

**ATRP / HALKA AÇILMA BİR ARADA YÖNTEMİYLE
POLİMERİK YAĞ ASİDİ GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ORGANİK ELEKTRONİK CİHAZ
UYGULAMALARI**

MURAT GÜREL

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ABDULKADİR ALLI**

DÜZCE, 2023

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ATRP / HALKA AÇILMA BİR ARADA YÖNTEMİYLE
POLİMERİK YAĞ ASİDİ GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ORGANİK ELEKTRONİK CİHAZ
UYGULAMALARI

Murat GÜREL tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Abdulkadir ALLI

Düzce Üniversitesi

Eş Danışman

Doç. Dr. Ahmet DEMİR

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Abdulkadir ALLI

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Oğuz KÖYSAL

Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Ersin ORHAN

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Öznur DEMİR ORDU

Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Doç. Dr. Sadullah ÖZTÜRK

Cerrahpaşa Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 15/12/2023

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

15 Aralık 2023

Murat GÜREL

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Doç. Dr. Abdulkadir ALLI 'ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca alan dışı konularda bana değerli katkılarını esirgemeyen fizik alanında gösterdiği değerli bilgilerinden dolayı eş danışmanım Doç. Dr. Ahmet DEMİR'e de şükranlarımı sunarım.

Değerli büyüğüm atam Necmi GÜREL'e bu çalışma boyunca hayatta olduğu her an desteklerini, bana gösterdiği hedefi ve bu yolda ki zorluklarla beraber olduğunu benim en değerli babama minnetlerimi sunar sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca annem ve abime ayrıca şükranlarımı sunar ve en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmamda her an destek olan can yoldaşım eşim Cansu Meltem GÜREL'e sonsuz teşekkür ederim. Tez çalışmamın en heyecanlı ve minik ekürim oğlum Necmi Demir GÜREL'e tezimde bana yardım ettiği için ayrıca teşekkür ederim.

15 Aralık 2023

Murat GÜREL

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR.....	xii
SİMGELER	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvi
EXTENDED ABSTRACT.....	xvii
1.GİRİŞ.....	1
2.POLİMERLERler üzerine Litaratür bilgileri	4
2.1. POLİMER REAKSİYON TÜRLERİ	5
2.1.1. (HAP) Halka Açılma Polimerizasyonu.....	5
2.1.1.1. HAP Mekanizması.....	6
2.1.2. (Kondenzasyon) Basamaklı Polimerizasyonu.....	7
2.1.3. Katılma Polimerizasyonu	8
2.1.4. (SRP) Serbest Radikal Polimerizasyonu	8
2.1.5. (ATRP) Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu.....	9
2.1.5.1. ATRP Mekanizması.....	10
2.1.5.2. ATRP' de Kullanılan Monomerler	11
2.1.5.3. ATRP' nunda Kullanılan Başlatıcılar	12
2.1.5.4. ATRP' de Kullanılan Katalizörler	14
2.1.5.5. ATRP' de Kullanılan Çözücüler.....	14
2.1.5.6. ATRP' de Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi.....	15
3.ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLER (OFET)	16
3.1. OFET'LERİN TEMEL ÇALIŞMA PRENSİBİ.....	16
3.2. OFET İÇİN KULLANILAN BAZI ÜRETİM GEOMETRİLERİ.....	19
3.3. OFET ÜRETİMİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER	20
3.3.1. Döndürerek Kaplama Yöntemi	21
3.3.2. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi.....	22
Şekil 3.6. Fiziksel Buhar Biriktirme Cihaz Gösterimi.....	23
3.4. ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRÜN PERFORMANS KARAKTERİSTİKLERİ	23
3.4.1. Elektriksel ölçüm İçin kullanılan bazı karakteristik parametreler	23
3.4.2. Mobilite	24
3.4.3. Eşik Voltajı	25
3.4.4. Kapı sızıntısı	25
3.4.5. Eşik gerilimi altı eğimi.....	26
3.4.6. Histerisis etkisi.....	26
3.4.7. Alan-etkili yük hareketliliği	27
3.4.8. Açma kapama (on/off) oranı	28
3.4.9. Geçiş İletkenlik Değeri.....	29

4.DENEYSSEL ÇALIŞMALAR.....	30
4.1. ÇALIŞMA KAPSAMINDA KULLANILAN MADDELER.....	30
4.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....	30
4.2.1. Manyetik Karıştırıcı.....	30
4.2.2. Vakumlu etüv	30
4.2.3. (FT-IR) Fourier Transformlu İnfrared Spektrofotometresi.....	31
4.2.4. (NMR) Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometresi	31
4.2.5. (DSC) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	31
4.2.6. (TGA) Termal Gravimetrik Analiz	31
4.2.7. (GPC) Jel Geçirgenlik Kromatografisi	31
4.2.8. Keithley 2612b Akım-Gerilim Kaynağı	32
4.2.9. Fiziksel Buhar Biriktirme Cihazı	32
4.2.10. Döndürerek Kaplama	32
4.3. DENEYLERİN YAPILIŞI	32
4.3.1. Laboratuvar Koşullarında Linoleik Asit Otooksidasyonu.....	32
4.3.2. Polimerik Linoleik Asitin Hidroksilasyonu	32
4.3.3. Graft Kopolimerlerin Saflaştırılması	33
4.3.4. Polimerik Linoleik Asitin Bromlanması	33
4.3.4.1. Hidroksillenmiş Yağ Asidinin 2-Bromopropiyonil Bromür İle 1:1 Oranında Sentezi	33
4.3.4.2. Hidroksillenmiş Yağ Asidinin 2-Bromopropiyonil Bromür İle 1:10 Oranında Sentezi	34
4.3.4.3. Hidroksillenmiş Yağ Asidinin 2-Bromopropiyonil Bromür İle 1:20 Oranında Sentezi	34
4.3.5. ATRP ve Halka Açılma Polimerizasyonu ile PLina-g-PSt-g-PCL Graft Kopolimerlerin Sentezi	35
4.3.5.1. ATRP/Halka Açılma Polimerizasyonu (One-pot) Yöntemiyle Elde Edilen Graft Kopolimerizasyon Üzerine Stiren Oranın Etkisi.....	35
4.3.5.2. One-Pot Yöntemiyle Elde Edilen Graft Kopolimerizasyon Üzerine ε-CL Oranın Etkisi ...	35
4.3.5.3. One-Pot Yöntemiyle Elde Edilen Graft Kopolimerizasyon Üzerine PLina-Br Oranın Etkisi	36
4.3.5.4. One-Pot Yöntemiyle Elde Edilen Graft Kopolimerizasyon Üzerine Zamanın Etkisi.....	36
4.4. SENTEZLENEN POLİMERLERİN OFET UYGULAMALARI.....	37
4.4.1. ATRP/Halka Açılma Polimerizasyonu (One-pot) Tekniğiyle Sentezlenen 3 Bloklü Graft Kopolimerlerin OFET Üretimi	37
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
5.1. FONKSİYONLANDIRILMIŞ LİNOLEİK ASİT'İN KARAKTERİZASYONU	39
5.2. GRAFT KOPOLİMERLERİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU	44
5.2.1. PLina-Br Makro Başlatıcı Kullanarak Graft Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	44
5.2.2. PLina-5Br Makro Başlatıcı Kullanarak Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	64
5.2.3. PLina-10Br Makro Başlatıcı Kullanarak Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	71
5.2.4. PLina-20Br Makro Başlatıcı Kullanarak Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	77
5.3. SENTEZLENEN GRAFT KOPOLİMERLERİN OFET CİHAZI OLARAK KAPASİTİF VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ	82
5.4. OFET CİHAZLARININ ÇIKIŞ ÖZELLİKLERİ	87
6. SONUÇLAR.....	94
7. KAYNAKLAR.....	97



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Anyonik polimerizasyon mekanizması.	6
Şekil 2.2. Katyonik polimerizasyon mekanizması.	7
Şekil 2.3. Kondezasyon polimerizasyon mekanizması.	8
Şekil 2.4. ATRP reaksiyonunun genel mekanizması.	9
Şekil 2.5. ATRP reaksiyon basamak şeması.	10
Şekil 2.6. ATRP'nundaki bazı monomerlerin gösterimi	12
Şekil 2.7. ATRP'deki başlatıcı monomer yapıları.	13
Şekil 3.1. Alttaş. olarak Si'un. kullanıldığı tipik. bir OFET'in. şematik yapısı a) üst kontakt b) alt. kontakt.	17
Şekil 3.2. Organik alan etkili transistörün yapısı.	18
Şekil 3.3. OFET çalışma prensibi; kapı elektrotuna uygulanan gerilimin şematik gösterimi [102].	19
Şekil 3.4. OFET'lerde farklı tipteki tasarımların şematik gösterimi.	19
Şekil 3.5. Döndürerek kaplama yöntem tekniği şematik gösterimi.	22
Şekil 3.6. Fiziksel Buhar Biriktirme Cihaz Gösterimi.	23
Şekil 3.7. OFET'in çıkış karakteristikleri.	24
Şekil 3.8. $I_{DS} - V_{GS}$ transfer karakteristiğinden V_{Th} 'nin ekstrapolasyonu.	25
Şekil 3.9. (a) p-kanal OFET için, (b) n-kanal OFET için histerisis etkisinin ($\log I_{DS} -$ V_{GS}) gösterimi.	27
Şekil 4.1. Elektriksel karakterizasyon için deneysel kurulumun şematik gösterimi: (a) OFET test ölçüm sistemi; (b) empedans ölçümü sistemi.	38
Şekil 5.1. Fonksiyonlandırılmış yağ asidinin GPC diyagramları.	40
Şekil 5.2. Polimerik linoleik asidin (PLina) 1H -NMR spektrumu, (a) polimerik linoleik asit, (b) Dietanolamin hidroksile edilmiş yağ polimerik linoleik asit.	42
Şekil 5.3. 2-bromopropionil bromürle bromlanmış polimerik linoleik asidin 1H - NMR spektrumu.	43
Şekil 5.4. Polimerik linoleik asit (PLina) FT-IR spektrumu (a) polimerik linoleik asit, (b) Dietanolamin hidroksile edilmiş yağ polimerik linoleik asit, (c) 2-bromopropionil bromürle bromlanmış polimerik linoleik asit.	43
Şekil 5.5. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinin temsili sentez mekanizmasının gösterimi.	44
Şekil 5.6. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde St miktarının etkisini gösteren 1H NMR spektrumları: (a) PLina-g-PSt1-g- PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g- PSt4-g-PCL ve (e) PLina-g-PSt5-g-PCL.	46
Şekil 5.7. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL greft kopolimerinde stirenin etkisini gösteren FT-IR spektrumları: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g- PCL ve (e) PLina-g-PSt5-g-PCL.	47
Şekil 5.8. GPC görüntüleri (a) PLina-Br, (b) PLina-g-PSt1-g-PCL, (c) PLina-g- PSt2-g-PCL, (d) PLina-g-PSt3-g-PCL, (e) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (f) PLina-g-PSt5-g-PCL'yi göstermektedir.	48
Şekil 5.9. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde St'nin etkisini gösteren DSC eğrileri: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g- PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (e) PLina-g-PSt5-g-PCL.	49

Şekil 5.10. PLina-g-PSt-g-PCL kopolimerlerinin farklı mol oranlarındaki St içeren TGA eğrileri.	49
Şekil 5.11. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde ϵ -CL miktarının etkisini gösteren ^1H NMR spektrumları: (a) PLina-g-PSt-g-PCL1, (b) PLina-g-PSt-g-PCL2, (c) PLina-g-PSt-g-PCL3, (d) PLina-g-PSt-g-PCL4 ve (e) PLina-g-PSt-g-PCL5.	52
Şekil 5.12. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde kaprolaktonun etkisini gösteren FT-IR spektrumları: (a) PLina-g-PSt-g-PCL1, (b) PLina-g-PSt-g-PCL2, (c) PLina-g-PSt-g-PCL3, (d) PLina-g-PSt-g-PCL4 ve (e) PLina-g-PSt-g-PCL5.	53
Şekil 5.13. GPC görüntüleri (a) PLina-Br, (b) PLina-g-PSt-g-PCL1, (c) PLina-g-PSt-g-PCL2, (d) PLina-g-PSt-g-PCL3, (e) PLina-g-PSt-g-PCL4 ve (f) PLina-g-PSt-g-PCL5'i göstermektedir.	54
Şekil 5.14. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde CL'nin etkisini gösteren DSC eğrileri: (a) PLina-g-PSt-g-PCL1, (b) PLina-g-PSt-g-PCL2, (c) PLina-g-PSt-g-PCL3, (d) PLina-g-PSt-g-PCL4 ve (e) PLina-g-PSt-g-PCL5.....	55
Şekil 5.15. PLina-g-PSt-g-PCL kopolimerlerinin farklı mol oranlarındaki CL içeren TGA eğrileri.	55
Şekil 5.16. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde PLina-Br miktarının etkisini gösteren ^1H NMR spektrumları: (a) PLina1-g-PSt-g-PCL, (b) PLina2-g-PSt-g-PCL, (c) PLina3-g-PSt-g-PCL, (d) PLina4-g-PSt-g-PCL.	58
Şekil 5.17. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde PLina-Br etkisini gösteren FT-IR spektrumları: (a) PLina1-g-PSt-g-PCL, (b) PLina2-g-PSt-g-PCL, (c) PLina3-g-PSt-g-PCL, (d) PLina4-g-PSt-g-PCL.....	59
Şekil 5.18. GPC görüntüleri (a) PLina-Br, (b) PLina1-g-PSt-g-PCL, (c) PLina2-g-PSt-g-PCL, (d) PLina3-g-PSt-g-PCL ve (e) PLina4-g-PSt-g-PCL.....	60
Şekil 5.19. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde PLina-Br'ün etkisini gösteren DSC eğrileri: (a) PLina1-g-PSt-g-PCL, (b) PLina2-g-PSt-g-PCL, (c) PLina3-g-PSt-g-PCL, (d) PLina4-g-PSt-g-PCL.....	61
Şekil 5.20. PLina-g-PSt-g-PCL kopolimerlerinin farklı mol oranlarındaki PLina-Br içeren TGA eğrileri.	61
Şekil 5.21. GPC görüntüleri (a) PLina1-g-PSt-g-PCLT, (b) PLina2-g-PSt-g-PCLT, (c)) PLina-g-PSt-g-PCLT5, (d) PLina-g-PSt-g-PCLT12, (e) PLina-g-PSt-g-PCLT18 ve (f) PLina-g-PSt-g-PCLT24'in (Çizelge 5.8'de).....	63
Şekil 5.22. PLina-Br tarafından başlatılan St ve ϵ -CL'nin ATRP-HAP'nu için zamanın bir fonksiyonu olarak $\ln([M]_0/[M]_t)$ grafiği.....	64
Şekil 5.23. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde St miktarının etkisini gösteren ^1H NMR spektrumları: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL.	66
Şekil 5.24. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde stirenin etkisini gösteren FT-IR spektrumları: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL.....	67
Şekil 5.25. GPC görüntüleri (a) PLina-Br, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (e) PLina-g-PSt5-g-PCL'yi göstermektedir.	68
Şekil 5.26. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde St'nin etkisini gösteren DSC	

	eğrileri: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL.....	69
Şekil 5.27.	PLina-g-PSt-g-PCL kopolimerlerinin farklı mol oranlarındaki Stiren içeren TGA eğrileri.	69
Şekil 5.28.	ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde St miktarının etkisini gösteren ¹ H NMR spektrumları: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (e) PLina-g-PSt5-g-PCL.	72
Şekil 5.29.	ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL greft kopolimerinde stirenin etkisini gösteren FT-IR spektrumları: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (e) PLina-g-PSt5-g-PCL.....	73
Şekil 5.30.	GPC görüntüleri (a) PLina-Br, (b) PLina-g-PSt1-g-PCL, (c) PLina-g-PSt2-g-PCL, (d) PLina-g-PSt3-g-PCL, (e) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (f) PLina-g-PSt5-g-PCL'yi göstermektedir.	74
Şekil 5.31.	PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde St'nin etkisini gösteren DSC eğrileri: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (e) PLina-g-PSt5-g-PCL.....	75
Şekil 5.32.	PLina-g-PSt-g-PCL kopolimerlerinin farklı mol oranlarındaki St içeren TGA eğrileri.	75
Şekil 5.33.	ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde St miktarının etkisini gösteren ¹ H NMR spektrumları: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL.	78
Şekil 5.34.	ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL greft kopolimerinde stirenin etkisini gösteren FT-IR spektrumları: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL.....	79
Şekil 5.35.	GPC görüntüleri (a) PLina-Br, (b) PLina-g-PSt1-g-PCL, (c) PLina-g-PSt2-g-PCL, (d) PLina-g-PSt3-g-PCL, (e) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (f) PLina-g-PSt5-g-PCL'yi göstermektedir.	80
Şekil 5.36.	PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde St'nin etkisini gösteren DSC eğrileri: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL.....	81
Şekil 5.37.	PLina-g-PSt-g-PCL kopolimerlerinin farklı mol oranlarındaki St içeren TGA eğrileri.	81
Şekil 5.38.	(a) OFET cihazının (50 Hz için) frekansa bağlı kapasitansı; (b) OFET cihazının gerilime bağlı kapasitansı.	84
Şekil 5.39.	PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimer kapı yalıtkanıyla OFET cihazları. (a) Argand diyagramları, (b) Cole-Cole diyagramları ve (c) kayıp tanjanta bağlı frekans bağımlılığı.....	85
Şekil 5.40.	PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimer izolatöre sahip OFET cihazının çıkış karakteristiklerinin St oranı ile değişimi.....	89
Şekil 5.41.	(a) PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimer kapı dielektrikli OFET cihazlarının yarı logaritmik I _{DS} -V _{GS} çizimleri, (b) karakteristik transfer eğrileri ((I _{DS}) ^{1/2} -V _{GS}), stiren oranına göre.	91

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 5.1 PLina, PLina-OH ve PLina-Br molekül ağırlıkları ve elemental analiz sonuçları.	39
Çizelge 5.2 St monomer miktarının graft kopolimerizasyonu üzerindeki etkileri.	45
Çizelge 5.3 PLina-g-PSt-g-PCL türevlerinde St monomerinin artması ile termal stabilitesi ve Tg geçişleri.	50
Çizelge 5.4 ϵ -CL miktarının graft kopolimerizasyonu üzerindeki etkiler.	51
Çizelge 5.5 PLina-g-PSt-g-PCL türevlerinde ϵ -CL monomerinin artması ile termal stabilitesi ve Tg geçişleri.	56
Çizelge 5.6 PLina-Br miktarının graft kopolimerizasyonu üzerindeki etkiler.	57
Çizelge 5.7 PLina-g-PSt-g-PCL türevlerinde PLina-Br makrobaşılatıcı oranı artması ile termal stabilitesi ve Tg geçişleri.	62
Çizelge 5.8 Polimerizasyon süresinin graft kopolimerizasyonu üzerindeki etkileri.	63
Çizelge 5.9 St miktarının graft kopolimerizasyonu üzerindeki etkileri.	64
Çizelge 5.10 PLina-5Br makrobaşılatıcı kullanılarak sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL türevlerinde St makrobaşılatıcı oranı artması ile termal stabilitesi ve Tg geçişleri.	70
Çizelge 5.11 PLina-10Br St miktarının graft kopolimerizasyonu üzerindeki etkileri.	71
Çizelge 5.12 PLina-g-PSt-g-PCL türevlerinde St monomerinin artması ile termal stabilitesi ve Tg geçişleri.	76
Çizelge 5.13 PLina-20Br St miktarının graft kopolimerizasyonu üzerindeki etkileri.	77
Çizelge 5.14 PLina-g-PSt-g-PCL türevlerinde Stiren monomerinin artması ile termal stabilitesi ve Tg geçişleri.	82
Çizelge 5.15 Farklı Stiren oranlarına sahip PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimer OFET cihazlarının temel elektriksel parametreleri.	84

KISALTMALAR

AIBN	2,2'-Azobisizobütironitril
ATRP	Atom Transfer Radikallik Polimerizasyon
BPO	Benzoil Peroksit
cm	santimetre
Cx	Molekül Ağırlığı
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
DSC	Diferansiyel Taramalı
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPC	Boyut Dışı Kromatografi
HAP	Halka Açılma Polimerizasyonu
H.I	Heterojenlik İndisi
HNMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
ITO	İndiyum Kalay Oksit
Mn	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
Mv	Vizkosite Ölçülerek Bulunan Ortalama Molekül Ağırlığı
Mx	Moleküllerin Ağırlık Kesri
Mw	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
Mz	Z-Ortalama Molekül Ağırlığı
Mw/Mn	Molekül Ağırlığı Dağılımı
nm	Nanometre
Naylon 6	Poliε-kaprolaktam
Naylon 6,6	Polihekzametilen Adipamid
OFET	Organik Alan Etkisi
PAN	Poli(Akrilonitril)
PE	Polietilen
PEDOT	Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)
PCL	Polikaprolakton
PDI	Polidispersite
PLina	Polimerik Linoleik Asit
PMDETA	Pentametildietilentriamin
PMMA	Poli(Metilmetakrilat)
PSS	Polystyrene Sulfonate
PSt	Polistiren
PVA	Poli(Vinilalkol)
PVC	Poli(Vinil Klorür)
PVP	Poli(Vinilfenol)
P3HT	Poli(3-Heksiltiyofen)
RNA	Ribonükleik Asit
ROP	Halka Açılma Polimerizasyonu
Rs	Kanal Direnci
SEC	Size-Exclusion Chromatography
SRP	Serbest Radikal Polimerizasyonu
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı

TGA	Termogravimetrik Analiz
Tm	Kristal Erime Sıcaklığı
UV	Ultraviyole
Vb.	Ve Benzeri
VDS	Savak Voltajı
Wx	Moleküllerin Ağırlık Derişimi



SİMGELER

Al	Alüminyum
CHCl ₃	Kloroform
Cu	Bakır
CuCl	Bakır Klorür
Fe	Demir
G	İletkenlik
H ₂ O	Su
NH ₃	Amonyak
Ni	Nikel
P	Güç (elektrik akımı için)
Pd	Paladyum
Pt	Platin
S	Siemens
Si	Silisyum
SiO ₂	Silisyum Dioksit
°C	Santigrat derece
Đ	Polidispersiti
Ω	Ohm
σ	Öz İletkenlik

ÖZET

ATRP / HALKA AÇILMA BİR ARADA YÖNTEMİYLE POLİMERİK YAĞ ASİDİ GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ORGANİK ELEKTRONİK CİHAZ UYGULAMALARI

Murat GÜREL

Düzce Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Abdulkadir ALLI

Aralık 2023, 105 sayfa

Bu çalışmada, poli[(linoleik asit)-g-(stiren)-g-(ϵ -kaprolakton)] (PLina-g-PSt-g-PCL) graft kopolimerlerinin sentezlenmesi ve bu graft kopolimerlerin organik alan etkili transistörü (OFET) olarak cihaz uygulamalarında kullanılması amaçlanmıştır. Çalışmada polimerik linoleik asit başlatıcı olarak kullanılarak tek adımlı (one-pot) reaksiyon yöntemi ile poli[(linoleik asit)-g-(stiren)-g-(ϵ -kaprolakton)] (PLina-g-PSt-g-PCL) graft kopolimerleri sentezlenmiştir. Tek adımlı (one-pot) reaksiyon yöntemi polimerik linoleik asit içerisinde bulunan hidroksil grupları, ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ve linoleik asit içerisindeki brom uçları stirenin atom transfer radikal polimerizasyonunun tek adımda birleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra; poli(linoleik asit), 1/1, 1/5, 1/10 ve 1/20 oranlarında bromlama yapılarak PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerleri makrobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Graft kopolimerler üzerinde stiren monomerinin konsantrasyonu artırılarak graft kopolimerler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen graft kopolimerlerin kimyasal karakterizasyonları; proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^1H NMR), Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) teknikleri kullanılarak yapılmıştır. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerini izolator tabaka olarak kullanmak amacıyla OFET üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktif katman olarak Poli(3-heksiltiyofen) (P3HT) kullanılmıştır. Önceden şekillendirilmiş OFET alt tabakaları kaynaklama/deşarj elektrotları olarak kullanılmıştır. Kapasitans ölçümü için aynı yöntem kullanılarak ITO/P3HT/PLina-g-PSt-g-PCL/Al yapısı hazırlanmıştır. Çıkış ve aktarım akım gerilim özelliklerini elde etmek için OFET cihazlarının elektriksel karakterizasyonları karanlıkta ve hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Kapasitans-frekans grafiğinden, eşik gerilimi (V_{Th}), alan etkisi hareketliliği ve açık/kapalı akım oranı ($I_{\text{on/off}}$) gibi cihazların temel özellikleri elde edilmiştir. Stiren konsantrasyonuna bağlı olarak üretilen OFET cihazlarındaki temel elektriksel parametreler detaylı bir şekilde incelenmiştir. Üretilen PLina-g-PSt-g-PCL OFET'lerinin düşük V_{Th} , olağanüstü hareketlilik ve $I_{\text{on/off}}$ değerleri gibi pozitif cihaz özellikleri sergilediği gözlemlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Linoleik asit; Stiren; ϵ -kaprolakton; ATRP; ROP; One-pot; OFET.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ORGANIC ELECTRONIC DEVICE APPLICATIONS OF POLYMERIC FATTY ACID GRAFT COPOLYMERS VIA THE ATRP / RING OPENING COPOLYMER METHOD IN ONE-POT.

Murat GÜREL

Düzce University

Graduate School, Department of Chemistry

Doctoral Thesis

Supervisor: Assoc. Dr. Abdulkadir ALLI

December 2023, 105 pages

In this study, poly[(linoleic acid)-g-(styrene)-g-(ϵ -caprolactone)] (PLina-g-PSt-g-PCL) graft copolymers were synthesized and these graft copolymers were used as organic field effect transistors (OFET) for use in device applications. In the study, poly[(linoleic acid)-g-(styrene)-g-(ϵ -caprolactone)] (PLina-g-PSt-g-PCL) graft copolymers was synthesized by one-pot reaction method using polymeric linoleic acid as the initiator. With a one-pot reaction method, the hydroxyl groups in polymeric linoleic acid were combined by ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and the bromine ends in linoleic acid were combined by atom transfer radical polymerization of styrene in one step. Later; PLina-g-PSt-g-PCL graft copolymers were used as macroinitiators by bromination at the ratios of poly(linoleic acid), 1/1, 1/5, 1/10 and 1/20). By increasing the concentration of styrene monomer on graft copolymers, its effect on graft copolymers was examined. Chemical characterizations of the obtained graft copolymers; It was performed using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR), gel permeation chromatography (GPC), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques. OFET production was carried out in order to use PLina-g-PSt-g-PCL graft copolymers as an insulator layer. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) was used as the active layer. Preformed OFET substrates were used as source/discharge electrodes. For capacitance measurement, the ITO/P3HT/PLina-g-PSt-g-PCL/Al structure was prepared using the same method. Electrical characterizations of OFET devices were carried out in the dark and in an air atmosphere to obtain the output and transfer current voltage characteristics. From the capacitance-frequency graph, the basic characteristics of the devices such as threshold voltage (V_{Th}), field effect mobility and on/off current ratio ($I_{on/off}$) were obtained. Basic electrical parameters in OFET devices produced depending on styrene concentration have been examined in detail. The fabricated PLina-g-PSt-g-PCL OFETs were observed to exhibit positive device properties such as low V_{Th} , outstanding mobility, and $I_{on/off}$ values.

Keywords: ATRP-ROP, ϵ -caprolactone, Linoleic acid, OFET, One-pot, Styrene;;

EXTENDED ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ORGANIC ELECTRONIC DEVICE APPLICATIONS OF POLYMERIC FATTY ACID GRAFT COPOLYMERS VIA THE ATRP / RING OPENING COPOLYMER METHOD IN ONE-POT.

Murat GÜREL

Düzce University

Graduate School, Department of Chemistry

Doctoral Thesis

Supervisor: Assist. Dr. Abdulkadir ALLI

December 2023, 105 pages

1. INTRODUCTION

Graft copolymers have gained attention in electronics for their unique functionality and the ability to incorporate functional monomers. They have potential in flexible sensors, transparent sensors, OFETs, diodes, and insulation materials. In OFET devices, gate insulators with reduced thickness or enhanced dielectric strength are desirable for lower operating voltages. Polystyrene, known for its excellent inorganic dielectric properties, is commonly used in OFETs due to device stability, low hysteresis, and effective charge transfer. Graft copolymers have attracted considerable attention in electronic applications due to their unique characteristics and the ability to customize their structure for specific functionalities, thereby enhancing the performance and stability of OFET devices. Natural polymers derived from fatty acids and plant oils have emerged as sustainable alternatives to materials with limited resources. These renewable sources offer advantages such as abundance, biodegradability, and reduced environmental impact. Researchers are actively exploring the use of fatty acids and plant oils as natural polymers, aiming to develop innovative and environmentally friendly solutions for various applications, including electronic devices.

The synthesis of block/graft copolymers by incorporating functional monomers into plant oils and fatty acids offers advantages such as a unique structure, large surface area, mechanical flexibility, and compatibility with diverse flexible substrates like glass, paper, and plastics. These copolymers present a cost-effective and simplified production process, opening up new avenues for their application in various fields. One of the common methods for synthesizing plant oil/fatty acid polymers is the autooxidation of polyunsaturated oils or fatty acids. However, recent advances have demonstrated the

efficacy of a one-pot approach for the synthesis of block or graft copolymers, which offers significant advantages over other frequently used methods. Our research group has conducted investigations into the synthesis of polymers derived from vegetable fatty acids using a one-pot approach, and we have successfully reported on the outcomes. Specifically, we have synthesized graft copolymers of poly[(linoleic acid)-*g*-(styrene)-*g*-(ϵ -caprolactone)] (PLina-*g*-PSt-*g*-PCL) through a one-pot method that combines free radical polymerization and ring-opening polymerization (ROP). In this study, the objective was to examine the electrical properties of Au/n-Si diodes that were fabricated with and without these graft copolymers. By comparing the key electrical characteristics of these diodes, valuable insights could be obtained regarding the influence of the graft copolymers on the performance of the diodes.

The utilization of these graft copolymers presents an opportunity to explore their potential application in electronic devices and evaluate their influence on the electrical behavior of diode structures. By fabricating diodes incorporating these graft copolymers, it becomes possible to conduct detailed investigations into their electrical characteristics and assess their suitability for various electronic applications. This comprehensive overview establishes a foundation for further research into the electrical properties and potential uses of poly(linolenic acid) -*g*-poly(caprolactone)-*g*-poly(tert-butyl acrylate) graft copolymers in diode-based electronic devices.

This study explores the use of an atom transfer radical polymerized fatty acid polymer using ring-opening polymerization (ROP) as a macroinitiator in a one-pot synthesis. The emphasis is on solvent-free poly[(linoleic acid)-*g*-(styrene)-*g*-(ϵ -caprolactone)] (PLina-*g*-PSt-*g*-PCL) graft copolymer production employing the fatty acid polymer macroinitiator generated by ATRP-ROP.

The fabrication of PLina-*g*-PSt-*g*-PCL graft copolymers as gate insulators is achieved through the solvent-free one-pot (ATRP-ROP) technique. This approach combines the advantages of ATRP (atom transfer radical polymerization) and ROP (ring-opening polymerization) to enable the controlled and efficient synthesis of copolymers in a single step. The structures of the resulting copolymers are characterized using analytical techniques such as proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, allowing for the identification and confirmation of their chemical structures.

2. MATERIAL AND METHODS

In our previous work, we developed a method to obtain bromine-functionalized polymeric linoleic acid (PLina-Br), which serves as a valuable precursor in various applications. The synthesis of PLina-Br commenced with linoleic acid, a polyunsaturated fatty acid, which underwent a 90-day air exposure under sunlight at room temperature. This autoxidation process led to the formation of polymeric linoleic acid (PLina) with a remarkable quantitative yield. The resulting PLina exhibited a molar mass of 1060 Da ($\bar{M}_n = 2.27$), highlighting the successful conversion of linoleic acid into the desired polymer.

To introduce hydroxyl groups into the PLina structure, diethanolamine was employed, facilitating a straightforward production of hydroxy-functionalized PLina. Building upon this achievement, the hydroxy-functionalized PLina was further modified through bromination using 2-bromopropionyl bromide. By conducting an esterification reaction of the hydroxyl function in PLina with 2-bromopropionyl bromide in the presence of Et₃N, PLina-Br was synthesized, thereby incorporating a bromide functional group into the PLina backbone. The resulting PLina-Br exhibited an average molecular weight (\bar{M}_n) of 920 Da, as determined by size-exclusion chromatography (SEC) analysis.

2.1. Synthesis of PLina-g-PSt-g-PCL

To synthesize the graft copolymer, a controlled polymerization process was conducted under an inert atmosphere. CuCl (0.11 g) and tin (II) 2-ethyl hexanoate catalyst (0.01 g) were added to a heated Schlenk flask. The monomer components, PLina-Br and ϵ -CL in a 1:1 ratio, along with varying amounts of St monomer, were introduced. PMDETA (0.68 mL) was added under an argon gas environment to facilitate the polymerization process. The reaction mixture was heated at 110 °C for 24 hours in a closed system. After completion, the polymer mixture was dissolved in CHCl₃, precipitated in cold methanol, and the resulting graft copolymer was collected and dried for 24 hours at 40 °C in a vacuum oven.

2.2. Synthesis and Characterization of OFET Devices Incorporating PLina-g-PSt-g-PCL Graft Copolymer

OFET devices were fabricated using PLina-g-PSt-g-PCL copolymer. Prepatterned ITO substrates from Ossila were used as source/drain electrodes, and high-purity Al metal (99.999%) was used as the gate electrode. ITO substrates with increased channel

spacing underwent a cleaning process involving alkaline solutions and dichlorobenzene. Acetone and ethanol were used to purge the substrates, followed by drying in an inert gas environment to prevent moisture contamination. For the active layer, a 0.8% solution of P3HT in chloroform was prepared. Spin coating was performed at 1800 rpm for 30 seconds to coat the source/drain electrodes. The P3HT thin film was annealed at 150°C for 60 seconds to remove residual chloroform.

A 3% solution of PLina-g-PSt-g-PCL in methyl ethyl ketone (MEK) was prepared as the insulating material. The copolymer solution was deposited onto the active layer by spinning at 1800 rpm for 60 seconds. Subsequently, the film was heated on a hotplate at 120°C for 60 seconds to promote film formation and enhance adhesion.

Lastly, the gate electrode composed of Al metal was fabricated using the physical vapor deposition method, with a thickness of approximately 20 nm. The deposition process lasted for 5 minutes under a pressure of 3×10^6 Torr. All electrical tests were conducted at room temperature and in the dark after manufacturing the OFET device, using a Keithley 2612B SMU instrument and an OFET test board. To examine the electrical performance of the OFET device, the output characteristics were evaluated by varying the gate-source voltage (V_{GS}) from 10 to -30 V and the drain-source voltage (V_{DS}) from 0 to -40 V. In addition, a GW Instek 8105 LCR meter was utilized to perform capacitance-frequency (C_i-f) and capacitance-voltage (C_i-V) measurements on the ITO/P3HT/PLina-g-PSt-g-PCL/Al structure.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

In our research, we explored the potential of chemical grafting techniques as a powerful tool for generating novel materials with enhanced physical and chemical properties. By grafting polymer side-chains onto specific junction sites of the macromolecular backbone, we synthesized graft copolymers, which are a significant class of macromolecular architectures. These copolymers find diverse applications, including the development of super-soft elastomers, photonics, drug delivery systems, electronics, and biomedicine. They offer a wide range of possibilities for creating innovative materials with tailored functionalities to meet various technological and biomedical demands. There are three primary synthetic methods commonly employed for attaching pendant polymer chains to the macromolecular backbone: grafting-onto, grafting-through, and grafting-from. Among these methods, the grafting-from approach

has shown distinct advantages over the others. It is the preferred choice due to its ability to achieve higher grafting density and film thickness. Moreover, this strategy provides flexibility in utilizing different monomers and reaction conditions.

The findings highlight the significant potential of the grafting-from method in producing well-defined graft copolymers and demonstrate its success in their synthesis. As a result, the utilization of PLina-g-PSt-g-PCL graft copolymers in various applications, particularly in the field of (OFETs), becomes feasible due to their excellent fabrication capabilities.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK

In conclusion, this work concentrated on the one-pot (ATRP-ROP) synthesis and performance assessment of PLina-g-PSt-g-PCL graft copolymers as a gate insulator under solvent-free circumstances. The polymerization reaction was adjusted by altering the initiator and monomer concentrations, and the effects of various St (styrene) concentrations were examined.

The findings demonstrated that increasing levels of St improved the conversion of monomers, demonstrating effective copolymer formation. The St concentration was then adjusted while analyzing the performance metrics of OFET devices. At a gate-source bias of 40 V (V_{GS}), it was found that the saturation current ($I_{DS(MAX)}$) of the OFETs rose with increasing St content, peaking at roughly 27 A for devices with 100% St and 3.5 A for devices with 6.25% St.

At a frequency of 100 Hz, the gate dielectric capacitance of the OFET devices was found to range between 13 and 22 pF cm² per unit area. It is noteworthy that increasing the St additive from 6.25% to 100% at 100 Hz led to an approximately 70% increase in capacitance value. Additionally, higher concentrations of St demonstrated an upward trend in the devices' mobility. This increase in mobility can be attributed to the creation of St-induced dipoles or improved electrical orientation.

Furthermore, the ITO/P3HT/PLina-g-PSt-g-PCL/Al structure exhibited compatibility, leading to the accumulation of charge-carrying particles near the interface dependent on the gate voltage, while an unaffected "bulk" layer formed elsewhere. The concentration of St monomer in the samples modified the affinity of the gate dielectric polymers for organic traps, resulting in enhanced charge transfer at the dielectric-semiconductor interface and improved electrical performance of the OFETs.

1. GİRİŞ

Polimerik malzemelerin elektronik uygulamaları, graft kopolimerlerin, benzersiz işlevselliği ve yapısına eklenen fonksiyonel monomerlerle kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [1-3]. Graft kopolimerler [4]; sensörler, organik alan etkili transistör (OFET) cihazları, çeşitli diyot türleri ve elektromanyetik koruma veya yalıtım gibi çeşitli esnek ve şeffaf elektro-optik alanlarda uygulamalar bulabilirler [5-8].

OFET'lerde dielektrik malzemeler olarak kullanılan graft kopolimerler; yüksek derecede rijit özellik göstermeli, düşük tuzığa düşme seviyelerine sahip olmaları, esnek bir yapıya sahip olmaları, yüksek kimyasal stabiliteye sahip olmaları, işlenmelerinin kolay olması ve büyük yüzeylere uygulanabilen mükemmel yalıtkan özellikte olmaları gerekmektedir. Bu, dielektrik tabakanın OFET'lerin çalışma gerilimi ve eşik gerilimini belirlemesi durumundan kaynaklanmaktadır.

Anahtarlama zamanı, dielektrik malzemenin yüksek hareketlilik ve geniş yalıtkan polimer oranına bağlıdır [8-10]. Düşük çalışma gerilimine sahip cihazlar üretmek için, kapı yalıtkanları olarak daha küçük dielektrik tabaka kalınlığına veya yüksek dielektrik gücüne sahip malzemeler tercih edilmelidir [11, 12]. Polistiren, OFET uygulamalarında yüksek inorganik dielektrik malzeme olarak yaygın olarak kullanılmaktadır, çünkü hem mükemmel cihaz stabilitesi (örneğin, kapı-bias gerilimli güvenilirlik ve önemsiz histerezis) hem de yüksek şarj taşıma sağlayabilir [13-15].

Son yıllarda, kısıtlı petrol kaynakları ve çevre sorunları, polimer üzerine çalışan bilim adamlarının kimya ve plastik endüstrisi ile birlikte çeşitli teknolojik alanlar için yenilenebilir kaynakları kullanmalarına neden oldu [12-16, 17].

Bu bağlamda, bitkisel yağlar/yağ asitleri içeren polimerler doğal polimerler olarak sınıflandırılır ve sınırlı kaynaklı malzemelere alternatif olarak son yıllarda popüler hale gelmiştir. Bitkisel yağlara/yağ asitlerine fonksiyonel monomerler ekleyerek sentezlenen blok/graft kopolimerler [18, 19], esnek, daha basit ve daha ucuz bir üretim sürecine sahiptir [20]. Yapıları nedeniyle, büyük yüzey alanına, mekanik esnekliğe ve cam, kâğıt, plastik gibi çeşitli esnek alt tabakalara yüksek uyumluluğa sahiptirler ve yeni uygulama alanları için umut vaat etmektedirler.

Bitkisel yağ/yağ asidi polimerlerinin sentezi için en yaygın yol, çoklu doymamış

yağ/yağ asidinin otooksidasyonudur. Son yıllarda, blok veya graft kopolimerlerin sentezi için etkili bir yöntem olan tek adım (one-pot) (aynı anda birden fazla reaksiyon ile polimerleştirme bir arada) yaklaşımın diğer sıklıkla kullanılan yöntemlere göre önemli avantajları bulunmaktadır. Çalışma grubumuz tarafından bitkisel yağ asidi tabanlı polimerler elde etmek için tek tek adım (one-pot) prosesiyle ilgili çalışmalar bildirilmiştir [3, 23, 24].

İlk olarak, poli[(linoleik asit)-g-(stiren)-g-(ε-kaprolakton)] (PLina-g-PSt-g-PCL) graft kopolimerleri [22] serbest radikal polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu (ROP, HAP) yöntemiyle tek adımda sentezlendi [23]. Bu kopolimerlerin Pseudomonas lipaz varlığında enzimatik bozunma özellikleri araştırılmıştır. Bu şekilde, graft kopolimerler tek kaptaki yöntemiyle sentezlenmiş ve literatürde ilk kez rapor edilmiştir [23, 25].

Diğer çalışmamızda ise, polimerik linolenik asitten peroksit gruplarına sahip ana zinciri olan ε-kaprolaktonun HAP'nu ile tert-butil akrilatın serbest radikal polimerizasyonunun birleştirilmesiyle poli(linolenik asit)-g-poli(ε-kaprolakton)-g-poli(tert-butil akrilat) graft kopolimerleri sentezlendi. Bu graft kopolimerlerin kullanıldığı ve kullanılmadığı Au/n-Si diyotlar üretildi ve bu diyotların temel elektriksel özellikleri karşılaştırıldı [24].

Graft kopolimerler, fonksiyonel yan grupları olan yalıtkan polimerler olarak dikkate alındığında, geniş alan işlenebilirliği, kimyasal direnç ve esneklik gibi çekici özellikleri nedeniyle bir kapı dielektrigi için umut verici malzemelerdir [26, 27]. Kararlı, düşük voltajlı, yüksek alan etkisi hareketliliğine sahip OFET'lerin üretimi için yeni kapı dielektrik malzemelerinin sentezlenmesi ve geliştirilmesi önemlidir. Sonuç olarak, blok/graft kopolimerlerin sentezinde başarılı bir şekilde kullanılan tek adımlı polimerizasyon yöntemi, diğer yöntemlere göre daha avantajlı olduğu incelenmiştir. İki veya daha fazla dönüşüm aşamasını aynı anda kullanabilme yeteneği, homopolimerlerin oluşumuna neden olan yan reaksiyonları azalmaktadır [23, 24, 28, 29].

Bu amaçla, bu çalışmada ilk kez HAP ile atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) kullanılarak üretilen bir yağ asidi polimeri, bir one-pot sentezinde kullanılmak üzere bir makrobaşlatıcı olarak incelenmiştir. ATR-HAP ile üretilen yağ asidi polimeri makrobaşlatıcı kullanarak PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerleri, yapılarında bulunan fonksiyonel monomerler sayesinde optik özellikler, düşük yapışma özellikleri ve nispeten yüksek dielektrik dayanımı gibi mükemmel yalıtkan özellikleri dikkate

alınarak çözücüsüz bir ortamda sentezlenmiştir.

Bu çalışmanın odak noktası, polimerizasyonun çözücü içermeyen bir ortamda gerçekleştirilerek, üretilen polimerlerin OFET'lerde meydana getirdiği problemleri en aza indirmek ve bu sayede OFET cihazlarının performansını artırmaktır. Bu bağlamda öncelikle, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerleri, çözücü içermeyen bir ortamda bir tek kap (ATRP-ROP) yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve bir kapı yalıtkanı olarak kullanılmıştır. ATRP ve ROP bir arada kullanılarak, kopolimer sentezinin kontrollü tek adımda elde edilmesini sağladı [28, 29]. Graft kopolimer yapılarını karakterize etmek için $^1\text{H-NMR}$ ve Fourier transform kızılötesi (FT-IR) spektroskopileri kullanıldı. Daha sonra, yüksek iletkenliğe sahip saydam bir elektrot ve PEDOT:PSS'in kapı elektrodu olarak kullanıldığı önceden desenlenmiş bir OFET tabanında üst kapı alt bağlantı organik bir transistor oluşturuldu [30].

