

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

**Yüksek Lisans Tezi**

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

**Muradiye ŞAHİN**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Cengiz SOYKAN**

**Yozgat 2009**

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

**Yüksek Lisans Tezi**

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

**Muradiye ŞAHİN**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Cengiz SOYKAN**

**Bu çalışma Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi  
tarafından I.F.E / 2009-04 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Yozgat 2009**

T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 7011010002 numaralı öğrencisi Muradiye ŞAHİN'in hazırladığı "2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat'ın 2-(Dietilamino) 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 Salı günü saat 10:00'da yapılmış, tezin onayına ~~OY ÇOKLUGU~~ / 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 14/12/2009 tarih ve ...26... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

14/12/2009  
  
Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

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

**Muradiye ŞAHİN**

**Bozok Üniversitesi,  
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
2009; Sayfa: 71**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cengiz SOYKAN**

**ÖZET**

Bu çalışmada, 2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat (CİNOEMA) monomeri 70 °C'de faz transfer maddesi trietil benzilamonyumklorür yanında asetonitril çözeltilinde 4-klor-1-naftiloksiklormetilketon'un sodyum metakrilat ile reaksiyonundan sentezlendi. Monomerin yapısı FTIR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak karakterize edildi. CİNOEMA'nın 2-(Dietilamino) Etil Metakrilat (DEAEMA) ile değişik oranlardaki kopolimerleri 1,4-dioksan çözeltilinde %1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak 70 °C'de %10'un altındaki dönüşümlerde hazırlandı. Kopolimer bileşimleri elementel analiz ile belirlendi. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross (F-R) ve Kelen Tüdös (K-T) metodlarıyla ve lineer olmayan değişkenlerdeki hata metodu modeli bilgisayar programı RREVM ile hesaplandı. Kopolimerlerin FTIR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları yorumlandı, yumuşama sıcaklıkları DSC ile termal kararlılıkları TGA ile ve molekül ağırlıkları GPC ile belirlendi. Polimer ve Kopolimerlerin antimikrobiyal özellikleri farklı bakteri ve mantarlara karşı test edildi. Kopolimerlerin kuvaterner tuzları sentezlenerek iletkenlikleri ölçüldü. Kopolimer bileşimindeki CİNOEMA'nın miktarı arttıkça kopolimer örneklerinin camsı geçiş sıcaklık değerlerinin ve termal kararlılığının giderek arttığı görüldü. Kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranı  $r_{CİNOEMA} = 0.065$  ve  $r_{DEAEMA} = 2.613$  olarak bulundu. Bu durum kopolimer zincirinin DEAEMA bakımından zengin olduğunu göstermektedir. Kopolimer bileşimindeki CİNOEMA'nın miktarı arttıkça kopolimerlerin bakteri ve mayalara karşı etkisinin arttığı görüldü. Kopolimer bileşimindeki DEAEMA oranı ve sıcaklık arttıkça, kuvaternizasyon süresi uzadıkça iletkenlik değerinin arttığı görüldü.

**Anahtar Kelimeler :** 2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat (CİNOEMA), Kopolimerizasyon, Monomer Reaktivite Oranı, Termal Özellikler, İletkenlik.

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

**Muradiye ŞAHİN**

**Bozok University,  
Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry  
MSC. Thesis**

**2009; Page: 71**

**Thesis Supervisor: Prof.Dr. Cengiz SOYKAN**

**ABSTRACT**

In this study, 2-(4-Chloro-1- Naphthyloxy)-2-Oxoethyl Methacrylate (CINOEMA) monomer was synthesized from 4-Chloro-1-Naphthyloxychloromethylketone and sodiummethacrylate in acetonitrille solvent at 70 °C in the presence of triethylbenzylammonium chloraid as phase transfer mater. The structure of monomer was characterized by, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopic techiques. Copolymers having various CINOEMA with 2-(Diethylamino) Ethyl Methacrylate (DEAEMA) contents were prepared in 1,4-dioxane solvent using %1 AIBN as initiator at 70 °C with the conversions below of %10. The copolymer composition were determined by elemental analysis. Monomer reactivity ratios were calculated both Finemann-Ross (F-R) and Kalen-Tüdös (K-T) methods, and a nonlinear error invariable model method with the computer program RREVM. The FTIR, <sup>13</sup>C-NMR and <sup>1</sup>H-NMR spectra of the copolymers were discussed. The glass transition temperature of polymers were investigated by DSC and also thermal stabilities were studied by TGA. The molecular weights of the polymers were obtained by GPC measurements. The antimicrobial activities of polymers and copolymers were tested against different bacteria and fungi. Copolymers' salts were synthesized and these conductivity were measured. 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  $r_{CINOEMA} = 0.065$  and  $r_{DEAEMA} = 2.613$ . This showed that the copolymer chain is reach in DEAEMA. 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 DEAEMA, increased temperature and the longer period of quaternerization resulted in the higher value of conductivity.

**Keywords** : 2-(4-Chloro-1- Naphthyloxy)-2-Oxoethyl Methacrylate (CINOEMA), Copolymerization, Monomer Reactivity Ratios, Thermal Properties, 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 teşekkürlerimi borç bilirim. Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm Değerli Hocam Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Analizlerin yapılmasında yardımcı olan Fırat Üniversitesi öğretim üyeleri Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU, Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ ve Doç. Dr. Sevda KIRBAĞ'a ve Sakarya Üniversitesi öğretim üyesi Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR'a teşekkürlerimi sunarım.

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

Ayrıca maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşim Mustafa ŞAHİN'e şükranlarımı sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY .....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	x
TABLolar LİSTESİ .....	xii
<b>1. BÖLÜM</b> .....	<b>1</b>
GİRİŞ .....	1
<b>2. BÖLÜM</b> .....	<b>2</b>
POLİMER VE POLİMERLEŞME REAKSİYONLARI .....	2
2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması .....	2
2.2. Kopolimer .....	2
2.3. Radikalik Kopolimerizasyon Kinetiği .....	3
2.3.1. Başlama Basamağı .....	3
2.3.1.1. Başlatıcılar .....	3
2.3.1.2. Fiziksel Etkenler .....	4
2.3.1.3. Başlatıcının Etkinliği .....	4
2.3.2. Büyüme Basamağı .....	4

2.3.3. Sonlanma Basamağı .....	5
2.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu.....	5
2.5. Reaktivlik Oranlarının Bulunması .....	6
2.5.1. Kopolimerleşme Eşitliği .....	7
2.5.2. Reaktivlik Oranlarını Tayin Yöntemleri.....	7
2.5.2.1. Kelen-Tüdös (K-T) Yöntemi ile Reaktivite Oranlarının Bulunması ...	7
2.5.2.2. Fineman - Ross Yöntemi ile Reaktivite Oranının Bulunması .....	8
2.6. Polimerlerin Yapılarının Aydınlatılması .....	8
2.7. Polimerlerin Molekül Ağırlıklarının Tayini .....	9
2.8. Jel Geçirgenlik Kromatografisi .....	9
2.9. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi .....	10
2.9.1. Isısal Geçişler .....	10
2.9.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) .....	10
2.9.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) .....	10
2.9.1.3. Termogravimetrik Metod (TG) .....	11
2.10. Polimerlerin Degradasyonu .....	11
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 .....	14
2.14. Polimerlerin Biyolojik Aktiviteleri .....	15
2.15. Tersiyer Aminlerin Kuvaternizasyonu .....	15



2.16. Akrilat ve Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar .....	16
2.17. Kuvaterner Tuzları Üzerine Yapılan Çalışmalar .....	24
<b>3. BÖLÜM</b> .....	25
DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	25
3.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	25
3.2. Deneyleerde Kullanılan Araç ve Cihazlar .....	25
3.3. Deneyleerde Kullanılan Metotlar .....	26
3.4. Reaksiyonlarda Kullanılan Kimyasal Maddelerin Hazırlanması.....	27
3.4.1. Asetonitrilin Saflaştırılması .....	27
3.4.2. DEAEMA Ticari Monomerinin Saflaştırılması .....	27
3.5. 2-( 4- Kloro-1-Naftiloksi) -2-Oksoetil Metakrilat (CINOEMA) Monomer ve Homopolimerinin Sentezi .....	27
3.5.1. CINOEMA Monomerinin Karakterizasyonu .....	29
3.6. Kopolimer Sentezi .....	31
3.6.1. CINOEMA - DEAEMA Kopolimerlerinin Sentezi .....	31
3.6.2. Kopolimerlerin Çöktürülmesi .....	32
3.7. CINOEMA - DEAEMA Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu .....	33
3.8. CINOEMA - DEAEMA Kopolimeri için Monomer Besleme Oranları.....	38
3.9. CINOEMA – DEAEMA Kopolimer Sistemi için Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması .....	41
3.10. CINOEMA - DEAEMA Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan %95 Güvenirlik Bölgesi .....	43
3.11.CINOEMA - DEAEMA Kopolimer Sistemi için Termal Analiz Sonuçları .....	43

3.12. CINOEMA - DEAEMA Kopolimer Sistemi için Antimikrobiyolojik Aktivite Ölçümleri .....	49
3.13. Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA) Kopolimerlerinin Kuvaternizasyonu ...	52
3.13.1. Kopolimer Kuvaterner Tuzunun Karakterizasyonu .....	53
3.13.2. Kopolimer Kuvaterner Tuzunun Verimi .....	56
3.14. Kopolimer Kuvaterner Tuzlarının Elektriksel İletkenlik Ölçümleri .....	58
<b>4. BÖLÜM</b> .....	62
TARTIŞMA VE SONUÇ .....	62
<b>KAYNAKLAR</b> .....	66
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	71

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1:	Polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ..... 13
Şekil 2.2:	Dörtlü uçlu aletin şekli. .... 14
Şekil 3.1:	CINOEMA Monomeri ve Homopolimerinin FT-IR Spektrumu... 30
Şekil 3.2:	Poli (CINOEMA-ko-DEAEMA)'nın FT-IR spektrumları ..... 33
Şekil 3.3:	Poli(CINOEMA -ko- DEAEMA); [0.12:0.88]'nin (A) <sup>1</sup> H-NMR, (B) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu ..... 35
Şekil 3.4:	Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA); [0.26:0.74]'nin (A) <sup>1</sup> H-NMR, (B) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu ..... 36
Şekil 3.5:	Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA); [0.41:0.59]'nin (A) <sup>1</sup> H-NMR, (B) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu ..... 37
Şekil 3.6:	Elementel Analiz Sonuçlarından CINOEMA ve DEAEMA Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktiflik Oranlarını Belirlemek için; (a) FR ve (b) KT Grafikleri ..... 41
Şekil 3.7:	CINOEMA – DEAEMA Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan r <sub>1</sub> ve r <sub>2</sub> Değerleri için % 95 Güvenirlilik Bölgesi ..... 43
Şekil 3.8:	Poli (CINOEMA-ko-DEAEMA)'nın DSC Eğrileri ..... 44
Şekil 3.9:	Poli (CINOEMA-ko-DEAEMA)'nın TG Eğrileri..... 46
Şekil 3.10:	Poli (CINOEMA-ko-DEAEMA)'nın GPC Eğrileri ..... 48
Şekil 3.11:	Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA) sistemi'nin değişik bakterilere karşı antimikrobiyal etki grafiği ..... 50

Şekil 3.12:	Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA) sistemi'nin değişik mantarlara karşı antimikrobiyal etki grafiği .....	51
Şekil 3.13:	Poli (CINOEMA-ko-DEAEMA)'nın kuvaterner tuzlarının FT-IR Spektrumları .....	54
Şekil 3.14:	Poli (CINOEMA-ko-DEAEMA)'nın kuvaterner tuzlarının <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	55
Şekil 3.15:	Kuaterner Tuzlarının % Verim-Zaman Grafiği .....	58
Şekil 3.16:	Poli (CINOEMA-ko-DEAEMA)'nın kuvaterner tuzlarının sıcaklık-direnç Grafikleri .....	59

## TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: CİNOEMA ve DEAEMA Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri .....	31
Tablo 3.2: Monomer Bileşimi ve Kopolimer Besleme Oranları .....	38
Tablo 3.3: (CİNOEMA/DEAEMA) Kopolimer Sistemi için F-R ve K-T Parametreleri .....	40
Tablo 3.4: CİNOEMA ile DEAEMA Kopolimerizasyon Sistemi için Serbest Radikal Kopolimerizasyonundan Hesaplanan Monomer Reaktivlik Oranı Değerleri .....	42
Tablo 3.5: Kopolimerlerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları ve Molekül Ağırlığı Değerleri .....	48
Tablo 3.6: Kopolimer Kuvaterner Tuzlarının % Verimi .....	57
Tablo 3.7: Kopolimer Kuvaterner Tuzlarının Elektriksel İletkenlik Değerleri .....	61

# 1. BÖLÜM

## GİRİŞ

Kimya biliminin en önemli sahalarından biri polimer kimyasıdır. İnsanoğlu çok eskilerden beri polimer kimyası ile uğraşmaktadır. Öyle ki ağacın temelini teşkil eden selüloz, buğday ve patatesin temelini teşkil eden nişasta doğal polimer maddelerdir [1].

Alkil ve aril akrilatların homo ve kopolimerleri endüstri ve tıpta geniş uygulama alanlarına sahiptir. Fonksiyonel (met)akrilatlar ve (met)akrilat yanına eklenen monomerlerin özelliğine göre farklı kullanım alanlarına sahip polimerler elde edilmektedir. Bunlardan bazıları doku ve idrarda çözünme özellikleri nedeniyle biyolojik aktif madde olarak kullanılmaktadır [2]. Son zamanlarda ilgi, 2-(dietilamino) etil metakrilat (DEAEMA) ve 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA) gibi tersiyer amin monomerlerinin kontrollü yaşayan polimerizasyonu üzerine odaklanmıştır. Çünkü, DEAEMA ve DMAEMA, pH duyarlıdır ve onların kopolimerleri ilgi çekici özellikler göstermektedir [3-4]. Son zamanlarda dönüştürülebilir misel oluşturma özelliği gösteren yeni bir pH'a karşı duyarlı diblok kopolimer (poli(metakrilik asit-b-DEAEMA)) çalışılmıştır [5]. Poli(metakrilik asit-b-DEAEMA), negatif yüklü DNA'yı etkin olarak bağlar ve bu nedenle gen taşıma sistemlerinin düzenlenmesinde istenilen bileşenlerden biridir [6].

Yapılan tez çalışmasında 2-(4-Klor-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat (CINOEMA)'ın 2-(Dietilamino) Etil Metakrilat (DEAEMA) ile değişik oranlardaki kopolimerleri 1,4-dioksan çözeltisinde %1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak hazırlanmıştır. Kopolimer bileşimleri azot elementi farkından elementel analiz ile belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross (F-R) ve Kelen Tüdös (K-T) metodlarıyla ve lineer olmayan değişkenlerdeki hata metodu modeli bilgisayar programı RREVM ile hesaplanmıştır. Kopolimerlerin FTIR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları yorumlanmış, yumuşama sıcaklıkları DSC ile termal kararlılıkları TGA ile ve molekül ağırlıkları GPC ile belirlenmiştir. Kopolimerlerin kuvaterner tuzları sentezlenerek iletkenlikleri ölçülmüştür.

## 2. BÖLÜM

### POLİMER VE POLİMERLEŞME REAKSİYONLARI

Polimerler, monomer denilen çok küçük moleküllerin birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşturduğu 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 moleküllü yan ürünler oluşur. Özetle polimerizasyonda yan ürün çıkıyorsa kondenzasyon, yan ürün çıkmıyorsa katılma polimerizasyonudur.

#### 2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler aşağıda belirtilen şekilde sınıflandırılırlar [7].

- 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 )

#### 2.2. 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

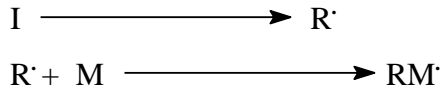
şeklinde sınıflandırılırlar.

### 2.3. 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 (  $R \cdot M_1 \cdot$  ve  $R \cdot M_2 \cdot$  ). 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. 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 [8].

##### 2.3.1.1. Başlatıcılar

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



- Persülfatlar
- Redoks başlatıcıları
- Organometalik bileşikler

### **2.3.1.2. Fiziksel Etkenler**

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

### **2.3.1.3. Başlatıcının Etkinliği**

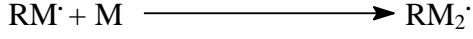
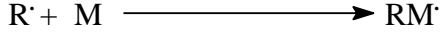
Başlatıcıların parçalanması % 100 gerçekleşmesine rağmen polimer zincirini başlatma etkinliği daha azdır. Bunun nedeni, oluşan radikallerin bir kısmı çözücünün etkisiyle bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince hızlı difüze olamayıp birbirleri ile tepkimeye girmesindedir. Başlatıcıdan oluşan serbest radikaller polimerizasyon çözültisi içerisinde monomer ve çözücü molekülleri ile çevrilmiş halde bulunurlar (kafes etkisi) [8].

Başlatıcıdan oluşan bir radikal çifti, birbirlerinden difüzyonla ayrılmadan önce kafes etkisi nedeni ile defalarca çarpışarak yeniden birleşme şansına sahiptir. Bu sırada monomer molekülleri ile de çarpışarak polimerizasyonu başlatabilirler. Ancak, monomer-radikal birleşmesinin aktivasyon enerjisi radikal-radikal birleşmesinden büyük olduğu için radikal-radikal birleşmesi daha etkindir.

### **2.3.2. 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.

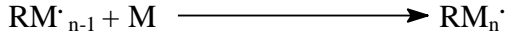
Büyüme basamağı aşağıda belirtilen şekilde gerçekleşir.



.....

.....

.....



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

### 2.3.3. 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 reaksiyonu ile
- Safsızlıklarla durma

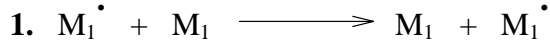
### 2.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

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)[9], tersinir ilave fragment zincir transfer polimerizasyonudur (RAFT) [10].

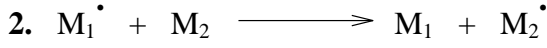
## 2.5. Reaktiflik Oranlarının Bulunması

Değişik monomer bileşimlerinde, % 10'dan az dönüşümlerde kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilir [7]. 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 [11].

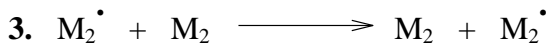
Kopolimerleşmenin en basit olarak şu şekilde yürüdüğü söylenebilir.



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



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



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



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

Burada – M<sup>•</sup> 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;

$d[M_1] / d[M_2]$  ; t anında zincire eklenen farklı monomerlerin zincire bağlanma oranı  $r_1 = k_{11} / k_{12}$  ;  $r_2 = k_{22} / k_{21}$  reaktivite 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.

### 2.5.2. Reaktivite Oranlarını Tayin Yöntemleri

$r_1$  ve  $r_2$  reaktivite oranları değişik yöntemlerle tayin edilir. Bunlar;

- 1) Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi,
- 2) Fineman-Ross (F-R) yöntemi
- 3) Tidwell-Mortimer (T-M) yöntemi
- 4) Mayo-Lewis (M-L) yöntemi,
- 5) Spektroskopik ( $^1\text{H-NMR}$ ) yöntemi ve
- 6) RREVM bilgisayar non-lineer metodları

#### 2.5.2.1. Kelen-Tüdös (K-T) Yöntemi ile Reaktivite Oranlarının Bulunması

Farklı monomer bileşimlerinde, düşük verimde (% 10'dan az) polimerler hazırlanır. Kopolimerlerin element analizleri yapılır ve bu şekilde kopolimerin bileşiminde ki monomer oranları belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır.

$$G = F(f-1)/f , \quad H = F^2/f , \quad \eta = G/(\alpha + H) ,$$
$$\xi = H/(\alpha + H), \quad \alpha = (H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2}$$

Hesaplanan bu parametrelerden  $\eta$  ve  $\xi$  grafiğe geçirilir. Grafikten  $\eta = 0$  için  $\xi$  değeri ve  $\xi = 0$  için de  $\eta$  değeri bulunur. Bu değerler;

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

formülünde yerine konularak reaktivite oranları  $r_1$  ve  $r_2$  hesaplanır [12].

### **2.5.2.2. Fineman -Ross Yöntemi ile Reaktivite Oranlarının Bulunması**

K-T parametreleri için de hesaplanmış G ve H değerleri grafiğe alınır. Grafik bir doğru denklemi verir.

$$G = r_1 H - r_2$$

F - R formülünde  $r_1$  doğrunun eğimine,  $r_2$  ise kaymasına eşit olur [13].

