

**TİYAZOL VE SİKLOBÜTAN HALKASI İÇEREN  
YENİ BİR METAKRİLAMİT MONOMERİNİN  
SENTEZİ VE KOPOLİMERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ayşe DEDELİOĞLU**

**DANIŞMAN**

**Doç. Dr. İbrahim EROL**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**HAZİRAN 2008**

**T.C.  
AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TİYAZOL VE SİKLOBÜTAN HALKASI İÇEREN YENİ BİR  
METAKRİLAMİT MONOMERİNİN SENTEZİ VE KOPOLİMERİZASYONU**

**Ayşe DEDELİOĞLU**

**DANIŞMAN  
Doç. Dr. İbrahim EROL**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**HAZİRAN 2008**

## ONAY SAYFASI

**Doç. Dr. İbrahim EROL** danışmanlığında  
**Ayşe DEDELİOĞLU** tarafından hazırlanan  
**“Tiyazol ve siklobütan halkası içeren yeni bir metakrilamit monomerinin sentezi  
ve kopolimerizasyonu”**

başlıklı bu çalışma lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri  
uyarınca

09 / 07 / 2008

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından

Kimya Anabilim Dalında

Yüksek lisans tezi olarak

değerlendirilerek oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı, SOYADI

İmza

Başkan Doç. Dr. Mustafa CEMEK

Üye Doç. Dr. İbrahim EROL

Üye Yrd. Doç.Dr. Mehmet KARABACAK

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

Enstitü Müdürü  
Doç. Dr. Zehra BOZKURT

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **TİYAZOL VE SİKLOBÜTAN HALKASI İÇEREN YENİ BİR METAKRİLAMİT MONOMERİNİN SENTEZİ VE KOPOLİMERİZASYONU**

Ayşe DEDELİOĞLU

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İbrahim EROL

Bu tez çalışmasında önce 4-(1-metil-1-mesitil-3-siklobütil)-2-N-1,3-tiyazol-2-il metakrilamit (MCTMA) monomeri sentezlendi ve karakterize edildi. Bu monomerle 2-[(5-metilisoksazol-3-il)amino]-2-okso-etilmetakrilat (IAOEMA) monomerinin 1,4 dioksan çözücüsünde AIBN başlatıcısı ile 65°C±1 sıcaklıkta kopolimerizasyonu gerçekleştirildi ve <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve FTIR teknikleri ile karakterize edildi. <sup>1</sup>H NMR analizi ile kopolimerdeki MCTMA ve IAOEMA bileşimi belirlendi. Monomer reaktivite oranları, Kelen-Tüdos (K-T) ve Fineman Ross (F-R) metodlarında kullanılan genel kopolimerizasyon eşitliğine göre hesaplandı. Çeşitli bileşimli kopolimerlerin termal davranışları, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile incelendi.

**2008, 66 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:**4-(1-metil-1-mesitil-3-siklobütil)-2-N-1,3-tiyazol-2-il metakrilamit (MCTMA); Poliamitler; Monomer reaktivite oranları; Termal kararlılık; Yumuşama sıcaklığı

## ABSTRACT

M. Sc. Thesis

### **SYNTHESIS and COPOLYMERIZATION of A NEW METHACRYLAMIDE MONOMER INCLUDED THIAZOLE and CYCLOBUTAN RING**

Ayşe DEDELİOĞLU

Afyon Kocatepe University

Institute for the Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. İbrahim EROL

In this thesis, firstly 4-(1-methyl-1-mesityl-3-cyclobutyl)-2-N-1,3-thiazole-2-yl methacrylamide (MCTMA) monomer was prepared and characterized. The free radical copolymerization of this monomer with 2-[(5-methylisoxazol-3-yl)amino]-2-oxo-ethyl methacrylate (IAOEMA) was carried out in 1, 4-dioxane solvent by using AIBN initiator at 65 °C ±1 and were characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and FTIR techniques. <sup>1</sup>H-NMR analysis was used to determine the molar fractions of MCTMA and IAOEMA in the copolymers. The monomer-reactivity ratios were calculated according to the general copolymerization equation using Kelen-Tüdös (K-T) and Finemann-Ross (F-R) linearization methods. The thermal behaviours of copolymers with various compositions were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).

**2008, 66 Pages**

**Keywords:** 4-(1-methyl-1-mesityl-3-cyclobutyl)-2-N-1, 3-thiazole-2-yl methacrylamide (MCTMA); Polyamides; Monomer reactivity ratios; Thermal stability; Glass transition temperature.

## TEŐEKKÖR

Bu alıŐma Afyon Kocatepe Őniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bólümü oğretim ũyelerinden Doç. Dr. İbrahim EROL yōnetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Őniversitesi Fen Bilimleri Enstitősü' ne yũksek lisans tezi olarak sunulmuŐtur.

Yũksek lisans çalıŐmamın seçimi, planlanması ve yũrũtũlmesi sırasında ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve hoŐgũrũlerinden yararlandığım Sayın Hocam Kimya Bólüm BaŐkanı Doç. Dr. İbrahim EROL' a sonsuz saygı ve ūkranlarımı sunarım.

Tez çalıŐmam ve oğrenim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme ve değerli bũyũđüm Őmer ALGIN'a sonsuz teŐekkũrlerimi sunarım.

Ayşe DEDELİOğLU

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ÖZGEÇMİŞ.....	xi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	14
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	16
2.2 Polimerizasyon Prosesleri.....	16
2.2.1 Çözelti Polimerizasyonu.....	16
2.3 Homopolimer ve Kopolimer.....	17
2.4 Polimerleşme Reaksiyonları.....	18
2.4.3 Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	18
2.4.4 Radikalik Polimerizasyon Kinetiği.....	21
2.5 Kopolimerizasyon.....	26
2.5.1 Kopolimerizasyon Çeşitleri.....	27
2.6 Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplama Yöntemleri.....	30
2.6.1 Kelen–Tüdos (K-T) Yöntemi.....	31
2.6.2 Fineman-Ross (F-R) Yöntemi.....	31
2.6.3 Inverted Fineman-Ross Yöntemi.....	32
2.7 Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı.....	32
2.8 Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	33
2.8.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	34
2.8.2 Termogravimetrik Metod (TGA).....	34
2.8.3 Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	34
<b>3. AMİTLER</b> .....	34
3.1 Amitler.....	35
3.2 Amitlerin Fiziksel Özellikleri.....	37
3.3 Amitlerin Sentezi.....	38
3.3.1 Açıl Klorürlerden.....	39

3.4 Amitlerin Spektroskopik Özellikleri .....	39
<b>4. METAKRİLAMİTLER</b> .....	41
4.1 Metakrilamitlerle İlgili Yapılan Çalışmalar .....	42
4.2 Siklobütanla İlgili Yapılan Çalışmalar .....	48
<b>5. MATERYAL VE METOT</b> .....	51
5.1 Materyal.....	51
5.1.1 Kullanılan Araç ve Gereçler .....	51
5.1.2 Kullanılan Kimyasallar .....	51
5.1.3 Kullanılan Cihazlar .....	52
5.2 Yöntem .....	53
5.3 Sentez .....	53
5.3.1 4-(1-metil-1-mesitil-3-siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol'ün Sentezi .....	53
5.3.2 4-(1-metil-1-mesitil-3-siklobütıl)-2-N-1,3-tiyazol-2-il-metakrilamit (MCTMA) Monomerinin Sentezi.....	54
5.3.3 MCTMA Polimerinin Sentezi .....	55
5.3.4 2-[(5-metilisoksazol-3-il)amino]-2-okso-etilmetakrilat (IAOEMA) Monomerinin Sentezi .....	55
5.3.5 Poli(MCTMA-co-IAOEMA) Kopolimerlerinin Sentezi.....	56
<b>6. BULGULAR VE TARTIŞMALAR</b> .....	58
6.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu.....	58
6.1.1 MCTMA Monomerinin Karakterizasyonu.....	58
6.1.2 MCTMA Homopolimerinin Karakterizasyonu .....	60
6.2 Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri.....	65
6.2.1 Poli(MCTMA) ve Poli(MCTMA-co-IAOEMA) Polimerlerinin Camı Geçiş Sıcaklıkları.....	65
6.2.2Poli(MCTMA) ve Poli(MCTMA-co-IAOEMA) Polimerlerinin Termogramları .....	66
6.3 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi .....	68
6.3.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması .....	68
<b>7. SONUÇ</b> .....	75
<b>KAYNAKLAR</b> .....	76



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AIBN	Azobisisobütironitril
BPO	Benzoilperoksit
<sup>13</sup> C-NMR	<sup>13</sup> C Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>1</sup> H-NMR	<sup>1</sup> H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
F-R	Fineman-Ross Yöntemi
FTIR	Infrared Spektroskopisi
I <sub>2</sub>	Başlatıcı
k	Reaksiyon Hız Sabiti
K-T	Kelen-Tüdos Yöntemi
M	Monomer
M•	Monomer Radikali
IAOEMA	2-((5-metilisoksazol-3-il)amino)-2-okso-etilmetakrilat
MCTMA	4-(1-metil-1-mesitil-3-siklobütil)-2-N-1,3-tiyazol-2-il-metakrilamit
M <sub>n</sub>	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M <sub>w</sub>	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
r <sub>MCTMA</sub>	MCTMA Monomerinin Reaktivite Oranı
r <sub>IAOEMA</sub>	IAOEMA Monomerinin Reaktivite Oranı
T <sub>g</sub>	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik Analiz

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Polivinilklorür (PVC) homopolimeri .....	4
Şekil 2.2	Poli(etilenglikoltereftalat) kopolimeri.....	4
Şekil 2.3	(a) Benzoilperoksit (b) Bisfenilasetilperoksit başlatıcıları.....	6
Şekil 2.4	Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu .....	7
Şekil 2.5	Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.....	7
Şekil 2.6	Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler .....	8
Şekil 2.7	Radikallerin monomere katılma reaksiyonu.....	10
Şekil 2.8	Birleşme ile sonlanma reaksiyonu.....	11
Şekil 2.9	Orantısız sonlanma reaksiyonu .....	11
Şekil 2.10	Radikalik sonlanma reaksiyonu.....	11
Şekil 3.1	Bir amitin genel yapısı .....	22
Şekil 3.2	Pentanamit.....	22
Şekil 3.3	Benzamit.....	22
Şekil 3.4	N,N dimetil formamit.....	22
Şekil 3.5	Kafein.....	22
Şekil 3.6	Asetamit (çözücü olarak kullanılır).....	22
Şekil 3.7	Para-amit keklar .....	23
Şekil 3.8	Üre.....	23
Şekil 3.9	Guanidin.....	23
Şekil 3.10	Mepromat .....	23
Şekil 3.11	İki amit arasındaki hidrojen bağı.....	24
Şekil 3.12	Amitin yapısındaki rezonans .....	25
Şekil 3.13	Etilamin ve asetamitin elektriksel potansiyel haritası .....	25
Şekil 3.14	Açıl klorürlerden amit sentezi .....	26
Şekil 3.15	Açıl klorürden amit sentezinin mekanizması .....	26
Şekil 4.1	Metakrilamitlerin genel yapısı .....	28
Şekil 4.2	Poli(BrPMAAm-co-GMA) kopolimerinin yapısı .....	29
Şekil 4.3	Oligoanilinli polimetakrilamit polimerinin yapısı.....	30
Şekil 4.4	3-dimetilamino propil metakrilamit monomerinin yapısı .....	30
Şekil 4.5	Metakrilamit (MAM) monomerinin yapısı .....	31
Şekil 4.6	Metakrilamit propiltrimetil amonyumklorür katyonik monomerinin yapısı. 31	

Şekil 4.7 Metakrilamit monomerlerinin yapısı.....	32
Şekil 4.8 N-isopropil,N-metakriloksietil metakrilamit monomerinin yapısı.....	32
Şekil 4.9 Yan dalda tiyazolidin-2-tion içeren N-(2-hidroksipropil) metakrilamit monomerinin yapısı.....	33
Şekil 4.10 Yan dalda glisilfenilalanilsikloglisin içeren doksorubisin-HPMA kopolimerinin yapısı.....	33
Şekil 4.11 Safra asitinin metakrilamit türevi ile N-alkilakrilamit kopolimerinin yapısı.....	34
Şekil 4.12 (a) N-metilrilofenilalanin polimeri (b) N-metakriloiltryptofan polimeri ....	34
Şekil 4.13 2-[3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütan]-2-hidroksietil metakrilat (TSHEMA) monomerinin sentezi .....	35
Şekil 4.14 2-[3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütan]-2-oksoetil metakrilat (TSOEMA) monomerinin sentezi .....	36
Şekil 4.15 2-(3-klor-3-metil)1-siklobütül-2-hidroksietilmetakrilat monomerinin sentezi.....	36
Şekil 4.16 2-(3-tolil-3-metil siklobütül)-2-oksoetil metakrilat monomerinin sentezi.....	37
Şekil 5.1 4-(1-metil-1-mesitil-3-siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol'ün sentezi.....	41
Şekil 5.2 MCTMA monomerinin sentezi .....	41
Şekil 5.3 MCTMA polimerinin sentezi .....	42
Şekil 5.4 Poli(MCTMA-co-IAOEMA) kopolimerlerinin sentezi .....	43
Şekil 6.1 MCTMA monomerinin FTIR spektrumu.....	45
Şekil 6.2 MCTMA monomerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	46
Şekil 6.3 MCTMA monomerinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	47
Şekil 6.4 MCTMA polimerinin FTIR spektrumu.....	47
Şekil 6.5 MCTMA polimerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 6.6 MCTMA polimerinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	49
Şekil 6.7 Poli(MCTMA-co-IAOEMA) (0,34:0,66) kopolimerinin FTIR spektrumu ..	50
Şekil 6.8 Poli(MCTMA-co-IAOEMA)(0,20:0,80)'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	51
Şekil 6.9 Bazı Poli(MCTMA-co-IAOEMA) kopolimerlerinin DSC grafiği.....	52
Şekil 6.10 Poli(MCTMA) ve bazı kopolimerlere ait TGA grafiği.....	54
Şekil 6.11 Başlangıç MCTMA (M <sub>1</sub> ) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki MCTMA (m <sub>1</sub> ) monomer bileşimi grafiği .....	58
Şekil 6.12 Poli(MCTMA-co-IAOEMA) kopolimer sistemi için (ε -η) grafiği.....	59
Şekil 6.13 Poli(MCTMA-co-IAOEMA) kopolimer sistemi için (G-H) grafiği.....	60

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Bazı amitlerin erime ve kaynama noktaları.....	24
Çizelge 5.1 Poli(MCTMA-co-IAOEMA) kopolimerlerinin bileşim oranları.....	44
Çizelge 6.1 Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları.....	53
Çizelge 6.2 Homopolimer ve bazı Poli(MCTMA-co-IAOEMA) kopolimerlerinin termal özellikleri.....	54
Çizelge 6.3 Kopolimerdeki MCTMA ve IAOEMA birimlerinin yüzde bileşimi ve dönüşümleri.....	57
Çizelge 6.4 Poli(MCTMA-co-IAOEMA) sistemi için Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös parametreleri.....	59
Çizelge 6.5 IAOEMA ile MCTMA serbest radikal kopolimerizasyonu için kopolimerizasyon parametreleri (monomer reaktivite oranları).....	61

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayşe DEDELİOĞLU  
Doğum Yeri : DENİZLİ  
Doğum Tarihi : 20.03.1983  
Medeni Hali : Bekar  
Yabancı Dili : İngilizce  
Eğitim Durumu : (Kurum ve Yıl)  
İlköğretim : Kızılcabölük Atatürk İlkokulu (1990-1994)  
Lise : Tavas Zeybekler Anadolu Lisesi (1994-2001)  
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2002-2006)  
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2006-2008)

Yayınları (SCI ve diğer) :

4-(1-metil-1-mesitil-3-siklobutil)-2-N-1,3-tiyazol-2-il metakrilamit ile 2-[(5-metil isoksazol-3-il)amino]-2-okso-etil metakrilatın Kopolimerizasyonu: Sentezi, Karakterizasyonu, Monomer Reaktivite Oranları ve Biyolojik Aktivitesi, 2008, Polymer Chemistry, vol.46, 530-542

## 1. GİRİŞ

Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. “poli” Latince bir sözcük olup “çok sayıda” anlamına gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır buna basit bir örnek olarak “polistiren” verilebilir. Polistiren birçok stiren monomerinin bir araya gelmesi ile oluşmuştur. İnsanların elele tutuşmasıyla oluşan zincire benzetilebilirler.

Polimerleşme reaksiyonları esnasında pek çok monomer, diğer monomerlerle yada ortamda daha önce tepkime vermiş ve böylece belli bir moleküler ağırlığa ulaşmış bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin moleküler yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez şekillerine kadar pek çok faktöre bağlıdır. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse bu tip polimerler oligomer olarak adlandırılır.

Canlıların yaşam sürecinde önemli rol oynayan polimerler doğada da pek çok bulunur. Doğal makromoleküller olmaksızın doğadaki hayatın devamı düşünülemez çünkü hayatın kendisini oluşturan temel elemanlar bu moleküllerdir. En iyi bilinen ve hemen akla gelen örneklerin bazıları proteinler, selüloz, keratin gibi doğal makromoleküllerdir. Ayrıca laboratuvarlarda çeşitli yöntemler kullanılarak çok sayıda yapay polimer üretilmiştir.

Her gün gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere her gün yenileri ilave edilmektedir. Günlük hayatın hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, hayatın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının nedeni, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir

sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir (İnt.Kyn.1)

Organik kimyacılar ondokuzuncu yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlarda üretilmiş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır. Endüstriyel organik kimyacılar ise daha çok polimer kimyası alanına kayarak çalışmalarını bu yönde sürdürmeye başlamıştır. Bunun sonucu olarak günümüzde sayısız polimer türü, geniş bir uygulama alanında çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. 1978 yılında dünya yapay polimer üretimi yaklaşık 60 milyon ton civarında olmuştur. 1990'lı yıllarda yıllık ortalama üretim 140 milyon tona çıkmıştır. Temel yapıları polimer olan malzemelerin insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. (İnt.Kyn.2).

Polimerler hafif, ucuz, mekanik özellikleri yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Biyokimyasal uygunluğu dolayısıyla da tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından polimerlerin önemi büyüktür (Koroğlu 2006).

## **2. GENEL BİLGİLER**

### **2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması**

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir. Amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

- a. Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül)
- b. Doğada bulunup bulunmamasına göre (doğal, yapay)
- c. Organik yada anorganik olmalarına göre (organik, anorganik)
- d. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre (termoplastik, termosetting)
- e. Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (düz, dallanmış, çapraz bağlı)
- f. Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- g. Sentezlenme şekillerine göre (kondenzasyon, katılma) (Erol 2002).

