

**ANHİDRİT İÇEREN KO(TER)POLİMERLERİN,
MAKROKOMPLEKSLERİN, MAKRODALLANMIŞ GRAFT
KOPOLİMERLERİN VE ORGANO-SODYUM-BENTONİT
NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Elif UZLUK

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2012
ANKARA**

Elif UZLUK tarafından hazırlanan “ANHİDRİT İÇEREN KO(TER)POLİMERLERİN, MAKROKOMPLEKSLERİN, MAKRODALLANMIŞ GRAFT KOPOLİMERLERİN VE ORGANO-SODYUM-BENTONİT NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Muzaffer TALU
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali GÜNER
Kimya, Hacettepe Üniversitesi
Prof. Dr. Muzaffer TALU
Kimya, Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Serpil AKSOY
Kimya, Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet SAÇAK
Kimya, Ankara Üniversitesi
Prof. Dr. Mehlika PULAT
Kimya, Gazi Üniversitesi

Tarih: 28/06/2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Elif Uzluk

**ANHİDRİT İÇEREN KO(TER)POLİMERLERİN, MAKROKOMPLEKSLERİN,
MAKRODALLANMIŞ GRAFT KOPOLİMERLERİN VE ORGANO-SODYUM-
BENTONİT NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**
(Doktora Tezi)

Elif UZLUK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2012**

ÖZET

Bu çalışmada; *N*-vinilimidazol (NVIM), *N*-izopropil akrilamit (NIPA), metil metakrilat (MMA), 2-hidroksietil metakrilat (2-HEMA), 2-hidroksipropil metakrilat (2-HPMA), maleik ve sitrakonik anhidrit (MA ve CA) monomerlerinin suda çözünen, polielektrolit davranış ve antimikrobiyal aktivite gösteren ko(ter)polimerleri başlatıcı olarak 2,2-azobisizobütironitril (AIBN) kullanılarak 1,4-dioksan ortamında 65 °C'da serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Sentezlenen ko(ter)polimerlere dallanmış poli(etilen imin), deiyonize su ortamında bağlanarak polikatyonik makrokompleks bir yapı elde edildi. Ko(ter)polimerlere metoksi uçlu poli(etilen glikol) (PEG) ve poli(etilen oksit) (PEO), 1,4-dioksan ortamında esterleşme reaksiyonu ile bağlanarak makrodallanmış graft kopolimerler oluşturuldu. Sodyum-bentonit (Na-bentonit), setiltrimetilamonyum bromür (CTMAB) kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edilerek organo-sodyum-bentonit (organo-Na-bentonit) hazırlandı. %50, %60, %66,7 ve %80 organo-Na-bentonit içeren ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitleri sentezlendi. Ko(ter)polimerlerin, makrokomplekslerin, makrodallanmış graft kopolimerlerin ve nanokompozitlerin farklı çözücülerde çözeltileri

hazırlandı ve çözünürlükleri belirlendi. Ko(ter)polimerlerin, makrokomplesklerin, makrodallanmış graft kopolimerlerin ve nanokompozitlerin yapıları UV-görünür bölge, FTIR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarıyla karakterize edildi; termal özellikleri TGA, DTA, DSC ve DMA ile belirlendi; yüzey morfolojisi SEM ve TEM ile incelendi; viskozite ölçümleri yapıldı; kristal yapıları ve kristal oranları XRD ile belirlendi. Ko(ter)polimerlerin, karboksilik asit gruplarının sayısı titrasyon yöntemiyle tayin edildi. Ko(ter)polimerlerin; elementel analiz, FTIR ve ^1H NMR spektrumlarından ve karboksilik asit gruplarının sayısından monomer mol oranları belirlendi. Kelen-Tüdos (K-T) ve Fineman-Ross (F-R) yöntemlerinden yararlanılarak kopolimerlerin monomer reaktivite oranları hesaplandı. Bu sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu görüldü. UV-görünür bölge, FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR spektrumları; elementel analiz, SEM ve XRD sonuçları; TGA, DTA ve DSC eğrileri istenilen özellikte maddelerin sentezlendiğini ve ardışık ko(ter)polimerlerin oluştuğunu gösterdi. Organo-Na-bentonit varlığında ve organo-Na-bentonit olmaksızın hazırlanan ko(ter)polimer ve nanokompozitlerinin karşılaştırmalı termal analiz davranışları (T_b , T_m , T_s , T_d , T_g , T_e), nanokompozitlerde nano-yapısal oluşumdan dolayı termal, kristalin ve mekanik özelliklerde önemli derecede artış olduğunu kanıtladı. Nanokompozitlerin XRD sonuçlarında pik gözlenmemesi dağılmış yapıyı gösterdi. TEM fotoğrafları da bu sonucu doğrulamıştır. Sentezlenen tüm maddelerin patojen gram-pozitif bakterilere (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* ve *Streptococcus faecalis*), patojen gram-negatif bakterilere (*Eschericia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella sonnei*, *Salmonella typhi* ve *Salmonella paratyphi*) ve mayalara (*Candida albicans* ve *Saccharomyces cerevisiae*) karşı olan antimikrobiyal aktiviteleri kuyu difüzyon metodu ve minimum inhibe edici derişimin (MİK) belirlenmesi ile yapıldı. Sentezlenen maddelerin antimikrobiyal aktiviteleri, çeşitli antibiyotik (*Eritromicin*, *Gentamicin*, *Penisilin G* ve *Ampisilin*) ve antifungal (*Ketokonazol*) ilaçlarla karşılaştırıldı. En yüksek antimikrobiyal aktivite değerleri patojen gram-

pozitif bakterilere karşı ölçüldü. Sentezlenen maddelerin kullanılan ilaçlarla antimikrobiyal aktiviteleri karşılaştırıldığında en az onlar kadar bazen de onlardan daha fazla aktiviteye sahip oldukları görüldü.

Bilim Kodu : 405.1.117
Anahtar Kelimeler : *N*-Vinilimidazol, metakrilatlar, *N*-izopropil akrilamid, anhidrit içeren ko(ter)polimer, poli(etilen imin), poli(etilen glikol), organo-sodyum-bentonit, nanokompozitler, antimikrobiyal aktivite
Sayfa Adedi : 239
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Muzaffer TALU

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF
ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF ANHYDRIDE CONTAINING
CO(TER)POLYMERS, MACROCOMPLEXES, MACROBRANCHED GRAFT
COPOLYMERS AND ORGANO-SODIUM-BENTONITE
NANOCOMPOSITES
(Ph. D. Thesis)**

Elif UZLUK

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
June 2012**

ABSTRACT

In this study; water soluble, showing polyelectrolyte behavior and antimicrobial activity co(ter)polymers of *N*-vinylimidazole (NVIM), *N*-isopropyl acrylamide (NIPA), methyl methacrylate (MMA), 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA) and 2-hydroxypropyl methacrylate (2-HPMA), maleic and citraconic anhydride (MA and CA) monomers were synthesized by free radical polymerization under nitrogen atmosphere in 1,4-dioxane medium using 2,2-azobisisobutironitrile (AIBN) as initiator at 65 °C. Branched poly(ethylene imine) (PEI) was bonded to the synthesized co(ter)polymers in deionized water in order to obtain a polycationic macrocomplex structure. Methoxy ended poly(ethylene glycol) (PEG) and poly(ethylene oxide) (PEO) was bonded to the copolymers by esterification reaction in 1,4-dioxane in order to compose macrobranched graft copolymers. An organo-sodium-bentonite (organo-Na-bentonite) was prepared from pure sodium-bentonite (Na-bentonite) by cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) quaternary ammonium salt. Co(ter)polymer/organo-Na-bentonite nanocomposites were prepared with 50%, 60%, 66,7% and 80% organo-

Na-bentonite content. Solutions of co(ter)polymer, macrocomplexes, macrobranched graft copolymers and nanocomposites were prepared in different solvents and solubilities were determined. Structures of co(ter)polymer, macrocomplexes, macrobranched graft copolymers and nanocomposites were characterized by UV-visible, FTIR, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra; their thermal properties were determined by TGA, DTA, DSC and DMA; surface morphology were investigated by SEM and TEM; their intrinsic viscosity measurement were performed; their crystal structure and crystal percentages were determined by XRD. Number of carboxylic acid groups of co(ter)polymer were determined by titration method. Monomer mol percents were determined from elemental analysis, FTIR, ^1H NMR spectra and number of carboxylic acid groups of co(ter)polymers. Monomer reactivity ratios of copolymers were calculated by using Kelen-Tudos (K-T) and Fineman-Ross (F-R) methods. This results were compatible with each other. UV-visible, FTIR, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra; the result of elemental analysis, SEM and XRD; thermal analyses were showed that it was polymer and formation of alternating co(ter)polymers. Comparative analysis of thermal behavior (T_i , T_m , T_f , T_d , T_g , T_m) of co(ter)polymer and nanocomposites prepared in the absence and presence of organo-Na-bentonite proved the significant increase of thermal, crystalline and mechanical properties of nanocomposites due to formation of nano-structure. Absence of peaks in XRD results of nanocomposites indicated the exfoliated structure. TEM images also confirmed this result. Antimicrobial activities of all materials are synthesized were performed by well diffusion method and determination of minimum inhibition concentration (MIC) against pathogen gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* and *Streptococcus faecalis*), pathogen gram-negative bacteria (*Eschericia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella sonnei*, *Salmonella typhi* and *Salmonella paratyphi*) and fungus (*Candida albicans* and *Saccharomyces cerevisiae*). Antimicrobial activities of synthesized

materials were compared with various antibiotic (*Eritromicin, Gentamicin, Penicillin G* and *Ampicillin*) and antifungal (*Ketoconazole*) drugs. The highest values of antimicrobial activity were measured against pathogen gram-positive bacteria. Compared with drugs used in the antimicrobial activity of the synthesized substances at least one of them as they sometimes have more activity was observed.

Science Code : 405.1.117
Key Words : *N*-Vinylimidazole, methacrylates, *N*-isopropyl acrylamide, anhydride containing co(ter)polymers, poly(ethylene imine), poly(ethylene glycol), organo-sodium-bentonite, nanocomposites, antimicrobial activity
Page Number : 239
Adviser : Prof. Dr. Muzaffer TALU

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, bilgi birikimiyle bana yol gösteren, sonsuz hoşgörüsüyle her zaman bana her konuda destek olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, ilgisini ve sevgisini daima hissettiren sayın hocam Prof. Dr. Muzaffer TALU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarımda 2211–Yurt İçi Doktora Burs Programı ile maddi, manevi yardım ve destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Antimikrobiyal aktivite sonuçlarının alınmasında ve çalışmalarında bana yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Güven URAZ ve Araő. Gör. Dr. Ebru YILMAZ hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Çalıőmalarımda gerekli analizlerde, yardımlarından dolayı Kimya Bölümü'ne ve değerli hocalarına; Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı uzmanlarına teşekkür ederim.

Her zaman sabır ve anlayıőıyla beni yalnız bırakmayan; maddi-manevi desteğini ve yakın ilgisini esirgemeyen annem Semra UZLUK ve babam Durhan UZLUK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tanıdığım ilk günden beri bana olan inancını ve desteğini her zaman hissettiğim, maddi-manevi desteğiyle her zaman yanımda olacak, sonsuz ilgisini, sabrını ve sevgisini daima hissettiren müstakbel eőim niőanlım Nihat DEMİROğLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarımızı monotonluktan arındırıp çalışırken eğlendiğimiz ve her anımızı paylaştığımız çalışma arkadaşlarıma; Şeyma Ruhan ŞİMŞEK, Melek Bulut ve Ayça Nüzhet KALKAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Öğrenci Asistanlığı yaptığım 5 yıl boyunca beni daima takdir eden, manevi desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölümü Araştırma Görevlileri'ne teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir [Proje No: TBAG-HD/285 (107T299)].

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Müdürlüğü'nce desteklenmiştir (Proje No: 05/2007-10, 05/2007-44, 05/2009-28 ve 05/2010-10).

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR.....	x
İÇİNDEKİLER	xii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xviii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xx
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xxvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Suda Çözünebilir Polimerler.....	5
2.1.1. Suda çözünebilir polimerlerin sınıflandırılması	6
2.1.2. Suda çözünebilir polimerlerin kullanım alanları	9
2.2. Polimerleşme Reaksiyonu.....	9
2.3. Kopolimerizasyon.....	15
2.3.1. Kopolimerizasyon çeşitleri	19
2.4. Monomer Reaktivlik Oranlarının Hesaplama Yöntemleri.....	23
2.4.1. Kelen-Tüdos (K-T) yöntemi	23
2.4.2. Fineman-Ross (F-R) yöntemi	25
2.5. Kompleks Radikalik Ardışık Kopolimerizasyon.....	25
2.6. Verici ve Alıcı Monomerlerin Sınıflandırılması	26
2.7. Biyolojik Aktif Polimerler.....	27

	Sayfa
2.7.1. Biyolojik aktif polimerler ile ilgili yapılan çalışmalar	28
2.8. Poli(etilen imin) (PEI)	31
2.9. Poli(etilen oksit) (PEO)	33
2.10. Poli(etilen glikol) (PEG).....	34
2.11. Nanokompozitler	35
2.9.1. Nanokompozitlerin avantajları, özellikleri ve kullanım alanları	38
2.10. Polimer Silikat Tabakalı Nanokompozitler	40
2.10.1. Killer	40
2.10.2. Bentonit	41
2.10.3. Montmorillonit.....	43
2.10.4. Killerde yüzey modifikasyonu-katyonların değişimi	45
2.10.5. Polimer silikat tabakalı nanokompozitlerin sentezi	48
2.10.6. Polimer silikat tabakalı nanokompozitlerin çeşitleri	51
2.11. Polimer Silikat Tabakalı Nanokompozitler İle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	54
2.12. Bakteriler	58
2.12.1. Bakterilerin sınıflandırılması	58
2.13. Mayalar	60
2.14. Antimikrobiyal Maddeler	61
2.14.1. Antimikrobiyal maddelerin sınıflandırılması	62
3. DENEYSEL KISIM	69
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar.....	69
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	69

Sayfa

3.1.2. Kullanılan bakteriler, maya, besiyerler ve standart maddeler	73
3.1.3. Aletler, cihazlar ve teknikler	74
3.2. Kopolimerlerin Sentezi	79
3.3. Terpolimerlerin Sentezi	80
3.4. Kopolimerlerin ve Terpolimerlerin Poli(etilen imin) İle Makrokomplekslerinin Sentezi	82
3.5. Poli(etilen glikol) İle Makrodallanmış Graft Kopolimerlerin Sentezi	82
3.6. Poli(etilen oksit) İle Makrodallanmış Graft Kopolimerlerin Sentezi	82
3.7. Ko(Ter)polimer/Organo-Kil Nanokompozitlerinin Sentezi.....	83
3.7.1. Organo-sodyum-bentonit'in elde edilmesi	83
3.7.2. Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitinin sentezi.....	84
3.8. Çözünürlük Testleri	85
3.9. Polimer Kompozisyonunun Belirlenmesi	88
3.9.1. Azot içeren kopolimerlerin kompozisyonlarının elementel analiz ile belirlenmesi	88
3.9.2. Kopolimer kompozisyonunun ¹ H NMR spektrumu ile belirlenmesi	88
3.9.3. Kopolimer kompozisyonunun FTIR spektrumu ile belirlenmesi	89
3.9.4. Azot içeren terpolimerlerin kompozisyonlarının elementel analiz ile belirlenmesi	90
3.9.5. Terpolimer kompozisyonunun ¹ H NMR spektrumu ile belirlenmesi	90

	Sayfa
3.9.6. Terpolimer kompozisyonunun FTIR spektrumu ile belirlenmesi.....	91
3.9.7 Kopolimer ve terpolimer kompozisyonunun asit sayısı tayini ile belirlenmesi.....	92
3.10. Viskozite Ölçümleri	94
3.11. Kristal Düzlemleri Arasındaki Uzaklıkların ve Kristal Oranlarının Hesaplanması.....	95
3.12. Sentezlenen Maddelerin Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi	96
3.12.1 Mikroorganizmalar.....	96
3.12.2. Standart madde olarak kullanılan ilaçlar	102
3.12.3. Kuyu difüzyon yöntemi	105
3.12.4. Minimum inhibe edici derişimin (MİK) belirlenmesi.....	107
4. SONUÇLARIN DEĞERLERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	109
4.1. Kopolimerlerin Sentezi	109
4.2. Terpolimerlerin Sentezi	109
4.3. Ko(Ter)polimerlerin Poli(etilen imin) (PEI) ile Makrokompleslerinin Sentezi	111
4.4. Makrodallanmış Graft Kopolimerlerin Sentezi.....	112
4.5. Kopolimer/Organo-Sodyum-Bentonit ve Terpolimer/Organo-Sodyum-Bentonit Nanokompozitlerinin Sentezi	113
4.6. Serbest Radikalik Polimerizasyonla Sentezlenen Polimerlerdeki Hidrojen Bağı Etkisi	114
4.7. Viskozimetrik Ölçümler.....	118
4.8. FTIR Analizleri	120
4.8.1. Ko(ter)polimerlerin FTIR analizleri	120

Sayfa

4.8.2. Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerinin FTIR analizleri.....	126
4.8.3. Makrodallanmış graft kopolimerlerin FTIR analizleri	128
4.8.4. Ko(ter)polimer/organo-sodyum-bentonit nanokompozitlerinin FTIR analizleri	130
4.9. UV-Görünür Bölge Spektrum Sonuçları	133
4.10. ¹ H NMR sonuçları	136
4.10.1. Ko(ter)polimerlerin ¹ H NMR sonuçları	136
4.10.2. Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerinin ¹ H NMR sonuçları.....	145
4.10.3. Makrodallanmış graft kopolimerlerin ¹ H NMR sonuçları	145
4.11. ¹³ C NMR sonuçları	147
4.11.1. Ko(ter)polimerleri ¹³ C NMR sonuçları	147
4.11.2. Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerinin ¹³ C NMR sonuçları	153
4.11.3. Makrodallanmış graft kopolimerlerin ¹³ C NMR sonuçları....	153
4.12. Termal Analiz	155
4.12.1. Termogravimetrik analiz (TGA)	155
4.12.2. Diferansiyal termal analiz (DTA).....	162
4.12.3. Diferansiyal tarama kalorimetresi (DSC)	165
4.13. Dinamik Mekanik Analiz	169
4.14. Elementel Analiz	174
4.15. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Sonuçları	174
4.16. Geçirgenli Elektron Mikroskop (TEM) Sonuçları	179
4.17. XRD Analizi Sonuçları	180

Sayfa

4.18. Sentezlenen Maddelerin Antimikrobiyal Aktivite Sonuçları.....	186
4.18.1. Bakterinin yüzeyindeki tabakalar	188
4.18.2. Kopolimerlerin antimikrobiyal aktivite sonuçları.....	192
4.18.2. Terpolimerlerin antimikrobiyal aktivite sonuçları.....	196
4.18.3. Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerinin antimikrobiyal aktivite sonuçları.....	200
4.18.4. Makrodallanmış graft kopolimerlerin antimikrobiyal aktivite sonuçları	202
4.18.5. Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin antimikrobiyal aktivite sonuçları.....	202
4.18.6. Sentezlenen maddelerin mikroorganizmalarla olan etkileşimlerinin gösterilmesi.....	204
5. SONUÇLAR.....	207
KAYNAKLAR	214
ÖZGEÇMİŞ.....	228

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı kil minerali türleri [64].....	41
Çizelge 3.1. Sentezlenen ko(ter)polimerlerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri.....	86
Çizelge 3.2. Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri	86
Çizelge 3.3. Sentezlenen makrodallanmış graft kopolimerlerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri	87
Çizelge 3.4. Sentezlenen nanokompozitlerin çözünürlükleri	87
Çizelge 3.5. Ko(ter)polimerlerdeki asit sayısı (mg KOH/g).....	93
Çizelge 4.1. MA (veya CA) ile gerçekleştirilen serbest radikal kopolimerizasyonda monomer oranı-kopolimer bileşimi ilişkisi.....	116
Çizelge 4.2. Kopolimerlerin intrinsik viskozite $[\eta]$ değerleri	119
Çizelge 4.3. Terpolimerlerin intrinsik viskozite $[\eta]$ değerleri	119
Çizelge 4.4. Ko(ter)polimerlerin FTIR spektrumlarından hesaplanan monomer mol yüzdeleri (%).....	126
Çizelge 4.5. Ko(ter)polimerlerin DMSO ve deiyonize su çözeltilerindeki λ_{mak} (nm) değerleri	134
Çizelge 4.6. Ko(ter)polimerlerin ^1H NMR spektrumlarından hesaplanan monomer mol yüzdeleri (%).....	144
Çizelge 4.7. Ko(ter)polimerlerin bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıpları	156
Çizelge 4.8. Ko(ter)polimerlerin DTA eğrilerinden elde edilen bozunma sıcaklıkları	163
Çizelge 4.9. Ko(ter)polimerlerdeki T_g ve T_e değerleri	166
Çizelge 4.10. Poli(NVIM-ard-MA)'nın DMA ile ölçülen T_α – relaksasyon değerleri	171

Sayfa

Çizelge 4.11. Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın DMA ile ölçülen T_{α} – relaksasyon değerleri	171
Çizelge 4.12. Ko(ter)polimerlerin SEM mikrograflarından gözlenen morfolojik yapıları	175
Çizelge 4.13. Ko(ter)polimerlerin XRD parametreleri ve kristallenme derecesi (X_c)	181
Çizelge 4.14. Kopolimerlerin patojen gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve mayalara karşı antimikrobiyal sonuçları (İnhibisyon zon çapları, mm)	193
Çizelge 4.15. Kopolimerlerin patojen gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve mayalara karşı MİK değerleri ($\mu\text{g/mL}$)	193
Çizelge 4.16. Terpolimerlerin patojen gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve mayalara karşı antimikrobiyal sonuçları (İnhibisyon zon çapları, mm)	197
Çizelge 4.17. Terpolimerlerin patojen gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve mayalara karşı MİK değerleri ($\mu\text{g/mL}$)	198
Çizelge 4.18. Ko(ter)polimer/PEI makrokomplekslerinin patojen gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve mayalara karşı antimikrobiyal sonuçları (İnhibisyon zon çapları, mm)	200
Çizelge 4.19. Kopolimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin patojen gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve mayalara karşı antimikrobiyal sonuçları (İnhibisyon zon çapları, mm)	203

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Fonksiyonel polimer/MMT kil kompozitlerinde nanoyapı oluşumunun genel şeması [2]	2
Şekil 2.1. Bazı iyonik olmayan suda çözünebilir polimerlerin kimyasal yapıları	7
Şekil 2.2. Anyonik suda çözünebilir bir polimer olan poli(akrilik asit).....	7
Şekil 2.3. Katyonik suda çözünebilir bir polimer olan poli(vinil amin)	8
Şekil 2.4. Başlama basamağının gösterimi [8]	10
Şekil 2.5. Başlatıcının ısıyla parçalanarak serbest radikal oluşturma [8].....	11
Şekil 2.6. Büyüme basamağının gösterimi [8].....	12
Şekil 2.7. Serbest radikal zincir polimerleşmesinde büyüme basamağının gösterimi [8].....	12
Şekil 2.8. Serbest radikale monomer katılmasının gösterimi [8].....	12
Şekil 2.9. Büyüme basamağındaki birleşmenin gösterimi [8].....	13
Şekil 2.10. Vinil polimerlerinde baş-kuyruk bağlanmasının gösterimi [8].....	13
Şekil 2.11. Sonlanma basamağının gösterimi [8].....	13
Şekil 2.12. Birleşme sonlanma mekanizmasının gösterimi [8]	14
Şekil 2.13. Ayrı ayrı sonlanma mekanizmasının gösterimi [8]	15
Şekil 2.14. Ardışık kopolimerin gösterimi	16
Şekil 2.15. Blok kopolimerin gösterimi	16
Şekil 2.16. Rastgele kopolimerin gösterimi	16
Şekil 2.17. Graft kopolimerin gösterimi	17
Şekil 2.18. Çapraz bağlı kopolimerin gösterimi	17
Şekil 2.19. Kopolimerleşme tepkimesinin büyüme basamağının gösterimi [8].....	18

Sayfa

Şekil 2.20. Seçenekli kopolimerizasyonun büyüme basamağının gösterimi [10].....	20
Şekil 2.21. Blok kopolimerizasyonun büyüme basamağının gösterimi [10].....	21
Şekil 2.22. Terpolimerleşme tepkimesinin büyüme basamaklarının gösterimi [8, 10].....	22
Şekil 2.23. Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi [47]	36
Şekil 2.24. Montmorillonit'in yapısı [70].....	44
Şekil 2.25. (+) ve (-) iyonlarla dengelenmiş kil [80]	45
Şekil 2.26. Kilin yüzeyinde bulunan yer değiştirebilme özelliğine sahip katyonlar [80]	46
Şekil 2.27. Kuaterner amonyum iyonları [80]	46
Şekil 2.28. Silikatlarda katyon değişimi [82].	46
Şekil 2.29. Farklı tabaka yük yoğunluklu tabakalı silikat galerilerindeki alkilamonyum iyonlarının yerleşimi [86].....	47
Şekil 2.30. Yerinde polimerleşme yönteminin şematik gösterimi [74].....	50
Şekil 2.31. Çözültiden polimerin interkalasyonu yönteminin şematik gösterimi [74]	50
Şekil 2.32. Eriyik interkalasyon yönteminin şematik gösterimi [74]	51
Şekil 2.33. Tabakalı silikat ve polimerin etkileşimiyle meydana gelen farklı kompozitlerin şematik gösterimi [91].....	52
Şekil 2.34. Dağılmış ve ayrılmış yapıların X-ışını kırınım desenleri [84, 92, 93].....	58
Şekil 2.35. Bakterinin bölümleri [105].....	58
Şekil 2.36. Bakteriyal morfoloji diyagramı [106]	59
Şekil 2.37. Gram-pozitif ve gram-negatif bakterilerin hücre yapıları [3, 107]	60

Sayfa

Şekil 2.38. <i>Candida albicans</i> mayasına ait hücre bölümleri [108].....	61
Şekil 2.39. Hücre duvarının şekli ve sentezinin önlenilmesinde kullanılan ilaçların etki bölgeleri [111].....	63
Şekil 2.40. Ribozomun şekli ve protein sentezinin önlenilmesinde kullanılan ilaçların etki bölgeleri [111].....	64
Şekil 2.41. Hücre membranının bozulmasının gösterimi [111].....	65
Şekil 2.42. Antimikrobiyal maddelerin mantar hücresinde etkili olduğu bölgeler [112]	66
Şekil 2.43. Maya hücresinin bölümlerine etkin antifungal ilaçların gösterimi [113]	68
Şekil 3.1. Poli(NVIM- <i>ard</i> -MA) kopolimerinin sentez şeması.....	80
Şekil 3.2. Poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA) terpolimerinin sentez şeması	81
Şekil 3.3. Organo-Na-bentonit'in elde edilişi	84
Şekil 3.4. η_{sp}/C ve $(\ln \eta_{rel})/C$ değerlerinin derişim ile değişimi.....	95
Şekil 3.5. <i>Eritromicin</i> ilacının kimyasal yapısı [124].....	103
Şekil 3.6. <i>Gentamicin</i> ilacının kimyasal yapısı [125]	104
Şekil 3.7. <i>Penisilin G</i> ilacının kimyasal yapısı [126]	104
Şekil 3.8. <i>Ampilisın</i> ilacının kimyasal yapısı [127]	104
Şekil 3.9. <i>Ketokonazol</i> ilacının kimyasal yapısı [128].....	105
Şekil 3.10. Kuyu difüzyon yönteminin aşamaları [3].....	106
Şekil 4.1. Poli(NVIM- <i>ard</i> -MA) ve poli(NVIM- <i>ard</i> -CA)'nın reaksiyon şeması	109
Şekil 4.2. Poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA) ve poli(NVIM- <i>ko</i> -CA- <i>ko</i> -NIPA)'nın reaksiyon şeması.....	110
Şekil 4.3. Poli(NVIM- <i>ard</i> -MA)/PEI makrokompleksinin reaksiyon şeması	111

Sayfa

Şekil 4.4. Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)/PEI makrokompleksinin reaksiyon şeması	112
Şekil 4.5. Poli(NVIM-ard-MA)-g-PEG ve poli(NVIM-ard-CA)-g-PEG'in yapıları	113
Şekil 4.6. Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEG ve poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)-g-PEG'in yapıları	113
Şekil 4.7. Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit'in reaksiyon şeması [2]	114
Şekil 4.8. Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA) ve poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)'nın molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının ve diğer molekül içi etkileşimlerinin gösterimi.....	115
Şekil 4.9. NVIM ile MA'nın (veya CA) serbest radikalik polimerizasyonunda zincir büyümesi.....	118
Şekil 4.10. (a) Poli(NVIM-ard-MA) ve (b) poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın FTIR spektrumları	121
Şekil 4.11. 6, 12, 24 ve 48 saat sürede sentezlenen poli(MMA-ard-MA)'nın FTIR spektrumları	122
Şekil 4.12. 6, 12, 24 ve 48 saat sürede sentezlenen poli(MMA-ko-MA-ko-NIPA)'nın FTIR spektrumları	123
Şekil 4.13. Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)/PEI ve poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)/PEI'nin FTIR spektrumları.....	127
Şekil 4.14. Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEG ve poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)-g-PEG'in FTIR spektrumları	129
Şekil 4.15. (a) Na-bentonit, (b) organo-Na-bentonit, (c) poli(NVIM-ko-MA)/%50 organo-Na-bentonit, (d) poli(NVIM-ko-MA)/%60 organo-Na-bentonit, (e) poli(NVIM-ko-MA)/%66,7 organo-Na-bentonit ve (f) poli(NVIM-ko-MA)/%80 organo-Na-bentonit nanokompozitinin FTIR spektrumları.....	131
Şekil 4.16. 6, 12, 24 ve 48 saatte sentezlenen (a) poli(NVIM-ard-MA) ve (b) poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın DMSO çözeltilerindeki UV-görünür bölge spektrumları	136

Sayfa

Şekil 4.17. NVIM birimleri içeren polimerlerin H atomlarının numaralandırılmış gösterimi.....	137
Şekil 4.18. NVIM birimleri içeren polimerlerin DMSO- d_6 çözeltilisindeki ^1H NMR spektrumları	137
Şekil 4.19. MMA birimleri içeren polimerlerin H atomlarının numaralandırılmış gösterimi.....	139
Şekil 4.20. Poli(MMA- <i>ard</i> -MA) ve poli(MMA- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)'nın DMSO- d_6 çözeltilisindeki ^1H NMR spektrumları	139
Şekil 4.21. 2-HEMA birimleri içeren polimerlerin H atomlarının numaralandırılmış gösterimi.....	141
Şekil 4.22. Poli(2-HEMA- <i>ard</i> -MA) ve poli(2-HEMA- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)'nın DMSO- d_6 çözeltilisindeki ^1H NMR spektrumları	141
Şekil 4.23. 2-HPMA birimleri içeren polimerlerin H atomlarının numaralandırılmış gösterimi.....	143
Şekil 4.24. Poli(NVIM- <i>ard</i> -MA)- <i>g</i> -PEG ve poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)- <i>g</i> -PEG'in yapısında bulunan H atomlarının numaralanması	145
Şekil 4.25. Poli(NVIM- <i>ard</i> -MA)- <i>g</i> -PEG ve poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)- <i>g</i> -PEG'in DMSO- d_6 çözeltilisindeki ^1H NMR spektrumları	146
Şekil 4.26. NVIM birimleri içeren polimerlerin C atomlarının numaralandırılmış gösterimi.....	147
Şekil 4.27. Poli(NVIM- <i>ard</i> -MA) ve poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)'nın DMSO- d_6 çözeltilisindeki ^{13}C NMR spektrumları.....	148
Şekil 4.28. MMA birimleri içeren polimerlerin C atomlarının numaralandırılmış gösterimi.....	149
Şekil 4.29. Poli(MMA- <i>ard</i> -MA) ve poli(MMA- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)'nın DMSO- d_6 çözeltilisindeki ^{13}C NMR spektrumları.....	150
Şekil 4.30. 2-HEMA birimleri içeren polimerlerin C atomlarının numaralandırılmış gösterimi.....	151

Sayfa

Şekil 4.31. 2-HPMA birimleri içeren polimerlerin C atomlarının numaralandırılmış gösterimi.....	152
Şekil 4.32. (a) Poli(NVIM- <i>ard</i> -MA)- <i>g</i> -PEG ve (b) poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)- <i>g</i> -PEG'in yapısında bulunan C atomlarının numaralandırılması	154
Şekil 4.33. (a) Poli(NVIM- <i>ard</i> -MA)- <i>g</i> -PEG ve (b) poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)- <i>g</i> -PEG'in DMSO- <i>d</i> ₆ çözeltisindeki ¹³ C NMR spektrumları.....	154
Şekil 4.34. (a) Poli(NVIM- <i>ard</i> -MA), (b) poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA), (c) poli(NVIM- <i>ard</i> -MA)- <i>g</i> -PEG ve (d) poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)- <i>g</i> -PEG'in TGA eğrileri	157
Şekil 4.35. (a) Na-bentonit, (b) Organo-Na-bentonit, (c) poli(NVIM- <i>ko</i> -MA)/%50 organo-Na-bentonit, (d) poli(NVIM- <i>ko</i> -MA)/%60 organo-Na-bentonit, (e) poli(NVIM- <i>ko</i> -MA)/%66,7 organo-Na-bentonit ve (f) poli(NVIM- <i>ko</i> -MA)/%80 organo-Na-bentonit nanokompozitinin TGA eğrileri	160
Şekil 4.36. (a) Poli(NVIM- <i>ard</i> -MA), (b) poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA), (c) poli(NVIM- <i>ard</i> -MA)- <i>g</i> -PEG ve (d) poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>co</i> -NIPA)- <i>g</i> -PEG'in DTA eğrileri	164
Şekil 4.37. (a) Poli(NVIM- <i>ard</i> -MA), (b) poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA), (c) poli(NVIM- <i>ard</i> -MA)- <i>g</i> -PEG ve (d) poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)- <i>g</i> -PEG'in DSC eğrileri.....	166
Şekil 4.38. (a) Poli(NVIM- <i>ard</i> -MA) ve (b) poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)'nın DMA analizlerinden depolama, kayıp ve tan delta davranışları (Isıtma hızı: 10 °C/dk)	170
Şekil 4.39. Poli(NVIM- <i>ko</i> -MA)/organo-Na-bentonit nanokompozitinin DMA analizlerinden a) depolama modülü, b) kayıp modülü ve c) tan delta davranışları (Isıtma hızı: 10 °C/dk).....	172
Şekil 4.40. (a) Na-bentonit ve (b) Organo-Na-bentonit'in X-ışınları kırınımları.....	183

Sayfa

Şekil 4.41. (a) Poli(NVIM-ko-MA)/%80 organo-Na-bentonit, (b) poli(NVIM-ko-MA)/%66,7 organo-Na-bentonit, (c) poli(NVIM-ko-MA)/%60 organo-Na-bentonit ve (d) poli(NVIM-ko-MA)/%50 organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin X-ışınları kırınımları	186
Şekil 4.42. Antimikrobiyal polimer-bakteri etkileşiminin gösterimi [150]	188
Şekil 4.43. Gram-negatif bakterilerin kapsül yapısı olan polisakkaritlerin çeşitli türleri [151]	189
Şekil 4.44. Gram-pozitif ve gram-negatif bakterilerdeki hücre duvarının yapıları [152]	190
Şekil 4.45. <i>Peptidoglikan</i> 'ın yapısı [153]	191
Şekil 4.46. Sentezlenen maddelerin bakterisid etkilerinin şematik gösterimi [3]	204
Şekil 4.47. Sentezlenen maddelerin antifungal aktivitesinin gösterimi [3, 112].....	205

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Sentezlenen maddelerin hazırlandığı deney düzeneği	74
Resim 3.2. Viskozimetrik ölçümlerin yapıldığı deney düzeneği.....	74
Resim 3.3. (a) <i>Staphylococcus aureus</i> , (b) <i>Bacillus subtilis</i> ve (c) <i>Streptococcus faecalis</i> gram-pozitif bakterilerinin renkli SEM mikrografları (x5 000 büyütme) [114-116].....	98
Resim 3.4. (a) <i>Escherichia coli</i> , (b) <i>Klebsiella pneumoniae</i> , (c) <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , (d) <i>Shigella sonnei</i> , (e) <i>Salmonella typhi</i> ve (f) <i>Salmonella paratyphi</i> gram-negatif bakterilerinin renkli SEM mikrografları (x5 000 büyütme) [117-122]	101
Resim 3.5. <i>Candida albicans</i> mayasının renkli SEM mikrografı (x5 000 büyütme) [123]	102
Resim 4.1. (a) Poli(NVIM-ard-MA), (b) poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA) (c) poli(NVIM-ard-MA)/PEI ve (d) poli(NVIM-ard-MA)/PEG'in x1 000 büyütme elde edilen SEM mikrografları.....	176
Resim 4.2. (a) Na-bentonit, (b) organo-Na-bentonit, (c) poli(NVIM-ko-MA)/%50organo-Na-bentonit ve (d) poli(NVIM-ko-MA)/%80organo-Na-bentonit'in x1 500 büyütme elde edilen SEM mikrografları.....	178
Resim 4.3. 6, 12, 24 ve 48 saat sürelerde sentezlenen poli(NVIM-ard-MA)'nın a) <i>Streptococcus faecalis</i> 'e ve b) <i>Escherichia coli</i> 'ye karşı elde edilen inhibisyon zon çapları	195
Resim 4.4. 6, 12, 24 ve 48 saat sürelerde sentezlenen poli(2-HPMA-ard-MA)'nın a) <i>Streptococcus faecalis</i> 'e ve b) <i>Escherichia coli</i> 'ye karşı elde edilen inhibisyon zon çapları	195
Resim 4.5. 6, 12, 24 ve 48 saat sürelerde sentezlenen poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın a) <i>Streptococcus faecalis</i> 'e ve b) <i>Escherichia coli</i> 'ye karşı elde edilen inhibisyon zon çapları	199

Sayfa

Resim 4.6. 6, 12, 24 ve 48 saat sürelerde sentezlenen poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)'nın a) <i>Streptococcus faecalis</i> 'e ve b) <i>Escherichia coli</i> 'ye karşı elde edilen inhibisyon zon çapları	199
---	-----

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
<i>a</i>	Birinci monomerdeki proton sayısı
<i>Aⁱ</i>	Standart bant
<i>A_{m1}</i>	İmidazol halkasının -CH grubu
<i>A_{m2}</i>	Anhidrit birimlerinin -CH grubu
<i>A_{m3}</i>	İzopropil birimlerinin -CH grubu
<i>A_n</i>	Azot'un atom kütlesi
<i>A_{toplam}</i>	Ko(ter)polimerdeki karbon atomlarının toplam alanı
<i>b</i>	İkinci monomerdeki proton sayısı
<i>B</i>	Ko(ter)polimerdeki % azot içeriği
<i>c</i>	Üçüncü monomerdeki proton sayısı
<i>d₍₀₀₁₎</i>	Kristal düzlemler arasındaki uzaklık
<i>E'</i>	Depolama modülü
<i>E''</i>	Kayıp modülü
<i>HDTMA⁺</i>	Heksadesiltrimetilamonyum katyonu
<i>H_{max}</i>	Kopolimerdeki en büyük fraksiyon
<i>H_{min}</i>	Kopolimerdeki en küçük fraksiyon
<i>I(s)</i>	Amorf ve kristalin bölgeleri içeren örnekte saçılan x-ışını şiddeti
<i>I_c(s)</i>	Sadece kristalin bölgeden saçılan x-ışını şiddeti
<i>I_a</i>	Amorf bölgelerin oranı
<i>I_k</i>	Kristal bölgelerin oranı
<i>k</i>	Büyüme tepkimesinin hız sabitleri
<i>m</i>	Kopolimer veya terpolimer örneğinin kütlesi

Simgeler	Açıklama
m_1	Birinci monomerin mol oranı
m_2	İkinci monomerin mol oranı
m_3	Üçüncü monomerin mol oranı
M_1	Birinci monomerin molekül kütlesi
M_2	İkinci monomerin molekül kütlesi
M_3	Üçüncü monomerin molekül kütlesi
$M_{w(KOH)}$	Potasyum hidroksitin mol kütlesi
$-M_1-M_1^*$	Büyüyen zincirleri
n	Bir tam sayı
n_1	Birinci monomerdeki fonksiyonel gruplarındaki proton sayıları
n_2	İkinci monomerdeki fonksiyonel gruplarındaki proton sayıları
n_3	Üçüncü monomerdeki fonksiyonel gruplarındaki proton sayıları
$N_{w(KOH)}$	Titrant normalitesi
r_1	Birinci monomerin reaktivite oranı
r_2	İkinci monomerin reaktivite oranı
S	Karşılıklı latis vektörü
t	Polimer çözeltisinin akış süresi
t_o	Çözücünün akış süresi
T_b	Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_d	Depolimerleşme sıcaklığı
T_e	Kristal erime sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	Maksimum bozunma sıcaklığı
T_s	Bozunmanın sonlandığı sıcaklık
T_α	Relaksasyon sıcaklığı
Tan δ	Tan delta

Simgeler	Açıklama
X_c	Kristallenme derecesi
$V_{(KOH)}$	Harcanan titrant miktarı
ΔA^i	Standart bandın en az değişen absorpsiyon bandına oranı
ΔH	Entalpi değişimi
ΔM	Monomerlerin molekül kütlelerinin farkı
α	Değeri pozitif olan keyfi alınmış bir payda
η	Kopolimerdeki monomer mol oranlarının matematiksel fonksiyonları
$[\eta]$	İntrinsik viskozite
η_{rel}	Rölatif viskozite
η_{sp}	Spesifik viskozite
ξ	Başlangıçtaki monomer mol oranlarının matematiksel fonksiyonları
θ	Gelen x-ışınından saçılan ışınların sapma açısı
λ	X-ışınının dalga boyu
λ_{mak}	Maksimum dalga boyu

Kısaltmalar	Açıklama
2-HEMA	2-hidroksietil metakrilat
2-HPMA	2-hidroksipropil metakrilat
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AIBN	2,2-Azobisisobütironitril
AMPS	2-akrilamit-2-metil-1-propansülfonik asit
CA	Sitrakonik anhidrit
¹³C NMR	Karbon 13 nükleer manyetik rezonans spektrometresi
CP	γ-kloropropil trimetoksisilan
CTC	Yük transfer kompleksi
CTMAB	Setiltrimetilamonyum bromür
DMA	Dinamik mekanik analiz
DMF	<i>N,N</i> -Dimetil formamid
DMSO	<i>N,N</i> -Dimetil sülfoksit
DMSO-d₆	Döterolu <i>N,N</i> -Dimetil sülfoksit
DN	Donör sayısı
DSC	Diferansiyal taramalı kalorimetre
DTA	Diferansiyal termal analiz
EDAC	Karbodiimid
EDS	Şişme denge derecesi
EO	Etilen oksit
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
¹H NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektrometresi
İSB	Poliizopren- <i>blok</i> -polistiren- <i>blok</i> -polibütadien
LPS	Lipopolisakkaritler
LTA	Lipoteikoik asit
MA	Maleik anhidrit
MEK	Metil etil keton
MİK	Minimum İnhibe Edici Derişim

Kısaltmalar	Açıklama
MMA	Metil metakrilat
MMT	Montmorillonit
MMT/PPy	Montmorillonit/polipirol
Na-bentonit	Sodyum bentonit
NAG	<i>N</i> -asetilglukozamin
NAM	<i>N</i> -asetilmuramik asid
NIPA	<i>N</i> -İzopropil akrilamid
NVIM	<i>N</i> -Vinilimidazol
NVP	<i>N</i> -Vinil-2-pirolidon
ODA-MMT	Oktadesilamin-montmorillonit
Organo-Na-bentonit	Organo-sodyum-bentonit
PBS	Protein bağlayıcı çözelti
PEG	Poli(etilen glikol)
PEI	Poli(etilen imin)
PEO	Poli(etilen oksit)
PIn	Poliinden
PNVP	Poli(<i>N</i> -Vinil-2-pirolidon)
Poli(DHP-<i>ko</i>-MA-<i>ko</i>-VA)	Poli(3,4-dihidro-2H-piran- <i>ko</i> -maleik anhidrit- <i>ko</i> -vinil asetat)
Poli(2-HEMA-<i>ard</i>-CA)	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ard</i> -sitrakonik anhidrit)
Poli(2-HEMA-<i>ko</i>-CA-<i>ko</i>-NIPA)	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ko</i> -sitrakonik anhidrit- <i>ko</i> - <i>N</i> -izopropil akrilamid)
Poli(2-HEMA-<i>ko</i>-CA-<i>ko</i>-NIPA)-<i>g</i>-PEG	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ko</i> -sitrakonik anhidrit- <i>ko</i> - <i>N</i> -izopropil akrilamid)- <i>g</i> -poli(etilen glikol)
Poli(2-HEMA-<i>ko</i>-CA-<i>ko</i>-NIPA)-<i>g</i>-PEO	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ko</i> -sitrakonik anhidrit- <i>ko</i> - <i>N</i> -izopropil akrilamid)- <i>g</i> -poli(etilen oksit)

Kısaltmalar	Açıklama
Poli(2-HEMA-<i>ko</i>-CA-<i>ko</i>-NIPA)/PEI	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ko</i> -sitrakonik anhidrit- <i>ko</i> - <i>N</i> -izopropil akrilamid)/poli(etilen imin)
Poli(2-HEMA-<i>ard</i>-CA)-<i>g</i>-PEG	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ard</i> -sitrakonik anhidrit)- <i>g</i> -poli(etilen glikol)
Poli(2-HEMA-<i>ard</i>-CA)-<i>g</i>-PEO	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ard</i> -sitrakonik anhidrit)- <i>g</i> -poli(etilen oksit)
Poli(2-HEMA-<i>ard</i>-CA)/PEI	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ard</i> -sitrakonik anhidrit)/poli(etilen imin)
Poli(2-HEMA-<i>ard</i>-MA)	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ard</i> -maleik anhidrit)
Poli(2-HEMA-<i>ko</i>-MA-<i>ko</i>-NIPA)	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ko</i> -maleik anhidrit- <i>ko</i> - <i>N</i> -izopropil akrilamid)
Poli(2-HEMA-<i>ko</i>-MA-<i>ko</i>-NIPA)-<i>g</i>-PEG	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ko</i> -maleik anhidrit- <i>ko</i> - <i>N</i> -izopropil akrilamid)- <i>g</i> -poli(etilen glikol)
Poli(2-HEMA-<i>ko</i>-MA-<i>ko</i>-NIPA)-<i>g</i>-PEO	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ko</i> -maleik anhidrit- <i>ko</i> - <i>N</i> -izopropil akrilamid)- <i>g</i> -poli(etilen oksit)
Poli(2-HEMA-<i>ko</i>-MA-<i>ko</i>-NIPA)/PEI	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ko</i> -maleik anhidrit- <i>ko</i> - <i>N</i> -izopropil akrilamid)/poli(etilen imin)
Poli(2-HEMA-<i>ard</i>-MA)-<i>g</i>-PEG	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ard</i> -maleik anhidrit)- <i>g</i> -poli(etilen glikol)
Poli(2-HEMA-<i>ard</i>-MA)-<i>g</i>-PEO	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ard</i> -maleik anhidrit)- <i>g</i> -poli(etilen oksit)
Poli(2-HEMA-<i>ard</i>-MA)/PEI	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>ard</i> -maleik anhidrit)/poli(etilen imin)
Poli(2-HPMA-<i>ard</i>-CA)	Poli(2-hidroksipropil metakrilat- <i>ard</i> -sitrakonik anhidrit)

Kısaltmalar	Açıklama
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)	Poli(2-hidroksipropil metakrilat-ko-sitrakonik anhidrit-ko-N-izopropil akrilamid)
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)-g-PEG	Poli(2-hidroksipropil metakrilat-ko-sitrakonik anhidrit-ko-N-izopropil akrilamid)-g-poli(etilen glikol)
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)-g-PEO	Poli(2-hidroksipropil metakrilat-ko-sitrakonik anhidrit-ko-N-izopropil akrilamid)-g-poli(etilen oksit)
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)/PEI	Poli(2-hidroksipropil metakrilat-ko-sitrakonik anhidrit-ko-N-izopropil akrilamid)/poli(etilen imin)
Poli(2-HPMA-ard-CA)-g-PEG	Poli(2-hidroksipropil metakrilat-ard-sitrakonik anhidrit)-g-poli(etilen glikol)
Poli(2-HPMA-ard-CA)-g-PEO	Poli(2-hidroksipropil metakrilat-ard-sitrakonik anhidrit)-g-poli(etilen oksit)
Poli(2-HPMA-ard-CA)/PEI	Poli(2-hidroksipropil metakrilat-co-sitrakonik anhidrit)/poli(etilen imin)
Poli(2-HPMA-ard-MA)	Poli(2-hidroksipropil metakrilat-ard-maleik anhidrit)
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)	Poli(2-hidroksipropil metakrilat-ko-maleik anhidrit-ko-N-izopropil akrilamid)
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEG	Poli(2-hidroksipropil metakrilat-ko-maleik anhidrit-ko-N-izopropil akrilamid)-g-poli(etilen glikol)
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEO	Poli(2-hidroksipropil metakrilat-ko-maleik anhidrit-ko-N-izopropil akrilamid)-g-poli(etilen oksit)
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)/PEI	Poli(2-hidroksipropil metakrilat-ko-maleik anhidrit-ko-N-izopropil akrilamid)/poli(etilen imin)

Kısaltmalar	Açıklama
Poli(2-HPMA-<i>ard</i>-MA)-<i>g</i>-PEG	Poli(2-hidroksipropil metakrilat- <i>ard</i> -maleik anhidrit)- <i>g</i> -poli(etilen glikol)
Poli(2-HPMA-<i>ard</i>-MA)-<i>g</i>-PEO	Poli(2-hidroksipropil metakrilat- <i>ard</i> -maleik anhidrit)- <i>g</i> -poli(etilen oksit)
Poli(2-HPMA-<i>ard</i>-MA)/PEI	Poli(2-hidroksipropil metakrilat- <i>ard</i> -maleik anhidrit)/poli(etilen imin)
Poli(NIPA)	Poli(N-izopropil akrilamid)
Poli(MMA-<i>ard</i>-CA)	Poli(metil metakrilat- <i>ard</i> -sitronik anhidrit)
Poli(MMA-<i>ko</i>-CA-<i>ko</i>-NIPA)	Poli(metil metakrilat- <i>ko</i> -sitronik anhidrit- <i>ko</i> -N-izopropil akrilamid)
Poli(MMA-<i>ko</i>-CA-<i>ko</i>-NIPA)-<i>g</i>-PEG	Poli(metil metakrilat- <i>ko</i> -sitronik anhidrit- <i>ko</i> -N-izopropil akrilamid)- <i>g</i> -poli(etilen glikol)
Poli(MMA-<i>ko</i>-CA-<i>ko</i>-NIPA)-<i>g</i>-PEO	Poli(metil metakrilat- <i>ko</i> -sitronik anhidrit- <i>ko</i> -N-izopropil akrilamid)- <i>g</i> -poli(etilen oksit)
Poli(MMA-<i>ko</i>-CA-<i>ko</i>-NIPA)/PEI	Poli(metil metakrilat- <i>ko</i> -sitronik anhidrit- <i>ko</i> -N-izopropil akrilamid)/poli(etilen imin)
Poli(MMA-<i>ard</i>-CA)-<i>g</i>-PEG	Poli(metil metakrilat- <i>ard</i> -sitronik anhidrit)- <i>g</i> -poli(etilen glikol)
Poli(MMA-<i>ard</i>-CA)-<i>g</i>-PEO	Poli(metil metakrilat- <i>ard</i> -sitronik anhidrit)- <i>g</i> -poli(etilen oksit)
Poli(MMA-<i>ard</i>-CA)/PEI	Poli(metil metakrilat- <i>ard</i> -sitronik anhidrit)/poli(etilen imin)
Poli(MMA-<i>ard</i>-MA)	Poli(metil metakrilat- <i>ard</i> -maleik anhidrit)
Poli(MMA-<i>ko</i>-MA-<i>ko</i>-NIPA)	Poli(metil metakrilat- <i>ko</i> -maleik anhidrit- <i>ko</i> -N-izopropil akrilamid)
Poli(MMA-<i>ko</i>-MA-<i>ko</i>-NIPA)-<i>g</i>-PEG	Poli(metil metakrilat- <i>ko</i> -maleik anhidrit- <i>ko</i> -N-izopropil akrilamid)- <i>g</i> -poli(etilen glikol)
Poli(MMA-<i>ko</i>-MA-<i>ko</i>-NIPA)-<i>g</i>-PEO	Poli(metil metakrilat- <i>ko</i> -maleik anhidrit- <i>ko</i> -N-izopropil akrilamid)- <i>g</i> -poli(etilen oksit)

Kısaltmalar	Açıklama
Poli(MMA-<i>ko</i>-MA-<i>ko</i>-NIPA)/PEI	Poli(metil metakrilat- <i>ko</i> -maleik anhidrit- <i>ko</i> - <i>N</i> -izopropil akrilamid)/poli(etilen imin)
Poli(MMA-<i>ard</i>-MA)-<i>g</i>-PEG	Poli(metil metakrilat- <i>ard</i> -maleik anhidrit)- <i>g</i> -poli(etilen glikol)
Poli(MMA-<i>ard</i>-MA)-<i>g</i>-PEO	Poli(metil metakrilat- <i>ard</i> -maleik anhidrit)- <i>g</i> -poli(etilen oksit)
Poli(MMA-<i>ard</i>-MA)/PEI	Poli(metil metakrilat- <i>ard</i> -maleik anhidrit)/poli(etilen imin)
Poli(NIPA-<i>ko</i>-DHP)	poli(<i>N</i> -izopropil akrilamid- <i>ko</i> -3,4-2H-dihidropiran)
Poli(NVIM-<i>ard</i>-CA)	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol- <i>ard</i> -sitrakonik anhidrit)
Poli(NVIM-<i>ko</i>-CA-<i>ko</i>-NIPA)	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol- <i>ko</i> -sitrakonik anhidrit- <i>ko</i> - <i>N</i> -izopropil akrilamid)
Poli(NVIM-<i>ko</i>-CA-<i>ko</i>-NIPA)-<i>g</i>-PEG	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol- <i>ko</i> -sitrakonik anhidrit- <i>ko</i> - <i>N</i> -izopropil akrilamid)- <i>g</i> -poli(etilen glikol)
Poli(NVIM-<i>ko</i>-CA-<i>ko</i>-NIPA)-<i>g</i>-PEO	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol- <i>ko</i> -sitrakonik anhidrit- <i>ko</i> - <i>N</i> -izopropil akrilamid)- <i>g</i> -poli(etilen oksit)
Poli(NVIM-<i>ko</i>-CA-<i>ko</i>-NIPA)/PEI	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol- <i>ko</i> -sitrakonik anhidrit- <i>ko</i> - <i>N</i> -izopropil akrilamid)/poli(etilen imin)
Poli(NVIM-<i>ard</i>-CA)-<i>g</i>-PEG	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol- <i>ard</i> -sitrakonik anhidrit)- <i>g</i> -poli(etilen glikol)
Poli(NVIM-<i>co</i>-CA)-<i>g</i>-PEO	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol- <i>ard</i> -sitrakonik anhidrit)- <i>g</i> -poli(etilen oksit)
Poli(NVIM-<i>ard</i>-CA)/PEI	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol- <i>ard</i> -sitrakonik anhidrit)/poli(etilen imin)
Poli(NVIM-<i>ard</i>-MA)	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol- <i>ard</i> -maleik anhidrit)
Poli(NVIM-<i>ko</i>-MA-<i>ko</i>-NIPA)	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol- <i>ko</i> -maleik anhidrit- <i>ko</i> - <i>N</i> -izopropil akrilamid)

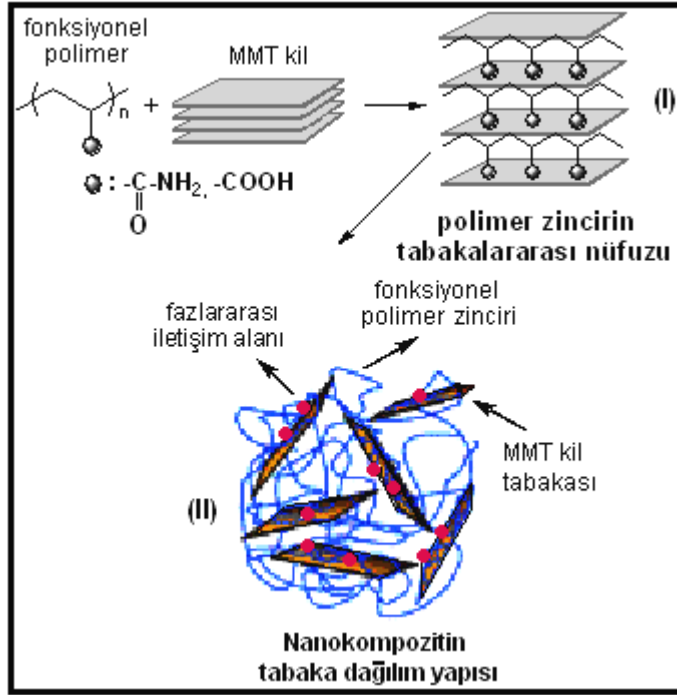
Kısaltmalar	Açıklama
Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEG	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol-ko-maleik anhidrit-ko- <i>N</i> -izopropil akrilamid)- <i>g</i> -poli(etilen glikol)
Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEO	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol-ko-maleik anhidrit-ko- <i>N</i> -izopropil akrilamid)- <i>g</i> -poli(etilen oksit)
Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)/PEI	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol-ko-maleik anhidrit-ko- <i>N</i> -izopropil akrilamid)/poli(etilen imin)
Poli(NVIM-ard-MA)-g-PEG	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol- <i>ard</i> -maleik anhidrit)- <i>g</i> -poli(etilen glikol)
Poli(NVIM-ard-MA)-g-PEO	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol- <i>ard</i> -maleik anhidrit)- <i>g</i> -poli(etilen oksit)
Poli(NVIM-ard-MA)/PEI	Poli(<i>N</i> -vinilimidazol- <i>ard</i> -maleik anhidrit)/poli(etilen imin)
Poli(NVP-ard-MA)	Poli(<i>N</i> -vinil-2-pirolidon- <i>ard</i> -maleik anhidrit)
PVA	Poli(vinil alkol)
PVA/MMT	Poli(vinil asetat)/montmorillonit
SCLC	Kanserli insan akciğer hücresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SİS	Polistiren- <i>blok</i> -poliizopren- <i>blok</i> -polistiren
St	Stiren
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
UV-VİS	UV-görünür Bölge Spektrofotometresi
XRD	X-ışınları kırınımı

1. GİRİŞ

Son yarım yüzyıldan beri naylon, plastik, poliester gibi isimlerle karşımıza çıkan polimerik maddeler günlük yaşantımızın vazgeçilmez birer parçası olmuşlardır. Bugün yatak süngerinden diş fırçasına, gömlekten yapıştırıcıya, plastik torbadan otomobillerin iç aksamalarına kadar yaşantımıza giren bu sentetik polimerler başlı başına bir endüstri alanı oluşturarak ülke ekonomilerinde büyük bir yer tutarlar.

Polimerlerin kullanım alanlarının giderek artmasıyla özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları artmış ve nano ölçekteki katkıların özellikleri geliştirdiğinin bulunmasıyla birlikte hangi katkı malzemelerin daha etkili olduğu yönünde çalışmalar başlamıştır. Endüstriyel alanda gelişmekte olan kompozitler, nanoteknolojinin gelişmesinde en çok faydalanılacak olan yapıların başında gelmektedir.

Nanokompozitler, polimerin içinde dağılmış dolgu parçacıkların en az bir boyutunun nanometrik ölçekte olduğu yeni bir kompozit sınıfıdır. Organik-inorganik nanokompozit malzemeler üstün özelliklerinden dolayı akademik ve endüstriyel alanda araştırmacıların dikkatini çekmekte olup hızla büyüyen bir araştırma alanıdır [1]. Tez konusunun içerisinde yer alan; fonksiyonel monomerlerin organo silikatlar (killer) eşliğinde çözelti ortamında lameller arası polimerizasyonu ve ko(ter)polimerizasyonu metotları kullanarak sentezlenen nanosistemler ve nanomalzemelerdir. Bu sistemlerde nanoyapıların oluşum mekanizması kullanılan fonksiyonel monomerlerin ve organo silikatların yüzey katlarındaki organik maddenin türüne bağlı olarak değişir. Oluşan makromoleküllerin lineer yapıda tabakalar arası zincir nüfuzu yapılarıdır. Bu tip nanomalzemelerin sentezi mevcut fonksiyonel polimerlerin silikat galerileri arasına nüfuzu ve tabaka-dağılımı yöntemiyle gerçekleştirilmektedir (Şekil 1.1) [2].



Şekil 1.1. Fonksiyonel polimer/MMT kil kompozitlerinde nano yapı oluşumunun genel şeması [2]

İlaç sistemleri, sağlık ürünleri, suyun saflaştırılması, hastane ve diş sağlığı malzemeleri, gıda paketlenme ve saklama maddeleri gibi birçok çeşitli alanda kullanılan polimerik maddelerin mikroorganizmalarla etkileşimi insanlarda ciddi bulaşıcı hastalıklara ve zehirlenmelere sebep olabilir. Diğer yandan gıda paketlenme materyallerinden besinlere geçen mikroorganizmalar yiyeceklerde farklı tipte bozunmalara yol açabilir. Bu yüzden, suda çözünebilir ve toksik etkisi az ya da hiç olmayan polimerler önem kazanmaktadır.

Suda çözünebilir polimerlerin kaynaklarına göre doğal, yarı-sentetik ve sentetik olarak üç grupta incelemek mümkündür. *Doğal suda çözünebilir polimerler* çok eski zamanlardan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Bu polimerlerin değişik işlemlerle daha üstün özellikler kazandırılmış halleri olan *yarı-sentetik suda çözünebilir polimerler* de uzun süredir kullanılmakta, özellikleri ve elde edilme yöntemleri bilinmektedir. Suda çözünebilir polimerlerin son halkasını teşkil eden *sentetik suda çözünebilir polimerler*

üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Polimerler; iyonik, polar ve/veya hidrojen bağı etkileşimleri sebebiyle, suyun varlığında hidratize olabilecek polar ve/veya yüklü gruplara (hidroksil, amin, amid ve karboksilli asit vb) sahip olmasına bağlı olarak suda çözünebilir özellik kazanmaktadırlar. Suda çözünebilir polimerler yapılarında bulunan fonksiyonel grupların türüne bağlı olarak mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivite göstermektedirler. Bu polimerlerin suda çözünmeleri, toksik etkilerinin az olması ve antimikrobiyal aktivite özellikleri nedeniyle ilaç etken maddesi olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada; *N*-vinilimidazol (NVIM), *N*-izopropil akrilamid (NIPA), metil metakrilat (MMA), 2-hidroksietil metakrilat (2-HEMA), 2-hidroksipropil metakrilat (2-HPMA), maleik ve sitrakonik anhidrit (MA ve CA) monomerlerinin suda çözünen, polielektrolit davranış ve antimikrobiyal aktivite gösteren ko(ter)polimerleri başlatıcı olarak 2,2-azobisisobütironitril (AIBN) kullanılarak 1,4-dioksan ortamında 65 °C'da serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Sentezlenen ko(ter)polimerlerin; belirli oranlarda poli(etilen imin) (PEI) ile makrokompleskleri elde edildi. Ayrıca ko(ter)polimerlerin poli(etilen glikol) (PEG) ve poli(etilen oksit) (PEO) ile esterleşme reaksiyonu sonucunda makrodallanmış graft kopolimerleri hazırlandı. Sodyum-bentonit (Na-bentonit), setiltrimetilamonyum bromür (CTMAB) kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edilerek organo-sodyum-bentonit (organo-Na-bentonit) hazırlandı. Daha sonra %50, %60, %66,7 ve %80 organo-Na-bentonit içeren ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitleri sentezlendi. Sentezlenen maddelerin yapıları UV-görünür bölge, FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR spektrumlarıyla karakterize edildi; termal özellikleri TGA, DTA, DSC ve DMA ile belirlendi; yüzey morfolojisi SEM ve TEM ile incelendi; kristal yapıları ve kristal oranları XRD ile belirlendi. Sentezlenen tüm maddelerin, patojen bakterilere (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Streptococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella sonnei*, *Salmonella typhi* ve *Salmonella paratyphi*) karşı antibakteriyel ve mayalara (*Candida albicans* ve *Saccharomyces cerevisiae*) karşı antifungal etkileri kuyu difüzyon yöntemi ve

minimum inhibe edici derişimin (MİK) belirlenmesi ile incelendi. Bu sonuçlar doğrultusunda antimikrobiyal aktiviteye sahip suda çözünen ko(ter)polimerlerin, makrokomplekslerin ve makrodallanmış graft kopolimerlerin gıda ve ilaç sanayisinde kullanılması amaçlandı. Yüksek termal, fiziksel ve mekanik özellik gösteren ve antimikrobiyal aktiviteye sahip ko(ter)polimer/organa-Na-bentonit nanokompozitlerin gıda ve ilaç sanayisinde, medikal alanda cerrahi materyal olarak, nanodolgu ve nanokaplayıcı malzeme olarak kullanılması amaçlandı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Suda Çözünebilir Polimerler

Suda çözünebilir polimerler, son yıllarda gerek akademik, gerekse endüstriyel çevrelerde önem kazanmıştır. Bu tip polimerler hem nükleik asit, protein, polisakkarit, selüloz ve nişasta gibi biyopolimerleri hem de poli(vinil alkol), poli(etilen oksit) (PEO), poli(akrilik asit), poli(laktik asit), poli(vinilpiridin)ler ve poli(*N*-vinil-2-pirolidon) (PNVP) gibi sentetik makromolekülleri kapsar. Bu tür polimerler kozmetik endüstrisinde, saç şekillendiricilerinde, şampuanlarda, emülsiyonlar için süspanse ajanı olarak, saç için parlaklık verici ve düzleştirici etkiye sahip ürünlerde, likit makyaj malzemelerinde ve jellerde kullanılır [3].

Suda çözünebilir polimerlerin önemli bir özelliği de antibiyotiklerle olan etkileşimleridir. Antibiyotikler, hastalık yapıcı mikroorganizmalara karşı aktivite göstermelerinin yanı sıra şu dezavantajlara sahiplerdir: Çoğu steroid yapılı olduğundan canlı yapısında birikme, mikroorganizmaları yok etmek amacıyla hedef aldıkları hücrelerin yanında hastalık etkeni görülmeyen hücreleri de yok etme, salınımlardaki kontrolsüzlükler ve suda az çözünme gibi özelliklere sahiptirler. Antibiyotikler suda çözünebilir bir polimer ile reaksiyona girdikleri zaman yukarıda sayılan dezavantajların ortadan kalktığı görülmüştür.

Antibiyotiklerin suda çözünebilen polimerlerle birlikte kullanımı halinde suda daha fazla çözündükleri, sadece hedef hücreleri yok ettikleri ve canlı yapısında birikme yapmadıkları gözlenmiştir. Antibiyotiklerin mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivite özellikleri, suda çözünebilir polimerlerin yapılarında bulunan fonksiyonel grupların varlığı sebebiyle artmıştır [4, 5].

2.1.1. Suda çözünebilir polimerlerin sınıflandırılması

Genel olarak suda çözünebilir polimerlerin sınıflandırılmasında çözünürlük, polimerlerin hidrofilik gruplarının türü ve polimerlerin kaynağı (doğal, sentetik, yarı-sentetik vb.) gibi kıstaslar kullanılmıştır [3].

Suda çözünebilir polimerlerin çözünürlüğe göre sınıflandırılması

Çok çözünen suda çözünebilir polimerler

Çok çözünen suda çözünebilir polimerlere örnek olarak; Farmasotik kapsüller ve dikiş ipi verilebilir.

Oldukça çözünen suda çözünebilir polimerler

Oldukça çözünen suda çözünebilir polimerlere örnek olarak; Tepsi, çatal, bıçak, bardak gibi tek kullanımlık yemek servis malzemeleri, parlak dergiler ve pigment taşıyıcılar gibi kağıt ve karton kaplamaları ve golf topu ayağı verilebilir.

Az çözünen suda çözünebilir polimerler

Az çözünen suda çözünebilir polimerlere örnek olarak; Yiyecek paketleme, çocuk bezi, medikal şişeler, kaplar ve cihazlar verilebilir [6].

Suda çözünebilir polimerlerin hidrofilik gruplarına göre sınıflandırılması

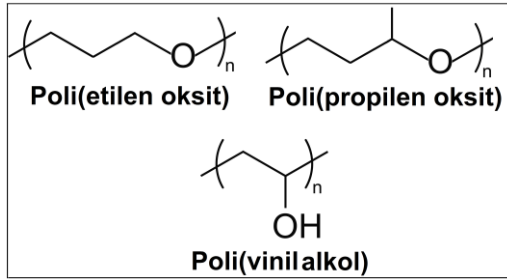
Suda çözünebilir polimerler hidrofilik gruplarının türüne göre üç kategoride incelenebilir:

- a) İyonik olmayan (non-iyonik) suda çözünebilir polimerler,
- b) Anyonik suda çözünebilir polimerler ve

c) Katyonik suda çözünebilir polimerlerdir [6].

İyonik olmayan (non-iyonik) suda çözünebilir polimerler

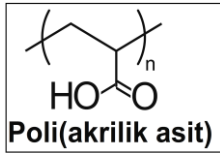
Yapısında, ana zincirinde ve fonksiyonel gruplarında, artı (+) veya eksi (-) bir yük içermeyen ancak bu haliyle suda çözünebilir polimerlerdir. Şekil 2.1'de iyonik olmayan suda çözünebilir polimerlerden poli(vinil alkol), poli(etilen oksit) ve poli(propilen oksit) gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Bazı iyonik olmayan suda çözünebilir polimerlerin kimyasal yapıları

Anyonik suda çözünebilir polimerler

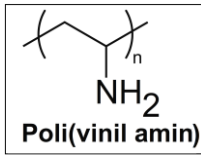
Bu polimerler, iyonik olmayan polimerlerden farklı olarak ana zincire bağlı halde yüklü gruplar içerirler. Yüklü grupların tümü eksi (-) olduğu için bu polimerler *polianyon* adını alır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Anyonik suda çözünebilir bir polimer olan poli(akrilik asit)

Katyonik suda çözünebilir polimerler

Bu polimerler de, iyonik olmayan polimelerden farklı olarak ana zincire bağlı halde yüklü gruplar içerirler. Yüklü grupların tümü artı (+) olduğu için bu polimerler *polikasyon* adını alırlar (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Katyonik suda çözünebilir bir polimer olan poli(vinil amin)

Suda çözünebilir polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması

Ticari olarak, suda çözünebilir reçineler, hidrojel ve zamklar olarak adlandırılan suda çözünebilir polimerlerin daha spesifik sınıflandırılması aşağıda verilmiştir [6]:

Sentetik suda çözünebilir polimerler

Akrilamit, akrilik asit, metakrilik asit, etilen oksit, poli(etilen imin) (PEI), poli(vinil alkol) (PVA) ve poli(*N*-vinil-2-pirolidon) (PNVP) polimerleridir [6].

Yarı-sentetik suda çözünebilir polimerler

Modifiye nişastalar ve ve zamk türevleridir [6].

Doğal suda çözünebilir polimerler

Doğal zamklar ve ticari nişastalardır (mısır nişastası, patates nişastası, pirinç nişastası ve buğday nişastası gibi) [6].

2.1.2. Suda çözünebilir polimerlerin kullanım alanları

Suda çözünebilir polimerlerin kullanım alanları: Yapıştırıcılar, çimento, patlayıcılar, maden uygulamaları, petrol sondaj uygulamaları, kağıt işleme, su kirlilik kontrolü, kozmetik, film, medikal uygulamalar, metal imali, farmasotik, kaplamalar, deterjanlar, yiyecekler, mürekkepler, boyalar, iyon değıştirci reçineler, tekstil, fotoğraf, içecekler ve deterjanlardır [6].

2.2. Polimerleşme Reaksiyonu

Monomerlerin uygun koşullarda birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması sonucu makromoleküllerin oluşumuna *polimerleşme* denir. Makromolekülleri oluşturan monomer birimlerinin polimerleşebilmesi için iki ya da daha çok fonksiyonel grup içermesi gerekmektedir. Fonksiyonellik, monomerin polimerleşme tepkimesine girmesini sağlayan aktif merkez sayısıdır. Monomerlerde değışik türde aktif merkezler olabilir [7].

Monomerlerden polimer eldesi iki yolla gerçekleştirilir. Bunlar;

- Kondenzasyon polimerizasyonu ve
- Katılma polimerizasyonudur.

Katılma polimerizasyonu farklı iki mekanizma üzerinden yürür. Bunlar;

- Serbest radikal polimerizasyonu ve
- İyonik (anyonik ve katyonik) katılma polimerizasyonudur.

Serbest Radikal Polimerizasyonu

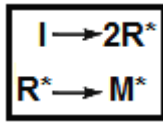
Bu polimerizasyon türünde, molekülünde π bağları bulunduran monomerler için karakteristiktir. Monomerlerdeki π bağının eşit parçalanmasıyla

polimerleşme başlar ve çok sayıda molekülün kendi aralarında kimyasal bağ ile bağlanarak polimeri oluşturur. Böyle bağlanmanın iki temel özelliği vardır [8].

- Polimerleşme süresince polimer dışında diğer maddeler oluşmaz,
- Polimerdeki elementel birimlerin bileşimi monomer bileşimi ile aynıdır.

Serbest radikal polimerizasyonu üç aşamalı bir tepkime mekanizmasına göre oluşur. Bunlar, başlama, büyüme ve sonlanma aşamalarıdır.

a) Başlama aşaması: Bu aşama, bir başlatıcının parçalanması ile aktif merkezlerin olduğu yavaş yürüyen ve iki basamaklı bir tepkimeden oluşur (Şekil 2.4) [8].



Şekil 2.4. Başlama basamağının gösterimi [8]

Serbest radikal polimerizasyonunun ilk aşaması olan aktif merkezlerin oluşmasında $-C=C-$ deki π bağının eşit olarak parçalanması birinci şarttır. Bu π bağının homolitik parçalanması ile aktif merkezlerin oluşması çeşitli şekillerde olabilir. Bunlar:

- Başlatıcı etkisiyle aktif merkezlerin oluşması,
- Isı etkisiyle aktif merkezlerin oluşması,
- Fotokimyasal etkiyle aktif merkezlerin oluşması,
- Yüksek enerjili ışınların etkisiyle aktif merkezlerin oluşmasıdır.

Bu yöntemlerden en yaygın ve pratik olanı, başlatıcı kullanılarak yapılan uygulamalarıdır. Başlatıcı olarak kullanılan maddede en az enerji ile homolitik parçalanmaya uğrayan kimyasal bağın olması gerekir. Bu nedenle en çok

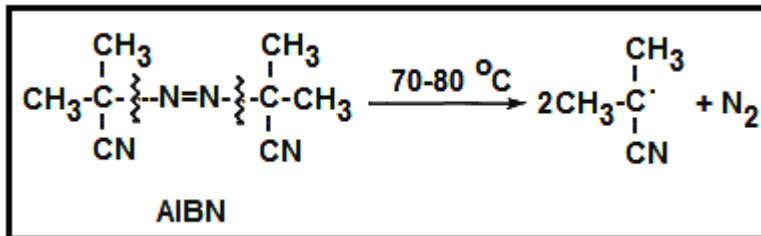
kullanılan başlatıcılar, organik peroksitler ile azo bileşiklerdir. Peroksitlerden benzoil peroksit, azo bileşiklerden de 2,2-azobisisobütironitril (AIBN) en çok kullanılan başlatıcılardır.

Başlatıcı etkisiyle radikal zincir polimerleşmesi mekanizması şu aşamalar sonucu gerçekleşir.

Aktif merkezlerin oluşması

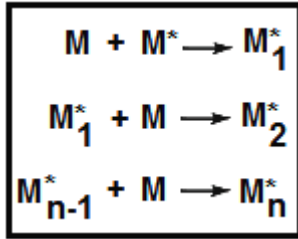
Diğer yöntemlerden farklı olarak aktif merkezin oluşabilmesi için monomerden farklı bir başlatıcı molekülüne gereksinim vardır. Oluşan ilk serbest radikal başlatıcı molekülünden ayrılan tek elektron bulunan bir parçadır. Başlatıcı radikalinin başka bir yerde oluşturulup polimerleşmenin olacağı yere konularak polimerleşmenin gerçekleştirilebileceği gibi monomer ve başlatıcı aynı koşullarda aynı ortama konularak polimerleşmenin gerçekleştirilmesi de mümkündür. Bunlardan birincisi çok zordur. Çünkü, radikaller genelde karaksızdır ve çok kısa sürede bozunabilirler. Bundan dolayı, genellikle başlatıcı ve monomer aynı ortama konularak polimerleşme gerçekleştirilir. Tepkime ortamına konulan başlatıcı miktarı monomerin ancak %0,10-0,01'i kadardır [8].

En yaygın olarak kullanılan başlatıcı olan, 2,2-azobisisobütironitril'in (AIBN) parçalanarak serbest radikal oluşturması Şekil 2.5'deki gibidir [8].



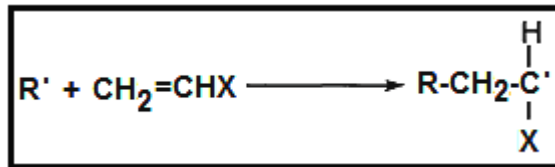
Şekil 2.5. Başlatıcının ısıyla parçalanarak serbest radikal oluşturma tepkimesi [8]

b) Büyüme aşaması: Aktif merkezlere sahip olan monomerik birimler diğer monomer molekülleri ile bağ yaparak her bir monomer katılımıyla bir birim büyüterek makroradikal oluşur (Şekil 2.6) [8].



