

**4-FLORO BENZİL METAKRİLAT MONOMERİNİN SENTEZİ
VE N,N DİMETİLAMİNOETİL METAKRİLAT İLE
KOPOLİMERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra ARSLANTÜRK

DANIŞMAN

Prof. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran, 2015

Bu tez çalışması 13.FEN.BİL.28 numaralı proje ile BAP tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**4-FLORO BENZİL METAKRİLAT MONOMERİNİN SENTEZİ VE N,N
DİMETİLAMİNOETİL METAKRİLAT İLE KOPOLİMERİZASYONU**

Büşra ARSLANTÜRK

DANIŞMAN

Prof. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN, 2015

TEZ ONAY SAYFASI

Büşra ARSLANTÜRK tarafından hazırlanan “4-FLORO BENZİL METAKRİLAT MONOMERİNİN SENTEZİ VE N,N DİMETİLAMİNOETİL METAKRİLAT İLE KOPOLİMERİZASYONU” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 26.06.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. İbrahim EROL



Başkan : Doç. Dr. Mehmet KARABACAK
Celal Bayar Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi



Üye : Prof. Dr. İbrahim EROL
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi



Üye : Doç. Dr. Cemal ÇİFCİ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi



Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. İbrahim EROL

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

26/ 06 /2015

Büşra ARSLANTÜRK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

4-FLOROBENZİL METAKRİLAT MONOMERİNİN SENTEZİ VE N,N DİMETİLAMİNOETİL METAKRİLAT İLE KOPOLİMERİZASYONU

Büşra ARSLANTÜRK

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim EROL

Bu araştırmada, flor grubu içeren bir monomer sentezlenmiştir. Bu amaçla çıkış maddesi olarak 4-floro benzil bromür ve sodyum metakrilat bileşiği kullanılmıştır. Tepkime mekanizması olarak bir yer değiştirme tepkimesi üzerinden monomer sentezlenmiştir. Elde edilen monomer, FTIR ve NMR gibi spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Daha sonra elde edilen monomer ile dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA) monomerinin 65 °C' de AIBN başlatıcısı kullanılarak farklı oranda serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimerleri sentezlendi. Kopolimerlerin yapısı FTIR ve NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Monomerlerin reaktivite oranları Kelen-Tüdös ve Fineman Ross metotları kullanılarak belirlendi.

2015, xii + 60 sayfa

Anahtar Kelimeler: Flor içeren polimerler, metakrilat polimerleri, radikalik polimerizasyon

ABSTRACT

M.Sc Thesis

SYNTHESIS OF 4-FLUORO BENZYL METHACRYLATE MONOMERS AND COPOLYMERIZATION WITH N,N DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE

Büşra ARSLANTÜRK

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim EROL

In this research, we synthesized derivate of monomer that include fluorine group. This purpose, we used 4-fluoro benzyl bromide and sodium methacrylate compound for synthesis. The free radical initiated copolymerization of FBM with 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) were carried out 65 °C using 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator with different monomer-to-monomer ratios in the feed. Then, we synthesized copolymers with monomer and DMAEMA. This polymerization is free radical polymerization. The structure of the copolymers was characterized by FTIR, ¹H and ¹³C-NMR NMR techniques. The reactivity ratios of the monomers were determined by the application of Fineman-Ross and Kelen-Tudos methods.

2015, xii + 60 pages

Key Words: Methacrylate polymers, radical polymerization, polymers which containing fluorine

TEŞEKKÜR

Bu tez alıőması, Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 13.FEN.BİL.28 proje numarası ile desteklenmiştir. Destekleri için teőkur ederim.

Bu çalıőmanın konu seçiminde, deney çalıőmalarımın yönlendirilmesi, değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmıő olduğu büyük katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. İbrahim EROL' a,

Tez yazımı ve çalışması süresince manevi desteğini her zaman hissettiğim değerli arkadaőım Erci AYGÖREN' e,

Laboratuvarda benimle birlikte çalıőan bunun yanı sıra bilgilerini benimle paylaőan arkadaőlarım Bihter ŐAHİN ve İlkey GÜNDÜZ' e,

Tez çalıőmam ve öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini bir an bile esirgemeyen ve her zaman yanımda olan kıymetli AİLEM'e sonsuz teőkur ederim.

Büşra ARSLANTÜRK

AFYONKARAHİSAR, 2015

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Polimerlerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması.....	2
2.1.1 Zincir Yapısına Göre Polimerler.....	2
2.1.2 Elde Edilişlerine Göre Polimerler.....	2
2.1.3 Organik ve İnorganik Olmalarına Göre Polimerler.....	2
2.1.4 Isıya Karşı Gösterdikleri Davranışa Göre Polimerler.....	3
2.1.5 Zincirin Fiziksel ve Kimyasal Durumuna Göre Polimerler.....	3
2.2 Polimerizasyon Prosesleri.....	3
2.2.1 Çözelti Polimerizasyonu.....	4
2.2.2 Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu.....	4
2.2.3 Emülsiyon Polimerizasyonu.....	4
2.2.4 Süspansiyon Polimerizasyonu.....	5
2.3 Polimerlerin Sentezi.....	5

2.3.1	Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	6
2.3.2	Katılma Polimerizasyonu.....	6
2.3.2.1	Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	6
2.3.2.2	Başlatıcılar.....	7
2.3.3	Radikalik Polimerizasyon Kinetiği.....	8
2.3.3.1	Başlama Basamağı.....	8
2.3.3.2	Çoğalma Basamağı.....	9
2.3.3.3	Sonlanma Basamağı.....	10
2.4	Kopolimerizasyon.....	12
2.5	Monomer Reaktivite Oranlarını Hesaplama Yöntemleri.....	13
2.5.1	Kelen-Tudos (K-T) Yöntemi.....	14
2.5.2	Fineman- Ross (F-R) Yöntemi.....	15
2.6	Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	15
2.6.1	Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	15
2.6.2	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	16
2.7	Flor içeren polimerler.....	16
2.8	Metakrilat polimerleri.....	17
2.8.1	Metakrilatların Kullanım Alanları.....	17
2.9	N,N-Dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA).....	18
2.10	Flor içeren Metakrilat Polimerleri.....	18
2.11	Metakrilatlar ve Monomer Reaktivite Oranları ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	20
2.12	DMAEMA ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	31
3.	MATERYAL ve YÖNTEM.....	37

3.1 Materyal.....	37
3.1.1 Kullanılan Araç ve Gereçler.....	37
3.1.2 Kullanılan Kimyasallar.....	37
3.1.3 Kullanılan Cihazlar.....	38
3.2 Sentez.....	38
3.2.1 4-florobenzil metakrilat (FBM) Monomerinin Sentezi.....	38
3.2.2 FBM Homopolimerinin Sentezi.....	39
3.2.3 Poli (FBM-ko-DMAEMA) Kopolimerinin Sentezi.....	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	41
4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu.....	41
4.1.1 FBM Monomerinin Karakterizasyonu.....	41
4.1.2 Poli (FBM) Homopolimerinin Karakterizasyonu.....	43
4.1.3 (FBM-ko-DMAEMA) Kopolimerinin Karakterizasyonu.....	46
4.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi.....	48
4.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması.....	48
5. SONUÇ.....	54
6. KAYNAKLAR.....	55
6.1 İnternet Kaynakları.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	60

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

K_2CO_3	Potasyum karbonat
CH_3CN	Asetonitril
KBr	Potasyum bromür
N_2	Azot gazı
C_6H_6	Benzen
I_2	Başlatıcı(temsili)
g	Gram
mL	Mililitre
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı

Kısaltmalar

ATRP	Transfer radikal polimerizasyon
BPO	Benzoilperoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	Termogravimetrik Metot
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
AIBN	Azobisizobütironitril
DMAEMA	N,N- dimetilaminoetilmetakrilat
PDMAEMA	Poli (dimetilaminoetil metakrilat)
DLS	Dinamik ışık saçılımı
PMMA	Polimetil metakrilat
GMA	Glisidil metakrilat
MMA	Metil metakrilat
MA	Metil akrilat
AA	Akrilik asit

BA	Bütil akrilat
DMOPM	3,5-dimetoksifenil metakrilat
ODA	Oktadesil akrilat
IP	İzopren
MTM	3-metiltiyenil metakrilat
PFPMI	N-pentaflorofenil maleimid
2,4-DP	2,4-diklorofenol
2,4-DMA	2,4-diklorofenil metakrilat
EMK	Etil metil keton
BPM	4-benzofenil metakrilat
AEMA	2-(asetoasetoksi)etil metakrilat
ST	Stiren
HEMA	2-hidroksietil metakrilat
TBA	Terbütil akrilat
AMS	α -metil stiren
AN	Akrilonitril
MAN	Metakrilonitril
MVCN	Metilvinilidin siyanür
MATRIF	2,2,2-trifloroetil metakrilat
BOEMA	2-(4-benzoilfenoksi)-2-oksoetil-2metakrilat
AOEMA	2-(4-asetilfenoksi)-2-oksoetil-2metakrilat
FPAMA	2-[(4-florofenil)amino]-2-oksoetil-2metakrilat
2TFMS	2-triflorometil stiren
25BTFMS	2,5-bis(triflorometil)stiren
35BTFMS	3,5-bis(triflorometil)stiren
PFS	Pentaflorostiren
TMFTFS	4-triflorometil-tetraflorostiren
MAEF	Metakriloiloksietil perflorooktanoat
PPGMA	Propilen glikol metakrilat
MEO ₂ MA	2-(2-metoksietoksi)etil metakrilat
PMETAI	Poli(2-metakriloiloksietiltrimetil aminyum iyodür)

PNVC	N-vinil karbazol
LEC	Lesitin lipozomu
FBM	4-florobenzil metakrilat
Poli(FBM)	Poli(4-florobenzil metakrilat)
r_d	radikal üreme hızı
r_t	sonlanma hızı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler	3
Şekil 2.2 Katılma polimerizasyonu genel reaksiyonu.....	6
Şekil 2.3 Benzoilperoksit ve bisfenilasetilperoksitin yapısı.....	7
Şekil 2.4 Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.....	8
Şekil 2.5 Radikallerin monomere katılma reaksiyonu.....	10
Şekil 2.6 Birleşerek sonlanma (a) ve bölüşerek sonlanma.....	11
Şekil 2.7 Radikalik sonlanma reaksiyonu.....	11
Şekil 2.8 DMAEMA'nın formülü.....	18
Şekil 2.9 Florlu alkil metakrilatların genel gösterimi.....	19
Şekil 2.10 Florlu aril metakrilatların genel gösterimi.....	19
Şekil 2.11 2-vinil pridin ve ve oligo metil eter metakrilatın kopolimerlerinin sentezi...20	20
Şekil 2.12 Poli(DMOPM) ve poli(DMOPM-ko-GMA) sentezi.....	21
Şekil 2.13 GMA ve izopren kopolimer reaksiyonu.....	22
Şekil 2.14 PFPMI ve MMA monomerlerinden homopolimer ile kopolimer sentezi....23	23
Şekil 2.15 Friedel-Crafts açillemesi ve GMA ile polimer sentezi.....	24
Şekil 2.16 Poli(2,4-DMA) ve poli(2,4-DMA-ko-MA) sentezi.....	25
Şekil 2.17 BPM monomer ve homopolimer sentezi.....	26
Şekil 2.18 Kopolimer sentezi (BPM-ko-GMA).....	26
Şekil 2.19 AEMA'nın stiren ve Metil metakrilat ile oksidatif kopolimerizasyonu.....	27
Şekil 2.20 AOEMA ya da BOEMA ve FPAMA monomerlerinden oluşan polimer....29	29
Şekil 2.21 MAEF ve HEMA monomerlerinin emülsiyon polimerizasyonu.....	31

Şekil 2.22	DMAEMA ve PPGMA'dan kopolimer sentezi.....	32
Şekil 2.23	DMAEMA ve MEO ₂ MA monomerlerinden kopolimer sentezi.....	32
Şekil 2.24	Silika-g-PDMAEMA'nın ATRP başlatıcılığında sentezi.....	33
Şekil 2.25	Kolesteril-2-bromoizobütirat sentezi (CHO-Br).....	35
Şekil 2.26	DMAEMA ile atom transfer radikal polimerizasyonu.....	35
Şekil 2.27	Si-CTA yüzeyinden DMAEMA ile RAFT polimerizasyonu.....	36
Şekil 3.1	FBM monomer sentezi	38
Şekil 3.2	Poli(FBM) homopolimerinin sentezi.....	39
Şekil 3.3	Poli(FBM-ko-DMAEMA) sentezi	40
Şekil 4.1	FBM Monomerinin FTIR Spektrumu.....	41
Şekil 4.2	FBM monomerine ait ¹ H-NMR Spektrumu	42
Şekil 4.3	FBM Monomerine ait ¹³ C-NMR spektrumu	43
Şekil 4.4	FBM Homopolimerinin FTIR Spektrumu	44
Şekil 4.5	FBM Homopolimerine ait ¹ H-NMR Spektrumu	45
Şekil 4.6	FBM Homopolimerine ait ¹³ C-NMR Spektrumu.....	46
Şekil 4.7	Poli(FBM-ko-DMAEMA) (0,53:0,47) Kopolimerinin FTIR Spektrumu.....	47
Şekil 4.8	Poli(FBM-ko-DMAEMA) (0,53:0,47) kopolimerine ait ¹ H(a) ve ¹³ C(b)-NMR spektrumları.....	48
Şekil 4.9	Poli(FBM-ko-DMAEMA) Kopolimer Sistemi İçin (ε -η) Grafiği	52
Şekil 4.10	Poli(DMPAMA-ko-POEMO) Sistemi İçin (G-H) Grafiği	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Hazırlanan kopolimerlerin bileşimleri.....	40
Çizelge 3.2 Sentezlenen poli(FBM-ko-DMAEMA) kopolimerlerinin başlangıç monomer karışımları bileşim oranları ve dönüşümleri	49
Çizelge 4.1 Poli(FBM-ko-DMAEMA) Sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tudos Parametreleri.....	51

1. GİRİŞ

Polimerler bütün insanların, hayvanların ve bitkilerin en gerekli ihtiyaçlarını karşılarlar. Polimerlerin tarihi ise insanlığın var oluşuna dayanır. İnsanlar farkında olmadan birçok polimeri kullanmışlardır ve bilinen ilk polimer bugün halen kullanmakta olduğumuz kauçuktur. 5000 yıl önce Kızılderililer ayaklarını sıvı halde bulunan kauçuk özsuyla kaplamışlar ve bu havadaki oksijen ile birleşerek katılmış ve ayakkabı görevi görmüştür. Bu zamandan sonra insanların polimerlere karşı ilgisi artmıştır.

18. yy ve 19. yy' da ise polimer araştırmaları insanların ihtiyaçları doğrultusunda artmıştır. Hermann Staudinger' in Makromolekül Hipotezi sayesinde birçok uzun zincirli yeni polimerler oluşturulmuştur (1953 yılında kimya alanında Nobel ödülü almıştır).

20. yy'a geldiğimizde ise polimerler makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği, tıp, biyokimya, biyofizik ve aklımıza gelebilecek her türlü alanda kullanılmaya başlanmıştır. Polimerlerin böylesine geniş alanda yer bulmasının nedenlerini sıralayacak olursak;

- Atmosferik şartlara dayanıklı,
- Hammadde maliyetleri düşük,
- Özellikleri istenilen yönde değiştirilebilen,
- Hafif ve hijyenik olmaları,
- Elektrik, ısı ve sesi iletmemeleri,
- Elastik özelliğe sahip olmalarıdır.

Polimerler çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküllerdir. Monomerler polimerizasyon tepkimesi üzerinden polimerlere dönüşürler. En az iki monomerin polimer oluşturabildiği gibi sonsuz monomer birleşerek bir polimeri oluşturabilir. Polimerler molekül ağırlıklarına göre adlandırılmaktadır. Molekül ağırlığı 10 000 ile 20 000 arasında olan polimerler düşük polimer, 20 000' den büyük olanlar ise yüksek polimerlerdir. Molekül ağırlığı 5 000 civarında olan moleküllere ise oligomer adı verilmektedir (İnt Kyn.1).

2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.1 Polimerlerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması

Polimerlerin incelenebilmeleri için amacına uygun şekilde sınıflandırılması gerekir. Buna göre polimerler;

2.1.1 Zincir yapısına göre polimerler

Homopolimer ve kopolimer olarak iki grupta incelenirler.

Homopolimer; tek bir monomerin tekrarlanması sonucu oluşan polimerlerdir.

Kopolimer ise zincirlerinde kimyasal yapısı birden fazla monomer biriminin oluşturduğu polimerlerdir. 3 tür kopolimer vardır.

- a. A-B-A-B-A-B şeklinde ise seçenekli (ardışık) kopolimer; A ve B monomerinin ardarda sıralanmasıyla oluşan kopolimerdir.
- b. A-A-A-B-B-B şeklinde ise blok kopolimer; A monomerinden oluşan polimer bloklarının B monomerlerinden oluşmuş polimerler bloklarına bağlanmasıyla blok kopolimer oluşur.
- c. A-B-B-A-A-A şeklinde ise random (rastgele) kopolimer; iki farklı monomer zincir boyunca dağınık sıralanmışsa rastgele kopolimer oluşur (Saçak 2004)

2.1.2 Elde edilişlerine göre polimerler

Polimerler elde edilişlerine göre doğal, sentetik ve yarı sentetik olarak ayrılırlar. Doğal polimerlere selüloz, nişasta, kauçuk örnek verilebilir. Sentetik polimerlere ise polietilen, polistiren ve yarı sentetik polimerlere ise selüloz asetat örnek gösterilebilir.

2.1.3 Organik ve inorganik olmalarına göre polimerler

Yapılarında başta karbon olmak üzere hidrojen, azot ve halojen içeren polimerlere organik polimer, ana zincirlerinde karbon dışında silisyum, sülfür gibi atomları içeren polimerler ise inorganik polimerlerdir.

2.1.4 Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre polimerler

Bu kategoriye göre ise polimerler, termoplastikler, elastomerler ve termosettinglerdir.

2.1.5 Zincirin fiziksel ve kimyasal durumuna göre polimerler

Zincir şekillerine göre polimerler; düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak karşımıza çıkarlar (Erol 2002).



Şekil 2.1 Düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler

2.2 Polimerizasyon Prosesleri

Polimer elde edebilmek için farklı prosesler kullanılır. Bunlar dört grupta incelenebilirler.

- 1.Çözelti Polimerizasyonu,
2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu,
3. Süspansiyon Polimerizasyonu,
4. Emülsiyon Polimerizasyonu.

2.2.1 Çözelti Polimerizasyonu

Monomer ve başlatıcıya bir de çözücü eklenerek elde edilen polimerizasyon şeklidir. Bu polimerizasyon türünde çözücü hem monomeri hemde polimeri iyi çözmelidir ve homojen duruma gelmelidir. Aynı zamanda çözücü polimerden ayrılabilir olmalıdır. Bu proseste çözelti eklemek viskoziteyi düşürür, kolaylıkla sıcaklık kontrolü yapılabilir. Bu avantajlarının yanında dezavantajları da vardır. Bunlar ise; çözelti polimerizasyon işleminden sonra çözeltinin polimerden ayrılması gerekir bu da maliyeti yükseltir. Çözelti eklenmesi polimer hızını azaltır ve çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucunda molekül kütlesi azalır bu da istenmeyen bir durumdur.

2.2.2 Kütle (Yığın ve Blok) Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonunda monomere uygun bir başlatıcı eklendikten sonra, belirli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin avantajı oldukça saf polimerlerin üretilmesidir. Polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma vb gibi aşamaları gerektirmeden doğrudan satışa sunulabilir. Aynı zamanda basit ve ekonomik bir prosestir.

Dezavantajı ise polimerizasyon sırasında ortaya çıkan ısının ortamdaki kolay kolay uzaklaştırılamayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün zor olmasıdır.

2.2.3 Emülsiyon Polimerizasyonu

Bu metotta hem kesikli hem de sürekli yapılabilir. Her iki metot sanayide yaygın olarak uygulanır. Reaksiyon ortamında monomer, yüzey aktif madde ve suda çözünen bir başlatıcı (potasyum persülfat, hidrojen peroksit) bulunur. Dispers ortam olarak su kullanılır. Aktif polar gruplara (karboksil, sülfü) sahip yüzey aktif maddeye emülgatör denir. Polimerleşme emülgatörün oluşturduğu misellerde başlar. Ayrıca polimerizasyon oldukça düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Emülsiyon metodunun dezavantajı ise; polimerin içinde kalan emülgatör ve koagülant onun dielektrik özelliklerini olumsuz etkiler (Kurbanova *et al.*2005).

