

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FONKSİYONEL POLİBENZOKSAZİN POLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

Hülya ÇETİN

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

HAZİRAN 2023

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FONKSİYONEL POLİBENZOKSAZİN POLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

Hülya ÇETİN

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Uğursoy OLGUN

HAZİRAN 2023

Hülya ÇETİN tarafından hazırlanan “**FONKSİYONEL POLİBENZOKSAZİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ**” adlı tez çalışması 12.06.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Unvan Adı SOYADI**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
(Gerekliyse) Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
(Gerekliyse) Üniversitesi

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “FONKSİYONEL POLİBENZOKSAZİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(12/06/2023).

Hülya ÇETİN

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Uğursoy OLGUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Fen Fakóltesi Dekanı Prof. Dr. İlkay ŐİŐMAN'a ve Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mehmet NEBİOğLU'na çok teşekkür ederim.

Ayrıca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocalarım Prof. Dr. Mustafa GÜLFEN'e, Prof. Dr. Fatih ÜSTEL'e ve Doç Dr. Ekrem ALTUNCU'ya teşekkür ederim.

Bu çalışma sırasında laboratuvar imkanlarından faydalandığım Sakarya Üniversitesi, SARGEM Polimer Tekmer araştırma laboratuvarı çalışanlarına sonsuz teşekkür ederim.

Hülya ÇETİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. POLİMER VE POLİMER ESASLI BOYALAR.....	5
2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler	5
2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması	6
2.1.2. Polimerlerin sentez yöntemleri	7
2.1.3. Polimer malzemeler	9
2.1.4. Boyalar	12
2.2. Polibenzoksazin Polimerleri	13
2.2.1. Benzoksazin monomerlerinin sentezi	15
2.2.2. Polibenzoksazin polimerlerinin sentezi	19
2.2.3. Polibenzoksazin kompozitleri	25
3. GÜNEŞ PİLLERİ	27
3.1. Fotovoltaik Güneş Pilleri ve Tarihsel Gelişimi	27
3.1.1. Birinci nesil güneş pilleri	27
3.1.2. İkinci nesil güneş pilleri	28
3.1.3. Üçüncü nesil güneş pilleri	29
3.2. Boya Duyarlı Güneş Pilleri	29
3.3. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Temel Bileşenleri	30
3.3.1. Çalışma elektrodu	31
3.3.2. Duyarlaştırıcı boya	31
3.3.3. Elektrolit	32
3.3.4. Karşı elektrot	32
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
4.1. Materyal	35
4.2. Kullanılan Araç Gereçler ve Enstrümental Analiz Cihazları	35
4.3. PBZ Polimerlerinin Sentez Yöntemi	37
5. POLİBENZOKSAZINLARIN SENTEZİ.....	39
5.1. Farklı Gruplar (-CF ₃ , -COOH, -COH, -SO ₃ H) ve Benzen Halkası İçeren Polibenzoksazin Polimerlerinin Sentezi	39
5.1.1. PBZ-H1 polibenzoksazin polimerinin sentezi	39
5.1.2. PBZ-H2 polibenzoksazin polimerinin sentezi	39
5.1.3. PBZ-H3 polibenzoksazin polimerinin sentezi	40

5.2. Farklı Gruplar (–CN, –COOH, –COH, –C=C(CN)–COOH) ve İmidazol Halkası İçeren Polibenzoksazin Polimerlerinin Sentezi	41
5.2.1. PBZ-U3 polibenzoksazin polimerinin sentezi.....	41
5.2.2. PBZ-U4 polibenzoksazin polimerinin sentezi.....	42
5.2.3. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin sentezi.....	43
5.2.4. PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin sentezi.....	45
5.3. Farklı Gruplar (–NH ₂ , –CF ₃ , –COOH, –N=CH–), İndol Halkası ve 7-Hidroksi 4-Metil Kumarin İçeren Polibenzoksazin Polimerlerinin Sentezi	47
5.3.1. PBZ-3A ve PBZ-3B polibenzoksazin polimerlerinin sentezi	47
5.3.2. PBZ-4A ve PBZ-4B polibenzoksazin polimerlerinin sentezi	49
5.3.3. PBZ-F1 ve PBZ-F2 polibenzoksazin polimerlerinin sentezi	53
5.4. Farklı Gruplar (–OH, –CF ₃) ve Tiyazolo [3,4- <i>d</i>] Tiyazol Halkası İçeren Polibenzoksazin Polimerlerinin Sentezi	55
5.4.1. Hidroksi tiyazolo [3,4- <i>d</i>] tiyazol bileşiklerinin (2T ve 3T) sentezi.....	55
5.4.2. Hidroksi tiyazolo [3,4- <i>d</i>] tiyazol içeren polibenzoksazin polimerlerinin (PBZ-2AT ve PBZ- 3BT) sentezi.....	59
5.4.3. Cynano akrilik asit içeren polibenzoksazin polimerlerinin (PBZ-2A ve PBZ- 2B) sentezi ve karakterizasyonu	65
6. DEA-B-SUBPC, HO-BODİPY VE DDA-K BOYA MOLEKÜLLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU.....	69
6.1. DEA-B-SubPc Boya Moleküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	69
6.2. HO-Bodipy Boya Moleküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	70
6.3. DDA-K Boya Moleküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	71
7. CL-BSUBPC, DEA-B-SUBPC, HO-BODİPY, DDA-M VE DDA-K İÇEREN POLİBENZOKSAZİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU	73
7.1. Cl-BSubPc İçeren PBZ-2A Polibenzoksazinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	73
7.2. DEA-BsubPc İçeren PBZ-2A Polibenzoksazinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	75
7.3. HO-Bodipy İçeren PBZ-2A Polibenzoksazinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	77
7.4. Cl-BsubPc İçeren PBZ-2B Polibenzoksazinlerin Mikrodalga Kullanılarak Sentezi ve Karakterizasyonu	79
7.5. DDA-M Antrakınon İçeren PBZ-2B Polibenzoksazinlerin Mikrodalga Kullanılarak Sentezi ve Karakterizasyonu	82
7.6. DDA-K Antrakınon İçeren PBZ-2B Polibenzoksazinlerin Mikrodalga Kullanılarak Sentezi ve Karakterizasyonu	84
8. SENTEZLENEN YENİ TİP POLİBENZOKSAZİN POLİMERLERİNİN ANALİZLERİ.....	89
8.1. Polibenzoksazinlerin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizleri	89
8.2. Polibenzoksazinlerin Jel Geçirgenlik Kromatografisi GPC Analizleri.....	113
9. SENTEZLENEN YENİ TİP POLİBENZOKSAZİNLERİN TEKNOLOJİK UYGULAMALARI.....	119
9.1. Polibenzoksazin Polimerlerinin Teknolojik Uygulamaları	119
9.2. Polibenzoksazinlerin DSSC Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Kullanımı	120
10. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	127
KAYNAKLAR.....	129
EKLER.....	139
ÖZGEÇMİŞ.....	151

KISALTMALAR

a-Si	: Amorf silikon
BDGP	: Boya duyarlı güneş pili
BMI	: Bismaleimid
Br⁻	: Bromür
BsubPc	: Bor subftalosiyenin
C	: Karbon
CdS	: Kadmiyum sülfid
CdTe	: Kadmiyum tellür
CF₃	: Trifloro metil
CH₂Cl₂	: Diklorometan
CH₂O	: Formaldehit
CH₃OH	: Metanol
CHCl₃	: Kloroform
CHAc	: α -siyano-4-hidroksinnamik asit
Cl-BSubPc	: Klor bor subftalosiyenin
CN	: Nitril
Co	: Kobalt
COH	: Aldehit
COOH	: Karboksil
CuInSe₂	: Bakır indiyum diselenid
DDA-K	: 1,4-diamino-2,3-dicyano-9,10-antrakinon
DDA-M	: 1-4 diamino, 2-3 dicyono-9-10 anthraquinane
DEA-BSubPc	: Dietanolamin bor subftalosiyenin
DMAE	: 2-dimetilaminoetanol
DMF	: Dimetilformamid
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DSSC	: Boyaya duyarlı güneş pili
Etac	: Etil asetat
ETOH	: Etanol
FL	: Floresans

FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FTO	: Florin kalay oksit
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
HCl	: Hidroklorik asit
H₂O	: Dihidrojen monoksit
HO-Bodipy	: Hidroksi bordiprometen
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbitali
I	: İyodür
I³⁻	: Triiyodür
JSC	: Kısa devre akım yoğunluğu
KCl	: Potasyum klorür
LUMO	: En düşük boş molekül orbitali
MW	: Mikrodalga
N	: Azot
NaOH	: Sodyum hidroksit
Na₂SO₄	: Sodyum sülfat
NH₃	: Azot tri hidrür (amonyak)
NIR	: Yakın kızılötesi
NiO	: Nikel oksit
Nb₂O₅	: Niyobyum pentaoksit
O	: Oksijen
OH	: Hidroksit iyonu
PFA	: Paraformaldehit
PbS	: Kurşun sülfür
PBZ	: Polibenzokzasin
Pn	: Ftalonitril
Pt	: Platin
ROP	: Halka açılma polimerizasyonu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SiB₆	: Silikon hekzaborür
SnO₂	: Kalay dioksit
SO₃H	: Sülfonik asit
TFMA	: 2-(triflorometil)anilin
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
THF	: Tetrahidrofur

TiO₂	: Titanyum dioksit
UV	: Ultraviyole
UV-Vis	: Ultraviyole ve görünür ışık
V_{oc}	: Açık devre voltajı
ZnO	: Çinko oksit

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Bazı polimerlerin ticari üretimlerinin başladığı yıllar [13].	5
Tablo 2.2. Önemli polimerler ve kullanıldıkları yerler [15].	7
Tablo 2.3. Polibenzoksazin polimerlerinin ticari reçineler ile karşılaştırılması [51].	15
Tablo 8.1. PBZ-H1 polibenzoksazin polimerinin molekül ağırlığı ölçümleri.	114
Tablo 8.2. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin molekül ağırlığı ölçümleri.	114
Tablo 8.3. PBZ-2AT polibenzoksazin polimerinin molekül ağırlığı ölçümleri.	115
Tablo 8.4. PBZ-3BT polibenzoksazin polimerinin molekül ağırlığı ölçümleri.	115
Tablo 8.5. PBZ-2B polibenzoksazin polimerinin molekül ağırlığı ölçümleri.	116
Tablo 8.6. Tüm molekül ağırlığı ölçümlerinin karşılaştırmalı tablosu.	117
Tablo 9.1. Güneş pili dönüşüm verimliliği ölçüm sonuçları.	124
Tablo 9.2. Güneş pili dönüşüm verimliliği ve molekül ağırlığı ölçüm sonuçlarının karşılaştırmalı tablosu.	125

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Polimerlerin sınıflandırılması [17].	10
Şekil 2.2. Elastomer yapısı [29].	12
Şekil 2.3. Azo reaktif boyanın yapısı [31].	12
Şekil 2.4. Isıl kütleme prosesi ile halka açılma PBZ polimerizasyonu [40].	14
Şekil 2.5. Genel benzoksazin sentezi ve ısıl halka açılma polimerizasyonu [55].	16
Şekil 2.6. Benzoksazin monomerinin katyonik halka açılma polimerizasyonu [56].	17
Şekil 2.7. Benzoksazin monomer sentez mekanizması [55].	18
Şekil 2.8. Mikrodalga yöntemi ile benzoksazin sentezi [62].	19
Şekil 2.9. Mono-fonksiyonel benzoksazin monomerinin formülü [80].	20
Şekil 2.10. Di-fonksiyonel benzoksazin monomerinin formülü [80].	21
Şekil 2.11. Polibenzoksazin esaslı PBZ zincirlerinin sentezi [86].	21
Şekil 2.12. Polibenzoksazin yan zincir örneği [87].	22
Şekil 2.13. Polibenzoksazin ısıl işlem polimerizasyon mekanizması [90].	23
Şekil 2.14. 3,4-dihidro-2H-1,3-benzoksazinin katalizörü ile polimerizasyonu [72].	24
Şekil 2.15. Bazik katalizör ile halka açılma polimerizasyon mekanizması [93].	25
Şekil 3.1. İnce film güneş pili örnekleri [108].	28
Şekil 3.2. BDGP şekilsel gösterimi [110].	30
Şekil 3.3. Boyaya duyarlı güneş pili (BDGP) diyagramı şematik gösterimi [113].	32
Şekil 4.1. Sentez çalışmalarında kullanılan a) deney düzeneği, b) mikrodalga fırın.	36
Şekil 4.2. PBZ polimerlerinin karakterizasyonlarında kullanılan a) FT-IR spektroskopi cihazı, b) UV-VIS spektroskopi cihazı, c) floresans ölçüm cihazı.	36
Şekil 4.3. a) PBZ polimerlerinin molekül ağırlığı ölçümlerinin yapıldığı GPC ölçüm cihazı, b) PBZ polimerlerinin güneş pili uygulamalarının yapıldığı potansiyometre cihazı.	37
Şekil 4.4. PBZ polimerlerinin yüzeylerinin görüntülediği SEM mikroskobu.	37
Şekil 5.1. PBZ-H1 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	39
Şekil 5.2. PBZ-H2 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	40
Şekil 5.3. PBZ-H3 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	40
Şekil 5.4. PBZ-U3 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	41
Şekil 5.5. PBZ-U3 polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.	42
Şekil 5.6. PBZ-U4 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	42
Şekil 5.7. PBZ-U4 polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.	43
Şekil 5.8. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	43
Şekil 5.9. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.	44
Şekil 5.10. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.	44
Şekil 5.11. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.	45
Şekil 5.12. PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	45
Şekil 5.13. PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.	46

Şekil 5.14. PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.	46
Şekil 5.15. PBZ-3A polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	47
Şekil 5.16. PBZ-3A polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.	48
Şekil 5.17. PBZ-3B polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	48
Şekil 5.18. PBZ-3B polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.	49
Şekil 5.19. PBZ-4A polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonları.	50
Şekil 5.20. PBZ-4A polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.	50
Şekil 5.21. PBZ-4B polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonları.	51
Şekil 5.22. PBZ-4B polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.	52
Şekil 5.23. PBZ-4B polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.	52
Şekil 5.24. PBZ-4B polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.	53
Şekil 5.25. PBZ-F1 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	53
Şekil 5.26. PBZ-F1 polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.	54
Şekil 5.27. PBZ-F2 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	54
Şekil 5.28. PBZ-F2 polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.	55
Şekil 5.29. 4-Hidroksi tiyazolo [3,4- <i>d</i>] tiyazol bileşiğinin (2T) sentez reaksiyonu. ..	55
Şekil 5.30. 2T başlangıç maddesinin FT-IR yapı tayini.	56
Şekil 5.31. 2T başlangıç maddesinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.	56
Şekil 5.32. 2T başlangıç maddesinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.	57
Şekil 5.33. 2,4-Dihidroksi tiyazolo [3,4- <i>d</i>] tiyazol bileşiğinin (3T) sentez reaksiyonu.	57
Şekil 5.34. 3T başlangıç maddesinin FT-IR yapı tayini.	58
Şekil 5.35. 3T başlangıç maddesinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.	58
Şekil 5.36. 3T başlangıç maddesinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.	59
Şekil 5.37. 4-Hidroksi tiyazol [3,4- <i>d</i>] tiyazol ve 2-triflorometil anilin polibenzoksazin polimerinin (PBZ-2AT) sentez reaksiyonu.	60
Şekil 5.38. PBZ-2AT polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.	61
Şekil 5.39. PBZ-2AT polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.	61
Şekil 5.40. PBZ-2AT polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.	62
Şekil 5.41. 2,4-Dihidroksi tiyazol [3,4- <i>d</i>] tiyazol ve 2-triflorometil anilin polibenzoksazin polimerinin (PBZ-3BT) sentez reaksiyonu.	63
Şekil 5.42. PBZ-3BT polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.	64
Şekil 5.43. PBZ-3BT polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.	64
Şekil 5.44. PBZ-3BT polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.	65
Şekil 5.45. PBZ-2A polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	65
Şekil 5.46. PBZ-2A polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.	66
Şekil 5.47. PBZ-2B polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	66
Şekil 5.48. PBZ-2B polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.	67
Şekil 6.1. DEA-SubPc boya molekülü sentez reaksiyonu [121].	69
Şekil 6.2. HO-Bodipy boya molekülü sentez reaksiyonu.	71
Şekil 6.3. DDA-K boya molekülü sentez reaksiyonu [122].	72

Şekil 7.1. PBZ-2A-Cl-BSubPc polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	73
Şekil 7.2. PBZ-2A-Cl-BSubPc polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.	74
Şekil 7.3. PBZ-2A-Cl-BSubPc polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.	74
Şekil 7.4. PBZ-2A-Cl-BSubPc polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinde a) 245, b) 300 ve c) 561 nm eksitasyonlarına karşı uyarılmış floresans spektrumları.	75
Şekil 7.5. PBZ-2A-DEA-BSubPc polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu. .	76
Şekil 7.6. PBZ-2A-DEA-BSubPc polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini. .	76
Şekil 7.7. PBZ-2A-HO-Bodipy polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	77
Şekil 7.8. PBZ-2A-HO-Bodipy polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.	78
Şekil 7.9. PBZ-2A-HO-Bodipy polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.	78
Şekil 7.10. PBZ-2A-HO-Bodipy polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinde a)250, b)310 ve c)470 nm eksitasyonlarına karşı uyarılmış floresans spektrumları.	79
Şekil 7.11. PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.	80
Şekil 7.12. PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.	80
Şekil 7.13. PBZ-2B ve PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW polibenzoksazin polimerlerinin THF çözeltilerinin UV-Vis spektrumları.	81
Şekil 7.14. PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinde a)305 ve b)564 nm eksitasyonlarına karşı uyarılmış floresans spektrumları.	82
Şekil 7.15. PBZ-2B-DDA-M-MW polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu. 83	
Şekil 7.16. PBZ-2B-DDA-M-MW polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini. 83	
Şekil 7.17. PBZ-2B ve PBZ-2B-DDA-M-MW polibenzoksazin polimerlerinin THF çözeltilerinin UV-Vis spektrumları.	84
Şekil 7.18. PBZ-2B-DDA-K-MW polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu. 85	
Şekil 7.19. PBZ-2B-DDA-K-MW polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini. 85	
Şekil 7.20. PBZ-2B ve PBZ-2B-DDA-K-MW polibenzoksazin polimerlerinin THF çözeltilerinin UV-Vis spektrumları.	86
Şekil 7.21. PBZ-2B-DDA-K-MW polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinde a)254, b)300 ve c)500 nm eksitasyonlarına karşı uyarılmış floresans spektrumları.	87
Şekil 8.1. PBZ-H1 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.	89
Şekil 8.2. PBZ-H2 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.	90
Şekil 8.3. PBZ-H3 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.	91
Şekil 8.4. PBZ-U3 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüleri.	92
Şekil 8.5. PBZ-U4 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.	93
Şekil 8.6. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.	94
Şekil 8.7. PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.	95
Şekil 8.8. PBZ-3A polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.	96
Şekil 8.9. PBZ-3B polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.	97
Şekil 8.10. PBZ-4A polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.	98
Şekil 8.11. PBZ-4B polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüleri.	99
Şekil 8.12. PBZ-F1 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.	100
Şekil 8.13. PBZ-F2 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüleri.	101
Şekil 8.14. 2T başlangıç maddesinin SEM görüntüsü.	102

Şekil 8.15. 3T başlangıç maddesinin SEM görüntüleri.	103
Şekil 8.16. PBZ-2AT polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.....	104
Şekil 8.17. PBZ-3BT polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.....	105
Şekil 8.18. PBZ-2A polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.	106
Şekil 8.19. PBZ-2B polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüleri.	107
Şekil 8.20. HO-Bodipy boya molekülünün SEM görüntüleri.....	108
Şekil 8.21. DDA-K boya molekülünün SEM görüntüsü.	109
Şekil 8.22. DDA-M boya molekülünün SEM görüntüsü.....	110
Şekil 8.23. PBZ-2A-HO-Bodipy polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.	111
Şekil 8.24. PBZ-2B-DDA-M-MW polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüleri.....	112
Şekil 8.25. PBZ-2B-DDA-K-MW polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü. .	113
Şekil 9.1. PBZ-H1 polibenzoksazin polimerinin potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.	122
Şekil 9.2. PBZ-U3 polibenzoksazin polimerinin potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.	122
Şekil 9.3. PBZ-U4 polibenzoksazin polimerinin potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.	123
Şekil 9.4. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.	123
Şekil 9.5. PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.	124

FONKSİYONEL POLİBENZOKSAZİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Polibenzoksazin (PBZ) polimerleri fenolik yapılı bir bileşiğin formaldehit varlığında organik aminler ile reaksiyonu sonucunda sentezlenen ve yüksek ısıl kararlılık özellikleri ile dikkat çeken fenolik reçinelerdir. Farklı tür başlangıç maddeleri seçilerek yeni tür polibenzoksazinlerin sentezlenmesi gerçekleştirildi. Polibenzoksazin polimerleri polimerizasyon reaksiyonları değişen sıcaklık koşullarında iki aşamalı olarak meydana geldi. İlk aşama halka kapanması reaksiyonu ile benzoksazin monomeri oluşumudur. Sentez koşullarına göre oluşan benzoksazin monomer ve prepolimer zincir yapıları aynı anda reaksiyon ortamında bulunur. İkinci aşama ise reaksiyon sıcaklığına ve polimerizasyon süresine bağlı olarak yüksek molekül ağırlıklı polibenzoksazin (PBZ) türü polimerlerin elde edilmesiyle sonuçlandı. Polimerizasyon sonucu sentezlenen ürünler katılarak çökmüştür. Bütün bu işlemler sonucunda elde edilen katı polimerik yapılar uygun çözücü ile yıkanmıştır, muhtemel safsızlıklar uzaklaştırılarak başlangıç madde kalıntılarının uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen PBZ polimerleri başlangıçta oda sıcaklığında ve sonra 105 °C de 3-4 saat süre ile kurutulmuştur. Bu çalışmada, termal kürlenme ve mikrodalga yöntemleri kullanılmış ve başlangıç maddeleri ile farklı fonksiyonel yan grupların olduğu PBZ polimerleri üretilmiştir. Sentezlenen polibenzoksazinlerin genellikle sarı, turuncu ve kırmızımsı renklerde olduğu ve 200-300 nm ile 300-500 nm aralıklarında ışık soğurma özellikleri gösterdikleri görülmüştür. Çalışmada, PBZ polimerlerinin ışık soğurma özelliklerini artırmak ve 500-700 nm aralığında emilimlerini sağlamak amacı ile seçilen bazı polimerlerin bor-subftalosiyanın, bodipy ve antrakinin bileşikleriyle modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polibenzoksazin ürünlerinin yapısal analizleri, optik ve spektroskopik karakterizasyon işlemleri FT-IR, UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, FL floresans emisyon spektroskopisi cihazı ile ölçülerek yapılmıştır. Elde edilen polibenzoksazin polimerlerin mikroyapısı, tanecik boyutu ve yüzey morfolojileri SEM taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiştir. Ayrıca, THF çözücüsünde çözünürlüğü iyi olup uygun olan PBZ polimerlerinin GPC tekniği ile molekül ağırlığı ölçümleri yapılmıştır. Bu tez çalışması sonucunda sentezlenen PBZ polimer boyaların bir kısmı için ise DSSC güneş pil performans değerleri ölçülmüştür. Sonuç olarak, elde edilen PBZ polimerlerin taşıdıkları fonksiyonel gruplara bağlı olarak araştırmaya değer özgün optik ve elektronik boya özellikleri gösterdiği sonucuna varılmıştır.

SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF FUNCTIONAL POLYBENZOXAZINE POLYMERS

SUMMARY

Polybenzoxazine (PBZ) polymers are phenolic resins that are synthesized by the reaction of a phenolic compound with organic amines in the presence of formaldehyde and attract attention with their high thermal stability properties. Within the scope of this thesis, the synthesis of new types of polybenzoxazines has been carried out by selecting different types of starting materials. Structural analyzes, optical and spectroscopic characterization processes of synthesized polybenzoxazine polymers were measured with FT-IR, UV-Vis absorption spectroscopy, FL fluorescence emission spectroscopy devices. The microstructure, particle size and surface morphologies of the obtained polybenzoxazine polymers were examined by SEM scanning electron microscope. In addition, the molecular weights of polymers were measured using the GPC chromatography for the selected PBZ polymers having good solubility in THF solvent.

The basic synthesis of benzoxazine monomers occurs by the reaction of primary amine, phenol, and formaldehyde. The methods include advantages such as reaction conditions and raw materials, and disadvantages such as temperature and time. The factor that has an important effect on the benzoxazine ring formation efficiency is the solvent in the solution reactions. Polybenzoxazine polymers polymerization reactions occur in two stages under varying temperature conditions. In the first step, the formation of benzoxazine monomer by ring closure reaction is occurred. The benzoxazine monomer and prepolymer chain structures formed according to the synthesis conditions are simultaneously present in the reaction medium. In the second step, depending on the reaction temperature and polymerization time, the reaction results in the acquisition of high molecular weight polybenzoxazine (PBZ) type polymers. The synthesized products solidify after polymerization and precipitate. The suitable solvent is added to the medium for complete precipitation. The obtained solid polymeric products were washed with the appropriate solvent and possible impurities are removed and the residues of the starting materials were removed. The obtained PBZ polymers were dried initially at room temperature and then at 105 °C for 3-4 hours.

For this study, thermal curing and microwave methods were used and PBZ polymers with different functional side groups were produced by using different starting materials. During the thermal curing method, the prepared polymers were cured for 3 hours. When the microwave method was used, the reaction was completed within 2 minutes. It was observed that the synthesized polybenzoxazines were generally yellow, orange, and reddish in color and showed light absorption properties in the range of 200-300 nm and 300-500 nm.

In this thesis, the syntheses of the PBZ polymers that have been carried out using different starting materials with various functional groups are listed below. The main PBZ polymer synthesis reactions were the synthesis of polybenzoxazine polymers

containing different groups ($-\text{CF}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) and benzene ring; the synthesis of polybenzoxazine polymers containing different groups ($-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COH}$, $-\text{C}=\text{C}(\text{CN})-\text{COOH}$) and imidazole ring; the other groups ($-\text{NH}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{N}=\text{CH}-$), 7-hydroxy 4-methyl coumarin and indole ring and the synthesis of polybenzoxazine polymers containing different groups ($-\text{OH}$, $-\text{CF}_3$) and thiazolo [3,4-*d*] thiazole ring.

The synthesis and characterization of DEA-B-SubPc, HO-Bodipy and DDA-K dye molecules constitute the second phase of the study. The subphthalocyanines show high FL emission quantum yields and strong absorption bands with its cone shaped aromatic structure. SubPcs have usage potentials in some industrial applications, such as, organic photovoltaic solar cells, chemical sensors, photodynamic therapy, nonlinear optics, and optical data storage. This synthesis method helps to introduce new water soluble and fluorescent DEA-B-SubPc dye. DEA-B-SubPc was synthesized using phthalonitrile (Pn) and boron nanoparticles. Phthalonitrile (Pn), boron microparticles, and KCl was encapsulated into a Cu pipe and milled at room temperature to obtain the boron nanoparticles. The reaction of Pn and boron nanoparticles was carried out at 120 °C in 50% DEA-toluene and under vacuum hence DEA-B-SubPc dye was synthesized. UV-Vis absorption spectroscopy was used to characterize DEA-B-SubPc dye. Solubility of DEA-B-SubPc dye is high for the H_2O , DMSO, MeOH and EtOH solvents.

HO-Bodipy dyes are aromatic compounds with strong fluorescence and light absorption properties such as SubPcs. Synthesis reaction of HO-Bodipy dye molecules was carried out in three steps. Trifluoroacetic acid was dropped onto 4-hydroxybenzaldehyde as first step and the reaction carried out at room temperature for 12 hours. Appropriate solutions were used for dissolving of the compound as second step. The solvent was removed under vacuum and the solid precipitation was obtained. At the third step, the obtained compound at the second stage was added to the toluene, and then ethyldiisopropylamine and ethyl ether boron fluoride were dropped and mixed to the final solution at 70 °C for 2 hours. The purification of the product was done by silica gel flash chromatography technique.

The synthesis of DDA-K dye molecules was carried out in one step by using 1,4-diamino-2,3-dicyano-9,10-anthraquinone and 3-amino benzoic acid. The reaction was completed with presence of ethanol and NaOH under vacuum at 80 °C for 24 hours. Purification was carried out in the microcolumn. The starting material contamination was removed by adding appropriate solution and washing process was performed.

At third part of this study, modification process of some polymers with boron subphthalocyanine, HO-Bodipy and anthraquinone dyes were carried out to increase the light absorption properties of PBZ polymers and to ensure their absorption in the range of 500–700 nm. The synthesis and characterization of polybenzoxazines containing Cl-Bsubpc, DEA-BSubPc, HO-Bodipy and DDA-M, DDA-K constitute the third phase of the study.

At the last stage of the experimental studies, the characterizations of the synthesized new types of polybenzoxazine polymers have been carried out. In this context, scanning electron microscopy (SEM) analyses of polybenzoxazines were made, and the polymer surface was visualized with different micron scales. The average molecular weight determinations of the PBZ polymers were performed by using the gel permeation chromatography GPC.

The use of polybenzoxazines in DSSC dye-sensitized solar cells has been examined in the last chapter. In the study, PBZ polymers were synthesized with starting materials containing groups, such as, aldehyde, trifluoro methyl, organic acids, nitrile, dinitrile and imidazole. Then, these polymer dyes were tested in photovoltaic solar cells. The DSSC solar cell performance values were measured for some of the obtained PBZ polymer dyes and the effects of functional groups on solar cell efficiency were investigated. It has been observed that the presence of good anchor groups in polymers increases the efficiency in solar cell applications.

By adding the high-cost dye molecules to the polybenzoxazine polymers, polybenzoxazine polymers with better optical properties can be obtained, and their usage areas can be expanded because they turned into more cost-effective dye materials. In addition, according to the literature, in this study, diethanolamine boron subphthalocyanine, HO-Bodipy and anthraquinone dye molecules were used for the first time in the synthesis of polybenzoxazine polymers and their characterizations were made and brought to the literature.

As a result, it has been concluded that the obtained PBZ polymers show unique optical and electronic dye material properties that are worth researching depending on the functional groups they carry.

1. GİRİŞ

Enerji talebinin artması ve sınırlı küresel fosil yakıtlarla ihtiyaçların karşılanmama riski olduğundan insanlar sürdürülebilir enerji kaynakları geliştirmek mecburiyetindedir. Çeşitli sürdürülebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, evrenselliği, yüksek kapasitesi ve çevre dostu olması nedeniyle gelecekte alternatif enerji kaynağı olarak görülmektedir [1].

Fosil yakıtlarına en az bağımlı, çevre dostu alternatif enerji kaynakları önem kazanmaktadır. Güneş enerjisi birçok nedenden dolayı önemli bir alternatif enerji kaynağıdır. Maliyeti diğer enerji kaynaklarıyla karşılaştırılabilir hale geldiğinde daha da fazla önem kazanması beklenmektedir. Fotovoltaik teknolojiler ile güneşin gücünü kullanmak enerji sorununa çözüm olarak görünmektedir. Şimdiye kadar mevcut fotovoltaik teknolojilerde yüksek maliyetli ve hazırlık aşamasında yüksek enerji tüketen anorganik malzemeler kullanılmıştır. Bu malzemelerin birçoğu örneğin CdTe, toksik ve doğada az bulunan bir malzeme olmasına rağmen organik fotovoltaik hücrelerin verimliliği henüz en kötü anorganik fotovoltaik hücrelerin verimliliğinin bile gerisindedir. Bu sebeple güneş pillerinin verimliliğini arttırmak için çeşitli çalışmalar sürdürülmektedir [2, 3].

Boya duyarlı güneş pili (DSSC), esneklik ve şeffaflığı bir arada sağlayabilen tek güneş pilidir. Verimliliği, amorf silikon güneş pilleriyle karşılaştırılabilir olmasına rağmen maliyeti çok daha düşüktür [4]. Güneş pillerinin gelişim evreleri aşağıdaki gibi üç gruba ayrılabilir.

- a. Birinci nesil (kristal silikon, galyum, arsenik güneş pilleri),
- b. İkinci nesil (inorganik ince filmler: CuInSe₂, CdTe, CdS/PbS, a-Si solar hücreler)
- c. Üçüncü nesil (boyaya duyarlı güneş pilleri, organik güneş pilleri)

Bunlar arasında, DSSC'ler, güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştüren üçüncü nesil fotovoltaik hücrelerdir [5]. Polibenzokzasin (PBZ) ilginç özelliklere sahip iyi bilinen bir fenolik sistemdir. Belirtilen avantajları şunlardır;

- a. Krlenmede minimal hacim değişimi,
- b. Krlenmede katalizör gerektirmemesi,
- c. Krlenmede toksik yan ürünlerin salınmaması,
- d. Düşük su emme oranı,
- e. Düşük dielektirik sabiti.
- f. Mükemmel ısı direnci,
- g. İyi mekanik özellikler ve boyut kararlılığı sergiler,

Polibenzoksazin (PBZ) elektrik izolasyonu, elektriksel kapsülleme, havacılık ve uzay teknolojileri alanlarında yaygın olarak kullanılırlar. PBZ'ler tek fonksiyonlu ve çift fonksiyonlu benzoksazinlerin kürlenme tepkimesi ile hazırlanabilirler [6].

PBZ, termal olarak indüklenen halka amaklı polimerizasyonu yoluyla siklik benzoksazinlerden hazırlanabilmektedir. Mono- veya diaminlerden ve mono- veya bisfenollerden formaldehit ile çeşitli benzoksazin monomerleri sentezlenebilir. Bu durum geleneksel fenolik reçinelerde bulunmamaktadır. PBZ'lerin dezavantajları ise tam sertleşme için yüksek sıcaklık gerekmesi ve sertleştirilmiş malzemelerin kırılgan olmasıdır. Termal zellikleri daha da iyileştirildiğinde zorlu koşullardaki kullanım alanları genişletilebilir [7]. Termal olarak aktive edilmiş halka açma benzoksazin polimerizasyonu, gelişmiş termal ve mekanik özelliklere sahip yüksek performanslı fenolik termosetlerin imalatında önemli bir rol oynamaktadır [8].

Benzoksazin monomer sentezinde bir başka çekici boyut, büyük moleküler eşitliliklidir. Herhangi bir uygun fenol, birincil amin ve formaldehit, monomer sentezinin bileşenleridir. Birçok sentez koşullarında bozunmayan birincil aminler ve fenoller piyasada mevcuttur. Böylece, fonksiyonel aminler veya fenoller seçilerek çeşitli özelliklere sahip polibenzoksazinler üretilir. Örneğin reçinenin çapraz bağlama yoğunluğu alil, proparjil veya kumarin fonksiyonları kullanılarak arttırılabilir ya da benzoksazin monomerlerinin akışkanlığı, uzun zincirli alkil aminler ve amino alkoller seçilerek değiştirilebilir. Böylece çeşitli amaçlara uygun yüzlerce benzoksazin sentezlenebilir. Polibenzoksazinlerin özelliklerini ayarlamak için diğer bir yaklaşım ise benzoksazinle birleştirilmiş polimerlerdir [9].

Bu yöntemle çapraz bağlanma oranı ve tokluk artar. Soğuk akış azalır. Polibenzoksazin prepolimerlerin sentezine uyarlanabilir birkaç yöntem

bulunmaktadır. Örneğin hidroksilleme, bazı bağlanma reaksiyonları, polieterleşme ve poliesterleşme başarılı olarak kullanılan yöntemlerdir. Ayrıca orto benzoksazin kimyası esaslı benzoksazinin benzoksazole'e dönüşmesi, malzemelere yüksek termal stabilite sağlamaktadır [9].

Polibenzoksazin polimerleri, fenol yapılı bir bileşik, bir amin bileşiği ve formaldehit'in reaksiyonu sonucunda meydana gelirler. Polimerizasyon reaksiyonu genellikle değişen sıcaklık koşullarında oluşur. Polimerizasyon reaksiyonları iki aşamalıdır. Birinci aşamada halka kapanması reaksiyonu ile benzoksazin monomeri meydana gelir. İkinci aşamada, reaksiyon sıcaklığına ve polimerizasyon süresine bağlı olarak yüksek molekül ağırlıklı polibenzoksazin (PBZ) türü polimer ürünler elde edilir.

Bu çalışmada, değişik monomerler ve başlangıç maddeleri seçilerek farklı fonksiyonel yan grupların PBZ polimer zinciri üzerinde yer almasının polimer özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, farklı grupları içeren başlangıç maddeleri, monomerlerin ve polimerlerin sentezinde kullanılmıştır. Elde edilen polimerlerin yapısal karakterizasyonu ve fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca bu polibenzoksazinlerin güneş pilinde uygulanabilirliği ve verimlilikleri incelenmiştir.

2. POLİMER VE POLİMER ESASLI BOYALAR

2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

1920’ da Staudinger, maddelerin molekül büyüklüklerinin birbirinden farklı olduğunu ve bazı maddelerin moleküllerinin daha büyük olduğunu savunmuştur. 1930’da bu görüş kabul gördü, bilim dünyasına “polimer” sözcüğü ile kullanılmaya başlanmıştır. Bu olgu kimya biliminin bir kolu olarak gelişerek önemli hale gelmiştir [10].

Polimerler, birçok molekülün kimyasal bağlarla düzenli olarak birbirine bağlanmasıyla oluşan bileşiklerdir. Monomer denilen küçük yapı taşlarının biraraya gelerek oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı uzun zincirlerdir. Ucuz, hafif, mekanik özelliklerinin iyi olması ve kolay şekil alabilmeleri nedenleri ile tıp, biyokimya ve biyofizik gibi alanlarda kullanılmaktadırlar. Avantajlı özelliklerinden dolayı kimya bilimi ile beraber tekstil, fizik, makine ve endüstri mühendisliği gibi alanlar da polimer kullanımına yönelmeye başlamışlardır [11, 12]. Bazı önemli polimerlerin ticari üretimlerinin başladığı yıllar Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı polimerlerin ticari üretimlerinin başladığı yıllar [13].

Polimer	Yıl
Poli (metil metakrilat)	1935
Poli (vinil asetat) ve poli (vinil butiral)	1936
Polistiren	1937
Naylon 6-6	1938
Alçak yoğunluklu polietilen	1939
Epoksi reçineleri	1947
Poliester	1950
Yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen	1957
Poliimitler	1965
Aramitler	1971

2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerler aşağıdaki ölçütlere göre sınıflandırılabilir:

- a. Molekül ağırlığı:
Yüksek polimerler; mol kütlesi > 20000,
Düşük polimerler; mol kütlesi 10000-20000,
- b. Kimyasal karakter:
Organik polimerler; ana zinciri karbon atomlu,
Anorganik polimerler; ana zinciri karbon atomsuz,
- c. Polimer zincirin kimyasal yapısı:
Homopolimerler; zincirleri tek monomerden oluşanlar,
Kopolimerler; zincirleri iki farklı monomerden oluşanlar, kopolimerler ise; rastgele dizilişli, blok dizilişli, alternatif dizilişli ve graft dizilişli olmak üzere dörde ayrılmaktadırlar.
- d. Polimer zincirinin fizikokimyasal yapısı:
Düz zincirler,
Dallanmış zincirler,
Çapraz bağlanmış zincirler,
- e. Sıcaklığın etkisi:
Termoplastik polimerler (çapraz bağımsız); yumuşar, şekillendirilebilir, çözünebilir,
Termoset polimerler (yoğun çapraz bağlı); sert, yumuşamaz, erimez, çözünmez,
- f. Bileşenlerinin kaynağı:
Doğal polimerler (selüloz, nişasta...),
Yarı sentetik polimerler (dönüştürülmüş doğal polimerler),
Sentetik polimerler (monomerlerden yapılandırılanlar),

g. Sentezlenme yöntemi:

Basamaklı polimerizasyon,

Katılma polimerizasyonu [14].

Önemli polimerler ve kullanıldıkları yerler Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Önemli polimerler ve kullanıldıkları yerler [15].

Ürün	Polimer
CD, CD kabı, yalıtkan malzeme, elektrik aletleri, fotoğraf filmi, emniyet baretleri	Polikarbonat
Çoraplar	Pamuk
Teksit ve kağıt endüstrisi, manyetik bant, kalınlaştırıcı	Selüloz
Kap, kutular, oyun, mutfak eşyaları, kaplamalar, boru ve kablolarda yalıtkan tabakalar, paketlenme ve ambalaj filmi	Poliyeten
Şişe, lastik, ip, dikiş ipliği, dişli vana, misina	Poliamid
Elektrik devreleri, yer döşemesi, yapıştırıcılar, yüzey kaplamaları	Epoksi
Göz lensleri	Poliakrilamidler
Hortumlar	Polibütadien
Mutfak tezgahları	Melamin-formaldehit
Otomobil lastiği	Stiren-bütadien-stiren kopolimeri, poliizopren, poliizobüten
Saç spreyleri ve jöle	Poli(N-vinilpirolidon)
Roket yakıtı bileşeni, izolasyon, köpük ve elastomer	Poliüretan
Yapı malzemeleri, levha ve plaka lif, dekoratif malzeme, kayak malzemesi	Poliesterler
Su saati parçaları, vana ve pompa dişlileri	Polieter
Kauçuk, su itici malzeme	Silikon
Boru ve tüp, inşaat malzemesi, su tesisat malzemesi	Polivinilklorür
İzolasyon malzemesi, ince kenarlı kaplar, soğutma kuleleri, kauçuk, otomobil parçaları ve paneller	Polistiren

2.1.2. Polimerlerin sentez yöntemleri

Aynı veya farklı monomerlerin kimyasal reaksiyonlarla biraraya gelerek uzun zincirler oluşturmasına “polimerizasyon” reaksiyonları denir.

Oluşturulan bu zincirler ise polimer yapıları meydana getirir. Polimerizasyon reaksiyonları mekanizmalarına göre katılma (zincir) ve basamaklı (kondensasyon) olmak üzere ikiye ayrılırlar [12].

2.1.2.1. Radikal katılma zincir polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda, monomer molekülleri polimere tek tek katılarak polimer zincirini oluştururlar. Reaksiyon süresince zincir büyümekte olduğundan ortamda yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş serbest monomerler bulunmaktadır. Polietilen, polistiren, poliakrilonitril ve polipropilen gibi polimerler zincir polimerizasyonu ile üretilen polimerlere örnek gösterilebilir [13]. Katılma polimerizasyonunun özellikleri şöyle sıralanabilir:

- a. Reaksiyonun ilk aşamalarında uzun zincirler oluşmaya başlar.
- b. Monomerler uzun zincirlere katılır ve reaksiyon süresince tükenirler.
- c. Küçük moleküllerin eliminasyon oranı çok düşüktür.
- d. Oldukça yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirleri elde edilir (105 ile 2×10^6 arasında)
- e. Polimerizasyon süresinin uzatılması zincir uzunluğunu değil sadece dönüşümü arttırır.

Katılma polimerizasyonunu başlatmanın iki yolu vardır. Birinci yol, serbest radikallerden yararlanmaktır. Her bir monomer biriminde eşleşmemiş bir çift elektron bulunur (π -orbitalinde), çiftleşmemiş elektronlardan birinin dış bir elektronla reaksiyona girmesini ve π -elektronlarının üzerinden monomerle birleşmesini sağlar, böylece bir serbest radikal oluşmasına sebep olur. Bu yeni aktif radikalik merkez ikinci bir monomeri benzer şekilde kendisine bağlar ve zincir bu şekilde ilerler. Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri adı verilen reaksiyonlarla aktifliklerini kaybederler. İkinci yol, iyonik karakterli aktif merkezler aracılığı ile polimerizasyonun başlatılmasıdır. Bu yöntemde bir tarafta elektron fazlalığı (anyon), diğer tarafta elektron eksikliği (katyon) olur ve iyonik polimerizasyon oluşur. Monomerin kimyasal doğasının tercih edilen mekanizmayı belirlediği polimerizasyon için çeşitli polimerizasyon seçenekleri vardır [16].

2.1.2.2. Basamaklı kondensasyon polimerizasyonu

Kondensasyon polimerizasyonlarında, fonksiyonel gruplu iki molekülün arasından küçük bir molekül ayrılır, başka moleküllerle birleşir. Genellikle -OH, -NH₃, -COOH reaksiyona giren fonksiyonel gruplardır, tepkime sonunda H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük moleküller oluşur. Bu yöntemle, poliester, poliamit, poliüretan ve polikarbonat üretilir [13].

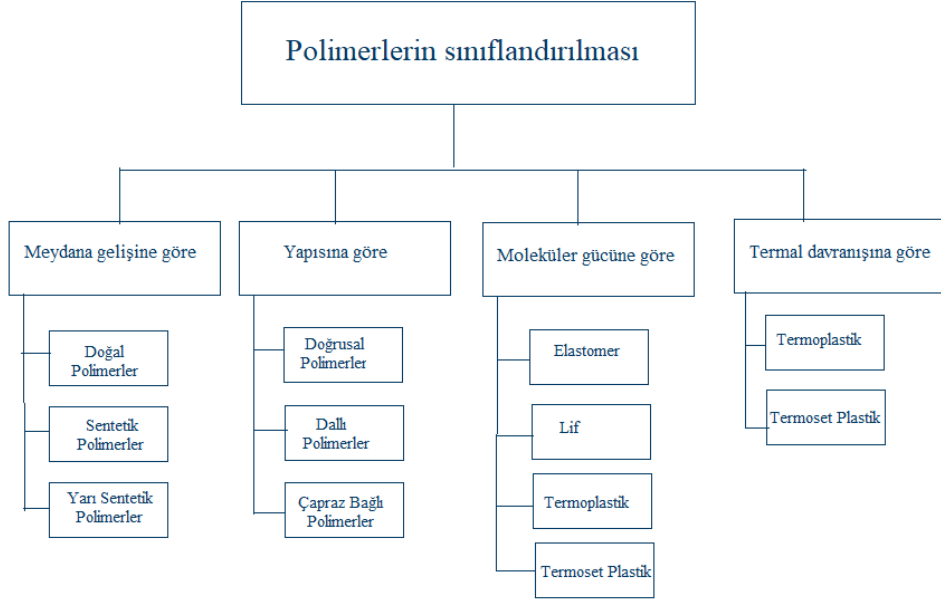
Basamaklı polimerizasyonunun özellikleri şöyle sıralanabilir:

- a. Reaksiyonun ilk aşamalarında karşıt fonksiyonel grup çiftlerinin tepkimeye girmesiyle dimerler, trimerler ve tetramerler oluşur. Sonrasında dimer, trimer ve tetramerler monomerlerle tepkimeye girerek polimer zincirlerini büyütürler. Böylece büyüme aşamalar halinde gelişir.
- b. Monomerler reaksiyonun ilk aşamalarında tükenirler.
- c. Genellikle küçük bir molekülün eliminasyonu vardır.
- d. Oluşan polimer zincirlerinin molekül ağırlıkları düşük ile orta arasındadır (normalde 50,000'in altında)
- e. Polimerizasyon süresinin uzatılması hem moleküler ağırlığı hem de dönüşümü artırır.

Basamaklı polimerizasyonlar çoğunlukla kondensasyon proseslerini içerirler, ancak aynı zamanda halka açılmasını içeren bazı reaksiyonları ve hatta ilave reaksiyonları da (bir di-izosiyanat ve bir di-alkolden poliüretan oluşumu ile karakterize edilir) içerebilirler. Viskozite, polimerin büyümesinin hassas bir göstergesidir. Bu nedenle basamaklı polimerizasyonda sistemin viskozitesi yavaşça artar ve ancak reaksiyonun sonuna doğru yüksek seviyelere ulaşır. Zincir polimerizasyonunda ise reaksiyonun ilk aşamalarında yüksek viskoziteli ürün ortaya çıkar, bu durum henüz polimerize olmamış monomerler ile uzun zincirlerin bir karışımının mevcut olduğunu gösterir [16].

2.1.3. Polimer malzemeler

Polimerler, farklı davranışları, doğal ya da sentetik olarak bulunabilmeleri nedeniyle çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Şekil 2.1'de polimerlerin sınıflandırılması gösterilmiştir [17].



Şekil 2.1. Polimerlerin sınıflandırılması [17].

2.1.3.1. Termoset polimerler

Termoset polimerler, belirli sıcaklıkta katılaşıp, tekrar eritemeyen, geri dönüşümleri olmayan, kalıcı, tersinmez bir polimer yapısına sahiptirler. Molekül zincirleri arasında oluşan çapraz bağlar vardır. Polimerizasyon iki aşamada oluşur, birincisinde lineer zincirlerden, ikincisi ise çapraz bağlı yapıdan oluşan polimer ile sonuçlanır [18].

Bu polimerlere örnek olarak epoksi, doymamış polyester, fenolik, disyanat, poliüretan, akrilat, bismaleimid ve diğer birçok polimer verilebilir. Termoset polimerler ısıtıldıklarında, daha yumuşamaya başlamadan ayrılarak bozunurlar. Bu polimerler yüksek termal ayrışma sıcaklığına, mekanik dayanıma ve zor tutuşmak özelliklerine sahiptirler. Başlıca uygulama alanları ise havacılık, uçak, inşaat ve elektronik endüstrileridir [19].

2.1.3.2. Termoplastik polimerler

Termoplastik polimerler, belirli bir sıcaklığın üzerinde bükülebilen, soğutulduklarında ise tekrar katı hale dönebilen şekil alan malzemelerdir. Bu sebeple termoplastik malzemeler geri dönüşümü olan polimerlerdir. Termoplastik polimerler defalarca ısıtılıp soğutulsa bile ağır hasar almadan yeniden işlenebilir veya geri dönüşümü sağlanabilir [20].

Bu polimerler, ilk kez 1965 yılında Shell Chemical Company (ABD) tarafından duyurulmuştur. Termoplastikler, modern ve çabuk termoplastik işleme teknikleri ile kolayca faydalı ürünler haline getirilebilir. Termoplastik polimerler, A-B-A genel yapısının sıralı, blok kopolimerlerinden oluşur. Burada A, bir termoplastik blok polimer ve B, bir elastomerik blok polimerdir. Monomer seçimi, blok uzunluğu ve A ve B'nin ağırlık fraksiyonları, performans üzerinde çok önemlidir. Örneğin, S ve B'nin moleküler ağırlıklarının ve S'nin ağırlık fraksiyonunun kısıtlandığı polistiren-polibütadien-polistiren blok kopolimeridir (S-B-S) [21].

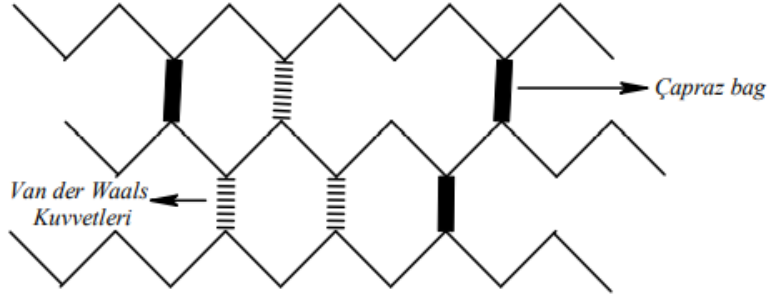
Bu polimerler lineer makromoleküllere sahiptirler ve makromolekül zincirini oluşturan monomer molekülleri arasında kuvvetli kovalent bağlar vardır. Bu durumda ısıya karşı duyarlı, makromolekül zincirlerinin birbirlerine göre hareketini sınırlayan bir kuvvet olur. Bundan dolayı bu polimerler ısıtıldığında bu bağlar zayıflar ve polimerin şekil alması kolaylaşır. Malzeme tekrar soğuduğunda da molekül arasındaki kuvvet arttığı için malzeme eski haline geri döner [22].

Termoplastik polimerlerden bazıları polistiren, polipropilen, polivinilklorür, akrilonitril bütadien stiren, stiren akrilonitril, polikarbonat, polimetilmetakrilat ve polietilendir [23]. Bu polimerler otomotiv, bina-inşaat sektörlerinde, ayakkabı, ev aletleri ve ev eşyalarında, tıbbi ve hijyen ürünlerinde, kablo sektöründe, sıvı işleme proseslerinde, elyaflar, filmler, spor malzemeleri, eğlence ürünleri, oyuncaklar, paketleme ürünleri, biyomedikal mühendisliği ve diş hekimliği sektöründe kullanılmaktadır [24-26].

2.1.3.3. Elastomerler

Elastomerler, on dokuzuncu yüzyılda icat edilmişlerdir. Diğer malzemelere kıyasla düşük young modülüne ve yüksek akma gerilmesine sahip kauçuk türü malzemelerdir. Elastomer terimi, elastik polimerden türetilmiştir. Elastikiyet, uzun zincirlere (makromoleküller) uygulanan bir gerilimi dağıtmak için kendilerini yeniden yapılandırma yeteneğinden kaynaklanır. Elastomerler, ancak camsı geçiş sıcaklıklarının üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilen amorf polimerlerdir. Kimyasal (kovalent) veya fiziksel (hidrojen) çapraz bağlar, stres kaldırıldığında elastomerin deformasyondan önceki orijinal şekline dönmesini sağlar. Esnekliğin bir sonucu olarak, elastomerler, kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak, tersine çevrilebilir bir şekilde boylarının birkaç katına kadar uzayabilirler [27]. Başlıca elastomerler, polibütadien ve stiren bütadien'dir. Bu malzemeler bir blok kopolimer üzerinde üç

blok içerir. Yüksek elastikiyet gerektiren uygulamalarda örneğin bantlama, kablolar, döşeme, koruyucu kaplama ve ayakkabı tabanı gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar [28]. Elastomer yapısı Şekil 2.2’de verilmiştir.

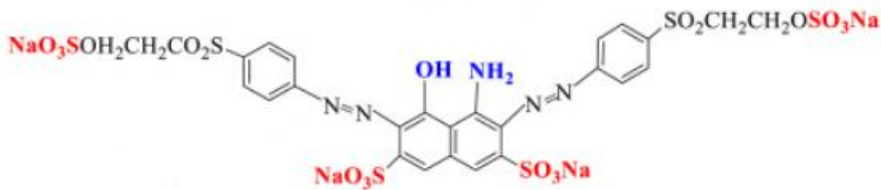


Şekil 2.2. Elastomer yapısı [29].

2.1.4. Boyalar

Doğal ve sentetik boyaların günlük hayatımızda önemi artmaktadır, bu sebeple son zamanlarda büyük ilgi gören bileşikler haline gelmişlerdir. Fonksiyonel makromoleküller arasında, polimerlerin ve boyaların kombinasyonu, yüksek performanslı renkli polimerler elde etmeye imkân sağlamaktadır. Boya içeren polimerler günümüzde tıpta, boyama, enerji endüstrilerinde, analitik-gaz ayırma işlemlerinde ve boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde kullanılırlar [30].

Örneğin azo boyalar, basit bir diazotizasyon ve birleştirme yönteminden sentezlenir. Boyanın istenen renk özelliklerini, verimini ve partikül boyutunu elde etmek için farklı yollar ve modifikasyonlar yapılmaktadır. Azo boyar maddeler en çok kullanılan boyalardır ve toplam boyaların 60%'ından fazlasını oluştururlar. Bu bileşikler, iki simetrik ve/veya asimetrik özdeş veya azo olmayan alkil veya aril radikalini birleştiren fonksiyonel grup (-N=N-) içermektedirler. Azo boyar maddeler tekstil, baskı, kâğıt imalatı vb. alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [31]. Azo reaktif boyanın yapısı Şekil 2.3’te verilmiştir.



Şekil 2.3. Azo reaktif boyanın yapısı [31].

Diyodinli bir bodipy monomerinden başlayarak, tamamen konjuge bir omurgaya sahip homo-bodipy kopolimeri sentezlenmektedir. Elde edilen bodipy homopolimerinin floresans kuantum verimi oldukça yüksektir, absorpsiyon ve emisyon özelliklerinin bireysel bodipy ile benzer olduğu tespit edilmiştir [32]. Güneş pillerinde kullanılan boyalar genellikle organometalik ve organik olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Organometalik boyalar Rutenyum ve N719 kodlu boyalardır. Organik boyalar bir moleküler örüntü, elektron verici, elektron alıcı ve bunları birbirine bağlayan bağlardan oluşur. Elektron verici, uyarılmış elektronların TiO₂'ye enjekte edilmesi için elektronları iter. Polibenzoksazin ve ftolasiyaninler ise organik boyalara örnek olarak verilebilir. Organik boyaların nispeten düşük maliyeti nedeniyle Ru kompleks boyalara göre avantajları olmasına rağmen, bazı organik boyalar N719'dan daha düşük fotovoltaj göstermiştir [33, 34]. Yapılan çalışmalara göre, boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boyanın enerji dönüşümünü yüksek verimlilikte sağlayabilmesi için absorpsiyon spektrumunun görünür, yakın kızıl ötesi bölgede olması gerekmektedir. Ayrıca, π konjugasyonunun iki taraflı eşlenik uzantıya sahip boyaların ışık toplama kapasitelerinin ve elektron ömürlerinin daha iyi olduğu böylece boya duyarlı güneş pillerinin verimliliğini olumlu etkilediği tespit edilmiştir [35].