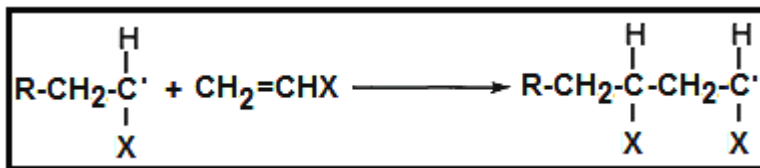
Şekil 2.6. Büyüme basamağının gösterimi [8]

Polimerleşmede büyüme basamağı, başlama basamağında oluşan ilk serbest radikal olan R'nin ard arda monomer katarak polimer zincirini uzatması basamağıdır. Zincir uzaması ortamın viskozitesinin artmasına neden olur. Bu nedenle de tepkime hızı zamanla azalır. Serbest radikal polimerizasyonunda büyüme basamağı bir vinil bileşiği kullanılarak Şekil 2.7'deki gibi gösterilebilir.



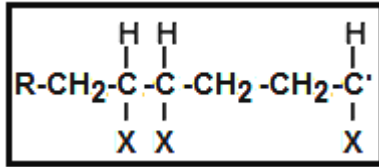
Şekil 2.7. Serbest radikal zincir polimerleşmesinde büyüme basamağının Gösterimi [8]

Serbest radikale her monomer katılması ile yeni oluşan makroradikal bir monomer birimi kadar daha büyüyecektir (Şekil 2.8) [8].



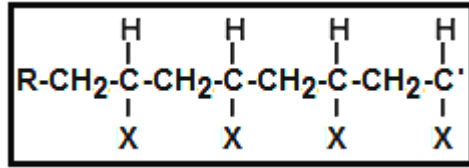
Şekil 2.8. Serbest radikale monomer katılmasının gösterimi [8]

Büyüme basamağında makroradikallere monomer katılması ya baş-kuyruk ya da baş-baş ve kuyruk-kuyruk birleşmesi şeklinde olur (Şekil 2.9). Bu da oluşan polimerlerin özelliklerini etkiler.



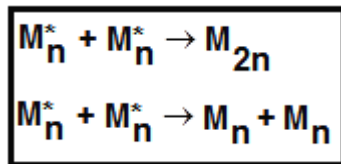
Şekil 2.9. Büyüme basamağındaki birleşmenin gösterimi [8]

Baş-baş, kuyruk-kuyruk bağlanma genelde çok az oluşur. Bu nedenle vinil polimerlerinin baş-kuyruk bağlanması ile oluştuğu, yani büyüme tepkimesinin Şekil 2.10'daki gibi ilerlediği kabul edilir [8].



Şekil 2.10. Vinil polimerlerinde baş-kuyruk bağlanmasının gösterimi [8]

c) Sonlanma aşaması: Serbest radikal polimerizasyonunun son aşaması olan bu basamakta, aktif olan makroradikaller birleşme ile ayrı ayrı sonlanma mekanizmalarından birine uyararak aktif olmayan polimer moleküllerini oluştururlar (Şekil 2.11) [8].

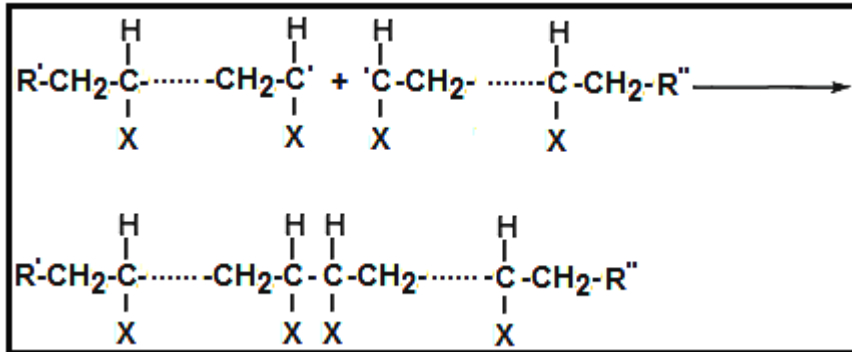


Şekil 2.11. Sonlanma basamağının gösterimi [8]

Serbest radikal polimerizasyonunda sonlanma aşaması, ortamdaki makroradikallerin polimer molekülüne dönüştüğü son aşamadır. Sonlanma

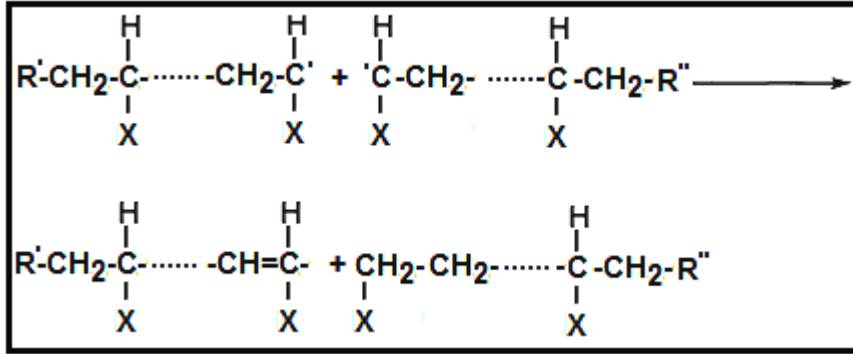
basamağı birisi ortamdaki radikallerin tamamen yok olduğu birleşme veya ayrı ayrı sonlanma mekanizması, diğeri makroradikaldeki tek elektronun ortamda bulunan başka bir moleküle transferi şeklinde olan zincir transfer mekanizması olmalı üzere iki yolla gerçekleşir. Birinci yolda ortamdaki radikalik özellik tamamen kaybolur. İkinci yolda ise polimer molekülünün büyümesi sona erdiği halde hala ortamda radikalik özellik vardır ve monomer molekülleri bitinceye kadar yeni zincirlerin büyümesini sağlar. Bu sonlanma mekanizmaları şu şekilde gösterilebilir [8].

- Birleşme sonlanma: Bu mekanizmada iki makroradikal birleşerek aktifliklerini kaybederler ve büyük bir polimer molekülü oluştururlar (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Birleşme sonlanma mekanizmasının gösterimi [8]

- Ayrı ayrı sonlanma: Bu mekanizmada bir makroradikaldeki bir hidrojen atomunun öteki makroradikalde geçmesi ile her iki makroradikalde aktifliğini kaybeder. Bunun sonucunda, bir hidrojen atomu veren makroradikalden bir ucunda çift bağ olan bir polimer molekülü diğer makroradikalden de doymuş uç gruplu bir polimer molekülü olmak üzere daha küçük iki ayrı polimer molekülü oluşur (Şekil 2.13) [8].



Şekil 2.13. Ayrı ayrı sonlanma mekanizmasının gösterimi [8]

Serbest radikal polimerizasyonunda söz edilen ve polimer molekülünün oluşması ile sonuçlanan başlama, büyüme ve sonlanma basamakları aynı zamanda paralel olarak devam eden aşamalardır. Zincir büyümesi basamağında her bir aktif merkezin farklı sayıda monomer katılmasından sonra sonlanması nedeniyle elde edilen polimer moleküllerinin büyüklükleri birbirinden farklıdır. Bu nedenle polimerizasyon tamamlandıktan sonra farklı molekül kütlelerine sahip polimerler elde edilir.

2.3. Kopolimerizasyon

Polimerizasyon reaksiyonları; mekanizmalarına, reaksiyon ortamlarına ve giren maddelerin yapılarına göre sınıflandırılabilir. Reaksiyona giren maddelerin yapısına göre polimerizasyon işlemleri iki önemli sınıfa ayrılır:

- a) Homopolimer,
- b) Kopolimer.

Kopolimer

Önemli polimerlerin çoğu birden fazla monomer birimi içerirler ve kopolimer olarak adlandırılırlar [3]. Çeşitli tipleri vardır;

Ardışık kopolimer

Stiren ve maleik anhidrit (MA) kopolimeri bu tiptir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Ardışık kopolimerin gösterimi

Blok kopolimer

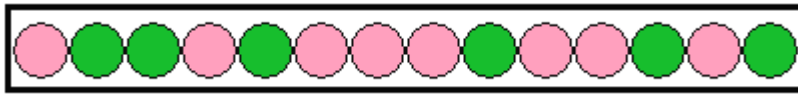
Stiren ve izopren kopolimeri bu tiptir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Blok kopolimerin gösterimi

Rastgele kopolimer

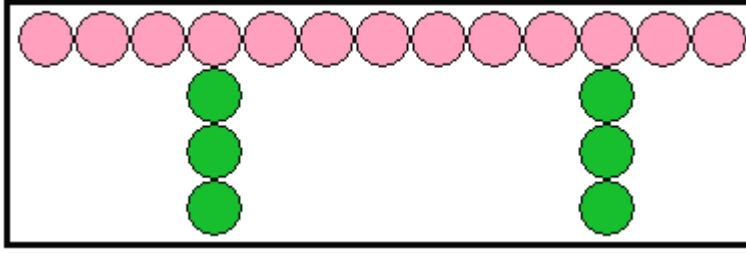
Stiren ve metil metakrilat kopolimeri bu tiptir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Rastgele kopolimerin gösterimi

Graft kopolimer

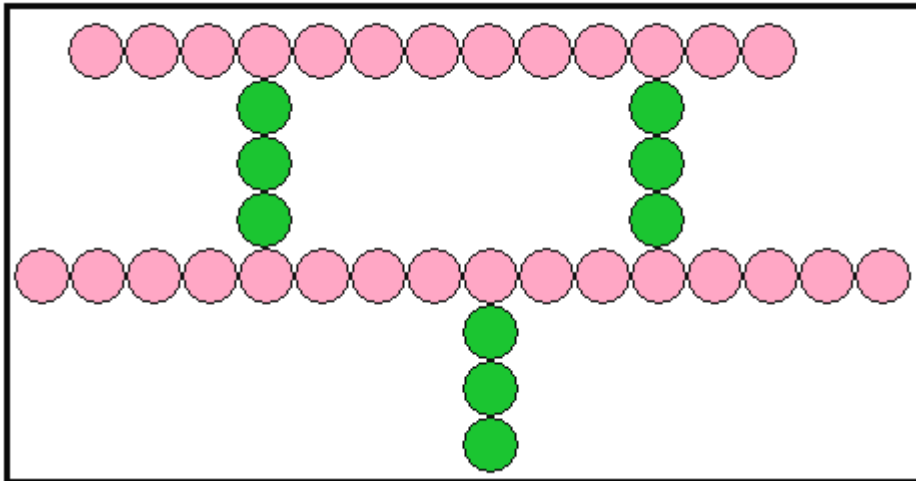
Bu şekilde ana zincir farklı, dallanmış zincirler farklı monomerlerden oluşuyorsa polimer graft kopolimerdir (Şekil 2.17). Stiren zincirine metil metakrilat zincirleri eklenmesi bu tip bir kopolimerizasyondur.



Şekil 2.17. Graft kopolimerin gösterimi

Çapraz bağlı kopolimerler

Vulkanize edilmiş kauçuk çapraz bağlı yapılara birer örnektir. Çapraz bağlı polimerler ısıyla akışkan özellik kazanmazlar ve çözücülerde çözünmezler (Şekil 2.18). Bunlar *Termoset plastikler* olarak adlandırılırlar. Doğrusal polimerlerin çoğu ise ısıyla yumuşarlar ve yeniden şekillendirilebilirler. Bunlar *Termoplastikler* olarak adlandırılırlar.

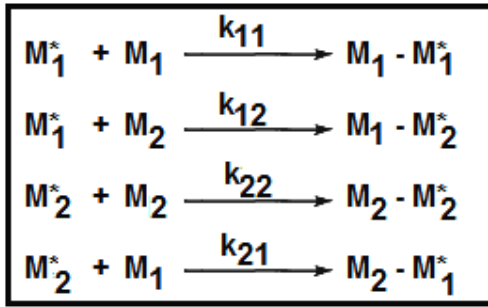


Şekil 2.18. Çapraz bağlı kopolimerin gösterimi

İki farklı monomerden genellikle zincir polimerleşme mekanizmasına göre elde edilen polimerlere kopolimer, üç farklı monomerden elde edilen polimerlere de terpolimer denir. Monomerlerin cinsine ve polimerdeki dağılımına bağlı olarak, çok değişik özelliklerde kopolimer ve terpolimer hazırlanabilir [9].

Kopolimerleşmede ve terpolimerleşmede homopolimerleşmeden farklı olarak, ilki kopolimer bileşimini belirleyen monomerlerin mol oranları, ikincisi ise bu monomerlerin birleşme sırası olmak üzere iki önemli özellik vardır. Ayrıca, başlatıcı moleküllerinden oluşan radikaller iki veya daha fazla monomerle etkileşerek birden fazla aktif merkez oluşturmaktadır. Serbest radikal polimerizasyon mekanizmasına göre yürüyen bir kopolimerleşme tepkimesinde, tepkimeye giren monomerlerden (M_1 , M_2) dört çeşit büyüme tepkimesi oluşur.

Buna göre, serbest radikal zincir polimerleşme mekanizmasına göre yürüyen bir kopolimerleşme tepkimesinin büyüme basamağı Şekil 2.19'daki gibidir.



Şekil 2.19. Kopolimerleşme tepkimesinin büyüme basamağının gösterimi [8]

Buna göre büyüme basamaklarının tepkime hız sabitleri Eş. 2.1-2.4'de verilmiştir.

$$(T.H.)_{11} = -\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] \quad (2.1)$$

$$(T.H.)_{12} = -\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (2.2)$$

$$(T.H.)_{22} = -\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (2.3)$$

$$(T.H.)_{21} = \frac{-d[M_1]}{dt} = k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (2.4)$$

Burada $-M_1-M_1^*$ büyüyen zincirleri, k değerleri ise büyüme tepkimesinin hız sabitlerini göstermektedir [8].

2.3.1. Kopolimerizasyon çeşitleri

İdeal Kopolimerizasyon

Bir kopolimerizasyon sisteminde, büyümekte olan M_1^* ve M_2^* radikal türlerinin iki monomerden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir (Eş. 2.5-2.6) [10]. Burada

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}} \quad (2.5)$$

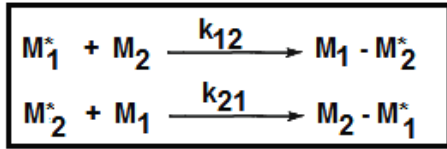
$$r_1 = \frac{1}{r_2} \quad (2.6)$$

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 reaktifliğine bağlı olmak üzere rastgele sıralanırlar. İdeal kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve 2-viniltiyofen monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon karışımı hemen hemen ideal bir sistemdir ($r_1= 0,35$ ve $r_2= 3,10$, $r_1.r_2= 1,09$).

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 reaktiflik oranları arasında $r_1 = r_2 = 0$, $r_1 \cdot r_2 = 0$ ilişkisi vardır. Çoğu kopolimerlerde reaktiflik parametreleri $0 < r_1 \cdot r_2 < 1$ arasında yer alır. $r_1 \cdot r_2$ çarpımı sifira yaklaştıkça seçenekli, bire yaklaştıkça ideal polimer oluşturma eğilimini gösterir. $r_1 \cdot r_2$ çarpımının küçülmesi ile seçenekli kopolimere yaklaşıldığı ve bunun sonucu olarakta monomer bileşiminin giderek daha fazlasının her iki bileşiminide içeren kopolimer verdiği görülmüştür. Monomerden birinin reaktifliği öbüründen çok daha büyükse, ilk önce oluşan kopolimer başlıca reaktifliği büyük monomeri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe bu monomer harcanacağı için daha sonra, oluşan kopolimerde reaktifliği düşük olan monomerin fazlası bulunur (Şekil 2.20) [10].

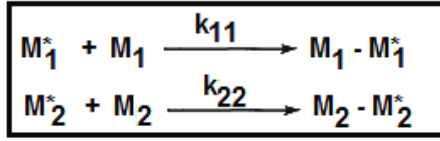


Şekil 2.20. Seçenekli kopolimerizasyonun büyüme basamağının gösterimi [10]

Burada reaksiyon hız sabitleri arasında $k_{12} > k_{11}$, $k_{21} > k_{22}$ 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 ($r_1 = 0,30$, $r_2 = 0,07$ ve $r_1 \cdot r_2 = 0,021$).

Blok Kopolimerizasyonu

Bu kopolimerizasyonda monomer reaktiflik oranları arasında $r_1 \cdot r_2 > 1$ bağıntısı vardır. Blok kopolimerizasyonuna ender rastlanır. Eğer r_1 ve r_2 birden çok büyükse her iki monomer, aynı zamanda homopolimer vererek polimerleşir (Şekil 2.21) [10].



Şekil 2.21. Blok kopolimerizasyonun büyüme basamağının gösterimi [10]

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

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

- $r_1 = r_2$ 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.

- $r_1 < 1$ 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 "ardışık" kopolimerler oluşur.

- $r_1 > 1$ 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.

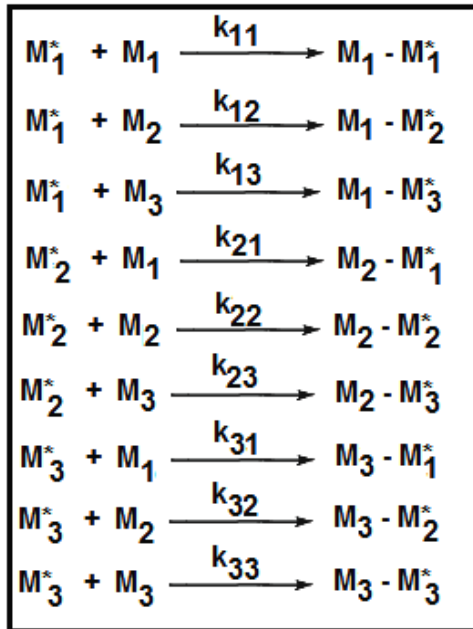
- $r_1 < 1$ ve $r_2 = 0$ hali

Bu durumda M_1 monomeri bulunduğu sürece kopolimer oluşur. M_1 bitince tepkime durur. Bu hal için kopolimer eşitliği Eş. 2.7'de verilmiştir.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (2.7)$$

Bu noktada kopolimerdeki monomerlerin oranı, başlangıçtaki monomerlerin oranına eşit olur. Buna "azeotropik bileşim" denir.

Terpolimerleşme tepkimesi de esas olarak kopolimerleşme tepkimesine benzer şekilde yürür (Şekil 2.22). Ancak bu durumda ortamda üç farklı monomer olduğu için terpolimerleşme mekanizmasındaki büyüme basamağı tepkimeleri aşağıdaki gibi sayı olarak çoğalır.



Şekil 2.22. Terpolimerleşme tepkimesinin büyüme basamaklarının gösterimi [8, 10]

Dolayısıyla bu mekanizmaya göre çıkarılacak terpolimerleşme eşitliği de kopolimerleşme eşitliğine göre daha karmaşık hale gelebilir. Bu nedenle, terpolimer bileşimi çoğunlukla kimyasal analiz ile belirlenir.

2.4. Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplama Yöntemleri

Değişik monomer bileşimlerinden düşük dönüşümlü (pratikte %15 kadar dönüşümlü kabul edilmektedir) kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilebilir [10, 11]. 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 [10, 12].

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 ölçümler, UV-vis, FTIR ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle kopolimer içindeki monomerlerin bileşim oranı tespit edilir. Reaktiflik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir [10].

2.4.1. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi

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

Monomer reaktiflik oranları Kelen-Tüdos yönteminde Eş. 2.8-2.11 yardımıyla hesaplanır.

$$f = \frac{m_1}{m_2} \quad (2.8)$$

$$F = \frac{M_1}{M_2} \quad (2.9)$$

$$H = \frac{F^2}{f} \quad (2.10)$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} \quad (2.11)$$

göstermektedir.

$$\alpha = \sqrt{H_{MAX} \cdot H_{Min}} \quad (2.12)$$

$$\zeta = \frac{H}{H + \alpha} \quad (2.13)$$

$$\eta = \frac{G}{H + \alpha} \quad (2.14)$$

Eş. 2.12'de H_{min} ve H_{max} kopolimerdeki en küçük ve en büyük fraksiyondur [13].

Eş. 2.12-2.14 yardımıyla η değerine karşı ε değeri grafiğe geçirilirse Eş. 2.15 ifadesine göre bir doğru elde edilir.

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

Eş. 2.15'de, η ve ξ kopolimerdeki ve başlangıçtaki monomer mol oranlarının matematiksel fonksiyonlarıdır. α , değeri pozitif olan keyfi alınmış bir paydadır. Veri boyunca η - ξ eknesinin homojen dağılımı ile elde edilir. ξ , 0 ile 1 arasında bir değer alabilir.

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

2.4.2. Fineman-Ross (F-R) yöntemi

Kelen-Tüdös parametreleri için hesaplanan G ve H değerleri grafiğe geçirilirse Eş. 2.16'ya göre bir doğru denklemi elde edilir. Bu doğrunun eğimi r_1 'i, koordinat eksenlerini kesen nokta ise r_2 'yi verir [10].

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

2.5. Kompleks Radikalik Ardışık Kopolimerizasyon

Birçok çeşitli moleküler kompleksler arasında donör-akseptör monomer sisteminin (kompleksomer) yük transfer kompleksleri (CTC), fonksiyonel makromoleküllerin oluşumunda spesifik fonksiyonları nedeniyle en önemli komplekslerdendir.

CTC oluşumunun mekanizması; radikalik kopolimerizasyon, terpolimerizasyon ve siklokopolimerizasyonun ayrı basamaklarında, zincir büyümesinin kontrolünün çözümünde, planlanan kopolimer yapı düzenliliğinde, polimer oluşum reaksiyonunun derecesinde, reaksiyonun hızında ve sterik etkilerin araştırılmasında önemli rol oynamaktadır. Donör

(verici)-akseptör (alıcı) monomer sistemlerinin radikalik polimerizasyonu üzerine, birçok yayın olmasına rağmen zincir büyüme reaksiyonlarında CTC'nin rolü kimi zaman göz ardı edilmektedir. Birçok yayında ise radikalik polimerizasyonda CTC monomerlerinin rolü ayrıntılı incelenmiş ve ardışık zincir büyüme reaksiyonları için yeni mekanizmalar önerilmiştir [14, 15].

2.6. Verici ve Alıcı Monomerlerin Sınıflandırılması

Monomerler;

- Yapısal monomerler (stiren, akrilamit, dimetakrilamit, metakrilamit, akrilatlar, metakrilatlar) ve
- Fonksiyonel monomerler (süstitüe stirenler, *N*-alkilakrilamidler, alkil (aril)akrilatlar ve metakrilatlar, vinil, allil monomerler ve maleik anhidrit) olarak sınıflandırılır.

Farklı monomer türleri arasındaki ilişki homo(ko)polimerizasyon davranışlarının daha iyi anlaşılmasını sağlar [15].

Fonksiyonel gruplar ve çift bağın konjugasyon türüne göre tüm fonksiyonel monomerler iki ana grupta kategorize edilir [16]: Elektron-alıcı (A) monomerler ve elektron-verici (V) monomerler. Fonksiyonel süstitüe etilenler, ester, amid, anhidrit, imid ve nitril grupları A-monomerlerinin gruplarıdır. Bu monomerler;

- Maleik anhidrit ve onun α,β -süstitüe türevleri (sitronik, dimetilmaleik ve halojensüstitüe maleik anhidritler) ve itakonik anhidrit,
- İmitler ve dikarboksilik asidin *N*-süstitüe imitleri (maleik ve α,β -süstitüe maleik asitler ve itakonik asit),
- Mono ve dikarboksilik asitler (krotonik, *trans*-sinnamik, maleik, fumarik asitler) ve esterleri, nitriller ve amitler,

- Tetrahalojen-sübstitüe etilenlerdir.

Sülfür dioksit molekülü de A-monomerlerinin içerisinde dahil edilebilir. Bunun sebebi vinil ve allil V-monomerleriyle kolay kopolimerize olarak ardışık kopolimerler oluştururlar. V-tipi monomerler yukarıda bahsedilen A-monomerleriyle kopolimerize olurlar. V-tipi monomerler şunlardır [16]:

- π - σ -konjugasyonlu V-monomerler (α -olefinler, sikloalkanlar, vinilsikloalkanlar ve allil monomerler vb.),
- π - ρ -konjugasyonlu V-monomerler (vinil eterler, vinil sülfidler, dimetoksivinilen, *N*-vinilamidler ve *N*-vinilaminler vb.),
- π - π -konjugasyonlu V-monomerler (vinilaromatik monomerler, trans-stilben, inden, vinilpiridin ve diğer vinil-sübstitüe heterosiklik monomerler vb.),
- π - ρ - π -konjugasyonlu V-monomerler (vinil esterler, *N*-vinilkarbazol, *N*-vinil-2-pirolidon, *N*-vinilsüksinimid ve *N*-vinilftalimid vb.),
- π - ρ - ve π - π -konjugasyonlu heterosiklik monomerler (furan, benzofuran, dihidrofuran, tiyofen, benzotiyofen, dihidropiran ve *p*-dioksin vb.),
- Vinil ve allil tipi elementorganik monomerler (Si-, Ge-, Sn-, Fe-, P- ve farklı türdeki konjugasyon ile diğer metalorganik monomerler).

Moleküldeki çift bağların iki V- ve/veya A-tipi içeren bifonksiyonel monomerler çeşitleri şunlardır:

- V-V tipi monomerler (divinil ve diallil eterler, sülfidler, esterler, aminler, metalorganik türevleri, divinil- ve diallilarilenler, konjuge ve konjuge olmayan dienler ve siklodienler vb.),
- V-A tipi monomerler (mono- ve dikarboksilik asitlerin vinil ve allil esterleri, *N*-vinil- ve *N*-allil-sübstitüe maleimidler vb.),
- A-A tipi monomerler (diakrilatlar, dimetakrilatlar ve bis-maleimidler vb.) [16].

2.7. Biyolojik Aktif Polimerler

Biyolojik aktif polimerler, medikal ve tıbbi uygulamalarda gün geçtikçe önem kazanmaktadır [17]. Bu polimerler; deride yanık sonucu oluşan tahribatın korunmasında, diş materyali, kalp kapakçığı, kan damarı olarak kullanılmaktadır [18, 19]. Ayrıca ilaç salım sistemlerinde ve doku tamirinde cerrahi materyal olarak yararlanılmaktadır.

2.7.1. Biyolojik aktif polimerler ile ilgili yapılan çalışmalar

Temiz ve arkadaşları, poli(*N*-vinil-2-pirolidon-*ard*-maleik anhidrit) [poli(NVP-*ard*-MA)] kopolimerini serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. Sentezlenen kopolimeri suda çözerek ortama belirli oranda poli(etilen imin) (PEI) ilave etmişlerdir. Karıştırma sonucunda poli(NVP-*ard*-MA)/PEI makrokompleksini elde etmişlerdir. Kopolimerin ve makrokompleksin sulu çözeltilerinin gram-pozitif ve gram-negatif bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitesini ölçmüşlerdir. Yapılan testlerden kopolimerin ve makrokompleksin gram-pozitif bakterilere karşı daha çok duyarlı olduğunu tespit etmişlerdir [17].

Çimen ve arkadaşları, poli(*N*-izopropil akrilamit-*ko-p*-vinilfenilboronik asit) kopolimerlerini monomer oranlarını değiştirerek sentezlemişlerdir. Yapmış oldukları çalışmalardan bu kopolimerlerin sıcaklığa ve pH'a karşı duyarlı olduklarını tespit etmişlerdir [20].

Can ve arkadaşları, poli(3,4-dihidro-2H-piran-*ko*-maleik anhidrit-*ko*-vinil asetat) [poli(DHP-*ko*-MA-*ko*-VA)] terpolimerini metil etil keton (MEK) ortamında serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. Benzer yöntemle poli(DHP-*ko*-MA) ve poli(VA-*ko*-MA) kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Kopolimerlerin ve terpolimerlerin sulu çözeltilerinin antitümör aktivitelerini kanserli hücrelere karşı incelemişlerdir. Terpolimerlerin çalışılan derişimlerde sitotoksik etkisi gözlenmemiştir [21].

Devrim ve arkadaşları, stiren (St), maleik anhidrit (MA) ve 2-akrilamit-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS) monomerlerini *N,N*-dimetil formamit (DMF) ortamında çözerek terpolimer elde etmişlerdir. Terpolimerleri sentezlerken St:MA oranı 1:1 iken AMPS monomerinin oranı değiştirmişlerdir. Bunun sonucunda terpolimerin şişme, termal ve polielektrolit davranışının değiştiğini tespit etmişlerdir [22].

Uzgören ve arkadaşları, poli(*N*-izopropil akrilamit-*ko*-3,4-2H-dihidropiran) [poli(NIPA-*ko*-DHP)] kopolimerlerini aseton ortamında sentezlemişlerdir. Kopolimerleri sentezlerken monomer oranlarını değiştirmişlerdir. Kopolimerlerin yapısının iki monomerin arasında oluşan hidrojen bağına bağlı olduğu karakterizasyonlarla destekleyerek ifade etmişlerdir. Sentezlenen kopolimerlerin pH ve sıcaklığa duyarlı olduklarını tespit etmişlerdir [23].

Yüksel ve arkadaşları, poli(akrilik asit-*ko*-maleik anhidrit) kopolimerini 1,4-dioksan ortamında sentezlemişlerdir. Sentezlenen kopolimerlerin patojen (hastalık yapıcı) gram-pozitif ve gram-negatif bakterilere ve mayaya karşı antimikrobiyal aktivitelerini kuyu difüzyon yöntemiyle incelemişlerdir. Kopolimerlerin derişimi, sentez süresi ve kopolimer yapısındaki maleik anhidrit oranı arttıkça antimikrobiyal aktivitenin arttığı sonucuna varmışlardır [24].

Pekel ve arkadaşları, radikal başlatıcılı kopolimerizasyonla poli(*N*-vinilimidazol-*co*-etil metakrilat) kopolimerleri farklı monomer oranlarından yararlanılarak sentezlemişlerdir. Monomer reaktivite oranları Fineman-ross ve Kelen-Tüdös metotlarıyla hesaplamışlardır. Yapılan hesaplamalar ve spektroskopik verilerden elde edilen sonuçlardan kopolimerlerin ardışık kopolimer olabileceği sonucuna varmışlardır [25].

Pekel ve arkadaşları, *N*-vinilimidazol ve akrilonitrilin radikal başlatıcılı kopolimerizasyonunu benzen ortamında 70 °C'da çalışmışlardır. Sentezlenen kopolimerlerin yapısını ve bileşimini çeşitli spektroskopik karakterizasyonlar

ile belirlemişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını; doğrusal olmayan regresyon, Finemann-ross ve Kelen-Tüdös metotlarıyla hesaplamışlardır. Yapılan hesaplamalardan kopolimerlerin ardışık kopolimer olabileceği sonucuna varmışlardır. Spektroskopik verilerden ise kopolimerlerdeki birimlerin izotaktik yapıda olduğu düşünülmüştür [26].

Rzaev ve arkadaşları, poli(*N*-izopropil akrilamit-ko-3,4-dihidro-2H-piran-ard-maleik anhidrit) polimerlerini sentezlemişlerdir. Monomer reaktivite oranları Jaacks ve Kelen-Tüdös metotlarının modifiye edilmiş haliyle hesaplamışlardır. Sentezlenen polimerlerin antitümör aktiviteleri kanserli insan akciğer hücrelerine (SCLC) karşı incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda polimerlerin yüksek antitümör aktiviteye sahip olduğu görülmüştür [27].

Güven ve arkadaşları, *N*-vinil-2-pirolidonun (NVP) kopolimerlerini maleik anhidrit, sitrakonik anhidrit ve *N*-süstitüe maleimidler kullanılarak sentezlemişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını, doğrusal olmayan regresyon ve Kelen-Tüdös metotlarıyla hesaplamışlardır. Yapılan hesaplamalardan kopolimerlerin ardışık kopolimer olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca hidrojen bağının ve N→C=O koordinasyon etkisinin kopolimerin yapısını etkilediği öne sürülmüştür [28].

Kahraman ve arkadaşları, 4-vinilfenil borik asit ve maleik veya sitrakonik anhidrit ile yeni bor içeren fonksiyonel kopolimerler sentezlemişlerdir. Bor içeren bu kopolimerlerin suda çözünmesi, biyouyumlu olmaları ve asit gruplarının yüksek yoğunluğu sebebiyle etkili antitümör ajanlarının geliştirilmesinde, enzimler için polimerik taşıyıcı olarak, gen salınımında ve bor nötron izleme terapisinde kullanılmasını düşünmüşlerdir [29].

Kavlak ve arkadaşları, maleik anhidrit ve akrilik asitin kopolimerlerini ve metal komplekslerini sentezlenerek termal özelliklerini araştırmışlardır. Metal komplekslerin sentezlenmesinde pH değerinin önemli bir etkisinin olduğu

görülmüştür. Kopolimer yapısına metal iyonunun girmesiyle camsı geçiş sıcaklığının ve termal kararlılığın arttığı sonucuna varmışlardır [30].

Patel ve arkadaşları, akrilik kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Kopolimerlerin çeşitli mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir. Yapılan deneylerden 48 saat içinde polimerlerin mikroorganizmaların üremesini durdurduğu sonucuna varmışlardır. Bu sonuçlardan polimerlerin ileride antimikrobiyal ajan olarak kullanılabileceği düşünülmektedir [31].

Medyakova ve arkadaşları, maleik anhidrit-stiren-akrilonitril ve *n*-bütil metakrilat-stiren-akrilonitril terpolimerlerini sentezlemişlerdir. Terpolimerlerin oluşumunda yük transfer kompleksinin (CTC) oluşumunun etkisini araştırmışlardır. Kinetik incelemelerden ve termal analiz çalışmalarından terpolimer yapısında molekül içi ve moleküller arasında halkalaşma olabileceği sonucuna varmışlardır [32].

2.8. Poli(etilen imin) (PEI)

Poli(etilen imin) (PEI) suda çözünebilen bir poliamindir. Makromolekül zincirlerindeki amino gruplarının, azot atomu miktarı fazladır. Ticari PEI'nin molekülleri sık sık dallanmış zincirlere sahiptir, yaklaşık 1:2:1 oranlarında birincil, ikincil ve üçüncül amino grupları içermektedir. PEI makromolekülleri verilen elektronların kuvvet özelliklerine sahiptir, makromolekülde bulunan çok miktardaki azot atomları sebebiyle çok kuvvetli hidrofilik özellik gösterir ve kuvvetli hidrojen bağı etkileşimini PEI ve proton donörleri arasında oluşturulabilir. Molekül zincirlerindeki amino gruplarının çoğunluğu pH < 10 daki sulu çözeltisinde protonize haldedir. Bu yüzden PEI, katyonik polielektrolit türüdür. PEI'nin özellikleri birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir. PEI; ayırma, arıtma ve biyomakromoleküllerin immobilizasyonunda, pH sensörü ve biyosensör yapımında, ilaç serbestleştirme sistemlerinde vb. kullanılmaktadır [33].

PEI'nin doğrusal makromolekül zincirlerindeki amino gruplarındaki azot atomlarının fazla olması, çok güçlü şelat etki oluşturmaya neden olur. Bu sebeple yüksek oranda toprak alkali metal iyonlarının içeren bir yere PEI konulursa ağır metal iyonlarına karşı tutucu ajan olarak davranır. Örneğin; iyon yüzeyine PEI kaplanması sonucunda sulu ortamdan çıkan ağır metal iyonları ile reçine yada silika jel tanecikleri değişir, bu fiziksel işlemdir ve adsorpsiyon verimi sınırlıdır. Adsorpsiyon lifinin yüzeyine aşılana PEI adsorpsiyon lifi, adsorpsiyon özelliklerinin geliştirilmesini sağlamıştır [33].

Gao ve arkadaşları, yaptığı bir çalışmada PEI, γ -klorpropil trimetoksisilan'ın (CP) bağlanma etkisi yolu ile silika jel partiküllerinin yüzeyine aşılana PEI/SiO₂ hazırlanmıştır. Kuvvetli fiziksel adsorpsiyonun etkisi ile silika partiküllerine aşılana PEI makromolekülleri, PEI ve 2,6,8-trihidroksipürin arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerine neden olmuş ve kimyasal adsorpsiyonu Schiff bazı reaksiyonuna yol açmıştır. PEI/SiO₂, ürik asit için güçlü adsorpsiyon yeteneği göstermiştir. Oysa asidik ve bazik çözeltide adsorpsiyon zayıftır. Sıcaklığın PEI/SiO₂'nin adsorpsiyonuna üzerine etkisi incelenmiş ve artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı bulunmuştur [34].

Francis ve arkadaşları, çalışmasında PEI/akrilamit (PEI/AAm) hidrojelleri, PEI ve AAm'nin farklı oranlarını içeren sulu çözeltilerinde radyasyon polimerizasyonu/çapraz bağlanma ile sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojellerin jelleşme yüzdesi ve şişme denge derecesi (EDS) incelenmiştir. Elde edilen hidrojellerin bileşimlerinin başlangıçtaki bileşimlerinden farklı olduğu bulunmuştur. İyon kromatografisi tekniği ile hidrojel adsorpladığı Pb(II) ve Cd(II)'nin miktarları belirlenmiştir. PEI/AAm hidrojellerinin maksimum bükülme kapasitesi Pb(II) ve Cd(II) için sırasıyla 19,0 mg/g ve 12,6 mg/g olarak bulunmuştur. PEI/AAm hidrojellerinin, 50ppm den daha az derişimde, saf AAm hidrojelinden daha çok metal adsorplama verimine sahip olduğu belirlenmiştir [35].

Katyonik polimerlerin moleküler farklılıkları ve fizikokimyasal özelliklerinin modifikasyonunun kolaylığı sebebiyle moleküler gen dağıtım sistemlerinin başını çekmektedir [33]. PEI'nin farklı çeşitleri, dallanmış ve doğrusal, transfer edici ajan olarak kullanılabilir. Dallanmış PEI, transferin gibi eşlenik ligantların *in vitro* ve *in vivo* ortamda naklini sağlar. Patnaik ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, sentetik kationik polimerlerin ve polisakkaritlerin özelliklerini biraraya getirerek, dallanmış PEI ve aljinik asitin iyonik kompleksi hazırlanmıştır. PEI/aljinat nanokompozitleriyle kültür içindeki jellerdeki siRNA'ların dikkate değer verimle transferinin yapılabileceği bulunmuştur [36].

Vasheghani ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; PEI, poli(akrilik asit) ve PEG içeren üç bileşenli interpolimer kompleksleri hazırlandı. Bu komplekslerin bağ derecesi (θ), kararlılık sabiti (K) ve ilgili termodinamik parametreleri (ΔH^o ve ΔS^o gibi) farklı sıcaklıklarda belirlendi ve hazırlanan kompleks sistemleriyle karşılaştırıldı. Bu parametrelerdeki farklılıkların nedeni, farklı bileşimlerde hazırlanan sistemlerdeki bileşenler arasında etkileşimin olmasıdır [37].

Chatterjee ve arkadaşları, akrilamid-vinil alkol graft kopolimeri, metakrilik asit-akrilamid gelişigüzel polimeri ve poli(etilen imin) arasında interpolimer kompleks oluşumunu çalışmışlardır. Bu komplekslerin Osada metodu kullanılarak bağ derecesi (θ), kararlılık sabiti (K) ve ilgili termodinamik parametreleri (ΔG^o , ΔH^o ve ΔS^o gibi) farklı sıcaklıklarda belirlenmiştir. Kompleksler içinde farklı değerler elde edilmesinin nedeni olarak kopolimer yapısının farklılık göstermesi olarak açıklanmıştır [38].

2.9. Poli(etilen oksit) (PEO)

Poli(etilen oksit) (PEO) toksik olmayan biyo-uyumlu polimerdir ve birçok sistemde hidrofilik merkezi oluşturmaktadır [39]. Ayrıca PEO suda yüksek oranda çözünebilir oldukça yaygın bir polimerdir. PEO'nun kuvvetli

hidratasyonu, etilen oksit (EO) monomerinin suyun yapısına uygun olmasından dolayıdır. Ayrıca çözünürlüğünün yüksek olmasının önemli bir nedeni de EO'nun hidratasyonunun kuvvetli bir şekilde sıcaklığa bağlı olmasıdır. Böylece PEO için yüksek kritik çözelti sıcaklığı söz konusudur. Bunun birinci nedeni, azalan hidrojen bağından dolayı daha az etkili olan hidratasyon ile çözünürlüğün azalması ve ikinci olarak da daha az polar konfigürasyonun oluşmasıdır. Önemli bir nokta da PEO ve blok kopolimerlerinin sudaki çözünürlüğünün sıcaklığa ve derişime bağlı olmasıdır [40].

Sentezlenen amfifilik blok kopolimerler son yıllarda özellikle ilaç sanayinde oldukça önem kazanmışlardır. Sulu bir ortamda, kopolimerin hidrofobik blokları oluşan miselin merkezini oluştururken, hidrofilik bloklar miselin merkez kısmının etrafını saran kabuk kısmını oluşturur. Miselin hidrofobik merkezi organik yapıdaki ilaçlarla bir ortaklık kurarak ilaç moleküllerini tutar. Miselin kabuk kısmı ise hidrofobik merkez ile dıştaki çözelti ortamı arasında kararlı bir ara yüzey gibi davranır. Bu şekilde davranan blok kopolimer miseller canlı vücudu içerisinde kana verilen bir ilaç için taşıyıcı rolü üstlenir [41].

2.10. Poli(etilen glikol) (PEG)

Poli(etilen glikol) (PEG), biyomedikal uygulamalarda en çok kullanılan suda çözünebilir polimerlerden biridir. Sudaki yüksek çözünürlüğü yüzünden, genelde taşıyıcı molekül olarak davranır, biyomedikal uygulamalarda kullanışlıdır. Ayrıca büyük bir hacme sahip olduğundan, molekül kütlesi aynı olan diğer polimerlerden sulu çözeltide daha fazla hacim kaplar. Bu özellikleri sebebiyle sulu çözeltideki PEG molekülleri diğer polimerlerle etkileşime girmez.

Suda çözünebilir polimerler grupları arasında gözlenmeyen; metilen klorür, etanol ve aseton gibi organik çözücülerde çözünürler. Bu özelliklerinden dolayı birçok uygulamada kullanılırlar:

- Proteinlerin ve nükleik asitlerin bulunduğu çözeltilere PEG ilave edildiğinde sıklıkla kristallenme gerçekleşir;
- Hücre süspansiyonuna PEG'in yüksek derişimi ilave edilirse hücre füzyonu meydana gelir;
- Polimer yüzeyine PEG'in immobilizasyonu ile protein adezyonu azalır,
- Proteinlere PEG'in kovalent bağlanmasıyla proteinlerin immünogenisitesi azalırken plazmadaki yarı-ömürleri artar.

PEG toksik olmayan ve biyouyumlu polimerlerdir [42]. İlaç salınım sistemlerinde, doku mühendisliğinde ve polimerlerin biyouyumluluğunun artırılmasında lineer alifatik poliester benzeri poli(laktik asit) (PLA) ile kopolimerize olur [43, 44].

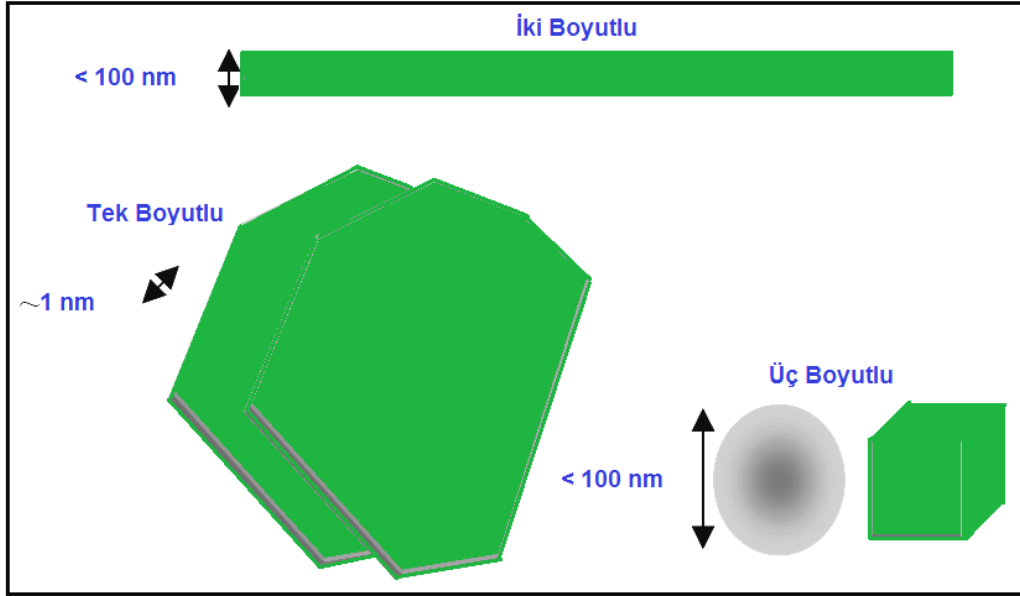
Düşük molekül kütleli ($M_w < 1\ 000$ g/mol) PEG, oda sıcaklığında sıvıdır. Yüksek molekül kütleli ($M_w > 2\ 104$ g/mol) PEG ise katıdır [45].

2.11. Nanokompozitler

Kompozitler genel olarak, iki veya daha fazla sayıda aynı veya farklı gruptaki bileşenlerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu bileşenlerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelerdir [46].

Nanokompozitler, polimerin içinde dağılmış olan dolgu parçacıklarının en az bir boyutunun nanometre ölçeğinde olduğu yeni bir kompozit sınıfı olarak tanımlanmaktadır ve hızla büyüyen bir araştırma alanıdır [1].

Şekil 2.23'de nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi verilmiştir [47].



Şekil 2.23. Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi [47]

Nanokompozitler dispers edilen taneciklerin nanometrik seviyede olmasına bağılı olarak üç çeşide ayrılabilirler.

- Üç boyutta nanometre seviyesinde ise eşboyutlu nanotanecikler olarak adlandırılır; yerinde (in-situ), sol-jel metodu ya da doğrudan yüzeylerinden büyüyen polimerleşme ile elde edilebilir. Buna örnek olarak küresel silika nanotanecikleri verilebilir (Şekil 2.23) [48].
- İki boyutta nanometre seviyesinde ve diğer boyutta daha büyük olduğu zaman uzamış yapı oluşur. Karbon nanotüpler ve selüloz fırçalar (whiskers) bu tip nanokompozitlere örnek olarak verilebilir. Bunlar kompozit malzemelerin güçlendirilmesinde nano dolgu maddesi olarak kullanılırlar (Şekil 2.23) [49].

- Üçüncü çeşit nanokompozit ise sadece tek boyutta nano seviyededir. Bu tür nanokompozitte dolgu maddesi birkaç nm kalınlığında tabakalardan oluşan ve diğer taraftan yüzlerce ya da binlerce nanoboyutta olan dolgu maddesidir. Bu nanokompozitler *polimer silikat tabakalı nanokompozitler* olarak adlandırılır [50]. Bu malzemeler yalnızca kristalin tabakaları arasında polimerlerin (ya da monomerin sonradan polimerleşmesi ile) interkalasyonu ile elde edilir. Polimerin özel şartlar altında interkalasyonu için geniş çeşitliliği olan hem sentetik hem de doğal kristalin dolgu maddeleri vardır. Bunlar içinde doğal kil ve tabakalı silikatlar, kolay bulunabilmeleri ve bunların interkalasyon kimyasının uzun zamandır çalışılan bir konu olması nedeniyle yaygın olarak incelenmektedir (Şekil 2.23) [51].

Kojima ve arkadaşları, ilk defa naylon-kil nanokompozitlerinin, dispersiyon ile nanometre boyutunda taneciklere sahip olmalarının nanokompozitlerin mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özelliklerinin saf polimere ve mikrobeyutlu kompozitlere oranla üstünlük sağladığını göstermişlerdir [52]. Nanokompozitlerin malzemeye getirdiği diğer üstünlükler de modülüsü artırması, güçlendirmesi, ısı direncini artırması, gaz geçirgenliğini ve yanabilirliğini azaltması olarak sıralanabilir [51]. Son yıllarda sentetik tekniklerde kaydedilen ilerleme ve malzemeleri atomik ölçekte karakterize edebilme yeteneği nano-ölçekli malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır.

Bir molekülle kil etkileşimi arasındaki ilk sistematik çalışmalar 1949'da yapılmıştır [53]. X-ışınları kırınımının (XRD) yokluğunda makromolekülün silikat tabakaları arasına girdiği önerilmiştir. İlerleyen yıllarda Blumstein, kilin tabakaları arasında vinil monomerlerinin polimerleşmesini elde etmiştir [54].

Greenland yaptığı çalışmada, poli(vinil asetat)/montmorillonit (PVA/MMT) sisteminin sulu çözeltide kilin tabakaları arasına doğrudan girdiğini göstermek için kullanmıştır [55].

Okada ve arkadaşları tarafından ilk endüstriyel kompozit, Japonya'da Toyota'nın merkez laboratuvarlarında sağlanmıştır. Bu çalışmada monomerin yerinde polimerleşmesi ile kil/naylon-6 nanokompoziti elde edilmiştir [56].

Yakın zamanda kil/naylon-6 nanokompoziti ambalaj film üretiminde ve Toyota araba motorlarının ateşleme zaman ayarlayıcısı kapağı yapımında kullanılmaktadır [57].

General Motor'da GMC Safari ve Chevrolet Astra van araçlarında poliolefin/kil nanokompozitleri kullanmıştır. Bu potansiyel uygulamalar otomotiv endüstrisini daha da ileriye taşımaktadır.

Polimer/kil nanokompozitlerinin koruyucu özelliklerinden dolayı en çok kullanım alanlarından biri de içecek paketlerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Örneğin; meyve suyu için gaz koruyucu olarak, bira ve karbonat ilave edilmiş içecek şişelerinde nanokompozitler kullanılmaktadır. Polimer/kil kompozitlerinin uygulamalarının diğer alanları; yakıt tanklarındaki çözücü geçirgenliğini azaltıcı ajan olarak ve katı atık depolama sahalarındaki çöp suyunun yer altı sularına karışmasını önlemek amacıyla çevre koruyucusu ajanı olarak kullanılmasıdır.

2.9.1. Nanokompozitlerin avantajları, özellikleri ve kullanım alanları

Nanoteknoloji; elektronik ve yarı iletken teknolojisinden, biyosensörlere, nano tüplerden nano tanecik sistemlerine, katalizörlerden, akıllı moleküllere, yüzey kaplamalardan, nano boyutta boyamalara, mikro cerrahiden nano robotlara kadar birçok alanda kullanım alanı bulmuştur.

Endüstriyel alan

Mikro makineler, mikro pompalar, mikro sensörler geliştirme, elektronik elemanların imali, bir araya getirilmesi, nano boyutlu kaplamalar, tek tabaka

katalizörlerle tepkimelerin kontrolü, nano boyutlu elemanlar arası bağlantılar, çip ve CD üretimidir [58].

Tıp ve sağlık alanı

Mikro-nano cerrahi (özellikle göz ve beyin cerrahi), teşhis edici kitler, hücre, doku ve moleküler (DNA gibi) hasar belirlenmesi ve onarımı, biyosensörler, floresans ve fosforesans nano tanecik sistemleri içeren yarı iletken maddeleri kullanarak antikor ve DNA dedektörleri gelişimi, bu sistemleri kullanarak kan örneklerinde birçok hasta ve hasarlı yapıların aynı anda ve paralel olarak belirlenmesidir [58].

Bilimsel araştırmalar

Yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, yüzey işlemleri, akıllı moleküllerin geliştirilmesi, atom ve moleküllerin istenilen yere taşınması veya önce ayrılarak sonra tekrar birleştirilmesi, mikroorganizmaların taşınması, DNA-modifikasyonudur [58, 59].

Bu uygulama alanlarında önemli bir etkiye sahip olan nanokompozitlerin, temel polimerlere ve konvansiyonel kompozit polimerlere oranla sahip olduğu önemli avantajlar; ısıl kararlılık, yapısal kararlılık, elektriksel iletkenlik, kimyasal direnç, optik şeffaflık, yanmazlık özellikleri, sıvı ve gaz geçirmezliklerinde (bariyer özelliklerinde) artış, dayanım ve modül gibi fiziksel ve mekanik özelliklerinde gelişme olarak sıralanabilir [60]. Bu özelliklerinden dolayı nanokompozitler nanoteknolojinin önemli bir elemanı olarak kabul edilmektedir. Silikat yapısında nanometrik ölçekte yapılan değişimlerle, malzemeler yeni özelliklere sahip hale getirilmektedir.

Son yıllarda nanokompozitlere olan ilginin bir diğer nedeni de nanoteknolojinin diğer dallarına göre nanokompozitlerin uzun yıllardır değişik sektörlerde uygulamalarının görülmesi ve günlük hayata yansımasıdır [58].

2.10. Polimer Silikat Tabakalı Nanokompozitler

Endüstriyel ve ekonomik alanlardaki büyüme; artan kötü koşullara uygun, yeni ve düşük maliyetli malzemeleri gerektirmektedir. Polimerlerin performanslarını iyileştirmek amacıyla çeşitli doğal ve sentetik bileşiklerle karıştırılırlar. *Dolgu* olarak adlandırılan inorganik bileşikler bu amaçla kullanılmaktadır.

Polimer tabakalı silikat nanokompozitler, filosilikat (tabakalı silikat) tabakaları arasına polimer moleküllerinin girmesiyle elde edilmektedir [61]. Nanometre boyutlarındaki polimer/kil kompozitlerine son zamanlardaki bu yoğun ilgi, bir polimer matrikse ilave edilen az miktardaki kilin sağladığı fiziksel özelliklerdeki iyileşmeden kaynaklanmaktadır [62].

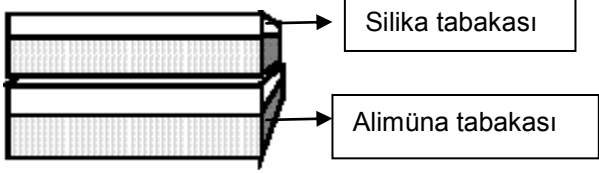
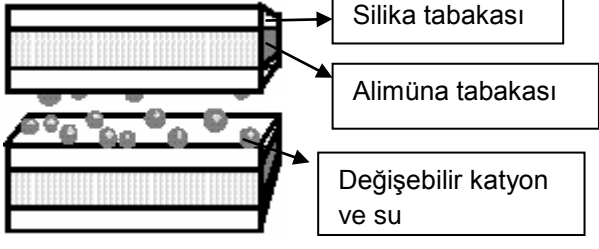
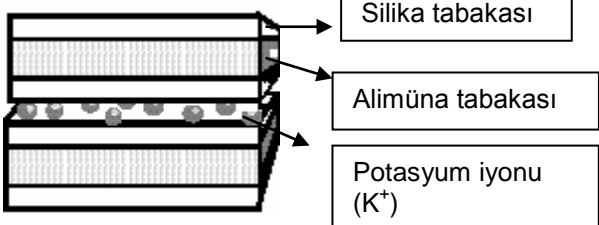
İnorganik bir nano partikül, yeni nanokompozitler geliştirmek için mükemmel kuvvetlendirici ve destek verici materyaldir. Bir polimerin yapı ve özelliklerinin inorganik nanopartiküllerden büyük ölçüde farklı olduğu iyi bilinmektedir. Örneğin polimerler düşük özgül ağırlığa, mükemmel dielektrik özelliklerine ve yüksek dayanıklılığa sahipken inorganik nanopartiküller daha büyük sertliğe, daha üstün bir ısı dayanımına ve yüksek yüzey bağlanma enerjisine sahiptir. Bundan dolayı, polimer ve inorganik taneciklerin birleştirilmesiyle kapsamlı mükemmel özelliklere sahip yeni nanokompozitlerin elde edilmesi mümkündür [63].

2.10.1. Killer

Kil mineralleri, sulu silikatlar veya alüminyum silikatlardır. Bu mineraller toprakların, sedimentlerin ve kayaların koloidal fraksiyonunu oluşturmaktadırlar. Killer adsorplama, plastiklik, katyon değiştirme ve düşük poroziteye sahip olabilme gibi özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar [65]. İçerdiği kil mineralinin türü, kimyasal bileşimi ve oranı kilin kalitesini belirler. Killer jeolojik oluşumlarına, fiziksel ve kimyasal

özelliklerine ve kullanım alanlarına göre farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Kil mineralleri tetrahedron ve oktahedron olmak üzere farklı iki yapı taşından oluşmaktadır. Genel olarak tabakalı silikat kil mineralleri üç ana gruba ayrılabilir: kaolinit, smektit, illit ya da mika grubudur (Çizelge 2.1) [64].

Çizelge 2.1. Bazı kil minerali türleri [64]

Kil Türleri	Özellikleri
<p><u>Kaolin</u></p>  <p>$Al_2[(OH)_2(Si_2O_5)]$</p>	<p>Kaolin tanecikleri yaklaşık 1 μm çapında ve 0,1 μm kalınlığındadır.</p> <p>Çok az şişme özelliği gösterirler.</p> <p>Seramikler için kullanılırlar.</p>
<p><u>Montmorillonit (Simektit)</u></p>  <p>$Si_8(Al_{3,31}Mg_{0,66})O_{20}(OH)_4M^{+}_{0,66}nH_2O$</p>	<p>Na-MMT tabakaları oldukça küçük, genellikle tek kristal tabakası şeklinde ve kalınlığı yaklaşık 1 nm'dir.</p> <p>Na-MMT şişme özelliği gösterir.</p> <p>Ca-MMT az şişme özelliği gösterir.</p>
<p><u>İllit</u></p>  <p>$KAl_2[(OH)_2(AlSi_3O_{10})]$</p>	<p>Birim katmanında, iki silika tabakası arasında alimüna tabakası yer alır ve tabakalar arasında K^+ katyonu bulunur.</p> <p>İllit tanecikleri oldukça küçük ve genellikle 10 nm boyutundadır.</p>

M^+ : Değişebilir katyonlar

n: Katmanlar arası suyun mol olarak miktarı

2.10.2. Bentonit

Bentonit, başlangıçta Wyoming'de (ABD) Fort-Benton yakınlarında bulunmuştur. Kolloidal özellik gösteren, plastikliği yüksek olan bir kil çeşididir. ABD'de bentonit adı altında tanınmıştır.

Bentonit, volkanik kül veya tuf gibi, camsı volkanik malzemenin kimyasal ayrışmasıyla ve bozunmasıyla ortaya çıkan ve son derece küçük kristaller halindeki kil minerallerinden oluşan ve büyük ölçüde koloidal silisten ibaret, yumuşak, şekillendirilebilir, gözenekli ve açık renkli bir kayadır. Bentonitin genel kimyasal formülü $(\text{Na,Ca}) (\text{Al,Mg})_6 (\text{Si}_4\text{O}_{10})_3 (\text{OH})_6 \text{nH}_2\text{O}$ 'dur. Kimyasal özelliklerine göre başlıca iki gruba ayrılır:

- Sodyum Bentoniti: Genelde ağırlıklı olarak sondaj bentoniti ve döküm bentoniti şeklinde işlenir ve kullanılır.
- Kalsiyum Bentoniti: Özellikle ağartma toprağı olarak işlenir ve kullanılır [66].

Kalsiyum bentoniti su ile temasta kendi hacminin 2-3 katı kadar şişer ancak bu oran Sodyum bentonitinde 8-10 kata kadar ulaşabilmektedir [67].

Bentonitin kullanım alanları şunlardır [68]:

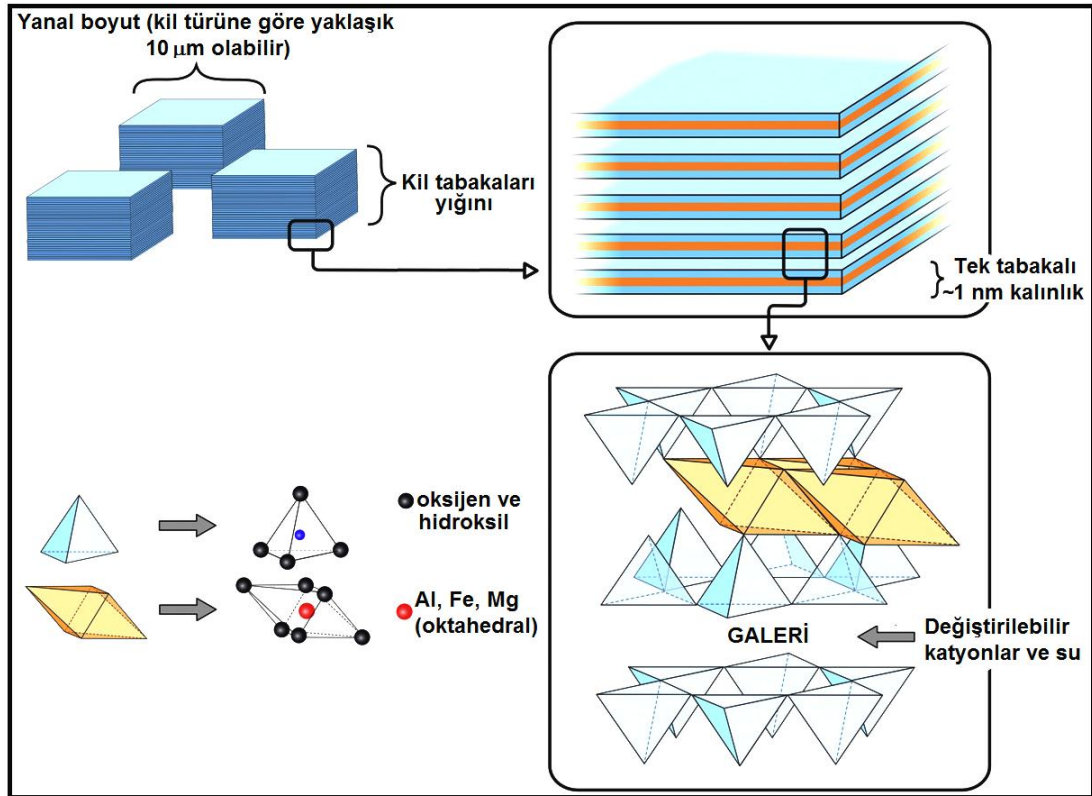
- Sondajlarda sondaj çamurunu jelleştirmede,
- Döküm kumu bağlayıcısı olarak kalıpların hazırlanmasında,
- Demir cevheri konsantresinin peletlenmesinde,
- Bina temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığı eldesinde,
- Hayvan yemi yapımında,
- Yemeklik sıvı yağların ağartılmasında,
- Şarap ve meyve sularının berraklaştırılmasında,
- İlaç, kağıt, lastik sanayiinde dolgu maddesi olarak,
- Çimento sanayiinde, seramik sanayiinde katkı maddesi olarak,
- Evcil hayvanların altlarına yayılarak atıklarının kolay temizlenmesinde,
- Petrol rafinasyonunda,
- Atık suların temizlenmesinde,
- Boya sanayiinde ve yangın söndürücülerde,
- Gübre yapımı ve toprak ıslahında kullanılmaktadır.

2.10.3. Montmorillonit

Damour ve Salvétat, Fransa'nın merkez bölgesinde buldukları minerale montmorillonit (MMT) adını vermişlerdir. Fransız kimyacı Henry LeChatelier MMT üzerinde çalışmış ve 1887'de MMT'nin hidratize alüminyum silikat olduğunu tanımlamıştır. 1933'e kadar MMT'nin yapısı hakkında karmaşa vardır ve daha sonra Almanya'da Hofman, Endell ve Wilm ilk defa MMT'nin şişebilme yeteneğini açıklamışlardır. Bugün MMT, vermikulit hariç genişleyen örgü yapısı ile tüm kil mineralleri içerisinde tercih edilen malzemedir [69].

Filosilikat minerallerin simektit grubu kilerine dahil olan MMT, 2:1 tabakalı yapıya sahip olup, oktahedral alümina tabakasının iki tetrahedral silika tabakaları arasında sıkışmasıyla meydana gelen katmanlardan oluşmaktadır [70]. Şekil 2.24'de MMT'nin yapısı gösterilmiştir.

Tabakalarda her bir tetrahedronun dört oksijen atomundan üçü komşu tetrahedral yapılar tarafından paylaşılır. Her bir tetrahedronun dördüncü oksijen atomu alümina oktahedral tabakasının OH grupları ile aynı düzlemedir. Tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki benzer simetri ve aynı boyut oksijen atomlarının bu tabakalar arasında paylaşılmasını olanaklı kılar. MMT'de bir alümina tabakası oksijen atomlarını iki tetrahedral tabaka ile paylaşır. Böylece bir oktahedral ve iki tetrahedral tabakadan oluşan yapı birim hücre olarak tanımlanır. Bu tabakalar birbirine iyonik bağlarla, her bir birim hücre ise birbirine zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. MMT'nin kristal örgüsünde en üstteki ve tabandaki tüm pozisyonlar oksijen atomları tarafından işgal edilmesinden dolayı bu tabakalar zayıf moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutunurlar. Çok sayıda birim hücrenin bir araya gelmesiyle MMT tanecikleri, bu taneciklerin gelişigüzel bir araya toplanması ile de MMT minerali meydana gelir [71].



Şekil 2.24. Montmorillonit'in yapısı [70]

Silika tabakasındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezine Si^{4+} iyonları yerine Al^{3+} ve Fe^{3+} gibi; alümina tabakasındaki oktahedronların bazılarının merkezine ise Al^{3+} iyonları yerine Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} veya Li^+ gibi yükseltgenme basamağı düşük olan iyonların geçmesi ile MMT içinde negatif yük fazlalığı meydana gelir. Bu negatif yük fazlalığı katmanlar arasına giren Na^+ , Ca^{2+} ve K^+ gibi katyonlarla dengelenerek elektronötrallik sağlanır [72]. Katmanlar arasında bulunan bu iyonlar inorganik veya organik katyonlar ile yer değiştirebildiklerinden dolayı *değişebilir katyonlar* adını alırlar ve bunlar doğal olarak hidratize durumdadırlar. Tabakalardaki yük eksikliğine ve katyonlara bağlı olarak tek veya çok tabakalı adsorpsiyon görülebilir [73].

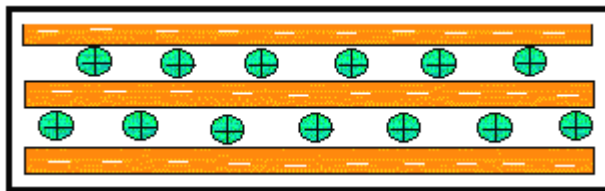
MMT'nin düzlemsel silikat tabakalarının 1 nm kalınlık ile yüksek yanıl boyuta sahip olması nedeniyle MMT'de yüksek en:boy oranı gözlenir [66]. Paralel bir şekilde organize olan tabakaların oluşturduğu van der Waals boşluğu tabakalar arası ya da galeri olarak, tek tabaka kalınlığı ve tabakalar arasının

toplamı ise bazal boşluk ya da $d_{aralık}$ olarak adlandırılır [74]. MMT'de bahsedilen silika tabakaları katyon değişim kapasitesi, interkalasyon, şişme, gözeneklilik, katalitik aktivite ve sorpsiyon gibi ilginç özellikler sunar. Özellikle yüksek şişme kapasitesi polimerin etkin interkalasyonu için önemlidir [75].

Na^+ katmanlar arasına çok miktarda suyun girerek mineralin çok şişmesine yol açarken, Ca^{2+} daha az miktarda suyun girmesine ve mineralin daha az şişmesine neden olmaktadır [76, 77]. Bu nedenle Na-MMT ve Ca-MMT'nin çoğu özellikleri birbirinden farklıdır [78, 79]. Doğal Na-MMT ve Ca-MMT minerallerinin X-ışınları kırınımı ile belirlenen katman kalınlıkları sırası ile $d_{(001)}= 1,20$ nm ve $1,50$ nm civarındadır. Katmanlar arası suyun uzaklaştırılması ile $0,90$ nm civarına düşen katman kalınlığı değişebilir katyonlar yerine büyük inorganik ve organik iyonların girmesi ile $d_{(001)}= 2,80$ nm'ye kadar yükselebilmektedir. Bunun yanında Na-MMT ve Ca-MMT birbirine tersinir olarak dönüşebilmektedir.

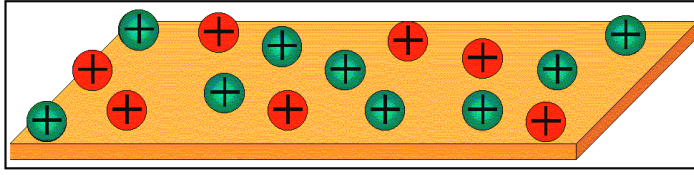
2.10.4. Killerde yüzey modifikasyonu-katyonların değişimi

Bentonit ve bentonit gibi silikat tabakaları hidrofilik yapıda ve çoğu polimer de hidrofobik yapıdadır. Bu killerin hidrofilik yapısı, polimer matrisleri ile etkileşimlerinin azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca kil tabakalarını kuvvetli bir şekilde tutan elektrostatik çekim kuvvetleri bulunmaktadır (Şekil 2.25) [80].



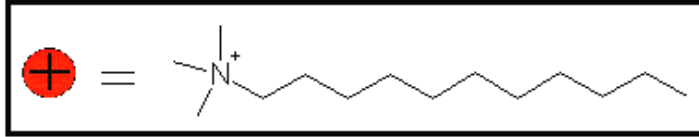
Şekil 2.25. (+) ve (-) iyonlarla dengelenmiş kil [80]

Şekil 2.26'da görüldüğü gibi, tabakalar arasındaki galerilerde bulunan pozitif yükler negatif yüklerle dengelenmekte ve böylece kil tabakalarının kuvvetli bir şekilde tutulması sağlanmaktadır.



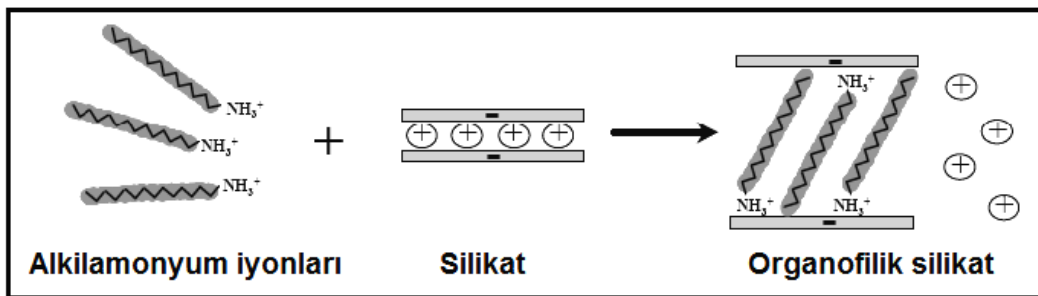
Şekil 2.26. Kilin yüzeyinde bulunan yer değiştirebilme özelliğine sahip katyonlar [80]

Polimer ve silikat etkileşimini arttırmak için; silikat, inorganik katyonların iyon değişimi ile organofilik olana kadar modifiye edilir (Şekil 2.27). Genellikle uzun zincirlerin sonunda bulunan amonyum iyonları kullanılır [80].



Şekil 2.27. Kuaterner amonyum iyonları [80]

Alkil amonyum iyonları; tabakalar arasında yerleşmiş iyonlarla çok kolay yer değiştirdikleri için yaygın olarak kullanılırlar. Alkil amonyum iyonlarının tabakalar arasında farklı yapılar oluşturması, kil tabakasının yük yoğunluğuna bağlıdır. Amonyum iyonlarının, silikat tabakaları arasında elektrostatik etkileşimi düşürmesinden dolayı polimerin galeri içinde dağılımı kolaylaşır (Şekil 2.28) [81-84].

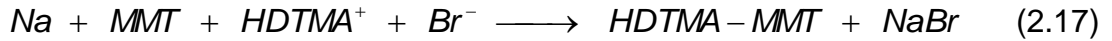


Şekil 2.28. Silikatlarda katyon değişimi [82].

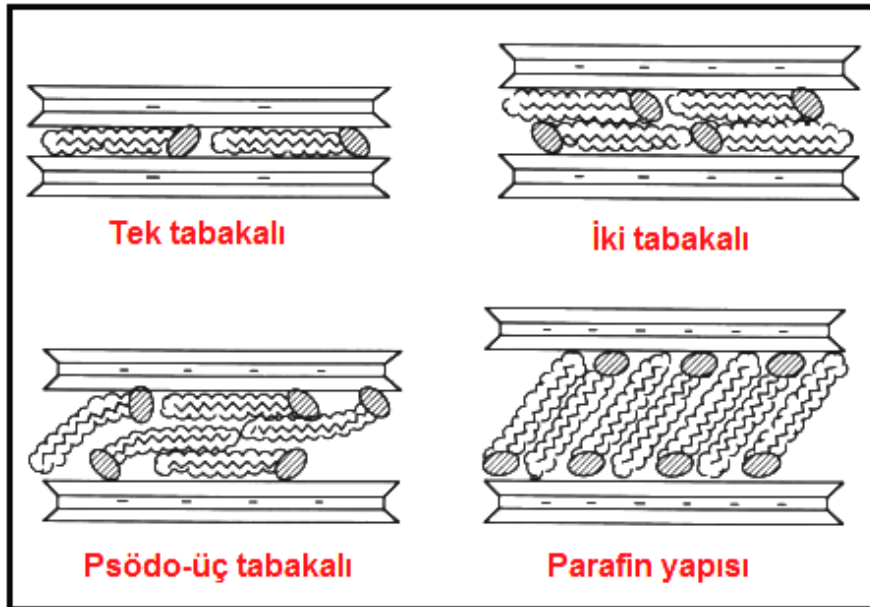
Silikat tabaka yüzeylerine tutunan alkil amonyum zincirlerinin galeri içindeki yerleşimine yönelik yaklaşımlarda galeri içinde yer alan zincirlerin farklı düzenlilik derecelerine sahip olduğu, galeri içi molekül yoğunluğu veya zincir

uzunluğu azaldıkça galeri içinde daha düzensiz bir yapı görüldüğü ifade edilmiştir. Bunun yanında, alkil uzunluğu arttıkça galeri içi yapı daha düzenli sıvı kristaline benzer bir yapı olduğu belirtilmiştir [85].

Kil mineralleri negatif yüklü yüzeylere sahiptir ve bu yüzeyler alkali ve alkalın metallerinin değişebilen katyonlarıyla bağlıdır. Organo-kil, kilin bir çeşidi olup sulu çözeltideki organik bir katyon ile kilin tabakalar arasındaki var olan katyonun yerdeğiştirilmesiyle elde edilir (Şekil 2.28). Bu reaksiyon Eş. 2.17'de verilmiştir.



Eş. 2.17'de; $HDTMA^+$, heksadesiltrimetilamonyum katyonudur. Bir organofilik kil, organik katyon ($HDTMA^+$ gibi) ile hidrofilik bir kil arasındaki iyon değişimi ile elde edilir. Kilin yük yoğunluğuna bağlı olarak, kil yüzeyine amonyum iyonları; tek tabakalı, çift tabakalı, psedo-trimoleküler tabakalı ve parafin yapısı şeklinde yerleşebilir (Şekil 2.29) [86].



Şekil 2.29. Farklı tabaka yük yoğunluklu tabakalı silikat galerilerindeki alkil amonyum iyonlarının yerleşimi [86]

Ayrıca alkil amonyum iyonlarının yapısında bulunan alkil zincirlerinin uzunluğu da kilin tabakalar arası yerleşimini etkilemektedir [87]. Alkil zincirlerinin uzunluğu arttıkça kilin tabakaları arasına genellikle psödo-üç tabakalı ya da parafin yapısı şeklinde alkil amonyum zincirleri yerleşmektedir [87].

2.10.5. Polimer silikat tabakalı nanokompozitlerin sentezi

Polimer nanokompozit olarak adlandırılan malzeme grubu; polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik ya da anorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu (tanecik, elyaf, tabaka vs.) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca “nano dolgulu polimer kompozitler” ya da “anorganik-organik hibrit malzemeler” olarak da adlandırılmaktadır [88].

Polimer nanokompozitlerin geliştirilmesi ile birlikte, bilinen dolgular (cam elyafı, kalsit, karbon siyahı vb.) ile hazırlanan plastik kompozit malzemelerde karşılaşılan bazı problemler de büyük ölçüde ortadan kaldırılmıştır. Bu bakımdan polimer nanokompozitlerin ticari kompozit ürün tasarımındaki önemi hızla artmaktadır. Halen termoplastik ve termoset polimerlerin üstün performanslı nanokompozitlerinin geliştirilmesini amaçlayan araştırmalar hızla artmaktadır. Polimer nanokompozitlerin üstün fiziksel özellikleri yanında endüstriyel/ticari polimer işleme yöntemleri ile kolaylıkla şekillendirilebilir olmaları ve genellikle yüksek yoğunluklu olan anorganik kompozit dolgu maddelerinden çok az miktarlarda kullanılması sebebiyle bilinen kompozitlere göre çok daha hafif malzemeler üretilebilmesi de, bu yeni malzemelerin diğer önemli üstünlüklerindedir [58, 88].

Polimer silikat tabakalı nanokompozitler, polimer zincirlerinin silikat tabaka galerilerine nüfuz etmesiyle oluşur. Polimer nüfuzunun gerçekleşebildiği birçok doğal ve sentetik kristal yapı mevcuttur. Ancak tabakalı silikatlar çeşitli

avantajlarından dolayı nanokompozit hazırlanmasında en çok tercih edilen dolgu maddeleridir [51].