2. POLİMERLER ÜZERİNE LİTARATÜR BİLGİLERİ

Polimerler, günümüzde ilk olarak kimya ve malzeme bilimlerinde ön planda olmakla birlikte çeşitli alanlarda önemli bir araştırma alanını oluşturan büyük moleküler bileşiklerdir. İlk olarak polimer kimyası üzerinde, Alman kimyacı Hermann Staudinger'in 1920'lerde polimerlerin yapısını açıklaması ile günümüze kadar önemli bir ilerleme kaydetmiştir. Staudinger, polimerlerin tekrar eden birimlerden (monomerler) oluştuğunu ve moleküler düzeyde uzun zincirler şeklinde düzenlendiğini göstermiştir. Bu keşif, polimer kimyasının temelini oluşturmuştur [31]. Bu bileşikler, doğal kaynaklardan elde edilen doğal polimerlerin yanı sıra sentetik yollarla üretilen sentetik polimerler olmak üzere geniş bir yelpazede bulunur. Polimerler [32], tekrarlayan yapı birimlerinden oluşan uzun zincirler halinde düzenlenmiş moleküllerdir. Bu yapı birimleri, monomer adı verilen küçük moleküllerin polimerizasyon süreciyle birleşerek polimer zincirlerini oluşturmasından kaynaklanır [33]. Polimerlerin yapısının ve düzenlenmesinin çeşitliliği, polimerlerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini belirler [34-37]. Bu nedenle, polimerlerin sentezi ve kontrolü, araştırmacılar tarafından istenen özelliklere sahip malzemelerin elde edilmesinde büyük öneme sahiptir [38]. Polimerlerin özelliklerini değiştirmek için sentetik süreçlerde farklı monomerlerin ve katalizörlerin kullanımı, polimer zincirlerinin uzunluğunu, dallanmayı ve çapraz bağları kontrol etmeyi mümkün kılar. Polimerlerin yaygın bir uygulama alanı plastiklerdir. Plastikler, polimerlerin özelliklerinden kaynaklanan avantajları kullanarak kolayca şekillendirilebilir ve dayanıklılık, esneklik ve düşük ağırlık gibi özellikler sunar [39-44]. Bu nedenle, plastikler otomotiv endüstrisinden ambalaj malzemelerine, tıbbi cihazlardan elektronik bileşenlere kadar birçok alanda geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Polimerlerin uygulama alanları sadece plastiklerle sınırlı değildir. Elastomerler [45], yumuşak ve elastik polimer malzemelerdir ve genellikle lastiklerde, contalarda ve kauçuk ürünlerinde kullanılır. Lifler, tekstil endüstrisinde kullanılan polimer bazlı malzemelerdir ve dayanıklılık, esneklik ve lifler arasındaki bağların düzenliliği gibi özelliklere bağlı olarak farklı özellikler sunabilirler. Polimerler ayrıca ilaç salınım sistemlerinde, elektronik cihazlarda, fotonığe yönelik malzemelerde ve biyomedikal alanlarda da giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır.

Polimerlerin sentezi, çeşitli yöntemler ve tekniklerle gerçekleştirilebilir. Kimyasal polimerizasyon, monomerlerin kimyasal reaksiyonlar yoluyla polimer zincirlerini oluşturmasını içerir.

2.1. POLİMER REAKSİYON TÜRLERİ

Polimerizasyon sürecinin gerçekleşmesi için her bir monomer birimi, polimer zincirini oluşturmak için en az iki veya daha fazla monomer birimi ile kimyasal bağlar oluşturma yeteneğine sahip olmalıdır. Polimerizasyon sürecine aktif olarak katılabilmek için monomer birimleri en az iki fonksiyonel gruba sahip olmalıdır [46-47].

Monomerlerin farklılıkları, polimerizasyon sürecini etkiler. Polimerin yapısı ve özellikleri, kimyasal, mekanik ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle, polimerin nihai özelliklerini belirlemek için monomer seçimi son derece önemlidir.

Genelde polimerizasyon sürecinde iki yol izlenir. Bu yöntemler;

1-Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyon [48],

2-Zincir (Katılma) Polimerizasyonu [49].

Kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyon, iki veya daha fazla farklı molekül arasında su veya başka bir küçük molekülün açığa çıkmasıyla gerçekleşen bir polimerizasyon sürecidir. Zincir polimerizasyonunda, monomer molekülleri doğrudan birbirlerine bağlanarak makromoleküler zincir oluştururlar. Bu süreçte, zincirin oluşumunu başlatan bir iyon (anyon veya katyon) veya çiftlenmemiş bir elektron içeren serbest radikal adı verilen aktif bir ara ürün bulunabilir. Bu tip polimerizasyonda, etilen, stiren, vinil klorür gibi doymamış bağlar içeren vinil monomerlerinin polimerizasyonu gerçekleşebilir.

2.1.1. (HAP) Halka Açılma Polimerizasyonu

Halkalı bileşikler, amitler (kaprolaktam), esterler (kaprolakton) ve eterler gibi, anyonik ve katyonik bağlayıcılar kullanarak halkalarının açılması ile bağlanır ve (HAP)[50], çeşitli halkalı monomerler halkalı ester, halkalı amitler, halkalı eterler, halkalı asetaller, halkalı âminler [51], ve siloksanlar ile polimerleştirilebilirler. (HAP) reaksiyonun gerçekleşebilmesinde termodinamik ve kinetik faktörler önemli oranda rol oynarlar. Yönteme Halka Açılma Polimerizasyonu (HAP) adı verilir. Son zamanlarda HAP, birçok farklı monomere uygulanmış ve büyük ilgi uyandırmıştır. Diğer halkalı monomerler, metatez katalizörsüz halka açılma veya radikalik halka açılma [52] gibi

yöntemler kullanılarak polimerize edilir. Halka açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonunda olduğu gibi tek tek zincirlere katılırlar. Aynı şekilde katılma polimerizasyonuna benzer durumda polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer moleküller arasında reaksiyon gerçekleşir ve monomer yapısından iki büyük molekül tepkimeye giremez.

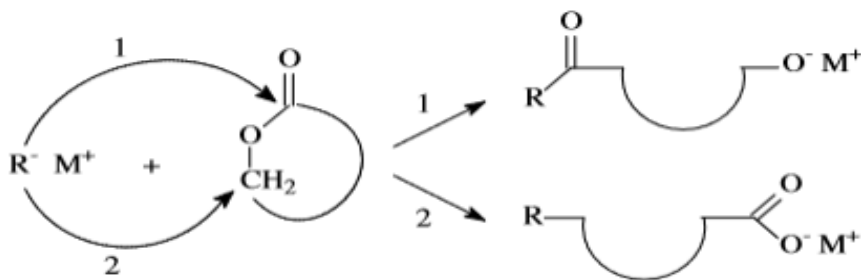
HAP ile katılma polimerizasyonu bu özelliğinden dolayı benzerlik göstermektedir. Fakat bu iki yöntem arasında farklılıklar olduğundan ayrılmaktadır. Ayrıştığı noktalar aşağıdaki şekilde sırlanabilir [53-55]:

- a) Katılma polimerizasyonunda polimerleşen monomerlerin yapıları çift bağları içerirken, halka açılması polimerizasyonunda yer alan monomerlerin çift bağa sahip olma zorunluluğu yoktur.
- b) Katılma Polimerizasyonunda polimerizasyonun erken aşamalarında yüksek molekül ağırlıklı polimerler üretilirken, halka açılması polimerizasyonunda basamak büyütme polimerizasyonunda olduğu gibi yüksek molekül ağırlıklı polimerler üretim sürecinin son aşamalarında elde edilir.
- c) Katılma polimerizasyonunda denge reaksiyonları söz konusu değilken bazı halka açılma polimerizasyonlarında sistem denge reaksiyonları üzerinden devam eder [56].

2.1.1.1. HAP Mekanizması

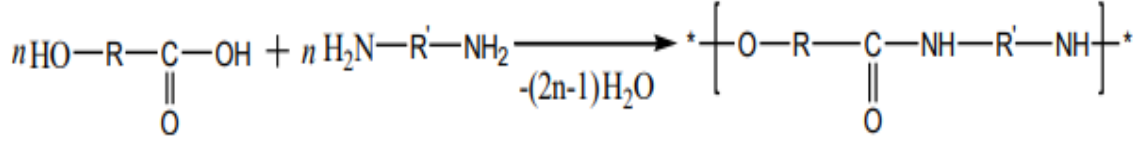
Farklı yapılarda ki halkalı bileşikler halka açılma polimerizasyon tepkimelerinde yapılarında farklı fonksiyonel grup teşkil etmelerinden dolayı çeşitli mekanizmalar üzerinden polimerleşebilirler.

Halkalı bileşiklerin bazıları katalizör içermeyen HAP veya Radikalik halka açılma gibi yöntemlerle polimerleşse de HAP anyonik veya katyonik mekanizmayı izler [57-60].



Şekil 2.1. Anyonik polimerizasyon mekanizması.

Anyonik mekanizma [61] da katalizörün direk etki etmesiyle halka açılması oluştuğu



Şekil 2.3. Kondezasyon polimerizasyon mekanizması.

2.1.3. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu için en ideal bileşikler doymamış yapıda olan alken bileşikleridir ($\text{CH}_2=\text{CHR}$). Yapılarında çift bağ bulunduran bileşikler π bağlarına sahiptirler ve kendine özgü özellik barındırdığından serbest radikal başlatıcılar ya da iyonik başlatıcılarla kolayca etkileşerek polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler oluştururlar. Ayrıca, katılma (büyüme) polimerizasyonunda [67] büyüme tepkimeleri her zaman aktif merkez ve monomer arasında gerçekleşir. Polimerizasyonun erken aşamalarında yüksek moleküler ağırlığa sahip polimerler oluşur ve tepkime süresince ortamda yalnızca yüksek moleküler ağırlığa sahip polimerler ve monomerler bulunur. Zincir büyümesi [68], aktif merkezleri nötralize eden sonlanma tepkimeleriyle bitirilebilir. Katılma polimerizasyonunda başlama, büyüme ve sonlanma basamakları, diğer zincir tepkimelerinde olduğu gibi aynı sırada gerçekleşir. monomerin kimyasal yapı karakteri başlatıcı seçimi ile yakından ilişkilidir. Başlatıcının etkisi altında, π bağı homolitik veya heterolitik bölünmeye gidebilir [69].

2.1.4. (SRP) Serbest Radikal Polimerizasyonu

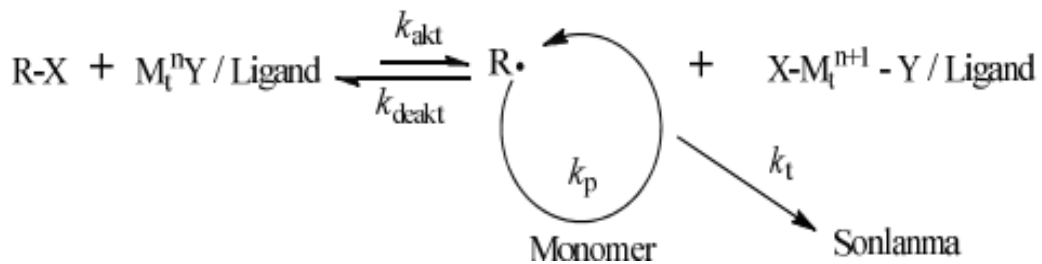
Serbest radikal polimerizasyonu, zincir tepkimeleri üzerinden ilerleyen ve reaksiyon için gerekli olan serbest radikal grupların oluşması ile başlayan katılma polimerizasyonun bir türüdür [70]. Bu polimerleşme reaksiyonunda monomerlerin katıldığı aktif merkezler serbest radikal karakterindedir. Aktif merkez uçlar (serbest radikaller) çiftleşmemiş elektrona sahip reaksiyona yatkın, ara üründür. Kimyasal maddeler ya da fiziksel tesirler kullanılarak oluşturulabilir. SRP' da başlatıcı olarak ısı yoluyla, ışın (UV) ve redoks reaksiyonu sonucu parçalanarak oluşan serbest radikal kullanılır. Bu başlatıcı gruplar genel olarak organik peroksit ya da hidrojen peroksitler, organometalik bileşikler, azo bileşikler, redoks başlatıcıları kullanılır. SRP' nunda başlama, büyüme, sonlanma ve transfer tepkimeleri SRP'nun da gerçekleşen basamaklarıdır. [71].

2.1.5. (ATRP) Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

Polimer bilimi alanındaki araştırmacıların en büyük hedefi, istenilen şekilde düzenlenebilen fonksiyonel gruplara sahip, belirgin kimyasal yapıları ve moleküler mimarileri olan polimerler oluşturmaqdır. Bu ideal, polimer zincirinin kontrol edilebilir bir şekilde büyümesini sağlayan canlı polimerizasyon sistemlerinin kullanılmasıyla kısmen gerçekleştirilebilir. (ATRP), yaşayan kontrollü radikal polimerleşme mekanizmalarından bir örnektir [72]. Kompleks polimer yapılarının oluşturulmasına olanak tanıdığı için ATRP, diğer kontrollü radikal polimerleşme tekniklerinden farklılık gösterir. Belirli metal katalizör bileşikleri kullanılarak farklı türde monomerler, uzayan polimer zincirine eklenerek yeni kopolimerler oluşturulabilir. Katalizörler, atom transfer denge pozisyonunu [73] ve aktif ile dinlenen türler arasındaki dinamik denge yönlendirilmesini belirlemede ATRP için hayati öneme sahiptir.

Sıcaklık gibi reaksiyon parametrelerinin kontrolüyle, yaşayan polimerleşme süreci kolaylıkla durdurulabilir ve yeniden başlatılabilir. Atom transfer radikal polimerleşmesi (ATRP) yönteminde, polimerizasyon hızı [74] yüksek sıcaklıklarla artar çünkü hem radikal çoğalma sabiti hem de atom transfer denge sabiti yükselir. Genellikle, katalizör çözünürlüğü yüksek sıcaklıklarda artma eğilimindedir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklar aynı zamanda katalizörün bozunmasını da hızlandırabileceği unutulmamalıdır. ATRP mekanizması [75], eski kontrollü polimerleşme tekniklerinin aksine, çeşitli monomer türlerinin başarılı bir şekilde polimerleştirilmesini sağlar. ATRP'de kullanılan monomerler arasında akrilonitril, stirenler [76], akrilatlar, metakrilatlar [77], akrilamitler ve metakrilamitler [78] gibi, gelişmekte olan radikalleri stabilize edebilen sübtitüentlere sahip örnekler yer alır.

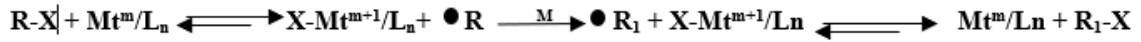
ATRP'deki genel reaksiyon şeması şekil 2.4'te gösterilmiştir.



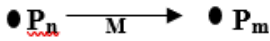
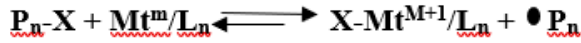
şekil 2.4. ATRP reaksiyonunun genel mekanizması.

2.1.5.1. ATRP Mekanizması

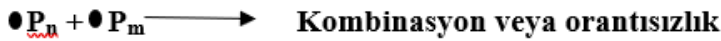
Başlama Basamağı



Çoğalma Genişleme Basamağı



Sonlandırma Basamağı



Şekil 2.5. ATRP reaksiyon basamak şeması.

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) [79], en uyumlu kontrol edilebilir radikal polimerizasyon tekniklerinden biri olarak kabul edilmektedir. Bu yöntemde, daha düşük oksidasyon seviyesine sahip bir metal kompleksi (Mt^m/L_n), ligandlarla (L_n) koordine edilir ve bir alkil halojenle (R_1-X) reaksiyona girer. Bu reaksiyon, ATRP'nin geri dönüşümlü halojen atomu soyutlama aşamasında bir radikal ($P_n\bullet$) ve daha yüksek oksidasyon seviyesine sahip bir metal kompleksi ($\bullet Mt^{m+1}/L_n$, ka) oluşumuna yol açar. Polimer zinciri, bu radikal monomer birimlerini (kp) ekledikçe büyür. Şekil 2.5, daha yüksek oksidasyon seviyesine sahip metalin yayılımı durdurduğunda, daha düşük oksidasyon seviyesine sahip metalin (kd) oluşumunu göstermektedir [80].

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), hızlı başlatma ve deaktivasyon süreçleri sayesinde molekül ağırlığının etkin bir şekilde kontrol edilmesini sağlar. Bu kontrol, tüm polimer zincirlerinin yaklaşık olarak aynı zamanda gelişmeye başlamasını ve düşük bir aktif tür konsantrasyonunun korunmasını sağlar. Bununla birlikte, yayılma zincirlerine göre sonlandırma adımlarının tamamen ortadan kaldırılması mümkün değildir, çünkü sonlandırılmış zincirler daha azdır [81]. Bu süreci katalizlemek için çeşitli metal/ligand sistemleri başarıyla kullanılmıştır, bu da stiren, metakrilatlar ve akrilonitrilin geniş bir monomer aralığından polimerleştirilmesini mümkün kılmıştır.

Atom transfer radikal polimerizasyonunda (ATRP), monomerlere içsel birinci dereceden bağımlılık, $Cu(I)$ [82] tarafından başlatıcı ve aktivatör olarak dışsal birinci dereceden bağımlılık ve deaktivatör olarak $XCu(II)$ üzerinde negatif birinci dereceden bağımlılık görülür. Reaksiyonun özel kinetiği, aktivatörün ve deaktivatörün çözünürlüğü, aralarındaki olası etkileşimler ve bu maddelerin yapıları ve

reaktivitelerinde, tepkime ortamının konsantrasyonu ve bileşimi bağlamında meydana gelen değişiklikler gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Bu faktörler arasında, deaktivasyonun göreceli hızı gibi değişim dinamikleri, özellikle ATRP'de kritik bir rol oynar. Tipik bir redoks başlatma sürecinde, deaktivasyon süreci yayılma sürecinden daha yavaş olduğunda geleneksel ve kontrolsüz radikal polimerizasyon gerçekleşir. Ancak ATRP'de dönüşüm arttıkça, deaktivasyon hız sabiti (k_d) ve deaktivatörün konsantrasyonu ($[XCu(II)]$) azalır, bu da daha düşük polidispersiteler (PDI) ile sonuçlanır. Ancak, başlatıcı ($[RX]^0$) konsantrasyonu ve yayılma hız sabiti (k_p) arttıkça bunlar artar [83].

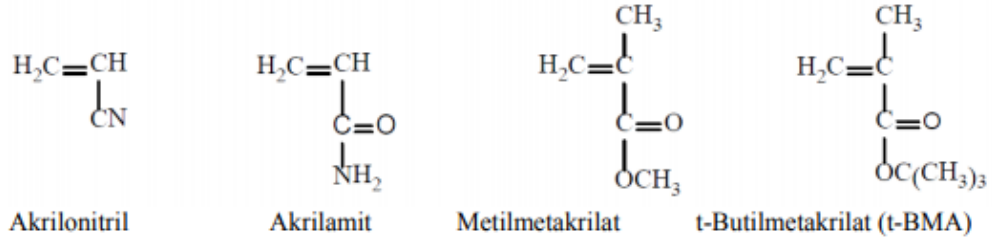
2.1.5.2. ATRP' de Kullanılan Monomerler

ATRP tekniği geniş bir monomer yelpazesinin polimerizasyonunu mümkün kılar. Yaygın olarak kullanılan monomerler akrilamid, akrilatlar, stiren, metil metakrilat ve vinil piridin gibi örnekler bulunur. Her bir monomer, ATRP tarafından o monomere özgü belirli koşullar altında polimerizasyona tabi tutulur. Önemli bir nokta, katalizör dahil olmak üzere her bir monomerin, aynı koşullar altında atom transfer denge sabitinin farklılık gösterebileceğidir.

ATRP'nin yavaş ilerlemesi, denge sabitinin küçük olduğunun göstergesidir. Bunun aksine, büyük bir denge sabiti, çok sayıda radikal oluşumuna bağlı olarak aşırı sonlanmaya neden olur ve reaksiyonu engelleyen yüksek derecede oksitlenmiş metal komplekslerinin aşırı miktarda oluşmasına sebep olur. Çoğu monomer yan reaksiyonlara tabi olabilir, ancak uygun koşullar altında ATRP'de kullanılabilirler. ATRP'de kullanılan bir monomer için, fenil ve karbonil gibi uygun atom transfer denge sabitine sahip yan gruplara sahip olması önemlidir.

ATRP'de radikal polimerizasyon hızı her bir monomer için benzersiz olduğundan, kontrolü sağlamak için her ATRP mekanizması için yayılma radikallerinin konsantrasyonu ve deaktivasyon hızı ayarlanmalıdır. Tepkimenin genel denge durumu, radikal (monomer) ve reaksiyona katılacak türlerin yanı sıra eklenen geçiş metali katalizörünün miktarı ve reaktivitesine bağlıdır.

Şekil 2.6'da ATRP'de monomer olarak kullanılan bazı yapılar gösterilmektedir [84].



Şekil 2.6. ATRP’undaki bazı monomerlerin gösterimi.

2.1.5.3. ATRP’ nunda Kullanılan Başlatıcılar

ATRP'nin reaksiyonu tam gerçekleştirilmesi için etkili bir başlatıcı unsur gereklidir. Kullanılacak başlatıcı reaksiyona girecek en uygun monomer olmalı, başlama hız sabitinin çoğalma hız sabitine eşit veya daha büyük olmasını ve istenmeyen yan reaksiyonlara neden olmamasını sağlamalıdır. ATRP, farklı fonksiyonel gruplara sahip çeşitli başlatıcılar kullanır. Bu başlatıcılar arasında alkil halojenürler (RX) yaygın olarak kullanılan ve ATRP'de temsil edici nitelikte olan başlatıcılardır. Polimer zincirlerinin aynı anda büyümesini sağlamak için başlatma adımı hızının çoğalma adımı hızından yüksek olması önemlidir. Seçilen başlatıcının herhangi olumsuz etkisi olmaması son derece önemlidir. Ayrıca, ATRP, başlatıcının polaritesi, sterik engellemesi ve redoks özellikleri gibi çeşitli faktörlerden etkilenir.

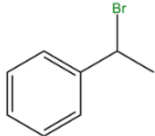
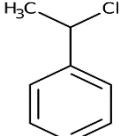
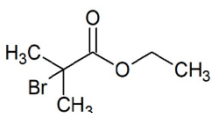
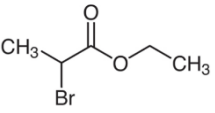
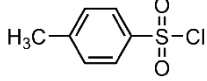
Tersiyer alkil halojenürler (RX), sekonder alkil ve primer alkil halojenür yapılarına göre daha etkili başlatıcılardır. Etil 2-bromo isobutirat ve etil 2-bromo propiyonat gibi monomerler ATRP'de başarılı bir şekilde polimerize edilebilir. ATRP'de başlatıcı olarak kullanılan alkil halojenürler genellikle alkil zincirlerine bağlı bromür veya klorür gruplarını içerir. İyot bazlı başlatıcılar kullanılarak stirenlerin ve akrilatların polimerizasyonu üzerine yayınlanmış makaleler bulunmaktadır. H-F bağı, güçlü ve reaktif olmayan yapısı nedeniyle ATRP'de kullanılmaz. Ayrıca, CCl_4 ve CHCl_3 gibi çoklu halojen atomu içeren bileşiklerin yanı sıra, N-X, S-X ve O-X gibi zayıf hidrojen bağlı bileşikler de başlatıcı olarak kullanılabilir. Makromoleküller kullanıldığında, blok kopolimerler (zincir sonlarında halojen gruplarıyla) ve grafit kopolimerler (zincir boyunca halojen gruplarıyla) sentezlenebilir.

Yaşayan (canlı) bir polimerizasyonda, başlatıcının ilk konsantrasyonu, teorik molekül ağırlığı veya polimerizasyon derecesi (DP) üzerinde etkili olur.

$$\text{DP} = [\text{M}_0] / [\text{Başlatıcı}] \times \text{Dönüşüm} \quad (2.14)$$

Polimerizasyon hızı, başlatıcının konsantrasyonu ile birinci dereceden orantılıdır. İyi

tanımlanmış moleküler ağırlıklara sahip polimer elde etmek için, X halojen atomu ile büyüyen zincir radikalleri arasında hızlı ve seçici bir transferin gerçekleşmesi gerekmektedir. Önceki çalışmalar, moleküler ağırlık kontrolü açısından klor veya bromin gibi X halojen gruplarının en uygun olduğunu göstermiştir. İyot, bakır tabanlı atom transfer radikal polimerizasyonunda akrilatların polimerizasyonunda iyi sonuçlar verirken, florür, aşırı güçlü C-F bağının homolitik kopmasını engellemesi nedeniyle başlatıcı olarak kullanılmamaktadır. Ayrıca, akrilatlar ve stirenlerin başarılı bir şekilde polimerizasyonu, tiyosiyanatlar ve tiyokarbamatlar gibi belirli pösedo halojenler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Atom transfer radikal polimerizasyonunda (ATRP) optimal başlatma için hem niceliksel hem de hızlı başlatma kinetiği sağlayan yetkin bir başlatıcı kullanılması gerekmektedir. ATRP alanında, α -karbon konumunda aril karbonil veya alil grupları gibi aktif süstitüentlere sahip alkil halojenler, uygun başlatıcılar olarak kullanılabilir. Alkil halojenlerin yanı sıra, sülfonat halojenleri de çeşitli ATRP sistemlerinde ATRP başaltıcısı [85] olarak kullanılabilir. Elde edilen ATRP'deki polimerler bu özelliği kullanarak, bu polimerler, zincir uzatma süreçlerinde makro -başlatıcılar olarak kullanılabilir ve zincir uçlarında aktif halojen atomlarının varlığından yararlanılarak diblok, triblok ve graft kopolimerlerin başarılı bir şekilde sentezlenmesi sağlanabilir.

BAŞLATICILAR	MONOMERLER
 1-bromo-1-fenil etan	Stiren
 1-chloro-1-fenil etan	Stiren
 Etil-2-bromo izobutirat	Metilmetakrilat
 Etil-2-bromo propiyonat	Metilmetakrilat ve diğer akrilatlar
 p-toluen sulfonyl klorür	Metilmetakrilat

Şekil 2.7. ATRP'deki başlatıcı monomer yapıları.

2.1.5.4. ATRP' de Kullanılan Katalizörler

ATRP'nin belki de en önemli bileşeni katalizatördür. Aktif ve uyuyan türler arasındaki değişimin kinetiğini ve atom transfer dengesinin konumunu kontrol ettikleri için ATRP için hayati öneme sahiptir. Bir metal kompleksi, etkili bir ATRP katalizörü olarak işlev görebilmesi için birçok koşulu sağlamalıdır. İlk koşul olarak, metal merkezinin en az iki kolayca erişilebilir oksidasyon durumuna sahip olması gerekmektedir. İkincisi, metal merkezinin (sözde) halojene oldukça yakın olması gerekmektedir. Üçüncü olarak, metal etrafındaki koordinasyon küresinin oksidasyonla genişleyerek seçici bir halojene yer açabilmesi gerekmektedir. Dördüncü olarak, ligand ve (sözde) halojen arasında nispeten sağlam bir metal kompleksi oluşmalıdır.

Katalizörler, ATRP'de atom transfer dengesini sağlamaktan sorumlu oldukları için önemlidir. Bu sebeple, atom ATRP'de reaksiyon temelini katalizörler alır. Bir geçiş metal katalizörünün etkili olabilmesi için birkaç koşulun karşılanması gerekmektedir. En sık kullanılan metal katalizörler Bakır (Cu), Demir (Fe) ve Rutenyum (Ru) olarak sıralayabiliriz. Bunlara ek olarak Nikel (Ni), Kobalt (Co), Paladyum (Pd), Renyum (Re), Rodyum (Rh) gibi geçiş metalleri de katalizör olarak kullanılabilir.

2.1.5.5. ATRP' de Kullanılan Çözücüler

ATRP, yığın, çözelti veya heterojen sistemlerde (emülsiyon veya süspansiyon gibi) kullanılabilir. Başlatıcının ve oluşan polimerlerin kendi monomerlerinde çözünmediği sistemlerde özellikle çözücü kullanılır. Aynı zamanda düşük polidispersiteli polimerler elde etmek için çözücü kullanımı gereklidir. Çeşitli monomerler için benzen, kloroform, dimetilformamid, toluen, tetrahidrofur, difenil eter, etil asetat, aseton, etilen karbonat, su ve çeşitli alkoller gibi farklı çözücüler ATRP'de kullanılır. Ancak, genellikle benzen, toluen ve difenil eter gibi apolar çözücülerde polimerizasyon gerçekleştirilir. Çünkü kullanılan çözücünün polaritesi reaksiyon hızını büyük ölçüde etkiler. İyonik işlemlere kıyasla, radikal polimerizasyon çözücülerine daha az duyarlıdır. Bununla birlikte, çözücü katalizörün yapısı ve reaktivitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin, etilen karbonat gibi polar katıların önemli etkilere sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, dimetilformamid CuBr/bpy sistemlerini homojenleştirebilir. Bazı katılar, belirli çözünme mekanizmaları aracılığıyla katalizörün yapısını ve reaktivitesini güçlü bir şekilde etkileyebileceği öngörülmektedir.

Çözücü olarak su hidrofilik veya hidrofobik ortamlarda kullanılabilir. Uygun katalizör seçildiği durumda da her iki durumdaki reaksiyonlarda kullanılabilir. Aktive-deaktive edici monomerlerin bol miktarda bulunduğu ve polimerizasyon sürecinin olduğu uygun konsantrasyonlarda olmalıdır [86].

2.1.5.6. ATRP' de Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi

ATRP' de uygun reaksiyon süresi ve sıcaklık değerleri, monomer çeşitliliği, farklı katalizör ve hedeflenen molekül ağırlığı göz önünde bulundurularak belirlenmelidir. Genel olarak, reaksiyon sıcaklığının artırılması ATRP' yi hızlandırır çünkü radikal iletim hız sabiti ve atom transfer dengesi sabiti iyileşir. Yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünürlüğü artar. Ancak yüksek sıcaklıklar, zincir transferi ve katalizör bozunması gibi yan reaksiyonlara yol açabilir, bu da yüksek sıcaklığın dezavantajlarıdır. Yüksek monomer dönüşümü için reaksiyon süresinin uzatılması, blok kopolimer sentezinde makrobaşılatıcının uç gruplarının kaybedilmesine neden olabilir [87].

3. ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLER (OFET)

3.1. OFET'LERİN TEMEL ÇALIŞMA PRENSİBİ

OFET'ler paralel tabakalardan oluşan kapasitör şeklinde tasarlanmış üç kutuplu cihazlardır. Alan etkili transistörler genelde üç temel unsurdan oluşmaktadır:

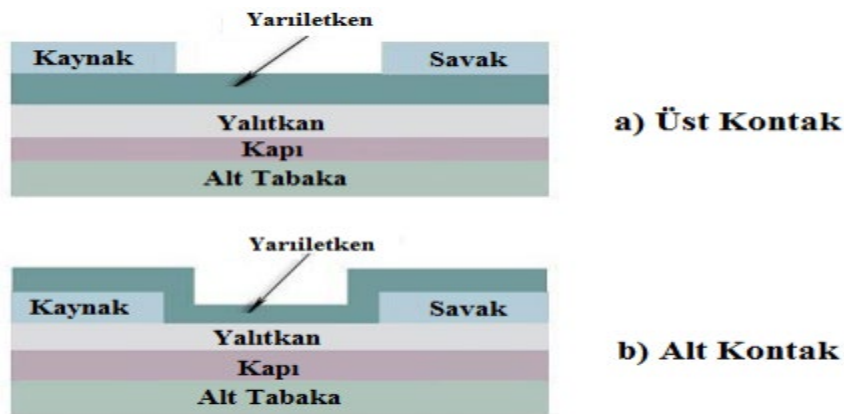
Birincisi kapı olarak adlandırılan ve kullanılan elektrottur. Diğer elektrotlardan (kaynak ve savak) ve yarı iletken tabakadan dielektrik tabaka kullanılarak ayrılmıştır. Kaynak-savak elektrotları n tipi veya p tipi yarı iletken kullanımı aracılığı ile birbirinden ayrılmıştır. Bu işlem kanal uzunluğu (L) ve genişliği (W) belirlenmiş bir geometri kullanılarak gerçekleştirilir. Kapı elektrot tabakasındaki gerilimin kontrol edilmesi sonucunda diğer tabakalardaki yükler uyarılabilirler. Bu yükler kaynak ile savak elektrotları arasında gerilim uygulanması ile kaynak elektrotundan enjekte edilerek, yarı iletken tabakada oluşan iletken kanaldan ilerleyerek savak elektrotu tarafından tekrar toplanırlar. OFET'ler kalın tabakalardan oluşabilmektedir. Kalın tabakalar cihazın çalışmasında dezavantaj yaratabilecek durumlar oluşturabilir. Bu sebeple cam gibi alttaşların üzerine OFET'lerin üretimi, ince tabakalar oluşturularak gerçekleştirilir. Tabakaların oluşturulma şekline göre dört farklı OFET [88] yapısı mevcuttur. OFET'lerin çalışma prensipleri, taşıyıcı yoğunluğunun ayarlanması üzerine tasarlanan metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) yapılara dayanmaktadır. İnorganik tabanlı transistörler birkaç farklı modda çalışmasına karşın, OFET'ler genellikle toplanma (accumulation) modunda çalışırlar. Bu kısımda p-tipi aktif tabakalı OFET'lerin toplanma modunda çalışması üzerine durulacaktır.

Şekil 3.1 (a)'da görüldüğü gibi p-tipi kanal yapısına sahip OFET'te savak ve kapı elektrotuna negatif gerilim uygulanır ve kaynak topraklanır. Savak kontağına negatif gerilim uygulanması ile kaynak elektrotundan aktif tabakayadeşiklerin enjeksiyonu gerçekleşir. Daha sonra yarıiletken/yalıtkan ara yüzeyinde negatif kapı gerilimin uygulanması ile yalıtkan boyunca bu taşıyıcılar toplanır. Yarıiletken/yalıtkan ara yüzeyinde toplanandeşikler kaynak ve savak arasında bir iletim kanalı oluşturur. Daha sonra kaynak ve savak arasında oluşan elektrik alan sayesinde bu taşıyıcılar savak elektrotuna doğru sürüklenirler. Toplanma bölgesinde oluşan taşıyıcı yoğunluğu uygulanan kapı gerilimi (V_{GS}) ve yalıtkanın birim alan başına düşen kapasitansı (C_i) ile orantılıdır. Unutulmaması gereken önemli bir nokta, toplanma tabakasındaki bütün

yüklerin hareketli olmadığı ve bu taşıyıcılardan bir kısmının transistörde akıma katkı sağladığıdır. Yarıiletken/yalıtkan ara yüzeyine yakın bölgede bulunan kirlilikler ve kusurlardan dolayı bu taşıyıcıların da bir kısmı tuzaklanacaktır. Kanal boyunca akım oluşmadan önce derin tuzakların doldurulması gerekmektedir. Sonuçta, belirli bir negatif V_{gs} voltajı uygulanıp yarıiletken/yalıtkan ara yüzeyinde kanalın oluşturulması gerekir ki, bu gerilime Eşik Voltajı (V_{Th}) denilmektedir. Sabit bir V_{GS} ($|V_{GS}| > |V_{Th}|$) gerilimi altında, kaynak-akaç (I_{DS}) akımı V_{DS} tarafından kontrol edilmektedir. Şekil 3.1 (b)'de gösterildiği gibi toplanma bölgesindeki yüklerin lineer yoğunluk gradyenti kaynak ve akaç arasında oluşmaktadır.

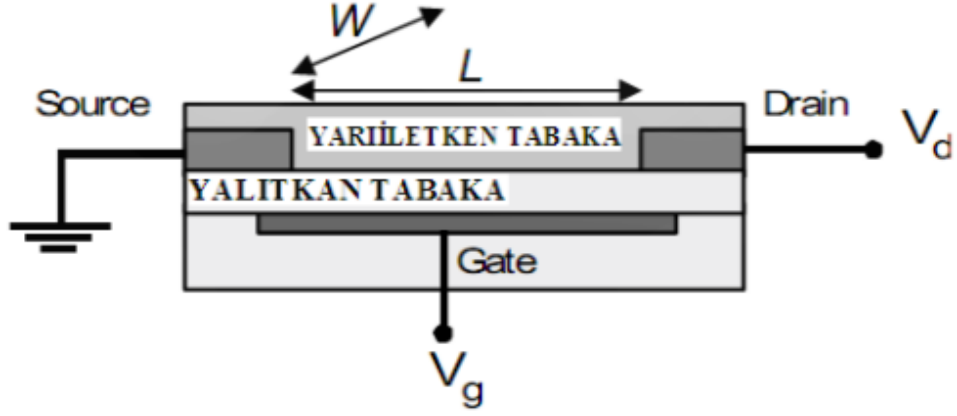
OFET'lerde, inorganik yalıtkan tabakalar yüksek dielektrik katsayısına sahiptir [89] ve başlıca SiO_2 , Al_2O_3 , $SiNx$ gibi malzemeler kullanılır. Polimerlerden oluşturulan yalıtkan tabakalarda PMMA (Poli(metilmetakrilat)), PVP (Poli(vinilfenol)), PVA (Poli(vinilalkol)) gibi malzemeler tercih edilebilir. Bu yalıtkan tabakaların özelliklerine bakılarak çeşitli transistörler üretilebilir. Yapısına ve istenen özelliklere bağlı olarak tasarlanabilmektedir.

Kapı elektrodu olarak kullanılan metal malzeme gibi iletken polimerlerde kullanılabilirken savak-kaynak elektrodu olarak genellikle yarıiletken tabaka ile ohmik kontakt yapacak bir metal malzeme de kullanılabilir. OFET'ler genellikle kapı elektrotlarının konumu, üst kontak ve alt kontak olmak üzere iki farklı yapıda üretilir. Alt kontak olarak Silisyum'un (Si) kullanılabilir ve aşağıda klasik OFET yapısı gösterilmiştir [90].



Şekil 3.1. Alttaş olarak Si'un kullanıldığı tipik bir OFET'in şematik yapısı a) üst kontak
b) alt kontak

p tipi ve n tipi yarı iletken malzemeler kaynak, savak elektrotlarında iki farklı malzeme olarak birbirinden ayrılır [91].



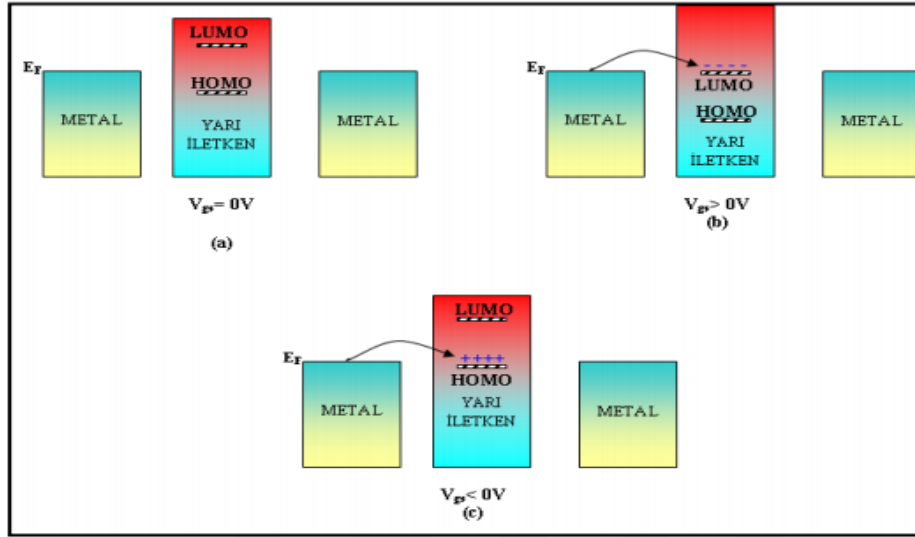
Şekil 3.2.Organik alan etkili transistörün yapısı.

OFET'lerin karakterizasyon sürecinde, kaynak elektrodu topraklanırken, kapı ve savak elektrotlarına voltaj uygulanır. Kaynaktan savaka doğru akan akım, kapı elektrotuna uygulanan voltajla kontrol edilir. Kapı elektrotuna herhangi bir voltaj uygulanmadığında, kaynaktan savak elektrotuna çok az bir akım geçer. Bu akıma sızıntı akımı denir. Bu akımın değeri, savak voltajının (V_d) kanal direncine (R_s) oranı olarak hesaplanır [92-95].

Kapı elektrotuna herhangi bir voltaj uygulanmadığında ($V_G=0$), yapı içerisindeki organik yarıiletken katmanında herhangi bir katkılandırma olayı veya yük taşıyıcısı üretimi oluşmaz. Dolayısıyla, yük taşıyıcıları oluşmaz. Kapı elektrotuna negatif bir voltaj uygulandığında ($V_G<0$), organik yarıiletken/yalıtkan yüzeyinde pozitif yükler indüklenir (p-tipi iletken kanal oluşumu). Eğer, kaynak ve savak elektrotlarının Fermi seviyeleri, organik yarıiletken malzemenin en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) seviyesiyle uyumlu ise, uygulanan voltaj, kaynak ve savak elektrotları arasında pozitif yüklerden oluşan bir iletken kanal oluşturur.

Kapı elektrotuna pozitif bir voltaj uygulandığında ($V_G>0$), organik yarıiletken/yalıtkan yüzeyinde negatif yükler indüklenir (n-tipi iletken kanal oluşumu). Kaynak ve savak elektrotlarının Fermi seviyeleri, organik yarıiletken malzemenin en düşük dolu olmayan moleküler orbital (LUMO) seviyesiyle uyumlu ise, uygulanan voltaj kaynak ve savak elektrotları arasında negatif yüklerden oluşan bir iletken kanal oluşturur.

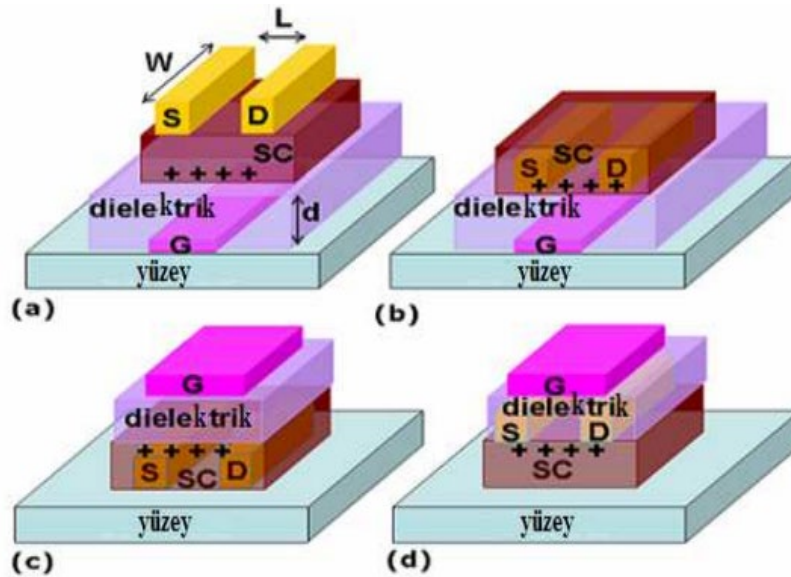
Organik yarıiletken malzemeler, pozitif veya negatif yük taşıyıcılarını taşıma kapasitelerine göre p-tipi veya n-tipi yarıiletkenler olarak sınıflandırılırlar. Bazı organik yarıiletken malzemeler, hem elektron hem de boşluk taşıma özellikleri gösterebilirler. Bu tür malzemelerden oluşturulan transistörler, ambipolar transistörler olarak adlandırılır [96-97].



Şekil 3.3. OFET çalışma prensibi; kapı elektrotuna uygulanan gerilimin şematik gösterimi [98].

3.2. OFET İÇİN KULLANILAN BAZI ÜRETİM GEOMETRİLERİ

Farklı elektriksel karakteristikler; OFET’lerde kullanılan yarıiletken malzemenin özellikleri ve cihazın içerisinde bulunan kapı yalıtkan tabakası tarafından sağlanan çeşitli transistör yapılarından kaynaklanabilir. Aşağıdaki geometriler, farklı transistör tasarım yapılarını göstermektedir [99].



Şekil 3.4. OFET’lerde farklı tipteki tasarımların şematik gösterimi.

OFET 'te bilinen başlıca transistör yapıları aşağıda belirtilmiştir.

- a. Üst yüzey kontak/alt katman kapı (top contact/bottom gate) (TC/BG)
- b. Alt katman kontak/alt katman kapı (bottom contact/bottom gate) (BC/BG)
- c. Alt katman kontak/üst yüzey kapı (bottom contact/top gate) (BC/TG)
- d. Üst yüzey kontak/üst yüzey kapı (top contact/top gate) (TC/TG)

Şekil 3.4'te gösterilen geometrik OFET [100-102] yapılarından; üst yüzey kontak ve alt katman kapı (top contact-bottom gate) (TCBG) olarak tasarlanmış bütünleşmiş devre, kullanıcılar arasında en çok tercih edilen yapıdır (Şekil 3.4 (a)). Geniş uygulama alanı, ince film transistörlerden esinlenerek oluşturulan yüksek kaliteli yalıtkan tabakanın geliştirilmesi ve altta bulunan kapı yalıtkan malzeme tarafından oluşturulan elektrik alanının kontrol edilmesi sayesinde gerçekleşmektedir. Transistörlerde, kanal boyu (L) özel gölgelendirmeli maskeleme yöntemi kullanılarak mikrometre (μm) mertebesinde özelleştirilebilir. Bununla birlikte, Şekil 3.4 (c)'deki alt kontak yapılarında kanal boyunun daha küçük bir değeri fotolitografi veya baskı yöntemleriyle sağlanır. Farklı transistör yapıları, yük enjekte edilen elektrotların konumu ve bu elektrotlarla ilişkili olan kapı elektrotunun konumuna bağlı olarak ortaya çıkar. BCBG düzeninde, yükler yarıiletken/yalıtkan arayüzünde doğrudan birikir ve böylece kanallar oluşur. BCBG düzeninde, etkin alanın çok küçük olması nedeni ile kanala yük enjeksiyonlandığında kontak direnci büyük olması önemli dezavantajdır. Ancak diğer geometrik yapılar, örneğin TCBG ve BCBG, iletken kanalı yarıiletken tabakadan ayırır. Sonuç olarak, yükler iletken kanala erişmeden önce sadece birkaç nanometre kalınlığındaki yarıiletken tabakayı geçmek zorundadır. Transistör yapıları arasındaki bir diğer farklılık ise, farklı morfolojilere sahip yüzeylerde oluşan yalıtkan/ yarıiletken ve elektrot/ yarıiletken arayüzlerinden kaynaklanan tuzak seviyelerinin miktarıdır.

