

## ATRP METODU İLE HAZIRLANAN ÜÇ KOLLU POLİMERLERİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

Adnan Kurt\*

Fırat Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 23169, Elazığ/Türkiye

### Özet

Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemi kullanılarak, 1,3,5-tris(4-bromometil benzoato) benzen üç kollu başlatıcısı ile başlatılan ve CuBr/2,2'-bipiridin katalizörü ile katalizlenen metil metakrilat (MMA), izo bütül metakrilat (iBütMA) ve stiren (St) monomerlerinin üç kollu polimerleri sentezlendi. ATRP şartlarında sentezlenen polimerler, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR teknikleri ile karakterize edildi. Dielektrik ölçümler Quadtech 7600 LCR meter empedans analizör ile yapıldı. Plakalar halinde hazırlan polimer numunelerinin dielektrik özellikleri oda sıcaklığında 1 kHz ile 2 MHz frekans aralığında ölçüldü ve birbirleri ile karşılaştırılmalı olarak verildi. Uygulanan frekans aralığında dielektrik sabitinin artan frekans ile düştüğü gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Dielektrik sabiti, polimerler, AC iletkenlik

## DIELECTRIC PROPERTIES OF THREE-ARMED POLYMERS PREPARED BY ATRP METHOD

### Abstract

Three-armed polymers of methyl methacrylate (MMA), iso buthyl methacrylate (iBuMA) and styrene (St) were synthesized by atom transfer radical polymerization method using CuBr/2,2'-bipyridyne as catalyst system and 1,3,5-tris(4-bromomethylbenzoato) benzene as three-armed initiator. The synthesized polymers at ATRP conditions were characterized by FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR techniques. Dielectric measurements were carried out by means of a Quadtech 7600 LCR meter impedance analyzer. Dielectric properties of polymer samples prepared in a plate form were measured at room temperature over the frequency range 1 kHz–2 MHz and given as compared with each other. It was found that the dielectric constant values decreased in the applied frequency range.

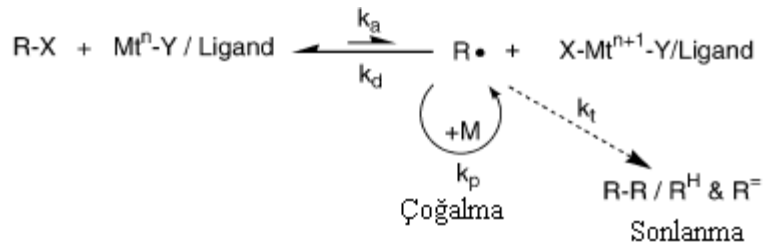
**Keywords:** Dielectric constant, polymers, AC conductivity

---

\* E-posta: adnankurt@firat.edu.tr

## 1. Giriş

Son zamanlarda bazı araştırmacılar çeşitli organometalik türevlerinin varlığında kontrollü radikal polimerizasyonuna (CRP) yönelik yeni gelişmeler sağladılar [1]. CRP metotlarının en iyi örneğini atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) oluşturmaktadır [2]. Atom transfer radikal polimerizasyonu, transfer edilebilir bir halojene sahip bir alkil halojenür ile başlatılan ve bir geçiş metali (Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Ru) ile uygun bir ligandın oluşturduğu komplekslerle katalizlenen, deaktif türler (RX) ile büyüyen zincir radikalleri (R•) arasında dinamik bir dengenin kurulduğu kontrollü ve yaşayan karakterli bir polimerizasyon tekniğidir [3]. ATRP yöntemi kullanılarak stiren, akrilat, metakrilat, akrilamit, metakrilamit ve akrilonitril gibi büyüyen radikalleri stabilize olabilen geniş bir monomer kitlesinin polimerleştirilmesinde [4] ve random kopolimer [5], blok kopolimer [6], graft kopolimer [7], star kopolimer [8] gibi fonksiyonel kopolimerlerin sentezlenmesinde ayrıca kullanılmaktadır. ATRP için genel bir mekanizma Şema 1’de gösterilmiştir.



Şema 1. Atom transfer radikal polimerizasyonun genel mekanizması

Polimerik maddeler, endüstride ve çağdaş insanın yaşamında çok önemli bir yere sahip olup çok değişik yapılar ve özellikler gösterirler. Bazı polimerlerin yararlılığı bu maddelerin elektriksel özelliklerine dayanır. Bu tür polimerler, elektriksel yalıtkan, dielektrik kapasitörü ya da mikrodalga aygıtlarının parçalarında kullanılırlar. Polimerik maddeler ısı yalıtkanı olarak da kullanılırlar. Bu durumda termal özellikler önem kazanır. Bazı polimerlerin üstün optik özellikleri vardır. Özellikle, vinilik karakterli polimerler arzu edilen birçok kullanım alanına sahiptirler. Şeffaflığı, geçirgenliği, kolay boyanabilirliği ve kolay işlenebilirliği sayesinde polistiren, endüstride oldukça kullanılan bir polimerdir. Ayrıca polistirenin önemli derecede mekaniksel ve termal kararlılığı da dikkat çekicidir [9]. Poli(metil metakrilat) ve poli(izo bütül metakrilat) gibi metakrilik polimerler, düşük maliyeti ve geniş kapsamlı üretiminden dolayı, özellikle iyi derecede elektriksel ve optiksel özellikler sergilediğinden, opto-elektronik aletlerin tasarımında ve üretiminde kullanılan en önemli ticari polimerlerin başında gelmektedir [10, 11].