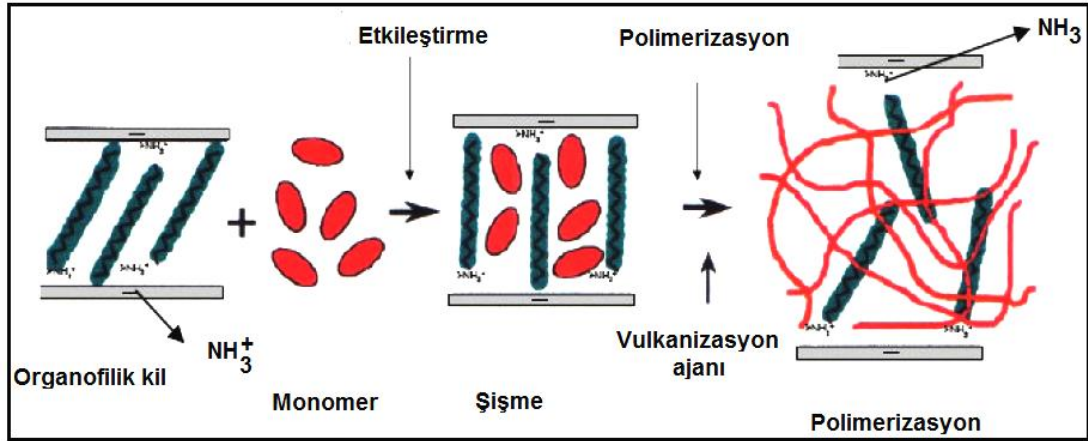
Nanokompozit yaklaşımında ana prensip, yığın halde birbirine tutunup kalan silikat tabakalarını polimer faz içine dağıtıp, tekli tabakaları da ayırıştırmaaktır. Bu durumda ayırıştırılmış tabakaların polimer fazıyla etkileşim alanı artarak sistemde etkin bir şekilde işlev görebilmektedir. Sonuç olarak %5 civarında düşük bir silikat katkısı, malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde önemli artışlara sebep olabilmektedir [64].

Polimer silikat tabakalı nanokompozit hazırlama yöntemleri başlangıç malzemesine ve işleme tekniğine göre üç ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar;

- Yerinde (in-situ) polimerleşme,
- Çözültiden polimerin interkalasyonu,
- Polimer eriyiğinden interkalasyon yöntemidir.

Yerinde (in-situ) polimerleşme yöntemi

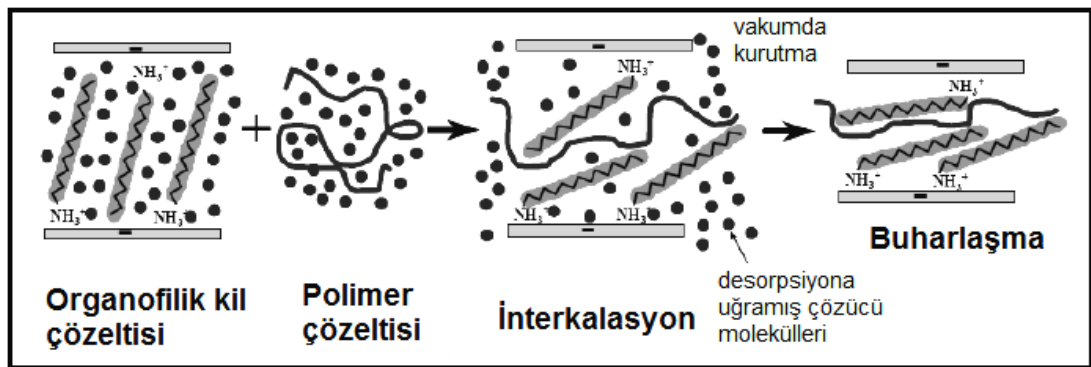
Bu yöntemde silikat, monomer çözeltisi içinde veya sıvı monomer içerisinde şişirilerek tabakalar arasında polimer oluşumu gerçekleştirilir. Yerinde polimerleşme prosesi şematik olarak Şekil 2.30'da gösterilmektedir. Polimerleşme ısı veya ışık, uygun bir başlatıcının difüzyonu, silikat şişirilmeden tabakaları arasına katyon yer değişimiyle yerleştirilen katalizör veya organik başlatıcı kullanılarak başlatılabilir [89].



Şekil 2.30. Yerinde polimerleşme yönteminin şematik gösterimi [74]

Çözeltiden polimerin interkalasyonu yöntemi

Polimerin çözüdür ve silikatın şişebilir olduğu çözücü sisteminin temel alındığı bir yöntemdir. Öncelikle tabakalı silikat toluen, kloroform veya su gibi çözücülerde şişirilir. Ardından silikat çözeltisi polimer çözeltisi ile karıştırılarak, polimerin silikat tabakaları arasındaki çözücü ile yer değiştirmesi gerçekleşir. Çözücü buharlaştırıldığında polimer silikat nanokompozit yapısı elde edilmiş olur (Şekil 2.31).

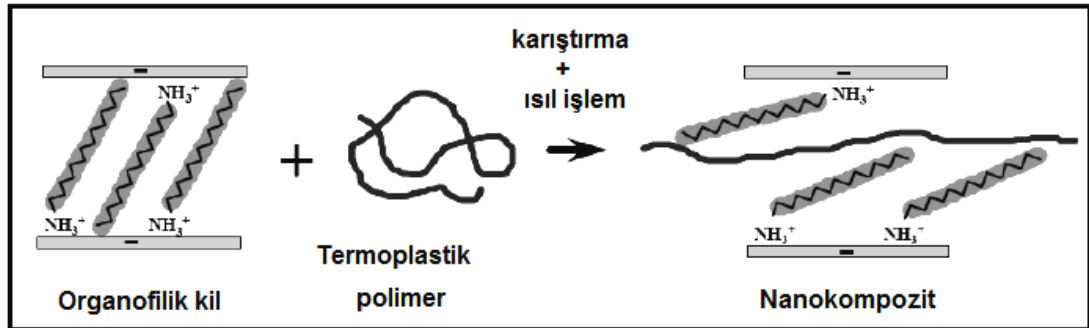


Şekil 2.31. Çözeltiden polimerin interkalasyonu yönteminin şematik gösterimi [74]

Polimer eriyiğinden interkalasyon yöntemi

Eriyik interkalasyon yöntemi uyumlu çözücü ya da uygun monomer kullanımını gerektirmez. Bu yöntemde polimer ve tabakalı silikat karışımı, polimerin camsı geçiş sıcaklığının üzerinde mekanik olarak karıştırılır. Isıtma işlemi boyunca polimer zincirleri eriyik polimerden silikat galerileri arasına difüzyonlanır ve araya girme derecesine bağlı olarak ayrılmış ya da dağılmış yapı oluşur.

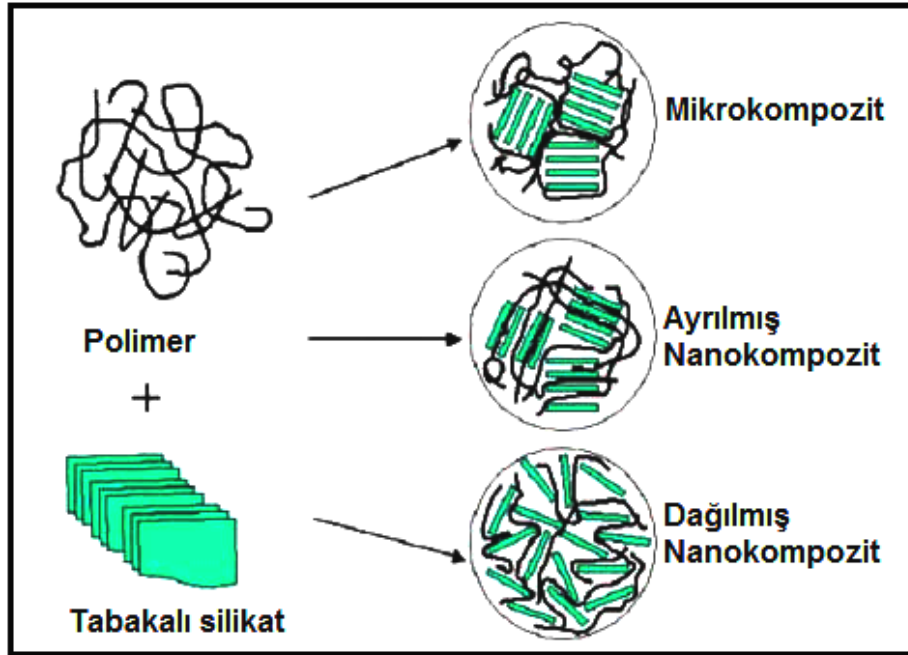
Şekil 2.32’de eriyik interkalasyon yönteminin şematik gösterimi verilmiştir. Bu yöntem polimer tabakalı silikat nanokompozit üretimi için basit, ekonomik ve çevresel açıdan zararsız olması nedeniyle uygundur. Çözücüye gerek yoktur. Ancak dağılmış yapı, silikat derişimi %4 (m/m)’den daha büyük olduğu zaman eriyik karışımı kısmen başarılı gibi görünmektedir [90].



Şekil 2.32. Eriyik interkalasyon yönteminin şematik gösterimi [74]

2.10.6. Polimer silikat tabakalı nanokompozitlerin çeşitleri

Polimer tabakalı silikat kompozitler, mikro yapılarına bağlı olarak üç gruba ayrılırlar. Şekil 2.33’de polimer tabakalı silikat kompozitlerin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.33. Tabakalı silikat ve polimerin etkileşimiyle meydana gelen farklı kompozitlerin şematik gösterimi [91]

Mikrokompozit

Polimer zincirleri silikat galerileri arasına nüfuz edemediği zaman ve silikat tabakalarının yığın halde birbirine tutunduğu durumda mikrokompozit yapı elde edilir.

Ayrılmış (interkalate) nanokompozit

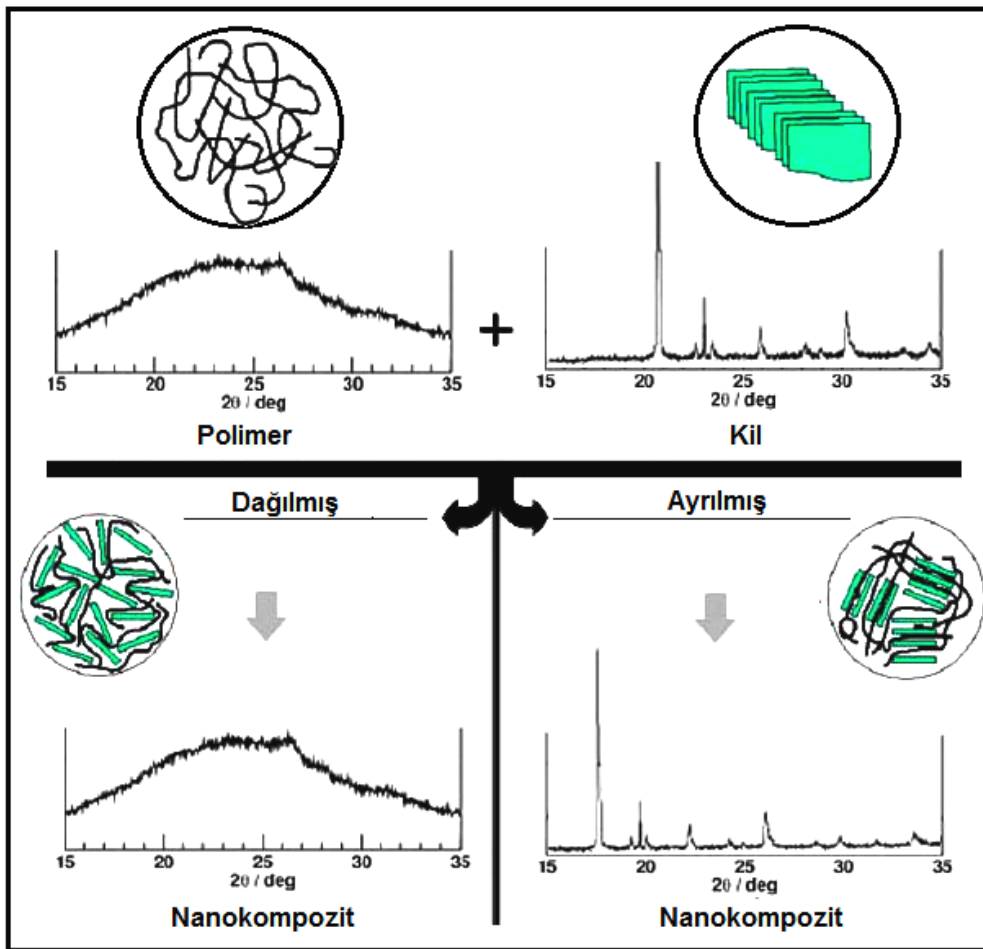
Polimer:kil oranına bağlı olmaksızın, polimer zincirlerinin silikat galerilerine nüfuz ederek tabakalar arasındaki uzaklığı arttırdığı fakat silikat tabaka düzeninin bozulmadığı yapı ayrılmış nanokompozit yapısıdır [88].

Dağılmış (exfoliate) nanokompozit

Polimer zincirlerinin silikat galerilerine nüfuz etmesiyle tabakaların birbirinden ayrıldığı ve ortalama uzaklığın kil derişimine bağlı olarak tek tek kil

tabakalarının polimer matrisinde dispers olduğu yapıdır. Genellikle dağılmış nanokompozitte kil içeriği ayrılmış nanokompozitten daha düşüktür [51].

Polimer/kil nanokompozitlerinin karakterizasyonu genel olarak X-ışınları kırınımları (XRD) kullanılarak yapılmaktadır [84, 92, 93]. Şekil 2.34'de dağılmış ve polimerin kil tabakalarının arasına girdiği ayrılmış yapıların X-ışınları kırınım desenleri gösterilmiştir.



Şekil 2.34. Dağılmış ve ayrılmış yapıların X-ışını kırınım desenleri [84, 92, 93]

2.11. Polimer Silikat Tabakalı Nanokompozitler İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Önal ve arkadaşları, serbest-radikal polimerizasyonu ile polimetakrilamit/sodyum-montmorillonit nanokompozitini sentezlemişlerdir. Nanokompozitlerin yapılarını çeşitli spektroskopik tekniklerle karakterize etmişlerdir. Yapılan çalışmalardan polimer yapısına sodyum-montmorillonitin girmesiyle termal kararlılığın arttığı sonucuna varmışlardır. X-ışınları kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçlarından nanokompozitin ayrılmış (interkalate) nanokompozit yapısında olduğu sonucuna varmışlardır [94].

Çelik ve arkadaşları, glisidil metakrilat ve sodyum-montmorillonit'in (Na-montmorillonit) çeşitli oranlarından poli(glisidil metakrilat)/Na-montmorillonit nanokompozitini sentezlemişlerdir. Termogravimetrik analiz sonuçlarından nanokompozitlerin termal kararlılığını saf homopolimere göre yüksek bulmuşlardır. Ayrıca adsorpsiyon ve su çekme çalışmalarından nanokompozitin yapısındaki kil oranının artmasıyla su çekme kapasitesinin azaldığı sonucuna varmışlardır [95].

Erişti ve arkadaşları, tarafından poliinden (PI_n) homopolimeri ve poliinden/kaolinit kompozitleri katyonik radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Kompozitlerin hazırlanmasında inden oranı değiştirilmiştir. Termal analiz sonuçlarından kompozit yapısındaki poliinden oranı azaldıkça termal kararlılığın arttığı görülmüştür. Kompozitlerin elektroeolojik özellikleri incelenmiştir. Yapılan incelemelerden homopolimerin ve kompozitlerin viskoelastik malzeme gibi davrandığı sonucuna varılmıştır [96].

Han yaptığı çalışmada, montmorillonit/polipirol (MMT/PPy) nanokompozitini radikalik polimerizasyonla sentezlemiştir. Yapılan iletkenlik ölçümlerinden nanokompozitin yüksek elektriksel iletkenliğe (4 S/cm) sahip olduğunu bulmuştur. Termal kararlılığın nanokompozit yapısındaki kil oranı arttıkça arttığı sonucuna varmıştır. XRD analizi sonuçlarından ve geçirimli elektron

mikroskobu (TEM) görüntülerinden nanokompozitin, ayrılmış (interkelate) nanokompozit yapısında olduğu görülmüştür [97].

Choi ve arkadaşları, çeşitli çözücüler ve monomerlerde dispers edilen Na-montmorillonit'in (Na-MMT) tabakalar arası boşluklarını XRD ile hesaplamıştır. Güçlü hidrojen-bağlı gruplu bazı sıvılar (δ_h) az süspansedilmiş MMT'yi, orta ve zayıf hidrojen-bağlı gruplu bazı sıvılar ise çökmüş MMT'yi gösterdi. Bu sonuçlardan δ_h , bir sıvı içindeki MMT'nin dispersiyon durumu için önemli bir faktördür. Tabakalar arası boşluklardaki genişlemeler, organik sıvıların polar bileşenlerine (δ_p) ve hidrojen-bağlı bileşenlerine bağlıdır (δ_h). Yüksek δ_h değerine sahip olan sıvılardaki genişlemenin sırası metil alkol> etil alkol> 2-propil alkol> n-heksan> toluen> benzen; yüksek δ_p değerine sahip monomerlerdeki genişlemenin sırası ise n-bütül akrilat> akrilonitril> metil metakrilat> stiren'dir. Hem δ_h hem de δ_p dipol-dipol etkileşimleri içermektedir. Yüksek dipol momente sahip olan monomerler polimerizasyon öncesi büyük bazal boşluklar gösterip, dağılmış yapıda polimer-MMT nanokompozitleri elde edilirken düşük dipol momentlere sahip monomerler ise küçük tabakalar arası boşluklar gösterdi ve ayrılmış yapıda polimer-MMT nanokompozitleri elde edildi [98].

Choi ve arkadaşları, nanokompozitlerde organo-kil dispersiyonu üzerine triblok kopolimer yapısının (ABA-tipi veya ABC tipi) etkisi ve fonksiyonelliğin derecesini XRD, TEM ve lineer dinamik viskoelastikiyet analizlerini kullanarak incelediler. Çalışmada, tabakalı oluşan polistiren-*blok*-poliizopren-*blok*-polistiren (SİS triblok) ve homojen poliizopren-*blok*-polistiren-*blok*-polibütadien (İSB) kopolimeri anyonik polimerizasyonla sentezlendi. Bu kopolimerlerin iki farklı organo-kil (hidroksil gruplarına sahip Cloisite 30B ve hidroksil grupları içermeyen Cloisite 15A) ile nanokompozitleri hazırlandı. TEM sonuçlarından; İSB triblok kopolimerinde Cloisite 30B agregatlarının dispersiyonunun yüksek olduğu ve İSB ve SİS triblok kopolimerlerinin her ikisinde Cloisite 15A agregatlarının dispersiyonunun düşük olduğu bulundu. FTIR'dan İSB/Cloisite 30B nanokompozitlerinde hidrojen bağlarının olduğu

İSB/Cloisite 15A nanokompozitlerinde ise hidrojen bağlarının olmadığı sonucuna varmışlardır [99].

Turhan ve arkadaşları, doğal ve modifiye edilmiş kaolinit kullanarak çözelti interkalasyonu yöntemi ile poli(vinil klorür)'ün (PVC) nanokompozitlerini sentezlediler. Tabakalar arası bazal boşlukların açılması için kaolinit *N,N*-dimetil sülfoksit (DMSO) ile modifiye edildi. PVC/kaolinit nanokompozitlerinin karakterizasyonu XRD ve TEM ile yapıldı; PVC ve kaolinit arasındaki etkileşimler FTIR-ATR ile tartışıldı; termal kararlılıkları eş zamanlı DTA/TG analizi ile tayin edildi. FTIR-ATR sonuçları, kaolinitin yüzeyinde bulunan hidroksil grupları ile DMSO arasında hidrojen bağlarının oluşumunu doğrulamıştır. XRD ve TEM sonuçları PVC ortamında kaolinitin homojen olarak dispers ve ayrılmış olduğunu doğrulamıştır [100].

Liang ve arkadaşları, sıcaklığa duyarlı organo-kil/poli(*N*-izopropil akrilamid) (PNIPA) nanokompozitlerini sentezlemişlerdir. Daha önce yayınladıkları çalışmadaki polimer/kil nanokompozitleri ile karşılaştırma yapmışlar ve yeni nanokompozitlerde modifiye edici olarak kullanılan ajanın termal geçişlerde daha etkili oldukları sonucuna varmışlardır. Bilinen PNIPA jelleri ile karşılaştırıldığında yeni nanokompozitlerin beklenmedik büyük termal hacimsel değişimleri ve hızla dönüşüm kinetikleri olduğu görülmüştür. Bu sonuçların görülmesine karşın, PNIPA/kil nanokompozitlerinde polimer molekülleri hidrofilik silikatlarla direk olarak etkileşim halindedir. XRD ve TEM sonuçları kuru haldeki nanokompozitlerde kil minerallerinin kısmi ayrılmış ve kısmı dağılmış yapıda olduğunu, şişmiş haldeki nanokompozitlerde ise dağılmış yapının baskın olduğunu göstermiştir [101].

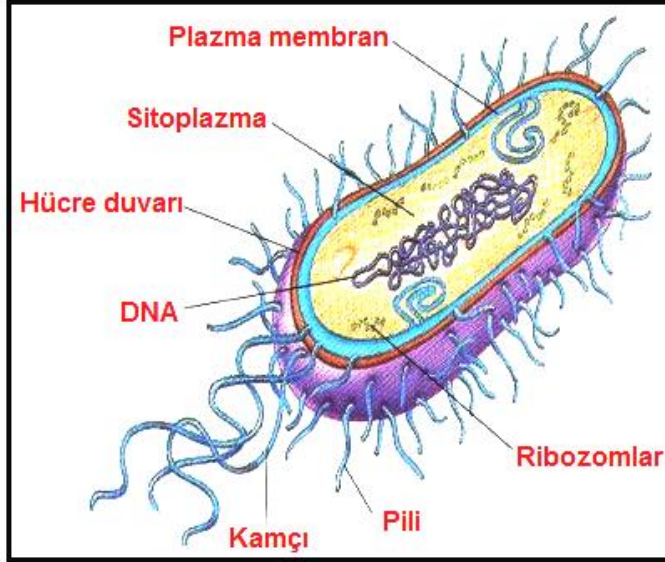
Starodoubtsev ve arkadaşları, tabakalı killer bentonit ve montmorillonit'in süspansiyonları ile etkileştirilmiş poli(akrilamid)'in nanokompozit jellerinde katyonik yüzey aktif setilpiridinyum klorür ile etkileşimi ve yapı geçişlerini çalışmışlardır. Nanokompozit sentezinde kil türünün değişmesiyle farklı davranışlar gözlenmiştir. XRD sonuçları; yüzey aktif ile etkileşimden dolayı,

başlangıçta rastgele sıralanmış bentonit tabakaları yüzey aktif maddeleri ile etkileştiğinde düzenlenip ardışık kil tabakalarının oluştuğunu göstermiştir. Çapraz-bağlı polimer jellerinde bu simektit yapıların oluşumu, yüzey aktif maddenin eklenmesi üzerine, jel oluşumundan önce süspansiyonlardaki kil tabakalarının düzensiz agregatları ile açıklanmıştır [102].

Rzaev ve arkadaşları, lameller arası kompleks-radikal kopolimerizasyonla fonksiyonel kopolimer/organo-silikat (*N,N*-dimetildodesil amonyum katyonu ile modifiye edilmiş MMT) tabakalı nanokompozitleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen kopolimerler ve nanokompozitler dinamik mekanik analiz (DMA), XRD, SEM ve TEM yöntemleri ile incelendi. Nanokompozitlerin dinamik mekanik özelliklerinin maleik anhidrit (MA)...organo-MMT kompleksinin oluşumuna ve esnek *n*-bütil ester bağlarına bağlı olduğu görülmüştür. Bu özelliklerin artışı ile ayrılmış ve dağılmış yapıda hibrit nanokompozit oluşumları elde edilmiştir [103].

Rzaev ve arkadaşları, maleik anhidrit/maleik asit ve akrilik asidin 2,2-azobis(2-metilpropiyonamidin) dihidroklorit başlatıcı varlığında reaktif [oktadesilamin-montmorillonit (ODA-MMT)] ve reaktif olmayan (dimetildodesilamonyum-montmorillonit) organo-kil ortamında radikal başlatıcılı lamellar arası kopolimerizasyonla fonksiyonel kopolimer/kil hibridlerini sentezlemişlerdir. Monomerler susuz ortamda çözülürken, kil partikülleri deiyonize suda çözülmüş, dispers edilmiş ve şişirilmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin yapısı, termal davranışları ve morfolojileri FTIR, XRD, DSC, TGA, SEM ve TEM ile incelendi. Sonuçlardan organo-kil ile kopolimer arasında güçlü hidrojen bağlarının oluştuğu görülmüştür. Organo-kilin kopolimer ortamında dispers olarak ayrılmış/dağılmış nanokompozit yapısının oluştuğu sonucuna varılmıştır [104].

2.12. Bakteriler



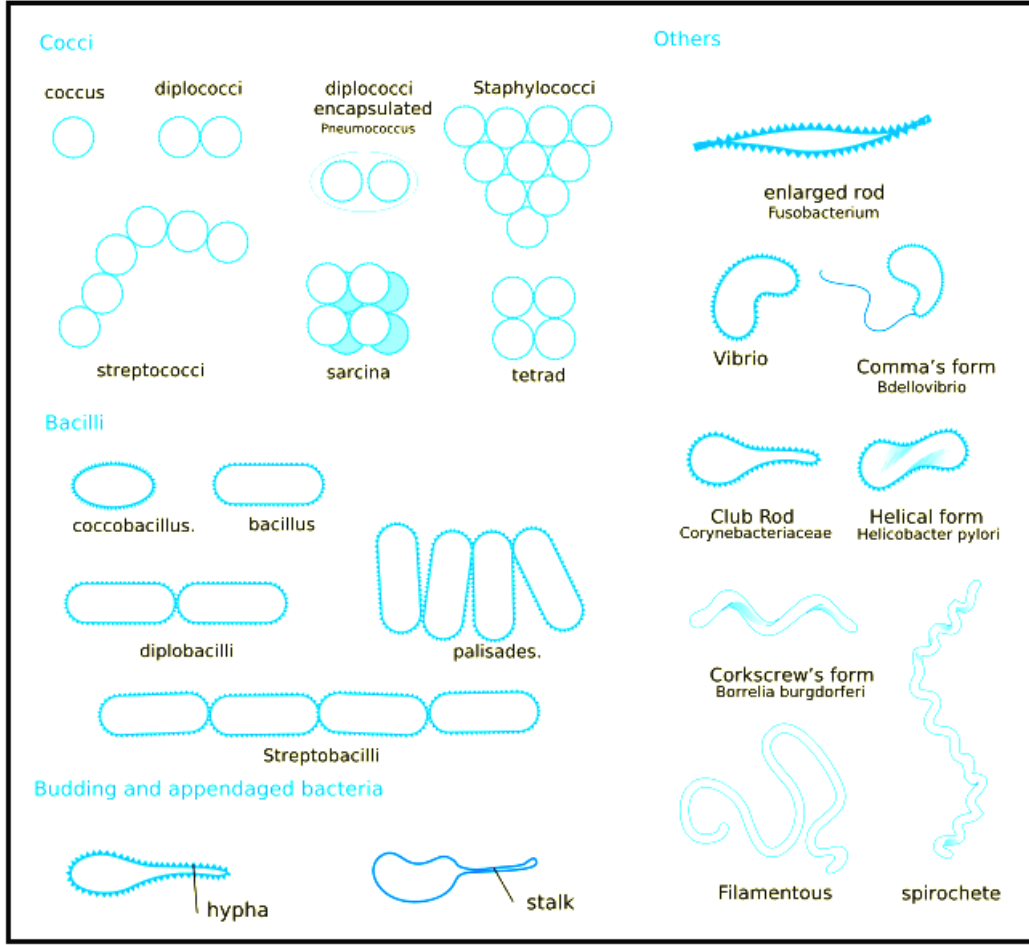
Şekil 2.35. Bakterinin bölümleri [105]

Bakteriler tek hücreli prokaryotik mikroorganizmalardır. Prokaryotik mikroorganizmaların tanımı: Genetik materyalleri, DNA, sitoplazmaya dağılmış durumda olan canlılardır. Büyüklükleri 0,1-10 μm arasında değişir. Bu canlıların 3 500 000 milyon yıldan daha uzun bir süredir dünyada var oldukları bilinmektedir. Hava, toprak, su ile canlı dokularında yaşarlar ve biyolojik olarak hayatın devam etmesi için çok önemlidirler. Bazı bakteri türleri hastalıklara neden olabilirler [105]. Bakterinin bölümleri Şekil 2.35'de verilmiştir.

2.12.1. Bakterilerin sınıflandırılması

Bakterilerin şekillerine göre sınıflandırılması

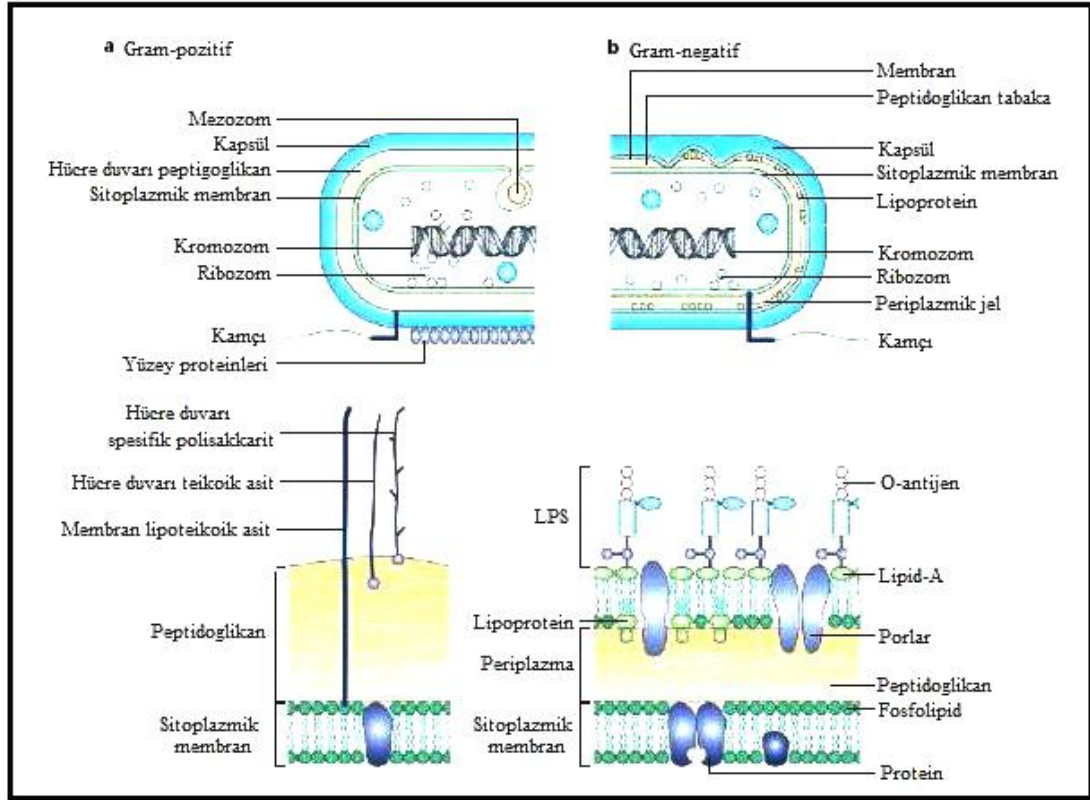
Şekil 2.36'da bakteriyal morfoloji diyagramı verilmiştir. Bakterilerin en genel şekilleri: Çubuk (*Bacillus*), Yuvarlak (*Coccus*), spiral (*Spirillum*) ve virgül (*Vibrio*) şeklinde olanlardır (Şekil 2.36).



Şekil 2.36. Bakteriyal morfoloji diyagramı [106]

Bakterilerin boyanmalarına göre sınıflandırılması

Gram boyası ile boyandığında mavi-mor renk veren bakterilere *gram-pozitif*, pembe-kırmızı renk veren bakterilere ise *gram-negatif* bakteriler denir. Farklı renklerin ortaya çıkması, hücre çeperinin özelliklerinden kaynaklanır (Şekil 2.37).



Şekil 2.37. Gram-pozitif ve gram-negatif bakterilerin hücre yapıları [3, 107]

Bakterilerin solunumlarına göre sınıflandırılması

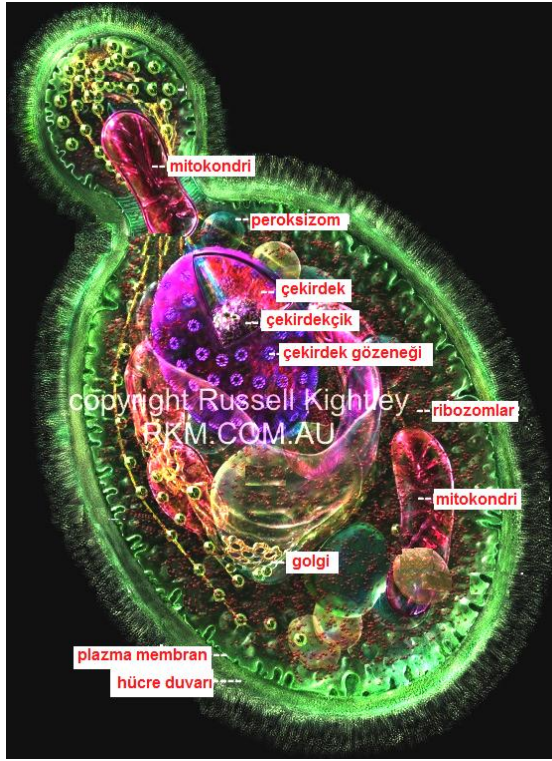
Bakteriler solunumlarına göre iki şekilde sınıflandırılır:

- Anaerob bakteriler ve
- Aerob bakterilerdir.

2.13. Mayalar

Mayalar; kök, gövde, yaprak, çiçek ve klorofile sahip olmayan ökaryotik, heterotrofik çok hücreli organizmalardır [105]. Ökaryotik mikroorganizmaların tanımı: Genetik materyalleri, DNA, çekirdek zarı ile çevrili canlılardır. Mayalar kendi besinlerini kendileri üretmedikleri için heterotrofik olarak tanımlanırlar. Şekil 2.38'de *Candida albicans* mayasına ait hücre bölümleri verilmiştir.

Hücre duvarları, ağırlıklı olarak kitin yapıdadır. Ayrıca hücre zarı yapısında, hayvanlardaki kolesterol yerine, *ergosterol* adı verilen özel bir bileşik bulunur.



Şekil 2.38. *Candida albicans* mayasına ait hücre bölümleri [108]

2.14. Antimikrobiyal Maddeler

Antibiyotikler; infeksiyon hastalıklarının tedavisinde kullanılan ve bakteri, maya, parazit gibi mikroorganizmaların çoğalmasını durdurarak veya onları öldürerek etkili olan bir ilaç grubudur. Biyolojik yollarla üretilbildikleri gibi kimyasal yarı sentez veya tam sentez yolu ile de üretilmektedirler. Yerinde ve uygun olarak kullanıldığında hayat kurtarıcı olan bu ilaçlar yanlış uygulamalarda önemli ekonomik kayıplara neden oldukları gibi mikropların direnç kazanmalarına ve ciddi yan etkilere de yol açmaktadırlar [109].

Bir antimikrobiyal maddede olması gereken başlıca özellik *Selektif toksisite*'dir [110]. *Selektif toksisite* (seçici toksisite) kavramı ilk kez Poul Ehrlich tarafından ortaya atılmıştır. Antimikrobiyal maddeler genellikle etkili

olabildikleri mikroorganizma cins sayısının az ya da çok oluşuna bağlı olarak, dar veya geniş spektrumlu şekilde tanımlanır.

Geniş spektrumlu antimikrobiyal maddeler çok sayıda cins ve türden mikroorganizmaya etkili olduğu halde, dar spektrumlu antimikrobiyal maddelerin etkilediği mikroorganizma cins ve türlerinin sayısı sınırlıdır. Bir enfeksiyona neden olan mikroorganizma üzerine etkili, en dar spektrumlu maddeler tedavide ideal antimikrobiyal madde olarak kabul edilirler.

Günümüzde antibiyotik tedavisinde en önemli sorun direnç oluşumudur. Penisilin pratikte kullanılmaya başlandığı 1941'den bir sene sonra, dirençlilik bildirimleri gelmeye başlamıştır. Direnç, beş yıl sonra 1946'da İngiltere'de artık istatistiksel bir veri olarak kabul edilmiştir. Antibiyotığın uygun olmayan biçimde kullanımı, bakterinin yok olmamak ve güçlenmek için direnç geliştirmesine yol açmaktadır.

Dünyada, temel olarak 20 çeşit antibiyotik kullanılmaktadır. Antibiyotik çeşitlerinin birbirlerinden hareketle, vücudun ve mikropların yapısına göre artırılması mümkündür.

2.14.1. Antimikrobiyal maddelerin sınıflandırılması

Antimikrobiyal maddelerin sınıflandırılmasında, genellikle onların hücrede aktivite gösterdikleri yer esas alınır. Böyle bir sınıflandırma hangi antimikrobiyal maddenin hangi bakteri ve maya türüne etkili olabileceği hakkında kesin bir bilgi sağlayamaz. Ancak antimikrobiyal aktivitenin moleküler temelini daha iyi anlaşılmasına yardımcı olur.

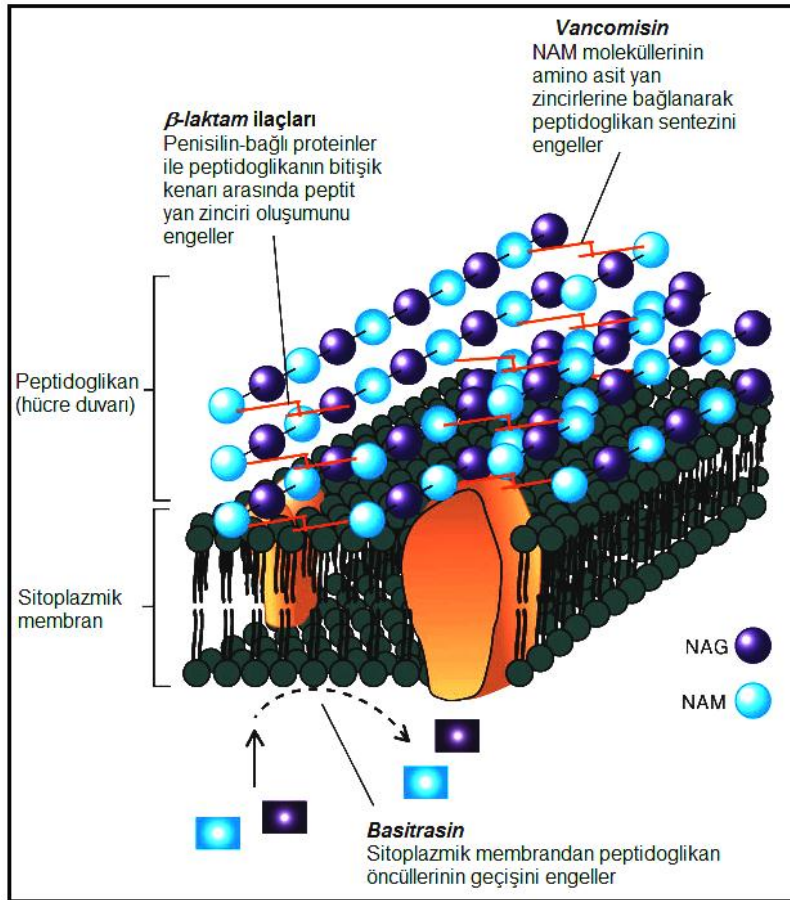
Antimikrobiyal maddeler bakteriler üzerine beş farklı yoldan etki edebilir:

- a) Hücre duvarı sentezinin önlenmesi,
- b) Protein sentezinin önlenmesi,

- c) Nükleik asit sentezinin önlenmesi,
- d) Metabolik faaliyetlerin önlenmesi,
- e) Hücre membranının (Sitoplazma zarı) bozulmasıdır.

Hücre duvarı sentezinin önlenmesi

Hücre duvarının yapısında peptidoglikan maddesi bulunmaktadır. Antibiyotikler, Peptidoglikan'ın oluşmasında rol oynayan *Transpeptidaz* ve *Karboksipeptidaz* enzimlerinin (Bu enzimler, sitoplazmik membranın dış yüzünde bulunur ve penisilini bağlarlar) işlevlerinin bloke ederler. Hücre duvarının sentezinin önlenmesinde kullanılan ilaçların yüksek etkilerinin yanı sıra düşük toksisiteleri bulunmaktadır.



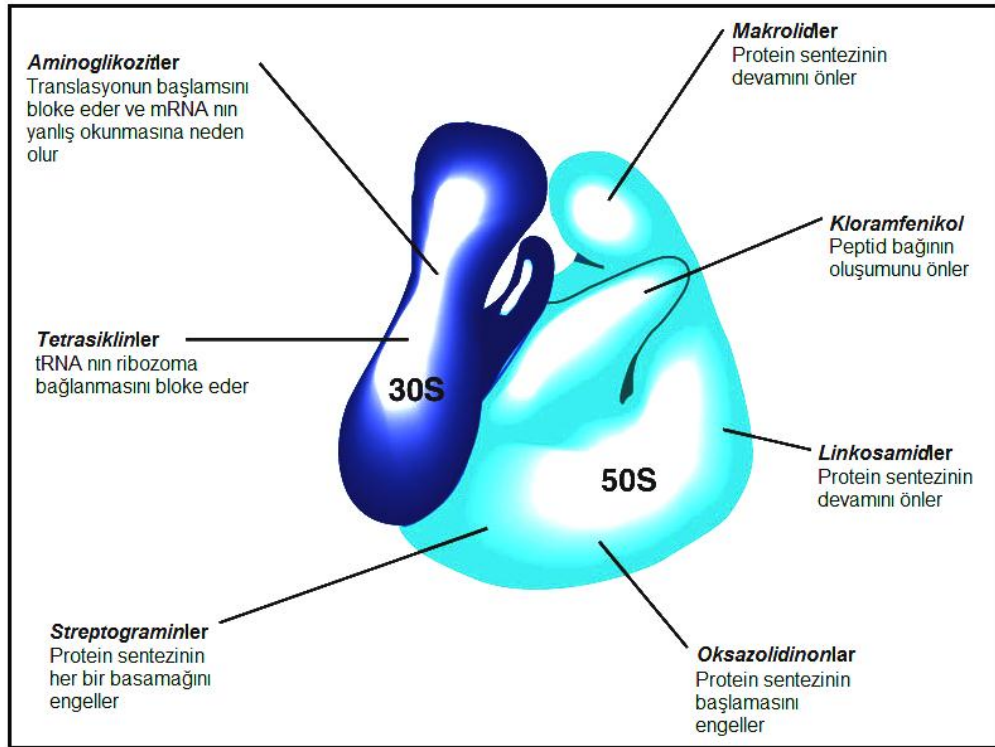
Şekil 2.39. Hücre duvarının şekli ve sentezinin önlenilmesinde kullanılan ilaçların etki bölgeleri [111]

β laktam ilaçları (Penisilin ve sefalosporin), *Vancomisin* ve *Basitrasin* bu ilaçlar grubundadır. Şekil 2.39'da hücre duvarının şekli ve sentezinin önlenilmesinde kullanılan ilaçların etki bölgeleri gösterilmiştir [111].

Protein sentezinin önlenmesi

Antibiyotikler, hücrede proteinlerin sentezlendiği yer olan ribozomların belirli bölgelerini hedef alırlar. İlaç belirli bölgelerle birleşerek protein sentezini önler.

Aminoglikozit yapısı içeren antibiyotikler, *Tetrasiklin*, *Makrolidler*, *Kloramfenikol* gibi ilaçlar bakterinin protein sentezini önlerler. Şekil 2.40'da ribozomun şekli ve protein sentezinin önlenilmesinde kullanılan ilaçların etki bölgeleri gösterilmiştir [111].



Şekil 2.40. Ribozomun şekli ve protein sentezinin önlenilmesinde kullanılan ilaçların etki bölgeleri [111]

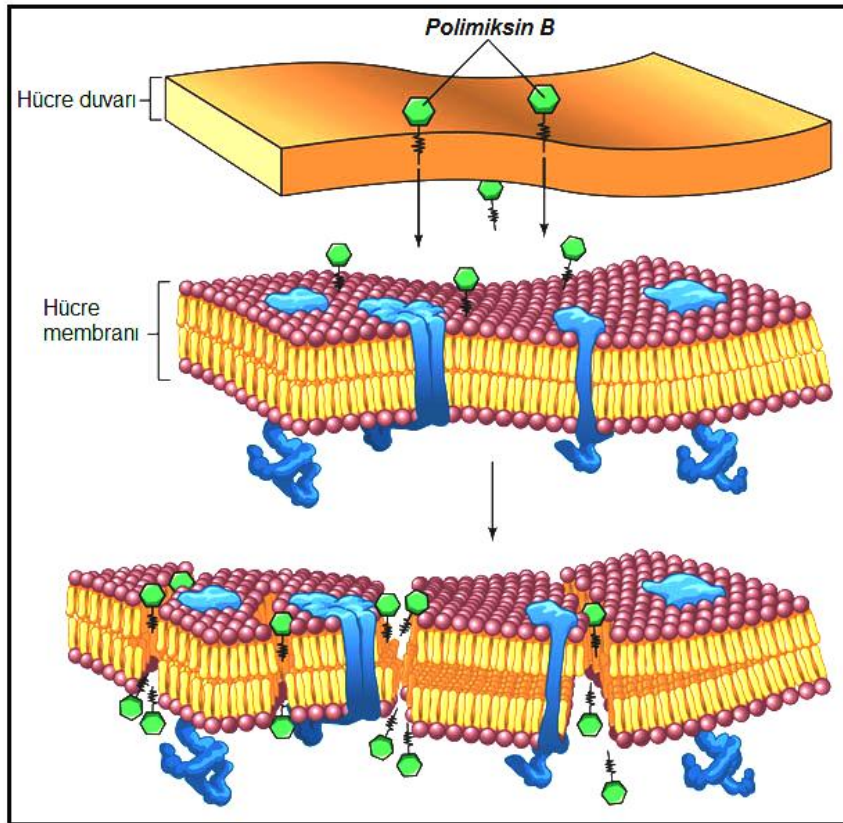
Nükleik asit sentezinin önlenmesi

Antibiyotikler, DNA'ya bağlı RNA polimerazı (enzim) bloke ederek mRNA oluşmasını engellerler. Bir kısım ilaçlar da DNA sentezini önlerler. Bu antibiyotiklere örnek olarak *Rifamisinler*, *Florkinolonlar* verilebilir. Bu etkiyi gösteren antibiyotiklere *bakteriostatik* denir.

Metabolik faaliyetlerin önlenmesi

Antibiyotikler hücrede metabolik faaliyetlerin önlenmesinde kullanılmaktadır. Örneğin, folik asit üretimini önleyebilmektedirler. Bu ilaçlara örnek olarak *Sülfonamidler* ve *Trimetoprim* verilmektedir.

Hücre membranının (sitoplazmik zar) bozulması



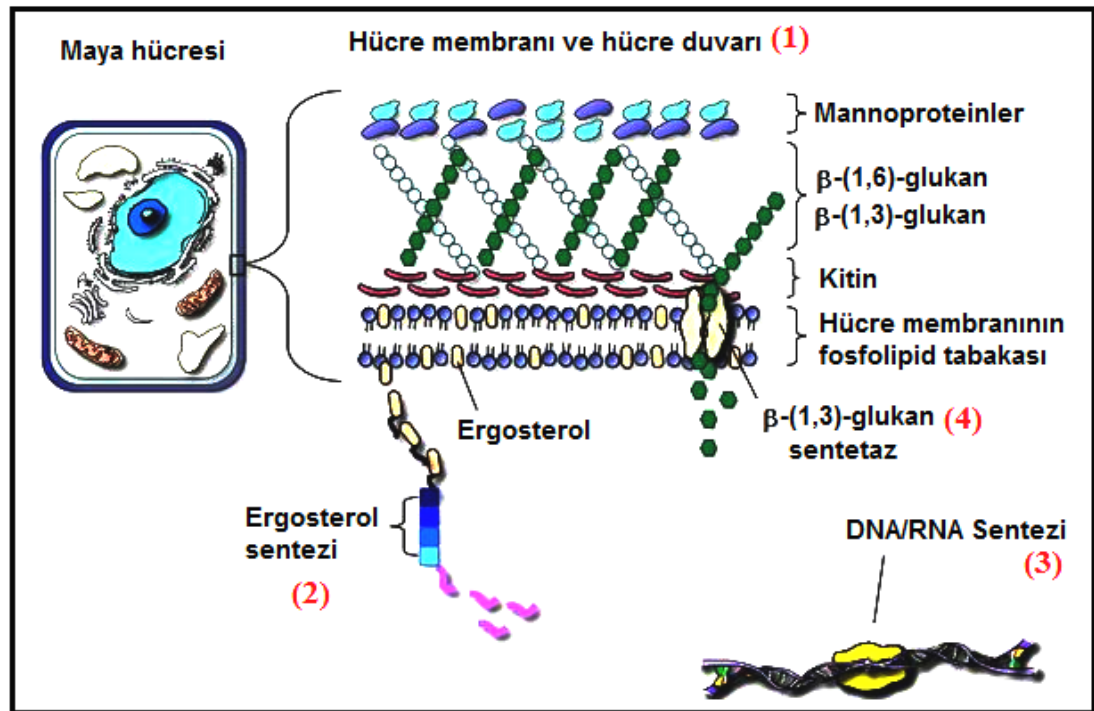
Şekil 2.41. Hücre membranının bozulmasının gösterimi [111]

Şekil 2.41'de hücre membranının bozulması gösterilmiştir [111]. Antibiyotikler sitoplazmik zarı, eritirler veya geçirgenliğini bozarlar. Bu antibiyotiklerin gösterdiği etkiye *bakterisid etki* denir. Yarı geçirgen özelliği bozulan hücre membranından düzensiz iyon alış–verişi olur ve hücre zarar görür.

Bu antibiyotiklere örnek olarak *Polimisin B* (en yaygın kullanılan), *Colistin* ve *Nistatin* verilebilir.

Antimikrobiyal maddeler mantarlar üzerine dört farklı yoldan etki edebilir (Şekil 2.42):

- Hücre membranının yapısının bozulması (1),
- Ergosterol* biyosentezini önleme (2),
- DNA replikasyonunun engellemesi (3),
- β -(1,3)-glukan sentetaz enziminin engellenmesidir (4).

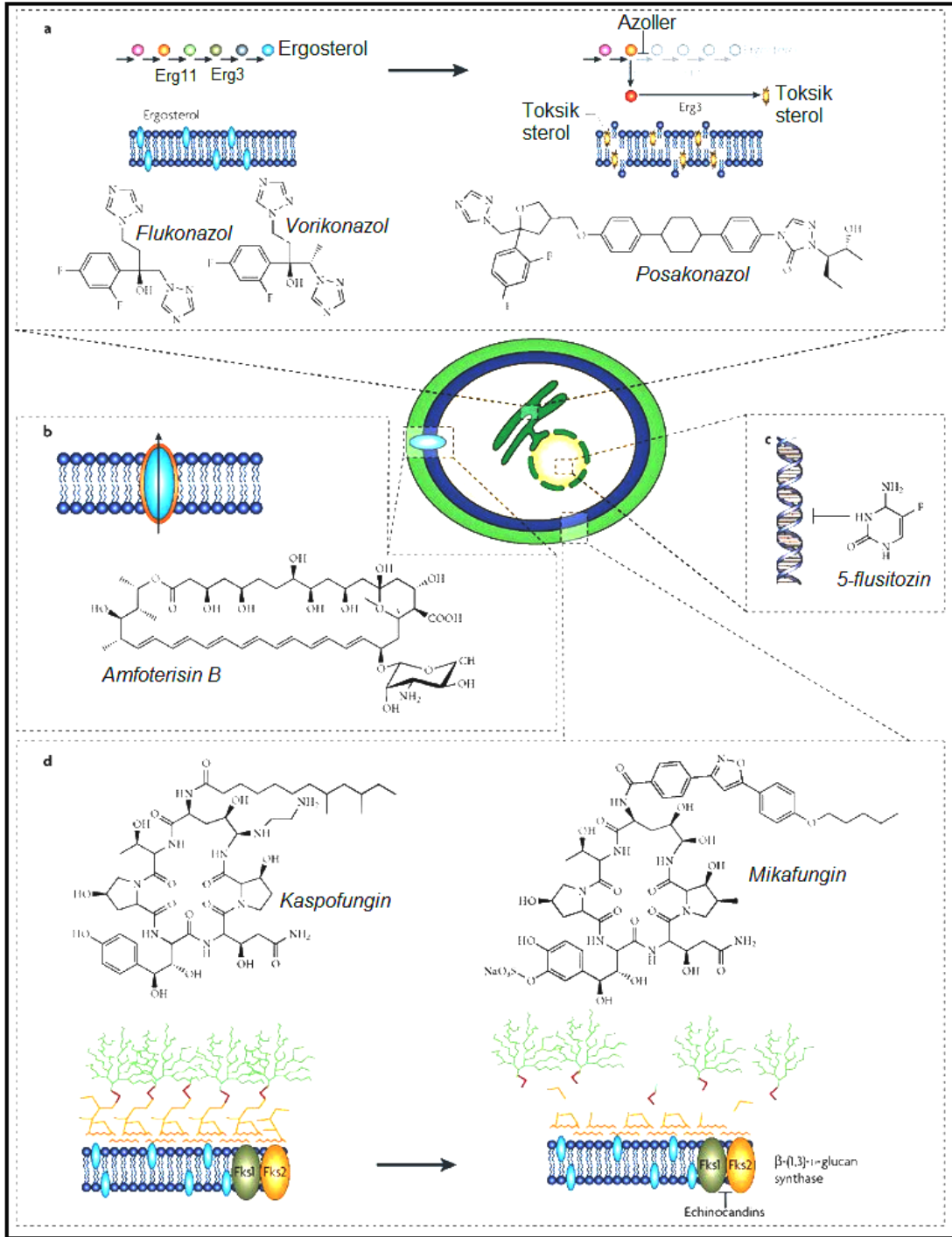


Şekil 2.42. Antimikrobiyal maddelerin mantar hücresinde etkili olduğu bölgeler [112]

Antifungal ilaçlar, maya infeksiyonlarının tedavisinde kullanılmaktadır. Mayalar ökaryotik organizma olmalarına karşın bakteriler prokaryotik canlılardır. Bunun anlamı insan hücresine zarar veren maya hücreleriyle mücadelenin, bakterilere göre daha zor olacağıdır.

Antifungal ilaçlar, farklı sınıflara ayrılmaktadır. En yaygın kullanılan ilaç sınıfı *Amphotericin B*'yi içeren polienlerdir. Polienler, membran sterollerini ile birleşerek membrana zarar vermektedir. *Amphotericin B*, sistematik maya infeksiyonlarında (histoplazmozis and blastomikozis) kullanılmaktadır (Şekil 2.43).

Antifungal ilaçların diğer bir sınıfı, imidazoller ve triazollerdir. Ciltte oluşan maya infeksiyonlarına karşı bu sınıftan mikonazol ve klotrimazol kullanılır. Diğer antifungal ilaçlarda DNA ve RNA sentezini engeller. Antifungal ilaçlar spesifik ve etkilidir ve aynı zamanda antibakteriyal ilaçlarda bulunmayan yan etkilere sahiptirler.



Şekil 2.43. Maya hücresinin bölümlerine etkin antifungal ilaçların gösterimi [113]

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Monomerler:

Maleik anhidrit (MA):	$M_w = 98,06$ g/mol, e.n.= 52-54 °C, $\geq 99,0$ saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi.
Sitrakonik anhidrit (CA):	$M_w = 112,08$ g/mol, e.n.= 6-10 °C, $\geq 98,0$ saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi.
<i>N</i> -Vinilimidazol (NVIM):	$M_w = 94,12$ g/mol, k.n.= 192-194 °C, $d = 1,038$ g/cm ³ , $\geq 99,0$ saflıktadır. Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi.
<i>N</i> -İzopropil akrilamid (NIPA):	$M_w = 113,16$ g/mol, k.n.= 89-92 °C, e.n.= 60-63 °C, $\geq 97,0$ saflıktadır. Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi.
Metil metakrilat (MMA):	$M_w = 100,12$ g/mol, $d = 1,414$ g/cm ³ , $\geq 98,5$ saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi.

2-Hidroksietil metakrilat (2-HEMA): $M_w = 130,14$ g/mol, $d = 1,453$ g/cm³, $\geq 98,0$ saflıktadır. Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi.

2-Hidroksipropil metakrilat (2-HPMA): $M_w = 144,16$ g/mol, k.n. = 196 °C, $d = 1,027$ g/cm³, $\geq 99,0$ saflıktadır. Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi.

Başlatıcılar:

2,2-Azobisisobütironitril (AIBN): $M_w = 164,21$ g/mol, e.n. = 99-102 °C, $d = 1,110$ g/cm³, $\geq 98,0$ saflıktadır. Acros (Belçika) firmasından temin edildi.

Çözücüler:

1,4-Dioksan: $M_w = 88,11$ g/mol, k.n. = 98-102 °C, $d = 1,034$ g/cm³, Merck (Almanya) firmasından temin edildi.

Etanol: $M_w = 46,00$ g/mol, k.n. = 78,5 °C, $d = 0,789$ g/cm³, Merck (Almanya) firmasından temin edildi.

Metanol: $M_w = 32,04$ g/mol, $d = 0,791-0,793$ g/cm³, $\geq 99,7$ saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi.

- Metil etil keton (MEK): $M_w = 72,11$ g/mol, k.n.= 69 °C, $\geq 99,5$ saflıktadır. Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi.
- N-Heksan: $M_w = 96,00$ g/mol, k.n.= 80 °C, $\geq 99,0$ saflıktadır. Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi.
- Dietil eter: $M_w = 74,12$ g/mol, $\geq 99,0$ saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi.
- N,N*-Dimetil sülfoksit (DMSO): $M_w = 78,13$ g/mol ve $\geq 99,5$ saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi.
- N,N*-Dimetil formamit (DMF): $M_w = 73,10$ g/mol, k.n.= 153 °C, $d = 0,940$ g/cm³ ve $\geq 99,0$ saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi.
- Diklormetan (CH₂Cl₂): $M_w = 84,93$ g/mol, k.n.= 40 °C, $d = 1,330$ g/cm³ ve $\geq 99,5$ saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi.
- Deiyonize su: G.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden temin edildi.

Polimerler:

Poli(etilen imin) (PEI): $M_w = 2\ 000$ g/mol, Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi.

Poli(etilen glikol) (PEG): $M_w = 10\ 000$ g/mol, Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi.

Poli(etilen oksit) (PEO): $M_w = 2\ 000$ g/mol, Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi.

Kil:

Sodyum-bentonit (Na-bentonit) Tokat-Reşadiye'den temin edildi.

Yardımcı Maddeler:

Karbodiimid (EDAC): $M_w = 297,18$ g/mol, e.n. = 97-99 °C Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi.

Gümüş nitrat ($AgNO_3$) $M_w = 169,87$ g/mol, e.n. = 212 °C ve $\geq 99,0$ saflıktadır. Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi.

Gümüş bromür (AgBr)	$M_w = 187,77$ g/mol, e.n.= 432 °C ve $\geq 99,0$ saflıktadır. Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi.
Setiltrimetilamonyum bromür (CTMAB)	$M_w = 364,45$ g/mol, e.n.= 248-251 °C ve $\geq 98,0$ saflıktadır. Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edildi.

3.1.2. Kullanılan bakteriler, maya, besiyerler ve standart maddeler

Bakteriler: *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Streptococcus faecalis* (Gram-pozitif bakteriler), *Eschericia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella sonnei*, *Salmonella typhi* ve *Salmonella paratyphi* (Gram-negatif bakteriler).

Maya: *Candida albicans* ve *Saccharomyces cerevisiae*.

Besiyerler: Mueller-Hinton Agar (MHA) (Merck), Mueller-Hinton Broth (MHB) (Merck), Tryptic Soy Broth, Brain Heart Infüsiyon Agar, Saburoud Dextrose Broth (Merck), Nutrient Agar ve Eosin Methylene Blue Agar.

Standart maddeler: *Eritromicin*, *Gentamicin*, *Ketokonazol*, *Penisilin G* ve *Ampilisin*.

Bakterilerin, mayaların, besiyerlerin ve standart maddelerin tümü Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Mikrobiyoloji Laboratuvarı'ndan temin edildi.

3.1.3. Aletler, cihazlar ve teknikler

Deney düzeneği

Deneylerde iki boyunlu 250 mL lik cam balon, geri soğutucu, manyetik ısıtıcı-karıştırıcı, termometre ve gliserin banyosu kullanılmıştır. İki boyunlu balona: geri soğutucu ve azot gazı bağlanarak gliserin banyosu içinde manyetik ısıtıcı-karıştırıcı ile karıştırılarak sabit sıcaklıkta (± 1) ko(ter)polimerler, makrokompleksler, makrodallanmış graft kopolimerler ve nanokompozitler hazırlanmıştır. Kullanılan ısıtıcı-karıştırıcı 150-1 000 devir/dakika karıştırma hızı aralığında çalışabilen manyetik ısıtıcı-karıştırıcıdır. Sentezlenen maddelerin hazırlandığı deney düzeneği Resim 3.1’de verildi.



Resim 3.1. Sentezlenen maddelerin hazırlandığı deney düzeneği

İnkübatör

Antimikrobiyal aktivite deneylerinde kullanılan bakteriler ve bakteri-polimer karışımları Nüve EN 055 Model inkübatörde 37 °C'da 24 saat süreyle, mayalar ve maya-polimer karışımları ise 35 °C'da 24-48 saat süreyle inkübe edildi.

Buharlı Sterilizatör (Otoklav)

Antimikrobiyal aktivite deneylerinde kullanılan malzemeler Nüve OT 4060 Ameliyathane Tipi Model Dik Tip Buharlı Sterilizatör sterilize edildi.

Fourier transform infrared spektrometrisi (FTIR)

Sentezlenen maddelerin FTIR'ları 25 °C'da Bruker IFS 66/S spektrometre kullanılarak alındı.

Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi (UV-vis)

Örneklerin optik özelliklerini incelemek amacıyla UV-Görünür bölge spektrumları, DMSO ve deiyonize H₂O içerisinde 0,5 mg/10 mL derişiminde çözeltileri hazırlanarak Unicam UV2-100 Model UV-VIS Spektrofotometre ve Epson FX-870 Model yazıcı ile alındı.

Altın kaplama cihazı

Polimerlerin taramalı elektron mikroskopunda yüzey yapılarının incelenebilmesi için çelik staplara yapıştırılan örneklerin yüzeyi Polaron SC502 Sputter Coater Model altın kaplama cihazında 3 dakika süreyle altın-paladyum ile kaplandı.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Altın ile kaplanan örneklerin yüzey mikrografları değişik büyütme oranlarında, JEOL JSM-6060LV model ve QUANTA 400F Field Emission SEM Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobunda alındı.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

TEM morfoloji analiz metodu nanokompozitlerin iç-morfolojilerini ve nano yapıların oluşum mekanizmasını incelemek için en çok kullanılan yöntemlerden biridir.

Lantan hekzaborür (LaB_6) elektron tabancalı, 20-120 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI Tecnai G² Spirit Biotwin model Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM) kullanılarak nanokompozit malzemeler incelendi.

Termogravimetrik analiz (TGA)

Örneklerin termal bozunma ve kütle kayıpları, 0-1 000 °C sıcaklık aralığında ve N_2 atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında Setaram Labsys TGA/DTA cihazı ile incelendi.

Diferansiyal termal analiz (DTA)

Örneklerin termal bozunmaları, 0-600 °C sıcaklık aralığında ve $\text{N}_2(\text{g})$ atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında Setaram Labsys TGA/DTA cihazı ile incelendi.

Diferansiyel taramalı kalorimetresi (DSC)

Örneklerin termal geçişlerini incelemek amacıyla $N_2(g)$ atmosferinde $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızında, $0-600\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında Perkin Elmer Diamond DSC cihazı kullanıldı.

Dinamik mekanik analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz (DMA), maddeleri karakterize etmek için kullanılan bir tekniktir. Polimerin viskoelastik özelliklerini ortaya çıkarmada kullanılan yararlı bir metottur. İki yöntem kullanılır: Birincisi, serbest salınımın bozulması, diğeri ise zorlanmış salınımdır. Serbest salınım tekniği, örneğe kuvvet uygulama ve kuvvet kaldırıldıktan sonra örneğin salınmasına izin veren bir tekniktir. Zorlanmış salınım, örneğe güç uygulamasının sürekliliğini içerir. Salınım kuvveti madde örneğine uygulanır ve örnekteki son boşluklar ölçülür. Bu metot günümüzde en çok kullanılan yöntemdir. Analizde kullanılan örnekler katı yada eriyik halde olabilir.

Örnek uygulanan kuvvet altında dağılır. Bu sebeple örneğin sertliği ölçülür ve örneğin sertlik modülü hesaplanır. Dağılma esnasındaki süre uygulanan kuvvete oranlandığında, maddenin sönüm özellikleri bulunur. Zaman farkı açısız olarak faz farkı olarak alınır. Sönüm modülü tan delta olarak gösterilir.

Ko(ter)polimerlerin ve nanokompozitlerin DMA analizleri Perkin Elmer Pyris Diamond Dinamik Mekanik Analizör kullanarak ölçülmüştür. Bu cihazın kalibrasyonu ölçümlerden önce Clamp sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu analiz için polimer örnekleri toz şeklinde alüminyum oksitle karıştırılarak (%50) kullanılmıştır. DMA;

- Depolama modülü (E' onset),
- Kayıp modülü (E'' onset),

- Tan delta (E''/E'),
- Dinamik viskozite,
- Esneklik modülü gibi önemli parametrelerin belirlenen sıcaklıklarda (T) polimerlerin kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olan ilişkilerinin incelenmesi için ideal bir metottur.

^1H NMR spektrometresi

Örneklerin ^1H NMR spektrumları, DMSO- d_6 içerisinde 0,5 mg/10 mL derişiminde çözeltileri hazırlanarak 27 °C'da Bruker Avance DPX400 Model NMR Spektrometre kullanılarak alındı.

^{13}C NMR spektrometresi

Örneklerin ^{13}C NMR spektrumları, DMSO- d_6 içerisinde 0,5 mg/10 mL derişiminde çözeltileri hazırlanarak 27 °C'da Bruker Avance DPX400 Model NMR Spektrometre kullanılarak alındı.

Elementel analiz

Ko(ter)polimer bileşimi hakkında bilgi edinmek amacı ile örneklerin element analizi LECO, CHNS-932 Model element analizi cihazı ile yapıldı.

X-ışınları kırınımı (XRD)

Sentezlenen örneklerin toz X-ışını kırınımı analizleri $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15418$ nm) radyasyon kaynağı kullanılarak Rigaku Ultima IV X-ışını kırınım cihazı kullanılarak kaydedildi.

3.2. Kopolimerlerin Sentezi

N-Vinilimidazol (NVIM)- m_1 [veya metil metakrilat (MMA), 2-hidroksietil metakrilat (2-HEMA), 2-hidroksipropil metakrilat (2-HPMA)] ve maleik anhidrit (MA)- m_2 [veya sitrakonik anhidrit (CA)] kopolimerizasyonu iki farklı bölümde gerçekleştirilmiştir.

- 1. Bölümde, aynı oranlarda ($m_1:m_2= 1$) monomer kullanılarak 1,4-dioksan içerisinde, yüksek saflıktaki azot atmosferinde ve 65 °C'da 6, 12, 24 ve 48 saat süreyle gerçekleştirildi. Başlatıcı olarak 2,2-azobisisobütironitril (AIBN) kullanıldı [3].
- 2. Bölümde ise reaksiyon süresi 24 saat seçilip monomer oranları $m_1:m_2= 20:80, 40:60, 60:40, 80:20$ olarak değiştirilerek sentezler yüksek saflıktaki azot atmosferinde, 65 °C'da 1,4-dioksan ortamında ve başlatıcı olarak AIBN kullanılarak yapıldı.

1. bölümde; iki boyunlu boş balon geri soğutucuya takılarak 65 °C'daki manyetik ısıtıcı-karıştırıcı üzerinde bulunan gliserin banyosuna daldırıldı. Balondan 10 dakika azot gazı geçirilerek içerisinde oksijen uzaklaştırıldı. Bu süre sonunda 2,00 g MA (veya CA) monomeri ve ardından 10,00 mL 1,4-dioksan iki boyunlu cam balona alındı. MA (veya CA) monomeri 1,4-dioksanda çözüldükten sonra 2,00 mL NVIM monomeri ve 10,00 mL 1,4-dioksan ilave edildi. Daha sonra 0,02 g AIBN (başlatıcı olarak) ve 10,00 mL 1,4-dioksan daha ilave edildi. Ortamdan 15 dakika boyunca azot gazı geçirildikten sonra uygun reaksiyon sıcaklığı olan 65 °C'da polimerleşme reaksiyonu gerçekleştirildi. Polimerizasyonlar sonunda karışımlar behere alındı. Kopolimerler 80,00 mL metanol ile çöktürüldü. Polimerleşmeye katılmayan monomerleri uzaklaştırmak için kopolimerler iki kez sırasıyla 25,00 mL n-heksan ve 25,00 mL dietil eter ile yıkandı. Bu süre sonunda kopolimerler 3 gün 65 °C'da etüvde kurutuldu. Poli(NVIM-ard-MA) kopolimerinin sentez şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Poli(NVIM-*ard*-MA) kopolimerinin sentez şeması

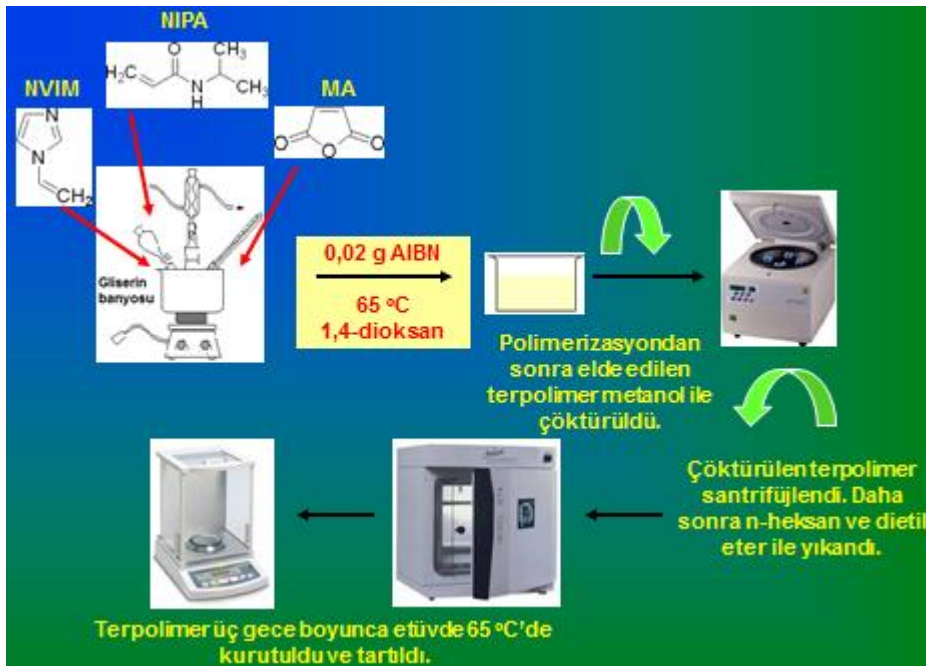
3.3. Terpolimerlerin Sentezi

N-Vinilimidazol (NVIM)- m_1 [veya metil metakrilat (MMA), 2-hidroksietil metakrilat (2-HEMA), 2-hidroksipropil metakrilat (2-HPMA)], maleik anhidrit (MA)- m_2 [veya sitrakonik anhidrit (CA)] ve *N*-izopropil akrilamid (NIPA)- m_3 terpolimerizasyonu iki farklı bölümde gerçekleştirilmiştir.

- 1. Bölümde, monomer oranları $m_1:m_2:m_3= 25:50:25$ alınarak 1,4-dioksan içerisinde, yüksek saflıktaki azot atmosferinde ve 65 °C'da 6, 12, 24 ve 48 saat süreyle gerçekleştirildi. Başlatıcı olarak AIBN kullanıldı [3].
- 2. Bölümde ise reaksiyon süresi 24 saat seçilip monomer oranları $m_1:m_2:m_3= 30:40:30, 50:25:25, 40:20:40, 25:25:50$ olarak değiştirilerek sentezler yüksek saflıktaki azot atmosferinde, 65 °C'da 1,4-dioksan ortamında ve başlatıcı olarak AIBN kullanılarak yapıldı.

1. Bölümde, iki boyunlu boş balon geri soğutucuya takılarak 65 °C'daki manyetik ısıtıcı-karıştırıcı üzerinde bulunan gliserin banyosuna daldırıldı.

Balondan 10 dakika azot gazı geçirilerek içerisinde oksijen uzaklaştırıldı. Bu süre sonunda 1. aşamada; 2,00 g MA (veya CA) monomeri ve ardından 10,00 mL 1,4-dioksan iki boyunlu cam balona alındı. 2. aşamada; MA (veya CA) monomeri 1,4-dioksanda çözüldükten sonra 1,00 mL NVIM monomeri ve 10,00 mL 1,4-dioksan ilave edildi. 3. aşamada; 1,00 g NIPA monomeri ve 1,4-dioksan ilave edildi. Son aşamada; 0,02 g AIBN ve 10,00 mL 1,4-dioksan daha ilave edildi. Polimerizasyonlar sonunda karışımlar behere alındı. Terpolimerler 80,00 mL metanol ile çöktürüldü. Polimerleşmeye katılmayan monomerleri uzaklaştırmak için terpolimerler iki kez sırasıyla 25,00 mL benzen ve 25,00 mL dietil eter ile yıkandı. Bu süre sonunda terpolimerler 3 gün 65 °C'da etüvde kurutuldu. Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA) terpolimerinin sentez şeması Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA) terpolimerinin sentez şeması

3.4. Kopolimerlerin ve Terpolimerlerin Poli(etilen imin) İle Makrokomplekslerinin Sentezi

Bölüm 3.2 ve 3.3'de sentez süresi sabit tutulup monomer oranı değiştirilerek sentezlenen kopolimerler ve terpolimerlerin belirli oranlarda poli(etilenimin) (PEI) ile makrokompleksleri sentezlendi.

Ko(ter)polimer:PEI oranı= 1,00:0,67, 1,00:1,00, 1,00:1,50 seçilerek iki boyunlu cam balona alındı. Aktivasyon ajanı [1-etil-3(3-dimetilaminopropil) karbodiimid (EDAC)] içeren 50,00 mL sulu çözelti hazırlanarak cam balona ilave edildi. 40 °C'da 5 saat süreyle reaksiyon gerçekleştirildi [17]. Karbodiimid aktivasyonu için 1,00 M HCl kullanılarak ortamın pH değeri 5'e ayarlanmıştır.

Polimerizasyon ortamı behere alınarak 70,00 mL metanol ile çöktürüldü. Sonra sırasıyla iki kez 30,00 mL n-heksan ve 30,00 mL dietil eter ile yıkandı. Bu süre sonunda makrokompleksler 2 gün 70 °C'da etüvde kurutuldu.

3.5. Poli(etilen glikol) ile Makrodallanmış Graft Kopolimerlerin Sentezi

Bölüm 3.2 ve 3.3'de sentez süresi sabit tutulup monomer oranı değiştirilerek sentezlenen kopolimer ve terpolimerlerin, poli(etilen glikol) (PEG) ile makrodallanmış graft kopolimerlerin sentezi, 1,4-dioksan ortamında yapıldı. Ko(ter)polimerlerdeki her MA (veya CA) birimine karşılık bir PEG birimi gelecek şekilde ko(ter)polimer:PEG oranı ayarlandı. Bu şekilde serbest karboksilik asit gruplarının sayısı yarıya indirilmeye çalışılmıştır. Ko(ter)polimerlerdeki MA (veya CA) mol miktarı (oranı) olarak, titrasyonla belirlenen miktar kullanılmıştır.

Ko(ter)polimerdeki titrasyon ile belirlenen MA (veya CA) mol miktarına karşılık aynı mol oranında PEG alınmış ve iki boyunlu balona konmuştur. Karışıma 20,00 mL 1,4-dioksan ilave edilerek 55 °C'da 3 saat süreyle

reaksiyon gerçekleştirildi [15]. Bu süre sonunda makradallanmış graft kopolimer 50,00 mL dieter ile çöktürüldü ve 2 gün 70 °C'da etüvde kurutuldu.

3.6. Poli(etilen oksit) ile Makrodallanmış Graft Kopolimerlerin Sentezi

Bölüm 3.2 ve 3.3'de sentez süresi sabit tutulup monomer oranı değiştirilerek sentezlenen kopolimer ve terpolimerlerin, poli(etilen oksit) (PEO) ile makrodallanmış graft kopolimerlerin sentezi, 1,4-dioksan ortamında yapıldı. Ko(ter)polimerlerdeki her MA birimine karşılık bir PEO birimi gelecek şekilde ko(ter)polimer:PEO oranı ayarlandı. Bu şekilde serbest karboksilik asit gruplarının sayısı yarıya indirilmeye çalışılmıştır. Ko(ter)polimerlerdeki MA mol miktarı (oranı) olarak, titrasyonla belirlenen miktar kullanılmıştır.