3.3. OFET ÜRETİMİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER

OFET üretiminde [103-106] çeşitli metotlar uygulanmaktadır. OFET üretim tekniklerini fiziksel kaplama, kimyasal kaplama, elektropolimerizasyon, altlık ve yalıtkan seçim metodu yöntemleri olarak çeşitlendirebiliriz.

Fiziksel kaplama yöntemleri;

- ❖ Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi
- ❖ Reaktif Buharlaştırma Yöntemi
- ❖ Sputtering Yöntemi şeklinde sıralayabiliriz.

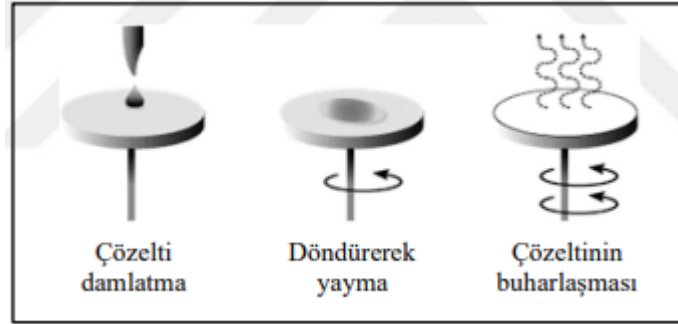
Kimyasal kaplama yöntemleri;

- ❖ Sol-Jel Yöntemi
- ❖ Anodizasyon Yöntemi
- ❖ Kimyasal Buhar Birikimi Yöntemi
- ❖ Elektrokaplama Yöntemi
- ❖ Termophoresis Yöntemi

3.3.1. Döndürerek Kaplama Yöntemi

Döndürerek kaplama yöntemi, son yıllarda ince film uygulamalarında en sık kullanılan ve kullanım açısından en yaygın olan bir yöntemdir. Genel kullanımı, organik veya inorganik malzemelerin benzer özellikte olan yapılarını kaplama yapmak ve düz bir yüzeyde parçacıklı maddeyi yaymak için kullanılır. Bu kaplama işleminde temel kural, alt tabakanın merkezi üzerine homojen bir çözeltinin damla damla kaplanmasını ve alttaşın çözeltiye bağlı olarak hızlı bir şekilde döndürülmesini içerir. Merkezkaç kuvveti prensibine dayanarak, çözeltinin çoğunun zamana bağlı alt tabakanın kenarlarına yayılması ile alt tabaka yüzeyinde malzemenin ince film olarak oluşmasına sebebiyet olacaktır. Yüzeyde oluşan film kalınlığı ve diğer özellikler çözelti içinde bulunan malzemenin yapısına ve dönme işlemi parametrelerine (viskozite, döndürme hızı, katı yüzdesi, yüzey gerilmesi vb.) bağlı olacaktır. Dönen ünitenin alt kısmında, örnek tuturma tertibatının altında bir vakum kanalı vardır ve bu vakum, istenmeyen rasgele salınımı minimize ederek sistemin bir parçası haline gelir. Son dönme hızı, ivme ve vakum gibi faktörler kaplanan filmin özelliklerini etkiler. Döndürerek kaplamadaki en önemli faktörlerden bir tanesi yinelenebilirliktir. Döndürerek kaplama işlemindeki parametrelerdeki önemsiz değişiklikler, kaplanan filmde etkili değişikliklere neden olur. Çözeltinin yüzeye dağılımının en yaygın iki metodu statik ve dinamik dağılımdır. Statik dağılım, statik durumdaki alt tabakanın merkezinin yanında veya üzerinde küçük bir sıvı birikintisinin basit bir şekilde büyümesidir. Bu, sıvının viskozitesine ve kaplanan alt

tabakanın boyutuna bağılı olarak 1 cc 'den 10 cc aralığına kadar değişebilir. Dinamik dağılım ise alt katmanın düşük hızda döndüğü andaki dağılım işlemidir. Döndürerek kaplama ünitesinin çalışma prensibi Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. Döndürerek kaplama yöntem tekniği şematik gösterimi.

3.3.2. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi

Vakum buhar kaplama yönteminde, vakum ısıtma prensibi ilkesine dayanarak metalik olmayan (plastik, cam, seramik) veya metalik bir alt yüzey tabaka üzerine metal özellikte ya da kimyasal özellikteki malzeme katmanının ince film olarak kaplanması amacıyla kullanılan bir tekniktir. Bu süreçte katı malzeme, çok düşük basınçlarda kaplanacak yüzeyde farklı atom katmanları arasında veya molekül katmanların arasında kaplanması sürecinde gerçekleşir. Vakum buhar kaplama işlemleri birkaç nanometreden binlerce nanometre aralığında kalınlığa sahip film kalınlıklarının oluşturulmasında kullanılır. Vakumda buharlaştırarak kaplama genellikle $1,33 \times 10^{-5}$ mbar ile $1,33 \times 10^{-9}$ mbar aralığında meydana gelir.

Kullanılacak malzemenin buharlaştırılması, tungsten pota denilen bobininin içinde meydana gelir. Tungsten metali iyi bir özdirenge ($52,8 \times 10^{-9} \Omega.m$) sahip olmasından ve yüksek erime noktasına ($3380^\circ C$) sahip olmasından dolayı seçilmektedir. Potaya yüksek akım geçişi uygulanarak sıcaklığın, kullanılacak olan malzemenin buharlaşması için gerekli olan noktaya kadar yükselmesi sağlanır. Kaplama olacak malzemenin buharlaşma süreci sonucundaki buhar vakum içinde üretilir ve yine vakum içinde yayılır. Kaplama olacak malzeme, bir kaynaktan atomlara veya atom gruplarına (molekül parçalarına, gruplara) ayrılır. Uygulanan buhar, vakum çevresinde yayılır ve kaplanacak alt yüzeyin alt tarafında yoğunlaşır. Vakum buhar kaplama cihaz gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir.



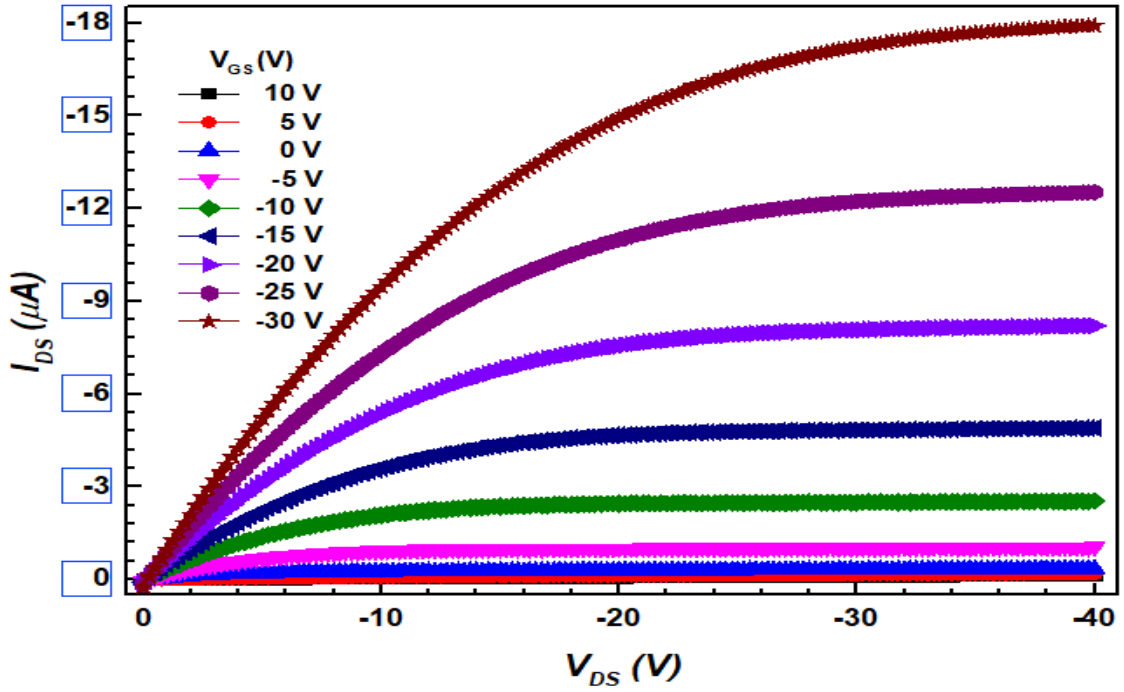
Şekil 3.6. Fiziksel Buhar Biriktirme Cihaz Gösterimi

3.4. ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRÜN PERFORMANS KARAKTERİSTİKLERİ

OFET performans karakteristikleri, farklı parametrelere göre tanımlanır.

3.4.1. Elektriksel ölçüm için kullanılan bazı karakteristik parametreler

OFET'in elektriksel karakterizasyonu, kaynak-savak elektrotları arasındaki gerilime bağlı olarak hesaplama için farklı gerilimler kullanılarak kapı elektroduna (V_{GS}) göre kaynak kaçak elektrotları arasındaki akımın (I_{DS}) ölçülmesine dayanır. Burada iki eğri tanımlayabiliriz. Bunlardan biri (sabit V_{DS}) transfer eğrisi $I_{DS}=f(V_{GS})$, diğeri ise farklı kapı elektrot gerilimleri (V_{GS}) için olan $I_{DS}=f(V_{DS})$ çıkış eğrisidir.



Şekil 3.7.OFET'in çıkış karakteristikleri.

3.4.2. Mobilite

Mobilite, kullanılacak bir malzemedeki taşıyıcı hızı ile ilgilidir ve uygulanan elektrik alanı ve hareketlilik birimi $\text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ cinsindedir. Mikroskopik olarak incelendiğinde, taşıyıcılar, hızla ve çok sayıda taşıyıcıda meydana gelen elektrik alanın uyguladığı kuvvet nedeniyle hızlanır. Makroskopik olarak gözlemlendiğinde ise, taşıyıcı hızı katı malzemelerde viskoz bir akış işlemidir.

OFET'lerde, yük taşıyıcılar, bir yalıtım katmanı boyunca bir kapı elektrodu tarafından indüklenir. Kaynak ve boşaltma kontağı arasında bir voltaj V_{DS} uygulanması, kanalda bir akımın ortaya çıkmasına neden olur. Literatürde hareketlilik, mevcut değer ve diğer OFET parametreleri kullanılarak deneysel verilerden (OFET çıkış ve transfer eğrileri) çıkarılabilir. OFET' in doyumluk siteminde tipik olarak hareketlilik aşağıda verilen denklemdeki gibi tanımlanır:

$$\mu_{sat} = \frac{dI_{DS,sat}}{dV_G} \frac{L}{WC_i} \frac{1}{V_G - V_{Th}} \quad (3.1)$$

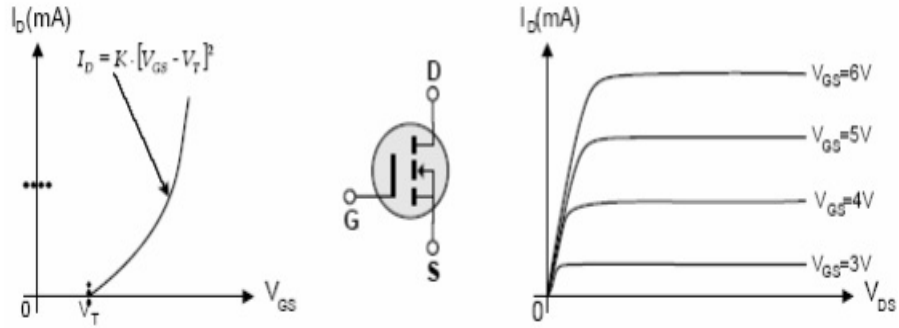
Doğrusal rejimde mobilite, kaynak ve savak elektrotları arasındaki aktif kanal boyunca neredeyse tek tip bir yük taşıyıcı konsantrasyonu meydana getirir. Transistörün yük hareketliliğini elde etmek için doyum bölgesi akımının kapı voltajına göre türevinin

alınması gerekmektedir. Lineer rejimin mobilitesi μ lin küçük bir V_{DS} savak voltajı için I_{DS} 'nin V_{GS} 'ye karşı eğimi olan transkondüktans ile hesaplanabilir

3.4.3. Eşik Voltajı

Eşik voltajı V_{Th} , devrelerin düzgün çalışmasını sağlamak için transistörün çalışmaya başladığı ve iletken kanalın oluştuğu minimum kapı voltaj değeridir. Transistör; bu gerilim değerinin altındaki kapı gerilimlerinde çalışmaz. Eşik voltajı terimi genellikle, OFET'lerde birikimin başlangıcında akımın akmaya başladığı kapı voltajını belirtmek için kullanılır. Eşik voltajı belirlenirken, bir $\sqrt{I_{DS}} - V_{GS}$ eğrisinin doğrusal kısmı, V_{GS} eksenindeki kesişme ile hesaplanır.

OFET'lerin eşik voltajları çeşitli etkilerden farklı sonuçlar verebilir ve kullanılan yarı iletken ve dielektriğe büyük ölçüde bağlıdır. Safsızlıklar, arayüz durumları ve şarj tuzakları eşik voltajının farklı çıkmasına veya düzgün çalışmamasında etkili faktörlerdir. Eşik voltajı eğrilerine aşağıdaki şekil 3.8 örnek verilebilir.



Şekil 3.8. $I_{DS} - V_{GS}$ transfer karakteristiğinden V_{Th} 'nin ekstrapolasyonu.

Transfer karakteristiğinin alındığı $I_{DS} - V_{GS}$ çıkış karakteristiğini gösterir.

3.4.4. Kapı sızıntısı

OFET cihazı üretiminde kapı kaçağı yoksa bias koşulları uygun a değerine ulaştığında kapı akımı sıfır amperdir. ($I_{GS} = 0$ A). Eksik kapı dielektrik, iletken yüzeyleri, transistör geçiş hacimleri, yarı iletken modelleme veya kapı akımının kaçağına bağlı olarak yarı iletkenler ve birçok devrenin performansı. Geometri nedenleri. Muhtemelen öyledir bu durumda Transistörün verimini olumsuz etkiler. İdeal bir OFET'te kapı kaçağı olmadığından, $I_D = -I_S$. En basit kaçak ölçümleri, $V_{GS} = 0$ olan V_{GS} aralığında yapılır,

$$I_D + I_S + I_G = 0 \quad (3.2)$$

3.4.5. Eşik gerilimi altı eğimi

Organik bir ince film transistörün açılma hızı, çok önemli bir parametre olan eşik altı salınım değeri tarafından belirlenir Denklem 3.3. Bir transistörün çıkış akımının açma-kapama durumu (V/on), logaritmik olarak artan açma-kapama oranına bağlı olan alt eşik salınım değerini hesaplamak için kullanılır. Eşik salınım değeri, bir transistörün verimliliğini/verimsizliğini belirlemek için kullanılır ve bu, çeşitli yalıtkanlar üzerine kaplanmış organik yarı iletken malzemeler altındaki özellikleri incelenerek daha fazla değerlendirilebilir. Alt eşik salınım değeri incelenerek benzer koşullarda hazırlanan transistörlerin performans özelliklerini karşılaştırmak mümkündür. Kaliteli bir transistör, mümkün olduğu kadar düşük bir eşik salınım değerine sahiptir. Organik yarı iletken/yalıtkan yüzeyinde yüksek eşik altı salınım değerlerinin varlığı istenmeyen eğri kaymalarına yol açarak ileri ve geri ölçüm değerlerinin taranması sırasında histerezis eğrisinin bozulmasına neden olabilir. Genel olarak alt eşik salınım değeri, arayüz tuzakları, yüzey morfolojisi, transistör yapısı, üretim ve ölçüm koşulları ve transistörü oluşturan malzemelerde tuzağın varlığı ile belirlenir. Eşik gerilimi altı eğimi (SS), transistörün aktif hale gelmesinden önce, eşiğin altında ölçülen V_{GS} 'ye karşı log ID'nin ters eğimi olan maksimum eğimle ilgili bir terimdir. Bu terim alt eşik yayılımını kutlamak için kullanılır. SS, kanalda bulunan yük gemileri üzerindeki alan yollarını 30'dan fazla gösterir. Arayüzdeki tuzakların değerlendirmeleriyle birlikte SS değeri de artar.

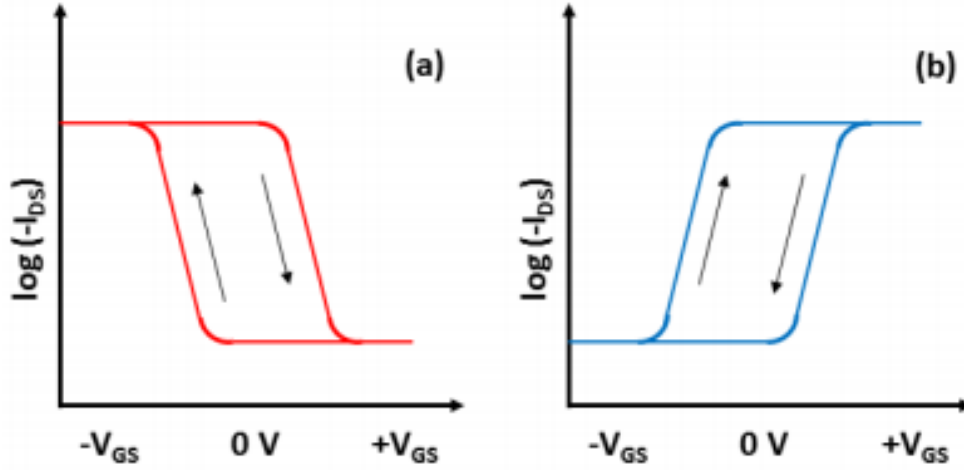
$$SS = \frac{\partial V_{gs}}{\partial (\log I_{ds})} \quad (3.3)$$

Bir transistörün salınım hızı, eşik gerilim altı eğimi tarafından belirlenir. İyi bir transistör, daha küçük bir değerle tanımlanır ve V/dec birimi cinsinden ifade edilir ("dec", I_{DS} 'in 10 kat arttığını gösterir). Bunun alternatif olarak, bazı malzemelerde veya delik ve elektron taşıma yarı iletken karışımlarında ikinci bir birikim bölgesine ve iki kutuplu davranışa karşılık gelebilir.

3.4.6. Histerisis etkisi

OFET'lerde histeresis eğrisi, savak ve kaynak elektrotları arasındaki akımın (I_{DS}), kapı elektrotuna uygulanan gerilim (V_{GS}) ile değişimiyle elde edilen transfer özelliklerini gösteren döngüsel bir eğridir. Kullanılan yarı iletkenin n-tipi veya p-tipi olmasına bağlı

olarak farklı bir histeresis eğrisi oluşur. n-tipi organik alan etkili transistörlerin karakterizasyonu için standart ölçüm teknikleri bulunmaktadır. Bu standartlara göre, ileri ve geri yönlü kapı gerilimlerinin süpürülmesi ve elde edilen verilerin analizi, organik alan etkili transistörlerin parametrelerini yanlış hesaplamaktan kaçınmak için önemlidir.



Şekil 3.9.(a) p-kanal OFET için, (b) n-kanal OFET için histeresis etkisinin ($\log I_{DS} - V_{GS}$) gösterimi.

Histeris üzerine yapılan araştırmalara göre, kaynak-savak akımının kaynak-savak gerilimine karşı çıktısı, eşik gerilimi, I_{off} durumundan I_{on} durumuna gerilimin süpürülmesi veya süpürme geriliminin başlangıç ve bitiş noktaları hakkında bilgi veremez. Histeris ölçümlerinde, kapı gerilimi eşdeğer adımlarla eşik geriliminden başlayarak artırılır. Ölçüm sırasında kapı geriliminin (V_{GS}) işareti değiştirilmez. Bu ölçüm yöntemi, organik alan etkili transistörlerin karakterizasyonu için histerise etkisinden bağımsız olarak mükemmel bir yöntem sunar. Ölçüm için sınırlı bir süre boyunca gerilim uygulanır. Uygulanan bu gerilimle kaynak-savak arasındaki akım (I_{DS}) ölçülür. Her gerilim artışından sonra aynı prosedür tekrarlanır. Bu yöntemle, organik alan etkili transistörlere ait mobilite gibi belirli parametrelere erişilebilir.

3.4.7. Alan-etkili yük hareketliliği

Organik yarıiletkenlerin karakterizasyonunda hareketlilik (μ) çok önemli bir faktördür. Güneş pilleri, OLED'ler ve OFET'ler gibi elektriksel aygıtların işlevselliği için hayati bir rol oynar. OFET'in kanalı etkin hale geldikten sonra, yük taşıyıcıları kaynak elektrodundan yarıiletken kanalı boyunca akarak akaç elektroduna ulaşır. Bu hareketin etkinliği ve hızı, cihazın alan etkili hareketliliği (μ , cm^2/Vs birimiyle) olarak genellikle

ifade edilir. Bir yük taşıyıcısının bir elektrik alanındaki sürüklenme hızı, o elektrik alanındaki yük hareketliliği ile ilişkilidir.

Yük hareketliliği,

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (3.4)$$

Denklem ile ifade edilir. Elde edilen transistörün I - V özellikleri deneysel verilere bakılarak belirlenebilir. μ için I_{DS} , V_{GS} ile orantılıdır. Doğrusal bölgedeki mobility denklemi μ_{lin}

$$\mu_{lin} = \frac{L}{C_i W} \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \quad (3.5)$$

Denklemi ile hesaplanabilir. Doyum bölgesindeki mobilite, μ_{sat} , V_{GS} 'ye bağlı olarak değişmektedir. Doyum bölgesindeki yük hareketliliği değeri denklemi ile hesaplanabilir.

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{C_i W} \left(\frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial V_{GS}} \right) \quad (3.6)$$

3.4.8. Açma kapama (on/off) oranı

OFET'lerdeki diğer önemli bir parametrede transistörün transfer karakteristiğinden elde edilen açma/kapama (on/off) değeridir. Alan etkili transistörün; (I_{on}/I_{off}) açık durumdaki (on state) savak akımının kapalı durumdaki (off state) savak akımına oranı kullanılarak tespit edilir. Bu oran transistör (on state/off state) karakteristiğine sahip olması gerektiğinden dolayı yüksek bir değerde olması istenmektedir.

Organik yarıiletken malzemenin iletkenliğine, transistörün mobilite değerine, gate yalıtkanın kapasitans değerlerine bağlı olarak, kaynak ve savak elektrotlarındaki kontak direncinin etkisi ihmal edildiğinde bu değer genel olarak değişmektedir.

Organik yarı iletken tabakadaki olması I_{off} değerinin az olması tabakada ki kirlilik değerinin düşük gelmesinden dolayıdır.

Belirli bir kapı gerilimi için doyumluk bölgesinde ulaşılan en yüksek akım, on-akımı (I_{on}) olarak temsil edilir. I_{on}/I_{off} oranı, OFET'in anahtarlama yeteneklerini gösteren ve

hem "Açık" hem de "Kapalı" sinyallerini verebilme kapasitesini ifade eden bir ölçüttür. Dolayısıyla, organik alan etkili bir transistörde, I_{off} değerini minimuma indirmek ve I_{on} değerini maksimuma çıkarmak istenilen özellikler arasındadır.

3.4.9. Geçiş İletkenlik Değeri

Geçiş iletkenlik değeri (g), sabit bir V_D voltajındaki $I_{DS}-V_{GS}$ eğrisinin değişim oranı olarak hesaplanır ve bu değer transistörün mobilite değerine bağlı olarak değişim gösterir. Aşağıdaki denklem yardımıyla geçiş iletkenlik değeri hesaplanır. Geçiş iletkenlik değeri;

$$g = \frac{\Delta I_{DS}}{\Delta V_{GS}} \quad (3.7)$$

Bu parametre alan etkili transistörün kazanç katsayısı olarak tanımlanır. Organik alan etkili transistörlerde kullanılan yüksek mobilite değerine sahip organik yarıiletkenlerde bu değer artmaktadır. Kaliteli bir alan etkili transistörde bu değer yüksek olması istenir.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. ÇALIŞMA KAPSAMINDA KULLANILAN MADDELER

Linoleik asit (cis-9, cis-12-oktadekadienoik asit olarak bilinir), Fluka (Steinheim, Almanya) tarafından sağlandı ve alındığı gibi kullanıldı. ε-Kaprolakton (ε-CL), Alfa Easer (Almanya) tarafından temin edildi ve anhidrous kalsiyum hidrür (CaH₂) üzerinde oda sıcaklığında 24 saat kurutulduktan sonra azaltılmış basınç altında fraksiyonel olarak damıtıldıktan sonra kullanıma hazır hale getirildi. Stiren (St), Aldrich (Almanya) tarafından sağlandı ve kullanmadan önce %10'luk sulu NaOH çözeltisi ile yıkama, anhidrous CaCl₂ üzerinde bir gece kurutma ve düşük basınç altında CaH₂ üzerinde damıtma yoluyla tamamen saflaştırıldı. Daha önce belirtildiği gibi, PLina, linoleik asidin oksidasyonu ile sentezlendi [30]. Pentametildietilentriamin (PMDETA), kalay(II) 2-etil heksanoat (Sn(Oct)₂), dietanolamin ve 2-bromopropiyonil bromür, Sigma-Aldrich (Almanya) tarafından sağlandı. Bakır(I) klorür (CuCl; ≥98%, Sigma-Aldrich, Almanya), buzlu asetik asitte karıştırılarak bir gece boyunca saflaştırıldı. Analitik kalitedeki tetrahidrofuran (THF), kloroform (CHCl₃), diklorometan (CH₂Cl₂), metanol (CH₃OH) ve petrol eteri Merck (Almanya) tarafından satın alındı ve damıtılmaya gerek olmadan kullanıldı.

4.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Tez kapsamında elde edilen graft kopolimerlerin karakterizasyonları Düzce Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı (DÜBİT), kimya bölümünde bulunan cihazlarla ve Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (GRÜMLAB), yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

4.2.1. Manyetik Karıştırıcı

Modeli IKARCT olan ısıtıcılı, manyetik karıştırıcılardan faydalanıldı. Buna bağlı termostat kontrol ünitesi de bulunmaktadır.

4.2.2. Vakumlu etüv

Polimerlerin kurutabilmesi amacıyla markası Nüve, modeli EV 018 olan vakumlu etüvden faydalanıldı. Basıncı 760 mmHg'ye indirmek amacıyla markası GAST, modeli

0523-V3-G2IDX olan vakum pompasından faydalanıldı.

4.2.3. (FT-IR) Fourier Transformlı İnfrared Spektrofotometresi

Bu çalışmada IR Prestige 21 model FTIR ve Shimadzu FTIR Spektrometre 100 kullanılarak FT-IR ve FT-IR (zayıflatılmış toplam yansıma spektroskopisi) spektrumları toplandı. Dalga boyu genişliği 600-4000 cm^{-1} aralığında alınmıştır.

4.2.4. (NMR) Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometresi

Graft kopolimerlerin ^1H NMR spektrumları Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde ki (GRÜMLAB) Bruker Avance III 400 MHz NMR cihazı ile elde edilmiş ve ölçümlerde çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır.

4.2.5. (DSC) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

DSC ölçümlerinde Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBİT) Laboratuvarındaki polimerlerin termal analizi için nitrojen altında bir Shimadzu diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) DSC 60 serisi sistemi kullanıldı.

4.2.6. (TGA) Termal Gravimetrik Analiz

Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBİT) Laboratuvarındaki markası Shimadzu DTG 60H-DSC 60 modeli TGA ölçümlerinde faydalanılmış olup, örneklerin ısı etkisi ile bozunma ve kütle kayıpları, 20-600 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık değerlerinde gözlenmiştir.

4.2.7. (GPC) Jel Geçirgenlik Kromatografisi

GPC analizleri için elde edilen polimerlerin Düzce Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarındaki EcoSEC HLC-8320 GPC sistemi kullanılmıştır. GPC cihaz ölçümlerinde THF, 40 $^{\circ}\text{C}$ 'de akış hızı 0.6 mL/dak'lık, UV (254 nm), RI detektörü ve 25 PSt standartları (1.26 kDa, 4.92 kDa, 9.92 kDa, 30.3 kDa, 60.45 kDa, 170.8 kDa ve 299.4 kDa) kullanıldı. GPC cihazıyla polimerlerin molekül ağırlığı ölçümü yapılmıştır.

4.2.8. Keithley 2612b Akım-Gerilim Kaynağı

Düzce Üniversitesi Fizik Araştırma laboratuvarında bulunan Keithley 2612b cihazı Elektriksel testler için kullanılmıştır.

4.2.9. Fiziksel Buhar Biriktirme Cihazı

Düzce Üniversitesi Fizik Araştırma laboratuvarında bulunan Fiziksel Buhar Biriktirme Cihazı (Nanovak Belljarr NVBJ 300TH Termal Buharlaştırıcı (PVD)) Metal kontakların kaplanmasında kullanılmıştır.

4.2.10. Döndürerek Kaplama

Düzce Üniversitesi Fizik Araştırma laboratuvarında bulunan kendi tasarımıımız olan Döndürerek Kaplama (Spin Coater) Cihazı yarıiletken ve yalıtkan tüm çözeltilerin ITO yüzeyine kaplanmasında kullanılmıştır.

4.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

4.3.1. Laboratuvar Koşullarında Linoleik Asit Otooksidasyonu

Otookside yağ asidi elde etmek için, 15 g linoleik yağ asidi, 24 cm çapına sahip cam petri kabına konulup oda sıcaklığında 90 gün boyunca güneş ışığına maruz bırakıldı. 90 gün sonunda, cam petri yüzeyin de polimer jel film tabakası şeklinde oluşan viskoz bir sıvı elde edildi. Oluşan polimerik yağ asidi oda sıcaklığına 1 gün boyunca kloroform içinde çözülüp, filtre kâğıdından süzüldü. Süzülen kısım evaporatör de uçuruldu. Elde edilen viskoz sıvı 25 °C' de vakumlu etüvde 5 saat boyunca kurutuldu. Elde edilen polimerik otookside yağ asidi deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere buzdolabında +4 °C'de muhafaza edildi.

4.3.2. Polimerik Linoleik Asitin Hidroksilasyonu

Hidroksillenmiş yağ asiti eldesi için 50 g yağ asidi ve 50 ml dietanol amin 250 ml cam bir balon içerisine konularak 90 °C'lik yağ banyosunda 24 saat süreyle reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen ürüne 25 mL aseton eklenerek çözünmesi sağlandı, çözünen ürün süzüldü ve 200 ml petrol eteri eklenerek çöktürüldü. Hidroksillenmiş yağ asidi 24 saat boyunca vakumlu etüvde oda sıcaklığında kurutuldu. Elde edilen hidroksillenmiş yağ asidi deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere buzdolabında +4 °C'de muhafaza edildi.

4.3.3. Graft Kopolimerlerin Saflaştırılması

Graft kopolimerlerin elde edilmesi sırasında ortamda polimerizasyon koşullarına bağlı olarak farklı büyüklüklerde zincirler içeren safsızlıklar bulunur. Bu nedenle graft kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yardımı ile içlerindeki safsızlıklar uzaklaştırılabilir. Polimerleşme sırasında oluşan safsızlıkları kolon kromatografisi ile de uzaklaştırılabilir. Bunun için polimer çözeltileri kloroformda çözülerek silika jel kolonundan geçirilerek safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra üzerine damla damla metanol damlatıldı ve büyük polimer molekülleri elde edilmiş oldu.

4.3.4. Polimerik Linoleik Asitin Bromlanması

Hidroksillenmiş polimerik yağ asidinin bromlama reaksiyonu; Belirlenen miktarlarda hidroksillenmiş yağ asidi (PLina-OH), diklorometan (CH_2Cl_2), trietilamin (TEA) 500 mL'lik balon içerisinde mağnetik karıştırıcı 0 °C de su-buz banyosuna konuldu ve üzerine damla damla 2-bromopropiyonil bromür ve diklorometan (CH_2Cl_2) ilavesi ile reaksiyonun 0 °C de ekleme işlemi bitene kadar devam edildi. Daha sonra bu karışım oda sıcaklığında bir gün boyunca karıştırıldı. Bir gün karıştıktan sonra saflaştırma işlemi için, elde edilen karışıma soğuk dietileter ilavesiyle TEA tuzlarını çöktürülmesi sağlandı. Çöktürülen TEA tuzları süzme işlemiyle ayrıldı. Süzüntüdeki dietileter evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan madde kloroformda çözülüp ve saf suyla yıkandı, yıkama işlemi yapıldıktan sonra madde içindeki suyu uzaklaştırmak için sodyum sülfat (Na_2SO_4) eklenip 1 saat karıştırıldı ve içindeki sodyum sülfat tuzunlarını uzaklaştırmak için süzüldü, süzüntüdeki kloroform evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen ürüne petrol eteri ilave edildi, petrol eteri dekante edilerek ortamdaki ayrıldı ve ürün içindeki petrol eteri evaporatörde uçuruldu daha sonra oda sıcaklığında vakumlu etüvde elde edilen polimerler kurutuldu. PLina-OH ile 2-bromopropiyonil bromür arasında; 1/1, 1/5, 1/10, 1/20 mol oranlarında bromlama işlemi gerçekleştirildi.

4.3.4.1. Hidroksillenmiş Yağ Asidinin 2-Bromopropiyonil Bromür İle 1:1 Oranında Sentezi

Hidroksillenmiş yağ asidi (50 g) tartılarak 500 ml balona alındı ve üzerine 40 mL CH_2Cl_2 eklenerek seyreltildi. Seyreltilmiş olan çözelti su-buz banyosuna alınarak üzerine 7,74 mL trietilamin eklendi. Çözelti üzerine damlalıklı kondenser kullanılarak 40 ml CH_2Cl_2 'da çözünmüş 5,82 mL 2-bromopropiyonil bromür 90 dakika boyunca damla damla eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra çözelti oda sıcaklığına alınarak ağzı kapatılarak 24 saat süreyle reaksiyona bırakıldı. Bir gün karıştıktan sonra kolon

kromatografisi ile saflaştırma işlemi yapıldı. Elde edilen graft kopolimer yeniden çöktürme işlemi yapıldıktan sonra PLina-g-PSt-g-PCL beyaz toz halde elde edildi. Daha sonra OFET cihaz uygulamalarında kullanılmak üzere oda koşullarında saklanmıştır.

Hidroksillenmiş Yağ Asidinin 2-Bromopropiyonil Bromür ile 1:5 Oranında Sentezi

Hidroksillemiş yağ asidi (50 g) tartılarak 500 mL balona alındı ve üzerine 40 mL CH_2Cl_2 eklenerek seyreltildi. Seyreltilmiş olan çözelti buz banyosuna alınarak üzerine 38,72 mL trietilamin eklendi. Çözelti üzerine damlalıklı kondenser kullanılarak 40 mL CH_2Cl_2 'da çözünmüş 29,10 mL 2-bromopropiyonil bromür 90 dakika boyunca damla damla eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra çözelti oda sıcaklığına alınarak ağzı kapatılarak 24 saat süreyle reaksiyona bırakıldı. Bir gün karıştıktan sonra kolon kromatografisi ile saflaştırma işlemi yapıldı. Elde edilen graft kopolimer yeniden çöktürme işlemi yapıldıktan sonra PLina-g-PSt-g-PCL beyaz toz halde elde edildi. Daha sonra OFET cihaz uygulamalarında kullanılmak üzere oda koşullarında saklanmıştır.

4.3.4.2. Hidroksillenmiş Yağ Asidinin 2-Bromopropiyonil Bromür İle 1:10 Oranında Sentezi

Hidroksillemiş yağ asidi (50g) tartılarak 500 mL balona alındı ve üzerine 40 mL CH_2Cl_2 eklenerek seyreltildi. Seyreltilmiş olan çözelti buz banyosuna alınarak üzerine 77,4 mL trietilamin eklendi. Çözelti üzerine damlalıklı kondenser kullanılarak 40 mL CH_2Cl_2 'da çözünmüş 58,2 mL 2-bromopropiyonil bromür 90 dakika boyunca damla damla eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra çözelti oda sıcaklığına alınarak ağzı kapatılarak 24 saat süreyle reaksiyona bırakıldı. Bir gün karıştıktan sonra kolon kromatografisi ile saflaştırma işlemi yapıldı. Elde edilen graft kopolimer yeniden çöktürme işlemi yapıldıktan sonra PLina-g-PSt-g-PCL beyaz toz halde elde edildi. Daha sonra OFET cihaz uygulamalarında kullanılmak üzere oda koşullarında saklanmıştır.

4.3.4.3. Hidroksillenmiş Yağ Asidinin 2-Bromopropiyonil Bromür İle 1:20 Oranında Sentezi

Hidroksillemiş yağ asidi (50 g) tartılarak 500 ml balona alındı ve üzerine 40 mL CH_2Cl_2 eklenerek seyreltildi. Seyreltilmiş olan çözelti buz banyosuna alınarak üzerine 154,8 ml trietilamin eklendi. Çözelti üzerine damlalıklı kondenser kullanılarak 40 ml CH_2Cl_2 'da çözünmüş 116,4 mL 2-bromopropiyonil bromür 90 dakika boyunca damla damla eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra çözelti oda sıcaklığına alınarak ağzı kapatılarak 24 saat süreyle reaksiyona bırakıldı. Bir gün karıştıktan sonra kolon kromatografisi ile

saflaştırma işlemi yapıldı. Elde edilen graft kopolimer yeniden çöktürme işlemi yapıldıktan sonra PLina-g-PSt-g-PCL beyaz toz halde elde edildi. Daha sonra OFET cihaz uygulamalarında kullanılmak üzere oda koşullarında saklanmıştır.

4.3.5. ATRP ve Halka Açılma Polimerizasyonu ile PLina-g-PSt-g-PCL Graft Kopolimerlerin Sentezi

Üç bloklu graft kopolimerler tek basamakta (one-pot) ATRP/HAP yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu yöntemde, PLina-Br yapısında bulunan Brom uçları bir vinil monomerini polimerleştirirken aynı anda PLina'nın –OH gruplarının ϵ -kaprolakton ile halka açılma Polimerizasyonu vermesiyle gerçekleşmektedir. Böylece PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimeri sentezlenmiştir. Polimerizasyon süresi, başlatıcı konsantrasyonu ve monomer konsantrasyonu gibi temel parametreler incelenmiştir. PLina-OH ile 2-bromopropiyonil bromür arasında; 1/1, 1/5, 1/10, 1/20 mol oranlarında bromlama işlemi ile PLina-Br, PLina-5Br, PLina-10Br ve PLina-20Br 4 yeni makro başlatıcı elde edilmiştir. Bu 4 yeni makro başlatıcının Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ve Halka Açılma Polimerizasyonu (HAP) sentezlenen PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen graft kopolimerlerin karakterizasyonları için GPC, FT-IR, ^1H NMR, DSC ve TGA teknikleri kullanılmıştır.

4.3.5.1. ATRP/Halka Açılma Polimerizasyonu (One-pot) Yöntemiyle Elde Edilen Graft Kopolimerizasyon Üzerine Stiren Oranın Etkisi

Şilenk tüpü önce bek alevinde ısıtılarak nem uzaklaştırıldı ve [kalay(II) 2-etil heksanoat)/ ϵ -CL: 1/100] ve [PLina-Br]:[CuCl]:[PMDETA]:[1]:[1]:[3] mol oranlarında CuCl, kalay (II) 2-etil heksanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine 1.00 g PLina-Br, 1,43 mL ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) monomeri ve 0,76, 1,54, 3,08, 6,15 ve 12,30 mL miktarlarında stiren ayrı ayrı şilenk tüpüne eklendi ve son olarak argon gazı altında PMDETA ilavesiyle, 110 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 24 saat polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı kloroform (CHCl_3)'da çözülerek soğuk metanolde çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

4.3.5.2. One-Pot Yöntemiyle Elde Edilen Graft Kopolimerizasyon Üzerine ϵ -CL Oranın Etkisi

Şilenk tüpü önce bek alevinde ısıtılarak nem uzaklaştırıldı ve [kalay(II)-etil heksanoat)/ ϵ -CL: 1/100] ve [PLina-Br]:[CuCl]:[PMDETA]:[1]:[1]:[3] mol oranlarında

CuCl kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine 1.00 g PLina-Br, 1,54 mL stiren monomeri 0,72, 1,44, 2,86, 5,72, 11,44 mL miktarlarında ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) ayrı ayrı şilenk tüpüne eklendi ve son olarak argon gazı altında PMDETA ilavesiyle, 110 °C' ye ayarlanmış yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 24 saat polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı kloroform (CHCl₃)'da çözülerek soğuk metanolde çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

4.3.5.3. One-Pot Yöntemiyle Elde Edilen Graft Kopolimerizasyon Üzerine PLina-Br Oranın Etkisi

Şilenk tüpü önce bek alevinde ısıtılarak nem uzaklaştırıldı ve [kalay(II)-etil hekzanoat)/ ϵ -CL: 1/100] ve [PLina-Br]:[CuCl]:[PMDETA]:[1]:[1]:[3] mol oranlarında CuCl, kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine 1.44 mL ϵ -kaprolakton (ϵ -CL), 1.54 mL stiren monomeri ve 0,25, 0,50, 1,00 ve 1,50 g miktarlarında PLina-Br ayrı ayrı şilenk tüpüne eklendi ve son olarak argon gazı altında PMDETA ilavesiyle, 110 °C' ye ayarlanmış yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 24 saat polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı kloroform (CHCl₃)'da çözülerek soğuk metanolde çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

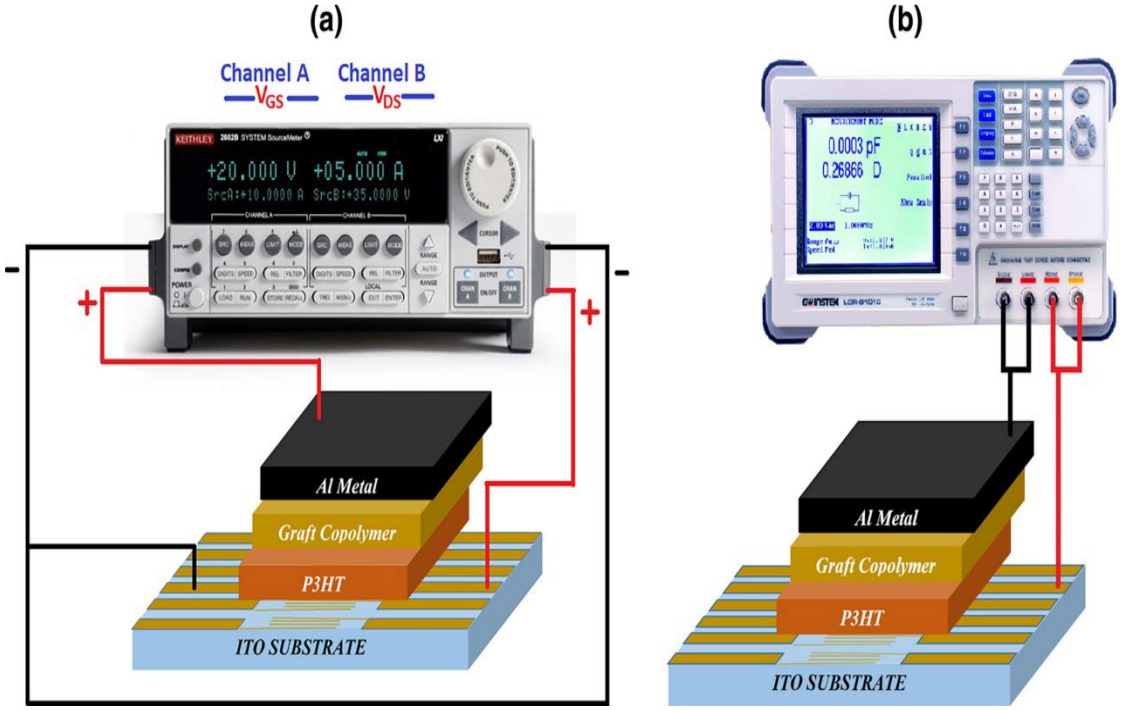
4.3.5.4. One-Pot Yöntemiyle Elde Edilen Graft Kopolimerizasyon Üzerine Zamanın Etkisi

Şilenk tüpü önce bek alevinde ısıtılarak nem uzaklaştırıldı ve [kalay(II)-etil hekzanoat)/ ϵ -CL: 1/100] ve [PLina-Br]:[CuCl]:[PMDETA]:[1]:[1]:[3] mol oranlarında CuCl, kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine 1.44 mL ϵ -kaprolakton (ϵ -CL), 1,54 mL stiren ve 1.00 g PLina-Br ayrı ayrı şilenk tüpüne eklendi ve son olarak argon gazı altında PMDETA ilavesiyle, 110 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 1, 3, 5, 8, 12, 18 ve 24 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı kloroform (CHCl₃)'da çözülerek soğuk metanolde çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

4.4. SENTEZLENEN POLİMERLERİN OFET UYGULAMALARI

4.4.1. ATRP/Halka Açılma Polimerizasyonu (One-pot) Tekniğiyle Sentezlenen 3 Bloklü Graft Kopolimerlerin OFET Üretimi

PLina-g-PSt-g-PCL kopolimeri ile OFET cihazlarının hazırlanmasında, kaynak/savak elektrotu olarak Ossila firmasından satın alınan önceden şekillendirilmiş indiyum kalay oksit (ITO) substratları ve kapı elektrotu olarak yüksek saflıkta Al metal (%99,999) kullanıldı. Kanal aralığı arttırılmış ITO substratlarının yüzeyleri temizlendi. Bunun için, ITO substratları önce alkalik çözeltilerde, ardından diklorobenzen içinde yıkandı. ITO substratları daha sonra sırasıyla aseton ve etanol ile temizlenerek nemin önlenmesi için inert gaz ortamında kurutuldu. Daha sonra, %0,8 konsantrasyonda poli(3-heksiltiyofen) (P3HT)/kloroform çözeltisi, önceden kalıplanmış tabanlar üzerinde aktif bir tabaka oluşturmak için hazırlandı. Bir spin kaplama sistemi kullanılarak kaynak/deşarj elektrotları kaplandı ve 1800 rpm'de 30 saniye döndürüldü. P3HT ince filminin kloroformun uzaklaştırılması için 150 °C'de 60 saniye boyunca sıcak plakada ısıl işlem uygulandı. Yalıtkan malzeme olarak %3 PLina-g-PSt-g-PCL /metil etil keton çözeltisi hazırlandı. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimeri, yalıtkan bir malzeme olarak 1800 rpm'de 60 saniye boyunca aktif tabakanın üzerine kaplandı. OFET cihazının hazırlanmasından sonra, tüm elektriksel testler OFET test kartı üzerinden, ışısız ve oda sıcaklığında Keithley 2612B SMU cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Cihazın çıkış özellikleri, şematik olarak gösterilen Şekil. 4.1(a) ile kapı-kaynak voltajı (V_{GS}) -10 ile -30 V ve savak-kaynak voltajı (V_{DS}) 0 ile -40 V aralığında OFET cihazının elektriksel analizi için belirlendi. Ayrıca, C_i-f ve C_i-V analizi, Şekil 4.1(b) de gösterildiği, GW Instek 8105 LCR ile birlikte Keithley 2400 (± 200 V) DC voltaj kaynağı kullanılarak ITO/P3HT/PLina-g-PSt-g-PCL/Al yapısı için gerçekleştirildi.



