

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI HETEROSİKLIK HALKA TAŞIYAN MONOMER
VE POLİMERLERİN SENTEZİ

Hilmi ERTEN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

96 339

ELAZIĞ - 2000

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI HETEROSİKLİK HALKA TAŞIYAN MONOMER VE POLİMERLERİN SENTEZİ

Hilmi ERTEN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez, Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği / Oyçokluğu
ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

(İmza)

(İmza)

(İmza)

Danışman

Prof.Dr. Mehmet COŞKUN

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

II ÖZET

DOKTORA TEZİ

BAZI HETEROSİKLİK HALKA TAŞIYAN MONOMER VE POLİMERLERİN SENTEZİ

Hilmi ERTEN

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2000, Sayfa: 71

Bu çalışmada, 3-(1-sikloheksil) azetidinil metakrilat (SHAM), yeni bir metakrilat monomeri, 1-sikloheksilazetidin-3-ol'ün sodyum tuzu ile metakroil klorürün reaksiyonundan, kuru dietileter içinde, az miktarda hidrokinonun varlığında, 0.5°C'de elde edildi. Monomerin yapısı FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR teknikleri ile karakterize edildi.

SHAM'ın serbest radikal polimerizasyonu, 1,4-dioksan çözücüsünde, argon atmosferi altında, 70°C'de % 0.5 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirildi. Homopolimerizasyonun aktivasyon enerjisi, 60°C ve 80°C arasındaki deneysel çalışmalardan 66.6 kJ/mol olarak bulundu. Homopolimerin molekül ağırlığı GPC ölçümleri ile belirlendi. Homopolimerin camsı geçiş sıcaklığı DSC ile ve termal kararlılığı TGA ile çalışıldı. SHAM ve Poli (SHAM)'ın antimikrobiyal aktiviteleri DMS çözeltisinde farklı mikroorganizmalara karşı araştırıldı. Poli (SHAM)'ın termal degradasyonu detaylı bir şekilde çalışıldı.

Poli (SHAM)'ın kuvaterner tuzları metiliyodür, benzil bromür ve 1-bromundekan ile hazırlandı. Poli (SHAM)'ın HCl ile amonyum tuzu hazırlandı. Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR teknikleri ile karakterize edildi. Bu bileşiklerin iyon aktiviteleri ve pH'ları iyon analizör ile ve iletkenlikleri kondüktometre ile belirlendi.

Değişik SHAM-MMA oranlarında 1,4-dioksan çözücüsünde, %1 oranında AIBN başlatıcısında 65°C'de % 10'un altındaki dönüşümlerde kopolimerler hazırlandı. Kopolimer bileşimleri ¹H-NMR spektrumları ve elementel analiz ile belirlendi. Reaktivlik oranları Finemann-Ross ve Kelen ve Kelen-Tüdös metodlarıyla hesaplandı.

Anahtar Kelimeler : Azetidinilmetakrilat, Antimikrobiyal Etki, Kuvaternizasyon, Reaktivlik Oranları, Termal Degradasyon, pH ve İletkenlik.

ABSTRACT

PhD. Thesis

SYNTHESIS OF MONOMER AND POLYMERS CONTAINING
HETEROCYCLIC RING

Hilmi ERTEN

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences,

Department of Chemistry

2000, Page: 71

In this work, 3-(1-cyclohexyl) azetidiny methacrylate (CyAMA), a new methacrylate monomer, was obtained from the reaction of sodium salt of 1-cyclohexylazetid-3-ol with methacryloyl chloride carried out in anhydrous diethylether and in presence of small amount of hydroquinone at 0 - 5°C. The structure of monomer was characterized by FT-IR, ¹H and ¹³C-NMR techniques.

Free radical homopolymerization of CyAMA was carried out in 1,4-dioxane solvent under argon atmosphere at 70°C using 0.5 % AIBN as an initiator. Activation energy of the homopolymerization was found to be 66.6 kJ/mol from experiments done between 60°C and 80°C. The molecular weight of the homopolymer was obtained by GPC measurements. The glass transition temperature of homopolymer was investigated by DSC and also its thermal stabilities was studied by TGA. The antimicrobial activities of CyAMA and Poly (CyAMA) were investigated against different microorganisms using DMS as the solvent. Thermal degradation of Poly (CyAMA) has been studied in detail.

The quaternerization salts of Poly(CyAMA) were prepared with methyl iodide, benzylbromide and 1-bromundecan. The amonium salt of Poly (CyAMA) was prepared with hydrogen chloride. The structure of obtained compounds was characterized by FT-IR, ¹H and ¹³C-NMR techniques. The ion activities, pH and conductivities of these were determined by ion analyser and conductometry.

Copolymers having various CyAMA-MMA contents were prepared in 1,4-dioxane solvent using 1 % AIBN as initiator at 65°C with the conversion below 10 %. The copolymer compositions were determined by ¹H-NMR spectra and elemental analysis. Reactivity ratios were calculated from both Finemann-Ross and Kelen-Tudös methods.

Key Word : Azetidiny methacrylate, Antimicrobial Effect, Quaternerization, Reactivity Ratios, Thermal Degradation, Conductivity and pH.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet COŞKUN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgilerinden ve yardımlarından dolayı Sayın Hocam Prof. Dr. Misir AHMEDZADE'ye ve Kimya Bölümünde tüm imkanları sağlayarak çalışmamı kolaylaştıran Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Kadir DEMİRELLİ ve Cengiz SOYKAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarında kullandığım malzemelerin temini ve tamiratını yapan Kimya Bölümü elemanlarından Abdurrahman ÖKSÜZ ve Bekir ÇINAR'a teşekkür ederim.

Hilmi ERTEN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
TABLolar LİSTESİ	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR ve SEMBOLLER	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Homopolimer ve Kopolimer	1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	1
1.3. Polimerizasyon Prosesleri	2
1.3.1. Çözelti polimerizasyonu	2
1.4. Polimerizasyon Reaksiyonları	2
1.4.1. Serbest radikal polimerizasyonu	3
1.4.1.1. Başlama basamağı	3
1.4.1.1.1. Başlatıcılar	3
1.4.1.1.2. Başlatıcının etkinliği	4
1.4.1.2. Gelişme basamağı	4
1.4.1.3. Sonlanma basamağı	5
1.5. Reaktivlik Oranlarının Bulunması	5
1.5.1. Kopolimerleşme eşitliği	6
1.5.2. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi	7
1.5.3. Finemann - Ross (F - R) yöntemi	7
1.6. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	7
1.6.1. Termal bozunma reaksiyonları ve mekanizmaları	8
1.6.2. Gaz - Kütle birleşik sistemi	9
1.6.2.1. Kütle spektrometresi	10
1.7. Polimerlerin Biyolojik Aktiviteleri	10
1.8. Süstitüe Azetidin Bileşikleri	11
1.9. Polielektrolitler	12
1.10. Kuvaterner Tuzları Üzerinde Yapılan Çalışmalar	12
1.11. Tersiyer Aminlerin Kuvaternerizasyonu	12
1.12. Aktivite Ölçümleri	13
2. MATERYAL VE METOD	15
2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	15
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Saflaştırılması	15

2.3. Monomer Sentezi	16
2.3.1. 1-Siklohegzil Azetidin-3-ol'ün hazırlanması.....	16
2.3.2. 3-(1-siklohegzil) Azetidinil Metakrilat sentezi	17
2.4. Polimer Sentezi.....	18
2.4.1. Homopolimer sentezi	18
2.4.2. Polimer verimi	18
2.5. Homopolimerin Kuvaternizasyonu	19
2.5.1. Metil iyodürle kuvaternizasyon	20
2.5.2. Benzil bromürle kuvaternizasyon	21
2.5.3. 1-bromundekanla kuvaternizasyon	21
2.5.4. Hidroklorür tuzunun hazırlanması	21
2.5.5. İyodür aktivitesinin ölçülmesi	21
2.6. SHAM - MMA Kopolimerinin Sentezi ve Reaktiflik Oranlarının Bulunması	23
2.7. Kopolimerin Kuvaternizasyonu	25
3. SONUÇLAR.....	27
3.1. SHAM Monomerinin Karakterizasyonu	27
3.2. SHAM Homopolimerinin Karakterizasyonu	30
3.3. Homopolimerin Camısı Geçiş Sıcaklığı (T _g)'nın Bulunması.....	32
3.4. SHAM Homopolimerinin Molekül Ağırlığının Belirlenmesi	33
3.5. Homopolimerin Termogramı	33
3.6. Poli(SHAM)'ın Termal Degradasyonu	34
3.6.1. Poli(SHAM)'ın degradasyon süresince IR spektrumlarındaki değişiklikler ...	35
3.6.2. Soğuk halka fraksiyonu analizi (CRF)	35
3.6.3. GC - MS ile degradasyon ürünlerinin analizi	36
3.7. Monomerin Polimere Dönüşümü ve Aktivasyon Enerjisinin Tayini	37
3.8. Homopolimerin Değişik Kuvaterner Tuzlarının Karakterizasyonu.....	40
3.8.1. SHAM polimerinin metil iyodürlü kuvaterner tuzunun karakterizasyonu.....	40
3.8.2. SHAM polimerinin benzil bromürlü kuvaterner tuzunun karakterizasyonu...45	
3.8.3. SHAM polimerinin 1-bromundekan kuvaterner tuzunun karakterizasyonu...47	
3.8.4. Amonyum tuzunun karakterizasyonu	48
3.9. Kopolimerin Karakterizasyonu.....	50
3.10. Reaktiflik Oranlarının Bulunması	52
3.11. Kopolimerin Kuvaterner Tuzunun Karakterizasyonu	55
4. TARTIŞMA	58
5. KAYNAKLAR.....	67
6. EKLER.....	70
6.1. Kelen - Tüdös İçin Sapma Hesapları.....	70
6.2. Finemann - Ross İçin Sapma Hesapları	70

VII
TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Farklı Derişimlerdeki KI Sulu Çözeltilerinin mV Değerleri	22
Tablo 2.2. Alınan SHAM ile MMA Monomerlerinin miktarları.....	23
Tablo 3.1. Poli(SHAM)'ın 345°C'ye Kadar Degradasyonundan Elde edilen Sıvı Fraksiyonunun (CRF) Ürünleri.....	37
Tablo 3.2. Değişik Çözeltilerdeki Absorbans - % Ağırlıkça Monomer Değerleri	37
Tablo 3.3. Farklı Sıcaklıktaki Polimerizasyonda Monomerin Polimere Dönüşüm Değerleri.....	38
Tablo 3.4. Değişik Sürelerdeki SHAM Homopolimerinin Metil İyodür İle Kuvaternerizasyon Dönüşümleri	42
Tablo 3.5. 180 dk'lık Kuvaterner Tuzun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri.....	43
Tablo 3.6. 60 dk'lık Kuvaterner Tuzun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri.....	43
Tablo 3.7. 30 dk'lık Kuvaterner Tuzun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri.....	44
Tablo 3.8. 15 dk'lık Kuvaterner Tuzun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri.....	44
Tablo 3.9. 5 dk'lık Kuvaterner Tuzun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri.....	44
Tablo 3.10. SHAM homopolimerinin Undekabromürlü Kuvaterner Tuzunun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri	48
Tablo 3.11. SHAM Polimerinin Eşit Mol Oranındaki HCl'li Amonyum Tuzunun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri	49
Tablo 3.12. SHAM Polimerinin Molca % 40 HCl'li Amonyum Tuzunun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri	49
Tablo 3.13. Başlangıç Monomer Bileşimleri	52
Tablo 3.14. Kopolimerdeki C, H, N ve O Elementlerin Yüzde Bileşimleri	52
Tablo 3.15. Kopolimerdeki SHAM ve MMA Birimlerinin % Bileşimleri	53
Tablo 3.16. K - T ve F - R Parametreleri	54
Tablo 3.17. 2 Nolu Kopolimerin Metil İyodürlü Kuvaterner Tuzunun Değişik Hacimlerde Su/DMS ile Değişim Değerleri	56
Tablo 3.18. 3 Nolu Kopolimerin Metil İyodürlü Kuvaterner Tuzunun Değişik Hacimlerde Su/DMS ile Değişim Değerleri	57
Tablo 4.1. SHAM Monomer ve Polimerinin Mikroorganizma Gelişmesi Üzerinde Antimikrobiyal Etkileri	66

VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. İyodür iyon aktivitesinin gerilim bağılılığı.....	22
Şekil 3.1. SHAM'ın monomerinin IR spektrumu.....	27
Şekil 3.2. SHAM monomerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	28
Şekil 3.3. SHAM monomerinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	29
Şekil 3.4. SHAM homopolimerinin IR spektrumu.....	30
Şekil 3.5. SHAM homopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	31
Şekil 3.6. SHAM homopolimerinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	32
Şekil 3.7. SHAM homopolimerinin DSC eğrisi	33
Şekil 3.8. SHAM homopolimerinin GPC kromatogramı	33
Şekil 3.9. SHAM homopolimerinin TG eğrisi.....	34
Şekil 3.10. Degredasyon düzeneği.....	34
Şekil 3.11. Kısmi degrade edilen değişik sıcaklıklardaki Poli(SHAM)'ın IR spektrumları	35
Şekil 3.12. 345°C'ye kadar ısıtılan Poli(SHAM)'ın CRF'nin IR spektrumu.....	36
Şekil 3.13. 345°C'ye kadar ısıtılan Poli(SHAM)'ın CRF'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	36
Şekil 3.14. Absorbans - % Ağırlıkça Monomer değişimi	38
Şekil 3.15. 3 farklı sıcaklıktaki (60, 70, 80°C) polimerizasyonun zamanla % dönüşüm eğrisi	39
Şekil 3.16. 3 farklı sıcaklıktaki (60, 70, 80°C) polimerizasyonun lnR _{Ho} - 1/T ile değişimi	40
Şekil 3.17. SHAM homopolimerinin metil iyodürlü kuvaterner tuzunun IR spektrumu.....	40
Şekil 3.18. Poli-3-(1-sikloheksil-1-metil) Azetidinyum metakrilat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.....	41
Şekil 3.19. SHAM homopolimerinin metil iyodürlü kuvaterner tuzunun zamanla % dönüşüm değişimi.....	42
Şekil 3.20. SHAM homopolimerinin benzil bromürlü kuvaterner tuzunun IR spektrumu.....	45
Şekil 3.21. Poli-3-(1-sikloheksil-1-benzil) azetidinyum metakrilatın ¹ H-NMR spektrumu.....	46
Şekil 3.22. Poli-3-(1-sikloheksil-1-benzil) azetidinyum metakrilatın ¹³ C-NMR spektrumu.....	46
Şekil 3.23. SHAM homopolimerinin 1-bromundekan kuvaterner tuzunun IR spektrumu.....	47
Şekil 3.24. SHAM homopolimerinin amonyum tuzunun IR spektrumu.....	48

Şekil 3.25. SHAM - MMA kopolimerinin IR spektrumu.....	50
Şekil 3.26. SHAM - MMA kopolimerinin (3 nolu) ¹ H-NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.27. SHAM - MMA kopolimerinin (3 nolu) ¹³ C-NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.28. Başlangıç ve kopolimerdeki SHAM monomer bileşiminin değişimi.....	53
Şekil 3.29. K - T parametrelerinden h - e grafiği.....	54
Şekil 3.30. F - R parametrelerinden G - F grafiği	55
Şekil 3.31. SHAM - MMA'nın 3 nolu kopolimerin metil iyodürlü kuvaterner tuzunun IR spektrumu	55
Şekil 4.1. Farklı sürelerdeki metil iyodürlü kuvaternizasyonundaki iyodür aktivitesinin DMS hacmi ile değişimi.....	63
Şekil 4.2. Farklı sürelerdeki metil iyodürlü kuvaternizasyonundaki iyodür aktivitesinin (Su / DMS oranları) dielektrik sabiti ile değişimi	63
Şekil 4.3. SHAM - MMA'nın kopolimerinin metil iyodürlü kuvaterner tuzundaki iyodür aktivitesinin DMS hacmi ile değişimi	65
Şekil 4.4. SHAM - MMA'nın kopolimerinin metil iyodürlü kuvaterner tuzundaki iyodür aktivitesinin dielektrik sabiti ile değişimi.....	65

KISALTMALAR VE SEMBOLLER

a'	: İyon Aktivitesi
AIBN	: Azobisisobütironitril
CDCl ₃	: Döteryumlu Kloroform
d	: Yoğunluk
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ECH	: Epiklorhidrin
IR	: İnfrared Spektroskopisi
M	: Molarite
MA	: Molekül Ağırlığı
MMA	: Metilmetakrilat
M _w	: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
M _n	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
SHAM	: 3-(1-Sikloheksil) Azetidinilmetakrilat
T _g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
TG	: Termogravimetrik Analiz
V	: Hacim

1. GİRİŞ

Yaşantımızın hemen her safhasında geniş ölçüde (polimerlere dayalı) plastik malzeme kullanılmaktadır. Poliüretan kauçuk yataktan, polivinilklorür (PVC) yer karolarına ve polistiren dış fırçalarına akrilik ve polietilen tereftalat (poliester) gömlek ve elbiseye kadar verilebilecek ve sayısı alabildiğince artırılabilir bu örnekleri çoğaltmak mümkündür.

Gerek SPE (Society of Plastics Engineers) ve gerekse (The Condensed Chemical Dictionary) el kitabının (Hawley, 1977) tariflerine göre plastik, "(I) şekillenebilen veya kalıplanabilen malzemeye (II) içinde dolgu maddesi, antioksidan, renklendirici, plastifiyan... gibi katkıları içeren polimer malzemenin; kalıplanıp işlenmiş, son kullanıma hazır şekline" denilir. Bunlardan, ikincisi, daha genel olması nedeni ile daha yaygın kullanılır. Bazı teknik ilgililerce, çok seyrek de olsa "kauçuk - elastomer" ve cam"ında plastik olarak tanımlandığını belirtmek gerekir. Resin ise kullanıma hazır son şekle getirilmek için "eritilip kalıba dökülmüş" polimer malzeme ile yukarıda belirtilen katkı maddeleri içerir. O halde bu karışım, fabrikasyonda son kullanım şekline geldiğinde adı "plastik" olmaktadır. Plastik malzemenin temel taşı olan polimer ise, yine aynı kaynakların tarifi ile "uygun şartlarda farklı birimlerle birleşerek büyük moleküller oluşturulmasına yatkın fonksiyonlu grupları bulunan basit moleküllerin reaksiyonu ile oluşan bileşiklerdir". O halde polimer (çok - tanecik anlamında), birbirine kimyasal bağlarla bağlı pek çok basit molekül içerir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin eldesine yol açan reaksiyonlara ise polimerleştirme reaksiyonları denilir. Polimer molekülünde yer alan monomer sayısı genellikle $10^2 - 10^5$ civarındadır.

1.1. Homopolimer ve Kopolimer

Aynı monomer birimlerinin birbirlerine bağlanmasıyla oluşan polimerlere homopolimer adı verilir.

