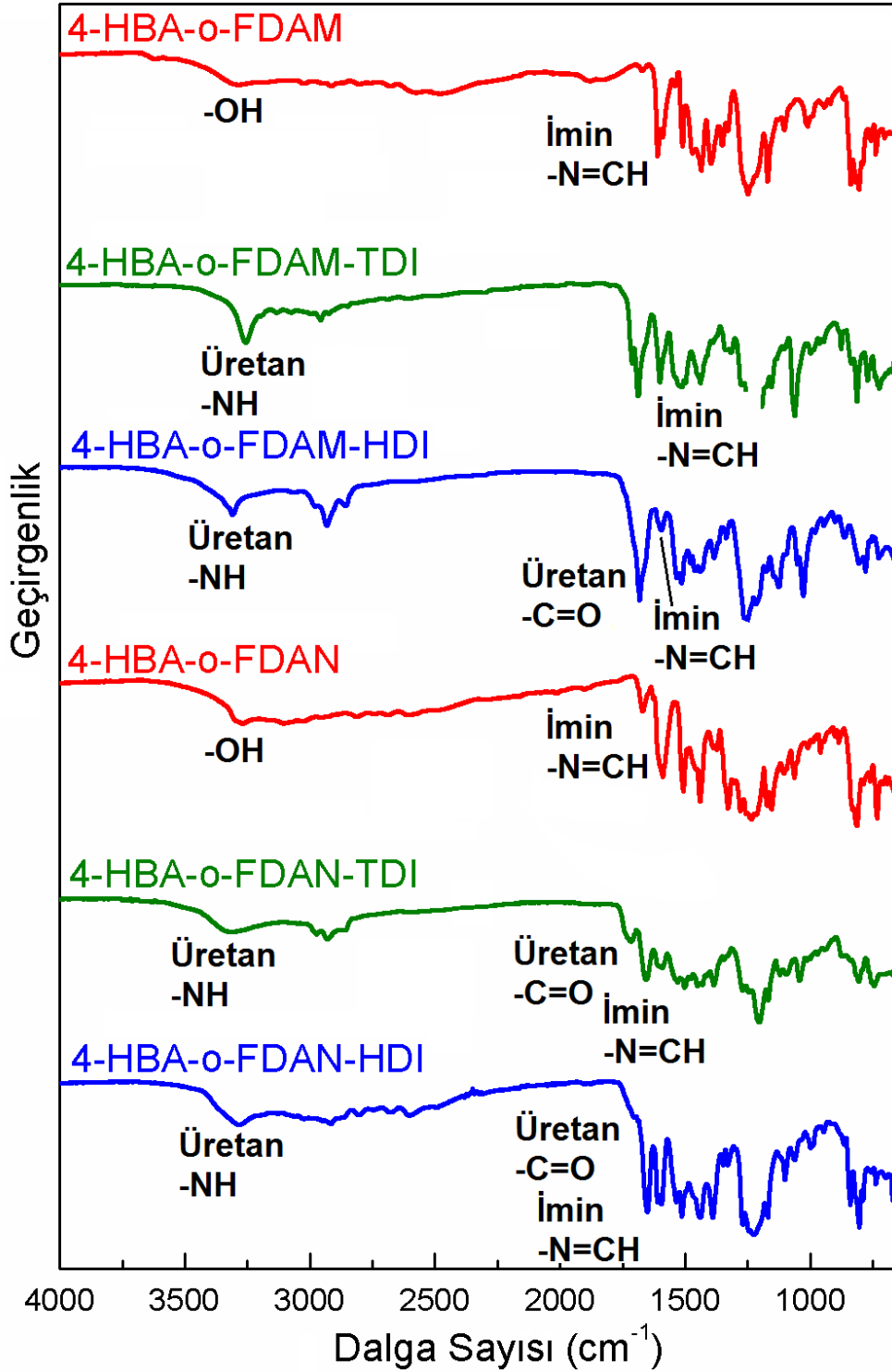
Şekil 34. 4-HBA, o-FDA, 4-HBA-o-FDA, TDI ve 4-HBA-o-FDA-TDI bileşiklerinin FT-IR spektrumları.

Elde edilen FT-IR spektrum sonuçlarına göre Schiff bazlarının sentezinde kullanılan aromatik 4-HBA bileşiğine ait karakteristik aldehit (-CHO) gerilme titreşimi 1663 cm^{-1} 'de, hidroksil (-OH) gerilme titreşimi ise 3255 cm^{-1} 'de gözlemlendi. o-FDA, o-FDAM ve o-FDAN

bileşiklerine ait karakteristik amin gerilme titreşimi ise sırasıyla 3384, 3434 ve 3334 cm^{-1} 'de gözlemlendi. 4-HBA bileşiği kullanılarak elde edilen Schiff bazlarının FT-IR spektrum sonuçlarına göre Schiff bazlarının sentezinde kullanılan karakteristik aldehit ve amin gerilme titreşimlerinin kaybolduğu gözlenirken bu gerilme titreşimlerinin yerine imin gerilme titreşiminin olduğu gözlemlendi. 4-HBA-*o*-FDA, 4-HBA-*o*-FDAM ve 4-HBA-*o*-FDAN bileşiklerin yapısındaki kaybolan karakteristik bu gerilme titreşimlerinin yerine yeni oluşan bu imin (-N=CH) gerilme titreşimleri sırasıyla 1611, 1613 ve 1610 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Ayrıca, 4-HBA-*o*-FDA, 4-HBA-*o*-FDAM ve 4-HBA-*o*-FDAN bileşiklerinin yapılarındaki -OH gerilme titreşimleri ise sırasıyla 3255, 3309 ve 3299 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bu seriden elde edilen Schiff bazlarının spektrum sonuçlarına göre 3026 ile 3035 cm^{-1} aralığında aromatik-CH (Ar-CH) gerilme titreşimleri ve 1470 ile 1592 cm^{-1} aralığında aromatik-C=C (Ar-C=C) gerilme titreşimleri gibi ek gerilme titreşimleri gözlemlendi. Ayrıca, 4-HBA-*o*-FDAM bileşiğinin yapısında metil (-CH₃) grubundan kaynaklanan alifatik-CH (Al-CH) gerilme titreşimi ise 2967 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Çizelge 3. Başlangıç maddelerinin ve Schiff bazlarının FT-IR spektrum sonuçları

Bileşikler	İmin -N=CH	-OH	Amin -NH ₂	Aldehit -CHO	Ar-CH	Al-CH	Ar-C=C
4-HBA	-	3255	-	1663	3044	-	1590,1516,1450
VAN	-	3166	-	1662	3021	2947	1586,1510,1466
EHBA	-	3356	-	1673	3087	2975	1604,1578,1512
<i>o</i> -FDA	-	-	3384	-	3029	-	1590,1526,1497
<i>o</i> -FDAM	-	-	3434	-	3029	2912	1594,1506,1456
<i>o</i> -FDAN	-	-	3334	-	3072	-	1594,1522,1468
4-HBA- <i>o</i> -FDA	1611	3255	-	-	3026	-	1542,1516,1481
4-HBA- <i>o</i> -FDAM	1613	3309	-	-	3026	2967	1542,1516,1474
4-HBA- <i>o</i> -FDAN	1610	3299	-	-	3035	-	1592,1510,1470
EHBA- <i>o</i> -FDA	1592	3359	-	-	3043	2976	1533,1478,1455
EHBA- <i>o</i> -FDAM	1673	3347	-	-	3056	2978	1590,1530,1512
EHBA- <i>o</i> -FDAN	1596	3366	-	-	3095	2979	1514,1497,1473
VAN- <i>o</i> -FDA	1600	3402	-	-	3060	2934	1527,1487,1462
VAN- <i>o</i> -FDAM	1595	3346	-	-	3073	2938	1599,1514,1483
VAN- <i>o</i> -FDAN	1596	3343	-	-	3098	2942	1510,1495,1468



Şekil 35. 4-HBA-o-FDAM, 4-HBA-o-FDAM-TDI, 4-HBA-o-FDAM-HDI, 4-HBA-o-FDAN, 4-HBA-o-FDAN-TDI ve 4-HBA-o-FDAN-HDI bileşiklerinin FT-IR spektrumları.

Azometin bağı içeren poliüretanların sentezinde ko-monomer olarak kullanılan toluendiizosiyanat ve heksametilen diizosiyanatın yapılarındaki karakteristik karbonil (-C=O) gerilme titreşimi sırasıyla 2234 ve 2250 cm^{-1} 'de, izosiyanat (-C=N) gerilme titreşimi

ise sırasıyla 1615 ve 1584 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bu seriden elde edilen azometin bağı içeren poliüretanların FT-IR spektrum sonuçlarına göre bu polimerlerin sentezinde kullanılan Schiff bazlarının yapılarındaki -OH gerilme titreşimlerinin ve ko-polimer olarak kullanılan diizosiyanatların yapılarındaki izosiyanat -C=O ve -C=N gerilme titreşimlerinin kaybolduğu ve bu kaybolan gerilme titreşimlerinin yerine üretan -NH gerilme titreşimi ve üretan -C=O gerilme titreşimi olduğu düşünülen yeni gerilme titreşimlerinin oluştuğu gözlemlendi. 4-HBA bileşiği kullanılarak elde edilen azometin bağı içeren poliüretanların yapılarındaki karakteristik üretan -NH gerilme titreşimi 3259 ile 3353 cm^{-1} aralığında ve üretan -C=O gerilme titreşimi ise 1685 ile 1740 cm^{-1} aralığında gözlemlendi. Azometin bağı içeren poliüretanların yapılarındaki imin (-N=CH) bağı gerilme titreşimleri ise 1597 ile 1659 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Çizelge 4. TDI, HDI ve azometin bağı içeren poliüretanların FT-IR spektrum sonuçları

Bileşikler	Üretan -NH	Üretan -C=O	İmin -N=CH	İzosiyanat -C=O	İzosiyanat -C=N	Ar-CH	Al-CH
TDI	-	-	-	2234	1615	3072	2986
HDI	-	-	-	2250	1584	-	2944
4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI	3269	1696	1604	-	-	3035	-
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	3259	1690	1601	-	-	3083	2978
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	3318	1717	1659	-	-	3026	-
EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI	3296	1705	1650	-	-	3031	2925
EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	3285	1712	1658	-	-	3072	2982
EHBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	3374	1747	1655	-	-	3087	2982
VAN- <i>o</i> -FDA-TDI	3338	1699	1600	-	-	3069	2984
VAN- <i>o</i> -FDAM-TDI	3331	1696	1663	-	-	3064	2982
VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI	3274	1714	1650	-	-	3093	2938
4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI	3353	1740	1656	-	-	3090	2977
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	3310	1685	1597	-	-	3082	2981
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	3288	1708	1652	-	-	3027	2918
EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI	3321	1725	1661	-	-	3082	2981
EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	3321	1728	1660	-	-	3066	2934
EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	3380	1663	1598	-	-	3086	2980
VAN- <i>o</i> -FDA-HDI	3307	1685	1601	-	-	3059	2931
VAN- <i>o</i> -FDAM-HDI	3327	1709	1658	-	-	3083	2930
VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI	3295	1719	1655	-	-	3074	2934

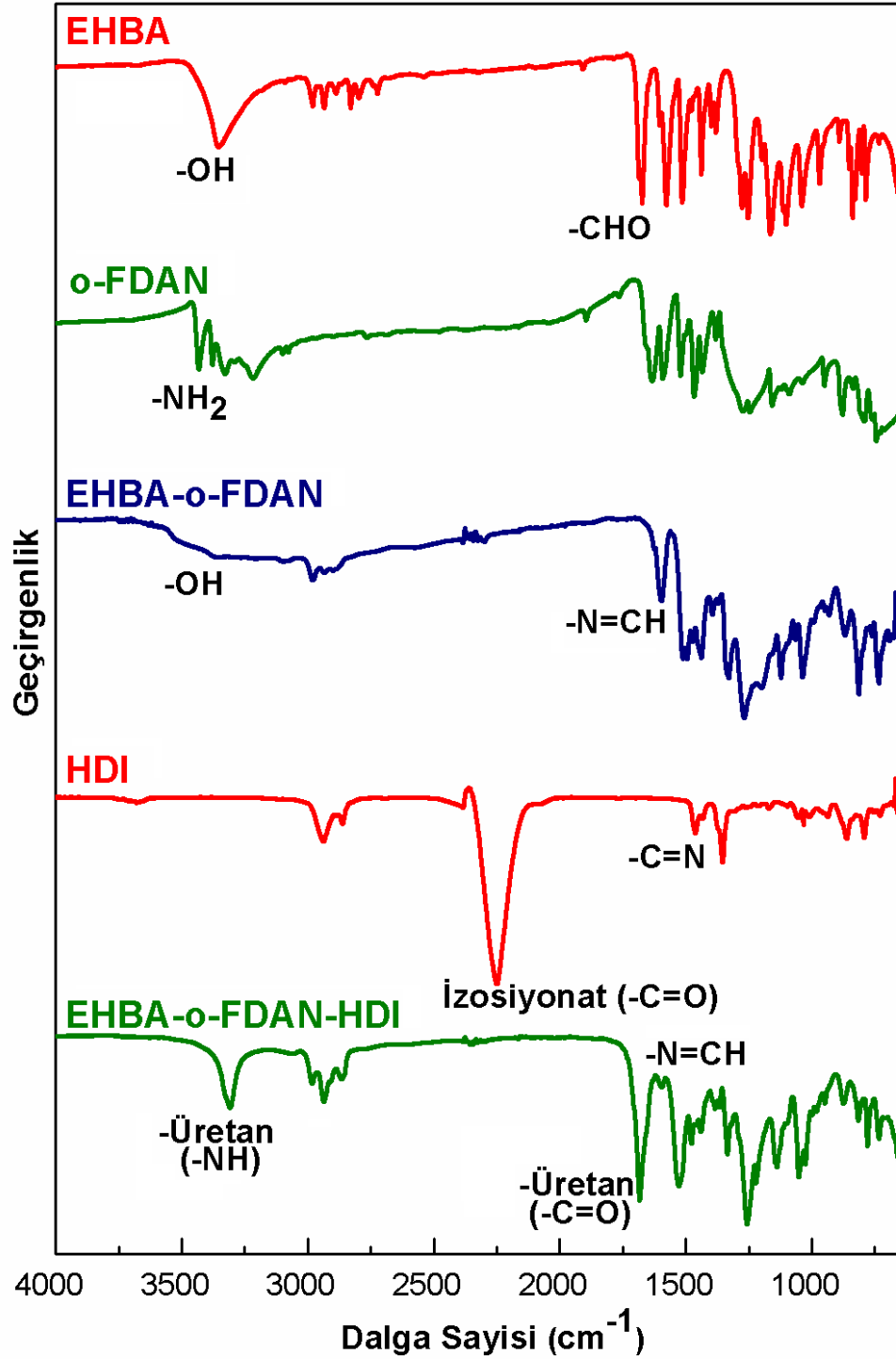
4-HBA bileşiği kullanılarak elde edilen azometin bağı içeren poliüretanların FT-IR spektrum sonuçlarına göre Ar-CH ve Ar-C=C- gerilme titreşimleri sırası ile 3026 ile 3090

cm^{-1} arasında ve 1440 ile 1605 cm^{-1} arasında gözlemlendi. 4-HBA-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin yapısındaki metil ($-\text{CH}_3$) grubundan kaynaklanan Al-CH gerilme titreşimi 2978 cm^{-1} gözlemlendi. Alifatik bir diizosiyanat olan HDI bileşiği kullanılarak elde edilen poli(azometin-üretan)ların yapısındaki Al-CH gerilme titreşimleri ise 2918 ile 2981 cm^{-1} arasında gözlemlendi.

4.2.2. EHBA serisinin FT-IR spektrumları

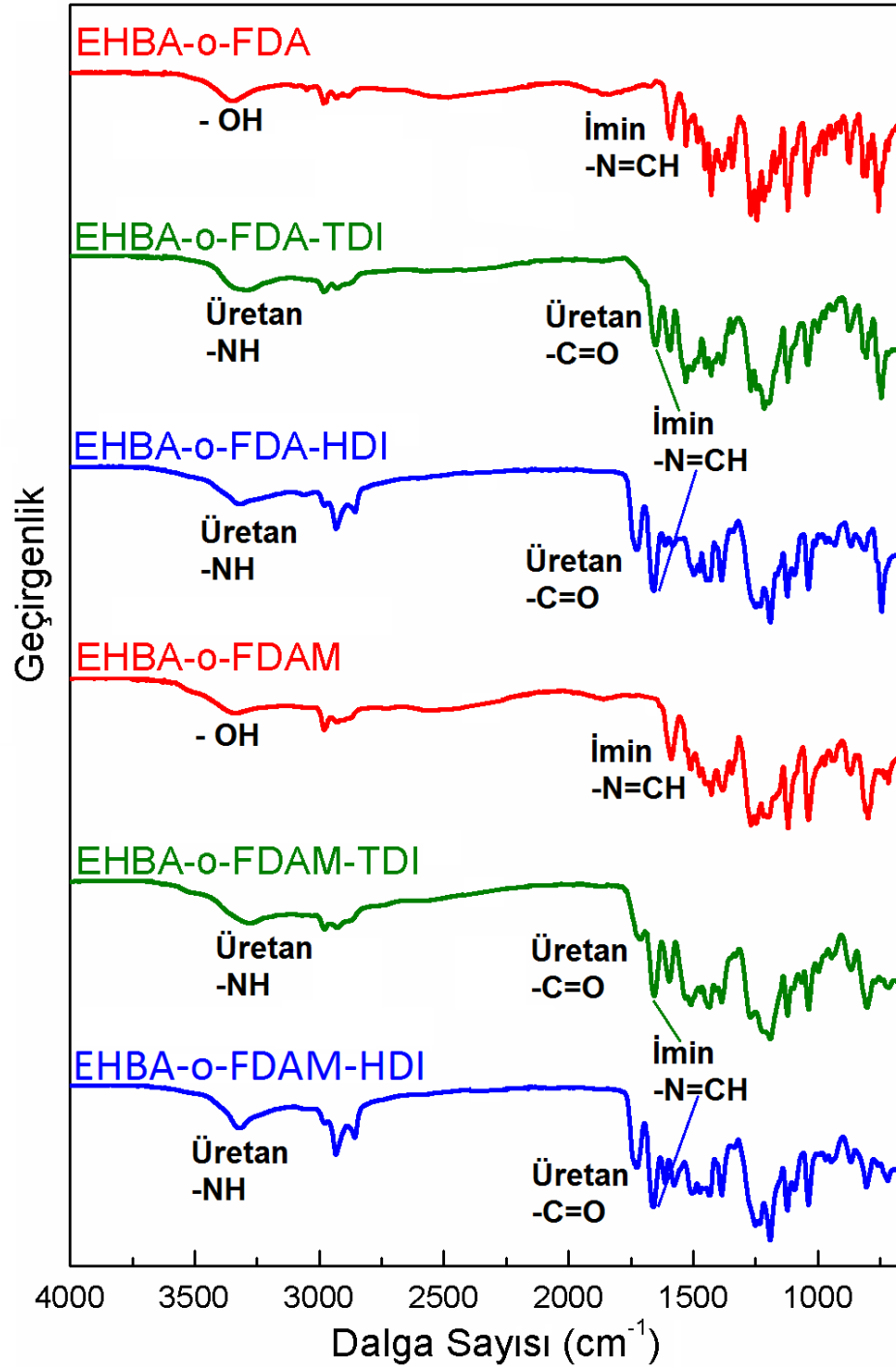
Şekil 36’da EHBA, *o*-FDAN, EHBA-*o*-FDAN, HDI ve EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerine ait FT-IR spektrumları gösterildi. Benzer şekilde EHBA-*o*-FDA, EHBA-*o*-FDA-TDI, EHBA-*o*-FDA-HDI, EHBA-*o*-FDAM, EHBA-*o*-FDAM-TDI ve EHBA-*o*-FDAM-HDI bileşiklerine ait FT-IR spektrumları karşılaştırılmalı olarak Şekil 37’de verildi. Aldehit olarak EHBA bileşiği kullanılarak elde edilen Schiff bazlarının ve çıkış maddelerinin FT-IR spektrum sonuçları Çizelge 3’de, TDI, HDI ve azometin bağı içeren poliüretanların FT-IR spektrum sonuçları ise Çizelge 4’de özetlendi. EHBA serisinden elde edilen EHBA-*o*-FDA, EHBA-*o*-FDAM ve EHBA-*o*-FDAN bileşiklerinin yapılarındaki imin ($-\text{N}=\text{CH}$) gerilme titreşimi sırasıyla 1592, 1673 ve 1596 cm^{-1} ’de, hidroksil ($-\text{OH}$) gerilme titreşimi ise sırasıyla 3359, 3347 ve 3366 cm^{-1} ’de gözlemlendi. Schiff bazlarının FT-IR spektrum sonuçlarına göre elde edilen Schiff bazlarının yapısı kondenzasyon reaksiyonunda kullanılan diamin bileşiklerine ait amin ($-\text{NH}_2$) gerilme titreşimi ve aldehit bileşiklerine ait aldehit ($-\text{CHO}$) gerilme titreşimlerinin kaybolması ve imin ($-\text{N}=\text{CH}$) gerilme titreşiminin oluşması ile doğrulanmaktadır. Ayrıca, bu seriden elde edilen Schiff bazlarının FT-IR spektrumlarında Ar-CH gerilme titreşimi 3043 ile 3095 cm^{-1} aralığında, Al-CH gerilme titreşimi 2976 ile 2979 cm^{-1} aralığında ve Ar-C=C gerilme titreşimi ise 1455 cm^{-1} ile 1590 cm^{-1} aralığında gözlemlendi.

EHBA bileşiği kullanılarak elde edilen poli(azometin-üretan)lar olan EHBA-*o*-FDA-TDI, EHBA-*o*-FDA-HDI, EHBA-*o*-FDAM-TDI, EHBA-*o*-FDAM-HDI, EHBA-*o*-FDAN-TDI ve EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin yapılarındaki üretan $-\text{NH}$ gerilme titreşimi sırası ile 3296, 3285, 3374, 3321, 3322 ve 3380 cm^{-1} ’de, üretan $-\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimi sırasıyla 1705, 1712, 1747, 1725, 1728 ve 1663 cm^{-1} ’de gözlemlendi.



Şekil 36. EHBA, *o*-FDAN, EHBA-*o*-FDAN, HDI ve EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerine ait FT-IR spektrumları.

EHBA-*o*-FDA-TDI, EHBA-*o*-FDA-HDI, EHBA-*o*-FDAM-TDI, EHBA-*o*-FDAM-HDI, EHBA-*o*-FDAN-TDI ve EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin yapılarındaki imin (-N=CH) gerilme titreşimi sırasıyla 1650, 1658, 1655, 1661, 1660 ve 1598 cm^{-1} 'de gözlemlendi.



Şekil 37. EHBA, *o*-FDA, EHBA-*o*-FDA-TDI, EHBA-*o*-FDA-HDI, EHBA, *o*-FDAM, EHBA-*o*-FDAM-TDI ve EHBA-*o*-FDAM-HDI bileşiklerine ait FT-IR spektrumları.

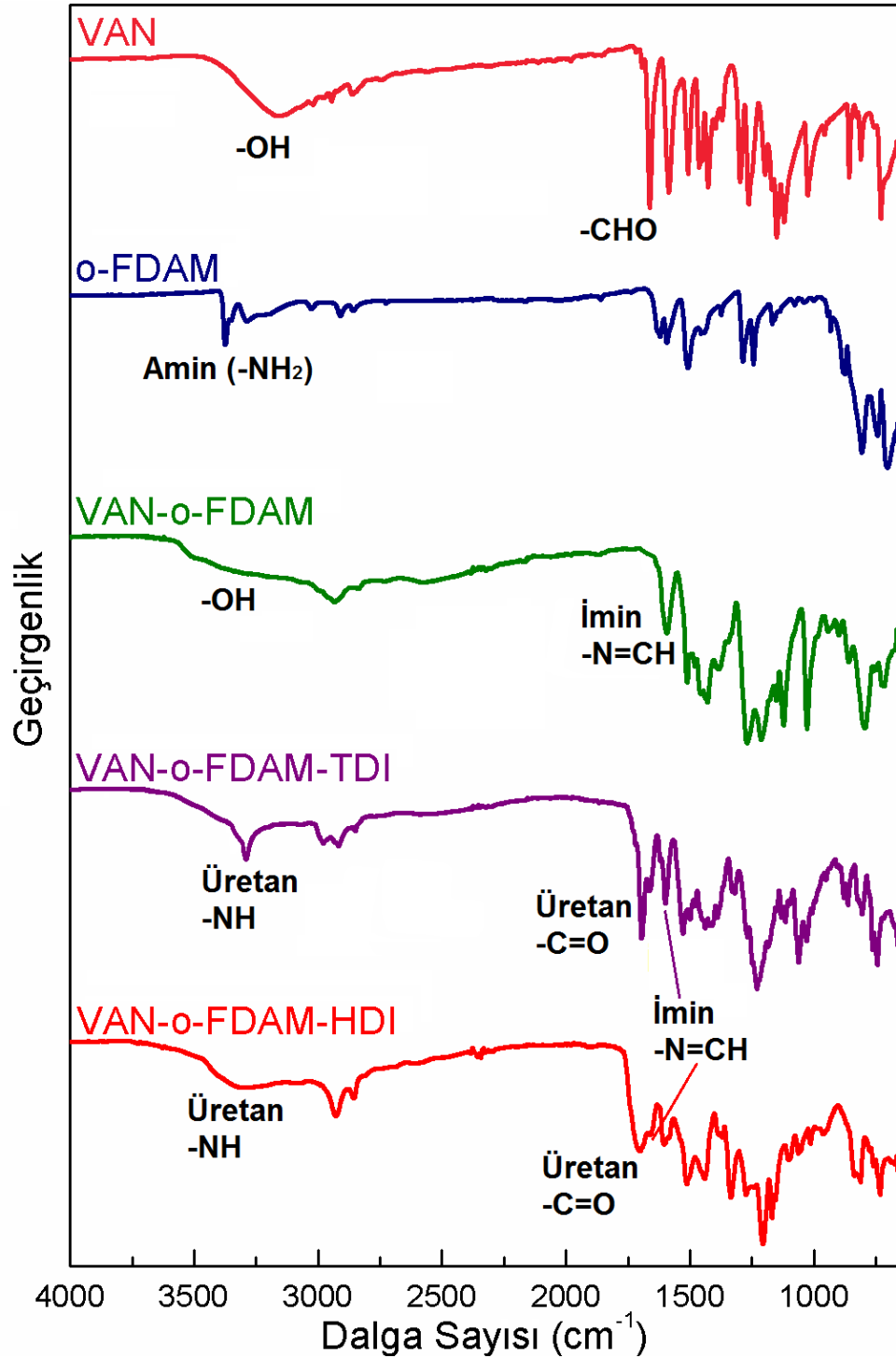
Bu seriden elde edilen azometin bağı içeren poliüretanların yapılarındaki Ar-CH gerilme titreşimi 3031 ile 3087 cm^{-1} aralığında, Ar-C=C gerilme titreşimleri 1446 ile 1611 cm^{-1} aralığında, Al-CH gerilme titreşimleri ise 2925 ile 2982 cm^{-1} aralığında gözlemlendi.

4.2.3. VAN serisinin FT-IR spektrumları

Şekil 38’de VAN, *o*-FDAM, VAN-*o*-FDAM, VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAM-HDI bileşiklerine ait FT-IR spektrumları gösterildi. Benzer şekilde VAN-*o*-FDA, VAN-*o*-FDA-TDI, VAN-*o*-FDA-HDI, VAN-*o*-FDAN, VAN-*o*-FDAN-TDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiklerine ait FT-IR spektrumları karşılaştırılmalı olarak Şekil 39’da verildi. VAN bileşiği kullanılarak elde edilen Schiff bazlarının ve çıkış maddelerinin FT-IR spektrum sonuçları Çizelge 3’de, TDI, HDI ve azometin bağı içeren poliüretanların FT-IR spektrum sonuçları ise Çizelge 4’de özetlendi.

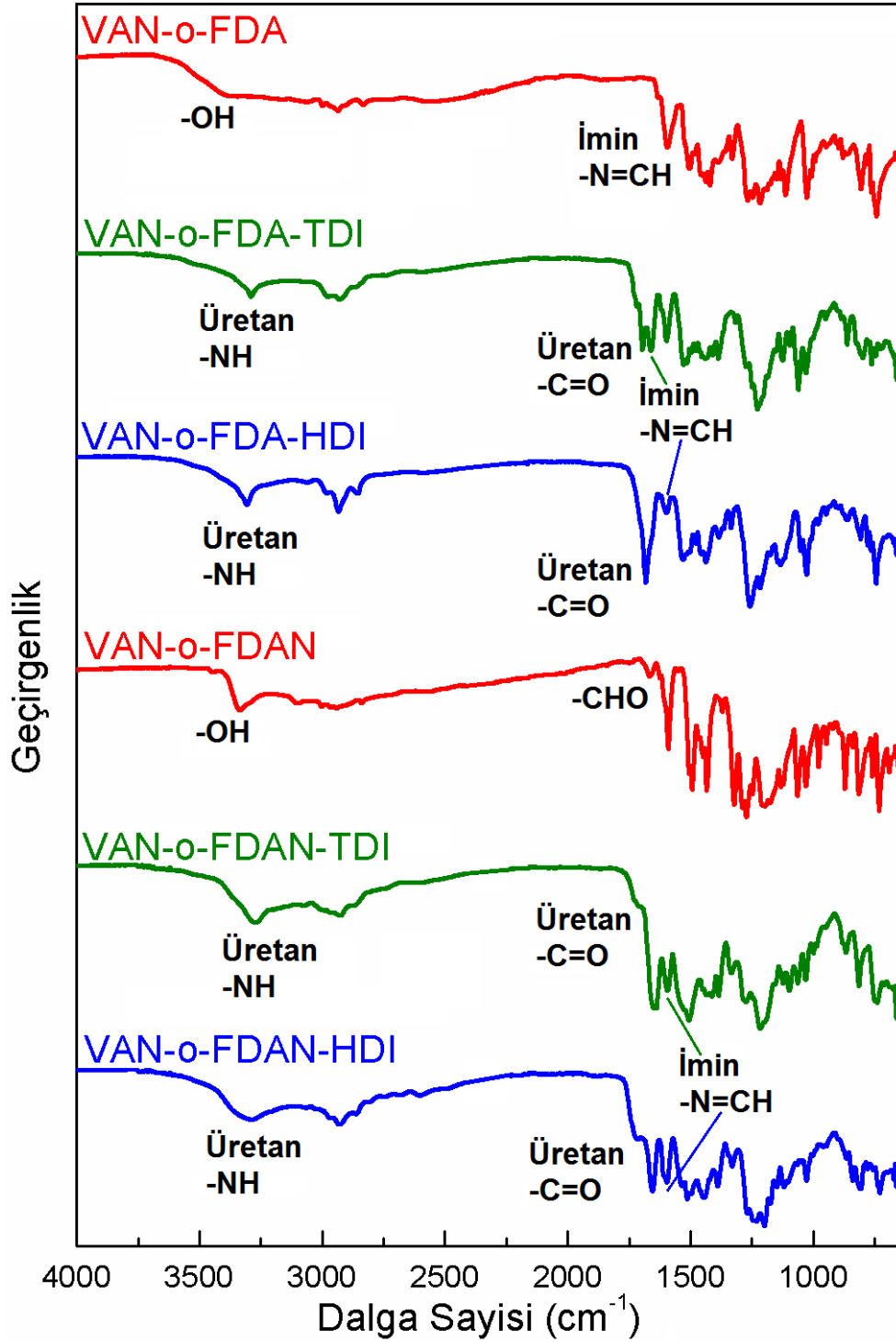
VAN bileşiği ile amin bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen VAN-*o*-FDA, VAN-*o*-FDAM ve VAN-*o*-FDAN bileşiklerinin FT-IR spektrum sonuçlarına göre çıkış maddelerinin karakteristik aldehit (-CHO) ve amin (-NH₂) gerilme titreşimlerinin kaybolduğu ve bu kaybolan gerilme titreşimlerinin yerine imin (-N=CH) gerilme titreşiminin oluştuğu gözlemlendi. VAN-*o*-FDA, VAN-*o*-FDAM ve VAN-*o*-FDAN bileşikleri için bu yeni imin (-N=CH) gerilme titreşimi sırası ile 1600, 1595 ve 1596 cm⁻¹’de gözlemlendi. VAN-*o*-FDA, VAN-*o*-FDAM ve VAN-*o*-FDAN bileşiklerinin yapılarındaki hidroksil (-OH) gerilme titreşimi ise sırasıyla 3402, 3346 ve 3343 cm⁻¹’de gözlemlendi. Bu serinin Schiff bazlarındaki Ar-CH gerilme titreşimi 3060 ile 3098 cm⁻¹ aralığında, Ar-C=C gerilme titreşimleri 1462 ile 1599 cm⁻¹ aralığında ve Al-CH gerilme titreşimi ise 2934 ile 2942 cm⁻¹ aralığında gözlemlendi.

VAN bileşiği kullanılarak sentezlenen azometin bağı içeren poliüretanların FT-IR spektrum sonuçlarına göre poliüretanların yapılarındaki üretan -NH gerilme titreşimi ve üretan -C=O gerilme titreşimi sırası ile 3274 ile 3338 cm⁻¹ aralığında ve 1685 ile 1719 cm⁻¹ aralığında gözlemlendi. VAN-*o*-FDA-TDI, VAN-*o*-FDA-HDI, VAN-*o*-FDAM-TDI, VAN-*o*-FDAM-HDI, VAN-*o*-FDAN-TDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin FT-IR spektrum sonuçlarına göre bu bileşiklerin yapılarındaki imin (-N=CH) gerilme titreşimi sırası ile 1600, 1663, 1650, 1601, 1658 ve 1655 cm⁻¹’de gözlemlendi. VAN-*o*-FDA-TDI, VAN-*o*-FDA-HDI, VAN-*o*-FDAM-TDI, VAN-*o*-FDAM-HDI, VAN-*o*-FDAN-TDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin yapılarındaki Ar-CH gerilme titreşimi sırasıyla 3069, 3064, 3093, 3059, 3083 ve 3074 cm⁻¹’de, Al-CH gerilme titreşimi ise sırasıyla 2984, 2982, 2938, 2931, 2930 ve 2934 cm⁻¹’de gözlemlendi. Azometin bağı içeren poliüretanların yapılarındaki Ar-C=C gerilme titreşimleri ise 1438 ile 1604 cm⁻¹ aralığında gözlemlendi.



Şekil 38. VAN, *o*-FDAM, VAN-*o*-FDAM, VAN-*o*-FDAM-TDI VAN-*o*-FDAM-HDI bileşiklerine ait FT-IR spektrumları.

Elde edilen FT-IR spektrum sonuçlarına göre sentezlenen Schiff bazları ve azometin bağı içeren poliüretanlar Şekil 33 ve Şekil 34'de öngörülen sentez şemasındaki gibi başarılı bir şekilde elde edildi.

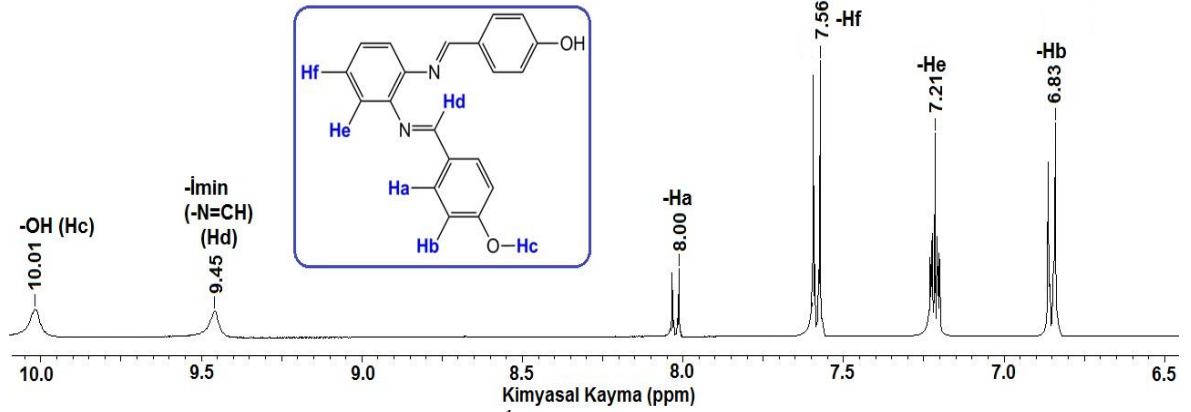


Şekil 39. VAN-*o*-FDA, VAN-*o*-FDA-TDI, VAN-*o*-FDA-HDI, VAN-*o*-FDAN, VAN-*o*-FDAN-TDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiklerine ait FT-IR spektrumları.

4.2.4. 4-HBA bileşiğinden elde edilen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları

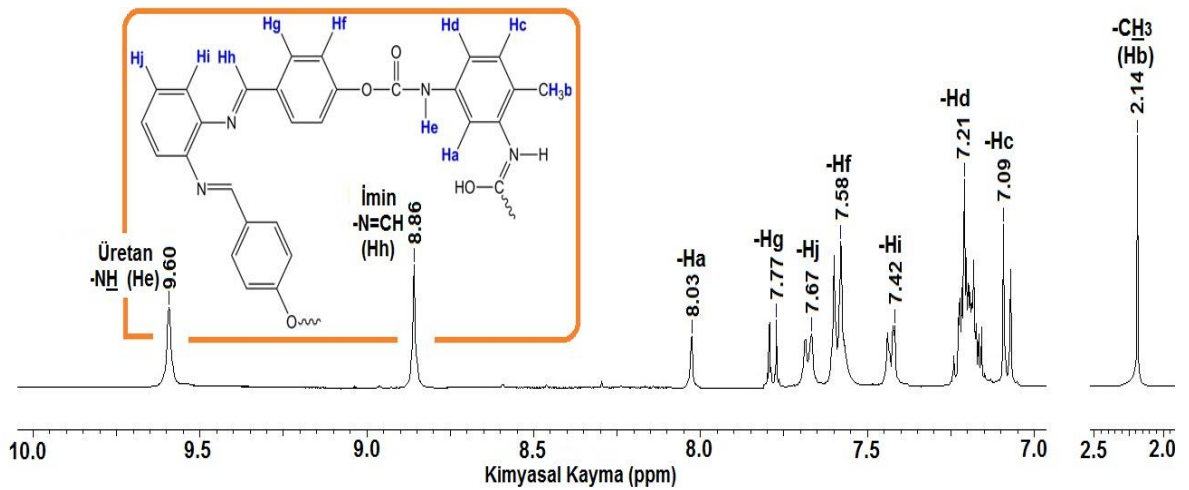
4-HBA-*o*-FDA bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 40'da verildi. Elde edilen ¹H-NMR spektrumu sonuçlarına göre 4-hidroksi benzaldehit bileşiği kullanılarak elde edilen 4-HBA-*o*-FDA bileşiğinin yapısındaki hidroksil (-C-OH) ve imin (-N=CH) protonları

sırası ile 10,01 ve 9,45 ppm'de gözlemlendi. 4-HBA-*o*-FDA bileşiğinin yapısındaki aromatik protonlar ise 6,83 ile 8,00 ppm arasında gözlemlendi.

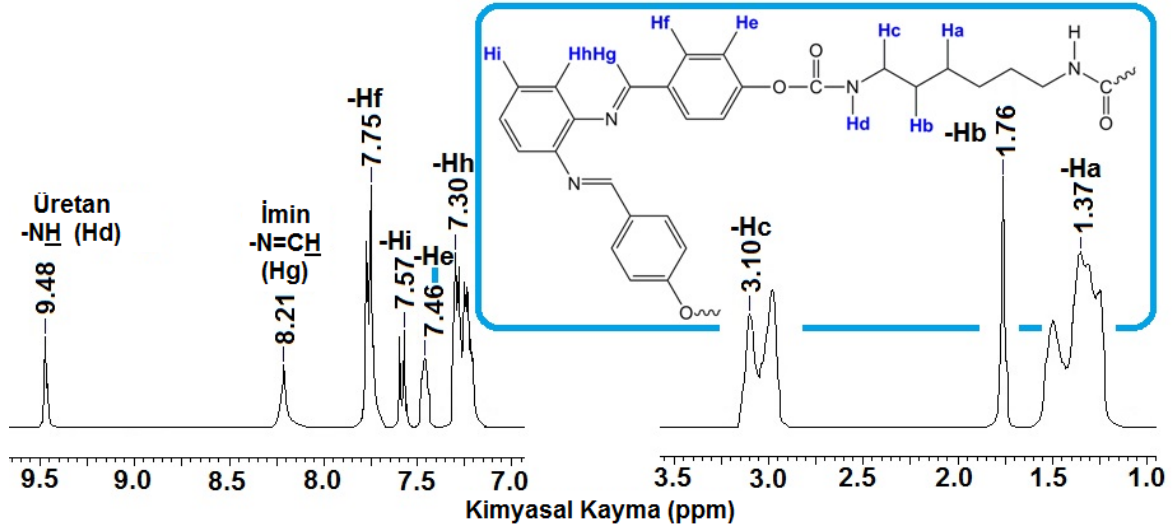


Şekil 40. 4-HBA-*o*-FDA bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

Şekil 41’de 4-HBA-*o*-PDA-TDI bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu gösterildi. Bu spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre 4-HBA-*o*-FDA bileşiğinin spektrumunda gözlenen karakteristik hidroksil (-C-OH) protonunun kaybolduğu ve 4-HBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin yapısında kaybolan bu protonun yerine 9,60 ppm’de üretilen -NH protonunun oluştuğu gözlemlendi. 4-HBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin yapısındaki imin protonu (-N=CH) ise 8,86 ppm’de gözlemlendi. Ayrıca, 4-HBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin yapısındaki aromatik protonlar ise 7,09 ile 8,03 ppm arasında gözlemlendi. Toluendiizosiyanatın yapısından kaynaklanan 4-HBA-*o*-FDA-TDI’nın yapısındaki metil protonu ise 2,14 ppm’de gözlemlendi.



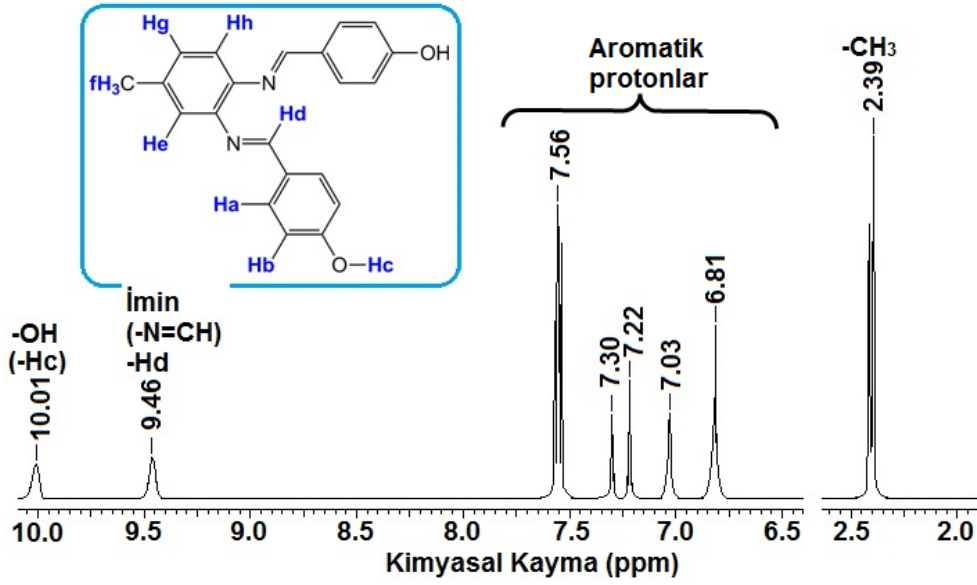
Şekil 41. 4-HBA-*o*-PDA-TDI bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 42. 4-HBA-*o*-PDA-HDI bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

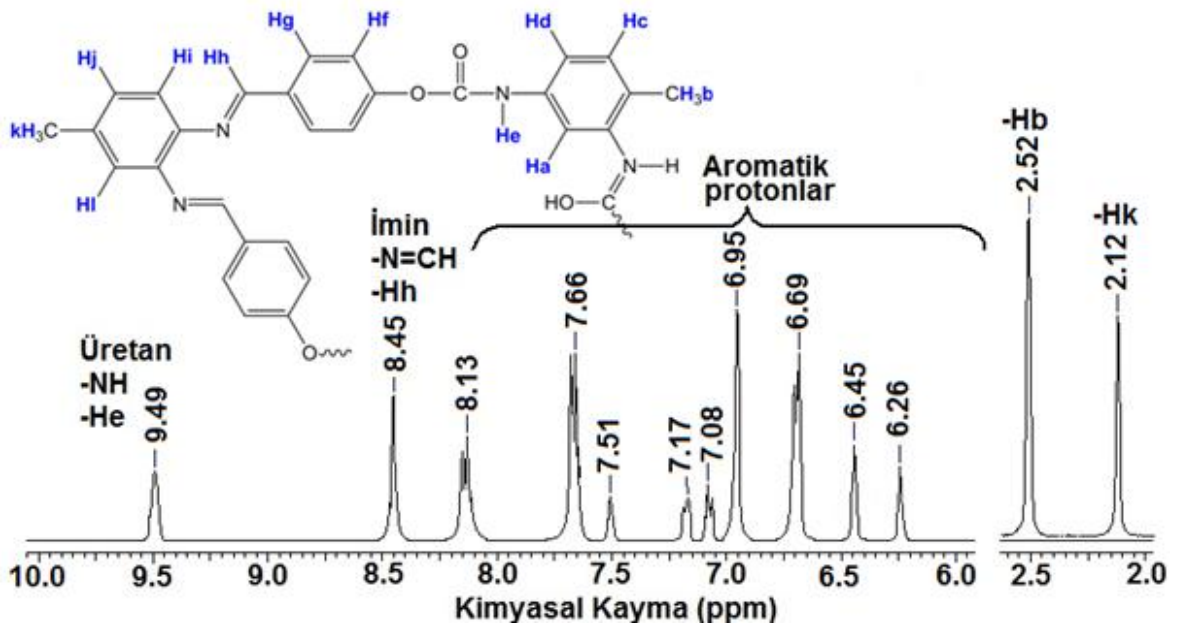
Şekil 42’de 4-HBA-*o*-PDA-HDI bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu gösterildi. 4-HBA-*o*-FDA bileşiğinin azometin bağı içeren poliüretan türevlerinden olan 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuna göre 4-HBA-*o*-FDA bileşiğinin spektrumunda gözlenen karakteristik hidroksil (-C-OH) protonu kaybolmuş ve kaybolan bu pikin yerine 9,48 ppm’de üretan -NH protonunun olduğu gözlemlendi. 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin yapısındaki imin protonu (-N=CH) ise 8,21 ppm’de gözlemlendi. Ayrıca, 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin yapısındaki aromatik protonlar ise 7,30 ile 7,75 ppm arasında gözlemlendi. Bununla birlikte, 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin sentezinde diizosiyanat olarak alifatik HDI kullanıldığından dolayı bu bileşiğin yapısındaki alifatik protonlar 1,37 ile 3,10 ppm arasında gözlemlendi.

Şekil 43’de 4-HBA-*o*-FDAM bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu gösterildi. 4-HBA-*o*-FDAM bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuna göre bu bileşiğin yapısındaki imin protonu 10,01 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki hidroksil (-C-OH) protonu ise 9,46 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik protonlar 6,81 ile 7,56 ppm arasında gözlemlendi. Bu bileşiğin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılan 4-metil-*o*-fenilen diamini bileşiğinin yapısından kaynaklanan metil protonu (-CH₃) ise 2,39 ppm’de gözlemlendi.



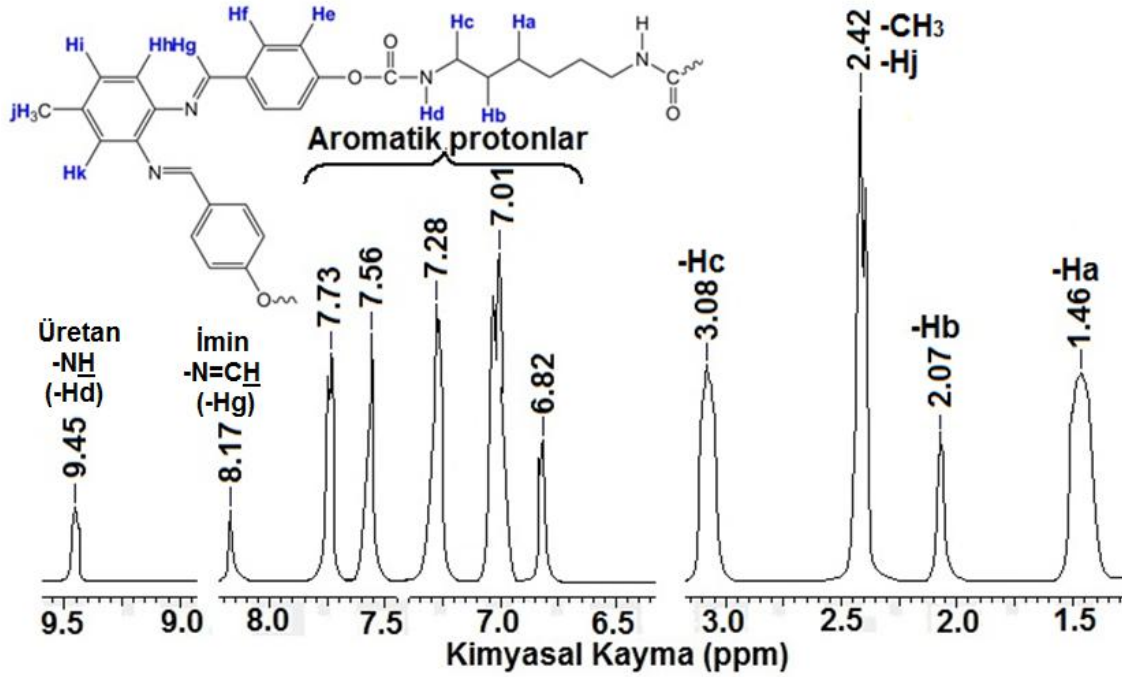
Şekil 43. 4-HBA-*o*-FDAM bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

4-HBA-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 44’de verildi. Bu bileşiğin elde edilen ¹H-NMR spektrumuna göre bu poliüretanın yapısındaki üretan ve imin protonları sırasıyla 9,49 ve 8,45 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik protonlar ise 6,26 ile 8,13 ppm arasında gözlemlendi. 4-HBA-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin yapısındaki amin bileşiğinden (4-metil-*o*-fenilen diamin) kaynaklanan metil protonu (-CH₃) 2,12 ppm’de, izosiyantattan kaynaklanan metil protonu (-CH₃) ise 2,52 ppm’de gözlemlendi.



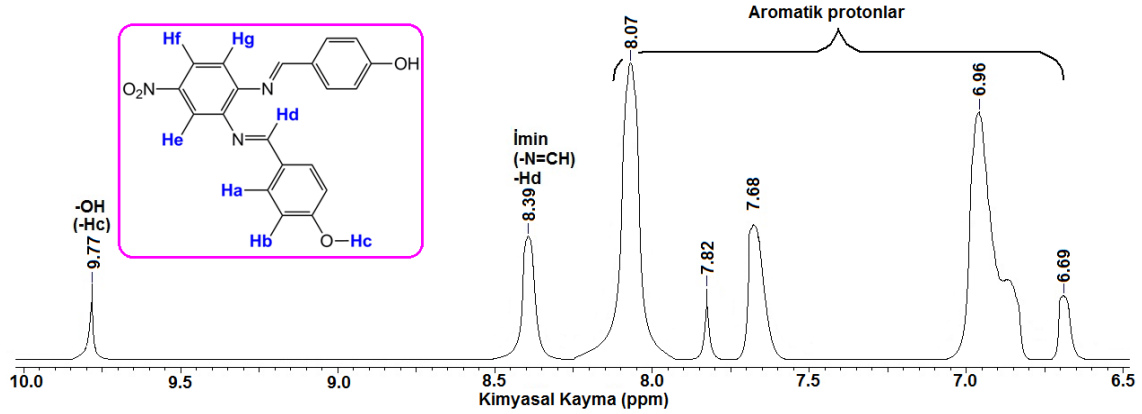
Şekil 44. 4-HBA-*o*-FDAM-TDI bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

Şekil 45’de 4-HBA-*o*-FDAM-HDI bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu gösterildi. 4-HBA-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre bu poliüretanın yapısındaki üretan $-\text{NH}$ protonu 9,45 ppm’de, imin protonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 8,17 ppm’de gözlemlendi. 4-HBA-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin yapısındaki aromatik protonlar ise 6,82 ile 7,73 ppm arasında gözlemlendi. Bu poliüretanın sentezinde diizosiyanat olarak alifatik HDI bileşiği kullanıldığı için 4-HBA-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin yapısındaki alifatik protonlar 1,46 ile 3,08 ppm arasında gözlemlendi. Amin bileşiğinden kaynaklanan metil protonu ($-\text{CH}_3$) ise 2,42 ppm’de gözlemlendi.

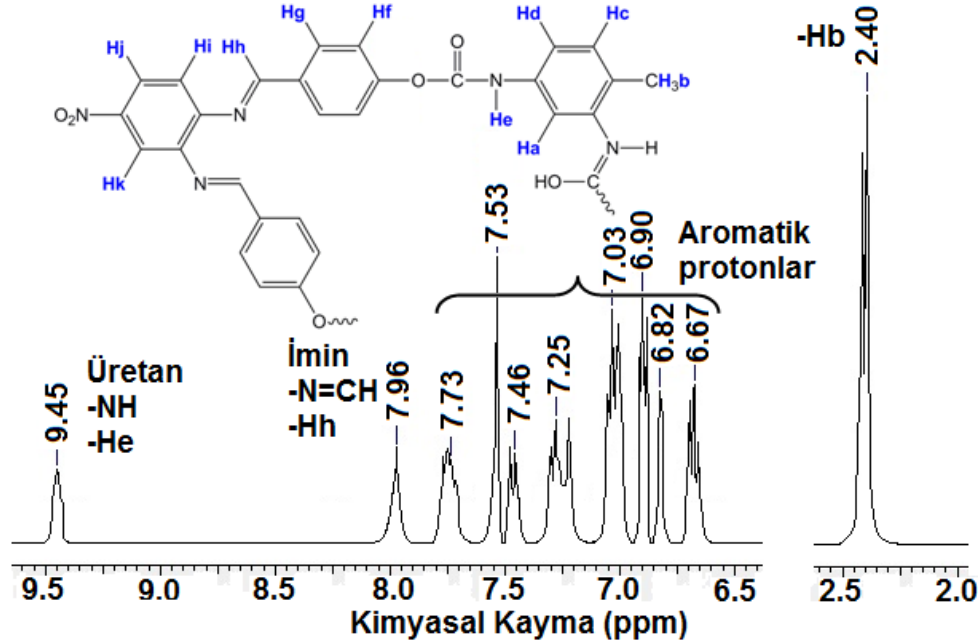


Şekil 45. 4-HBA-*o*-FDAM-HDI bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Şekil 46’da 4-HBA-*o*-FDAN bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu gösterildi. Elde edilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre 4-HBA-*o*-FDAN bileşiğinin yapısındaki hidroksil ($-\text{C-OH}$) ve imin ($-\text{N}=\text{CH}$) protonları sırası ile 9,77 ppm ve 8,39 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik protonlar ise 6,69 ile 8,07 ppm arasında gözlemlendi.

