

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**2-(4-KLORO-1-NAFTİLOKSİ)-2-OKSOETİL METAKRİLAT'IN
2-(DİMETİLAMİNO)ETİL METAKRİLAT İLE
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ahmet ŞAHAN

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

**Kasım 2009
YOZGAT**

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 7011010006 numaralı öğrencisi Ahmet ŞAHAN'ın hazırladığı “2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat’ın 2-(Dimetilamino) Etil Metakrilat ile Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 08/12/2009 günü saat 13⁰⁰ yapılmış, tezin onayına ~~OY ÇOKLUĞU~~ / OY BİRLİĞİ ile karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

Üye : Doç. Dr. İbrahim EROL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN

ONAY :

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 1.4./12/2009 tarih ve ..26... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

1.4/12/2009

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

**2-(4-KLORO-1-NAFTİLOKSİ)-2- OKSOETİL METAKRİLAT'IN
2- (DİMETİLAMİNO) ETİL METAKRİLAT İLE KOPOLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ahmet ŞAHAN

Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Kasım 2009

Sayfa:72

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

ÖZET

Bu çalışmada, 2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat (CINOEMA) monomeri 70 °C'de faz transfer maddesi trietil benzilamonyumklorür yanında asetonitril çözeltilinde 4-klornaftiloksikarbonil metilenklorür ile sodyum metakrilat'tan sentezlendi. CINOEMA monomerinin yapısı FT-IR, ¹H- ve ¹³C-NMR yöntemleriyle aydınlatıldı. CINOEMA'nın 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA) ile değişik oranlardaki bir seri kopolimerleri hazırlandı. Monomer reaktivite oranları; $r_{CINOEMA}$ ve r_{DMAEMA} Fineman-Ross(F-R), Kelen-Tüdös(K-T) linear yöntemi ve bilgisayar programı RREVM yöntemleriyle hesaplandı. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlendi. Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ile araştırıldı. Kopolimerlerin Molekül Ağırlığı Dağılımı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Metodu ile hesaplandı. Polimer ve Kopolimerlerin antimikrobiyal özellikleri farklı bakteri ve mantarlara karşı test edildi. Kopolimerlerin kuvaterner amonyum tuzları yapılmış ve elektriksel iletkenlikleri ölçüldü.

Kopolimer bileşimindeki CINOEMA'nın miktarı arttıkça kopolimer örneklerinin camsı geçiş sıcaklık değerlerinin ve termal kararlılığının giderek arttığı görüldü. Kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranı $r_{CINOEMA} = 0.1537$ ve $r_{DMAEMA} = 2.9598$ olarak bulundu. Bu durum kopolimer zincirinin DMAEMA bakımından zengin olduğunu göstermektedir. Kopolimer bileşimindeki CINOEMA'nın miktarı arttıkça kopolimerlerin bakteri ve mayalara karşı etkisinin arttığı görüldü. Kopolimer bileşimindeki DMAEMA oranı ve sıcaklık arttıkça, kuvaternizasyon süresi uzadıkça iletkenlik değerinin arttığı görüldü.

Anahtar Kelimeler: 2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat, Kopolimerizasyon, Monomer reaktivite oranları, Termal özellikler, Antimikrobiyal aktivite, Kuvaternizasyon, Elektriksel iletkenlik

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
2-(4-CHLORO-1-NAPHTHYLOXY)-2-OXOETHYL METHACRYLATE
WITH 2-(DIMETHYLAMINO)ETHYL METHACRYLATE COPOLYMERS**

Ahmet ŞAHAN

Bozok University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

MSC. Thesis

2009, Page: 72

Thesis Supervisor: Prof.Dr. Cengiz SOYKAN

ABSTRACT

In this study, 2-(4-Chloro-1-naphthylloxy)-2-oxoethyl methacrylate (CINOEMA) monomer was synthesized from 4-Chlor-1-naphthol, methacryloyl chloride and sodiummethacrylate in acetonitrile solvent at 70 °C in the presence of triethylbenzylammonium chloraid as phase transfer mater. The structure of monomer(CINOEMA) was characterized by, FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopic techniques. Copolymers having various CINOEMA with 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) contents were prepared. Monomer reactivity ratios; r_{CINOEMA} and r_{DMAEMA} were calculated both Finemann-Ross (F-R) and Kalen-Tüdös (K-T) methods, and with the computer program RREVM. The glass transition temperature of copolymers was investigated by DSC and also its thermal stabilities was studied by TGA. The molecular weights of the copolymers were obtained by GPC measurements. The antimicrobial activities of polymers and copolymers were tested against different bacteria and fungi. The quaternerization salts of poly(CINOEMA-co-DMAEMA) were prepared with methyiodide. It is observed that as the amount of CINOEMA increased in the composition of copolymer the glass transition temperature and the thermal stability of the samples increased. The ratios of monomer reactivity of the copolymer system were found as $r_{\text{CINOEMA}} = 0.1537$ and $r_{\text{DMAEMA}} = 2.9598$. This showed that the copolymer chain is reach in DMAEMA. As the amount of CINOEMA increased in the copolymer composition, the effects of copolymers against the bacterias and yeasts increased. It is observed that higher amount of DMAEMA, increased temperature and the longer period of quaternerization resulted in the higher value of conductivity.

Keywords: 2-(4-Chloro-1-naphthylloxy)-2-oxoethyl methacrylate, Copolymerization, Monomer Reactivity Ratios, Thermal Properties, Antimicrobial Activity, Quaternerization, Conductivity

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Cengiz SOYKAN 'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgilerinden ve yardımlarından dolayı Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN 'a teşekkür ederim.

Bu araştırmayı destekleyen Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi yetkililerine teşekkür ederim.

Analizlerimin yapılmasında destek ve ilgilerini esirgemeyen Sayın Hocalarım Prof.Dr. Kadir DEMİRELLİ, Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU, Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR ve Doç. Dr. Sevda KIRBAĞ hanımefendiye teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında benden ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşim Özlem ARDIÇ ŞAHAN'a en kalbi teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
1. BÖLÜM	1
GİRİŞ	1
2. BÖLÜM	2
POLİMER VE POLİMERLEŞME REAKSİYONLARI	2
2.1. Kopolimer	2
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
2.3. Polimerlerin Reaksiyonları	3
2.3.1.1. Serbest Radikalik Polimerizasyon	3
2.3.1.2. Radikalik Kopolimerizasyon Kinetiği	3
2.3.1.3. Başlama Basamağı	4
2.3.1.4. Başlatıcılar	4
2.3.1.5. Başlatıcının Etkinliği	5
2.3.1.6. Büyüme Basamağı	5
2.3.1.7. Sonlanma Basamağı	6
2.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu.....	6
2.5. Reaktivite Oranlarının Bulunması	7
2.5.1. Kopolimerleşme Eşitliği	8
2.5.2. Kelen-Tüdös (K-T) Yöntemi ile Reaktivite Oranlarının Bulunması ...	8
2.5.3. Fineman - Ross Yöntemi ile Reaktivite Oranının Bulunması	9

	9
2.6. Polimerlerin Degradasyonu	
2.7. Polimerlerin Yapılarının Aydınlatılması	9
2.8. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	10
2.8.1. Isısal Geçişler	10
2.8.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	10
2.8.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	11
2.8.1.3. Termogravimetrik Metod (TG)	11
2.9. Polimerlerin Molekül Ağırlıklarının Tayini	11
2.10. Jel Geçirgenlik Kromatografisi	12
2.11. Polimerlerde İyonik İletkenlik	12
2.12. Yarı İletkenler	13
2.13. İletkenlik Ölçüm Teknikleri	14
2.13.1. Dörtlü Uç (Four Probe) Tekniği	14
2.13.2. İki Uçlu (Two Probe) Teknik	15
2.14. Polimerlerin Biyolojik Aktiviteleri	15
2.15. Tersiyer Aminlerin Kuvaternizasyonu	15
2.16. Kuvaterner Tuzları Üzerine Yapılan Çalışmalar	16
2.16. Akriyat ve Metakriyat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	16
3. BÖLÜM	24
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	24
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	24
3.2. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar	24
3.3. Deneylerde Kullanılan Metotlar	25
3.4. Reaksiyonlarda Kullanılan Çözücülerin Damıtılması.....	26
3.4.1. Asetonitril'in Damıtılması	26
3.5. 2-(4- Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakriyat (CINOEMA) Monomerinin Sentezi	26
3.5.1. CINOEMA Monomerinin Karakterizasyonu	28
3.6. Kopolimer Sentezi	30
3.6.1. CINOEMA - DMAEMA Kopolimerlerinin Sentezi	30

3.6.2. Kopolimerlerin Çöktürülmesi	31
3.7. CINOEMA - DMAEMA Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu	31
3.8. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA)'nın SEM görüntüsü	36
3.9. CINOEMA - DMAEMA Kopolimeri için Monomer Besleme Oranları...	36
3.10. CINOEMA–DMAEMA Kopolimer Sistemi için Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması	38
3.11. CINOEMA - DMAEMA Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan %95 Güvenirlik Bölgesi	41
3.12. CINOEMA - DMAEMA Kopolimer Sistemi için Termal Analiz Sonuçları	41
3.13. CINOEMA - DMAEMA Kopolimer Sistemi için Antimikrobiyolojik Aktivite Ölçümleri	48
3.14. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) Kopolimerlerinin Kuvaternizasyonu ..	51
3.14.1. Kopolimer Kuvaterner Tuzunun Karakterizasyonu	52
3.14.2. Kopolimer Kuvaterner Tuzunun Verimi	56
3.15. Kopolimer Kuvaterner Tuzlarının Elektriksel İletkenlik Grafikleri	58
4. BÖLÜM	63
TARTIŞMA VE SONUÇ	63
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ.....	72

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1:	Polimerde çözülmüş bir tuzun iyonik iletkenliği 13
Şekil 2.2:	Dörtlü uçlu aletin şekli. 14
Şekil 3.1:	CINOEMA Monomeri (A) ve homopolimerinin (B) FT-IR Spektrumu..... 28
Şekil 3.2:	Poli(CINOEMA)'nın ¹ H-NMR spektrumu..... 29
Şekil 3.3:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) (A) [0.09:0.91]; (B) [0.23:0.77]; (C) [0.42:0.58]'nin FT-IR Spektrumları..... 32
Şekil 3.4:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA); [0.09:0.91]'nin (A) ¹ H-NMR, (B) ¹³ C-NMR spektrumu..... 33
Şekil 3.5:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA); [0.23:0.77]'nin (A) ¹ H-NMR, (B) ¹³ C-NMR spektrumu..... 34
Şekil 3.6:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA); [0.29:0.71]'nin (A) ¹ H-NMR, (B) ¹³ C- NMR spektrumu..... 35
Şekil 3.7:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA)'nın SEM görüntüsü..... 36
Şekil 3.8:	Elementel Analiz Sonuçlarından CINOEMA(r ₁) ve DMAEMA (r ₂) Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktivlik Oranlarını Belirlemek için (a) F-R ve (b) K-T Grafikleri..... 39
Şekil 3.9:	CINOEMA -ko- DMAEMA Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan r ₁ ve r ₂ Değerleri için %95 Güvenirlik Bölgesi..... 41
Şekil 3.10:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) (A) [0.09:0.91]; (B) [0.23:0.77]; (C) [0.42:0.58]'nin DSC Eğrileri..... 43
Şekil 3.11:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) (A) [0.09:0.91]; (B) [0.23:0.77]; (C) [0.42:0.58]'nin TG Eğrileri 46
Şekil 3.12:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) (A) [0.09:0.91]; (B) [0.23:0.77]; (C) [0.42:0.58]'nin GPC Kromatogramları 48
Şekil 3.13:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) sisteminin değişik bakterilere karşı antimikrobiyal etki grafiği..... 50
Şekil 3.14:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) sisteminin değişik mantarlara karşı antimikrobiyal etki grafiği..... 50

Şekil 3.15:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) (A) [0.09:0.91]; (B) [0.23:0.77]; (C) [0.42:0.58]'nin kuvaterner tuzlarının FT-IR Spektrumları.....	53
Şekil 3.16:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) (A) [0.09:0.91]; (B) [0.23:0.77]; (C) [0.42:0.58]'nin kuvaterner tuzlarının ¹ H-NMR Spektrumları.....	55
Şekil 3.17:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.09:0.91]'nin CH ₃ I ile hazırlanan kuvaterner amonyum tuzunun elektriksel iletkenlik grafığı.....	58
Şekil 3.18:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.18:0.82]'nin CH ₃ I ile hazırlanan kuvaterner amonyum tuzunun elektriksel iletkenlik grafığı.....	59
Şekil 3.19:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.23:0.77]'nin CH ₃ I ile hazırlanan kuvaterner amonyum tuzunun elektriksel iletkenlik grafığı.....	59
Şekil 3.20:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.29:0.71]'nin CH ₃ I ile hazırlanan kuvaterner amonyum tuzunun elektriksel iletkenlik grafığı.....	60
Şekil 3.21:	Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.42:0.58]'nin CH ₃ I ile hazırlanan kuvaterner amonyum tuzunun elektriksel iletkenlik grafığı.....	60

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: CİNOEMA ve DMAEMA Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri	30
Tablo 3.2: Monomer Bileşimi ve Kopolimer Besleme Oranları	36
Tablo 3.3: (CİNOEMA/DMAEMA) Kopolimer Sistemi için F-R ve K-T Parametreleri	38
Tablo 3.4: CİNOEMA ile DMAEMA Kopolimerizasyon Sistemi için Serbest Radikal Kopolimerizasyonundan Hesaplanan Monomer Reaktiflik Oranı Değerleri	40
Tablo 3.5: Kopolimerlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile Belirlenen Tg ve GPC ile Hesaplanan Molekül Ağırlığı Değerleri	46
Tablo 3.6: Antimikrobiyal etki için Monomer Bileşimi ve Kopolimer Besleme Oranları.....	49
Tablo 3.7: Kopolimer Kuaterner Tuzlarının % Verimi	57
Tablo 3.8: Kopolimer Kuvaterner Tuzlarının Elektriksel İletkenlik Değerleri.....	61

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışmaların ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür [1].

Bu çalışma kapsamında, 2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat (CINOEMA) monomeri 4-klornaftiloksikarbonil metilenklorür ile sodyum metakrilat'tan sentezlendi. CINOEMA molekülünün yapısı FT-IR, ¹H- ve ¹³C-NMR yöntemleriyle aydınlatıldı. CINOEMA'nın 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA) ile değişik monomer besleme oranlarında bir seri kopolimerleri hazırlandı. Kopolimer bileşimleri elementel analiz sonuçlarına göre azot (N) farkından belirlendi. Monomer reaktivlik oranları; r_{CINOEMA} ve r_{DMAEMA} Fineman-Ross (F-R) ve Kelen Tüdös (K-T) metodlarıyla ve lineer olmayan değişkenlerdeki hata metodu modeli bilgisayar programı PREVM ile hesaplanmıştır. Kopolimerlerin FTIR ve ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları yorumlandı.

Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlendi. Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ile araştırılmış ve 10 °C/dak ısıtma hızıyla ısıtılarak ölçülmüştür. Kopolimerlerin Molekül Ağırlığı Dağılımı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Metodu ile hesaplanmıştır. Polimer ve Kopolimerlerin antimikrobiyal özellikleri farklı bakteri ve mantarlara karşı test edilmiştir. Kopolimerlerin ve kopolimerlerin kuvaterner tuzlarının elektriksel iletkenliği ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır.

2. BÖLÜM

POLİMER VE POLİMERLEŞME REAKSİYONLARI

Polimerler, monomer denilen çok küçük moleküllerin birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan büyük moleküllerdir. Bu bağlanma temel olarak iki gruba ayrılır. Bunlar katılma ve kondenzasyon polimerizasyonlarıdır. Katılma polimerizasyonunda yapı taşları birbirlerine aktif bölgelerde doğrudan doğruya bağlanır. Bu esnada herhangi bir yan ürün oluşmaz. Kondenzasyon polimerizasyonunda polimerizasyon esnasında su, metanol, HCl gibi küçük molekülü yan ürünler oluşur. Özetle polimerizasyonda yan ürün çıkıyorsa kondenzasyon, yan ürün çıkmıyorsa katılma polimerizasyonudur. Polimer zincirinde yinelenen birimler monomere eşittir. Bu birimlerin yinelenmesi doğrusal, dallanma şeklinde veya üç boyutlu bir ağ yapı şeklinde de olabilir. Polimer zincirinin içerdiği monomerlerin cinsi bir ise homopolimer, iki ise kopolimer, üç ise termopolimer adını alır.

2.1. Kopolimer

Kopolimerler iki veya daha fazla yinelenen birimden meydana gelen polimerlerdir. Kopolimerlerde farklı monomer birimleri birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanmışlardır.

Kopolimerizasyon prosesleri;

1. Radikalik kopolimerizasyon
2. İyonik kopolimerizasyon
 - a) Anyonik kopolimerizasyon
 - b) Katyonik kopolimerizasyon

şeklinde sınıflandırılabilir.

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler aşağıda belirtilen şekilde sınıflandırılırlar [2].

- Molekül ağırlığına göre,
- Organik ya da anorganik olmalarına göre,
- Sentezlenme tepkimelerine göre (basamak- zincir),
- Zincir yapısına göre (homopolimer- kopolimer),
- Doğada bulunup- bulunmamasına ve sentez biçimine göre (doğal- yapay),
- Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı, kristal-amorf polimerler),
- Isıya karşı gösterdiği davranışa göre (termoplastik- termosetting)

2.3. Polimerlerin Reaksiyonları

Monomer molekülleri polimere iki yolla dönüştürülür.

1. Kondenzasyon polimerizasyonu
2. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu da kendi içinde ikiye ayrılır.

- a) Serbest radikalik polimerizasyon
- b) İyonik (anyonik ve katyonik) polimerizasyon

2.3.1.1. Serbest Radikalik Polimerizasyon

Radikalik kopolimerizasyon, radikalik kopolimerizasyona yatkın iki monomerin bulunduğu ortamın iyonlaştırıcı ışınlarla ışınlanması, elektroliz edilmesi veya ortama radikalik başlatıcıların katılmasıyla başlatılabilir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir [3].Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler serbest radikal karakterindedir [4].

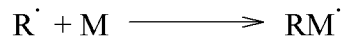
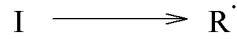
2.3.1.2. Radikalik Kopolimerizasyon Kinetiği

Kimyasal başlatıcıların kullanıldığı polimerizasyon ortamında M_1 ve M_2 simgeleriyle gösterilen radikalik yolla polimerleşmeye yatkın iki monomer bulunursa, başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin bu monomere etkisiyle ilk aktif

birimler oluşur ($R-M_1\cdot$ ve $R-M_2\cdot$). Bu aktif birimler aktivitesini belirli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar. Böyle radikalleri oluşturmanın çeşitli yolları vardır. Termal olarak, fotokimyasal yolla veya monomerle birleşebilecek özellikte radikaller verebilen başlatıcıların monomere katılması ile de oluşturulabilir. Serbest radikalik polimerizasyon başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç aşamada gerçekleşir.

2.3.1.3. Başlama Basamağı

I bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere başlama tepkimesi



şeklindedir. Başlama basamağında (I) başlatıcı molekülü ($R\cdot$) radikalini meydana getirir. Bu radikal ortamda bulunan monomer molekülüyle etkileşerek ($RM\cdot$) radikalini oluşturur. Radikalik polimerizasyonun başlayabilmesi için polimerizasyon ortamında monomer varlığında serbest radikallerin oluşturulması gerekir. Serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak ya da fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilebilir. Polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan başlatıcılar ve fiziksel etkenler şunlardır [1].

2.3.1.4. Başlatıcılar

- Benzoil peroksit
- Dikünil peroksit
- Azo-bis- izobütironitril (AIBN)
- N-Nitrosoakrilanilit
- P-Brombenzen diazo hidroksit
- Trifenilmetil azobenzen
- Tetrafenil süksinonitril

- Persülfatlar
- Redoks başlatıcıları
- Organometalik bileşikler

Fiziksel Etkenler

- Isı
- Işık ve UV ışınları
- Yüksek enerjili ışınlar
- Elektrokimyasal yöntemler

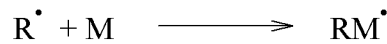
2.3.1.5. Başlatıcının Etkinliği

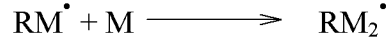
Başlatıcıların parçalanması % 100 gerçekleşmesine rağmen polimer zincirini başlatma etkinliği daha azdır. Bunun nedeni, oluşan radikallerin bir kısmı çözücünün etkisiyle bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince hızlı difüze olamayıp birbirleriyle tepkimeye girmesindedir. Başlatıcıdan oluşan serbest radikaller polimerizasyon çözeltisi içerisinde monomer ve çözücü molekülleri ile çevrilmiş halde bulunurlar (kafes etkisi) [1]. Başlatıcıdan oluşan bir radikal çifti, birbirlerinden difüzyonla ayrılmadan önce kafes etkisi nedeniyle defalarca çarpışarak yeniden birleşme şansına sahiptir. Bu sırada monomer molekülleri ile de çarpışarak polimerizasyonu başlatabilirler. Ancak, monomer-radikal birleşmesinin aktivasyon enerjisi radikal- radikal birleşmesinin aktivasyon enerjisinden daha büyük olduğu için radikal- radikal birleşmesi daha etkindir.

2.3.1.6. Büyüme Basamağı

Bir serbest radikalın bir monomer molekülü ile tepkimeye girmesinden aktif merkez oluşur. Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılması ile lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar. Aktif polimer zincirine monomer moleküllerinin katılarak polimer zincirinin büyüdüğü adımdır.

Büyüme basamağı aşağıda belirtilen şekilde gerçekleşir.





.....
.....
.....



büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bu aktif zincirler birbirlerine katılarak çok büyük yapıdaki polimer zincirlerini oluşturur.

2.3.1.7. Sonlanma Basamağı

Sonlanma adımı aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekül ile etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve ölü polimer zincirine dönüşürler. Sonlanmaya en basit örnek başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin aktif polimer zincirleri ile birleşmesidir. Polimerleşmenin sonlanması birkaç yolla gerçekleşir.

Bunlar;

- İki aktif zincirin birbirine etkisi ile
- Orantısız sonlanma
- Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle
- Zincir transfer reaksiyonları ile
- Safsızlıklarla durma

2.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Bileşimi, yapısı ve fonksiyonelliği iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi polimer kimyasında oldukça ilgi görmüştür. Son yıllarda radikal polimerizasyonun kontrollü yaşayan tekniklerinin (CRP) gelişmesi iyi kontrol edilen işlemlerle dar molekül ağırlığı dağılımlı polimerlerin sentezine imkan sağlamış bulunuyor. Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri, zincir sonlanma ve zincir transfer reaksiyonları gibi yan reaksiyonların meydana gelmediği polimerizasyon proseslerinde kullanılmaktadır. Bu polimerizasyon metotları, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)[3], tersinir ilave fragment zincir transfer polimerizasyonudur (RAFT) [4]

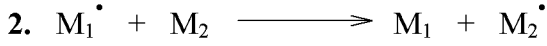
2.5. Reaktiflik Oranlarının Bulunması

Değişik monomer bileşimlerinde, % 10'dan az dönüşümlerde kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilir[2]. İki monomer kopolimerize olurken her bir monomerin zincire bağlanma eğilimi farklı olabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin aktif oluşlarına bağlıdır. Monomerlerin aktifliklerinin birbirine kıyasla az veya çok oluşu yapılarında bulunan (R) grubunun rezonans, polar ve sterik etkisinden ileri gelir. Genel olarak, iyi bir kopolimerleşme için monomerlerin aktifliklerinin birbirine yakın olması gerekir [5].

Kopolimerleşmenin en basit olarak şöyle yürüdüğü söylenebilir.