İki veya daha çok monomerden meydana gelen yani yinelenen birimi birden fazla olan polimerlere kopolimer denir (Baysal, 1981). Kopolimerler iki çeşit homopolimerlerin bir karışımı olmayıp, her kopolimer molekülünde, farklı monomer birimleri kimyasal bağlarla bağlanmışlardır.

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir. Bunlardan en önemlileri aşağıda verilmiştir (Pişkin, 1987).

a) Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre (doğal - yapay)

- b) Molekül ağırlığına göre (oligomer, makromolekül)
- c) Organik ve inorganik olmalarına göre (organik - inorganik polimerler)
- d) Isısal davranışlarına göre polimerler (termoplastik - termosetting)
- e) Sentezleme tepkimesine göre (basamaklı - zincir)
- f) Zincir kimyasal ve fiziksel yapısına göre (düz lineer, dallanmış, çapraz bağlı, kristal-amorf polimerler)
- g) Zincir yapısına göre (homo - kopolimer).

1.3. Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer molekülleri elde edilmesi için değişik prosesler kullanılır (Kurbanova, 1995). Bu prosesler başlıca dört grupta incelenebilir:

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

1.3.1. Çözelti polimerizasyonu

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

1.4. Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüştürülmesi iki yolla yapılır.

1. Kondenzasyon Polimerizasyonu
2. Katılma Polimerizasyonu
 - a) Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu
 - b) İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu

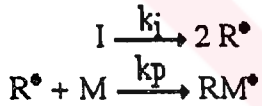
1.4.1. Serbest radikal polimerizasyonu

Serbest radikal ya da radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron ihtiva eden atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir (Fessenden and Fessenden, 1992).

Radikal katılma polimerizasyonu başlama, gelişme (büyüme) ve sonlanma adımlarını ihtiva eden bir zincir reaksiyonudur. Reaksiyon bir radikal başlatıcı yardımıyla yapılır.

1.4.1.1. Başlama basamağı

Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar. [I] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere başlama reaksiyonu,

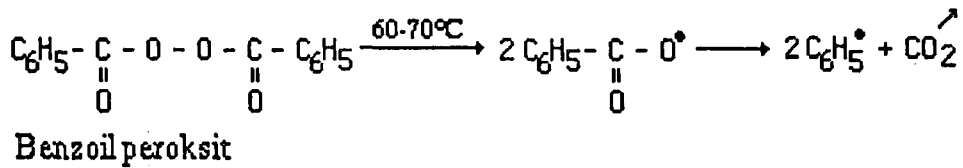


şeklinde olur. Burada I ve $R^\bullet$; sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve $RM^\bullet$; sırasıyla monomer ve radikali, k_i ve k_p de ilgili hız sabitleridir. İlk radikalın oluşum hızı $r_i = 2 k_i [I]$ ilk polimerik radikalın oluşum hızı; $r_p = k_p [R^\bullet] \cdot [M]$

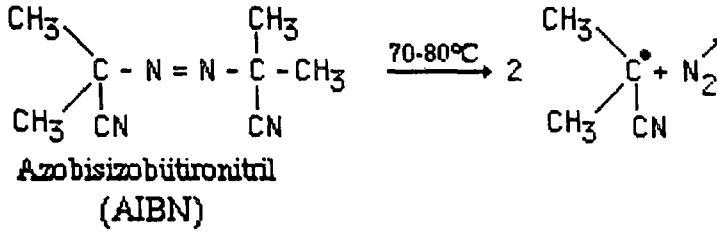
1.4.1.1.1. Başlatıcılar

En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar şunlardır:

a. Benzoil peroksit : Benzoil peroksit 60°C'de ısıtılınca iki radikal verir.



b. Azo-bis-izobütironitril (AIBN) : 60-70°C arasında ısıtılınca iki radikal verir.



- c. Dikünil peroksit,
- d. N-Nitrosoakrilanilit,
- e. p-Brombenzen diazo hidroksit,
- f. Trifenilmetil azobenzen,
- g. Tetrafenil süksinonitril,
- h. Persülfatlar.

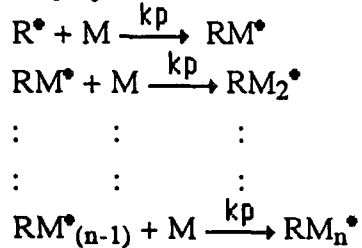
1.4.1.1.2. Başlatıcının etkinliği

Başlatıcıların parçalanması % 100 gerçekleşmesine rağmen polimer zinciri başlatma etkisi daha az olur. Bunun nedeni, oluşan radikallerin bir kısmı çözücünün etkisiyle bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince çabuk diffüze olamayıp birbirleri ile tepkimeye girişindendir. Bu olaya kafes etkisi (Cage Effect) denir (Akar, 1981).

Başlatıcıların parçalanma yüzdesi çözücünün cinsine ve ortamdaki aktif merkezler tarafından parçalanarak zarara uğratılmasına bağlıdır.

1.4.1.2. Gelişme basamağı

Bir serbest radikalın bir monomer molekülü ile tepkimeye girmesinden aktif merkez oluşur. Monomerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılmasıyla lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar.



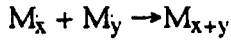
Bütyyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir 10^{-2} - 10^{-3} saniyede oluşur (Akar, 1981).

Stiren 373°K 'de sıcaklığın etkisiyle kendi kendine polimerleşir. 1650 monomerli bir zincirin 1.24 saniyede oluştuğu hesaplanmıştır.

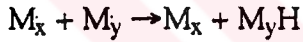
1.4.1.3. Sonlanma basamağı

Radikaller, çok aktif bileşiklerdir. Radikal sayısı (konsantrasyonu) fazla olduğu zaman, radikallerin karşılıklı reaksiyona girme ihtimaliyeti artacağından kısa zincirler oluşur. Uzun zincirler elde etmek için radikal konsantrasyonu düşük tutulmalıdır. Polimerleşmenin durması birkaç yolla gerçekleşir. Bunlar sırasıyla,

1. İki aktif zincirin birbirine etkisi ile : İki aktif uç birbirine bağlanarak yeni daha uzun zincir oluşturur ve aktif merkezler ortadan kalkmış olur (Kombinasyonla sonlanma)



2. Orantısız sonlanma : Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse (disproporsiyonasyon) sonlanma olur. Bu tür sonlanma ile iki polimer molekülü meydana gelir.



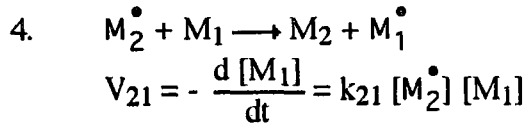
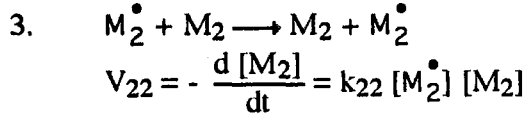
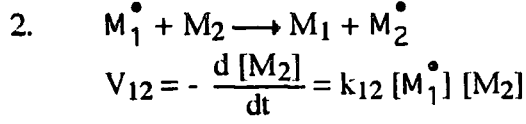
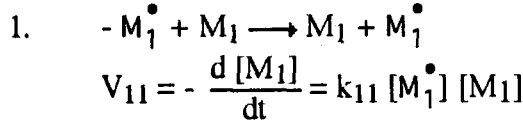
3. Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle
4. Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanmalar. Bunlar,
 - a. Monomere Transfer,
 - b. Polimer zincirine transfer,
 - c. Başlatıcıya transfer,
 - d. Çözücüye transfer
5. Safsızlıklarla durma

1.5. Reaktivlik Oranlarının Bulunması

Değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü (% 10'dan az) kopolimerler hazırlanarak reaktiv oranları tayin edilir (Encyclopedia of Polymer Technology, 1971).

İki monomer kopolimerize olurken herbir monomerin zincire bağlanma eğilimi farklı olabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin aktif oluşlarına bağlıdır. Monomerlerin aktifliklerinin birbirine kıyasla az veya çok oluşu, yapısında bulunan (R) grubunun rezonans, polar ve sterik etkisinden ileri gelir. Genel olarak, iyi kopolimerleşme olması için monomerlerin aktiflikleri birbirine yakın olmalıdır (Akar, 1981).

Kopolimerleşme en basit olarak şöyle yürüdüğü söylenebilir.



Burada - $M^\bullet$ büyüyen zincirleri, k : Çoğalma hız sabitleri

1.5.1. Kopolimerleşme eşitliği

Bu konuda yapılan çalışmalar ve kinetik incelemeler sonunda herhangi bir andaki büyüklükleri birbirine bağlayan eşitliğe "kopolimerleşme eşitliği" şöyle ifade edilmiştir:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{r_1 [M_1]^2 + [M_2][M_1]}{r_2 [M_2]^2 + [M_2][M_1]}$$

Burada, $\frac{dM_1}{dM_2}$; t anında zincire eklenen farklı monomerlerin mol sayıları oranı

$r_1 = k_{11} / k_{12}$; $r_2 = k_{22} / k_{21}$: Reaktivlik oranları

Bir kopolimer zincirinde her monomerden ne kadar bağlandığı, bu r_1 ve r_2 değerleri biliniyorsa, yukarıdaki eşitlik yardımıyla kolayca bulunabilir. Eğer M_1 monomeri daha aktif ise, kopolimere daha çok eklenecek dolayısıyla çözelti M_1 bakımından fakirleşecektir. M_1 / M_2 değerine bağlı olarak, düşük dönüştürmelerde oluşan kopolimer bileşimi incelenerek r_1 ve r_2 değerleri deneysel olarak bulunur. r_1 ve r_2 reaktivlik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir. Bu yöntemler;

- 1) Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi,
- 2) Mayo-Lewis (M-L) yöntemi,
- 3) Finemann-Ross (F-R) yöntemi ve
- 4) Spektroskopik (1H -NMR) yöntemi

1.5.2. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi

Değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü (%5'den az) kopolimerler hazırlanır. Kopolimerlerin element analizleri yapılır. Elementel analizleri yapılan kopolimerlerin bileşimindeki monomer oranları belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ϵ grafiğe geçirilir. Grafikten $\eta - \epsilon$ doğrusunun,

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \epsilon - \frac{r_2}{\alpha} \text{ formülünden eğimi } r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \text{ değerini, kayması ise } \frac{r_2}{\alpha} \text{ 'yı verir.}$$

Buradan r_1 ve r_2 bulunur (Kelen and Tüdös, 1975).

1.5.3. Finemann - Ross (F - R) yöntemi

Kelen - Tüdös yönteminde olduğu gibi, değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü kopolimerler hazırlanır. Yukarıda bahsedilen yöntemlerden biri veya birkaçıyla kopolimer bileşimindeki monomer oranları belirlenir. K - T yönteminde tamınılandığı şekilde G ve F değerleri hesaplanır. F - R bağıntısı $G = F r_1 - r_2$ 'dir. G - F doğrusunun eğimi r_1 , kayması ise r_2 'yi verir (Finemann and Ross, 1950).

1.6. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerlerin camlaşma sıcaklığı (T_g) ve kristal erime sıcaklıkları (T_m) bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m 'in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima T_g 'nin üzerinde T_m 'in altındaki bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür, camlaşma sıcaklığında ise T_g katı halden elastik dönüşüme geçer.

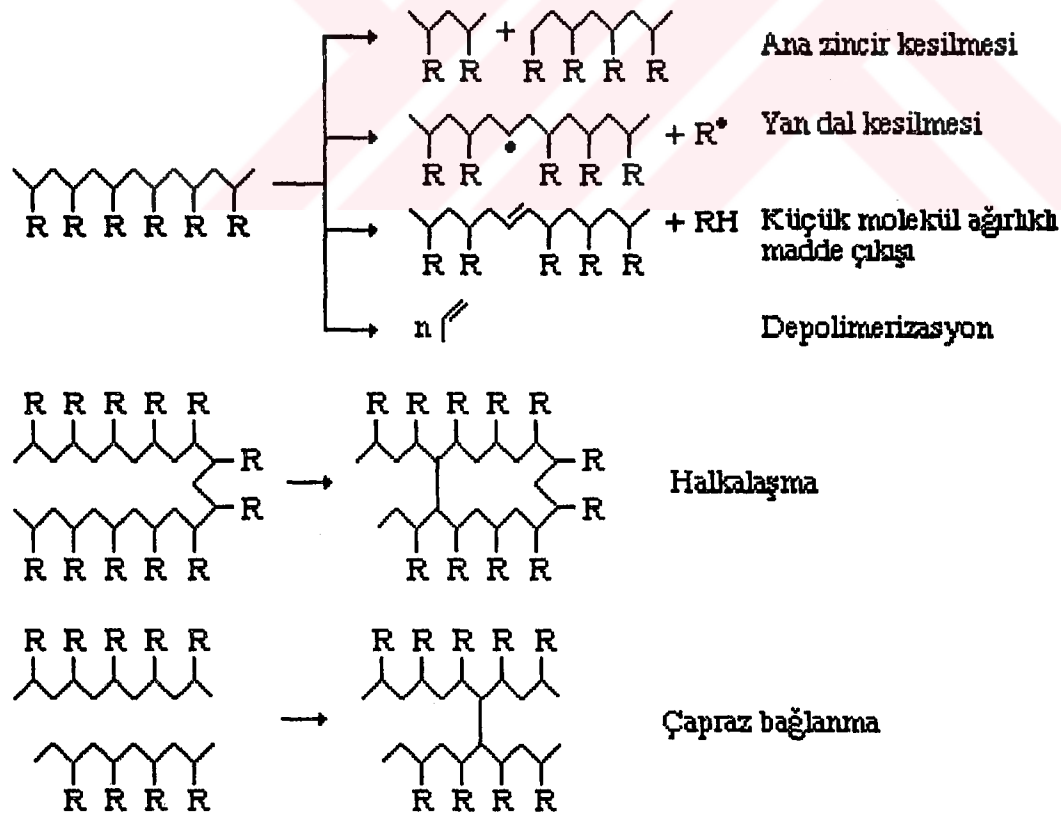
Isısal geçişleri saptamak amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi; camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük saptanmış olur. Ancak, gerek T_g gerekse T_m 'in saptanmasında çabuk ve kolay sonuç alınan termal yöntemler giderek daha çok kullanılır olmuştur. Bu yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

Bir polimer örneğinin ağırlık kaybının, zaman veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı inceleniyorsa buna

dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla saptanabilir. Ayrıca uygun değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma reaksiyonunun derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

1.6.1. Termal bozunma reaksiyonları ve mekanizmaları

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



Termal bozunma reaksiyonları sozkonusu olduğunda bilinmesi veya incelenmesi gereken en önemli husus, bozunmanın "başlama" basamağıdır. Bir polimerin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı artırılınca yapısındaki her türlü bağın kopma olasılığı da artar. Ancak zincir bünyesindeki çeşitli bağların ayrışma enerjileri birbirinden oldukça farklıdır. Bu nedenle polimerlerin pek çoğunda nisbeten kuvvetli olan bağların yanında zayıf bağlar da mevcuttur. Tamamen özdeş tekrarlanan birimler içeren ve aynı güçte bağlara sahip doğrusal bir polimerde zincir kesilme olasılıkları rastgele bir dağılım gösterir.

Çeşitli ester grubu içeren metakrilat polimerlerinin termal degradasyonu üzerinde birçok çalışma yapılmıştır (Zülfiqar ve ark., 1987-1989; Peniche ve ark., 1993; Coşkun ve ark., 1996-1997-1998). Birçok poli metakrilik esterlerin termal degradasyonunda 350°C'nin üzerinde depolimerizasyon gerçekleşmektedir. Bu davranış poli etilmetakrilat (Mc Neill, 1970), poli metilmetakrilat (Steven ve ark., 1993), poli n-bütilmetakrilat (Grant and Grassie, 19607 ile poli furfuril metakrilat (Peniche ve ark., 1989) gibi metakrilik esterlerde görülmektedir. Poli (2-sülfoetilmetakrilat)'ın termal degradasyonu 180°C civarında başlayıp 600°C'de % 16 civarında artık bıraktığı belirtilmiştir (Harley ve ark., 1993). Poli metakrilik esterler ısıtıldıklarında yan zincir bağlanmaları ile anhidrit halka yapılarının oluştuğu belirtilmiştir (Mc Cough and Kottle, 1967; Zülfiqar ve ark., 1989; Mc Neill and Sadeghi, 1990; Hatada ve ark., 1993; Demirelli ve ark., 2000).

1.6.2. Gaz - Kütle birleşik sistemi

Birbirinden bağımsız olarak, gaz kromatografisi organik bileşiklerin ayrılması; kütle spektrometresi ise, nitel tayini için kullanılan iki ayrı yöntemdir. Bunların birleşmesi ile ortaya çıkan sistemde, bir karışımın bileşenlerini kolayca bulma imkanını kazanmış oluruz. Bu iki yöntemin birleştirilmesi, iki aletin de kullanılmasına yeni boyutlar kazandırmıştır. Kütle spektrometresine verilecek bileşiklerin gaz fazında olması gerekmektedir, gaz kromatografisinde de bileşikler kolonu taşıyıcı gazla beraber gaz fazında terkederler. Bu nedenle iki yöntem tek bir sistem olarak birleştirilebilir, ancak birleştirmede karşımıza iki zorluk çıkar; birincisi, gaz kromatografisinden bileşikle beraber çıkan taşıyıcı gazın miktarının fazlalığı, ikinci bileşiğin gaz kromatografisi kolonundan çıkma süresinin kısalığıdır. Sistem esas olarak üç bölümden oluşmaktadır; gaz kromatografisi kısmı, kromatografiyi spektrometreye bağlayan ara kısmı ve kütle spektrometresi kısmı.

1.6.2.1. Kütle spektrometresi

Kütle spektroskopisi, organik molekülün buharlaştırılması, iyonlaştırılması ve oluşan iyonların kütle / yük değerlerine göre ayrılarak kaydedilmesi işlemleri için geliştirilmiş bir cihazdır. Kütle spektroskopisinde çeşitli iyonlaştırma teknikleri vardır. Bunlar;

- EI (Electron Impact)
- CI (Kimyasal iyonlaştırma)
- FI (Alan iyonlaştırma)
- FD (Alan desorpsiyonu)
- FAB (Hızlı atom bombardımanı)
- SIMS (Sekonder iyon kütle spektrometresi) ve diğer iyon analizi teknikleri - uçuş zamanlı, kuadropol ve iyon - siklotron kütle spektrometreleri mevcuttur.

Kütle spektrometresinde organik molekülün buharlaştırılması ve iyonlaştırılması işlemleri, kısaca iyonlaşma, gaz fazında moleküllerin yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilerek (elektron çarpması, EI yöntemi) molekül iyonları oluşturulmasına dayanır. Molekül iyonu, moleküldeki bir elektron çiftinden (ortaklanmış veya ortaklanmamış) elektron çarpması sonucu bir elektronun ayrılması ile oluşur.

1.7. Polimerlerin Biyolojik Aktiviteleri

Bir mikroorganizmanın yaptığı ve düşük konsantrasyona diğer mikroorganizmaların üremesini önleyen veya onları öldüren kimyasal maddelere antibiyotik adı verilmektedir.