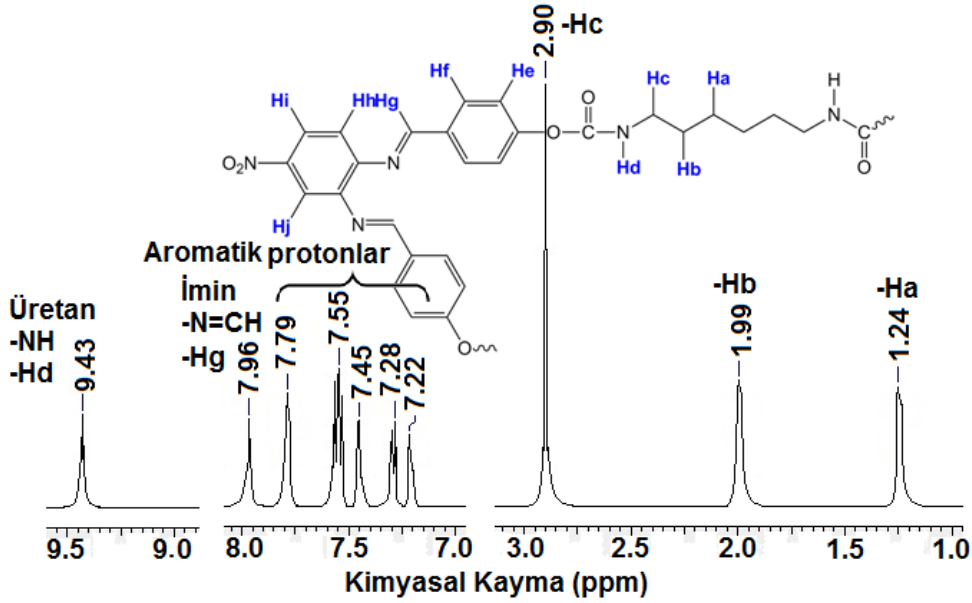
Şekil 46. 4-HBA-*o*-FDAN bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.

4-HBA-*o*-FDAN bileşiği ve diizosiyanat olarak TDI bileşiği kullanılarak elde edilen 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 47’de verildi. 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin yapısındaki üretan -NH protonu 9,45 ppm’de, imin (-N=CH) protonu ise 7,96 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik protonlar 6,67 ile 7,73 ppm arasında gözlemlendi. 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin yapısındaki metil protonu (-CH₃) ise 2,40 ppm’de gözlemlendi.

Şekil 47. 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.

4-HBA-*o*-FDAN bileşiği ve diizosiyanat olarak alifatik HDI bileşiği kullanılarak elde edilen 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 48’de verildi. 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin yapısındaki üretan -NH protonu 9,43 ppm’de, imin (-

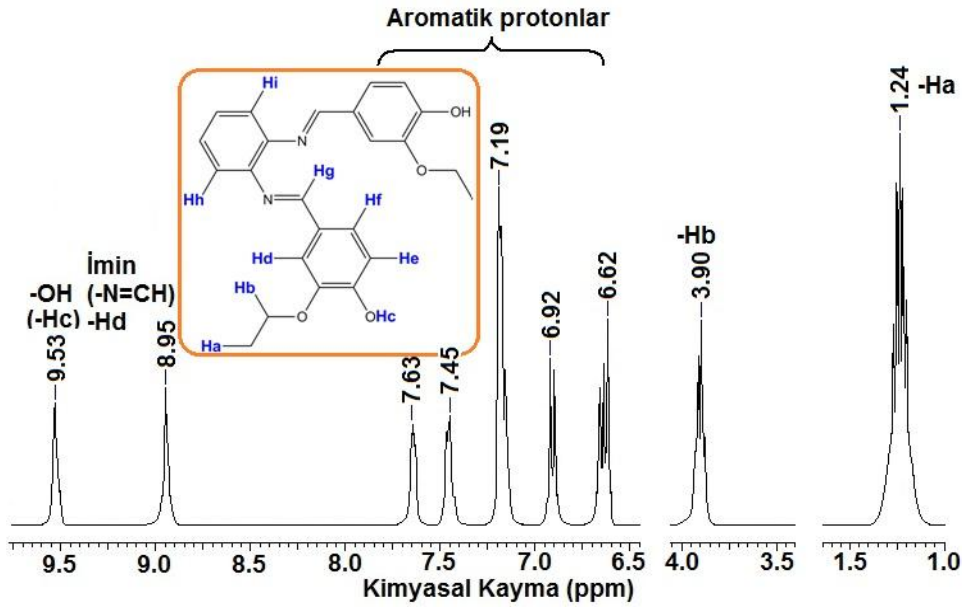
N=CH) protonu ise 7,96 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik protonlar ise 7,22 ile 7,79 ppm arasında gözlemlendi. Bu poliüretanın sentezinde diizosiyanat olarak alifatik HDI kullanıldığından dolayı 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin yapısındaki alifatik protonlar 1,24 ile 2,90 ppm arasında gözlemlendi.



Şekil 48. 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.

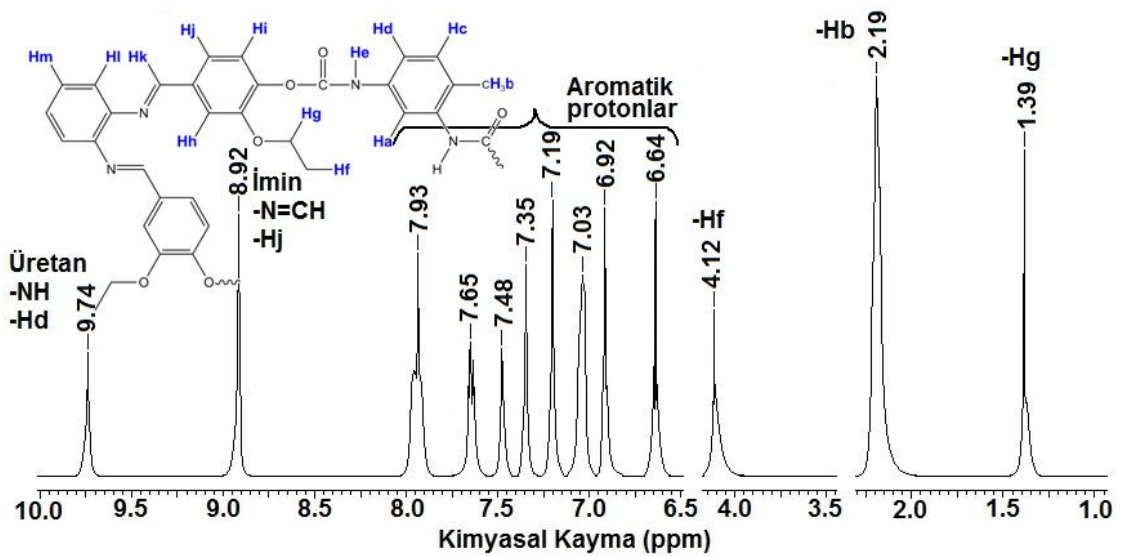
4.2.5. EHBA bileşiğinden elde edilen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları

EHBA-*o*-FDA bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 49’da verildi. 3-Etoksi-4-hidroksi benzaldehit bileşiği kullanılarak elde edilen EHBA-*o*-FDA bileşiğinin yapısındaki hidroksil (-C-OH) ve imin (-N=CH) protonları sırası ile 9,53 ve 8,95 ppm’de gözlemlendi. 4-HBA-*o*-FDA bileşiğinin yapısındaki aromatik protonlar ise 6,62 ile 7,63 ppm arasında gözlemlendi. Aldehit grubunun etoksi grubundan (-O-CH₂-CH₃) kaynaklanan alifatik protonlardan (-O-CH₂) protonu 3,90 ppm’de, (-OCH₂-CH₃) protonu ise 1,24 ppm’de gözlemlendi.



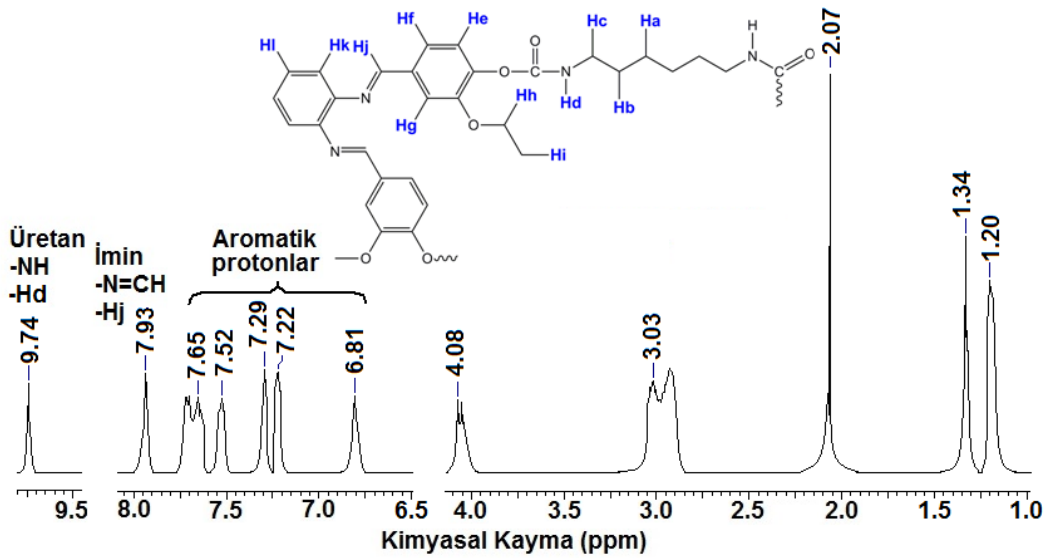
Şekil 49. EHBA-*o*-FDA'nın ¹H-NMR spektrumu.

Şekil 50'de EHBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu gösterildi. Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumlarına göre EHBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin yapısındaki ürethan -NH protonu 9,74 ppm'de, imin protonu (-N=CH) ise 8,92 ppm'de gözlemlendi. EHBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin yapısındaki aromatik protonlar 6,64 ile 7,93 ppm arasında gözlemlendi. Etoksi grubu (-O-CH₂-CH₃) protonlarından (-O-CH₂) protonu 4,12 ppm'de, (-OCH₂-CH₃) protonu ise 1,39 ppm'de gözlemlendi. EHBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin yapısındaki metil (-CH₃) protonu ise 2,19 ppm'de gözlemlendi.



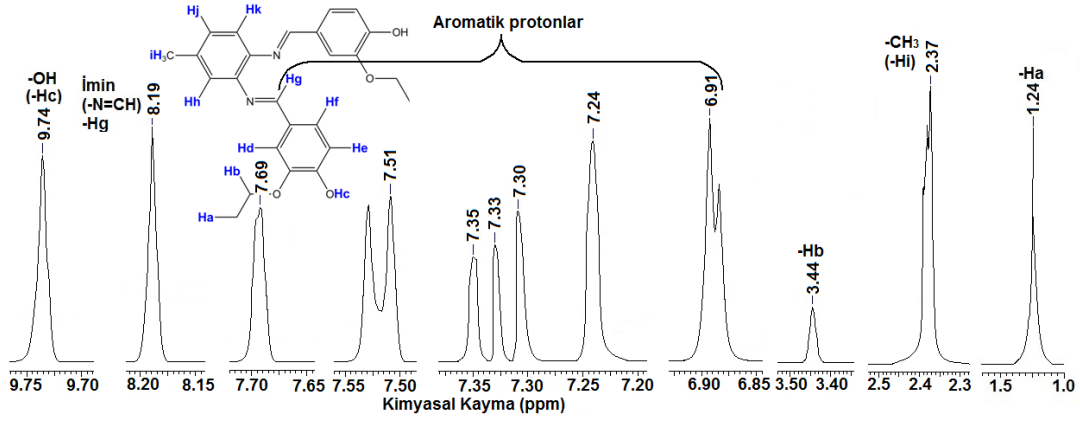
Şekil 50. EHBA-*o*-FDA-TDI'nin ¹H-NMR spektrumu.

EHBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 51’de verildi. Elde edilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre EHBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin yapısındaki üretan $-\text{NH}$ protonu 9,74 ppm’de gözlemlendi. EHBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin yapısındaki imin protonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 7,93 ppm’de gözlemlendi. EHBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin yapısındaki aromatik protonlar 6,81 ile 7,65 ppm arasında gözlemlendi. Ayrıca, EHBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin yapısındaki alifatik diizosiyanattan dolayı gözlenen alifatik protonlar 1,20 ile 3,03 ppm arasında gözlemlendi. Etoksi grubunun alifatik protonlarından ($-\text{O}-\text{CH}_2$) protonu 4,08 ppm’de, ($-\text{OCH}_2-\text{CH}_3$) protonu ise 1,34 ppm’de gözlemlendi.



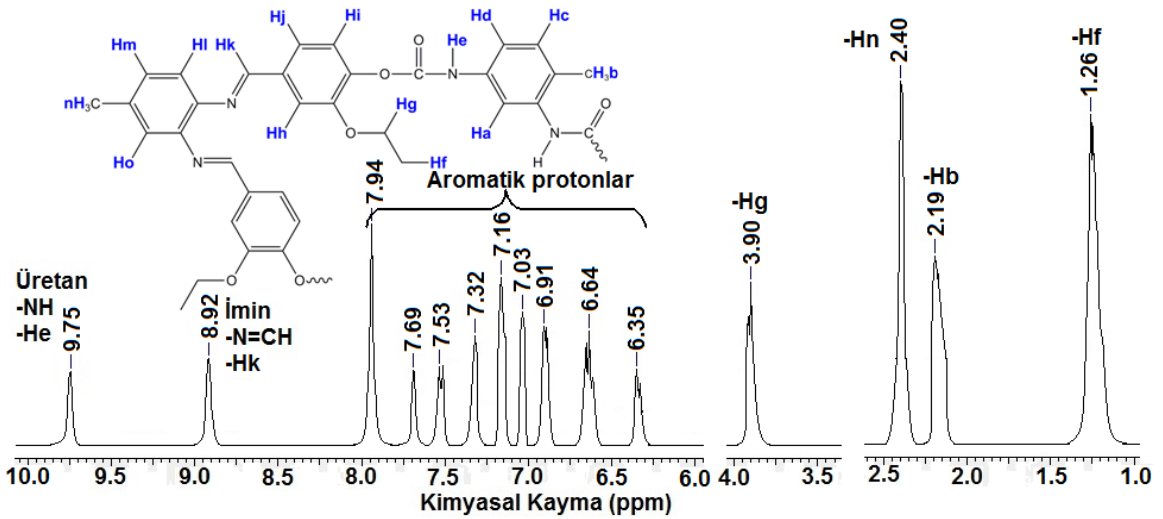
Şekil 51. EHBA-*o*-FDA-HDI'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Şekil 52’de EHBA-*o*-FDAM bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu gösterildi. EHBA-*o*-FDAM bileşiğinden elde edilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre bu bileşiğin yapısındaki hidroksil ($-\text{C}-\text{OH}$) ve imin ($-\text{N}=\text{CH}$) protonları sırası ile 9,74 ve 8,19 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik protonlar ise 6,91 ile 7,69 ppm arasında gözlemlendi. EHBA-*o*-FDAM bileşiğinin yapısındaki 4-metil-*o*-fenilen diamine bileşiğinden dolayı gözlenen metil protonu ($-\text{CH}_3$) ise 2,37 ppm’de gözlemlendi. Etoksi grubundan kaynaklanan alifatik protonlardan ($-\text{O}-\text{CH}_2$) protonu 3,44 ppm’de, ($-\text{OCH}_2-\text{CH}_3$) protonu ise 1,24 ppm’de gözlemlendi.



Şekil 52. EHBA-*o*-FDAM'ın ¹H-NMR spektrumu.

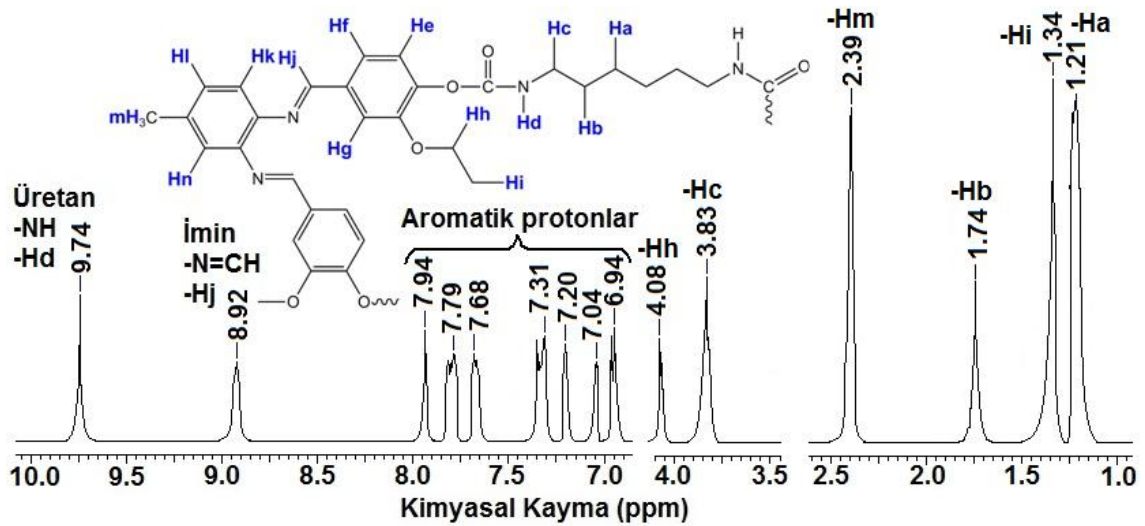
EHBA-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 53'de verildi. EHBA-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuna göre bu poliüretanın yapısındaki üretan –NH protonu 9,75 ppm'de, imin protonu (-N=CH) ise 8,92 ppm'de gözlemlendi. EHBA-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin yapısındaki amin (4-metil-*o*-fenilen diamin) bileşiğinden kaynaklanan metil protonu (-CH₃) 2,40 ppm'de, izosiyanattan kaynaklanan metil protonu (-CH₃) ise 2,19 ppm'de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik protonlar ise 6,35 ile 7,94 ppm arasında gözlemlendi. EHBA-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin yapısındaki etoksi grubundan dolayı gözlenen alifatik protonlardan (-O-CH₂) protonu 3,90 ppm'de, (-OCH₂-CH₃) protonu ise 1,26 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 53. EHBA-*o*-FDAM-TDI'nin ¹H-NMR spektrumu.

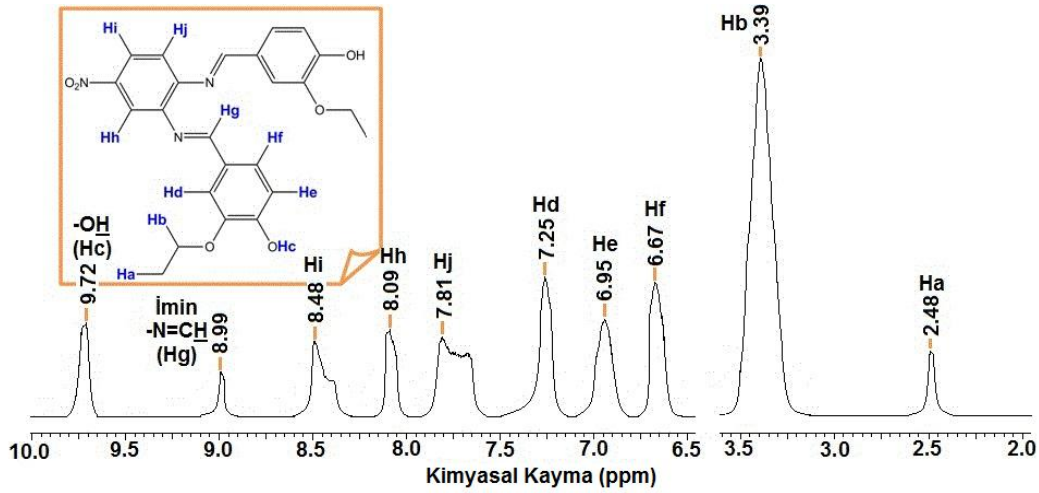
EHBA-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 54'de verildi. Elde edilen ¹H-NMR spektrumuna göre EHBA-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin yapısındaki üretan –

NH protonu 9,74 ppm'de, imin protonu (-N=CH) ise 8,92 ppm'de gözlemlendi. EHBA-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin yapısındaki aromatik protonlar 6,94 ile 7,94 ppm arasında gözlemlendi. Bu poliüretanın sentezinde diizosiyanat olarak alifatik HDI bileşiği kullanıldığından bu azometin bağı içeren poliüretanın yapısındaki alifatik protonlar 1,21 ile 3,83 ppm arasında gözlemlendi. EHBA-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin yapısındaki etoksi grubundan dolayı gözlenen alifatik protonlardan (-O-CH₂) protonu 4,08 ppm'de, (-OCH₂-CH₃) protonu ise 1,34 ppm'de gözlemlendi. Amin bileşiğinden kaynaklanan metil protonu (-CH₃) ise 2,39 ppm'de gözlemlendi.



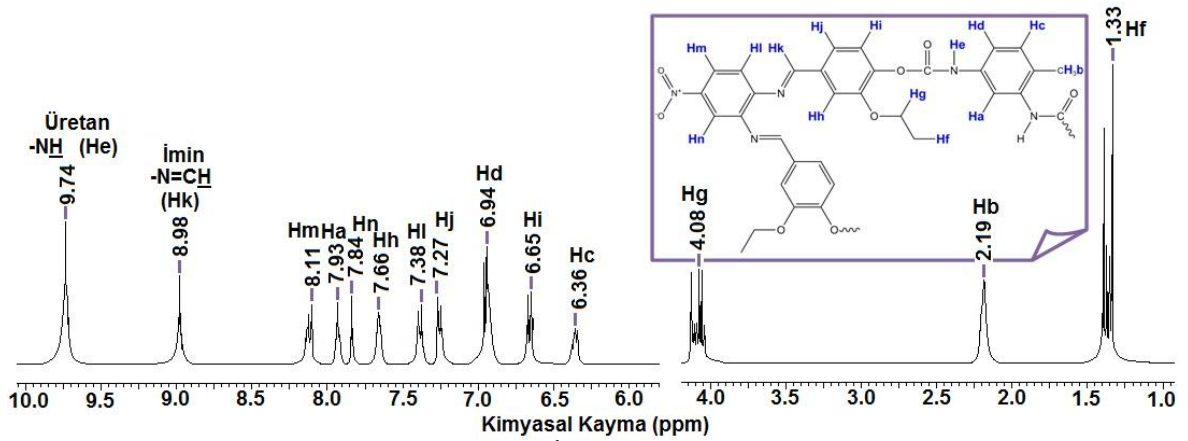
Şekil 54. EHBA-*o*-FDAM-HDI'nin ¹H-NMR spektrumu.

Şekil 55'de EHBA-*o*-FDAN bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu gösterildi. EHBA-*o*-FDAN bileşiğinin yapısındaki hidroksil (-C-OH) ve imin (-N=CH) protonları sırası ile 9,72 ve 8,99 ppm'de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik protonlar ise 6,67 ile 8,48 ppm arasında, etoksi grubundan dolayı kaynaklanan alifatik protonlardan (-O-CH₂) protonu 3,39 ppm'de, (-OCH₂-CH₃) protonu ise 2,48 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 55. EHBA-*o*-FDAN'ın ¹H-NMR spektrumu.

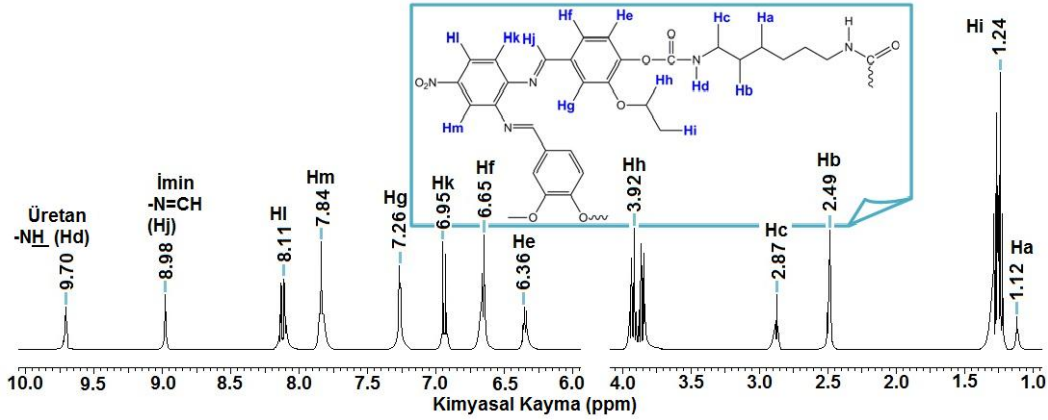
Şekil 56'da EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu gösterildi. EHBA-*o*-FDAN bileşiği ve TDI bileşiği kullanılarak elde edilen EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuna göre bu bileşiğin yapısındaki ürethan -NH protonu 9,74 ppm'de, imin (-N=CH) protonu 8,98 ppm'de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik protonlar ise 6,36 ile 8,11 ppm arasında gözlemlendi. EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin yapısındaki TDI'dan kaynaklanan metil protonu (-CH₃) 2,19 ppm'de, etoksi grubundan dolayı gözlenen alifatik protonlardan (-O-CH₂) protonu 4,08 ppm'de, (-OCH₂-CH₃) protonu ise 1,33 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 56. EHBA-*o*-PDAN-TDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.

EHBA-*o*-FDAN bileşiği ve diizosiyanat olarak alifatik HDI bileşiği kullanılarak elde edilen EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 57'de verildi. Bu bileşiğin yapısındaki ürethan -NH protonu 9,70 ppm'de, imin (-N=CH) protonu ise 8,98

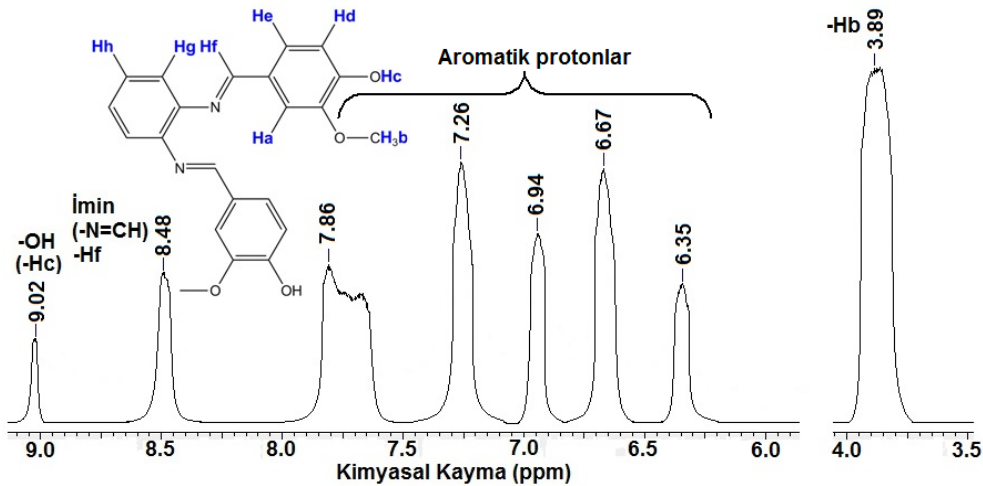
ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik protonlar 6,36 ile 8,11 ppm arasında gözlemlendi. Bu poliüretanın yapısında HDI grubunun dolaylı gözlenen alifatik protonlar 1,21 ile 2,87 ppm arasında, etoksi grubundan dolayı gözlenen alifatik protonlardan (-O-CH₂) protonu 3,92 ppm’de, (-OCH₂-CH₃) protonu ise 1,24 ppm’de gözlemlendi.



Şekil 57. EHBA-*o*-PDAN-HDI bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

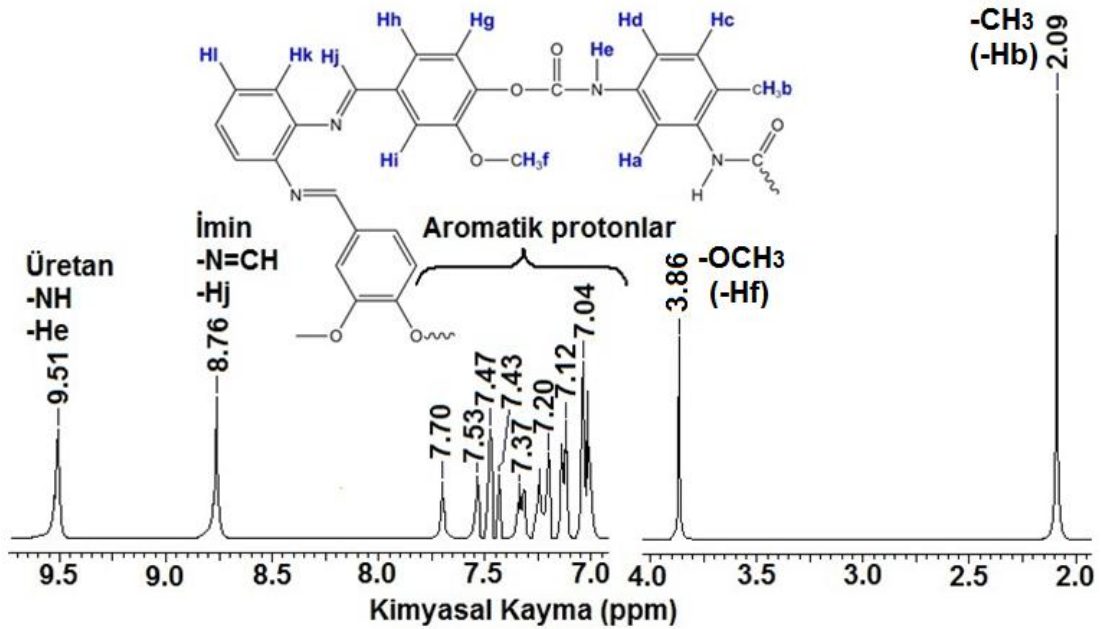
4.2.6. VAN bileşiğinden elde edilen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları

Şekil 58’de VAN-*o*-PDA bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu gösterildi. Elde edilen ¹H-NMR spektrum sonuçlarına göre VAN-*o*-PDA bileşiğinin yapısındaki hidroksil (-C-OH) protonu 9,02 ppm’de, imin (-N=CH) protonu ise 8,48 ppm’de gözlemlendi. 3-metoksi-4-hidroksi benzaldehit (vanilin) bileşiği kullanılarak sentezlenen VAN-*o*-PDA bileşiğinin yapısında bulunan metoksi (-OCH₃) protonu 3,89 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik protonlar ise 6,35 ppm ile 7,86 ppm arasında gözlemlendi.



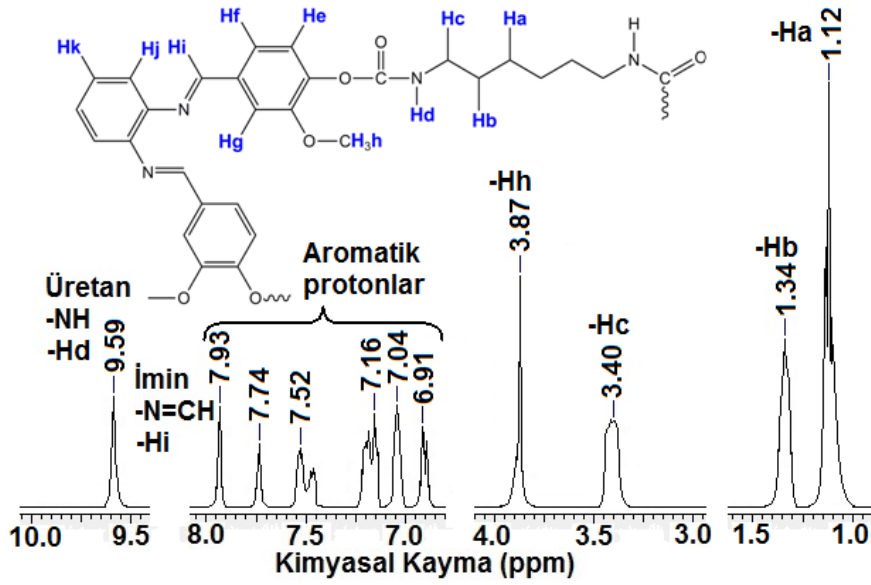
Şekil 58. VAN-*o*-PDA bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

Şekil 59’da VAN-*o*-PDA-TDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu gösterildi. Elde edilen ¹H-NMR spektrumu sonuçlarına göre VAN-*o*-FDA-TDI bileşiğinin yapısındaki üretan –NH protonu sırasıyla 9,51 ppm’de, imin protonu (-N=CH) ise 8,76 ppm ppm’de gözlemlendi. VAN-*o*-FDA-TDI bileşiğinin yapısındaki amin (4-metil-*o*-fenilen diamin) bileşiğinden kaynaklanan metil protonu (-CH₃) 2,09 ppm’de, metoksi protonu ise (-OCH₃) 3,86 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik protonlar ise 7,04 ile 7,70 ppm arasında gözlemlendi.



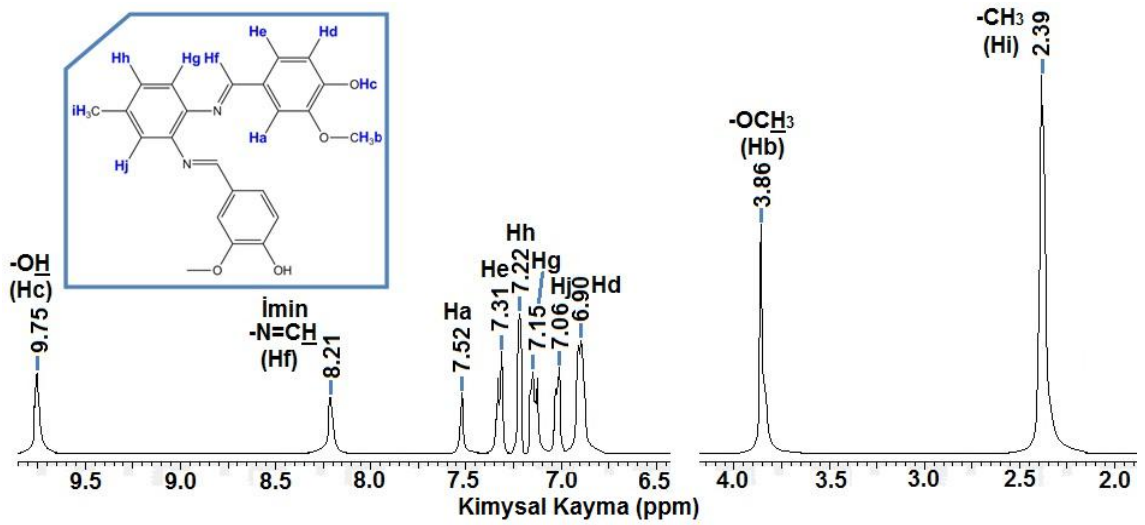
Şekil 59. VAN-*o*-PDA-TDI bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

VAN-*o*-FDA bileşiği ve diizosiyanat olarak HDI bileşiğinin kullanılması ile elde edilen VAN-*o*-FDA-HDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 60’da verildi. VAN-*o*-FDA-HDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuna göre bu poliüretanın yapısındaki üretan –NH protonu 9,59 ppm’de, imin protonu (-N=CH) ise 7,93 ppm’de gözlemlendi. Ayrıca, VAN-*o*-FDA-HDI bileşiğinin yapısındaki alifatik HDI bileşiğinden dolayı gözlenen alifatik protonlar 1,12 ile 3,40 ppm arasında ve metoksi (-OCH₃) protonu ise 3,87 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik protonlar ise 6,91 ile 7,93 ppm aralığında gözlemlendi.



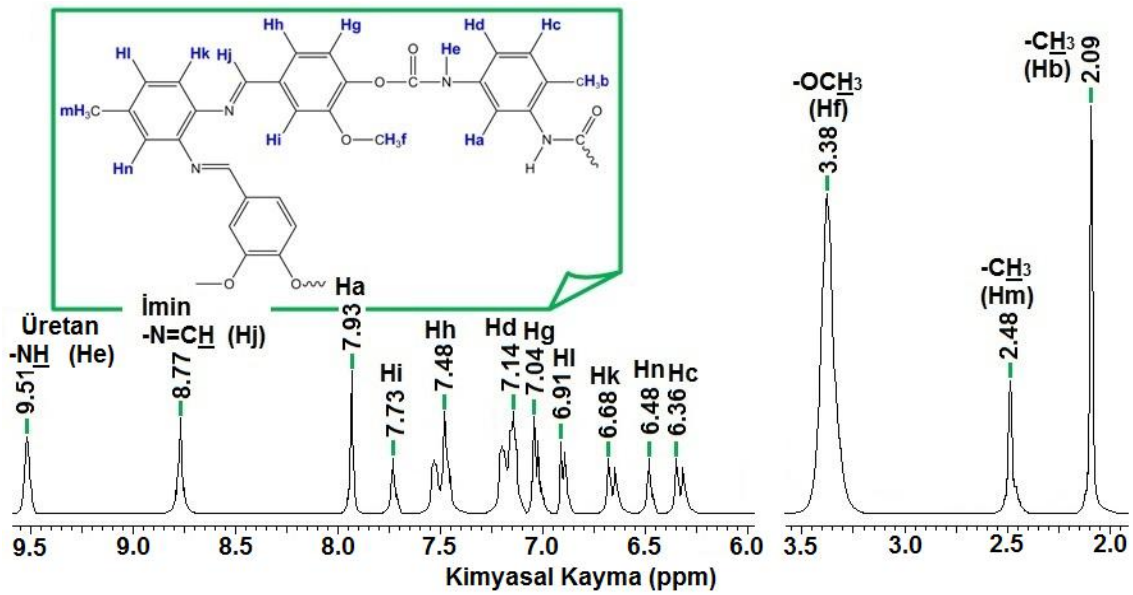
Şekil 60. VAN-*o*-PDA-HDI bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

Şekil 61’de VAN-*o*-FDAM bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumunu gösterildi. VAN-*o*-FDAM bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuna göre bu bileşiğin yapısındaki hidroksil (-C-OH) protonu 9,75 ppm’de gözlemlendi. VAN-*o*-FDAM bileşiğinin yapısındaki imin (-N=CH) protonu 8,21 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik protonlar ise 6,90 ile 7,52 ppm arasında gözlemlendi. VAN-*o*-FDAM bileşiğinin yapısındaki 4-metil-*o*-fenilen diamine bileşiğinden kaynaklanan metil protonu (-CH₃) ise 2,39 ppm’de gözlemlenirken metoksi grubundan kaynaklanan metoksi (-OCH₃) protonu ise 3,86 ppm’de gözlemlendi.



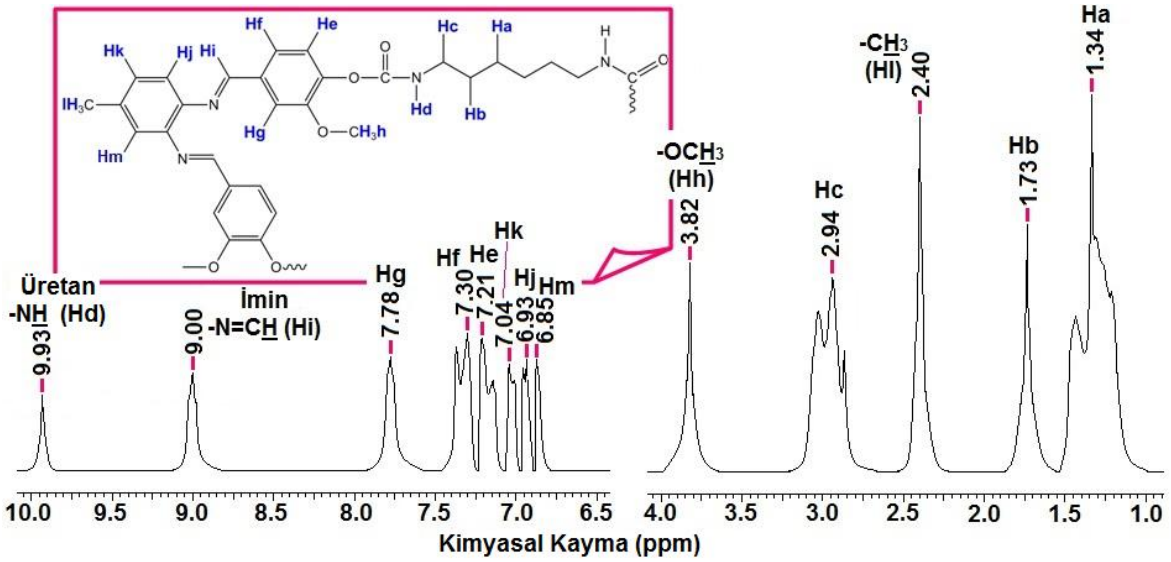
Şekil 61. VAN-*o*-PDAM bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

Şekil 62’de VAN-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu gösterildi. VAN-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre bu bileşiğin yapısındaki ürethan $-\text{NH}$ protonu sırasıyla 9,51 ppm’de gözlemlendi. VAN-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin yapısındaki imin protonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 8,77 ppm’de gözlemlendi. Bu azometin bağı içeren poliüretanın yapısındaki amin (4-metil-*o*-fenilen diamin) bileşiğinden kaynaklanan metil protonu ($-\text{CH}_3$) 2,48 ppm’de, izosiyanattan kaynaklanan metil protonu ($-\text{CH}_3$) ise 2,09 ppm’de gözlemlendi. VAN-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin yapısındaki aromatik protonlar ise 6,36 ile 7,93 ppm arasında, metoksi grubundan dolayı gözlenen metoksi protonu ($-\text{OCH}_3$) ise 3,38 ppm’de gözlemlendi.



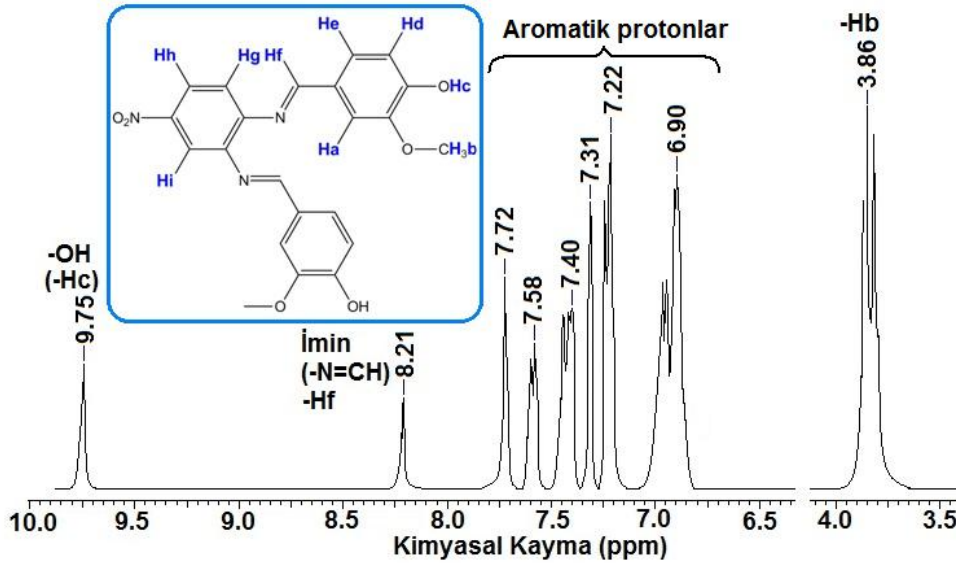
Şekil 62. VAN-*o*-PDAM-TDI bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Şekil 63’de VAN-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu gösterildi. VAN-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre bu bileşiğin yapısındaki ürethan $-\text{NH}$ protonu 9,93 ppm’de gözlemlendi. VAN-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin yapısındaki imin protonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 9,00 ppm’de gözlemlendi. VAN-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin yapısındaki aromatik protonlar 6,85 ile 7,78 ppm arasında gözlemlendi. Bu poliüretanın sentezinde diizosiyanat olarak alifatik HDI bileşiği kullanıldığı için bu azometin bağı içeren poliüretanın yapısındaki alifatik protonlar 1,34 ile 2,94 ppm arasında, metoksi grubundan dolayı gözlenen metoksi protonu ($-\text{OCH}_3$) 3,82 ppm’de gözlemlendi. Amin bileşiğinden kaynaklanan metil protonu ($-\text{CH}_3$) ise 2,40 ppm’de gözlemlendi.



Şekil 63. VAN-*o*-PDAM-HDI bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

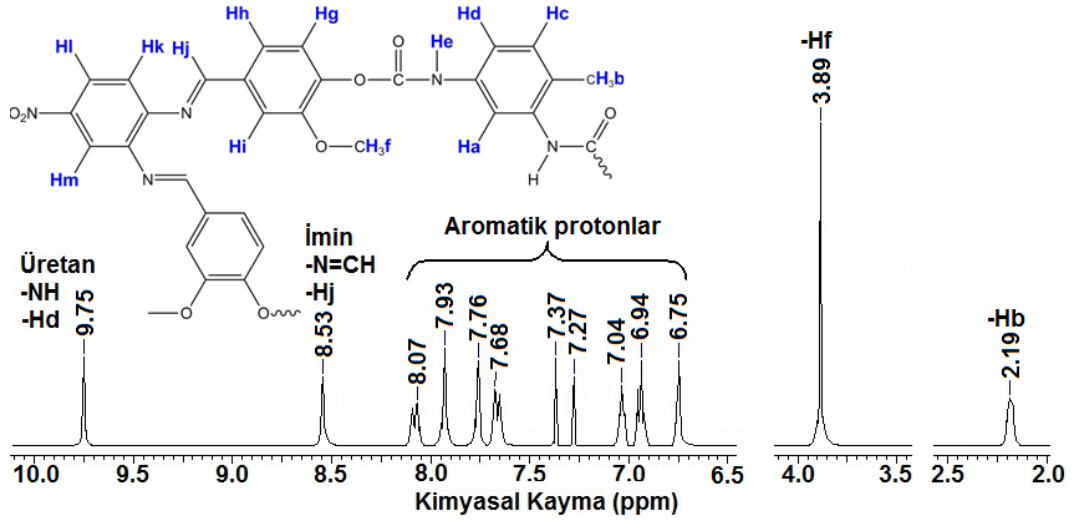
Şekil 64'de VAN-*o*-FDAN bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu gösterildi. Elde edilen ¹H-NMR spektrumu sonuçlarına göre bu bileşiğin yapısındaki hidroksil (-C-OH) protonu 9,75 ppm'de gözlemlendi. VAN-*o*-FDAN bileşiğinin yapısındaki imin (-N=CH) protonu ise 8,21 ppm'de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik protonlar 6,90 ile 7,72 ppm arasında gözlemlendi. VAN-*o*-FDAN bileşiğinin yapısındaki metoksi grubundan kaynaklanan metoksi (-OCH₃) protonu ise 3,86 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 64. VAN-*o*-PDAN bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

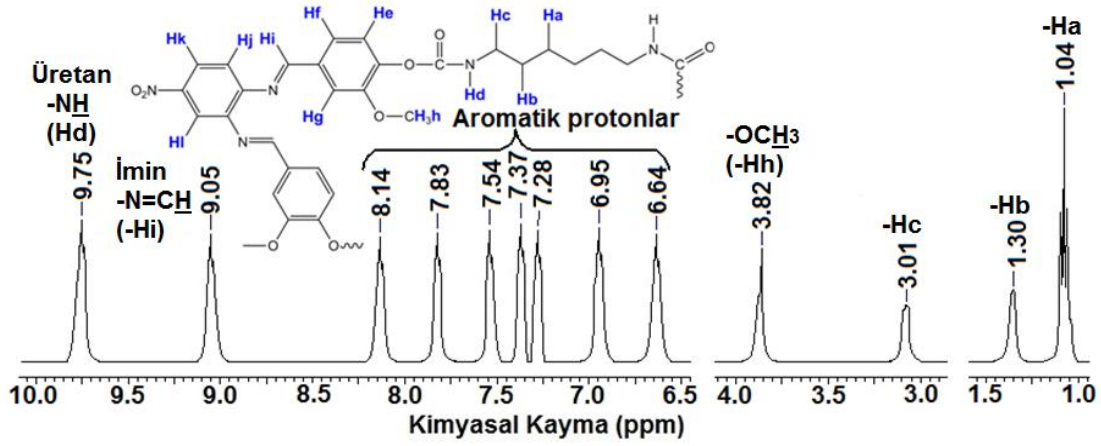
VAN-*o*-FDAN ve TDI bileşiği kullanılarak elde edilen VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 65'de verildi. Elde edilen ¹H-NMR spektrum

sonuçlarına göre bu bileşiğin yapısındaki üretan $-NH$ protonu 9,75 ppm’de, imin ($-N=CH$) protonu 8,53 ppm’de gözlemlendi. VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin yapısındaki aromatik protonlar ise 6,75 ile 8,07 ppm arasında gözlemlendi. VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin yapısındaki TDI’den kaynaklanan metil protonu ($-CH_3$) 2,19 ppm’de, metoksi grubundan dolayı gözlenen metoksi protonu ($-OCH_3$) ise 3,89 ppm’de gözlemlendi.



Şekil 65. VAN-*o*-PDAN-TDI bileşiğine ait 1H -NMR spektrumu.

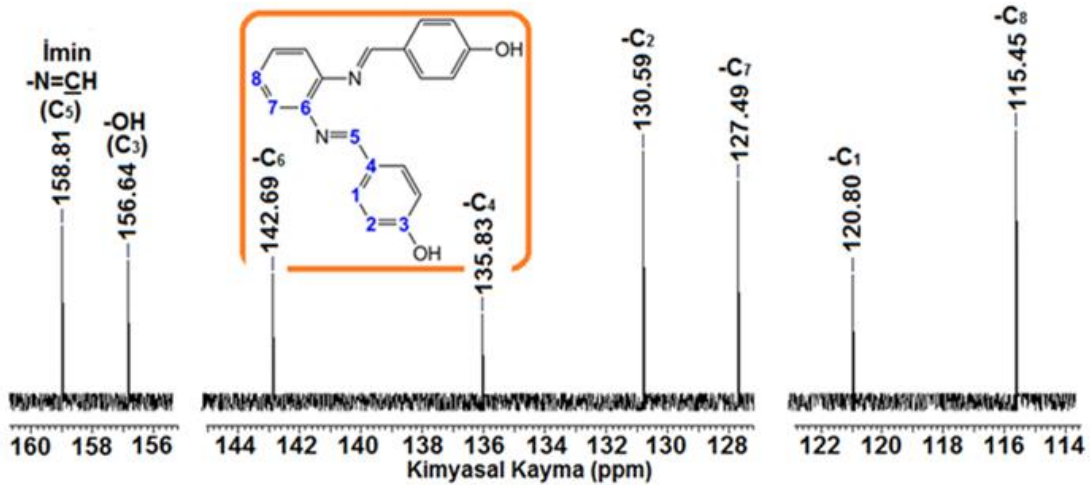
Şekil 66’da VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin 1H -NMR spektrumu verildi. VAN-*o*-FDAN bileşiği ve diizosiyanat olarak alifatik HDI bileşiği kullanılarak elde edilen VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin 1H -NMR spektrumuna göre bu bileşiğin yapısındaki üretan $-NH$ protonu 9,75 ppm’de, imin ($-N=CH$) protonu 9,05 ppm’de gözlemlendi. VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin yapısındaki aromatik protonlar ise 6,64 ile 8,14 ppm arasında gözlemlendi. Bu poliüretanın yapısındaki HDI grubunun alifatik protonlarından kaynaklanan alifatik protonlar 1,04 ile 3,01 ppm arasında, metoksi grubundan dolayı gözlenen metoksi protonu ($-OCH_3$) ise 3,82 ppm arasında gözlemlendi.



Şekil 66. VAN-*o*-PDAN-HDI bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

4.2.7. 4-HBA bileşiğinden elde edilen bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları

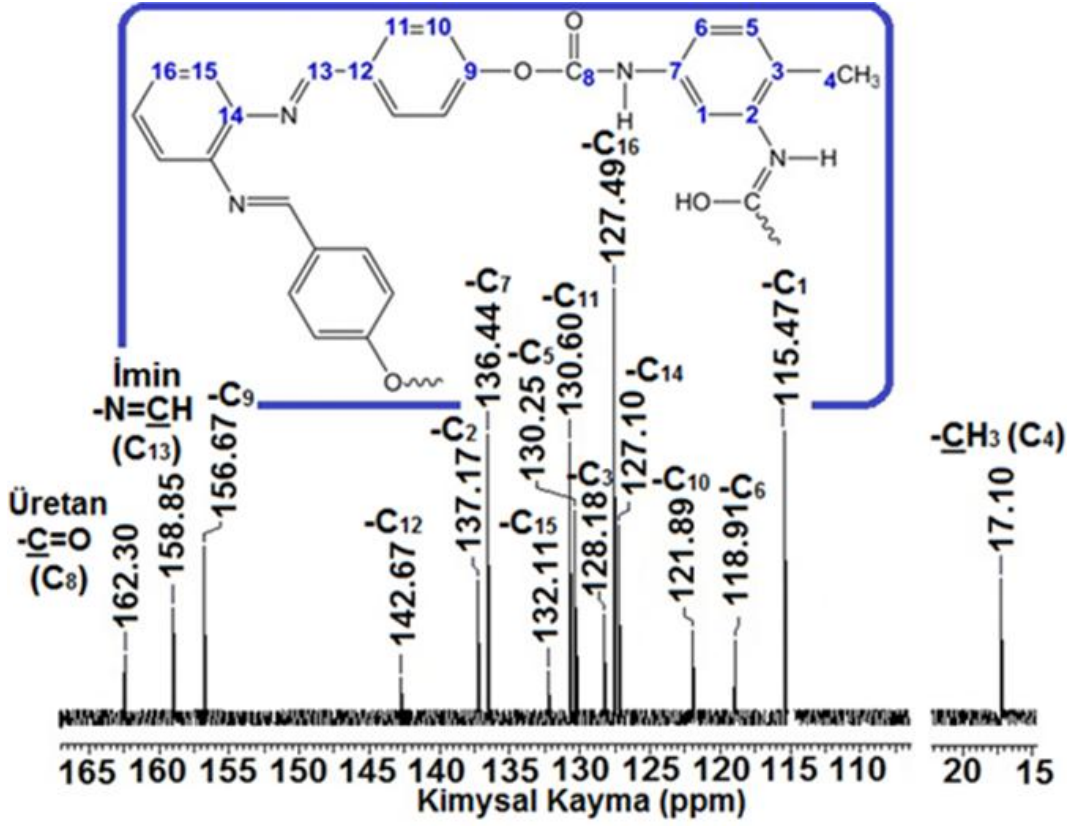
4-HBA-*o*-FDA bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu Şekil 67'de verildi. 4-HBA-*o*-FDA bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumuna göre bu bileşiğin yapısındaki hidroksil (-C-OH) ve imin (-N=CH) karbonları sırasıyla 158,81 ve 156,64 ppm'de gözlemlendi. 4-HBA-*o*-FDA bileşiğinin yapısındaki aromatik karbonlar ise 115,45 ile 142,69 ppm arasında gözlemlendi.



Şekil 67. 4-HBA-*o*-FDA bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu.

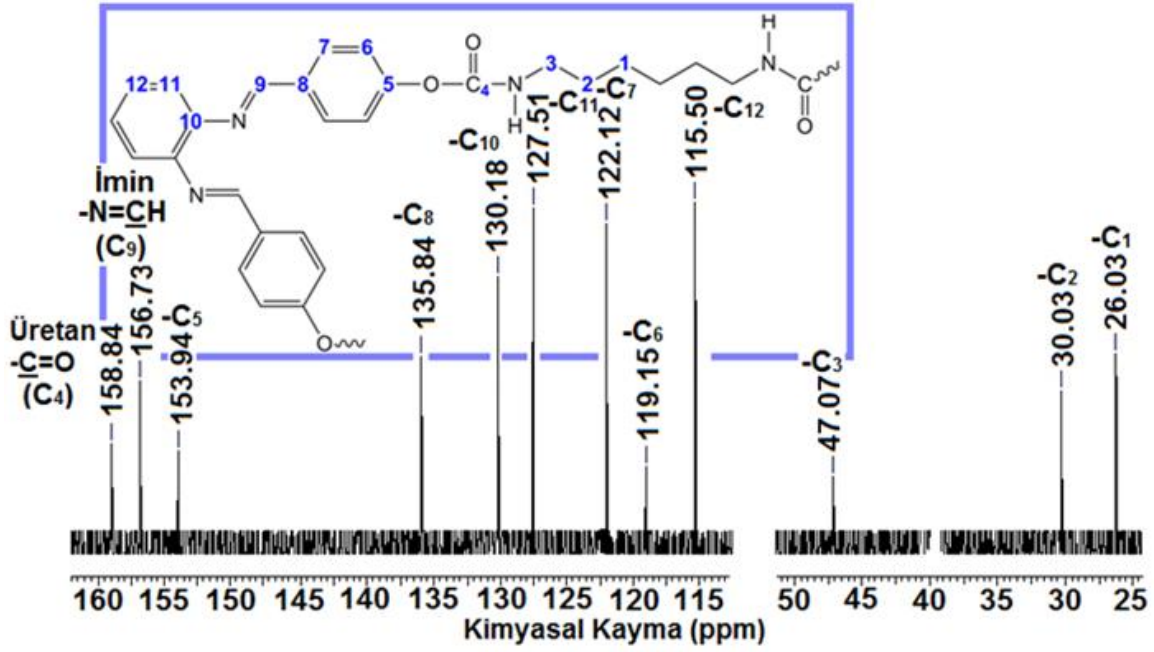
Şekil 68'de 4-HBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin ait ¹³C-NMR spektrumu gösterildi. 4-HBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu sonuçlarına göre Schiff bazının yapısındaki hidroksil karbonu (-C-OH) kaybolurken üretan karbonili karbonu (-C=O) olduğu gözlemlendi. 4-HBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin üretan karbonili karbonu (-C=O) 162,30 ppm'de, imin karbonu (-N=CH) ise 158,85 ppm'de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik karbonlar 115,47 ile 156,67 ppm arasında, TDI'dan kaynaklanan metil karbonu (-

CH_3) ise 17,10 ppm’de gözlemlendi.