### **2.2 Polimerizasyon Prosesleri**

Monomerlerden polimer molekülleri elde edilebilmek için değişik prosesler kullanılır. Bu prosesler başlıca dört grupta incelenebilir:

1. Çözelti polimerizasyonu.
2. Kütle (Yığın veya Blok) polimerizasyonu.
3. Süspansiyon polimerizasyonu.
4. Emülsiyon polimerizasyonu

#### **2.2.1 Çözelti Polimerizasyonu**

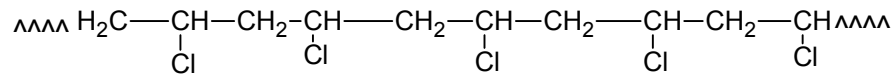
Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme şeklidir. Bu polimerleştirme sisteminde seçilen çözücünde hem monomer hem de polimer iyice



çözünebilmelidir. Bu prosesin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisi ile ortam viskozitesinin düşük kalması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Ayrıca bu yaklaşımda ölü polimerlere radikal polimeri transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenmektedir. Ancak çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar, hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında önemli bir oranda düşme gözlenir. Ayrıca çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler proses işletme ve yatırım maliyetlerini artırır. Akrilonitril, vinilasetat, etilen, vb. bu metoda göre polimerleştirilebilir.

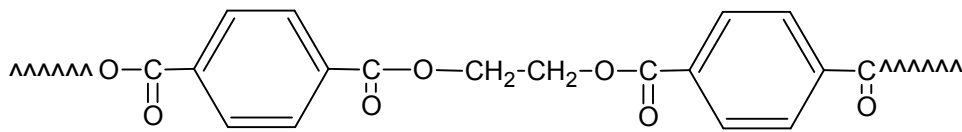
### 2.3 Homopolimer ve Kopolimer

Aynı monomer birimlerinin birbirlerine bağlanması ile oluşan polimere homopolimer adı verilir. Örneğin polietilen, polistiren, polivinilklorür (PVC) polimerleri birer homopolimerlerdir.



Şekil 2.1 Polivinilklorür (PVC) homopolimeri

İki veya daha çok monomerden meydana gelen yani yinelenen birimi birden fazla olan polimere kopolimer denir. Kopolimer iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmayıp her kopolimer molekülünde, farklı monomer birimleri kimyasal bağlarla bağlanmışlardır. Üç farklı monomerin birbirine bağlanmasıyla oluşan polimere ise terpolimer denir. Etilen glikol ve tereftalik asit reaksiyonunda oluşan etilenglikol tereftalat polimeri bir kopolimerdir (Baysal 1994).



Şekil 2.2 Poli(etilenglikoltereftalat) kopolimeri

## 2.4 Polimerleşme Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüşmesi iki yolla yapılır. Bunlar;

- 1- Kondenzasyon polimerizasyonu.
- 2- Katılma polimerizasyonu.

Katılma polimerizasyonu farklı iki mekanizma üzerinden yürür. Bunlar;

- A) Serbest radikal polimerizasyonu.
- B) İyonik (anyonik ve katyonik ) katılma polimerizasyonu (Erol 2002).

### 2.4.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur. OH, COOH, NH<sub>2</sub> gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme, vb. gibi reaksiyonlarla, küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda iki yada daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar (İnt.Kyn.2).

### 2.4.2 Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu, serbest radikal ve iyonik olmak üzere iki şekilde yapılabilir.

### 2.4.3 Serbest Radikal Polimerizasyonu

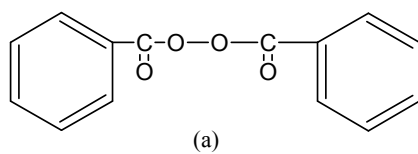
Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Serbest radikal, bir yada daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron

içeren atom yada atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif yada negatif yük taşımamalarına karşın ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilmeyen ara ürünlerdir (Fessenden and Fessenden 2001). Bu proste 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 gelmesinden sonra son basamak, büyümekte olan polimer zincirinin tamamlanmasıdır (Baysal 1994).

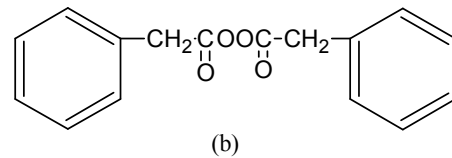
### 2.4.3.1 Başlatıcılar

Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu, ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerizasyon işlemini başlatmış olur. En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar;

A) Peroksit Bileşikleri: Gerek endüstriyel gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksit bileşikleri yer alırlar. Benzer bileşikler olan benzoil peroksit ve bisfenilasetil peroksit peroksitlere birer örnektir. Bisfenilasetilperoksit bileşiği 0°C’ de parçalanırken benzoilperoksit 70°C’de parçalanır.

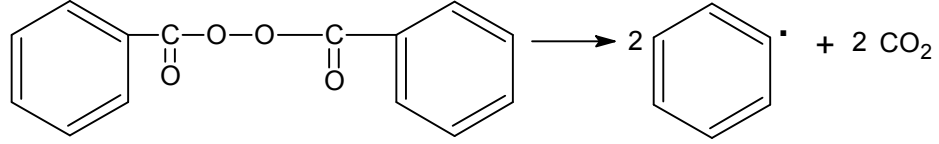


Şekil 2.3 (a) Benzoilperoksit



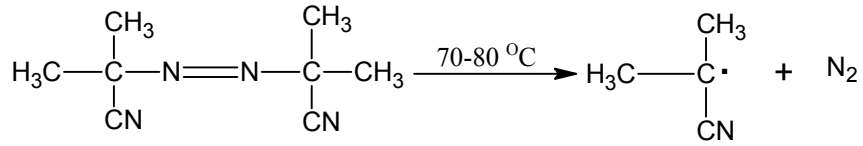
(b) Bisfenilasetilperoksit başlatıcıları

Benzoilperoksit yağda çözünebilir başlatıcılarla çalışılırken kullanılır. Benzoilperoksit en basit diarilperoksit olup 60-70°C sıcaklıkta ısıtıldığında, fenil radikallerini oluşturarak parçalanır.



Şekil 2.4 Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

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

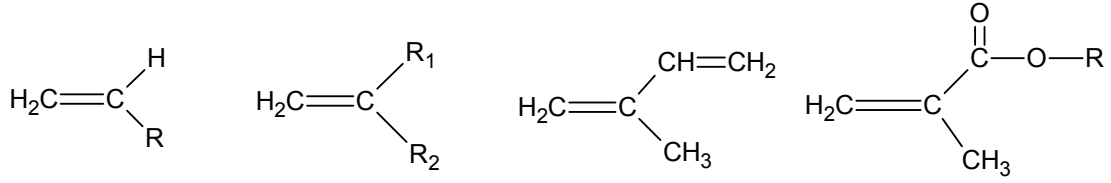


Şekil 2.5 Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

- C) Dikümil peroksit.
- D) N-Nitrosoakrilanilit.
- E) p-Brombenzen diazo hidroksit.
- F) Trifenilmetil azobenzen.
- G) Tetrafenil süksinonitril.
- H) Persülfatlar.

### 2.4.3.2 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, pridinil, vb.

Şekil 2.6 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 orbitallerde bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan biri pi diğeri sigma bağıdır. Pi bağları, sigma bağlarından %30 kadar daha zayıftır (Fessenden and Fessenden 2001). 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.

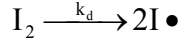
## 2.4.4 Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

### 2.4.4.1 Başlama Basamağı

Radikalik polimerizasyonun başlaması için gerekli olan radikaller termal olarak ortaya çıkabildikleri gibi radyasyon etkisi veya kimyasal olarak ta oluşturulabilir.

Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlarlar. Serbest radikal üreten maddelerle başlatılan polimerizasyonlar termal polimerizasyonlardan daima çok daha hızlıdır. Serbest radikaller, çift bağdaki elektronlarından biri ile monomere bağlanırken diğeri elektronun çiftleşmemiş olarak ayrıldığı kabul edilmiştir.

$I_2$  şeklindeki bir başlatıcı, ısı, ışık yada bulunduğu ortamın doğasına bağlı olarak aşağıdaki şekilde parçalanabilir.



Başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı ( $r_d$ );

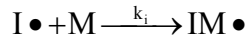
$$r_d = 2k_d f [I_2] \quad (2.1)$$

$k_d$ : 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;

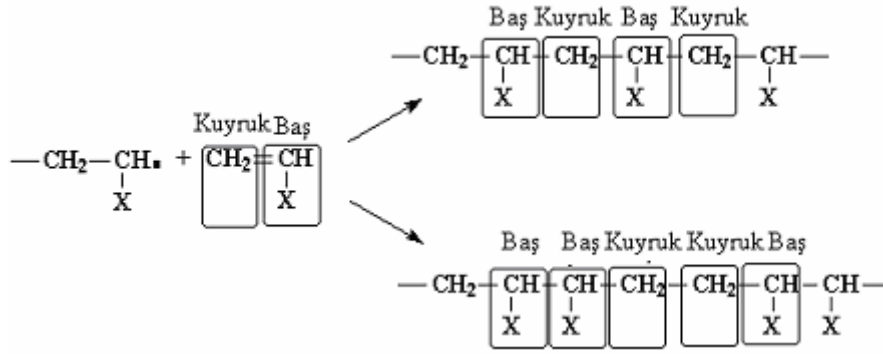
$$r_i = k_i \cdot [I \bullet] [M] \quad (2.2)$$

Eğer sıcaklığın polimerizasyon hızına katkısını da dikkate alacak olursak,

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

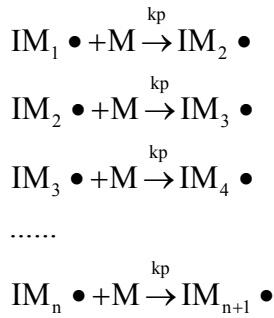
#### 2.4.4.2 Çoğalma Basamağı

Reaksiyonun ilerlemesi sırasında monomer zinciri aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi Baş-Kuyruk, Baş-Baş veya Kuyruk-Kuyruk birleşmesiyle ilerleyebilir. Her iki tip zincir içerisinde rastlantısal olarak tekrarlanabilir.



Şekil 2.7 Radikallerin monomere katılma reaksiyonu

Monomer radikaline diğer monomerlerin katılması aşamasıdır. Bu reaksiyonlardaki hız sabitinin değeri, pek çok kimyasal reaksiyon hız sabitine göre oldukça fazladır.



Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  saniyede oluşur (Akar 1981). Çoğalma basamağına ait kinetik eşitlik;

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

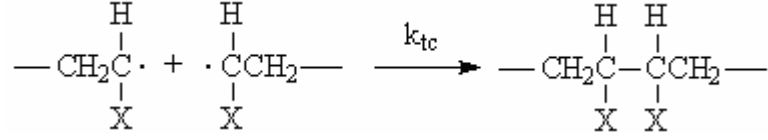
Buradaki  $[R\bullet]$  terimi ortamdaki her tür radikalın konsantrasyonudur.

#### 2.4.4.3 Sonlanma Basamağı

Radikallerin ortadan kalkma aşaması ise sonlanma basamağı olarak adlandırılır. Sonlanma için iki olası yol söz konusu olabilir (Baysal 1994).

a) Birleşme ile Sonlanma

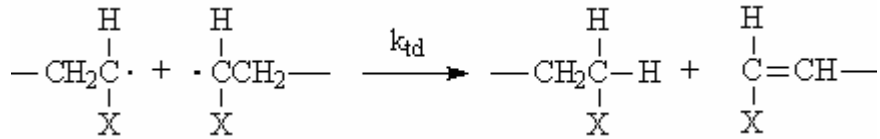
Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.8 Birleşme ile sonlanma reaksiyonu

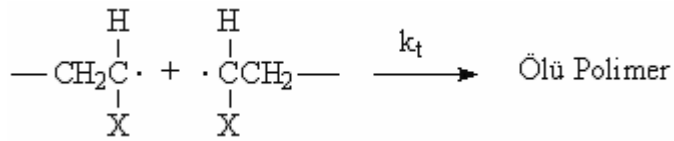
b) Orantısız Sonlanma

Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Şekil 2.9 Orantısız sonlanma reaksiyonu

Sonlanma nasıl olursa olsun, sonuçta ölü polimerler meydana gelir.



Şekil 2.10 Radikalik sonlama reaksiyonu

Sonlanma hızına ( $r_t$ ) ait kinetik eşitlik;

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

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



Ortamdaki radikal konsantrasyonu ne kadar fazla olursa, radikal moleküllerin sonlanma hızları o derece fazla olacaktır. Böylece bu oluşacak polimerin mol tartısı radikal konsantrasyonunun artması ile azalır. Kararlı hal koşulu nedeniyle radikallerin oluşumu ile tükenme hızının değişmeyeceğinden;

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

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

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;

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

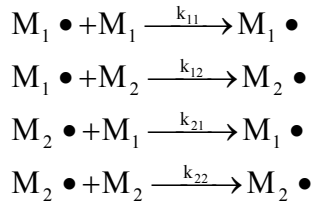
Çoğalma basamağına ait hız ifadesi;

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

## 2.5 Kopolimerizasyon

İki veya daha fazla monomer birlikte polimerleştğinde kompleks bir polimer oluşur. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri homopolimerlerden farklıdır ve bu farkın ölçüsü kopolimerin bileşimine bağlıdır. Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan büyük önem taşır. Polimer kimyacı, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürünü daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlayıp hazırlayabilir. Çünkü kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değiştirilebilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı özellikteki polimerlerin yapılması olanağını getirmektedir (Baysal 1994).

Polimerizasyon ortamında birden fazla monomer bulunduğu zaman homopolimer yanında kopolimer de meydana gelir. Kopolimerizasyonun mekanizması homopolimerizasyonunkine benzer fakat çeşitli monomerlerin reaktifliklerinin monomerden monomere göre çok değiştiği hesaba katılmalıdır.  $M_1 \bullet$  ve  $M_2 \bullet$  radikalleri aşağıdaki şekillerde reaksiyon verebilir.



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

Genel olarak bu iki oranın farklı olacağını söylenebilir. Çünkü kullanılan monomerlerin reaktiflikleri farklıdır.  $r_1$  ve  $r_2$  terimleri monomer reaktiflik oranları olarak adlandırılır ve göreceli olarak monomerlerin homopolimerize veya kopolimerize olma eğilimlerini verir. Eğer  $r_1 > 1$  ise  $M_1$  homopolimerize olma eğiliminde,  $r_1 < 1$  ise kopolimerize olmayı tercih eder.

Monomerlerin diziliş sırasına göre dört tür kopolimer elde edilebilir. Reaksiyon

ortamında A ve B iki ayrı cins monomer olsun.

1) İki ayrı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş polimerlere rastgele kopolimerler;

A-B-A-A-A-B-B-A

2) A ve B monomerlerin, polimer zinciri boyunca ardarda sıralanarak oluşturduğu polimerlere ardışık kopolimerler;

A-B-A-B-A-B-A-B

3) A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlanmasıyla meydana gelen polimerlere blok kopolimerler;

A-A-A-A-B-B-B-B

4) A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılmasıyla elde edilen dallı polimerlere aşı kopolimerler;

$$\begin{array}{c} A-A-A-A \\ | \quad | \\ B \quad B \end{array} \quad \text{denir (Saçak 2004).}$$

## 2.5.1 Kopolimerizasyon Çeşitleri

### 2.5.1.1 İdeal Kopolimerizasyon

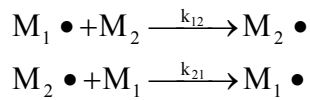
Bir kopolimerizasyon sisteminde, büyümekte olan  $M_1 \bullet$  ve  $M_2 \bullet$  radikal türlerinin iki monomerden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir. Burada,

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}}, \quad r_1 = \frac{1}{r_2}$$

Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun katma hızına bir etkisi bulunmaz. Bu nedenle, farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca, başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktivliğine bağlı olarak rastgele sıralanırlar. İdeal kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve 2-viniltiofen monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon karışımı hemen hemen ideal bir sistemdir ( $r_1=0,35$  ve  $r_2=3,10$ ;  $r_1.r_2=1,09$ ).

### 2.5.1.2 Seçenekli Kopolimerizasyon

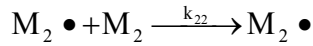
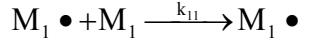
Seçenekli kopolimerizasyonda büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Seçenekli kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktivlik oranları arasında  $r_1=r_2=0$ ,  $r_1.r_2=0$  ilişkisi vardır. Çoğu kopolimerlerde reaktivlik parametreleri  $0 < r_1.r_2 < 1$  arasında yer alır.  $r_1.r_2$  çarpımı sıfıra yaklaştıkça seçenekli, bire yaklaştıkça ideal polimer oluşturma eğilimini gösterir.  $r_1.r_2$  çarpımının küçülmesi ile seçenekli kopolimere yaklaşıldığı ve bunun sonucu olarak da monomer bileşiminin giderek daha fazlasının her iki bileşimini de içeren kopolimer verdiği görülmüştür. Monomerden birinin reaktivliği öbüründen çok daha büyükse, ilk önce oluşan kopolimer başlıca reaktivliği büyük monomeri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe bu monomer harcanacağı için daha sonra, oluşan kopolimerde reaktivliği düşük olan monomerin fazlası bulunur.



Burada reaksiyon hız sabitleri arasında  $k_{12} \gg k_{11}$ ,  $k_{21} \gg k_{22}$  ilişkisi vardır. Böylece  $M_1$  ve  $M_2$  temel moleküllerinin arka arkaya sıralandığı, bir makromolekül oluşur. Seçenekli kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve dietil fumarat monomerlerinin karışımı için hesaplanan monomer reaktivite oranları ( $r_1=0,30$  ve  $r_2=0,07$ ;  $r_1.r_2 = 0,021$ ) dir.

### 2.5.1.3 Blok Kopolimerizasyonu

Bu kopolimerizasyonda monomer reaktivite oranları arasında  $r_1 r_2 > 1$  bağıntısı vardır. Blok kopolimerizasyonuna ender rastlanır. Eğer  $r_1$  ve  $r_2$  birden çok büyükse her iki monomer, aynı zamanda homopolimer vererek polimerleşir.



Buna göre  $M_1$  monomeri  $M_1 \bullet$  radikali ile  $M_2$  monomeri  $M_2 \bullet$  radikali ile birleşerek, yalnız  $M_1$  ve  $M_2$  temel moleküllerinden oluşan bir blok kopolimeri elde edilir. Blok kopolimerde reaksiyon hız sabitleri arasında  $k_{11} \gg k_{12}$  ve  $k_{22} \gg k_{21}$  ilişkisi vardır.

Reaktivite oranlarının hesaplanması sonucu bulunan  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri şu şekilde kıyaslanır.

1)  $r_1 = r_2$  hali

$k_{11} = k_{12} = k_{22} = k_{21}$  olduğundan, polimerdeki  $M_1$  ve  $M_2$ 'nin sıralanışı istatistiksel olmakla beraber, oranları bunların başlangıçtaki oranlarına eşittir. Bu şekilde “ideal veya gelişigüzel kopolimer” elde edilir.

2)  $r_1 < 1$  ve  $r_2 < 1$  hali

$k_{11} < k_{12}$  ve  $k_{22} < k_{21}$  olduğundan, her büyüyen uç son grubundakinden farklı bir monomerle birleşmeye çalışır.  $r_1$  ve  $r_2$  birden ne kadar küçük ise  $M_1$  ve  $M_2$ 'nin polimerdeki dizilişi o kadar düzenli olur. Böylece “alternatif kopolimerler” oluşur.