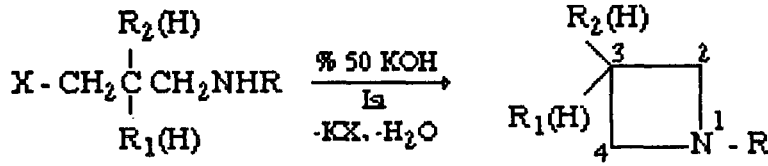
Farklı grupları içeren homopolimer ve kopolimerler, etken maddelerine göre biyolojik etkileri yönünden de farklılık gösterirler. Bu tür kimyasal maddelerin bazı bakteri ve mantar türleri üzerinde antimikrobiyal etkilerinin olduğu yıllardan beri bilinmektedir. Polimerlerin antimikrobiyal aktiviteleri, ihtiva ettikleri grup ve etkileri ve etki yaptıkları mikroorganizma sonucuna göre değişmektedir.

Bu tür kimyasal maddelerin antimikrobiyal etkilerinin saptanmasında en çok kullanılan laboratuvar tekniği disk yöntemidir (Seeley, 1995). Petrideki besiyerinin bütün yüzeyine çok dikkatlice suş yapılır. Herbirine ayrı bir antibiyotik emdirilmiş olan filtre kağıdından diskler besiyerine eşit aralıklarla yerleştirilir. Bir gece 37°C'lik etüvde beklettikten sonra diskin çevresinde üreme olmayan besiyerinin çapı ölçülür. Besiyerindeki antibiyotiğin besiyerine yayılma özelliği, besiyerindeki zenginleştirici maddeler ve antibiyotiğin molekül ağırlığı gibi tamamen farklı öğeler etkili olmaktadır.

1.8. Süstitüe Azetidin Bileşikleri

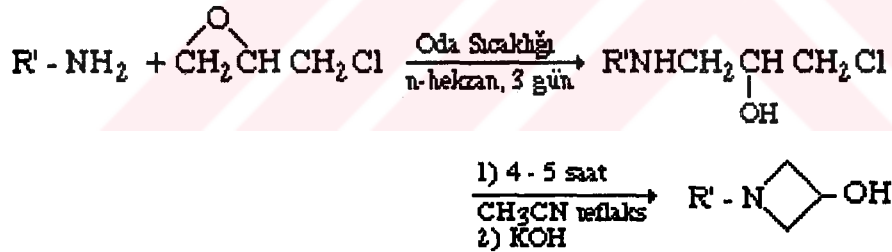
Azetidinler dört üyeli heterohalkalı bileşiklerdir. Azetidin halkası biyolojik aktiviteye sahiptir (Fowden and Richard, 1963; Okutani ve ark., 1974). Azetidin bileşikleri eczacılıkta birçok yeni ilacın yapılmasında ve geliştirilmesinde kullanılmaktadır (Fowden and Richard, 1963; Okutani ve ark., 1974; Miller ve ark., 1973; Monimoto ve ark., 1973; Reese ve ark., 1996; Olearly ve ark., 1996; Deming ve ark., 1996; Masuda ve ark., 1972).

N-alkil süstitüe azetidinler dallanmış γ -haloalkilaminler'in molekül içi halka kapanması ile sentezlenir (Masuda and Gosei, 1972).



X : Cl, Br, I

Okutani ve ark. (1974), epiklorhidrin (ECH) ile primer aminleri etkileştirerek çeşitli aminoklorhidrin bileşiklerini hazırladılar. Bu bileşiklerin asetonitril çözütüsü içerisinde geri soğutucu altında ısıtılarak molekül içi HCl eliminasyonu ile halka kapanmasını gerçekleştirip 1-süstitüe azetidin-3-ol bileşiklerini aşağıdaki gibi sentezlemişlerdir (Okutani ve ark., 1974).



ECH ile polimer aminlerden farklı 1-süstitüe azetidin-3-ol bileşikleri değişik metotlar kullanılarak hazırlanmıştır (Reese ve ark., 1996; Olearly ve ark., 1996; Deming ve ark., 1996; Higgins, 1987-1988; Gaertner, 1966).

1-Alkil-3-hidroksi azetidinlerin metilakrilat veya metilmetakrilat ile etkileşmeleri sonucunda 1-alkil-3-azetidinil akrilat ve metakrilat bileşikleri ester değişim reaksiyonları üzerinden sentezlenirler. Bu metod metakrilatlar için yüksek verimli (% 82-85) iken akrilatlar için (% 10-15) daha düşük verimlidir (Okutani ve ark., 1974; Bogaert ve ark., 1981).

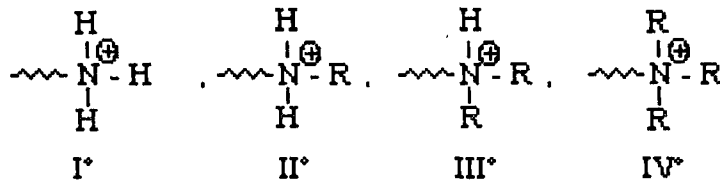
1.9. Polielektrolitler

Suda çözünen polimerler genellikle polielektrolit özelliği taşırlar. Polielektrolitler; anyonik, katyonik ve yüksüz olmak üzere 3 grupta toplanırlar.

Katyonik polielektrolitler : Yapılarında (+) yüklü grup bulunduran polimerlerdir. Bunlar;

1. Amonyum katyonik polielektrolitler
2. Sulfonyum katyonik polielektrolitler
3. Fosfonyum katyonik polielektrolitler

Amonyum katyonik polielektrolitler protonlanmış I°, II°, III° aminler ve kuvaterner amonyum polimerleridir.



1.10. Kuvaterner Tuzları Üzerinde Yapılan Çalışmalar

Kuvaterner amonyum tuzları biyolojik aktif madde özelliğine sahip bileşiklerdir (Rahn and Eseltine, 1947; Hazzıza - Laskar ve ark., 1993). Aynı şekilde metakrilik kuvaterner amonyum monomer ve polimerleri de biyolojik aktif madde özelliğine sahiptirler (Domagk, 1935; Moszner ve ark., 1991) ve elektrik iletkenliği gösterirler (Satah ve ark., 1987-1988; Khakhlov and Kramarenko, 1996; McCormick and Salazar, 1993; Miura ve ark., 1996; Kawaguchi ve ark., 1998). Bunun yanında; şampuan, deterjan ve kozmetik madde üretiminde, mordant ve faz değiştirici madde hazırlanmasında, optik lens ve likid kristal madde sentezinde, çürümeyi önleyici madde ve boya yapımında olmak üzere değişik kullanım alanları vardır (Diehl, 1987; Potin ve ark., 1982; Mandrillon ve ark., 1984; Abid and Sherrington, 1993; Klaubner, 1999).

1.11. Tersiyer Aminlerin Kuvaternerizasyonu

Tersiyer aminler eşit veya aşırı mol oranlarında kuvaternerleştirici maddeler ile toplam reaktantların 2 katı hacminde nitrometan, asetonitril veya alkol çözücülerinde reaksiyona girerek kuvaterner tuzlarına dönüşürler. Reaksiyon oda şartlarında 1 saatte veya 30 dakika su banyosunda ısıtılarak yapılır. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan madde kuru etil alkolde kristallendirilir. Kuvaternerleştirici madde olarak değişik

alkil halojenürler veya metil tolüen sülfat kullanılır. Kuvaternerizasyon verimi gravimetrik yöntemle belirlendi.

Tersiyer amin grubu içeren akrilik ve metakrilik monomerleri ile homopolimerleri ve değişik monomerlerle kopolimerlerinin kuvaterner ve amonyum tuzları sentezlenmiştir. Sterik ve elektrostatik etkilerden dolayı polimerlerin quaternerizasyonu genellikle zordur. Bu da alkil gruplarının büyük olmasından kaynaklanmaktadır (Arends, 1963; Nagai ve ark., 1985).

1.12. Aktivite Ölçümleri

Tuzlar suda çözünerek iyonlaşırlar. Bir tuzun sulu çözeltisinde bulunan iyonların iyon aktiviteleri iyon seçici elektrodları kullanılarak kalibrasyon metoduyla ölçülürler (Woodson and Liebhafsky, 1969; Paletta, 1969; Pungar, 1967; Miura ve ark., 1996; Kawaguchi ve ark., 1998).

Bu yöntemde KCl, KBr, KI (Na tuzları da kullanılabilir)'ün farklı derişimlerde sulu çözeltileri hazırlanır. Hangi iyonun iyon aktivitesi ölçülecek ise o iyonun iyon seçici elektrodu kullanılır ve aynı iyonu içeren tuzunun sulu çözeltileri kullanılır. Aynı tuzun su çözeltisi içerisine iyon seçici elektrod ve referans elektrod daldırılarak iyon seçici elektrodun elektriksel potansiyelleri iyon aktivitesinin logaritmik fonksiyonu olarak ölçülür. Bu oran Nernst Denklemi ile aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$E_m = E^0 \pm \frac{RT}{zF} \ln A_x$$

Burada;

E_m : Referans elektroda karşı ölçülen potansiyel değeri

R : Genel gaz sabiti

T : Mutlak sıcaklık

z : İyon yükü

F : Faraday sabiti

E^0 : Kullanılan elektrodun karakteristik sabiti

A_x : Seçici iyonun aktivitesi

Bu denklem basitleştirilirse;

$$E_m = E^0 \pm S \log A_x$$

Burada S kalibrasyon eğimi olup her elektrod için değişiktir. A_x ise ölçümü yapılan çözeltideki iyon aktivitesi'dir.

Ölçüm yapmak için ilk önce iyon seçici elektrod 0.01 M tuzun sulu çözeltisinde yaklaşık 12 saat bekletilerek stabil olması sağlanır. Daha sonra referans elektrod (Double Junction türü) 0.1 M KNO_3 çözeltisine daldırılır. Her ikisi de iyon analiser veya pH metre ya da milivoltmetre cihazlarına bağlanarak sabit ölçüm okunana kadar bekletilir.

Sabit potansiyel (mV) değeri okunduktan sonra iyon seçici elektrod ve referans elektrod 25°C 'de ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılan 10^{-1} M aynı tuzun sulu çözeltisine daldırılarak pH veya milivolt metre ya da iyon analiser cihazına bağlanarak potansiyel değeri okur. Daha sonra sırası ile 10^{-2} M, 10^{-3} M ve 10^{-4} M aynı tuzun sulu çözeltilerine daldırılarak potansiyel değerleri okunur. Bu okunan mV değerlerine karşı derişimler grafiğe alınır.

Amino grubu içeren monomer ve polimerler kuvaternerleştirici maddeler ile değişik mol oranlarında kısmi kuvaterner tuzlarına dönüştürülerek iyon seçici elektrotlar yardımı ile değişik çözücüler içerisinde aynı iyon aktiviteleri ölçülmüştür (Satoh ve ark., 1987-88; Miura ve ark., 1996; Kawaguchi ve ark., 1998).



2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli hacimlerde dört ağızlı rodajlı reaksiyon balonları, geri soğutucu, ayırma hunisi, termometre, mezür, huni, erlen, beher, büret, deney tüpü, baget, pipet.
- Polimerizasyon için tank, termostat, dilatometrik polimerizasyon tüpleri, argon gazı
- ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarının alınması için GEMİNI VARIAN 200 MHz ^1H ve ^{13}C -NMR (Atatürk Üniv., Erzurum) ve JEOL 90 MHz, ^1H ve ^{13}C -NMR spektrometreleri (Fırat Üniv., Elazığ) kullanıldı.
- IR spektrumları için MATTSON 1000 FTIR (Fırat Üniversitesi, Elazığ).
- Element analizi Cihazı (TÜBİTAK - Gebze)
- Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları için SHIMADZU marka DSC 50 (Fırat Üniversitesi, Elazığ).
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka DSC 50 (Fırat Üniversitesi, Elazığ)
- Polimerlerin molekül ağırlığı için GPC (Jel Permeation Chromatography) Waters 510 HPLC Pump (TÜBİTAK-Gebze).
- Degradasyon ürünlerini belirlemek için MD 800 GC-MS bileşik sistem (TÜBİTAK - Gebze).
- Kurutma işlemi için Elektro-Mag M 50 model Etüv.
- Karıştırma için (Jubbo ET 401) marka manyetik karıştırıcı
- Monomerlerin ve çözücülerin saflaştırılması için vakum destilasyon cihazı.
- Soğutucu olarak Jubbo FT 401 model kriyostat.
- Yoğunluk tayini için piknometreler
- Çözücülerin dielektrik sabitlerini ölçmek için HP 419 2A LF 100 KH₂ Impedance Analyser (İstanbul Teknik Üniv. Fizik Bölümü).
- 3040 Ion Analyser
- Halojenür iyon seçici elektrotlar (Double Junction Referans Electrode).
- İletkenlik ölçümleri için WTW marka LF 330 kondüktometre (Fırat Üniv. Çevre Müh. Böl.)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Saflaştırılması

Mutlak Dietileter ve kuru n-Hekzan : CaCl_2 üzerinde kurutuldu. İçerisine metalik sodyum atıldı, adi destilasyonla sodyum üzerinden damıtıldı.

Asetonitril : Kuru CaCl_2 üzerinde bir gece kurutma işlemine tabi tutuldu. P_2O_5 ile geri soğutucu altında kaynatıldı ve adi destilasyonla P_2O_5 üzerinden damıtıldı. İçerisine CaCO_3 atılarak bekletildi.

Metil iyodür : Quaterner tuzu eldesinde kullanıldı.

HCl : Merck % 37'lik amonyum tuzu eldesinde kullanıldı.

1-Bromundekan : Quaterner tuzu eldesinde kullanıldı.

Metakriloloiklorür : Monomer sentezinde kullanıldı (Aldrich % 90, Fluka % 97).

Sikloheksilamin : Aminoklorhidrin hazırlanmasında kullanıldı.

Epiklorhidrin (ECH) : Aminoklorhidrin hazırlanmasında kullanıldı.

NaOH : Nötrleşme işlemlerinde kullanıldı.

Hidrokinon : Monomer sentezinde polimerleşmeyi önleyici olarak kullanıldı.

Benzil Bromür : Quaterner tuzu eldesinde kullanıldı (Merck).

KI, KCl, KBr, NaNO_3 : Standart çözelti hazırlanmasında kullanıldı.

Kullanılan Çözücüler : Eter, 1,4-dioksan, tetrahidrofuran (THF), dimetil sülfoksit (DMS), n-heptan, etil asetat, metanol.

Metalik Sodyum : Alkolat eldesinde kullanıldı.

AIBN : Başlatıcı olarak kullanıldı. Kloroformda çözülerek alkolde çöktürülüp oda sıcaklığında kurutuldu.

İnert Gaz : Argon gazı kullanıldı.

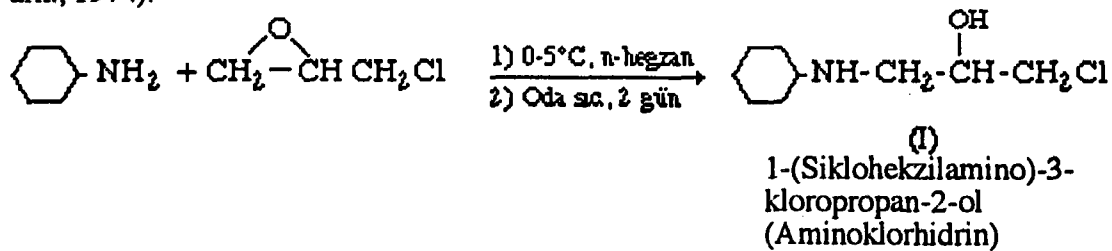
Sıvı Azot : Vakumlu damıtmada uçucu gazları tutmak için sıvı azot tuzağı olarak kullanıldı.

Kurutucular : Susuz MgSO_4 , susuz CaCl_2 , P_2O_5 , CaCO_3 ve metalik sodyum kimyasal maddeleri kullanıldı.

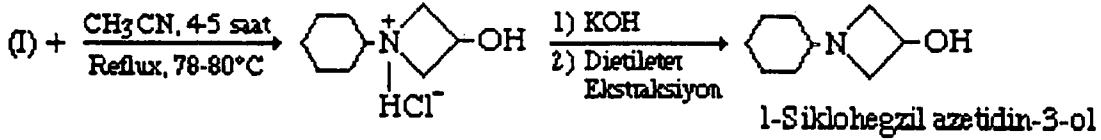
2.3. Monomer Sentezi

2.3.1. 1-Sikloheksil Azetidin-3-ol'ün hazırlanması

1000 ml'lik bir reaksiyon balonuna 300 ml kuru n-hekzan çözücüsü ile 0.5 mol sikloheksilamin bırakıldı. Üzerine damlatma hunisi yardımı ile 50 ml kuru n-hekzan'da çözülmüş 0.5 mol epiklorhidrin $0-5^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süre ile damla damla damlatıldı. Reaksiyon, oda sıcaklığında karıştırılarak 2 günde tamamlandı. Çözücü oda sıcaklığında evaporatörde vakum altında uzaklaştırıldı. Aminoklorhidrin bileşiği elde edildi (Okutani ve ark., 1974).

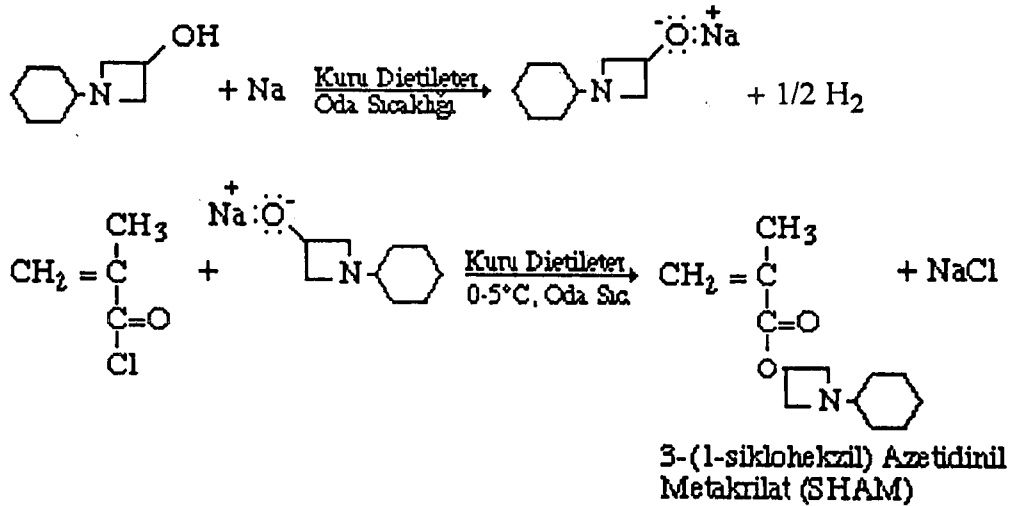


Aminoklorhidrin 350 ml kuru asetonitrilde çözüldü ve 5 saat süre ile geri soğutucu altında ısıtıldı. Asetonitril evaporatörde uzaklaştırıldı ve dietileter ile yıkandı. Azetidinolün HCl tuzu metanol / dietileter ortamında kristallendirildi. Kristallerin erime noktası 159-160°C olarak bulundu. Azetidinolün HCl tuzu NaOH ile nötürleştirildi. Eter fazına alınarak MgSO₄ ile kurutuldu. Bir gece bekletildikten sonra süzülerek eter uzaklaştırıldı. Serbest azetidinol bileşiği elde edildi . Verim % 75, Erime Noktası 79-80°C olarak bulundu.