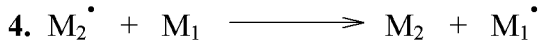
$$V_{11} = - \frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1^\bullet][M_1]$$



$$V_{12} = - \frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1^\bullet][M_2]$$



$$V_{22} = - \frac{d[M_2]}{dt} = k_{22} [M_2^\bullet][M_2]$$



$$V_{21} = - \frac{d[M_1]}{dt} = k_{21} [M_2^\bullet][M_1]$$

Burada $-M^\bullet$ büyüyen zincirleri, k çoğalma sabitini gösterir.

2.5.1 Kopolimerleşme Eşitliği

Yapılan çalışmalar sonucu kopolimerleşme eşitliği şöyle gösterilmiştir.

$$d[M_1] = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]^2 + [M_2][M_1]}{r_2[M_1]^2 + [M_2][M_1]}$$

Burada;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} ; t \text{ anında zincire eklenen farklı monomerlerin zincire bağlanma oranı}$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} ; r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \text{ reaktivlik oranlarıdır.}$$

Bir kopolimerde her monomerden ne kadar bağlandığı bu r_1 ve r_2 değerleri biliniyorsa yukarıdaki eşitlik yardımıyla kolayca bulunabilir. Eğer M_1 monomeri daha aktif ise kopolimere daha çok eklenecek dolayısıyla çözelti M_1 bakımından fakirleşecektir. M_1 / M_2 değerine bağlı olarak düşük dönüşümlerde gerçekleşen kopolimer bileşimi incelenerek r_1 ve r_2 değerleri deneysel olarak bulunur. r_1 ve r_2 reaktivlik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir. Bunlar;

1. Kelen -Tüdös (K-T) yöntemi
2. Moyo - Lewis (M- L) yöntemi
3. Finemann – Ross (F-R) yöntemi
4. Spektroskopik (^1H – NMR) yöntemi
5. RREVM bilgisayar non - lineer medotları

2.5.2. Kelen -Tüdös (K-T) Yöntemi

Değişik monomer bileşimlerinde düşük dönüşümlerde kopolimerler hazırlanır. Kopolimerlerin elementel analizleri yapılır. Elementel analizleri yapılan kopolimerlerin bileşimlerindeki monomer oranları belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimer monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ζ grafiğe geçirilir.

$$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha \quad (1.1)$$

Grafik kullanılarak (1.1.) eşitliğinde doğrunun eğimi $(r_1 + r_2 / \alpha)$ değerini, kayması ise r_2 / α değerini verir. Buradan r_1 ve r_2 değerleri bulunur [6].

2.5.3. Finemann – Ross (F-R) Yöntemi

K- T yönteminde kullanıldığı gibi G ve H değerleri hesaplanır. G-H bağıntısı;

$$G = H r_1 - r_2$$

Şeklinde. G-H doğrusunun eğimi r_1 değerini, kayması ise r_2 değerini verir [7].

2.6. Polimerlerin Degradasyonu

Temel olarak C, H, O ve N gibi elementlerden oluşan küçük molekül ağırlıklı organik moleküller ve polimerler belli sıcaklığa kadar yapı ve özelliğini korurlar. Polimerlerin pek çoğunun güvenilir kullanılabilirliği 100-200°C' ye kadardır. Sıcaklık çok daha fazla arttırılırsa yapılar bozulur ve nispeten küçük molekül ağırlıklı parçalara bölünür. Polimerlerin çeşitli etkilerle daha küçük moleküllere parçalanmasına ve bozunmasına “Degradasyon” denir. Laboratuar, araştırma enstitüleri ve üniversitelerde polimer degradasyonu üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır ve hala yapılmaktadır. Degradasyon çeşitleri;

- a) Termal degradasyon: Sıcaklık etkisi ile oluşur.
- b) Foto degradasyon: Işık etkisi ile oluşur.
- c) Radyoaktif degradasyon: Yüksek enerjili radyasyon ile oluşur.
- d) Mekanik degradasyon: Farklı yüksek mekanik güçlerin etkisi ile oluşur.
- e) Kimyasal degradasyon: Kimyasal reaksiyonların etkisi ile oluşur.
- f) Biyodegradasyon: Enzim ve bakterilerin etkisi ile oluşan degradasyondur.

2.7. Polimerlerin Yapılarının Aydınlatılması

Sentezlenen kopolimerlerin yapıları IR, NMR ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılır. Kopolimerlerin IR spektrumları, uygun bir çözücü kullanılarak NaCl pencere üzerinde ince film halinde veya KBr ile pelet haline getirilerek alınabilir. İnce film haline getirme yönteminde çok az miktarda polimer alınarak uygun bir

çözücü yardımıyla NaCl pencere üzerinde çözülerek ince film haline getirilir. Daha sonra çözücünün tamamen uzaklaşmasını sağlamak amacıyla NaCl pencere açık havada kurumaya bırakılır. Çözücü tamamen uzaklaştıktan sonra spektrumlar alınır. KBr ile pelet tekniğinde ise çok az miktarda polimer örneği yaklaşık 100 katı kadar KBr ile agat havanda iyice öğütülür ve pres yardımıyla disk haline getirilerek spektrum alınır. Eğer spektrumlar NaCl pencere ile alınacaksa pencereye zarar verecek su, alkol gibi çözücülerin kullanılmaması gerekir. KBr ile alınacaksa kullanılan KBr'nin susuz olmasına dikkat etmek gerekir. KBr çok kolaylıkla havadan nem kapabilir, bu nedenle havadan gelen nem etkisiyle spektrumda istenmeyen pikler gözlenebilir.

2.8. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

2.8.1. Isısal Geçişler

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m ' in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima T_g 'nin üzerinde T_m 'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırılma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek T_g gerekse T_m 'in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan (ve ek birtakım bilgilerin edinildiği) termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

2.8.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans

kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark, örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

2.8.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

2.8.1.3. Termogravimetrik Metod (TG)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne “termogravimetri” denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna “dinamik termogravimetri” ; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna “izotermal termogravimetri” denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

2.9. Polimerlerin Molekül Ağırlıklarının Tayini

Polimerlerde mol kütlesi 4 şekilde tanımlanır [7]. Bunlar:

- a) Sayıca ortalama mol kütlesi (M_n)
- b) Kütlece ortalama mol kütlesi (M_w)
- c) Vizkozite ortalama mol kütlesi (M_v)
- d) Z-ortalama mol kütlesi (M_z)

Sayıcı ortalama mol kütlesi, ölçüm ortamındaki tanecik sayısına göre değişen bir özelliğin izlenmesiyle bulunur. Örneğin, donma noktası alçalmasından yararlanılarak bulunan mol kütlesi bu türdendir. Sayıcı ortalama mol kütlesi Avagadro sayısı kadar molekülün kütlesine karşılık gelir. Polimerlerin mol kütlesi aynı zamanda termogravimetrik olarak ölçülebilir. Termal analiz sonucu elde edilen data değerlerinden polimerlerin mol kütleleri bilgisayar çıktısı olarak alınır.

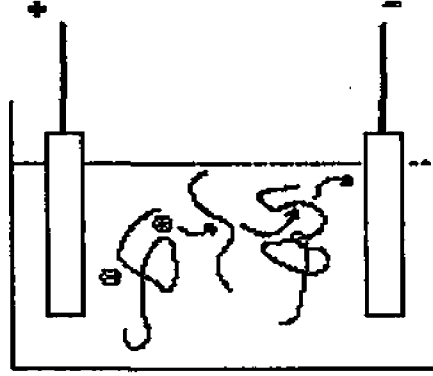
2.10. Jel Geçirgenlik Kromatografisi

Bu yöntem hem polimerin molekül ağırlığı dağılımını verir hem de molekül ağırlıklarını (M_n , M_w vs) verir. Bu yöntemde polimer çözeltisi oldukça gözenekli büyüklükleri çok farklı iyonik olmayan bir reçine veya dolgu maddesi içinden geçirilir. Çoğu zaman bu dolgu maddesi yüksek çapraz bağlı stiren-divinil benzen kopolimeri veya silika türü bir maddedir. Kolon, önce çözücü ile doldurulur. Böyle bir kolona polidispers bir polimerin çözeltisi gönderilince büyük moleküller küçük gözeneklere giremeyeceği için kolonu daha çabuk terk ederken küçük moleküller daha çok gözeneklere girip çıkabileceği için kolon içinde daha çok kalırlar. Böylece polimer molekülleri, kolonda kalma sürelerine yani diğer bir deyişle büyüklüklerine göre ayrılırlar. Kolonu en son terk eden moleküller en küçük moleküller olur. Kolon çıkışındaki bir kırılma indisi, UV, IR dedektörü kolondan çıkan fraksiyonların derişimini belirler. Derişimle orantılı olan dedektör verisi alıkonma hacmine karşı grafiğe geçirilerek molekül ağırlığı dağılımı bulunur.

2.11. Polimerlerde İyonik İletkenlik

Yalıtkan karakterdeki polimerlere (polistiren, polietilen, polipropilen, poli(vinil klorür), polikarbonatlar gibi) bazı yöntemlerle iletkenlik kazandırılabilir. Bu iki temel yaklaşımla uygulanabilir. Bunlardan ilki; yalıtkan polimerin içerisine iletken sağlayıcı grafit, metal tozları gibi parçacıkların katılması (kompozit hazırlanması), diğeri ise polimer içerisinde bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmaktır. Her iki yaklaşımda sözü edilen yöntemlerle hazırlanan sistemlerin iletkenlik değeri metallere göre çok düşük düzeydedir.

Yalıtkan polimer-tuz sistemleri hem polimeri hem de tuzu çözebilen bir çözücü kullanılarak hazırlanır. Polimer ve tuz ayrı ayrı çözüldükten sonra çözeltileri karıştırılır ve düzgün bir yüzeye dökülür. Çözücünün uzaklaşmasıyla geride polimer-tuz filmi elde edilir. Filmlerin iletkenliği tuz iyonlarının hareketliliğine bağlıdır. İyonlar, polimer örgüsü içerisinde belli bir hızla uygun elektrotlara yönlenebilmelidir. Bu nedenle polimer-iyon sistemlerinin hazırlanmasında kullanılacak polimerin yeterince esnek olması ve iyon hareketine izin verecek kadar serbest hacim sağlayabilmesi gerekir. Bu koşulları camsı geçiş sıcaklığı ve kristalitesi düşük polimerler karşılar.



Şekil-2.1. Polimerde çözülmüş bir tuzun iyonik iletkenliği

2.12. Yarı İletkenler

Yarı-iletkenlerde band eşik enerjisi yalıtkanlardan daha küçüktür ve iletkenlikleri 10^{-6} - 10^2 S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde ard arda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı iletkenlik gösterebilirler.

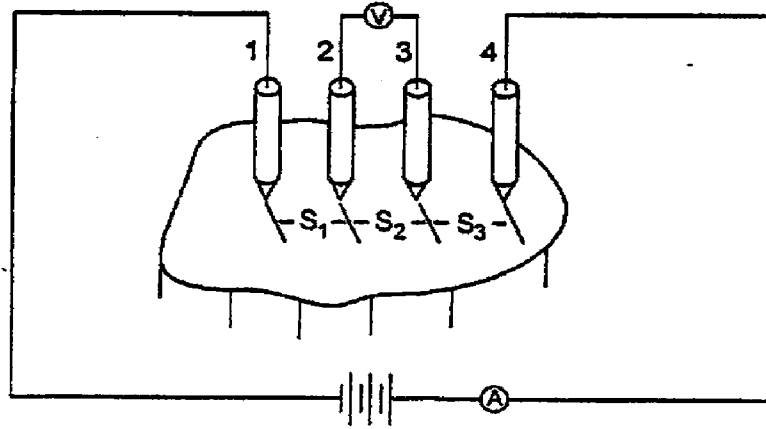
Yarı iletken polimerlerde valens bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek

artı yüklü yöne doğru yönelir. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu, polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder. Elektriği bu yolla ileten maddelere intrinsik yarı-iletkenler denir. Serbest elektron oluşturma yollarından ikincisi, dıştan yapılan bir etkiyle polimerden elektron almak veya polimere elektron vermektir. İndirgen ya da yükseltgen kimyasallar veya elektrokimyasal yöntem bu amaçla kullanılabilir [8].

2.13. İletkenlik Ölçüm Teknikleri

2.13.1. Dörtlü Uç (Four Probe) Tekniği

İletkenlik yada elektriksel direnç ölçümleri için dörtlü uç tekniği kullanılır (Şekil-2.2). Bu yöntemde göre birbirinden belirli uzaklıkta olan dört uç, iletkenliği ölçülecek olan örneğin yüzeyine yerleştirilir ve alternatif akım veya doğru akım uygulanır. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki örnek direnci ile orantılı olarak gerilim düşmesine neden olur ve içteki iki uç arasında gerilim farkı bulunur.



Şekil-2.2. Dörtlü uçlu aletin şekli.

Şekil-2.2.'de; S problemler arası uzaklığı, a devredeki akımı, V potansiyeli ve 1-2-3-4 problemleri göstermektedir.

2.13.2. İki Uçlu (Two Probe) Teknik

Dört uçlu teknikte bilinen referans direnç değerlerinde örneğin ve referansın potansiyeli ölçülür. Buradan örneğin direnci hesaplanır. İki uçlu teknikte ise elektrotların ve örneğin boyutları önemlidir.

2.14. Polimerlerin Biyolojik Aktiviteleri

Bir mikroorganizmanın yaptığı ve düşük konsantrasyona diğer mikroorganizmaların üremesini önleyen veya onları öldüren kimyasal maddelere antibiyotik adı verilir [9]. Farklı grupları içeren homopolimer ve kopolimerler, etken maddelerine göre biyolojik etkileri yönünden farklılık gösterirler. Bu tür kimyasal maddelerin bazı bakteri ve mantar türleri üzerinde antimikrobiyal etkilerinin olduğu yıllardır bilinmektedir. Polimerlerin antimikrobiyal aktiviteleri, ihtiva ettikleri grup ve etkileri ve etki yaptıkları mikroorganizma sonucuna göre değişmektedir. Bu tür kimyasal maddelerin antimikrobiyal etkilerinin saptanmasında en çok kullanılan teknik disk yöntemidir [10]. Petrideki besi yerinin bütün yüzeyine çok dikkatlice suş yapılır. Her birine ayrı bir antibiyotik emdirilmiş olan fitre kâğıdından diskler, besi yerine eşit aralıklarla yerleştirilir. Bir gece 37 °C'lik etüvde bekletildikten sonra diskin çevresinde üreme olmayan besi yerinin çapı ölçülür. Besi yerindeki antibiyotiğin besi yerine yayılma özelliğine, besi yerindeki zenginleştirici maddeler ve antibiyotiğin molekül ağırlığı gibi tamamen farklı öğeler etkili olmaktadır.

2.15. Tersiyer Aminlerin Kuvaternizasyonu

Tersiyer Aminler eşit veya aşırı mol oranlarında kuaternerleştirici maddeler ile toplam reaktantların iki katı hacminde nitrometan, asetonitril, THF veya alkol çözücüleri içerisinde reaksiyona girerek kuterner tuzlarına dönüşürler. Reaksiyon oda şartlarında 30 dakika ile 1 saat zaman aralığında su banyosu veya manyetik karıştırıcı üzerinde gerçekleştirilir. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan madde kuru etil alkol veya n-hekzanda kristallendirilir. Kuaternerleştirici madde olarak değişik alkil halojenürler veya metil toluen sülfat kullanılır. Kuaternizasyon verimi gravimetrik yöntemlerle belirlenir.

Tersiyer Amin grubu içeren akrilik ve metakrilik monomerleri ile homopolimerlerinin ve değişik besleme oranlarıyla elde edilen kopolimerlerinin kuaterner amonyum tuzları sentezlenmiştir. Sterik ve elektrostatik etkilerden dolayı polimerlerin kuaternizasyonu genellikle zordur. Bu da alkil gruplarının büyük olmasından kaynaklanmaktadır[37, 38].

2.16. Kuaterner Tuzları Üzerine Yapılan Çalışmalar

Kuaterner amonyum tuzları biyolojik aktif madde özelliğine sahip bileşiklerdir[24, 25]. Aynı şekilde metakrilik kuaterner amonyum monomer ve polimerleri de biyolojik aktif madde özelliğine sahiptirler[26, 27] ve elektrik iletkenliği gösterirler[28, 29, 30,31]. Bunun yanında; şampuan, deterjan ve kozmetik madde üretimi, mordant ve faz değiştirici madde hazırlanması, optik lens ve likit kristal madde sentezi, çürümeyi önleyici madde ve boya yapımı gibi değişik kullanım alanları vardır[32, 33, 34, 35, 36].

2.17. Akrilat ve Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Yapılan çalışmalara ait bazı literatür bilgileri şu şekildedir;

4-nitro fenilakrilat'ın n-bütül metakrilat ile kopolimerleri 2-bütanon çözücüsünde benzoilperoksit'in başlatıcı olarak kullanılmasıyla hazırlanmış, yapı analizlerinde ¹H ve ¹³C-NMR tekniği kullanılmıştır. Kelen-Tüdös, Extended Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross metodlarıyla reaktivite oranları sırasıyla $r_1 = 0.445$, $r_2 = 1.951$; $r_1 = 0.420$, $r_2 = 2.006$ ve $r_1 = 0.423$, $r_2 = 1.930$ olarak hesaplanmıştır. Polimerlerin molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) tekniği ile belirlenmiştir. Polimerlerin termal özellikleri TG-DTA / DSC teknikleri ile incelenmiştir [12].

2,4-diklorfenil metakrilat'ın 8-kinolinil metakrilat ile kopolimerizasyonundan elde edilen kopolimerlerin bileşimleri UV- spektroskopisi ile belirlenmiş ve monomer reaktivite oranları Finemann-Ross yöntemiyle $r_1 = 0.65$, $r_2 = 0.79$ olarak hesaplanmıştır. Polimerlerin molekül ağırlıkları GPC yöntemiyle, intrinsic viskoziteleri viskozimetrik ölçümler ile belirlenmiştir. Termal özellikleri TGA ve

DSC yöntemleriyle incelenmiştir. Metal tutma ve antimikrobiyal özellikleri araştırılmıştır[13].

4-benzoilfenil metakrilat ile glisidil metakrilat'ın kopolimerleri metiletilketon çözücüsünde 70 °C'de benzoilperoksit'in başlatıcı olarak kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Elde edilen kopolimerler spektral yöntemler ile karakterize edilmiş, molekül ağırlıkları GPC yöntemiyle belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları Kelen-Tüdös, Extended Kelen-Tüdös, Finemann-Ross lineer metodları ve RREVM bilgisayar non-lineer metodları ile hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Polimerlerin yapışkanlık özellikleri test edilmiştir [14].

2,4-diklorfenil metakrilat ile N-vinilpirolidon'un kopolimerleri dimetilformamid çözeltisinde AIBN'nin başlatıcı olarak kullanılmasıyla 70 °C'de hazırlanmıştır. Monomer reaktivite oranları Finemann-Ross yöntemiyle, molekül ağırlıkları GPC yöntemiyle belirlenmiştir. Kopolimerlerin termal özellikleri azot atmosferinde çalışılmış, değişik mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal özellikleri test edilmiştir [15].

Pentaklorfenil metakrilat ile akrilonitril'in kopolimerleri dimetilformamid çözeltisinde AIBN'nin başlatıcı olarak kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Azot elementi farkından element analiz ile kopolimer bileşimleri ve monomer reaktivite oranları hesaplanmıştır. Termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz yöntemleriyle termal özellikleri araştırılmış ve bir bozunma mekanizması önerilmiştir [16].

N-sikloheksil maleimit ile metal metakrilat'ın değişik oranlardaki kopolimerleri AIBN'nin başlatıcı olarak kullanılmasıyla hazırlanmış, kopolimer bileşimleri infrared spektroskopisiyle belirlenmiştir. Mayo-Lewis yöntemiyle monomer reaktivite oranları hesaplanmıştır [17].

Stiren ile 2-etilhekzil akrilat'ın 80 °C'de kütle kopolimerizasyonu değişik monomer besleme oranlarında gerçekleştirilmiş, kopolimer bileşimleri ¹H-NMR tekniği ile belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları RREVM ve Mayo-Lewis yöntemleriyle hesaplanmış ve $r_s = 0.979$ ve $r_{EHA} = 0.292$ olarak bulunmuştur [18].

4- izopropilfenil oksikarbonil metil metakrilat ile akrilonitril ve metil metakrilat'ın değişik oranlardaki kopolimerleri 1,4-dioksan çözeltisinde AIBN'nin başlatıcı olarak kullanılmasıyla 70 °C'de hazırlanmıştır. Kopolimer bileşimleri element analiz ve ¹H-NMR yöntemleriyle belirlenerek monomer reaktivite oranları

Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemleriyle hesaplanmıştır. Kopolimerlerin termal özellikleri, çözünürlük parametreleri ve viskoziteleri incelenmiştir [19].

2-[(5-metilizoksazol-3-il) amino]-2-okso-etil metakrilat'ın stiren ve metil metakrilat ile değişik oranlardaki kopolimerleri 1,4-dioksan çözeltisinde AIBN'nin başlatıcı olarak kullanılmasıyla 70 °C'de hazırlanmıştır. Kopolimer bileşimleri element analiz ve ¹H-NMR yöntemleriyle belirlenerek monomer reaktivite oranları Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemleriyle hesaplanmıştır. Kopolimerlerin termal özellikleri TGA-DTA / DSC ile çalışılmış, termal bozunma aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır [20].

4-asetil fenilakrilat'ın glisidilmetakrilat ile kopolimerleri 2-bütanon çözücüsünde benzoilperoksit'in başlatıcı olarak kullanılmasıyla hazırlanmış, yapı analizlerinde ¹H-NMR tekniği kullanılmıştır. Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross metotlarıyla reaktivite oranları sırasıyla $r_1 = 0.30 \pm 0.016$, $r_2 = 0.66 \pm 0.027$; $r_1 = 0.39 \pm 0.06$, $r_2 = 0.83 \pm 0.051$ olarak hesaplanmıştır [21].

2,4,6-tribromofenilakrilat'ın glisidilmetakrilat ile kopolimerizasyonundan monomer reaktivite oranları Kelen-Tüdös yöntemiyle $r_1 = 1.08 \pm 0.053$, $r_2 = 0.52 \pm 0.026$ olarak hesaplanmıştır. Termal bozunma aktivasyon enerjidi 180,58 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [22].

Metilmetakrilat ile p-bifenilakrilat'ın kopolimerleri metiletilketon çözücüsünde 60 °C'de benzoilperoksit'in başlatıcı olarak kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Elde edilen kopolimerler spektral yöntemler ile karakterize edilmiş, molekül ağırlıkları GPC ile belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross yöntemiyle hesaplanmıştır [23].

Cyrl Boyer ve arkadaşları, 2-(dimetilamino)etil metakrilat ile asetonitrilde 2-merkaptetanölün telomerizasyonundan telojenlerin monomerler ile nükleofilik katılmayla reaksiyon verebileceklerini göstermişlerdir. Böylece elde edilen oligomer toluende1-(izopropenilfenil)-1,1-dimetilmetilzosiyanat (TMI) ile makromonomerleri meydana getirmiştir. Bu makromonomerlerin stirenle kopolimerizasyonu yapılarak r_1 ve r_2 değerleri Jaacks ve Macret's metodu ile hesaplanarak r_1 değerinin sıfıra yakın olduğunu göstermişlerdir[39].