Polimerlerin elektrik endüstrisinde kullanımları, moleküler hareketlilik ve relaksasyon süreleri ile ilgili dielektrik özelliklerin incelenmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır [12]. Malzemeye, dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse “dielektrik” olarak sınıflandırılır. Dielektrik sabiti (Permitivite ya da elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Malzemenin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır. Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir.

Dielektrik sabiti, yalıtkanlar ve polimerler gibi katı malzemelerin en önemli özelliklerinden biri olarak bilinir. Çünkü dielektrik sabiti ölçümleri, kimyasal analiz tekniklerinden daha kolaydır. Bir Impedance – Phase Analyzer cihazının kullanılması, katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçülmesi için uygun bir metottur. Bu metotta, katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçümü, C (kapasitans) ve D (Kayıp faktörü) değerlerine dayanarak bulunmaktadır [13–16]. Disk içine yerleştirilen katı malzemenin dielektrik sabiti, aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r = (t/A) \cdot C \quad [\text{F/m}] \quad (1)$$

$$\epsilon_r = \frac{t.C}{A.\epsilon_0} = \frac{t.C}{\pi.(d/2)^2.\epsilon_0} \quad (2)$$

Burada  $\epsilon$ : Dielektrik sabiti,  $\epsilon_0$ : Boşluğun dielektrik sabiti ( $8,854.10^{-12}$ ),  $\epsilon_r$ : Test cihazının bağlı dielektrik sabiti,  $t$ : Numunenin kalınlığı (m),  $A$ : Numunenin alanı ( $m^2$ ),  $C$ : Numunenin kapasitansı (F),  $d$ : Numunenin çapı (m) olarak ifade edilmektedir. Genellikle bağlı dielektrik sabiti  $\epsilon_r$ , ana parametredir ve “dielektrik sabiti” olarak bilinmektedir. Elektrik alan şiddeti, katı malzeme boyunca değiştiği zaman polarizasyon değişimi elektrik alan değişiminde daha yavaştır. Bu durumda dielektrik sabiti kompleks formda yazılacak olursa,

$$\epsilon^* = \epsilon' - \epsilon'' \quad (3)$$

$$\epsilon' = \epsilon_r \cdot \cos \delta = \frac{t.C}{A.\epsilon_0} \cdot \cos(\tan^{-1} D) \quad (4)$$

$$\epsilon'' = \epsilon_r \cdot \sin \delta = \frac{t.C}{A.\epsilon_0} \cdot \sin(\tan^{-1} D) \quad (5)$$

Burada  $\epsilon^*$ : Kompleks dielektrik sabiti,  $\epsilon'$ : Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı,  $\epsilon''$ : Kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmı,  $\tan \delta$ : Dağılım (Kayıp) faktörü,  $D$ : Test edilen numunenin dağılım faktörüdür.

Bu çalışmada, atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak metil metakrilat (MMA), izo bütül metakrilat (iBuMA) ve stiren (St) monomerlerinin hazırlanan üç kollu polimerlerinin dielektrik özelliklerinin frekans ile değişimleri oda sıcaklığında ve katkısız halde empedans analizör cihazı ile 1 kHz ile 2 MHz frekans aralığında araştırıldı.

## 2. Deney ve tartışma

### 2.1. Malzemeler

Etil metakrilat (Aldrich), izobütül metakrilat ve stiren monomerleri polimerizasyon öncesinde %5'lik seyreltik NaOH çözeltisi ile yıkandıktan sonra vakum altında damıtıldı. CuBr, 2,2'-bipiridin ve etil 2-bromo asetat (2-EBA) (analitik saflıkta) satın alındı.