### **2.6. 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 ve KBr ile pelet haline getirilmek suretiyle 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 uçmasını sağlamak amacıyla NaCl pencere açık havada kurumaya bırakılır. Çözücü tamamen uçtuktan 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.

## 2.7. Polimerlerin Molekül Ağırlıklarının Tayini

Polimerlerde mol kütlesi 4 şekilde tanımlanır [8]. 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 ( $M_z$ )

Sayıca ortalama mol kütlesi, ölçüm ortamındaki tanecik sayısına göre değişen bir özelliğin izlenmesiyle bulunur. Örneğin, donma noktası alçalmasından yararlanılarak bulunan mol kütlesi bu türdendir. Sayıca 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.

## 2.8. 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.

## **2.9. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi**

### **2.9.1. 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.

#### **2.9.1.1. 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.

#### **2.9.1.2. 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.

### 2.9.1.3. 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 aktiveleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

### 2.10. 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 yapıları bozulur ve nispeten küçük molekül ağırlıklı parçalara bölünür. Polimerlerin çeşitli etkilerle daha küçük moleküllere parçalanmasına ve bozunmasına “Degradasyon” denir. Laboratuvar, 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.



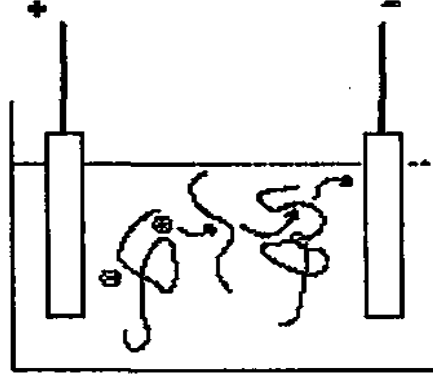
## 2.11. Polimerlerde İyonik İletkenlik

Yalıtkan karakterdeki polimerlere (polistiren, polietilen, polipropilen, poli(vinil klorür), polikarbonatlar gibi) bazı yöntemlerle iletkenlik kazandırılabilir. Bu özellikler iki temel yaklaşımla kazandırılabilir. 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.

Bazı polimerler, belli tuzlar için bir katı çözücü gibi davranabilmektedir. Genelde, tuz katyonuyla zayıf bağlar yapabilecek, elektron verici koordinasyon yerleri olan polimerler bu amaç için uygundur. Böyle bir sistemin hazırlanmasında kullanılacak tuzun, katı polimer örgüsü içerisinde yeterince iyonlarına ayrılabilmesi gerekir. Bu sağlanamaz ise, iyonlar yük taşıyıcı olarak görev yapamazlar ve polimer içerisinde çözünmek yerine sıkı sıkıya bağlı iyon çifti olarak (nötral) kalırlar.

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.

Polimer zinciri üzerindeki herhangi bir yere koordine olan iyon, zincirin normal eğilip bükülme hareketleri sırasında bir başka zincirin koordinasyon noktasına geçer. Örneğin bir katyon, Şekil-2.1'de gösterildiği gibi dışarıdan sisteme bir potansiyel uygulanırsa katoda doğru zincirden zincire atlayarak ilerler. Polimerdeki serbest hacmin miktarı iyonların difüzyonla ilerleyebilecekleri uygun yolu bulmaları açısından önemlidir. Bu nedenle, yalıtkan polimer-iyon sistemlerinin hazırlanmasına amorf polimerler daha yatkındırlar [14].



Şekil-2.1. Polimerde çözülmüş bir tuzun iyonik iletkenliği

## 2.12. Yarı İletkenler

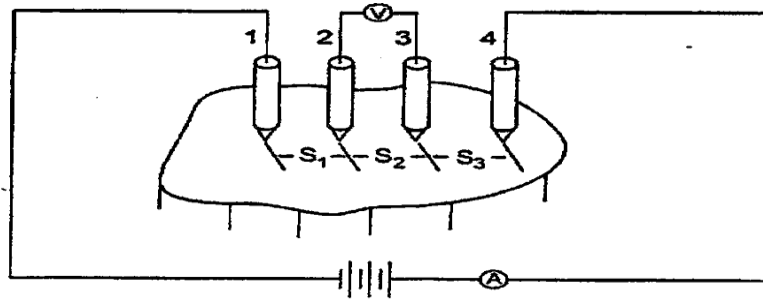
Yarı-iletkenlerde band eşik enerjisi yalıtkanlardan daha küçüktür ve iletkenlikleri  $10^{-6}$  -  $10^2$  S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde ard arda tek ve çift bağ sıraları içeren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

$$V = I \cdot R \quad (I = \text{Sabit})$$

$$R_s = \rho \frac{l}{A} \quad \sigma = \frac{1}{\rho}$$

$$\frac{V_s}{R_s} = \frac{V_r}{R_r} \quad R_s = V_s \frac{R_r}{V_r} \quad \sigma = \frac{\ln 2}{(\pi \cdot d)} \frac{1}{R_s}$$

Denklemlerde yer alan  $R_s$  denklemden hesaplanan örneğin direncini,  $V_s$  örneğin potansiyelini,  $R_r$  referansın direncini,  $\sigma$  ise  $S \text{ cm}^{-1}$  cinsinden iletkenlik değerini ve  $d$  cm cinsinden örneğin kalınlığını ifade etmektedir.

### 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 konsantrasyonda diğer mikroorganizmaların üremesini önleyen veya onları öldüren kimyasal maddelere antibiyotik adı verilir [14]. 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 [15]. Petrideki besi yerinin bütün yüzeyine çok dikkatlice suş yapılır. Her birine ayrı bir antibiyotik emdirilmiş olan filtre 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 antibiyotik molekül ağırlığı gibi tamamen farklı öğeler etkili olmaktadır.

## 2.15. Tersiyer Aminlerin Kuvaternizasyonu

Tersiyer Aminler eşit veya aşırı mol oranlarında kuvaternerleştirici maddeler ile toplam reaktantların iki katı hacminde nitrometan, asetonitril, THF veya alkol çözücülerinde reaksiyona girerek kuvaterner 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. Kuvaternerleştirici madde olarak değişik alkil halojenürler veya metil toluen sülfat kullanılır. Kuvaternizasyon verimi gravimetrik yöntemlerle belirlenir.

Tersiyer Amin grubu içeren akrilik ve metakrilik monomerleri ile homopolimerlerinin ve değişik besleme oranlarıyla elde edilen kopolimerlerinin kuvaterner amonyum tuzları sentezlenmiştir. Sterik ve elektrostatik etkilerden dolayı polimerlerin kuvaternizasyonu genellikle zordur. Bu da alkil gruplarının büyük olmasından kaynaklanmaktadır [16, 17].

## 2.16. 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  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -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 [18].

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 [19].

4-benzoilfenil metakrilat ile glisidil metakrilat'ın kopolimerleri metiletiketone çözücüsünde  $70\text{ }^\circ\text{C}$ '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 [20].

2,4-diklorfenil metakrilat ile N-vinilpirolidon'un kopolimerleri dimetilformamid çözeltisinde AIBN'nin başlatıcı olarak kullanılmasıyla  $70\text{ }^\circ\text{C}$ '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 [21].

Pentaklorfenil metakrilat ile akrilonitril'in kopolimerleri dimetilformamid çözeltisinde AIBN'nin başlatıcı olarak kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Azot elementi farkından element analizi ile kopolimer bileşimleri ve monomer reaktivite oranları hesaplanmıştır. Termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz yöntemleriyle termal özellikleri araştırılmış ve bir bozunma mekanizması önerilmiştir [22].

N-sikloheksil maleimit ile metil metakrilat'ın değişik oranlardaki kopolimerleri AIBN'nin başlatıcı olarak kullanılmasıyla hazırlanmış, kopolimer bileşimleri infrared spektroskopisiyle belirlenmiştir. Mayo-Lewis yöntemiyle monomer reaktivite oranları hesaplanmıştır [23].

Stiren ile 2-etilhekzil akrilat'ın 80 °C'de kütle kopolimerizasyonu değişik monomer besleme oranlarında gerçekleştirilmiş, kopolimer bileşimleri <sup>1</sup>H-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 [24].

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 <sup>1</sup>H-NMR yöntemleriyle belirlenerek monomer reaktivite oranları Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemleriyle hesaplanmıştır. Kopolimerlerin termal özellikleri, çözünürlük parametreleri ve viskoziteleri incelenmiştir [25].

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 elementel analiz ve <sup>1</sup>H-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 [26].

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 enerjisi 180,58 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [27].

4-asetil fenilakrilat'ın glisidilmetakrilat ile kopolimerleri 2-bütanon çözücüsünde benzoilperoksit'in başlatıcı olarak kullanılmasıyla hazırlanmış, yapı analizlerinde <sup>1</sup>H-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 [28].

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 [29].

2-(dietilamino)etil metakrilat'ın değişik şartlarda Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu incelenmiş ve başlatıcı ile çözücülerin etkisi araştırılmıştır. Ligand olarak 1,1,4,7,10,10-hekzametil trietilen tetramin, katalizör olarak CuBr, başlatıcı olarak p-toluen sülfonil klorür ve çözücü olarak metanol kullanılmıştır. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda polimerizasyonun çok iyi bir şekilde kontrol edildiği ve yaşanan proses olduğu görülmüştür. 2-(dietilamino) etil metakrilat'ın t-bütül metakrilat ile blok kopolimerleri hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Klor uçlu başlatıcılardan iyi sonuçlar elde edilmiş fakat brom uçlu başlatıcılardan iyi sonuç elde edilememiştir [30].

2-(dimetilamino)etil metakrilat ile asetonitrilde 2-merkaptolanın nükleofilik katılmayla reaksiyon verebilecekleri gösterilmiş ve böylece elde edilen oligomerin toluende 1-(izopropenilfenil)-1,1-dimetilmetilozosiyanat (TMI) ile makromonomerleri meydana getirilmiştir. Bu makromonomerlerin stirenle kopolimerizasyonu yapılarak  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri Jaacks ve Macret's metodu ile hesaplanarak  $r_1$  değerinin sıfıra yakın olduğu hesaplanmıştır [31].

Asitli ve temel numune ilaçların yağ emiciliği ve onların Poli (N,N-Dimetil Aminoetil Metakrilikasit) aşısı Poli (Viniliden Florür) (DMAEMA-PVDF) membran üzerine etkisi incelenmiş ve serum proteinlerinin (albumin,IgG) ve hormonların (kortizol, troksin (T<sub>4</sub>F) ve tirotropin (TSH)) da ilaçların emilmesine etkisi üzerinde çalışılmıştır. Yapılan 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 [32].

Beş farklı DMMAm içeren ısıya duyarlı poli(2-dietilaminoetil metakrilat)-ko-(N,N-dimetil akrilamid) [P(DEAEMA-co-DMMAm)] hidrojelleri gözenek oluşturucu ajan olarak sodyum karbonat eklenerek ve ekmeden sentezlenmiş ve sentezlenen hidrojeller, kuru jel yoğunluk ölçümleri, elektron mikroskop taraması ve şişme oranı saptanması ile tanımlanmıştır. Gözenek oluşturma ajanı ve DMMAm içeriğinin şişme oranına, polimer-çözücü etkileşimine ve ortalama molekül ağırlığına etkisi tartışılmıştır. Gözenekli hidrojellerin şişme oranları, aynı tip hidrojellerden çok daha hızlıdır. Faz geçiş sıcaklığının aşağısında bir sıcaklıkta, makrogözenekli hidrojeller gözeneksiz hidrojellere kıyasla sulu ortamda daha yüksek şişme oranı göstermiş ve daha büyük miktar suyu içine çekmiştir. Elektron mikroskop taraması hidrojelin makrogözenek ağ yapısının, polimerizasyon tepkimesi esnasında gözeneklendirme metotları uygulanarak ayarlanabildiği göstermiştir [33].

Tersinir ilave fragment zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) yoluyla 80°C'de başlatıcı olarak AIBN ve çözücü olarak dioksan kullanılarak triblok kopolimer poli(etilen oksit)-b-poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat) -b- poli(N-izopropilakrilamid) (PEO -b- DMAEMA -b- PNIPAAm) sentezlemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda polimerizasyon verisi her iki RAFT sürecinin kontrol edilebilir olduğunu göstermiştir. (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 [34].



Metil metakrilat, 2-(dimetilamino)etil metakrilat ve hekzaetilenglikol metakrilat kısımlarını içeren üç izomerik, doğrusal ve eş molar amfifilik ABC tri-blok kopolimerleri Grup Transfer Polimerizasyonu (GTP) sentezlenmiştir. ABC, BAC, ACB ve rastgele ter polimer hazırlanmış ve bu kopolimerlerin molekül ağırlıkları ve bileşimleri, Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ve <sup>1</sup>H-NMR ile belirlenmiştir. Sulu çözeltideki kopolimerlerin bulanma noktaları ve hidrodinamik çaplarının ölçümleri yapılmıştır [35].

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 göstermiştir. 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 araştırılmış. Dielektrik parametrelerin frekansla azaldığı ve sıcaklıkla belirli bir değere kadar artarak sonra azaldığı gözlenmiştir [36].

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 <sup>1</sup>H-NMR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Dielektrik ölçümler Quadtech 7600 LCR meter empedans analizör ile yapılmıştır. Plakalar halinde hazırlanan 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 gözlenmiştir [37].

2-4-diklor fenil metakrilat ve N-vinilpirilidon monomerlerinden değişik besleme oranlarındaki kopolimerleri dimetil formamid çözücü ortamında AIBN katalizörlüğünde 70°C' lik sıcaklıkta sentezlenmiştir. Kopolimerin karakterizasyonunda IR spektrumlarına bakılmıştır. Kopolimerlerin kesin bileşimlerine UV

spektrofotometresinde bakılmış. Polimerlerin reaktivite oranları Finemann-Ross lineer metodu ile belirlenmiş. 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 [38].

Bu çalışmada dinafto[2,1-b] furan-2-yl-methanon elde etmek için 2-hidroksi-1-naftolaldehit, 1,3-dikloraseton ve  $KCO_3$  kullanılmıştır. Dinafto[2,1-b] furan-2-yl-methanon bileşiğindeki oksijeni uzaklaştırmak için  $NaBH_4$  kullanılmış. N-oksim bileşiği dinafto[2,1-b] furan-2-yl-methanon ve hidrosilamin'den elde edilmiştir. N-oksim eter bileşiklerinin alkil ve halojen gruplu bileşikleri hazırlanmış. Bileşik hazırlamak için hidrazin monohidrat etanol ortamında reflaks edilmiştir. Bileşikler sentezlenirken  $NaOH$  kullanılmış. Sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri çeşitli bakteri ve mantarlara karşı test edilmiştir. Hazırlanan bütün bileşiklerin mikroorganizmalara karşı seçici etkilerinin olduğu gözlenmiştir [39].

Serbest radikalik polimerizasyon tekniği ile 4-(1-metil-1-mesitil-3-klorobütil)-2-N-1,3-triazol-2-ylmetakrilamid (MCTMA), 2-[(5-metiloksiazol-3-yl)amino]-2-okso-etil metakrilat (IAOEMA) monomerlerinden 1,4-dioksan çözücü ortamında  $65^\circ C$  sıcaklıkta kopolimerler hazırlanmış. Hazırlanan kopolimerlerin karakterizasyonunda FT-IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR ve Jel geçirgenlik kromatografisi yöntemleri kullanılmıştır. Monomer reaktivite oranları Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös lineer metodları ile belirlenmiş. Monomer reaktivite oranları rastgele bir kopolimerleşme yönünde eğilimin olduğunu göstermiştir. Çeşitli bileşimdeki kopolimerlerin termal davranışları DSC ile incelenmiş termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Kopolimerlerin termal ayrışma aktivasyon enerjisini hesaplamak için Ozova metodu ve TGA gravimetrik yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen kopolimerlerin orta dereceli bakteri ve funguslara karşı etkilerinin olduğu gözlenmiştir [40].

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

sentezlenmiş. DMA ile hazırlanan katyonik diblok kopolimerlerin metil iyodür ve benzil klorür ile kuvaterner tuzları yapılmıştır. Oluşturulan tuzların verim hesabı ve pH kontrolleri yapılmış. Tuzların su ve sıcaklık ortamında miselleri hazırlanarak gösterdikleri davranışlar incelenmiştir [41].

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 hazırlanmış. Kopolimerlerin yapı aydınlatılması <sup>1</sup>H-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 belirlenmiş. Hazırlanan kopolimerlerin karakterizasyonu <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR 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 maximum soyma gücüne sahip olduğu ve tedavi edici özellikte olduğu saptanmıştır [42].

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 hazırlanmış. Hazırlanan kopolimerlerin karakterizasyonunda IR ve UV spektrofotometreleri kullanılmıştır. Kopolimerlerin reaktivite oranları Finemann-Ross lineer metodu ile belirlenmiş. Hazırlanan kopolimerlerin molekül ağırlıkları Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve intristik viskozite yöntemleri ile belirlenmiştir. Kopolimerlerin termal özellikleri azot atmosferi altında tayin edilmiş. Homopolimer ve kopolimerlerin mikroorganizmalara karşı antibakteriyal aktiviteleri test edilmiştir [43].

Düşük molekül ağırlıklı bir poli(eter keton) olan 1,4-fenil-dioksi-diasetilklorür; klorasetiklorür ve diklor alkenler(1,2-dikloretan ve diklormetan )’dan 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 fungusleri inhibe ettiği görülmüştür [44].

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 hazırlanmış. Elde edilen kopolimerlerin yapı aydınlatılmasında FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları kullanılmıştır. Polimer reaktivite oranları Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös lineer metodları ile belirlenmiş. Kopolimer oluşum dağılımları incelenmiş ve elde edilen kopolimer zincirlerinde MDAE etkisinin fazla olduğu görülmüştür [45].

Metakrilat monomeri 2,4-diklorfenil metakrilat( 2,4-DMA); 2,4-diklorfenil ( 2,4-DP) ve metakriloil klorür'den etanol ortamında sentezlenmiş. 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 <sup>1</sup>H-NMR spektrumları kullanılmış. Kopolimerlerin yapı aydınlatılmasında FT-IR ve UV spektrumlarına bakılmıştır. Kopolimerlerin reaktivite oranları Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös lineer metodları ile belirlenmiştir. Polimerlerin molekül ağırlıkları Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) yöntemiyle belirlenmiş. Polimerlerin termal kararlılıkları ve bozunma hızları gravimetrik olarak çalışılmıştır. Homo ve kopolimerlerin çeşitli bakteri, mantar ve funguslara karşı antimikrobiyal aktiviteleri test edilmiştir [46].

### **2.17. Kuvaterner Tuzları Üzerine Yapılan Çalışmalar**

Kuvaterner amonyum tuzları biyolojik aktif madde özelliğine sahip bileşiklerdir [47, 48]. Bakteri yüzeyi eksi (-) yük yoğunluğuna sahiptir kuvaterner tuzları pozitif yük yoğunluğunu artırarak antimikrobiyal etki göstermektedir. Aynı şekilde metakrilik kuvaterner amonyum monomer ve polimerleri de biyolojik aktif madde özelliğine sahiptirler [49, 50] ve elektrik iletkenliği gösterirler [51, 52, 53, 54]. İletkenlik tuz iyonlarının hareketliliğine bağlıdır. Polimer zinciri üzerindeki herhangi bir yere koordine olan iyon, zincirin normal eğilip bükülme hareketleri sırasında bir başka zincirin koordinasyon noktasına geçer ve iletkenlik sağlanır. Kuvaterner tuzları 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 [55, 56, 57, 58, 59].

## 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-Klor-1-Naftol ve Sodyum Metakrilat kullanıldı. Potasyum Karbonat havanda dövülmüş olarak kullanıldı. Çözücü olarak Merck marka Asetonitril kullanıldı. Açılma için Merck marka Klorasetilklorür kullanıldı. Monomerin kendi kendine polimerleşmesini önlemek amacıyla Merck marka Hidrokinon kullanıldı. Katalizör olarak TEBAC ve NaI kullanıldı. Kurutucu olarak susuz Magnezyum Sülfat kullanıldı.