Jouni Karppi ve arkadaşları asitli ve temel numune ilaçların yağ emiciliği ve onların Poli (N,N-Dimetil Aminoetil Metakrilikasit) aşılı Poli (Viniliden Florür) (DMAEMA-PVDF) membran üzerine etkisini incelemişler ve serum proteinlerinin (albumin,IgG) ve hormonların (kortizol, tiroksin (T₄F) ve tirotropin (TSH)) da ilaçların emilmesine etkisi üzerinde çalışmışlardır.Yaptıkları çalışmalar sonucunda asitli ilaçlar temel ilaçlardan çok daha fazla bir şekilde zarlarda emilmiştir. Asitli ilaçların emilmesi, pozitif şekilde bağlanmış üçlü amino DMAEMA grupların ve negatif bir şekilde bağlı olan ilaçların elektrostatik etkileşimine bağlıdır. Albumin serumdaki ilaçların zar üstünde emilimini azaltmıştır. Yağlılık, serumdaki asitli numune ilaçların zar üzerindeki emilimi ile alakalıdır. Doku nakli en büyük etkiye yağlı ilaçların emiliminde sahiptir; fakat su emebilen ilaçların emilimi üzerinde hiçbir etkiye sahip olmadığı gözlenmiştir. Sonuçlar asitli ilaçların ve albuminin zar üzerinde emildiğini ve buda PVDF-DMAEMA zarının asitli ilaçları proteinli proteinsiz ilaçlardan ayırmak için uygun olabileceğini göstermiştir [40].

Xuewei Xu ve arkadaşları, tersinir ilave fragment zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) yoluyla 80°C'de başlatıcı olarak AIBN ve çözücü olarak dioksan kullanarak triblok kopolimer poli(etilen oksit)-b-poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat) -b- poli(N-izopropilakrilamid) (PEO -b- DMAEMA -b- PNIPAAm) sentezlemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda polimerizasyon verisi her iki RAFT sürecinin kontrol edilebilir olduğunu gösterdi. (PEO-b-DMAEMA-b-PNIPAAm) triblok kopolimeri sıcaklığa duyarlı PNIPAAm blok içerdiğinden dolayı alt kritik çözelti sıcaklığının (LCST) yukarısında sulu ortamda düzenli misel oluşturabilir. Oluşturulan miseller PDMAEMA orta bloğunun varlığı yüzünden pH'a duyarlılık göstermiştir[41].

1,10-Fenantrolinin komplekslerinin X-ışını difraksiyonu, AC elektriksel iletkenliği ve dielektrik özellikleri incelenmiştir. X-ışını difraksiyon sonuçlarından numunelerin triklinik bir kristal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Numunelerin AC iletkenliklerinin frekansla değişimi, elektriksel iletim mekanizmalarının bariyer sıçrama modeliyle tanımlanabileceğini göstermişlerdir. Farklı frekanslar için elektriksel aktivasyon enerjisi değerleri AC iletkenliğin sıcaklıkla değişiminden belirlenmiş ve frekanstaki artışla azaldığı bulunmuştur. Numunelerin dielektrik

özellikleri frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Dielektrik parametrelerin frekansla azaldığı ve sıcaklıkla belirli bir değere kadar arttığı ve sonra azaldığı gözlemlenmiştir[52].

Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemi kullanılarak, 1,3,5-tris(4-bromometil benzoato) benzen üç kollu başlatıcısı ile başlatılan ve CuBr/2,2'-bipiridin katalizörü ile katalizlenen metil metakrilat (MMA), izo bütül metakrilat (iBütMA) ve stiren (St) monomerlerinin üç kollu polimerleri sentezlenmiştir. ATRP şartlarında sentezlenen polimerler, FT-IR ve ¹H-NMR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Dielektrik ölçümler Quadtech 7600 LCR meter empedans analizör ile yapılmıştır. Plakalar halinde hazırlan polimer numunelerinin dielektrik özellikleri oda sıcaklığında 1 kHz ile 2 MHz frekans aralığında ölçülmüş ve birbirleri ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Uygulanan frekans aralığında dielektrik sabitinin artan frekans ile düştüğü gözlemlenmiştir[53].

2-4-diklor fenil metakrilat ve N-vinilpirilidon monomerlerinden değişik besleme oranlarındaki kopolimerleri dimetil formamid çözücü ortamında AIBN katalizörlüğünde 70 °C'lik sıcaklıkta sentezlenmiştir. Kopolimerlerin karakterizasyonunda IR spektrumlarına bakılmıştır. Kopolimerlerin kesin bileşimlerine UV spektrofotometresinde bakılmıştır. Polimerlerin reaktivite oranları Finemann-Ross lineer metodu ile belirlenmiştir. Jel geçirgenlik kromatografisi ile molekül ağırlıkları tayin edilmiştir. Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ve camsı geçiş sıcaklıkları DSC ile azot atmosferinde belirlenmiştir. Homopolimer ve kopolimerlerin mikroorganizmalar karşısında seçici ve ayıklayıcı yönde antibakteriyal etkilerinin olduğu saptanmıştır[54].

Yapılan çalışmada dinafto[2,1-b] furan-2-yl-methanon elde etmek için 2-hidroksi-1-naftolaldehit, 1,3-dikloraseton ve KCO₃ kullanılmıştır. Dinafto[2,1-b] furan-2-yl-methanon bileşiğindeki oksijeni uzaklaştırmak için NaBH₄ kullanılmıştır. N-oksim bileşiği dinafto[2,1-b] furan-2-yl-methanon ve hidroksilamin'den elde edilmiştir. N-oksim eter bileşiklerinin alkil ve halojen gruplu bileşikleri hazırlanmıştır. Bileşik hazırlamak için hidrazin monohidrat etanol ortamında reflaks edilmiştir. Bileşikler sentezlenirken NaOH kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri çeşitli bakteri ve mantarlara karşı test edilmiştir.

Hazırlanan bütün bileşiklerin mikroorganizmalara karşı seçici etkilerinin olduğu gözlenmiştir[55].

Serbest radikalik polimerizasyon tekniği ile 4-(1-metil-1-mesitil-3-klorobütil)-2-N-1,3-triazol-2-yl metakrilamid(MCTMA),2-[(5-metiloksiazol-3-yl)amino]-2-okso-etil metakrilat (IAOEMA) monomerlerinden 1,4-dioksan çözücü ortamında 65 °C sıcaklıkta kopolimerler hazırlanmıştır. Hazırlanan kopolimerlerin karakterizasyonunda FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-MNR ve Jel geçirgenlik kromatografisi yöntemleri kullanılmıştır. Monomer reaktivite oranları Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös lineer metodları ile belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları rastgele bir kopolimerleşme yönünde eğilimin olduğunu göstermiştir. Çeşitli bileşimdeki kopolimerlerin termal davranışları DSC ile incelenmiş ve termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Kopolimerlerin termal ayrışma aktivasyon enerjisini hesaplamak için Ozova metodu ve TGA gravimetrik yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen kopolimerlerin orta dereceli bakteri ve fungilere karşı etkilerinin olduğu gözlenmiştir[56].

2-(Dimetilamino)etil metakrilat (DMA)'ın blok kopolimerleri 2-(Dietilamino)etil metakrilat (DEA), 2-(Diizopropilamino)etil metakrilat (DPA) ve 2-(N-morfolino)etil metakrilat (MAMA) ile grup transfer polimerizasyon tekniğiyle sentezlenmiştir. DMA ile hazırlanan katyonik diblok kopolimerlerin metil iyodür ve benzil klorür ile kuaterner tuzları yapılmıştır. Oluşturulan tuzların verim hesabı ve pH kontrolleri yapılmıştır. Tuzların su ve sıcaklık ortamında miselleri hazırlanarak gösterdikleri davranışlar incelenmiştir[57].

4-klorfenil akrilat (CPA) ve glisil metakrilat (GMA) monomerlerinin 1,4-dioksan çözücü ortamında benzoil peroksit başlatıcılığında 70 °C sıcaklıkta farklı bileşimde bir seri kopolimerleri hazırlanmıştır. Kopolimerlerin yapı aydınlatılması ¹H-NMR spektrumu incelenerek yapılmıştır. Kopolimerlerin reaktivite oranları $r_1=0,03 \pm 0,004$ ve $r_2= 2,27 \pm 0,55$ olarak Finemann-Ross ,Kelen-Tüdös ve Extended Kelen-Tüdös lineer metodları ile belirlenmiştir. Hazırlanan kopolimerlerin karakterizasyonu ¹H-NMR ve ¹³C-MNR spektrumları alınarak yapılmıştır. Jel geçirgenlik kromatografisi ile homo ve kopolimerlerin molekül ağırlıkları bulunmuştur. Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ve camsı geçiş sıcaklıkları DSC ile azot atmosferinde belirlenmiştir. Kloroform ortamında çözülen kopolimerlerin

diethanolamin ile hazırlanan kürünün deri üzerine yapıştırılmak üzere 50 °C ve 90 °C’de hazırlanan yapıştırıcıları test edilmiştir. 90 °C’de hazırlanan yapıştırıcının max. soyma gücüne sahip olduğu ve tedavi edici özellikte olduğu saptanmıştır[58].

2,4-diklorfenil metakrilat (2,4-DMA) ve vinil asetat(VAc)’ın dimetilformamid çözücü ortamında AIBN başlatıcılığında 70 °C sıcaklıkta farklı bileşimlerde bir seri kopolimerleri hazırlanmıştır. Hazırlanan kopolimerlerin karakterizasyonunda IR ve UV spektrofotometreleri kullanılmıştır. Kopolimerlerin reaktivite oranları Finemann-Ross lineer metodu ile belirlenmiştir. Hazırlanan kopolimerlerin molekül ağırlıkları Jel geçirgenlik kromatografisi(GPC) ve intristik viskozite yöntemleri ile belirlenmiştir. Kopolimerlerin termal özellikleri azot atmosferi altında tayin edilmiştir. Homopolimer ve kopolimerlerin mikroorganizmalara karşı antibakteriyal aktiviteleri test edilmiştir[59].

Düşük molekül ağırlıklı bir poli(eter keton) olan 1,4-fenil-dioksi-diasetilklorür; klorasetilklorür ve diklor alkenler(1,2-dikloretan ve diklormetan)’den fenol çözücü ortamında karbon disülfür ve alüminyum klorür katalizörlüğünde bir Friedel-Crafts reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Poli(eter keton) ve TFE hazırlanması için uygun koşullar sağlanmış ve molekül içindeki Klor miktarı Carius metodu ile belirlenmiştir. Molekül ağırlığı dağılımı Jel geçirgenlik kromatografisi(GPC) ile belirlenmiştir. Poli ketonların yapı aydınlatılması IR spektrumlarına bakılarak yapılmıştır. Polimerlerin termal yapı aydınlatmaları TGA ve DSC ile çalışılmıştır. Polimerlerin sıcaklıkla termal degradasyonları incelenmiş ve gravimetrik olarak belirlenmiştir. Elde edilen reçinelerin kinetik bozunma parametreleri Broido ve Doyle’un yöntemleriyle belirlenmiş füzyon ısınma eğrileri DSC ile belirlenmiştir.200 °C’de termal fazda istikrarlı poliketonlar elde edilmiştir. Hazırlanan tüm poliketonların çeşitli bakteri, mantar ve funguslara karşı antimikrobiyal etkileri test edilmiş ve önemli ölçüde bu bakteri, mantar ve fungusları inhibe ettiği görülmüştür[60].

Serbest radikalik polimerizasyon tekniğiyle metil metakrilat(MAM), 2,4,5-triklorfenil akrilat (ATP) ve N,N-dimetil-2-amino etil metakrilat(MDAE);dan 1,4-dioksan çözücü ortamında 70 °C sıcaklıkta kopolimerleri hazırlanmıştır.Elde edilen kopolimerlerin yapı aydınlatılmasında FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları kullanılmıştır. Polimer reaktivite oranları Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös lineer

metodları ile belirlenmiştir. Kopolimer oluşum dağılımları incelenmiş ve elde edilen kopolimer zincirlerinde MDAE etkisinin fazla olduğu görülmüştür[61].

Metakrilat monomeri 2,4-diklorfenil metakrilat(2,4-DMA); 2,4-diklorfenil(2,4-DP) ve metakriloil klorür'den etanol ortamında sentezlenmiştir. Daha sonra serbest radikalik polimerizasyon tekniğiyle 2,4-DMA ve metil akrilat monomerlerinden toulen çözücü ortamında AIBN katalizörlüğünde 70 °C'lik sıcaklıkta kopolimerleri sentezlenmiştir. 2,4-DMA monomerinin yapı aydınlatılmasında FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları kullanılmıştır. Kopolimerlerin yapı aydınlatılmasında FT-IR ve UV spektrumlarına bakılmıştır. Kopolimerin reaktivite oranları Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös lineer metodları ile belirlenmiştir. Polimerlerin molekül ağırlıkları Jel geçirgenlik kromatografisi(GPC) yöntemiyle belirlenmiştir. Polimerlerin termal kararlılıkları ve bozunma hızları gravimetrik olarak çalışılmıştır. Homo ve kopolimerlerin çeşitli bakteri, mantar ve funguslara karşı antimikrobiyal aktiviteleri test edilmiştir[62].

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Reaksiyonlarda kullanılan kimyasal maddeler, Merck, Aldrich, Fluka gibi firmalardan temin edilmiş özel reaktiflerdir. Reaksiyonlarda çöktürücü olarak kullanılan n-Hekzan Merck marka olup, etanol gibi organik çözücüler laboratuvarımızda çeşitli saflaştırma işlemleriyle saflaştırılmıştır. Reaktant olarak Acros marka 4-Kloro-1-Naftol ve Sodyum metakrilat kullanıldı. Potasyum karbonat havanda dövülmüş olarak kullanıldı. Çözücü olarak çeşitli yöntemlerle ekstra saflaştırılmış Merck marka Asetonilril ve mutlak Benzen kullanıldı. Açılleme için Merck marka Klorasetilklorür kullanıldı. Katalizör olarak TEBAC ve NaI kullanıldı. Kurutucu olarak susuz Magnezyum Sülfat kullanıldı. Polimerizasyonda çözücü olarak Merck marka 1,4-Dioksan kullanıldı. Polimerleri çöktürmek için n-Hekzan kullanıldı. Azot atmosferi polimerleşme reaksiyonlarında inert ortam olarak kullanıldı.

3.2. DeneYlerde Kullanılan Araç ve Cihazlar

DeneYlerde kullanılan cihazlar şunlardır:

- Jasco 460 FTIR Spektrofotometresi
- Isıtıcı manyetik karıştırıcı
- Waters 510 HPLC Pump GPC (Fırat Üniversitesi)
- LECO-932 CHNSO elementel analiz cihazı
- Büchi R 110 marka rotavapor
- DSC 50 SHIMADZU (Fırat Üniversitesi)
- TGA 50 SHIMADZU (Fırat Üniversitesi)

- Jeol FX 90Q (90 MHz) NMR spektrometresi (Fırat Üniversitesi)
- Varian Gemini 300 MHz NMR spektrometresi (Sakarya Üniversitesi)
- Keithley 6517A elektrometresi (Fırat Üniversitesi)

3.3. DeneYlerde Kullanılan Metotlar

Kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, katalizör, kullanılan reaktiflerin yapısı ve aktifliği ve başlatıcının etkinliğidir. Bu parametreler göz önüne alınarak polimerleşme reaksiyonları için en uygun şartlar belirlenmiştir. DeneY reaksiyonları yukarıda belirtilen parametreler göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Bütün reaksiyonlar geri soğutucu altında, CaCl₂ tüpü yardımıyla reaktiflerin uygun çözücülerde çözülmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen polimer moleküllerinin yapı aydınlatılmasında; TG-DTA/DSC analiz tekniği, FTIR ve NMR spektrofotometre teknikleri, dört nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği ve antimikrobiyal disk yöntemi tekniklerinden faydalanılmıştır. FTIR tekniği ile polimer molekülündeki fonksiyonel grupların yerleri tespit edilmiştir. Polimerlerin IR spektrumları, polimerin uygun çözücü kullanılarak NaCl pencere üzerinde ince film haline getirilmesi ve pres altında ince pelet haline getirilmesi ile alınmıştır. Alınan IR spektrumlarının yorumlanmasında IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanılmıştır. NMR spektroskopisi yardımıyla molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, komşu olduğu gruplar ve sayıları hakkında bilgiler edinilmiştir. Polimer moleküllerinin CHCl₃'te çözülerek alınan NMR spektrumlarının yorumlanmasında NMR korelasyon tabloları, bazı yardımcı kitaplar ve çeşitli literatür bilgilerinden faydalanılmıştır.

Elementel analizler Bozok Üniversitesi Erdoğan Akdağ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde,

NMR analizleri Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde,

TG-DTA/ DSC analizleri Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde,

FTIR analizleri Bozok Üniversitesi Erdoğan Akdağ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde,

İyonomerlerin elektriksel iletkenlik analizleri Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde,
Biyolojik aktivite analizleri Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji bölümünde yapılmıştır.

3.4.Reaksiyonlarda Kullanılan Çözücülerin Damıtılması

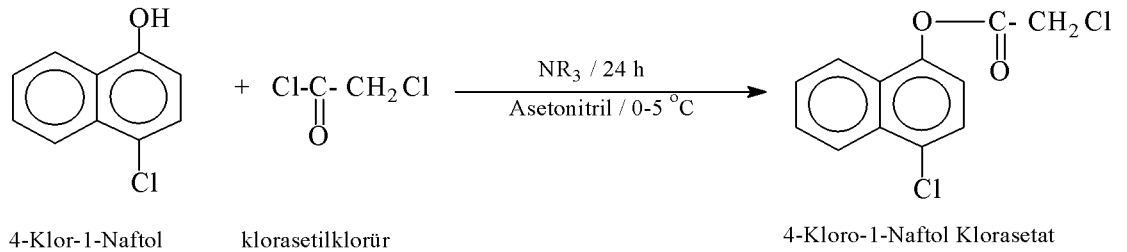
3.4.1. Asetonitril'in damıtılması

Adi damıtma düzeneğine alınan merck marka 1 litre asetonitril mantolu ısıtıcı üzerinde sıcaklığı kontrol altında tutularak asetonitril'in susuz kısmı tamamen geçinceye kadar damıtılmıştır. Asetonitril damıtılırken damıtma düzeneğinin içerisine 100–150 gr fosfor penta oksit (P_2O_5) konularak damıtmanın daha verimli olması sağlanmıştır. Damıtılan asetonitril içerisine 100 gr kadar susuz $MgSO_4$ eklenerek 1 gün bekletilmiştir. Bekletilen asetonitril içerisindeki $MgSO_4$ süzülükten sonra reaksiyonlarda kullanılacak asetonitril hazır hale getirilmiştir.

3.5. 2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat (CINOEMA) Monomerinin Sentezi

25 gram 4-klor-1-naftol (0,14 mol) ve 29 ml trimetilamin (NR_3 , 0,42 mol) 250 ml asetonitril içerisinde çözüldü. Daha sonra karışım mekanik karıştırıcı üzerindeki buz banyosuna alındı. Buz banyosu üzerindeki karışıma damlatma hunisi yardımıyla 17 ml klorasetil klorür (0,21 mol) damla damla damlatıldı. Reaksiyon çeker ocak içerisinde 24 saat devam ettirildi.

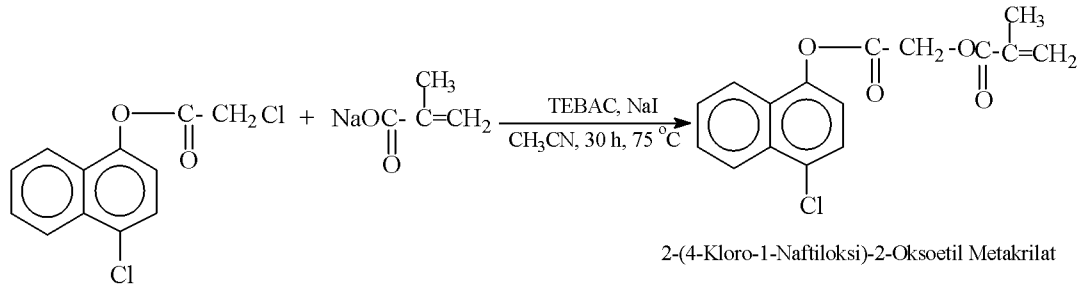
Reaksiyon denklemi:



Karıştırma işlemi sonucu elde edilen karışım süzüldü, katısı atılan süzüntü rotavapor'dan geçirildi. İçindeki asetonitril'i uzaklaştırılan madde açık havada kurutuldu. 4-Klor-1-naftil klorasetat elde edildi. (Verim: %70)

250 ml asetonitril içerisinde önce 9,288 gr (0,086 mol) sodyum metakrilat çözüldü. Daha sonra 21,115 gr (0,086 mol) 4-Klor-1-naftil klorasetat, 0,3'er gram NaI ve TEBAC (reaksiyonu katalizlemek için Trietil Benzil Amonyum Klorür) ve polimerleşmeyi önlemek için çok az miktarda hidrokinoon ilave edilerek karışım çözüldü. Reaksiyon geri soğutucu altında 75 °C'de 30 saat süresince manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmak suretiyle tamamlandı.

Reaksiyon denklemini aşağıdaki şekildedir;

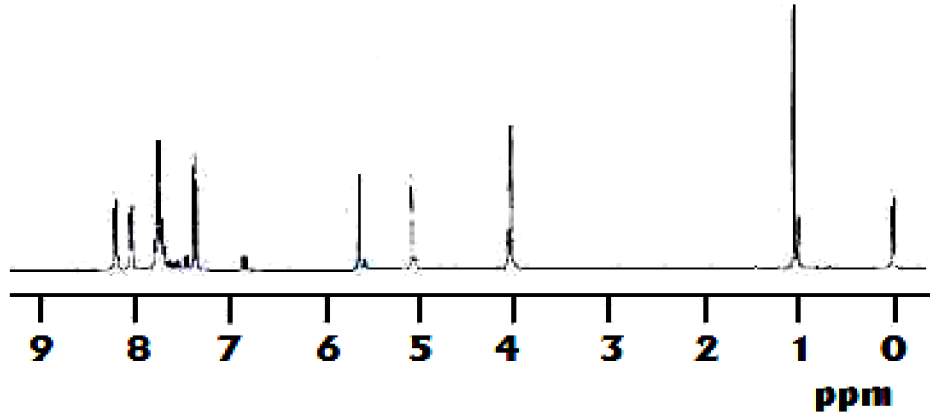


Reaksiyon tamamlandıktan sonra ürün ekstraksiyon balonuna alınarak üzerine % 5'lik NaOH çözeltisi eklendi. Üzerine fazla miktarda eter ilave edilerek ekstrakte (4 defa eterle, 5 defa saf su ile) edildi. Ekstraksiyon düzeneğinden iki tane kurularak madde kaybı en aza indirildi. Eter fazındaki ürüne kurutucu olarak susuz MgSO₄ ilave edilerek bir şişe içerisinde 24 saat bekletildi ve suyunun uzaklaşması sağlandı. Daha sonra üründeki eter ve asetonitril rotavapor yardımıyla uzaklaştırıldı. Monomer sıvı fazlı olarak elde edildi. Verim %80.

2 ml monomer, başlatıcı (AIBN) ve 8 ml 1-4 Dioksan polimerizasyon tüpüne eklendi. 3-4 dk Azot gazından geçirildi ve polimerizasyon tüpü parafilmle kapatılıp polimerizasyonun gerçekleşmesi için su banyosunda 24 saat bekletildi. Oluşan polimer Etil Alkol'de çöktürüldü.

Polimerizasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

Şekil-3.1. incelendiğinde Aromatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri 3072 cm^{-1} 'de, Alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri 2959 cm^{-1} 'de, yine Aromatik yapıdan kaynaklanan C=C yapılarına ait piklerin $1600-1506\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C-H eğilme titreşimlerinin $945-650\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu görülmektedir. Yapıdaki C-O-C pikleri 1138 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ester karboniline ait iki C=O pikinden; Aromatik gruba yakın olanın 1785 cm^{-1} 'de, C=CH₂ grubuna yakın olanın ise 1730 cm^{-1} 'de olduğu görülmektedir. Aromatik yapıya bağlı halojen gerilme titreşimleri [C-Cl] 763 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir. Monomer yapısında yer alan ve 1626 cm^{-1} görülen C=CH₂ bağı piki homopolimer yapısında görülmemektedir. Monomer yapısında yer alan C=CH₂ bağı homopolimer yapısında C-CH bağına dönüşmüştür.