2.2.4 Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda başlatıcı (benzoil peroksit, peroksidikarbonatlar) önce monomerde çözülür, sonra su ilave edilir ve hızla karıştırılarak monomerin suda süspansiyonu hazırlanır. Süspansiyonun kararlı kılınması ve oluşan parçacıklarının birbirine yapışmaması için ortama suda çözünebilir (polivinil alkol, karboksimetil selüloz) veya çözünmeyen (bentonit, kaolin, fosfatlar) stabilizörler ilave edilir. Elde edilen polimer kolaylıkla reaksiyon ortamından ayrışarak küçük parçacıklar (granüller) şeklinde çöker. Stiren, vinilklorür, metil metakrilatın polimerizasyonunda süspansiyon polimerizasyonu uygulanabilir. Prosesin dezavantajı ise; oluşan süspansiyon dayanıklı değildir. Bundan dolayı proses sadece kesikli yapılabilir ve maliyeti daha fazladır (Kurbanova *et al.* 2005).

2.3 Polimerlerin Sentezi

Carothers (1929)'e göre polimerler iki gruba ayrılır.

1. Kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu.
2. Katılma polimerizasyonu (İnt. Kyn.1).

Katılma polimerizasyonu ise iki mekanizma üzerinden gerçekleşir. Bunlar;

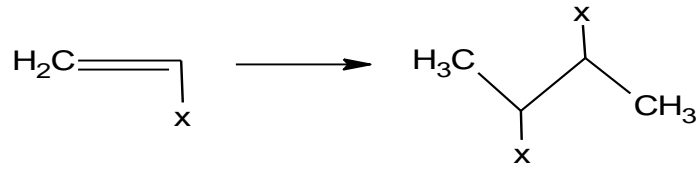
- a. Serbest radikal polimerizasyonu.
- b. İyonik (anyonik ve kationik) katılma polimerizasyonudur.

2.3.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, küçük bir molekülün çıkması ile iki tür monomerin reaksiyona girmesi sonucu elde edilir. Bu polimerizasyon işlemine kondenzasyon polimerizasyonu (basamaklı polimerizasyonda) denir. Genellikle -OH, -OOH, -NH₂ gibi gruplar içeren monomerler çıkış maddesi olarak kullanılır ve polimerizasyon sonucu H₂O, HCl gibi moleküller ayrılır. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomer katılması ile yürüyen tepkimelerde kondenzasyon polimerizasyonudur. Kondenzasyon polimerizasyonu sonucu elde edilen polimerler kondenzasyon polimerleridir ve bunlar poliesterler, poliamitler, poliüretanlar, poliasetaller gibi gruplara ayrılırlar (İnt. Kyn.2).

2.3.2 Katılma Polimerizasyonu

Burada monomerler aktif bir merkeze bağlanarak polimer zincirini büyütürler. Katılma polimerlerinde küçük molekül kaybı meydana gelmez.



Şekil 2.2 Katılma polimerizasyonu genel reaksiyonu

Katılma polimerizasyonu için en uygun monomer şekilde görüldüğü gibi doymamış yapıda olan monomerdir. Bu monomer, π -bağı içerdiği için polimerizasyon ya serbest radikalik başlatıcılarla ya da iyonik başlatıcılarla gerçekleştirilir.

2.3.2.1 Serbest radikal polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunun en önemli tiplerinden biri de serbest radikal polimerizasyonudur. Bu polimerizasyonda doymamış moleküller büyük bir polimer zinciri oluştururlar. Serbest radikal; çiftleşmemiş elektron içeren elektriksel olarak nötral olan atomlardır. Çiftleşmemiş elektron içerdikleri için de oldukça etkindirler. Aynı zamanda yüksek enerjili, kısa ömürlü ve izole edilemeyen ara ürünlerdir (Fessenden *et al.* 2001). Bu prosede 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 (Baysal 1994).

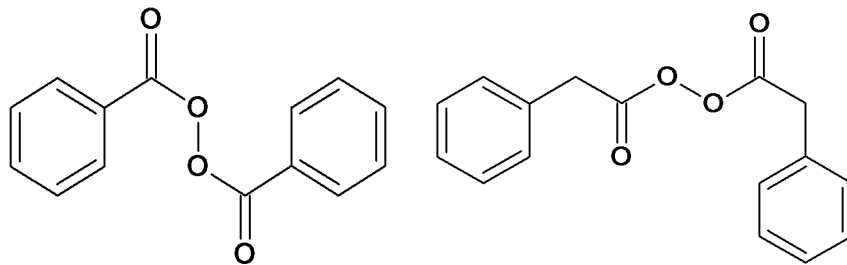
2.3.2.2 Başlatıcılar

Bir polimerizasyonda en çok kullanılan başlatıcılar; organik peroksitler ve azo bileşikleridir.

- Peroksit Bileşikleri

Gerek endüstriyel, gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksi bileşikleri yer alırlar. Bu bileşikler O-O bağı içerirler. Monosüstitüe hidrojen peroksit (HOOH) asidin gücüne bağlı olarak hidroperoksit veya per asit olarak adlandırılır. Peroksit terimi ise disüstitüe bileşikler için kullanılır.

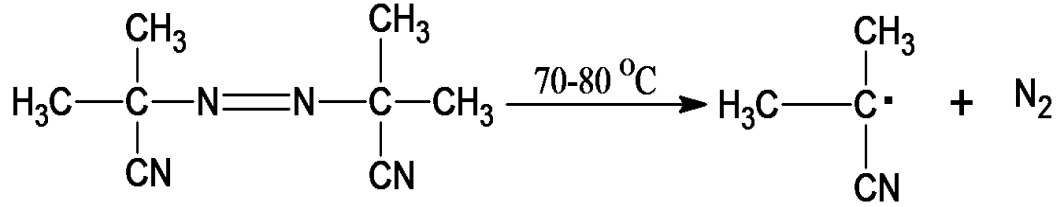
Disüstitüe peroksitler genel olarak hidroperoksitlere göre ısıya daha elverişsizdir. Dolayısıyla daha kolay parçalanırlar. Örneğin; benzer bileşikler olan benzoil peroksit ve bisfenilasetilperoksit buna örnektir. İkinci bileşik 0 °C de parçalanırken, birincisi 70 °C de parçalanır.



Şekil 2.3 Benzoilperoksit ve bisfenilasetilperoksitin yapısı

- Azo ve diazo Bileşikleri

Bu bileşikler genelde kütle ve çözelti polimerizasyonunda kullanılır. En çok kullanılan bileşik ise Azobisisobütironitril (AIBN) dir. Bu bileşik 60-70°C arasında ısıtılınca iki eşdeğer radikal verir.



Şekil 2.4 Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

2.3.3 Radikalik polimerizasyon kinetiği

2.3.3.1 Başlama basamağı

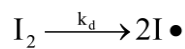
a. Kimyasal başlama; Polimerizasyonun başlatıcılar etkisiyle başlamasıdır. Bu başlatıcılar; organik peroksitler, hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcıları ve organometalik bileşiklerdir.

b. Fiziksel başlama; Polimerizasyon işleminin ısı, ışık, UV ışınları, diğer yüksek enerjili ışınlar ve elektrokimyasal yöntemlerle başlamasıdır.

Radikalik polimerizasyonun başlaması için bir başlatıcı gereklidir. Başlatıcı, monomer ile reaksiyona girerek aktif merkezleri oluşturur. Bu aktif merkez etkinliğini bir süre devam ettirerek polimer zincirinin oluşmasını sağlar.

Serbest radikaller, çift bağdaki elektronlarından biri ile monomere bağlanırken, diğer elektronun çiftleşmemiş olarak ayrıldığı kabul edilmiştir.

I₂ şeklindeki bir başlatıcı, ısı, ışık ya da bulunduğu ortama bağlı olarak, aşağıdaki şekilde parçalanabilir.



Başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı (r_d);

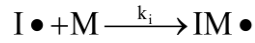
$$r_d = 2k_d f [I_2] \quad (2.1)$$

k_d : Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti.

f : Başlatıcının etkinlik faktörü.

$[I_2]$: Başlatıcı konsantrasyonu.

Oluşan başlatıcı radikallerinin monomerlerle tepkimesi;



Monomer radikallerin çoğalma hızına (r_i) ait kinetik eşitlik;

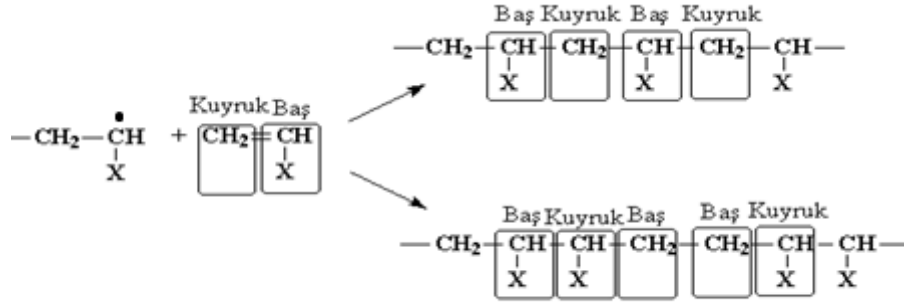
$$r_i = k_i \cdot [I \bullet] [M] \quad (2.2)$$

Polimerizasyon ve sıcaklık birlikte incelenecek olursa;

$$r_i = r_d = 2k_d f [I_2] + r_{i, \text{Termal}} \quad (2.3)$$

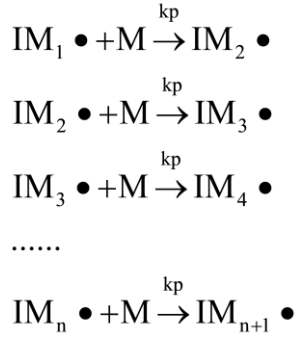
2.3.3.2 Çoğalma (İlerleme) basamağı

Başlama basamağında üretilen aktif merkezlere monomerlerin hızla katılması sonucunda zincir büyümesinin sağlandığı aşamadır. Reaksiyonun ilerlemesi sırasında monomer zinciri aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi Baş-Kuyruk, Baş-Baş veya Kuyruk-Kuyruk birleşmesiyle ilerleyebilir.



Şekil 2.5 Radikallerin monomere katılma reaksiyonu

Polimer zincirinin büyümesi sırasındaki reaksiyonların hız sabiti birçok kimyasal reaksiyon hız sabitine göre oldukça fazladır.



Çoğalma basamağına ait kinetik eşitlik ise ;

$$r_p = k_p [M][R\bullet] \quad (2.4)$$

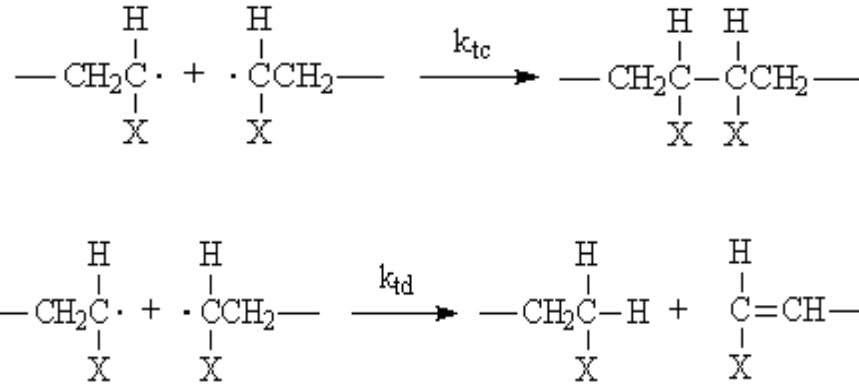
Buradaki $[R\bullet]$ ortamdaki her tür radikalin konsantrasyonudur (Akar 1981).

2.3.3.3 Sonlanma basamağı

Radikallerin ortadan kalkması yani aktif merkezlerin yok olması sonlanma basamağıdır. Polimerizasyonun sonlanması dört yolla olabilir.

1. İki aktif zincirin birbirine etkisi ile sonlanma

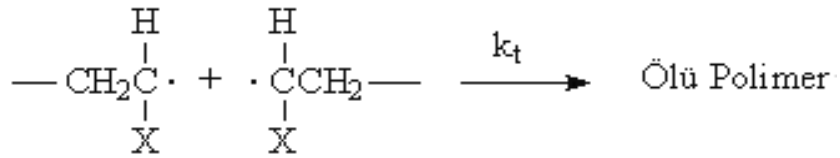
Bu sonlanmada polimerizasyon şartlarına göre ya birleşme ya da bölüşme şeklinde olur ve her ikisinde de ölü polimer zincirleri meydana gelir. Aktif olan polimerler en çok bu yolla sonlanır.



Şekil 2.6 Birleşerek sonlanma (a) ve bölüşerek sonlanma (b)

2. Bir aktif zincirin, başlatıcı radikaliyle reaksiyona girmesi ile sonlanma
3. Zincir transferi ile sonlanma
4. Safsızlıklar ile sonlanma

Sonlanma hangi tür olursa olsun sonuçta aktif merkez yok olduğu için ölü polimerler meydana gelir.



Şekil 2.7 Radikalik sonlanma reaksiyonu

Sonlanma hızına (r_t) ait kinetik eşitlik;

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (2.5)$$

$$r_t = 2k_t[\text{R}\cdot]^2 \quad (2.6)$$

Yukarıdaki eşitlikten de görüldüğü gibi radikal konsantrasyonu ne kadar fazla olursa, polimerizasyonun sonlanma hızı o kadar fazla olacaktır.

Ayrıca radikallerin bu aşamada kararlı hale ulaştığı gözlenir. Bu nedenle radikallerin oluşumu ile tükenme hızının değişmeyeceği düşünülerek;

$$r_i = r_d = 2k_t[R\bullet]^2 \quad (2.7)$$

$$r_d = 2k_d f[I_2] \quad (2.8)$$

Reaksiyon ortamındaki radikal konsantrasyonu için;

$$[R\bullet] = \sqrt{\frac{2k_d f[I_2]}{2k_t}} \quad (2.9)$$

$$r_p = k_p[M][R\bullet] \quad (2.10)$$

$$r_p = k_p \sqrt{\frac{k_d f}{k_t}} [I_2]^{1/2} [M] \quad (2.11)$$

Polimerizasyon hız sabiti K;

$$K = k_p \sqrt{\frac{k_d f}{k_t}} \quad (2.12)$$

Çoğalma basamağına ait hız ifadesi;

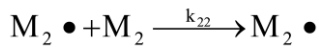
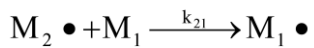
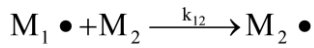
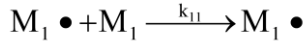
$$r_p = K[I_2]^{1/2} [M] \quad (2.13)$$

2.4 Kopolimerizasyon

İki veya daha fazla monomer birlikte polimerleştiğinde kompleks bir polimer oluşur. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri homopolimerlerden farklıdır ve bu farkın ölçüsü kopolimerin bileşimine bağlıdır. Kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli

miktarlarının değiştirilebilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı özellikteki polimerlerin yapılması olanağını getirmektedir (Baysal 1994).

Kopolimerizasyonun mekanizması homopolimerizasyonunkine benzer fakat çeşitli monomerlerin reaktifliklerinin monomerden, monomere göre çok değiştiiği hesaba katılmalıdır. $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikalleri aşıağıdaki şekillerde reaksiyon verebilir.



$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{ve} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

(r_1 ve r_2 monomer reaktivite oranları)

Genellikle monomer aktivite oranları birbirinden farklı olduğu için bu oranda birbirinden farklı olur.

Eğer $r_1 > 1$ ise M_1 homopolimerize olma eğiliminde, $r_1 < 1$ ise kopolimerize olmayı tercih eder.

Reaktivite oranları ile kopolimer bileşimi arasındaki ilişki ise aşıağıdaki gibidir.

$r_1 \cdot r_2 = 1$ ise rastgele kopolimer, ideal kopolimerizasyon durumundadır.

$r_1 \cdot r_2 = 0$ ise ardışık kopolimer şeklindedir.

$r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ ise blok kopolimer ya da iki türün homopolimeri şeklindedir.

2.5 Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanma Yöntemleri

Değişik monomer bileşimlerinden düşük dönüşümlü (pratikte %15 kadar dönüşümlüler kabul edilmektedir) kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilebilir. İki monomer kopolimerize olurken her bir monomerin zincire bağlanma eğilimi farklı olabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin farklı aktivitelere sahip olmalarındandır. Genel olarak iyi kopolimerleşme olması için monomerlerin aktiflikleri birbirine yakın olmalıdır (Akar 1981).

Reaktiflik parametrelerinin (r_1 ve r_2) deneysel olarak belirlenebilmesi için monomerlerin düşük dönüşümlü kopolimerizasyonları hazırlanır daha sonra kimyasal analiz, radyoaktif izleme tekniği, fiziksel ölçmeler, UV, IR ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle kopolimer içindeki monomerlerin bileşim oranı tespit edilir. Reaktiflik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir.

2.5.1 Kelen–Tüdos (K-T) yöntemi

Değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü (%15) kopolimerler hazırlanır. Kopolimer bileşimindeki monomer oranları belirlenir. Burada Kelen- Tüdos parametreleri;

M_1 : Başlangıç monomer karışımı içindeki birinci monomerin mol sayısı

M_2 : Başlangıç monomer karışımı içindeki ikinci monomerin mol sayısı

m_1 : Kopolimer bileşimindeki birinci monomerin mol sayısı

m_2 : Kopolimer bileşimindeki ikinci monomerin mol sayısı olmak üzere

Monomer reaktivite oranı Kelen-Tüdos yöntemi ile aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanır.

$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{m_1}{m_2}, & F &= \frac{M_1}{M_2}, & H &= \frac{F^2}{f}, & G &= \frac{F(f-1)}{f} \\ \alpha &= \sqrt{H_{MAX} \cdot H_{MIN}}, & \varepsilon &= \frac{H}{H+\alpha}, & \eta &= \frac{G}{H+\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (2.14)$$

η değerine karşı ε değeri grafiğe geçirilirse (2.16) ifadesine göre bir doğru elde edilir.

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \cdot \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.15)$$

Bu doğrunun eğimi $\left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)$ ve koordinat eksenleri kesen nokta $\left(-\frac{r_2}{\alpha}\right)$ verecektir. Bu veriler kullanılarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.

2.5.2 Fineman-Ross (F-R) yöntemi

Kelen-Tüdös parametreleri için hesaplanan G ve H değerlerinin grafiğe geçirilirse (2.17) ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir. Bu doğrunun eğimi r_1 , koordinat eksenleri kesen nokta ise r_2 'yi verir.

$$G = H.r_1 - r_2 \quad (2.16)$$

2.6 Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Bazı polimerler şekillendirilirken belli düzeyde kristallenir. Ancak tamamının kristallenmesi beklenemez. Bu yüzden endüstriyel polimerler amorf veya yarı kristaldir. Polimerin ısı karşısındaki davranışları, yapılarındaki amorf ya da kristal bölgelerle ilgilidir (İnt.Kyn.3).

Polimerlerin kullanılabilirlik dereceleri polimerlerin yumuşama sıcaklığına (T_g) ve kristal erime sıcaklıklarına (T_m) bağlıdır. Örneğin; polimer katı olarak kullanılacaksa çalışma sıcaklığı hem T_g 'nin hem de T_m 'in üzerinde olmalıdır. 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.

Polimerlerin sıcaklıkla değişimini incelemek için en çok kullanılan iki yöntem; diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC)'dir.

2.6.1 Diferansiyel termal analiz (DTA)

Bu yöntemde numune ve inert olan referans maddenin sıcaklığı arasındaki fark ölçülür. Aradaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Uygulamada örnek ve referans madde bir arada ısıtılır ve sıcaklık kontrollü olarak artırılır.

Bu yöntem ısının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir.

2.6.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetrede de diferansiyel termal analizde olduğu gibi örnek ve referansın sıcaklıkları yine düzenli bir hızla artırılır, ancak her ikisinin sıcaklığının aynı olması için örnek veya referansa dışardan ısı ilavesi yapılır. Örnek ve referans iki kalorimetreye bağlanır ve bunlar arasındaki fark , örnekteki enerji değişim hızını ölçer bunları zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

2.7 Flor içeren polimerler

Flor atomunun düşük serbest yüzey enerjisine, düşük atom yarıçapına sahiptir. Aynı zamanda elektronegatifliği de yüksek olduğundan oldukça kararlı bağlar oluştururlar (Nishino *et al.* 2005).