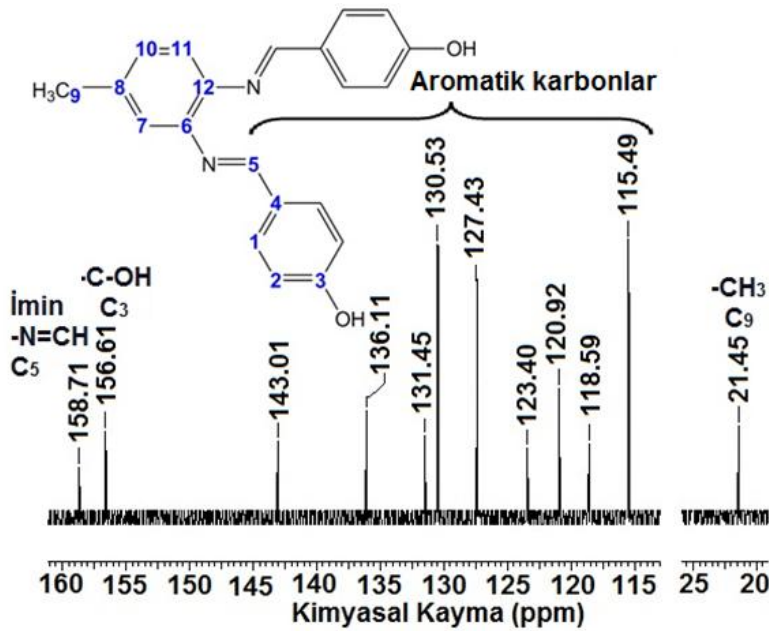
Şekil 68. 4-HBA-o-FDA-TDI bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

4-HBA-o-FDA ve diizosiyanat olarak alifatik HDI bileşiğinin kullanılması sonucu elde edilen 4-HBA-o-FDA-HDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 69’da verildi. Elde edilen ^{13}C -NMR spektrum sonuçlarına göre 4-HBA-o-FDA-HDI bileşiğinin yapısındaki üretan karbonili karbonu ($-\text{C}=\text{O}$) 158,84 ppm’de, imin karbonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 156,73 ppm’de gözlemlendi. 4-HBA-o-FDA-HDI bileşiğinin yapısındaki aromatik karbonlar 115,50 ile 153,94 ppm arasında, HDI’den kaynaklanan alifatik karbonlar ise 26,03 ile 47,07 ppm arasında gözlemlendi.



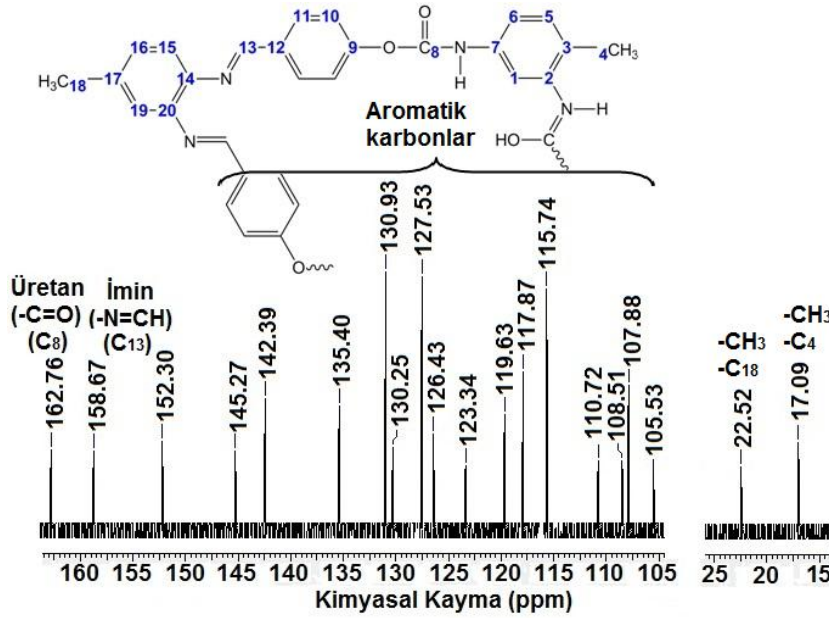
Şekil 69. 4-HBA-o-FDA-HDI bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu.

Şekil 70’de 4-HBA-o-FDAM bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu gösterildi. 4-HBA-o-FDAM bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumuna göre bu bileşiğin yapısındaki hidroksil karbonu (-C-OH) 158,71 ppm’de, imin karbonu (-N=C₃H) ise 156,61 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik karbonlar 115,49 ile 143,01 ppm arasında, bu bileşiğin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılan amin bileşiğinin (4-metil-o-fenilen diamin) yapısından kaynaklanan metil karbonu (-CH₃) ise 21,45 ppm’de gözlemlendi.



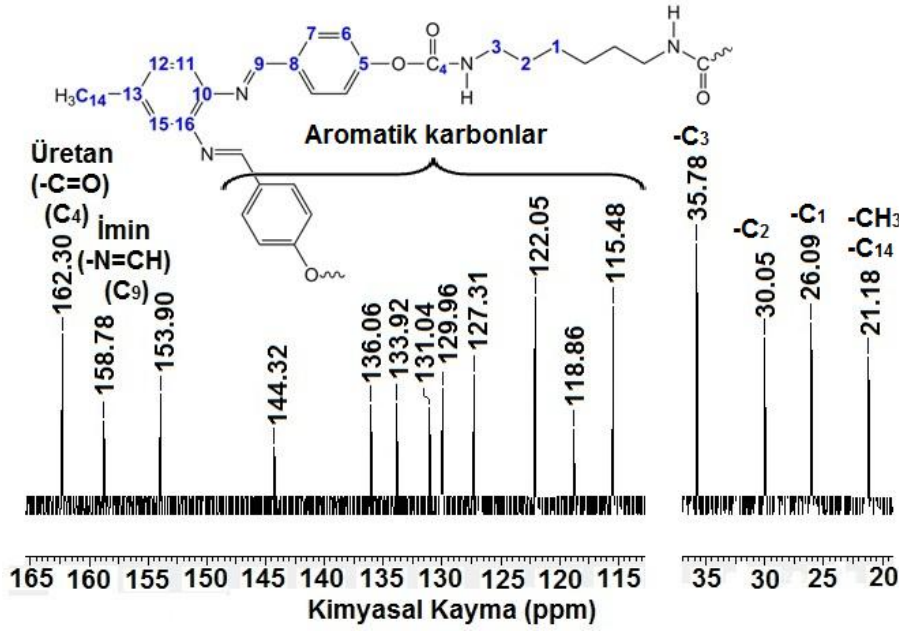
Şekil 70. 4-HBA-o-FDAM bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu.

4-HBA-o-FDAM bileşiğinin azometin bağı içeren poliüretan türevlerinden olan 4-HBA-o-FDAM-TDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 71’de verildi. Elde edilen ^{13}C -NMR spektrum sonuçlarına göre 4-HBA-o-FDAM-TDI bileşiğinin yapısındaki üretan karbonili karbonu ($-\text{C}=\text{O}$) 162,76 ppm’de, imin karbonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 158,67 ppm’de gözlemlendi. 4-HBA-o-FDAM-TDI bileşiğinin yapısındaki aromatik karbonlar 105,53 ile 152,30 ppm aralığında, TDI’dan kaynaklanan metil karbonu ($-\text{CH}_3$) 17,09 ppm’de, amin grubundan kaynaklanan metil karbonu ($-\text{CH}_3$) ise 22,52 ppm’de gözlemlendi.



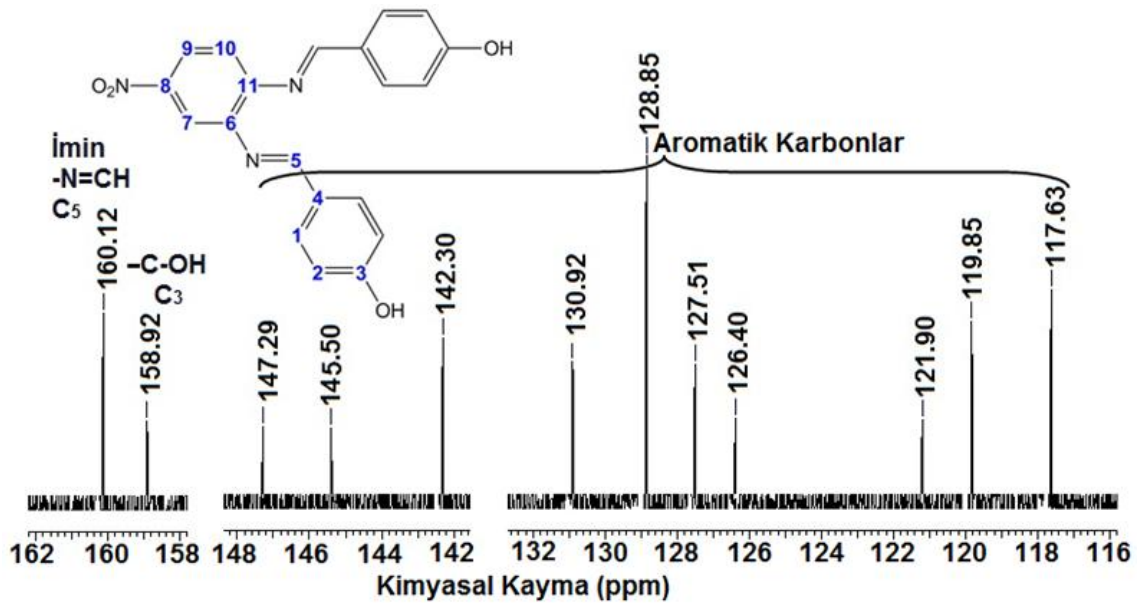
Şekil 71. 4-HBA-o-FDAM-TDI bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

Şekil 72’de 4-HBA-o-FDAM-HDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu verildi. Elde edilen ^{13}C -NMR spektrum sonuçlarına göre 4-HBA-o-FDAM-HDI bileşiğinin yapısındaki üretan karbonili karbonu ($-\text{C}=\text{O}$) 162,30 ppm’de, imin karbonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 158,78 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik karbonlar 115,48 ile 153,90 ppm arasında gözlemlendi. Ayrıca, bu bileşiğin sentezinde diizosiyanat olarak alifatik HDI kullanıldığı için 4-HBA-o-FDAM-HDI bileşiğinin yapısındaki alifatik karbonlar 26,09 ile 35,78 ppm arasında ve amin bileşiğinin yapısından gelen metil karbonu ($-\text{CH}_3$) ise 21,18 ppm’de gözlemlendi.



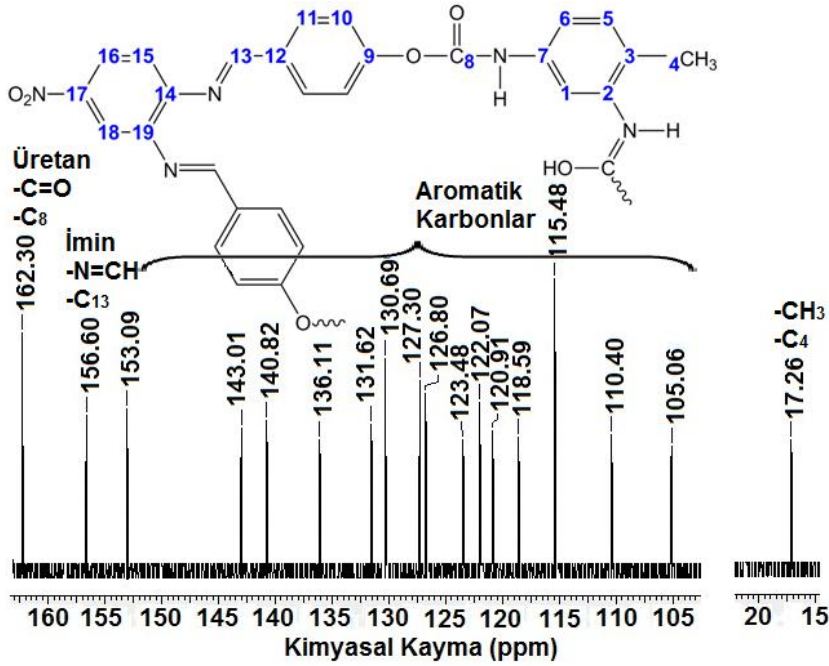
Şekil 72. 4-HBA-o-FDAM-HDI bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

Şekil 73’de 4-HBA-o-FDAN bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu gösterildi. 4-HBA-o-FDAN bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumuna göre bu bileşiğin yapısındaki hidroksil karbonu ($-\text{C}-\text{OH}$) 160,12 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki imin karbonu ise 158,92 ppm’de gözlemlendi. Ayrıca, bu bileşiğin yapısındaki aromatik karbonlar ise 117,63 ile 147,29 ppm arasında gözlemlendi.



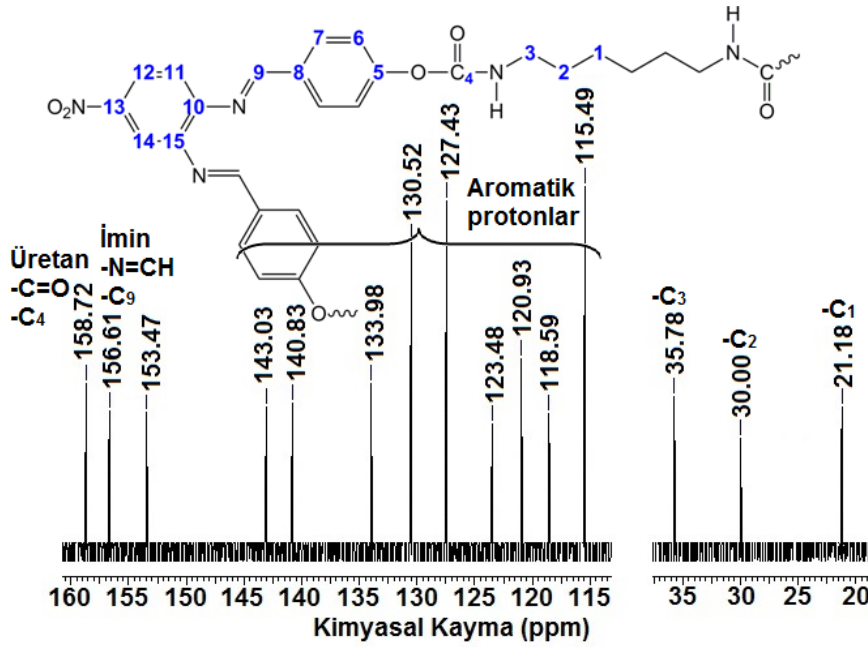
Şekil 73. 4-HBA-o-FDAN bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

4-HBA-o-FDAN bileşiğinin azometin bağı içeren poliüretan türevlerinden olan 4-HBA-o-FDAN-TDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 74’de verildi. Elde edilen ^{13}C -NMR spektrumu sonuçlarına göre bu bileşiğin yapısındaki üretan karbonili karbonu ($-\text{C}=\text{O}$) 162,30 ppm’de gözlemlendi. 4-HBA-o-FDAN-TDI bileşiğinin yapısındaki imin karbonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 156,60 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik karbonlar 105,06 ile 153,09 ppm arasında gözlemlendi. Bu bileşiğin sentezinde diizosiyanat olarak TDI kullanıldığı için 4-HBA-o-FDAN-TDI bileşiğinin yapısındaki metil karbonu ($-\text{CH}_3$) 17,26 ppm’de gözlemlendi.



Şekil 74. 4-HBA-o-FDAN-TDI bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

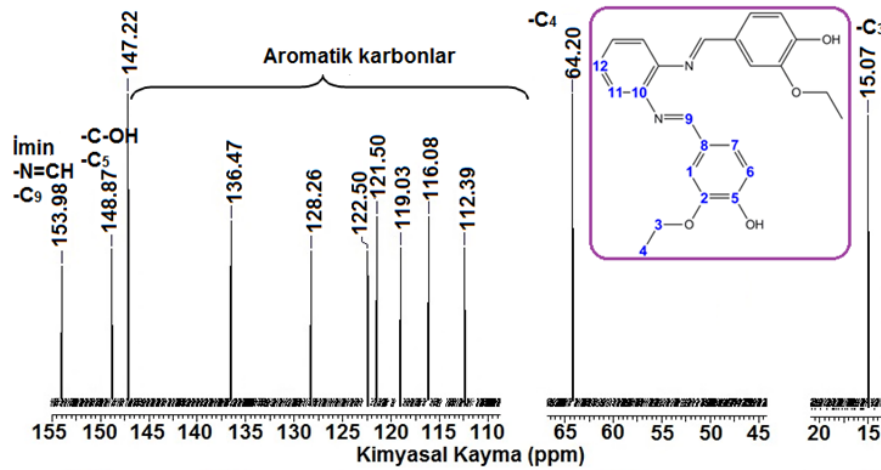
Şekil 75’de 4-HBA-o-FDAN-HDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu verildi. 4-HBA-o-FDAN-HDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrum sonuçlarına göre 4-HBA-o-FDAN-HDI bileşiğinin yapısındaki üretan karbonili karbonu ($-\text{C}=\text{O}$) 158,72 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki imin karbonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 156,61 ppm’de gözlemlendi. 4-HBA-o-FDAN-HDI bileşiğinin yapısındaki aromatik karbonlar 115,49 ile 153,47 ppm arasında gözlemlendi. Bu bileşiğin azometin bağı içeren poliüretan türevine dönüştürülmesinde diizosiyanat olarak alifatik bir bileşik olan HDI bileşiği kullanıldığından 4-HBA-o-FDAN-HDI bileşiğinin yapısındaki alifatik karbonlar ise 21,18 ile 35,78 ppm arasında gözlemlendi.



Şekil 75. 4-HBA-o-FDAN-HDI bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu.

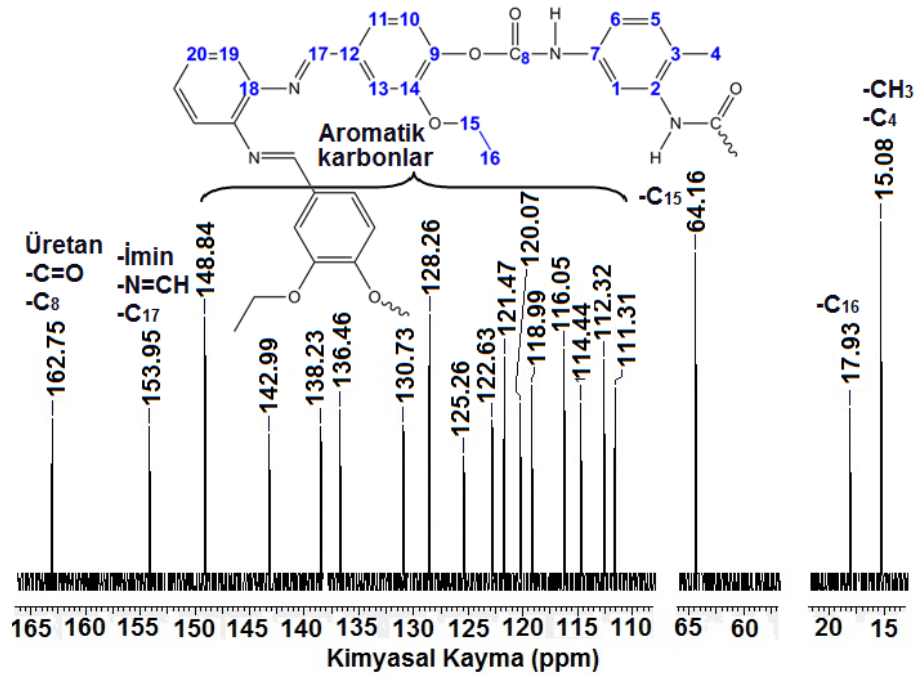
4.2.8. EHBA bileşiğinden elde edilen bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları

Şekil 76’da EHBA-o-FDA bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu gösterildi. EHBA-o-FDA bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumuna göre bu bileşiğin yapısındaki hidroksil (-C-OH) ve imin (-N=CH) karbonları sırasıyla 153,98 ve 148,87 ppm’de gözlemlendi. EHBA-o-FDA bileşiğinin yapısındaki aromatik karbonlar ise 112,39 ile 147,22 ppm arasında gözlemlendi. Ayrıca, bu bileşiğin sentezinde çıkış maddesi olarak etoksi (O-CH₂-CH₃) grubu bulunduran bir bileşik olan 3-etoksi-4-hidroksi benzaldehit kullanıldığından bu bileşiğin yapısındaki etoksi karbonları (-O-CH₂-) ve (-O-CH₂-CH₃) sırasıyla 64,20 ve 15,07 ppm’de gözlemlendi.



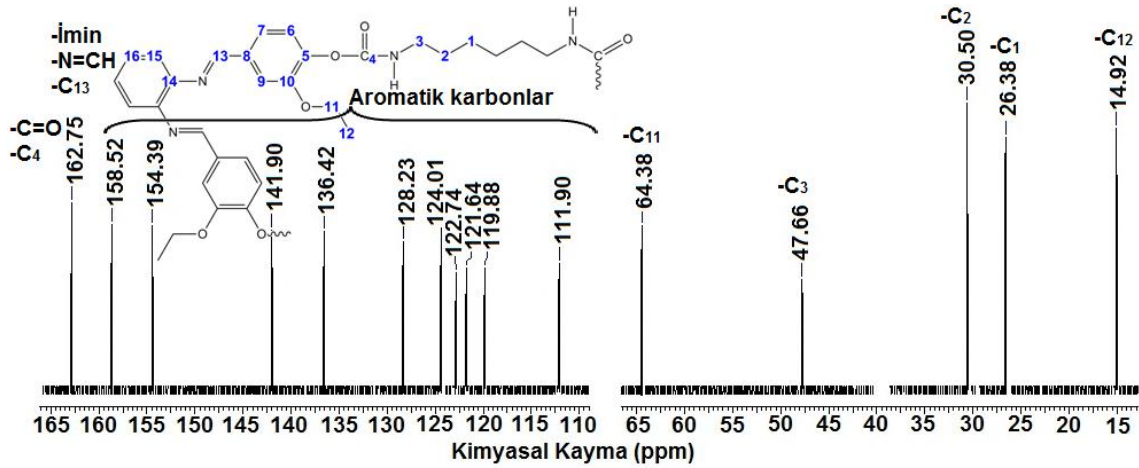
Şekil 76. EHBA-o-FDA bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu.

Şekil 77’de EHBA-o-FDA-TDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu gösterildi. EHBA-o-FDA-TDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrum sonuçlarına göre bu bileşiğin yapısındaki üretan karbonili karbonu ($-\text{C}=\text{O}$) 162,75 ppm’de, imin karbonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 153,95 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik karbonlar 111,31 ile 148,84 ppm arasında gözlemlendi. TDI’den kaynaklanan metil karbonu ($-\text{CH}_3$) ise 15,08 ppm’de gözlemlendi. Ayrıca, bu bileşiğin yapısındaki etoksi grubundan kaynaklanan etoksi karbonları ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) ve ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) sırasıyla 64,16 ve 17,93 ppm’de gözlemlendi.



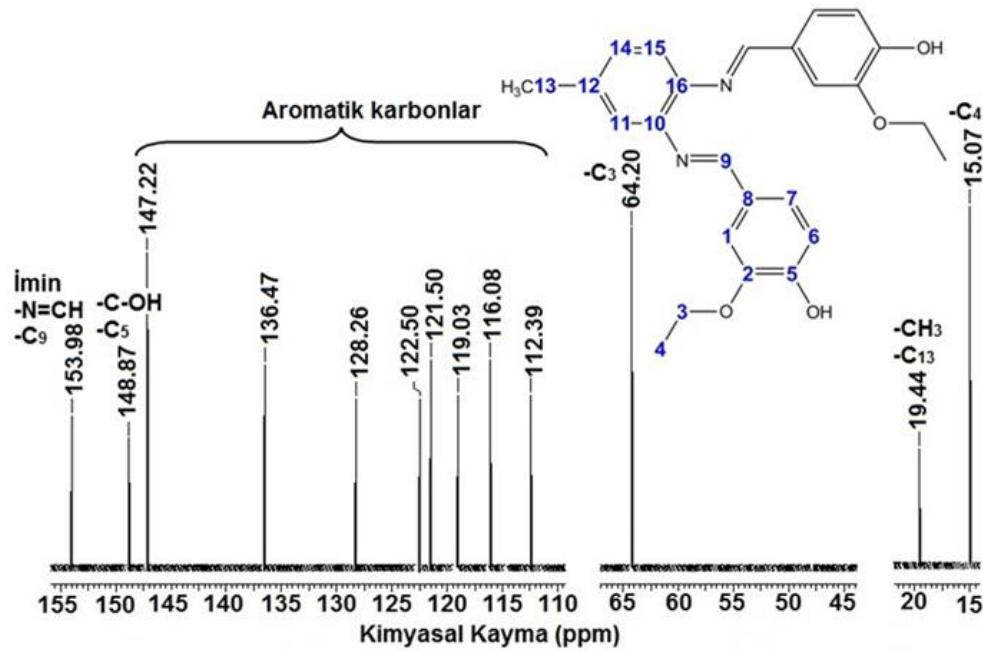
Şekil 77. EHBA-o-FDA-TDI bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

EHBA-o-FDA-HDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 78’de gösterildi. Bu bileşikten elde edilen ^{13}C -NMR spektrumu sonuçlarına göre EHBA-o-FDA-HDI bileşiğinin yapısındaki üretan karbonili karbonu ($-\text{C}=\text{O}$) 162,75 ppm’de, imin karbonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 158,52 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik karbonlar 111,90 ile 158,52 ppm arasında, diizosiyanat olarak HDI bileşiği kullanılmasından kaynaklanan alifatik karbonlar ise 26,38 ile 47,66 ppm arasında gözlemlendi. Etoksi grubundan kaynaklanan etoksi karbonları ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) ve ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) sırasıyla 64,38 ve 14,92 ppm’de gözlemlendi.



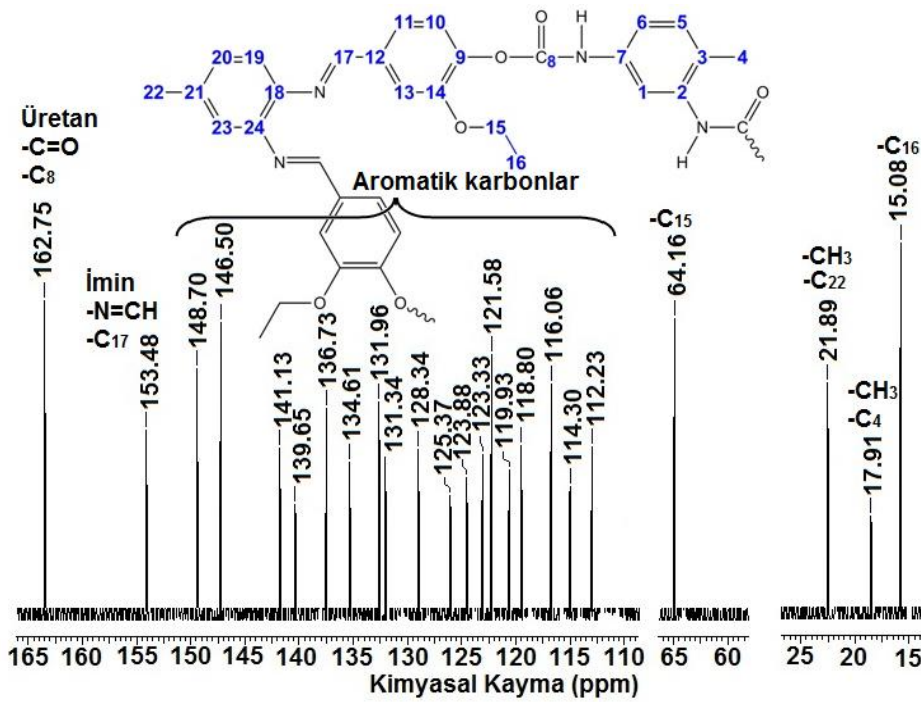
Şekil 78. EHBA-o-FDA-HDI bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

Şekil 79’da EHBA-o-FDAM bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu gösterildi. Elde edilen ^{13}C -NMR spektrum sonuçlarına göre bu bileşiğin yapısındaki hidroksil karbonu ($-\text{C}-\text{OH}$) 153,98 ppm’de, imin karbonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 148,87 ppm’de gözlemlendi. EHBA-o-FDAM bileşiğinin yapısındaki aromatik karbonlar 112,39 ile 147,22 ppm arasında gözlemlendi. Bu bileşiğin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılan amin bileşiğinden (4-metil-o-fenilen diamin) kaynaklanan metil karbonu ($-\text{C}_3\text{H}_3$) 19,44 ppm’de gözlemlendi. Etoksi grubundan kaynaklanan etoksi karbonları ($-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2-$) ve ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_5$) ise sırasıyla 64,20 ve 15,07 ppm’de gözlemlendi.



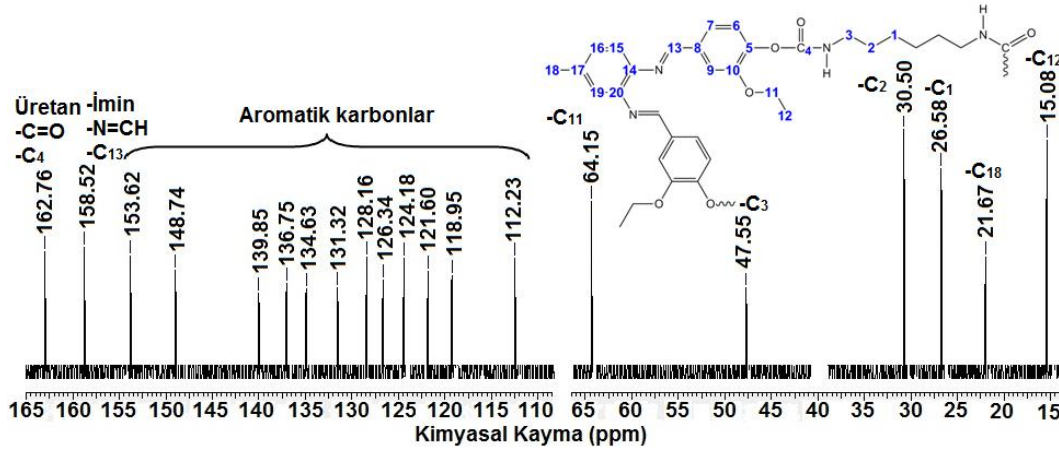
Şekil 79. EHBA-o-FDAM bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

EHBA-o-FDAM bileşiğinin azometin bağı içeren poliüretan türevlerinden olan EHBA-o-FDAM-TDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 80’de gösterildi. Elde edilen ^{13}C -NMR spektrumu sonuçlarına göre EHBA-o-FDAM-TDI bileşiğinin yapısındaki üretan karbonili karbonu ($-\text{C}=\text{O}$) 162,75 ppm’de, imin karbonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 153,48 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik karbonlar 112,23 ile 148,70 ppm arasında, diizosiyanat olarak kullanılan TDI’den kaynaklanan metil karbonu ($-\text{CH}_3$) 17,91 ppm’de, amin grubundan kaynaklanan metil karbonu ($-\text{CH}_3$) ise 21,89 ppm’de gözlemlendi. Etoksi grubundan kaynaklanan etoksi karbonları ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) ve ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) ise sırasıyla 64,16 ve 15,08 ppm’de gözlemlendi.



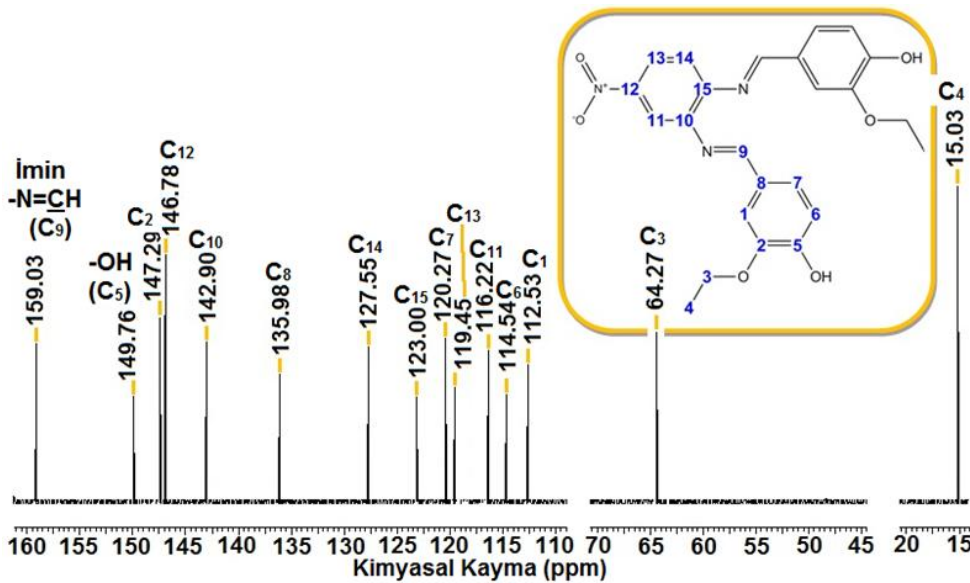
Şekil 80. EHBA-o-FDAM-TDI bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

Şekil 81’de EHBA-o-FDAM-HDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu verildi. Elde edilen ^{13}C -NMR spektrumu sonuçlarına göre EHBA-o-FDAM-HDI bileşiğinin yapısındaki üretan karbonili karbonu ($-\text{C}=\text{O}$) 162,76 ppm’de, imin karbonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 158,52 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik karbonlar 112,23 ile 153,62 ppm arasında gözlenirken bu bileşiğin sentezinde diizosiyanat olarak alifatik HDI kullanıldığından EHBA-o-FDAM-HDI bileşiğinin yapısındaki alifatik karbonlar ise 26,58 ile 47,55 ppm arasında ve amin bileşiğinin yapısından gelen metil karbonu ($-\text{CH}_3$) ise 21,67 ppm’de gözlemlendi. Etoksi grubundan kaynaklanan etoksi karbonları ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) ve ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) ise sırasıyla 64,15 ve 15,08 ppm’de gözlemlendi.



Şekil 81. EHBA-o-FDAM-HDI bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

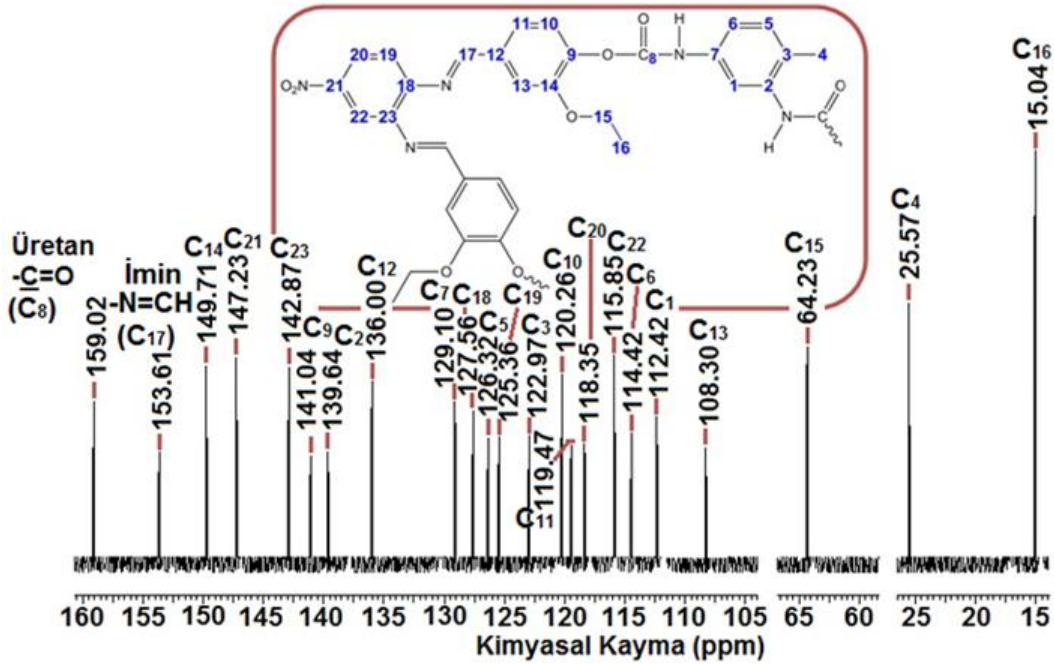
Şekil 82’de EHBA-o-FDAN bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu gösterildi. Bu bileşikten elde edilen ^{13}C -NMR spektrum sonuçlarına göre EHBA-o-FDAN bileşiğinin yapısındaki hidroksil karbonu ($-\text{C}-\text{OH}$) 159,03 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki imin karbonu ise 149,76 ppm’de gözlemlendi. Ayrıca, EHBA-o-FDAN bileşiğinin yapısındaki aromatik karbonlar ise 112,53 ile 147,29 ppm arasında gözlemlendi. Etoksi grubundan kaynaklanan etoksi karbonları ($-\text{O}-\text{C}-\text{H}_2-$) ve ($-\text{O}-\text{C}-\text{H}_2-\text{C}-\text{H}_3$) ise sırasıyla 64,27 ve 15,03 ppm’de gözlemlendi.



Şekil 82. EHBA-o-FDAN bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

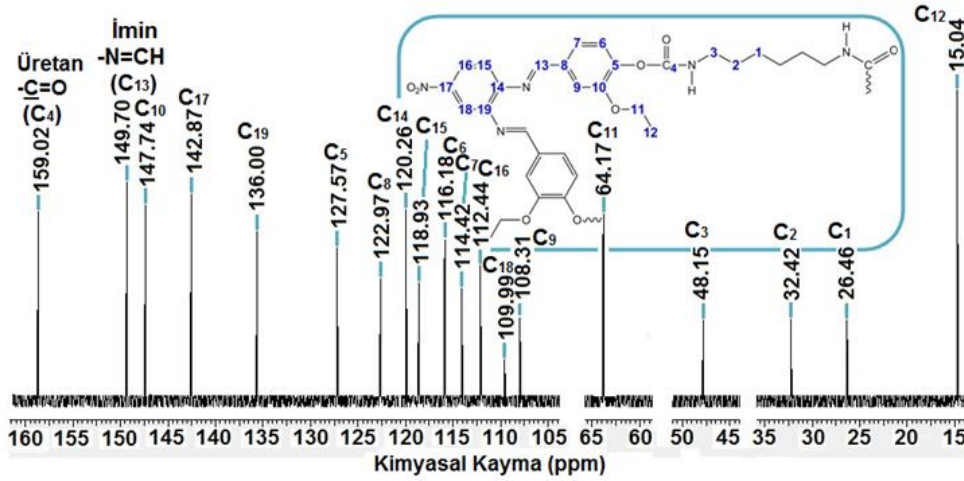
EHBA-o-FDAN bileşiğinin azometin bağı içeren poliüretan türevlerinden olan EHBA-o-FDAN-TDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 83’de gösterildi. Elde edilen

^{13}C -NMR spektrum sonuçlarına göre EHBA-o-FDAN-TDI bileşiğinin yapısındaki ürean karbonili karbonu ($-\text{C}=\text{O}$) 159,02 ppm olarak gözlemlendi. EHBA-o-FDAN-TDI bileşiğinin yapısındaki imin karbonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 153,61 ppm'de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik karbonlar 108,30 ile 149,71 ppm arasında gözlemlendi. Bu bileşiğin sentezinde diizosiyanat olarak TDI kullanıldığından EHBA-o-FDAN-TDI bileşiğinin yapısındaki metil karbonu ($-\text{CH}_3$) 25,57 ppm'de gözlemlendi. Etoksi grubundan kaynaklanan etoksi karbonları ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) ve ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) ise sırasıyla 64,23 ve 15,04 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 83. EHBA-o-FDAN-TDI bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

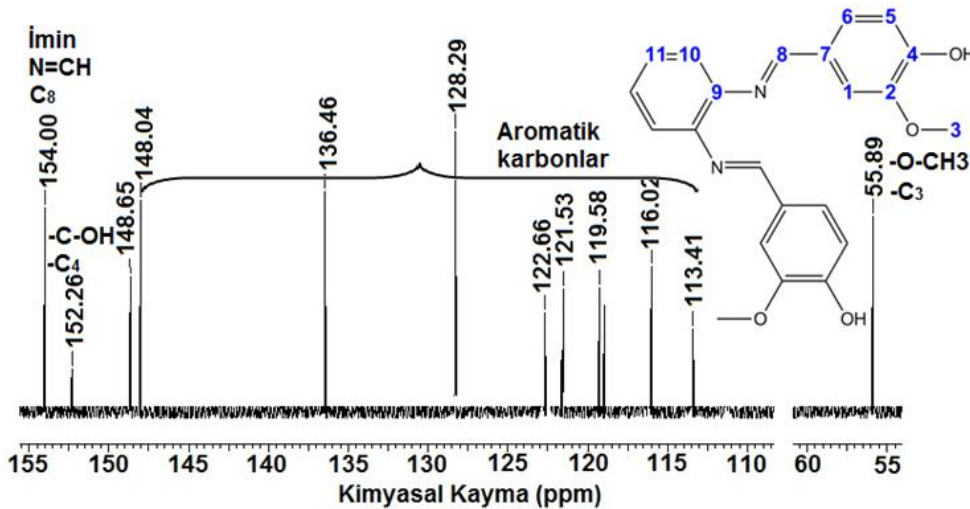
Şekil 84'de EHBA-o-FDAN-HDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu verildi. Elde edilen ^{13}C -NMR spektrum sonuçlarına göre EHBA-o-FDAN-HDI bileşiğinin yapısındaki ürean karbonili karbonu ($-\text{C}=\text{O}$) 159,02 ppm'de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki imin karbonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 149,70 ppm'de gözlemlendi. EHBA-o-FDAN-HDI bileşiğinin yapısındaki aromatik karbonlar 108,31 ile 147,74 ppm arasında gözlemlendi. Bu bileşiğin azometin bağı içeren poliürean türevine dönüştürülmesinde diizosiyanat olarak alifatik bir bileşik olan HDI bileşiği kullanıldığından EHBA-o-FDAN-HDI bileşiğinin yapısındaki alifatik karbonlar 26,46 ile 48,15 ppm arasında gözlemlendi. Etoksi grubundan kaynaklanan etoksi karbonları ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) ve ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) ise sırasıyla 64,17 ve 15,04 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 84. EHBA-o-FDAN-HDI bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

4.2.9. VAN bileşiğinden elde edilen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları

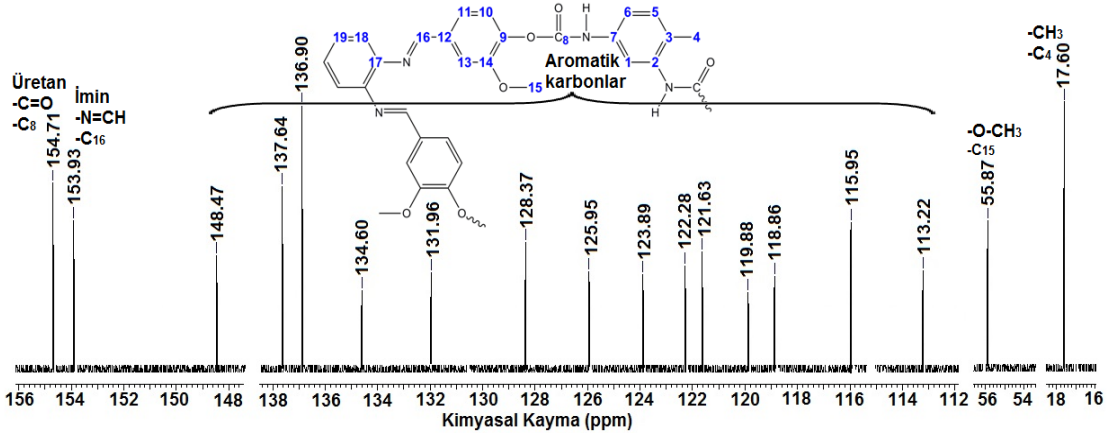
Şekil 85’de VAN-o-FDA bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu gösterildi. VAN-o-FDA bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumuna göre bu bileşiğin yapısındaki hidroksil karbonu ($-\text{C}-\text{OH}$) ve imin karbonu ($-\text{N}=\text{CH}$) sırasıyla 154,00 ve 152,56 ppm’de gözlemlendi. VAN-o-FDA bileşiğinin yapısındaki aromatik karbonlar ise 113,41 ile 148,65 ppm arasında gözlemlendi. Bu bileşiğin sentezinde çıkış maddesi olarak 3-metoksi-4-hidroksi benzaldehit bileşiği kullanıldığından VAN-o-FDA bileşiğinin yapısındaki metoksi karbonu ($-\text{O}-\text{CH}_3$) ise 55,89 ppm’de gözlemlendi.



Şekil 85. VAN-o-FDA bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

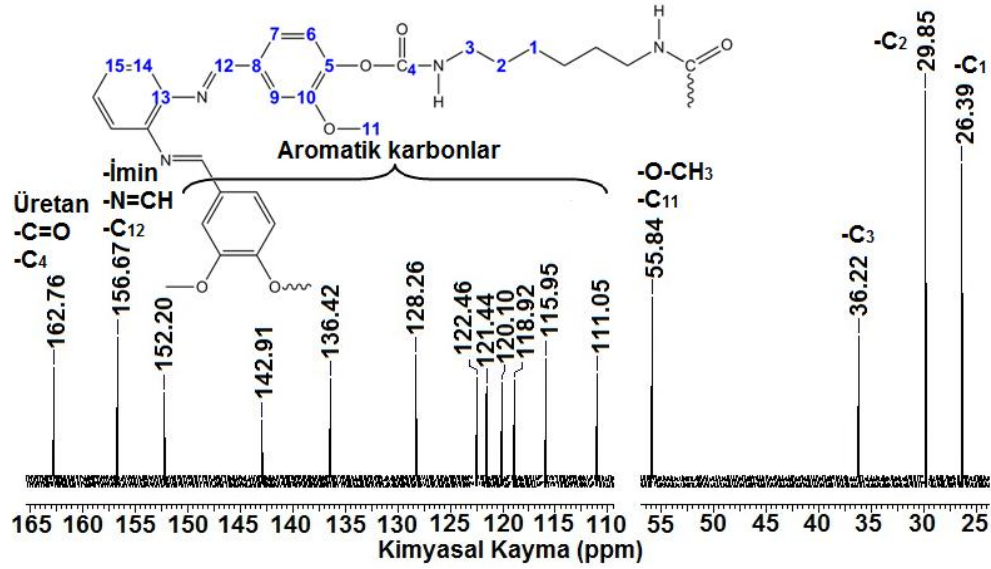
Şekil 86’da VAN-o-FDA-TDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu verildi. Bu spektrumdan elde edilen sonuçlara göre VAN-o-FDA-TDI bileşiğinin yapısındaki üretan

karbonili karbonu (-C=O) 154,71 ppm'de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki imin karbonu ise 153,93 ppm olarak belirlendi. VAN-*o*-FDA-TDI bileşiğinin yapısındaki aromatik karbonlar 113,22 ile 148,47 ppm arasında gözlenirken diizosiyanat olarak kullanılan TDI'dan kaynaklanan metil karbonu (-CH_3) ise 17,60 ppm'de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki metoksi karbonu ise (-O-CH_3) ise 55,87 ppm'de gözlemlendi.



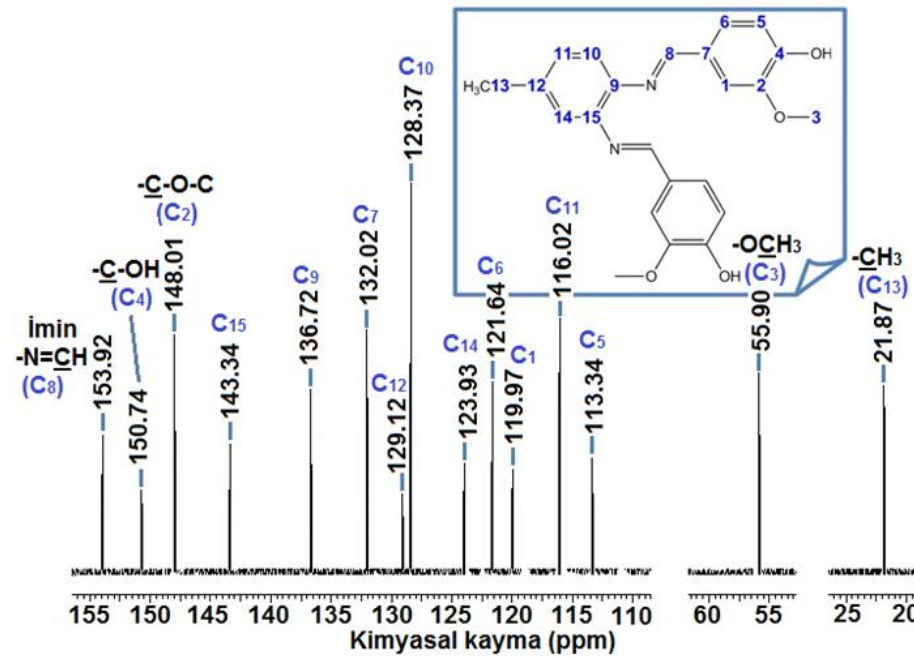
Şekil 86. VAN-*o*-FDA-TDI bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

Şekil 87'de VAN-*o*-FDA-HDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu verildi. Bu spektrumdan elde edilen sonuçlara göre VAN-*o*-FDA-HDI bileşiğinin yapısındaki üretan karbonili karbonu (-C=O) 162,76 ppm'de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki imin karbonu ise 156,67 ppm olarak belirlendi. VAN-*o*-FDA-HDI bileşiğinin yapısındaki aromatik karbonlar 111,05 ile 152,20 ppm arasında gözlemlendi. Diizosiyanat olarak kullanılan HDI'dan kaynaklanan alifatik karbonlar ise 26,39 ile 36,22 ppm arasında gözlemlendi. VAN-*o*-FDA-HDI bileşiğinin yapısındaki metoksi karbonu ise (-O-CH_3) ise 55,84 ppm'de gözlemlendi.



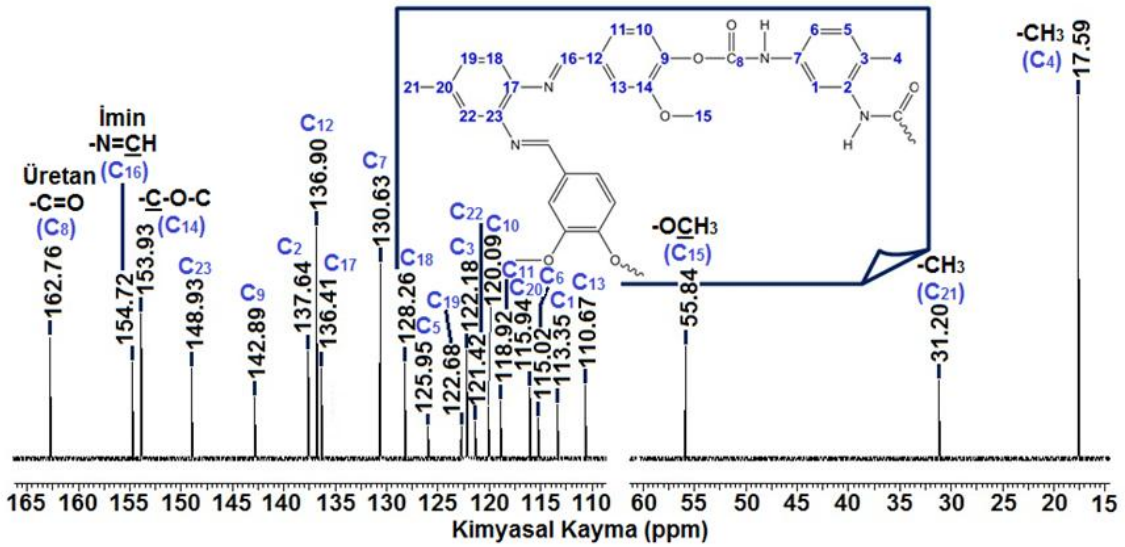
Şekil 87. VAN-o-FDA-HDI bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu.

Şekil 88’de VAN-o-FDAM bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu verildi. VAN-o-FDAM bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum sonuçlarına göre bu bileşiğin yapısındaki hidroksil karbonu (-C-OH) 153,92 ppm’de, imin karbonu (-N=CH) ise 150,74 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik karbonlar 113,34 ile 148,01 ppm arasında, VAN-o-FDAM bileşiğinin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılan amin bileşiğinin (4-metil-o-fenilen diamin) yapısından kaynaklanan metil karbonu (-CH₃) 21,87 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğinin yapısındaki metoksi karbonu ise (-O-CH₃) ise 55,90 ppm’de gözlemlendi.



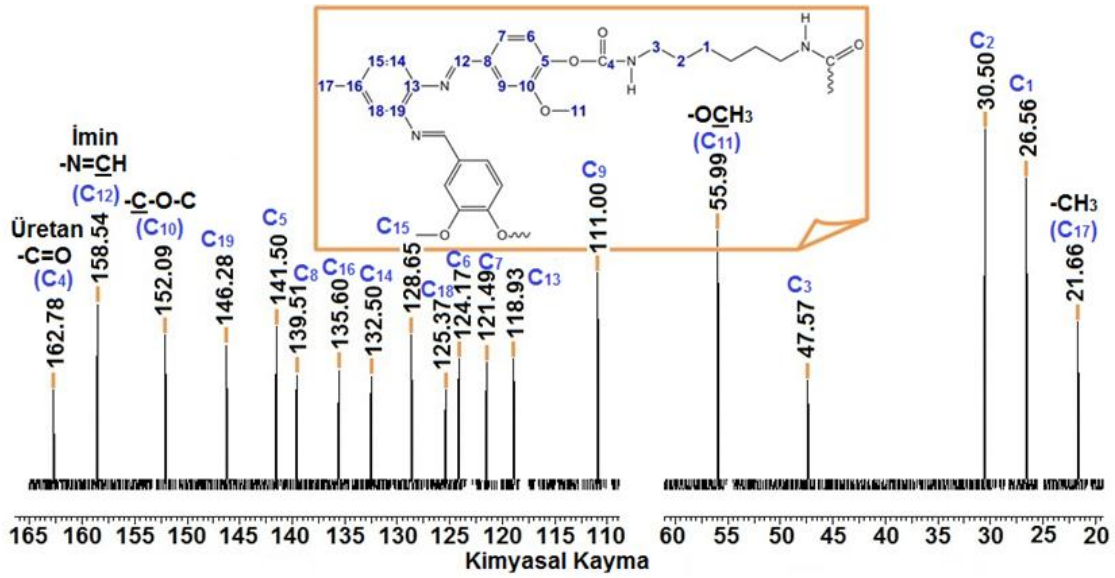
Şekil 88. VAN-o-FDAM bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu.

