

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(ARİL)OKSİKARBONİL VE (ARİL)AMİT YAN DALLI
METAKRİLAT POLİMERLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Tezi Hazırlayan
Ali DELİBAŞ

Tezi Yöneten
Doç. Dr. Cengiz SOYKAN

Kimya Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Ağustos 2008
KAYSERİ

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(ARİL)OKSİKARBONİL VE (ARİL)AMİT YAN DALLI
METAKRİLAT POLİMERLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Tezi Hazırlayan
Ali DELİBAŞ

Tezi Yöneten
Doç. Dr. Cengiz SOYKAN

Kimya Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FBT-05-44 kodu ile desteklenmiştir.

Ağustos 2008
KAYSERİ

Doç. Dr. Cengiz SOYKAN danışmanlığında, Ali DELİBAŞ tarafından hazırlanan “(Aril)oksikarbonil ve (Aril)amit Yan Dalı Metakrilat Polimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

04/08/2008

JÜRİ:

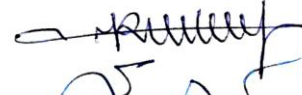
Başkan: Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN



Üye : Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU



Üye : Prof.Dr. Kadir DEMİRELLİ



Üye : Doç. Dr. Cengiz SOYKAN



Üye : Doç.Dr. Mahmut ÖZACAR

**ONAY:**

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 05.08/2008 tarih ve 2008 (23-48). sayılı kararı ile onaylanmıştır.




Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve bana bu konuda çalışma fırsatı sağlayan danışmanım sayın Doç. Dr. Cengiz SOYKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr. Sevda KIRBAĞ ve Yrd. Doç Dr. Ramazan COŞKUN'a teşekkür ederim.

Daima yanımda olan arkadaşım Araş. Gör. Orhan HAZER'e teşekkür ederim.

Bana her konuda desteğini ve yardımını esirgemeyen aileme ve eşime teşekkür ederim.

**(ARİL)OKSİKARBONİL VE (ARİL)AMİT YAN DALLI METAKRİLAT
POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ali DELİBAŞ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Ağustos 2008

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Cengiz SOYKAN

ÖZET

Bu çalışmada, yeni (aril)amit ve (aril)oksikarbonil yan dallı N-(4-bromofenil)-2-metakrilamit (BrPMAAm) ve 4-kloronaftilmetakrilat (CNMA) monomerleri sentezlendi. Elde edilen monomerler 70°C’de, çözelti ortamında ve azobisisobutironitril (AIBN) başlatıcısı kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirildi.

BrPMAAm monomerinin homopolimeri ve glisidil metakrilat (GMA), butil metakrilat (BMA), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), 2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asit (AMPS) ile kopolimerleri hazırlandı. CNMA monomerinin akrilonitril (AN) ile kopolimerleri sentezlendi ve kopolimerizasyona çözücü etkisi araştırıldı.

Polimerlerin karakterizasyonları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopik metotları ile gerçekleştirildi. Kopolimerlerin molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlendi. Polimerlerin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazları kullanılarak yapıldı. Elde edilen TGA verilerinden polimerlerin bozunma aktivasyon enerjileri belirlendi. Aynı zamanda, sentezlenen kopolimerlerin antimikrobiyal aktiviteleri incelendi.

Kopolimerizasyon çalışmalarının tamamında kopolimer bileşimleri elementel analiz sonuçlarına göre belirlendi. Kopolimer sistemleri için monomer reaktivite oranları Fineman-Ross (FR), Kelen-Tudos (KT), ext. Kelen-Tudos (ext. KT) lineer metotları ve RREVM nonlineer metoduyla belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Kopolimer, monomer reaktivite oranları, termal bozunma, antimikrobiyal aktivite, ariloksikarbonil, arilamit, metakrilat kopolimer, karakterizasyon.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METHACRYLATE
POLYMERS WITH (ARYL)OXYCARBONYL AND (ARYL)AMIDE SIDE
BRANCHED**

Ali DELİBAŞ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences,

PhD Thesis, August 2008

Thesis Supervisor: Associate Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

ABSTRACT

In this study, novel (aryl)amide and (aryl)oxycarbonyl side branched N-(4-bromophenyl)-2-methacrylamide (BrPMAAm) and 4-chloronaphthyl methacrylate (CNMA) monomers were synthesized. The monomers obtained were polymerized with free radical polymerization at 70°C, in solution and using azobisisobutyronitrile (AIBN) initiator.

BrPMAAm homopolymer and its copolymers with glycidyl methacrylate (GMA), butyl methacrylate (BMA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) were prepared. Copolymers of CNMA monomer with acrylonitrile (AN) were synthesized and solvent effects on copolymerization were investigated.

Characterizations of polymers were performed by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectroscopic methods. Molecular weights of copolymers were determined with gel permeation chromatography (GPC). Thermal characterizations of polymers were performed using thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Activation energies of decomposition of polymers were determined from obtained TGA data. Antimicrobial activities of copolymers were also investigated.

The copolymer compositions in all of copolymerizations were determined according to elemental analysis results. Monomer reactivity ratios for copolymerization systems were determined by linear methods of Fineman-Ross (FR), Kelen-Tudos (KT), ext. Kelen-Tudos (ext. KT) and RREVM non-linear method.

Keywords: Copolymer, monomer reactivity ratios, thermal decomposition, antimicrobial activity, aryloxycarbonyl, arylamide, methacrylate copolymer, characterization.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
KISALTMALAR	ix
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1. Literatür Bilgisi	1
1.1.1. Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	3

BÖLÜM II

KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Polimerlerle İlgili Kavramlar	7
2.2. Polimerlerin Sentezi	8
2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	9
2.2.1.1. Başlatıcılar.....	9
2.2.1.2. Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler.....	11
2.2.2. Radikalik Polimerizasyon Kinetiği	11
2.2.2.1. Başlama Basamağı	11
2.2.2.2. Büyüme Basamağı	12
2.2.2.3. Sonlanma Basamağı	12
2.3. Polimerizasyon Sistemleri.....	13
2.3.1. Çözelti Polimerizasyonu	13
2.3.2. Kütle (Blok) Polimerizasyonu.....	13
2.3.3. Süspansiyon Polimerizasyonu.....	14

2.3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	14
2.4. Kopolimerlerde Reaktiflik Oranlarının Belirlenmesi.....	14
2.4.1. Reaktivite Oranları ve Kopolimer İlişkisi	16
2.4.2. Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi.....	18
2.4.2.1. Kelen-Tüdös (K-T) ve Fineman-Ross (F-R) ve Extended Kelen-Tüdös (Ext. K-T) Yöntemi İle Reaktivite Oranlarının Bulunması	19
2.4.2.2. Non-lineer RREVM Yöntemi İle Reaktivite Oranlarının Bulunması.....	20
2.4.3. Kopolimerizasyona Çözücü Etkisi	20
2.5. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı	21
2.5.1. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	23
2.5.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi.....	24
2.6. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	26
2.6.1. Isısal Geçişler	26
2.6.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	27
2.6.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	27
2.6.4. Termogravimetrik Metot (TG).....	27
2.7. Polimerlerin Degradasyonu.....	28
2.7.1. Termal Bozunma Tepkimeleri ve Mekanizmaları	28
2.7.2. Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi	30
2.8. Polimerlerin Biyolojik Aktiviteleri	32
2.9. Çözünürlük Parametreleri	32
2.10. Fonksiyonel (Met)akrilamit ve (Met)akrilat Monomerlerin Sentez Reaksiyonları	33

BÖLÜM III

MATERYAL VE METOD

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	35
3.2. Deneylerin Gerçekleştirilmesinde Kullanılan Araç ve Cihazlar	35

BÖLÜM IV

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. N-(4-bromofenil)-2-metakrilamit (BrPMAAm) Monomerinin Sentezi, Homopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu	37
4.1.1. Spektroskopik Karakterizasyon	38
4.1.2. Termal Karakterizasyon	41
4.2. N-(4-Bromofenil)-2-Metakrilamit Monomerinin Glisidil Metakrilat (GMA) Monomeri İle Kopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu	43
4.2.1. Spektroskopik Karakterizasyon	44
4.2.2. Çözünürlük Parametrelerinin Tayin Edilmesi.....	45
4.2.3. Molekül Ağırlığı	47
4.2.4. Termal Karakterizasyon	48
4.3. N-(4-Bromofenil)-2-Metakrilamit Monomerinin n-Butil Metakrilat (n-BMA) Monomeri ile Kopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu	51
4.3.1. Spektroskopik Karakterizasyon	52
4.3.2. Çözünürlük Parametrelerinin Tayin Edilmesi.....	55
4.3.3. Molekül Ağırlığı	55
4.3.4. Termal Karakterizasyon	56
4.4. N-(4-Bromofenil)-2-Metakrilamit Monomerinin 2-Hidroksi Etil Metakrilat (HEMA) Monomeri ile Kopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu.....	59
4.4.1. Spektroskopik Karakterizasyon	60
4.4.2. Molekül Ağırlığı	63
4.4.3. Termal Karakterizasyon	63
4.4.4. Kopolimerlerin Antimikrobiyal Özellikleri	67
4.5. N-(4-Bromofenil)-2-Metakrilamit Monomerinin 2-Akrilamido-2-Metil-1- Propano Sulfonik Asit (AMPS) Monomeri ile Kopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu.....	68
4.5.1. Spektroskopik Karakterizasyon	69
4.5.2. Çözünürlük Parametrelerinin Tayin Edilmesi.....	72
4.5.3. Termal Karakterizasyon	72
4.5.4. Kopolimerlerin Antimikrobiyal Özellikleri	78

4.6. 4-Kloronaftil metakrilat (CNMA) Monomerinin Sentezi, Homopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu	78
4.6.1. Spektroskopik Karakterizasyon	79
4.6.2. Termal Karakterizasyon	83
4.7. 4-Kloronaftil Metakrilat Monomerinin Akrilo Nitril (AN) Monomeri ile Kopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu	84
4.7.1. Spektroskopik Karakterizasyon	85
4.7.2. Molekül Ağırlığı	88
4.7.3. Termal Karakterizasyon	89
4.7.4. Kopolimerlerin Antimikrobiyal Özellikleri	92

BÖLÜM V

MONOMER REAKTİVİTE ORANLARININ BELİRLENMESİ

5.1. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) Sisteminin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi.....	95
5.2. Poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) Sisteminin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	99
5.3. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) Sisteminin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	103
5.4. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) Sisteminin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	107
5.5. CNMA-AN Kopolimer Sisteminin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	111

BÖLÜM VI

TARTIŞMA ve SONUÇ	116
KAYNAKLAR	121
ÖZGEÇMİŞ	128

KISALTMALAR

K-T yöntemi	: Kelen-Tüdös yöntemi
F-R yöntemi	: Fineman-Ross yöntemi
ext K-T yöntemi	: Extended Kelen-Tüdös yöntemi
EVM	: Error-in-Variables Model
H.I.	: Heterojenlik İndisi
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TGA	: Termogravimetrik Analiz
BrPMAAm	: N-(4-Bromofenil)-2-Metakrilamit
AIBN	: Azobisisobutironitril
GMA	: Glisidil Metakrilat
n-Butil Metakrilat	: n-Butil Metakrilat
HEMA	: 2-Hidroksi Etil Metakrilat
AMPS	: 2-Akrilamido-2-Metil-1-propanosulfonik Asit
AN	: Akrilonitril
CNMA	: 4-Kloronaftil Metakrilat

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. BrPMAAm -GMA kopolimerleri besleme oranları ve kopolimer bileşimi	43
Tablo 4.2. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) sistemi için çözünürlük ve DSC parametreleri	49
Tablo 4.3. BrPMAAm /n-BMA kopolimerleri besleme oranları ve kopolimer bileşimi	52
Tablo 4.4. Polimerler için çözünürlük ve termal analiz sonuçları	57
Tablo 4.5. BrPMAAm /HEMA kopolimer besleme oranları ve kopolimer bileşimi	59
Tablo 4.6. poli(BrPMAAm-ko-HEMA) kopolimerlerinin molekül ağırlıkları.....	63
Tablo 4.7. Kopolimerlerin antimikrobiyal aktiviteleri.....	68
Tablo 4.8. BrPMAAm /AMPS kopolimer besleme oranları ve kopolimer bileşimi	69
Tablo 4.9. Polimerler için çözünürlük ve termal analiz sonuçları	73
Tablo 4.10. Kopolimerlerin antimikrobiyal aktiviteleri.....	78
Tablo 4.11. CNMA/AN kopolimer besleme oranları ve kopolimer bileşimi	85
Tablo 5.1. BrPMAAm-GMA kopolimer sistemi için FR-KT parametreleri	96
Tablo 5.2. BrPMAAm-GMA kopolimer sistemi için ext-KT parametreleri	96
Tablo 5.3. BrPMAAm-GMA kopolimer sistemi monomer reaktivite oranları değerleri	99
Tablo 5.4. BrPMAAm-nBMA kopolimer sistemi için FR-KT parametreleri.....	100
Tablo 5.5. BrPMAAm-nBMA kopolimer sistemi için ext-KT parametreleri.....	100
Tablo 5.6. BrPMAAm-nBMA kopolimer sistemi monomer reaktivite oranları değerleri.....	102
Tablo 5.7. BrPMAAm-HEMA kopolimer sistemi için FR-KT parametreleri	104
Tablo 5.8. BrPMAAm-HEMA kopolimer sistemi için ext-KT parametreleri	104
Tablo 5.9. BrPMAAm-HEMA kopolimer sistemi monomer reaktivite oranları değerleri.....	107
Tablo 5.10. BrPMAAm-AMPS kopolimer sistemi için FR-KT parametreleri.....	108
Tablo 5.11. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) kopolimeri için ext-KT parametreleri.....	108

Tablo 5.12. BrPMAAm-AMPS kopolimer sistemi monomer reaktivite oranları değerleri.....	111
Tablo 5.13. CNMA-AN kopolimer bileşimi.....	112
Tablo 5.14. CNMA-AN kopolimer bileşimi (Benzen, DMF, DMSO için)	115
Tablo 5.15. Reaktivite oranlarının karşılaştırılması.....	115
Tablo 5.16. Kullanılan çözücüler için bazı parametreler	113

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Kopolimer türleri	8
Şekil 2.2. Benzoilperoksit(a) ve Bisfenilasetilperoksit(b) başlatıcıları.....	10
Şekil 2.3. Benzoilperoksit(BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.....	10
Şekil 2.4. Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu	10
Şekil 2.5. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler	11
Şekil 2.6. Mol kütlesi türlerinin büyüklük ilişkisinin mol kütlesi dağılım eğrisi üzerinde gösterimi	24
Şekil 2.7. GPC kromatografisinin sistematik gösterimi	25
Şekil 2.8. Termal bozunma mekanizmaları.....	29
Şekil 2.9. (Met)akrilamitlerin (met)akrilol klorürden sentezi.....	33
Şekil 2.10. (Met)akrilatların (met)akrilol klorürden sentezi	33
Şekil 2.11. (Met)akrilatların sodyum (met)akrilattan sentezi	34
Şekil 4.1. BrPMAAm monomerinin sentezi ve homopolimerizasyonu	38
Şekil 4.2. FT-IR spektrumları a) 4-Brom anilin b) BrPMAAm c) Poli(BrPMAAm).....	39
Şekil 4.3. BrPMAAm monomerinin a) ^1H -NMR b) ^{13}C -NMR spektrumu.....	40
Şekil 4.4. Poli (BrPMAAm)'in a) ^1H -NMR, b) ^{13}C -NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.5. Poli(BrPMAAm) homopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.....	42
Şekil 4.6. Poli(BrPMAAm) polimeri için Ozawa grafiği	42
Şekil 4.7. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) kopolimerinin yapısı	43
Şekil 4.8. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) (0.65:0.35) kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 4.9. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) (0.65:0.35) (a) ^1H -NMR spektrumu (b) ^{13}C -NMR spektrumu	45
Şekil 4.10. poli(BrPMAAm-ko-GMA)'nin GPC eğrisi (0.65:0.35)	47
Şekil 4.11. Polimerlerin DSC termogram eğrileri ; (a) poli(BrPMAAm), (b-d) poli(BrPMAAm-ko-GMA): (0.77:0.33), (0.50:0.50), (0.20:0.80), (e) poli(GMA)	48
Şekil 4.12. T_g değerinin BrPMAAm miktarı ile değişimi.....	48
Şekil 4.13. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) (0.65:0.35) için farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri	50

Şekil 4.14. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) (0.65:0.35) için farklı dönüşümlere ait Ozawa eğrileri	50
Şekil 4.15. Farklı kopolimer oranları için bozunma aktivasyon enerjisinin bozunma yüzdesiyle değişimi	51
Şekil 4.16. Poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) kopolimerinin yapısı	52
Şekil 4.17. (a) poli(BrPMAAm), (b) poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) (0.26:0.74) (c) poli(n-BMA)'in FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 4.18. Poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) (0.76:0.24) (a) ¹³ C-NMR (b) ¹ H NMR spektrumları.....	54
Şekil 4.19. Poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) kopolimerlerinin GPC eğrileri	56
Şekil 4.20. DSC eğrileri (a) poli(BrPMAAm), (b-d) poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) (0.76:0.24), (0.55:0.45), (0.13:0.87), (e) poli(n-BMA).....	56
Şekil 4.21 T _g değerinin BrPMAAm miktarı ile değişimi.....	57
Şekil 4.22. Poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) için TGA eğrileri.....	58
Şekil 4.23. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) kopolimerinin yapısı	59
Şekil 4.24. FT-IR spektrumu a) poli(HEMA) b-c-d poli(BrPMAAm-ko-HEMA) (0.64:0.36), (0.28:0.72), (0.14:0.86)	61
Şekil 4.25. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) (0.61:0.39) a) ¹ H-NMR spektrumu b) ¹³ C-NMR spektrumu	62
Şekil 4.26. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) polimerlerinin termal eğrileri.....	64
Şekil 4.27. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) (0.64:0.36) farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri	64
Şekil 4.28. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) (0.64:0.36) için Ozawa grafiği.....	65
Şekil 4.29. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) (0.14:0.86) farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri	65
Şekil 4.30. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) (0.14:0.86) için Ozawa grafiği.....	66
Şekil 4.31. Farklı kopolimer oranları için bozunma aktivasyon enerjisinin bozunma yüzdesiyle değişimi	66
Şekil 4.32. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) kopolimerinin yapısı	69
Şekil 4.33. FT-IR spektrumu a) poli(AMPS) b) poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.62:0.38) c) (0.47:0.53) d) (0.25:0.75)	70
Şekil 4.34. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.47:0.53) ¹ H-NMR spektrumu.....	71
Şekil 4.35. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.47:0.53) ¹³ C-NMR spektrumu.....	71

Şekil 4.36. DSC eğrileri (a) poli(BrPMAAm) (b)-(d) poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.62:0.38),(0.47:0.53),(0.36:0.64), (e) poli(AMPS)	73
Şekil 4.37. T _g değerinin BrPMAAm miktarıyla değişimi	74
Şekil 4.38. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) polimerlerinin termal eğrileri.....	74
Şekil 4.39. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.62:0.38) farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri	75
Şekil 4.40. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.62:0.38) için Ozawa eğrileri.....	76
Şekil 4.41. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.47:0.53) farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri	76
Şekil 4.42. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.47:0.53) için Ozawa eğrileri.....	77
Şekil 4.43. Farklı kopolimer oranları için bozunma aktivasyon enerjisinin bozunma yüzdesiyle değişimi	77
Şekil 4.44. CNMA monomerinin sentez ve homopolimerizasyon reaksiyonu	79
Şekil 4.45. FT-IR spektrumu (a) 4-CNMA (b) poli(4-CNMA)	80
Şekil 4.46. CNMA monomerinin a) ¹ H-NMR b) ¹³ C-NMR spektrumu	81
Şekil 4.47. Poli(CNMA) polimerinin a) ¹ H-NMR b) ¹³ C-NMR spektrumu	82
Şekil 4.48. Poli(CNMA)'ın farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri.....	83
Şekil 4.49. Poli(CNMA)'ın Ozawa eğrileri	84
Şekil 4.50. Poli(CNMA-ko-AN) kopolimerinin yapısı.....	85
Şekil 4.51. Poli(CNMA-ko-AN) FT-IR spektrumu a) (0.76:0.24) b) (0.51:0.49) c) (0.29:0.71)	86
Şekil 4.52. Poli(CNMA-ko-AN) (0.51:0.49) a) ¹ H-NMR b) ¹³ C-NMR spektrumu.....	87
Şekil 4.53. Poli(CNMA-ko-AN) (0.83:0.17)'nin GPC eğrisi	88
Şekil 4.54. Poli(CNMA-ko-AN) (0.59:0.41)'nin GPC eğrisi	88
Şekil 4.55 (a) poli(AN), (b-h) poli(CNMA-co-AN): (0.83:0.33),(0.50:0.50), (0.20:0.80), (i) poli(CNMA)	89
Şekil 4.56. Poli(CNMA-ko-AN) (0.59:0.41) için farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri	90
Şekil 4.57. Poli(CNMA-ko-AN) (0.59:0.41) için Ozawa eğrileri.....	90
Şekil 4.58. Poli(CNMA-ko-AN) kopolimerinin termal bozunma mekanizması	91
Şekil 4.59. Poli(CNMA-ko-AN) (0.59:0.41) bozunma aktivasyon enerjisinin bozunma yüzdesiyle değişimi	92

Şekil 4.60. Homo ve kopolimerlerin bakteri büyümeleri üzerine etkisi	93
Şekil 4.61. Homo ve kopolimerlerin mantar büyümeleri üzerine etkisi	94
Şekil 4.62. Homo ve kopolimerlerin maya büyümeleri üzerine etkisi.....	94
Şekil 5.1. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) için kopolimer bileşimi grafiği.....	95
Şekil 5.2. BrPMAAm-GMA kopolimer sistemi için FR eğrisi.....	97
Şekil 5.3. BrPMAAm-GMA kopolimer sistemi için KT eğrisi	97
Şekil 5.4. BrPMAAm-GMA kopolimer sistemi için ext-KT eğrisi	98
Şekil 5.5. BrPMAAm-GMA kopolimer sistemi için RREVM yöntemi ile r_1 ve r_2 değerlerinin 95% güven aralığı grafiği	98
Şekil 5.6. Poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) için kopolimer bileşimi grafiği.....	99
Şekil 5.7. BrPMAAm-n-BMA kopolimer sistemi için FR grafiği.....	101
Şekil 5.8. BrPMAAm-n-BMA kopolimer sistemi için KT grafiği	101
Şekil 5.9. BrPMAAm-n-BMA kopolimer sistemi için ext-KT grafiği	102
Şekil 5.10. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) için kopolimer bileşimi grafiği	103
Şekil 5.11. BrPMAAm-HEMA kopolimer sistemi için FR grafiği	105
Şekil 5.12. BrPMAAm-HEMA kopolimer sistemi için KT grafiği.....	105
Şekil 5.13. BrPMAAm-HEMA kopolimer sistemi için ext-KT grafiği.....	106
Şekil 5.14. BrPMAAm-HEMA kopolimer sistemi için RREVM yöntemi ile r_1 ve r_2 değerlerinin 95% güven aralığı grafiği	106
Şekil 5.15. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) için kopolimer bileşimi grafiği	107
Şekil 5.16. BrPMAAm-AMPS kopolimer sistemi için FR grafiği	109
Şekil 5.17. BrPMAAm-AMPS kopolimer sistemi için KT grafiği.....	109
Şekil 5.18. BrPMAAm-AMPS kopolimer sistemi için ext-KT grafiği.....	110
Şekil 5.19. BrPMAAm-AMPS kopolimer sistemi için RREVM yöntemi ile r_1 ve r_2 değerlerinin 95% güven aralığı grafiği.....	110
Şekil 5.20. Farklı çözücülerde CNMA kopolimer bileşiminin değişimi	112
Şekil 5.21. Farklı çözücülerde CNMA kopolimer bileşiminin değişimi (Benzen, DMF, DMSO için).....	113
Şekil 5.22. Farklı çözücülerdeki RREVM yöntemiyle elde edilen monomer reaktivite oranlarının değişimi	113
Şekil 5.23. Farklı çözücülerdeki RREVM yöntemiyle elde edilen monomer reaktivite oranlarının değişimi	114

BÖLÜM I

GİRİŞ

Günlük yaşamımızın her basamağında polimer araştırmalarının meyveleri olan ürünlerle karşılaşmaktayız. Önceleri gündelik eşya yapımında ya da endüstride çok temel uygulamalarda kullanılan polimerler, bugün uzay teknolojisindeki araştırmalardan, biyotıp alanında yapay organ yapımına, tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınımından, biyobozunur polimerik atel yapımına kadar değişen çok geniş bir aralıkta kullanılmaktadırlar. Bu nedenle, bilim ve teknoloji adamları bu devri, “polimer çağı” olarak adlandırmaktadır.

Daha önceki zamanlarda polimerlerin genişletilen uygulamaları, bilim ve teknoloji adamları tarafından genellikle karma olaylar gibi kabul edilmiştir. Buna karşılık geçen yüzyılın ortalarında başlanan bu alandaki çalışmalar hızlı sürmüş ve uygulamaları yararlı ve çok yönlü olmakla birlikte polimer sistemlerinin sayısı oldukça genişletilmiştir. Günümüzde etrafa bakıldığında “polimer dünyasında yaşıyoruz” demek mümkün hale gelmiştir[1,2].

Yeni polimerler üretmek ve polimerlerin yeni kullanım alanlarının ortaya çıkarılması üzerinde çok yoğun ve çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Günlük hayatta kullandığımız pek çok polimerik malzeme, yeni bir monomerden yola çıkılarak veya istenilen özelliklere sahip monomerlerin kopolimerizasyonu sonucu elde edilebilmektedir[3-5].

1.1. Literatür Bilgisi

Serbest radikal kopolimerizasyonunda çözücü etkisi üzerine literatürde yapılmış bulunan pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar monomer reaktivite oranlarının ve mikro yapıların belirlenmesi üzerinedir. Bu çalışmalardan bazıları ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

H. J. Harwood'un kopolimerizasyona çözücü etkisi üzerine literatürde “bootstrap effect” kuralı olarak nitelendirilen çalışması temel çalışmalardan bir tanesidir. Bu teoriye göre, aynı besleme oranlarında monomerler farklı çözücülerde kopolimerleştirilse bile kopolimerin mikro yapısı aynıdır[6].

Klumperman ve Vonk, stiren ve maleik anhidritin kopolimerizasyonuna çözücü etkisi çalışmasında toluen, butanon ve DMF'de polimerizasyonlar için reaktivite oranlarını sırasıyla $r_{SS}=0.0234$, $r_{MS}=0.0442$; $r_{SS}=0.0242$, $r_{MS}=0.0628$; $r_{SS}=0.0176$, $r_{MS}=0.0455$ olarak belirlemişlerdir[7].

Garcia ve arkadaşları, stirenin butil akrilat ile kopolimerizasyonunda reaktivite oranlarını benzen için $r_S=0.842$, $r_{BA}=0.189$; benzonitril için $r_S=0.734$, $r_{BA}=0.330$ olarak bulmuşlardır[8].

Monreal ve arkadaşları, 2-hidroksietil metakrilatın t-butil akrilat ile kopolimerizasyonunu 50°C'de kütle polimerizasyonu olarak, 1,4 dioksanda, DMF'de gerçekleştirmişler ve reaktivite oranlarını sırasıyla $r_{HEMA}=4.363$, $r_{TBA}=0.355$; $r_{HEMA}=2.541$, $r_{TBA}=0.406$; $r_{HEMA}=1.792$, $r_{TBA}=0.510$ olarak belirlemişlerdir[9].

Fuente ve Madruga, butil akrilatın metil metakrilat ile kopolimerizasyonunu 50°C'de benzonitrilde gerçekleştirmişler ve sonuçları daha önce yapılmış kütle polimerizasyonu, toluen ve benzendeki sonuçlarla kıyaslamışlardır. Elde edilen değerler benzen, toluen, benzonitril ve kütle polimerizasyonu için sırasıyla $r_{BA}=0.349$, $r_{MMA}=2.063$; $r_{BA}=0.395$, $r_{MMA}=2.279$; $r_{BA}=0.253$, $r_{MMA}=1.550$; $r_{BA}=0.298$, $r_{MMA}=1.789$ olarak bulmuşlardır[10].

Cowie ve arkadaşları, itakonik asit ve 2-hidroksietil akrilat arasındaki kopolimerizasyona çözücü etkisini su, metanol, etanol, izo-propanol, n-butanol ve DMF çözücüleri için çalışmışlar. Raktivite oranları sırasıyla, $r_{HEA}=0.52$, $r_{IA}=0.44$; $r_{HEA}=0.75$, $r_{IA}=0.34$; $r_{HEA}=0.60$, $r_{IA}=0.18$; $r_{HEA}=0.58$, $r_{IA}=0.18$; $r_{HEA}=0.58$, $r_{IA}=0.19$; $r_{HEA}=0.37$, $r_{IA}=0.47$ olarak bulmuşlardır[11].

Devasia ve arkadaşları, akrilonitrilin itakonik asit ile kopolimerizasyonunu DMF ve DMF/su karışımında çalışmış ve reaktivite oranlarını KT ve ext. KT lineer methodlarıyla $r_{IA}=(-0.28)-(-0.50)$ ve $r_{AN}=0.53-0.70$ aralığında bulmuşlardır[12].

Kaim ve Oracz, sterinin metil metakrilat kopolimerizasyon sistemi için terminal reaktivite oranlarına çözücü etkisini incelemişler ve kütle polimerizasyonu, benzen, toluen, benzil alkol ve fenol için reaktivite oranlarını hesaplamışlar. Çözücü etkisinin benzen < toluen < benzil alkol < fenol sırasında artan bir etki gösterdiğini belirlemişlerdir[13].

Nakamura ve arkadaşları, di-2-[2-(2-metoksietoksi)etoksi]etil itakonoat'ın homo ve kopolimerizasyonuna çözücü etkisini ondokuz farklı çözücü için çalışmışlardır[14].

Klumperman ve O'Driscoll çalışmalarında, stirenin maleik anhidrit ve metil metakrilat ile kopolimerizasyonunu "bootstrap effect" ile açıklamaya çalışmışlardır[15].

Hagiopol, kopolimerizasyona çözücü etkisi üzerine yapılan çalışmaları derleyerek, sonuçları kendi non-lineer metodu olan PROCOP ile değerlendirmiştir[16].

Kim, doktora tezi çalışmasında, stiren ve akrilik asitin kopolimerizasyonuna çözücü etkisini kütle polimerizasyonu, benzen, piridin, 1-nitropropan, metanol ve DMF'de incelemiş ve sırasıyla $r_{AA}=0.15$, $r_S=0.22$; $r_{AA}=0.20$, $r_S=0.22$; $r_{AA}=0.31$, $r_S=1.45$; $r_{AA}=0.15$, $r_S=0.22$; $r_{AA}=0.13$, $r_S=1.10$; $r_{AA}=0.17$, $r_S=1.40$ olarak bulmuşlardır[17].

Harwood ve arkadaşları stiren ve metakrilik asitin 1,4-dioksan ve karbon tetra klorürdeki kopolimerizasyonlarında 1,4-dioksan için $r_S=0.59$ ve $r_{MAA}=0.66$ ve CCl_4 için $r_S=0.08$ ve $r_{MAA}=0.75$ olarak belirlemişlerdir [6,18,19].

Son yıllarda biyolojik aktiviteye sahip polimerlere yoğun ilgi duyulmaktadır. Klinik uygulamalarda biyomateryal olarak kullanılan akrilik türev esaslı polimerler, uzun süreli kararlılıkları ve yüksek biyo-uyumlulukları sebebi ile son yirmi yıl içerisinde yoğun ilgi görmektedir [20-22].

1.1.1. Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

J.N. Patel ve arkadaşları, 4-kloro-3-metil fenil metakrilat monomerini sentezleyerek, homopolimerinin ve butil metakrilat ile kopolimerlerini karakterize ederek reaktivite oranlarını ve antimikrobiyal özelliklerini incelemişler. Monomer reaktivite oranlarını

FR ve KT yöntemleriyle sırasıyla $r_{\text{CMPM}}=0.74$, $r_{\text{BMA}}=0.86$; $r_{\text{CMPM}}=0.76$, $r_{\text{BMA}}=0.88$ olarak belirlemişlerdir. Antimikrobiyal özelliklerin belirlenmesi çalışmalarında, bakteri, mantar, mayalara karşı 18-87% arasında büyüme gözlemlemişlerdir[21].

Vijayaraghavan ve Reddy, 4-klorofenil akrilat monomerini sentezleyerek, 1,4-dioksanda benzoil peroksit başlatıcısı kullanarak farklı besleme oranlarında glisidil metakrilat ile kopolimerleştirmişlerdir. Kopolimer bileşimlerini $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi kullanarak belirlemişlerdir. Reaktivite oranlarını ortalama olarak $r_{\text{CPA}} = 0.03 \pm 0.04$ ve $r_{\text{GMA}} = 2.27 \pm 0.55$ KT, FR ve ext KT metotlarıyla belirlemişler. Elde edilen kopolimerlerin deriler üzerine bağlayıcı özelliklerini incelemişler ve ticari olarak kullanılanlardan daha iyi özelliklere sahip olduklarını bildirmişlerdir[23].

P. Patel ve arkadaşları, 2,4-diklorofenil metakrilat ve 8-kinolinil metakrilat monomerlerini ve bu iki monomerin kopolimerlerini sentezleyerek monomer reaktivite oranlarını, termal ve antimikrobiyal özellikleri ile metal tutma kapasitelerini araştırmışlardır. Monomer reaktivite oranlarını FR metoduyla $r_{\text{DMA}}=0.65$, $r_{\text{QMA}}=0.79$; bozunmanın 190°C de başladığını ve bozunma aktivasyon enerjisinin 148-170 kJ/mol aralığında olduğunu; bakteri, mantar ve mayalara karşı 30-50% arasında büyüme gözlemlendiğini bildirmişlerdir[24].

Soykan ve Erol, 2-(4-tert-butilfenoksi)-2-okso-etil metakrilat monomerini sentezleyerek metil metakrilat ve stiren ile kopolimerlerini karakterize etmişlerdir. Reaktivite oranlarını FR, KT, Behnken metodlarıyla metil metakrilatla olan kopolimer için ortalama olarak $r_{\text{TBPOEMA}}=0.73$, $r_{\text{MMA}}=1.18$, stirenli kopolimer için $r_{\text{TBPOEMA}}=0.35$, $r_{\text{MMA}}=1.22$ olarak belirlemişlerdir. Her iki kopolimerizasyon sistemi için H.I. değerleri 1.55-1.97 ve ortalama bozunma aktivasyon enerjisinin 160-230 kJ/mol arasında değiştiğini bildirmişlerdir[25].

Selvamalar ve arkadaşları, 4-benziloksikarbonilfenil metakrilat monomerini sentezleyerek glisidil metakrilat ile kopolimerize etmişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını sırasıyla FR, KT, ext KT lineer metodlarıyla ve RREVM non-lineer metoduyla sırasıyla $r_{\text{BCPM}}=1.02$, $r_{\text{GMA}}=0.82$; $r_{\text{BCPM}}=1.21$, $r_{\text{GMA}}=0.82$; $r_{\text{BCPM}}=1.24$, $r_{\text{GMA}}=0.82$; $r_{\text{BCPM}}=1.17$, $r_{\text{GMA}}=0.79$ olarak belirlemişlerdir. Polimerlerin camsı geçiş

sıcaklığının BCPM miktarıyla arttığını ve deriler için bağlayıcı olarak kullanılabilirliğini göstermişlerdir[26].

Godwin ve arkadaşları, 4-propanoilfenil metakrilat monomerini sentezleyerek glisidil metakrilat ile kopolimerize etmişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını sırasıyla FR, KT, ext KT lineer metodlarıyla ve RREVM non-lineer metoduyla $r_{PPM}=1.441$, $r_{GMA}=0.747$; $r_{PPM}=1.497$, $r_{GMA}=0.713$; $r_{PPM}=1.441$, $r_{GMA}=0.708$; $r_{PPM}=1.264$, $r_{GMA}=0.653$ olarak belirlemişlerdir. Camı geçiş sıcaklığının 4-propanoilfenil metakrilatın kopolimerdeki bileşimine bağlı olarak arttığını bildirmişlerdir. Elde edilen kopolimerleri kloroformda etanolamin kullanarak kroslinke uğratarak derilerde bağlayıcı özelliklerini incelemişlerdir[27].

Pekel ve arkadaşları, N-vinil imidazol ve etil metakrilat kopolimer sisteminin monomer reaktivite oranlarını FR, KT ve Q-e parametrelerini $r_{VIM}=0.35$, $r_{EMA}=3.47$ ve $Q_{VIM}=0.14$ $e_{VIM}=-0.61$ olarak hesaplamışlardır[28].

Demirelli ve Coşkun, poli[2-(3-p-bromofenil-3-metilsiklobutil)-2-hidroksietil metakrilat] kopolimerini karakterize ederek, termal degradasyonunu GC-MS ile incelemiştir. Termal degradasyon için bozunma mekanizmaları önermişlerdir[29].

Demirelli ve arkadaşları, poli(2-hidroksietil metakrilatın) termal degradasyonunu incelemişler ortalama bozunma aktivasyon enerjisini 129.8 kJ/mol olarak bulmuşlardır[30].

Soykan ve Erol, yeni aril oksikarbonil metil metakrilat monomerlerini ve polimerlerini sentezleyerek IR, 1H ve ^{13}C -NMR yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Polimerler için H.I. değerlerini 1.6-1.9 ve ortalama bozunma aktivasyon enerjisi değerlerini 60-95 kJ/mol aralığında bulmuşlardır. Polimerlerin UV kararlılıklarını incelemişlerdir[31].

Habibi ve arkadaşları, lauril metakrilat-izobutil metakrilatın serbest radikal kütle polimerizasyonunu çalışmışlar, monomer reaktivite oranlarını FR, KT, ext KT, Ezrielev-Brokhina-Roskin lineer metodlarıyla ve nonlineer metodlarla belirlemişlerdir. Sırasıyla $r_1=1.139$, $r_2=0.813$; $r_1=1.142$, $r_2=0.815$; $r_1=1.142$, $r_2=0.815$; $r_1=1.146$, $r_2=0.810$ olarak belirlemişlerdir. Ayrıca mikro yapılar üzerine çalışmışlardır[32].

Coşkun ve İlter, (2-Fenil-1,3-dioksalon-4-il)metil metakrilatın alkil metakrilatlarla kopolimerlerini sentezleyerek, karakterize etmişler ve reaktivite oranlarını FR, KT metotlarıyla belirlemişlerdir. Ayrıca kopolimerlerin termal karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir[33].

Soykan ve arkadaşları, p-metoksifenaçilmetakrilat monomerini sentezleyerek, karakterizasyonunu ve polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu polimerlerin oksim ve 2,4-dinitrofenilhidrazon türevlerini hazırlayarak FT-IR, TGA ve DSC karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir[34].

Soykan ve arkadaşları, poli(1,3-tiazol-2-il-karbomil) metil metakrilat polimerini sentezleyerek, metal komplekslerini ve antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında homopolimerlerin antimikrobiyal özellik göstermediğini, fakat metal komplekslerinin antimikrobiyal özellik gösterdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca polimerlerin ve metal komplekslerinin termal özelliklerini incelemişlerdir[35].

BÖLÜM II

KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Polimerlerle İlgili Kavramlar

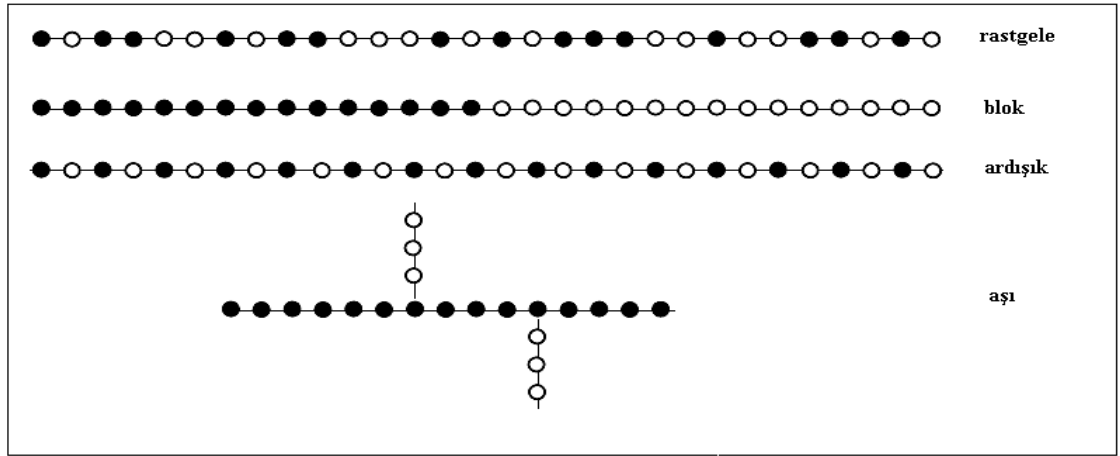
Polimer moleküllerini oluşturan küçük birimlere monomer denir. Monomer olarak nitelendirilen temel birimlerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan yüksek molekül ağırlıklı moleküllere polimer denir. Polimerler makromoleküller olarak da adlandırılır.

Polimerlerde sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir[36,37]. Bunlar,

- a) Molekül ağırlıklarına göre: oligomer, makromolekül.
- b) Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre: doğal, yapay.
- c) Organik veya inorganik olmalarına göre: organik, inorganik.
- d) Sentezleme tepkimesine göre: kondenzasyon-katılma, koordinasyon-kompleks.
- e) Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre: lineer-dallanmış-çapraz bağlı, kristal-amorf polimerler
- f) Isıya karşı gösterdiği davranışa göre: termoplastik, termosetting
- g) Zincir yapısına göre: Homopolimer, kopolimer

Homopolimer : Tekrarlanan tek bir birimden meydana gelen polimerdir.

Kopolimer: Zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer biriminin bulunduğu polimerdir. A ve B türü iki monomerden sentezlenen bir kopolimerde, monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş biçimini uygulanan polimerizasyon yöntemi ve polimerizasyonun mekanizması etkileyebilmektedir. Kopolimer ana zincirleri üzerinde A ve B birimleri rastgele, ardışık veya bloklar halinde veya aşırı kopolimerde olduğu gibi polimerin ana zincirine kimyasal yapısı farklı başka bir zincir bağlanabilir[38].



Şekil 2.1. Kopolimer türleri.

Rastgele kopolimerde, monomerlerin her ikisi de zincir boyunca düzensiz olarak dağılırlar. Zincir büyümesi esnasında, her iki monomer reaktivitelerine göre birleşirler. Kopolimerin özellikleri çoğunlukla homopolimerlerin özelliklerini gösterir. Örneğin, camsı geçiş sıcaklığı kopolimerin bileşimine bağlı olarak homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları arasında olur.

Blok kopolimerde, monomer türleri dağılımı homojen olarak değil, homopolimerlerin zincir uçlarından birbirlerine bağlanması şeklinde meydana gelir. Blok kopolimerler her bloktaki homopolimerin özelliklerini gösterebilir. Bu blok kopolimerler birbirleriyle karışmadığından mikro-faz ayrımı gösterebilir[19].

Ardışık kopolimerde, monomerler polimer zincirinde sıralı şekilde bulunmaktadır. Bu tür kopolimerlerin özellikleri, homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır.

Aşı kopolimerlerde, kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır. Bağlanma noktalarının sayısı az ya da çok olabilir. Aşı kopolimerlerin özellikleri, genelde, homopolimerlerin özellikleri arasına düşer[4].

2.2. Polimerlerin Sentezi

Monomerlerin polimerlere dönüştürülmesi iki yolla yapılır[39,40].

1- Kondenzasyon polimerizasyonu.

2- Katılma polimerizasyonu.

Katılma polimerizasyonu iki şekilde yapılır.

a) Serbest radikal polimerizasyonu.

b) İyonik (anyonik ve katyonik) katılma polimerizasyonu.

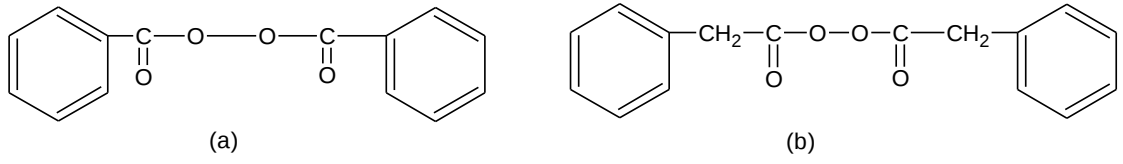
2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom yada atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktet'den dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir. Bu proseste her bir makromolekülün meydana gelmesi birkaç basamakta olur. Önce polimerleşme reaksiyonu için kullanılan katalizör uygun bir şartta (ısı veya ışık yardımıyla) serbest radikallere ayrılır. Sonra bunlar monomer molekülleri ile birleşerek onları aktifleştirir. Aktifleşmiş monomer molekülleri, yeni monomer molekülleriyle birleşip, polimer zincirinin büyümesine sebep olur. Makromoleküllerin büyümesinin herhangi bir kademesinde zincirin sonunda serbest radikal uç meydana gelir. Böylece, yüksek moleküllü birleşmelerin meydana gelmesinde son basamak büyümekte olan polimer zincirinin tamamlanmasıdır.

2.2.1.1. Başlatıcılar

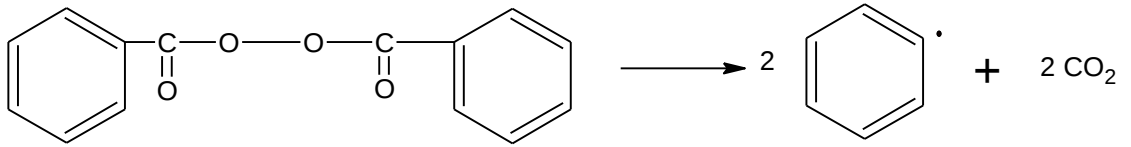
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar;

a) Peroksit Bileşikleri: Gerek endüstriyel, gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksi bileşikleri yer alırlar. Benzer bileşikler olan benzoilperoksit ve bisfenilasetilperoksit peroksitlere birer örnektir. Bisfenilasetil peroksit bileşiği 0°C'de parçalanırken, benzoilperoksit 70°C'de parçalanır.



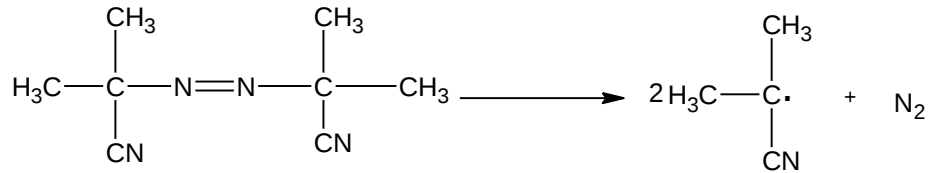
Şekil 2.2. Benzoilperoksit(a) ve Bisfenilasetilperoksit(b) başlatıcıları.

Benzoilperoksit en basit diarilperoksit olup, 60–70°C sıcaklıkta ısıtıldığında, fenil radikallerini oluşturarak parçalanır.



Şekil 2.3. Benzoilperoksit(BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.

b) Azobisisobütironitril (AIBN); 60–70°C arasında ısıtılınca iki eşdeğer radikal verir.



Şekil 2.4. Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

c) Dikünil peroksit.

d) N – Nitrosoakrilanilit.

e) p-Brombenzen diazo hidroksit.

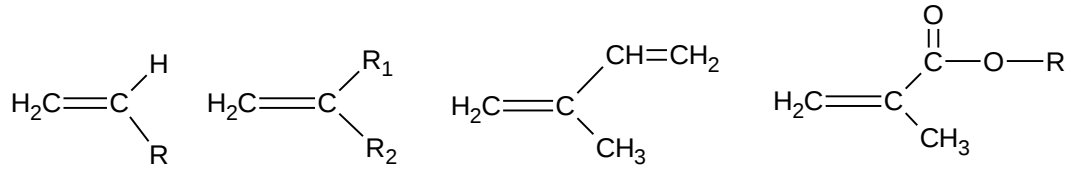
f) Trifenilmetil azobenzen.

g) Tetrafenil süksinonitril.

h) Persülfatlar.

2.2.1.2. Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler

Genel olarak monomerlerin yapıları aşağıdaki gibi olabilir. Olefinik yapıdakiler, monosüstitüe alkenler, 1,1-disüstitüe alkenler veya konjuge alkenler (alkadienler) şeklinde olabilirler.



R: H, Cl, metil, fenil, piridin, v.b.

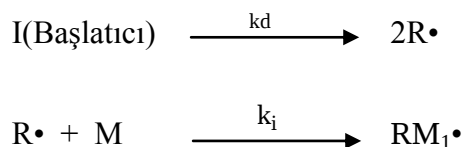
Şekil 2.5. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler

Monomerdeki (C=C) bağındaki karbon atomunun bir s ve iki p orbitalleri hibritleşerek üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller komşu atomların ters spinli orbitalleri ile bağ oluştururlar. Trigonal orbitaller de bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan biri pi, diğeri sigma bağıdır. Pi bağları, sigma bağlarından 30% kadar daha zayıftır. Radikal polimerizasyonlarında, monomer molekülüne yaklaşan bir serbest radikaldeki tek elektron, çift bağın pi elektronunu (spini radikaldeki tek elektronun spinine ters olan elektronu) çekerek, normal bir elektron çifti bağı oluşturur. Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron monomerin öbür ucuna itilir ve böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur.

2.2.2. Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

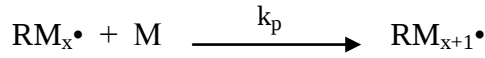
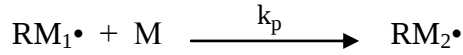
2.2.2.1. Başlama Basamağı

Bu basamakta başlatıcının türüne bağlı olarak genellikle ısı etkiyle bozulması (I) sağlanarak primer radikaller (R•) meydana getirilir ve ilk monomer (M) birimi bu radikal ile reaksiyona girerek aktive edilmiş monomer radikali (M₁•) oluşur[41].