Şekil 4.1. Elektriksel karakterizasyon için deneysel kurulumun şematik gösterimi: (a) OFET test ölçüm sistemi; (b) empedans ölçümü sistemi.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

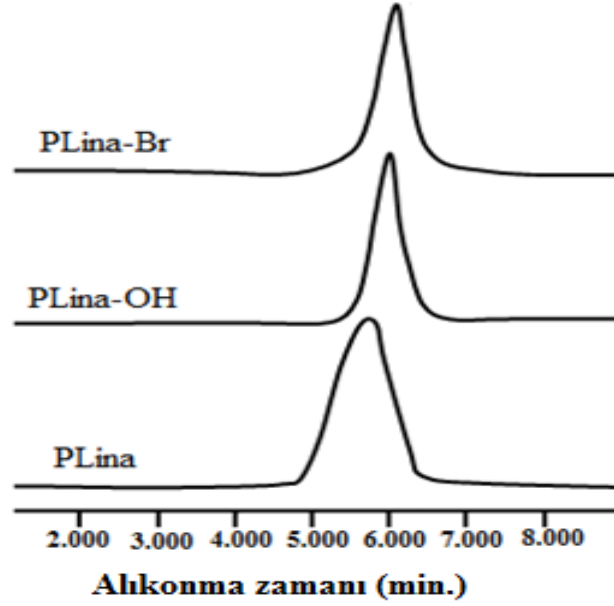
5.1. FONKSİYONLANDIRILMIŞ LİNOLEİK ASİT'İN KARAKTERİZASYONU

Bu tez çalışmasında belirli miktardaki linoleik yağ asiti havanın oksijeni ile otookside edilerek polimerik otookside yağ asitleri elde edildi. Bu otookside yağ asidi dietonol âmin ile hidroksilasyon reaksiyonu uğratarak hidroksillenmiş polimerik yağ asidi elde edildi. Elde edilen bu hidroksillenmiş yağ asidi 2-bromopropiyonil bromür ile reaksiyona sokularak bromlanmış yağ asiti elde edildi. Bu elde edilen polimerik bromlanmış yağ asidi ATRP ve HAP polimerizasyonunda makro başlatıcı olarak kullanıldı. Fonksiyonlandırılmış linoleik yağ asidinin yapısal karakterizasyonları FT-IR, ¹H NMR ve Elementel Analiz ile incelendi. Elde edilen graft kopolimerlerin termal özellikleri DSC ve TGA teknikleri ile analiz edildi. Elde edilen graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları GPC yöntemiyle incelendi. Fonksiyonlandırılmış yağ asidi yapılarının ve elde edilen graft kopolimerlerin yapısal karakterizasyon gösterimi sırasıyla (şekil 5.1), (şekil 5.2) ve (şekil 5.3'te) gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 PLina, PLina-OH ve PLina-Br molekül ağırlıkları ve elemental analiz sonuçları.

Kod	Dönüşüm (wt%)	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	M _w /M _n	Elm. Analiz, (wt%)			
					C	H	N	O
PLina	99	1.06	2.41	2.27	37.12	7.04	-	55.84
PLina-OH	80	0.81	0.89	1.10	55.20	9.70	6.10	29.00
PLina-Br	88	0.92	1.22	1.33	47.30	8.00	5.20	39.50

Tez kapsamında, linoleik asidin laboratuvar koşulları altında otooksidasyonu, hidroksilasyonu ve bromlanması yapıldı. Çizelge 5.1'de molekül ağırlıkları ve elemental analiz sonuçları verilmiştir. Otooksidasyon sonucunda, linoleik asidin GPC sonuçlarına göre molekül ağırlığı (M_n) 1.060 (kDa) (Đ: 2,27), hidroksilasyon sonucuna göre molekül ağırlığı 0.810 (kDa) (Đ: 1,10) ve bromlanmış polimerik yağ asidinin ise molekül ağırlığı 0.922 (kDa) (Đ: 1.33) olarak belirlenmiştir. Şekil 5.1'de fonksiyonlandırılmış yağ asidinin GPC diyagramları gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Fonksiyonlandırılmış yağ asidinin GPC diyagramları.

Otooksidasyon sonunda oluşan polidoymamış yağ asitlerine ait karakteristik pikler, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda belirgin şekilde gözlenmektedir. Otooksidasyonla elde edilen polidoymamış yağ asitlerinde, $-\text{CH}_2\text{O}-$ metoksit grupları $\delta = 3.3-3.7$ ppm kimyasal kayma aralığında belirgin pikler verdiği görülmektedir. Bu pikler, hava ve güneş ışığı altında oksitlenme sonucunda ortaya çıkan yapısal değişiklikleri yansıtmaktadır. Ayrıca, yağ asitlerinin vinil protonları $\delta = 5.8-6.4$ ppm aralığında yer alırken, $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ gruplarına ait protonlar ise $\delta = 2.3$ ppm'de belirgin pikler olarak gözlenmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu analizi sonucunda, otoksidasyon süreciyle meydana gelen polidoymamış yağ asitlerindeki yapısal değişiklikleri ve farklı proton gruplarının varlığını açıklamaktadır.

Otookside polimerik linoleik yağ asit'in (PLina) FT-IR spektrumunda gözlenen epoksit gruplarının 800 cm^{-1} de, hidroperoksit gruplarının 3320 cm^{-1} 'deki pikleri otoksidasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. PLina'ya ait 2980 cm^{-1} de absorpsiyon bantlarına ait pik, 1740 cm^{-1} de ester gruplarının karbonilleri ve 1150 cm^{-1} de eter gruplarına ait pikler görülmektedir.

Dietanolamin ile reaksiyon sonucunda sentezlenen hidroksillenmiş polimerik linoleik yağ asitleri elde edilmiştir. Bu hidroksillenmiş yağ asitleri, $^1\text{H-NMR}$, GPC, FT-IR ve elementel analizler kullanılarak karakterize edilmiştir. Otooksidasyon sonucu elde edilen yağ asit polimerlerinin hidroksillenmesi reaksiyon koşulları ve karakterizasyon

yöntemleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Polimerlerin hidroksillenmesi, dietanolamin ile reaksiyon sonucunda peroksit ve epoksit gruplarının açılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Dietanolamin, yağ asidini parçalayarak en fazla iki yağ asidi tekrarlayan birime dönüştürmüştür. Bu nedenle, hidroksillenmiş polimerik linoleik asidin molekül ağırlığı küçülmüştür. Polimerik otookside yağ asidinin FT-IR spektrumunda aşağıdaki bantlar gözlenmiştir.

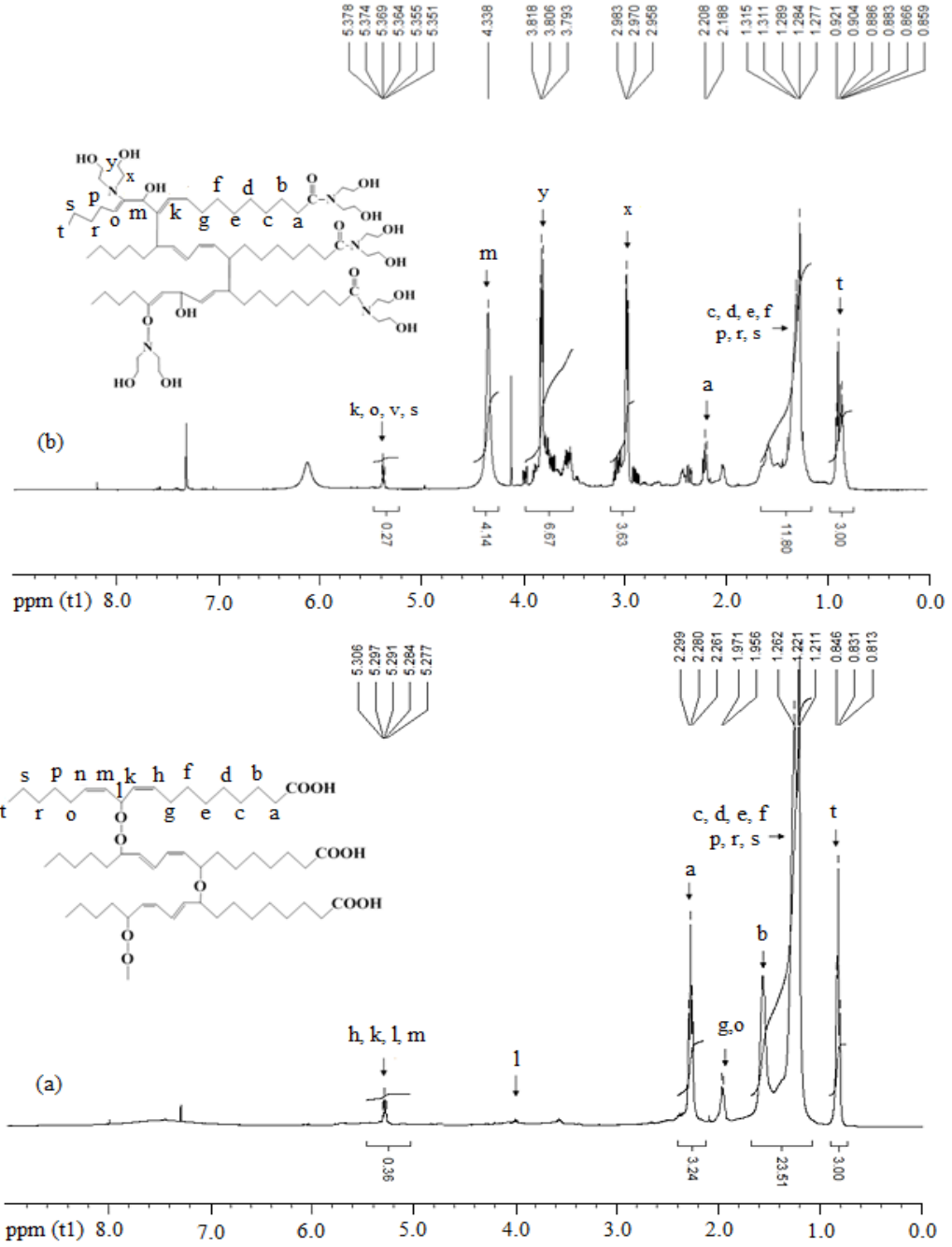
Hidroperoksit gruplarına ait bant, 3460 cm^{-1} 'de gözlenmekte iken dietanol amin kullanılarak hidroksillenmiş yağ asit polimerinin FT-IR spektrumuna ait bantlar, 3290 cm^{-1} 'de (-OH, -NH₂, -NH) grupları, 1600 cm^{-1} 'de (-C=O) amid grubuna bağlı karbonil ve 1042 cm^{-1} 'de (-C-O) bağına ait bant görülmektedir. Polimerik linolik asite bağlı ester karbonil pikleri 1740 cm^{-1} 'de gözlenen pik ve 1154 cm^{-1} ve 1092 cm^{-1} 'de görülen C-O bantları kaybolmuştur.

Otookside linoleik asit ve hidroksillenmiş linoleik asidin ¹H-NMR sonuçları aşağıda görülmektedir. Otooksidasyonla oluşmuş polidoymamış yağ asitlerinin -CH₂-O- oksit grupları, $\delta = 3.3-3.7$ ppm kimyasal kayma aralığında gözlenmektedir. Yağ asitlerinin vinil protonları $\delta = 5.5-6.4$ ppm aralığında bulunurken, -CH₂-COOH gruplarına ait protonlar $\delta = 2.3$ ppm'de gözlenmektedir. Hidroksillenmiş yağ asit polimerinin (-N-CH₂-CH₂-OH) grupları $\delta = 2.7$ ppm'de, (-C-O-) grupları $\delta = 4.0$ ppm'de ve (-C-OH) grupları ise $\delta = 3.4- \delta = 3.7$ ppm aralığında görülmektedir. $\delta = 3.9-4.1$ ppm'de ise CH₂O(OC-)-CHO(OC-)-CH₂O(OC-) ait pik kaybolmuştur.

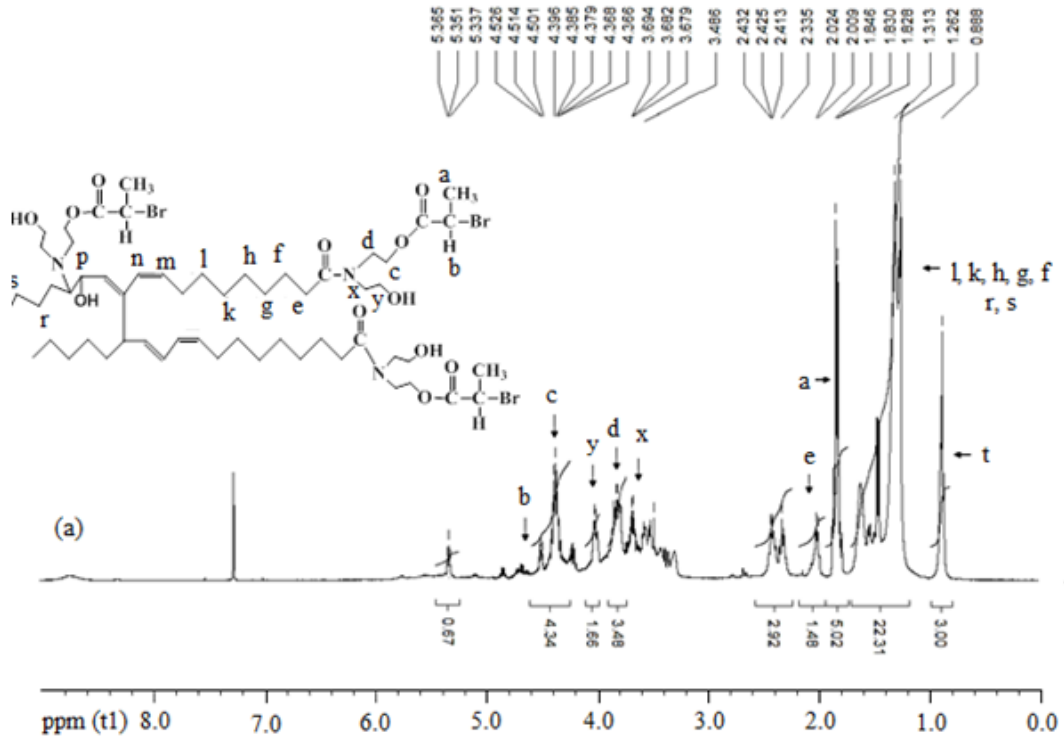
Bromlu polimerik linoleik asit (PLina-Br)

2-bromopropiyonil bromürünün hidroksil grup içeren birçok polimer (monomer ve makromonomer mikro boncuklar, formaldehit reçinesi, agaroz palmitatı ve polisakkaritler) modifikasyonunda kullanıldığı bildirilmiştir [55–60]. Bu nedenle, bu çalışmada PLina'yı bromlama amacıyla 2-bromopropiyonil bromür kullanılmıştır. Bromo-fonksiyonel polimerik linoleik asidin (PLina-Br) hazırlanması, PLina'nın hidroksil fonksiyonunun 2-bromopropiyonil bromürün varlığında Et₃N'nin bulunduğu koşullarda esterleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir ve bu birime bir bromür fonksiyonu kazandırılmıştır (Şekil 5.1). Şekil 5.2'de, PLina-Br'nin GPC analizi, ortalama molekül ağırlıklarında mütevazı bir değişiklik gösterir ve ölçülen Mn değeri 920 Da'dır (Çizelge 5.1).

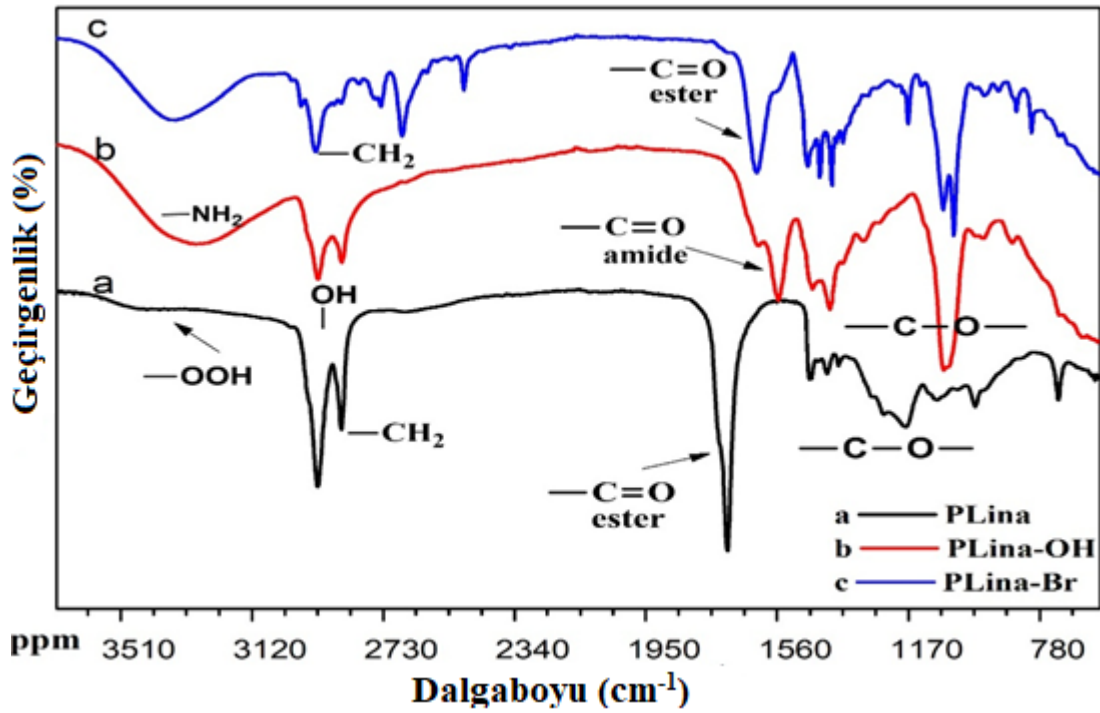
PLina-Br'nin kimyasal yapısını değerlendirmek için ^1H NMR ve FT-IR ile yapılan spektrometrik karakterizasyon da kullanılmıştır. PLina-Br'nin ^1H NMR spektrumu, protonların $\delta = 4.35\text{-}4.40$ ppm ($-\text{CH}-\text{Br}$) ve $\delta = 1.40\text{-}1.45$ ppm $\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Br}$ rezonans sinyallerini göstermektedir (Şekil 5.2). 2-bromopropiyonil bromür ile indüklenen PLina-Br'nin FT-IR spektrumu, 1620 cm^{-1} 'de yeni bantlar içermektedir (ester karbonil grubu, Şekil 5.3).



Şekil 5.2. Polimerik linoleik asidin (PLina) ^1H -NMR spektrumu, (a) polimerik linoleik asit, (b) Dietanolamin hidroksile edilmiş yağ polimerik linoleik asit.



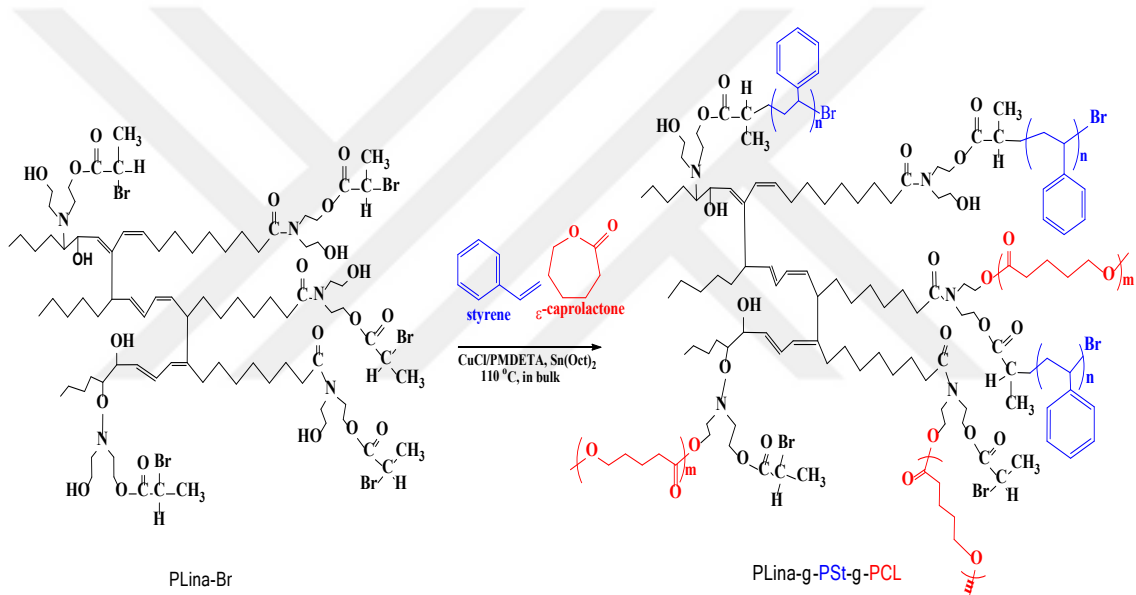
Şekil 5.3. 2-bromopropiyonil bromürle bromlanmış polimerik linoleik asidin ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.4. Polimerik linoleik asit (PLina) FT-IR spektrumu (a) polimerik linoleik asit, (b) Dietanolamin hidroksile edilmiş yağ polimerik linoleik asit, (c) 2-bromopropiyonil bromürle bromlanmış polimerik linoleik asit.

5.2. GRAFT KOPOLİMERLERİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Bu tez çalışmasında, ilk defa polimerik linoleik yağ asidi ATRP-HAP polimerizasyonun da makro başlatıcı olarak kullanılmıştır. ATRP ve HAP polimerizasyon teknikleri tek bir basamakta gerçekleştirilmiştir. Böylece ilk kez bu yöntem kullanılarak PLina-g-PSt-g-PCL gibi graft kopolimerleri başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Bu yaklaşım, ilaç salınım sistemleri, elektronik ve biyomedikal gibi birçok uygulama alanında kullanılan önemli bir araçtır. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinin sentezine ait temsili reaksiyon şeması Şekil 5.5'te gösterilmiştir.



Şekil 5.5. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinin temsili sentez mekanizmasının gösterimi.

5.2.1. PLina-Br Makro Başlatıcı Kullanarak Graft Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Tez kapsamında, ATRP-HAP makrobaşlatıcısı PLina-Br, bir lakton ve bir vinil monomerin tek adımda işlenmesinde başarıyla kullanılmıştır. PLina-Br, ϵ -CL monomerinin HAP'nu ve St monomerinin ATRP'nu aynı anda başlatabilen hem hidroksil gruplarına hem de bromin gruplarına sahiptir. CuCl/PMDETA'nın ATRP katalizörü ve kalay (II) 2-etil hekzanoatın halka açılma katalizörü varlığında, ϵ -CL monomerinin HAP'nu ve St monomerinin ATRP'nu aynı anda gerçekleştirilerek PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerleri elde edilmiştir. PLina-g-PSt-g-PCL graft

kopolimerleri, PLina-Br makrobaşlatıcısı kullanılarak başlatılan St monomer ve ϵ -CL monomer kombinasyonundan üretilmiştir. Tek basamakta aynı kapta ATRP ve HAP reaksiyonları, PLina-Br makrobaşlatıcısının kullanımıyla Stiren monomer konsantrasyonlarının değiştirilerek kopolimerizasyon üzerindeki etkilerini araştırmak için kullanılmıştır. Deneysel koşullar ve sonuçlar Çizelge 5.2'de verilmiştir.

St monomer miktarındaki artışa karşı graft kopolimer üzerindeki polimerizasyon koşullarının etkisi araştırıldı. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerin PLina-Br ve ϵ -CL monomerinin miktarlarını sabit tutarak St monomerinin miktarı değiştirildi. Çizelge 5.2'de görüldüğü gibi, polimer dönüşüm miktarının St monomer miktarındaki artışla birlikte arttığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.2 St monomer miktarının graft kopolimerizasyonu üzerindeki etkileri.

Polimerler ^a	St (mL)	Verim (wt%) ^b	PLina (wt%) ^c	PSt (wt%) ^c	PCL (wt%) ^c	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	D
PLina-g-PSt1-g-PCL	0.76	31	3.50	94.8	1.70	4.50	7.72	1.73
PLina-g-PSt2-g-PCL	1.54	44	2.74	96.0	1.20	8.78	14.55	1.65
PLina-g-PSt3-g-PCL	3.08	50	2.24	96.8	0.92	8.04	12.74	1.58
PLina-g-PSt4-g-PCL	6.15	53	1.16	98.0	0.40	14.40	21.35	1.48
PLina-g-PSt5-g-PCL	12.30	78	1.10	98.5	0.50	12.58	16.67	1.32

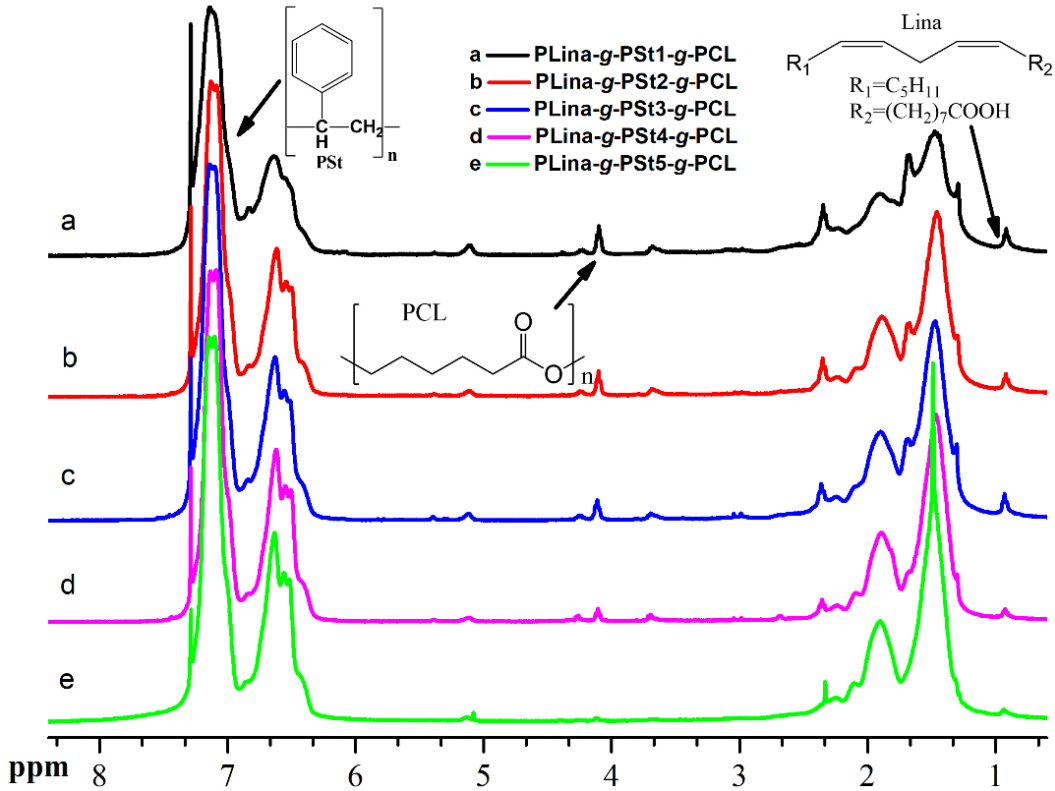
^aKatalizör: [(Kalay(II) etil hekzonoat)/monomer: 1/100]; [PLina-Br]: 1.00 g; [ϵ -CL]: 1.43 mL; [PLina-Br]:[CuCl]:[PMDETA] = [1]:[1]:[3] at 110 °C, 24 h.

^bpolimer dönüşüm denge denklemi: dön. (wt%) = {polimer yüzdesi (g)/[PLina-Br (g) + St (g) + ϵ -CL (g)]} × 100.

^c¹H NMR dan hesaplanan değer.

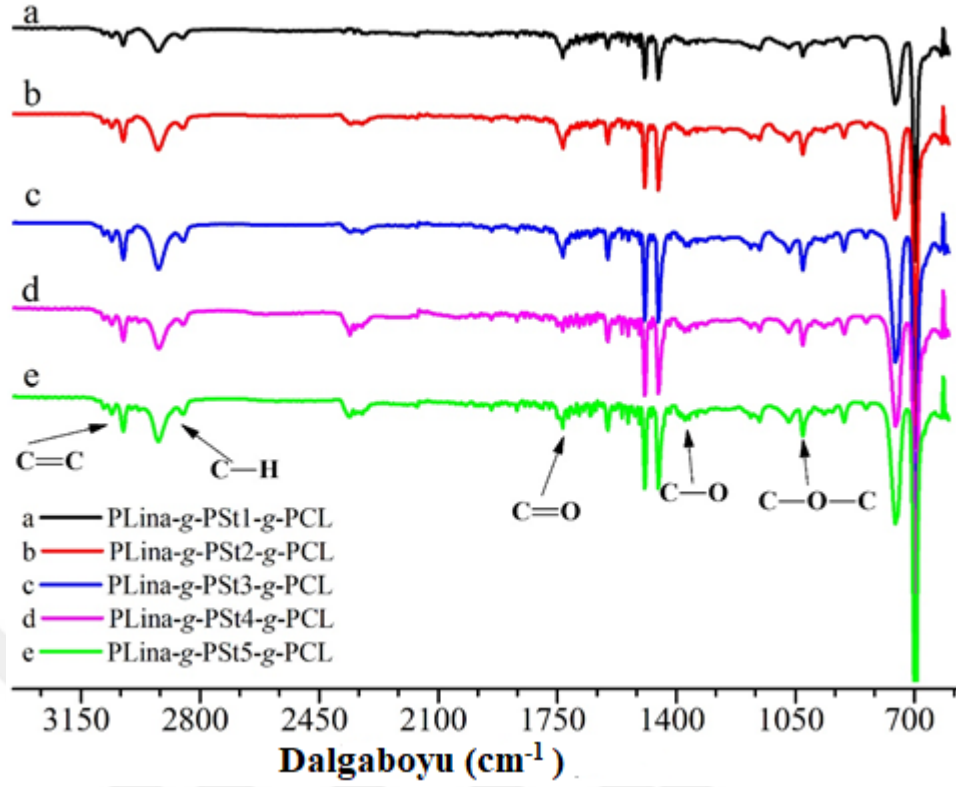
Elde edilen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinin kimyasal yapısı hem FT-IR hem de ¹H NMR spektroskopisi ile doğrulandı. Şekil 5.6'daki PLina-g-PSt-g-PCL polimerinin ¹H NMR spektrumlarına ilişkin olarak, δ = 0.98 ppm'deki CH₃ pikleri metil protonlarına bağlandı. Linoleik asidin PLina-Br'den gelen metil protonları (-CH₃) sinyalleri δ = 0.98- δ = 0.95 ppm'de ve polistirene ait aromatik benzen halkası protonları (-C₆H₅) sinyalleri δ = 6.22-7.23 ppm'de ayrıca, δ = 4.07 ppm'deki polikaprolaktona ait metilen proton (-CH₂-O) sinyali belirgin bir Şekilde görölmektedir. Ayrıca, PSt zincirinde metil ve metilen protonlara ilişkin sinyaller δ = 2.04-1.13 ppm arasında ortaya çıktı. PLina, PCL ve PSt graft kopolimerde mol yüzdelerini belirlemek için ¹H NMR kullanıldı. ¹H NMR'daki hesaplamaya göre PLina'daki metil protonların (δ = 0.98 ppm) pik alanını,

polistiren içindeki aromatik benzen halkası protonlarını ($\delta= 6.22-7.23$ ppm) pik alanını ve poli(ϵ -kaprolakton) pikindeki metilen protonların (CH_2O) pik alanını (Çizelge 5.2'de verildiği gibi) hesaplamayı içerir.



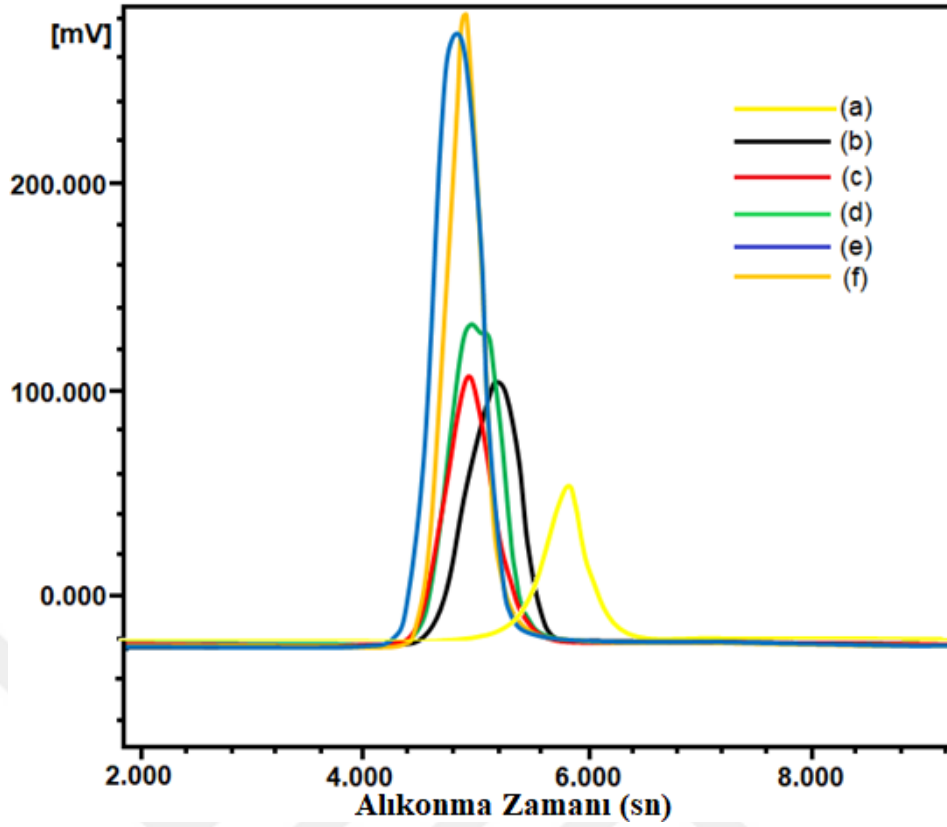
Şekil 5.6. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde St miktarının etkisini gösteren ^1H NMR spektrumları: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (e) PLina-g-PSt5-g-PCL.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin elde edilmesinde Stiren monomer konsantrasyonu değiştirilerek sabit tutulan PLina makrobaşılatıcı ve ϵ -CL monomeri ile FT-IR spektrumları incelendi. Şekil 5.7'deki PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumları, alifatik CH bantları için 3024 ve 2922 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ bantları için 1734 cm^{-1} ve $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ bantları için 1180 cm^{-1} tipik bantları göstermektedir. PSt'nin absorpsiyon bantları, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin benzen halkasının $\text{C}=\text{C}$ gerilmeleri için $1492-1452$ cm^{-1} , CH_2 gerilmeleri için 2922 cm^{-1} ve CH gerilmeleri için 3024cm^{-1} 'de görülmektedir. Stiren oranı arttıkça, PCL'nin ester gruplarının karbonil pikinin ve PLina'nın $\text{HC}-\text{O}$ absorpsiyon bantlarının yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.7).



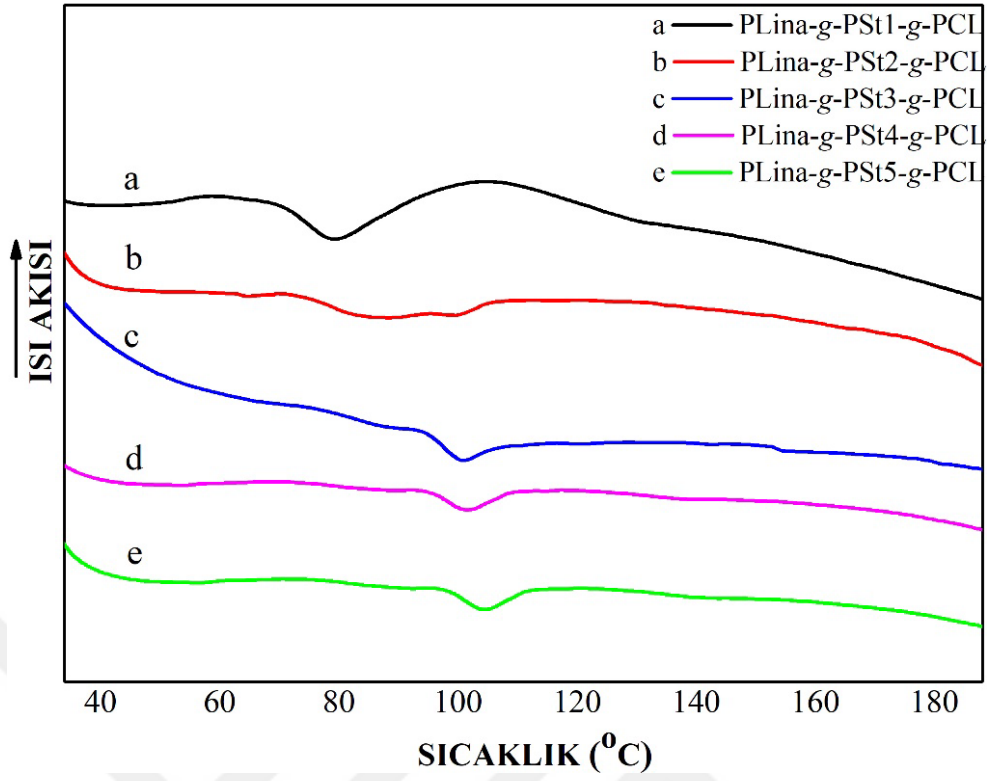
Şekil 5.7. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL greft kopolimerinde stirenin etkisini gösteren FT-IR spektrumları: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (e) PLina-g-PSt5-g-PCL.

PLina-g-PSt-g-PCL polimerlerinin sayısal ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlık ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve dispersitesi (\bar{D} , M_w/M_n) GPC ölçümü ile araştırıldı. PLina-g-PSt1-g-PCL polimerinin M_n değeri 4.50 kDa, PLina-g-PSt2-g-PCL'nin M_n değeri 8.78 kDa, PLina-g-PSt3-g-PCL'nin M_n değeri 8.04 kDa ve PLina-g-PSt4-g-PCL'nin M_n değeri 14.40 kDa olarak tespit edildi. Ayrıca, PLina-g-PSt-g-PCL için \bar{D} değerleri 1.32 ile 1,73 arasında bulundu. GPC izlerinde simetrik pikler gözlemlendi ve bu, St veya PCL homopolimerizasyonunun gerçekleşmediğini gösterdi. Ayrıca, PLina-Br makrobaşılatıcı molekül ağırlık değerleri, PLina-g-PSt-g-PCL greft kopolimerlerinin molekül ağırlığı değerlerinden çok daha düşüktür. Bu sonuçlar, hazırlanan PLina-Br'nin ATRP ve ROP için aynı anda kullanılabilirliğini göstermektedir. Örneğin, greft kopolimerlerin tek pik GPC görüntüleri Şekil 5.8'de gösterilmiştir.

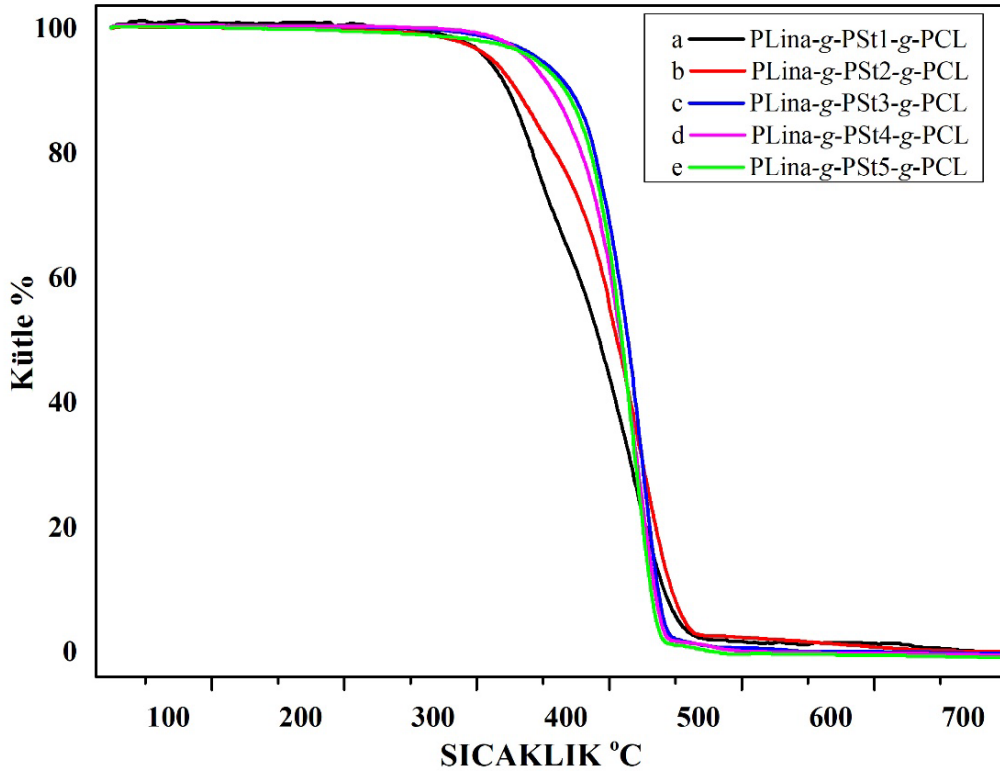


Şekil 5.8. GPC görüntüleri (a) PLina-Br, (b) PLina-g-PSt1-g-PCL, (c) PLina-g-PSt2-g-PCL, (d) PLina-g-PSt3-g-PCL, (e) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (f) PLina-g-PSt5-g-PCL'yi göstermektedir.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerin termal kararlılığı ve termal faz geçiş sıcaklığı (T_g), sırasıyla TGA ve DSC deneyleri ile belirlenmiştir. İlgili termogram eğrileri Şekil 5.9 ve 5.10'da gösterilmiş ve ilgili veriler Çizelge 5.3'te özetlenmiştir. Şekil 5.9, farklı St monomer oranları içeren elde edilen graft kopolimerlerin ikinci ısıtma işlemi altında tipik DSC eğrilerini göstermektedir. DSC verileri, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin T_g'sinin St monomer yüzdesindeki artışla arttığını ortaya koymuştur.



Şekil 5.9. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde St'nin etkisini gösteren DSC eğrileri: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (e) PLina-g-PSt5-g-PCL



Şekil 5.10. PLina-g-PSt-g-PCL kopolimerlerinin farklı mol oranlarındaki St içeren TGA eğrileri.