2.3.2. 3-(1-siklohegzil) Azetidinil Metakrilat sentezi

500 ml'lik bir reaksiyon balonuna aşırı (200 ml) kuru dietileter çözücüsü ile 0.1 mol (15.5 gr) azetidinol bırakıldı. İçerisine küçük parçacıklar haline getirilmiş 0.1 mol (2.3 gr) metalik sodyum oda sıcaklığında karıştırılarak belirli aralıklarla verildi. Ortamda metalik sodyumun çözünmesi kaybolana kadar veya IR spektroskopisinde OH piki kayboluncaya kadar reaksiyon devam ettirildi. Ortamı seyreltmek için tekrar 100 ml kuru dietileter ilave edildi. Karışım soğutuldu, biraz hidrokinon atıldı. Kuru dietileter içerisinde çözülmüş 0.1 mol metakriloilchlorür (Aldrich molce % 10 fazla) damlatma hunisi yardımı ile 0-5°C'de 1 saatte damla damla verildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 8 saatte tamamlandı, karışım süzüldü. Katı kısım birkaç kez dietileter ile yıkandı. Eterli kısma MgSO₄ atılıp kurutuldu. Süzülüp dietileter evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon ürünü vakumda 1 mmHg'da destillendi ve monomer 131-133°C'de saf olarak elde edildi (Verim : % 90, d₂₀²⁰ = 1.03889 g/cm³; n_D²⁰ = 1.47975).

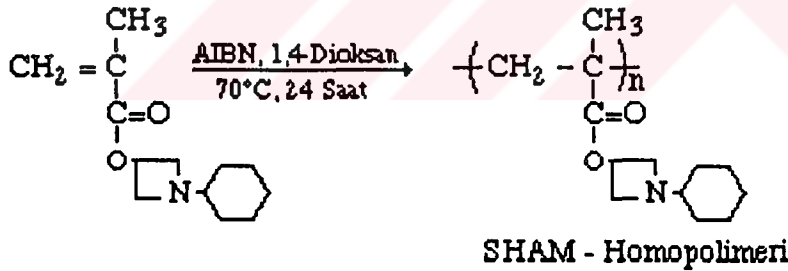


Monomerin teorik ve deneysel bulunan elementel analiz değerleri; C : 69.96, H : 9.42, N : 6.28 (Teorik); C : 69.52, H : 9.81, N : 6.10 (deneysel) olarak bulundu. Monomerin ince tabaka kromatografisi n-hekzan / etil asetat (2 / 1) çözücü sistemi olarak belirlendi. Monomer, IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemleriyle karakterize edildi.

2.4. Polimer Sentezi

2.4.1. Homopolimer sentezi

10 gr SHAM monomeri dilatometrik bir deney tüpüne alındı. Üzerine 0.0367 gr (monomere göre molce % 0.5) 2,2-azobisisobüronitril (AIBN) başlatıcısı ve 40 ml 1,4-dioksan çözücüsü eklendi ve argon gazı geçirilerek ağzı alevle kapatıldı. Polimerleşme 70°C ile ayarlı bir termostatta 24 saat sürede gerçekleştirildi. Polimerizasyon tüpünün ağzı kesildikten sonra çok viskoz olan karışıma akıcılık sağlamak için üzerine biraz 1,4-dioksan çözücüsü tekrar ilave edildi. Bu karışımın 5 katı kadar n-hekzan içine karıştırılarak damla damla ilave edilerek polimer çöktürüldü. Çöktürülen polimer süzülerek karışımdan alındı. Polimer çöktürücü ile birkaç kez yıkandı ve oda sıcaklığında vakumlu etüvde kurutulduktan sonra tekrar 1,4-dioksanda çözülüp n-hekzanda çöktürüldü. Polimer vakumlu etüvde 35°C 'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Dönüşüm % 70 olarak hesaplandı.



Homopilemer IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemleriyle karakterize edildi:

2.4.2. Polimer verimi

Monomerdeki ($\text{C} = \text{C}$) çift bağ absorbands değerleri okunarak monomerin polimere dönüşümü değişik sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirildi. Dioksan çözücüsünde farklı derişimlerde standart monomer çözeltileri hazırlanıp oda sıcaklığında absorbandsları okundu. Absorbands değerlerine karşı ağırlıkça monomer yüzdesi grafiğe alınarak standart çalışma grafiği hazırlandı.

Bunun için; 0.5 gr monomer 3.5 gr dioksanda çözülerek ağırlıkça % 12.5'lik çözeltisi hazırlandı ve absoransı 0.70 olarak okundu. Bu çözeltiden 0.5'er gr 8 tane örnek alınarak değişik miktarlardaki dioksan ile (0.10, 0.33, 0.50, 0.75, 1.15, 2.00, 4.50 gr) seyreltilerek absoransları okundu.

1 nolu örnek için;

0.5 gr monomer çözeltisi üzerine 0.1 gr dioksan çözücüsü eklenerek ağırlıkça % 10.4'lük monomer çözeltisinin absoransı 0.65 olarak okundu..

$$\begin{array}{rcl} 4 \text{ gr Çözücüde} & 0.5 \text{ gr monomer varsa} & \\ 0.5 \text{ gr "} & X & \end{array}$$

$$X = 0.0625 \text{ gr monomer}$$

0.1 gr dioksan eklendiğinde oluşan çözeltideki monomerin ağırlıkça %'si için;

$$\begin{array}{rcl} 0.6 \text{ gr çözücü} & 0.0625 \text{ gr} & \\ 100 & X & \end{array}$$

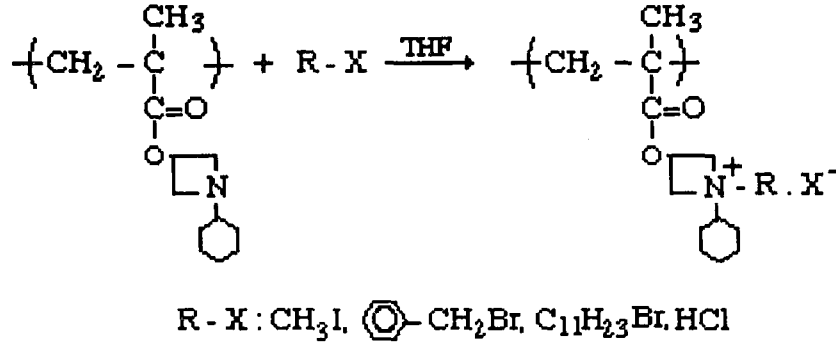
$$X = 10.4 \text{ (\% 10.4)}$$

Aynı işlemler diğer numuneler için de yapıldı.

0.5'er gr monomer 3 farklı dilatometrik deney tüplerine alındı. Herbirinin üzerine ayrı ayrı 0.00441 gr (monomere göre molce % 1.2) AIBN başlatıcısı ve 3.5 gr dioksan eklenip argon gazı geçirildikten sonra ağzı kapatılarak polimerizasyon 3 farklı sıcaklıkta (60, 70, 80°C) gerçekleştirildi. Değişik sürelerde dilatometrik deney tüpleri polimerizasyon tankından alınarak soğutuldu ve ağzı açılarak karışımdan damlalık ile numune alınıp absoransları okundu. Bu işlem absoransların çok değişmediği süreye kadar devam ettirildi. Zamanla polimerizasyon gerçekleştiğinden monomerdeki çift bağ absorans değerleri de değişecektir. Bu değişim standart monomer çözeltilerindeki değişim gibi olacaktır. Herbir absoransa karşılık gelen % ağırlıkça polimer dönüşüm değerleri standart çözeltilerdeki absorans - % ağırlıkça monomer grafiğinden bulundu.

2.5. Homopolimerin Kuvaternizasyonu

SHAM homopolimerindeki amino grubu değişik kuvaternerleştirici maddeler ile farklı şartlarda kuvaterner tuzlarına dönüştürüldü.



2.5.1. Metil iyodürle kuvaternizasyon

1'er gram (4.5 mmol mer) 5 tane homopolimer örneği 100 ml'lik reaksiyon balonuna alınarak 8'er ml THF'de çözüldü. Damlatma hunisi ile aşırı miktarda metil iyodür 0.8 ml (0.0128 mol) oda şartlarında damla damla bırakılarak magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyonlar 5 değişik sürelerde (180, 60, 30, 15, 5 dk) gerçekleştirildi. Herbir karışım n-hekzan'da çöktürüldü ve etil asetat ile yıkandı. Ürün DMS'de çözülüp etil asetatla tekrar çöktürüldü ve vakumlu etüvde 45°C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

Homopolimer birimindeki tersiyer amin grubuna bağlanan metil iyodür miktarları başlangıç polimer miktarı (m_0) ile kuvaterner tuzuna dönüştürüldükten sonraki miktarı (m_q) arasındaki farktan gravimetrik olarak belirlendi.

Homopolimerlerin mol sayısı = $1 / 223 = 0.00448$ mol

Homopolimerdeki azotun mol sayısı = 0.0048 mol'dür.

1 mol N 141.96 gr CH₃I

0.00448 mol X

X = 0.6365 gr CH₃I bağlanır.

Kuvaternizasyon verimi;

% Verim = $\frac{m_q - M_0}{0.6365} \times 100$ formülü ile hesaplandı.

180 dk için;

1.6277 gr kuvaterner tuzlu polimer alındı.

% Verim = $\frac{1.6277 - 1}{0.6365} \times 100 = 98 = \% 98$

Aynı işlemler diğer sürelerdeki örnekler için de yapılarak zamanla kuvaternizasyon dönüşümleri hesaplandı.

2.5.2. Benzil bromürle kuvaternizasyon

0.2 gr SHAM homopolimeri dilatometrik bir deney tüpüne alınarak 4 ml dioksanda çözüldü ve içerisine aşırı benzil bromür eklenerek reaksiyon oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak 5 saat süreyle gerçekleştirildi. Kuvaterner tuzlu polimer n-hekzanda çöktürüldü. Sabit tartıma gelinceye kadar vakumlu etüvde 45°C'de kurutuldu. 0.3395 gr kuvaterner tuzlu homopolimer alındı (Verim % 91). Kuvaterner tuzlu polimer IR ve ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemiyle karakterize edildi.

2.5.3. 1-bromundekanla kuvaternizasyon

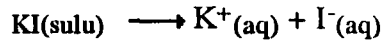
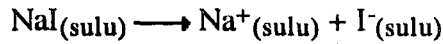
0.3 gr SHAM homopolimeri 50 ml'lik bir reaksiyon balonuna alınarak 8 ml dioksanda çözüldü. Aşırı $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Br}$ (1-bromundekan) ilave edilerek 70°C'de 72 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Kuvaterner tuzlu homopolimer etilasetatta çöktürüldü. Sabit tartıma gelinceye kadar vakumlu etüvde 45°C'de kurutuldu (Verim % 70).

2.5.4. Hidroklorür tuzunun hazırlanması

0.2'şer gr 4 tane homopolimer örneği dilatometrik deney tüplerine alınarak THF'da çözüldü. Değişik mol oranlarında (50, 40, 30, 20 molca %) HCl alınıp sulu çözeltileri halinde oda sıcaklığında etkileştirildi. Amonyum tuzlu homopolimer etilasetatta çöktürüldü.

2.5.5. İyodür aktivitesinin ölçülmesi

NaI ve KI tuzları sulu çözeltilerinde iyonlaşırlar.

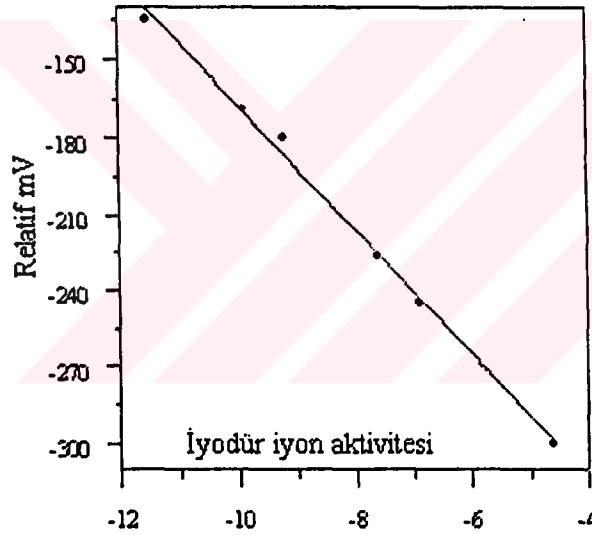


Standart olarak alınan KI'nın deiyonize su ile farklı derişimlerde çözeltileri hazırlandı. Aynı çözelti içerisine I^- iyon seçici elektrodu ve referans elektrod (Double Junction türü) daldırılarak her ikisi İon Analiser cihazına bağlandı ve 25°C'de elektriksel potansiyel değerleri okundu. Okunan değerler Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Farklı Derişimlerdeki KI Sulu Çözeltilerinin mV Değerleri

Derişim (mol/l)	Elektriksel Potansiyel (mV)
$1 \cdot 10^{-2}$	-300.2
$1 \cdot 10^{-3}$	-244.6
$5 \cdot 10^{-4}$	-226.4
$1 \cdot 10^{-4}$	-179.6
$5 \cdot 10^{-5}$	-168.9
$1 \cdot 10^{-5}$	-135.1

Bu çözeltilerdeki iyodür iyonları gerilimlere karşı iyodür iyon aktivitesinin logaritmik fonksiyonu olarak ölçüldü ve Tablo 2.1.'deki gerilimlere karşı I^- iyonlarının aktivitesi alınarak çalışma grafiği çizilir. Bu grafik Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. İyodür iyon aktivitesinin gerilim bağıllığı

Değişik sürelerde ve farklı oranlarda hazırlanan homopolimerin metil iyodürlü kuvaterner tuzlarının 10^{-2} M'lık çözeltisi DMS çözücüsü kullanılarak hazırlandı. Bu çözeltiden aynı derişimlerde birkaç örnek alınarak değişik hacimlerde DMS / su oranlarında seyreltilerek elektriksel potansiyelleri, pH'ları ile iletkenlikleri 25°C 'de Bölüm 1.12'de belirtildiği gibi ölçüldü. Herbir seyrelme oranı için okunan gerilimlere karşılık gelen I^- iyonu aktivitesi çalışma grafiğinden bulundu.

2.6. SHAM - MMA Kopolimerinin Sentezi ve Reaktiflik Oranlarının Bulunması

Metilmetakrilat (MMA) monomeri % 5'lik NaOH ile yıkandıktan sonra eter fazına alındı. İçerisine $MgSO_4$ atılarak kurutuldu. Karışım süzöldükten sonra eter evaporatörde uzaklaştırıldı. MMA indirgenmiş basınçta 65 mmHg'da 50°C'de damıtıldı. SHAM monomeri ile MMA monomerleri değişik miktarlarda alınarak farklı kopolimerler hazırlandı. Alınan monomerlerin miktarları Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Alınan SHAM ile MMA Monomerlerinin miktarları

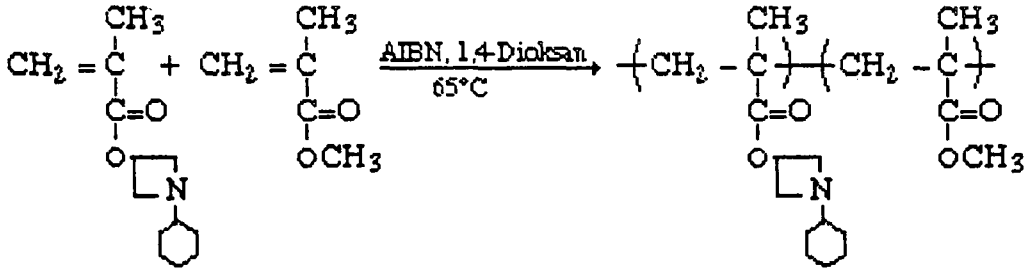
Numune No	SHAM % molce	MMA % molce	SHAM (gr)	MMA (gr)
1	15	85	0.5	1.27
2	25	75	1.5	2.02
3	40	60	2.0	1.35
4	55	45	2.0	0.73
5	70	30	2.0	0.38
6	85	15	2.0	0.16

10 gr SHAM monomeri 15 ml dioksanda çözüldü. Üzerine 0.0735 gr (monomere göre molca % 1 başlatıcı) AIBN başlatıcısı eklendi. Toplam hacmin bir katı kadar daha dioksan ilave edilerek karışımın % 20'lik olması sağlandı (1 gr monomer için 4 ml dioksan). Bu karışımdan Tablo 2.3.'de verilen SHAM monomer miktarları alınarak 6 değişik dilatometrik deney tüplerine bırakıldı.

Aynı şekilde 6.333 gr MMA monomeri 21.1 ml dioksanda çözüldü. 0.1038 gr AIBN başlatıcısı katıldı. Toplam hacmin bir katı kadar dioksan çözücüsü ilave edildi. Hazırlanan bu MMA monomer karışımından Tablo 2.3.'de verilen MMA monomer miktarları alınarak SHAM monomer karışımının konulduğu 6 ayrı dilatometrik deney tüplerine eklendi. Dilatometrik deney tüplerindeki karışımdan argon gazı geçirildi ve ağızları kapatıldı. Kopolimerizasyon 65°C'deki termostatta değişik sürelerde düşük dönüşümlerde gerçekleştirildi.

3 nolu komonomer karışımından 1 ml alındı ve dioksan ile değişik oranlarda seyreltilerek absorbands değerleri okundu. % 5 dönüşüme karşılık gelen absorbands değerleri okundu. Her bir dilatometrik deney tüpündeki karışımların absorbandsları okunarak düşük dönüşüme karşılık gelen absorbands değerine ulaşınca kopolimerizasyon

durduruldu ve hemen n-hekzanda çöktürüldü. Kopolimerler vakumlu etüvde 45°C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.



SHAM Birimleri MMA Birimleri

C, H, N ve O yüzdelerinden faydalanılarak kopolimer bileşimindeki SHAM ve MMA monomer birimlerinin oranları aşağıda gösterildiği gibi hesaplandı.

1 nolu için; element analiz sonuçları

% C	% H	% N	% O
59.38	8.40	1.77	30.45

Azotun atom-gr miktarı;

1 at.-gr azot	14 gr ise
X	1.77 gr

$$X = 0.1264 \text{ at.-gr}$$

1 mol SHAM	1 at.-gr N içeriyorsa
X	0.1264 at.-gr N

$$X = 0.1264 \text{ mol SHAM}$$

SHAM'ın gr miktarı : $0.1264 \times 223 = 28.187 \text{ gr}$

MMA'ın gr miktarı : $100 - 28.187 = 71.813 \text{ gr}$

MMA'ın mol sayısı : 0.718 mol

SHAM'ın molca % : $(0.1264 / 0.844) \times 100 = 14.98$

MMA molca % : $100 - 14.98 = 85.02$

Diğer kopolimerler için de benzer hesaplamalar yapıldı.