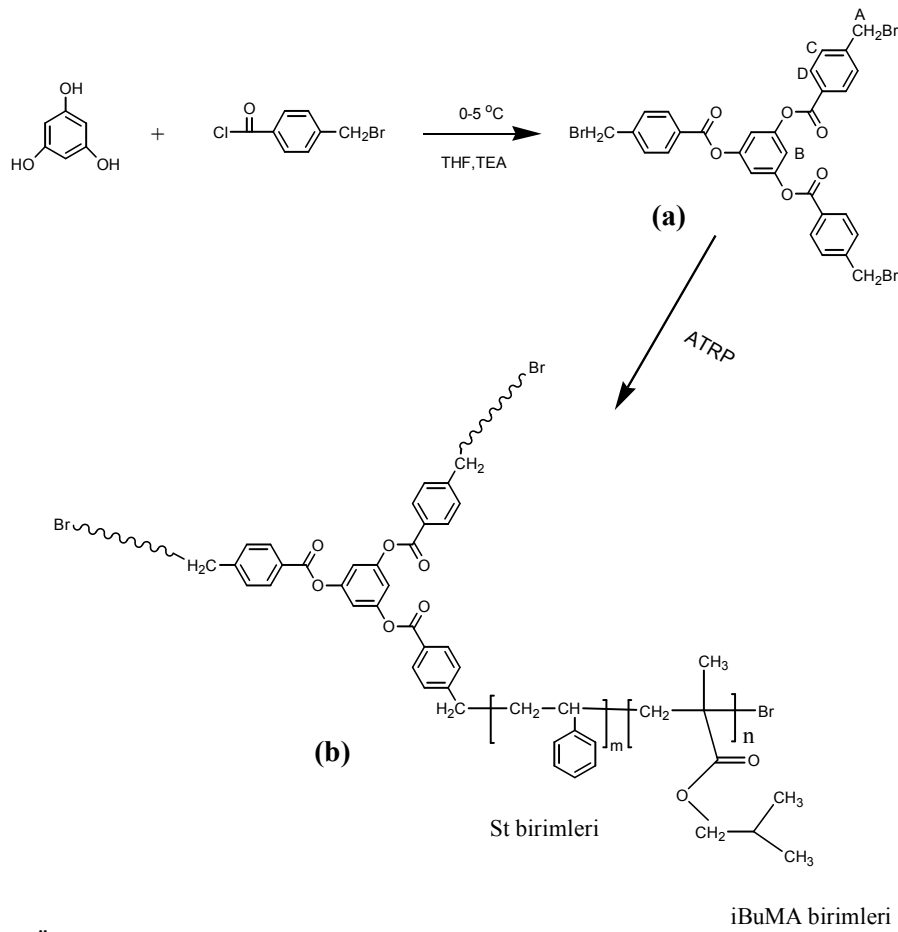
### 2.2. Yöntemler

IR spektrumları bir Mattson 1000 FTIR spectrometer ile alındı. NMR spektrumları oda sıcaklığında  $CDCl_3$  çözücüsü ve TMS standart maddesi yanında bir Bruker AC-300 MHz Fourier Transform NMR spectrometer ile kaydedildi. Dielektrik ölçümler, 1-1.5 mm kalınlığında 6 mm çapında ve  $5 \text{ ton/cm}^2$  basınç altında sıkıştırılarak hazırlanan pelletler kullanılarak yapıldı. Polimerlerin dielektrik parametreleri 1 kHz – 2 MHz frekans aralığında bir Quadtech 7600 LCR meter ile tespit edildi. Bütün ölçümler oda sıcaklığında alındı.

### 2.3. Monomerlerin atom transfer radikal polimerizasyonu

ATRP yöntemi ile üç kollu polimerlerin sentezlenebilmesi için ilk olarak üç eşdeğer fonksiyonel gruba sahip üç kollu bir ATRP başlatıcısının sentezlenmesi gerekmektedir. Benzer yöntem uygulanarak, önceki çalışmalarımızda üç kollu polimerler sentezlenmiştir [17]. Bu amaçla 2-bromobenzoil klorür'ün (0,036 mol) trihidroksibenzen (0,012 mol) ile 0–5°C aralığında, tetrahidrofuran (THF=75ml) ve trietilamin varlığında (0,040 mol) reaksiyonu sonucunda ATRP için üç kollu başlatıcı niteliği taşıyan 1,3,5-tris(4-bromometil benzoato) benzen sentezlendi (Şema 2.a).

Monomerlerin üç kollu ATRP'si için literatürde [18,19] belirtilen genel sentez yöntemi kullanıldı. Bu amaçla, Argon gazından geçirilen polimerizasyon tüpüne üç kollu başlatıcı (0,001 mol) konulup yeteri miktardaki difenil eter (0,5 ml) içinde çözülerek argon gazından geçirildi. Üzerine katalist sistem olarak CuBr (0,003 mol) ve 2,2'-bipiridin (bpy) (0,006mol) sırayla konulduktan sonra tekrar argon gazından geçirilip koyu kahve renkli kompleks oluşturuldu.



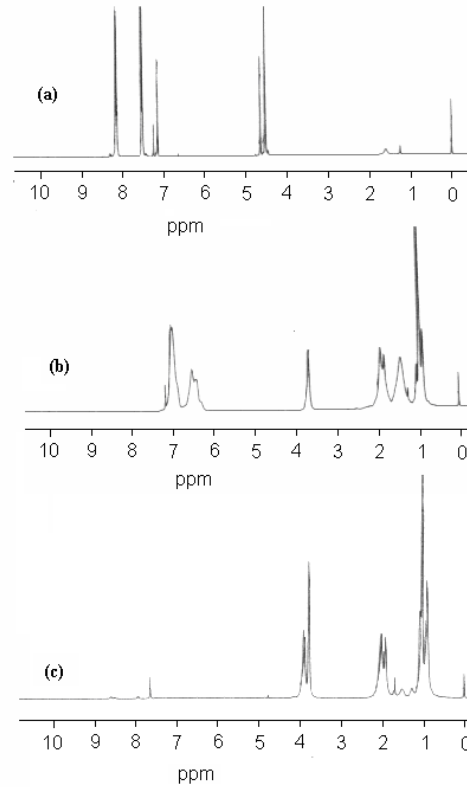
**Şema 2.** Üç kollu başlatıcının, (a) ve poli(St-b-iBuMA) üç kollu blok kopolimerinin, (b) sentezi.