3)  $r_1 > 1$  ve  $r_2 > 1$  hali

Bu durumda  $k_{11} > k_{12}$  ve  $k_{22} > k_{21}$  olduğundan, aynı monomerlerin ardarda katılmasıyla

zincir büyür. Bunun sonucu “blok kopolimerler” elde edilir.

4)  $r_1 < 1$  ve  $r_2 = 0$  hali

Bu durumda  $M_1$  monomeri bulunduğu sürece kopolimer oluşur.  $M_1$  bitince tepkime durur. Bu hal için kopolimer eşitliği:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (2.14)$$

Bu noktada kopolimerdeki monomerlerin oranı, başlangıçtaki monomerlerin oranına eşit olur. Buna "azeotropik bileşim" denir. Bunun dışındaki noktalarda bir monomer diğerine kıyasla daha çabuk azaldığından, ortamdaki monomer derişimleri devamlı değişir. Bu nedenle polimerdeki monomerlerin oranları ve sıralanışı da değişir.

## 2.6 Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplama Yöntemleri

Değişik monomer bileşimlerinden düşük dönüşümlü (pratikte %15 kadar dönüşümlüler kabul edilmektedir) kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilebilir (Erol 1997). 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 çeşitli oranlardaki başlangıç karışımları hazırlanarak düşük dönüşümlü kopolimerizasyona uğrattılır. Elde edilen kopolimerler analiz edilir. Elementel analiz, reaktif grupların belirlenmesini kapsayan 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.

### 2.6.1 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 reaktivlik oranları Kelen-Tüdos yönteminde şu formüller yardımıyla hesaplanır.

$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{m_1}{m_2}, & F &= \frac{M_1}{M_2}, & H &= \frac{F^2}{f}, & G &= \frac{F(f-1)}{f} \\ \alpha &= \sqrt{H_{MAX} \cdot H_{MIN}}, & \varepsilon &= \frac{H}{H+\alpha}, & \eta &= \frac{G}{H+\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (2.15)$$

$\eta$  değerine karşı  $\varepsilon$  değeri grafiğe geçirilirse (2.16) ifadesine göre bir doğru elde edilir.

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \cdot \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.16)$$

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

Bu veriler kullanılarak  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri hesaplanır.

### 2.6.2 Fineman-Ross (F-R) Yöntemi

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

$$G = H.r_1 - r_2 \quad (2.17)$$

### 2.6.3 Inverted Fineman-Ross Yöntemi

Kelen-Tüdös parametreleri kullanılarak, (G/F) değerlerine karşı, (1/F) değerleri grafiğe geçirilirse (2.18) ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir. Bu grafiğin eğimi  $-r_2$  'yi koordinat eksenlerini kesen nokta ise  $r_1$  'i verir (Baysal 1994).

$$\frac{G}{F} = -r_2 \left(\frac{1}{F}\right) + r_1 \quad (2.18)$$

### 2.7 Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

Küçük molekülü maddeler ve monomerlerin molekül ağırlıkları, tam ve kesin olarak bilinir. Aynı maddenin bütün molekülleri aynı molekül ağırlığına sahiptir. Örneğin; bir stiren şişesi içindeki bütün stiren moleküllerinin ağırlığı 104 g/mol'dür. Fakat stiren polimerleştiğinde polistiren moleküllerinin ağırlıkları birbirine eşit değildir. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıkları ortalama olarak verilir. Molekül ağırlığı tayininde temel alınan özelliğe göre ortalama molekül ağırlıkları vardır (Baysal 1994; Akar 1981). Bunlardan başlıcaları şunlardır:

- Sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $\overline{M}_n$ ), son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanılarak bulunur.

$N_x$  : Ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin sayısı,

$M_x$  : Her bir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere,

Sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_x . M_x}{\sum N_x} \quad (2.19)$$



• Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $\overline{M}_w$ ), ışık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığıdır. Sayıca ortalama molekül ağırlığına benzer şekilde ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_x \cdot M_x^2}{\sum N_x \cdot M_x} \quad (2.20)$$

• Viskozite ortalama molekül ağırlığı ( $\overline{M}_v$ ), viskozite ölçümü ile bulunan molekül ağırlığıdır.

a: sıcaklık, polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabit olmak üzere, viskozite ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M}_v = \left[ \frac{\sum N_x \cdot M_x^{a+1}}{\sum N_x \cdot M_x^a} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (2.21)$$

## 2.8 Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

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

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Gerek Tg gerekse Tm' nin belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

### **2.8.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerinin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark, örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

### **2.8.2 Termogravimetrik Metod (TGA)**

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir termogravimetri 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 yararlanılarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

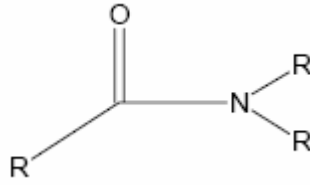
### **2.8.3 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)**

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

### 3. AMİTLER

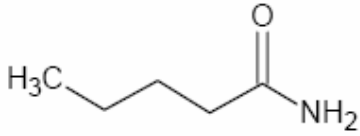
#### 3.1 Amitler

Amitler karbonil grubunda üç değerli azot taşıyan, zayıf baz özelliği gösteren ve yapısında oluşturabildiği hidrojen bağlarından dolayı yüksek erime, kaynama noktasına sahip olan ve genel formülü;

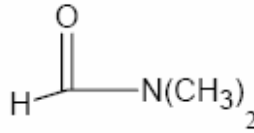


Şekil 3.1 Bir amitin genel yapısı

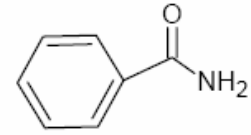
şeklinde olan bileşiklerdir ( Solomons and Fryhle 2002).



Şekil 3.2 Pentanamit

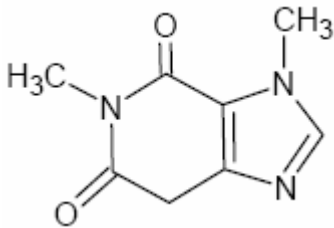


Şekil 3.3 N,N Dimetil Formamit

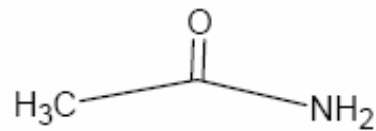


Şekil 3.4 Benzamit

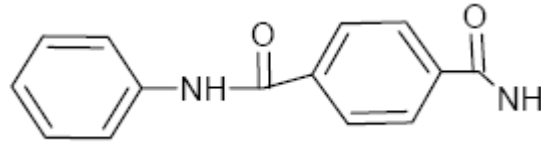
Yukarıdaki bileşikler amidlere örnek olarak verilebilir. Amitler ve poliamitler günlük hayatımızda, ilaç sanayi, gıda sanayi, savunma sanayinde, çözücü olarak ve tabiki en önemlisi vücudumuzun yapı maddelerinden olan proteinler vasıtasıyla karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 3.5 Kafein



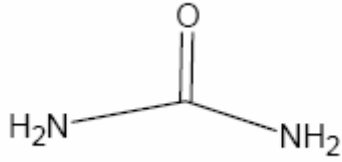
Şekil 3.6 Asetamit (çözücü olarak kullanılır)



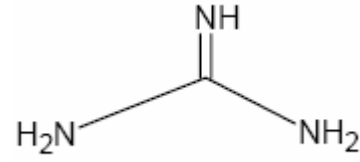
Şekil 3.7 Para-amit kevlar

(dayanıklılığından dolayı yekek ve miğfer yapımında kullanılır)

Yukarıdaki bileşikler yaygın olarak kullanılan amidlere örnektirler. Yine protein metabolizmasının son safhasında ortaya çıkan üre, guanidin gibi yapılar birer amit ve amin yapılarıdır. Ayrıca üre; renksiz, suda çözünen kristal yapıya ve içeriğinin % 40'ı azot olan bir amittir (Solomons and Frhyle 2002).

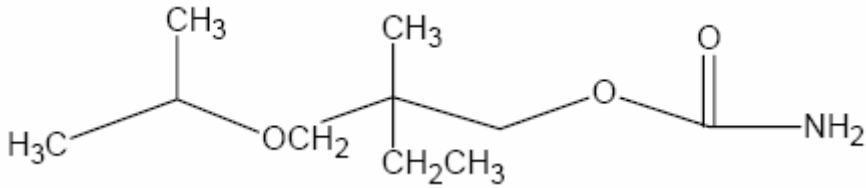


Şekil 3.8 Üre



Şekil 3.9 Guanidin

Amit türevlerinden olan karbomat yada üretan adı verilen yapılarla da günlük hayatta karşılaşmaktayız.



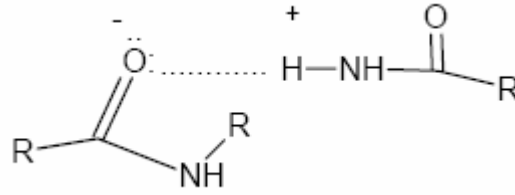
Şekil 3.10 Mepromat

( Sakinleştirici olarak kullanılan bir dikarbomat )

Poliamitler önemli kondenzasyon polimerlerinden biridir. Proteinlerde tekrar edilen birimlerin  $\alpha$ -amino asitlerden meydana geldiğini ve amino asitler de tekrar eden polimer zinciri ihtiva ettiğinden, en önemli proteinlerin poliamitler olduğunu anlayabiliriz (Solomons and Frhyle 2002).

### 3.2 Amitlerin Fiziksel Özellikleri

Amitlerin molekül ağırlıklarına göre kaynama noktaları düşünüldüğünde beklenenden çok daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bunun sebebi N atomuna bağlı bir R grubu olan yada olmayan amit moleküllerinin birbiriyle kuvvetli hidrojen bağı yapabiliyor olmalarıdır. Ama azota bağlı alkil grupları arttıkça hidrojen bağı yapma kabiliyeti azalacağından erime ve kaynama noktası azalır (Solomons and Frhyle 2002).



Şekil 3.11 İki amit arasındaki hidrojen bağı

Çizelge 3.1 Bazı amitlerin erime ve kaynama noktaları

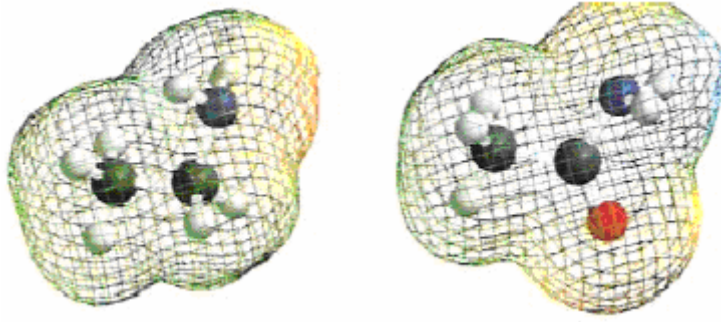
Madde	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Formamit	2,5	210
Asetamit	82	221
N-fenil-N-propil	49	266
N,N dimetil asetamit	-20	166
Benzamit	130	290

Amitlerin ilk 6 üyesi suda çözünebilen bileşiklerdir (İkizler 1993). Bununla birlikte amitler azot atomu üzerinde ortaklanmamış elektron çifti taşıdıklarından asitlerle tepkime vermeleri beklenir ama gerçekte böyle bir tepkime vermezler. Amitler  $P_{Kb}$ 'si 15-16 civarında değişen çok zayıf bazlardır ama aminler kuvvetli bazlardır. Amitlerin zayıf baz olmaları rezonans ve indüktif etkiyle açıklanır. Azot üzerinde bulunan bağ yapmamış  $e^-$  çifti rezonansa girer ve amidi kararlı kılar ama azot üzerinden protonlanan bir amit böyle bir rezonansa giremez (Fessenden and Fessenden 2001).



Şekil 3.12 Amitin yapısındaki rezonans

Ayrıca  $P_{Kb}$ 'yi artıran faktörlerden biri de karbonil grubunun şiddetle  $e^-$  çekmesidir. Bu etkiyi etilamin ve asetaminin elektriksel potansiyel haritasıyla görebiliriz.



Şekil 3.13 Etilamin ve asetaminin elektriksel potansiyel haritası

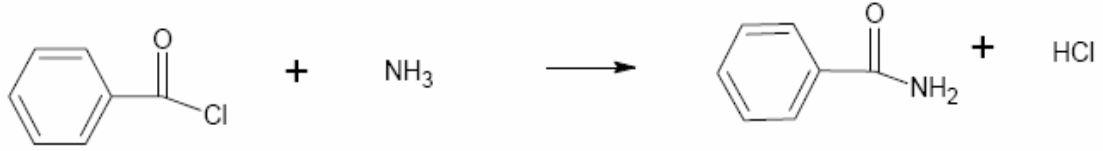
Etilaminde bağ yapmamış  $e^-$  çiftinin bulunduğu yerde önemli ölçüde negatif yük birimi görüldüğü halde asetaminin azot atomu yakınlarında  $e^-$  yoğunluğu amininkinden daha azdır ayrıca amitlerdeki azot atomlarının bazlığı o kadar zayıftır ki gelen proton azota değil oksijene bağlanır (Solomons and Frhyle 2002).

### 3.3 Amitlerin Sentezi

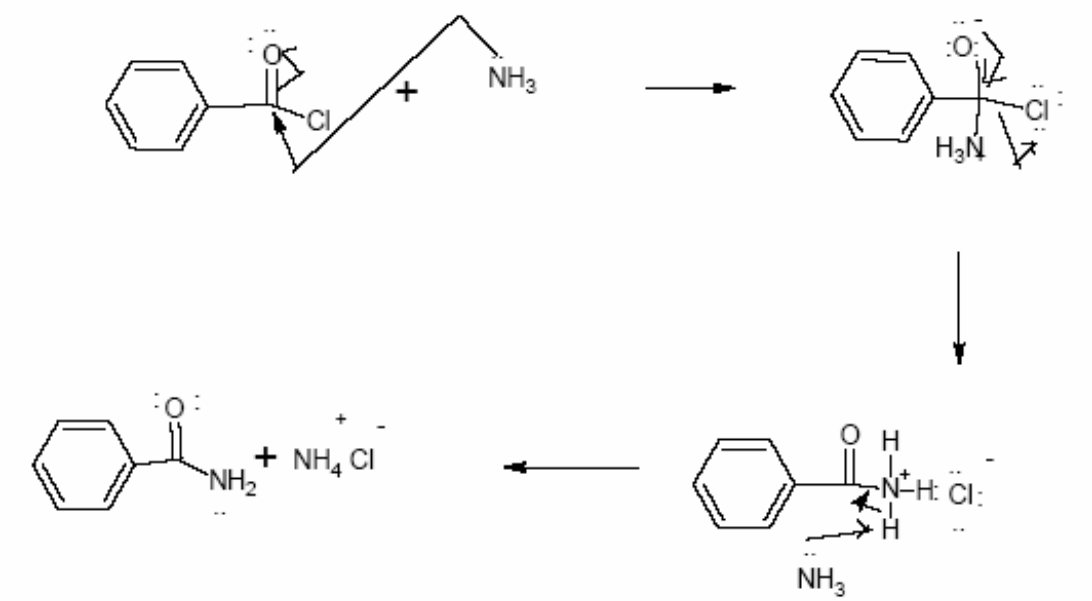
Amitler çeşitli yöntemlerle açıl klorürlerden, açıl anhidritlerden, esterlerden, karboksilli asitlerinden ve tuzlarından elde edilirler (Fessenden and Fessenden 2001). Bu yöntemlerin hepsi de açıl karbonunda amonyak veya aminin yer aldığı yer değiştirme tepkimesi içerir. Bu yöntemlerden verimi en yüksek olanı ve en çok kullanılanı açıl klorürlerden elde edilenidir. Bu yöntem aşağıda verilmiştir.

### 3.3.1 Açıl Klorürlerden

Birincil aminler, ikincil aminler ve amonyak, açıl klorürlerle hızlı tepkimeler vererek amitleri oluştururlar.



Şekil 3.14 Açıl klorürlerden amit sentezi



Şekil 3.15 Açıl klorürden amit sentezinin mekanizması

Açıl klorür ve amin arasındaki tepkime genellikle oda sıcaklığında oluşur ve yüksek verimle amit elde edilir.

### 3.4 Amitlerin Spektroskopik Özellikleri

Amitlerin IR bantları 1630-1700 cm<sup>-1</sup> aralığında <sup>1</sup>H-NMR pikleri ise 5-7 ppm civarında gözlenebilir. Bir amit karbonilinin soğurma bölgesi moleküller arasındaki hidrojen bağlarının çokluğuna bağlı olarak değişir. Amidin en fazla hidrojen bağı taşıdığı sıvı

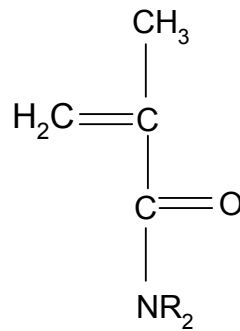
durumundaki karbonil pikine amit I bandı denir ve  $1650\text{ cm}^{-1}$  dolayında çıkar (Fessenden ve Fessenden, 2001). Amit hidrojen bağı yapamayan çözücüyle seyreltilirse hidrojen bağının sayısı azalır ve C=O bağının piki daha yüksek frekansa kayar ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) Amit II bandı C=O bandının hemen sağında  $1515\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$  ( $6\text{-}6,6\text{ }\mu\text{m}$ ) arasında görülür. Bu soğurma N-H bükülmesinden ileri gelir bu nedenle disüstitüe yada üçüncül amitler amit II bandını vermezler. Amitlerin NH gerilme titreşimleri alifatik CH soğurma bölgesinin solunda  $3125\text{-}3570\text{ cm}^{-1}$  ( $2,8\text{-}3,2\text{ }\mu\text{m}$ ) arasında soğurma verir. Birincil amitler bu bölgede ikili pik ve ikincil amitler tekli pik verirler üçüncül amitlerin NH grubu olmadığından bu bölgede hiçbir pik gözlenmez (Fessenden and Fessenden, 2001).



#### 4. METAKRİLAMİTLER

Gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere her gün yenileri ilave edilmektedir. Polimerlerin yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilirler. Fonksiyonel gruplar, temel polimer zincirine, doğal özelliklerinden oldukça farklı özel bir karakter kazandırır; dolayısıyla sübstitüentlerin bulunduğu pozisyonların çeşitliliğine bağlı olarak sentezlenen monomerlerin, monomer reaktivite oranları, camsı geçiş sıcaklıkları, antimikrobiyal özellikleri gibi karakteristik özelliklerine oldukça çeşitlilik kazandırır. Son yıllarda fonksiyonel monomerler ve polimerler üzerine kapsamlı çalışmalar yapılmaktadır (Vogl 1996). Örneğin Poliakrilamidler, amorf ve suda çözünebilir oldukları için endüstri ve ziraatte çokça kullanılırlar. Bu nedenle kataliz, polimer karışımları ve biyomedikal gibi temel çalışmalarda oldukça ilgi çekmektedirler (Teixeira 1995). Sulu süspansiyonlarda katıları pıhtılaştırma özelliğine dayanılarak kağıt endüstrisinde, sulu proseslerde, madencilikte kullanılırlar (Bune 1997).