Başlangıç monomer bileşenlerini gösteren Tablo 2.3.'deki değerlerle kopolimer bileşiminden faydalanılarak Kelen - Tudos parametreleri hesaplandı.

M_1 : Başlangıç monomer karışımındaki SHAM mol sayısı

M_2 : Başlangıç monomer karışımındaki MMA mol sayısı

m_1 : Kopolimerdeki SHAM birimlerinin mol sayısı

m_2 : Kopolimerdeki MMA birimlerinin mol sayısı

olmak üzere 1. nolu kopolimer için örnek hesaplama aşağıdaki gibidir.

$$x = \frac{M_1}{M_2} = \frac{0.00224}{0.01269} = 0.1765$$

$$y = \frac{m_1}{m_2} = \frac{0.1264}{0.718} = 0.176$$

$$G = \frac{x(y - 1)}{y} = -0.826$$

$$F = \frac{x^2}{y} = \frac{(0.1765)^2}{0.718} = 0.177$$

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} = -0.397$$

$$\alpha = \sqrt{f_{\min} \times f_{\max}}$$

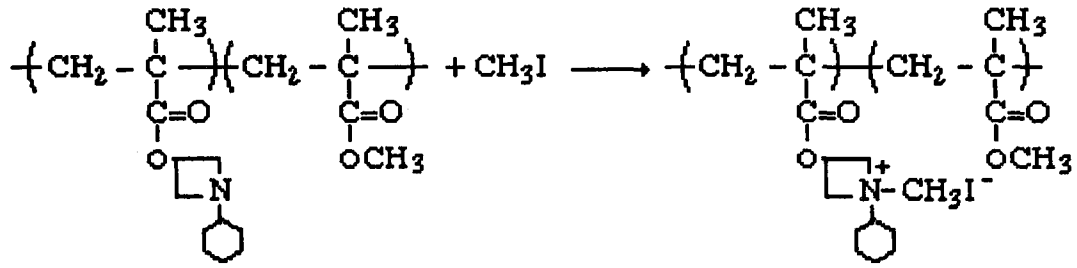
$$\epsilon = \frac{F}{\alpha + F} = 0.085$$

Diğer kopolimerler için de hesaplamalar yapılarak Kelen - Tüdös parametrelerinden η 'ya karşı ϵ grafiği çizildi. Bu grafik $\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \cdot \epsilon - \frac{r_2}{\alpha}$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrudan r_1 ve r_2 hesaplandı.

Kelen - Tüdös parametreleri hesaplanırken kullanılan G değerleri F değerlerine karşı grafiğe geçirilip bir doğru elde edildi. Bu doğru $G = F \cdot r_1 - r_2$ 'dir. Bu doğrunun eğim ve kaymasından r_1 ve r_2 Finemann - Ross (F - R) metoduyla hesaplandı.

2.7. Kopolimerin Kuvaternerizasyonu

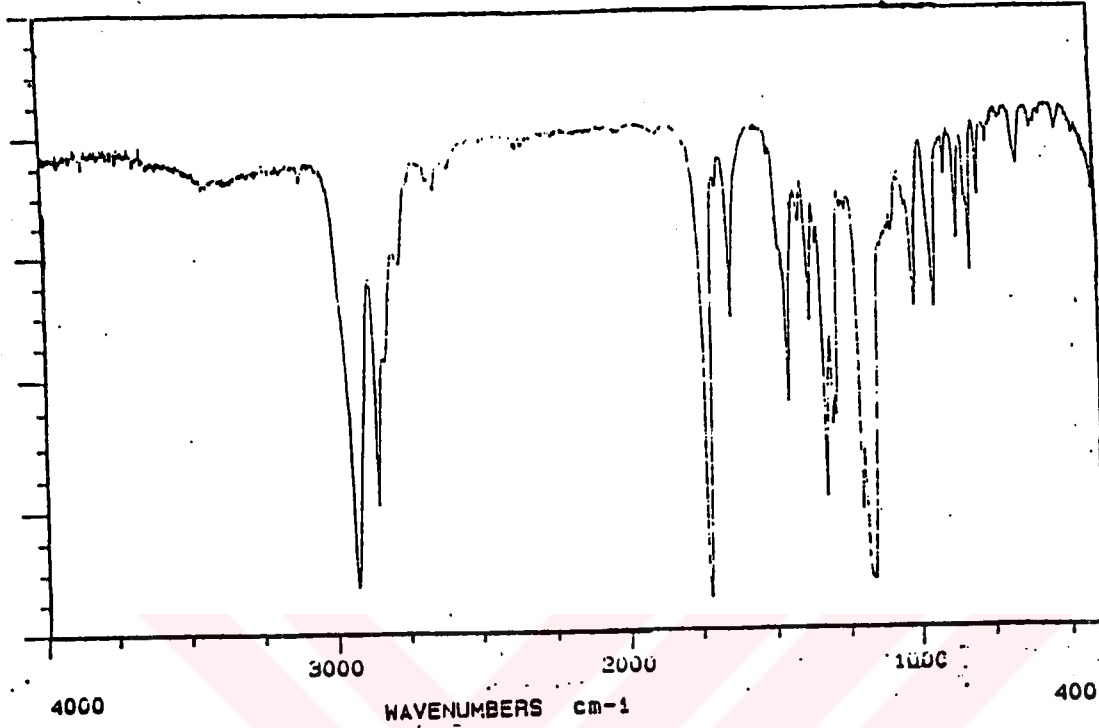
2 ve 3 nolu SHAM - MMA kopolimerinden 0.2 gr alınıp dilatometrik bir deney tüpünde 4 ml THF'da çözüldü. İçerisine aşırı metil iyodür ilave edilip oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak etkileştirildi. Etkileşim devam ettikçe ürün ortamda çökmeye başladı. Karışım tekrar n-hekzanda çöktürüldü. DMS'da tekrar çözülüp etilasetatta çöktürüldü. Vakumlu etüvde 45°C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.



Kopolimerin metil iyodürlü kuvaterner tuzunun 10^{-2} M'lık çözeltisi DMS çözücüsünde hazırlanıp iyodür iyon aktiviteleri, pH ve iletkenlik değişimleri ölçüldü.

3. SONUÇLAR

3.1. SHAM Monomerinin Karakterizasyonu



Şekil 3.1. SHAM'ın monomerinin IR spektrumu

Sentezlenen SHAM monomerinin IR spektrumunu Şekil 3.1.'de verilmiştir. IR spektrumunda görülen absorpsiyon pikleri şunlardır.

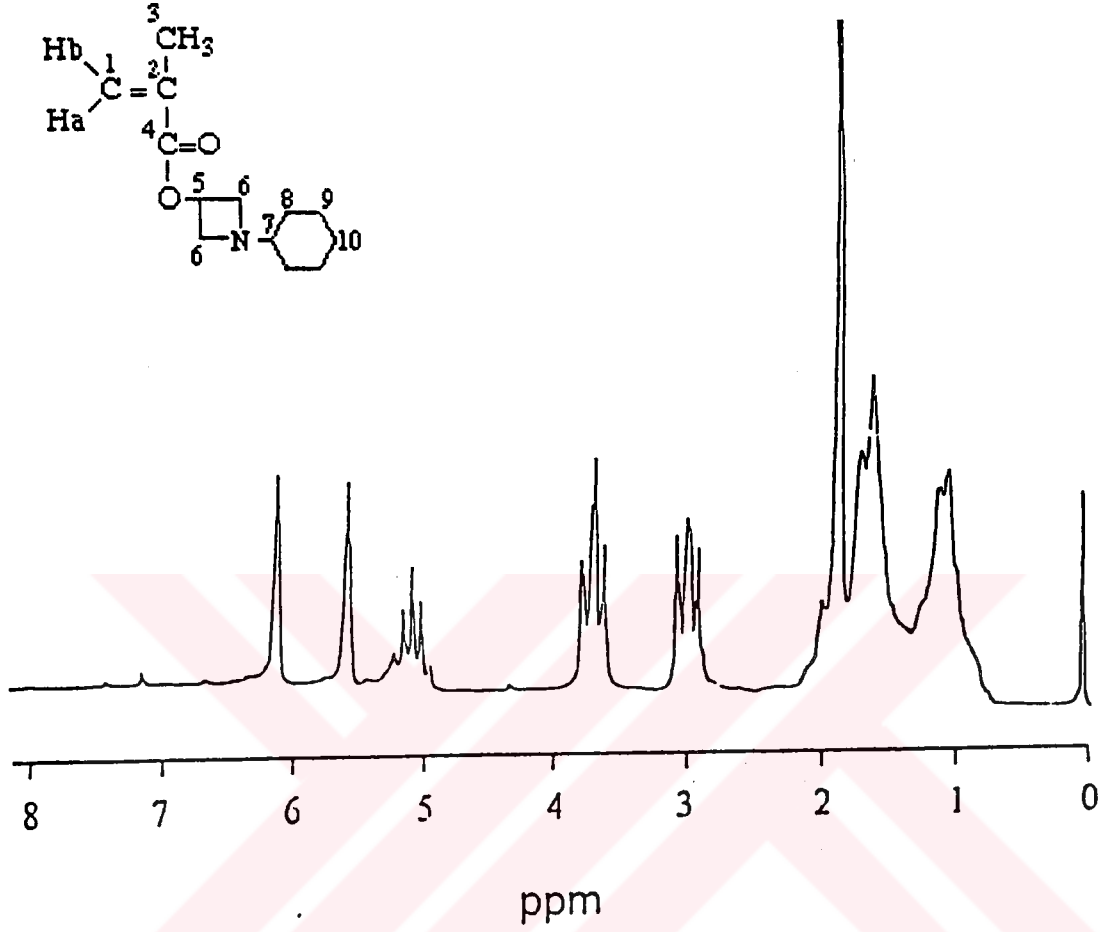
IR Spektrumu (NaCl Pencere)

γ (cm⁻¹)

Titreşim türü

2980-3010	Alken C - H gerilme titreşimi
2860-2890	Alifatik C - H gerilme titreşimi
2780	Alifatik C - H gerilme titreşimi (Sikloheksanlarda)
1725	Ester grubu C = O gerilme titreşimi
1635	C = C gerilme titreşimi
1450-1230	Alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi (CH ₂ için)
1165	C - O - C asimetrik gerilme titreşimi
1100	C - N gerilme titreşimi
1020-790	Alifatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi

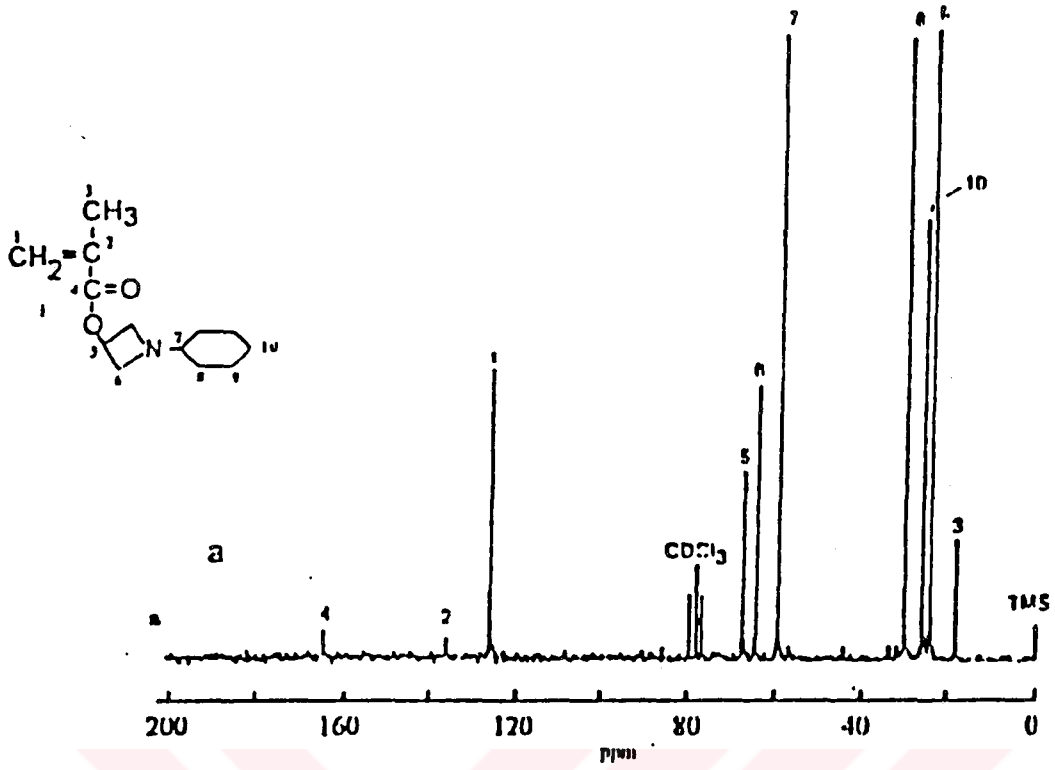
SHAM monomerinin ^1H -NMR (Şekil 3.2.) ve ^{13}C -NMR (Şekil 3.3.) spektrumları aşağıda verilmiştir. ^1H -NMR spektrumunda görülen protonların kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.2. SHAM monomerinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR değerlendirilmesi (Çözücü CDCl_3)

δ_{Ha} : 6.12	ppm	1H, olefinik cis proton (ester grubu ile)
δ_{Hb} : 5.56	ppm	1H, olefinik trans proton (ester grubu ile)
1.0 - 2.3	ppm	14H, siklohegzil ve metil
3.05	ppm	Azetidin halkasındaki CH_2 protonları
3.75	ppm	Azetidin halkasındaki CH_2 protonları
5.10	ppm	Azetidin halkasındaki CH protonları

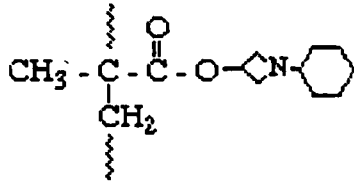


Şekil 3.3. SHAM monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu

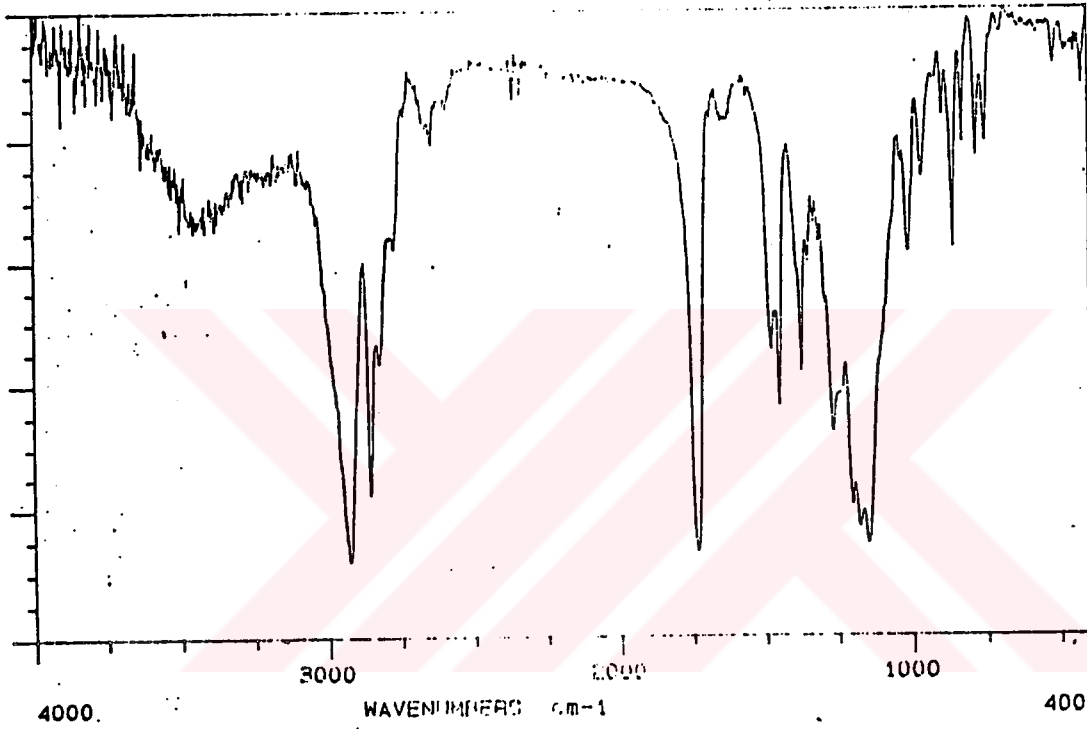
^{13}C -NMR değerlendirilmesi (Çözücü CDCl_3)

Karbon Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
1	124.9
2	136.0
3	17.5
4	166.1
5	66.3
6	63.6
7	58.5
8	29.2
9	23.8
10	25.5

3.2. SHAM Homopolimerinin Karakterizasyonu



Sentezlenen SHAM homopolimerinin IR spektrumunu Şekil 3.4.'de verilmiştir. IR spektrumunda görülen absorpsiyon pikleri şunlardır.