Polimerizasyonda çözücü olarak Merck marka 1,4-Dioksan kullanıldı. Kopolimerleri çöktürmek için hekzan ve hekzan-su karışımı kullanıldı. Argon gazı 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, 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,  $\text{CaCl}_2$  tüpü yardımıyla reaktiflerin uygun çözücülerde çözülmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen polimer moleküllerinin yapı aydınlatılmasında ise; elementel analiz, TG-DTA/ DSC analiz tekniği, FTIR ve NMR spektrofotometre, dörtlü uç elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği ve antimikrobiyal disk yöntemi tekniklerinden faydalanılmıştır. FTIR spektroskopisi tekniğiyle polimer molekülündeki fonksiyonel grupların yerleri tespit edilmiştir. Polimerlerin IR spektrumları, polimerin uygun çözücü kullanılarak NaCl pencere üzerinde ince film haline getirilmesiyle 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 bilgi edinilmiştir. Polimer moleküllerinin  $\text{CDCl}_3$  ve DMSO'te çözülerek alınan NMR spektrumlarının yorumlanmasında NMR korelasyon tabloları, bazı yardımcı kitaplar ve çeşitli literatür bilgilerinden faydalanılmıştır.

Elementel analizler ve IR analizleri Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde, TG-DTA/DSC ve GPC ölçümleri Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde-Elazığ, NMR analizleri Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde-Sakarya, İyonomerlerin elektriksel iletkenlik analizleri Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde-Elazığ, Biyolojik aktivite analizleri Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümünde-Elazığ yapılmıştır.

### **3.4. Reaksiyonlarda Kullanılan Kimyasal Maddelerin Hazırlanması**

#### **3.4.1. Asetonitrilin Saflaştırılması**

Adi damıtma düzeneğine alınan merck marka 1 litre asetonitril mantolu ısıtıcı üzerinde sıcaklığı kontrol altında tutularak asetonitril'in susuz kısmı tamamen geçinceye kadar damıtıldı. Asetonitril damıtılırken damıtma düzeneğinin içerisine 100-150 gr fosfor penta oksit (  $P_2O_5$  ) konularak renk giderilmesi ve safsızlık sağlandı. Damıtılan asetonitril içerisine 100 gr kadar susuz  $MgSO_4$  eklenerek 1 gün bekletildi. Bekletilen asetonitril içerisindeki  $MgSO_4$  süzöldükten sonra reaksiyonlarda kullanılacak asetonitril hazır hale getirildi.

#### **3.4.2. DEAEMA Ticari Monomerinin Saflaştırılması**

Ticari olarak satılan monomerler depolanırken özellikle ışığa maruz kaldıklarında kendiliğinden polimerleşmemeleri için içlerine durdurucu (inhibitör) denen kimyasallar konularak saklandığından kullanımdan önce bunların uzaklaştırılması gerekir. Durdurucu olarak genellikle hidrokinon molekülü kullanılır. Bu işlemde %5'lik KOH çözeltisi hazırlandı, hazırlanan bu çözelti ayırma hunisine alınan DEAEMA monomeri üzerine ilave edildi. Ekstrakte işlemi yapıldıktan sonra fazların ayrılması beklendi ve bu esnada durdurucu bazlı kısma geçti. Aynı işlem birkaç defa tekrar edildi, en sonunda monomer birkaç defa su ile yıkanarak pH'sı kontrol edildi. Bazlı kısım tamamen atılmış olacağı için monomerin içerisinde kalabilecek suyu uzaklaştırmak amacıyla kavrulmuş susuz  $MgSO_4$  kurutucusu konularak bir gün bekletildi ve süzöldü böylece DEAEMA monomeri polimerizasyona hazır hale getirildi.

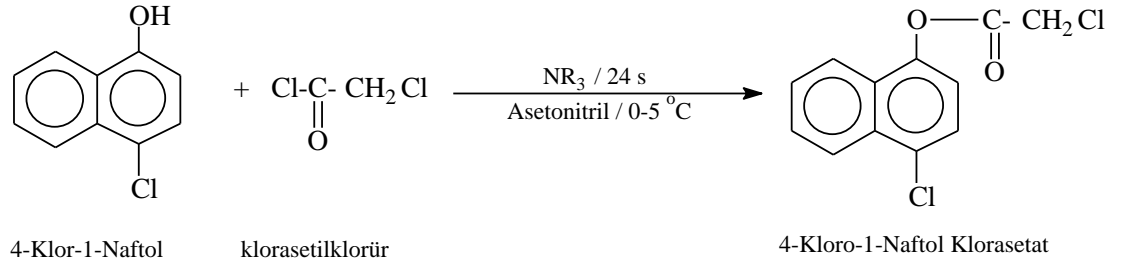
### **3.5. 2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat (CINOEMA) Monomer ve Homopolimerinin Sentezi**

Yapılan çalışmada 2-(4-Kloro-1-Naftiloksi) – 2 – Oksoetil Metakrilat (CINOEMA) monomeri sodyum metakrilat ve 4-Klor-1-Naftol kullanılarak sentezlendi.



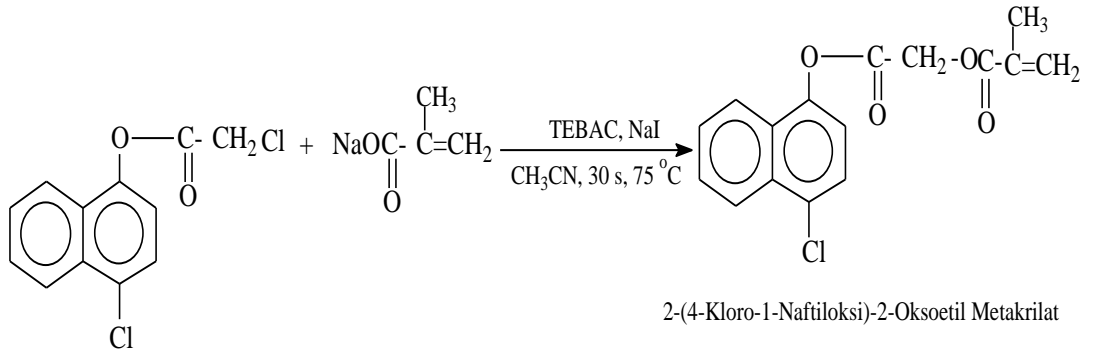
0.028 mol (5g) 4-Klor-1-Naftol 50 ml asetonitril içerisinde çözüldü. Daha sonra 5.8 ml trietilamin ilave edildi. Bu karışım buz banyosuna alındı. Mekanik karıştırıcıyla karıştırılmak suretiyle üzerine damlatma hunisiyle damla damla 3.4 ml (0.042 mol) klorasetilklorürden ilave edildi ve reaksiyon çeker ocak içerisinde 24 saat süresince karıştırıldı. Elde edilen karışım süzülür geriye kalan süzüntü rotavapordan geçirilerek içerisindeki asetonitril uzaklaştırıldı.

Reaksiyon denklemi:



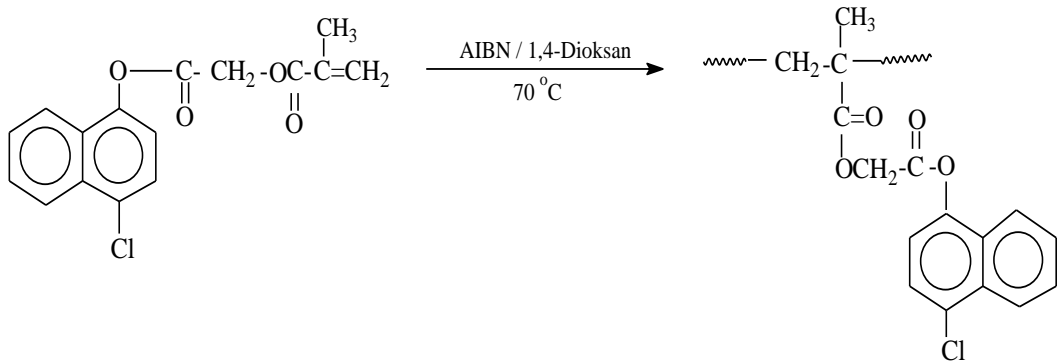
Elde edilen katı madde havada kurutuldu. Kurutulmuş ürün 10g kadar geldi. Daha sonra bu ürün 80ml asetonitrilde çözüldü, üzerine 5.00g sodyum metakrilat ve 0.5g TEBAC (reaksiyonu katalizlemek amacıyla; Trietil Benzil Amonyum Klorür) ilave edildi. Katalizör olarak 0.3g NaI ve polimerleşmeyi önlemek amacıyla çok az miktarda hidrokinon ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 75°C'de 30 saat süresince manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmak suretiyle tamamlandı.

Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:



Reaksiyon tamamlandıktan sonra ürün ekstraksiyon balonuna alınarak üzerine %5'lik NaOH çözeltisi eklendi. Üzerine fazla miktarda eter ilave edilerek ( 4 defa eterle, 5 defa saf su ile) ekstrakte edildi. Ekstraksiyon düzeneğinden iki tane kurularak madde kaybı en aza indirilmiştir. Ekstrakte edilen ürün içerisine kurutucu olarak susuz MgSO<sub>4</sub> ilave edildi ve bir şişede 24 saat bekletilerek suyunun uzaklaşması sağlandı. Daha sonra süzülerek süzüntü rotavapordan geçirildi ve içindeki eter ve asetonitril 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 Ar (g) geçirildi ve polimerizasyon tüpü parafilmle kapatılıp polimerizasyonun gerçekleşmesi için su banyosunda 24 saat bekletildi. Oluşan polimer Etil Alkol'de çöktürüldü. Polimerizasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



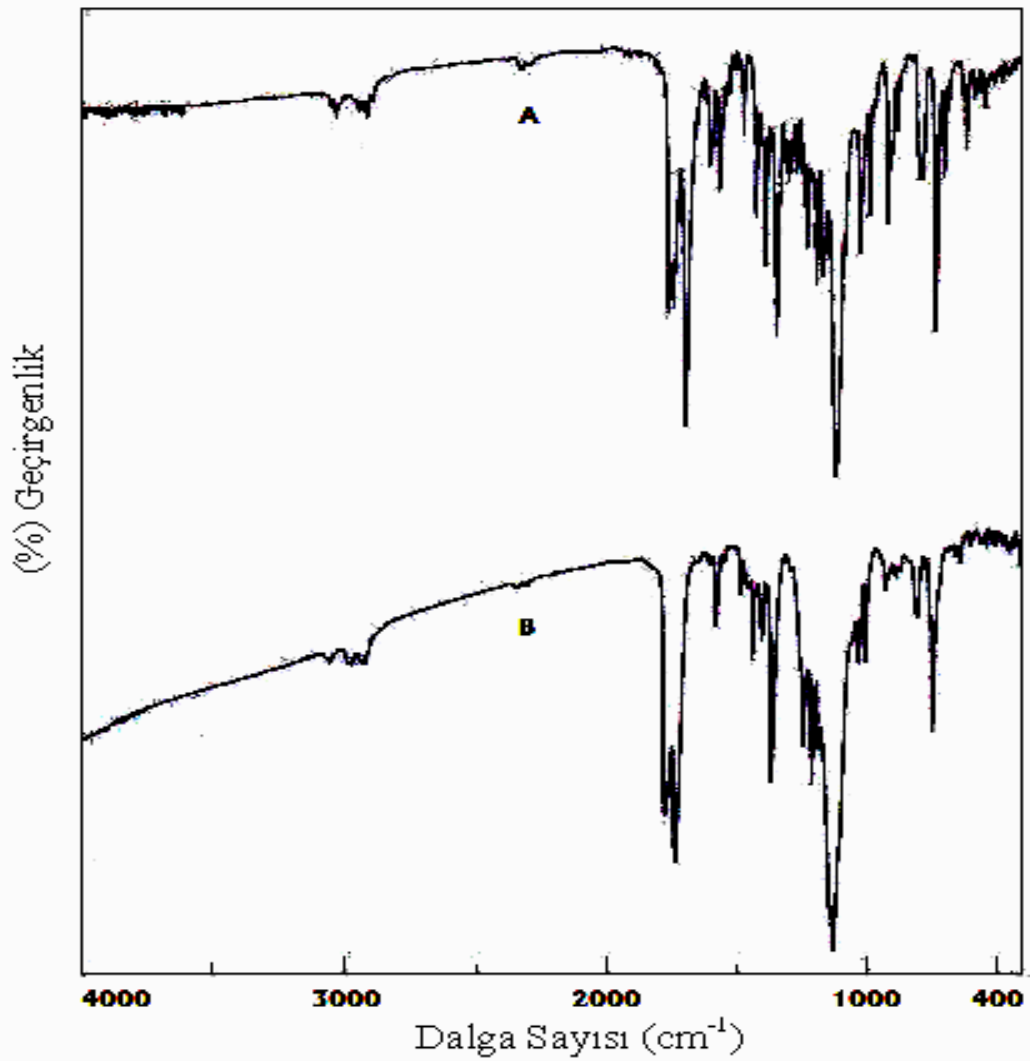
Poli[2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat]

### 3.5.1. CINOEMA Monomerinin Karakterizasyonu

Monomer ve homopolimerinin IR spektrumu Jasco 460 FTIR spektrofotometresi yardımıyla alındı. CINOEMA monomerinin FTIR spektrumu aşağıda Şekil-3.1 (A)'da, homopolimerinin FTIR spektrumu (B)' de verilmiştir.

Şekil-3.1 incelendiğinde 3072 cm<sup>-1</sup> de görülen pik aromatik C-H bağlarına ait gerilme titreşimleridir. 2959 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik alifatik -C-H, 1600-1506 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen pikler aromatik C=C bağlarına ait gerilme titreşimleridir.

Ester karboniline ait iki C=O pikinden; Aromatik gruba yakın olanın  $1785\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=CH<sub>2</sub> grubuna yakın olanın ise  $1730\text{ cm}^{-1}$ 'de olduğu görülmektedir. C-O-C absorpsiyonu  $1138\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir.  $945\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  aralığında C-H eğilme titreşimleri,  $763\text{ cm}^{-1}$ 'de Aromatik yapıya bağlı halojen gerilme titreşimleri [ C-Cl ] görülmektedir. Şekil-3.1 (A)'da  $1626\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen C=CH<sub>2</sub> bağına ait pikin (B)'de kaybolması polimerin sentezlendiğinin kanıtıdır.



Şekil-3.1. CINOEMA Monomeri (A) ve homopolimerinin (B) FT-IR Spektrumu.

### 3.6. Kopolimer Sentezi

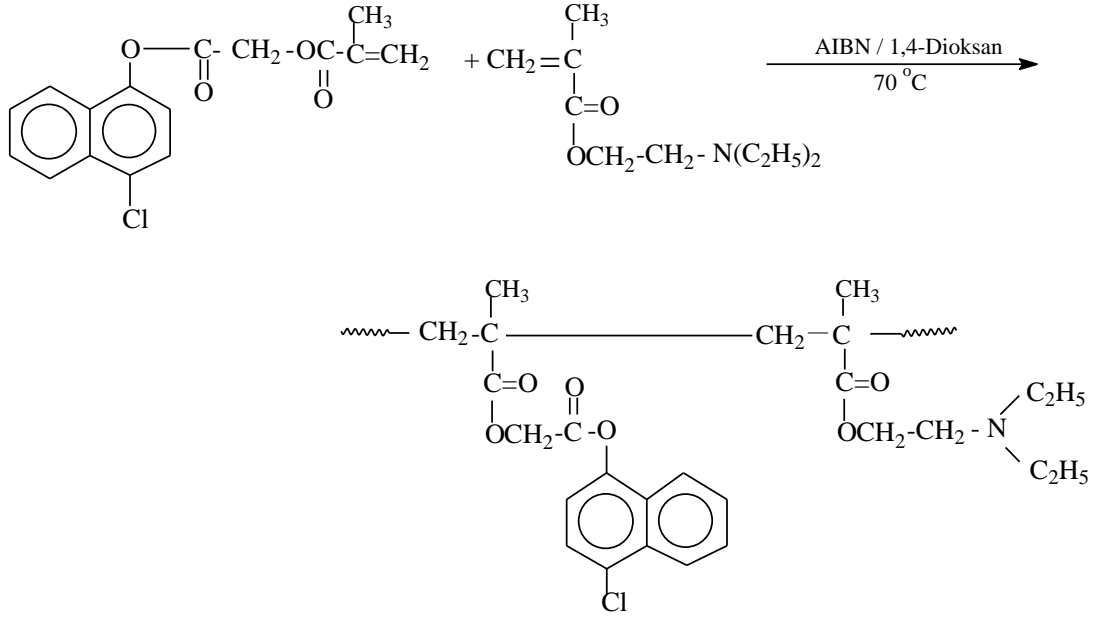
#### 3.6.1. CINOEMA - DEAEMA Kopolimerlerinin Sentezi

CINOEMA ve 2- (Dietilamino )Etil Metakrilat (DEAEMA) monomerlerinden tabloda belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlanmıştır.

**Tablo-3.1** CINOEMA ve DEAEMA Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri.

Örnek	% (CINOEMA) mol	% (DEAEMA) mol	CINOEMA (g)	DEAEMA (g)
1	10	90	0.6090	3.3300
2	25	75	1.5225	2.7750
3	40	60	2.4360	2.2200
4	50	50	3.0450	1.8500
5	60	40	3.6540	1.4800
6	75	25	4.5675	0.9250
7	90	10	5.4810	0.3700

CINOEMA ve 2- (Dietilamino )Etil Metakrilat (DEAEMA) 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 (0.44055 g) AIBN (başlatıcı; Azobisisobütironitril) 9 ml 1,4-Dioksanda çözüldü ve monomer bulunan polimer tüplerinin her birine 1 er ml ilave edildi. Daha sonra deney tüplerinin her birine 14 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 hekzan + suda çöktürüldü. CINOEMA-ko-DEAEMA polimer sistemi için reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.

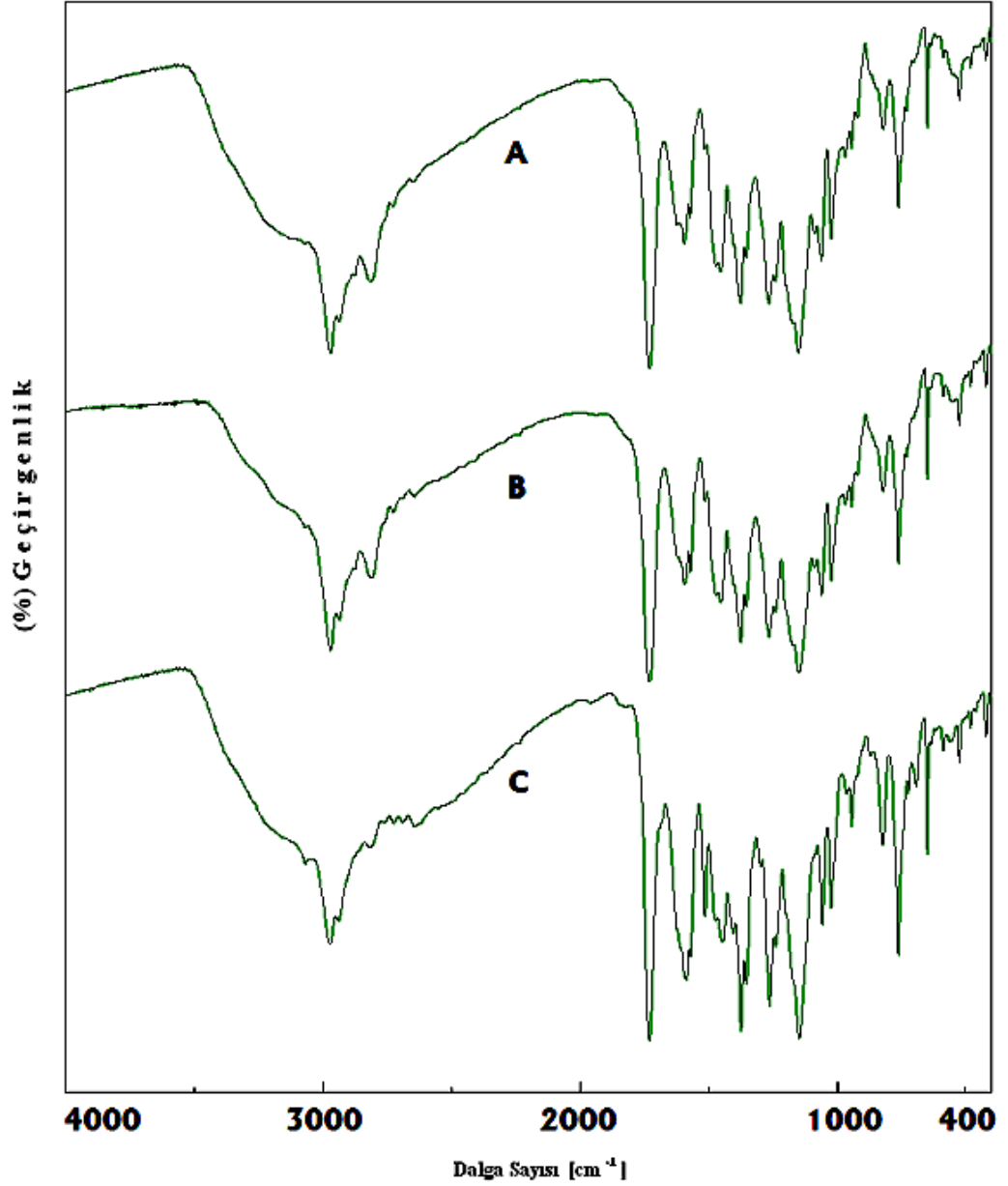


### 3.6.2. Kopolimerlerin Çöktürülmesi

Çöktürme işleminde her kopolimer için 7 adet beher hazırlandı. Bu beherler 1'den 7'ye kadar numaralandırıldı. Bir nolu behere 100 ml çöktürücü konuldu ve manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılmak suretiyle bir nolu tüpten alınan kopolimerden damla damla ilave edildi. Bu işleme tüpteki kopolimer bitinceye kadar devam edildi. Damlatma işleminin bittikten sonra 5 dk daha karıştırma işlemine devam edildi ve beher, içindeki kopolimerin tamamen çökmesini sağlamak amacıyla 1-2 saat kadar karıştırılmadan bekletildi. Kopolimer tamamen çöktükten sonra süzgeç kağıdında süzülerek etüvde kurumaya bırakıldı. Polimer içerisinde monomer kalmaması için tekrar çözülüp aynı şekilde çöktürüldü ve süzüldü. Kurutulan kopolimer havanda toz haline getirildikten sonra cam şişede saklandı. Bütün kopolimer sistemleri için aynı işlem uygulandı.