Fonksiyonel bir monomer olan Metakrilamid monomerleri ve polimerleri organik polimer sentezinde önemli bir yere sahiptir. Radikalik N-monosübstitüe metakrilamid monomerleri ve kopolimerleri laboratuvarlarda çokça sentezlenen maddelerdendir. Metakrilamidler, aşağıdaki şekilde gösterilen (Şekil 4.1) bir yapıya sahiptir.



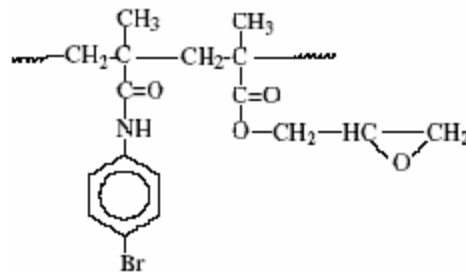
Şekil 4.1 Metakrilamidlerin Genel Yapısı

Polimetakrilamit türevleri biyomedikal gibi çeşitli uygulamalarda suda çözünen polimerler olarak bilinirler. Ayrıca N-(2-hidroksipropil)metakrilamit(HPMA) kopolimerleri antikanser ilaç yapımında kullanılırlar (Wang 2007). Metakrilamitler ve bunların N-monosubstitüe türevleri asidik amit protonlarından dolayı yalnızca radikalik metotla polimerize edilebilirler. Biyokimyasal uygunluğu sayesinde biyomedikalde polimerlerin kullanımı ile metakrilamit ve akrilamit türevleri büyük bir ilgi görmüştür (Kim 1997).

Bazı metakrilamit polimerleri ilaç yapımında kullanılmış ayrıca safra asiti gibi doğal bileşikler de yeni polimerlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Son zamanlarda safra asit türevleri ile hazırlanan ısı hassasiyetli kopolimerler çok sayıda makalede yer almıştır (Avoce 2003). Son yıllarda her alanda kullanılmaya başlanan metakrilamitlerden ilaç endüstrisi, inşaat, sanayi, biyosensör yapımı ve tıbbi malzeme yapımı gibi birçok alanda yararlanılmaktadır. Bu amaçla bu polimerlerin özellikleri her geçen gün daha da iyileştirilip geliştirilmektedir. Metakrilamitlerle ilgili çok fazla çalışma mevcuttur. Yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

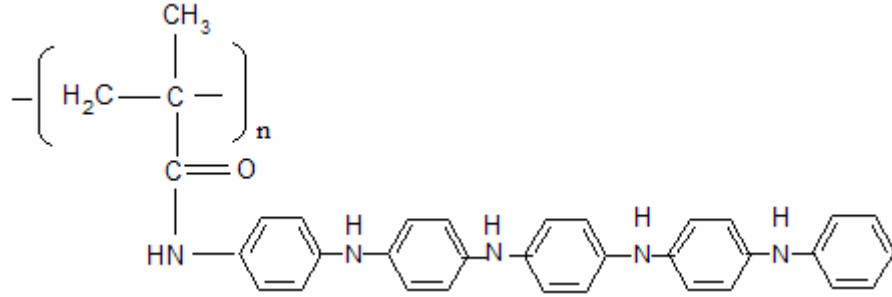
#### 4.1 Metakrilamitlerle İlgili Yapılan Çalışmalar

2008'de Soykan ve arkadaşları, önce N-(4-bromofenil) metakrilamit (BrPMAAm) monomerini sentezlemişler ve bu monomerle glisidil metakrilat monomerinin (GMA) kopolimerizasyonunu gerçekleştirerek yeni bir Poli(BrPMAAm-co-GMA) kopolimerlerini elde etmişlerdir. Kopolimerlerin, monomer reaktivite oranlarını, karakterizasyonunu ve termal davranışlarını incelemişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını  $r_1=0,3453$ ;  $r_2=0,8606$  şeklinde bulmuşlardır (Soykan 2008).



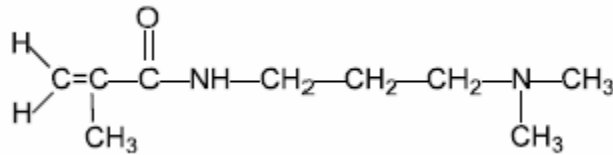
Şekil 4.2 Poli(BrPMAAm-co-GMA) kopolimerinin yapısı

Mekanik gerilim ve film biçimi gibi istenen polimer özellikleri ile spesifik oligomerlerin özelliklerini yan dalda kovalent bağlarla birleştirmek için konjuge oligomerlerle polimerlerin tasarımı ve sentezi hem teoriksel olarak hem de uygulamada ilgi uyandırmıştır. Farklı uzunluktaki konjuge oligomerlerin çeşitliliğinden dolayı aşırı polimerler farklı özellikler gösterebilir. Bunların iletkenliği, polimer ana zincirinin değişimi, diğer monomerlerle kopolimerizasyonu, farklı fonksiyonel gruplarla yer değiştirmesi veya konjuge oligomerlerin ayarlanması ile sağlanabilir. 2005'te Liu, ana zincir olarak metakrilamit ve yan grup olarak sabit konjuge uzunluklu oligoanilinli yeni bir iletken polimetakrilamit polimerini radikalik polimerizasyonla sentezlemiş ve elektriksel iletkenliğini incelemiştir (Liu 2005).



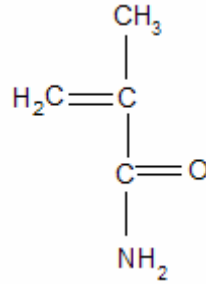
Şekil 4.3 Oligoanilinli polimetakrilamit polimerinin yapısı

2004 yılında Touchal ve arkadaşları, 3-dimetilamino propil metakrilamit (DMA) monomerini sentezlemişler ve N-substitue metakrilamit ile 1-vinilpirolidonun (NVP) kopolimerizasyonu sonucu yeni bir kopolimer sentezlemişlerdir, kopolimerlerin monomer reaktivite oranlarını ve karakterizasyonunu belirlemişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını  $r_{DMA} = 5,67$  ;  $r_{NVP} = 0,37$  şeklinde bulmuşlardır (Touchal 2004).



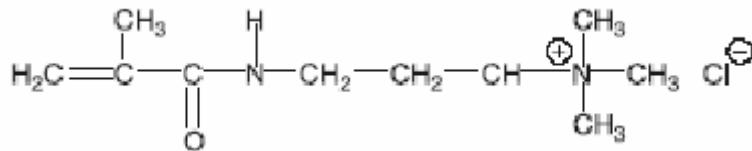
Şekil 4.4 3-dimetilamino propil metakrilamit monomerinin yapısı

Çeşitli jel sistemleri monofonksiyonel monomerler üzerine temellenmiş olup, seramik üretiminde bu monomerler kullanılmaktadırlar. Metakrilamit monomerlerinin seramik süspansiyonlarda dayanıklılığa olan etkisi araştırılmıştır. 2004’de Potoczek ve Zawadzak çalışmalarında, ağırlıkça % 2,5 oranında farklı monomerler kullanarak hacimce %55’lik seramik süspansiyonunun jel bileşimini ve toz dağılımını incelemişlerdir. En uygun başlangıç konsantrasyonu, kullanılan monomere bağlıdır. Kullanılan bu monomerler içinde en yüksek gerilme metakrilamit monomerinde gözlenmiştir. En uygun başlangıç konsantrasyonunda, yüksek oranda gerilimi sağlamak için polimerizasyon derecesinin artırılması kanısına varmışlardır (Potoczek and Zawadzak 2004).



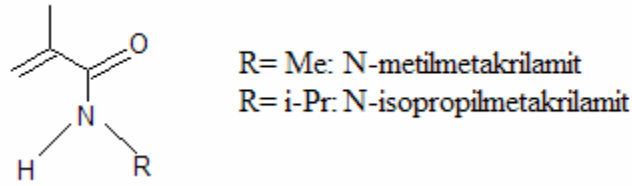
Şekil 4.5 Metakrilamit (MAM) monomerinin yapısı

2003’de Uchida ve arkadaşları, hidrofilik bir monomer olan 2-hidroksietil metakrilatla katyonik bir monomer olan metakrilamit propiltrimetil amonyum klorürün polimerizasyonunu gerçekleştirmişler ve sonra anyonik bir monomer olan azulenle birleştirmişler ve bunu yumuşak kontakt lense uygulamışlardır. Bu şekilde hazırlanan kopolimerin kontakt lense yeterli optik şeffaflığı kazandırdığını tespit etmişlerdir (Uchida 2003).



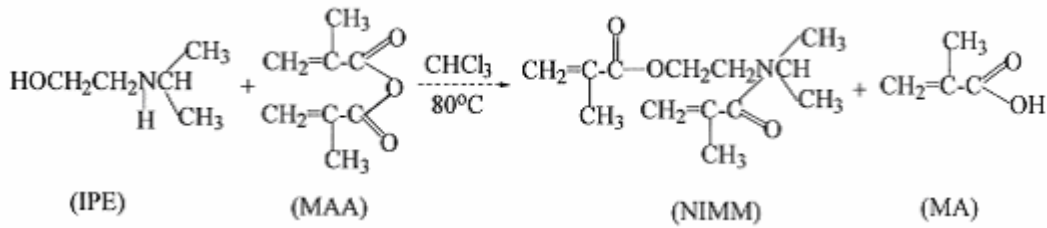
Şekil 4.6 Metakrilamit propiltrimetil amonyumklorür katyonik monomerinin yapısı

Metakrilamitin radikalik polimerizasyonunda stereo kontrolüne etkisi incelenmiştir. 2002’de Habaue ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada metanol içinde katalitik miktarda yitriyum triflorometanosülfonat [Y(OTf)<sub>3</sub>] ve yiterbiyum triflorometanosülfonat [Yb(OTf)<sub>3</sub>] gibi lewis asitleri kullanarak N-metilmetakrilamit ve N-isopropil metakrilamitlerin radikalik polimerizasyonunu ile polimerlerini sentezlemişler ve isotaktik kontrolünü incelemişlerdir (Habaue 2002).



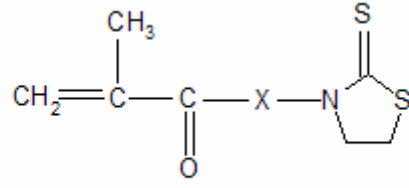
Şekil 4.7 Metakrilamit monomerlerinin yapısı

2001 yılında Nie ve arkadaşları, 2-(izopropilamino)etanol (IPE) ile metakrilikanhidrit (MAA)’i etkileştirip N-isopropil,N-metakriloksietil metakrilamit monomerini (NIMM) sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Diş reçine karışımlarına seyreltici reaktif olarak trietilen glisöl dimetakrilat yerine alternatif olarak elde edilen bu monomeri kullanmışlardır. Metakrilamit grup içeren bu polimerin reçinenin fiziksel ve mekaniksel özelliğini artırdığı sonucuna varmışlardır. (Nie 2001).



Şekil 4.8 N-isopropil,N-metakriloksietil metakrilamit monomerinin yapısı

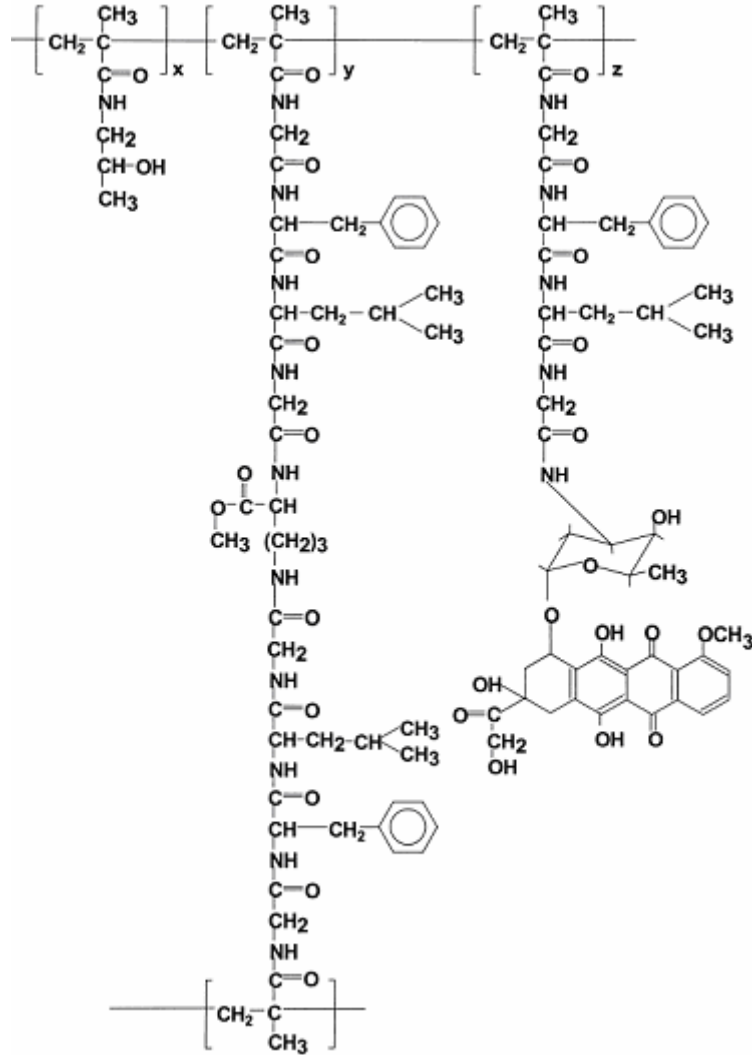
2006’da Subr ve Ulbrich, yan dalda tiyazolidin-2-tion reaktif grupları içeren yeni bir poli(N-(2-hidroksipropil) metakrilamit kopolimerleri sentezlemişler ve karakterizasyonunu belirlemişlerdir. Suda çözünebilir bu kopolimerler biyolojik açıdan aktif bir özelliğe sahip olup antikanser ilaç yapımında kullanılırlar (Subr and Ulbrich 2006).



X = NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CO, NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CO, GlyGly, Gly-DL-PheLeuGly and GlyPheLeuGly

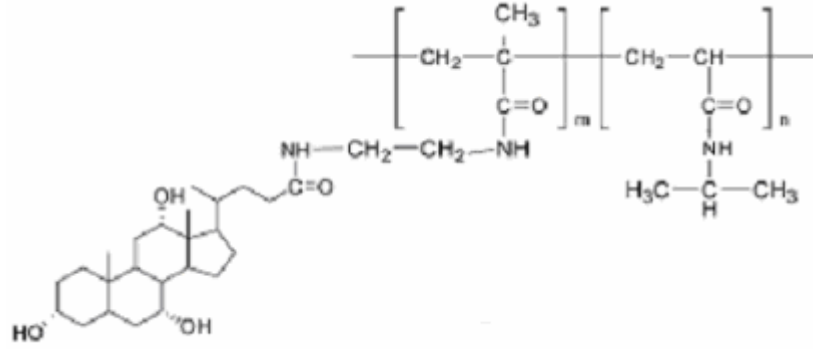
Şekil 4.9 Yan dalda tiyazolidin-2-tion içeren N-(2-hidroksipropil)metakrilamit yapısı

2001 yılında Shiah ve arkadaşları, uzun sirkulasyonlu doksorubisin eşlenikli N-(2-hidroksipropil)metakrilamit(HPMA) kopolimeri sentezlemişler, bu polimeri ratlarda uygulayıp antitümör etkisini ve canlılarda yayılımını incelemişler, bu kopolimerin timör hücrelerinin yayılımını azaltıcı yönde etki ettiğini gözlemlemişlerdir (Shiah 2001).



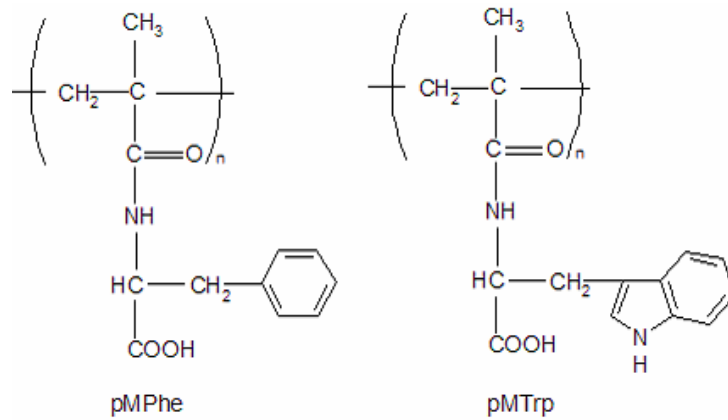
Şekil 4.10 Yan dalda glisilfenilalanilsikloglisin içeren doksorubisin-HPMA kopolimerinin yapısı

Avoce ve arkadaşları, kolik asitin metakrilamit türevini oluşturup N-alkilakrilamit monomeri ile kopolimerlerini sentezlemişlerdir. İstenilen ısı duyarlılığına sahip ve hidrofilikliğı arttıran bu kopolimerlerin yağ asitleri üzerindeki yüzey gerilimini azalttığını görmüşlerdir. Önceki çalışmalarında da safra asidi türevi olan metakrilamit monomeri ve N-isopropil akrilamit kopolimerini hazırlamışlar ve diğer serbest radikal polimerizasyonuna benzer kopolimerler sentezlemişlerdir (Avoce 2003).



Şekil 4.11 Safra asitinin metakrilamit türevi ile N-alkilakrilamit kopolimerinin yapısı

Sentetik polimerlerin kendi aralarındaki etkileşimlerinden ve aminoasit artıkları arasındaki nonkovalent bağlardan yararlanabilmek için aminoasit artığı taşıyan polimetakrilamitler üzerinde bir çok araştırma yapılmıştır. Hashidzume ve Harada, N-metakriloil-aminoasit polimerini sentezlemişler ve hidrofobik aminoasitler olan fenilalanin ve triptofandan yola çıkarak metakrilamit polimeri N-metakriloilfenilalanin (pMPhe) ve N-metakriloiltriptofan (pMTrp) polimerlerini sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir (Hashidzume and Harada 2005).

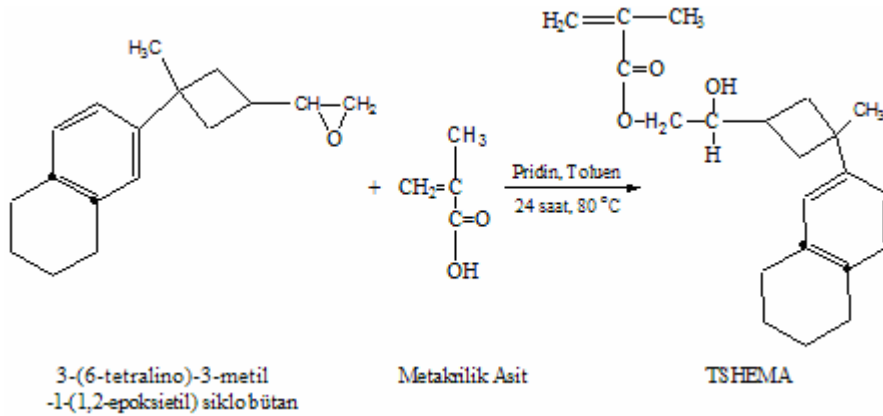


Şekil 4.12 (a) N-metilrilofenilalanin polimeri (b) N-metakriloiltriptofan polimeri

## 4.2 Siklobütanla İlgili Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda yan dalda aril sübstitüe siklobütan halkası taşıyan 2-hidroksi etil metakrilat monomerleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır.