Son yirmi yılda, boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSC'ler), ekonomik fotovoltaiik cihazlara verimli bir alternatif olarak daha fazla dikkat çekmeye başlamıştır. Bu sebeple güneş pili pazarlarında daha rekabetçi olabilmek, hücre verimliliğini, hücre dayanıklılığını arttırmak ve üretim maliyetini azaltmak için çeşitli organik malzemeler araştırılmaya başlanmıştır ve bilimsel çalışmalar devam etmektedir [36].

2.2. Polibenzoksazin Polimerleri

Polibenzoksazin, epoksi, siyanat esterleri, vinil esterler, poliimitler ve fenol-formaldehitler yaygın olarak kullanılan termoset reçine polimerleridir [37].

Benzoksazin kimyası, tüm polimer sınıfları içerisinde en zengin moleküler tasarım esnekliğini sunar, bu sebeple birçok alana uyarlanabilirler. Benzoksazinler, hidrofilik gruba sahiptirler, fakat buna rağmen polimerizasyon sırasında sifıra yakın büzülme, dönüşümler az olsa bile özelliklerin hızlı gelişimi, hidrofobiklik ve düşük dielektrik sabitleri gibi farklı özellikler de gösterebilirler. Bisfenol-A ve anilin bazlı monomerik benzoksazin'den (BA-a) türetilen çapraz bağlı polibenzoksazin, poli (BA-a) olarak ifade edilir. Benzoksazinin, bir oksazin halkasının bir benzen halkasına eklendiği bir

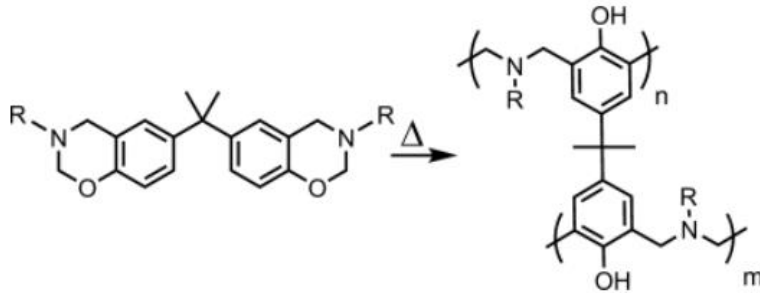
molekül olduğunu belirtir. Polibenzoksazinler, çapraz bağlı oldukları için amorf yapıdadırlar [38]. Bu polimerler, çeşitli ilginç özellikleriyle geleneksel novolaklara benzeyen, yeni geliştirilmiş fenolik sistemlerdir. Bu malzemeler aşağıdaki özellikleri sergiledikleri için geniş kullanım alanlarına sahiptirler.

- Kürleme üzerine sıfıra yakın hacimsel değişim,
- Düşük su emme,
- Bazı polibenzoksazinler için kürlenme sıcaklığından çok daha yüksek Tg,
- Yüksek kömür verimi,
- Kürleme için güçlü asit katalizörleri gerektirmemesi,
- Kürleme sırasında hiçbir toksik yan ürünün salınmaması [39].

Benzoksazin, termal kürlenme ile halka açılma polimerizasyonuna maruz kalırsa şekil 2.3'teki polimerizasyon reaksiyonu meydana gelir ve polibenzoksazin elde edilir.

Polimerizasyon, benzen halkasına karbokatyon yoluyla elektrofilik süstitüsyon yoluyla ilerler. Bu transfer tercihen fenol grubunun serbest orto ve para pozisyonunda meydana gelir, heteroatomların pozisyonuna göre çeşitli polibenzoksazin yapıları oluşur. Benzoksazin monomerleri ise formaldehit, amin ve fenolik türevli bileşiklerden sentezlenmektedirler [40, 41].

Isıl kürlenme prosesi ile halka açılma PBZ polimerizasyonu Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Isıl kürlenme prosesi ile halka açılma PBZ polimerizasyonu [40].

Polibenzoksazinler iyi performans özelliklerine sahiptirler, fakat bir takım fonksiyonel gruplar ilave ederek bu polimerlerin moleküler yapılarında, termal davranışlarında ve performanslarında iyileştirmeler yapılması, kapsamalarının genişletilmesi mümkündür. Böylece camsı geçiş sıcaklığı, kömür verimi gibi özellikleri arttırılabilir ve sızdırmazlık gereken alanlarda kullanımı yaygınlaştırılabilir [42-47].

Günümüzde polibenzoksazin polimerler, havacılık sektörü, elektronik devreler, kaplamalar, korozyon önleyici, buzlanma önleyici, yapıştırıcılar, sıvı manipülasyonu, yağ/su ayırımı ve kendi kendini temizleme gibi birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar [48, 49]. Hem kullanım alanlarının genişletilmesi hem de bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için bilim insanları tarafından yoğun bir şekilde çalışmalar yürütülmektedir [50].

2.2.1. Benzoksazin monomerlerinin sentezi

Holly ve Cope ilk olarak 1944 yılında benzoksazin kimyasını ortaya koymuşlardır. Ancak 1980 yıllarına kadar benzoksazinlerin termoset polimer sınıfına ait olduğu anlaşılammıştır. Benzoksazin monomerleri, mono-diamin, bisfenol ve formaldehitten sentezlenmektedirler. Benzoksazin monomerlerinin polimerizasyonu ilk kez Ning ve Ishada tarafından çalışılmıştır [38].

Benzoksazin monomerlerinin, üstün kimyasal özellikleri nedeniyle gelecekte elyaf takviyeli kompozitler ve yapıştırıcılar için epoksi, fenolik ve BMI reçinelerine alternatif oluşturabilecekleri düşünülmektedir. Polibenzoksazin polimerlerinin diğer ticari reçinelere göre üstün ve zayıf yönleri Tablo 2.3'te özetlenmiştir [51, 52].

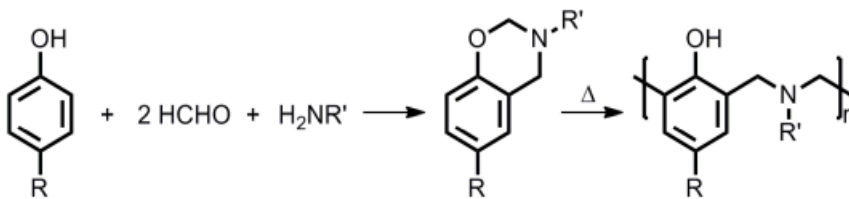
Tablo 2.3. Polibenzoksazin polimerlerinin ticari reçineler ile karşılaştırılması [51].

Özellik	Benzoksazin	Epoksi	Fenolik	BMI
T _g	İyi	İyi	İyi	Çok İyi
Sertlik	Çok İyi	İyi	İyi	İyi
Büzüşme	Çok İyi	Zayıf	İyi	İyi
Tutuşabilirlik	Çok İyi	Zayıf	Çok İyi	İyi
Kimyasal Dayanım	Çok İyi	Orta	İyi	İyi
Tokluk	Orta	İyi	Orta	Orta
Isıl genleşme katsayısı	İyi	Orta	Orta	İyi
İşlenebilirlik	İyi	İyi	Zayıf	Orta
Depolama kararlılığı	İyi	Orta	Zayıf	İyi

Gelecekte önemli bir yere sahip olacak olan benzoksazin, azot bakımından zengin karbon malzemelerin sentezi için öncü, kendi nitrojen içeriği dolayısıyla yüksek kömür verimi olan, mükemmel termal kararlılık ve iyi moleküler tasarım esnekliği ile

yüksek performanslı fenolik bir reçinedir [53]. Benzoksazinler, taşıma ve işleme performansı avantajları olan düşük maliyetli malzemelerdir. Geleneksel katı benzoksazinelere göre sıvı benzoksazinlerin işlenmesi daha kolaydır. Çoğu benzoksazin, düşük erime noktasına sahiptir. Düşük erime noktasına sahip olan benzoksazinler, bu avantajları sebebiyle yapıştırıcılar ve toz kaplamalar gibi birçok alanda yaygın kullanılmaktadırlar. Benzoksazin homopolimerizasyon reaksiyonunu veya reaksiyonunu hızlandırmak için katalizörler kullanılabilir [54].

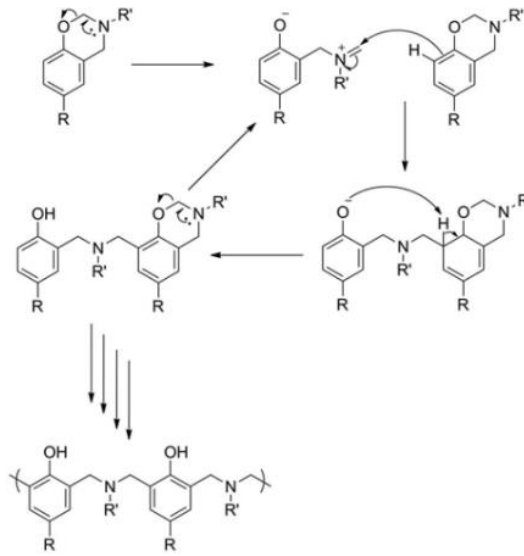
Benzoksazin monomerlerinin temel sentezi, Şekil 2.5'te gösterildiği gibi birincil amin, fenol ve formaldehit'in reaksiyonu ile olur. Monomer sentezi, homojen-heterojen çözeltiler veya eriyik-yüksek katı yöntemler gibi çeşitli yöntemlerden oluşur. Bu yöntemlerin hepsi hammaddelere ve istenen reaksiyon koşullarına bağlı olarak avantaj ya da dezavantajlara sahiptir (sıcaklık-zaman). Özellikle, çözelti reaksiyonları için çözücü, benzoksazin halkası oluşturma veriminde önemli etkiye sahiptir. Örneğin, daha düşük dielektrik sabitlerine sahip dioksan, kloroform, diklorometan ve ksilen gibi çözücüler ile yüksek verim sağlanabilir. Reaksiyon sıcaklığı ve oranları, fenol üzerindeki maddelerin konumu gibi diğer faktörler de oksazin halkasının oluşumunu önemli ölçüde etkiler. Kullanılan reaktif ve yoğunlaşma koşullarına bağlı olarak reaksiyon sırasında benzoksazin dışında yan ürünler de oluşabilir. Oluşan bu safsızlıklar, malzeme özelliğini ve reaksiyon kinetiğini etkileyebileceğinden dolayı polimerizasyon öncesinde safsızlıkların uzaklaştırılması gerekmektedir. Molekül yapılarındaki esnek dizayn, monomerlerin düzgün bir yapıda bir araya gelmesini sağlar. Fakat monomer sentezi sırasında meydana gelen kompleks reaksiyon çalışmayı zorlaştırmaktadır [55]. Benzoksazinlerin olağanüstü özellikleri olmasına rağmen işlenebilirliklerindeki bazı olumsuzluklar benzoksazin monomerlerinin ve ön polimerlerinin ticarileştirilmesinde en büyük engeldir [56]. Genel benzoksazin monomer sentezi ve ısıl halka açılma polimerizasyonu Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Genel benzoksazin sentezi ve ısıl halka açılma polimerizasyonu [55].

Şekil 2.6’da mekanizması gösterilen halka açma polimerizasyonu (ROP), 6 üyeli oksazin halka açılmasının neden olduğu itme sonucu halka stres rahatlaması olarak bilinmektedir. Benzoksazin monomerlerinde halka gerilimi çok düşük olduğu için halka açılma işleminde epoksi halkalara göre daha yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Bu sebeple katalizörler, başlatıcılar ve yüksek reaktivite gösteren sentezler geliştirilmeye çalışılmaktadır [57].

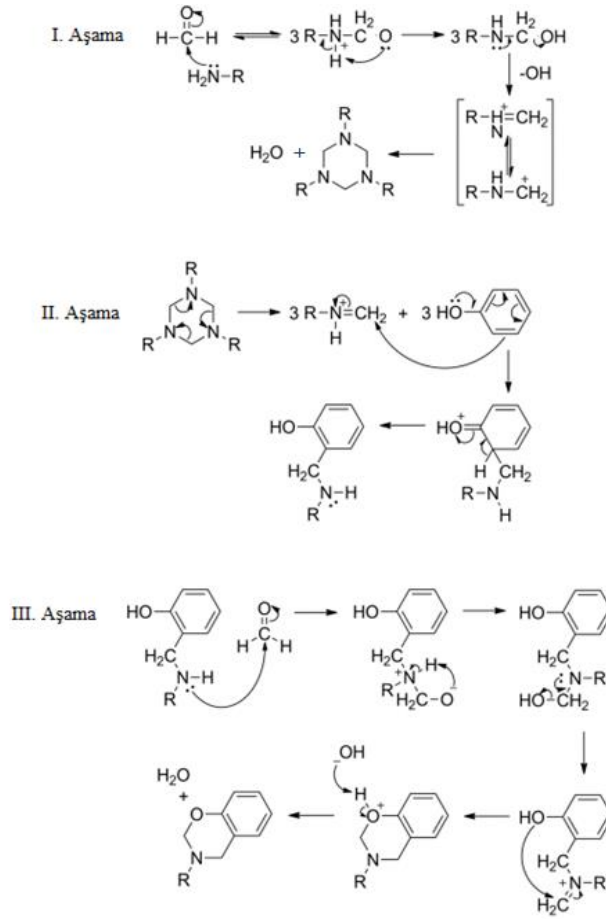
Başlatıcılar, daha düşük kütleme sıcaklığı avantajı sağlarlar, fakat benzoksazin/başlatıcı karışımının raf ömrü üzerinde olumsuz etki yaparlar ve raf ömrünü azaltırlar [58, 59].



Şekil 2.6. Benzoksazin monomerinin kationik halka açılma polimerizasyonu [56].

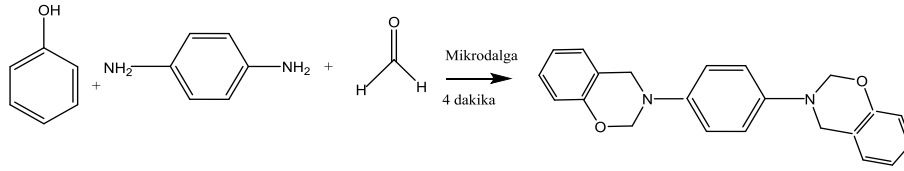
Şekil 2.7’de benzoksazin monomer sentezi üç aşamalı gösterilmektedir. Amin, bir ara ürün olan aminometilol grubunu hızla üretmek için formaldehit ile reaksiyona girer. Oluşan aminometilol grubu reaksiyonun ilerleyen aşamalarında 1,3,5-triazo bileşiğini oluşturmak için reaksiyona katılır. Zaman içerisinde triazo, fenol ve formaldehit ile reaksiyona girerek oksazin halkasını oluşturur. Benzoksazin monomerleri, birincil amin ve formaldehitin oluşturduğu bir fenolik türevden sentezlenir. Sentez sırasında amin ve fenol, elektron veren ve çeken gruplarla yer değiştirebilir. Ayrıca sentez çözelti veya eriyik teknikleri ile yapılabilir. Sentez sırasında aromatik birincil amin üzerindeki yer değişikliğinin ya da bağlanma yerinin etkisinin önemli olduğu tespit edilmiştir. Araştırmalara göre tek noktadan bağlanan veya meta konumundaki elektronu veren gruplar ile iki noktadan bağlanmış birincil aromatik aminler, viskozite verimlerinde 5,6–17,5 Pa.S’lik azalmaya sebep olurlar. Bir başka çalışmaya göre

aromatik aminin meta pozisyonundaki elektron veren gruplar daha yüksek sıvı monomer oluşturma eğilimindedir. Reaksiyon sonunda oluşacak kimyasal yapıyı ve fiziksel durumu tahmin edebilmek çalışılan benzoksazin monomerinin proses tasarım verimi hakkında fikir verecektir [55, 56].



Şekil 2.7. Benzoksazin monomer sentez mekanizması [55].

Termal kürlenme metodu benzoksazin monomer sentezi için temel bir yöntem olsa da bu metota alternatif olarak ultrason ve mikrodalga yöntemi gibi metotlar da geliştirilmiştir. Geliştirilen bu metotlar arasında, mikrodalga yönteminde reaksiyon süresinin önemli bir şekilde azaldığı bilinmektedir. Mikrodalga yöntemi ile daha kısa sürede çevre dostu bir sentez yapılabilir, ayrıca viskozite değeri 1 Pa.S düşük olabilir, böylece iyi bir proses işlenebilirliği sağlanır [60, 61]. Mikrodalga yöntemi ile benzoksazin sentezi Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Mikrodalga yöntemi ile benzoksazin sentezi [62].

2.2.2. Polibenzoksazin polimerlerinin sentezi

Polibenzoksazin polimerlerinin özellikleri kimyasal metodolojilere göre şu şekilde sınıflandırılır:

- Monomerlerin sentezine göre,
- Dolgu veya katkı maddeleri eklenerek elde edilen kompozitlerin oluşturulmasına göre,
- Polibenzoksazin öncül polimerlerinin sentezine göre [63, 64].

Hidroksil, alkil, fenil, maleimid, propargil, nitril, alil, ve karboksil gruplarını içeren birçok benzoksazin monomer sentezi yapılmıştır, bu konularda çalışmalar devam etmektedir [65-72].

Diğer sınıflandırma türü polibenzoksazin öncül polimerlerinin hazırlanma aşamasına dayanmaktadır. Öncül polimerler, çapraz bağlanma derecesinin yüksek olmasını, soğuk akışın azaltılmasını ve polimerin tokluğunun arttırılmasını sağlarlar. Eşleşme reaksiyonları, alıcı-verici monomerlerin birbirini takip eden kopolimerizasyonu, Diels-Alder, Mannich reaksiyonları, poliesterleştirme, polieterleştirme, hidroksilasyon gibi polibenzoksazin öncül polimer sentezleri yapılmaktadır. Bu sentezler ile tasarım özellikleri farklı olan polibenzoksazinlerin oluşması sağlanır [9, 73-75].

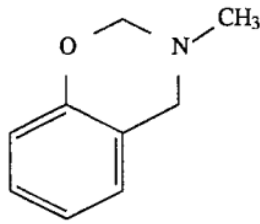
İstenilen özelliklerde polimerik malzemeler elde etmek için, benzoksazin monomeri farklı işlevselliklere getirilerek ve uygun fenol, amin kullanılarak çeşitli monomerler elde edilebilir [39].

2.2.2.1. Mono-fonksiyonel benzoksazin sentezi

Holly ve Cope, benzoksazin monomerlerinin sentezi için birincil aminlerin formaldehit ve süstitüe edilmiş fenollerle kondensasyon reaksiyonunu ilk kez tespit etmişlerdir. Bu prosedüre göre, reaksiyon bir çözücü içinde iki adımda gerçekleştirilmektedir [76]. Sonrasında Burke, benzoksazin halkasının tercihen bir

fenolik bileşiğin serbest orto pozisyonları ile reaksiyona girdiğini ve bir Mannich köprüsü oluşturduğunu keşfetti [77].

Mannich reaksiyonu ile üretilen benzoksazin polimerinin özellikleri, monomerik tip dibenzoksazinelere kıyasla çok daha iyidir. Fakat Mannich reaksiyonu ile yapılan polikondensasyonun bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu şekilde sentezlenen benzoksazin polimerleri nispeten düşük molekül ağırlıklıdır. Bunun nedeni, benzoksazin yapısının kısmi halka açılmasının neden olduğu dallanma ve birçok yan reaksiyon nedeniyle stokiyometriyi korumanın zor olmasıdır. Ayrıca bazı aromatik diaminlerin ve bisfenollerin sentez için kullanılan çözücülerdeki zayıf çözünürlüğü, spesifik moleküler tasarımını veya daha yüksek moleküler ağırlığının elde edilmesini sınırlar. Bu zorlukların üstesinden gelmek için, fenoller ve aminler dışındaki reaktif uç gruplarına sahip benzoksazin monomerleri, diğer fonksiyonel gruplarla (örneğin, etinil, propargil, alil, alkol ve karboksil) kopolimerizasyon reaksiyonlarında, doğrusal polimerler oluşturmak için kullanılırlar [78]. Benzoksazin halkası üzerindeki sübstitüent, halkanın stabilitesini etkiler. Başlangıç ürününe birden fazla reaktif orto pozisyonunun bulunması, aminoalkilasyon reaksiyonuna yol açabilir [79]. Benzoksazin bir orto sübstitüentli fenolden türetildiğinde verim önemli oranda yükselir. Reaksiyon hızının yavaş olması, sentez için fazla miktarda çözücü gerekmesi bu sentezin dezavantajları arasındadır. Bunun üzerine Ishida H. tarafından eriyik halde çözücüsüz sentez geliştirildi [80]. Çözücüsüz sentez yönteminin avantajları, reaksiyon sürelerinin iyileştirilmesi, istenmeyen ara ürün ve yan ürünün daha az oluşmasıdır [39]. Mono-fonksiyonel benzoksazin monomerinin formülü Şekil 2.9’da verilmiştir.



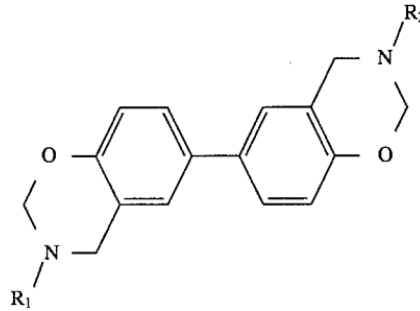
Şekil 2.9. Mono-fonksiyonel benzoksazin monomerinin formülü [80].

2.2.2.2. Di-fonksiyonel ve multifonksiyonel benzoksazin sentezi

Hemvichian K. ve ark. reaktivitenin azalmasının hidrojen bağı oluşumundan kaynaklandığını bildirmişlerdir [81]. Bunun üzerine Ishida ve arkadaşları,

difonksiyonel veya multifonksiyonel benzoksazin monomerlerinin yeni bir sınıfını geliştirdiler [67].

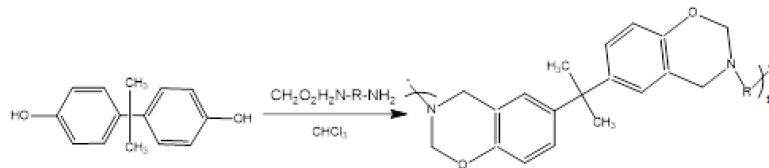
Bu prosese göre dimerler ve daha yüksek oligomerler tarafından başlatılan halka açma reaksiyonları ile fenolik malzeme kürlenmeleri sağlandı. Ortaya çıkan ürünlerin ana bileşeni, bisfenol A'nın her iki ucunda iki işlevli benzoksazin halkalarına sahip bir monomerdi. Bileşimin geri kalanının hem benzoksazin halkaları hem de serbest fenol yapıları ile dimerler ve oligomerlerin bir karışımından oluştuğu tespit edildi [82]. Di-fonksiyonel benzoksazin monomerinin formülü, Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Di-fonksiyonel benzoksazin monomerinin formülü [80].

2.2.2.3. Ana zincir tipi polibenzoksazin sentezi

Oksazin halkalarının bir polimerin ana zincirine dahil olduğu veya başka bir deyişle ana zincir tipi polibenzoksazin kavramı, polibenzoksazin çalışmalarının başladığı ilk günlerde tespit edilmiş olsa da ana zincir tiplerinin faydalarına ilişkin detaylar son yıllarda çalışılmaya başlanmıştır. Ana zincirde oksazin halkasını içeren polimerlerin hazırlanması ile ilgili ilk çalışmalar Liu ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi yüksek molekül ağırlıklı polibenzoksazin öncülleri, paraformaldehit ile aromatik-alifatik diamin ve bisfenol-A'dan sentezlenebilir [83]. Monomerik benzoksazinlerden türetilen polibenzoksazinler, ana zincirden daha kolay bozunma eğiliminde olan ana zincir uçları içerir. Bu sebeple ana zincir yaklaşımı, sarkan zincir uçlarının konsantrasyonunu en aza indirdiğinden dolayı termal stabilitenin artmasını sağlar [84, 85].



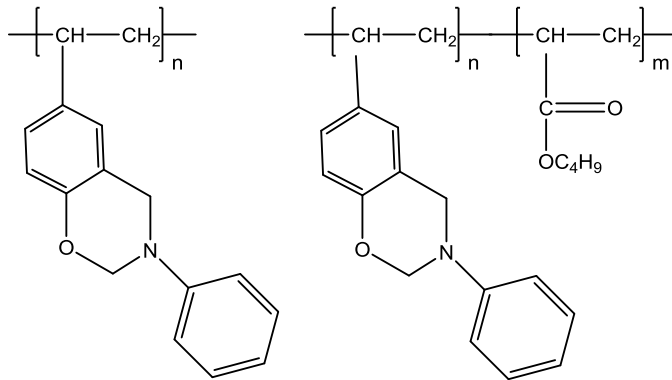
Şekil 2.11. Polibenzoksazin esaslı PBZ zincirlerinin sentezi [86].

Ana zincir polimerlerinin çapraz bağlanmadan önce de sağlam filimler oluşturabilecek kadar iyi mekanik özellikleri vardır. Ayrıca çözücüler içinde kolayca çözünürler, defalarca eritilerek işlenebilirler. Bu nedenle, termoplastik polimerlerin temel avantajlarına sahiptirler. Bahsedilen termoplastik/termoset ile sertleşen çapraz moleküller, gelecekte elektronik, paketlenme, havacılık, uzay ve membran teknolojisi gibi birçok uygulama için cazip malzemeler haline gelecektir [87].

Ana zincir benzoksazin öncü polimerlerinin hazırlanmasında düşük moleküler ağırlık ve çoklu fonksiyonel grupların Mannich reaksiyonlarından kaynaklanan çapraz bağlanma gibi problemler meydana gelmektedir. Bu sebeple Mannich reaksiyonu için doğru koşulların seçilmesi, minimum yan reaksiyonlarla yüksek verim elde etmek önemlidir [78, 88].

2.2.2.4. Yan zincir tipi polibenzoksazin sentezi

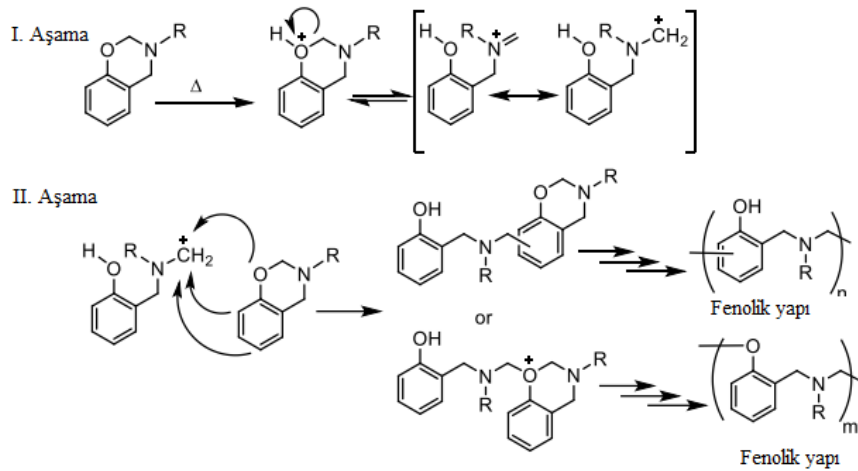
Benzoksazin yan zincirleri ile modifiye edilmiş iyi bilinen vinil polimerlerinde çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen polimerlerin kömür veriminin, başlangıç polimerlerine göre çok daha iyi olduğu çalışmalarda tespit edilmiştir [87]. Bir başka raporlamaya göre yine benzoksazin yan zincirleri ile polifenilen yapısı üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. Oksidatif polimerizasyon sırasında oluşan kısmen açık halkalı yapı, polimerlerin ısıl sertleşme davranışını etkilemektedir. Kürlenmiş ürünler, öncülere göre yüksek termal kararlılık fakat düşük iletkenlik sergilemişlerdir [89]. Polibenzoksazin yan zincir örneği Şekil 2.12’de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Polibenzoksazin yan zincir örneği [87].

2.2.2.5. Isıl işlem ile polibenzoksazin sentezi

Lewis asit-baz tanımına göre, oksazin halkasının yüksek bazikliği, halkaya katyonik bir mekanizmayla açılabilirlik sağlar. Kürleme yöntemi, katalizör olmadan termal olarak halka açma polimerizasyonunu aktive eden ve çok bilinen bir yöntemdir. N ve O atomları arasındaki bağın heterolitik bölünmesiyle bir karbokasyon oluşur. Elektrofilik aromatik yer değiştirme, karbokasyonun yeniden düzenlenmesinden sonra fenolün orto veya para konumundan gerçekleşir. Yani karbokasyon, bir fenoksi yapısı oluşturmak için fenolik oksijene saldırabilir. Benzoksazinlerin halka açılma reaksiyonunu aktive etmek için kullanılan en yaygın bileşik asidik fenollerdir. Fenolik hidroksiller, polimerizasyon sırasında üretilirler, polimerizasyon sırasında bir oto katalizör olarak kullanılırlar. Polimerizasyon sıcaklıkları, monomer yapısına göre değişmekte olup 160-260 °C arasındadır. Reaksiyona katalizörü olmayan reaksiyon denmesine rağmen, gerçekte reaksiyonun katalizör ile olduğu bulunmuştur. Saf benzoksazinler çok yüksek sıcaklıklarda polimerize olmasa bile saf olmayan benzoksazinler, daha düşük kürleme sıcaklıklarında polimerize olurlar [85, 90]. Polibenzoksazin ısıl işlem polimerizasyon mekanizması Şekil 2.13'te verilmiştir.

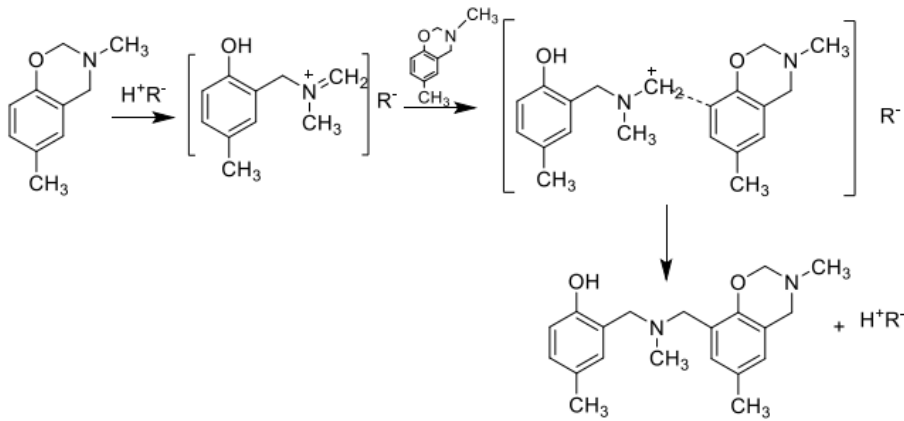


Şekil 2.13. Polibenzoksazin ısıl işlem polimerizasyon mekanizması [90].

Benzoksazinlerin ısıl olarak aktifleştirilmiş halka açılma polimerizasyonunun, iyi termal ve mekanik özellikleri olan yüksek performanslı fenolik termosetlerin üretiminde önemli bir yeri vardır [8].

2.2.2.6. Asit katalizörü ile polibenzoksazin sentezi

Yüksek halka açılma sıcaklıklarını düşürmek için çeşitli asitlerin kullanımına odaklanan araştırmalar yapılmıştır. Asidik bir katalizör ile katyonik bir mekanizma üzerinden benzoksazin halka açılma polimerizasyonu yapılabilmektedir. Böylece düşük sıcaklıklarda benzoksazin, polibenzoksazine dönüşebilmektedir. Reaksiyon sırasında proton azottan oksijen atomuna geçmektedir. Sonuç olarak da zincir formunda iminyum iyonu meydana gelmektedir. Şekil 2.14'te 3,4-dihidro-2H-1,3-benzoksazin'in asit katalizörü ile halka açılma polimerizasyon reaksiyonu gösterilmektedir. Böylece, halka açılma polimerizasyonu, elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonu ile gerçekleşmektedir [72, 90-91]. Adipik asit, sebasik asit ve 2,2'-dihidroksibifenil'e kıyasla daha iyi performans göstermektedir. Asetik asit, p-kresol, trifloroasetik asit ve trikloroasetik asit ile ilgili araştırmalar da yapılmıştır. Zayıf karboksilik asitlerin güçlü karboksilik asitlerden daha iyi olduğu tespit edilmiştir [71].



Şekil 2.14. 3,4-dihidro-2H-1,3-benzoksazinin katalizörü ile polimerizasyonu [72].

2.2.2.7. Baz katalizörü ile polibenzoksazin sentezi

NaOH gibi baz katalizörü fenol/formaldehit miktarını 3-4 mol değiştirebilir. Rezol üretiminde çoğunlukla NaOH kullanılırken, trimetilamin ve amonyak gibi organik karakterli katalizörler de kullanılabilir. Ayrıca amonyaklı katalizör çözeltileriyle üretilen resol, diğer bazik katalizörlerle üretilen ürünlerden daha yüksek molekül ağırlıklı sentezlenebilir [92]. Şekil 2.15'te bazik katalizör kullanılarak gerçekleştirilen halka açılma mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Bazik katalizör ile halka açılma polimerizasyon mekanizması [93].

Ayrıca bir başka çalışmada makro gözenekli polibenzoksazin nanokompozitler üzerinde hareketsizleştirilmiş gümüş nanopartiküller, katalitik indirgenme reaksiyonu için katalizör olarak hazırlanmıştır. Çalışma sonucunda gözenekli polibenzoksazin destekli gümüş nanopartiküllerin tatmin edici katalitik aktiviteye sahip yeniden kullanılabilir katalizörler olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir [94].

2.2.3. Polibenzoksazin kompozitleri

Polimer kompozitlerin, farklı endüstrilerde önemli bir rolü vardır. Gelişmiş kompozitler, yakıt tüketimini ve emisyonları azaltan, ayrıca iklim değişikliğiyle mücadeleye yardımcı olan son derece hafif, yüksek performanslı, çevre dostu mühendislik yapıları elde etmek için fırsatlar sunmaktadır [95].

Polibenzoksazinlerin organik ve inorganik bileşiklerle modifiye edilmesi ile çeşitli amaçlar için tasarlanmış polibenzoksazin malzemeleri elde etmek mümkündür. Bu amaç için, polikarbonat, epoksi reçineleri, poliüretan, kauçuk gibi çeşitli malzemeler benzoksazin ile karıştırılıp kompozitleri elde edilebilir [96-99].

Polibenzoksazine epoksi eklenmesi, termoset matrisin çapraz bağ yoğunluğunu önemli oranda artırmaktadır. Bu durum ise mekanik özelliklerini güçlü bir şekilde etkilemektedir. Elde edilen kompozitlerin polibenzoksazin homopolimerine göre camsı geçiş sıcaklığı, eğilme gerilmesi ve kopma anında bükülme gerilmesi daha yüksektir [97].

3. GÜNEŞ PİLLERİ

3.1. Fotovoltaik Güneş Pilleri ve Tarihsel Gelişimi

Edmond Becquerel, 1839 yılında plantinlenmiş elektrodu gümüş klorür ile aydınlatarak kaplamış ve raporlamıştır. Bu deney ile foto elektrokimyasal etkiyi tespit etmiştir. Böylece fotovoltaik sistemler hem alternatif enerji için hem de bilim dünyası için ilgi alanı olmaya başlamıştır [100, 101]. Bugünlerde kullanılan silisyum güneş pilleri Chapin tarafından 1954 yılında yapılmıştır [102]. Fotovoltaik piller, birden fazla yarı iletken malzemelerden oluşan yüzeylerine gelen güneş ışığını absorbe ederek doğrudan elektrik enerjisine çeviren uzun ömürlü, dayanıklı ve çevre kirliliği oluşturmayan aygıtlardır. Fotovoltaik piller, toksin özelliklerinin olmaması, çevreyi kirliletmemesi, atık malzemeler üretmemesi gibi özelliklerinden dolayı fosil enerji kaynaklarına önemli bir alternatif olmuşlardır [103]. Ayrıca bu cihazların düşük ışıktaki verimlerinin yüksek olmaları, esnek malzemelerle birlikte kullanılabilmesi ve ekonomik üretim süreci gibi avantajları vardır [104].

Tarihsel gelişim sırasına göre fotovoltaik piller, çeşitli malzemelerin kullanıldığı birinci nesil (kristal, silisyum, galyum, arsenik güneş pilleri), ikinci nesil (CuInSe₂, CdTe, a-Si güneş pilleri), üçüncü nesil (boya duyarlı güneş pilleri, organik ve kuantum dot güneş pilleri) olmak üzere 3 farklı grup altında sınıflandırılmaktadır. Güneş pilleri alanındaki çalışma alanlarını genişletmek, verimlerini, kararlılıklarını arttırmak ve maliyetlerini düşürmek için çalışmalar uzun yıllardır sürdürülmektedir [105]. Fakat son yirmi yılda dünya genelinde çevre konusunda duyarlılığın artmasına bağlı olarak fosile dayalı olmayan yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları konusunda çalışmalar yapmak zorunlu hale gelmiştir ve hız kazanmıştır [106].

3.1.1. Birinci nesil güneş pilleri

Bu grup içerisinde tekli ve çoklu kristal silikon güneş pilleri bulunmaktadır, bu nesil fotovoltaik pillerde doğada kolay bulunması, veriminin yüksek ve uzun ömürlü olması gibi nedenler ile Si elementi kullanılmıştır. Ayrıca kristal, galyum ve arsenik de kullanılan diğer elementlerdir. İlk ticari güneş pillerinde, Czochralski tek kristal yapılı silisyum kullanılmıştır [93, 107].

Polikristal üretimi daha kolay işlenebildiği için çoklu kristal yöntemiyle fotovoltaik hücre üretiminde daha çok kullanılmaktadır. Başlangıç malzemesi hem tek hem de çok kristalli silisyumda aynı yöntemle hazırlanmaktadır. Tek kristal fotovoltaik hücrelerin üretim maliyetleri yüksek olmasına rağmen verimleri de çoklu kristallere göre daha yüksektir [93, 107].

3.1.2. İkinci nesil güneş pilleri

Bu nesil güneş pillerine ince film güneş pilleri de denilmektedir. Amorf silisyum (a-Si), kadmiyum tellür (CdTe), kadmiyum selen (CdSe), bakır indiyum diselenür (CuInSe₂), bakır indiyum galyum diselenür ve ince film silisyum gibi malzemeler ikinci nesil fotovoltaik hücrelerde kullanılan malzemelerdir. Bu malzemeler ince film teknikği yardımıyla üst kısmı saydam oksit iletken tabaka ile kaplanmış ön alt malzemeye fiziksel veya kimyasal yöntemler kullanılarak hazırlanabilmektedir. İkinci nesil fotovoltaik pillerin birinci nesil fotovoltaik hücrelere göre avantajı üretim maliyetlerinin düşük olmasıdır. Bir diğer avantajları ise ince film yapıları nedeniyle esnek ve estetik açıdan cazip olmaları ve kullanım alanlarının geniş olmasıdır. Fakat ikinci nesil fotovoltaik pillerin güç dönüşüm verimleri, tek kristal silisyum pillerine göre daha düşüktür, bakır indiyum galyum diselenür güneş pillerinin verimi 19,6% değeriyle ikinci nesil güneş pilleri arasında en yüksek verime ulaşmıştır. İnce film güneş pilleri çok düşük ışık şiddetlerinde bile akım üretebilmektedir. Bu güneş pilleri mor renk dalga boyuna hassastırlar. Gelecekte böyle saydam güneş pillerinin elektrik üretiminde kullanılabileceği öngörülmektedir. Şekil 3.1’de ince film güneş pili örnekleri gösterilmektedir [93, 107-108].



Şekil 3.1. İnce film güneş pili örnekleri [108].

3.1.3. Üçüncü nesil güneş pilleri

1974 Yılında Alan Heeger ve arkadaşları yarıiletken polimerleri keşfedip böylece organik fotovoltaiik hücrelerin temelini atmışlardır. İletken polimerler, yarıiletken malzeme gibi davranırlar. Organik güneş pillerinin çalışma prensibi, tıpkı anorganik pillerin p-n eklem sandiviç prensibine benzemekte olup süreç şöyle olmaktadır, öncelikle ışık absorblanır, eksitonlar difüzyona uğrar, elektron ve boşluklar ayrılır, son olarak ise boşluklar anoda ve elektronlar katoda ulaşır. Organik güneş pillerinde PCBM ((6,6)-fenil-C61-butirik asit metil ester), PEDOT:PSS (poli 3,4-etilen dioksi tiyofen):poli (stiren sülfonat), P3HT (poli (3-hekzil tiyofen-2,5-diyl) vb. malzemeler konjuge polimer olarak kullanılmaktadır. Organik güneş pillerinin dezavantajları eksitonların ayrışması için iç elektrik alan yeterli olmamaktadır. Bunun sonucu olarak da polimer malzemelerin absorpsiyon bandının dar olması ışık absorplama etkinliğini azaltmaktadır ve mobilite özellikleri düşüktür. Üçüncü nesil güneş pilleri birinci ve ikinci nesil güneş pillerine göre daha düşük verimliliktedir. Avantajları ise daha az maliyetli ve daha kolay üretilebilir olmalarıdır. Üçüncü nesil güneş pilleri grubunda ise boya duyarlı güneş pili (BDGP) ve organik güneş pilleri en yüksek verime ulaşmışlardır. Bu grupta elde edilen en yüksek verimlilik 15% 'tir [93, 109].

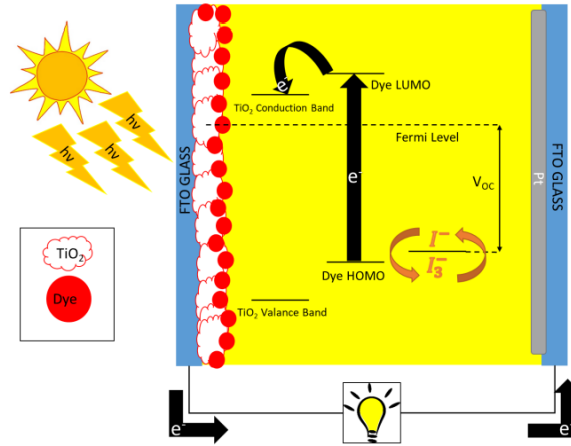
3.2. Boya Duyarlı Güneş Pilleri

1960'lı yıllarda boya güneş pillerinde kullanılmış olsa da boyanın monokatmanı sebebiyle yeterli ışığı tutamamış ve istenen verim sağlanamamıştır. Sonrasında yüksek verimliliğe sahip BDGP ilk olarak 1991 yılında Brian O'regan ve Michael Gratzel tarafından koloidal TiO₂ filmleri üzerine boya duyarlayarak çalışılmıştır. Çalışma sonucunda günümüzde zor elde edilebilecek bir verime yani 7,1-7,9% arasında bir enerji dönüşüm verimine ulaşılmıştır. Boya molekülü olarak rutenyum kompleksi içeren BDGP'nin verimliliği 7-8% çıkmıştır. Sonrasında aynı çalışma grubu N3 boyası adı verilen molekül ile sentezlenen pil hazırlamışlardır, verimi 10% ölçülmüştür [33-34, 101]. Boya duyarlı güneş pili (BDGP), geleneksel p-n eklem tipi güneş pillerinden farklıdır. Bu elektrokimyasal pilin çalışma şekli şöyledir. Boya, doğal veya yapay ışıktan gelen fotonları yakaladıktan sonra gelen enerjiyle elektronları uyarılmış halde bulunmaktadır, sonrasında ise ışık ile duyarlı hale gelince elektrik üretebilmektedir.

Boya molekülleri geniş bir bant aralığına sahip yarı iletken (TiO₂, SnO₂, ZnO vs.) ve bir elektrolit arasında bulunmaktadır. Uyarım sırasında ise sırasıyla yarı iletken ve

elektrolite elektronları enjekte ederler. UV ışığını absorplayan yarıiletken, görünür bölgede absorpsiyon yapabilen bir boya ile duyarlaştırılarak güneş ışığından maksimum verim sağlanmaktadır [33, 110].

Şekil 3.2’de gösterildiği gibi boya molekülleri, ışıma altında en yüksek enerjili dolu molekül orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş molekül orbital (LUMO) arasındaki enerji farkına karşılık gelen dalga boyundaki fotonları absorplarlar. Sonrasında boyanın temel elektronik düzeyindeki elektronlar uyarılmış duruma geçerler. Bu olaya boyanın fotoeksitasyonu denilmektedir. Sonrasında uyarılmış elektronlar, yarıiletkenin iletkenlik bandına geçerler. Elektronların iletken tabakaya hareketi difüzyonla olur. Elektrolit, yükseltgenmiş durumdaki boyaya elektron vererek boyanın temel haline dönmesini sağlar [110].



Şekil 3.2. BDGP şemsiyel gösterimi [110].

BDGP’ler diğer güneş pillerine göre ekonomik ve çevresel olarak avantajlıdır, çevre dostudurlar. BDGPler Si güneş pilleriyle kıyaslandığında, ortam sıcaklığından daha az etkilenirler. Böylece BDGP’ler dış ortam uygulamalarına daha elverişlidirler. Ayrıca daha düşük ışık yoğunluklarında ($\sim 50 \text{mW/cm}^2$) 7,48% verimlilik gösterebilmektedirler [111]. Boya duyarlı bir güneş pilinin ideal verimi 30% civarındadır. Fakat maalesef BDGP’ler ideal çalışmamakta ve çalışmaları sırasında elektriksel, optik kayıplar olabilmektedir [112].

3.3. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Temel Bileşenleri

BDGP, çalışma elektrodu, duyarlılaştırıcı (boya), redoks medyatörü (elektrolit) ve karşı elektrot olmak üzere dört temel parametreden oluşmaktadır [113].

3.3.1. Çalışma elektrodu

NiO, SnO₂, ZnO, Nb₂O₅ ve TiO₂ gibi yarı iletken ince bir oksit malzemenin biriktirilmesi ile hazırlanır. TiO₂ toksik olmaması, daha ucuz olması ve kolay bulunabilirliği nedeniyle çoğunlukla yarı iletken olarak kullanılan malzemelerdir [113].

TiO₂'nin boya duyarlı güneş hücrelerinde üç görevi bulunmaktadır:

- a. Boyanın adsorplanabilmesi için yüzey alanı oluşturulması
- b. Uyarılan boyadan gelen elektronun kabul edilmesi
- c. Gelen elektronun iletken cam yüzeye iletilmesinin sağlanmasıdır [114].

BDGP'nin negatif ucunu oluşturur. Çalışma elektrodu geçirgen iletken oksit (TCO) ve yarı iletken katman (TiO₂) içermektedir. TCO camları optik olarak, görünür ve yakın kızılötesi ışıklar için şeffaf ve düşük dirence sahiptirler, opto-elektronik uygulamalarda avantajlıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklıdır [115].

3.3.2. Duyarlaştırıcı boya

Boya, gelen ışığın maksimum emilimini ve kimyasal bağlarla bağlandığı yarı iletken katmana (TiO₂) elektronlarını sağlar. Boyanın içindeki elektronlar, üzerlerine çarpan ışık sayesinde uyarılırlar. Sonrasında boyadan ayrılarak TiO₂ yüzeyine yapışırlar. Boya, elektrolit içindeki redoks tepkimeleriyle yenilenir, indirgenerek çalışmasını sürdürür [113, 116].

Boyanın fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri:

- a) Öncelikle boya ışıldayan olmalıdır.
- b) İkinci olarak, boyanın absorpsiyon spektrumu ultraviyole görünür (UV-vis) ve kızılötesi bölge (NIR) olmalıdır.
- c) HOMO elektrolitlerin redoksundan daha aşağıda olmalıdır.
- d) En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), TiO₂'nin iletim bant yüzeyinden uzakta bulunmalıdır ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO), TiO₂ yüzeyine yakın olmalıdır ve daha sonra TiO₂ iletim bant potansiyeline göre daha yüksek olmalıdır.
- e) Boyanın çevresi, hücrelerin uzun vadeli stabilitesini arttırmak için hidrofobik olmalıdır. Sonuç olarak elektrolit ile anot arasında doğrudan temas en aza

indirilmelidir, aksi takdirde hücrenin stabilitesinin azalmasına sebep olan TiO₂ yüzeyinden boyanın su kaynaklı bozulması meydana gelir.

- f) TiO₂ yüzeyi üzerinde boyanın toplanmasını önlemek için, kenodeoksikolik asit (CDCA), alkoksi-silil gibi çapalı gruplar, fosforik asit ve karboksilik asit grubu gibi eş emiciler, boya ile TiO₂ arasına yerleştirilir. Böylece, boya toplanmasının önlenir ve rekombinasyon reaksiyonu sınırlanır [113].

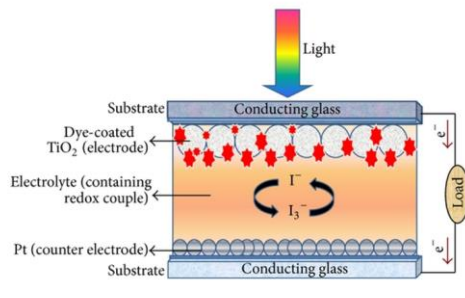
3.3.3. Elektrolit

Bir elektrolit içinde farklı iyonlar (I^-/I_3^- , Br^-/Br_2 ve $Co(II)/Co(III)$ gibi) barındıran iletken sıvılar olup yükseltgenme ve indirgenme burada gerçekleşir. Yani redoks çifti, çözücü, katkı maddeleri, iyonik sıvılar ve katyonlardır. Boyanın kaybettiği elektronu tekrar kazanmasını ve devamlılığını sağlamaktadır. Bir elektrolitte aşağıdaki özellikler olmalıdır:

- Redox çifti, verimli bir şekilde oksitlenmiş boya ile yeniden oluşmalıdır.
- Kimyasal, termal ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olmalıdır.
- BDGP bileşenleri ile korozif olmamalıdır.
- Karşı elektrot ve çalışma elektrotu arasında etkili temas oluşturmalı ve iletkenliği sağlamalı, şarjın hızlı yayılmasına izin verebilmelidir.
- Bir elektrolitin absorpsiyon spektrumu boyanın absorpsiyon spektrumu ile üst üste gelmemelidir [113, 117-118].

3.3.4. Karşı elektrot

BDGP'lerde karşı elektrot, platin (Pt) veya karbon (C) kullanılarak hazırlanır, elektrik devresinin pozitif ucunu oluşturur. Hem çalışma hem de karşı elektrot birbirine yapıştırılır, ardından bir elektrolit ve şırınga yardımıyla doldurulur [113, 119].



Şekil 3.3. Boyaya duyarlı güneş pili (BDGP) diyagramı şematik gösterimi [113].

Şekil 3.3'te gösterildiği gibi BDGP'lerde bir duyarlılaştırıcı boya ile ıslatılmış elektrot ve elektrolitin sızıntısını önlemek için sıcakta eriyen bir bant yardımıyla ince bir elektrolit tabakası ile ıslatılmış karşı elektrot ile mühürlenerek yapılır. Çalışma prensibi şu şekildedir: dört temel adımı içerir, ışık absorpsiyonu, elektron enjeksiyonu, taşınma ve toplamadır.

- a) İlk olarak, gelen ışık (foton) bir ışığa duyarlılaştırıcı tarafından absorblanır. Böylece boyanın elektronları temel durumdan uyarılmış duruma (S+/S) geçer.
- b) Nanosaniye ömrü olan uyarılmış elektronlar, nano gözenekli TiO₂ elektrot bandına enjekte edilir. TiO₂ elektrodu, UV bölgeden solar fotonlarının küçük bir kısmını emer. Sonuç olarak, boya oksitlenir.
- c) Bu enjekte edilen elektronlar TiO₂ nanopartiküller arasında taşınır ve arkaya doğru yayılır. Dış devre yoluyla elektronlar, karşı elektrota ulaşır.
- d) Karşı elektrottaki elektronlar, I⁻³' den I⁻' ye indirgenir.
- e) Yine, oksitlenmiş medyatör (I⁻³) karşı elektrota doğru yayılır ve I iyonuna indirgenir [113].

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

P-hidroksibenzaldehit (Merck, $\geq\%98$), 2-(triflorometil)anilin (Sigma, $\%99$), paraformaldehit (Sigma, $\%95$), 2-dimetilaminoetanol (Sigma, $\%99.5$), p-amino benzen sülfonik asit (Sigma, $\geq\%99$), L-tirosin (Sigma, $\geq\%99$), indol 3-aldehit (Sigma, $\geq\%99$), tetrahidrofuran (Sigma, $\geq\%99$), α -siyano-4-hidroksinamik asit (Sigma, $\geq\%99$), ftalonitril (Sigma, $\%98$), diklorometan (Merck, $\geq\%99$), trifloroasetik asit (Merck, $\geq\%99$), 1,4-diamino-2,3-dicyano-9,10-antrakınon (TCI, $\geq\%90$), borsubftalosiyenin (boya içeriği $\%85$, Sigma), p-hidroksibenzoik asit (Sigma, $\geq\%99$), m-aminobenzoik asit (Sigma, $\%98$), p-hidroksi benzen siyano vinil akrilik asit (Sigma, $\%97$), 2-amino 4,5-disiyano-1H-imidazol (Sigma, $\%97$), 2,3,4-trihidroksi benzaldehit (Merck, $\geq\%98$), dihidroksi benzaldehit (Merck, $\geq\%98$), 7-hidroksi-4-metilkumarin (Sigma, $\%97$), rubeanik asit (Merck), etanol (Sigma, $\%98$), sodyum hidroksit (sigma, $\geq\%97$), hidroklorik asit (Sigma, $\%37$), metanol (Merck, $\geq\%99$), sodyum sülfat (Sigma, $\%99$), etilen glikol (Sigma, $\%99.8$), toluen (Sigma, $\%99.8$), aseton (sigma, $\geq\%99.5$) ve ultra saf su gibi kimyasal malzemeler projede kullanılmıştır.

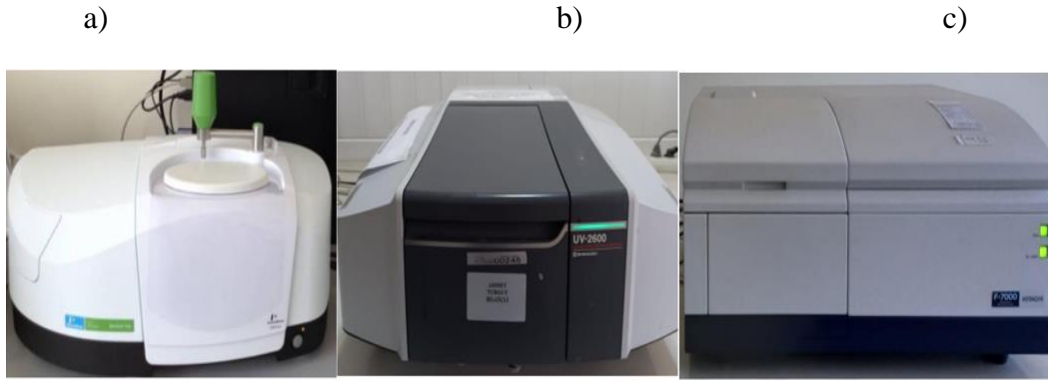
4.2. Kullanılan Araç Gereçler ve Enstrümental Analiz Cihazları

Etüv, çeker ocak, erlen, beher, balon joje, spatül, baget, lamel, cam balon, test tüpleri, çalkalayıcı ısıtıcı, hassas terazi gibi ekipman ve malzemeler çalışmada kullanılmıştır. Ayrıca, sentez çalışmalarında kullanılan cihaz ve enstrümental cihazlar ise sırasıyla, mikrodalga fırın, yapı tayini için FT-IR spektroskopisi, absorpsiyon ve uyarılma için UV-Vis spektroskopisi, emisyon değerleri için floresans, ortalama moleköl ağırlığı tayini için GPC ve termal analizler için DTG ve DSC cihazları test ve karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Bunlara ek olarak, güneş pili uygulama, güç dönüşüm verimliliklerini ölçme ve değerlendirme çalışmaları için parstat marka potantiyostat ile yapılmıştır. Kullanılan araç gereç ve enstrümental cihazlar aşağıdaki fotoğraflarda gösterilmıştir. Şekil 4.1'de polibenzoksazin polimer sentezlerinin yapıldığı deney düzeneğinin ve mikro dalga fırının fotoğrafları verilmektedir.



Şekil 4.1. Sentez çalışmalarında kullanılan a) deney düzeneği, b) mikrodalga fırın.

Polibenzoksazin polimerlerinin karakterizasyonlarında kullanılan FT-IR spektroskopi, UV-Vis spektroskopi ve floresans ölçüm cihazlarının görselleri Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. PBZ polimerlerinin karakterizasyonlarında kullanılan a) FT-IR spektroskopi cihazı, b) UV-VIS spektroskopi cihazı, c) floresans ölçüm cihazı.

Şekil 4.3’te PBZ polimerlerinin molekül ağırlığı ölçümlerinin yapıldığı GPC ölçüm cihazı ve güneş pili uygulamalarının yapıldığı potansiyometrik cihazlarının fotoğrafları gösterilmektedir.

a)

b)



Şekil 4.3. a) PBZ polimerlerinin molekül ağırlığı ölçümlerinin yapıldığı GPC ölçüm cihazı, b) PBZ polimerlerinin güneş pili uygulamalarının yapıldığı potansiyostat cihazı.

Üretilen polibenzoksazin polimerlerinin yüzeylerinin görüntülediği taramalı elektron mikroskopunun (SEM) fotoğrafı Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.4. PBZ polimerlerinin yüzeylerinin görüntülediği SEM mikroskobu.