Şekil-3.2. Poli(CINOEMA)'nın ¹H-NMR spektrumu

3.6. Kopolimer Sentezi

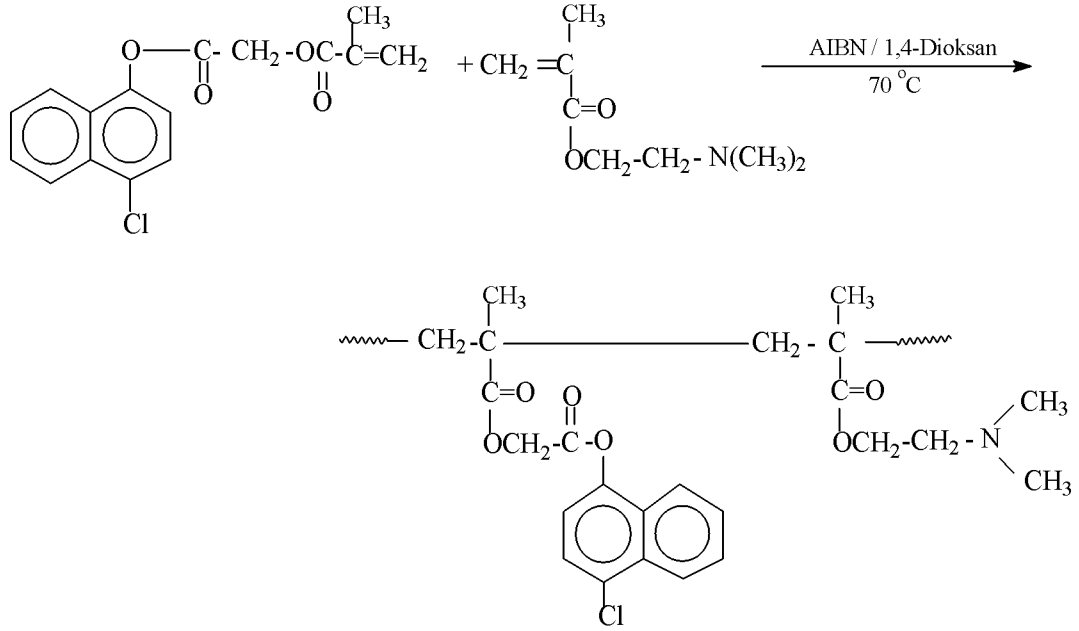
3.6.1. CINOEMA - DMAEMA Kopolimerinin Sentezi

2-(4- Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat (CINOEMA) ve 2-(Dimetilamino)Etil Metakrilat (DMAEMA) monomerlerinden tabloda belirtilen miktarlarda alınarak kopolimer hazırlanmıştır.

Tablo-3.1. CINOEMA ve DMAEMA Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri.

Örnek	%(CINOEMA) mol	%(DMAEMA) mol	CINOEMA (g)	DMAEMA (g)
1	10	90	0.6090	2.8300
2	25	75	1.5225	2.3583
3	40	60	2.4360	1.8870
4	50	50	3.0450	1.5720
5	60	40	3.6540	1.2580
6	75	25	4.5675	0.7861
7	90	10	5.4810	0.3150

2-(4- Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat (4CINOEMA) ve 2-(Dimetilamino)Etil Metakrilat (DMAEMA) monomerlerinden Tablo-3.1’de belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlandı. Bunun için 7 adet deney tüpüne tablolarda belirtilen miktarlarda monomerler kondu. Toplam monomer miktarının %1’i oranında (0.323214 g) AIBN (başlatıcı; Azobisizobütironitril) 14 ml 1,4-Dioksan’da çözüldü ve monomer bulunan polimer tüplerinin her birine 2’şer ml ilave edildi. Daha sonra deney tüplerinin her birine 3 er ml daha 1,4-Dioksan eklendi ve argon gazı geçirilerek ağızları hava almayacak şekilde kapatıldı. Bu tüpler su banyosuna konularak 70 °C’de 3 saat kadar polimerleşmenin gerçekleşmesi sağlandı. 3 saat sonunda tüpler su banyosundan alındı ve soğutulularak reaksiyon durduruldu. Hazırlanan kopolimerler n-hekzan’da çöktürüldü. CINOEMA -ko- DMAEMA polimer sistemi için reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.

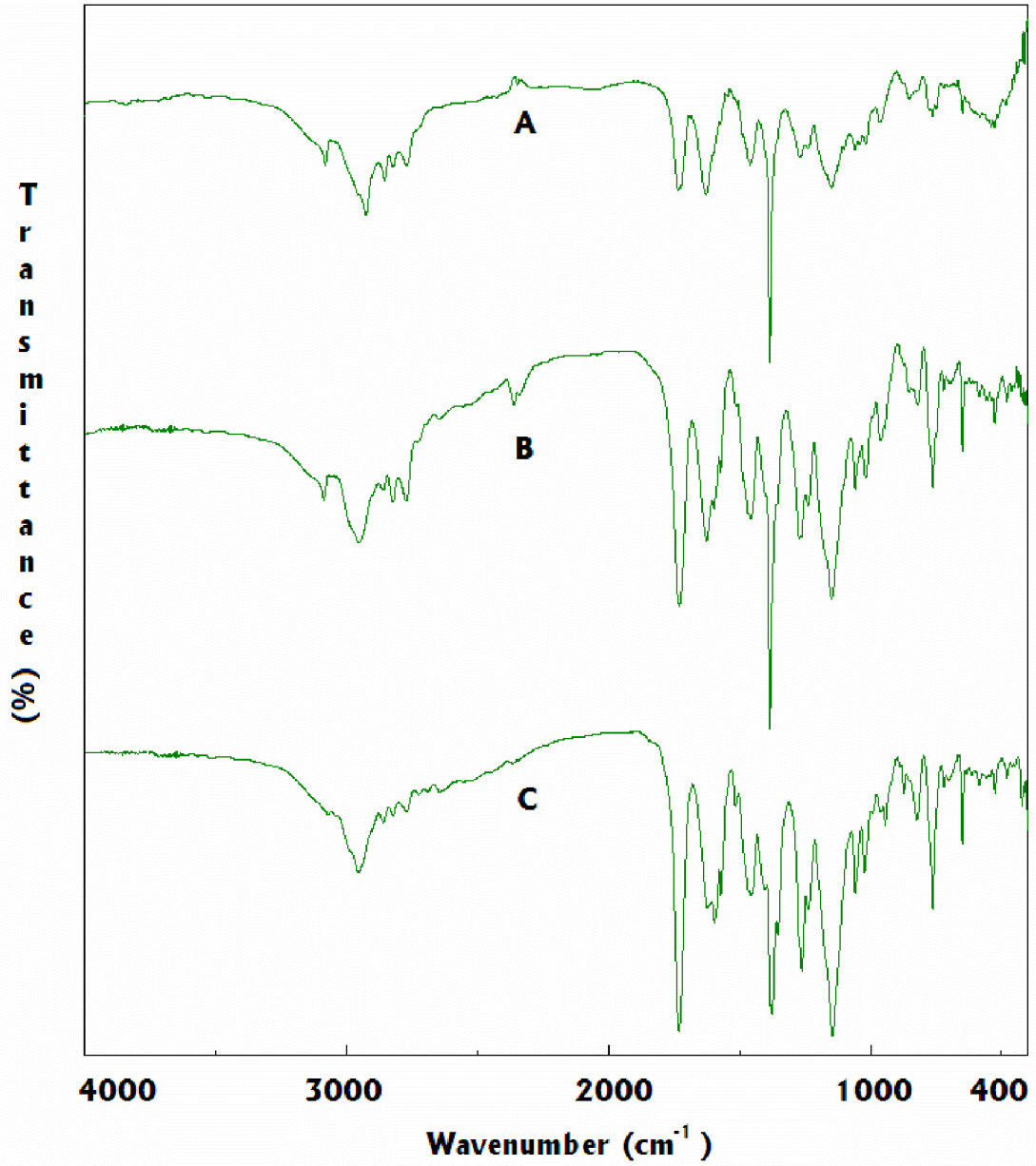


3.6.2. Kopolimerlerin Çöktürülmesi

Çöktürme işleminde her kopolimer için 7 adet beher hazırlandı. Bu beherler 1'den 7'ye kadar numaralandırıldı. Bir no'lu behere 150ml çöktürücü (n-hekzan) konuldu ve manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılmak suretiyle bir nolu polimerizasyon tüpünden alınan kopolimerden damla damla ilave edildi. Bu işleme tüpteki kopolimer bitinceye kadar devam edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra 5dk daha karıştırma işlemine devam edildi ve beher, içindeki kopolimerin tamamen çökmesini sağlamak amacıyla 1-2 saat kadar karıştırılmadan bekletildi. Kopolimer tamamen çöktükten sonra süzgeç kâğıdın da süzülerek etüvde kurumaya bırakıldı. Kopolimerlerin içindeki monomerlerin kalıntılarını uzaklaştırmak için tekrar 1,4-Dioksan'da çözüp aynı şekilde çöktürüldü. Kurutulan kopolimerler havanda toz haline getirildikten sonra cam şişelerde saklandı. Bütün kopolimer sistemleri için aynı işlem uygulandı.

3.7. CINOEMA - DMAEMA Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu

Şekil-3.3'de CINOEMA ve DMAEMA monomerleri ile sentezlenen 3 ayrı kopolimer örneği için IR spektrumu verilmiştir.

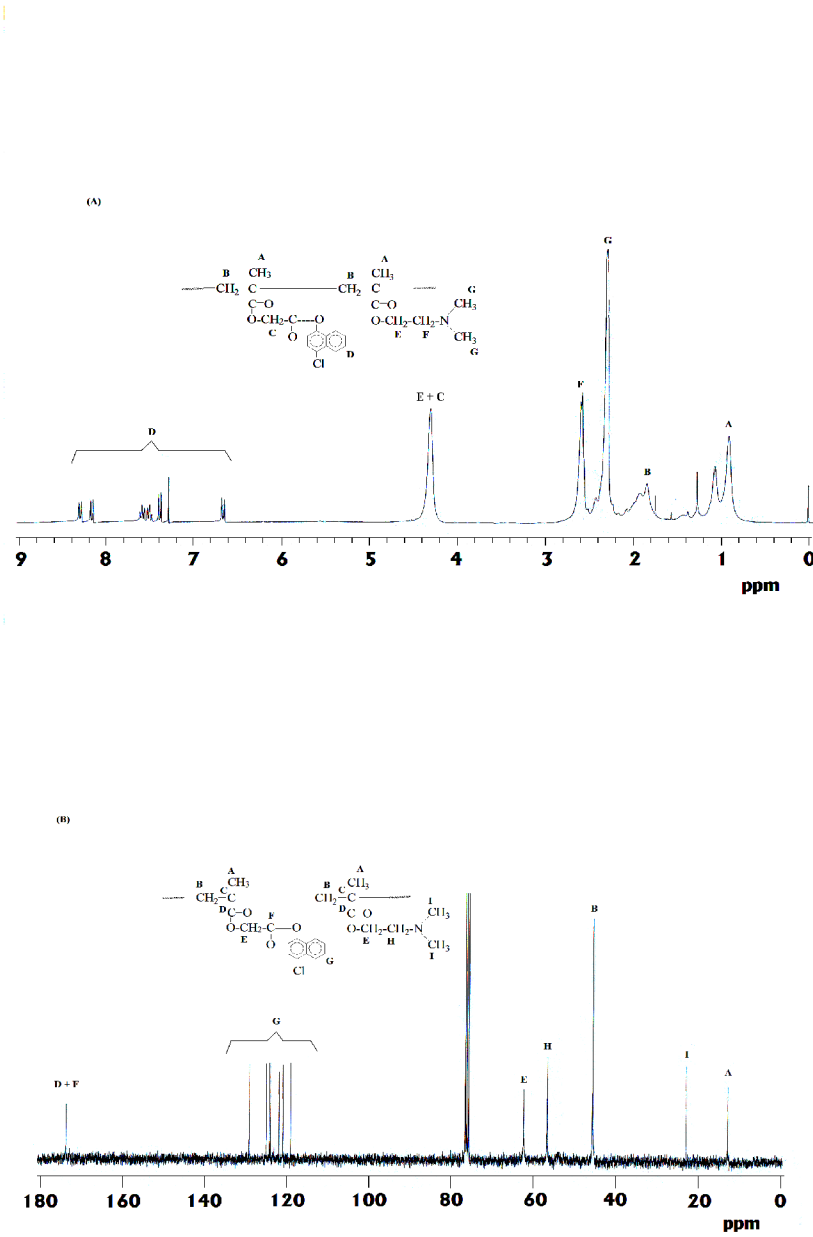


Şekil-3.3. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) (A) [0.09:0.91]; (B) [0.23:0.77]; (C) [0.42:0.58]'nin FT-IR Spektrumları

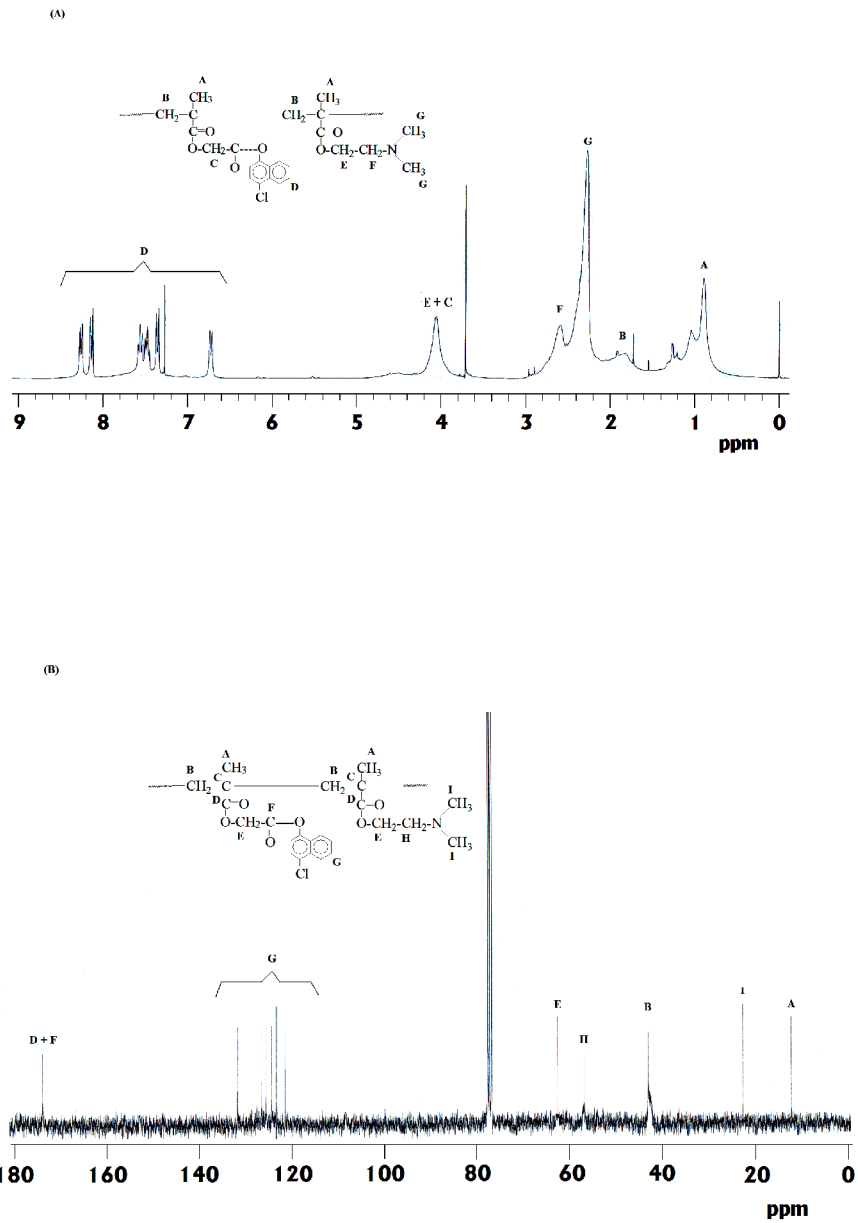
Şekil-3.3. incelendiğinde Aromatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri 3070 cm^{-1} 'de, Alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri 2953 cm^{-1} 'de, yine Aromatik yapıdan kaynaklanan C=C yapılarına ait pikler $1600\text{-}1513\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C-H eğilme titreşimleri $952\text{-}648\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Yapıdaki C-O-C pikleri 1144 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ester karboniline ait C=O piki 1740 cm^{-1} 'de, aromatik yapıya bağlı halojen gerilme titreşimleri [C-Cl] 762 cm^{-1} bölgesinde, Alifatik tersiyer amin (C-N) titreşimleri 1404 cm^{-1} 'de zayıf bir pik

olarak görülmektedir. Eğer bileşiğin yapısı alifatik tersiyer amin değil de aromatik tersiyer amin olsaydı (C-N) titreşimleri 1355 cm^{-1} 'de görülecekti.

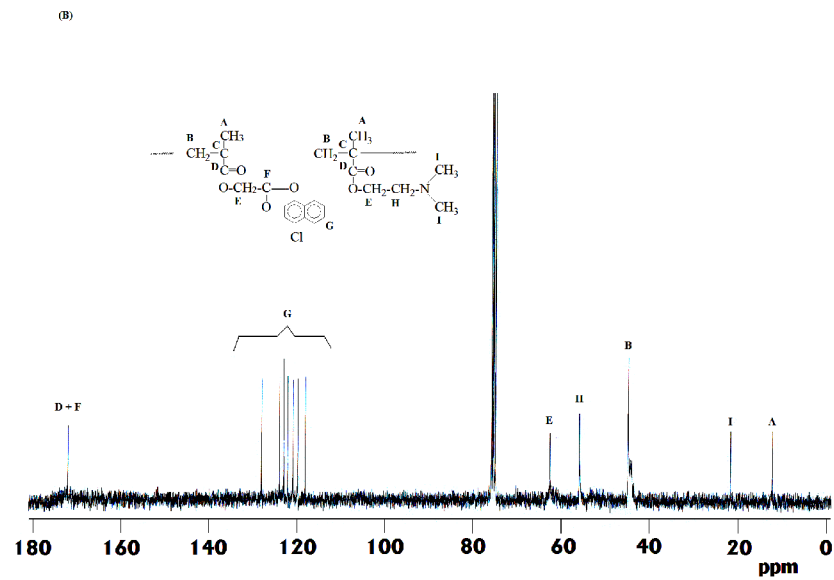
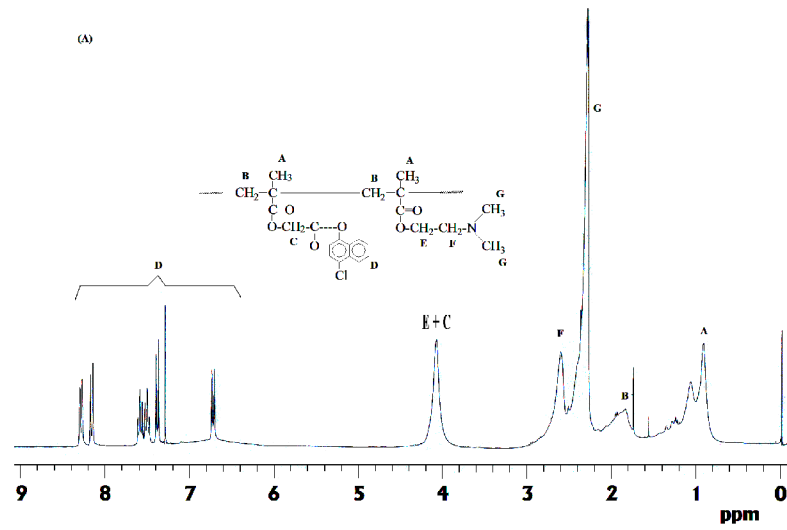
Şekil-3.4-6'te CINOEMA ve DMAEMA monomerleri ile sentezlenen 3 ayrı kopolimer örneği için $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları ve spektrum üzerinde molekül yapısı değerlendirilmeleri verildi.



Şekil-3.4. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA); [0.09:0.91]'nin (A) $^1\text{H-NMR}$, (B) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.

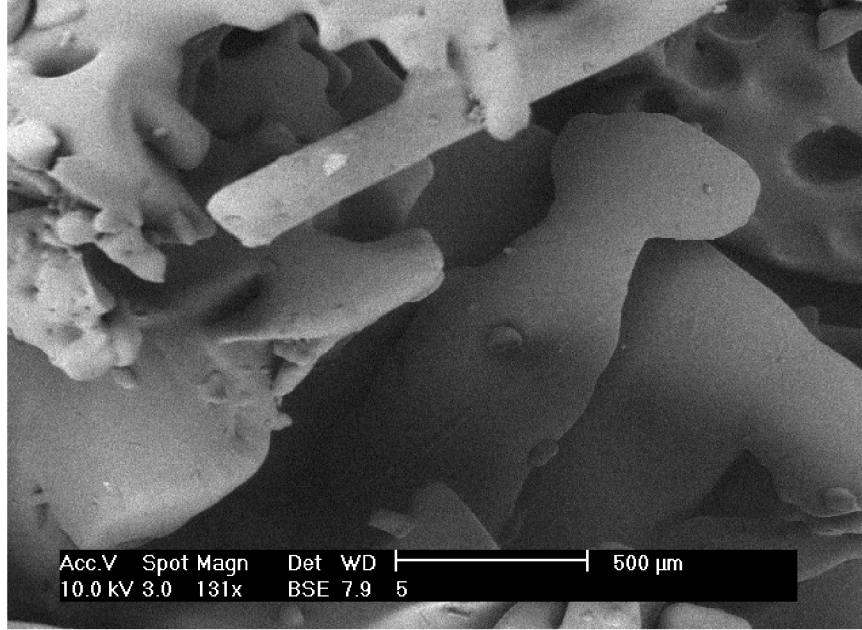


Şekil-3.5. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA); [0.23:0.77]'nin (A) $^1\text{H-NMR}$, (B) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.



Şekil-3.6. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA); [0.29:0.71]³min (A) ¹H-NMR, (B) ¹³C- NMR spektrumu

3.8. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA)'nın SEM görüntüsü



Şekil-3.7. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA)'nın SEM görüntüsü

3.9. CINOEMA - DMAEMA Kopolimerleri için Monomer Besleme Oranları

Tablo-3.2'de 2- (Dimetilamino) Etil Metakrilat (DMAEMA) monomeri ile çeşitli oranlarda hazırlanmış farklı bileşimlerdeki kopolimer örnekleri için elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin % dönüşüm oranları, kopolimer bileşimleri ve monomer besleme oranları verilmiştir.

Tablo-3.2. Monomer Bileşimi ve Kopolimer Besleme Oranları

Örnek No	Başlangıç Monomer Bileşimleri		Dönüşüm (%)	Elementel Analiz Değeri (%) N	Kopolimer Bileşimleri	
	CINOEMA(M ₁)	DEAEMA(M ₂)			CINOEMA(m ₁)	DEAEMA(m ₂)
2	0.25	0.75	8.1	7.405	0.09	0.91
3	0.40	0.60	8.4	6.306	0.18	0.82
4	0.50	0.50	8.5	5.631	0.23	0.77
5	0.60	0.40	7.6	4.943	0.29	0.71
6	0.75	0.25	10.4	3.751	0.42	0.58
7	0.90	0.10	10.2	2.032	0.64	0.36

Elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin bileşim oranları ve %mol kesirleri hesaplanmış ve Tablo-3.2'deki değerler bulunmuştur. Başlangıç bileşimlerinden yola çıkılarak hesaplamalar şu şekilde yapılmıştır.