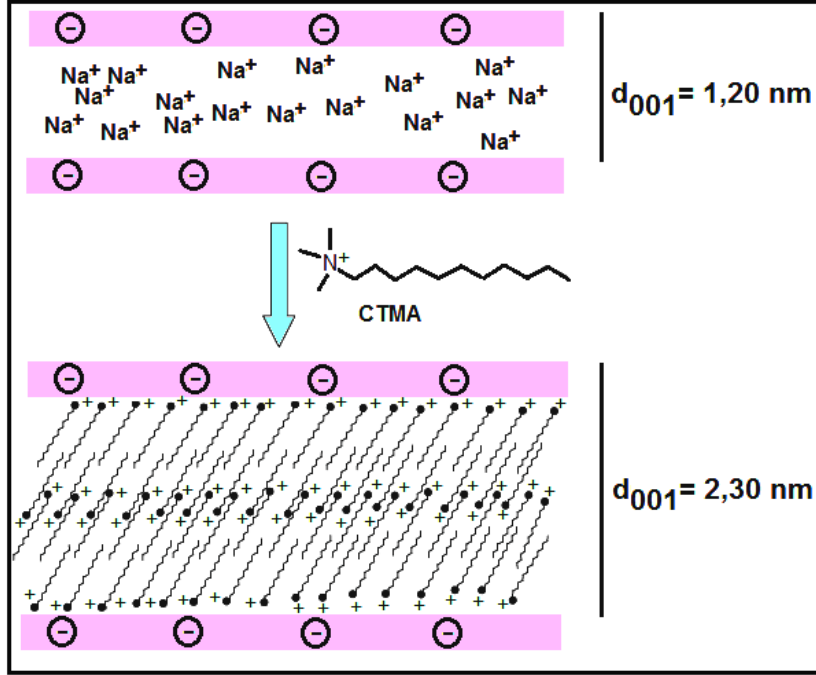
Ko(ter)polimerdeki titrasyon ile belirlenen MA (veya CA) mol miktarına karşılık aynı mol oranında PEO alınmış ve iki boyunlu balona konmuştur. Karışıma 20,00 mL 1,4-dioksan ilave edilerek 80 °C'da 8 saat süreyle reaksiyon gerçekleştirildi [15]. Bu süre sonunda makradallanmış graft kopolimer 50,00 mL dieter ile çöktürüldü ve 2 gün 70 °C'da etüvde kurutuldu.

3.7. Ko(Ter)polimer/Organo-Kil Nanokompozitlerinin Sentezi

3.7.1. Organo-sodyum-bentonit'in elde edilmesi

Sodyum-bentonit'in (Na-bentonit) tabakalar arasındaki katyonlarının katyon değişim prosesi ile setiltrimetilamonyum iyonu (CTMA⁺) kullanılarak yer değiştirme işlemi şu şekilde yapıldı: 250,00 mL deiyonize suda 3,00 g Na-bentonit 80 °C'da geri soğutucu altında 3 saat boyunca karıştırıldı. 1,320 g setiltrimetilamonyum bromürün (CTMAB) 120,00 mL sıcak deiyonize sudaki çözeltisi damlatma hunisi ile Na-bentonit süspansiyonuna damla damla ilave edildi. Karıştırma işlemi 24 saat boyunca devam etti. Bu süre sonunda karışım süzülüp fazla olan yüzey aktif maddeyi uzaklaştırmak için deiyonize su ile yıkandı. Süzüntü 0,15 M AgNO_{3(aq)} ile test edilip açık sarı AgBr çökeltisi

vermeyene kadar yıkama işlemine devam edildi. Elde edilen ürün 70 °C'da etüvde 48 saat kurutulduktan sonra havanda dövülüp 24 saat daha etüvde kurutuldu ve organo-Sodyum-bentonit (organo-Na-bentonit) elde edildi (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Organo-Na-bentonit'in elde edilişi

3.7.2. Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitinin sentezi

Ko(ter)polimerdeki monomer oranı sabit tutulup, organo-kil miktarı değiştirilerek ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitleri sentezlenmiştir. Ko(ter)polimer:organo-kil= 1:1, 2:3, 1:2 ve 1:4 olarak belirlenmiştir.

Kopolimer:organo-kil oranı 1:4 için sentez şu aşamalarla gerçekleştirildi: İki boyunlu cam balona 4,00 g organo-Na-bentonit ve 0,01 g AIBN 50 mL 1,4-dioksan içerisinde magnetik karıştırıcı ile 4 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımının sıcaklığı 65 °C'a getirildi. Sırasıyla 0,50 g *N*-vinilimidazol (NVIM) (veya MMA, 2-HEMA ve 2-HPMA) ve 0,50 g maleik anhidrit (MA) (veya CA)

çözelti ortamına eklendi. Reaksiyon 8 saat süreyle gerçekleştirildi. Süre sonunda karışım behere alındı ve 80,00 mL metanol ile çöktürüldü. Elde edilen nanokompozit sırasıyla 40,00 mL n-heksan ve 40,00 mL dietil eter ile yıkandı, 2 gün boyunca 70 °C'da etüvde kurutuldu [3].

Kopolimer:organo-kil oranı= 1:1, 2:3 ve 1:2 alınarak sentezler yukarıda anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir.

Terpolimer:organo-kil oranı 1:4 için sentez şu aşamalarla gerçekleştirildi: İki boyunlu cam balona 4,00 g organo-Na-bentonit ve 0,01 g AIBN 50 mL 1,4-dioksan içerisinde magnetik karıştırıcı ile 4 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımın sıcaklığı 65 °C'a getirildi. Sırasıyla 0,25 g *N*-vinilimidazol (NVIM) (veya MMA, 2-HEMA ve 2-HPMA), 0,25 g *N*-izopropil akrilamid (NIPA) ve 0,50 g maleik anhidrit (MA) (veya CA) çözelti ortamına eklendi. Reaksiyon 8 saat süreyle gerçekleştirildi. Süre sonunda karışım behere alındı ve 80,00 mL metanol ile çöktürüldü. Elde edilen nanokompozit sırasıyla 40,00 mL n-heksan ve 40,00 mL dietil eter ile yıkandı, 2 gün boyunca 70 °C'da etüvde kurutuldu [3].

Terpolimer:organo-kil oranı: 1:1, 1:2 ve 2:3 alınarak sentezler yukarıda anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir.

3.8. Çözünürlük Testleri

Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri, 25 °C'da DMSO, DMF, deiyonize su, diklormetan (CH₂Cl₂), metil etil keton (MEK) ortamlarında yapıldı.

Sentezlenen ko(ter)polimerlerin, makrokomplekslerin, makrodallanmış graft kopolimerlerin ve nanokompozitlerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri Çizelge 3.1-3.4'de verilmiştir.

Kullanılan çözücülerin özellikleri Bölüm 3.1.1'de verildi. Çizelgelerde'de, çözünenler için (+), çözünmeyenler için (-) ve kısmen çözünenler için (\pm) işaretleri kullanıldı.

Çizelge 3.1. Sentezlenen ko(ter)polimerlerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri

Ko(ter)polimerler	DMSO	DMF	Deiyonize su	CH ₂ Cl ₂	MEK
Poli(NVIM- <i>ard</i> -MA)	+	+	+	\pm	+
Poli(MMA- <i>ard</i> -MA)	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HEMA- <i>ard</i> -MA)	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HPMA- <i>ard</i> -MA)	+	+	+	\pm	+
Poli(NVIM- <i>ard</i> -CA)	+	+	+	\pm	+
Poli(MMA- <i>ard</i> -CA)	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HEMA- <i>ard</i> -CA)	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HPMA- <i>ard</i> -CA)	+	+	+	\pm	+
Poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HEMA- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HPMA- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)	+	+	+	\pm	+
Poli(NVIM- <i>ko</i> -CA- <i>ko</i> -NIPA)	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HEMA- <i>ko</i> -CA- <i>ko</i> -NIPA)	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HPMA- <i>ko</i> -CA- <i>ko</i> -NIPA)	+	+	+	\pm	+

Çizelge 3.2. Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri

Ko(ter)polimer/poli(etilen imin)	DMSO	DMF	Deiyonize su	CH ₂ Cl ₂	MEK
Poli(NVIM- <i>ard</i> -MA)/PEI	+	+	+	\pm	+
Poli(MMA- <i>ard</i> -MA)/PEI	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HEMA- <i>ard</i> -MA)/PEI	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HPMA- <i>ard</i> -MA)/PEI	+	+	+	\pm	+
Poli(NVIM- <i>ard</i> -CA)/PEI	+	+	+	\pm	+
Poli(MMA- <i>ard</i> -CA)/PEI	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HEMA- <i>ard</i> -CA)/PEI	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HPMA- <i>ard</i> -CA)/PEI	+	+	+	\pm	+
Poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)/PEI	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HEMA- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)/PEI	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HPMA- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)/PEI	+	+	+	\pm	+
Poli(NVIM- <i>ko</i> -CA- <i>ko</i> -NIPA)/PEI	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HEMA- <i>ko</i> -CA- <i>ko</i> -NIPA)/PEI	+	+	+	\pm	+
Poli(2-HPMA- <i>ko</i> -CA- <i>ko</i> -NIPA)/PEI	+	+	+	\pm	+

Çizelge 3.3. Sentezlenen makrodallanmış graft kopolimerlerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri

Sentezlenen Madde	DMSO	DMF	H ₂ O*	CH ₂ Cl ₂	MEK
Poli(NVIM-ard-MA)/PEG ^a	+	+	+	±	+
Poli(MMA-ard-MA)/PEG	+	+	+	±	+
Poli(2-HEMA-ard-MA)/PEG	+	+	+	±	+
Poli(2-HPMA-ard-MA)/PEG	+	+	+	±	+
Poli(NVIM-ard-CA)/PEG	+	+	+	±	+
Poli(MMA-ard-CA)/PEG	+	+	+	±	+
Poli(2-HEMA-ard-CA)/PEG	+	+	+	±	+
Poli(2-HPMA-ard-CA)/PEG	+	+	+	±	+
Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)/PEG	+	+	+	±	+
Poli(2-HEMA-ko-MA-ko-NIPA)/PEG	+	+	+	±	+
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)/PEG	+	+	+	±	+
Poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)/PEG	+	+	+	±	+
Poli(2-HEMA-ko-CA-ko-NIPA)/PEG	+	+	+	±	+
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)/PEG	+	+	+	±	+
Poli(NVIM-ard-MA)/PEO ^b	+	+	+	±	+
Poli(MMA-ard-MA)/PEO	+	+	+	±	+
Poli(2-HEMA-ard-MA)/PEO	+	+	+	±	+
Poli(2-HPMA-ard-MA)/PEO	+	+	+	±	+
Poli(NVIM-ard-CA)/PEO	+	+	+	±	+
Poli(MMA-ard-CA)/PEO	+	+	+	±	+
Poli(2-HEMA-ard-CA)/PEO	+	+	+	±	+
Poli(2-HPMA-ard-CA)/PEO	+	+	+	±	+
Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)/PEO	+	+	+	±	+
Poli(2-HEMA-ko-MA-ko-NIPA)/PEO	+	+	+	±	+
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)/PEO	+	+	+	±	+
Poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)/PEO	+	+	+	±	+
Poli(2-HEMA-ko-CA-ko-NIPA)/PEO	+	+	+	±	+
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)/PEO	+	+	+	±	+

*Deiyonize su

^aPoli(etilen glikol)

^bPoli(etilen oksit)

Çizelge 3.4. Sentezlenen nanokompozitlerin çözünürlükleri

Sentezlenen Madde	DMSO	DMF	CH ₂ Cl ₂	MEK
Poli(NVIM-ard-MA)/ONB	+	+	±	+
Poli(MMA-ard-MA)/ONB	+	+	±	+
Poli(2-HEMA-ard-MA)/ONB	+	+	±	+
Poli(2-HPMA-ard-MA)/ONB	+	+	±	+
Poli(NVIM-ard-CA)/ONB	+	+	±	+
Poli(MMA-ard-CA)/ONB	+	+	±	+
Poli(2-HEMA-ard-CA)/ONB	+	+	±	+
Poli(2-HPMA-ard-CA)/ONB	+	+	±	+
Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)/ONB	+	+	±	+
Poli(2-HEMA-ko-MA-ko-NIPA)/ONB	+	+	±	+
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)/ONB	+	+	±	+
Poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)/ONB	+	+	±	+
Poli(2-HEMA-ko-CA-ko-NIPA)/ONB	+	+	±	+
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)/ONB	+	+	±	+

3.9. Polimer Kompozisyonunun Belirlenmesi

Sentezlenen kopolimerlerin ve terpolimerlerin monomer oranları elementel analiz, ^1H NMR spektrumlarından, FTIR spektrumlarından ve karboksilik asit gruplarının titrasyonundan elde edilen verilerden yararlanılarak hesaplanabilmektedir.

3.9.1. Azot içeren kopolimerlerin kompozisyonlarının elementel analiz ile belirlenmesi

Sentezlenen kopolimerlerin C, H, ve N içerikleri CHNS-932 model LECO Elementel Analiz cihazı kullanılarak belirlendi. NVIM ve MA monomer birimlerinin mol oranları elementel analiz verileri sonucu elde edilen N içeriği ile aşağıdaki Eş. 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır [20].

$$m_1 = M_2 / \{(A_N / B) - \Delta M / 100\} \quad (3.2)$$

Eşitlikte m_1 , NVIM'in mol oranı; M_2 , MA'nın molekül kütlesi; A_N , Azot'un atom kütlesi; B ise kopolimerlerdeki % azot içeriğidir.

$\Delta M = M_1 - M_2$ (M_1 , NVIM'in molekül kütlesidir). $m_1 + m_2 = 1$ ($m_2 = \text{MA'nın mol oranı}$).

Poli(NVIM-*ard*-CA) kopolimerinin monomer mol yüzdeleri de yukarıda anlatıldığı gibi hesaplanmıştır.

3.9.2. Kopolimer kompozisyonunun ^1H NMR spektrumu ile belirlenmesi

Sentezlenen kopolimerlerin monomer oranları bilinen NMR [20] metodu ile tayin edilebilir. ^1H NMR spektrumundaki NVIM, MMA, 2-HEMA ve 2-HPMA'ya ait grupların integrallerinden yararlanılır. Örnek olarak poli(NVIM-*ard*-

MA)'nın ^1H NMR spektrumdaki veriler kullanılarak monomer birimleri (m_1 ve m_2) aşağıdaki Eş. 3.3 ve 3.4 ile hesaplanabilir.

$$Am_1 \text{ (imidazol halkasının CH grubu)} / A_{\text{toplam}} = n_1 m_1 / (a_1 m_1 + b_2 m_2) \quad (3.3)$$

$$Am_2 \text{ (Anhidrit birimlerinin CH grubu)} / A_{\text{toplam}} = n_2 m_2 / (a_1 m_1 + b_2 m_2) \quad (3.4)$$

Eşitliklerde A_{toplam} , kopolimerdeki karbon atomlarının toplam alanı; n_1 ve n_2 monomerlerin fonksiyonel gruplarındaki proton(ların) sayıları; a ve b monomer birimlerindeki protonların sayılarıdır.

Eş. 3.3 ve 3.4 yeniden düzenlenirse aşağıdaki Eş. 3.5 elde edilir.

$$\begin{aligned} m_1/m_2 = n_2 Am_1 \text{ (halkanın veya zincirin CH grubu-CH)} / n_1 Am_2 \\ \text{(Anhidrit birimlerinin CH grubu)} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Diğer kopolimerlerin kompozisyonları bu şekilde hesaplanmıştır.

3.9.3. Kopolimer kompozisyonunun FTIR spektrumu ile belirlenmesi

Sentezlenen kopolimerlerin NVIM (veya MMA, 2-HEMA ve 2-HPMA) ve MA (veya CA) içeriği FTIR spektrumları ile karakterize edilebilmektedir [21]. Poli(NVIM-*ard*-MA) kopolimerinin kompozisyonu şu veriler kullanılarak hesaplanabilir: 654 cm^{-1} 'deki band (NVIM birimlerindeki imidazol halkası için), 1780 cm^{-1} 'deki band (MA biriminin anhidrit gruplarındaki C=O gerilme bandı) ve standart band olarak 1416 cm^{-1} 'de en az değişen absorpsiyon bandıdır. Kopolimerdeki monomer birimlerinin molar oranları (m_1 ve m_2) aşağıdaki Eş. 3.6 ve 3.7 ile hesaplanabilir.

$$m_1 = [(\Delta A^{654}/M_1) / (\Delta A^{654}/M_1 + \Delta A^{1780}/M_2)] \times 100 \quad (3.6)$$

$$m_2 = [(\Delta A^{1780}/M_2) / (\Delta A^{654}/M_1 + \Delta A^{1780}/M_2)] \times 100 \quad (3.7)$$

Eşitlikteki M_1 ve M_2 sırasıyla NVIM ve MA monomerlerin mol kütleleridir.

$m_1/m_2 = (\Delta A^{654}/M_1)/(\Delta A^{1780}/M_2)$ dir. $\Delta A = A^i/A^{1416}$ (standart band)
(ΔA^i , standart bandın en az değişen absorpsiyon banda oranıdır)

Diğer kopolimerlerin kompozisyonları da bu şekilde belirlenmiştir.

3.9.4. Azot içeren terpolimerlerin kompozisyonlarının elementel analiz ile belirlenmesi

Sentezlenen terpolimerlerin C, H, ve N içerikleri CHNS-932 model LECO Elementel Analiz cihazı kullanılarak belirlendi. NVIM, MA ve NIPA monomer birimlerinin mol oranları elementel analiz verileri sonucu elde edilen N içeriği ile aşağıdaki Eş. 3.8 kullanılarak hesaplanmıştır [20].

$$m_1 = M_2 / \{(A_N / B) - \Delta M / 100\} \quad (3.8)$$

Eşitlikte m_1 , NIPA'nın mol oranı; M_2 , NIPA-*alt*-MA'nın molekül kütlesi; A_N , Azot'un atom kütlesi; B ise terpolimerlerdeki % azot içeriğidir.

$\Delta M = M_1 - M_2$ (M_1 , NIPA'nın molekül kütlesidir). $m_1 + m_2 = 1$ ($m_2 =$ NVIM-*alt*-MA'nın mol oranı).

Poli(NVIM-*ko*-CA-*ko*-NIPA) terpolimerinin monomer mol yüzdeleri de yukarıda anlatıldığı gibi hesaplanmıştır.

3.9.5. Terpolimer kompozisyonunun ^1H NMR spektrumu ile belirlenmesi

Sentezlenen kopolimerlerin monomer oranları bilinen NMR [20] metodu ile tayin edilebilir. ^1H NMR spektrumundaki NVIM, NIPA, MMA, 2-HEMA ve 2-HPMA' ya ait grupların integrallerinden yararlanılır. Örnek olarak poli(NVIM-

ko-MA-*ko*-NIPA)'nın ^1H NMR spektrumdaki veriler kullanılarak monomer birimleri (m_1 , m_2 ve m_3) aşağıdaki Eş. 3.9-3.11 ile hesaplanabilir.

$$Am_1 \text{ (imidazol halkasının CH grubu)} / A_{\text{toplam}} = n_1 m_1 / (am_1 + bm_2 + cm_3) \quad (3.9)$$

$$Am_2 \text{ (Anhidrit birimlerinin CH grubu)} / A_{\text{toplam}} = n_2 m_2 / (am_1 + bm_2 + cm_3) \quad (3.10)$$

$$Am_3 \text{ (İzopropil birimlerinin CH grubu)} / A_{\text{toplam}} = n_3 m_3 / (am_1 + bm_2 + cm_3) \quad (3.11)$$

Eşitliklerde A_{toplam} , kopolimerdeki karbon atomlarının toplam alanı; n_1 , n_2 ve n_3 monomerlerin fonksiyonel gruplarındaki proton(ların) sayıları; a , b ve c monomer birimlerindeki protonların sayılarıdır.

Eş. 3.9-3.11 yeniden düzenlenirse aşağıdaki Eş. 3.12-3.14 elde edilir.

$$m_1 / m_3 = n_3 Am_1(\text{CH}) / n_1 Am_3(\text{CH}) \quad (3.12)$$

$$m_2 / m_3 = n_3 Am_2(\text{CH}) / n_2 Am_3(\text{CH}) \quad (3.13)$$

$$m_1 + m_2 / m_3 = n_3 [Am_1(\text{CH}) + Am_2(\text{CH})] / (n_1 + n_2) Am_3(\text{CH}) \quad (3.14)$$

Diğer terpolimerlerin kompozisyonları da bu şekilde hesaplanmıştır.

3.9.6. Terpolimer kompozisyonunun FTIR spektrumu ile belirlenmesi

Sentezlenen terpolimerlerin NVIM (veya NIPA, MMA, 2-HEMA ve 2-HPMA) ve MA (veya CA) içeriği FTIR spektrumları ile karakterize edilebilmektedir [21]. Terpolimer kompozisyonu şu veriler kullanılarak hesaplanabilir: 654 cm^{-1} 'deki band (NVIM birimlerindeki imidazol halkası için), 1780 cm^{-1} 'deki band (MA biriminin anhidrit gruplarındaki C=O gerilme bandı), 2971 cm^{-1} 'deki band (izopropil gruplarının CH gerilme bandı) ve standart band olarak 1416 cm^{-1}

¹'de en az değişen absorpsiyon bandıdır. Terpolimerdeki monomer birimlerinin molar oranları (m_1 , m_2 ve m_3) aşağıdaki Eş. 3.15-3.17 ile hesaplanabilir.

$$m_1 = \frac{\Delta A^{654} / M_1}{\Delta A^{654} / M_1 + \Delta A^{1780} / M_2 + \Delta A^{2971} / M_3} \times 100 \quad (3.15)$$

$$m_2 = \frac{\Delta A^{1780} / M_2}{\Delta A^{654} / M_1 + \Delta A^{1780} / M_2 + \Delta A^{2971} / M_3} \times 100 \quad (3.16)$$

$$m_3 = \frac{\Delta A^{2971} / M_3}{\Delta A^{654} / M_1 + \Delta A^{1780} / M_2 + \Delta A^{2971} / M_3} \times 100 \quad (3.17)$$

Eşitlikteki M_1 , M_2 ve M_3 sırasıyla NVIM, MA ve NIPA monomerlerin mol kütleleridir.

(ΔA^i , standart bandın en az değişen absorpsiyon banda oranıdır).

Diğer terpolimerlerin kompozisyonları da bu şekilde belirlenmiştir.

3.9.7 Kopolimer ve terpolimer kompozisyonunun asit sayısı tayini ile belirlenmesi

Kopolimer ve terpolimer iğeriğindeki asit gruplarının sayısını, dolayısıyla maleik anhidrit veya sitrakonik anhidrit mol sayısını ve ko(ter)polimer kompozisyonunu belirlemek için geri titrasyon yöntemi kullanılmıştır.

Bu yöntemde kopolimer ve terpolimerlerden 0,20 g alındı ve uygun çözücü'de (DMSO) magnetik karıştırıcı ile çözüldü. Çözelti içerisine 1-2 damla saf su ilave edilerek çözeltideki tüm MA ve CA birimlerinin karboksilik asite dönüşmesi sağlandı. Ardından titrasyon çözeltisine %1'lik indikatör fenolftalein-metanol çözeltisinden 1-2 damla ilave edildi ve titrasyona geçildi.

Titrant olarak 0,10 M KOH/H₂O çözeltisinden kullanıldı. Saydam olan çözelti renginin pembeye dönüşmesi tamamlandığında ilave edilen titrant hacmi belirlendi. Titrant hacminin belirlenmesiyle 1,00 g kopolimer ve terpolimerdeki mg KOH miktarı bulundu. Asit sayısı (mg KOH/g) aşağıdaki Eş. 3.18 ile hesaplanmıştır.

$$A.S. (mg KOH/g) = M_{w(KOH)} \times (N_{w(KOH)} \times V_{(KOH)}) / m \quad (3.18)$$

Eşitlikteki; $M_{w(KOH)}$ potasyum hidroksitin mol kütlesi (56,10 g/mol), $N_{w(KOH)}$ titrant normalitesi, $V_{(KOH)}$ harcanan titrant miktarı (mL) ve m kopolimer veya terpolimer örneğinin kütlesidir (g) [27]. Çizelge 3.5'de ko(ter)polimerler ve asit sayıları (mg KOH/g) verilmiştir.

Çizelge 3.5. Ko(ter)polimerlerdeki asit sayısı (mg KOH/g)

Ko(Ter)polimerler	Asit sayısı (mg KOH/g)
Poli(NVIM-ard-MA)	565
Poli(MMA-ard-MA)	491
Poli(2-HEMA-ard-MA)	393
Poli(2-HPMA-ard-MA)	356
Poli(NVIM-ard-CA)	560
Poli(MMA-ard-CA)	480
Poli(2-HEMA-ard-CA)	377
Poli(2-HPMA-ard-CA)	349
Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)	180
Poli(MMA-ko-MA-ko-NIPA)	178
Poli(2-HEMA-ko-MA-ko-NIPA)	155
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)	133
Poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)	174
Poli(MMA-ko-CA-ko-NIPA)	179
Poli(2-HEMA-ko-CA-ko-NIPA)	158
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)	122

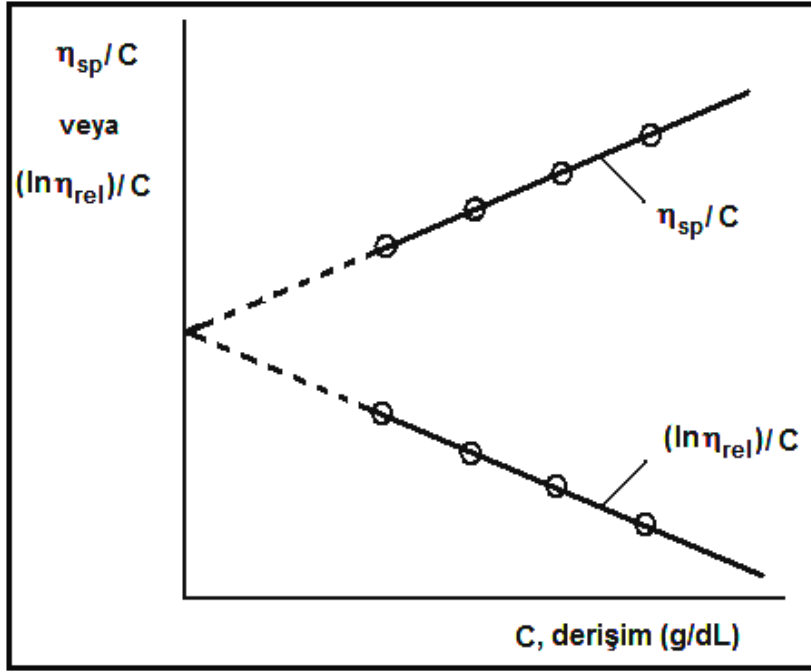
3.10. Viskozite Ölçümleri

Viskozite ölçümlerinin belirlenmesi amacıyla ko(ter)polimerlerin, makrokomplekslerin, makrodallanmış graft kopolimer ve terpolimerlerin 0,44-1,00 g/dL arasında beş ayrı derişimde metil etil keton (MEK) içinde çözeltileri hazırlandı. Spesifik viskozite (η_s) ve rölatif viskoziteyi (η_r) belirlemek amacıyla polimer çözeltilerinin ve saf çözücünün (MEK) 25 °C'daki akış süreleri (t ve t_0), Ubbelohde viskozimetresi ile ikişer defa ölçüldü. Resim 3.2'de viskozimetrik ölçümlerin yapıldığı deney düzeneği gösterilmiştir.



Resim 3.2. Viskozimetrik ölçümlerin yapıldığı deney düzeneği

Farklı derişim (C) değerlerindeki çözeltilerin, viskozimetredeki akış süreleri (t) bulunup bu değer in saf çözücünün akış süresine (t_0) oranı ile önce rölatif viskozite (η_{rel}) değeri sonra spesifik viskozite (η_{sp}) belirlendi. C ye karşı η_{sp}/C ve $(\ln \eta_{rel})/C$ grafiğe geçirildiğinde lineer regresyon ile elde edilen doğruların y eksenini kestiği nokta intrinsik viskozite $[\eta]$ değeri olarak verildi (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. η_{sp}/C ve $(\ln\eta_{rel})/C$ değerlerinin derişim ile değişimi

3.11. Kristal Düzlemleri Arasındaki Uzaklıkların ve Kristal Oranlarının Hesaplanması

Ko(ter)polimerlerin, makrokompleslerin, makrodallanmış graft kopolimerlerin ve nanokompozitlerin X-ışını kırınım sonuçlarından tabakalar arasındaki uzaklıklar (d_{001}) Bragg Eşitliği'nden (Eş. 3.19) ve kristal oranları (X_c) Eş. 3.20'den hesaplanacaktır.

$$n\lambda = 2d_{001} \sin\theta \quad (3.19)$$

Burada, λ , X-ışınının dalga boyu; d_{001} , kristal düzlemler arasındaki uzaklık; n , bir tam sayı ve θ geliş açısıdır.

$$X_c = \frac{\int_0^\infty S^2 I_c(s) dS}{\int_0^\infty S^2 I(s) dS} \quad (3.20)$$

Burada S karşılıklı latis vektörüdür. θ , gelen X-ışınından saçılan ışınların sapma açısı; λ , X-ışınının dalga boyu; $I(s)$, amorf ve kristalin bölgeleri içeren örnekte saçılan X-ışını şiddeti ve $I_c(s)$ sadece kristalin bölgeden saçılan X-ışını şiddetidir [3, 29].

Sentezlenen tüm maddelerin kristal oranları aşağıda verilen Eş. 3.21 ile hesaplanmıştır.

$$X_k = \frac{I_k}{I_k + I_a} \quad (3.21)$$

Eşitlikte, X_k , polimerlerdeki kristal oranı; I_k , kristal bölgelerin alanı; I_a , amorf bölgelerin alanıdır.

3.12. Sentezlenen Maddelerin Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi

Sentezlenen maddelerin antimikrobiyal aktivite çalışmaları iki farklı uygulama olan *Kuyu Difüzyon Yöntemi* ve *Minimum İnhibe Edici Derişimin (MİK)* belirlenmesi ile yapıldı. Antimikrobiyal aktivitelerin incelenmesinde aşağıda verilen patojen bakteriler, mayalar ve standart maddeler kullanılmıştır.

3.12.1 Mikroorganizmalar

Sentezlenen bileşiklerin antibakteriyal etkilerini incelemek üzere; patojen gram-pozitif bakterilerden *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* ve *Streptococcus faecalis* ile patojen gram-negatif bakterilerden *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* ve *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella sonnei*, *Salmonella typhi* ve *Salmonella paratyphi* ve antifungal etkilerini incelemek üzere *Candida albicans* ve *Saccharomyces cerevisiae* kullanılmıştır.

- Patojen gram-pozitif bakteriler

Staphylococcus aureus

Staphylococcus aureus, *Micrococaceae* familyasından kök şeklinde bir bakteridir. Gram-pozitif, sporsuz, hareketsiz ve kapsülsüzdür [110]. Doğada oldukça yaygın olarak tozda, toprakta, eşya üzerinde, insan ve hayvan derisinde ve ağızda bulunur. Oksijenli ortamda (aerob), belli miktarda oksijenli (mikroaerofil) ve tamamen oksijensiz ortamda üreyebilirler. Optimal olarak 37 °C'da ve pH 7,4'te ürerler. Oldukça dayanıklıdır, diğer bakterilerin çoğu 60 °C'da 30 dakika bekletilmekle öldükleri halde stafilokoklar bir saat sonra bile canlı kalabilirler (Resim 3.3) [114]. *Staphylococcus aureus*'ün neden olduğu hastalıklar; abseler, sikozis, kan çıbanı, panaris, hidradenit, blefarit (göz kapağı iltihabı), hordeolum (arpacık), farenjit, endokardit, perikardit, menejit, sinüzit ve besin zehirlenmesidir. Tedavisinde yüksek dozda *Penisilin* ve *Ofloksazin* kullanılmaktadır.

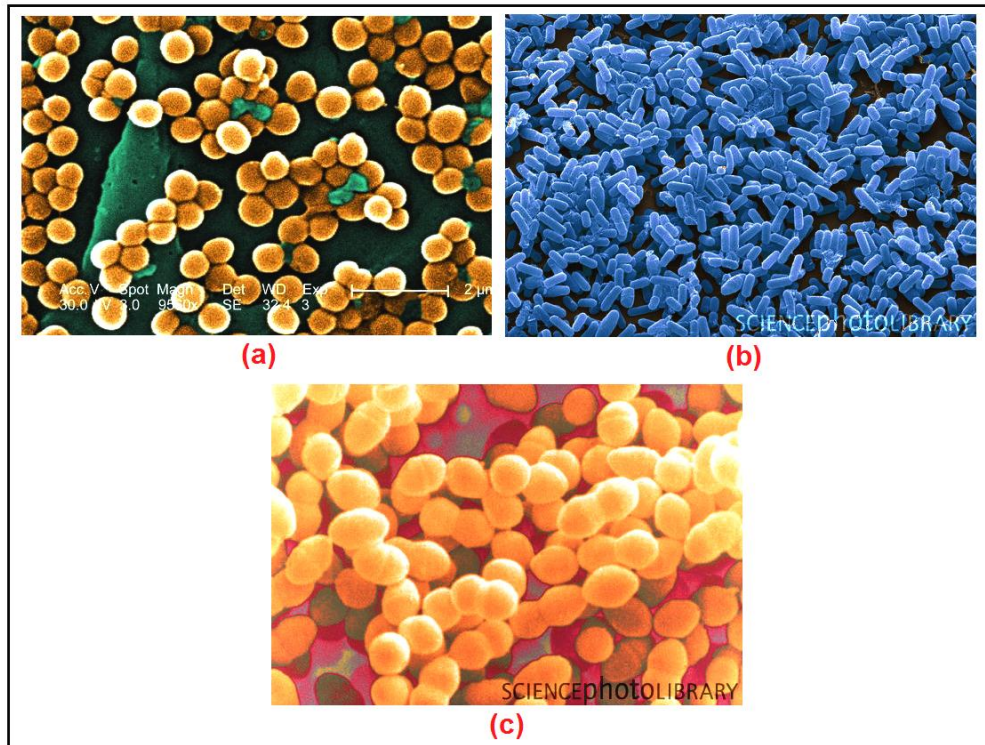
Bacillus subtilis

Sporları çok yaygın olup toz, toprak, gübre, bitki ve hayvanlar ile süt ve sularda bulunan bu bakteri, çomakçık şeklindedir (Resim 3.3) [110]. Gram-pozitif olan bu bakteri hareketli olup kapsülü yoktur. Aerob olan *Bacillus subtilis* adi besiyerinde ve oda ısısında üreyebilirler. Bakteri saprofit olmakla birlikte doğrudan doğruya doku ve özellikle göz çevresine girmesi sonucunda panoftalmi, iridosiklit gibi göz yanılıgıları meydana getirebilir. Tedavide *Penisilin G*, *Ampisilin*, *Metisilin* ve *sefalotin* kullanılmaktadır [115].

Streptococcus faecalis

Streptococcaceae familyasından olan *Streptococcus faecalis*, yuvarlak ve kısa zincirler şeklindedir (Resim 3.3). Sporsuz ve hareketsizlerdir. Gram-pozitif bakterilerdir. Anaerob bakteriler olup optimal üreme ısıları 37 °C'dur.

İnsan ve bazı hayvanların bağırsak, ağız ve bazen deri normal florasında bulunurlar. Uygun koşullarda insanlarda çeşitli hastalıklara yol açabilirler. Enfeksiyonları: endokardit, idrar yolları enfeksiyonları, yara, kolesistit, nadiren menenjit, hastane kaynaklı pnömoni ve septimesidir. Tedavide *Penisilin* kullanılmaktadır [110, 116].



Resim 3.3. (a) *Staphylococcus aureus*, (b) *Bacillus subtilis* ve (c) *Streptococcus faecalis* gram-pozitif bakterilerinin renkli SEM mikrografları (x5 000 büyütme) [114-116]

- Patojen gram-negatif bakteriler

Escherichia coli

Enterobacteriaceae familyasından olan *Escherichia coli*, çomakçık şeklindedir (Resim 3.4) [110]. Genellikle hareketli olmakla birlikte hareketleri yavaştır. Gram-negatif bakterilerdir ve etrafında kapsül bulunmaktadır. Anaerob bakteriler olup optimal üreme ısıları 37 °C'dur. *Escherichia Coli*,

normal bağırsak florasında bulunur ve burada diğer flora bakterileri ve organizma ile bir denge halinde kaldığı sürece hastalık yapmaz. Bu denge bozulduğu anda ortaya çıkabilecek enfeksiyonlar; sistit, septisemi, endokardit, yaşlılarda ve çocuklarda epidemik diyaredir. Koli basilinin oluşturduğu hastalıklarda *Ampisilin*, *Polimiksinler*, *Sülfonamidler*, *Aminoglikozitler* ve *Ofloksazin*'den yararlanılmaktadır [117].

Klebsiella pneumoniae

Klebsielleae familyasından olan *Klebsiella pneumoniae*; hareketsiz, sprosuz genellikle kapsüllü gram-negatif ve kısa zincir oluşturan çomakçıklardır (Resim 3.4). İnsan ve hayvan bağırsak florasında *Escherichia coli*'ye göre çok daha az yoğunlukta bulunmaktadır. Optimal 37 °C'da ve pH 7'de ürerler. Ayrıca insanların % 5'nin bağırsak ve üst solunum florasında bulunurlar. Bakteriyel pnömonilerin yaklaşık %2'si *Klebsiella pneumoniae* tarafından meydana getirilir. İdrar yolları enfeksiyonlarına neden olurlar. Bu bakterinin oluşturduğu hastalıklarda, son zamanlarda betalaktaminlerden *Azlocillin* ve *Piperacillin* ile tedavi sağlanmaktadır [110, 118].

Pseudomonas aeruginosa

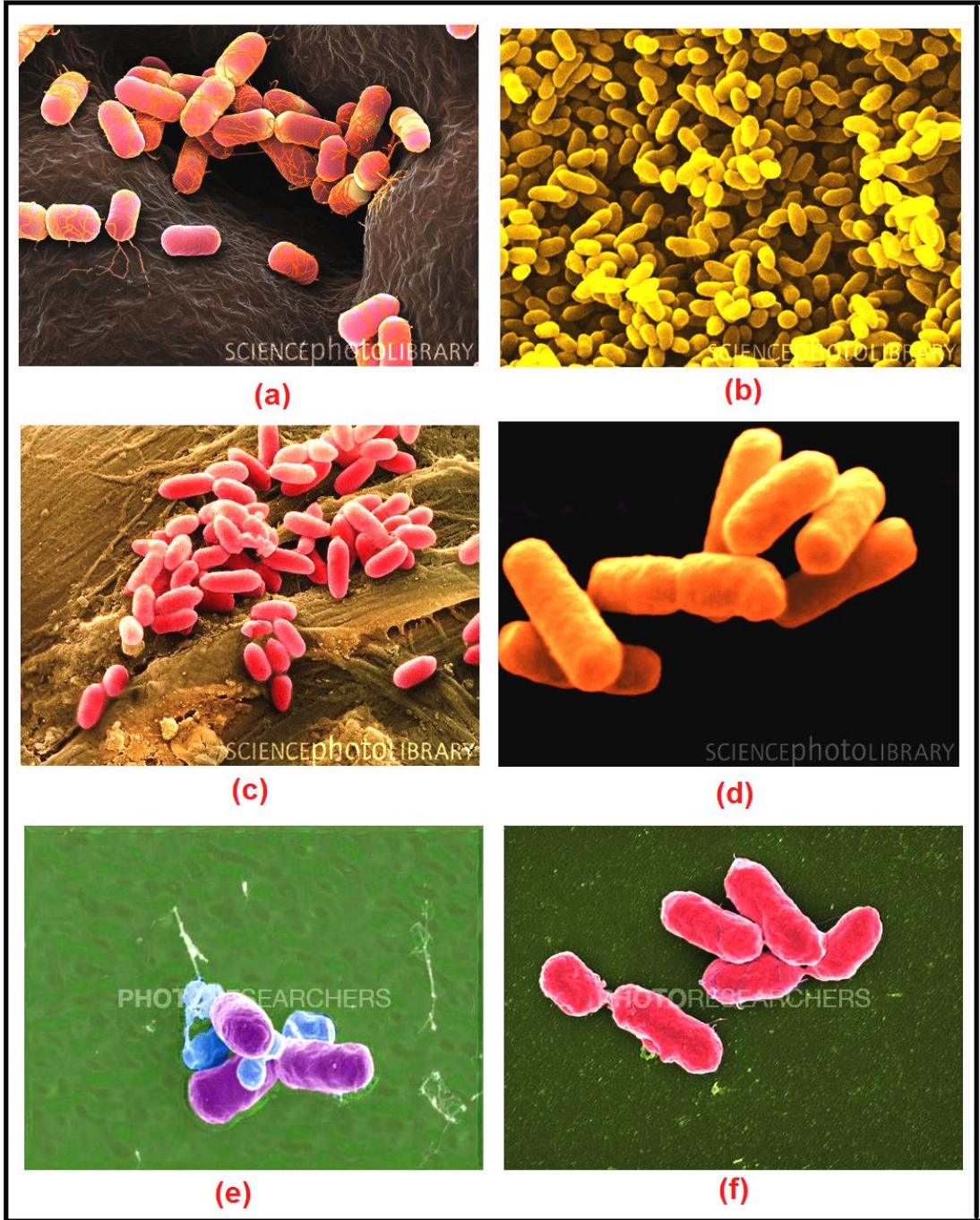
Pseudomonadaceae familyasından olan *Pseudomonas aeruginosa*; aerob, hareketli, sprosuz, kapsülsüz çomakçıklardır (Resim 3.4) [110]. Gram-negatif olan bu bakteriler, besiyerlerinde kolaylıkla optimal 30-37 °C'da ve hafif alkali ortamda kolayca ürerler. Isıya dayanıksızdırlar. Doğada yaygın olarak sulara, toprakta, insan ve memeli hayvanların bağırsağında bulunabilen *Pseudomonas Aeruginosa*'nın neden olduğu hastalıklar; sepsis, sistit, menenjit, konjunktivit, keratit, bronşittir. Tedavide en çok *Gentamicin* (özellikle idrar yolları enfeksiyonları), *Karbenisilin*, *Azlosilin*, *Mezlosilin*, *Tikarsilin*, *Piperasilin*, *Tobramisin* ve *Polimiksin*'dir [119].

Shigella sonnei

Enterobacteriaceae familyasından olan *Shigella sonnei*, gram-negatif, çomakçık, hareketsiz, sporsuz ve insanlarda basilli dizanteri hastalığını meydana getiren bakterilerdir (Resim 3.4). Optimum 37 °C'da ürerler. Bu bakteriler kalın bağırsakta mukoza epiteli içine girip çoğalarak mukozada yayılırlar. Tedavide *Ampisilin* gibi antibiyotikler kullanılır [110, 120].

Salmonella typhi ve *Salmonella paratyphi*

Salmonella typhi ve *Salmonella paratyphi*, sporsuz ve kapsülsüz bakterilerdir (Resim 3.4). Optimum 37 °C'da ürerler. Tüm salmonella enfeksiyonlarında bakterilerin giriş kapısı ağız-mide-bağırsak yoludur. Tifo, paratifo, sepsis, organlardaki abselere neden olurlar. Tifodan korunmak için bu bakterilerin ölü hallerinden hazırlanan aşılar kullanılır. Tedavide ise *Ampisilin* ve *Kloramfenikol* kullanılır [110, 121, 122].



Resim 3.4. (a) *Escherichia coli*, (b) *Klebsiella pneumoniae*, (c) *Pseudomonas aeruginosa*, (d) *Shigella sonnei*, (e) *Salmonella typhi* ve (f) *Salmonella paratyphi* gram-negatif bakterilerinin renkli SEM mikrografları (x5 000 büyütme) [117-122]

- Mayalar

Candida albicans

Candida Albicans mayaya benzeyen, oval şeklinde bir mantardır ve tomurcuklanma gösterir (Resim 3.5). Solunum sistemi, sindirim sistemi ve kadınların genital sistemi mukozalarının normal florasında bulunur. Buralarda veya diğer bölgelerde, patolojik şartlar sonucu bulunabilirler ve nadiren de sistematik, ilerleyici bir hastalık yaparlar. Ağızda pamukçuk, deride kızarıklık, sulanma ve kesecikler, ellerde şişlikler, tırnaklarda kalınlaşmalar ve oluklar meydana getirirler. Tedavide *Amfoterisin B*, *Ketokonazol*, *Flukonazol*, ağızdaki pamukçuklar için %1'lik jansiyan moru, vajinit için *p*-hidroksibenzoik asit esterleri ya da sodyum propiyonat kullanılmaktadır [123].



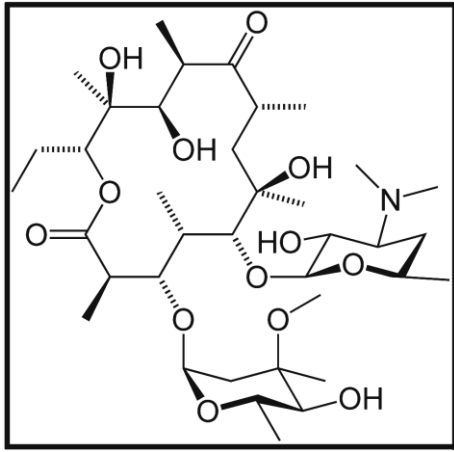
Resim 3.5. *Candida albicans* mayasının renkli SEM mikrografı (x5 000 büyütme) [123]

3.12.2. Standart madde olarak kullanılan ilaçlar

Standart madde olarak kullanılan ilaçların seçiminde, sentezlenen maddelerin yapıları, antibiyotiklerin etki ettiği patojen bakteriler ve antifungal ilaçların etki ettiği mayalar dikkate alınmıştır (Şekil 3.5-3.9).

Eritromicin

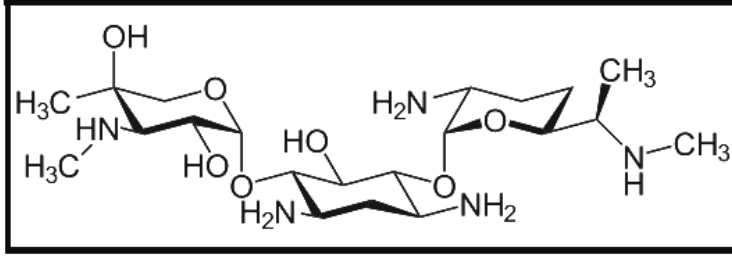
Eritromicin bir makrolit antibiyotiktir. Antimikrobik spektrumu *Penisilin*'e benzediği için, çoğunlukla penisilin alerjisi olan bireylerde kullanılır. *Eritromicin*'in en yaygın kullanım alanı cilt, yumuşak dokular, ağız ve solunum yollarında gram-pozitif bakterilerin yaptığı hafif ve orta derecedeki enfeksiyonlardır. Ayrıca akut sinüzit, akne, difteri, pnömoni, boğmaca gibi enfeksiyonlarda en tercih edilen ilaçtır (Şekil 3.5) [124].



Şekil 3.5. *Eritromicin* ilacının kimyasal yapısı [124]

Gentamicin

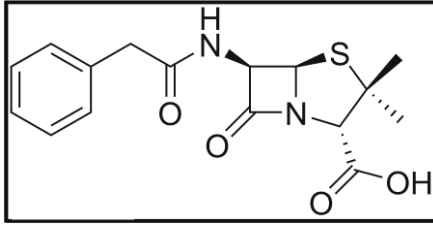
Gentamicin, aminoglikozit türü bir antibiyotiktir. Birçok bakteriyel enfeksiyonların ve bir kısım gram-negatif bakterilerin sebep olduğu enfeksiyonlarda tedavi edici olarak kullanılır. Bu ilaç; *Neisseria gonorrhoeae*, *Neisseria meningitidis* veya *Legionella pneumophila*'nın sebep olduğu bakteriyel enfeksiyonlarda kullanılmazlar. Bu ilacın toksisitesi sebebiyle genellikle daha az toksik diğer antibiyotiklere cevap vermeyen ağır komplikasyonlu enfeksiyonların tedavisi için kullanılır. Kullanış yerleri, gram-negatif bakterilere bağlı olarak karın-içi ve pelvis-içi organlarda, akciğerlerde, kemik ve yumuşak dokularda gelişen enfeksiyonların veya komplikasyonlu idrar yolu enfeksiyonların tedavisidir (Şekil 3.6) [125].



Şekil 3.6. *Gentamicin* ilacının kimyasal yapısı [125]

Penicilin G

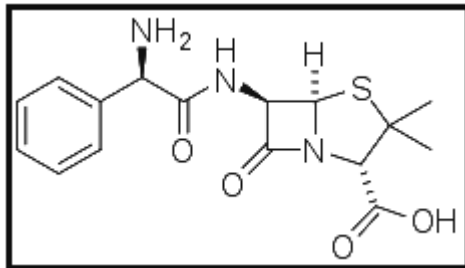
Penicilin G, bir beta-laktam antibiyotığıdır. Güçlü bakterisid etkisinin yanı sıra toksisitesi nisbeten düşüktür. Gram-pozitif *coccus* ve Gram-negatif *bacil*'lere karşı etkilidir (Şekil 3.7) [126].



Şekil 3.7. *Penicilin G* ilacının kimyasal yapısı [126]

Ampisilin

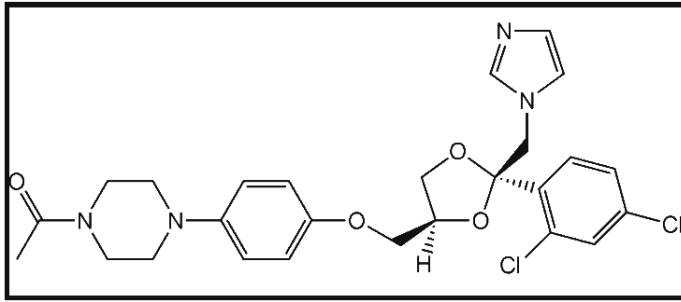
Ampisilin, bir beta-laktam antibiyotığıdır. Güçlü bakterisid etkisinin yanı sıra toksisitesi nisbeten düşüktür. Gram-pozitif *coccus* ve Gram-negatif *bacil*'lere karşı etkilidir (Şekil 3.8) [127].



Şekil 3.8. *Ampisilin* ilacının kimyasal yapısı [127]

Ketokonazol

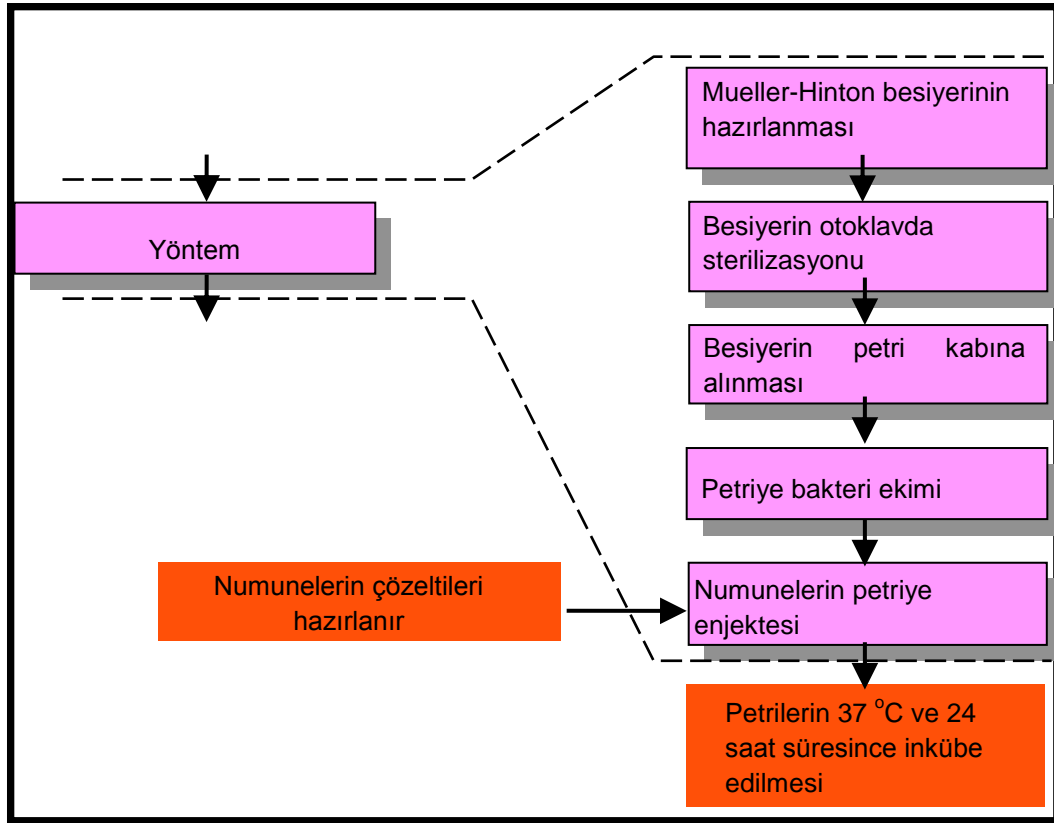
Ketokonazol, bir antifungal antibiyotiktir. Ayrıca imidazol türevi olan bir antifungal ilaçlardır. Lokal olarak kullanılır. Mantar infeksiyonlarına karşı etkin bir ilaç olmasına karşın antibakteriyal etkisi çok zayıftır. Dermatofitlerin ve *Candida* türlerine karşı etkilidir (Şekil 3.9) [128].



Şekil 3.9. *Ketokonazol* ilacının kimyasal yapısı [128]

3.12.3. Kuyu difüzyon yöntemi

Kuyu Difüzyon Yöntemi'nde kullanılan mikroorganizmalar spesifik besiyerinde (Brain Heart Infusion, Tryptic Soy Broth, Sabouroud Dextrose Broth v.b.) aktif hale getirildi. *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Streptococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella sonnei*, *Salmonella typhi* ve *Salmonella paratyphi*'nin sıvı kültürleri antimikrobiyal aktivite testleri için brain heart infusion broth'da hazırlandı. *Candida albicans* ve *Saccharomyces cerevisiae*'nin sıvı kültürü antifungal aktivite testi için Sabouraud dextrose broth'da hazırlandı.



Şekil 3.10. Kuyu difüzyon yönteminin aşamaları [3]

Şekil 3.10'da Kuyu difüzyon yöntemi'nin aşamaları verilmiştir. Ko(ter)polimerler, makrokompleksler, makrodallanmış graft kopolimerler ve nanokompozitler DMSO'da çözülerek derişimleri 10 mg/mL olarak şekilde hazırlandı. DMSO'nun antimikrobiyal aktivitesi test mikroorganizmalarına karşı önceden incelendi ve antimikrobiyal aktivitesinin olmadığı gözlemlendi. Mueller Hinton Agar kuyu difüzyon testinde kullanılan besiyerdir. Bu yöntemde Mueller Hinton Agar otoklavnanarak steril edildi. Besiyerinin sıcaklığı 45 °C'a düşürüldü. Aktifleştirilen ve 0,5 Macfarland yoğunluğuna ayarlanmış patojen bakterilerden (veya maya) mikropipetle 100 µL alınarak Mueller Hinton Agar'a ilave edildi. Besiyer karıştırılarak homojen olunca petri kaplarına 25'er mL aktarıldı. Besiyer buzdolabında bekletildi. Besiyer donduktan sonra 6 mm çapındaki steril bir çubukla üzerinde kuyular açıldı. Açılan kuyulara belirli derişimlerde DMSO'da hazırlanmış çözeltilerinden

konuldu. 37 °C'da 24 saat inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonucunda oluşan zon çapları mm olarak ölçüldü (Şekil 3.10) [3].

3.12.4. Minimum inhibe edici derişimin (MİK) belirlenmesi

Antimikrobiyal aktivitenin belirlendiği yöntemlerden biri de Minimum inhibe edici derişimin (MİK) belirlenmesidir. Çalışmada sentezlenen ko(ter)polimerlerin, makrokomplekslerin, makrodallanmış graft kopolimerlerin ve ko(ter)polimer/organo-kil nanokompozitlerinin belirli derişimlerde stok çözeltileri hazırlanıp sterilize edilmiştir. Hazırlanan bu stok çözeltiler MİK yönteminde kullanılmak üzere; farklı oranlarda seyreltilmiş, bu çözeltiden ve patojen bakteri (veya maya) çözeltilisinden alınarak steril durumda olan mikroplâtelere çalışmada kullanılan maddeler için tekrarlanmıştır. Mikroplâtelere 37 °C'de 24 saat inkübe edilerek minimum inhibe edici derişimler (MİK) belirlenecektir.

Staphylococcus aureus, *Bacillus subtilis*, *Streptococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella sonnei*, *Salmonella typhi* ve *Salmonella paratyphi* Mueller Hinton Agar'ın bulunduğu plaklarda 24 saat boyunca 37 °C'da inkübe edildi. *Candida albicans* ve *Saccharomyces cerevisiae* Sabouraud dextrose broth'un bulunduğu plakta 24-48 saat boyunca 35 °C'da inkübe edildi.

Duyarlılık testinde kullanılacak bakteri süspansiyonları MacFarland 0.5 yoğunluğundaki gecelik (10^7 cfu/mL) kültürden taze besiyeri ile seyreltilerek 10^5 cfu/mL yoğunluğunda hazırlanmıştır. 10^5 cfu/mL yoğunluğundaki bakteri süspansiyonu seyreltilmiş bileşiklerin bulunduğu kuyucuklara 10 µL olarak inoküle edilmiştir. İnokülasyondan sonra kuyucuklarda 10^4 cfu/mL bakteri vardır. %80 DMSO ve %20 susuz etanol, metanol, DMSO, protein bağlayıcı çözelti (PBS), saf mikroorganizma ve saf besiyeri kontrol olarak kullanılmıştır. Mikroplâyetler 37 °C'da 24 saat nemli ortamda inkübe edilmiş ve 24 saatlik inkübasyon sonunda MİK değerleri tespit edilmiştir. Deneyin her aşaması 3

kez tekrarlanmıştır. İnkübasyon sonrası üremenin olduğu ilk kuyucuktan bir önceki kuyucuktaki madde miktarı MİK değeri olarak tespit edilmiştir.

Duyarlılık testinde kullanılacak maya süspansiyonları MacFarland 0.5 yoğunluğundaki gecelik (10^6 cfu/mL) kültürden taze besiyeri ile dilüe edilerek 10^4 cfu/mL yoğunluğunda hazırlanmıştır. 10^4 cfu/mL yoğunluğundaki maya süspansiyonu dilüe edilmiş bileşiklerin bulunduğu kuyucuklara 10 µL olarak inoküle edilmiştir. İnokülasyondan sonra kuyucuklarda 10^3 cfu/mL maya hücresi vardır. %80 DMSO ve %20 susuz etanol, metanol, DMSO, PBS, saf mikroorganizma ve saf besiyeri kontrol olarak kullanılmıştır. Mikropleytlar 35 °C'da 48 saat nemli ortamda inkübe edilmiş ve 48 saatlik inkübasyon sonunda MİK değerleri tespit edilmiştir. Deneyin her aşaması 3 kez tekrarlanmıştır. İnkübasyon sonrası üremenin olduğu ilk kuyucuktan bir önceki kuyucuktaki madde miktarı MİK değeri olarak tespit edilmiştir.

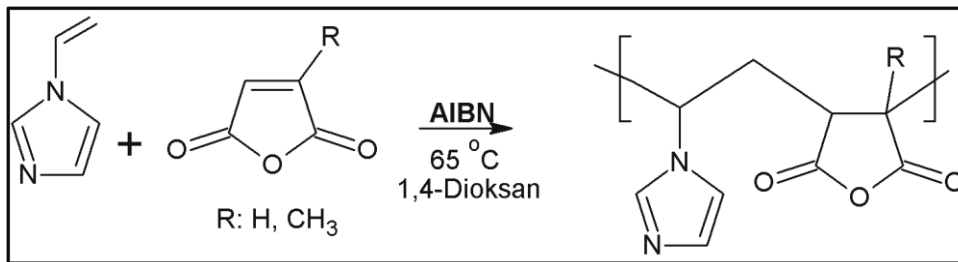
4. SONUÇLARIN DEĞERLERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. Kopolimerlerin Sentezi

Poli(NVIM-*ard*-MA), poli(MMA-*ard*-MA), poli(2-HEMA-*ard*-MA), poli(2-HPMA-*ard*-MA), poli(NVIM-*ard*-CA), poli(MMA-*ard*-CA), poli(2-HEMA-*ard*-CA) ve poli(2-HPMA-*ard*-CA) kopolimerleri serbest radikalik polimerizasyon tekniği ile sentezlendi. NVIM, MMA, 2-HEMA, 2-HPMA ve MA (veya CA) monomerleri 1,4-dioksan ortamında, radikal başlatıcı olarak AIBN kullanılarak kopolimerleri elde edildi. Deneylerin;

- 1. Bölümünde, belirlenen reaksiyon sürelerinde monomer oranları sabit miktarda alınarak,
- 2. Bölümde ise, sentez süresi 24 saat seçilerek monomer oranları değiştirilmiş ve sentezler gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.1'de poli(NVIM-*ard*-MA) ve poli(NVIM-*ard*-CA)'nın reaksiyon şeması verilmiştir.



Şekil 4.1. Poli(NVIM-*ard*-MA) ve poli(NVIM-*ard*-CA)'nın reaksiyon şeması

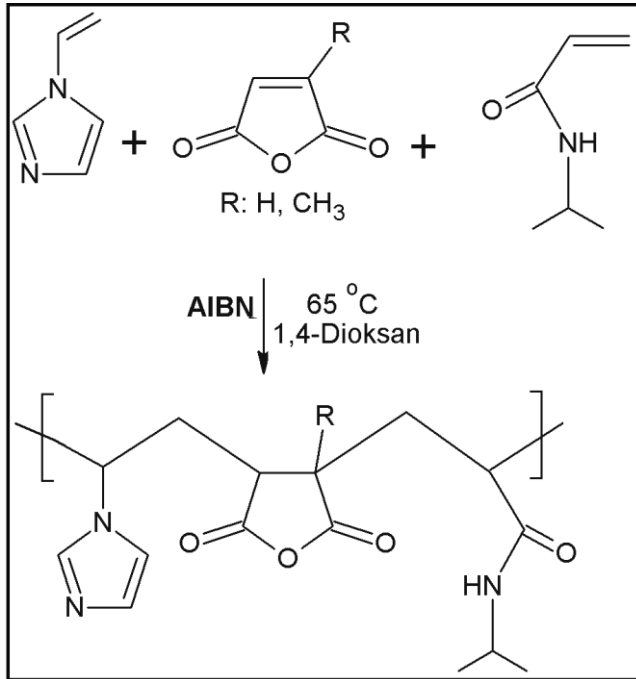
4.2. Terpolimerlerin Sentezi

Poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA), poli(MMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA), poli(2-HEMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA), poli(2-HPMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA), poli(NVIM-*ko*-CA-*ko*-NIPA), poli(MMA-*ko*-CA-*ko*-NIPA), poli(2-HEMA-*ko*-CA-*ko*-NIPA) ve poli(2-HPMA-

ko-CA-*ko*-NIPA) terpolimerleri serbest radikalik polimerizasyon tekniği ile sentezlendi. NVIM, MMA, 2-HEMA, 2-HPMA, MA, CA ve NIPA monomerleri 1,4-dioksan ortamında, radikal başlatıcı olarak AIBN kullanılarak terpolimerleri elde edildi. Deneylerin;

- 1. Bölümünde, belirlenen reaksiyon sürelerinde monomer oranları sabit miktarda alınarak,
- 2. Bölümde ise, sentez süresi 24 saat seçilerek monomer oranları değiştirilmiş ve sentezler gerçekleştirilmiştir.

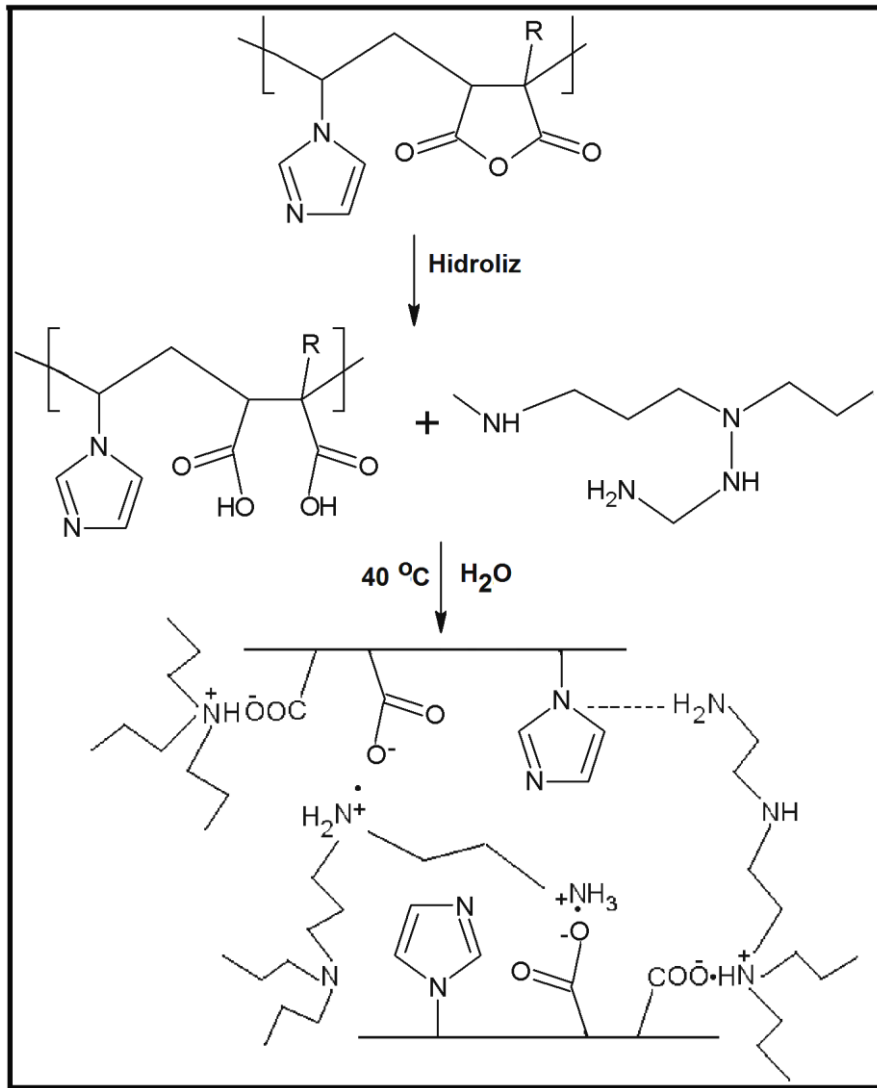
Şekil 4.2'de Poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın ve poli(NVIM-*ko*-CA-*ko*-NIPA)'nın reaksiyon şeması verilmiştir.



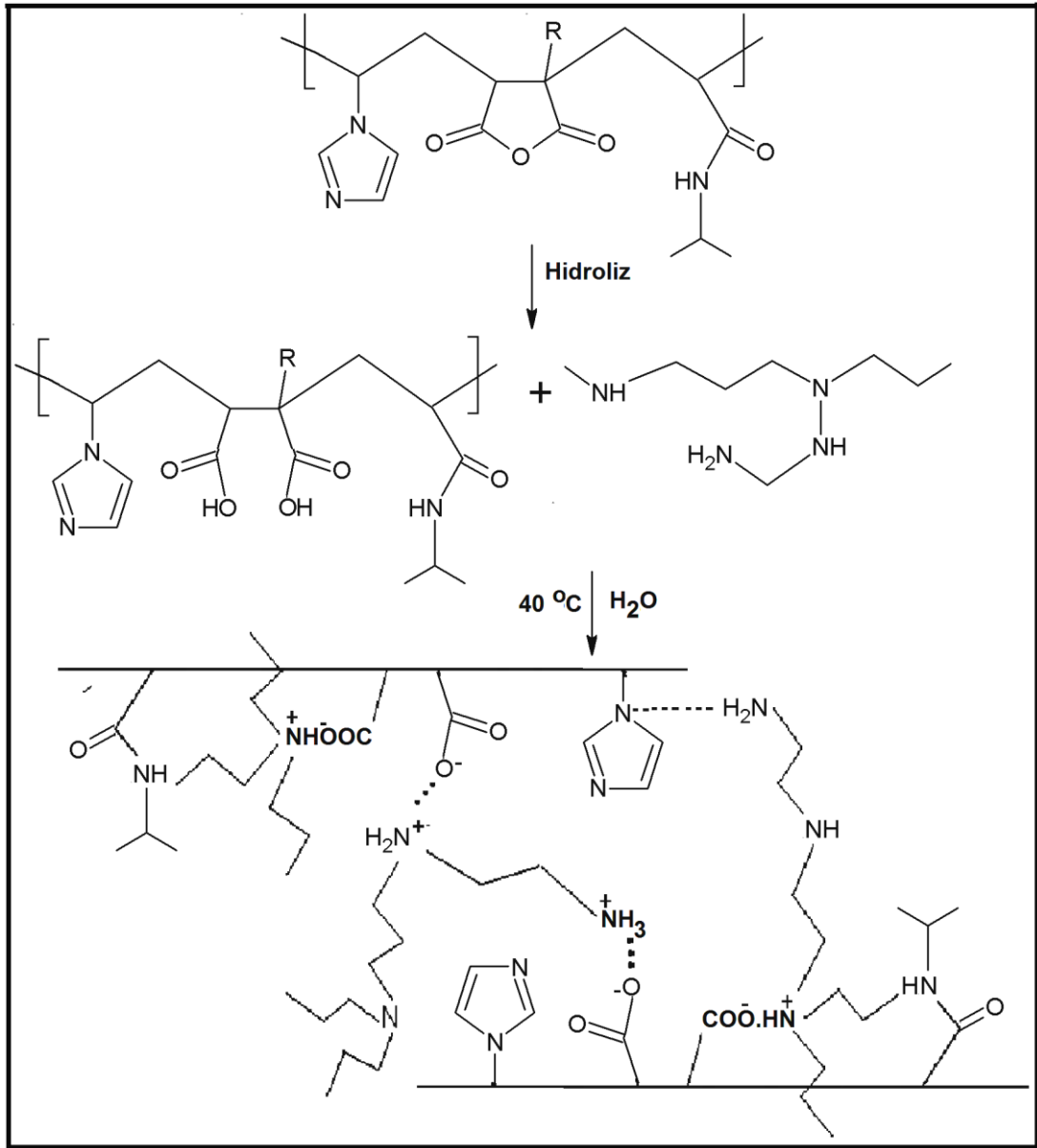
Şekil 4.2. Poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA) ve poli(NVIM-*ko*-CA-*ko*-NIPA)'nın reaksiyon şeması

4.3. Ko(Ter)polimerlerin Poli(etilen imin) (PEI) ile Makrokomplekslerinin Sentezi

Bölüm 4.1 ve 4.2'de sentezlenen kopolimerler ve terpolimerler sulu çözeltide farklı oranlarda poli(etilen imin) (PEI) ile karıştırılarak makrokompleksleri sentezlendi. Şekil 4.3'de poli(NVIM-*ard*-MA)/PEI makrokompleksinin ve Şekil 4.4'de poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA)/PEI makrokompleksinin reaksiyon şeması verilmiştir.



Şekil 4.3. Poli(NVIM-*ard*-MA)/PEI makrokompleksinin reaksiyon şeması

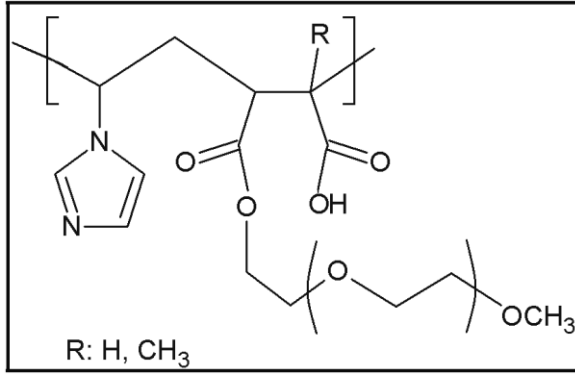


Şekil 4.4. Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)/PEI makrokompleksinin reaksiyon şeması

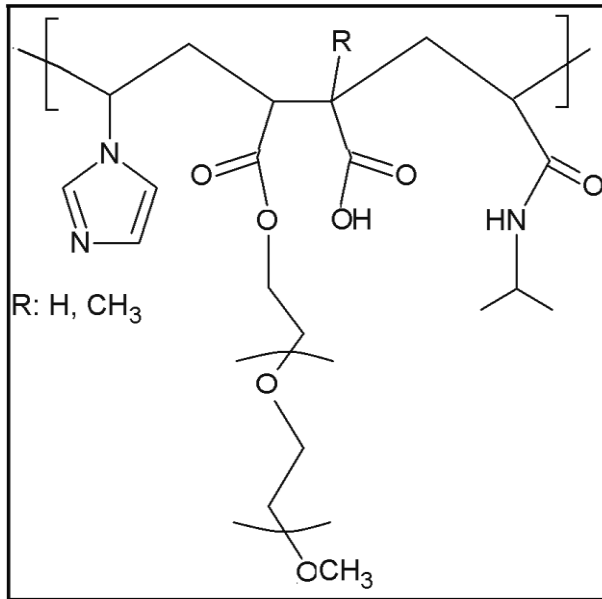
4.4. Makrodallanmış Graft Kopolimerlerin Sentezi

Bölüm 4.1 ve 4.2'de sentezlenen kopolimerler ve terpolimerler poli(etilen glikol) (PEG) ve poli(etilen oksit) (PEO) ile belirli oranlarda karıştırılarak esterleşme reaksiyonu sonucunda makrodallanmış graft kopolimerler ve terpolimerler sentezlendi. Şekil 4.5'de poli(NVIM-ard-MA)-g-PEG ve poli(NVIM-ard-CA)-g-PEG'in yapıları verilmiştir. Şekil 4.6'da poli(NVIM-ko-

MA-*ko*-NIPA)-*g*-PEG ve poli(NVIM-*ko*-CA-*ko*-NIPA)-*g*-PEG'in yapıları verilmiştir.



Şekil 4.5. Poli(NVIM-*ard*-MA)-*g*-PEG ve poli(NVIM-*ard*-CA)-*g*-PEG'in yapıları

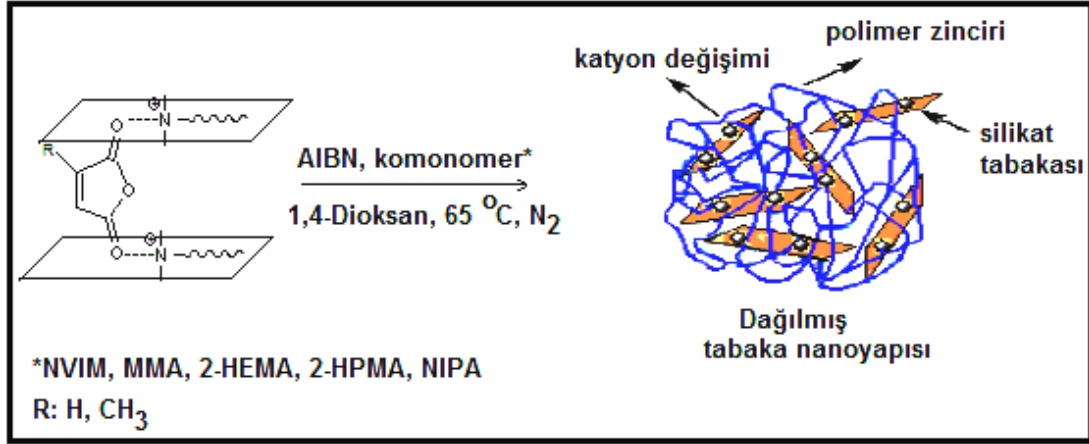


Şekil 4.6. Poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA)-*g*-PEG ve poli(NVIM-*ko*-CA-*ko*-NIPA)-*g*-PEG'in yapıları

4.5. Kopolimer/Organo-Sodyum-Bentonit ve Terpolimer/Organo-Sodyum-Bentonit Nanokompozitlerinin Sentezi

NVIM, MMA, 2-HEMA, 2-HPMA, MA, CA ve NIPA monomerleri ve organo-Na-bentonit kili 1,4-dioksan ortamında, radikal başlatıcı olarak AIBN

kullanılarak kopolimer/organo-Na-bentonit ve terpolimer/organo-Na-bentonit nanokompozitleri sentezlendi (Şekil 4.7).

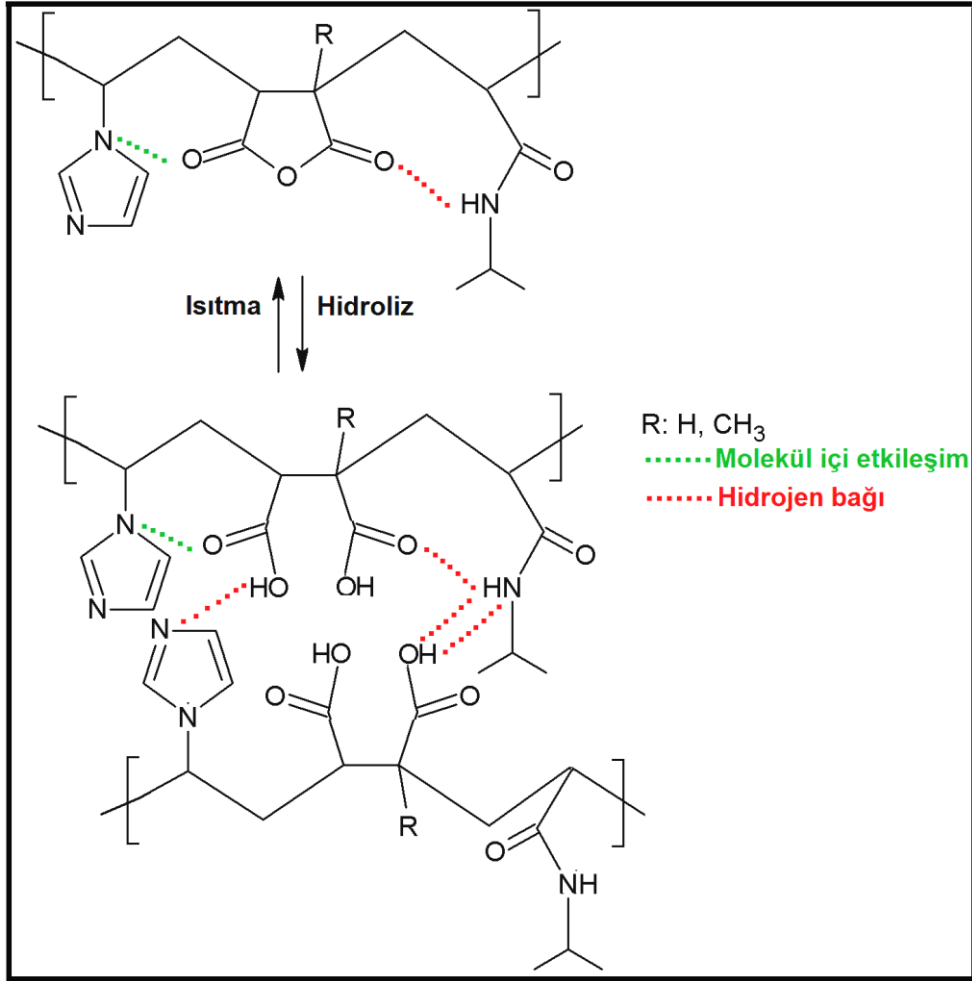


Şekil 4.7. Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit'in reaksiyon şeması [2]

4.6. Serbest Radikalik Polimerizasyonla Sentezlenen Polimerlerdeki Hidrojen Bağı Etkisi

Suda çözünen polimerler genellikle polielektrolit davranış sergilemektedir. Anhidrit birimi içeren kopolimerler diğer suda çözünen polimer sistemlerinden farklıdır. Bunun nedeni çözeltilerinde oluşan anhidrit hidrolizi ile makromoleküllerin yan zincirleri ve karboksilik asit grupları arasında güçlü hidrojen bağları oluşturmalarıdır.