2.2.2.2. Büyüme Basamağı

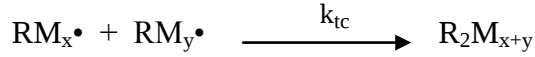
Aktive edilmiş monomer radikale monomer moleküllerinin katılması bu basamakta olur ve zincir çok kısa sürede büyüyerek yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşur. k_p ; büyüme basamağı reaksiyonu hız sabitidir ve bir çok monomerde 10^2 - 10^4 l/mol sn olup kimyasal reaksiyonlara kıyasla büyük reaksiyon hızlarını belirtir.



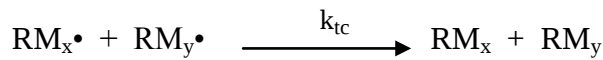
2.2.2.3. Sonlanma Basamağı

Büyümekte olan aktif uçlu polimer zincirlerinin birbirleriyle reaksiyonu sonucunda radikal aktifliğini kaybederek sonlanmanın gerçekleştiği bu basamak iki şekilde olabilir; $RM_x\bullet$ ve $RM_y\bullet$ büyüyen iki zincir radikali olsun;

Birleşme (combination) ile sonlanma:



Orantısız (disproportionation) sonlanma:



Radikal polimerizasyonunda sonlanma basamağı her iki şekilde olabildiği gibi tamamen birleşme veya orantısız da olabilir. Polimerizasyon hızı aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$R_p = -d[M] / dt = k_p(f.k_i/k_t)^{0.5} [M][I]^{0.5}$$

R_p : Polimer oluşum hızı,

$[M]$ ve $[I]$: monomer ve başlatıcı konsantrasyonları,

f : Başlatıcı etkinlik faktörü,

k_i , k_p ve k_t : Başlama büyüme ve sonlanma hız sabitleri,

t : zaman

2.3. Polimerizasyon Sistemleri

Polimerizasyon sistemleri başlıca dört ana gruba ayrılabilir[2,37,38]:

- a) Çözelti polimerizasyonu
- b) Kütle (Bulk) polimerizasyonu
- c) Süspansiyon polimerizasyonu
- d) Emülsiyon polimerizasyonu

2.3.1. Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı vardır. Kullanılan çözücü hem monomeri hemde başlatıcıyı çözdüğü için, başlangıçta sistem homojendir. Çözücünün polimerizasyon sırasında polimeride çözmesi halinde, polimerizasyon homojen ortamda başlar, ilerler ve sonlanır (Homojen çözelti polimerizasyonu). Stiren monomerinin toluen veya benzen içerisindeki, N-vinil karbazol monomerinin diklormetan içerisindeki, akrilamit monomerinin su içerisindeki polimerizasyonları homojen çözelti polimerizasyonlarına örnektir.

Çözücünün monomeri çözmesi, polimeri çözmemesi durumunda; ortamda oluşan polimer toz veya tanecikler halinde çökerek ayrılır. Bu tür çözelti polimerizasyon sistemlerine ayrıca heterojen çözelti polimerizasyonu veya çökelti polimerizasyonu adı verilir. Akrilonitrilin su içerisindeki, N-vinil karbazolün asetonitril içerisindeki polimerizasyonları heterojen ortamda ilerler.

Çözelti polimerizasyonunda kullanılacak çözücünün seçimi önemlidir. Çözücüler; pahalı ve sağlık açısından zararlı olmamalıdır. Çözücülerden ayrıca; polimerizasyon koşullarına uygun erime veya kaynama noktası, polimerden kolay uzaklaştırılma, düşük alevlenme noktası, transfer tepkimelerine girmeme gibi özellikler beklenir. Bu koşulları daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler karşılarlar.

2.3.2. Kütle (Bulk) Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu, blok polimerizasyon olarak da adlandırılmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer, doğrudan doğruya ya da çok az katkı maddeleri ile birlikte belli sıcaklıkta ve basınçta polimerleştirilir. Bu polimerizasyonda, yabancı maddelerin

polimerizasyon ortamına girme olasılığı çok azdır. Bu nedenle oldukça saf polimerler kütle polimerizasyonu ile sentezlenmektedir.

Kütle polimerizasyonu genellikle kondenzasyon polimerizasyonuna uğratılan monomerin polimerizasyonu için uygun bir yöntemdir. Çünkü bu tür polimerizasyon reaksiyonunda, polimerizasyon süresince zincirlerin boyu adım adım yavaş bir şekilde artmakta ve yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirleri reaksiyonun son aşamalarında oluşmaktadır. Böylece reaksiyon ortamının viskozitesi ani olarak yükselmeyerek, düşük kalarak, reaktantların karıştırılmasına olanak sağlamaktadır.

2.3.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon ortamı sudur. Çoğu monomer suda çözünmediği için, su ile karıştırıldıklarında su ve monomer ayrı fazlar halinde ayrılır (su-zeytin yağı karışımı gibi). Süspansiyon polimerizasyonunda iyi bir karıştırma yapılarak monomer su içerisinde damlalar halinde dağıtılır ve faz ayrılmasının önüne geçilir. Su içerisinde dağılan monomer damlalarının çapı 0.1-5 mm arasında değişir ve ortama ayrıca monomer damlalarının birleşmesini önleyen ve stabilizör denilen kimyasallar katılır. Stabilizatörler, organik karakterdeki monomer damlaları ile polar su moleküllerinin temas yüzeylerini azaltan maddelerdir.

2.3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta, emülsiyon polimerizasyonunda organik değil su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır. Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon tekniklerinden üstün olduğu önemli iki nokta, polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesidir.

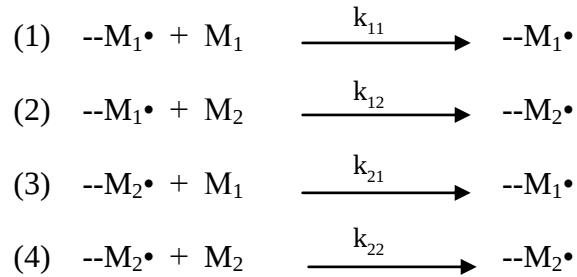
2.4. Kopolimerlerde Reaktiflik Oranlarının Belirlenmesi

İki monomerin cinsine ve polimerdeki dağılımına bağlı olarak, çok değişik özelliklerde kopolimer hazırlanabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin aktif oluşlarına

bağlıdır. Monomerlerin aktifliklerinin birbirine kıyasla az veya çok oluşu, yapısında bulunan (R) grubunun rezonans, polar ve sterik etkisinden gelir. Genel olarak, iyi kopolimerleşme olması için monomer aktiflikleri birbirine yakın olmalıdır. Anyonik ve katyonik polimerleşmeyle hazırlanan kopolimerlerde büyüyen uçlar serbest iyonlardan oluştuğundan, radikaller için verilen mekanizmaya uyarlar[36].

Mayo ve Lewis, ilk defa serbest radikal kopolimerizasyonu için terminal kinetik model olarak adlandırılan kinetik modeli geliştirmişlerdir. Bu modelin dayandığı eşitlik büyüme basamağına göre türetilmiştir[42].

Kimyasal başlatıcıların kullanıldığı polimerizasyon ortamında M_1 ve M_2 simgeleriyle gösterilen radikalik yolla polimerleşmeye yatkın iki monomer bulunursa, başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin ($R\cdot$), bu monomerlere etkisiyle ilk monomerik aktif birimler oluşur ($R-M_1\cdot$ ve $R-M_2\cdot$). Monomerik aktif birimler her iki monomeri de katabilecekleri için polimerizasyon sisteminde aşağıda verilen dört olası büyüme tepkimesinin ilerlemesi beklenir.



Hız sabiti k_{11} ile verilen ilk tepkime, ucu M_1 monomerinden türemiş bir radikal olan zincirin M_1 monomerini katmasını; k_{12} hız sabitiyle verilen ikinci tepkime, aynı zincirin diğer monomeri (M_2) katmasını gösterir. Benzer yorumlar M_2 monomerinin büyüme tepkimeleri için de geçerlidir.

Bu yaklaşımlara dayanarak, M_1 ve M_2 monomerlerinin harcanma hızları, yukarıda verilen büyüme tepkimelerinden,

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1\cdot] [M_1] + k_{21} [M_2\cdot] [M_1] \quad (2.1)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[M_1^\bullet][M_2] \quad (2.2)$$

bağıntıları ile yazılır. Yukarıda verilen iki hız bağıntısının oranlanmasıyla,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{k_{11}[M_1^\bullet] + k_{21}[M_2^\bullet]}{k_{12}[M_1^\bullet] + k_{22}[M_2^\bullet]} \right) \quad (2.3)$$

şeklinde monomer birimlerinin harcanma hızı oranını veren $d[M_1]/d[M_2]$ ilişkisi elde edilir. Harcanan monomerler kopolimer yapısında yer alacağı için, bu oran aynı zamanda elde edilecek olan *kopolimer bileşimine* karşılık gelir.

Bağıntı (2.3)'de ölçülemeyecek yada belirlenemeyecek değerler olan $[M_1^\bullet]$ ve $[M_2^\bullet]$ derişimlerini yok etmek için kararlı-hal ilkesinden yararlanılır. Buna göre

$$k_{12}[M_1^\bullet][M_2] = k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (2.4)$$

olur ve son olarak kopolimerizasyon eşitliği

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right) \quad (2.5)$$

olarak türetilir. Burada m_1 ve m_2 kopolimerdeki monomerlerin mol fraksiyonlarıdır. Burada, r_1 ve r_2

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.6)$$

olarak ifade edilir[3,4,13].

2.4.1. Reaktivite Oranları ve Kopolimer İlişkisi

Bazı özel r_1 ve r_2 değerleri için elde edilecek kopolimerlerin bileşimleri genel olarak aşağıdaki gibidir.

i) $r_1 \cong r_2 \cong 1$, rastgele kopolimer, ideal kopolimerizasyon

Her iki monomerin reaktivite oranının yaklaşık 1 olması, $k_{11} \approx k_{12}$ ve $k_{22} \approx k_{21}$ anlamına gelir ($k_{12}/k_{11} \cong k_{21}/k_{22} \cong 1$). Bu koşulda aktif merkezler monomer katma açısından seçici değildir. Bir aktif merkez kendi türünü ya da diğer tür monomeri aynı olasılıkla katar. *İdeal Kopolimerizasyon* olarak bilinen bu özel durumda, polimer zincirlerine M_1 ve M_2 monomerleri gelişigüzel girerler ve bir *rastgele kopolimer* elde edilir.

ii) $r_1 \cong 0$ ve $r_2 \cong 0$, ardışık kopolimer

Bu koşulda, $k_{11}/k_{12} \cong k_{22}/k_{21} \cong 0$ (veya $k_{12} \gg k_{11}$ ve $k_{21} \gg k_{22}$) ilişkisi geçerlidir ve aktif merkezler her zaman diğer tür monomeri katma eğilimindedirler. M_1 ve M_2 monomerleri zincir boyunca değişmeli dizilirler ve bir *ardışık kopolimer* elde edilir.

iii) $r_1 \gg 1$ ve $r_2 \gg 1$

Her iki reaktivite oranının 1 den çok büyük değerler alması, $k_{12}/k_{11} \cong k_{21}/k_{22} \cong 0$ (veya $k_{11} \gg k_{12}$ ve $k_{22} \gg k_{21}$) anlamına gelir. $M_1 \bullet$ aktif uçlu zincirlerin M_1 monomerlerini, $M_2 \bullet$ aktif uçlu zincirlerin ise M_2 monomerlerini katma eğilimi yüksektir. Polimerizasyon sonunda bir blok kopolimer oluşumu veya reaktivite oranlarının yeterince büyük olması halinde iki türün homopolimerinin oluşması beklenir.

iv) $r_1 \gg 1$ ve $r_2 < 1$

Bu koşullarda hız sabitleri arasındaki ilişkiler $k_{11} \gg k_{12}$ ve $k_{21} \gg k_{22}$ şeklindedir. $k_{22} \cong 0$ varsayılarak kopolimer eşitliğinde $r_2=0$ değeri kullanıldığında,

$$\frac{d[M_1^-]}{d[M_2^-]} = r_1 \frac{[M_1^-]}{[M_2^-]} + 1 \quad (2.7)$$

bağıntısı elde edilir.

$M_1 \bullet$ ve $M_2 \bullet$ aktif uçlu zincirler yalnız M_1 monomerini katma eğilimindedir. Polimerizasyonun başlangıcında hızla M_1 monomerleri harcanarak uzun M_1 birimleri arasına serpiştirilmiş M_2 monomeri içeren zincirler oluşur. Tepkime süresince kopolimer bileşimi değişir ve kopolimerdeki M_2 miktarı artar. Tepkime sonlarına doğru

ortam M_2 monomerince zenginleşeceği için, M_2 birimleri arasına serpiştirilmiş M_1 monomerinden oluşan zincirler elde edilir.

Monomer derişimleri eşit alınarak kopolimerizasyon başlatılırsa,

$$\frac{d \overline{M_1}}{d \overline{M_2}} = r_1 + 1 \quad (2.8)$$

eşitliğine göre r_1 in değeri kopolimer bileşimini belirler. Yeterince yüksek r_1 değerlerinde ortamda önce M_1 daha sonra da M_2 monomerlerinin homopolimerizasyonunun ilerlemesi olasıdır. Stiren ($r_1=55$) ve vinil asetat ($r_2=0.01$) kopolimerizasyonu bu tür bir davranış gösterir.

v) $r_1 \cong 1/r_2$ (veya $r_1 r_2 \cong 1$)

Kopolimer eşitliğinin sağ tarafının pay ve paydası r_1 ile çarpılarak,

$$\frac{d \overline{M_1}}{d \overline{M_2}} = \frac{\overline{M_1}}{\overline{M_2}} r_1 \left(\frac{r_1 \overline{M_1} + \overline{M_2}}{r_1 \overline{M_1} + r_1 r_2 \overline{M_2}} \right) \quad (2.9)$$

bağıntısına ve $r_1 r_2 = 1$ değeri de kullanılarak,

$$\frac{d \overline{M_1}}{d \overline{M_2}} = \frac{\overline{M_1}}{\overline{M_2}} r_1 \quad (2.10)$$

ilişkisine geçilir.

Kopolimer bileşimi r_1 değerine yakından bağlıdır. Örneğin başlangıç derişimleri eşit alınan monomerle başlatılan tepkimede $r_1=2$ ise, polimerizasyon başlarında oluşan kopolimerdeki M_1 monomeri iki kat fazla yer alacaktır[3,4].

2.4.2. Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

Monomer reaktivite oranlarının sayısal değerleri farklı yaklaşımlarla bulunabilir. Hangi yaklaşım kullanılırsa kullanılsın, farklı besleme oranlarında deneyler yapılarak kopolimer örneklerinin hazırlanması ve daha sonra kopolimer örneklerindeki

monomerlerden birisinin miktarının uygun bir yöntemle belirlenmesi gereklidir. Böylece, *monomer besleme oranı-kopolimer bileşimi* ilişkisi kurulur.

Monomer reaktivite oranlarını tayin etmek için çeşitli yöntemler kullanılır. Bunlar arasında

- 1) Mayo-Lewis (M-L) yöntemi
- 2) Alfrey-Price (Q-e eşitliği) yöntemi
- 3) Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi
- 4) Fineman-Ross (F-R) yöntemi
- 5) Extended Kelen-Tüdös (ext K-T) yöntemi
- 6) Non-linear metod (RREVM)

sayılabilir. Reaktivite oranlarının bulunması sonucu bulunan r_1 ve r_2 değerleri yukarıda anlatıldığı gibi kıyaslanır[4,23,43-53].

2.4.2.1. Kelen-Tüdös (K-T) ve Fineman-Ross (F-R) ve Extended Kelen-Tüdös (Ext. K-T) Yöntemi ile Reaktivite Oranlarının Bulunması

Farklı monomer bileşimlerinde, düşük dönüşüm oranlarında polimerler hazırlanır. Kopolimerlerin bileşimi, element analizi, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, IR spektrumları yardımıyla yapılabilir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ε grafiğe geçirilir. Grafikten $\eta=0$ için ε değeri ve $\varepsilon=0$ için de η değeri bulunur. Bu değerler;

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} H_{\min}}$$

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha}$$

$$\varepsilon = \frac{H}{F + H};$$

$$\eta = \frac{G}{F + H};$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f},$$

$$H = \frac{F^2}{f}$$

$$F = M_1/M_2 \text{ ve } f = m_1/m_2$$

Formüllerinde yerine konularak reaktivite oranları r_1 ve r_2 hesaplanır. Burada M_1 ve M_2 monomer besleme bileşimi ve m_1 ve m_2 monomerlerin kopolimerdeki bileşimleridir.

Fineman-Ross yönteminde F-R, K-T parametreleri için hesaplanmış olan G ve H değerleri grafiğe alınır. Grafik bir doğru denklemini verir.

$$G = r_1 H - r_2$$

F-R formülünde r_1 doğrunun eğimine ve r_2 ise kaymasına eşit olur.

Ext. Kelen-Tüdös yönteminde $F = M_1/M_2$ yerine ortalama bir F değeri kullanılır. Walling ve Briggs z sabiti kullanılmış ve şu şekilde ifade edilmiştir.

$$z = \log(1 - \zeta_1) / \log(1 - \zeta_2)$$

ζ_1 ve ζ_2 kısmi molar dönüşümdür ve şu şekilde ifade edilir;

$$\zeta_2 = w(\mu + F) / (\mu + f) / 100 \quad \zeta_1 = \zeta_2 f / F$$

burada w =ağırlıkça dönüşümdür ve $\mu = M_{w2} / M_{w1}$

$$F = f / z \quad H = F^2 / f \quad \text{ve} \quad G = F(f-1) / f$$

F için z nin yer değiştirmesiyle

$$H = f / z^2 \quad \text{ve} \quad G = (f-1) / z$$

Hesaplamanın geriye kalan kısmı K-T yöntemiyle aynıdır[23,43-46].

2.4.2.2. Non-linear RREVM Yöntemi ile Reaktivite Oranlarının Bulunması

A. Penlidis ve arkadaşları tarafından geliştirilen bilgisayar programı yardımıyla non-linear bir yöntem kullanılarak kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktivite oranları hesaplanabilmektedir[47,48].

2.4.3. Kopolimerizasyona Çözücü Etkisi

Polar (M_1) ve polar olmayan (M_2) monomerlerinin birleşimini içeren kopolimerizasyon reaksiyonları, çoğunlukla reaksiyon ortamının polaritesine bağlı olarak farklı

davranışlar gösterir. Kopolimer bileşiminde, polaritesi düşük olan monomerin oranı polar olmayan çözücüye kıyasla polar çözücülerde daha fazladır. Monomer reaktivite oranlarının hesaplanması, polar olmayan çözücüdeki değerine oranla polar çözücüdeki kopolimerizasyon için r_2 değerindeki artışla birlikte r_1 değerinde azalma gösterir. Bu davranış stirenin; akrilamit, akrilonitril, 2-hidroksietilmetakrilat, akrilik asit, metakrilik asit ile ve metakrilik asitin metilmetakrilat ile kopolimerizasyon sistemlerinde gözlenmiştir. Sonuçları açıklamak için değişik öneriler öne sürülmüştür. Bunlar, polar çözücünün polar monomerle kompleksleşmesiyle polar monomerin reaktivite oranının azalması ve asidik monomerlerin iyonlaşmasıyla daha düşük reaktiviteye sahip olan alkanolat monomerinin oluşmasıyla açıklanır. Farklı çözücülerde sentezlenen kopolimerlerin aynı bileşimiyle karşılaştırıldığında aynı mikro yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. Polaritesi daha az olan monomer, polar çözücülerde polaritesi daha az olan monomerin daha fazla büyüyen polimer radikali oluşturması nedeniyle kopolimer bileşiminde fazla miktarda bulunur[3].

2.5. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

Bir polimerin molekül ağırlığı ve bunun dağılımı, kullanımını karakterize edebilmesi ve sınıflandırılabilmesi açısından büyük önem taşır. Polimerik maddelerin özellikle mekanik davranışları ile molekül ağırlıkları arasında yakın bir ilgi vardır. Hangi yöntemle elde edilirse edilsin, bir polimer sisteminde bulunan polimer “zincirlerinin” hepsi “aynı uzunlukta-boyda” olamazlar. Kullanılan yöntemle bağlı olarak farklı boydaki zincirlerin bulunabildiği sistemlerin yanında, nispeten daha sınırlı bir dağılımla “belli bir boydaki zincirlerin çoğunlukta olduğu” sistemler elde edilebilir. Bunların ilkinde “çok dağılımlı” anlamında “heterodisperse”, ikincisine ise “monodisperse” veya “tek dağılımlı” denilir.

Polimer sistemlerinin çeşitli molekül ağırlıklı zincirlerin bir karışımı olduğu bilindiğine göre, polimerlerde molekül ağırlığı için bir ortalama değerden bahsedilebilir. Polimerik malzemenin, kullanıma uygun olup olmadığı araştırılırken, öncelikle “malzemenin mekanik veya ısısal olarak kullanılma yerinde yeterli dayanımının olup olmadığı” araştırılır. Polimer zincir yapısı ile polimer malzemenin mekanik davranışı arasında bir paralellik vardır. Örneğin, PVC; normal şartlarda sert ve kırılgan iken; kauçuk esnek ve

elastikidir. Zincirden zincire farklılık gösteren mekanik davranışı; aynı tür içinde zincir boyuna bağlı olarak bazı değişimler gösterir[39].

Polimerlerin mol kütleleri, polimer çözeltilerinin herhangi bir özelliği uygun bir yöntemle izlenerek bulunur. Mol kütlelerini bulmada uygulanan yöntemden elde edilen sonuçlar, polimer çözeltisinin hangi özelliğiyle ilgili ise, mol kütlesi türü de incelenen özelliğe bağlı verilir. Bu nedenle polimerlerde,

- i) sayıca-ortalama mol kütlesi (M_n),
- ii) kütlece-ortalama mol kütlesi (M_w),
- iii) viskozite-ortalama mol kütlesi (M_v),
- iv) z-ortalama mol kütlesi (M_z),

şeklinde dört ayrı mol kütlesi tanımları yapılır.

Sayıca Ortalama Mol Kütlesi

Sayıca ortalama mol kütlesi, Avagadro sayısı olan 6.02×10^{23} tane molekülün kütlesine karşılık gelir.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (2.11)$$

i sayıda yinelenen birim bulunduran zincirlerin sayısı N_i ve mol kütleleri M_i ile gösterilen bağıntı ile verilir.

Kütlece-Ortalama Mol Kütlesi

Kütlece ortalama mol kütlesi, sayıca ortalama mol kütlesini veren bağıntının pay ve paydasını M_i ile çarpımına eşittir.

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \quad (2.12)$$

Viskozite Ortalama Mol Kütlesi

Viskozite-ortalama mol kütlesi,

$$M_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \right)^{1/\alpha} \quad (2.13)$$

bağıntısına eşittir. Bağıntıdaki α , zincir şekline göre değişen bir sabittir. M_v nin sayısal büyüklüğü M_n ve M_w arasına düşer, M_w ye daha yakındır. Sabit olan α nın değeri 1 olursa, $M_v=M_w$ eşitliği sağlanır.

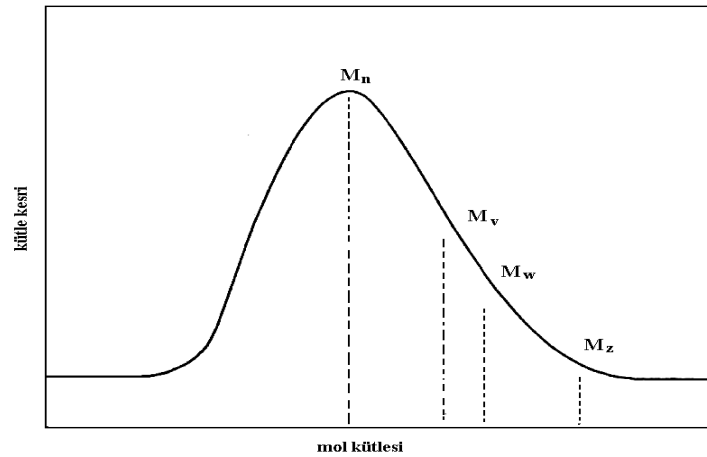
z-Ortalama Mol Kütlesi

z-ortalama mol kütlesi fazlaca kullanılmayan üçüncü dereceden bir mol kütlesi türüdür[4].

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^3}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i} \quad (2.14)$$

2.5.1. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Dağılımı

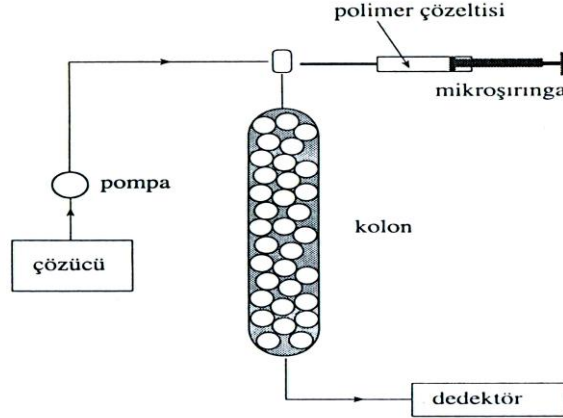
Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımının genişliği pratikte heterojenlik indisi ($HI=M_w / M_n$) ile verilir. Polimeri tümüyle karakterize edebilmek için molekül ağırlığı dağılımının ayrıntılı olarak bilinmesi gerekir. Molekül ağırlığı dağılımının bilinmesi polimerleşme reaksiyonu mekanizmasını aydınlatıcı bilgiler sağlar. Tipik bir molekül ağırlığı sayıca dağılım eğrisi şekilde gösterilmiştir[4,39].



Şekil 2.6. Mol kütlesi türlerinin büyüklük ilişkisinin mol kütlesi dağılım eğrisi üzerinde gösterimi.

2.5.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), temelde, polimerleri molekül büyüklüklerine göre kısımlara ayırma (fraksiyonlama) amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Jel geçirgenlik kromatografisi, en basit anlamda, bir ayırma kolonundan oluşur ve uygulamada polimer çözeltileri bu kolondan geçirilir. Ayırma kolonu, belli büyüklüğün altındaki moleküllerin içlerine girmesine izin veren küçük gözeneklere sahip (örneğin 1000 Å^0 çapında gözenekli) küresel taneciklerle doldurulmuştur. Polimer çözeltisi kolona verildiğinde, küre gözeneklerine girebilecek polimer molekülleri (1000 Å^0 dan küçük boyutlu), gözeneklerin içerisinden dolaşarak ilerleyeceğinden daha uzun yol alarak kolonun altına ulaşır. Küre gözeneklerine giremeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri (1000 Å^0 dan büyük boyutlular) ise küreler etrafından geçerler ve daha kısa bir yol izleyerek kolon dibine ulaşırlar. Bu nedenle, önce iri polimer molekülleri ayrılır. Uygulamada; polimer çözeltileri gözenek dağılımı farklı kürelerle doldurulmuş birden fazla kolondan ardışık geçirilerek fraksiyonlama aralığı genişletilir. Geniş mol kütlesi dağılımına sahip bir polimer örneğinin tam fraksiyonu için; 1×10^6 , 1×10^5 , 1×10^3 ve 500 Å^0 gözenek çaplı taneciklerin bulunduğu dört kolon serisi yeterlidir.



Şekil 2.7. GPC kromatografisinin sistematik gösterimi.

Ölçümler, kolondan ayrılan çözeltinin bir dedektörle izlenmesi şeklinde yapılır. Bu amaçla genelde iki tip dedektör kullanılır. Diferansiyel refraktometre yaygın kullanılan bir dedektör sistemidir ve çözücü ile çözeltinin kırma indisi farkını ölçer. Kırma indisi farklarının zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle doğrudan polimerin mol kütlesi dağılım eğrisi elde edilir. Dedektör olarak UV-spektrofotometresi de kullanılmaktadır. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır. Ölçümlerden elde edilen absorbans değerleri zamana karşı grafiğe alınarak mol kütlesi dağılım eğrisi çizilir[4].

GPC kromatogramlarında kolondan geçen seyreltik polimer çözeltisine karşı (elution volume) GPC sinyali grafiğe geçirilir. Verilen bir alıkonma hacmindeki molekül ağırlıklarını belirlemek için kromatogram aynı sıcaklık ve çözücüde ortalama molekül ağırlıkları bilinen bir referans kromatogram ile karşılaştırılır. Kalibrasyon yöntemlerinin en yaygın olarak kullanılanları; (a) birincil yöntem olarak bilinen monodispers standart polimerlerin kullanıldığı yöntem ve (b) ikincil kalibrasyon olarak adlandırılan evrensel kalibrasyon yöntemleridir.

Monodispers standart yöntemde, heterojenlik indeksi 1.1 ve daha küçük olan, değişik molekül ağırlığındaki standart polimerlerin çözeltileri kullanılır. Bu çözeltiler kromatografi kolonundan geçirilerek alıkonma hacmi ölçülür ve V_r -logM kalibrasyon grafiği hazırlanır. İncelenen örnek için aynı koşullarda elde edilmiş kromatogramlar ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak molekül ağırlığı dağılımı bulunur. Bu yöntemin en

önemli dezavantajı standart olarak kullanılabilecek çok az sayıda monodispers polimer bulunmasıdır. Günümüzde polistiren, polietilenglikol ve polimetilmetakrilat standart monodispers polimerler kullanılmaktadır.

Evrensel kalibrasyon yönteminde tüm polimerler için kullanılabilecek bir kalibrasyon eğrisi tanımlanır. Bu yöntem, polimer moleküllerinin çözeltide basit yumaklar şeklinde bulunduğu, dolgu maddesiyle polimer arasında bir etkileşme olmadığı ve dolayısıyla ayırmanın yalnızca moleküllerin boyutlarına göre olduğu varsayımları üzerine kurulmuştur. Evrensel kalibrasyon yönteminde kalibrasyon eğrisi, V_r 'ye karşı $\log[\eta]$. M grafiğe geçirilerek elde edilir. Herhangi bir standart polimer kullanılarak hazırlanabilecek bu grafik evrenseldir. Viskozite sayıları $[\eta]$, bilinen tüm polimer çözeltilerine uygulanarak ilgili molekül ağırlığı dağılımlarının bulunmasında kullanılır.

Klasik kromatografi kolonlarında şişmiş, gözenekli ve çapraz bağlı hidrofilik dekstran, hidrofobik polistiren, gözenekli cam, vb. gibi küre şeklinde dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Ancak, bu klasik dolgu maddeleri basınca dayanıklı değildir ve istenilen ayırma için uzun kolonlar ve uzun zaman gerektirirler. Oysa günümüzde çok kısa sürede analize olanak sağlayan, yüksek basınca dayanıklı, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip polistiren-divinilbenzen ve silika temelli benzeri dolgu maddeleriyle doldurulmuş kolonlar kullanılmaktadır[54].

2.6. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

2.6.1. 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 'nin 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.

2.6.2. 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.

2.6.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

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

2.6.4. Termogravimetrik Metot (TG)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne “termogravimetri” denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna “dinamik termogravimetri”; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna “izotermal termogravimetri” denir. Termogravimetrik analiz

sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve 50% ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklüklerde hesaplanabilir[54].

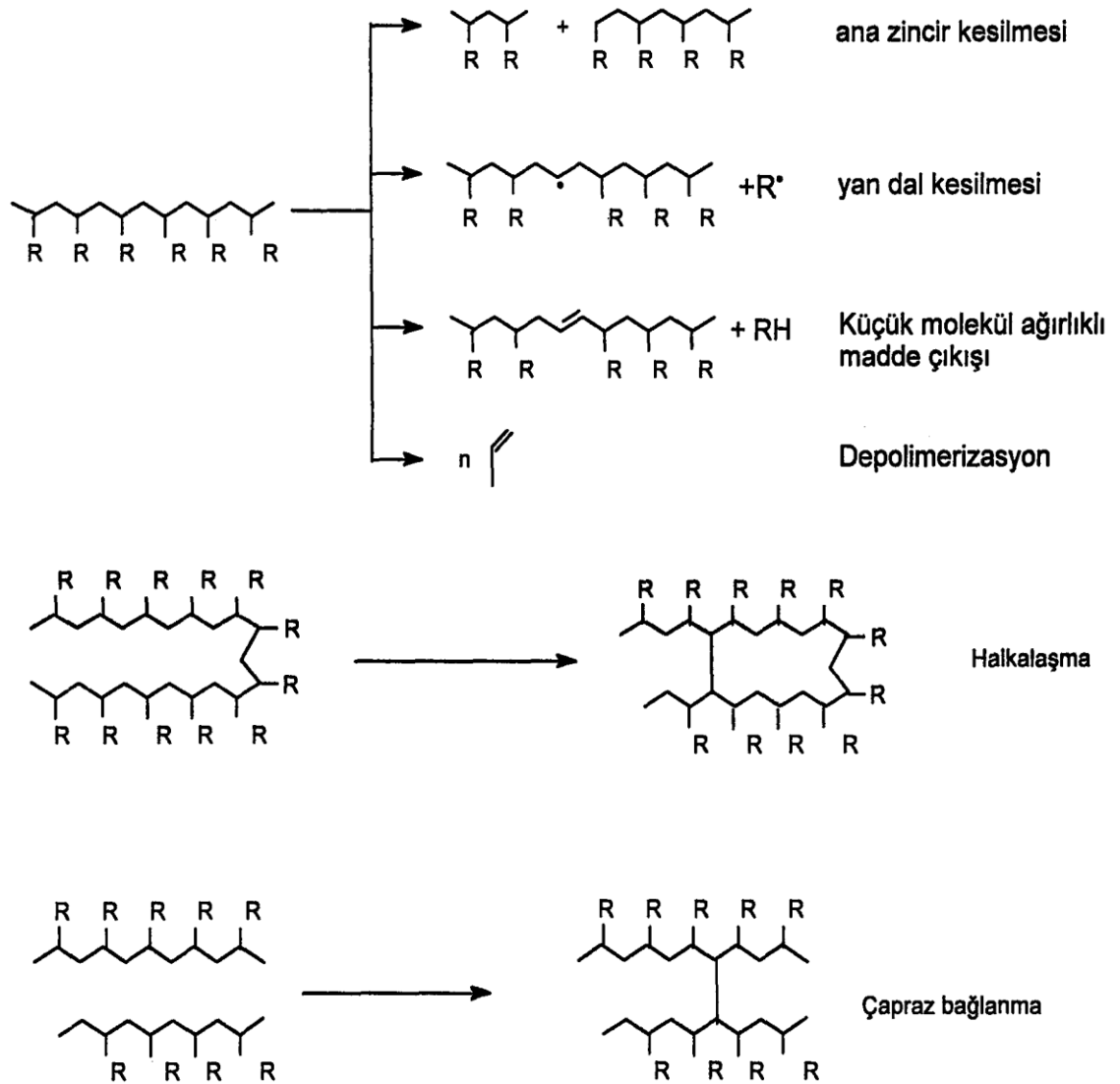
2.7. Polimerlerin Degradasyonu

Temel olarak C, H, O ve N gibi elementlerden oluşan küçük molekül ağırlıklı organik moleküller ve polimerler belli bir sıcaklığa kadar yapı ve özelliğini korurlar. Polimerlerin pek çoğunun güvenilir kullanılabilirliği 100-200°C'ye kadardır. Sıcaklık çok daha fazla arttırılırsa yapılar bozulur ve nispeten küçük molekül ağırlıklı parçalara bölünür. Polimerlerin çeşitli etkilerle daha küçük moleküllere parçalanmasına ve bozunmasına “Degradasyon” denir. 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) Biyodegradasyon : Enzim ve bakterilerin etkisi ile oluşan degradasyondur[54].

2.7.1. Termal Bozunma Tepkimeleri ve Mekanizmaları

Termal bozunma tepkimeleri esnasında polimer ana zincirinin gelişigüzel koptuğu ve yan dalların kesilmelere uğradığı bozunmuş polimerin molekül ağırlığındaki azalmadan ve küçük molekül ağırlıklı gaz ürünlerinin çıkışından anlaşılır. Molekül içi tepkimelere örnek olarak halkalaşma ve küçük molekül ağırlıklı madde çıkışı sayılabilir. Bazı doğrusal zincir yapısına sahip polimerler ise zincirler arası bağlanmalar sonucu giderek daha büyük molekül ağırlığına sahip bir yapıya dönüşürler. Bazı poliolefinler ise termal bozunmaları sırasında büyük oranda monomerlerine dönüşme eğilimi gösterirler. Oldukça yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bu tepkimeye ayrıca “depolymerizasyon tepkimesi” de denir.



Şekil 2.8. Termal bozunma mekanizmaları.

Termal bozunma tepkimeleri söz konusu olduğunda bilinmesi veya incelenmesi gereken en önemli husus, bozunmanın “başlama” basamağıdır. Bir polimerin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı artırılınca yapısındaki her türlü bağın kopma olasılığı da artar. Ancak zincir bünyesindeki çeşitli bağların ayrışma enerjileri birbirlerinden oldukça farklıdır. Bu nedenle polimerlerin pek çoğunda nispeten kuvvetli olan bağların yanında zayıf bağlarda mevcuttur. Tamamen özdeş tekrarlanan birimler içeren ve aynı güçte bağlara sahip doğrusal bir polimerde zincir kesilme olasılıkları rastgele bir dağılım gösterir[39].

2.7.2. Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Termogravimetrik bulgulardan yola çıkarak aktivasyon enerjisi ve eksponansiyel faktör gibi önemli kabul edilebilecek bilgileri elde etmek için pek çok kinetik analiz metodu önerilmiştir.

Tüm kinetik bilgiler, farklı metotlar kullanılarak deneylerden elde edilebilir. Tüm kinetik çalışmalar izotermal dönüşüm hızının, da/dt , sıcaklığa bağlı hız sabiti, k 'ya, ve sıcaklıktan bağımsız olan dönüşüm fonksiyonuna, α , doğrusal olarak bağlı olduğunu kabul eder. Yani:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2.15)$$

Bu ifade; dönüşüm hızının, da/dt , sabit sıcaklıkta (T), reaktant konsantrasyondaki azalmanın ve hız sabitinin fonksiyonu olarak açıklar. Arrhenius eşitliğine göre

$$k = Ae^{(-E_a / RT)} \quad (2.16)$$

Burada A , sıcaklıktan bağımsız olduğu farz edilen eksponansiyel faktör, E_a aktivasyon enerjisi, T , mutlak sıcaklık ve R gaz sabitidir. Eşitlik 2.15 ve 2.16'nın birleştirilmesinden

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{(-E_a / RT)} \quad (2.17)$$

Polimerlerin ısıl bozunumu esnasında, dönüşüm hızının, reaksiyona giren maddenin konsantrasyonuyla orantılı olduğu farz edilir.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.18)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n e^{(-E_a / RT)} \quad (2.19)$$

Eğer örnek sıcaklığı kontrollü ve sabit ısıtma hızı ile, $\beta = dT/dt$, dönüşüm derecesindeki değişim sıcaklığın fonksiyonu olarak analiz edilebilir. Bu sıcaklık ısıtma süresine bağlıdır.

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} e^{(-E_a/RT)} dT \quad (2.20)$$

Bu ifade, TG verilerinden yola çıkılarak elde edilen kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan analitik metotların temel açıklamasıdır. Dönüşüm derecesi, ısıtma süresine bağımlı olan sıcaklığın, fonksiyonu olarak analiz edilebilir. Bu yüzden, dönüşüm hızı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (2.21)$$

Eşitlik 2.17 ve 2.21'nin birleştirilmesi ile aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (2.22)$$

Bu eşitliğin başlangıç sıcaklığından, T_0 , bozunmaya karşılık gelen sıcaklığa, T_p , integrali alındığında

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_p} e^{-E_a/RT} dT \quad (2.23)$$

Eğer T_0 düşük bir değere sahipse, $\alpha=0$ olarak kabul edilir ve 0 ve T_0 arasında reaksiyon olmadığı kabul edilirse:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_p} e^{-E_a/RT} dT \quad (2.24)$$

burada $g(\alpha)$ dönüşümün integral fonksiyonudur.

Polimerlerin olması durumunda, bozunma prosesi ya bir sigmodial fonksiyon ya da azalan fonksiyon olduğu anlaşılır. Bu fonksiyonlar dinamik TG eğrilerinden reaksiyon

mekanizmalarının tahmini için sadece bilinen metotlarda uygun olarak kullanılır. Bu kinetik veriler temelinde polimerlerin aktivasyon enerjilerini belirlemek için Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, Friedman, Coats-Redfern metotları gibi pek çok metot geliştirilmiştir.

Ozawa Metodu:

Eşitlik 2.24 Doyle yaklaşımı kullanılarak integre edildiğinde logaritması alındıktan sonra integralin sonucu:

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2.315 - \frac{0.457E_a}{RT} \quad (2.25)$$

dur. İntegral metodu aktivasyon enerjisini belirlemek için yaygın olarak kullanılan metotlardan birisidir. Bu metotta dönüşüm değerleri kullanılarak aktivasyon enerjisi belirlenir. Farklı dönüşüm değerleri için aktivasyon enerjisi $1/T$ 'e karşı $\log \beta$ 'nın grafiğe geçirilmesiyle hesaplanır [25,55-56].

2.8. Polimerlerin Biyolojik Aktiviteleri

Polimerlerin antimikrobiyal özellikleri, polimerlerin uygulama alanları için önemli bir rol oynamaktadır. Mikroorganizmalar nedeniyle meydana gelen kirlilikler; medikal aletler, sağlık bakım ürünleri, su saflaştırma sistemleri, hastane ve diş ekipmanları için büyük önem taşımaktadır. Bu durumda mikrobiyal kirliliklerden kaçınmanın tek yolu; antimikrobiyal özelliklere sahip materyaller geliştirmektir.

2.9. Çözünürlük Parametreleri

Çözünürlük parametrelerinin alt ve üst sınır değerlerinin ortalaması, polimerin çözünürlük parametresi olarak alınır. Bu yöntem uygulanırken kullanılan denklemler aşağıda verilmiştir:

$$\delta_{Kar} = \frac{\delta_1 X_1 V_1 + \delta_2 X_2 V_2}{V_1 X_1 + V_2 X_2}$$

$\delta_{\text{Karışım}}$: Karışımın çözünürlük parametresi

δ_1 : Çözücünün çözünürlük parametresi

δ_2 : Çöktürücünün çözünürlük parametresi

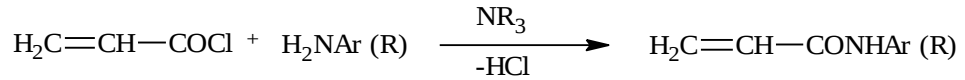
V_1, V_2 : Çözücü ve çöktürücünün molar hacimleri

X_1, X_2 : Çözücü ve çöktürücünün mol kesirleri

Çözünürlük parametresinin alt ve üst sınırları yukarıdaki formülden hesaplandıktan sonra bu değerlerin ortalaması alınarak polimerin çözünürlük parametresi belirlenir.

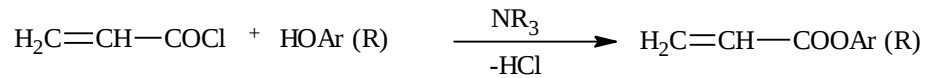
2.10. Fonksiyonel (Met)akrilamit ve (Met)akrilat Monomerlerin Sentez Reaksiyonları

Aktif fonksiyonel (met)akrilamitler, (aril)amin bileşiklerinin (met)akriloil klorür ile reaksiyonlarından elde edilir.



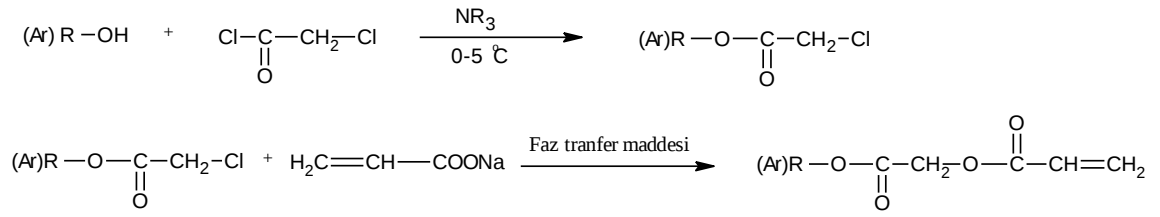
Şekil 2.9. (Met)akrilamitlerin (met)akriloil klorürden sentezi.

Aktif fonksiyonel (met)akrilatlar alkil (aril) grubu ihtiva eden alkoller ve N-hidroksi bileşiklerinin (met)akriloil klorür ile reaksiyonlarından elde edilir.



Şekil 2.10. (Met)akrilatların (met)akriloil klorürden sentezi.

Fonksiyonel metakrilat monomeri sentezlemenin bir diğer yolu da (met)akrilik asit'in kuru sodyum tuzunun aktif halojen taşıyan bileşikler ile uygun şartlardaki reaksiyonudur (Schoutten-Bouman reaksiyonu) [57].



Şekil 2.11. (Met)akrilatların sodyum (met)akrilattan sentezi.

Fonksiyonel arilalkoller ile klorasetiklorür'ün reaksiyonundan ariloksikarbonil metilenklorür bileşikleri elde edilir. Bu bileşikler ile sodyummetakrilat'ın reaksiyonundan aril oksikarbonil metil metakrilat monomerleri elde edilir.[36,58,59]

BÖLÜM III

MATERYAL VE METOD

3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan başlıca kimyasal maddelerin listesi aşağıda verilmiştir. Reaksiyonlarda kullanılan metanol, etanol, kloroform, karbon tetraklorür, tetrahidrofuran (THF), dimetil sülfoksit(DMSO), dimetil formamit (DMF), n-butanol, n-hekzan, n-heptan, benzen, dietileter vb. organik çözücüler Merck markadır

- 4-Brom anilin (Merck),
- 4-Klor naftol (Merck),
- Metakriloil klorür (Alfa Aesar),
- Trietil amin (Merck),
- Glisidil metakrilat (Aldrich); Vakum destilasyonu ile saflaştırıldı.
- n-Butil metakrilat (Aldrich); 5% NaOH ile yıkandıktan sonra bir gece buz dolabında bekletilerek $MgSO_4$ ile kurutuldu ve vakum destilasyonu ile damıtıldı.
- 2-Hidroksietil metakrilat (Merck); Vakum destilasyonu ile saflaştırıldı.
- 2-Akrilamido-2-Metil-1-Propanesulfonik Asit (Merck),
- Akrilonitril (Aldrich); 5% NaOH ile yıkandıktan sonra bir gece buzdolabında bekletilerek $MgSO_4$ ile kurutuldu ve vakum destilasyonu ile damıtıldı.
- 2,2'-Azobisisobutironitril (Merck); kloroform-metanol karışımında kristallendirildikten sonra kullanıldı.

3.2 Deneylerin Gerçekleştirilmesinde Kullanılan Araç ve Cihazlar

Deneyler sırasında kullanılan araç ve cihazlar aşağıdaki sıralamada görülmektedir.

- Tartımlar için Precisa marka elektronik terazi,
- LECO-932 CHNS-O Elementel Analiz Cihazı,
- Jasco 460 FT-IR Spektrofotometresi,

- Elektromag Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı,
- Büchi Marka Rotary Evaporator,
- Varian Gemini 200 MHz NMR Spektrometresi,
- Isıtma işlemleri için Elektromag Marka su banyosu,
- Kurutma işlemleri için Elektromag Marka etüv (300°C),
- Termal analizler Setaram Labsys TG-DSC/DTA; TG ve DSC analizleri azot atmosferinde, alüminyum krozelerde ve 5 L/sa. azot akış hızında gerçekleştirildi. TG analizleri 10°C/dak., DSC analizleri 20°C/dak. ısıtma hızında gerçekleştirildi.
- Molekül ağırlığı tayini Waters GPC, Waters 410 kontrollü, Waters 717 oto örnekleyicili ve Waters 2410 refraktif indeks detektörlü cihazda gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin karakterize edilme basamaklarında; elementel analiz, FT-IR, NMR, termal analiz cihazları ve molekül ağırlığı tayin cihazlarından faydalanılmıştır. Elementel analizler, FT- IR analizleri ve termal analizler Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, NMR analizleri Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, molekül ağırlığı tayinleri ise Ankara TÜBİTAK Analiz Laboratuvarı (ATAL) ve ODTÜ Merkez Laboratuvarları'nda yaptırılmıştır.