Flor içeren polimerler güçlü flor karbon bağları içerdiği için asitlere, bazlara ve çözücülere karşı yüksek direnç gösterir.

İlk olarak Plunkett (1938) tarafından politetrafloroetilen (PTFE) bulunmuştur ve 1946 yılında Teflon olarak piyasaya sürülmüştür (İnt. Kyn.5).

Flor içeren kopolimerleri hazırlamak için katyonik, anyonik, yaşayan radikal ve grup transfer polimerizasyonu gibi teknikler kullanılmaktadır.

Flor içeren polimerlerin, florokarbon özelliği van der waals hidrokarbonları gibi duyarlı değildir. Bu özellik bu tip polimerlere yapışmaz ve sürtünmeye dayanıklı bir özellik katmıştır. Ayrıca flor polimerleri içerdiği flor karbon bağından dolayı oldukça karardır. Floro polimerler termoset ya da termoplastik olarak nitelendirilebilirler ve yine homopolimer ve kopolimer de olabilirler.

En çok kullanılan flor içeren polimerler; tetrafloroetilen, vinilflorid, heksafloropropilendir.

2.8 Metakrilat polimerleri

Metakrilatlar 19. yy' da keşfedilmiştir. Metakrilatlar, metakrilik asit türevleridir.(Bu türevler; asitler,tuzlar,esterler ve bu türlerin polimerleridir.)

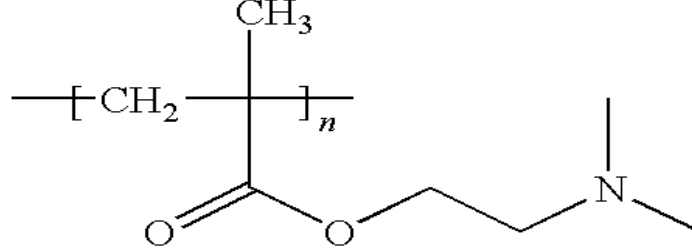
Metakrilatlar, plastiklerde ve akrilat polimerlerinde yaygın olarak kullanılırlar. Yapılarındaki çift bağdan dolayı kolaylıkla polimer oluştururlar.Metakrilatların kolaylıkla polimerize olması ve monomerlerinin de kararlılık, dayanıklılık, sertlik gibi birçok yararlı özellikleri nedeniyle sanayide oldukça fazla kullanılır. Metakrilat polimerleri endüstride ve tıp alanında en çok kullanılan polimerlerdir (İnt. Kyn.4).

En çok kullanılan metakrilat polimeri ise; polimetil metakrilattır (PMMA).

2.8.1 Metakrilatların Kullanım Alanları

- Gözlük ve saat camları,
- Boya ve diğer yüzey kaplama malzemelerinde,
- Diş hekimi uygulamalarında,
- Sinyal ve stop farları olarak otomobillerde,
- Aydınlatma armatürleri,
- Reklam Panoları,
- Saydam levha, çubuk ve boru yapımı,
- Cam elyaf ile desteklenerek plastik yapımında.
- Banyo mutfak gereçleri,
- Akrilik reçene olarak kullanılmaktadırlar.

2.9 N,N –Dimetilaminoetil Metakrilat (DMAEMA)



Şekil 2.8 DMAEMA formülü

N,N-Dimetilaminoetil metakrilat, homopolimer ve kopolimer şekillerinde bulunabilir. Kopolimerleri; akrilik asit ve tuzlarından, amitler, esterler, akrilonitril, vinil asetat, vinil klorür, stiren, bütadien, doymamış poliesterlerden sentezlenebilir.

Ayrıca DMAEMA, kimyasal reaksiyonlar için oldukça kullanışlı bir hammaddedir çünkü inorganik ve organik maddelerle kolayca katılma reaksiyonu verebilir.

N,N-Dimetilaminoetil metakrilat kozmetik alanda oldukça fazla kullanılır. Aynı zamanda, su arıtma, yapıştırıcılarda, boyalarda parlaklık arttırıcı olarak, vizkosite indeksi arttırıcı olarak, otomotiv kaplamalarda, akrilik zemin parlatmada, mimari kaplamalarda ve birçok alanda kullanılır.

2.10 Flor içeren metakrilatlar

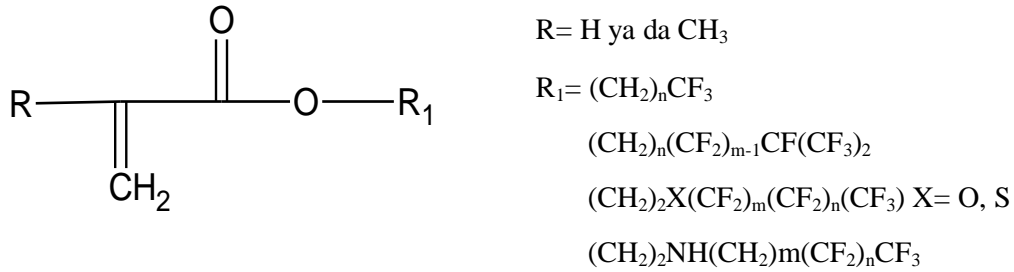
Florlanmış metakrilatlar diğer monomer ve floro polimerlere göre daha uygun sentez yollarına sahiptir ve daha ekonomiktir. Florlu metakrilatlar blok, rasgele, yıldız, graft gibi farklı yöntemlerle elde edilebilirler. Aynı zamanda flor, metakrilatlara düşük yüzey enerjisi, termal stabilite, düşük kırılma indisi gibi pek çok özgün özellik kazandırır. Dolayısıyla bu polimerler; kimyasal dayanıklı kaplamalar, paslanmaz malzeme, farklı yapıdaki boyalar vb. uygulamalarda kendilerine önemli yer bulmuşlardır.

Flor içeren metakrilatların bir diğer özelliği de düşük kristal yapıda olmaları ve iyi çözünmeleridir. Bu durum metakrilatların işlenebilirliğini arttırmaktadır.

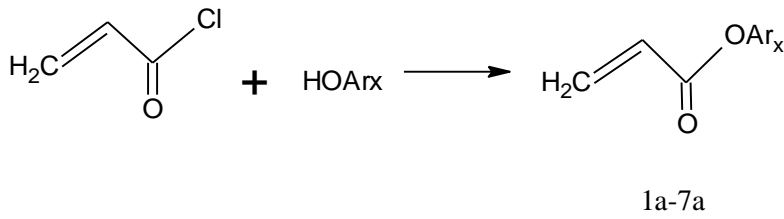
Florlanmış metil metakrilatlar genellikle florlanmış akrilat monomerleri karışımından, vinil bağı içeren hidrokarbonlardan ya da çapraz bağ oluşturabilecek farklı bir gruptan elde edilirler.

Flor içeren metakrilatların iki farklı türü görülmektedir. Bunlar;

1. Florlu alkil metakrilatlar,
2. Florlu aril metakrilatlardır (Yao *et al.* 2014).



Şekil 2.9 Florlu alkil metakrilatın genel gösterimi



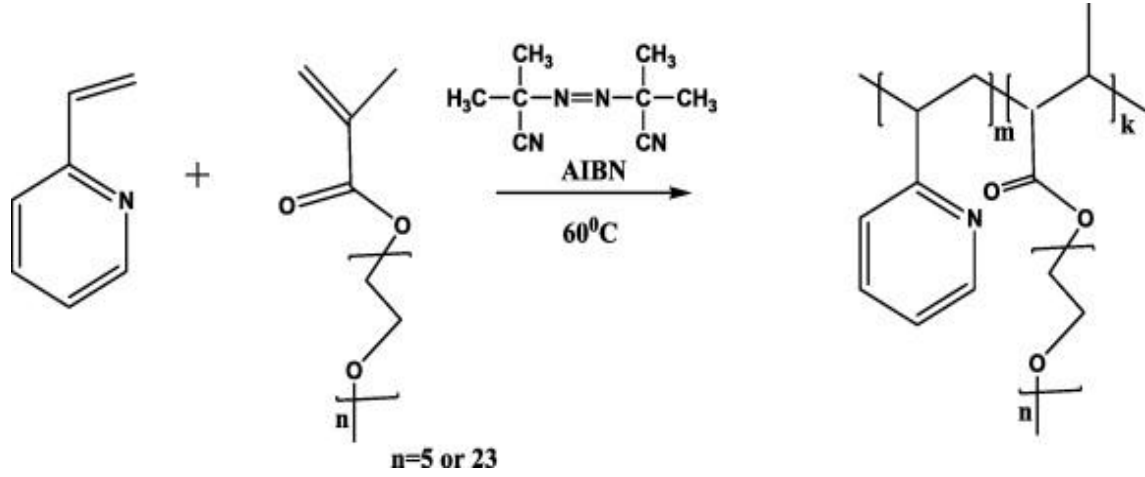
1a: Ar_x=C₆F₅ **2a:** Ar_x=C₆F₄Cl **3a:** Ar_x=C₆F₃Cl₂

4a: Ar_x=C₅F₄N **5a:** Ar_x=C₅ClF₃N **6a:** Ar_x=C₆F₅(CF₃)(CF₃)

Şekil 2.10 Florlu aril metakrilatların gösterimi

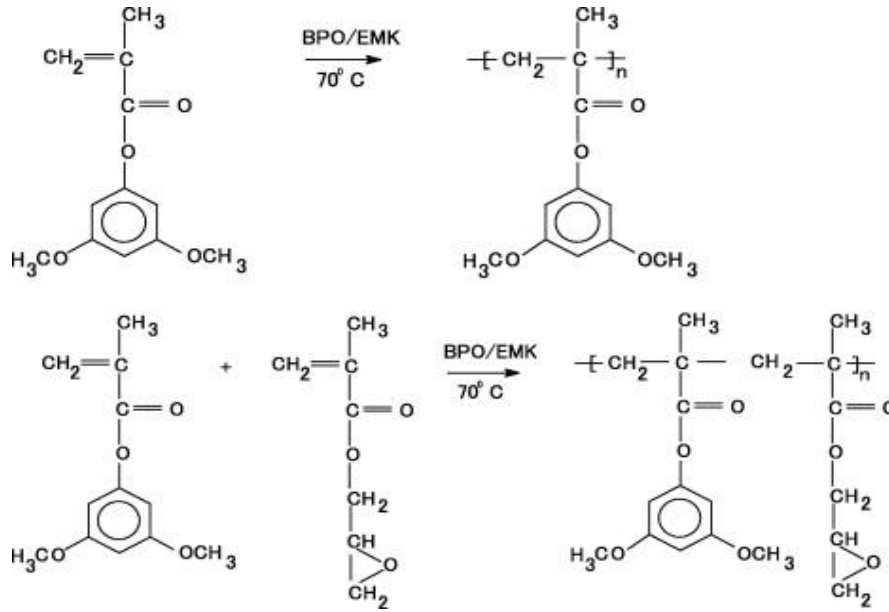
2.11 Metakrilatlar ve monomer reaktivite oranları ile ilgili yapılan çalışmalar

2-vinil piridin ve oligo metil eter metakrilatın α,α' -azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı varlığında, serbest radikal kopolymerizasyonu kullanılarak iki farklı kopolymeri hazırlanmıştır. 2-vinil piridin reaktivite değerinin oligo metil eter metakrilat değerlerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir ve kopolymer yapısına kinetik açıdan 2-vinil piridin dahil edilmesi gerektiği belirlenmiştir (Driva *et al.* 2011).



Şekil 2.11 2-vinil piridin ve ve oligo metil eter metakrilatın kopolymerlerinin sentezi

Bir başka çalışmada 3,5-dimetoksifenil metakrilat (DMOPM), glisidil metakrilat (GMA) ile benzoil peroksit kullanılarak 70 ± 1 °C' de serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile kopolymerleştirilmiştir. Termogravimetrik analiz sonucunda kopolymerin termal stabilitesi, kopolymerin içerdiği DMOPM birimlerinin artması ile artmıştır. Kopolymerin camı geçiş sıcaklığı da DMOPM miktarı arttıkça artmıştır (Vijiyanand *et al.* 2009).



Şekil 2.12 Poli(DMOPM) ve poli(DMOPM-ko-GMA) sentezi

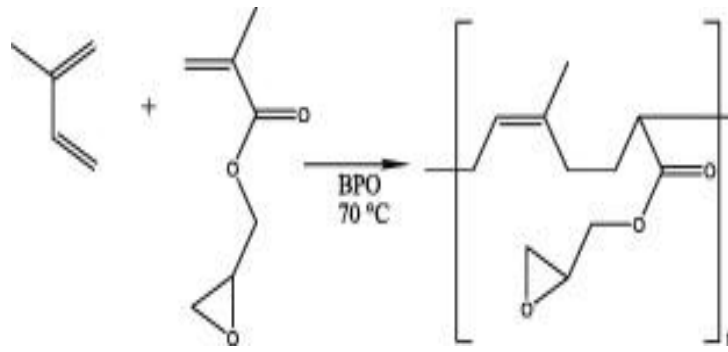
Yapılan diğer çalışma da stiren ve metil metakrilatın piren, 1-asetilpiren ve 1-bromoasetilpiren ortamında fotokimyasal polimerizasyonunu incelenmiştir. Polimerizasyon serbest radikal polimerizasyonu ile gerçekleşmiştir. 1-asetilpireninin -metil grubuna Br eklenmesi polimerizasyonun verimini arttırmıştır. Bu nedenle stirenin metilmetakrilatla Br-piren foto başlatıcı ile kütle polimerizasyonun mekanizması ve kinetiği detaylı şekilde araştırılmıştır. Benzokinonun inhibitör etkisi belirlenmiştir (Mishra and Daswal 2006).

Glisidil metakrilat (GMA) ile oktadesil akrilat (ODA) çözücü olarak toluen ve başlatıcı olarak AIBN kullanılarak 70 °C’ de kopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Reaktivite oranları farklı yöntemler sonucu bulunan GMA monomeri ile ODA monomeri karşılaştırıldığında GMA monomer için daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir (FR : G r = 1,29 ve r O = 0,68). Farklı polar ve polar olmayan çözücüler içerisinde ısı özellikleri ve çapraz bağlanmış kopolimerlerinin şişme davranışı incelenmiştir. Çapraz bağlanmış kopolimerlere GMA ilave edildiğinde polar olmayan çözücülerde şişme özelliği ve Tm miktarları azalırken, Tg değerlerinin arttığı gözlenmiştir (Darvishi *et al.*2013).

2-okso-2-(2-tienilmetoksi)etil-2-metilakrilat ile 2-tienilmetil-4vinil-benzileter, 1,4-dioksan içerisinde 65 °C ± 1’ de serbest radikal kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen kopolimerlerin termal davranışları incelenmiştir. Sentezlenen tüm ürünler, bakteri ve mantarların farklı türleri için orta dercede etkinlik göstermiştir (Erol ve Arslan 2013).

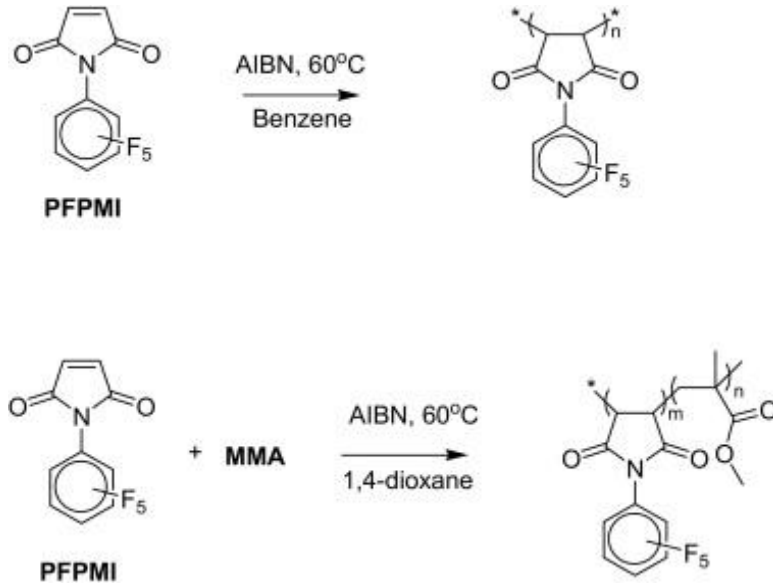
İki polar monomer olan glisidil metakrilat (GMA) ve maleik anhidrit ile ticari-önemi olan izopren (IP) in reaktivite oranları Finemann–Ross (FR), Inverted Finemann–Ross (IFR), Kelen–Tüdös (KT), Extended Kelen–Tüdös (EKT) yöntemleri ile belirlenmiştir. Ayrıca kopolimer içerisinde polar monomer oranı arttıkça, polimerik malzemenin Tg sini arttırdığı görülmüştür (Lopez *et al.* 2013).



Şekil 2.13 GMA ve izopren kopolimer reaksiyonu

Glisidil metakrilat (GMA) ve 3-metiltiyenil metakrilat (MTM)' nin homopolimeri ve kopolimerlerini, α,α' -azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı varlığında, dimetil formaldehit (DMF) çözücüsünde, 60 °C' de, serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile çeşitli kompozisyonlarda sentezlenmiştir. Poli(GMA-ko-MTM) kopolimerleri ^1H -NMR, FT-IR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri ile karakterize edilmiştir (Günaydın 2008).

Yapılan bir çalışmada ise N-pentaflorofenil maleimid (PFPMI) sentezlenmiş daha sonra metil metakrilat (MMA) ile homopolimerleri ve kopolimerleri hazırlanmıştır. Elde edilen kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı yüksek, termal olarak kararlı ve su emme kuvvetinin az olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle PFPMI ve MMA kopolimerleri optik malzeme olarak kullanılabilir (Lou *et al.* 2011).

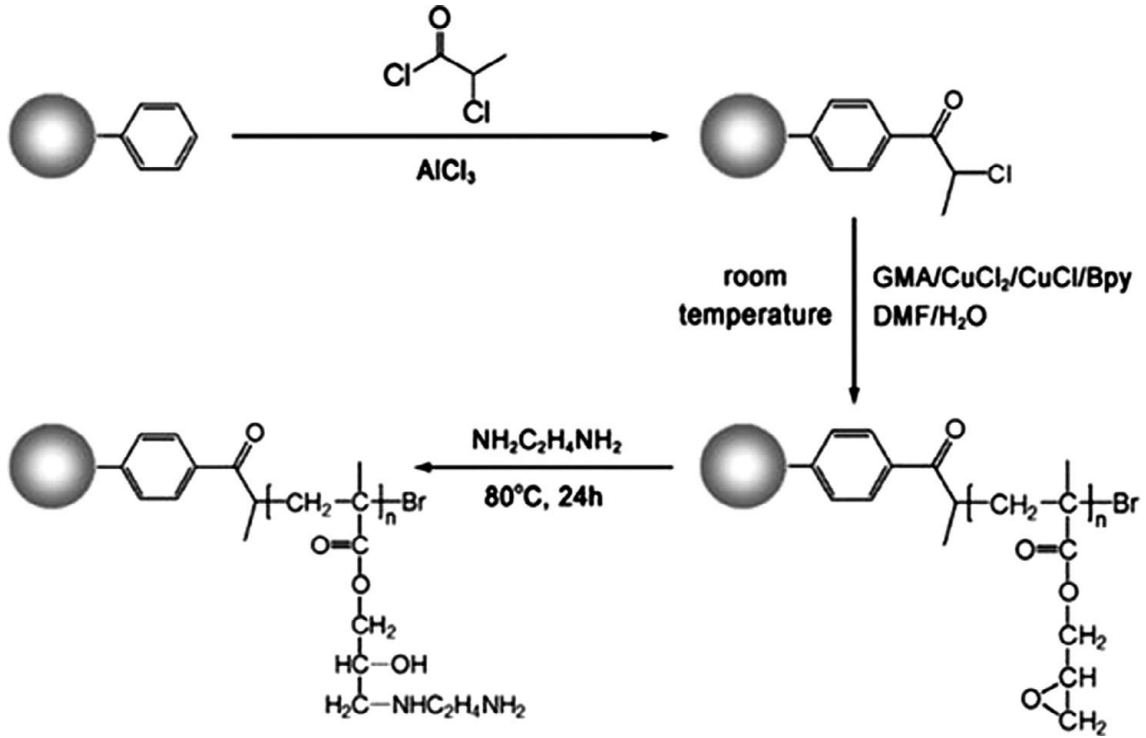


Şekil 2.14 PFPMI ve MMA monomerlerinden homopolimer ile kopolimer sentezi

2-(4-ter-bütilfenoksi)-2-okso-etil metakrilat ile metil metakrilat ve stiren kopolimerleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Serbest radikal kopolimerizasyonu ile DMSO içerisinde ve 65 °C’ de elde edilen kopolimerlerin termal özellikleri karşılaştırılmıştır (Soykan ve Erol 2004).