Polimerlerin sulu ortamdaki serbest karboksil grubu sayısı arttıkça suda çözünme artmaktadır. Bu ekzotermik olay yan zincirde bulunan anhidrit birimlerinin hidrolizi ve iki serbest karboksilik asit gruplarının oluşumuyla ilgilidir. Polifonksiyonel polimerlerin molekül içi ve moleküller arası yapısal karakteristik özelliklerinden biri de yapısal düzenlilik ve bağ esnekliğidir. Polar moleküllerin hidrojen bağı sayısı arttıkça kristal yapı önem kazanmaktadır (Şekil 4.8) [3, 20, 29, 129-131].



Şekil 4.8. Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA) ve poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)'nın molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının ve diğer molekül içi etkileşimlerinin gösterimi

Kopolimerlerin ve terpolimerlerin kristal yapı oluşturma ihtimali, yapılarındaki anhidrit birimlerinin sulu çözümlerde hidroliz olarak serbest karboksil grupları oluşturması nedeniyle daha fazladır. Bu durum sudaki çözünürlüğü arttırmaktadır. Çözünürlük deney sonuçlarından anlaşıldığı gibi hem kopolimerler hem de terpolimerler suda yüksek derişimlerde çözünmektedir.

Kopolimerin ve terpolimerin sulu çözümlerinde anhidrit hidrolizinin gerçekleştiği yukarıda belirtilmiştir. Polimerler 40 °C'da ısıtıldıklarında yapılarındaki su molekülleri uzaklaşmakta ve serbest karboksil grupları tekrar anhidrit birimlerine dönüşmektedir (Şekil 4.10). Polimerlerin sudaki

çözünürlüklerinin yüksek olması ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturmaları, ilaç salınım deneylerinde ve gen taşıyıcısı olarak kullanılmalarını sağlamaktadır. Bu polimerler genotoksinleri ayırmada, yaraları iyileştirmede geçici deri olarak ve kemoterapik ajan olarak kullanılmaktadır [3, 5, 29, 113, 132]. Hazırlanan kopolimerler, terpolimerler, makrokompleksler ve makrodallanmış grafit kopolimerler de aynı özellikleri taşıdığından ilaç salınım deneylerinde, gen taşıyıcısı olarak ve kemoterapik ajan olarak kullanılabilirliği önerilmektedir.

Sentezlenen kopolimerlerin ardışık kopolimer olup olmadığını belirlemek için FTIR ve ^1H NMR ve spektrumlarının integral alanlarından ve elementel analiz sonuçlarından kopolimer bileşimi hesaplanmıştır. Ayrıca Kelen-Tüdös (K-T) ve Fineman-Ross (F-R) parametrelerinden yararlanarak monomer reaktivite oranları tayin edilmiştir.

Monomer reaktivite oranları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'de kopolimerler; poli(NVIM-ard-MA) (1), poli(MMA-ard-MA) (2), poli(2-HEMA-ard-MA) (3), poli(2-HPMA-ard-MA) (4), poli(NVIM-ard-CA) (5), poli(MMA-ard-CA) (6), poli(2-HEMA-ard-CA) (7), poli(2-HPMA-ard-CA) (8) olarak numaralandırılmıştır.

Çizelge 4.1. MA (veya CA) ile gerçekleştirilen serbest radikalik kopolimerizasyonda monomer oranı-kopolimer bileşimi ilişkisi

No	Monomer besleme oranı (%mol)		Kopolimer bileşimi (%mol)		F-R eşitliğinin parametreleri		K-T eşitliğinin parametreleri	
	M_1	M_2	m_1	m_2	F^2/f	$F(f-1)/f$	ξ	η
1	20	80	54,90	45,10	5,10	3,11	0,830	0,0060
	40	60	53,72	46,28	2,20	1,70	0,679	0,0045
	50	50	52,36	47,37	1,34	0,85	0,491	-0,0077
	60	40	49,40	50,60	0,47	-0,051	0,310	-0,0530
	80	20	49,12	50,88	0,20	-0,254	0,160	-0,0570
2	20	80	56,70	43,30	8,38	1,90	0,910	0,210
	40	60	56,40	43,60	1,90	0,24	0,700	0,090
	50	50	56,14	43,86	0,90	0,10	0,521	0,062
	60	40	53,20	46,80	0,56	0,07	0,410	0,051
	80	20	53,05	46,95	0,08	-0,079	0,090	-0,089
3	20	80	55,30	44,70	4,86	3,01	0,820	0,075

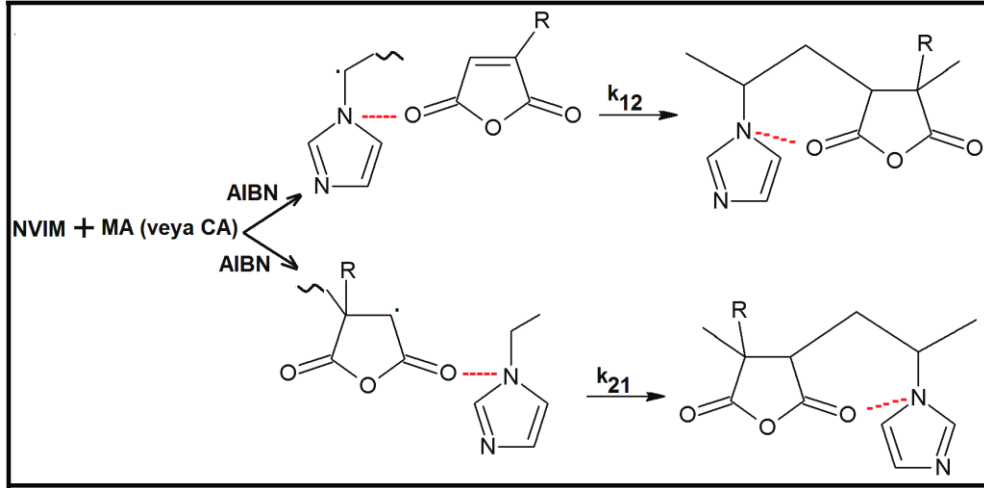
Çizelge 4.1. (Devam) MA (veya CA) ile gerçekleştirilen serbest radikalik kopolimerizasyonda monomer oranı-kopolimer bileşimi ilişkisi

No	Monomer besleme oranı (%mol)		Kopolimer bileşimi (%mol)		F-R eşitliğinin parametreleri		K-T eşitliğinin parametreleri	
	M ₁	M ₂	m ₁	m ₂	F ² /f	F(f-1)/f	ξ	η
3	40	60	54,90	45,10	2,10	1,60	0,680	0,089
	50	50	54,36	45,64	1,30	0,74	0,911	0,030
	60	40	53,12	46,88	0,36	-0,049	0,341	-0,025
	80	20	53,02	46,98	0,18	-0,249	0,190	-0,016
4	20	80	55,80	44,20	4,27	2,93	0,854	0,058
	40	60	54,62	45,38	1,63	1,18	0,691	0,050
	50	50	54,20	45,80	0,64	0,36	0,464	0,026
	60	40	53,74	46,26	0,27	-0,04	0,271	-0,043
	80	20	52,30	47,70	0,13	-0,25	0,146	-0,0292
5	20	80	54,78	45,22	4,41	2,99	0,827	0,0058
	40	60	53,40	46,60	1,70	1,22	0,610	0,0042
	50	50	53,12	46,88	0,74	0,40	0,511	-0,0072
	60	40	51,20	40,80	0,33	-0,045	0,312	-0,0541
	80	20	50,65	49,35	0,20	-0,259	0,163	-0,0568
6	20	80	57,80	42,20	4,39	2,97	0,821	0,0493
	40	60	57,20	42,80	1,69	1,20	0,674	0,0215
	50	50	57,16	42,84	0,69	0,42	0,498	-0,0169
	60	40	55,30	44,70	0,30	-0,045	0,322	-0,0494
	80	20	54,77	45,23	0,18	-0,255	0,179	-0,0789
7	20	80	57,42	43,58	11,59	1,104	0,928	0,088
	40	60	57,10	42,90	3,21	0,278	0,781	0,068
	50	50	56,30	43,70	0,92	0,083	0,505	0,046
	60	40	54,17	45,83	0,29	-0,024	0,244	-0,020
	80	20	52,36	47,64	0,07	-0,034	0,072	-0,035
8	20	80	56,42	43,58	4,30	2,90	0,818	-0,1818
	40	60	55,90	44,10	1,60	1,18	0,685	-0,1350
	50	50	55,15	44,85	0,58	0,40	0,536	0,0450
	60	40	52,12	47,88	0,24	-0,043	0,334	0,0545
	80	20	52,01	47,99	0,16	-0,247	0,182	0,0144

Eş. 2.8 kullanılarak çalışılan monomer çiftlerinin kopolimerizasyon sabitleri (r_1 ve r_2) hesaplanmıştır. Poli(NVIM-ard-MA) için $r_1= 0,027$, $r_2= 0,062$ ve poli(2-HEMA-ard-MA) için $r_1= 0,082$, $r_2= 0,026$ olarak elde edildi. $r_1 \times r_2 \ll 0$ olduğundan kopolimerlerin ardışık kopolimer yapısında olduğu düşünülmektedir [28].

FTIR ve ¹H NMR bölümlerinde de hesaplanan monomer mol oranlarının değerler verilmiş ve sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür.

Şekil 4.9'da NVIM ile MA'nın (veya CA) serbest radikalik polimerizasyonunda zincir büyümesi gösterilmiştir.



Şekil 4.9. NVIM ile MA'nın (veya CA) serbest radikalik polimerizasyonunda zincir büyümesi

4.7. Viskozimetrik Ölçümler

Polimerlerin viskozite davranışları, özellikle intrinsik viskozite, $[\eta]$, değerleri Mark-Houwink-Sakura denkleminde göre makromoleküllerin ortalama viskozite molekül kütleleri değerlerine bağlı olarak değişen önemli parametrelerdendir. Ölçümlerde çözücü olarak metil etil keton (MEK) kullanılmıştır.

Sentezlenen kopolimerlerin ve terpolimerin $[\eta]$ değerleri, $\eta_{sp}/C \rightarrow C$ (polimer derişimleri) ve $(\ln \eta_{rel}) \rightarrow C$ grafiğinden (seyrelme etkisi) hesaplanmıştır. Çizelge 4.2. ve 4.3'de kopolimerlerin ve terpolimerlerin monomer mol oranları ve intrinsik viskozite değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kopolimerlerin intrinsik viskozite $[\eta]$ değerleri

Kopolimer	Monomer oranı (% mol)		$[\eta]$ (dL/g) MEK çözücü ortamında 25 °C'da
	M_1	M_2	
Poli(NVIM-ard-MA)	50	50	0,59
Poli(MMA-ard-MA)	50	50	0,51
Poli(2-HEMA-ard-MA)	50	50	0,52
Poli(2-HPMA-ard-MA)	50	50	0,53
Poli(NVIM-ard-CA)	50	50	0,55
Poli(MMA-ard-CA)	50	50	0,49
Poli(2-HEMA-ard-CA)	50	50	0,50
Poli(2-HPMA-ard-CA)	50	50	0,51

Çizelge 4.3. Terpolimerlerin intrinsik viskozite $[\eta]$ değerleri

Terpolimer	Monomer oranı (%mol)			$[\eta]$ (dL/g) MEK çözücü ortamında 25 °C'da
	M_1	M_2	M_3	
Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)	25	50	25	0,73
Poli(MMA-ko-MA-ko-NIPA)	25	50	25	0,60
Poli(2-HEMA-ko-MA-ko-NIPA)	25	50	25	0,63
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)	25	50	25	0,64
Poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)	25	50	25	0,68
Poli(MMA-ko-CA-ko-NIPA)	25	50	25	0,57
Poli(2-HEMA-ko-CA-ko-NIPA)	25	50	25	0,59
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)	25	50	25	0,60

Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi kopolimerlerin $[\eta]$ değerleri şu sırayla azalmıştır: poli(NVIM-ard-MA) > poli(NVIM-ard-CA) > poli(2-HPMA-ard-MA) > poli(2-HEMA-ard-MA) > poli(MMA-ard-MA) = poli(2-HPMA-ard-CA) > poli(2-HEMA-ard-CA) > poli(MMA-ard-CA).

Çizelge 4.3'den görüldüğü gibi terpolimerlerin $[\eta]$ değerleri de şu sırayla azalmıştır: poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA) > poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA) > poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA) > poli(2-HEMA-ko-MA-ko-NIPA) > poli(MMA-ko-MA-ko-NIPA) = poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA) > poli(2-HEMA-ko-CA-ko-NIPA) > poli(MMA-ko-CA-ko-NIPA).

Bölüm 4.18.2 ve 4.18.3'de verilen kopolimerlerin ve terpolimerlerin kuyu difüzyon yöntemi ile belirlenen inhibisyon zon çapları ve MİK değerleri, Çizelge 4.2 ve 4.3'de verilen $[\eta]$ değerleri gibi aynı sırada azalmaktadır.

Antimikrobiyal aktivite değerlerinin artması polimer yapısında bulunan fonksiyonel grupların (C=O ve -HN-C=O) ve birimlerin (imidazol halkası) sayısına bağlıdır [5]. Viskozite değerleri, molekül kütlesi ile orantılı olduğundan molekül kütlesi arttıkça polimer zincirindeki fonksiyonel grupların ve birimlerin sayısı artacaktır [5]. Bu yüzden viskozite değeri arttıkça bu grupların ve birimlerin sayısı artacaktır. Bir karşılaştırma yapılırsa molekül kütlesi ile viskozite doğru orantılıdır. Dolayısıyla viskozite ile antimikrobiyal aktivite değişimi de doğru orantılı olmalıdır [5]. Sonuçlar bu gerçeği doğrular biçimdedir.

4.8. FTIR Analizleri

4.8.1. Ko(ter)polimerlerin FTIR analizleri

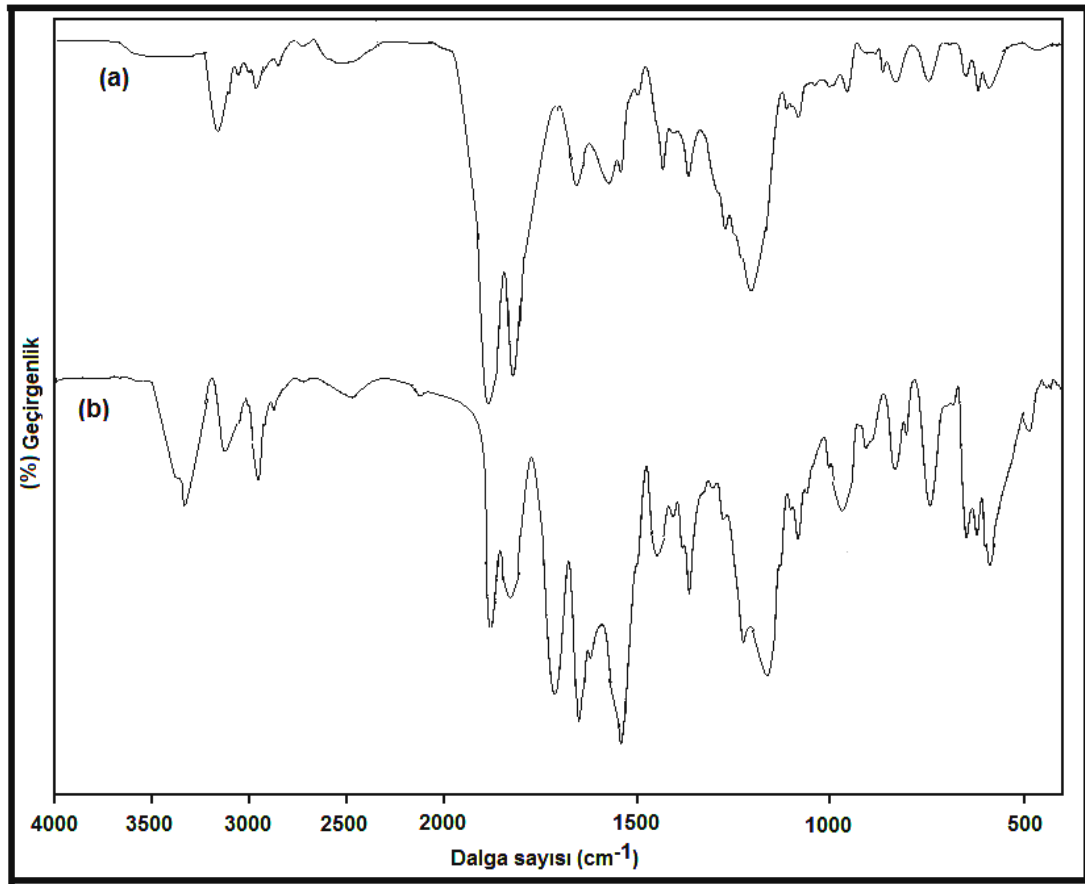
Şekil 4.10'da poli(NVIM-ard-MA) ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın FTIR spektrumları verilmiştir.

Poli(NVIM-ard-MA)'nın FTIR spektrumunda gözlenen bandlar:

C-H (halkadaki) gerilmesi, 3140 cm^{-1} ; C-H ve CH_2 (ana zincirdeki) gerilmesi, 2955 cm^{-1} ; C=O (anhidrit birimlerindeki) asimetric gerilme, 1861 cm^{-1} ; C=O (anhidrit birimlerindeki) simetric gerilme, 1782 cm^{-1} ; C=O (anhidrit birimlerindeki) gerilmesi, 1651 cm^{-1} ; C-C ve C=N gerilmesi, 1440 cm^{-1} ; C-H (halkadaki) düzlem içi eğilme ve C-N (halkadaki) gerilmesi, 1277 cm^{-1} ; C-O-C (anhidrit birimlerindeki) 1208 cm^{-1} ; O=C-O-C=O (halkadaki) gerilme, 961 cm^{-1} ; C-N gerilmesi, $840\text{-}655 \text{ cm}^{-1}$ ve CH-CH (anhidrit birimlerindeki) düzlem içi eğilme, $625\text{-}599 \text{ cm}^{-1}$ dir (Şekil 4.10) [3].

Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın FTIR spektrumlarında gözlenen bandlar: İkincil amid N-H geniş bandının gerilmesi, 3308 ve 3110 cm^{-1} ; izopropil gruplarındaki ve C-H, CH_2 ve CH_3 gerilmesi ve imidazole ait (ana zincirdeki) C-H ve CH_2 gerilmesi, 2975 ve 2873 cm^{-1} ; C=O (anhidrit birimlerindeki) asimetric gerilme, 1860 cm^{-1} ; C=O (anhidrit birimlerindeki) simetric gerilme,

kompleksleşmiş C=O (anhidrit birimlerindeki) gerilmesi, 1715-1671 cm^{-1} ; Amid (I) C=O gerilmesi, 1649 cm^{-1} ; Amid (II) C=O gerilmesi, 1548 cm^{-1} ; CH₂ makaslama titreşimi ve CH₃ antisimetrik titreşimi, 1450 cm^{-1} ; CH₃ (izopropil grubunun) titreşimi, 1365 cm^{-1} ; CH₂ eğilmesi, 1340 ve 1312 cm^{-1} ; C-O-C (anhidrit birimlerindeki) ve C-N gerilmesi, 1160 cm^{-1} ; N-H (-NH....O=C) eğilmesi, 1086 cm^{-1} ; C-C (ana zincirdeki) gerilmesi, 910 cm^{-1} ; N-H titreşimi, 742 cm^{-1} ve C-H (anhidrit birimlerindeki) eğilmesi, 652-597 cm^{-1} 'dir (Şekil 4.10) [3, 133].

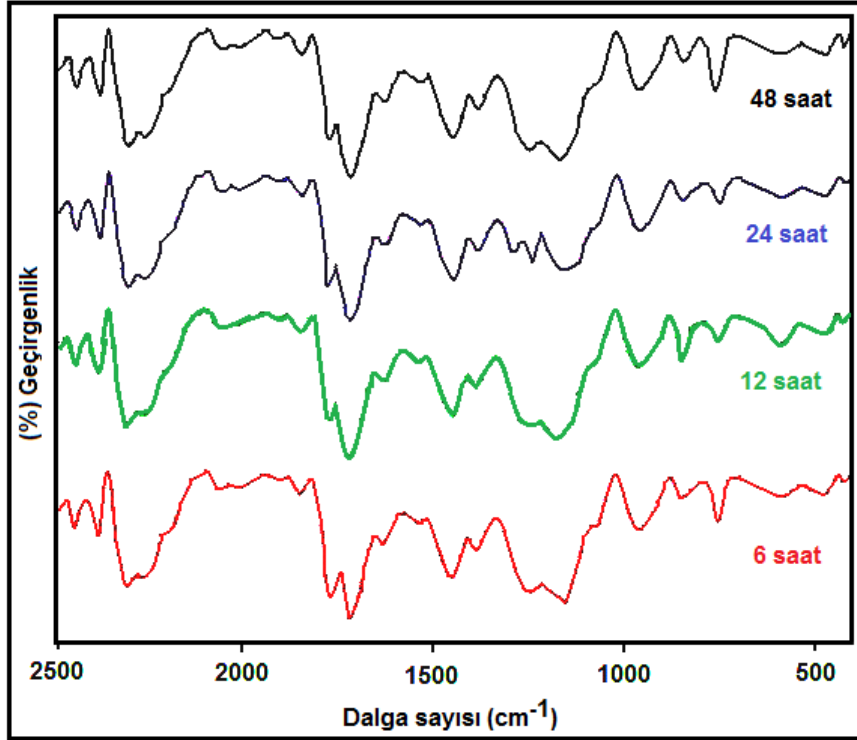


Şekil 4.10. (a) Poli(NVIM-ard-MA) ve (b) poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'ın FTIR spektrumları

Poli(NVIM-ard-CA) ve poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)'nın FTIR spektrumları incelendiğinde, poli(NVIM-ard-MA) ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın

piklerine ek olarak 1395 cm^{-1} 'de $\alpha\text{-CH}_3$ eğilmesi (CA birimleri için) gözlenmiştir.

Şekil 4.11'de 6, 12, 24 ve 48 saat sürede sentezlenen poli(MMA-*ard*-MA)'nın FTIR spektrumları verilmiştir.

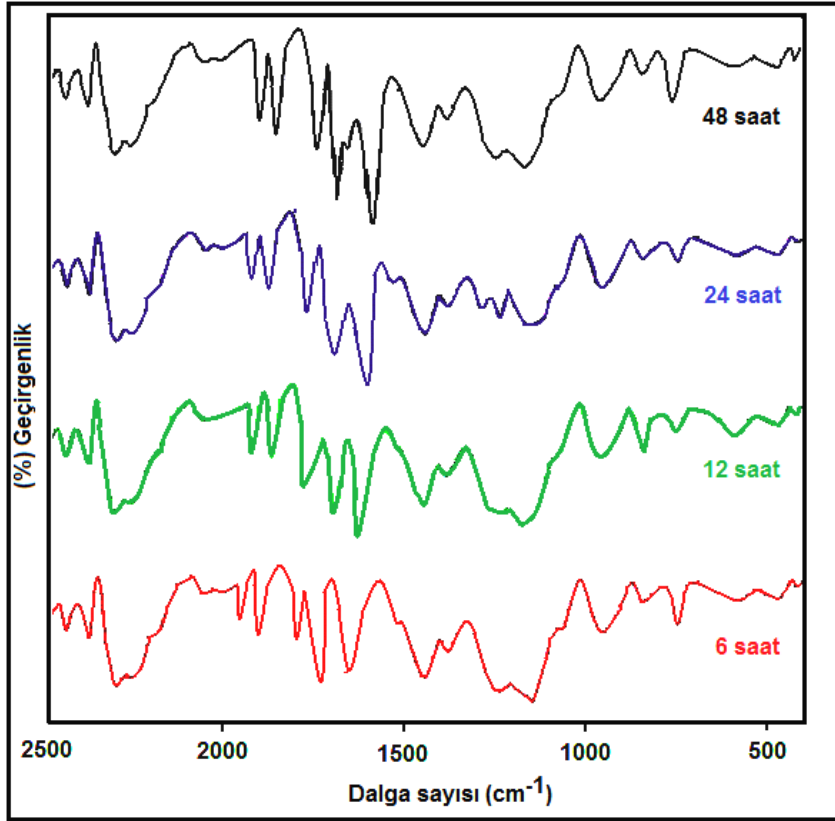


Şekil 4.11. 6, 12, 24 ve 48 saat sürede sentezlenen poli(MMA-*ard*-MA)'nın FTIR spektrumları

Poli(MMA-*ard*-MA)'nın FTIR spektrumunda gözlenen bandlar:

CH_3 ve CH_2 gerilmesi, 2950 ve 2900 cm^{-1} ; $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi (anhidrit birimlerindeki) 1851 ve 1778 cm^{-1} ; $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi ($\text{C}=\text{O}-\text{O}-$ birimlerindeki), 1724 cm^{-1} ; $\alpha\text{-CH}_3$ eğilmesi, 1390 cm^{-1} ve $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi (anhidrit birimlerindeki), 1125 cm^{-1} dir (Şekil 4.11).

Şekil 4.12'de 6, 12, 24 ve 48 saat sürede sentezlenen poli(MMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.12. 6, 12, 24 ve 48 saat sürede sentezlenen poli(MMA-ko-MA-ko-NIPA)'nın FTIR spektrumları

Poli(MMA-ko-MA-ko-NIPA)'nın FTIR spektrumlarında gözlenen bandlar: İkincil amid N-H geniş bandının gerilmesi, 3304 ve 3108 cm^{-1} ; İzopropil gruplarındaki C-H, CH_2 ve CH_3 gerilmesi, 2973 ve 2874 cm^{-1} ; C=O gerilmesi (anhidrit birimlerindeki) 1850 ve 1724 cm^{-1} ; Amid (I) C=O gerilmesi, 1670 cm^{-1} ; Amid (II) C=O gerilmesi, 1545 cm^{-1} ; α - CH_3 eğilmesi, 1390 cm^{-1} ; C-O-C (anhidrit birimlerindeki), 1164 cm^{-1} ; N-H (-NH...O=C) eğilmesi, 1085 cm^{-1} ; O=C-O-C=O halka gerilmesi, 950 - 900 cm^{-1} ; N-H titreşimi, 745 cm^{-1} ve C-H (anhidrit birimlerindeki) eğilmesi, 650 - 596 cm^{-1} dir (Şekil 4.12) [133].

Poli(MMA-ard-CA) ve poli(MMA-ko-CA-ko-NIPA)'nın FTIR spektrumları incelendiğinde benzer pikler gözlenmiştir.

Poli(2-HEMA-*ard*-MA)'nın FTIR spektrumunda gözlenen bandlar:

O-H gerilmesi, 3470 cm^{-1} ; CH_2 gerilmesi, 2944-2870 cm^{-1} ; C=O gerilmesi (anhidrit birimlerindeki) 1853 ve 1780 cm^{-1} ; C=O gerilmesi (C=O-O- birimlerindeki), 1720 cm^{-1} , CH_2 eğilmesi, 1496 ve 1448 cm^{-1} ; α - CH_3 eğilmesi, 1392 cm^{-1} ; C-OH gerilmesi, 1169 cm^{-1} ve C-O-C gerilmesi (anhidrit birimlerindeki), 1120 cm^{-1} dir.

Poli(2-HEMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın FTIR spektrumlarında gözlenen bandlar:

O-H gerilmesi, 3444 cm^{-1} ; İkincil amid N-H geniş bandının gerilmesi, 3305 ve 3110 cm^{-1} ; İzopropil gruplarındaki C-H, CH_2 ve CH_3 gerilmesi, 2976 ve 2875 cm^{-1} ; C=O gerilmesi (anhidrit birimlerindeki) 1852 ve 1714 cm^{-1} ; Amid (I) C=O gerilmesi, 1650 cm^{-1} ; Amid (II) C=O gerilmesi, 1547 cm^{-1} ; α - CH_3 eğilmesi, 1392 cm^{-1} ; C-OH gerilmesi, 1169 cm^{-1} , C-O-C (anhidrit birimlerindeki), 1140 cm^{-1} ; N-H (-NH....O=C) eğilmesi, 1085 cm^{-1} ; C-C (ana zincirdeki) gerilmesi, 913 cm^{-1} ; N-H titreşimi, 747 cm^{-1} ve C-H (anhidrit birimlerindeki) eğilmesi, 651-594 cm^{-1} dir [133].

Poli(2-HEMA-*ard*-CA) ve poli(2-HEMA-*ko*-CA-*ko*-NIPA)'nın FTIR spektrumları incelendiğinde benzer pikler gözlenmiştir.

Poli(2-HPMA-*ard*-MA)'nın FTIR spektrumunda gözlenen bandlar:

O-H gerilmesi, 3442 cm^{-1} ; CH_3 ve CH_2 gerilmesi, 2950 ve 2900 cm^{-1} ; C=O gerilmesi (anhidrit birimlerindeki) 1850 ve 1777 cm^{-1} ; C=O gerilmesi (C=O-O- birimlerindeki), 1725 cm^{-1} ; α - CH_3 eğilmesi, 1389 cm^{-1} ve C-O-C gerilmesi (anhidrit birimlerindeki), 1123 cm^{-1} dir.

Poli(2-HPMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın FTIR spektrumlarında gözlenen bandlar:

O-H gerilmesi, 3440 cm^{-1} ; İkincil amid N-H geniş bandının gerilmesi, 3300 ve 3104 cm^{-1} ; İzopropil gruplarındaki C-H, CH_2 ve CH_3 gerilmesi, 2977 ve 2880 cm^{-1} ; C=O gerilmesi (anhidrit birimlerindeki) 1855 ve 1716 cm^{-1} ; Amid (I) C=O gerilmesi, 1648 cm^{-1} ; Amid (II) C=O gerilmesi, 1544 cm^{-1} ; C-O-C (anhidrit birimlerindeki), α - CH_3 eğilmesi, 1392 cm^{-1} ; 1162 cm^{-1} ; N-H (-NH....O=C)

eğilmesi, 1083 cm^{-1} ; C-C (ana zincirdeki) gerilmesi, 912 cm^{-1} ; N-H titreşimi, 745 cm^{-1} ve C-H (anhidrit birimlerindeki) eğilmesi, $655\text{-}597\text{ cm}^{-1}$ di [133].

Poli(2-HPMA-ard-CA) ve poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)'nın FTIR spektrumları incelendiğinde benzer pikler gözlenmiştir.

Terpolimerlere ait FTIR spektrumlarında, MA (veya CA), MMA, 2-HEMA, 2-HPMA ve NIPA monomerlerine ait piklerin yanı sıra molekül içi ve moleküler arası etkileşimlerin oluştuğunu gösteren piklerinde bulunması bize yapı hakkında ve polimerleşme mekanizmasıyla ilgili bilgiler vermektedir.

Terpolimerlerin yapısında bulunan MA (veya CA) ve NIPA monomerleri arasında hidrojen bağı oluşabileceğinden FTIR spektrumunda belli bölgelerde pikler beklenmektedir. Genellikle 1085 cm^{-1} civarında görülen N-H eğilmesi, -NH...O=C kompleksinin oluştuğunu göstermektedir [3, 9]. Bu pikin yanında 3385 cm^{-1} 'de geniş N-H bandı, 1649 cm^{-1} 'de amid (I) bandı, 1545 cm^{-1} 'de amid (II) bandına ait pikler de gözlenmiştir.

Sentezlenen kopolimerlerin ve terpolimerlerin monomer mol yüzdeleri FTIR spektrumlarındaki absorpsiyon değerlerinden hesaplandı [21]. Kopolimerlerin monomer mol yüzdeleri (m_1 , m_2) Eş. 3.6 ve Eş. 3.7'den hesaplandı. Terpolimerlerin monomer mol yüzdeleri (m_1 , m_2 , m_3) Eş. 3.15-3.17 kullanılarak bulundu. Kopolimerlerin ve terpolimerlerin yapıları ve polimer bileşimi (%mol) Çizelge 4.4'de verildi.

Çizelge 4.4'den görüldüğü gibi kopolimerlerin monomer mol yüzdelerinin oranı (m_1/m_2) ve terpolimerlerin monomer mol yüzdelerinin ($m_1/m_2/m_3$) oranı yaklaşık bir civarındadır. Bu sonuçlardan kopolimerlerin ve terpolimerlerin ardışık kopolimer ve terpolimer yapısında olabileceği düşünülmüştür. Bu sonuçlar, kopolimerlerin monomer reaktivite oranlarından elde edilen değerlerden kopolimer yapısının ardışık kopolimer olduğu sonucunu desteklemektedir.

Çizelge 4.4. Ko(ter)polimerlerin FTIR spektrumlarından hesaplanan monomer mol yüzdeleri (%)

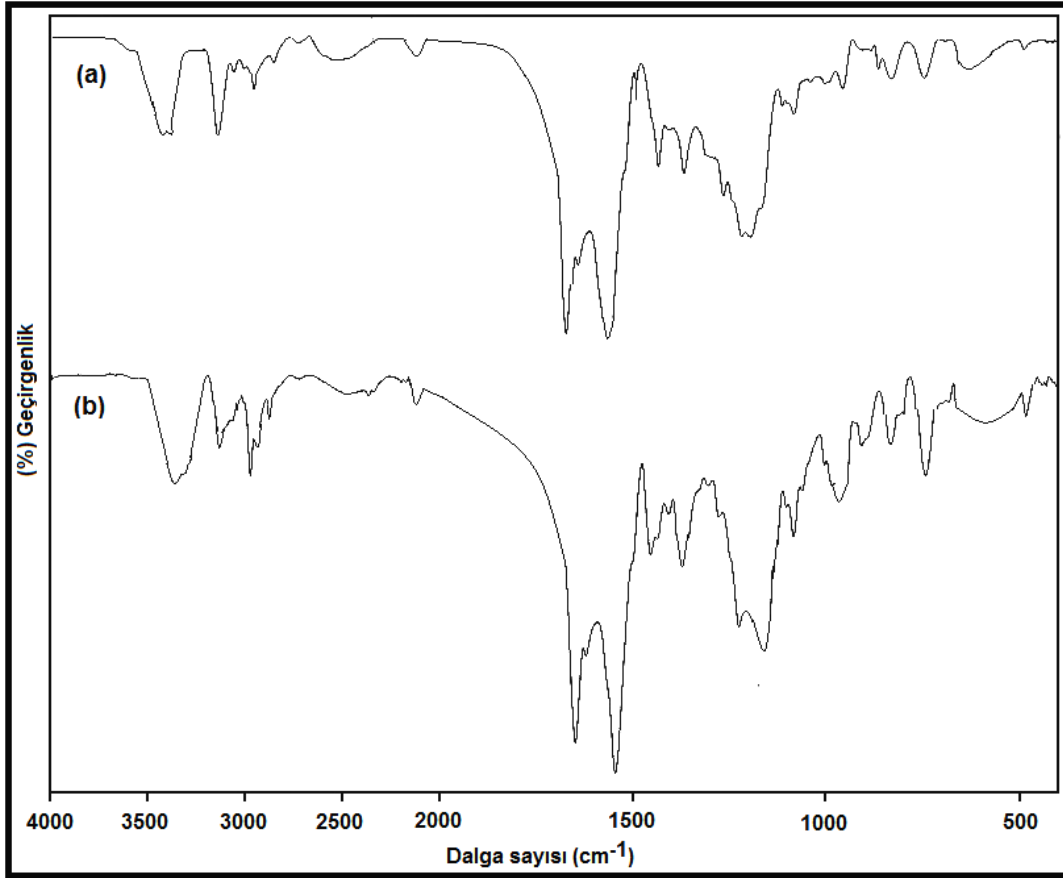
Ko(ter)polimer	Polimer Bileşimi (%mol)		
	m_1	m_2	m_3
Poli(NVIM-ard-MA)	53,10	46,90	-
Poli(MMA-ard-MA)	56,30	43,70	-
Poli(2-HEMA-ard-MA)	54,20	45,80	-
Poli(2-HPMA-ard-MA)	54,88	45,12	-
Poli(NVIM-ard-CA)	52,90	47,10	-
Poli(MMA-ard-CA)	57,80	42,20	-
Poli(2-HEMA-ard-CA)	55,90	44,10	-
Poli(2-HPMA-ard-CA)	55,20	44,80	-
Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)	34,25	33,42	32,33
Poli(MMA-ko-MA-ko-NIPA)	32,10	33,24	34,66
Poli(2-HEMA-ko-MA-ko-NIPA)	32,80	33,47	33,73
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)	31,90	31,20	36,90
Poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)	36,40	32,45	31,15
Poli(MMA-ko-CA-ko-NIPA)	31,30	34,20	34,50
Poli(2-HEMA-ko-CA-ko-NIPA)	30,26	34,80	34,94
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)	33,25	28,98	37,77

4.8.2. Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerinin FTIR analizleri

Poli(etilen imin)'nin (PEI) FTIR spektrumunda gözlenen bandlar:

Primer amin asimetrik -NH_2 gerilmesi, $3340\text{-}3275\text{ cm}^{-1}$ (moleküller arası hidrojen bağı nedeni ile gözlenmesi gereken yere göre, daha düşük dalga sayılarında gözlenmiştir); -NH amin grubu, 3120 cm^{-1} ; asimetrik ve simetrik C-H gerilmesi, $2943\text{-}2830\text{ cm}^{-1}$; -NH gerilmesi, 2241 ve 1705 cm^{-1} ; C-H düzlem içi asimetrik eğilmesi ve -NH_2 gerilmesi, 1630 cm^{-1} ; birincil amin düzlem içi eğilmesi, 1652 ve 1565 cm^{-1} ; CH_2 düzlem içi simetrik eğilmesi, 1465 cm^{-1} ; $\text{CH}_2\text{-NH}_2$ birimlerinin CH_2 düzlem içi eğilmesi, 1350 cm^{-1} ; amin grubunun C-N bandı, 1220 ve 1186 cm^{-1} ; amin grubuna ait C-N gerilmesi, 1047 cm^{-1} ; C-C gerilmesi, $936\text{-}831\text{ cm}^{-1}$; sekonder amin düzlem içi eğilmesi, 712 cm^{-1} ; ana zincirde bulunan tersiyer amin C-N-C eğilmesi, 526 cm^{-1} ve sekonder amin C-N-C eğilmesi 450 cm^{-1} 'dir [9, 133].

Şekil 4.13'de poli(NVIM-ard-MA)/PEI ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)/PEI makrokomplekslerinin FTIR spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 4.13. (a) Poli(NVIM-ard-MA)/PEI ve (b) poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)/PEI'nin FTIR spektrumları

Poli(NVIM-ard-MA)/PEI makrokompleslerinin FTIR spektrumlarına bakıldığında şunlar gözlenmiştir:

Kopolimerin yapısındaki PEI bölümlerinin sayısının artmasıyla -NH gerilme bandının (2142 cm^{-1}) şiddeti artmıştır. Aynı zamanda serbest PEI'de bu bant 2241 cm^{-1} 'de gözlenirken sentezlenen komplekste 2142 cm^{-1} 'e kaymaktadır (Şekil 4.13). 1705 cm^{-1} 'de gözlenen -NH gerilme bandı ve kopolimerdeki MA birimine ait C=O gerilme bandları (1860 cm^{-1} , 1780 cm^{-1}) ve C-O-C (anhidrit birimlerindeki) (1206 cm^{-1}) ve O=C-O-C=O (halkadaki) gerilmesi (962 cm^{-1}) makrokompleslerde gözlenmemiştir. Serbest ve dallanmış MA birimlerinde C=O bandının gözlenmemesinin nedeni oluşan amid grubunun C=O bandı ile çakışmasından kaynaklanabilir. Makrokompleslerde gözlenen bu değişimler, PEI ile karboksil grupları arasında kompleks oluştuğunu göstermektedir. Bu

sonuçların yanısıra birçok bandın şiddeti artan PEI oranı ile azalmaktadır (2142 cm^{-1} 'deki -NH bandı hariç). PEI oranı arttıkça makrokompleks dallanmakta, birçok grup ve bağın esneklik ve hareketi azalmaktadır. Bunun sonucu olarak moleküler yapıdaki bağ titreşimleri de azalmaktadır.

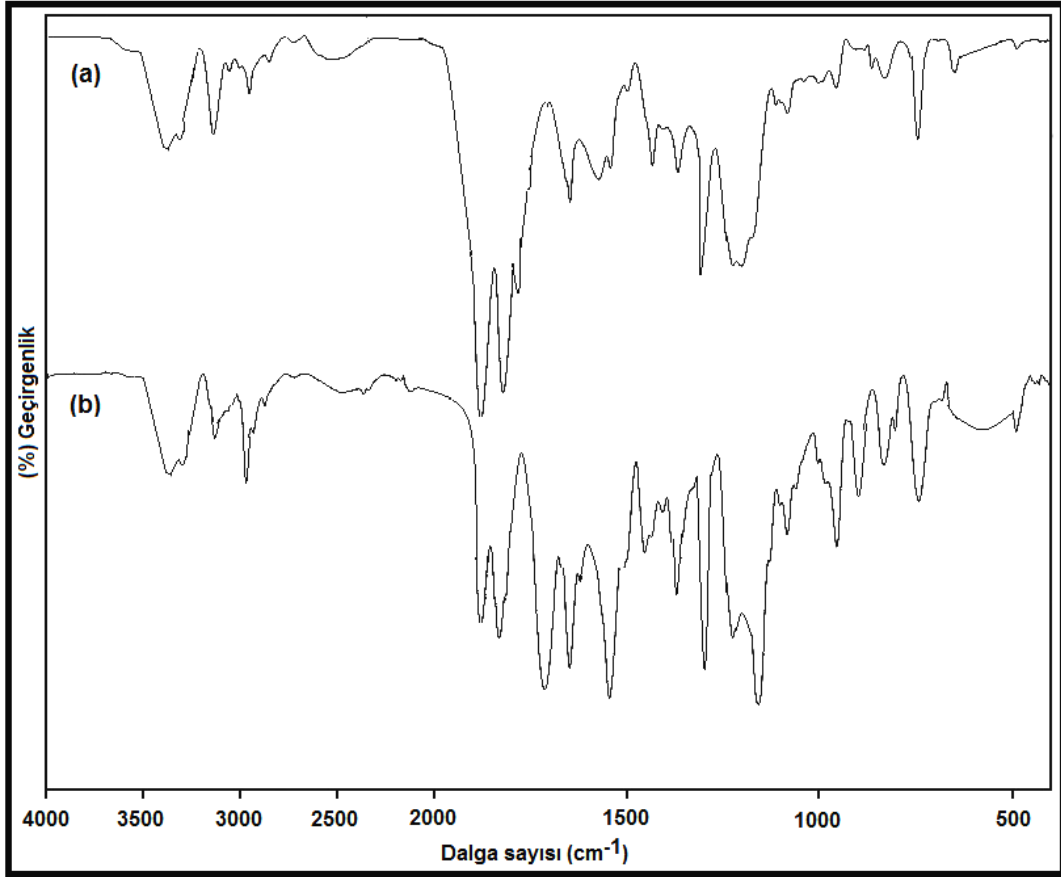
Poli(MMA-*ard*-MA)/PEI, poli(2-HEMA-*ard*-MA)/PEI, poli(2-HPMA-*ard*-MA)/PEI ve terpolimer/PEI makrokomplekslerinin FTIR spektrumlarında da benzer sonuçlar gözlenmemiştir. Makrokomplekslerde gözlenen bu değişimler, PEI ile karboksil grupları arasında kompleks oluştuğunu göstermektedir.

4.8.3. Makrodallanmış graft kopolimerlerin FTIR analizleri

Metoksi uçlu poli(etilen glikol)'ün (PEG) FTIR spektrumunda gözlenen bandlar:

C-H gerilmesi, CH_2 ve CH_3 (son) gruplarının kombinasyonu, 4482-4410 cm^{-1} ; alifatik uç OH grubunun gerilmesi, 3015 cm^{-1} ; CH_2 'nin C-H gerilmesi, 2885 cm^{-1} ; CH_3 'ün C-H gerilmesi, 2752 cm^{-1} ; OCH_3 uç grubunun gerilmesi, 1466 cm^{-1} ; CH_2 deformasyon bandı, 1350 cm^{-1} ; C-O-C eter gerilmesi, 1287 cm^{-1} ; O-H eğilmesi, 1221 cm^{-1} ; CH_2 -OH ve C-OH son gruplarının bandları, 1042, 950 ve 665 cm^{-1} ; C-C gerilmesi, 840 cm^{-1} ; C-O eğilmesi (eter grubu), 770 ve 517 cm^{-1} 'dir [9, 133].

Şekil 4.14'de poli(NVIM-*ard*-MA)-*g*-PEG ve poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA)-*g*-PEG makrodallanmış graft kopolimerlerin FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.14. (a) Poli(NVIM-ard-MA)-g-PEG ve
(b) poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEG'in FTIR spektrumları

Ko(ter)polimer-g-PEG makrodallanmış graft kopolimerlerin FTIR spektrumlarında genel olarak:

Ko(ter)polimerlerin anhidrit birimleri ile PEG arasında kısmi esterleşme gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.14). Anhidrit halkası açılarak hidroksil uç grup, serbest yan zincir karboksili ve ester grubu oluşmuştur. 3452, 1910, 1602 cm^{-1} 'de -OH ve COOH'ın C=O bantları, 1734 cm^{-1} 'de ester gruplarına ait bantlar görülmüştür. Anhidrit birimlerinin karakteristik bantları görülmeyle birlikte bu bantların şiddeti esterleşme ile azalmıştır. 2865, 1461 ve 840 cm^{-1} 'de CH_2 grup bantlarının gözlenmesi kopolimer ve PEG arasında esterleşme reaksiyonunun olduğunu göstermiştir. Graflanmış birimin C-O-C bandı (1147 cm^{-1}), -COOH grubundaki H-bağına ait C-OH deformasyon bandı (961 cm^{-1}),

dallanmış zincirdeki C-C gerilmesi (881 cm^{-1}) ve -COOH grubundaki O-C=O eğilmesi (522 cm^{-1}) de görülmüştür.

Sentezlenen ko(ter)polimerler-g-PEO'nin yapısı FTIR spektroskopisi yöntemiyle tespit edilmiştir. Ko(ter)polimerler ile makrodallanmış graft kopolimerlerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında şunlar gözlenmiştir:

MA (veya CA) biriminin C=O grubunun simetrik - asimetrik gerilmesi ve C-O-C bağına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenirken -COOH ve ester gruplarının C=O gerilmesine ait yeni pikler (1733 ve 1710 cm^{-1}) gözlenmiştir.

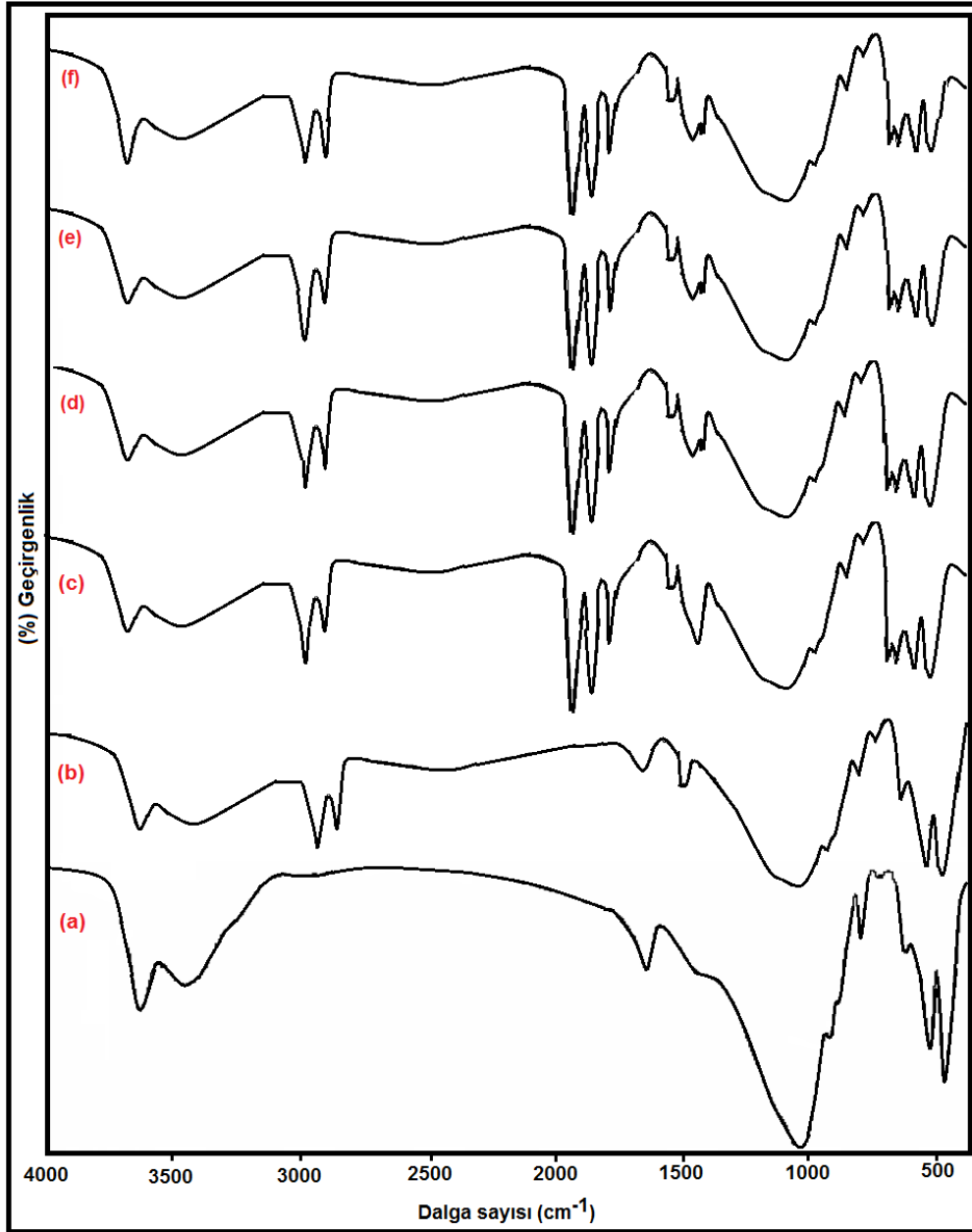
Dallanmış PEO bağının $\text{CH}_2\text{-O}$ ve C-O-C eter gruplarına ait bandlar 1255 , 1110 and 1086 cm^{-1} 'de görülmüştür. 3421 ve 950 cm^{-1} 'deki geniş bandlar, PEO ile makrodallanmış ko(ter)polimerlerin -COOH grupları için hidrojen bağı OH gerilmesi ve C-OH deformasyonuna aittir. 1110 cm^{-1} 'deki geniş band ve $514\text{-}430 \text{ cm}^{-1}$ 'deki zayıf bandlar graft kopolimerlerin yapısında bulunan eter bağlarının C-O-C eğilmesine aittir. Ayrıca 3410 cm^{-1} 'de geniş bir band oluştuğu ve ko(ter)polimerdeki C=O ve C-O bandlarının şiddetinde azalma olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlardan -COOH...OCH₂- kompleksleşmesinin oluştuğu düşünülmektedir. PEO kullanılarak graflanmış kopolimerlerin suda çözünmesi de yapının çapraz bağ içermediğini düşündürmüştür.

4.8.4. Ko(ter)polimer/organo-sodyum-bentonit nanokompozitlerinin

FTIR analizleri

FTIR spektroskopisi, killerin yüzeyine bağlı su moleküllerinin incelenmesinde temel yöntemlerden birisidir.

Şekil 4.15'de Na-bentonit, organo-Na-bentonit, poli(NVIM-ko-MA)/%50 organo-Na-bentonit, poli(NVIM-ko-MA)/%60 organo-Na-bentonit, poli(NVIM-ko-MA)/%66,7 organo-Na-bentonit ve poli(NVIM-ko-MA)/%80 organo-Na-bentonit nanokompozitinin FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.15. (a) Na-bentonit, (b) organo-Na-bentonit, (c) poli(NVIM-ko-MA)/%50 organo-Na-bentonit, (d) poli(NVIM-ko-MA)/%60 organo-Na-bentonit, (e) poli(NVIM-ko-MA)/%66,7 organo-Na-bentonit ve (f) poli(NVIM-ko-MA)/%80 organo-Na-bentonit nanokompozitinin FTIR spektrumları

Sodyum-bentonit (Na-bentonit) kilinin FTIR spektrumunda gözlenen bandlar: 3636 cm^{-1} 'de kilin yüzey alanlarındaki O-H gerilmesi, 3525 cm^{-1} 'de suyun O-H gerilmesi, 1634 cm^{-1} 'de suyun O-H eğilmesi, 1030 cm^{-1} 'de Si-O gerilmesi,

550 cm^{-1} 'de Si-O-Al eğilmesi ve 470 cm^{-1} 'de Si-O-Si eğilmesidir (Şekil 4.15) [134].

Organo-sodyum-bentonit (Organo-Na-bentonit) kilinin FTIR spektrumunda gözlenen bandlar:

O-H gerilmesi, 3630 cm^{-1} ; H-OH gerilmesi, 3431 cm^{-1} ; NH_2 simetrik gerilmesi, 3246 cm^{-1} , CH_2 gerilmesi, 2930-2955 cm^{-1} ; H-O-H eğilmesi, 1657 cm^{-1} ; CH_2 eğilmesi ve C-N gerilmesi, 1470 cm^{-1} ; Si-O gerilmesi, 1038 cm^{-1} ; CH_2 deformasyonu, $-(\text{CH}_2)_n-$ metilen uzun zincirinde CH_2 eğilmesi, 725 cm^{-1} ; Si-O-Al eğilmesi, 522 cm^{-1} ve Si-O-Si eğilmesi, 465 cm^{-1} 'dir (Şekil 4.15). Şekil 4.15'e bakıldığında -OH ve H-OH gerilme titreşim bandlarının şiddetinin organo-Na-bentonit'te azalmış olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, kilin organofilik karakter kazandığını ve ayrıca modifikasyonun gerçekleşmiş olduğunu işaret etmektedir [135].

Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin FTIR spektrumlarında hem ko(ter)polimere ait karakteristik bandlar hem de organo-sodyum-bentonit kiline ait bandlar gözlenmiştir (Şekil 4.15). 3650 ve 3400 cm^{-1} 'de silikat tabakalarının yüzey Si-OH ve yüzey alkil amindeki iyonize olmuş amin grubuna ait bandlar; 2961-2775 cm^{-1} 'de zincirin karakteristik CH, CH_2 ve CH_3 bandları; 1862 ve 1782 cm^{-1} 'de anhidrit biriminin C=O bandları; 1723 cm^{-1} 'de ester grubunun karakteristik C=O bandı; 1495 ve 1458 cm^{-1} 'de (CH_2 gruplarının deformasyon bandları); 1223, 1150, 1084 ve 1032 cm^{-1} 'de anhidrit ve ester gruplarının C-O-C bandı; 2158, 1572 cm^{-1} 'de silikat tabakalar yüzeyindeki iyonlaşmış alkilamonyum biriminin C-N bandı; 519 cm^{-1} 'de silikatlara ait Si-O veya S-O-Si bandı; 705 cm^{-1} 'de CH_2 bandı ve 556 cm^{-1} 'de MA biriminin ana zincirdeki CH-CH bandıdır.

Sonuç olarak, ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompoziti için elde edilen FTIR spektrumunda ko(ter)polimer ile benzerlikler olmakla birlikte, nanokompozitteki organo-sodyum-bentonit'ten gelen grupların etkisiyle bazı kaymalar tespit edilmiştir. Bu kaymalar neticesinde, bazı piklerin yerleri

değişmiş, ancak kompozit yapısında hem organo-Na-bentonit hem de ko(ter)polimer olduğunu kanıtlayan pikler gözlenmiştir.

Nanokompozitte kil oranı arttıkça kopolimerin karakteristik bandlarının şiddeti azalmıştır. Bu durum istenilen oranlarda nanokompozitlerin sentezlendiğini göstermiştir (Şekil 4.15).

Bu sonuçlara göre ko(ter)polimer ve organo-Na-bentonit'in uyumlu karışımlar oluşturdukları sonucuna varıldı ve istenilen nanokompozit yapılarının sentezlendiğini gösterdi.

4.9. UV-Görünür Bölge Spektrum Sonuçları

1,4-Dioksan ortamında sentezlenen kopolimerlerin ve terpolimerlerin DMSO ve deiyonize su içerisinde 0,5 mg/10 mL'lik derişimlerde çözeltileri hazırlanarak UV-görünür bölge spektrumları alındı ve polimerlerin elektronik geçişleri incelendi. Ko(ter)polimerlerin UV-Görünür bölge spektrumlarında keskin bandlar gözlemlendi. Polimerlerin yapıları ve λ_{mak} değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çözücü cinsi polimer veriminin yanı sıra polimerin yapısını ve polimerdeki elektronik geçişleri de etkilemektedir. UV-Görünür bölge spektrumlarının alındığı çözücü ortamı da polimerdeki elektronik geçişlerin ve absorpsiyon λ_{mak} değerlerinin değişmesine neden olmaktadır. Kullanılan çözücünün polar, apolar, protik ve aprotik olması sonucunda ortama vereceği donör sayısı farklı olacaktır. Bunun sonucunda polimerin λ_{mak} değerleri üzerinde batokromik (kırmızıya kayma) ya da hipsokromik (maviye kayma) etkiye neden olmaktadır [130, 136, 137].

Çizelge 4.5. Ko(ter)polimerlerin DMSO ve deiyonize su çözeltilerindeki λ_{mak} (nm) değerleri

Ko(ter)polimer	DMSO		Deiyonize H ₂ O	
	λ_{mak1} (nm)	λ_{mak2} (nm)	λ_{mak1} (nm)	λ_{mak1} (nm)
Poli(NVIM-ard-MA)	253	360	222	358
Poli(MMA-ard-MA)	240	350	214	345
Poli(2-HEMA-ard-MA)	245	354	230	349
Poli(2-HPMA-ard-MA)	247	356	220	350
Poli(NVIM-ard-CA)	258	365	225	360
Poli(MMA-ard-CA)	247	352	230	345
Poli(2-HEMA-ard-CA)	250	358	236	350
Poli(2-HPMA-ard-CA)	254	360	235	352
Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)	256	347	225	332
Poli(MMA-ko-MA-ko-NIPA)	238	350	215	332
Poli(2-HEMA-ko-MA-ko-NIPA)	248	352	220	336
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)	250	353	223	345
Poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)	260	349	230	340
Poli(MMA-ko-CA-ko-NIPA)	242	350	225	340
Poli(2-HEMA-ko-CA-ko-NIPA)	250	354	230	345
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)	253	355	235	347

MA ve CA içeren kopolimerlerin absorpsiyon spektrumlarında iki pik gözlenmiştir. İlk band, polimer yapısındaki grupların $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelirken, ikinci band polimer yapısındaki anhidrit birimlerindeki C=O gruplarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. MA içeren kopolimerlerin karakteristik pikinin absorpsiyon değeri λ_{mak2} dir. DMSO'daki absorpsiyon değerleri: $\lambda_{\text{mak1}} = 253$ nm, 240 nm, 245 nm, 247 nm ve $\lambda_{\text{mak2}} = 360$ nm, 350 nm, 354 nm, 356 nm dir. Deiyonize sudaki absorpsiyon değerleri: $\lambda_{\text{mak1}} = 222$ nm, 214 nm, 230 nm, 220 nm ve $\lambda_{\text{mak2}} = 358$ nm, 345 nm, 349 nm, 350 nm dir. DMSO'da hazırlanan kopolimer çözeltilerinin λ_{mak} değerleri deiyonize suda hazırlananlara göre daha yüksek dalga boyunda gözlenmiştir. CA içeren kopolimerlerin karakteristik pikinin absorpsiyon değeri de λ_{mak2} dir. DMSO ve deiyonize suda alınan absorpsiyon değerleri, MA içeren kopolimerler ile karşılaştırıldığında biraz daha yüksek dalga boyunda gözlenmiştir. Bu durumun sebebinin, anhidrit gruplarına bağlı olan metil gruplarının batokromik etkiye neden olduğu düşünülmektedir (Çizelge 4.5).

Terpolimerlerin absorpsiyon spektrumlarında iki pik gözlenmiştir. İlk band, polimer yapısındaki grupların $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelirken, ikinci band polimer yapısındaki anhidrit ve *N*-izopropil akrilamit birimlerindeki C=O gruplarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Terpolimerlerin karakteristik pikinin absorpsiyon değeri $\lambda_{\text{mak}2}$ dir. Terpolimerlerin $\lambda_{\text{mak}2}$ değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir. DMSO'da hazırlanan terpolimer çözeltilerinin λ_{mak} değerleri deiyonize suda hazırlanana göre daha yüksek dalga boyunda gözlenmiştir (Çizelge 4.5).

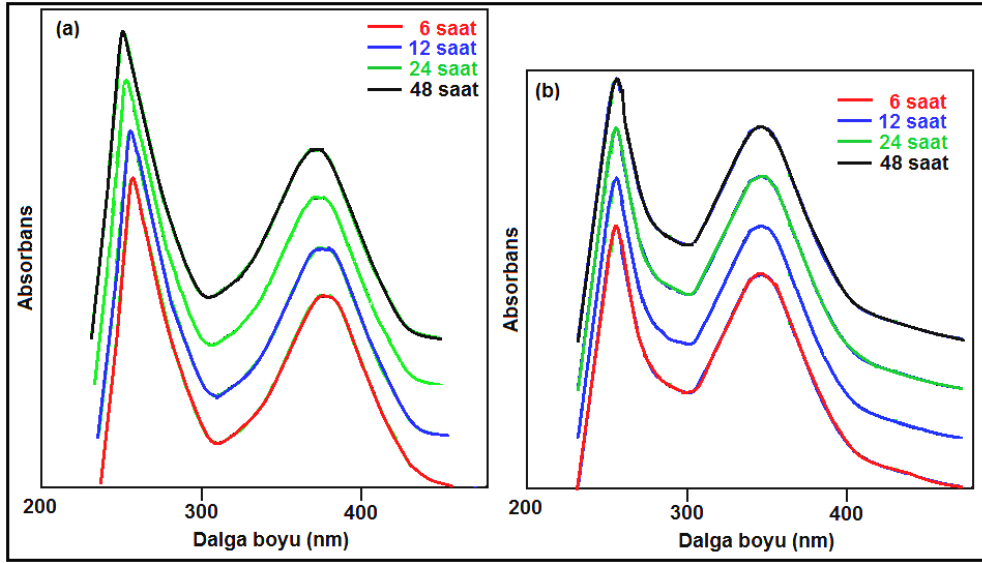
Polimerlere ait karakteristik piklerin DMSO'da, deiyonize sudakine göre daha yüksek dalga boyunda gözlenmesinin nedeni: DMSO'nun donör sayısının suya göre yüksek olmasıdır. DMSO, çözelti ortamına elektron vererek λ_{mak} değerleri üzerinde batokromik etkiye neden olmuştur [3, 129, 130].

Çizelge 4.5'den görüldüğü gibi, terpolimerlerin $\lambda_{\text{mak}2}$ değerleri kopolimerlerin $\lambda_{\text{mak}2}$ değerlerine göre daha düşük dalga boyuna kaymıştır. Bu sonuç:

- MA (veya CA) ve NIPA monomerlerinin terpolimer yapısına katıldığını,
- NIPA monomerinin terpolimer yapısına katıldığında MA (veya CA) oranının kopolimerdekine göre azaldığını göstermektedir.

Terpolimer yapısındaki N-H ile anhidrit birimlerindeki C=O grupları arasında oluşan moleküller arası hidrojen bağı λ_{mak} değerleri üzerinde etkilidir (daha düşük dalga boyuna kayma etkisi). Moleküller arası etkileşim λ_{mak} değerleri üzerinde hipsokromik etkiye neden olmuştur [3, 129]. Sonuçlar FTIR analizleri ile uyumlu bulunmuştur.

Şekil 4.16'da 6, 12, 24 ve 48 saatte sentezlenen poli(NVIM-*ard*-MA) ve poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın DMSO çözeltilerindeki UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.16. 6, 12, 24 ve 48 saatte sentezlenen (a) poli(NVIM-ard-MA) ve (b) poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın DMSO çözeltilerindeki UV-görünür bölge spektrumları

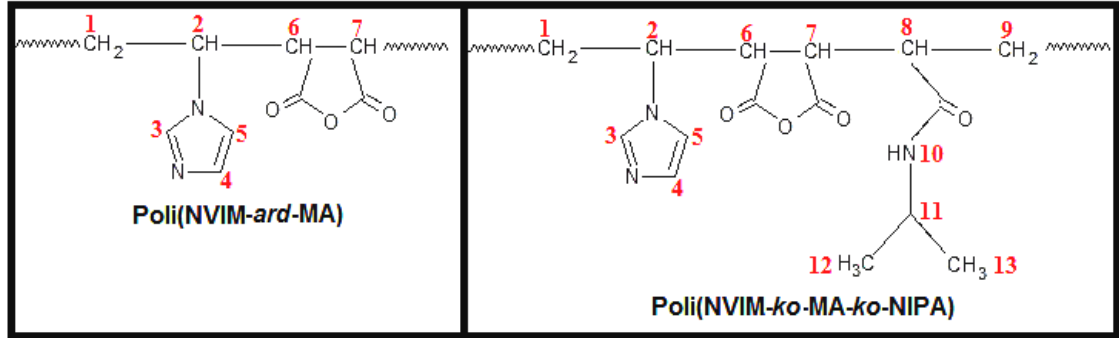
Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi sentez süresi değişmesine rağmen poli(NVIM-ard-MA) ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın λ_{mak} değerlerinde değişiklik gözlenmemiştir.

4.10. ^1H NMR sonuçları

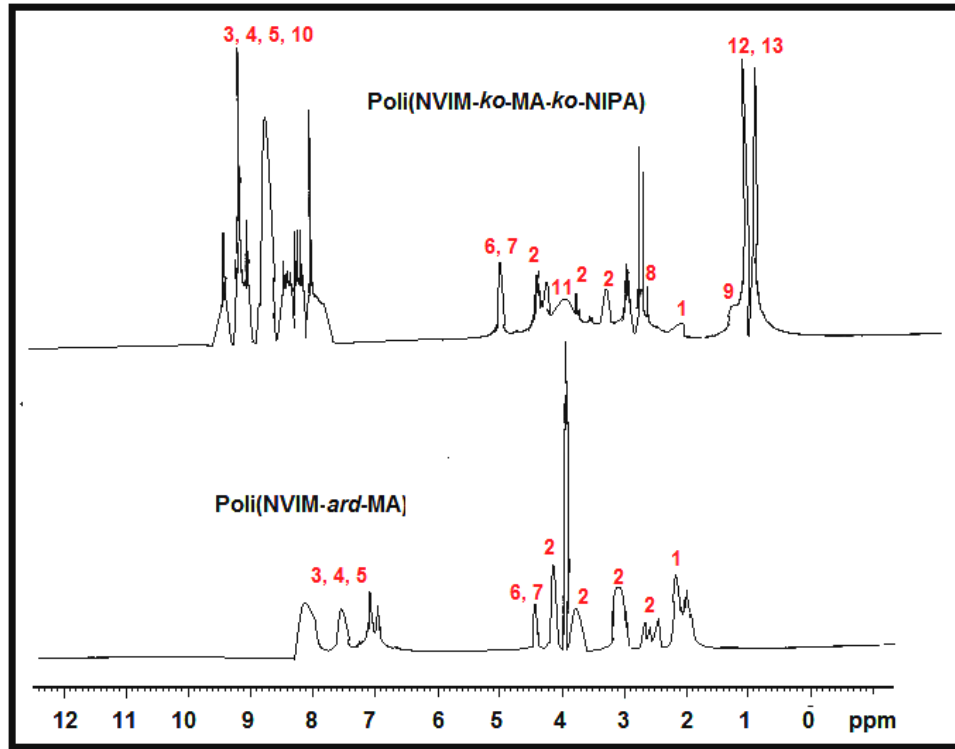
4.10.1. Ko(ter)polimerlerin ^1H NMR sonuçları

NVIM birimleri içeren polimerlerin hidrojen (H) atomları numaralandırılarak Şekil 4.17'de verilmiştir.

Şekil 4.18'de poli(NVIM-ard-MA) ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın DMSO- d_6 çözeltisindeki ^1H NMR spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 4.17. NVIM birimleri içeren polimerlerin H atomlarının numaralandırılmış gösterimi



Şekil 4.18. (a) Poli(NVIM-ard-MA) ve (b) poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın DMSO-*d*₆ çözeltisindeki ¹H NMR spektrumları

Poli(NVIM-ard-MA)'nın DMSO-*d*₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (δ): Ana zincirdeki metilen (-CH₂) protonları 2,10-2,20 ppm ve 2H (1), ana zincirdeki metin (-CH) protonu 2,57-4,05 ppm ve 1H (2), ana zincirdeki metin (-CH) protonu 3,22 ppm ve 1H (2), ana zincirde bulunan metin (-CH) protonları (anhidrit birimleri için) 4,10-4,45 ppm ve 2H (6, 7),

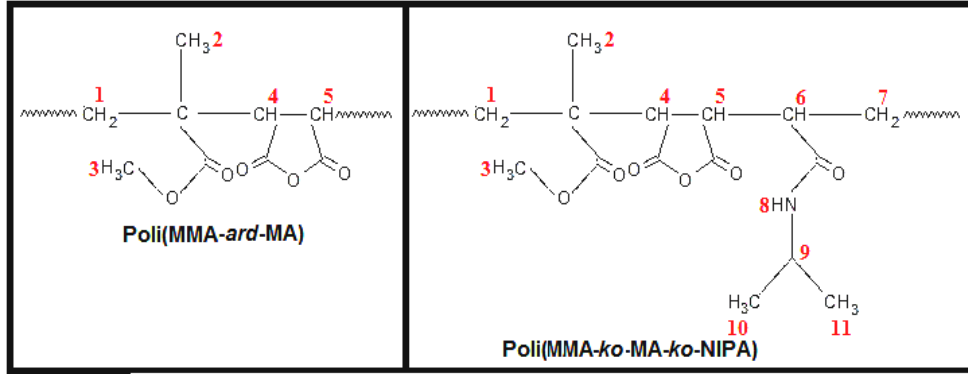
imidazol halkasının metin (-CH) protonları 6,88-8,32 ppm ve 3H (3, 4, 5) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.17, 4.18).

Poli(NVIM-*ard*-MA)'nın ^1H NMR spektrumunda NVIM monomerine ait piklerin yanında 4,10-4,45 ppm de görülen metin (-CH) protonları MA monomerinin kopolimer yapısına katıldığını göstermektedir. MA monomeri kopolimer yapısına katılmasıyla NVIM monomerine ait pikleri düşük alana kaydırmıştır (Şekil 4.18). Poli(NVIM-*ard*-CA)'nın ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, poli(NVIM-*ard*-MA)'nın piklerine ek olarak $\delta = 2,10$ ppm de monosübstitüe metil (-CH₃) protonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlenmiştir [3, 133].

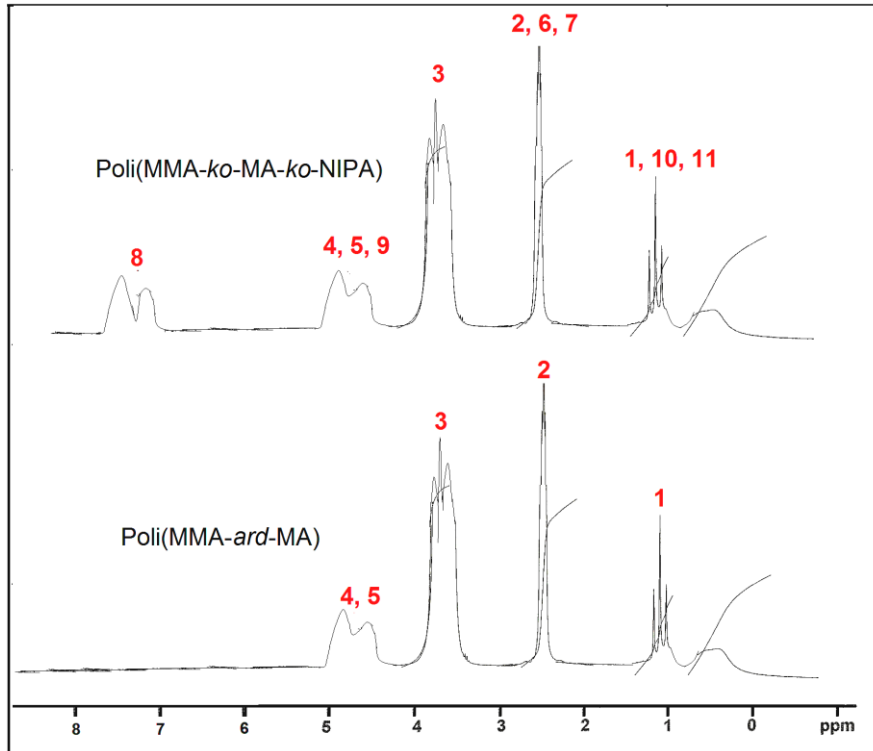
Poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın DMSO-*d*₆ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (δ): İzopropil grubunun metil (-CH₃) protonları 0,80-1,40 ppm ve 6H (12, 13), ana zincirdeki metilen (-CH₂) protonları (N-izopropil akrilamid için) 1,41-1,80 ppm ve 2H (9), ana zincirdeki metin (-CH) protonları (N-izopropil akrilamid ve imidazol halkası için) 2,30-2,90 ppm ve 2H (1, 8), ana zincirdeki metin (-CH) protonu 3,22-4,20 ppm ve 1H (2), izopropil grubunun metin (-CH) protonu 3,90 ppm ve 1H (11), ana zincirde bulunan metin (-CH) protonları (anhidrit birimleri için) 4,29-4,57 ppm ve 2H (6, 7), imidazol halkasının metin (-CH) protonları ve amidin (-NH) protonları 7,44-9,50 ppm ve 4H (3, 4, 5, 10) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.17, 4.18) [3].

Şekil 4.18'de görülen ^1H NMR spektrumlarındaki; 2,30-2,90 ppm arasında metin (-CH) protonları, 3,22-4,20 ppm de metin (-CH) protonu, 7,44-9,50 ppm metin (-CH) protonları ve amid (-NH) protonları; terpolimer yapısına hem NVIM hem de NIPA monomerinin katıldığını göstermektedir. 4,29-4,57 ppm görülen metin (-CH) protonları MA monomerinin terpolimer yapısında bulunduğunu doğrulamaktadır. Poli(NVIM-*ko*-CA-*ko*-NIPA)'nın ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın piklerine ek olarak $\delta = 2,15$ ppm de monosübstitüe metil (-CH₃) protonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlenmiştir [133].

MMA birimleri içeren polimerlerin H atomları numaralandırılarak Şekil 4.19'da verilmiştir. Poli(MMA-*ard*-MA) ve poli(MMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın ^1H NMR spektrumları Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.19. MMA birimleri içeren polimerlerin H atomlarının numaralandırılmış gösterimi



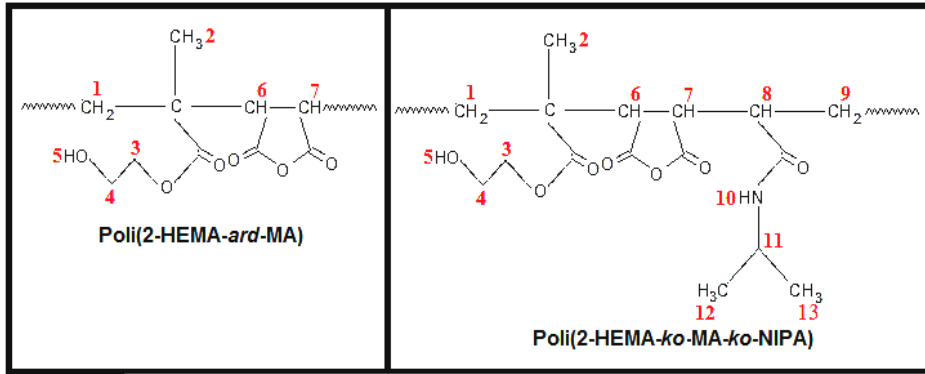
Şekil 4.20. Poli(MMA-*ard*-MA) ve poli(MMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın DMSO- d_6 çözeltisindeki ^1H NMR spektrumları

Poli(MMA-*ard*-MA)'nın DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (δ): Ana zincirdeki metilen (-CH₂) protonları 1,54-2,20 ppm ve 2H (1), α-CH₃ protonları (MMA birimi için) 1,10-1,40 ppm ve 3H (2), metil protonları (MMA birimlerinin ester grubu için) 3,70 ppm ve 3H (3), ana zincirde bulunan metin (-CH) protonları (anhidrit birimleri için) 4,38-4,65 ppm ve 2H (4, 5) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.19, 4.20).