VAN-*o*-FDAM bileşiği ve izosiyanat olarak TDI bileşiği kullanılarak sentezlenen VAN-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 89’da gösterildi. Bu spektrumdan elde edilen sonuçlara göre VAN-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin yapısındaki ürethan karbonili karbonu ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$) 162,76 ppm olarak belirlendi. Bu bileşiğin yapısındaki imin karbonu ($-\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H}$) ise 152,72 ppm’de gözlemlendi. VAN-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin yapısındaki aromatik karbonlar 110,67 ile 153,93 ppm arasında, diizosiyanat olarak kullanılan TDI’den kaynaklanan metil karbonu ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$) 17,59 ppm’de, amin grubundan kaynaklanan metil karbonu ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ise 31,20 ppm’de gözlemlendi. Ayrıca, bu bileşiğinin yapısındaki metoksi karbonu ise ($-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ise 55,84 ppm’de gözlemlendi.



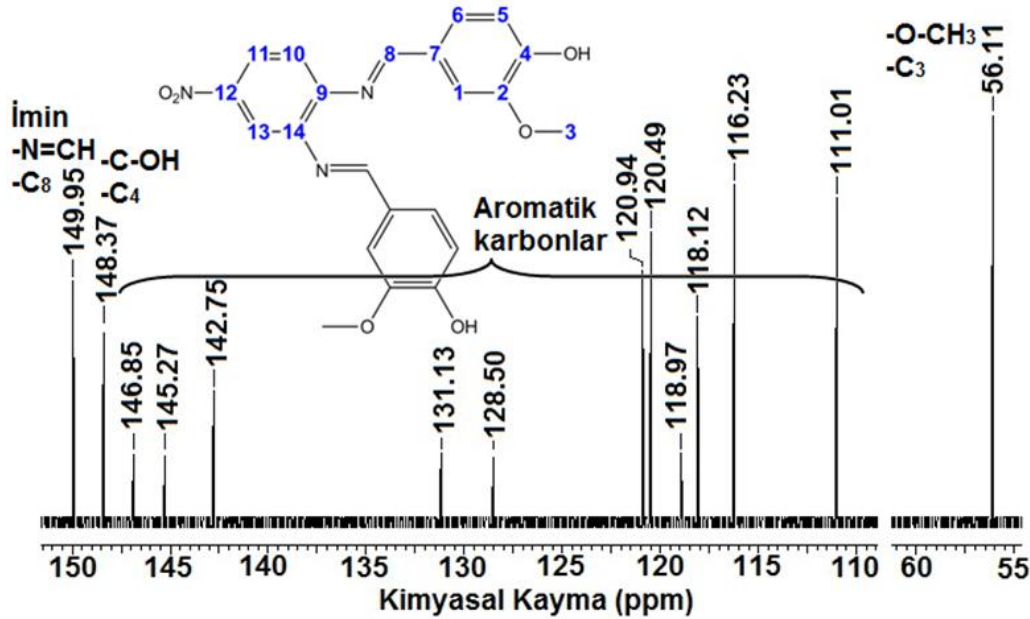
Şekil 89. VAN-*o*-FDAM-TDI bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

Şekil 90’da VAN-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu gösterildi. Bu spektrumdan elde edilen sonuçlara göre VAN-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin yapısındaki ürethan karbonili karbonu ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$) 162,78 ppm’de gözlenirken imin karbonu ($-\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H}$) ise 158,54 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik karbonlar 111,00 ile 152,09 ppm arasında gözlemlendi. Ayrıca, bu bileşiğin sentezinde diizosiyanat olarak alifatik HDI kullanıldığından VAN-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin yapısındaki alifatik karbonlar 26,56 ile 47,57 ppm arasında ve amin bileşiğinin yapısından gelen metil karbonu ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ise 21,66 ppm’de gözlemlendi. Ayrıca, bu bileşiğinin yapısındaki metoksi karbonu ise ($-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ise 55,99 ppm’de gözlemlendi.



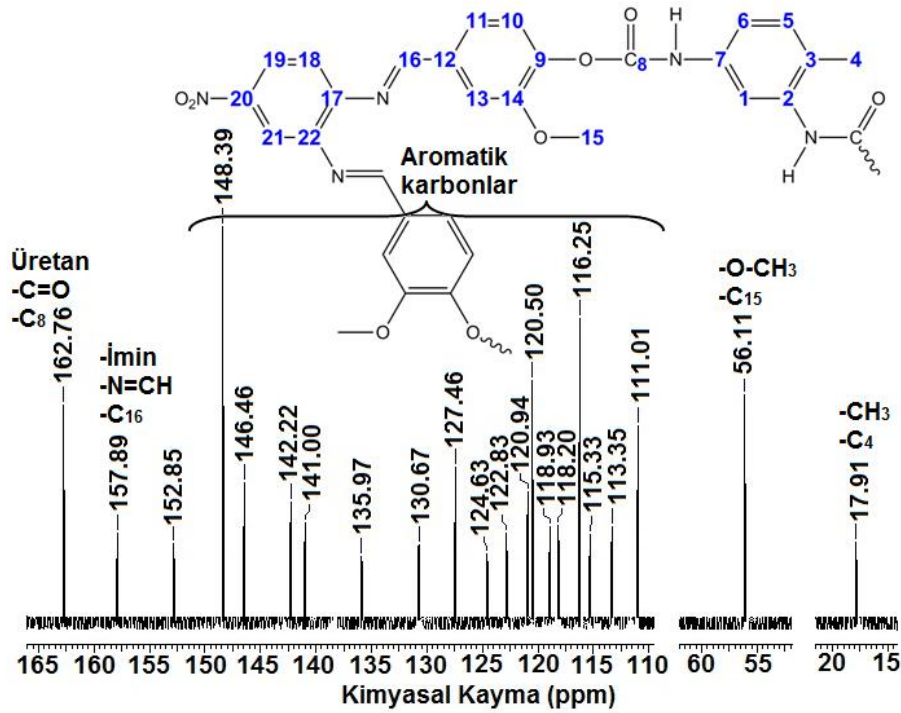
Şekil 90. VAN-*o*-FDAM-HDI bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

Şekil 91’de VAN-*o*-FDAN bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu gösterildi. VAN-*o*-FDAN bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumuna göre bu bileşiğin yapısındaki hidroksil karbonu ($-\text{C}-\text{OH}$) 149,95 ppm’de, imin karbonu ise 148,37 ppm’de gözlemlendi. Ayrıca, VAN-*o*-FDAN bileşiğinin yapısındaki aromatik karbonlar ise 111,01 ile 146,85 ppm arasında gözlemlendi. Bu bileşiğinin yapısındaki metoksi karbonu ise ($-\text{O}-\text{CH}_3$) ise 55,11 ppm’de gözlemlendi.



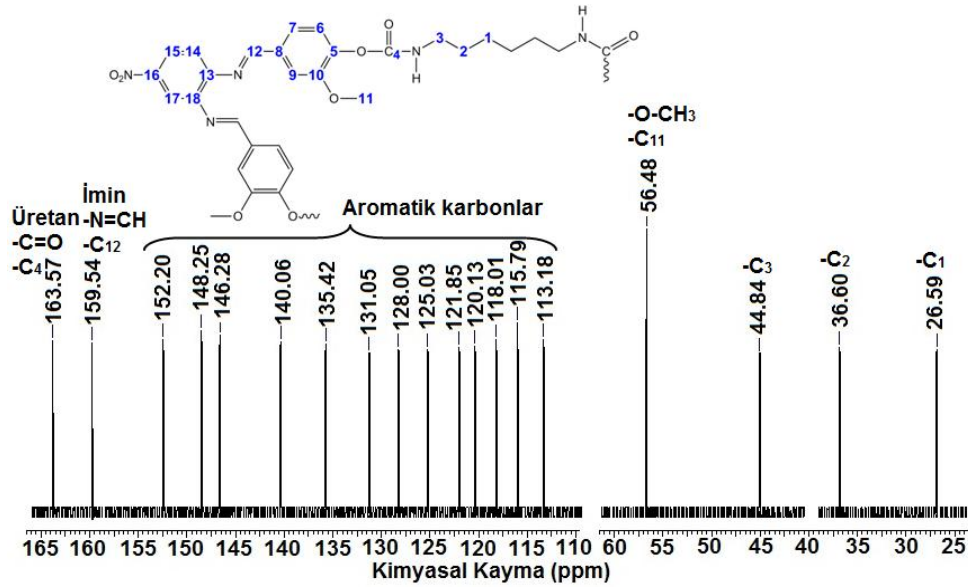
Şekil 91. VAN-*o*-FDAN bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

VAN-*o*-FDAN bileşiğinin azometin bağı içeren poliüretan türevlerinden olan VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 92’de gösterildi. VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrum sonuçlarına göre VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin yapısındaki üretan karbonili karbonu ($-\text{C}=\text{O}$) 162,76 ppm’de, imin karbonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 157,89 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik karbonlar 111,01 ile 152,85 ppm arasında gözlemlendi. Bu bileşiğin sentezinde diizosiyanat olarak TDI kullanıldığından VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin yapısındaki metil karbonu ($-\text{CH}_3$) 17,91 ppm’de gözlemlendi. Ayrıca, bu bileşiğinin yapısındaki metoksi karbonu ise ($-\text{O}-\text{CH}_3$) 56,11 ppm’de gözlemlendi.



Şekil 92. VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

Şekil 93’de VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu verildi. VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu sonuçlarına göre bu bileşiğin yapısındaki üretan karbonili karbonu ($-\text{C}=\text{O}$) 163,57 ppm’de, imin karbonu ($-\text{N}=\text{CH}$) ise 159,54 ppm’de gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki aromatik karbonlar 113,18 ile 152,20 ppm arasında gözlemlendi. Bu bileşiğin yapısındaki diizosiyanat olarak kullanılan HDI’den kaynaklanan alifatik karbonlar ise 26,59 ile 44,84 ppm arasında gözlemlendi. Metoksi karbonu ise ($-\text{O}-\text{CH}_3$) ise 56,48 ppm’de gözlemlendi.



Şekil 93. VAN-o-FDAN-HDI bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu.

4.3. Poli(azometin-üretan)ların Ortalama Mol Kütleleri

Sentezlenen azometin bağı içeren poliüretanların ortalama mol kütlelerinin belirlenmesinde büyüklüğe ayırma kromatografisi (SEC) kullanıldı.

4-Hidroksi benzaldehit bileşiği kullanılarak elde edilen poli(azometin-üretan)ların SEC analiz sonuçları Çizelge 5'de özetlendi. Elde edilen SEC analiz sonuçlarına göre 4-DHB-*o*-FDA-TDI bileşiğinin 22-27 yinelenen birim içerdiği hesaplandı. 4-DHB-*o*-FDAM-TDI ve 4-DHB-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin ise sırasıyla 22-25 ve 32-39 yinelenen birim içerdikleri hesaplandı. Diizosiyanat olarak alifatik HDI bileşiği kullanılarak elde edilen bileşikler olan 4-DHB-*o*-FDA-HDI, 4-DHB-*o*-FDAM-HDI ve 4-DHB-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin yinelenen birim sayısı 31-35, 35-38 ve 23-30 olarak hesaplandı.

Çizelge 5. 4-HBA serisinden elde edilen maddelerin SEC analiz sonuçları

Poli(azometin-üretan)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	PDI
4-DHB- <i>o</i> -FDA-TDI	6800	8400	1,235
4-DHB- <i>o</i> -FDAM-TDI	7250	8160	1,126
4-DHB- <i>o</i> -FDAN-TDI	11700	13980	1,195
4-DHB- <i>o</i> -FDA-HDI	9800	11050	1,128
4-DHB- <i>o</i> -FDAM-HDI	11800	12700	1,076
4-DHB- <i>o</i> -FDAN-HDI	8250	10800	1,309

\bar{M}_n : Sayıca ortalama mol kütlesi

\bar{M}_w : Ağırlıkça ortalama mol kütlesi

PDI: Polidisperslik indeksi

Çizelge 6’da 3-etoksi-4-hidroksi benzaldehit (EHBA) bileşiği kullanılarak elde edilen azometin içeren poliüretanların SEC analiz sonuçları gösterildi. Elde edilen SEC analiz sonuçlarına göre EHBA-o-FDA-TDI bileşiğinin 19-24 yinelenen birim içerdiği hesaplandı. EHBA-o-FDAM-TDI ve EHBA-o-FDAN-TDI bileşiklerinin ise sırasıyla 17-22 ve 25-29 yinelenen birim içerdiği belirlendi. Bu serinin heksametilen diizosiyanat (HDI) bileşiği kullanılarak elde edilen azometin bağı içeren poliüretanları olan EHBA-o-FDA-HDI, EHBA-o-FDAM-HDI ve EHBA-o-FDAN-HDI bileşiklerinin ise sırasıyla 20-28, 21-23 ve 26-30 yinelenen birim içerdiği hesaplandı.

Çizelge 6. EHBA serisinden elde edilen maddelerin SEC analiz sonuçları

Poli(azometin-üretan)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	PDI
EHBA-o-FDA-TDI	7620	9500	1,247
EHBA-o-FDAM-TDI	7040	9200	1,307
EHBA-o-FDAN-TDI	11400	12950	1,136
EHBA-o-FDA-HDI	7930	11220	1,415
EHBA-o-FDAM-HDI	8720	9590	1,100
EHBA-o-FDAN-HDI	11600	13200	1,138

\bar{M}_n : Sayıca ortalama mol kütlesi

\bar{M}_w : Ağırlıkça ortalama mol kütlesi

PDI: Polidisperslik indeksi

Vanilin (3-metoksi-4-hidroksi benzaldehit) bileşiği kullanılarak elde edilen poli(azometin-üretan)ların SEC analiz sonuçları Çizelge 7’de özetlendi. Elde edilen SEC analiz sonuçlarına göre toluendiizosiyanat (TDI) bileşiği kullanılarak elde edilen poli(azometin-üretan)lar olan VAN-o-FDA-TDI, VAN-o-FDAM-TDI ve VAN-o-FDAN-TDI bileşiklerinin sayıca ortalama mol kütleleri sırasıyla 6400, 7900 ve 7350, ağırlıkça ortalama mol kütleleri ise sırasıyla 7840, 9800 ve 9730 olarak hesaplandı. VAN-o-FDA-HDI, VAN-o-FDAM-HDI ve VAN-o-FDAN-HDI bileşiklerinin ise sayıca ortalama mol kütleleri sırasıyla 9060, 9580 ve 10640, ağırlıkça ortalama mol kütleleri ise sırasıyla 11360, 10400 ve 12500 olarak hesaplandı. Elde edilen bu sonuçlara göre VAN-o-FDA-TDI, VAN-o-FDAM-TDI ve VAN-o-FDAN-TDI bileşiklerinin sırası ile 17-21, 20-25 ve 17-23 yinelenen birim içerdikleri hesaplandı. Heksametilen diizosiyanat (HDI) bileşiği kullanılarak elde edilen poli(azometin-üretan)lar olan VAN-o-FDA-HDI, VAN-o-FDAM-HDI ve VAN-o-FDAN-HDI bileşiklerinin ise sırası ile 24-30, 25-27 ve 25-30 yinelenen birim içerdikleri hesaplandı.

Çizelge 7. VAN serisinden elde edilen maddelerin SEC analiz sonuçları

Poli(azometin-üretan)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	PDI
VAN- <i>o</i> -FDA-TDI	6400	7840	1,225
VAN- <i>o</i> -FDAM-TDI	7900	9800	1,241
VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI	7350	9730	1,324
VAN- <i>o</i> -FDA-HDI	9060	11360	1,254
VAN- <i>o</i> -FDAM-HDI	9580	10400	1,086
VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI	10640	12500	1,175

\bar{M}_n : Sayıca ortalama mol kütlesi

\bar{M}_w : Ağırlıkça ortalama mol kütlesi

PDI: Polidisperslik indeksi

4.4. Fotofiziksel Özellikler

4.4.1. 4-HBA serisinin UV-görünür bölge spektroskopileri

Sentezlenen Schiff bazları ve azometin bağı içeren poliüretanların fotofiziksel özellikleri UV-görünür bölge ve fotolimünesans (PL) spektroskopi cihazları kullanılarak incelendi. 4-Hidroksi benzaldehit ve diamin bileşiklerinin (*o*-fenilen diamin, 4-metil-*o*-fenilen diamin ve 4-nitro-*o*-fenilen diamin) kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen Schiff bazlarının ve poli(azometin-üretan) türevlerinin UV-görünür bölge spektrumları Şekil 94, 95 ve 96'da gösterildi. Ayrıca, bu bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumlarından elde edilen sonuçlar Çizelge 8'de özetlendi. Elde edilen Schiff bazlarının ve azometin bağı içeren poliüretan türevlerinin sentez şemasına göre (Şekil 32 ve Şekil 33) bu bileşiklerinin tekli elektron çiftinden (-O) ve çoklu bağlardan (-CH=N- ve -C=C-) oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, 4-nitro-*o*-fenilen diamin bileşiğinden türetilen Schiff bazları ve poli(azometin-üretan)lar çoklu -NO₂ bağı içermektedir.

Çizelge 8. 4-HBA bileşiğinden sentezlenen Schiff bazları ve poliüretanların UV-görünür bölge spektrum sonuçları

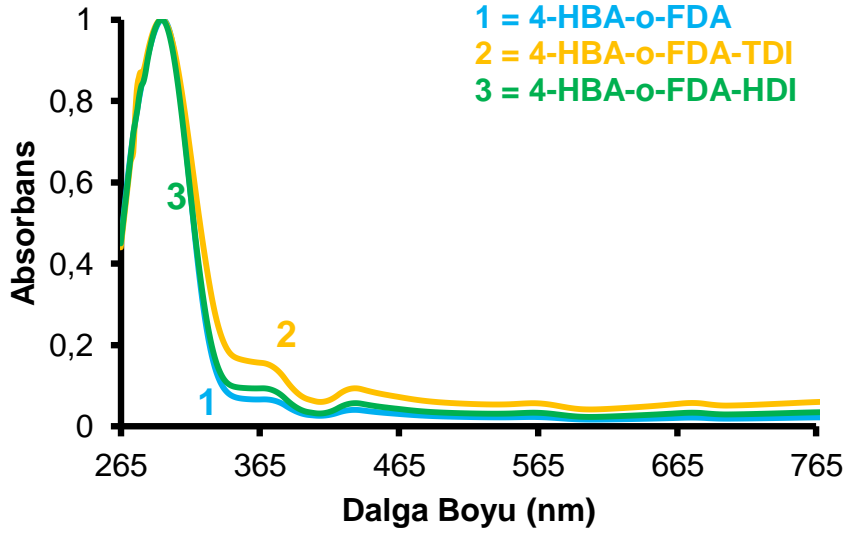
Bileşikler	λ_{max} (nm)	λ_{onset} (nm)	Optik band boşluğu (eV)
4-HBA- <i>o</i> -FDA	293	503	2,47
4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI	294, 362, 433	553	2,25
4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI	294, 372, 434	541	2,29
4-HBA- <i>o</i> -FDAM	300	340	3,65
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	281, 357	437	2,84
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	300, 373, 432	496	2,50
4-HBA- <i>o</i> -FDAN	288, 362	347	3,58
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	298, 370, 432	518	2,40
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	275, 299, 370	436	2,85

4-HBA-*o*-FDA, 4-HBA-*o*-FDAM ve 4-HBA-*o*-FDAN bileşiklerinin UV-görünür bölge spektrum sonuçlarına göre bu bileşikler sırasıyla 293, 300 ve 288 nm'de UV-görünür bölge absorpsiyonu gösterdiği bulundu.. Schiff bazlarının göstermiş oldukları bu UV-görünür bölge absorpsiyonu yapılarındaki azometin bağındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 4-HBA-*o*-FDAN bileşiği 362 nm'de bir UV-görünür bölge absorpsiyonu daha gösterdiği belirlendi. Bu absorpsiyonda 4-HBA-*o*-FDAN bileşiğinin yapısındaki nitro (-NO₂) grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır. Bu serinin poli(azometin-üretan) bileşikleri ise 275 ile 300 nm arası, 299 ile 373 nm arası ve 370 ile 434 nm arası olmak üzere 3 tane UV-vis absorpsiyonu gösterdikleri belirlendi. Bu absorpsiyonlar sırasıyla poli(azometin-üretan)ların yapısındaki üretan grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ve azometin bağındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

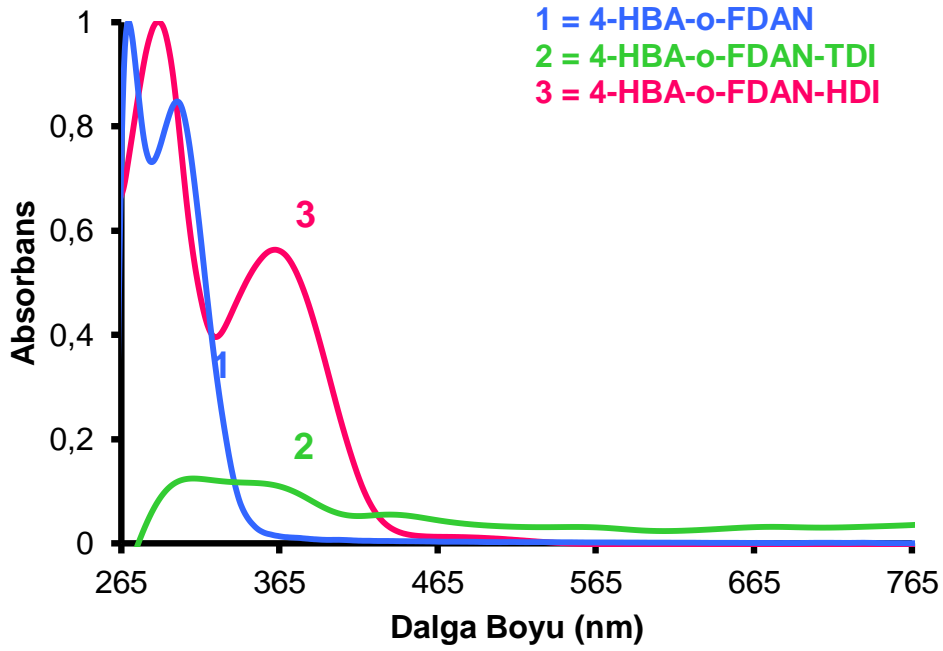
Elde edilen bileşiklerin optik band boşlukları ise (E_g) literatürdeki gibi hesaplandı (Kaya ve Kamacı, 2012) ve sentezlenen bileşiklerin optik band boşluklarını hesaplamak için aşağıdaki formül kullanıldı.

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

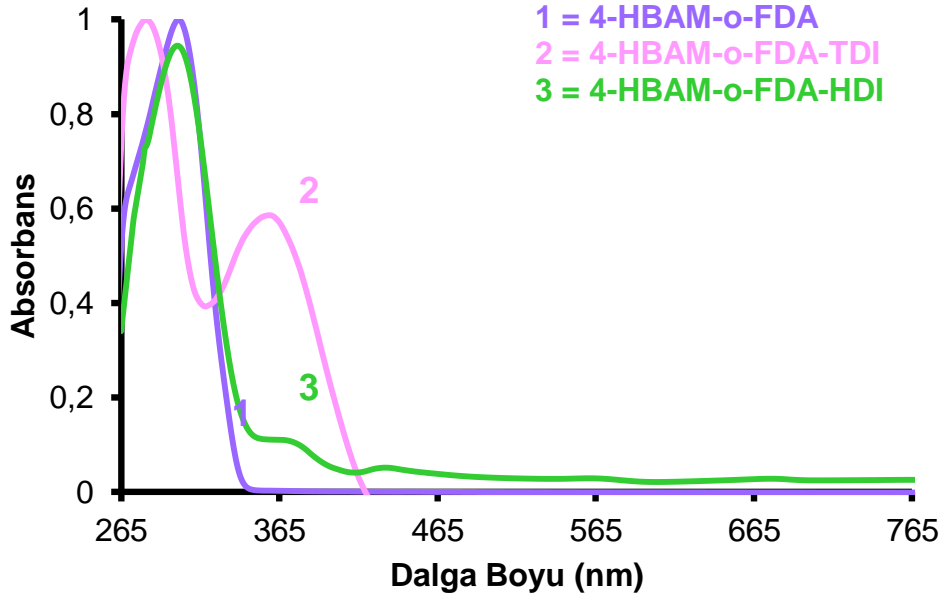
4-HBA-*o*-FDA, 4-HBA-*o*-FDAM ve 4-HBA-*o*-FDAN bileşiklerinin λ_{onset} değerleri sırası ile 503, 340 ve 347 nm olarak hesaplandı. Poli(azometin-üretan) bileşiklerinin λ_{onset} değerleri ise 436 ile 553 nm arasında hesaplandı. 4-HBA-*o*-FDA, 4-HBA-*o*-FDAM ve 4-HBA-*o*-FDAN bileşiklerinin optik band boşlukları ise sırası ile 2,47, 3,65 ve 3,58 eV olarak hesaplandı. Azometin bağı içeren poliüretanların optik band boşlukları ise 2,25 ile 2,85 eV arasında hesaplandı. Elde edilen bu sonuçlara göre azometin bağı içeren poliüretanlar Schiff bazlarına göre daha düşük optik band boşluğu değerlerine sahip oldukları belirlendi. Bunun nedeni azometin bağı içeren poliüretanların polimerizasyon sonrası molekül kütlelerinin artması ve artan bu molekül kütlesi ile birlikte poliüretanların yapılarındaki konjugasyonun artmasıdır. Bilindiği gibi poli konjuge yapı optik band boşluğu değerini düşürür (Kaya ve Kamacı, 2013).



Şekil 94. 4-HBA ve *o*-FDA kullanılarak elde edilen bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumları.



Şekil 95. 4-HBA ve *o*-FDAN kullanılarak elde edilen bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumları.



Şekil 96. 4-HBA ve *o*-FDAM kullanılarak elde edilen bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumları.

4.4.2. EHBA serisinin UV-görünür bölge spektroskopileri

3-Etoksi-4-hidroksi benzaldehit (EHBA) ve diamin bileşiklerinin (*o*-FDA, *o*-FDAM ve *o*-FDAN) kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenen Schiff bazlarının ve azometin bağı içeren poliüretanların UV-görünür bölge spektrumları Şekil 97, 98 ve 99'da gösterildi ve bu spektrumlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 9'da özetlendi.

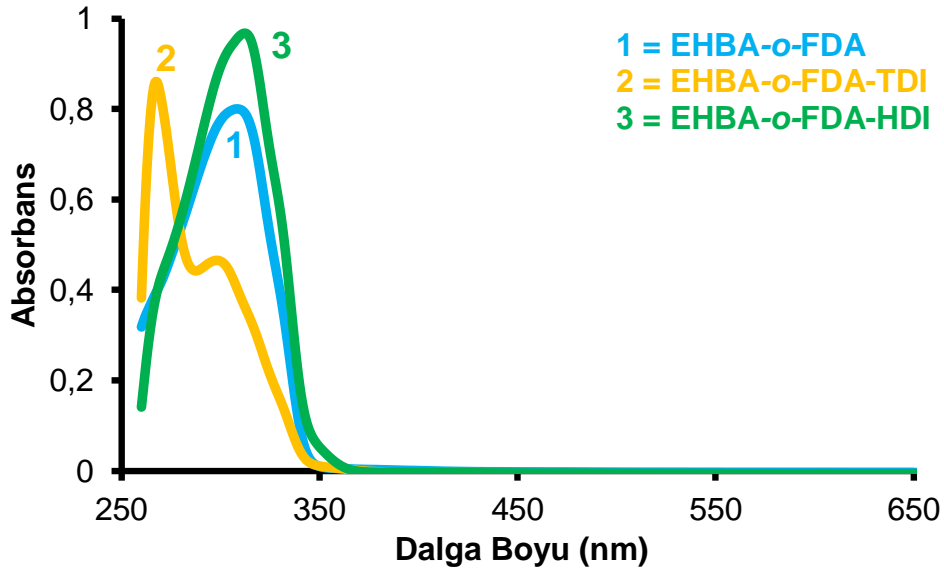
Çizelge 9. EHBA bileşiği kullanılarak sentezlenen Schiff bazları ve poliüretanların UV-görünür bölge spektrum sonuçları

Bileşikler	λ (nm)	λ_{onset} (nm)	Optik band boşluğu (eV)
EHBA- <i>o</i> -FDA	308	345	3,60
EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI	267, 298	350	3,55
EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI	312	361	3,44
EHBA- <i>o</i> -FDAM	310	350	3,55
EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	268, 305	354	3,51
EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	307	364	3,41
EHBA- <i>o</i> -FDAN	288, 362	395	3,14
EHBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	292, 369	464	2,68
EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	286, 361	489	2,54

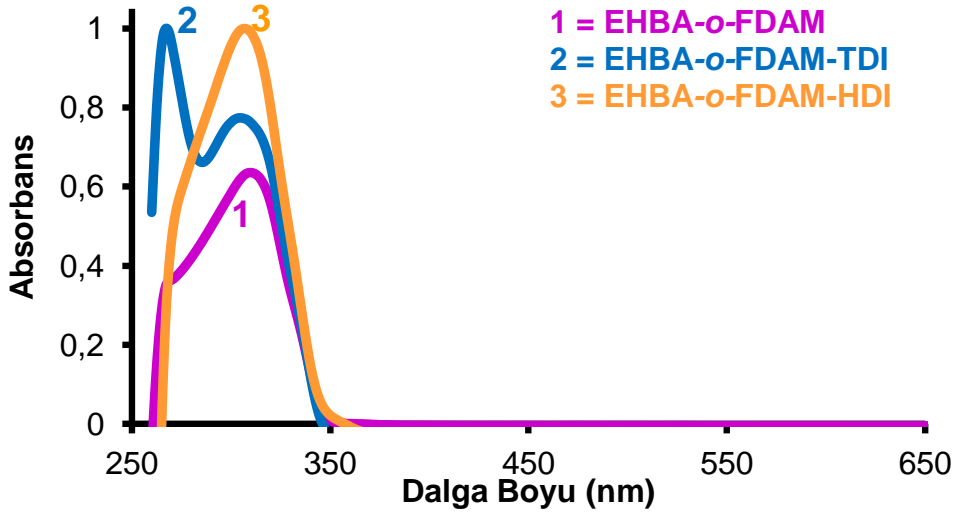
Elde edilen UV-görünür bölge spektrumu sonuçlarına göre EHBA-*o*-FDA, EHBA-*o*-FDAM ve EHBA-*o*-FDAN bileşiklerinin yapılarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait UV-görünür bölge absorpsiyonu sırası ile 308, 310 ve 288 nm olarak gözlemlendi. EHBA-*o*-FDAN

bileşiğindeki nitro (-NO₂) grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ise 362 nm olarak belirlendi. EHBA serisinden elde edilen azometin bağı içeren poliüretanların yapılarındaki üretan grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 267 ile 312 nm arasında, azometin bağındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise 298 ile 369 nm arasında gözlemlendi.

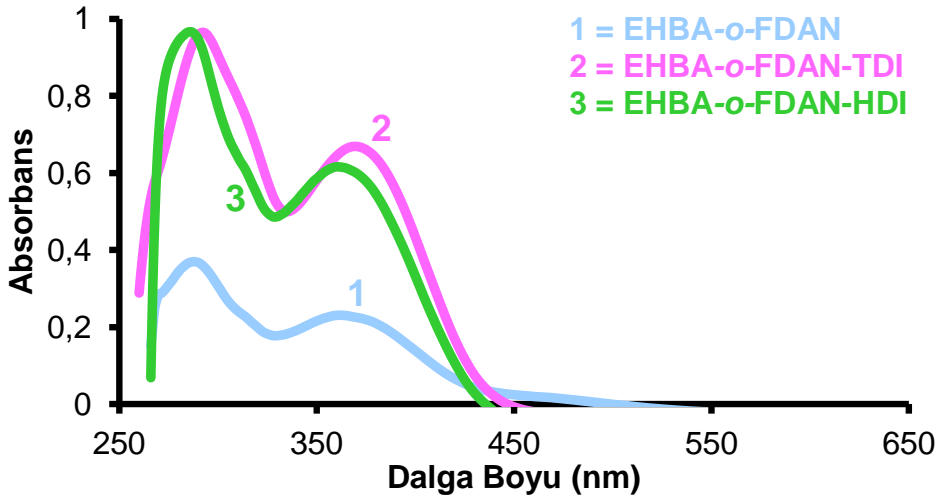
EHBA-*o*-FDA, EHBA-*o*-FDAM ve EHBA-*o*-FDAN bileşiklerinin λ_{onset} değerleri 345, 350 ve 395 nm olarak belirlendi. Bu serinin azometin bağı içeren poliüretanlarının λ_{onset} değerleri ise 350 ile 489 nm arasında olduğu bulundu. EHBA-*o*-FDA, EHBA-*o*-FDAM ve EHBA-*o*-FDAN bileşiklerinin optik band boşlukları sırası ile 3,60, 3,55 ve 3,14 eV olarak hesaplandı. Azometin bağı içeren poliüretanların optik band boşlukları ise 2,54 ile 3,55 eV arasında hesaplandı. Hesaplanan optik band boşluğu değerlerine göre genel olarak poli(azometin-üretan)ların poli konjuge yapılarından dolayı Schiff bazlarından daha düşük optik band boşluğu değerlerine sahip olduğu belirlendi.



Şekil 97. EHBA-*o*-FDA serisinden elde edilen UV-görünür bölge spektrumları.



Şekil 98. EHBA-*o*-FDAM serisinden elde edilen UV-görünür bölge spektrumları.



Şekil 99. EHBA-*o*-FDAN serisinden elde edilen UV-görünür bölge spektrumları.

4.4.3. VAN serisinin UV-görünür bölge spektroskopileri

VAN bileşiği ile diamin (*o*-FDA, *o*-FDAM ve *o*-FDAN) bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumları sırasıyla Şekil 100, 101 ve 102'de gösterildi. Bu seriden sentezlenen bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumu sonuçları ise Çizelge 10'da özetlendi. VAN serisinden elde edilen Schiff bazlarının ve poli(azometin-üretan) türevlerinin UV-görünür bölge spektrum sonuçlarına göre elde edilen VAN-*o*-FDA, VAN-*o*-FDAM ve VAN-*o*-FDAN bileşiklerinin yapılarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait UV-vis absorpsiyonu sırası ile 311, 310 ve 292 nm olarak bulundu. VAN-*o*-FDAN bileşiğinin yapısındaki nitro (-NO₂) grubundan kaynaklanan $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ise 371 nm'de gözlemlendi. Azometin bağı içeren poliüretanların

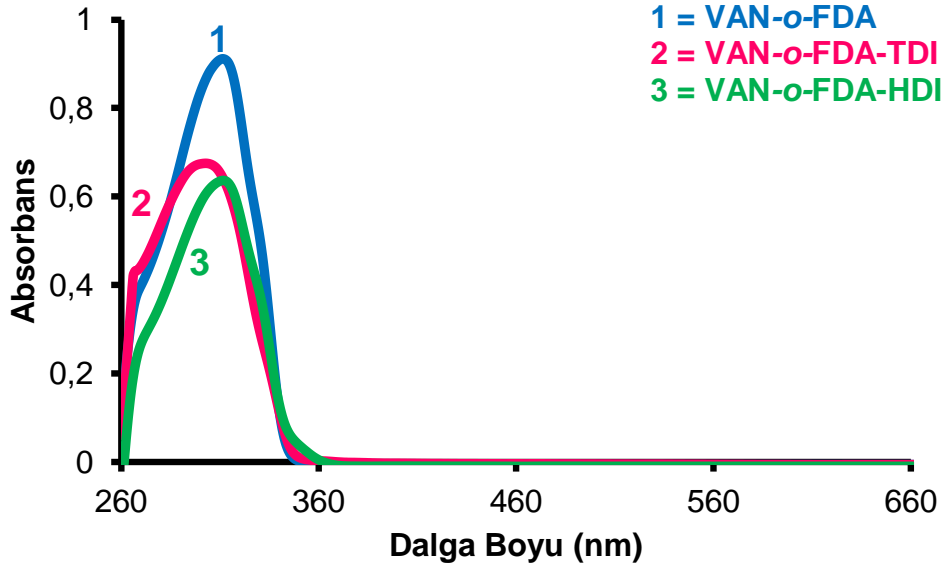
yapılarındaki, ürethan bağından kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 269 ile 312 nm arasında belirlendi. Bu bileşiklerin yapılarındaki azometin bağından kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise 302 ile 381 nm arasında olduğu bulundu.

Çizelge 10. VAN serisinden elde edilen bileşiklerin UV-görünür bölge sonuçları

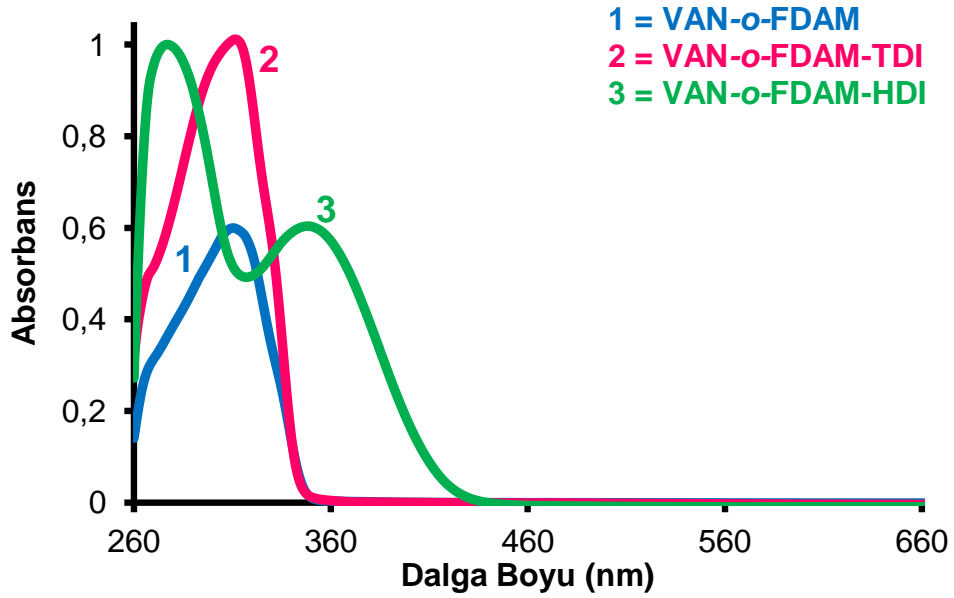
Bileşikler	λ (nm)	λ_{onset} (nm)	Optik band boşluğu (eV)
VAN- <i>o</i> -FDA	311	351	3,53
VAN- <i>o</i> -FDA-TDI	303	360	3,45
VAN- <i>o</i> -FDA-HDI	312	363	3,42
VAN- <i>o</i> -FDAM	310	348	3,57
VAN- <i>o</i> -FDAM-TDI	312	351	3,54
VAN- <i>o</i> -FDAM-HDI	277, 348	421	2,95
VAN- <i>o</i> -FDAN	292, 371	454	2,74
VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI	269, 302	478	2,60
VAN- <i>o</i> -PDAN-HDI	271, 381	471	2,64

VAN-*o*-FDA, VAN-*o*-FDAM ve VAN-*o*-FDAN bileşiklerinin λ_{onset} değerleri sırasıyla 351, 348 ve 454 nm olarak ölçüldü ve optik band boşluğu değerleri ise sırası ile 3,53, 3,57 ve 2,74 eV olarak hesaplandı.. Bu serinin azometin bağı içeren poliüretan türevlerinin λ_{onset} değerleri ise 351 ile 478 nm arasında olduğu belirlendi ve optik band boşluğu değerleri ise 2,60 ile 3,54 nm arasında hesaplandı.

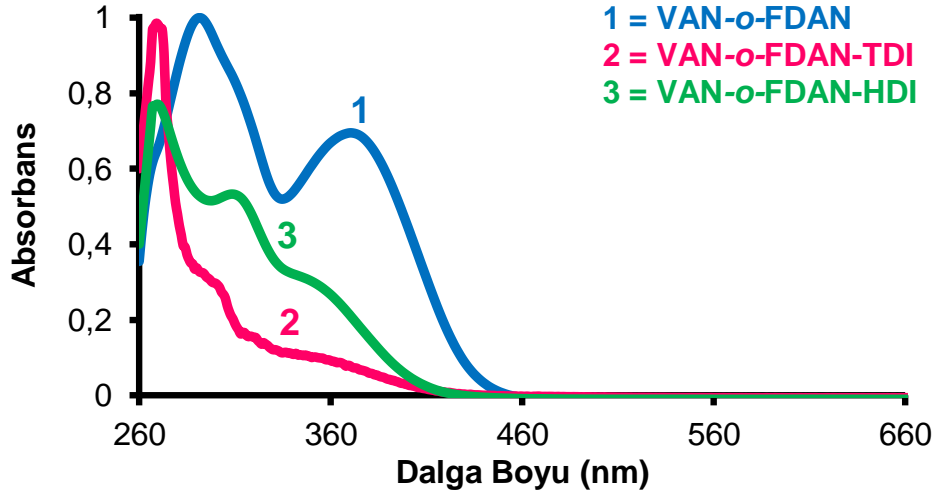
Schiff bazlarının optik band boşluğu sıralaması VAN-*o*-FDAM > VAN-*o*-FDA > VAN-*o*-PDAN olarak bulundu. Bulunan bu sonuçlara göre VAN-*o*-FDAN bileşiğinin en düşük optik band boşluğu değerine sahip olduğu, VAN-*o*-FDAM bileşiğinin ise en yüksek optik band boşluğu değerine sahip olduğu görüldü. Bunun nedeni VAN-*o*-FDAN bileşiğinin yapısındaki nitro (-NO₂) grubu, VAN-*o*-FDAM bileşiğinin yapısındaki metil (-CH₃) grubudur. Bilindiği gibi nitro (-NO₂) grubu elektron çekici bir gruptur ve bu grup aromatik halka üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltır (Albayrak ve ark., 2013). VAN-*o*-FDAM bileşiğinin yapısındaki metil (-CH₃) grubu ise elektron verici bir gruptur ve bu grup aromatik halkanın *o*- ve *p*- konumlarının elektron yoğunluğunu kısmen artırır (Kaya ve ark., 2012).



Şekil 100. VAN ve *o*-FDA bileşikleri kullanılarak sentezlenen bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumları.



Şekil 101. VAN ve *o*-FDAM bileşikleri kullanılarak sentezlenen bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumları.



Şekil 102. VAN ve *o*-FDAN bileşikleri kullanılarak sentezlenen bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumları.

4.4.4. Fotolimünesans (PL) spektroskopisi

4-Hidroksi benzaldehit bileşiği kullanılarak elde edilen Schiff bazlarının ve poli(azometin-üretan) türevlerinin fotolimünesans (PL) spektrumları Şekil 103, 104 ve 105’de gösterildi ve bu PL spektrumlarından elde edilen sonuçlar Çizelge 11’de verildi.

Çizelge 11. 4-HBA bileşiğinden elde edilen bileşiklerin PL spektrum sonuçları

Bileşikler	Derişim(mg/L)	^a λ_{Ex}	^b λ_{Em}	^c λ_{max}	^d I_{Em}
4-HBA- <i>o</i> -FDA	$4,00 \times 10^{-1}$	351	365	382	92
4-HBA- <i>o</i> -FDAM	$8,00 \times 10^{-1}$	345	372	384	953
4-HBA- <i>o</i> -FDAN	$1,25 \times 10^{-2}$	310	358	354	223
4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI	$4,00 \times 10^{-1}$	338	354	364	981
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	$2,50 \times 10^{-2}$	297	319	354	45
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	$2,00 \times 10^{-1}$	352	372	417	156
4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI	$2,00 \times 10^{-1}$	332	357	415	993
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	$1,25 \times 10^{-2}$	278	293	401	995
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	$2,50 \times 10^{-2}$	339	356	368	948

^a Işıma için uyarım dalga boyu

^c Maksimum ışıma dalga boyu

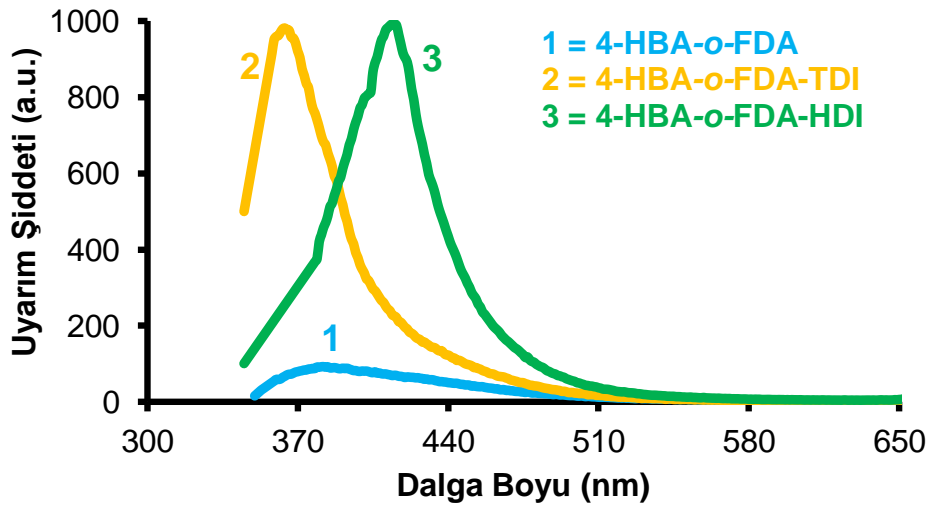
^b Uyarım için ışıma dalga boyu

^d Maksimum uyarım dalga boyu

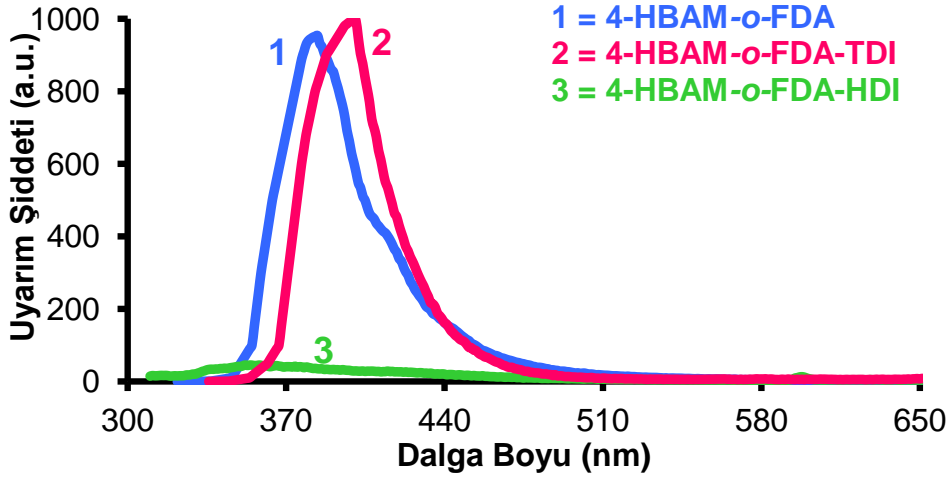
4-Hidroksi benzaldehit bileşiği kullanılarak elde edilen bileşiklerin ölçümleri Schiff bazları için $1,25 \times 10^{-2}$ ile $8,00 \times 10^{-1}$ mg/L konsantrasyon aralığında, poli(azometin-üretan)lar için ise $1,25 \times 10^{-2}$ ile $4,00 \times 10^{-1}$ mg/L konsantrasyon aralığında gerçekleştirildi. 4-HBA-*o*-FDA, 4-HBA-*o*-FDAM ve 4-HBA-*o*-FDAN bileşikleri için maksimum ışıma dalga boyu (λ_{max}) sırasıyla 382, 384 ve 354 nm olarak ölçüldü. Poli(azometin-üretan)lar

için bu maksimum ışımaya dalga boyu 354 ile 417 nm aralığında ölçüldü. Schiff bazlarının λ_{\max} değerlerine göre 4-HBA-*o*-FDAN en düşük λ_{\max} değerine sahip olduğu gözlenirken 4-HBA-*o*-FDAM ise en yüksek λ_{\max} değerine sahip olduğu belirlendi.. Bunun nedeni 4-HBA-*o*-FDAN bileşiğinin yapısında elektron çekici grup olarak nitro (-NO₂) grubunun, 4-HBA-*o*-FDAM bileşiğinin yapısında ise elektron verici grup olarak metil (-CH₃) grubunun bulunmasıdır.

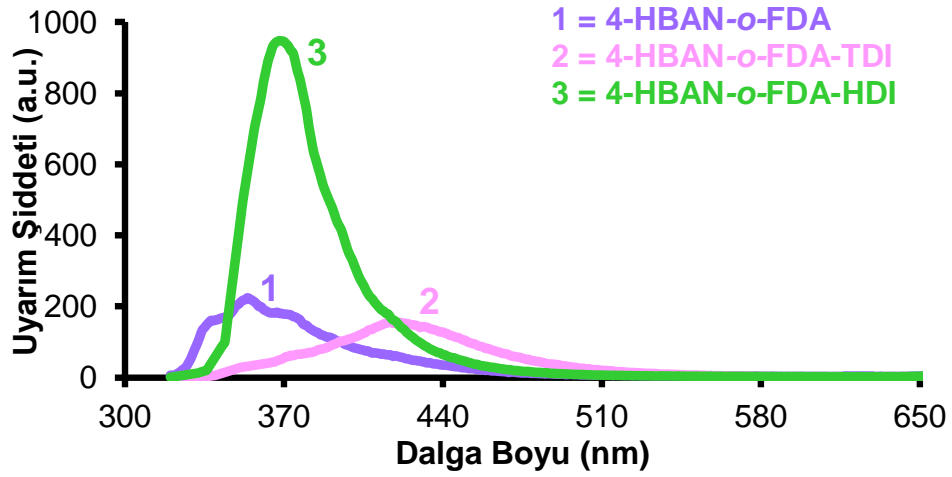
4-HBA-*o*-FDA ve onun poli(azometin-üretan) türevi olan 4-HBA-*o*-FDA-TDI ve 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiklerinin λ_{\max} değerleri karşılaştırıldığında 4-HBA-*o*-FDA-TDI (364 nm) bileşiğinde 4-HBA-*o*-FDA (382 nm) bileşiğine göre 18 nm maviye kayma (hipsokromik), 4-HBA-*o*-FDA-HDI (415 nm) bileşiğinde ise 4-HBA-*o*-FDA (382 nm) bileşiğine göre 33 nm kırmızıya kayma (batokromik) gözlemlendi. Benzer şekilde 4-HBA-*o*-FDAM bileşiği ve onun poli(azometin-üretan) türevlerinde de 4-HBA-*o*-FDAM (384 nm) bileşiğine göre 4-HBA-*o*-FDAM-TDI (354) 30 nm hipsokromik kayma, 4-HBA-*o*-FDAM-HDI (401 nm) bileşiğinde ise 17 nm batokromik kayma gözlemlendi. 4-HBA-*o*-FDAN (354 nm) bileşiğinin poli(azometin-üretan) türevleri olan 4-HBA-*o*-FDAN-TDI (417 nm) ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI (368 nm) bileşiklerinin her ikisi de sırasıyla 63 ve 14 nm batokromik kayma gözlemlendi.



Şekil 103. 4-HBA-*o*-FDA serisinin fotoluminesans spektrumları.

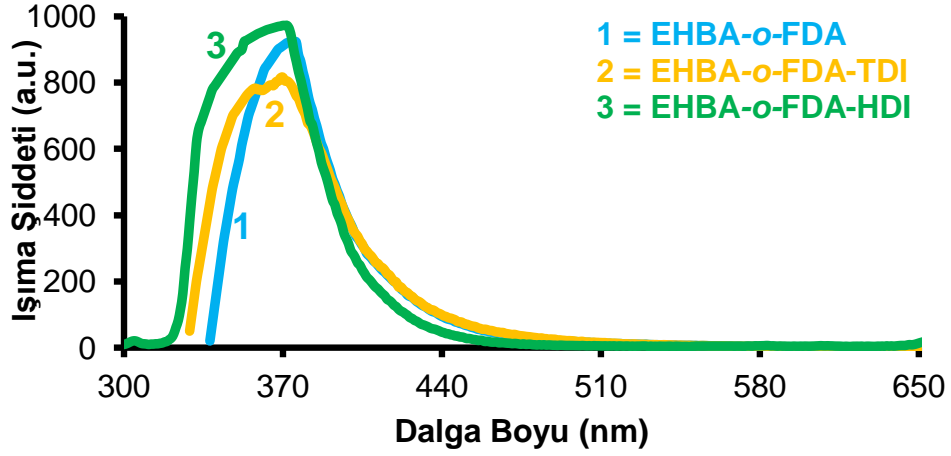
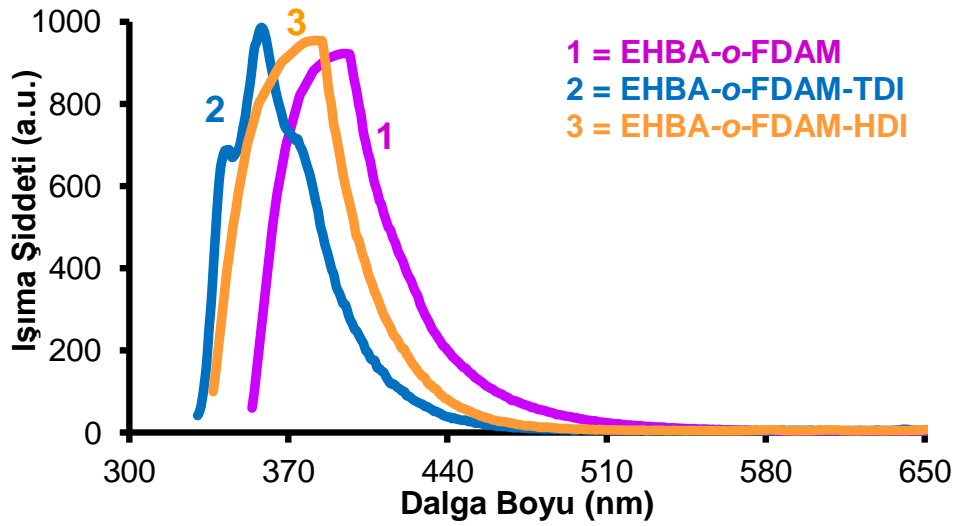
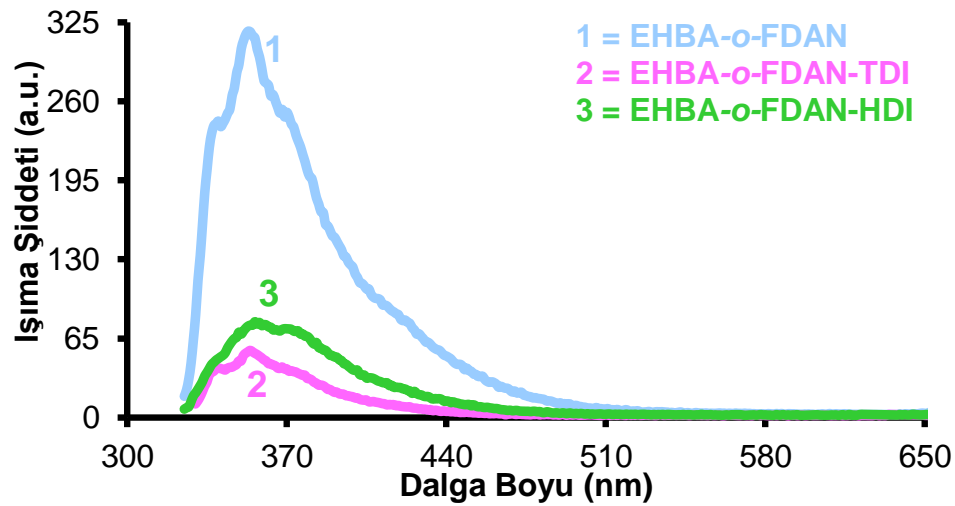


Şekil 104. 4-HBA-*o*-FDAM serisinin fotolimünesans spektrumları.



Şekil 105. 4-HBA-*o*-FDAN serisinin fotolimünesans spektrumları.

Şekil 106, 107 ve 108’de EHBA bileşiği kullanılarak elde edilen Schiff bazlarının ve azometin bağı içeren poliüretan türevlerinin PL spektrumları gösterildi. Bu spektrumlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 12’de özetlendi.

Şekil 106. EHBA-*o*-FDA serisinin fotolimünesans spektrumları.Şekil 107. EHBA-*o*-FDAM serisinin fotolimünesans spektrumları.Şekil 108. EHBA-*o*-FDAN serisinin fotolimünesans spektrumları.