CINOEMA (M_1) molekül ağırlığı = 304.5 g/mol

DMAEMA (M_2)molekül ağırlığı = 157.22 g/mol

$m_1 = M_1$ 'in mol kesri

$m_2 = M_2$ 'nin mol kesri

Örnek-2 için Hesaplama :

$$\% M_2 = \frac{7.405 \times 157.22}{14} = 83.16$$

$$\% M_1 = 100 - 83.16 = 16.84$$

$$m_1 = \frac{16.84}{304,5} = 0.0553$$

$$m_2 = \frac{83.16}{157.22} = 0.5289$$

$$\% m_1 = \frac{0,0553}{0,5842} = 0,09$$

mol kesirlerinin toplamı 1'e eşit olacağından m_2 'nin mol kesri

$$\% m_2 = 1 - 0.09 = 0.91$$

Diğer örnekler içinde elementel analiz sonuçları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

Örnek hesaplama:

Tablo-3.2'deki değerlerle kopolimer bileşiminden Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross parametreleri hesaplandı.

$$F = \frac{M_1}{M_2} = \frac{0.25}{0.75} = 0.333$$

$$f = \frac{m_1}{m_2} = \frac{0.09}{0.91} = 0.0989$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} = \frac{0.333 \times (0.0989 - 1)}{0.0989} = -3.034$$

$$H = \frac{F^2}{f} = \frac{(0.333)^2}{0.0989} = 1.121$$

H_{\max} ve H_{\min} değerlerinden α değeri

$$\alpha = (H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2}$$

$$\alpha = (45.557 \times 1.121)^{1/2} = 7.146 \text{ olarak bulunur.}$$

$$\eta = \frac{G}{(\alpha + H)} = \frac{-3.034}{(7.146 + 1.121)} = -0.367$$

$$\xi = \frac{H}{(\alpha + H)} = \frac{1.121}{(7.146 + 1.121)} = 0.136$$

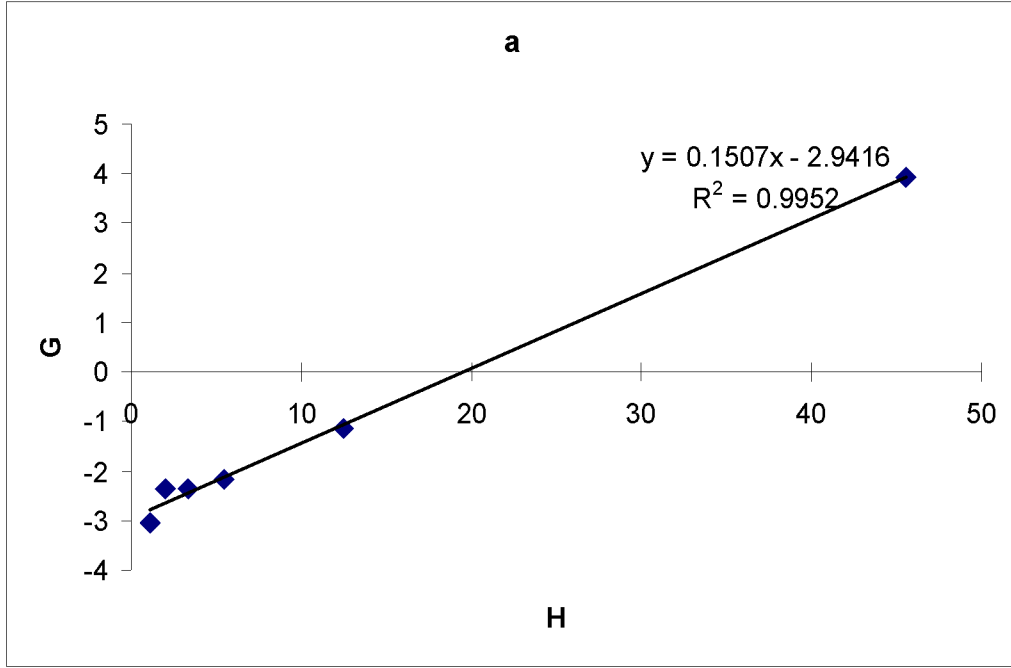
Tablo-3.3. (CINOEMA/DMAEMA) Kopolimer Sistemi için F-R ve K-T Parametreleri

$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta = G/(\alpha + H)$	$\xi = H/(\alpha + H)$
0.333	0.0989	-3.034	1.121	-0.367	0.136
0.666	0.220	-2.361	2.016	-0.258	0.220
1.000	0.299	-2.346	3.345	-0.224	0.319
1.500	0.410	-2.159	5.488	-0.171	0.434
3.000	0.724	-1.144	12.431	-0.058	0.635
9.000	1.778	3.938	45.557	0.075	0.864

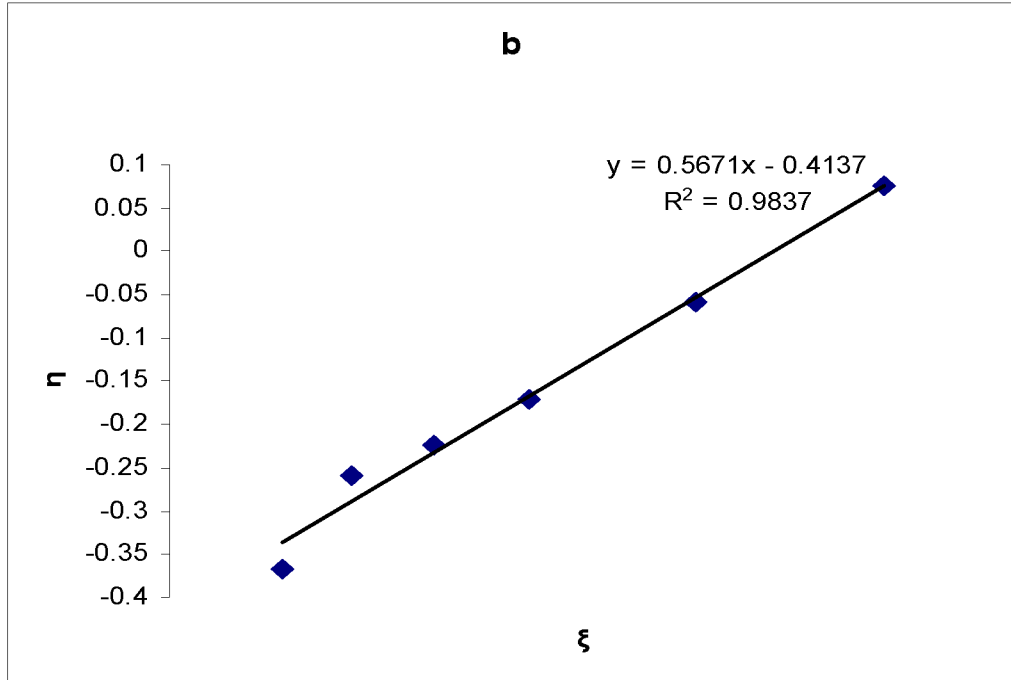
Reaksiyon Şartları : Çözücü : 1,4-dioxan ; dönüşüm < 10% ; α (arbitrary constant) = $(H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2} = 7.146$

3.10. CINOEMA - DMAEMA Kopolimer Sistemi için Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Fineman Ross parametrelerinden G 'ye karşılık H değerleri grafiğe geçirildi.



Kelen-Tüdös parametrelerinden η 'ye karşılık ξ değerleri grafiğe geçirildi.



Şekil-3.8. Elementel Analiz Sonuçlarından CINOEMA(r_1) ve DMAEMA(r_2) Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktivlik Oranlarını Belirlemek için (a) F-R ve (b) K-T Grafikleri

(a) grafiği;

$G = H r_1 - r_2$ ilişkisine gore bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 0.1507x - 2.9416$ olarak bulundu ve bu doğrunun eğiminden $r_1 = 0.1507$ ve kesim noktasından $r_2 = 2.9416$ olarak hesaplandı.

(b) grafiği;

$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha$ iliřkisine gore bir dođrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 0.5671x - 0.4137$ olarak bulundu. Denklemden ;

$r_2 / \alpha = 0.4137$ 'dan ($\alpha = 7,146$), $r_2 = 2.9563$

$(r_1 + r_2 / \alpha) = 0.5671$ 'dan $r_1 = 0.1534$ olarak hesaplandı.

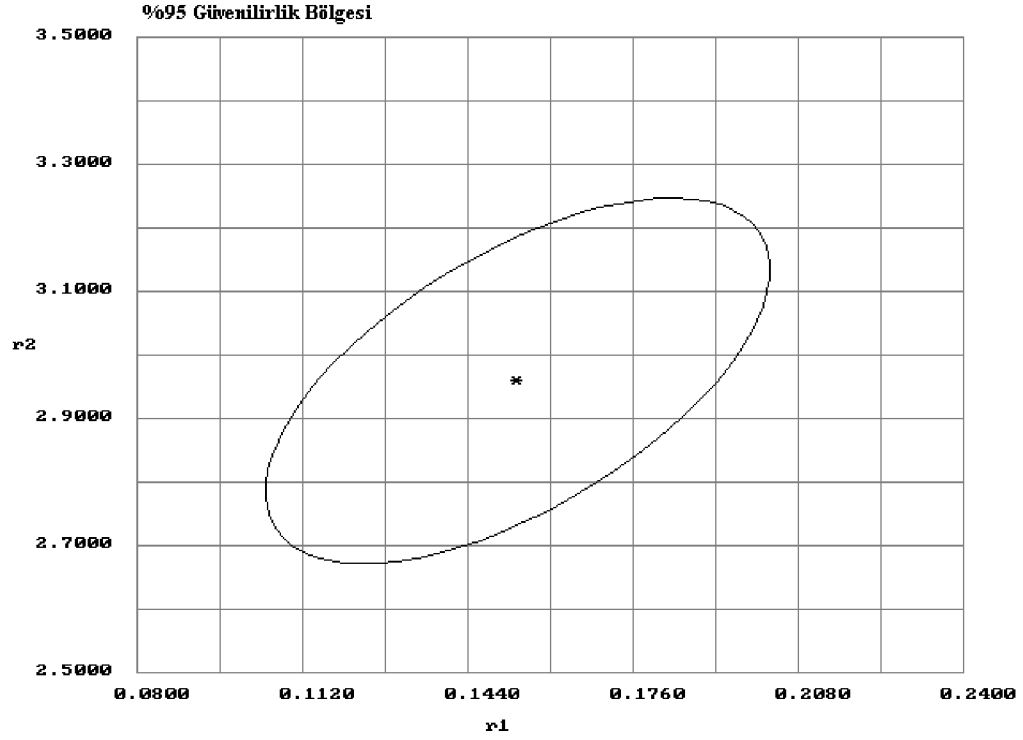
Hesaplanan reaktivite oranları Tablo-3.4'te verilmiştir.

Tablo-3.4. CINOEMA ile DMAEMA Kopolimerizasyon Sistemi için Serbest Radikal Kopolimerizasyonundan Hesaplanan Monomer Reaktivlik Oranı Değerleri.

Metod	r_1^a	r_2^a	$r_1 r_2$
Fineman-Ross	0.1507	2.9416	0.4433
Kelen-Tudos	0.1534	2.9563	0.4535
RREVM	0.1537	2.9598	0.4549

r_1^a ve r_2^a CINOEMA ve DMAEMA'nın Monomer Reaktivite Oranları.

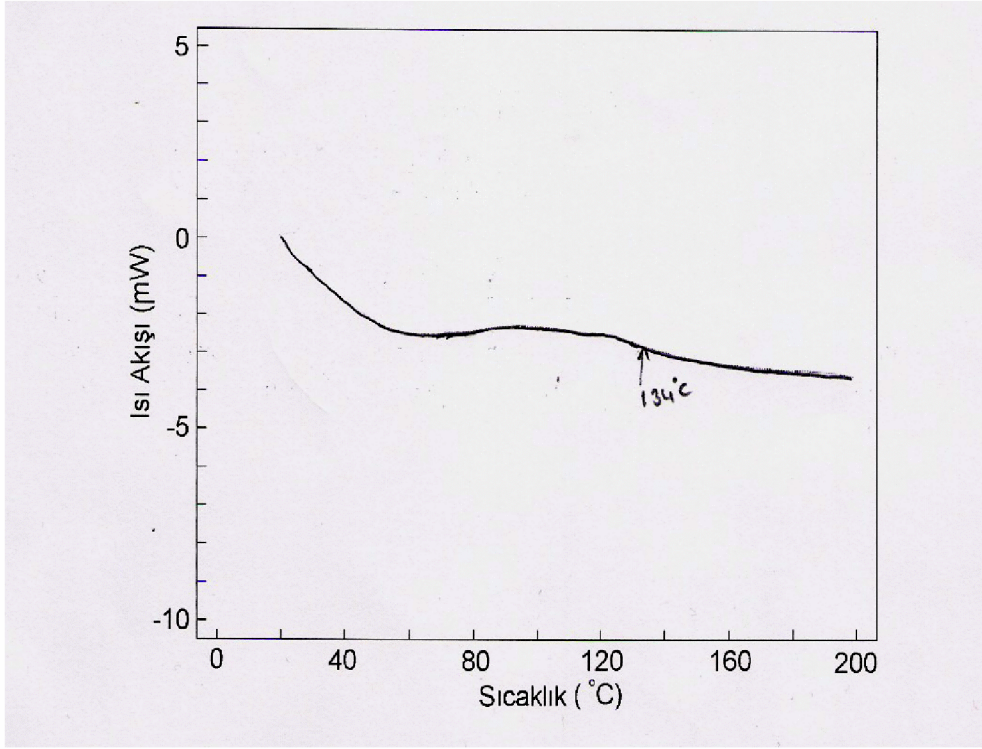
3.11. CINOEMA - DMAEMA Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan %95 Güvenirlik Bölgesi



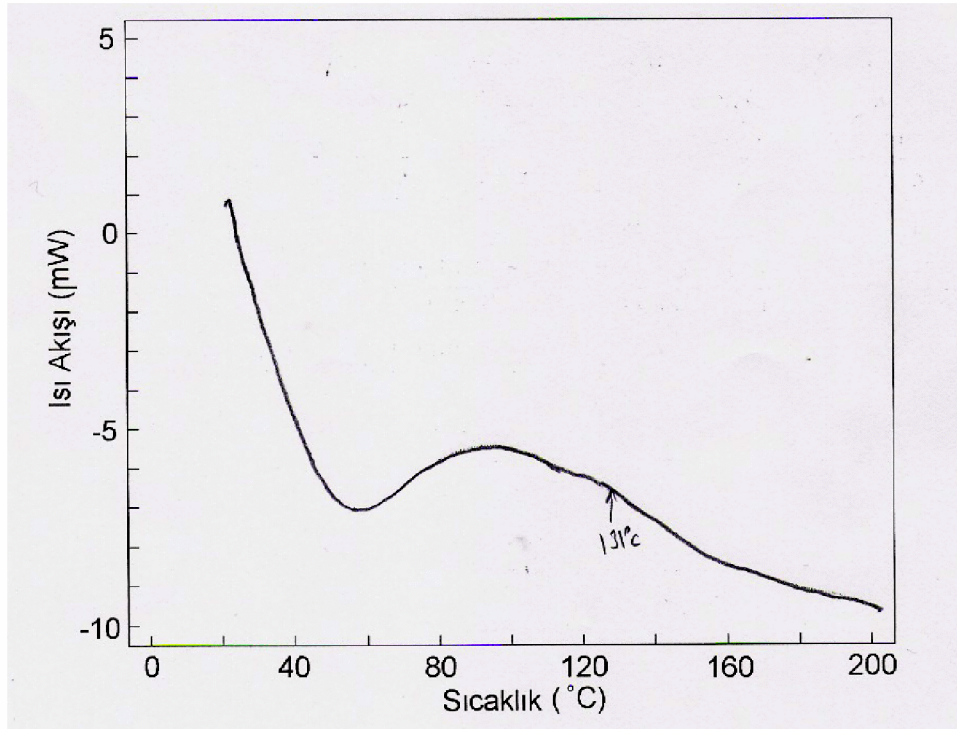
Şekil-3.9. CINOEMA -ko- DMAEMA Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan r_1 ve r_2 Değerleri için %95 Güvenirlik Bölgesi

3.12. CINOEMA - DMAEMA Kopolimer Sistemi için Termal Analiz Sonuçları

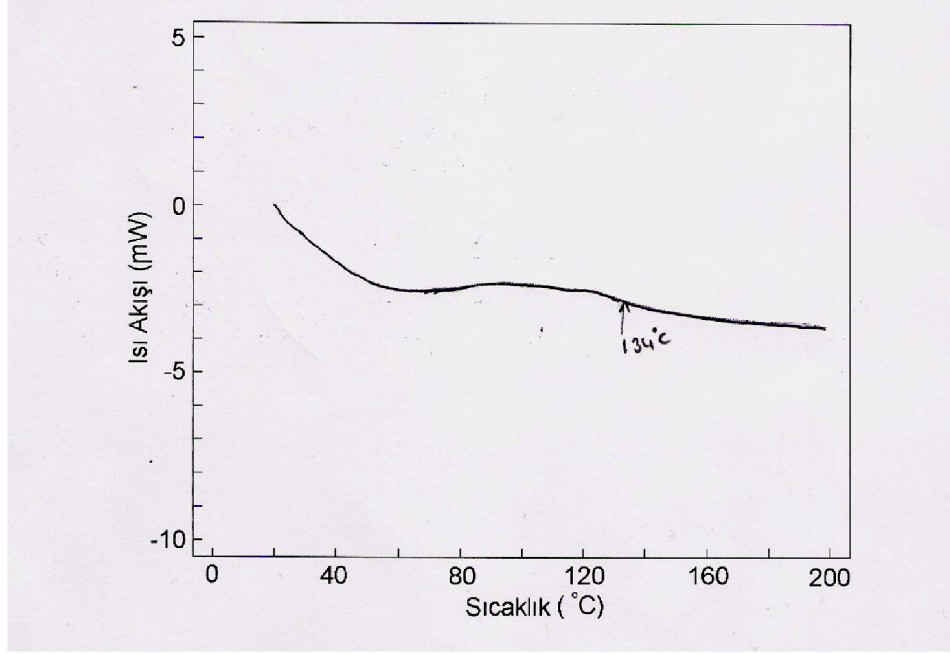
Şekil-3.10. ve Şekil-3.11.'de sırasıyla kopolimerlerin DSC ve TGA eğrileri görülmektedir. DSC ölçümlerinde oda sıcaklığından 20 °C/dak ısıtma hızıyla 200 °C'ye, TGA ölçümlerinde ise oda sıcaklığından 10 °C /dak ısıtma hızıyla 500 °C sıcaklığa kadar çıkıldı.



A



B



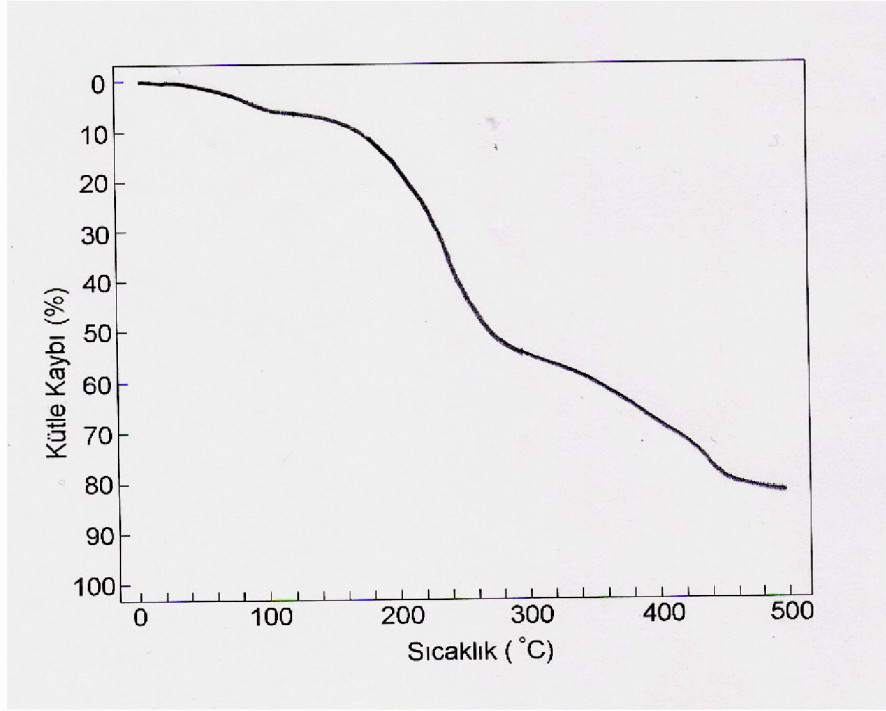
C

Şekil-3.10. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) (A) [0.09:0.91]; (B) [0.23:0.77]; (C) [0.42:0.58]'nin DSC Eğrileri.

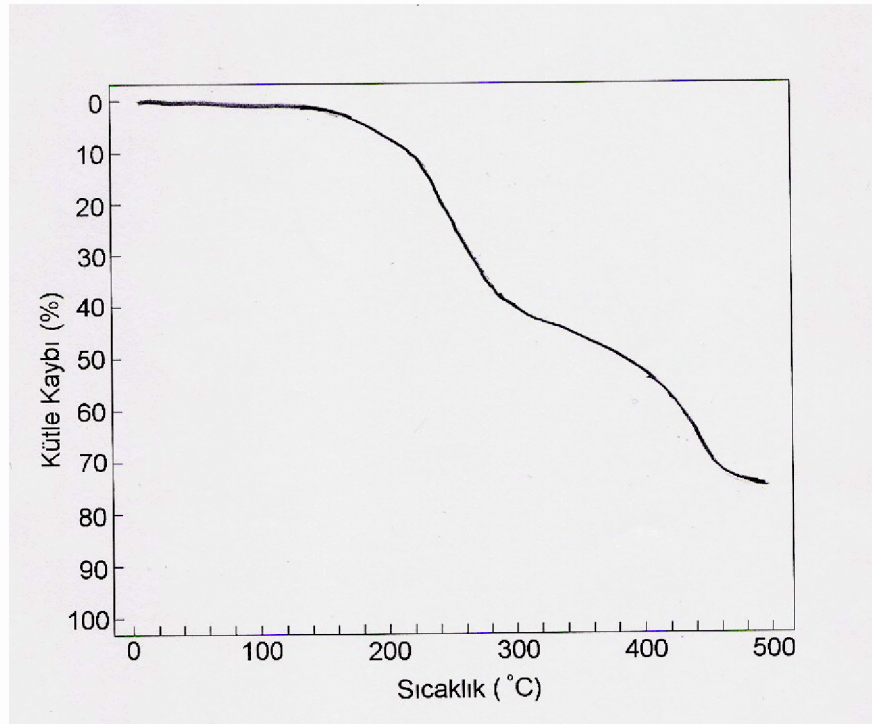
Şekil-3.10'da Poli (CINOEMA -ko- DMAEMA) sistemlerinin DSC termogramları verilmiştir. (A) termogramı Poli (CINOEMA -ko- DMAEMA) (0.09:0.91), (B) termogramı Poli (CINOEMA -ko- DMAEMA) (0.23:0.77), ve (C) termogramı Poli (CINOEMA -ko- DMAEMA) (0.42:0.58) sistemine aittir. (A) 129 °C'de, (B) 131 C'de ve (C) 134 °C'de camsı geçiş sıcaklığı göstermiştir. Kopolimerdeki CINOEMA'nın miktarı arttıkça kopolimer örneklerinin camsı geçiş sıcaklık değerlerinin giderek arttığı görülmektedir. Bunun sebebi CINOEMA'nın yapısında bulunan naftil halkası ve karbonil gruplarının olmasıdır. DSC termogramları polimerlerin endotermik bozunmalarını gösterir.