Şekil 3.4. SHAM homopolimerinin IR spektrumu

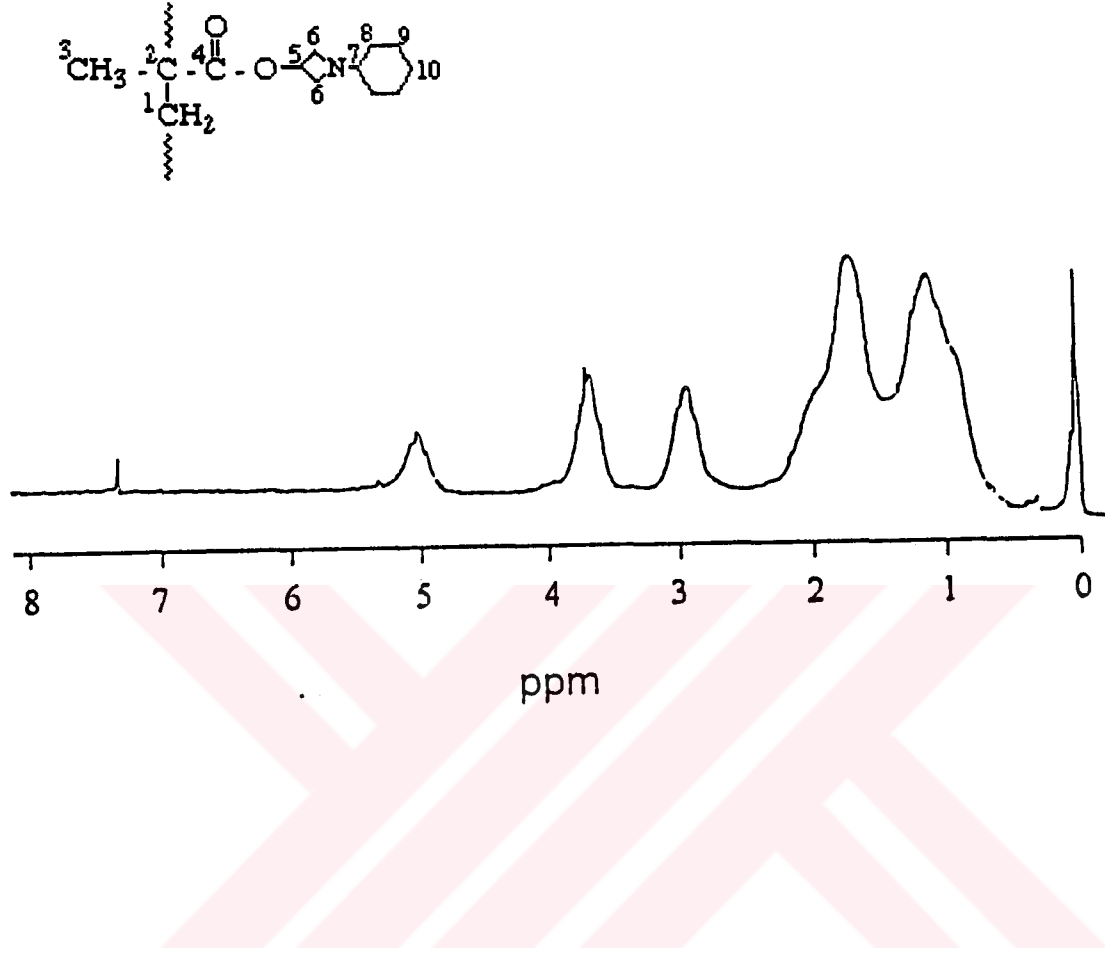
IR Spektrumu (NaCl Pencere)

γ (cm⁻¹)

Titreşim türü

2870-2950	Alifatik C - H gerilme titreşimi
2765	Alifatik C - H gerilme titreşimi (Sikloheksanlarda)
1735	Ester grubu C = O gerilme titreşimi
1490-1180	Alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi
1170	C - O - C asimetrik gerilme titreşimi
1130	C - N gerilme titreşimi
1080-970	Alifatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi

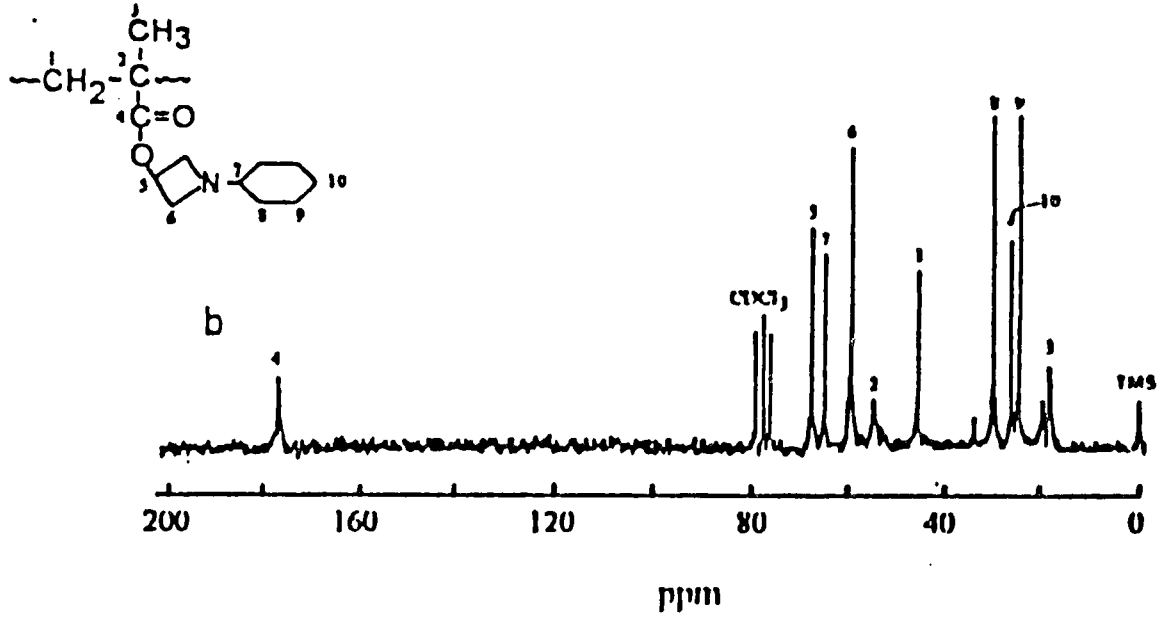
SHAM homopolimerinin ^1H -NMR (Şekil 3.5.) ve ^{13}C -NMR (Şekil 3.6.) spektrumları aşağıda verilmiştir. ^1H -NMR spektrumunda görülen piklerle ilgili değerlendirmeler şöyledir:



Şekil 3.5. SHAM homopolimerinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR değerlendirilmesi (Çözücü CDCl_3)

1.0 - 2.3	ppm	siklohegzil ve metil protonları
3.05	ppm	Azetidin halkasındaki CH_2 protonları
3.75	ppm	Azetidin halkasındaki CH_2 protonları
5.10	ppm	Azetidin halkasındaki CH protonları



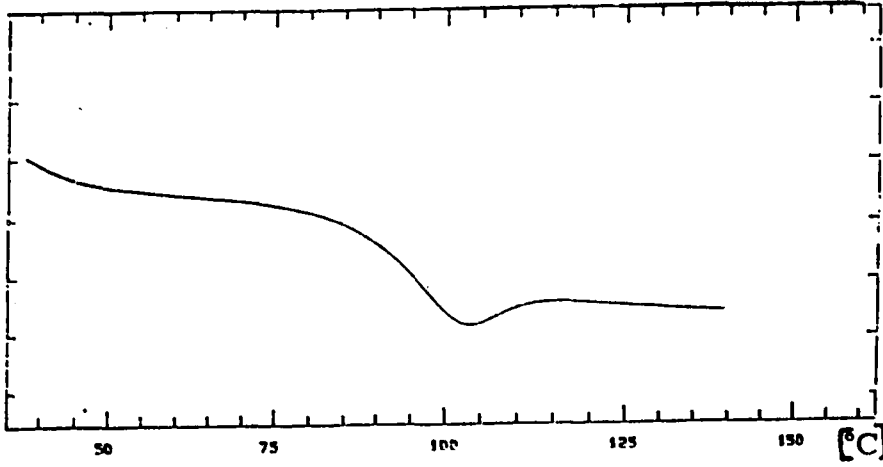
Şekil 3.6. SHAM homopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR değerlendirilmesi (Çözücü CDCl_3)

Karbon Numarası	Kimyasal Kayma (ppm)
1	45.06
2	54.40
3	17.80
4	177.00
5	66.60
6	58.80
7	64.18
8	30.00
9	24.27
10	26.10

3.3. Homopolimerin Camısı Geçiş Sıcaklığı (T_g)'nin Bulunması

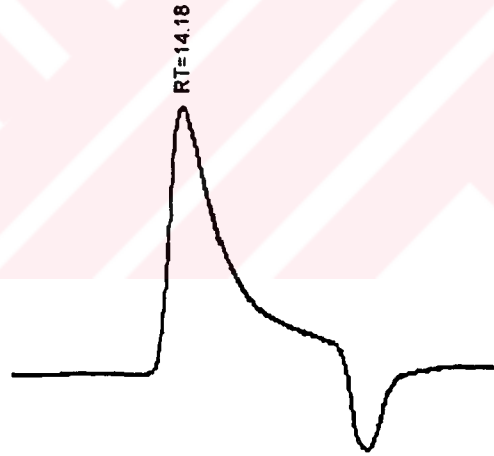
Homopolimerin camısı geçiş sıcaklığı DSC-50 aletinde $T_g = 93^\circ\text{C}$ olarak bulundu (Şekil 3.7.).



Şekil 3.7. SHAM homopolimerinin DSC eğrisi

3.4. SHAM Homopolimerinin Molekül Ağırlığının Belirlenmesi

SHAM homopolimerinin THF'daki GPC kromatogramı Şekil 3.8.'de verilmiştir. Molekül ağırlığı değerleri;



Şekil 3.8. SHAM homopolimerinin GPC kromatogramı

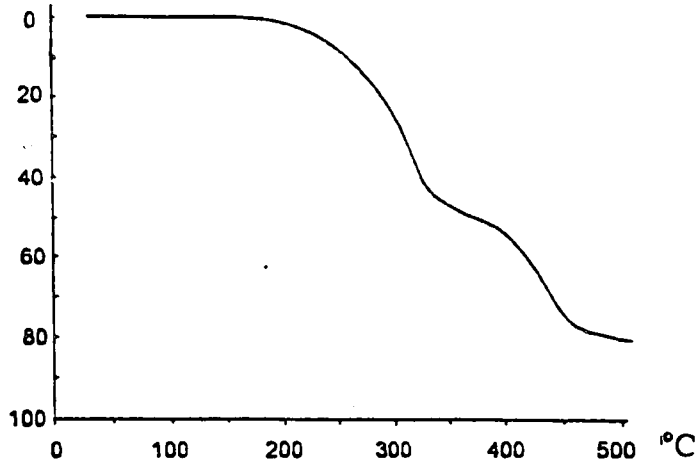
Sayıca ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_n$) = 12004

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_w$) = 16103

Heterojenlik indisi = $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{16103}{12004} = 1.34$

3.5. Homopolimerin Termogramı

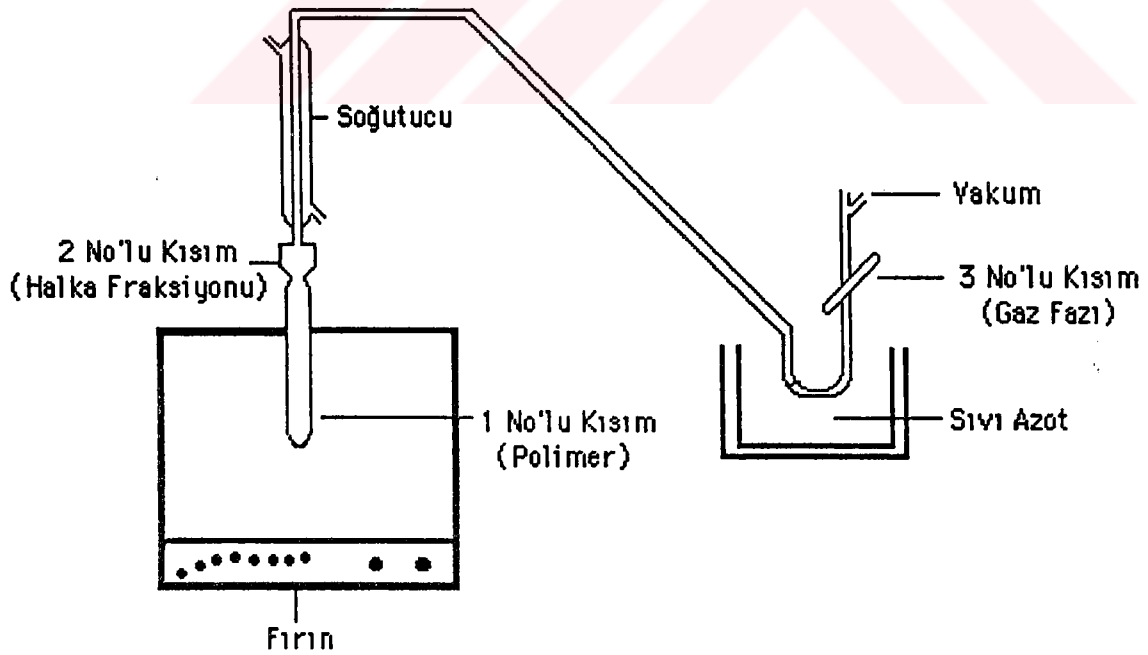
SHAM homopolimer ağırlık azalmasının sıcaklıkla değişimini gösteren termogram (TG) Şekil 3.9.'da verilmiştir.



Şekil 3.9. SHAM homopolimerinin TG eğrisi

3.6. Poli(SHAM)'ın Termal Degradasyonu

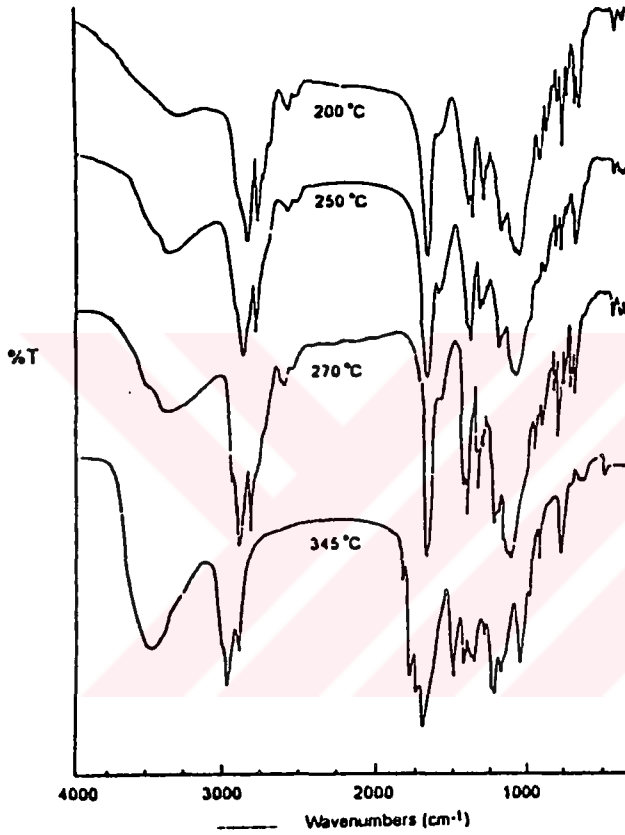
Poli (SHAM)'ın termal degradasyon işlemi için Şekil 3.10'daki düzenek kullanıldı. Bu düzende istenen sıcaklığa kadar ısıtılan polimerin parçalanmasından oluşan degradasyon ürünleri halka fonksiyonu (CRF, Cold Ring Fraction) ve sıvı azotta toplanan kısım olmak üzere iki temel fonksiyondur (CRF terimi polimer literatüründe McNeill tarafından kullanılmıştır).



Şekil 3.10. Degradasyon düzeneği

3.6.1. Poli(SHAM)'ın degradasyon süresince IR spektrumlarındaki değişiklikler

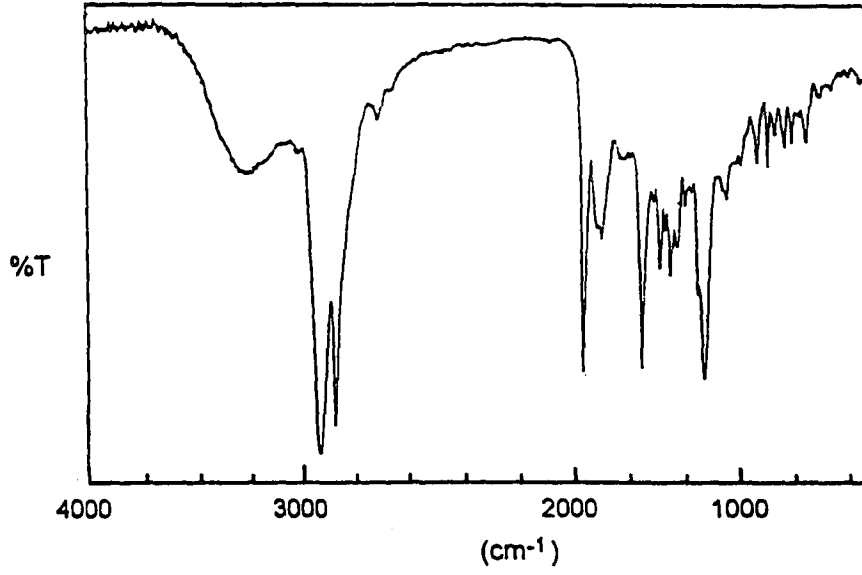
Poli(SHAM)'ın degradasyon süresince IR spektrumlarındaki değişiklikleri gözlemek amacıyla yaklaşık 10 mgr polimer THF'da çözüldü ve NaCl hücresi üzerinde ince film yapıp, 40°C'de 10 saat vakumlu etüvde kurutuldu. NaCl üzerinde hazırlanan bu film özel bir düzeneğe konularak azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızı ile 200, 250, 270, 310 ve 345°C'ye kadar ısıtılarak kısmi olarak degrade edildi ve herbir basamak için IR spektrumları alındı. Spektrumlar Şekil 3.11'de verilmiştir.



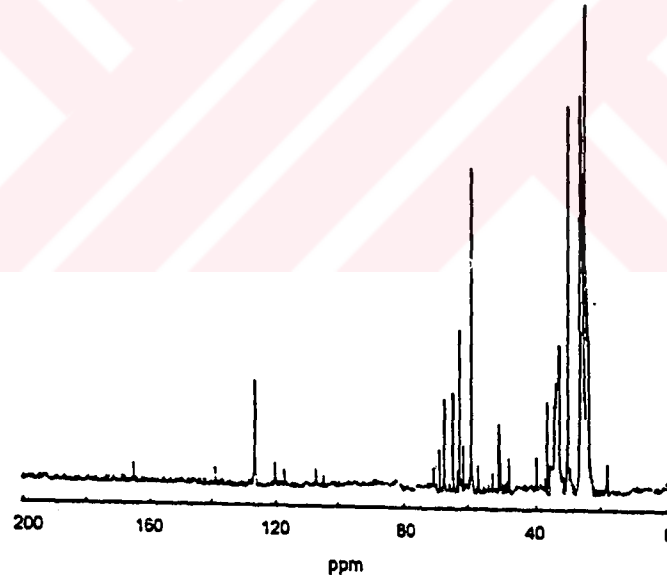
Şekil 3.11. Kısmi degrade edilen değişik sıcaklıklardaki Poli(SHAM)'ın IR spektrumları

3.6.2. Soğuk halka fraksiyonu analizi (CRF)

Polimer oda sıcaklığından 345°C'ye kadar ısıtıldı ve degradasyon sıcaklığında oluşan, oda sıcaklığında uçucu olmayan ürünler soğutularak degradasyon tüpünde soğuk halka fraksiyonu (CRF) olarak toplandı. CRF ürünü, IR, NMR ve GC-MS bileşik sistemiyle analiz edildi. CRF'nin IR spektrumu Şekil 3.12'de, ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.13'de verilmiştir. Oda sıcaklığındaki uçucu ürünler (uçucu fraksiyon) sıvı azot ortamında (-196°C) yoğunlaştırılarak toplandı. 345°C'den geriye kalan atık 500°C'ye kadar ısıtıldı. Uçucu fraksiyonlar IR spektroskopisi ile CRF ise (345°C'den 500°C'ye kadar) IR ve ¹³C-NMR spektroskopisi ile belirlendi.