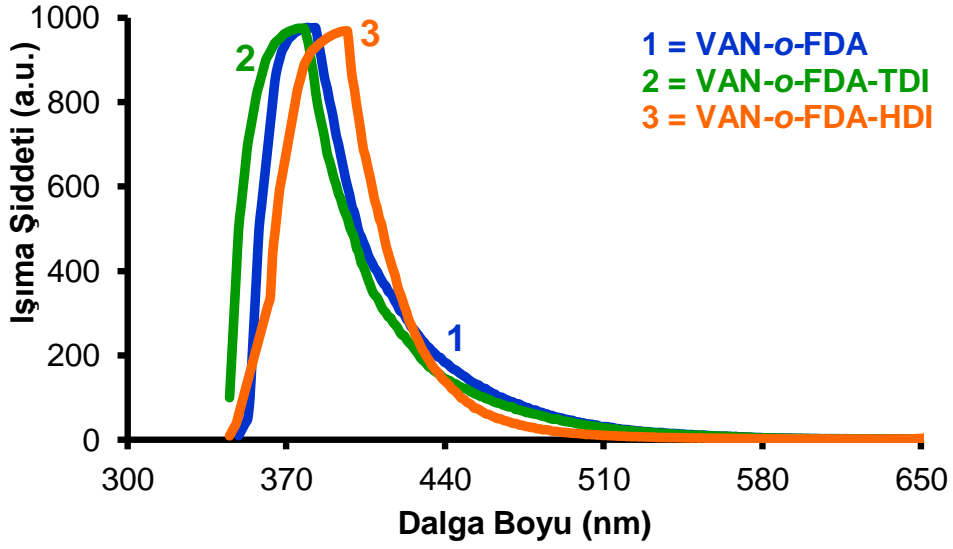
Çizelge 12. EHBA bileşiğinden elde edilen bileşiklerin PL spektrum sonuçları

Bileşikler	Derişim (mg/L)	^a λ_{Ex}	^b λ_{Em}	^c λ_{max}	^d I_{Em}
EHBA- <i>o</i> -FDA	4.00x10 ⁻¹	345	354	388	834
EHBA- <i>o</i> -FDAM	1.25x10 ⁻²	313	357	397	83
EHBA- <i>o</i> -FDAN	4.00x10 ⁻¹	348	360	355	220
EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI	2.00x10 ⁻¹	343	355	370	816
EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	1.25x10 ⁻²	320	363	358	986
EHBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	1.25x10 ⁻²	318	359	354	55
EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI	6.25x10 ⁻²	279	293	376	833
EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	6.25x10 ⁻²	279	294	342	909
EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	1.25x10 ⁻²	314	357	356	79

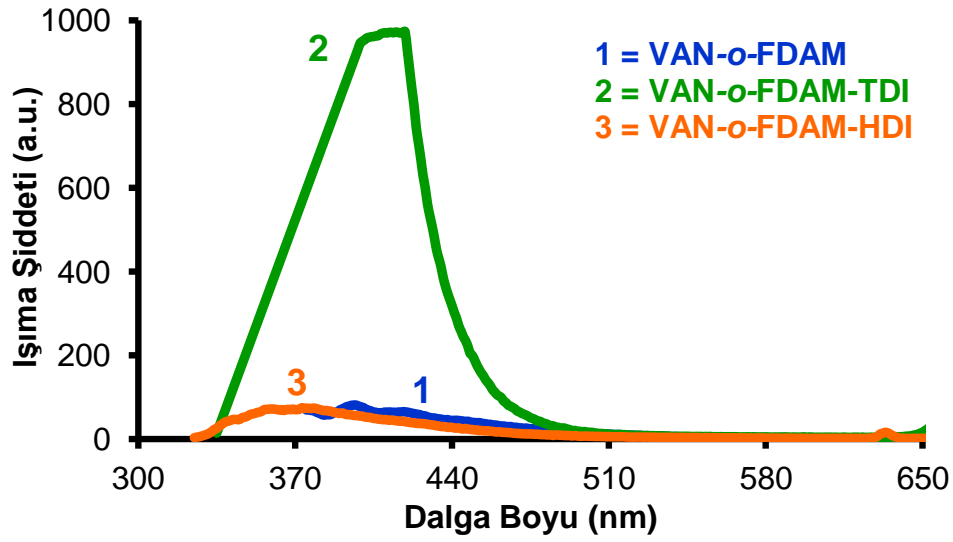
^a Işıma için uyarım dalga boyu^c Maksimum ışıma dalga boyu^b Uyarım için ışıma dalga boyu^d Maksimum uyarım dalga boyu

EHBA bileşiği kullanılarak sentezlenen bileşiklerden Schiff bazları için 1,25x10⁻² ile 4,00x10⁻¹ mg/L konsantrasyon aralığında, azometin bağı içeren poliüretanlar için ise 1,25x10⁻² ile 2,00x10⁻¹ mg/L konsantrasyon aralığında PL ölçümleri alındı. Elde edilen PL spektrum sonuçlarına göre EHBA bileşiği kullanılarak elde edilen bileşiklerin görünür bölgede geniş bir ışıma pikine sahip oldukları bulundu. EHBA-*o*-FDA, EHBA-*o*-FDAM ve EHBA-*o*-FDAN bileşikler sırası ile 388, 397 ve 355 nm'de maksimum ışıma dalga boyuna (λ_{max}) sahip oldukları gözlemlendi. Bu serinin azometin bağı içeren poliüretan türevlerinde ise bu maksimum ışıma dalga boyu 342 ile 376 nm arasında gözlemlendi. Elde edilen PL spektrum sonuçlarına göre EHBA-*o*-FDA, EHBA-*o*-FDAM ve EHBA-*o*-FDAN bileşiklerinin λ_{max} değerlerinin sıralamasının EHBA-*o*-FDAN < EHBA-*o*-FDA < EHBA-*o*-FDAM şeklinde olduğu bulundu. Bunun nedeni EHBA-*o*-FDAM bileşiğinin yapısında bulunan metil (-CH₃) grubunun elektron verici özelliğinden dolayı EHBA-*o*-FDAM bileşiğinin diğer iki Schiff bazına göre daha fazla elektron yoğunluğuna sahip olmasıdır (Kaya ve ark., 2012). Bu sıralamaya ve elde edilen PL spektrum sonuçlarına göre EHBA-*o*-FDAM (397 nm) bileşiği EHBA-*o*-FDA (388 nm) bileşiğine göre λ_{max} değerinde 9 nm batokromik kayma gösterdiği belirlendi. Benzer şekilde EHBA-*o*-FDAM (397 nm) bileşiği EHBA-*o*-FDAN (355 nm) bileşiğine göre λ_{max} değerinde 42 nm batokromik kayma gösterdiği belirlendi.

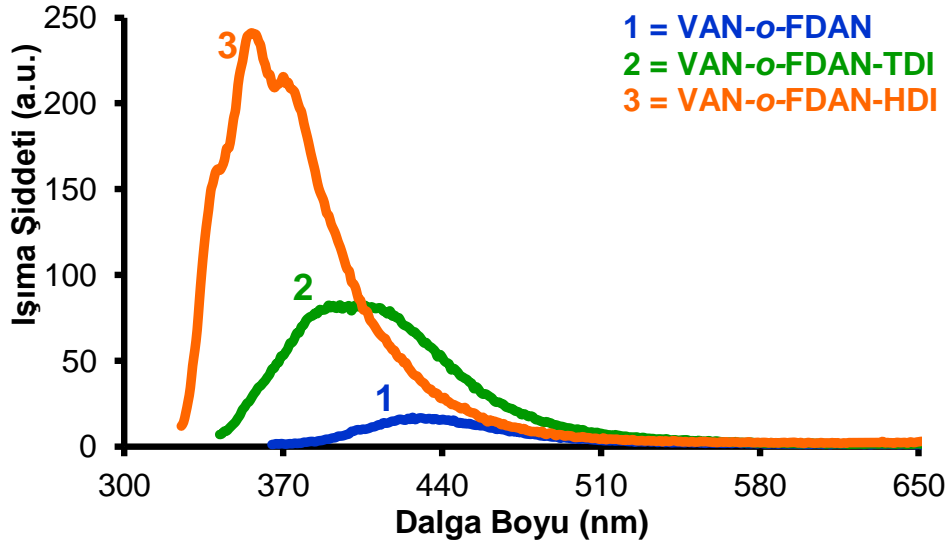
Şekil 109, 110 ve 111'de VAN bileşiği kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının ve poli(azometin-üretan) türevlerinin PL spektrumunu gösterildi ve bu spektrumlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 13'da özetlendi.



Şekil 109. VAN-*o*-FDA serisinin fotolimünesans spektrumları.



Şekil 110. VAN-*o*-FDAM serisinin fotolimünesans spektrumları.

Şekil 111. VAN-*o*-FDAN serisinin fotolimünesans spektrumları.

Çizelge 13. VAN bileşiğinden elde edilen bileşiklerin PL spektrum sonuçları

Bileşikler	Derişim (mg/L)	^a λ_{Ex}	^b λ_{Em}	^c λ_{max}	^d I_{Em}
VAN- <i>o</i> -FDA	$4,00 \times 10^{-1}$	347	369	379	977
VAN- <i>o</i> -FDAM	$4,00 \times 10^{-1}$	365	388	396	82
VAN- <i>o</i> -FDAN	$2,50 \times 10^{-2}$	319	358	427	17
VAN- <i>o</i> -FDA-TDI	$4,00 \times 10^{-1}$	348	358	376	975
VAN- <i>o</i> -FDAM-TDI	$2,50 \times 10^{-2}$	329	408	412	972
VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI	$1,00 \times 10^{-1}$	332	412	395	83
VAN- <i>o</i> -FDA-HDI	$1,00 \times 10^{-1}$	340	393	395	968
VAN- <i>o</i> -FDAM-HDI	$6,25 \times 10^{-3}$	316	382	373	75
VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI	$1,25 \times 10^{-2}$	313	377	356	241

^a Işıma için uyarım dalga boyu^c Maksimum ışıma dalga boyu^b Uyarım için ışıma dalga boyu^d Maksimum uyarım dalga boyu

VAN bileşiği kullanılarak elde edilen bileşiklerin ölçümleri Schiff bazları için $2,50 \times 10^{-2}$ ile $4,00 \times 10^{-1}$ mg/L konsantrasyon aralığında, azometin bağı içeren poliüretanlar için ise $6,25 \times 10^{-3}$ ile $4,00 \times 10^{-1}$ mg/L konsantrasyon aralığında gerçekleştirildi. Elde edilen bileşiklerin λ_{max} değerlerine göre VAN-*o*-FDA (379 nm) bileşiğinden türetilen VAN-*o*-FDA-TDI (376 nm) bileşiği VAN-*o*-PDA bileşiğine göre 3 nm hipsokromik kayma, VAN-*o*-FDA-HDI (395 nm) bileşiği ise 16 nm batokromik kayma gösterdiği belirlendi. VAN-*o*-FDAM serisinden elde edilen bileşiklerin λ_{max} değerleri kıyaslığında ise VAN-*o*-FDAM-TDI (412 nm) bileşiği VAN-*o*-FDAM (396 nm) bileşiğine göre 16 nm batokromik kayma, VAN-*o*-FDAM-HDI (373 nm) bileşiği ise 23 nm hipsokromik kayma gösterdikleri bulundu. VAN-*o*-FDAN serisinin λ_{max} değerlerine göre ise bu bileşikten türetilen

poli(azometin-üretan)lar olan VAN-*o*-PDAN-TDI (395 nm) ve VAN-*o*-PDAN-HDI (356 nm) bileşiklerinin her ikisinde VAN-*o*-PDAN (427 nm) bileşiğine göre sırası ile 32 ve 71 nm hipsokromik kayma gösterdikleri belirlendi.

4.5. Elektrokimyasal Özellikler

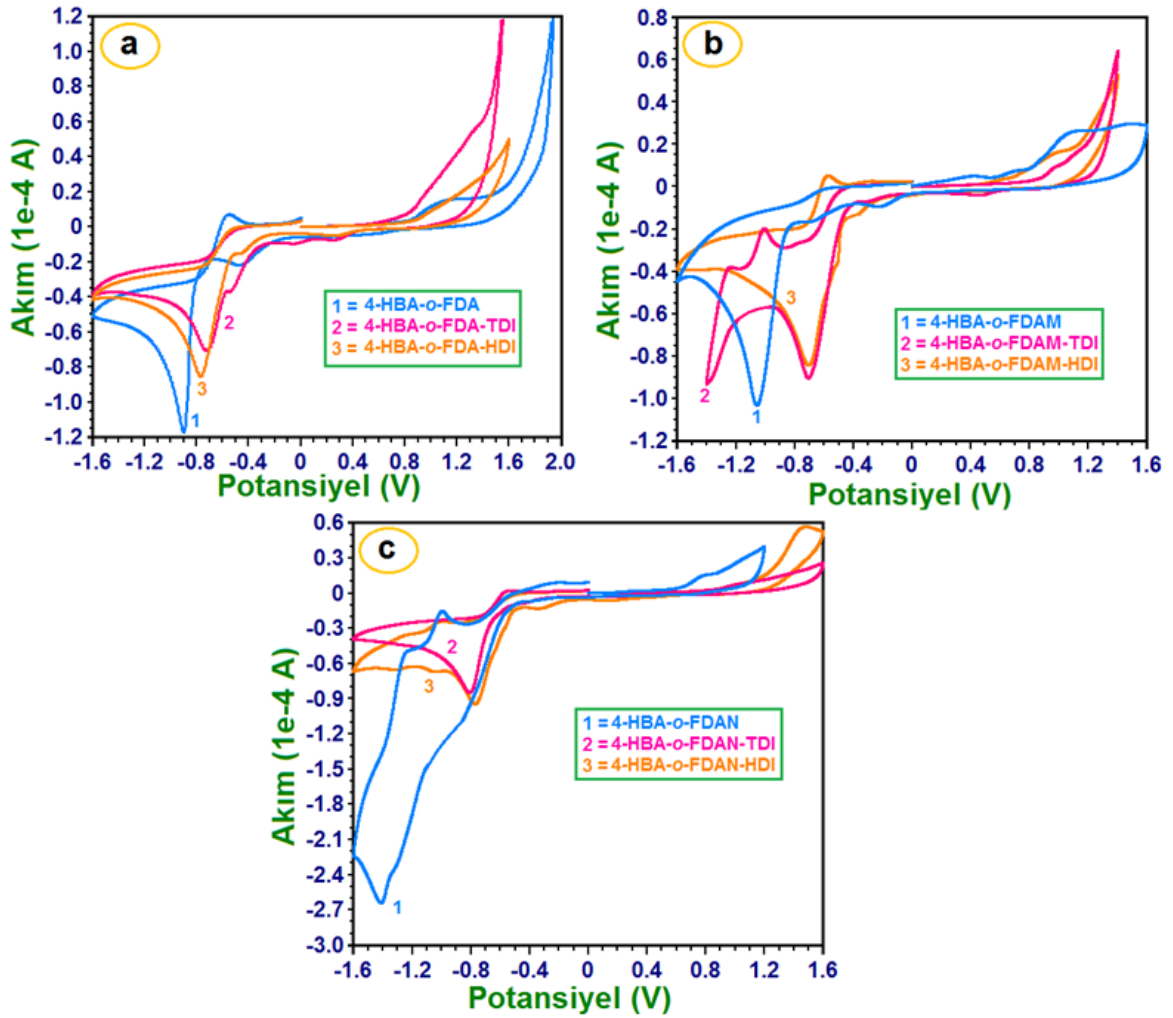
Elde edilen bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için döngüsel voltmetri (CV) cihazı kullanıldı. Elde edilen döngüsel voltammogramlar yardımı ile sentezlenen maddelerin HOMO (E_{HOMO}) ve LUMO (E_{LUMO}) enerji seviyeleri ile elektrokimyasal band boşluğu (E'_g) değerleri belirlendi. Elektrokimyasal HOMO-LUMO enerji seviyelerini belirlemek için elde edilen maddelerin döngüsel voltammogramları alındı ve bu voltammogramlar üzerindeki indirgenme ($E_{\text{ind.}}$) ve yükseltgenme ($E_{\text{yük.}}$) onset değerleri belirlendi. 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).

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

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

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

4-Hidroksi benzaldehit bileşiği kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının ve azometin bağı içeren poliüretanların döngüsel voltammogramları Şekil 112'de verildi. Bu döngüsel voltammogramlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 14'de özetlendi.



Şekil 112. 4-HBA bileşiğinden elde edilen bileşiklerin döngüsel voltammogramları.

Elde edilen döngüsel voltammogramlara göre Schiff bazlarının ve azometin bağı içeren poliüretanların genel olarak birer indirgenme ve yükseltgenme pik potansiyeline sahip oldukları belirlendi. Gözlenen indirgenme pik potansiyelinin nedeni Schiff bazlarının yapılarındaki azometin bağı, azometin bağı içeren poliüretanların yapılarındaki hem azometin hem de üretan bağından kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi azometin bağındaki imin azotu protonlanarak indirgenir. Üretan grubundaki karbonil grubunda protonlanarak indirgenir ve alkol oluşturur. Sentezlenen bileşiklerin yapılarında gözlenen yükseltgenme pik potansiyellerinin nedeni ise Schiff bazlarının yapılarında bulunan hidroksil grubu ve azometin bağı içeren poliüretanların yapılarında bulunan üretan grubudur. Bilindiği gibi hidroksil grubu yükseltgenerek aldehit veya karboksilik asitleri oluşturur.

Elde edilen CV sonuçlarına göre 4-HBA-*o*-FDA, 4-HBA-*o*-FDAM ve 4-HBA-*o*-FDAN bileşiklerinin yükseltgenme pik potansiyelleri sırası ile 1,0965, 1,1081 ve 0,7901 V

olarak, indirgenme pik potansiyelleri ise sırasıyla -0,9997, -1,0586 ve -1,4074 V olarak bulundu. Poli(azometin-üretan)lar için bu pik potansiyelleri sırasıyla 0,9685 ile 1,4844 V aralığında ve -0,8589 ile -0,7010 V aralığında olduğu belirlendi. 4-HBA-*o*-FDA, 4-HBA-*o*-FDAM ve 4-HBA-*o*-FDAN bileşiklerinin HOMO enerji seviyeleri sırasıyla -5,4865, -5,4981 ve -5,1801 eV, LUMO enerji seviyeleri ise sırasıyla -3,3903, -3,3314 ve -2,9826 eV olarak hesaplandı. Azometin bağı içeren poliüretanlar için HOMO enerji seviyeleri -5,8744 ile -5,3585 eV aralığında, LUMO enerji seviyeleri ise -3,6890 ile -3,5311 eV aralığında hesaplandı. 4-HBA-*o*-FDA, 4-HBA-*o*-FDAM ve 4-HBA-*o*-FDAN bileşiklerinin elektrokimyasal bant boşlukları ise (E'_g) sırası ile 2,10, 2,17 ve 2,20 eV olarak hesaplandı. Azometin bağı içeren poliüretanların E'_g değerleri ise 1,67 ile 2,25 eV aralığında hesaplandı. Elde edilen elektrokimyasal bant boşluğu değerlerine göre azometin bağı içeren poliüretanların (4-HBA-*o*-FDAM-HDI bileşiği hariç) elde edildikleri Schiff bazlarına göre daha düşük elektrokimyasal bant boşluğuna sahip oldukları belirlendi. Bilindiği gibi düşük bant boşluğu HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişleri kolaylaştırır ve azometin bağı içeren poliüretanları Schiff bazlarına göre daha elektro-iletken hale getirir (Kamacı ve Kaya, 2013).

Çizelge 14. 4-HBA serisine ait bileşiklerin CV sonuçları

Bileşikler	$E_{yük}$ (V)	^a HOMO (eV)	E_{ind} (V)	^b LUMO (eV)	^c E'_g (eV)
4-HBA- <i>o</i> -FDA	1,0965	-5,4865	-0,9997	-3,3903	2,10
4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI	0,9685	-5,3585	-0,7010	-3,6890	1,67
4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI	1,0566	-5,4466	-0,8589	-3,5311	1,92
4-HBA- <i>o</i> -FDAM	1,1081	-5,4981	-1,0586	-3,3314	2,17
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	0,9865	-5,3765	-0,7019	-3,6881	1,69
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	1,4844	-5,8744	-0,7646	-3,6254	2,25
4-HBA- <i>o</i> -FDAN	0,7901	-5,1801	-1,4074	-2,9826	2,20
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	1,0219	-5,4119	-0,8077	-3,5823	1,83
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	0,9946	-5,3846	-0,7019	-3,6881	1,70

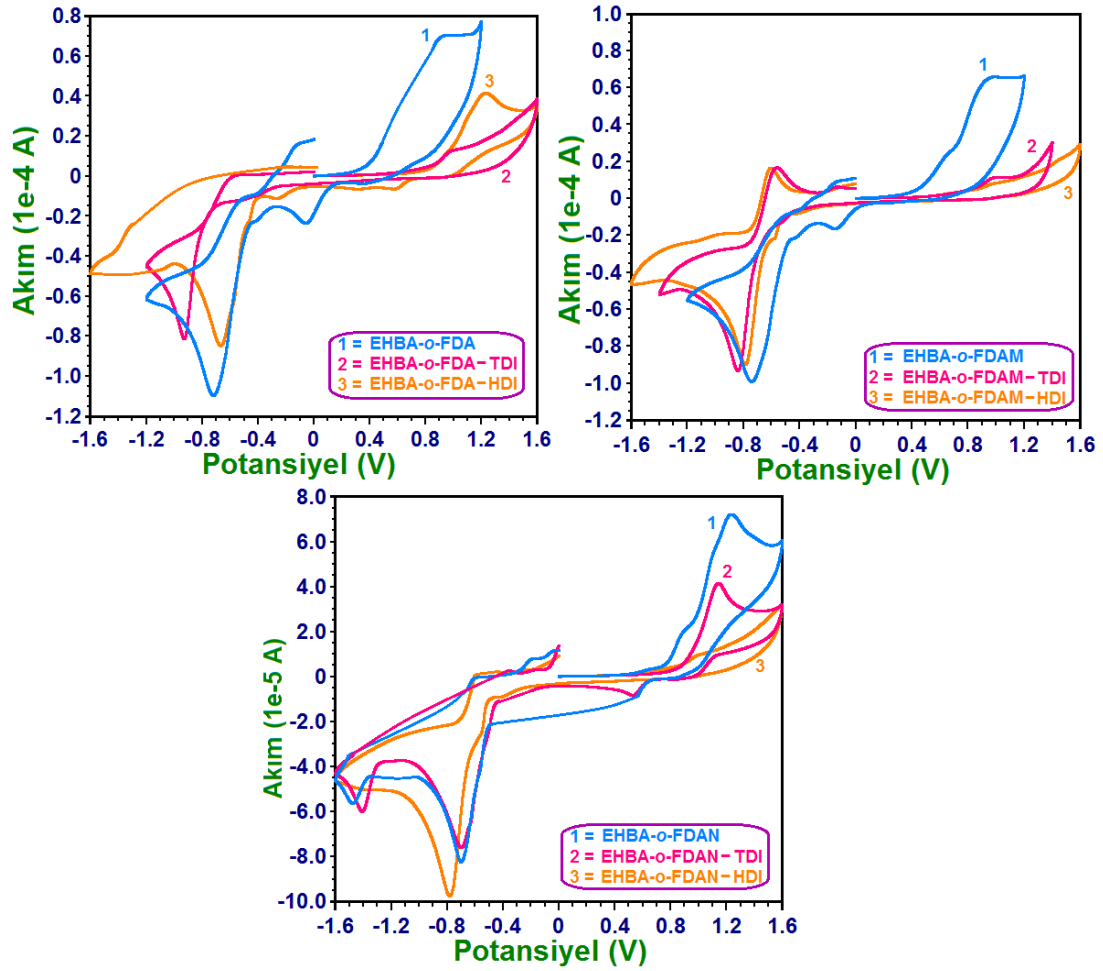
^a En yüksek enerjili dolu molekül orbitali

^b En düşük enerjili boş molekül orbitali

^c Elektrokimyasal bant boşluğu

Şekil 113'de 3-etoksi-4-hidroksi benzaldehit bileşiği kullanılarak sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltammogramları gösterildi. Bu voltammogramlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 15'de özetlendi. EHBA-*o*-FDA, EHBA-*o*-FDAM ve EHBA-*o*-FDAN bileşiklerinin yükseltgenme sırasıyla 1,3679, 0,9758 ve 1,0223 V, indirgenme pik potansiyelleri ise sırasıyla -0,7189, -0,7121 ve -0,8119 V olarak hesaplandı. Bu pik potansiyelleri poli(azometin-üretan) türevleri için 0,9626 ile 1,1354 V aralığında ve -0,9234 ile -0,6921 V aralığında hesaplandı. EHBA-*o*-FDA, EHBA-*o*-FDAM ve EHBA-*o*-

FDAN bileşiklerinin HOMO enerji seviyeleri sırasıyla -5,7579, -5,3658 ve -5,4123 eV, LUMO enerji seviyeleri ise -3,6711, -3,6779 ve -3,5781 eV olarak hesaplandı.



Şekil 113. EHBA bileşiğinden elde edilen maddelerin döngüsel voltammogramları.

Çizelge 15. EHBA serisine ait bileşiklerin CV sonuçları

Bileşikler	$E_{yük}$ (V)	a HOMO (eV)	E_{ind} (V)	b LUMO (eV)	c E'_g (eV)
EHBA- <i>o</i> -PDA	1,3679	-5,7579	-0,7189	-3,6711	2,09
EHBA- <i>o</i> -PDA-TDI	0,9900	-5,3800	-0,9234	-3,4666	1,91
EHBA- <i>o</i> -PDA-HDI	1,0089	-5,3989	-0,6950	-3,6950	1,70
EHBA- <i>o</i> -PDAM	0,9758	-5,3658	-0,7121	-3,6779	1,69
EHBA- <i>o</i> -PDAM-TDI	1,0027	-5,3927	-0,8316	-3,5584	1,83
EHBA- <i>o</i> -PDAM-HDI	0,9626	-5,3526	-0,7053	-3,6847	1,67
EHBA- <i>o</i> -PDAN	1,0223	-5,4123	-0,8119	-3,5781	1,83
EHBA- <i>o</i> -PDAN-TDI	1,1354	-5,5254	-0,6921	-3,6979	1,83
EHBA- <i>o</i> -PDAN-HDI	0,9826	-5,3726	-0,8717	-3,5183	1,85

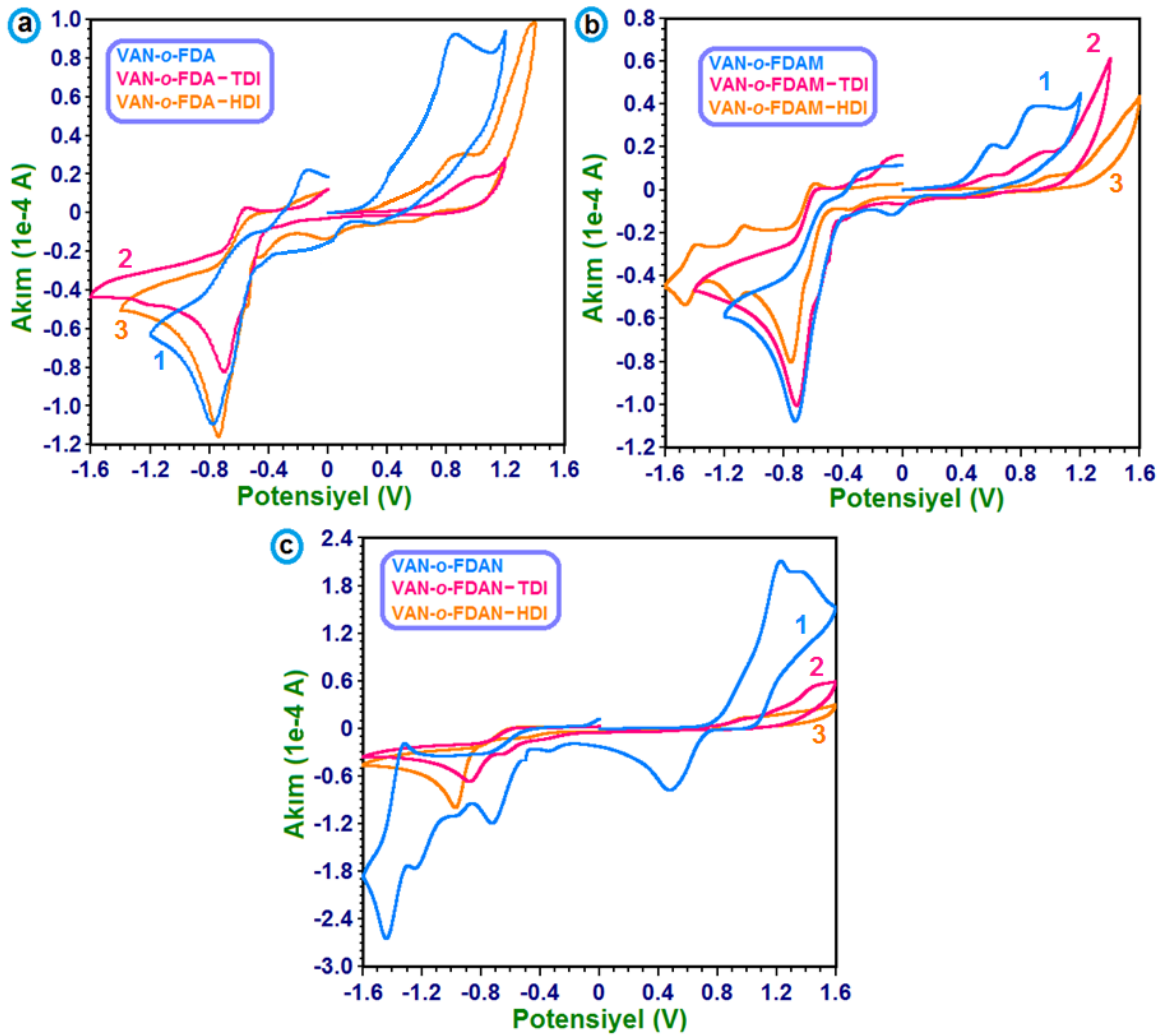
^a En yüksek enerjili dolu molekül orbitali

^b En düşük enerjili boş molekül orbitali

^c Elektrokimyasal band boşluğu

EHBA-*o*-FDA, EHBA-*o*-FDAM ve EHBA-*o*-FDAN bileşiklerinin elektrokimyasal band boşlukları sırasıyla 2,09, 1,69 ve 1,83 eV olarak hesaplandı. Azometin bağı içeren poliüretanların elektrokimyasal band boşlukları ise 1,67 ile 1,91 eV aralığında hesaplandı. Elde edilen elektrokimyasal band boşluğu değerlerine göre EHBA-*o*-PDA bileşiği dışında sentezlenen bütün bileşiklerin elektrokimyasal band boşluklarının 2,0 eV'un altında olduğu bulundu. Bu özelliklerinden dolayı elde edilen bu maddeler hetero-eklemlili (hetero-junction) güneş pili uygulamalarında kullanılabilir (Tamilavan ve ark., 2011).

Şekil 114'de 3-metoksi-4-hidroksi benzaldehit (vanilin) bileşiği kullanılarak sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltammogramları gösterildi ve bu voltammogramlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 16'da özetlendi.



Şekil 114. VAN bileşiğinden sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltammogramları.

Elde edilen sonuçlara göre VAN-*o*-FDA, VAN-*o*-FDAM ve VAN-*o*-FDAN bileşiklerinin yükseltgenme pik potansiyelleri sırasıyla 0,8605, 0,8838 ve 1,2258 V olarak, indirgenme pik potansiyelleri ise -0,7792, -0,7264 ve -1,4426 V olarak belirlendi. Azometin bağı içeren poliüretanlarda ise bu pik potansiyelleri 0,8964 ile 1,0197 V aralığında ve -0,9762 ile -0,7010 V aralığında olduğu hesaplandı.

Çizelge 16. VAN serisinden sentezlenen maddelerin CV sonuçları

Bileşikler	$E_{yük.}$ (V)	a HOMO (eV)	$E_{ind.}$ (V)	b LUMO (eV)	c E'_g (eV)
VAN- <i>o</i> -FDA	0,8605	-5,2505	-0,7792	-3,6108	1,64
VAN- <i>o</i> -FDA-TDI	1,0096	-5,3996	-0,7010	-3,6890	1,71
VAN- <i>o</i> -FDA-HDI	0,8964	-5,2864	-0,7411	-3,6489	1,64
VAN- <i>o</i> -FDAM	0,8838	-5,2738	-0,7264	-3,6636	1,61
VAN- <i>o</i> -FDAM-TDI	0,9591	-5,3491	-0,7138	-3,6762	1,67
VAN- <i>o</i> -FDAM-HDI	1,0197	-5,4097	-0,7531	-3,6369	1,77
VAN- <i>o</i> -FDAN	1,2258	-5,6158	-1,4426	-2,9474	2,67
VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI	0,9891	-5,3791	-0,8724	-3,5176	1,86
VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI	1,0022	-5,3922	-0,9762	-3,4138	1,98

^a En yüksek enerjili dolu molekül orbitali

^b En düşük enerjili boş molekül orbitali

^c Elektrokimyasal band boşluğu

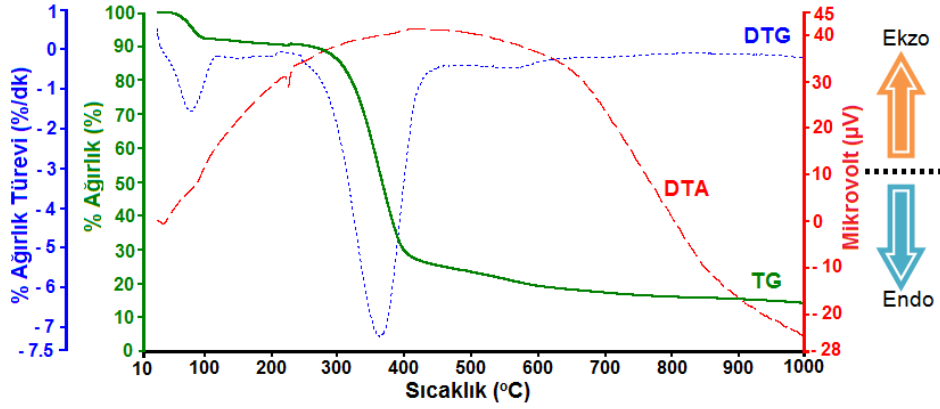
VAN-*o*-FDA, VAN-*o*-FDAM ve VAN-*o*-FDAN bileşiklerinin HOMO enerji seviyeleri sırasıyla -5,2505, -5,2738 ve -5,6158 eV olarak, LUMO enerji seviyeleri ise sırasıyla -3,6108, -3,6636 ve -2,9474 eV olarak hesaplandı. Poli(azometin-üretan) bileşikleri için HOMO enerji seviyeleri -5,4097 ile -5,2864 eV aralığında, LUMO enerji seviyeleri ise -3,6890 ile -3,4138 eV aralığında hesaplandı. VAN-*o*-FDA, VAN-*o*-FDAM ve VAN-*o*-FDAN bileşiklerinin elektrokimyasal band boşlukları ise sırasıyla 1,64, 1,61 ve 2,67 eV olarak hesaplandı. Azometin bağı içeren poliüretanlar için elektrokimyasal band boşluğu değerleri ise 1,64 ile 1,98 eV aralığında hesaplandı. Bu elde edilen optik band boşluğu değerlerine göre VAN-*o*-FDAN bileşiği dışındaki diğer tüm bileşiklerin 2.0 eV'un altında elektrokimyasal band boşluğu değerine sahip olduğu belirlendi.

4.6. Isısal Karakterizasyon

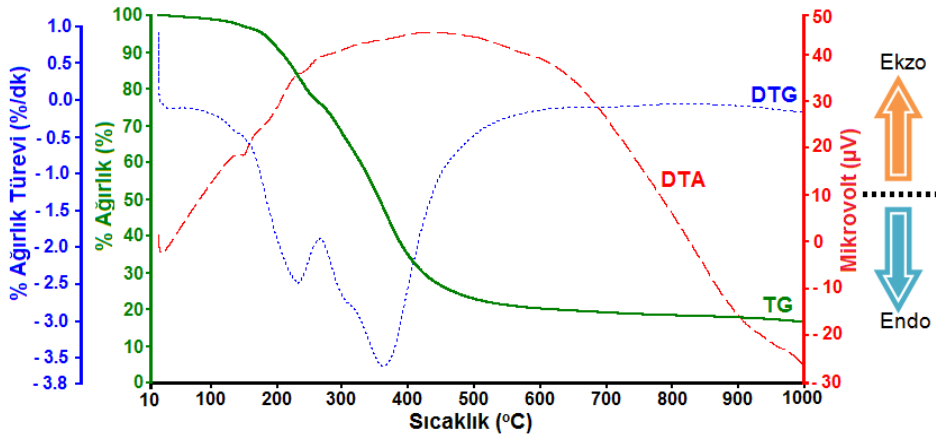
4.6.1. Termogravimetri-diferansiyel termal analiz (TG-DTA)

Sentezlenen Schiff bazlarının ve azometin bağı içeren poliüretanların ısısal özellikleri TG-DTA tekniği kullanılarak aydınlatıldı. Şekil 115, 116 ve 117'de sırası ile 4-HBA-*o*-FDA, 4-HBA-*o*-FDA-TDI ve 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiklerinin TG-DTA termogramları gösterildi. TG-DTA termogramlarından elde edilen sonuçlar ise Çizelge 17'de özetlendi. Mavi renkli DTG termogramlarından bileşiklerin DTG eğrilerindeki pik

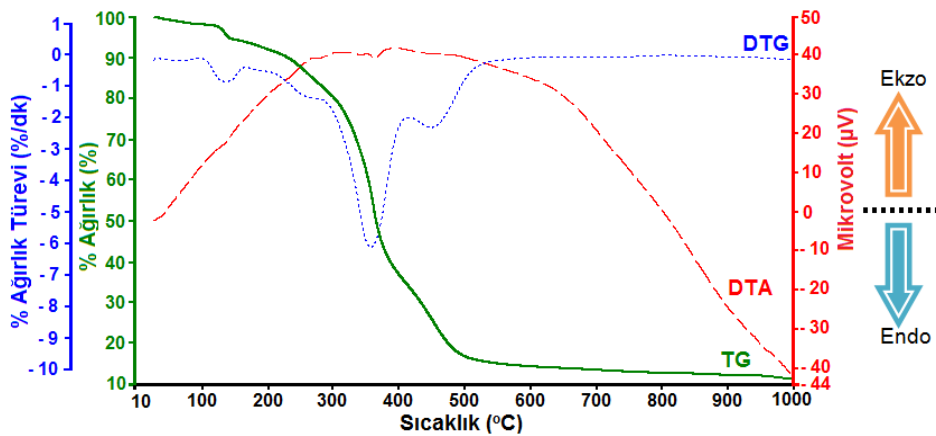
sayılarına bakılarak kaç adımda bozundukları belirlendi. Ayrıca, DTG eğrilerinin pik değerleri maksimum kütle kayıplarının gözlemlendiği T_{max} değerlerini ifade etmektedir. Elde edilen termogramlara göre 4-HBA-*o*-FDA bileşiği tek adımda, 4-HBA-*o*-FDA-TDI bileşiği iki adımda, 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiği ise üç adımda bozundukları gözlemlendi.



Şekil 115. 4-HBA-*o*-FDA bileşiğinin TG-DTA termogramları.



Şekil 116. 4-HBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.



Şekil 117. 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.

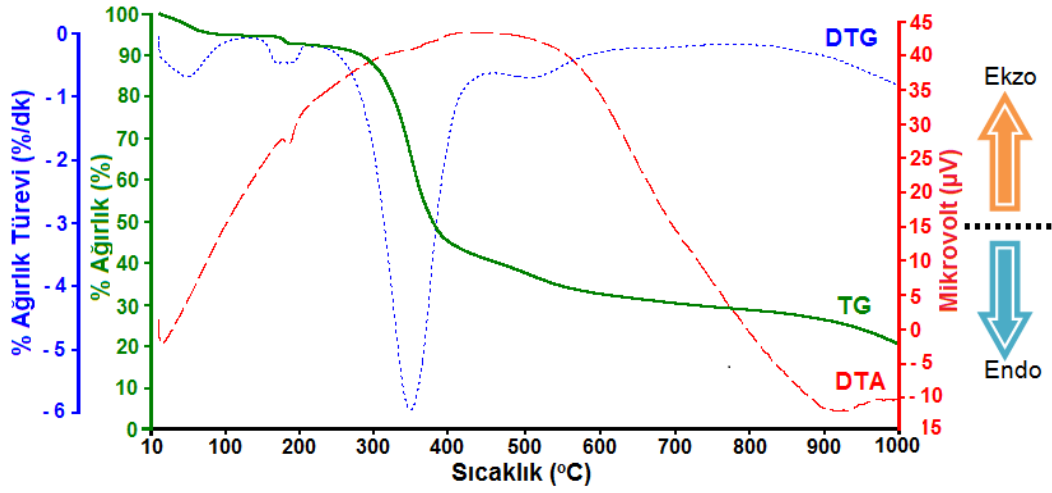
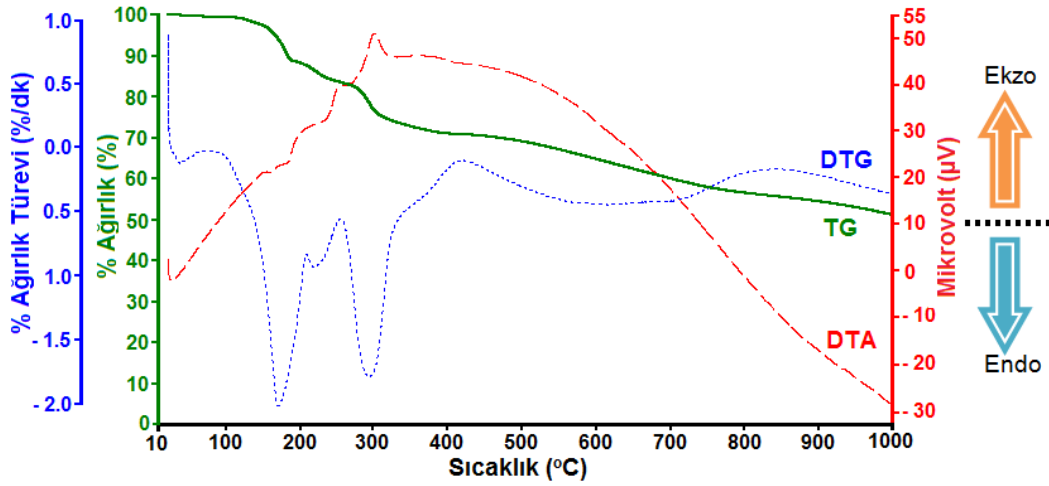
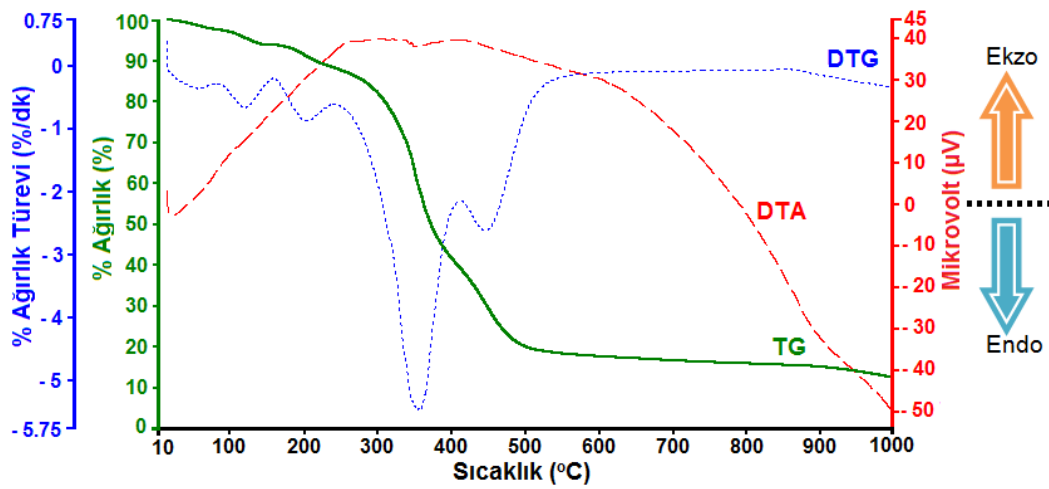
Çizelge 17. 4-HBA serisinden elde edilen bileşiklerin TGA sonuçları

Bileşikler	1. Adım			2. Adım		3. Adım		^d T20	^e T50	^e % Kayıp	1000 °C'deki kalıntı (%)
	^a T _{on}	^b T _{max}	^c %	^b T _{max}	^c %	^b T _{max}	^c %				
4-HBA- <i>o</i> -FDA	316	363	78	-	-	-	-	326	371	6	16
4-HBA- <i>o</i> -FDAM	181	188	2	353	52	519	19	326	378	6	21
4-HBA- <i>o</i> -FDAN	136	155	5	347	16	730	21	432	-	2	56
4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI	182	233	23	362	59	-	-	245	361	2	16
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	152	173	7	294	15	622	25	289	-	2	51
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	141	199	12	294	22	450	23	277	697	2	41
4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI	125	141	4	361	51	456	32	304	367	2	11
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	170	211	10	361	49	453	27	316	379	2	12
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	263	292	36	360	40	-	-	274	357	3	21

^a Bozunmanın başladığı sıcaklık^b Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık^c Yüzde kütle kaybı^d % 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık^e % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık^e % Su veya çözücü kaybı

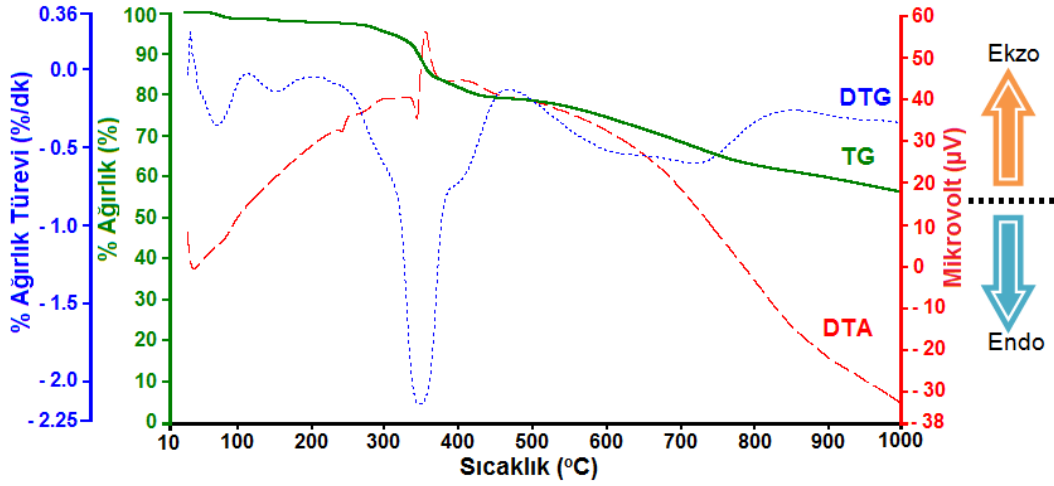
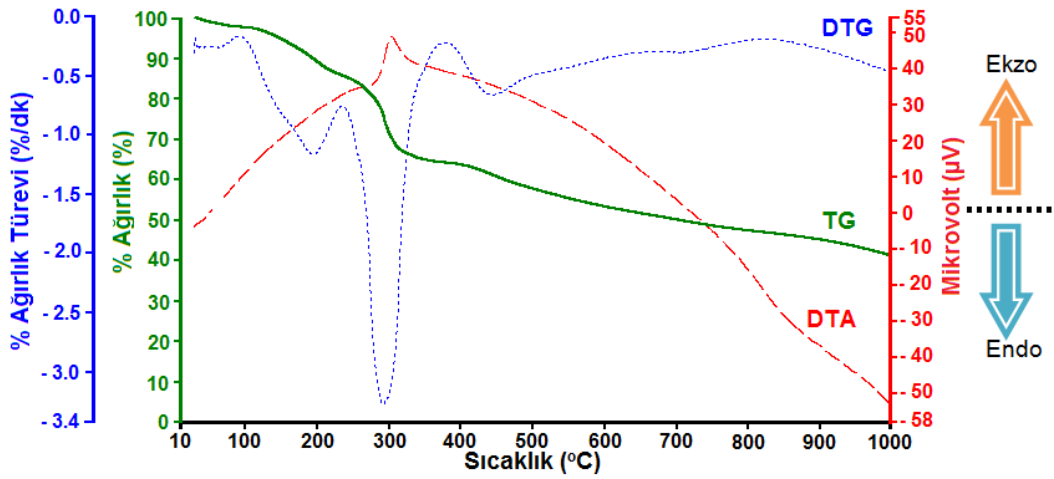
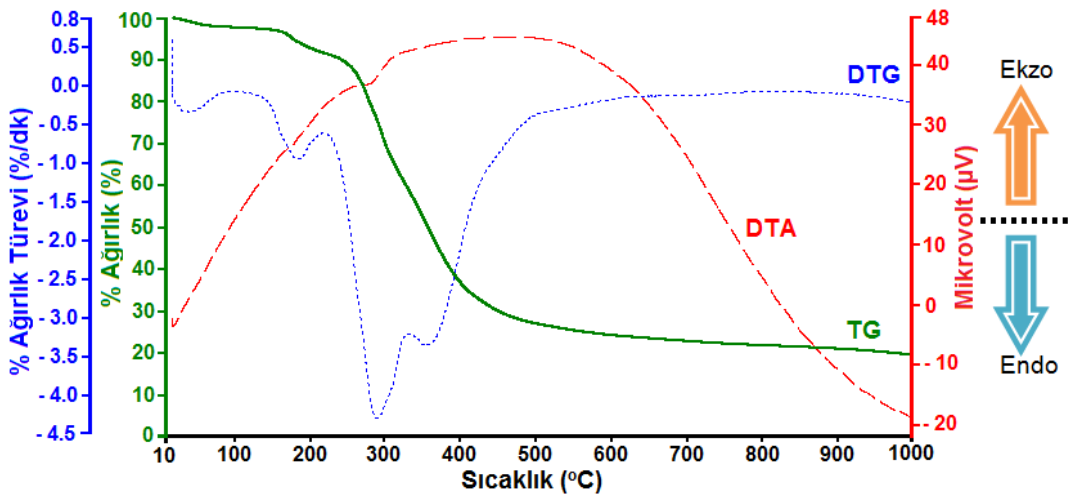
4-HBA-*o*-FDA, 4-HBA-*o*-FDA-TDI ve 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiklerin ilk bozunma sıcaklıkları (T_{on}) sırasıyla 316, 182 ve 125°C olarak belirlendi. % 20 (T20) ve % 50 (T50) kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar 4-HBA-*o*-FDA bileşiği için 326 ve 371°C olarak, 4-HBA-*o*-FDA-TDI bileşiği için 245 ve 361°C olarak, 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiği için ise 304 ve 367°C olarak bulundu. 1000°C'deki kalıntı miktarı ise 4-HBA-*o*-FDA ve 4-HBA-*o*-FDA-TDI bileşikleri için % 16 ve 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiği için ise % 11 olarak hesaplandı. Elde edilen kalıntı miktarlarına göre 4-HBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiğine göre daha fazla ısıl kararlılığa sahip olduğu belirlendi.

Şekil 118, 119 ve 120'de sırasıyla 4-HBA-*o*-FDAM, 4-HBA-*o*-FDAM-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAM-HDI bileşiklerinin TG-DTA eğrileri gösterildi. Bu termogramlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 17'de verildi. Elde edilen DTG eğrilerine göre 4-HBA-*o*-FDAM, 4-HBA-*o*-FDAM-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAM-HDI bileşiklerinin üç adımda bozdukları belirlendi. 4-HBA-*o*-FDAM bileşiğine ait T_{on}, T20 ve T50 değerleri sırasıyla 181, 326 ve 378°C olarak belirlendi. 4-HBA-*o*-FDAM-TDI bileşiği için T_{on}, ve T20 değerleri 152 ve 289°C olarak belirlendi. % 50 kütle kaybı gerçekleşmediğinden bu bileşik için T50 değeri belirlenmedi. 4-HBA-*o*-FDAM-HDI bileşiği için T_{on}, T20 ve T50 değerleri sırasıyla 170, 316 ve 379°C olarak belirlendi. 4-HBA-*o*-FDAM, 4-HBA-*o*-FDAM-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAM-HDI bileşiklerinin 1000°C'deki kalıntı miktarları ise sırasıyla % 21, % 51 ve % 12 olarak bulundu.

Şekil 118. 4-HBA-*o*-FDAM bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 119. 4-HBA-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 120. 4-HBA-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.

Elde edilen bu 1000°C'deki kalıntı miktarlarına göre 4-HBA-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin ısısal olarak en kararlı bileşik olduğu 4-HBA-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin ise ısısal olarak en kararsız bileşik olduğu belirlendi. Bunun nedeni, 4-HBA-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin sentezlenmesinde tamamen aromatik bileşiklerin kullanılması ve 4-HBA-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin ise azometin bağı içeren poliüretan türevine dönüştürülmesinde kullanılan alifatik diizosiyanat bileşiğinden dolayı yapısında hem aromatik grupları hem de alifatik grupları bulundurmasıdır. Bilindiği gibi aromatik bileşikler alifatik bileşiklere göre daha fazla ısısal kararlılığa sahiptir (Kaya ve Uysal ,2011)

Şekil 121, 122 ve 123'de sırasıyla 4-HBA-*o*-FDAN, 4-HBA-*o*-FDAN-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin TG-DTA eğrileri gösterildi. Bu termogramlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 17'de özetlendi. Elde edilen DTG eğrilerine göre 4-HBA-*o*-FDAN ve 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin üç adımda, 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin ise iki adımda bozdukları belirlendi. Elde edilen ısısal analiz sonuçlarına göre 4-HBA-*o*-FDAN bileşiğinin T_{on} ve T_{20} değerleri sırasıyla 136 ve 432°C olarak belirlendi. Bu bileşik için % 50 kütle kaybı gerçekleşmediği için T_{50} değeri belirlenmedi. 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin T_{on} , T_{20} ve T_{50} değerleri sırasıyla 141, 277 ve 697°C olarak belirlendi. 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin elde edilen ısısal sonuçlarına göre T_{on} , T_{20} ve T_{50} değerleri sırasıyla 263, 274 ve 357°C olarak bulundu. 4-HBA-*o*-FDAN, 4-HBA-*o*-FDAN-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin 1000°C'deki kalıntı miktarları ise sırasıyla % 56, % 41 ve % 21 olarak belirlendi. Elde edilen bu 1000°C'deki kalıntı miktarı sonuçlarına göre aromatik diizosiyanat bileşiğinden türetilen 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin alifatik diizosiyanat bileşiği kullanılarak sentezlenen 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinden ısısal olarak daha iyi kararlılığa sahip olduğu belirlendi. Ayrıca, 4-HBA-*o*-FDAN bileşiği için 20 ile 136°C arasında % 2'lik , 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiği için 20 ile 141°C arasında % 2'lik ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiği için ise 20 ile 263°C arasında % 3'lük kütle kaybının gerçekleştiği belirlendi. Elde edilen bileşiklerin ısısal analizlerinde gözlenen bu kütle kaybının nedeni nemin, bileşiğe absorbe olmuş monomerin veya çözücünün ortamdan uzaklaşması sonucu gerçekleşen kütle kayıplarıdır (Kaya ve Kamacı, 2012).