BÖLÜM IV

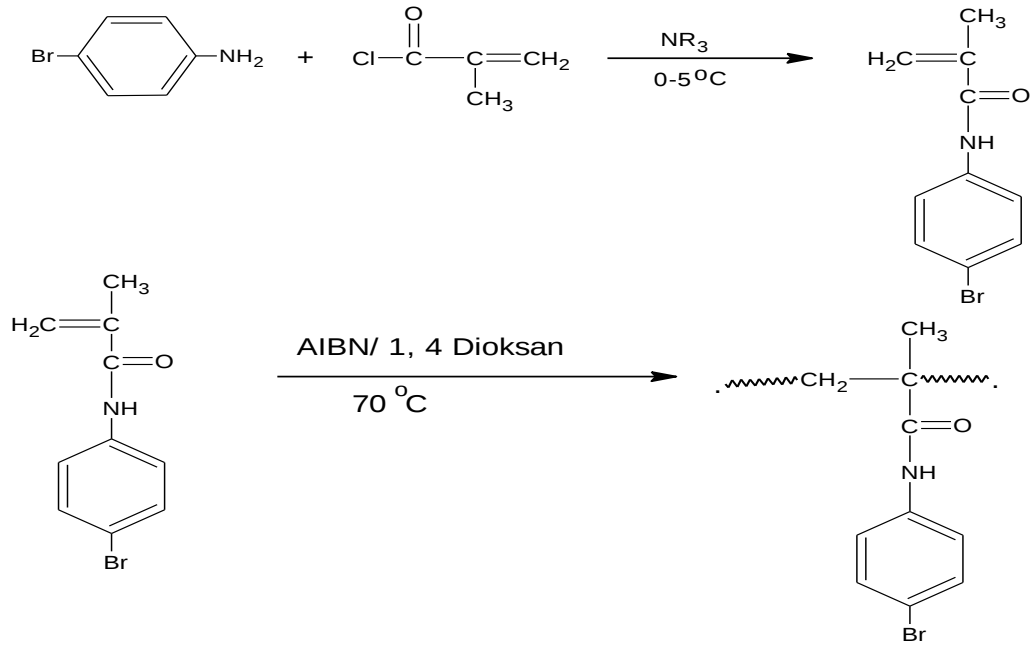
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında, amin grubu ihtiva eden 4-brom anilin ve alkol grubu ihtiva eden 4-klor naftol bileşiklerinden aktif fonksiyonel metakrilamit ve metakrilat monomerleri sentez edilerek, bu monomerlerin değişik ticari monomerlerle (glisidil metakrilat, n-butil metakrilat, 2-akrilamido-2-metil-1-propanosulfonik asit, 2-hidroksi etil metakrilat, akrilonitril) kopolimerlerinin sentezleri ve karakterizasyonları yapıldı.

4.1. N-(4-Bromofenil)-2-Metakrilamit (BrPMAAm) Monomerinin Sentezi, Homopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

5 gram 4-bromanilin (0.029 mol) 30 mL diklorometanda (CH_2Cl_2) çözüldü, üzerine 12.1 mL trietilamin (0.087 mol) ilave edildi ve buz banyosuna konuldu. 3.4 gram metakriloil klorür 10 mL diklorometanda çözülerek damlatma hunisi ile yavaşça eklendi. Bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Trietilamin tuzu süzülerek ayrıldı ve çözücü evaporatörden atıldı. Elde edilen katı etil alkolde sıcakta çözülerek buz-su karışımı üzerine dökülerek kristallendirildi. Elde edilen ürün süzülerek ayrıldı ve önce havada daha sonra etüvde kurutuldu. Verim 85%'dir.

Elde edilen monomerden 2 gram alınarak polimerizasyon tüpüne konuldu, 10 mL 1,4-dioksanda çözüldü ve AIBN (1% mol olarak) başlatıcısı ilave edilerek 70°C'de polimerleştirildi. Polimer çözeltisi damla damla metil alkol üzerine ilave edilerek polimerin çöktürülmesi işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen polimer 1,4-dioksanda tekrar çözülerek tekrar metil alkolde çöktürüldü. Homopolimer önce açık havada, daha sonra etüvde kurutuldu. Verim 88%'dir.



Şekil 4.1. BrPMAAm monomerinin sentezi ve homopolimerizasyonu.

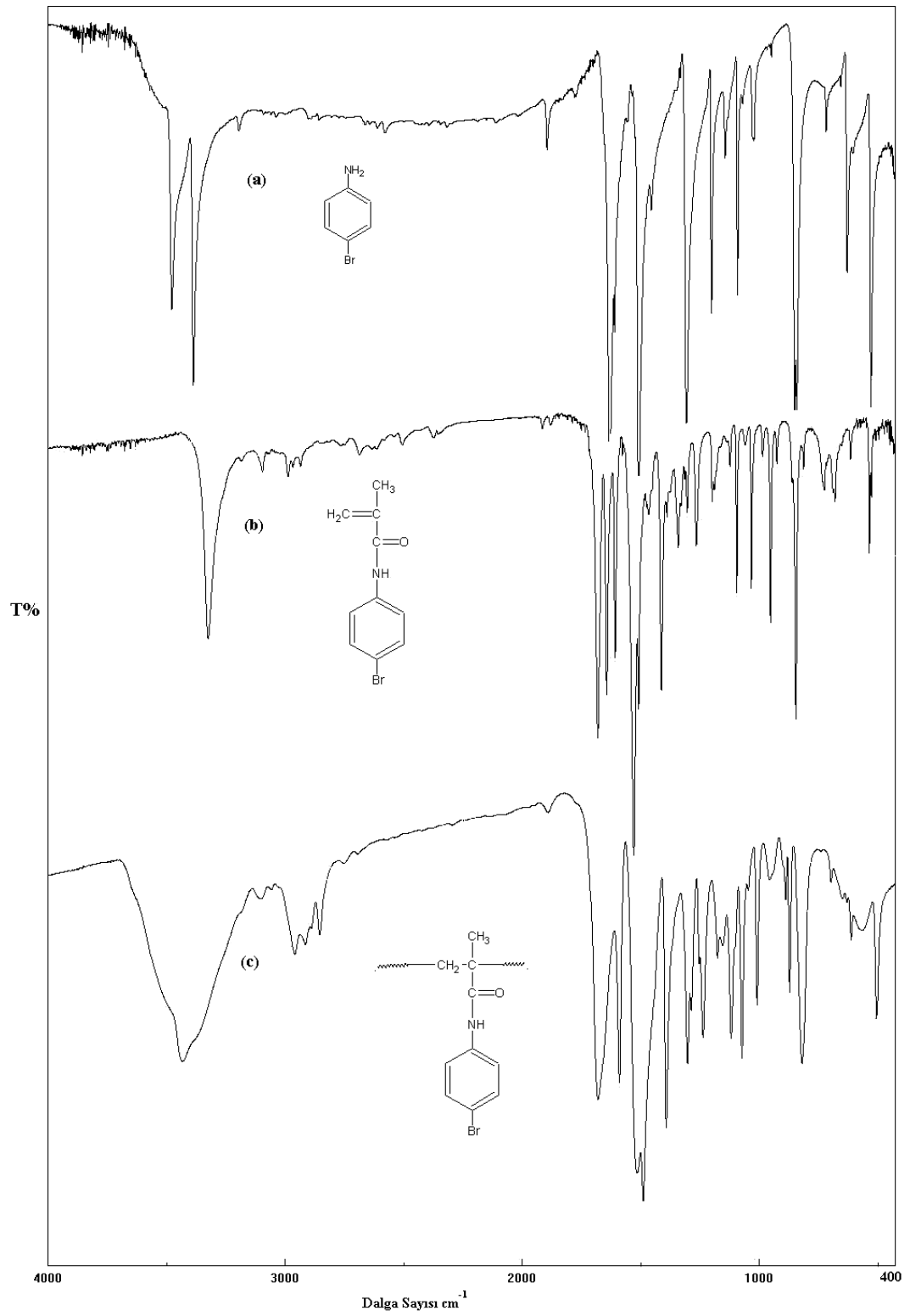
4.1.1. Spektroskopik Karakterizasyon

Elde edilen monomer ve homopolimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopileri ile karakterize edildi. Şekil 4.2 incelendiğinde, (a) spektrumunda gözükken 4-brom aniline ait olan 3472 ve 3379 cm⁻¹'de yer alan -NH₂ grubuna ait spesifik piklerin kaybolması , (b) spektrumuna bakıldığında 3322 cm⁻¹'de -NH grubuna ait piklerin gözükmesi ve ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları da monomerin yapısını doğrulamaktadır.

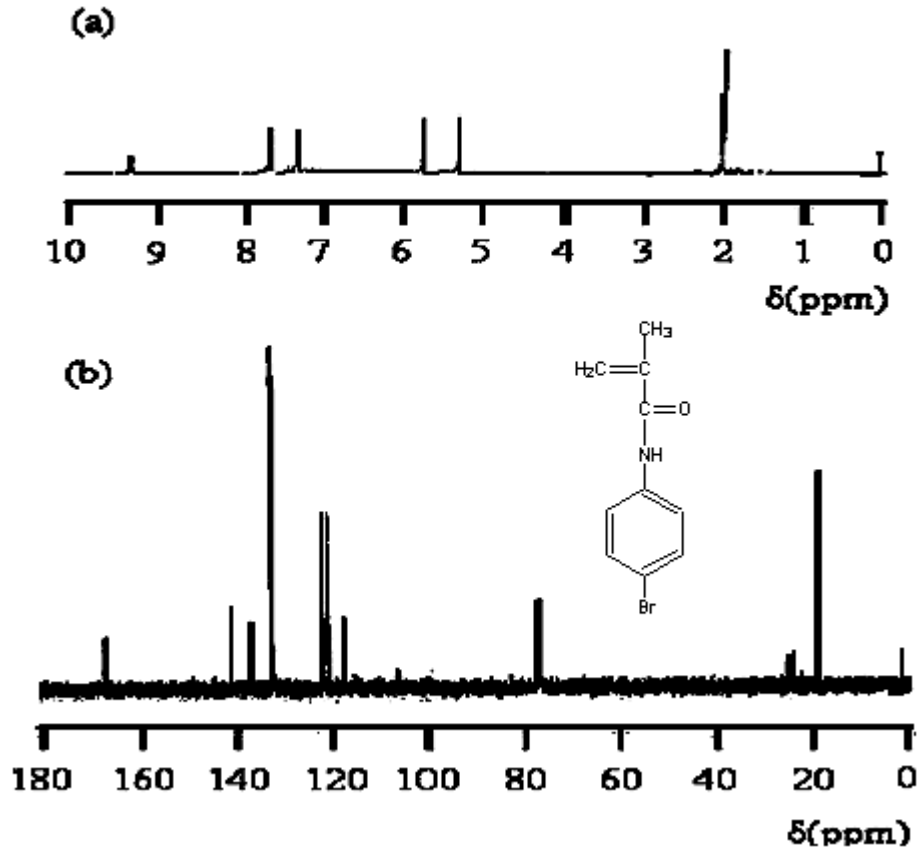
a) 3472 ve 3379 cm⁻¹ -N-H asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 3090 cm⁻¹ aromatik =C-H gerilmesi, 1610-1530 aromatik C=C gerilmesi,

b) 3320 cm⁻¹ -NH gerilmesi, 3090 cm⁻¹ aromatik =C-H gerilmesi, 2980 cm⁻¹ alifatik -C-H gerilmesi, 1666 cm⁻¹ amit -C=O gerilmesi, 1625 cm⁻¹ CH₂=C- gerilmesi,

c) spektrumunda 3332 cm⁻¹ -NH gerilmesi; 3030 cm⁻¹ aromatik =C-H gerilmesi; 2959 cm⁻¹ alifatik -C-H gerilmesi; 1663 cm⁻¹ amit -C=O gerilmesi; 1589 cm⁻¹ aromatik C=C gerilmesi,



Şekil 4.2. FT-IR spektrumları a) 4-Brom anilin b) BrPMAAm c) Poli(BrPMAAm).



Şekil 4.3. BrPMAAm monomerinin a) ^1H -NMR b) ^{13}C -NMR spektrumu.

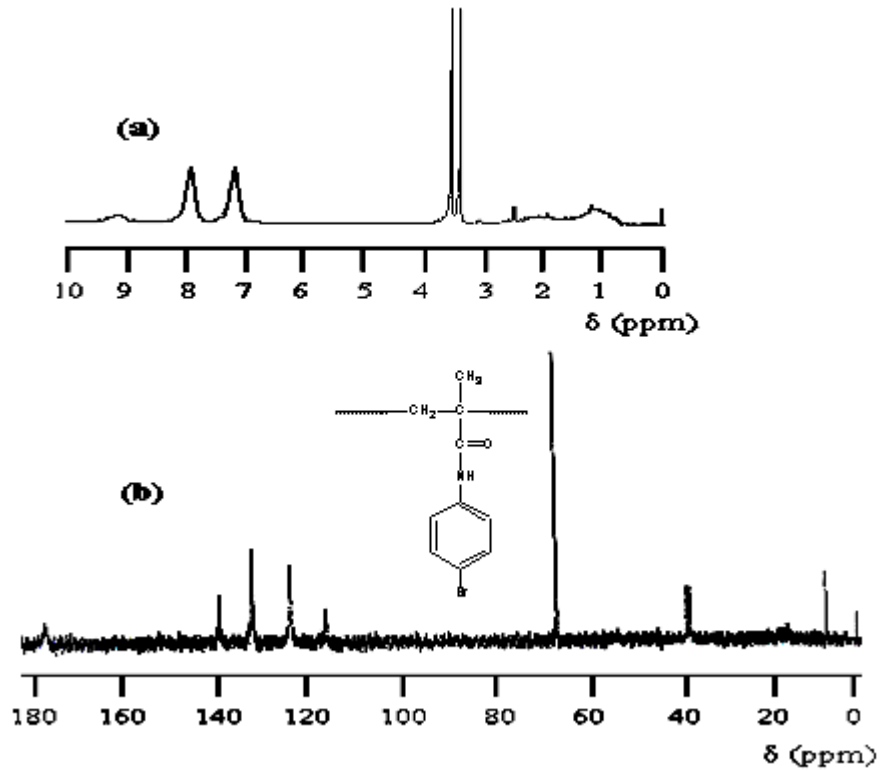
a) ^1H -NMR (δ , ppm, TMS, çözücü CDCl_3): 9.2 (-NH, 1H); 7.7-7.3 (aromatik halka protonları); 5.8 ($\text{CH}_2=$, 1H); 5.4 ($\text{CH}_2=$, 1H); 2.0 ($-\text{CH}_3$, 3H);

b) ^{13}C -NMR (δ , ppm, TMS, çözücü CDCl_3): 167 (amit $\text{C}=\text{O}$); 141-122 (aromatik halka karbonları); 120 ($=\text{C}$); 117 ($=\text{CH}_2$); 77 (CDCl_3); 19 ($-\text{CH}_3$);

Şekil 4.4’de poli(BrPMAAm)’nin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları verildi.

a) ^1H -NMR (δ , ppm, TMS, çözücü DMSO): 9.2 (-NH); 7.8-7.2 (aromatik halka protonları); 3.4 (H_2O); 2.5 (DMSO); 2.1-2.2 ($-\text{CH}_2$); 1.0 ($-\text{CH}_3$);

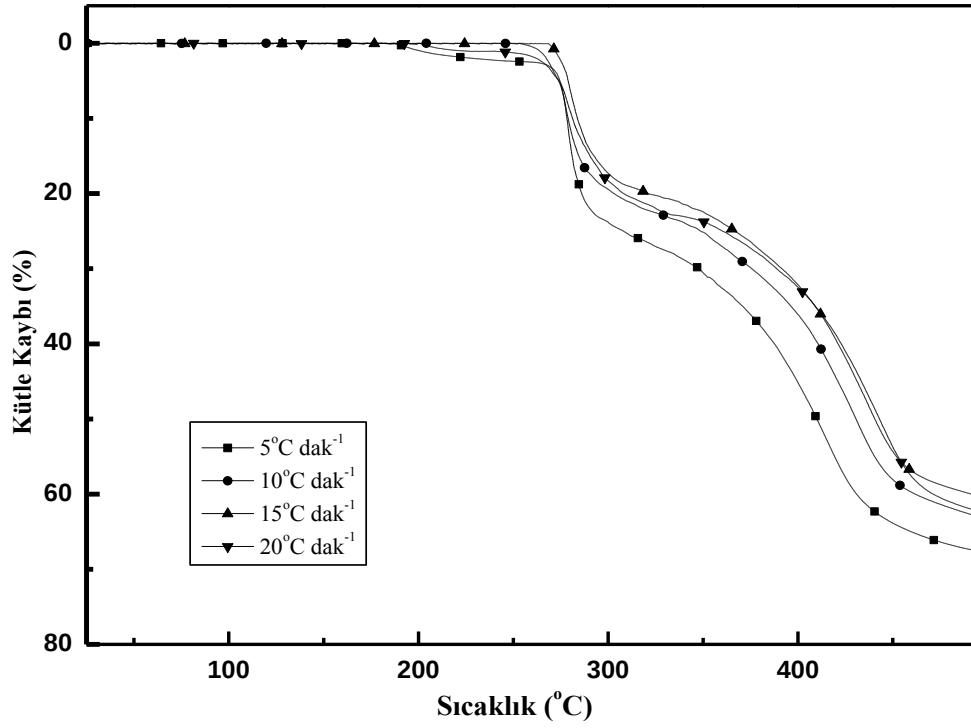
b) ^{13}C -NMR (δ , ppm, TMS, çözücü DMSO): 176 (amit $\text{C}=\text{O}$); 138-123 (aromatik halka karbonları); 67 ($-\text{CH}_2-$); 40 (DMSO); 9 ($-\text{CH}_3$) pikleri monomer ve polimer moleküllerinin yapısını doğrulamaktadır.



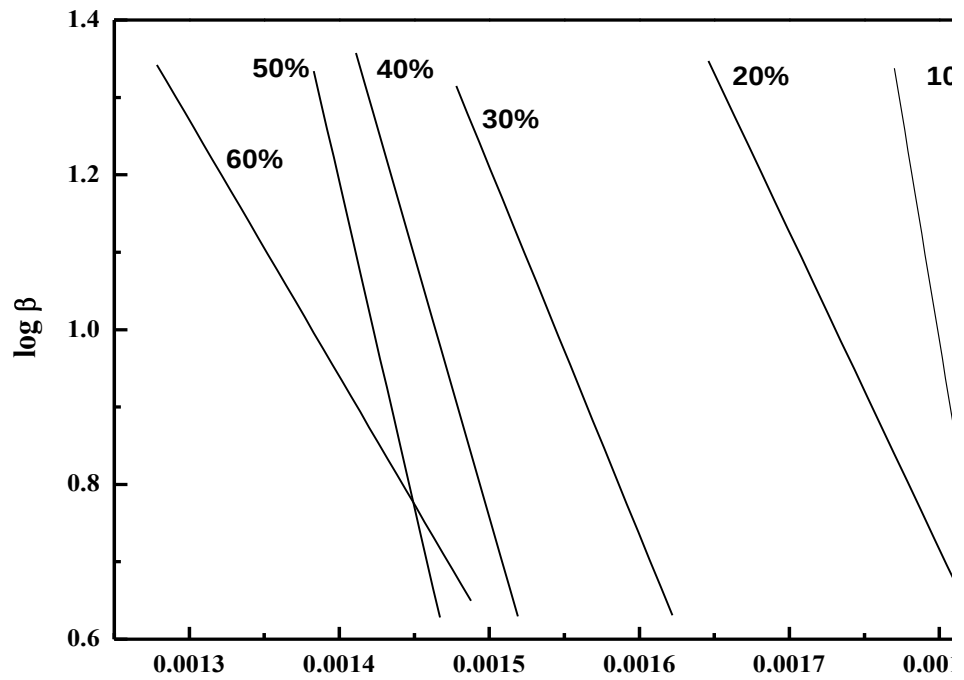
Şekil 4.4. Poli(BrPMAAm)'in a) ^1H -NMR, b) ^{13}C -NMR spektrumu.

4.1.2. Termal Karakterizasyon

Şekil 4.5 incelendiğinde polimerin termal kararlılığa sahip olduğu, homopolimerin yaklaşık 250°C civarında termal bozunmaya başladığı ve bozunmanın üç adımda gerçekleştiği gözükmemektedir. Şekil 4.20'deki DSC eğrisinden homopolimerin yumuşama sıcaklığının (T_g) 185°C olduğu gözükmemektedir. Şekil 4.5'de görülen TG verilerinden elde edilen Şekil 4.6'daki Ozawa grafiklerinden faydalanarak hesaplanan polimerin termal bozunma aktivasyon enerjisi $E_{\text{ort}} = 66.91 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.



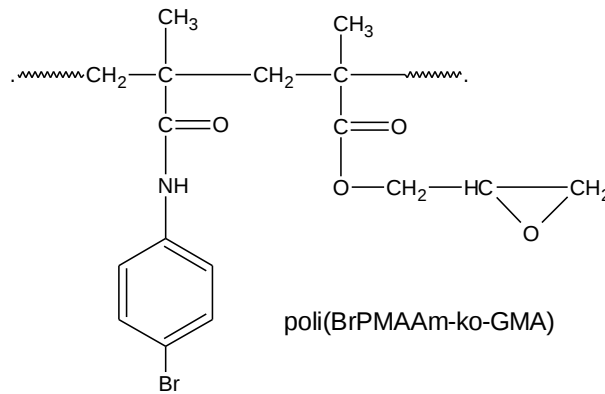
Şekil 4.5. Poli(BrPMAAm) homopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.



Şekil 4.6. Poli(BrPMAAm) polimeri için Ozawa grafiği.

4.2. N-(4-Bromofenil)-2-Metakrilamit Monomerinin Glisidil Metakrilat (GMA) Monomeri ile Kopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

Toplam mol sayısı $n_T = 0.01$ mol olacak şekilde Tablo 4.1’de verilen monomer besleme oranlarında monomerlerden polimerizasyon tüplerine alındı. Başlatıcı olarak molce 1% oranında AIBN ilave edildi ve karışım 30 mL 1,4-dioksanda çözüldü. Karışımdan azot gazı geçirildikten sonra dönüşüm oranı 10%’dan küçük olacak şekilde $70 \pm 1^\circ\text{C}$ ’de kopolimerizasyon gerçekleştirildi. Elde edilen kopolimerler metanol-su karışımında çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı. Kopolimerler ikinci defa 1,4-dioksanda çözülerek metanol-su karışımında çöktürüldü. Dönüşüm miktarları gravimetrik olarak tayin edildi. Kopolimer bileşimi elementel analiz sonuçlarından azot miktarlarından belirlendi. Sonuçlar Tablo 4.1’de verildi.

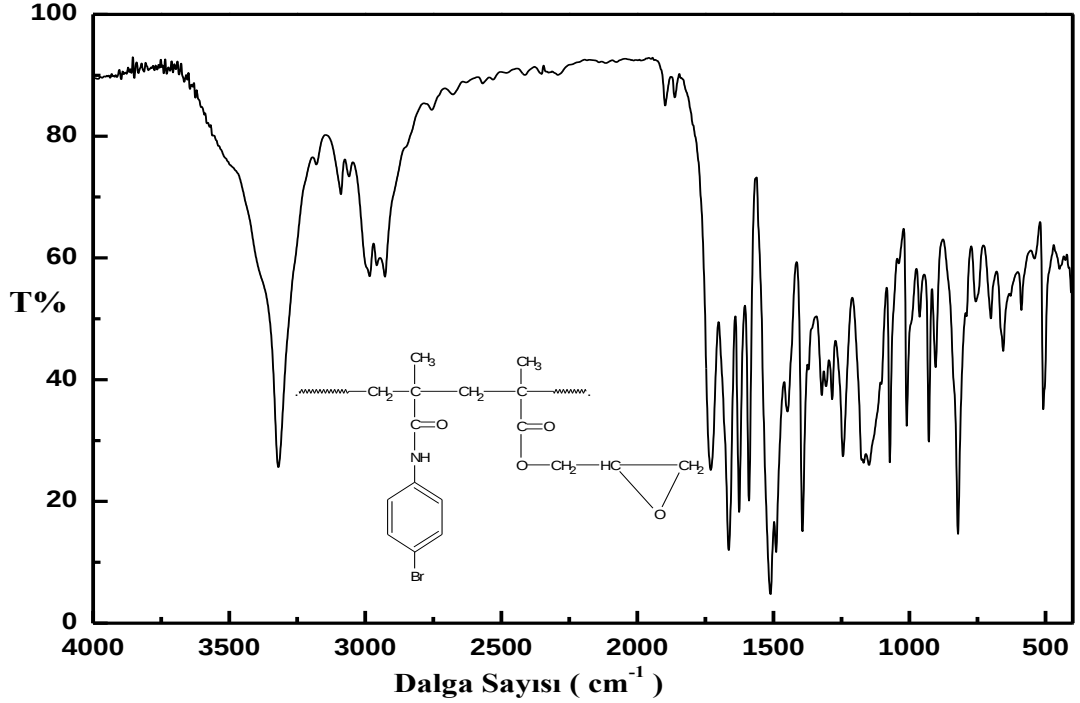


Şekil 4.7. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) kopolimerinin yapısı.

Tablo 4.1. BrPMAAm -GMA kopolimerleri besleme oranları ve kopolimer bileşimi

Deney no	M_{BrPMAAm} (%)	M_{GMA} (%)	Dönüşüm (%)	N (%)	Kopolimer bileşimi (%)	
					m_{BrPMAAm}	m_{GMA}
1	10	90	11.4	1.18	13	87
2	25	75	11.2	1.70	20	80
3	40	60	10.8	2.67	33	67
4	60	40	10.4	3.67	50	50
5	75	25	9.7	4.42	65	35
6	90	10	11.4	4.94	77	23

4.2.1. Spektroskopik Karakterizasyon



Şekil 4.8. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) (0.65:0.35) kopolimerinin FT-IR spektrumu.

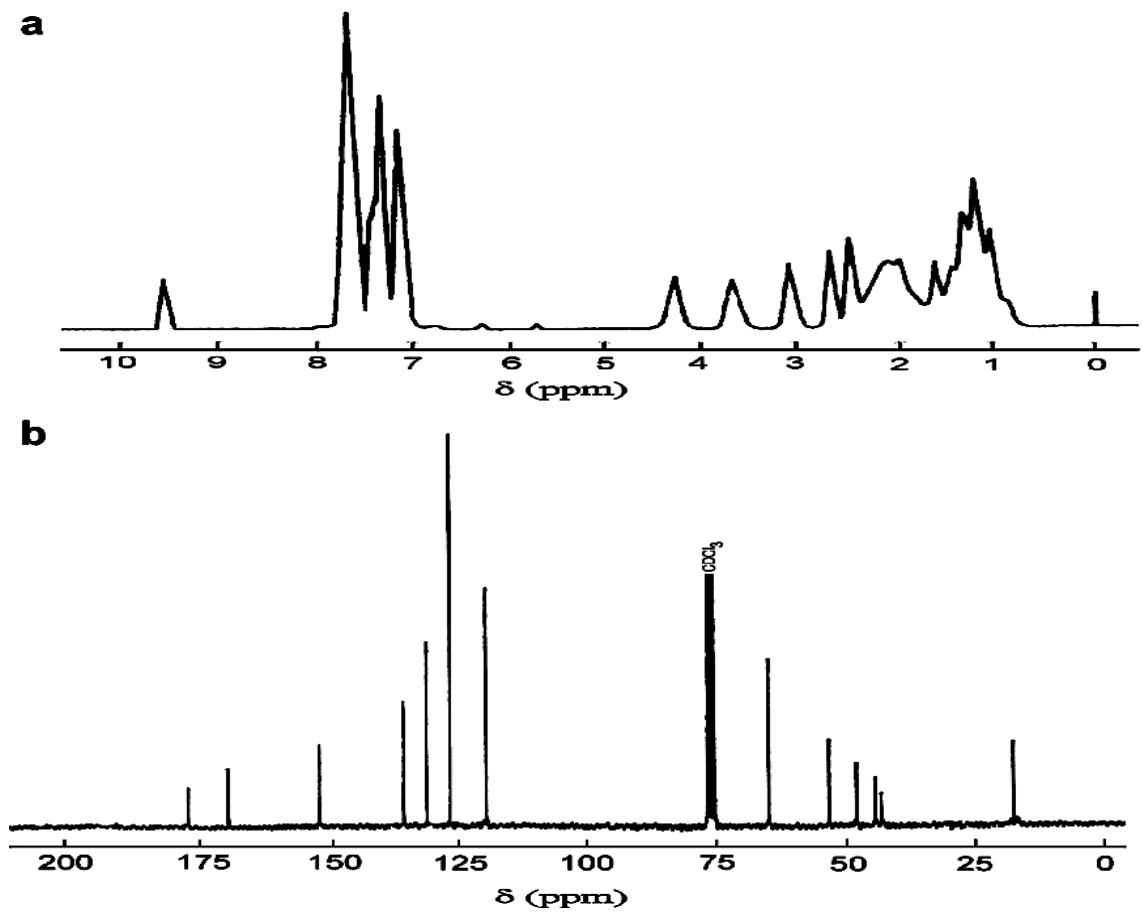
Şekil 4.8’de FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3340 cm^{-1} amit grubu N-H gerilmesi; 3050 cm^{-1} aromatik C-H gerilmeleri; 2983 , 2938 ve 2863 cm^{-1} metil ve metilen gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmeleri; 1750 cm^{-1} GMA’nın ester karbonil gerilmesi; 1680 cm^{-1} BrPMAAm’in amit karboniline ait gerilme; 1600 , 1504 ve 1470 cm^{-1} deki pikler aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri; 1460 ve 1385 cm^{-1} de metil gruplarına ait asimetrik ve simetrik eğilme titreşimleri; 1260 ve 950 cm^{-1} de epoksi grubuna ait simetrik ve asimetrik halka gerilmesi; 1165 ve 1200 cm^{-1} C-O gerilmesi kopolimerin yapısını karakterize etmektedir.

Şekil 4.9’da poli(BrPMAAm-ko-GMA) (0.65:0.35)’in $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları verildi. Bu spektrumlarla ilgili pikler;

a) $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, TMS, çözücü CDCl_3): 9.5 (-NH, 1H); 7.8 - 6.9 (aromatik halka protonları); 4.4 ve 3.8 (GMA’daki $-\text{COOCH}_2$ protonları); 3.2 (epoksi halkası metin protonu); 2.7 ve 2.6 (epoksi halkası metin protonları); 1.5 - 2.5 arasındaki sinyaller

polimer iskeletindeki metilen gruplarına; 1.4 ve 0.9 her iki birimdeki α -metil protonlarına ait sinyallerdir.

b) ^{13}C -NMR (δ ,ppm, TMS,çözücü CDCl_3): 176.6 (ester C=O); 168.1 (amit C=O);142-124 (aromatik halka karbonları); 66.3 (O-CH_2 -); 55.1 ve 42.4 (epoksi halkasındaki metin ve metilen protonları); 52.2 ve 46.0 (polimer iskeletindeki CH_2 'ler); 45.1 ve 43.3 (tersiyer karbonlar); 18.2 α -metil karbonlarına aittir.



Şekil 4.9. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) (0.65:0.35) (a) ^1H -NMR spektrumu
(b) ^{13}C -NMR spektrumu.

4.2.2. Çözünürlük Parametrelerinin Tayin Edilmesi

Elde edilen kopolimerlerin çözünürlük parametreleri tayin edilirken titrasyon yöntemi kullanıldı[36].

Titrasyon yöntemiyle polimerlerin çözünürlük parametreleri tayin edilirken polimer çözücüsünün çözünürlük parametresinden biri büyük diğeri küçük olan iki çöktürücü kullanıldı. Bu amaçla polimeri çözecek miktarda çözücü alındı. Çözünürlük parametresi çözücününkinden küçük olan çöktürücü ile bulanıklık gözleninceye kadar titre edilerek polimerin çözünürlük parametresinin alt sınırı tayin edildi.

Aynı işlem çözünürlük parametresi polimer çözücüsünün çözünürlük parametresinden büyük olan çöktürücü ile yapılarak polimerin çözünürlük parametresinin üst sınırı tayin edildi. Her iki karışımın ayrı ayrı çözünürlük parametreleri hesaplandı.

Poli(BrPMA-ko-GMA) (0.50:0.50) polimerinin çözünürlük parametresi alt sınırı tayini için 0.0122 gram polimer örneği bir deney tüpüne konuldu. Üzerine 3.0510 g THF çözücüsü eklendi. Deney tüpüne daha sonra dietil eter çöktürücüsü bulanıklık gözleninceye kadar damla damla ilave edildi. 0.3095 g dietil eter harcandı.

$$\begin{aligned} X_{\text{THF}} &= 0.9100 & X_{\text{eter}} &= 0.09 \\ V_{\text{THF}} &= 81.94 \text{ cm}^3 & V_{\text{eter}} &= 104.39 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$\delta = \frac{9.52 \times 0.7928 \times 81.94 + 7.62 \times 0.2072 \times 104.39}{0.7928 \times 81.94 + 0.2072 \times 104.39} = 9.35 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$$

Kopolimerin çözünürlük parametresi üst sınırı tayini için 0.0074 g polimer bir deney tüpüne konularak 7.3669 g THF de çözüldü. Daha sonra bulanıklık gözleninceye kadar n-butil alkol ilave edildi. 0.4794 g n-butil alkol harcandı.

$$\begin{aligned} X_{\text{THF}} &= 0.9102 & X_{\text{n-butanol}} &= 0.0898 \\ V_{\text{THF}} &= 81.94 \text{ cm}^3 & V_{\text{eter}} &= 91.51 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$\delta = \frac{9.52 \times 0.9004 \times 81.94 + 7.62 \times 0.0996 \times 91.51}{0.9004 \times 81.94 + 0.0996 \times 91.51} = 9.70 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$$

$$\delta_{\text{polimer}} = 9.35 + 9.70 / 2 = 9.52 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$$

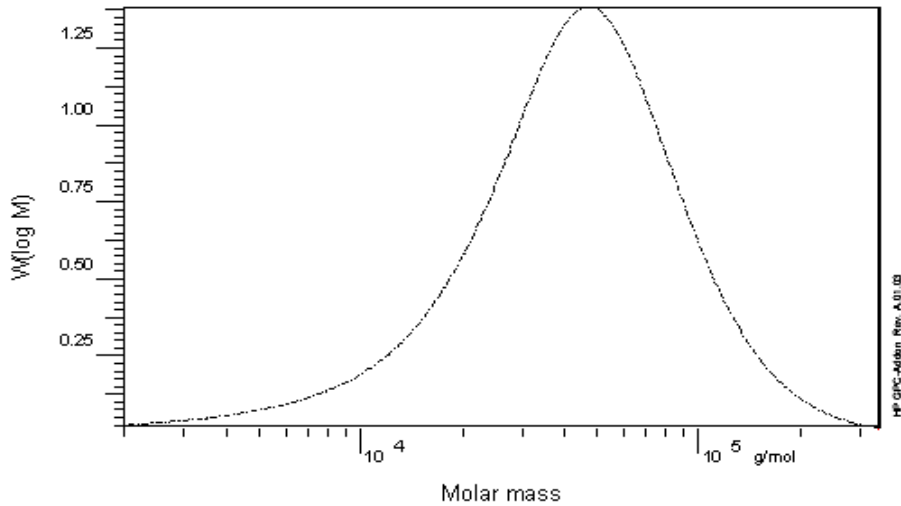
Diğ er kopolimer bileşimleri içinde aynı şekilde hesaplamalar yapıldı. Kopolimerlerin çözünürlük parametre değ erleri $9.52\text{-}9.88 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ arasında değ işmektedir. Bu

değerler, THF'nin 9.52 ± 1.5 (cal/cm³)^{1/2} olan çözünürlük parametresi değerine yakındır. Çözünürlük parametresi değerleri Tablo 4.2'de verildi.

Kopolimerler, kloroform, DMF, DMSO, THF, benzende çözünürken, n-hekzan, n-heptan, hidroksil grup içeren metil alkol, etil alkol ve butil alkol gibi çözücülerde çözünmemektedir.

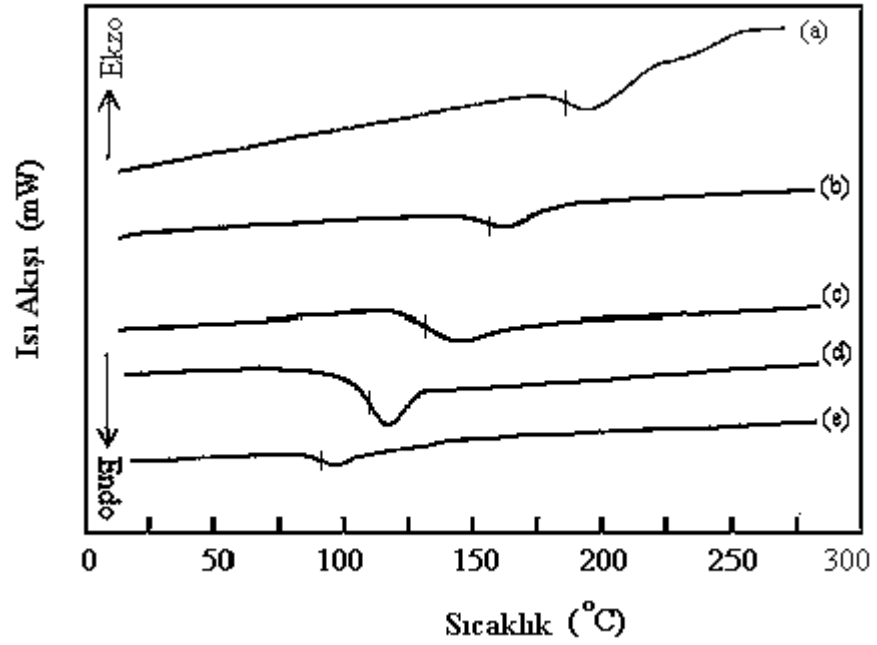
4.2.3. Molekül Ağırlığı

Poli(BrPMMAm-ko-GMA) (0.65:0.35) kopolimerine ait jel geçirgenlik kromatografisi Şekil 4.10'da verildi. THF'de polistiren ile kalibre edilmiş GPC sisteminde, poli(BrPMMAm-ko-GMA) (0.65:0.35) kopolimeri için ağırlıkça ortalama mol kütlesi 53600 olarak tespit edilmiştir (Heterojenlik indisi, HI:1.92). Radikalik polimerizasyon için teorik HI değeri literatürde 1.5-2.0 arasında verilmektedir. HI değeri polimerizasyonun birleşerek sonlanma yerine ayrı ayrı sonlanmayı tercih ettiğini göstermektedir [4,21,22,24,26,27,60,61].

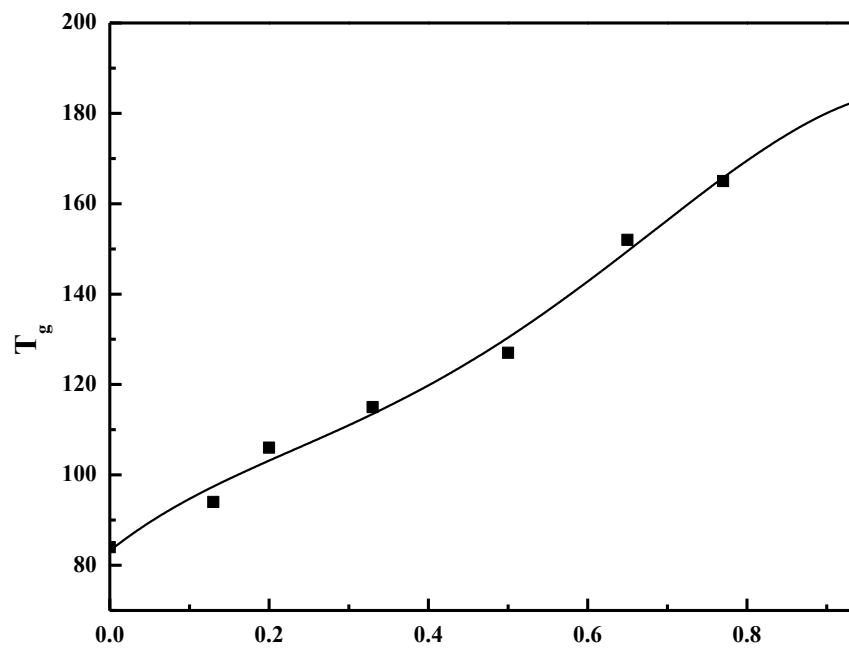


Şekil 4.10. Poli(BrPMMAm-ko-GMA)'nin GPC eğrisi (0.65:0.35).

4.2.4. Termal Karakterizasyon



Şekil 4.11. DSC eğrileri ; (a) poli(BrPMAAm), (b-d) poli(BrPMAAm-ko-GMA): (0.77:0.33), (0.50:0.50), (0.20:0.80), (e) poli(GMA).



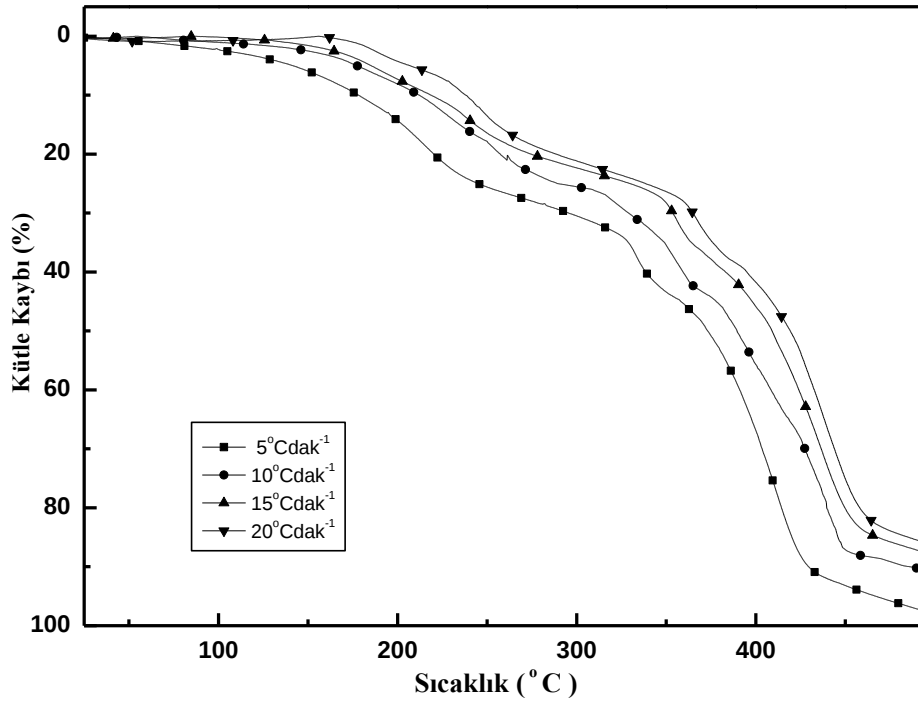
Şekil 4.12. T_g değerinin BrPMAAm miktarı ile değişimi.

Tablo 4.2. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) sistemi için çözünürlük ve DSC parametreleri.

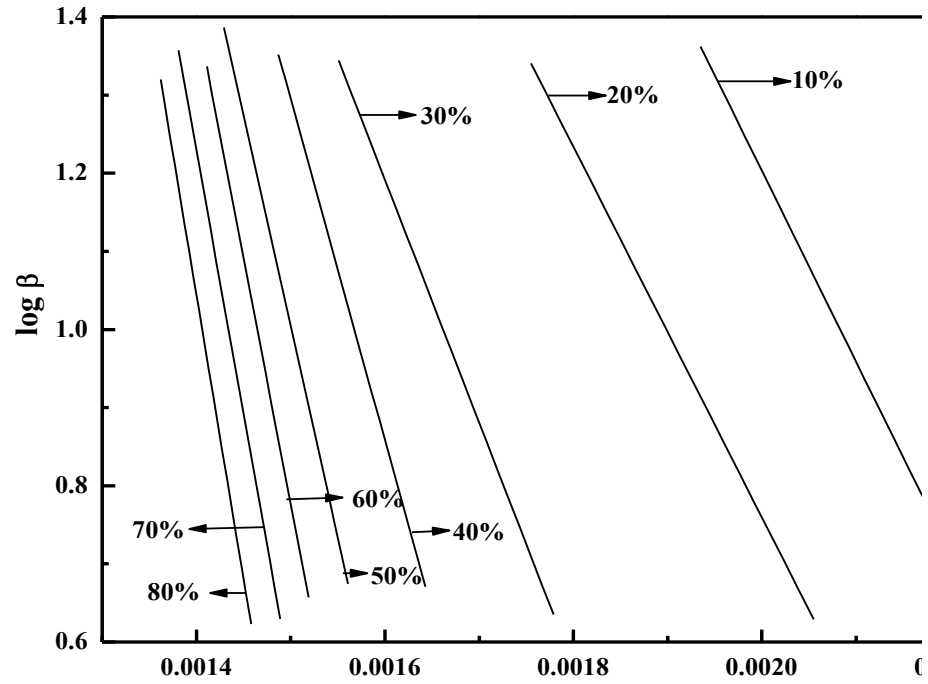
Örnek	m_{BrPMAAm}	$\delta(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_o (\text{J/g})$	$\Delta C_p (\text{J/g.K})$
Kopolimer-1	13	9.52	94	1.80 (Endo)	-0.24
Kopolimer-2	20	9.52	106	2.23 (Endo)	-0.16
Kopolimer -3	33	9.51	115	2.58 (Endo)	-0.17
Kopolimer -4	50	9.52	127	2.96 (Endo)	-0.18
Kopolimer -5	65	9.52	152	2.22 (Endo)	-0.15
Kopolimer -6	77	9.88	165	3.54 (Endo)	-0.10
Poli(BrPMAAm)	1.0	12.58	185	5.46 (Endo)	-0,07
Poli(GMA)	1.0	9.38	84	1.59 (Endo)	-0.25

Şekil 4.11 ve Tablo 4.2’de poli(BrPMAAm-ko-GMA) için Seteram DSC yazılım programından elde edilen sonuçlar görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında poli(BrPMAAm) ve poli(GMA) için camsı geçiş sıcaklıkları olan T_g değerleri sırasıyla 185°C ve 84°C ’dir. Diğer kopolimerlerin T_g değerleri ise bu iki sıcaklık aralığındadır ve kopolimerdeki GMA monomer oranı arttıkça camsı geçiş sıcaklığının azaldığı görülmektedir.

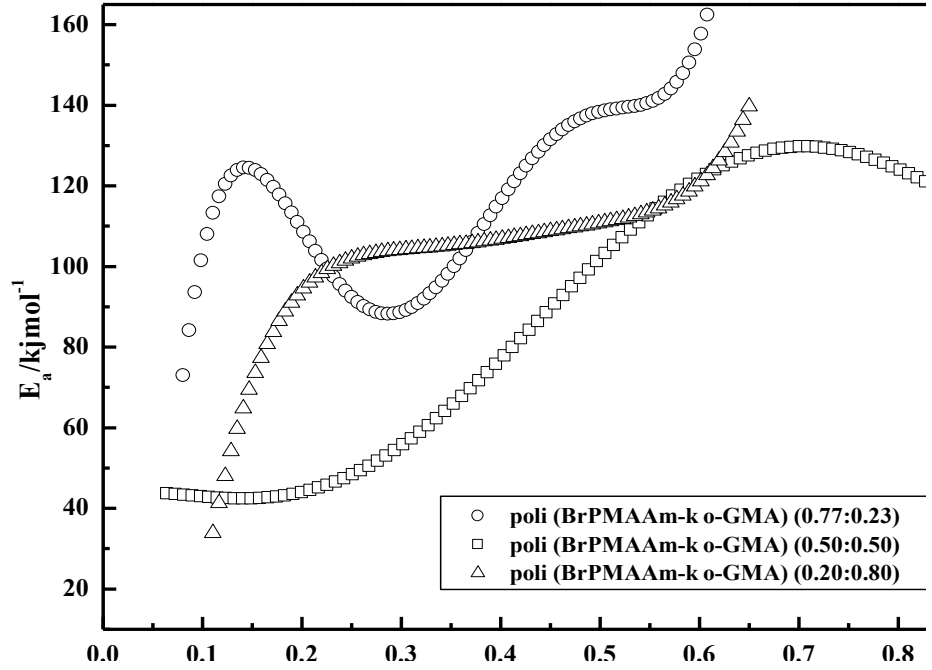
5-8 mg arasındaki örnekler alumina krezelerde tartıldı. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) (0.65:0.35) için 5 L/sa akış hızına sahip azot atmosferinde 5, 10, 15, $20^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri Şekil 4.13’de verildi. Farklı ısıtma hızındaki bozunma eğrilerinden yararlanılarak kopolimerlerin bozunma aktivasyon enerjileri, E_d , tayin edilmiştir. Şekil 4.14’de Ozawa eğrileri, Şekil 4.15’de ise farklı monomer oranlarına sahip kopolimer örneklerinin, bozunma aktivasyon enerjilerinin dönüşümle değişim eğrileri verildi. Enerji değerlerinin bozunmanın başlangıcı için farklı olduğu, sonlarında ise yaklaşık 120 kJ.mol^{-1} civarında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13. Poli(BrPMMAm-ko-GMA) (0.65:0.35) için farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri.



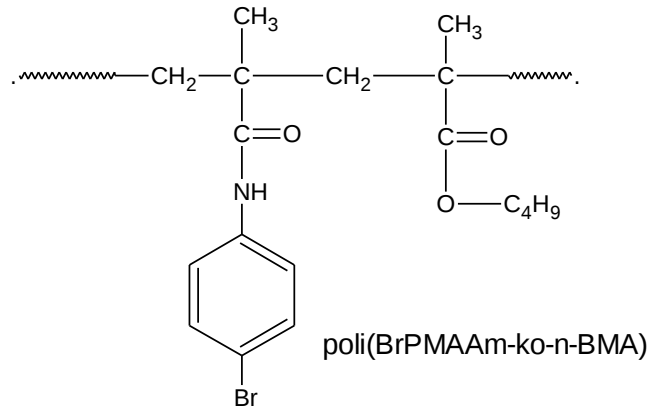
Şekil 4.14. Poli(BrPMMAm-ko-GMA) (0.65:0.35) için farklı dönüşümlere ait Ozawa eğrileri.



Şekil 4.15. Farklı kopolimer oranları için bozunma aktivasyon enerjisinin bozunma yüzdesiyle değişimi.

4.3. N-(4-Bromofenil)-2-Metakrilamit Monomerinin n-Butil Metakrilat (n-BMA) Monomeri ile Kopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

Toplam mol sayısı $n_T = 0.01$ mol olacak şekilde Tablo 4.3’de verilen monomer besleme oranlarında monomerlerden polimerizasyon tüplerine alındı. Başlatıcı olarak molce 1% oranında AIBN ilave edildi ve karışım 30 mL 1,4-dioksanda çözüldü. Karışımdan azot gazı geçirildikten sonra dönüşüm oranı 10%’dan küçük olacak şekilde $70 \pm 1^\circ\text{C}$ ’de kopolimerizasyon gerçekleştirildi. Elde edilen kopolimerler etanol-dietileter karışımında çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı. Kopolimerler ikinci defa 1,4-dioksanda çözülerek etanol-dietileter karışımında çöktürüldü. Dönüşüm miktarları gravimetrik olarak tayin edildi. Kopolimer bileşimi elementel analiz sonuçlarından azot miktarlarından belirlendi. Sonuçlar Tablo 4.3’de verilmektedir.