Şekil 3.12. 345°C'ye kadar ısıtılan Poli(SHAM)'ın CRF'nın IR spektrumu

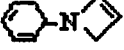


Şekil 3.13. 345°C'ye kadar ısıtılan Poli(SHAM)'ın CRF'nın ¹³C-NMR spektrumu

3.6.3. GC - MS ile degradasyon ürünlerinin analizi

Poli(SHAM) oda sıcaklığından 345°C'ye kadar ısıtılarak elde edilen sıvı ürünler (CRF) GC-MS bileşik sistemiyle analiz edildi. Bu fraksiyondaki degradasyon ürünleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Poli(SHAM)'ın 345°C'ye Kadar Degradasyonundan Elde edilen Sıvı Fraksiyonunun (CRF) Ürünleri

No	Ürünler	Piklerin m / e Değerleri
1	R - N = CH ₂	111(M ⁺), 93 (b.p.), 66, 39
2	R - NH ₂	99(M ⁺), 56 (b.p.), 43
3	R - N - CH ₃	113(M ⁺), 170 (b.p.)
4		133(M ⁺), 132 (M-1, b.p.), 117, 105
5	Bilinmiyor	149(M ⁺), 68, 67 (b.p.), 41
6	R - NH - CH = CH - CH ₃	139(M ⁺), 138 (M-1), 56 (b.p.), 55, 41
7	Bilinmiyor	173(M ⁺), 130 (b.p.), 82, 68, 55, 41
8	Bilinmiyor	
9		155(M ⁺), 112, 83, 82 (b.p.), 68, 55, 41
10	(CH ₃) ₂ CH - CONH - R	169(M ⁺), 88 (b.p.), 83, 71, 56, 43, 41
11	CH ₂ = C(CH ₃)CONH - R	167(M ⁺), 86 (b.p.), 69, 41
12	Bilinmiyor	175 (M ⁺), 160, 94, 93 (b.p.), 55, 41
13	CH ₂ =C(CH ₃)COCH ₂ CH ₂ -R	180 (M ⁺), 138, 124, 94, 64, 56 (b.p.), 55
14	CH ₂ =C(CH ₃)COCH(CH ₃)-R	180(M ⁺), 94, 82 (b.p.), 69, 55, 41
15	CH ₂ =C(CH ₃)CON(CH = CH ₂)-R	193(M ⁺), 150 (b.p.), 112, 55, 41
16	Monomer	223 (M ⁺), 155, 124, 112, 98 (b.p.), 83, 74, 58

R - :  b.p. : Temel pik

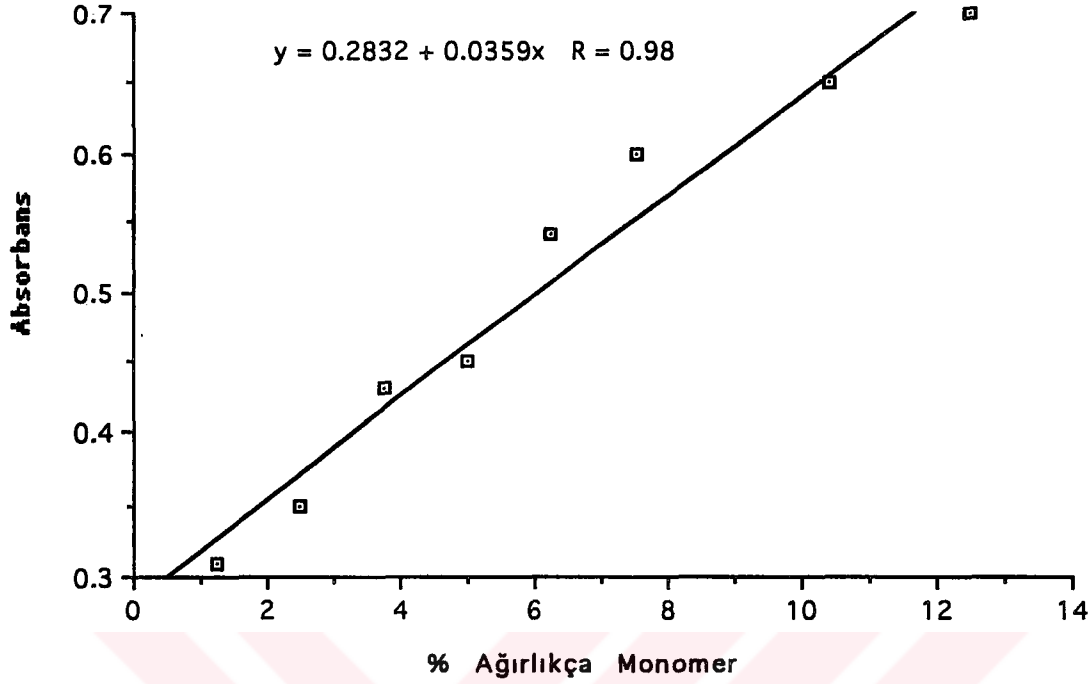
3.7. Monomerin Polimere Dönüşümü ve Aktivasyon Enerjisinin Tayini

Dioksan ile farklı hacimlerde seyreltilerek hazırlanan standartların absorbands % ağırlıkça monomer değerleri Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Değişik Çözeltilerdeki Absorbans - % Ağırlıkça Monomer Değerleri

Örnek No	Absorbans	% Ağırlıkça Monomer
0	0.70	12.50
1	0.65	10.40
2	0.60	7.50
3	0.54	6.25
4	0.45	5.00
5	0.43	3.78
6	0.35	2.50
7	0.31	1.25

Tablo 3.2.'deki absorbans değerlerine karşı % ağırlıkça monomer değerleri alınarak standart çalışma grafiği çizildi. Bu grafik Şekil 3.14.'de verilmiştir.



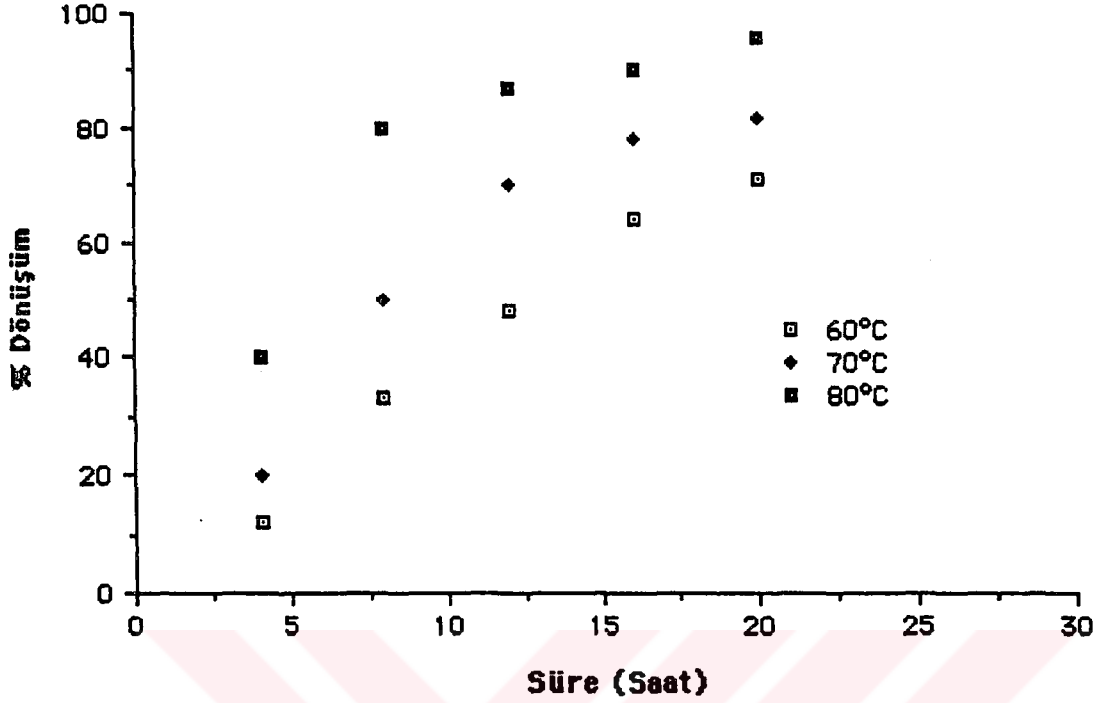
Şekil 3.14. Absorbans - % Ağırlıkça Monomer değişimi

Değişik sürelerde ve değişik sıcaklıklarda gerçekleştirilen polimerizasyondaki absorbans değerleri okunarak herbir absorbansa karşılık gelen % ağırlıkça polimer dönüşüm değerleri standart absorbans-% ağırlıkça monomer çalışma grafiğinden bulundu. Bu değerler Tablo 3.3.'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Farklı Sıcaklıktaki Polimerizasyonda Monomerin Polimere Dönüşüm Değerleri

Süre (Saat)	60°C'deki Ağırlıkça % Dönüşüm	70°C'deki Ağırlıkça % Dönüşüm	80°C'deki Ağırlıkça % Dönüşüm
4	12	20	40
8	33	50	80
12	48	70	87
16	64	78	90
20	71	82	96

3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen polimerizasyonda Tablo 3.3.'deki sıcaklığa karşı % ağırlıkça dönüşümler grafiği çizildi. Bu grafik Şekil 3.15.'de verilmiştir.



Şekil 3.15. 3 farklı sıcaklıktaki (60, 70, 80°C) polimerizasyonun zamanla % dönüşüm eğrisi

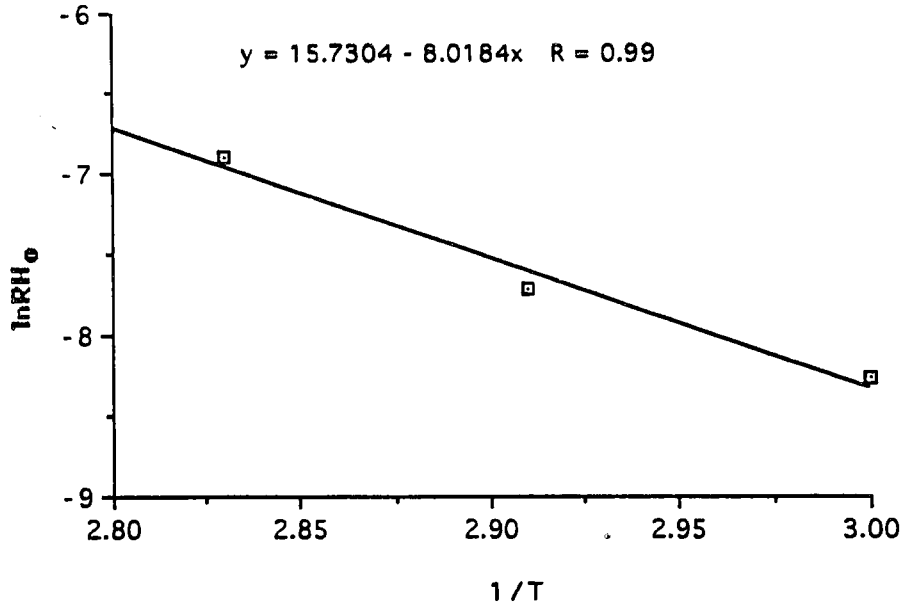
Bu grafiğin ilk 8 saatindeki dönüşümlerden (60, 70 ve 80°C için) reaksiyon hızları hesaplanarak $\ln RH_0$ değerleri $RH_0 = \Delta M / \Delta t \propto k = A.e^{-E_A/RT}$ formülünden bulundu.

	60°C	70°C	80°C
$\ln RH_0$	-8.27	-7.72	-6.90
$1/T \times 10^{-3}$	3.00	2.91	2.83

$\ln RH_0$ değerlerine karşı $1/T \times 10^{-3}$ değerleri grafiğe alınarak (Şekil 3.16.) bu grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi;

$$E_A = - \text{eğim} \times R = - (-8.0184 \times 8.314) = 66.6 \text{ kJ/mol}$$

olarak hesaplandı.

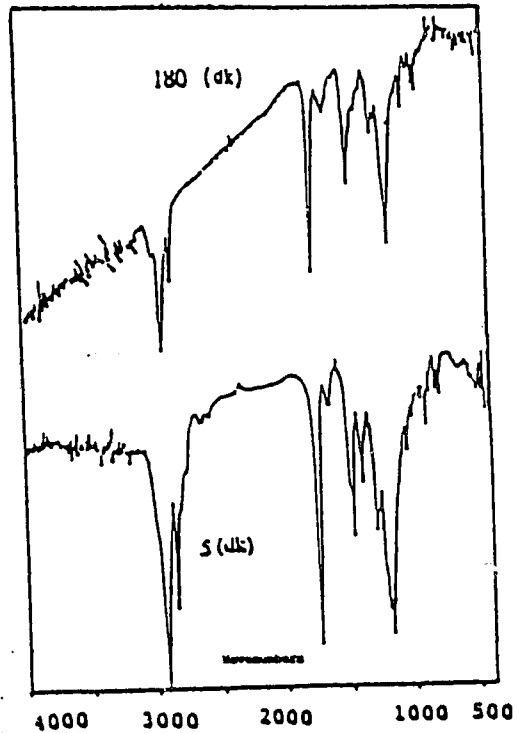


Şekil 3.16. 3 farklı sıcaklıktaki (60, 70, 80°C) polimerizasyonun $\ln RH_0$ - $1/T$ ile değişimi

3.8. Homopolimerin Değişik Kuvaterner Tuzlarının Karakterizasyonu

3.8.1. SHAM polimerinin metil iyodürlü kuvaterner tuzunun karakterizasyonu

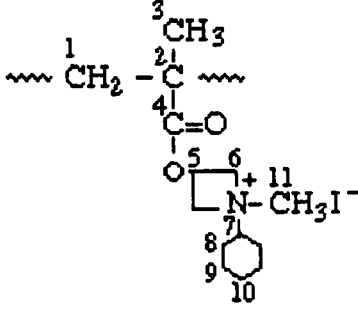
SHAM polimerinin metil iyodürlü kuvaterner tuzunun IR spektrumu Şekil 3.17.'de verilmiş olup önemli absorpsiyon pikleri şunlardır.



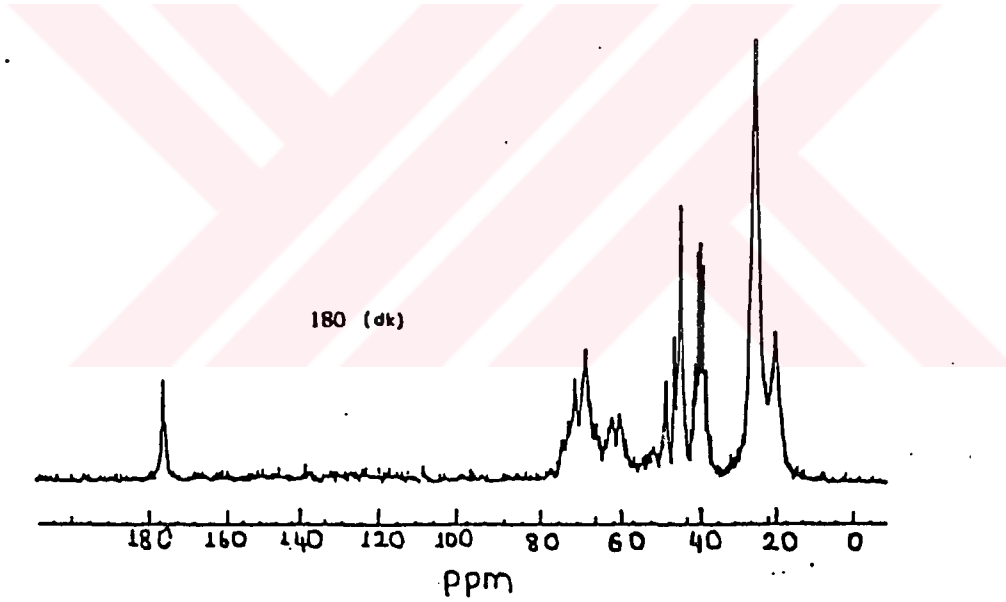
Şekil 3.17. SHAM homopolimerinin metil iyodürlü kuvaterner tuzunun IR spektrumu

2870 - 2980	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1735	cm ⁻¹	Ester grubu C = O gerilme titreşimi
1490	cm ⁻¹	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
1160	cm ⁻¹	C - O - C asimetrik gerilme titreşimi

Metil iyodürlü kuvaterner tuzun ¹³C-NMR spektrumu (Şekil 3.18)'nda görülen kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibidir.



Poli-3-(1-sikloheksil-1-metil) Azetidinyum metakrilat



Şekil 3.18. Poli-3-(1-sikloheksil-1-metil) Azetidinyum metakrilat'ın ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR değerlendirilmesi (Çözücü CDCl₃)

Karbon No	1	2	3	4	5	6	7	8,9,10	11
Kimyasal Kayma (ppm)	45.06	49.3	20.6	176.7	68.87	63.3	71.7	20.1-30.0 geniş pik	60.8

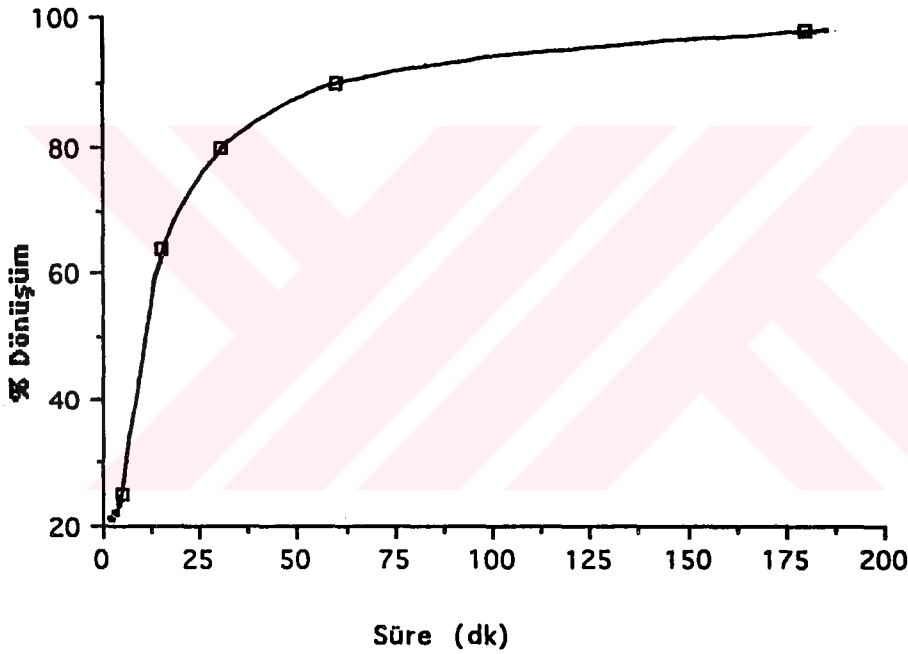
SHAM homopolimeri farklı sürelerde metil iyodür ile etkileştirilerek farklı oranlarda kuvaterner tuzlarına dönüştürüldü ve sonuçlar Tablo 3.4.'de verildiği gibidir.

Tablo 3.4. Değişik Sürelerdeki SHAM Homopolimerinin Metil İyodür İle Kuvaternerizasyon Dönüşümleri

Süre (dk)	Verim (% mol)	Verim (% Ağırlıkça)	MQ (gr)
180	96.8	98	1.6277
60	84.8	90	1.5614
30	71.0	80	1.5185
15	52.0	64	1.4085
5	16.9	25	1.1570

MQ : Metiliyodürlü kuvaterner tuzun gram miktarı

Tablo 3.4. zamanla kuvaterner tuzuna dönüşüm değerleri (% ağırlıkça) alınıp zaman-% dönüşüm grafiği çizildi. Bu grafik Şekil 3.19.'da verilmiştir.