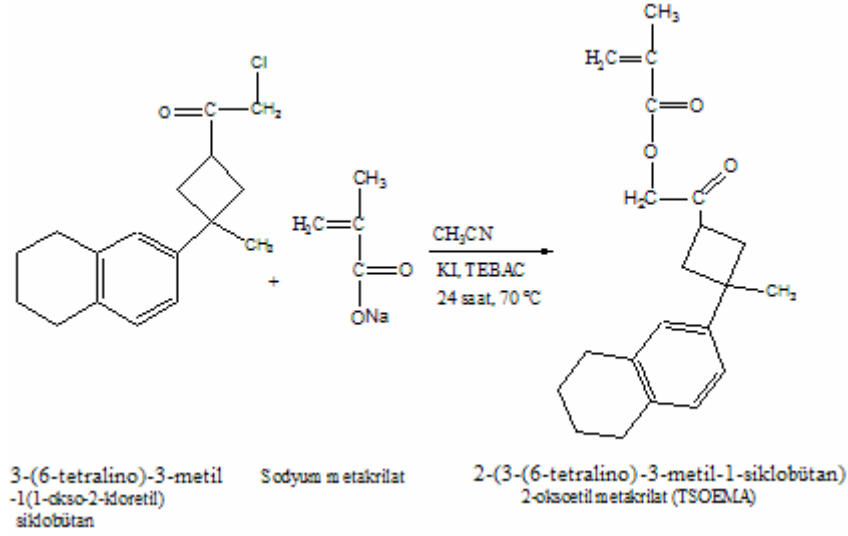
2002' de Erol, 1,2,3,4 Tetrahidronaftalin, mesitilen halkaları içeren 1,3,3 trisübstitüe siklobütan ketoetil metakrilat monomer, polimerlerinin sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. 2-(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütan)-2-hidroksi etil metakrilat (TSHEMA), 2-(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütan)-2-oksoetil metakrilat (TSOEMA) ve 2-(3-mesitil-3-metil-1-siklobütan)-2-oksoetil metakrilat (MSOEMA) monomerlerini sentezlemiştir. TSOEMA ve MSOEMA' nın stiren (ST) ve akrilonitril (AN), AIBN başlatıcısı kullanılarak 1,4-dioksan çözücüsünde 65 °C' de kopolimerlerini gerçekleştirmiştir.



Şekil 4.13 2-[3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütan]-2-hidroksietil metakrilat (TSHEMA) monomerinin sentezi

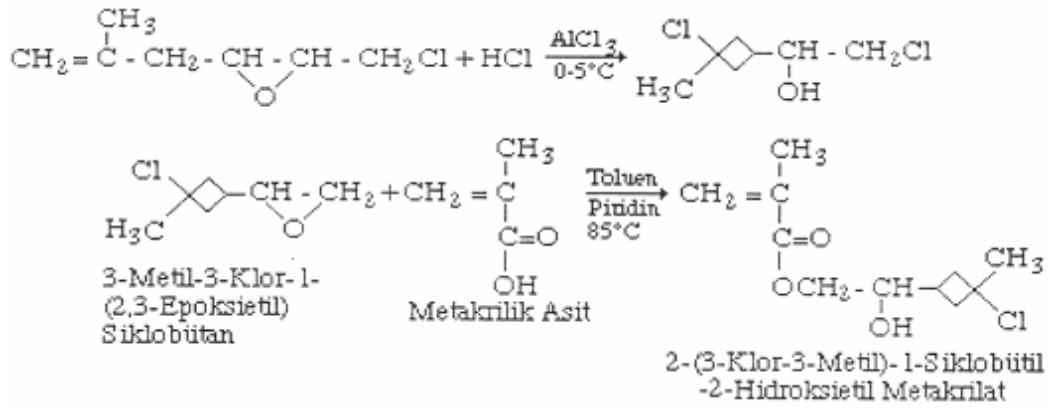
Poli(TSOEMA-co-ST) kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranlarını hesaplamıştır.  $r_{ST}=1,11$  ve  $r_{TSOEMA}= 0,24$  değerini bulmuştur. TSOEMA ve TSHEMA homopolimerinin yumuşama sıcaklıklarını (Tg) sırasıyla 86 °C, 110 °C olarak bulmuştur (Erol 2002).





Şekil 4.14 2-[3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütan]-2-oksoetil metakrilat (TSOEMA) monomerinin sentezi

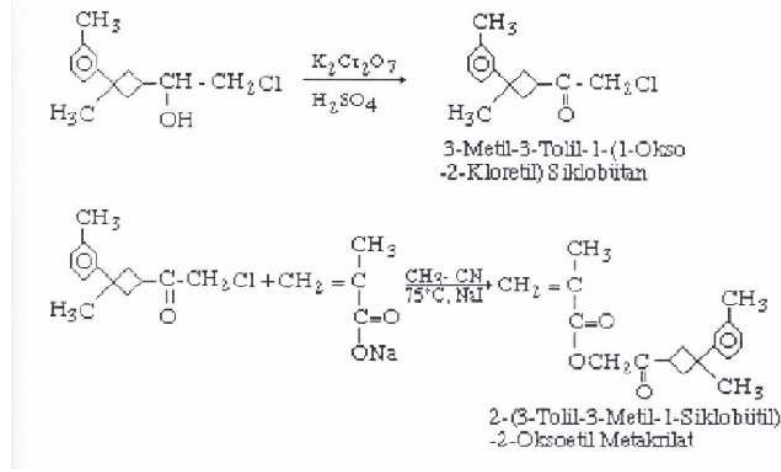
Diğer bir çalışmada 2-(3-klor-3-metil siklobütan)-2-hidroksietil metakrilat monomeri ve termal degradasyonu çalışılmıştır (Coşkun 1997).



Şekil 4.15 2-(3-klor-3-metil)-1-siklobütül-2-hidroksietil metakrilat monomerinin sentezi

Coşkun, yine 2-(3-fenil-3-metil)-1-siklobütül-2-hidroksietil metakrilat ve 2-(3-mesitil-3-metil siklobütül)-2-hidroksietil metakrilat monomerlerini sentezlemiş ve termal davranışlarını incelemiştir (Coşkun 1997).

1998'de Değirmenci, yan dalda keton içeren 2-(3-tolil-3-metil-1-siklobütül)-2-oksoetil metakrilat monomerini sentezlemiştir (Değirmenci 1998).



Şekil 4.16 2-(3-tolil-3-metil-1-siklobütül)-2-oksoetil metakrilat monomerinin sentezi

Yapılan Yüksek Lisans çalışmasında amaç yan dalda tiyazol ve siklobütan halkası taşıyan yeni bir metakrilamit monomeri sentezlemektir. Yapılan literatür taramasında her iki grubu içeren bir metakrilamit monomerine rastlanılmamaktadır. Ayrıca bu gruplarla ilgili literatür bilgileri bunların oldukça biyoaktif olduğunu gösterir. Metakrilamit türevlerinin de suda çözünür olmaları nedeniyle bir çok biyomedikal kullanım alanları olduğu bilinmektedir. Yan dalda tiyazol ve siklobütan içeren bir metakrilamit monomer ve polimerinin polimer kimyası için oldukça ilginç olacağı düşünülmektedir. Ayrıca IAOEMA monomer ve polimeri de daha önceden sentezlenen ve antimikrobiyal etkisi bilinen fonksiyonel bir metakrilat monomeridir. Sonuç olarak sentezlenmesi düşünülen monomer, polimer ve kopolimerler literatürde mevcut olmayıp önemli bir boşluğu doldurmuş olacaktır.

## 5. MATERYAL VE METOT

### 5.1 Materyal

#### 5.1.1 Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam Malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, geri soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, erlenmayerler, beherler, kılcal borular, pipetler, pastör pipetleri
- Isıtma için; ısıtıcı mantolar, ısıtıcılar, yağ banyosu
- Karıştırma için; manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar
- Sıcaklık ölçümleri için; -10 ile 200 °C arasını gösteren termometre.
- Soğutucu olarak; su-buz banyosu, buz dolabı.
- Spor, kışkaç

#### 5.1.2 Kullanılan Kimyasallar

- **1,4-dioksan:** Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan maddedir. Merck firmasından temin edildi.
- **1-metil-1-mesitil-3-(2-kloro-1-oksoetil)siklobütan:** Tiyazol bileşiğinin eldesinde kullanıldı.
- **3-amino-5 metil isoksazol:** IAOEMA monomerinin sentezinde kullanıldı. Aldrich firmasından temin edildi.
- **Amonyak:** Tiyazolü çöktürmede kullanıldı (yerli).
- **Asetonitril:** Monomerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan maddedir. Merck firmasından temin edildi.
- **Azobisizobütironitril:** Homopolimerler ve kopolimerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılan maddedir. Merck firmasından temin edildi.
- **Azot gazı:** Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak için kullanıldı.
- **Dietil eter:** MCTMA monomerinin saflaştırma işleminde çözücü olarak kullanılan

maddedir. Fluka firmasından temin edildi.

- **Diklormetan:** Monomerlerin sentezinde kullanılan çözücüdür. Merck firmasından temin edildi.
- **Dioksan:** IAOEMA polimerinin saflaştırılmasında çözücü olarak kullanıldı. Fluka firmasından temin edildi.
- **Etil alkol:** Tiyazol bileşiğinin eldesinde çözücü olarak, polimerlerin çöktürülmesinde ve cam malzemelerinin temizlenmesinde kullanıldı (yerli).
- **Kloroasetil klorür:** IAOEMA monomerinin hazırlanmasında kullanılan maddedir. Merck firmasından temin edildi.
- **Metakriloil klorür:** MCTMA monomerinin sentezinde kullanılan maddedir. Merck firmasından temin edildi.
- **n-hekzan:** MCTMA polimerinin çöktürülmesinde kullanıldı (yerli).
- **N-N dimetil formamit:** MCTMA polimerinin hazırlanmasında ve polimerlerin tekrar çözücüde çözülmesinde kullanıldı. Fluka firmasından temin edildi.
- **Potasyum karbonat:** Açıl bileşiklerinin sentezinde kullanılan maddedir. Merck firmasından temin edildi.
- **Sodyum metakrilat:** IAOEMA monomerinin sentezinde kullanılan maddedir. Aldrich firmasından elde edildi.
- **Tiyöüre:** Tiyazol bileşiğinin eldesinde kullanılan başlangıç maddesidir. Aldrich firmasından temin edildi.

### 5.1.3 Kullanılan Cihazlar

- **<sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR:** Bruker GmbH DPX-400, 400 Mhz yüksek performanslı FT-NMR spektrometre kullanılmıştır. Anadolu Üniversitesi, Eskişehir
- **DSC:** Shimadzu DSC-60 marka cihaz kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO, Enstrümental Elementar Analiz cihazı kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi
- **FTIR:** Perkin Elmer 460 spektrum BXI FT-IR spektrometre cihazı kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi
- **TGA:** Shimadzu DTG-60 marka cihaz kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi

- **UV:** Shimadzu UV 1700 marka cihaz kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi

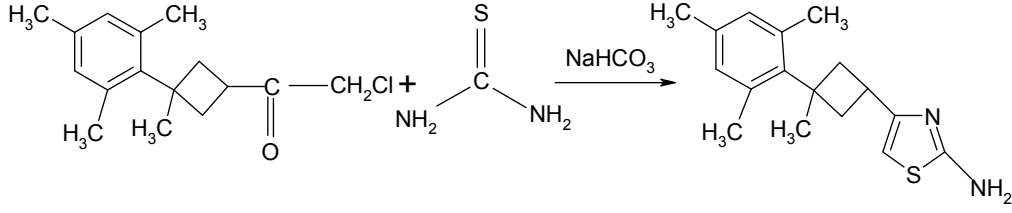
## 5.2 Yöntem

Öncelikle bir siklobütan tiyazol bileşiği olan 4-(1-metil-1-mesitil-3-siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol bileşiğinin sentezi için 1-metil-1-mesitil-3-(2-kloro-1-oksoetil)siklobütan ve tiyoüre etanol çözücüsünde reaksiyona sokuldu ve amonyakla çöktürüldü (Çukurovalı 2001). Monomer sentezinin birinci basamağında, elde edilen birincil amin olan siklobütül tiyazol bileşiğiyle bir açılklorür olan metakrilolil klorür bileşiği tepkimeye sokularak bir amit bileşiği olan 4-(1-metil-1-mesitil-3-siklobütül)-2-N-1,3-tiyazol-2-il-metakrilamit monomeri elde edildi. Daha sonra elde edilen monomer AIBN başlatıcısı ile radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla polimerleştirilerek homopolimeri sentezlendi. Ardından bu monomerle, sentezlenen 2-[(5-metilisoksazol-3-il)amino]-2-okso-etil metakrilat monomerinin değişik oranlarda kopolimerleri hazırlanarak radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla kopolimerleri sentezlendi.

## 5.3 Sentez

### 5.3.1 4-(1-metil-1-mesitil-3-siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol'ün Sentezi

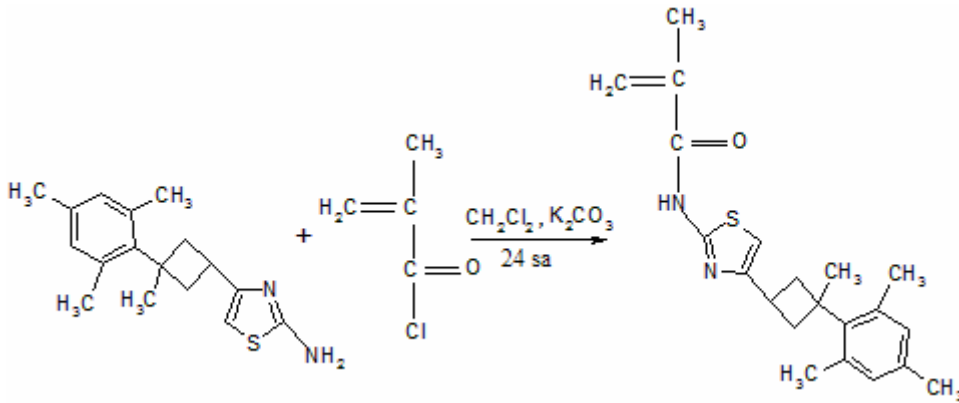
4-(1-metil-1-mesitil-3-siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol bileşiğini elde etmek için öncelikle 100 ml' lik balon içine koyulan 30 ml etanolde 0,58 gr (0,0076 mol) tiyoüre çözüldü ve katalitik miktarda NaHCO<sub>3</sub> eklenerek geri soğutucu altında ısıtıldı ve 30 ml etanolde çözülen 2 gr (0,0076 mol) 1-metil-1-mesitil-3-(2-kloro-1-oksoetil)siklobütan damlatma hunisiyle damla damla tiyoüre üzerine ilave edildi ve düzenek 2,5 saat reflaks edildi daha sonra karışıma çökme tamamlanana kadar %5'lik NH<sub>3</sub> çözeltisi ilave edildi, çöken maddeyi ayırmak için süzme işlemi yapıldı. Katı ürün alınarak açık havada kurutulup etil alkolde kristallendirildi.



Şekil 5.1 4-(1-metil-1-mesitil-3-siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol'ün sentezi

### 5.3.2 4-(1-metil-1-mesitil-3-siklobütül)-2-N-1,3-tiyazol-2-il-metakrilamit (MCTMA) Monomerinin Sentezi

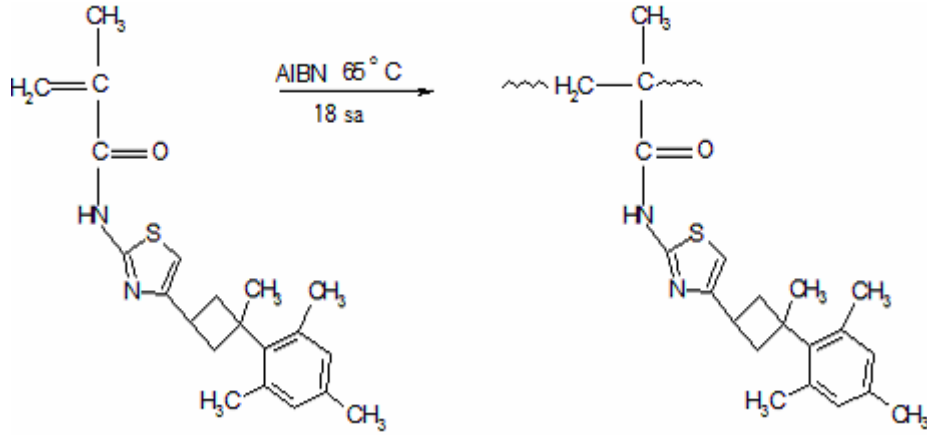
100 ml'lik bir reaksiyon balonuna 6,8 g (0,024 mol) 4-(1-metil-1-mesitil-3-siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol, 3,28 g (0,024 mol)  $K_2CO_3$  ve 60 ml  $CH_2Cl_2$  çözücüsü eklendi. Reaksiyon balonuna bağlı damlatma hunisine 2,34 ml (0,026 mol) metakrilolil klorür koyuldu. Reaksiyon ekzotermik bir reaksiyon olduğundan sıcaklık kontrolünü sağlamak için bu çalışma  $0^\circ C$ 'deki buz-su banyosunda yapıldı. Reaksiyon düzeneği bu haldeyken reaksiyon balonuna metakrilolil klorür 15 dakika süreyle damlatıldı. Reaksiyon oda koşullarında ( $25^\circ C$ ) devam etti ve 24 saat içinde tamamlandı. Çöken tuz süzülerek ayrıldı. Çözeltide bulunan  $CH_2Cl_2$  çözücüsü  $40^\circ C$ 'de evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürün etanolden kristallendirildi. Verim: %75.



Şekil 5.2 MCTMA monomerinin sentezi

### 5.3.3 MCTMA Polimerinin Sentezi

Bir polimerizasyon balonuna 1 gr MCTMA monomeri, 3 ml 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak, kullanılan monomerin % 1 oranında 0,01 gr azobisisobütironitril başlatıcısı kullanıldı. Polimerizasyon tüpündeki çözelti 5 dakika süreyle azot gazından geçirildi. Daha önceden hazırlanan  $65 \pm 1^\circ\text{C}$ 'deki yağ banyosunda 18 saat süreyle polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon sırasında ortamın viskozitesinin arttığı gözlemlendi. Bu süre sonunda oluşan polimer etanolde çöktürüldü ve çöken polimer süzme işlemiyle ayrıldı. Polimer 24 saat süreyle,  $50^\circ\text{C}$ 'de vakumlu etüvde kurutuldu.