Yürütülen bir başka çalışmada, glisidil metakrilat ile 2-metil-N-1,3-tiyazol-2-il akrilamid monomerleri AIBN başlatıcısı kullanılarak, 65 ± 1 °C sıcaklık ve 1,4-dioksan çözeltisi ile sentezlenmiştir. Serbest radikal kopolimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen kopolimerler spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca kopolimerlerin antibakteriyel ve anti-mantar etkisi de incelenmiştir (Erol *et al.* 2009).

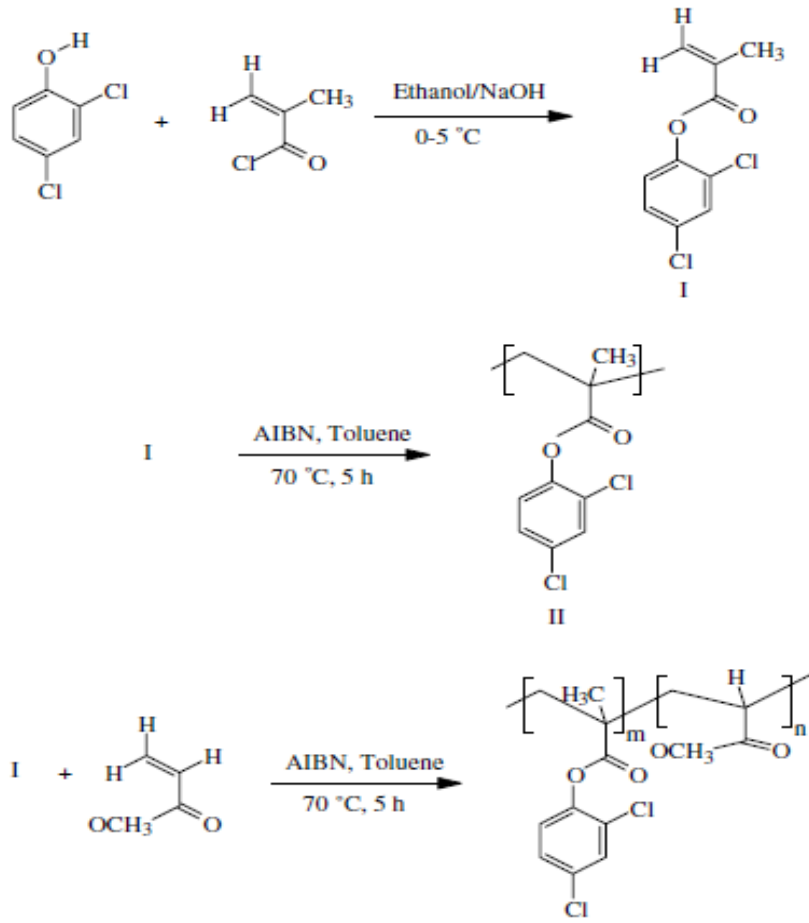
GMA (glisidil metakrilat) kullanılarak yapılan çalışmada 2-kloropropionil klorür ve fenil grubu arasında Friedel-Crafts tepkimesi gerçekleştirilmiş ve radikalik polimerizasyon ile polimer elde edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca GMA kullanılarak, PGMA kaplamalı mikrosferler hazırlandı. Bu şekilde polimerin mekanik özelliğini etkileyerek işlevselliğini artırılmıştır.



Şekil 2.15 Friedel-Crafts açillemesi ve GMA ile polimer sentezi

Daha sonra IR ve morfoloji çalışmaları sonucunda, çapraz bağlanma öncesinde GMA aşılı kürelerin boyutlarını arttırmak polimerizasyonun süresini de arttırmıştır (Wang *et al.* 2104).

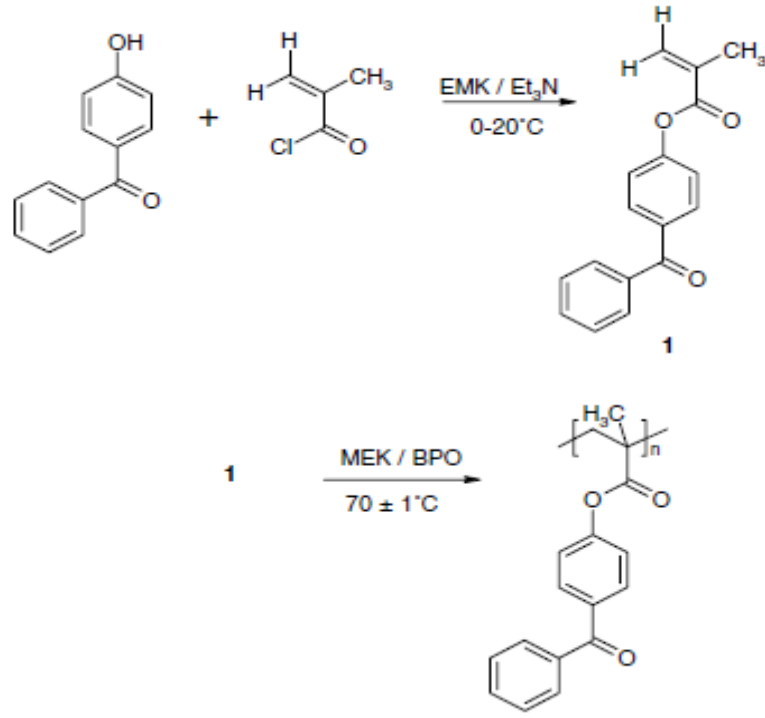
Yapılan diğer çalışmada metakrilat temelli monomer olan 2,4-diklorofenil metakrilat (2,4-DMA), 2,4-diklorofenol (2,4-DP) ile metaakriloil klorürün etanol içerisinde tepkimesiyle sentezlendi. Kopolimerizasyon reaksiyonları için AIBN kullanılarak 70°C ' de toluen çözeltisi içinde serbest radikalik polimerizasyon metil akrilat (MA) ile gerçekleştirildi. Jel kromatografisi ile polimerin moleküler ağırlığı tespit edildi. Polimerin polar ve apolar çözücülerdeki çözünürlüğü test edildi (Patel *et al.* 2005).



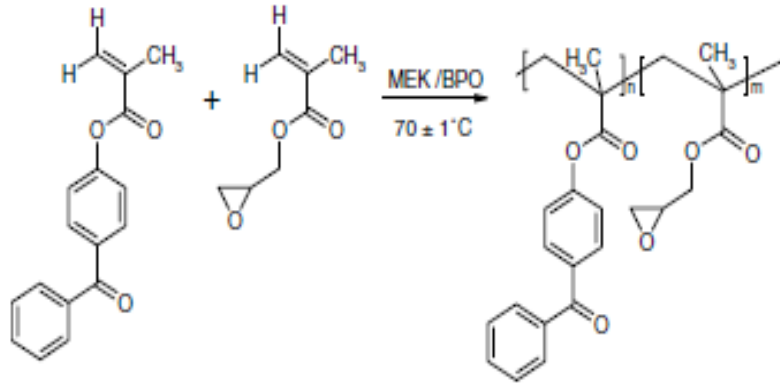
Şekil 2.16 Poli(2,4-DMA) ve poli(2,4-DMA-ko-MA) sentezi

Termogravimetrik analiz ile kopolimer içerisindeki 2,4-DMA' nın mol kesri arttıkça kopolimerin termal kararlılığın arttığı gözlenmiştir. Ayrıca polimerlerin biyolojik aktivite testleri yapılmış olup 4-DMA oranı arttıkça kopolimerin antimikrobiyal etkisi artmıştır.

Yapılan bir başka çalışmada, öncelikle trietilamin varlığında 4-hidroksi bezofenon, etil metal ketonda (EMK) çözülmüş ve metakriloil klorür ile 4-benzofenil metakrilat (BPM) homopolimeri sentezlenmiştir. Bu monomer serbest radikal polimerizasyonu ile glisidil metakrilat kullanılarak kopolimerize edilmiştir. Bu reaksiyon 70 ± 1 °C' de ve başlatıcı olarak benzoil peksit ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen homopolimer ve kopolimer FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR gibi spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir.



Şekil 2.17 BPM monomer ve homopolimer sentezi

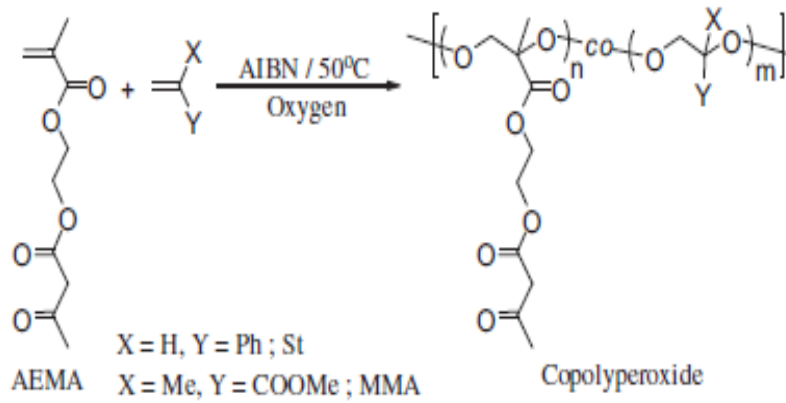


Şekil 2.18 Kopolimer sentezi (BPM-ko-GMA)

Monomer reaktivite oranları Fineman–Ross ($r_1=1,490$; $r_2=0,824$), Kelen–Tudos ($r_1=1,411$; $r_2=0,712$), Extended Kelen–Tudos ($r_1=1,437$; $r_2=0,707$) yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda jel kromatografisi ile molekül ağırlığı belirlenmiştir. Bütün metotlarda r_1 değerleri 1’ den büyük, r_2 değerleri ise 1’ den küçüktür. Aynı zamanda homopolimer ve kopolimerin kloroform, aseton, benzen, toluen vb. çözücülerde çözündüğü ancak hidroksil grubu içeren çözücülerde çözünmediği görülmüştür. (örneğin; metanol, etanol.). Bir diğer sonuçta BPM içeriği

arttıkça kopolimerin camsı geçiş sıcaklığının arttığı görülmüş ve yine BPM içeriği arttıkça kopolimerin termal kararlılığı da artmıştır (Nanjundan *et al.* 2005).

2-(asetoasetoksi)etil metakrilat (AEMA)'ın kopolimerleri stiren ve metil metakrilatlar ile farklı oranlarda AIBN başlatıcısı 100 psi oksijen basıncı altına 50 °C' de sentezlenmiştir. Kopolimerlerin oksidatif özellikleri oksijen tüketimine karşı zaman grafiği kullanılarak tespit edilmiştir. Ayrıca sentezlenen bu kopolimerlerin termal özelliklerinin belirlemek için DSC ve TGA analizleri yapılmıştır.



Şekil 2.19 AEMA'ın stiren ve metil metakrilat ile oksidatif kopolimerizasyonu

TGA ve DSC sonucunda stiren (ST) oranındaki artış oksidatif kopolimerizasyon oranını arttırmıştır (Pal *et al.* 2012).

Yapılan bir çalışmada diferansiyel mikroemülsiyon polimerizasyonu kullanılarak polimetil metakrilat (PMMA) nanopartikülleri kontrollü olarak sentezlenmiştir. Bu reaksiyonda monomerler oldukça düşük konsantrasyonda tutulmuştur. Çeşitli koşullarda başlatıcılar, yüzey aktif maddeler, reaksiyon sıcaklığı, tanecik boyutu ve molekül ağırlığı değişimi incelenmiştir. Ayrıca başlatıcı ve reaksiyon sıcaklığının partiküllerin içindeki polimer zincirleri üzerindeki etkisi incelenmiş ve sonuçta partiküllerin boyutunun, reaksiyon sıcaklığına ve başlatıcı miktarına bağlı olduğu ve bunların rastgele olmadığı gözlenmiştir. Yine reaksiyon sıcaklığı ve başlatıcı miktarının molekül ağırlığında ve polimer zinciri numarasında büyük bir etkisi olduğu bulunmuştur. Son olarak bu metot 20 nm' den daha küçük partiküller için uygun olduğu belirlenmiştir (Yuan *et al.* 2013).

2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ve terbütül akrilat (TBA) arasına kopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon N,N-dimetil formamit içinde ve AIBN kullanılarak başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı da 50 °C' de tutulmuştur. Monomer reaktivite oranları; $r_{HEMA} = 1,792$ ve $r_{TBA} = 0,510$ bulunmuştur. Kopolimerlerin 1H NMR spektrumları üç boyutlu düzenliliği ve dağılımı açısından analiz edilmiştir. Sonuç olarak bu sistemde HEMA-TBA-DMF sisteminin monomer reaktivite oranları değerlendirilmiştir. HEMA-TBA-DMF sisteminde stereokimyasal konfigürasyonun belirlenmesi sadece monomer reaktivite oranının bulunması ile değil aynı zamanda MLTM' de kopolimer bileşimini ve stereokimyasal konfigürasyonunu açıklamaktadır (Martinez *et al.* 2000).

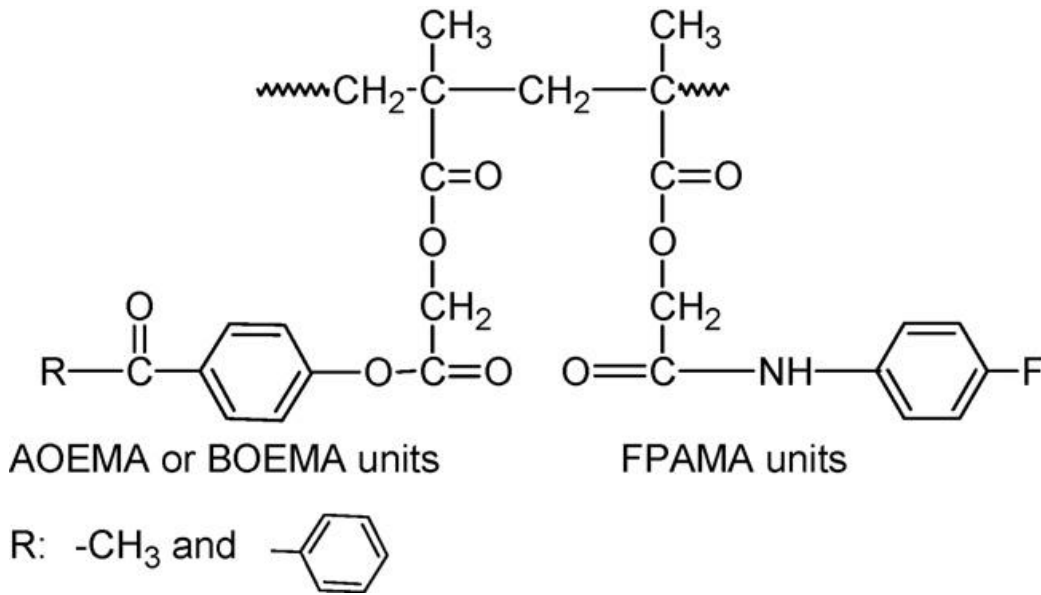
Yapılan araştırmada bütül akrilat (BA), metil akrilat (MMA) ve α -metil stiren (AMS) nin serbest radikal terpolimerizasyonu incelenmiştir. Yüksek reaksiyon sıcaklıklarında (115 ve 140°C) kinetik çalışmalara odaklanılmıştır. İncelemeler tam geçiş aralığında yapılmıştır. Reaksiyon oranına, reaksiyon sıcaklığının, kompozisyon beslemesinin ve başlatıcı seviyesinin etkisi incelenmiştir. Ayrıca terpolimer ürünleri ve monomer ağırlıkları monomer dönüşüm seviyesine göre analiz edilmiştir. Bu araştırmalar sonucunda polimer kompozisyon eğilimleri ve molekül ağırlık dönüşümünde karışımdaki AMS varlığının çok büyük rol oynadığı görülmüştür. Oranları açısından, AMS miktarının artması polimerizasyon oranını azalttığı gözlemlenmiştir. AMS oranının artması, belli bir BA/MMA oranının son dönüşüm seviyesini düşürmüştür. BA/MMA oranı da son polimerizasyon seviyesini etkilemektedir (McManus *et al.* 2004).

Diğer bir çalışmada siyano(nitril) monomerleri ve floroalkilmetakrilattan kopolimerler elde edilmiştir. 2006 yılında gerçekleştirilen bu sentezde monomer olarak metakrilonitril (MAN), akrilonitril (AN), metilvinilidin siyanür (MVCN) seçilmiştir. Flor içeren bir monomer olan 2,2,2-trifloroetil metakrilat (MATRIF) kullanılarak radikalik kopolimerizasyon tepkimesi ile farklı oranlarda kopolimerler sentezlenmiştir. Elde edilen kopolimerler 1H , ^{13}C , FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Monomer reaktivite oranları hesaplanmış ve sonuçta MVCN ($r_1=0$) , MATRIF ($r_2=32,52$) bulunmuştur. Bu durum MVCN' nin reaktivitesinin MATRIF radikallerine göre daha düşük olduğunu göstermiştir. DSC ve TGA sonuçları ise; kopolimerlerin

MCVN monomeri ile 200 °C, AN monomeri ile 230 °C, MAN monomeri ile 240 °C ye kadar amorf ve kararlı olduğunu göstermiştir (Raihane *et al.* 2006).

Yürütülen bir başka çalışmada metakrilat monomerlerinin yeni bir sınıfı sentezlenmiştir. Bunun için başlangıç malzemesi olarak fenol, tetrafloroetilen ve metakriloil klorür kullanılmıştır. Bu monomerler perflorosiklobütan içeren metakrilat polimeri elde etmek amacıyla çözelti içerisinde ve AIBN başlatıcısı ile polimerize edilmiştir. Elde edilen homopolimerin bilinen çözücüler içerisinde mükemmel çözünürlüğe sahip olduğu gözlenmiştir. Radikalik polimerizasyon sonucunda elde edilen bu polimerler şeffaf görünüşte ve bir çeşit optik materyal olarak kabul edilmiştir (Li *et al.* 2009).

Metakrilat bazlı monomer olan, 2-(4-benzoilfenoksi)-2-oksoetil-2-metilakrilat (BOEMA), 2-(4-asetilfenoksi)-2-oksoetil-2-metilakrilat (AOEMA), 2-[(4-florofenil)amino]-2-oksoetil-2-metilakrilat (FPAMA) sentezlenmiştir. Homopolimerler 1,4-dioksan çözeltisi içerisinde ve AIBN kullanılarak serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir.



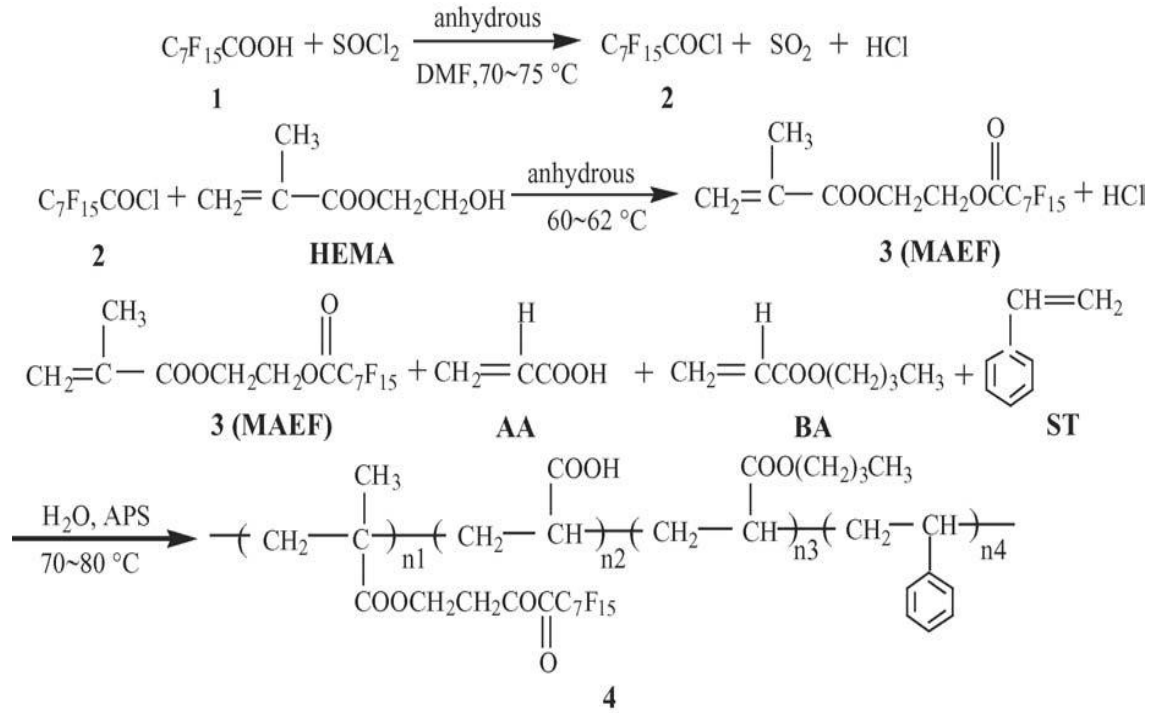
Şekil 2.20 AOEMA ya da BOEMA ve FPAMA monomerlerinden oluşan polimer

Monomer ve kopolimerler FTIR, ¹H, ¹³C NMR spektrometreleri ile karakterize edilmiş aynı zamanda termogravimetrik analizleri de yapılmıştır. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları bulunmuştur. Kopolimer içerisindeki FPAMA' nın miktarı arttıkça camsı geçiş sıcaklığının azaldığı görülmüştür (Erol 2008).