Şekil 4.16. Poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) kopolimerinin yapısı.

Tablo 4.3. BrPMAAm /n-BMA kopolimerleri besleme oranları ve kopolimer bileşimi.

Deney no	M_{BrPMAAm} (%)	$M_{\text{n-BMA}}$ (%)	Dönüşüm (%)	N (%)	Kopolimer bileşimi (%)	
					m_{BrPMAAm}	$m_{\text{n-BMA}}$
1	90	10	13.8	4.907	76	24
2	75	25	14.6	4.510	67	33
3	60	40	12.4	3.940	55	45
4	40	60	10.8	2.207	26	74
5	25	75	10.2	1.148	13	87
6	10	90	13.4	0.336	4	96

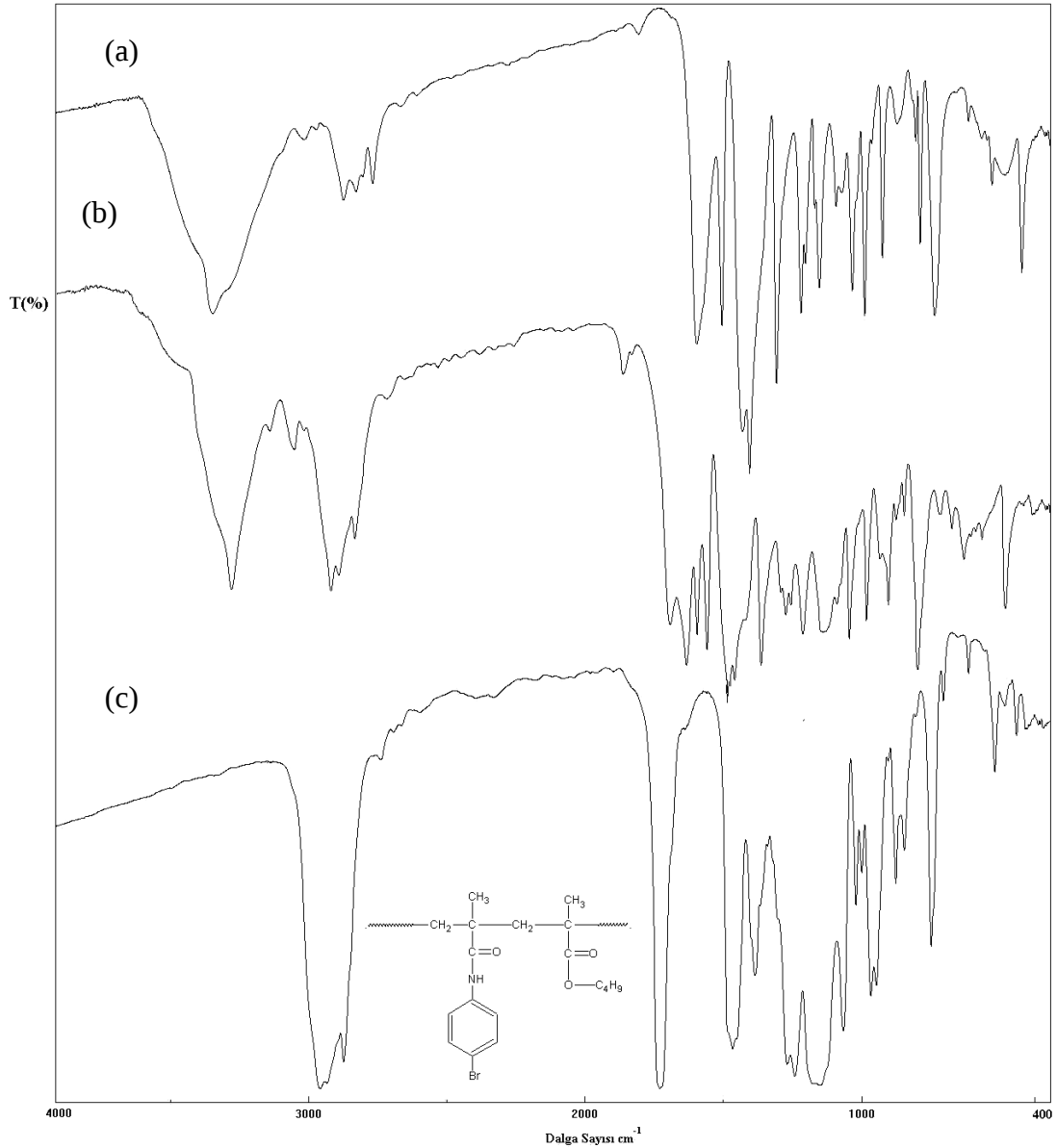
4.3.1. Spektroskopik Karakterizasyon

Polimerlerin FT-IR spektrumu Şekil 4.17’de verildi.

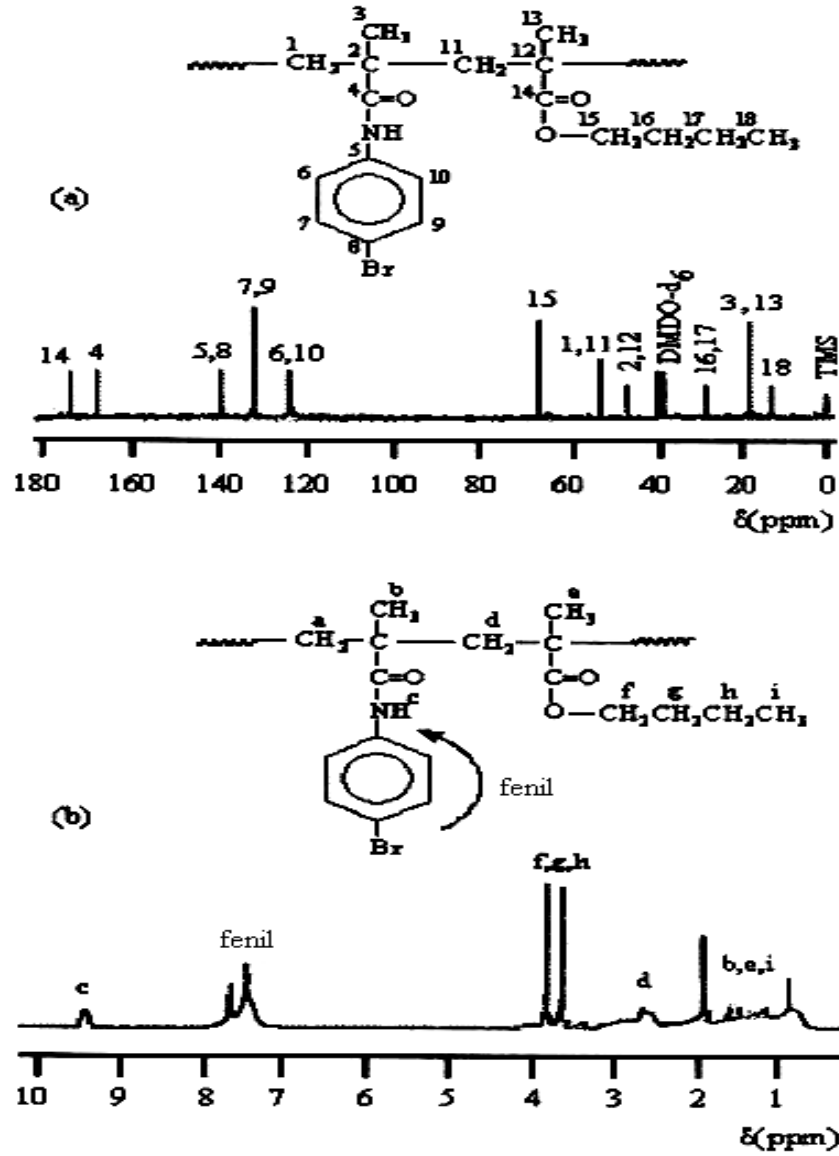
a) spektrumunda 3332 cm^{-1} -NH gerilmesi; 3030 cm^{-1} aromatik =C-H gerilmesi; 2959 cm^{-1} alifatik -C-H gerilmesi; 1663 cm^{-1} amit -C=O gerilmesi; 1589 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi

b) spektrumunda 3320 cm^{-1} -NH gerilmesi; 3050 cm^{-1} aromatik =C-H gerilmesi; 2985, 2940 ve 2865 cm^{-1} metil ve metilen gruplarına ait simetrik ve asimetrik gerilme pikleri; 1720 cm^{-1} ester -C=O gerilmesi; 1665 cm^{-1} amit -C=O gerilmesi; 1600 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi, 1240 cm^{-1} asimetrik C-O-C gerilmesi; 1160 cm^{-1} simetrik C-O-C gerilmesi

c) spektrumunda 2990-2880 cm^{-1} arası alifatik C-H gerilmesi; 1720 cm^{-1} ester -C=O gerilmesi; 1250 cm^{-1} asimetrik C-O-C gerilmesi; 1160 cm^{-1} simetrik C-O-C gerilmesi polimer moleküllerinin yapısını karakterize etmektedir.



Şekil 4.17. (a) Poli(BrPMAAm), (b) Poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) (0.26:0.74), (c) Poli(n-BMA)'in FT-IR spektrumu.



Şekil 4.18. Poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) (0.76:0.24),

(a) ¹³C-NMR (b) ¹H NMR spektrumları.

Şekil 4.18’de poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) (0.76 : 0.24) kopolimerinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları verilmiştir. Spektrumla ilgili karakteristik pikler şekil üzerinde gösterilmiştir. 9.5 ppm de gözükten pik BrPMAAm deki -NH protonuna; 7.8-7.2 ppm arası fenil grubu protonları; 3.6-3.8 ppm arası n-BMA daki ester oksijenine bitişik olan metilen protonları; ana iskeletteki metilen protonları 1.4-3.0 ppm arası; α-metil protonları 0.8 ppm ve 1.1 ppm de gözlemlendi.

^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; 176.2 ppm (C_{14}) n-BMA ester karbonil karbonu; 168.1 ppm (C_4) BrPMAAm amit karbonil karbonu; 140.1 (C_5 , C_8), 135.6 (C_7 , C_9), ve 127.0 (C_6 , C_{10}) ppm BrPMAAm aromatik karbonları; 53.2 ppm (C_1 ve C_{11}) ana zincirdeki metilen karbonları; n-BMA'daki butil grubu karbon atomları 64.4 (C_{15}), 44.4 (C_2 , C_{12}), 16.3 ppm (C_{18}); metil grubu karbonları 18.3 ppm (C_3 , C_{13}) de gözlemlendi.

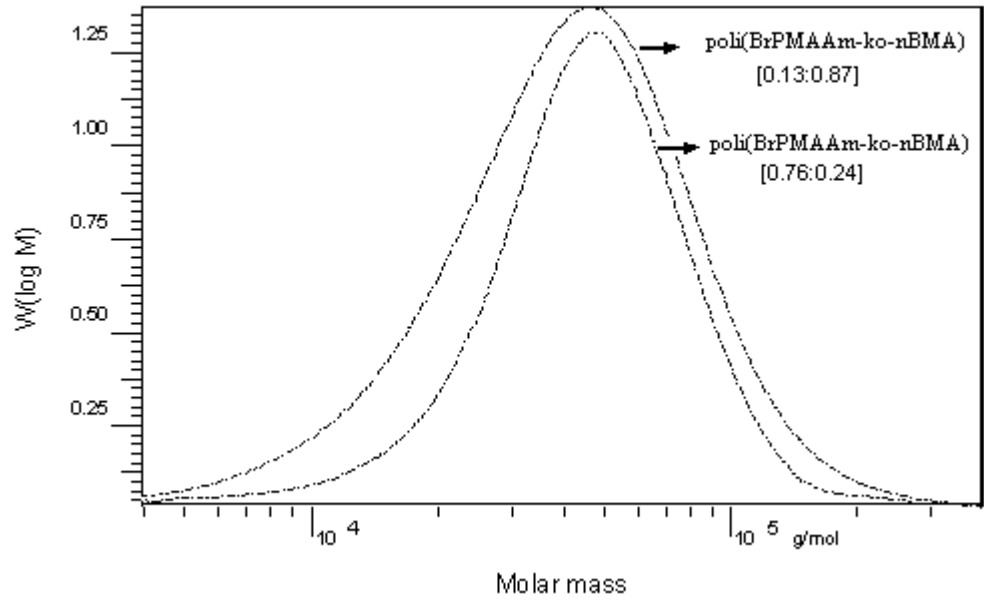
4.3.2. Çözünürlük Parametrelerinin Tayin Edilmesi

Kopolimerlerin çözünürlük parametreleri Bölüm 2.9'da belirtilen şekilde hesaplanmıştır. Kopolimerlerin çözünürlük parametre değerleri $10.34\text{-}11.35 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ arasında değişmektedir. Bu değerler, THF'nin $9.52 \pm 1.5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ olan çözünürlük parametresi değerine yakındır. Çözünürlük parametresi değerleri Tablo 4.4'de verildi.

Kopolimerler, kloroform, DMF, DMSO, THF, benzende çözünürken, n-hekzan, n-heptan, hidroksil grup içeren metil alkol, etil alkol gibi çözücülerde çözünmemektedir.

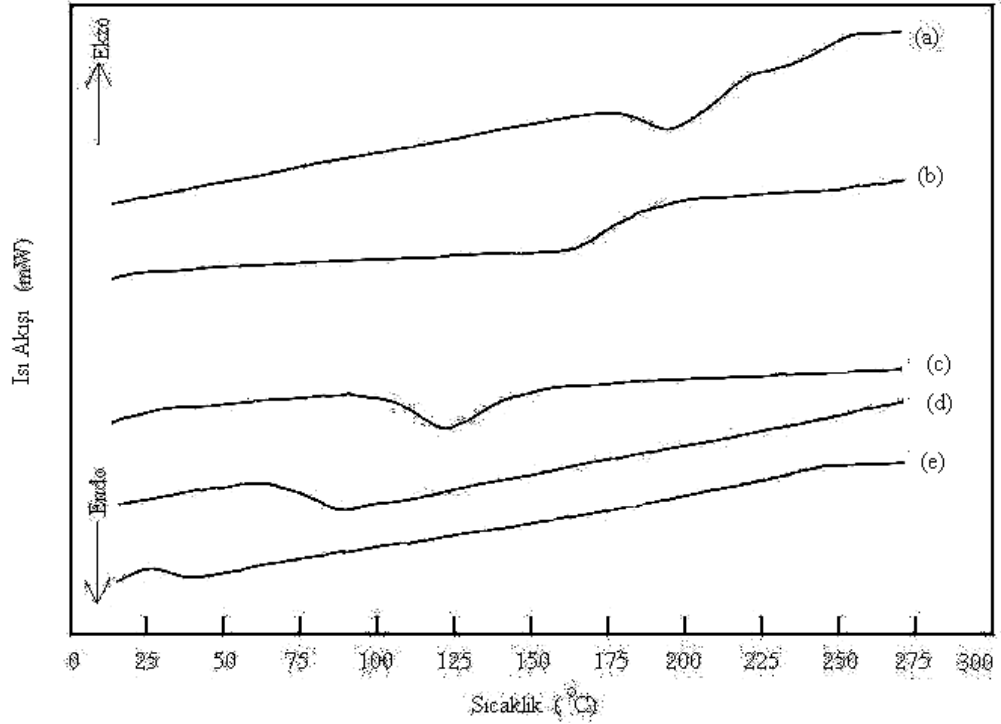
4.3.3. Molekül Ağırlığı

Poli(BrPMMAm-ko-n-BMA)(0.13:0.87) kopolimeri için ağırlıkça ortalama mol kütlesi 74000 (Heterojenlik indisi, $\text{HI}:1.92$) ve poli(BrPMMAm-ko-n-BMA)(0.76:0.24) kopolimeri için 53000 ($\text{HI}:1.79$)'dur. Radikalik kopolimerizasyon için HI değerleri teorik olarak 1.5-2.0 arasındadır[4,44-48,60,61]. Kopolimerler için belirlenen HI değerlerine bakıldığında büyüyen polimer zincirlerinin ayrı ayrı sonlanmayı tercih ettiği söylenebilir.



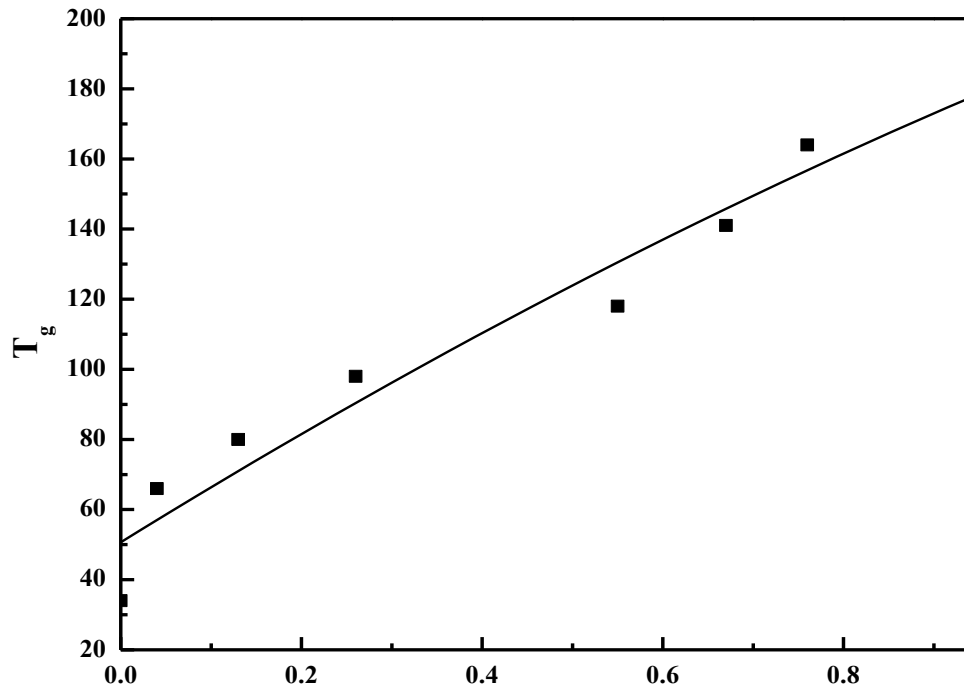
Şekil 4.19. Poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) kopolimerlerinin GPC eğrileri.

4.3.4. Termal Karakterizasyon



Şekil 4.20. DSC eğrileri (a) poli(BrPMAAm), (b-d) poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) (0.76:0.24), (0.55:0.45), (0.13:0.87), (e) poli(n-BMA).

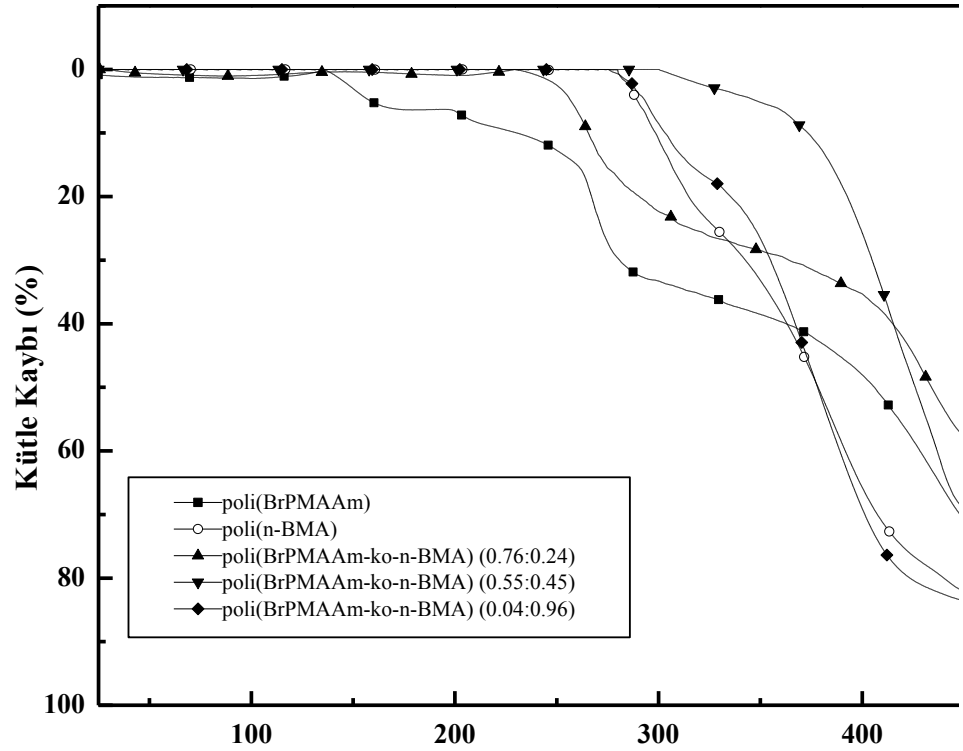
Şekil 4.20 ve Tablo 4.4’de poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) için Seteram DSC yazılım programından elde edilen sonuçlar verildi. Sonuçlara bakıldığında poli(BrPMAAm) ve poli(n-BMA) için camsı geçiş sıcaklıkları olan T_g değerleri sırasıyla 185°C ve 34°C’dir. Diğer kopolimerlerin T_g değerleri ise bu iki sıcaklık aralığındadır ve kopolimerdeki n-BMA monomer oranı arttıkça camsı geçiş sıcaklığının azaldığı gözükmektedir.



Şekil 4.21. T_g değerinin BrPMAAm miktarı ile değişimi.

Tablo 4.4. Polimerler için çözünürlük ve termal analiz sonuçları.

m_{BrPMAAm}	$\delta(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	T_g (°C)	$\Delta H_o(\text{J/g})$	ΔC_p (J/g.K)
0.76	10.74	164	2.6629(Endo)	-0.1124
0.67	10.54	141	2.3140 (Endo)	-0.1510
0.55	10.34	118	3.7475(Endo)	-0.0494
0.26	10.40	98	2.1080(Endo)	-0.3100
0.13	10.63	80	2.1426(Endo)	-0.1628
0.04	11.35	66	2.6290(Endo)	-0.1790
poli(BrPMAAm)	12.58	185	5.4642(Endo)	-0,0742
poli(n-BMA)	10.80	34	1.4281(Endo)	-0.2592



Şekil 4.22 Poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) için TGA eğrileri.

Polimerlerin termal kararlılıkları termogravimetrik analizlerle (TGA) ile $10\text{ }^{\circ}\text{C.dak}^{-1}$ ısıtma hızlarında, azot atmosferinde araştırıldı. Sonuçlar Şekil 4.22 ve Tablo 4.4'te verilmiştir. TGA sonuçları, kopolimerlerin kararlılığının kopolimer bileşimine bağlı olmadığını göstermektedir. Fakat, termogramlar kopolimerdeki BrPMAAm bileşimi arttıkça kopolimerde artık bırakma miktarının arttığını göstermiştir.

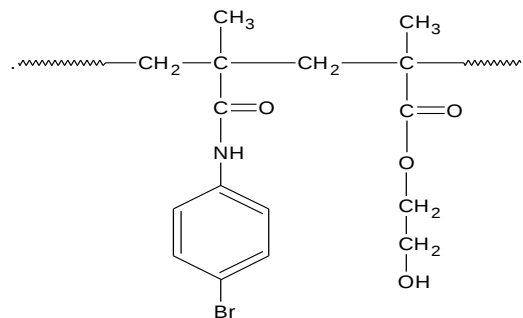
Poli(n-BMA) iki basamaklı bozunma kinetiği gösterirken, poli(BrPMAAm) ve poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) üç basamaklı bozunma kinetiği göstermektedir. Birinci bozunma basamağı zayıf bağların kopması ve düşük molekül ağırlıklı kısımların buharlaşmalarından kaynaklanmaktadır. Yüksek sıcaklıkta meydana gelen bozunma ise ana zincir üzerindeki fonksiyonel kısımların parçalanmasından kaynaklanmaktadır.

4.4. N-(4-Bromofenil)-2-Metakrilamit Monomerinin 2-Hidroksi Etil Metakrilat Monomeri (HEMA) ile Kopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

Toplam mol sayısı $n_T = 0.01$ mol olacak şekilde Tablo 4.5’de verilen monomer besleme oranlarında monomerlerden polimerizasyon tüplerine alındı. Başlatıcı olarak molce 1% oranında AIBN ilave edildi ve karışım 30 mL 1,4-dioksanda çözüldü. Karışımdan azot gazı geçirildikten sonra dönüşüm oranı 10%’dan küçük olacak şekilde $70 \pm 1^\circ\text{C}$ ’de kopolimerizasyon gerçekleştirildi. Elde edilen kopolimerler dietileterde çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı. Kopolimerler ikinci defa 1,4-dioksanda çözülerek dietileterde tekrar çöktürüldü. Dönüşüm miktarları gravimetrik olarak tayin edildi. Kopolimer bileşimi elementel analiz sonuçlarından azot miktarlarından belirlendi. Sonuçlar Tablo 4.5’de verildi.

Tablo 4.5. BrPMAAm /HEMA kopolimer besleme oranları ve kopolimer bileşimi.

Deney no	$M_{\text{BrPMAAm}} (\%)$	$M_{\text{HEMA}} (\%)$	Dönüşüm (%)	N (%)	Kopolimer bileşimi (%)	
					m_{BrPMAAm}	m_{HEMA}
1	10	90	9.6	0.54	5	95
2	20	80	8.2	1.439	14	86
3	30	70	10.8	2.264	24	76
4	40	60	7.3	2.553	28	72
5	50	50	11.2	3.257	39	61
6	60	40	7.3	3.598	45	55
7	70	30	10.5	4.103	54	46
8	75	25	7.6	4.437	61	39
9	80	20	9.4	4.561	64	36
10	90	10	8.7	4.974	74	26



Şekil 4.23. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) kopolimerinin yapısı.

4.4.1. Spektroskopik Karakterizasyon

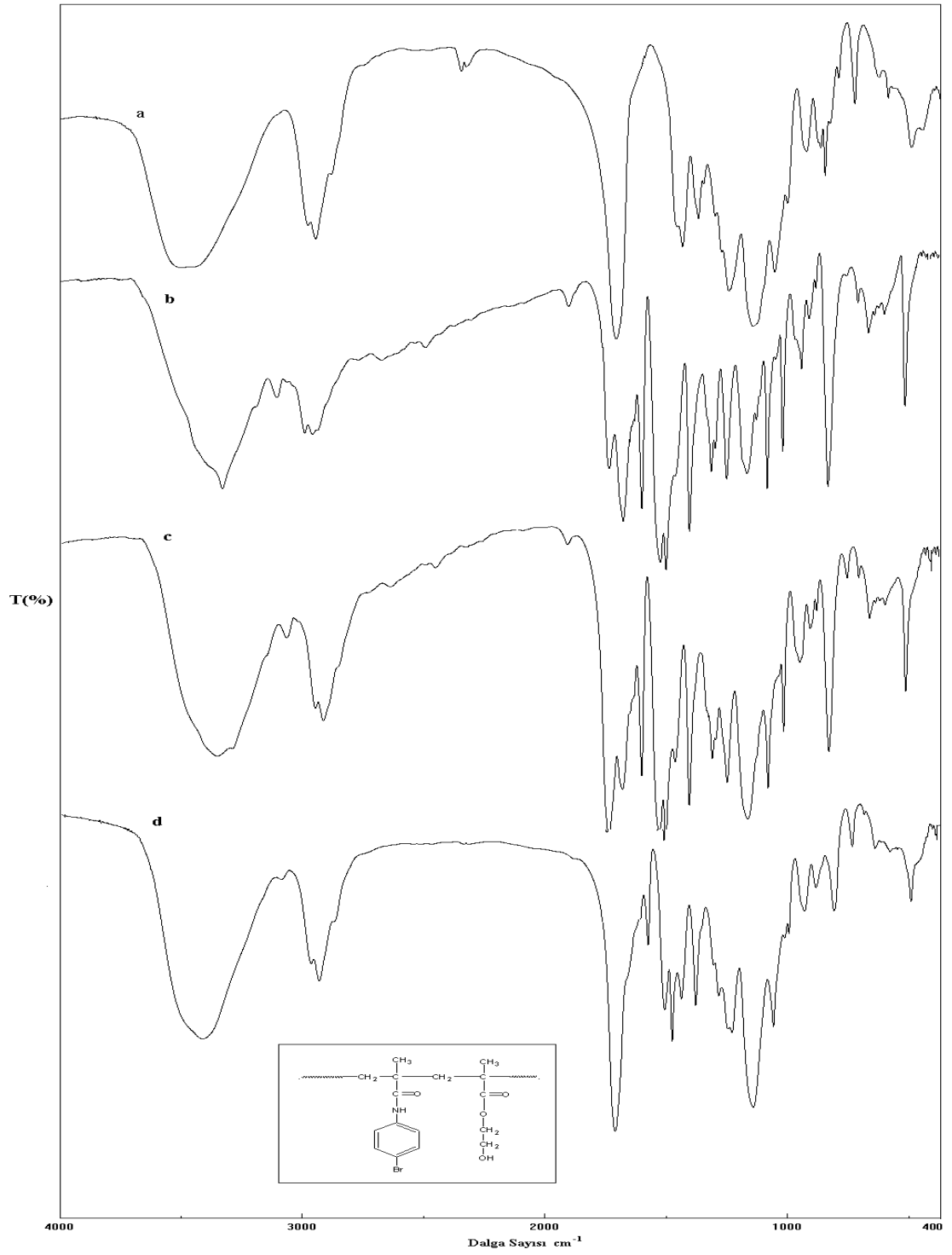
Polimerlerin Şekil 4.24'deki FT-IR spektrumları incelendiğinde;

a) spektrumunda 3504 cm^{-1} -OH gerilmesi; $2986\text{-}2956\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilmesi; 1725 cm^{-1} ester C=O bandı; 1159 cm^{-1} C-O (alkoldeki) gerilmesi;

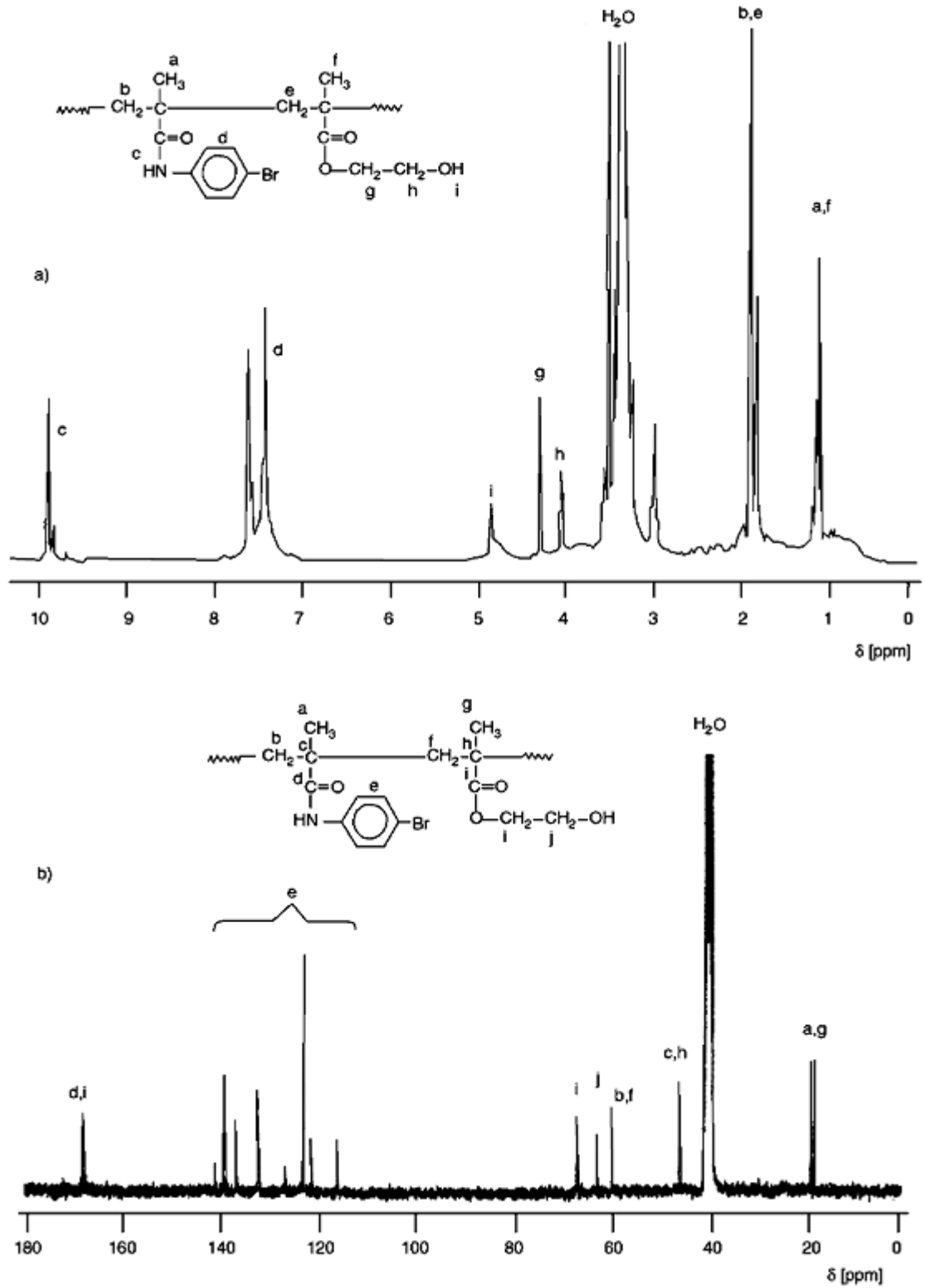
b-c-d spektrumlarında, değişik oranlardaki (BrPMAAm-ko-HEMA) kopolimerlerine aittir. $3680\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ arasındaki geniş band -NH ve -OH gerilmesi; 3055 cm^{-1} aromatik =C-H gerilmesi; 2981 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi; 1724 cm^{-1} C=O ester bandı, d) spektrumunda amit karbonil bandı ise ester karboniline omuz şeklinde bitişik olarak çıkmıştır [62]; 1665 cm^{-1} C=O amit bandı; 1156 cm^{-1} C-O(alkoldeki) gerilmesi; 612 cm^{-1} C-Br gerilmesi polimer moleküllerini karakterize etmektedir.

Şekil 4.25'de poli(BrPMAAm-ko-HEMA) (0.61:0.39) kopolimerinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları verildi. Spektrumla ilgili karakteristik pikler şekil üzerinde gösterilmiştir. 9.9 ppm de gözüken pik BrPMAAm deki -NH protonuna; 7.0-7.0 ppm arası fenil grubu protonları; 4.9 ppm HEMA daki OH protonu; 4.3 ve 4.1 ppm HEMA monomerindeki metilen protonları; 1.9-1.6 ppm arası ana iskelettteki metilen protonları; 1.1 ppm ise metil protonlarıdır.

^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; 168.6 ppm (C_i) HEMA ester karbonil karbonu; 166.1 ppm (C_d) BrPMAAm amit karbonil karbonu; 142.2, 136.3, 127.4, 124.0 ppm (C_e) BrPMAAm aromatik karbonları; 66.4 ve 64.4 ppm (C_i ve C_j) ; ana zincir üzerindeki metilen karbonları 58.2 ve 56.0 ppm (C_b , C_f), ana zincir üzerindeki tersiyer karbon atomları 45.1, 43.3 ppm (C_c , C_h); α -metil karbonları 18.2 ppm (C_a , C_g) ait pikler polimer moleküllerini karakterize etmektedir.



Şekil 4.24. FT-IR spektrumu a) poli(HEMA) b-d) poli(BrPMAAm-ko-HEMA) (0.64:0.36), (0.28:0.72), (0.14:0.86).



4.4.2. Molekül Ağırlığı

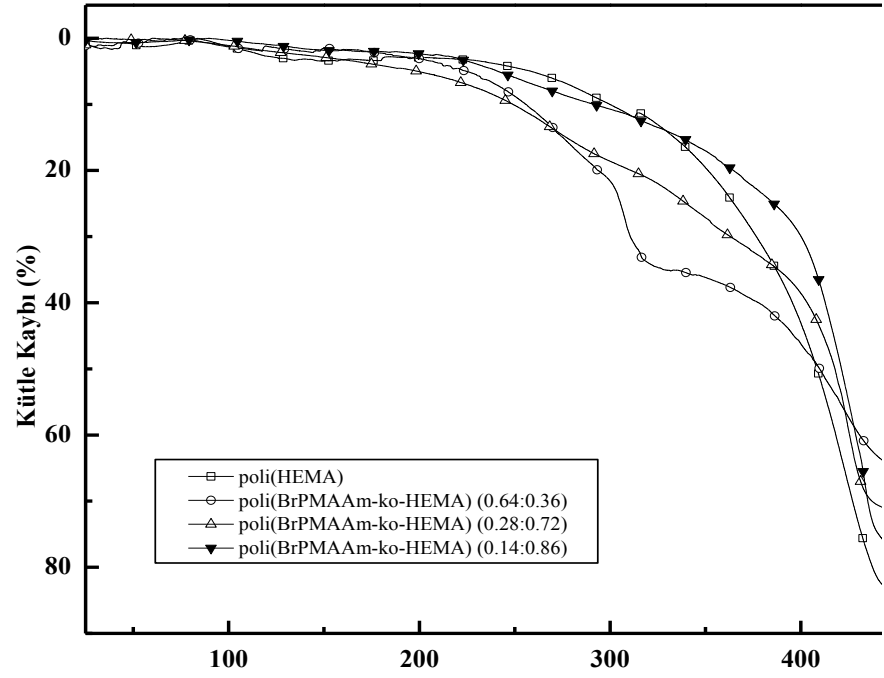
Tablo 4.6. poli(BrPMAAm-ko-HEMA) kopolimerlerinin molekül ağırlıkları.

Örnek	m _{BrPMAAm}	m _{HEMA}	$\overline{M}_w \times 10^4$	$\overline{M}_n \times 10^4$	HI
Kopolimer-1	5	95	3.22	1.73	1.86
Kopolimer-2	14	86	2.88	1.65	1.75
Kopolimer-3	24	76	2.44	1.28	1.90
Kopolimer-4	28	72	2.70	1.63	1.66
Kopolimer-5	39	61	3.10	1.80	1.72
Kopolimer-6	45	55	3.08	1.73	1.78
Kopolimer-7	54	46	2.92	1.50	1.94
Kopolimer-8	61	39	2.56	1.50	1.70
Kopolimer-9	64	36	3.44	1.83	1.88
Kopolimer-10	74	26	2.78	1.65	1.68
poli (BrPMAAm)	1.0	-	2.80	1.52	1.84
poli (HEMA)		1.0	3.04	1.69	1.80

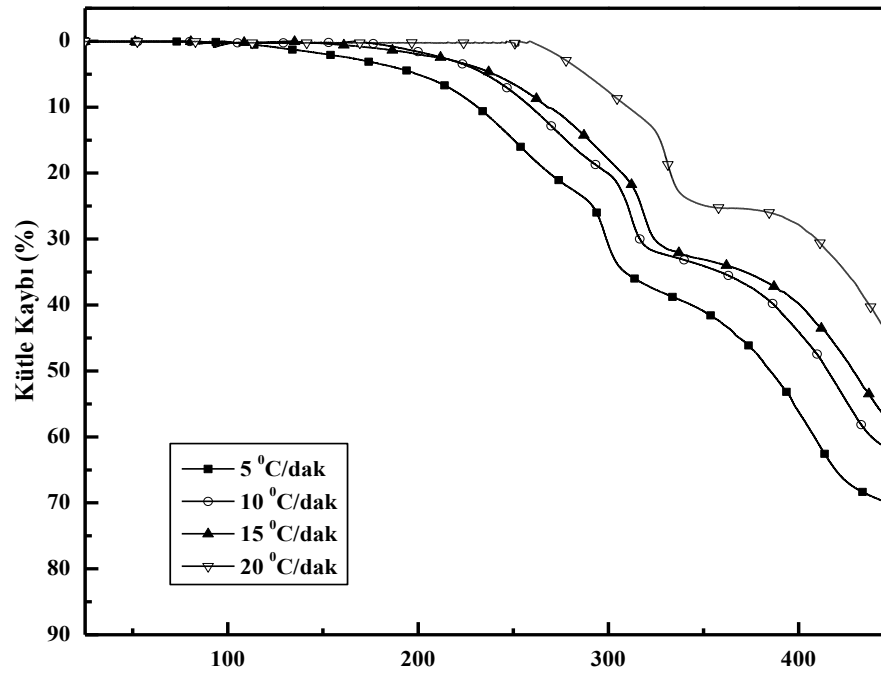
Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) (0.65:0.35) kopolimerine ait $\overline{M}_w$ ve $\overline{M}_n$ sonuçları Tablo 4.6'da görülmektedir. THF'de polistiren ile kalibre edilmiş GPC sisteminde, poli(BrPMAAm-ko-HEMA) kopolimerleri için ağırlıkça ortalama mol kütlesi 2.44×10^4 ve 3.44×10^4 arasında değişmektedir. HI değerleri ise 1.66-1.94 arasında değişmektedir. HI değerinden radikalik polimerizasyonun, birleşerek sonlanma yerine ayrı ayrı sonlanmayı tercih ettiği anlaşılmaktadır.

4.4.3. Termal Karakterizasyon

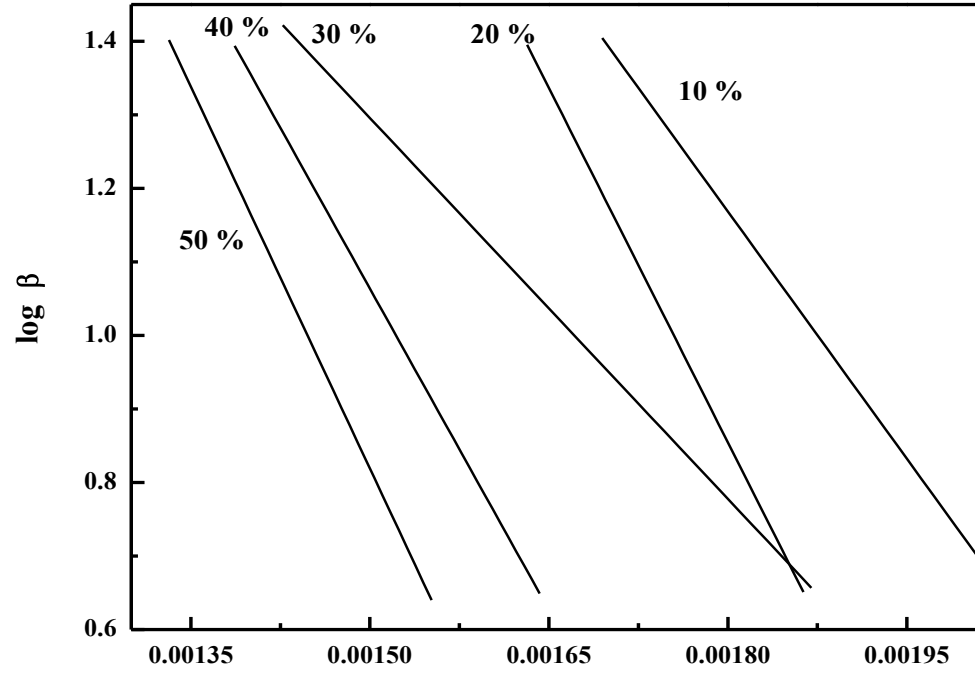
Şekil 4.26 incelendiğinde kopolimerlerin üç basamaklı bir bozunma eğrisi takip ettiği görülmektedir. İlk ağırlık kaybı bölgesi 50-150°C arası dehidratasyon, 150-300°C arasındaki ikinci ağırlık kayıp bölgesi muhtemelen dekarboksilasyon ve diğer yan grup reaksiyonları meydana gelmiştir. 315-450°C arasındaki üçüncü bozunma basamağında ise ana zincir üzerindeki bozunma reaksiyonları sonucu ağırlık kayıplarının olduğu düşünülmektedir ve kopolimerlerin artan HEMA içeriği ile termal kararlılığının arttığı gözlenmiştir.



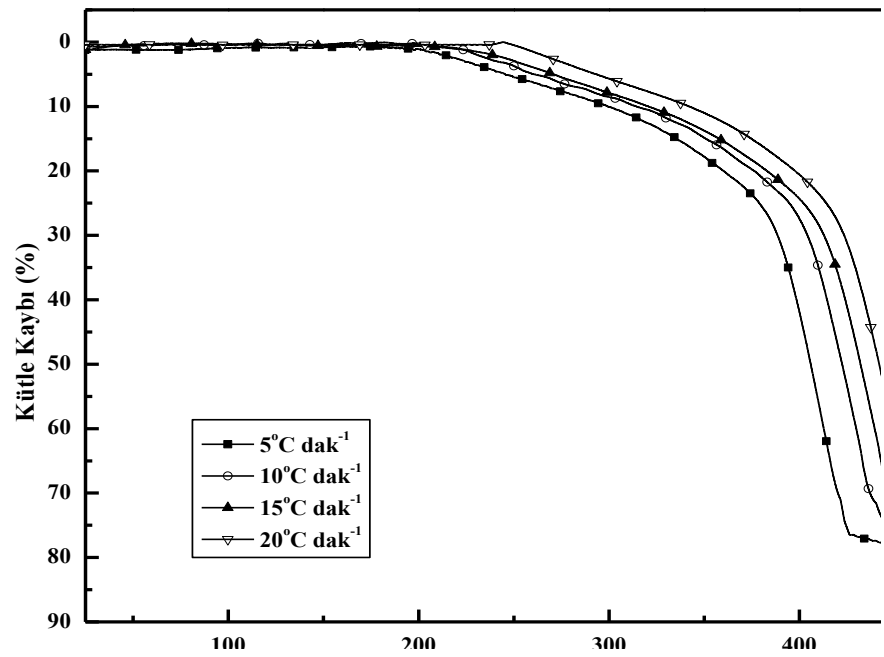
Şekil 4.26. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) polimerlerinin termal eğrileri.



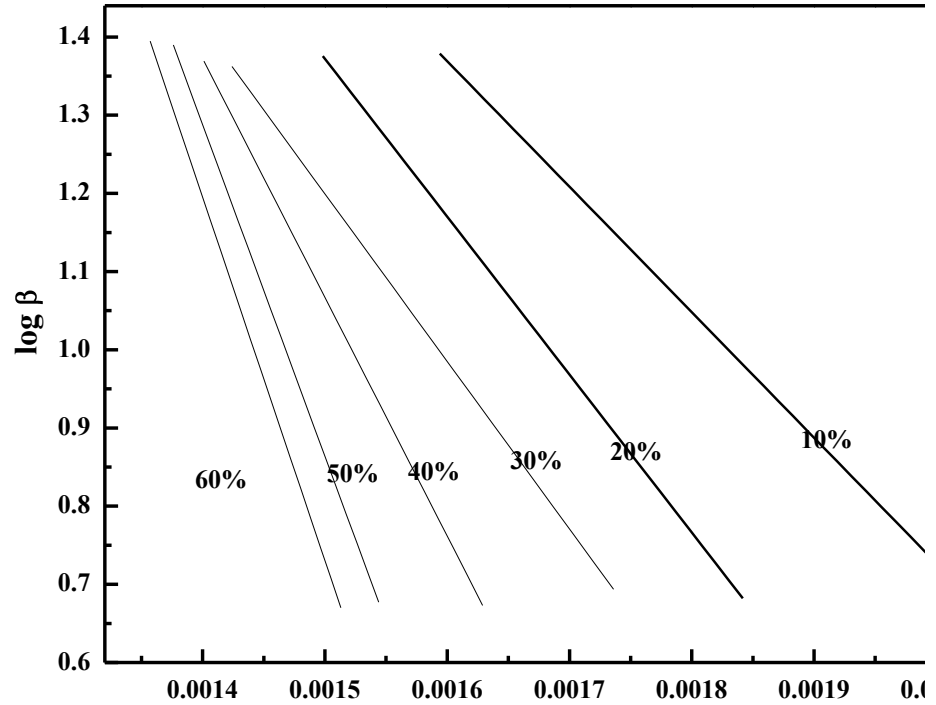
Şekil 4.27. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) (0.64:0.36) farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri.



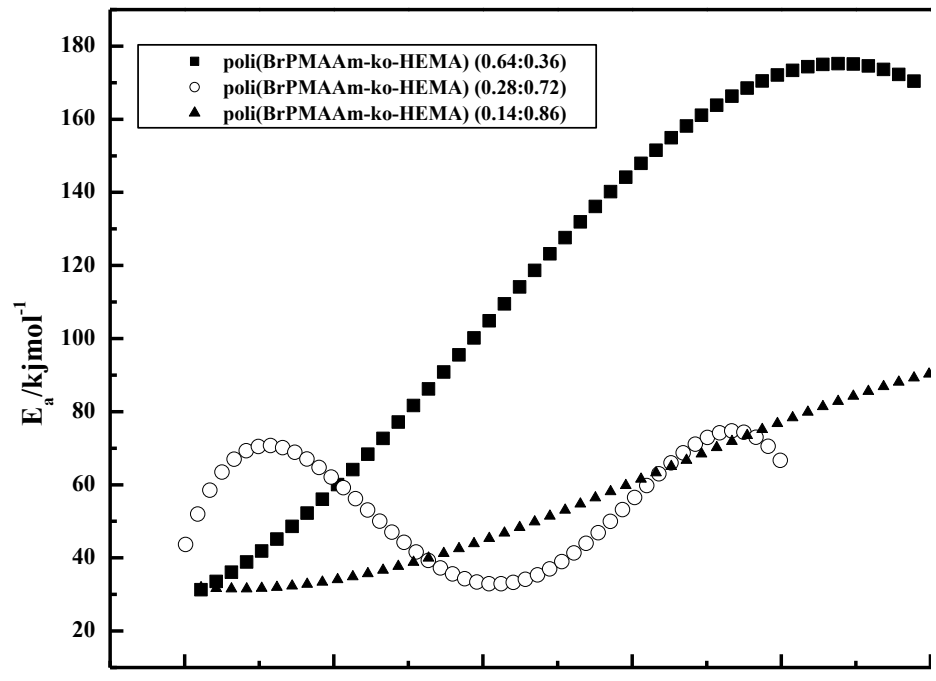
Şekil 4.28. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) (0.64:0.36) için Ozawa grafiği.