### 3.7. CINOEMA - DEAEMA Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu

Şekil-3.2’de CINOEMA ve DEAEMA monomerleri ile sentezlenen 3 ayrı kopolimer örneği için IR spektrumu verilmiştir.



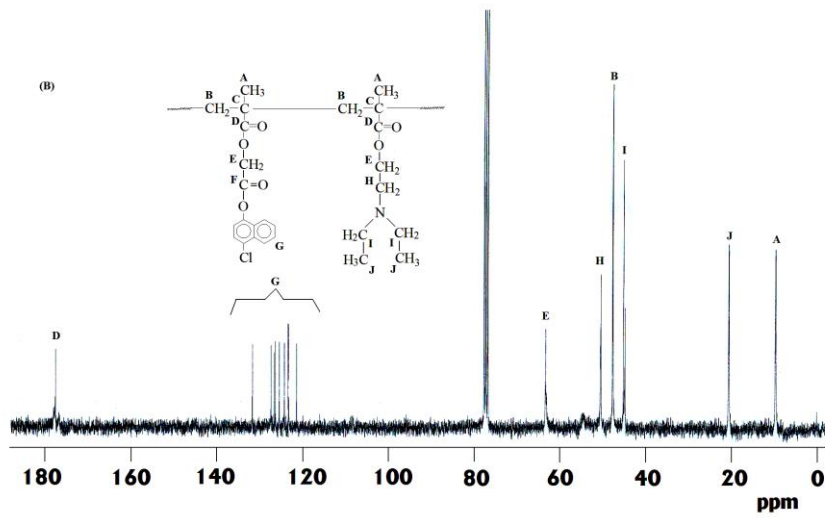
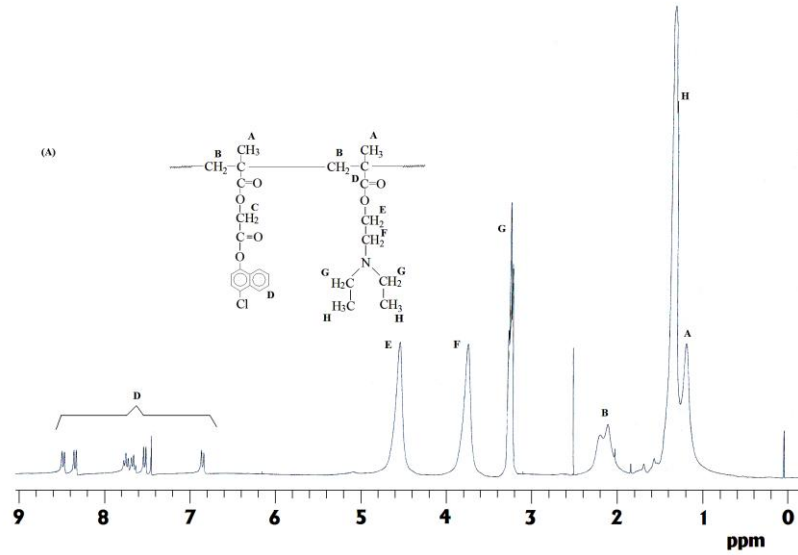
Şekil-3.2. Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA) (A) [0.12:0.88]; (B) [0.26:0.74]; (C) [0.41:0.59]’nin FT-IR Spektrumları

Spektrum incelendiğinde  $3070\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $1600\text{-}1513\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen pikler sırasıyla CINOEMA'dan gelen kopolimer için karakteristik olan aromatik C-H ve C=C bağlarından kaynaklanmaktadır.  $2953\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik alifatik C-H,  $1740\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ester karbonil (C=O) grubuna,  $1144\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C-O-C bağına ait gerilme titreşimleridir.  $952\text{-}648\text{ cm}^{-1}$  aralığında C-H eğilme titreşimleri ve  $762\text{ cm}^{-1}$ 'de C-Cl gerilme titreşimleri görülmektedir.  $1404\text{ cm}^{-1}$  de görülen pik DEAEMA'dan gelen kopolimer için karakteristik olan alifatik tersiyer amin (-C-N) bağlarından kaynaklanmaktadır. Eğer bileşiğin yapısı alifatik tersiyer amin değil de aromatik tersiyer amin olsaydı (C-N) titreşimleri  $1355\text{ cm}^{-1}$ 'de görülecekti.

Şekil-3.3-5'te CINOEMA ve DEAEMA monomerleri ile sentezlenen 3 ayrı kopolimer örneği için  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları ve spektrum üzerinde molekül yapı değerlendirilmeleri görülmektedir.

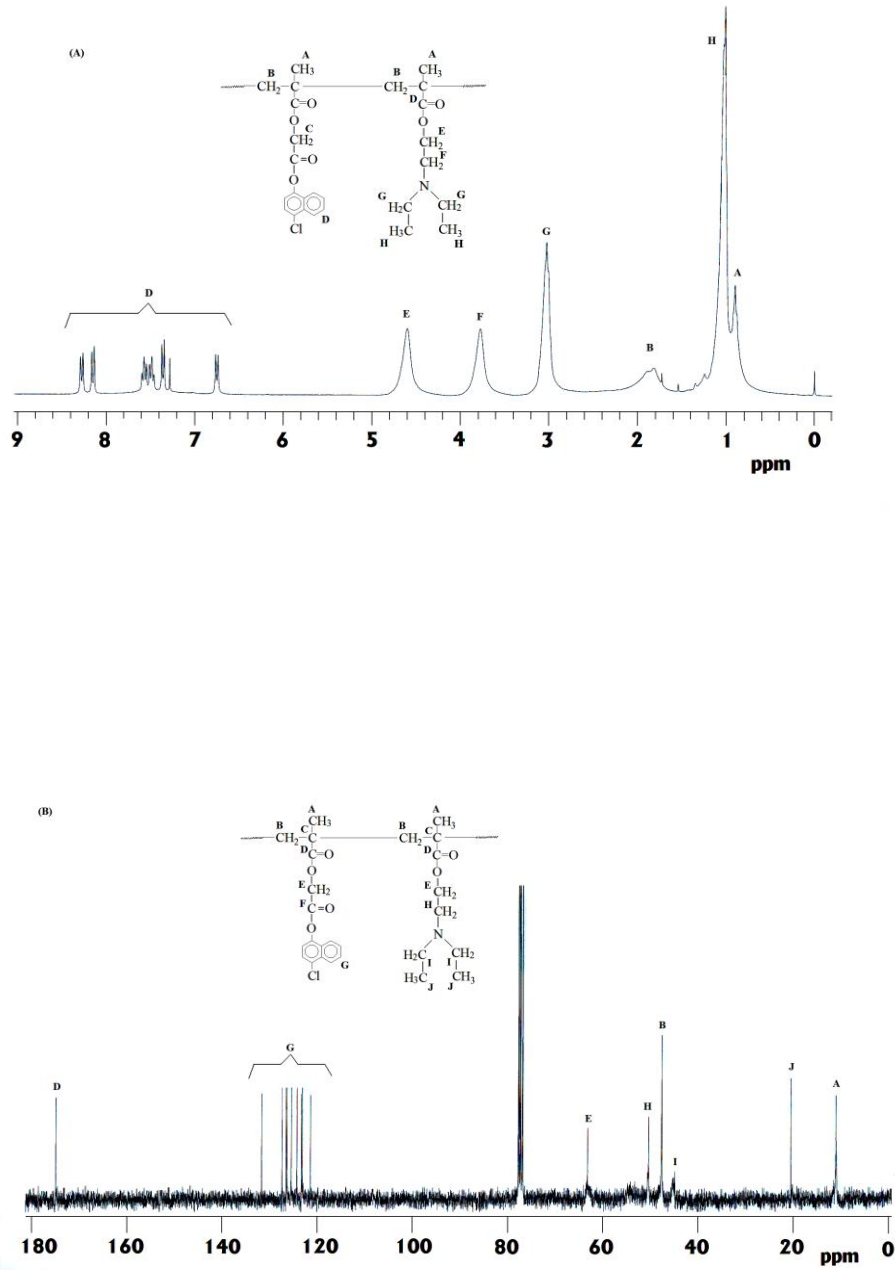
CINOEMA-DEAEMA kopolimer sisteminin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna bakıldığında  $1,5\text{ ppm}$ 'de N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> protonlarına ve  $3,4\text{ ppm}$ 'de N-CH<sub>2</sub> protonlarına ait görülen sinyaller DEAEMA'a ait karakteristik piklerdir.  $8,6\text{-}6,8\text{ ppm}$ 'de aromatik halka protonlarına ait görülen sinyaller CINOEMA'a ait karakteristik piklerdir. (O-CH<sub>2</sub>) grubu protonları  $4,6\text{ ppm}$ 'de absorpsiyon yapmıştır. Her iki monomerden gelen  $\alpha$ -metilen protonları  $1,4\text{-}1,3\text{ ppm}$  aralığında absorpsiyon yapmışlardır.

CINOEMA-DEAEMA kopolimer sisteminin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumuna bakıldığında  $14\text{ ppm}$ 'deki sinyal yapıdaki CH<sub>3</sub> grubundaki karbondan kaynaklanmaktadır.  $20\text{ ppm}$ 'deki sinyal -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> karbon piki,  $45\text{ ppm}$ 'de N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> karbon piki,  $63\text{ ppm}$ 'de DEAEMA'daki O-CH<sub>2</sub> karbon piki,  $120\text{-}130\text{ ppm}$ 'de aromatik halka karbonlarının pikleri ve  $178\text{ ppm}$ 'de C=O karbon piki görülmektedir.

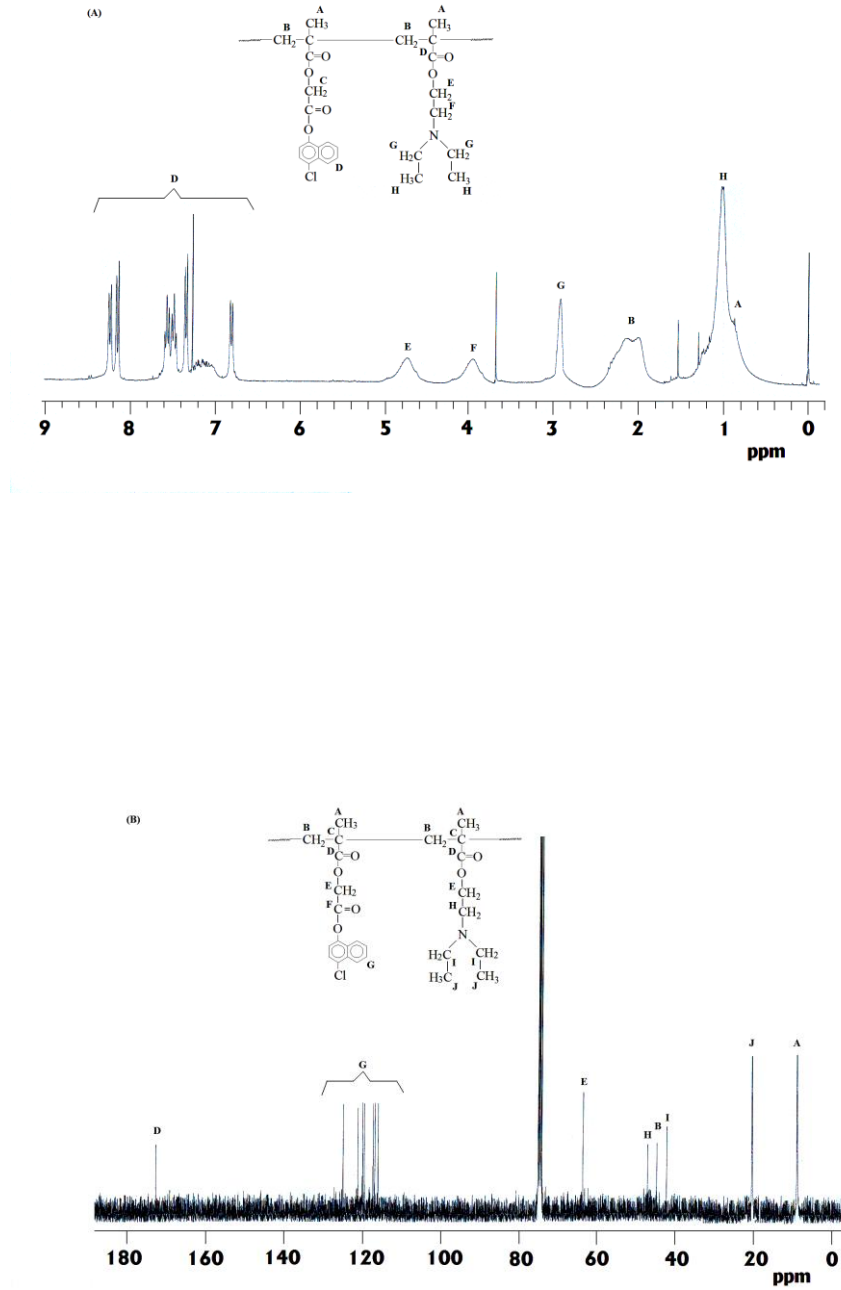


Şekil-3.3. Poli(CINOEMA -ko- DEAEMA); [0.12:0.88]'nm (A) <sup>1</sup>H-NMR, (B) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.





Şekil-3.4. Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA); [0.26:0.74]'nm (A) <sup>1</sup>H-NMR, (B) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.



Şekil-3.5. Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA); [0.41:0.59]'nin (A) <sup>1</sup>H-NMR, (B) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.

### 3.8. CINOEMA - DEAEMA Kopolimer Sistemi için Monomer Besleme Oranları

Tablo-3.2’de 2- (Dietilamino )Etil Metakrilat (DEAEMA) 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 <sub>1</sub> )	DEAEMA(M <sub>2</sub> )			CINOEMA(m <sub>1</sub> )	DEAEMA(m <sub>2</sub> )
1	0.10	0.90	9.1	7.144	0.03	0.97
2	0.25	0.75	7.6	6.157	0.12	0.88
3	0.40	0.60	7.2	5.796	0.16	0.84
4	0.50	0.50	8.0	4.831	0.26	0.74
5	0.60	0.40	9.2	4.614	0.28	0.72
6	0.75	0.25	10.1	3.542	0.41	0.59
7	0.90	0.10	8.6	2.495	0.55	0.45

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<sub>1</sub>) molekül ağırlığı = 304.5 g/mol

DEAEMA (M<sub>2</sub>)molekül ağırlığı = 185 g/mol

m<sub>1</sub> = M<sub>1</sub>’in mol kesri

m<sub>2</sub> = M<sub>2</sub>’nin mol kesri

Örnek-1 için Hesaplama :

$$\% M_2 = \frac{7.144 \times 185}{14} = 94.40$$

$$\% M_1 = 100 - 94.40 = 5.60$$

$$m_1 = \frac{5.60}{304.5} = 0.018$$

$$m_2 = \frac{94.40}{185} = 0.510$$

$$\% m_1 = \frac{0.018}{0.018+0.510} = 0.03$$

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

$$\% m_2 = 1 - 0.03 = 0.97$$

Diğer örnekler içinde elementel analiz sonuçları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

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

Örnek-1 için Hesaplama:

$$F = \frac{M_1}{M_2} = \frac{0.10}{0.90} = 0.111$$

$$f = \frac{m_1}{m_2} = \frac{0.03}{0.97} = 0.031$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} = \frac{0.111(0.031-1)}{0.031} = -3.470$$

$$H = \frac{F^2}{f} = \frac{(0.111)^2}{0.031} = 0.397$$

$H_{\max}$  ve  $H_{\min}$  değerlerinden  $\alpha$  değeri

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

$$\alpha = (66.285 \times 0.397)^{1/2} = 5.130 \text{ olarak bulunur.}$$

$$\eta = \frac{G}{(\alpha + H)} = \frac{-3.470}{(5.130 + 0.397)} = -0.628$$

$$\xi = \frac{H}{(\alpha + H)} = \frac{0.397}{(5.130 + 0.397)} = 0.072$$

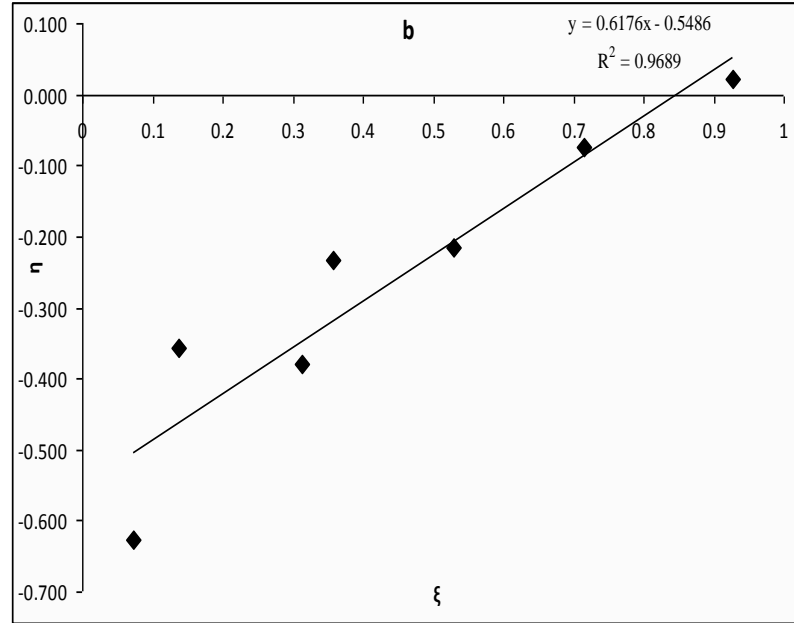
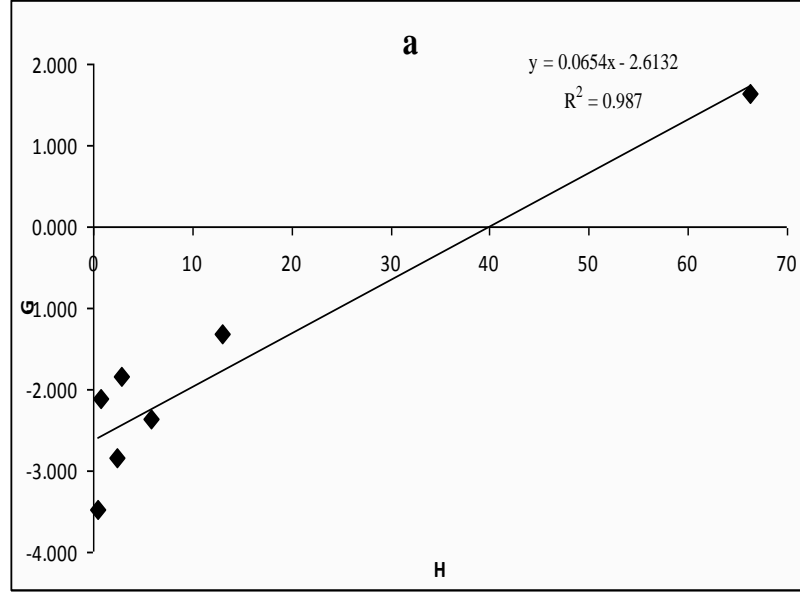
**Tablo 3.3.**(CINOEMA/DEAEMA)Kopolimer Sistemi için F-R ve K-T Parametreleri

$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta = G/(\alpha + H)$	$\xi = H/(\alpha + H)$
0.111	0.031	-3.470	0.397	-0.628	0.072
0.333	0.136	-2.116	0.815	-0.356	0.137
0.666	0.190	-2.839	2.334	-0.380	0.313
1.000	0.351	-1.849	2.849	-0.232	0.357
1.500	0.389	-2.356	5.784	-0.216	0.530
3.000	0.695	-1.316	12.950	-0.073	0.716
9.000	1.222	1.635	66.285	0.023	0.928

Reaksiyon Şartları : Çözücü : 1,4-dioxan ; dönüşüm < 10% ;  $\alpha$  (keyfi sabit) =  $(H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2} = 5.130$

### 3.9. CINOEMA - DEAEMA Kopolimer Sistemi için Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Finemann Ross parametrelerinden G'ye karşılık H değerleri, Kelen-Tüdös parametrelerinden  $\eta$ 'ye karşılık  $\xi$  değerleri grafiğe geçirildi.