Çizelge 5.3 PLina-g-PSt-g-PCL türevlerinde St monomerinin artması ile termal stabilitesi ve T_g geçişleri.

Polimerler	T _g (°C) ^a	T _{onset} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	Kararlılık Verimi (%) ^d
PLina-g-PSt1-g-PCL	98.5	303.5	419.5	1.46
PLina-g-PSt2-g-PCL	101.1	304.8	420.1	1.54
PLina-g-PSt3-g-PCL	102.9	343.0	420.4	1.65
PLina-g-PSt4-g-PCL	103.1	347.1	422.7	1.62
PLina-g-PSt5-g-PCL	106.0	337.9	419.1	1.72

^aT_g, zirve cam geçiş sıcaklığı DSC deneylerinde ikinci ısınma işlemi elde edilmiştir.

^bT_{onset}, TGA deneylerindeki graft kopolimerlerin başlangıç bozunma sıcaklığını belirtir.

^cT_{max}, ağırlık kaybının maksimum hızına karşılık gelen sıcaklığı belirtir.

^dkararlı kalma yüzdesi (Char yield), TGA deneylerinde 700 °C'de kül verimini belirtir.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinin termal stabilitesi ve termal faz geçiş sıcaklığı (T_g), sırasıyla TGA ve DSC deneyleriyle belirlenmiştir. İlgili termal geçiş verileri Şekil 5.9 ve 5.10'da gösterilmekte ve ilgili veriler Çizelge 5.3'te özetlenmektedir. Şekil 5.9, farklı oranlarda St monomer içeren elde edilen graft kopolimerlerinin tipik DSC eğrilerini ikinci ısınma işlemi altında göstermektedir. DSC verileri, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin T_g'sinin St monomer yüzdesinin artmasıyla arttığını ortaya koymuştur. Graft kopolimerlerin yüzde ağırlık-sıcaklık eğrileri Şekil 5.10'da gösterilmiş ve bunların başlangıç (T_{onset}) ve maksimum (T_{max}) termal bozunma sıcaklıkları ve yanma kalıntısı ilgili Çizelge 5.3'te özetlenmiştir. T_{max}, T_{onset} ve yanma kalıntısı, sırasıyla ağırlık kaybının maksimum hızına karşılık gelen sıcaklık, graft polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklığı ve TGA'da kalan kütlenin yüzdesidir.

Şekil 5.10 ve Çizelge 5.3 incelendiğinde, graft polimerlerin kararlı kalma yüzdesi (char yield) ve T_{max} değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmedi, ancak T_{onset} değerlerinde St monomer oranının belirli bir noktasından sonra artışla önemli bir artış tespit edildi.

ε-CL monomer miktarındaki artışa karşı graft kopolimer üzerindeki polimerizasyon koşullarının etkisi araştırıldı. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerin PLina-Br ve St monomer miktarı sabit tutarak ε-CL monomer miktarı değiştirildi. Çizelge 5.4'te

görüldüğü gibi, polimer dönüşüm miktarının ϵ -CL monomer miktarı artırıldığında ters oranda azaldığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.4 ϵ -CL miktarının graft kopolimerizasyonu üzerindeki etkiler.

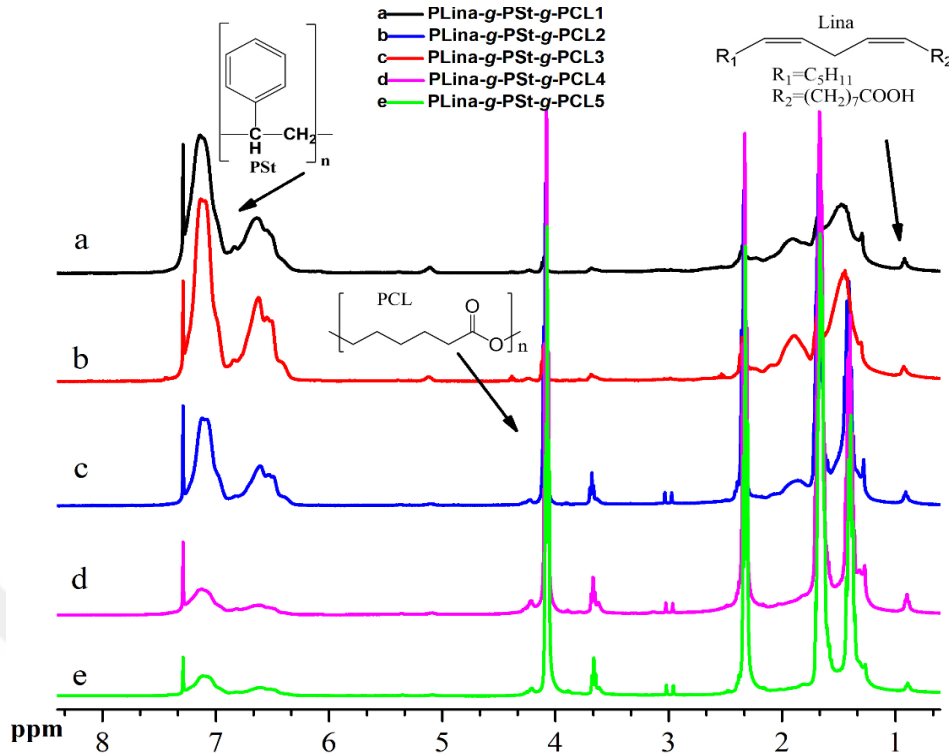
Polimerler ^a	ϵ -CL (mL)	Verim (wt%) ^b	PLina (wt%) ^c	PSt (wt%) ^c	PCL (wt%) ^c	$M_{n,SEC}$ (kDa)	$M_{w,SEC}$ (kDa)	\bar{D}
PLina-g-PSt-g-PCL1	0.72	54	1.73	94.38	3.89	5.78	7.89	1.36
PLina-g-PSt-g-PCL2	1.44	47	5.69	71.33	22.98	8.70	14.62	1.68
PLina-g-PSt-g-PCL3	2.86	44	5.45	39.18	55.37	7.31	11.98	1.64
PLina-g-PSt-g-PCL4	5.72	45	5.25	33.95	60.80	5.10	9.88	1.94
PLina-g-PSt-g-PCL5	11.44	40	1.04	2.42	96.54	6.26	9.97	1.59

^aKatalizör: [(Kalay(II) etil heksanoat)/monomer: 1/100]; [PLina-Br]: 1.00 g; [ϵ -CL]: 1.43 mL; [PLina-Br]:[CuCl]:[PMDETA] = [1]:[1]:[3] at 110 °C, 24 h.

^bpolimer dönüşüm denge denklemi: dön. (wt%) = {polimer yüzdesi (g)/[PLina-Br (g) + St (g) + ϵ -CL (g)]} \times 100.

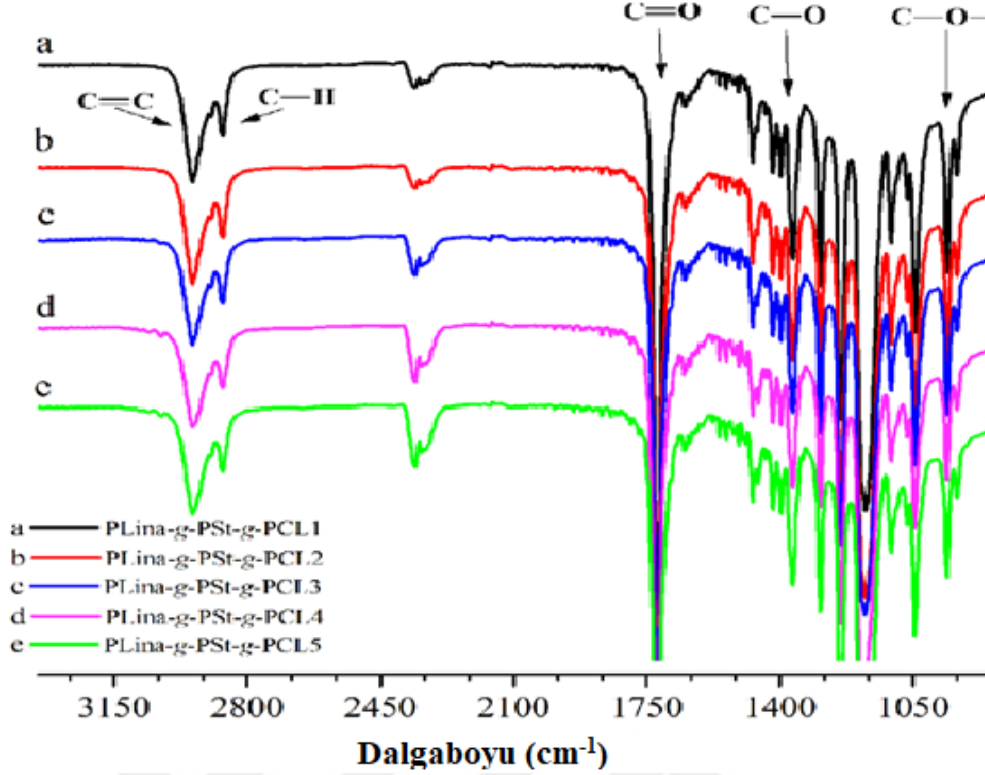
^c¹H NMR dan hesaplanan değer.

ϵ -CL monomer miktarındaki artışa karşı PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinin kimyasal yapısı hem FT-IR hem de ¹H NMR spektroskopisi ile doğrulandı. Şekil 5.11'deki PLina-g-PSt-g-PCL polimerinin ¹H NMR spektrumlarına ilişkin olarak, δ = 0.97 ppm'deki CH₃ pikleri metil protonlarına bağlandı. Linoleik asidin PLina-Br'den gelen metil protonları (-CH₃) sinyalleri δ = 0.97-0.95 ppm'de ve polistirene ait aromatik benzen halkası protonları (-C₆H₅) sinyalleri δ = 6.27-7.24 ppm'de ayrıca, δ = 4.12 ppm'deki polikaprolaktona ait metilen proton (-CH₂-O) sinyali belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, PSt zincirinde metil ve metilen protonlara ilişkin sinyaller δ = 2.18-1.15 ppm arasında ortaya çıktı. PLina, PCL ve PSt graft kopolimerde mol yüzdeleri belirlemek için ¹H NMR kullanıldı. ¹H NMR'daki hesaplama göre PLina'daki metil protonların (δ = 0.97 ppm) pik alanını, polistiren içindeki aromatik benzen halkası protonlarını (δ = 6.27-7.24 ppm) pik alanını ve poli(ϵ -kaprolakton) pikindeki metilen protonların (CH₂O) pik alanını (Çizelge 5.4'te verildiği gibi) hesaplamayı içerir.



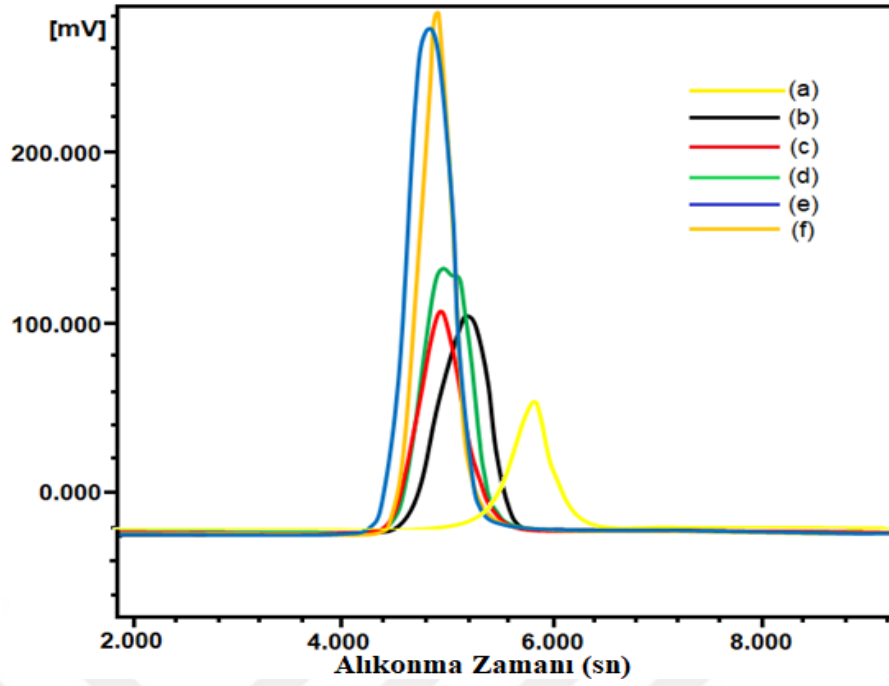
Şekil 5.11. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde ϵ -CL miktarının etkisini gösteren ^1H NMR spektrumları: (a) PLina-g-PSt-g-PCL1, (b) PLina-g-PSt-g-PCL2, (c) PLina-g-PSt-g-PCL3, (d) PLina-g-PSt-g-PCL4 ve (e) PLina-g-PSt-g-PCL5.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin elde edilmesinde ϵ -CL monomerinin oranı değiştirilerek sabit tutulan PLina ve PSt monomerleri ile FT-IR spektrumları incelendi. Şekil 5.12'deki PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumları, alifatik CH bantları için 3016 ve 2908 cm^{-1} , C=O bantları için 1744 cm^{-1} ve COC bantları için 1044 cm^{-1} tipik bantları göstermektedir. PSt'nin absorpsiyon bantları, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin benzen halkasının C=C gerilmeleri için $1405\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$, CH₂ gerilmeleri için 2896 cm^{-1} ve CH gerilmeleri için 3024 cm^{-1} 'de görülmektedir. Stiren oranı arttıkça, PCL'nin ester gruplarının karbonil pikinin ve PLina'nın CH-O absorpsiyon bantlarının yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.12).



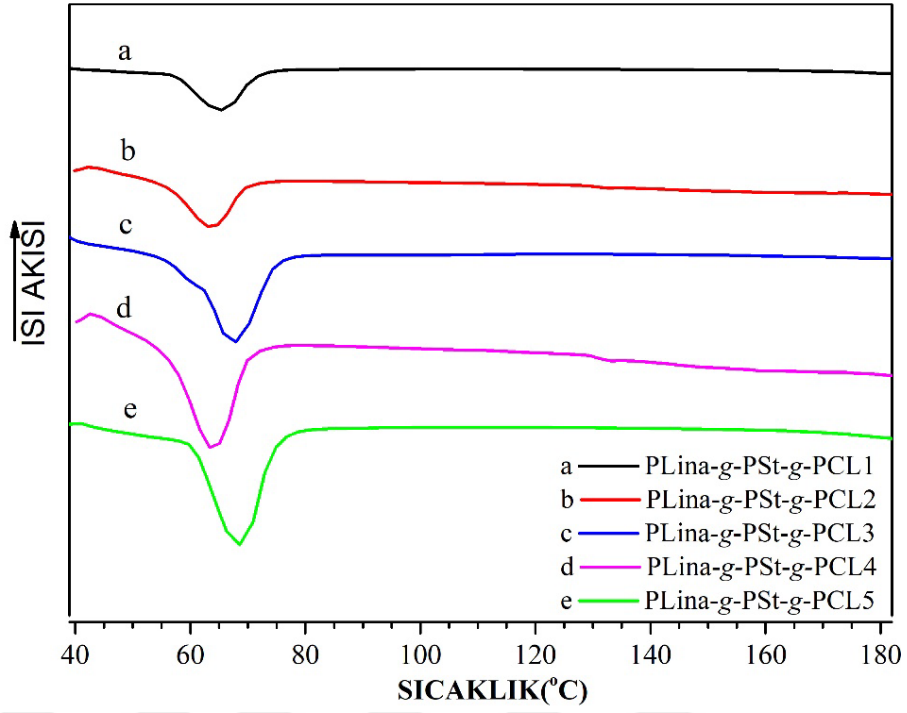
Şekil 5.12. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde kaprolaktonun etkisini gösteren FT-IR spektrumları: (a) PLina-g-PSt-g-PCL1, (b) PLina-g-PSt-g-PCL2, (c) PLina-g-PSt-g-PCL3, (d) PLina-g-PSt-g-PCL4 ve (e) PLina-g-PSt-g-PCL5.

PLina-g-PSt-g-PCL polimerlerinin sayısal ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlık ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve dispersitesi (\bar{D} , M_w/M_n) GPC ölçümü ile araştırıldı. PLina-g-PSt-g-PCL1 polimerinin M_n değeri 5.78 kDa, PLina-g-PSt-g-PCL2'nin M_n değeri 8.70 kDa, PLina-g-PSt-g-PCL3'ün M_n değeri 7.31 kDa, PLina-g-PSt-g-PCL4'ün M_n değeri 5.10 kDa ve PLina-g-PSt-g-PCL5'in M_n değeri 6.26 kDa olarak tespit edildi. Ayrıca, PLina-g-PSt-g-PCL için \bar{D} değerleri 1.36 ile 1.59 arasında bulundu. GPC izlerinde simetrik pikler gözlemlendi ve bu, PSt veya PCL homopolimerizasyonunun gerçekleşmediğini gösterdi. Ayrıca, PLina-Br makrobaşılatıcı molekül ağırlık değerleri, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin molekül ağırlığı değerlerinden çok daha düşüktür. Bu sonuçlar, hazırlanan PLina-Br'nin ATRP ve HAP için aynı anda kullanılabilirliğini göstermektedir. Örneğin, graft kopolimerlerin tek pik GPC görüntüleri Şekil 5.13'te gösterilmiştir.

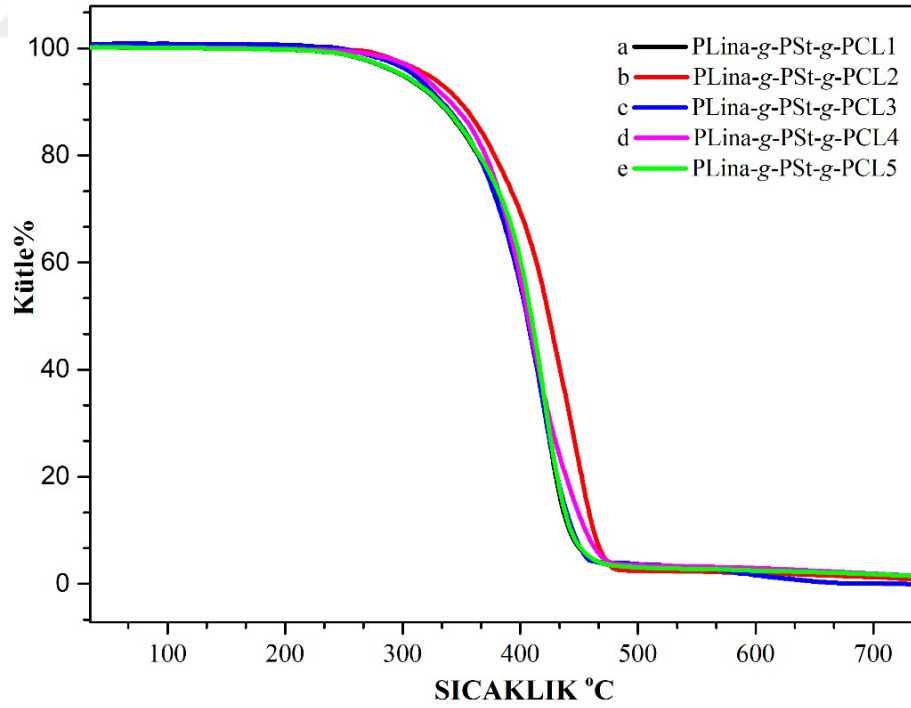


Şekil 5.13. GPC görüntüleri (a) PLina-Br, (b) PLina-g-PSt-g-PCL1, (c) PLina-g-PSt-g-PCL2, (d) PLina-g-PSt-g-PCL3, (e) PLina-g-PSt-g-PCL4 ve (f) PLina-g-PSt-g-PCL5'i göstermektedir.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerin termal kararlılığı ve termal faz geçiş sıcaklığı (T_g), sırasıyla TGA ve DSC ölçümleri ile belirlenmiştir. İlgili termogram eğrileri Şekil 5.14 ve 5.15'te gösterilmiş ve ilgili veriler Çizelge 5.5'te özetlenmiştir. Şekil 5.14'te, farklı Lina-Br makrobaşılatıcı oranları içeren elde edilen graft kopolimerlerin ikinci ısıtma işlemi altında tipik DSC eğrilerini göstermektedir. DSC verileri, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin T_g'sinin PLina-Br makrobaşılatıcı monomer yüzdesindeki artışla arttığını ortaya koymuştur.



Şekil 5.14. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde CL'nin etkisini gösteren DSC eğrileri: (a) PLina-g-PSt-g-PCL1, (b) PLina-g-PSt-g-PCL2, (c) PLina-g-PSt-g-PCL3, (d) PLina-g-PSt-g-PCL4 ve (e) PLina-g-PSt-g-PCL5.



Şekil 5.15. PLina-g-PSt-g-PCL kopolimerlerinin farklı mol oranlarındaki CL içeren TGA eğrileri.

Çizelge 5.5 PLina-g-PSt-g-PCL türevlerinde ϵ -CL monomerinin artması ile termal stabilitesi ve T_g geçişleri.

Polimerler	T _g (°C) ^a	T _{onset} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	Kararlılık Verimi (%) ^d
PLina-g-PSt-g-PCL1	66.98	298.40	436.20	1.46
PLina-g-PSt-g-PCL2	65.60	300.12	466.57	1.55
PLina-g-PSt-g-PCL3	68.72	327.68	459.66	1.63
PLina-g-PSt-g-PCL4	66.10	346.23	462.37	1.59
PLina-g-PSt-g-PCL5	68.54	317.91	429.30	1.71

^aT_g, zirve cam geçiş sıcaklığı DSC deneylerinde ikinci ısınma işleminde elde edilmiştir.

^bT_{onset}, TGA deneylerindeki graft kopolimerlerin başlangıç bozunma sıcaklığını belirtir.

^cT_{max}, ağırlık kaybının maksimum hızına karşılık gelen sıcaklığı belirtir.

^dkararlı kalma yüzdesi (Char yield), TGA deneylerinde 700 °C'de kül verimini belirtir.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinin termal stabilitesi ve termal faz geçiş sıcaklığı (T_g), sırasıyla TGA ve DSC deneyleriyle belirlenmiştir. İlgili termal geçiş verileri Şekil 5.14 ve 5.15'te gösterilmekte ve ilgili veriler Çizelge 5.6'da özetlenmektedir. Şekil 5.14, farklı oranlarda ϵ -CL monomer içeren elde edilen graft kopolimerlerinin tipik DSC eğrilerini ikinci ısınma işlemi altında göstermektedir. DSC verileri, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin T_g'sinin ϵ -CL monomer yüzdesinin artmasıyla arttığını ortaya koymuştur. Graft kopolimerlerin yüzde ağırlık-sıcaklık eğrileri Şekil 5.15'te gösterilmiş ve bunların başlangıç (T_{onset}) ve maksimum (T_{max}) termal bozunma sıcaklıkları ve yanma kalıntısı ilgili Çizelge 5.5'te özetlenmiştir. T_{max}, T_{onset} ve yanma kalıntısı, sırasıyla ağırlık kaybının maksimum hızına karşılık gelen sıcaklık, graft polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklığı ve TGA'da kalan kütlenin yüzdesidir.

Şekil 5.15 ve Çizelge 5.5 incelendiğinde, graft polimerlerin kararlı kalma yüzdesi (char yield) ve T_{max} değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmedi, ancak T_{onset} değerlerinde ϵ -CL monomer oranının belirli bir noktasından sonra artışla önemli bir artış tespit edildi.

Çizelge 5.6 PLina-Br miktarının graft kopolimerizasyonu üzerindeki etkiler.

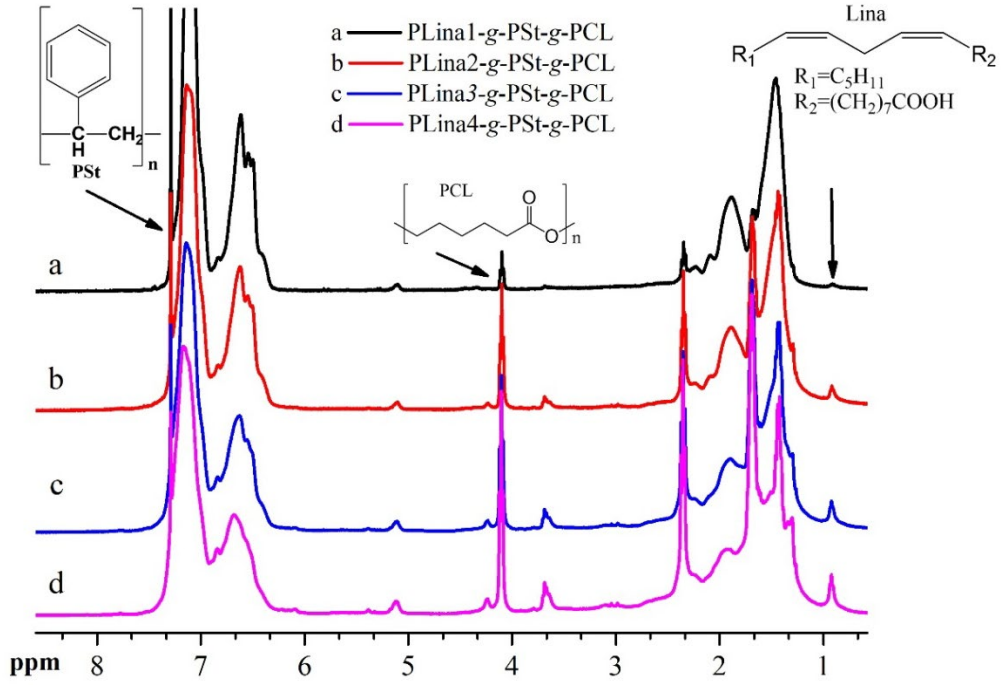
Polimerler	PLina-Br (g)	Verim (wt%) ^b	PLina (wt%) ^c	PSt (wt%) ^c	PCL (wt%) ^c	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	Đ
PLina1-g-PSt-g-PCL	0.25	38	2.45	96.15	1.50	8.37	11.07	1.32
PLina2-g-PSt-g-PCL	0.50	45	3.02	92.94	1.20	5.93	8.70	1.47
PLina3-g-PSt-g-PCL	1.00	44	3.05	90.45	0.92	7.16	16.45	2.30
PLina4-g-PSt-g-PCL	1.50	51	3.10	89.00	0.40	3.25	5.42	1.67

^aPLina-g-PSt2-g-PCL'in kinetik çalışması yapılmıştır. Katalizör: [(kalay(II) etil heksoat)/monomer: 1/100]; [PLina-Br]: 1.00 g; [ε-CL]: 1.43 mL; [St]: 1.54 mL; [PLina-Br]:[CuCl]:[PMDETA] = [1]:[1]:[3] 110 °C'de.

^bAşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

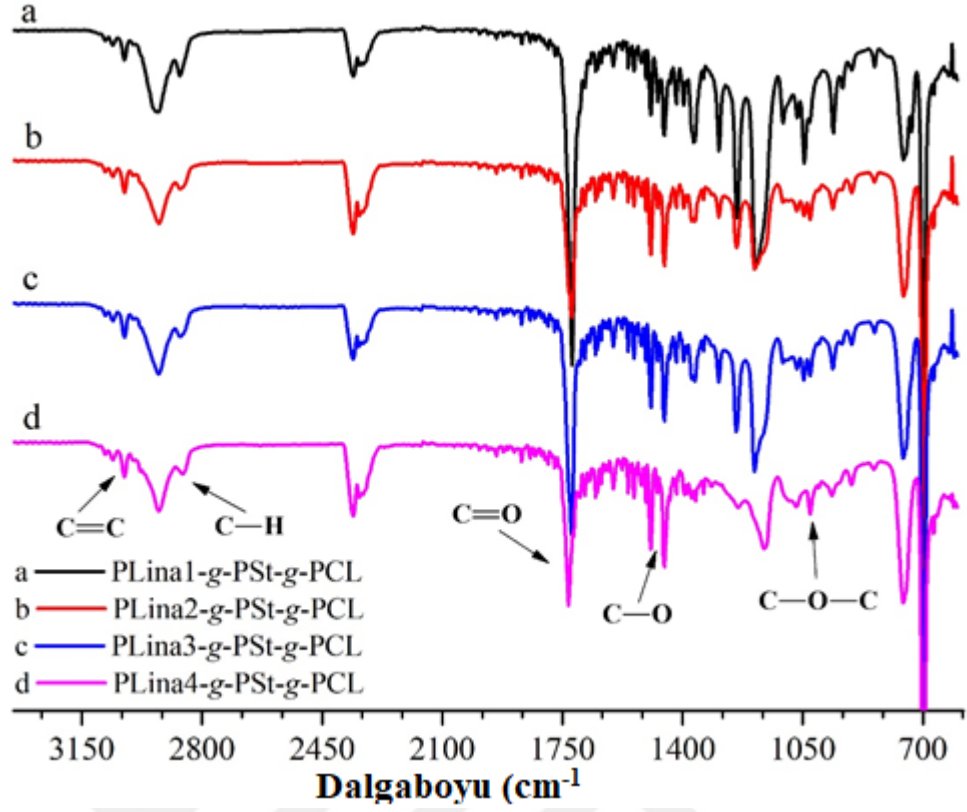
$$\text{Dön. (wt\%)} = \left\{ \frac{\text{polimer verimi (g)}}{[\text{PLina-Br (g)} + \text{St (g)} + \text{ε-CL (g)}]} \right\} \times 100.$$

PLina-Br makrobaşılatıcı kullanarak elde edilen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinin kimyasal yapısı hem FT-IR hem de ¹H NMR spektroskopisi ile doğrulandı. Şekil 5.16'daki PLina-g-PSt-g-PCL polimerinin ¹H NMR spektrumlarına ilişkin olarak, δ= 0.98 ppm'deki CH₃ pikleri metil protonlarına bağlandı. Linoleik asidin PLina-Br'den gelen metil protonları (-CH₃) sinyalleri δ= 0.98-0.95 ppm'de ve polistirene ait aromatik benzen halkası protonları (-C₆H₅) sinyalleri δ= 6.30-7.28 ppm'de ayrıca, δ= 4.10 ppm'deki polikaprolaktona ait metilen proton (-CH₂-O) sinyali belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, PSt zincirinde metil ve metilen protonlara ilişkin sinyaller δ= 2.3-1.04 ppm arasında ortaya çıktı. PLina, PCL ve PSt graft kopolimerde mol yüzdelerini belirlemek için ¹H NMR kullanıldı. ¹H NMR'daki hesaplamaya göre PLina'daki metil protonların (δ= 0.98 ppm) pik alanını, polistiren içindeki aromatik benzen halkası protonlarını (δ= 6.30-7.28 ppm) pik alanını ve poli(ε-kaprolakton) pikindeki metilen protonların (CH₂O) pik alanını (Çizelge 5.6'da verildiği gibi) hesaplamayı içerir.



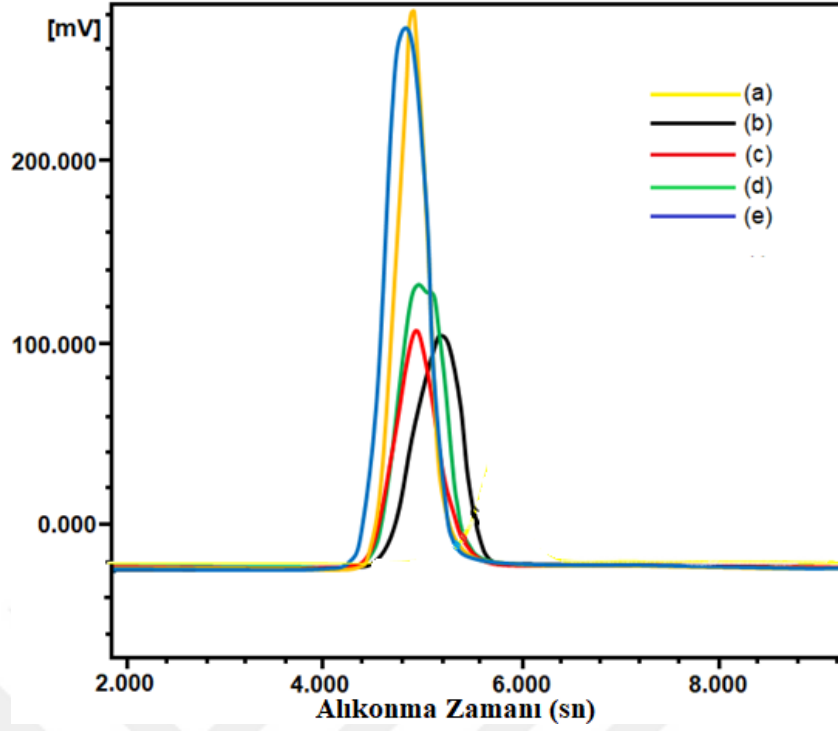
Şekil 5.16. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde PLina-Br miktarının etkisini gösteren ^1H NMR spektrumları: (a) PLina1-g-PSt-g-PCL, (b) PLina2-g-PSt-g-PCL, (c) PLina3-g-PSt-g-PCL, (d) PLina4-g-PSt-g-PCL.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin elde edilmesinde PLina-Br oranı değiştirilerek sabit tutulan ϵ -CL ve PSt monomerleri ile FT-IR spektrumları incelendi. Şekil 5.17'deki PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumları, alifatik CH bantları için 3080 ve 2906 cm^{-1} , C=O bantları için 1738 cm^{-1} ve COC bantları için 1036 cm^{-1} tipik bantları göstermektedir. PSt'nin absorpsiyon bantları, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin benzen halkasının C=C gerilmeleri için 1403 - 1429 cm^{-1} , CH_2 gerilmeleri için 2906 cm^{-1} ve CH gerilmeleri için 3030 cm^{-1} 'de görülmektedir. Stiren oranı arttıkça, PCL'nin ester gruplarının karbonil pikinin ve PLina'nın CH-O absorpsiyon bantlarının yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.17).



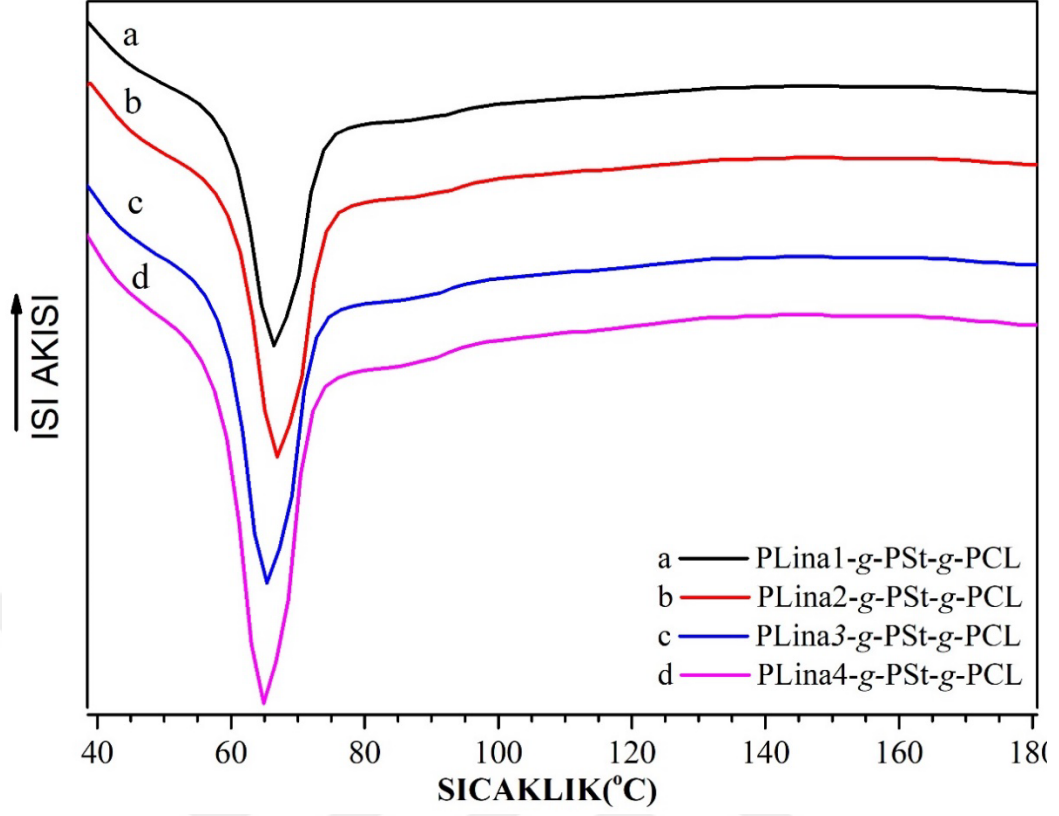
Şekil 5.17. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde PLina-Br etkisini gösteren FT-IR spektrumları: (a) PLina1-g-PSt-g-PCL, (b) PLina2-g-PSt-g-PCL, (c) PLina3-g-PSt-g-PCL, (d) PLina4-g-PSt-g-PCL.

PLina-g-PSt-g-PCL polimerlerinin sayısal ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlık ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve dispersitesi (\bar{D} , M_w/M_n) GPC ölçümü ile araştırıldı. PLina1-g-PSt-g-PCL polimerinin M_n değeri 8.37 kDa, PLina2-g-PSt-g-PCL'nin M_n değeri 5.93 kDa, PLina3-g-PSt-g-PCL'nin M_n değeri 7.16 kDa, PLina4-g-PSt-g-PCL'nin M_n değeri 3.25 kDa olarak tespit edildi. Ayrıca, PLina-g-PSt-g-PCL için \bar{D} değerleri 1.32 ile 1,67 arasında bulundu. GPC izlerinde simetrik pikler gözlemlendi ve bu, St veya ϵ -CL homopolimerizasyonunun gerçekleşmediğini gösterdi. Ayrıca, PLina-Br makrobaşlatıcı molekül ağırlık değerleri, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin molekül ağırlığı değerlerinden çok daha düşüktür. Bu sonuçlar, hazırlanan PLina-Br'nin ATRP ve HAP için aynı anda kullanılabileceğini göstermektedir. Örneğin, graft kopolimerlerin tek pik GPC görüntüleri Şekil 5.18'de gösterilmiştir

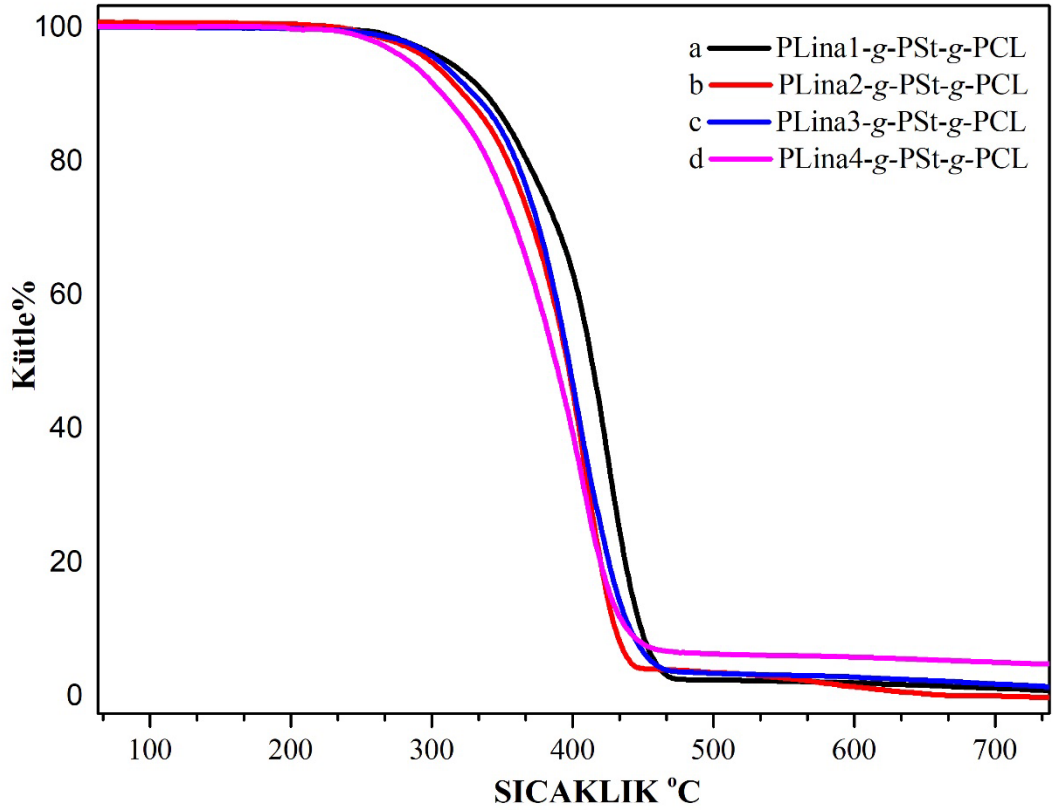


Şekil 5.18. GPC görüntüleri (a) PLina-Br, (b) PLina1-g-PSt-g-PCL, (c) PLina2-g-PSt-g-PCL, (d) PLina3-g-PSt-g-PCL ve (e) PLina4-g-PSt-g-PCL.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerin termal kararlılığı ve termal faz geçiş sıcaklığı (T_g), sırasıyla TGA ve DSC ölçümleri ile belirlenmiştir. İlgili termogram eğrileri Şekil 5.19 ve 5.20'de gösterilmiş ve ilgili veriler Çizelge 5.7'de özetlenmiştir. Şekil 5.19'da farklı PLina-Br makrobaşlatıcı oranları içeren elde edilen graft kopolimerlerin ikinci ısıtma işlemi altında tipik DSC eğrilerini göstermektedir. DSC verileri, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin T_g'sinin PLina-Br makrobaşlatıcı monomer yüzdesindeki artışla arttığını ortaya koymuştur.



Şekil 5.19. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinde PLina-Br'ün etkisini gösteren DSC eğrileri: (a) PLina1-g-PSt-g-PCL, (b) PLina2-g-PSt-g-PCL, (c) PLina3-g-PSt-g-PCL, (d) PLina4-g-PSt-g-PCL.



Şekil 5.20. PLina-g-PSt-g-PCL kopolimerlerinin farklı mol oranlarındaki PLina-Br içeren TGA eğrileri.

Çizelge 5.7 PLina-g-PSt-g-PCL türevlerinde PLina-Br makrobaşılatıcı oranı artması ile termal stabilitesi ve T_g geçişleri.

Polimerler	T _g (°C) ^a	T _{onset} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	Kararlılık Verimi (%) ^d
PLina1-g-PSt-g-PCL	65.70	298.12	469.93	1.57
PLina2-g-PSt-g-PCL	66.27	295.69	448.63	1.52
PLina3-g-PSt-g-PCL	65.11	299.36	465.00	1.55
PLina4-g-PSt-g-PCL	65.04	277.61	449.33	1.63

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinin termal stabilitesi ve termal faz geçiş sıcaklığı (T_g), sırasıyla TGA ve DSC deneyleriyle belirlenmiştir. İlgili termal geçiş verileri Şekil 5.19 ve 5.20'de gösterilmekte ve ilgili veriler Çizelge 5.7'da özetlenmektedir. Şekil 5.19, farklı oranlarda PLina-Br makrobaşılatıcı ile elde edilen graft kopolimerlerinin tipik DSC eğrilerini ikinci ısınma işlemi altında göstermektedir. DSC verileri, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin T_g'sinin PLina-Br makrobaşılatıcı yüzdesinin artmasıyla azaldığını ortaya koymuştur. Graft kopolimerlerin yüzde ağırlık-sıcaklık eğrileri Şekil 5.20'de gösterilmiş ve bunların başlangıç (T_{onset}) ve maksimum (T_{max}) termal bozunma sıcaklıkları ve yanma kalıntısı ilgili Çizelge 5.7'de özetlenmiştir. T_{max}, T_{onset} ve yanma kalıntısı, sırasıyla ağırlık kaybının maksimum hızına karşılık gelen sıcaklık, graft polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklığı ve TGA'da kalan kütlenin yüzdesidir.

Şekil 5.20 ve Çizelge 5.7 incelendiğinde, graft polimerlerin kararlı kalma yüzdesi (char yield) ve T_{max} değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmedi, ancak T_{onset} değerlerinde PLina-Br makrobaşılatıcı oranının belirli bir noktadan sonra artışla önemli bir azaldığı tespit edildi.

Çizelge 5.8 Polimerizasyon süresinin graft kopolimerizasyonu üzerindeki etkileri.