4.3. PBZ Polimerlerinin Sentez Yöntemi

Polibenzoksazin polimerleri, fenol yapılı bir bileşiğin başka bir amin bileşiği ile formaldehit varlığındaki reaksiyonu sonucunda elde edilirler. Başlangıç maddeleri arasındaki polimerizasyon reaksiyonu genellikle değişen sıcaklık koşullarında meydana gelir. Polimerizasyon reaksiyonları iki aşamalı olarak gerçekleşir. Birinci aşamada halka kapanması reaksiyonu ile benzoksazin monomeri meydana gelir. Bu aşamada sentez koşullarına bağlı olarak çoğu zaman benzoksazin monomeri oluşur,

monomer-prepolimer zincir yapıları aynı anda reaksiyon ortamında bulunurlar. Takip eden ikinci aşamada, reaksiyon sıcaklığına ve polimerizasyon süresine bağlı olarak yüksek molekül ağırlıklı polibenzoksazin (PBZ) türü polimer ürünler elde edilir.

Polimerizasyonda sentezlenen ürünler katılaşıp dibe çöktüğü için veya tam çöktürmenin olması için ortama çözücü ilave edilir. Çöktürme işlemi tamamlandıktan sonra katı polimerik malzeme uygun çözücü ile yıkanır, böylece olası safsızlıklar uzaklaştırılır ve başlangıç maddelerinin kalıntılarında ayrılması sağlanır. Üretilen PBZ polimerleri, oda sıcaklığı veya 105 °C de kurutulur. Bu çalışmada, değişik monomer ve başlangıç maddeleri ile farklı fonksiyonel yan grupların olduğu PBZ polimer üretimleri için termal kütleme ve mikrodalga yöntemleri kullanılmıştır. Termal kütleme yönteminde reaksiyon 3 saat içerisinde tamamlanmıştır.

Mikrodalga yöntemi uygulandığında ise 2 dakika reaksiyon süresinde tamamlanmıştır. Üretilen PBZ polimerleri çoğunlukla sarı, turuncu, kırmızı ve kahverengi viskoz yağimsi jel, sert kırılabilir katı ve bazen de yumuşak katı toz şeklinde olabilmektedirler. Farklı fonksiyonel yan grupların PBZ polimer özelliklerine etkileri araştırılmıştır.

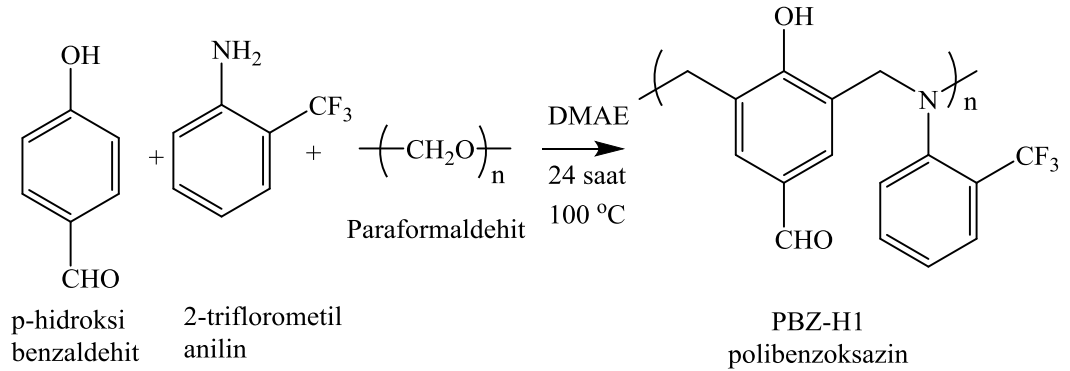
5. POLİBENZOKSAZİNLERİN SENTEZİ

5.1. Farklı Gruplar (-CF₃, -COOH, -COH, -SO₃H) ve Benzen Halkası İçeren Polibenzoksazin Polimerlerinin Sentezi

Çalışmada aldehit, trifloro metil, organik asit ve tiyazol-dinitril gibi grupları içeren başlangıç maddeleri monomer ve polimerlerin sentezinde kullanıldı. Polimerlerde güneş pili uygulaması yapıldı ve güç dönüşüm verimlilikleri ölçüldü.

5.1.1. PBZ-H1 polibenzoksazin polimerinin sentezi

0,61 g (5 mmol) p-hidroksi benzaldehit, 0,805 g (5 mmol) 2-triflorometil anilin ve 0,3 g (10 mmol) paraformaldehit üzerine 2 mL DMAE ilave edilerek 100 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırılarak polimer sentez reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon sonucunda sarı renkli katı polimer çökeltisi elde edildi. Oda sıcaklığına soğutulan ürün üzerine hekzan ilave edilerek yıkama işlemi yapıldı. Sonrasında elde edilen PBZ polimer ürün önce 24 saat oda sıcaklığında kurutuldu, daha sonra ise 105 °C'de 2 saat etüvde kurutma işlemi yapıldı. PBZ-H1 polimerinin ¹H proton ve ¹³C karbon NMR spektrumları ekler (Ek A) bölümünde Şekil A.1 ve Şekil A.2'de verilmiştir. Şekil 5.1'de PBZ-H1 reaksiyonu gösterilmiştir.

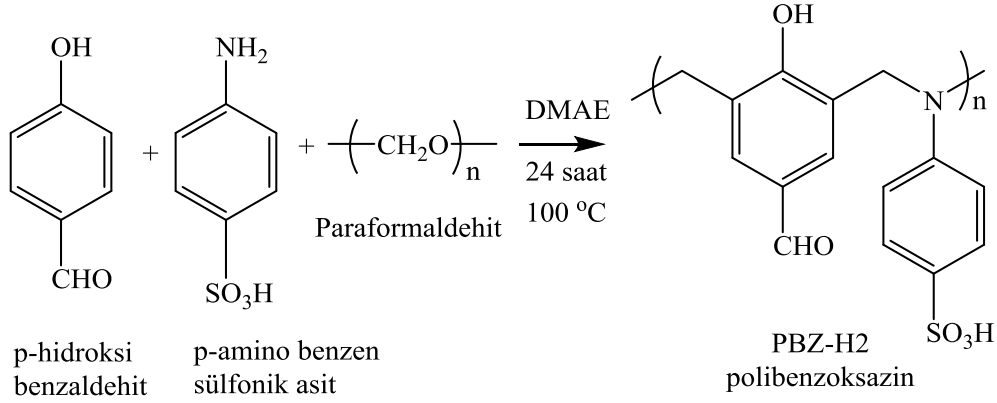


Şekil 5.1. PBZ-H1 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

5.1.2. PBZ-H2 polibenzoksazin polimerinin sentezi

5 g p-hidroksi benzaldehit, 7 g para amino benzen sülfonik asit ve 6 g paraformaldehit üzerine 5 mL DMAE ilave edilerek 100 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırılarak polimer sentez reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon sonucunda oluşan sarı renkli katı viskoz karışım hekzan ilave edilerek çöktürüldü ve yıkandı.

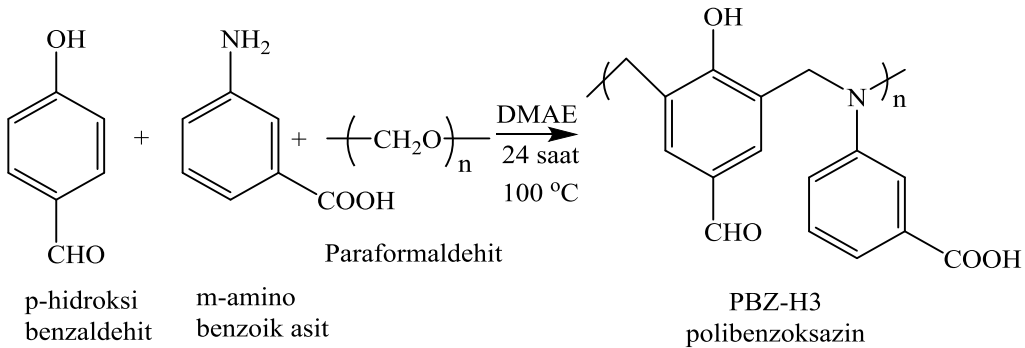
Elde edilen PBZ polimer önce 24 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Viskoz katı madde 105 °C’de 3 saat etüvde kurutuldu. PBZ-H2 polimerinin ¹H proton ve ¹³C karbon NMR spektrumları ekler bölümünde (Ek A) Şekil A.3 ve Şekil A.4’te verilmiştir. Şekil 5.2’de PBZ-H2 reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 5.2. PBZ-H2 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

5.1.3. PBZ-H3 polibenzoksazin polimerinin sentezi

0,61 g (5 mmol) p-hidroksi benzaldehit, 0,685 g (5 mmol) m-amino benzoik asit ve 0,3 g (10 mmol) paraformaldehit reaksiyona sokuldu ve çözücü olarak 2 mL DMAE kullanıldı. Polimerizasyon reaksiyonu 100 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırılarak gerçekleştirildi, sonucunda elde edilen sarı renkli katı polimer çökeltisi oda sıcaklığına soğutuldu, üzerine hekzan ilave edilerek yıkama işlemi yapıldı. Elde edilen PBZ polimer ürün önce 24 saat oda sıcaklığında sonra ise 105 °C’de 3 saat etüvde kurutuldu. PBZ-H3 polimerinin ¹H proton ve ¹³C karbon NMR spektrumları ekler bölümünde (Ek A) Şekil A.5 ve Şekil A.6’da verilmiştir. Şekil 5.3’te PBZ-H3 reaksiyonu gösterilmiştir.



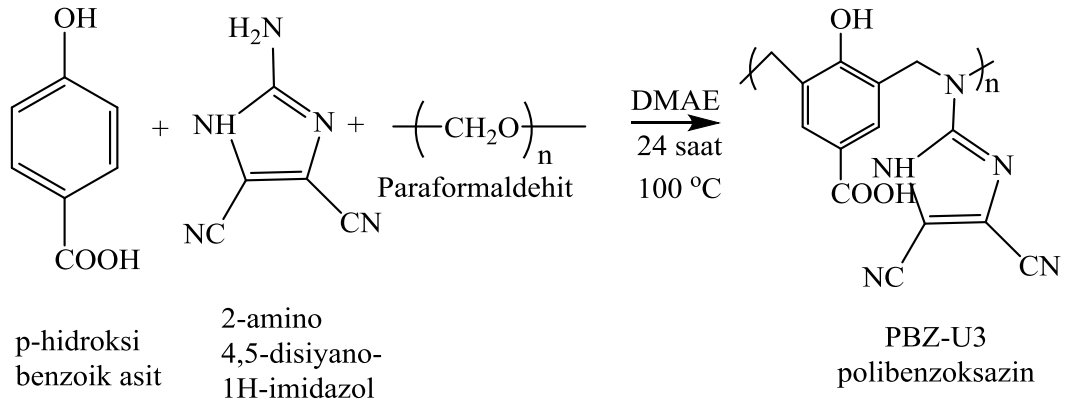
Şekil 5.3. PBZ-H3 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

5.2. Farklı Gruplar (-CN, -COOH, -COH, -C=C(CN)-COOH) ve İmidazol Halkası İçeren Polibenzoksazin Polimerlerinin Sentezi

Çalışmada nitril, organik asit, aldehit ve imidazol gibi grupları içeren başlangıç maddeleri monomer ve polimerlerin sentezinde kullanıldı. Aşağıda hedeflenen polimerlerin deneysel sentez protokolleri ve polimerizasyon reaksiyonları verilmiştir. Hazırlanan polimerlerin FT-IR, UV-VIS spektroskopisi ve floresans spektrumu ölçümleri yapıldı. Ayrıca hazırlanan polimerlerde güneş pili uygulaması yapıldı ve güç dönüşüm verimlilikleri ölçüldü.

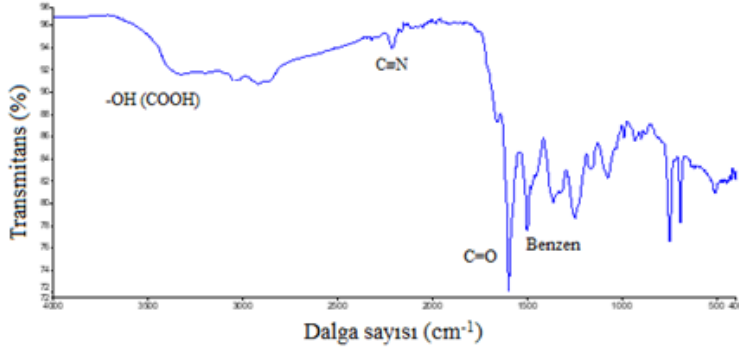
5.2.1. PBZ-U3 polibenzoksazin polimerinin sentezi

0,69 g (5 mmol) p-hidroksi benzoik asit, 0,66 g (5 mmol) 2-amino 4,5-disiyano-1H-imidazol ve 0,3 g (10 mmol) paraformaldehit 2 mL DMAE içerisinde 100 °C sıcaklıkta 4 saat karıştırıldı. Karışım üzerine 5 mL etilenglikol çözücü olarak eklendi. Sonrasında 20 saat karıştırılarak polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Oluşan sarı-kırmızı renkli katı viskoz PBZ polimer ürünü oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu. Katı ürün sonrasında 105 °C'de 3-4 saat etüvde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 1,04 g PBZ ürün elde edildi. Şekil 5.4'te PBZ-U3 reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 5.4. PBZ-U3 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

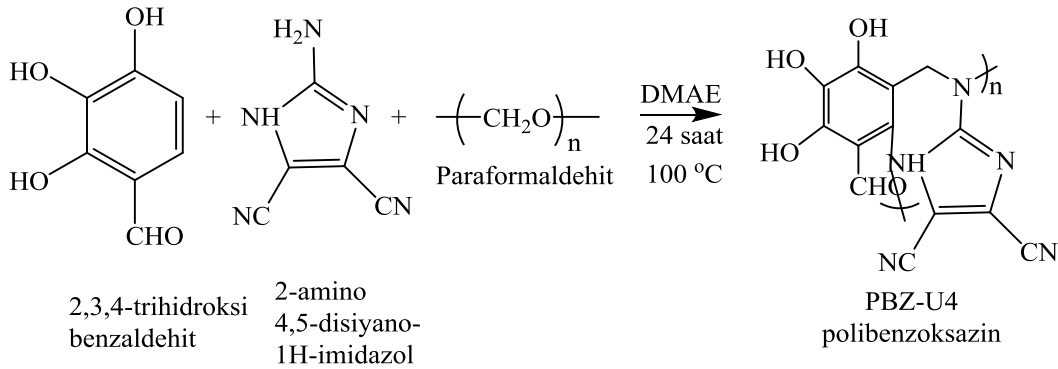
PBZ-U3 polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm⁻¹ aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 1600 cm⁻¹ simetrik C=O, 1400-1500 cm⁻¹ benzen halkası, 2210-2280 cm⁻¹ nitril, 3500 cm⁻¹ karboksil grubuna ait OH pikini göstermektedir. Şekil 5.5'te PBZ-U3, FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.5. PBZ-U3 polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

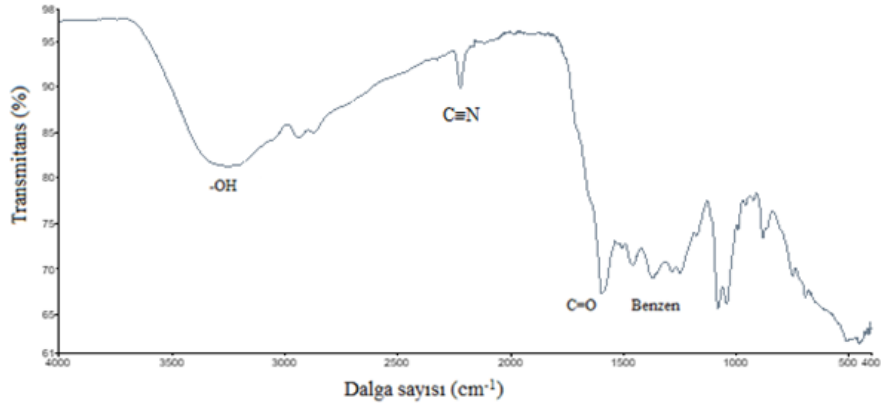
5.2.2. PBZ-U4 polibenzoksazin polimerinin sentezi

0,77 g (5 mmol) 2,3,4-trihidroksi benzaldehit, 0,66 g (5 mmol) 2-amino 4,5-disiyano-1H-imidazol ve 0,3 g (10 mmol) paraformaldehit 2 mL DMAE içerisinde 100 °C sıcaklıkta 4 saat karıştırıldı. Karışım üzerine 5 mL etilenglikol çözücü olarak eklendi. Sonrasında 20 saat karıştırılarak polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Oluşan sarı-kırmızı renkli katı viskoz PBZ polimer ürünü oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu. Katı ürün sonrasında 105 °C'de 3-4 saat etüve kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 2,7 g PBZ ürün elde edildi. Şekil 5.6'da PBZ-U4 reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 5.6. PBZ-U4 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

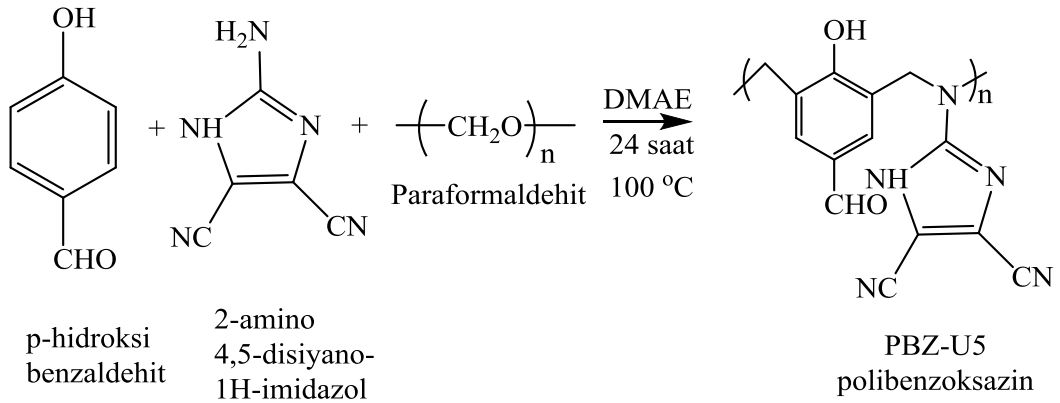
PBZ-U4 polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 3500 cm^{-1} OH, 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası, 2210-2280 cm^{-1} nitril, 1600 cm^{-1} simetrik C=O pikini göstermektedir. Şekil 5.7'de PBZ-U4, FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.7. PBZ-U4 polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

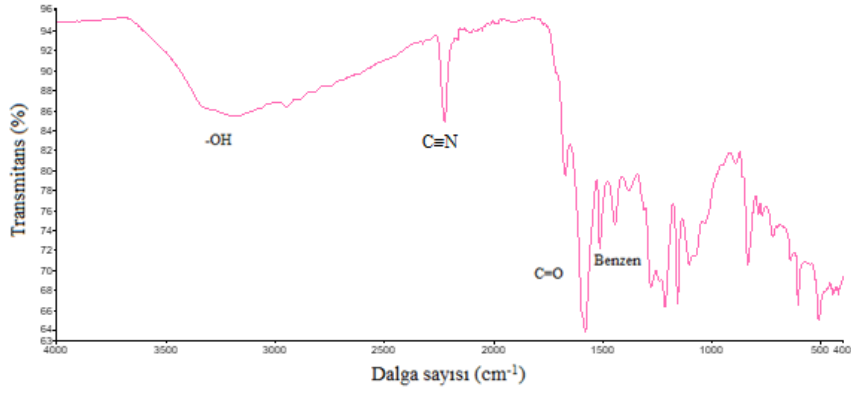
5.2.3. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin sentezi

0,69 g (5 mmol) p-hidroksi benzaldehit, 0,66 g (5 mmol) 2-amino 4,5-disiyano-1H-imidazol ve 0,3 g (10 mmol) paraformaldehit 2 mL DMAE içerisinde 100 °C sıcaklıkta 4 saat karıştırıldı. Karışım üzerine 5 mL etilenglikol çözücü olarak eklendi. Sonrasında 20 saat karıştırılarak polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Oluşan sarı-kırmızı renkli katı viskoz PBZ polimer ürünü oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu. Katı ürün sonrasında 105 °C'de 3-4 saat etüvde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 0,43 g PBZ ürün elde edildi. Şekil 5.8'de PBZ-U5 reaksiyonu verilmiştir.



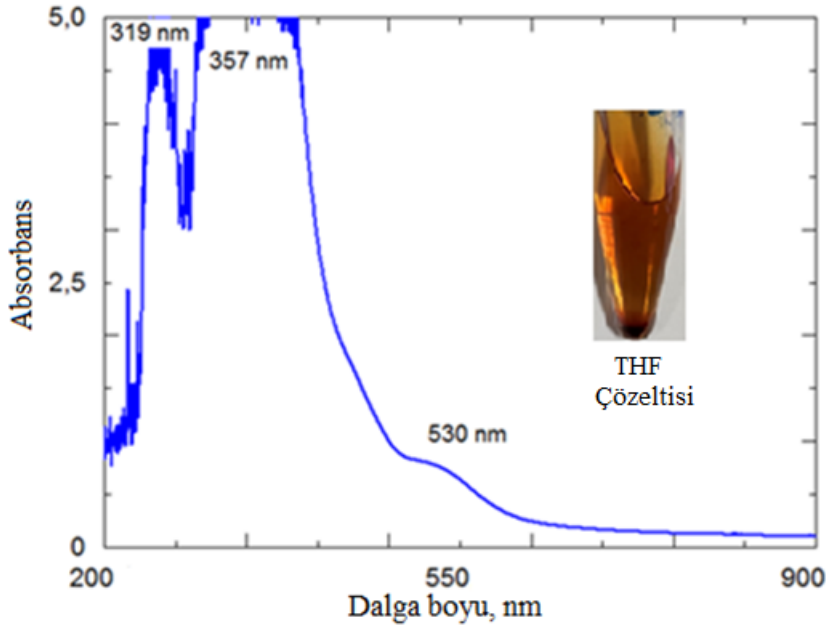
Şekil 5.8. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası, 3500 cm^{-1} OH, 2210-2280 cm^{-1} nitril, 1600 cm^{-1} simetrik C=O pikini göstermektedir. Şekil 5.9'da PBZ-U5, FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.9. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

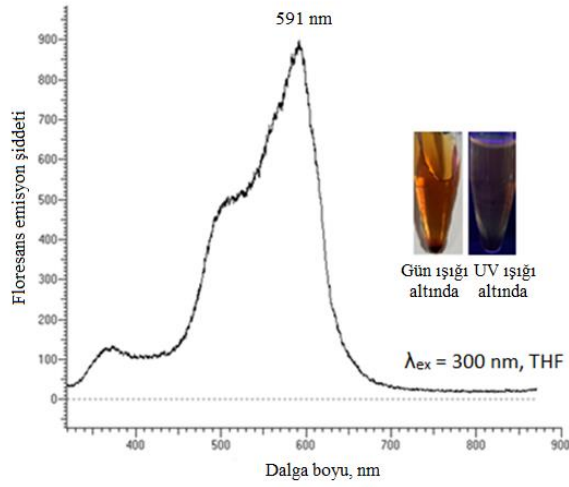
PBZ-U5 polibenzoksazin polimeri 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelendi. 319 ve 357 nm de keskin pik ve 530 nm de omuz piki gözlemlendi. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin gün ışığı altındaki görünümü kahverengidir. Şekil 5.10'da PBZ-U5, UV-VIS spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.10. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 591 nm olarak ölçüldü. Floresans ölçümleri PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinde alındı. PBZ-U5 polibenzoksazin polimeri gün ışığı altında kahverengi ve UV ışık

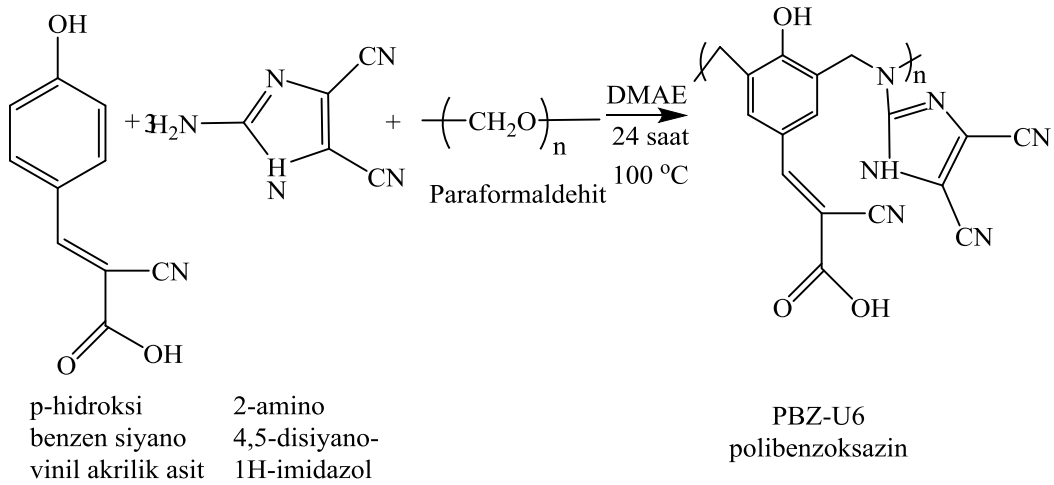
altında kahverengi renkli floresans özellik göstermektedir. Şekil 5.11’de PBZ-U5, floresans spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.11. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.

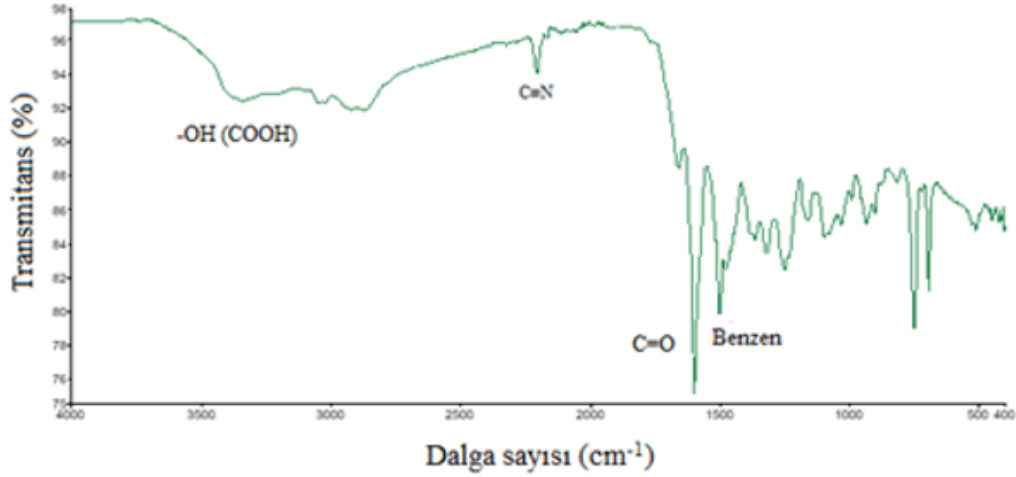
5.2.4. PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin sentezi

0,189 g (1 mmol) p-hidroksi benzen siyano vinil akrilik asit, 0,133 g (1 mmol) 2-amino 4,5-disiyano-1H-imidazol ve 0,3 g (10 mmol) paraformaldehit 2 mL DMAE içerisinde 100 °C sıcaklıkta 4 saat karıştırıldı. Karışım üzerine 5 mL etilenglikol çözücü olarak eklendi. Sonrasında 20 saat karıştırılarak polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Oluşan sarı-kırmızı renkli katı viskoz PBZ polimer oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu. Katı ürün sonrasında 105 °C’de 3-4 saat etüvde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 0,24 g PBZ ürün elde edildi. Şekil 5.12’de PBZ-U6 reaksiyonu verilmiştir.



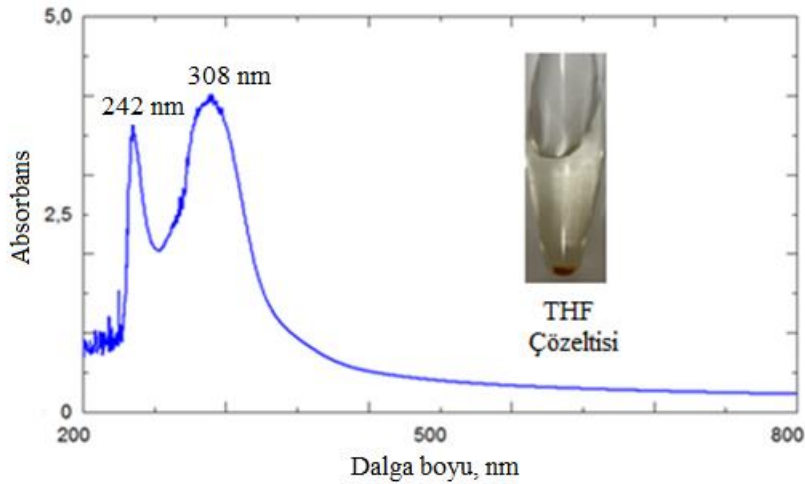
Şekil 5.12. PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 3500 cm^{-1} karboksil grubuna ait OH, 2210-2280 cm^{-1} nitril, 1600 cm^{-1} simetrik C=O ve 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası piklerini göstermektedir. Şekil 5.13'te PBZ-U6, FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.13. PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

PBZ-U6 polibenzoksazin polimeri 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-800 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelendi. 242 ve 308 nm de keskin pikler gözlemlendi. PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin gün ışığı altındaki görünümü şeffaf renklidir. Şekil 5.14'te PBZ-U6, UV-VIS spektrumu verilmiştir.



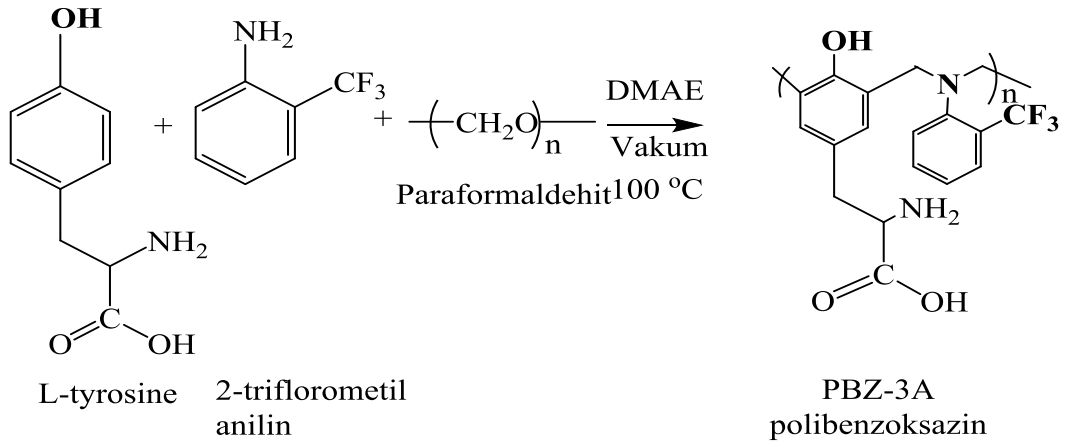
Şekil 5.14. PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

5.3. Farklı Gruplar (-NH₂, -CF₃, -COOH, -N=CH-), İndol Halkası ve 7-Hidroksi 4-Metil Kumarin İçeren Polibenzoksazin Polimerlerinin Sentezi

Çalışmada kumarin, organik asit ve tiyazolo-tiyazol gibi grupları içeren başlangıç maddeleri monomer ve polimerlerin sentezinde kullanıldı. Aşağıda hedeflenen polimerlerin deneysel sentez protokolleri ve polimerizasyon reaksiyonları verilmiştir. Hazırlanan polimerlerin FT-IR, UV-VIS spektroskopisi ve floresans spektrumu ölçümleri yapıldı.

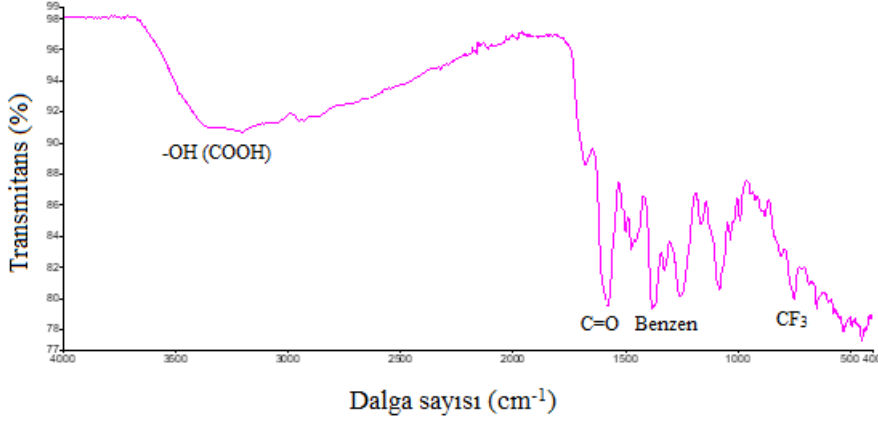
5.3.1. PBZ-3A ve PBZ-3B polibenzoksazin polimerlerinin sentezi

0,181 g L-tyrosine, 1 ml 2-triflorometil anilin ve 0,3 g paraformaldehit 2 mL DMAE içerisinde 100 °C sıcaklıkta 2 saat karıştırıldı. Karışım üzerine etilakrilat çözücü olarak eklendi. Sonrasında 20 saat karıştırılarak polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Oluşan sarı şeffaf renkli sakızimsı katı viskoz PBZ polimer ürünü oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu. Katı ürün sonrasında 105 °C'de 3-4 saat etüvde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 0,26 g PBZ ürün elde edildi. Şekil 5.15'te PBZ-3A reaksiyonu verilmiştir.



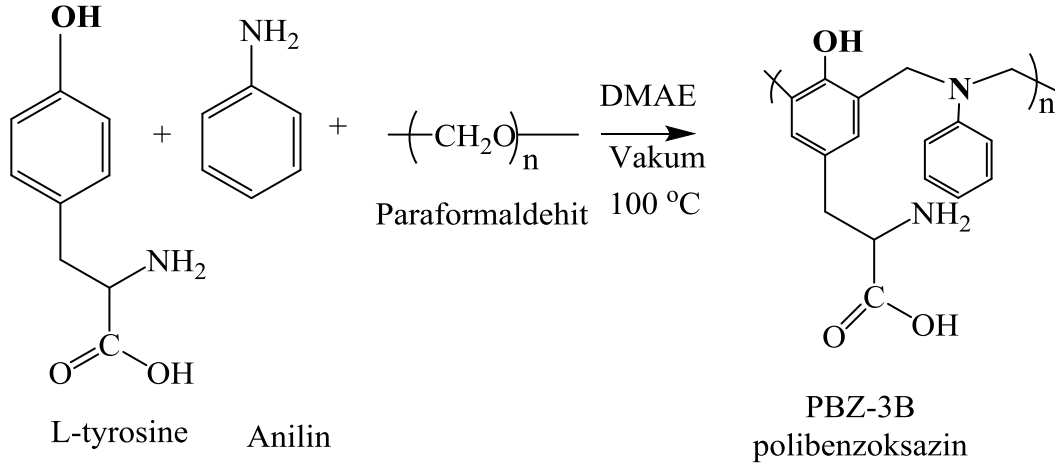
Şekil 5.15. PBZ-3A polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

PBZ-3A polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm⁻¹ aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 1600 cm⁻¹ simetrik C=O, 1400-1500 cm⁻¹ benzen halkası, 750 cm⁻¹ CF₃, 3500 cm⁻¹ karboksil grubuna ait OH pikini göstermektedir. Şekil 5.16'da PBZ-3A, FT-IR spektrumu verilmiştir.



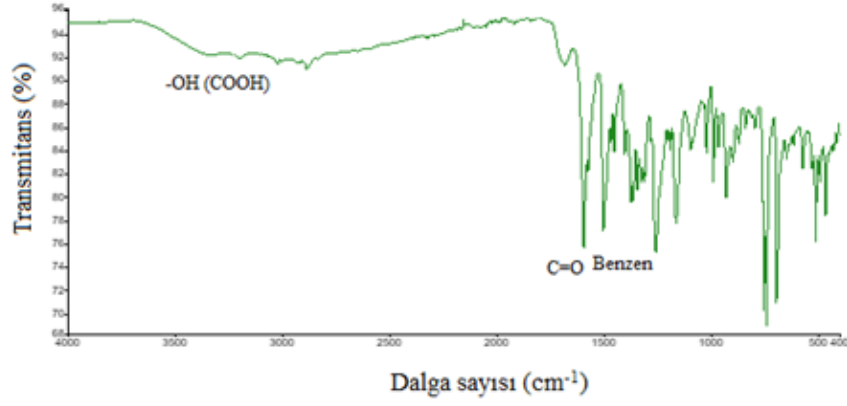
Şekil 5.16. PBZ-3A polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

0,181 g L-tyrosine, 1 ml anilin ve 0,3 g (10 mmol) paraformaldehit 2 mL DMAE içerisinde 100 °C sıcaklıkta 2 saat karıştırıldı. Karışım üzerine etilakrilat çözücü olarak eklendi. Sonrasında 20 saat karıştırılarak polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Oluşan sarı şeffaf renkli katı viskoz PBZ polimer ürünü oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu. Katı ürün sonrasında 105 °C’de 3-4 saat etüvde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 0,15 g PBZ ürün elde edildi. Şekil 5.17’de PBZ-3B reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 5.17. PBZ-3B polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

PBZ-3B polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 1600 cm^{-1} simetrik C=O, 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası, 3500 cm^{-1} karboksil grubuna ait OH pikini göstermektedir. Şekil 5.18’de PBZ-3B, FT-IR spektrumu verilmiştir.

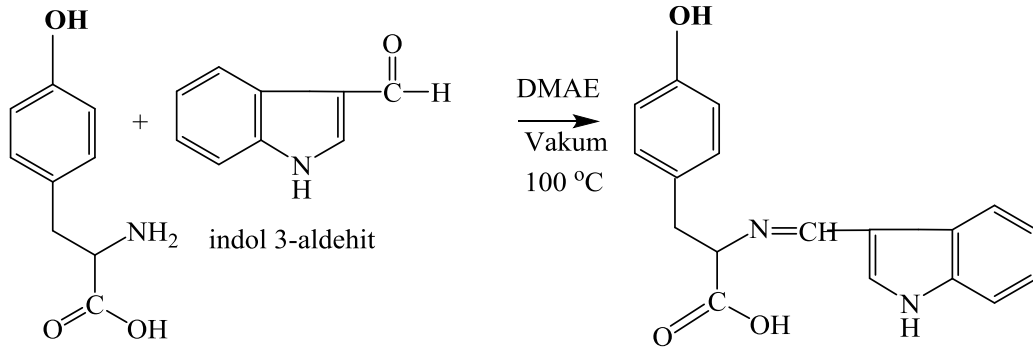


Şekil 5.18. PBZ-3B polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

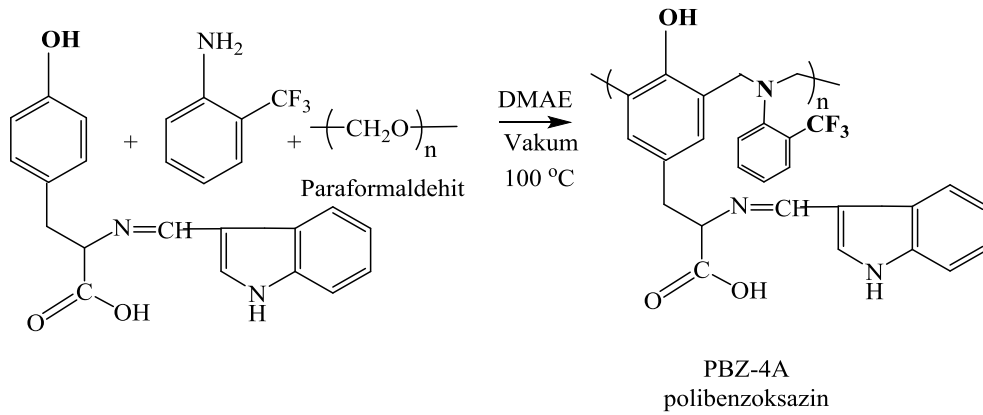
5.3.2. PBZ-4A ve PBZ-4B polibenzoksazin polimerlerinin sentezi

0,181 g L-tyrosine ve 0,145 g indol 3-aldehit 2 mL DMAE içerisinde 100 °C sıcaklıkta 5 saat karıştırıldı. Oluşan sarı-kahve renkli katı viskoz PBZ polimer 4A ve 4B reaksiyonlarında kullanılmak üzere ikiye ayrıldı.

1 mL yukarıda hazırlanan reaksiyon karışımından elde edilen ürün üzerine 0,5 ml 2-triflorometil anilin ve 0,15 g paraformaldehit 100 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Oluşan sarı-kırmızı renkli katı viskoz PBZ polimer ürünü oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu. Katı ürün sonrasında 105 °C'de 3-4 saat etüvde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 55 miligram PBZ ürün elde edildi. Şekil 5.19'da PBZ-4A reaksiyonu verilmiştir.

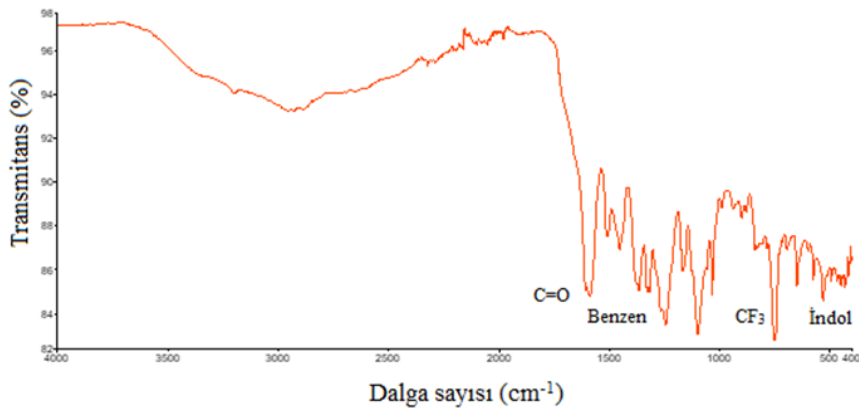


L-tyrosine



Şekil 5.19. PBZ-4A polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonları.

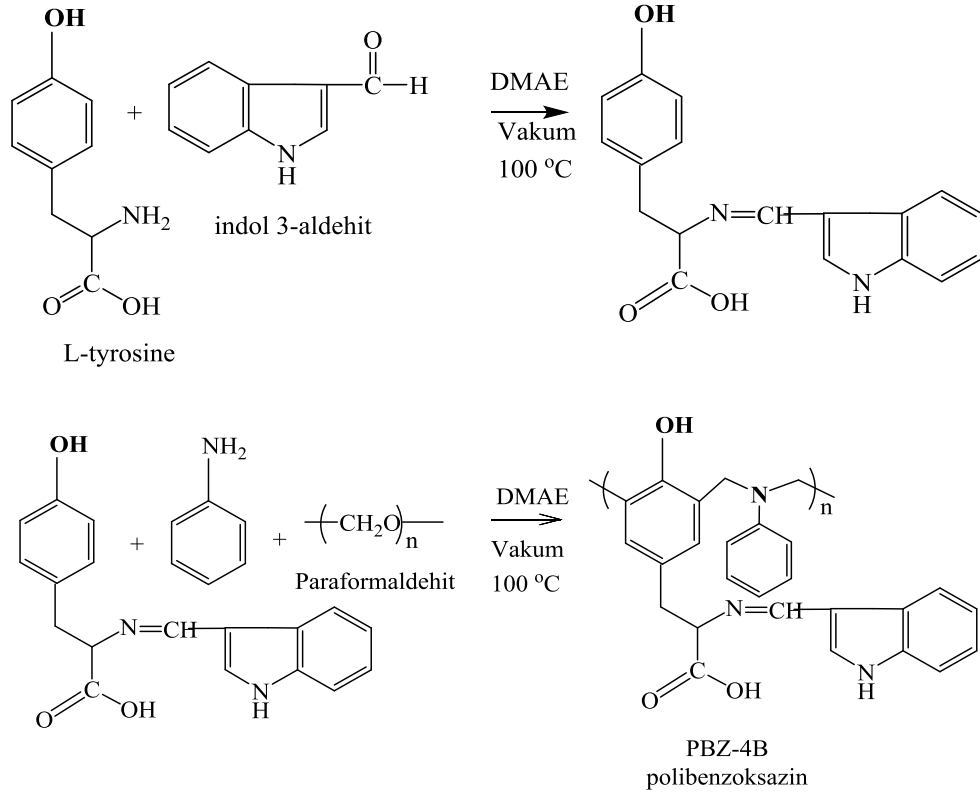
PBZ-4A polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 750 cm^{-1} CF_3 , 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası, 700 cm^{-1} indol grubuna, 1600 cm^{-1} simetrik C=O pikini göstermektedir. Şekil 5.20’de PBZ-4A, FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.20. PBZ-4A polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

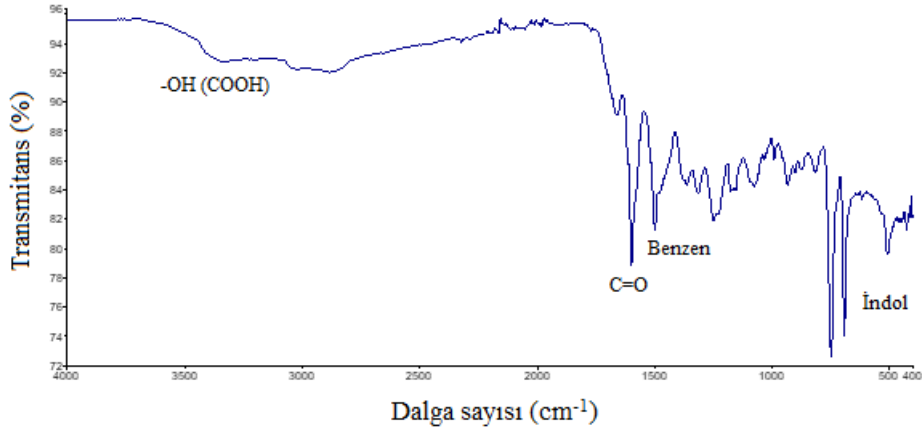
Yukarıda hazırlanan ve ikiye ayrılan reaksiyon karışımından 1 mL elde edilen ürün üzerine 0,5 ml anilin ve 0,15 g paraformaldehit 100 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı.

Polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Oluşan sarı-kırmızı renkli katı viskoz PBZ polimer ürünü oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu. Katı ürün sonrasında 105 °C’de 3-4 saat etüvde tutuldu. Reaksiyon sonucunda 0,20 g PBZ ürün elde edildi. Şekil 5.21’de PBZ-4B reaksiyonu verilmiştir.



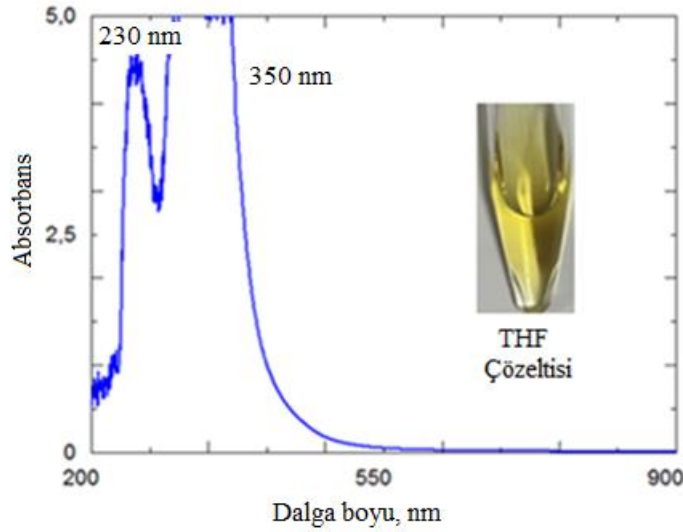
Şekil 5.21. PBZ-4B polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonları.

PBZ-4B polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası, 1600 cm^{-1} simetrik C=O, 700 cm^{-1} indol grubuna, 3500 cm^{-1} karboksil grubuna ait OH pikini göstermektedir. Şekil 5.22’de PBZ-4B, FT-IR spektrumu verilmiştir.



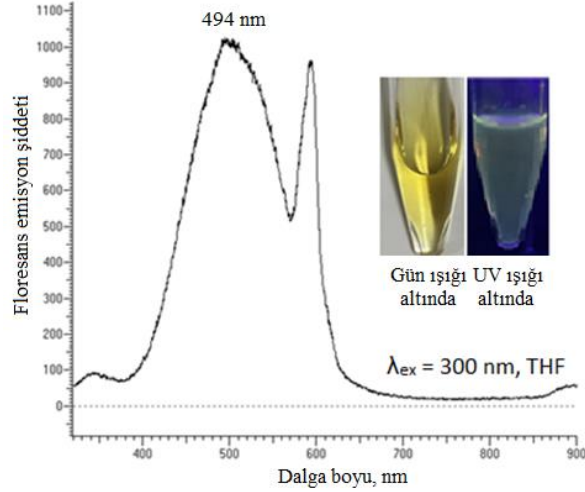
Şekil 5.22. PBZ-4B polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

PBZ-4B polibenzoksazin polimeri 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelendi. 230 ve 350 nm de keskin pikler gözlemlendi. PBZ-4B polibenzoksazin polimeri gün ışığı altında koyu sarı renklidir. Şekil 5.23'te PBZ-4B, UV-VIS spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.23. PBZ-4B polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

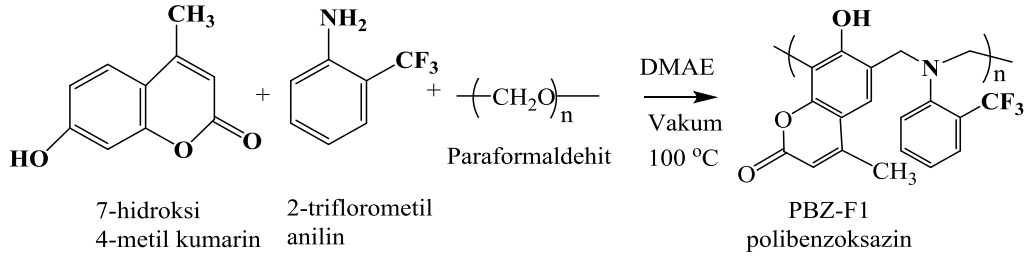
PBZ-4B polibenzoksazin polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değerleri 494 nm olarak ölçüldü. PBZ-4B polibenzoksazin polimeri için floresans ölçümleri THF çözeltisinde alındı. PBZ-4B polibenzoksazin polimeri gün ışığı altında koyu sarı ve UV ışığı altında açık sarı renkli floresans özellik göstermektedir. Şekil 5.24'te PBZ-4B, floresans spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.24. PBZ-4B polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.

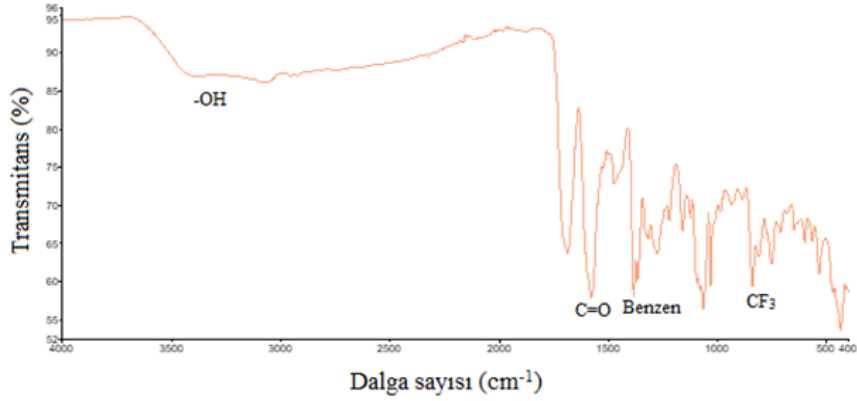
5.3.3. PBZ-F1 ve PBZ-F2 polibenzoksazin polimerlerinin sentezi

Polimer sentezi, 5 mmol (0,88 g) 7-hidroksi 4-metil kumarin, 5 mmol (0,805 g) TFMA, 10 mmol (0,14 g) paraformaldehit 2 ml DMAE bazik reaksiyon şartlarında 100 °C sıcaklık ve vakum altında 24 saat reaksiyon süresince gerçekleştirildi. Oluşan sarı renkli toz PBZ polimer ürünü oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu. Katı ürün sonrasında 105 °C’de 3-4 saat etüvde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 0,58 g PBZ ürün elde edildi. Şekil 5.25’te PBZ-F1 reaksiyonu verilmiştir.



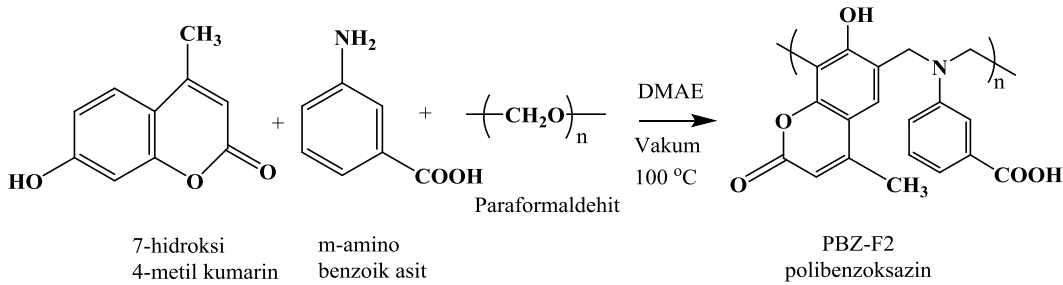
Şekil 5.25. PBZ-F1 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

PBZ-F1 polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası, 1600 cm^{-1} simetrik C=O, 750 cm^{-1} CF_3 , 3500 cm^{-1} OH pikini göstermektedir. Şekil 5.26’da PBZ-F1, FT-IR spektrumu verilmiştir.



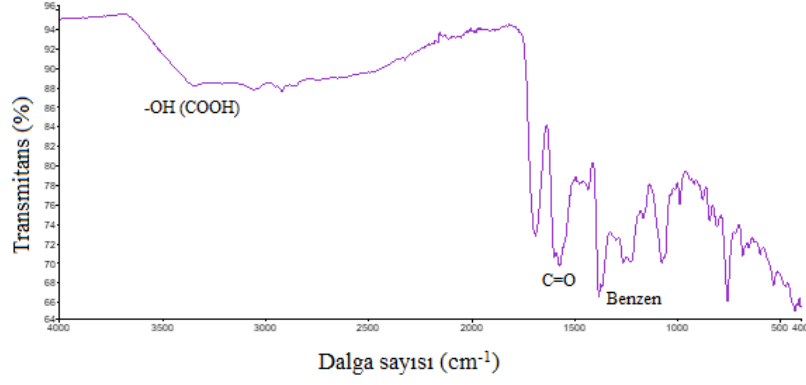
Şekil 5.26. PBZ-F1 polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

Polimer sentezi, 5 mmol (0,88 g) 7-hidroksi 4-metil kumarin, 5 mmol (0,685 g) ABA, 10 mmol (0,3 g) paraformaldehit 2 ml DMAE bazik reaksiyon şartlarında 100 °C 'de vakum altına 24 saat reaksiyon süresince gerçekleştirildi. Oluşan sarı renkli viskoz sakızimsı PBZ polimer ürünü oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu. Katı ürün sonrasında 105 °C'de 3-4 saat etüvde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 1,52 g PBZ ürün elde edildi. Şekil 5.27'de PBZ-F2 reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 5.27. PBZ-F2 polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

PBZ-F2 polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 3500 cm^{-1} karboksil grubuna ait OH pikini, 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası, 1600 cm^{-1} simetrik C=O pikini göstermektedir. Şekil 5.28'de PBZ-F2, FT-IR spektrumu verilmiştir.



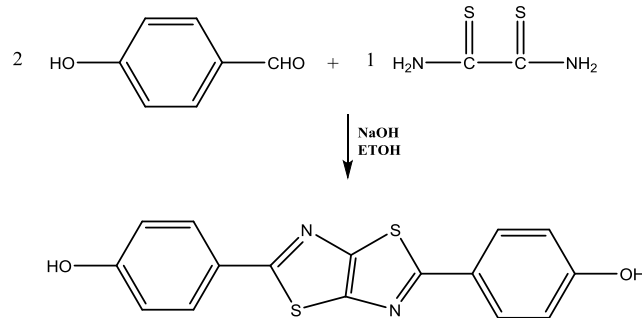
Şekil 5.28. PBZ-F2 polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

5.4. Farklı Gruplar (-OH, -CF₃) ve Tiyazolo [3,4-*d*] Tiyazol Halkası İçeren Polibenzoksazin Polimerlerinin Sentezi

Çalışmada hidroksi, trifloro metil ve tiyazolo-tiyazol gibi grupları içeren başlangıç maddeleri monomer ve polimerlerin sentezinde kullanıldı. Aşağıda hedeflenen polimerlerin deneysel sentez protokolleri ve polimerizasyon reaksiyonları verilmiştir. Hazırlanan polimerlerin FT-IR, UV-VIS spektroskopisi ve floresans spektrumu ölçümleri yapıldı.