Şekil 5.3 MCTMA polimerinin sentezi

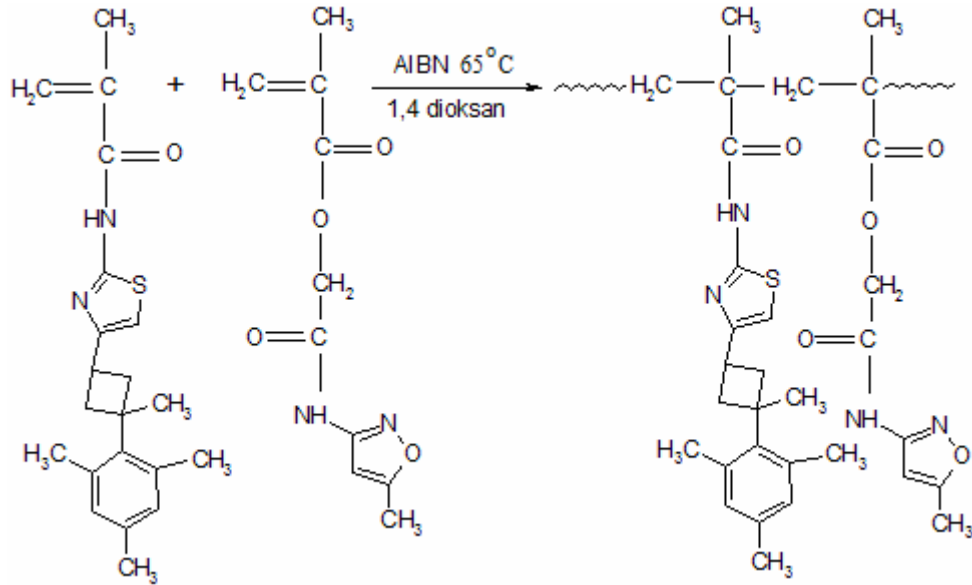
### 5.3.4 2-[(5-metilisoksazol-3-il)amino]-2-okso-etilmetakrilat (IAOEMA)

#### Monomerinin Sentezi

2-[(5-metilisoksazol-3-il)amino]-2-okso-etilmetakrilat (IAOEMA) monomeri, kaynaklarda verilen literatürde (Soykan ve Erol 2003) belirtildiği şekilde sentezlenmiştir. Ayrıca monomer sentezi FTIR ve NMR spektroskopileriyle de kontrol edilmiştir.

### 5.3.5 Poli(MCTMA-co-IAOEMA) Kopolimerlerinin Sentezi

MCTMA ile IAOEMA monomerlerinden farklı miktarlarda alınarak değişik kopolimerleri hazırlandı. Alınan monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları Çizelge 5.1’ de verildi. Çizelge 5.1’de verilen miktarlar kullanılarak 7 farklı kopolimer hazırlandı. MCTMA ve IAOEMA monomerleri belirtilen miktarlarda polimerizasyon balonlarına konuldu ve her bir balondaki toplam monomer miktarının % 1’i kadar AIBN başlatıcısı ve ortamdaki monomer miktarının 3 katı kadar 1,4 dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinin her birinden 5’er dakika süreyle azot gazı geçirilip ağızları kapatıldı ve 65°C sıcaklığa ayarlı yağ banyosunda yaklaşık 1,5 saat bekletildi. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra kopolimerlerin hepsi de etil alkolde çöktürüldü. Çöken ürünler süzülüp açık havada kurutulduktan sonra her bir kopolimer 1,4 dioksanda çözülüp tekrar etil alkolde çöktürüldü açık havada kurutulduktan sonra vakumlu etüvde 50°C’de sabit tartıma gelene kadar kurutuldu.



Şekil 5.4 Poli(MCTMA-co-IAOEMA) kopolimerlerinin sentezi



Çizelge 5.1 Sentezlenen (MCTMA-co-IAOEMA) kopolimerlerinin bileşim oranları

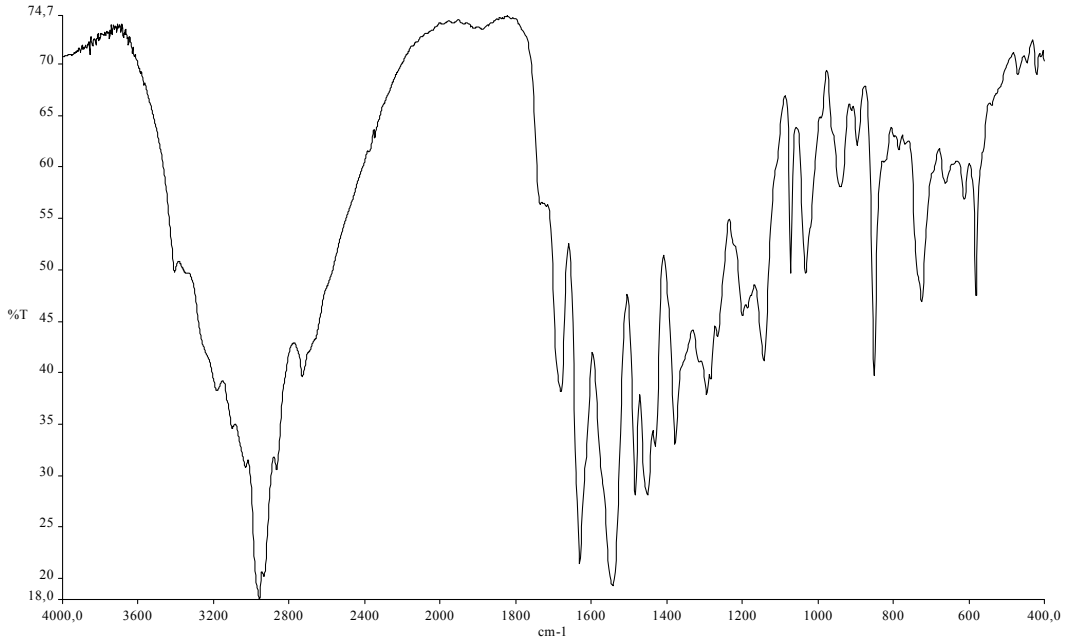
Örnek	MCTMA (%)mol	IAOEMA (%)mol	MCTMA (gr)	IAOEMA (gr)	AIBN (mg)	1,4dioksan (ml)
1	20	80	0,25	0,63	8,8	3
2	30	70	0,40	0,59	9,9	3
3	40	60	0,50	0,48	9,8	3
4	50	50	0,25	0,16	4,1	1,5
5	60	40	0,70	0,29	9,9	3
6	70	30	0,80	0,22	10,2	3
7	80	20	0,90	0,14	10,4	3

## 6. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

### 6.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

#### 6.1.1 MCTMA Monomerinin Karakterizasyonu

MCTMA monomerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FTIR spektrumu Şekil 6.1'de gösterilmiş ve değerlendirilmesi yapılmıştır.



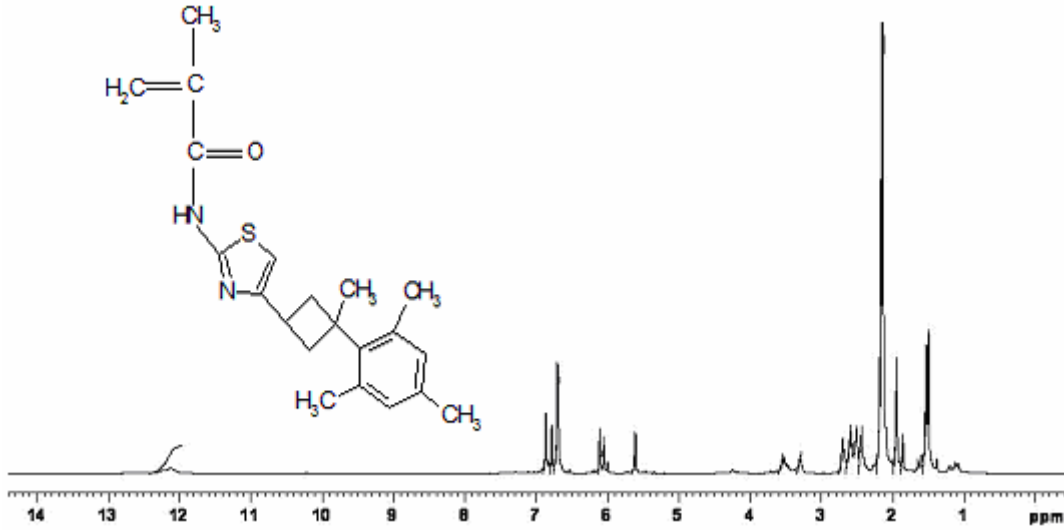
Şekil 6.1 MCTMA monomerinin FTIR spektrumu

Yukarıdaki MCTMA Monomerinin FTIR Spektrumunun değerlendirilmesi şöyledir;

- 1684  $\text{cm}^{-1}$  amit karbonil (C=O) gerilme titreşimi
- 1631  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$ ) gerilme titreşim bandı
- 3187  $\text{cm}^{-1}$  N-H gerilme titreşimi

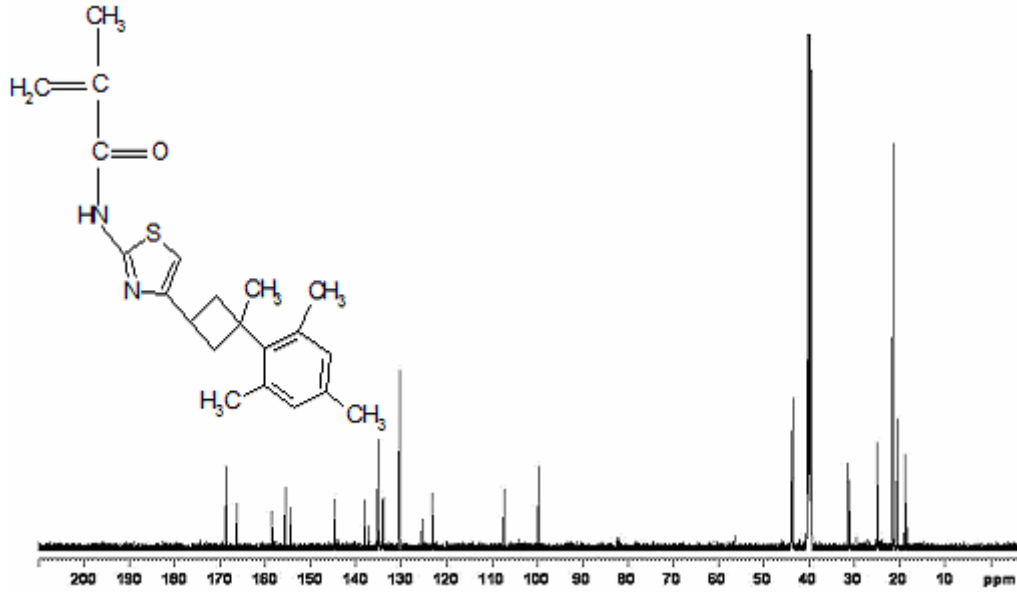
MCTMA monomerinin FTIR spektrumunda  $1684\text{ cm}^{-1}$  de görülen amit karboniline ait pik ve  $1631\text{ cm}^{-1}$  de görülen  $-\text{C}=\text{C}-$  gerilme titreşim bandları monomerin sentezlendiğini gösteren en önemli FTIR pikleridir.

Aşağıda MCTMA monomerine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu görülmektedir (Şekil 6.2).  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda amit yapısına ait olan ( $-\text{N-H}$ ) yapısındaki proton değerine ait sinyal  $12,2\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir. Bu bulgu monomerin sentezlendiğine dair bir diğer önemli bulgudur. Ayrıca olefinik( $\text{CH}_2=$ ) protonlara ait sinyaller iki ayrı yerde  $5,6$  ve  $6,2\text{ ppm}$ 'de görülmektedir. Aromatik hidrojenlere ait olan pikler ise  $6,5-6,8\text{ ppm}$  civarında çıkmıştır. Monomerin yapısı ile  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu arasında iyi bir uyum bulunmaktadır.



Şekil 6.2 MCTMA monomerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

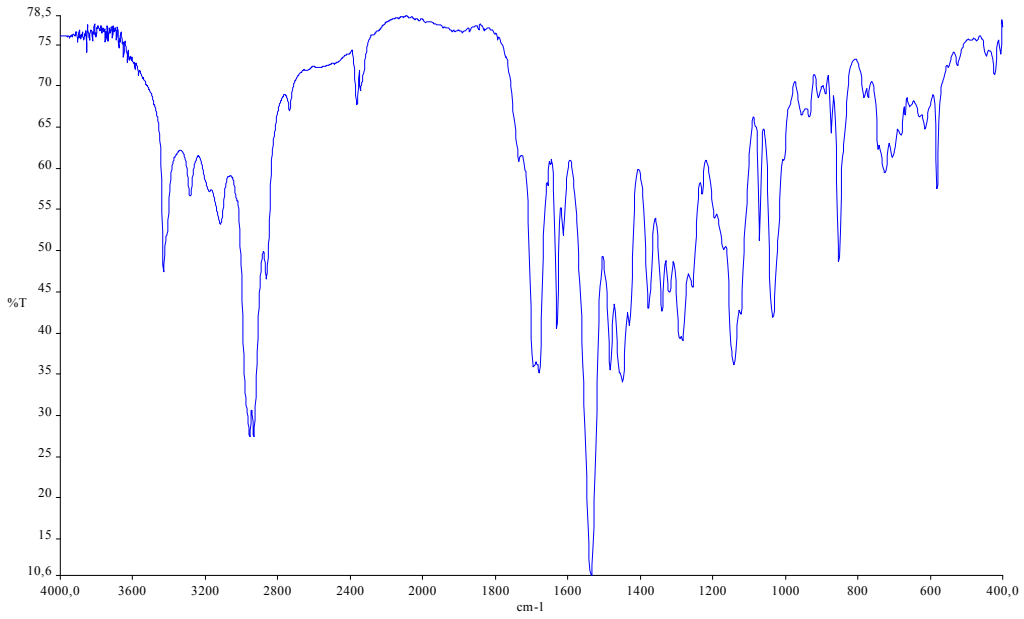
MCTMA monomerine ait  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu (Şekil 6.3)'de görülmektedir. Spektrumda özellikle amit karboniline( $\text{C}=\text{O}$ ) ait  $170\text{ ppm}$  deki pik karakteristiktir. Ayrıca  $138\text{ ppm}$ 'de ( $=\text{C}$ ) ve  $124\text{ ppm}$ 'de ( $\text{CH}_2=$ ) çıkan pikler de monomerin oluştuğunun en önemli kanıtıdır.



Şekil 6.3 MCTMA monomerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

### 6.1.2 MCTMA Homopolimerinin Karakterizasyonu

Homopolimerin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FTIR spektrumu ve değerlendirmesi aşağıda verilmiştir.



Şekil 6.4 MCTMA polimerinin FTIR spektrumu

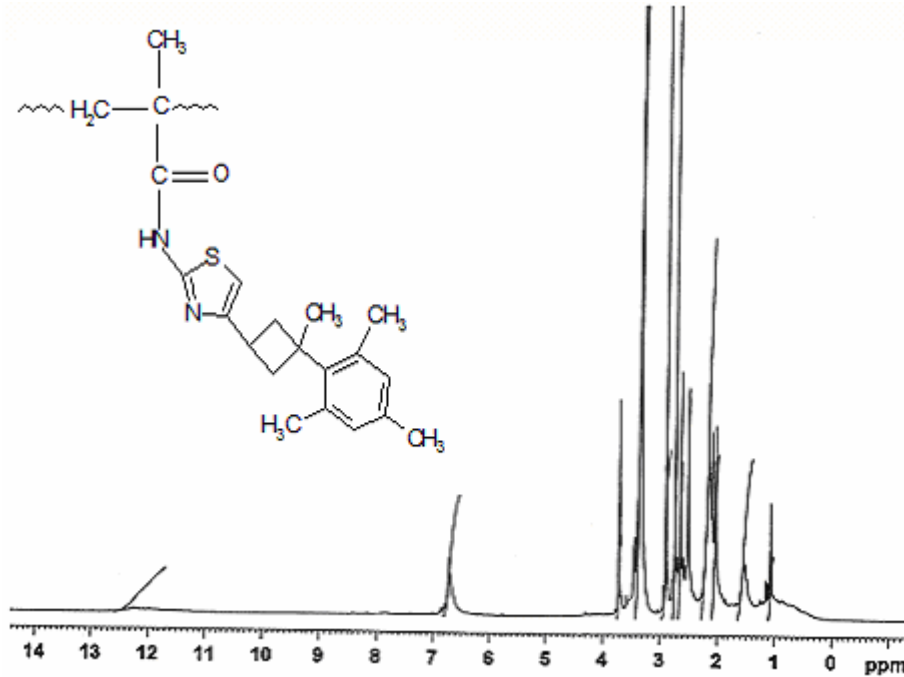
Yukarıdaki MCTMA Polimerinin FTIR Spektrumunun değerlendirmesi şöyledir;

**Karakteristik pikler:**

- 1622  $\text{cm}^{-1}$  amit II bandı
- 1700  $\text{cm}^{-1}$  amit I gerilme titreşim bandı
- 3200  $\text{cm}^{-1}$  N-H gerilme titreşimi

FTIR de monomere ait 1631  $\text{cm}^{-1}$  de görülen -C=C- gerilme titreşim bandının ortadan kaybolması polimerin sentezlendiğine dair en önemli göstergedir. Diğer önemli bir bulgu da amit karboniline ait gerilme titreşim bandının polimerleşmeyle birlikte konjugasyonun ortadan kalkması sonucu daha yüksek enerji bölgesine kaymasıdır.

MCTMA polimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu DMSO çözücüsünde alınmış olup Şekil 6.5' de ve pik değerlendirilmesi de altında verilmiştir.



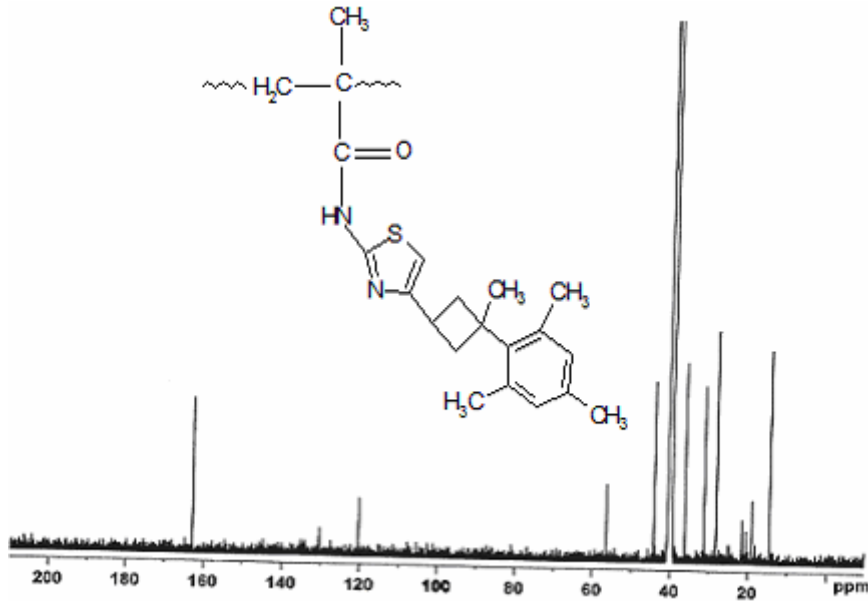
Şekil 6.5 MCTMA polimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

$^1\text{H-NMR}$  değerlendirmesi şöyledir;

### Karakteristik pikler:

- 1,5 ppm -CH<sub>3</sub> protonları siklobütan halkasında
- 1,1 ppm -CH<sub>3</sub> protonları
- 1,9 ppm CH<sub>3</sub> (siklobütan halkasındaki)
- 2,2 ppm ana zincirdeki -CH<sub>2</sub>- protonları
- 2,5- 2,8 ppm CH<sub>2</sub> protonları siklobütan halkasında
- 3,4 ppm -CH siklobütan halkasında
- 6,5 – 6,8 ppm aromatik protonlar
- 12,2 ppm -N-H protonları

Polimerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 5,6 ppm ve 6,2 ppm'deki çift bağlara ait pikler, polimerleşmeyle birlikte ortadan kalkmıştır. 1,5 ve 2,2 ppm'deki geniş pik görülmesi alifatik (-CH-) grubunu işaret eder. Bu bulgu polimerin oluştuğunu göstermektedir. Homopolimerin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu verilmiştir. Pik değerlendirmesi de spektrum altında görülmektedir.