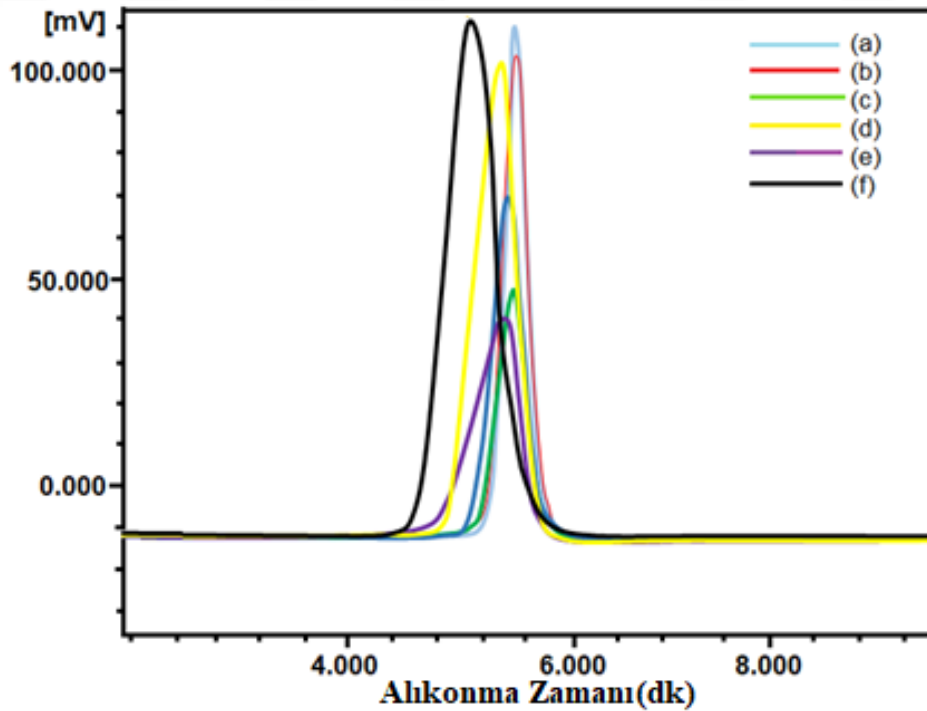
Polimerler	PLina-Br (mL)	Verim (wt%) ^b	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	Đ
PLinaPSt2PCLT ₁	60	9	2.20	2.60	1.18
PLinaPSt2PCLT ₃	180	15	2.40	2.78	1.21
PLinaPSt2PCLT ₅	300	23	2.68	3.52	1.31
PLinaPSt2PCLT ₈	480	28	2.90	3.85	1.33
PLinaPSt2PCLT ₁₂	720	31	4.24	6.80	1.58
PLinaPSt2PCLT ₁₈	1080	37	4.35	7.34	1.68
PLinaPSt2PCLT ₂₄	1440	44	8.78	14.55	1.65

a) PLina-g-PSt2-g-PCL'in kinetik çalışması yapılmıştır. Katalizör: [(kalay(II) etil heksoat)/monomer: 1/100]; [PLina-Br]: 1.00 g; [ε-CL]: 1.43 mL; [St]: 1.54 mL; [PLina-Br]:[CuCl]:[PMDETA] = [1]:[1]:[3] 110 °C'de.

b) Aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

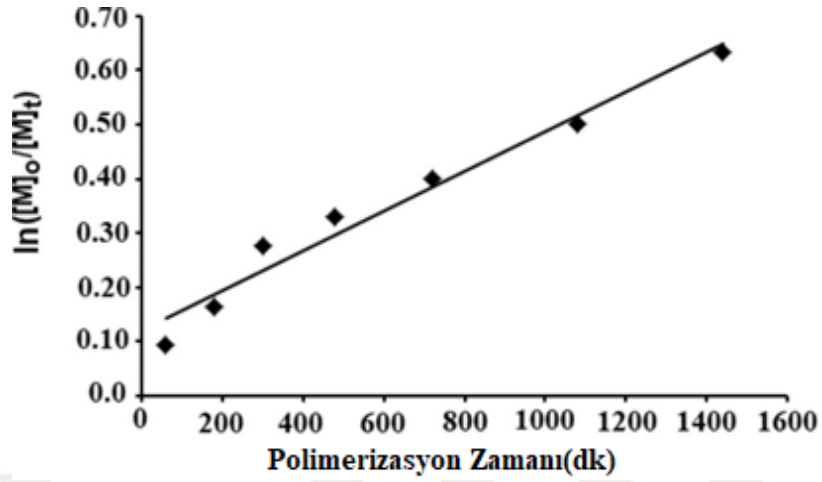
$$\text{Dön. (wt\%)} = \left\{ \frac{\text{polimer verimi (g)}}{[\text{PLina-Br (g)} + \text{St (g)} + \text{ε-CL (g)}]} \right\} \times 100.$$

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin GPC görüntüleri Şekil 5.21'da gösterilmektedir.



Şekil 5.21. GPC görüntüleri (a) PLina-g-PSt-g-PCLT₁, (b) PLina-g-PSt-g-PCLT₃, (c) PLina-g-PSt-g-PCLT₅, (d) PLina-g-PSt-g-PCLT₁₂, (e) PLina-g-PSt-g-PCLT₁₈ ve (f) PLina-g-PSt-g-PCLT₂₄'in (Çizelge 5.8'de).

PLina-Br ile başlatılan ATRP-HAP tek adımda gerçekleştirilen polimerizasyonun St ve ϵ -CL için kinetik grafiği Şekil 5.22'de gösterilmiştir.



Şekil 5.22. PLina-Br tarafından başlatılan St ve ϵ -CL'nin ATRP-HAP'nu için zamanın bir fonksiyonu olarak $\ln([M]_0/[M]_t)$ grafiği.

$[M]_0$ ve $[M]_t$ sırasıyla başlangıç monomer konsantrasyonunu ve t zamanından sonra monomer konsantrasyonunu temsil eder. Tepkime karışımının başlangıç bileşimi Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Doğrusal ilişki, polimerizasyonun monomere göre birinci dereceden olduğunu ve aktif tür yoğunluğunun reaksiyon boyunca sabit olduğunu göstermektedir. Bu, ATRP-HAP'nun kontrollü serbest radikal polimerizasyonunun polimerizasyon kinetiğini takip ettiğini doğrular.

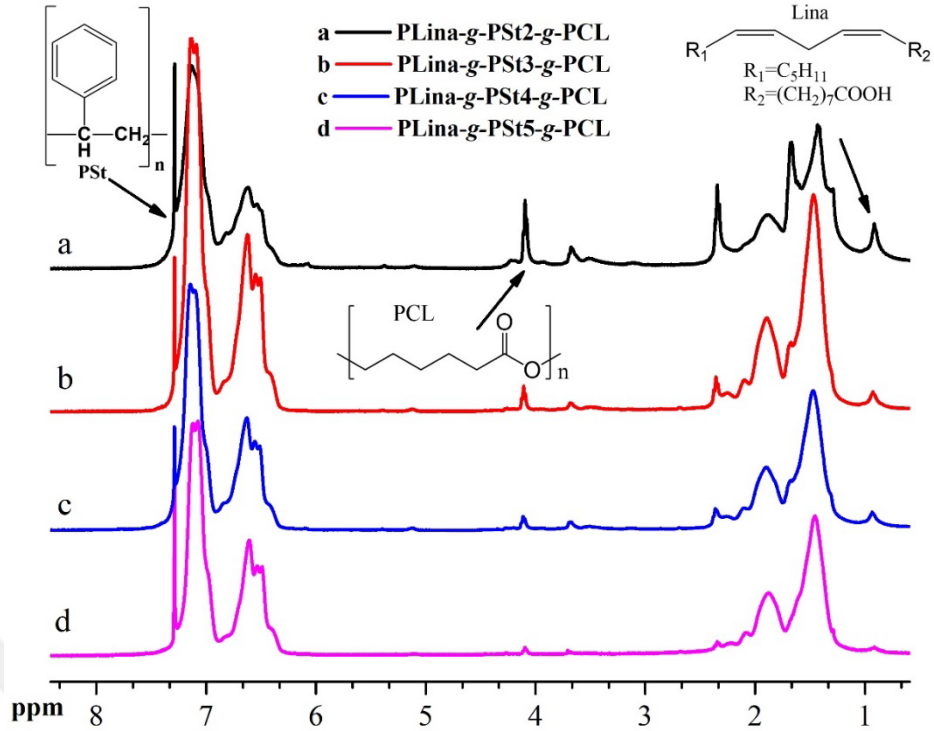
5.2.2. PLina-5Br Makro Başlatıcı Kullanarak Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Çizelge 5.9 St miktarının graft kopolimerizasyonu üzerindeki etkileri.

Polimerler ^a	St (mL)	Verim (wt%) ^b	PLina (wt%) ^c	PSt (wt%) ^c	PCL (wt%) ^c	$M_{n,SEC}$ (kDa)	$M_{w,SEC}$ (kDa)	\bar{D}
PLina-g-PSt2-g-PCL	1.30	20	2.44	83.26	8.82	7.92	12.53	1.46
PLina-g-PSt3-g-PCL	2.60	43	2.23	95.68	2.36	10.34	21.69	1.98
PLina-g-PSt4-g-PCL	5.20	73	3.51	95.12	2.07	8.88	16.77	1.69
PLina-g-PSt5-g-PCL	10.38	76	1.82	96.85	1.08	10.67	21.78	1.67

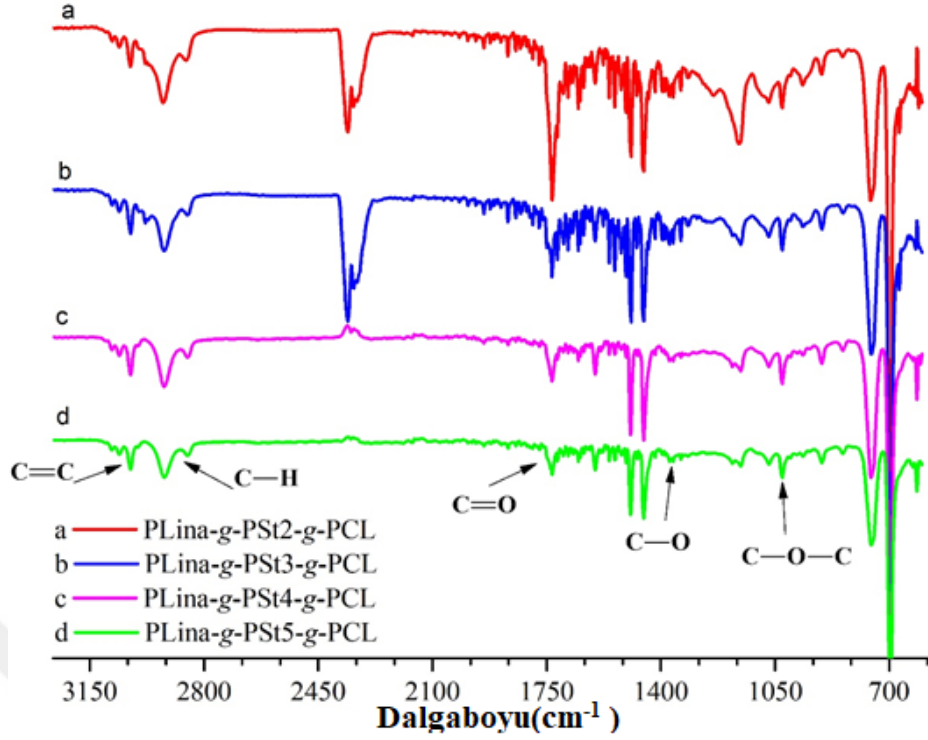
PLina-5Br makro başlatıcı kullanarak graft kopolimerlerin sentezi üzerinde St monomer miktarındaki artışa karşı graft kopolimer üzerindeki polimerizasyon koşullarının etkisi araştırıldı. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerin PLina-Br ve ϵ -CL miktarlarını sabit tutarak St miktarı değiştirildi. Çizelge 5.9'da görüldüğü gibi, polimer dönüşüm miktarının St miktarındaki artışla birlikte arttığı gözlemlenmiştir.

PLina-5Br makrobaşlatıcı kullanarak elde edilen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinin kimyasal yapısı hem FT-IR hem de ^1H NMR spektroskopisi ile doğrulandı. Şekil 5.23'teki PLina-g-PSt-g-PCL polimerinin ^1H NMR spektrumlarına ilişkin olarak, $\delta = 0.97$ ppm'deki CH_3 pikleri metil protonlarına bağlandı. Linoleik asidin PLina-Br'den gelen metil protonları ($-\text{CH}_3$) sinyalleri $\delta = 0.97-0.95$ ppm'de ve polistirene ait aromatik benzen halkası protonları ($-\text{C}_6\text{H}_5$) sinyalleri $\delta = 6.27-7.23$ ppm'de ayrıca, $\delta = 4.04$ ppm'deki polikaprolaktona ait metilen proton ($-\text{CH}_2-\text{O}$) sinyali belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, PSt zincirinde metil ve metilen protonlara ilişkin sinyaller $\delta = 2.15-1.05$ ppm arasında ortaya çıktı. PLina, PCL ve PSt graft kopolimerde mol yüzdelerini belirlemek için ^1H NMR kullanıldı. ^1H NMR'daki hesaplamaya göre PLina'daki metil protonların ($\delta = 0.97$ ppm) pik alanını, polistiren içindeki aromatik benzen halkası protonlarını ($6.27-7.23$ ppm) pik alanını ve poli(ϵ -kaprolakton) pikindeki metilen protonların (CH_2O) pik alanını (Çizelge 5.9'da verildiği gibi) hesaplamayı içerir.



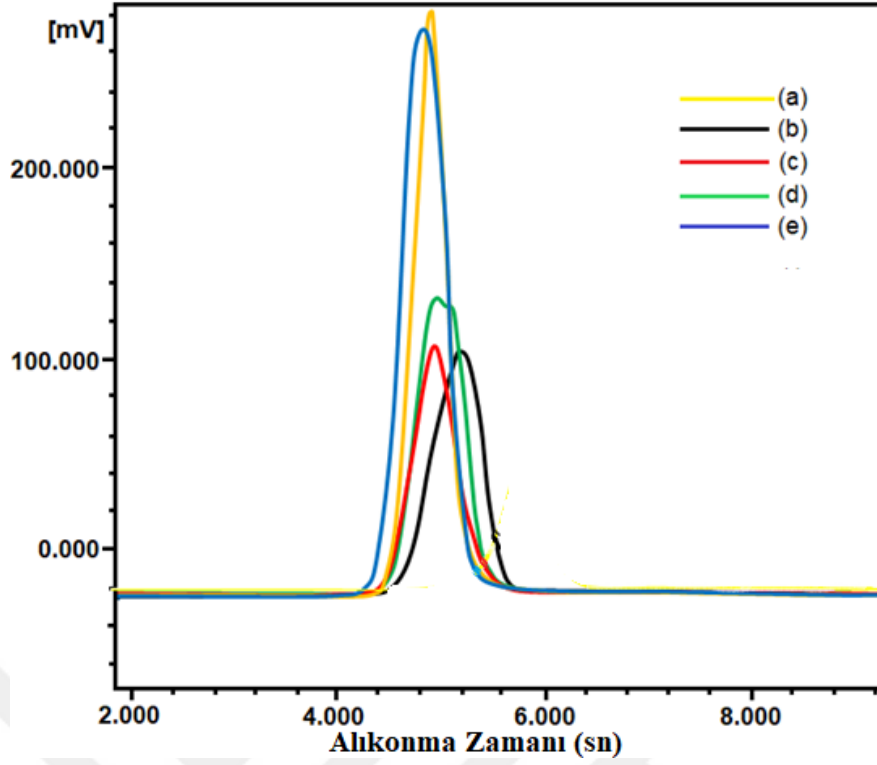
Şekil 5.23. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde St miktarının etkisini gösteren ^1H NMR spektrumları: (a) PLina-g-PSt2-g-PCL, (b) PLina-g-PSt3-g-PCL, (c) PLina-g-PSt4-g-PCL, (d) PLina-g-PSt5-g-PCL.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin elde edilmesinde Lina-Br oranı değiştirilerek sabit tutulan ϵ -CL ve PSt monomerleri ile FT-IR spektrumları incelendi. Şekil 5.24'teki PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumları, alifatik CH bantları için 3026 ve 2921 cm^{-1} , C=O bantları için 1735 cm^{-1} ve C-O-C bantları için 1178 cm^{-1} tipik bantları göstermektedir. PSt'nin absorpsiyon bantları, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin benzen halkasının C=C gerilmeleri için $1490\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$, CH_2 gerilmeleri için 2921 cm^{-1} ve C-H gerilmeleri için 3026 cm^{-1} 'de görülmektedir. Stiren oranı arttıkça, PCL'nin ester gruplarının karbonil pikinin ve PLina'nın CH-O absorpsiyon bantlarının yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.24).



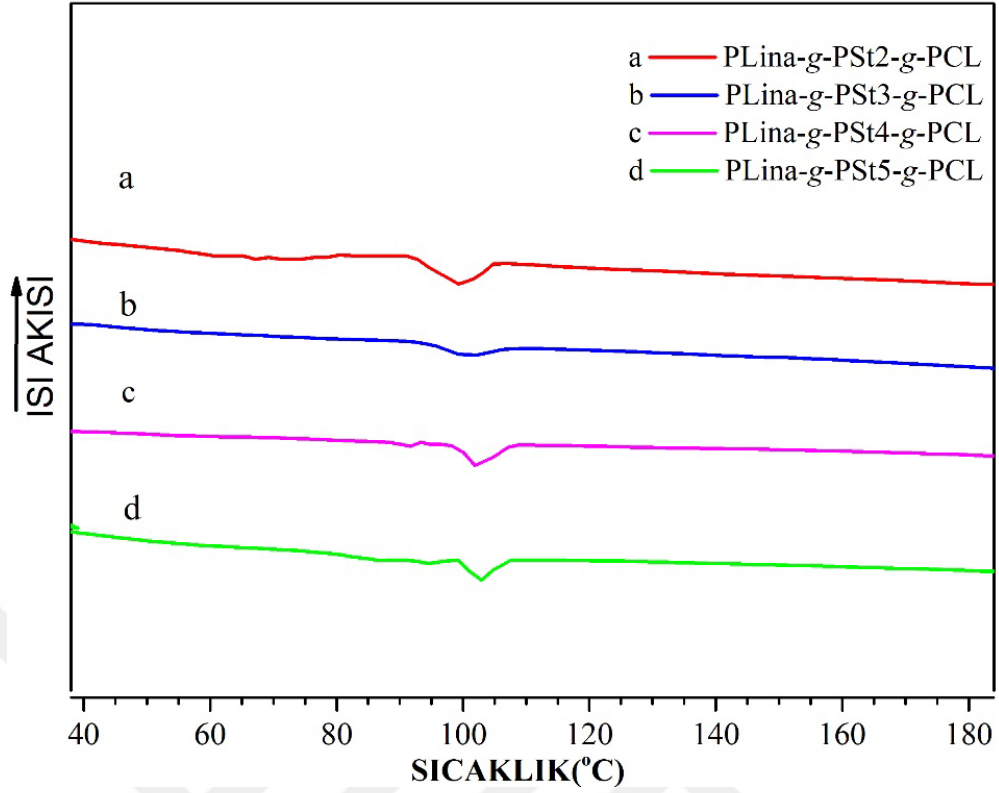
Şekil 5.24. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde stirenin etkisini gösteren FT-IR spektrumları: (a) PLina-g-PSt2-g-PCL, (b) PLina-g-PSt3-g-PCL, (c) PLina-g-PSt4-g-PCL, (d) PLina-g-PSt5-g-PCL.

PLina-g-PSt-g-PCL polimerlerinin sayısal ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlık ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve dispersitesi (\bar{D} , M_w/M_n) GPC ölçümü ile araştırıldı. PLina-g-PSt2-g-PCL'nin M_n değeri 8.94 kDa, PLina-g-PSt3-g-PCL'nin M_n değeri 11.41 kDa ve PLina-g-PSt4-g-PCL'nin M_n değeri 7.25 kDa ve PLina-g-PSt5-g-PCL'nin M_n değeri 11.74 kDa olarak tespit edildi. Ayrıca, PLina-g-PSt-g-PCL için \bar{D} değerleri 1.78 ile 1.69 arasında bulundu. GPC izlerinde simetrik pikler gözlemlendi ve bu, St veya ϵ -CL homopolimerizasyonunun gerçekleşmediğini gösterdi. Ayrıca, PLina-Br makrobaşılatıcı molekül ağırlık değerleri, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin molekül ağırlığı değerlerinden çok daha düşüktür. Bu sonuçlar, hazırlanan PLina-Br'nin ATRP ve HAP için aynı anda kullanılabilceğini göstermektedir.

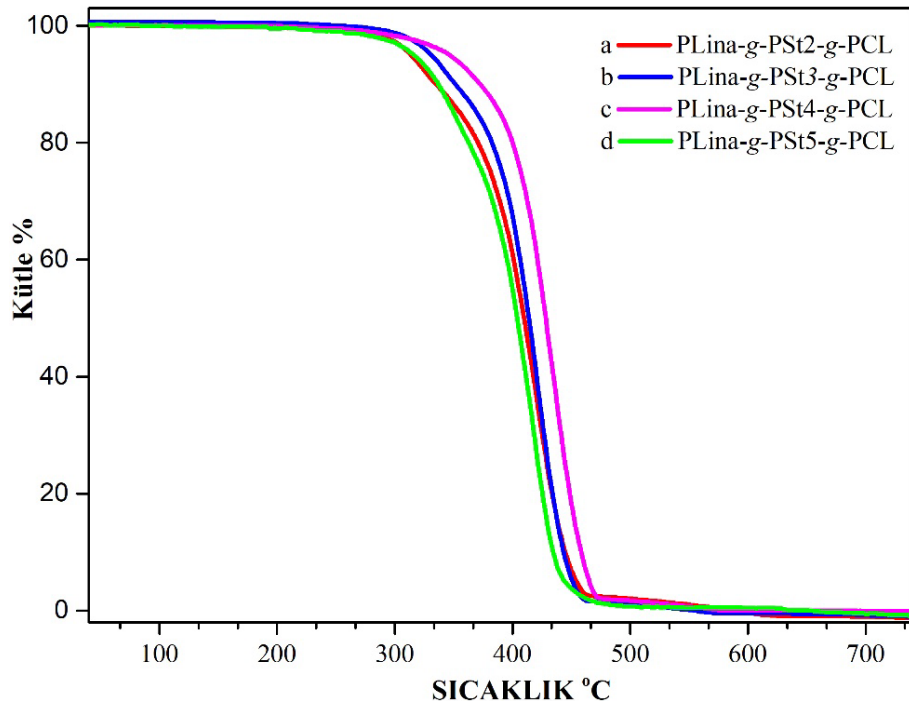


Şekil 5.25. GPC görüntüleri (a) PLina-Br, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (e) PLina-g-PSt5-g-PCL'yi göstermektedir.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerin termal kararlılığı ve termal faz geçiş sıcaklığı (T_g), sırasıyla TGA ve DSC deneyleri ile belirlenmiştir. İlgili termogram eğrileri Şekil 5.26 ve 5.27'de gösterilmiş ve ilgili veriler Çizelge 'de özetlenmiştir. Şekil 5.26, farklı St monomer oranları içeren elde edilen graft kopolimerlerin ikinci ısıtma işlemi altında tipik DSC eğrilerini göstermektedir. DSC verileri, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin T_g'sinin St monomer yüzdesindeki artışla arttığını ortaya koymuştur.



Şekil 5.26. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde St'nin etkisini gösteren DSC eğrileri: (a) PLina-g-PSt2-g-PCL, (b) PLina-g-PSt3-g-PCL, (c) PLina-g-PSt4-g-PCL, (d) PLina-g-PSt5-g-PCL.



Şekil 5.27. PLina-g-PSt-g-PCL kopolimerlerinin farklı mol oranlarındaki Stiren içeren TGA eğrileri.

Çizelge 5.10 PLina-5Br makrobaşılatıcı kullanılarak sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL türevlerinde St makrobaşılatıcı oranı artması ile termal stabilitesi ve T_g geçişleri.

Polimerler	T _g (°C) ^a	T _{onset} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	Kararlılık Verimi (%) ^d
PLina2-g-PSt-g-PCL	99.19	303.07	442	1.45
PLina3-g-PSt-g-PCL	101.03	313.46	443.57	1.42
PLina4-g-PSt-g-PCL	102.68	358.19	459.87	1.46
PLina5-g-PSt-g-PCL	103.35	341.12	458.76	1.54

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinin termal stabilitesi ve termal faz geçiş sıcaklığı (T_g), sırasıyla TGA ve DSC deneyleriyle belirlenmiştir. İlgili termal geçiş verileri Şekil 5.26 ve 5.27'de gösterilmekte ve ilgili veriler Çizelge 5.10'da özetlenmektedir. Şekil 5.26, farklı oranlarda Stiren monomer içeren elde edilen graft kopolimerlerinin tipik DSC eğrilerini ikinci ısınma işlemi altında göstermektedir. DSC verileri, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin T_g'sinin Stiren monomer yüzdesinin artmasıyla arttığını ortaya koymuştur. Graft kopolimerlerin yüzde ağırlık-sıcaklık eğrileri Şekil 5.27'de gösterilmiş ve bunların başlangıç (T_{onset}) ve maksimum (T_{max}) termal bozunma sıcaklıkları ve yanma kalıntısı ilgili Çizelge 5.10'da özetlenmiştir. T_{max}, T_{onset} ve yanma kalıntısı, sırasıyla ağırlık kaybının maksimum hızına karşılık gelen sıcaklık, graft polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklığı ve TGA'da kalan kütlenin yüzdesidir.

Şekil 5.27 ve Çizelge 5.10 incelendiğinde, graft polimerlerin kararlı kalma yüzdesi (char yield) ve T_{max} değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmedi, ancak T_{onset} değerlerinde St monomer oranının belirli bir noktasından sonra artışla önemli bir artış tespit edildi.

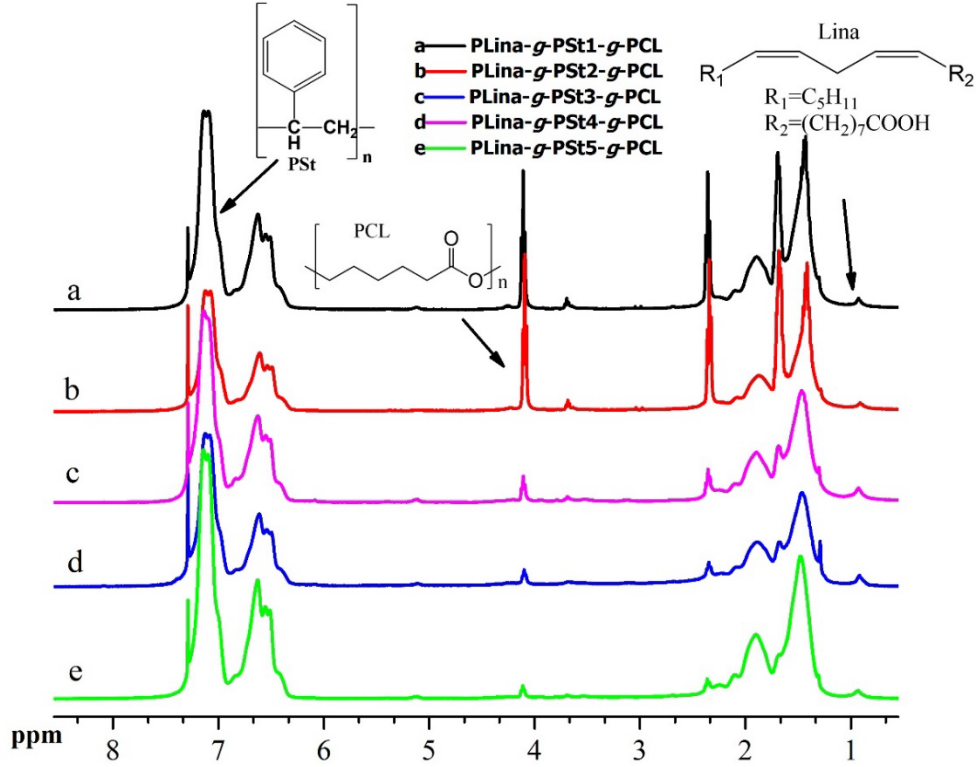
5.2.3. PLina-10Br Makro Başlatıcı Kullanarak Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Çizelge 5.11 PLina-10Br St miktarının graft kopolimerizasyonu üzerindeki etkileri.

Polimerler ^a	St (mL)	Verim (wt%) ^b	PLina (wt%) ^c	PSt (wt%) ^c	PCL (wt%) ^c	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	D
PLina-g-PSt1-g-PCL	0.54	15	1.25	93.01	5.73	5.22	8.70	1.67
PLina-g-PSt2-g-PCL	1.11	19	2.76	87.75	9.50	8.94	15.12	1.69
PLina-g-PSt3-g-PCL	2.20	41	2.14	96.20	1.70	11.41	25.65	2.24
PLina-g-PSt4-g-PCL	4.38	73	3.26	95.08	1.65	7.25	12.38	1.71
PLina-g-PSt5-g-PCL	8.78	89	1.40	97.87	0.73	11.74	21.00	1.78

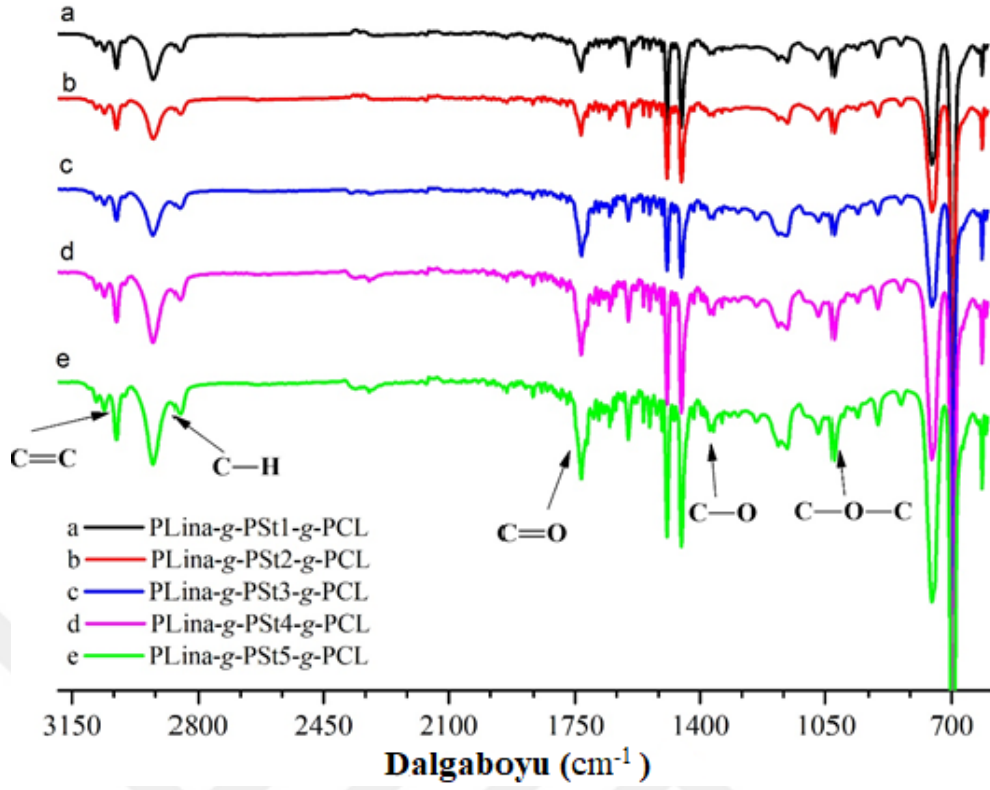
PLina-10Br makro başlatıcı kullanarak graft kopolimerlerin sentezi üzerinde St monomer miktarındaki artışa karşı graft kopolimer üzerindeki polimerizasyon koşullarının etkisi araştırıldı. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerin PLina-Br ve ϵ -CL miktarlarını sabit tutarak St miktarı değiştirildi. Çizelge 5.11'de görüldüğü gibi, polimer dönüşüm miktarının St miktarındaki artışla birlikte arttığı gözlemlenmiştir.

PLina-10Br makrobaşlatıcı kullanarak elde edilen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinin kimyasal yapısı hem FT-IR hem de ¹H NMR spektroskopisi ile doğrulandı. Şekil 5.28'deki PLina-g-PSt-g-PCL polimerinin ¹H NMR spektrumlarına ilişkin olarak, $\delta = 0.98$ ppm'deki CH₃ pikleri metil protonlarına bağlandı. Linoleik asidin PLina-Br'den gelen metil protonları (-CH₃) sinyalleri $\delta = 0.98-0.94$ ppm'de ve polistirene ait aromatik benzen halkası protonları (-C₆H₅) sinyalleri $\delta = 6.28-7.25$ ppm'de ayrıca, $\delta = 4.06$ ppm'deki polikaprolaktone ait metilen proton (-CH₂-O) sinyali belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, PSt zincirinde metil ve metilen protonlara ilişkin sinyaller $\delta = 2.12-1.10$ ppm arasında ortaya çıktı. PLina, PCL ve PSt graft kopolimerde mol yüzdelerini belirlemek için ¹H NMR kullanıldı. ¹H NMR'daki hesaplama göre PLina'daki metil protonların (0.98 ppm) pik alanını, polistiren içindeki aromatik benzen halkası protonlarını ($\delta = 6.28-7.25$ ppm) pik alanını ve poli(ϵ -kaprolakton) pikindeki metilen protonların (CH₂O) pik alanını (Çizelge 5.11'de verildiği gibi) hesaplamayı içerir.



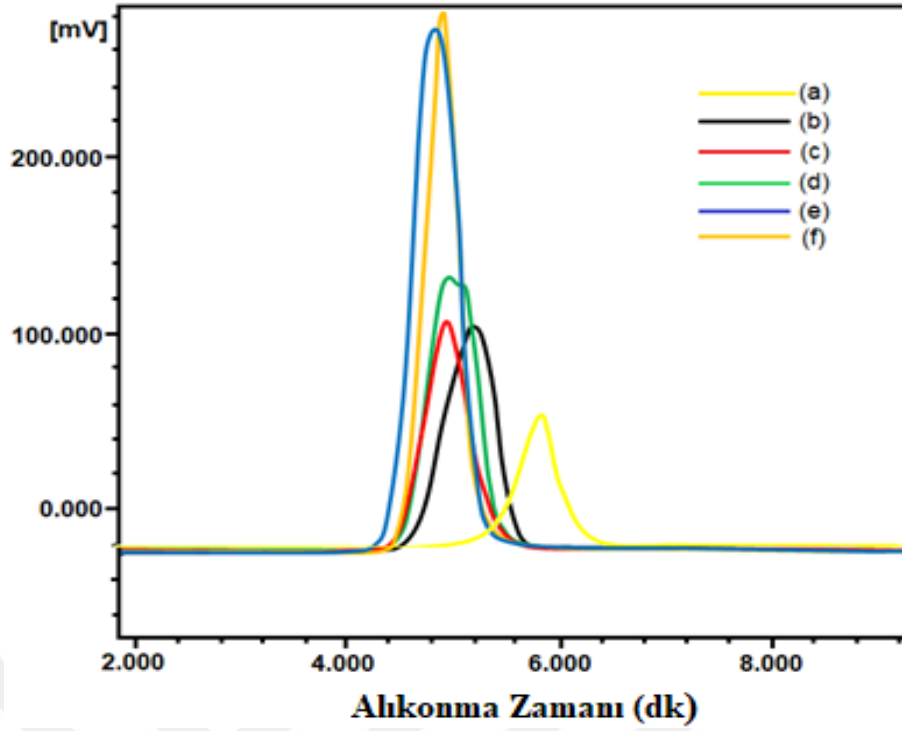
Şekil 5.28. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde St miktarının etkisini gösteren ^1H NMR spektrumları: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (e) PLina-g-PSt5-g-PCL.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin elde edilmesinde Lina-Br oranı değiştirilerek sabit tutulan ϵ -CL ve PSt monomerleri ile FT-IR spektrumları incelendi. Şekil 5.29'deki PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumları, alifatik CH bantları için 3024 ve 2989 cm^{-1} , C=O bantları için 1734 cm^{-1} ve COC bantları için 1180 cm^{-1} tipik bantları göstermektedir. PSt'nin absorpsiyon bantları, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin benzen halkasının C=C gerilmeleri için $1440\text{-}1452\text{ cm}^{-1}$, CH₂ gerilmeleri için 2989 cm^{-1} ve CH gerilmeleri için 3024 cm^{-1} 'de görülmektedir. Stiren oranı arttıkça, PCL'nin ester gruplarının karbonil pikinin ve PLina'nın CH-O absorpsiyon bantlarının yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.29).



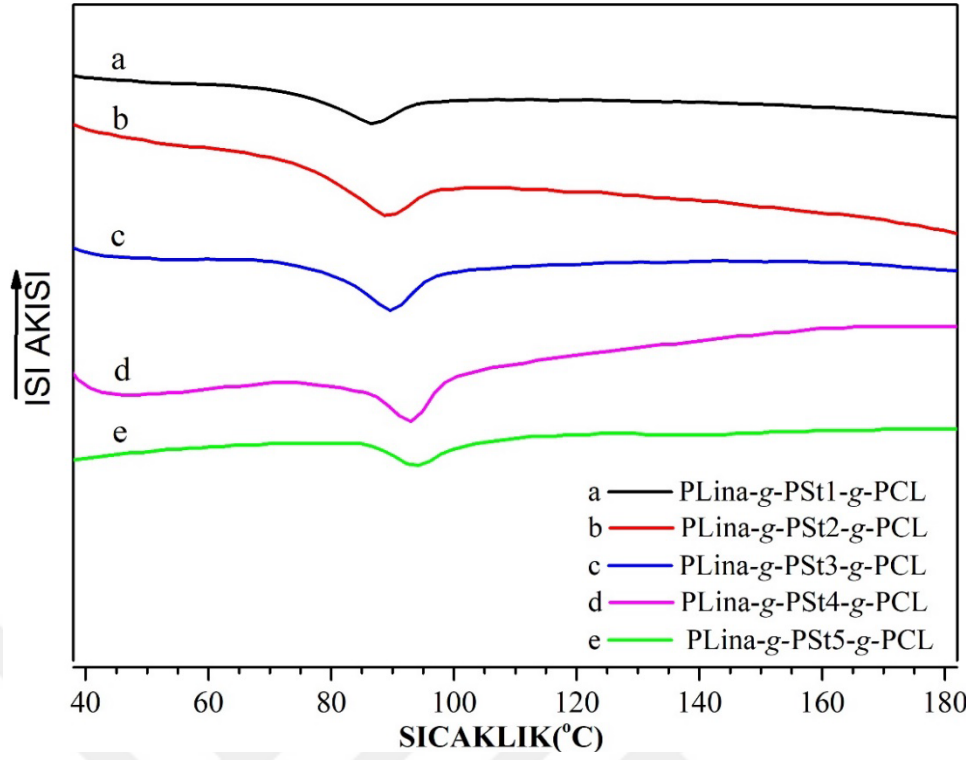
Şekil 5.29. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL greft kopolimerinde stirenin etkisini gösteren FT-IR spektrumları: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (e) PLina-g-PSt5-g-PCL.

PLina-g-PSt-g-PCL polimerlerinin sayısal ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlık ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve dispersitesi (\bar{D} , M_w/M_n) GPC ölçümü ile araştırıldı. PLina-g-PSt1-g-PCL polimerinin M_n değeri 8.37 kDa, PLina-g-PSt2-g-PCL'nin M_n değeri 5.93 kDa, PLina-g-PSt3-g-PCL'nin M_n değeri 7.16 kDa, PLina-g-PSt4-g-PCL'nin M_n değeri 3.25 kDa, PLina-g-PSt5-g-PCL'nin M_n değeri 3.25 kDa olarak tespit edildi. Ayrıca, PLina-g-PSt-g-PCL için \bar{D} değerleri 1.32 ile 1.67 arasında bulundu. GPC izlerinde simetrik pikler gözlemlendi ve bu, St veya ϵ -CL homopolimerizasyonunun gerçekleşmediğini gösterdi. Ayrıca, PLina-Br makrobaşılatıcı molekül ağırlık değerleri, PLina-g-PSt-g-PCL greft kopolimerlerinin molekül ağırlığı değerlerinden çok daha düşüktür. Bu sonuçlar, hazırlanan PLina-Br'nin ATRP ve HAP için aynı anda kullanılabilirliğini göstermektedir. Örneğin, greft kopolimerlerin tek pik GPC görüntüleri Şekil 5.30'da gösterilmiştir.

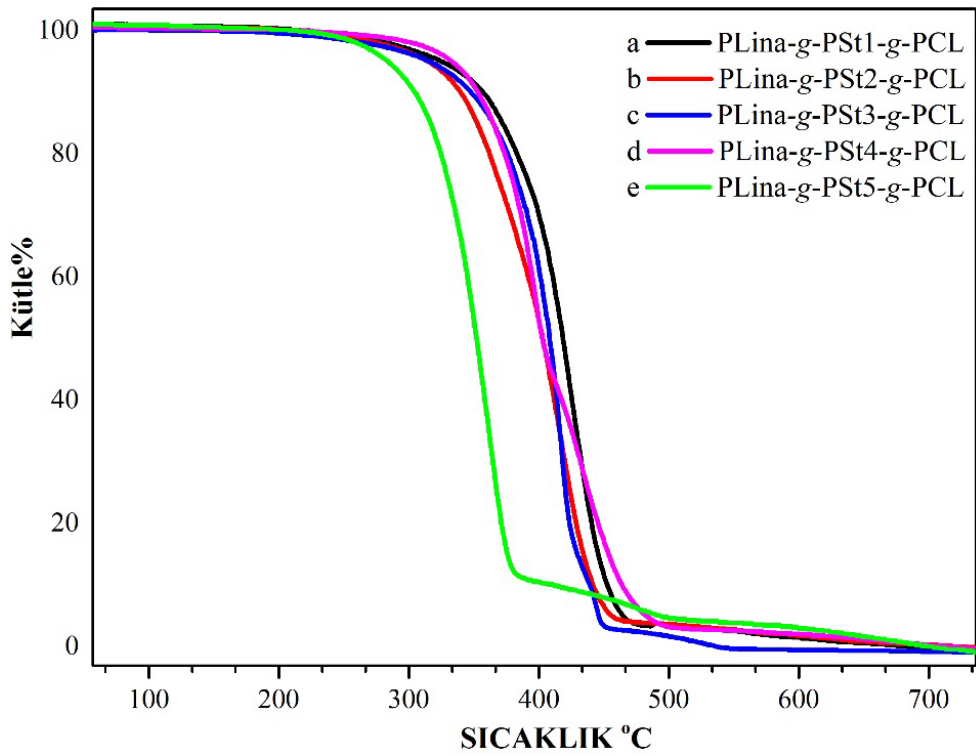


Şekil 5.30. GPC görüntüleri (a) PLina-Br, (b) PLina-g-PSt1-g-PCL, (c) PLina-g-PSt2-g-PCL, (d) PLina-g-PSt3-g-PCL, (e) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (f) PLina-g-PSt5-g-PCL'yi göstermektedir.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerin termal kararlılığı ve termal faz geçiş sıcaklığı (T_g), sırasıyla TGA ve DSC ölçümleri ile belirlenmiştir. İlgili termogram eğrileri Şekil 5.31 ve 5.32'de gösterilmiş ve ilgili veriler Çizelge 5.12'da özetlenmiştir. Şekil 5.31'de, farklı içeren elde edilen graft kopolimerlerin ikinci ısıtma işlemi altında tipik DSC eğrilerini göstermektedir. DSC verileri, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin T_g 'sinin St monomer oranları yüzdesindeki artışla arttığını ortaya koymuştur.



Şekil 5.31. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinde St'nin etkisini gösteren DSC eğrileri: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (e) PLina-g-PSt5-g-PCL.



Şekil 5.32. PLina-g-PSt-g-PCL kopolimerlerinin farklı mol oranlarındaki St içeren TGA eğrileri.

Çizelge 5.12 PLina-g-PSt-g-PCL türevlerinde St monomerinin artması ile termal stabilitesi ve T_g geçişleri.

Polimerler	T _g (°C) ^a	T _{onset} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	Kararlılık Verimi (%) ^d
PLina-g-PSt1-g-PCL	99.4	303.1	431.5	1.47
PLina-g-PSt2-g-PCL	102.2	305.7	438.4	1.53
PLina-g-PSt3-g-PCL	104.1	344.3	442.6	1.64
PLina-g-PSt4-g-PCL	103.7	345.9	444.9	1.62
PLina-g-PSt5-g-PCL	106.5	341.6	409.9	1.76

^aT_g, zirve cam geçiş sıcaklığı DSC deneylerinde ikinci ısınma işleminde elde edilmiştir.

^bT_{onset}, TGA deneylerindeki graft kopolimerlerin başlangıç bozunma sıcaklığını belirtir.

^cT_{max}, ağırlık kaybının maksimum hızına karşılık gelen sıcaklığı belirtir.

^dkararlı kalma yüzdesi (Char yield), TGA deneylerinde 700 °C'de kül verimini belirtir.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinin termal stabilitesi ve termal faz geçiş sıcaklığı (T_g), sırasıyla TGA ve DSC deneyleriyle belirlenmiştir. İlgili termal geçiş verileri Şekil 5.31 ve 5.32'de gösterilmekte ve ilgili veriler Çizelge 5.12'de özetlenmektedir. Şekil 5.9, farklı oranlarda St monomer içeren elde edilen graft kopolimerlerinin tipik DSC eğrilerini ikinci ısınma işlemi altında göstermektedir. DSC verileri, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin T_g'sinin St monomer yüzdesinin artmasıyla arttığını ortaya koymuştur. Graft kopolimerlerin yüzde ağırlık-sıcaklık eğrileri Şekil 5.32'de gösterilmiş ve bunların başlangıç (T_{onset}) ve maksimum (T_{max}) termal bozunma sıcaklıkları ve yanma kalıntısı ilgili Çizelge 5.12'de özetlenmiştir. T_{max}, T_{onset} ve yanma kalıntısı, sırasıyla ağırlık kaybının maksimum hızına karşılık gelen sıcaklık, graft polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklığı ve TGA'da kalan kütlenin yüzdesidir.