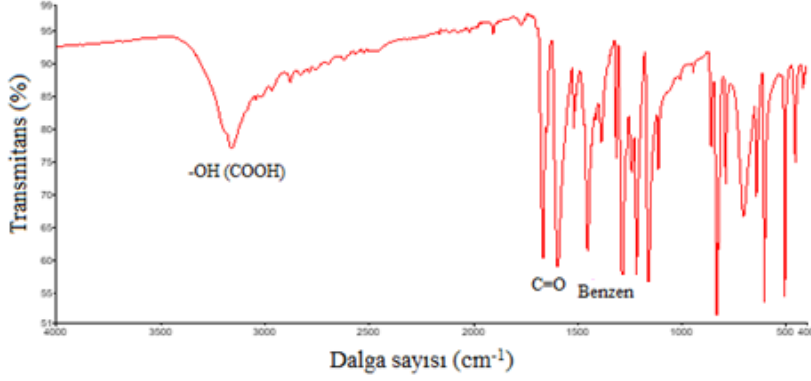
5.4.1. Hidroksi tiyazolo [3,4-*d*] tiyazol bileşiklerinin (2T ve 3T) sentezi

10 mmol (0,92 g) rubeanik asit ve 20 mmol (2,12 g) hidroksi benzaldehit 30 mL etanol ilave edilerek bir balonda karıştırıldı. Reaksiyon çözeltisi koyu kırmızı renk olana kadar 0,5 M NaOH ilave edildi. Elde edilen çözelti 60 dakika karıştırıldı, çözelti ortamına 30 mL saf su eklendi ve tekrar 60 dakika ısıtıldı. Daha sonra elde edilen çözelti 0,5 M HCl ile nötrleştirildi, etil asetat fazında ekstrakte edilerek ve çözücünün evaporatörle ortamdaki uzaklaştırılmasıyla monomerler elde edildi. Şekil 5.29'da 2T reaksiyonu gösterilmiştir.



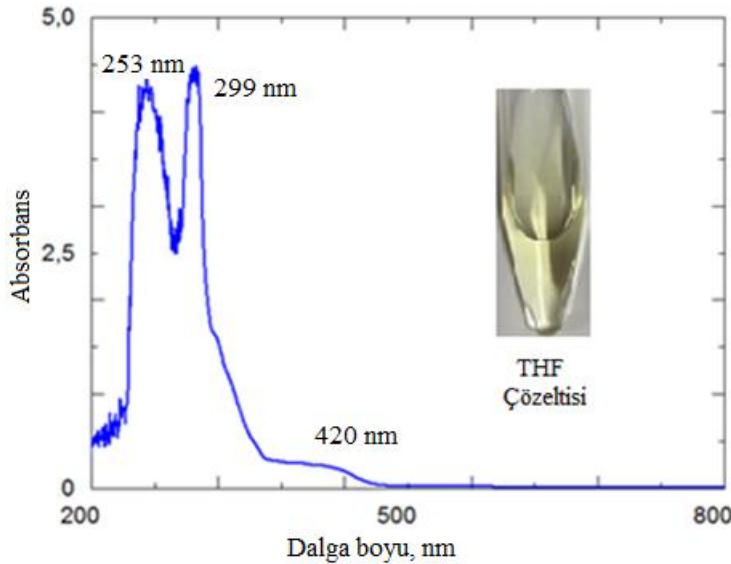
Şekil 5.29. 4-Hidroksi tiyazolo [3,4-*d*] tiyazol bileşiğinin (2T) sentez reaksiyonu.

2T başlangıç maddesinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası, 1600 cm^{-1} simetrik C=O, 3500 cm^{-1} karboksil grubuna ait OH pikini göstermektedir. Şekil 5.30'da 2T başlangıç maddesinin, FT-IR spektrumu verilmiştir.



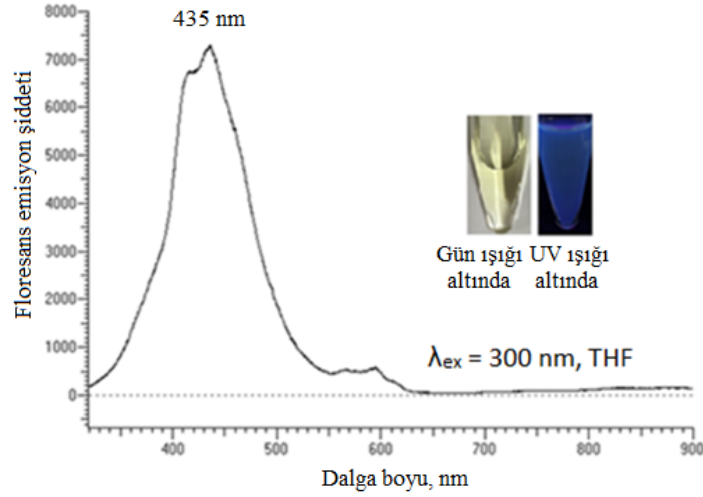
Şekil 5.30. 2T başlangıç maddesinin FT-IR yapı tayini.

2T başlangıç maddesi, 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-800 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelendi. 253 ve 299 nm de keskin pikler ve 420 nm de omuz piki gözlemlendi. 2T başlangıç maddesi gün ışığı altında açık sarı renklidir. Şekil 5.31'de 2T başlangıç maddesinin, UV-VIS spektrumu verilmiştir.



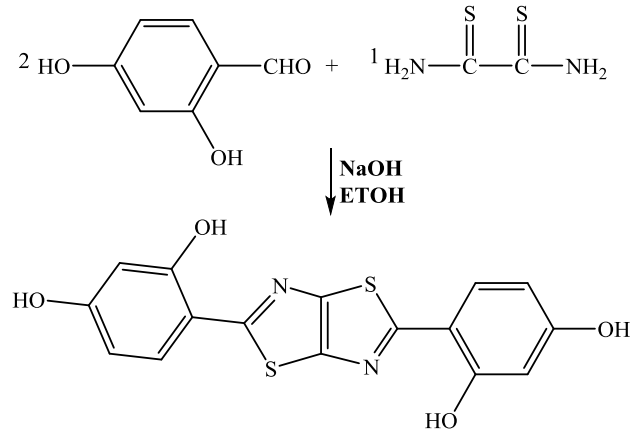
Şekil 5.31. 2T başlangıç maddesinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

2T başlangıç maddesinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değerleri 435 nm olarak ölçüldü. 2T başlangıç maddesi floresans ölçümleri için numune THF çözeltisinde çözüldü. 2T başlangıç maddesi gün ışığı altında açık sarı ve UV ışığı altında beyaz renkli floresans özellik göstermektedir. Şekil 5.32’de 2T başlangıç maddesinin, floresans spektrumu verilmiştir.



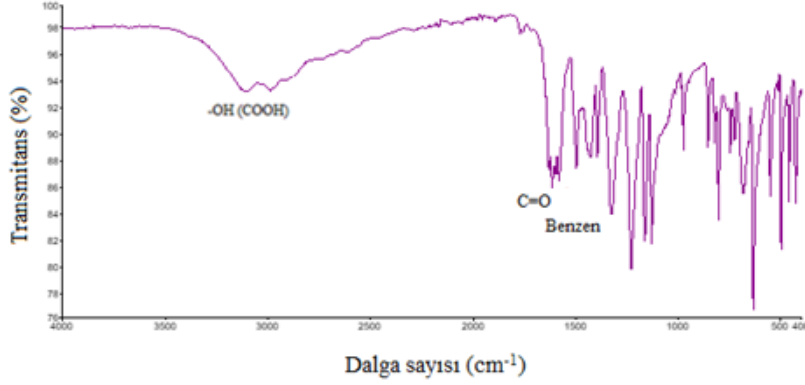
Şekil 5.32. 2T başlangıç maddesinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.

10 mmol (0,92 g) rubeanik asit ve 20 mmol (2,12 g) dihidroksi benzaldehit 30 mL etanol ile bir balon joje içerisine alındı. Reaksiyon çözeltisi koyu kırmızı renk olana kadar 0,5 M NaOH eklendi. Elde edilen çözelti 60 dakika karıştırıldı ve çözelti ortamına 30 mL saf su eklendi, tekrar 60 dakika ısıtıldı. Daha sonra çözelti 0,5 M HCl ile nötrleştirildi, etil asetat fazında ekstrakte edildi ve çözücünün evaporatörle ortamdaki uzaklaştırılması sağlandı. Şekil 5.33’te 3T reaksiyonu gösterilmiştir [119].



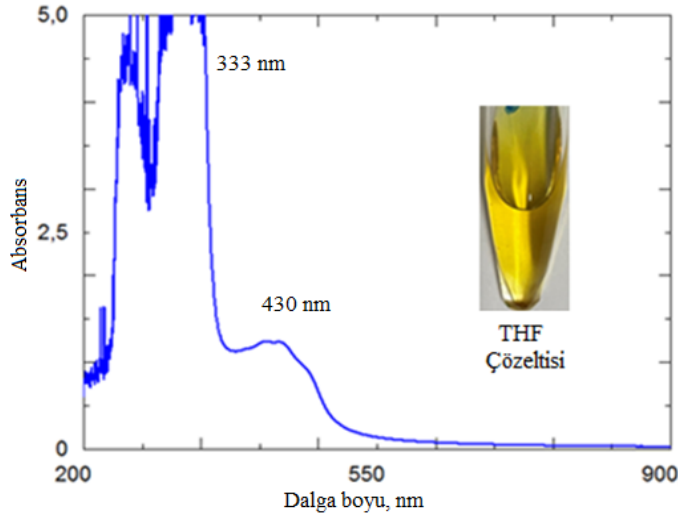
Şekil 5.33. 2,4-Dihidroksi tiyazolo [3,4-*d*] tiyazol bileşiğinin (3T) sentez reaksiyonu.

3T başlangıç maddesinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 1600 cm^{-1} simetrik C=O, 3500 cm^{-1} karboksil grubuna ait OH ve 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası piklerini göstermektedir. Şekil 5.34'te 3T başlangıç maddesinin, FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.34. 3T başlangıç maddesinin FT-IR yapı tayini.

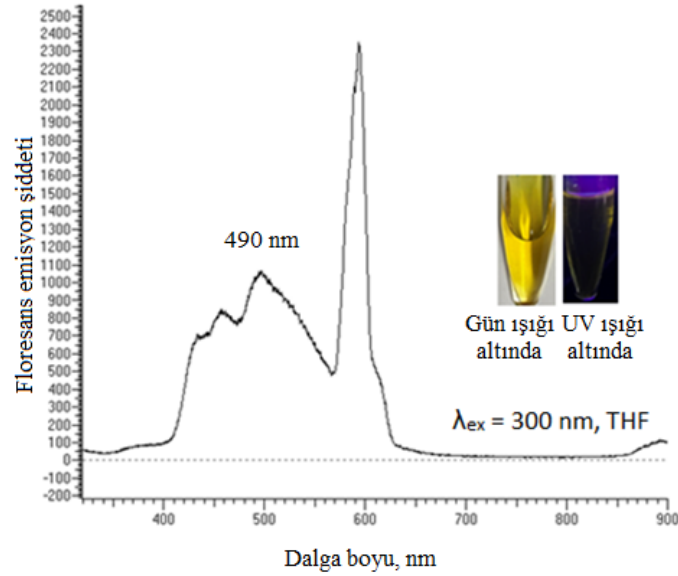
3T başlangıç maddesi, THF çözeltisi ile 5 mg/10 ml oranında karıştırıldı ve 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelendi. 333 nm de keskin pik ve 430 nm de omuz piki gözlemlendi. 3T başlangıç maddesi gün ışığı altında koyu sarı renklidir. Şekil 5.35'te 3T başlangıç maddesinin, UV-VIS spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.35. 3T başlangıç maddesinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

3T başlangıç maddesinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değerleri 490 nm'dir.

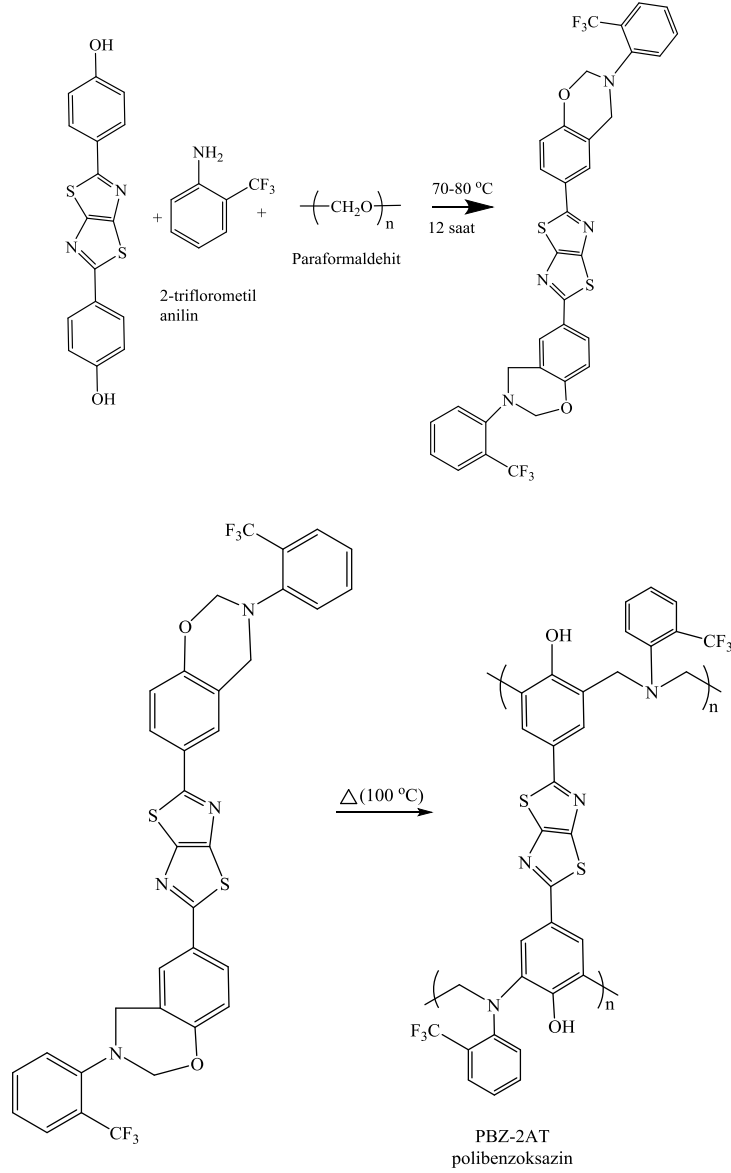
3T başlangıç maddesi floresans ölçümleri için numune THF çözeltisinde yapıldı. 3T başlangıç maddesi gün ışığı altında koyu sarı ve UV ışığı altında sarı renkli floresans özellik göstermektedir. Şekil 5.36’da 3T başlangıç maddesinin, floresans spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.36. 3T başlangıç maddesinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.

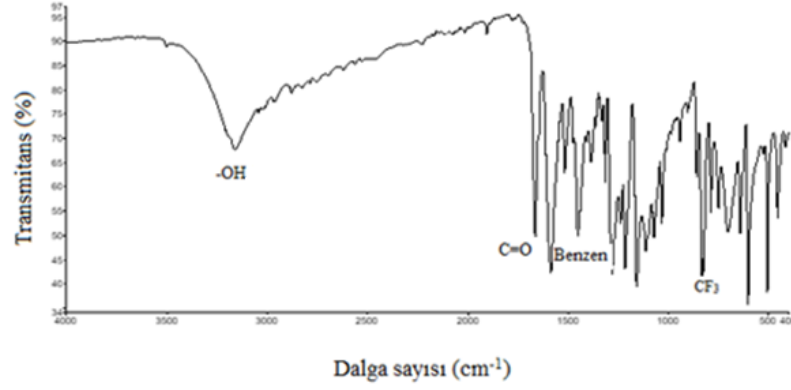
5.4.2. Hidroksi tiyazolo [3,4-*d*] tiyazol içeren polibenzoksazin polimerlerinin (PBZ-2AT ve PBZ- 3BT) sentezi

Şekil 5.29’da elde edilen 4-hidroksi tiyazolo [3,4-*d*] tiyazol monomeri (2T), 2-triflorometil anilin ve formaldehit ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucu PBZ-2AT polibenzoksazin polimeri sentezlendi. Reaksiyon 70-80 °C’de 12 saat sürede gerçekleştirildi. Sentez sonrasında elde edilen PBZ-2AT, 105 °C’de 5 saat kurutularak toz haline getirildi. Şekil 5.37’de PBZ-2AT reaksiyonu gösterilmiştir.



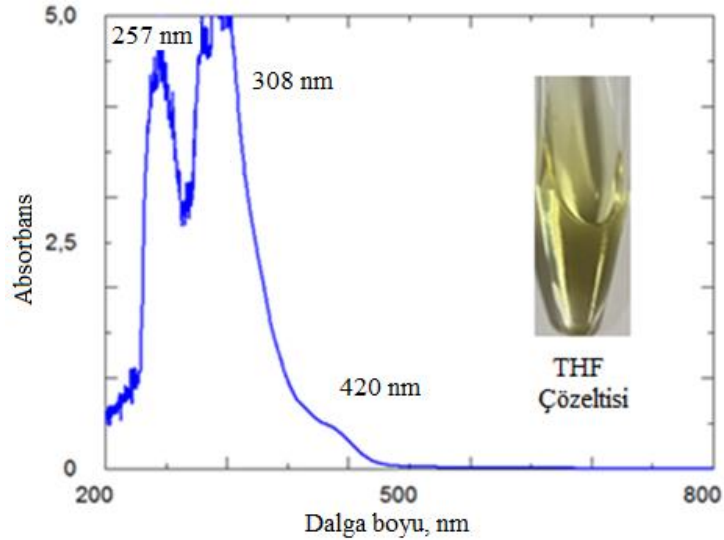
Şekil 5.37. 4-Hidroksi tiyazol [3,4-*d*] tiyazol ve 2-triflorometil anilin polibenzoksazin polimerinin (PBZ-2AT) sentez reaksiyonu.

PBZ-2AT polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası, 1600 cm^{-1} simetrik C=O, 3500 cm^{-1} OH pikini ve 750 cm^{-1} CF_3 piklerini göstermektedir. Şekil 5.38’de PBZ-2AT, FT-IR spektrumu verilmiştir.



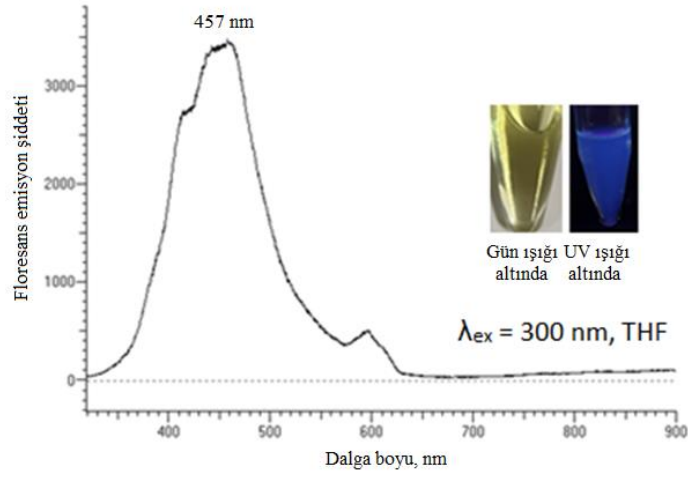
Şekil 5.38. PBZ-2AT polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

5 mg/10 ml oranında THF çözeltisi ile PBZ-2AT polibenzoksazin polimeri karıştırıldı. 200-800 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları ölçüldü. 257 ve 308 nm de keskin pikler ve 420 nm de omuz piki gözlemlendi. PBZ-2AT polibenzoksazin polimeri gün ışığı altında sarı renklidir. Şekil 5.39’da PBZ-2AT, UV-VIS spektrumu verilmiştir.



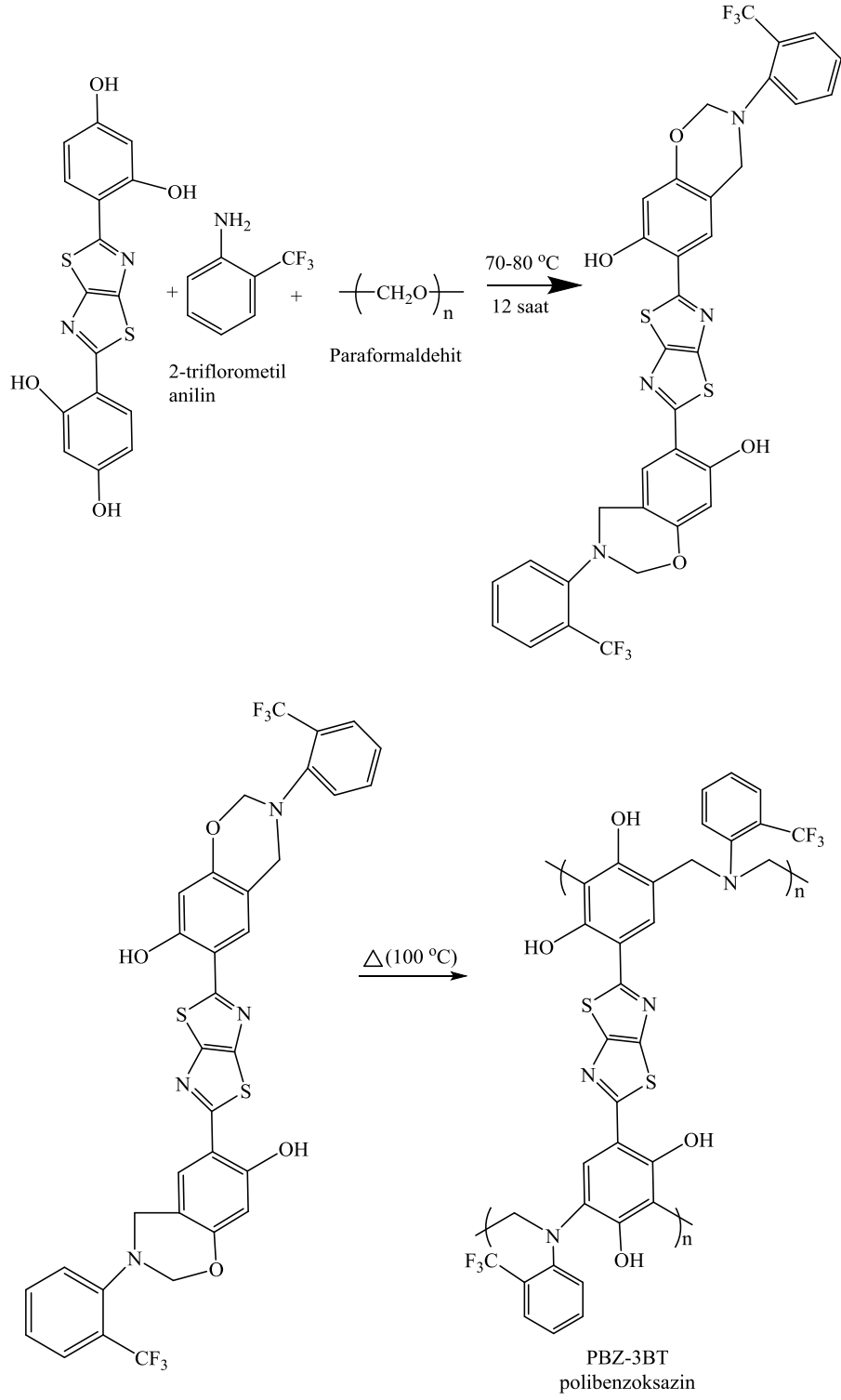
Şekil 5.39. PBZ-2AT polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

PBZ-2AT polibenzoksazin polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 457 nm olarak ölçüldü. PBZ-2AT polibenzoksazin polimeri floresans ölçümleri için numune THF çözeltisinde çözüldü. PBZ-2AT polibenzoksazin polimeri gün ışığı altında sarı ve UV ışığı altında beyaz renkli floresans özellik göstermektedir. Şekil 5.40’da PBZ-2AT, floresans spektrumu verilmiştir.



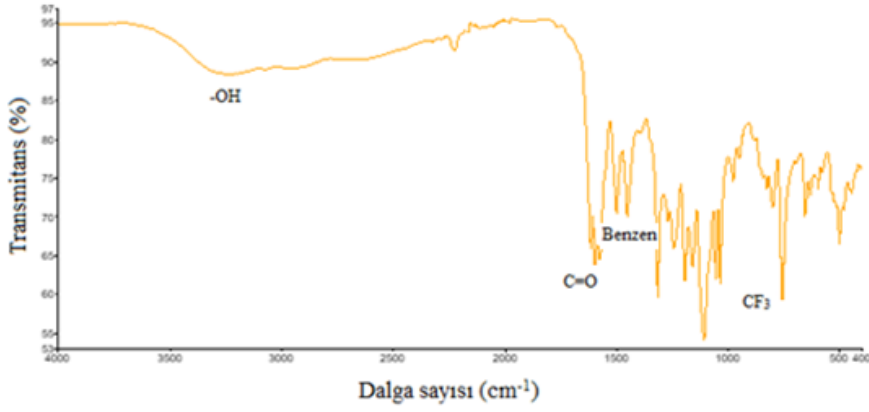
Şekil 5.40. PBZ-2AT polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.

Şekil 5.33'te elde edilen 2,4-dihidroksi tiyazolo [3,4-*d*] tiyazol monomeri (3T), 2-triflorometil anilin ve formaldehit'in reaksiyonu ile PBZ-3BT polibenzoksazin polimerizasyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon 70-80 °C'de 12 saat sürede yapıldı. Sonrasında elde edilen PBZ-3BT, 105 °C 'de 5 saat kurutularak toz haline getirildi. Şekil 5.41'de PBZ-3BT reaksiyonu gösterilmiştir.



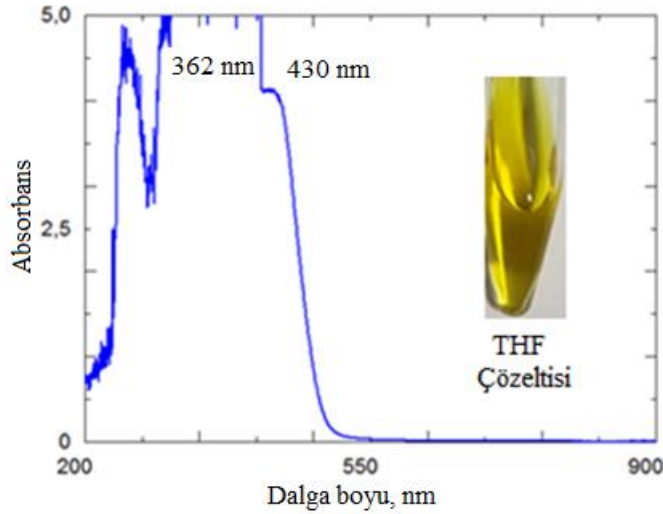
Şekil 5.41. 2,4-Dihidroksi tiyazol [3,4-*d*] tiyazol ve 2-triflorometil anilin polibenzoksazin polimerinin (PBZ-3BT) sentez reaksiyonu.

PBZ-3BT polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 1600 cm^{-1} simetrik C=O, 3500 cm^{-1} OH, 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası ve 750 cm^{-1} CF_3 piklerini göstermektedir. Şekil 5.42’de PBZ-3BT, FT-IR spektrumu verilmiştir.



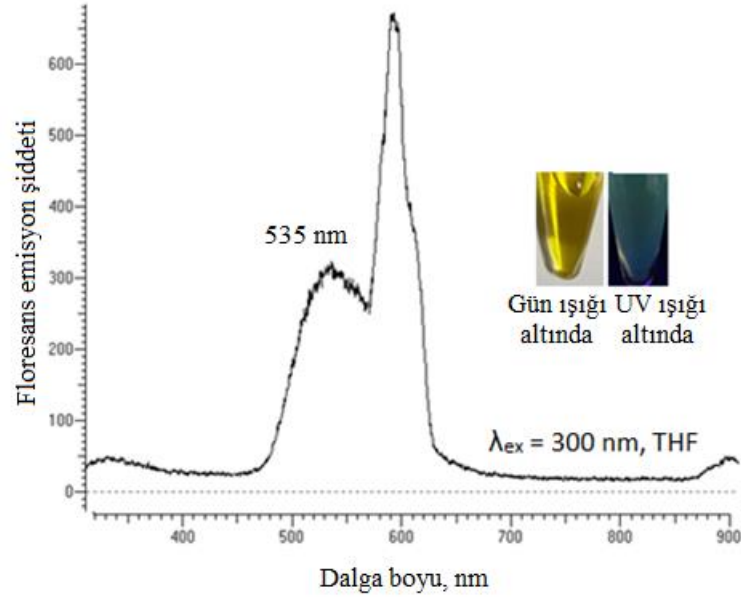
Şekil 5.42. PBZ-3BT polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

PBZ-3BT polibenzoksazin polimerinin 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinde hazırlanan karışımı ile 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları ölçüldü. 362 nm de keskin pik ve 430 nm de omuz piki gözlemlendi. PBZ-3BT polibenzoksazin polimeri gün ışığı altında sarı renklidir. Şekil 5.43'te PBZ-3BT, UV-VIS spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.43. PBZ-3BT polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

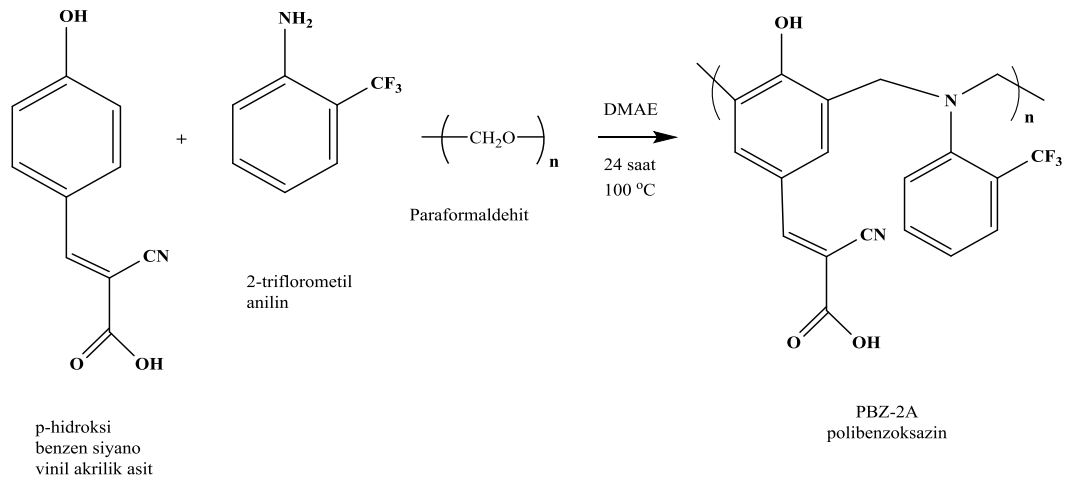
PBZ-3BT polibenzoksazin polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 535 nm olarak ölçüldü. PBZ-3BT polibenzoksazin polimeri floresans ölçümleri için numune THF çözeltisinde çözüldü. PBZ-3BT polibenzoksazin polimeri gün ışığı altında sarı ve UV ışığı altında açık sarı renkli floresans özellik göstermektedir. Şekil 5.44'te PBZ-3BT, floresans spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.44. PBZ-3BT polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.

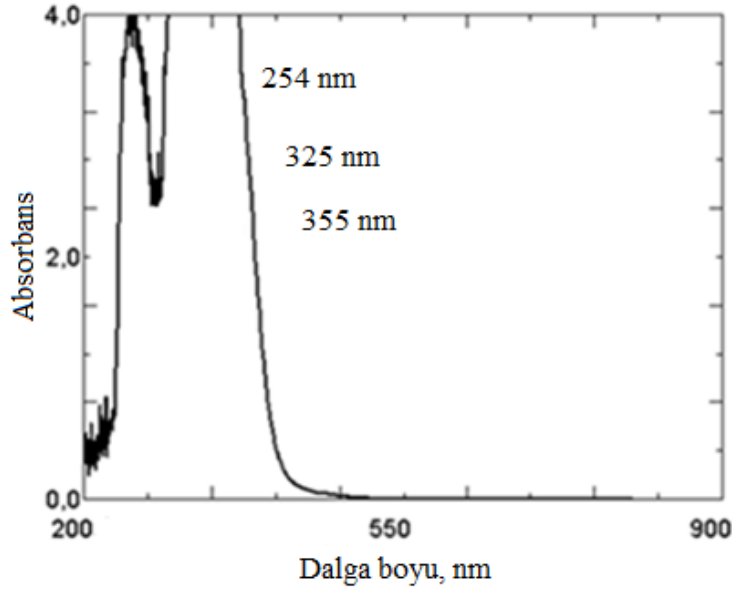
5.4.3. Cynano akrilik asit içeren polibenzoksazin polimerlerinin (PBZ-2A ve PBZ- 2B) sentezi ve karakterizasyonu

PBZ-2A polibenzoksazin polimer sentezinde başlangıç maddeleri olarak 5 mmol, 0,94 g α -siyano-4-hidroksinnamik asit (CHAc), 5 mmol, 0,80 g 2-(triflorometil)anilin (TFMA), 10 mmol, 0,30 g paraformaldehit (PFA) kullanıldı. Ayrıca 2 ml, 2-dimetilaminoetanol (DMAE) katalizör ve çözücü olarak reaksiyon balonuna ilave edildi. Reaksiyon vakum ortamında, 100 °C sıcaklık ve 24 saat süresince gerçekleştirildi. Reaksiyon sonucunda 0,90 g sarı renkli PBZ-2A elde edildi. PBZ-2A reaksiyonu Şekil 5.45'te gösterilmiştir.



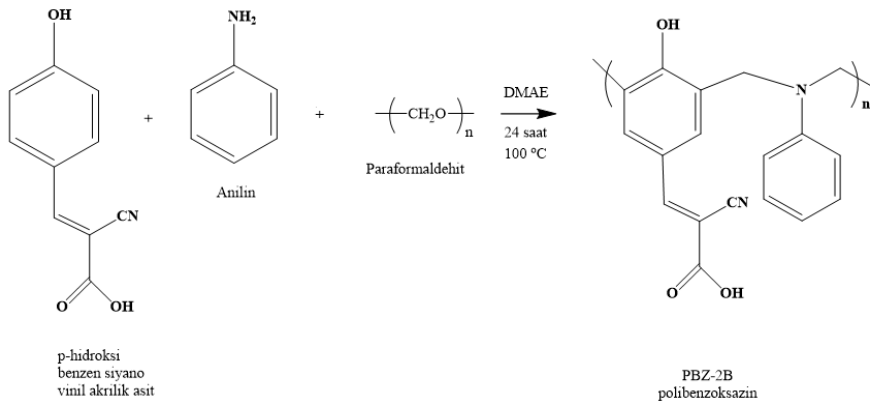
Şekil 5.45. PBZ-2A polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

PBZ-2A polibenzoksazin polimeri ile THF çözeltisinden hazırlanan karışımın 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları ölçüldü. 254, 325 ve 355 nm de keskin pikler gözlemlendi. PBZ-2A polibenzoksazin polimeri gün ışığı altında kırmızı renklidir. Şekil 5.46’da PBZ-2A, UV-VIS spektrumu verilmiştir.



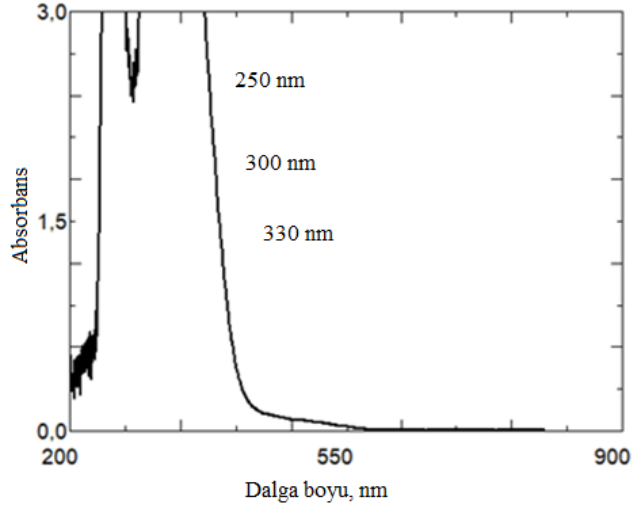
Şekil 5.46. PBZ-2A polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

PBZ-2B polibenzoksazin polimer sentezi için 5 mmol, 0,94 g α -siyano-4-hidroksinamik asit (CHAc), 5 mmol, 0,46 g anilin, 10 mmol, 0,30 g paraformaldehit (PFA) reaksiyon balonuna alındı. PBZ-2B polibenzoksazin polimer sentezi 2 ml, 2-dimetilaminoetanol (DMAE) katalizör ile vakum ortamında, 100 °C sıcaklık ve 24 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirildi. Elde edilen PBZ-2B turuncu renkli ve 0,80 g’dır. PBZ-2B reaksiyonu Şekil 5.47 ’de verilmiştir.



Şekil 5.47. PBZ-2B polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

THF çözeltisi ile PBZ-2B polibenzoksazin polimeri karıştırılıp elde edilen çözeltinin 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları ölçüldü. 250, 300 ve 330 nm de keskin pikler gözlemlendi. PBZ-2B polibenzoksazin polimeri gün ışığı altında kırmızı renklidir. Şekil 5.48’de PBZ-2B, UV-VIS spektrumu verilmiştir.

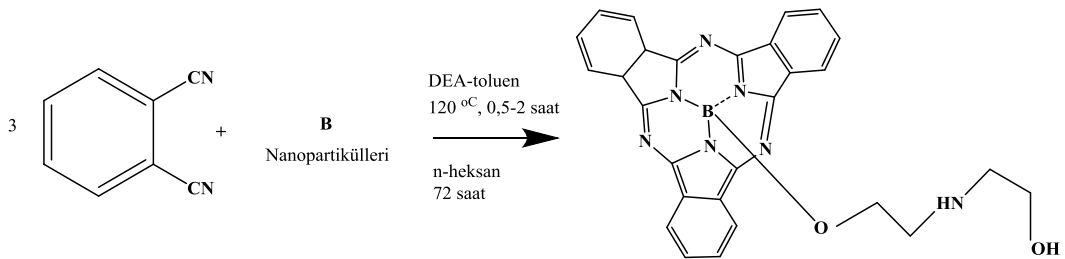


Şekil 5.48. PBZ-2B polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

6. DEA-B-SUBPC, HO-BODİPY VE DDA-K BOYA MOLEKÜLLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

6.1. DEA-B-SubPc Boya Moleküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

DEA-B-SubPc, ftalonitril (Pn) ve bor nanopartikülleri kullanılarak sentezlendi. Pn ile bor nanopartiküllerinin reaksiyonu 120 °C'de 50% DEA-toluen içerisinde ve vakum altında gerçekleştirildi. Sıcaklık 120 °C'ye ulaştıktan yaklaşık 30 dakika sonra lacivert ürün oluştuğu gözlemlendi, reaksiyon karışımına 0,1 g KCl ilave edildi ve karışım 30 dakika daha ısıtıldı. Reaksiyon 2 saat sürdü. Ürün, n-heksan eklenerek çöktürüldükten sonra n-heksan, n-heksan-eter ve aseton çözücüleri ile yıkandı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, karanlık yerde ve n-heksan içerisinde 72 saat tutuldu. Karışımın renginin yavaşca lacivertten kırmızı renge döndüğü tespit edildi. Karışım, THF ile tekrar tekrar yıkandı. Sonra kalan katı madde, reaksiyona girmemiş dietanolamin ve KCl'yi uzaklaştırmak için aseton ve su ile yıkandı. Çözünmeyen kısım metanol içinde çözüldü ve süzüldü. Çözelti, DEA-B-SubPc ürününün saflaştırılması için silika kolonuna (yükseklik, 300 mm; çap, 20 mm) dolduruldu. Hareketli faz olarak n-heksan/metanol (70/30 v/v) solventi kullanıldı. Kolondan alınan kırmızı renk fraksiyonu öncelikle Na₂SO₄ ile kurutuldu ve ardından çözelti süzüldü. Daha sonra çözücü evaporatörle ortamdan uzaklaştırıldı. Sonra hazırlanan koyu kırmızı-mor DEA-B-SubPc ürünü 105 °C'de kurutuldu. DEA-BsubPc boyasının metanol çözeltisinin UV-Vis spektrumu ekler bölümünde (Ek C) Şekil C.3'te verilmiştir. DEA-B-SubPc boya molekülünün sentez reaksiyonu Şekil 6.1'de gösterilmiştir [121].



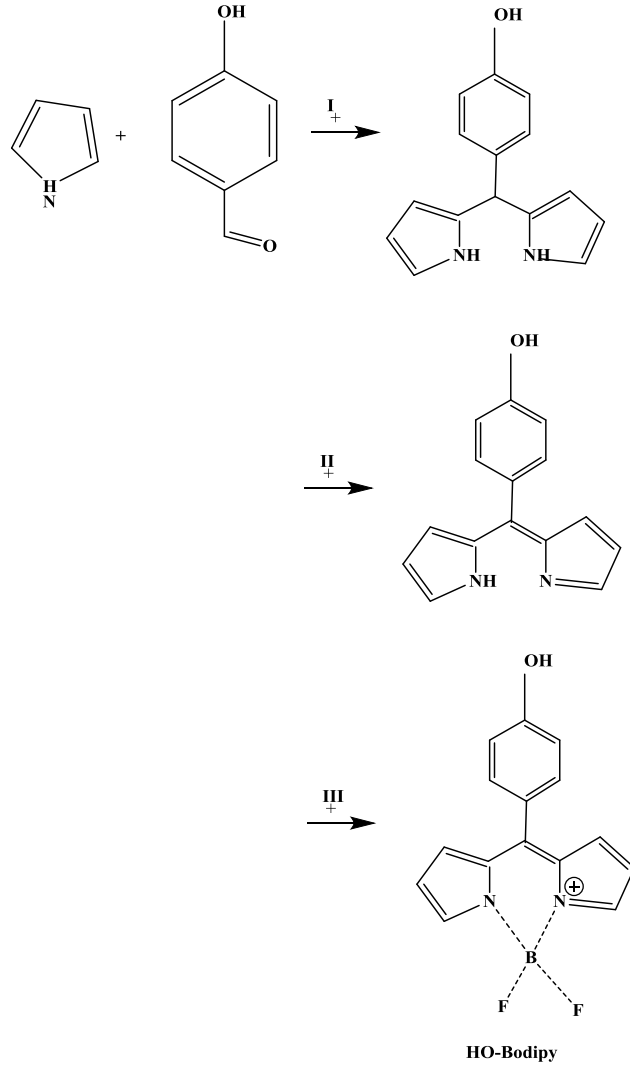
Şekil 6.1. DEA-SubPc boya molekülü sentez reaksiyonu [121].

6.2. HO-Bodipy Boya Moleküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Reaksiyon üç basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamak: 4-hidroksibenzaldehit (6 g, 49 mmol) üzerine trifloroasetik asit (0,2 mmol) damlatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat süresince gerçekleştirildi. Siyah bir sıvı vermek üzere fazla miktarda pirol düşük basınçta sıyırma sıvısı olarak CH_2Cl_2 / CH_3OH (200:1 ila 50:1) kullanılarak silika jel flaş kromatografisiyle saflaştırıldı. Gri bir katı halinde elde edilen bir bileşik, arıtılmadan bir sonraki aşama için kullanıldı.

İkinci basamak da 1 g, 4,2 mmol bileşik 20 mL CH_2Cl_2 de çözüldü ve sonra DDQ (1,1g, 5 mmol) çözeltiye eklendi. Bir saat karıştırıldıktan sonra katı filtre edildi. Sonra çözücü ham siyah ürün vermek için basınçla giderildi, yine sıyırma sıvısı olarak CH_2Cl_2 / CH_3OH (200:1 ila 40:1) kullanılarak silika jel flaş kromatografisiyle saflaştırıldı.

Üçüncü basamak da ise ikinci basamakta elde edilen bileşik (4,23 mmol, 1 g) 15 mL tolüene eklendi. Karışım 70 °C de ısıtıldıktan sonra N-etildiizopropilamin (21,6 mmol, 3,7 mL) karışım üzerine damlatıldı. Sonra çözelti 30 dakika karıştırıldı, etil eter boron florür çözeltiye damlatılarak reaksiyon 2 saat 70 °C de karıştırıldı. Sonra silika jel flash kromatografiyle CH_2Cl_2 / CH_3OH (200:1 ila 80:1) saflaştırıldı. HO-Bodipy boyasının CHCl_3 çözeltilisinin UV-Vis spektrumu ekler bölümünde (Ek C) Şekil C.2’de verilmiştir. Şekil 6.2’de HO-Bodipy reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 6.2. HO-Bodipy boya molekülü sentez reaksiyonu.

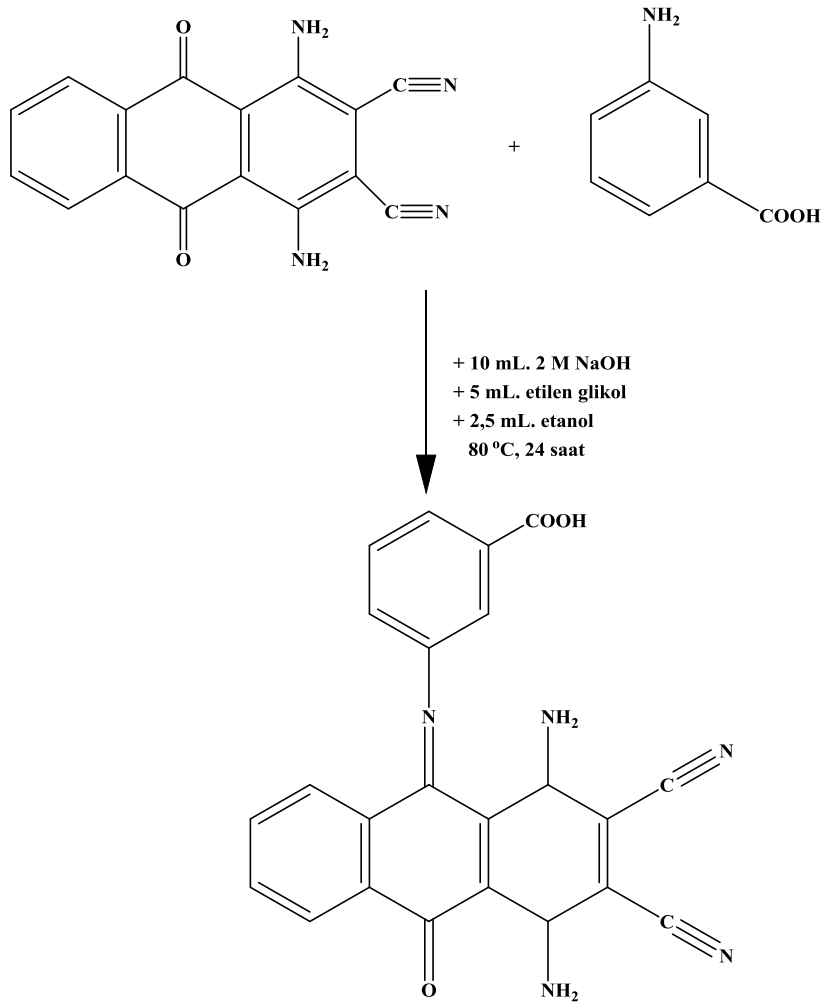
HO-Bodipy boya molekülünün ^1H proton NMR spektrumu ekler bölümünde (Ek A) Şekil A.7’de verilmiştir.

6.3. DDA-K Boya Moleküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

0,3 g 1,4-diamino-2,3-dicyano-9,10-antrakinon alındı, üzerine 0,6 g 3-amino benzoik asit eklendi. 2,5 mL etanol, 10 mL 2M NaOH, 5 mL etilen glikol ile 80 °C’de vakum altında 24 saat reaksiyon gerçekleşti. Karışım, oda sıcaklığında ağzı açık 4-5 gün bekletildi, mor renk gözlemlendi ve 10 mL etac ile yıkandı. Dekante edildi, 50 mL aseton eklendi, oluşan kırmızı-mor çökeltiler süzüldü, karanlıkta bekletildi, saflaştırıldı. Aseton ile kırmızı maddenin önce geldiği ve floresans özelliği gösterdiği gözlemlendi.

Çözelti etüvde 105 °C’de 2 saat bekletildi. Başlangıç maddesi olan mavi kirliliği gidermek için önce hekzan sonra hekzan-THF eklenerek 2-3 kez yıkandı. Yıkanmış

kırmızı çözelti etüvde 105 °C’de kurutuldu. Kurutulan katıya 10 mL selülozik eter eklenerek ürünler çözüldü. Sonrasında üzerine 0,5-1 g Na₂SO₄ eklendi, kuruması için 24 saat bekletildi. Kalan sıvı kısım rotada uçuruldu. 50% etil asetat-eter karışımı (30 mL) ile çöktürüldü, sıvısı önce çeker ocakta sonra etüvde 105 °C’de bekletildi. 90 mg katı madde elde edildi. Şekil 6.3’te DDA-K reaksiyonu gösterilmiştir [122]. DDA-M boya molekülünün ¹H proton NMR spektrumu ekler bölümünde (Ek A) Şekil A.8’de, DDA-K boya molekülünün ¹H proton ve ¹³C karbon NMR spektrumları ekler bölümünde (Ek A) Şekil A.9 ve Şekil A.10’da verilmiştir.

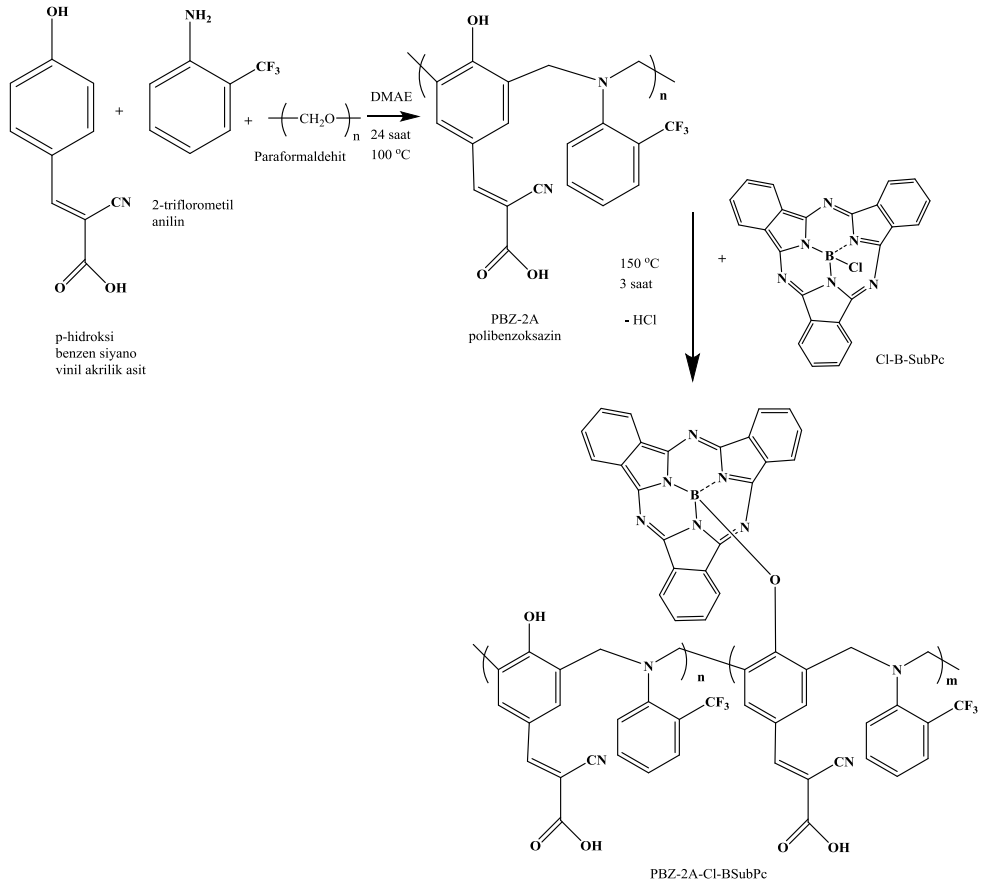


Şekil 6.3. DDA-K boya molekülü sentez reaksiyonu [122].

7. CL-BSubPc, DEA-B-SUBPC, HO-BODİPY, DDA-M VE DDA-K İÇEREN POLİBENZOKSAZİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

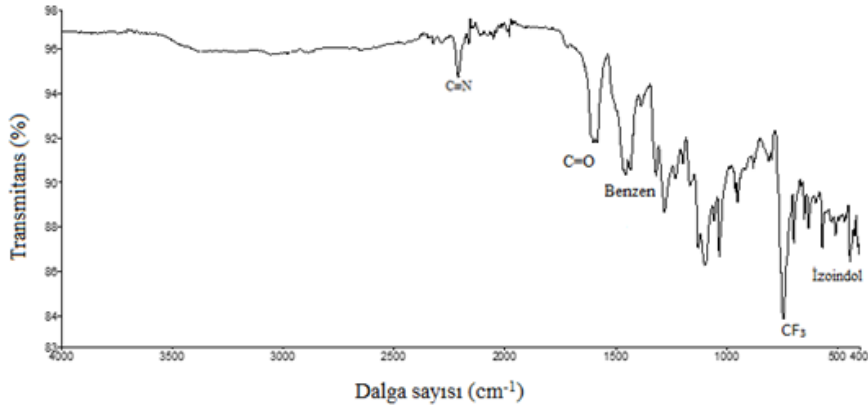
7.1. Cl-BSubPc İçeren PBZ-2A Polibenzoksazinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Seramik havan içerisinde 20 mg PBZ-2A polibenzoksazin polimerinden tartıldı, üzerine 5 mg Cl-B-Subftalosiyanın ilave edildi. Karışım havan içerisinde öğütülerek karıştırıldı. Hazırlanan karışım cam plaka üzerine alındı ve katı ürün sonrasında 150 °C'de 3-4 saat etüvde kurutuldu. Cl-B-SubPc boyasının CHCl₃ çözeltilisinin UV-Vis spektrumu ekler bölümünde (Ek C) Şekil C.1'de verilmiştir. Şekil 7.1'de PBZ-2A-Cl-BSubPc reaksiyonu gösterilmiştir.



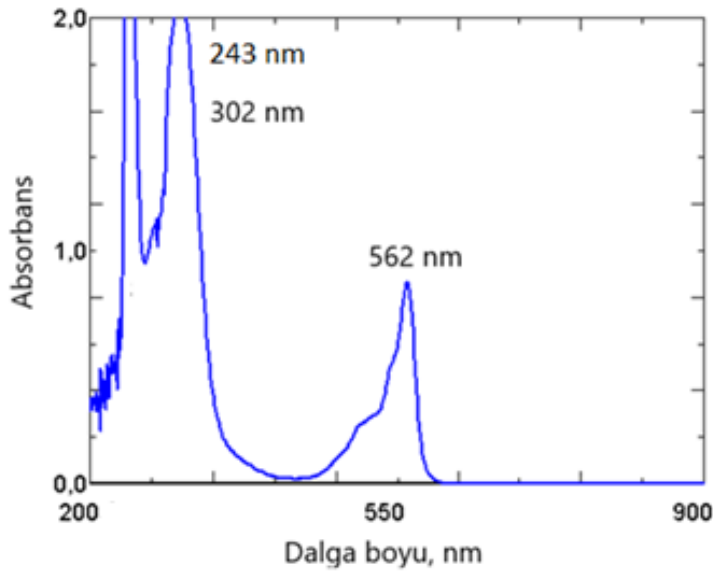
Şekil 7.1. PBZ-2A-Cl-BSubPc polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

PBZ-2A-Cl-BSubPc polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası, 750 cm^{-1} CF_3 , 1600 cm^{-1} simetrik C=O, 2210-2280 cm^{-1} nitril ve 696 cm^{-1} izoindol piklerini göstermektedir. Şekil 7.2’de PBZ-2A-Cl-BSubPc, FT-IR spektrumu verilmiştir.