Şekil 4.29. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) (0.14:0.86) farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri.



Şekil 4.30. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) (0.14:0.86) için Ozawa grafiği.



Şekil 4.31. Farklı kopolimer oranları için bozunma aktivasyon enerjisinin bozunma yüzdesiyle değişimi.

Şekil 4.31’de farklı kopolimer oranları için bozunma aktivasyon enerjisinin dönüşüm miktarıyla değişim grafiği görülmektedir. Grafik incelendiği zaman bozunma aktivasyon enerjisiyle kopolimer bileşimi arasında bağlantı olmadığı görülmektedir. Bozunma yüzdesi arttıkça genellikle aktivasyon enerjisinin arttığı görülmektedir.

4.4.4. Kopolimerlerin Antimikrobiyal Özellikleri

Polimerlerin biyolojik aktivite çalışmaları Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Mikrobiyoloji Laboratuvarında gerçekleştirildi. Bu çalışmada; *Staphylococcus aureus* COWAN I (bakteri), *Bacillus subtilis* ATCC 6633(bakteri), *Escherichia coli* ATTC 25922 (bakteri), *Klebsiella pneumonia* FMCS (bakteri), *Pseudomonas aeruginosa* DSM 50071 (bakteri), ve *Candida tropicalis* ATCC 13803 (Mayo mayası-mantar), *Candida glabrata* ATCC 66032 (Mayo mayası-mantar), ve *Candida albicans* CCM 314 (Mayo mayası-mantar) polimerlerin bakteriyolojik ve antifungal aktivitelerini araştırmak için kullanılmıştır.

Polimerlerin antimikrobiyal özellikleri literatürde belirtildiği gibi belirlenmiştir[63,64]. Bakteri türleri, Nutrient Broth (Difco)’da ve maya türleri, Malt Extract Broth (Difco)’da beslenmiştir ve sırasıyla 24 ve 48 saat kuluçkada bekletilmiştir. “Disc Diffusion Method” a göre, bakteriler Muellor Hinton Agar (Oxoid)’te, mayalar Sabouroud Dextrose Agar’da aşılanmıştır. Polimerler her biri 100 ppm olacak şekilde DMSO’da çözülmüş ve önceden aşılanmış olan steril kağıt antibiyotik disklere absorbe edilmiştir. Hazırlanan örnekler 4°C’de 1 saat bekletilmiş, bakteri örnekleri 32°C’de 18-24 saat süreyle ve maya örnekleri 25°C’de 72 saat süreyle kuluçkada bekletilmiştir. Levhalardaki inhibisyon bölgeleri mm olarak ölçülmüştür. Sonuçlar Kanamycin (KAN) ve Amphotericin (AMP) gibi kontrol ilaçlarıyla aynı şartlar altında standartlaştırılmıştır. Araştırılan kopolimer örnekleri KAN ve AMP kontrol ilaçlarıyla karşılaştırıldıklarında iyi bir biyolojik aktivite göstermişlerdir. İlk altı kopolimer örneği iyi bir antimikrobiyal özellik göstermiştir. İnhibisyon bölgesi HEMA içeriğine bağlı olarak artmıştır. Bu durum 2-hidroksietil metakrilat monomerinin biyo-karışabilirlik, hidrofilik, yumuşaklık, yüksek su içeriği gibi özelliklerine bağlanmaktadır.

Tablo 4.7. Kopolimerlerin antimikrobiyal aktiviteleri.

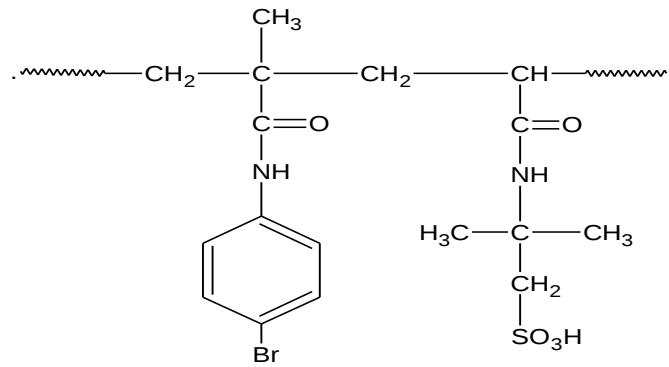
Örnek	E.coli	Kleb.	Pseudo	Staph	Bacill	C.glo	C.tro	C.albi
Kopolimer-1	9	11	11	11	10	15	17	15
Kopolimer -2	8	10	11	11	9	10	11	10
Kopolimer -3	8	10	10	11	8	8	10	10
Kopolimer -4	8	8	8	10	8	8	9	8
Kopolimer -5	8	8	-	-	8	8	9	8
Kopolimer-6	8	-	-	-	8	8	8	8
Kopolimer -7	-	-	-	-	8	-	8	-
Kopolimer -8	-	-	-	-	-	-	-	-
Kopolimer -9	-	-	-	-	-	-	-	-
Kopolimer -10	-	-	-	-	-	-	-	-
KAN	20	19	21	21	22	22	22	21
AMP	19	19	23	22	21	21	22	23

4.5. N-(4-Bromofenil)-2-Metakrilamit Monomerinin 2-Akrilamido-2-Metil-1-Propan Sülfonik Asit (AMPS) Monomeri ile Kopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

Toplam mol sayısı $n_T = 0.01$ mol olacak şekilde Tablo 4.8’de verilen monomer besleme oranlarında monomerlerden polimerizasyon tüplerine alındı. Başlatıcı olarak molce 1% oranında AIBN ilave edildi ve karışım 30 mL DMF’de çözüldü. Karışımdan azot gazı geçirildikten sonra dönüşüm oranı 10%’dan küçük olacak şekilde $70 \pm 1^\circ\text{C}$ ’de kopolimerizasyon gerçekleştirildi. Elde edilen kopolimerler dietileterde çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı. Kopolimerler ikinci defa DMF’de çözülerek dietileterde tekrar çöktürüldü. Dönüşüm miktarları gravimetrik olarak tayin edildi. Kopolimer bileşimi elementel analiz verilerindeki kükürt (S) miktarlarından belirlendi. Sonuçlar Tablo 4.8’de verilmektedir.

Tablo 4.8. BrPMAAm /AMPS kopolimer besleme oranları ve kopolimer bileşimi.

DENEY NO	M_{BrPMAAm} (%)	M_{AMPS} (%)	Dönüşüm (%)	S (%)	Kopolimer bileşimi, %	
					m_{BrPMAAm}	m_{AMPS}
1	10	90	10.4	3.042	25	75
2	20	80	12.4	4.005	32	68
3	25	75	9.6	5.393	36	64
4	30	70	8.3	5.773	38	62
5	40	60	11.2	6.742	40	60
6	50	50	10.8	7.632	47	53
7	60	40	8.9	8.762	53	47
8	70	30	9.8	9.033	59	41
9	75	25	10.7	9.285	62	38
10	80	20	11.4	10.05	71	29
11	90	10	8.6	11.09	78	22



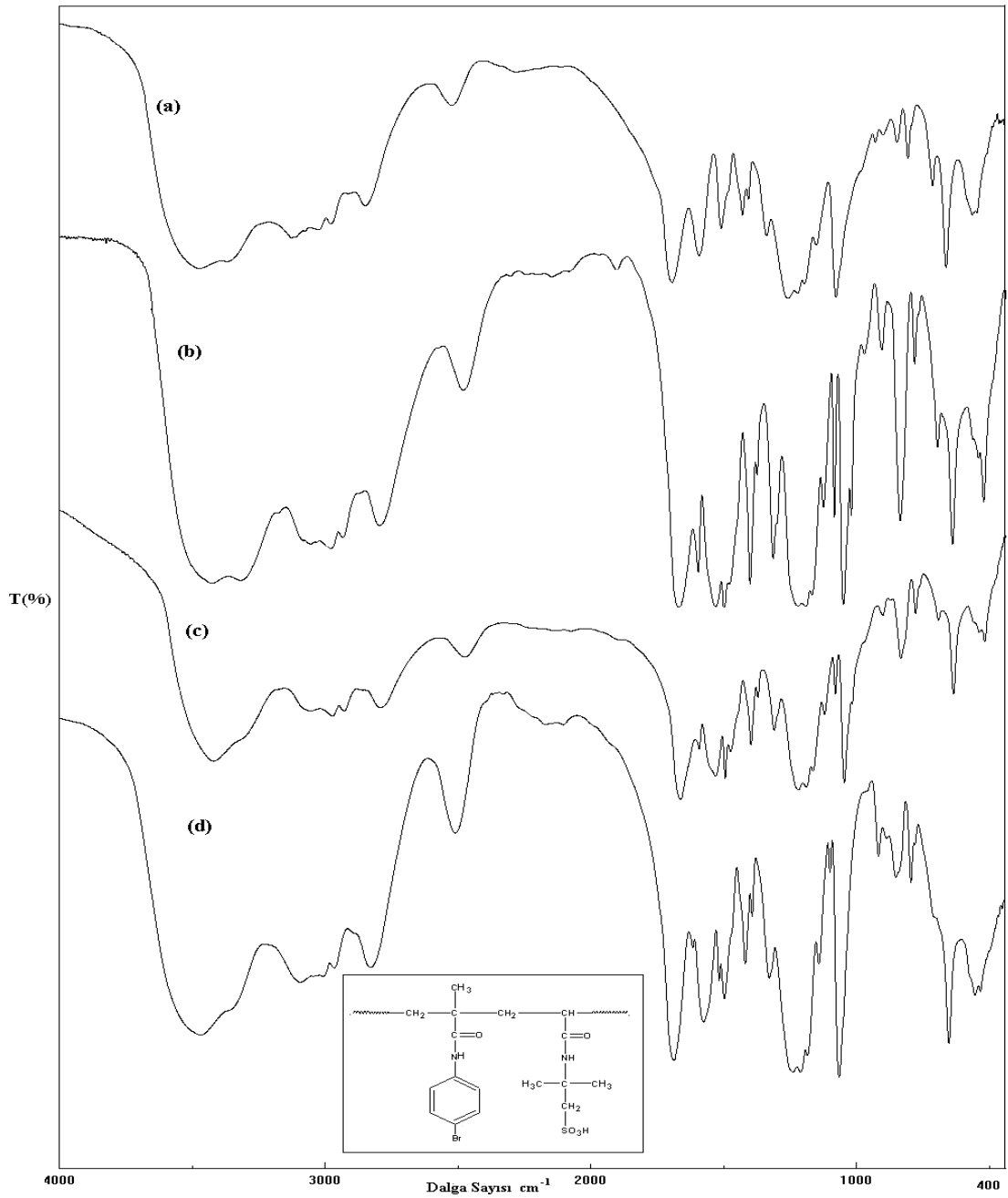
Şekil 4.32. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) kopolimerinin yapısı.

4.5.1. Spektroskopik Karakterizasyon

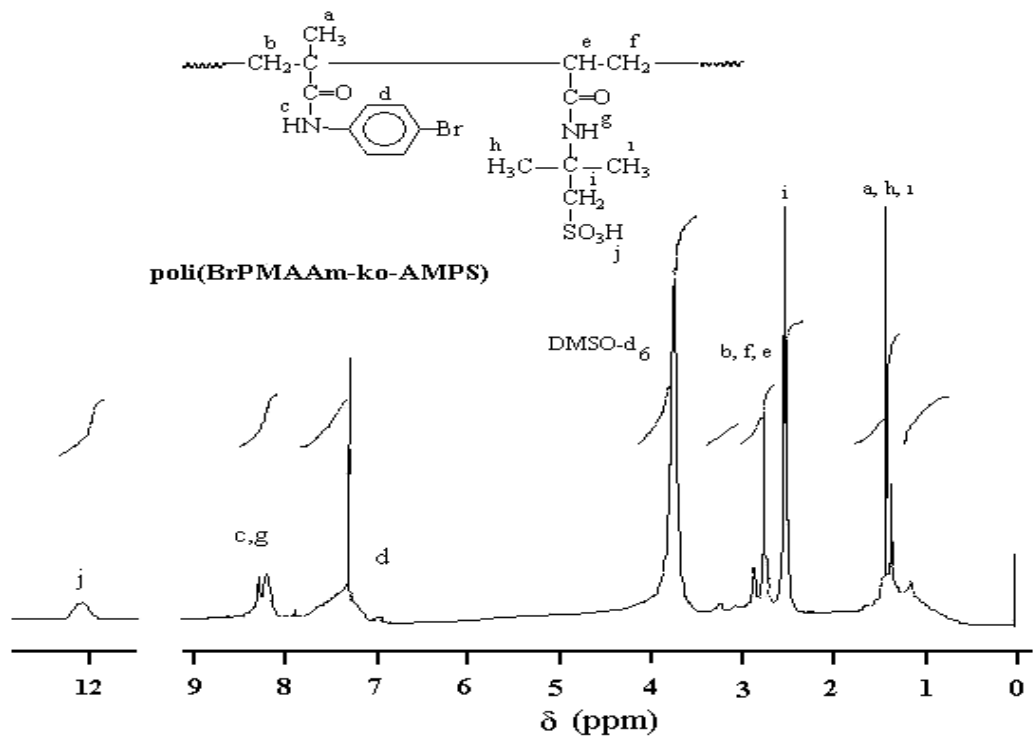
Polimerlerin Şekil 4.33'deki FT-IR spektrumları aşağıdaki temel yapılara aittir.

a)'da AMPS homopolimerinin spektrumu görülmektedir. 3435 cm^{-1} (-NH); 2980 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi); 1656 cm^{-1} C=O amit bandı; 1555 cm^{-1} sekonder amit bandı; 1220 ve 1039 cm^{-1} SO_3H asit grubu; 1390 ve 1369 cm^{-1} $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ grubuna

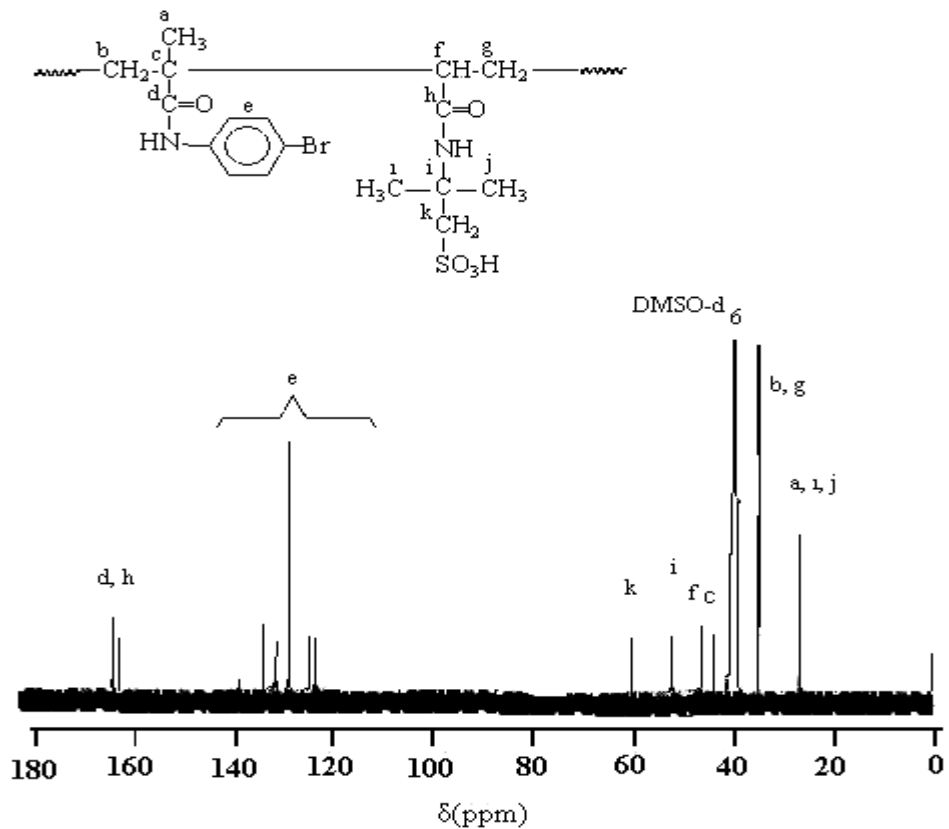
b-c-d spektrumları değişik oranlardaki (BrPMAAm-ko-AMPS) kopolimerlerine aittir. 3432 cm^{-1} (-NH); 3057 cm^{-1} (aromatik =C-H gerilmesi); 2981 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi); 1662 cm^{-1} C=O amit bandı; 1589 cm^{-1} sekonder amit bandı; 1210 ve 1038 cm^{-1} SO_3H asit grubu; 1390 ve 1369 cm^{-1} $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ grubuna; 624 cm^{-1} C-Br bandı polimer moleküllerini karakterize etmektedir[65-69].



Şekil 4.33. FT-IR spektrumu a) poli(AMPS) b) poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.62:0.38) c) (0.47:0.53) d) (0.25:0.75).



Şekil 4.34. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.47:0.53) ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 4.35. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.47:0.53) ^{13}C -NMR spektrumu.

Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’de poli(BrPMAAm-ko-AMPS) kopolimerinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları verildi. Spektrumlarla ilgili karakteristik pikler şekil üzerinde gösterilmiştir. 12.1 ppm $-\text{SO}_3\text{H}$ protonuna (H_j); 8.4 ppm ve 8.3 ppm de gözükten pik BrPMAAm ve AMPS deki $-\text{NH}$ protonuna (H_c , H_g); 7.9-7.2 ppm arası fenil grubu protonlarına (H_d); 2.6-3.0 ppm arası BrPMAAm ve AMPS deki metilen ve metin protonlarına ($\text{H}_{b,f,e}$); 2.5 ppm $-\text{SO}_3\text{H}$ grubuna komşu olan CH_2 protonlarına (H_i); 0.8-1.6 ppm arasındaki pikler α -metil protonları ve metil protonlarına aittir ($\text{H}_{a,h,i}$).

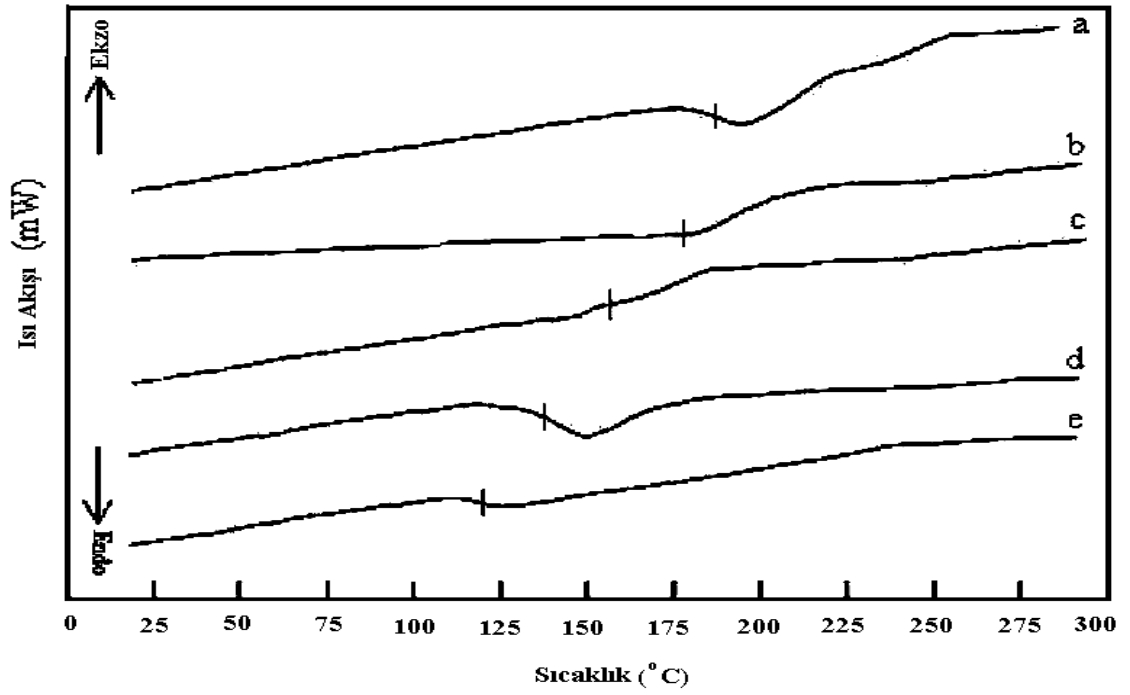
^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; 167.6 ppm (C_d) BrPMAAm karbonil karbonu; 167.2 ppm (C_h) AMPS amit karbonil karbonu; 123-140 ppm (C_e) BrPMAAm aromatik karbonları; 60.4 $-\text{SO}_3\text{H}$ grubuna komşu olan CH_2 karbonu (C_k); 52.3 ppm AMPS deki izopropil karbonu (C_i), 44.3 ppm AMPS ana zincir üzerindeki CH karbonu (C_f), 42.1 ppm BrPMAAm deki ana zincir üzerindeki tersiyer karbon (C_c); 35.2 ppm ana zincir üzerindeki metilen karbonları ($\text{C}_{b,g}$); 26.3 ppm α -metil karbonu ve metil karbonları ($\text{C}_{a,i,j}$) gözlemlendi.

4.5.2. Çözünürlük Parametrelerinin Tayin Edilmesi

Kopolimerlerin çözünürlük parametreleri Bölüm 2.9’da belirtilen şekilde hesaplanmıştır. Çözünürlük parametresi değerlerinin $12.58\text{-}13.37 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ arasında değiştiği ve bu değer DMF’nin çözünürlük parametresi değerine yakın olduğu görülmektedir. Çözünürlük parametresi sonuçları Tablo 4.9’da verildi.

4.5.3. Termal Karakterizasyon

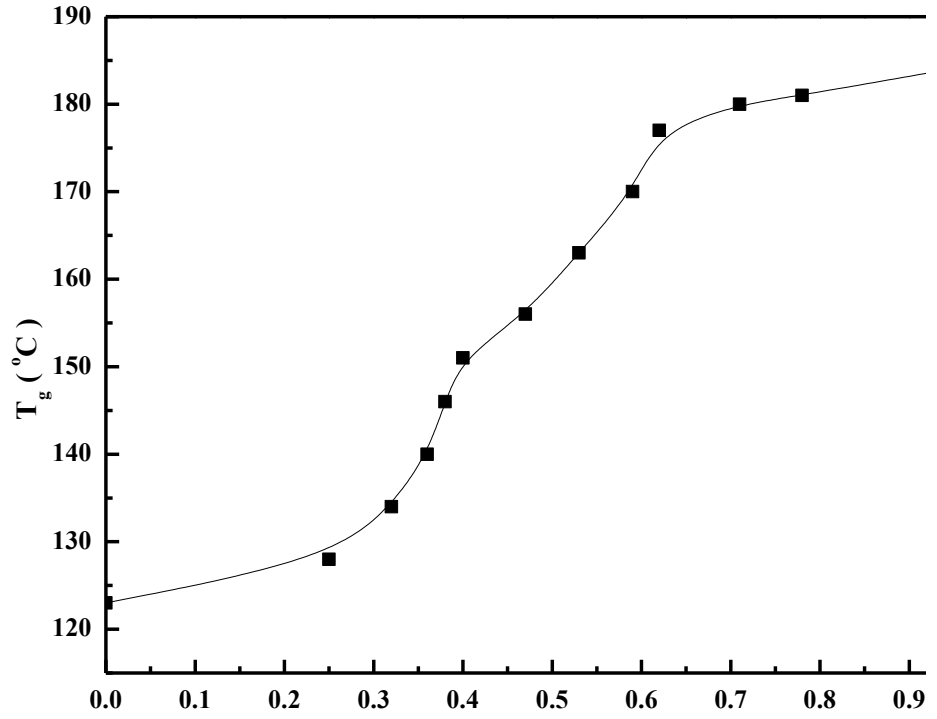
Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları, T_g , değerleri Şekil 4.36 ve Tablo 4.9’da gözükmetedir. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının kopolimerdeki BrPMAAm miktarının artmasıyla arttığı gözükmetedir. Camsı geçiş sıcaklığının kopolimer bileşimiyle değişimi Şekil 3.37’de verildi. DSC eğrilerinden polimerlerin endotermik bozunma gösterdikleri gözükmetedir. DSC cihazının yazılım programından elde edilen ΔH ve ΔC_p değerleri Tablo 4.9’da verildi.



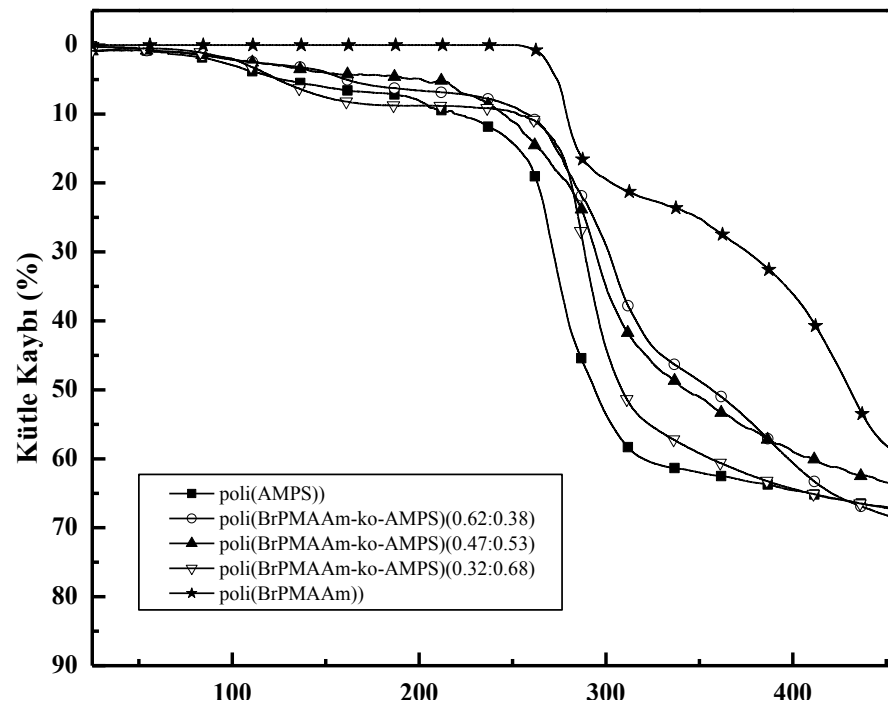
Şekil 4.36. DSC eğrileri (a) poli(BrPMAAm) (b)-(d) poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.62:0.38),(0.47:0.53),(0.36:0.64), (e) poli(AMPS).

Tablo 4.9. Polimerler için çözünürlük ve termal analiz sonuçları.

Örnek	m_{BrPMAAm}	$\delta(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_o(\text{J/g})$	$\Delta C_p(\text{J/g.K})$
Kopol-1	25	12.64	128	1.8088 (Endo)	-0.3032
Kopol -2	32	12.69	134	3.7185 (Endo)	-0.1628
Kopol -3	36	12.68	140	2.5250 (Endo)	-0.2124
Kopol -4	38	12.72	146	3.0138 (Endo)	-0.1880
Kopol -5	40	12.61	151	2.2320 (Endo)	-0.2520
Kopol -6	47	12.60	156	1.7475 (Endo)	-0.2843
Kopol -7	53	12.65	163	2.0211 (Endo)	-0.2622
Kopol -8	59	12.58	170	2.8822 (Endo)	-0.1882
Kopol -9	62	12.59	177	3.4454 (Endo)	-0.1443
Kopol -10	71	12.71	180	3.2020 (Endo)	-0.2060
Kopol -11	78	13.37	181	4.1220 (Endo)	-0.2441
BrPMAAm	1.0	12.58	185	5.4642 (Endo)	-0,0742
AMPS	1.0	12.70	123	2.5212 (Endo)	-0.3545

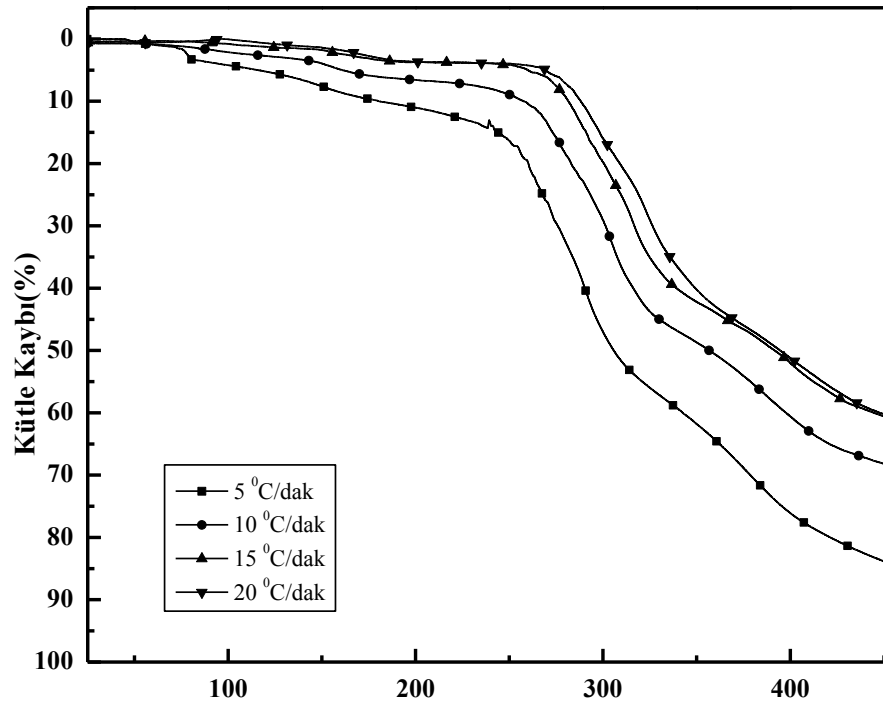


Şekil 4.37. T_g değerinin BrPMAAm miktarıyla değişimi.



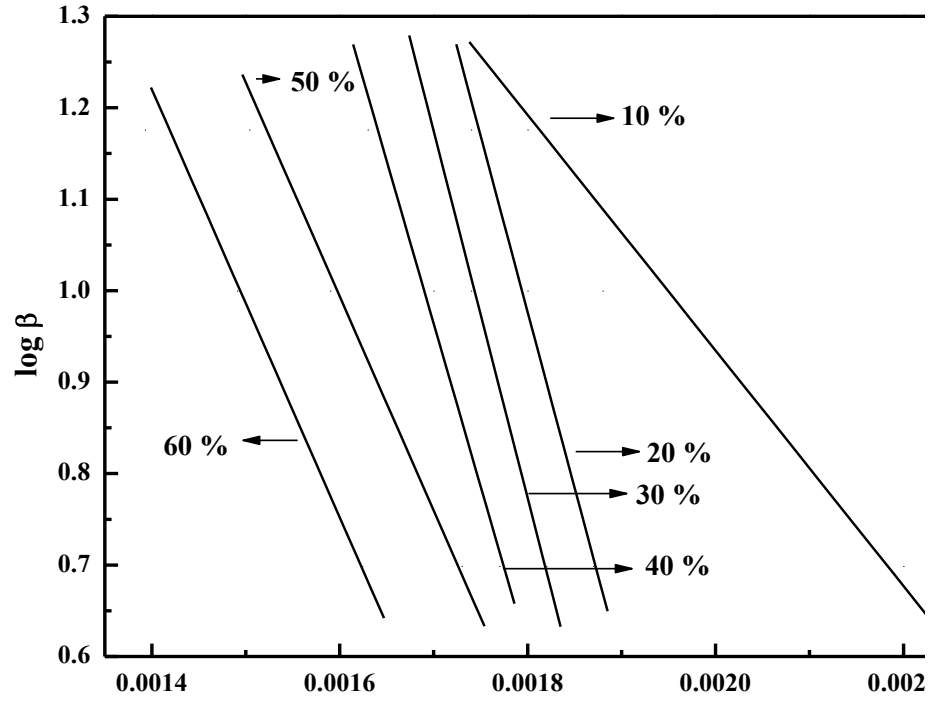
Şekil 4.38. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) polimerlerinin termal eğrileri.

Şekil 4.38 incelendiğinde homopolimer ve kopolimerlerin üç aşamalı bozunmaya uğradıkları gözükmemektedir. 70-150°C bölgesindeki ilk ağırlık kaybı dehidratasyondan; 150-300°C arasındaki ikinci ağırlık azalması dekarboksilasyon, diğer yan grup reaksiyonları ve sulfonil grubunun degradasyonu sonucu; 315-450°C arasındaki son ağırlık azalması ana zincir bağlarının kopması ve bağların parçalanması sonucu meydana geldiği düşünülmektedir[20,67,68].

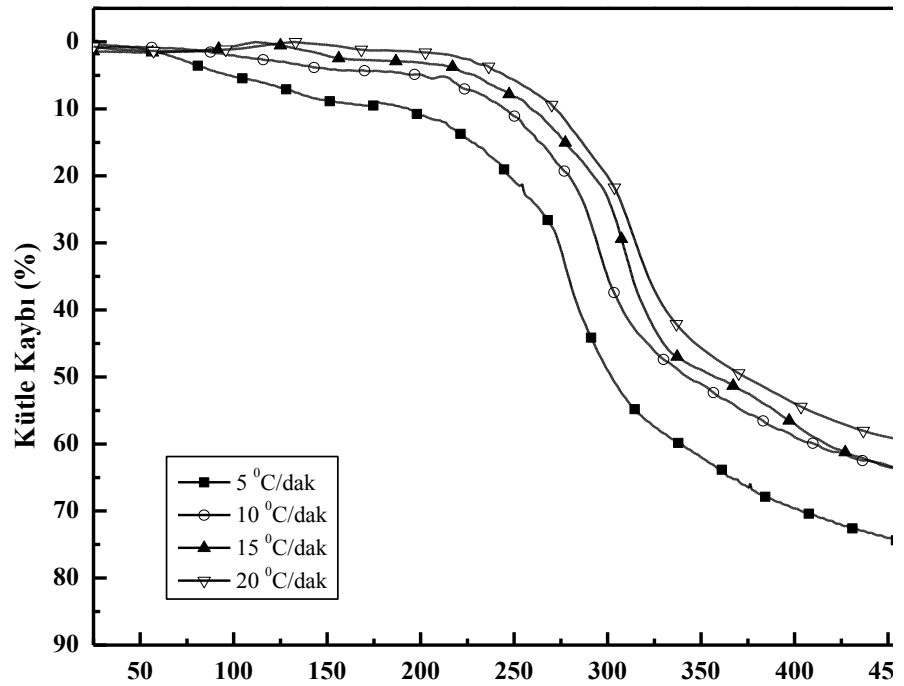


Şekil 4.39. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.62:0.38) farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri.

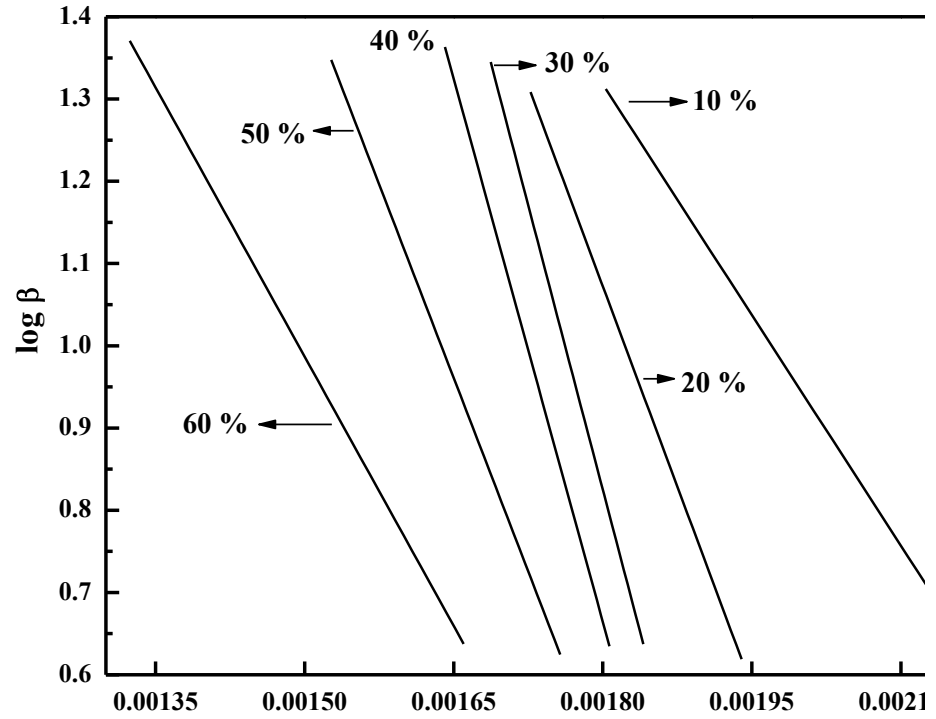
Şekil 4.43'de bozunma aktivasyon enerjisi grafiği incelendiğinde kopolimer bileşimi arttıkça bozunma aktivasyon enerjisinin arttığı ve 40 %'lık bozunmadan sonra bozunma enerjisinin azalmaya başladığı gözükmemektedir. Belirlenen bozunma aktivasyon enerjileri akrilik türevi bileşikler için literatürde belirtilen değerlerle uyushmaktadır[20,59,67].



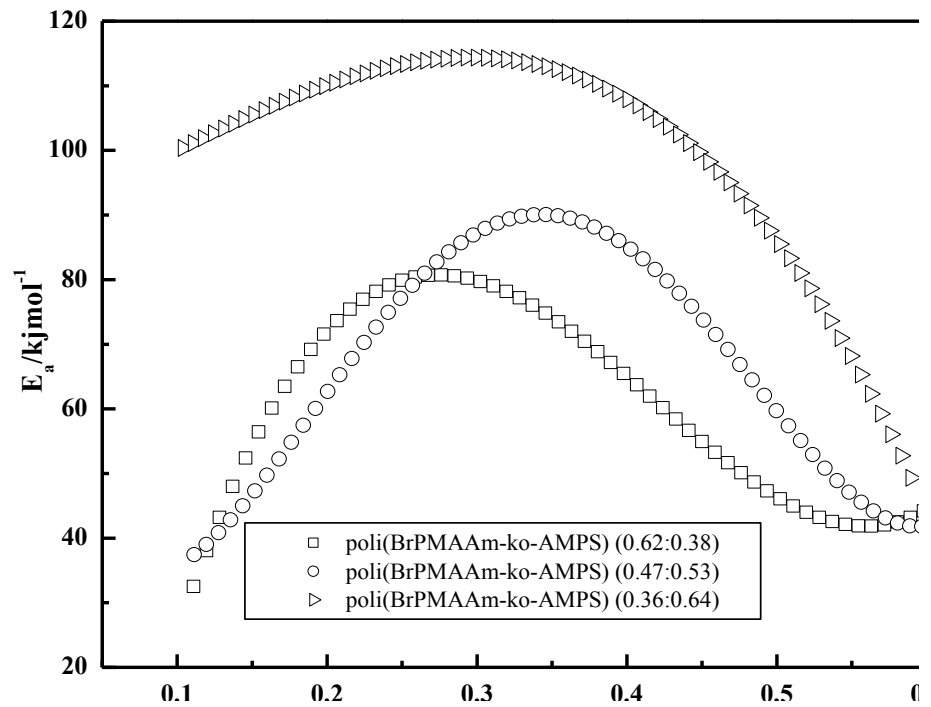
Şekil 4.40. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.62:0.38) için Ozawa eğrileri.



Şekil 4.41. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.47:0.53) farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri.



Şekil 4.42. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) (0.47:0.53) için Ozawa eğrileri.



Şekil 4.43. Farklı kopolimer oranları için bozunma aktivasyon enerjisinin bozunma yüzdesiyle değişimi.

4.5.4. Kopolimerlerin Antimikrobiyal Özellikleri

Kopolimerlerin antimikrobiyal özellikleri Bölüm 4.4.4'te anlatıldığı şekilde belirlenmiştir.

BrPMAAm'nin diğer monomerlerle yaptığı kopolimerlerle karşılaştırıldığında, örnek kopolimer-1, 2'nin staph. bakterisine, kopolimer 1, 2, 3, 4, 5 ve 6'nın c.tro mantarına karşı antimikrobiyal özellik gösterdiği belirlenmiştir.

Tablo 4.10. Kopolimerlerin antimikrobiyal aktiviteleri.

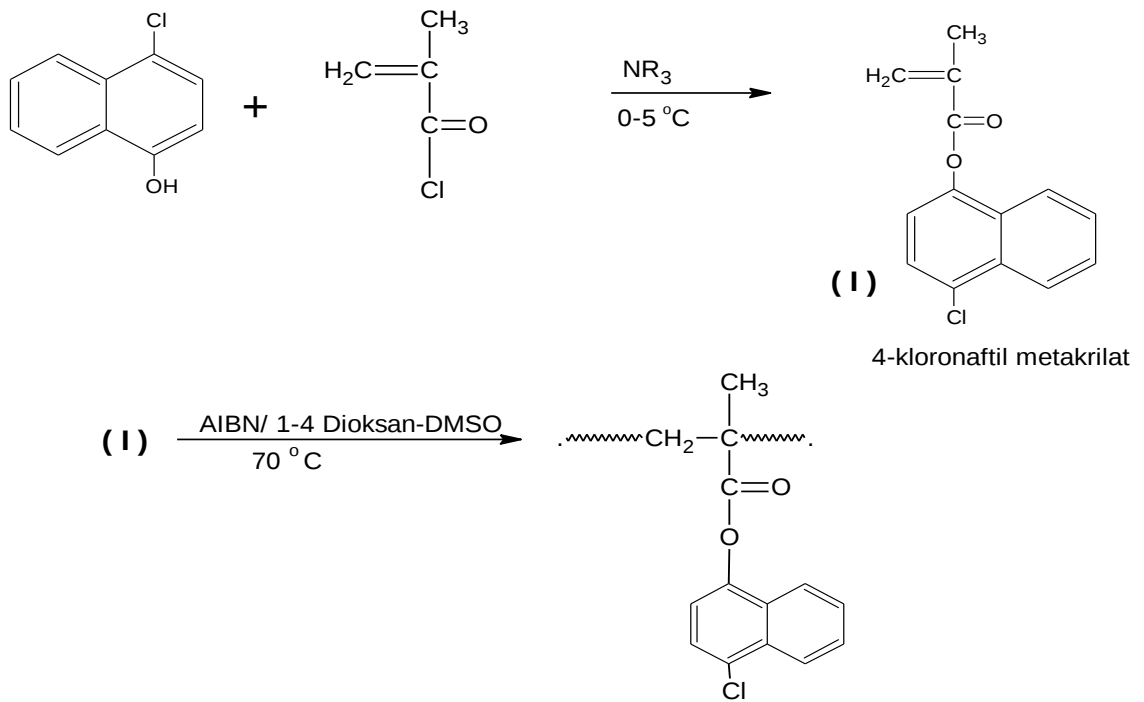
Örnek	E.coli	Kleb.	Pseudo	Staph	Bacill	C.glo	C.tro	C.albi
Kopolimer-1	-	-	-	8	-	-	12	-
Kopolimer-2	-	-	-	8	-	-	10	-
Kopolimer-3	-	-	-	-	-	-	8	-
Kopolimer-4	-	-	-	-	-	-	8	-
Kopolimer-5	-	-	-	-	-	-	8	-
Kopolimer-6	-	-	-	-	-	-	8	-
Kopolimer-7	-	-	-	-	-	-	-	-
Kopolimer-8	-	-	-	-	-	-	-	-
Kopolimer-9	-	-	-	-	-	-	-	-
Kopolimer-10	-	-	-	-	-	-	-	-
Kopolimer-11	-	-	-	-	-	-	-	-
KAN	19	19	20	21	22	22	22	22
AMP	20	21	20	22	23	22	23	21

4.6. 4-Kloronaftil Metakrilat (CNMA) Monomerinin Sentezi, Homopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

5 gram 4-kloronaftol (0.028 mol) 30 mL diklorometanda (CH_2Cl_2) çözüldü, üzerine 11.6 mL trietilamin (0.084 mol) ilave edildi ve buz banyosuna konuldu. 3.2 mL metakriloil klorür 10 mL diklorometanda çözülerek damlatma hunisi ile yavaşça eklendi. Bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Trietilamin tuzu süzülerek ayrıldı ve

çözücü evaporatörden atıldı. Elde edilen ürün etanolde çözülerek buz-su karışımı üzerine dökülerek kristallendirildi. Elde edilen ürün su ile yıkandı ve önce havada daha sonra etüvde kurutuldu (verim 70%).

Elde edilen CNMA monomeri serbest radikal polimerizasyonu ile 1,4-dioksan-DMSO (8:2) karışımında AIBN (1%mol) başlatıcısı ile 70 °C'de polimerleştirildi. Elde edilen polimer çözeltisi damla damla aseton-metanol (1:1) karışımı üzerine ilave edilerek çöktürüldü. Daha sonra tekrar 1,4-dioksan-DMSO karışımında çözülerek tekrar aseton-metanol karışımında çöktürüldü. Polimer önce açık havada daha sonra etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutma işlemine tabi tutuldu.



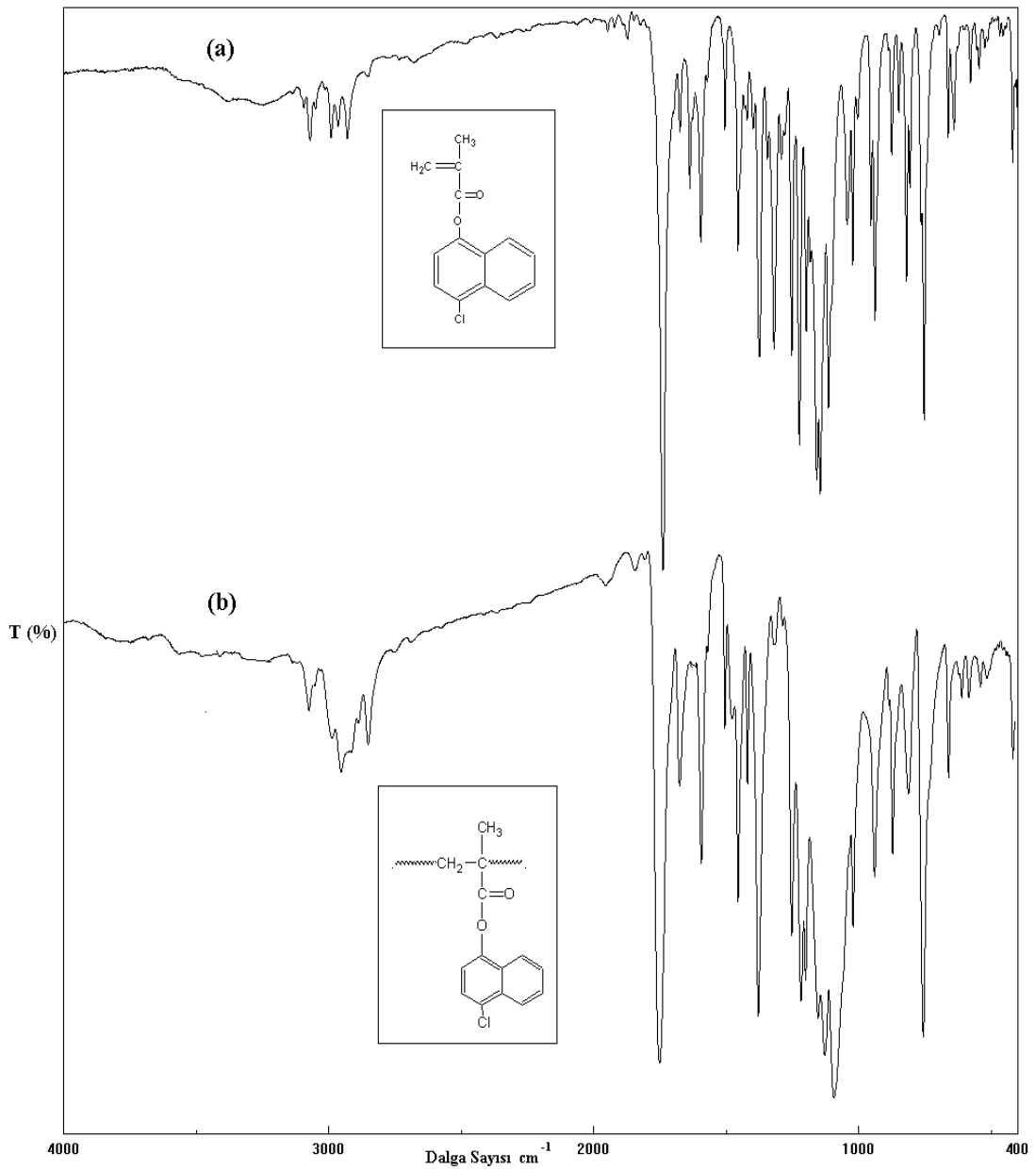
Şekil 4.44. CNMA monomerinin sentez ve homopolimerizasyon reaksiyonu.