Şekil 5.32 ve Çizelge 5.12 incelendiğinde, graft polimerlerin kararlı kalma yüzdesi (char yield) ve T_{max} değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmedi, ancak T_{onset} değerlerinde St monomer oranının belirli bir noktasından sonra artışla önemli bir artış tespit edildi.

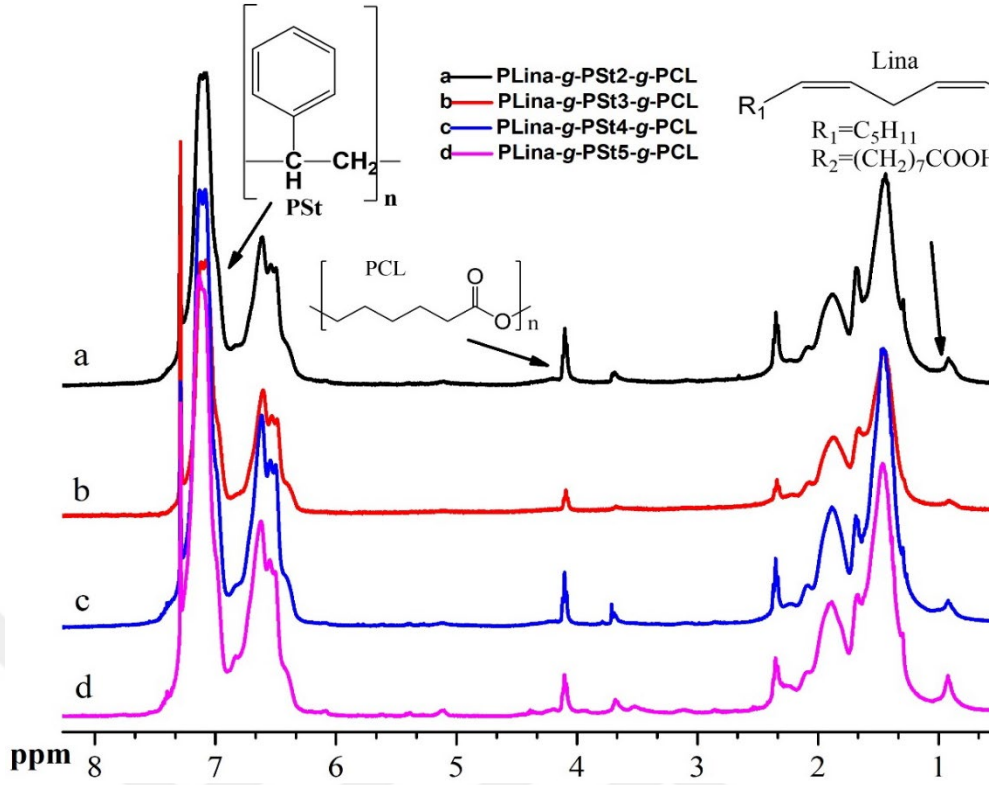
5.2.4. PLina-20Br Makro Başlatıcı Kullanarak Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Çizelge 5.13 PLina-20Br St miktarının graft kopolimerizasyonu üzerindeki etkileri.

Polimerler ^a	St (mL)	Verim (wt%) ^b	PLina (wt%) ^c	PSt (wt%) ^c	PCL (wt%) ^c	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	D
PLina-g-PSt2-g-PCL	1.02	15	3.58	94.10	2.32	11.32	22.99	2.03
PLina-g-PSt3-g-PCL	2.04	32	2.77	95.30	1.83	11.90	30.20	2.54
PLina-g-PSt4-g-PCL	4.06	70	2.88	95.60	1.62	14.32	29.52	2.06
PLina-g-PSt5-g-PCL	8.14	92	3.58	95.17	1.25	18.83	32.90	1.75

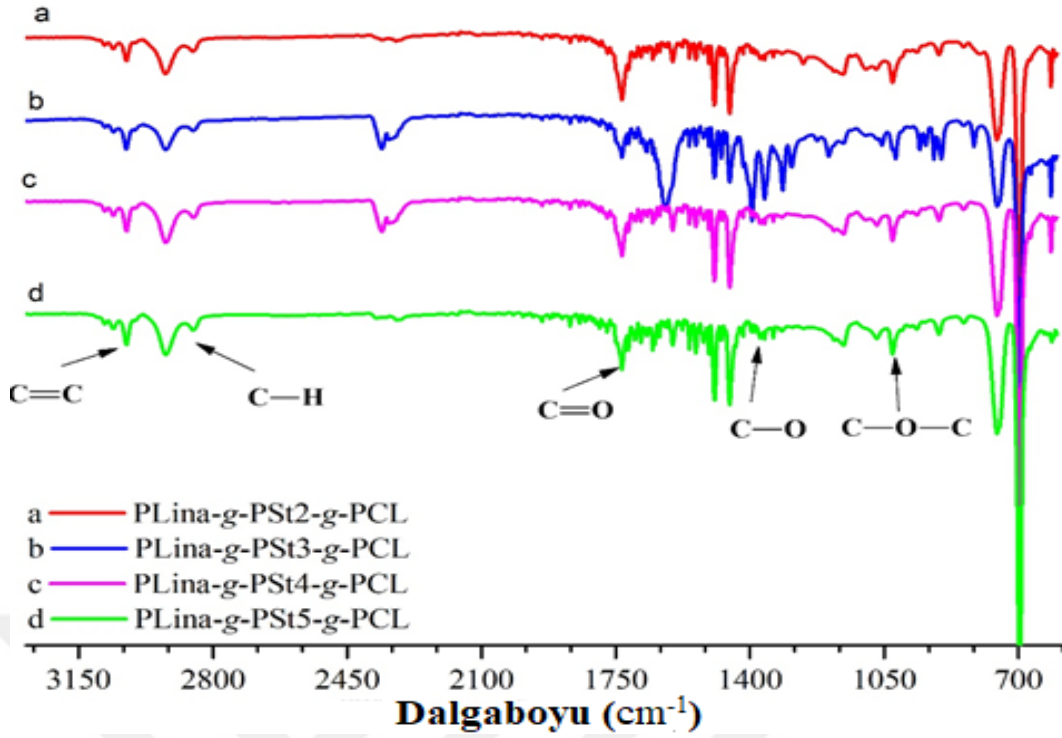
PLina-20Br makro başlatıcı kullanarak graft kopolimerlerin sentezi üzerinde St monomer miktarındaki artışa karşı graft kopolimer üzerindeki polimerizasyon koşullarının etkisi araştırıldı. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerin PLina-Br ve ϵ -CL miktarlarını sabit tutarak St miktarı değiştirildi. Çizelge 5.13'te görüldüğü gibi, polimer dönüşüm miktarının St miktarındaki artışla birlikte arttığı gözlemlenmiştir.

PLina-20Br makro başlatıcı kullanarak elde edilen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinin kimyasal yapısı hem FT-IR hem de ¹H NMR spektroskopisi ile doğrulandı. Şekil 5.33'teki PLina-g-PSt-g-PCL polimerinin ¹H NMR spektrumlarına ilişkin olarak, $\delta = 0.99$ ppm'deki CH₃ pikleri metil protonlarına bağlandı. Linoleik asidin PLina-Br'ye gelen metil protonları (-CH₃) sinyalleri $\delta = 0.99-0.95$ ppm'de ve polistirene ait aromatik benzen halkası protonları (-C₆H₅) sinyalleri $\delta = 6.24-7.23$ ppm'de ayrıca, $\delta = 4.05$ ppm'deki polikaprolaktona ait metilen proton (-CH₂-O) sinyali belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, PSt zincirinde metil ve metilen protonlara ilişkin sinyaller $\delta = 2.17-1.14$ ppm arasında ortaya çıktı. PLina, PCL ve PSt graft kopolimerde mol yüzdelerini belirlemek için ¹H NMR kullanıldı. ¹H NMR'daki hesaplamaya göre PLina'daki metil protonların ($\delta = 0.99$ ppm) pik alanını, polistiren içindeki aromatik benzen halkası protonlarını ($\delta = 6.24-7.23$ ppm) pik alanını ve poli(ϵ -kaprolakton) pikindeki metilen protonların (CH₂O) pik alanını (Çizelge 5.13'te verildiği gibi) hesaplamayı içerir.



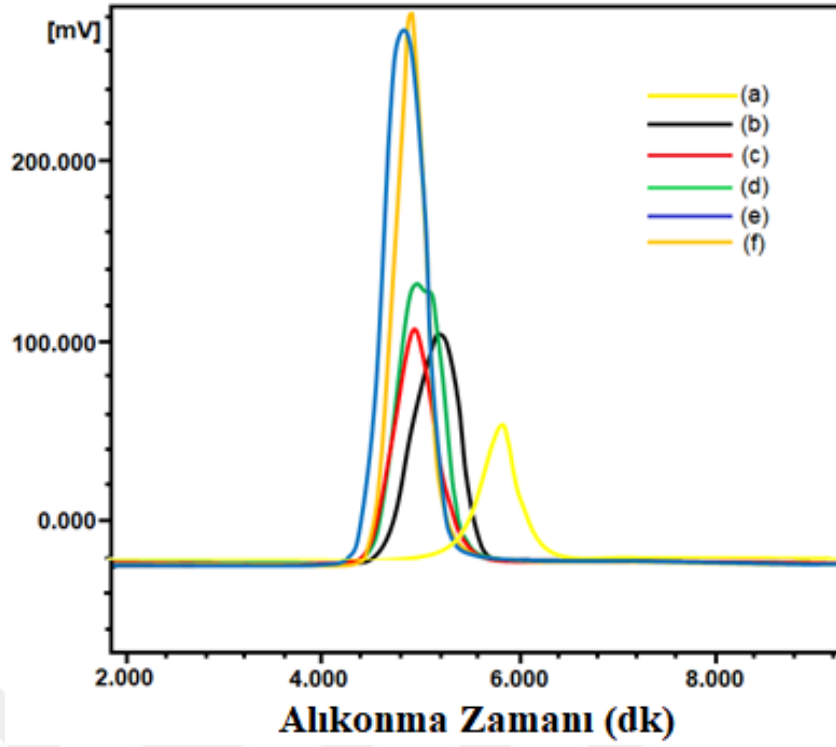
Şekil 5.33. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde St miktarının etkisini gösteren ^1H NMR spektrumları: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin elde edilmesinde St monomeri oranı değiştirilerek sabit tutulan ϵ -CL ve PLina makrobaşılatıcı ile FT-IR spektrumları incelendi. Şekil 5.34'teki PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumları, alifatik CH bantları için 3023 ve 2990 cm^{-1} , C=O bantları için 1734 cm^{-1} ve COC bantları için 1181 cm^{-1} tipik bantları göstermektedir. PSt'nin absorpsiyon bantları, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin benzen halkasının C=C gerilmeleri için $1395\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$, CH_2 gerilmeleri için 2990 cm^{-1} ve CH gerilmeleri için 3023 cm^{-1} 'de görülmektedir. Stiren oranı arttıkça, PCL'nin ester gruplarının karbonil pikinin ve PLina'nın CH-O absorpsiyon bantlarının yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.34).



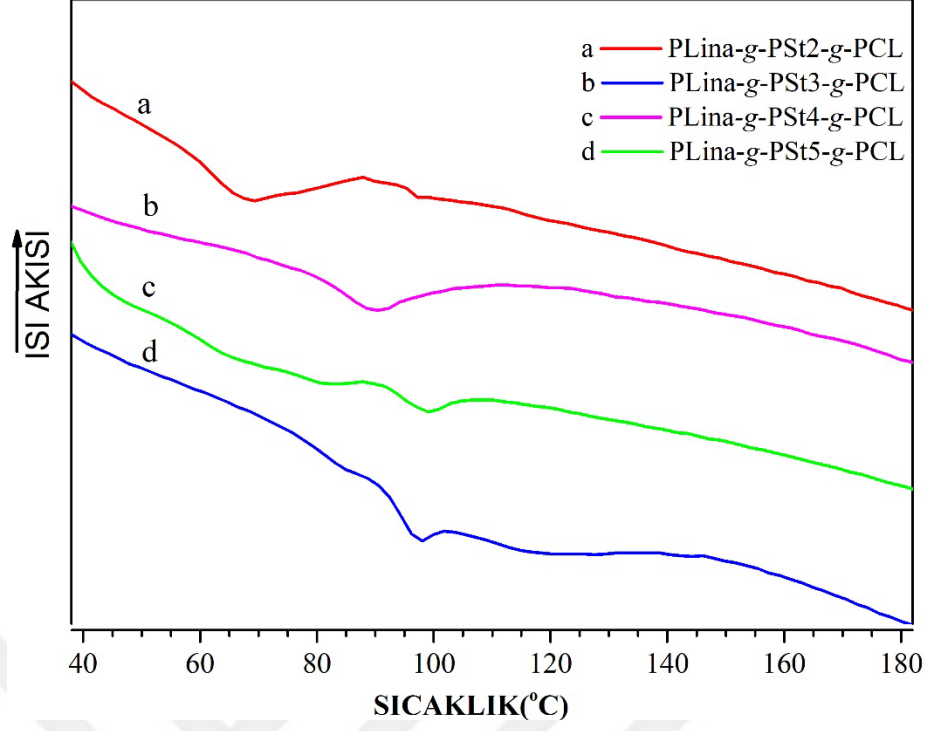
Şekil 5.34. ATRP ve HAP ile sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL greft kopolimerinde stirenin etkisini gösteren FT-IR spektrumları: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL.

PLina-g-PSt-g-PCL polimerlerinin sayısal ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlık ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve dispersitesi (\bar{D} , M_w/M_n) GPC ölçümü ile araştırıldı. PLina-g-PSt1-g-PCL polimerinin M_n değeri 8.37 kDa, PLina-g-PSt2-g-PCL'nin M_n değeri 5.93 kDa, PLina-g-PSt3-g-PCL'nin M_n değeri 7.16 kDa, PLina-g-PSt4-g-PCL'nin M_n değeri 3.25 kDa, PLina-g-PSt5-g-PCL'nin M_n değeri 3.25 kDa olarak tespit edildi. Ayrıca, PLina-g-PSt-g-PCL için \bar{D} değerleri 1.32 ile 1.67 arasında bulundu. GPC izlerinde simetrik pikler gözlemlendi ve bu, St veya ϵ -CL homopolimerizasyonunun gerçekleşmediğini gösterdi. Ayrıca, PLina-Br makrobaşılatıcı molekül ağırlık değerleri, PLina-g-PSt-g-PCL greft kopolimerlerinin molekül ağırlığı değerlerinden çok daha düşüktür. Bu sonuçlar, hazırlanan PLina-Br'nin ATRP ve HAP için aynı anda kullanılabilirliğini göstermektedir. Örneğin, greft kopolimerlerin tek pik GPC görüntüleri Şekil 5.35'te gösterilmiştir.

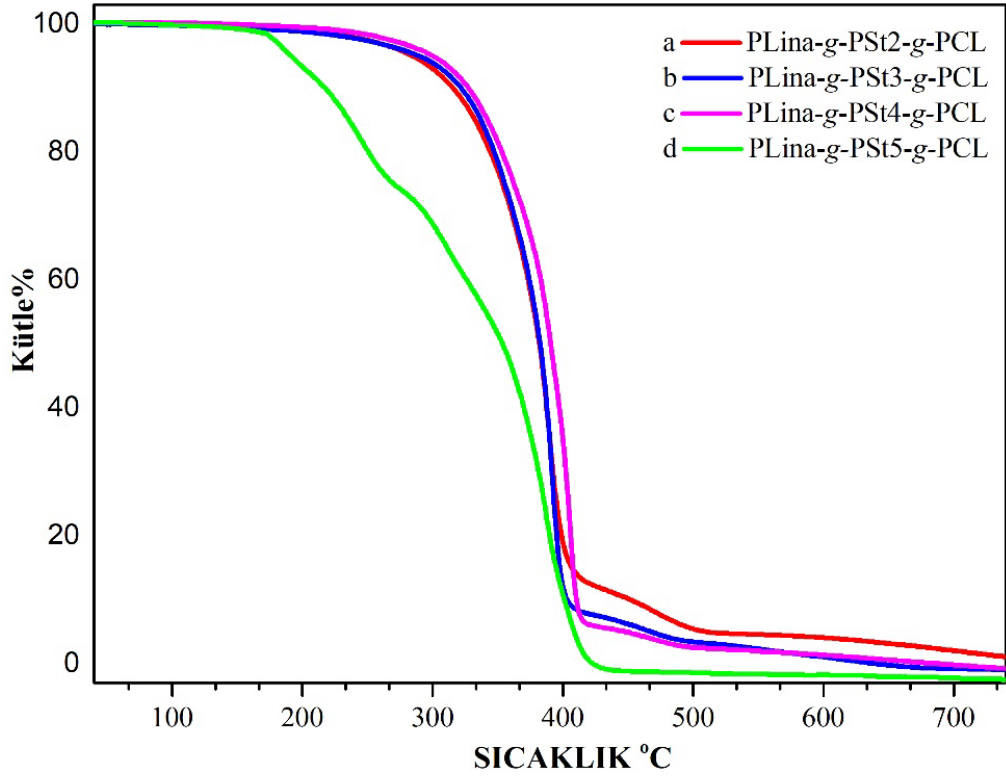


Şekil 5.35. GPC görüntüleri (a) PLina-Br, (b) PLina-g-PSt1-g-PCL, (c) PLina-g-PSt2-g-PCL, (d) PLina-g-PSt3-g-PCL, (e) PLina-g-PSt4-g-PCL ve (f) PLina-g-PSt5-g-PCL'yi göstermektedir.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerin termal kararlılığı ve termal faz geçiş sıcaklığı (T_g), sırasıyla TGA ve DSC ölçümleri ile belirlenmiştir. İlgili termogram eğrileri Şekil 5.36 ve 5.37'de gösterilmiş ve ilgili veriler Çizelge 5.14'te özetlenmiştir. Şekil 5.36'de, farklı içeren elde edilen graft kopolimerlerin ikinci ısıtma işlemi altında tipik DSC eğrilerini göstermektedir. DSC verileri, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin T_g 'sinin St monomer oranları yüzdesindeki artışla arttığını ortaya koymuştur.



Şekil 5.36. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinde St'nin etkisini gösteren DSC eğrileri: (a) PLina-g-PSt1-g-PCL, (b) PLina-g-PSt2-g-PCL, (c) PLina-g-PSt3-g-PCL, (d) PLina-g-PSt4-g-PCL.



Şekil 5.37. PLina-g-PSt-g-PCL kopolimerlerinin farklı mol oranlarındaki St içeren TGA eğrileri.

Çizelge 5.14 PLina-g-PSt-g-PCL türevlerinde Stiren monomerinin artması ile termal stabilitesi ve T_g geçişleri.

Polimerler	T _g (°C) ^a	T _{onset} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	Kararlılık Verimi (%) ^d
PLina-g-PSt2-g-PCL	72.1	301.5	411.4	1.42
PLina-g-PSt3-g-PCL	93.4	306.2	415.1	1.40
PLina-g-PSt4-g-PCL	100.6	305.4	412.3	1.49
PLina-g-PSt5-g-PCL	98.7	256.6	429.9	1.66

^aT_g, zirve cam geçiş sıcaklığı DSC deneylerinde ikinci ısınma işleminde elde edilmiştir.

^bT_{onset}, TGA deneylerindeki graft kopolimerlerin başlangıç bozunma sıcaklığını belirtir.

^cT_{max}, ağırlık kaybının maksimum hızına karşılık gelen sıcaklığı belirtir.

^dkararlı kalma yüzdesi (Char yield), TGA deneylerinde 700 °C'de kül verimini belirtir.

PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerinin termal stabilitesi ve termal faz geçiş sıcaklığı (T_g), sırasıyla TGA ve DSC deneyleriyle belirlenmiştir. İlgili termal geçiş verileri Şekil 5.36 ve 5.37'de gösterilmekte ve ilgili veriler Çizelge 5.14'te özetlenmektedir. Şekil 5.36, farklı oranlarda St monomer içeren elde edilen graft kopolimerlerinin tipik DSC eğrilerini ikinci ısınma işlemi altında göstermektedir. DSC verileri, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerinin T_g'sinin St monomer yüzdesinin artmasıyla arttığını ortaya koymuştur. Graft kopolimerlerin yüzde ağırlık-sıcaklık eğrileri Şekil 5.37'de gösterilmiş ve bunların başlangıç (T_{onset}) ve maksimum (T_{max}) termal bozunma sıcaklıkları ve yanma kalıntısı ilgili Çizelge 5.15'te özetlenmiştir. T_{max}, T_{onset} ve yanma kalıntısı, sırasıyla ağırlık kaybının maksimum hızına karşılık gelen sıcaklık, graft polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklığı ve TGA'da kalan kütlenin yüzdesidir.

Şekil 5.37 ve Çizelge 5.15 incelendiğinde, graft polimerlerin kararlı kalma yüzdesi (char yield) ve T_{max} değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmedi, ancak T_{onset} değerlerinde St monomer oranının belirli bir noktadan sonra artmasıyla önemli bir artış tespit edildi.

5.3. SENTEZLENEN GRAFT KOPOLİMERLERİN OFET CİHAZI OLARAK KAPASİTİF VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

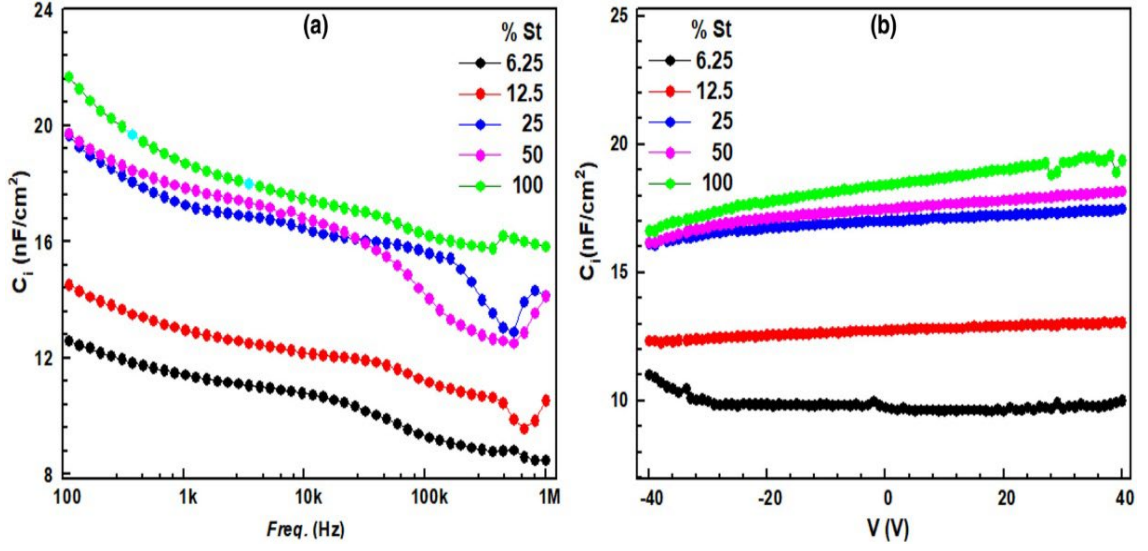
Yüksek kapasitans değerleri, kapı yalıtkanlarının OFET'lerin düşük çalışma gerilim aralığında kontrol edilebilmesine olanak tanır. Bu kapasitans değerleri aynı zamanda OFET'lerin çalışma gerilim aralığını doğrudan etkiler. Yeni kapı yalıtkanına sahip OFET cihazının elektriksel empadans ölçümleri 50 Hz ile 1 MHz arasındaki

frekanslarda (0 V'de) ve -40 ila 40 V arasındaki voltajlarda (50 Hz'de) yapıldı ve kapasitans verileri aşağıdaki ilişkiyi kullanarak belirlendi:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (5.1)$$

Yüksek kapasitans değerleri, kapı yalıtkanlarının OFET'lerin düşük çalışma gerilim aralığında kontrol edilmesini sağlar. Bu kapasitans değerleri ayrıca OFET'lerin çalışma gerilim aralığını doğrudan etkiler. Burada ϵ_0 vakumun permittivitesi, ϵ_r göreceli permittivite, A OFET cihazının etkin kontak alanı ve d kaynak/savak-kapı bağlantıları arasındaki katmanların toplam kalınlığıdır. Yapılan ölçümlere göre, Şekil 5.38 (a) ve (b), sırasıyla frekans ve gerilimin OFET cihazlarının etkin kapasitansını nasıl etkilediğini gösterir. OFET'ler, MOS ve MIS gibi organik elektronik cihazlarda yapı, yalıtkanın statik kapasitesine dayanmaktadır. Statik kapasite düşük frekanslara karşılık gelir. Ayrıca, OFET'deki kapasitif etki, etkin kapasite (C_i) olarak tanımlanan birim alan başına düşen kapasitans değeri ($C_i = C/A$) dir.

OFET'lerde hareketlilik (mobilite) düşük frekanslara karşılık gelen C_i değerleri kullanılarak hesaplanır. Farklı St oranlarıyla graflanmış kopolimerler kullanılarak hazırlanan kaplama tabakalı OFET cihazının C_i verileri Çizelge 5.15'te verilmiştir. Hem Şekil 5.38 hem de Çizelge 5.15'ten görülebileceği gibi, C_i değeri yaklaşık 50 Hz'de 13 ila 22 pF cm⁻² arasında değişmektedir. Öte yandan, Stiren monomer katkısının %6.25'ten %100'e kadar artmasıyla Stiren monomerinin mükemmel ızalasyon özelliğinden dolayı C_i değeri yaklaşık %70 artmaktadır. Yağ asiti ve ϵ -CL düşük dielektrik özellikleri veya bir başka deyişle yağ asitlerinin yüksek akım çekme özelliğinin yanısıra St oranının artmasıyla yüksek dielektrik özelliklerinin de artması etkin kapasitansı veya yalıtkanın tabakanın yük depolama ve kutuplanma mekanizmasını olumlu yönde etkilemektedir. Şekil 5.38 (a)'da C_i verileri 50 Hz'den 1 MHz'e kadar artan frekanslarla azalırken, Şekil 5.38 (b)'de C_i verileri neredeyse hiç değişmemektedir. Şekil 5.38 (a)'daki yüksek frekanslarda sapmalar, bu frekanslardaki AC sinyallerini izlememenin bir sonucu olabilir. Ayrıca, Şekil 5.38 (b)'deki sabit davranış, DC sinyalinin AC sinyaline göre zayıf bir elektrik tetikleyicisi olması nedeniyle cihazdaki dipollerin net bir yanıt vermemesine bağlanabilir.



Şekil 5.38. (a) OFET cihazının (50 Hz için) frekansa bağlı kapasitansı; (b) OFET cihazının gerilime bağlı kapasitansı.

Çizelge 5.15 Farklı Stiren oranlarına sahip PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimer OFET cihazlarının temel elektriksel parametreleri.

Stiren oranı (%)	V_{Th} , Eşik voltaj (V)	Akım açma/kapama oranı ($I_{on/off}$)	C_i (pF cm ⁻²)	μ_{FET} , mobilite (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
6.25	11.64	2.43×10^1	13	1.50×10^{-3}
12.5	-0.97	9.73×10^1	14	3.03×10^{-3}
25	-2.94	2.50×10^2	20	4.16×10^{-3}
50	-3.14	4.45×10^2	20	3.81×10^{-3}
100	-5.25	1.02×10^3	22	8.98×10^{-3}

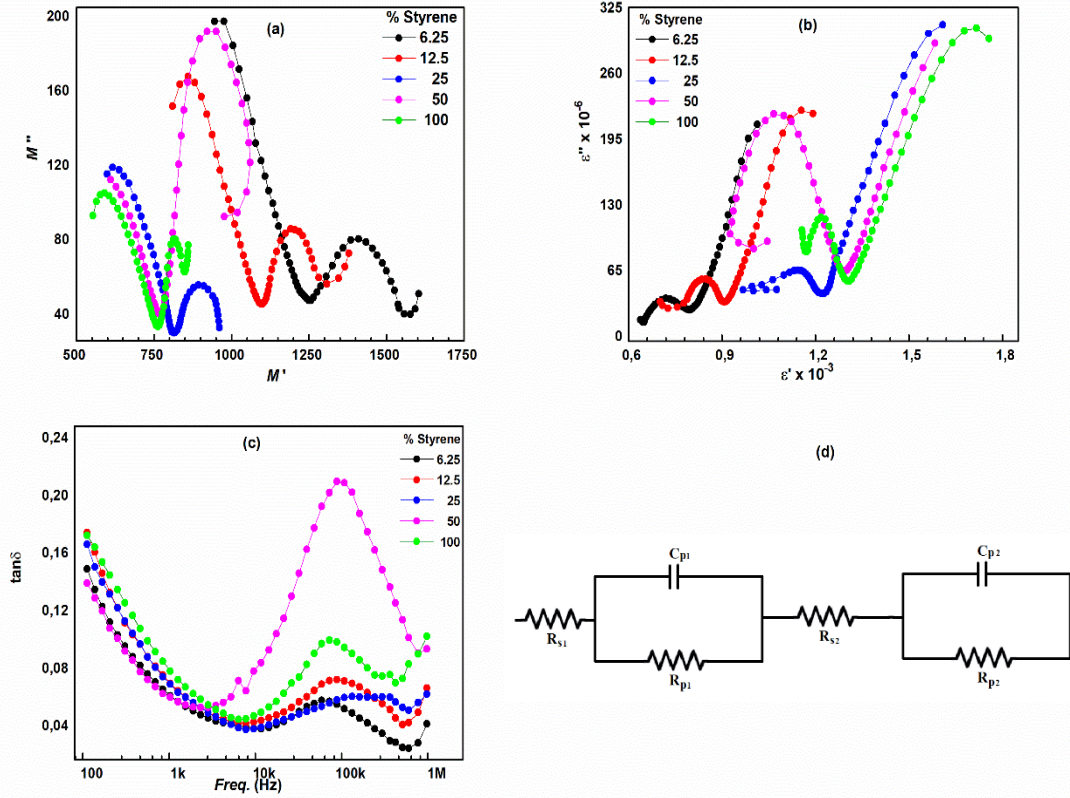
OFET cihazlarının dielektrik parametreleri, permittivitenin gerçek ve hayali kısımları (ϵ' ve ϵ''), kayıp tanjantı ($\tan\delta$), elektriksel modülüsünün gerçek ve hayali kısımları (M' ve M'') aşağıdaki denklemler kullanılarak belirlenir:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (5.2)$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (5.3)$$

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + jM'' = \frac{\epsilon'}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} + j \frac{\epsilon''}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} \quad (5.4)$$

OFET cihazlarının polarizasyon mekanizmalarının ve kalitesinin nasıl oluştuğunu anlamak için Cole-Cole grafiği ve Argand diyagramı olarak bilinen $\epsilon' - \epsilon''$ ve $M' - M''$ grafiklerinin incelenmesi gereklidir. Polarizasyon ve iletkenlik mekanizmalarını aydınlatmak için kullanılan Argand diyagramı, Cole-Cole diyagramı ve $\tan \delta$ grafiği Şekil 5.39 (a)- (c)'de verilmiştir.



Şekil 5.39. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimer kapı yalıtkanıyla OFET cihazları. (a) Argand diyagramları, (b) Cole-Cole diyagramları, (c) kayıp tanjanta bağlı frekans bağımlılığı ve (d) Eşdeğer devre diyagramları.

Farklı St monomer oranlarında kompleks elektrik modülü Argand diyagramları Şekil. 5.39 (a)'da gösterilmiştir. Elektrik modülü formülasyonu genellikle dielektrik spektroskopisi hakkında daha ayrıntılı bilgi edinmek için kullanılır. Elektrik modülünün frekansa bağımlı özellikleri, bu yapıdaki dielektrik rahatlama mekanizması hakkında önemli bilgiler sağlar. Elektrik modülü, elektrik alanın rahatlamasına karşılık gelen dielektrik permittivitenin tersidir ve elektriksel yer değiştirme sabit kalırken bir malzemedeki elektrik alanın rahatlamasına karşılık gelir. Sabit ($M^* = 1/\epsilon^*$) verileri, M^* formülüne eşdeğer hale getirmek için Denklem. 5.4 kullanılarak dönüştürüldü.

Şekil 5.39 (a)'da argand diyagramları bir adet tamamlanmamış ve bir adet de tamamlanmış birer yarım daireden oluşmaktadır. Tamamlanmış veya tamamlanmamış yarım dairelerin tepe noktaları moleküllerin tam polarizasyona geçtiği noktalardır. Bu nokta aslında dipollerin relaksasyon veya kutuplanma sürelerinin $\omega \tau = 1$ denkleminde basit olarak hesapnabildiği yerdir ($\omega = 2\pi f$). Argand diyagramlarındaki karakteristik davranışları destekleyecek nitelikte Şekil 5.39 (b)'de de Cole-Cole davranışları gözlenmiştir. Grafikteki yarım daireli şekiller, malzemelerin kapasitif özelliklerinin yanı sıra tane sınırlarının direncine karşılık gelir. Yani malzemedeki kapasitif özelliğe paralel bir tane sınır direnci ortaya çıkmaktadır. Bu iki özellik birden malzeme içindeki tüm dipollerin kutuplanmaya başladığını ve bir tepe noktadan sonra cihazın seri direncinden dolayı kutuplanan dipollerin tekrar eski konumlarına dönme eğilimine girdiğini göstermektedir. Diğer bir deyişle Cole-Cole diyagramlarındaki yarım daireler paralel bağlı bir direnç ve kapasitöre (C_p ve R_p) ilaveten bunlara seri bağlanan bir dirençten (R_s) oluşan tam bir RC devresi ile tasvir edilebilir. Tam bir RC devresi ise tamamlanmış bir yarım dairenin tasviridir. Eğer yarım daire tamamlanmamış bir durumda ise cihazın seri direnç etkisi ortaya çıkmamış demektir ve sadece paralel bağlı birer direnç ve kapasitörden oluşan basit RC devresi ile tasvir edilen mekanizma vardır. Ayrıca, ikinci daireselde azalan yarıçaplı yaylar veya tamamlanmamış daireler, tane sınırının iletim mekanizmasına katkısının giderek azaldığını göstermektedir. Özellikle yüksek frekanslarda gözlenen yarıçaplı şekiller, baskın yarıiletken ve arayüz tabakası etkileri yerine ara yüzey durumları ve yüklerinin katkısına karşılık gelir. Şekil 5.39 (a) ve (b) birlikte incelendiğinde yukarıdaki açıklamalar ışığında elde edilen cihazın elektriksel kutuplanma veya relaksasyon mekanizmasını tasvir eden RC devresi ise Şekil 5.39 (d)'deki gibi verilebilir.

Tan δ değerleri grafiklerden de görülebileceği gibi frekansa oldukça bağlıdır. Bu davranış, metal ve yarı iletken arasındaki yerleşmiş arayüzey durumlarına bağlı bozulmalara, yapıdaki seri direncine ve pasivasyon tabakasının kalınlığı gibi birçok parametreye bağlıdır. St katkısına bağlı olarak neredeyse aynı frekans değerlerinde tan δ grafiği maksimum değere ulaşır. Belirli bir frekansa kadar tan δ değeri artar, çünkü indüklenen yük ters alana uyum sağlayamaz, bu da frekans arttıkça elektriksel salınımların azalmasına neden olur. Sadece bir tepe noktası olan tan δ grafiği, polimer segmentel hareketinin iyon iletim modu olduğunu göstermektedir. Şekil 5.39 (c)'deki tan δ değerlerinde gerçekleşen ve belirli frekansa kadar olan artış genellikle Şekil 5.39

(a) ve (b)'deki yarım dairelerin maksimuma geldiği noktaya kadar olan frekansla sonlanır. Bu frekans değerinden sonra $\tan\delta$ değerleri tekrar azalmaya başlamaktadır. Şekil 5.39 (a)'daki $\tan\delta$ değerlerinin maksimuma geldikten sonra azalmaya döndükleri bu frekans değerlerine kritik frekans değerleri denir. Kritik frekans değerlerinde Şekil 5.39 (a) ve (b)'deki yarım dairelerin maksimum noktalarının oluştuğunu söylemek mümkündür. Bu frekans değerine kadar malzemedeki tüm dipoller elektrik alan ile orantılı olacak bir hızda alan yönünde yönlenmeye çalışırlar ve tam tepe noktada tüm dipollerin alan yönünde yönlenmeleri tamamlanmış olur. Kritik frekanstan sonraki yüksek frekanslarda ise yönelen dipoller tekrar ilk konumlarına dönme eğiliminde olurlar.

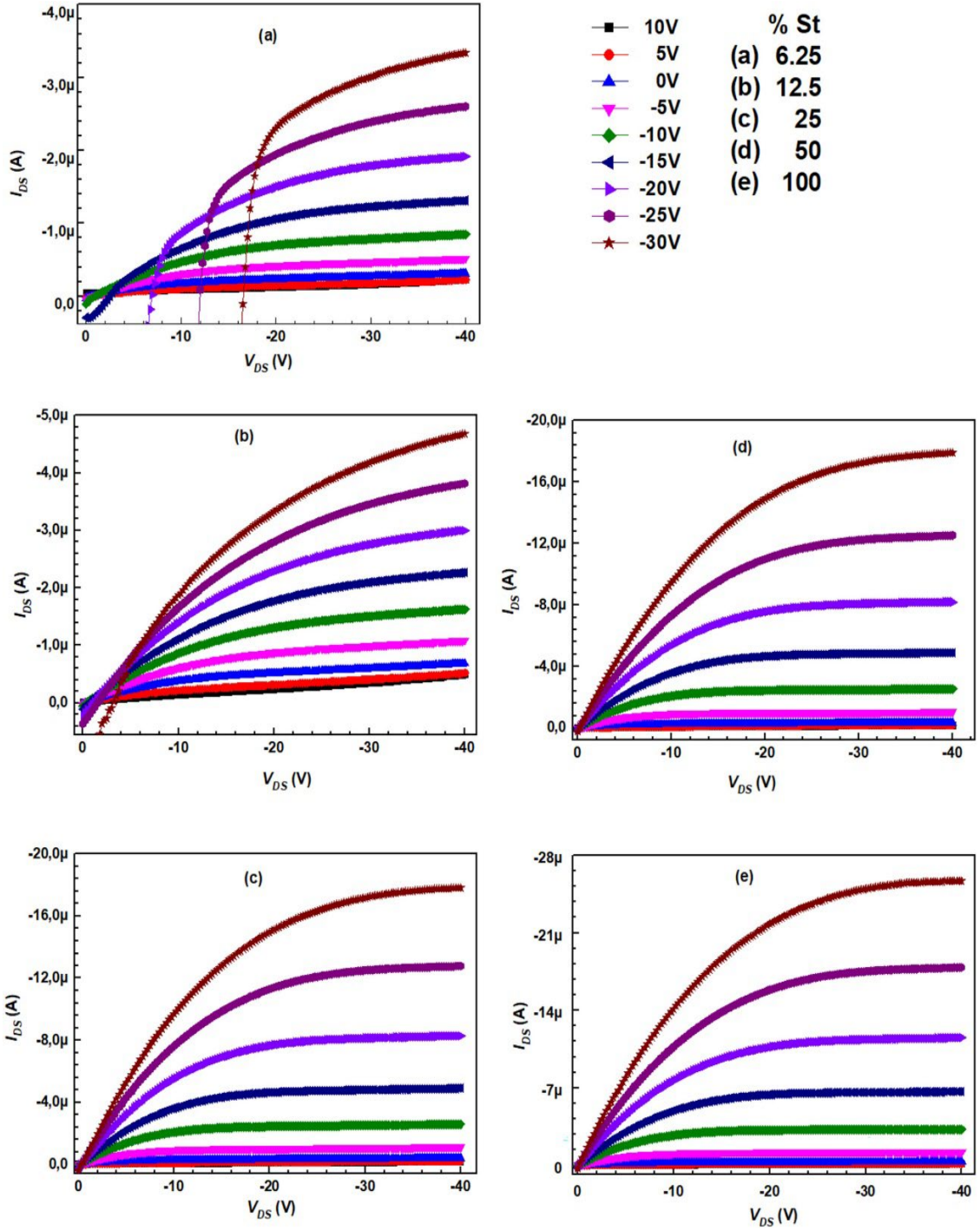
5.4. OFET CİHAZLARININ ÇIKIŞ ÖZELLİKLERİ

PLina-g-PSt-g-PCL ile yapılan OFET'ler 300 K'da bilgisayar kontrollü Keithley 2612B SMU sistemi ile analiz edildi. St konsantrasyonunun %6.25 ile %100 arasında artmasıyla OFET cihazlarının çıkış karakteristiklerinde doyma rejiminin etkileri Şekil 5.40'ta gösterilmektedir. Cihazlardaki doyma rejiminin karakteristik parametreler üzerindeki etkileri genellikle ara katmanlardaki yük taşıyıcıların sıkışması nedeniyle meydana gelmesine ve tüm katmanların birbirleriyle uyumlu olmasına bağlıdır. Stiren monomer konsantrasyonu arttıkça daha mükemmel bir doyma rejimi ve daha az sızıntı akımı oluşurken, daha düşük Stiren monomer konsantrasyonunda ise arayüz hatalarının neden olduğu kötü bir doyma rejimi olduğu gözlenmiştir. Bu durum St oranı ile yarı iletken yalıtkan arayüzeyindeki kusurların ters orantısından kaynaklanır. Başka bir ifadeyle St oranı arttıkça arayüzey hataları St'nin mükemmel pasivizasyon özelliğinden dolayı hızla kapanacak ve arayüzey tuzaklarının veya kusurlarının durumu azalacaktır. Ayrıca, OFET cihazlarının farklı katmanları ile yapılan modifikasyonlar ile mobilize kanal yükleri için özellikle doyma rejimi iyileştirilebilir. Tüm katmanlar arasındaki uyumsuzlukların azaltılması sonucunda, yük taşıyıcılarının sisteme kattığı bu yükler, modifiye edilen bir arayüzeyde biriktikten sonra, kapı gerilimi tarafından kontrol edilmeyen "yığın (bulk)" bir tabakada birikirler.

Oluşturduğumuz OFET cihazının akım voltaj karakteristikleri bilgisayar kontrollü Keithley 2612B SMU sistemi ve Ossila OFET test stantı kullanılarak bilgisayar kontrolü altında 5V'luk adımlarda 10'dan -30V'a kadar V_{GS} akım voltajı ve 0'dan -

40V'a kadar V_{DS} süpürme voltajı ile karanlıkta ve atmosfer ortamında incelendi. Farklı Stiren monomer konsantrasyonlarına göre V_{DS} 'ye karşı çizdirilen I_{DS} grafiği olan çıkış karakteristiği, PLina-g-PSt-g-PCL içeren OFET için Şekil 5.40'ta gösterilmiştir. $I_{DS}-V_{DS}$ ıkış karakteristiğine göre negatif kapı ve negatif kaynak-savak geriliminde çalışmasından dolayı cihazımızın bir p kanal alan etkili transistör olduğu anlaşılmaktadır. Stiren monomer konsantrasyonunun artmasıyla pasivize olan tuzakların artmasından kaynaklı olarak kanalda daha çok elektronun birikmesi kaynak Savak arasından geçen akımın artmasına neden olur. Bu yüzden, PLina-g-PSt-g-PCL içeren OFET cihazı artan negatif kapı voltajlarıyla netatif kaynak savak akımı arttığından dolayı p kanaldır.





Şekil 5.40. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimer izolatöre sahip OFET cihazının çıkış karakteristiklerinin St oranı ile değişimi.

Cihazımız kaynak-savak arasında bir gerilim uygulandığında güzel doyum karakteristiği göstermektedir. İyi doyum karakteristiği için uygun kapı geriliminde kanal içinde yük birikimi gerçekleşmekte ve belirli bir limite kadar bu sürmektedir. Yük birikimi herhangi bir kapı gerilimi için maksimum limite ulaştığında kaynak-savak arasındaki kanalda biriken yükler doyum seviyesine ulaşmış demektir. Bu durumda cihazın kaynak-savak arasındaki gerilim artsa dahi akımındaki artış aynı lineerliği

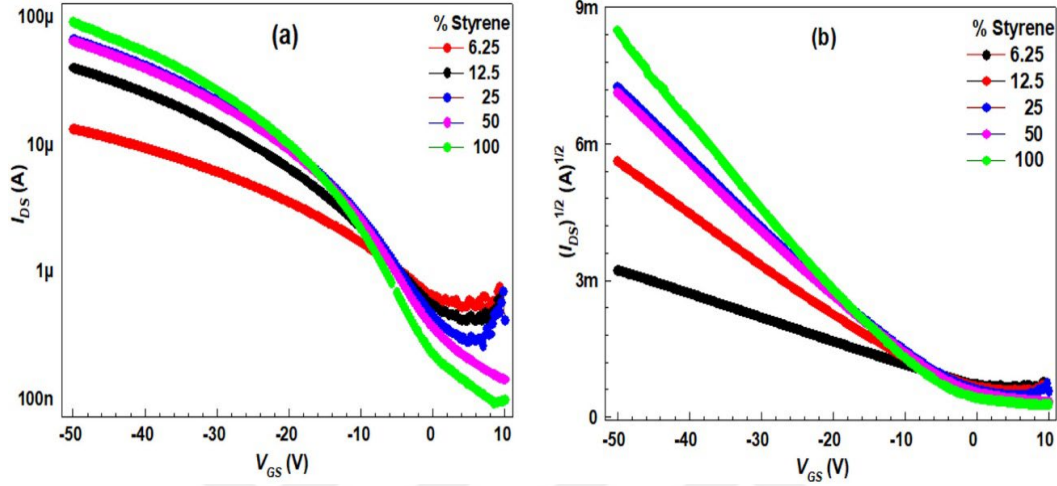
göstermeyecek ya da yük birikiminin maksimumuna ulaşmasından dolayı hareketli yük akımı istenilen ölçüde gerçekleşmeyecek ve doyum davranışı sergileyecektir.