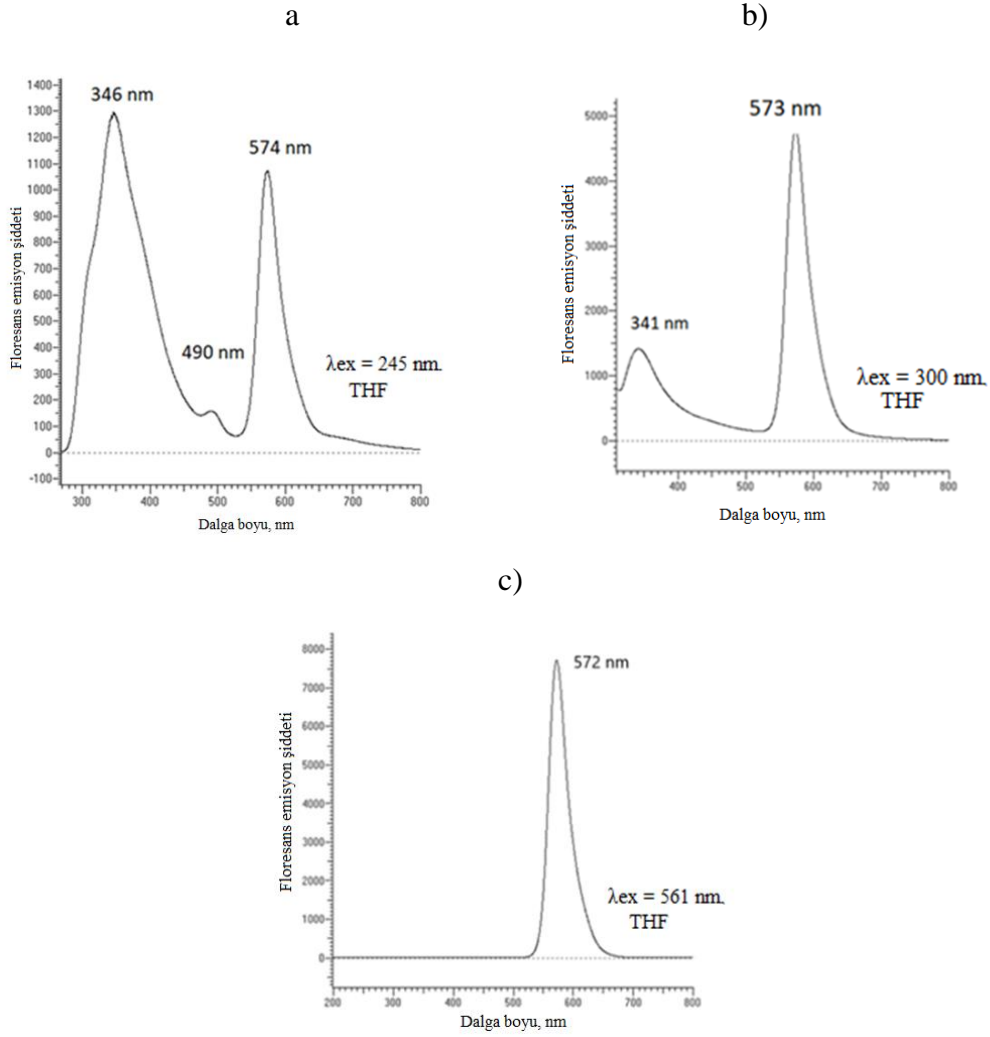
Şekil 7.2. PBZ-2A-Cl-BSubPc polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

5 mg/10 ml oranında THF çözeltisi ile PBZ-2A-Cl-BSubPc polibenzoksazin polimeri karıştırıldı. 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları ölçüldü. 243, 302 ve 562 nm de keskin pikler gözlemlendi. PBZ-2A-Cl-BSubPc polibenzoksazin polimeri gün ışığı altında kırmızı renklidir. Şekil 7.3’te PBZ-2A-Cl-BSubPc, UV-VIS spektrumu verilmiştir.



Şekil 7.3. PBZ-2A-Cl-BSubPc polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

PBZ-2A-Cl-BSubPc polibenzoksazin polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 245 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 574 nm, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 573 nm, 561 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 572 nm olarak ölçüldü. PBZ-2A-Cl-BSubPc polibenzoksazin polimeri floresans ölçümleri için numune THF çözeltisinde çözüldü. Şekil 7.4'te PBZ-2A-Cl-BSubPc, floresans spektrumu verilmiştir.



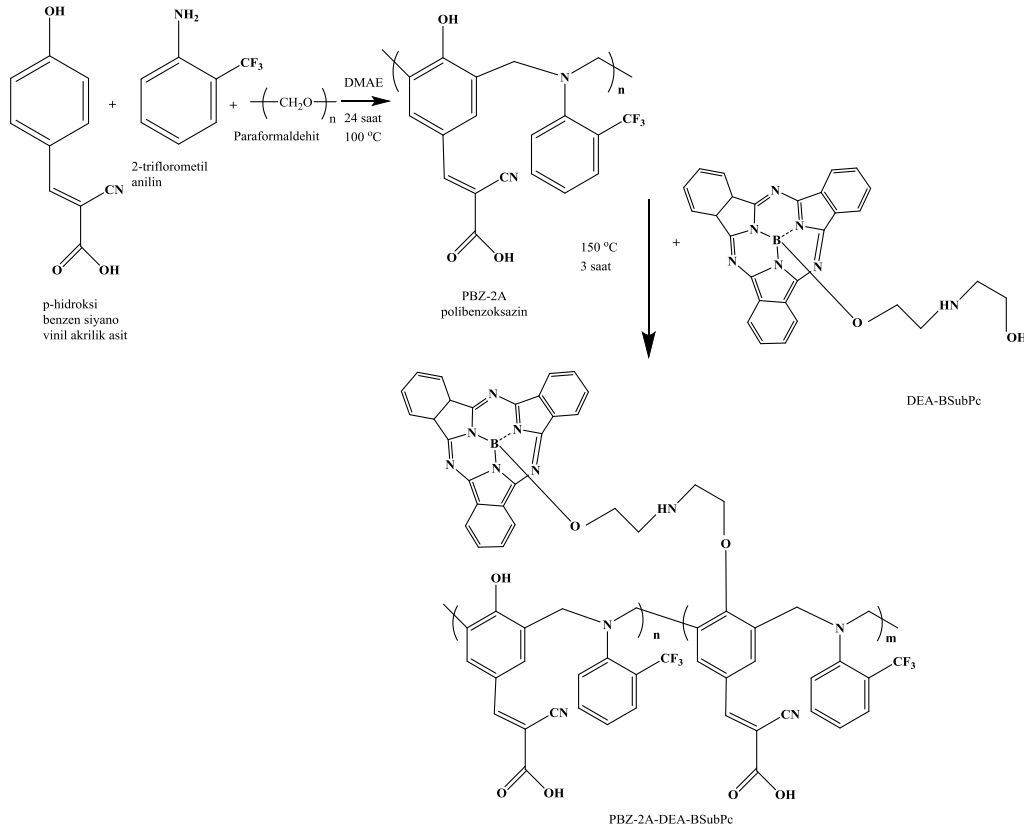
Şekil 7.4. PBZ-2A-Cl-BSubPc polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinde a) 245, b) 300 ve c) 561 nm eksitasyonlarına karşı uyarılmış floresans spektrumları.

7.2. DEA-BsubPc İçeren PBZ-2A Polibenzoksazinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

20 mg PBZ-2A polibenzoksazin polimeri, seramik havan içerisinde tartıldı, sonra 5 mg DEA-B-Subftalosiyanın ilave edildi. Havanda karışım öğütüldü ve cam plaka üzerine

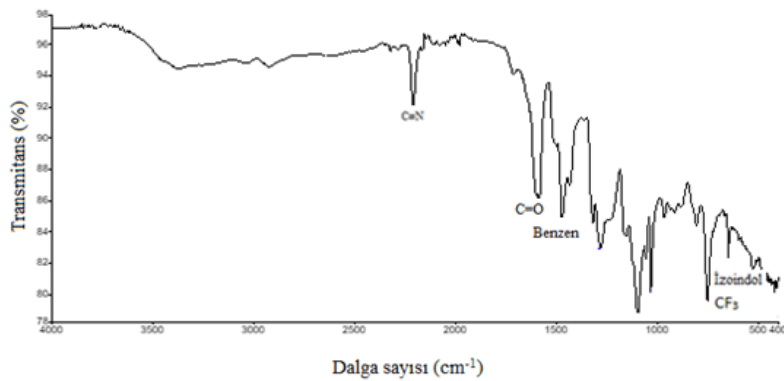
alındı, sonrasında katı ürün kurutulması için 150 °C’de 3-4 saat etüde bekletildi.

Şekil 7.5’te PBZ-2A-DEA-BSubPc reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 7.5. PBZ-2A-DEA-BSubPc polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

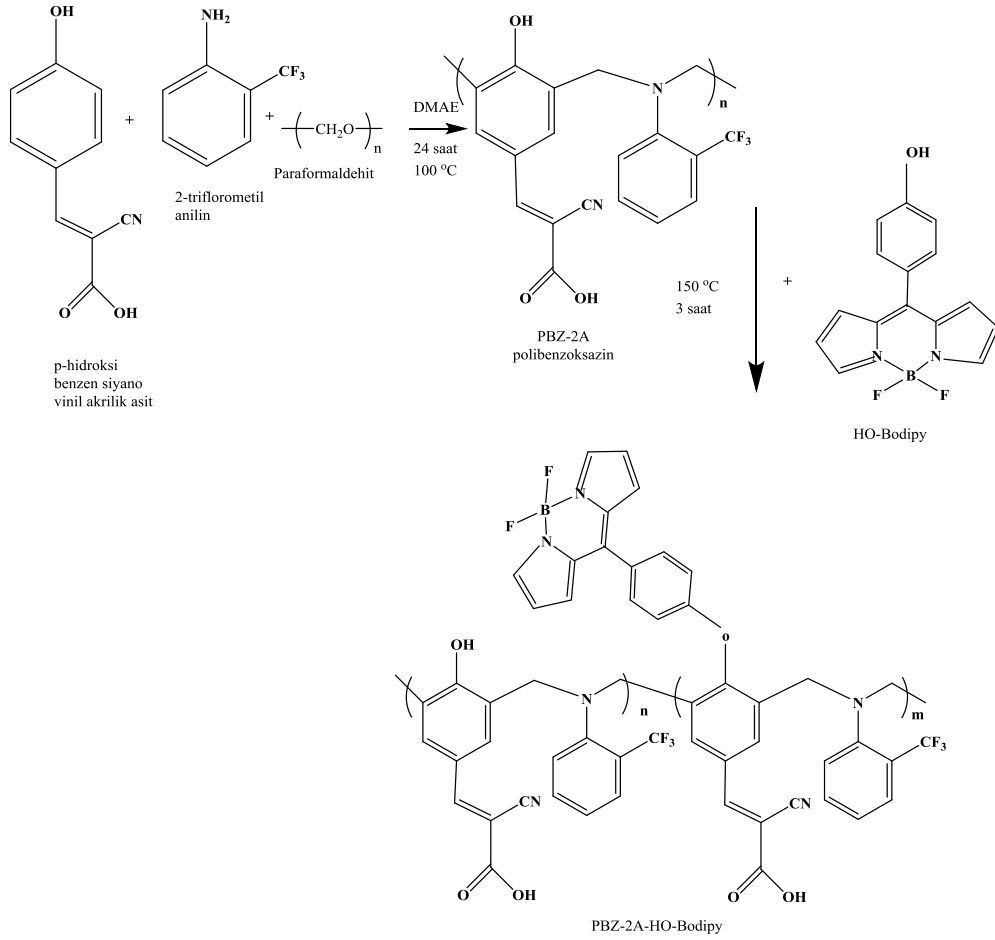
PBZ-2A-DEA-BSubPc polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 2210-2280 cm^{-1} nitril, 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası, 750 cm^{-1} CF_3 , 1600 cm^{-1} simetrik C=O ve 649 cm^{-1} izoindol piklerini göstermektedir. Şekil 7.6’da PBZ-2A-DEA-BSubPc, FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 7.6. PBZ-2A-DEA-BSubPc polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

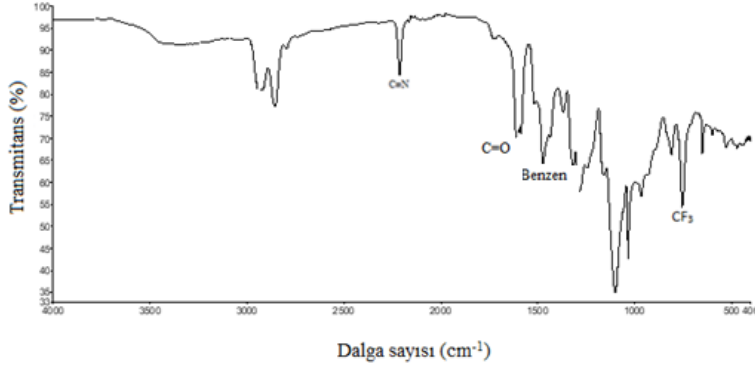
7.3. HO-Bodipy İçeren PBZ-2A Polibenzoksazinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

PBZ-2A polibenzoksazin polimerinden 20 mg tartılarak seramik havan içerisine eklendi, 4,2 mg HO-Bodipy tartıldı ve üzerine ilave edildi. Havanda yapılan öğütme işleminden sonra cam plaka üzerine alındı ve katı ürün kurutulması için 150 °C'de 3-4 saat etüve bekletildi. Şekil 7.7'de PBZ-2A-HO-Bodipy reaksiyonu verilmiştir.



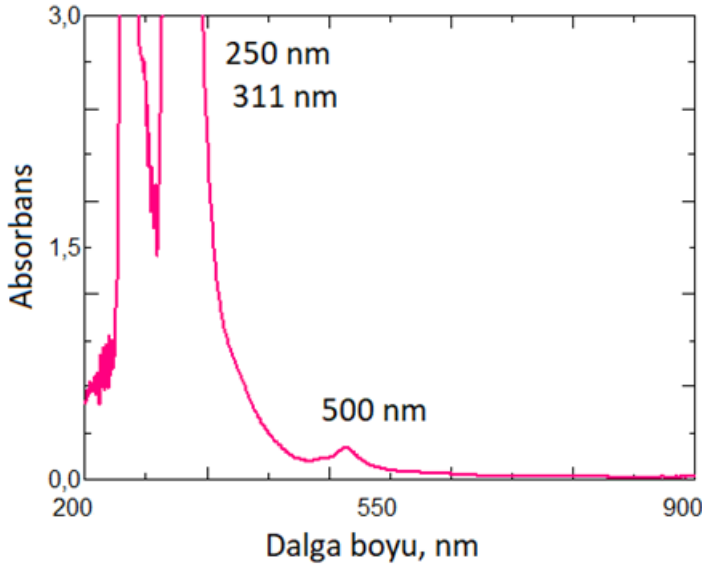
Şekil 7.7. PBZ-2A-HO-Bodipy polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

PBZ-2A-HO-Bodipy polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 750 cm^{-1} CF_3 , 1600 cm^{-1} simetrik C=O, 2210-2280 cm^{-1} nitril ve 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası piklerini göstermektedir. Şekil 7.8'de PBZ-2A-HO-Bodipy, FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 7.8. PBZ-2A-HO-Bodipy polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

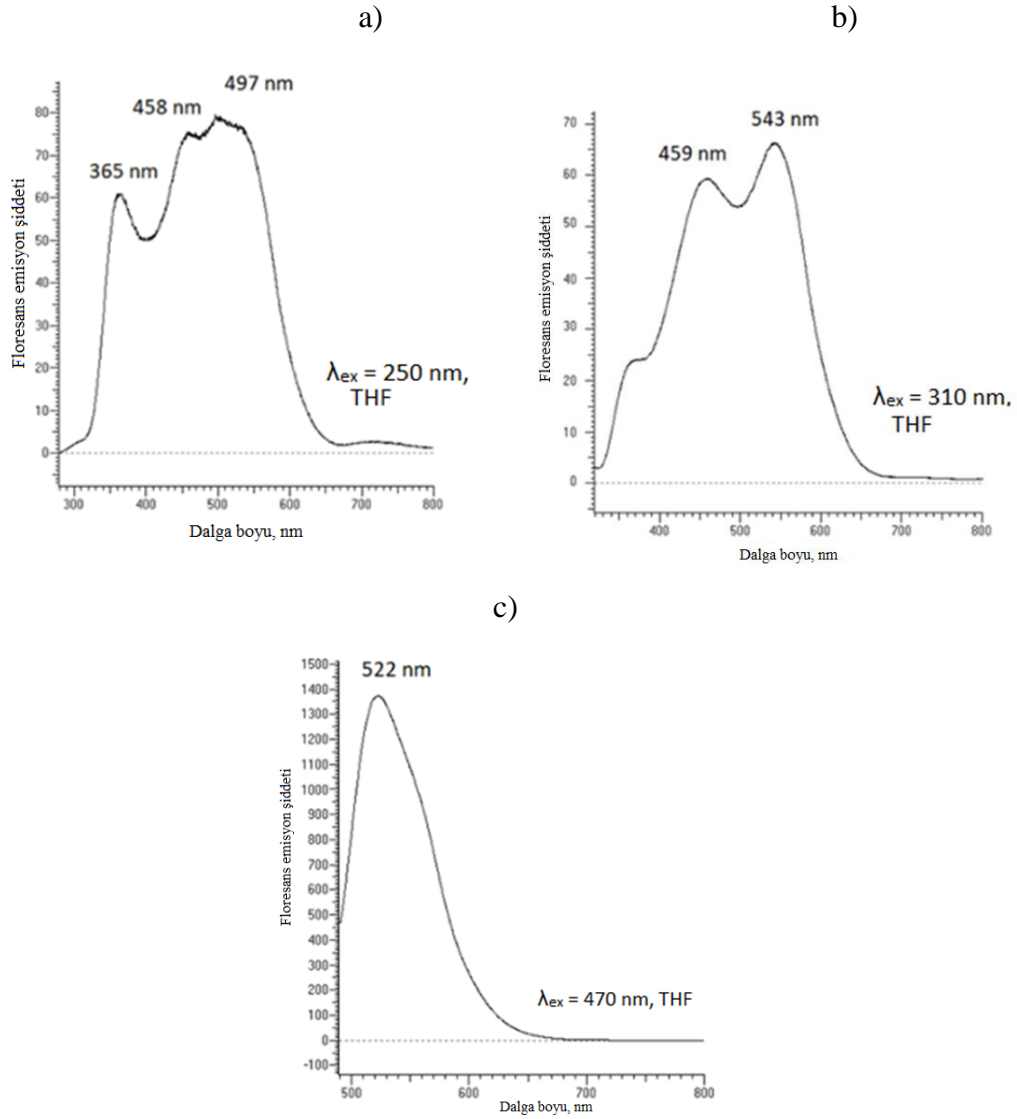
5 mg/10 ml oranında THF çözeltisi ile PBZ-2A-HO-Bodipy polibenzoksazin polimeri karıştırıldı. 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları ölçüldü. 250, 311 ve 500 nm de keskin pikler gözlemlendi. PBZ-2A-HO-Bodipy polibenzoksazin polimeri gün ışığı altında kırmızı renklidir. Şekil 7.9’da PBZ-2A-HO-Bodipy, UV-VIS spektrumu verilmiştir.



Şekil 7.9. PBZ-2A-HO-Bodipy polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

PBZ-2A-HO-Bodipy polibenzoksazin polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 250 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 365, 458 ve 497 nm, 310 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 459 ve 543 nm, 470 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 522 nm olarak ölçüldü. PBZ-2A-HO-Bodipy

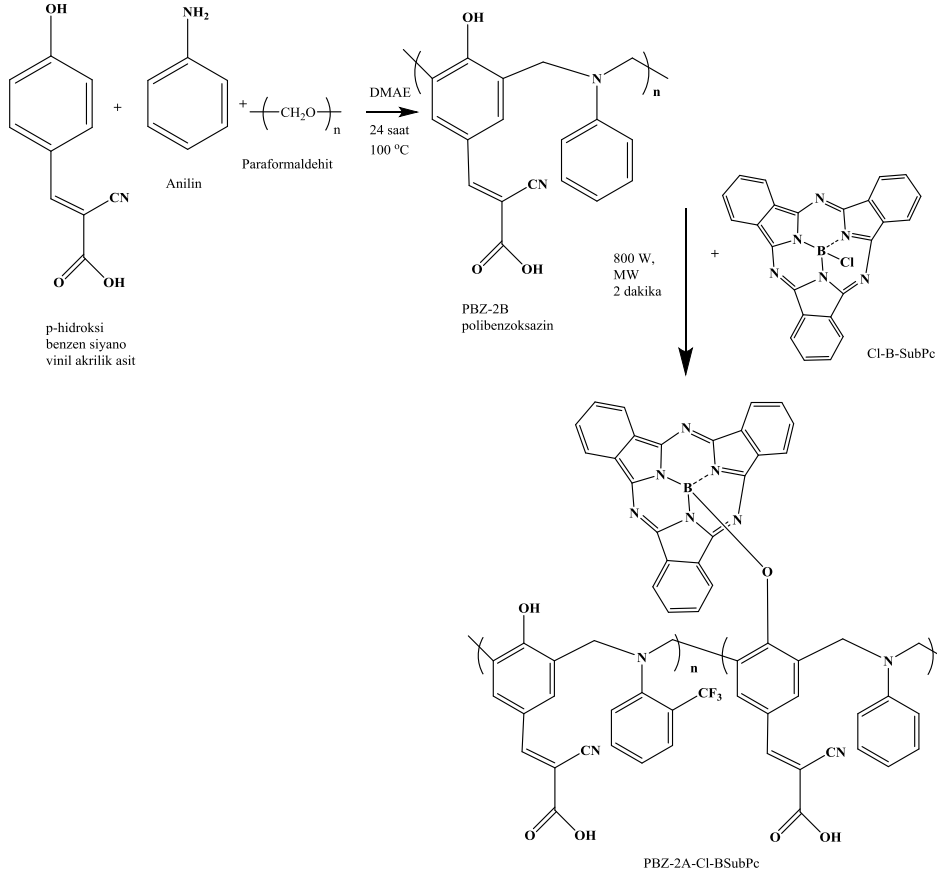
polibenzoksazin polimeri floresans ölçümleri için numune THF çözeltisinde çözüldü. Şekil 7.10'da PBZ-2A-HO-Bodipy, floresans spektrumu verilmiştir.



Şekil 7.10. PBZ-2A-HO-Bodipy polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinde a)250, b)310 ve c)470 nm eksitasyonlarına karşı uyarılmış floresans spektrumları.

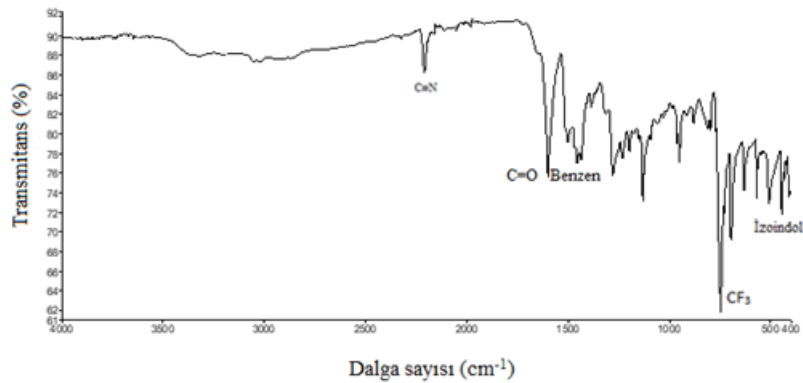
7.4. Cl-BsubPc İçeren PBZ-2B Polibenzoksazinlerin Mikrodalga Kullanılarak Sentezi ve Karakterizasyonu

PBZ-2B polibenzoksazin polimerinden 40 mg bir cam tüp içerisine alındı, üzerine 10 mg Cl-B-Subftalosiyanın ilave edildi. Mikrodalga içerisinde 800 W'da 2 dakika bekletildi, sonrasında termometre yardımı ile sıcaklık ölçüldü, sıcaklık 61 °C idi. Şekil 7.11'de PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW reaksiyonu verilmiştir.



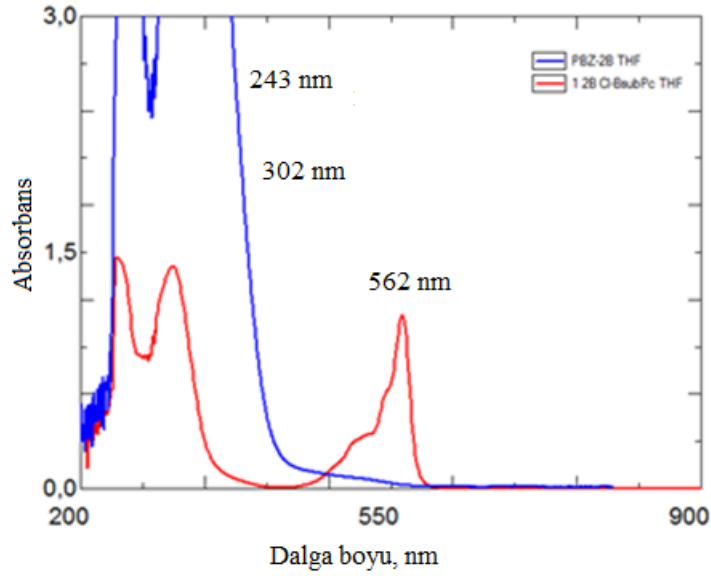
Şekil 7.11. PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası, 750 cm^{-1} CF_3 , 2210-2280 cm^{-1} nitril, 696 cm^{-1} izoindol ve 1600 cm^{-1} simetrik C=O piklerini göstermektedir. Şekil 7.12’de PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW, FT-IR spektrumu verilmiştir.



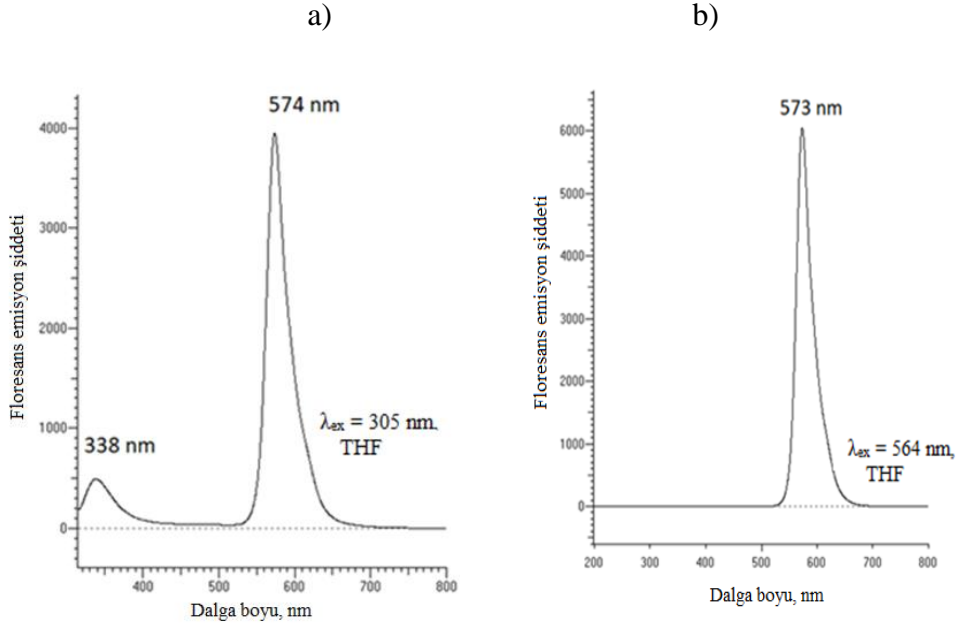
Şekil 7.12. PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

5 mg/10 ml oranında THF çözeltisi ile PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW polibenzoksazin polimeri karıştırıldı. Hem PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW hem de PBZ-2B polibenzoksazin polimerlerinin 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları karşılaştırmalı ölçüldü. PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW, 243, 302 ve 562 nm de keskin pikler gözlemlendi. PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW polibenzoksazin polimeri gün ışığı altında kırmızı renklidir. Şekil 7.13'te PBZ-2B ile PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW'nin karşılaştırmalı UV-VIS spektrumu verilmiştir.



Şekil 7.13. PBZ-2B ve PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW polibenzoksazin polimerlerinin THF çözeltilerinin UV-Vis spektrumları.

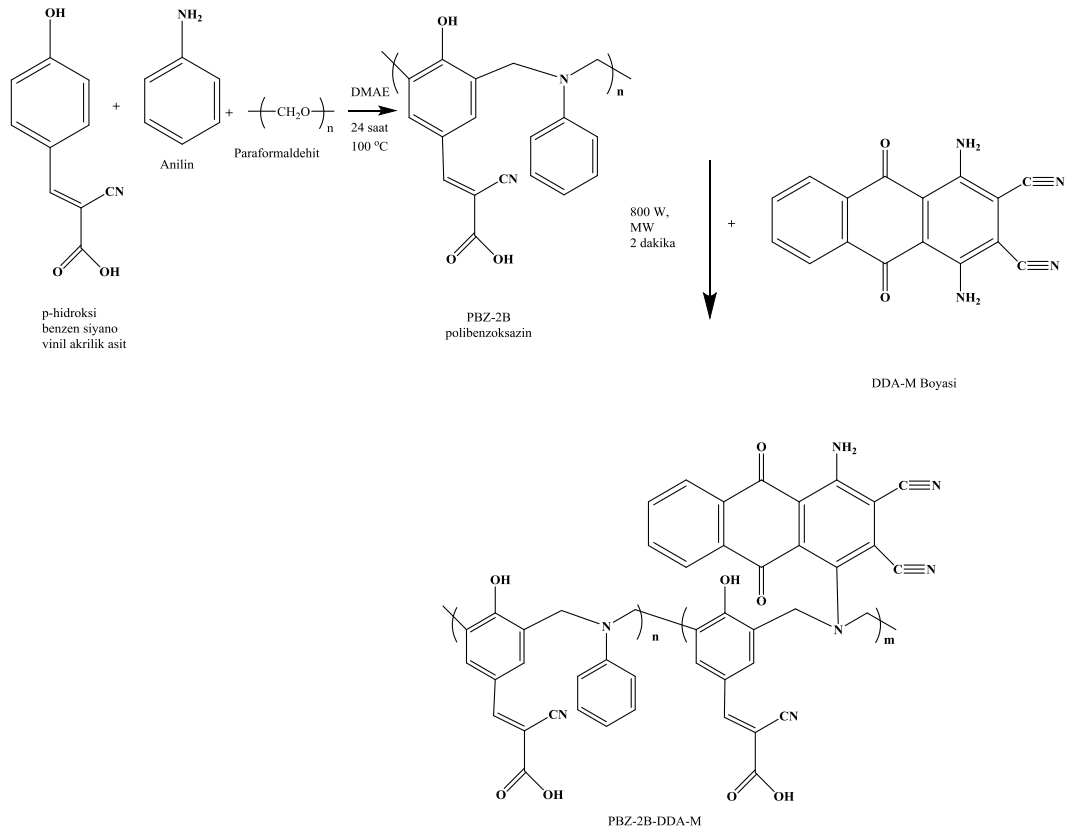
PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW polibenzoksazin polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 305 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 338 ve 574 nm, 564 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 573 nm olarak ölçüldü. PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW polibenzoksazin polimeri floresans ölçümleri için numune THF çözeltisinde çözüldü. Şekil 7.14'te PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW, floresans spektrumu verilmiştir.



Şekil 7.14. PBZ-2B-C1-BsubPc-MW polibenzoksazin polimerinin THF çözeltisinde a)305 ve b)564 nm eksitasyonlarına karşı uyarılmış floresans spektrumları.

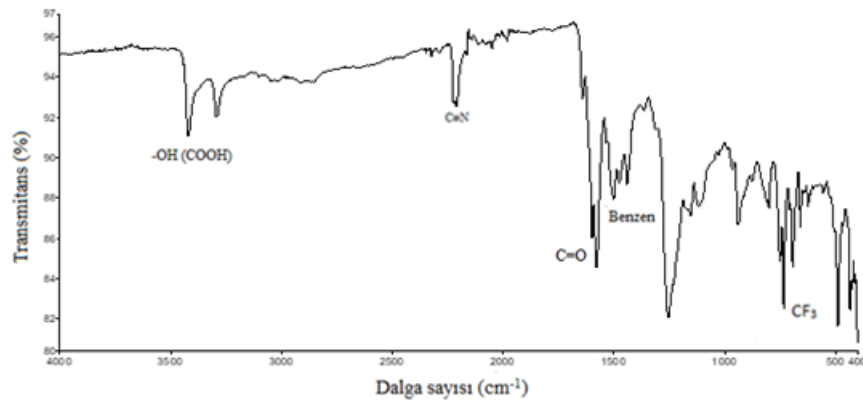
7.5. DDA-M Antrakinon İçeren PBZ-2B Polibenzoksazinlerin Mikrodalga Kullanılarak Sentezi ve Karakterizasyonu

40 mg PBZ-2B polibenzoksazin polimeri tartıldı ve bir cam tüp içerisine alındı. Üzerine 10 mg 1-4 diamino, 2-3 dicyono-9-10 anthraquinane (DDA-M boyası) ilave edildi. Cam tüp, 800 W'da 2 dakika mikrodalga içerisinde bekletildi, termometre yardımı ile ölçülen sıcaklık 61 °C idi. Şekil 7.15'te PBZ-2B-DDA-M-MW reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 7.15. PBZ-2B-DDA-M-MW polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

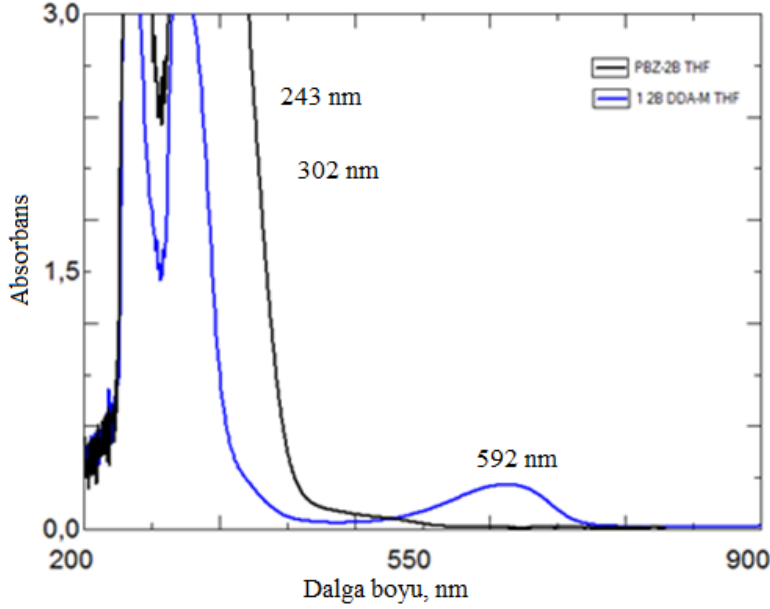
PBZ-2B-DDA-M-MW polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 3500 cm^{-1} karboksil grubuna ait OH, 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası, 750 cm^{-1} CF₃, 2210-2280 cm^{-1} nitril ve 1600 cm^{-1} simetrik C=O piklerini göstermektedir. Şekil 7.16'da PBZ-2B-DDA-M-MW, FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 7.16. PBZ-2B-DDA-M-MW polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

5 mg/10 ml oranında THF çözeltisi ile PBZ-2B-DDA-M-MW polibenzoksazin polimeri karıştırıldı. Hem PBZ-2B-DDA-M-MW hem de PBZ-2B polibenzoksazin

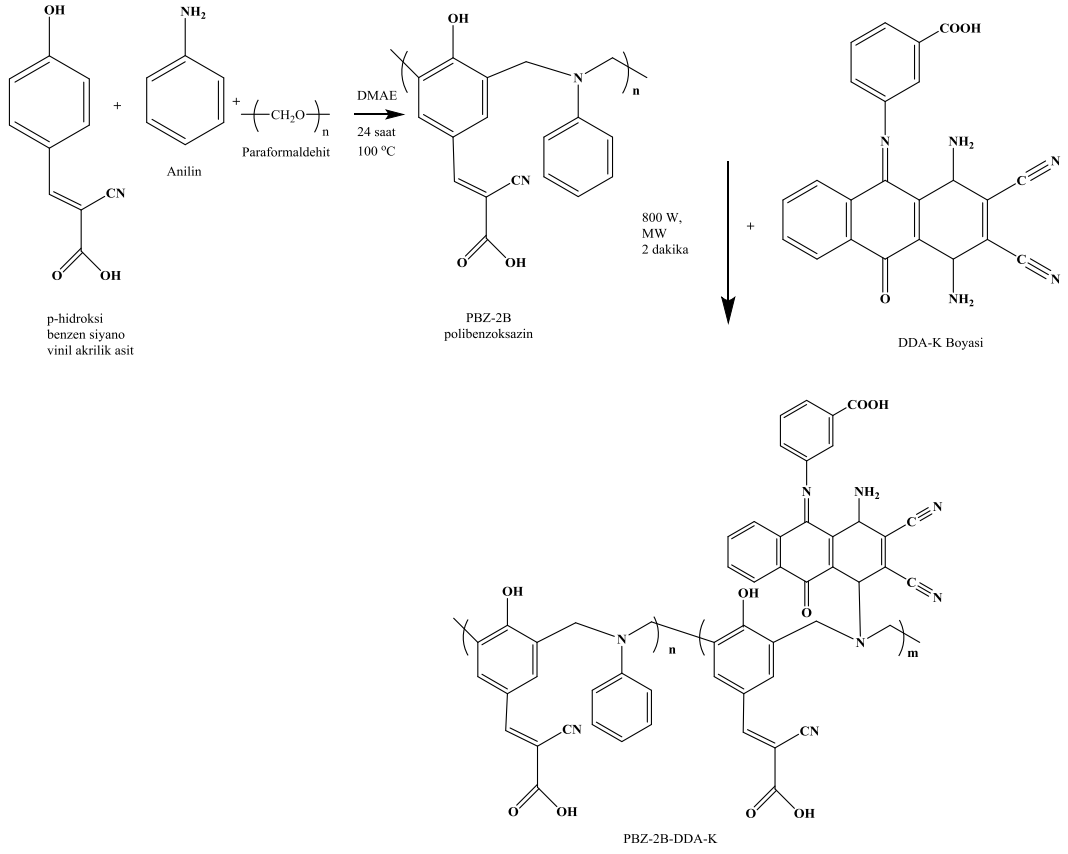
polimerlerinin 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları karşılaştırmalı ölçüldü. PBZ-2B-DDA-M-MW, 243, 302 ve 592 nm de keskin pikler gözlemlendi. PBZ-2B-DDA-M-MW polibenzoksazin polimeri gün ışığı altında kırmızı renklidir. Şekil 7.17’de PBZ-2B ile PBZ-2B-DDA-M-MW’nin karşılaştırmalı UV-VIS spektrumu verilmiştir.



Şekil 7.17. PBZ-2B ve PBZ-2B-DDA-M-MW polibenzoksazin polimerlerinin THF çözeltilerinin UV-Vis spektrumları.

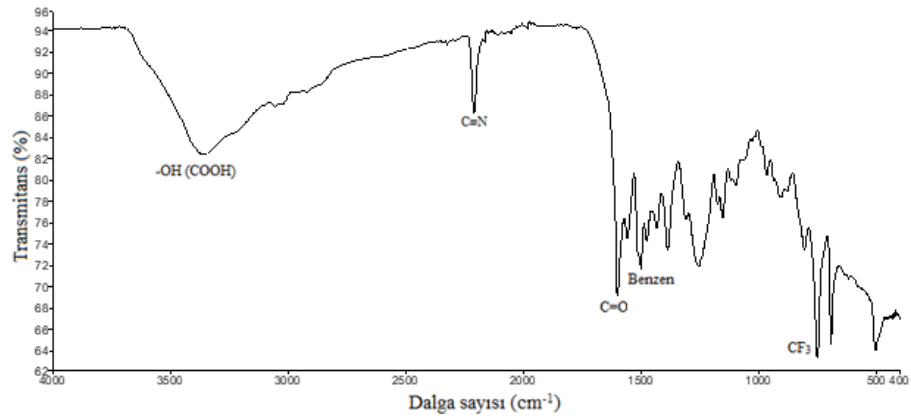
7.6. DDA-K Antrakinon İçeren PBZ-2B Polibenzoksazinlerin Mikrodalga Kullanılarak Sentezi ve Karakterizasyonu

40 mg PBZ-2B polibenzoksazin polimeri bir cam tüp içerisine alındı, üzerine 10 mg DDA-K antrakinon ilave edildi. Sonrasında kuruması için 800 W’da mikrodalgada 2 dakika bekletildi ve termometre ile sıcaklık ölçüldü, ölçülen sıcaklık 61 °C idi. Şekil 7.18’de PBZ-2B-DDA-K-MW reaksiyonu verilmiştir.



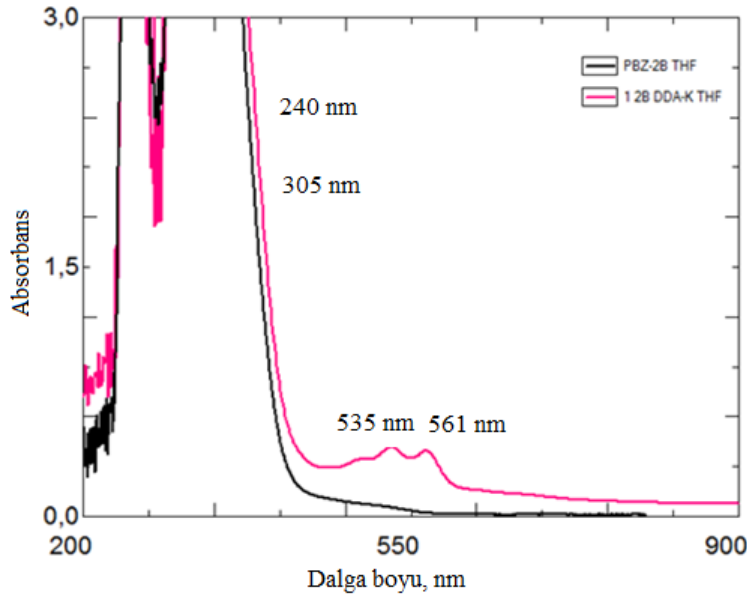
Şekil 7.18. PBZ-2B-DDA-K-MW polibenzoksazin polimerinin sentez reaksiyonu.

PBZ-2B-DDA-K-MW polibenzoksazin polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüldü. FT-IR spektrumu, 3500 cm^{-1} karboksil grubuna ait OH, 2210-2280 cm^{-1} nitril, 1600 cm^{-1} simetrik C=O, 1400-1500 cm^{-1} benzen halkası ve 750 cm^{-1} CF₃, piklerini göstermektedir. Şekil 7.19’da PBZ-2B-DDA-K-MW, FT-IR spektrumu verilmiştir.



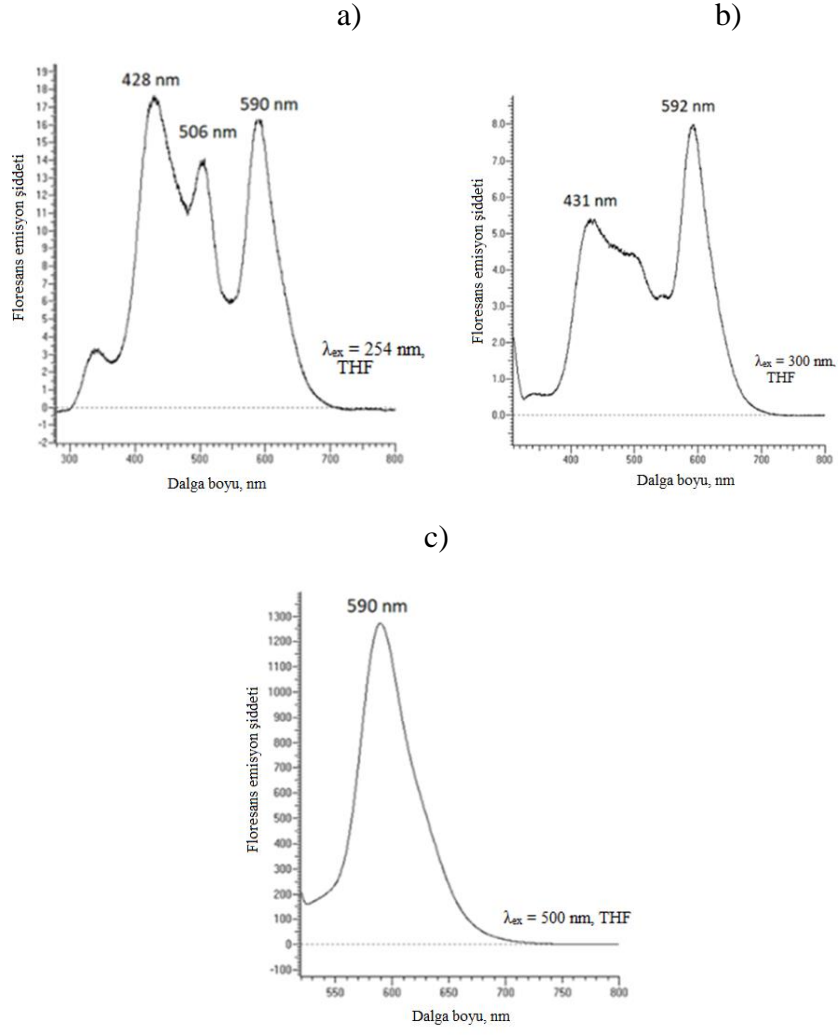
Şekil 7.19. PBZ-2B-DDA-K-MW polibenzoksazin polimerinin FT-IR yapı tayini.

5 mg/10 ml oranında THF çözeltisi ile PBZ-2B-DDA-K-MW polibenzoksazin polimeri karıştırıldı. Hem PBZ-2B-DDA-K-MW hem de PBZ-2B polibenzoksazin polimerlerinin 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları karşılaştırmalı ölçüldü. PBZ-2B-DDA-K-MW, 240, 305, 535 ve 561 nm de keskin pikler gözlemlendi. PBZ-2B-DDA-K-MW polibenzoksazin polimeri gün ışığı altında kırmızı renklidir. Şekil 7.20’de PBZ-2B ile PBZ-2B-DDA-K-MW’nin karşılaştırmalı UV-VIS spektrumu verilmiştir.



Şekil 7.20. PBZ-2B ve PBZ-2B-DDA-K-MW polibenzoksazin polimerlerinin THF çözeltilerinin UV-Vis spektrumları.

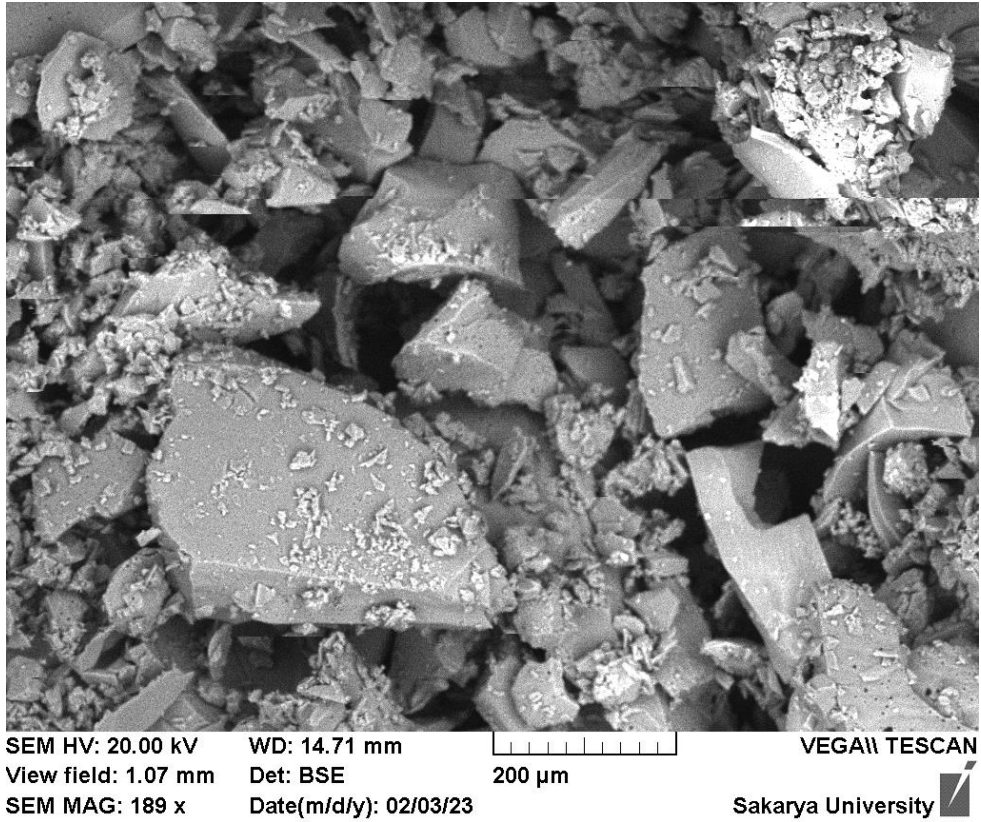
PBZ-2B-DDA-K-MW polibenzoksazin polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 254 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 428, 506 ve 590 nm, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 431 ve 592 nm, 500 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 590 nm olarak ölçüldü. PBZ-2B-DDA-K-MW polibenzoksazin polimeri floresans ölçümleri için numune THF çözeltisinde çözüldü. Şekil 7.21’de PBZ-2B-DDA-K-MW, floresans spektrumu verilmiştir.



8. SENTEZLENEN YENİ TİP POLİBENZOKSAZİN POLİMERLERİNİN ANALİZLERİ

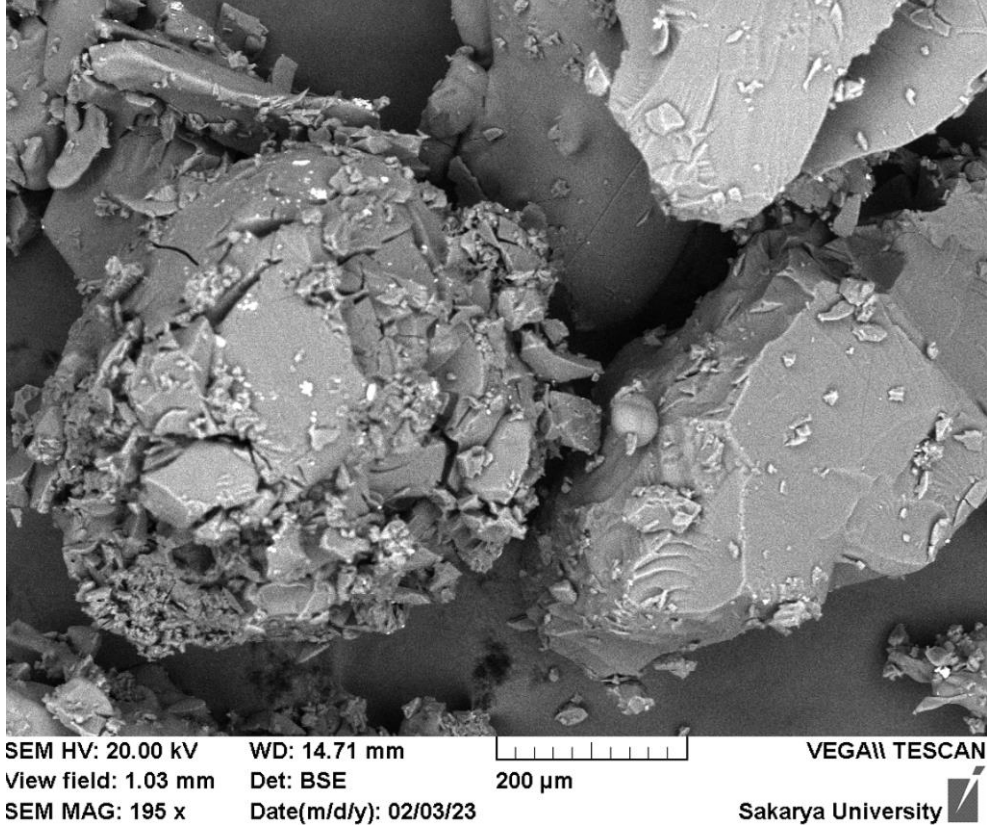
8.1. Polibenzoksazinlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak PBZ-H1 polimer yüzeyinin yakınlştırılarak ve 200 mikron ölçekle görüntülenmesi gerçekleştirildi. PBZ-H1 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü Şekil 8.1'de verilmiştir.



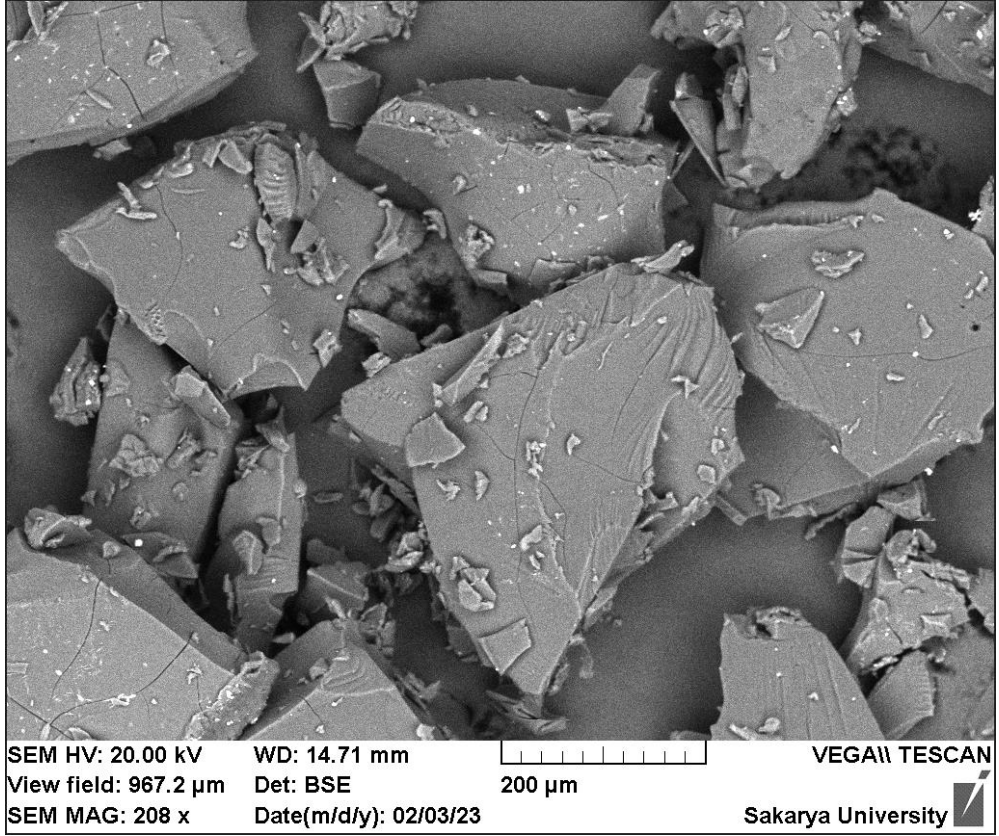
Şekil 8.1. PBZ-H1 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile PBZ-H2 polimer yüzeyi yakın planda ve 200 mikron ölçekle görüntüldü. PBZ-H2 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü Şekil 8.2'de verilmiştir.



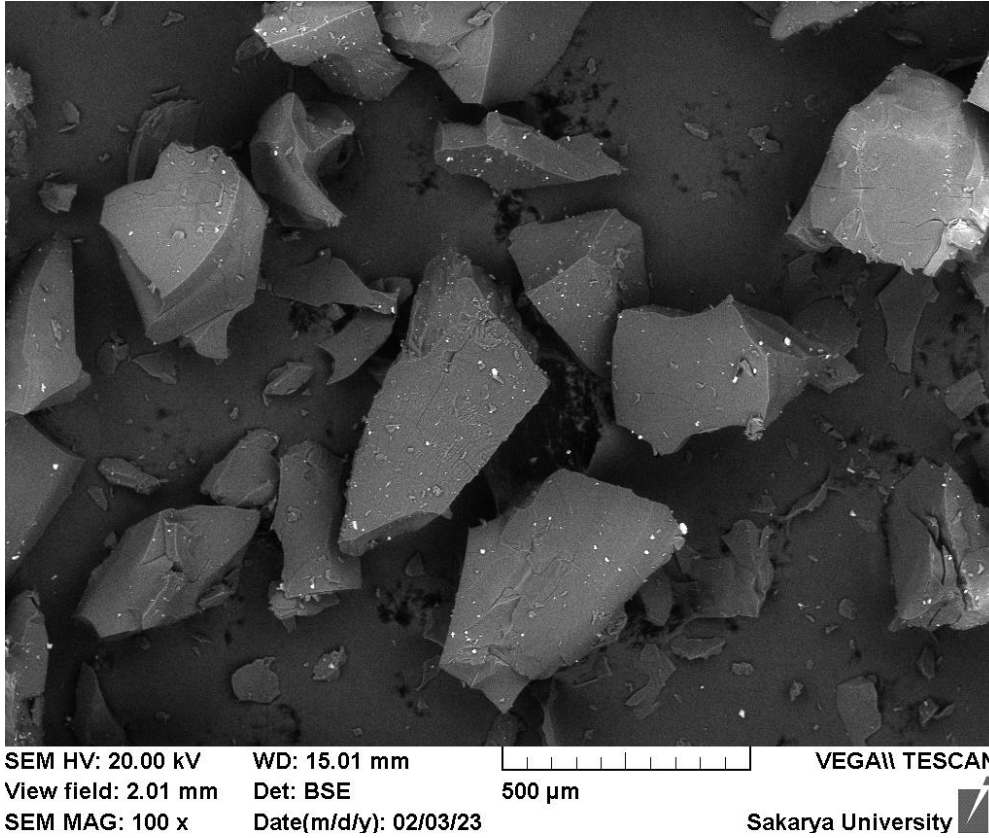
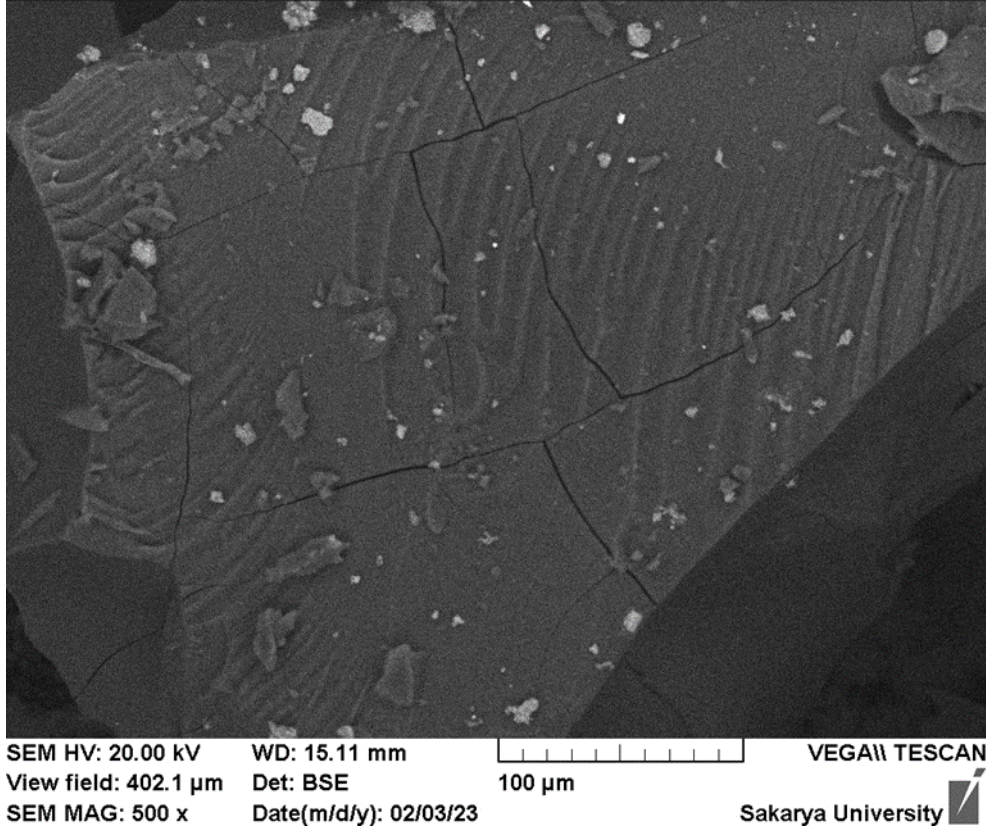
Şekil 8.2. PBZ-H2 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.