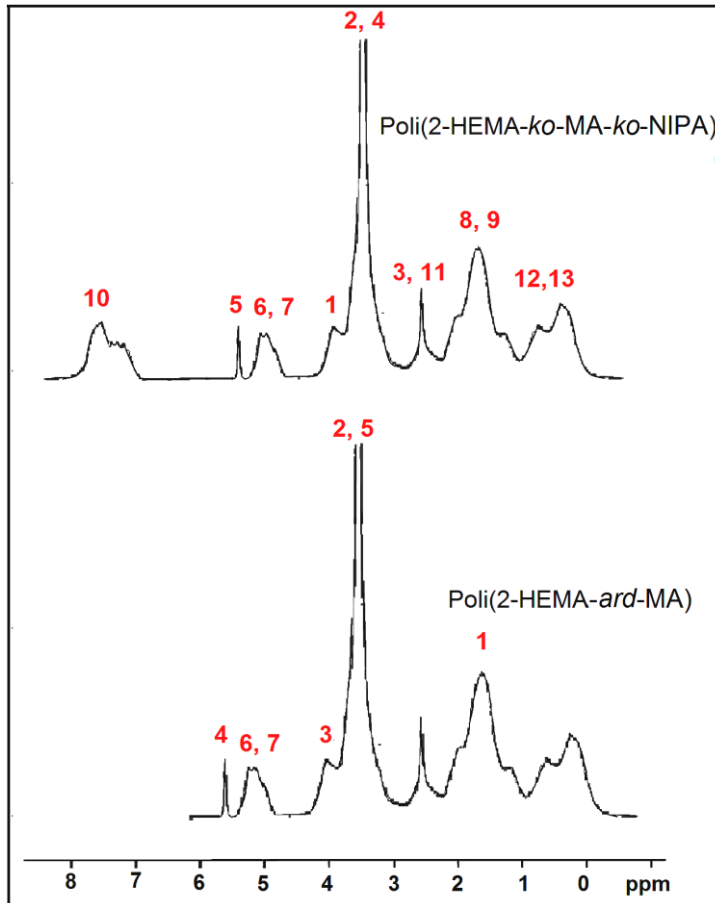
Poli(MMA-*ard*-MA)'nın ¹H NMR spektrumunda MMA monomerine ait piklerin yanında 4,38-4,65 ppm de görülen metin (-CH) protonları MA monomerinin kopolimer yapısına katıldığını göstermektedir. Poli(MMA-*ard*-CA)'nın ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, poli(MMA-*ard*-MA)'nın piklerine ek olarak δ= 2,15 ppm de monosüstitüe metil (-CH₃) protonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlenmiştir (Şekil 4.20).

Poli(MMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (δ): metilen (-CH₂) ve metil protonları 2,09-2,21 ppm (metakrilat ve akrilamit için) (1, 7, 10, 11), metin (-CH) protonu 2,56-4,02 ppm (metakrilat ve akrilamit için) (2, 6), metil protonları (akrilamit için) 3,90 ppm (3), metin (-CH) protonları (anhidrit ve akrilamit için) 4,40-5,01 ppm (4, 5, 9), N-H proton 6,95-8,10 ppm (8) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.12). Gözlenen bu pikler terpolimer yapısına MMA, MA ve NIPA monomerlerinin katıldığını doğrulamaktadır. Poli(MMA-*ko*-CA-*ko*-NIPA)'nın ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, poli(MMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın piklerine ek olarak δ= 2,22 ppm de monosüstitüe metil (-CH₃) protonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlenmiştir (Şekil 4.19, 4.20) [133].

2-HEMA birimleri içeren polimerlerin H atomları numaralandırılarak Şekil 4.21'de verilmiştir. Poli(2-HEMA-*ard*-MA) ve poli(2-HEMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın ¹H NMR spektrumları Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. 2-HEMA birimleri içeren polimerlerin H atomlarının numaralandırılmış gösterimi



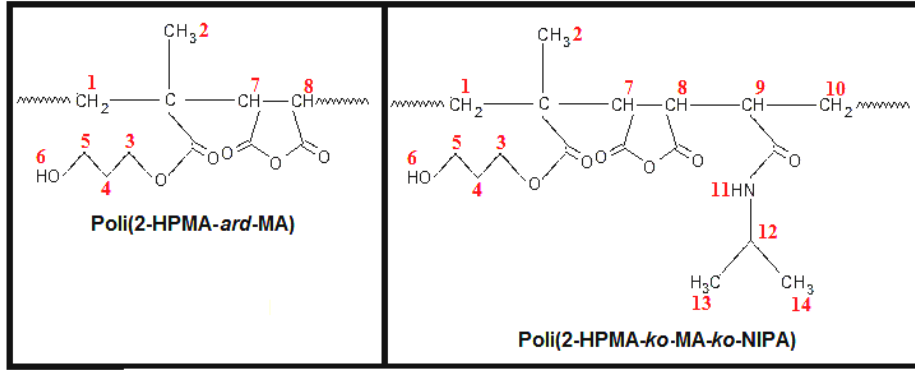
Şekil 4.22. Poli(2-HEMA-ard-MA) ve poli(2-HEMA-ko-MA-ko-NIPA)'nın DMSO-*d*₆ çözeltisindeki ¹H NMR spektrumları

Poli(2-HEMA-*ard*-MA)'nın DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (δ): Ana zincirdeki metilen protonları 1,61 ppm ve 2H (1), α-CH₃ protonları (2-HEMA birimi için) 0,60-0,76 ppm ve 3H (2), metilen (-CH₂) protonları (CH₂O birimine bağlı) 3,72 ppm (3), metilen (-CH₂) protonları (CH₂OH birimine bağlı) 3,36 ppm (4), O-H protonu 4,42 ppm (5), ana zincirde bulunan metin (-CH) protonları (anhidrit birimleri için) 4,40-4,67 ppm ve 2H (6, 7) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.22).

Poli(2-HEMA-*ard*-MA)'nın ¹H NMR spektrumunda 2-HEMA monomerine ait piklerin yanında 4,40-4,67 ppm de görülen metin (-CH) protonları MA monomerinin kopolimer yapısına katıldığını göstermektedir. Poli(2-HEMA-*ard*-CA)'nın ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, poli(2-HEMA-*ard*-MA)'nın piklerine ek olarak δ= 2,16 ppm de monosüstitüe metil (-CH₃) protonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlenmiştir (Şekil 4.21, 4.22).

Poli(2-HEMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (δ): O-H protonu 5,22 ppm (1), metilen (-CH₂) ve metil protonları 3,40 ppm (metakrilat ve akrilamit için) (2, 4), metilen (-CH₂) protonu 3,80 ppm (3), metin (-CH) protonları 4,51-5,17 ppm (anhidrit birimleri için) (5, 6), N-H protonu 7,10-7,79 ppm (9), metil protonları 0,60-0,85 ppm (11, 12) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.14). Gözlenen bu pikler terpolimer yapısına 2-HEMA, MA ve NIPA monomerlerinin katıldığını doğrulamaktadır. Poli(2-HEMA-*ko*-CA-*ko*-NIPA)'nın ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, poli(2-HEMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın piklerine ek olarak δ= 2,18 ppm de monosüstitüe metil (-CH₃) protonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlenmiştir (Şekil 4.22) [133].

2-HPMA birimleri içeren polimerlerin H atomları numaralandırılarak Şekil 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.23. 2-HPMA birimleri içeren polimerin H atomlarının numaralandırılmış gösterimi

Poli(2-HPMA-ard-MA)'nın DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (δ): Ana zincirdeki metilen protonları 1,62 ppm ve 2H (1), α-CH₃ protonları (2-HPMA birimi için) 0,72-0,90 ppm ve 3H (2), metilen (-CH₂) protonları (CH₂O birimine bağlı) 3,73 ppm (3, 4), metilen (-CH₂) protonları (CH₂OH birimine bağlı) 3,40 ppm (5), O-H protonu 4,44 ppm (6), ana zincirde bulunan metin (-CH) protonları (anhidrit birimleri için) 4,45-4,70 ppm ve 2H (7, 8) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.23).

Poli(2-HPMA-ard-MA)'nın ¹H NMR spektrumunda 2-HPMA monomerine ait piklerin yanında 4,45-4,70 ppm de görülen metin (-CH) protonları MA monomerinin kopolimer yapısına katıldığını göstermektedir. Poli(2-HPMA-ard-CA)'nın ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, poli(2-HPMA-ard-MA)'nın piklerine ek olarak δ= 2,18 ppm de monosüstitüe metil (-CH₃) protonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlenmiştir.

Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)'nın DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (δ): O-H protonu 5,24 ppm (6), metilen (-CH₂) ve metil protonları 3,38 ppm (metakrilat ve akrilamit için) (1, 2, 9), metilen (-CH₂) protonu 3,77 ppm (3), metin (-CH) protonları 4,49-5,18 ppm (anhidrit birimleri için) (7, 8, 10, 12), N-H protonu 7,12-7,80 ppm (11), metil protonları 0,62-0,87 ppm (13, 14) olarak gözlenmiştir. Gözlenen bu pikler terpolimer yapısına 2-HPMA, MA ve NIPA monomerlerinin katıldığını doğrulamaktadır. Poli(2-

HPMA-*ko*-CA-*ko*-NIPA)'nın ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, poli(2-HPMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın piklerine ek olarak $\delta = 2,20$ ppm de monosüstitüe metil ($-\text{CH}_3$) protonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlenmiştir [133].

Sentezlenen kopolimerlerin ve terpolimerlerin monomer mol yüzdeleri NMR metodu ile tayin edildi [20]. ^1H NMR spektrumlarındaki monomere ait grupların integral alanlarından yararlanılarak kopolimerlerin monomer mol yüzdeleri (m_1 , m_2) Eş. 3.5 ve terpolimerlerin monomer mol yüzdeleri (m_1 , m_2 , m_3) Eş. 3.11-3.13 ile hesaplandı. Kopolimerlerin ve terpolimerlerin yapıları ve polimer bileşimi (%mol) Çizelge 4.6'da verildi.

Çizelge 4.6. Ko(ter)polimerlerin ^1H NMR spektrumlarından hesaplanan monomer mol yüzdeleri (%)

Ko(ter)polimer	Polimer Bileşimi (%mol)		
	m_1	m_2	m_3
Poli(NVIM- <i>ard</i> -MA)	52,40	47,60	-
Poli(MMA- <i>ard</i> -MA)	56,14	43,86	-
Poli(2-HEMA- <i>ard</i> -MA)	54,36	45,64	-
Poli(2-HPMA- <i>ard</i> -MA)	54,20	45,80	-
Poli(NVIM- <i>ard</i> -CA)	53,12	46,88	-
Poli(MMA- <i>ard</i> -CA)	57,16	42,84	-
Poli(2-HEMA- <i>ard</i> -CA)	56,30	43,70	-
Poli(2-HPMA- <i>ard</i> -CA)	55,15	44,85	-
Poli(NVIM- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)	34,10	33,30	32,60
Poli(MMA- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)	32,40	33,95	33,65
Poli(2-HEMA- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)	32,35	33,71	33,94
Poli(2-HPMA- <i>ko</i> -MA- <i>ko</i> -NIPA)	32,00	30,56	37,44
Poli(NVIM- <i>ko</i> -CA- <i>ko</i> -NIPA)	36,20	32,28	31,52
Poli(MMA- <i>ko</i> -CA- <i>ko</i> -NIPA)	31,25	34,13	34,62
Poli(2-HEMA- <i>ko</i> -CA- <i>ko</i> -NIPA)	30,70	34,15	35,15
Poli(2-HPMA- <i>ko</i> -CA- <i>ko</i> -NIPA)	33,12	28,15	38,73

Çizelge 4.6'dan görüldüğü gibi kopolimerlerin monomer mol yüzdelerinin oranı (m_1/m_2) ve terpolimerlerin monomer mol yüzdelerinin ($m_1/m_2/m_3$) oranı yaklaşık bir civarındadır. Bu sonuçlardan kopolimerlerin ve terpolimerlerin ardışık kopolimer ve terpolimer yapısında olabileceği düşünülmüştür. Bu sonuçlar FTIR absorpsiyon bandlarından hesaplanan değerlerle ve monomer reaktivi oranlarıyla uyumludur.

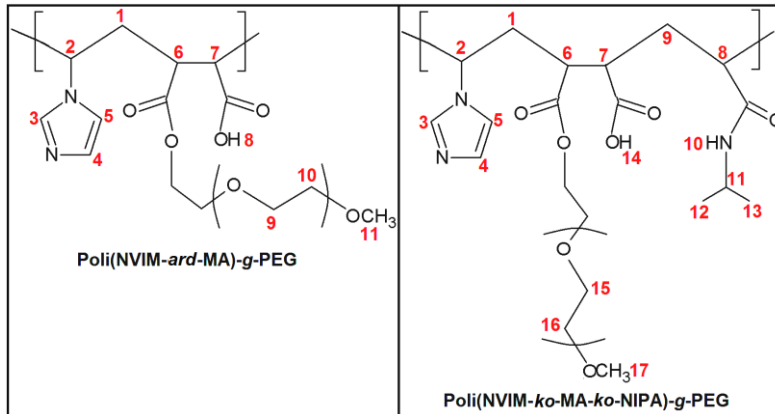
4.10.2. Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerinin ¹H NMR sonuçları

Poli(etilen imin)'in (PEI) DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (δ): protonlanmış metilen amin grupları [-CH₂-N (-NH ve -NH₂)] 4,43 ppm ve 2H, metilen (-CH₂) 2,51-2,67 ppm (2H) ve amin grupları (NH) 1,67 ppm (1H) olarak gözlenmiştir [133].

Ko(ter)polimer/PEI makrokomplekslerinin spektrumları incelendiğinde; ko(ter)polimere ve PEI'e ait piklerin gözleendiği, -NH₂ gruplarına ait piklerin gözlenmediği ve -COOH'a ait -OH piklerinin gözleendiği görülmüştür. Bu sonuçlar ko(ter)polimer ile PEI arasında makrokompleks oluşumunu göstermiştir.

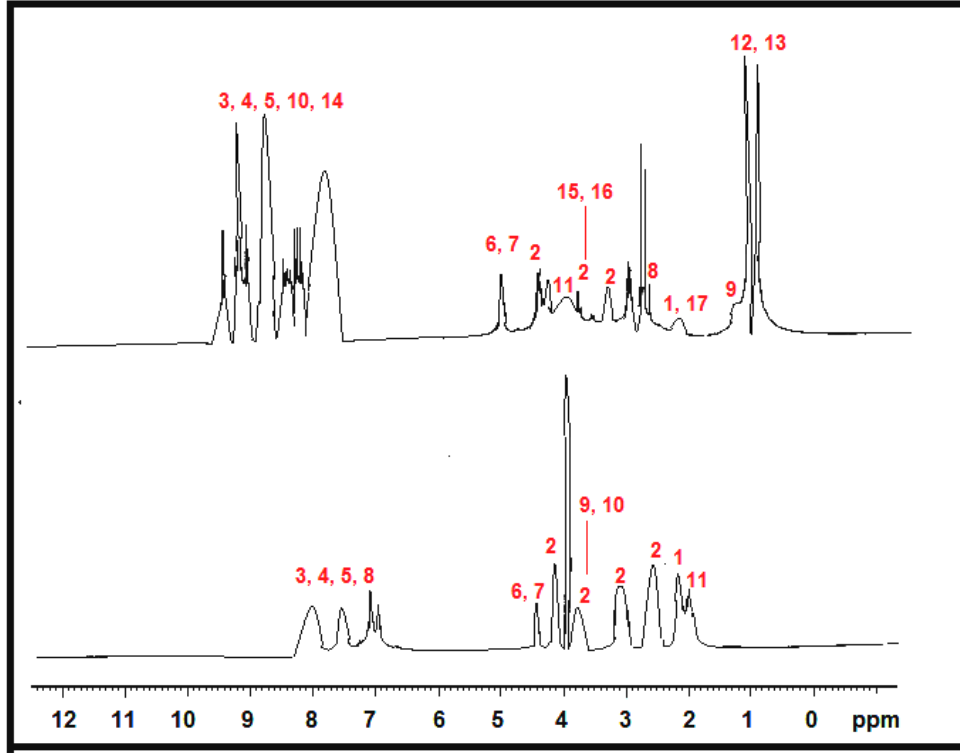
4.10.3. Makrodallanmış grafit kopolimerlerin ¹H NMR sonuçları

Poli(NVIM-ard-MA)-g-PEG ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEG'in H atomları numaralandırılarak Şekil 4.24'da verilmiştir.



Şekil 4.24. Poli(NVIM-ard-MA)-g-PEG ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEG'in yapısında bulunan H atomlarının numaralanması

Şekil 4.25'de poli(NVIM-ard-MA)-g-PEG ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEG'in DMSO- d_6 çözeltisindeki ^1H NMR spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 4.25. Poli(NVIM-ard-MA)-g-PEG ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEG'in DMSO- d_6 çözeltisindeki ^1H NMR spektrumları

Poli(etilen glikol)'ün (PEG) DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (δ): metilen ($-\text{CH}_2$) 3,30-3,73 ppm (2H), OH uç grubu 2,42 ppm (1H) ve OCH_3 uç grubu 2,05 ppm (3H) olarak gözlenmiştir [133].

Ko(ter)polimer-g-PEG makrodallanmış graft kopolimerlerin spektrumları incelendiğinde hem ko(ter)polimere hem de PEG'e ait pikler gözlenmiştir (Şekil 4.25). Sentezlenen graft kopolimerlerin maleik anhidrit birimindeki serbest karboksil grubu protonuna ait karakteristik kimyasal kayma 8,10 ppm'de gözlenmiştir. PEG biriminin CH_2 protonlarına ait piki 3,29-3,72 ppm'de, graft kopolimerlerin yapısını doğrulayan PEG'in OCH_3 grubunun

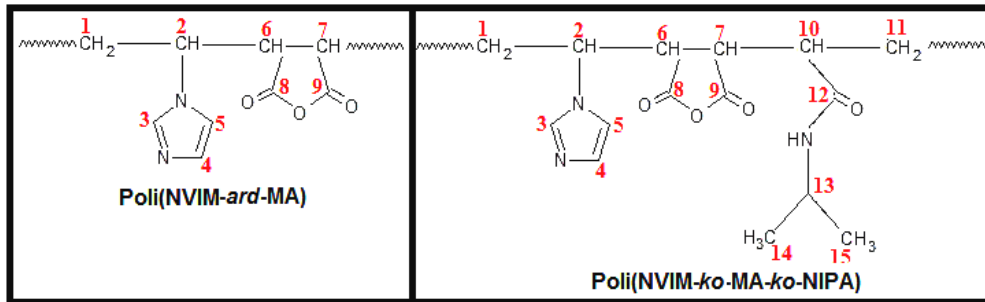
protonlarına ait karakteristik pik ise 1,75 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 4.24, 4.25).

Ko(ter)polimer-*g*-PEO makrodallanmış graft kopolimerlerin spektrumları incelendiğinde hem ko(ter)polimere hem de PEO'ya ait pikler gözlenmiştir. Serbest ve graflanmış MA birimine ait anazincirdeki CH piki 3,67 ppm, ana zincirdeki CH₂ piki 1,20 ppm, ana zincirdeki CH piki 1,25 ppm, graflanmış bölümdeki CH₂-O piki 3,59 ppm ve -COOH birimindeki OH piki 7,97 ppm'de gözlenmiştir.

4.11. ¹³C NMR sonuçları

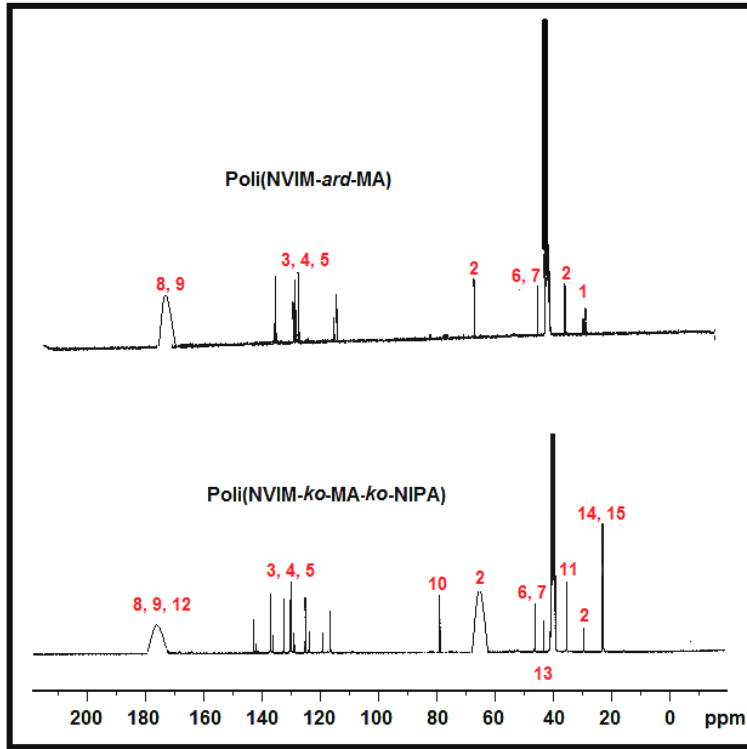
4.11.1. Ko(ter)polimerleri ¹³C NMR sonuçları

NVIM birimlerini içeren polimerlerin karbon (C) atomları numaralandırılarak Şekil 4.26'da verilmiştir. NVIM içeren polimerlerin ¹³C NMR spektrumları Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.26. NVIM içeren polimerlerin C atomlarının numaralandırılmış gösterimi

Şekil 4.27'de poli(NVIM-ard-MA) ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın DMSO-*d*₆ çözeltisindeki ¹³C NMR spektrumları gösterilmiştir.



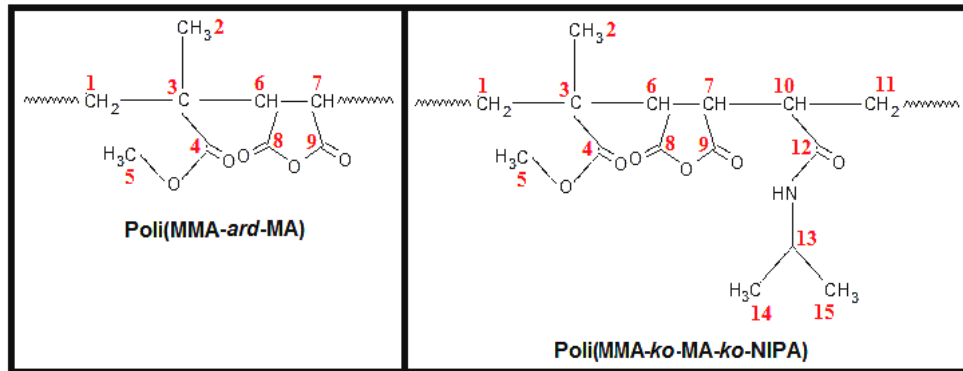
Şekil 4.27. Poli(NVIM-ard-MA) ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın DMSO- d_6 çözeltisindeki ^{13}C NMR spektrumları

Poli(NVIM-ard-MA)'ın DMSO- d_6 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (δ): Ana zincirdeki metilen ($-\text{CH}_2$) karbonları (1) 29,90 ppm, ana zincirdeki metin ($-\text{CH}$) karbonu 35,23-36,00 (2) ppm, ana zincirdeki anhidrit birimlerine ait metilen ($-\text{CH}_2$) ve metin ($-\text{CH}$) karbonları (6, 7) 43,37 ppm, ana zincirdeki metin ($-\text{CH}$) karbonu (2) 63,00 ppm, imidazol halkasının metin ($-\text{CH}$) karbonları 115,50-140,00 ppm (3, 4, 5), anhidrit birimlerindeki C=O karbonları 173,85 (8, 9) ppm de gözlenmiştir (Şekil 4.26, 4.27). Poli(NVIM-ard-MA)'ın spektrumunda NVIM birimlerine ait piklerin yanı sıra ana zincirde bulunan metin ($-\text{CH}$) karbonu (anhidrit birimleri için) için 83,50 ppm de gözlenen pik kopolimer yapısında MA birimlerinin de bulunduğunu göstermektedir. Poli(NVIM-ard-CA)'nın ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, poli(NVIM-ard-MA)'nın piklerine ek olarak $\delta = 20,65$ ppm de monosübstitüe metil ($-\text{CH}_3$) karbonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlenmiştir (Şekil 4.26, 4.27).

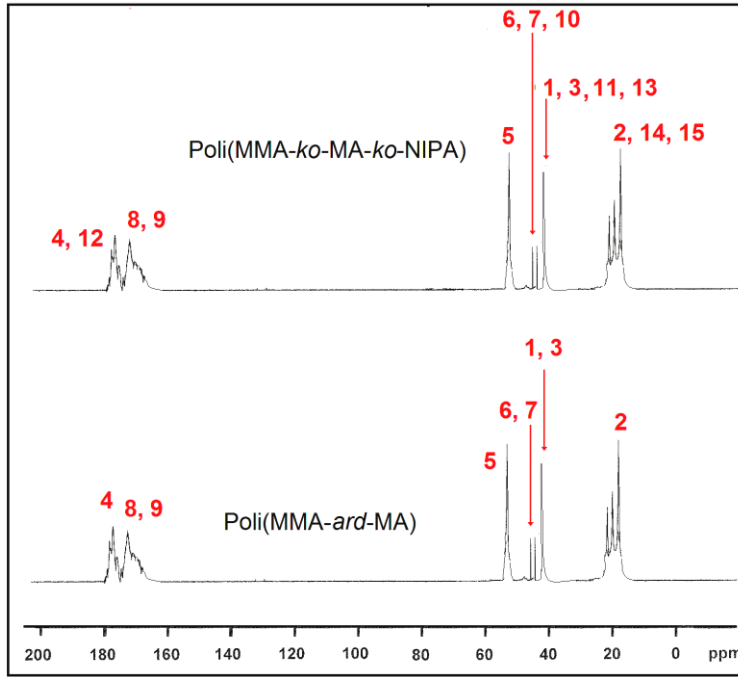
Poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın DMSO- d_6 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (δ): N-H bağlı C=O grubu ve anhidrit birimlerinin C=O grubu karbonları 177,50 ppm (8, 9, 12), ana zincirdeki metilen (-CH₂) karbonları 30,00 ppm (2), ana zincirdeki metin (-CH) karbonu 37,65-39,50 ppm, ana zincire dahil olan metin (-CH) karbonu 42,40 ppm (13) (NIPA birimi için), ana zincirdeki anhidrit birimlerine ait metilen (-CH₂) ve metin (-CH) karbonları 44,37 ppm (6, 7), ana zincire dahil olan metilen (-CH₂) karbonu (NIPA için) 33,70 ppm (11), ana zincirdeki metin (-CH) karbonu 63,86 ppm (2), imidazol halkasının metin (-CH) karbonları 118,00-142,50 ppm (3, 4, 5) de gözlenmiştir (Şekil 4.26, 4.27) [133].

Terpolimerin spektrumunda NVIM, MA ve NIPA birimlerine ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Bu durum terpolimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Poli(NVIM-*ko*-CA-*ko*-NIPA)'nın ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın piklerine ek olarak $\delta = 20,64$ ppm de monosüstitüe metil (-CH₃) karbonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlenmiştir.

MMA birimlerini içeren polimerlerin C atomları numaralandırılarak Şekil 4.28'de verilmiştir. Poli(MMA-*ard*-MA) ve poli(MMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.29'da gösterilmiştir.



Şekil 4.28. MMA içeren polimerlerin C atomlarının numarandırılmış gösterimi



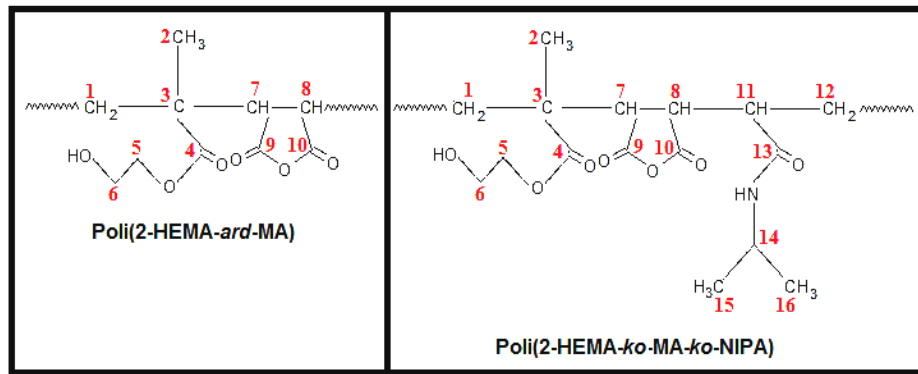
Şekil 4.29. Poli(MMA-*ard*-MA) ve poli(MMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın DMSO- d_6 çözeltisindeki ^{13}C NMR spektrumları

Poli(MMA-*ard*-MA)'ın DMSO- d_6 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (δ): Ana zincirdeki metilen ($-\text{CH}_2$) karbonları 41,05 ppm (1), α - CH_3 karbonu 23,30 ppm (2), C=O grubunun karbonu 174,50 ppm (4, 8, 9), metoksi grubu karbonu 51,50 ppm (5), metin ($-\text{CH}$) karbonları (anhidrit birimi için) 42,50 ppm (6, 7) de gözlenmiştir (Şekil 4.21). Poli(MMA-*ard*-CA)'nın ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, poli(MMA-*ard*-MA)'nın piklerine ek olarak $\delta=20,47$ ppm de monosüstitüe metil ($-\text{CH}_3$) karbonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlenmiştir (Şekil 4.28, 4.29).

Poli(MMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın DMSO- d_6 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (δ): Metil karbonları 23,20 ppm (1, 14, 15), metilen ($-\text{CH}_2$) ve metin ($-\text{CH}$) karbonları 41,50 ppm (2, 3, 11, 13), metin karbonları ($-\text{CH}$) 43,00 pm (6, 7, 10), metoksi karbonu 52,00 ppm (5) ve C=O gruplarının karbonları 175,00 pm (4, 8, 9, 12) de gözlenmiştir (Şekil 4.29). Terpolimerin spektrumunda MMA, MA ve NIPA birimlerine ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Bu durum terpolimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.

Poli(MMA-*ko*-CA-*ko*-NIPA)'nın ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, poli(MMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın piklerine ek olarak $\delta = 20,36$ ppm de monosübstitüe metil ($-\text{CH}_3$) karbonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlenmiştir [133].

2-HEMA birimlerini içeren polimerlerin C atomları numaralandırılarak Şekil 4.30'da verilmiştir.



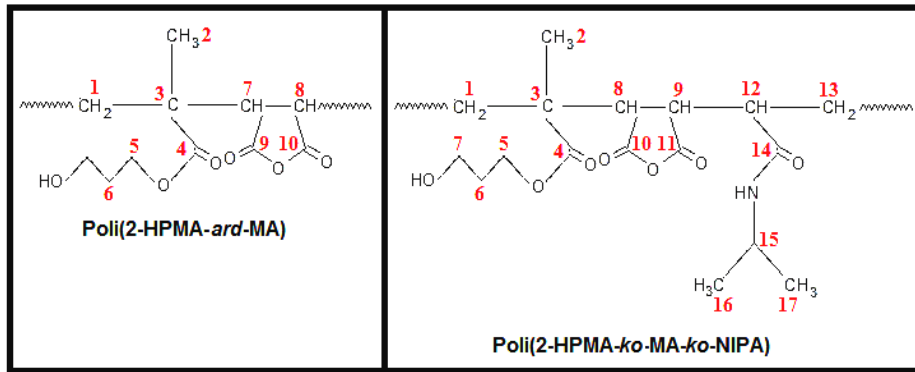
Şekil 4.30. 2-HEMA içeren polimerlerin C atomlarının numarandırılmış gösterimi

Poli(2-HEMA-*ard*-MA)'ın DMSO- d_6 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (δ): Metilen ($-\text{CH}_2$) karbonu 59,20 ppm (1, 2), C=O grubunu karbonu 177,50 ppm (3, 9, 10), metilen ($-\text{CH}_2$) karbonu 51,70 ppm (4) ve metil karbonu 17,40 ppm (6) ve metin ($-\text{CH}$) karbonları (anhidrit birimleri için) 42,56 ppm (7, 8) de gözlenmiştir (Şekil 4.30). Poli(2-HEMA-*ard*-CA)'nın ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, poli(2-HEMA-*ard*-MA)'nın piklerine ek olarak $\delta = 20,48$ ppm de monosübstitüe metil ($-\text{CH}_3$) karbonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlenmiştir.

Poli(2-HEMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın DMSO- d_6 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (δ): Metilen ($-\text{CH}_2$) karbonu 60,10 ppm (1), C=O gruplarının karbonu 178,60 ppm (3, 9, 10, 13), metin ($-\text{CH}$) karbonları 51,30 ppm (7, 8), metilen ($-\text{CH}_2$) ve metin ($-\text{CH}$) karbonları 52,60 ppm ve 54,10 ppm (4, 14), metilen ($-\text{CH}_2$) ve metin ($-\text{CH}$) karbonları 41,80 ppm (5, 11, 12),

metil karbonları 22,00 ppm (15, 16) ve metil karbonu 17,40 ppm (6) olarak gözlemlendi. Terpolimerin spektrumunda 2-HEMA, MA ve NIPA birimlerine ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Bu durum terpolimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Poli(2-HEMA-*ko*-CA-*ko*-NIPA)'nın ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, poli(2-HEMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın piklerine ek olarak $\delta = 20,38$ ppm de monosüstitüe metil ($-\text{CH}_3$) karbonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlenmiştir [133].

2-HPMA birimlerini içeren polimerlerin C atomları numaralandırılarak Şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.31. 2-HPMA içeren polimerlerin C atomlarının numarandırılmış gösterimi

Poli(2-HPMA-*ard*-MA)'ın DMSO- d_6 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (δ): Metilen ($-\text{CH}_2$) karbonu 54,60 ppm (1, 2, 3), C=O grubunu karbonu 176,60 ppm (4, 10, 11), metilen ($-\text{CH}_2$) karbonu 53,90 ppm (5) ve metil karbonu 15,60 ppm (7) ve metin ($-\text{CH}$) karbonları (anhidrit birimleri için) 43,40 ppm (8, 9) de gözlenmiştir (Şekil 4.31). Poli(2-HPMA-*ard*-CA)'nın ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, poli(2-HPMA-*ard*-MA)'nın piklerine ek olarak $\delta = 20,37$ ppm de monosüstitüe metil ($-\text{CH}_3$) karbonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlenmiştir.

Poli(2-HPMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın DMSO- d_6 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (δ): Metilen ($-\text{CH}_2$) karbonu 59,2 ppm (1), C=O

gruplarının karbonu 178,80 ppm (3, 9, 10, 13), metin (-CH) karbonları 51,40 ppm (7, 8), metilen (-CH₂) ve metin (-CH) karbonları 52,75 ppm ve 54,15 ppm (4, 14), metilen (-CH₂) ve metin (-CH) karbonları 41,65 ppm (5, 11, 12), metil karbonları 21,05 ppm (16, 17) ve metil karbonu 18,10 ppm (6) olarak gözlemlendi. Terpolimerin spektrumunda 2-HPMA, MA ve NIPA birimlerine ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir. Bu durum terpolimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Poli(2-HPMA-*ko*-CA-*ko*-NIPA)'nın ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde, poli(2-HPMA-*ko*-MA-*ko*-NIPA)'nın piklerine ek olarak δ= 20,44 ppm de monosüstitüe metil (-CH₃) karbonlarına (CA birimleri için) ait pik gözlemlenmiştir [133].

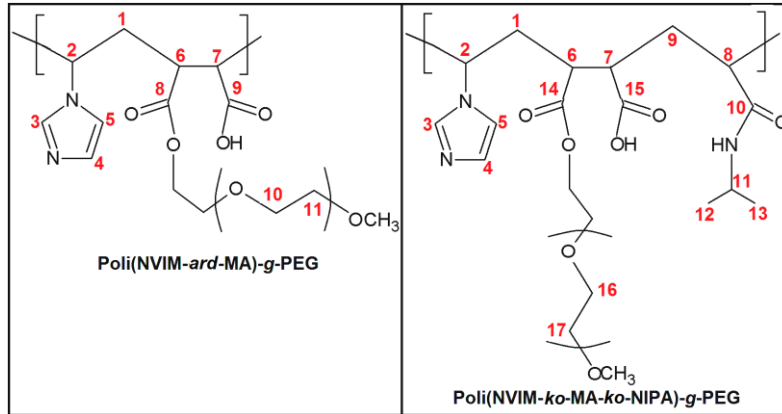
4.11.2. Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerinin ¹³C NMR sonuçları

Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerinin ¹³C NMR spektrumlarında hem ko(ter)polimere hem de poli(etilen imin)'e ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir.

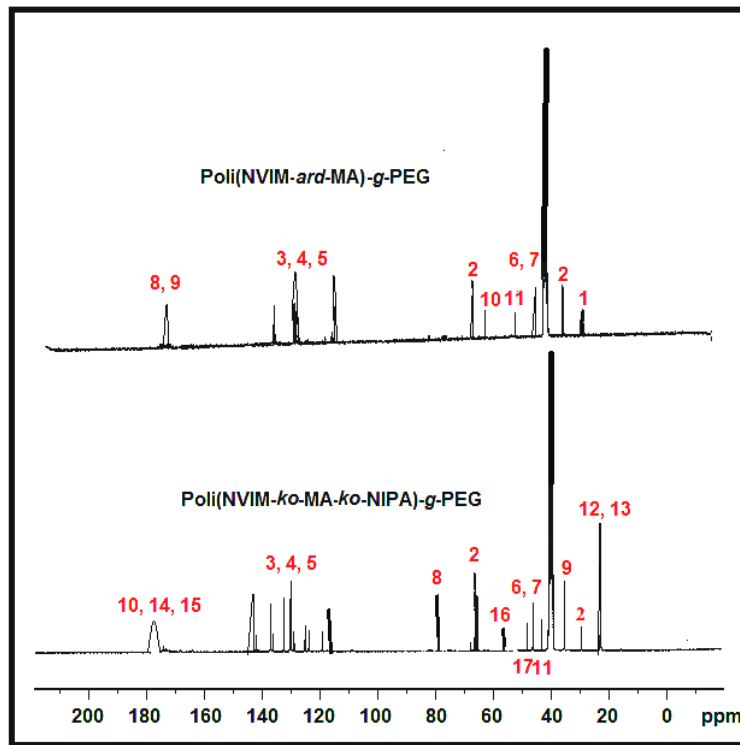
4.11.3. Makrodallanmış graft kopolimerlerin ¹³C NMR sonuçları

Poli(NVIM-*ard*-MA)-*g*-PEG ve poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA)-*g*-PEG'in H atomları numaralandırılarak Şekil 4.32'de verilmiştir.

Şekil 4.33'de poli(NVIM-*ard*-MA)-*g*-PEG ve poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA)-*g*-PEG makrodallanmış graft kopolimerlerin DMSO-*d*₆ çözeltilisindeki ¹³C NMR spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 4.32. Poli(NVIM-ard-MA)-g-PEG ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEG'in yapısında bulunan C atomlarının numaralanması



Şekil 4.33. Poli(NVIM-ard-MA)-g-PEG ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEG'in DMSO- d_6 çözeltisindeki ^{13}C NMR spektrumları

Makrodallanmış graft kopolimerlerin ^{13}C NMR spektrumlarında hem ko(ter)polimere hem de PEG'e ait pikler gözlenmiştir (Şekil 4.32, 4.33). Ana zincirdeki CH piki 29,28 ppm, MA ve graflanmış birimlerin C=O piki 33,58 ve

33,86 ppm, ana zincirdeki CH₂ piki 48,83 ppm, PEG'e bağlı CH₂-O piki 58,47 ppm, serbest ve graflanmış MA birimlerinin C=O grubu pikleri 172,50 ve 174,30 ppm'de gözlenmiştir. Bu sonuçlardan graft kopolimerlerin sentezlendiği düşünölmüştür [133].

4.12. Termal Analiz

4.12.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA'yı etkileyen faktörler: Monomerin polarlığı ve büyüklüğu, sterik engeller ve yük transfer komplekslerinin (CTC) oluşumudur.

TGA termogramlarından;

- Polimer yapısı,
- Kopolimerdeki MA (veya CA), terpolimerdeki MA (veya CA) ve NIPA monomerlerinin oranları,
- Polimer yapısına MA (veya CA) ve NIPA monomerleri katıldıkça termal geçişleri ve kararlılığı nasıl etkilediği,
- Polimerlerdeki kütle kaybının sıcaklıkla değişimi,
- Polimer yapısında meydana gelebilecek molekül içi ve moleküller arası etkileşimler hakkında bilgi edinmek amaçlanmıştır.

Ko(ter)polimerlerin TGA sonuçları

Kopolimerlerin ve terpolimerlerin TGA termogramlarından elde edilen bozunma sıcaklıkları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

şekil 4.34'de poli(NVIM-*ard*-MA), poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA), poli(NVIM-*ard*-MA)-*g*-PEG ve poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA)-*g*-PEG'in TGA eğrileri gösterilmiştir.

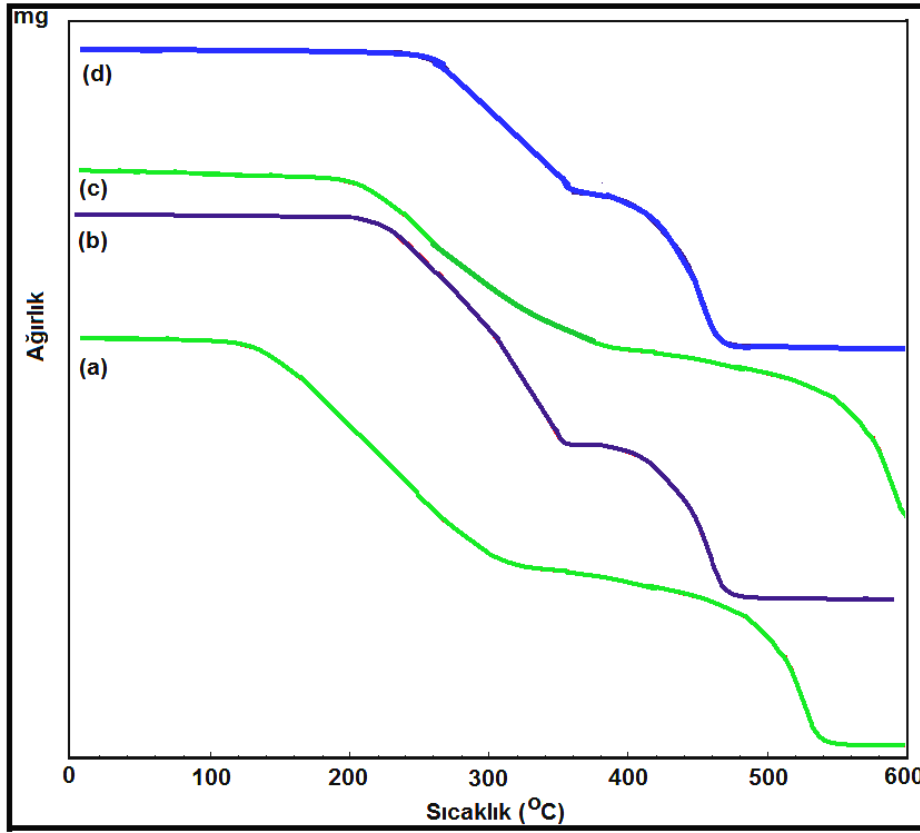
Çizelge 4.7. Ko(ter)polimerlerin bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıpları

Ko(ter)polimer	T_b (°C)	T_m (°C)	T_s (°C)	Polimerdeki Kütle Kaybı (%)
Poli(NVIM-ard-MA)	109,10	201,50	308,20	80,65
	355,20	459,90	552,00	
Poli(MMA-ard-MA)	100,23	125,00	165,00	85,15
	220,00	282,00	390,00	
Poli(2-HEMA-ard-MA)	125,10	160,00	200,45	80,30
	290,00	340,00	385,00	
Poli(2-HPMA-ard-MA)	133,00	180,45	214,00	79,45
	320,87	370,00	410,15	
Poli(NVIM-ard-CA)	100,20	180,25	296,00	83,00
	345,65	420,00	512,00	
Poli(MMA-ard-CA)	95,00	105,00	152,10	84,12
	195,00	252,00	345,10	
Poli(2-HEMA-ard-CA)	110,00	142,00	185,00	82,20
	256,00	310,00	364,00	
Poli(2-HPMA-ard-CA)	110,45	160,00	186,00	81,14
	285,00	354,00	400,20	
Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)	208,00	300,40	372,00	65,60
	401,15	442,00	507,10	
Poli(MMA-ko-MA-ko-NIPA)	125,00	143,00	185,00	73,00
	265,00	330,10	390,00	
Poli(2-HEMA-ko-MA-ko-NIPA)	143,00	180,00	245,00	68,00
	320,45	390,00	465,00	
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)	154,00	196,00	265,00	67,70
	342,00	410,00	489,00	
Poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)	180,00	240,00	320,00	68,00
	380,00	425,00	495,00	
Poli(MMA-ko-CA-ko-NIPA)	110,12	130,00	165,00	74,00
	230,00	295,00	385,00	
Poli(2-HEMA-ko-CA-ko-NIPA)	125,00	167,00	223,00	72,25
	290,00	366,00	445,00	
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)	145,00	182,00	250,00	71,20
	310,00	345,00	390,12	

T_b : Başlangıç bozunma sıcaklığı

T_m : Maksimum bozunma sıcaklığı

T_s : Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık



Şekil 4.34. (a) Poli(NVIM-*ard*-MA), (b) poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA), (c) poli(NVIM-*ard*-MA)-*g*-PEG, (d) poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA)-*g*-PEG'in TGA eğrileri

MA ve CA içeren kopolimerlerin TGA termogramlarında iki basamakta bozunma gözlenmiştir. MA içeren kopolimerlerin 1. basamaktaki bozunma sıcaklıkları 108,20 °C-133,00 °C ve 2. basamaktaki bozunma sıcaklıkları ise 220,00 °C-380,00 °C arasındadır (Çizelge 4.7) (Şekil 4.34). Kopolimerlerdeki kütle kaybı %60,12-%85,15 arasında değişmiştir. CA içeren kopolimerlerin 1. basamaktaki bozunma sıcaklıkları 95,00 °C-110,45 °C ve 2. basamaktaki bozunma sıcaklıkları ise 195,00 °C-356,00 °C arasındadır. Kopolimerlerdeki kütle kaybı %81,00-%84,12 arasında değişmiştir. 1. basamakta görülen bozunmada polimer içindeki absorplanmış su, çözücü ve monomer gibi küçük molekül kütleli bileşenler uzaklaşmaktadır. 2. basamakta görülen bozunmada ise polimer yapısı bozunmaktadır. Burada termal geçişleri etkileyen MA ve CA birimleridir [3, 129, 138]. Polimer zincirlerinde sübstitüe grup olarak bulunan anhidrit birimleri, bağ esnekliğini artırır.

MA ve CA birimlerini içeren kopolimerlerin T_b değerlerine bakıldığında CA içeren kopolimerlerin daha düşük sıcaklıkta bozunmaya başladığı gözlenmiştir (Çizelge 4.7). Bunun nedeninin, CA birimlerine ait α -CH₃ grubunun molekül içi ve moleküller arası yapısal düzenliliği etkilemiş olduğu düşünülmektedir.

Terpolimerlerin TGA termogramında iki basamakta bozunma gözlenmiştir. MA içeren terpolimerlerin 1. basamaktaki bozunma sıcaklıkları 125,00 °C-207,72 °C ve 2. basamaktaki bozunma sıcaklıkları ise 265,00 °C-403,12 °C arasındadır (Çizelge 4.7) (Şekil 4.34). Terpolimerlerdeki kütle kaybı %65,60-%73,00 arasında değişmiştir. CA içeren terpolimerlerin 1. basamaktaki bozunma sıcaklıkları 110,12 °C-180,00 °C ve 2. basamaktaki bozunma sıcaklıkları ise 230,00 °C-380,00 °C arasındadır. Terpolimerlerdeki kütle kaybı %68,00-%74,00 arasında değişmiştir. 1. basamakta görülen bozunmada polimer içindeki absorplanmış su, çözücü ve monomer gibi küçük molekül kütleli bileşenler uzaklaşmaktadır. 2. basamakta görülen bozunma ise polimerin yapısının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Terpolimerin yapısında bulunan C=O ve N-H grupları arasında oluşan molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri yarı-kristalin bir yapının oluşmasına neden olduğundan bozunma sıcaklıklarını arttırmaktadır [3, 28, 129, 130, 138].

Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerinin TGA sonuçları

Kopolimerlerin 1. ve 2. basamağında görülen başlangıç bozunma sıcaklıkları (T_b) sırasıyla 95,00-133,00 °C ve 195,00-353,17 °C'dur. Bu sonuçlar kopolimer/PEI makrokomplekslerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları (T_b) ile karşılaştırılmıştır. PEI içeren makrokomplekslerde 2 basamakta bozunmuştur. Kopolimerdeki PEI birimlerinin oranı arttıkça T_b değerleri kademeli olarak artmıştır. Makrokomplekste oluşan amid bağları, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının varlığı sebebiyle termal kararlılığın arttığı düşünülmüştür. Ayrıca kopolimerin TGA analizi sonucunda ortamda

bozunmadan kalan miktar %20 civarındadır. Bu miktar makrokompleslerde %30 lara kadar çıkmaktadır.

Terpolimerlerin 1. ve 2. basamağında görülen başlangıç bozunma sıcaklıkları (T_b) sırasıyla 110,12-207,72 °C ve 230,00-403,12 °C'dur (Çizelge 4.7) (Şekil 4.27). Bu sonuçlar terpolimer/PEI makrokompleslerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları (T_b) ile karşılaştırılmıştır. PEI içeren makrokompleslerde 2 basamakta bozunmuştur. Terpolimerdeki PEI birimlerinin oranı arttıkça T_b değerleri kademeli olarak artmıştır. Makrokomplesde oluşan amid bağları, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının varlığı sebebiyle termal kararlılığın arttığı düşünülmüştür. Ayrıca terpolimerin TGA analizi sonucunda ortamda bozunmadan kalan miktar %30 civarındadır. Bu miktar makrokompleslerde %40 lara kadar çıkmaktadır.

Makrodallanmış graft kopolimerlerin TGA sonuçları

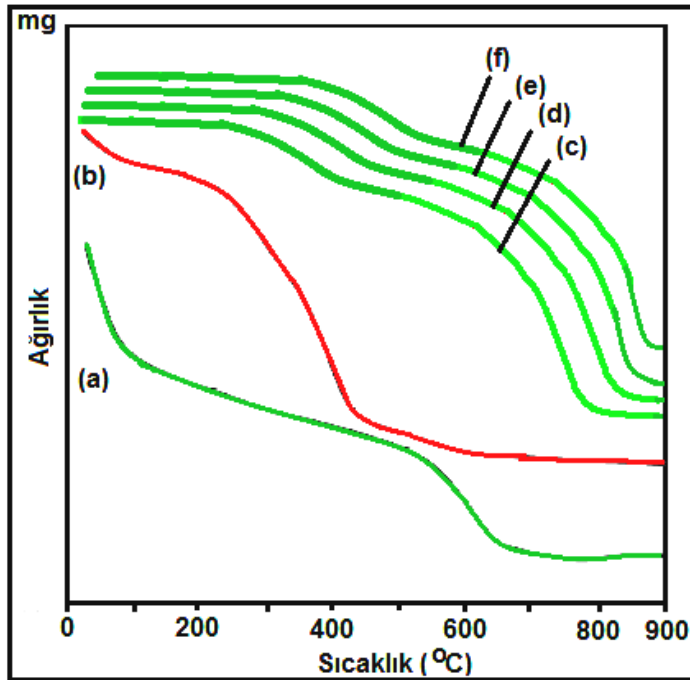
Ko(ter)polimer-*g*-PEG [ko(ter)polimer-*g*-PEO] makrodallanmış graft kopolimerleri, sentezlenen ko(ter)polimerlere benzer olarak 2 basamakta bozunmuştur (Şekil 4.34). Ko(ter)polimerlerin T_b sıcaklıkları yaklaşık 80 °C artmıştır. 1. basamakta görülen bozunma, graft kopolimerlerden ko(ter)polimerin ayrılması ile ilgilidir. Bu durum, anhidrit bağlı birimlerin termal dekarboksilasyon reaksiyonu olarak adlandırılabilir. 2. Basamakta görülen bozunma ise ko(ter)polimer sistemlerinin termal zincir bozunma reaksiyonu olarak isimlendirilir. Bu sonuçlardan hem istenilen makrodallanmış graft kopolimerlerin sentezlendiği hem de termal kararlılığın arttığı gözlenmiştir [15, 29].

Makrodallanmış graft kopolimerlerin eldesinde kullanılan PEG ile PEO'nun molekül kütleleri birbirinden farklıdır. PEG'in molekül kütlesi büyük olduğundan zincir uzunluğu da daha fazladır. Yapılan titrasyon deneylerinden her bir karboksilik asit birimine karşılık yapıya PEO veya PEG'in bağlandığı görüldü. Ardışık ko(ter)polimer yapısına yan zincir olarak bağlanan PEO veya

PEG, molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri artırarak termal kararlılığın artmasını sağlamıştır. Makrodallanmış graft kopolimerin termal kararlılıkları kendi aralarında karşılaştırıldığında, PEO içeren makrodallanmış graft kopolimerlerin bozunma değerlerinin daha yüksek olduğu bulundu. Bunun nedeni, molekül kütlelerinin düşük ve dolayısıyla zincir uzunluğunun PEG'e göre daha kısa olmasıdır.

Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin TGA sonuçları

Na-bentonit, organo-Na-bentonit, poli(NVIM-ko-MA)/%50 organo-Na-bentonit, poli(NVIM-ko-MA)/%60 organo-Na-bentonit, poli(NVIM-ko-MA)/%66,7 organo-Na-bentonit ve poli(NVIM-ko-MA)/%80 organo-Na-bentonit nanokompozitinin TGA eğrileri Şekil 4.35'de verilmiştir.



Şekil 4.35. (a) Na-bentonit, (b) organo-Na-bentonit, (c) poli(NVIM-ko-MA)/%50 organo-Na-bentonit, (d) poli(NVIM-ko-MA)/%60 organo-Na-bentonit, (e) poli(NVIM-ko-MA)/%66,7 organo-Na-bentonit ve (f) poli(NVIM-ko-MA)/%80 organo-Na-bentonit nanokompozitinin TGA eğrileri

Na-bentonit kilinin TGA eğrisi incelendiğinde iki basamakta bozunduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.35). 1. basamakta 160 °C'a kadar olan sıcaklıkta kütle kaybının % 8,05 olduğu gözlemlendi. Bunun sebebi, Na-bentonit'in adsorpladığı fiziksel bağlı su moleküllerinin buharlaşmasıdır. 2. basamakta kütle kaybı % 12,34'tür. Bu durum OH⁻ gruplarının Na-bentonit'in yapısından uzaklaştığını kanıtlamaktadır.

Yüzeyde tutunan su, bütün kil mineralleri için benzerdir fakat kristalin yüzey alanının bir fonksiyonu olarak değişebilir ve daha küçük kristaller daha fazla su tutma eğilimindedirler. 400-800 °C aralığında kristaldeki hidrojen bağlarının kuvvetine bağlı olarak farklı sıcaklıklarda kristalin su uzaklaşabilir. Dioktahedral ve demirce zengin mineraller; kristalin suyunu daha düşük sıcaklıklarda kaybederken alümina simektitlerin daha yüksek sıcaklıklarda kaybettiği rapor edilmiştir [139].

Organo-Na-bentonit kilinin TGA eğrisine bakıldığında üç aşamada kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 4.35). 1. basamakta; 110 °C'nin altında organo-Na-bentonit'in yüzeyine adsorbe suyun ve 110–175 °C aralığında tabakalar arası bağlı suyun uzaklaşmasından (dehidratasyon) kaynaklanan kütle kayıpları kütlece %3,7 olarak belirlendi. Na-bentonit ile karşılaştırıldığında daha az kütle kaybının gözlenmesi bize modifikasyonun gerçekleştiğini, kil yüzeyinin ve tabakalar arasının hidrofobikleştiğini göstermiştir [140]. 2. basamakta 212–276 °C aralığında yüzey aktif maddenin bozunmaya başlaması söz konusu olup bu sıcaklık aralığında %18,6'lık bir kütle kaybı gözlenmiştir. 3. basamakta 372–448 °C aralığında yüzey aktif maddenin yanında organo-Na-bentonit'in kristalin suyu da uzaklaşır, buna karşılık gelen kütle kaybı %9,7'dir. 700 °C'da ise geriye kütlece %72 artık madde kalmıştır.

Ko(ter)polimerlerin ve nanokompozitlerin bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında nanokompozitlerin daha üstün performans termal özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.35) [1, 58, 88]. Nanokompozitlerin T_b değerleri, ko(ter)polimerdeki organo-Na-bentonit

miktarı arttıkça kademeli olarak 30–40 °C artmış ve kütle kaybı farkının ise %8–15 civarında azalmıştır. Nanokompozitlerin daha kompakt yapısı (kontrol edilebilen esnekliği, organo-Na-bentonit ile karışma uyumluluğu ve fiziksel etkileşimliği) nedeniyle daha düzenli iki basamaklı bozunma proseslerine uğramaktadırlar. 1. Basamakta T_b değerleri 135,00-174,00 °C (kopolimerler için) ve 150,25-241,00 °C (terpolimerler için) arasındadır ve silikat tabakaları yüzeyinde bulunan yüzey aktif maddenin zincirinin bozunması ve galerilerden ayrılması ile ilgilidir. 2. Basamakta T_b değerleri 236,00-387,20 °C (kopolimerler için) ve 271,00-445,00 °C (terpolimerler için) arasındadır ve organo-Na-bentonit kristal yapılarının bozunması ve metal oksitlerin oluşumu ile ilgilidir. Bu değerler ko(ter)polimer:organo-Na-bentonit= 1:1 için geçerlidir. Yapıdaki kil oranının artmasıyla termal kararlılığın daha da arttığı gözlenmiştir. Nanokompozitlerin TGA eğrilerinde bozunma yolunun, kopolimere göre daha yüksek sıcaklık değerlerine kaydığı görülmektedir (Şekil 4.35). Nanoboyuttaki kil tabakalarının matriks içinde dağılmasıyla, sıcaklıkla bozulan ürünlerin ortamdaki uzaklaşması zorlaşmaktadır [141]. Bu nedenle öncelikle tabakaların dışında kalan ürünler ortamdaki hızla uzaklaşır. Isıtmanın başlamasıyla ko(ter)polimer ve nanokompozitlerde çok düşük hızda kütle kaybı gözlenmiştir. Bunun nedeni polimerizasyon sonrasında elde edilen ürünlerde çok az su, monomer gibi küçük molekül kütleli maddelerin kalmış olmasıdır. Sıcaklığın artmasıyla öncelikle bu maddeler bozunmuş, daha sonra nanokompozit içindeki ko(ter)polimer bozunmaya başlamıştır. Ko(ter)polimer bozunmaya devam ettikçe ortamdaki organo-Na-bentonit miktarı artmış böylece kil, *koruma tabakası* oluşturmuştur [62].

4.12.2. Diferansiyal termal analiz (DTA)

DTA termal bir tekniktir ve bu teknik ısı etkisi sonucu oluşan fiziksel ve kimyasal değişimlerle ilgilidir. Sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak polimer belli bir hızda ısıtıldığında kaydedilir. Isı veya entalpi değişimleri, endotermik veya ekzotermik, faz geçişlerine kristal yapının çökmesine dehidrasyon reaksiyonlarına dissosiyasyon reaksiyonlarına, bozunma

reaksiyonlarına ve kimyasal reaksiyonlarına sebep olmaktadır. Faz geçişleri, dehidrasyon, indirgenme ve bazı bozunma reaksiyonları endotermik etkiye sebep olmaktadır. Kristalizasyon, yükseltgenme ve bazı bozunma reaksiyonları ekzotermik etkiye sebep olmaktadır. Bir DTA pikinin altındaki alan entalpi değişimi olabilir ve bu durum polimerin ısı kapasitesini etkilemez.

Ko(ter)polimerlerin DTA sonuçları

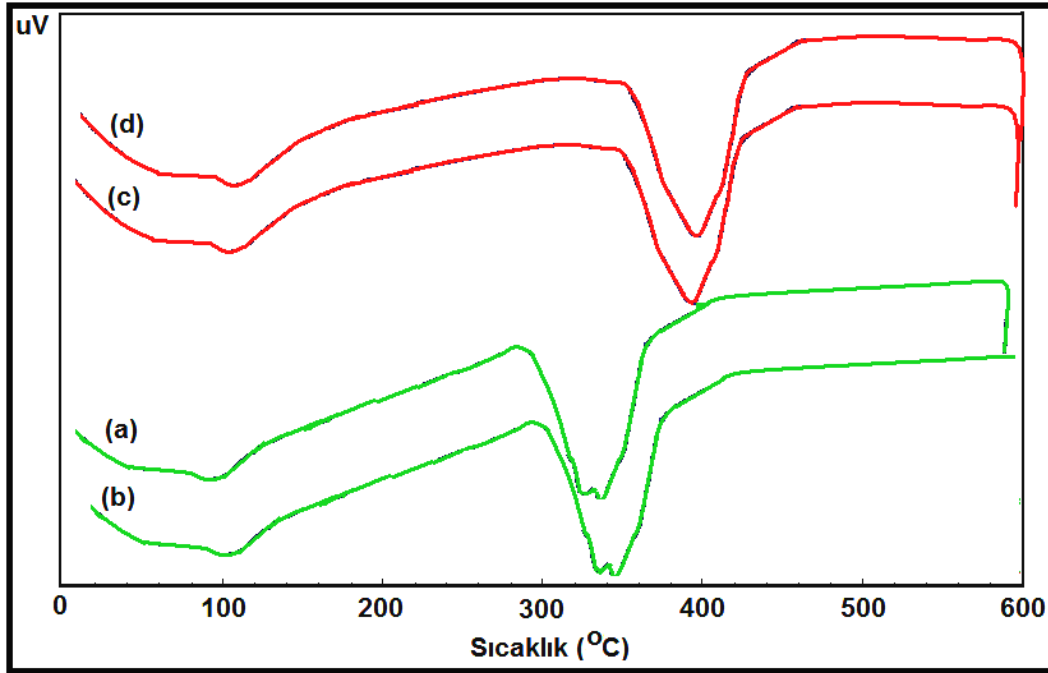
Ko(ter)polimerlerin DTA eğrilerinden elde edilen endotermik geçişlere karşılık gelen bozunma sıcaklıkları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Şekil 4.36’da poli(NVIM-ard-MA), poli(NVIM-ard-MA)-g-PEG, poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA) ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEG’in DTA eğrileri gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Ko(ter)polimerlerin DTA eğrilerinden elde edilen bozunma sıcaklıkları

Ko(ter)polimer	T_d (°C)	ΔH (J/mg)
Poli(NVIM-ard-MA)	318,00	0,17
Poli(MMA-ard-MA)	245,00	0,33
Poli(2-HEMA-ard-MA)	320,00	0,52
Poli(2-HPMA-ard-MA)	352,00	1,10
Poli(NVIM-ard-CA)	305,00	0,04
Poli(MMA-ard-CA)	221,00	0,66
Poli(2-HEMA-ard-CA)	256,85	0,55
Poli(2-HPMA-ard-CA)	310,00	0,12
Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)	401,00	0,20
Poli(MMA-ko-MA-ko-NIPA)	290,00	0,25
Poli(2-HEMA-ko-MA-ko-NIPA)	347,00	0,04
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)	367,00	0,80
Poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)	382,00	0,21
Poli(MMA-ko-CA-ko-NIPA)	265,00	0,33
Poli(2-HEMA-ko-CA-ko-NIPA)	340,00	0,50
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)	362,00	0,41

T_d : Depolimerleşme sıcaklığı



Şekil 4.36. (a) Poli(NVIM-ard-MA), (b) poli(NVIM-ard-MA)-g-PEG, (c) poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA) ve (d) poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEG'in DTA eğrileri

Tüm polimerlerin DTA eğrilerinde tek bir bozunma basamağı gözlenmiştir. Bu endotermik geçişe karşılık gelen bozunma sıcaklıkları (T_d): kopolimerlerde 221,00 °C-360,30 °C ve terpolimerlerde 265,00 °C-401,00 °C arasında değişmiştir (Çizelge 4.8) (Şekil 4.36) [3, 8, 129, 136]. Görüldüğü gibi TGA termogramlarından elde edilen veriler ile DTA'dan bulunan sonuçlar birbirini desteklemektedir.

Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerinin DTA sonuçları

Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerinin bozunma sıcaklıkları (TGA eğrilerinden elde edilen değerlere benzer olarak) ko(ter)polimerininkine göre arttığı bulunmuştur. Makrokomplekslerin DTA eğrilerinde tek bir bozunma basamağı gözlenmiştir. Bu endotermik geçişe karşılık gelen bozunma sıcaklıkları (T_d) PEI oranının makrokompleks yapısında artmasıyla artmıştır. Sonuçlar TGA ile uyumludur.

Makrodallanmış graft kopolimerlerin DTA sonuçları

Ko(ter)polimer-*g*-PEG (veya PEO) makrodallanmış ko(ter)polimerlerinin bozunma sıcaklıkları ko(ter)polimerininkine göre arttığı bulunmuştur (Şekil 4.36) [15]. TGA eğrilerinden elde edilen sonuçlar ile uyumludur.

Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin DTA sonuçları

Organo-Na-bentonit'in DTA eğrisinden dehidrasyon sonucu oluşan endotermik pik ($T_{d1}= 130$ °C) ve silikat yapıdaki kimyasal bağlı OH gruplarının uzaklaşması ($T_{d3}= 620-700$ °C) arasında gözlenmiştir. T_{d2} değeri yüzey aktif maddenin bozunması ile ilgilidir.

Ko(ter)polimerlerde olduğu gibi nanokompozitler de tek basamakta bozunmuştur. T_d değerleri ko(ter)polimer ile karşılaştırılmıştır. Nanokompozitlerin T_d değerleri 320,00-510,00 °C arasında değişmektedir. Bu sonuçlar nanokompozitlerin elde edildiğini göstermektedir. Bu değerler ko(ter)polimer:organo-Na-bentonit= 1:1 için geçerlidir. Yapıdaki kil oranının artmasıyla termal kararlılığın daha da arttığı gözlenmiştir. Sonuçlar, TGA eğrilerinden elde edilen veriler ile uyumludur.

4.12.3. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC)

TGA termogramlarından olduğu gibi DSC eğrileri de termal özellikler, kopolimer ve terpolimer bileşimi-termal davranışı hakkında bilgi vermektedir.

Ko(ter)polimerlerin DSC sonuçları

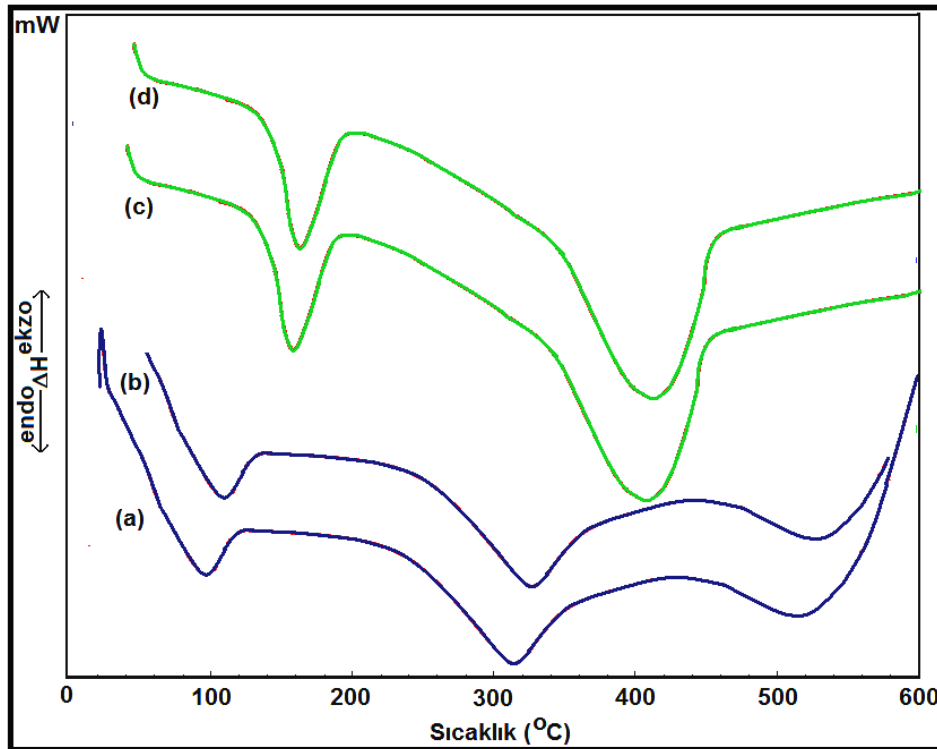
Ko(ter)polimerlerin DSC eğrilerinden elde edilen T_g ve T_e sıcaklıkları Çizelge 4.9'da verilmektedir. Şekil 4.37'de poli(NVIM-*ard*-MA), poli(NVIM-*ard*-MA)-*g*-PEG, poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA) ve poli(NVIM-*ko*-MA-*ko*-NIPA)-*g*-PEG'in DSC eğrileri gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Ko(ter)polimerlerin T_g ve T_e değerleri

Ko(ter)polimer	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (mJ)	T_e ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (mJ)
Poli(NVIM-ard-MA)	100,50	15,20	310,150	99,90
Poli(MMA-ard-MA)	86,00	98,00	243,00	225,00
Poli(2-HEMA-ard-MA)	97,00	310,00	315,00	1082,00
Poli(2-HPMA-ard-MA)	105,00	89,00	348,00	125,00
Poli(NVIM-ard-CA)	97,00	25,00	301,20	60,80
Poli(MMA-ard-CA)	74,00	102,00	218,00	180,8
Poli(2-HEMA-ard-CA)	89,00	01,17	252,00	32,30
Poli(2-HPMA-ard-CA)	94,00	02,25	305,40	41,85
Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)	121,00	700,00	401,00	950,00
Poli(MMA-ko-MA-ko-NIPA)	95,30	01,25	290,30	20,36
Poli(2-HEMA-ko-MA-ko-NIPA)	110,25	82,25	346,50	167,00
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)	118,65	45,00	365,00	376,00
Poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)	104,25	04,23	382,10	22,00
Poli(MMA-ko-CA-ko-NIPA)	92,00	03,20	263,45	30,65
Poli(2-HEMA-ko-CA-ko-NIPA)	107,00	02,45	336,00	41,80
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)	115,40	11,00	357,16	25,30

T_g : Camı geçiş sıcaklığı

T_e : Kristal erime sıcaklığı



Şekil 4.37. (a) Poli(NVIM-ard-MA), (b) poli(NVIM-ard-MA)-g-PEG, (c) poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA) ve (d) poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)-g-PEG'in DSC eğrileri

MA içeren kopolimerlerin DSC eğrilerinde $T_g = 86,00 \text{ }^\circ\text{C}$ - $105,00 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $T_e = 243,00 \text{ }^\circ\text{C}$ - $348,00 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak gözlenmiştir (Çizelge 4.9) (Şekil 4.37). CA içeren kopolimerlerin DSC eğrilerinde $T_g = 74,00 \text{ }^\circ\text{C}$ - $97,00 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $T_e = 218,00 \text{ }^\circ\text{C}$ - $305,40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dur. Bu sonuçlar göstermektedir ki MA birimlerini içeren kopolimerlerin yapısı, CA içeren kopolimerlere göre daha düzenlidir. Burada termal geçişleri etkileyen MA (veya CA) monomeridir. MA birimleri, kopolimer yapısına girmesiyle polimer zincirlerindeki sübstitüe grupların bağ esnekliği artmıştır. Zincir esnekliğinin hem T_g hem de T_e değeri üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Zincir esnekliği anhidrit grupları ile $-(\text{CH}_2)-$ birimlerinin uzunluğu büyüdükçe artmaktadır [3, 8, 129, 130].

Terpolimerlerin DSC eğrilerinden $T_g = 92,00 \text{ }^\circ\text{C}$ - $121,00 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = 263,00 \text{ }^\circ\text{C}$ - $401,00 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında gözlenmiştir (Çizelge 4.9) (Şekil 4.37). Terpolimer yapısına kopolimer yapısından farklı olarak amid gruplarının girmesiyle zincirdeki sübstitüe grupların bağ esnekliği azalmıştır. Ayrıca anhidrit grupları ile amid grupları arasında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri oluşmaktadır. Bağ esnekliğinin azalması ve oluşan hidrojen bağları, terpolimerin T_g ve T_e değerlerinin kopolimere göre artmasına neden olmuştur. Bu sonuçlardan terpolimerlerin yarı kristalin yapıya sahip olduğu düşünülmektedir [138].

Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerinin DSC sonuçları

Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerinin T_g ve T_e değerlerinin ko(ter)polimerlere göre arttığı bulunmuştur. Makrokompleks yapısında anhidrit birimleri yerine karboksilik asit grupları bulunmaktadır. Karboksilik asit grupları ile PEI arasında hidrojen bağları ve kuaterner amonyum grupları oluşmaktadır. Yapıda hem hidrojen bağlarının sayısının artışı hem de polar grupların bulunmasıyla polimer zincirleri arasındaki etkileşim artmıştır. Böylece serbest hacim azalmış T_g ve T_e değerinde artışa neden olmuştur [3, 138]. Makrokompleks yapısındaki PEI oranının artış sırasına göre; yapıdaki

hidrojen bağlarının sayısı ve moleküller arası etkileşimler arttığından T_g ve T_e değerleri daha yüksek sıcaklıklarda gözlenmiştir.

Makrodallanmış graft kopolimerlerin DSC sonuçları

Ko(ter)polimer-*g*-PEG (veya PEO) makrodallanmış graft kopolimerlerinin T_g ve T_e değerlerinin ko(ter)polimerininkine göre arttığı bulunmuştur. $T_g= 99,00$ °C- $125,20$ °C ve $T_e= 265,00$ °C- $380,00$ °C olarak gözlenmiştir. Terpolimerlerin DSC eğrilerinden $T_g= 110,00$ °C- $140,00$ °C, $T_e= 287,30$ °C- $425,50$ °C arasında gözlenmiştir (Şekil 4.37). T_g ve T_e değerlerinin artmasının nedeni makrodallanmış ko(ter)polimer yapısındaki PEG (veya PEO) sayısının artmasıyla açıklanabilir. PEG ve PEO in yapıya katılmasıyla bağlar etrafındaki dönme zorlaşmıştır. Ayrıca her bir karboksilik asit birimine karşılık PEO ve PEG yapıya katılmıştır. Böylece makrodallanmış graft kopolimer yapısı kararlı hale gelmiştir. Bu durum T_g ve T_e değerlerinin artmasına neden olduğu düşünülmektedir [15].

Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin DSC sonuçları

Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin T_g ve T_e değerlerinin ko(ter)polimerlere göre arttığı bulunmuştur. Organo-Na-bentonit kilinin $T_g= 62,50$ °C ve $T_e= 160$ °C'dur. Nanokompozitlerin $T_g= 102,00$ °C- $127,00$ °C ve $T_e= 267,00$ °C- $379,00$ °C arasında değişmektedir. Nanokompozitlerin T_g değerindeki artış, ko(ter)polimer ve tabakalaşmış silikat yüzeyleri arasındaki etkileşime bağlıdır. Sınırlanmış nanometre boyutundan dolayı Na-bentonit'in organik-inorganik ara yüzeydeki polimer segmentlerinin hareketini engelleyerek T_g değerinde artışa sebep olmaktadır [1, 62]. Nanoboyuttaki kil tabakalarının matris içinde dağılmasıyla, sıcaklıkla bozulan ürünlerin ortamdaki uzaklaşması zorlaşmaktadır [141].

Sentezlenen ko(ter)polimer ve nanokompozit sistemlerin ısıl davranışlarında gözlenen farklılıklar;

- Bu sistemlerin değişik kimyasal ve fiziksel yapılarına sahip olması,
- Nano-yapıların oluşumunda ko(ter)polimerlerin etkin fonksiyonel gruplarının silikat tabakalarının yüzeyindeki alkilamonyum birimleriyle iletişimi ve bu nedenle de polimer zincirinin galeriler içi nüfuzunun daha hızla gerçekleşmesi ve
- Düzenli ve yarı-kristal nanoyapının oluşumu gibi önemli faktörlerin etkisiyle açıklanmaktadır.

Nanokompozitlerdeki organo-Na-bentonit miktarı arttıkça T_g ve T_e değerleri de artmıştır [62, 75]. Bu sonuçlar TGA ve DTA verileriyle uyumludur.