Oluşturulan kompleks üzerine gerekli miktardaki monomer (0,3 mol) ilave edilerek karışım argon gazıyla 10 dakika daha etkileştirildi. Tüpün ağzı kapatılıp önceden istenilen sıcaklığa (110°C ve 130°C) ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak üç kollu polimerizasyonlar başlatıldı. Polimerizasyon sonunda, polimerler diklorometan çözücüsünde çözülüp, birkaç damla seyreltik HCl çözeltisi içeren çöktürücülerde (etanol ve n-hekzan) damlatılarak çöktürüldü. Safılaştırma amacıyla, aynı şekilde iki kez tekrarlanan çöktürme işlemiyle elde edilen üç kollu polimerler, 45°C'de sabit tartıma gelinceye kadar 24 saat vakum altında kurutuldu.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılabilen 1,3,5-tris(4-bromometil benzoato) benzen bileşiği <sup>1</sup>H-NMR ve FT-IR teknikleri ile karakterize edildi. Üç kollu başlatıcının <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Şekil 1.a) 4.6 ppm sinyali bromo komşu -CH<sub>2</sub> protonlarını (Ha), 7.2 ppm sinyali merkezdeki aromatik halka protonlarını (Hb), 7.5 ppm sinyali metilen bromüre komşu aromatik halka protonlarını (Hc), 8.2 ppm sinyali ise ester karboniline komşu aromatik halka protonlarını (Hd) karakterize etmektedir. FT-IR spektrumundaki en karakteristik bandlar 3126–3038 cm<sup>-1</sup> aromatik C-H gerilmesi, 2967-2868 cm<sup>-1</sup> alifatik C-H gerilmesi, 1739 cm<sup>-1</sup> C=O gerilmesi, 1610 aromatik halka C=C gerilmesi olarak görülmektedir.

Üç kollu polimerlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen en karakteristik bandlar; poli(iBuMA) için, 2930–2851 cm<sup>-1</sup> aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerini, 1728 cm<sup>-1</sup> ester C=O gerilmesini, 1388-1369 cm<sup>-1</sup> izo bütül dallanmasının C-H eğilmesini, 1155-1030 asimetrik ve simetrik C-O gerilmesini; poli(St) için 3098-2846 cm<sup>-1</sup> aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerini, 1599 cm<sup>-1</sup> aromatik halka C=C gerilmesini; poli(MMA) için 2925-2846 cm<sup>-1</sup> alifatik C-H gerilmesini, 1730 cm<sup>-1</sup> ester C=O gerilmesini, 1481-1445 cm<sup>-1</sup> alifatik C-H eğilme titreşimlerini karakterize etmektedir. Polimerlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında (Şekil 1.b,c) gözlenen sinyaller genel

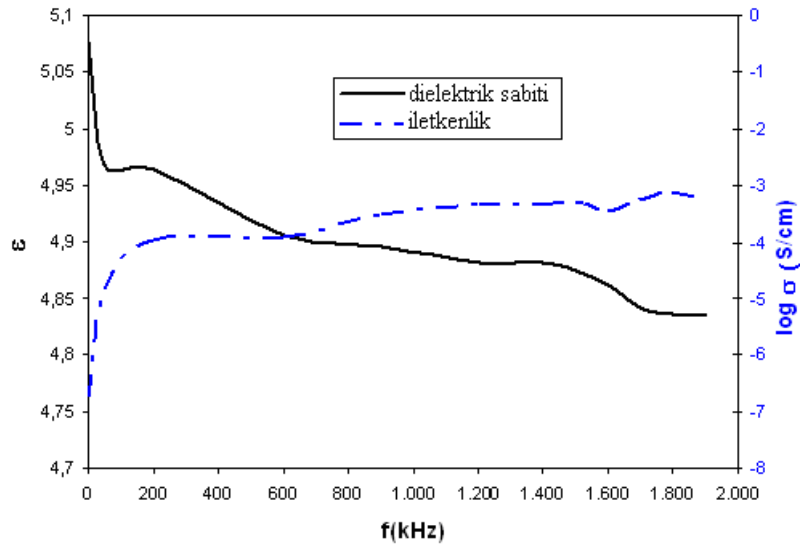


**Şekil 1.** Üç kollu polimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları, a) Üç kollu başlatıcı, b) Poli(St-b-iBuMA), c) poli(MMA-b-iBuMA).