PBZ-H3 polimer yüzeyi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yakın planda ve 200 mikron ölçekle görüntülendi. PBZ-H3 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü Şekil 8.3'te verilmiştir.



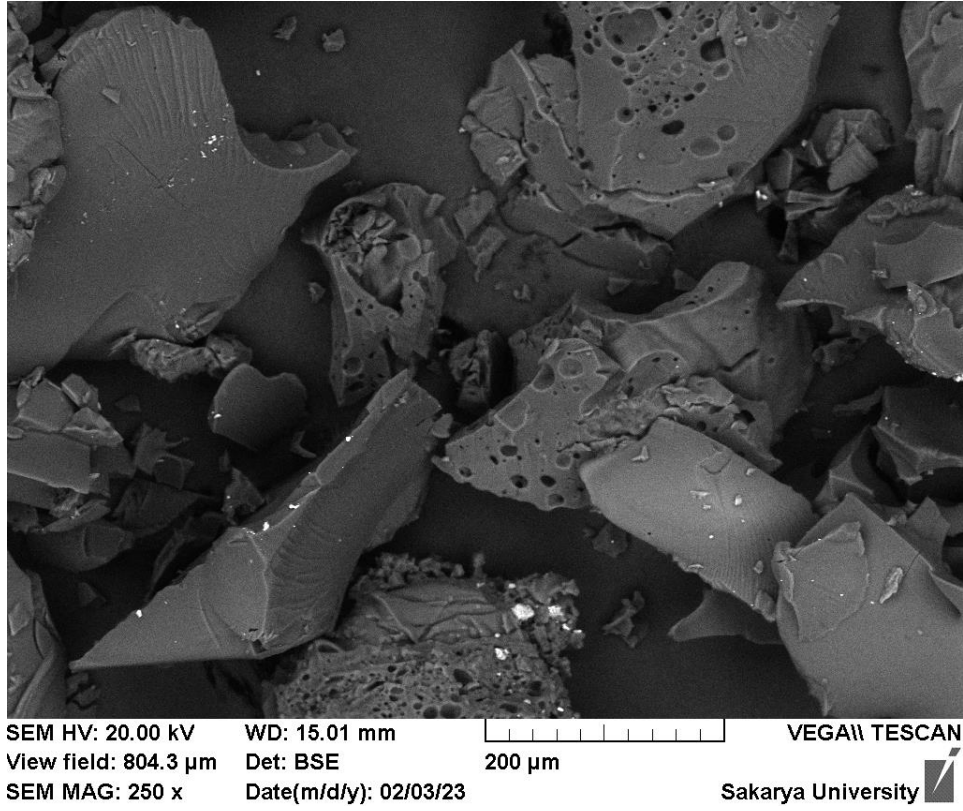
Şekil 8.3. PBZ-H3 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile PBZ-U3 polimer yüzeyi yakın planda, 100 ve 500 mikron ölçeklerde görüntülendi. PBZ-U3 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüleri Şekil 8.4'te verilmiştir.



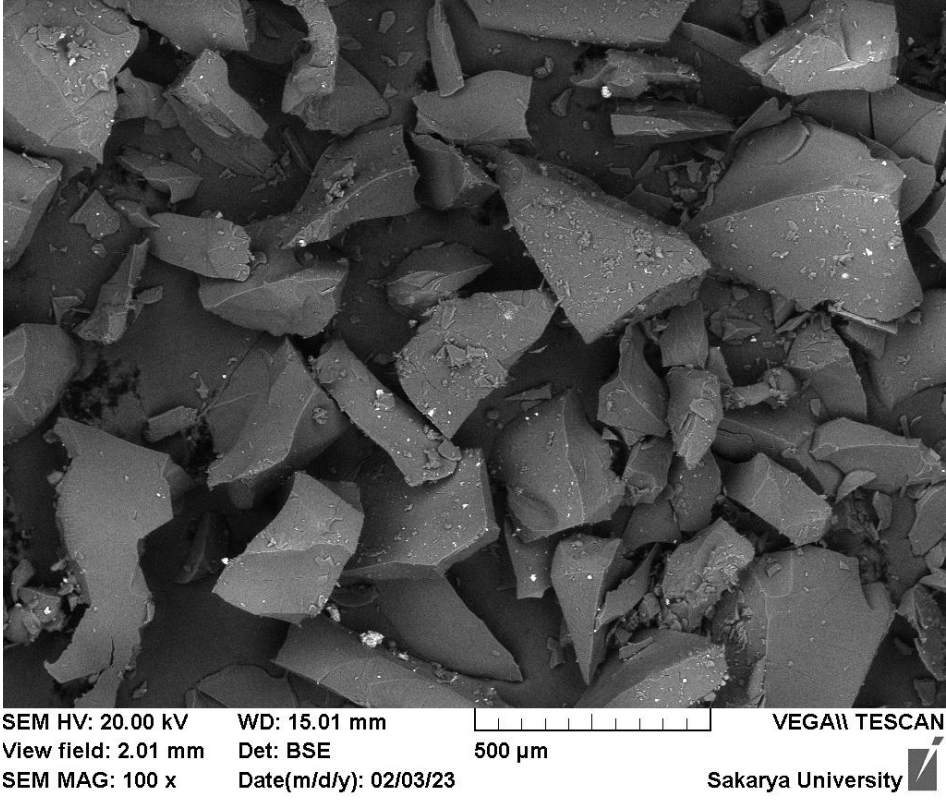
Şekil 8.4. PBZ-U3 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüleri.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak PBZ-U4 polimer yüzeyinin yakınlştırılarak ve 200 mikron ölçekle görüntülenmesi gerçekleştirildi. PBZ-U4 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü Şekil 8.5'te verilmiştir.



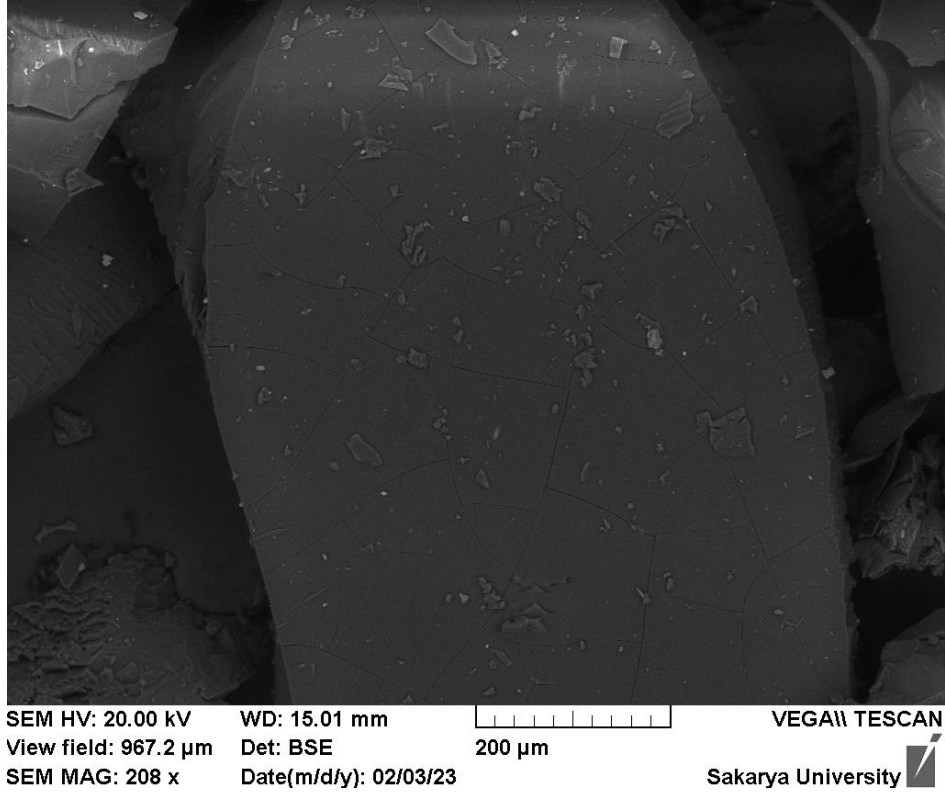
Şekil 8.5. PBZ-U4 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.

PBZ-U5 polimer yüzeyi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yakın planda ve 500 mikron ölçekle görüntüendi. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü Şekil 8.6'da verilmiştir.



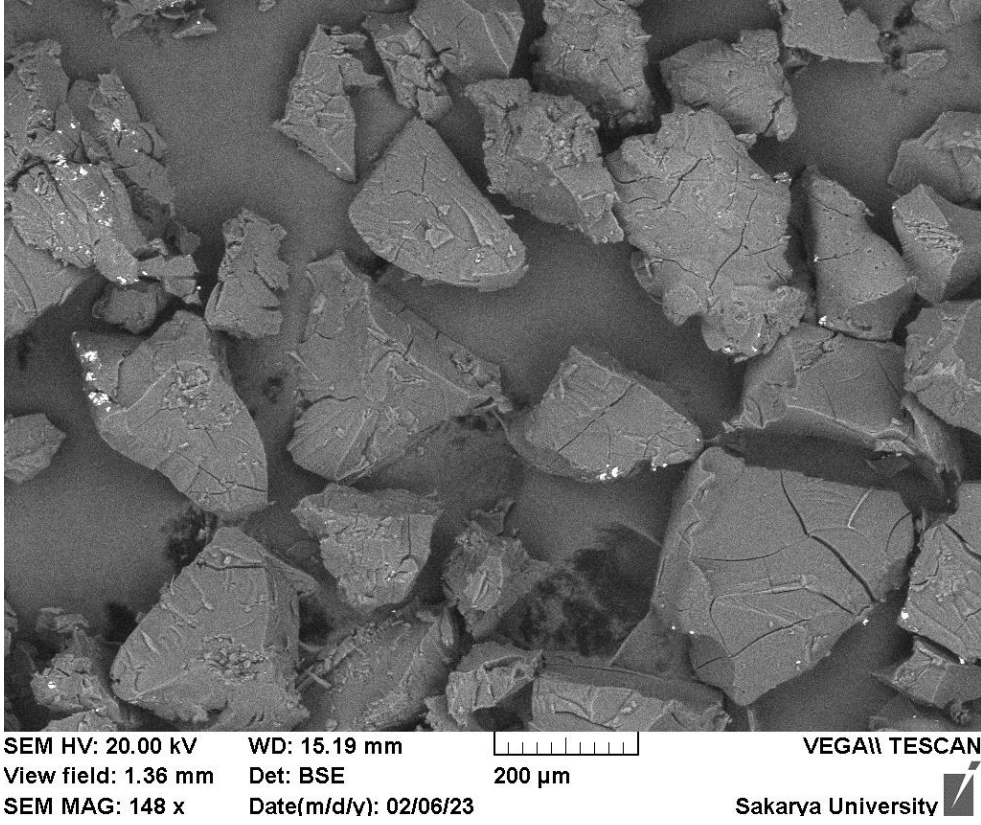
Şekil 8.6. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak PBZ-U6 polimer yüzeyinin yakınlaştırılarak ve 200 mikron ölçekle görüntülenmesi gerçekleştirildi. PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü Şekil 8.7’de verilmiştir.



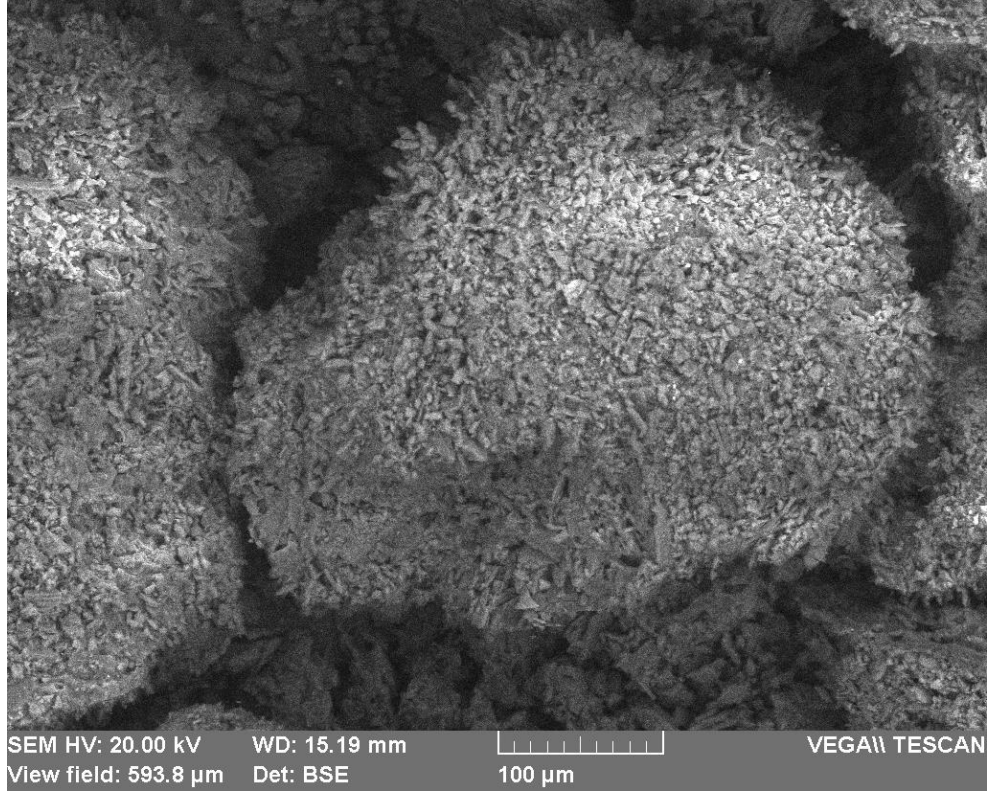
Şekil 8.7. PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile PBZ-3A polimer yüzeyi yakın planda ve 200 mikron ölçekle görüntülendi. PBZ-3A polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü Şekil 8.8’de verilmiştir.



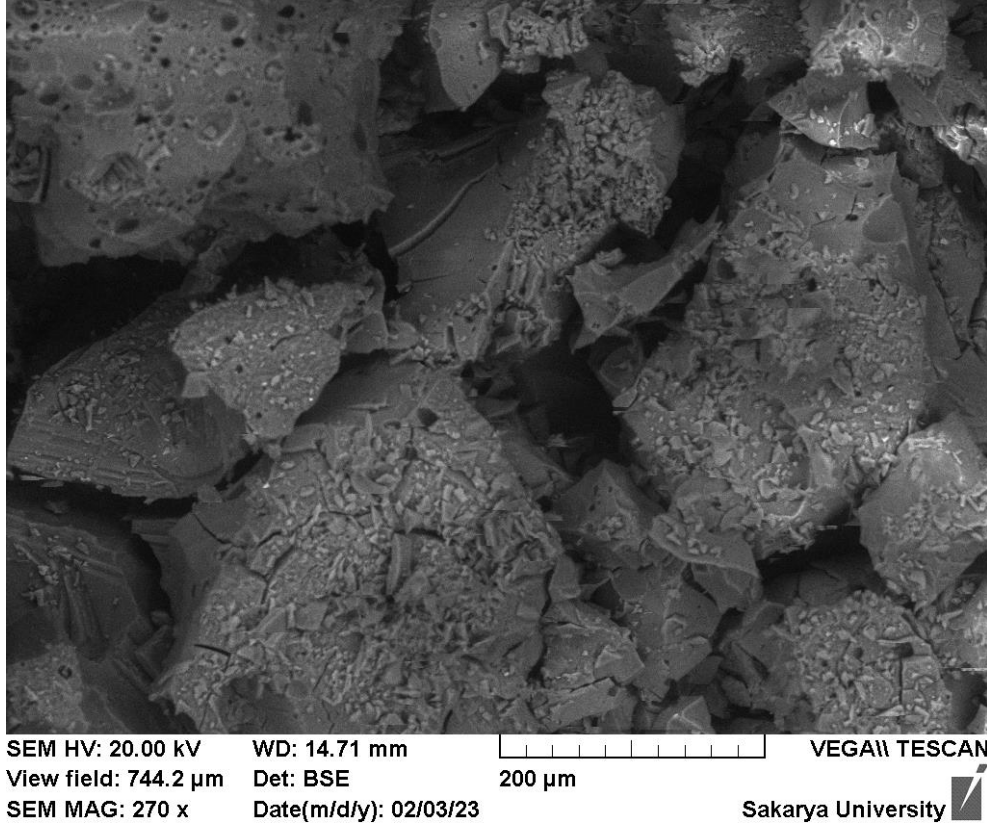
Şekil 8.8. PBZ-3A polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.

PBZ-3B polimer yüzeyi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yakın planda ve 100 mikron ölçekle görüntülendi. PBZ-3B polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü Şekil 8.9’da verilmiştir.



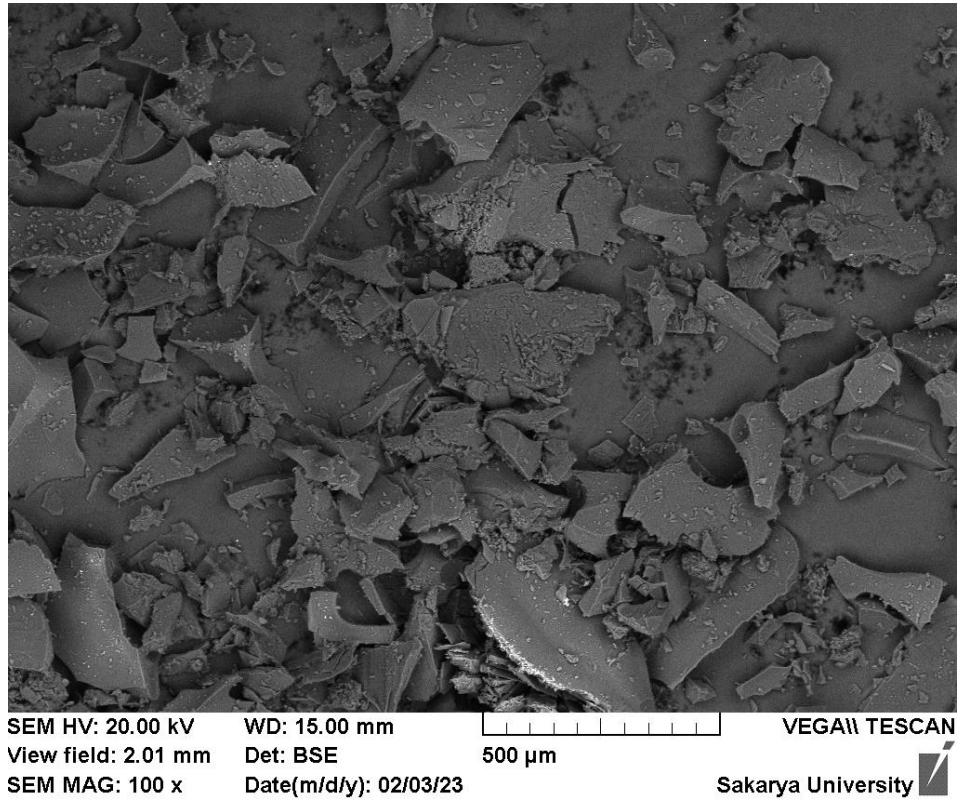
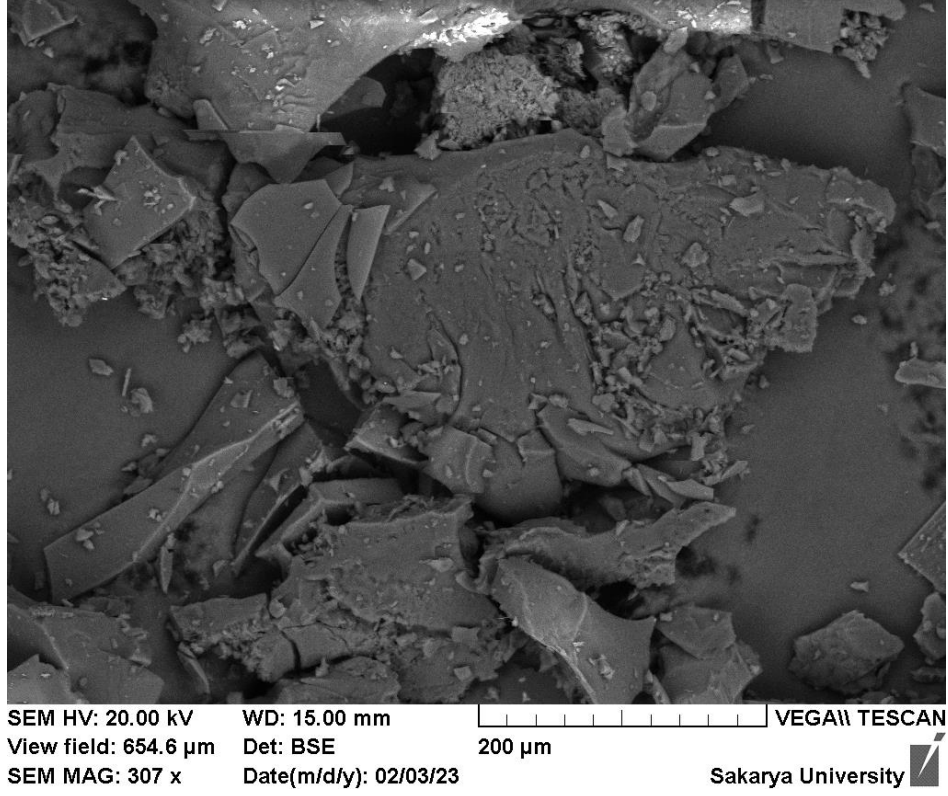
Şekil 8.9. PBZ-3B polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak PBZ-4A polimer yüzeyinin yakınlştırılarak ve 200 mikron ölçekle görüntülenmesi gerçekleştirildi. PBZ-4A polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü Şekil 8.10'da verilmiştir.



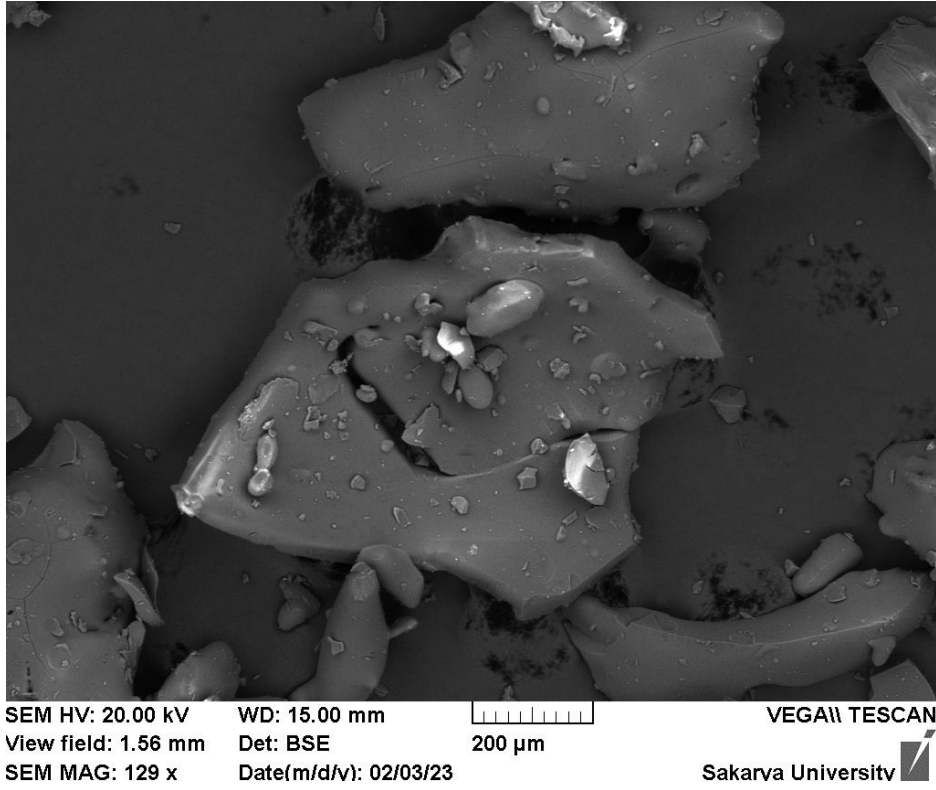
Şekil 8.10. PBZ-4A polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile PBZ-4B polimer yüzeyi yakın planda, 200 ve 500 mikron ölçeklerde görüntülendi. PBZ-4B polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüleri Şekil 8.11’de verilmiştir.



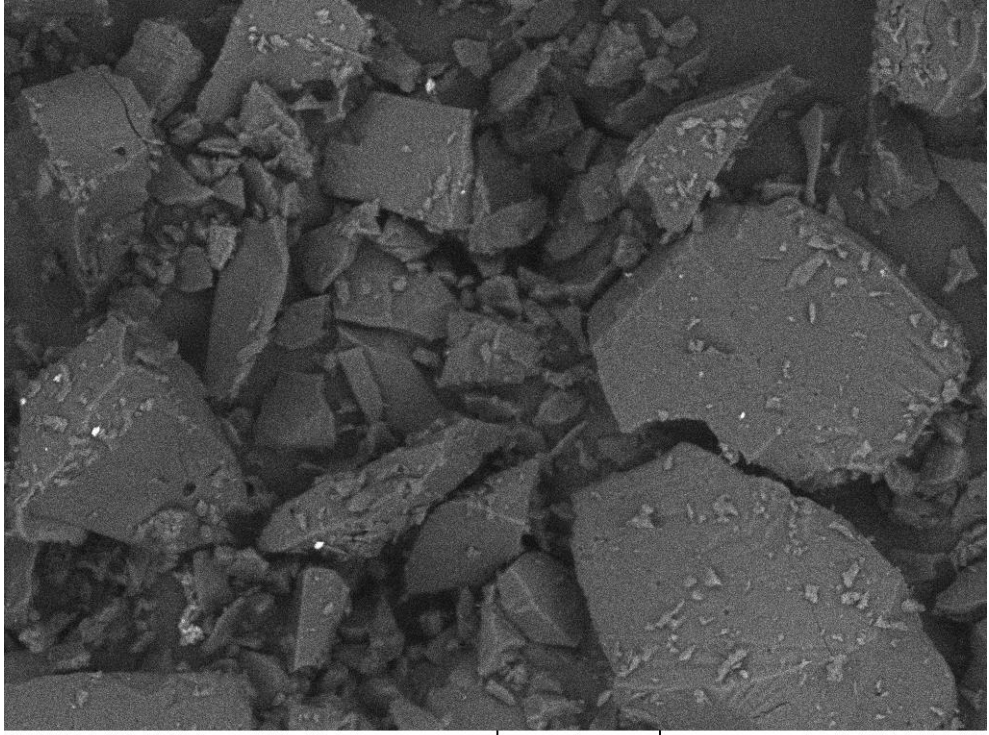
Şekil 8.11. PBZ-4B polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüleri.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile PBZ-F1 polimer yüzeyi yakın planda ve 200 mikron ölçekle görüntüledi. PBZ-F1 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü Şekil 8.12’de verilmiştir.

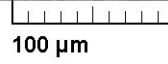


Şekil 8.12. PBZ-F1 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.

PBZ-F2 polimer yüzeyi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yakın planda, 100 ve 500 mikron ölçeklerde görüntüledi. PBZ-F2 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüleri Şekil 8.13’te verilmiştir.

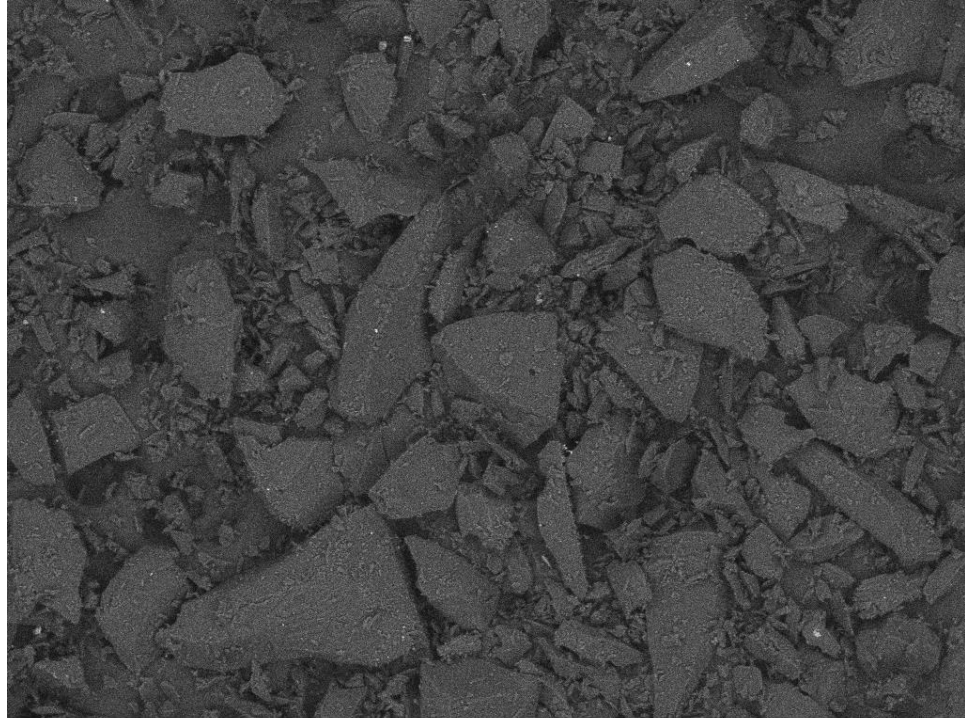


SEM HV: 20.00 kV WD: 15.19 mm
View field: 606.1 μm Det: BSE
SEM MAG: 332 x Date(m/d/y): 02/06/23



VEGA\\ TESCAN

Sakarya University



SEM HV: 20.00 kV WD: 15.19 mm
View field: 2.01 mm Det: BSE
SEM MAG: 100 x Date(m/d/y): 02/06/23

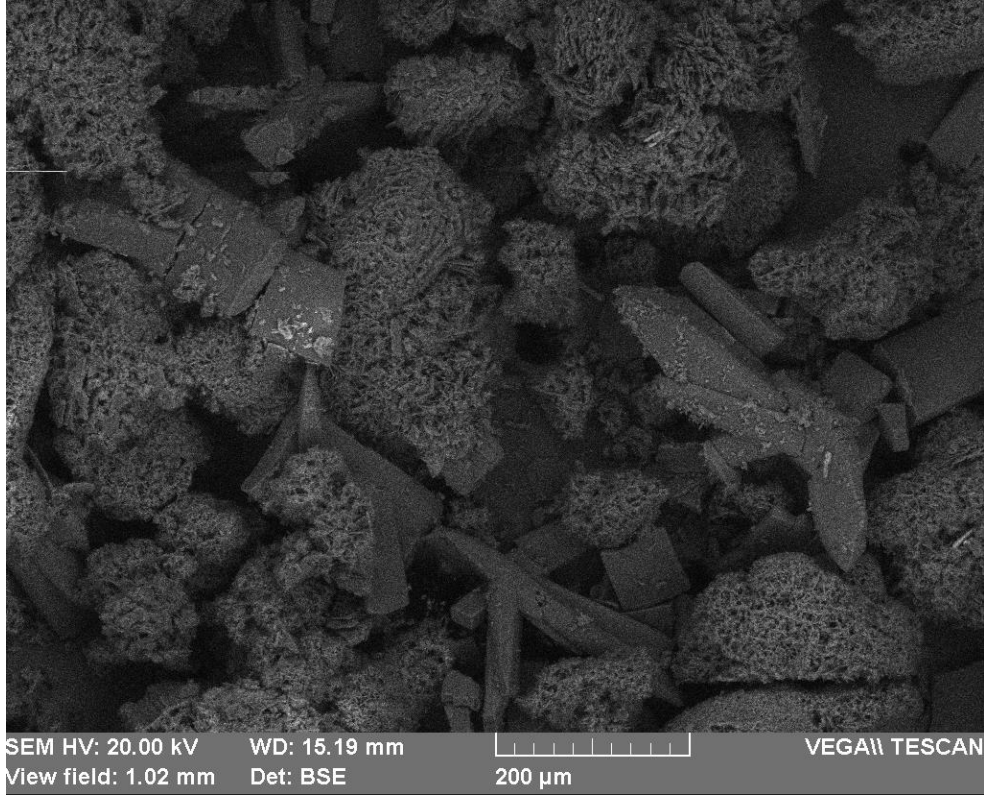


VEGA\\ TESCAN

Sakarya University

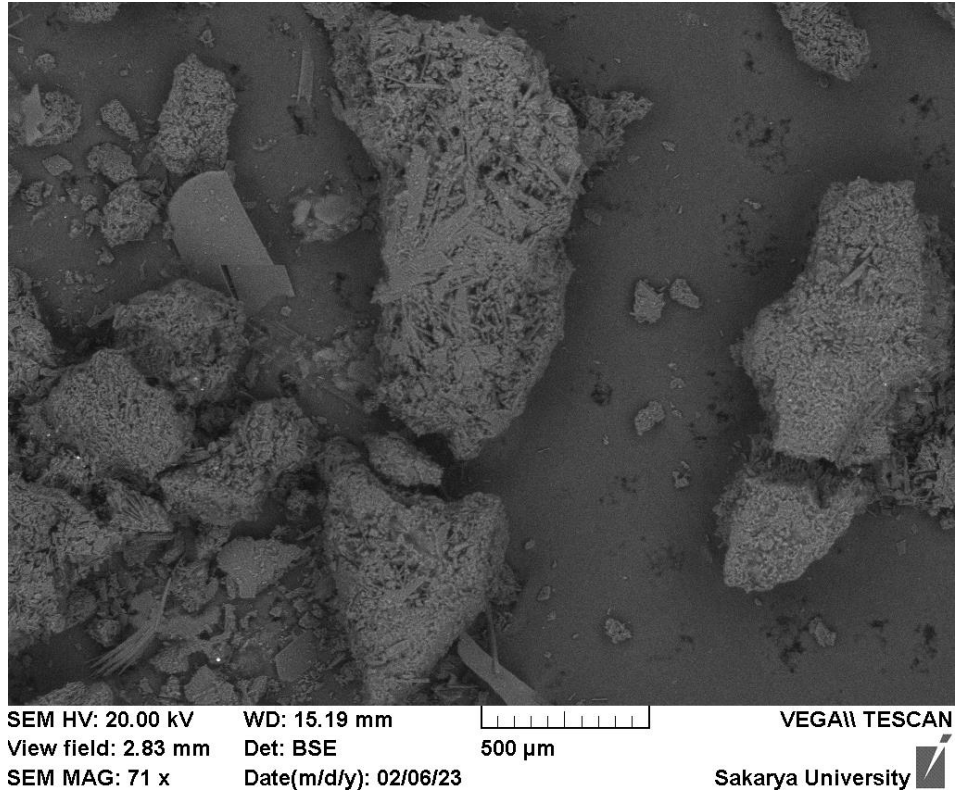
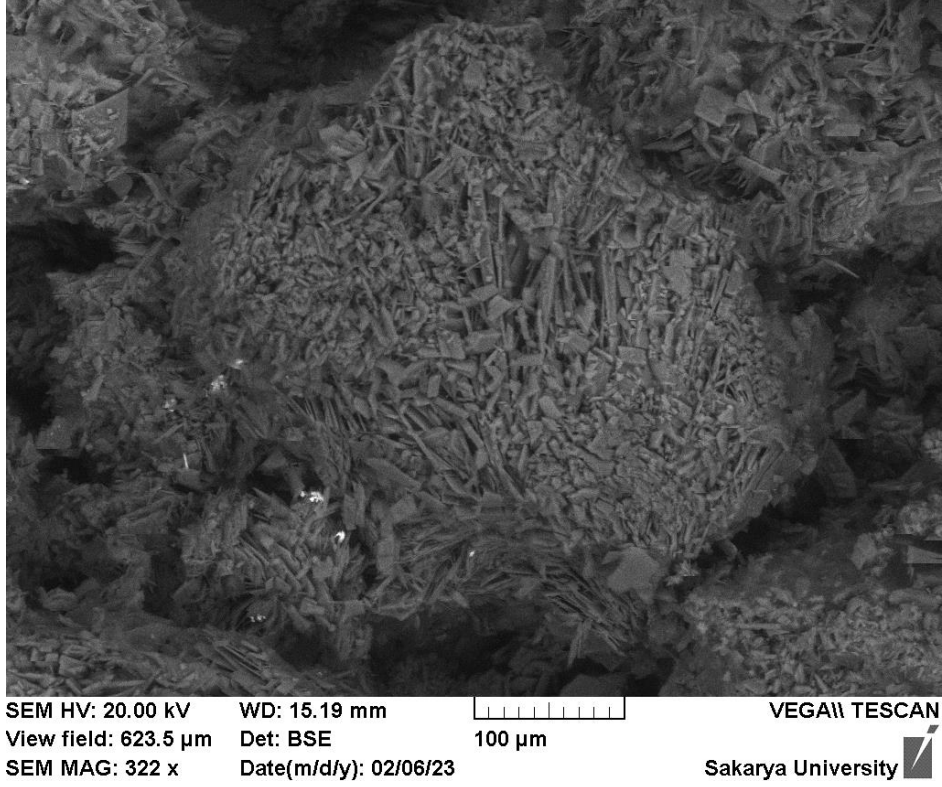
Şekil 8.13. PBZ-F2 polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüleri.

2T başlangıç maddesinin yüzeyi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yakın planda ve 200 mikron ölçekle görüntüledi. 2T başlangıç maddesinin SEM görüntüsü Şekil 8.14'te verilmiştir.



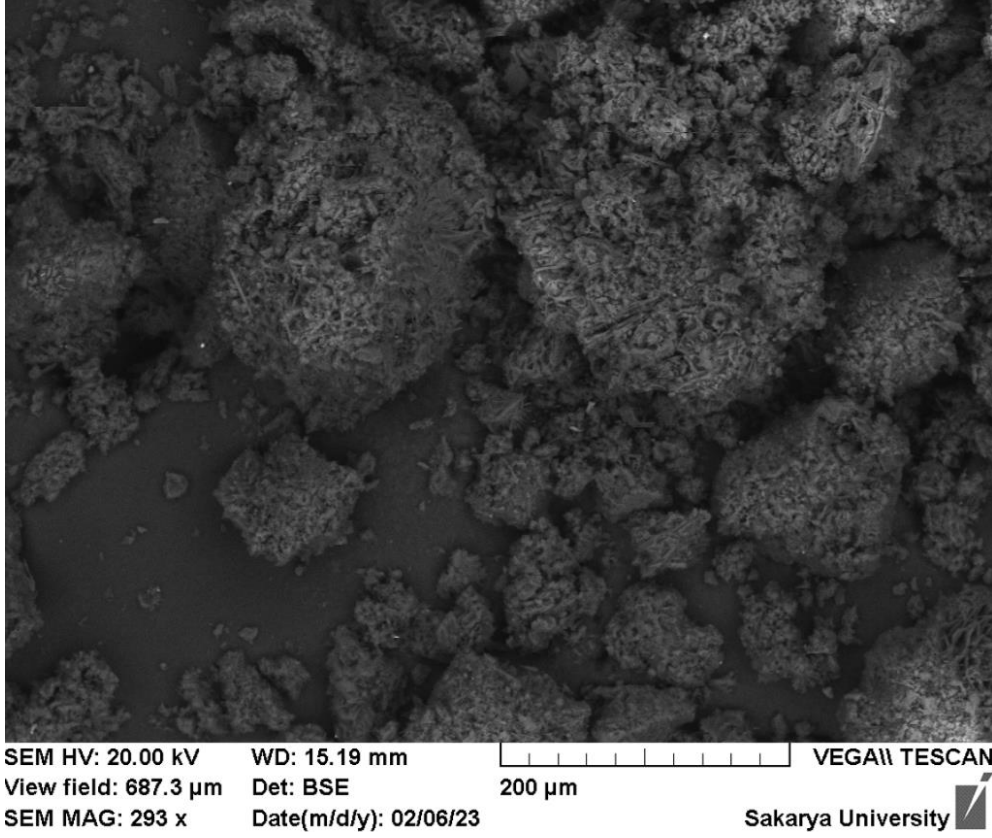
Şekil 8.14. 2T başlangıç maddesinin SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile 3T başlangıç maddesinin yüzeyi, yakın planda, 100 ve 500 mikron ölçeklerde görüntüledi. 3T başlangıç maddesinin SEM görüntüleri Şekil 8.15'te verilmiştir.



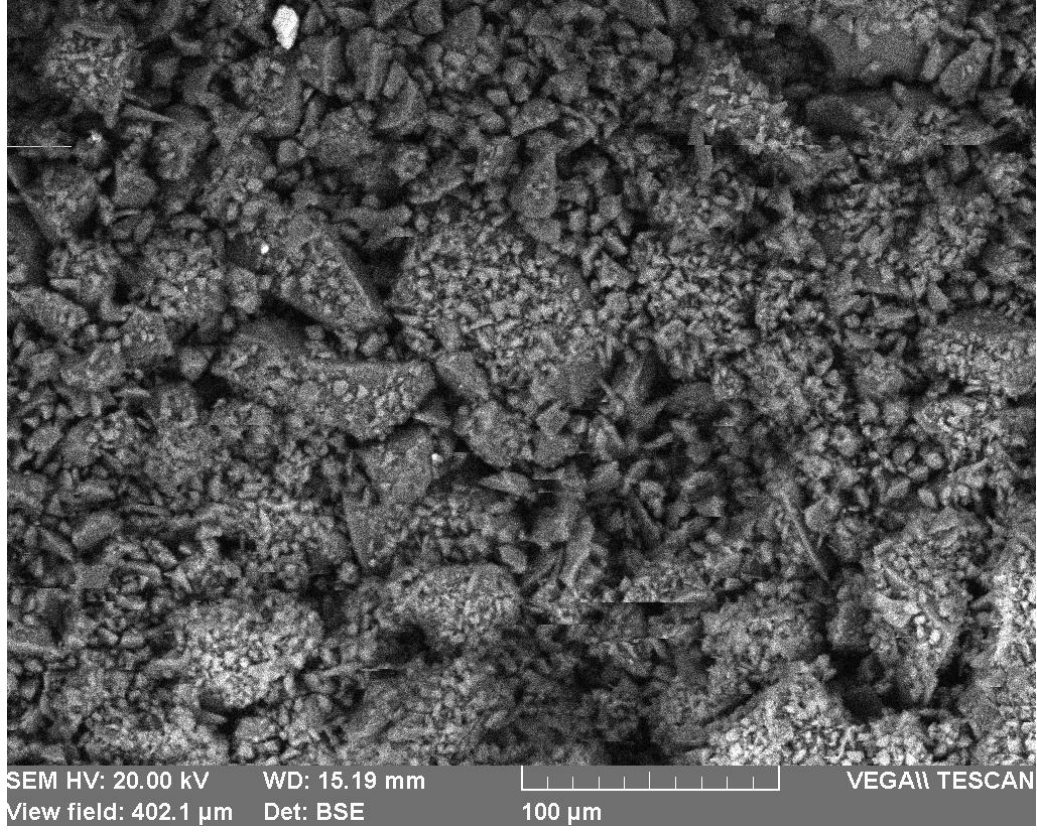
Şekil 8.15. 3T başlangıç maddesinin SEM görüntüleri.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak PBZ-2AT polimer yüzeyinin yakınlştırılarak ve 200 mikron ölçekle görüntülenmesi gerçekleştirildi. PBZ-2AT polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü Şekil 8.16'da verilmiştir.



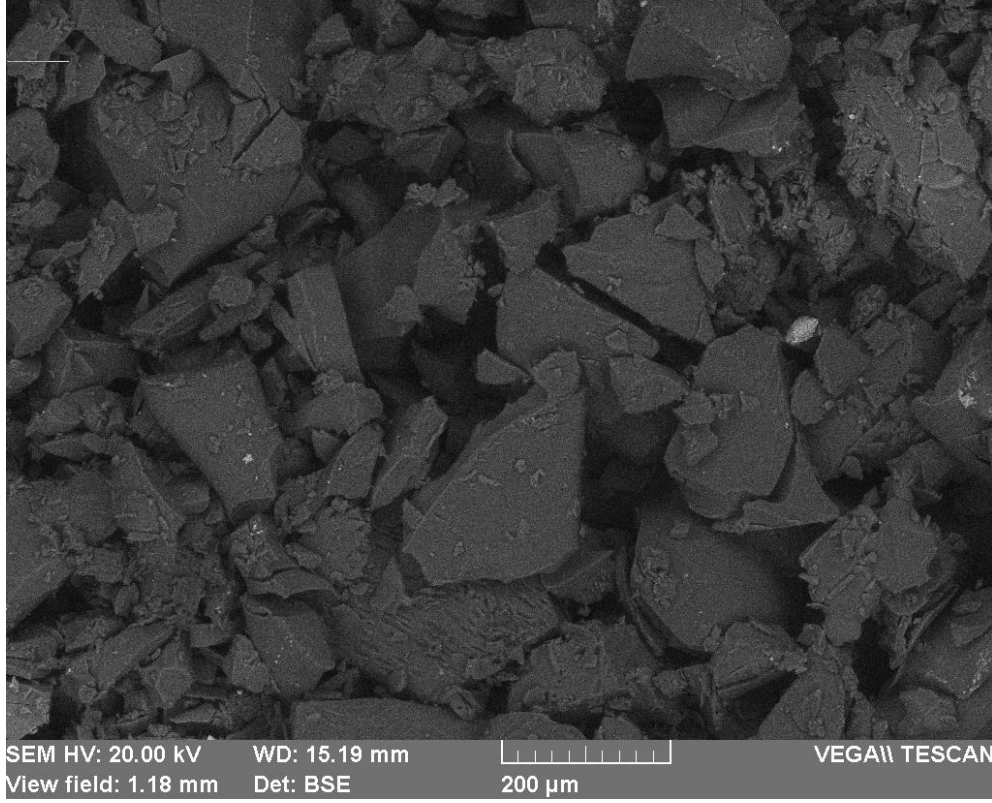
Şekil 8.16. PBZ-2AT polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak PBZ-3BT polimer yüzeyinin yakınlaştırılarak ve 100 mikron ölçekle görüntülenmesi gerçekleştirildi. PBZ-3BT polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü Şekil 8.17’de verilmiştir.



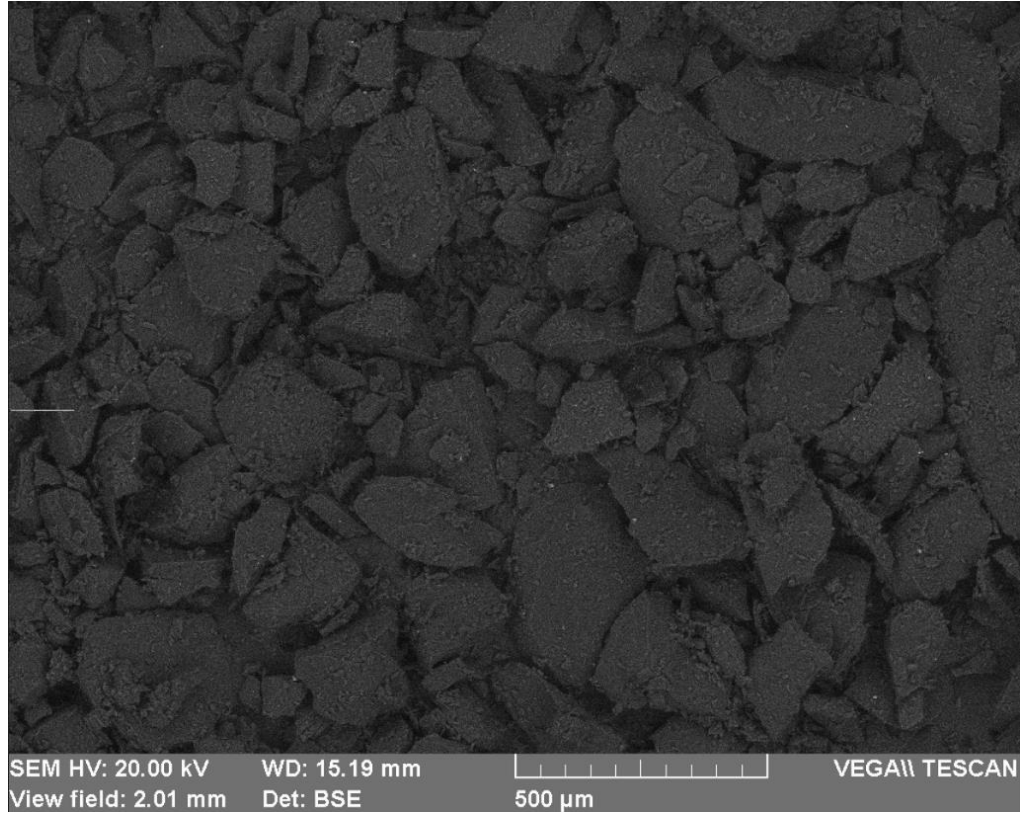
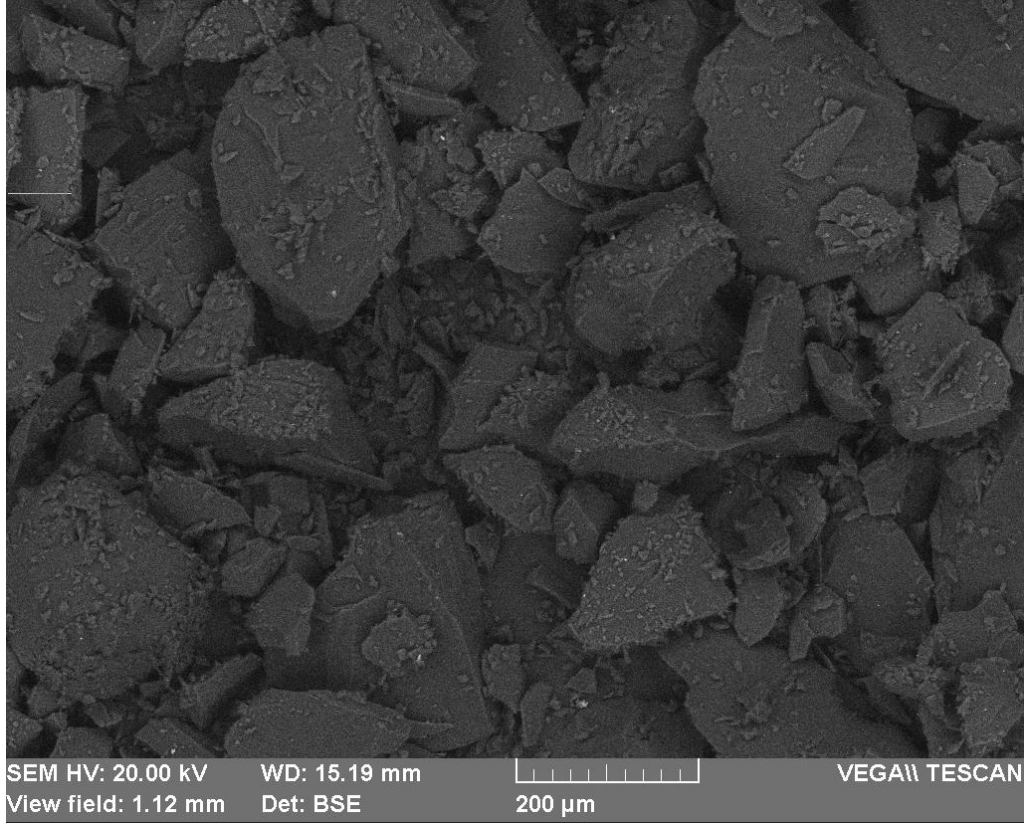
Şekil 8.17. PBZ-3BT polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.

PBZ-2A polimer yüzeyi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yakın planda ve 200 mikron ölçekle görüntülendi. PBZ-2A polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü Şekil 8.18’de verilmiştir.



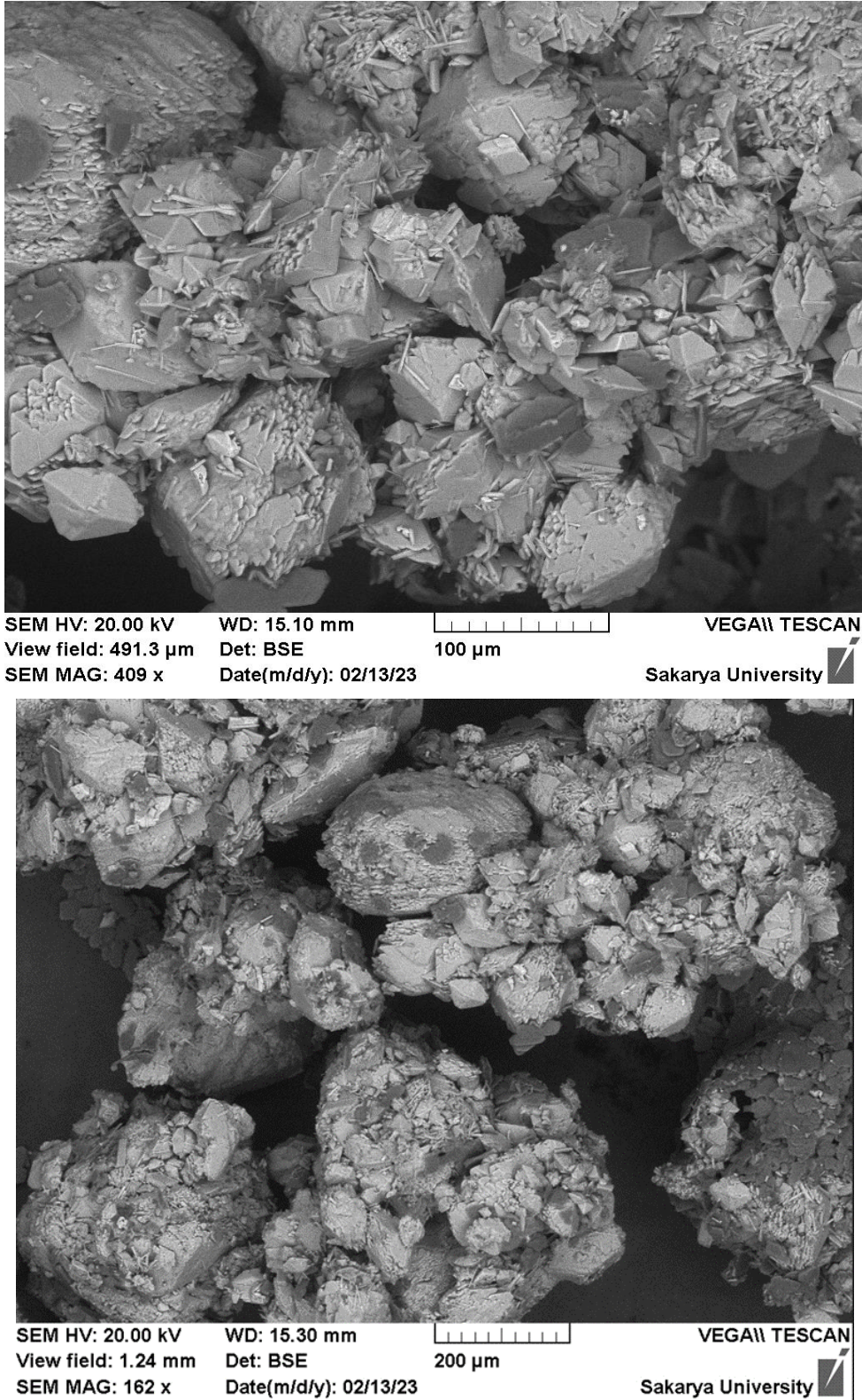
Şekil 8.18. PBZ-2A polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.

PBZ-2B polimer yüzeyi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yakın planda, 200 ve 500 mikron ölçeklerde görüntülendi. PBZ-2B polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüleri Şekil 8.19’da verilmiştir.