Kopolimerin camsı geçiş sıcaklık (T_g) değeri SHIMADZU 50 DSC cihazında ölçülmüştür. Camsı geçiş sıcaklığının anlamı ayrıca serbest hacim üzerinde de yorumlanabilir. Polimerlerin kırılğan bir yapıdan yumuşak bir yapıya geçebilmesi için polimer zincirlerinin etrafında eğilip-bükülme hareketlerini yapmaya yetecek kadar bir hacime gereksinimleri vardır. Serbest hacim, toplam polimer hacmi içerisinde polimer zincirlerinin kendi hacimleri dışında kullanabilecekleri diğer boş yerlerin tamamı anlamındadır. Bir başka tanımı, toplam polimer hacmi içerisinde polimer molekülleri tarafından kullanılmayan hacim şeklinde yapılabilir. Serbest hacmin sayısal değeri toplam polimer örneği hacminin yaklaşık %2,5'ine ulaştığı zaman polimer zincirleri eğilip bükülme hareketleri yapabilirler. Bu yaklaşımla camsı geçiş sıcaklığı serbest hacim değerinin toplam polimer hacminin %2,5'ine karşılık geldiği sıcaklık şeklinde tanımlanır. Serbest hacim için verilen bu sayı kesin değil yaklaşık bir değerdir. Camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için polimer örneği 5-8 mg'lık alüminyum kroze içerisinde 20 °C/min ısıtma hızıyla N₂ gazı atmosferinde ısıtılmıştır. Bütün kopolimerler tek camsı geçiş sıcaklığı göstermiştir.

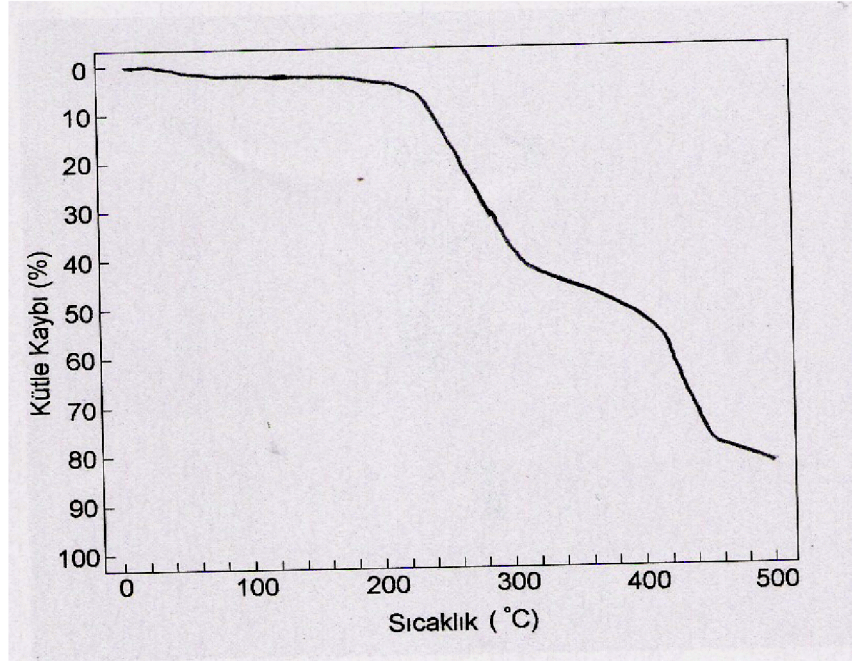
Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ile araştırılmış ve 10 °C/dak ısıtma hızıyla ısıtılarak ölçülmüştür. Polimerlerin termogramları Şekil-3.11'da görülmektedir. Burada (A) termogramı Poli (CINOEMA -ko- DMAEMA) (0.09:0.91), (B) termogramı Poli (CINOEMA -ko - DMAEMA) (0.23:0.77) ve (C) termogramı Poli (CINOEMA -ko - DMAEMA) (0.42:0.58) sistemine aittir. Burada CINOEMA–DMAEMA'nın farklı bileşiminden oluşan kopolimerlerin dört basamakta bozunma gösterdikleri ve naftil halkasına sahip CINOEMA miktarı arttıkça kopolimerlerin kararlılığının arttığı görülmektedir.



A



B



C

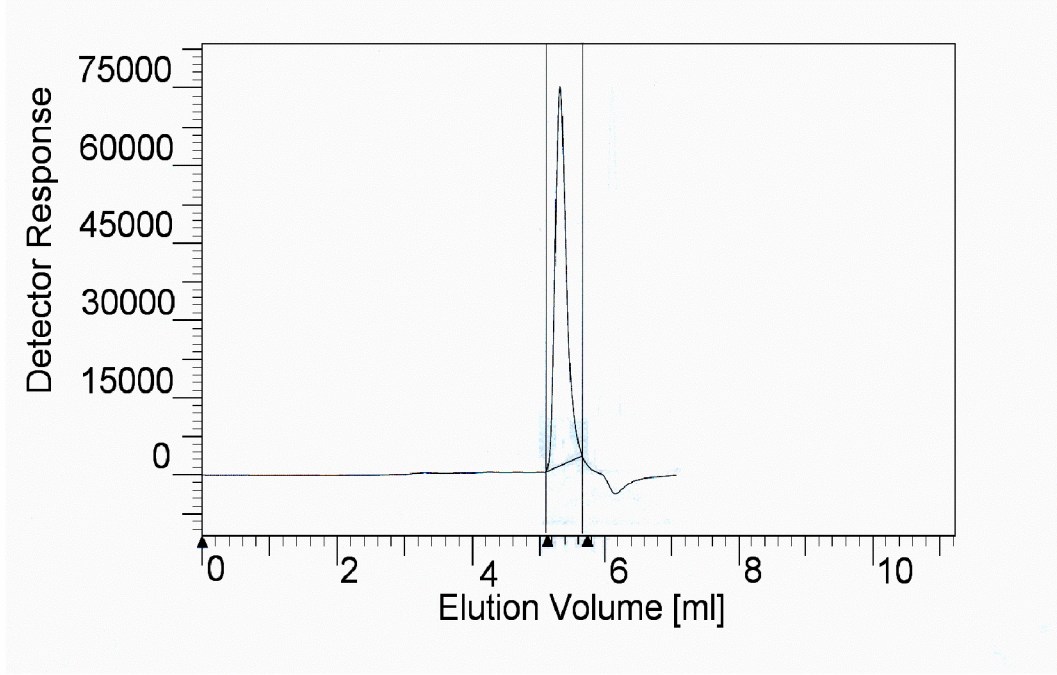
Şekil-3.11. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) (A) [0.09:0.91]; (B) [0.23:0.77]; (C) [0.42:0.58]'nın TG Eğrileri.

Tablo-3.5'te kopolimerlerin diferansiyel taramalı kalorimetre ve GPC cihazı ile hesaplanan ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) değerleri, heterojenlik indisi (M_w / M_n) ve camlı geçiş sıcaklıkları (T_g) değerleri verilmiştir.

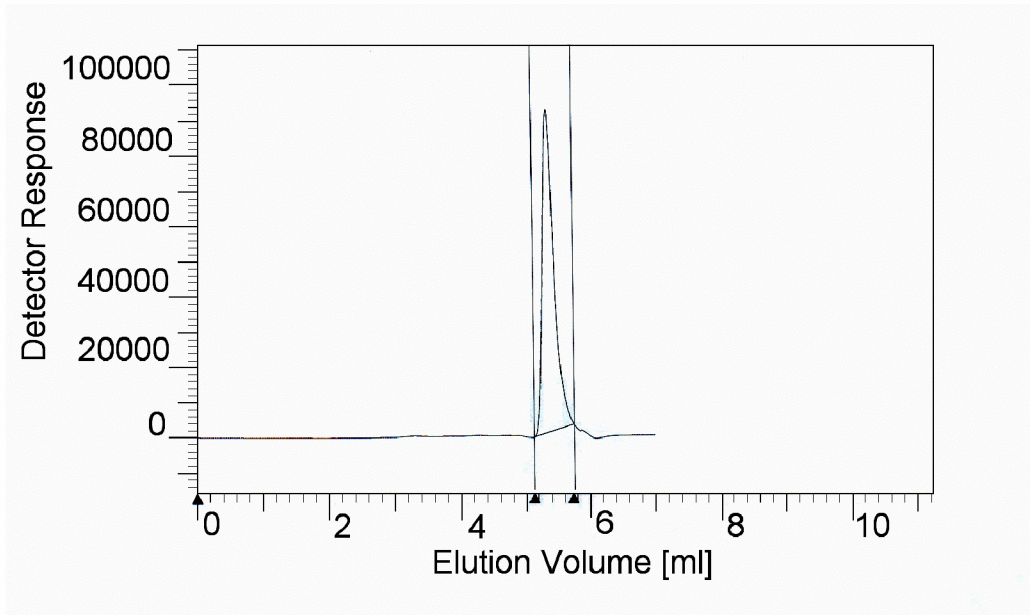
Tablo-3.5. Kopolimerlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile Belirlenen T_g ve GPC ile Hesaplanan Molekül Ağırlığı Değerleri

Örnek	M_w 10^{-3}	M_n 10^{-3}	M_w / M_n	T_g $^{\circ}C$
(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.09:0.91]	3.1380	3.0712	1.0217	129
(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.23:0.77]	2.5278	2.3535	1.074	131
(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.42:0.58]	2.2077	2.0355	1.084	134

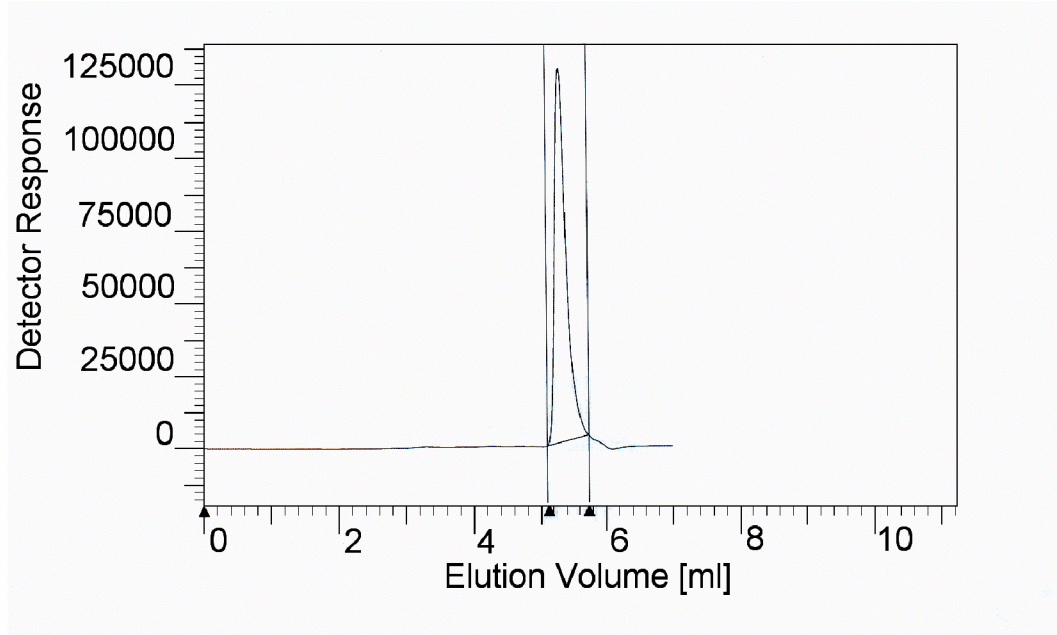
Şekil-3.12'de Kopolimerlerin Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Metodu ile elde edilen Molekül Ağırlığı Dağılımı verilmiştir.



A



B



C

Şekil-3.12. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) (A) [0.09:0.91]; (B) [0.23:0.77]; (C) [0.42:0.58]'nin GPC Kromatogramları.

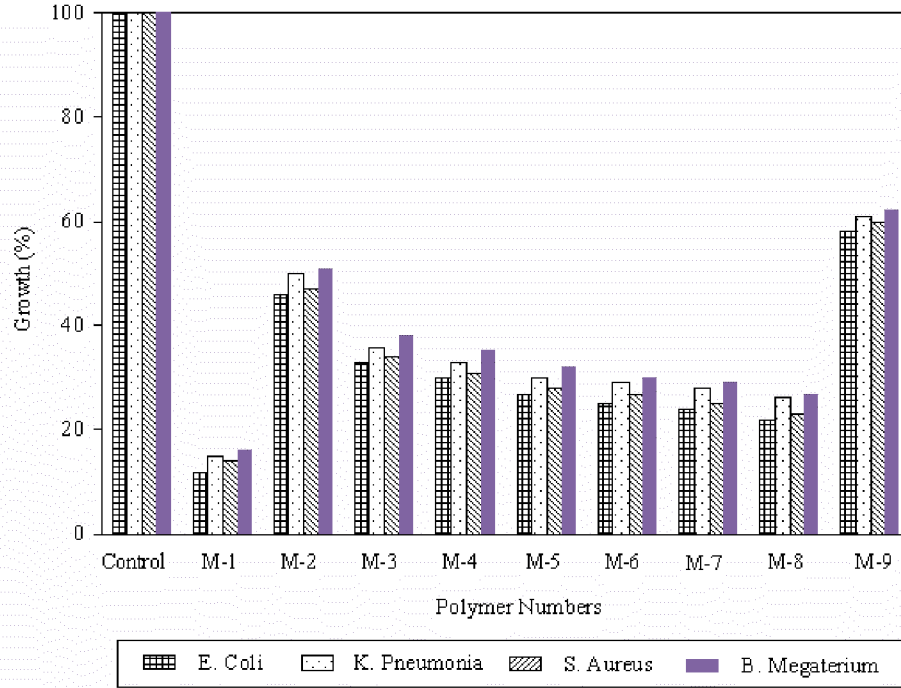
3.13. CINOEMA - DMAEMA) Kopolimer Sistemi için Antimikrobiyolojik Aktivite Ölçümleri

Polimerin biyolojik aktivitesi DMSO çözücü ortamında farklı mikroorganizmalarla test edilerek bulunmuştur. Örnekler 100 mg'lık konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Bu çalışmada *Staphylococcus aureus*, *Bacillus megaterium*, *Klebsiella pneumonia* ve *Escherichia coli* bakterileri, *Trichoderma* spp. fungus ve *Epidermophyton* spp. fungus dermatofit fungileri ile *Candida albicans* fungus ve *Candida glabrata* fungus maya mantarları kullanılmıştır. Polimerin antibiyotiğe duyarlılığı antibiyotik disk kullanılarak test edilmiştir. Difco'dan satın alınan % 2'lik (w/v) agar, % 1'lik (w/v) glukoz, % 2'lik (w/v) bectapeptone ve % 1'lik (w/v) Muller-Hinton-Agar kullanılmıştır. 20 ml Muller-Hinton-Agar (MHA) içerisine farklı kültür hücrelerinden 1.5 ml ilave edilerek yumuşak bir karışım hazırlandı. Daha sonra bu karışım plakalar içerisine aşılandı. Bu plakalar susuz ortamda 10 dakika kadar hareket ettirilmeden bekletildi. 100 mg'lık antibiyotik diskler agar üzerine ilave edildi. Daha sonra bu plakalar 5 °C'de 30 dak. Ve 35 °C'de iki gün bekletildi. İnhibitör örnekleri etrafındaki mikroplar ve disk etrafındaki toksik

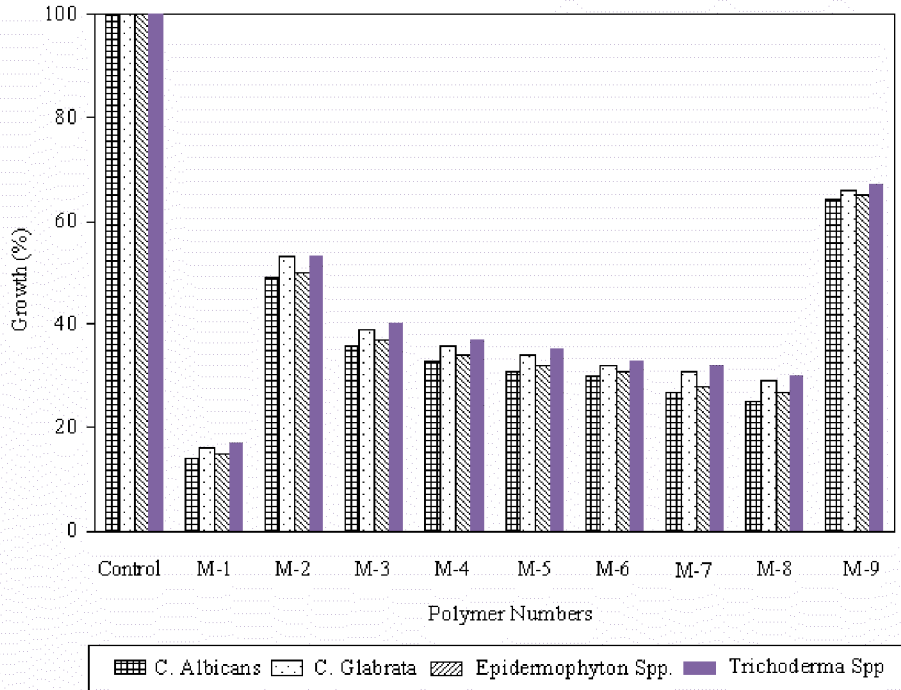
bileşikler süzöldü. Aktif antibakterial ve antifungal geniş bir alana hızla difüze edildi. Kuluçka süresi bittikten sonra polimer ve standart örnekleri etrafındaki inhibisyon bölgesinde mikroorganizmaların artışı milimetrik cetvelle ölçöldü.

Tablo-3.6. Antimikrobiyal etki için Monomer Bileşimi ve Kopolimer Besleme Oranları

Örnek No	Başlangıç Monomer Bileşimleri		Dönüşüm (%)	Elementel Analiz Değeri (%) N	Kopolimer Bileşimleri	
	CINOEMA(M ₁)	DEAEMA(M ₂)			CINOEMA(m ₁)	DEAEMA(m ₂)
M-1	0	1	-	-	0	1
M-2	0.90	0.10	10.2	2.032	0.64	0.36
M-3	0.75	0.25	10.4	3.751	0.42	0.58
M-4	0.60	0.40	7.6	4.943	0.29	0.71
M-5	0.50	0.50	8.5	5.631	0.23	0.77
M-6	0.40	0.60	8.4	6.306	0.18	0.82
M-7	0.25	0.75	8.1	7.405	0.09	0.91
M-8	0.10	0.90	8.0	8.618	0.02	0.98
M-9	1	0	-	-	1	0



Şekil-3.13. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) sisteminin değişik bakterilere karşı antimikrobiyal etki grafiği.



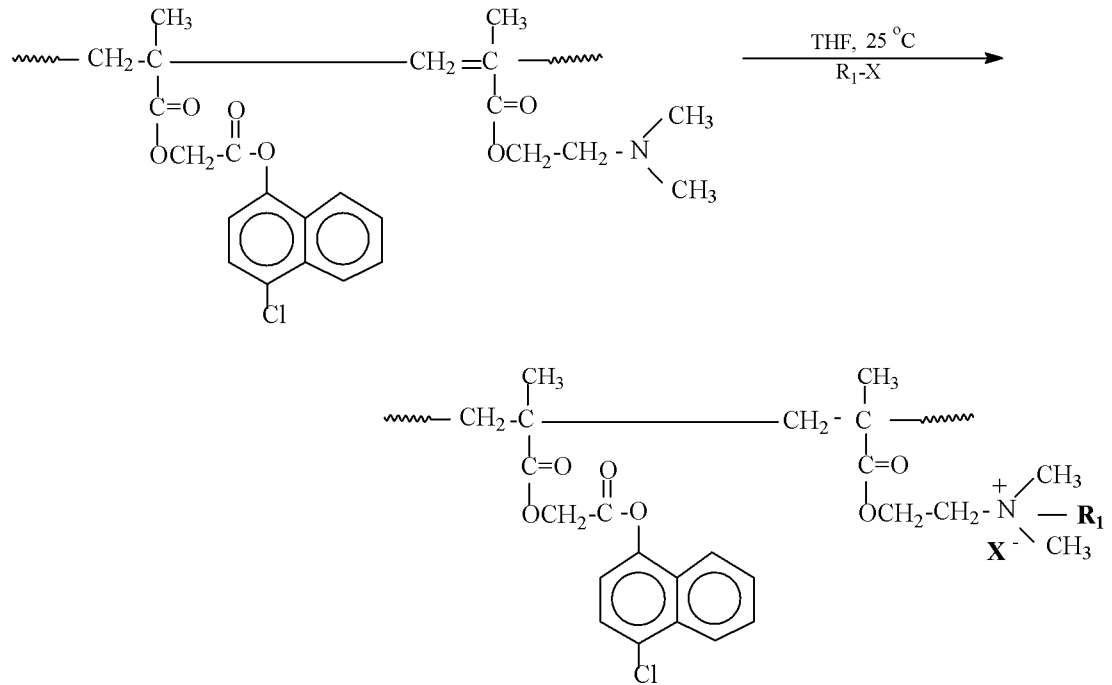
Şekil-3.14. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) sisteminin değişik mantarlara karşı antimikrobiyal etki grafiği.

Kopolimerlerin antimikrobiyolojik özelliklerinin ölçümünde kopolimerdeki CINOEMA oranı arttıkça kopolimerin bakteri ve mayalara karşı etkisi artmaktadır (yani öldürücüdür). Literatürden de bilindiği gibi [54, 55, 56, 58, 59, 60, 62] yapısında klor atomu bulunduran bileşikler antimikrobiyal özellik taşımaktadır.

3.14. CINOEMA - DMAEMA Kopolimerlerinin Kuvaternizasyonu

0.25'şer gram (4.5 mmol) değişik kopolimer örneği 100ml'lik reaksiyon balonlarına alınarak 10'ar ml THF'de çözüldü. Damlatma hunisi ile 1ml metil iyodür oda şartlarında damla damla bırakılarak magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyonlar 5 değişik sürede (180, 60, 30, 15, 5 dk) gerçekleştirildi. Her bir karışım n-Hekzan'da çöktürüldü ve etilasetat ile yıkandı. Ürün vakumlu etüvde 40 °C' de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

Kuvaternizasyon işlemi için reaksiyon denklemi aşağıdaki şekildedir.



$\text{R}_1\text{-X}$ $\text{CH}_3\text{-I}$

Kopolimer birimindeki tersiyer amin grubuna bağlanan metil iyodür miktarları başlangıç polimer miktarı m_o ile kuvaterner tuzuna dönüştürüldükten sonraki miktarı m_q arasındaki farktan gravimetrik olarak belirlendi.