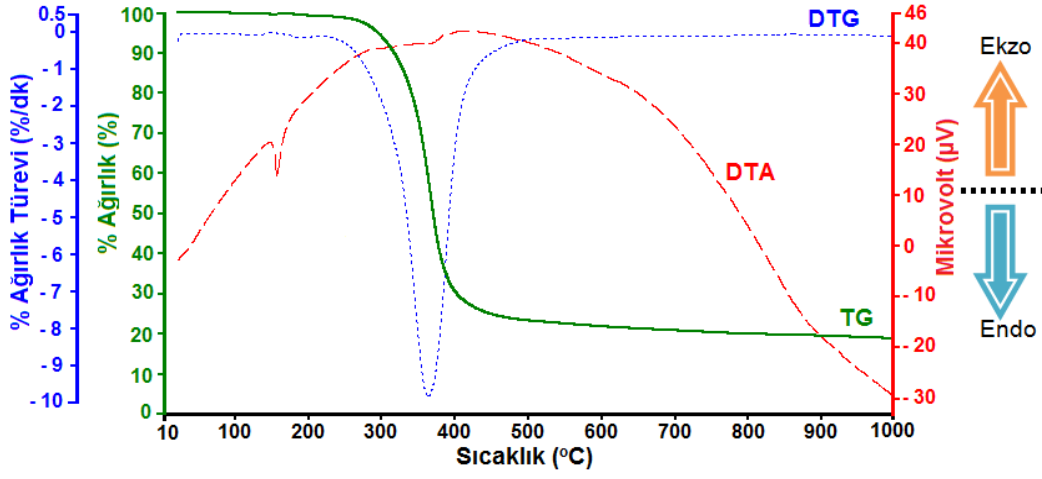
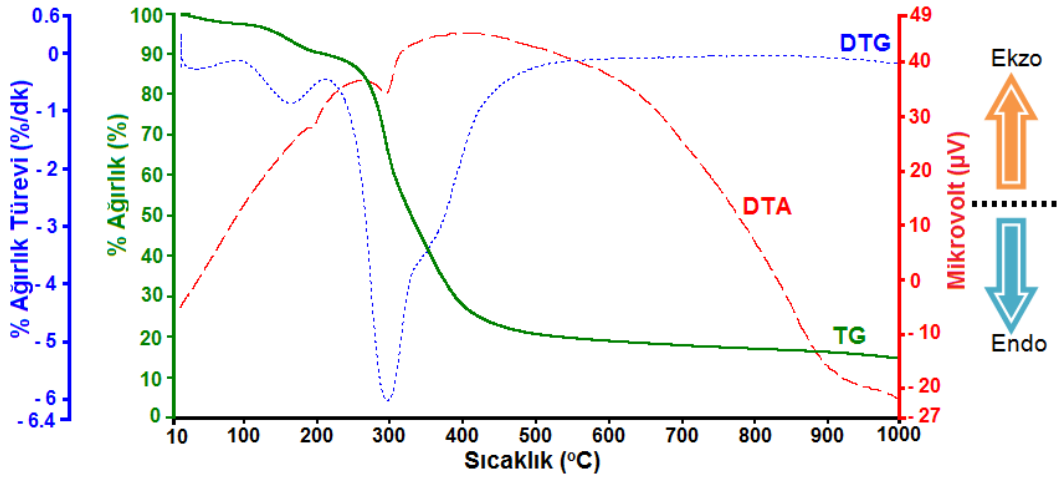
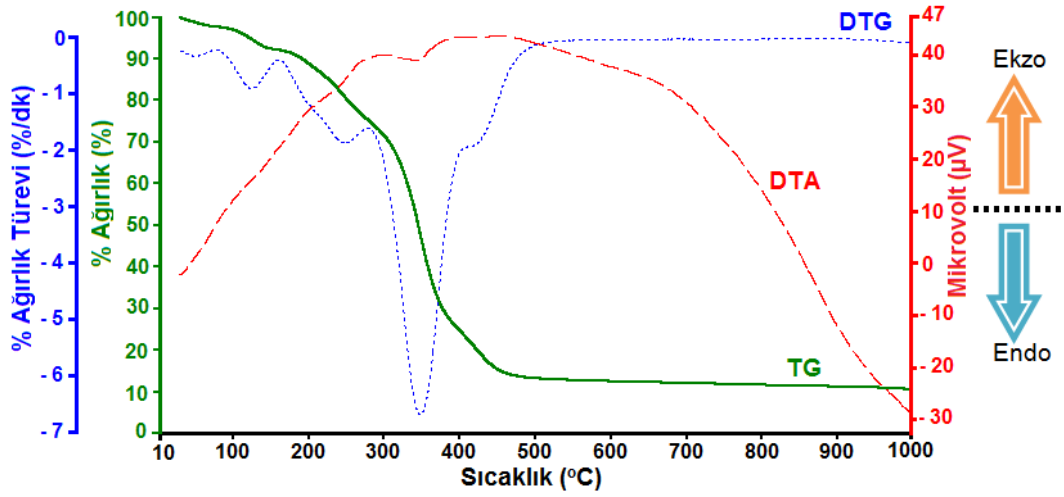
Şekil 121. 4-HBA-*o*-FDAN bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 122. 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 123. 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.

EHBA-*o*-FDA, EHBA-*o*-FDA-TDI ve EHBA-*o*-FDA-HDI bileşiklerinin TG-DTA termogramları sırasıyla Şekil 124, 125 ve 126'da gösterildi. Ayrıca, bu termogramlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 18'de özetlendi. Elde edilen termogramlara göre EHBA-*o*-FDA bileşiğinin tek adımda, EHBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin iki adımda ve EHBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin ise üç adımda bozunduğu belirlendi.

Elde edilen ısısal analiz sonuçlarına göre EHBA-*o*-FDA bileşiğinin T_{on} , T20 ve T50 değerleri sırasıyla 339, 346 ve 390°C olarak bulundu. EHBA-*o*-FDA bileşiğinin 1000°C'deki kalıntı miktarı ise % 19 olarak belirlendi. EHBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin T_{on} , T20 ve T50 değerleri sırasıyla 137, 285 ve 340°C olarak bulundu. EHBA-*o*-FDA-TDI'nın 1000°C'deki kalıntı miktarı ise % 15 olarak belirlendi. EHBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin T_{on} , T20 ve T50 değerleri ise sırasıyla 110, 247 ve 353°C olarak bulundu. EHBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin 1000°C'deki kalıntı miktarı ise % 11 olarak belirlendi. Nemin, bileşiğe absorbe olmuş monomerin yada çözücünün ortamdan uzaklaşması sonucu gerçekleşen kütle kayıpları ise EHBA-*o*-FDA bileşiği için % 1, EHBA-*o*-FDA-TDI bileşiği için % 2 ve EHBA-*o*-FDA-HDI bileşiği için ise % 3 olarak belirlendi. Elde edilen sonuçlara göre beklenildiği gibi aromatik diizosiyanat kullanılarak sentezlenen EHBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin alifatik diizosiyanat bileşiği kullanılarak sentezlenen EHBA-*o*-FDA-HDI bileşiğine göre daha iyi ısısal kararlılık gösterdiği bulundu.

Şekil 127, 128 ve 129'da sırasıyla EHBA-*o*-FDAM, EHBA-*o*-FDAM-TDI ve EHBA-*o*-FDAM-HDI bileşiklerinin TG-DTA termogramları gösterildi. Bu termogramlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 18'de özetlendi. Elde edilen DTG eğrilerine göre EHBA-*o*-FDAM bileşiğinin tek adımda bozunduğu, EHBA-*o*-FDAM-TDI ve EHBA-*o*-FDAM-HDI bileşiklerinin ise iki adımda bozdukları belirlendi.

Elde edilen TG-DTA sonuçlarına göre T_{on} , T_{20} ve T_{50} değerleri EHBA-*o*-FDAM için sırasıyla 340, 339 ve 373°C olarak, EHBA-*o*-FDAM-TDI bileşiği için 185, 248 ve 345°C olarak ve EHBA-*o*-FDAM-HDI bileşiği için ise 183, 311 ve 363°C olarak belirlendi. 1000°C'deki kalıntı miktarları EHBA-*o*-FDAM için % 18, EHBA-*o*-FDAM-TDI için % 14 ve EHBA-*o*-FDAM-HDI için ise % 10 olarak belirlendi. Nemin, bileşiğe absorbe olmuş monomerin yada çözücünün ortamdan uzaklaşması sonucu gerçekleşen kütle kayıpları ise EHBA-*o*-FDAM için % 2, EHBA-*o*-FDAM-TDI için % 4 ve EHBA-*o*-FDAM-HDI için ise % 3 olarak belirlendi. Elde edilen 1000°C'deki kalıntı miktarları göre aromatik bileşiklerden sentezlenen EHBA-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin EHBA-*o*-FDAM-HDI bileşiğine göre daha iyi termal kararlılığa sahip olduğu gözlemlendi.

Şekil 124. EHBA-*o*-FDA bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 125. EHBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 126. EHBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.

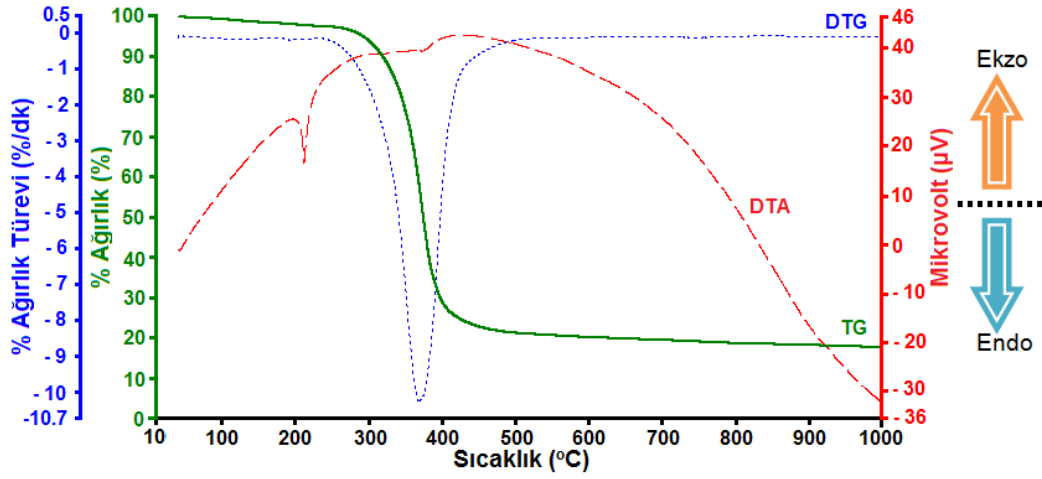
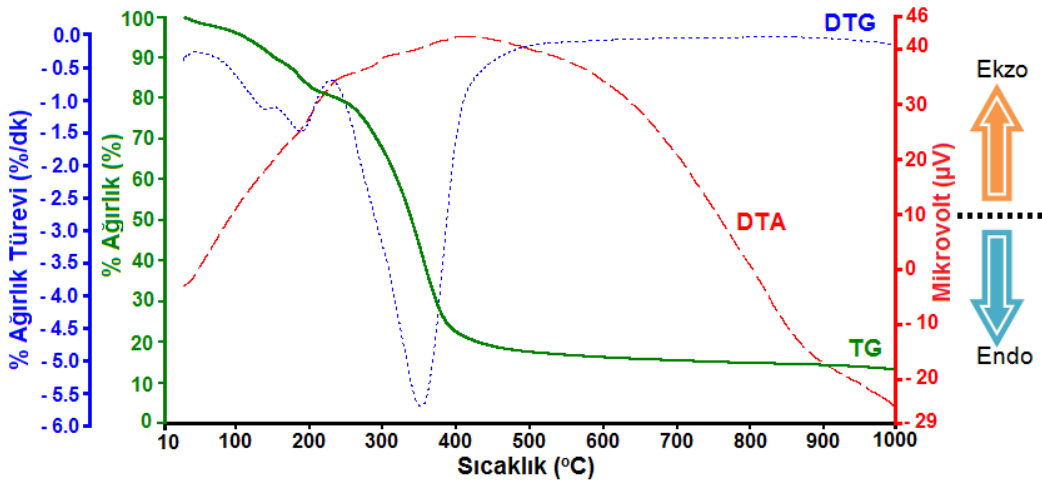
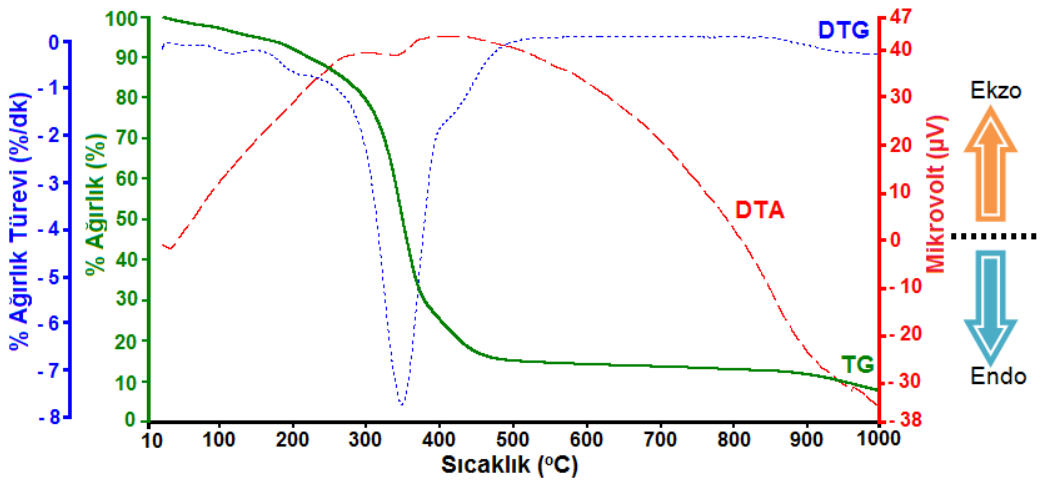
Çizelge 18. EHBA bileşiğinden sentezlenen maddelerin TG-DTA sonuçları

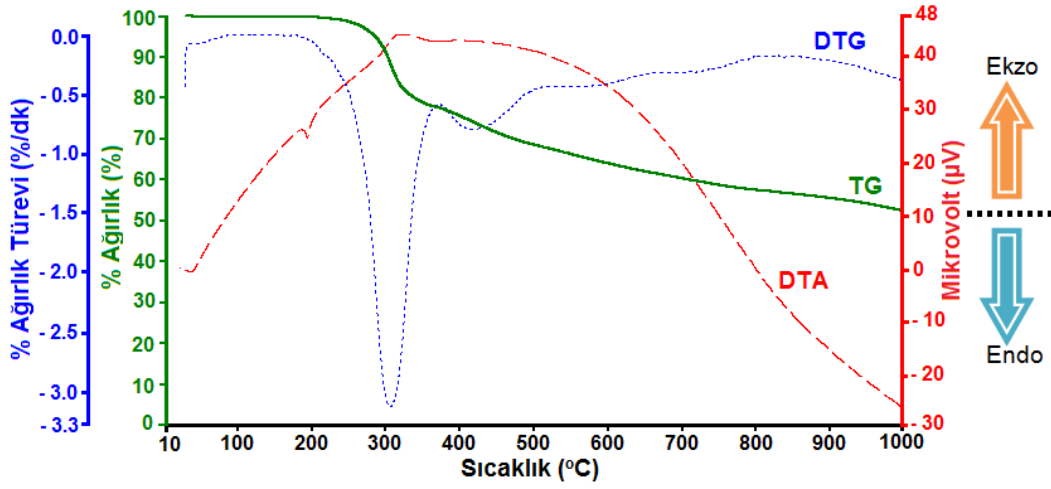
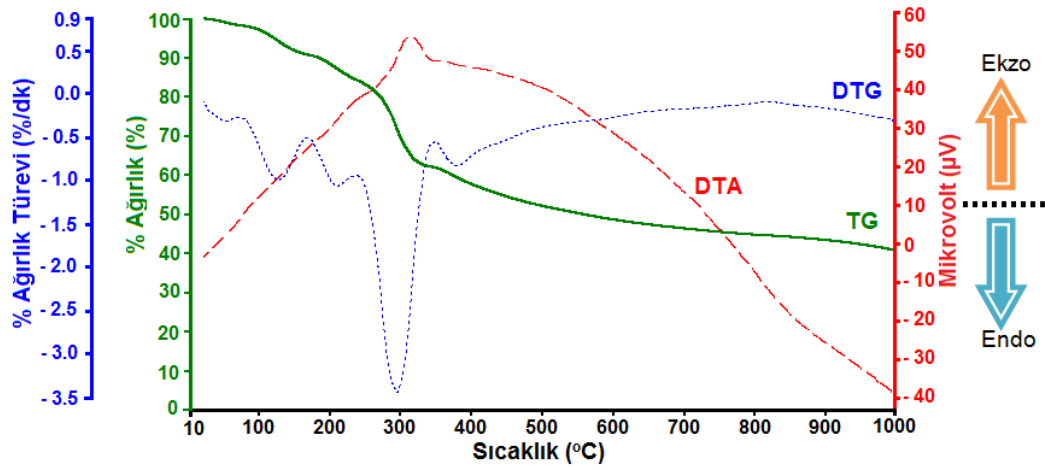
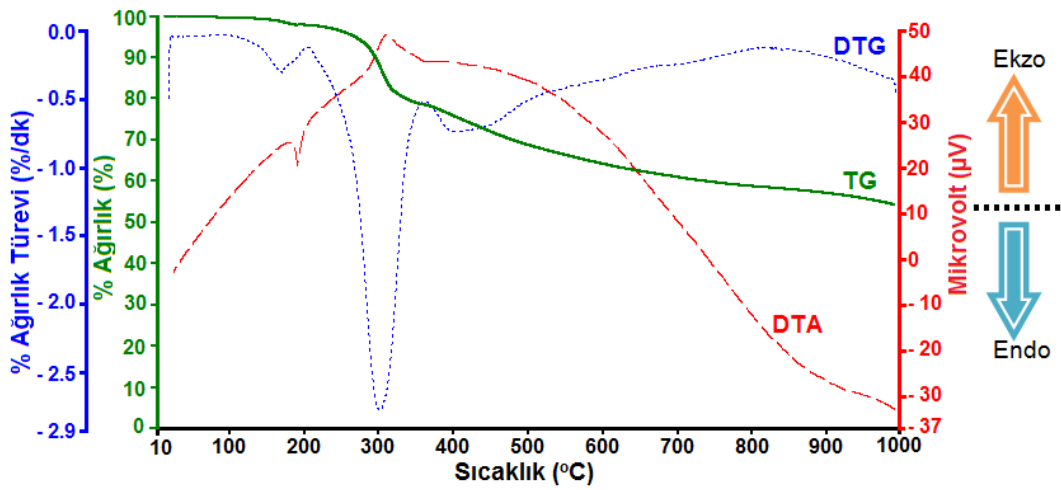
Bileşikler	1. Adım			2. Adım		3. Adım		^d T20	^e T50	^e % Kayıp	1000 °C'deki kalıntı (%)
	^a T _{on}	^b T _{max}	^c %	^b T _{max}	^c %	^b T _{max}	^c %				
EHBA- <i>o</i> -FDA	339	373	80	-	-	-	-	346	390	1	19
EHBA- <i>o</i> -FDAM	340	366	80	-	-	-	-	339	373	2	18
EHBA- <i>o</i> -FDAN	286	309	22	430	10	721	15	345	-	1	52
EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI	137	174	8	306	75	-	-	285	340	2	15
EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	185	197	10	359	72	-	-	248	345	4	14
EHBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	104	132	6	301	22	386	28	270	548	3	41
EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI	110	133	5	255	17	409	64	247	353	3	11
EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	183	221	7	356	80	-	-	311	363	3	10
EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	289	309	19	422	25	-	-	354	-	2	54

^a Bozunmanın başladığı sıcaklık^b Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık^c Yüzde kütle kaybı^d % 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık^e % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık^e % Su veya çözücü kaybı

Şekil 130, 131 ve 132'de sırasıyla EHBA-*o*-FDAN, EHBA-*o*-FDAN-TDI ve EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin TG-DTA termogramları gösterildi. Bu termogramlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 18'de verildi. Elde edilen DTG termogramlarına göre EHBA-*o*-FDAN ve EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin üç adımda bozunduğu, EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin ise iki adımda bozunduğu belirlendi.

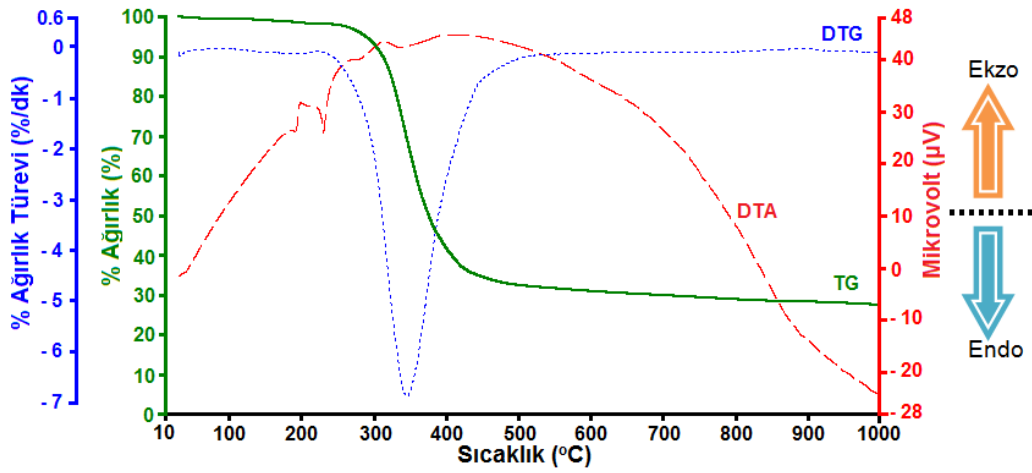
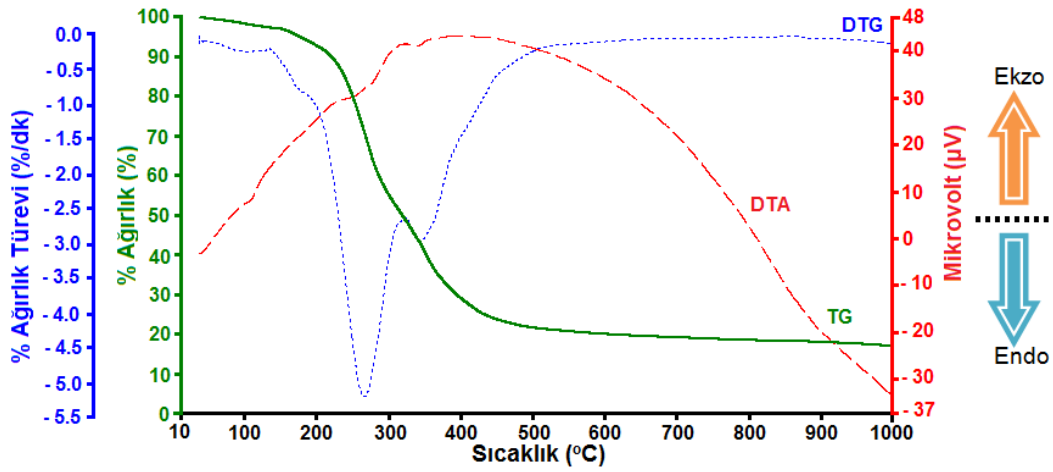
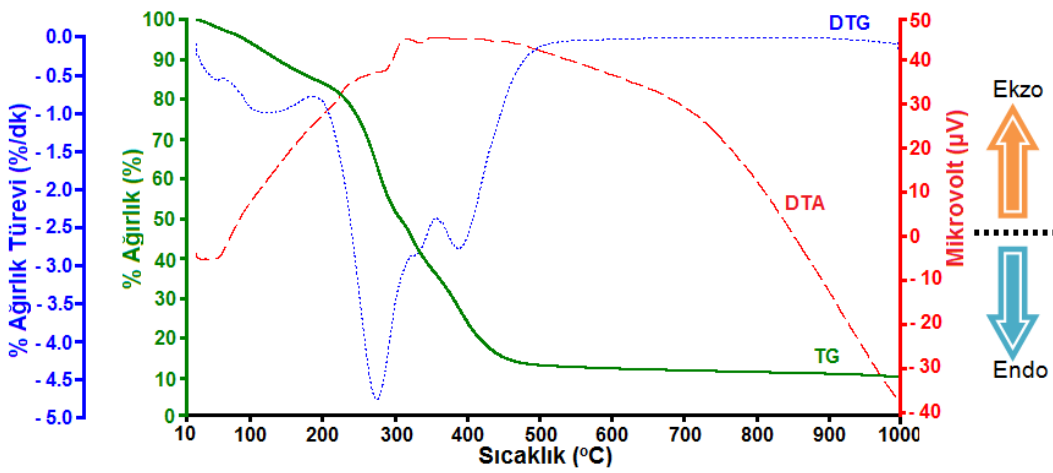
Elde edilen sonuçlara göre EHBA-*o*-FDAN bileşiği için T_{on} ve T20 değerleri sırasıyla 286 ve 345°C olarak bulundu. Bu bileşik için % 50 kütle kaybı gerçekleşmediği için T50 değeri gözlenmedi. EHBA-*o*-FDAN bileşiğinin 1000°C'deki kalıntı miktarı ise % 52 olarak bulundu. EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiği için T_{on}, T20 ve T50 değerleri sırasıyla 104, 270 ve 548°C olarak bulundu. Bu bileşik için 1000°C'deki kalıntı miktarı ise % 41.00 olarak belirlendi. EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiği için T_{on} ve T20 değerleri sırasıyla 289 ve 354°C olarak bulundu. Bu bileşik için % 50 kütle kaybı gerçekleşmediği için T50 değeri gözlenmedi. EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin 1000°C'deki kalıntı miktarı ise % 54 olarak belirlendi. Nemin, bileşiğe absorbe olmuş monomerin ya da çözücünün ortamdan uzaklaşması sonucu gerçekleşen kütle kayıpları ise EHBA-*o*-FDAN için % 1, EHBA-*o*-FDAN-TDI için % 3 ve EHBA-*o*-FDAN-HDI için ise % 2 olarak bulundu. Elde edilen ısıl analiz sonuçlarına göre tamamen aromatik bileşiklerden sentezlenen EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin hem alifatik hem de aromatik bileşiklerden sentezlenen EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğine göre daha iyi ısıl kararlılık gösterdiği belirlendi.

Şekil 127. EHBA-*o*-FDAM bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 128. EHBA-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 129. EHBA-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.

Şekil 130. EHBA-*o*-FDAN bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 131. EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 132. EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.

Şekil 133, 134 ve 135'de sırasıyla VAN-*o*-FDA, VAN-*o*-FDA-TDI ve VAN-*o*-FDA-HDI bileşiklerinin TG-DTA termogramları gösterildi. Bu termogramlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 19'da özetlendi. Elde edilen DTG termogramlarına göre VAN-*o*-FDA bileşiğinin tek adımda, VAN-*o*-FDA-TDI ve VAN-*o*-FDA-HDI bileşiklerinin ise iki adımda bozdukları belirlendi. VAN-*o*-FDA için T_{on} , T20 ve T50 değerleri sırasıyla 309, 333 ve 377°C olarak belirlendi. Bu bileşik için 1000°C'deki kalıntı miktarı ve nemin, bileşiğe absorbe olmuş monomerin yada çözücünün ortamdan uzaklaşması sonucu gerçekleşen kütle kaybı ise sırasıyla % 27 ve % 2 olarak bulundu. VAN-*o*-FDA-TDI bileşiği için T_{on} , T20 ve T50 değerleri sırasıyla 225, 246 ve 317°C olarak belirlendi. Bu bileşiğin 1000°C'deki kalıntı miktarı ve nemin, bileşiğe absorbe olmuş monomerin yada çözücünün ortamdan uzaklaşması sonucu gerçekleşen kütle kaybı ise sırasıyla % 17 ve % 2 olarak bulundu. VAN-*o*-FDA-HDI bileşiği için T_{on} , T20 ve T50 değerleri ise sırasıyla 244, 228 ve 308°C olarak belirlendi. Bu bileşiğin 1000°C'deki kalıntı miktarı ve nemin, bileşiğe absorbe olmuş monomerin yada çözücünün ortamdan uzaklaşması sonucu gerçekleşen kütle kaybı ise sırasıyla % 11 ve % 2 olarak bulundu.

VAN-*o*-FDAM, VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAM-HDI bileşiklerine ait TG-DTA termogramları sırası ile Şekil 136, 137 ve 138'de verildi. Bu termogramlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 19'da özetlendi. Elde edilen DTG termogramlarına göre VAN-*o*-FDAM bileşiğinin iki adımda, VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAM-HDI bileşiklerinin ise üç adımda bozdukları belirlendi. VAN-*o*-FDAM bileşiği için T_{on} , T20 ve T50 değerleri sırasıyla 147, 312 ve 372°C olarak belirlendi. VAN-*o*-FDAM-TDI bileşiği için T_{on} , T20 ve T50 değerleri sırasıyla 136, 249 ve 631°C olarak bulundu. VAN-*o*-FDAM-HDI için ise T_{on} , T20 ve T50 değerleri sırasıyla 193, 253 ve 347°C olarak bulundu. VAN-*o*-FDAM, VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAM-HDI bileşiklerinin 1000°C'deki kalıntı miktarları sırasıyla % 25, % 41 ve % 14 olarak bulundu. Nemin, bileşiğe absorbe olmuş monomerin yada çözücünün ortamdan uzaklaşması sonucu gerçekleşen kütle kayıpları ise VAN-*o*-FDAM için sırasıyla % 2 olarak, VAN-*o*-FDAM-TDI için sırasıyla % 2 olarak ve VAN-*o*-FDAM-HDI için sırasıyla % 3 olarak belirlendi. Elde edilen ısısal analiz sonuçlarına göre 1000°C'deki kalıntı miktarlarının sıralaması ise VAN-*o*-FDAM-TDI > VAN-*o*-FDAM > VAN-*o*-FDAM-HDI şeklinde olduğu belirlendi.

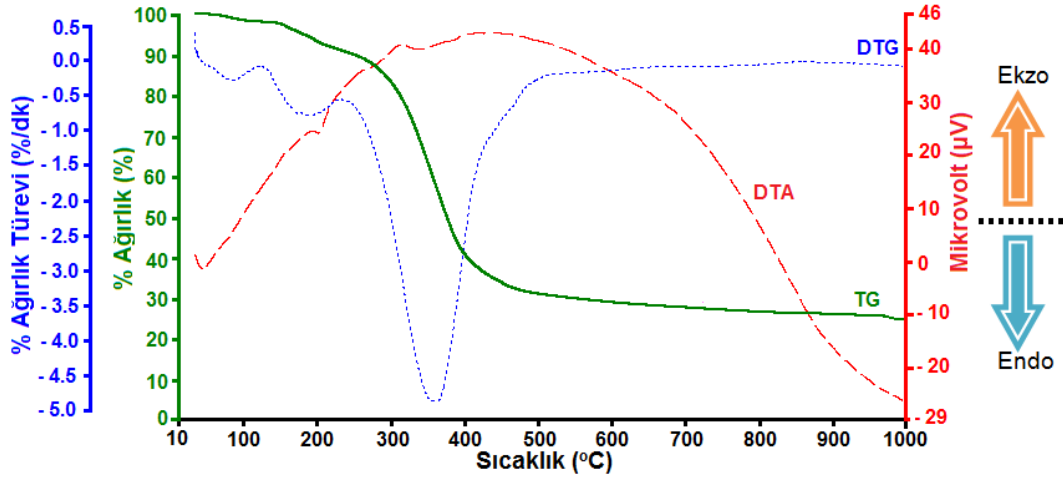
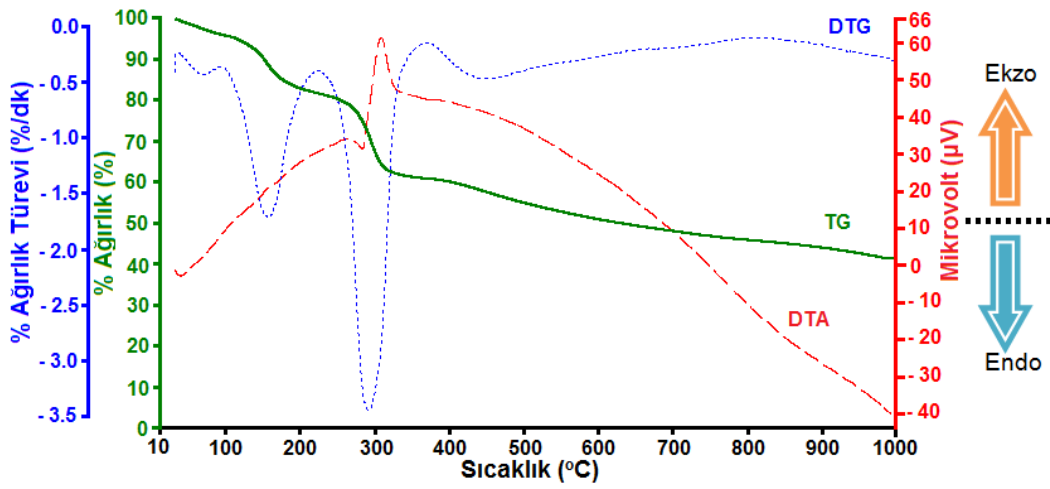
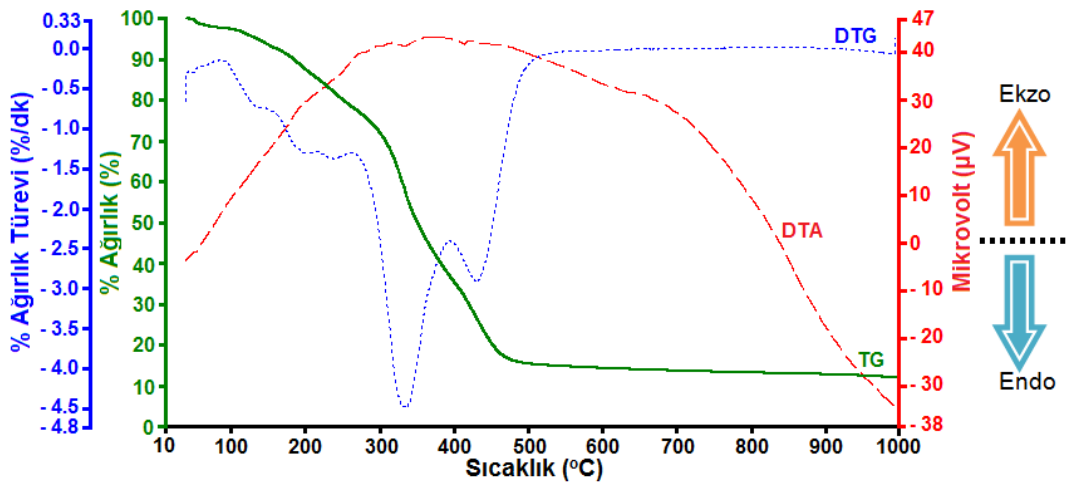
Şekil 133. VAN-*o*-FDA bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 134. VAN-*o*-FDA-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 135. VAN-*o*-FDA-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.

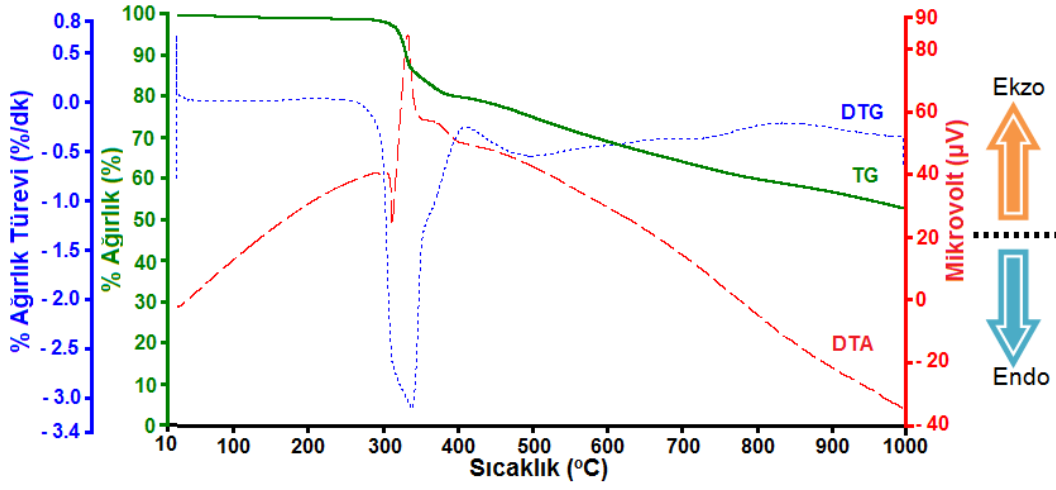
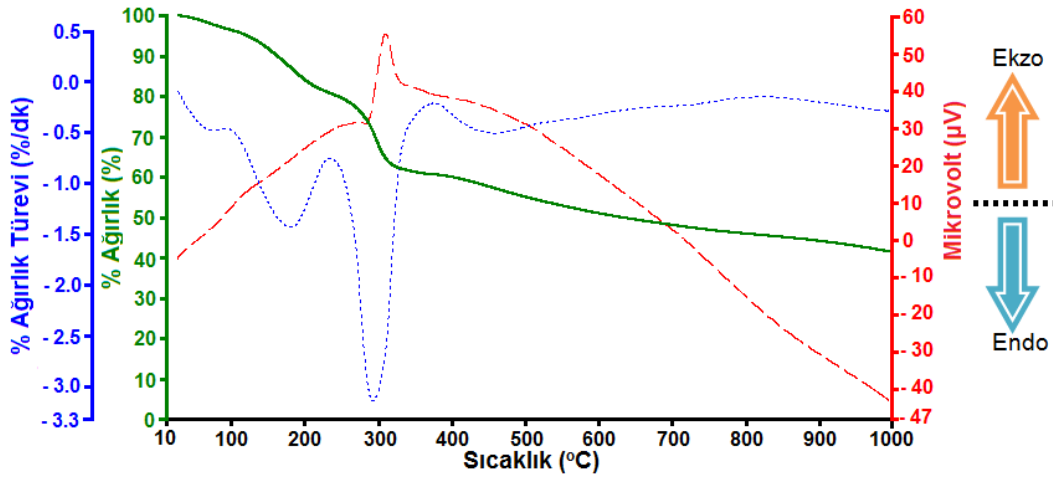
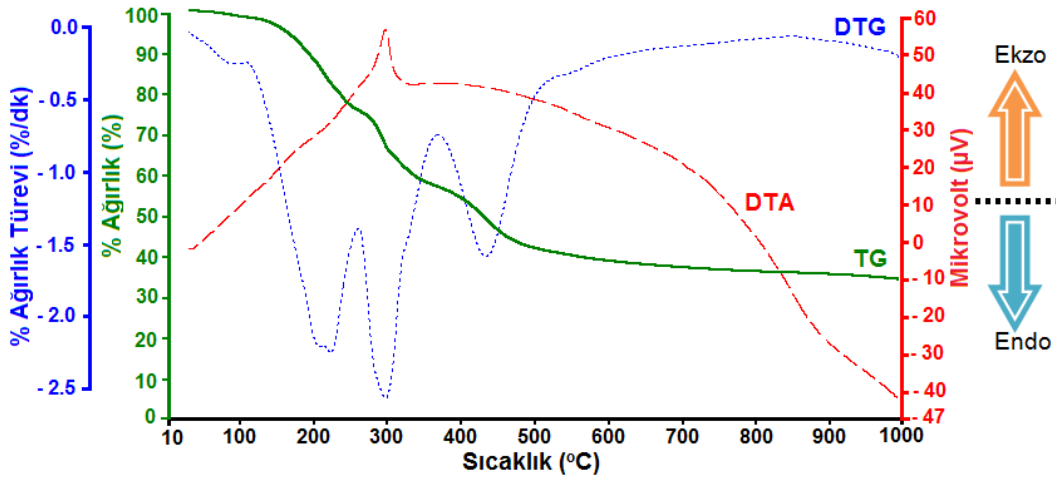
Çizelge 19. VAN bileşiğinden sentezlenen maddelerin TG-DTA sonuçları

Bileşikler	1. Adım			2. Adım		3. Adım		^d T20	^e T50	^c (%) Kayıp	1000 °C'deki kalıntı (%)
	^a T _{on}	^b T _{max}	^c %	^b T _{max}	^c %	^b T _{max}	^c %				
VAN- <i>o</i> -FDA	309	345	71	-	-	-	-	333	377	2	27
VAN- <i>o</i> -FDAM	147	187	7	357	66	-	-	312	372	2	25
VAN- <i>o</i> -FDAN	277	338	19	503	27	-	-	411	-	1	53
VAN- <i>o</i> -FDA-TDI	225	263	49	343	32	-	-	246	317	2	17
VAN- <i>o</i> -FDAM-TDI	136	160	4	297	26	469	27	249	631	2	41
VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI	134	178	16	294	12	457	27	246	574	3	42
VAN- <i>o</i> -FDA-HDI	244	275	23	389	64	-	-	228	308	2	11
VAN- <i>o</i> -FDAM-HDI	193	241	17	337	41	434	25	253	347	3	14
VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI	183	221	7	356	80	-	-	311	363	3	10

^a Bozunmanın başladığı sıcaklık^b Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık^c Yüzde kütle kaybı^d % 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık^e % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık^e % Su veya çözücü kaybı

Şekil 139, 140 ve 141'de sırasıyla VAN-*o*-FDAN, VAN-*o*-FDAN-TDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin TG-DTA termogramları gösterildi. Bu termogramlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 19'da özetlendi. Elde edilen DTG termogramlarına göre VAN-*o*-FDAN ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin iki adımda bozunduğu, VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin ise üç adımda bozunduğu belirlendi. VAN-*o*-FDAN bileşiği için T_{on} ve T20 değerleri sırasıyla 277 ve 411°C olarak bulundu. Bu bileşik için % 50 kütle kaybı gerçekleşmediği için T50 değeri belirlenmedi. VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiği için T_{on}, T20 ve T50 değerleri sırası ile 134, 246 ve 574°C olarak belirlendi. VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiği için ise T_{on}, T20 ve T50 değerleri sırasıyla 183, 311 ve 363°C olarak bulundu. 1000°C'deki kalıntı miktarları ise VAN-*o*-FDAN bileşiği için % 53, VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiği için % 42 ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiği için % 10 olarak belirlendi. Nemin, bileşiğe absorbe olmuş monomerin ya da çözücünün ortamdan uzaklaşması sonucu gerçekleşen kütle kayıpları ise VAN-*o*-FDAM bileşiği için % 1 olarak, VAN-*o*-FDAM-TDI için % 4 olarak ve VAN-*o*-FDAM-HDI için ise % 4 olarak belirlendi. Elde edilen ısısal analiz sonuçlarına göre tamamen aromatik bileşiklerden sentezlenen VAN-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin hem aromatik hem de alifatik bileşiklerden sentezlenen VAN-*o*-FDAM-TDI bileşiğine göre daha iyi ısısal kararlılık gösterdiği belirlendi.

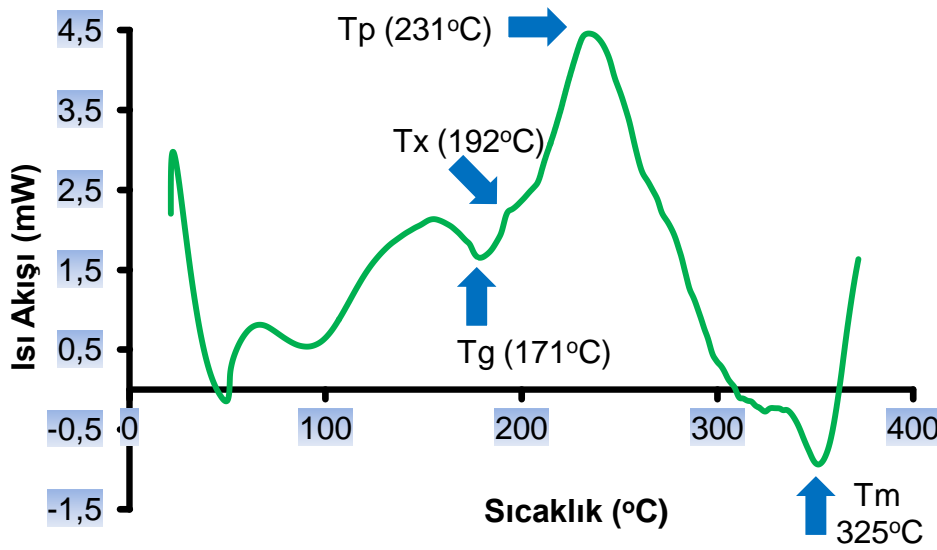
Şekil 136. VAN-*o*-FDAM bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 137. VAN-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 138. VAN-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.

Şekil 139. VAN-*o*-FDAN bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 140. VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.Şekil 141. VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.

4.6.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Sentezlenen azometin bağı içeren poliüretanların camısı geçiş sıcaklığının (T_g), kristallenme sıcaklığının (T_x), kristallenme sıcaklık pikinin (T_p), erime sıcaklığının ve camısı geçiş esnasındaki spesifik ısı kapasitesi değişiminin (ΔC_p) belirlenmesi için 20-400°C sıcaklık aralığında dakikada 10°C'lik artış hızıyla azot atmosferinde DSC termogramları alındı.

Şekil 142'de 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin DSC termogramı gösterildi. Bu termogramdan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 20'de verildi. 4-HBA-*o*-FDA-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAM-TDI bileşiklerinin DSC termogramlarından elde edilen sonuçlarda Çizelge 20'de özetlendi.



Şekil 142. 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin DSC termogramı.

4-HBA-*o*-FDA-TDI, 4-HBA-*o*-FDAM-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin camısı geçiş sıcaklıkları sırası ile 110, 138 ve 171°C olarak bulundu. 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin DSC termogramına göre 192°C'de kristallenme sıcaklığı (T_x) olduğu düşünülen endotermik bir pik gözlemlendi. Bilindiği gibi camısı geçiş sıcaklığı (T_g) ile erime sıcaklığı (T_m) arasında gözlemlenen sıcaklık kristallenme sıcaklığıdır (T_x) ve kristallenme sıcaklığı sadece kristal veya yarı-kristal olarak oluşan polimerlerde gözlenir (Yukimitu ve ark., 2005). 4-HBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin kristallenme (T_x) ve erime (T_m) sıcaklıkları sırası ile 124 ve 195°C olarak bulundu. Bu bileşiğin kristallenme sıcaklık piki (T_p) ve camısı geçiş sıcaklığı esnasındaki spesifik ısı değişimi (ΔC_p) sırası ile 147°C ve 0,003 j/g°C olarak belirlendi. Kristallenme (T_x) ve erime (T_m) sıcaklıkları 4-HBA-*o*-FDAM-TDI için sırasıyla

147 ve 220°C olarak, 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiği için ise sırasıyla 192 ve 325°C olarak bulundu. 4-HBA-*o*-FDAM-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin kristallenme sıcaklık piki (T_p) 170 ve 231°C olarak belirlendi. Bu bileşiklerin camsı geçiş sıcaklığı esnasındaki spesifik ısı değişimleri ise 0,086 ve 0,011 j/g °C olarak bulundu.

Çizelge 20. Elde edilen bileşiklerin DSC sonuçları

Bileşikler	^a T _g (°C)	^b T _x (°C)	^c T _p (°C)	^d T _m (°C)	^e ΔC _p (j/g °C)
4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI	110	124	147	195	0,003
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	138	147	170	220	0,086
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	171	192	231	325	0,011
4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI	128	189	260	302	0,033
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	169	284	352	371	0,144
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	154	250	307	347	0,037
EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI	71	306	335	387	0,092
EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	67	312	341	375	0,339
EHBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	133	275	342	395	0,002
EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI	115	249	285	354	0,007
EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	105	323	365	397	0,018
EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	117	206	339	395	0,217
VAN- <i>o</i> -FDA-TDI	88	209	317	342	0,643
VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI	125	260	324	373	0,018
VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI	117	276	324	390	0,022
VAN- <i>o</i> -FDA-HDI	141	275	331	357	0,023
VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI	173	270	326	382	0,020
VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI	120	218	318	355	0,132

^a Camsı geçiş sıcaklığı

^d Erime sıcaklığı

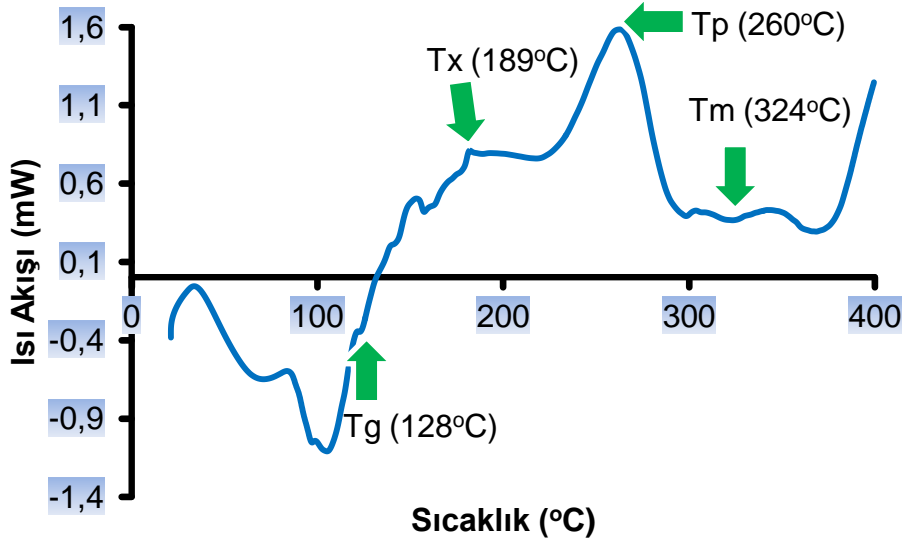
^b Kristallenme sıcaklığı

^e Camsı geçiş esnasındaki spesifik ısı değişimi

^c Kristallenme sıcaklığı piki

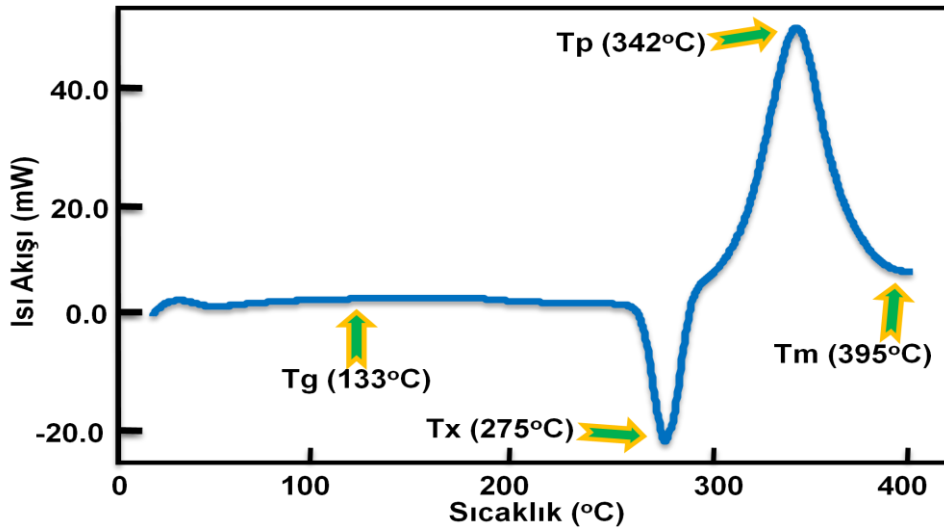
4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin DSC termogramı Şekil 143'de gösterildi. 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin DSC termogramından ve 4-HBA-*o*-FDAM-HDI ile 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin DSC termogramlarından elde edilen sonuçlar ise Çizelge 20'de özetlendi. Camsı geçiş (T_g), kristallenme (T_x) ve erime (T_m) sıcaklıkları 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiği için sırası ile 128, 189 ve 324°C, 4-HBA-*o*-FDAM-HDI için sırası ile 169, 284 ve 371°C ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI için sırası ile 154, 250 ve 347°C olarak belirlendi.

4-HBA-*o*-FDA-HDI, 4-HBA-*o*-FDAM-HDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin kristallenme sıcaklık pikleri ve camsız geçiş sıcaklığı esnasındaki spesifik ısı değişimleri ise 260°C ve 0,033 j/g °C, 352 ve 0,144 j/g °C, 307°C ve 0,037 j/g °C olarak belirlendi.



Şekil 143. 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin DSC termogramı.

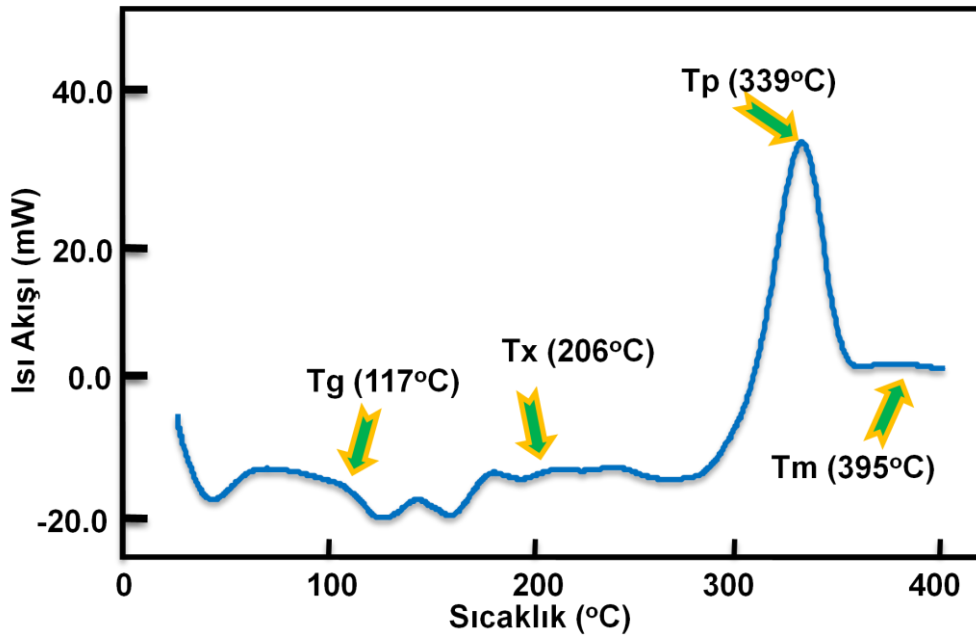
EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin DSC termogramı Şekil 144’de verildi. Bu bileşik ile EHBA-*o*-FDA-TDI ve EHBA-*o*-FDAM-TDI bileşiklerinin DSC termogramlarından elde edilen sonuçlar ise Çizelge 20’de özetlendi.



Şekil 144. EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin DSC termogramı.

Elde edilen DSC sonuçlarına göre EHBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin camlı geçiş (T_g), kristallenme (T_x) ve erime (T_m) sıcaklıkları sırası ile 71, 306 ve 387°C olarak bulundu. Bu bileşiğin kristallenme sıcaklık piki (T_p) ve camlı geçiş esnasındaki spesifik ısı değişimi (ΔC_p) ise sırasıyla 335°C ve 0,092 j/g°C olarak belirlendi. EHBA-*o*-FDAM-TDI bileşiğinin T_g , T_x ve T_m değerleri sırası ile 67, 312 ve 375 °C olarak belirlendi. Bu bileşik için T_p ve ΔC_p değerleri ise sırası ile 341 °C ve 0,339 j/g °C olarak bulundu. EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiği için T_g , T_x ve T_m değerleri sırası ile 133, 375 ve 395 °C olarak belirlendi. Bu bileşik için T_p ve ΔC_p değerleri ise sırası ile 342 °C ve 0,002 j/g °C olarak bulundu.

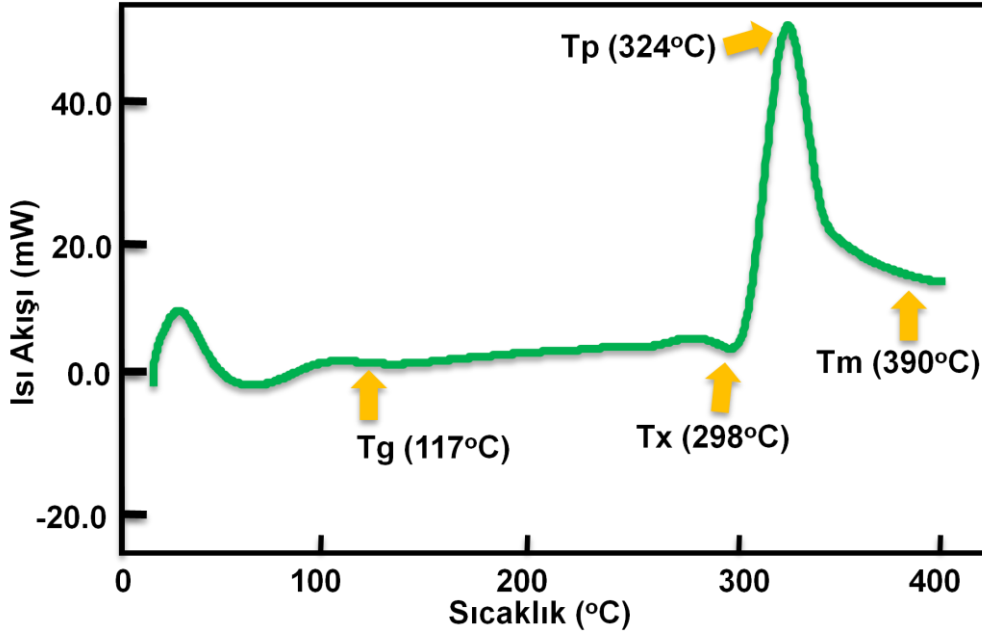
Şekil 145'de EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin DSC termogramı gösterildi. Bu bileşiğin DSC termogramından ve EHBA-*o*-FDA-HDI ve EHBA-*o*-FDAM-HDI bileşiklerinin DSC termogramlarından elde edilen sonuçlar ise Çizelge 20'de özetlendi.