4.6.1. Spektroskopik Karakterizasyon

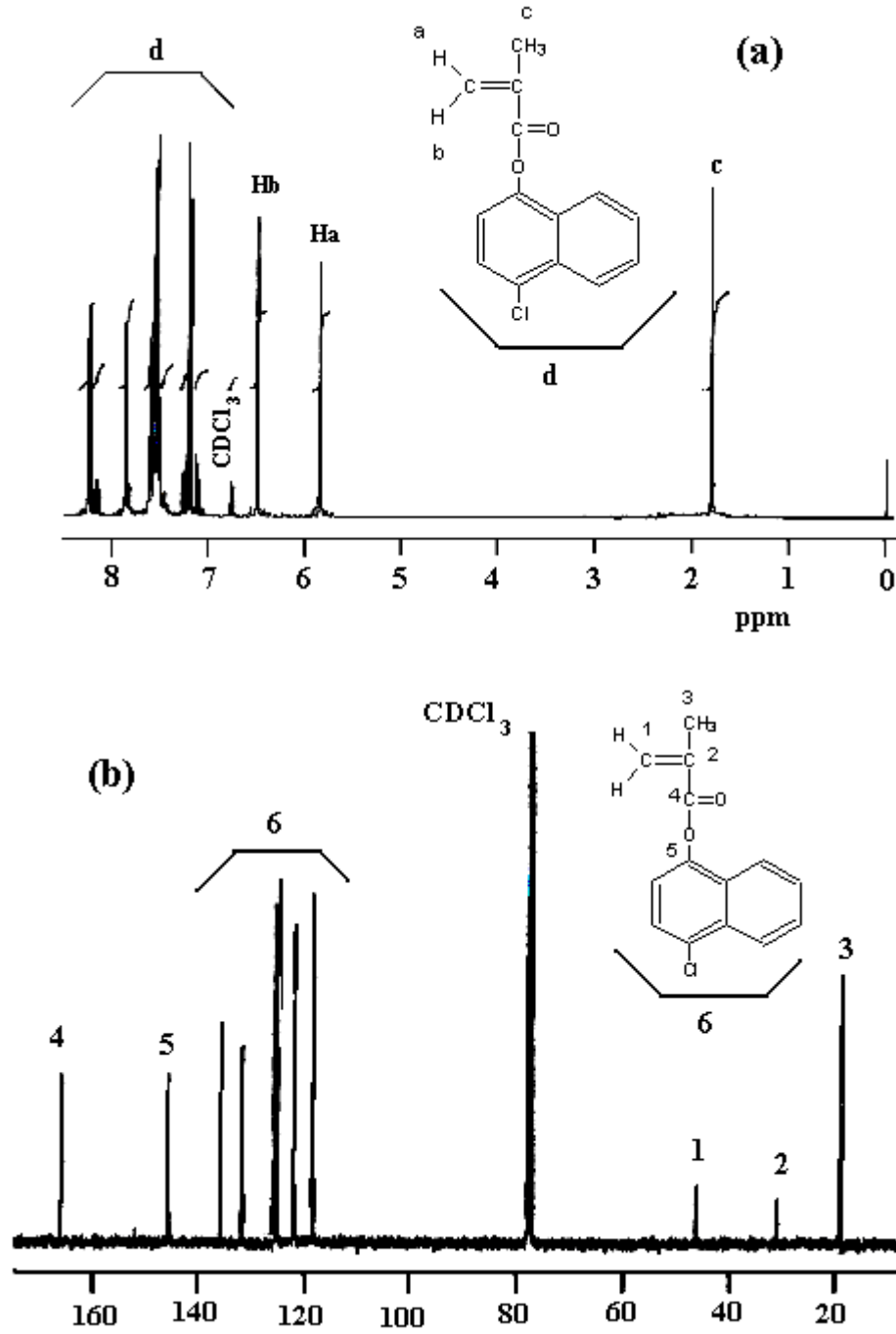
a) spektrumunda; 3073 cm^{-1} (aromatik =C-H gerilmesi); 2982 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi); 1740 cm^{-1} (C=O ester bandı); 1636 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{C}$ - olefinik band); 1598,

1500 ve 1478 cm^{-1} (-C=C- aromatik) ; 1380 ve 1445 cm^{-1} (CH_3 eğilmesi); 806, 735 ve 700 cm^{-1} (C-H düzlem dışı eğilme); 496 cm^{-1} (C=C düzlem dışı eğilmesi)

b) spektrumunda; 3074 cm^{-1} (aromatik =C-H gerilmesi); 2980 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi); 1740 cm^{-1} (C=O ester bandı); 1593, 1504 ve 1476 cm^{-1} (-C=C- aromatik); 1454 ve 1377 cm^{-1} (CH_3 eğilmesi) ve parmak izi bölgesindeki diğer pikler de yapıyı doğrulamaktadır.



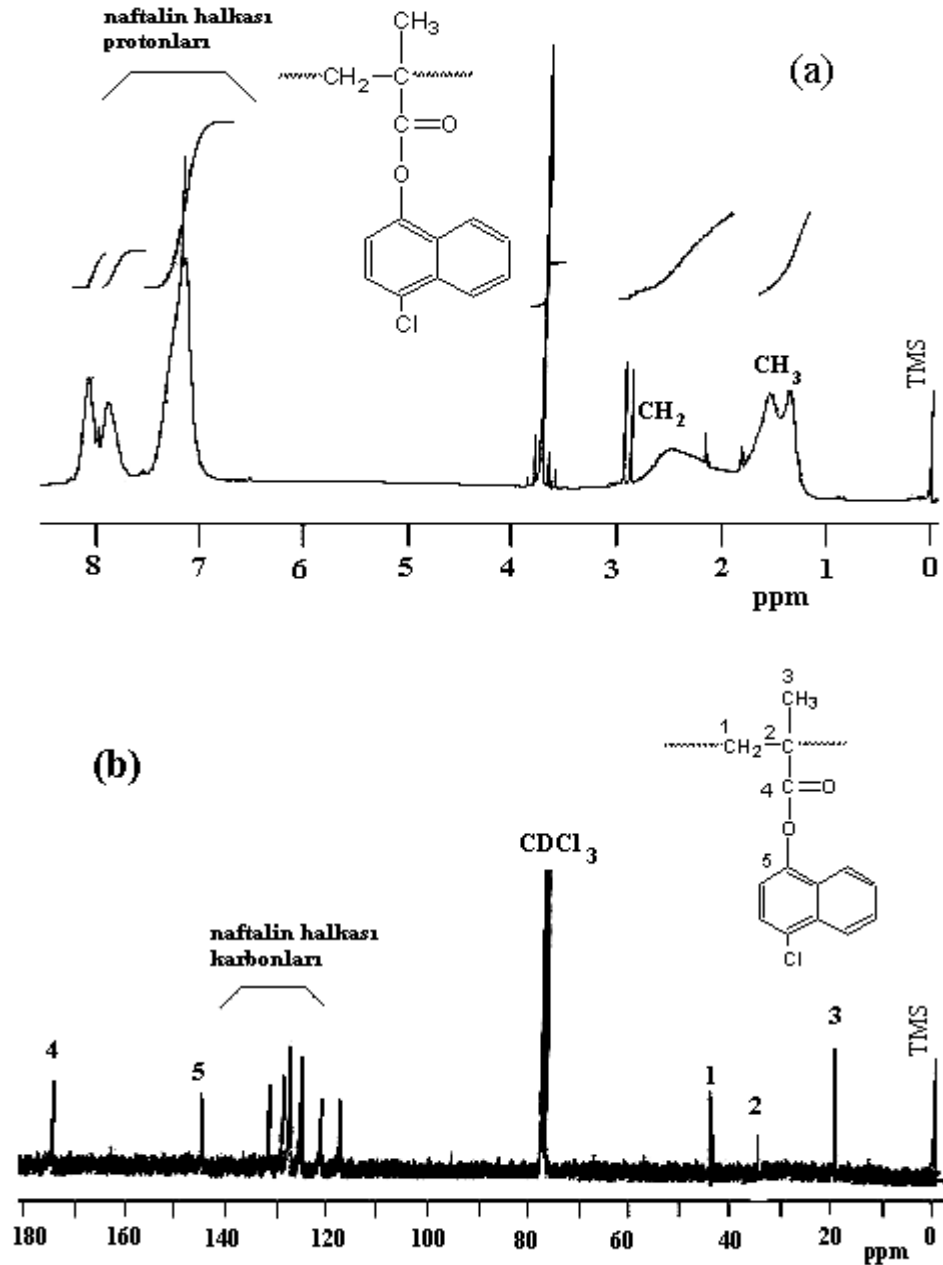
Şekil 4.45. FT-IR spektrumu (a) 4-CNMA (b) poli(4-CNMA).



Şekil 4.46. CNMA monomerinin a) $^1\text{H-NMR}$ b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.

a) spektrumunda; 8.2, 7.9, 7.6 ve 7.2 ppm naftil halkası protonları; 6.6 ve 5.9 ppm $\text{H}_2\text{C=}$ uç olefinik protonlar; 1.9 ppm metil protonları

b) spektrumunda; 165.1 ppm ester karbonil karbonu; 144.3 ppm ester oksijenine bağı naftil karbonu; 137.6, 134.4, 127.3, 124.8, 119.7 ppm naftil halkası karbonları; 44.2 ppm metilen karbonu; 31.3 ppm (=C) metilen karbonu; 19.8 ppm metil karbonu polimer moleküllerinin yapısını doğrulamaktadır.



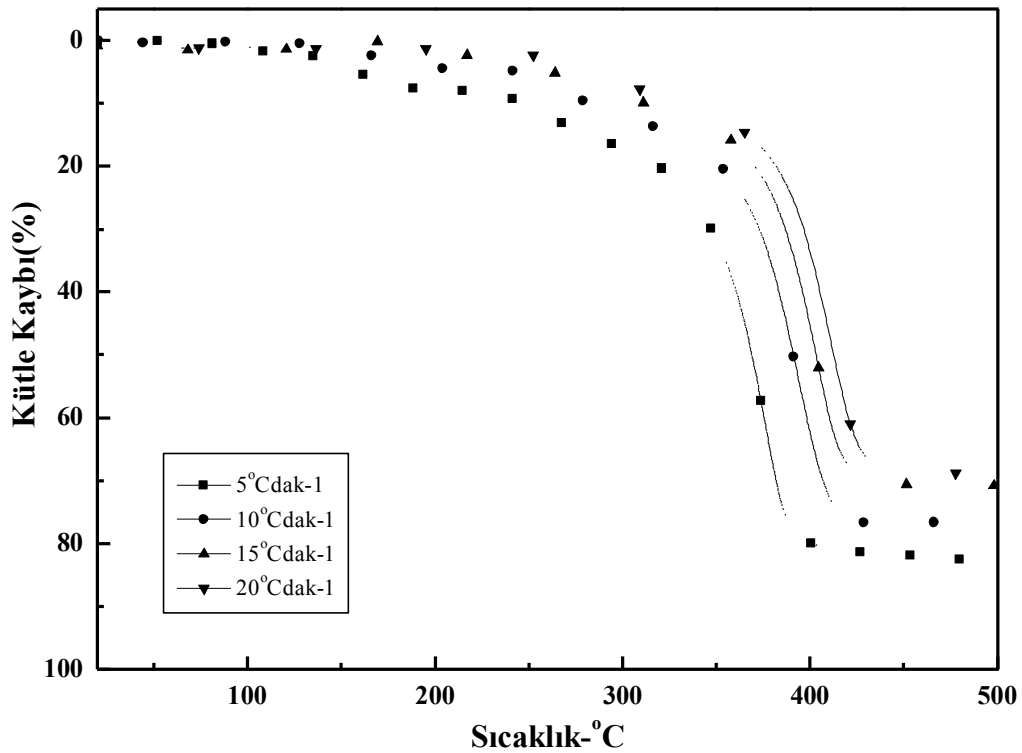
Şekil 4.47. Poli(CNMA) polimerinin a) $^1\text{H-NMR}$ b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.

a) spektrumunda; 6.9-8.1 ppm arası naftil halkası protonları; 2.2-2.9 ppm arası ana zincir metilen protonları; 1.2-1.8 ppm arası metil protonları

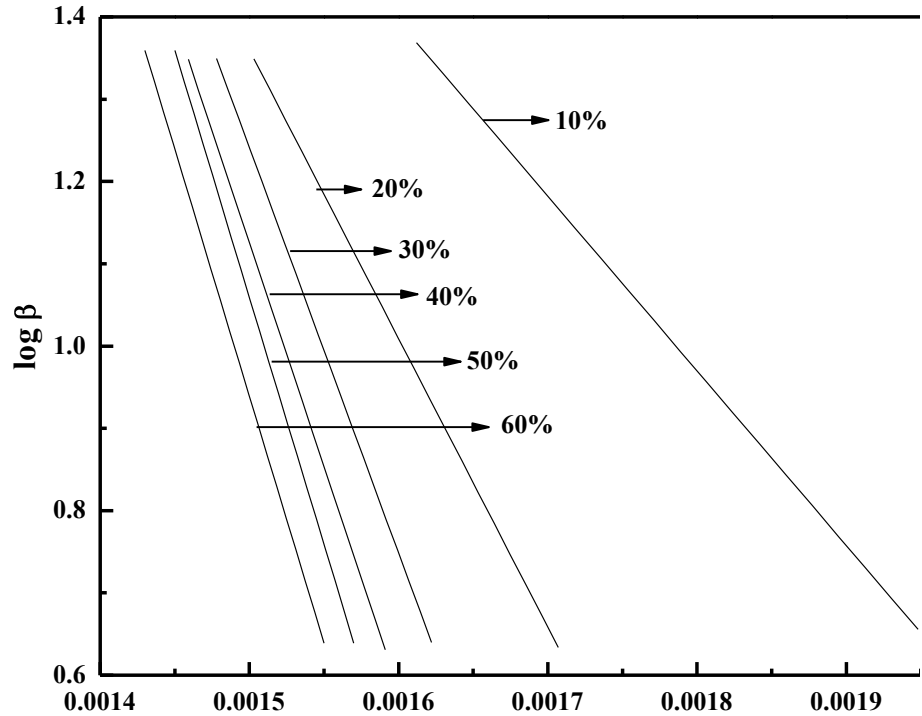
b) spektrumunda; 174.7 ppm ester karbonil karbonu; 144.1 ppm ester oksijenine bağlı naftil karbonu; 130.8-117.8 ppm arası naftil halkası karbonları; 42.1 ppm ana zincir metilen karbonu; 32.7 ppm ana zincir tersiyer karbonu; 19.8 ppm metil karbonu polimerin yapısını doğrulamaktadır.

4.6.2. Termal Karakterizasyon

Poli(CNMA)'ın termal bozunma eğrisi incelendiğinde polimerin 150 °C civarında bozunmaya başladığı ve yaklaşık 20% artık bıraktığı görülmektedir. Polimerin üç basamaklı termal bozunmaya uğradığı gözükmemektedir ve Şekil 4.49'daki Ozawa grafiğindeki verilerden faydalanarak homopolimerin bozunma aktivasyon enerjisi $E_{ort}=83.81$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.48. Poli(CNMA)'ın farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri.



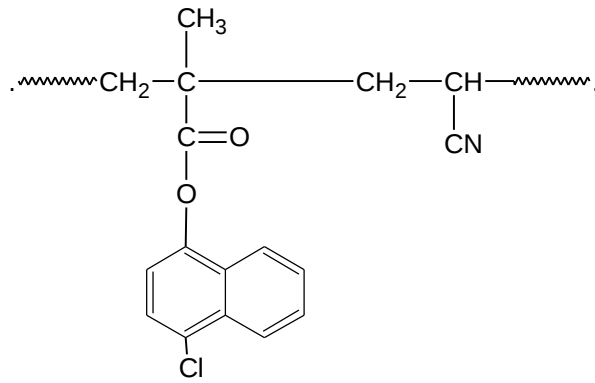
Şekil 4.49. Poli(CNMA)'ın Ozawa eğrileri.

4.7. 4-Kloronaftil Metakrilat Monomerinin Akrilo Nitril (AN) Monomeri ile Kopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

Toplam mol sayısı $n_T = 0.01$ mol olacak şekilde Tablo 4.11'de verilen monomer besleme oranlarında monomerlerden polimerizasyon tüplerine alındı. Başlatıcı olarak molce 1% oranında AIBN ilave edildi ve karışım 30 mL 1,4-dioksan-DMSO (8:2) karışımında çözüldü. Karışımdan azot gazı geçirildikten sonra dönüşüm oranı 10%'dan küçük olacak şekilde $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de kopolimerizasyon gerçekleştirildi. Elde edilen kopolimerler aseton-metanol (1:1) karışımında çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı. Polimerler ikinci defa 1,4-dioksan-DMSO karışımında çözülerek aseton-metanol karışımında tekrar çöktürüldü. Dönüşüm miktarları gravimetrik olarak tayin edildi. Kopolimer bileşimi elementel analiz verilerindeki azot miktarlarından belirlendi. Sonuçlar Tablo 4.11'de verilmektedir.

Tablo 4.11. CNMA/AN kopolimer besleme oranları ve kopolimer bileşimi.

Deney no	M_{CNMA} (%)	M_{AN} (%)	Dönüşüm (%)	N (%)	Kopolimer bileşimi(%)	
					m_{CNMA}	m_{AN}
M-1	100	-	96	-	-	-
M-2	90	10	8.60	0.69	89	11
M-3	80	20	9.52	1.14	83	17
M-4	70	30	10.22	1.72	76	24
M-5	60	40	9.00	2.51	67	33
M-6	50	50	8.81	3.49	59	41
M-7	40	60	9.83	4.55	51	49
M-8	30	70	9.52	5.66	44	56
M-9	20	80	9.02	9.23	29	71
M-10	10	90	9.14	16.12	12	88
M-11	-	100	92	-	-	-

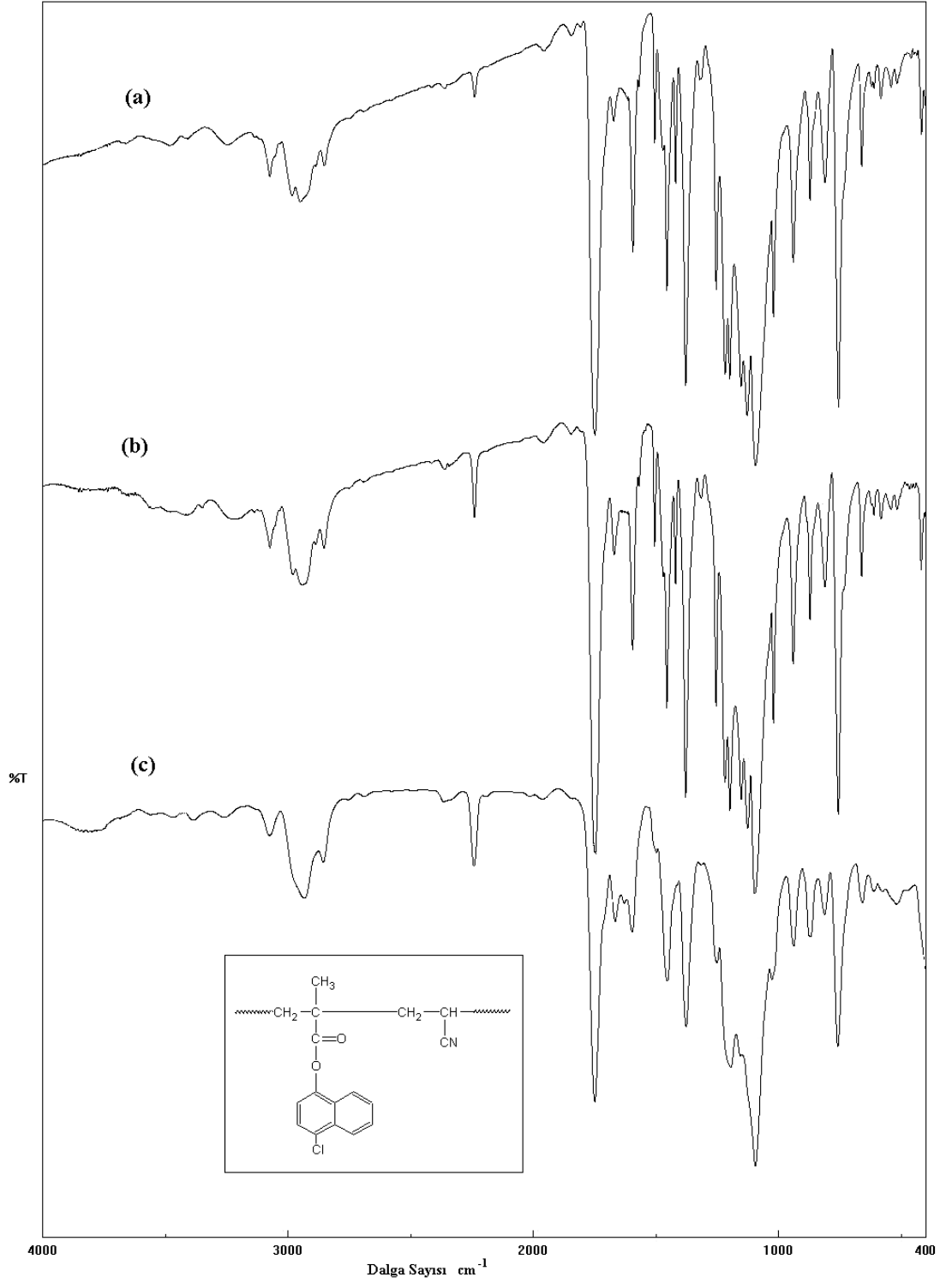


Şekil 4.50. Poli(CNMA-ko-AN) kopolimerinin yapısı.

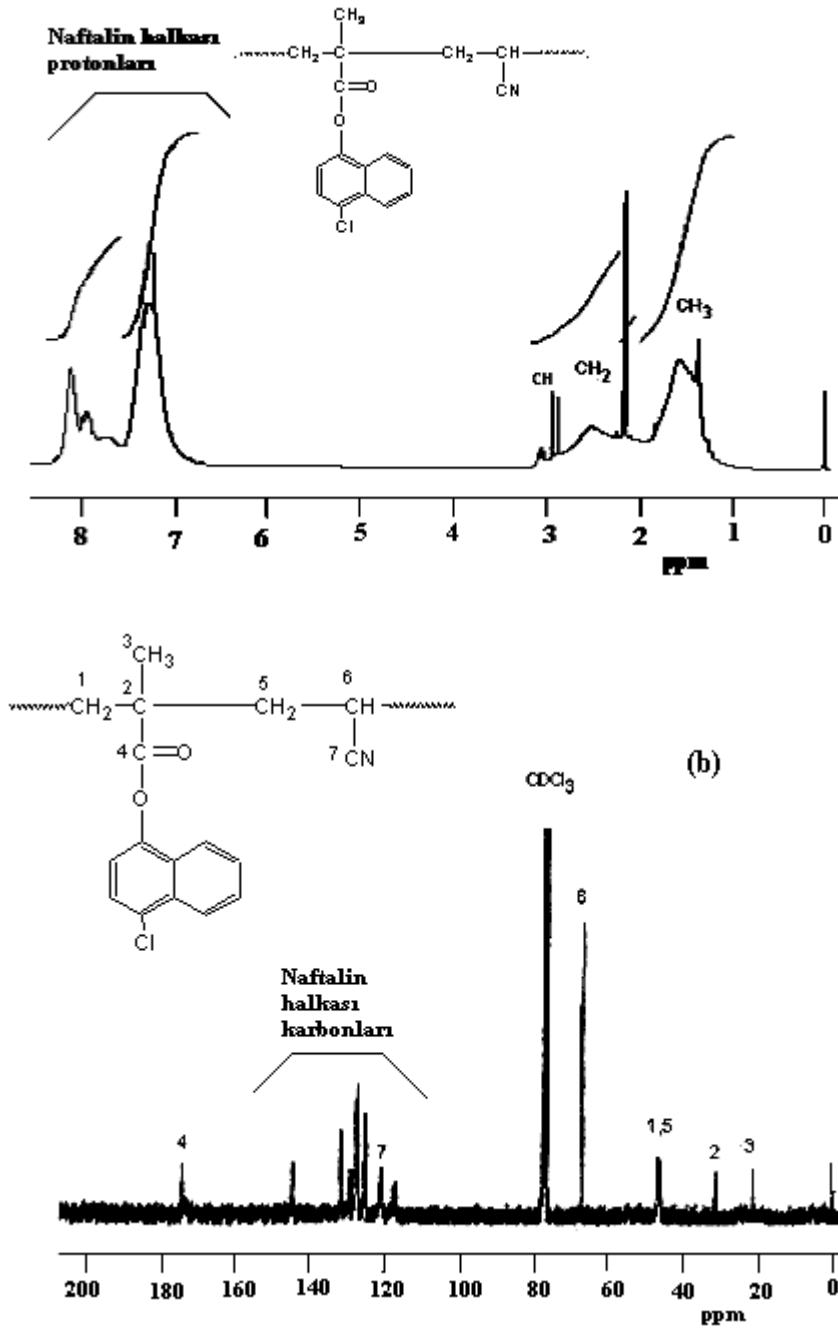
4.7.1. Spektroskopik Karakterizasyon

Şekil 4.51'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde 3050 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi; 2983 , 2938 ve 2863 cm^{-1} metil, metilen alifatik C-H gerilmeleri; 2240 cm^{-1} AN'e ait CN gerilmesi; 1740 cm^{-1} CNMA ester karbonili; 1600 , 1504 ve 1470 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi; 1460 ve 1385 cm^{-1} asimetrik ve simetrik CH_3 gerilmeleri; 1165 ve 1200 cm^{-1} C-O gerilmesi; 790 ve 565 cm^{-1} aromatik C-H ve C=C düzlem dışı gerilmeleri tüm

spektrumlarda gözükmemektedir. Kopolimerdeki AN oranı arttıkça 2240 cm^{-1} 'deki CN gerilmesinin şiddetinin arttığı gözükmemektedir.



Şekil 4.51. Poli(CNMA-ko-AN) FT-IR spektrumu a) (0.76:0.24)
b) (0.51:0.49) c) (0.29:0.71).

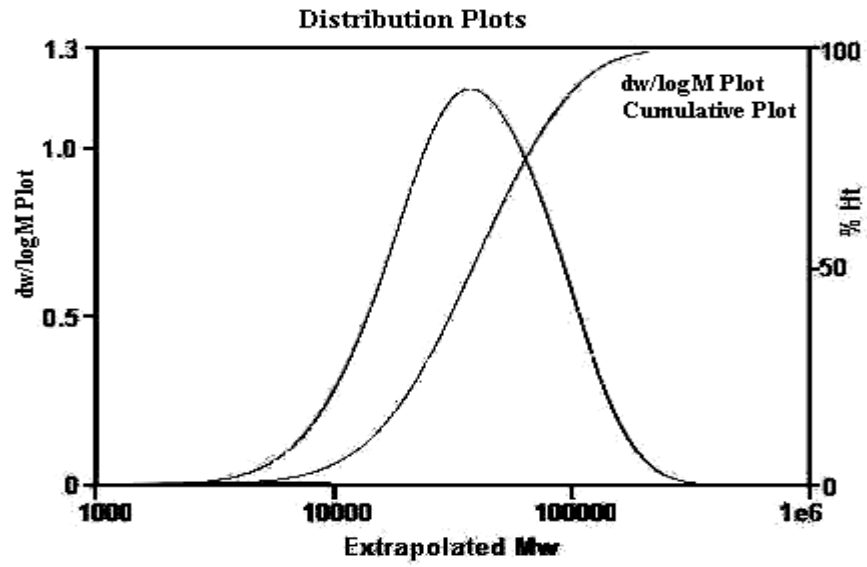


Şekil 4.52. Poli(CNMA-ko-AN) (0.51:0.49) a) ^1H -NMR
b) ^{13}C -NMR spektrumu.

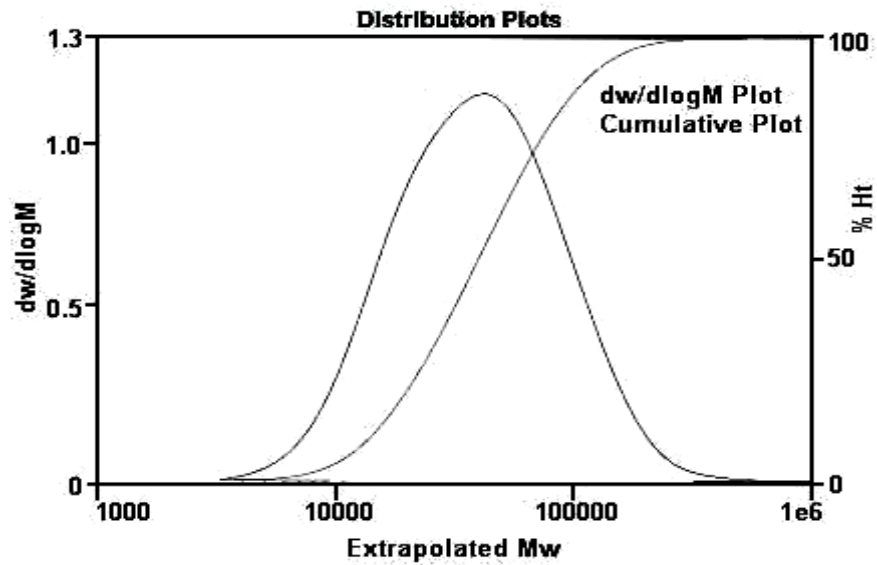
^1H -NMR spektrumunda; 7-8.1 ppm naftalin halkası protonları; 2.9 ppm AN C-H protonu; 2.0-2.6 ppm CH₂ protonlarına; 1.0-1.8 ppm CH₃ protonlarına

^{13}C -NMR spektrumunda; 174.0 ppm ester karbonil karbonu; 118.3-144.6 ppm arası naftalin halkası protonları; 121.2 ppm CN nitril karbonu; 67.3 ppm AN CH karbonu; 46.1 ppm ana zincir CH_2 karbonlarına; 31.7 ppm naftalin halkası tersiyer karbonuna; 23.7 ppm metil karbonuna ait piklerdir.

4.7.2. Molekül Ağırlığı



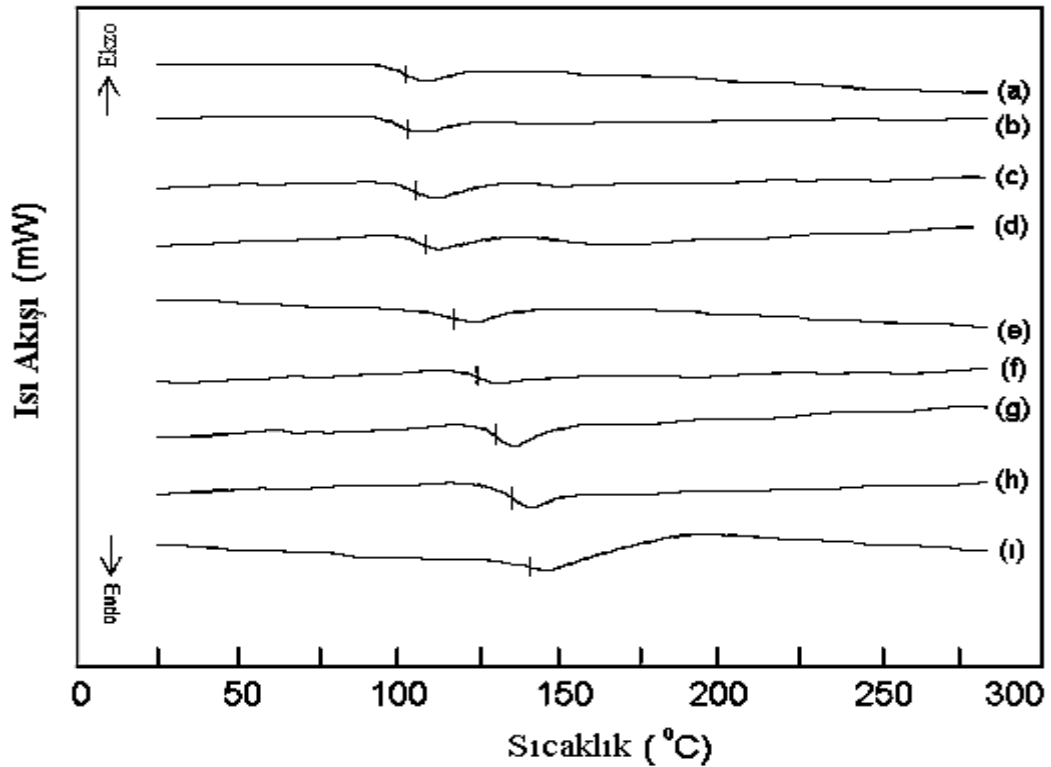
Şekil 4.53. Poli(CNMA-ko-AN) (0.83:0.17)'nin GPC eğrisi.



Şekil 4.54. Poli(CNMA-ko-AN) (0.59:0.41)'nin GPC eğrisi.

Poli(CNMA-ko-AN) (0.83:0.17) kopolimeri için ağırlıkça ortalama mol kütlesi 48200 (HI:1.76) ve poli(CNMA-co-AN) (0.59:0.41) kopolimeri için 52300 (HI:1.85)'dir. Radikalik polimerizasyon için HI değerleri teorik olarak 1.5-2.0 arasındadır. Kopolimerler için belirlenen HI değerlerine bakıldığında büyüyen polimer zincirlerinin ayrı ayrı sonlanmayı tercih ettiği görülmektedir.

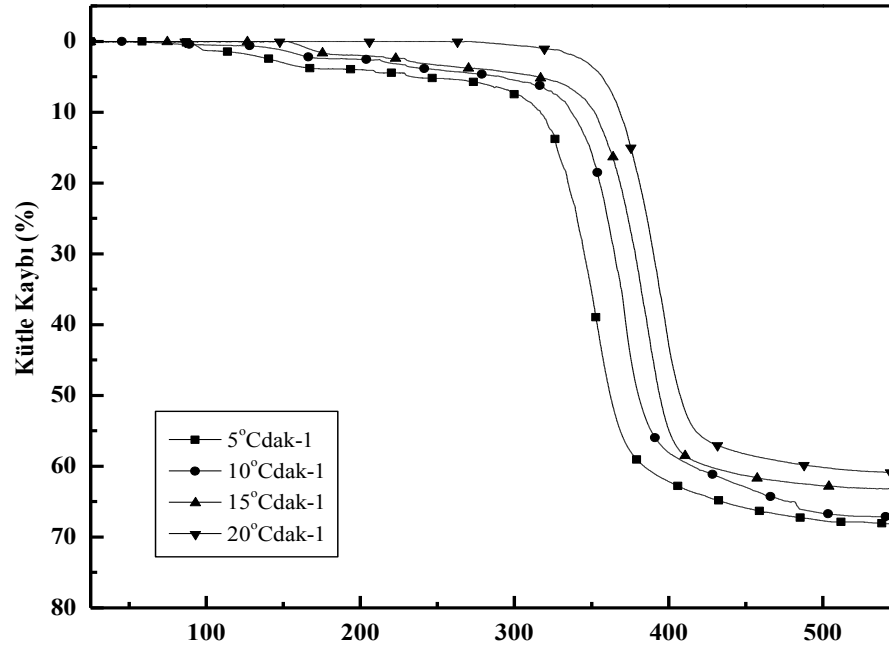
4.7.3. Termal Karakterizasyon



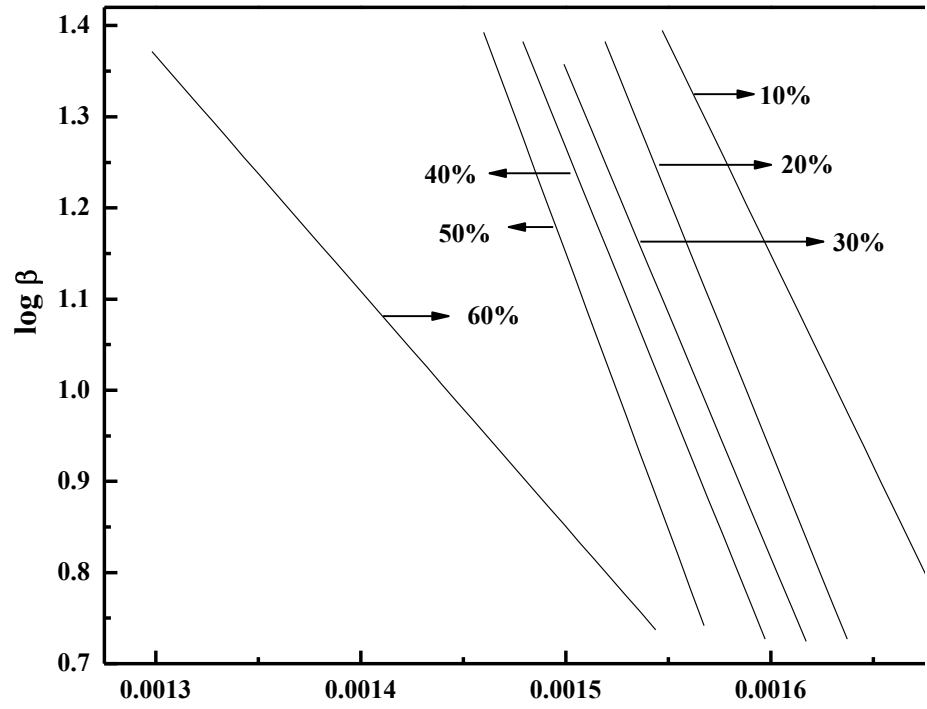
Şekil 4.55 (a) poli(AN), (b-h) poli(CNMA-co-AN): (0.83:0.33),(0.50:0.50), (0.20:0.80), (i) poli(CNMA).

Poli(CNMA) için camlı geçiş sıcaklığı olan T_g değeri 144°C ve poli(AN) için ise 104°C 'dir. Kopolimerlerin camlı geçiş sıcaklıklarının bu iki sıcaklık aralığında değiştiği ve polimerdeki CNMA biriminin miktarı artmasıyla arttığı gözükmemektedir.

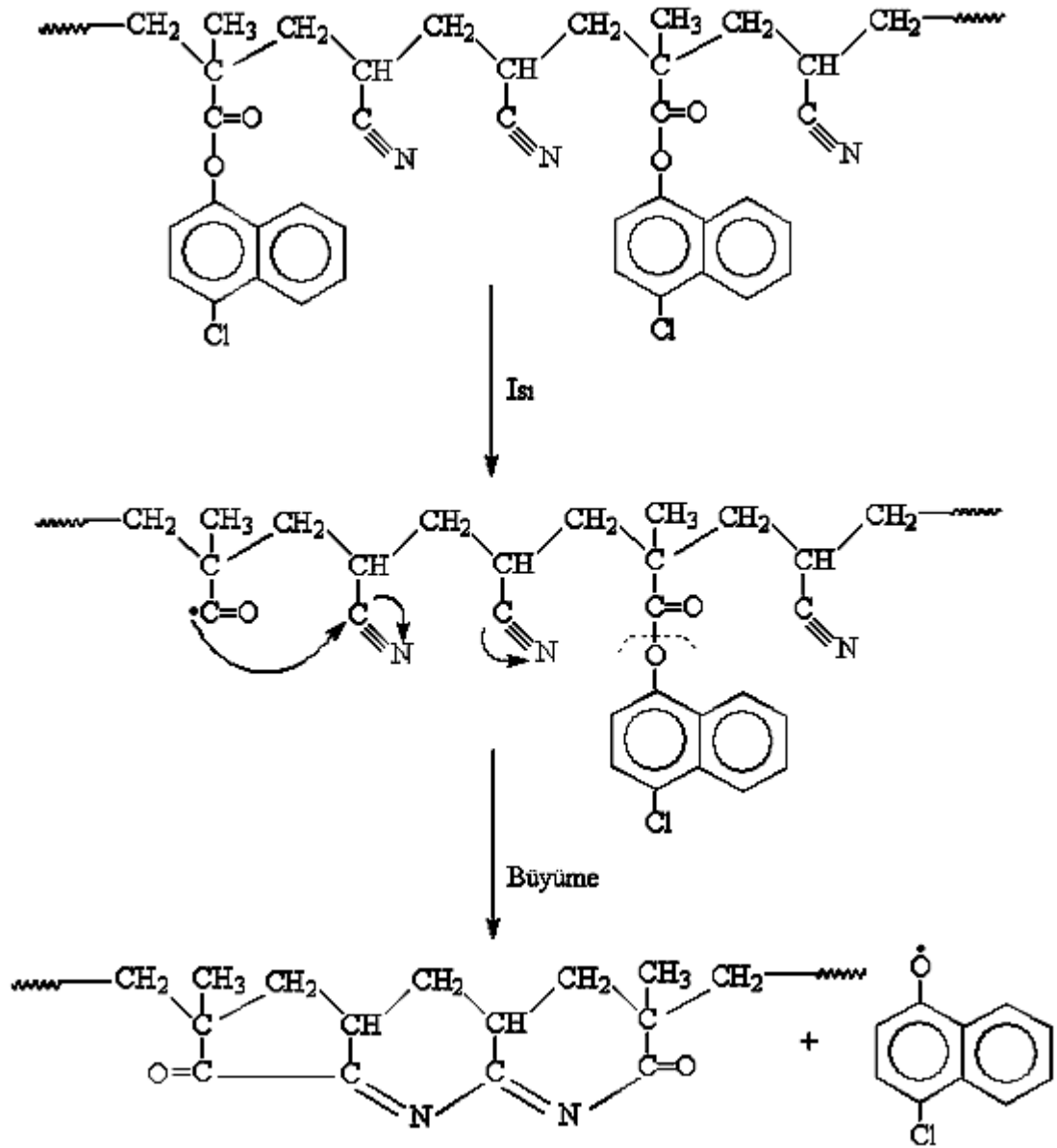
Kopolimerin termal bozunma eğrileri incelendiğinde, üç basamaklı olarak bozunmaya uğradığı gözükmemektedir. Bozunma eğrileri, literatürde belirtilen homopolimerlerin termal dataları doğrultusunda halkalaşma, çapraz bağ oluşumları ve bağ kopmaları nedeni ile oluştuğu düşünülmüştür.



Şekil 4.56. Poli(CNMA-ko-AN) (0.59:0.41) için farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri.



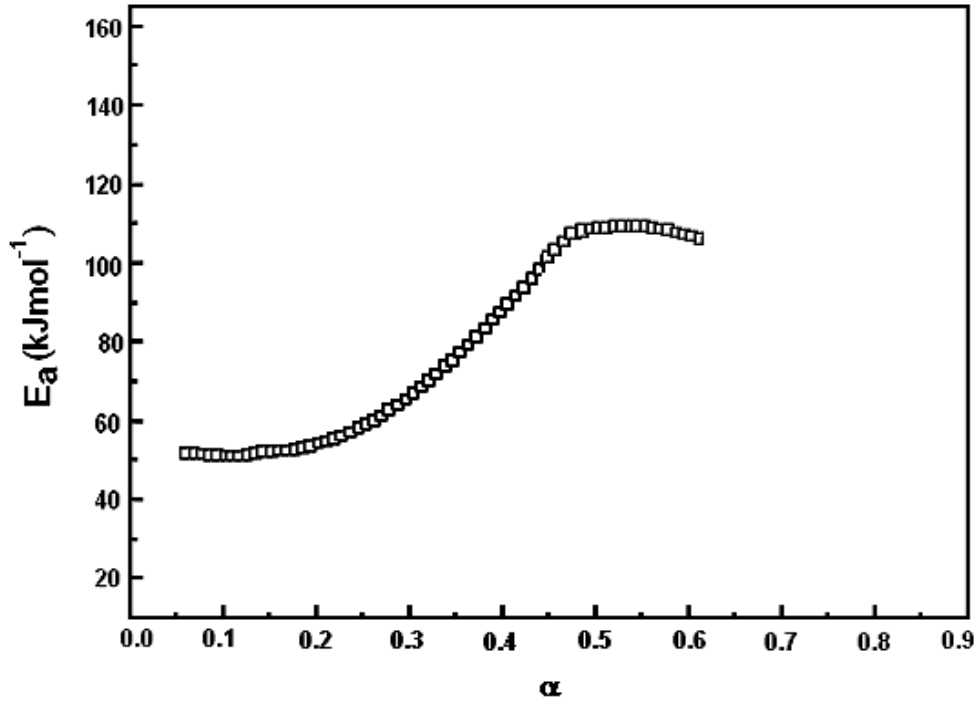
Şekil 4.57. Poli(CNMA-ko-AN) (0.59:0.41) için Ozawa eğrileri.



Şekil 4.58. Poli(CNMA-ko-AN) kopolimerinin termal bozunma mekanizması.

Bozunmanın birinci basamağında AN termal bozunmasındaki gibi C-N bağının oluşması ve bundan sonraki basamaklarda ise halkalaşma ve yan ürün oluşumu gerçekleştiği düşünülmektedir. Kopolimerdeki AN içeriği arttıkça bozunmaların daha düşük sıcaklıklara kaydığı termal eğrilerden gözükmemektedir. Poliakrilonitrile ait termal bozunma çalışmaları Grassie ve Azab tarafından çalışılmıştır[70,71]. Aynı şekilde CNMA metakrilat türevi polimerde degradasyona uğrayarak halkalı ürün oluşturarak

bozunmaya uğradığı literatür çalışmaları temelinde düşünülmüştür ve Şekil 4.58'deki bozunma mekanizması basamakları önerilmiştir.



Şekil 4.59. Poli(CNMA-ko-AN) (0.59:0.41) bozunma aktivasyon enerjisinin bozunma yüzdesiyle değişimi.

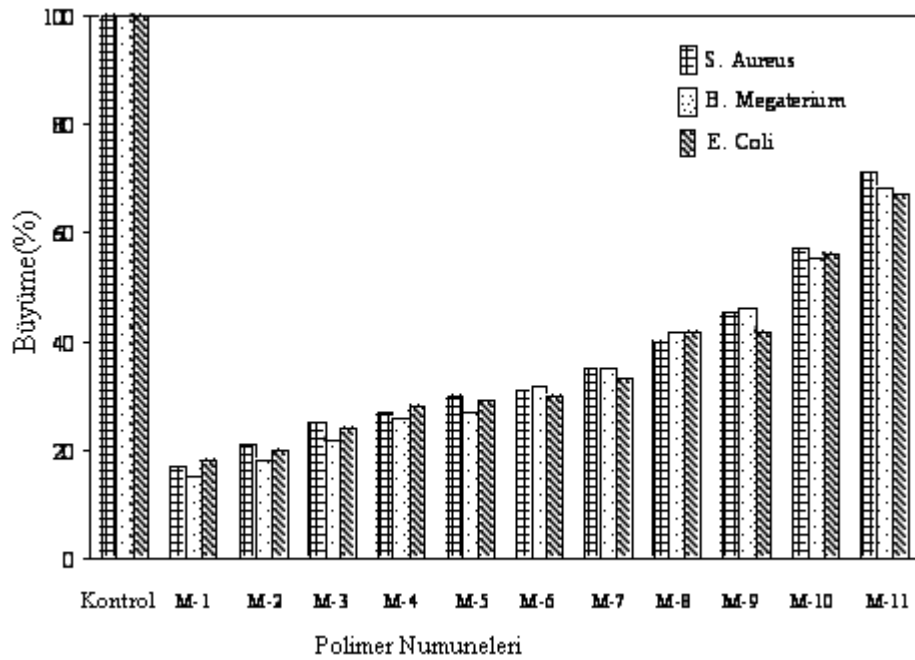
Bozunma aktivasyon enerjileri incelendiğinde, dönüşüm oranı ile aktivasyon enerjisinin değişimi Şekil 4.59'da verildi. Dönüşüm oranı, $\alpha < 0.4$ 'e kadar E_a değerinde artış olmaktadır ve $\alpha > 0.4$ 'den sonra E_a değeri yaklaşık 110 kJ/mol olduğu gözlemlenmektedir.

4.7.4. Kopolimerlerin Antimikrobiyal Özellikleri

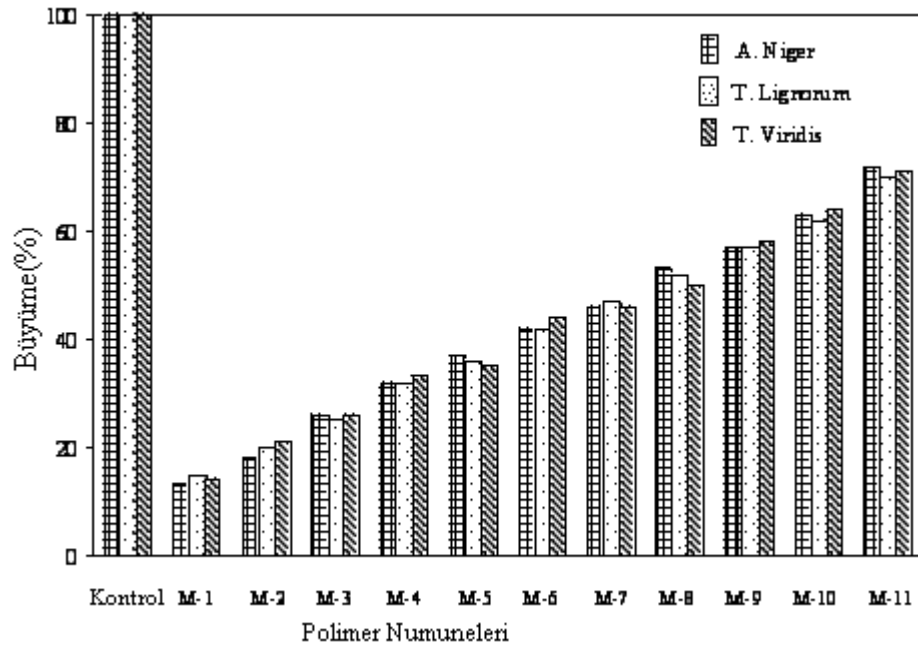
Kopolimerlerin antimikrobiyal özellikleri Bölüm 4.4.4'te anlatıldığı şekilde belirlenmiştir.