Kopolimerin mol sayısı = $0,25/461.72 = 0.00054$ mol

Kopolimerdeki azotun mol sayısı $0,00054$ mol

1 mol N	142g CH ₃ I
0,00054 mol N	X g CH ₃ I

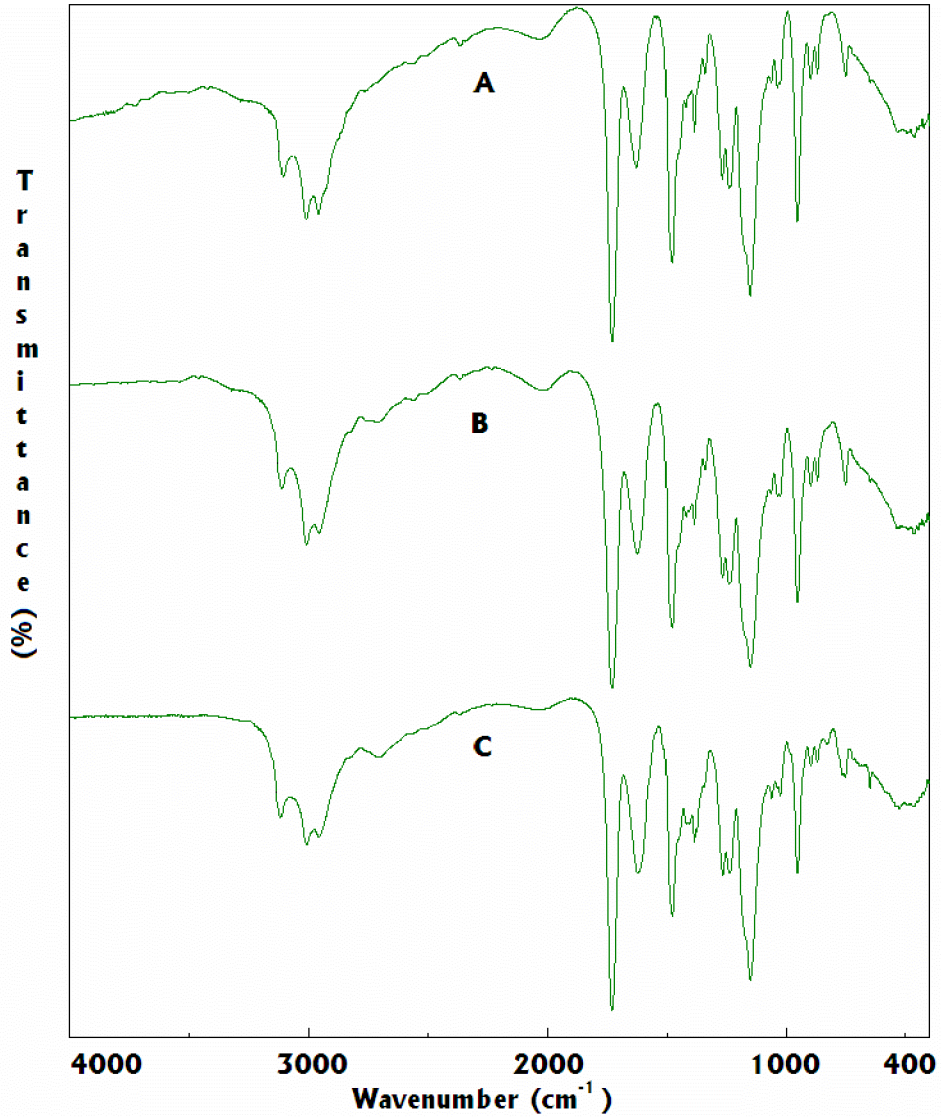
$X = 0,077$ g CH₃I bağlanır.

Kuvaternizasyon verimi;

% Verim = $m_q - m_o / 0,077 \times 100$

3.14.1. Kopolimer Kuvaterner Tuzunun Karakterizasyonu

Kopolimer kuvaterner tuzlarının IR spektrumları aşağıda Şekil-3.15’de gösterilmiştir.

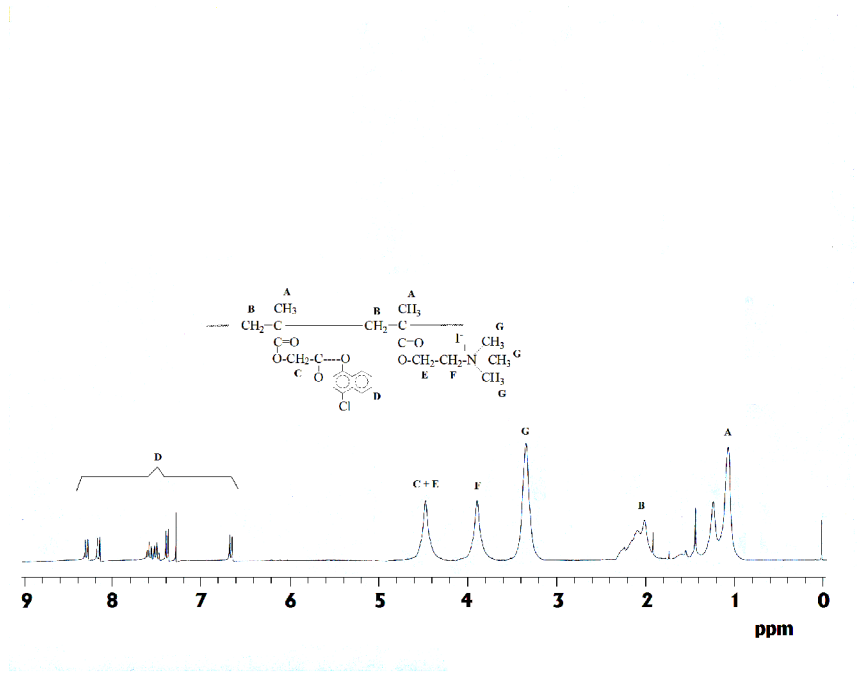


Şekil-3.15. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) (A) [0.09:0.91]; (B) [0.23:0.77]; (C) [0.42:0.58]'nin kuvaterner tuzlarının FT-IR Spektrumları

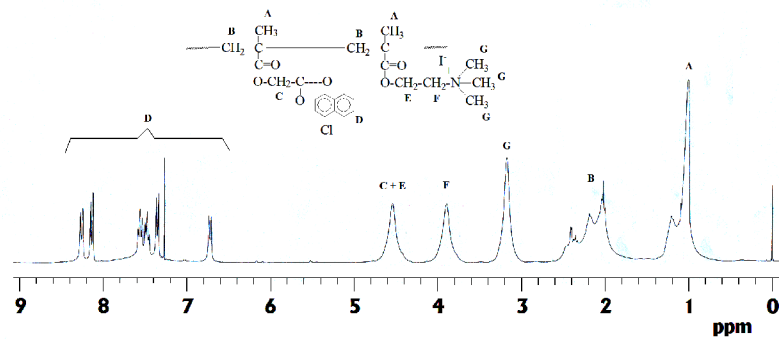
Şekil-3.15. incelendiğinde Aromatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri 3070 cm^{-1} 'de, Alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri 2953 cm^{-1} 'de, yine Aromatik yapıdan kaynaklanan C=C yapılarına ait pikler $1600\text{--}1513\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C-H eğilme titreşimleri $952\text{--}648\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Yapıdaki C-O-C pikleri 1144 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ester karboniline ait C=O piki 1740 cm^{-1} 'de, aromatik yapıya bağlı halojen gerilme titreşimleri (C-Cl) 762 cm^{-1} bölgesinde, Kuvaterner Amin tuzu piki 1477 cm^{-1} 'de şiddetli bir pik olarak görülmektedir. Kopolimerlerin yapısının incelenmesinde ortaya çıkan 1404 cm^{-1} bölgesinde görülen zayıf Alifatik tersiyer amin pikinin kaybolduğu, bunun yerine

1477 cm^{-1} 'de şiddetli bir pikin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu şiddetli pikin varlığı kuvaterner tersiyer amin tuzunun oluştuğunun kanıtıdır.

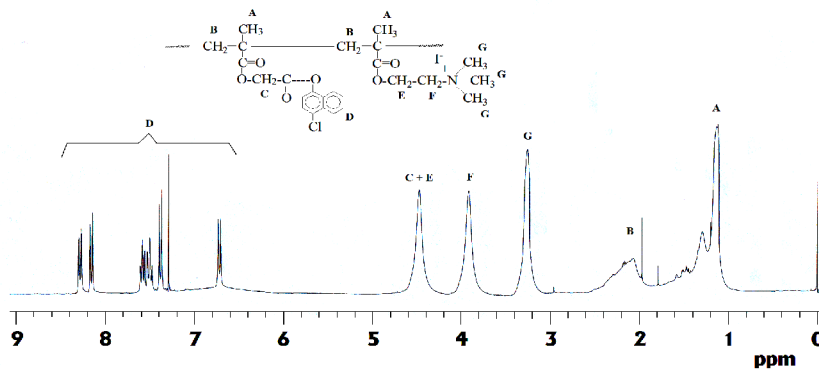
Şekil-3.16'de CINOEMA ve DMAEMA monomerleri ile sentezlenen 3 ayrı kopolimer kuvaterner tuz örneği için $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ve spektrum üzerinde molekül yapı değerlendirilmeleri görülmektedir.



A



B



C

Şekil-3.16. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) (A) [0.09:0.91]; (B) [0.23:0.77]; (C) [0.42:0.58]'nin kuvaterner tuzlarının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

3.14.2. Kopolimer Kuvaterner Tuzunun Verimi

0.25 gram kopolimer alınarak farklı sürelerde oluşturulan kuvaterner tuzlarının verimi hesaplanarak Tablo-3.6'da verilmiştir.

Örnek-4 (05 dak.) İçin Hesaplama :

Kopolimerin (M_A) Molekül Ağırlığı = 461,72 g/mol

Kopolimerin mol sayısı = $0,25/461,72 = 0.00054$ mol

Kopolimerdeki azotun mol sayısı 0,00054 mol

1 mol N	142g CH ₃ I
0,000409 mol N	X g CH ₃ I

X= 0,077 g CH₃I bağlanır.

Kuvaternizasyon verimi;

$$\% \text{ Verim} = m_q - m_o / 0,077 \times 100$$

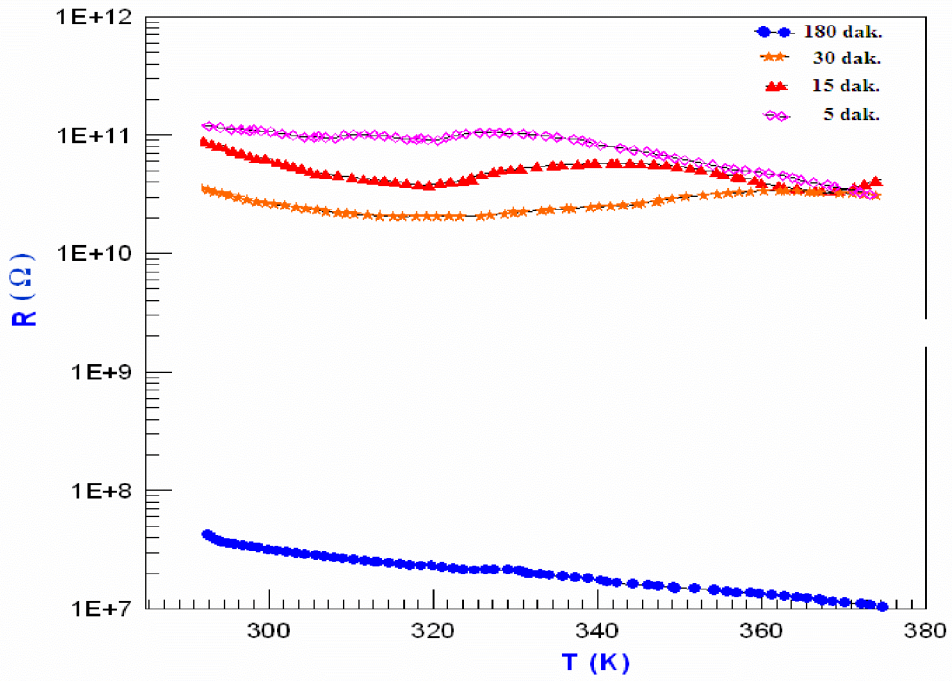
$$\% \text{ Verim} = 0.3221 - 0.25 / 0,077 \times 100 = \% 93,6$$

Tablo-3.7. Kopolimer Kuvaterner Tuzlarının % Verimi

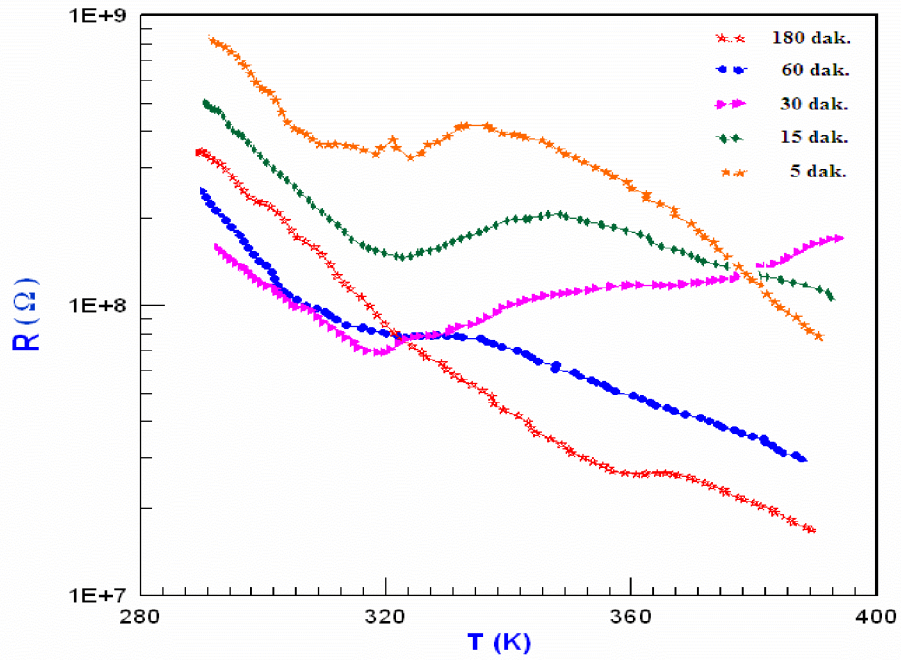
Kopolimer Örnekleri	Harcanan Süre	Oluşan Tuz Miktarları	% Verim
Kopolimer 1 Tuzları	05 Dakika	0.3342 g	100
	15 Dakika	0.3347 g	100
	30 Dakika	0.3350 g	100
	60 Dakika	0.3354 g	100
	180 Dakika	0.3362 g	100
Kopolimer 2 Tuzları	05 Dakika	0.3343 g	100
	15 Dakika	0.3351 g	100
	30 Dakika	0.3358 g	100
	60 Dakika	0.3365 g	100
	180 Dakika	0.3370 g	100
Kopolimer 3 Tuzları	05 Dakika	0.3316 g	100
	15 Dakika	0.3327 g	100
	30 Dakika	0.3344 g	100
	60 Dakika	0.3348 g	100
	180 Dakika	0.3351 g	100
Kopolimer 4 Tuzları	05 Dakika	0.3221 g	93.6
	15 Dakika	0.3234 g	95.6
	30 Dakika	0.3258 g	98.44
	60 Dakika	0.3290 g	100
	180 Dakika	0.3365 g	100
Kopolimer 5 Tuzları	05 Dakika	0.2679 g	23.5
	30 Dakika	0.2760 g	33.8
	60 Dakika	0.2936 g	56.6
	180 Dakika	0.3365 g	100

3.15. Kopolimer Kuvaterner Tuzlarının Elektriksel İletkenlik Grafikleri

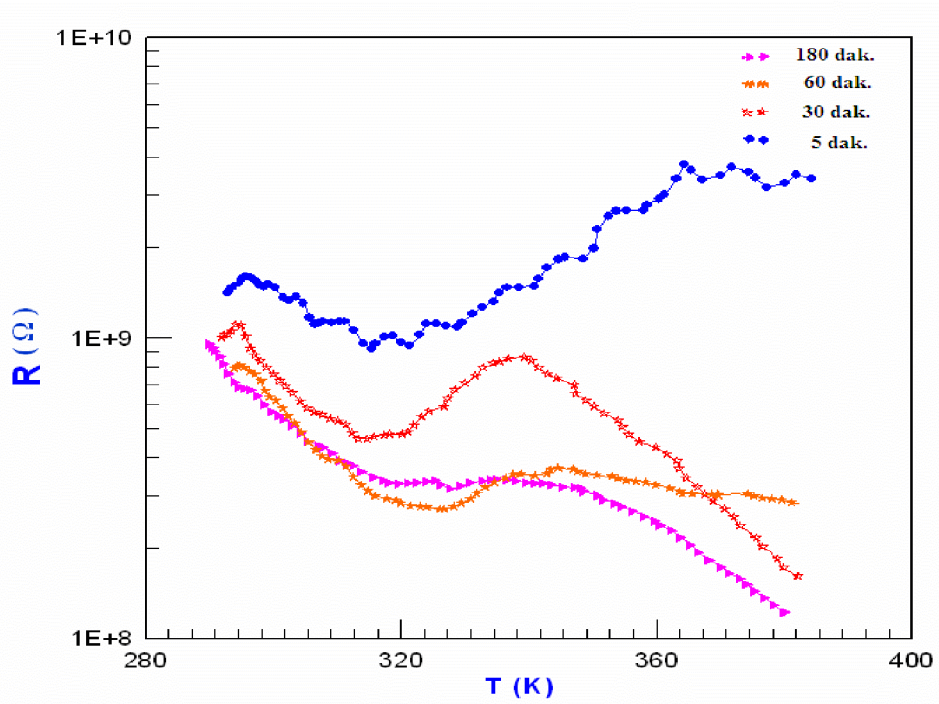
Şekil 3.17-21’de Poli (CINOEMA -ko- DMAEMA) kopolimerinin CH_3I ile sentezlenen 5 ayrı kuvaterner tersiyer amin tuzlarının Keithley 6517A elektrometresinde 4 nokta ölçüm tekniğine dayanan elektriksel iletkenlik grafikleri ve değerlendirmeleri verilmiştir.



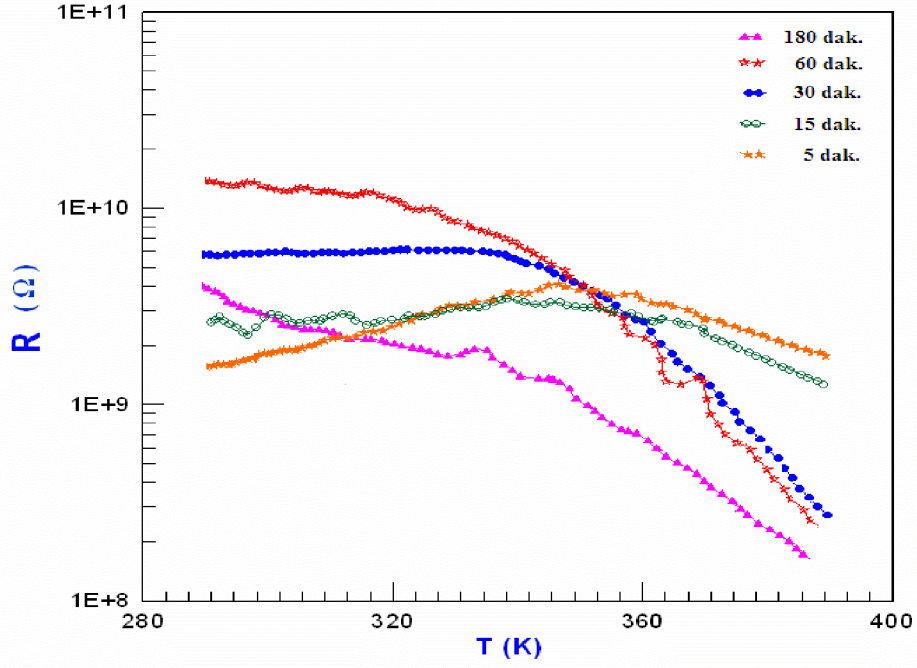
Şekil-3.17. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.09:0.91]’nın CH_3I ile hazırlanan kuvaterner amonyum tuzunun elektriksel iletkenlik grafiği



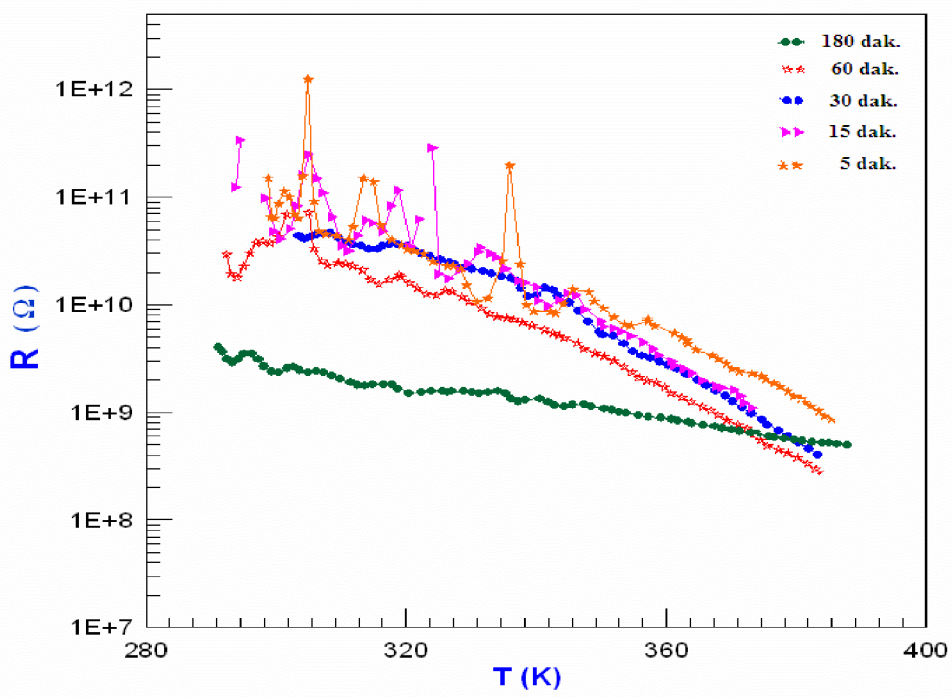
Şekil-3.18. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.18:0.82]'nin CH_3I ile hazırlanan kuvaterner amonyum tuzunun elektriksel iletkenlik grafiği



Şekil-3.19. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.23:0.77]'nin CH_3I ile hazırlanan kuvaterner amonyum tuzunun elektriksel iletkenlik grafiği



Şekil-3.20. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.29:0.71]'nin CH_3I ile hazırlanan kuvaterner amonyum tuzunun elektriksel iletkenlik grafiği



Şekil-3.21. Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.42:0.58]'nin CH_3I ile hazırlanan kuvaterner amonyum tuzunun elektriksel iletkenlik grafiği

Tablo-3.8. Kopolimer Kuvaterner Tuzlarının Elektriksel İletkenlik Değerleri

Kopolimer Örnekleri	Harcanan Süre (dak.)	300 K'deki iletkenlik değeri (S/cm)	320 K'deki iletkenlik değeri (S/cm)	360 K'deki iletkenlik değeri (S/cm)	380 K'deki iletkenlik değeri (S/cm)
Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.09:0.91]'nin CH ₃ I tuzu	05	1.10 ⁻¹¹	2.10 ⁻¹¹	4.10 ⁻¹¹	6.10 ⁻¹¹
	15	5.10 ⁻¹¹	7.10 ⁻¹¹	6,5.10 ⁻¹¹	6,5.10 ⁻¹¹
	30	8.10 ⁻¹¹	8.10 ⁻¹¹	7.10 ⁻¹¹	7.10 ⁻¹¹
	180	7.10 ⁻⁸	8.10 ⁻⁸	9,5.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁷
Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.18: 0.82]'nin CH ₃ I tuzu	05	5.10 ⁻⁹	7,4.10 ⁻⁹	8,4.10 ⁻⁹	3.10 ⁻⁸
	15	7,6.10 ⁻⁹	9,4.10 ⁻⁹	9,2.10 ⁻⁹	9,8.10 ⁻⁹
	30	9,8.10 ⁻⁹	3,5.10 ⁻⁸	9,8.10 ⁻⁹	9,4.10 ⁻⁹
	60	9,5.10 ⁻⁹	2,4.10 ⁻⁸	6.10 ⁻⁸	8.10 ⁻⁸
	180	8,6.10 ⁻⁹	2.10 ⁻⁸	8,4.10 ⁻⁸	9,3.10 ⁻⁸
Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.23: 0.77]'nin CH ₃ I tuzu	05	9,5. 10 ⁻¹⁰	1. 10 ⁻⁹	8. 10 ⁻¹⁰	7,5. 10 ⁻¹⁰
	30	3,4.10 ⁻⁹	5,8.10 ⁻⁹	6,5.10 ⁻⁹	8.10 ⁻⁹
	60	4,8.10 ⁻⁹	8,1.10 ⁻⁹	7,5.10 ⁻⁹	9,1.10 ⁻⁹
	180	5,4.10 ⁻⁹	7,5.10 ⁻⁹	8,5.10 ⁻⁹	9,6.10 ⁻⁹
Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.29: 0.71]'nin CH ₃ I tuzu	05	9,2.10 ⁻¹⁰	8,4.10 ⁻¹⁰	7.10 ⁻¹⁰	9.10 ⁻¹⁰
	15	8,1.10 ⁻¹⁰	8,2.10 ⁻¹⁰	7,8.10 ⁻¹⁰	9,5.10 ⁻¹⁰
	30	5.10 ⁻¹⁰	5.10 ⁻¹⁰	7,8.10 ⁻¹⁰	7,2.10 ⁻⁹
	60	9,7.10 ⁻¹¹	9,9.10 ⁻¹¹	8,5.10 ⁻¹⁰	8,2.10 ⁻⁹
	180	8,1.10 ⁻¹⁰	9.10 ⁻¹⁰	4.10 ⁻⁹	9,3.10 ⁻⁹
Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.42: 0.58]'nin CH ₃ I tuzu	05	-	7.10 ⁻¹¹	3.10 ⁻¹⁰	9.10 ⁻¹⁰
	15	-	7.10 ⁻¹¹	7.10 ⁻¹⁰	-
	30	6.10 ⁻¹¹	7.10 ⁻¹¹	7.10 ⁻¹⁰	5.10 ⁻⁹
	60	7.10 ⁻¹¹	9.10 ⁻¹¹	9.10 ⁻¹⁰	7.10 ⁻⁹
	180	8,5.10 ⁻¹⁰	9,2.10 ⁻¹⁰	1.10 ⁻⁹	5.10 ⁻⁹

Şekillerden de görüldüğü gibi kopolimer bileşimindeki DMAEMA oranı arttıkça ve kuvaternizasyon süresi uzadıkça iletkenlik değeri artmaktadır. Ayrıca sıcaklık arttıkça iletkenlik değeri artmaktadır. Çünkü, sıcaklık arttıkça polimer yumuşamaya başlıyor ve polimer içerisindeki iyonların (kuvaternizasyon sonucu oluşturulan $(N^+ I^-)$ hareketi hızlanır ve iletkenlik önemli ölçüde artar. Yukarıdaki Tablo-3.8 incelendiğinde farklı bileşimdeki kopolimerlerin kuvaterner tuzlarına ait iletkenlik değerlerinin yarı iletkenlik değerleri içerisinde olduğu görülmektedir.