Şekil 145. EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin DSC termogramı.

EHBA-*o*-FDA-HDI, EHBA-*o*-FDAM-HDI ve EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin elde edilen DSC sonuçlarına göre EHBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin T_g , T_p , T_x , T_m ve ΔC_p değerleri sırası ile 115, 249, 285, 354°C ve 0,007 j/g°C olarak belirlendi. EHBA-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin T_g , T_p , T_x , T_m ve ΔC_p değerleri sırası ile 105, 323, 365, 397°C ve 0,018 j/g °C olarak bulundu. EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin T_g , T_p , T_x , T_m ve ΔC_p değerleri sırası ile 117, 206, 339, 395°C ve 0.217 j/g °C olarak belirlendi.

Şekil 146'da VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin DSC termogramı gösterildi. VAN-*o*-FDA-TDI, VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin DSC termogramlarından elde edilen sonuçlar ise Çizelge 20'de özetlendi.

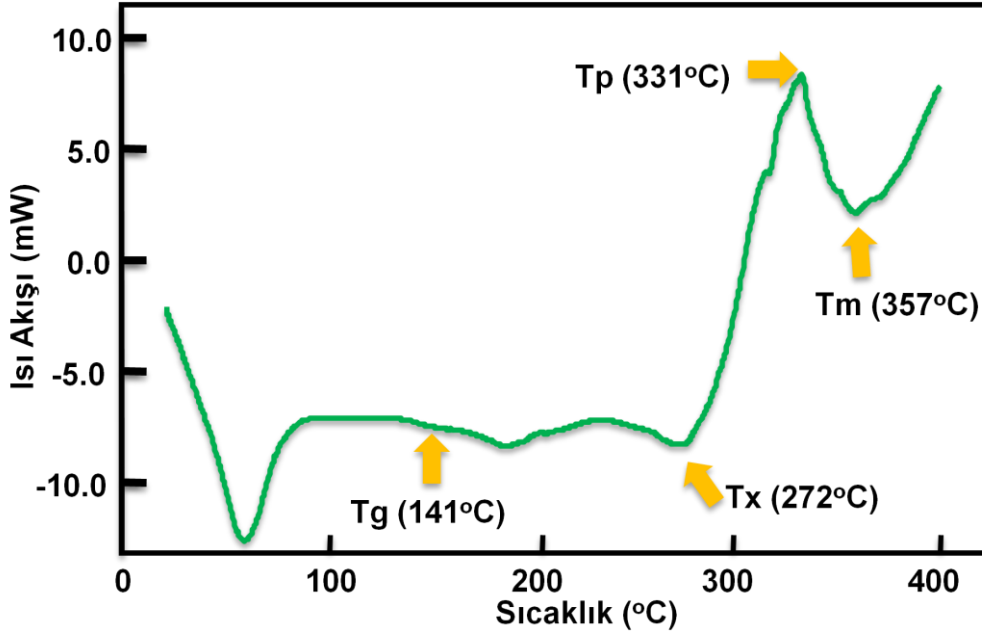


Şekil 146. VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiğinin DSC termogramı.

Elde edilen DSC sonuçlarına göre camsı geçiş (T_g), kristallenme (T_x) ve erime (T_m) sıcaklıklarının VAN-*o*-FDA-TDI bileşiği için sırası ile 88, 209 ve 342°C, VAN-*o*-FDAM-TDI bileşiği için sırası ile 125, 260 ve 373°C ve VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiği için sırası ile 117, 298 ve 390°C olarak bulundu. Kristallenme sıcaklığı piki (T_p) VAN-*o*-FDA-TDI, VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAN-TDI bileşikleri için sırası ile 317, 324 ve 324°C olarak belirlendi. Camsı geçiş sıcaklığı esnasındaki spesifik ısı değişimi (ΔC_p) ise VAN-*o*-FDA-TDI, VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAN-TDI bileşikleri için sırası ile 0,643, 0,018 ve 0,022 j/g °C olarak bulundu.

VAN-*o*-FDA-HDI bileşiğinin DSC termogramı Şekil 147'de verildi. VAN-*o*-FDA-HDI, VAN-*o*-FDAM-HDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin DSC termogramlarından elde edilen sonuçlar ise Çizelge 20'de özetlendi. Elde edilen sonuçlara göre VAN-*o*-FDA-HDI bileşiğinin camsı geçiş (T_g), kristallenme (T_x) ve erime (T_m) sıcaklıklarının sırası ile 141, 272 ve 357°C olarak bulundu. VAN-*o*-FDAM-HDI bileşiğinin camsı geçiş (T_g), kristallenme (T_x) ve erime (T_m) sıcaklıklarının sırası ile 173, 270 ve 382°C olarak bulundu. VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin camsı geçiş (T_g), kristallenme (T_x) ve erime (T_m) sıcaklıklarının ise sırası ile 120, 218 ve 355°C olarak bulundu. Kristallenme piki sıcaklığı

(T_p) ve camsı geçiş sıcaklığı esnasındaki spesifik ısı değişimi (ΔC_p) değerleri VAN-*o*-FDA-HDI için 331°C ve 0,023 j/g °C, VAN-*o*-FDAM-HDI için 326°C ve 0,020 j/g °C ve VAN-*o*-FDA-HDI için 318°C ve 0,132 j/g °C olarak belirlendi.



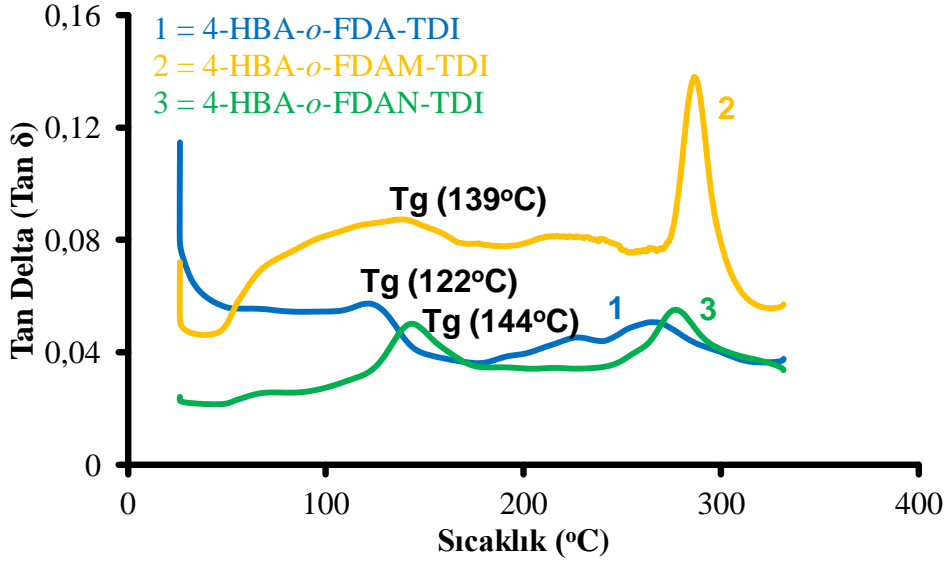
Şekil 147. VAN-*o*-FDA-HDI bileşiğinin DSC termogramı.

4.7. Mekanik Özellikler

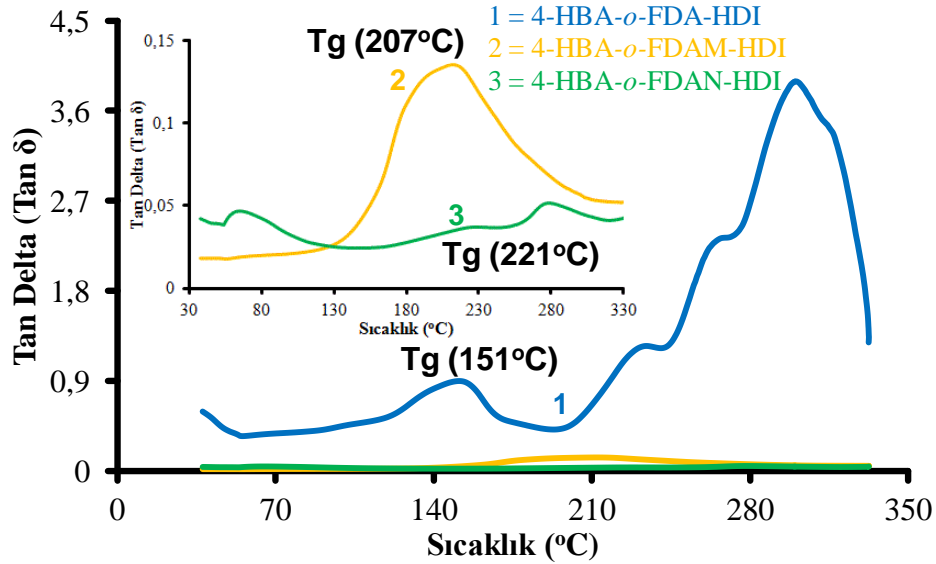
Sentezlenen azometin bağı içeren poliüretanların mekanik özellikleri DMA cihazı kullanılarak aydınlatıldı. DMA analizi için bükme tek konsol modu (single cantilever bending mode) kullanıldı ve sentezlenen azometin bağı içeren poliüretanların DMA analizleri ile camsı geçiş sıcaklıkları belirlendi.

Şekil 148'de 4-HBA-*o*-FDA-TDI, 4-HBA-*o*-FDAM-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri gösterildi. Bu Tan δ eğrilerinden elde edilen sonuçlar ise Çizelge 21'de özetlendi. Elde edilen DMA sonuçlarına göre 4-HBA-*o*-FDA-TDI, 4-HBA-*o*-FDAM-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) sırası ile 122, 139 ve 144°C olarak belirlendi.

Şekil 149'da 4-HBA-*o*-FDA-HDI, 4-HBA-*o*-FDAM-HDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri gösterildi. Bu eğrilerden elde edilen sonuçlar ise Çizelge 21'de özetlendi. Tan δ eğrilerinden elde edilen DMA sonuçlarına göre 4-HBA-*o*-FDA-HDI, 4-HBA-*o*-FDAM-HDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) sırası ile 151, 207 ve 221°C olarak belirlendi.



Şekil 148. 4-HBA-*o*-FDA-TDI, 4-HBA-*o*-FDAM-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri.

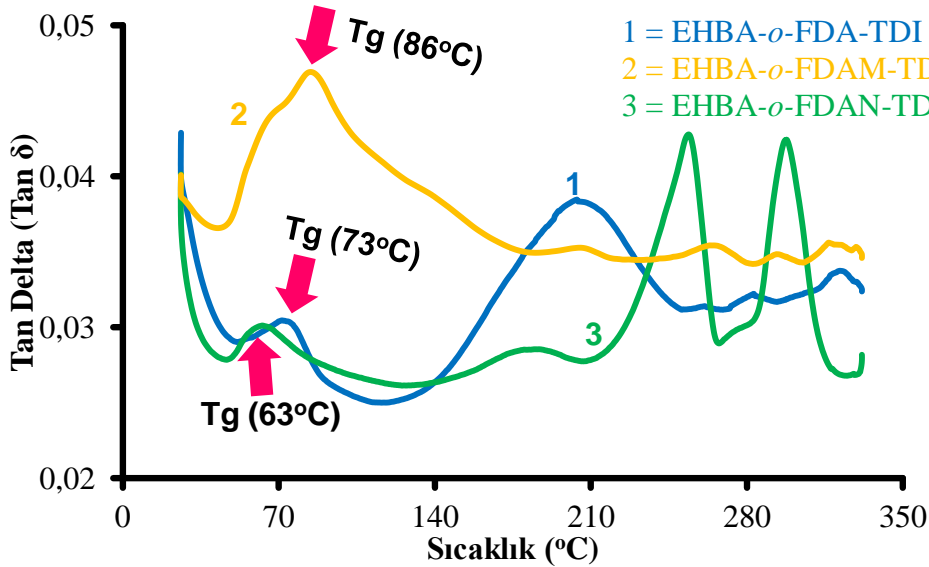


Şekil 149. 4-HBA-*o*-FDA-HDI, 4-HBA-*o*-FDAM-HDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri.

Çizelge 21. Azometin bağı içeren poliüretanların DMA analizi sonuçları

Bileşikler	Tg (°C)	Bileşikler	Tg (°C)
4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI	122	4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI	151
4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	139	4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	207
4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	144	4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	221
EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI	73	EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI	68
EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI	86	EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI	73
EHBA- <i>o</i> -FDAN-TDI	63	EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI	162
VAN- <i>o</i> -FDA-TDI	97	VAN- <i>o</i> -FDA-HDI	174
VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI	87	VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI	94
VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI	65	VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI	250

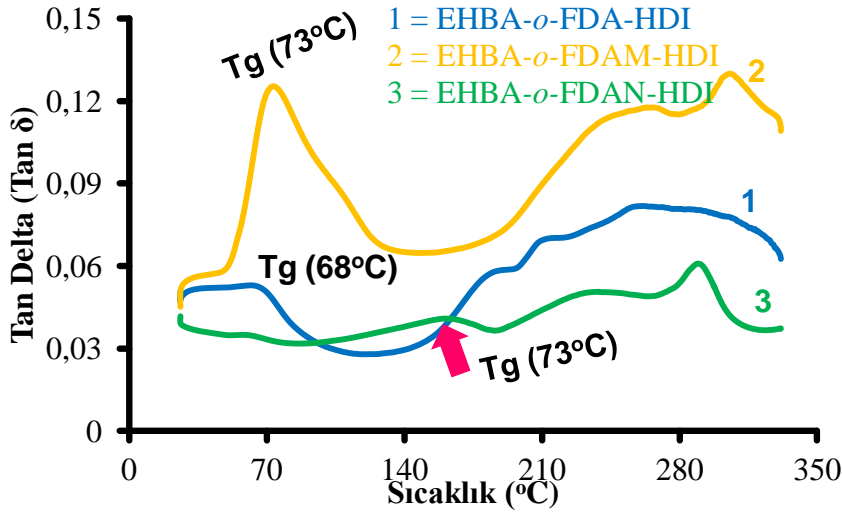
EHBA-*o*-FDA-TDI, EHBA-*o*-FDAM-TDI ve EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri Şekil 150’de gösterildi ve bu Tan δ eğrilerinden elde edilen sonuçlar ise Çizelge 21’de özetlendi. Elde edilen sonuçlara göre EHBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin camı geçiş sıcaklığı 73°C olarak belirlendi. EHBA-*o*-FDAM-TDI ve EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin camı geçiş sıcaklık değerleri ise sırası ile 86 ve 63 °C olarak bulundu.



Şekil 150. EHBA-*o*-FDA-TDI, EHBA-*o*-FDAM-TDI ve EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri.

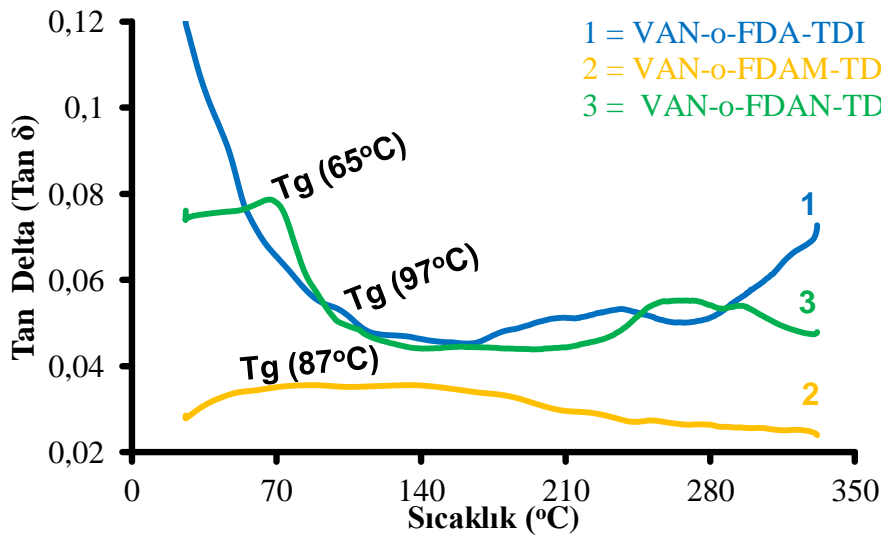
Şekil 151’de EHBA-*o*-FDA-HDI, EHBA-*o*-FDAM-HDI ve EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri gösterildi. Bu Tan δ eğrilerinden sonuçlar ise Çizelge 21’de özetlendi. Elde edilen sonuçlara göre EHBA-*o*-FDA-HDI, EHBA-*o*-FDAM-HDI ve

EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin camsı geçiş sıcaklığı değerleri sırası ile 68, 73 ve 162°C olarak belirlendi.

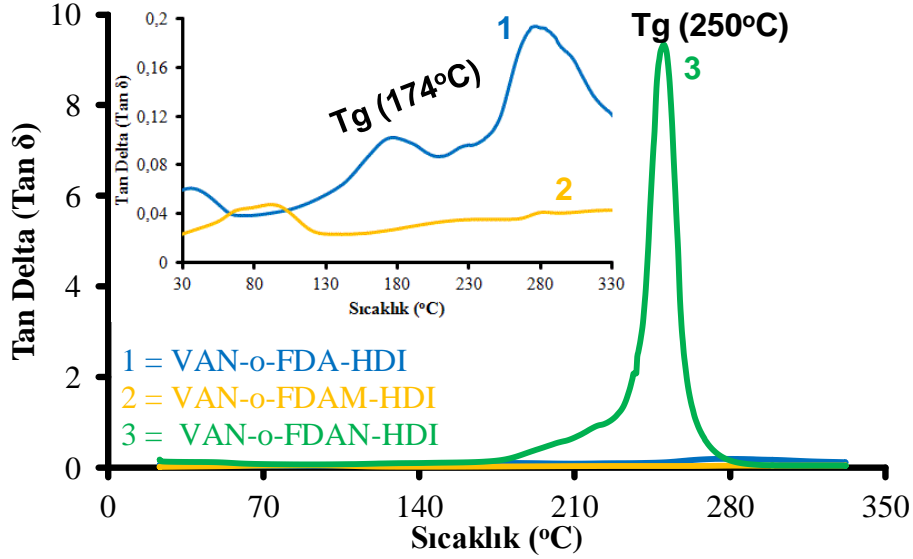


Şekil 151. EHBA-*o*-FDA-HDI, EHBA-*o*-FDAM-HDI ve EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri.

Şekil 152'de VAN-*o*-FDA-TDI, VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri gösterildi ve bu eğrilerden elde edilen sonuçlar ise Çizelge 21'de özetlendi. Elde edilen sonuçlara göre VAN-*o*-FDA-TDI bileşiğinin camsı geçiş sıcaklığı 97°C olarak belirlendi. VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin camsı geçiş sıcaklıkları ise sırası ile 87 ve 65°C olarak bulundu.



Şekil 152. VAN-*o*-FDA-TDI, VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri.

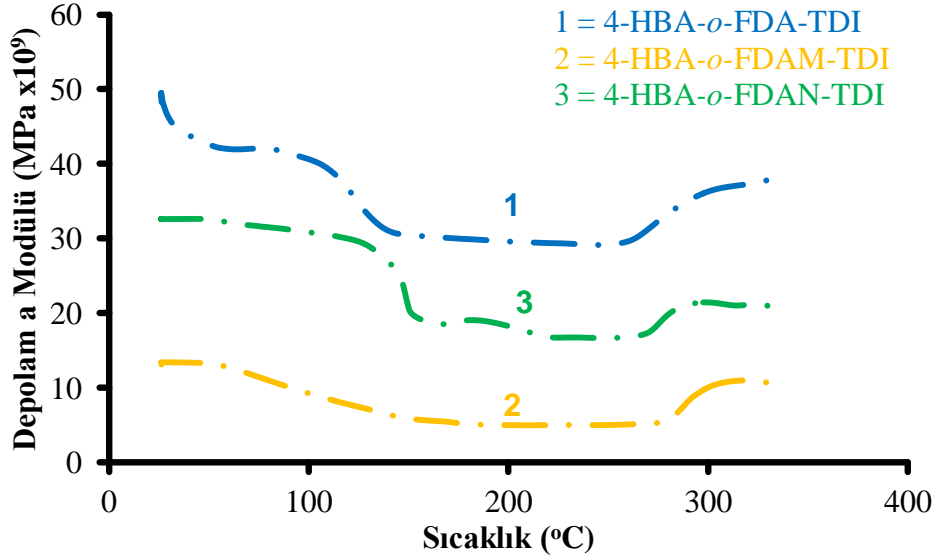


Şekil 153. VAN-*o*-FDA-HDI, VAN-*o*-FDAM-HDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri.

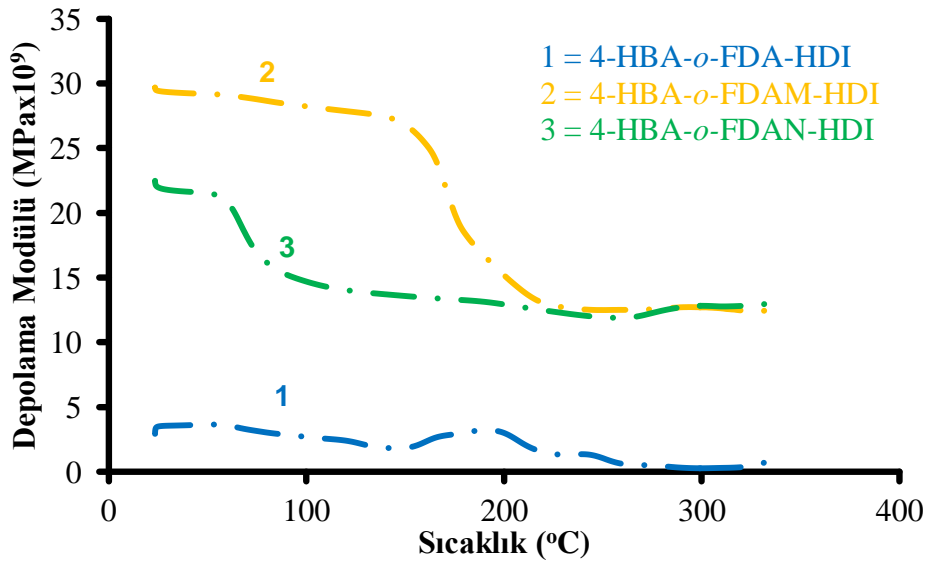
Şekil 153'de VAN-*o*-FDA-HDI, VAN-*o*-FDAM-HDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri gösterildi. Bu eğrilerden elde edilen sonuçlar ise Çizelge 21'de özetlendi. Elde edilen sonuçlar göre VAN-*o*-FDA-HDI, VAN-*o*-FDAM-HDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin camısı geçiş sıcaklıkları sırası ile 174, 94 ve 250°C olarak bulundu.

Şekil 154'de 4-HBA-*o*-FDA-TDI, 4-HBA-*o*-FDAM-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri gösterildi. Elde edilen E' eğrilerine göre 4-HBA-*o*-FDAM-TDI modül değişiminin daha az yoğun olduğu 50 ile 150°C aralığında bir doğrusallık gösterdiği belirlendi. Bu bölge camısı bölge olarak ifade edilir ve polimer zincirinin düşük hareketliliği ile karakterize edilir. Sıcaklığın artması ile birlikte depolama modülünde bir düşüş gözlenmiş ve bu düşüş camısı-geçiş bölgesi olarak karakterize edilmiştir. (Rocco ve ark., 2012). 4-HBA-*o*-FDA-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşikleri için bu doğrusallık sırası ile 55 ile 105°C arasında ve 20 ile 120°C arasında belirlendi.

4-HBA-*o*-FDA-HDI, 4-HBA-*o*-FDAM-HDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri Şekil 155'de verilmiştir. Elde edilen E' eğrilerine göre 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin 55 ile 120°C arasında bir doğrusallık gösterdiği belirlendi. Bu doğrusallık 4-HBA-*o*-FDAM-HDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşikleri için sırası ile 30 ile 135°C aralığında ve 25 ile 55°C aralığında gözlemlendi.

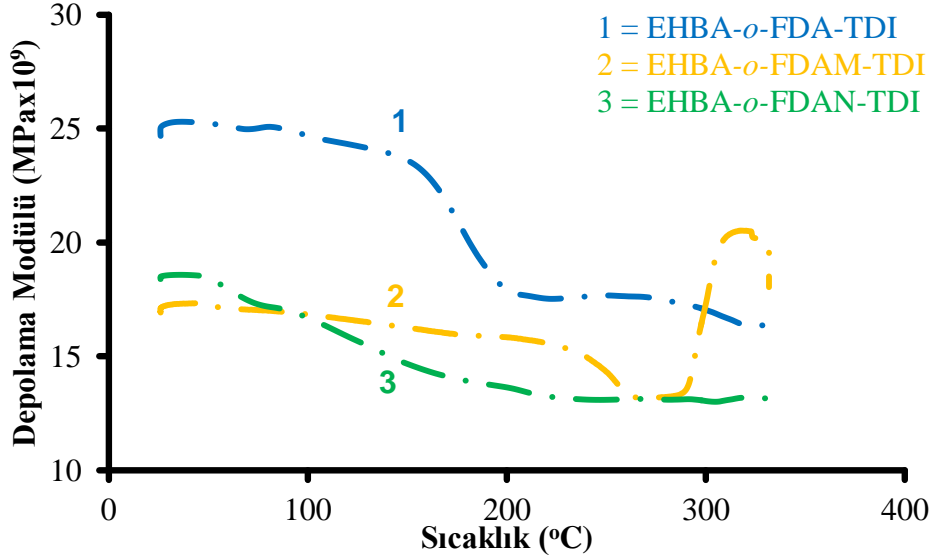


Şekil 154. 4-HBA-*o*-FDA-TDI, 4-HBA-*o*-FDAM-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri.



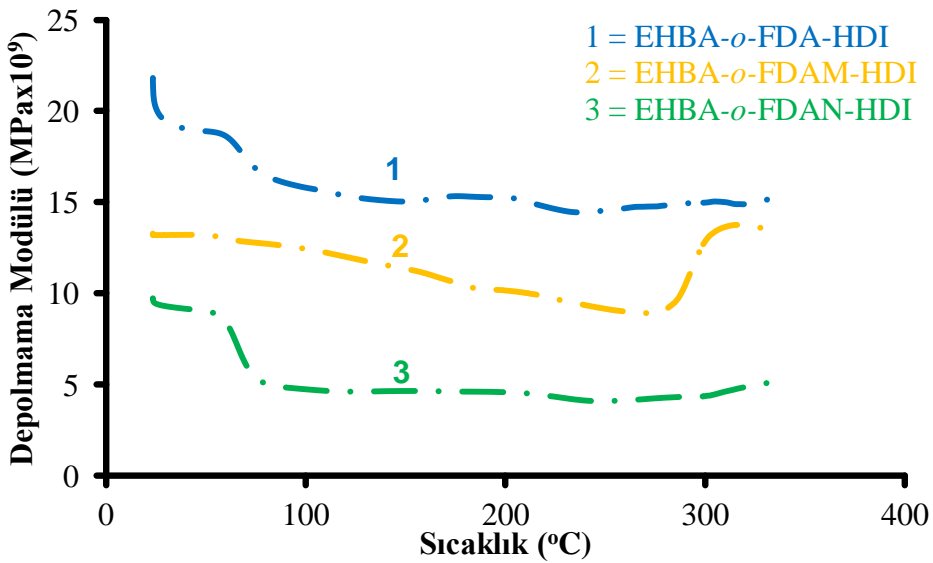
Şekil 155. 4-HBA-*o*-FDA-HDI, 4-HBA-*o*-FDAM-HDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri.

Şekil 156'da EHBA-*o*-FDA-TDI, EHBA-*o*-FDAM-TDI ve EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri gösterildi. Elde edilen depolama modülü eğrilerine göre EHBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin 35 ile 150°C arasında bir doğrusallık gösterdiği gözlemlendi. Bu doğrusallık EHBA-*o*-FDAM-TDI ve EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşikleri için sırası ile 40 ile 90°C arasında ve 35 ile 220°C arasında gözlemlendi.

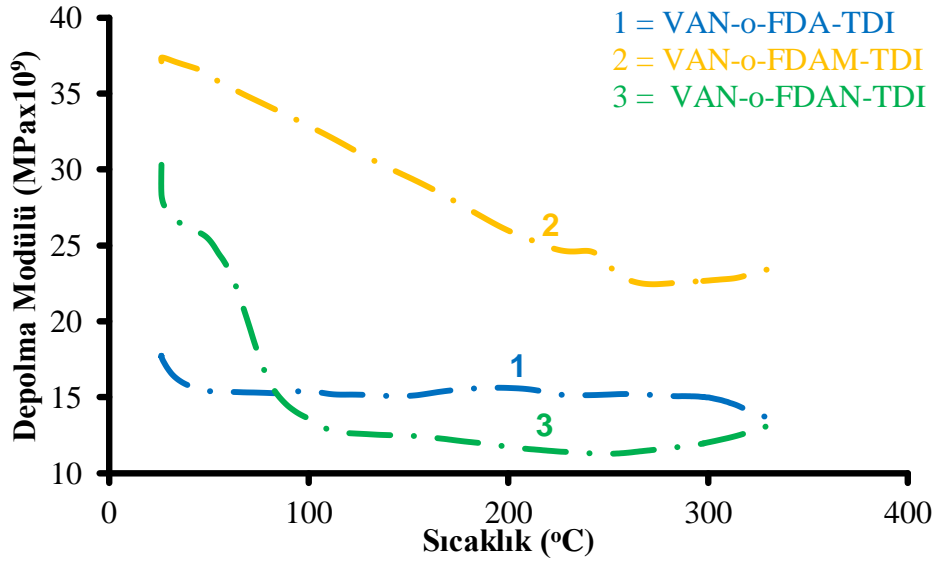


Şekil 156. EHBA-*o*-FDA-TDI, EHBA-*o*-FDAM-TDI ve EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri.

Şekil 157'de EHBA-*o*-FDA-HDI, EHBA-*o*-FDAM-HDI ve EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri gösterildi. Elde edilen eğrilere göre EHBA-*o*-FDA-HDI, EHBA-*o*-FDAM-HDI ve EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin sırasıyla 60 ile 160°C arasında, 75 ile 225°C arasında ve 20 ile 175°C arasında bir doğrusallık gösterdikleri bulundu.

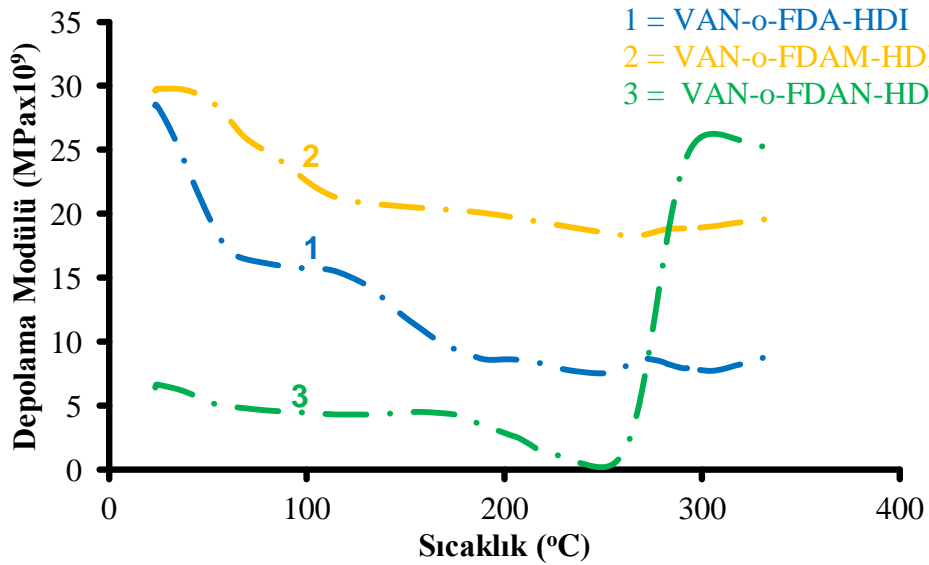


Şekil 157. EHBA-*o*-FDA-HDI, EHBA-*o*-FDAM-HDI ve EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri.



Şekil 158. VAN-*o*-FDA-TDI, VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri.

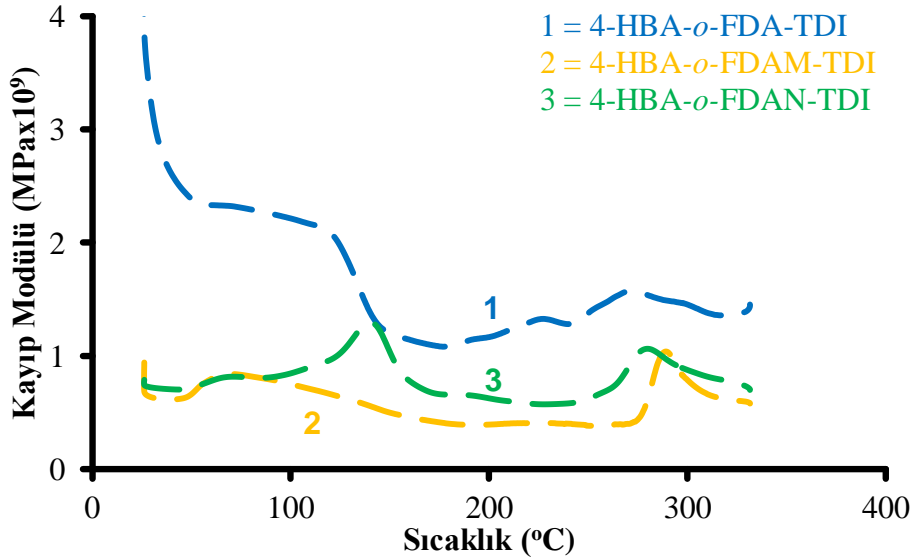
Şekil 158'de VAN-*o*-FDA-TDI, VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri verildi. Elde edilen eğrilere göre VAN-*o*-FDA-TDI 50 ile 150°C arasında bir doğrusallık gösterdiği belirlendi. Bu doğrusallık VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAN-TDI bileşikleri için sırasıyla 115 ile 255°C arasında ve 110 ile 253°C arasında gözlemlendi.



Şekil 159. VAN-*o*-FDA-HDI, VAN-*o*-FDAM-HDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri.

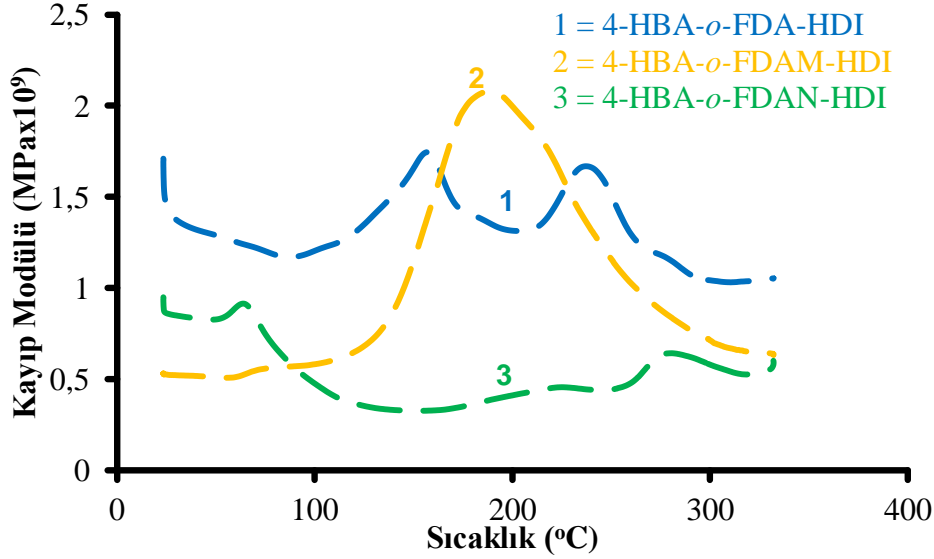
Şekil 159'da VAN-*o*-FDA-HDI, VAN-*o*-FDAM-HDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri gösterildi. Elde edilen eğrilere göre VAN-*o*-FDA-HDI bileşiğinin 50 ile 155°C arasında bir doğrusallık gösterdiği bulundu. Bu doğrusallık VAN-*o*-FDAM-HDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşikleri için sırasıyla 50 ile 115°C arasında ve 30 ile 225°C arasında gözlemlendi.

Şekil 160'da 4-HBA-*o*-FDA-TDI, 4-HBA-*o*-FDAM-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri gösterildi. Elde edilen 4-HBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin kayıp modülü eğrisine göre, bu bileşiğin E'' eğrisinde 178 ile 271°C arasında bir artış gözlemlendi. Bu artış enerji dağılımının artmasına neden olan polimer zincirindeki artışın bir sonucudur (Rocco ve ark., 2012). Bu artış 4-HBA-*o*-FDAM-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşikleri için sırasıyla 228 ile 279°C arasında ve 270 ile 291°C arasında gözlemlendi.



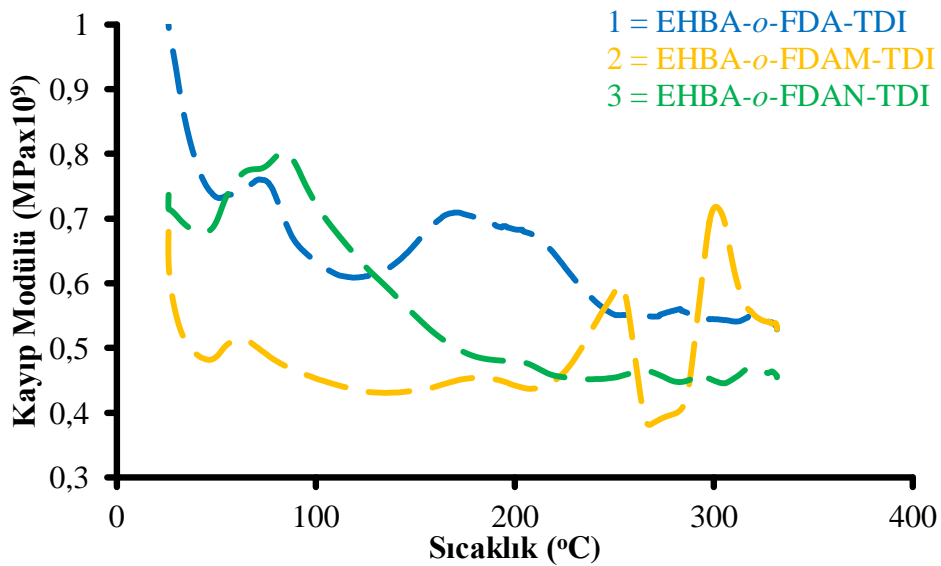
Şekil 160. 4-HBA-*o*-FDA-TDI, 4-HBA-*o*-FDAM-TDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri.

Şekil 161'de 4-HBA-*o*-FDA-HDI, 4-HBA-*o*-FDAM-HDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri gösterildi. Polimer zincirinin artması sonucu 4-HBA-*o*-FDA-HDI bileşiğinin eğrisindeki artış 160 ile 237°C arasında gözlemlendi. 4-HBA-*o*-FDAM-HDI bileşiği için bu artış 215 ile 277°C arasında gözlemlendi ama 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiğinin E'' eğrisinde böyle bir artış gözlemlenmedi.



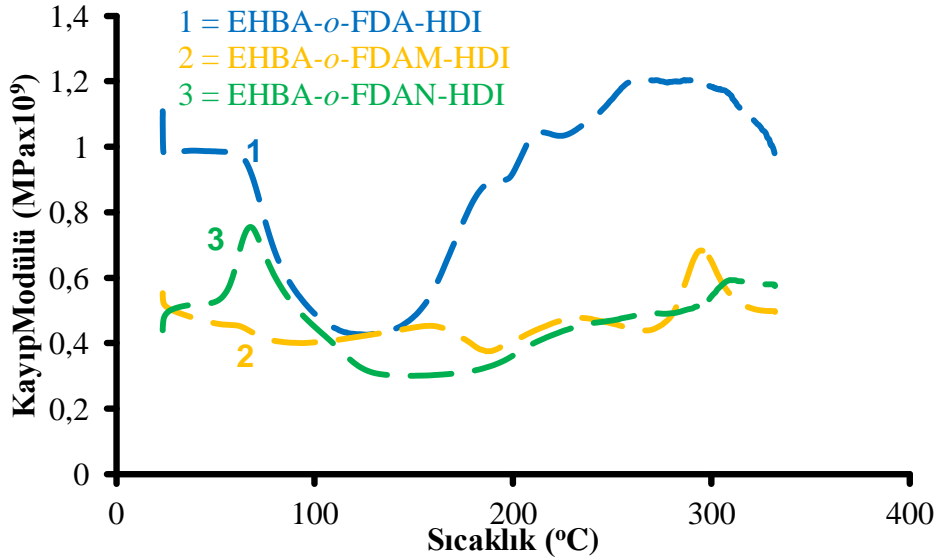
Şekil 161. 4-HBA-*o*-FDA-HDI, 4-HBA-*o*-FDAM-HDI ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri.

Şekil 162'de EHBA-*o*-FDA-TDI, EHBA-*o*-FDAM-TDI ve EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri verildi. Elde edilen eğrilere göre EHBA-*o*-FDA-TDI bileşiğinin polimer zincirinin artması sonucu gözlenen artışın 115 ile 165°C arasında olduğu bulundu. Bu polimer zincirinin artması sonucu gözlenen artış EHBA-*o*-FDAM-TDI ve EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşikleri için sırasıyla 230 ile 263°C arasında ve 208 ile 253°C gözlemlendi.

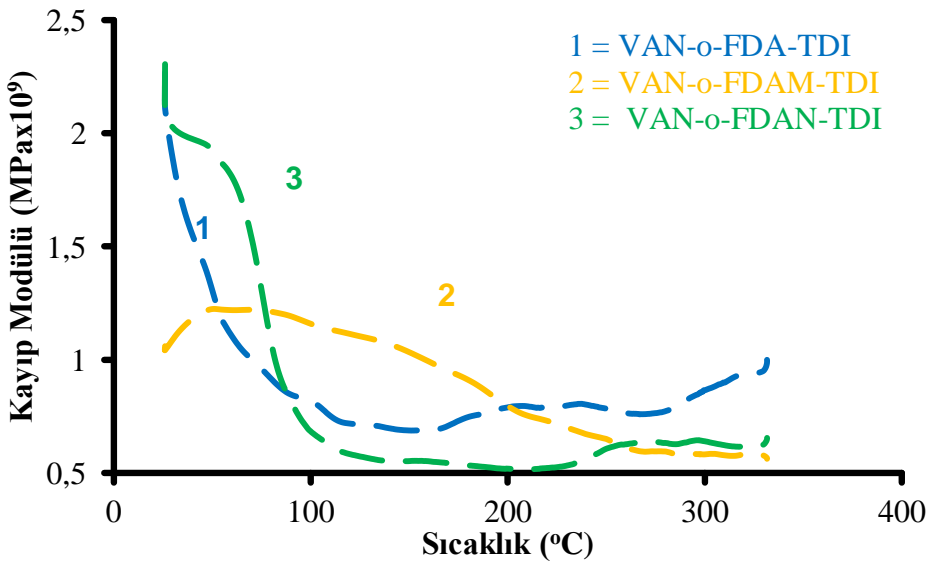


Şekil 162. EHBA-*o*-FDA-TDI, EHBA-*o*-FDAM-TDI ve EHBA-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri.

EHBA-*o*-FDA-HDI, EHBA-*o*-FDAM-HDI ve EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri Şekil 157’de verildi. Polimer zincirinin artması sonucu gözlenen artış EHBA-*o*-FDA-HDI bileşiği için 84 ile 155°C arasında olduğu belirlendi. Bu polimer zincirinin artması sonucu gözlenen artış EHBA-*o*-FDAM-HDI ve EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşikleri için sırasıyla 150 ile 220°C arasında ve 60 ile 187°C arasında olduğu bulundu.



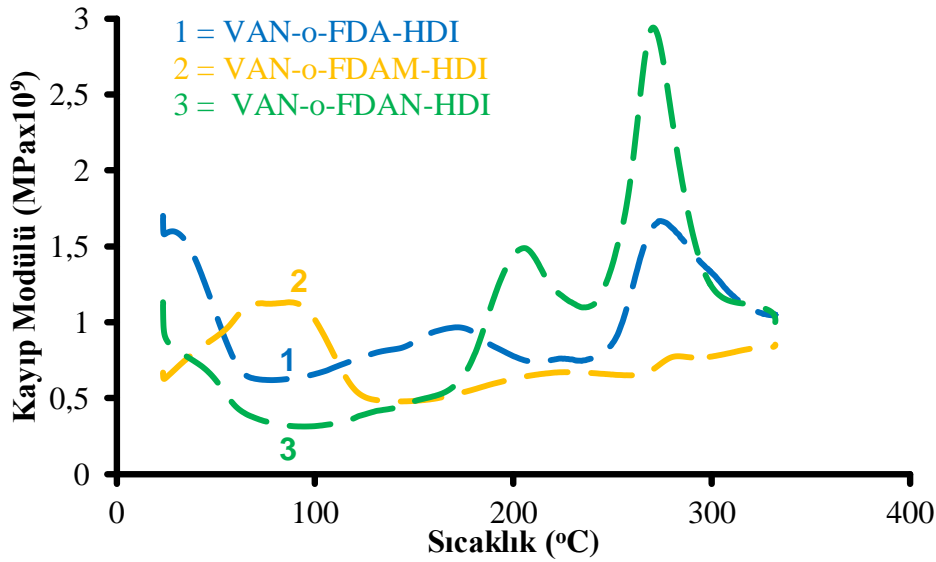
Şekil 163. EHBA-*o*-FDA-HDI, EHBA-*o*-FDAM-HDI ve EHBA-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri.



Şekil 164. VAN-*o*-FDA-TDI, VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri.

Şekil 164'de VAN-*o*-FDA-TDI, VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri gösterildi. Eğrilerden elde edilen sonuçlara göre polimer zincirinin artması sonucu bileşiklerin eğrilerinde gözlenen artış VAN-*o*-FDA-TDI bileşiği için 61 ile 170°C arasında gözlemlendi. Bu polimer zincirinin artması sonucu bileşiklerde gözlenen artış VAN-*o*-FDAM-TDI ve VAN-*o*-FDAN-TDI bileşiği için sırası ile 86 ile 204°C arasında ve 151 ile 218°C arasında olduğu belirlendi.

VAN-*o*-FDA-HDI, VAN-*o*-FDAM-HDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri Şekil 165'de verildi. Elde edilen E'' eğrilerine göre polimer zincirinin artması sonucu bileşiklerin eğrilerinde gözlenen artış VAN-*o*-FDA-HDI bileşiğinde 123 ile 189°C arasında gözlemlendi. Bu polimer zincirinin artması sonucu gözlenen artış VAN-*o*-FDAM-HDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinde sırasıyla 141 ile 266°C arasında ve 82 ile 161°C arasında gözlemlendi.

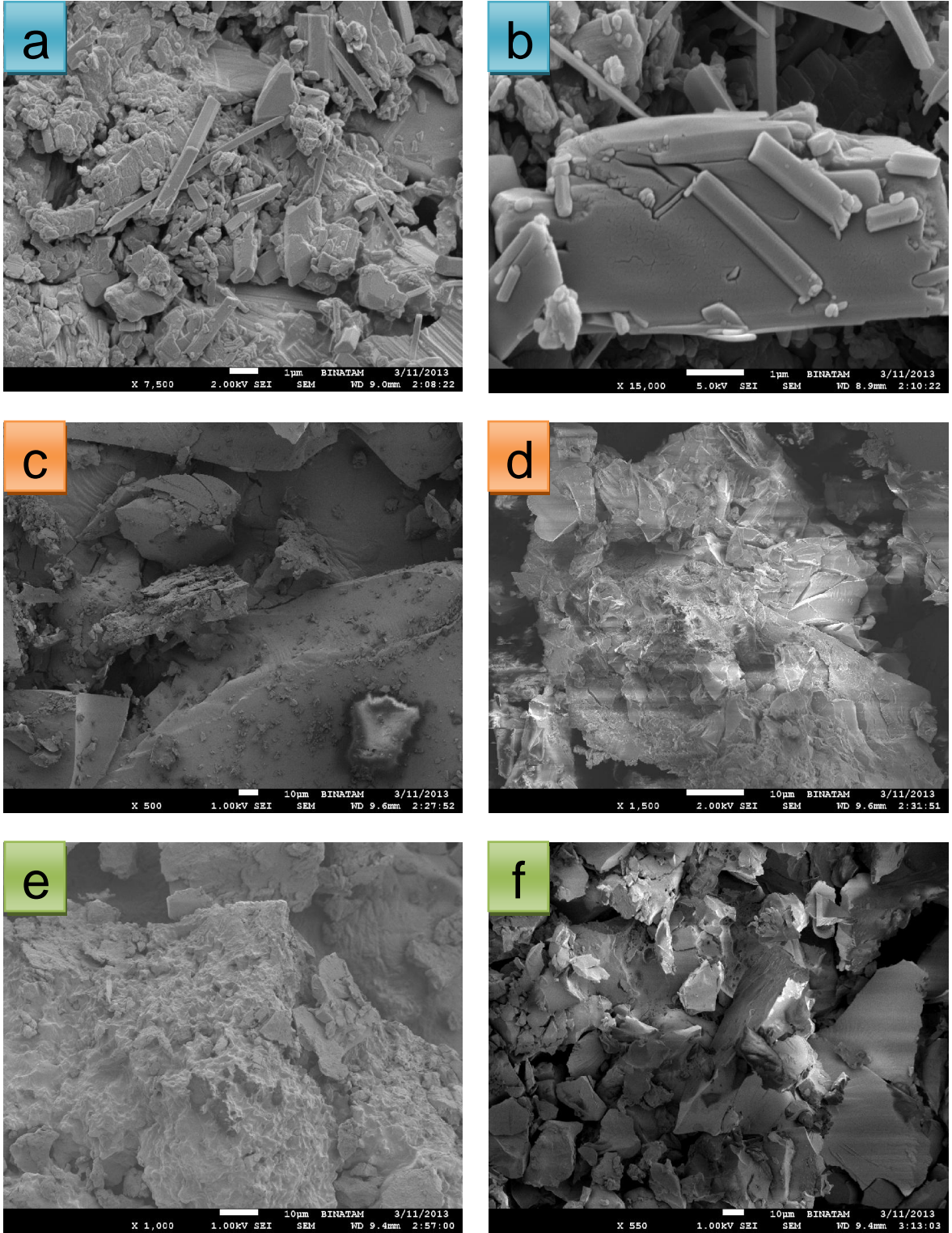


Şekil 165. VAN-*o*-FDA-HDI, VAN-*o*-FDAM-HDI ve VAN-*o*-FDAN-HDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri.

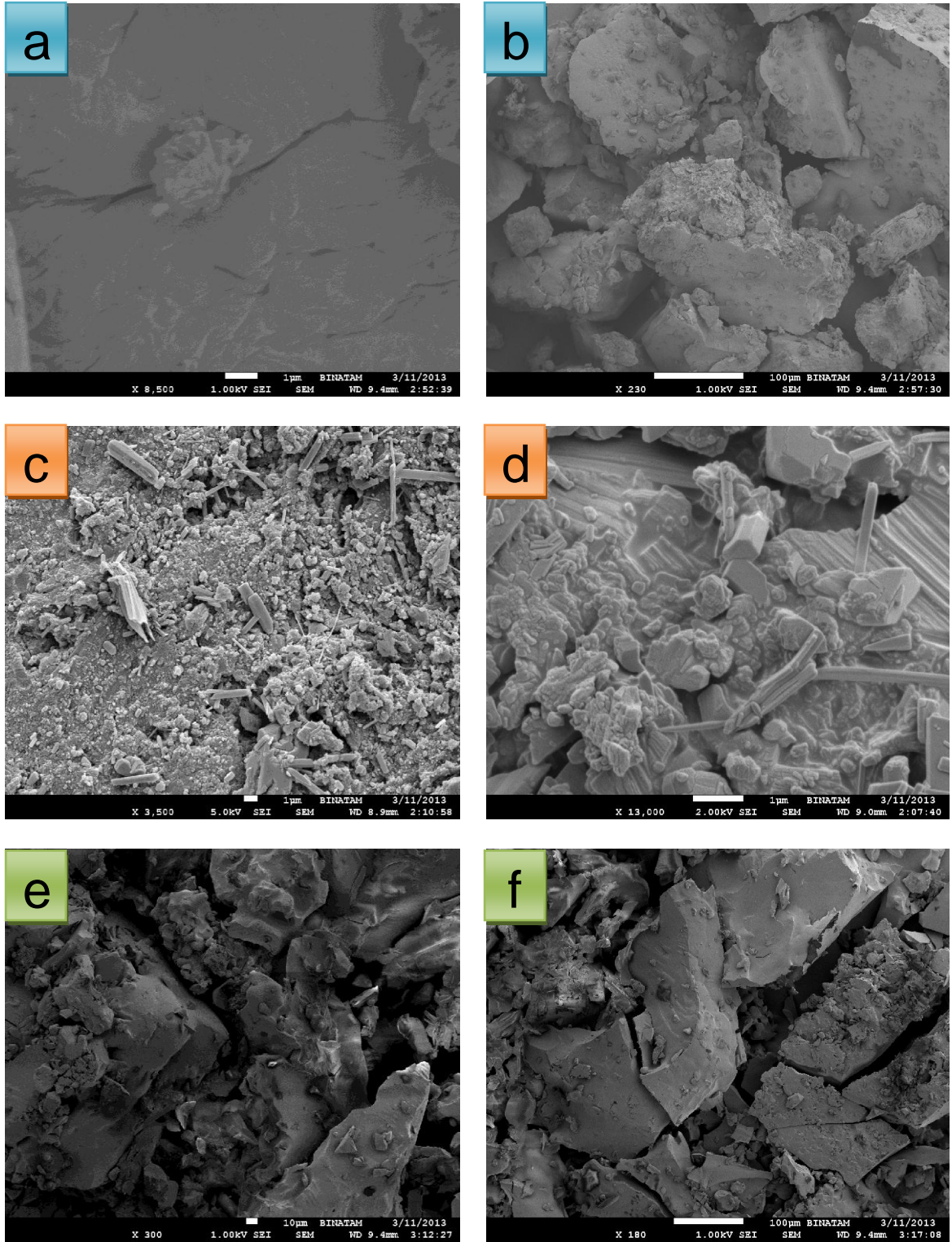
4.8. Morfolojik Özellikler

Sentezlenen azometin bağı içeren poliüretanların morfolojik özellikleri SEM görüntüleri kullanılarak analiz edildi. Poli(azometin-üretan)ların SEM analizleri toz örnekler kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen azometin bağı içeren poliüretanların farklı boyutlardaki SEM görüntüleri Şekil 166, 167, 168, 169, 170 ve 171'de verildi. Elde edilen SEM görüntülerine göre sentezlenen azometin bağı içeren poliüretanların farklı partikül boyutuna sahip oldukları belirlendi. Ayrıca, elde edilen poli(azometin-üretan)ların

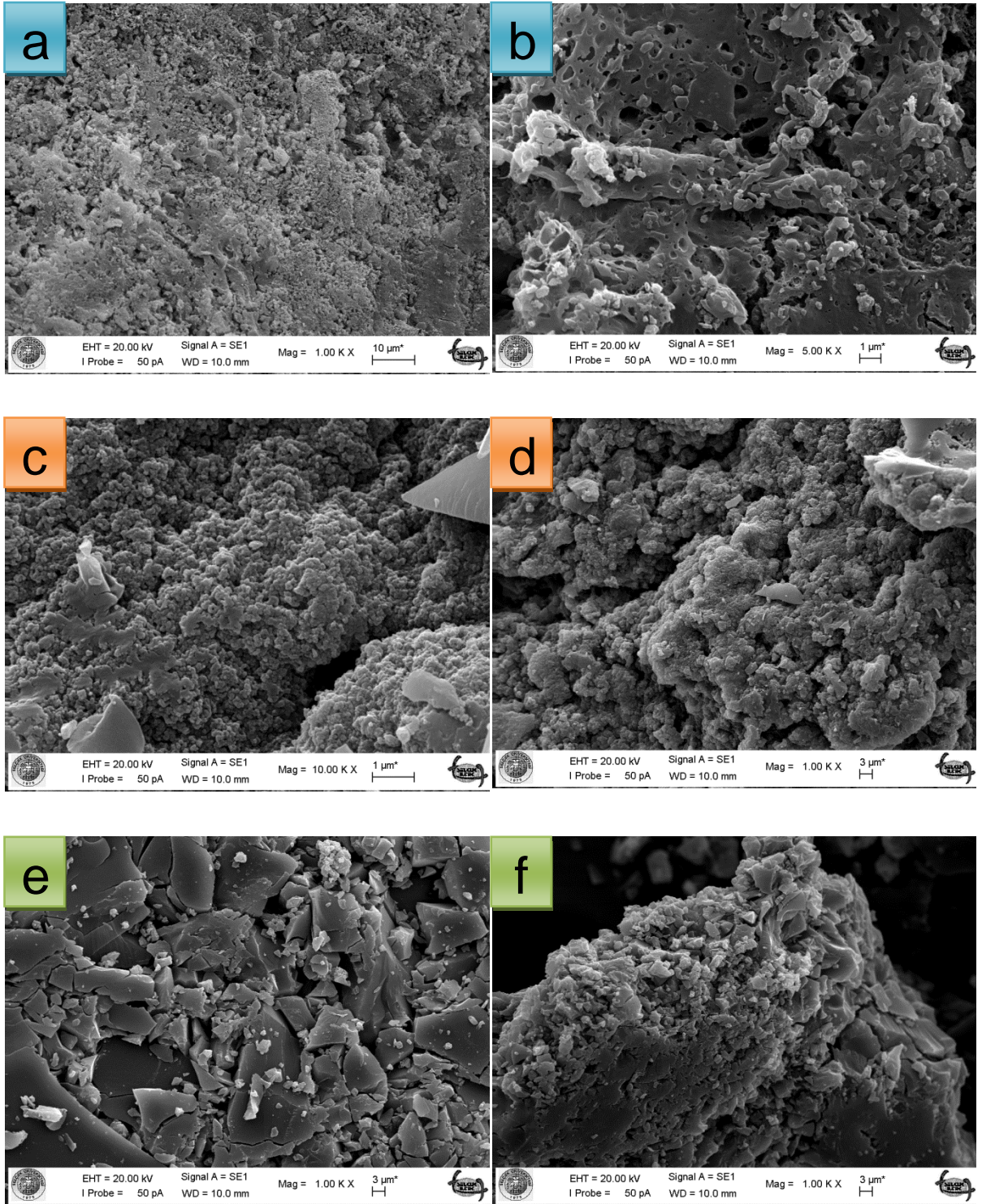
SEM görüntülerine göre azometin bağı içeren poliüretan bileşiklerinin büyük tabakalar halinde kristal partiküllerden oluştuğu bulundu.