4.13. Dinamik Mekanik Analiz

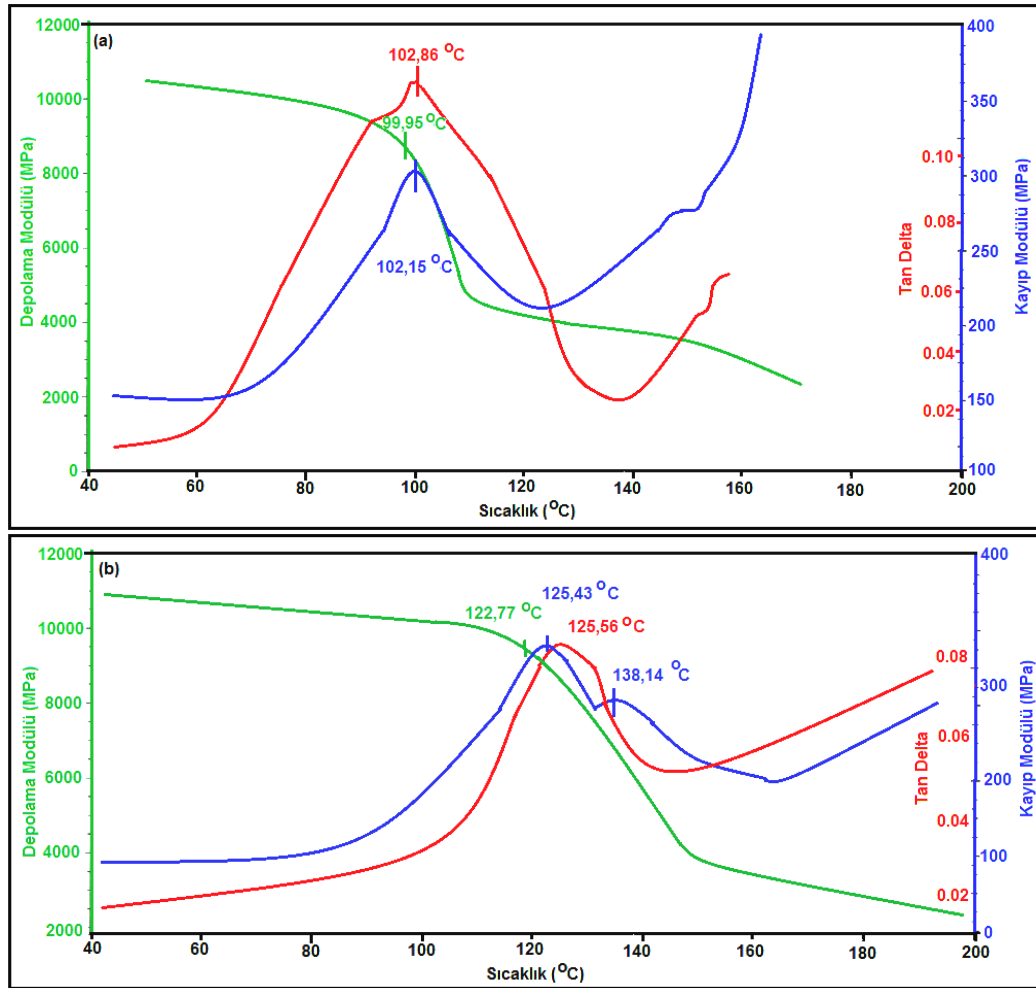
Dinamik Mekanik Analizi (DMA) polimer ve nanokompozitlerin termal, mekanik ve esneklik özelliklerini incelemek için kullanılan önemli analiz yöntemlerinden biridir. Bu yöntem, polimerlerin izo-termal koşullarda termal ve mekanik davranışlarının incelenmesi, özellikle kompozit malzemelerde (1) nanoyapıların oluşumunun tespit edilmesinde, (2) prosesin nano seviyede mekanizmasının incelenmesinde ve (3) organik/inorganik fazlar arası iletişimle ısıl geçişlerin (T_g ve T_e) etkilenmesinde önemli rol oynamaktadır [58, 142]. Ayrıca yeni tür nano-materyallerin geliştirilmesine imkan sağlamaktadır. Bilindiği gibi, DMA yöntemi ile polimerlerin ve nanokompozitlerin deformasyon süresince visko-elastik modülü, depolama modülü ve kayıp modülü değerlerini, ve termal davranışların değişimini ölçülebilmektedir [58].

Bilindiği gibi, cam-sı-geçiş sıcaklığı (T_g) polimerlerin termal davranışlarını karakterize eden en önemli parametrelerden biridir. Genelde, T_g polimerde oluşan çok miktarda uzun ve kısa boylu makromoleküler segmentlerin kooperatif hareketlerinin sıcaklığa bağlı geçişi olarak değerlendirilmektedir. T_g 'nin tayini için birçok yöntem kullanılır, ama DMA en duyarlı ve hassas

ölçüler yapabilen, özellikle de nano-yapılardaki segmental hareketleri takip etmek bakımından, önemli yöntemlerden biri olarak kabul edilmiştir.

Ko(ter)polimerlerin DMA sonuçları

Şekil 4.38'de poli(NVIM-ard-MA) ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın depolama modülü, kayıp modülünün artan sıcaklık koşullarında değişimi ve tan delta davranışları verilmiştir.



Şekil 4.38. (a) Poli(NVIM-ard-MA) ve (b) poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın DMA analizlerinden depolama, kayıp modülü ve tan delta davranışları (Isıtma hızı: 10 °C/dk)

Ölçülen parametrelerin değerleri Çizelge 4.10 ve 4.11'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.10. Poli(NVIM-ard-MA)'nın DMA ile ölçülen T_{α} - relaksiyon değerleri

Parametreler	T_{α} - relaksiyon ($^{\circ}\text{C}$)
Depolama Modülü (MPa) – T (E' onset)	99,95
Kayıp Modülü (MPa) – T (E'' onset)	102,15 (güçlü)
Tan delta (Tan δ) – (E''/E')	102,86
Dinamik viskozite (MPa.s) - T	102,15
Esneklik modülü (MPa) - T	99,90

Çizelge 4.11. Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın DMA ile ölçülen T_{α} - relaksiyon değerleri

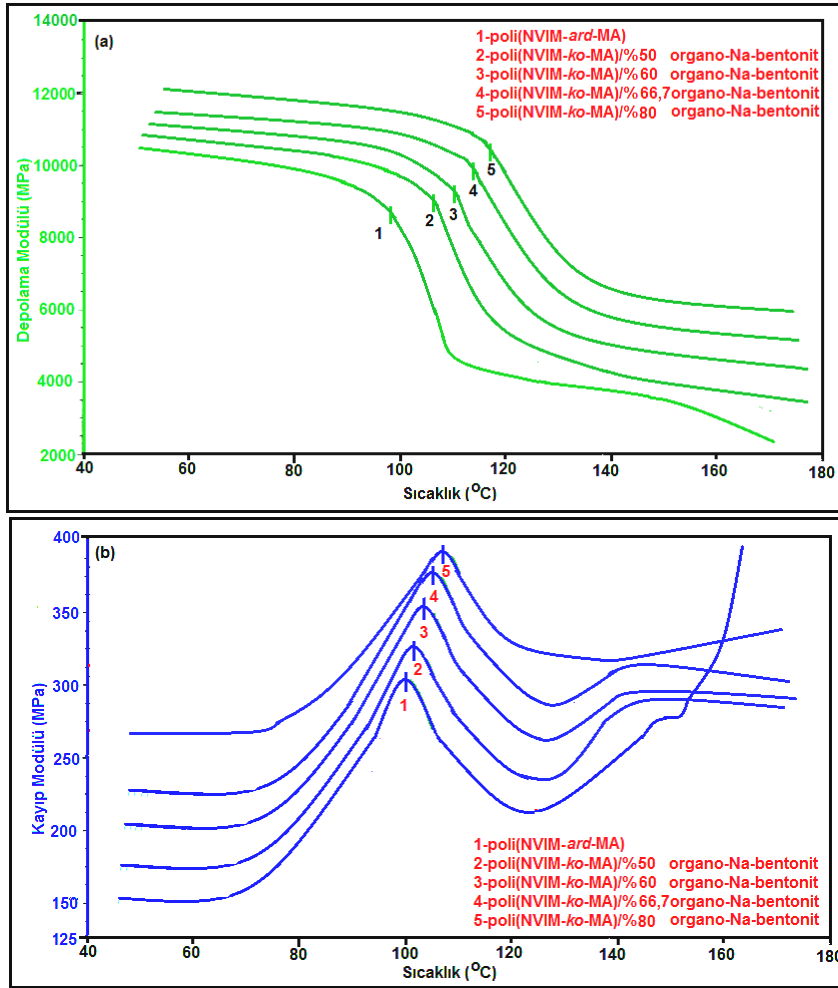
Parametreler	T_{α} - relaksiyon ($^{\circ}\text{C}$)
Depolama Modülü (MPa) – T (E' onset)	122,77
Kayıp Modülü (MPa) – T (E'' onset)	125,43 (geniş güçlü) – 138,14 (zayıf)
Tan delta (Tan δ) – (E''/E')	125,56
Dinamik viskozite (MPa.s) - T	102,15
Esneklik modülü (MPa) - T	122,70

DMA sonuçları, özellikle belirlenen mekanik davranışlarına uygun gelen sıcaklık değerlerini, T_g ($^{\circ}\text{C}$) değerlerine eşdeğer kabul etmek mümkündür. Bir önceki bölümde açıklanmış DSC sonuçları ile [$T_g = 101,98$ $^{\circ}\text{C}$ ve $120,10$ $^{\circ}\text{C}$ poli(NVIM-ard-MA) kopolimeri ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA) terpolimeri için] karşılaştırıldığında [(99,95 $^{\circ}\text{C}$ (depolama modülü), 102,15 $^{\circ}\text{C}$ (kayıp modülü) ve 99,90 $^{\circ}\text{C}$ (esneklik modülü) poli(NVIM-ard-MA) için ve 122,77 $^{\circ}\text{C}$ (depolama modülü), 125,43 $^{\circ}\text{C}$ (kayıp modülü) ve 122,70 $^{\circ}\text{C}$ (esneklik modülü)] poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA) terpolimeri için her iki yöntemle elde edilen değerler birbirine uygun oldukları gözlenmiştir (Çizelge 4.10 ve 4.11) (Şekil 4.38).

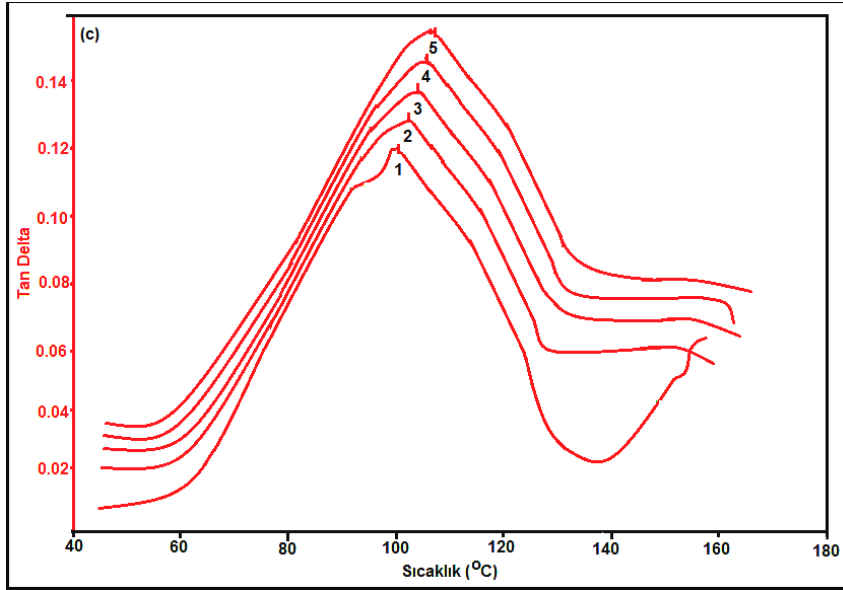
Poli(NVIM-ard-MA) kopolimerinin ve poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA) terpolimerinin DMA davranışlarındaki gözlenen önemli farklılıklar, özellikle (1) kopolimerde oluşan tek şiddetli pikin terpolimerde iki şiddetli ve geniş pike dönüşümü, (2) depolama modülü eğrilerindeki önemli derecede gözlenen sıcaklık değişimleri incelenen sistemlerde istenilen yapıların oluşumunun göstergesi olarak değerlendirilebilir.

Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerin DMA sonuçları

Şekil 4.39'da poli(NVIM-ko-MA)/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin a) depolama modülünün sıcaklıkla değişimi, b) kayıp modülün sıcaklıkla değişimi ve c) tan delta'nın sıcaklıkla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.39. Poli(NVIM-ko-MA)/organo-Na-bentonit nanokompozitinin DMA analizlerinden a) depolama modülü, b) kayıp modülü ve c) tan delta davranışları (Isıtma hızı: 10 °C/dk)



Şekil 4.39. (Devam) Poli(NVIM-ko-MA)/organo-Na-bentonit nanokompozitinin DMA analizlerinden a) depolama modülü, b) kayıp modülü ve c) tan delta davranışları (Isıtma hızı: 10 °C/dk)

Poli(NVIM-ard-MA) kopolimeri için DMA analizinden; depolama modülü= 99,95 °C, kayıp modülü= 102,15 °C ve tan delta= 102,86 °C olarak bulunmuştur (Şekil 4.38).

Poli(NVIM-ko-MA)/(%50-%80) organo-Na-bentonit nanokompozitinin DMA verilerinden depolama modülü= 108,70-118,20 °C, kayıp modülü= 104,20-114,47 °C ve tan delta= 103,20-115,82 °C arasında gözlenmiştir (Şekil 4.39). Şekil 4.32'den görüldüğü gibi nanokompozit yapısındaki kil miktarı arttıkça depolama modülü, kayıp modülü ve tan delta değerleri artmıştır [62].

Genel olarak ko(ter)polimerlerin ve nanokompozitlerin DMA sonuçları karşılaştırılmıştır. Nanokompozitlerin depolama modülü ve tan delta değerleri ko(ter)polimerlerinden yüksek çıkmıştır. Ayrıca sıcaklık arttıkça depolama modülü eğrisindeki azalma hızı düşmüştür. Nanometrik silikat tabakalarının boy oranının büyüklüğü yüzünden nano ölçekli seviyedeki tabakalar arası galerilerde polimer zincirleri sınırlıdır. Bu durum organik-inorganik arayüzeyde sınırlı segmental hareketleri oluşturmuştur. Bu sonuçlardan

organo-Na-bentonit'in ko(ter)polimerlerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği bulunmuştur [1, 88].

4.14. Elementel Analiz

Elementel analiz sonuçlarından polimer yapısındaki C, H ve N içeriği yanı sıra kopolimer ve terpolimer bileşimi hakkında da bilgi edinilir. Kopolimer bileşimi Bölüm 3.9.1'de verilen Eş. 3.2 ile hesaplandı [20]. Buradan hesaplanan değerler monomer mol yüzdelere eşittir.

Poli(NVIM-*ard*-MA) ve poli(NVIM-*ard*-CA) kopolimerlerinin elementel analiz sonuçlarından elde edilen %N değerleri sırasıyla %4,72 ve %4,85 olarak bulunmuştur. Poli(NVIM-*ard*-MA)'nın polimer bileşimi (%mol) $m_1= 53,80$ ve $m_2= 46,20$ 'tür. Poli(NVIM-*ard*-CA)'nın polimer bileşimi (%mol) $m_1= 54,25$ ve $m_2= 45,75$ 'tür.

Kopolimerdeki monomer mol yüzdeleri; FTIR spektrumundaki absorpsiyon bandlarından, ^1H NMR spektrumundaki integral alanlarından ve monomer reaktivite oranlarını hesapma yöntemlerinden de hesaplanmıştır. Bu sonuçlar elementel analiz sonuçlarına çok yakın değerlerde bulunmuştur.

Anhidrit grupları ile komonomerler arasındaki spesifik makromoleküler etkileşimler ve hidrojen bağı ko(ter)polimer yapısını etkilemiştir. Bunun sonucu olarak monomer mol oranlarının $[(m_1/m_2)$ ve $(m_1/m_2/m_3)]$ bire yakın bulunmuştur. FTIR spektrumlarında gözlenen -N-H...O=C arasında hidrojen bağı oluşumu da terpolimer yapısının ardışık terpolimer olmasını desteklemektedir [3, 9, 130].

4.15. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Sonuçları

SEM yöntemi; ko(ter)polimer, makrokompleks, makrodallanmış graft kopolimerlerin ve ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin

yüzey morfolojisi-yapı-özellik ilişkilerinin incelenmesinde önemlidir ve silikat galerileri içerisindeki polimer zincirlerinin araya girme ve dağılımları hakkında önemli bulgular sağlamaktadır.

Ko(ter)polimerlerin SEM sonuçları

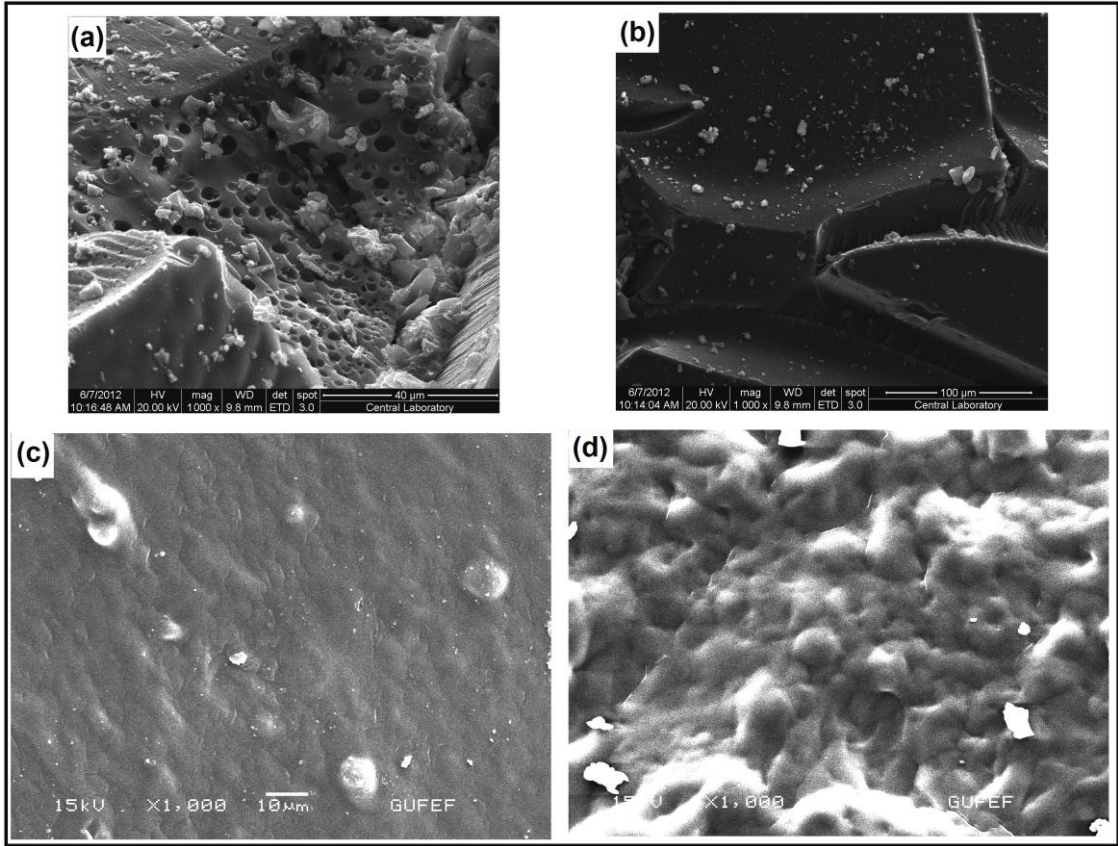
Ko(ter)polimerlerin yüzey yapılarını incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu analizi yapıldı. Çizelge 4.12'de ko(ter)polimerlerin SEM mikrograflarından gözlenen morfolojik yapıları verilmiştir.

Çizelge 4.12. Ko(ter)polimerlerin SEM mikrograflarından gözlenen morfolojik yapıları

Ko(ter)polimer	Polimer Yüzeyi (x1 000 büyütme)
Poli(NVIM-ard-MA)	Gözenekli bir yapı
Poli(MMA-ard-MA)	Gofret yüzeyine benzeyen bir yapı
Poli(2-HEMA-ard-MA)	Yer yer gözenekli bir yapı
Poli(2-HPMA-ard-MA)	Az gözenekli bir yapı
Poli(NVIM-ard-CA)	Yumaklar halinde bir yapı
Poli(MMA-ard-CA)	Gofret yüzeyine benzeyen bir yapı
Poli(2-HEMA-ard-CA)	Gözenekli bir yapı
Poli(2-HPMA-ard-CA)	Tanecikli bir yapı
Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)	Pürüzsüz ve düzgün yapı, yer yer gözenekli yapı
Poli(MMA-ko-MA-ko-NIPA)	Gözenekli bir yapı
Poli(2-HEMA-ko-MA-ko-NIPA)	Tanecikli bir yapı
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)	Sık istiflenmiş bir yapı
Poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)	Sık istiflenmiş bir yapı
Poli(MMA-ko-CA-ko-NIPA)	Gözenekli bir yapı
Poli(2-HEMA-ko-CA-ko-NIPA)	Gözenekli bir yapı
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)	Gözenekli bir yapı

Ko(ter)polimerlerin SEM mikrografları 500, 1 000, 2 000 ve 5 000 büyütme ile alındı ve birbiriyle karşılaştırıldı.

Resim 4.1'de poli(NVIM-ard-MA), poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA), poli(NVIM-ard-MA)/PEI poli(NVIM-ard-MA)-g-PEG'in x1 000 büyütme ile alınan SEM mikrografları verilmiştir.



Resim 4.1. (a) Poli(NVIM-ard-MA), (b) poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA), (c) poli(NVIM-ard-MA)/PEI ve (d) poli(NVIM-ard-MA)-g-PEG'in x1 000 büyütmelerde elde edilen SEM mikroyapıları

Kopolimerlerin SEM mikroyapıları incelendiğinde; yumaklar halinde veya gofret yüzeyine benzeyen yapılar görülmüştür. Terpolimerlerin yüzey yapıları ise gözenekli, sık istiflenmiş veya tanecikli yapılar şeklinde gözlenmiştir.

Terpolimerlerin yapısında gözlenen bu sık istiflenmiş ve düzgün yapı termal kararlılıkta kopolimere göre artışa neden olduğu söylenebilir (Resim 4.1). Terpolimerlerdeki C=O ile N-H grupları arasında oluşan moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri termal kararlılığı arttırmaktadır. Yapıda bulunan MA monomeri bağ esnekliğini artırıp termal kararlılığı azaltacak yönde davranırsa da oluşan hidrojen bağı etkileşimi baskındır. Bu sonuçlar sebebiyle kopolimerlere göre termal kararlılığın arttığı söylenebilir.

Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokompleslerinin SEM sonuçları

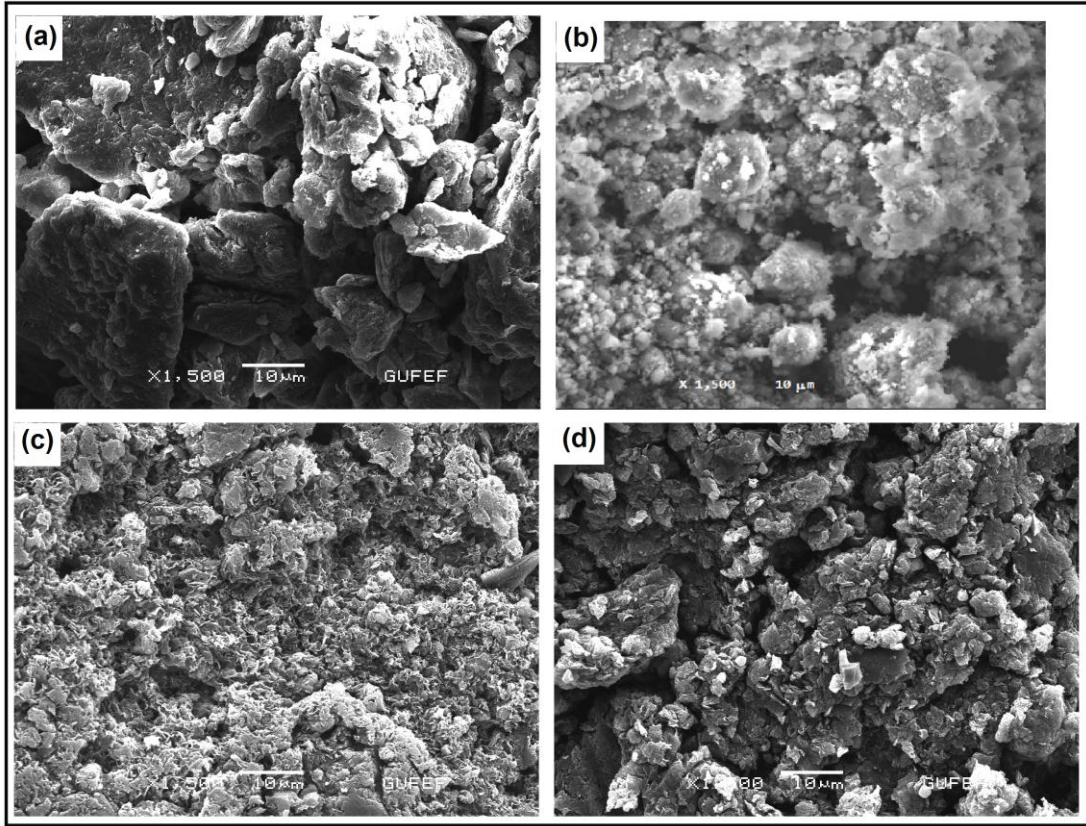
Makrokompleslerin SEM mikrografları 500, 1 000, 2 000 ve 5 000 büyütme ile alındı ve ko(ter)polimerlerinki ile karşılaştırıldı (Resim 4.1). Ko(ter)polimer yapısında gözlenen gözenekli veya tanecikli yapı yerine makrokompleslerde düzgün ve sık istiflenmiş yapı görülmüştür. Bu durum daha önce FTIR, NMR ve termal analiz sonuçlarında verilen molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağınının oluşumuyla yapının daha sık istiflenmiş hale geldiği düşünülmektedir.

Makrodallanmış graft kopolimerlerin SEM sonuçları

Makrodallanmış graft kopolimerlerin SEM mikrografları 500, 1 000, 2 000 ve 5 000 büyütme ile alındı ve ko(ter)polimerlerinki ile karşılaştırıldı (Resim 4.1). Ko(ter)polimer yapısında gözlenen gözenekli veya tanecikli yapı yerine makrodallanmış graft kopolimerlerde düzgün ve sık istiflenmiş yapı görülmüştür. Ko(ter)polimer yapısında her bir maleik anhidrit birimine PEG (veya PEO) biriminin bağlanmasıyla polimer zincirleri daha düzenli bir hale gelmiştir. Bu durum sık istiflenmiş ve düzgün bir yüzey morfolojisinin oluşmasına neden olmuştur.

Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin SEM sonuçları

Na-bentonit'in SEM mikrografı 500, 1 500, 2 000 ve 5 000 büyütme ile alındı. Resim 4.2'de Na-bentonit, organo-Na-bentonit, poli(NVIM-ko-MA)/%50 organo-Na-bentonit ve poli(NVIM-ko-MA)/%80 organo-Na-bentonit nanokompoziti'nin x1 500 büyütmelerde elde edilen SEM mikrografları verilmiştir.



Resim 4.2. (a) Na-bentonit, (b) organo-Na-bentonit, (c) poli(NVIM-ko-MA)/%50 organo-Na-bentonit ve (d) poli(NVIM-ko-MA)/%80 organo-Na-bentonit nanokompoziti'nin x1 500 büyütme elde edilen SEM mikrografları

Na-bentonit'in SEM mikrografı incelendiğinde farklı büyüklüklerde çoklu tabakalı yapıda ve küresel boyutta taneciklerden oluştuğu görülmektedir (Resim 4.2).

Organo-Na-bentonit'in SEM mikrografı 500, 1 500, 2 000 ve 5 000 büyütme ile alındı (Resim 4.2). Organo-Na-bentonit'in SEM mikrografı incelendiğinde farklı büyüklüklerde çoklu tabakalı yapıda ve küresel boyutta taneciklerden oluştuğu ve bu taneciklerin yüzeyinde süngerimsi yapıda yüzey aktif maddenin (CTMA⁺) biriktiği görüldü. Na-bentonit'i modifiye etmek için kullanılan CTMA⁺ iyonları kil tabakaları arasındaki çekim kuvvetlerini azaltır. Silika yüzeyinde hidrofobik gruplar silika agregasyonlarını önlemektedir [67].

Nanokompozitlerin SEM mikrografları 500, 1 500, 2 000 ve 5 000 büyütme ile alındı (Resim 4.2). Nanokompozitlerin SEM mikrografları incelendiğinde organo-Na-bentonit tanecikleri çevresinde ko(ter)polimer taneciklerinin toplandığı, tanecikli ve gözenekli yapıda olduğu görüldü. Bu durum ko(ter)polimer ve organo-Na-bentonit'in birbiri içerisinde uyumlu bir şekilde dağıldıklarını göstermektedir.

Genel olarak SEM mikrograflarından;

- Sentezlenen ko(ter)polimer yapısına bağlı olarak,
- Ko(ter)polimer/PEI makrokompleksinin yapısında hidrojen bağlarının oluşumuyla,
- Ko(ter)polimerlerin PEO ve PEG ile makrodallanmış graft kopolimerlerinin senteziyle,
- Na-bentonit kilinin CTMA⁺ katyonu ile organofilik hale getirilmesiyle,
- Nanokompozitlerin senteziyle ve
- Nanokompozit yapısındaki organo-Na-bentonit kilinin oranının artmasıyla yüzey morfolojisinin değiştiği gözlenmiştir.

4.16. Geçirgenli Elektron Mikroskop (TEM) Sonuçları

XRD analizi, nanokompozit içindeki tabakaların durumunu detaylı bir şekilde göstermektedir. Bu sonuçları desteklemek ve polimer matriksinde organo-silikatın dispers olduğunu doğrulamak için TEM analizi yapılmaktadır.

Poli(NVIM-ko-MA)/%80 organo-Na-bentonit, poli(NVIM-ko-MA)/%66,7 organo-Na-bentonit, poli(NVIM-ko-MA)/%60 organo-Na-bentonit ve poli(NVIM-ko-MA)/%50 organo-Na-bentonit nanokompozitinin TEM görüntüleri incelenmiştir. Bu görüntüler çoğunlukla tabaka-dağılım morfolojisinin oluştuğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra kısmen tabakayığın morfolojisi de (görüntülerdeki siyah noktalar) gerçekleşmektedir. Bu da nanosistemde ko(ter)polimer zincirlerinin tabakalar arasına nüfuzu

(interkalate) ve tabakaların dağılımı (exfoliate) ile açıklanabilir. Nanokompozit yapısındaki polimer oranı arttıkça elde edilen TEM fotoğraflarında, kil tabakalarının polimer matriksinde dağıldığı ve dağılmış yapının elde edildiği görülmektedir [88, 143]. Bu sonuçlar XRD sonuçlarını destekler niteliktedir [144].

4.17. XRD Analizi Sonuçları

X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi, polimerin toz örneğinde bulunan kristal ve amorf bölgelerin farklı şiddette X-ışınları kırınımı vermesine dayanır ve polimerlerin kristallenme derecelerinin belirlenmesinde ve özellikle son yıllarda polimer/kil kompozit malzemelerde nano-yapıların oluşumu mekanizmasının incelenmesinde geniş çapta kullanılmaktadır.

Ko(ter)polimerlerin XRD sonuçları

XRD verileri kristalin büyüklüğü, kristallenme derecesi, tabakalar arası uzaklık gibi parametreleri hesaplamada kullanılır. Sentezlenen kopolimerlerin ve terpolimerlerin XRD spektrumlarından elde edilen yansıma açıları (2θ), tabakalar arası mesafe (d_{001} , nm) ve kristallenme derecesi (X_c) Çizelge 4.13'de gösterilmiştir.

Poli(NVIM-ard-MA) kopolimerinin X-ışınları kırınımında 2θ değeri 19,54 ve $d_{(001)}$ değeri 0,45 nm dir. Kopolimerde kristal oranı (X_c) %20,00 bulunmuştur Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA) terpolimerinin X-ışınları kırınımında 2θ değeri 29,00 ve $d_{(001)}$ değeri 0,33 nm dir. Terpolimerde kristal oranı (X_c) %30,00 bulunmuştur (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.13. Ko(ter)polimerlerin XRD parametreleri ve kristallenme derecesi (X_c)

Ko(ter)polimer	2θ	$d_{(001)}$ (nm)	X_c
Poli(NVIM-ard-MA)	19,54	0,45	20,00
Poli(MMA-ard-MA)	16,32	0,54	10,00
Poli(2-HEMA-ard-MA)	17,37	0,51	13,00
Poli(2-HPMA-ard-MA)	17,71	0,50	17,00
Poli(NVIM-ard-CA)	18,80	0,47	18,00
Poli(MMA-ard-CA)	15,52	0,57	8,00
Poli(2-HEMA-ard-CA)	17,03	0,52	12,00
Poli(2-HPMA-ard-CA)	17,71	0,50	15,00
Poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)	29,00	0,33	30,00
Poli(MMA-ko-MA-ko-NIPA)	24,41	0,35	22,00
Poli(2-HEMA-ko-MA-ko-NIPA)	25,84	0,33	25,00
Poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)	27,87	0,32	27,00
Poli(NVIM-ko-CA-ko-NIPA)	26,20	0,34	25,00
Poli(MMA-ko-CA-ko-NIPA)	23,40	0,38	16,00
Poli(2-HEMA-ko-CA-ko-NIPA)	23,33	0,35	20,00
Poli(2-HPMA-ko-CA-ko-NIPA)	26,20	0,34	24,00

MMA içeren ko(ter)polimerlerin kristal oranları en düşük değerdedir. Burada MMA yapısındaki α -CH₃ grubu sterik engel oluşturarak polimer zincirlerinin etkileşimini azaltmıştır. 2-HEMA ve 2-HPMA içeren ko(ter)polimerlerin kristal oranları MMA içerenlere göre yüksek bulunmuştur. Burada 2-HEMA ve 2-HPMA yapısında bulunan OH grupları molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturmuştur. Bu durum polimer zincirlerinin etkileşimini artırarak kendiliğinden düzenlenen yapıların oluşumunu sağlamıştır [3, 20, 29, 129].

Anhidrit birimleri içeren kopolimerlerin kristallenme derecesi (X_c) %8,00-%20,00 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç kopolimer yapısındaki esnek C-O-C (anhidrit birimindeki) bağlarının hareket etme kabiliyetinin artmasına bağlanabilir.

Kopolimerler ve terpolimerin kristal oranları karşılaştırıldığında sıralama MA birimi içeren terpolimerler> CA birimi içeren terpolimerler> MA birimi içeren kopolimerler> CA birimi içeren kopolimerler şeklinde bulunmuştur. MA ve CA birimlerini içeren terpolimerin 2θ değerleri kopolimerlere göre yüksek, $d_{(001)}$ değerleri ise kopolimerlere göre daha düşük değerlerde gözlenmiştir. Bu da beklenen bir durumdur. Polimer yapısına amid gruplarının eklenmesi C-O-C

(anhidrit birimindeki) bağlarının oluşturduğu esnekliği kısmen azaltmaktadır. Polimer yapısına MA monomeri girmesiyle bağ esnekliği artmıştır. NIPA ve MA monomerleri arasında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşmaktadır. Bu, yapıda kristal oranını arttırıcı bir faktördür. Bu yüzden terpolimerlerin kristal oranı (X_c) kopolimerlere göre yüksek bulunmuştur (Çizelge 4.13).

Makrokomplekslerin ve makrodallanmış graft kopolimerlerin XRD sonuçları

Ko(ter)polimer/PEI makrokomplekslerinin kristallenme derecesi (X_c) %15-42 arasında hesaplanmıştır. Bu sonuçlar ko(ter)polimerlerin X_c değerleri ile karşılaştırıldığında artış gözlenmiştir. Ko(ter)polimer yapısına PEI birimlerinin katılmasıyla hidrojen bağlarının ve amid bağlarının oluşumu artmıştır. Kendiliğinden düzenlenen makrokompleks sistemler oluşmuştur [20]. Bu sonuçlar FTIR, NMR ve termal analiz sonuçları ile uyumludur.

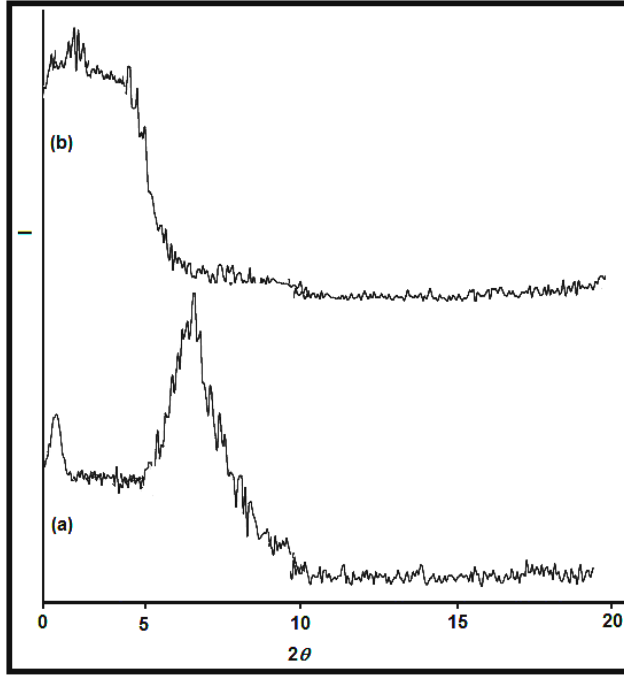
Makrodallanmış graft kopolimerlerin X_c değerleri %17-45 arasında hesaplanmıştır. Bu sonuçlar ko(ter)polimerlerin X_c değerleri ile karşılaştırıldığında artış gözlenmiştir [15, 29]. Kopolimer zincirlerine uzun PEG (veya PEO) segmentlerinin graflanmasıyla çalışılan sistemde hidrofilik/hidrofobik dengenin etkili olması sağlanır ve daha kompakt ve düzenli bir yapı oluşur.

Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin XRD sonuçları

Şekil 4.40'da Na-bentonit ve organo-Na-bentonit'in X-ışınları kırınımları verilmiştir.

Na-bentonit'in X-ışınları kırınımında $2\theta = 7,40^\circ$ 'da $d_{001} = 1,20$ nm'ye karşılık gelen pik gözlenmiştir. $7,40^\circ$ 'daki pikin yayvan olması tabakalar arası uzaklığın homojen olmadığını gösterir ve $d_{(001)}$ tabakalar arasında bulunan hidratize suyun miktarına göre değişir (Şekil 4.40).

Organo-Na-bentonit'in X-ışınları kırınımında ise $2\theta = 3,81^\circ$ 'de $d_{001} = 2,30$ nm'ye karşılık gelen pik gözlenmiştir. Na-bentonit için 1,20 nm olan d_{001} 'nin 2,30 nm'ye çıkması CTMA⁺ iyonunun Na-bentonit'in tabakaları arasına girdiğini göstermektedir (Şekil 4.40).



Şekil 4.40. (a) Na-bentonit ve (b) Organo-Na-bentonit'in X-ışınları kırınımları

İyon değişim prosesinde CTMA⁺ katyonları Na-bentonit'in tabakaları arasında bulunan Na⁺ katyonları ile yer değiştirir. Büyük organik katyonlar tabakaları şişirir ve Na-bentonit'in hidrofobik özellik kazanmasını sağlar. Sonuç olarak organik olarak modifiye edilmiş ve organo-kil olarak bilinen organo-Na-bentonit elde edilir. Organo-Na-bentonit'te ayrıca tabakalar arası uzaklığın homojen olmadığı ve çoklu tabakalı bir yapıya sahip olduğu piklerin yayvan olmasından da anlaşılmaktadır. Buradan da yüzey aktif maddenin tabakalar arasında farklı yönlenmelerde yerleştiği sonucuna varılabilir [145].

Alkil amonyum gibi organik katyonlar kil tabakaları arasına uygulanan miktarlarına bağlı olarak katyon değiştirme kapasitesi kadar iyon değişim mekanizması gereğince tek veya çift tabakalı halde yerleşirken, daha uzun

zincirli katyonlar, kendi aralarındaki hidrofobik etkileşimler nedeniyle yalancı üç tabakalı veya parafin yapısı biçiminde yerleşirler [145]. Yüzey aktif madde-Na-bentonit sistemi için $d_{(001)} > 2,20$ nm değerinde olduğu zaman alkil amonyum iyonlarının tabakalar arasında parafin yapısında yerleştiğine işaret etmişlerdir [146]. Literatürde rapor edilen verilerle kıyaslandığında, yaptığımız modifikasyondan sonra organo-Na-bentonit için $d_{(001)} = 2,30$ nm gözlenmesi CTMA⁺ iyonlarının Na-bentonit tabakaları arasında parafin yapısında yerleştiğini desteklemektedir. Ayrıca CTMA⁺ iyonlarının uzun alkil zincirine sahip olması da parafin yapısı şeklinde yerleşmesini etkilemektedir [85].

Şekil 4.41’de poli(NVIM-ko-MA)-%80 organo-Na-bentonit, poli(NVIM-ko-MA)-%66,7 organo-Na-bentonit, poli(NVIM-ko-MA)-%60 organo-Na-bentonit ve poli(NVIM-ko-MA)-%50 organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin X-ışınları kırınımları gösterilmiştir.

Şekil 4.41’de verilen poli(NVIM-ko-MA)/organo-Na-bentonit nanokompozitinin XRD deseninde görüldüğü gibi organo-Na-bentonit’de $2\theta = 3,81^\circ$ ’deki pik gözlenmemekte ve Na-bentonit’de $2\theta = 7,40^\circ$ ’da gözlenen pik ise oldukça yayvan bir hal almıştır.

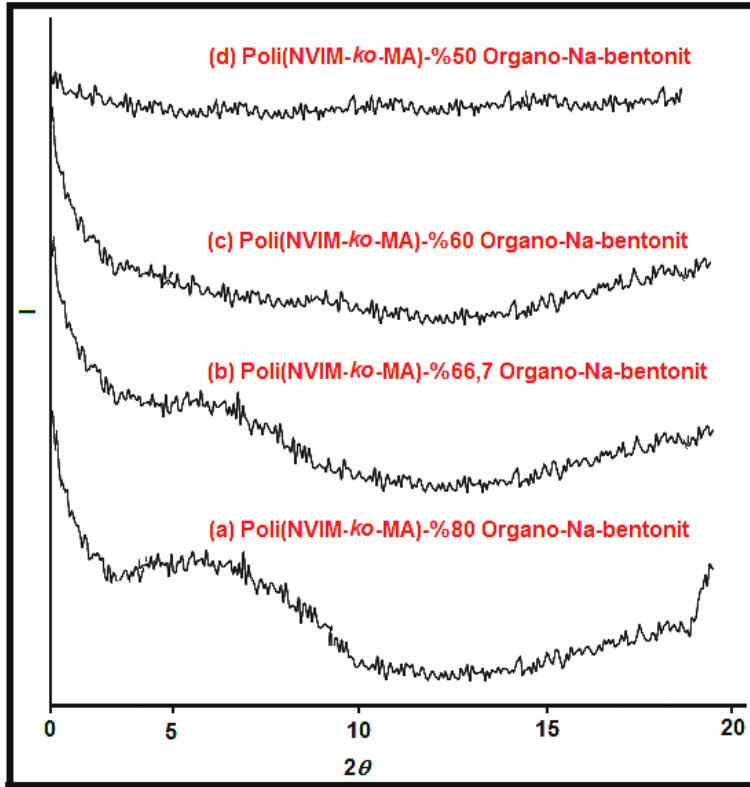
Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin X-ışınları kırınımlarında organo-Na-bentonit’te gözlenen pikler yayvanlaşmıştır. Bu durum kil tabakalarının polimer matriksinde düzensiz bir şekilde dağıldığının bir kanıtı olarak literatürde rapor edilmektedir [147]. Bu veriler ışığında poli(NVIM-ko-MA)/organo-Na-bentonit nanokompozitin XRD analizlerinden: poli(NVIM-ko-MA)’nın organo-Na-bentonit’in tabakaları arasında girdiğini, bir miktar ayrılmış yapının oluştuğunu ve nanokompozit oluşumunun gerçekleştiğini ancak büyük oranda dağılmış yapının hakim olduğunu söylemek mümkündür. $2\theta = 3^\circ - 9^\circ$ arasındaki pik ayrılmış nanokompoziti (%80 organo-Na-bentonit kili içeren nanokompozit için), çok yayvan gözlenen pik ya da bu aralıkta beklenen pikin tamamen yok olması nanokompozitte dağılmış yapıya işaret etmektedir (%66,7-%50 organo-Na-bentonit kili içeren

nanokompozit için) [47, 62, 88, 143]. Bilindiği gibi, organo silikatların kristal yapıları bir oktahedral ve iki tetrahedral kafesten oluşmaktadır. Tabakalar arası iyon değişim bölgeleri bu iki tetrahedral yapılar arasında gerçekleşir.

Monomerlerin lamellerarası bölgelere nüfuzu ve polimer zincirinin büyüme reaksiyonları da bu bölgedeki tabakaların yüzey katlarındaki alkilaminle güçlü fiziksel iletişime (tabakalar arası hidrojen bağları) girerek gerçekleşir. Bu veriler ışığında nanokompozitlerin XRD analizlerinden: ko(ter)polimerlerin organo-Na-bentonit'in tabakaları arasına girdiğini, bir miktar ayrılmış yapının oluştuğunu ve nanokompozit oluşumunun gerçekleştiğini ancak büyük oranda dağılmış yapının hakim olduğunu söylemek mümkündür (Şekil 4.41). Kil galerilerindeki polimerizasyon boyunca, monomer molekülleri polimer makromoleküllerine dönüşmektedir. Polimer makromolekül zincirlerinin büyüklüğü organo-Na-bentonit'in tabakalar arası boşluğundan daha fazladır. İnterkalat polimerizasyon mekanizmasına göre, büyüyen polimer makromolekül zincirleri kil tabakaları arasındaki mesafenin artmasına ve sonunda polimer matriksinde kilin dağılmasına neden olmaktadır. Böylece dağılmış nanokompozit yapısı oluşur [62, 92].

Dikkat edilirse ışın şiddetleri Na-bentonit yapısına amorf bir maddenin girmesiyle ve tabakaların polimer matriksinde rastgele dağılmasıyla artış göstermiştir. Şekil 4.41'den görüldüğü gibi elde edilen X-ışınları kırınimleri, poli(NVIM-ko-MA) oranı artırıldığında polimer matriksin kil tabakaları arasına girerek tabakaları dağıttığını işaret etmektedir [148].

Organo-Na-bentonit'te gözlenen pikin, ko(ter)polimerlerin tabakalar arasına girmesi sonucu tabakalar arası uzaklığın daha da genişlemesiyle daha düşük açılara kaymış olabileceği düşünülmektedir. Fakat düşük açılarda dedektörün kaynaktan gelen ışınları da algılamasından dolayı beklenen piklerin gözlenmesinin zor olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.41. (a) Poli(NVIM-ko-MA)-%80 organo-Na-bentonit, (b) poli(NVIM-ko-MA)-%66,7 organo-Na-bentonit, (c) poli(NVIM-ko-MA)-%60 organo-Na-bentonit ve (d) poli(NVIM-ko-MA)-%50 organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin X-ışınları kırınımları

Ko(ter)polimer XRD sonuçlarına karşılık, aynı yapıda polimer birimleri içeren fakat radikal ko(ter)polimerleşme reaksiyonlarını organo silikat tabakalar arasında gerçekleştirilerek sentezlenen kompozitlerin XRD spektrumlarında, bu sistemlerdeki kristalin bölgelerin önemli derecede arttığını göstermiştir. Nanokompozitlerin X_c değerleri %20-47 arasında hesaplanmıştır.

4.18. Sentezlenen Maddelerin Antimikrobiyal Aktivite Sonuçları

Sentezlenen maddelerin antimikrobiyal aktivitelerini incelemek üzere;

- patojen gram-pozitif bakteri olarak *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* ve *Streptococcus faecalis*,

- patojen gram-negatif bakteri olarak *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella sonnei*, *Salmonella typhi* ve *Salmonella paratyphi*,
- maya olarak *Candida albicans* ve *Saccharomyces cerevisiae* ile çalışılmıştır.

Çalışılan mikroorganizmalar şu nedenler göz önüne alınarak seçilmiştir:

- Yaygın olarak görülen hastalıklara neden olmaları,
- Antibiyotiklere karşı yüksek direnç göstermeleri,
- Uygulanan tedavilere cevap vermeyip yüksek oranda ölümlere sebep olmalarıdır.

Sentezlenen maddelerin antimikrobiyal aktivitelerinin etkinliğini karşılaştırmak amacıyla *Eritromicin*, *Gentamicin*, *Penisilin G*, *Ampisilin* ve *Ketokonazol*, standart madde (ilaç) olarak kullanılmıştır. Bu standart maddelerin seçilmesinin nedeni;

- Geniş bir spektrumda mikroorganizmalara karşı etkin olmaları,
- Sentezlenen polimer yapısı ile benzer yapıda olmaları ve
- Çalışılan mikroorganizmalara karşı aktivitelerinin yüksek olmalarıdır.

Genel olarak yapılan çalışmalar ve uygulamalarda polimer ve bakteri arasındaki etkileşimler şu şekilde olmaktadır:

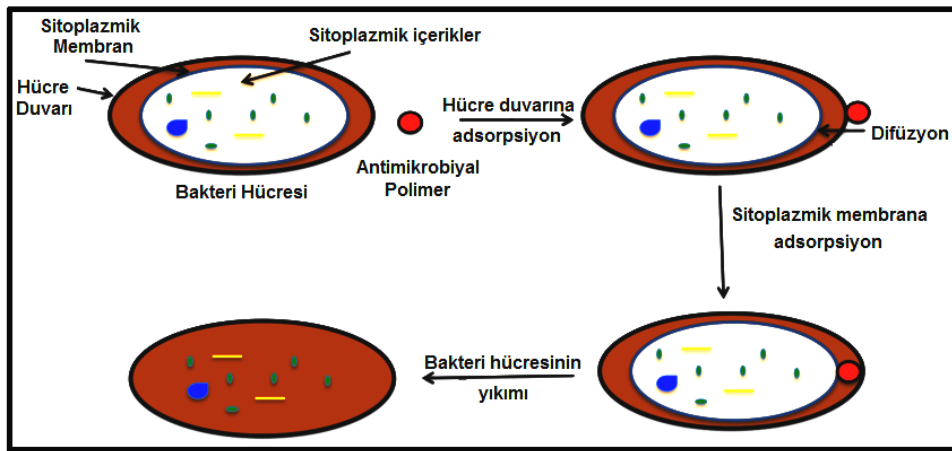
- Bakterinin hücre duvarı seviyesinde, bakteri ve polimer arasında elektrostatik etkileşim olmaktadır. Bu şekilde bir etkileşim olduğunda polimer *bakterisid aktivite* gösterir. *Bakterisid aktivite*, bakterinin doğrudan polimer etkileşimi sonucu parçalanmasıdır.
- Polimer, hücre duvarının yapısında bulunan *teikoik asit* ile etkileşime girmektedir (Teikoik asidin yapısında negatif yüklü fosfat köprüleri

bulunmaktadır). Bu etkileşim sonucunda polimer; bakteri hücresinin çevresine tutunur ve iyon değişim kanallarını bloke ederek, bölünmeyi engeller ve hücrenin ölümüne sebep olur.

Literatürde polimerlerin bakterilere karşı gösterdikleri antimikrobiyal aktivitenin mekanizması 5 basamakta özetlenmiştir [3, 4, 129, 149]. Şekil 4.42’de antimikrobiyal polimer-bakteri etkileşiminin gösterimi verilmiştir [150].

Bu basamaklar:

- Polimerin bakteri hücresinin yüzeyine adsorpsiyonu,
- Polimerin hücre duvarından difüzyonu,
- Polimerin hücre zarına bağlanma,
- Bakteri hücre zarının bozulması,
- Hücre içeriğinin çökmesi ve hücrenin ölümüdür.



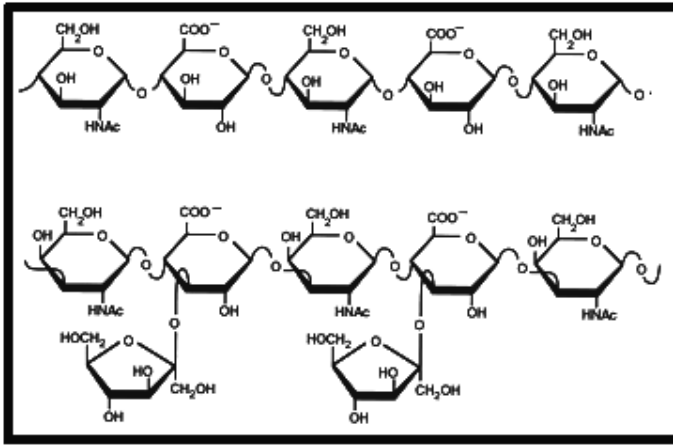
Şekil 4.42. Antimikrobiyal polimer-bakteri etkileşiminin gösterimi [150]

4.18.1. Bakterinin yüzeyindeki tabakalar

Bir polimerin bakteri ile olan etkileşimini aydınlatmak için bakterinin kapsül, ve hücre duvarı yapılarının iyi bilinmesi gerekmektedir.

Kapsül

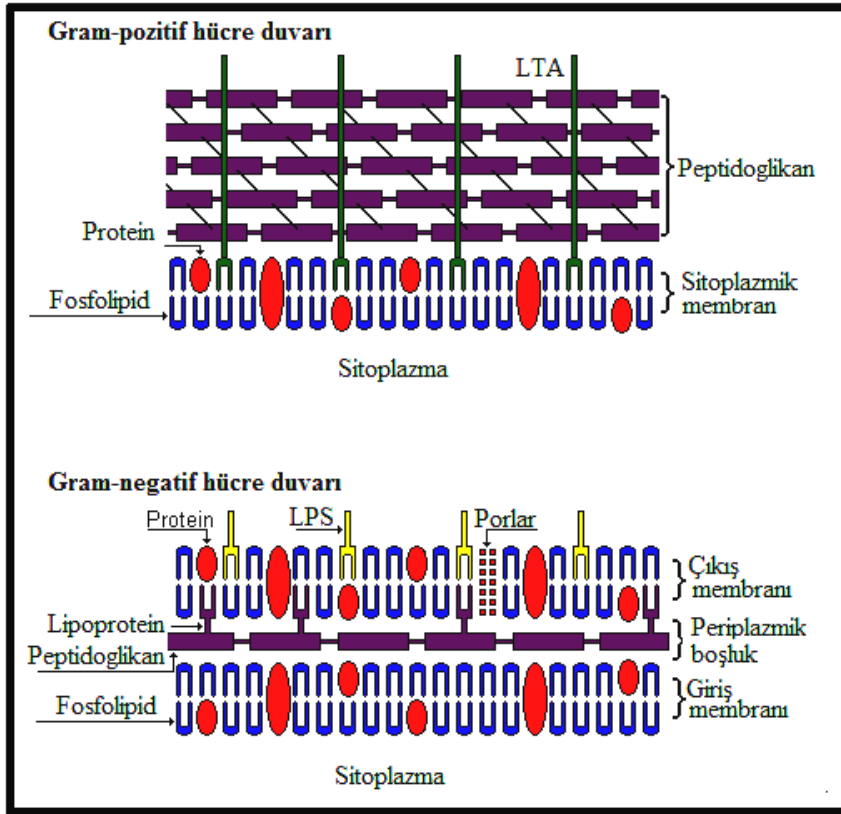
Yüzey tabakasının bu tipi yüksek molekül kütleli polisakkaritlerden oluşmaktadır (Şekil 4.43). Bu tabaka hücre duvarından daha dayanıklı olduğu için *kapsül* adını alır. Kapsül, antijenik ajanların tanınmasını ve fagositoz direncini sağlar. Kapsül üretimi, bakterinin genetik materyali (DNA) ile kontrol edilmektedir. Bu yüzden bakterilerin DNA yapılarındaki farklılıklara bağlı olarak kapsüllerinde farklılıklar görülmektedir [3].



Şekil 4.43. Gram-negatif bakterilerin kapsül yapısı olan polisakkaritlerin çeşitli türleri [151]

Hücre duvarı

Bakterilerin Gram boyamalarına göre sınıflandırılmasında *hücre duvarı* temel alınır. Gram-pozitif bakterilerde peptidoglikan ince tabakalar şeklindedir (Şekil 4.44).

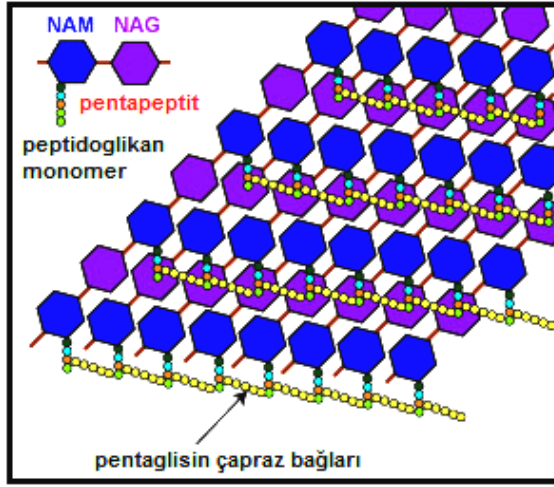


Şekil 4.44. Gram-pozitif ve gram-negatif bakterilerdeki hücre duvarının yapıları [152]

Gram-negatif bakterilerde ise peptidoglikan ince tabaka şeklinde olup giriş ve çıkış membranlarının arasında yer almaktadır (Şekil 4.44). Bu bölgeler periplazmik boşluk olarak adlandırılır. Hücre duvarının yapısını oluşturan önemli yapılar şunlardır:

Peptidoglikan

Peptidoglikan, *N*-asetilmuramik asid (NAM) and *N*-asetilglukozamin (NAG)'in alternatif polimeridir. Bu alternatif polimerin uzun zincirlerinde bulunan NAM'a *L*-alanin, *D*-glutamik asit, *L*-lisin, *D*-alanin tetrapeptidleri bağlanmış olabilir (Şekil 4.45). Gram-pozitif hücreler, gram-negatif hücrelere göre daha yüksek oranda çapraz bağlı peptidoglikan yapısına sahiptir.



Şekil 4.45. *Peptidoglikan*'ın yapısı [153]

Peptidoglikan, antimikrobiyal aktivite gösterecek maddenin ile etkileşime girdiği yapıdır. Örneğin penisilin grubu antibiyotikler, peptidoglikan yapısına bağlanarak bu yapının sentezini engeller. Böylece hücre duvarının oluşumu engellendiğinden bakteri hücrelerine su dolarak patlamasına neden olur.

Lipoteikoik asitler

Lipoteikoik asit (LTA) sadece gram-pozitif bakterilerde bulunur. Bu polisakkaritler peptidoglikan tabakaların arasına girerek sitoplazmik membrana doğru uzanırlar ve hücre yüzeyinin üstünde görünürler. Bu yapılar antijenlerin tanınmasında görev almaktadırlar.

Lipopolisakkaritler

Lipopolisakkaritler (LPS) sadece gram-negatif bakterilerde bulunurlar. LPS, çıkış membranına bağlıdır. Polisakkarit birimleri hücre yüzeyinin üstünde görünürler ve antijenlerin tanınmasında görev alırlar.

4.18.2. Kopolimerlerin antimikrobiyal aktivite sonuçları

Polimerlerin yapısal farklılıklarından dolayı mikroorganizmalara karşı biyolojik aktivite gösterdikleri bilinmektedir. Polimerlerin bu özellikleri üzerinde; kimyasal yapıları, monomer bileşimleri, molekül kütlelerinin büyüklüğü, zincir uzunluğu ve konfigürasyonları etkili olmaktadır [3-5, 26, 30, 31]. Bu etkiler göz önüne alınarak anhidrit içeren ko(ter)polimerler, ko(ter)polimer/PEI makrokompleksleri, ko(ter)polimer-*g*-PEG(PEO) makrodallanmış graft kopolimerleri ve ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen tüm maddelerin DMSO'da çözeltileri hazırlanarak patojen gram-pozitif bakterilere, patojen gram-negatif bakterilere ve mayalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri kuyu difüzyon yöntemi ve minimum inhibe edici derişimin (MİK) belirlenmesi ile tayin edilmiştir. Sentezlenen maddelerin antimikrobiyal aktiviteleri standart madde olarak kullanılan ilaçların aktiviteleri ile karşılaştırıldı.

İmidazol halkası, amid grubu ve metakrilat birimi içeren polimerler gibi anhidrit birimleri içeren polimerler biyolojik aktivite göstermektedir [3-5, 26]. Ayrıca bu polimerler fonksiyonel grupları ve hidrojen bağları içermeleri sebebiyle proteinlerin yapısına benzemektedir. Bu özellikler göz önüne alınarak kopolimerler sentezlenmiştir.

Kopolimerlerin yapıları, sentez süreleri ve ilaçların kuyu difüzyon yöntemi ile elde inhibisyon zon çapları Çizelge 4.14'de verildi. Kopolimerlerin yapıları, sentez süreleri ve ilaçların minimum inhibe edici derişim (MİK) sonuçları Çizelge 4.15'da verildi.

Kopolimerler; poli(NVIM-*ard*-MA) (1), poli(MMA-*ard*-MA) (2), poli(2-HEMA-*ard*-MA) (3) ve poli(2-HPMA-*ard*-MA) (4) olarak numaralandırılmıştır (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.14. Kopolimerlerin patojen gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve mayalara karşı antimikrobiyal sonuçları (İnhibisyon zon çapları, mm)

Kopolimer	Sentez Süresi	Patojen Gram-pozitif Bakteriler			Patojen Gram-negatif Bakteriler						Maya	
		<i>S. aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>S. faecalis</i>	<i>E. coli</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. sonnei</i>	<i>S. typhi</i>	<i>S. paratyphi</i>	<i>C. albicans</i>	<i>S. cerevisiae</i>
1	6	18	21	22	14	12	12	15	13	12	11	10
	12	21	24	24	17	16	13	17	16	14	13	12
	24	24	26	26	18	18	15	19	17	15	14	14
	48	27	28	27	20	19	15	20	18	15	14	15
2	6	13	14	16	12	8	7	12	8	7	4	4
	12	15	16	17	13	9	9	13	9	9	5	5
	24	18	17	18	17	13	11	17	13	11	7	6
	48	21	22	20	18	13	12	18	13	12	10	10
3	6	15	16	17	13	9	7	13	9	7	5	5
	12	17	16	18	15	11	9	15	11	9	6	7
	24	20	18	20	18	14	12	18	12	12	9	9
	48	22	23	22	20	15	13	20	15	13	12	12
4	6	16	16	18	14	11	8	14	11	8	6	6
	12	18	16	18	15	11	10	15	11	10	8	8
	24	22	19	20	20	15	12	19	15	12	10	11
	48	23	23	24	22	18	13	22	18	13	13	12
<i>Eritromicin</i>	-	10	7	6	8	12	9	8	12	9	-	-
<i>Gentamicin</i>	-	25	16	8	24	14	12	24	14	12	-	-
<i>Penisilin G</i>	-	27	18	12	24	16	14	24	16	14	-	-
<i>Ampisilin</i>	-	29	22	21	27	17	18	27	17	18	-	-
<i>Ketokonazol</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19	19

Çizelge 4.15. Kopolimerlerin patojen gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve mayalara karşı MİK değerleri (µg/mL)

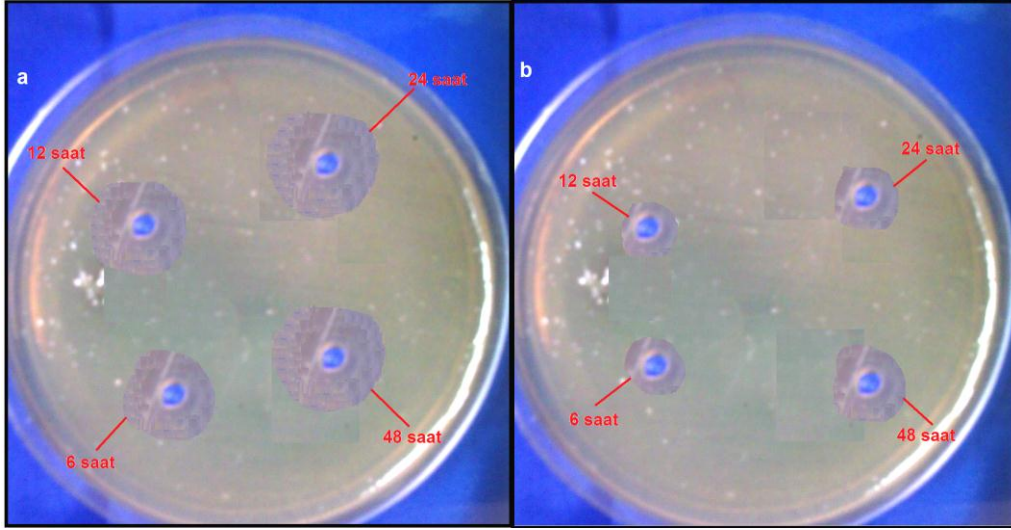
Sentez Süresi	Patojen Gram-pozitif Bakteriler			Patojen Gram-negatif Bakteriler			Maya		
	<i>S. aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>S. faecalis</i>	<i>E. coli</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i>	<i>S. cerevisiae</i>	
1	6	0,500	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	2,000	2,000
	12	0,250	0,500	1,000	0,500	1,000	1,000	1,000	1,000
	24	0,250	0,500	0,250	0,500	0,500	0,500	1,000	1,000
	48	0,0625	0,250	0,125	0,250	0,250	0,250	0,500	0,500
2	6	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
	12	4,000	4,000	4,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
	24	4,000	2,000	2,000	2,000	8,000	8,000	4,000	4,000
	48	2,000	2,000	1,000	2,000	2,000	2,000	4,000	4,000
3	6	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	8,000	8,000

Çizelge 4.15. (Devam) Kopolimerlerin patojen gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve mayalara karşı MİK değerleri (µg/mL)

	Sentez Süresi	Patojen Gram-pozitif Bakteriler			Patojen Gram-negatif Bakteriler			Maya	
		<i>S. aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>S. faecalis</i>	<i>E. coli</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i>	<i>S. cerevisiae</i>
3	12	2,000	4,000	4,000	2,000	4,000	4,000	4,000	4,000
	24	2,000	2,000	2,000	2,000	4,000	2,000	4,000	4,000
	48	1,000	1,000	0,500	1,000	1,000	1,000	2,000	2,000
4	6	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	4,000	4,000	4,000
	12	1,000	2,000	1,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
	24	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	2,000	2,000
	48	0,250	0,500	0,250	0,500	0,500	0,500	1,000	1,000

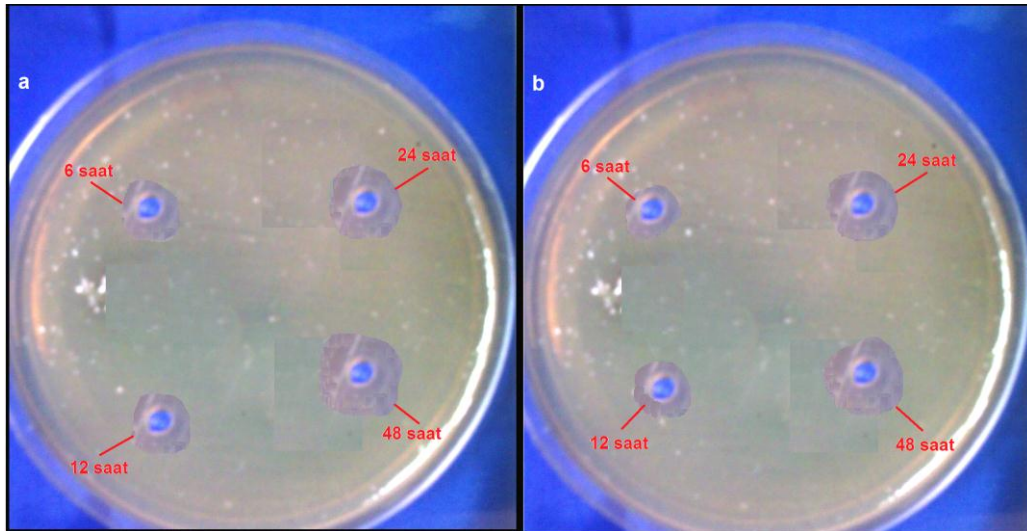
Çizelge 4.14 ve 4.15'den görüldüğü gibi kopolimerler, patojen gram-pozitif bakterilere karşı daha yüksek antibakteriyal aktivite göstermiştir. Sentez süresinin 6 dan 48 saate çıkarılmasıyla elde edilen kopolimerlerin verimi ve zincir uzunlukları değişmiştir. Kopolimer verimi arttıkça ortamda bulunan imidazol halkası, amid grupları, metakrilat birimleri ve anhidrit birimlerinin sayısı artacaktır. Ayrıca zincir uzunluğu arttıkça ana zincirdeki -CH₂-CH- birimlerinin sayısı artacağından antibakteriyal aktivitenin artması beklenen bir sonuçtur [3-5].

Resim 4.3'de 6, 12, 24 ve 48 saat sürelerde sentezlenen poli(NVIM-ard-MA)'nın a) *Streptococcus faecalis* ve b) *Escherichia coli*'ye karşı elde edilen inhibisyon zon çapları verilmiştir.



Resim 4.3. 6, 12, 24 ve 48 saat sürelerde sentezlenen poli(NVIM-ard-MA)'nın a) *Streptococcus faecalis*'e ve b) *Escherichia coli*'ye karşı elde edilen inhibisyon zon çapları

Resim 4.4'de 6, 12, 24 ve 48 saat sürelerde sentezlenen poli(2-HPMA-ard-MA)'nın *Streptococcus faecalis* ve *Escherichia coli*'ye karşı elde edilen inhibisyon zon çapları verilmiştir.



Resim 4.4. 6, 12, 24 ve 48 saat sürelerde sentezlenen poli(2-HPMA-ard-MA)'nın a) *Streptococcus faecalis*'e ve b) *Escherichia coli*'ye karşı elde edilen inhibisyon zon çapları

Kopolimerlerin patojen gram-pozitif bakteriler içinde en yüksek aktiviteleri *Staphylococcus aureus* ve *Bacillus subtilis*'e, patojen gram-negatif bakteriler arasında ise *Escherichia coli* ve *Shigella sonnei*'ye karşı elde edilmiştir. Kopolimerlerin patojen gram-pozitif bakterilere karşı olan aktiviteleri, patojen gram-negatiflerinkine göre fazladır. Bunun sebebi patojen gram-negatif bakterilerde hücre duvarına ek olarak kapsül yapısı bulunmaktadır. Kopolimerin antimikrobiyal aktivite gösterebilmesi için önce kapsülü daha sonra hücre duvarının sentezini önlemesi gerekmektedir. Gram-pozitif bakterilerde sadece hücre duvarı bulunduğundan polimerin antimikrobiyal etkinliği daha fazla olmaktadır [3-5].

Kopolimerlerin genel olarak mayalara karşı aktivitesi patojen bakterilere göre düşüktür. Mayalar ökaryotik hücre yapısına sahipken, bakteriler prokaryotik hücrelerdir. Bakterilerin DNA yapısı sitoplazmaya dağılmış halde bulunurken, mayalarda bu yapı çekirdek zarı içerisinde yer almaktadır. Bu durum mayaların antifungal aktivite gösterecek maddelere karşı dirençli olmasını sağlamaktadır.

Standart maddeler ile kopolimerlerin inhibisyon zon çapları (mm) karşılaştırılmıştır. Kopolimerlerin sentez süresi arttıkça inhibisyon zon çapları artmıştır. *Eritromicin* ve *Gentamicin*'in genel olarak antimikrobiyal aktivitesi kopolimerlere göre düşüktür. *Streptococcus faecalis*'e karşı *Eritromicin*'in zon çapı 6 mm iken kopolimerinki 27 mm dir. *Streptococcus faecalis*'e karşı *Gentamicin*'in zon çapı 8 mm iken kopolimerinki 27 mm dir. Gelecekte bu patojen bakterinin neden olduğu hastalıklarda bu kopolimerlerin kullanılması uygun olabilir. Bölüm 4.7'de kopolimerlerin antimikrobiyal değerleri ile viskozite değerleri arasındaki uyumluluk belirtilmiştir.

4.18.2. Terpolimerlerin antimikrobiyal aktivite sonuçları

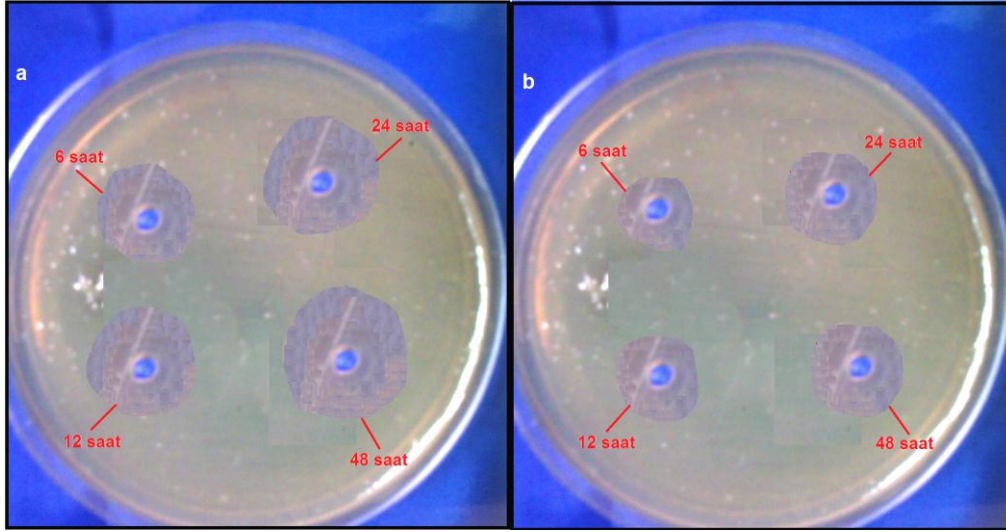
İmidazol halkası, amid grubu ve metakrilat birimleri içeren polimerler gibi anhidrit ve NIPA birimleri içeren polimerlerde antimikrobiyal aktivite

Çizelge 4.17. Terpolimerlerin patojen gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve mayalara karşı MİK değerleri (µg/mL)

	Sentez Süresi	Patojen Gram-pozitif Bakteriler			Patojen Gram-negatif Bakteriler			Maya	
		<i>S. aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>S. faecalis</i>	<i>E. coli</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i>	<i>S. cerevisiae</i>
5	6	0,125	0,500	0,500	0,500	0,500	0,250	0,125	0,125
	12	0,125	0,250	0,500	0,500	0,250	0,125	0,125	0,125
	24	0,125	0,125	0,250	0,250	0,250	0,0625	0,0625	0,0625
	48	0,0625	0,0625	0,0625	0,0625	0,125	0,0625	0,0625	0,0625
6	6	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	8,000	8,000
	12	2,000	4,000	4,000	2,000	4,000	4,000	4,000	4,000
	24	2,000	2,000	2,000	2,000	4,000	2,000	4,000	4,000
	48	1,000	1,000	0,500	1,000	1,000	1,000	2,000	2,000
7	6	1,000	1,000	1,000	1,000	2,000	2,000	4,000	4,000
	12	1,000	1,000	1,000	1,000	2,000	2,000	2,000	2,000
	24	0,500	0,500	0,500	0,500	1,000	1,000	2,000	2,000
	48	0,250	0,500	0,250	0,250	0,250	0,250	1,000	1,000
8	6	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,500	2,000	2,000
	12	0,500	0,500	0,500	1,000	1,000	0,500	1,000	1,000
	24	0,250	0,250	0,250	0,250	0,500	0,250	1,000	1,000
	48	0,125	0,125	0,125	0,250	0,250	0,125	0,500	0,500

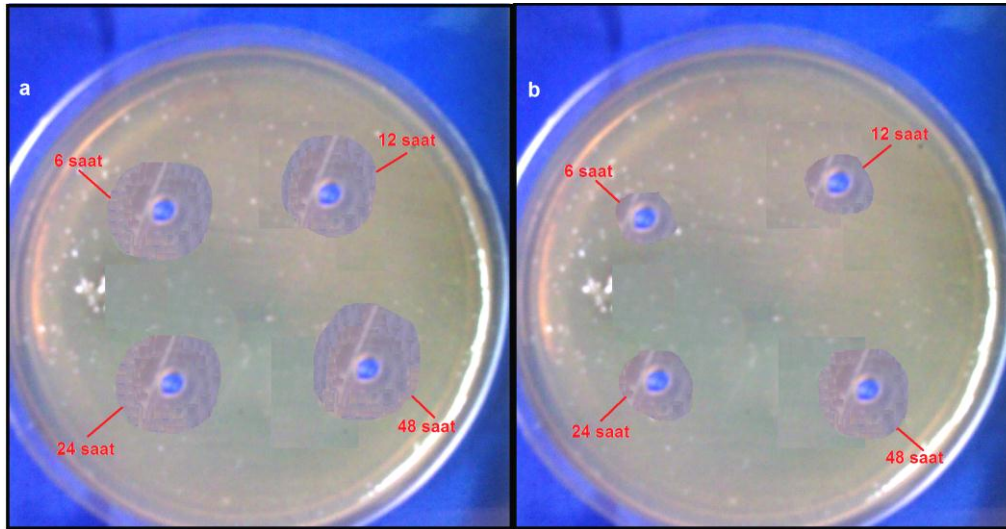
Çizelge 4.16 ve 4.17'den görüldüğü gibi terpolimerler, patojen gram-pozitif bakterilere karşı daha yüksek antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Sentez süresinin artmasıyla terpolimerlerin verimi artacağı için ortamda bulunan imidazol halkası, amid grupları, metakrilat birimleri, anhidrit grupları ve NIPA birimlerinin sayısı artacaktır. Ayrıca zincir uzunluğu arttıkça $-CH_2-CH-$ birimlerinin sayısı artacağından antimikrobiyal aktivitenin artması da beklenen bir durumdur [3-5, 26, 30, 31]. Terpolimerlerin patojen gram-pozitif bakteriler içinde en yüksek aktiviteleri *Streptococcus faecalis*'e, patojen gram-negatif bakteriler arasında ise *Klebsiella pneumoniae*'ye karşı elde edilmiştir. Terpolimerlerin patojen gram-pozitif bakterilere karşı olan aktiviteleri gram-negatiflerinkine göre fazladır.

Resim 4.5'de 6, 12, 24 ve 48 saat sürelerde sentezlenen poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın a) *Streptococcus faecalis* ve b) *Escherichia coli*'ye karşı elde edilen inhibisyon zon çapları verilmiştir.