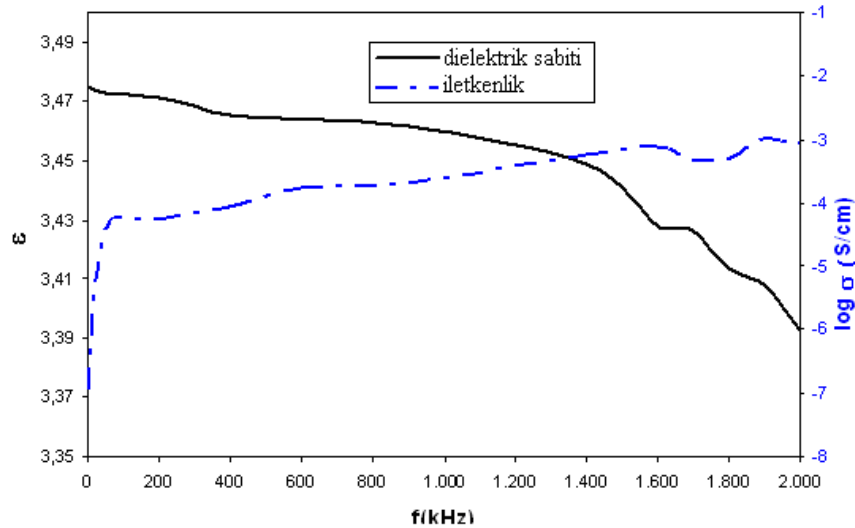
olarak, poli(iBuMA) için 3.8 ppm sinyali  $-\text{COOCH}_2$  protonlarını, 1.4–1.91 ppm ana zincirdeki  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}$  protonlarını, 1.1 ppm izo bütil grubundaki  $\text{CH}_3$  protonlarını; poli(St) için 6.92–6.20 ppm aromatik halka protonlarını, 1.91–1.30 ppm ana zincirdeki  $\text{CH}$  ve  $\text{CH}_2$  protonlarını; poli(MMA) için 3.67 ppm ester karboniline komşu  $\text{CH}_3$  protonlarını, 1.95–1.2 ppm ana zincirdeki  $\text{CH}$  ve  $\text{CH}_2$  protonlarını karakterize etmektedir.

ATRP metodu ile hazırlanan ve oda sıcaklığında katkısız halde empedans analizör cihazı ile test edilen üç kollu polimerlerin dielektrik özelliklerinin (dielektrik sabiti ve AC iletkenlik) frekans ile değişimleri incelenmiş ve kopolimerizasyonun bu değerler üzerine etkisi araştırılmıştır. Şekil 2, poli(iBuMA)'ın dielektrik sabiti ve iletkenliği üzerine frekansın etkisini göstermektedir. Bu şekle göre, dielektrik sabiti değeri artan frekans ile bir düşüş sergilemektedir. Özellikle düşük frekans değerlerinde (1-100kHz) bu düşüş oldukça belirgin düzeydedir. Yüksek frekans değerlerine yaklaştıkça dielektrik sabitindeki düşme eğilimi azalmakta ancak düşüş halen devam etmektedir. Düşük frekans bölgesindeki ani azalmalar, muhtemelen bu frekans bölgesinde uygulanan elektriksel alan yönünde, makromoleküllerde yer alan yüklü dipollerin kendi eksenleri etrafında ve alan yönünde hareket etme eğilimlerinin yüksek olmasındandır. 1 kHz'de ölçülen dielektrik sabiti 5.08 olarak bulunmuştur. Bu değer 2 MHz'de ise 4.83 olarak ölçülmüştür. Uygulanan frekans aralığında dielektrik sabitindeki düşme oranı yaklaşık olarak %4.92 kadardır. Bu düşme oranı literatüre uygun bir değer arz etmektedir [20,21]. Şekil 2, aynı zamanda poli(iBuMA)'ın AC iletkenliğinin frekans ile değişimini de göstermektedir. Buna göre, düşük frekans bölgelerinde iletkenlik oldukça hızlı artarken yüksek frekans bölgelerine doğru bu artış hızı yavaşlamakta ve sabit bir orana yaklaşmaktadır. İletkenlik değeri 1kHz'de  $1.71 \cdot 10^{-7}$  S/cm olarak ölçülmüşken 2 MHz'de bu değer  $5.3210^{-4}$  S/cm olarak belirlenmiştir.

Üç kollu poli(St) homopolimerinin dielektrik sabiti ve iletkenlik değerlerinin frekans ile değişimleri Şekil 3'de gösterilmiştir. Bu şekilde görüleceği gibi frekans değerleri arttıkça dielektrik sabitinde de bir düşme söz konusudur. 1 kHz'de dielektrik sabiti 3.48 olarak bulunmuştur. Bu değer 2 MHz'de 3.39 kadardır. Uygulanan bu frekans aralığında dielektrik sabitindeki düşme oranı yaklaşık %2.57 dolaylarındadır. Bu şekilden ayrıca, poli(St) için AC iletkenliği üzerine frekansın etkisi incelenebilmektedir. Yüksek frekans değerlerine çıkıldıkça iletkenlik değerindeki



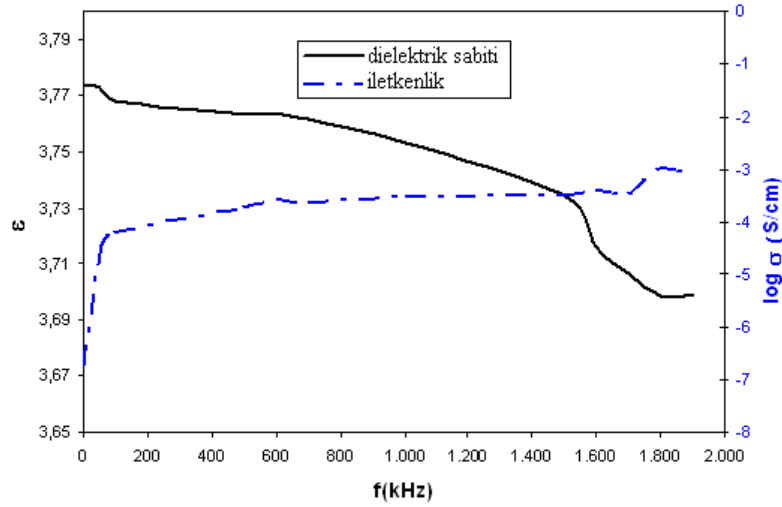
Şekil 2. Poli(iBuMA)'ın reel dielektrik sabiti (permittivite) ve iletkenliği üzerine frekansın etkisi