Şekil 6.6 MCTMA polimerinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

MCTMA polimerinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu değerlendirilmesi şöyledir;

### Karakteristik pikler:

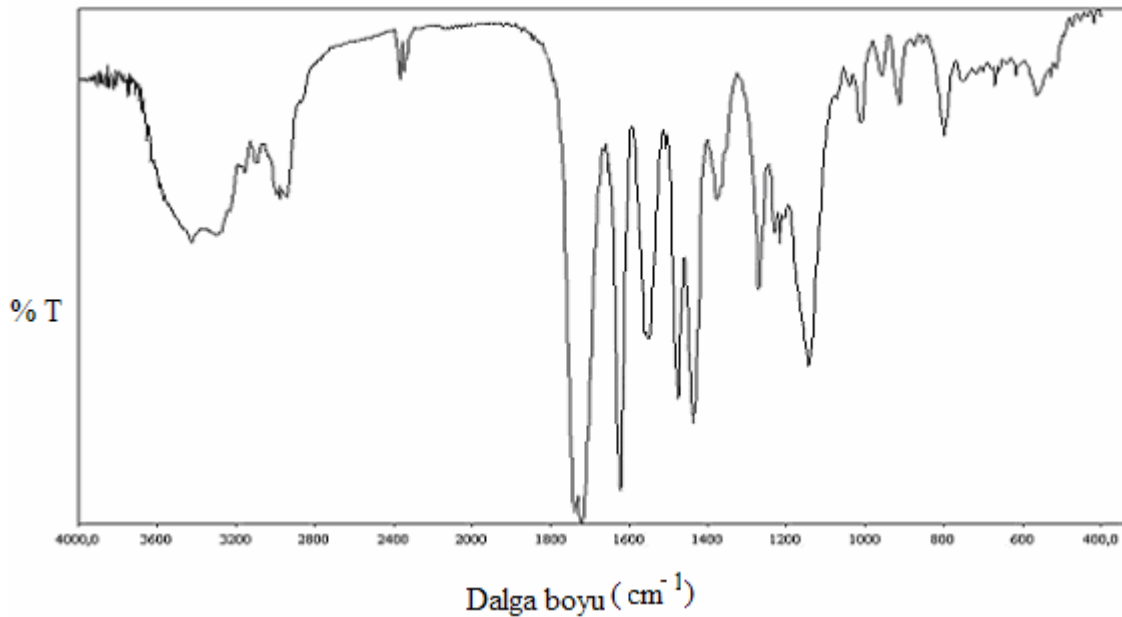
- 168 ppm amid karbonili

- 135-125 ppm aromatik karbonlar
- 160 ppm – S –  $\underline{\text{C}} = \text{N}$  karbonu
- 44-46 ppm  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}$  karbonları (siklobütanda)
- 18 ppm  $\text{CH}_3$  olefinik karbon
- 14 ppm metil karbonları (mesitilen halkasındaki)
- 32 ppm  $\text{CH}_3$  karbonu (siklobütanda)

$^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda özellikle 140-160 ppm bölgesindeki pik azalması polimerleşmeye işaret etmektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda en önemli spektroskopik veriler amit karboniline ait 168 ppm de çıkan pik ve aromatik karbonlara ait 125 ve 135 ppm'deki piklerdir.

### 6.1.3 Poli(MCTMA-co-IOAEMA) Kopolimerinin Karakterizasyonu

Kopolimerlerin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup (0,34:0,66) Kopolimerinin FTIR spektrumu Şekil 6.7' de verilmiştir. IR spektrumunda özellikle IOEMA' ya ait ester karbonil piki ile MCTMA' ya ait amit karbonil piklerinin varlığı kopolimerlerin oluştuğunu göstermektedir. Yine  $3230\text{ cm}^{-1}$  de çıkan amit gerilme titreşim bandları kopolimerin oluştuğunu göstermektedir.



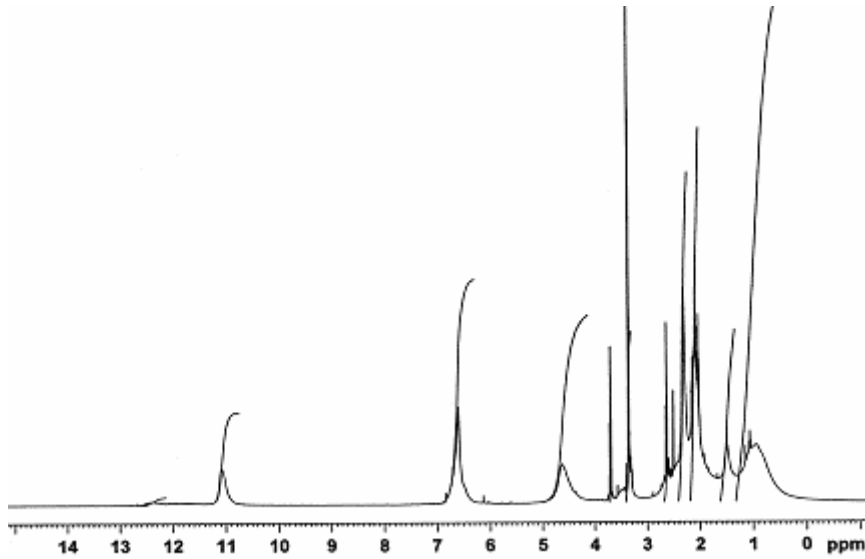
Şekil 6.7 Poli(MCTMA-co-IOAEMA) (0,34:0,66) kopolimerinin FTIR spektrumu

Spektruma ait değerlendirme şöyledir:

**Karakteristik Bandlar:**

- 3050  $\text{cm}^{-1}$  C-H gerilme titreşimi (aromatik H' lar)
- 3230  $\text{cm}^{-1}$  Amid bandı N-H gerilme titreşimi
- 2950  $\text{cm}^{-1}$  Alifatik C-H gerilme titreşim bandları
- 1714  $\text{cm}^{-1}$  Amit karbonili gerilme titreşimi (MCTMA' ya ait) ve metakrilik ester karbonili gerilme titreşimi (IAOEMA' ya ait)
- 1740  $\text{cm}^{-1}$  Ester karbonili gerilme titreşim (IAOEMA' ya ait)
- 1622  $\text{cm}^{-1}$  Amit II bandı

Kopolimerlere ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu, DMSO çözücüsünde alınmış olup Poli(MCTMA-co-IAOEMA) (0,20:0,80)'ya ait bir spektrum aşağıda verilmiştir.



Şekil 6.8 Poli(MCTMA-co-IAOEMA)(0,20:0,80)' nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

$^1\text{H-NMR}$  spektrumu değerlendirmesi aşağıdaki gibidir;

- 11,1 ppm N-H protonları (MCTMA ve IAOEMA ' ya ait)
- 6,5 ppm Aromatik H' lar(mesitilen ve isoksazol)
- 4,7 ppm  $-\text{CH}_2-\text{O}$  ester protonları (IAOEMA içindeki)
- 2,1 ppm  $\text{CH}_3$  protonları mesitil halkasında



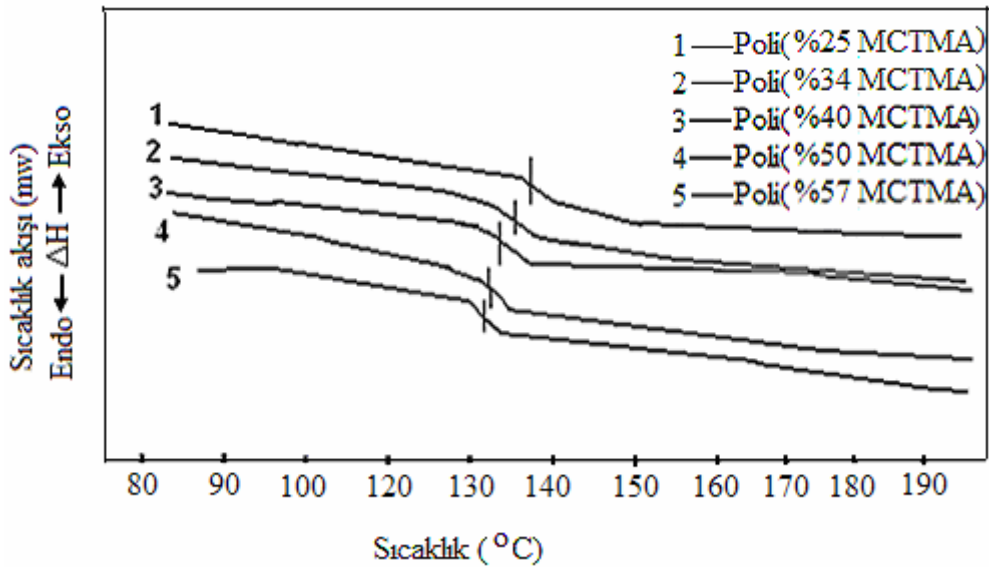
- 2,3-3,2 ppm siklobütan halkası protonları
- 1,9 ppm metilen protonları (polimer zincirinde)
- 1,4-0,8 ppm CH<sub>3</sub> protonları (ana zincir üzerindeki)

Burada kopolimerin sentezlendiğinin en önemli göstergelerinden biri 4,7 ppm'deki IAOEMA'ya ait ester pikidir.

## 6.2 Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri

### 6.2.1 Poli(MCTMA) ve Poli(MCTMA-co-IAOEMA) Polimerlerinin Camısı Geçiş Sıcaklıkları

Poli(MCTMA), Poli(IAOEMA) homopolimerleri ve Poli(MCTMA-co-IAOEMA) kopolimerlerinin yumuşama sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlendi. Bu amaçla alınan polimer örnekleri 200°C'ye kadar 10°C/ dk ısıtma hızıyla ısıtılarak DSC grafikleri elde edildi. DSC eğrilerindeki ilk kıvrımlar T<sub>g</sub> sıcaklığı olarak alındı. Bazı kopolimerlerin DSC grafiği aşağıda (Şekil 6.9)'da verilmiştir.



Şekil 6.9 Bazı Poli(MCTMA-co-IAOEMA) kopolimerlerinin DSC grafiği  
Bu eğrilerden bulunan camısı geçiş sıcaklık değerleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları

Örnek	Tg °C
Poli(MCTMA)	141
Poli(IAOEMA)	128
Poli(MCTMA-co- IAOEMA)	
14/86	127
20/80	129
25/75	132
34/66	134
40/60	135
50/50	137
57/43	139

Tg değerleri Poli(MCTMA) homopolimeri için 141°C, Poli(IAOEMA) homopolimeri için 128°C olarak bulunmuştur. Çizelge 6.1' de görüleceği üzere kopolimer bileşiminde MCTMA miktarındaki artış ile birlikte Tg değerlerinde artma kendini göstermektedir. MCTMA ve IAOEMA'nın Tg değerleri arasındaki farklılık mesitilenin hacim etkisine bağlanabilir. Hacimli mesitilen grupları yan zincir hareketliliğini azaltmış ve böylece serbest hacmin düşmesine neden olmuştur. Bunun sonucu olarak da MCTMA için Tg değeri yükselmiştir. Kopolimerlerin yumuşama sıcaklıkları kendilerini oluşturan homopolimerlerin Tg değerleri arasındadır. Polimerlerin DSC termogramları endotermik bozunmanın gerçekleştiğini gösterir.

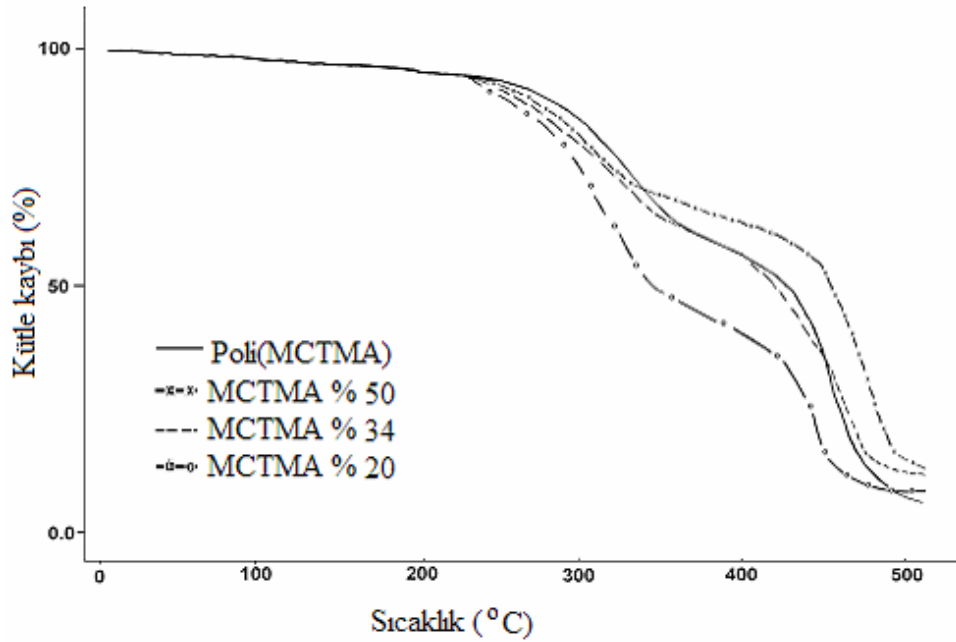
### 6.2.2Poli(MCTMA) ve Poli(MCTMA-co-IAOEMA) Polimerlerinin Termogramları

Poli(MCTMA) ve poli(MCTMA-co-IAOEMA) polimerlerinin termal kararlılıkları ve sıcaklıkla ağırlıklarının değişimi termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlendi. Homopolimer ve kopolimerlerin Şekil 6.10' da verilen TGA eğrilerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları ve belirli sıcaklıklardaki kütle kayıpları Çizelge 6.2' de verilmiştir.

Çizelge 6.2 Homopolimer ve bazı (MCTMA-co-IAOEMA) kopolimerlerinin termal özellikleri

Polimerler	Farklı (%) Kütle Kayıplarındaki Sıcaklıklar(°C)				500°C'deki Artık Kütle Miktarı(%)
	BBS(°C)	% 30	% 50	% 70	
Poli(MCTMA)	250	338	420	443	9
Poli(IAOEMA)	281	322	365	443	21
Poli(MCTMA-co-IAOEMA)					
20/80	242	317	415	444	20
34/66	241	322	422	443	11
50/50	227	319	428	445	10

Poli(MCTMA) homopolimerinin termal bozunma sıcaklığı 250°C olarak tespit edilmiştir. Poli(IAOEMA) homopolimerinin başlangıç bozunma sıcaklığı ise 281°C'dir. Çizelge 6.2'de de görüleceği üzere kopolimer bileşiminde MCTMA miktarı artış gösterdikçe kopolimerin başlangıç termal bozunma sıcaklığı azalma eğilimi göstermektedir. Poli(MCTMA) ve bazı poli(MCTMA-co-IAOEMA) polimerlerinin TGA eğrileri Şekil 6.10'da verilmiştir.



Şekil 6.10 Poli(MCTMA) ve bazı kopolimerlere ait TGA grafiği

TGA grafikleri azot gazı ortamında 20°C / dk ısıtma hızıyla 500°C'ye kadar ısıtılarak elde edilmiştir.

Poli(MCTMA) homopolimerine ait bazı termal özellikler aşağıda verilmiştir.

- Başlangıç bozunma sıcaklığı: 250 °C
- % 50 kütle kaybının olduğu sıcaklık: 420 °C
- 500 °C deki artık miktarı: % 9

MCTMA polimerinin 250 °C civarında bozunmaya başlaması iyi bir termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

### **6.3 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi**

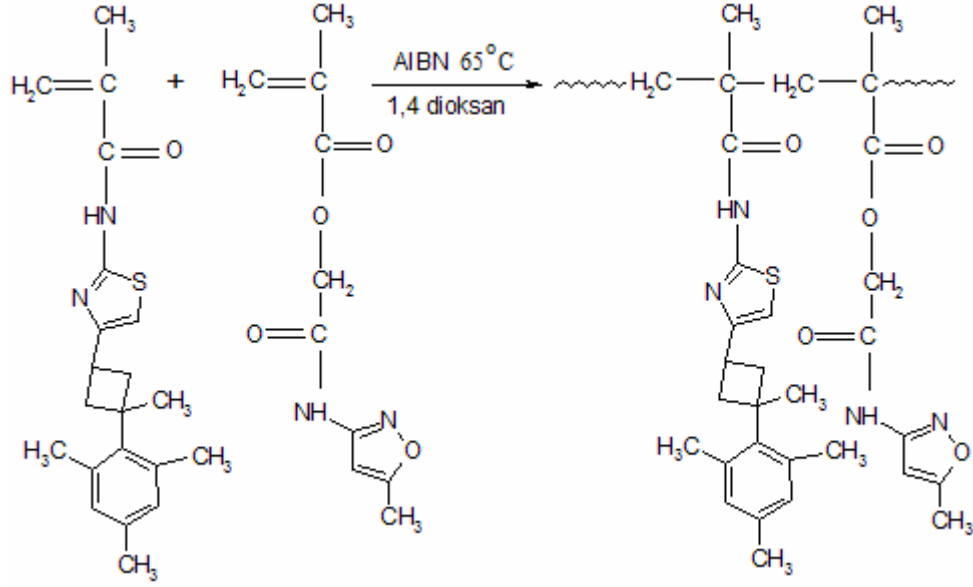
#### **6.3.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması**

Hazırlanan kopolimer örneklerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarından yararlanılarak, metilenoksi protonları yüzdelerinden faydalanarak kopolimer bileşimindeki MCTMA ve IAOEMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. 6,5 ppm'de MCTMA'ya ait aromatik protonlar, IAOEMA'ya ait 4,7 ppm'de metilenoksi ve 6,5 ppm'de aromatik proton pikleri mevcuttur. Metilenoksi protonları sadece IAOEMA monomerinin yapısında bulunduğundan kopolimerdeki metilenoksi miktarı belirlenerek IAOEMA monomerinin kopolimerdeki miktarı bulunmuştur. Kopolimerdeki monomer bileşimleri aşağıdaki bağıntı ile belirlendi.

Birinci kopolimer örneği için hesaplama şu şekildedir;

m<sub>1</sub>: Kopolimerdeki MCTMA birimlerinin mol sayısıdır.

m<sub>2</sub>: Kopolimerdeki IAOEMA birimlerinin mol sayısıdır.