Resim 4.5. 6, 12, 24 ve 48 saat sürelerde sentezlenen poli(NVIM-ko-MA-ko-NIPA)'nın a) *Streptococcus faecalis*'e ve b) *Escherichia coli*'ye karşı elde edilen inhibisyon zon çapları

Resim 4.6'da 6, 12, 24 ve 48 saat sürelerde sentezlenen poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)'nın *Streptococcus faecalis* ve *Escherichia coli*'ye karşı elde edilen inhibisyon zon çapları verilmiştir.



Resim 4.6. 6, 12, 24 ve 48 saat sürelerde sentezlenen poli(2-HPMA-ko-MA-ko-NIPA)'nın a) *Streptococcus faecalis*'e ve b) *Escherichia coli*'ye karşı elde edilen inhibisyon zon çapları

Terpolimerin antifungal aktivitesi *Ketokonazol* standart maddesi ile karşılaştırılmıştır. Terpolimerlerin genel olarak mayaya karşı aktiviteleri kopolimerlerden farklı olarak yüksek çıkmıştır. Bu durumda mayanın hücre yapısında bulunan *ergosterol* sentezini önlediği düşünülmektedir. Ayrıca standart madde seçiminde kopolimer yapısına benzerliğin dikkate alınmış olması iyi bir seçimin yapıldığını göstermiştir.

Bölüm 4.7'de kopolimerlerin antimikrobiyal değerleri ile viskozite değerleri arasındaki uyumluluk belirtilmiştir.

4.18.3. Ko(ter)polimer/poli(etilen imin) makrokomplekslerinin antimikrobiyal aktivite sonuçları

Kopolimer (sentez süresi: 24 saat)/PEI makrokomplekslerinin yapıları, sentez süreleri ve ilaçların kuyu difüzyon yöntemi ile elde inhibisyon zon çapları Çizelge 4.18'de verildi.

Kopolimer/PEI makrokompleksleri; poli(NVIM-ard-MA)/PEI (9), poli(NVIM-ard-MA)/PEI (10), poli(NVIM-ard-MA)/PEI (11) ve poli(2-HPMA-ard-MA)/PEI (12) olarak numaralandırılmıştır (Çizelge 4.18).

Çizelge 4.18. Kopolimer/PEI makrokomplekslerinin patojen gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve mayalara karşı antimikrobiyal sonuçları (İnhibisyon zon çapları, mm)

	PEI Oranı	Patojen Gram-pozitif Bakteriler			Patojen Gram-negatif Bakteriler						Maya	
		<i>S. aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>S. faecalis</i>	<i>E. coli</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. sonnei</i>	<i>S. typhi</i>	<i>S. paratyphi</i>	<i>C. albicans</i>	<i>S. cerevisiae</i>
9	0,67	26	26	28	20	17	16	20	18	17	15	15
	1,00	27	27	30	22	18	17	22	19	18	16	16
	1,50	30	30	31	23	23	19	24	21	22	20	20
10	0,67	22	19	20	20	15	12	19	15	12	10	11
	1,00	25	23	23	22	16	14	20	16	14	12	12
	1,50	28	27	27	23	19	18	22	19	17	15	15

Çizelge 4.18. (Devam) Kopolimer/PEI makrokomplekslerinin patojen gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve mayalara karşı antimikrobiyal sonuçları (İnhibasyon zon çapları, mm)

	PEI Oranı	Patojen Gram-pozitif Bakteriler			Patojen Gram-negatif Bakteriler						Maya	
		<i>S. aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>S. faecalis</i>	<i>E. coli</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. sonnei</i>	<i>S. typhi</i>	<i>S. paratyphi</i>	<i>C. albicans</i>	<i>S. cerevisiae</i>
11	0,67	30	31	31	25	27	26	25	25	24	22	22
	1,00	32	32	33	26	28	27	25	26	24	22	22
	1,50	33	33	34	27	28	27	26	26	25	23	23
12	0,67	28	26	30	22	19	18	23	20	17	15	16
	1,00	30	34	32	23	20	19	23	20	18	16	16
	1,50	33	34	33	23	21	20	24	21	18	18	18
<i>Eritromicin</i>	-	10	7	6	8	12	9	8	12	9	-	-
<i>Gentamicin</i>	-	25	16	8	24	14	12	24	14	12	-	-
<i>Penisilin G</i>	-	27	18	12	24	16	14	24	16	14	-	-
<i>Ampisilin</i>	-	29	22	21	27	17	18	27	17	18	-	-
<i>Ketokonazol</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19	19

Ko(ter)polimerlerin yapısında bulunan fonksiyonel birimlerin yanı sıra biyolojik aktif olarak bilinen poli(etilen imin)'in (PEI) yapıya katılmasıyla antimikrobiyal aktivitenin artırılması amaçlanmıştır. Yapılan kuyu difüzyon yöntemi ve MİK sonuçlarına bakıldığı zaman ko(ter)polimerlere göre antimikrobiyal aktivitenin arttığı bulunmuştur. Ko(ter)polimer yapısına PEI katılmasıyla makrokomplekslerde artı (+) yüklü azot (N) merkezleri oluşmaktadır. Böylece yapı katyonik hale gelmektedir. Bakterinin hücre duvarı eksi (-) yüklü olduğundan bakteri-makrokompleks etkileşimi daha fazla olacaktır [17, 150, 154]. Bu sonuçlardan antimikrobiyal aktivitenin artması beklenen bir sonuçtur. Ayrıca yapıda PEI oranı arttıkça daha fazla + yüklü azot merkezleri oluşacağından antimikrobiyal aktivite daha da artmaktadır (Çizelge 4.18). Özellikle antifungal aktivitenin artması önemli bir sonuçtur.

4.18.4. Makrodallanmış graft kopolimerlerin antimikrobiyal aktivite sonuçları

Ko(ter)polimerlerin yapısında bulunan fonksiyonel birimlerin yanı sıra PEG ve PEO gibi antitümör aktivitesi bilinen polimerlerin graflanmasıyla kendiliğinden düzenlenen yapılar meydana gelmektedir. Böylece bakteri (maya)-makrodallanmış graft kopolimer etkileşimi artmıştır. Hem ko(ter)polimerlere oranla gram-negatif bakterilere hem de mayalara karşı daha yüksek antimikrobiyal aktivite sonuçları elde edilmiştir.

4.18.5. Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin antimikrobiyal aktivite sonuçları

Kopolimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin yapıları, sentez süreleri ve ilaçların kuyu difüzyon yöntemi ile elde inhibisyon zon çapları Çizelge 4.19'da verildi.

Nanokompozitler; poli(NVIM-ko-MA)/%50 organo-Na-bentonit (13), poli(NVIM-ko-MA)/%60 organo-Na-bentonit (14), poli(NVIM-ko-MA)/%66,7 organo-Na-bentonit (15), poli(NVIM-ko-MA)/%80 organo-Na-bentonit (16), poli(2-HPMA-ko-MA)/%50 organo-Na-bentonit (17), poli(2-HPMA-ko-MA)/%60 organo-Na-bentonit (18), poli(2-HPMA-ko-MA)/%66,7 organo-Na-bentonit (19), poli(2-HPMA-ko-MA)/%80 organo-Na-bentonit (20), olarak numaralandırılmıştır.

Çizelge 4.19. Kopolimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinin patojen gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve mayalara karşı antimikrobiyal sonuçları (İnhibisyon zon çapları, mm)

	%Organo-Na-bentonit oranı	Patojen Gram-pozitif Bakteriler			Patojen Gram-negatif Bakteriler						Maya	
		<i>S. aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>S. faecalis</i>	<i>E. coli</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. sonnei</i>	<i>S. typhi</i>	<i>S. paratyphi</i>	<i>C. albicans</i>	<i>S. cerevisiae</i>
13	50	27	28	28	22	20	18	22	22	17	15	15
14	60	29	29	30	23	22	19	22	23	18	16	17
15	66,7	31	30	29	24	24	20	24	23	18	19	17
16	80	33	33	33	25	27	22	25	24	20	21	22
17	50	22	19	20	20	15	12	19	15	12	14	13
18	60	24	22	22	21	16	14	20	16	14	15	14
19	66,7	26	22	23	22	17	15	21	17	15	16	17
20	80	32	25	24	24	17	17	22	18	17	19	20
<i>Eritromicin</i>	-	10	7	6	8	12	9	8	12	9	-	-
<i>Gentamicin</i>	-	25	16	8	24	14	12	24	14	12	-	-
<i>Penisilin G</i>	-	27	18	12	24	16	14	24	16	14	-	-
<i>Ampisilin</i>	-	29	22	21	27	17	18	27	17	18	-	-
<i>Ketokonazol</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19	19

Sentezlenen polimerlerin Na-bentonit ile olan etkileşimini arttırmak için kil tabakaları CTMA⁺ iyonları organofilik hale getirdi. Böylece amonyum iyonlarının, silikat tabakaları arasındaki elektrostatik etkileşimi düşürmesinden dolayı polimerlerin galeri içinde dağılımı kolaylaşmıştır [81].

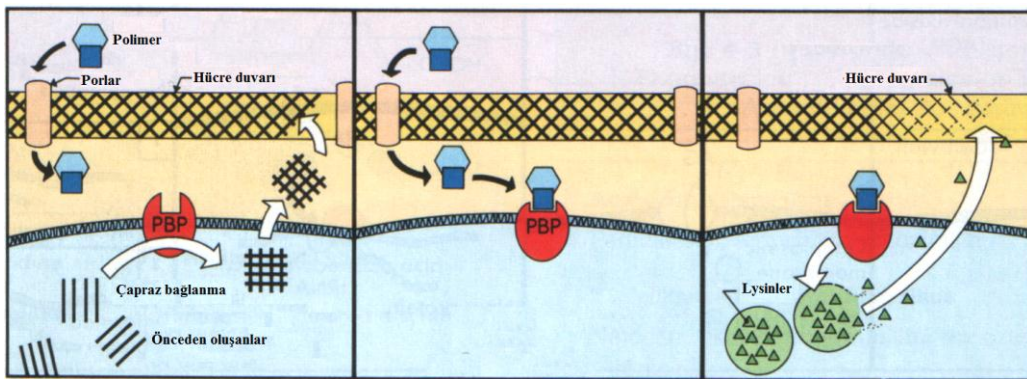
Tabakalı silikat yapıları negatif yüklüdür. Bakterilerin hücre duvarları negatif yüklü olduğundan bakteri-silikat etkileşimi bu şartlar altında olmamaktadır. Literatürde yer alan; MMT ve rektorit kili ile ilgili yapılan antimikrobiyal aktivite çalışmalarında bu killerin kullanılan mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivite göstermedikleri görülmüştür [155, 156]. Kil yüzeyi katyonik maddelerle modifiye edildiğinde pozitif yüklü hale gelmektedir. Böylece bakteri-silikat etkileşimi gerçekleşecektir [155]. Bu durum göz önüne alınarak öncelikle Na-bentonit kili CTMA⁺ iyonu ile organofilik hale getirildi. Böylece organo-Na-bentonit kili pozitif yüklü hale gelmiştir. Ardından ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitleri sentezlendi. Ko(ter)polimer organo-Na-bentonit etkileşimi arttırılmış oldu. Nanokompozit

artı (+) yüklü hale geldiğinden fosfolipid tabakasından dolayı eksi yüklü olan patojen bakterilerle etkileşim en üst seviyeye çıkarılmıştır. Yapılan antimikrobiyal aktivite deneyleri sonuçlarından nanokompozitlerin ko(ter)polimerinkini göre daha yüksek antibakteriyel ve antifungal etkiye sahip olduğu bulunmuştur.

Nanokompozitlerdeki organo-Na-bentonit miktarı arttıkça spesifik yüzey alanı artmaktadır. Bunun sonucunda daha fazla patojen bakteri ve maya ile etkileşim artacaktır. Sonuç olarak %80 organo-Na-bentonit kili içeren nanokompozitler daha yüksek aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.20) [155].

4.18.6. Sentezlenen maddelerin mikroorganizmalarla olan etkileşimlerinin gösterilmesi

β laktam grubu antibiyotiklerden olan *Penisilin G*, hücre duvarının yapısında bulunan peptidoglikan sentezini önlemektedir. *Penisilin G*'nin yapısında olduğu gibi terpolimerin, makrokompleslerin ve makrodallanmış graft terpolimerlerin ve terpolimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerin yapısında da amit grubu bulunmaktadır. Bu grubun varlığı sebebiyle bu maddelerin bakterisid etki gösterdiği söylenebilir. Sentezlenen maddelerin bakterisid etkilerinin şematik gösterimi Şekil 4.46'da verilmiştir.

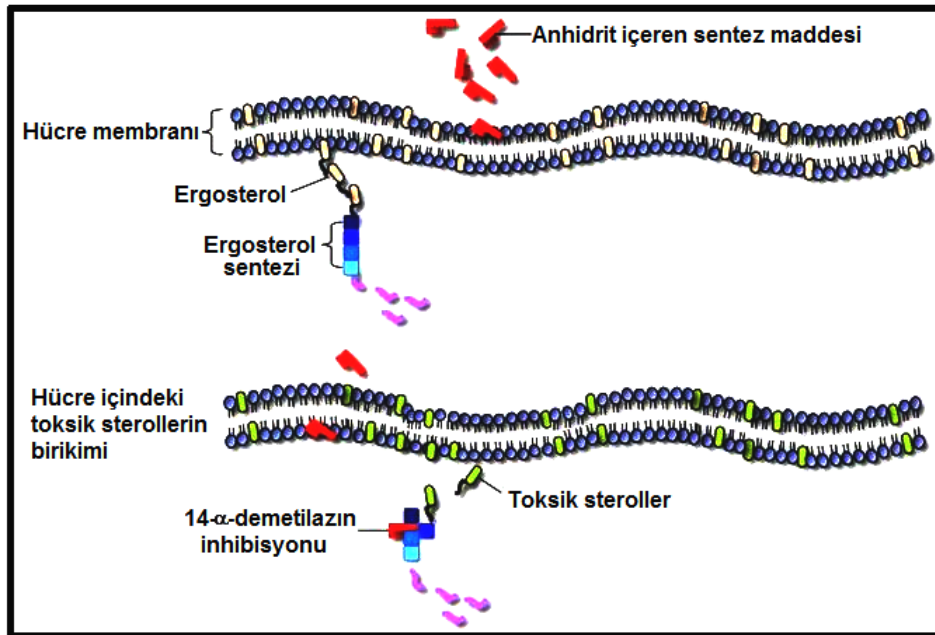


Şekil 4.46. Sentezlenen maddelerin bakterisid etkilerinin şematik gösterimi [3]

Şekil 4.46'dan görüldüğü gibi, sentezlenen maddeler porlardan geçerek peptidoglikan sentezinde görev alan *Transpeptidaz* ve *Karboksipeptidaz* enzimlerine bağlanmıştır. Böylece enzimlerin salınmasına ve hücre duvarı sentezinin önlenmesine neden olmuştur. Hücre duvarının oluşması önlediğinden bakteri içerisine hızlı şekilde sıvı girişi olmuş ve bakteri hücresi patlamıştır. Böylece sentezlenen madde direkt olarak bakteriyi yok ettiğinden bakterisid etki göstermiştir [3, 150].

Normal maya hücre membranları için gerekli olan *ergosterol*, membran geçirgenliğini ve membran enzimlerinin aktivitesini düzenler.

Terpolimer, makrokomples, makrodallanmış graft kopolimer ve nanokompozitleri antifungal aktiviteleri olduğu görülmüştür. Standar maddel olarak kullanılan *ketokonazol*'un mayalara karşı antifungal aktivitesi, maya hücresindeki *ergosterol* sentezini önleyerek olmaktadır. Bu sonuçlardan yola çıkılarak sentezlenen maddelerin antifungal etkisi Şekil 4.47'de gösterilmiştir.



Şekil 4.47. Sentezlenen maddelerin antifungal aktivitesinin gösterimi [3, 112]

Şekil 4.47'den görüldüğü gibi, sentezlenen maddeler hücre membranından geçerek *ergosterol*'ün sentezini önlemiştir. *Ergosterol*'ün önlenmesi hücrede toksik sterollerin birikmesine ve dolayısıyla membran geçirgenliğinin artmasına ve maya gelişiminin önlenmesine neden olmuştur [3, 112].

Sentezlenen maddelerin antifungal aktiviteleri, terpolimerden nanokompozitlere doğru gidildikçe artmıştır. Bunun nedeni terpolimer yapısına biyolojik aktifliği bilinen PEI, PEG ve PEO'nin yapıya katılması antifungal aktiviteyi arttırmıştır. Nanokompozitlerin organofilik kil içermesi, polimer-maya hücresi etkileşimini artırarak antifungal aktivitenin yükselmesine neden olmuştur.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. NVIM, MMA, 2-HEMA, 2-HPMA, MA (veya CA) ve NIPA monomerleri kullanılarak serbest radikalik polimerizasyon ile kopolimerler ve terpolimerler sentezlendi.

2. Ko(ter)polimerlerin eldesinde çözücü olarak 1,4-dioksan ve başlatıcı olarak AIBN kullanıldı. Sentezler iki bölümde gerçekleştirildi. 1. Bölümde; Monomer oranları sabit alınarak 6, 12, 24 ve 48 saat süreyle 65 °C'da sentezler yapıldı. 2. Bölümde; Monomer oranları değiştirilerek 24 saat boyunca 65 °C'da sentezler yapıldı.

3. Sentezlenen ko(ter)polimerlerin poli(etilen imin) (PEI) ile belirli oranlarda makrokompleksleri hazırlandı. Ko(ter)polimerlerin karboksilik asit grupları ile PEI'nin N-H grupları arasında hidrojen bağlarının olduğu FTIR spektrumunda görüldü. Ayrıca bu gruplar arasında oluşan + yüklü N merkezleri, makrokompleksleri katyonik hale getirdiği için – yüklü fosfolipid tabakasına sahip olan patojen bakterilerle etkileşimini arttırarak daha yüksek antimikrobiyal aktivite değerlerinin elde edilmesine sebep olmuştur.

4. Sentezlenen ko(ter)polimerlerin karboksilik asit gruplarının sayısı titrasyon yöntemiyle belirlendi. Karboksilik asit sayısı belirlenen ko(ter)polimerler aynı oranlarda poli(etilen glikol) [veya poli(etilen oksit)] ile karıştırılarak esterleşme reaksiyonu sonucunda makrodallanmış graft kopolimerler sentezlendi. Sentezden sonra tekrar titrasyon işlemi yapıldı. Başlangıçta bulunan karboksilik asit sayısının yaklaşık yarıya indiği görüldü. Bu sonuçlar; her bir asit birimine karşılık PEO veya PEG yapıya bağlandığının, ardışık ko(ter)polimer ve düzenli bir yapının oluştuğunun kanıtıdır.

5. Tek boyutta nano olan Na-bentonit kilini, organofilik yapmak için katyonik yüzey aktif madde olan CTMAB kuaterner amonyum tuzu kullanıldı. İyon değişim reaksiyonu sonucunda organo-Na-bentonit kili hazırlandı.
6. Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitleri, organo-Na-bentonit kil oranı %50, %60, %66,7 ve %80 alınarak sentezlendi.
7. UV-görünür bölge, FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ile ko(ter)polimer, makrokomplekslerin, makrodallanmış graft kopolimerlerin ve nanokompozitlerin yapı ve bileşimleri tespit edildi.
8. Ko(ter)polimer, makrokomplekslerin ve makrodallanmış graft kopolimerlerin DMSO, DMF, H_2O , CH_2Cl_2 ve MEK'deki çözeltileri hazırlanarak çözünürlükleri tespit edildi. Ko(ter)polimer, makrokomplekslerin ve makrodallanmış graft kopolimerlerin DMSO, DMF, H_2O ve MEK'de çözüldüğü, CH_2Cl_2 'de kısmen çözüldüğü görüldü. Nanokompozitlerin DMSO, DMF, CH_2Cl_2 ve MEK'deki çözeltileri hazırlanarak çözünürlükleri tespit edildi. Nanokompozitlerin DMSO, DMF ve MEK'de çözüldüğü, CH_2Cl_2 'de kısmen çözüldüğü görüldü.
9. Terpolimerlerin ve makrokomplekslerin FTIR spektrumlarından yapılarında hidrojen bağı olduğu gözlemlendi.
10. Organo-Na-bentonit'in FTIR spektrumunda, Na-bentonit'de karakteristik olarak gözlenen bandlar dışında yüzey aktif maddeden kaynaklanan bandlar da gözlemlendi. -OH ve H-OH gerilme bandlarının şiddetindeki azalmalar Na-bentonit'in hidrofobik özellik kazandığını ve modifikasyonun gerçekleştiğini ortaya çıkardı. Ko(ter)polimer/organo-sodyum-bentonit nanokompozitlerinin FTIR spektrumlarında hem ko(ter)polimer hem de organo-sodyum-bentonit'in karakteristik bandları gözlemlendi.

11. FTIR ve ^1H NMR spektrumları kullanılarak ko(ter)polimerlerin monomer mol yüzdeleri belirlendi. Monomer mol oranları bire yakın olduğu için ardışık ko(ter)polimerlerin sentezlendiği sonucuna varıldı.
12. Elementel analiz sonuçlarından *N* içeren kopolimer ve terpolimerlerdeki monomer mol oranları belirlendi. Bu sonuçlardan ko(ter)polimerlerin ardışık ko(ter)polimer yapısında olduğu sonucuna varıldı.
13. Ko(ter)polimer, makrokomplekslerin, makrodallanmış graft kopolimerlerin ve nanokompozitlerin termal ve mekanik davranışları TGA, DTA, DSC ve DMA eğrileri ile incelendi.
14. DSC, TGA ve DTA sonuçları sentezlenen polimer sistemleri için polimer bileşimi-termal davranış ilişkisini göstermektedir. Ko(ter)polimerlerin TGA eğrileri incelendiğinde; kopolimer ve terpolimerin 2 basamakta bozunduğu gözlemlendi. Kopolimerin bozunma sıcaklığı 108,20 °C, terpolimerin bozunma sıcaklığı 207,72 °C olarak gözlemlendi. Bozunma sıcaklıklarını etkileyen faktörler; monomerlerin yapısı ve polimerdeki bağ esnekliği ve oluşan hidrojen bağları olmuştur. İmidazol birimleri polimer yapısına girdikçe polimer daha yüksek sıcaklıklarda bozunmuştur. Ayrıca T_b ile T_s sıcaklıkları arasında fark kopolimer ve terpolimere göre daha düşüktür. Kopolimer yapısında bulunan anhidrit birimleri bağ esnekliğini arttırarak polimerin homopolimere göre daha erken bozunmasına neden olmuştur. Ayrıca imidazol ve anhidrit birimlerinin arasında oluşan makromoleküler etkileşimler nedeniyle termal dayanıklılık azalmıştır. Terpolimer yapısında ise C=O ile -NH grupları arasında moleküller arası hidrojen bağları oluşmuştur. Hidrojen bağları bağ esnekliğini azaltarak bozunma sıcaklıklarının kopolimerinkine göre yüksek çıkmasını sağlamıştır. Makrokomplekslerin yapısında bulunan hidrojen bağı sebebiyle ko(ter)polimerlere göre daha yüksek bozunma sıcaklığına ve T_g ve T_e değerlerine sahip olduğu sonucuna varıldı. Makrodallanmış graft kopolimerlerin yan dallarında bulunan PEG (veya PEO) sayesinde yapıda

düzenlenmeler olduğundan termal kararlılığın ko(ter)polimerlere göre arttığı gözlemlendi.

15. Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinde kil oranı arttıkça termal kararlılığın ve T_g ve T_e değerlerinin arttığı gözlemlendi.

16. DMA verilerinden nanokompozitlerin yapısındaki kil oranı arttıkça depolama modülü, kayıp modülü ve tan delta değerlerinin arttığı gözlemlendi. Nanokompozitlerin depolama modülü, kayıp modülü ve tan delta değerleri ko(ter)polimerlerinki ile karşılaştırıldığında artma gözlenmiştir. Bu sonuçlar istenilen nanokompozit yapısının oluştuğu sonucuna varılmıştır.

17. SEM mikrograflarından ko(ter)polimer, makrokomplekslerin, makrodallanmış graft kopolimerlerin ve nanokompozitlerin yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinildi. Yüzey morfolojilerinin incelendiği SEM analizinde PIn'in farklı boyutlarda, sık istiflenmiş, tanecikli yapıda olduğu belirlendi. Organo-Na-bentonit'in farklı büyüklüklerde çoklu tabakalı yapıda ve küresel boyutta taneciklerden oluştuğu, bu taneciklerin yüzeyinde süngerimsi yapıda yüzey aktif maddenin biriktiği tespit edildi. Ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozitlerinde, organo-Na-bentonit tanecikleri çevresinde ko(ter)polimer taneciklerinin toplandığı, tanecikli ve gözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Bu durum ko(ter)polimer ve organo-Na-bentonit'in birbiri içinde uyumlu bir şekilde dağıldıklarını göstermektedir.

18. TEM görüntülerinden nanokompozitlerdeki polimer oranı arttıkça dağılmış yapının baskın olduğu sonucuna varılmıştır.

19. XRD eğrilerinden ko(ter)polimer, makrokomplekslerin ve makrodallanmış graft kopolimerlerin fiziksel yapıları, d_{001} değerleri ve kristal oranları hakkında bilgiler elde edildi.

20. XRD analizinden Na-bentonit'de 1,20 nm olarak saptanan tabakalar arası uzaklık, organo-Na-bentonit'de 2,30 nm olarak tespit edildi. Bu değer, 2,20 nm den büyük olduğundan CTMA⁺ katyonlarının tabakalar arasına parafin yapısı şeklinde yerleştirdiği literatürde öngörülmektedir [145].

21. X-ışınları kırınımı sonuçlarından nanokompozitlerdeki ko(ter)polimer oranı arttıkça pik gözlenmediğinden dağılmış yapının baskın olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlar TEM görüntülerini desteklemektedir.

22. UV-görünür bölge, FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR spektrumlarından; elementel analiz ve XRD sonuçlarından; TGA, DTA, DSC ve DMA eğrilerinden, SEM mikrograflarından ve TEM görüntülerinden ko(ter)polimer, makrokompleslerin, makrodallanmış graft kopolimerlerin ve nanokompozitlerin sentezlendiği sonucuna varıldı.

23. Farklı koşullarda sentezlenen ko(ter)polimer, makrokompleslerin, makrodallanmış graft kopolimerlerin ve nanokompozitlerin antimikrobiyal aktiviteleri kuyu difüzyon yöntemi ve minimum inhibe edici derişimin (MİK) belirlenmesi kullanılarak incelendi. Ko(ter)polimer, makrokompleslerin, makrodallanmış graft kopolimerlerin ve nanokompozitlerin antimikrobiyal aktiviteleri *Eritromicin*, *Gentamicin*, *Penisilin G*, *Ampisilin* ve *Ketokonazol* standart maddeleriyle karşılaştırıldı.

24. Çizelge 4.15-18'den görüldüğü gibi, terpolimerlerin antimikrobiyal aktivitelerinin kopolimerlere göre daha fazla olduğu tespit edildi. Polimer bileşimindeki C=O ve -NH gruplarının sayısı arttıkça gram-negatif bakterilere (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella sonnei*, *Salmonella typhi* ve *Salmonella paratyphi*), gram-pozitif bakterilere (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* ve *Streptococcus faecalis*) ve mayalara (*Candida albicans* ve *Saccharomyces cerevisiae*) olan antimikrobiyal aktivite artmıştır. Sentez süresi arttıkça ölçülen zon çaplarının arttığı ve buna bağlı olarak antimikrobiyel aktivitenin arttığı gözlemlendi. Bu

sonuç polimerdeki zincir uzunluğuna bağlı olarak antimikrobiyal aktivitenin arttığını gösterdi (Çizelge 4.15-18).

25. Kuyu difüzyon yöntemi ve MİK ile elde edilen antimikrobiyal aktivite sonuçlarından sentezlenen ko(ter)polimerlerin gram-pozitif bakterilere (*S. aureus*, *B. subtilis*, *S. faecalis*) göre gram-negatif bakteri (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella sonnei*, *Salmonella typhi* ve *Salmonella paratyphi*) ve mayalardan (*Candida albicans* ve *Saccharomyces cerevisiae*) daha etkili olduğu görüldü. Bu durumu etkileyen faktörler şunlardır. Gram-pozitif bakterilerde sadece hücre duvarı bulunurken gram-negatif bakterilerde ise hem hücre duvarı hem de kapsül bulunmaktadır. Ayrıca her iki bakteri türünde hücre duvarının yapısı farklıdır. Mayalar ökaryotik, bakteriler ise prokaryotik hücre yapısına sahiptirler. Bu yüzden mayalar bakterilere göre daha gelişmiş canlılardır. Bu farklı hücre yapıları antimikrobiyal maddelere direnci arttırmaktadır. Sonuç olarak polimerlerin antimikrobiyal aktivite sıralaması: gram-pozitif bakteriler> gram-negatif bakteriler> mayalardır.

26. Tüm analiz sonuçları değerlendirildiğinde spektroskopik ve elementel analiz yöntemleri ile elde edilen bulguların birbirleri ile uyum içinde olduğu görüldü.

27. Sentezlenen ko(ter)polimer, makrokomplesler ve makrodallanmış graft kopolimerler suda çözünen polimerlerdir. Bu polimer sistemleri, karşılaştırma amacı ile kullanılan ilaçların yapılarına benzer olarak seçilmiş ve sentezlenmiştir. *In-vitro* ortamda çalışmalar yapılarak polimerlerin bakterilere ve mayalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri tespit edilmiştir. Suda çözünen antimikrobiyal aktivite gösteren bu polimerlerin ilaç sanayisinde direk ve/veya antibiyotiklerle yapılacak komplekslerinin kullanılması önerilebilir. Bu polimerlerin antibiyotiklerle olan kompleksleri sonucunda elde edilecek ilaçların iki avantajı vardır:

- Suda çözünmesi nedeniyle hücre içerisine daha hızlı nüfus ederek daha fazla etkinlik gösterecektir.
- Polimerlerin sudaki çözünürlükleri fazla olduğundan ilacın sudaki çözünürlüğü artacaktır. Böylece ilaçlar, hücre içerisinde birikim yapmadan dışarıya atılma ihtimaline sahip olacak ve hücrede daha fazla suda çözünerek daha kısa zamanda atılan ilaca vücudun direnç oluşturma kapasitesi azalacaktır. Ancak bu sonuçlarla ilgili *in-vivo* çalışma yapılması daha kesin sonuçlara ulaşmayı sağlayacaktır.

28. Sentezlenen polimer sistemlerinin toksik etkisinin olup olmadığı ve hücre ile etkileşimlerinin gözlenmesi amacıyla *in-vivo* ortamda çalışmalar yapılacaktır. Bundan sonraki amacımız budur.

29. Sentezlenen antibakteriyal ko(ter)polimer/organo-Na-bentonit nanokompozit; çeşitli termoplastik filmlerin yüzey modifikasyonu için sıralı kaplama işleminde nanofilm ve nanokaplayıcı, reaktif termoplastik polimer blendleri için uyumlaştırıcı-nanodolgu malzemesi olarak kullanılabilir [103, 104].

KAYNAKLAR

1. Hwu, J.M., Jiang, G.J., Gao, Z.M., Xie, W., Png, W.P., "The characterization of organic modified clay and clay-filled PMMA nanocomposite", *Journal of Applied Polymer Science*, 83: 1702-1710 (2002).
2. Türk, B.Ş., "Akrilik polimer/organo-silikat nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 20-88 (2011).
3. Uzluğ, E., "Bazı polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve özelliklerinin belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-180 (2008).
4. Solovskij, M., Panarin, E., "Polymer water-soluble derivatives of polypeptide antibiotic, gramicidin-S based on reactive copolymers of *N*-(2-hydroxypropyl) methacrylamide", *Journal of Controlled Release*, 58: 1-8 (1999).
5. Abd El-Rehim, H.A., E-Hag Ali, A., Mostafa, T.B., Farrag, H.A., "Anti-microbial activity of anhydride copolymers and their derivatives prepared by ionizing radiation", *European Polymer Journal*, 40: 2203-2212 (2004).
6. Meltzer, Y.L., "Water-Soluble polymers: Devalopments Since 1978", 1th ed., *Nayas Data Park Bridge*, New Jersey, 1-608 (1981).
7. Ekberov, O.H., Basan, S., "Polimer Kimyası Laboratuarı", *Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları*, Sivas (1995).
8. Boztuğ, A., "Bazı maleik anhidrit terpolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas, 10-20 (1995).
9. Kesim, H., "Poli(*N*-izopropil akrilamid/ maleik anhidrit)/ polietilen glikol/ polietilenimin esaslı suda çözünür polimerik taşıyıcıların sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4-6 (2002).
10. Poyraz, B., "*N*-1,3-tiyazol metakrilat monomerinin sentezi ve glisidil metakrilatla kopolimerizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi*, Afyonkarahisar, 24-28 (2006).

11. Erol, İ., "Siklobütan halkası ve mezitil içeren 2-hidroksietil metakrilat monomeri ile bunun homopolimer ve kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, **Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Elazığ, 1-48 (1997).
12. Akar, A., "Polimer Kimyasına Giriş", **İ.T.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi yayınları**, İstanbul, 1-400 (1981).
13. Kelen, T., Tudos, F., Turcsanyi B., Kennedy, J.P., "Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. IV. A comprehensive and critical reexamination of carbocationic copolymerization data", **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, 15: 3047 (1977).
14. Ebdon, J.R., Towns, C.R., Macromol, J., "On the role of monomer-monomer complexes in alternating free-radical copolymerizations: The case of styrene and maleic anhydride", **Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry & Physics**, 26(4): 523-550 (1986).
15. Mazi, H., "Synthesis and characterization of poly(maleic anhydride-*alt*-1-hexene), its graft poly(ethylene oxide) derivatives and immobilization of invertase enzyme onto the copolymer matrix", Doktora Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1-115 (2006).
16. Rzaev, Z.M.O., "Complex-radical alternating copolymerization", **Progress in Polymer Science**, 25: 163-217 (2000).
17. Temiz, A., Toğay, S.Ö., Şener, A., Güven, G., Rzaev, Z.M.O., Piskin, E., "Antimicrobial poly(*N*-vinil-2-pyrrolidone-*alt*-maleic anhydride)/poly(ethylene imine) macrocomplexes", **Journal of Applied Polymer Science**, 102: 5841-5847 (2006).
18. Mi, F.L., Shyup, S., Wup, Y.S., Leey, J.S., Huang, R., "Fabrication and characterization of a sponge-like asymmetric chitosan membrane as a wound dressing", **Biomaterials**, 22: 165-173 (2001).
19. Garcia, O., Blanco, M.D., Martin, J.A., Teijon, J.M., "5-Fluorouracil trapping in poly(2-hydroxyethyl methacrylate-*co*-acrylamide) hydrogels: In vitro drug delivery studies", **European Polymer Journal**, 36: 111-122 (2000).
20. Çimen, E.K., Rzaev, Z.M.O., Piskin, E., "Bioengineering functional copolymers: V. Synthesis, LCST, and thermal behavior of poly(*N*-isopropyl acrylamide-*co*-*p*-vinylphenylboronic acid)", **Journal of Applied Polymer Science**, 95: 573-582 (2005).

21. Can, H.K., Doğan A.L., Rzaev, Z.M.O., Üner, A.H., Güner, A., "Synthesis and antitumor activity of poly(3,4-dihydro-2H-pyran-co-maleic anhydride-co-vinyl acetate)", **Journal of Applied Polymer Science**, 96: 2352-2359 (2005).
22. Devrim, Y.G., Rzaev, Z.M.O., Pişkin, E., "Synthesis and characterization of poly[(maleic anhydride)-*alt*-styrene)-co-(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)]", **Macromolecular Chemistry and Physics**, 207: 111-121 (2006).
23. Uzgören, A., Rzaev, Z.M.O., Okay, G., "Bioengineering functional copolymers: synthesis and characterization of poly(N-isopropyl acrylamide-co-3,4-2H-dihydropyran)", **Journal of Polymer Reserach**, 14: 329-338 (2007).
24. Yüksel, B., Uzluk, E., Talu, M., "Poli(akrilik asit-co-maleik anhidrit) kopolimerinin sentezi, karakterizasyonu ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi", **II. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi**, Şanlıurfa (2008).
25. Pekel, N., Şahiner, N., Güven, O., Rzaev, Z.M.O., "Synthesis and characterization of N-vinylimidazole-ethyl methacrylate copolymers and determination of monomer reactivity ratios", **European Polymer Journal**, 37: 2443-2451 (2001).
26. Pekel, N., Rzaev, Z.M.O., Güven, O., "Synthesis and characterization of poly(N-vinylimidazole-co-acrylonitrile) and determination of monomer reactivity ratios", **Macromolecular Chemistry and Physics**, 205: 1088-1095 (2004).
27. Rzaev, Z.M.O., Türk, M., Uzgören, A., "Bioengineering functional copolymers. XV. Synthesis and characterization of poly(N-isopropyl acrylamide-co-3,4-dihydro-2H-pyran-*alt*-maleic anhydride)s and their PEO branched derivatives", **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 48: 4285-4295 (2010).
28. Güven, G., Rzaev, Z.M.O., "Complex-radical copolymerization of N-vinyl pyrrolidone with isostructural analogs of maleic anhydride", **Polymer Bulletin**, 60: 741-752 (2008).
29. Kahraman, G., Beşkardeş, O., Rzaev, Z.M.O., Pişkin, E., "Bioengineering polyfunctional copolymers. VII. Synthesis and characterization of copolymers of *p*-vinylphenyl boronic acid with maleic and citraconic anhydrides and their self-assembled macrobranched supramolecular architectures", **Polymer**, 45: 5813-5828 (2004).

30. Kavlak, S., Can, H.K., Rzaev, Z.M.O., Güner, A., "Thermal properties of poly(maleic anhydride-*alt*-acrylic acid) in the presence of certain metal chlorides", ***Journal of Applied Polymer Science***, 100: 3926-3930 (2006).
31. Patel, M.B., Patel, S.A., Ray, A., Patel, R.M., "Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of acrylic copolymers", ***Journal of Applied Polymer Science***, 89: 895-900 (2003).
32. Medyakova, L.V., Rzaev, Z.M.O., Güner, A., Kibarer, G., "Complex-radical terpolymerization of acceptor-donor-acceptor systems: Maleic anhydride (n-butyl methacrylate)-styrene-acrylonitrile", ***Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry***, 38: 2652-2662 (2000)].
33. Şengül, G., "Hidroksipropilselüloz/ poli(etilen imin) interpolimer komplekslerinin hazırlanması, yapı ve yüzey özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 64-67, (2006).
34. Gao, B., Jiang, P., Lei, H., "Studies on adsorption property of novel composite adsorption material PEI/SiO₂ for uric acid" ***Materials Letters***,79:1524-1531 (2006).
35. Francis, S., Varshney, L., Tirumalesh, K., "Studies on radiation synthesis of polyethyleneimine/acrylamide hydrogels", ***Radiation Physics and Chemistry***, 75: 747-754 (2006).
36. Patnaik, S., Aggarwal, A., Nimesh, S., Goel, A., Ganguli, M., Saini, N., Singh, Y., Gupta, K.C., "PEI-alginate nanocomposites as efficient in vitro gene transfection agents", ***Journal of Controlled Release***, 12: 4239-4250 (2006).
37. Vasheghani, B.F., Rajabi, F.H., Ahmadi, M.H., Zenooz, N., "Effect of various types of interaction on the stability of some ternary interpolimer complexes involving poly(ethylene imine), poly(acrylic acid) and poly(ethylene glycol)", ***Polymer International***, 60: 279-283 (2011).
38. Chatterjee, S.K., Misra, N., "Interpolymer association between random and graft acrylic copolymers with poly(ethylene imine): effects of copolymer structure", ***Polymer***, 38 (6): 1485-1490 (1997).
39. Harris, J.M., Zalipsky, S., "Poly(ethylene glycol). Chemistry and Biological Applications (ACS Symposium Series)", Vol. 680, ***American Chemical Society***, Washington D.C. (1997).

40. Kul, D., "Polietilen oksit) merkezli ve poli(tert-bütül akrilat) kabuklu yıldız-şekilli blok kopolimerlerin sentezi ve misel özelliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, **Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Trabzon, 48-49, (2006).
41. Riess, G., "Micellization of block copolymers", **Progress in Polymer Science**, 28: 1107-1170 (2003).
42. Saltzman, W.M., "Drug Delivery: Engineering Principles for Drug Therapy", **USA: Oxford University Press Incorporated**, Cary, NC, 349 (2001).
43. Won, C.Y., Chu, C.C, Lee, J.D., "Novel biodegradable copolymers containing pendant amine functional groups based on aspartic acid and poly(ethylene glycol)", **Polymer**, 25: 6677–6681 (1998).
44. Won, C.Y., Chu, C.C, Lee, J.D., "Synthesis and characterization of biodegradable poly(L-aspartic acid-co-PEG)", **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 36: 2949–2259 (1998).
45. Harris, J.M., ed., "Poly(Ethylene Glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications", **Plenum Press**, New York (1992).
46. ASM Handbook, Material Selection and Design, **CRC**, 20 (1997).
47. Ajagan, P.M., Schadler, L.S., Braun, P.V., "Nanocomposite Science and Technology", **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, Weinheim, 77 (2003).
48. Von Werne, T., Patten, T.E., "Preparation of structurally well defined polymer nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerization", **Journal of American Chemical Society**, 121: 7409-7410 (1999).
49. Ebbesen, T.W., ed., "Carbon Nanotubes", **CRC Press**, Boca Raton, FL. (1997).
50. Pinnavaia, T.J., Lan, T., "Hybrid organic-inorganic nanocomposites and methods of preparation", US Pat., 6.017.632, 25.01.2000a, Appl. 20.08.1998, to Claytec, Inc (2000).
51. Alexandre, M., Dubois, P., "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", **Materials Science and Engineering**, 28: 1-63 (2000).

52. Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., "Mechanical properties of nylon-6-clay hybrid", **Journal of Material Research**, 6: 1185-1189 (1993).
53. Bower, C.A., "Studies on the forms and availability of soil organic phosphorus", **Iowa Agricultural Experiment Station Research Bulletin**, 382 (1949).
54. Blumstein, A., "Etudes des polymerization en couche adsorbée", **Bulletin de la Societe Chimique de France**, 899-905 (1961).
55. Greenland, D.J., "Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite", **Journal of Colloid Science**, 18: 647 (1963).
56. Okada, A., Fukushima, Y., Kawasumi, M., Inagaki, S., Usuki, A., Sugiyama, S., Kurauchi, T., Kamigaito, O., "Composite material and process for manufacturing same", US Pat., 4.739.007, Aichi, Japan (1988).
57. Kankare, J., "Electrical and Optical Polymer Systems-Fundamentals, Methods and Applications", **Marcel Dekker**, New York, 167-199 (1998).
58. Söylemez, A.E., "Kopolimer/organo-silikat hibrit nanokompozitlerin lamellerarası kopolimerizasyon yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1-80 (2007).
59. Dogan, M., 2006, "Nanoteknoloji ve uygulamaları kimya sanayi ile ilişkisi", **Kimya ve Sanayi Dergisi**, 39 (225): 12-13 (2006).
60. Gao, F., 2004, "Clay/Polymer Composites: The Story Materials Today". **November**, ISSN:1369 7021.
61. Zanetti, M., Lomakina, S., Camino, G., "Polymer layered silicate nanocomposites", **Macromolecular Materials and Engineering**, 279: 1-9 (2000).
62. Li, Y., Zhao, B., Xie, S., Zhang, S., "Synthesis and properties of poly(methyl methacrylate)/ montmorillonite (PMMA/MMT) nanocomposites", **Polymer International**, 52 (6): 892-898 (2003).
63. Cao, Y.M., Sun, J., Yu, D.H., "Preparation and properties of nano-Al₂O₃ particles/polyester/epoxy resin ternary composites", **Journal of Applied Polymer Science**, 83: 70-77 (2002).

64. Ray, S.S., "Rheology of polymer/layered silicate nanocomposites", ***Journal of Industrial and Engineering Chemistry***, 12 (6): 811-842 (2006).
65. Luckham, P.F., Rossi, N., "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions", ***Advanced in Colloidal Interface***, 82: 43-92 (1999).
66. Luo J., Daniel I.M., "Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites", ***Composites Science and Technology***, 63: 1607-1616 (2003).
67. Akçay, D., "Poli(metil metakrilat)/bentonit nanokompozitinin kütle polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, ***İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İstanbul (2006).
68. İnternet: "TMMOB Maden Mühendisleri Odası web sayfası", <http://www.maden.org.tr/yeni3/odahakkinda/kurulusveamac.htm> (2012).
69. Seymour, R.B., Deanin, R.D., "History of Polymeric Composites", ***VNU Science Press BV***, Utrecht, 64 (1987).
70. Duncan, T., "Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors", ***Journal of Colloid and Interface Science***, 363: 1-24 (2011).
71. Alemdar, A., "Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastiklik ve kolloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik tuzların etkisi", Doktora Tezi, ***İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İstanbul, 21 (2001).
72. Adams, J.M., Evans, S., "Determination of cation exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry", ***Clay and Clays Minerals***, 27: 137-139 (1979).
73. Grimshaw, R.W., "The Chemistry and Physics of Clays", ***Ernest Bern Ltd.***, London, 138-146, 232-257, 446-449, 968-979 (1971).
74. Kornmann X., "Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites", Doktora Tezi, ***Division of Polymer Engineering Lulea University of Technology***, Lulea, 55-60 (2000).
75. Wang, M., Zhao, F., Guo, Z., Dong, S., "Poly(vinylidene fluoridehexafluoropropylene)/ organo-montmorillonite clays nanocomposite lithium polymer electrolytes", ***Electrochimica Acta***, 49: 3595-3602 (2004).

76. Pennino, U.D., Mazzega, E., Valari, S., Alietti, A., Brigatti, M.F., Poppi, L., "Interlayer water and swelling properties of nonionic montmorillonites", ***Journal of Colloid Interface Science***, 84: 301-309 (1981).
77. Kjellander, R., Marcelja, S., Quirk, J.P., "Attractive doublelayer interactions between calcium clay particles", ***Journal of Colloid Interface Science***, 126: 194-200 (1988).
78. Norrish, K., "The swelling of montmorillonite", ***Faraday Discussion***, 18: 120-134 (1954).
79. Rollins, M.B., Pool, D.L., "Measurement of exchangeable cations in bentonites", ***Clays and Clay Minerals***, 16: 165-172 (1968).
80. Karakuş, S., "Polivinil klorür/bentonit nanokompozitinin hazırlanması ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, ***İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İstanbul, 49 (2006).
81. Özden, G., "Synthesis and characterization of polystyrene clay nanocomposites", Yüksek Lisans Tezi, ***Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 1-12 (2004).
82. Zheng, X., "Applications of polymer-layered clay nanocomposites", Doktora Tezi, ***Maguette Üniversitesi***, Milwaukee, Wisconsin, 1-7 (2005).
83. İnam, D., "Organoclay preparation for anionic contaminant removal from water", Yüksek Lisans Tezi, ***Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 1-118 (2005).
84. Xu, S., Sheng, G., Boyd, S.A., "Use of organoclays in pollution abatement", ***Advances in Agronomy***, 59, 25-62 (1997).
85. Vaia, R.A., Teukolsky, R.K., Gianellis, E.P., "Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates", ***Chemistry Materials***, 6: 1017-1022 (1994).
86. Le Baron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J., "Polymer layered silicate nanocomposites: an overview", ***Applied Clay Science***, 15(1-2): 11-29 (1999).
87. Paiva, L.B., Morales, A.R., Diaz, F.R.V., "Organoclays: Properties, preparation and applications", ***Applied Clay Science***, 42: 8-24 (2008).
88. Durmus, A., "Poliolenin nanokompozitlerin hazırlanması", Doktora Tezi, ***İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İstanbul, 1-41 (2006).

89. Ray, S.S., Okamoto, M., "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", ***Progress in Polymer Science***, 28: 1539-1641 (2003).
90. Nguyen, Q.T., Baird, D.G., "Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties", ***Advances in Polymer Technology***, 25 (4): 270-285 (2006).
91. İnternet: "National Research Council Canada web sayfası", <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/news/nrc/2003/07/03/nanocomposites.html> (2003).
92. Chen, T., Tien, Y., Wei, K., "Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites", ***Polymer***, 41:1345-1353 (2000).
93. Pattanayak, A., Jana, S.C., "Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods", ***Polymer***, 46: 3275-3288 (2005).
94. Önal, M., Çelik, M., "Polymethacrylamide/Na-montmorillonite nanocomposites synthesized by free-radical polymerization", ***Materials Letters***, 60: 48-52 (2006).
95. Çelik, M., Önal, M., "Synthesis and characterization of poly(glycidyl methacrylate)/Na-montmorillonite nanocomposites", ***Journal of Applied Polymer Science***, 94: 1532-1538 (2004).
96. Eristi, C., Yavuz, M., Yılmaz, H., Sarı, B., Unal, H.I., "Synthesis, characterization and electrorheological properties of polyindene/kaolinite composites", ***Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry***, 44: 759-767 (2007).
97. Han, Y., "Synthesis and characterization of montmorillonite/polypyrrole nanocomposite", ***Polymer Composites***, 47: 66-69 (2009).
98. Choi, Y.S., Ham, H.T., Chung, I.J., "Effect of monomers on the basal spacing of sodium montmorillonite and the Structures of polymer-clay nanocomposites", ***Chemical Materials***, 16: 2522-2529 (2004).
99. Choi, S., Lee, K.M., Han, C.D., "Effects of triblock copolymer architecture and the degree of functionalization on the organoclay dispersion and rheology of nanocomposites", ***Macromolecules***, 37: 7649-7662 (2004).

100. Turhan, Y., Doğan, M., Alkan, M., “Poly(vinyl chloride)/kaolinite nanocomposites: characterization and thermal and optical properties”, ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, 49: 1503–1513 (2010).
101. Liang, L., Liu, J., Gong, X., “Thermosensitive poly(*N*-isopropyl acrylamide)-clay nanocomposites with enhanced temperature response”, ***Langmuir***, 16: 9895-9899 (2000).
102. Starodoubtsev, S.G., Lavrentyeva, E.K., Khokhlov, A.R., Allegra, G., Famulari, A., Meille, S.V., “Mechanism of smectic arrangement of montmorillonite and bentonite clay platelets incorporated in gels of poly(acrylamide) induced by the interaction with cationic surfactants”, ***Langmuir***, 22: 369-374 (2006).
103. Rzaev, Z.M.O., Guner, A., Söylemez, E.A., Kavlak, S., “Functional copolymer/organo-MMT nanoarchitectures. II. Dynamic mechanical behavior of poly(MA-co-BMA)organomontmorillonite clay nanocomposites”, ***Journal of Applied Polymer Science***, 118: 2904-2913 (2010).
104. Rzaev, Z.M.O., Senol, B., Denkbaz, A.B., “Functional copolymer/organo-montmorillonite nanoarchitectures. IX. Synthesis and nanostructure–morphology–thermal behaviour relationships of poly[(maleic anhydride)-*alt*-(acrylic acid)]/ organomontmorillonite nanocomposites”, ***Polymer International***, 60: 1446-1454 (2011).
105. Arda, M., “Temel Mikrobiyoloji”, 2. baskı, ***Medisan Yayın***, Ankara, 1-548 (2000).
106. İnternet: “Wikipedia web sayfası”, http://en.wikipedia.org/wiki/Bacterial_cell_structure (2012).
107. İnternet: “Umm Al-Qura University web sayfası”, <http://uqu.edu.sa/page/ar/24253> (2012).
108. İnternet: “Russell Kightley Media: Scientific Illustrator web sayfası”, <http://www.rkm.com.au/FUNGI/Candida.html> (2012).
109. Çolak, M.Ş., “6-Fenil(4-metilfenil)-3(2H)piridazinon-2-propiyonamid türevlerinin sentezi ve antimikrobiyal aktivitelerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü***, Ankara (2009).
110. Bilgehan, H., “Özel Bakterioloji ve Bakteri Enfeksiyonları”, ***Barış Yayınları Fakülteler Kitabevi***, İzmir, 1-487 (1990).

111. İnternet: "Oklahoma City Community College web sayfası", www.occc.edu/CFHirtzel/documents/MID/MID%2520ANTIMICROBIAL%2520DRUGS.ppt (2012).
112. İnternet: "Mycoses Study Group web sayfası", http://www.doctorfungus.org/thedrugs/antif_pharm.php (2007).
113. İnternet: "Microscopesblog web sayfası", <http://www.microscopesblog.com/2010/02/antifungal-drugs.html> (2010).
114. İnternet: "Health Hype web sayfası", <http://www.healthhype.com/staphylococcus-aureus.html> (2012).
115. İnternet: "Science Photo library web sayfası", <http://www.sciencephoto.com/media/12304/enlarge> (2012).
116. İnternet: "Science Photo library web sayfası", <http://www.sciencephoto.com/media/13013/enlarge> (2012).
117. İnternet: "Science Photo Library web sayfası", <http://www.sciencephoto.com/media/90626/enlarge> (2012).
118. İnternet: "Science Photo Library web sayfası", <http://www.sciencephoto.com/media/10799/enlarge> (2012).
119. İnternet: "Science Photo Library web sayfası", <http://www.sciencephoto.com/media/12420/enlarge> (2012).
120. İnternet: "Science Photo Library web sayfası", <http://www.sciencephoto.com/media/12131/enlarge> (2012).
121. İnternet: "Photo Researches web sayfası", <http://db2.photoresearchers.com/preview/E00458.html> (2012).
122. İnternet: "Photo Researches web sayfası", <http://db2.photoresearchers.com/preview/E00455.html> (2012).
123. İnternet: "Science Photo Library web sayfası", <http://www.sciencephoto.com/media/427205/enlarge> (2012).
124. İnternet: "Wikipedia web sayfası", <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Erythromycin-2D-skeletal.png> (2012).
125. İnternet: "Wikipedia web sayfası", https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gentamicin_C1.svg (2012).

126. İnternet: "Wikipedia web sayfası", <http://www.wikidoc.org/index.php/Ketoconazole> (2012).
127. İnternet: "Wikipedia web sayfası", <http://za.wikipedia.org/wiki/%E6%96%87%E4%BB%B6:Penicillin-G.png> (2012).
128. İnternet: "Wikipedia web sayfası", <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ampicilline> (2012).
129. Talu, M., Uzluk, E., Yüksel, B., "Synthesis and characterization of antimicrobial copolymer and terpolymers", **Drugs of the Future**, 32 (Supl. A): 99-100 (2007).
130. Tezcan, H., Uzluk, E., "The synthesis and spectroscopic characterization of Ni(II) complexes of 1-substituted phenyl-3,5-diphenylformazans", **Dyes and Pigments**, 77 (3): 626-634 (2008).
131. Tezcan, H., Uzluk, E., Aksu, M.L., "Electrochemical and structural properties of 1,3-substituted (-Cl, -Br) phenyl-5-phenylformazans", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 619-620: 615-626 (2008).
132. Sperling, L.H., "Introduction to Physical Polymer Science", **Wiley, Interscience**, New York, 209 (1992).
133. Erdik, E., "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", **Gazi Kitabevi**, 2.Baskı, Ankara, 82-182 (1999).
134. Tunç, S., Duman, O., "The effect of different molecular weight of poly(ethylene glycol) on the electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite suspensions", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 317 (1-3): 93-99 (2008).
135. Bala, P., Samantaray, B.K., Srivastava, S.K., "Synthesis and characterization of Na-montmorillonite-alkylammonium intercalation compounds", **Materials Research Bulletin**, 35: 1717-1724 (2000).
136. Talu, M., Uzluk, E., Yüksel, B., "Synthesis, characterization and bactericidal properties of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone-co-maleic anhydride-co-*N*-isopropyl acrylamide)", **Macromolecular Symposia**, 297: 188-199 (2010).
137. Uzluk, E., Talu, M., "Poly(Methyl methacrylate-co-maleic anhydride-co-*N*-isopropyl acrylamide): Synthesis, characterization and antimicrobial activity", **International Review of Biophysical Chemistry**, 1: 49-55 (2010).

138. Can, H.K., Doğan A.L., Rzaev, Z.M.O., Üner, A.H., Güner, A., "Synthesis, characterization and antitumor activity of poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate-co-acrylic acid)", ***Journal of Applied Polymer Science***, 100: 3425-3432 (2006).
139. Velde, B., "Introduction to Clay Minerals", ***Chapman&Hall***, London, 98-100 (1992).
140. Chen, K.H., Yang, S.M., "Synthesis of epoxy-montmorillonite nanocomposite", ***Journal of Applied Polymer Science***, 86: 414-421 (2002).
141. Chen, G., Liu, S., Chen, S., Qi, Z., "FTIR spectra, thermal properties, and dispersibility of a polystyrene/montmorillonite nanocomposite", ***Macromolecular Chemistry and Physics***, 202: 1189-1193 (2001).
142. Carlier, V., Sclavons, M., Legras, L., "Supported dynamic mechanical thermal analysis: an easy, powerful and very sensitive technique to assess thermal properties of polymer, coating and even nanocoating", ***Polymer***, 42: 5327-5335 (2001).
143. Monticelli, O., Musina, Z., Russo, S., Bals, S., "On the use of TEM in the characterization of nanocomposites", ***Materials Letters***, 61: 3446-3450 (2007).
144. Zhong, Y., Zhu, Z., Wang, S., "Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite", ***Polymer***, 46: 3006-3013 (2005).
145. Gitipour, S., Bowers, M.T., Bodocsi, A., "The use of modified bentonite for removal of aromatic organic from contaminated soil", ***Journal of Colloid Interface Science***, 196: 191-198 (1997).
146. Jaynes, W.F., Boyd, S.A., "Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethyl ammonium-exchanged clays", ***Soil Science Society of America***, 55: 43-48 (1991).
147. Lee, J.Y., Lee, H.K., "Characterization on organobentonite used for polymer nanocomposite", ***Materials Chemistry and Physics***, 85: 410-415 (2004).
148. Li, T., Zeng, X., Xu, J., "Preparation and characterization of conductive polypyrrole/organophilic montmorillonite nanocomposite", ***Polymer-Plastics Technology and Engineering***, 46: 751-757 (2007).

149. Kenawy, E., Mahmoud, Y.A.G., "Biologically active polymers, 6a. Synthesis and antimicrobial activity of some linear copolymers with quaternary ammonium and phosphonium groups", ***Macromolecular Bioscience***, 3 (2): 107-116 (2003).
150. İnternet: "Wikipedia web sayfası", http://en.wikipedia.org/wiki/Antimicrobial_polymer (2012).
151. İnternet: "The Journal of Biological Chemistry web sayfası", <http://www.jbc.org/content/272/5/2682.full> (2012).
152. İnternet: "Southern Illinois University Carbondale web sayfası", <http://www.cehs.siu.edu/fix/medmicro/genmicr.html> (2010).
153. İnternet: The Community College of Baltimore County web sayfası", http://faculty.ccbcmd.edu/courses/bio141/lecguide/unit1/prostruct/u1fig8_sa.html (2011).
154. Rivas, B.L., Pereira, E.D., Mondaca, M.A., Rivas, R.J., "Water-soluble cationic polymers and their polymer-metal complexes with biocidal activity: A genotoxicity study", ***Journal of Applied Polymer Science***, 87: 452-457 (2003).
155. Wang, X., Du, Y., Luo, J., Yang, J., Wang, W., Kennedy, J.F., "A novel biopolymer/rectorite nanocomposite with antimicrobial activity", ***Carbohydrate Polymers***, 77: 449-456 (2009).
156. Nigmatullin, R., Gao, F., Konovalova, V., "Polymer-layered silicate nanocomposites in the design of antimicrobial materials", ***Journal of Material Science***, 43: 5728-5733 (2008).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : UZLUK, Elif
 Uyuşu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 11.02.1982 Bursa
 Medeni hali : Bekar (Nişanlı)
 Telefon : 0 (224) 451 49 25
 Cep telefonu : 0 (555) 714 62 60
 e-mail : euzluk@yahoo.com

Eğitim Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2012
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Öğretmenliği Bölümü (Anabilim dalı 3.cüsü)	2006
Lise	Çelebi Mehmet Süper Lisesi	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-2007	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanlığı (Fizikokimya Lab.)
2008-2009	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanlığı (Fizikokimya Lab.)
2009-2010	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanlığı (Fizikokimya Lab.)
2010-2011	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanlığı (Fizikokimya Lab.)

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Tezcan, H., Uzluk, E., “The synthesis and spectral properties determination of 1,3-substituted phenyl-5-phenylformazans”, ***Dyes and Pigments***, 75 (3): 633-640 (2007). (Hakeme gönderilmeden Editör yazısı ile kabul edildi).
2. Tezcan, H., Uzluk, E., “The synthesis and spectral properties of 1,3-substituted phenyl-5-phenylformazans and their Ni(II) complexes”, ***Dyes and Pigments***, 76 (3): 733-740 (2008).
3. Tezcan, H., Uzluk, E., “The synthesis and spectroscopic characterization of Ni(II) complexes of 1-substituted phenyl-3,5-diphenylformazans”, ***Dyes and Pigments***, 77 (3): 626-634 (2008).
4. Tezcan, H., Uzluk, E., Aksu, M.L., “Electrochemical and spectroscopic properties of 1:2 Ni complexes of 1,3-substitued (-CH₃, -OCH₃) phenyl-5-phenylformazans”, ***Electrochimica Acta***, 53 (18) 5597-5607 (2008).
5. Tezcan, H., Uzluk, E., “Electrochemical behavior of bis [1-substitued (-NO₂, -COOH, -Cl, -Br) phenyl-3,5- diphenylformazanato]nickel(II) complexes”, ***Dyes and Pigments***, 77 (3): 635-645 (2008).
6. Talu, M., Uzluk, E., Yüksel, B., “Synthesis and characterization of antimicrobial copolymer and terpolymers”, ***Drugs of the Future***, 32 (Suppl. A): 99-100 (2007).

7. Tezcan, H., Uzluk, E., Aksu, M.L., "Synthesis, spectroscopic and electrochemical studies on bis-[1,3-substituted (Cl, Br) phenyl-5-phenyl formazanato]nickel(II) complexes", ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy***, 70(5): 973-982 (2008).
8. Tezcan, H., Uzluk, E., Aksu, M.L., "Electrochemical and structural properties of 1,3-substituted (-Cl, -Br) phenyl-5-phenylformazans", ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 619-620: 615-626 (2008).
9. Talu, M., Uzluk, E., Yüksel, B., "Synthesis, characterization and bactericidal properties of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone-co-maleic anhydride-co-*N*-isopropyl acrylamide)", ***Macromolecular Symposia***, 297: 188-199 (2010).
10. Uzluk, E., Talu, M., "Poly(Methyl methacrylate-co-maleic anhydride-co-*N*-isopropyl acrylamide): Synthesis, characterization and antimicrobial activity", ***International Review of Biophysical Chemistry***, 1: 49-55 (2010).
11. Talu, M., Uzluk, E., Sarı, B., Selam, L., "Electrochemical preparation and characterization of novel polyethylene/polyindene and polystyrene/polyindene composites", ***Journal of Applied Polymer Science***, Baskıda: DOI=10.1002/app.37586&ArticleID=974521, 19 Mayıs (2012).
12. Talu, M., Uzluk, E., Yurdakul, Ş., Badoğlu, S., "FTIR, Raman, NMR spectral analysis and DFT calculations of poly(*N*-vinylimidazole)", *Polymer, incelemede*, Mayıs (2011).

13. Talu, M., Uzluk, E., Selam, L., “Electrochemical preparation and characterization of polyindene composites with polyurethane, poly(ethylene terephthalate), and poly(vinyl chloride)”, ***Journal of Applied Polymer Science***, incelemede, Mayıs (2012).
14. Talu, M., Uzluk, E., Aytaç, A., Aksoy, S., Al-Taweel, B., “Conductive polypyrrole/polyfuran and polyfuran/polypyrrole composites: Effect of electrochemical synthesis parameters on structure, morphology and thermal stability”, ***Journal of Applied Polymer Science***, incelemede, (Haziran 2012).
15. Talu, M., Uzluk, E., Aytaç, A., Aksoy, S., Al-Taweel, B., “Electrochemical polymerization of conductive polypyrrole/polyfuran and polyfuran/polypyrrole composites Part 2: Effect of dopant anions on structure, property and thermal stability”, ***Polymer International***, incelemede, Ekim (2011).

Ulusal Bildiriler

Poster

1. Tezcan, H., Uzluk, E., “1,3-Sübstitüe fenil-5-fenilformazanların sentezi ve spektral özelliklerinin belirlenmesi”, ***XXI. Ulusal Kimya Kongresi***, 23-27 Ağustos 2007, Malatya.
2. Tezcan, H., Uzluk, E., “Bis[1,3-(sübstitüe fenil)-5-fenil formazanato] Nikel(II) komplekslerinin sentezi ve spektral özellikleri”, ***XXI. Ulusal Kimya Kongresi***, 23-27 Ağustos 2007, Malatya.
3. Talu, M., Yüksel, B., Uzluk, E., “Suda çözünebilen biyoaktif kopolimer ve terpolimer sentezi”, ***XXI. Ulusal Kimya Kongresi***, 23-27 Ağustos 2007, Malatya.

4. Uzluk, E., Yüksel, B., Talu, M., "Akrilik asit içeren polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi", **XXII. Ulusal Kimya Kongresi**, 6-10 Ekim 2008, Gazimagosa.
5. Yüksel, B., Uzluk, E., Talu, M., "Suda çözünebilen metil metakrilat içeren polimerlerin sentezi ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi", **XXII. Ulusal Kimya Kongresi**, 6-10 Ekim 2008, Gazimagosa.
6. Tezcan, H., Uzluk, E., "Süstitübenzaldehit fenilhidrazonların sentezi, spektral ve elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi", **XXII. Ulusal Kimya Kongresi**, 6-10 Ekim 2008, Gazimagosa.
7. Uzluk, E., Talu, M., "Synthesis and antibacterial activities of water soluble acrylic acid containing poly(ethylene imine) macrocomplexes", **5th Nanobilim ve Nanoteknolojisi Konferansı**, 8-12 Haziran 2009, Eskişehir.
8. Talu, M., Uzluk, E., "Biyoaktif suda-çözünebilen poli(N-vinilimidazol-co-maleik anhidrit)/poli(etilen imin) polimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve bakterisidal etki mekanizmalarının aydınlatılması", **XXIII. Ulusal kimya Kongresi**, 16-20 Haziran 2009, Sivas.
9. Uzluk, E., Talu, M., "Poli(2-hidroksietil metakrilat-co-maleik anhidrit)/organo-sodyum-bentonit nanokompozitlerinin sentezi ve patojen bakterilere karşı etkileri", **III. Fiziksel Kimya Günleri**, 12-15 Temmuz 2012, Burhaniye.
10. Uzluk, E., Talu, M., "Suda-çözünebilen poli(2-hidroksietil metakrilat-co-sitronik anhidrit)/poli(etilen imin) makrokomplekslerinin sentezi ve antimikrobiyal aktiviteleri", **III. Fiziksel Kimya Günleri**, 12-15 Temmuz 2012, Burhaniye.

Sözlü Bildiri

1. Uzluk, E., Talu, M., Yüksel, B., “Poli(Metil metakrilat-co-maleik anhidrit) kopolimerinin sentezi, karakterizasyonu ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi”, **II. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi**, 30 Nisan-2 Mayıs 2008, Şanlıurfa.
2. Yüksel, B., Uzluk, E., Talu, M., “Poli(akrilik asit-co-maleik anhidrit) kopolimerinin sentezi, karakterizasyonu ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi ”, **II. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi**, 30 Nisan-2 Mayıs 2008, Şanlıurfa.
3. Uzluk, E., Yüksel, B., Talu, M., “Suda çözünen kopolimer, terpolimer sentezi ve antimikrobiyal aktiviteleri”, **19. Biyoloji Kongresi**, 23-27 Haziran 2008, Trabzon.
4. Uzluk, E., Yüksel, B., Talu, M., “Suda çözünen poli(N-vinil-2-pirolidon-co-maleik anhidrit) sentezi ve antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi”, **19. Biyoloji Kongresi**, 23-27 Haziran 2008, Trabzon.
5. Yüksel, B., Uzluk, E., Talu, M., “Suda çözünebilen, biyoaktif poli(N-izopropil akrilamit-co-maleik anhidrit) sentezi ve antimikrobiyal aktivitesi”, **19. Biyoloji Kongresi**, 23-27 Haziran 2008, Trabzon.
6. Yüksel, B., Uzluk, E., Talu, M., “Suda çözünebilen, biyoaktif Poli(N-vinilimidazol-co-maleik anhidrit) sentezi ve antimikrobiyal aktivitesi”, **19. Biyoloji Kongresi**, 23-27 Haziran 2008, Trabzon.
7. Talu, M., Demirtaş, E., Uzluk, E., “Preparation and characterization of soluble polypyrrole/Na-bentonite nanocomposites”, **5th Nanobilim ve Nanoteknolojisi Konferansı**, 8-12 Haziran 2009, Eskişehir.

8. Talu, M., Uzluk, E., "Suda-çözünebilen poli(metakrilat-co-maleik anhidrit)/poli(etilen imin) polimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve bakteri hücresi ile etkileşimlerinin *in vivo* İncelenmesi", **XXIII. Ulusal Kimya Kongresi**, 16-20 Haziran 2009, Sivas.
9. Talu, M., Demirtaş, E., Uzluk, E., "Polipirol/sodyum-bentonit kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu", **14. Ulusal Kil Sempozyumu**, 1-3 Ekim 2009, Trabzon.
10. Talu, M., Uzluk, E., "Suda-çözünebilen poli(metakrilat-co-maleik anhidrit-co-N-izopropil akrilamid)/poli(etilen imin) polimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve antibakteriyal etki mekanizmalarının incelenmesi", **III. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi**, 12 Mayıs-14 Mayıs 2010, Kocaeli.
11. Uzluk, E., Talu, M., "Suda-çözünebilen poli(N-vinilimidazol-co-maleik anhidrit-co-N-izopropil akrilamid)/poli(etilen imin) polimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve bakteri hücresi ile etkileşimlerinin *in vivo* incelenmesi", **XXV. Ulusal Kimya Kongresi**, 27 Haziran-2 Temmuz 2011, Erzurum.

Uluslararası Bildiriler

Sözlü Sunum

1. Talu, M., Uzluk, E., Yüksel B., "Synthesis, characterization and bactericidal effects of poly(vinyl acetate-co-maleic anhydride-co-N-isopropyl acrylamide)/poly(ethylene imine)", **9th International Symposium on Pharmaceutical Sciences**, 23-26 Haziran 2009, Ankara.

2. Talu, M., Uzluğ, E., "Synthesis, characterization and biocidal activity of water soluble cationic poly(methyl methacrylate-co-maleic anhydride-co-N-isopropyl acrylamide)/poly(ethylene imine) macrocomplexes", **9th International Symposium on Pharmaceutical Sciences**, 23-26 Haziran 2009, Ankara.
3. Talu, M., Uzluğ, E., "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of N-isopropyl acrylamide-co-maleic anhydride biopolymers", **29th-International Conference on Science & Technology**, 9-10 Temmuz 2009, Prag, Çek Cumhuriyeti.
4. Talu, M., Uzluğ, E., "Synthesis, characterization and of water-soluble N-vinyl-2-pyrrolidone-co-maleic anhydride", **29th-International Conference on Science & Technology**, 9-10 Temmuz 2009, Prag, Çek Cumhuriyeti.
5. Talu, M., Uzluğ, E., "Synthesis and characterization of antibacterial poly(N-vinylimidazole-co-maleic anhydride)/sodium bentonite composites", **30th European Congress of Molecular Spectroscopy**, 29 Ağustos-3 Eylül 2010, Floransa, İtalya.

Poster

1. Talu, Talu, M., Uzluğ, E., Yüksel, B., "Synthesis and characterization of antimicrobial copolymer and terpolymers", **6th AFMC International Medicinal Chemistry Symposium**, 08-11 Temmuz 2007, İstanbul.
2. Talu, M., Selam, L., Uzluğ, E., "Electrochemical synthesis and characterization of polyindene and bipolymers: polyindene/polystyrene and polyindene/polyethylene", **8th International Electrochemistry Meetings in Turkey**, 8-11 Ekim 2009, Antalya.

3. Talu, M., Demirtaş, E., Uzluk, E., “Synthesis, characterization and thermal and morphologic properties of soluble-polypyrrole/sodium-bentonite nanocomposites”, **14th European Conference On Composite Materials**, 7-10 Haziran 2010, Budapeşte, Macaristan.

Burslar

1. TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Dairesi Başkanlığı'ndan (2211 – YURT İÇİ DOKTORA BURS PROGRAMI) burs almaktadır. (Ekim 2008-.....).
2. TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Dairesi Başkanlığı'ndan (2210 – YURT İÇİ YÜKSEK LİSANS BURS PROGRAMI) burs almaktadır. (Ekim 2006-Ağustos 2008).
3. Gazi Üniversitesi Vakfı Bursu (2003-2004).
4. Kredi ve Yurtlar Kurumundan Öğrenim Kredisi ve Harç Kredisi (2001-2006).
5. Kredi Yurtlar Kurumundan Öğrenim Kredisi (2006-2007).

Ödüller

1. TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Dairesi Başkanlığı'ndan (**2223-YURT İÇİ BİLİMSEL ETKİNLİKLERE KATILMA DESTEĞİ PROGRAMI**) ödül alınmıştır (XXI. Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos 2007, Malatya).
2. TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Dairesi Başkanlığı'ndan (**2223-YURT İÇİ BİLİMSEL ETKİNLİKLERE KATILMA DESTEĞİ PROGRAMI**) ödül alınmıştır (II. Ulusal Polimerler Derneği Kimya Kongresi, 30 Nisan-2 Mayıs 2008, Şanlıurfa).

3. Tezcan, H., Uzluk, E., "The Synthesis and Spectral Properties Determination of 1,3-Substituted phenyl-5-Phenylformazans", Dyes and Pigments 75 (3): 633-640, 2007 makalesiyle **Uluslararası Bilimsel Yayınları Teşvik Programı**'ndan (UBYT) ödül alınmıştır.
4. Tezcan, H., Uzluk, E., "The Synthesis and Spectral Properties of 1,3-Substituted phenyl-5-phenylformazans and Their Ni(II) Complexes", Dyes and Pigments, 76 (3): 733-740, 2008 makalesiyle **Uluslararası Bilimsel Yayınları Teşvik Programı**'ndan (UBYT) ödül alınmıştır.
5. Tezcan, H., Uzluk, E., "The Synthesis and Spectroscopic Characterization of Ni(II) Complexes of 1-Substituted phenyl-3,5-diphenylformazans", Dyes and Pigments, 77 (3): 626-634, 2008 makalesiyle **Uluslararası Bilimsel Yayınları Teşvik Programı**'ndan (UBYT) ödül alınmıştır.
6. Tezcan, H., Uzluk, E., "Electrochemical Behavior of Bis [1-substituted (-NO₂, -COOH, -Cl, -Br) phenyl-3,5-diphenylformazanato]nickel(II) Complexes", Dyes and Pigments 77 (3): 635-645, 2008 makalesiyle **Uluslararası Bilimsel Yayınları Teşvik Programı**'ndan (UBYT) ödül alınmıştır.
7. Tezcan, H., Uzluk, E., Aksu, M.L., "Electrochemical and Spectroscopic Properties of 1:2 Ni complexes of 1,3-substitued (-CH₃, -OCH₃) phenyl-5-phenylformazans", Electrochimica Acta, 53 (18): 5597-5607, 2008 makalesiyle **Uluslararası Bilimsel Yayınları Teşvik Programı**'ndan (UBYT) ödül alınmıştır.
8. Tezcan, H., Uzluk, E., "The Synthesis and Spectral Properties Determination of 1,3-Substituted phenyl-5-Phenylformazans", Dyes and Pigments, 75 (3): 633-640, 2007 makalesiyle **Gazi Üniversitesi Rektörlüğü Yayın ödülü** alınmıştır.

9. Talu, M., Uzluk, E., Yüksel, B., "Synthesis and Characterization of Antimicrobial Copolymer and Terpolymers" Drugs of the Future 32 (Suppl. A): 99-100, 2007 makalesiyle **Gazi Üniversitesi Rektörlüğü Yayın ödülü** alınmıştır.
10. TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Dairesi Başkanlığı'ndan (**2223-YURT İÇİ BİLİMSEL ETKİNLİKLERE KATILMA DESTEĞİ PROGRAMI**) ödül alınmıştır (XXV. Ulusal Kimya Kongresi, 27 Haziran-2 Temmuz 2011, Erzurum).

Projeler

1. Tezcan, H., Uzluk, E., Aksu, M.L., "1,3,5-Trisüstitüefenil Formazanların ve Komplekslerinin Sentezleri, Spektroskopik ve Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi", Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi (04/2004-13 kodlu), Araştırmacı olarak.
2. Talu, M., Uzluk, E., "Bazı Polimerlerin Sentezi ve Modifikasyonu, Özelliklerinin İncelenmesi", Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi (05/2007-44 kodlu). Araştırmacı olarak.
3. Talu, M., Uzluk, E., Yüksel, B., "Suda Çözülen Bazı Biyolojik Aktif Polimerlerin Sentezi ve Biyoaktivitelerinin İncelenmesi", Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Hızlı destek Projesi [107T299 (TBAG-HD/285)].
4. Talu, M., Uzluk, E., Çelik S., "Bazı Biyoaktif Polimerlerin Kompozitlerinin Hazırlanması Ve Özelliklerinin İncelenmesi", Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi (05/2009-28 kodlu). Araştırmacı olarak.

5. Talu, M., Uzluk, E., “Suda-Çözünebilen Polimer/Kil ve İletken Polimer/Kil Kompozitlerinin Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi”, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi (05/2010-10 kodlu). Araştırmacı olarak.

Hobiler

Kitap, Müzeler, İnternet, Bilimsel dergilere üyelik (SCI’da kayıtlı), Futbol, Seyahat