Polimerlerin biyolojik aktiviteleri DMSO çözücü ortamında farklı mikroorganizmalara karşı test edilmiştir. Örnek konsantrasyonları 100 μg dır. Bu çalışmada *Staphylococcus aureus*, *Bacillus megaterium*, *Escherichia coli* bakteri olarak, *Aspergillus niger*, *Trichoderma Lignorum*, *Trichoderma viridis* mantar olarak ve *Candida tropicalis*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida albicans* mayaları kullanılmıştır. Sonuçlara

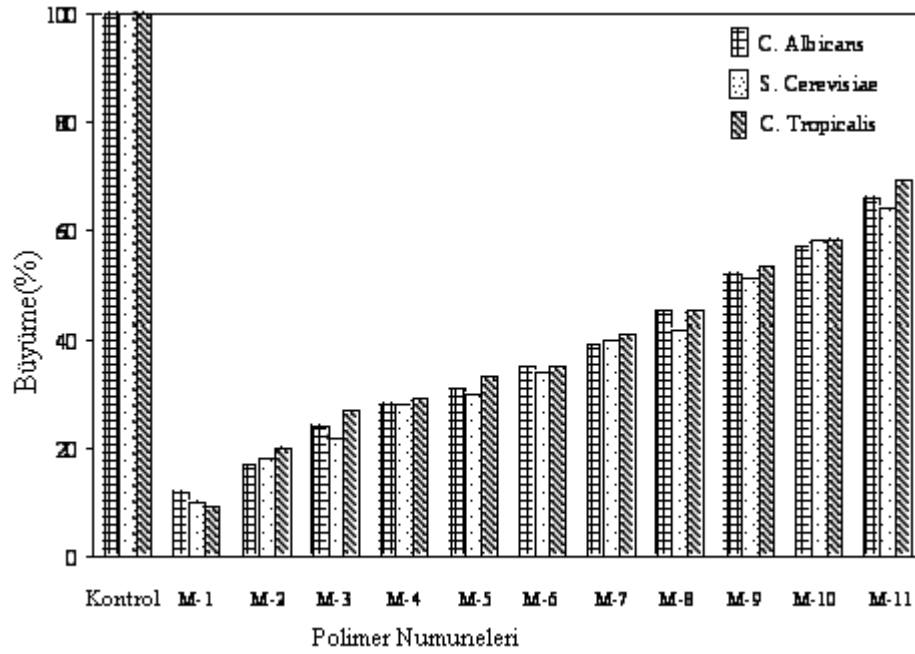
bakıldığında, Kanamycin ve Amphotericin gibi kontrol ilaçları ile karşılaştırıldığında araştırılan kopolimerlerin biyolojik aktiviteye sahip oldukları gözükmemektedir. Poli(CNMA) 18%'lik bakteri büyümesine müsaade ederken, (CNMA)'ın kopolimerleri 22-60%'lik büyüme göstermektedir. Mantar poli(CNMA) varlığında 17%'lik büyüme gösterirken, kopolimerlerde 22-58%'lik büyüme göstermiştir. Mayada mantarlarla benzer özellikleri göstermiştir. Poli(CNMA) mikroorganizmaların büyümesini inhibe etme açısından homopolimerin klor içeriğinden dolayı oldukça etkilidir. Kopolimerde AN oranı arttıkça kopolimerin mikroorganizmaların büyümesini inhibe etme etkinliği azalmaktadır. Beklenildiği gibi, poli(CNMA) ile karşılaştırıldığında poli(AN) mikroorganizmaların büyümesini engellemede daha az etkilidir. Polimerlerin klor içeriği, antimikrobiyal özellikler için önemli bir nitelik olmasına rağmen, gerçekleştirilen deneysel şartlar altında polimerlerin konformasyonları, polimerlerin anti-büyüme aktiviteleri (antigrowth activity) için bir faktör olabilir.



Şekil 4.60. Homo ve kopolimerlerin bakteri büyümeleri üzerine etkisi.



Şekil 4.61. Homo ve kopolimerlerin mantar büyümeleri üzerine etkisi.



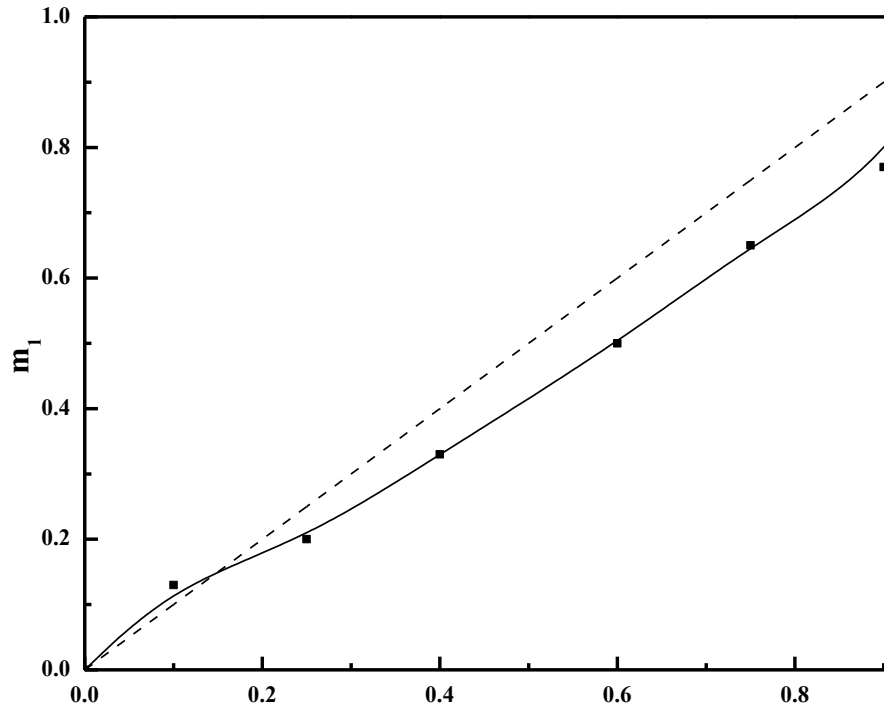
Şekil 4.62. Homo ve kopolimerlerin maya büyümeleri üzerine etkisi.

BÖLÜM V

MONOMER REAKTİVİTE ORANLARININ BELİRLENMESİ

5.1. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) Sisteminin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

Tablo 4.1’de poli(BrPMAAm-ko-GMA) kopolimeri için besleme oranları ve kopolimer bileşimleri verildi. Tablo 4.1 ve Şekil 5.1’den görüldüğü üzere BrPMAAm monomerinin kopolimer bileşimindeki miktarı besleme miktarından kopolimer-1 dışında düşüktür ve 0.15 değeri kopolimer için azeotropik nokta olarak belirlendi.



Şekil 5.1. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) için kopolimer bileşimi grafiği.

Tablo 5.1. BrPMAAm-GMA kopolimer sistemi için FR-KT parametreleri.

F	f	G	H	η	ξ
9.0000	3.2974	6.2706	24.5650	0.2413	0.9452
3.0000	1.8490	1.3775	4.8675	0.2190	0.7737
1.5000	1.0024	0.0036	2.2446	0.0010	0.6118
0.6667	0.4979	-0.6723	0.8926	-0.2902	0.3853
0.3333	0.2432	-1.0375	0.4569	-0.5516	0.2429
0.1111	0.1496	-0.6318	0.0826	-0.4194	0.0547

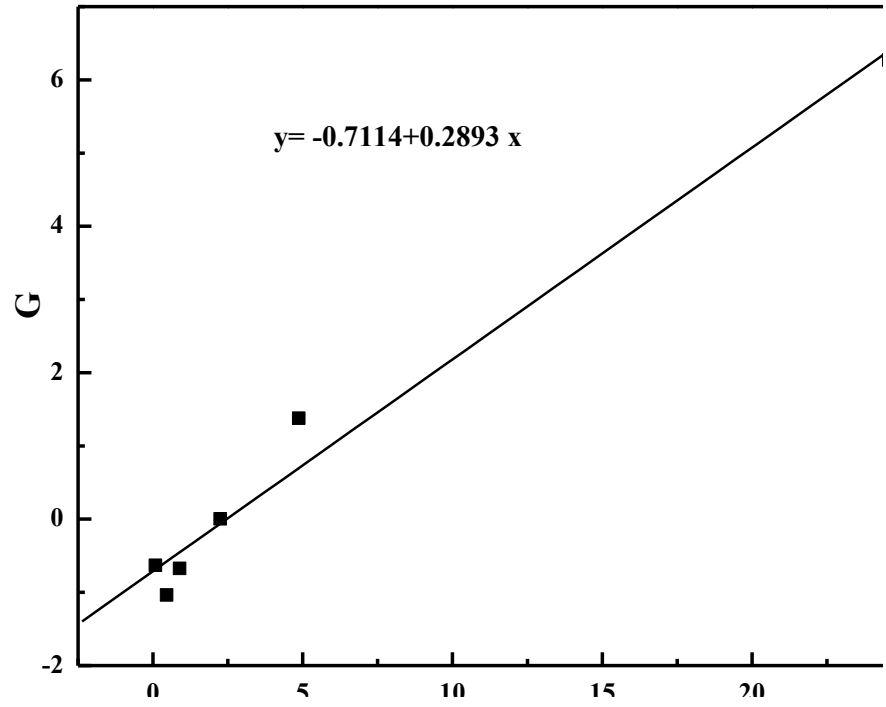
$$\alpha=1.4240$$

Tablo 5.2. BrPMAAm-GMA kopolimer sistemi için ext-KT parametreleri.

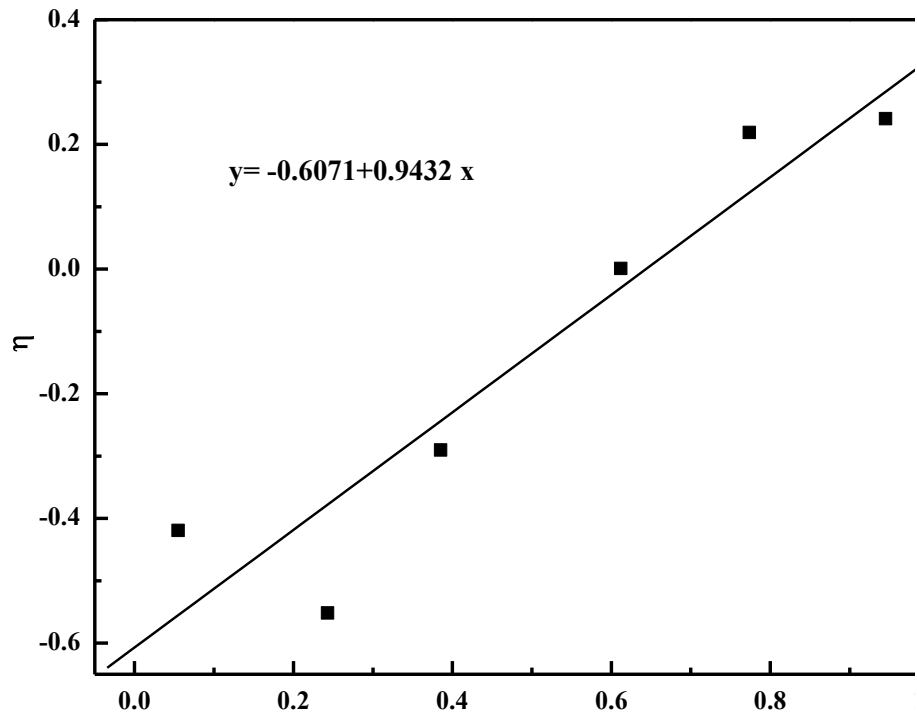
ζ_1	ζ_2	Z	G	H	η	ξ
0.1030	0.2812	0.3293	6.9763	30.4060	0.2183	0.9515
0.0880	0.1427	0.5979	1.4199	5.1719	0.2112	0.7692
0.0912	0.1365	0.6517	0.0037	2.3598	0.0009	0.6033
0.0932	0.1247	0.7340	-0.6841	0.9242	-0.2763	0.3733
0.0905	0.1241	0.7162	-1.0568	0.4741	-0.5217	0.2341
0.1455	0.1081	1.3745	-0.6187	0.0792	-0.3794	0.0485

$$\alpha=1.5515$$

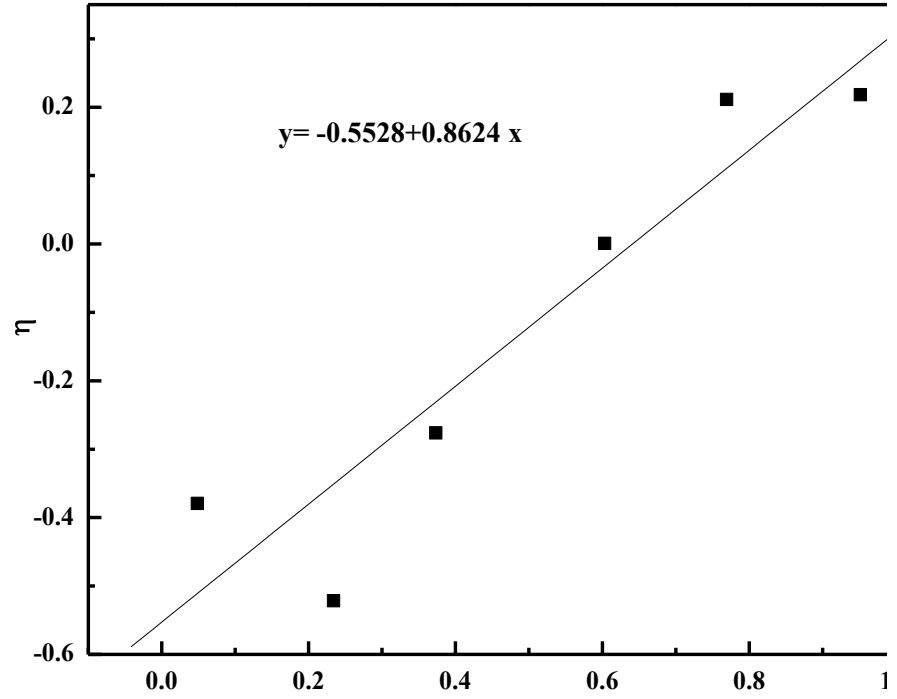
Bölüm 2.4.2’de açıklandığı gibi monomer reaktivite oranları FR, KT, ext-KT lineer metotları ve RREVM nonlineer metoduyla belirlendi. FR, KT ve ext-KT metotları için gerekli olan parametreler kopolimer bileşiminden yola çıkılarak hesaplandı ve Tablo 5.1 ve Tablo 5.2’deki sonuçlar elde edildi. Bu değerlerden yola çıkılarak monomer reaktivite oranları hesaplandı. Sonuçlar Tablo 5.3 de verildi.



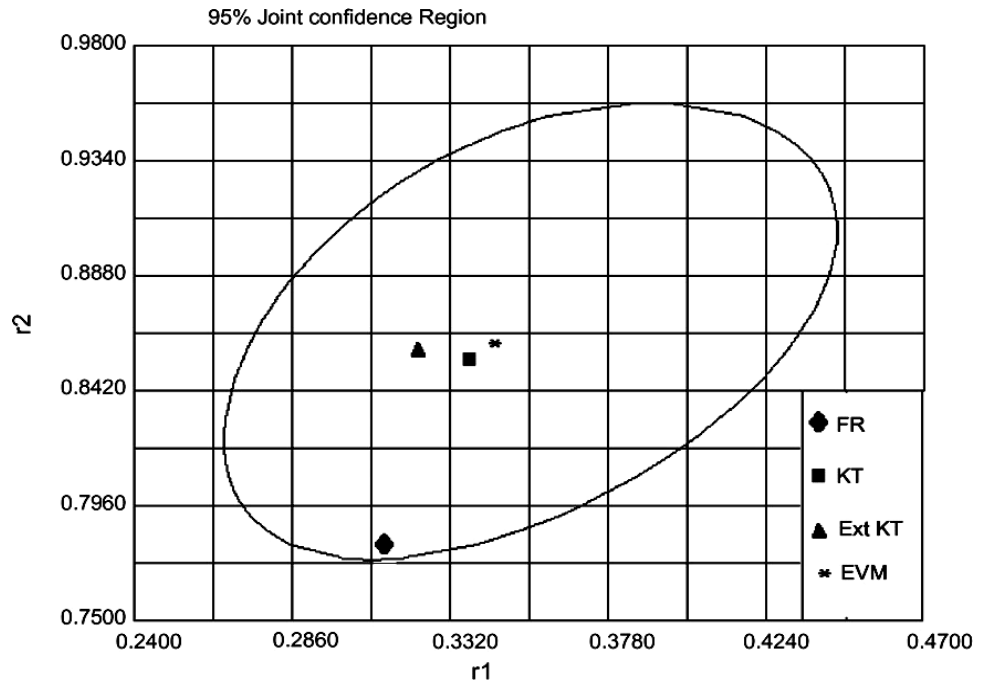
Şekil 5.2. BrPMAAm-GMA kopolimer sistemi için FR eğrisi.



Şekil 5.3. BrPMAAm-GMA kopolimer sistemi için KT eğrisi.



Şekil 5.4. BrPMAAm-GMA kopolimer sistemi için ext-KT eğrisi.



Şekil 5.5. BrPMAAm-GMA kopolimer sistemi için RREVM yöntemi ile r_1 ve r_2 değerlerinin 95% güven aralığı grafiği.

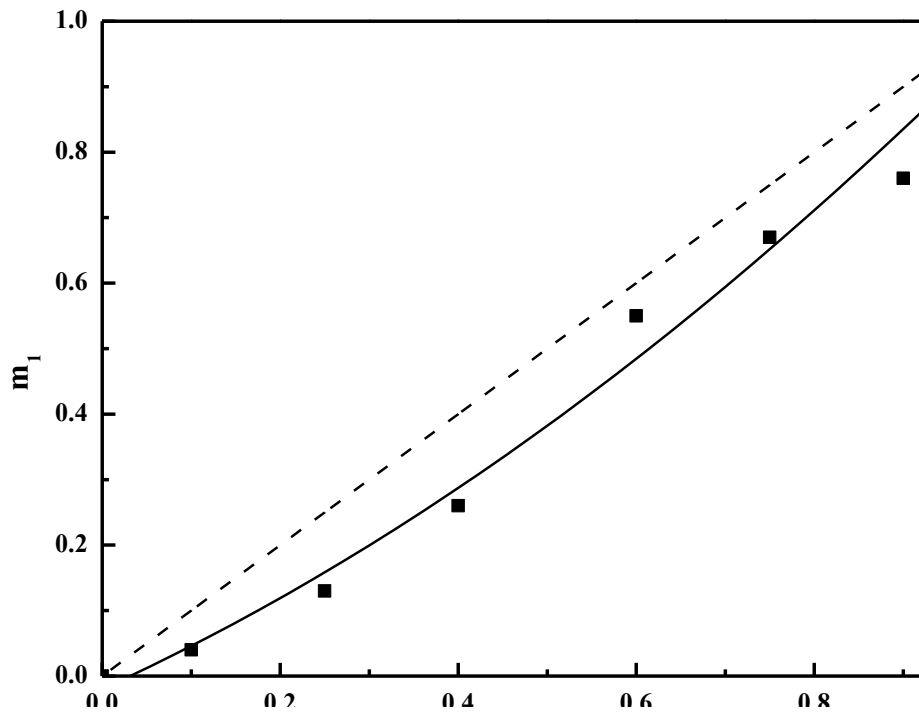
Tablo 5.3. BrPMAAm-GMA kopolimer sistemi monomer reaktivite oranları değerleri.

Metot	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
F-R	0.29	0.71	0.21	3.46	1.41
K-T	0.34	0.86	0.29	2.98	1.16
Ext.K-T	0.31	0.86	0.27	3.23	1.17
RREVM	0.34	0.86	0.30	2.90	1.16

r_1 : BrPMAAm r_2 : GMA

Monomer reaktivite oranları değerlerinin her iki monomer içinde 1'den küçük olduğu görülmektedir. Bu kopolimerizasyonun alternatif kopolimerizasyon eğiliminde olduğu ve r_1 ve r_2 değerleri büyüyen polimer radikallerinin GMA monomerlerini katma eğiliminin fazla olduğunu göstermektedir[3,4,24-27].

5.2. Poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) Sisteminin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi



Şekil 5.6. Poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) için kopolimer bileşimi grafiği.

Tablo 4.3’de poli(BrPMAAm-ko-n-BMA) kopolimeri için besleme oranları ve kopolimer bileşimleri verildi. Tablo 4.3 ve Şekil 5.6’dan görüldüğü üzere BrPMAAm monomerinin kopolimer bileşimindeki miktarı besleme miktarından daima düşüktür.

Tablo 5.4. BrPMAAm-n-BMA kopolimer sistemi için FR-KT parametreleri.

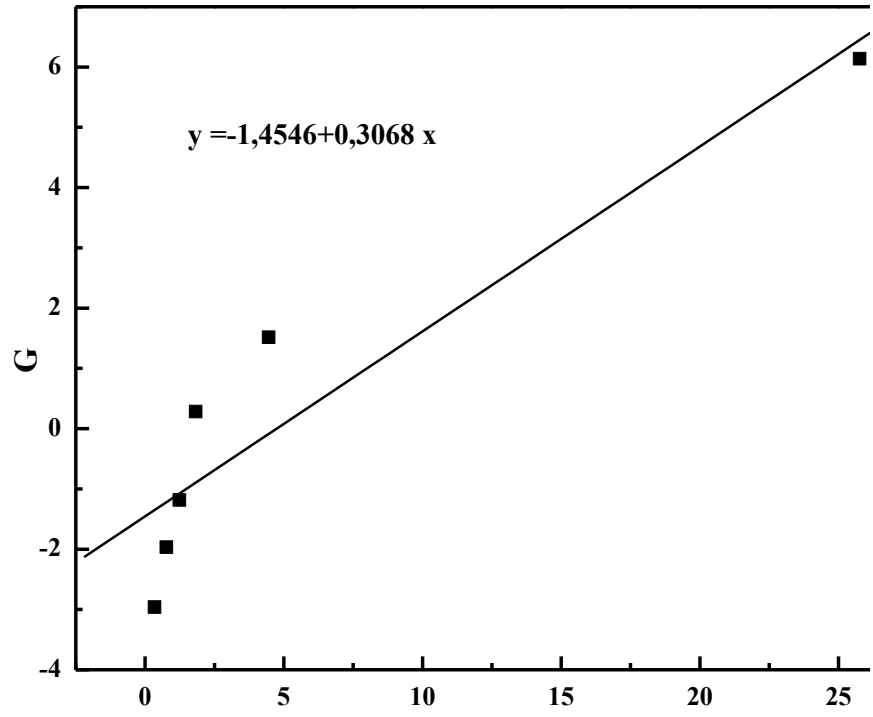
F	f	G	H	η	ξ
9.0000	3.1442	6.1376	25.7616	0.2137	0.8968
3.0000	2.0202	1.5150	4.4549	0.2042	0.6003
1.5000	1.2321	0.2826	1.8261	0.0590	0.3811
0.6667	0.3600	-1.1852	1.2346	-0.2822	0.2939
0.3333	0.1450	-1.9663	0.7665	-0.5269	0.2054
0.1111	0.0362	-2.9615	0.3414	-0.8955	0.1032

$\alpha=2.9656$

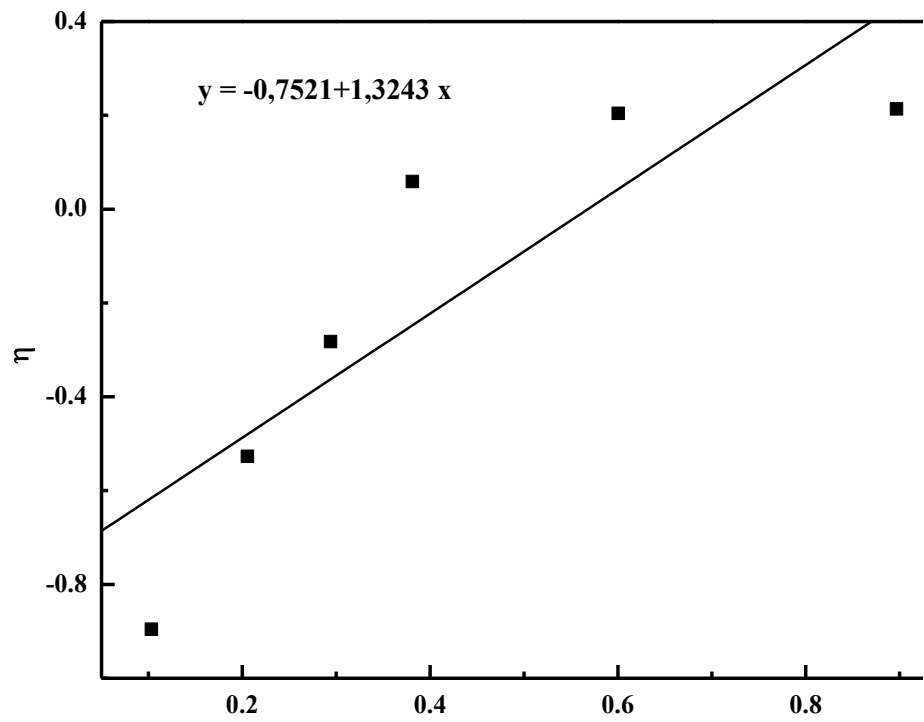
Tablo 5.5. BrPMAAm-nBMA kopolimer sistemi için ext-KT parametreleri.

ζ_1	ζ_2	Z	G	H	η	ξ
0.1238	0.3543	0.3021	7.0983	34.4570	0.1864	0.9048
0.1352	0.2008	0.6482	1.5740	4.8087	0.1866	0.5702
0.1168	0.1422	0.8098	0.2867	1.8789	0.0521	0.3414
0.0771	0.1428	0.5208	-1.2289	1.3273	-0.2482	0.2680
0.0557	0.1281	0.4181	-2.0450	0.8291	-0.4592	0.1862
0.0488	0.1500	0.3080	-3.1297	0.3813	-0.7813	0.0952

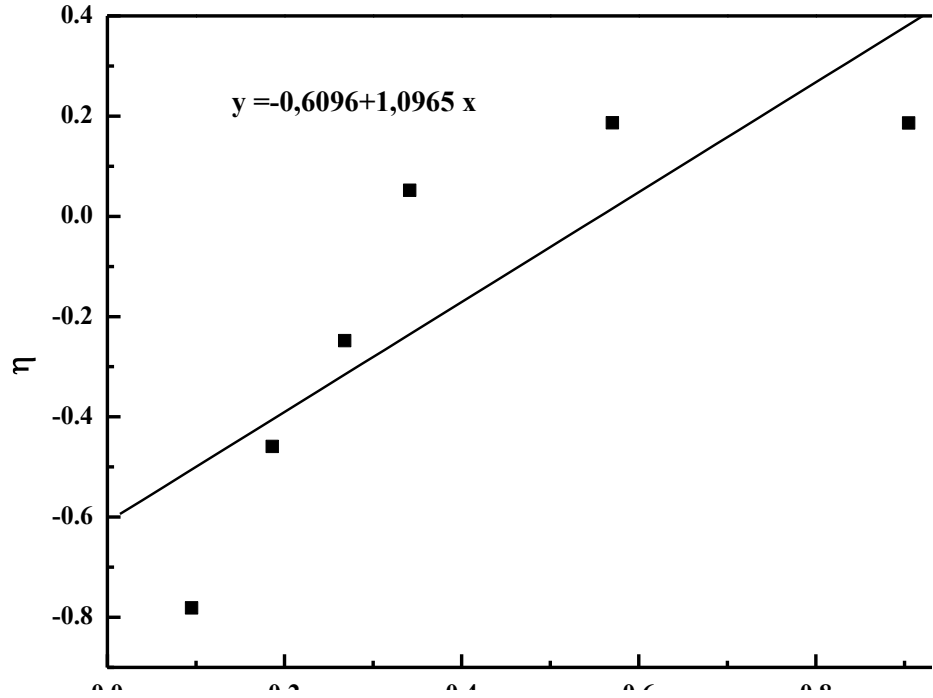
$\alpha=3.6246$



Şekil 5.7. BrPMAAm-n-BMA kopolimer sistemi için FR grafiği.



Şekil 5.8. BrPMAAm-n-BMA kopolimer sistemi için KT grafiği.



Şekil 5.9. BrPMAAm-n-BMA kopolimer sistemi için ext-KT grafiği.

Tablo 5.6. BrPMAAm-nBMA kopolimer sistemi monomer reaktivite oranları değerleri.

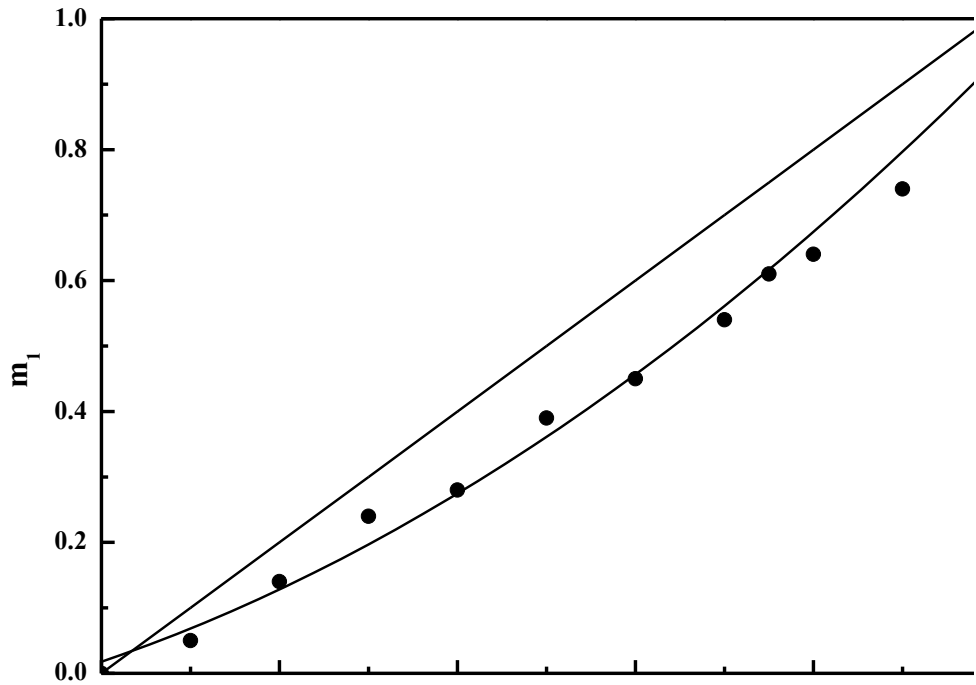
Metot	r_1	r_2	$r_1 r_2$
F-R	0.31	1.45	0.45
K-T	0.57	2.23	1.28
Ext.K-T	0.49	2.21	1.08

r_1 : BrPMAAm r_2 : n-BMA

FR, KT ve ext-KT eğrilerinden de görüldüğü gibi elde edilen değerlerin kalibrasyon eğrisinden farklı olduğu gözükmemektedir. Bu nedenle de elde edilen r_1 ve r_2 değerleri arasında fark vardır. r_1 değeri 1'den oldukça küçük ve r_2 değeri 1'den büyüktür ve kopolimer bileşiminde BrPMAAm monomer miktarı besleme oranlarından düşüktür. Bu da kopolimerizasyonun rastgele polimerizasyon eğiliminde olduğunu ve kopolimerin BMA ünitesini katma eğiliminde olduğunu göstermektedir[3,4,24-27].

5.3. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) Sisteminin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

Tablo 4.5’de poli(BrPMAAm-ko-HEMA) sistemi için monomer besleme oranları ve kopolimer bileşimleri verildi. Tablo 4.5 ve Şekil 5.10’da görüldüğü üzere BrPMAAm monomerinin kopolimer bileşimindeki miktarı besleme miktarından daima düşüktür.



Şekil 5.10. Poli(BrPMAAm-ko-HEMA) için kopolimer bileşimi grafiği.

Tablo 5.7. BrPMAAm-HEMA kopolimer sistemi için FR-KT parametreleri.

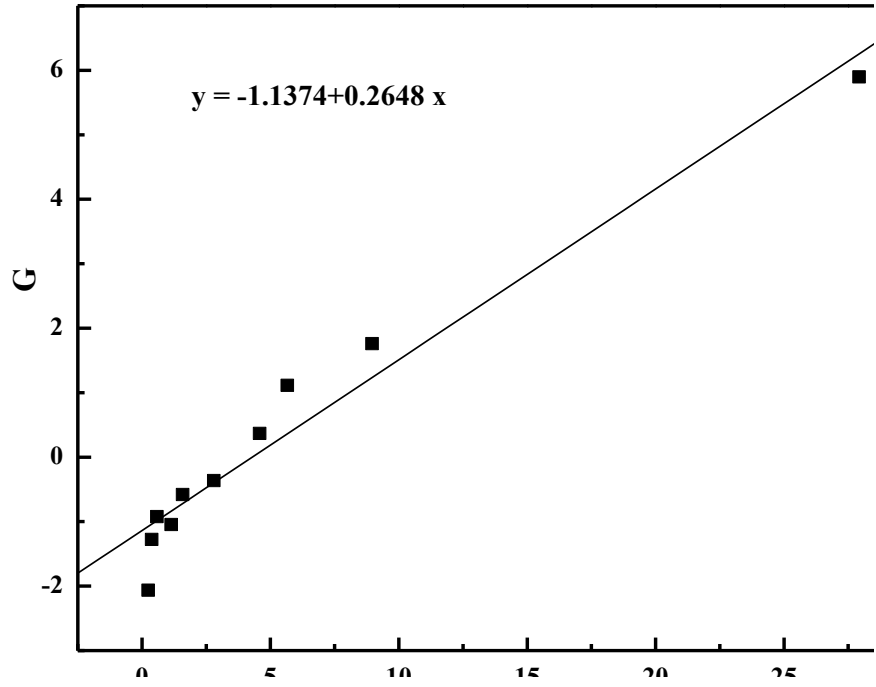
F	f	G	H	η	ξ
9.0000	2.9002	5.8967	27.9295	0.1932	0.9149
4.0000	1.7855	1.7598	8.9610	0.1522	0.7752
3.0000	1.5907	1.1140	5.6580	0.1349	0.6853
2.3333	1.1872	0.3680	4.5859	0.0512	0.6383
1.5000	0.8054	-0.3625	2.7937	-0.0672	0.5181
1.0000	0.6327	-0.5806	1.5806	-0.1390	0.3783
0.6667	0.3891	-1.0468	1.1423	-0.2799	0.3054
0.4286	0.3172	-0.9226	0.5791	-0.2904	0.1823
0.2500	0.1637	-1.2768	0.3817	-0.4285	0.1281
0.1111	0.0511	-2.0640	0.2417	-0.7268	0.0851

 $\alpha=2.5981$

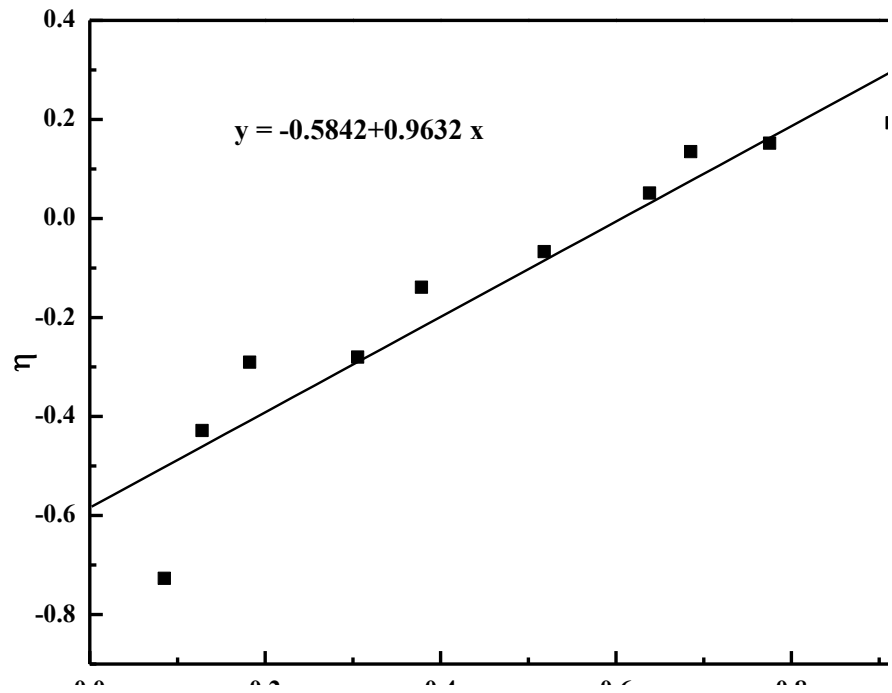
Tablo 5.8. BrPMAAm-HEMA kopolimer sistemi için ext-KT parametreleri.

ζ_1	ζ_2	Z	G	H	η	ξ
0.0783	0.2431	0.2929	6.4877	33.8083	0.1765	0.9198
0.0826	0.1851	0.4213	1.8644	10.0588	0.1433	0.7734
0.0675	0.1272	0.5132	1.1509	6.0386	0.1281	0.6720
0.0897	0.1763	0.4846	0.3864	5.0559	0.0483	0.6317
0.0601	0.1118	0.5221	-0.3727	2.9541	-0.0632	0.5005
0.0938	0.1483	0.6137	-0.5985	1.6795	-0.1293	0.3630
0.0559	0.0958	0.5713	-1.0693	1.1920	-0.2583	0.2879
0.0908	0.1227	0.7272	-0.9389	0.5997	-0.2647	0.1691
0.0607	0.0927	0.6439	-1.2988	0.3950	-0.3886	0.1182
0.0489	0.1065	0.4458	-2.1285	0.2570	-0.6642	0.0802

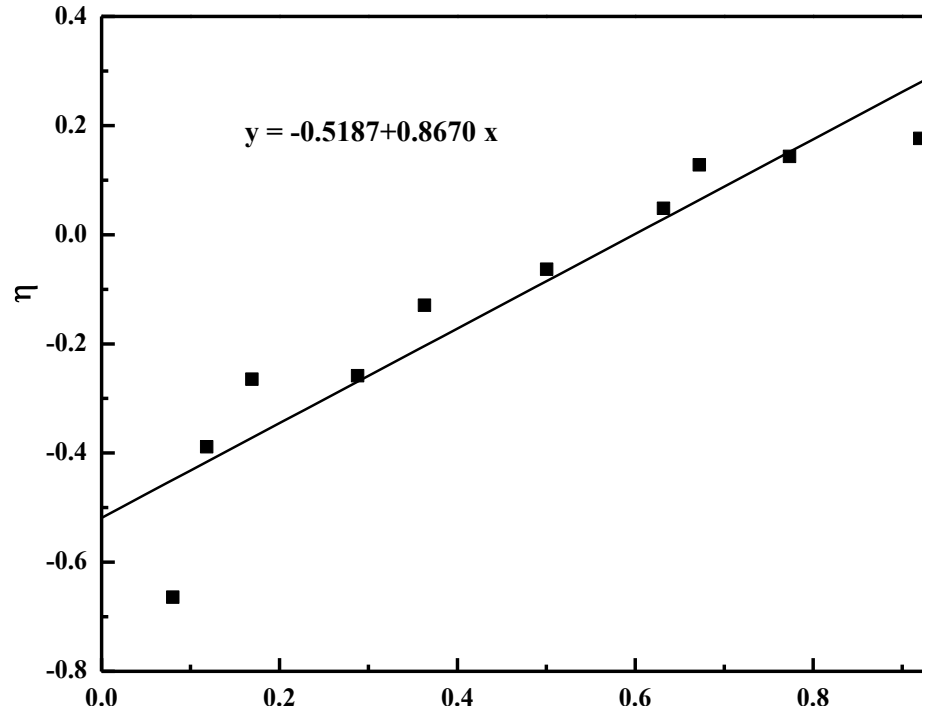
 $\alpha=2.9478$



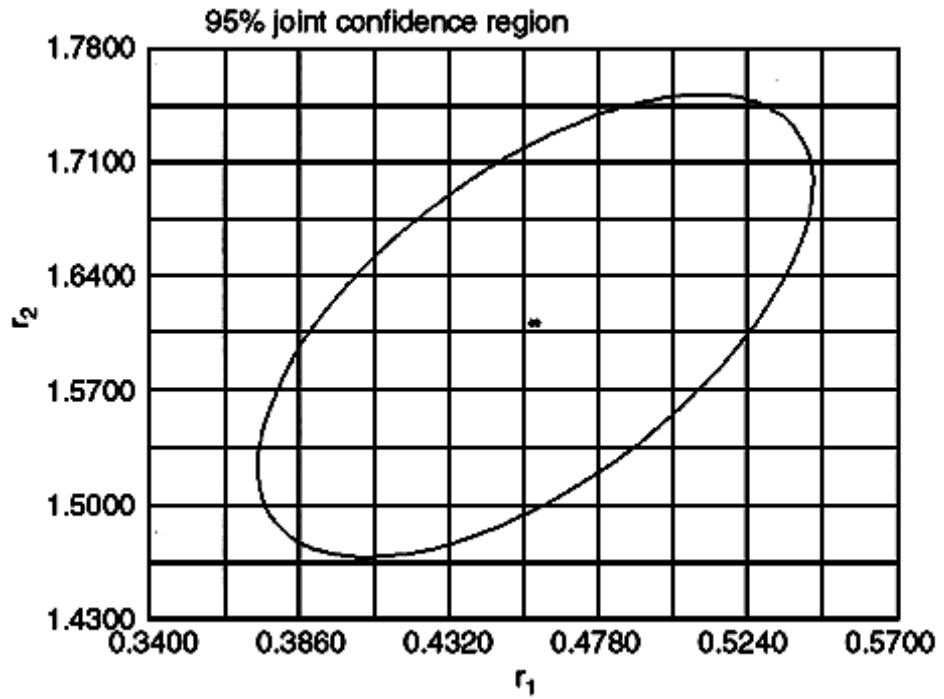
Şekil 5.11. BrPMAAm-HEMA kopolimer sistemi için FR grafiği.



Şekil 5.12. BrPMAAm-HEMA kopolimer sistemi için KT grafiği.



Şekil 5.13. BrPMAAm-HEMA kopolimer sistemi için ext-KT grafiği.



Şekil 5.14. BrPMAAm-HEMA kopolimer sistemi için RREVM yöntemi ile r_1 ve r_2 değerlerinin 95% güven aralığı grafiği.

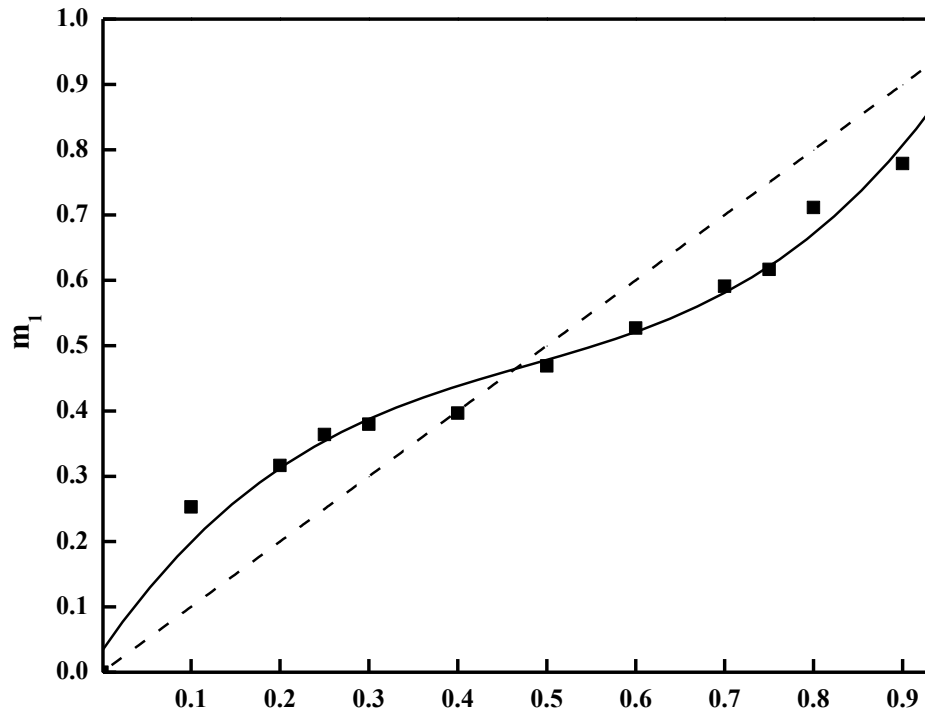
Tablo 5.9. BrPMAAm-HEMA kopolimer sistemi monomer reaktivite oranları değerleri.

Metot	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
F-R	0.27	1.14	0.30	3.75	0.88
K-T	0.38	1.52	0.58	2.64	0.66
Ext.K-T	0.35	1.53	0.53	2.87	0.65
RREVM	0.46	1.61	0.74	2.18	0.62

r_1 : BrPMAAm r_2 : HEMA

Monomer reaktivite oranlarından, r_1 değerinin 1'den küçük olduğu ve r_2 değerinin 1'den büyük olduğu gözükmemektedir. Polimerizasyonun, rastgele polimerizasyon şeklinde olduğu ve büyüyen radikal zincirinin HEMA monomerini katma eğiliminin daha fazla olduğu söylenebilir[3,4,24-27].

5.4. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) Sisteminin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi



Şekil 5.15. Poli(BrPMAAm-ko-AMPS) için kopolimer bileşimi grafiği.

Tablo 4.8’de poli(BrPMAAm-ko-AMPS) sistemi için monomer besleme oranları ve kopolimer bileşimleri verildi. Tablo 4.8 ve Şekil 5.15’de görüldüğü üzere BrPMAAm monomerinin kopolimer bileşimindeki miktarı monomer besleme miktarından azeotropik noktadan itibaren düşüktür ve 0.47 noktası değeri kopolimer için azeotropik nokta olarak belirlendi.

Tablo 5.10. BrPMAAm-AMPS kopolimer sistemi için FR-KT parametreleri.

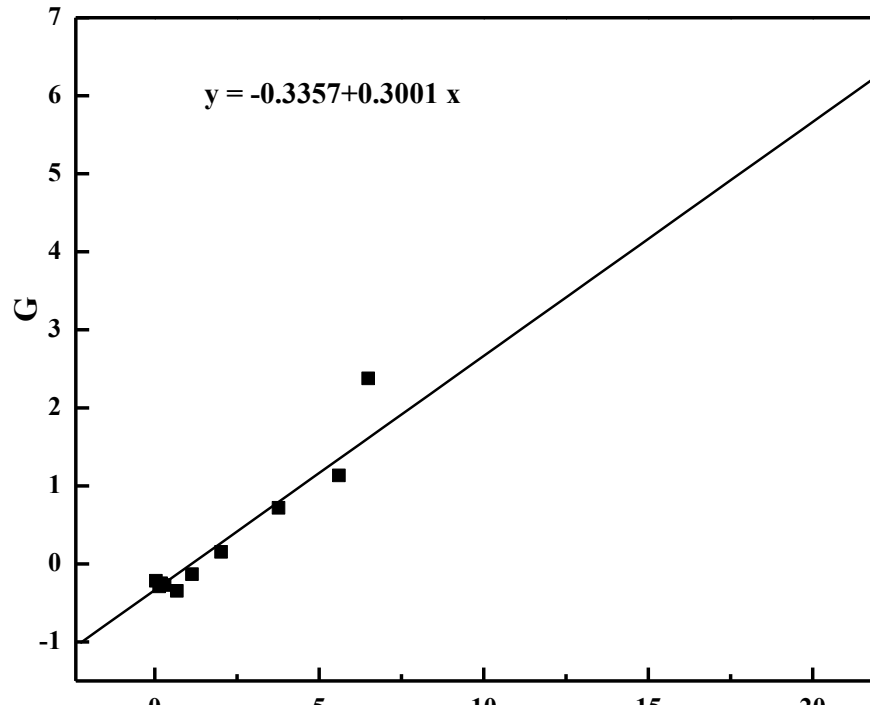
F	f	G	H	η	ξ
9.0000	3.5188	6.4423	23.0195	0.2692	0.9617
4.0000	2.4650	2.3773	6.4909	0.3210	0.8763
3.0000	1.6082	1.1346	5.5962	0.1742	0.8593
2.3333	1.4456	0.7192	3.7663	0.1536	0.8044
1.5000	1.1137	0.1532	2.0203	0.0522	0.6880
1.0000	0.8832	-0.1322	1.1322	-0.0645	0.5528
0.6667	0.6578	-0.3468	0.6756	-0.2179	0.4245
0.4286	0.6124	-0.2713	0.2999	-0.2231	0.2467
0.3333	0.5723	-0.2491	0.1941	-0.2244	0.1749
0.2500	0.4631	-0.2899	0.1350	-0.2758	0.1284
0.1111	0.3387	-0.2170	0.0365	-0.2278	0.0383

$\alpha=0.9160$

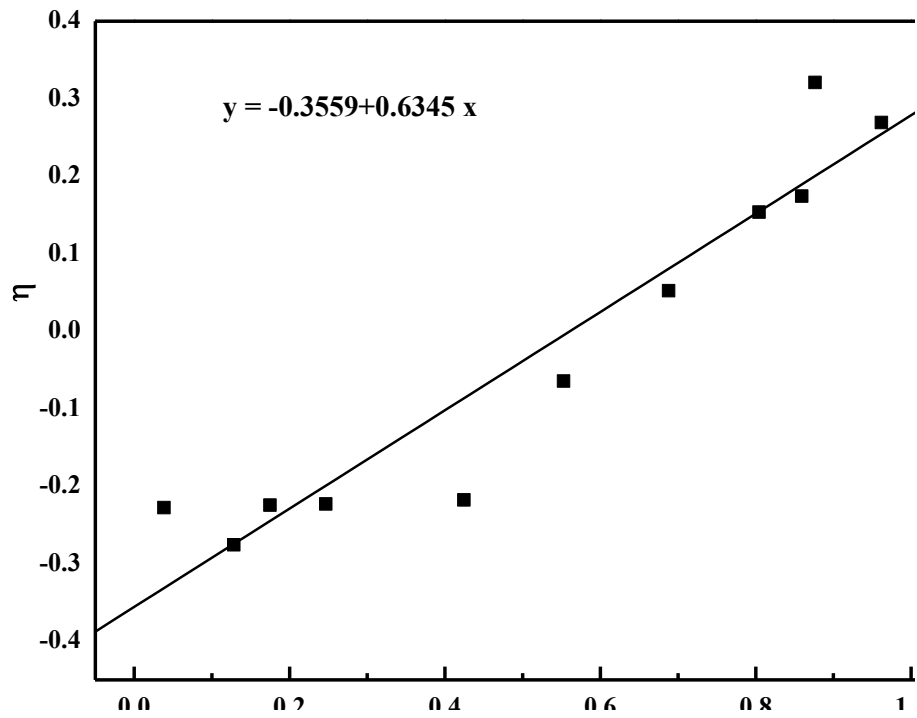
Tablo 5.11. BrPMAAm-ko-AMPS kopolimer sistemi için ext-KT parametreleri.