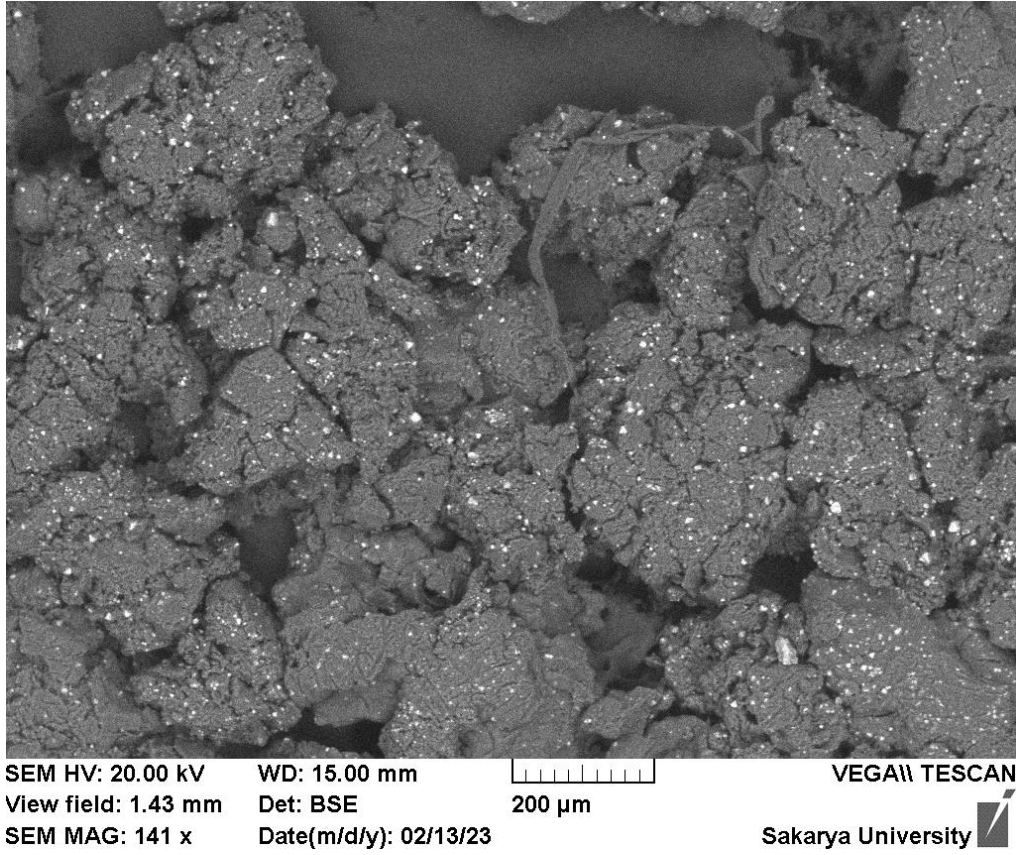
Şekil 8.19. PBZ-2B polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüleri.

HO-Bodipy boya molekül yüzeyi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yakın planda, 100 ve 200 mikron ölçeklerde görüntülendi. HO-Bodipy boya molekülünün SEM görüntüleri Şekil 8.20’de verilmiştir.



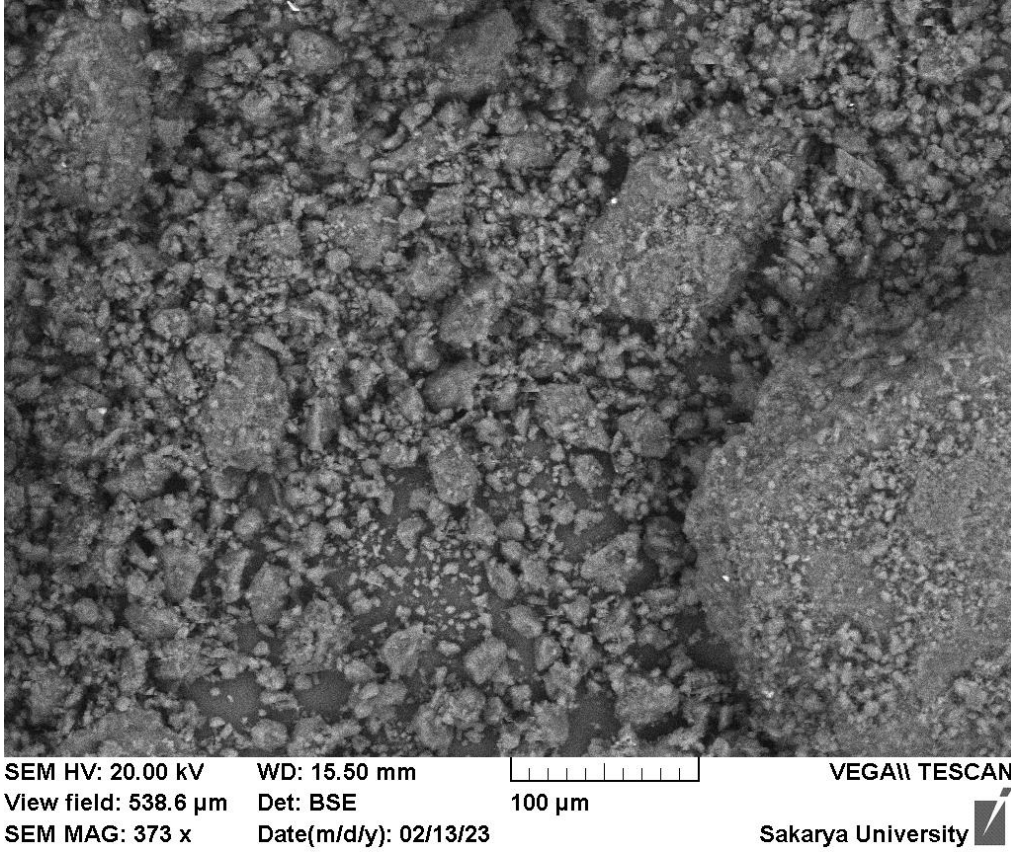
Şekil 8.20. HO-Bodipy boya molekülünün SEM görüntüleri.

DDA-K boya molekül yüzeyi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yakın planda ve 200 mikron ölçekle görüntülendi. DDA-K boya molekülünün SEM görüntüsü Şekil 8.21’de verilmiştir.



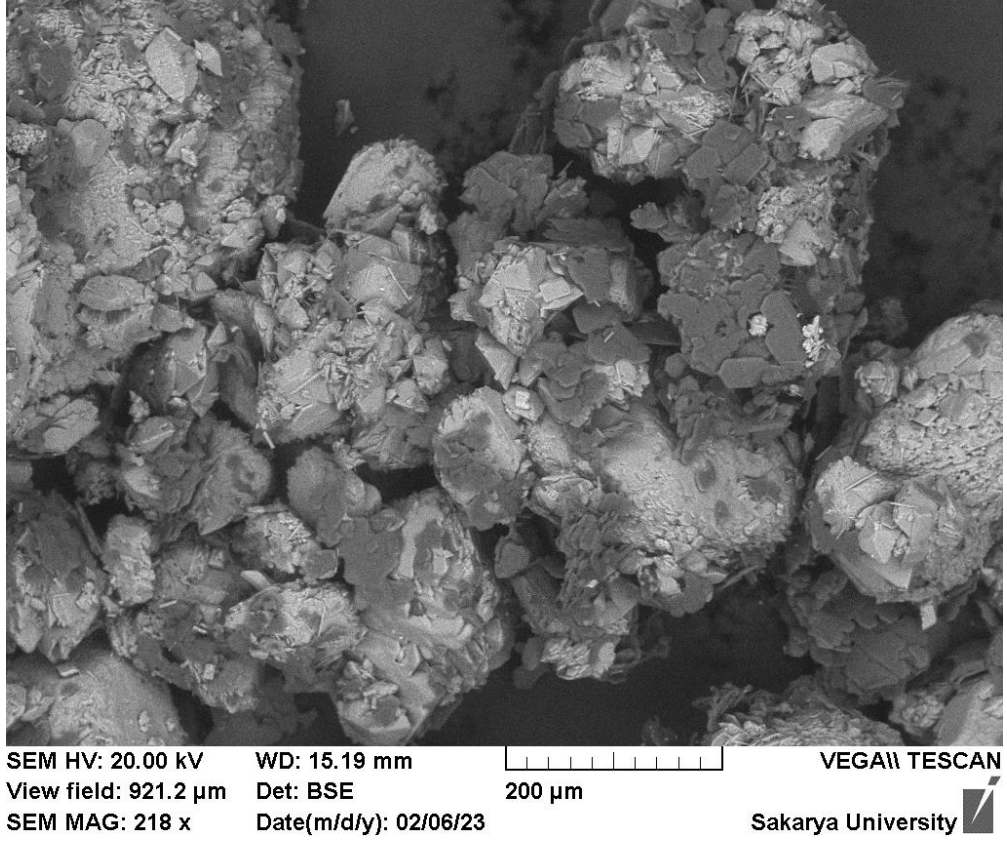
Şekil 8.21. DDA-K boya molekülünün SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak DDA-M boya molekül yüzeyinin yaklaşıtırlarak ve 100 mikron ölçekle görüntülenmesi gerçekleştirildi. DDA-M boya molekülünün SEM görüntüsü Şekil 8.22’de verilmiştir.



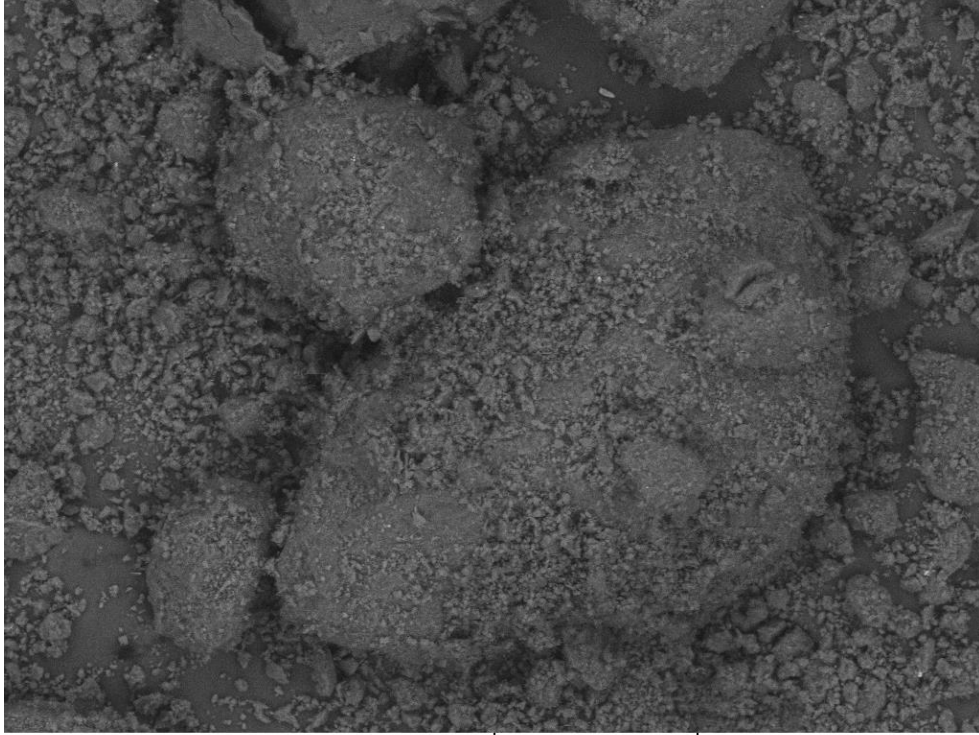
Şekil 8.22. DDA-M boya molekülünün SEM görüntüsü.

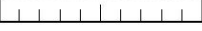

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak PBZ-2A-HO-Bodipy polimer yüzeyinin yakınlaştırılarak ve 200 mikron ölçekle görüntülenmesi gerçekleştirildi. PBZ-2A-HO-Bodipy polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü Şekil 8.23'te verilmiştir.

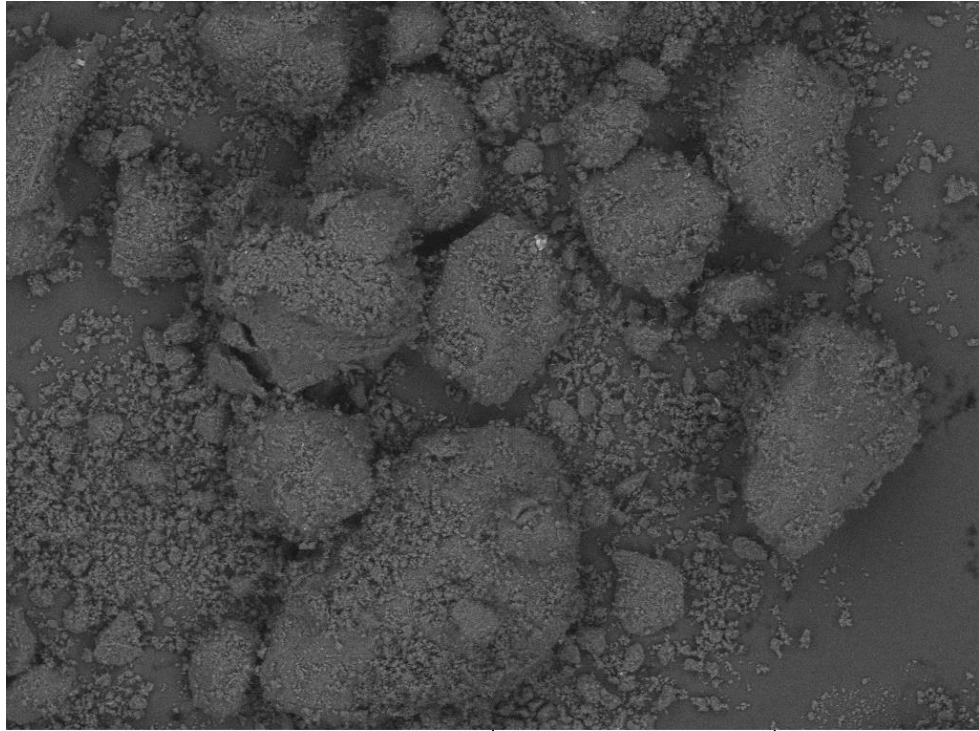


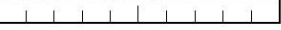

Şekil 8.23. PBZ-2A-HO-Bodipy polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile PBZ-2B-DDA-M-MW polimer yüzeyi, yakın planda, 200 ve 500 mikron ölçeklerde görüntülendi. PBZ-2B-DDA-M-MW polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüleri Şekil 8.24'te verilmiştir.



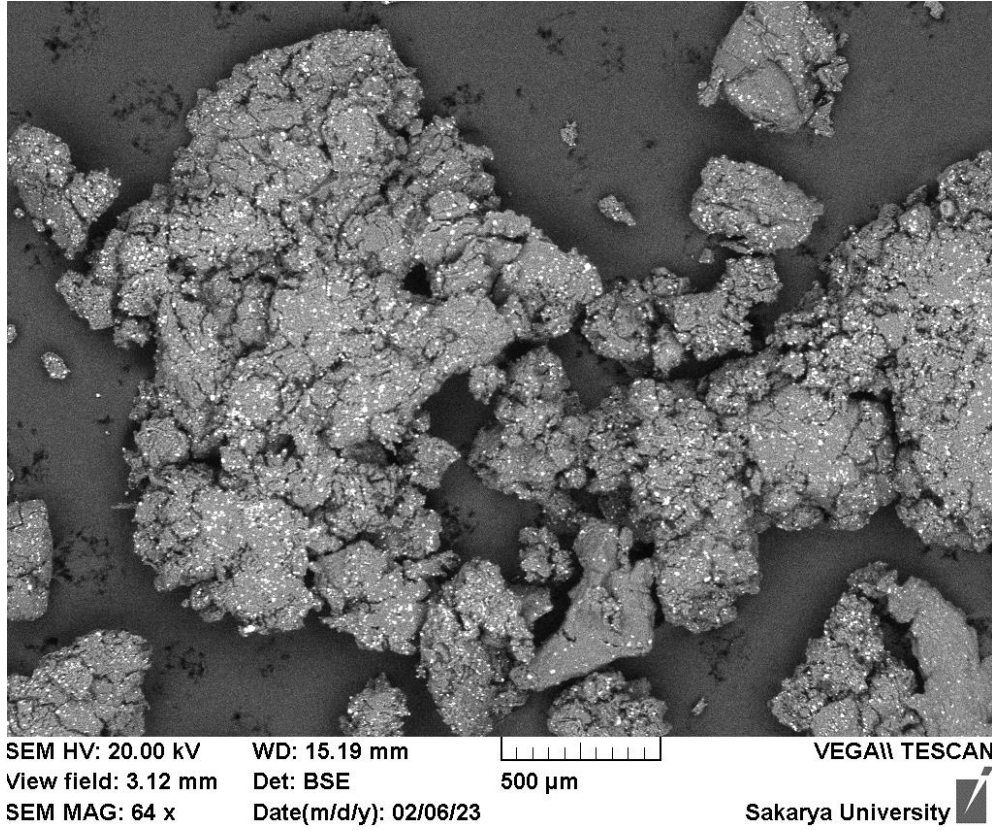
SEM HV: 20.00 kV WD: 15.19 mm  VEGA\\ TESCAN
View field: 967.3 μ m Det: BSE 200 μ m
SEM MAG: 208 x Date(m/d/y): 02/06/23 Sakarya University 



SEM HV: 20.00 kV WD: 15.19 mm  VEGA\\ TESCAN
View field: 1.74 mm Det: BSE 500 μ m
SEM MAG: 116 x Date(m/d/y): 02/06/23 Sakarya University 

Şekil 8.24. PBZ-2B-DDA-M-MW polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüleri.

PBZ-2B-DDA-K-MW polimer yüzeyi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yakın planda ve 500 mikron ölçekle görüntüledi. PBZ-2B-DDA-K-MW polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü Şekil 8.25'te verilmiştir



Şekil 8.25. PBZ-2B-DDA-K-MW polibenzoksazin polimerinin SEM görüntüsü.

8.2. Polibenzoksazinlerin Jel Geçirgenlik Kromatografisi GPC Analizleri

PBZ-H1 polimerinin ortalama molekül ağırlığı tayini GPC analizi ile yapıldı. THF içerisinde çözünen PBZ-H1 polimerinin ortalama molekül ağırlığı 28788 g/mol olarak bulundu. PBZ-H1, PBZ-2AT, PBZ-3BT, PBZ-2B ve PBZ-U5 polimerlerinin GPC kromatogramları ekler bölümünde (Ek B) Şekil B.1, Şekil B.2, Şekil B.3, Şekil B.4 ve Şekil B.5'te verilmiştir. PBZ-H1 polibenzoksazin polimerinin molekül ağırlığı ölçümleri ise Tablo 8.1'de gösterilmiştir.

Tablo 8.1. PBZ-H1 polibenzoksazin polimerinin molekül ağırlığı ölçümleri.

PBZ-H1	Ölçülen Değer
Mn / (g/mol)	28788
Mw / (g/mol)	71644
Mz / (g/mol)	181902
Mw/Mn	2,489
n	8,534
Mw 10% düşük	11656
Mw 10% yüksek	273843

PBZ-U5 polimerinin ortalama molekül ağırlığı GPC analiz metodu kullanılarak ölçüldü. PBZ-U5 polimeri THF içerisinde çözüldükten sonra alınan ölçümde ortalama molekül ağırlığı 2689 g/mol bulundu. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin molekül ağırlığı ölçümleri Tablo 8.2’de verilmiştir.

Tablo 8.2. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin molekül ağırlığı ölçümleri.

PBZ-U5	Ölçülen Değer
Mn / (g/mol)	2689
Mw / (g/mol)	4807
Mz / (g/mol)	13018
Mw/Mn	1,788
n	8
Mw 10% düşük	1520
Mw 10% yüksek	18654

PBZ-2AT polimerinin molekül ağırlığı tayini GPC analizi ile gerçekleştirildi. PBZ-2AT polimeri THF içerisinde çözümlenip ortalama molekül ağırlığı ölçüldü ve sonuç 1338 g/mol bulundu. PBZ-2AT polibenzoksazin polimerinin molekül ağırlığı ölçümleri Tablo 8.3’te verilmiştir.

Tablo 8.3. PBZ-2AT polibenzoksazin polimerinin molekül ağırlığı ölçümleri.

PBZ-2AT	Ölçülen Değer
Mn / (g/mol)	1338
Mw / (g/mol)	1416
Mz / (g/mol)	1518
Mw/Mn	1,058
n	1,92
Mw 10% düşük	1028
Mw 10% yüksek	2300

PBZ-3BT polimerinin ortalama molekül ağırlığı GPC analiz metodu kullanılarak ölçüldü. PBZ-3BT polimeri THF içerisinde çözüldükten sonra alınan ölçümde ortalama molekül ağırlığı 3139 g/mol bulundu. PBZ-3BT polibenzoksazin polimerinin molekül ağırlığı ölçümleri Tablo 8.4'te verilmiştir.

Tablo 8.4. PBZ-3BT polibenzoksazin polimerinin molekül ağırlığı ölçümleri.

PBZ-3BT	Ölçülen Değer
Mn / (g/mol)	3139
Mw / (g/mol)	3393
Mz / (g/mol)	3719
Mw/Mn	1,081
n	4,31
Mw 10% düşük	2289
Mw 10% yüksek	5681

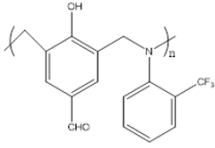
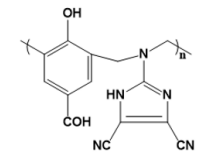
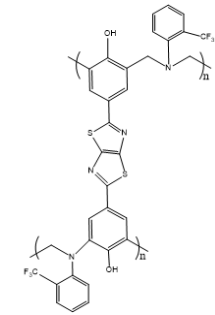
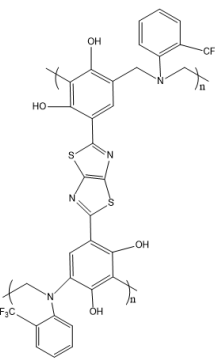
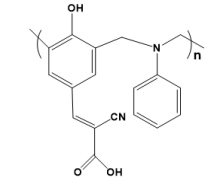
PBZ-2B polimerinin ortalama molekül ağırlığı tayini GPC analizi ile yapıldı. Çözücü olarak THF kullanıldı, PBZ-2B polimerinin ortalama molekül ağırlığı 35410 g/mol olarak bulundu. PBZ-2B polibenzoksazin polimerinin molekül ağırlığı ölçümleri Tablo 8.5'te verilmiştir.

Tablo 8.5. PBZ-2B polibenzoksazin polimerinin molekül ağırlığı ölçümleri.

PBZ-2B	Ölçülen Değer
Mn / (g/mol)	35410
Mw / (g/mol)	84044
Mz / (g/mol)	202023
Mw/Mn	2,373
n	110
Mw 10% düşük	14915
Mw 10% yüksek	294774

Molekül ağırlığı ölçülen polimerlerin karşılaştırmalı sonuçları Tablo 8.6'da verilmiştir.

Tablo 8.6. Tüm molekül ağırlığı ölçümlerinin karşılaştırmalı tablosu.

Polimer	PBZ Formülü	Mn / (g/mol)	Mw / (g/mol)	n
PBZ-H1		28788	71644	85,34
PBZ-U5		2689	4807	8
PBZ-2AT		1338	1416	1,92
PBZ-3BT		3139	3393	4,31
PBZ-2B		35410	84044	110

9. SENTEZLENEN YENİ TİP POLİBENZOKSAZİNLERİN TEKNOLOJİK UYGULAMALARI

9.1. Polibenzoksazin Polimerlerinin Teknolojik Uygulamaları

Polibenzoksazin reçineleri, geleneksel novolak tipi fenolik reçinelerin çeşitli eksikliklerinin üstesinden gelme kabiliyetine sahiptirler. Gürültü emme gibi yüksek mekanik özellikleri yanında iyi alev geciktirici olmaları ve termal özellikleri nedeniyle yapısal ve mühendislik uygulamalarında kullanılan yüksek performanslı yeni geliştirilmiş polimerize fenolik reçine sınıfındadırlar. Polibenzoksazinler, aldehit, fenol veya formaldehit, asit aldehit gibi yerine geçirilmiş fenollerden ve amin gruplarından sentezlenirler. Çözücü veya çözücüsüz teknoloji ile sentezlenebilirler. Polibenzoksazin, yüksek performanslı bir malzeme sınıfıdır, bu sebeple yeni tür termoset için önemli bir özellik olan diğer küçük bileşenlerle alaşım yapma yeteneğine sahiptir. Polibenzoksazin reçinesi, diğer reçinelere katkı maddesi olarak katıldığında bileşiğin elektriksel ve fiziksel özelliklerini geliştirebilir. Ayrıca, polibenzoksazin reçineleri ısıtıldığında, yüksek sıcaklıklı kompozitler ve elektronik bileşenler gibi sert bir polimer oluşturmak üzere homopolimerize olurlar. Taşımacılık, havacılık ve savunma sanayileri polibenzoksazin reçinelerinin pazar payı olduğu sektörlerdir. Polibenzoksazinler, düşük dielektrik sabiti, düşük higroskopisite, yüksek ısı direncine sahip ve iyi alev geciktirici olmaları nedeniyle elektronik alanında da kullanımları cazip hale gelmiştir. Otomotiv endüstrisinde yakıt verimliliğinin geliştirilmesiyle hafif araçların üretimi ihtiyacı doğmuş ve bu sebeple polimer kompozitlerin kullanımı da günden güne artmaktadır. Elektrikli araçlar genellikle polimer kompozitlerden üretilmektedir, bu nedenle gelecekte elektrikli araç üretimindeki ve otomotiv endüstrisindeki büyümenin artması ile polibenzoksazin reçinelerine olan talebin de artması beklenmektedir. Ayrıca polibenzoksazinler neme, kimyasallara ve diğer aşındırıcı malzemelere maruz kaldıklarında dayanıklılık, mükemmel sertlik ve yüksek sıcaklık performansına sahiptirler. Bu sebeple yanıcılıkları düşüktür, bu alanlarda da kullanımları idealdir [123].

Son yıllar içerisinde üzerinde birçok çalışma olan organik polimerler ile ilgili uygulama alanları oldukça genişlemiştir. Polimerler düşük enerji tüketimi gerektiren işlenmesi basit, yüksek mukavemet ve nispeten düşük yoğunluk değerine sahip bileşiklerdir. Monomer, çapraz bağlanma ajanı, katalist, zincir uzatıcı, kütleme prosesi, dolgu ve fiber katkıları seçimlerine bağlı olarak termoset reçine polimerleri oldukça geniş bir uygulama alanına sahip polimer sınıfını oluşturmaktadır. Düşük yoğunluk, mükemmel ısı ve elektrik yalıtımı, azaltılmış bozunma & oksidasyon, potansiyel olarak uzun ömürlü dayanıklılık özellikleri termoset polimerleri dünya genelinde en çok üretilen polimerler sınıfına sokmuştur. Termoset malzemeler alanındaki fenolik reçineler fenol ve aldehit gibi ucuz ve basit bileşiklerden üretilen ilk sentetik ticari polimerlerdir. İyi elektrik yalıtımı, ısı ve alev direnci yüksek, yanma esnasında ihmal edilebilir seviyede duman üreten fenolik reçineler otomotiv, havacılık, bilgisayar ve inşaat malzemeleri alanındaki uygulamalarda kullanılmaktadır. Bununla beraber geleneksel fenolik reçinelerin bazı dezavantajları da vardır. Esas olarak düşük tokluk derecesine sahip fenolik reçineler sentezleri esnasında su oluşumuna sebebiyet verirler. Birçok bilimsel araştırma göstermiştir ki yüksek çapraz bağ açısı kurabilme kabiliyeti kimyasal tasarım konusunda esneklik sağlamakta, yüksek mukavemet, yüksek modül ve yüksek cam geçiş sıcaklığı (T_g) gibi olağanüstü mekanik özelliklerin oluşmasına imkân tanımaktadır. Bunun dışında inorganik ve organik katkı maddelerinin üretim esnasında dahil edilmesi birçok durumda termoset limitlerinin üstesinden gelmenin en etkili yolu olarak görülür. Düşük fraksiyonlardaki nanomalzemeler polimerlerin mevcut özelliklerinden ödün vermeden termal, elektriksel, bariyer ve yangına dayanıklılık gibi birçok özelliği büyük ölçüde iyileştirir. Polimer/karbon nanomalzeme kompozitleri yüksek kapasitörler, aktüatörler, biyosensörler, güneş pilleri ve enerji ile ilgili sistemler gibi geniş bir uygulama alanında yer almaktadır. Yeni bir fenolik reçine sınıfı olarak, polibenzoksazinlerin (PBZ'lerin) korozyon önleme için kaplamalar, elektronik ve havacılık kompozitleri, karışım ve alaşımlar olmak üzere birçok kullanım alanı mevcuttur [124, 125].

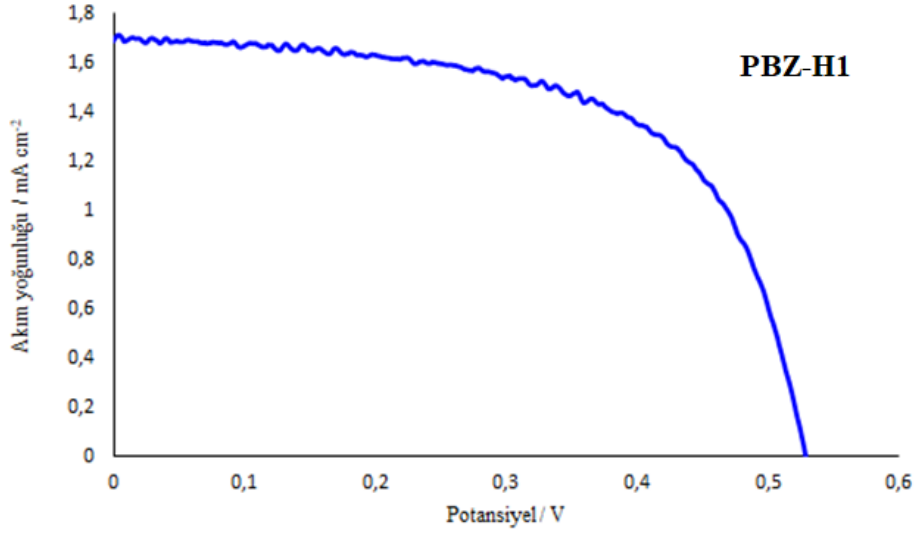
9.2. Polibenzoksazinlerin DSSC Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Kullanımı

Elektron donörü olarak trifenilamin, π -konjuge köprü olarak tiyofen birimleri ve elektron alıcısı olarak aldehit birimlerinin kullanıldığı boya sentezlenmiştir. Aldehit içeren boya bazlı güneş pili, karboksi grubu taşıyan boya ile üretilen güneş piliyle

karşılaştırılmıştır. Aldehit grubu içeren güneş pilinin kısa devre fotoakım yoğunluğu ve dönüşüm verimliliğinin, karboksi grubu taşıyana göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir [126]. Geleneksel olarak, karboksilik asit ve siyanoakrilik asit grupları, BDGP'lerde boya çapaları olarak kullanılırlar. Bu kimyasallar, çapa görevi görürler, metal oksit substrat üzerine adsorpsiyonlarını sağlayarak boyanın metal substrat üzerine yapışmasını sağlarlar [127]. Imidazol kromoforu ile işlevselleştirilmiş floren içeren organik boyalar zayıf verici segmente sahip olduklarından, konjugasyon yolunun elektron zenginliği boyaların optik, elektrokimyasal ve fotovoltaiik özellikleri hakkında bilgi vermektedirler. Boyalar, BDGP'de hassaslaştırıcılar olarak görev yapmaktadırlar. Floren üzerinde bulunan ek imidazolün, hidrofobik ortam nedeniyle elektron rekombinasyonunu geciktirdiği ve cihazlarda yüksek açık devre voltajına yol açtığı tespit edilmiştir [128].

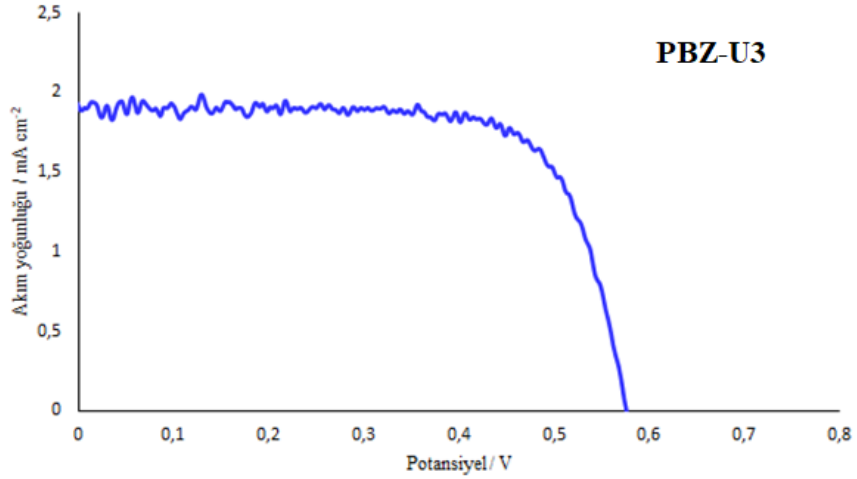
Çalışmada aldehit, trifloro metil, organik asit ve tiyazol-dinitril gibi grupları içeren başlangıç maddeleri ile monomer sentezlenip sonrasında bu monomerler polimerlerin sentezlerinde kullanıldı. Elde edilen polimerler ile güneş pili çalışması yapıldı ve fonksiyonel grupların güneş pil verimliliklerine etkileri incelendi.

Boya duyarlı güneş pili hücresi üretimi için FTO üzerine TiO_2 çamuru "Doctor Blade" yöntemine göre uygulandı. FTO/ TiO_2 yapısı, PBZ-U3, PBZ-U4 bileşikleri için çözücüsü DMF: etanol (hacimce 1:1), PBZ-U5 bileşiği için çözücüsü etanol: THF (hacimce 1:1), PBZ-U6 bileşiği için ise çözücüsü $CHCl_3$: THF (hacimce 2:1) olan çözeltilerde 24 saat bekletildi. Daha sonra çözeltilerden çıkarılan bu yapılar (anotlar) platinize edilip FTO (katot) ile birleştirildi. Elektrotların arasına elektrolit olarak I^-/I_3^- redoks çifti kullanıldı. Boyaların güneş pili güç dönüşüm verimlilikleri, AM 1,5 gün ışığında simüle edilerek ölçüldü. Uygulama yapılan polimerlerin potansiyel akım grafikleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir. PBZ-H1 polibenzoksazin polimerinin potansiyel-akım yoğunluğu grafiği Şekil 9.1'de verilmiştir.



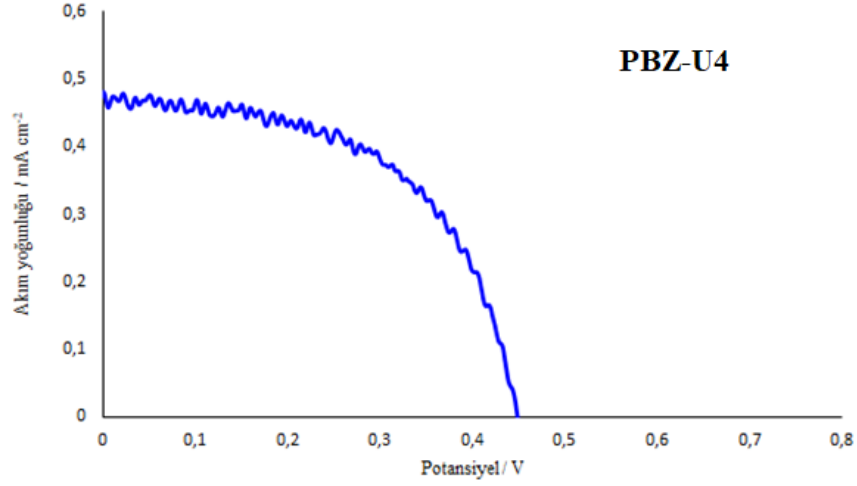
Şekil 9.1. PBZ-H1 polibenzoksazin polimerinin potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.

PBZ-U3 polibenzoksazin polimerinin potansiyel-akım yoğunluğu grafiği Şekil 9.2’de verilmiştir.



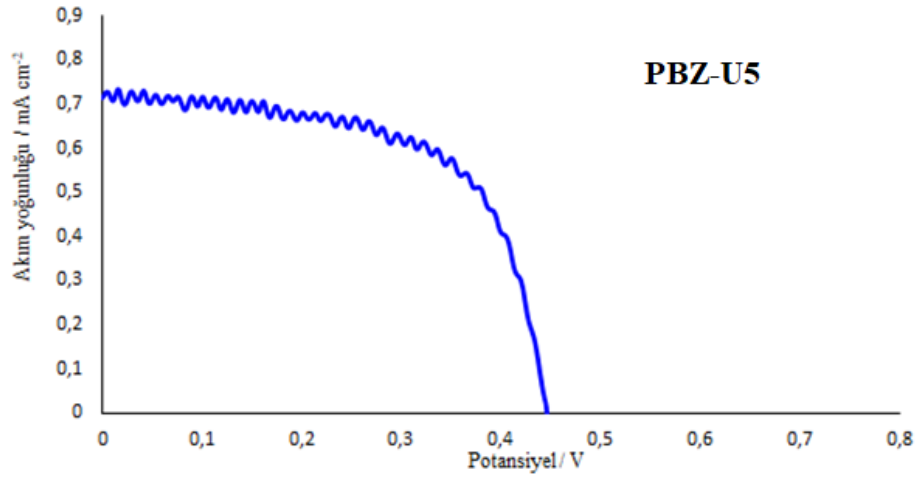
Şekil 9.2. PBZ-U3 polibenzoksazin polimerinin potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.

PBZ-U4 polibenzoksazin polimerinin potansiyel-akım yoğunluğu grafiği Şekil 9.3’te verilmiştir.



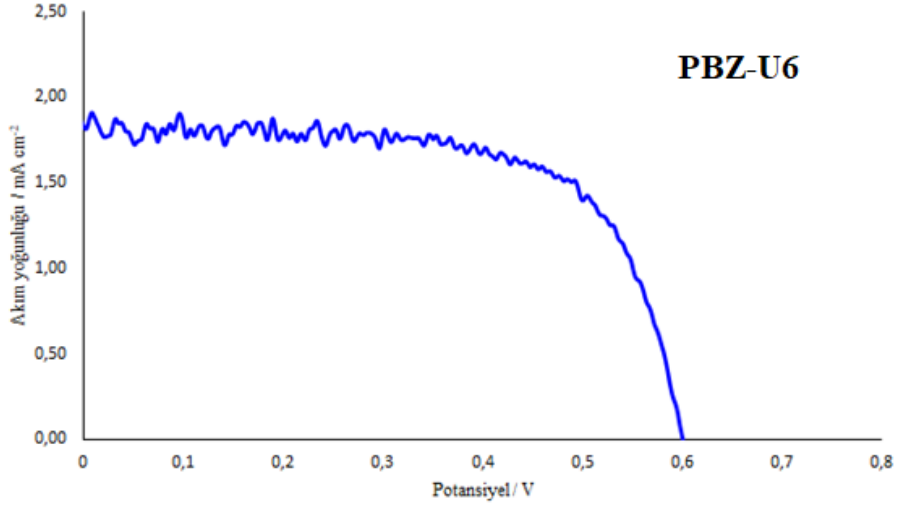
Şekil 9.3. PBZ-U4 polibenzoksazin polimerinin potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.

PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin potansiyel-akım yoğunluğu grafiği Şekil 9.4'te verilmiştir.



Şekil 9.4. PBZ-U5 polibenzoksazin polimerinin potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.

PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin potansiyel-akım yoğunluğu grafiği Şekil 9.5'te verilmiştir.



Şekil 9.5. PBZ-U6 polibenzoksazin polimerinin potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.

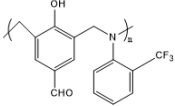
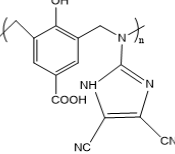
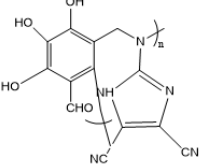
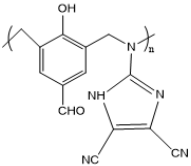
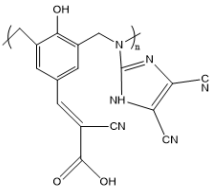
Güneş pili dönüşüm verimliliği ölçüm sonuçları Tablo 9.1’de verilmiştir.

Tablo 9.1. Güneş pili dönüşüm verimliliği ölçüm sonuçları.

Polimer Boya	Boya Abs. Süresi	Dalga boyu	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	PCE
PBZ-H1	24 saat	~	1,69	0,528	0,62	0,55
PBZ-U3	24 saat	~575	1,92	0,576	0,73	0,81
PBZ-U4	24 saat	~485	0,48	0,449	0,55	0,12
PBZ-U5	24 saat	~438	0,72	0,446	0,63	0,20
PBZ-U6	24 saat	~591	1,84	0,600	0,68	0,75

Güneş pili dönüşüm verimliliği ve molekül ağırlığı ölçüm sonuçlarının karşılaştırmalı hali Tablo 9.2’de verilmiştir.

Tablo 9.2. Güneş pili dönüşüm verimliliği ve molekül ağırlığı ölçüm sonuçlarının karşılaştırmalı tablosu.

Polimer	PBZ Formülü	Mn / (g/mol)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	PCE
PBZ-H1		28788	1,69	0,528	0,62	0,55
PBZ-U3		-	1,92	0,576	0,73	0,81
PBZ-U4		-	0,48	0,449	0,55	0,12
PBZ-U5		2689	0,72	0,446	0,63	0,20
PBZ-U6		-	1,84	0,600	0,68	0,75

10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın birinci bölümünde, benzaldehit, benzoik asit, 2-siyanoakrilik asit, L-tyrosine, kumarin, tiyazolo tiyazol gibi elektron çekici (ankor/akseptör) gruplar ile anilin, triflorometil anilin, sülfonik asit, karboksilik asit, imidazol ve schiff bazı gibi farklı fonksiyonel gruplara sahip benzoksazin polimerleri sentezlendi. Reaksiyonlarda katalizör olarak DMAE kullanıldı. Çalışmanın ikinci bölümünde, dietanolamin bor subftalosiyanın, HO-Bodipy ve antrakinin boya molekülleri sentezlendi. Üçüncü bölümde ise PBZ-2A polibenzoksazin polimerine Cl-B-Subftalosiyanın, dietanolamin bor subftalosiyanın ve HO-Bodipy boya molekülleri katılarak ısıl kütleme yöntemi ile polibenzoksazin polimerleri elde edildi. Aynı şekilde PBZ-2B polibenzoksazin polimerine Cl-B-Subftalosiyanın ve antrakinin boya molekülleri ilave edilmiş ve mikrodalga yöntem ile modifiye polibenzoksazin polimerleri üretildi.

Çalışmada PBZ-H1, PBZ-H2, PBZ-H3, PBZ-U3, PBZ-U4, PBZ-U5, PBZ-U6, PBZ-3A, PBZ-3B, PBZ-4A, PBZ-4B, PBZ-F1, PBZ-F2, PBZ-2AT, PBZ-3BT, PBZ-2A, PBZ-2B, PBZ-2A-Cl-BsubPc, PBZ-2A-DEA-BsubPc, PBZ-2A-HO-Bodipy, PBZ-2B-Cl-BsubPc-MW, PBZ-2B-DDA-M-MW ve PBZ-2B-DDA-K-MW polimerleri üretildi. Sentezlenen polimerlerin yapı tayini için FT-IR, optik ve floresans özellikleri için UV-Vis ve floresans spektrofotometre cihazları, ortalama molekül ağırlıkları tayini için GPC ve yüzey morfolojisi görüntülemeleri için SEM-EDX ile karakterizasyonları yapıldı. Ayrıca PBZ-H1, PBZ-U3, PBZ-U4, PBZ-U5 ve PBZ-U6 polimerlerinin güneş pili uygulamaları çalışıldı.

Çalışma sonuçlarına göre, farklı gruplar ilave edilmiş polibenzoksazin polimerlerinin optik ve floresans özelliklerinde değişimler olduğu görülmüştür. Böylece maliyeti yüksek olan boya grupları polibenzoksazin polimerlerine ilave edilerek daha iyi optik özelliklere sahip polibenzoksazin polimerleri elde edilebilir, maliyet olarak daha avantajlı olmaları sebebi ile kullanım alanları yaygınlaştırılabilirler. Ayrıca literatüre göre bu çalışmada, dietanolamin bor subftalosiyanın ve antrakinin boya molekülleri ilk kez polibenzoksazin polimerlerinde kullanılmış ve karakterizasyonları yapılarak literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Gong, J., Li, C., Wasielewski, R. M. (2019). Advances in solar energy conversion. *Chemical Society Reviews*, 48(7), 1862-1864, DOI: 10.1039/C9CS90020A
- [2] Asim, N., Sopian, K., Ahmadi, S., Saeedfar, K., Alghoul, M. A., Saadatian, O., Zaidi, S. H. (2012). A review on the role of materials science in solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5834-5847.
- [3] Nazeeruddin, M. K., Baranoff, E. D., Gratzel, M. (2011). Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Solar Energy*, 85(6), 1172-1178.
- [4] Wei, D. (2010). Dye sensitized solar cells. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(3), 1103-1113.
- [5] Balpınar, N., Göde, F. (2020). Fabrication and characterization of dye-sensitized solar cells based on murexid dye and inorganic CdS: Mn thin films. *Chalcogenide Letters*, 17(9), 429-437.
- [6] Lin, L. C., Yen, H. J., Kung, Y. R., Leu, C. M., Lee, T. M., Liou, G. S. (2014). Novel near-infrared and multi-colored electrochromic polybenzoxazines with electroactive triarylamine moieties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(37), 7796-7803.
- [7] Takeichi, T., Agag, T. (2006). High performance polybenzoxazines as novel thermosets. *High Performance Polymers*, 18(5), 777-797.
- [8] Semerci, E., Kiskan, B., Yagci, Y. (2015). Thiol reactive polybenzoxazine precursors: A novel route to functional polymers by thiol-oxazine chemistry. *European Polymer Journal*, 69, 636-641.
- [9] Kiskan, B. (2018). Adapting benzoxazine chemistry for unconventional applications. *Reactive and Functional Polymers*, 129, 76-88.
- [10] Saçak, M. (2005). *Polimer Teknolojisi*. Gazi Kitabevi Ankara.
- [11] Beşergil, B. (2003). *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi Ankara. 975-8640-35-6.
- [12] Saçak, M. (2004). *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi Ankara. 975-8640-27-5.
- [13] Yalçınkaya, S. E. (2008). *Nanokil-polimer kompozitlerinin sentez ve karakterizasyonu* [Yüksek lisans tezi]. Ankara Üniversitesi.
- [14] Baysal, B. (1981). *Polimer Kimyası*, ODTÜ Ankara.
- [15] Milli eğitim bakanlığı, (2014). *Polimerleri özelliklerine göre sınıflandırma, kimya teknolojisi*.
- [16] Ram, A. (1997). Fundamentals of polymer engineering. *Technion-Israel institute of technology Haifa*, ISBN 0-306-45726-1

- [17] Embibe (2023, 10 Şubat). Classification of polymers: occurrence, structure, molecular forces, thermal behaviour. <https://www.embibe.com/exams/classification-of-polymers/> adresinden 10 Şubat 2023 tarihinde alınmıştır.
- [18] Amin, S., Amin, M. (2011). Thermoplastic elastomeric (TPE) materials and their use in outdoor electrical insulation. *Reviews on Advanced Materials Science*, 29(1), 15-30.
- [19] Kausar, A. (2017). Role of thermosetting polymer in structural composite. *American Journal of Polymer Science&Engineering*, 5(1), 1-12.
- [20] Biron, M., Marichal, O. (2013). *Thermoplastics and Thermoplastic Composites* (second edition). Elsevier.
- [21] Holden, G., Bishop, E. T., Legge, N. R. (1969). Thermoplastic elastomers. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 26(1), 37-57.
- [22] Saçak, M. (2018). *Polimer Kimyası* (8. baskı). Gazi Kitabevi Ankara.
- [23] Grigore, M. E. (2017). Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers. *Recycling*, 2(4), 24.
- [24] Drobny, J.G. (2013). *Handbook of Thermoplastic Elastomers* (second edition). Elsevier.
- [25] Birca, A., Gherasim, O., Grumezescu, V., Grumezescu, A. M. (2019). Chapter 1-introduction in thermoplastic and thermosetting polymers. *Materials for Biomedical Engineering*, 1-28.
- [26] Özer, A., Altıncı, P., Can, G. (2010). Termoplastik rezinler. *ADO Klinik Bilimler Dergisi*, 4(2), 558-563.
- [27] Boczkowska, A. (2012). Advanced elastomers technology, properties and applications. Warsaw university of technology. 414.
- [28] Brydson, J. A. (1995). *Thermoplastic elastomers-properties and applications*. Rapra review reports. Expert overviews covering the science and technology of rubber and plastics, 7(9).
- [29] Hiemenz, P. C., Lodge, R. P. (2007). *Polymer Chemistry* (2. baskı). Boca Raton: CRC Press.
- [30] Fleischmann, C., Lievenbrück, M., Ritter, H. (2015). Polymers and dyes: developments and applications. *Polymers*, 7(4), 717-746.
- [31] Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1), <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>.
- [32] Alemdaroğlu, F. E., Alexander, S. C., Ji, D., Prusty, D. K., Börsch, M., Herrmann, A. (2009). Poly(BODIPY)s: a new class of tunable polymeric dyes. *Macromolecules*, 42(17), 6529–6536.
- [33] Kim, M. J., Yu, Y. J., Kim, J. H., Yung, Y. S., Kay, K. Y., Ko, S. B., Lee, C. R., Jang, I. H., Kwon, Y. U., Park, N. G. (2012). Tuning of spacer groups in organic dyes for efficient inhibition of charge recombination in dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 95(1), 134-141.

- [34] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 110(11), 6595-6663.
- [35] Iqbal, Z., Wu, W. Q., Kuang, D. B., Wang, L., Meier, H., Cao, D. (2013). Phenothiazine-based dyes with bilateral extension of π -conjugation for efficient dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 96(3), 722-731.
- [36] Lee, C. P., Li, C. T., Ho, K. C. (2017). Use of organic materials in dye-sensitized solar cells. *Materials Today*, 20(5), 267-283.
- [37] Vengatesen, M.R., Varghese, A.M., Mittal, V. (2018), Thermal properties of thermoset polymers, *Thermosets, Structure, Properties and Applications*, (second edition), Elsevier, 69-114.
- [38] Ishida, H. (2011). *Overview and historical background of polybenzoxazine research. handbook of benzoxazine resins*. Elsevier.
- [39] Ghosh, N. N., Kiskan, B., Yagci, Y. (2007). Polybenzoxazines-new high performance thermosetting resins: Synthesis and properties. *Progress in Polymer Science*, 32(11), 1344-1391.
- [40] Yagci, Y., Kiskan, B., Ghosh, N. N. (2009). Recent advancement on polybenzoxazine- A newly developed high performance thermoset. *Polymer Chemistry, Journal of Polymer Science part A*, 47(21), 5565-5576.
- [41] Agag, T., Geiger, S., Alhassan S. M., Qutubuddin, S., Ishida H. (2010). Low-viscosity polyether-based main-chain benzoxazine polymers: Precursors for flexible thermosetting polymers. *Macromolecules*, 43(17), 7122-7127.
- [42] Hariharan, A., Srinivasan, K., Murthy, C., Alagar, M. (2017). A novel imidazole-core-based benzoxazine and its blends for high-performance applications. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 56(33), 9347-9354.
- [43] Weiwei, M., Zaijun, L. (2007). High performance polybenzoxazines, Progress in chemistry. *Progress in Chemistry*, 19(5), 779-786.
- [44] Liu, Y., Wang, M., Zhang, H., Zhao, S., Run, M. (2013). Synthesis, polymerization, and thermal properties of benzoxazine based on bisphenol-S and allylamine. *Polymers Advanced Technologies*, 24(2), 157-163.
- [45] Lin, C. H., Chang, S. L., Shen, T. Y., Shih, Y. S., Lin, H. T., Wang, C. F. (2012). Flexible polybenzoxazine thermosets with high glass transition temperatures and low surface free energies. *Polymer Chemistry*, 3(4), 935-945.
- [46] Wang, Y., Kou, K., Li, Z., Wu, G., Zhang, Y., Feng, A. (2016). Synthesis, characterization, and thermal properties of benzoxazine monomers containing allyl groups. *High Performance Polymers*, 28(10), <https://doi.org/10.1177/0954008315623353>.
- [47] Hu, W. H., Huang, K. W., Kuo, S. W. (2012). Heteronucleobase-functionalized benzoxazine: synthesis, thermal properties, and self-assembled structure formed through multiple hydrogen bonding interactions. *Polymer Chemistry*, 6(3), 1546-1554.
- [48] Zhou, C., Xin, Z. (2018). Fabrication, properties and applications of functional surface based on polybenzoxazine. *Progress in Chemistry*, 30(1), 112-123.

- [49] Gardziella, A., Pilato, L. A., Knop, A. (2000). *Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology* (2. edition). Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- [50] Fu, F., Huang, M., Zhang, W., Zhao, Y., Liu, X. (2018). Thermally assisted self-healing behavior of anhydride modified polybenzoxazines based on transesterification. *Scientific Reports*, 8(1), 10325.
- [51] Ünçe, S. (2019). *Kendi kendini onarabilen polibenzoksazin esaslı nanokompozit malzemelerin geliştirilmesi* [Yüksek lisans tezi]. Hacettepe Üniversitesi.
- [52] Sawaryn, C., Kreiling, S., Schönfeld, R., Landfester, K., Taden, A. (2011). *Benzoxazines for industrial applications comparison with other resins, formulation and toughening know-how, and water-based dispersion technology, Handbook of benzoxazine resins*.
- [53] Gao, X., Sun, X., Xu, L., Zhang, H., Liu, G. (2019). Synthesis and electrochemical properties of benzoxazine-based heteroatom-doped carbon materials. *Journal of Materials Research*, 34(7), 1219-1228.
- [54] Tietze, R., Chaudhari, M. (2011). *Advanced benzoxazine chemistries provide improved performance in a broad range of applications, handbook of benzoxazine resins*.
- [55] Baranek, A. D. (2013). *Design and synthesis of flexible and functional polybenzoxazine thin films*. The university of southern mississippi, The aquila digital community, Fall 12.
- [56] Frazee, A. S. (2017). *Preparation of benzoxazine monomers and prepolymers from continuous reactor: effects of molecular architecture on properties*. The university of southern mississippi, The aquila digital community.
- [57] Dai, J., Teng, N., Peng, Y., Liu, Y., Cao, L., Zhu, J., Liu, X. (2018). Biobased benzoxazine derived from daidzein and furfurylamine: microwave-assisted synthesis and thermal properties investigation. *Chemistry Sustainability Energy Materials*, 11(18), 3175-3183.
- [58] Arnebold, A., Schorsch, O., Stelten, J., Hartwig, A. (2014). Resorcinol-based benzoxazine with low polymerization temperature. *Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry*, 52(12), 1693-1699.
- [59] Soto, M., Hiller, M., Oschkinat, H., Koschek, K. (2016). Multifunctional benzoxazines feature low polymerization temperature and diverse polymer structures. *Polymers*, 8(8), 278.
- [60] Teng, N., Yang, S., Dai, J., Wang, S., Zhao, J., Zhu, J., Liu, X. (2019). Making benzoxazine greener and stronger: renewable resource, microwave irradiation, green solvent, and excellent thermal properties. *ACS Sustainable, Chemistry&Engineering*, 7(9), 8715-8723.
- [61] Oliveira, J. R., Kotzebue, L. R. V., Ribeiro, F. W. M., Mota, B. C., Zampieri, D., Mazzetto, S. E., Ishida, H., Lomonaco, D. (2017). Microwave-assisted solvent-free synthesis of novel benzoxazines: A faster and environmentally friendly route to the development of bio-based thermosetting resins. *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 55(21), 3534-3544.