**Şekil-3.6.** Elementel Analiz Sonuçlarından CINOEMA ( $r_1$ ) ve DEAEMA ( $r_2$ ) Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktivite Oranlarını Belirlemek için; (a) FR ve (b) KT Grafikleri.

(a) grafiği;

$G = H r_1 - r_2$  ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrudan  $G = 0$  için  $H = 39.957$  ve  $H = 0$  için  $G = 2.6132$  değerleri bulundu.

$H = 0$  için  $G = r_2 = 2.6132$

$G = 0$  için  $H = r_2 / r_1 = 39.957$  ise  $r_1 = 2.6132 / 39.957 = 0.0654$  olarak hesaplandı.

(b) grafiği;

$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha$  ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrudan  $\xi = 0$  için  $\eta = 0.5486$  ve  $\eta = 0$  için  $\xi = 0.8883$  değerleri bulundu.

$\xi = 0$  için  $\eta = r_2 / \alpha = 0.5486$  ( $\alpha = 5.130$ )  $0.5486 = r_2 / 5.130$ 'dan  $r_2 = 2.814$

$\eta = 0$  için  $\xi = [(r_2 / \alpha) / (r_1 + r_2 / \alpha)] = 0.8883$ 'den

$[(2.814/5.130) / r_1 + (2.814/5.130)] = 0.8883$ 'den  $r_1 = 0.069$  olarak hesaplandı.

Hesaplanan reaktivite oranları Tablo-3.4'te verilmiştir.

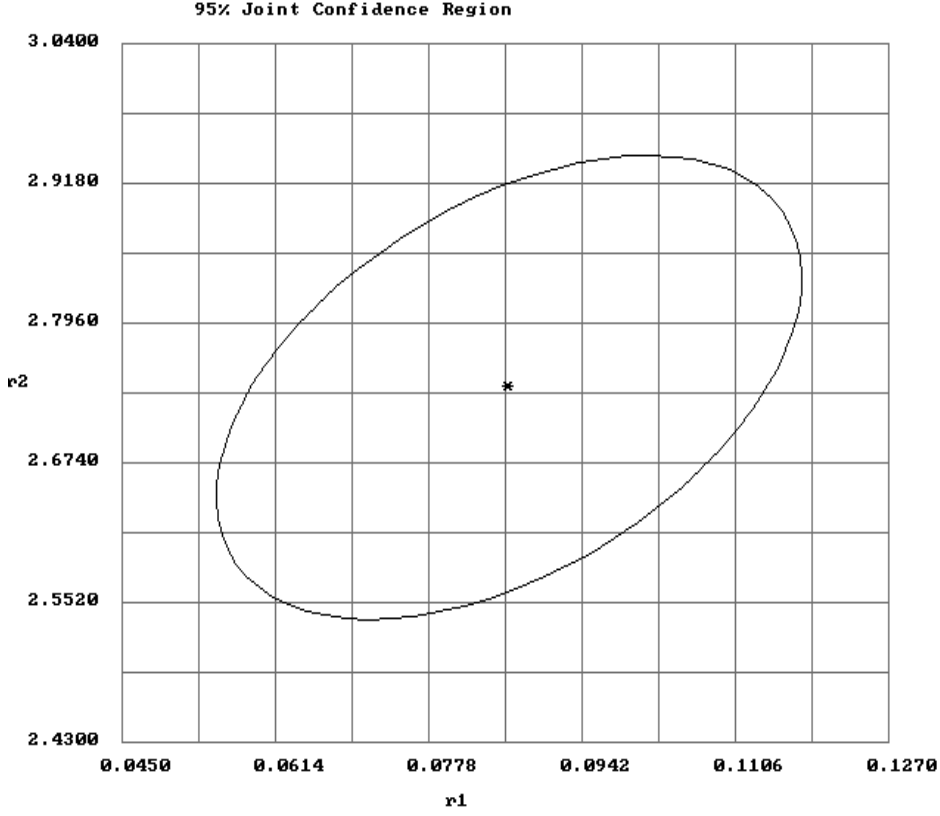
**Tablo-3.4.** CINOEMA ile DEAEMA Kopolimerizasyon Sistemi için Serbest Radikal Kopolimerizasyonundan Hesaplanan Monomer Reaktivlik Oranı Değerleri.

Metod	$r_1^a$	$r_2^a$	$r_1 r_2$
Fineman-Ross	0.065	2.613	0.1698
Kelen-Tüdös	0.069	2.814	0.1941
RREVM	0.067	2.740	0.1836

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

Elde edilen sonuçlar kopolimerin uzun DEAEMA birimleri arasına serpiştirilmiş CINOEMA monomeri içeren zincirlerden oluştuğunu göstermektedir.  $r_1 r_2$  değerlerinden rastgele kopolimer sentezlendiği görülmektedir.

### 3.10. CINOEMA - DEAEMA Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan %95 Güvenirlilik Bölgesi

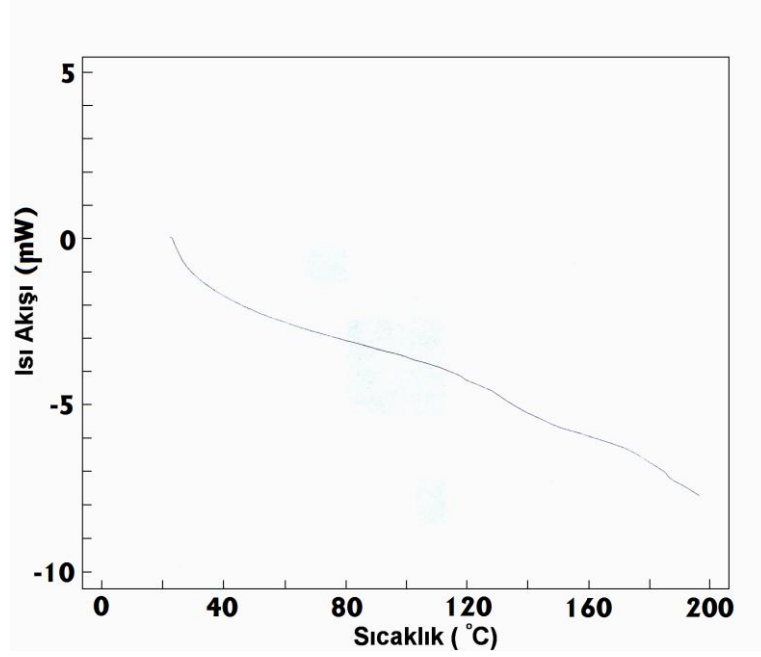


Şekil-3.7. CINOEMA – DEAEMA Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan  $r_1$  ve  $r_2$  Değerleri için % 95 Güvenirlilik Bölgesi.

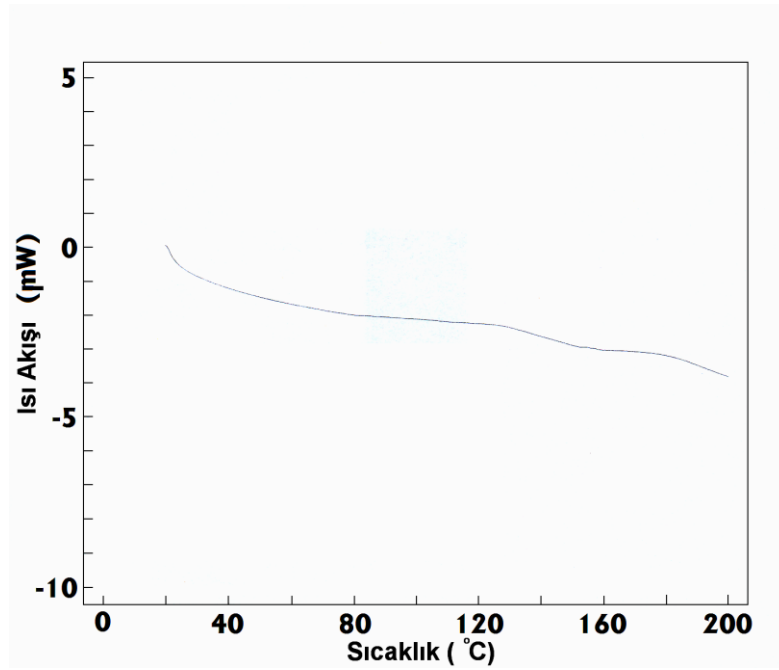
### 3.11. CINOEMA - DEAEMA Kopolimer Sistemi için Termal Analiz Sonuçları

Şekil-3.8 ve Şekil-3.9’da 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.

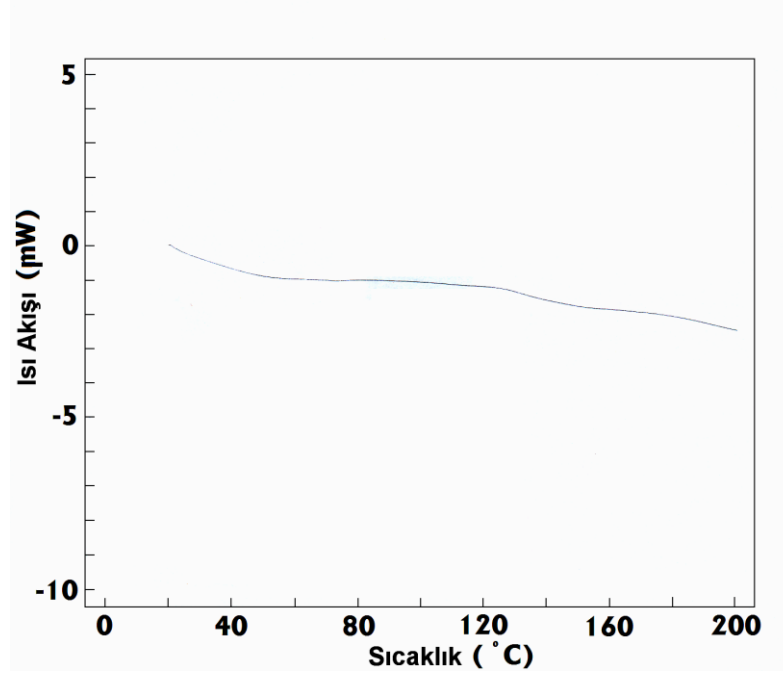




(A)



(B)



(C)

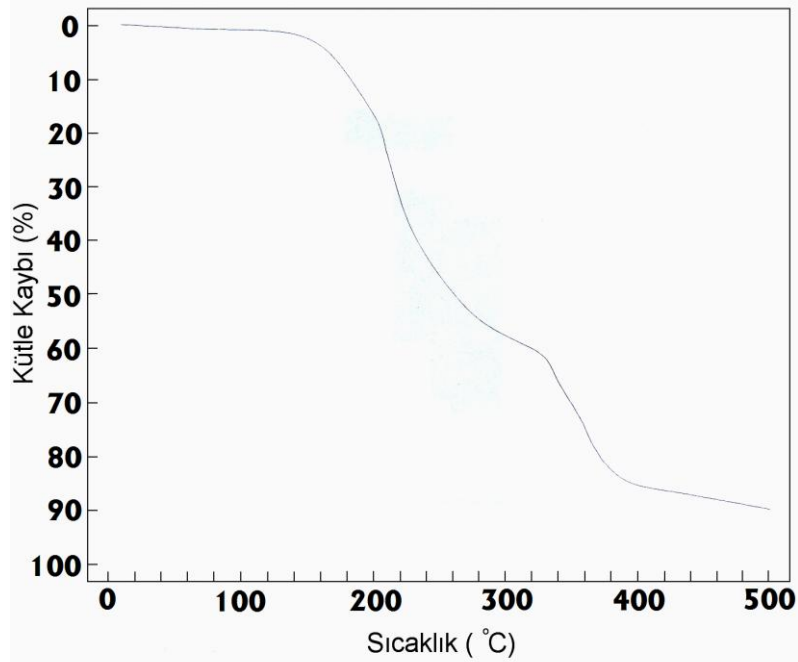
**Şekil-3.8.** Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA) (A) [0.12:0.88]; (B) [0.26:0.74]; (C) [0.41:0.59]'nın DSC Eğrileri.

Şekil-3.8'de Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA) sistemlerinin DSC termogramları verilmiştir. (A) termogramı Poli(CINOEMA -ko- DEAEMA) (0.12:0.88), (B) termogramı Poli(CINOEMA -ko - DEAEMA) (0.26:0.74) ve (C) termogramı Poli(CINOEMA -ko - DEAEMA) (0.41:0.59) sistemine aittir. (A) 138 °C'de, (B) 142 °C'de ve (C) 146 °C'de camsı geçiş sıcaklığı göstermiştir. Kopolimerdeki CINOEMA'nın miktarı arttıkça kopolimer örneklerinin camsı geçiş sıcaklık değerlerinin giderek arttığı görülmektedir. DSC termogramları polimerlerin endotermik bozunmalarını gösterir.

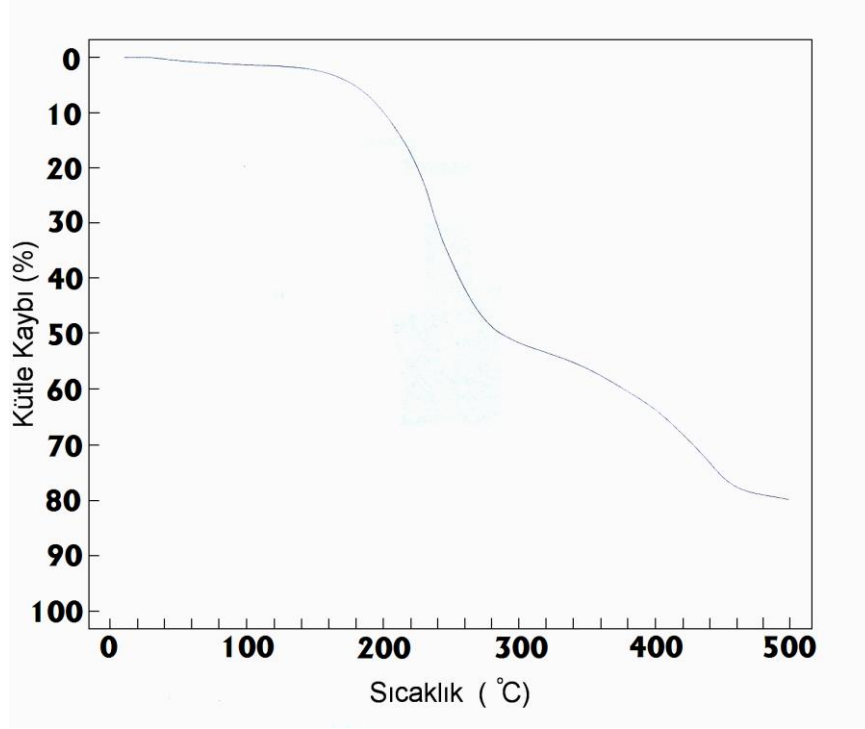
Camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için polimer örneği 5-8 mg'lık alüminyum kroze içerisinde 20 °C/min ısıtma hızıyla N<sub>2</sub> gazı atmosferinde ısıtılmıştır. Bütün kopolimerler tek camsı geçiş sıcaklığı gösterirler.

Kopolimerlerin 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 hacme 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.

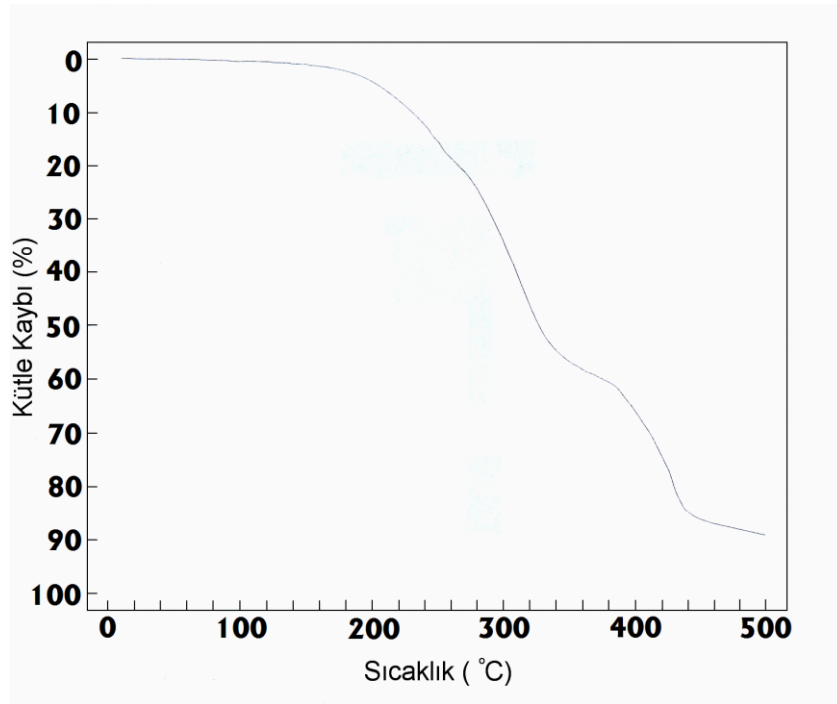
Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ile araştırılmış ve  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızıyla ısıtılarak ölçülmüştür. Polimerlerin termogramları Şekil-3.9'da görülmektedir. Burada CINOEMA – DEAEMA'nın farklı bileşiminden oluşan kopolimerlerin dört basamakta bozunma gösterdikleri görülmektedir.



(A)



(B)



(C)

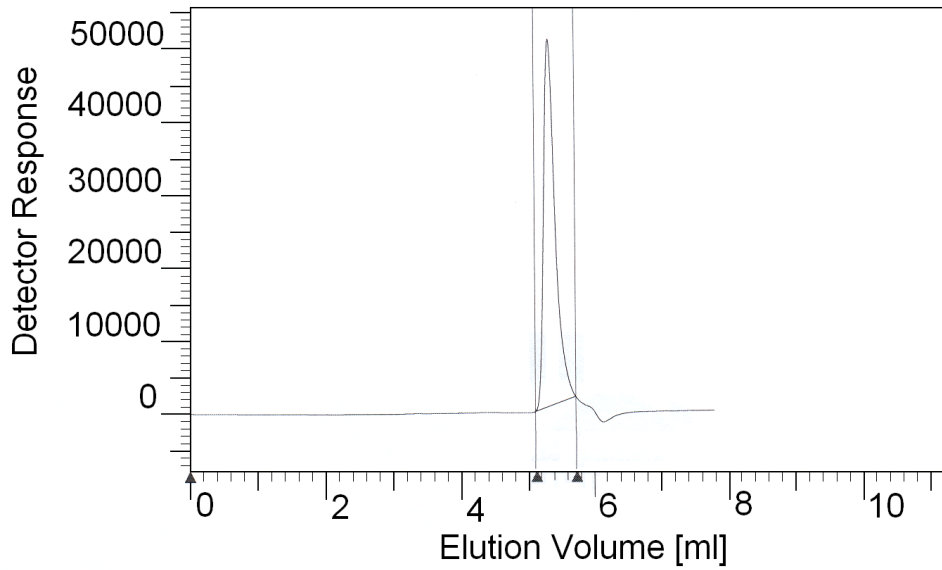
**Şekil-3.9.** Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA) (A) [0.12:0.88]; (B) [0.26:0.74]; (C) [0.41:0.59]'nın TG Eğrileri.