MCTMA

IAHEMA

3 tane aromatik proton  
metilenoksi protonu yok

1 tane aromatik proton  
2 tane metilenoksi protonu

$$\frac{\text{Aromatik proton yoğunluğu}}{\text{Metilenoksi proton yoğunluğu}} = \frac{3m_1 + m_2}{2m_2} = C$$

$$m_1 + m_2 = 1$$

$$m_2 = 1 - m_1$$

$$m_1 = \frac{2C - 1}{2 + 2C}$$

eşitliği ile kopolimerdeki MCTMA bileşimi, toplam aromatik protonu gösteren pikler ve IAHEMA birimlerini gösteren metilenoksi protonu bileşiminin ölçümü ile belirlendi.

Diğer kopolimer örnekleri için de aynı hesaplama yöntemi kullanılarak kopolimerdeki MCTMA ve IAHEMA birimlerinin miktarları hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3 Kopolimerdeki MCTMA ve IAOEMA birimlerinin yüzde bileşimi ve dönüşümleri

Örnek	MCTMA (M <sub>1</sub> )	IAOEMA (M <sub>2</sub> )	Dönüşüm (%)	Metilenoksi Proton yoğunluğu	MCTMA (m <sub>1</sub> )	IAOEMA (m <sub>2</sub> )
1	0,20	0,80	8,50	7,8	0,14	0,86; 0,87 <sup>a</sup>
2	0,30	0,70	8,80	6,0	0,20	0,80
3	0,40	0,60	7,90	5,3	0,25	0,75
4	0,50	0,50	7,60	4,4	0,34	0,66; 0,68 <sup>a</sup>
5	0,60	0,40	8,80	4,0	0,40	0,60
6	0,70	0,30	9,50	3,5	0,50	0,50
7	0,80	0,20	8,50	3,1	0,57	0,43; 0,44 <sup>a</sup>

a: Elemental analizle belirlendi (S oranı)

M<sub>1</sub>: Başlangıç monomer karışımındaki MCTMA monomerinin mol sayısı.

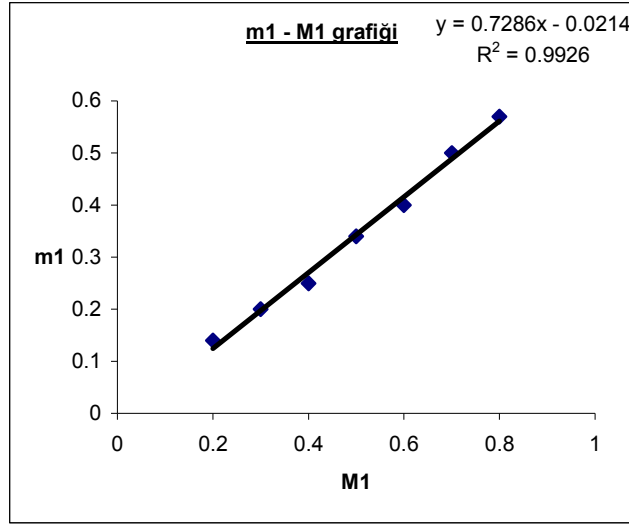
M<sub>2</sub>: Başlangıç monomer karışımındaki IAOEMA monomerinin mol sayısı.

m<sub>1</sub>: Kopolimerdeki MCTMA birimlerinin mol sayısıdır.

m<sub>2</sub>: Kopolimerdeki IAOEMA birimlerinin mol sayısıdır.

Ayrıca kopolimer bileşimindeki monomer miktarı MCTMA bileşimindeki S içeriğinden yararlanılarak elemental analiz ile de belirlendi. Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi 1, 4 ve 7. kopolimer örneklerindeki IAOEMA monomerinin miktarları (a) ile verilmiştir.

Başlangıç MCTMA monomer bileşimine (M<sub>1</sub>) karşı Poli(MCTMA-co-IAOEMA) deki MCTMA monomer bileşimi (m<sub>1</sub>) grafiği Şekil 6.11' de verilmiştir.



Şekil 6.11 Başlangıç MCTMA ( $M_1$ ) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki MCTMA ( $m_1$ ) monomer bileşimi grafiği

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tüdos ve Finemann-Ross parametreleri hesaplandı. Poli(MCTMA-co-IAOEMA) kopolimeri örnek 1 için Kelen-Tüdos ve Finemann-Ross parametreleri aşağıda verilen formüllerle şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}} = 2,15$$

$$F = \frac{M_1}{M_2} = 0,25$$

$$f = \frac{m_1}{m_2} = 0,163$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} = -1,284$$

$$H = \frac{F^2}{f} = 0,383$$

$$\eta = \frac{G}{(\alpha + H)} = -0,51$$

$$\varepsilon = \frac{H}{(\alpha + H)} = 0,15$$

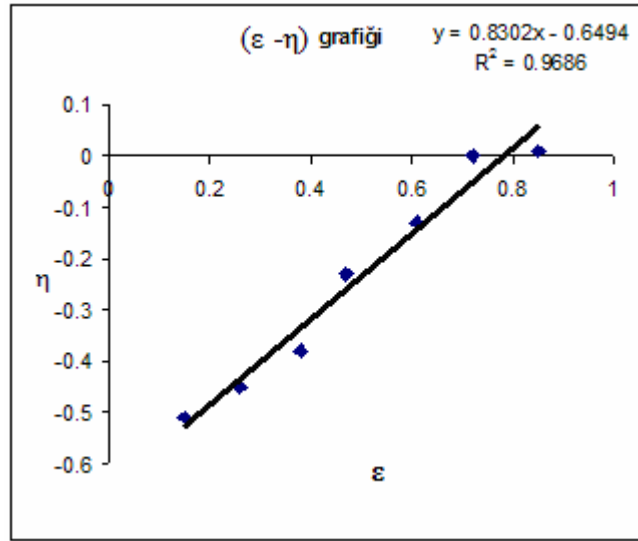
Diğer Poli(MCTMA-co-IAOEMA) kopolimer örnekleri için de aynı hesaplamalar yapılarak elde edilen sonuçlar Çizelge 6.4'de verilmiştir.

Çizelge 6.4 Poli(MCTMA-co-IAOEMA) sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös parametreleri

Örnek no	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\varepsilon=H/(\alpha+H)$
1	0,25	0,16	-1,28	0,38	-0,51	0,15
2	0,43	0,25	-1,29	0,74	-0,45	0,26
3	0,66	0,33	-1,34	1,33	-0,38	0,38
4	1,00	0,52	-0,94	1,94	-0,23	0,47
5	1,50	0,66	-0,74	3,36	-0,13	0,62
6	2,33	1,00	0	5,44	0	0,72
7	4,00	1,33	0,98	12,03	0,01	0,85

Poli(MCTMA-co-IAOEMA) sistemi için  $\alpha = 2,15$

Bu verilerden yararlanarak ( $\varepsilon - \eta$ ) grafiği elde edilmiş olup ve Şekil 6.12 de verilmiştir.



Şekil 6.12 Poli(MCTMA-co-IAOEMA) kopolimer sistemi için ( $\varepsilon - \eta$ ) grafiği

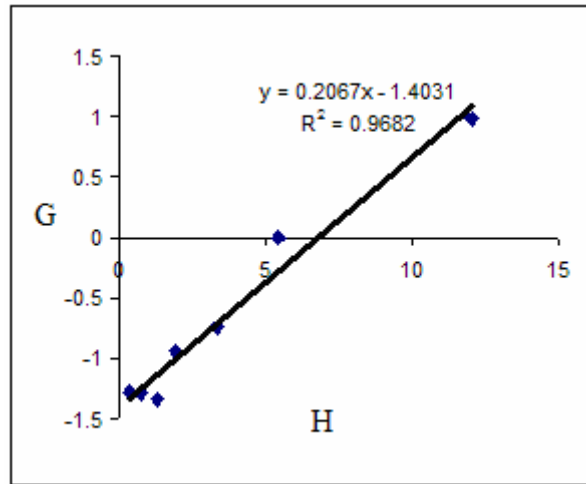
Kelen-Tüdös parametrelerinden ( $\eta$ )'ye karşılık ( $\varepsilon$ ) grafiği çizildiğinde eşitlik 2.16' ya göre bir doğru denklemi elde edilir. Doğru denkleminde yararlanarak monomer reaktiflik oranları hesaplandı. Kelen-Tüdös yöntemi ile hesaplanan monomer reaktiflik oranları;



MCTMA monomeri için  $r_{MCTMA} = 0,2158$

IAOEMA monomeri için  $r_{IAOEMA} = 1,4377$  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 6.13 de verilmiştir.



Şekil 6.13 Poli(MCTMA-co-IAOEMA) sistemi için (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 yararlanarak  $r_{MCTMA}$  ve  $r_{IAOEMA}$  hesaplandı. F-R metoduyla hesaplanan reaktiflik oranı;

MCTMA monomeri için  $r_{MCTMA} = 0,2067$

IAOEMA monomeri için  $r_{IAOEMA} = 1,4031$  olarak bulunmuştur.

Her iki yöntemle hesaplanan  $r_1.r_2$  değerleri 0,2906 ve 0,3103'dür. 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. MCTMA'nın reaktiflik oranı ortalama ( $r_1=0,21$ ) ve IOEMA'nın reaktiflik oranı ortalama ( $r_2 = 1,42$ )'dir. Buradan IAOEMA monomerinin daha aktif olduğu sonucuna varılabilir bu yüzden kopolimer, IAOEMA bakımından daha zengindir. Bu durum hacimli mesitilen halkasının MCTMA

monomerinin IAOEMA uçlu radikallere katılmasını engellediği şeklinde yorumlanabilir.

Çizelge 6.5 IAOEMA ile MCTMA serbest radikal kopolimerizasyonu için kopolimerizasyon parametreleri (monomer reaktivite oranları)

Metod	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
F-R	0,2063+0,015	1,4087+0,014	0,2906	4,8473	0,7099
K-T	0,2158+0,08	1,4377+0,011	0,3103	4,6339	0,6956
Ortalama	0,2111+0,095	1,4232+0,013	0,3004	4,7406	0,7028

F-R ve K-T metodları ile elde edilen reaktivite oranları (değerleri) arasındaki farkın çok küçük olması dolayısıyla ihmal edilebilir. Kopolimer bileşimindeki IAOEMA'nın reaktivite oranı ( $r_2 = 1,42$ ) 1'den daha büyük ve MCTMA'nın reaktivite oranı ( $r_1=0,21$ ) 1'den daha küçüktür. MCTMA bileşimi ile büyüyen radikallerin reaktivitesi, IAOEMA monomerinin kendinden daha büyük aktiviteye sahip olduğu  $1/r_2$  değeri ile ölçüldü.  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri bize, kopolimer zincirinin daha çok sayıda IAOEMA bileşeni içerdiği ve daha az sayıda MCTMA içerdiğini gösterir. Kopolimer sisteminin mikroyapısı düşünüldüğünde, IAOEMA'nın karbonil grupları ve MCTMA'nın amit grupları arasında molekül içi hidrojen bağı olduğunu biliyoruz bu bağlar doğal MCTMA'nın kendi molekülleri arasında oluşan hidrojen bağından daha büyüktür. F-R ve K-T metodlarının sonuçları benzerdir. MCTMA ve IAOEMA'nın kopolimerizasyonu alternatif bir eğilim göstermesine rağmen kopolimer sırası daha çok IAOEMA'lı bir yapı istatistikî olarak görülecektir.

## 7. SONUÇ

Çalışmamızda öncelikle yan dalda tiyazol ve siklobütan halkası içeren yeni bir metakrilamit monomeri ve polimeri sentezlendi. Monomer ve polimerin yapısı spektroskopik metodlarla karakterize edildi. Çeşitli bileşimlerde MCTMA monomeri ile IAOEMA monomeri'nin 65°C'de 1,4 dioksanda serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimerleri sentezlendi. Kopolimerlerin reaktivite oranları doğrusal grafik metodları ile tayin edildi. Tüm kopolimerlerde  $r_2$  değerlerinin  $r_1$  değerlerinden daha yüksek olduğu sonucuna varıldı, bu kopolimer yapısındaki IAOEMA bileşeninin kinetik önceliğe sahip olduğu anlamına gelir. Değerlerden, radikal büyümesinde her iki monomer sonuna IAOEMA'nın bağlanması tercih edildiğini böylece kopolimerde daha çok IAOEMA'nın var olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca reaktivite oranları rastgele kopolimerizasyona doğru bir eğilim göstermektedir. Jel geçirgenlik kromatografisi ile polimerlerin orantısız zincir sonlanmasına güçlü bir eğilim gösterdiği söylenebilir. Kopolimerdeki MCTMA içeriği arttıkça kopolimerlerin yumuşama sıcaklıkları ( $T_g$  değerleri) artmıştır. Hacimli mesitilen grupları yan zincir hareketliliğini azaltmış ve böylece serbest hacmin düşmesine neden olmuştur. Bunun sonucu olarak da MCTMA için  $T_g$  değeri yükselmiştir.

## KAYNAKLAR

- Akar, A., 1981, "Polimer Kimyasına Giriş", İ.T.Ü, Fen Edebiyat Fakültesi yayınları, 400s, İstanbul
- Avoce, D., Liu, H.Y., Zhu, X.X., 2003, "N-Alkylacrylamide copolymers with methacrylamide derivatives of cholic acid: synthesis and thermosensitivity", Polymer, vol.44, pp.1081-1087
- Baysal, B., 1994, "Polimer kimyası", ODTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi yayınları, 442s, Ankara
- Bune, Y.V., Barabanova, A.I., Bogachev, Y.S., Gromov, V.F., 1997, "Copolymerization of acrylamide with various water-soluble monomers", European Polymer Journal, vol.33, pp.1313-1323
- Coşkun, M. and Demirelli, K., 1997, "Thermal Degradation of Poly[2-(3-chloro-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethyl] methacrylate", Polymer Degradation on Stability, vol.58, pp.187-192
- Çukurovalı, A., Yılmaz, I., Özmen, H., Ahmedzade, M., 2001, "A new mesitylenic cyclobutane substituted Schiff base ligand and its Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes", Heteroatom Chemistry, vol.12, pp.42-46
- Değirmenci, M., 1998, "Yan Dalda Keton içeren 2-(3-tolil-3-metil siklobütül)-2-oksietil Metakrilat Monomeri ve Polimerlerinin Sentezi Kareterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- Erol, İ., 2002, "1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Mesitylen Halkaları içeren 1,3,3 Trisüstitüe Siklobütan Ketoetil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu", Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ

- Erol, İ., 1997, “Siklobütan halkası ve Metil içeren 2-hidroksi etilen Metakrilat monomeri ile bunun polimer ve kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- Fessenden, R.J. and Fessenden J.S., 2001, “Organik Kimya”, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1. Basım, 1226 s, Ankara
- Habaue, S., Isobe, Y., Okamoto, Y., 2002, “Stereocontrolled radical polymerization of acrylamides and methacrylamides using Lewis acids”, Tetrahedron, vol.58, pp. 8205-8209
- Hashidzume, A., Harada, A., 2005, “Steady-state fluorescence and NMR study on self-association behavior of poly(methacrylamides) bearing hydrophobic amino acid residues”, Polymer, vol.46, pp.1609-1616
- İkizler, A., 1993, “ Organik Kimya ” 1995 s
- Kim, S.R., Yuk, S.H., Jhon, M.S., 1997, “A semi-interpenetrating network system for a polymer membrane”, European Polymer Journal, vol.33, pp.1009-1014
- Koroğlu, A.M., 2006, “Yan Dalda Oksim Esteri Taşıyan Yeni Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Stirenle Kopolimerizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon
- Liu, S., Zhu, K., Zhang, Y., Zhu, Y., Xu, J., 2005, “Synthesis and electrical conductivity of poly(methacrylamide) (PMMA) with fixed length oligoaniline as side chains”, Materials letters, vol.59, pp.3715-3719
- Nie, J., Lovell, L.G., Bowman, C.N., 2001, “Synthesis and characterization of N-isopropyl, N-methacryloxyethyl methacrylamide as a possible dental resin”, Biomaterials, vol.22, pp.535-540

- Potoczek, M., Zawadzak, E., 2004, "Initiator effect on the gelcasting properties of alumina in a system involving low-toxic monomers", *Ceramics International*, vol.30, pp.793-799
- Saçak, M., 2004, "Polimer Kimyası", Gazi kitabevi yayınları, 2. Baskı, 524s, Ankara
- Shiah, J.G., Dvorak, M., Kopeckova, P., Sun, Y., Peterson, C.M., Kopecek, J., 2001, "Biodistribution and antitumour efficacy of long-circulating N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide copolymer-doxorubicin conjugates in nude mice", *European Journal of Cancer*, vol.37, pp.131-139
- Solomons, G. and Frhyle, C., 2002, "Organik Kimya", Çev. Okay, G. ve Yıldırım, Y., Literatür yayınları, 7. Baskı, 1258s, İstanbul.
- Soykan, C., Delibaş, A., Coşkun, R., 2008, "Novel Copolymers of N-(4-bromophenyl)-2-methacrylamide with glycidyl methacrylate: synthesis, characterization monomer reactivity ratios and thermal properties", *Reactive and Functional Polymers*, vol.68, pp.114-124
- Soykan, C., Erol, İ., 2003, "Stiren ve Metil metakrilat ile 2-[(5-Metilisoksazol-3-il)amino]-2-okso-etil metakrilatın homo ve kopolimerlerinin sentezi, spektral ve termal özelliklerinin ve monomer reaktivite oranlarının belirlenmesi", *European Polymer Journal*, vol.39, pp.2261-2270
- Subr, V., Ulbrich, K., 2006, "Synthesis and properties of new N-(2-hydroxypropyl)-methacrylamide copolymers containing thiazolidine-2-thione reactive groups", *Reactive and Functional Polymers*, vol.66, pp.1525-1538
- Teixeira, S.C.S., 1995, "Proceedings 3rd Congresso Brasileiro de Polimeros", pp.925
- Touchal, S., Jonquieres, A., Clement, R., Lochon, P., 2004, "Copolymerization of 1-vinylpyrrolidone with N-substituted methacrylamides: monomer reactivity ratios

and copolymer sequence distribution”, *Polymer*, vol.45, pp.8311–8322

Uchida, R., Sato, T., Tanigawa, H., Uno, K., 2003, “Azulene incorporation and release by hydrogel containing methacrylamide propyltrimethyl ammonium chloride, and its application to soft contact lens”, *Journal of Controlled Release*, vol.92, pp.259-264

Vogl, O., 1996, “Polymers for the 21st century”, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, vol.A33, pp.963-993

Wang, Y., Ye, F., Jeong, E.K., Sun, Y., Parker, D.P., Lu, Z.R., 2007, “Noninvasive visualization of pharmacokinetics, biodistribution and tumor targeting of poly[N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide] in mice using contrast enhanced MRI”, *Pharmaceutical Research*, vol.24, pp.1208-1216

### **İnternet Kaynakları**

1- [http://www.taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer\\_kimyasi/](http://www.taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/) 14.04.2008

2- <http://www.kimyasanal.com/> 14.04.2008