2-triflorometil stiren (2TFMS), 2,5-bis(triflorometil)stiren (25BTFMS) ve 3,5-bis(triflorometil)stiren (35BTFMS) toplu olarak polimerize edilmiş ve serbest radikal başlatıcısı olarak AIBN kullanılmıştır. Ardından triflorometil stiren süstitüentlerinin stiren (St), pentaflorostiren (PFS), 4-triflorometil-tetraflorostiren (TFMTFS) gibi başka monomerlerle kopolimerizasyon işlemleri yapılmıştır. Sonuçta elde edilen reaktivite değerleri TFMTFS >35BTFMS>25BTFMS>PFS>2TFMS>St şeklindedir. Hazırlanan kopolimerlerin ayrıca camsı geçiş sıcaklıkları ölçülmüş ve 120 ile 145 °C aralığında termal olarak kararlı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu polimerler esnek ve yüksek geçirgenlik sergilediğinden yeni optik malzeme olarak kullanılabilceği öne sürülmüştür (Teng *et al.* 2011).

Diğer bir çalışma ise bir flor monomeri olan 2-(2,2,2-trifloroetoksi)etil metakrilat üzerinde yapılmıştır. Bu monomer emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile polimerleştirilmiştir. Setiltrimetil amonyum bromür emülsiyonlaştırıcı olarak, ko-stabilizatör ve başlatıcı olarak AIBN kullanılmıştır. Daha sonra poli 2-(2,2,2-trifloroetoksi)etil metakrilatın kimyasal yapısı FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR ile belirlenmiştir. Termogravimetrik analizler sonucunda ise polimerin yüksek ısı kararlılığına (Td>200 °C) ve düşük camsı geçiş sıcaklığına (Tg=130 °C) sahip olduğu görülmüştür (Zhang *et al.* 2011).

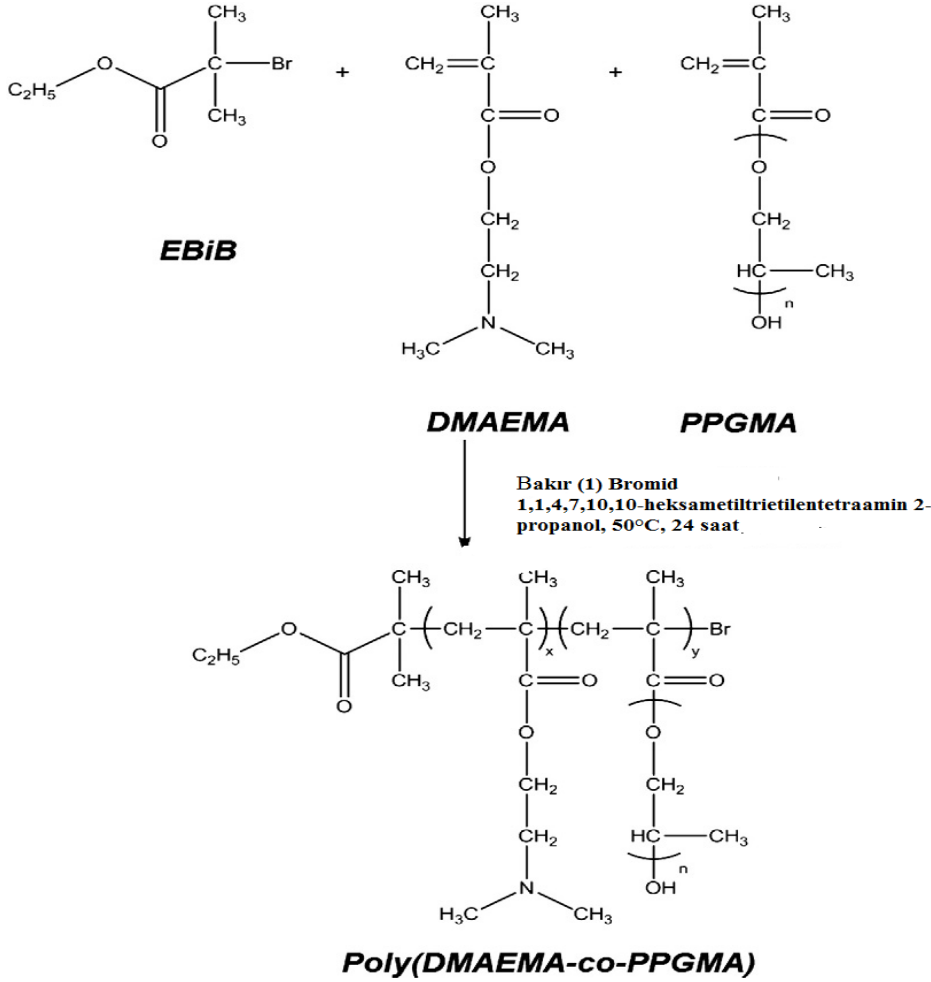
Yürütülen bir diğer çalışmada flor içeren bir polimer sentezlenmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu iki aşamada meydana gelmiştir. Bu sentez için, 2-metakriloiloksietil perflorooktanoat (MAEF), bütül akrilat (BA), akrilik asit (AA) ve stiren (St) gibi monomerler reaksiyona sokulmuştur. Başlangıçta oluşan ara ürün ise ikinci basamakta β-hidroksietil metakrilat (HEMA) ile reaksiyona sokulmuştur. Oluşan polimer oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruduktan sonra polimerin hidrofobiklik, kimyasal direnç, yüzey bileşimi, termal kararlılık, emülsiyon tanecik morfolojisi ve film oluşturuıcı özellikleri incelenmiştir (Gao *et al.* 2006).



Şekil 2.21 MAEF ve HEMA monomerlerinin emülsiyon polimerizasyonu

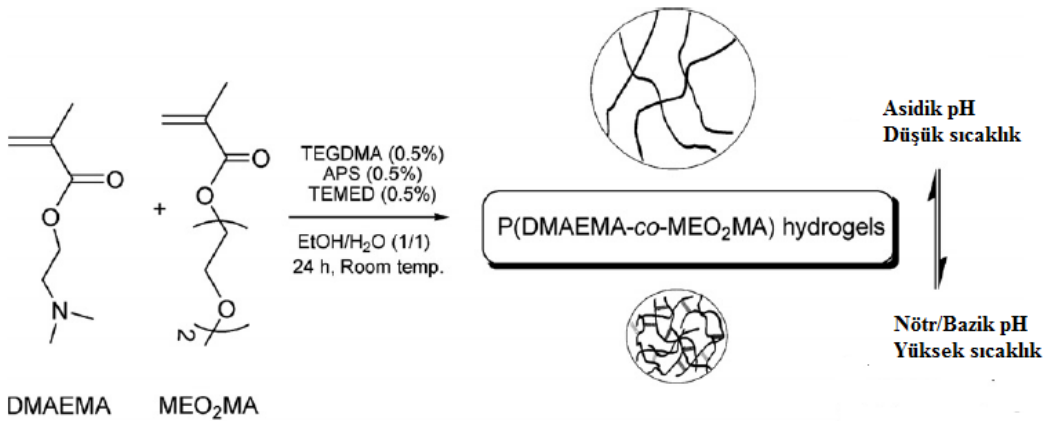
2.12 DMAEMA ile ilgili yapılan çalışmalar

Yürütülen projede amfifilik kopolimerlerin etil 2-bromoizobütirat, dimetil aminoetil metakrilat (DMAEMA) ve propilen glikol metakrilatın (PPGMA) bir dizi kopolimer sentezleri yapılmış ve gen tranfeksiyon verimi rapor edilmiştir. Bu kopolimer ATRP metodu ile kolayca sentezlenmiştir. PPGMA'nın içindeki hidrofobik kısım ile katyonik ve hidrofilik olan PDMAEMA, anyonik DNA ile kompleksleşmiş ve hücreyi duyarlı hale getiren bir ilaç gibi polyplex oluşturmuştur. Sentezlenen bu katyonik poli(DMAEMA-ko-PPGMA) polimerlerinin DMAEMA'ya göre daha az toksik olduğu kanıtlanmıştır. Elde edilen başka bir sonuçta PDMAEMA-ko-PPGMA/DNA polyplexinin gen tranfeksiyon veriminin PDMAEMA'dan daha iyi olduğudur. Bu kapsüllü ilaç kopolimerlerinin gen tranfeksiyon verimlerini kapsüller daha da arttırmıştır. Bu kopolimerler gen aktarımı içinde mükemmel görünmektedirler (Loh *et al.* 2013).



Şekil 2.22 DMAEMA ve PPGMA' nın kopolimer sentezi

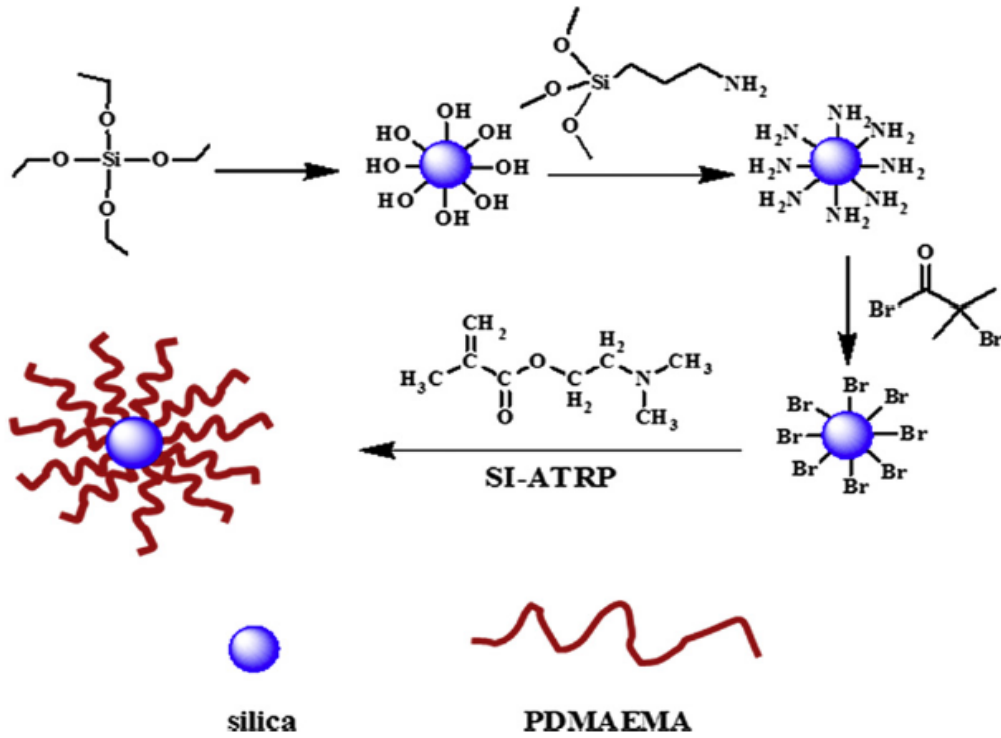
Başka bir çalışmada 2-(2-metoksietoksi)etil metakrilat (MEO₂MA) ve düşük oranda N,N dimetil aminoetil metakrilat (DMAEMA) serbest polimerizasyonu ile yüksek su tutucu, PH ve sıcaklığa duyarlı hidrojeller sentezlenmiştir.



Şekil 2.23 DMAEMA ve MEO₂MA monomerlerinden kopolimer sentezi

Biyolojik olarak uyumlu olan MEO₂MA düşük sıcaklıkta termo duyarlılık sağlamıştır. Öte yandan DMAEMA birimleri iyonize amino grupları ve hidrofobik kısımlar içermektedir. Bu nedenle iki monomer kombinasyon reaksiyonlarında pH ve sıcaklık ayarlanabilir. Bunun şişme kapasitesine, iyonik kuvvet ve monomerlerin bileşimine bağlı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte bazik pH'larda amino grupları dolu değildir ve yine bazik pH'ta düşük şişme kapasitesi ve dar termal birim geçişleri elde edilmiştir. Sonuç olarak DMAEMA miktarının artması, dengede poli(MEO₂MA-ko-DMAEMA) kopolimerleri, nötr poli(MEO₂MA) hidrojellerinden daha fazla şişmeye neden olmaktadır. Kopolimerlerde pH duyarlılığı hidrofobik dengeye bağlıdır. Tepkimede sıcaklığı arttırmak ve MEO₂MA içeriğini arttırmanın pH'ı düşürdüğü tespit edilmiştir. Bu pH ve sıcaklık duyarlılığı çöken hidrofobik kısım, hidrofil durumuna geçtiği için biyomedikal uygulamalar için gelecek vaat etmiştir (Paris and Garrido 2010).

Silika nanopartiküllerin yüzeyine poli(N,N-dimetil aminoetil metakrilat) atom transfer radikalik polimerizasyonu ile aşılanmış ve bunlar sıcaklık ve pH'a duyarlı PDMAEMA fırçalar (silika-g-PDMAEMA) olarak tanımlanmıştır.



Şekil 2.24 Silika-g-PDMAEMA'nın ATRP başlatıcılığında sentezi

Elde edilen örnekler; ^1H NMR, transmisyon elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu ve termogravimetrik analiz ile karakterize edilmiştir. Bunların molekül ağırlıkları ve moleküler ağırlık dağılımları silis içerikli asitle yıkandıktan sonra jel geçirgenlik kromatografisi ile analiz edilmiştir. Fırçanın kalınlık ve duyarlılık davranışları sistematik olarak incelenmiştir. Dinamik ışık saçılım (DLS) sonuçları fırça kalınlığının DMAEMA, başlatıcı, THF konsantrasyonu ve polimerizasyon süresi değiştirilerek kontrol edilebilir olduğu gözlenmiştir. DLS' ye göre, PDMAEMA fırçalarının pH' ının düşürülmesi kritik çözelti sıcaklığını daha yüksek bir sıcaklığa kaydırır. Geçiş sıcaklığı yukarıda tutulduğu zaman silika-g-PDMAEMA nanopartikülleri kümeler halinde toplanır ve soğutma işlemi esnasında parçalanır. Ayrıca ısıtma/soğutma aşamasının artması toplanma ve parçalanma sıcaklıklarını azaltmıştır. Öte yandan sabit bir pH değerinde moleküler ağırlık $13,6 \times 10^4$ ' ten $23,1 \times 10^4$ g/mol' e artmıştır. Poli(2-metakriloiloksi etil trimetilaminyum iyodür) (PMETAI) fırçalarda ele alınmıştır. Silika-g-PMETAI nanopartikül hidrodinamik yarıçapı; iyonik kuvvet arttıkça, tuz giriş/çıkışının etkisi ile azalmıştır. Bu duyarlı PDMAEMA fırçalar yeni yüzeylerde kullanılabilir olduğu görülmüştür. Bunlar sıvı kromatografi uygulamaları ile mikroakışkanlar, sensörler ve antibakteriyel malzemelerdir (Dong *et al.* 2012).

Yürütülen başka bir projede N-vinil karbazol (PNVC) (M_1) ve N,N-dimetil aminoetil akrilat (DMAEMA) (M_2) toluen ya da DMF içerisinde $60\text{ }^\circ\text{C}$ ' de, AIBN başlatıcı olarak kullanılmış ve serbest radikalik polimerizasyonla kopolimerler elde edilmiştir. Her iki monomer için monomer reaktivite oranları tespit edilmiştir. Kelen-Tüdös metodu kullanılarak yapılan araştırma sonucunda;

$$r_1 = 0,52 \pm 0,05$$

$$r_2 = 0,56 \pm 0,05 \text{ (toluen içerisinde elde edilen sonuç)}$$

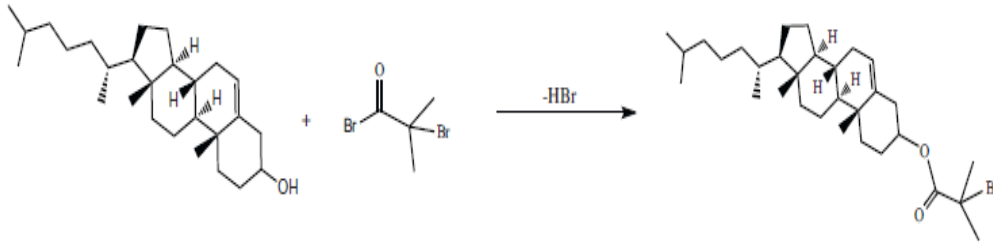
$$r_1 = 0,04 \pm 0,04$$

$$r_2 = 0,18 \pm 0,03 \text{ (DMF içerisinde elde edilen sonuç)}$$

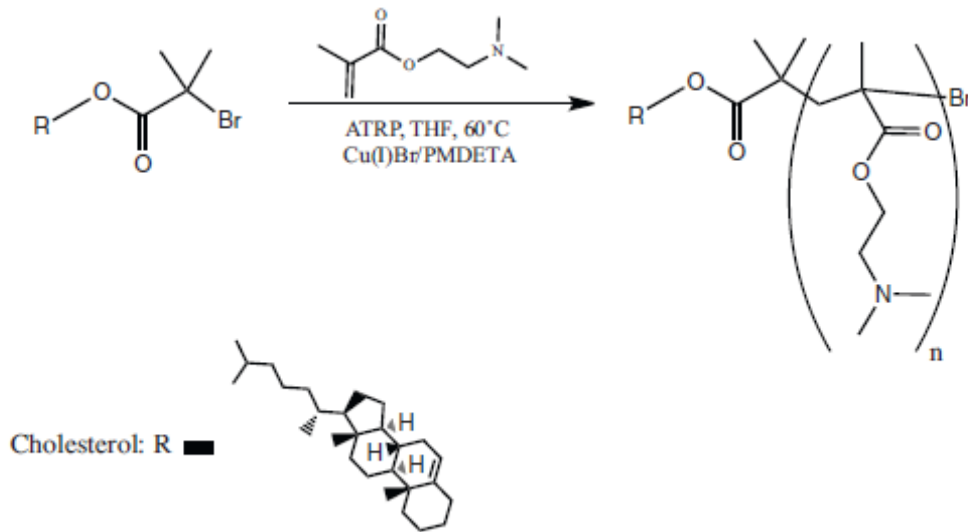
DMAEMA ve NVC monomerleri ile hazırlanan kopolimerler için seçilen çözücü toluen olmuştur. Çünkü toluen güçlü polar ve elektron verici bir çözücüdür.

Toluen içerisinde hazırlanan kopolimerler; UV, ¹H-NMR spektroskopisi, viskozite, moleküler ağırlık ölçümleri ve camsı geçiş sıcaklığı belirlendi. Spektrumlarda karakteristik bantların oluştuğu gözlenmiştir. Çözücünün kopolimer kompozisyonuna etkisi araştırılmıştır. NVC monomerlerinin suda çözündüğü ve homopolimerlerinin düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür (Sideridou and Seretoudi 1999).

Lipozom komplekslerinin gelişimi için yapılan araştırmada ökaryotik hücrelerde PLC (polimer lipozom kompleksi) değerlendirilmesi yapılmıştır. Atom transfer radikalik polimerizasyonu (ATRP) yoluyla poli(N,N-dimetilaminoetil metakrilat) (PDMAEMA) kullanılarak polimerler elde edilmiştir.