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

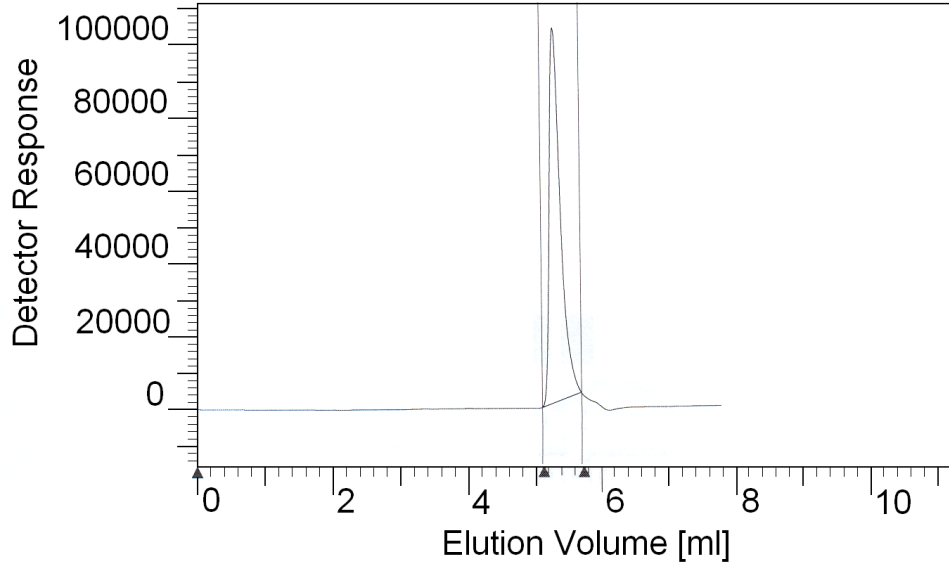
**Tablo.3.5.** Kopolimerlerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları ve Molekül Ağırlığı Değerleri.

Örnek	$M_w$ $10^5$	$M_n$ $10^5$	$M_w/M_n$	$T_g$ $^{\circ}C$
(CINOEMA -DEAEMA) [0.12:0.88]	2.1163	1.9534	1.0834	138
(CINOEMA -DEAEMA) [0.26:0.74]	2.2215	2.0628	1.0769	142
(CINOEMA -DEAEMA) [0.41:0.59]	-	-	-	146

Şekil-3.10'da Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Metodu ile Kopolimerlerin Molekül Ağırlığı Dağılımı verilmiştir.



(A)



(B)

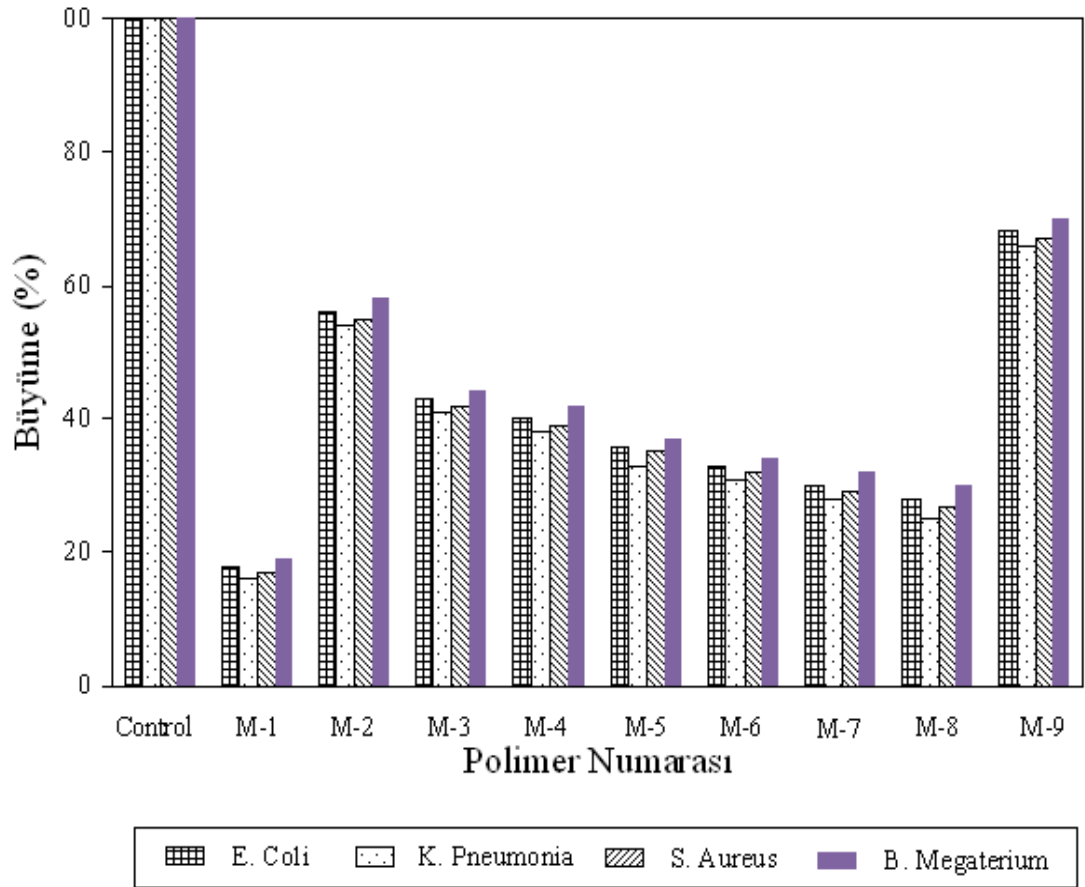
**Şekil-3.10.** Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA) (A) [0.12:0.88]; (B) [0.26:0.74]’nın GPC Eğrileri.

### 3.12. (CINOEMA - DEAEMA) Kopolimer Sistemi için Antimikrobiyolojik Aktivite Ölçümleri

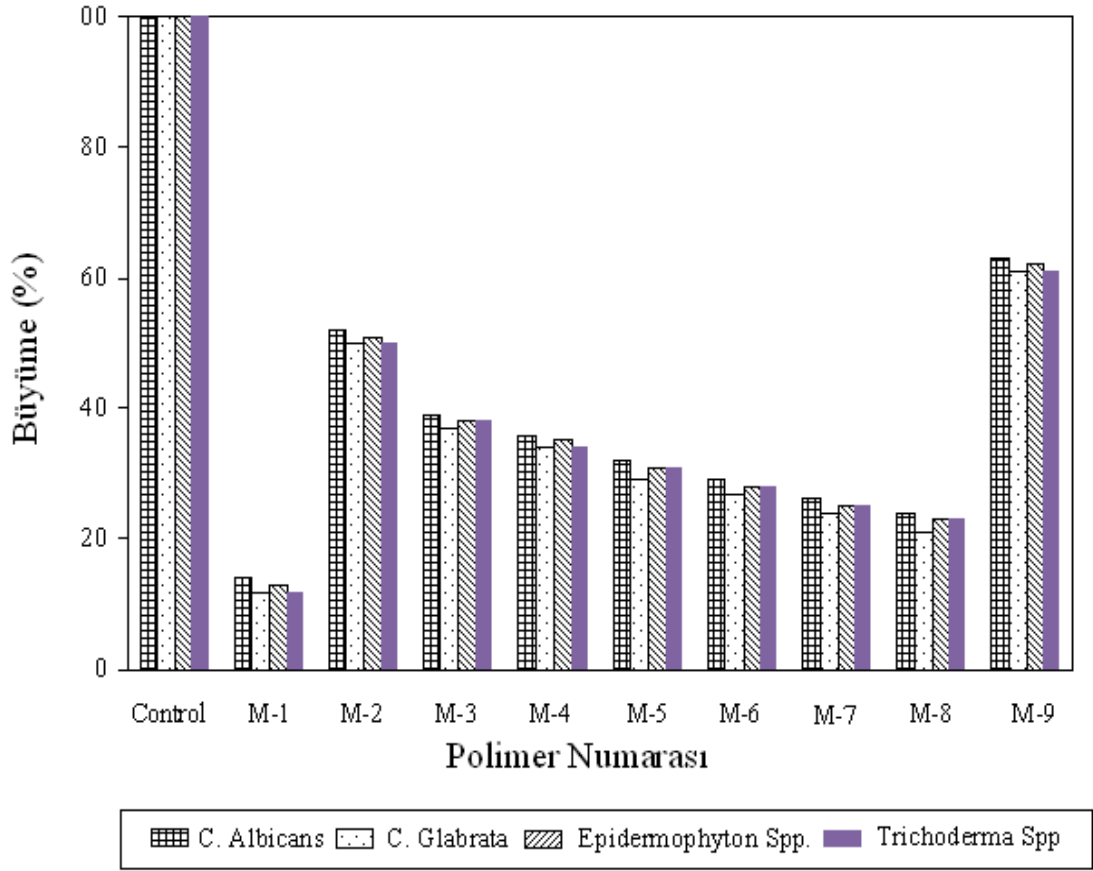
Polimerin biyolojik aktivitesi DMSO çözücü ortamında farklı mikroorganizmalarla test edilerek bulundu. Örnekler 100 mg’lık konsantrasyonlarda hazırlandı. Bu çalışmada *Staphylococcus aureus*, *Bacillus megaterium*, *Klebsiella pneumonia* ve *Escherichia coli* bakterileri, *Trichoderma spp.* fungus ve *Epidermophyton spp.* fungus dermatofit fungileri ile *Candida albicans* fungus ve *Candida glabrata* fungus maya mantarları kullanıldı. Polimerin antibiyotiğe duyarlılığı antibiyotik disk kullanılarak test edilmiştir. Bunun için 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 kullanıldı. 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.

Şekil-3.11 ve Şekil-3.12’de homo ve kopolimerlerin çeşitli bakteri ve mantar türlerine karşı gösterdiği antimikrobiyal aktivite değerleri görölmektedir.



Şekil-3.11. Poli (CINOEMA -ko- DEAEMA) sistemi’nin değişik bakterilere karşı antimikrobiyal etki grafiğı.



**Şekil-3.12.** Poli (CINOEMA -ko- DEAEMA) sistemi'nin değişik mantarlara karşı antimikrobiyal etki grafiği.

Grafiklerde görülen M-1:PoliCINOEMA, M-2:Kopolimer1, M-3:Kopolimer2 M-4 : Kopolimer 3, M-5 : Kopolimer 4, M-6 : Kopolimer 5, M-7 : Kopolimer 6, M-8 : Kopolimer 7 ve M-9 : Poli DEAEMA'ya aittir.

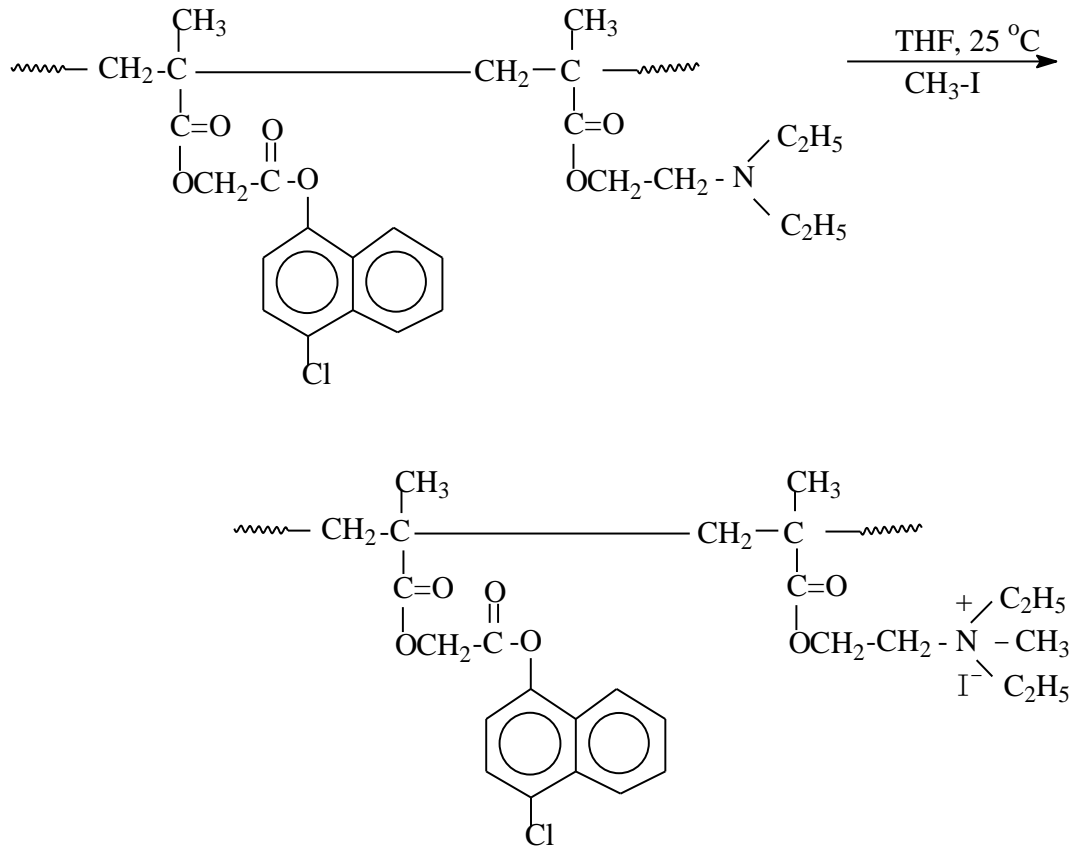
Araştırmanın sonucu göstermiştir ki kopolimerlerin antimikrobiyolojik özelliklerinin ölçümünde kopolimerdeki CINOEMA oranı arttıkça kopolimerin bakteri ve mayalara karşı etkisi artmaktadır (yani öldürücüdür). Literatürden de bilindiği gibi [38, 39, 40, 42, 43, 44, 46], yapısında klor atomu bulunduran bileşikler antimikrobiyal özellik taşımaktadır.



### 3.13. CINOEMA - DEAEMA Kopolimerlerinin Kuvaternizasyonu

0.2'şer gram (4.09 mmol) değişik kopolimer örneği 100 ml'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.



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 aşağıdaki şekilde belirlendi.

$$\text{Kopolimerin mol sayısı} = 0,2/489,5 = 0.000409 \text{ mol}$$

$$\text{Kopolimerdeki azotun mol sayısı} = 0,000409 \text{ mol}$$

$$1 \text{ mol N} \quad 142\text{g CH}_3\text{I}$$

$$0,000409 \text{ mol N} \quad X \text{ g CH}_3\text{I}$$

---

$$X = 0,058 \text{ g CH}_3\text{I bağlanır.}$$

Kuaternizasyon verimi;

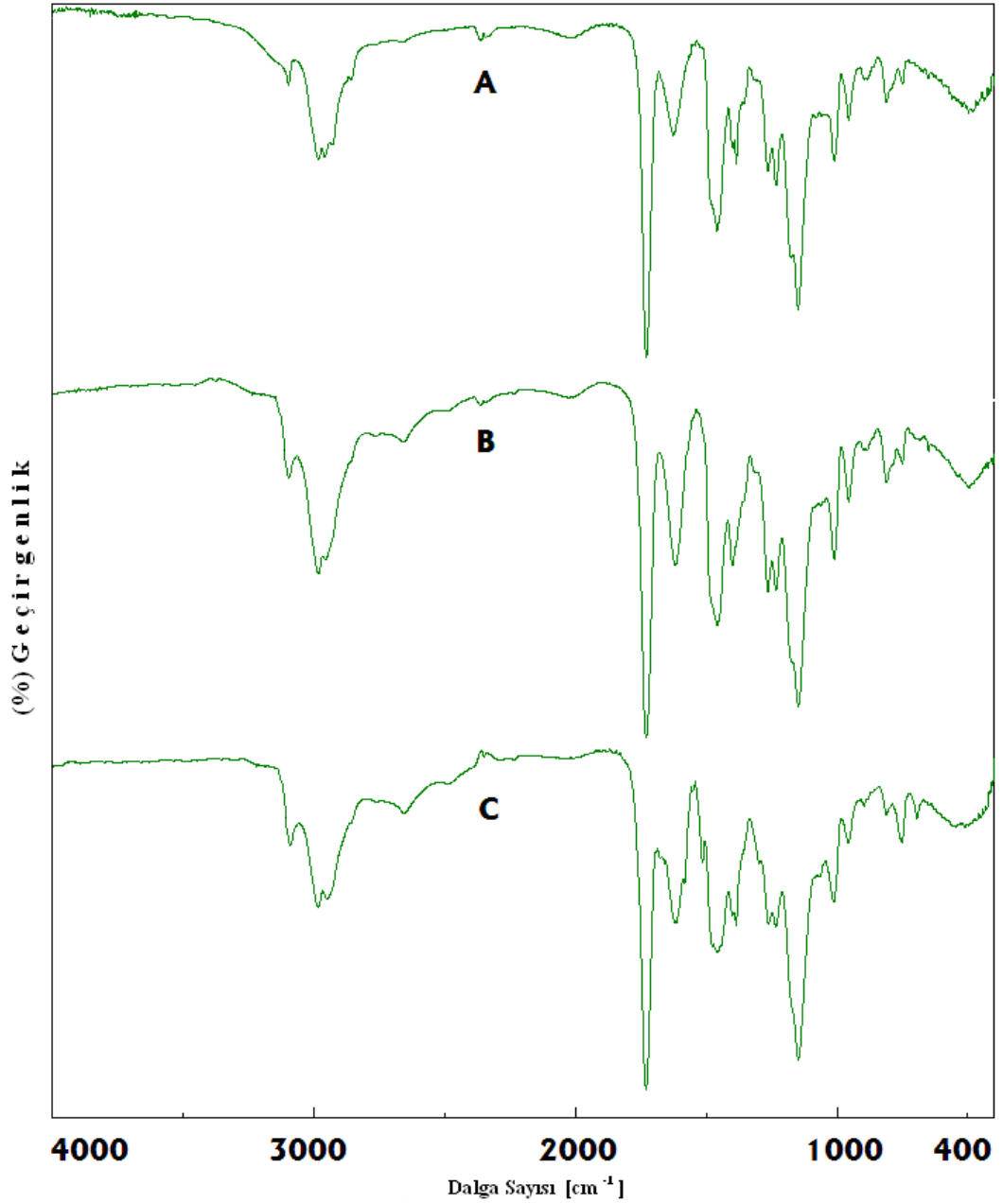
$$\% \text{ Verim} = m_q - m_o / 0,058 \times 100$$

### 3.13.1. Kopolimer Kuvaterner Tuzunun Karakterizasyonu

Şekil-3.13'te Poli(CINOEMA -ko- DEAEMA) kopolimerinin  $\text{CH}_3\text{I}$  ile sentezlenen 3 ayrı kuvaterner tersiyer amin tuzlarının FT-IR Spektrumları verilmiştir.