Şekil 3. Poli(St)'in reel dielektrik sabiti ve iletkenliği üzerine frekansın etkisi

hızlı yükseliş gittikçe azalmakta ve sabit bir değere yaklaşmaktadır. Özellikle düşük frekans bölgesinde artan frekans ile iletkenlikteki artış belirgin bir düzeydedir.

Blok kopolimerizasyon ile hazırlanan üç kollu poli(St-b-iBuMA) diblok kopolimerinin dielektrik sabiti ve iletkenliği üzerine frekansın etkisi Şekil 4'de incelenmiştir. Hazırlanan blok kopolimerin dielektrik sabiti değerleri her iki homopolimerin, poli(St) ve poli(iBuMA), dielektrik sabiti değerleri arasında bir davranış sergilemiştir. Homopolimerde gözlenen davranışlara benzer olarak blok kopolimer için ölçülen dielektrik sabiti değerleri artan frekans ile bir azalma sergilemektedir. Dielektrik sabiti 1 kHz'de 3,77, 2 MHz'de ise 3,69 olarak ölçülmüştür. İncelenen frekans bölgesindeki dielektrik sabitindeki düşme oranı %2,12 dolaylarındadır. Bu sonuçlardan görüleceği gibi blok kopolimerin dielektrik sabitindeki değişim poli(St)'ne kısmen benzer bir davranış sergilemiştir. Bu muhtemelen stiren birimlerinin blok kopolimer bileşiminde daha fazla oranda yer almasından kaynaklanmaktadır. Poli(iBuMA) homopolimerinin dielektrik sabiti değerleri, blok kopolimer ve poli(St) homopolimeri için ölçülen değerlerden daha yüksektir. Bu eğilim, iBuMA birimlerindeki karbonil grubunun moleküler polarizasyona etkisinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu üç kollu polimerler (makromoleküller) için uygulanan frekans aralığında dielektrik sabitindeki düşme eğilimi elektrik alan yönünde dipollerin hareket etmesinden kaynaklanmıştır [12]. Düşük frekanslardaki yüksek dielektrik sabiti değerleri sadece tek bir faktöre bağlı kalmamaktadır. Hem elektriksel ve hem de yüzeysel polarizasyon mevcut olabilir. Elektrik alanın uygulanmasıyla polimer yüzeyinde



Şekil 4. Poli(St-b-iBuMA)'m dielektrik sabiti ve iletkenliği üzerine frekansın etkisi

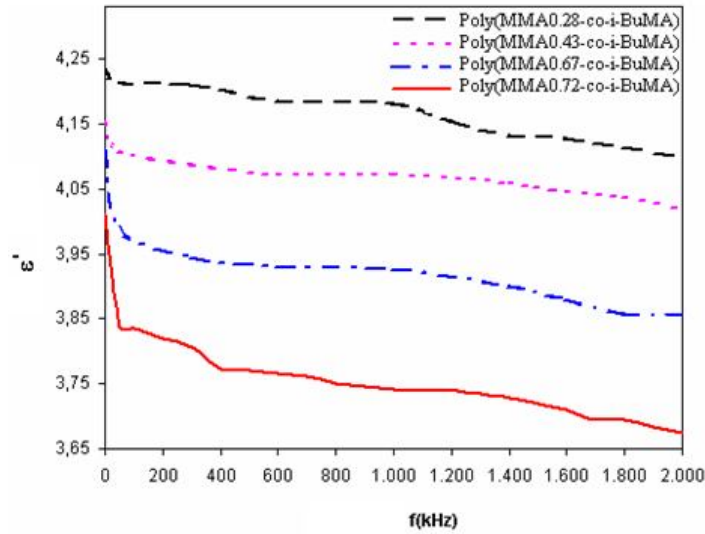
Çizelge 1. Polimerlerin dielektrik sabitleri

Polimerler	1 kHz	2 MHz
Poli(iBuMA)	5.08	4.83
Poli(St)	3.48	3.39
Poli(St-b-iBuMA)	3.77	3.69
Poli(MMA:0.28-co-iBuMA)	4.23	4.09
Poli(MMA:0.43-co-iBuMA)	4.15	4.01
Poli(MMA:0.67-co-iBuMA)	4.10	3.86
Poli(MMA:0.72-co-iBuMA)	4.01	3.67

hareket eden yüklerin oluşumu söz konusu olacaktır. Bunlar yüzey yükleridir. Yüzey yükleri elektrik alan uygulandığında, dielektrik yüzeyinde birikirler ve yüzeyel polarizasyona neden olurlar. Frekans arttıkça dipollerinde etkisi artacağından polarizasyon meydana gelmiş ve dielektrik sabitinde düşme görülmüştür. Dielektrik sabitindeki bu düşüş, o noktada bir yüzeyel polarizasyonun da var olduğunu göstermektedir [22].