4.BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, 2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat (CINOEMA) monomeri 70 °C'de faz transfer maddesi trietil benzilamonyumklorür yanında asetonitril çözeltilinde 4-klornaftiloksikarbonil metilenklorür ile sodyum metakrilat'tan sentezlendi. CINOEMA monomerinin yapısı FT-IR, ¹H- ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri ile aydınlatıldı. CINOEMA Monomerinin ve CINOEMA Polimerinin FT-IR Spektrumu incelendiğinde Aromatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri 3072 cm⁻¹'de, Alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri 2959 cm⁻¹'de, yine Aromatik yapıdan kaynaklanan C=C yapılarına ait piklerin 1600-1506 cm⁻¹ aralığında, C-H eğilme titreşimlerinin 945-650 cm⁻¹ aralığında olduğu görülmektedir. Yapıdaki C-O-C pikleri 1138 cm⁻¹'de görülmektedir. Ester karboniline ait iki C=O pikinden; Aromatik gruba yakın olanın 1785 cm⁻¹'de, C=CH₂ grubuna yakın olanın ise 1730 cm⁻¹'de olduğu görülmektedir. Aromatik yapıya bağlı halojen gerilme titreşimleri [C-Cl] 763 cm⁻¹ bölgesinde görülmektedir. Monomer yapısında yer alan ve 1626 cm⁻¹ görülen C=CH₂ bağı piki polimer yapısında görülmemektedir. Monomer yapısında yer alan C=CH₂ bağı polimer yapısına C-CH bağına dönüştüğü görülmüştür.

CINOEMA'nın 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA) ile değişik oranlardaki kopolimerleri 1,4-dioksan çözeltilinde %1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak 70 °C'de %10'un altındaki dönüşümlerde hazırlandı. Kopolimerlerin FT-IR ve ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alındıktan sonra spektrum değerlendirmeleri yapıldı. CINOEMA-ko-DMAEMA polimer sisteminin IR spektrumu KBr ile pelet yöntemiyle alındı. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları CDCl₃ ve DMSO çözücü ortamlarında alındı. CINOEMA-ko-DMAEMA polimer sisteminin IR spektrumları incelendiğinde Aromatik yapıdan kaynaklanan C-H

gerilme titreşimleri 3070 cm^{-1} 'de, Alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri 2953 cm^{-1} 'de, yine Aromatik yapıdan kaynaklanan C=C yapılarına ait pikler $1600\text{-}1513\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C-H eğilme titreşimleri $952\text{-}648\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Yapıdaki C-O-C pikleri 1144 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ester karboniline ait C=O piki 1740 cm^{-1} 'de, aromatik yapıya bağlı halojen gerilme titreşimleri [C-Cl] 762 cm^{-1} bölgesinde, Alifatik tersiyer amin (C-N) titreşimleri 1404 cm^{-1} 'de zayıf bir pik olarak görülmektedir. Eğer bileşiğin yapısı alifatik tersiyer amin değil de aromatik tersiyer amin olsaydı (C-N) titreşimleri 1355 cm^{-1} 'de görülecekti. Poli (CINOEMA -ko- DMAEMA) kopolimer sisteminin CH_3I ile sentezlenen 3 ayrı kuaterner tersiyer amin tuzlarının FT-IR Spektrumları incelenmiş ve kopolimer sisteminde görülen piklerden farklı olarak Kuaterner Amin tuzuna ait pikin 1477 cm^{-1} 'de şiddetli bir pik olarak ortaya çıktığı görülmüştür.

Kopolimerlerin yapısının incelenmesinde ortaya çıkan 1404 cm^{-1} bölgesinde görülen zayıf Alifatik tersiyer amin pikinin kaybolduğu, bunun yerine 1477 cm^{-1} 'de şiddetli bir pikin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu şiddetli pikin varlığı kuaterner tersiyer amin tuzunun oluştuğunun kanıtıdır.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde $0,8\text{-}1,2$ ppm ana zincirdeki - CH_2 , - CH_3 protonlarına aittir. DMAEMA'ya ait karakteristik pikler $2,4$ ppm'de -N- CH_3 protonlarına, $2,6\text{-}2,8$ ppm'de -N- CH_2 protonlarına aittir. $4,1$ ppm'de görülen pik -O- CH_2 protonlarına ve $6,7\text{-}7,2$ ppm'de görülen pikler aromatik halka protonlarına aittir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde yaklaşık 58 ppm'de -N- CH_2 karbon piki, yaklaşık 22 ppm'de N- CH_3 karbon piki, 63 ppm'de DMAEMA'daki O- CH_2 karbon piki, $120\text{-}130$ ppm'de Aromatik halka karbonlarının pikleri ve 178 ppm'de C=O karbon piki görülmektedir.

Kopolimer bileşimleri elementel analiz sonuçlarına göre azot (N) farkından belirlendi. Monomer reaktivite oranları; r_{CINOEMA} ve r_{DMAEMA} Fineman-Ross(F-R), Kelen-Tüdös(K-T) linear yöntemi ve linear olmayan değişkenlerdeki hata metodu modeli bilgisayar programı RREVM yöntemleriyle hesaplandı. CINOEMA-ko-DMAEMA kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranı $r_{\text{CINOEMA}}=0.1537$ ve $r_{\text{DMAEMA}}=2.9598$ olarak bulundu. $r_{\text{CINOEMA}}\ll 1$ ve $r_{\text{DMAEMA}}\gg 1$ durumu söz konusudur. Bu durumda CINOEMA ve DMAEMA aktif uçlu polimer zincirleri DMAEMA monomerini katma eğilimindedir. Polimerizasyonun başlangıcında hızla

DMAEMA monomerleri harcanarak uzun DMAEMA birimleri arasına serpiştirilmiş CINOEMA monomeri içeren zincirler oluşturmuşlardır[6, 7, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 20, 21, 23, 54, 56, 58, 59, 61, 62].

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlendi. DSC ölçümleri için 5-20 mg arasında polimer örnekleri alüminyum kroze içerisinde cihaza yerleştirildi ve 20-200 °C sıcaklık aralığında 20 °C/dak ısıtma hızıyla N₂ atmosferi altında yumuşama sıcaklıkları belirlendi. Poli (CINOEMA -ko-DMAEMA) (0.09:0.91)'nın yumuşama sıcaklığı 129 °C, Poli (CINOEMA -ko-DMAEMA) (0.23:0.77) 'nın yumuşama sıcaklığı 131 °C ve Poli (CINOEMA -ko-DMAEMA) (0.42:0.58) 'nın yumuşama sıcaklığı 134 °C olarak belirlenmiştir. Kopolimerdeki CINOEMA'nın miktarı arttıkça kopolimer örneklerinin camsı geçiş sıcaklık değerlerinin giderek arttığı görülmektedir.

Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ile araştırılmış ve 10 °C/dak ısıtma hızıyla ısıtılarak ölçülmüştür. Kopolimerlerin Molekül Ağırlığı Dağılımı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Metodu ile hesaplanmıştır. Poli (CINOEMA -ko-DMAEMA) (0.09:0.91) sistemi için ağırlıkça molekül ağırlığı $3.1380 \cdot 10^{-3}$ ve heterojenlik indisi 1.0217, Poli (CINOEMA -ko - DMAEMA) (0.23:0.77) sistemi için ağırlıkça molekül ağırlığı $2.5278 \cdot 10^{-3}$ ve heterojenlik indisi 1.074 ve Poli (CINOEMA -ko - DMAEMA) (0.42:0.58) sistemi için ağırlıkça molekül ağırlığı $2.2077 \cdot 10^{-3}$ ve heterojenlik indisi 1.084 şeklinde bulunmuştur.

Polimerlerin molekül ağırlıklar GPC ölçümleri ile elde edildi. Molekül ağırlıklarından elde edilen heterojenlik indisi değerlerinin yaklaşık 1 civarında olduğu görüldü. Bu değerlerden dar molekül ağırlığına sahip polimerlerin elde edildiği ve polimerizasyonların birleşerek sonlanma ile sonuçlandığı anlaşılmaktadır. Kopolimerlerin termal kararlılığının CINOEMA miktarının artması ile arttığı belirlenmiştir [12, 13, 14, 15, 16, 19, 20, 23, 54, 56, 58, 59, 60, 62].

Polimerlerin antimikrobiyal özellikleri DMSO çözücü ortamında farklı bakteri ve mantarlara karşı test edildi. Ölçümlerde laboratuvar disk yöntemi kullanıldı. Petrideki besiyerin bütün yüzeyine çok dikkatlice suş yapıldı. Her birine ayrı bir antibiyotik emdirilmiş olan filtre kâğıdından diskler, besiyerine eşit

aralıklarla yerleştirildi. Bir gece 37 °C'lik etüvde bekletildikten sonra diskin çevresinde üreme olmayan besiyerinin çapı ölçüldü.

Araştırmanın sonucunda Kopolimerlerin antimikrobiyolojik özelliklerinin ölçümünde kopolimerdeki ClNOEMA oranı arttıkça kopolimerin bakteri ve mayalara karşı etkisi artmaktadır (yani öldürücüdür). Literatürdende bilindiği gibi yapısında klor atomu bulunduran bileşikler antimikrobiyal özellik taşımaktadır[13, 40, 54, 55, 56,57, 58, 59, 60, 62].

Kopolimerlerin ve kopolimerlerin CH₃I ile hazırlanan kuaterner tuzlarının elektriksel iletkenliği ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır. Kuaterner amonyum tuzları hazırlanırken dört nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği kullanılmıştır. 0.25'şer gram (4.5 mmol) değişik kopolimer örnekleri 100ml'lik reaksiyon balonlarına alınarak 10'ar ml THF'de çözüldü. Damlatma hunisi ile 1ml metil iyodür oda şartlarında damla damla bırakılarak magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyonlar 5 değişik sürede (180, 60, 30, 15, 5 dk) gerçekleştirildi. Her bir karışım n-Hekzan'da çöktürüldü ve etilasetat ile yıkandı. Ürün vakumlu etüvde 40 °C' de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

Kopolimerlerin elektriksel iletkenlik grafikleri incelendiğinde; Kopolimer bileşimindeki DMAEMA oranı arttıkça ve kuvaternizasyon süresi uzadıkça iletkenlik değerinin arttığı görülmüştür. Sıcaklık arttıkça iletkenlik değerinin arttığı görülmüştür. Çünkü, sıcaklık arttıkça polimerin yumuşamaya başladığı ve polimer içerisindeki iyonların (kuvaternizasyon sonucu oluşturulan N⁺ I) hareketinin hızlandığı ve iletkenliğin önemli ölçüde arttığı görülmüştür[41, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 57].

KAYNAKLAR

1. Saçak M., Polimer Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi Tic.Ltd.Şti., 2002.
2. Baysal B., Polimer Kimyası., Orta Doğu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayın No:33, 1981.
3. Fessenden, Ralph, J., Fessenden Joans.,Organik Kimya, Çeviri Editörü; Tahsin Uyar., Güneş Kitabevi,1.Baskı Ankara, 1992
4. Erten H., Siklohekzil ve Hidroksil Gruplu Akrilat Monomerlerinin ve Bunun Homopolimer ve Kopolimerlerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi., Fırat Üniversitesi, 1995.
5. Akar A., Polimer Kimyasına Giriş, İTÜ Fen Edebiyat fakültesi Yayınları., İstanbul, 1981.
6. Kelen Tüdös F., Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios I.A. New Improved Linear Graphic Methods Mocomol Sci.Chem., 1975.
7. Finemann M., and Ross S.D., Radical Copolymerization of Styrene and Methy Methacrylate., J.Polym.Sci.5, 259., 1950.
8. Erten H., Bazı Heterosiklik Halka Taşıyan Monomer ve Polimerlerin Sentezi., Doktora Tezi., Fırat Üniversitesi, 2000.
9. Çeviri Editörleri: Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., Enstrümental Analiz İlkeleri., Bilim Yayıncılık.
10. Seeley H.W., Daul R.J., Vandemorle J. And Lee J.J., Microbes and Action Fourth Edition., ABD.,1995.
11. Güven Ş., 2-[(5-Metilizoksazol-3-İl) Amino]-2-Okso-Etil Metakrilatın Glisidil Metakrilat ve Etil Metakrilat ile Kopolimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi., Erciyes Üniversitesi, 2005.
12. Thamizharasi S., Gnanasundaram P., Balasubramanian S., Synthesis Characterization and Reactivity Ratios of Copolymers Derived from 4-Nitrophenly Acrylate And n-Butyl Methacrylate., J.of Appl.Polym.Sci.88,1817-1824,2003.

13. Patel P., Shah B., Ray A., Patel R., Acrylic Homo And Co-Polymers Based on 2,4-Dichlorophenyl Methacrylate And 8-quinolinyl Methacrylate., *J.of Poly.Research*, 11, 65-73, 2004.
14. Nanjundan S., Unnithan C.S., Selvamalar C.S.J., Pendilis A., Homopolymer of 4-Benzoylphenyl Methacrylate and its Copolymers with Glycidyl Methacrylate: Synthesis., Characterization, Monomer Reactivity Ratios and Application as Adhesives., *React. And Func.I. Polym.*, 62, 11-24, 2005.
15. Patel M.B., Patel D.A., Ray A., Patel R.M., Microbial Screening of 2,4-Dichlorophenyl Methacrylate with N-Vinylpyrrolidone: Synthesis and Characterization., *Polym.Int.*, 52, 367-372., 2003.
16. Azab M.M., Thermal Behavior of Pentachlorophenyl Methacrylate-Acrylonitrile Copolymers., *J.of Appl.Polym.Sci.*, 91, 296-302, 2004.
17. Dong S., Wei Y., Zhang Z., Reactivity Ratios of N- Cyclohexylmaleimide And Methylmethacrylate by Infrared Spectroscopy., *J.of Appl.Polym.Sci.*, 74, 516-522, 1999.
18. Kavousion A., Ziaee F., Nekoomanesh M.H., Leamen M.J., Pendilis A., Determiation of Monomer Reactivity Ratios in Styrene/ 2-Ethylhexylacrylate Copolymer., *J.of Appl.Polym.Sci.*, 92, 3368-3370., 2004.
19. Soykan C., Erol İ., Free Radical Copolymerization of [(4-Isopropyl phenyl) Oxycarbonyl] Methyl Methacrylate with Acrylonitrile And Methyl Methacrylate, *J.of Appl.Polym.Sci.*, 88(9), 2331-2338., 2003.
20. Soykan C., Erol İ., Synthesis Spectral And Thermal Properties of Homo- And Copolymers of 2-[(5-Methylisoxazol-3-yl) Amino]-2-Oxo-Ethyl Methacrylate with Styrene And Methyl Methacrylate And Determiation of Monomer Reactivity Ratios., *Eur.Polym.J.*, 39, 2261-2270., 2003.
21. Narasimhaswamy T., *J.of Polym.Sci., Part A: Polym.Chem.*, 30, 2165-2172, 1992.
22. Narasimhaswamy T., Sumathi S.C., Reddy B.R.S., *Eur.Polym.J.*, 27(3), 255-261., 1991.
23. Madheswari D., Nanjundan S., Venkaia R.R., *Eur.Polym.J.*, 28(9), 1123-1126., 1992.

24. Hazziza-Laskar, J., Nurdin, N., Helary, G., Sauvet, G., *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.50, 651-662, 1993.
25. Rahn, O., Eseltine, W.V., *Ann.Rev. Microbiol.*, 1, 173, 1947.
26. Domang, G., *Deult.Med. Wochs*, 61, 829, 1935.
27. Moszner, N., Heinemann, K., Fedfke, M., *Polym.Bull.*, 25,299,1991.
28. Satoh, M., Kawshima, T., Komiyama, J., Iijima, T., *Polymer Journal*, 19(10), 1191-1200, 1987.
29. McCormick, C.L., Salazar, L.C., *J.Of Polymer Sci., Part A: Polymer Chem.*, 31, 1099-1104, 1993.
30. Miura, S., Satoh, M., Komiyama, J., *Polymer*, Vol.37, No:9,pp. 1641-1646, 1996.
31. Kawaguchi, D., Kawauchi, S., Satoh, M., Komiyama, J., *Polymer*, Vol.39, No:6-7,pp. 1387-1392,1998.
32. Diehl, K., *Eur.Coat. J.*, 3,246, 1987.
33. Potin, C., Pleurdeav, A., Bruneav, C., *Double Liaison*, 15, 322, 1982.
34. Mandrillon, G., Boulon, G., Valla, G., *Double Liaison*, 21, 341, 1984.
35. abid, S.K., Sherrington, D.C., *Eur.Polymer J.*, Vol. 29,No:213,pp.153-158, 1993.
36. Klaubner, B., Jens Frömmel and Thomas Wolf., *Designed Monomers and Polymers*, Vol. 2, No: 1, 53-59, 1999.
37. Arends, C.B., *J.Chem. Phys.*, 39, 1903, 1963.
38. Nagai, K., Ohishi, Y., Inaba, H., Sudo, S., *Journal of Polymers Science: Polymer Chemistry Edition*, Vol.23, 1221-1230, 1985,
39. Boyer, C., Boutevin, G., Robin, J.J., Boutevin, B., *Macromol.Chem.Phys.*, 205, 645-655, 2004.
40. Karppi, J., Akerman, S., Akerman, K., Sundell, A., Nyssönen, K., Penttila, I., *International Journal Of Pharmaceutics*, 338, 7-14, 2007.
41. Xu, F.J., Li, H., Li, J., Zhang, Z., Kang, E.T., Neoh, K.G., *Biomaterials*, 29, 3023-3033, 2008.
42. Cho,S.H.; Jhon, M.S.; Yuk, S.H.; lee, H.B.; *Journal of Polymer Science, Part B:Polymer Physics*, 35:595, 1997.
43. Siegel, R.A.; Firestone, B.A.; *Macromolecules*, 21:3254, 1988.

44. G. Odian, In: Principles of Polymerization 3 rd.ed. New York:Wiley-Interscience, 193-334, 1991.
45. Polic, A.L.; Duever, T.A.; Penlidis, A.; Journal of Polymer Science, Part A:Polymer Chemistry, 36: 813, 1998.
46. Y. Okamoto, W. Brenner, Organic Semiconductors, Reinhold Publishing Corporation, New York, (1964).
47. R.K. Gupta, R.A. Singh, Materials Chemistry and Physics, 86, 279 (2004).
48. S. Angappane, N. Rajeev Kini, T.S. Natarajan, G. Rangarajan, B. Wessling, Thin Solid Films, 417, 202 (2002).
49. F.Yakuphanoglu, Physica B: Condensed Matter, 393, 139 (2007).
50. F.Yakuphanoglu, M. Kandaz, M.N. Yaraşır, F.B. Şenkal, Physica B: Condensed Matter, 393, 235 (2007).
51. S. Angappane, N. Rajeev Kini, T.S. Natarajan, G. Rangarajan, B. Wessling, Thin Solid Films, 417, 202 (2002).
52. Akgün Ü., Fenantrolin Komplekslerinin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi., Fırat Üniversitesi, 2007
53. Kurt A., Tübav Bilim Dergisi, Cilt;2, Sayı;1, 79-87 (2009)
54. Mitesh B. Patel, Dharmesh A. Patel, Arabinda Ray and Rajni M. Patel, Polym.Int.52, 367-372 (2003).
55. Kırılmış C., Koca M., Servi S., Gür S., Turk.J.Chem.33, 1-10 (2009)
56. Erol İ., Dedelioglu A., Journal of Polymer Science :Part A: Polymer Chemistry. Vol.46, 530–542(2008).
57. Bütün V., Armes P.S., Billingham N.C., Macromolecules,34, 1148-1159(2001).
58. P.G.Vijayaraghavan, and B.S.R.Reddy, J.M.S.-Pure Appl.Chem.,A36(9), 1181-1195(1999).
59. Mitesh B. Patel, Samir A. Patel, Arabinda Ray and Rajni M. Patel, Journal of Polymer Science, Vol.89, 895–900(2003).
60. Samir A. Patel, Milan V. Patel, Arabinda Ray and Rajni M. Patel, Journal of Polymer Science :Part A: Polymer Chemistry. Vol. 41, 2335–2344(2003).

61. K.Vallee-Rehel, B.Mariette, V.Langlois, P.A.Hoarau, P.Dumas, P.Guerin,
Eur.Polym.J.Vol.34, 683-690(1998).
62. Milan V. Patel, Mitul B.Dolia, Jatin N.Patel, Rajni M. Patel,
Reactive&Funtional Polymers 65, 195–204(2005).

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Konya-Ereğli’de doğan Ahmet ŞAHAN, orta ve lise öğrenimini sırasıyla Sazgeçit Köyü İlköğretim Okulu, Cumhuriyet Lisesi Ortaokul kısmı ve Cumhuriyet Lisesinde tamamlamıştır. 1995 yılında kazandığı Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü 1999 yılında başarıyla bitirmiştir.

2007 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Prof.Dr.Cengiz SOYKAN danışmanlığında hazırladığı “**2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat’ın 2-(Dimetilamino) Etil Metakrilat ile Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı teziyle 2009 yılında mezun olmuştur.

2000 yılında öğretmenlik mesleğine başlayan ve 2006 yılından beri Fatma Temel Turhan Bilim ve Sanat Merkezinde Kimya Öğretmeni olarak çalışmakta olan Ahmet ŞAHAN, evli ve 1 çocuk babasıdır.

İletişim Bilgileri

Adres : Fatma Temel Turhan Bilim ve Sanat Merkezi

66100 YOZGAT

Telefon: (354) 212 10 94

Faks: (354) 212 07 10

Cep: 0505 388 77 45

E-posta: sahanahmet66@hotmail.com