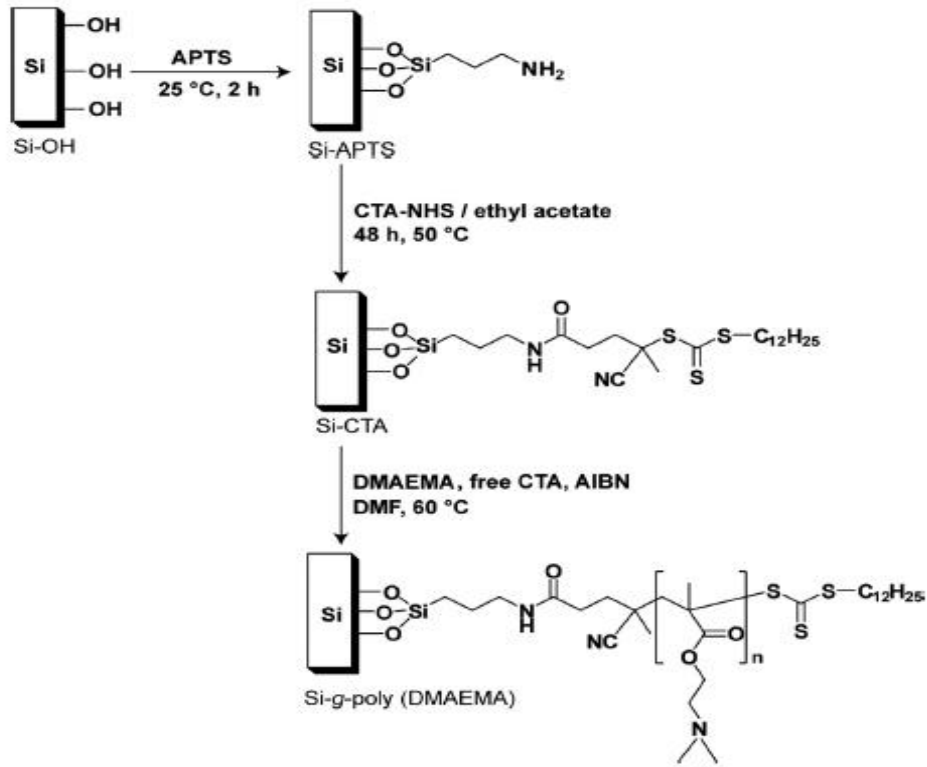
Şekil 2.25 Kolesterol-2-bromoizobütirat sentezi (CHO-Br)



Şekil 2.26 DMAEMA ile atom transfer radikal polimerizasyonu

PDMAEMA ve CHO-PDMAEMA sentezinde lesitin lipozomları (LEC) ile PLC' ler birleştirilmiştir. Lipozomlar uyarıcı olarak kullanılmıştır. %5, %10 ve %20' lik polimer/lipit oranları incelenmiştir. Yapılan deneylerde CHO kovalent bağı PLC' yi güçlü stabile etmiştir. %5 CHO-PDMAEMA ve LEC ile hazırlanan polimerin 37 °C' de pH'ının 7 olduğu görüldü ve Raw 264,7 ve Caco-2/TC7 hücreleri içinde verimli bir birleşme görülmüştür. Ayrıca analiz sonuçlarına dayanarak PLC'nin toksisitesinin olmadığı söylenmiştir (Alves *et al.* 2013).

Yüksek yoğunluklu (2-dimetilaminoetil metakrilat) Si-CTA yüzeyinde zincir transfer polimerizasyonu ile AIBN kullanılarak poli(DMAEMA) fırçalar imal edilmiştir. Poli(DMAEMA) üretim süreci, su temas açılırları, kızılötesi spektroskopisi, X ışını spektroskopisi ve atomik kuvvet mikroskobu izlenmiştir.



Şekil 2.27 Si-CTA yüzeyinden DMAEMA ile RAFT polimerizasyonu

Kinetik çalışmalarda poli(DMAEMA) film kalınlığı arttıkça polimerizasyon süresi doğrusal olarak artmıştır. Bu fırçaların molekül ağırlığı da jel geçirgenlik kromatografisi ile ölçülmüştür. Yapılan deneyler poli(DMAEMA) fırçaların DNA adsorpsiyonu düzenlemede, enzimler ve polianyonik ilaçlarda kullanılabileceği anlaşılmıştır (Zengin *et al.* 2013).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzemeler çeşitli ebatlarda olmak üzere; beherler, büretler, huniler, damlatma hunileri, ayırma hunileri, erlenmayerler, balonlar, geri soğutucular, kılcal borular, pipetler.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar ile manyetik balıklar.
- Sıcaklık ölçümleri için; için -10 ile 200 °C arasını gösteren termometre.
- Soğutucu olarak; su-buz banyosu ve buzdolabı.
- Isıtıcı olarak; su ve yağ banyosu, ısıtıcılı mantolar.
- Spor
- Kıskaç
- Süzgeç kağıdı
- Çözücüyu uzaklaştırmak için; vakum pompası ve evaporatör.

3.1.2 Kullanılan Kimyasallar

- 4-florobenzil bromür
- N,N –dimetilaminoetil metakrilat
- Sodyum metakrilat
- Potasyum karbonat (K_2CO_3)
- Asetonitril (CH_3CN)
- Azobisisobütironitril (AIBN)
- 1,4-Dioksan
- Etil alkol
- Heksan
- Azot gazı (N_2)
- Benzen (C_6H_6)

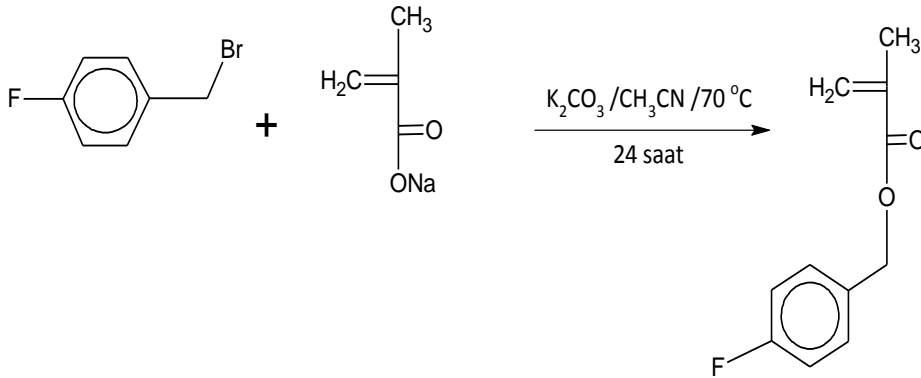
3.1.3 Kullanılan Cihazlar

- $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$: BRUKER GmbH DPX-400, 400 Mhz yüksek performanslı FT-NMR spektrometre Gazi Osman Paşa Üniversitesi (Tokat).
- DSC: Shimadzu DSC-60H marka cihaz kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- Elementel analiz Cihazı, Afyon Kocatepe Üniversitesi.

3.2 Sentez

3.2.1 4-florobenzil metakrilat (FBM) monomerinin sentezi

Monomer sentezi için, 100 mL' lik iki boyunlu bir deney balonuna potasyum karbonat (K_2CO_3) (0,0286 mol; 3,95 gram) ve üzerine çözücü olarak asetonitril (60 mL) konuldu. Ardından 4-florobenzil bromür (0,026 mol; 5,15 mL), sodyum metakrilat (0,0286 mol; 3,11 gram) ilave edildi. Sıcaklığı kontrol etmek için balona termometre takıldı ve sıcaklık $70\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kalacak şekilde 24 saat bekletildi. Reaksiyon sonlandıktan sonra karışım dietil eterle üç kez eksakte edilerek, çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen katı monomer kristallenmeye bırakıldı. %75 verim elde edildi.

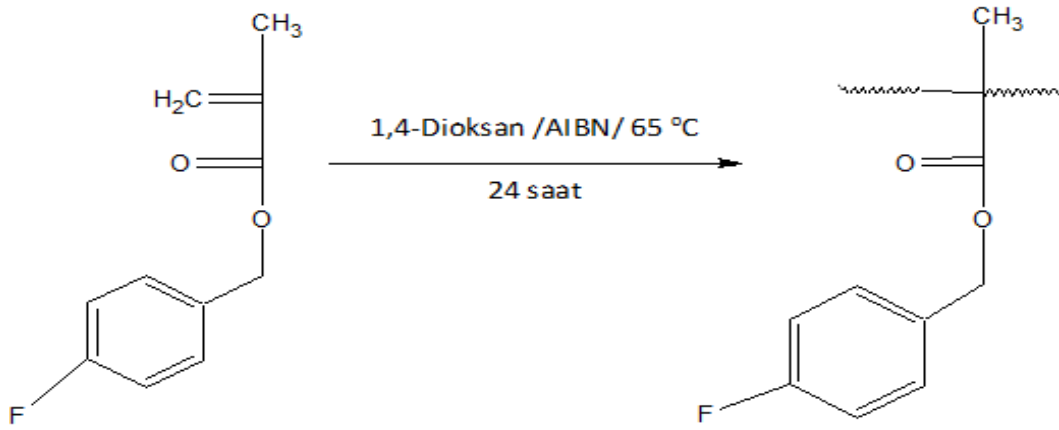


Şekil 3.1 FBM monomer sentezi

3.2.2 FBM homopolimerinin sentezi

Bir polimerizasyon tüpüne FBM monomerinden 1 gram alınarak üzerine 3 mL 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı

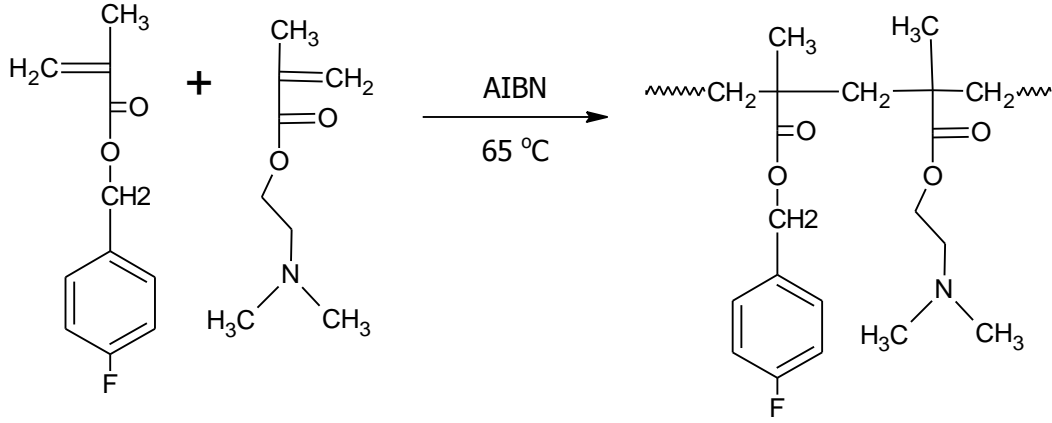
olarak kullanılan monomerin %1' i oranında 0,01 gram azobisisobütironitril(AIBN) kullanıldı. Tüpteki oksijeni uzaklaştırmak için çözeltiliye 5 dakika süre ile azot gazı gönderildi. Daha önceden hazırlanan 65 ± 1 °C sıcaklığındaki yağ banyosunda polimerizasyon tüpü 24 saat bekletildi ve radikalik polimerizasyon gerçekleştirildi. Polimerizasyon sonunda çözelti vizkozitesinde artış gözlemlendi. Oluşan polimer alkolde çöktürüldü ve süzüldü. Saflaştırma amacıyla polimer diklorometanda iki kez çözüp çöktürülmek suretiyle saflaştırıldı. Sonra polimer 24 saat süre ile vakumlu etüvde kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.2 Poli(FBM) homopolimerinin sentezi

3.2.3 Poli(FBM-ko-DMAEMA) kopolimerinin sentezi

FBM ve DMAEMA monomerlerinden farklı miktarlarda alınarak değişik kopolimerler hazırlandı. Alınan monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları çizelge 5.1.' de verilmiştir. Çizelge 5.1' de verilen miktarlar kullanılarak 6 değişik kopolimer hazırlandı. FBM ve DMAEMA monomerleri polimerizasyon tüpüne konuldu. Monomer miktarının kütlece % 2' si kadar AIBN başlatıcısı ve ortamdaki monomer miktarının üç katı kadar benzen çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinden 5 dakika azot gazı geçirilip 65 °C sıcaklığa ayarlı yağ banyosunda polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Polimerizasyon bittiğinde kopolimerler heksanda çöktürüldü. Saflaştırma işleminden sonra vakumlu etüvde kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.3 Poli(FBM-ko-DMAEMA) sentezi

Çizelge 3.1 Hazırlanan kopolimerlerin bileşimleri

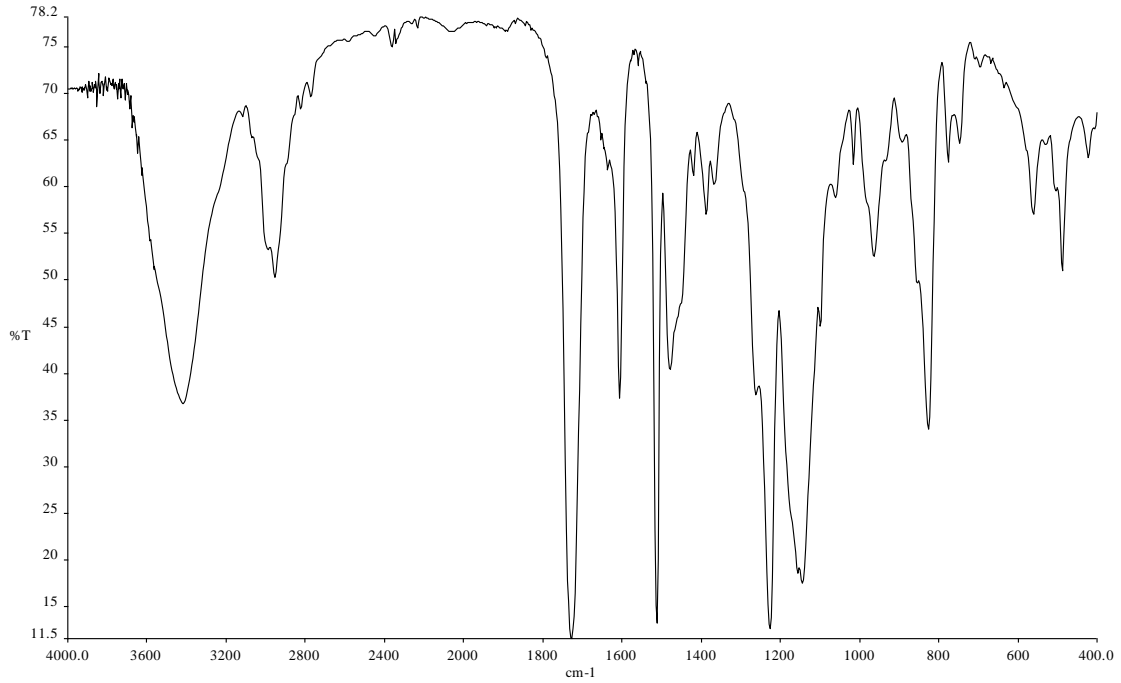
FBM (%)	DMAEMA (%)	Benzen (mL)	AIBN (g)
%20	%80	5,07	0,03
%30	%70	5,10	0,03
%40	%60	5,26	0,03
%50	%50	5,30	0,03
%65	%35	4,26	0,02
%80	%20	4,32	0,02

4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

4.1.1 FBM Monomerinin Karakterizasyonu

FBM monomerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup, Şekil 4.1'de görülmektedir.



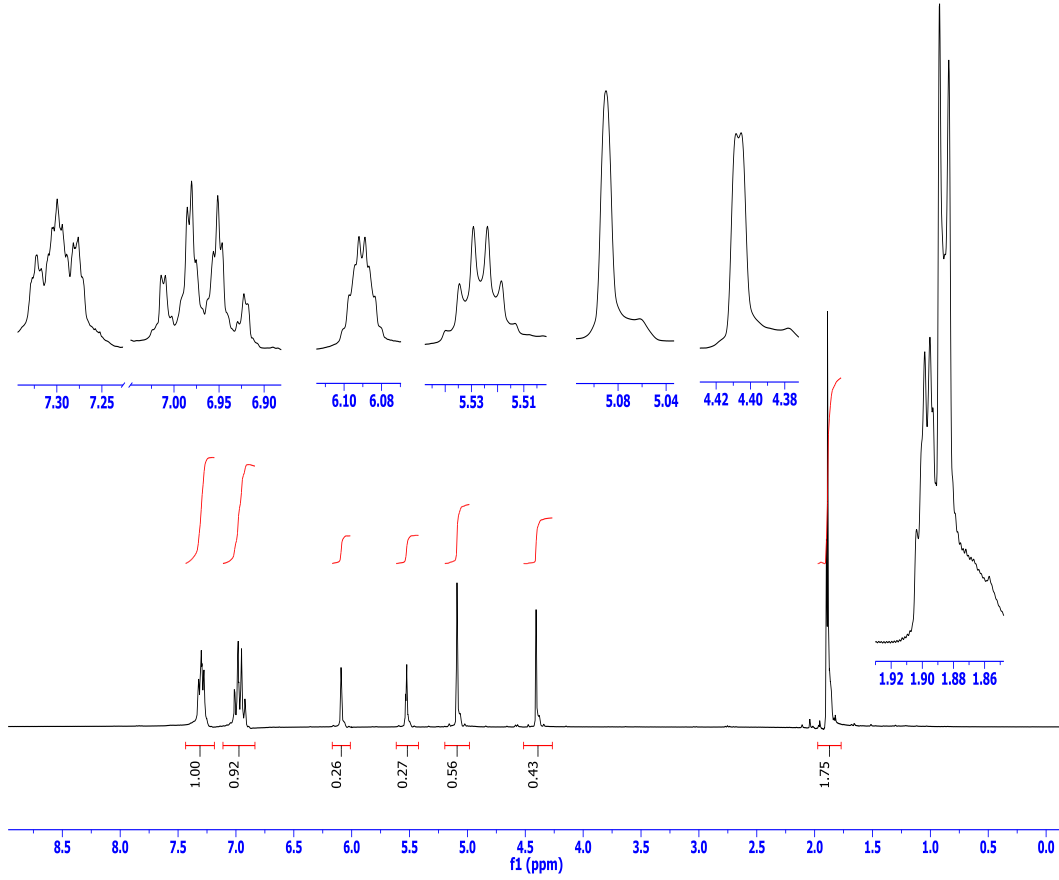
Şekil 4.1 FBM Monomerinin FTIR Spektrumu

Monomere ait FTIR Spektrumunda karakteristik piklerin değerlendirmesi şöyledir;

- 1635 cm^{-1} ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$) gerilme titreşim bandı
- 1730 cm^{-1} ($\text{O}=\text{C}-$) gerilme titreşim bandı
- 2992 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 1600 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimi

1635 cm^{-1} 'de görülen $-\text{C}=\text{C}-$ gerilme titreşim bandları monomerdeki en karakteristik pik olup monomerin sentezlendiğini gösteren en önemli piktir.

Aşağıda FBM monomerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir.



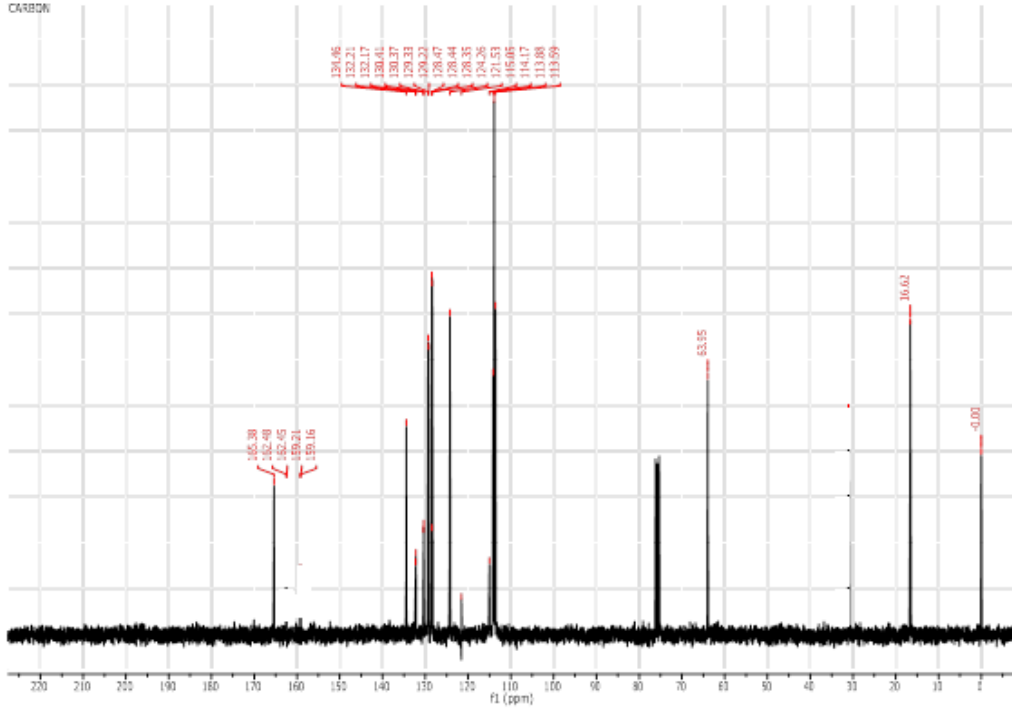
Şekil 4.2 FBM monomerine ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

NMR spektrumlarının değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir;

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm): 1,9(-CH₃), 6,8-7,4 (4H, ArH), 5,2 (2H, OCH₂), 5,6-6,2 (2H, CH₂=,)
4,4 (çözücü içerisindeki D₂O).