Diblok kopolimerin AC iletkenliği artan frekans ile bir artış göstermektedir. Düşük frekans bölgesinde gözlenen hızlı artış yüksek frekans bölgesinde sabit bir değere ulaşmaktadır. Diblok kopolimer ve homopolimerlerin, uygulanan frekans aralığında, AC iletkenlik değerlerindeki artış birbirleri ile karşılaştırıldığında, bütün polimerler için oldukça yakın değerler gözlemlenmiştir. Düşük frekans bölgesinde ölçülen iletkenlik  $\mu\text{S}$  düzeyinde iken yüksek frekans bölgesinde bu değerler  $\text{mS}$  düzeyindedir. Elde edilen sonuçlardan, bu polimerlerin uygulanan elektriksel alandan etkilendiği söylenebilir. Elektronlar ve atomlar uygulanan frekans bölgesinde elektriksel alanın etkisinde yöneldiğinden elektriksel yük merkezleri hareket etmekte ve elektriksel polarizasyon oluşmaktadır. Böylece oluşan elektriksel dipoller, polimer yüzeyinde bir elektriksel yük birikimini sağlarlar [23, 24].

Kopolimer bileşimine bağlı olarak dielektrik sabitinde meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla MMA'ın, iBuMA ile bir seri kopolimeri hazırlandı. Farklı bileşimlerdeki bu kopolimerlerin dielektrik sabitlerinin frekans ile değişimi Şekil 5'de gösterilmiştir. Çizelge 1, bütün polimerlerin dielektrik sabiti değerlerini göstermektedir. Yukarıda dielektrik değişimi belirlenen polimerlerde olduğu gibi bu kopolimer serisinde de artan frekans ile dielektrik sabitlerinde bir düşüşün söz konusu olduğu görülmüştür. Düşük frekans bölgesinde bu düşüş oranı fazla, yüksek frekans bölgesinde ise düşüş az oranda gerçekleşmiştir. Kopolimer bileşiminde MMA birimlerinin oranı arttıkça, dielektrik sabiti değerlerinde de paralel bir düşüş gerçekleşmiştir. Buna göre, kopolimer bileşiminde iBuMA birimlerinin varlığı, dielektrik sabitinin etkisini artırıcı bir etkiye neden olmuştur. Bu etki muhtemelen iBuMA birimlerindeki karbonil grubunun moleküler polarizasyona etkisinin, MMA birimlerindeki etkiye göre daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.



Şekil 5. Üç kollu kopolimerlerin reel dielektrik sabiti üzerine frekansın etkisi

#### 4. Sonuçlar

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan ve oda sıcaklığında katkısız halde empedans analizör cihazı ile test edilen üç kollu polimerlerin dielektrik özelliklerinin (dielektrik sabiti ve AC iletkenlik) frekans ile değişimleri, 1 kHz ile 2 MHz frekans aralığında, incelendi. Bütün polimerler için dielektrik sabiti artan frekans ile bir düşüş eğilimi sergiledi. Dielektrik sabitindeki bu azalmaların nedeninin, uygulanan elektriksel alan yönünde, makro-moleküllerde yer alan yüklü dipollerin kendi eksenleri etrafında ve alan yönünde hareket etme eğilimlerinin yüksek olmasından kaynaklanabileceği düşünüldü. Düşük frekanslardaki yüksek dielektrik sabiti değerleri sadece tek bir faktöre bağlı kalmamaktadır. Hem elektriksel ve hem de yüzeysel polarizasyon söz konusudur. Aynı zamanda, kopolimerizasyonun dielektrik özellikleri üzerindeki etkisi araştırıldı. Poli(iBuMA) homopolimerinin dielektrik sabiti değerleri, blok kopolimer ve poli(St) homopolimeri için ölçülen değerlerden daha yüksek olduğu görüldü. Farklı bileşimlerde hazırlanan MMA ve iBuMA kopolimerlerinde, MMA birimlerinin oranı arttıkça, dielektrik sabiti değerlerinde de paralel bir düşüş gerçekleşti. Buna göre, kopolimer bileşimlerinde iBuMA birimlerinin varlığı, dielektrik sabitinin etkisini artırıcı bir etkiye neden olmuştur. Bu etki muhtemelen iBuMA birimlerindeki karbonil grubunun moleküler polarizasyona etkisinin diğer birimlerdeki etkiye göre daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Üç kollu polimerler için AC iletkenliği, artan frekans ile bir artış göstermiştir. Düşük frekans bölgesinde gözlenen hızlı artış yüksek frekans bölgesinde sabit bir değere ulaşmaktadır. Uygulanan frekans aralığında, bütün polimerlerin AC iletkenlik değerleri birbirlerine yakın değerler göstermiştir. Düşük frekans bölgesinde ölçülen iletkenlik  $\mu\text{S}$  düzeyinde iken yüksek frekans bölgesinde bu değerler  $\text{mS}$  düzeyindedir. Elde edilen sonuçlardan, sentezlenen üç kollu polimerler, uygulanan elektriksel alandan etkilenmiştir.