ζ_1	ζ_2	Z	G	H	η	ξ
0.0915	0.2341	0.3599	6.9982	27.1638	0.2492	0.9673
0.1117	0.1812	0.5923	2.4735	7.0268	0.3114	0.8845
0.0804	0.1501	0.5158	1.1792	6.0447	0.1694	0.8682
0.0712	0.1149	0.6050	0.7365	3.9492	0.1513	0.8115
0.0994	0.1339	0.7284	0.1561	2.0990	0.0518	0.6958
0.1018	0.1152	0.8767	-0.1332	1.1491	-0.0644	0.5560
0.0883	0.0895	0.9861	-0.3470	0.6765	-0.2177	0.4244
0.1226	0.0858	1.4580	-0.2659	0.2881	-0.2205	0.2390
0.1531	0.0892	1.7792	-0.2404	0.1808	-0.2189	0.1646
0.1772	0.0957	1.9396	-0.2768	0.1231	-0.2660	0.1183
0.2125	0.0697	3.5059	-0.2000	0.0310	-0.2109	0.0327

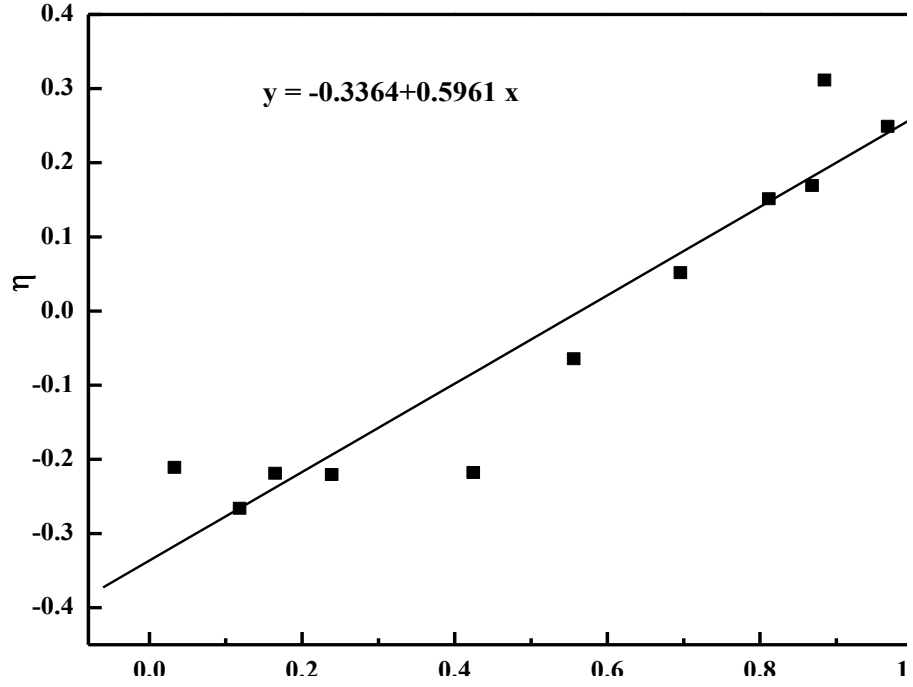
$\alpha=0.9175$



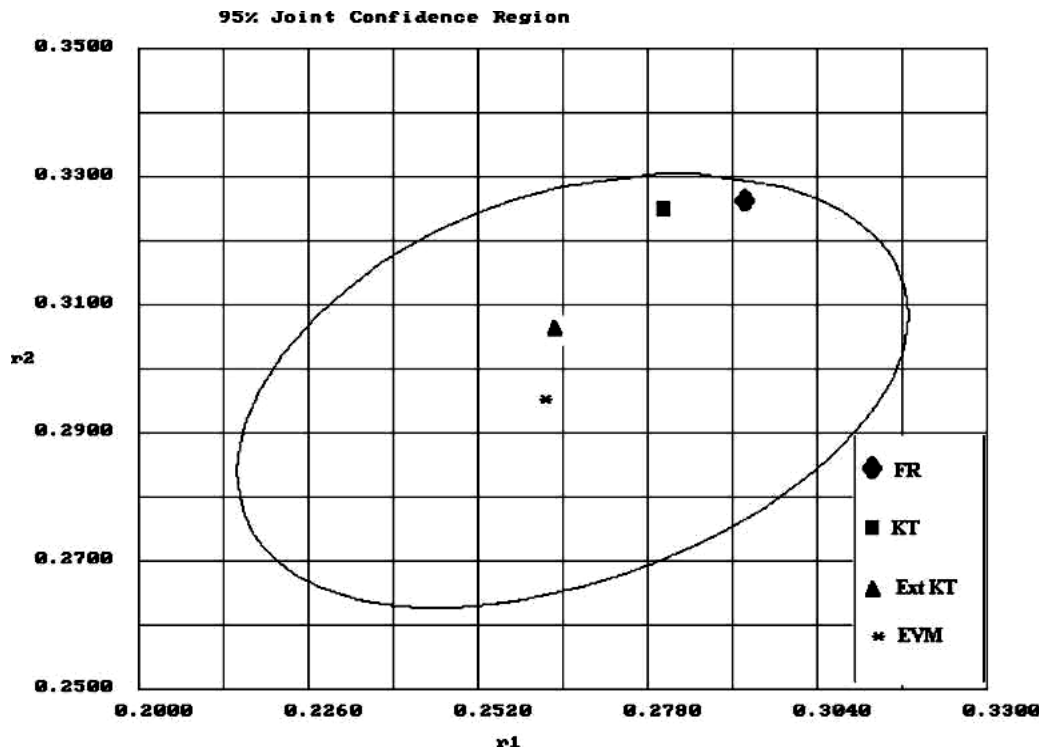
Şekil 5.16. BrPMAAm-AMPS kopolimer sistemi için FR grafiği.



Şekil 5.17. BrPMAAm-AMPS kopolimer sistemi için KT grafiği.



Şekil 5.18. BrPMAAm-AMPS kopolimer sistemi için ext-KT grafiği.



Şekil 5.19. BrPMAAm-ko-AMPS kopolimer sistemi için RREVM yöntemi ile r_1 ve r_2 değerlerinin 95% güven aralığı grafiği.

Tablo 5.12. BrPMAAm-AMPS kopolimer sistemi monomer reaktivite oranı değerleri.

Metot	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
F-R	0.30	0.34	0.10	3.33	3.07
K-T	0.28	0.33	0.09	3.07	3.07
Ext.K-T	0.26	0.31	0.08	3.85	3.24
RREVM	0.26	0.30	0.08	3.81	3.39

r_1 : BrPMAAm r_2 : AMPS

Monomer reaktivite oranı değerleri, r_1 ve r_2 değerlerinin 1'den küçük olduğu ve değerlerin birbirlerine çok yakın olduğu gözükmemektedir. Polimerizasyonun, alternatif kopolimerizasyon şeklinde olduğu görülmektedir[3,4].

5.5. Poli(CNMA-ko-AN) Kopolimer Sisteminin Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

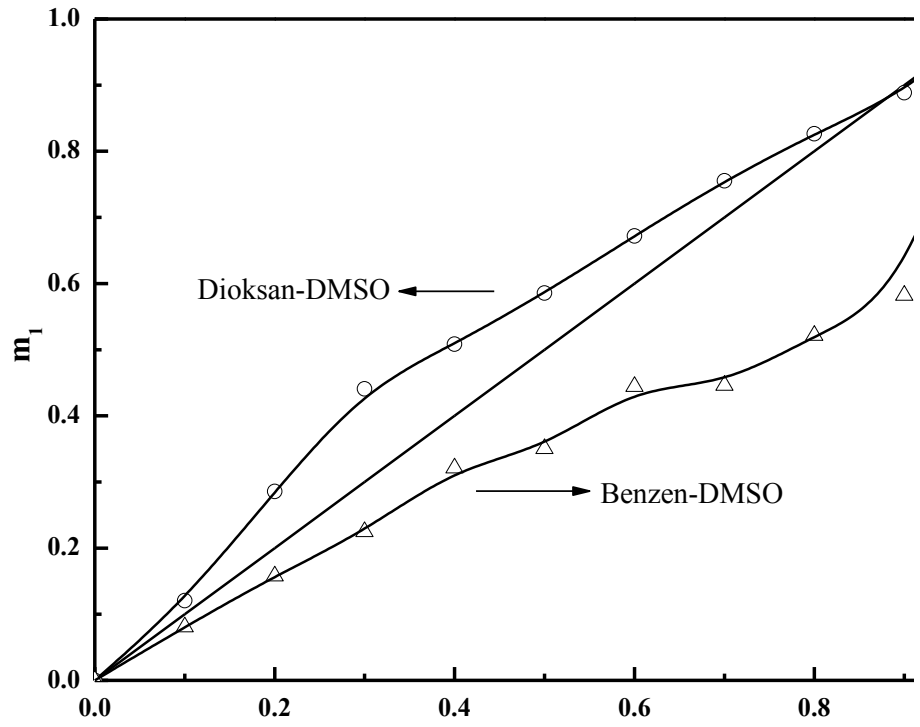
CNMA-AN kopolimer sisteminin monomer reaktivite oranları farklı çözücüler için belirlendi ve monomer reaktivite oranına çözücü etkisi araştırıldı. Tablo 5.13 ve Tablo 5.14'de farklı çözücüler için elde edilen kopolimer bileşimleri verilmektedir.

Tablo 5.13. CNMA-AN kopolimer bileşimi.

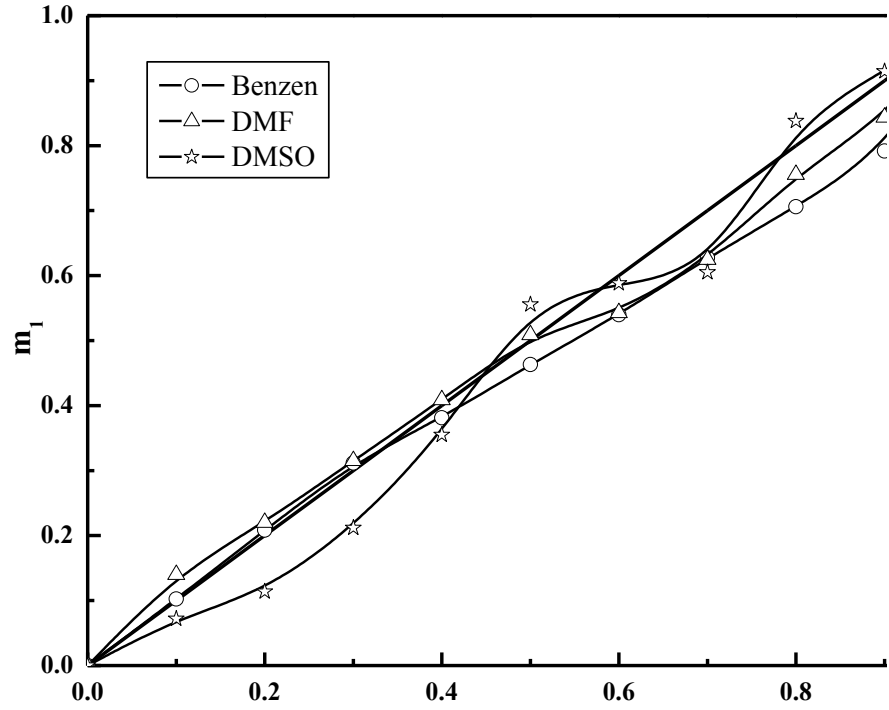
DENEY NO	M_1 (%)		m_1 , Dioksan-DMSO(%)		m_1 , Benzen-DMSO (%)	
	CNMA	AN	CNMA	AN	CNMA	AN
1	90	10	89	11	58	42
2	80	20	83	17	52	48
3	70	30	76	24	45	55
4	60	40	67	33	44	56
5	50	50	59	41	35	65
6	40	60	51	49	32	68
7	30	70	44	56	22	78
8	20	80	29	71	16	84
9	10	90	12	88	8	92

Tablo 5.14. CNMA-AN kopolimer bileşimi (Benzen, DMF, DMSO için).

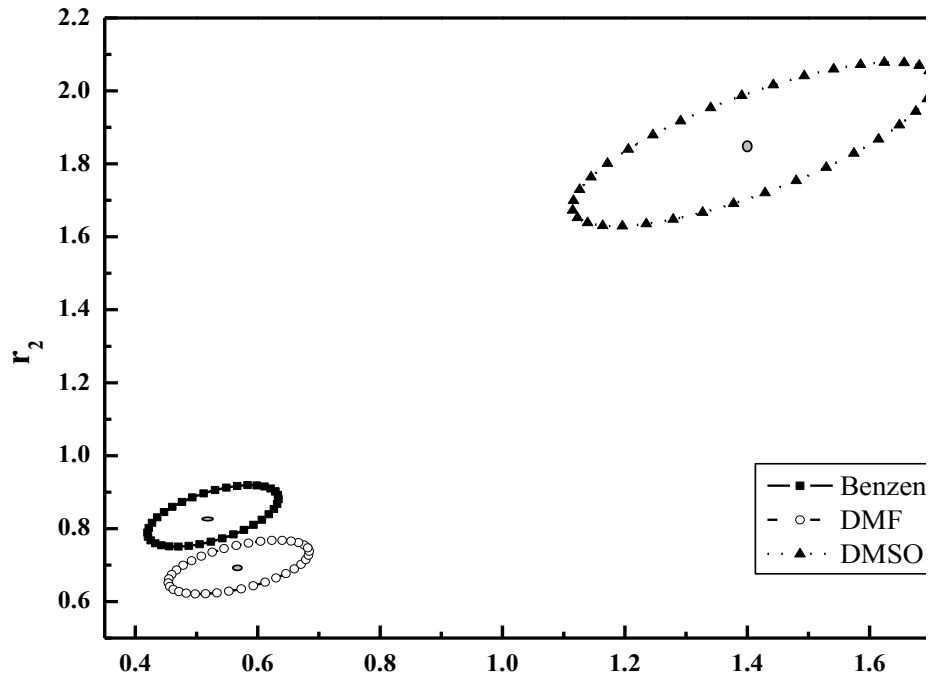
DENEY NO	M ₁ (%)		m ₁ , Benzen (%)		m ₁ , DMF (%)		m ₁ ,DMSO (%)	
	CNMA	AN	CNMA	AN	CNMA	AN	CNMA	AN
1	90	10	79	21	84	16	91	9
2	80	20	71	29	76	24	84	16
3	70	30	63	37	62	38	61	39
4	60	40	54	46	54	46	59	41
5	50	50	46	54	51	49	56	44
6	40	60	38	62	41	59	35	65
7	30	70	31	69	32	68	21	79
8	20	80	21	79	22	78	11	89
9	10	90	10	90	14	86	7	93



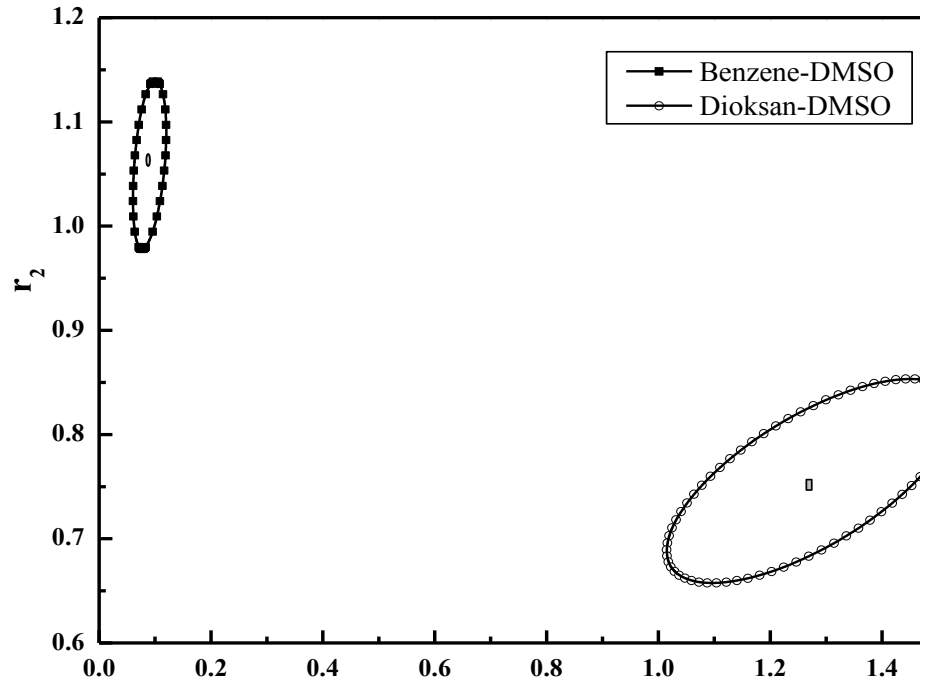
Şekil 5.20. Farklı çözücülerde CNMA kopolimer bileşiminin değişimi.



Şekil 5.21. Farklı çözücülerde CNMA kopolimer bileşiminin değişimi (Benzen, DMF, DMSO için).



Şekil 5.22. Farklı çözücülerdeki RREVM yöntemiyle elde edilen monomer reaktivite oranlarının değişimi.



Şekil 5.23. Farklı çözücülerdeki RREVM yöntemiyle elde edilen monomer reaktivite oranlarının değişimi.

Monomer reaktivite oranı üzerine çözücü etkisi çalışmasında elde edilen sonuçlar Tablo 5.13 ve Tablo 5.14’de ve çözücü etkisinin kopolimer bileşimine etkisi Şekil 5.20 ve Şekil 5.21’de görülmektedir. Kopolimer bileşim eğrileri Benzen, DMF, DMSO çözücülerini için incelendiğinde, benzen ve DMF çözücülerini için bir tane azeotropik nokta görülmekte ve bu noktadan itibaren elde edilen kopolimer bileşiminde CNMA monomer miktarının besleme miktarından düşük olduğu, DMSO’da ise birden fazla azeotropik nokta elde edildiği görülmektedir. Elde edilen reaktivite oranları kıyaslandığında, çözücü polaritesinin artmasıyla CNMA ve AN monomerlerinin her ikisinin de reaktivite oranlarında artış olduğu görülmektedir. Dioksan-DMSO karışımında CNMA monomerinin miktarı daima monomer besleme oranından yüksek, buna karşılık Benzen-DMSO karışımında CNMA monomerinin miktarı monomer besleme oranı miktarından küçük çıkmıştır. Reaktivite oranı değerlerinde ise Dioksan-DMSO karışımında CNMA monomerinin reaktivite oranı değeri Benzen-DMSO karışımındakinden yüksek çıkmıştır.

Tablo 5.15. Reaktivite oranlarının karşılaştırılması.

Çözücü	Yöntem	r_1	r_2	$r_1.r_2$
Dioksan-DMSO	FR	1.44	0.93	1.34
	KT	1.28	0.75	0.96
	Ext-KT	1.30	0.74	0.96
	RREVM	1.27	0.76	0.97
Benzen-DMSO	FR	0.06	0.91	0.05
	KT	0.09	1.05	0.09
	Ext-KT	0.07	0.98	0.07
	RREVM	0.09	1.06	0.10
Benzen	FR	0.35	0.55	0.19
	KT	0.45	0.78	0.35
	Ext-KT	0.43	0.76	0.33
	RREVM	0.53	0.83	0.44
DMF	FR	0.54	0.64	0.35
	KT	0.56	0.69	0.39
	Ext-KT	0.55	0.68	0.37
	RREVM	0.57	0.69	0.39
DMSO	FR	1.25	1.70	2.12
	KT	1.23	1.65	2.03
	Ext-KT	1.23	1.67	2.05
	RREVM	1.41	1.85	2.61

Tablo 5.16. Kullanılan çözücüler için bazı parametreler.

Çözücü	Dipol Moment (Debye)	Dielektrik Sabiti(C^2/Nm^2)
1,4-Dioksan	0.4	2.20
Benzen	0	2.28
DMF	3.80	36.7
DMSO	3.96	47.2

BÖLÜM VI

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında yeni (aril)amit ve (aril)oksi karbonil yan dallı metakrilat monomerleri sentezlenerek, bu monomerlerin değişik ticari monomerlerle kopolimerleri hazırlanmıştır. Elde edilen kopolimerlerin bileşimleri elementel analiz sonuçlarına göre hesaplanarak monomer reaktivite oranları hesaplanmıştır. Elde edilen monomer ve polimerlerin yapıları FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopi metotlarıyla aydınlatılmış, termal ve antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir.

4-bromofenil metakrilamit monomeri, 4-brom anilin ve metakriloil klorürün reaksiyonundan sentezlendi. FT-IR spektrumunda 4-brom aniline ait olan 3472 ve 3379 cm^{-1} 'de yer alan $-\text{NH}_2$ grubunun simetrik ve asimetrik $-\text{NH}$ gerilmelerinin monomerde yer almaması ve Şekil 4.2 (b) spektrumundan da görüldüğü gibi 3322 cm^{-1} $-\text{NH}$, 1666 cm^{-1} amit $-\text{C}=\text{O}$ gerilmesi, 1625 cm^{-1} $\text{CH}_2=\text{C}-$ gerilmelerinin bulunması monomer yapısını karakterize etmektedir. Ayrıca ^1H -NMR spektrumunda 9.2 ppm $-\text{NH}$, 5.8 ve 5.4 ppm 'deki uç alken protonlarına ait pikler ve ^{13}C -NMR spektrumunda 167 ppm amit karbonil karbonu ve 120 ve 117 ppm 'deki uç alken karbon pikleri monomer yapısını karakterize etmektedir.

Monomerin polimerizasyonu ile elde edilen homopolimerin FT-IR spektrumunda 1625 cm^{-1} $\text{CH}_2=\text{C}-$ 'de gözlenen pikin yer almaması ve ^1H -NMR spektrumunda 5.8 ve 5.4 ppm 'deki uç alken protonlarına ait piklerin kaybolması polimerizasyonun olduğunu göstermektedir. Elde edilen homopolimerin termal özellikleri incelenmiş T_g değeri 185°C bulunmuştur. Bu değer polistirenin $T_g \approx 95^\circ\text{C}$ olan değeriyle karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Ayrıca bu değer literatürde belirtilen N-fenil metakrilamitin 147°C olan T_g değerinden de yüksektir. Termal bozunma aktivasyon enerjisi 66.91 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer literatürde N-fenil metakrilamit için 73 kJ/mol olarak Broido's metoduyla hesaplanan değere oldukça yakındır [72].

BrPMAAm ve GMA monomerlerinin farklı monomer besleme oranlarında kopolimerleri hazırlandı ve kopolimer bileşimi elementel analiz sonuçlarından belirlendi. Sonuçlar Tablo 4.1’de verildi. 0.15 değeri kopolimer için azeotropik nokta olarak belirlendi ve bu değer teorik olarak hesaplanan 0.17 değerine yakındır[3]. Bu verileri kullanarak FR, KT, ext KT lineer metotları ve RREVM nonlinear metoduyla monomer reaktivite oranları hesaplandı ve sırasıyla $r_1=0.29$, $r_2=0.71$; $r_1=0.34$, $r_2=0.86$; $r_1=0.31$, $r_2=0.86$; $r_1=0.34$, $r_2=0.86$ sonuçları bulundu. Lineer metotlarla ve nonlinear metotla elde edilen sonuçların uyumlu olduğu gözükmemektedir. Bu değerler büyüyen polimer radikallerinin GMA monomerini katma eğiliminin fazla olduğunu göstermektedir. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) (0.65:0.35) kopolimerlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde 1750 cm^{-1} GMA’nın ester karbonil gerilmesi; 1680 cm^{-1} BrPMAAm’in amit karboniline ait gerilme ve 1260 ve 950 cm^{-1} de epoksi grubuna ait simetrik ve asimetrik halka gerilmesi titreşimleri; $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 9.5 ppm –N-H protonu, 3.2 ppm epoksi halkası metin protonu, 2.7 ppm ve 2.6 ppm epoksi halkası metin protonlarına ait pikler ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 176.6 ester karbonil karbonu ve 168.1 ppm amit karbonil karbonuna ait pikler kopolimer için karakteristik pikler olup kopolimerin yapısını aydınlatmaktadır. Kopolimerlerin daha çok polar karakterdeki çözücülerde çözüldüğü ve $9.52\text{-}9.88\text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ arasındaki çözünürlük parametresi değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. Poli(BrPMAAm-ko-GMA) (0.65:0.35) ölçülen molekül ağırlığı 53563 ve HI:1.92 olup radikalik polimerizasyon için literatürde belirtilen aralıktadır. Kopolimerler için T_g değerleri poli(BrPMAAm) ve poli(GMA) için bulunan 185 ve 84°C değerleri arasında olup kopolimerdeki BrPMAAm miktarının artmasıyla artmaktadır. Tablo 4.2’de Poli(BrPMAAm-ko-GMA) sistemi için çözünürlük ve DSC parametreleri verilmiştir. Kopolimerlerin termal bozunma aktivasyon enerjileri de literatürde akrilat türevleri için verilen değerler civarındadır.

BrPMAAm ve n-BMA monomerleri için elde edilen kopolimerlerin bileşimleri Tablo 4.3’de verildi. FR, KT, ext. KT metotlarıyla hesaplanan monomer reaktivite oranları değerleri sırasıyla, $r_1=0.31$, $r_2=1.45$, $r_1=0.57$, $r_2=2.23$, $r_1=0.49$, $r_2=2.21$ ’dir. KT-ext KT metotlarının sonuçlarının uyumlu olduğu gözükmemektedir. Büyüyen polimer radikallerinin n-BMA katma eğilimli olduğu ve polimerizasyonun rastgele polimerizasyon olduğu söylenebilir. Şekil 4.17’de görüldüğü gibi elde edilen kopolimerin a ve c spektrumlarında verilen homopolimerlere ait titreşimleri

bulundurduğu gözükmetedir. Ayrıca ^1H -NMR spektrumunda 9.5 ppm NH protonuna, 7.8-7.2 ppm arası fenil grubu protonları, 3.6-3.8 ppm arası n-BMA daki bütülenoksi protonları ve ^{13}C -NMR spektrumunda amit karbonil ve ester karbonil pikleri karakterizasyon için yeterlidir. Kopolimerlerin çözünürlük parametre değerleri 10.34-11.35 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ arasında değişmektedir. Poli(BrPMMAm-ko-n-BMA)(0.13:0.87) kopolimeri için ağırlıkça ortalama mol kütlesi 74013, HI:1.92) ve poli(BrPMMAm-ko-n-BMA)(0.76:0.24) kopolimeri için 52838, HI:1.79 olarak ölçülmüştür. Polimer zincirlerinin ayrı ayrı sonlanmayı tercih ettiği gözükmetedir. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının BrPMAAm miktarının artmasıyla arttığı ve kopolimer bileşimine bağlı olarak 66-164°C arasında değiştiği gözükmetedir. Poli(n-BMA)'ın T_g değeri 34°C olup poli(BrPMMAm-ko-n-BMA) (0.04:0.96) kopolimerinde olduğu gibi çok az BrPMAAm miktarının çok azıyla bile T_g değerinin büyük artış gösterdiği gözükmetedir. Şekil 4.22'den de görüldüğü gibi kopolimerlerin termal bozunmalarının kopolimer bileşimiyle ilişkili olmadığı söylenebilir.

BrPMAAm ve HEMA monomerleri için elde edilen kopolimerlerin bileşimleri Tablo 4.5'de verildi. FR, KT, ext. KT ve RREVM metotlarıyla hesaplanan monomer reaktivite oranları değerleri sırasıyla, $r_1=0.27$, $r_2=1.14$, $r_1=0.38$, $r_2=1.52$, $r_1=0.35$, $r_2=1.53$ ve $r_1=0.46$, $r_2=1.61$ 'dir. Polimerizasyonun, rastgele polimerizasyon şeklinde olduğu ve büyüyen radikal zincirinin HEMA monomerini katma eğiliminde olduğu söylenebilir. FT-IR spektrumunda 3680-3100 cm^{-1} arasındaki geniş band -NH ve -OH gerilmeleri, 1724 cm^{-1} C=O ester bandı, 1665 cm^{-1} C=O amit bandı, 1156 cm^{-1} C-O-C eter gerilmesi, ^1H -NMR spektrumunda 9.9 ppm -NH protonu, 4.9 ppm OH protonu ve ^{13}C -NMR spektrumunda amit karbonil karbonu ve ester karbonil karbonu pikleri karakterizasyon için yeterlidir. Poli(BrPMMAm-ko-HEMA) kopolimerleri için ağırlıkça ortalama mol kütlesi 2.44×10^4 ve 3.44×10^4 arasında değişmektedir. HI değerleri ise 1.66-1.94 arasında değişmektedir. Şekil 4.26'da kopolimerlerin üç basamaklı bir bozunma eğrisine sahip olduğu gözükmetedir. Termal bozunma aktivasyon enerjisinin kopolimer bileşimleriyle orantılı olmadığı gözlenmiştir. HEMA içeriği 0.61'e kadar olan kopolimerlerin bakteri, maya ve mantarlara karşı aktif olduğu gözükmetedir.

BrPMAAm ve AMPS monomerleri için elde edilen kopolimerlerin bileşimleri Tablo 4.8’de verildi. FR, KT, ext. KT ve RREVM metotlarıyla hesaplanan monomer reaktivite oranları değerleri sırasıyla, $r_1=0.30$, $r_2=0.34$, $r_1=0.28$, $r_2=0.33$, $r_1=0.26$, $r_2=0.31$ ve $r_1=0.26$, $r_2=0.30$ ’dur. Kopolimerin 0.47 noktasında azeotrop gösterdiği belirlendi. Bu değer teorik olarak hesaplanan 0.48 değerine oldukça yakındır[3]. Polimerizasyonun alternatif kopolimerizasyon şeklinde olduğu söylenebilir. FT-IR spektrumunda 3432 cm^{-1} –NH bandı, 1662 cm^{-1} C=O amit bandı, 1210 ve 1038 cm^{-1} SO_3H asit grubu gerilmeleri ve ^1H -NMR spektrumunda 12.1 ppm ’de sulfonik asit protonu, BrPMAAm ve AMPS’e ait NH protonlarının gözükmesi ve ^{13}C -NMR spektrumunda BrMAAm ve AMPS’nin karbonil karbonları kopolimeri karakterize etmektedir. Kopolimerlerin çözünürlük parametre değerleri $12.58\text{--}13.37\text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ arasında değişmektedir. Bu değer DMF’nin $12.1\text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ olan değerine oldukça yakındır. Kopolimerlerin T_g değerlerinin 123°C ve 185°C olan homopolimerlerin T_g değerleri arasında olduğu gözükmektedir. Kopolimerlerin Poli(AMPS) için termal bozunma aktivasyon enerjisi literatürde 14.8 kJ/mol olarak verilmektedir[68]. Kopolimerlerin termal bozunma aktivasyon enerjileri poli(AMPS) ve poli(BrPMAAm)’nin termal bozunma aktivasyon enerjisinden yüksek bulunmuştur. Antimikrobiyal aktivite çalışmalarından kopolimerlerin antimikrobiyal özellik gösterdiği söylenemez.

4-kloronaftil metakrilat monomeri, 4-kloro naftol ve metakriloil klorürün reaksiyonundan sentezlendi. Şekil 4.45’de FT-IR spektrumu incelendiğinde 1740 cm^{-1} C=O ester bandı ve 1636 cm^{-1} $\text{CH}_2=\text{C}$ - olefinik bandların olması ve homopolimerde olefinik titreşimin gözükmemesi polimerizasyonu doğrulamaktadır. ^1H -NMR spektrumunda olefinik protonların bulunması, ^{13}C -NMR spektrumunda ester karbonil karbonunun gözükmesi monomer yapısını karakterize etmektedir. Homopolimerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumunda olefinik piklerin kaybolması polimerizasyonu doğrulamaktadır. Poli(CNMA)’ın termal bozunma eğrisi incelendiğinde polimerin 150°C civarında bozunmaya başladığı ve polimerin termal bozunma aktivasyon enerjisinin 83.81 kJ/mol olduğu bulunmuştur.

CNMA monomerinin akrilonitril ile değişik monomer besleme oranlarında kopolimerizasyonu yapıldı. Elde edilen kopolimerlerin bileşimleri Tablo 4.11’de verildi. Kopolimerlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde kopolimerde AN miktarı arttıkça

2240 cm^{-1} 'deki -CN gerilmesinin arttığı ve ^{13}C -NMR spektrumunda 121.2 ppm nitril karbonunun gözlenmesi kopolimeri karakterize eden piklerdir. Poli(CNMA-ko-AN) (0.83:0.17) kopolimeri için ağırlıkça ortalama mol kütlelesi 48226 (HI:1.76) ve poli(CNMA-co-AN) (0.59:0.41) kopolimeri için 52279 (HI:1.85)'dir. Poli(CNMA) için T_g değeri 144°C ve poli(AN) için ise 104°C 'dir. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının bu iki sıcaklık aralığında değiştiği ve polimerdeki CNMA biriminin miktarı artmasıyla arttığı gözlemlendi. Kopolimerlerin termal bozunma eğrilerinden üç basamaklı bozunmaya uğradığı ve poli(CNMA-ko-AN) (0.59:0.41) için termal bozunma aktivasyon enerjisi ortalama 75 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu değer literatürde akrilat türevleri için verilen değerlere yakındır [20,21,25]. Hazırlanan kopolimerlerin bakteri, mantar ve mayaların tamamı için iyi kabul edilebilecek bir antimikrobiyal özelliğe sahip olduğu Şekil 4.60, 61, 62'den anlaşılmaktadır. Literatürde klor ihtiva eden akrilat türevi polimerler için antimikrobiyal özellikler bildirilmektedir [21-22].

CNMA ve AN monomerlerinin kopolimerizasyonuna çözücü etkisi 1,4-dioksan-DMSO, Benzen-DMSO, Benzen, DMF ve DMSO çözücü ve çözücü karışımlarında araştırıldı. Tablo 5.15 incelendiğinde çözücü polaritesinin artmasıyla her iki monomerin monomer reaktivite oranı değerinin de arttığı gözükmetedir. Bu çalışmada daha fazla apolar karakterde olan CNMA monomerinin reaktivite oranının artan polariteyle arttığı gözlenmiştir. Literatürde apolar karakterdeki monomerin artan polariteyle reaktivitesinin artması gerektiği belirtilmektedir. Sonuçlara bakıldığında CNMA monomeri için artan polariteyle monomer reaktivite oranlarının arttığı gözükmetedir. Çözücü karışımlarından benzen-DMSO karışımında apolar karakterdeki CNMA monomerinin reaktivite oranının daha küçük olduğu gözükmetedir. Bu ise literatürde belirtildiği üzere 1,4-dioksan üzerinde yer alan oksijen atomlarının CNMA molekülü ile etkileşiminden kaynaklanabilir [6,18,19].

KAYNAKLAR

1. Alan, Ş.,Ş., Amidoksim Gruplarınca Zenginleştirilmiş Polimerik Adsorban Sentezi, Karakterizasyonu ve Uranil İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2004.
2. Kundakçı, S., Akrilamid İçeren Polimerik Hidrojel/Kil Kompozitlerin Hazırlanışı, Şişme Karakterizasyonları ve Yüzeye Soğurum Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, 2006.
3. Odian, G., Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, New York,1991.
4. Saçak, M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi Ankara, 2004.
5. Barım, G., Poli(met)Akrilat İçerikli Bazı Polimer-Polimer Karışımlarının İncelenme-si, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 2004.
6. Harwood, H., J., Structures and Compositions of Copolymers, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 10/11, 331-354, 1987.
7. Klumperman, B., Vonk, G., Solvent Effects on the Copolymerization of Styrene With Maleic Anhydride: Determination of Apparent Reactivity Ratios From the Penultimate Unit Model, European Polymer Journal, 30(8),955-960, 1994.
8. Garcia, M., F. ve ark., Solvent Effects on the Free-Radical Copolymerization of Styrene with Butyl Acrylate. I. Monomer Reactivity Ratios, Journal of Polymer Science, Part A:Polymer Chemistry, 38, 60-67, 2000.
9. Monreal, C., F. ve ark., Solvent Effects on the Free-Radical Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate With t-Butyl Acrylate, Journal of Polymer Science, Part A:Polymer Chemistry, 39, 2043-2048, 2001.
10. Fuenta, J., L., Madruga, E., L., Solvent Effects on The Free-Radical Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate With Methyl Methacrylate, Macromol. Chem. Phys., 200, 1639-1643, 1999.
11. Cowie, J., M., G. ve ark., The Influence of Solvent on The Apparent Reactivity Ratios in The Free Radical Copolymerisation Reactions Between Itaconic Acid And 2-Hydroxyethyl Acrylate, European Polymer Journal, 36, 1795-1803, 2000.
12. Devasia, R. ve ark., Solvent And Kinetic Penultimate Unit Effects in The Copolymerization of Acrylonitrile With Itaconic Acid, European Polymer Journal, 38, 2003-2010, 2002.

13. Kaim, A., Oracz, P., Solvent Effects on True Terminal Reactivity Ratios for Styrene-Methyl Methacrylate Copolymerization System, *Polymer*, 40, 6925-6932, 1999.
14. Nakamura, H. ve ark., Solvent Effect on Radical Homo- And Copolymerization of di-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl Itaconate, *European Polymer Journal*, 38, 1995-2001, 2002.
15. Klumperman, B., O'Driscoll, K., Interpreting the Copolymerization of Styrene With Maleic Anhydride and With Methyl Methacrylate in Terms of the Bootstrap Model, *Polymer*, 34(5), 1032-1037, 1993.
16. Hagiopol, H., Solvent Effect in Binary Copolymerization, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43, 487-495, 2006.
17. Kim, S., Effect of Solvent on Free Radical Initiated Copolymerization of Styrene and Acrylic Acid, Ph.D.Thesis, University of Akron, 1990.
18. Plochocka, K.; Harwood, H.J. *Am. Chem. Soc., Div., Polym. Chem., Polym. Prepr.* 19, 240, 1978.
19. Chambard G., Control of Monomer Sequence Distribution Strategic Approaches Based On Novel Insights in Atom Transfer Radical Copolymerisation, Proefschrift, Technische Universiteit Eindhoven, 2000.
20. Soykan, C. ve ark., Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulphonic acid-co-crotonic acid), *J.M.S. Pure and Appl. Chem*, 44(31-39), 2007.
21. Patel J. ve ark., Homopolymer of 4-chloro-3 methyl Phenyl Methacrylate and Its Copolymers With Butyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios And Antimicrobial Activity, *Journal of Polymer Research*, 13(3), 219-228, 2006.
22. Patel M.V. ve ark., Synthesis and Characterization of Novel Acrylic Copolymers: Determination of Reactivity Ratios and Biological Activity, *Reactive and Functional Polymers*, 65, 195-204, 2005.
23. Vijayaraghavan P.G., Reddy B.S.R., 4-Chlorophenyl Acrylate and Glycidyl Methacrylate Copolymers: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios, and Application, *J.M.S.-Pure Appl.Chem.*, A36(9), 1181-1195, 2001.

24. Patel, P. ve ark., Acrylic Homo- And Co-polymers Based on 2,4-dichlorophenyl Methacrylate and 8-quinolinyll Methacrylate, *Journal of Polymer Research*, 11, 65-73, 2004.
25. Soykan C. Erol İ., Copolymerization of 2-(4-tert-butylphenoxy)-2-oxo-ethyl Methacrylate With Methyl Methacrylate And Styrene: Synthesis, Characterization and Monomer Reactivity Ratios, *Journal of Polymer Research*, 11, 53-63, 2004.
26. Selvamalar, C., S., J. ve ark., Copolymerization of 4-benzyloxycarbonylphenyl Methacrylate With Glycidyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios and Application As Adhesives, *Reactive & Functional Polymers*, 56, 89-101, 2003.
27. Godwin, G., G. ve ark., Homopolymer of 4-Propanoylphenyl Methacrylate and Its Copolymers With Glycidyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios and Application As Adhesives, *Reactive & Functional Polymers*, 59, 197-209, 2004.
28. Pekel, N. ve ark., Synthesis and Characterization of N-Vinylimidazole-Ethyl Methacrylate Copolymers and Determination of Monomer Reactivity Ratios, *European Polymer Journal*, 37, 2443-2451, 2001.
29. Demirelli, K., Coşkun, M., Synthesis, Characterization and Thermal Degradation of poly[2-(3-p-bromophenyl-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethylmethacrylate], *Polymer International*, 48, 1244-1250, 1999.
30. Demirelli, K. ve ark., A Detailed Study of Thermal Degradation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate), *Polymer Degradation and Stability*, 2, 5-80, 2001.
31. Erol, İ., Soykan C., Synthesis and Characterization of New Aryl-Oxycarbonyl Methyl Methacrylate Monomers and Their Polymers, *Reactive and Functional Polymers*, 56, 147-157, 2003.
32. Habibi, A. ve ark., Monomer Reactivity Ratios For Lauryl Methacrylate-Izobutyl Methacrylate in Bulk Free Radical Copolymerization, *Polymer International*, 52, 1434-1443, 2003.
33. Coşkun, M., İlter, Z., Copolymerization of (2-Phenyl-1,3-dioxolane-4-yl)methyl Methacrylate With Alkyl Methacrylates: Reactivity Ratios and Copolymer Characterization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40, 1184-1191, 2002.

34. Soykan, C. ve ark., Synthesis of p-Methoxyphenacylmethacrylate: Its Characterization, Polymerization and Preparation of The Oxime and 2,4-dinitrophenylhydrozone Derivatives, *Reactive & Functional Polymers*, 47, 87-92, 2001.
35. Soykan, C. ve ark., Synthesis and Characterization of Poly(1,3-thiazol-2-yl-carbomoyl) Methyl Methacrylate: Its Metal Complexes and Antimicrobial Activity Studies, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 3244-3251, 2003.
36. Soykan, C., Fenasilmetakrilat'ın Glisidilmetakrilat, Akrilonitril ve N-Vinil Pirrolidon ile Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 2000.
37. Coşkun, M. F., 3-(N-Ftalimido)-2-Hidroksipropil Metakrilat Homopolimerinin Sentezi, Bozunması ve Ticari Polimerlerle Karışabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 2002.
38. Saçak, M., Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi Ankara, 2005.
39. Demirelli, K., Siklobütan Halkalı 2-Hidroksietil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 1997.
40. Muhammet, U., 2-[4-Asetilfenoksi]-2-okso Etil Metakrilat Monomerinin ve Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon, 2007.
41. Deniz, S., Poli(Üretan-b-Akrlat) Yapısında Kopolimerlerin Sentezi ve Membran Olarak Kullanılabilme Olanaklarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2002.
42. Hagiopol, C., Copolymerization: Toward a Systematic Approach, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 1999.
43. Mayo F. R., Lewis, F., M., Copolymerization. I. A Basis for the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate, *Wall, This Journal*, Vol. 66, 1594-1601, 1944.
44. Kelen T., Tüdös F., Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method, *J.Macromol.Sci.-Chem.*, A9(1), 1-27 , 1975.

45. Fineman M., Ross S., Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization, *Journal of Polymer Science. Part A*: 5(2), 259-262, 1950.
46. Tüdös F., Kelen T., Turcsanyi B., Kennedy J.P., Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios VI. A Comprehensive Critical Reexamination of Oxonium Ion Copolymerizations, *J. Polym. Sci. Poly. Chem*, 19, 1119-1132, 1981.
47. Polic A.L., Duever T.A., Penlidis A., Case Studies And Literature Review on The Estimation of Copolymerization Reactivity Ratios, *J. Polym. Sci. Poly. Chem*, 36, 813-822, 1998.
48. Dube M., Sanayei R.A., Penlidis A., O'Driscoll K.F., Reilly P.M., A Microcomputer Program for Estimation of Copolymerization Reactivity Ratios, *J. Polym. Sci. Part A: Poly. Chem*, 29, 703-708, 1991.
49. Tidwell P.W., Mortimer G.A., An Improved Method of Calculating Copolymerization Reactivity Ratios, *J. Polym. Sci. Poly. Chem, Part A*, 3 (369-387), 1965.
50. Tüdös F., Kelen T., Földes-Bereznich T., Turcsanyi B., Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios, III. Linear Graphic Method for Evaluating Data Obtained at High Conversion Levels, *J. Macromol. Sci. Chem*, A10(8), 1513-1540, 1976.
51. Van Der Meer R., Linssen H.N., German A.L., Improved Methods of Estimating Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization by Considering Experimental Errors In Both Variables, *J. Polym. Sci. Poly. Chem*, 16, 2915-2930, 1978.
52. Yamada B., Itahashi M., Otsu T., Estimation of Monomer Reactivity Ratios by Nonlinear Least-Squares Procedure With Consideration of the Weight of Experimental Data, *J. Polym. Sci. Poly. Chem*, 16, 1719-1733, 1978.
53. Hagiopol C., Frangu O., Strategies in Improving The Accuracy of Reactivity Ratios Estimation, *J. Macromol. Sci., Part A Pure and App. Chem.*, A40(6), 571-584, 2003
54. Kaya, E., Alkil ve Aril Yan Gruplu Metakrilat Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ve Polimerlerinin Bazı Ticari Polimerlerle Karışabilirliklerinin Termal İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 2004.
55. Minying L., Lijun G. ve ark., <http://www.chemistrymag.org/cji/2003/056043pe.htm> 2007.

56. Flynn J.H, Wall L.A., A Quick Direct Method for the Determination of Activation Energy From Thermogravimetric Data, *Polymer Letter*, 4, 323-328, 1966.
57. Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., *Organik Kimya*, Çev.Edit: Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, I.Baskı, Ankara, 1992.
58. Soykan, C., Erol, İ., Free-Radical Copolymerization of [(4-isopropyl phenyl) oxycarbonyl] Methyl Methacrylate With Acrylonitrile and Methyl Methacrylate, *Journal of Applied Polymer Science*, 88(9), 2331-2338, 2003.
59. Soykan, C., Erol, İ., Synthesis, Spectral and Thermal Properties of Homo- and Copolymers of 2-[(5-methylisoxazol-3-yl)amino]-2-oxo-ethyl Methacrylate and Determination of Monomer Reactivity Ratios, *European Polymer Journal*, 39, 2261-2270 , 2003.
60. Balaji, R. ve ark., Copolymers of 4-(4'-Chlorocinnamoyl)phenyl Methacrylate and Methyl Methacrylate: Synthesis, Characterization and Dtermination of Reactivity Ratios, *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 1412-1418, 2000.
61. Arun, A., Reddy, B.S.R., 1,4-pentadien-3-one-1-p-hydroxyphenyl-5-p-phenyl Acrylate: Crosslinking Studies and Reactivity Ratios With Glycidyl Methacrylate, *Journal of Polymer Research*, 11, 195-201, 2004.
62. Horia M.N.El-Din, Abdel W.M. El-Naggar, Synthesis And Characterization of Hydroxyethyl Methacrylate/Acrylamide Responsive Hydrogels *J.of Applied Polymer Science*, 95, 1105-1115, 2005.
63. Zhang C., Easteal A.J., Study of poly(acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) hydrogels made using gamma radiation initiation, *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 1322–1330 (2003).
64. Chan E., C., S. ve ark., Agar-Diffusion Method. in 'Laboratory Exercises In Microbiology'(Eds.: Chan E. C. S., Pelczar M. J., Krieg N. R.),225–232, McGraw-Hill, New York,603, 1993.
65. Devrim Y. G ve ark., Synthesis and Characterization of Poly[((maleic anhydride)-alt-styrene)-co-(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)], *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207, 111-121, 2006.
66. Zhang C., Easteal A., Study of Free-Radical Copolymerization of N-Isopropylacrylamide with 2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propanesulfonic Acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 2563-2569, 2003.

67. Aggour Y., A., Atia A., Thermal Properties of Copolymers of 2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propanesulfonic Acid with Some Vinyl Monomers, *Macromol. Symp.*, 175, 377-386, 2001.
68. Aggour Y., A., Study of Binary Copolymers of Acryloyl Chloride and 2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonic Acid, *European Polymer Journal*, 36, 2231-2234, 2000.
69. Karlsson L., E. ve ark., Preparation and Solution Properties of Amphiphilic Sulfonated Acrylamide Copolymers, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203, 686-694, 2002.
70. Grassie, N., *Developments in Polymer Degradation*; Applied Science: London, 1977.
71. Azab, M., M., Thermal Behavior of Pentachlorophenyl Methacrylate-Acrylonitrile Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 296-302, 2004.
72. Reddy, G. J. ve ark., Synthesis and Characterization of Poly(N-Phenylmethacrylamide-co-methyl methacrylate) and Reactivity Ratios Determination, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 2179-2186, 2003.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ali DELİBAŞ
Baba Adı : Ahmet
Ana Adı : Mercan
Doğum Yeri : Boğazlıyan-Yozgat
Doğum Tarihi : 15.08.1981

İlk ve orta öğrenimini Ankara’da, lise öğrenimini Ağrı Naci Gökçe Lisesinde tamamladı. 1997 yılında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı ve 2001 yılında mezun oldu. Aynı yıl içerisinde Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü’nde yüksek lisans öğrenimine başladı. 2003 yılında Yüksek Lisansını tamamladı. Aynı yıl içerisinde Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fiziko Kimya Bilim Dalında Doktora eğitime başladı. 2002 yılından itibaren Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı olarak E.Ü. Yozgat Fen-Edebiyat Fakültesi ve Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

İletişim Bilgileri,

Adres: Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü Divanlı Yolu 66200-YOZGAT
e-mail: delibas@erciyes.edu.tr