Monomerin oluştuğuna dair en önemli pikler 5,6 ve 6,3 ppm de çıkan olefenik karbonlara ait piklerdir.

FBM monomerine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu Şekil 4.3' te görülmektedir.



Şekil 4.3 FBM Monomerine ait ^{13}C -NMR spektrumu

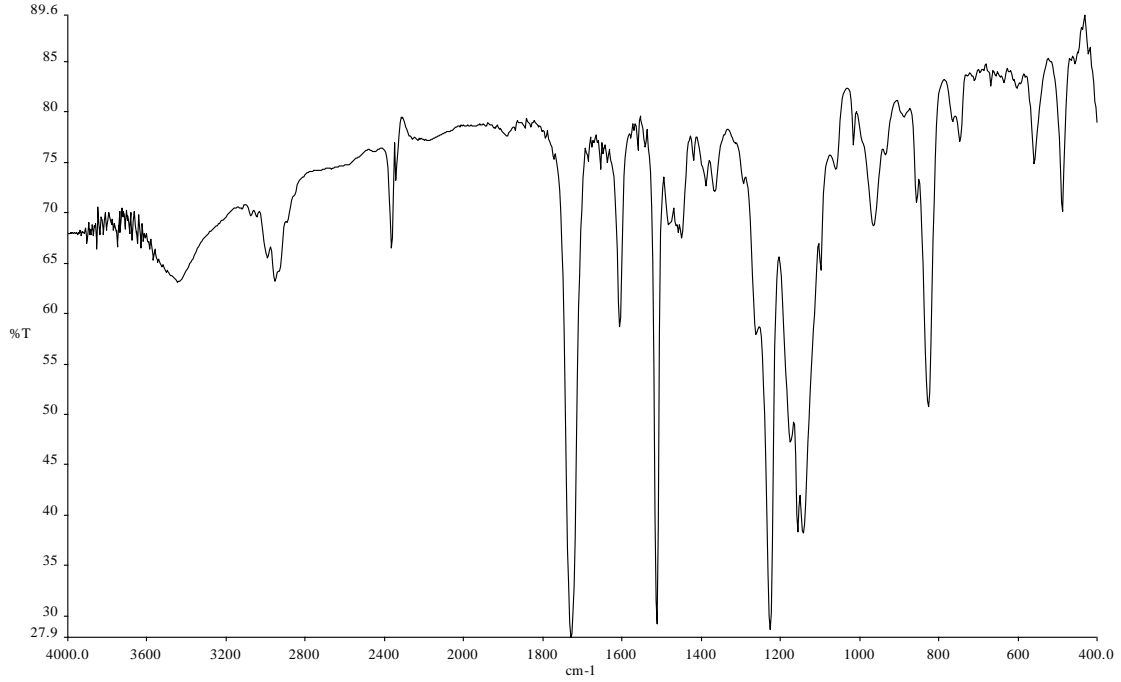
Spektruma ait değerlendirmeler aşağıda verilmiştir.

^{13}C -NMR (δ ppm): 165 (C=O), 123 ($=\text{CH}_2$), 110-135 (Ar-C and C=), 65 (OCH_2), 20 ($-\text{CH}_3$).

Şekilde görüldüğü üzere ^{13}C NMR pikleri moleküler yapıyla tam bir uyum içindedir.

4.1.2 Poli(FBM)' nin Karakterizasyonu

FBM homopolimerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup Şekil 4.4' te görülmektedir.



Şekil 4.4 FBM Homopolimerinin FTIR Spektrumu

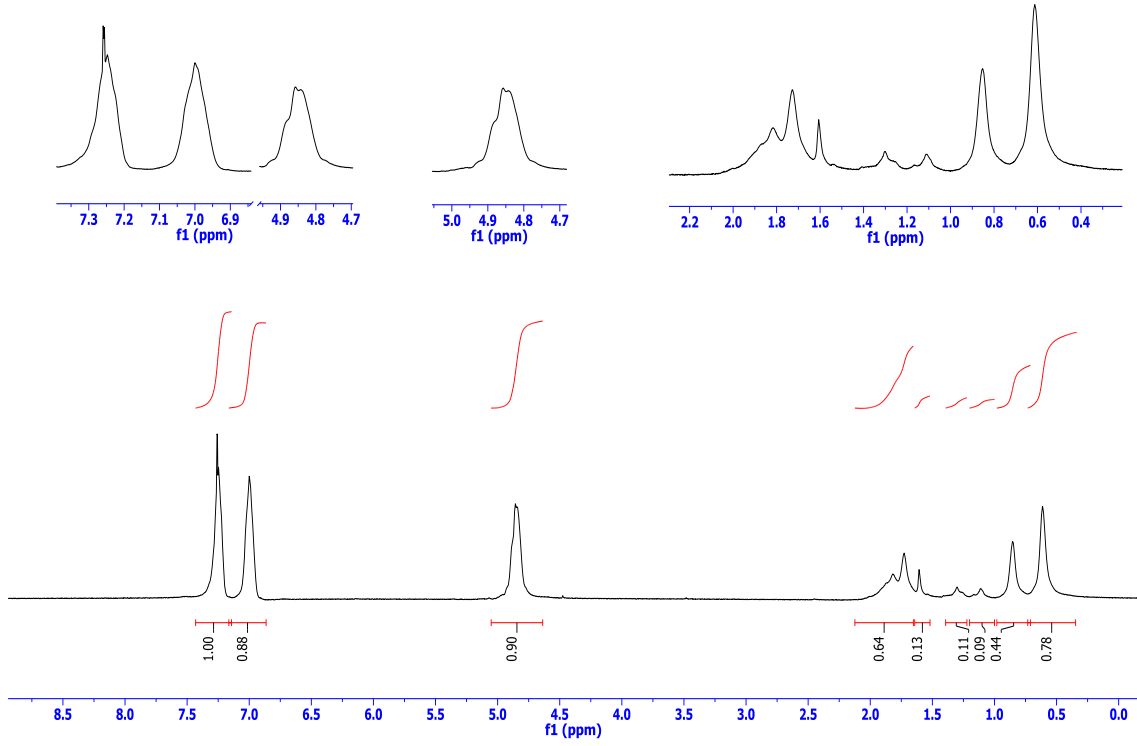
Homopolimerin FTIR Spektrumunun değerlendirmesi şöyledir;

Karakteristik pikler:

- 2990 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 1740 cm^{-1} ester karbonili gerilme titreşimi
- 3100 cm^{-1} Aromatik CH gerilim titreşim bandı
- 1600 cm^{-1} Aromatik C-H gerilme titreşimleri

FTIR' de monomere ait 1635 cm^{-1} ' de görülen -C=C- gerilme titreşim bandının ortadan kaybolması polimerin sentezlendiğine dair en önemli göstergedir.

Aşağıda FBM homopolimerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir.

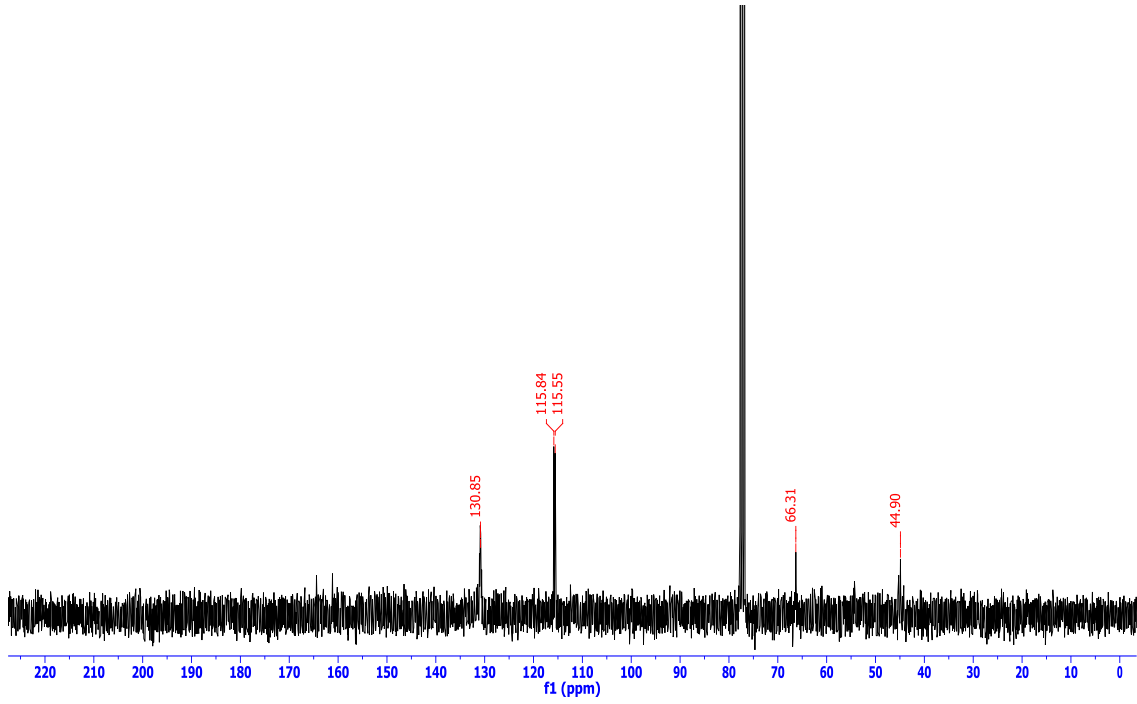


Şekil 4.5 FBM Homopolimerinin ¹H-NMR Spektrumu

¹H-NMR değerlendirmesi aşağıdadır.

¹H-NMR (δ ppm): 6,8-7,4 (4H, ArH), 4,8 (2H, OCH₂), 0,3-2,0 (5H, ana zincirdeki CH₃ ve CH₂ protonları). Spektrumda olefenik hidrojenlere ait piklerin kaybolması polimerin oluştuğunun en önemli kanıtıdır.

Poli(FBM)'ye ait ¹³C-NMR spektrumu şekil 4.6' da görülmektedir.



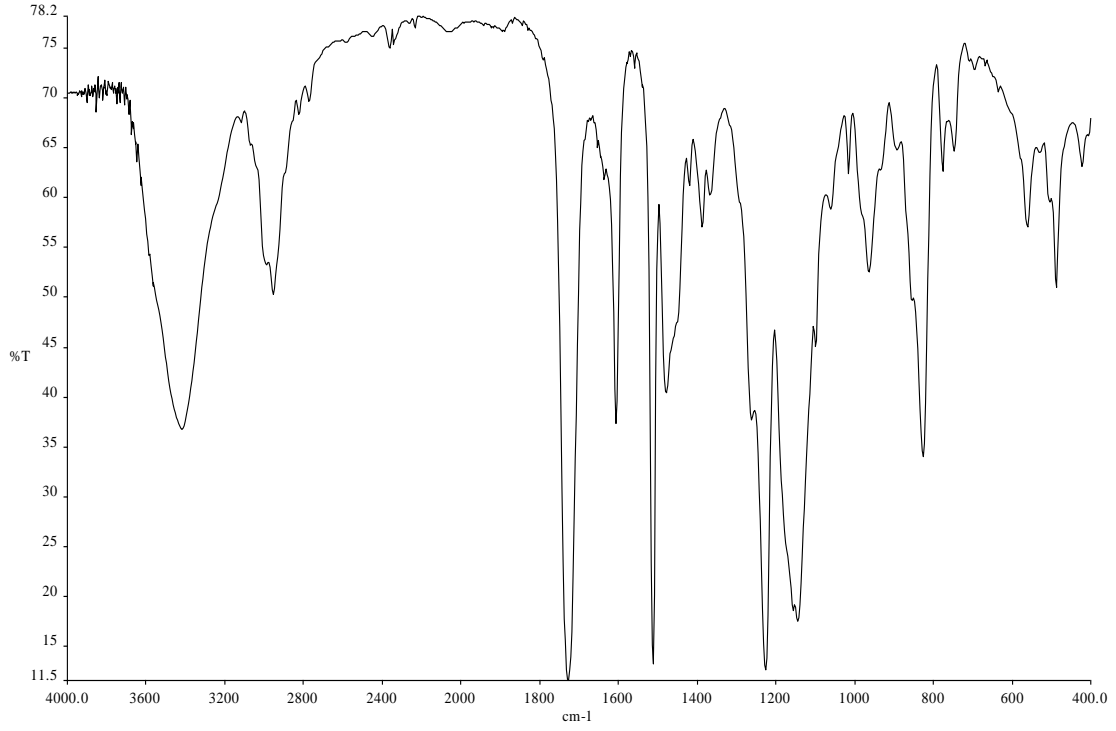
Şekil 4.6 FBM Homopolimerinin ^{13}C -NMR Spektrumu

^{13}C -NMR değerlendirmesi aşağıdadır.

^{13}C -NMR (δ ppm): 165 (C=O), 116-165 (Ar-C), 65 (OCH₂), 44,46 (Ana zincirdeki C, CH₂ ve CH₃ karbonları).

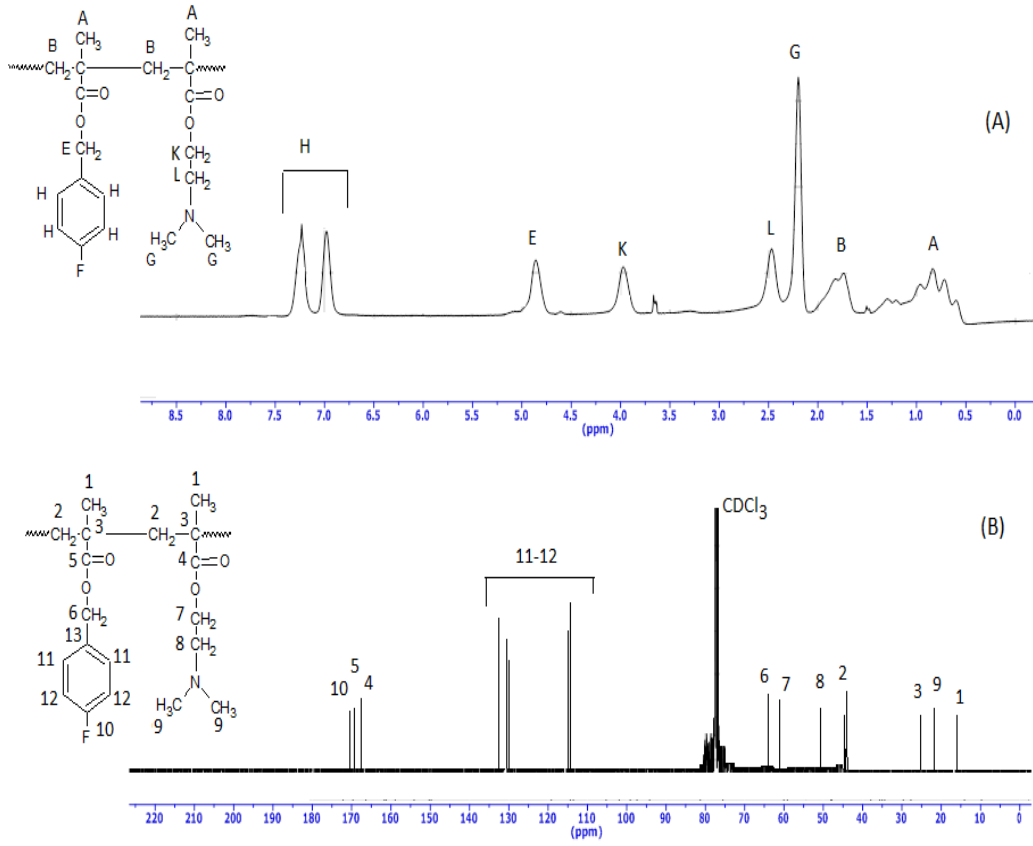
4.1.3 Kopolimerin Karakterizasyonu

Kopolimerler FTIR, ^1H ve ^{13}C NMR teknikleri kullanılarak sentezlenmiştir. Şekil 6.7’ de Poli(FBM-ko-DMAEMA) (0,53:0,47) kopolimerine ait FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda 1742 cm^{-1} bölgesinde görülen pik ester karbonil titreşimini, 3090 cm^{-1} deki pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2900 cm^{-1} deki pikler ise alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir.



Şekil 4.7 Poli(FBM-ko-DMAEMA) (0,53:0,47) Kopolimerinin FTIR Spektrumu.

Şekil 4.8'de Poli(FBM-ko-DMAEMA) (0,53:0,47) kopolimerine ait ^1H (a) ve ^{13}C (b)-NMR spektrumları görülmektedir. Piklerin değerlendirilmesi şekil üzerinde verildiği gibidir.



Şekil 4.8 Poli(FBM-ko-DMAEMA) (0,47:0,53) Kopolimerinin ¹H-NMR (a) ve ¹³C-NMR (b) Spektrumları

Şekil 4.8’ de de görüldüğü gibi kopolimer birimlerine ait pikler kopolimer yapısıyla tam bir uyum içindedir.

4.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

4.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerinin elementel analizlerinden bileşimleri belirlendi. DMAEMA monomeri bir azot atomu içermektedir. % N oranından yararlanarak kopolimer bileşimindeki FBM ve DMAEMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı.

Azot sadece DMAEMA monomerinin yapısında bulunduğundan kopolimerdeki azot miktarı ölçülerek DMAEMA monomerinin kopolimerdeki miktarı bulunabilir.

Çizelge 3.2 Sentezlenen poli(FBM-ko-DMAEMA) kopolimerlerinin başlangıç monomer karışımları bileşim oranları ve dönüşümleri

Örnek	Karışım (mol oranı)		Dönüşüm (%)	N (%)	Bileşim (mol oranı)	
	FBM	DMAEMA			FBM	DMAEMA
1	0,80	0,20	9,50	2,31	0,70	0,30
2	0,65	0,35	8,50	3,23	0,58	0,42
3	0,50	0,50	9,90	3,85	0,50	0,50
4	0,40	0,60	9,30	4,08	0,47	0,53
5	0,30	0,70	9,25	4,47	0,42	0,58
6	0,20	0,80	8,90	5,00	0,35	0,65

$$\%N=2,31$$

Azotun Atom-g. Miktarı

1 Atom-g. Azot	14 g. ise
X	2,31 g.

$$X=0,165 \text{ atom-g.}$$

1 mol DMAEMA monomeri	1 Atom-gr Azot içerirse
X	0,165Atom-g Azot içerir

$$X=0,165 \text{ mol DMAEMA monomeri.}$$

$$\text{DMAEMA monomerin gram miktarı} = 0,165 \times 157 = 25,905 \text{ g.}$$

$$\text{FBM monomerinin gram miktarı} = 100 - 26,00 = 74,00 \text{ g}$$

$$\text{FBM' nin mol sayısı} = 74,00 / 179 = 0,414 \text{ mol.}$$

$$\% \text{DMAEMA monomeri} = (0,165 / 0,579) \times 100 = 30$$

$$\% \text{FBM monomeri} = 100 - 30 = 70$$

Diğer kopolimer örnekleri içinde aynı hesaplama yöntemi kullanılarak kopolimerdeki FBM ve DMAEMA birimlerinin miktarları hesaplandı. Bulunan sonuçlar tablo 4.1' de verilmiştir.