- [62] Ramaiyan, M., Muthusubramanian, S. (2010). Synthesis and biological activity of 6-alkyl\chlorine-3-4-(6-alkyl\chlorine-2H-benzo[e][1,3]oxazin-3(4H)-1)phenyl) -3,4-dihydro-2H-benzo[e][1,3]oxazines. *Indian J. Chem. Sect. B*, 49, 1083-1087.
- [63] Demir, K. D., Kiskan, B., Aydogan, B., Yagci, Y. (2013). Thermally curable main-chain benzoxazine prepolymers via polycondensation route. *Reactive and Functional Polymers*, 73(2), 346-359.
- [64] Arslan, M. (2016). *Functional high performance polybenzoxazines and their properties* [Ph.D. Thesis]. Istanbul Technical University.
- [65] Kiskan, B., Yagci, Y. (2008). Ishida, H., Synthesis, characterization, and properties of new thermally curable polyetheresters containing benzoxazine moieties in the main chain. *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 46(2), 414-420.
- [66] Andreu, R., Reina, J. A., Ronda, J. C. (2008). Studies on the thermal polymerization of substituted benzoxazine monomers: electronic effects. *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 46(10), 3353-3366.
- [67] Ning, X., Ishida, H. (1994). Phenolic materials via ring-opening polymerization: synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers. *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 32(6), 1121-1129.
- [68] Ishida, H., Ohba, S. (2005). Synthesis and characterization of maleimide and norbornene functionalized benzoxazines. *Polymer*, 46(15), 5588-5595.
- [69] Agag, T., Takeichi, T. (2001). Novel benzoxazine monomers containing p-phenyl propargyl ether: polymerization of monomers and properties of polybenzoxazines. *Macromolecules*, 34(21), 7257-7263.
- [70] Xing, Y., He, X., Yang, R., Zhang, K., Yang, S. (2020). Design of high-performance polybenzoxazines with tunable extended networks based on resveratrol and allyl functional benzoxazine. *Polymers*, 12(12), 2794.
- [71] Agag, T., Takeichi, T. (2003). Synthesis and characterization of novel benzoxazine monomers containing allyl groups and their high performance thermosets. *Macromolecules*, 36(16), 6010-6017.
- [72] Dunkers, J., Ishida, H. (1999). Reaction of benzoxazine-based phenolic resins with strong and weak carboxylic acids and phenols as catalysts. *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 37(13), 1913-1921.
- [73] Altinkok, C., Kiskan, B., Yagci, Y. (2011). Synthesis and characterization of sulfone containing main chain oligobenzoxazine precursors. *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 49(11), 2445-2450.
- [74] Gacal, B., Cianga, L., Agag, T., Takeichi, T., Yagci, Y. (2007). Synthesis and characterization of maleimide (Co)polymers with pendant benzoxazine groups by photoinduced radical polymerization and their thermal curing. *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 45(13), 2774-2786.
- [75] Chou, C. I., Liu, Y. L. (2008). High performance thermosets from a curable Diels–Alder polymer possessing benzoxazine groups in the main chain. *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 46(19), 6509-6517.

- [76] Holly, F. W., Cope, A. C. (1944). Condensation products of aldehydes and ketones with o-aminobenzyl alcohol and o-hydroxybenzylamine. *Journal of The American Chemical Society*, 66(11), 1875-1879.
- [77] Burke, W. J. (1949). 3,4-dihydro-1,3,2H-benzoxazines reaction of p-substituted phenols with N, N-dimethylolamines. *Journal of The American Chemical Society*, 71(2), 609-612.
- [78] Alhassan, S., Schiraldi, D., Qutubuddin, S., Agag, T., Ishida, H. (2011). *Various approaches for main-chain type benzoxazine polymers, handbook of benzoxazine resins*.
- [79] McDonagh, A. F., Smith, H. E. (1968). Ring-chain tautomerism of derivatives of o-hydroxybenzylamine with aldehydes and ketones. *The Journal of Organic Chemistry*, 33(1), 1-8.
- [80] Ishida, H. (1996). *Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems*. European Patent Office. US5543516A. Application no. 95918846.7-2101.
- [81] Hemvichian, K., Laobuthee, A., Chirachanchai, S., Ishida, H. (2002). Thermal decomposition processes in polybenzoxazine model dimers investigated by TGA-FTIR and GC-MS. *Polymer Degradation and Stability*, 76(1), 1-15.
- [82] Kimura, H., Taguchi, S., Matsumoto, A. (2001). Studies on new type of phenolic resin (IX) curing reaction of bisphenol A-based benzoxazine with bisoxazoline and the properties of the cured resin. II. Cure reactivity of benzoxazine. *Journal of Applied Polymer Science*, 79(13), 2331-2339.
- [83] Liu, J., Ishida, H., Salamone, J. C. (1996). *A new class of phenolic resins with ring-opening polymerization* (CRC press). The polymeric materials encyclopedia.
- [84] Chen, Q., Xu, R., Yu, D. (2006). Preparation of nanocomposites of thermosetting resin from benzoxazine and bisoxazoline with montmorillonite. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(6), 4741-4747.
- [85] Deliballi, Z., Kiskan, B., Yagci, Y. (2018). Main-chain benzoxazine precursor block copolymers. *Polymer Chemistry*, 9(2), 178-183.
- [86] Süreka, D. (2009). *Thermally curable benzoxazine-siloxane copolymers* [M. Sc. Thesis]. Istanbul Technical University.
- [87] Ishida, H., Agag, T. (2011). *Handbook of Benzoxazine Resins*.
- [88] Chernykh, A., Liu, J., Ishida, H. (2006). Synthesis and properties of a new crosslinkable polymer containing benzoxazine moiety in the main chain. *Polymer*, 47(22), 7664-7669.
- [89] Kiskan, B., Yagci, Y., Sahmetlioğlu, E., Toppare, L. (2007). Preparation of conductive polybenzoxazines by oxidative polymerization. *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 45(6), 999-1006.
- [90] Low, H. Y., Ishida, H. (1999). Structural effects of phenols on the thermal and thermo-oxidative degradation of polybenzoxazines. *Polymer*, 40(15), 4365-4376.

- [91] Kasapoglu, F., Cianga, I., Yagci, Y. (2003). Takeichi, T., Photoinitiated cationic polymerization of monofunctional benzoxazine. *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 41(21), 3320-3328.
- [92] Gabilondo, N., Larranaga, M., Pena, C., Corcuera, M. A., Echeverria, M., Mondragon, I. (2006). Polymerization of resole resins with several formaldehyde/phenol molar ratios: Amine catalysts against sodium hydroxide catalysts. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(3), 2623-2631.
- [93] Arıcan, F. (2022). *Polimerik boyaların sentezi ve güneş pili uygulamaları* [Doktora tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [94] Zhang, K., Shang, Z., Wang, J., Wu, S., Zhu, M., Li, S. (2018). Smart synthesis of silver nanoparticles supported in porous polybenzoxazine nanocomposites via a main-chain type benzoxazine resin. *Chinese Chemical Letters*, 29(9), 1367-1371.
- [95] Mgbemena, C. O., Li, D., Lin, M. F., Liddel, P. D., Katnam, K. B., Thakur, V. K., Nezhad, H. Y. (2018). Accelerated microwave curing of fibre-reinforced thermoset polymer composites for structural applications: A review of scientific challenges. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 115, 88-103.
- [96] Ishida, H., Lee, Y. H. (2002). Study of exchange reaction in polycarbonate-modified polybenzoxazine via model compound. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(9), 1848-1855.
- [97] Ishida, H., Allen, D. J. (1996). Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy. *Polymer*, 37(20), 4487-4495.
- [98] Cui, Y., Chen, Y., Wang, X., Tian, G., Tang, X. (2003). Synthesis and characterization of polyurethane/polybenzoxazine-based interpenetrating polymer networks (IPNs). *Polymer International*, 52(8), 1246-1248.
- [99] Jang, J., Seo, D. (1998). Performance improvement of rubber-modified polybenzoxazine. *Journal of Applied Polymer Science*, 67(1), 1-10.
- [100] Fahrenbruch, A. L., Bube, R. H. (2012). *Fundamentals of solar cells, photovoltaic solar energy conversion*. Elsevier.
- [101] Oregan, B., Gratzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737-740.
- [102] Burschka, J., Pellet, N., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 499, 316-320.
- [103] Hardin, B. E., Snaith, H. J., McGehee, M. D. (2012). The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nature Photonics*, 6(3), 162-169.
- [104] Gomez-Ortiz, N. M., Vazquez-Maldonado, I. A., Perez-Espadas, A. R., Mena-Rejon, G. J., Azamar-Barrios, J. A., Oskam, G. (2010). Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(1), 40-44.
- [105] O'Regan, B. C., Durrant, J. R. (2009). Kinetic and energetic paradigms for dye-sensitized solar cells: moving from the ideal to the real. *Accounts of Chemical Research*, 42(11), 1799-1808.

- [106] Karamanav, M. (2007). *Güneş enerjisi ve güneş pilleri* [Yüksek lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [107] Ojanpera, A. (2015). *Mesoscopic perovskite solar cells: efficiency enhancement via optimization of the titania anode* [Master of science thesis]. Tampere university.
- [108] Ardağ, Y. (2012). *Güneş pili karakteristiklerinin incelenmesi* [Yüksek lisans tezi]. Pamukkale Üniversitesi.
- [109] Selçuk, M. Z., Ongul, F., Boroğlu, M. S., Boz, İ., Yüksel, S. A. (2017). Inverted polymer solar cells using CdS thin film grown by successive ionic layer adsorption and reaction method as electron transport layer. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 12(7), 642-650.
- [110] Jena, A., Mohanty, S. P., Kumar, P., Naduvath, J., Gondane, V., Lekha, P., Das, J., Narula, H. K., Mallick, S., Bhargava, P. (2012). Dye sensitized solar cells: A review. *Transactions of The Indian Ceramic Society*, 71(1), 1-16.
- [111] Jung, H. S., Lee, J. K. (2013). Dye sensitized solar cells for economically viable photovoltaic systems. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(10), 1682-1693.
- [112] Snaith, H. J. (2010). Estimating the maximum attainable efficiency in dye-sensitized solar cells. *Advanced Functional Materials*, 20(1), 13–19.
- [113] Sharma, K., Sharma, V., Sharma, S. S. (2018). Dye-sensitized solar cells: fundamentals and current status. *Nanoscale Research Letters*, 13, 381.
- [114] Baraton, M. I. (2011). Nano-TiO₂ for solar cells and photocatalytic water splitting: scientific and technological challenges for commercialization. *The Open Nanoscience Journal*, 8(5), 64-77.
- [115] Kawashima, T., Ezure, T., Okada, K., Matsui, H., Goto, K., Tanabe, N. (2004). FTO/ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1-3), 199-202.
- [116] Suhaimi, S., Shahimin, M. M., Alahmed, Z. A., Chyský, J., Reshak, A. H. (2015). Materials for enhanced dye-sensitized solar cell performance: electrochemical application. *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 2859-2871.
- [117] Kocaman, B. (2014). *Boya duyarlı güneş hücreleri için yeni sistemlerin geliştirilmesi ve karakterizasyonu* [Yüksek lisans tezi]. Hacettepe Üniversitesi.
- [118] Chung, I., Lee, B., He, J., Chang, R. P. H., Kanatzidis, M. G. (2012). All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature*, 485, 486-489.
- [119] Gao, Y., Chu, L., Wu, M., Wang, L., Guo, W., Ma, T. (2012). Improvement of adhesion of Pt-free counter electrodes for low-cost dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 245, 66-71.
- [120] Olgun, U., Dikmen, Z., Çetin, H., Arıcan, F., Gülfen, M. (2022). Synthesis optical dye properties and band gap energies of silver hydroxy-aryl thiazolo[5,4-d]thiazole complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1250(2), 131816.

- [121] Olgun, U., Gülfen, M., Yıldız, S. Z. (2023). Synthesis, characterization and band gap energy of new water soluble fluorescent diethanolamine-boron-subphthalocyanine dye using B nanoparticles and SiB₆ microparticles. *Journal of Photochemistry&Photobiology, A: Chemistry*, 436, 114404.
- [122] Olgun, U., Solmaz, A., (2022). Synthesis and spectroscopy of new anthraquinone schiff base dye, *9th International Conference on Materials Science and Nanotechnology for Next Generation*, Sakarya University, 54187.
- [123] Maximize Market Research (2023, 11 Ocak). Polybenzoxazine resins market–global industry analysis and forecast (2022-2029) by product type, application and regions. <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-polybenzoxazine-resins-market/23854/> adresinden 11 Ocak 2023 tarihinde alınmıştır.
- [124] Biru, E. L., Garea, S. A., Lovu, H. (2019). Developing polybenzoxazine composites based on various carbon structures. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 220, 1800322.
- [125] Kumar, S., Hariharan, A., Alagar, M., Dinakaran, K. (2021). Low-k and UV shielding polybenzoxazine nanocomposites synthesised from quinoline amine and bio-silica. *Composite Interfaces*, 28(9), 905-923.
- [126] Tang, J., Qu, S., Hu, J., Wu, W., Hua, J. (2012). A new organic dye bearing aldehyde electron-withdrawing group for dye-sensitized solar cell. *Solar Energy*, 86(9), 2306-2311.
- [127] Zhang, L., Cole, J. M. (2015). Anchoring groups for dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials&Interfaces*, 7(6), 3427-3455.
- [128] Kumar, D., Thomas, K. R. J., Lee, C. P., Ho, K. C. (2014). Organic dyes containing fluorene decorated with imidazole units for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Organic Chemistry*, 79(7), 3159-3172.

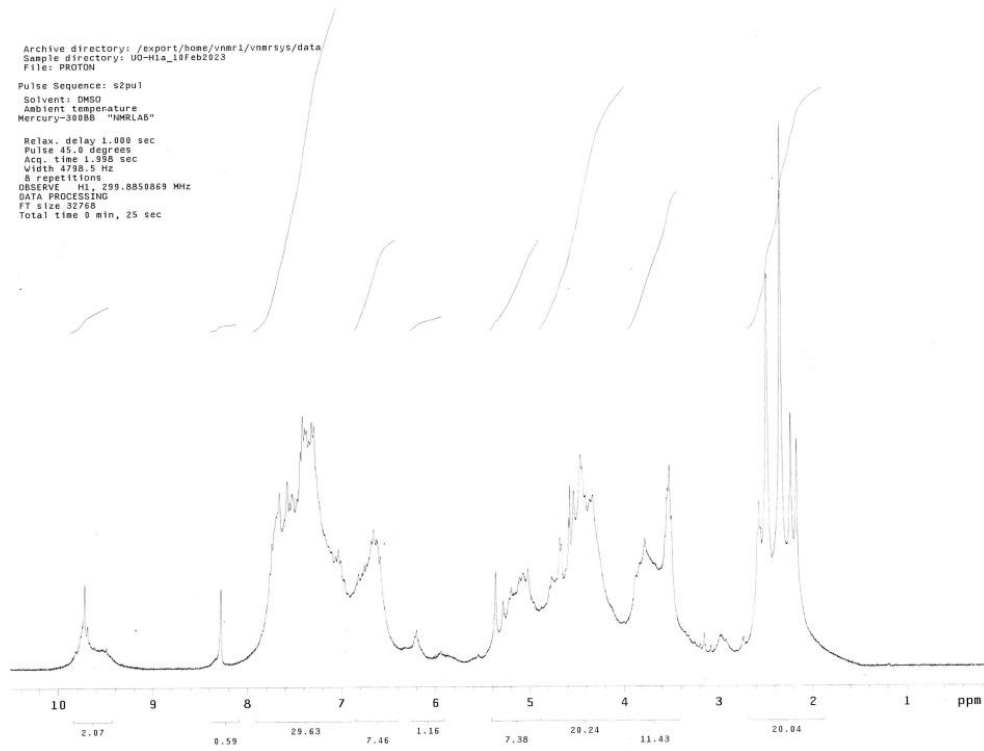
EKLER

EK A. NMR Spektrumları

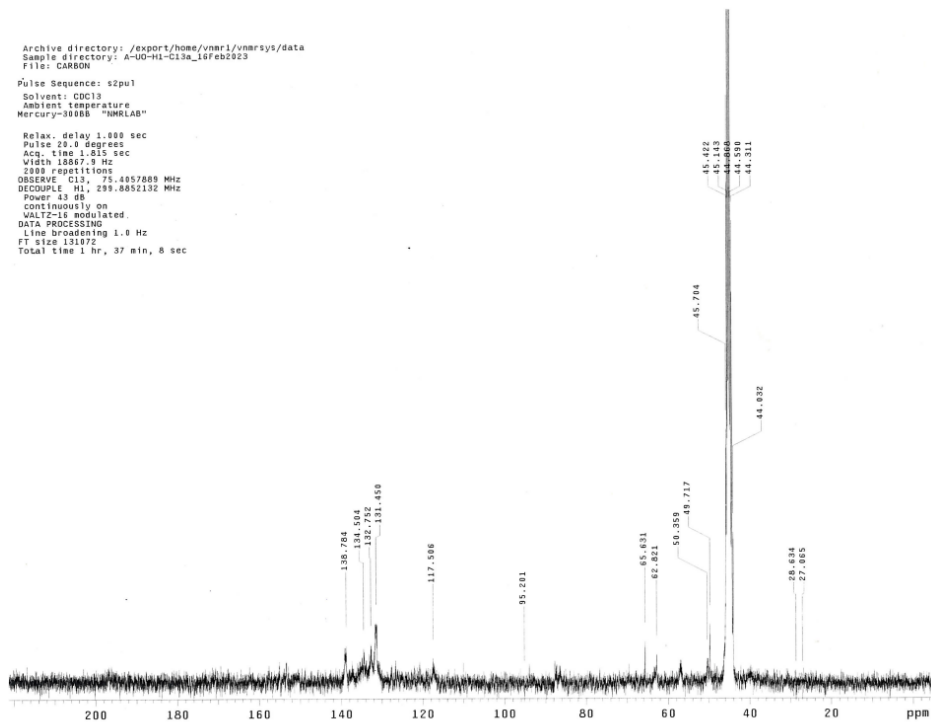
EK B. GPC Kromotogramları

EK C. Cl-B-SubPc, HO-Bodipy ve DEA-BsubPc Boyalarının UV-Vis Spektrumları

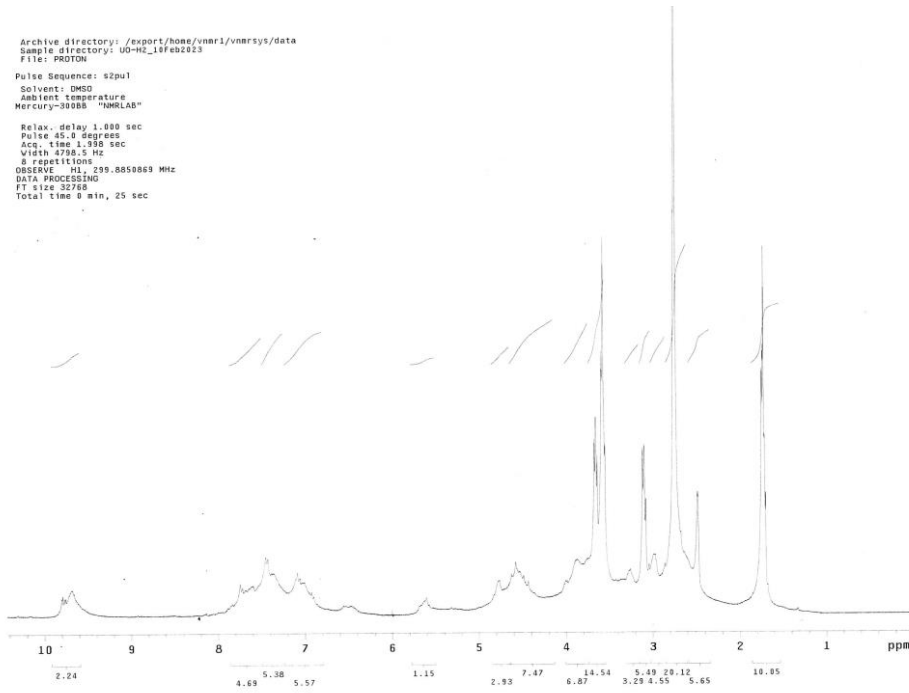
EKA



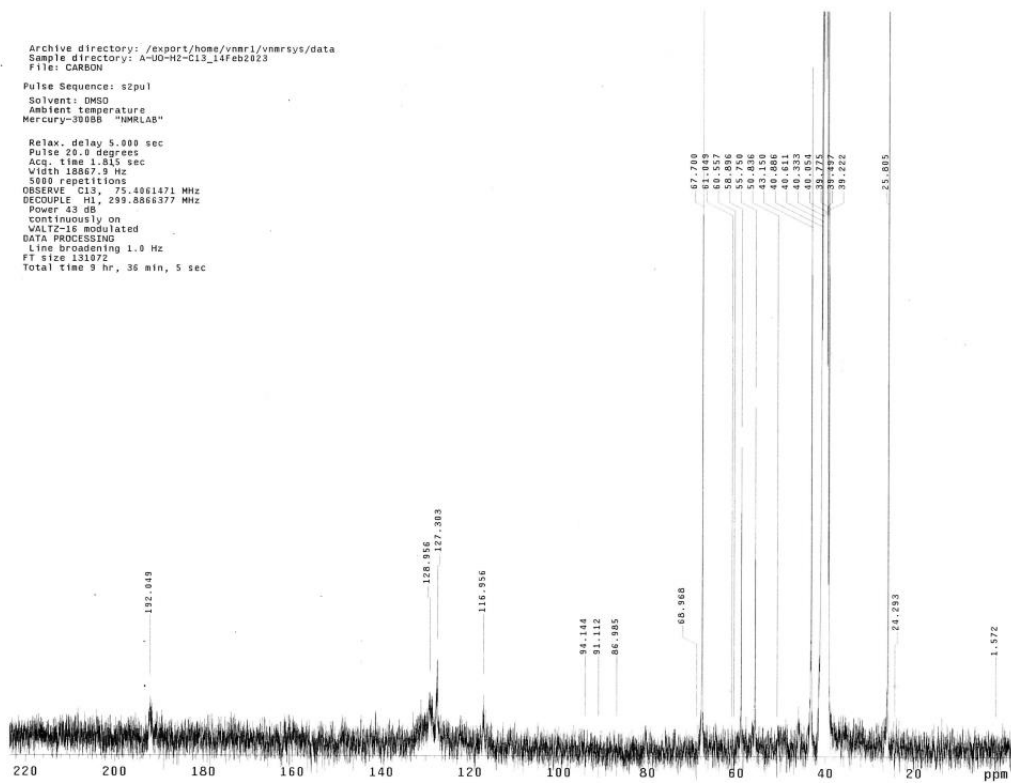
Şekil A.1. PBZ-H1 polimerinin d_{DMSO} çözeltisinin ¹H NMR spektrumu.



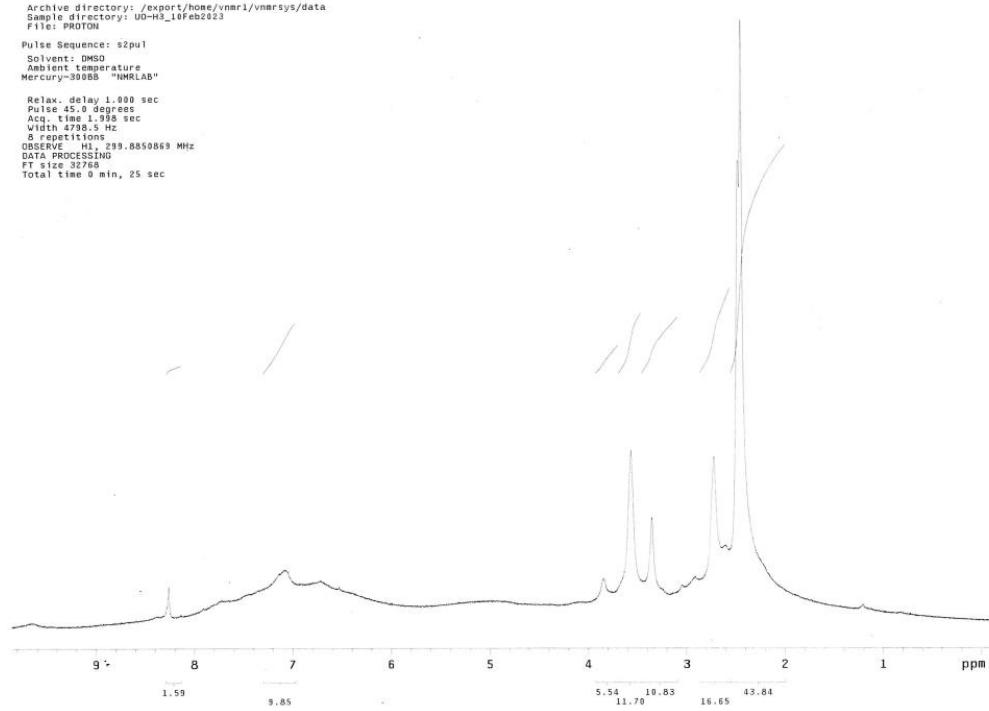
Şekil A.2. PBZ-H1 polimerinin d_{DMSO} çözeltisinin ¹³C NMR spektrumu.



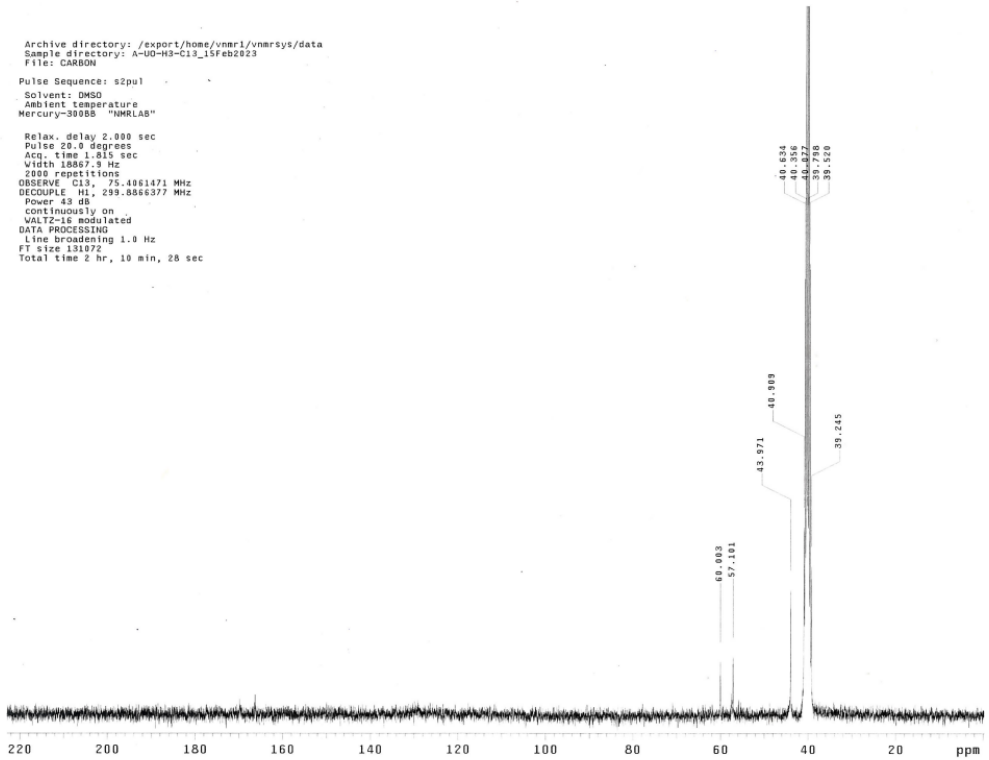
Şekil A.3. PBZ-H2 polimerinin d_{DMSO} çözeltisinin ¹H NMR spektrumu.



Şekil A.4. PBZ-H2 polimerinin d_{DMSO} çözeltisinin ¹³C NMR spektrumu.

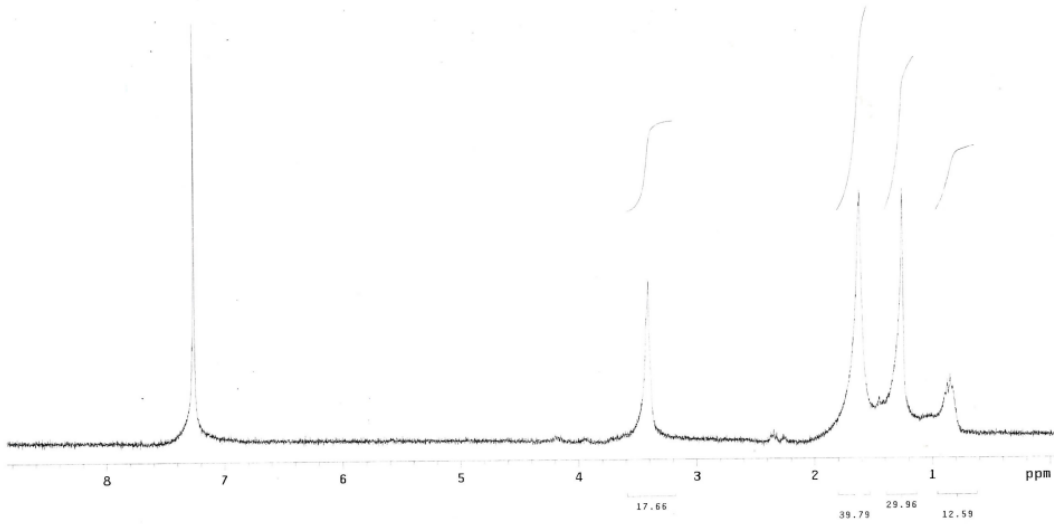


Şekil A.5. PBZ-H3 polimerinin d_{DMSO} çözeltisinin 1H NMR spektrumu.



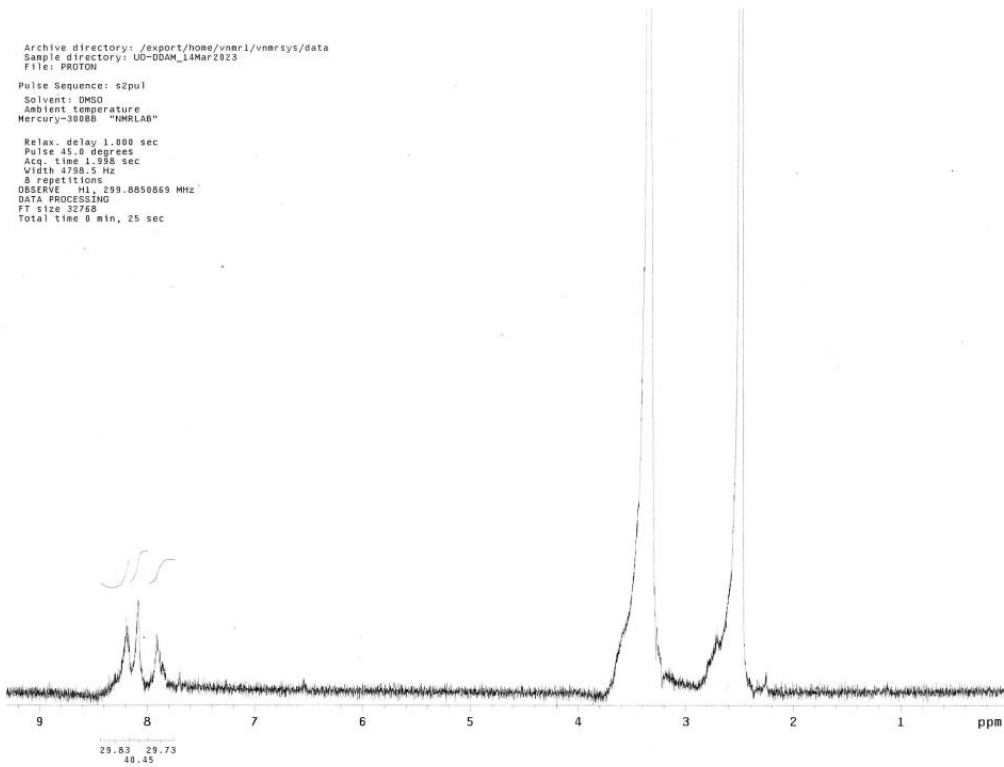
Şekil A.6. PBZ-H3 polimerinin d_{DMSO} çözeltisinin ^{13}C NMR spektrumu.

Archive directory: /export/home/vnmr1/vnmrsys/data
Sample directory: UO-BODIPY_14Mar2023
File: PROTON
Pulse Sequence: s2pul
Solvent: CDCl3
Ambient temperature
Mercury-300BB "NMRLAB"
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.998 sec
Width 4798.5 Hz
8 repetitions
OBSERVE H1, 299.883625 MHz
DATA PROCESSING
FT size 32768
Total time 9 min, 25 sec

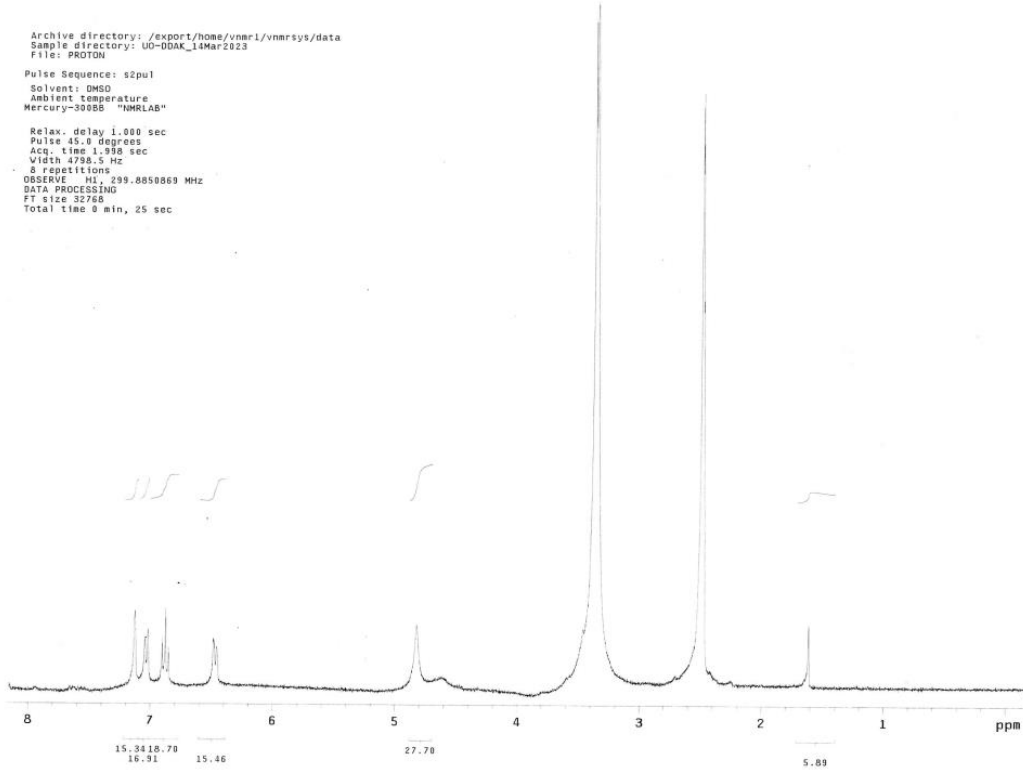


Şekil A.7. HO-Bodipy boyasının d_{CDCl_3} çözeltisinin 1H NMR spektrumu.

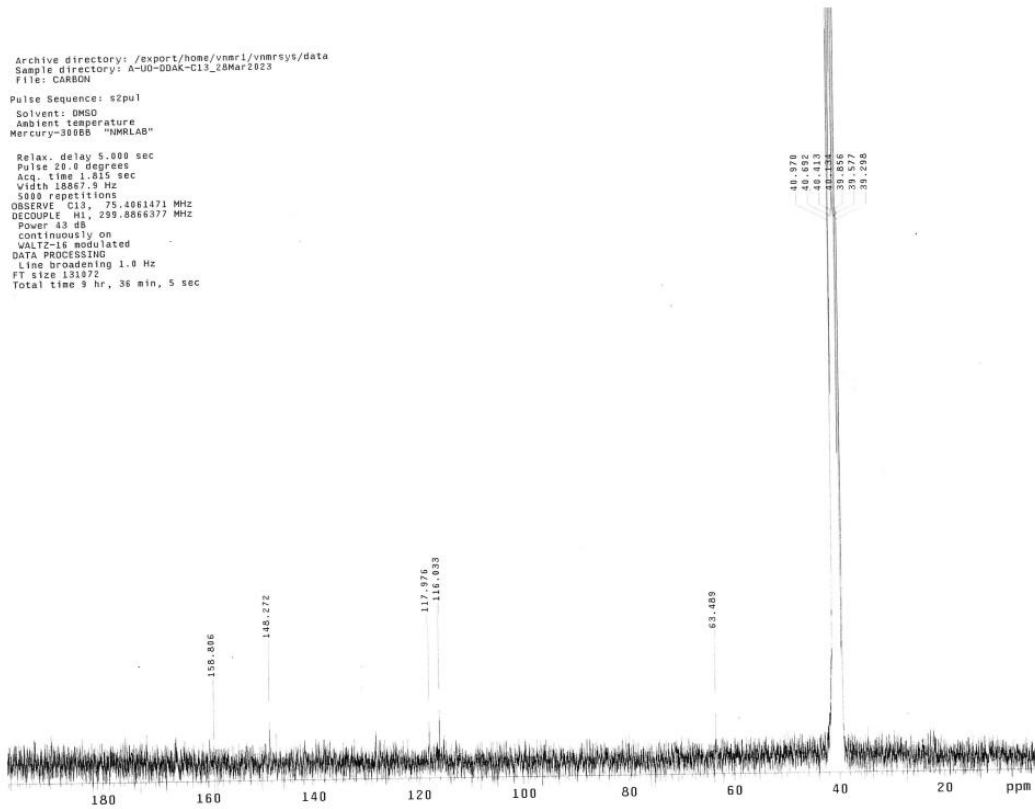
Archive directory: /export/home/vnmr1/vnmrsys/data
Sample directory: UO-DDAM_14Mar2023
File: PROTON
Pulse Sequence: s2pul
Solvent: DMSO
Ambient temperature
Mercury-300BB "NMRLAB"
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.998 sec
Width 4798.5 Hz
8 repetitions
OBSERVE H1, 299.8850649 MHz
DATA PROCESSING
FT size 32768
Total time 0 min, 25 sec



Şekil A.8. DDA-M boyasının d_{DMSO} çözeltisinin 1H NMR spektrumu.

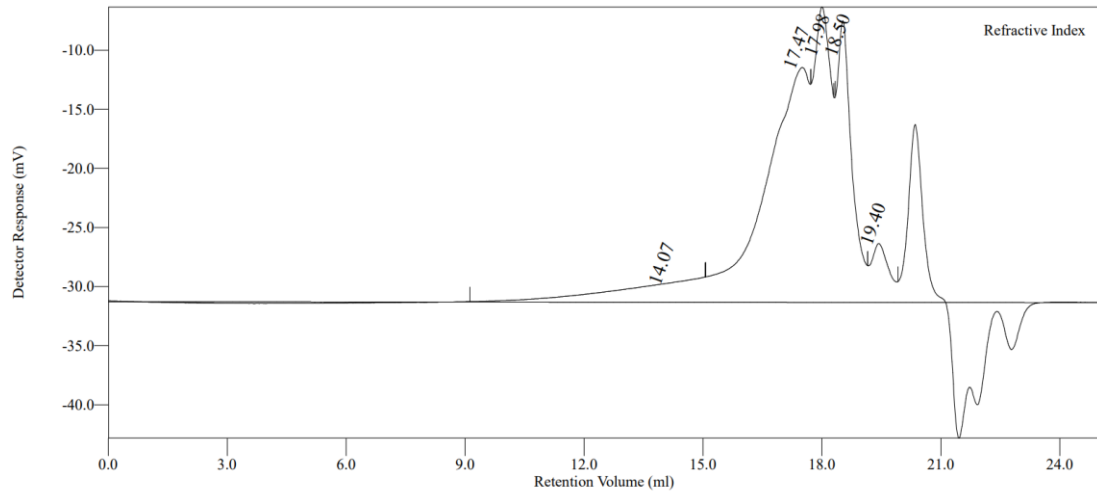


Şekil A.9. DDA-K boyasının d_{DMSO} çözeltisinin 1H NMR spektrumu.



Şekil A.10. DDA-K boyasının d_{DMSO} çözeltisinin ^{13}C NMR spektrumu.

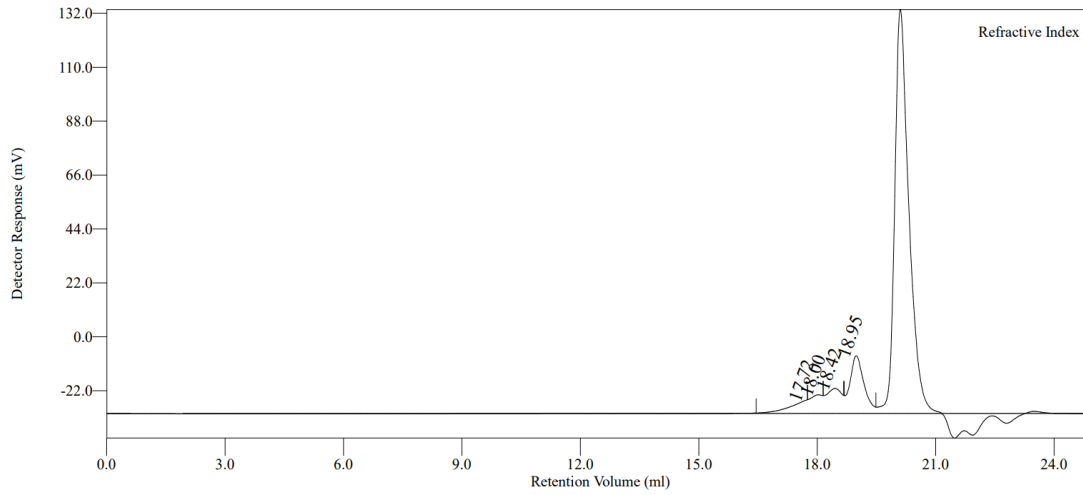
EK B



Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	14.067	17.467	17.983	18.500	19.400
Mn - (Daltons)	28,788	1,855	812	499	268
Mw - (Daltons)	71,644	2,478	824	509	272
Mz - (Daltons)	181,902	3,713	836	518	277
Mp - (Daltons)	24,332	1,250	826	545	281
Mw / Mn	2.489	1.336	1.015	1.020	1.017
Percent Above Mw: 0	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
Percent Below Mw: 0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mw 10.0% Low	11,656	1,088	663	375	211
Mw 10.0% High	273,843	6,837	1,002	614	328
Wt Fr (Peak)	0.088	0.446	0.228	0.191	0.047
RI Area - (mvml)	4.84	24.53	12.55	10.49	2.61
UV Area - (mvml)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

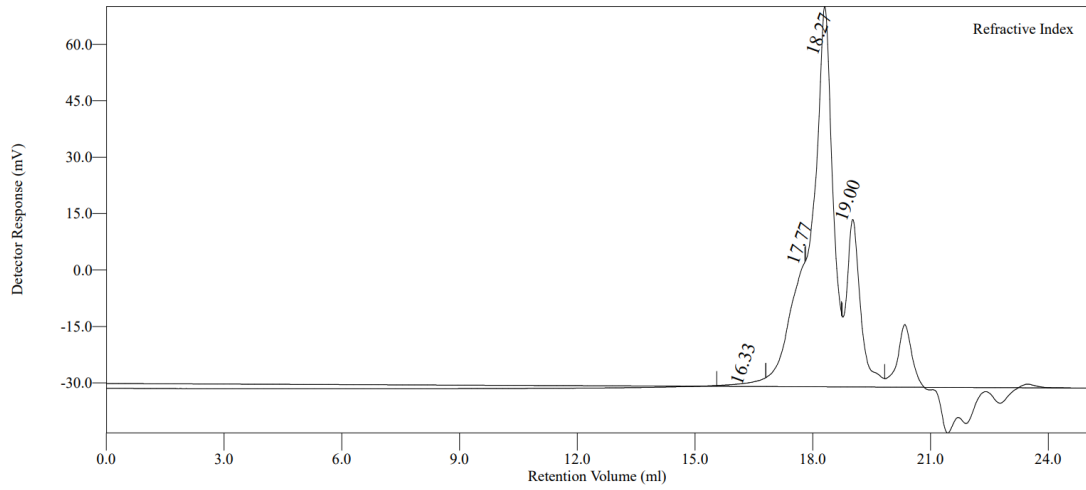
Şekil B.1. PBZ-H1 GPC kromotogramı.



Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	17.717	18.000	18.417	18.950
Mn - (Daltons)	1,338	846	592	372
Mw - (Daltons)	1,416	852	599	377
Mz - (Daltons)	1,518	859	606	383
Mp - (Daltons)	1,028	809	582	386
Mw / Mn	1.058	1.007	1.012	1.015
Percent Above Mw: 0	100.000	100.000	100.000	100.000
Percent Below Mw: 0	0.000	0.000	0.000	0.000
Mw 10.0% Low	1,028	737	495	294
Mw 10.0% High	2,300	982	710	455
Wt Fr (Peak)	0.134	0.141	0.231	0.494
RI Area - (mvml)	2.64	2.78	4.56	9.74
UV Area - (mvml)	0.00	0.00	0.00	0.00

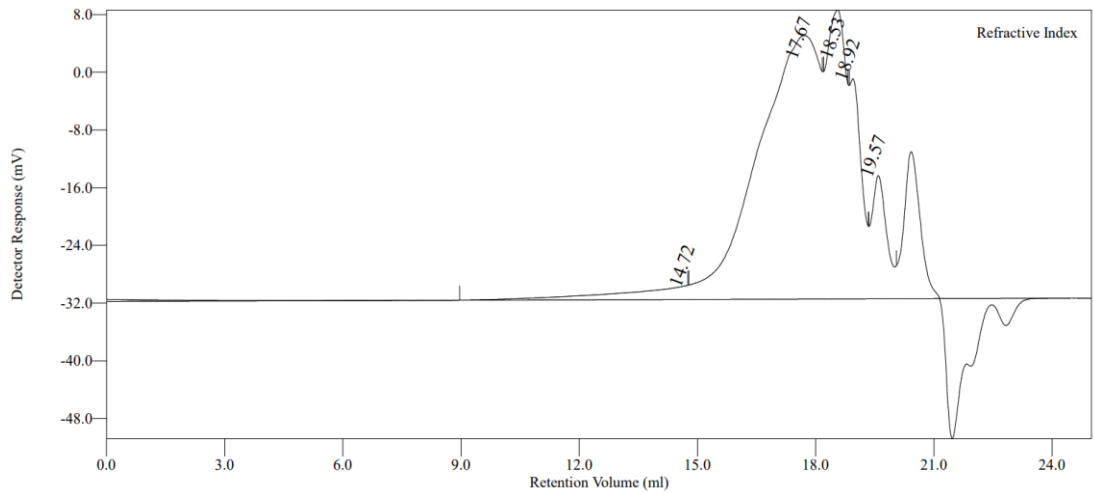
Şekil B.2. PBZ-2AT GPC kromotogramı.



Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	16.333	17.767	18.267	19.000
Mn - (Daltons)	3,139	1,227	660	354
Mw - (Daltons)	3,393	1,274	679	362
Mz - (Daltons)	3,719	1,330	700	369
Mp - (Daltons)	3,350	974	651	377
Mw / Mn	1.081	1.038	1.029	1.023
Percent Above Mw: 0	100.000	100.000	100.000	100.000
Percent Below Mw: 0	0.000	0.000	0.000	0.000
Mw 10.0% Low	2,289	967	501	257
Mw 10.0% High	5,681	1,875	908	439
Wt Fr (Peak)	0.012	0.174	0.602	0.212
RI Area - (mvmml)	1.10	15.35	52.99	18.65
UV Area - (mvmml)	0.00	0.00	0.00	0.00

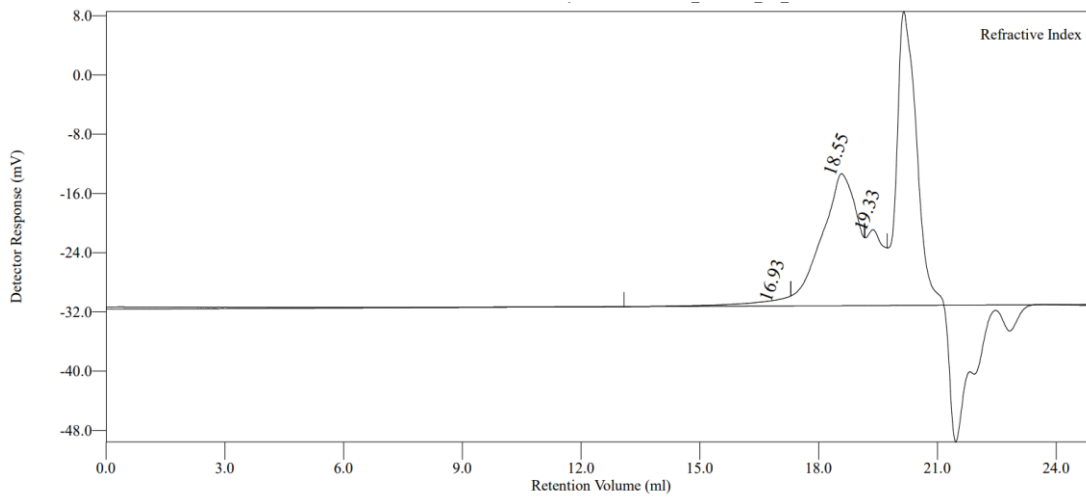
Şekil B.3. PBZ-3BT GPC kromotogramı.



Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	14.717	17.667	18.533	18.917	19.567
Mn - (Daltons)	35,410	1,484	545	364	241
Mw - (Daltons)	84,044	2,179	553	367	243
Mz - (Daltons)	202,023	3,670	562	370	246
Mp - (Daltons)	13,979	1,068	532	396	252
Mw / Mn	2.373	1.469	1.016	1.008	1.012
Percent Above Mw: 0	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
Percent Below Mw: 0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mw 10.0% Low	14,915	774	445	307	194
Mw 10.0% High	294,774	6,550	677	416	287
Wt Fr (Peak)	0.034	0.598	0.201	0.096	0.070
RI Area - (mvm)	3.70	64.64	21.77	10.39	7.54
UV Area - (mvm)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Şekil B.4. PBZ-2B GPC kromotogramı.

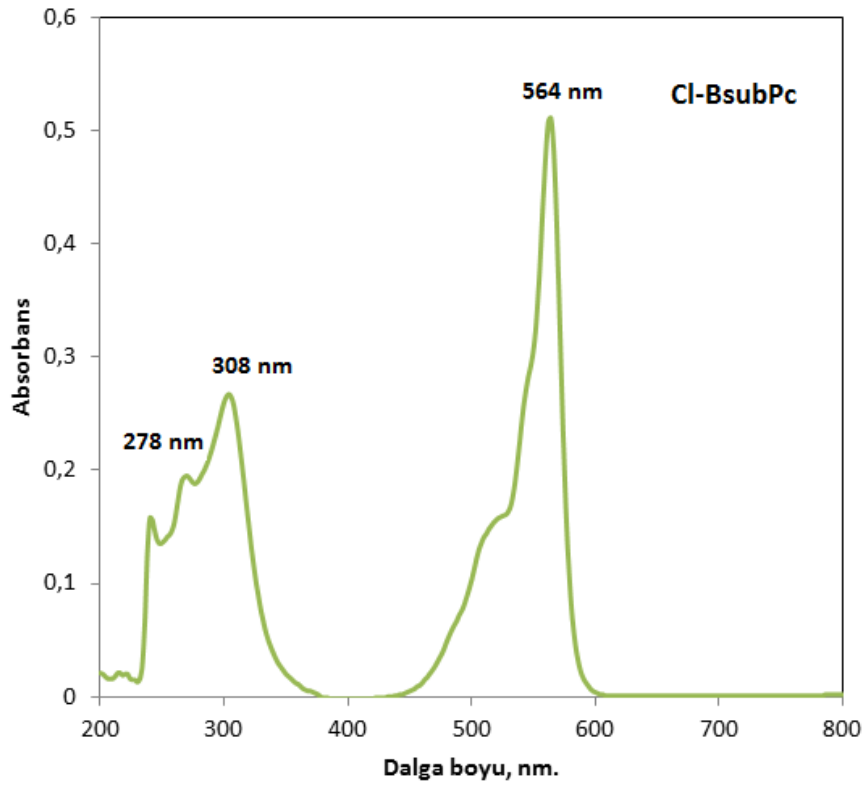


Conventional Calibration - Homopolymers : Results

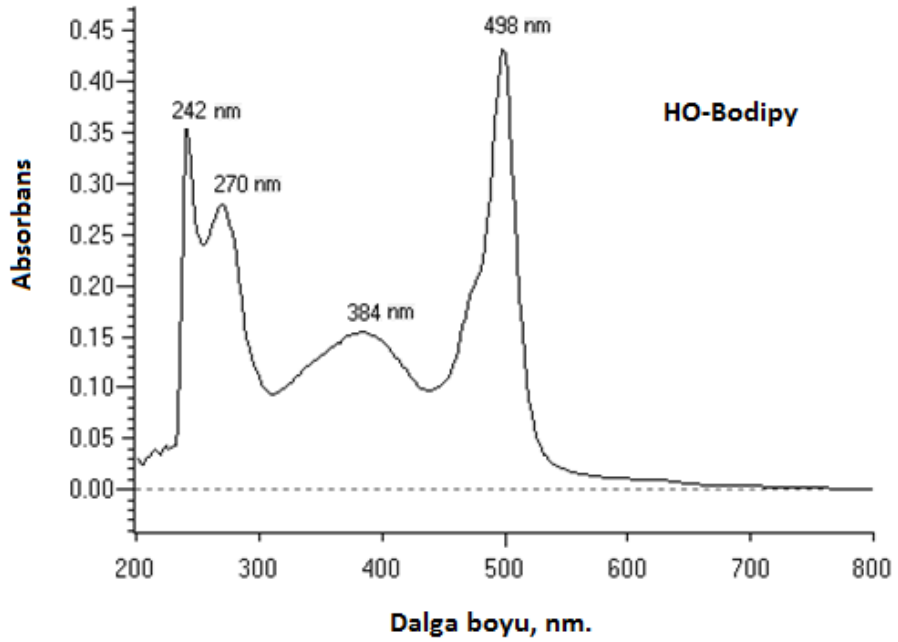
Peak RV - (ml)	16.933	18.550	19.333
Mn - (Daltons)	2,689	551	278
Mw - (Daltons)	4,807	611	281
Mz - (Daltons)	13,018	687	284
Mp - (Daltons)	1,992	526	293
Mw / Mn	1.788	1.108	1.011
Percent Above Mw: 0	100.000	100.000	100.000
Percent Below Mw: 0	0.000	0.000	0.000
Mw 10.0% Low	1,520	362	231
Mw 10.0% High	18,654	1,091	328
Wt Fr (Peak)	0.048	0.748	0.205
RI Area - (mvm)	1.17	18.33	5.02
UV Area - (mvm)	0.00	0.00	0.00

Şekil B.5. PBZ-U5 GPC kromotogramı.

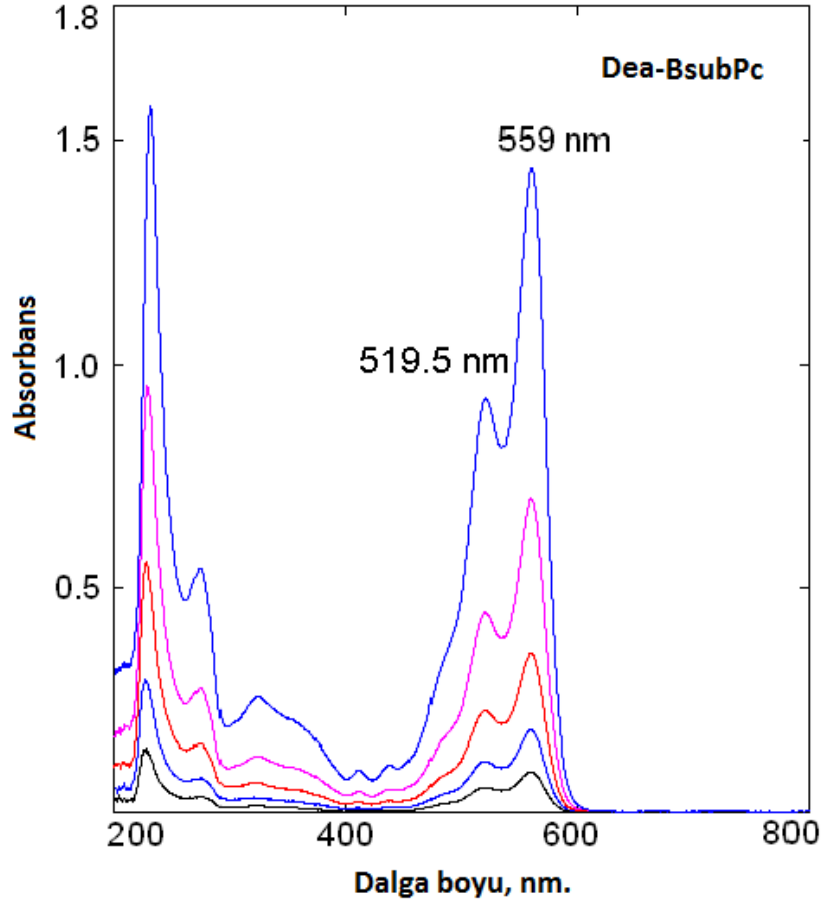
EK C



Şekil C.1. Cl-B-SubPc boyasının CHCl₃ çözeltisinin UV-Vis spektrumu.



Şekil C.2. HO-Bodipy boyasının CHCl₃ çözeltisinin UV-Vis spektrumu.



Şekil C.3. DEA-BsubPc boyasının metanol çözeltisinin UV-Vis spektrumu (C= 0,0125-0,2 g/L).

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Hülya ÇETİN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2006, Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Yükseklisans** : 2016, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2000 yılından bu yana BASF Türk Kimya San.Tic.Ltd. Şti şirketinde Kalite Kontrol Müdürü olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

DiĞER ESERLER:

- Olgun U., Üstel F., Türk A., Tunç K., Hoş A. ve Çetin H. (2014, 17-21, Haziran). Nano Silver-Hydroxyapatite (nano Ag-HAP) Coatings for Anti-Infective Biomedical Implants. *10th Nanoscience and nanotechnology conference*, İstanbul, Turkey.
- Olgun, U., Dikmen, Z., Çetin, H., Arıcan, F. ve Gülfen, M. 2022. Synthesis optical dye properties and band gap energies of silver hydroxy-aryl thiazolo[5,4-*d*]thiazole complexes, *Journal of Molecular Structure*, 1250(2), 131816.