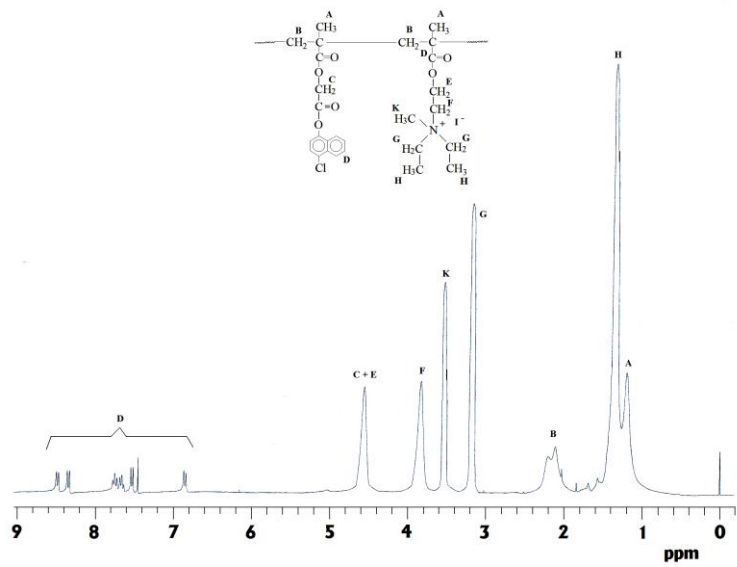
Spektrum incelendiğinde  $3070 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $1600-1513 \text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen pikler sırasıyla CINOEMA'dan gelen kopolimer için karakteristik olan aromatik C-H ve C=C bağlarından kaynaklanmaktadır.  $2953 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik alifatik C-H,  $1740 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ester karbonil (C=O) grubuna,  $1144 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C-O-C bağına ait gerilme titreşimleridir.  $952-648 \text{ cm}^{-1}$  aralığında C-H eğilme titreşimleri ve  $762 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-Cl gerilme titreşimleri görülmektedir. Kuvaterner Amin tuzu piki  $1477 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli bir pik olarak görülmektedir.

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

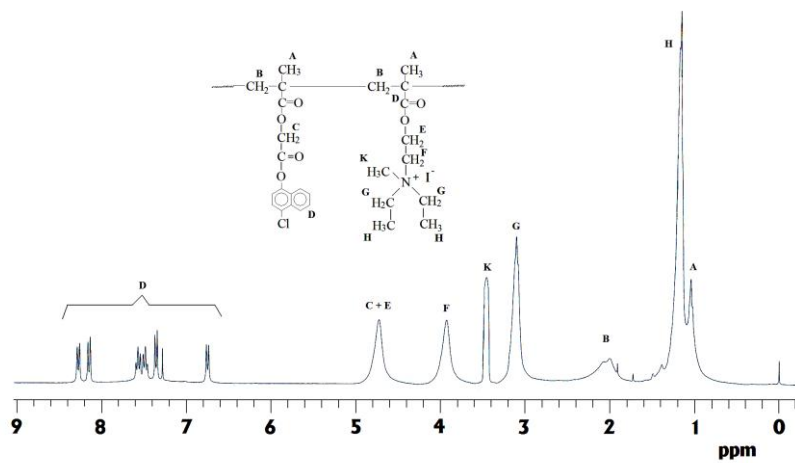


Şekil-3.13. Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA) (A) [0.12:0.88]; (B) [0.26:0.74]; (C) [0.41:0.59]'nin kuvaterner tuzlarının FT-IR Spektrumları.

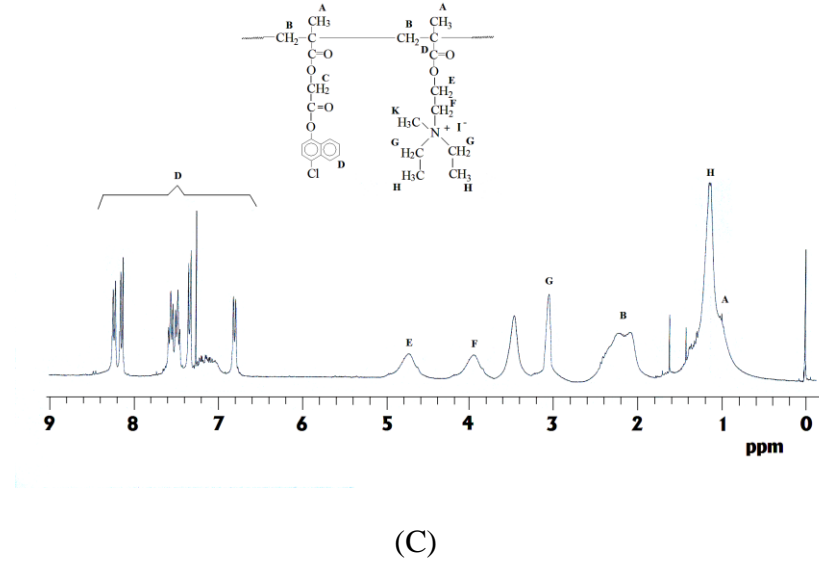
Şekil-3.14'te CINOEMA ve DEAEMA monomerleri ile sentezlenen 3 ayrı kopolimer kuvaterner tuz örneği için <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ve spektrum üzerinde molekül yapı değerlendirilmeleri görülmektedir.



(A)



(B)



**Şekil-3.14.** Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA) (A) [0.12:0.88]; (B) [0.26:0.74]; (C) [0.41:0.59]'nin kuvaterner tuzlarının <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları

### 3.13.2. Kopolimer Kuvaterner Tuzunun Verimi

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

Örnek-1 (30 dak.) İçin Hesaplama :

Kopolimerin ( $M_A$ ) Molekül Ağırlığı = 489,5 g/mol

Kopolimerin mol sayısı =  $0,2/489,5 = 0.000409$  mol

Kopolimerdeki azotun mol sayısı 0,000409 mol

1 mol N                      142g  $CH_3I$

0,000409 mol N              X g  $CH_3I$

---

X= 0,058 g  $CH_3I$  bağlanır.

Kuaternizasyon verimi;

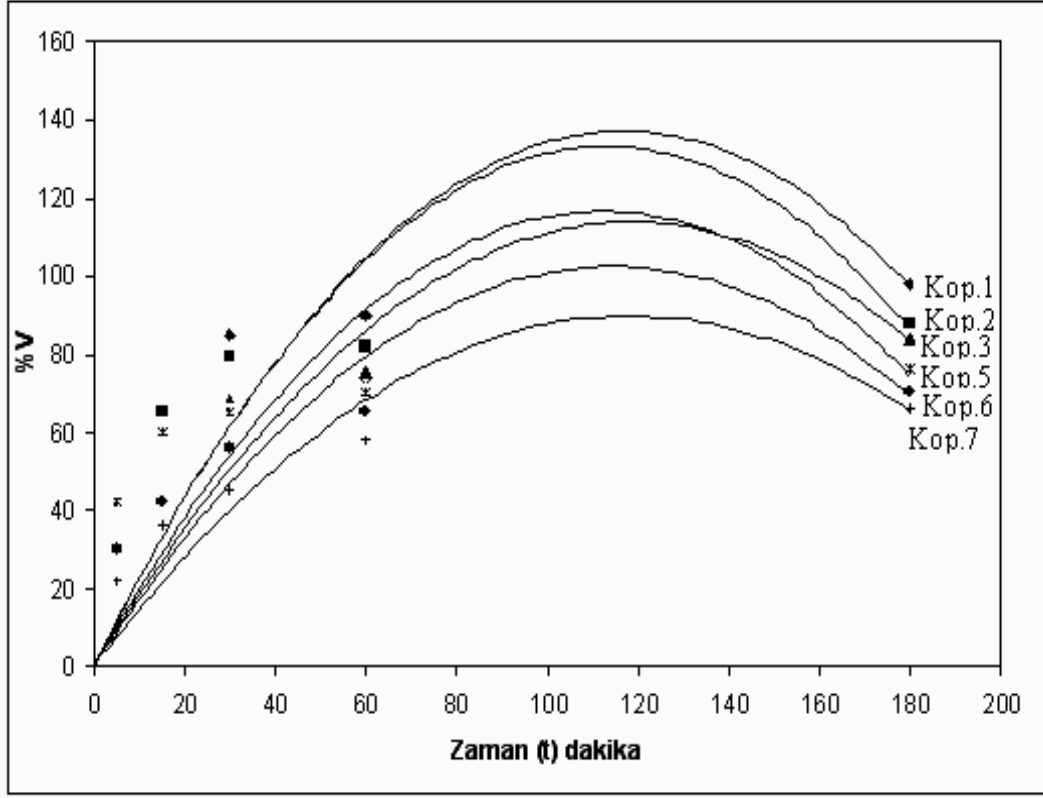
% Verim =  $m_q - m_o / 0,058 \times 100$

% Verim =  $0.2493 - 0.2 / 0,058 \times 100 = \% 85$

**Tablo.3.6** Kopolimer Kuvaterner Tuzlarının % Verimi

<b>Kopolimer Örnekleri</b>	<b>Harcanan Süre</b>	<b>Oluşan Tuz Miktarları</b>	<b>% Dönüşüm</b>
<b>Kopolimer 1 Tuzları</b>	30 Dakika	0.2493 g	85
	60 Dakika	0.2522 g	90
	180 Dakika	0.2568 g	98
<b>Kopolimer 2 Tuzları</b>	15 Dakika	0.2377 g	65
	30 Dakika	0.2458 g	79
	60 Dakika	0.2476 g	82
	180 Dakika	0.2510 g	88
<b>Kopolimer 3 Tuzları</b>	30 Dakika	0.2394 g	68
	60 Dakika	0.2434 g	75
	180 Dakika	0.2487 g	84
<b>Kopolimer 4 Tuzu</b>	60 Dakika	0.2418 g	72
<b>Kopolimer 5 Tuzları</b>	05 Dakika	0.2244 g	42
	15 Dakika	0.2348 g	60
	30 Dakika	0.2377 g	65
	60 Dakika	0.2406 g	70
	180 Dakika	0.2441 g	76
<b>Kopolimer 6 Tuzları</b>	05 Dakika	0.2174 g	30
	15 Dakika	0.2244 g	42
	30 Dakika	0.2325 g	56
	60 Dakika	0.2377 g	65
	180 Dakika	0.2406 g	70
<b>Kopolimer 7 Tuzları</b>	05 Dakika	0.2128 g	22
	15 Dakika	0.2208 g	36
	30 Dakika	0.2261 g	45
	60 Dakika	0.2336 g	58
	180 Dakika	0.2383 g	66

Tablo-3.6’da hesaplanan değerlere göre Şekil-3.15’teki % Dönüşüm-Zaman grafiği oluşturulmuştur.

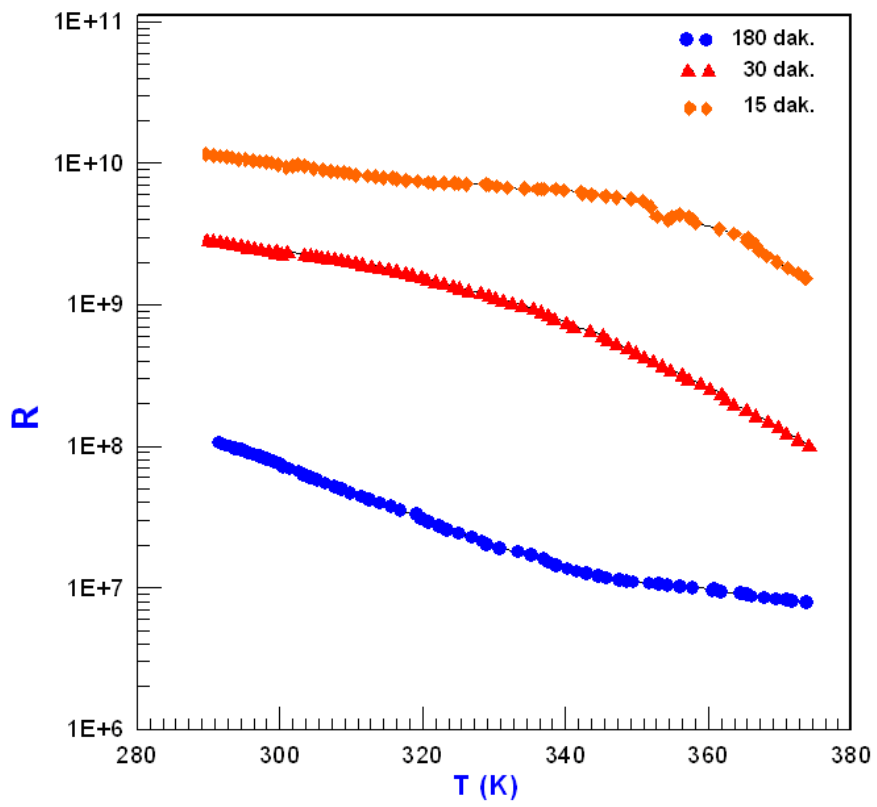


Şekil-3.15. Kuvaterner Tuzlarının % Dönüşüm-Zaman Grafiği.

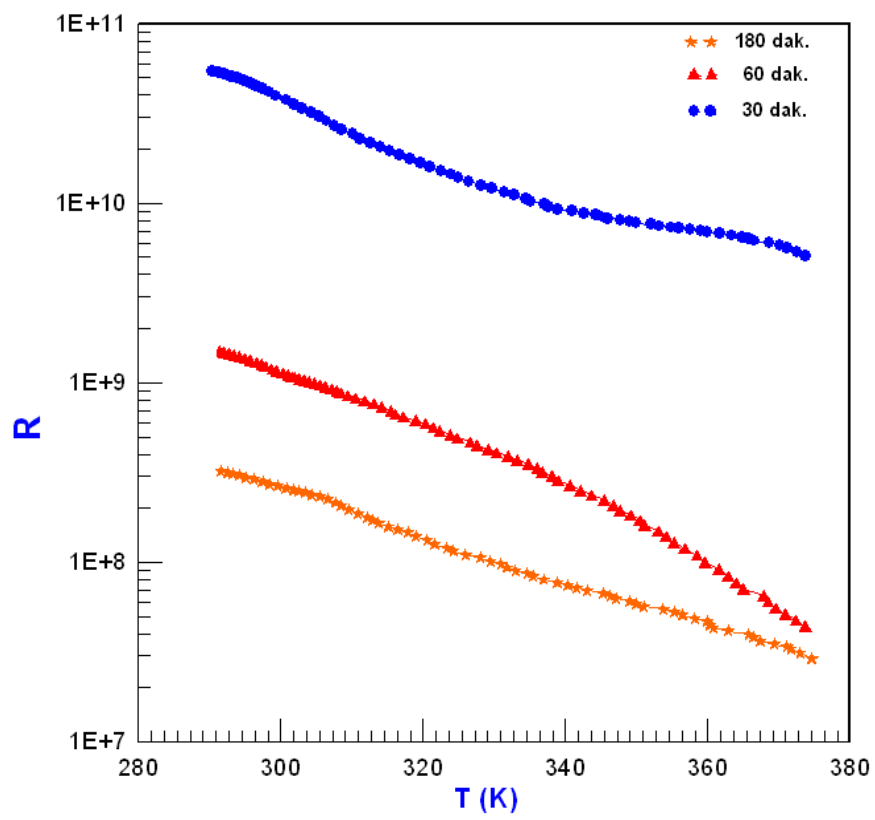
Grafikte de görüldüğü gibi kopolimerlerdeki DEAEMA miktarı azaldıkça Kopolimer-1’den Kopolimer-7’ye doğru verim düşmektedir ve reaksiyon süresi arttıkça verim artmaktadır.

### 3.14. Kopolimer Kuvaterner Tuzlarının Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

İletkenlik ölçümleri Keithley 6517A elektrometresinde dörtlü uç tekniği kullanılarak yapıldı. Bunun için birbirinden belirli uzaklıkta olan dört uç, iletkenliği ölçülecek olan kopolimer tuzunun yüzeyine yerleştirildi ve alternatif akım uygulandı. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki kopolimer tuzunun direnci ile orantılı olarak gerilim düşmesine neden oldu ve içteki iki uç arasında gerilim farkı bulundu. Şekil-3.16’da kuvaterner tersiyer amin tuzlarının sıcaklık-direnç grafikleri görülmektedir.

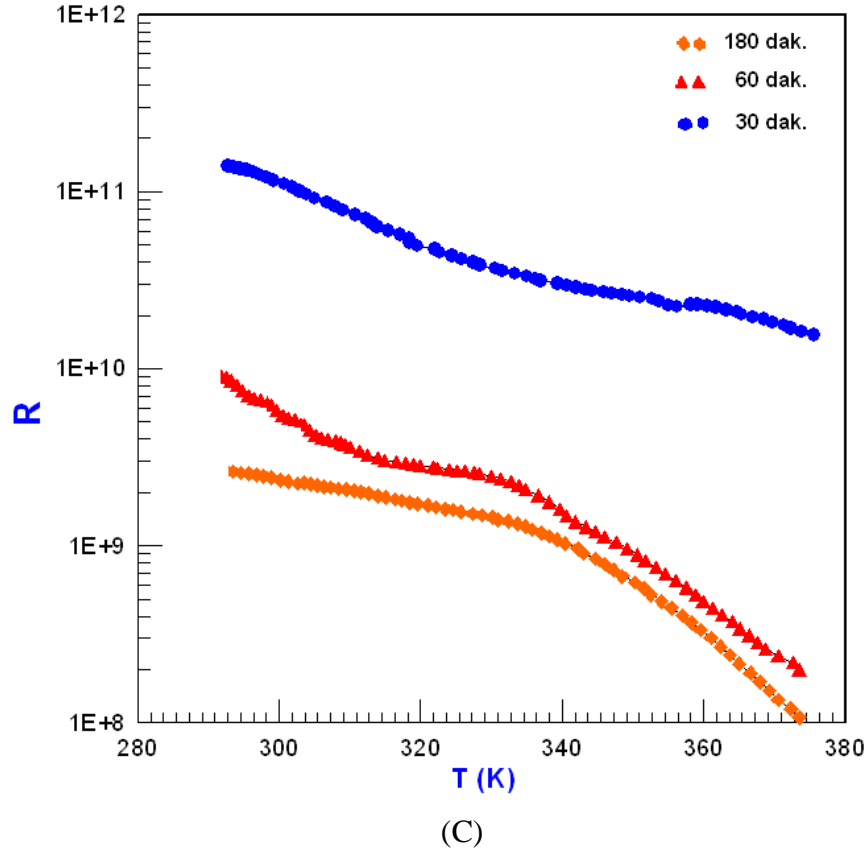


(A)



(B)





**Şekil-3.16.** Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA) (A) [0.12:0.88]; (B) [0.16:0.84]; (C) [0.41:0.59]'nin kuvaterner tuzlarının sıcaklık-direnç grafikleri.

Şekillerden de görüldüğü gibi kopolimer bileşimindeki DEAEMA 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  $N^+ \Gamma^-$ ) hareketi hızlanır ve iletkenlik önemli ölçüde artar.

Tablo-3.7'de Kopolimer kuvaterner tuzlarının elektriksel iletkenlik değerleri verilmektedir. İletkenlik birimi Siemens/santimetre (S/cm)'dir. Tablodan da görüldüğü gibi kuvaternizasyon süresi uzadıkça iletkenlik artmıştır ve Kopolimer 2' den Kopolimer 6'ya doğru kopolimer bileşimindeki DEAEMA oranı azaldığından iletkenlik azalmıştır.