Stiren konsantrasyonuna dayalı olarak üretilen OFET cihazlarındaki temel elektriksel parametreler ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve arayüzey durumlarındaki tüm gelişmeler, stiren konsantrasyonuna dayalı olarak üretilen OFET cihazlarının çıkış karakteristikleri üzerinde iyi bir etkiye sahip olmuştur. Farklı stiren konsantrasyonlarına ve değişik fonksiyonel gruplara sahip olan kapı dielektriklerinin kullanımı, ITO/P3HT/PLina-g-PSt-g-PCL/Al yapısında gösterilen P3HT ile kapı dielektrikleri arasında uyum sağlamak için kullanılabilir. OFET cihazlarındaki yük taşıma, kapı dielektriği ve p-tipi yarı iletken polimer tabaka arasındaki uyuma uygun olarak -40 V'ye kadar doyum davranışı göstermektedir.

Şekil 5.40'a göre, kaynak-savak öngerilimi (V_{DS}) 40 V'da %100 St içeren OFET cihazlarının maksimum doyumluk akımı (veya $I_{DS(MAX)}$) yaklaşık 27 μA iken, %6.25 Stiren içeren OFET'in $I_{DS(MAX)}$ değeri yaklaşık 3.5 μA gibi görünmektedir. Sonuç olarak, Stiren konsantrasyonu arttıkça yarıiletkenin/yalıtkan arayüzeyindeki arayüzey durumlarından veya tuzaklardan kurtulan hareketli yükler iletme katkı sağlayarak kaynak ve savak arasındaki maksimum akımın seviyesini de artırmaktadırlar. St oranının artmasıyla birlikte tüm arayüzeyler arasında sağlanan yüksek pasivizasyon sayesinde transistörün iyi bir $I_{on/off}$ ve verimlilik veya mobilite değeri açısından da kaydadeğer bir cihaz performansına olduğu anlaşılmaktadır.

OFET'lerin $I_{on/off}$ oranları için yarı-logaritmik transfer eğrileri ($I_{DS}-V_{GS}$) ve karakteristik transfer eğrileri ($(I_{DS})^{1/2}-V_{GS}$), Şekil 5.41'de gösterilmiştir. Farklı St oranlarına sahip kapı yalıtkan malzemeleri ile elde edilen OFET cihazlarının temel özelliklerini değerlendirmek için doyum rejimindeki transfer karakteristikleri elde edilmiştir. Şekil 5.41 (a)'da görüldüğü gibi, St oranı minimumdan maksimuma doğru arttıkça, transistörün akım açma/kapama oranı yaklaşık 50 kat artmakta ve buna karşılık Şekil 5.41 (b)'de eşik geriliminde bir azalma gözlenmektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi St oranının artmasıyla birlikte transistörün katmanları arasındaki arayüzey durumlarının enerjileri azalacak ve arayüzey kusurları veya tuzakları da buna bağlı olarak azalacaktır. Böylelikle St oranı arttıkça transistörün maksimum çektiği akım değeri artacaktır. Bu durum OFET'lerin açık-durum (on-state) akımının yükselmesine neden olacaktır. Öte yandan OFET'lerde kullandığımız yarı iletken p-tipi ve bilinen bir yarı iletken olan

P3HT polimerinin oldukça kararsız olmasından dolayı genellikle kapalı-durum (off-state) akımları yüksek çıkmaktadır. Bu ise istenmeyen ve performans açısından kötü bir durumdur. Üretilen OFET'lerin kapalı-durum akımlarına bakıldığında ise St oranının artmasıyla bu değer de azaldığı ve OFET'leri daha hızlı çalışıyor hale getirdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.41. (a) PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimer kapı dielektrikli OFET cihazlarının yarı logaritmik I_{DS} - V_{GS} çizimleri, (b) karakteristik transfer eğrileri ($(I_{DS})^{1/2}$ - V_{GS}), stiren oranına göre.

Yarı iletken yüzeyindeki kusurların pasivize edilmesi ve bu yolla tuzak enerji seviyelerinin azaltılması ise yarı iletken ile yalıtkan arasında mükemmel bir uyum sağlanmasından kaynaklanmaktadır. Bu uyum sayesinde yarı iletken dış etkilere daha az etkilenecek ve kapalı durum akım değerleri de buna bağlı olarak azalacaktır. Şöyle ki; yarı iletken ve yalıtkan arasındaki uyumsuzluk yarı iletkenin dış etkilere daha çok maruz kalmasına neden olacak ve bu dış etkiler cihaz kapalı durumdayken bile yarıiletkenin sahip olduğu yükleri harekete geçerecek ve burada kapalı durumda bile bir yük hareketi söz konusu olduğundan belirli bir seviyede akım değeri oluşacaktır. Şekil 5.41 (a)'ya baktığımızda St oranının artmasıyla birlikte yarı iletken ve yalıtkan uyumunun daha iyi sağlandığı ve kapalı-durum akımının azaldığı da açıkça görülmektedir. Bu sebeplerden dolayı açık-durum akım değerinin kapalı-durum akım değerine oranı yani $I_{on/off}$ St oranı ile artmakta ve en yüksek St değeri ile en düşük St değeri için bu değer 50 kat olarak ortaya çıkmaktadır.

Şekil 5.41 (b)'deki grafikte lineer kısımlarının en iyi lineer fitlerinin x-ekseni kestiği nokta ya da diğer adıyla V_{GS} eksenini kestiği nokta ise OFET'lerin V_{Th} değerlerini

verecektir. Bu fit eğrisinin lineer denkleminde elde edilen eğim ise OFET'lerin mobilitesini belirlememize yardımcı olacaktır. Şekil 5.41 (b)'den, Denklem (5.5) ve Denklem (5.6)'dan yararlanılarak bir OFET cihazının alan etkili hareketliliği (μ_{FET}) ve eşik gerilimleri belirlenebilmektedir:

$$(I_{DS} = \mu_{FET} \left[\left(\frac{wC_i}{2L} \right) \right] (V_{GS} - V_{Th})^2) \quad (5.5)$$

$$\alpha = \left(\frac{wC_i}{2L} \right)^2 \quad (5.6)$$

Burada W kanal genişliği ve L kanal uzunluğunu, μ yük taşıyıcı hareketliliğini, C_i kapı yalıtkanının etkin kapasitesini ve α ise en iyi uyumlu çizginin eğimini belirtmektedir. V_{GS} ve V_{Th} sırasıyla uygulanan kapı gerilimi ve eşik gerilimidir.

Şekil 5.41'deki transfer eğrileri ($I_{DS}-V_{GS}$) ve karakteristik transfer eğrileri ($(I_{DS})^{1/2}-V_{GS}$) yarı-logaritmik olarak gösterilmiştir. Yeni kapı malzemesiyle yapılmış OFET cihazlarının ana özelliklerini değerlendirmek için farklı St oranları kullanılarak doyma rejimindeki transfer karakteristikleri elde edilmiştir. Şekil 5.41(a)'da görüldüğü gibi, St oranı minimumdan maksimuma doğru arttıkça, transistörün akım açma/kapama oranı yaklaşık 50 kat artmakta iken Şekil 5.41(b)'de tersine bir durum söz konusudur ve eşik geriliminde bir azalma gözlenmektedir. OFET'lerde istenmeyen bir diğer durum ise eşik gerilimlerinin yüksek olmasıdır. İyi bir OFET'in düşük eşik gerilimlerinde çalışması beklenir. OFET'lerde yüksek $I_{on/off}$ cihazın hızını belirlerken düşük V_{Th} ise cihazın düşük güç tükemine sebep olmaktadır. Şekil 5.41 (b)'den elde edilen V_{Th} 'lerde St oranının artması ile cihazdaki V_{Th} 'lerinde azaldığı görülmektedir. Düşük St oranlarında katmanlar arasında arayüzey enerjilerinin yüksekliği ve tuzak veya kusurların iyi pasivize olamaması ve sayısının çokluğu bu tuzaklara yakalanan yüklerin yeniden rekombine olması için yüksek gerilim gerektireceğinden dolayı St oranının azalması V_{Th} 'nin artmasına neden olacaktır. V_{Th} 'nin yüksek olmasının bir diğer olumsuz yönü ise cihazın sızıntı akımlarının artmasına neden olmasıdır. St'nin mükemmel pasivizasyonu sayesinde sızıntı akımları azalacak V_{Th} değerleri düşecek ve $I_{on/off}$ değerleri de artacaktır. Kısaca söylemek gerekirse St oranının artması tüm cihaz performansını olumlu yönde etkilemektedir. Tüm fiziksel parametre değerleri, Şekil 5.41'deki transfer eğrileri ve diğer eğrilerden elde edilen değerler, her bir St oranı için Çizelge 5.15'te verilmiştir.

Çizelge 5.15'e göre, en düşük St oranında eşik gerilimi pozitif ve oldukça yüksektir ki

bu bir p-kanal OFET için olumsuz bir durumdur. Normal koşullar altında, p-kanal bir cihaz için daha az sızıntı akımı için negatif bir eşik gerilimi beklenir. Diğer Stiren konsantrasyonlarında ise eşik gerilim değeri negatif ve Stiren konsantrasyonu arttıkça yavaşça artmıştır. Daha yüksek bir açma/kapama oranı daha hızlı çalışan bir OFET anlamına gelirken, artan hareketlilik de aynı oranda yük verimliliğini artırır. Tam olarak ifade etmek gerekirse, Çizelge 5.15 ve Şekil 5.41'a göre, PLina-g-PSt-g-PCL OFET cihazlarının performansı Stiren konsantrasyonu artmasıyla artmıştır.



6. SONUÇLAR

Tez kapsamında, PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerleri, tek kapta ATRP-HAP polimerizasyonları birarada kullanılarak çözücüsüz bir ortamda aynı anda PLina makrobaşlatıcı kullanılarak sentezlendi. Elde edilen graft kopolimerlerin polimerizasyon reaksiyonu için başlatıcı konsantrasyonları ve monomer konsantrasyonları belirli yüzdelik oranlarda alındı ve polimerleşme üzerine değişikliklerin sonuçları incelendi. Öncelikle Linoleik yağ asidi güneş ve hava yoluyla otopside edildi. Ardından Linoleik asit 1/1 oranında dietanol amin ile 90°C’de 24 saat reaksiyona tutularak sentezlendi.

PLina-OH ile 2-bromopropiyonil bromür arasında; 1/1, 1/5, 1/10, 1/20 mol oranlarında bromlama tepkimesiyle ile PLina-Br, PLina-5Br, PLina-10Br ve PLina-20Br 4 yeni makro başlatıcı elde edildi.

Bu 4 yeni makro başlatıcının Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ve Halka Açılma Polimerizasyonu (HAP) sentezlenen PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerleri üzerine etkisi araştırıldı.

Üç bloklu PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerler tek kapta aynı anda (ATRP-HAP) ile çözücüsüz ortamda ilk kez sentezlendi. Elde edilen graft kopolimerler üzerinde, polimerizasyon süresi, başlatıcı konsantrasyonu ve monomer konsantrasyonu gibi temel parametreler incelendi. (ATRP-HAP) polimerizasyonları ile çözücüsüz ortamda aynı anda elde edilen, PLina-Br molekül yapısında bulunan -Br uçları bir vinil monomerini polimerleştirdiği aynı anda PLina’nın -OH gruplarının ise ε-kaprolakton ile halka açılma polimerizasyonu vermesiyle gerçekleştiği gözlemlendi.

PLina-Br makrobaşlatıcı ile sırasıyla St monomer miktarı, ε-CL monomer miktarı, PLina-Br makrobaşlatıcı miktarı ve son olarak PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerin kinetik reaksiyonu yapıldı ve kimyasal karakterizasyonu araştırıldı.

Tez kapsamında ilk seri olarak PLina-Br 1/1 oranında sentezlenen makrobaşlatıcının üzerinden önce PLina-Br ve ε-CL monomer miktarları sabit tutulup St monomer konsantrasyonu artırılarak değiştirildi. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları, ilave edilen St monomer miktarının artırılmasıyla arttığı gözlemlendi. Böylece PLina-g-PSt-g-PCL üç bloklu graft kopolimerlerin mol kütlesi 4,5 kDa’dan 12.5 kDa (Mn) arasında arttığı gözlemlendi. Tek kapta aynı anda ATRP-HAP

sisteminde polimerleşme gerçekleştiği ve daha büyük Mn yapılı polimerler elde edildiği görüldü.

İkinci seride PLina-Br 1/1 oranında sentezlenen makrobaşlatıcıyla, PLina-Br makrobaşlatıcı ve St monomer miktarları sabit tutulup ϵ -CL monomer konsantrasyonu artırılarak değiştirildi. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları, ilave edilen ϵ -CL monomer miktarının artırılmasıyla azaldığı gözlemlendi. Böylece PLina-g-PSt-g-PCL üç bloklu graft kopolimerlerin mol kütlesi 8.5 kDa'dan 6.26 kDa (Mn) arasında azaldığı gözlemlendi.

Üçüncü seride PLina-Br 1/1 oranında sentezlenen graft kopolimerlerde ϵ -CL ve St monomer miktarları sabit tutulup PLina-Br makrobaşlatıcı miktarı artırılarak değiştirildi. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları, ilave edilen PLina-Br makrobaşlatıcı miktarının artırılmasıyla azaldığı gözlemlendi. Böylece PLina-g-PSt-g-PCL üç bloklu graft kopolimerlerin mol kütlesi 8.35 kDa'dan 3.25 kDa (Mn) arasında azaldığı gözlemlendi.

Dördüncü seride PLina-Br 1/5 oranında sentezlenen graft kopolimerlerde PLina-Br makrobaşlatıcı ve ϵ -CL monomer miktarları sabit tutulup St monomer konsantrasyonu artırılarak değiştirildi. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları, ilave edilen St monomer miktarının artırılmasıyla arttığı gözlemlendi. Böylece PLina-g-PSt-g-PCL üç bloklu graft kopolimerlerin mol kütlesi 5.02 kDa'dan 11.70 kDa (Mn) arasında arttığı gözlemlendi. Tek kapta aynı anda ATRP-HAP sisteminde polimerleşme gerçekleştiği ve daha büyük Mn yapılı polimerler elde edildiği görüldü.

Beşinci seride PLina-Br 1/10 oranında sentezlenen graft kopolimerlerde PLina-Br makrobaşlatıcı ve ϵ -CL monomer miktarları sabit tutulup St monomer konsantrasyonu artırılarak değiştirildi. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları, ilave edilen St monomer miktarının artırılmasıyla arttığı gözlemlendi. Böylece PLina-g-PSt-g-PCL üç bloklu graft kopolimerlerin mol kütlesi 5.22 kDa'dan 11.74 kDa (Mn) arasında arttığı gözlemlendi. Tek kapta aynı anda ATRP-HAP sisteminde polimerleşme gerçekleştiği ve daha büyük Mn yapılı polimerler elde edildiği görüldü.

Altıncı seride PLina-Br 1/20 oranında sentezlenen graft kopolimerlerde PLina-Br makrobaşlatıcı ve ϵ -CL monomer miktarları sabit tutulup St monomer konsantrasyonu artırılarak değiştirildi. PLina-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları, ilave edilen St monomer miktarının artırılmasıyla arttığı gözlemlendi. Böylece PLina-g-PSt-g-PCL üç bloklu graft kopolimerlerin mol kütlesi 11.32 kDa'dan 18.83 kDa (Mn) arasında arttığı gözlemlendi. Tek kapta aynı anda ATRP-HAP sisteminde polimerleşme

gerçekleştiği ve daha büyük M_n yapıları polimerler elde edildiği görüldü.

Polimerizasyon süresinin (polimerizasyon kinetiği) graft kopolimerler üzerinde etkisi incelendiğinde, $[M]_0$ ve $[M]_t$ sırasıyla başlangıç monomer konsantrasyonunu ve t zamanından sonra monomer konsantrasyonunu artması ile PLina-g-PSt-g-PCL üç bloklu graft kopolimerlerin mol kütlesi 1 saat süre sonunda 2.20 kDa'dan 24 saat süre sonunda 8.78 kDa (M_n) arttığı görülmektedir. Zamanın artması ile graft kopolimerlerin mol kütlesinin doğru orantıda arttığı görülmektedir. Doğrusal ilişki, polimerizasyonun monomere göre birinci dereceden olduğunu ve aktif tür yoğunluğunun reaksiyon boyunca sabit olduğunu göstermektedir. ATRP-HAP polimerizasyonunun aynı anda gerçekleştirilmesi kontrollü serbest radikal polimerizasyonunun polimerizasyon kinetiğini takip ettiğini doğrular olduğunu göstermektedir.

Elde edilen altı farklı serinin kimyasal karakterizasyonu $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi, FT-IR spektrometresi, GPC, DSC ve TGA teknikleri ile yapıldı.

Tez kapsamında OFET cihaz uygulamalarında altı farklı seriden sadece PLina-Br 1/1 oranında sentezlenen graft kopolimerlerde St monomeri konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen graft kopolimerler iyi sonuç verdiği diğer serilerin sonuç vermediği gözlemlendi. OFET'lerin performans parametreleri, frekans ve voltaj değiştirilerek elde edildi. 100% St ilave edilmiş OFET cihazlarının doygunluk akımı (veya $I_{DS(MAX)}$), 40 V kapı-kaynak gerilimi (V_{GS}) ile yaklaşık 27 μA olarak görülürken, aynı V_{GS} 'de 6.25% St içeren OFET'in doygunluk akımı yaklaşık 3.5 μA olarak görüldü. OFET cihazlarının kapı dielektrik kapasitesi, 100 Hz'de yaklaşık 13-22 pF cm^{-2} birim alan başına ölçüldü. Kapasite değerinin, St ilavesinin %6,25'ten %100'e artmasıyla yaklaşık %70 arttığı gözlemlendi. Mobilite miktarının St miktarının artmasıyla arttığı görüldü. Artan mobilite, St ile artan elektriksel yönelim veya dipol oluşumu ile ilişkilendirilebilir. ITO/P3HT/PLina-g-PSt-g-PCL/Al'da uyumsuzlukların daha az olması nedeniyle, yüzey kanalındaki taşıyıcı parçacıklar, kapı gerilimine bağlı bir arayüzde birikirler. Arayüzden uzakta, hareketli yükler, kapı geriliminden etkilenmeyen bir 'bulk' tabaka oluşturur. Numunelerdeki St monomer konsantrasyonunun artması, kapı dielektrik polimerlerini organik tuzlar için daha pozitif hale getirdiği görüldü. Elektriksel karakterizasyon sonuçları, PLina-g-PSt-g-PCL'nin OFET'ler için bir yalıtkan malzeme olarak başarılı bir şekilde performans gösterdiğini ve St miktarının artmasıyla dielektrik yarıiletken arayüzünde yük transferinin daha verimli hale geldiğini gösterdi.

7. KAYNAKLAR

- [1] Yang Y, Chen H and Li H, “Polymer single crystal dielectrics for organic field-effect transistors,” *Polymer* c.137, ss. 255–260, 2018.
- [2] Sun HS, Chiu YC and Chen WC, “Synthesis of Poly(ϵ -caprolactone)-Based Miktoarm Star Copolymers through ROP, SA ATRC, and ATRP,” *Polymer Journal* c.49, ss.61–73, 2017.
- [3] Demir A, Allı S, Allı A and Kösemen A, “Organic field effect transistor with a novel poly(linoleic acid)-g-poly(methyl methacrylate)-g-poly(D,L-lactide) graft copolymer insulator using a PEDOT:PSS composite electrode,” *Journal Mater Science Mater Electron* c. 30, ss. 11034–11042, 2019.
- [4] Yasan M, Gökçen M, Allı A and Allı S, “Electrical characterization of Au/poly (linoleic acid)-g-poly(methyl methacrylate) (PLiMMA)/n-Si diode in dark and under illumination,” *Current Apply Physic* c. 15, ss. 14–17, 2015.
- [5] Demir A, “PEDOT: PSS Kompozit Elektrod Kullanan Bir Polistiren Yalıtkanlı Organik Alan Etkili Transistörde Kanal Uzunluk Modülasyonu,” *Sakarya Universtesi Journsl Science* c. 22, ss. 1493–1499, 2018.
- [6] Persano L, Camposeo A and Pisignano D, “Active polymer nanofibers for photonics, electronics, energy generation and micromechanics,” *Program Polymer Science* c. 43, ss. 48–95, 2015.
- [7] Çulcu H, Gökçen M, Allı A and Allı S, “Current-voltage characteristics of Au/PLiMMA/n-Si diode under ultraviolet irradiation,” *Jouranl Physic Chemical Solids* c. 103, ss.197–200 2017.
- [8] Culcu H, Allı A, Allı S and Gökçen M, “Synthesis and characterization of poly (linoleic acid)-g-poly (methyl methacrylate) graft copolymer with applying in Au/PLiMMA/n-Si diode,” *Mater Science Semicond Process* c. 31, ss. 639–643, 2015.
- [9] Gürsel Ü, Gökçen M and Allı A, “Synthesis & Chemical and Dielectric Characterization of Poly (linoleic acid)-g-Poly (dimethylaminoethyl methacrylate): A Novel High- κ Graft Copolymer,” *Mater Chemical Physic* c. 213, ss. 1–5, 2018.
- [10] Shi W, Guo Y and Liu Y, “When Flexible Organic Field-Effect Transistors Meet Biomimetics: A Prospective View of the Internet of Things,” *Advance Mater* c. 32, ss. 1901493, 2020.
- [11] Yardım T, Yücedağ İ, Allı S, Allı A, Demir A and Kösemen A, “Comparative investigation of electronic parameters of low voltage organic field-effect transistors with variable capacitance non-ionic gel gate dielectrics,” *Microelectron Engineer* c. 215, ss. 110981, 2019.

- [12] Bozell JJ, “A Techno-Economic Comparison of the Biobased p-Xylene Production,” *Clean Soil Air Water* c. 36, ss. 641–647, 2008.
- [13] Aimi J, Lo CT, Wu HC, Huang CF, Nakanishi T, Takeuchi M et al. “Non-volatile transistor memory devices using charge storage cross-linked core–shell nanoparticles,” *Advance Electron Mater* c. 2, ss. 1500300, 2016.
- [14] Aimi J, Yasuda T, Huang CF, Yoshio Mand Chen WC, “Fabrication of solution-processable OFET memory using a nano-floating gate based on a phthalocyanine-cored star-shaped polymer,” *Mater Advance* c. 3, sayı 3, ss. 128–3134, 2022.
- [15] Aimi J, Wang PH, Shih CC, Huang CF, Nakanishi T, Takeuchi M et al. “A star polymer with a metallo-phthalocyanine core as a tunable charge storage material for nonvolatile transistor memory devices,” *Journal Mater Chemical* c. 6, ss. 2724–2732, 2018.
- [16] Can E, Wool R and Küsefoğlu S, “Soybean and castor oil based monomers: Synthesis and copolymerization with styrene,” *Journal Apply Polymer Science* c. 102, ss. 2433–2447, 2006.
- [17] Shogren RL, Petrovic Z, Liu Z and Erhan SZ, “Biodegradation behavior of some vegetable oil-based polymers,” *Journal Polymer Environment* c. 12, ss. 173–178 2004.
- [18] Meier MAR and Metzger JO, “Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science,” *Chemical Society Review* c. 36, ss. 1788–1802, 2007.
- [19] Metzger JO, “Fats and oils as renewable feedstock for chemistry,” *Eurpan Journal Lipid Science Technolgy* c. 111, ss. 865–876, 2009.
- [20] Koczoń P, Bartyzel B, Iuliano A, Klensporf-Pawlik D, Kowalska D, Majewska E et al. “Chemical Structures, Properties, and Applications of Selected Crude Oil-Based and Bio-Based Polymers,” *Polymers* c. 14, ss. 5551, 2022.
- [21] Cakmakli B, Hazer B, Tekin IO, Acikgoz S and Can M, “Polymeric linoleic acid–polyolefin conjugates: Cell adhesion and biocompatibility,” *Journal American Oil Chemistry Society* c. 84, ss. 73–81, 2007.
- [22] Degirmenci M, Gokkaya C and Durgun M, “One-step synthesis of a mid-chain functional macrophotoinitiator of a polystyrene-poly(ϵ -caprolactone) diblock copolymer via simultaneous ATRP and ROP using a dual-functional photoinitiator,” *Polymer* c. 48, ss. 139–145, 2015.
- [23] Allı A, Allı S, Becer CR and Hazer B, “One-Pot Synthesis of Poly(linoleic acid)-g-Poly(styrene)-g-Poly(ϵ -caprolactone) Graft Copolymers,” *Journal American Oil Chemistry Society* c. 91, ss. 849–858 2014.
- [24] Allı A, Arı Y and Gokcen M, “Novel Poly(linolenic acid) Graft Copolymers: Synthesis, Characterization and Electrical Properties,” *Journal American Oil Chemistry Society* c. 93, ss. 895–904, 2016.

- [25] Allı S, Tıgılı Aydın RS, Allı A and Hazer B, “Biodegradable poly (ϵ -caprolactone)-based graft copolymers via poly (linoleic acid): In vitro enzymatic evaluation,” *Journal American Oil Chemistry Society* c. 92, ss. 449–458, 2015.
- [26] Uchida S, *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, ed. By Kobayashi S and Müllen K, Springer, Berlin, Heidelberg 2015.
- [27] Sangermano M and Razza N, “Light induced grafting-from strategies as powerful tool for surface modification,” *Express Polymer Letter* c. 13, ss. 135–145, 2019.
- [28] Acik G, “Synthesis of Soybean Oil Biomass Main Chain Poly(Acrylic Acid)-Poly(ϵ -Caprolactone) Based Heterograft Copolymer by Simultaneous Photo-Induced Metal-Free ATRP and Ring-Opening Polymerizations,” *Journal Polymer Environment* c. 31, ss.102–111, 2023.
- [29] Goktas M and Aykac C, “Synthesis and Electrical Characterization of Poly[(linoleic acid)-g-(styrene)-g-(ϵ -caprolactone)] Graft Copolymers as Gate Insulator for OFET Devices,” *Journal Chemistry Science* c. 134, ss. 1–10, 2022.
- [30] Gunaydin O, Demir A, Demir GE, Yücedağ İ and Çoşut B, “The Preparation of Transparent Organic Field Effect Transistor Using a Novel EDOT Functional Styrene Copolymer Insulator With a PEDOT:PSS Gate Electrode,” *Macromol Resist* c. 26, ss. 164–172, 2018.
- [31] Acik G, Altinkok C and Tasdelen MA, “Synthesis and characterization of polypropylene-graft-poly(l-lactide) copolymers by CuAAC click chemistry,” *Journal Polymer Science* c. 56, ss. 2595–2601, 2018.
- [32] Allı S, “Synthesis and characterization of poly(linoleic-g-e-caprolactone) graft copolymers via “click” reaction and ring-opening polymerization,” *Journal Chemistry Science* c. 133, sayı 74, 2021.
- [33] Feng C, Li Y, Yang D, Hu J, Zhang X and Huang X, “Well-defined graft copolymers: from controlled synthesis to multipurpose applications,” *Chemical Society Review* c. 40, ss. 1282–1295, 2011.
- [34] Argüelles-Monal WM, Lizardi-Mendoza J, Fernández-Quiroz D, Recillas-Mota MT and Montiel-Herrera M, “Chitosan derivatives: introducing new functionalities with a controlled molecular architecture for innovative materials,” *Polymers* c. 10, sayı 342, 2018.
- [35] Jenkins DW and Hudson SM, “Review of vinyl graft copolymerization featuring recent advances toward controlled radical-based reactions and illustrated with chitin/chitosan trunk polymers,” *Chemical Review* c. 101, ss. 3245–3274, 2001.
- [36] Tasdelen MA and Serhat O, *Journal Turk Chemical Society* c. 5, ss. 117–132, 2017.
- [37] Allı A and Hazer B, “Synthesis and Characterization of Poly(N-Isopropyl Acryl

- Amide)-g-Poly(Linoleic Acid)/Poly(Linolenic Acid) Graft Copolymers,” *Journal American Oil Chemistry Society* c. 88, ss. 255–263, 2011.
- [38] Ruzgar S and Caglar M, “Use of bilayer gate insulator to increase the electrical performance of pentacene based transistor,” *Synthesis Method* c. 232, ss.46–51, 2017.
- [39] Villarreal OM, Vignati A, Giordanengo S, Abujami M, Borghi G, Vignali MC et al., “Characterization of thin LGAD sensors designed for beam monitoring in proton therapy,” *Nuclear Instrum Methods Physic* c. 1046, sayı 167622, 2023.
- [40] Siwatch P, Sharma K, Manyani N, Kang J and Tripathi S, “Characterization of nanostructured nickel cobalt oxide-polyvinyl alcohol composite films for supercapacitor application,” *Alloys Compound* c. 872, sayı 159409, 2021.
- [41] Wu Y, Nagane SS, Sitarik P, Chhatre S, Lee J and Martin DC, *Journal Mater Chemical* c. 10, ss. 8440–8458, 2022.
- [42] Özdemir MC, Sevgili Ö, İkrım O and Türüt A, “Capacitive studies of electrodeposited PEDOT-maleimide,” *Journal of Institute of Science and Technology* c. 10, ss.91–100, 2020.
- [43] Karteri İ, “İndirgenmiş grafen oksit arayüzey tabakalı metal oksit yarıiletken kapasitörün dielektrik özelliklerinin belirlenmesi,” *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* c. 6, ss. 387–393, 2017.
- [44] Kumar B, Kaushik BK and Negi YS, “Perspectives and challenges for organic thin film transistors: Materials, devices, processes and applications,” *Journal Mater Science Mater Electron* c. 25, ss.1–30, 2014.
- [45] H. Frey and T. Johann “Celebrating 100 years of “polymer science, Hermann Staudinger’s 1920 manifesto”, *Polymer Chemistry*, c. 11, sayı.8, ss. 8-14, 2020.
- [46] U. Yildiz, B. Hazer ve K. Tauer, “Tailoring polymer architectures with macromonomer azoinitiators,” *Polymer Chemistry*, c. 3, sayı 5, ss. 1107-1118, 2012.
- [47] B. Hazer, “Cationic polymerization of tetrahydrofuran initiated by difunctional initiators. Synthesis of block copolymers,” *European Polymer Journal*, c. 26, sayı 11, ss. 1167-1170, 1990.
- [48] B. Hazer, E. Ayyıldız ve F. Bahadır, “Synthesis of PNIPAM–PEG double hydrophilic polymers using oleic acid macro peroxide initiator,” *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, c. 94, sayı 9, ss. 1141-1151, 2017.
- [49] E. Nunez E., Gedde U. W., “Single crystal morphology of starbranched polyesters with crystallisable poly(3-caprolactone) arms”, *Polymer* c. 46, ss. 5992-5999, 2005.

- [50] Nunez E., Ferrando C., Malmstrom E., Claesson H., Werner P. E., Gedde U. W., "Crystal structure, melting behaviour and equilibrium melting point of star polyesters with crystallisable poly(ϵ -caprolactone) arms", *Polymer* c. 45, ss.5251-5257, 2004.
- [51] Claesson H., Malmstrom E., Johanson M., Hult A., "Synthesis and characterisation of star branched polyesters with dendritic cores and the effect of structural variations on zero shear rate viscosity," *Polymer*, c. 43, sayı 98, ss. 3511-3520, 2002.
- [52] Wang J. L., Wang L., Dong C. M., "Synthesis, crystallization, and morphology of star-shaped poly(ϵ -caprolactone)", *Polymer Science Part A*," *Polymer Chemistry*, c. 43, ss. 5449-5454, 2005.
- [53] Wang J. L., Dong C. M., "Physical properties, crystallization kinetics, and spherulitic growth of well-defined poly(ϵ -caprolactone)s with different arms," *Polymer* c. 47, ss. 3218-3222, 2006.
- [54] Celik A., Kemikli N., Ozturk R., Muftuoglu A. E., Yilmaz F., "Synthesis, characterization and thermal properties of a novel star polymer consisting of poly(ϵ -caprolactone) arms emanating from an octa-functional porphyrazine core," *Reactive & Functional Polymers*, c. 69, ss. 705-713, 2009.
- [55] Johns, D., Lenz, R.W., Luecke, A., "Lactones, in Ring-Opening Polymerization", *Elsevier*, c. 1, ss. 464, 1984.
- [56] J. W. M. Noordermeer, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, c. 2, ss. 178–196.
- [57] Hardman, B; Torkelson, A, 'Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; c. 15, 1991.
- [58] P.M. Visakh, S. Thomas, A.K. Chandra ve A.P. Mathew, "Advances in Elastomers," *Springer*, 2013.
- [59] T. Öztürk, "Yeni bir başlatıcı sistemi ile metil metakrilatin atom transfer radikal polimerizasyonu," Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye 2006.
- [60] Mendonça, P. v, Ribeiro, J. P. M. Abreu, C. M. R. Guliashvili, T, Serra, A. C, & Coelho, J. F. J. "Thiourea Dioxide As a Green and Affordable Reducing Agent for the ARGET ATRP of Acrylates, Methacrylates, Styrene, Acrylonitrile, and Vinyl Chloride," *ACS Macro Letters*, c. 8, sayı 3, ss. 315–319, 2019.
- [61] B. Hazer, "Poly (β -hydroxynonanoate) and polystyrene or poly (methyl methacrylate) graft copolymers: microstructure characteristics and mechanical and thermal behavior," *Macromolecular Chemistry and Physics*, c. 197, sayı 2, ss. 431-441, 1996.

- [62] Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M., Pispas, S. and Iatrou, H., "Polymers with complex architecture by living anionic polymerization," *Chemical Reviews*, c. 101, ss. 3747-3792, 2001.
- [63] Percec V., Barboiu B., Neumann A., "Living " Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis," *Macromolecules*, c. 29, sayı 10, ss. 3665-3668, 2009.
- [64] M. Saçak, *Polimer Kimyası*, Ankara, Türkiye: Gazi Kitabevi, 2002.
- [65] Kafrawy A., Shalaby S. W., "Surface graft polymerization of glycidyl methacrylate onto polyethylene and the adhesion with epoxy resin, Journal of Polymer Science Part A" *Polymer Chemistry*, c. 25, sayı 9, ss. 2629-2630, 1987.
- [66] Nijenhuis A. J., Grijpma D. W., Pennings A. J., "Kinetics and mechanism of bulk polymerization", *Macromolecules*, c.25, sayı 24, ss. 6419-6424, 1992
- [67] Leenslag J. W., Pennings A. J., "Lewis acid catalyzed polymerization of L-lactide. Kinetics and mechanism of the bulk polymerization," *Die Makromolekular Chemistry*, c. 188, sayı 8, ss. 1809-1814, 1987.
- [68] Duda, A., Penczek, S., "Determination of the Absolute Propagation Rate Constants in Polymerization with Reversible Aggregation of Active Centers," *Macromolecules*, c. 27 sayı 18, ss. 4867-4870, 1994.
- [69] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. T. Quisenberry, and Z. Zhou, "Complexities in the ring-opening polymerization of lactide by chiral salen aluminum initiators," *Inorganic Chemistry*, c. 47, sayı 7, ss. 2613–2624, 2008.
- [70] Bao, Z., Feng, Y., Dodabalapur, A., Raju, VR., Lovinger, AJ., "High Performance Plastic Transistors Fabricated by Printing Techniques." *Chemistry of Materials*, c. 9, ss. 1299-1301, 1997.
- [71] A. Allı, B. Hazer, "Synthesis of A Novel Macromonomer Initiator For Atom Transfer Radical Polymerization. Self Condensing and Graft Copolymerization" *Hacettepe Journal. Biology. & Chemistry*. c. 37, s. 1, ss. 23-31, 2009.
- [72] M. Saçak, *Polimer kimyasına giriş (8.baskı)*. Ankara: Gazi Kitabevi, (1998).
- [73] Wang, Y., Nguyen, M., & Gildersleeve, A. J. "Macromolecular Engineering by Applying Concurrent Reactions with ATRP." *Polymers*, c. 12, ss. 1706, 2020
- [74] Chen, Z., Lee, MJ., Ashraf, RS., Gu, Y., Albert Seifried, S., Nielsen, MM., Schroeder, B., Anthopoulos, TD., Heeney, M., McCulloch, I., Sringhaus, H., "High-performance ambipolar diketopyrrolopyrrole-thieno[3,2- b]thiophene copolymer field-effect transistors with balanced hole and electron mobilities," *Advanced Materials*, c. 24, ss. 647-652, 2012.
- [75] Bütün, V., "Synthesis, Characterization and Evaluation of Novel Methacrylate Based

- Water Soluble Block Copolymers,” Ph.D. Thesis, Sussex University, U.K., 1999.
- [76] Matyjaszewski, K., Patten, T. E. ve Xia, J., “Controlled/Living” Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene,” *Journal American. Chemical Society.*, c. 119, ss. 674-680, 1997.
- [77] Coca, S., Jasieczek, C. B., Beers, K. L. ve Matyjaszewski, K., “Polymerization of Acrylates by Atom Transfer Radical Polymerization. Homopolymerization of 2-Hydroxyethyl Acrylate,” *Journal. Polymer. Science. Polymer. Chemical.*, c.36, ss.1417-1424, 1998.
- [78] Demirelli, K., Kurt, A., Coskun, M., “Thermal Degradation and Synthesis of Block Copolymers of Styrene and n-Butyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization,” *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, c. 43, s. 4, ss. 1245-126, 2004.
- [79] Xia, J. ve Matyjaszewski, K., “Controlled/Living” Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands,” *Macromolecules*, c. 30, ss. 7697-7700, 1997.
- [80] Davis, K. A. Paik, H. J. ve Matyjaszewski, K., “Kinetic Investigation of the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate,” *Macromolecules*, c.32, ss. 1767-1776, 1999.
- [81] Matyjaszewski, K. Wang, J.-L, Grimaud, T. ve Shipp, D. A., “Controlled/Living” Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems,” *Macromolecules*, c. 31, ss. 1527- 1534, 1998.
- [82] Teodorescu, M. ve Matyjaszewski, K., “Atom Transfer Radical Polymerization of (Meth)Acrylamides”, *Macromolecules*, c. 32, ss. 4826-4831, 1999.
- [83] Blanchet, GB., Loo, YL., Rogers, JA., Gao, F., Fincher, CR., “Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics”. *Applied Physics Letters*, c.82, ss. 463-465, 2003.
- [84] Karkare, P., Kumar, S., Murthy, C.N. “ARGET-ATRP using β -CD as reducing agent for the synthesis of PMMA-b-PS-b-PMMA triblock copolymers”. *Journal Apply. Polymer. Science.* c.136, ss. 47117, 2018,
- [85] Kostas P., Nghia P. T., Krzysztof M., Athina A., “Photocatalytic ATRP Depolymerization: Temporal Control at Low ppm of Catalyst Concentration”, *Journal American. Chemical. Society.*, c.145, sayı. 39, ss. 21146-21151, 2023.
- [86] Murat M., Sevil Savaskan Y., Ahmet B., “Synthesis and Characterization of ABA-Type Triblock Copolymers Using Novel Bifunctional PS, PMMA, and PCL Macroinitiators Bearing p-xylene-bis(2-mercaptoethoxy) Core,” *Polymers* c. 15, ss. 3813, 2023.
- [87] Paola P., Francesca L., Francesco D., Armando G., Abdirisak A. I., “Enhancement of the Rate of Atom Transfer Radical Polymerization in Organic Solvents by Addition of Water,” *An Electrochemical Study.* c. 8, ss. 2450-2458, 2021.

- [88] Horowitz, G., "Organic Field-Effect Transistors". *Advanced Materials*, c. 10, ss. 365-377, 1998.
- [89] Horowitz, G., "Organic Thin Film Transistors: From Theory to Real Devices," *Journal of Materials Research*, c. 19, ss. 1946-1962, 2004.
- [90] Takahashi, Y., Hasegawa, T., Abe, Y., Tokura, Y., Nishimura, K., Saito, G., "Tuning of electron injections for n-type organic transistor based on charge transfer compounds". *Applied Physics Letters*, c. 86, sayı 063504, 2005.
- [91] Chang, PC., Lee, J., Huang, D., Subramanian, V., Murphy, AR., Fréchet, JMJ., "Film Morphology and Thin Film Transistor Performance of Solution-Processed Oligothiophenes". *Chemistry of Materials*, 16:4783- 4789, 2004.
- [92] Veres, J., Ogier, S., Lloyd, G., De Leeuw, D., "Gate Insulators in Organic Field-Effect Transistors". *Chemistry of Materials*, c. 16, ss. 4543-4555, 2004.
- [93] Yagi, I., Tsukagoshi, K., Aoyagi, Y., "Modification of the electric conduction at the pentacene/ SiO₂ interface by surface termination of SiO₂". *Applied Physics Letters*, c. 86, sayı 103502, 2005.
- [94] Klauk, H., Halik, M., Zschieschang, U., Schmid, G., Radlik, W., Weber, W., "High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors". *Journal of Applied Physics*, c. 92, sayı 5259-5263, 2002.
- [95] Parashkov, R., Becker, E., Giniev, G., Riedl, T., Johannes, HH., Kowalsky, W., "All-organic thin-film transistors made of poly(3-butylthiophene) semiconducting and various polymeric insulating layers". *Journal of Applied Physics*, c. 95, ss. 1594-1596, 2004.
- [96] Uemura, S., Yoshida, M., Hoshino, S., Kodzasa, T., Kamata, T., "Investigation for surface modification of polymer as an insulator layer of organic FET". *Thin Solid Films*, c. 438, ss. 378-381, 2003.
- [97] Michaelson, HB., "The work function of the elements and its periodicity". *Journal of Applied Physics*, c. 48, ss. 4729-4733, 1977.
- [98] Zaumseil J., Sirringhaus H., "Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors", *Chemical Reviews*, c. 107, sayı 4, ss. 1296-1323, 2007.
- [99] Chen, Y., Lee, B., Yi, HT., Lee, SS., Payne, MM., Pola, S., Kuo, CH., Loo, YL., Anthony, JE., Tao, YT., Podzorov, V., "Dynamic character of charge transport parameters in disordered organic semiconductor field-effect transistors". *Physical Chemistry Chemical Physics*, c. 14, ss. 14142-14151, 2012.
- [100] Tsao, HN., Cho, DM., Park, I., Hansen, MR., Mavrinskiy, A., Yoon, DY., Graf, R., Pisula, W., Spiess, HW., Müllen, K., "Ultra-high mobility in polymer field-effect transistors by design". *Journal of the American Chemical Society*, c. 133, ss. 2605-2612, 2011.
- [101] Sun Y., Lin Y., Zhu D., "Advances in organic field-effect transistors", *Journal of Materials Chemistry*, c. 15, sayı 1, ss. 53-65, 2005.

- [102] Xicheng J. “Self-supported PANI/WO₃ Hybrid Photocatalyst for Dye Remediation”, Yüksek Lisans Tezi, Stony Brook University, 2015.
- [103] Singh, T. B., Sarıçiftçi, N. S., “Progress in Plastic Electronics Device”, *Annu. Review. Mater. Res.* c. 36, ss.199-230, 2006.
- [104] Horowitz, G., “Organic Field-Effect Transistors”, *Adv. Mater.*, c. 10, sayı. 5. 267, 1998.
- [105] Teo W.-E., Inai R., Ramakrishna S., “Technological advances in electrospinning of nanofibers”, *Science and Technology of Advanced Materials*, c. 12, sayı 1, 2012.
- [106] Putti M., Simonet M., Solberg R., Peters G. W. M., “Electrospinning poly(ϵ -caprolactone) under controlled environmental conditions: Influence on fiber morphology and orientation”, *Polymer*, c. 63, ss.189-195, 2015.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : MURAT GÜREL

Yabancı Dili : İngilizce

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Kimya	Düzce Üniversitesi	2017- 2023
Y. Lisans	Kimya	Abant İzzet Baysal Üniversitesi	2014- 2017
Lisans	Kimya	Karabük Üniversitesi	2008- 2014
Lise	Fen Bilimleri	Atatürk Lisesi (YDA)	2003- 2007

YAYINLAR

- [1]. Murat G., Fatma Kosovalı C., Ahmet D., Erdinc D., Abdulkadir A., Sema A., “Synthesis and Electrical Characterization of Poly[(linoleic acid) -g- (styrene) -g- (ϵ -caprolactone)] Graft Copolymers as Gate Insulator for OFET Devices”. *Polymer International*, 2023.
- [2]. Sema Alli , Pinar Geçit, Murat Gürel, Abdulkadir Alli, “One-pot PolimerleşmeYöntemiyle Poli(linoleik asit)-g-Poli(N-isopropilakrilamit)-g-Poli(D,L-laktid) Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, ss:1010-1027, 2018.
- [3]. Sema Alli , Pinar Geçit, Murat Gürel, Abdulkadir Alli, “Halka Açılma Polimerizasyonuyla Poli(linoleik asit)-g-Poli(ϵ -kaprolakton) ve Poli(linolenik asit)-g-Poli(ϵ -kaprolakton) Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” *Düzce Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, ss. 1321-1334, 2018.