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tüdos ve Finemann-Ross parametreleri hesaplandı. Bulunan değerler çizelge 4.1' de görülmektedir. Poli(FBM-ko-DMAEMA) kopolimeri için ilgili parametreler aşağıda verilen formüllerle şu şekilde hesaplanmıştır:

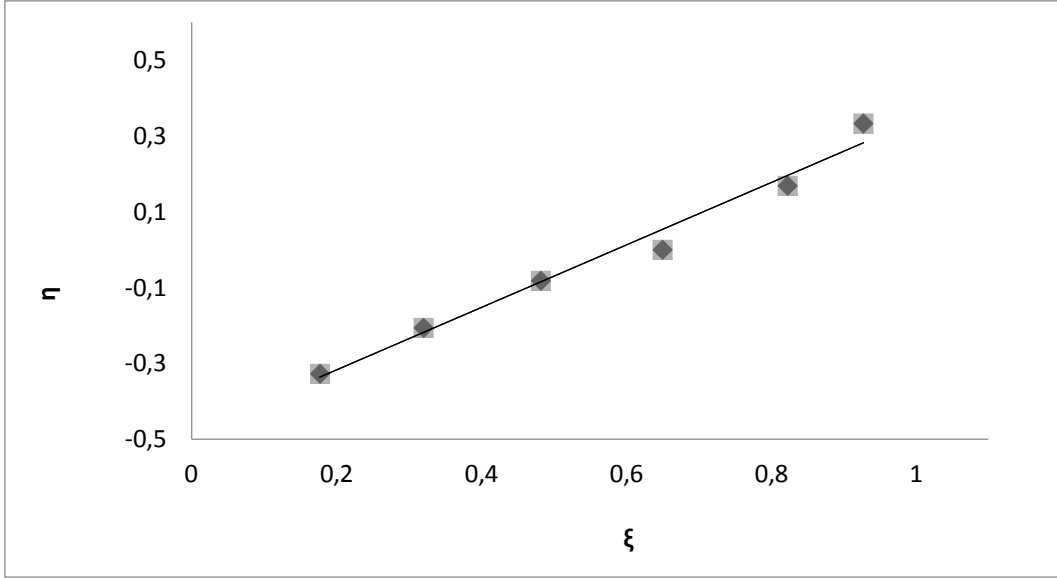
$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{m_1}{m_2}, & F &= \frac{M_1}{M_2}, & H &= \frac{F^2}{f}, & G &= \frac{F(f-1)}{f} \\ \alpha &= \sqrt{H_{\text{MAX}} \cdot H_{\text{MIN}}}, & \varepsilon &= \frac{H}{H+\alpha}, & \eta &= \frac{G}{H+\alpha} \end{aligned} \right\}$$

Çizelge 4.1 Poli(FBM-ko-DMAEMA) Sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös Parametreleri

	F	F	G	H	η	ε
1	4,0000	2,3333	2,2857	6,8571	0,3333	0,9272
2	1,8571	1,3810	0,5123	2,4975	0,1687	0,8227
3	1,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,6500
4	0,6667	0,8868	-0,0850	0,5012	-0,0820	0,4821
5	0,4286	0,7241	-0,1630	0,2536	-0,2060	0,3202
6	0,2500	0,5385	-0,214	0,1161	-0,3270	0,1773

$$\alpha = (H_{\text{max}} \cdot H_{\text{min}})^{1/2} = 0,5384$$

Bu verilerden yararlanarak (ε - η) grafiği elde edilmiş olup ve Şekil 6.9' da verilmiştir.



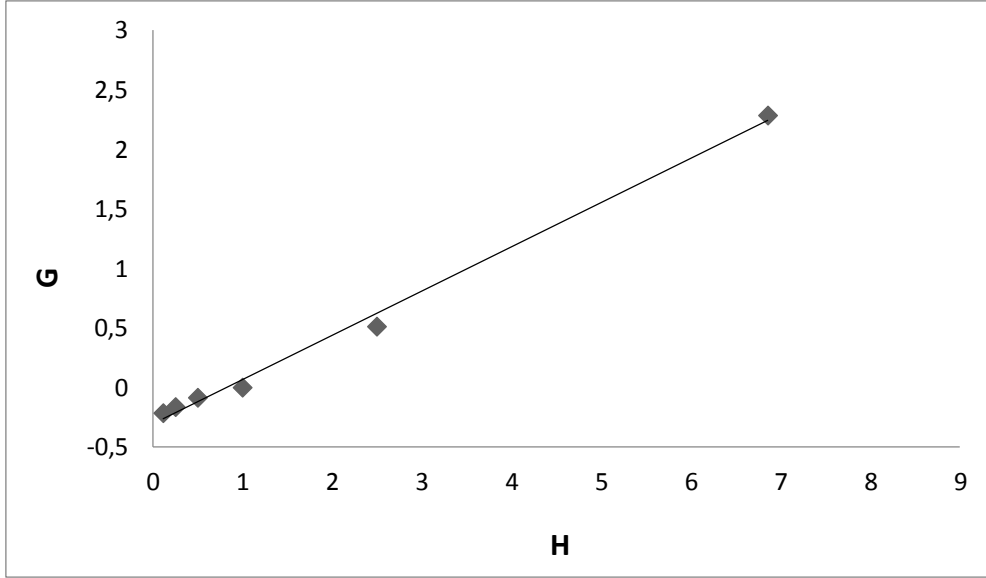
Şekil 4.9 Poli(FBM-ko-DMAEMA) Kopolimer Sistemi İçin (ε -η) Grafiği

Kelen-Tüdös parametrelerinden (η)' ye karşılık (ε) grafiği çizildiğinde $\eta = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha}) \cdot \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha}$ denkleminde göre bir doğru denklemi elde edilir. Doğru denkleminde yararlanılarak monomer reaktiflik oranları hesaplandı. Kelen-Tüdös yöntemi ile hesaplanan monomer reaktiflik oranları;

FBM monomeri için $r_{FBM}=0,37$

DMAEMA monomeri için $r_{DMAEMA}=0,11$ olarak bulunmuştur.

Hesaplanan G ve H değerleri grafiğe geçirilerek (G) değerine karşı (H) grafiği çizilerek, Finemann-Ross (F-R) yöntemi ile monomerlerin reaktiflik oranları hesaplandı. G-H grafiği Şekil 4.10' da verilmiştir.



Şekil 4.10 Poli(DMPAMA-ko-POEMO) Sistemi İçin (G-H) Grafiği

Hesaplanan G değerleri ile H değerleri grafiğe geçirildiğinde $G=Hr_1-r_2$ ifadesine göre bir doğru elde edildi. Bu doğru denkleminde yararlanılarak monomer reaktivite oranları belirlendi. F-R metoduyla hesaplanan reaktivite oranı;

FBM monomeri için $r_{FBM}=0,34$

DMAEMA monomeri için $r_{DMAEMA}=0,09$ olarak bulunmuştur.

Her iki yöntemle hesaplanan $r_1.r_2$ değerleri 0,04 ve 0,03' tür. Bu durumda bu monomer karışımları ideal ($r_1.r_2=1$) ve seçenekli ($r_1.r_2=0$) kopolimerizasyon arasında olup seçenekliye daha yakın davranış gösterirler. Bu durumda bu kopolimer türünün alternatif eğilimli olduğu görülmektedir. FBM' nin reaktivite oranı ortalama ($r_{1ort.}=0,35$) ve DMAEMA' nın reaktivite oranı ortalama ($r_{2ort.}=0,095$)' dir. Buradan FBM monomerinin daha aktif olduğu sonucuna varılabilir ve bu yüzden kopolimer, FBM bakımından daha zengindir. Bu durum DMAEMA yan dalında bulunana metil gruplarının oluşturduğu sterik etkinin, DMAEMA monomerinin FBM uçlu radikallere katılmasını engellediği şeklinde yorumlanabilir.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında öncelikle flor grubu ihtiva eden bir monomer (FBM) sentezlenmiştir. Bu amaçla çıkış maddesi olarak 4-florobenzil bromür ve sodyum metakrilat kullanılmıştır. Tepkime mekanizması olarak bir yer değiştirme tepkimesi üzerinden monomer sentezlenmiştir. Elde edilen monomer, FTIR ve NMR gibi spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Monomerin olduğu IR de 1633 cm^{-1} civarlarında çıkan (C=C) gerilme titreşim piklerinden anlaşılmıştır. Yine $^1\text{H-NMR}$ pikleri incelendiğinde 5-6,5 ppm civarında çıkan ve olefenik hidrojenlere ait olan piklerden anlaşılmaktadır. Monomerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda yapıyla tam bir uyum içindedir. Elde edilen monomer radikalik çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirildi. Polimerleşme tepkimesinde çözücü olarak 1,4-dioksan ve başlatıcı olarak AIBN kullanılmıştır. Polimerin yapısı IR ve NMR gibi spektroskopik metodlarla karakterize edildi. FTIR’ de çift bağlara ait 1635 cm^{-1} de çıkan pikin kaybolması polimerleşmenin en önemli delilidir. Tezin ikinci aşamasında FBM monomeri ile dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA) monomerinin $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ de 1,4-dioksan da 6 farklı oranda serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimerleri sentezlendi. Kopolimerlerin yapısı FTIR ve NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. FTIR de özellikle DMAEMA birimlerine ait 1730 cm^{-1} civarlarında çıkan karbonil piki en karakteristik piktir. Yine $^1\text{H-NMR}$ ’ da FBM birimlerine ait aromatik hidrojenler pikleri 7-8 ppm civarında görülmektedir. Bu pikler kopolimer yapısını karakterize eden en önemli piklerdir. Kopolimer bileşimini belirlemek için DMAEMA biriminde bulunan azot miktarı elementel analizle belirlendi. Kopolimerin reaktivite oranları FR ve KT metodları ile tayin edildi. FBM monomerinin daha reaktif olduğu bu yüzden kopolimerlerin FBM yönünden zengin olduğu sonucuna varıldı. FBM monomerinin $1/r_2$ değerine bakıldığına daha çok kendi monomeri katma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu sonuç literatürdeki sonuçlarla uyum içerisindedir. Ancak DMAEMA monomeri yan dalda bulunan metil grupların sterik etkisi nedeniyle aktifliği azalmakta ve daha çok diğer monomeri katma eğilimi göstermektedir. $r_1.r_2$ değerinin sıfıra yakın olması bu kopolimerizasyon türünün seçenekli olduğunu göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- Akar, A (1981). Polimer Kimyasına Giriş. İTÜ, Fen Edebiyat Fakültesi yayınları, İstanbul,400 s.
- Alves, P., Hugo, A.A., Tymczyszyn, E.E., Ferreira, A.F., Fausto, R., Perez, P.F., Coelho,J.F.J., Simoes, P.N. and Gomez-Zavagli, A. (2013). Effect of cholesterol poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) on the properties of stimuli-responsive polymer liposome complexes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **104**: 254-261.
- Baysal, B (1994). Polimer kimyası. ODTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi yayınları, 442s, Ankara.
- Darvishi, A., Mehr, M.J.Z., Marandi, G.B., Kabiri, K., Bouhendi, A. and Bakhshi, H. (2013). Copolymers of glycidyl methacrylate and octadecyl acrylate: Synthesis, characterization, swelling properties and reactivity ratios. *Designed Monomers and Polymers*. **16**: 79-88.
- Dong, Z., Wei, H., Mao, J., Wang, D., Yang, M., Bo, S. and Ji, X. (2012). Synthesis and responsive behavior of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) brushes grafted on silica nanoparticles and their quaternized derivatives. *Polymer*, **53**: 2074-2084.
- Driva, P., Bexis, P., and Pitsikalis, M. (2011). Radical copolymerization of 2-vinyl pyridine and oligo (ethylene glycol) methyl ether methacrylates: Monomer reactivity ratios and thermal properties. *European Polymer Journal*, **47**: 762-771.
- Erol, İ. “1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Mesitilen Halkaları içeren 1,3,3 Trisüstitüe Siklobütan Ketoetil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Elazığ.
- Erol, İ. ve Arslan, Ö. (2013). Copolymers of novel methacrylic and styrenic monomer based on the thiophene: Synthesis, characterization, monomer reactivity ratios,

- thermal properties and biological activity. *Journal of Biomaterials Science*, **24**: 1198-1218.
- Erol, İ., Poyraz, B., Koroğlu, M.A. ve Çifci, C. (2009). Copolymerization of 2-methyl-N-1,3-tiazole-2-ylacrylamide with glycidyl methacrylate: Synthesis, characterization, reactivity ratios and biological activity. *Journal of Polymer Research*, **16**: 19-28.
- Erol, İ. (2008). Novel methacrylate copolymers with fluorine containing: Synthesis, characterization, reactivity ratios, thermal properties and biological activity. *Journal of Fluorine Chemistry*, **129**: 613-620
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S. (1992). Organik Kimya, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1.Baskı, Ankara, 1170 s.
- Gao, J., Wang, X., Wei, Y. and Yang W. (2006). Synthesis and characterization of a novel fluorine-containing polymer emulsion with core/shell structure. *Journal of Fluorine Chemistry*, **130**: 354-360.
- Günyadın, O. (2008) Elektroaktif ve epoksi fonksiyonel grupları içeren kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Ens.
- Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Karatas, İ. ve Uçan, H.İ (2005). Polimer ve Plastikler Teknolojisi. S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.
- Li, S., Zhank, S., Tong, L., Li, Q., Li, W., Lu, G., Liu, H. And Huang, X., (2009). Perfluorocyclobutyl-based methacrylate monomers: Synthesis and radical polymerization. *Journal of Fluorine Chemistry*, **127**: 282-286
- Loh, X. J., Ong, S. J., Tung, Y. T. and Choo, H. T. (2013). Co-delivery of drug and DNA from cationic dual-responsive micelles derived from poly(DMAEMA-co-PPGMA). *Materials Science and Engineering C*, **33**: 4545-4550.
- Lopez, D.C., Guerra, E.S. and Barcenas, G.L. (2013). Copolymerization of isoprene with polar vinyl monomers: Reactivity ratios, characterization and thermal properties. *European Polymer Journal*, **49**: 1760-1772.

- Lou, P., Koike, Y. and Okomato, Y. (2011). .A novel copolymer of methyl methacrylate with N-pentafluorophenyl maleimide: High glass transition temperature and highly transparent polymer. *Polymer*, **52**: 3560-3564.
- Martinez, G., Sanchez-Chaves, M., Madruga, E.L. and Fernandez-Monreal, C. (2000). Monomer reactivity ratios and microstructural analysis of 2-hydroxyethyl methacrylate-*t*-butyl acrylate copolymers. *Polymer*, **41**: 6021-6026.
- McManus, N.T., Hsieh, G. and Penlidis, A. (2004). Free radical terpolymerization of butyl acrylate/methyl methacrylate and alpha methyl styrene at high temperature. *Polymer*, **45**: 5837-5845.
- Mishra, A. and Daswal, S. (2006). 1-(Bromoacetyl) pyrene a novel photoinitiator for the copolymerization of styrene and methymethacrylate. *Radiation Physics and Chemistry*, **75**: 1093-1100.
- Nanjundan, S., Unnithan, C.S., Selvamalar, C.S.J. and Penlidis, A. (2005). Homopolymer of 4-benzoylphenyl methacrylate and its copolymers with glycidyl methacrylate: synthesis, characterization, monomer reactivity ratios and application as adhesives. *Reactive and Functional Polymers*, **62**: 11-24.
- Nishino, T., Urushihara, Y., Meguro, M. and Nakamae, K. (2005). Surface properties and structure of diblock copolymer and homopolymer with perfluoroalkyl side chain. *Journal of Colloid and Interface Science*, **283**: 533-538
- Pal, S., Banoth, B., Rahithya, G., Dhawan, A. and De, P. (2012). Copolyperoxides of 2-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate with methyl methacrylate and styrene; Synthesis, characterization, thermal analysis, and reactivity ratios. *Polymer*, **53**: 2583-2590.
- Paris, R. and Quijada-Garrido, I. (2010). Temperature- and pH-responsive behaviour of poly(2-(2-methoxyethoxy)ethylmethacrylate-co-N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) hydrogels. *European Polymer Journal*, **46**: 2156-2163.
- Patel, M.V., Dolia, B.M., Patel, J.N. and Patel, R.M. (2005). Synthesis and characterization of novel acrylic copolymers: Determination of monomer

reactivity ratios and biological activity. *Reactive and Functional Polymers*, **65**: 195-204.

Raihane, M. and Ameduri, B. (2006). Radical copolymerization of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate with cyano compounds for dielectric materials: Synthesis and characterization. *Journal of Fluorine Chemistry*, **127**: 391-399

Saçak, M. (2004). “ Polimer Kimyası”, Gazi kitabevi yayımları, 2. Baskı, 524s. Ankara.

Sideridou-Karayannidou, I. And Seretoudi, G. (1999). Synthesis and characterization of copolymers of *N*-vinylcarbazole and *N,N* dimethylaminoethyl acrylate. *Polymer*, **40**: 4915-4922.

Soykan, C. ve Erol, İ. (2004). Copolymerization of 2-(4-ter-bütylphenoxy)-2-oxo-ethyl methacrylate with methyl methacrylate and styrene: Synthesis, characterization and monomer reactivity ratios. *Journal of Polymer Research*, **11**: 53-63.

Teng, H., Lou, L., Koike, K., Koike, Y. and Okamoto, Y. (2011). Synthesis and characterization of trifluoromethyl substituted styrene polymers and copolymers with methacrylates: Effects of trifluoromethyl substituent on styrene. *Polymer*, **52**: 949-953.

Vijayanand, P.S., Kato, S., Satokawa, S., Kishimoto, M. and Kojima, T. (2009). Synthesis characterization and thermal properties of homo and copolymers of 3,5-dimethoxyphenyl methacrylate with glycidyl methacrylate: Determination of monomer reactivity ratios. *Reactive and Functional Polymers*, **69**: 333-340.

Wang, L., Li, F., Yao, M., Qiu, T., Jiang, W. and Fan L.J. (2014). Atom transfer radical polymerization of glycidyl methacrylate followed by amination on the surface of monodispersed highly crosslinked polymer microspheres and the study of cation adsorption. *Reactive and Functional Polymers*, **82**: 66-71.

Yao, W., Li, Y. and Huang, X. (2014). Fluorinated poly(meth)acrylate: Synthesis and properties. *Polymer*, **55**: 6197-6211.

Yuan, L., Wang, Y., Pan, M., Rempel, G.L. and Pan, Q. (2013). Synthesis of poly(methyl methacrylate) nanoparticles via differential microemulsion polymerization. *European Polymer Journal*, **49**: 41-48

Zengin, A., Karakose, G. ve Caykara, T. (2013). Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) brushes fabricated by surface-mediated RAFT polymerization and their response to pH. *European Polymer Journal*, **49**: 3350-3358.

Zhang, S., Zhao, J., Chu, G., Zhang, L., Xu, A., Li, H. and Geng, B. (2011). Synthesis, characterization and properties of a novel fluorinated methacrylate polymer. *Journal of Fluorine Chemistry*, **132**: 915-919.

6.1 İnternet Kaynakları

1. <http://www.taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimerkimyası> 13.08.2014
2. www.baskent.edu.tr/çökeliler 12.08.2014
3. eyupyaylacı.com/polimerlerin-isil-özellikleri 13.08.2014
4. www.resinex.com.tr/polimer-turleri/pmma.html 25.01.2015
5. http://en.m.wikipedia.org/wiki/Roy_J._Plunkett 01.06.2015

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Büşra ARSLANTÜRK

Doğum Yeri: Afyonkarahisar

Doğum Tarihi: 11.07.1990

Yabancı Dili: İngilizce

İletişim Bilgileri (e-posta adresi): bursa__arslanturk@hotmail.com

Telefon numarası: 0507 634 37 67

Eğitim Durumu:

Yüksek Lisans: Afyon Kocatepe Üniversitesi-Fen Edebiyat Fakültesi- Kimya AnaBilim Dalı (2012-halen devam ediyor.)

Lisans: Balıkesir Üniversitesi-Fen Edebiyat Fakültesi-Kimya Bölümü (2008-2012)

Lise: Afyon Kocatepe Anadolu Lisesi (2004-2008)

Araştırma Projeleri:

4-floro benzil metakrilat monomerinin sentezi ve N,N dimetilaminoetil metakrilat ile kopolimerizasyonu

Sertifikalar ve Belgeler:

T.C. Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilgisayar İşletmenliği Sertifikası (2014)

T.C. Afyon Kocatepe Üniversitesi Formasyon Belgesi (2014)

ALES Belgesi: 72 (Sayısal)