**Tablo.3.7.** Kopolimer Kuvaterner Tuzlarının Elektriksel İletkenlik Değerleri.

<b>Kopolimer Örnekleri</b>	<b>Harcanan Süre (dak.)</b>	<b>300 K'deki iletkenlik değeri ( S/cm)</b>	<b>320 K'deki iletkenlik değeri ( S/cm)</b>	<b>360 K'deki iletkenlik değeri ( S/cm)</b>	<b>380 K'deki iletkenlik değeri ( S/cm)</b>
Poli(CINOEMA-ko-DEAEMA) [0.12:0.88]'nin CH <sub>3</sub> I tuzu	15	1.10 <sup>-10</sup>	1,5.10 <sup>-9</sup>	3.10 <sup>-9</sup>	4.10 <sup>-9</sup>
	30	5.10 <sup>-9</sup>	8.10 <sup>-9</sup>	1.10 <sup>-8</sup>	2.10 <sup>-8</sup>
	180	9.10 <sup>-8</sup>	1.10 <sup>-7</sup>	5.10 <sup>-7</sup>	5,5.10 <sup>-7</sup>
Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.16 : 0.84]'nin CH <sub>3</sub> I tuzu	30	1.10 <sup>-10</sup>	2,5.10 <sup>-10</sup>	3,5.10 <sup>-10</sup>	9.10 <sup>-10</sup>
	60	7.10 <sup>-9</sup>	9.10 <sup>-9</sup>	1.10 <sup>-8</sup>	3.10 <sup>-8</sup>
	180	5.10 <sup>-8</sup>	8.10 <sup>-8</sup>	1,5.10 <sup>-7</sup>	2,5.10 <sup>-7</sup>
Poli(CINOEMA-ko-DMAEMA) [0.41: 0.59]'nin CH <sub>3</sub> I tuzu	30	9.10 <sup>-11</sup>	1.10 <sup>-10</sup>	2.10 <sup>-10</sup>	5.10 <sup>-10</sup>
	60	9.10 <sup>-10</sup>	1.10 <sup>-9</sup>	3.10 <sup>-9</sup>	7.10 <sup>-9</sup>
	180	8.10 <sup>-9</sup>	9.10 <sup>-9</sup>	5.10 <sup>-8</sup>	9,6.10 <sup>-8</sup>

## 4. BÖLÜM

### TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada 2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat (CINOEMA) monomeri 75 °C’de katalizör olarak (faz transfer maddesi) trietil benzilamonyum klorür yanında asetonitril çözeltilinde 4-kloro-1-naftol klorasetat ile sodyum metakrilattan sentezlendi. Monomerin yapısı FT-IR ile karakterize edildi. Spektrum incelendiğinde 3064 cm<sup>-1</sup> de görülen pikler aromatik C-H bağlarının varlığını, 1633-1506 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen pikler aromatik C=C bağlarının varlığını, 763 cm<sup>-1</sup>’de görülen pik ise -Cl’ un yapıya katıldığına delildir. 1785 ve 1730 cm<sup>-1</sup>’deki ester karbonil (C=O) grubuna ait iki pik ve 1626 cm<sup>-1</sup>’deki C=CH<sub>2</sub> bağına ait sinyaller monomerin oluştuğunun en kesin kanıtlarıdır. Ayrıca 1138 cm<sup>-1</sup> de görülen C-O-C bağına ait sinyal ve 2959 cm<sup>-1</sup>’de Alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri yapının aydınlatılmasında yardımcı olmuştur.

CINOEMA’nın homopolimeri 1-4 Dioksan çözeltilinde azot atmosferi altında, 70°C’de %1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak hazırlandı. CINOEMA monomerinde 1626 cm<sup>-1</sup>’de görülen C=CH<sub>2</sub> bağına ait pikin kaybolması polimerin sentezlendiğinin kanıtıdır.

CINOEMA’nın 2-(Dietilamino)Etil Metakrilat (DEAEMA) ile değişik oranlardaki kopolimerleri 1,4-dioksan çözeltilinde %1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak 70 °C’de %10’un altındaki dönüşümlerde hazırlandı. Kopolimerin FTIR spektrumları, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alındıktan sonra spektrum değerlendirmeleri yapıldı. CINOEMA-ko-DEAEMA polimer sisteminin IR spektrumu KBr ile pelet ve NaCl pencere üzerine ince film yapma yöntemiyle alındı. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları CDCl<sub>3</sub> ve DMSO’te çözücü ortamında alındı. CINOEMA-ko-DEAEMA polimer sisteminin IR spektrumunda 1404 cm<sup>-1</sup> de görülen Alifatik tersiyer amin (C-N) piki kopolimer için en karakteristik piktir. Ayrıca CINOEMA’dan gelen 3070 cm<sup>-1</sup> de görülen aromatik C-H bağlarının, 1600-1513 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen aromatik C=C bağlarının ve 762 cm<sup>-1</sup>’deki C-Cl bağının gerilme titreşimleri, 1740cm<sup>-1</sup>’deki ester karbonili (C=O) gerilme titreşimleri

ve 1144  $\text{cm}^{-1}$ 'deki C-O-C gerilme titreşimleri yapıyı destekleyen piklerdir. Eğer bileşiğin yapısı alifatik tersiyer amin değil de aromatik tersiyer amin olsaydı C-N titreşimleri 1355  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülecekti.

CINOEMA-ko-DEAEMA polimer sisteminin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde 1,5 ppm'de görülen sinyal N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> protonlarının varlığını, 3,4 ppm'de görülen sinyal N-CH<sub>2</sub> protonlarının varlığını, 8,6-6,8 ppm'de görülen sinyaller ise aromatik halkanın yapıya katıldığına delildir. 4,6 ppm'de görülen sinyal (O-CH<sub>2</sub>) grubu protonundan kaynaklanmaktadır. Her iki monomerden gelen  $\alpha$ -metilen protonları 1,4-1,3 ppm aralığında absorpsiyon yapmışlardır.

CINOEMA-ko-DEAEMA polimer sisteminin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda 20 ppm'deki N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> karbonuna ait sinyal piki, 45 ppm'de N-CH<sub>2</sub> karbon piki, 63 ppm'de DEAEMA'daki O-CH<sub>2</sub> karbon piki, 120-130 ppm'de aromatik halka karbonlarının pikleri ve 178 ppm'de C=O karbon piki görülmektedir.

Kopolimer bileşimleri elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross (F-R) ve Kelen-Tüdös (K-T) metotlarıyla ve lineer olmayan değişkenlerdeki hata metodu modeli bilgisayar programı RREVM ile hesaplandı. Hesaplanan reaktivite oranlarından CINOEMA-ko-DEAEMA polimerinin uzun DEAEMA birimleri arasına serpiştirilmiş CINOEMA monomeri içeren zincirlerden oluştuğu rastgele kopolimer sentezlendiği görüldü (12, 13, 18, 19, 20, 21, 22, 25, 26, 27, 29, 38, 40, 42, 43, 45, 46).

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları DSC cihazında çalışıldı. DSC ölçümleri için 5-8 mg arasında polimer örnekleri alüminyum kroze içerisinde cihaza yerleştirildi ve 20-200 °C sıcaklık aralığında 20 °C/dak ısıtma hızıyla yumuşama sıcaklığı belirlendi. Polimer örneklerindeki CINOEMA'nın miktarı arttıkça yumuşama sıcaklıklarında artış olduğu gözlemlendi. CINOEMA'nın molekül yapısında bulunan naftil halkası ve ester karbonil grupları Tg'nin yüksek çıkmasına sebep olan gruplardır. Polimerlerin termal kararlılıkları TGA cihazı ile 20-500 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dak ısıtma hızıyla çalışıldı. Kopolimer bileşiminde CINOEMA oranı arttıkça termal kararlılığın arttığı gözlemlendi. Bu artışın CINOEMA yapısında bulunan naftil grubundan ileri geldiği düşünülmektedir (21, 38).

Polimerlerin molekül ağırlık ölçümleri GPC 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 (18, 19, 20, 26, 29, 43, 45).

Kopolimerlerin antimikrobiyal özellikleri DMSO çözücü ortamında farklı bakteri ve mantarlara karşı test edildi. Ölçümlerde laboratuvar disk yöntemi kullanıldı. Petrideki besiyerinin bütün yüzeyine çok dikkatlice suş yapıldı. Her birine ayrı bir antibiyotik emdirilmiş olan filtre kağıdından diskler, besiyerine eşit aralıklarla yerleştirildi. Bir gece 37 °C'lik etüvde beklettikten sonra diskin çevresinde üreme olmayan besiyerinin çapı ölçüldü. Araştırmanın sonucunda kopolimerdeki CINOEMA oranı arttıkça kopolimerin bakteri ve mayalara karşı etkisinin arttığı (yani öldürücü olduğu) bulundu (38, 39, 40, 42, 43, 44, 46, 47, 48). Sentezlenen bu kopolimerler üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda kopolimerdeki CINOEMA oranı arttıkça termal kararlılığın arttığı ve biyolojik olarak çeşitli bakteri ve mantarların üremesi üzerinde standart ilaçlarla karşılaştırılabilecek kadar iyi bir biyolojik aktiviteye sahip oldukları tespit edildi.

Üçüncül aminler, birincil ve ikincil alkil halojenürlerle  $S_N^2$  mekanizmasına göre reaksiyona girerek kuvaterner amonyum tuzlarını oluştururlar. Kopolimerlerin kuvaternizasyonu THF çözücüsü kullanılarak oda şartlarında metil iyodür katılarak beş değişik sürede yapıldı. Kopolimer tuzlarının yapısı FT-IR ile karakterize edildi. Spektrum incelendiğinde 3070  $cm^{-1}$ 'de ve 1600-1513  $cm^{-1}$  aralığında görülen pikler sırasıyla CINOEMA'dan gelen kopolimer için karakteristik olan aromatik C-H ve C=C bağlarından kaynaklanmaktadır. 2953 $cm^{-1}$ 'deki pik alifatik C-H, 1740  $cm^{-1}$ 'deki pik ester karbonil (C=O) grubuna, 1144  $cm^{-1}$ 'deki pik C-O-C bağına ait gerilme titreşimleridir. 952-648  $cm^{-1}$  aralığında C-H eğilme titreşimleri ve 762  $cm^{-1}$ 'de C-Cl gerilme titreşimleri görülmektedir. 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.

Sentezlenen tuzların % verimleri hesaplanarak % dönüşüm-zaman grafiği çizildiğinde kopolimerdeki DEAEMA miktarı azaldıkça verimin düşmekte olduğu ve reaksiyon süresi arttıkça verimin arttığı gözlemlendi (41, 47).

Kopolimerlerin kuvaterner tuzlarının iletkenlik ölçümleri Keithley 6517A elektrometresinde dörtlü uç tekniği kullanılarak yapıldı ve sıcaklık-direnç grafikleri oluşturuldu. Araştırmanın sonucunda kopolimer bileşimindeki DEAEMA oranı arttıkça ve kuvaternizasyon süresi uzadıkça iletkenlik değerinin arttığı görüldü. Ayrıca sıcaklık arttıkça polimer yumuşamaya başladığından polimer içerisindeki kuvaternizasyon sonucu oluşturulan iyonların ( $N^+$  I) hareketinin hızlandığı ve iletkenliğin önemli ölçüde arttığı gözlemlendi (34, 36, 37, 41, 51, 52, 53, 54).

## KAYNAKLAR

- 1) Kurbanova, R., 1996, Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler, S.Ü. Fen-Edebi. Fak. Yayınları, Konya.
- 2) Catalina, F., Peinado, C., Madruga, E.L., Sastre, R., Mateo, J.L., J.of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 28, 967-972, 1990.
- 3) Bütün, V., Bennett, C.E., Vamvakaki, M., Lowe, A.B., Billingham, N.C., Armes, S.P., 1997, Selective betainisation of tertiary amine methacrylate block copolymers, J. Mater. Chem., 7, 1693.
- 4) Creutz, S., Teyssie, P., Jérôme, R., 1997, Living anionic homopolymerization and block copolymerization of (dimethylamino)ethyl methacrylate, macromolecules, 30, 6.
- 5) Dai, S., Ravi, P., Tam, K.C., Mao, B.W., Gan, L.H., 2003, Novel pH-responsive amphiphilic diblock copolymers with reversible micellization properties, Angewandte Chemie International Edition, 42, 5175.
- 6) Lim, D.W., Yeom, Y.I., Park, T.G., 2000, Poly(DMAEMA-NVP) -b- PEG-galactose as gene delivery vector for hepatocytes, Bioconjugate Chem., 11, 688.
- 7) Baysal B., Polimer Kimyası., Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Yayın No:33., 1981.
- 8) Saçak M., Polimer Kimyası., Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi., Gazi Kitabevi Tic.Ltd.Sti., 2002.
- 9) Komigaito, M., Ando, T., Sawamoto, M., 2001, Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization, Chem. Rev., 101, 3689.
- 10) Kirci, B., Lutz, J.F., Matyjaszewski, K., 2002, Synthesis of well-defined Alternating copolymers poly(methyl methacrylate -alt- styrene) by RAFT Polymerization in the presence of Lewis acid, Macromolecules, 35(7), 2448.
- 11) Akar A., Polimer Kimyasına Giriş, İTÜ. Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları., İstanbul., 1981.
- 12) Kelen Tüdös, F., Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios I.A. New Improved Linear Graphic Methods Macromol Sci. Chem., 1975.

- 13) Finemann, M. And Ross., S.D., Radical Copolymerization of Styrene and Methy Methacrylate., J. Polym. Sci. 5, 259., 1950.
- 14) Erten H., Bazı Heterosiklik Halka Taşıyan Monomer ve Polimerlerin Sentezi., Doktora Tezi., Fırat Üniversitesi, 2000.
- 15) Seeley, H.W., Daul, R.J., Vandemorle J. and Lee, J.J., Microbes And Action Fourth Edition ., ABD., 1995.
- 16) Arends, C.B., J.Chem. Phys., 39, 1903, 1963.
- 17) Nagai, K., Ohishi, Y., Inaba, H., Sudo, S., Journal of Polymers Science: Polymer Chemistry Edition, Vol.23, 1221-1230, 1985.
- 18) Thamizharasi, S., Gnanasundaram, P., Balasubramanian, S., Synthesis, Characterization and Reactivity Ratios of Copolymers Derived from 4-Nitrophenyl Acrylate and n-Butyl Methacrylate., J. of Appl. Polym. Sci., 88, 1817-1824, 2003.
- 19) 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.
- 20) Nanjundan, S., Unnithan, C.S., Selvamalar, C.S.J., Penlidis, 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.
- 21) Patel, M.B., Patel, D.A., Ray, A., Patel, R.M., Microbial Screening of 2,4 - Dichlorophenyl Methacrylate with N - Vinylpyrrolidone: Synthesis and Characerization,. Polym. Int., 52, 367-372., 2003.
- 22) Azab, M. M., Thermal Behavior of Pentachlorophenyl Methacrylate - Acrylonitrile Copolymers., J. of Appl. Polym. Sci., 91, 296-302, 2004.
- 23) 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.
- 24) Kavousian, A., Ziaee, F., Nekoomanesh, M. H., Leamen, M. J., Penlidis, A., Determination of Monomer Reactivity Ratios in Styrene/ 2-Ethylhexylacrylate Copolymer., J. of Appl. Polym. Sci., 92, 3368-3370., 2004.



- 25) 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.
- 26) Soykan C., Erol İ., Synthesis Spectral and Thermal Properties of Homo - and Copolymers of 2- [(5- Methylisoxazol-3-il)Amino]- 2 -Oxo-Ethyl Methacrylate with Styrene and Methyl Methacrylate and Determination of Monomer Reactivity Ratios., *Eur. Polym. J.*, 39, 2261-2270., 2003.
- 27) Narasimhaswamy, T., Sumathi, S.C., Reddy, B.S.R., *Eur. Polym. J.*, 27(3), 255-261, 1991.
- 28) Narasimhaswamy, T., *J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 30, 2165-2172, 1992.
- 29) Madheswari, D., Nanzundan, S., Venkaia, R.R., *Eur. Polym. J.*, 28(9), 1123-1126, 1992.
- 30) Gan, H.L., Ravi, P., Mao, W.B., Tam, K.C., 2003, Controlled /living polymerization of 2-(diethylamino) ethyl methacrylate and its block copolymer with tert-butyl methacrylate by atom transfer radical polymerization *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, Vol. 41, 2688.
- 31) Boyer, C., Boutevin, G., Robin, J.J., Boutevin, B., 2003, Synthesis of a New Macromonomer from 2- (Dimethylamino) Ethyl Methacrylate Bearing 1- (Isopropenylphenyl) -1,1- dimethylmethyl Isocyanate Group *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, 205, 645–655.
- 32) Karppi, J., Akerman, S., Akerman, K., Sundell, A., Nyssönen, K., Penttilä, I., 2007, Adsorption of drugs onto a pH responsive poly(*N,N*-dimethyl aminoethyl methacrylate) grafted anion-exchange membrane in vitro *J. of Pharmaceutics*, 338, 7-14.
- 33) Caykara, T., Küçüktepe, S., Turan, E., 2007, Swelling characteristics of thermo-sensitive poly[(2-diethylaminoethyl methacrylate)-co-(*N,N*-dimethylacrylamide)] porous hydrogels *Society of Chemical Industry*, 959-8103.
- 34) Xu, X., Liu, C., Huang, J., 2008, Synthesis, Characterization and Stimuli-Sensitive Properties of Triblock Copolymer Poly(ethylene oxide) -b- poly(2-(diethylamino)ethyl methacrylate) -b- poly(*N*-isopropylacrylamide) *J. of Applied Polymer Science*, Vol. 108, 2180-2188.

- 35) Triftaridou, I.A., Vamvakaki, M., Patrickios, C.S., 2002, Amphiphilic diblock and ABC triblock methacrylate copolymers: synthesis and aqueous solution characterization, *Polymer*, 43, 2921.
- 36) Akgün Ü., Fenantrolin Komplekslerinin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi., Fırat Üniversitesi, 2007
- 37) Kurt A., *Tübav Bilim Dergisi*, Cilt;2, Sayı;1, 79-87 (2009)
- 38) Mitesh B. Patel, Dharmesh A. Patel, Arabinda Ray and Rajni M. Patel, *Polym.Int.*52, 367-372 (2003).
- 39) Kırılmış C., Koca M., Servi S., Gür S., *Turk.J.Chem.*33, 1-10 (2009)
- 40) Erol İ., Dedelioğlu A., *Journal of Polymer Science :Part A: Polymer Chemistry*. Vol.46, 530-542(2008).
- 41) Bütün V., Armes P.S., Billingham N.C., *Macromolecules*,34, 1148-1159(2001).
- 42) P. G. Vijayaraghavan, and B.S.R. Reddy, *J.M.S.- Pure Appl. Chem.*, A36(9), 1181-1195(1999).
- 43) Mitesh B. Patel, Samir A. Patel, Arabinda Ray and Rajni M. Patel, *Journal of Polymer Science*, Vol.89, 895-900(2003).
- 44) 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).
- 45) K. Vallee - Rehel, B. Mariette, V. Langlois, P.A.Hoarau, P.Dumas, P.Guerrin, *Eur. Polym. J.* Vol.34, 683-690(1998).
- 46) Milan V. Patel, Mitul B.Dolia, Jatin N.Patel, Rajni M. Patel, *Reactive&Funtional Polymers* 65, 195-204(2005).
- 47) Hazzıza-Laskar, J., Nurdin, N., Helary, G., Sauvet, G., *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.50, 651-662, 1993.
- 48) Rahn, O., Eseltine, W.V., *Ann.Rev. Microbiol.*, 1, 173, 1947.
- 49) Domang, G., *Deult.Med. Wochs*, 61, 829, 1935.
- 50) Moszner, N., Heinemann, K., Fedfke, M., *Polym.Bull.*, 25,299,1991.
- 51) Satoh, M., Kawshima, T., Komiyama, J., Iijima, T., *Polymer Journal*, 19(10), 1191-1200, 1987.
- 52) McCormick, C.L., Salazar, L.C., *J.Of Polymer Sci., Part A: Polymer Chem.*, 31, 1099-1104, 1993.

- 53)** Miura, S., Satoh, M., Komiyama, J., *Polymer*, Vol. 37, No:9,pp. 1641-1646, 1996.
- 54)** Kawaguchi, D., Kawauchi, S., Satoh, M., Komiyama, J., *Polymer*, Vol.39, No:6-7,pp. 1387-1392,1998.
- 55)** Diehl, K., *Eur.Coat. J.*, 3,246, 1987.
- 56)** Potin, C., Pleurdeav, A., Bruneav, C., *Double Liaison*, 15, 322, 1982.
- 57)** Mandrillon, G., Boulon, G., Valla, G., *Double Liaison*, 21, 341, 1984.
- 58)** Abid, S.K., Sherrington, D.C., *Eur.Polymer J.*, Vol. 29,No:213,pp.153-158, 1993
- 59)** Klaubner, B., Jens Frömmel and Thomas Wolf., *Designed Monomers and Polymers*, Vol. 2, No: 1, 53-59, 1999.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Muradiye ŞAHİN

**Baba Adı** : Yüksel

**Ana Adı** : Meryem

**Doğum Yeri** : KIRŞEHİR

**Doğum Tarihi** : 09.04.1981

İlk öğrenimini 1996'da Kırşehir'de bitirdi. Orta öğrenimini Kırşehir Yabancı Dil Ağırlıklı Mehmet Akif Ersoy Lisesinde 2000 yılında tamamladı. Aynı yıl Konya Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazanarak 2004 yılında mezun oldu. 2004-2007 yılları arasında Kayseri'de dersane öğretmenliği ve sorumlu müdürlük yaptı. 2007 yılında Bozok Üniversitesine Bilgisayar İşletmeni olarak atandı ve aynı yıl Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsün'de Fizikokimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. Evli ve bir çocuk annesi.

**Adres:** Şeyh Osman Mahallesi TOKİ Evleri 2. Bölge D5 No:8 YOZGAT

**Tel:** (0354) 242 10 32