#### Kaynaklar

- [1] K. Matyjaszewski, "Controlled radical polymerization", Ed., American Chemical Society: Washington, (1998).
- [2] V. Percec, FJ. Asgarzadeh, "Metal-catalyzed living radical graft copolymerization of olefins initiated from the structural defects of poly(vinyl chloride)", *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, 39, 1120-1135, (2001).
- [3] D. Mardare, K. Matyjaszewski, "Living radical polymerization of vinyl-acetate", *Macromolecules*, 27, 645-649, (1994).
- [4] K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, SG. Gaynor, "Atom transfer radical polymerization of styrene catalyzed by copper carboxylate complexes", *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 2289-2292, (1998).
- [5] Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, "Living random copolymerization of styrene and methyl methacrylate with a Ru(II) complex and synthesis of ABC-Type "Block-Random" copolymers", *Macromolecules*, 31, 5582-5587, (1998).



- [6] XS. Wang, N. Luo, SK. Ying, "The synthesis of ABA block copolymers by means of 'living'/controlled radical polymerization using hydroxy-terminated oligomers as precursor", *Eur. Polym. J.*, 36, 149-156, (2000).
- [7] XS Wang, N. Luo, SK. Ying, "Controlled radical polymerization of methacrylates at ambient temperature and the synthesis of block copolymers containing methacrylates", *Polymer*, 40, 4157-4161, (1999).
- [8] S. Angot, KS. Murthy, D. Taton, Y. Ginanou, "Atom transfer radical polymerization of styrene using a novel octafunctional initiator: Synthesis of well-defined polystyrene stars", *Macromolecules*, 31, 7218-7225, (1998).
- [9] D. Kumar, VK. Sharma, KN. Tripathi, "Design and fabrication of multilayer metal-clad dielectric surface plasmon waveguide polarizers", *Opt Eng.*, 45, 054601, (2006).
- [10] Y. Wang, X. Jing, "Transparent conductive thin films based on polyaniline nanofibers", *Mater. Sci. Eng. B.*, 38, 95-100, (2007).
- [11] HM. Zidan, M. Abu-Elnader, , "Structural and optical properties of pure PMMA and metal chloride-doped PMMA films", *Physica B*, 355, 308-317, (2005).
- [12] G. İyibakanlar, A. Oktay, "Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi", *Havacılık ve uzay teknolojileri dergisi*, 3 (1): 11-19, (2007).
- [13] G. Williamas, "Keynote Lectures in Selected Topic of Polymer Science", CSIC, Madrid, (1997).
- [14] J. Runt, J. Fitzgerald, "Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials", American Chemical Society, Washington, (1997),
- [15] P. Hedvig, "Dielectric Spectroscopy of Polymers", p. 245, Adam Hilger, Bristol, (1997).
- [16] MK. Ram, S. Annapoorni, SS. Pandey, BD. Malhotra, "Dielectric relaxation in thin conducting polyaniline films", *Polymer*, 39 (15): 3399-3404, (1998).
- [17] K. Demirelli, A. Kurt, MF. Coskun, M. Coskun, "Characterization and synthesis of three-armed copolymers of phenoxy-carbonylmethyl methacrylate and ethyl methacrylate via atom transfer radical polymerization", *Journal of Macromolecular Science-Pure And Applied Chemistry A*, 43 (3): 573-587, (2006).
- [18] K. Demirelli, A. Kurt, M. Coskun, "Atom transfer radical polymerization of 1-phenoxy-carbonyl ethyl methacrylate monomer", *European Polymer Journal*, 40 (3): 451-457, (2004).
- [19] K. Demirelli, A. Kurt, M. Coskun, "Thermal degradation and synthesis of block copolymers of styrene and n-butyl methacrylate by atom transfer radical polymerization", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43, 1245-1265, (2004).
- [20] KP. Singh, PN. Gupta, "Study of dielectric relaxation in polymer electrolytes", *Eur Polym J.*, 34, 1023-1029, (1998).
- [21] V. Rao, PV. Ashokan, MH. Shridhar, "Studies of dielectric relaxation and AC conductivity in cellulose acetate hydrogen phthalate-poly(methyl methacrylate) blends", *Mater Sci Eng.*, 281, 213-220, (2000).
- [22] NN. Belakere, SCK. Misra, MK. Ram, DK. Rout, R. Gupta, BD. Malhotra, S. Chandra, "Interfacial polarization in semiconducting polypyrrole thin-films", *J. Phys.: Condens. Matter*, 4, 5747-5756, (1992).
- [23] F. Yakuphanoglu, M. Okutan, Q. Zhuang, Z. Han, "The dielectric spectroscopy and surface morphology studies in a new conjugated polymer poly(benzobisoxazole-2,6-diylvinylene)", *Physica B*, 365, 13-19, (2005).
- [24] FM. Reicha, M. Ishra, GM. Mansour, "On the physical and electrical properties of poly propenal prepared by electropolymerization technique", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 1157-1161, (2003).