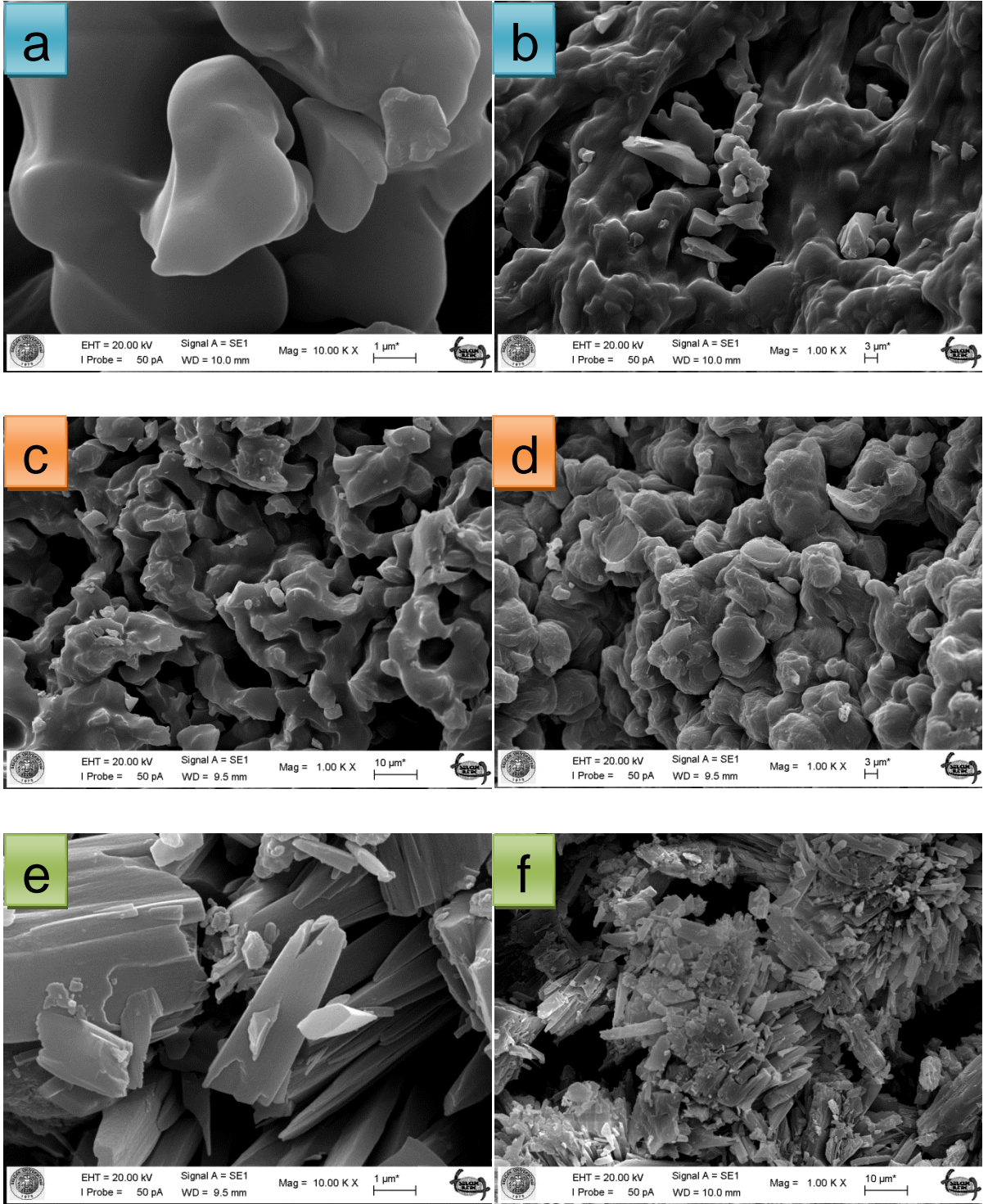
Şekil 166. 4-HBA-*o*-FDA-TDI (a, b), 4-HBA-*o*-FDAM-TDI (c, d) ve 4-HBA-*o*-FDAN-TDI (e, f) bileşiklerinin SEM görüntüleri.



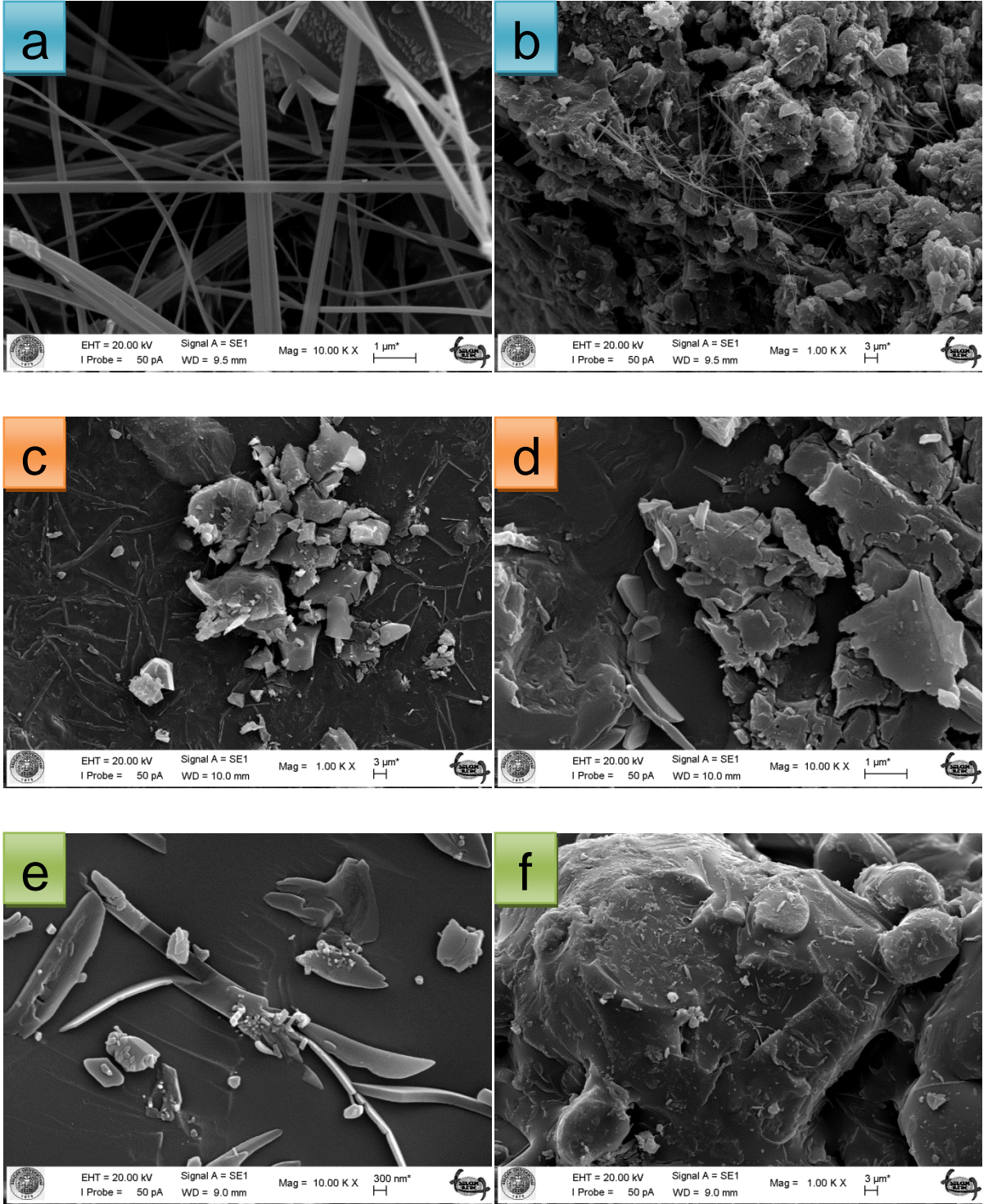
Şekil 167. 4-HBA-*o*-FDA-HDI (a, b), 4-HBA-*o*-FDAM-HDI (c, d) ve 4-HBA-*o*-FDAN-HDI (e, f) bileşiklerinin SEM görüntüleri.



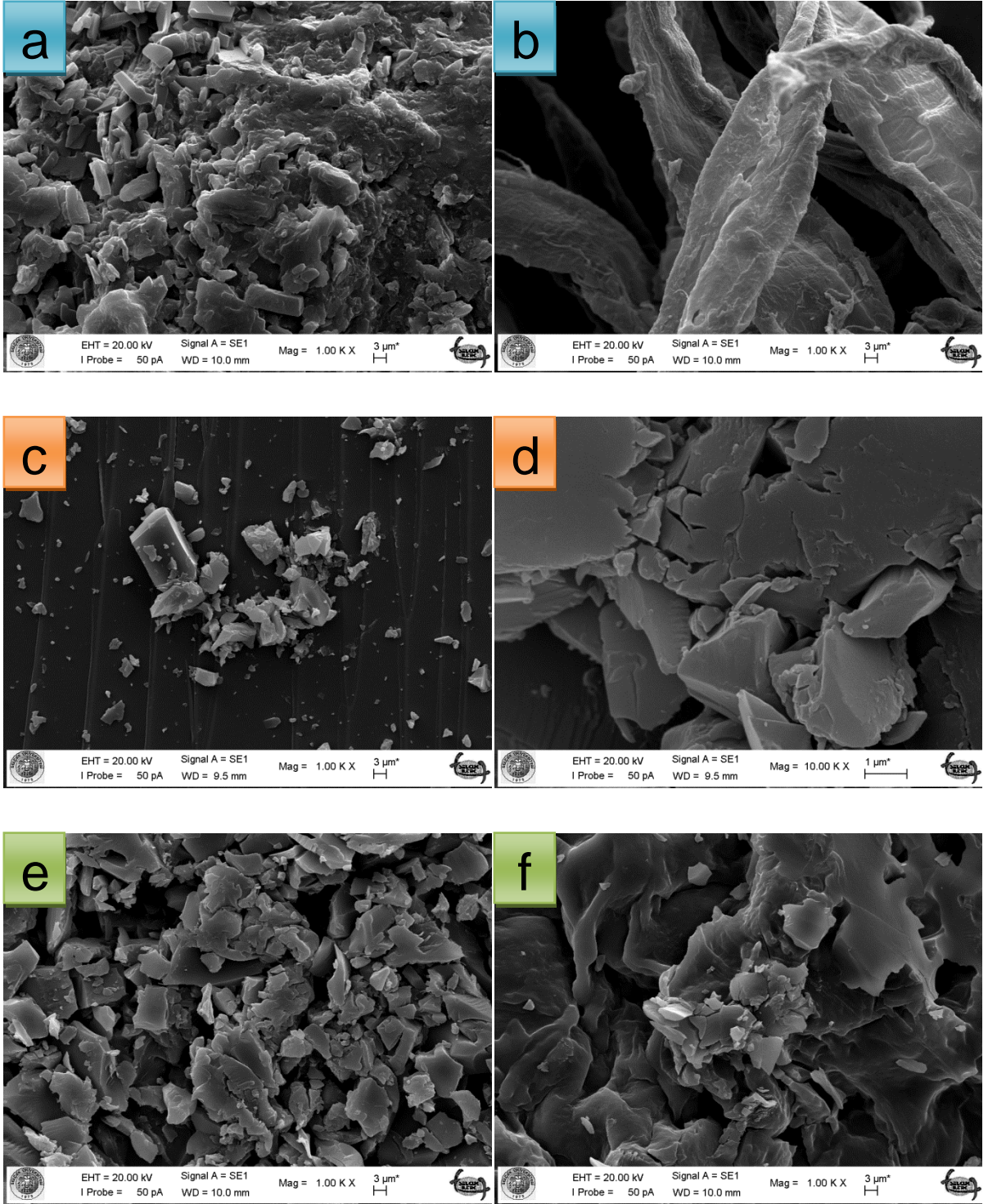
Şekil 168. EHBA-*o*-FDA-TDI (a, b), EHBA-*o*-FDAM-TDI (c, d) ve EHBA-*o*-FDAN-TDI (e, f) bileşiklerinin SEM görüntüleri.



Şekil 169. EHBA-*o*-FDA-HDI (a, b), EHBA-*o*-FDAM-HDI (c, d) ve EHBA-*o*-FDAN-HDI (e, f) bileşiklerinin SEM görüntüleri.



Şekil 170. VAN-*o*-FDA-TDI (a, b), VAN-*o*-FDAM-TDI (c, d) ve VAN-*o*-FDAN-TDI (e, f) bileşiklerinin SEM görüntüleri.



Şekil 171. VAN-o-FDA-HDI (a, b), VAN-o-FDAM-HDI (c, d) ve VAN-o-FDAN-HDI (e, f) bileşiklerinin SEM görüntüleri.

BÖLÜM 5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında öncelikle farklı yan gruplara sahip Schiff bazları başarılı bir şekilde sentezlendi. Hazırlanan bu Schiff bazları da alifatik ve aromatik diizosiyanatın ko-monomer olarak kullanılması sonucunda başarılı bir şekilde azometin bağı içeren poliüretan türevlerine dönüştürüldü. Hazırlanan Schiff bazları ve poli(azometin-üretan) türevlerinin yapısal karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve SEC teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özellikleri UV-görünür bölge ve PL spektroskopisi cihazları kullanılarak incelendi. Aldehit olarak 4-hidroksi benzaldehit bileşiği kullanılarak elde edilen Schiff bazlarının optik band boşluğu değerleri 2,47 ile 3,65 eV arasında ve azometin bağı içeren poliüretan türevlerinin optik band boşluğu değerleri ise 2,25 ile 2,85 eV arasında bulundu. Elde edilen bu sonuçlara göre; azometin bağı içeren poliüretanlar poli konjuge yapılarından dolayı Schiff bazlarına nazaran daha düşük optik band boşluğu değerlerine sahip oldukları belirlendi. 3-Etoksi-4-hidroksi benzaldehit bileşiği kullanılarak elde edilen Schiff bazlarının optik band boşluğu değerleri 3,14 ile 3,60 eV arasında, azometin bağı içeren poliüretanların optik band boşlukları ise 2,54 ile 3,55 eV arasında bulundu. 3-Metoksi-4-hidroksi benzaldehit bileşiği kullanılarak elde edilen Schiff bazları olan VAN-*o*-PDA, VAN-*o*-PDAM ve VAN-*o*-PDAN bileşiklerinin λ_{onset} değerleri sırasıyla 351, 348 ve 454 nm olarak belirlendi ve bu bileşiklerin optik band boşluğu değerleri ise sırası ile 3,53, 3,57 ve 2,74 eV olarak bulundu. Elde edilen bu sonuçlara göre Schiff bazlarının optik band boşluğu sıralaması VAN-*o*-PDAM > VAN-*o*-PDA > VAN-*o*-PDAN şeklinde olduğu belirlendi. Bu değerlere göre VAN-*o*-PDAN bileşiği en düşük optik band boşluğu değerine sahip iken VAN-*o*-PDAM bileşiği ise en yüksek optik band boşluğu değerine sahip olduğu gözlemlendi. Bunun nedeni VAN-*o*-PDAN bileşiğinin yapısındaki nitro (-NO₂) ve VAN-*o*-PDAM bileşiğinin yapısındaki metil (-CH₃) gruplarından kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi nitro (-NO₂) grubu elektron çekici bir grup olup aromatik halka üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltır.

Elde edilen bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerine göre 4-HBA serisinden elde edilen Schiff bazlarının 2,10 ile 2,20 eV arasında elektrokimyasal band boşluğuna, EHBA serisinden elde edilen Schiff bazlarının 1,69 ile 2,09 eV arasında elektrokimyasal band boşluğuna, VAN serisinden elde edilen Schiff bazlarının 1,61 eV ile 2,67 eV arasında elektrokimyasal band boşluğuna sahip oldukları hesaplandı. 4-HBA serisinden elde edilen

azometin bağı içeren poliüretanların 1,67 ile 2,25 eV arasında elektrokimyasal band boşluğuna, EHBA serisinden elde edilen azometin bağı içeren poliüretanların 1,67 ile 1,91 eV arasında elektrokimyasal band boşluğuna, VAN serisinden elde edilen azometin bağı içeren poliüretanların ise 1,64 ile 1,98 eV arasında elektrokimyasal band boşluğuna sahip oldukları hesaplandı. Azometin bağı içeren poliüretanların elektrokimyasal band boşluğu değerlerine göre hazırlanan poliüretanlar (4-HBA serisinden elde edilen 4-HBA-*o*-FDAM-HDI bileşiği hariç) 2,0 eV'un altında elektrokimyasal band boşluğu değerlerine sahip oldukları belirlendi. Hazırlanan poliüretanlar bu özelliklerinden dolayı hetero-eklemli (hetero-junction) güneş pili uygulamalarında kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

4-HBA kullanılarak elde edilen Schiff bazlarının ısısal karakterizasyon sonuçlarına göre bu seriden elde edilen Schiff bazlarının ilk bozunma sıcaklıkları 136 ile 316°C arasında, 1000°C'deki kalıntı miktarları ise %16 ile %56 arasında olduğu belirlendi. Bu seriden elde edilen poliüretanların ilk bozunma sıcaklıkları 125 ile 263°C arasında, 1000°C'deki kalıntı miktarları ise %11 ile %51 arasında olduğu belirlendi. EHBA kullanılarak elde edilen Schiff bazlarının ısısal karakterizasyon sonuçlarına göre bu seriden elde edilen Schiff bazlarının ilk bozunma sıcaklıkları 286 ile 340°C arasında, 1000°C'deki kalıntı miktarları ise %18 ile %52 arasında olduğu belirlendi. Bu seriden elde edilen poliüretanların ilk bozunma sıcaklıkları 110 ile 289°C arasında, 1000°C'deki kalıntı miktarları ise %10 ile %54 arasında olduğu belirlendi. VAN kullanılarak elde edilen Schiff bazlarının ısısal karakterizasyon sonuçlarına göre ise bu seriden elde edilen Schiff bazlarının ilk bozunma sıcaklıkları 147 ile 309°C arasında, 1000°C'deki kalıntı miktarları ise %27 ile %53 arasında olduğu belirlendi. Bu seriden elde edilen poliüretanların ilk bozunma sıcaklıkları 134 ile 244°C arasında, 1000°C'deki kalıntı miktarları ise %10 ile %42 arasında olduğu belirlendi. Elde edilen ısısal karakterizasyon sonuçlarına göre aromatik diizosiyanat bileşiği kullanılarak elde edilen poliüretanların alifatik diizosiyanat bileşiği kullanılarak elde edilen poliüretanlara nazaran aromatik yapıli bileşikler daha iyi ısısal karakterizasyon gösterdikleri belirlendi.

Sentezlenen bileşiklerin DSC analiz sonuçlarına göre; elde edilen poli(azometin-üretan)ların DSC termogramlarında camlı geçiş sıcaklığı (T_g) ile birlikte erime sıcaklığı (T_m), kristallenme sıcaklığı (T_x) ve kristallenme sıcaklık piki (T_p) gözlemlendi. Sentezlenen poliüretanların camlı geçiş sıcaklıkları (T_g) 67 ile 173°C arasında, erime sıcaklıkları (T_m) 195 ile 397°C arasında, kristallenme sıcaklıkları (T_x) 124 ile 323°C arasında ve kristallenme sıcaklık pikleri (T_p) ise 147 ile 365°C arasında gözlemlendi.

Sentezlenen bileşiklerin DMA analiz sonuçlarına göre elde edilen poli(azometin-üretan)ların camsı geçiş sıcakları 63 ile 250°C arasında gözlemlendi.

Elde edilen bileşiklerin morfolojik özellikleri SEM cihazı kullanılarak incelendi ve elde edilen SEM analiz sonuçlarına göre azometin bağı içeren poliüretanların kristal partiküllerden oluştuğu belirlendi.

Poliüretanlar organik çözücülerle etkileştirildiğinde şişme özelliği göstermektedirler. Bundan dolayı da poliüretanların hidrojel oluşturma potansiyelleri vardır. Yine poliüretanlar kontrollü ilaç salınım işlemlerinde de kullanılabilirler.

KAYNAKLAR

- Albayrak Ç., Kaştaş G., Odabaşoğlu M. ve Frank R., 2013. The Prototropic Tautomerism and Substituent Effect Through Strong Electron-Withdrawing Group in (E)-5-(diethylamino)-2-[(3-nitrophenylimino)methyl] Phenol, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114: 205–213.
- Ali I., Al-Zahrani S.M. ve Dolui S.K., 2012. Thermotropic Poly(Azomethine-Urethane)s with Non Linear Optical Properties: Synthesis and Characterization. *Polymer Science, Series B*, 54 (5–6): 342–348.
- Cherng J.Y., Hou T.Y., Shih M.F., Talsma H. ve Hennink W.E., 2013. Polyurethane-Based Drug Delivery Systems. *International Journal of Pharmaceutics* 450:145– 162.
- El-Sherif A.A. ve Aljahdali M.S., 2013. Review: Protonation, Complex-Formation Equilibria, and Metal–Ligand Interaction of Salicylaldehyde Schiff Bases. *Journal of Coordination Chemistry*, 66 (19): 3423-3468.
- Ghaemy M., Mighani H. ve Alizadeh R., 2011. Synthesis and Characterization of Schiff-Base-Containing Polyamides. *Chinese Journal of Polymer Science*, 29 (2) : 149-155.
- Grigoras M. ve Catanescu C.O., 2004. Imine Oligomers and Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44 (2): 131-173.
- Hasnain S. ve Nishat N., 2012. Synthesis, Characterization and Biocidal Activities of Schiff Base Polychelates Containing Polyurethane Links in the Main Chain. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 95: 452–457.
- Hussein M.A., Abdel-Rahman M.A, Asiri A.M., Alamry K.A. ve Aly K., 2012. Review on: Liquid Crystalline Polyazomethines Polymers. Basics, Syntheses and Characterization. *Designed Monomers and Polymers*, 15 (5): 431-463.
- Howard G.T., 2002. Biodegradation of Polyurethane: a Review. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 49: 245 – 252
- Kamacı M. ve 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.
- Kaya İ. ve Kamacı M., 2012. Synthesis, Optical, Electrochemical, and Thermal Stability Properties of Poly(azomethine-urethane)s. *Progress in Organic Coatings*, 74: 204–214.

- Kaya İ. ve Kamacı M., 2013. Highly Selective and Stable Florescent Sensor for Cd(II) Based on Poly(azomethine-urethane). *Journal of Fluorescence*, 23: 115–121.
- Kaya İ., Kamacı M. ve Arıcan F., 2012. Synthesis and Characterization of Polyphenols Derived from 4-Fluorobenzaldehyde: The Effect of Electron-Donating Group on Some Physical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 125: 608–619.
- Kaya İ. ve Uysal S., 2011. Synthesis and Characterization of Imine Polymers Containing Aliphatic and Aromatic Groups and Some of Schiff Base-Metal Complexes, *Journal of Applied Polymer Science*, 120 (6): 3325-3336.
- Kaya İ., Yıldırım M. ve Avcı A., 2010. Synthesis and Characterization of Fluorescent Polyphenol Species Derived from Methyl Substituted Aminopyridine Based Schiff Bases: The Effect of Substituent Position on Optical, Electrical, Electrochemical, and Fluorescence Properties, *Synthetic Metals*, 160: 911–920.
- Kaya İ., Yıldırım M., Avcı A. ve 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. ve Kamacı M., 2011. Synthesis and Characterization of New Poly(azomethine-urethane) and Polyphenol Derivatives Obtained from 3,4-Dihydroxy Benzaldehyde and Hexamethylene Diisocyanate. *Polimery*, 56 (10): 721-733.
- Khanmohammadi H., Rezaeian K., Amini M.M. ve 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.
- Liu C.P., Wang M.K. ve Xiao Q., 2013. Preparation, Property Characterization and UV-Converting Application of Poly(Conjugated Azomethine-Urethane)/Hydroxyl Polyacrylate Resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 129: 3629–3639.
- Malakooti R., Bardajee G.R., Mahmoudi H. ve Kakavand N., 2013. Zirconium Schiff-Base Complex Modified Mesoporous Silica as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Nitrogen Containing Pyrazine Based Heterocycles. *Catalysis Letters*, 143: 853–861.
- Marin L., Perju E. ve Damaceanu D.M., 2011. Designing Thermotropic Liquid Crystalline Polyazomethines Based on Fluorene and/or Oxadiazole Chromophores. *European Polymer Journal*, 47: 1284–1299.

- Markovic E., Nguyen K., Clarke S., Constantopoulos K., Matisons J. ve Simon G.P., 2013. Synthesis of POSS–Polyurethane Hybrids Using Octakis(*m*-Isoprenyl- α,α' -Dimethylbenzylisocyanato Dimethylsiloxy) Octasilsesquioxane (Q₈M₈^{TMI}) as a Crosslinking Agent. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 51: 5038–5045.
- Mohammed I.A., Sankar G., Khairuddean M. ve Mohamad A.B., 2010. Synthesis and Liquid Crystalline Properties of New Diols Containing Azomethine Groups. *Molecules*, 15: 3260-3269.
- Naik G.N., Bakale R.P., Pathan A.H., Ligade S.G., Desai S.A. ve Gudasi K.B., 2013. 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Derived Schiff Base and Its Lanthanide(III) Complexes: Synthesis, Characterization, Spectroscopic Studies, and Plant Growth Activity. *Journal of Chemistry*, 810892: 1-13.
- Palewicz M., Iwan A., Doskocz J., Strek W., Sek D., Kaczmarczyk B. ve 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.
- París R., Marcos-Fernández Á. ve Quijada-Garrido I., 2013. Synthesis and Characterization of Poly (ethylene Glycol)-Based Thermo-Responsive Polyurethane Hydrogels for Controlled Drug Release. *Polymers for Advanced Technologies*, 24: 1062–1067.
- Prakash A. ve 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. ve 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.
- Rocco J.A.F.F., Lima J.E.S., Lourenco V.L., Batista N.L., Botelho E.C. ve Iha K., 2012. Dynamic Mechanical Properties for Polyurethane Elastomers Applied in Elastomeric Mortar, *Journal of Applied Polymer Science*, 126: 1461–1467.
- Rusu M., Airinei A., Rusu G.G., Marin L., Cozan V., Rambu P., Caplanus I. ve Rusu G.I., 2011. On the Electrical and Optical Properties of Some Poly(Azomethine Sulfone)s in Thin Films. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 50:1285–1297, 2011

- Sharma U.K., Sood S., Sharma N., Rahi P., Kumar R., Sinha A.K. ve Gulati A., 2013. Synthesis and SAR Investigation of Natural Phenylpropene Derived Methoxylated Cinnamaldehydes and Their Novel Schiff Bases as Potent Antimicrobial and Antioxidant Agents. *Medicinal Chemistry Research*, 22:5129–5140.
- Sivakumar P.M., Cometa S., Alderighi M., Prabhawathi V., Doble M. ve Chiellini F., 2012. Chalcone Embedded Polyurethanes as a Biomaterial: Synthesis, Characterization and Antibacterial Adhesion. *Carbohydrate Polymers*, 87 : 353–360.
- Tamilavan V., Song M., Jin S.H. ve 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. ve Tamburini S., 2004. The Challenge of Cyclic and Acyclic Schiff Bases and Related Derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*, 248 (17-20): 1717-2128.
- Wang X., Fu Y., Guo P., Ren L., Wang H. ve Qiang T., 2013. Synthesis, Characterization, and Properties of PCDL Aliphatic Hyperbranched Polyurethane Coatings, *Journal of Applied Polymer Science*, 130: 2671–2679.
- Wu D., Zhao P., Zhang M. ve Liu Y., 2013. Preparation and Properties of Flame Retardant Rigid Polyurethane Foam with Phosphorus–Nitrogen Intumescent Flame Retardant. *High Performance Polymers*, 25 (7): 868–875.
- Yen H.J. ve Liou G.S., 2010. Novel Blue and Red Electrochromic Poly(azomethine ether)s Based on Electroactive Triphenylamine Moieties. *Organic Electronics*, 11: 299–310.
- Yukimitu K., Oliveira R.C., Araujo E.B., Moraes J.C.S. ve Avanci L.H., 2005. DSC Studies on Crystallization Mechanisms of Tellurite Glasses, *Thermochim. Acta*, 426: 157–161.
- Yücedağ F., Atalay-Oral Ç., Erkal S., Sirkecioglu A., Karasartova D., Sahin F., Tantekin-Ersolmaz B.Ş. ve Seniha Güner F.S., 2010. Antibacterial Oil-Based Polyurethane Films for Wound Dressing Applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 115: 1347–1357.

ÇİZELGELER**Sayfa No**

Çizelge 1	Elde edilen Schiff bazlarının verimleri.....	34
Çizelge 2	Elde edilen poli(azometin-üretan)ların verimleri.....	35
Çizelge 3	Başlangıç maddelerinin ve Schiff bazlarının FT-IR spektrum sonuçları.....	39
Çizelge 4	TDI, HDI ve azometin bağı içeren poliüretanların FT-IR spektrum sonuçları.	41
Çizelge 5	4-HBA serisinden elde edilen maddelerin SEC analiz sonuçları.....	83
Çizelge 6	EHBA serisinden elde edilen maddelerin SEC analiz sonuçları.....	84
Çizelge 7	VAN serisinden elde edilen maddelerin SEC analiz sonuçları.....	85
Çizelge 8	4-HBA bileşiğinden sentezlenen Schiff bazları ve poliüretanların UV-görünür bölge spektrum sonuçları.....	85
Çizelge 9	EHBA bileşiği kullanılarak sentezlenen Schiff bazları ve poliüretanların UV-görünür bölge spektrum sonuçları.....	88
Çizelge 10	VAN serisinden elde edilen bileşiklerin UV-görünür bölge sonuçları.....	91
Çizelge 11	4-HBA bileşiğinden elde edilen bileşiklerin PL spektrum sonuçları	93
Çizelge 12	EHBA bileşiğinden elde edilen bileşiklerin PL spektrum sonuçları.	97
Çizelge 13	VAN bileşiğinden elde edilen bileşiklerin PL spektrum sonuçları...	99
Çizelge 14	4-HBA serisine ait bileşiklerin CV sonuçları.....	102
Çizelge 15	EHBA serisine ait bileşiklerin CV sonuçları.....	103
Çizelge 16	VAN serisinden sentezlenen maddelerin CV sonuçları.....	105
Çizelge 17	4-HBA serisinden elde edilen bileşiklerin TG-DTA sonuçları.....	107
Çizelge 18	EHBA bileşiğinden sentezlenen maddelerin TG-DTA sonuçları.....	113
Çizelge 19	VAN bileşiğinden sentezlenen maddelerin TG-DTA sonuçları.....	118
Çizelge 20	Elde edilen bileşiklerin DSC sonuçları.....	122
Çizelge 21	Azometin bağı içeren poliüretanların DMA analizi sonuçları.....	128

ŞEKİLLER**Sayfa No**

Şekil 1	Schiff bazının sentez şeması.....	4
Şekil 2	SBA-15 üzerine modifiye edilmiş zirkonyum (Zr)-Schiff bazı kompleksinin sentez şeması.....	5
Şekil 3	Biyolojik aktivite gösteren Schiff bazlarının yapıları.....	6
Şekil 4	Schiff bazı Lantanit komplekslerinin yapısı.....	7
Şekil 5	Elde edilen azo-azometin boyaların yapısı.....	8
Şekil 6	Poli azometin ve poliazainlerin yapıları.....	9
Şekil 7	Sentezlenen poliazometinlerin sentez şeması ve kimyasal yapıları.....	10
Şekil 8	Termotropik sıvı kristalin poliazometinlerin sentez şeması.....	11
Şekil 9	Schiff bazı –poliamidlerin sentezi ve kimyasal yapıları.....	12
Şekil 10	Poli(azometin-ester)lerin sentez şeması.....	13
Şekil 11	Poli(azometin-eter)lerin sentez şeması ve kimyasal yapıları.....	13
Şekil 12	Uygulanan farklı potansiyelerde (0 ile 1,4 V arasında) poli(azometin-eter)in elektrokromik davranışı ve 0,5 ile 1,40 V arasındaki potansiyelde bileşiğin 3-D spektroeletrokimyasal davranışının görüntüsü.....	14
Şekil 13	Poli(azometin-sülfon)ların genel yapıları.....	15
Şekil 14	Poliüretan sentezi.....	15
Şekil 15	Etanolamin spirosiklik pentaeritrol bisfosfonat bileşiğinin sentezi..	16
Şekil 16	Dimetil amino kalkonun kimyasal yapısı.....	17
Şekil 17	Hazırlanan kopolimer (a), kopolimer filmi (b) ve kopolimer kompozit filminin SEM görüntüleri.....	17
Şekil 18	Poliüretan hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan mokro(monomer)ler ve çapraz bağlayıcıların kimyasal yapıları.....	18
Şekil 19	Poliüretan hazırlama reaksiyonları.....	19
Şekil 20	Poliüretanın sentez şeması.....	20
Şekil 21	Alifatik dallı poliüretan kaplamaların SEM görüntüleri.....	21
Şekil 22	Polimerlerin sentez şeması.....	22
Şekil 23	Poli(azometin-üretan)ın termal bozunma basamakları.....	23
Şekil 24	Sentezlenen poli(üretan-azometinlerin) sentez şeması ve kimyasal yapıları.....	24

Şekil 25	Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri.....	25
Şekil 26	Termotropik poli(azometin-üretan)ların sentez şeması.....	25
Şekil 27	Geçiş metali içeren poli(azometin-üretan)ların sentezi.....	26
Şekil 28	Poli(azometi-üretan)-metal komplekslerinin sentez şeması.....	27
Şekil 29	$6,66 \times 10^{-2}$ M metal varlığında hazırlanan 2,40 mg/L poli(azometin-üretan)ın floresans ışım spektrumu ($\lambda_{Ex}=503$ nm, $\lambda_{Em}=524$ nm) (a) ve kullanılan geçiş metali iyonlarının Cd(II) iyonuna girişim etkisi (b).....	29
Şekil 30	Sentezlenen poli(azometin-üretan)ın Cd(II) iyonu varlığında ve diğer söndürücü iyonların varlığında floresans emisyon spektrumu.....	30
Şekil 31	Bükme tek konsol modunun şematik gösterimi.....	33
Şekil 32	Schiff bazlarının sentez şeması.....	34
Şekil 33	Ana zincirinde azometin bağı içeren poliüretanların sentez şeması.....	36
Şekil 34	4-HBA, <i>o</i> -FDA, 4-HBA- <i>o</i> -FDA, TDI ve 4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI'nin FT-IR spektrumları.....	38
Şekil 35.	4-HBA- <i>o</i> -FDAM, 4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI, 4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI, 4-HBA- <i>o</i> -FDAN, 4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI ve 4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiklerinin FT-IR spektrumları.....	40
Şekil 36	EHBA, <i>o</i> -FDAN, EHBA- <i>o</i> -FDAN, HDI ve EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiklerinin FT-IR spektrumları.....	43
Şekil 37.	EHBA, <i>o</i> -FDA, EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI, EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI, EHBA, <i>o</i> -FDAM, EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI ve EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI bileşiklerine ait FT-IR spektrumları.....	44
Şekil 38.	VAN, <i>o</i> -FDAM, VAN- <i>o</i> -FDAM, VAN- <i>o</i> -FDAM-TDI VAN- <i>o</i> -FDAM-HDI bileşiklerine ait FT-IR spektrumları.....	46
Şekil 39.	VAN- <i>o</i> -FDA, VAN- <i>o</i> -FDA-TDI, VAN- <i>o</i> -FDA-HDI, VAN- <i>o</i> -FDAN, VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI ve VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiklerine ait FT-IR spektrumları.....	47
Şekil 40.	4-HBA- <i>o</i> -FDA bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	48
Şekil 41.	4-HBA- <i>o</i> -PDA-TDI bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	48
Şekil 42.	4-HBA- <i>o</i> -PDA-HDI bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	49
Şekil 43.	4-HBA- <i>o</i> -FDAM bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	50

Şekil 44.	4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	50
Şekil 45.	4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	51
Şekil 46.	4-HBA- <i>o</i> -FDAN bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	52
Şekil 47.	4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	52
Şekil 48.	4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	53
Şekil 49.	EHBA- <i>o</i> -FDA'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 50.	EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 51.	EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	55
Şekil 52.	EHBA- <i>o</i> -FDAM'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 53.	EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 54.	EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 55.	EHBA- <i>o</i> -FDAN'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	58
Şekil 56.	EHBA- <i>o</i> -PDAN-TDI bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	58
Şekil 57.	EHBA- <i>o</i> -PDAN-HDI bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 58.	VAN- <i>o</i> -PDA bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 59.	VAN- <i>o</i> -PDA-TDI bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	60
Şekil 60.	VAN- <i>o</i> -PDA-HDI bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 61.	VAN- <i>o</i> -PDAM bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 62.	VAN- <i>o</i> -PDAM-TDI bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	62
Şekil 63.	VAN- <i>o</i> -PDAM-HDI bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	63
Şekil 64.	VAN- <i>o</i> -PDAN bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	63
Şekil 65.	VAN- <i>o</i> -PDAN-TDI bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	64
Şekil 66.	VAN- <i>o</i> -PDAN-HDI bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	65
Şekil 67.	4-HBA- <i>o</i> -FDA bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	65
Şekil 68.	4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	66
Şekil 69.	4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	67
Şekil 70.	4-HBA- <i>o</i> -FDAM bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	67
Şekil 71.	4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	68
Şekil 72.	4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	69
Şekil 73.	4-HBA- <i>o</i> -FDAN bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	69
Şekil 74.	4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	70
Şekil 75.	4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	71
Şekil 76.	EHBA- <i>o</i> -FDA bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	71

Şekil 77.	EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	72
Şekil 78.	EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	73
Şekil 79.	EHBA- <i>o</i> -FDAM bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	73
Şekil 80.	EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	74
Şekil 81.	EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	75
Şekil 82.	EHBA- <i>o</i> -FDAN bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	75
Şekil 83.	EHBA- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	76
Şekil 84.	EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	77
Şekil 85.	VAN- <i>o</i> -FDA bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	77
Şekil 86.	VAN- <i>o</i> -FDA-TDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	78
Şekil 87.	VAN- <i>o</i> -FDA-HDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	79
Şekil 88.	VAN- <i>o</i> -FDAM bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	79
Şekil 89.	VAN- <i>o</i> -FDAM-TDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	80
Şekil 90.	VAN- <i>o</i> -FDAM-HDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	81
Şekil 91.	VAN- <i>o</i> -FDAN bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	81
Şekil 92.	VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	82
Şekil 93.	VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	83
Şekil 94.	4-HBA ve <i>o</i> -FDA kullanılarak elde edilen bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumları.....	87
Şekil 95.	4-HBA ve <i>o</i> -FDAN kullanılarak elde edilen bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumları.....	87
Şekil 96.	4-HBA ve <i>o</i> -FDAM kullanılarak elde edilen bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumları.....	88
Şekil 97.	EHBA- <i>o</i> -FDA serisinden elde edilen UV-görünür bölge spektrumları.....	89
Şekil 98.	EHBA- <i>o</i> -FDAM serisinden elde edilen UV-görünür bölge spektrumları.....	90
Şekil 99.	EHBA- <i>o</i> -FDAN serisinden elde edilen UV-görünür bölge spektrumları.....	90
Şekil 100.	VAN ve <i>o</i> -FDA bileşikleri kullanılarak sentezlenen bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumları.....	92
Şekil 101.	VAN ve <i>o</i> -FDAM bileşikleri kullanılarak sentezlenen bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumları.....	92

Şekil 102.	VAN ve <i>o</i> -FDAN bileşikleri kullanılarak sentezlenen bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumları.....	93
Şekil 103	4-HBA'dan elde edilen fotolimünesans spektrumları.....	94
Şekil 104	4-HBA- <i>o</i> -FDAM serisinin fotolimünesans spektrumları.....	95
Şekil 105	4-HBA- <i>o</i> -FDAN serisinin fotolimünesans spektrumları.....	95
Şekil 106	EHBA- <i>o</i> -FDA serisinin fotolimünesans spektrumları.....	96
Şekil 107	EHBA- <i>o</i> -FDAM serisinin fotolimünesans spektrumları.....	96
Şekil 108	EHBA- <i>o</i> -FDAN serisinin fotolimünesans spektrumları.....	96
Şekil 109	VAN- <i>o</i> -FDA serisinin fotolimünesans spektrumları.....	98
Şekil 110	VAN- <i>o</i> -FDAM serisinin fotolimünesans spektrumları.....	98
Şekil 111	VAN- <i>o</i> -FDAN serisinin fotolimünesans spektrumları.....	99
Şekil 112	4-HBA bileşiğinden elde edilen bileşiklerin döngüsel voltammogramları.....	101
Şekil 113	EHBA bileşiğinden elde edilen maddelerin döngüsel voltammogramları.....	103
Şekil 114	VAN bileşiğinden sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltammogramları.....	104
Şekil 115	4-HBA- <i>o</i> -FDA bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	106
Şekil 116	4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	106
Şekil 117	4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	106
Şekil 118	4-HBA- <i>o</i> -FDAM bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	108
Şekil 119	4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	108
Şekil 120	4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	108
Şekil 121	4-HBA- <i>o</i> -FDAN bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	110
Şekil 122	4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	110
Şekil 123	4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	110
Şekil 124	EHBA- <i>o</i> -FDA bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	112
Şekil 125	EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	112
Şekil 126	EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	112
Şekil 127	EHBA- <i>o</i> -FDAM bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	114
Şekil 128	EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	114
Şekil 129	EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	114
Şekil 130	EHBA- <i>o</i> -FDAN bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	115

Şekil 131	EHBA- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	115
Şekil 132	EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	115
Şekil 133	VAN- <i>o</i> -FDA bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	117
Şekil 134	VAN- <i>o</i> -FDA-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	117
Şekil 135	VAN- <i>o</i> -FDA-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	117
Şekil 136	VAN- <i>o</i> -FDAM bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	119
Şekil 137	VAN- <i>o</i> -FDAM-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	119
Şekil 138	VAN- <i>o</i> -FDAM-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	119
Şekil 139	VAN- <i>o</i> -FDAN bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	120
Şekil 140	VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	120
Şekil 141	VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiğinin TG-DTA termogramları.....	120
Şekil 142	4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiğinin DSC termogramı.....	121
Şekil 143	4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI bileşiğinin DSC termogramı.....	123
Şekil 144	EHBA- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiğinin DSC termogramı.....	123
Şekil 145	EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiğinin DSC termogramı.....	124
Şekil 146	VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiğinin DSC termogramı.....	125
Şekil 147	VAN- <i>o</i> -FDA-HDI bileşiğinin DSC termogramı.....	126
Şekil 148	4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI, 4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI ve 4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri.....	127
Şekil 149	4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI, 4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI ve 4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri.....	127
Şekil 150	EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI, EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI ve EHBA- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri.....	128
Şekil 151	EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI, EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI ve EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri.....	129
Şekil 152	VAN- <i>o</i> -FDA-TDI, VAN- <i>o</i> -FDAM-TDI ve VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri.....	129
Şekil 153	VAN- <i>o</i> -FDA-HDI, VAN- <i>o</i> -FDAM-HDI ve VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiklerinin Tan δ eğrileri.....	130
Şekil 154	4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI, 4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI ve 4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri.....	131
Şekil 155	4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI, 4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI ve 4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri.....	131

Şekil 156	EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI, EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI ve EHBA- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri.....	132
Şekil 157	EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI, EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI ve EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri.....	132
Şekil 158	VAN- <i>o</i> -FDA-TDI, VAN- <i>o</i> -FDAM-TDI ve VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri.....	133
Şekil 159	VAN- <i>o</i> -FDA-HDI, VAN- <i>o</i> -FDAM-HDI ve VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiklerinin depolama modülü (E') eğrileri.....	133
Şekil 160	4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI, 4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI ve 4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri.....	134
Şekil 161	4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI, 4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI ve 4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri.....	135
Şekil 162	EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI, EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI ve EHBA- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri.....	135
Şekil 163	EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI, EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI ve EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri.....	136
Şekil 164	VAN- <i>o</i> -FDA-TDI, VAN- <i>o</i> -FDAM-TDI ve VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri.....	136
Şekil 165	VAN- <i>o</i> -FDA-HDI, VAN- <i>o</i> -FDAM-HDI ve VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI bileşiklerinin kayıp modülü (E'') eğrileri.....	137
Şekil 166	4-HBA- <i>o</i> -FDA-TDI (a, b), 4-HBA- <i>o</i> -FDAM-TDI (c, d) ve 4-HBA- <i>o</i> -FDAN-TDI (e, f) bileşiklerinin SEM görüntüleri.....	138
Şekil 167	4-HBA- <i>o</i> -FDA-HDI (a, b), 4-HBA- <i>o</i> -FDAM-HDI (c, d) ve 4-HBA- <i>o</i> -FDAN-HDI (e, f) bileşiklerinin SEM görüntüleri.....	139
Şekil 168	EHBA- <i>o</i> -FDA-TDI (a, b), EHBA- <i>o</i> -FDAM-TDI (c, d) ve EHBA- <i>o</i> -FDAN-TDI (e, f) bileşiklerinin SEM görüntüleri.....	140
Şekil 169	EHBA- <i>o</i> -FDA-HDI (a, b), EHBA- <i>o</i> -FDAM-HDI (c, d) ve EHBA- <i>o</i> -FDAN-HDI (e, f) bileşiklerinin SEM görüntüleri.....	141
Şekil 170	VAN- <i>o</i> -FDA-TDI (a, b), VAN- <i>o</i> -FDAM-TDI (c, d) ve VAN- <i>o</i> -FDAN-TDI (e, f) bileşiklerinin SEM görüntüleri.....	142
Şekil 171	VAN- <i>o</i> -FDA-HDI (a, b), VAN- <i>o</i> -FDAM-HDI (c, d) ve VAN- <i>o</i> -FDAN-HDI (e, f) bileşiklerinin SEM görüntüleri.....	143

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Ad - Soyad : Musa KAMACI
Doğum Yeri ve Tarihi : Çan / ÇANAKKALE – 26.06.1984
Yabancı Dil : İngilizce
E-mail : mkamaci17@gmail.com
: mkamaci@pirireis.edu.tr

EĞİTİM

Lisans : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi KİMYA Bölümü / 2004-2008
Yüksek Lisans : Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA Anabilim Dalı / 2008-2010
Doktora : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA Anabilim Dalı / 2010-2014

BİLİMSEL FAALİYETLER

Makaleler

SCI (Science Citation Index), SSCI (Social Science Citation Index), AHCI (Arts and Humanities Citation Index) tarafından taranan dergilerde yayımlanan teknik not, editöre mektup, tartışma, vaka takdimi ve özet türünden yayınlar dışındaki makaleler

- 1 **M. Kamacı** and İ. Kaya, Synthesis and characterization of the new pyridine-containing poly(azomethine-urethane)s : The effect of methyl substituent as electron-donating group on some physical properties, *Polymer Engineering and Science*, DOI 10.1002/pen.23711 (baskıda)
- 2 H.B. Yıldız, O. Talaz, **M. Kamacı**, A. Çalışkan, and S. Çalışkan, Novel Photoelectrochemical Biosensors for Cholesterol Biosensing by Photonic “Wiring” of Cholesterol Oxidase, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 50: 1182–1193, (2013).
- 3 **M. Kamacı** and İ. Kaya, Synthesis of metal-coordinated poly(azomethine-urethane)s: Optical, electrochemical and thermal stability properties, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23:1159–1171, (2013) .
- 4 H.B. Yıldız, D.O. Demirkol, S. Sayin, M. Yilmaz, O. Koysuren and **M. Kamacı**, New Amperometric Cholesterol Biosensors Using Poly(ethyleneoxide) Conducting Polymers, *Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry*, 50: 1075–1084, (2013).
- 5 H.B.Yıldız, **M. Kamacı**, H. Azak, Ö. Seçgin and Ö. Süer, A Comparative Study: Immobilization of Yeast Cells and Invertase in Poly(ethyleneoxide) Electrodes, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 91: 52– 58 (2013).

- 6 H.B. Yıldız, S. Çalışkan, **M. Kamacı**, A. Çalışkan and H. Yılmaz, L-Dopa Synthesis Catalyzed by Tyrosinase Immobilized In Poly(ethyleneoxide) Conducting Polymers, *International Journal of Biological Macromolecules* 56: 34–40, (2013) .
- 7 İ. Kaya and **M. Kamacı**, Highly Selective and Stable Florescent Sensor for Cd(II) Based on Poly(azomethine-urethane), *Journal of Fluorescence*, 23 (1): 115-121, (2013).
- 8 İ. Kaya and **M. Kamacı**, Synthesis, optical, electrochemical, and thermal stability properties of poly(azomethine-urethane)s, *Progress in Organic Coatings*, 74: 204– 214, (2012).
- 9 İ. Kaya and **M. Kamacı**, Novel Poly(azomethine-urethane)s and Their Polyphenol Derivatives Derived from Aliphatic Diisocyanate Compound: Synthesis and Thermal Characterization, *Journal of Applied Polymer*, 125: 876–887, (2012).
- 10 İ. Kaya, **M. Kamacı** and F. Arıcan, Synthesis and characterization of polyphenols derived from 4-fluorobenzaldehyde: The effect of electron-donating group on some physical properties, *Journal of Applied Polymer*, 125: 608–619, (2012).
- 11 İ. Kaya, M. Yıldırım and **M. Kamacı**, A new kind of optical Mn(II) sensor with high selectivity: Melamine based poly(azomethine-urethane), *Synthetic Metals*, 161: 2036-2040, (2011).
- 12 İ. Kaya and **M. Kamacı**, Synthesis, characterization, and thermal degradation of new poly(azomethine-urethane)s and polyphenol derivatives derived from 3,4-dihydroxy benzaldehyde and hexamethylene diisocyanate, *Polimery*, 56 (10): 721-733, (2011).
- 13 İ. Kaya, M. Yıldırım, **M. Kamacı** and A. Avcı, New poly(azomethine-urethane)s including melamine derivatives in the main chain: Synthesis and thermal characterisation, *Journal of Applied Polymer*, 120 (5): 3027-3035, (2011).
- 14 İ. Kaya, M. Yıldırım and A. Avcı, **M. Kamacı**, Synthesis and thermal characterisation of novel poly(azomethine-urethane)s derived from azomethine containing phenol and polyphenol species, *Macromolecular Research*, 19 (3): 286-293, (2011).
- 15 İ. Kaya, M. Yıldırım and **M. Kamacı**, 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 (5): 1586-1598: (2009).

Bildiriler

Ulusal kongre, sempozyum, panel gibi bilimsel toplantılarda sunulacak, programda yer alan özet metin olarak yayımlanan bildiri ya da poster veya gösteri

- 1 İ. Kaya, **M. Kamacı**, Ana Zincirinde Piridin Halkası İçeren Poli(azometin-üretan)ların Sentezi ve Karakterizasyonu: Elektron Verici Grup Olarak Metil Grubunun Bazı Fiziksel Özellikler Üzerine Etkisi, **4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi**, PSK-48, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi (2012).
- 2 A. Cimen, M. Ersöz, S. Yıldız ve **M. Kamacı**, The Donnan Potentials of Polysulfonated Cation Exchange Membranes, **Chemical Physics Congress IX**, PP-06, İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi, (2010).
- 3 İ. Kaya, M.Yıldırım, **M. Kamacı** ve A. Avcı, Fenol ve polifenol temelli poli(azometin-üretan)lar: Sentez ve termal karakterizasyon, **3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi**, PS 23, Kocaeli Üniversitesi (2010).
- 4 İ. Kaya, M. Yıldırım ve **M. Kamacı**, o-Dianisidin'den Türetilen Yeni Polifenollerin Sentez ve Karakterizasyonu: Çözünürlük, Termal Kararlılık, Elektriksel İletkenlik, Optik ve Elektrokimyasal Özellikler Üzerine Sübstitüentin Etkisi, **23. Ulusal Kimya Kongresi**, PP-026, Sivas (2009).

Araştırma Projeleri

- 1 Yeni bir biyosensörük yaklaşım: Elektropolimerleşen glukoz oksidaz enziminin iletken polimer 4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)benzenamine (SNS-NH₂) üzerinde kovalent bağla tutuklanması ve yapılan bu biyosensörle Karaman'da üretilen elma sularındaki glukoz miktarının tayini, **09-M-11 Bilimsel Araştırma Projesi, Araştırmacı**, 2011-2012.
- 2 Ana zincirinde Fluoren molekülü içeren yeni tür Schiff bazı sübstitüentli oligofenollerin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi, TUBİTAK, TBAG-107T414 (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu), **Araştırmacı**, 2007-2009.

İş Deneyimi

Ünvanı	Alan	Üniversite	Yıl
Arş. Gör.	Kimya	Piri Reis Üniversitesi	2013<>---
Arş. Gör.	Polimer Kimyası	Karamanoğlu Mehmetbey Üni.	2009-2013