Şekil 3.19. SHAM homopolimerinin metil iyodürlü kuvaterner tuzunun zamanla % dönüşüm değişimi

Değişik sürelerde hazırlanan SHAM homopolimerin metil iyodürlü kuvaterner tuzlarının DMS çözücüsü ile 5 ml 10^{-2} M'lık çözeltileri hazırlandı (başlangıç) ve bu çözeltilerden 1'er ml 5 tane örnek alınıp değişik hacimlerde DMS/su oranlarında seyreltilerek (değişim) iyon analizci ile elektriksel potansiyelleri ve pH'ları ve kondüktometre ile elektriksel iletkenlikleri ölçüldü. Derişimler mV-iyodür iyonu aktivitesi çalışma grafiğinden (Şekil 2.1.) bulundu. Bu ölçümlerle ilgili değerler aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

180 dk'lık örneğin başlangıç değerleri;

Elektriksel gerilimi : -235 mV

İletkenlik : 69.5 μ s

Derişim : 7.5×10^{-4} M (çalışma grafiğinden)

Tablo 3.5. 180 dk'lık Kuvaterner Tuzun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri

DMS (ml)	Su (ml)	Elektriksel Potansiyel (mV)	İletkenlik (μ s)	Derişim (M)
90	10	-184.6	17.00	0.95×10^{-4}
80	20	-191.6	18.00	0.12×10^{-4}
70	30	-200.4	19.10	1.83×10^{-4}
60	40	-202.0	20.50	1.95×10^{-4}
50	50	-205.2	21.00	2.23×10^{-4}

60 dk'lık örneğin başlangıç değerleri;

Elektriksel gerilimi : -173.2 mV

İletkenlik : 65.8 μ s

Derişim : 0.601×10^{-4} M

Tablo 3.6. 60 dk'lık Kuvaterner Tuzun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri

DMS (ml)	Su (ml)	Elektriksel Potansiyel (mV)	İletkenlik (μ s)	Derişim (M)
90	10	-174.4	18.3	0.03×10^{-4}
80	20	-198.6	18.6	1.7×10^{-4}
70	30	-203.4	20.7	2.07×10^{-4}
60	40	-207.3	23.8	2.43×10^{-4}
50	50	-211.1	31.6	2.8×10^{-4}

30 dk'lık örneğin başlangıç değerleri;

Elektriksel gerilimi : -177.8 mV

İletkenlik : 60.9 μ s

Derişim : 0.726×10^{-4} M (çalışma grafiğinden)

Tablo 3.7. 30 dk'lık Kuvaterner Tuzun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri

DMS (ml)	Su (ml)	Elektriksel Potansiyel (mV)	İletkenlik (μs)	Derişim (M)
90	10	-176.3	21.8	0.68×10^{-4}
80	20	-194.8	22.3	1.45×10^{-4}
70	30	-200.1	23.4	1.81×10^{-4}
60	40	-206.1	24.2	2.3×10^{-4}
50	50	-216.9	29.3	3.6×10^{-4}

15 dk'lık örneğin başlangıç değerleri;

Elektriksel gerilimi : -174.1 mV

İletkenlik : 56.4 μs

Derişim : 0.624×10^{-4} M (çalışma grafiğinden)

Tablo 3.8. 15 dk'lık Kuvaterner Tuzun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri

DMS (ml)	Su (ml)	Elektriksel Potansiyel (mV)	İletkenlik (μs)	Derişim (M)
90	10	-187.0	13.2	1.06×10^{-4}
80	20	-200.8	13.4	1.86×10^{-4}
70	30	-201.4	13.8	1.91×10^{-4}
60	40	-208.0	14.2	2.49×10^{-4}
50	50	-211.0	16.3	2.82×10^{-4}

5 dk'lık örneğin başlangıç değerleri;

Elektriksel gerilimi : -184.7 mV

İletkenlik : 49 μs

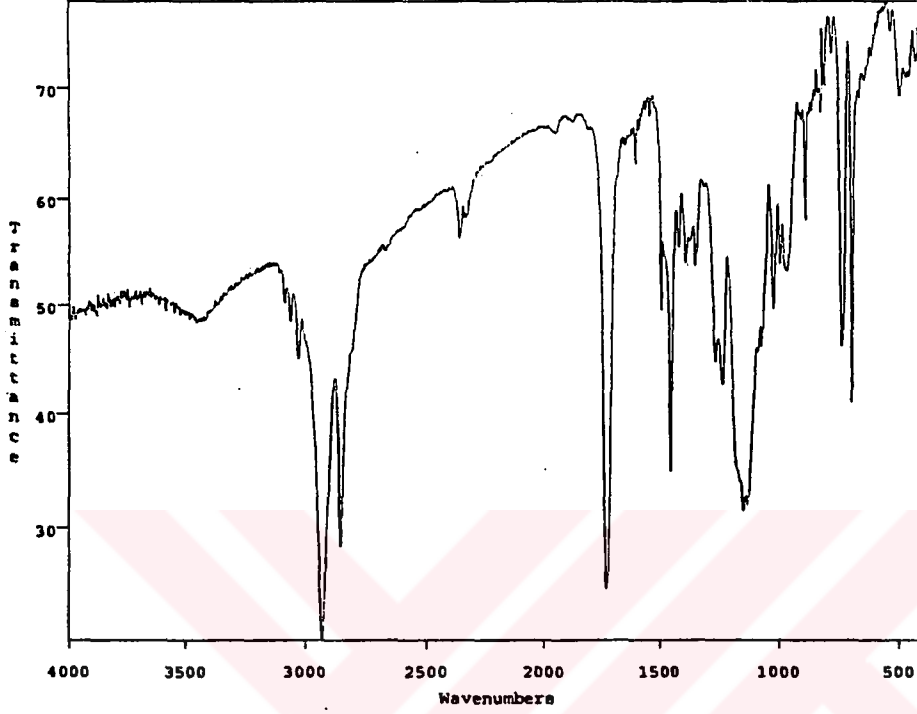
Derişim : 0.963×10^{-4} M (çalışma grafiğinden)

Tablo 3.9. 5 dk'lık Kuvaterner Tuzun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri

DMS (ml)	Su (ml)	Elektriksel Potansiyel (mV)	İletkenlik (μs)	Derişim (M)
90	10	-175.7	14.2	0.66×10^{-4}
80	20	-191.2	14.8	1.25×10^{-4}
70	30	-194.3	15.2	1.42×10^{-4}
60	40	-202.5	16.0	1.99×10^{-4}
50	50	-206.5	18.7	2.35×10^{-4}

3.8.2. SHAM polimerinin benzil bromürlü kuvaterner tuzunun karakterizasyonu

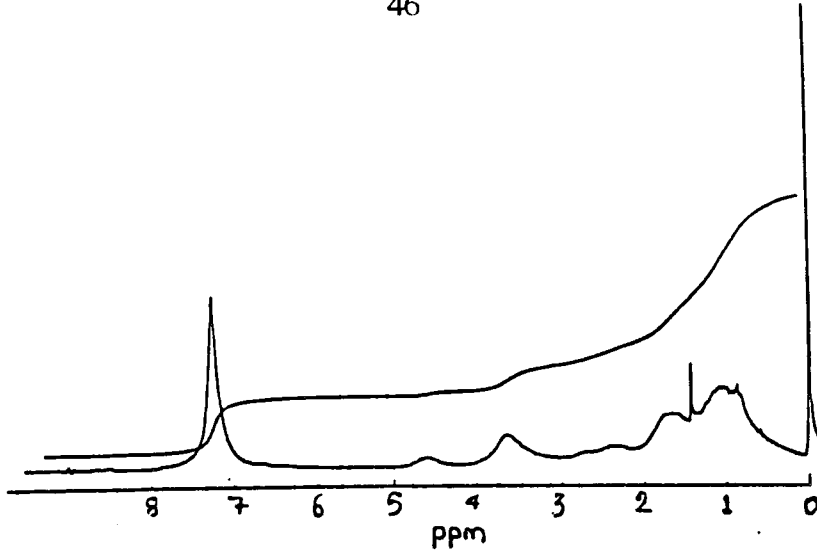
SHAM polimerinin benzil bromürlü kuvaterner tuzunun IR spektrumu Şekil 3.20.'de gösterilmiştir ve ilgili piklerin değerlendirilmeleri şöyledir:



Şekil 3.20. SHAM homopolimerinin benzil bromürlü kuvaterner tuzunun IR spektrumu

3000 - 3040	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2870 - 2980	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1735	cm ⁻¹	Ester grubu C = O gerilme titreşimi
1490	cm ⁻¹	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
1450 - 1500	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1100 - 1250	cm ⁻¹	C - O - C asimetrik gerilme titreşimi
700 - 750	cm ⁻¹	Monosübstiüe benzenin düzlem dışı eğilmesi

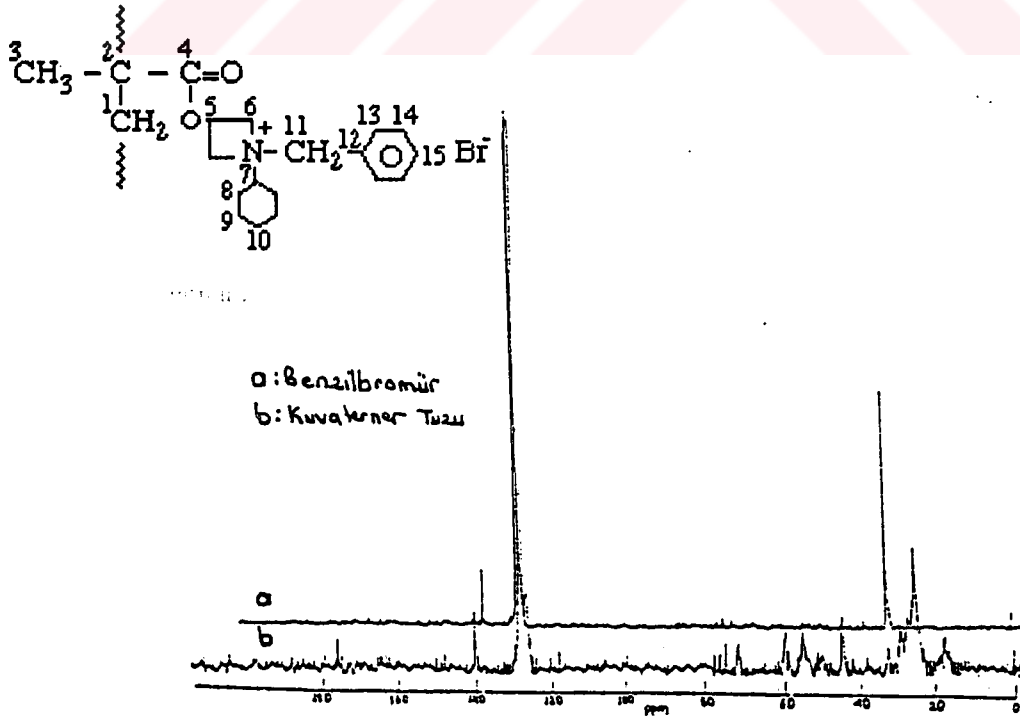
Benzil bromürlü kuvaterner tuzun ¹H-NMR spektrumunda görülen piklerin kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibidir (Şekil 3.21.).



Şekil 3.21. Poli-3-(1-sikloheksil-1-benzil) azetidinyum metakrilatın ^1H -NMR spektrumu

1.0 - 2.3 ppm	Sikloheksil ve metil protonları
2.94 ppm	Azetidin halkasındaki CH_2 protonları
3.71 ppm	$\text{N}^+ - \text{CH}_3$ protonları
3.75 ppm	Azetidin halkasındaki CH_2 protonları
4.98 ppm	Azetidin halkasındaki CH protonları
7.1 - 7.28 ppm	Aromatik halka protonları

Benzil bromürlü kuvaterner tuzunun ^{13}C -NMR spektrumunda görülen piklerin kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibidir (Şekil 3.22).

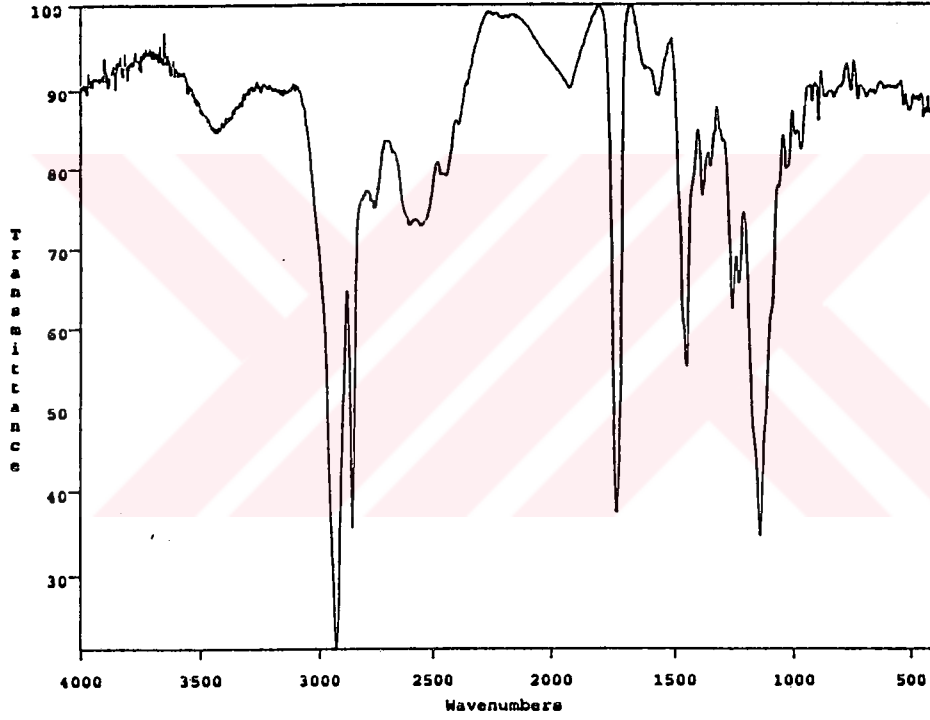


Şekil 3.22. Poli-3-(1-sikloheksil-1-benzil) azetidinyum metakrilatın ^{13}C -NMR spektrumu

Karbon No	1	2	3	4	5	6	7	8,9,10	11	12	13	14	15
Kimyasal Kayma (ppm)	44	50.6	16.2	74.7	68.7	54.2	71.3	20.1-32.0	59.1	139	125	128	126.8

3.8.3. SHAM polimerinin 1-bromundekan kuvaterner tuzunun karakterizasyonu

SHAM polimerinin 1-undekabromürlü kuvaterner tuzunun IR spektrumu Şekil 3.23.'de verilmiştir. IR spektrumunda görülen absorpsiyon piklerinin değerleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.23. SHAM homopolimerinin 1-bromundekan kuvaterner tuzunun IR spektrumu

2870 - 2980	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1735	cm ⁻¹	Ester grubu C = O gerilme titreşimi
1490	cm ⁻¹	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
1160	cm ⁻¹	C - O - C asimetrik gerilme titreşimi

Undekabromürlü kuvaterner tuzunun 8 ml 10⁻² M etanol ve metanol ile hazırlanan çözeltilerinin pH ve iletkenliklerinin başlangıç ve değişim değerleri Tablo 3.10.'da verildiği gibidir.

8 ml 10^{-2} M metanollü çözeltinin başlangıç değerleri;

pH : 8.81

İletkenlik : 130 μ s

8 ml 10^{-2} M etanollü çözeltinin başlangıç değerleri;

pH : 9.30

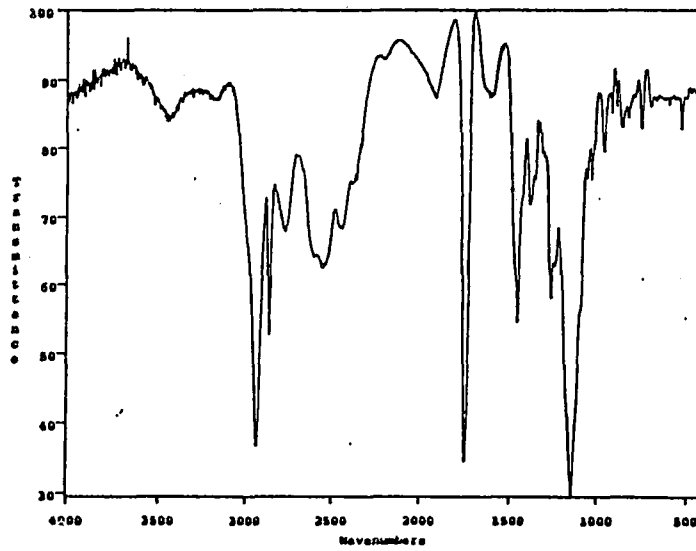
İletkenlik : 47.7 μ s

Tablo 3.10. SHAM homopolimerinin Undekabromürlü Kuvaterner Tuzunun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri

No	Metanol (ml)	Su (ml)	pH	İletkenlik (μ s)	Etanol (ml)	Su (ml)	pH	İletkenlik (μ s)
1	90	10	8.02	43.6	90	10	8.35	18.0
2	80	20	7.94	44.8	80	20	8.26	19.9
3	70	30	7.83	46.8	70	30	8.04	23.7
4	60	40	7.66	50.2	60	40	7.81	30.5
5	50	50	7.57	56.4	50	50	7.71	

3.8.4. Amonyum tuzunun karakterizasyonu

SHAM polimerinin HCl'li amonyum tuzunun IR spektrumu Şekil 3.13.d.'de verilmiştir. IR spektrumunda görülen absorpsiyon piklerinin değerlendirilmesi şöyledir.



Şekil 3.24. SHAM homopolimerinin amonyum tuzunun IR spektrumu

2870 - 2980	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
2250 - 2700	cm ⁻¹	Amin tuzlarında N - H gerilmesi katlı ve birleşik tonlar
1735	cm ⁻¹	Ester grubu C = O gerilme titreşimi
1490	cm ⁻¹	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
1160	cm ⁻¹	C - O - C asimetrik gerilme titreşimi

SHAM polimerinin HCl'li amonyum tuzun eşit ve % 40 mol oranlarında hazırlanan amonyum tuzlarının 10 ml 10⁻² M sulu ve DMS'li çözeltisinin pH ve iletkenliklerinin başlangıç ve değişim değerleri Tablo 3.11. ve Tablo 3.12.'de verilmiştir.

Eşit mol oranındaki tuzun 10 ml 10⁻² M sulu çözeltinin başlangıç değerleri;

pH : 5.43

İletkenlik : 359 μ s

Tablo 3.11. SHAM Polimerinin Eşit Mol Oranındaki HCl'li Amonyum Tuzunun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri

No	Su (ml)	DMS (ml)	pH	İletkenlik (μ s)
1	10	90	6.49	11.1
2	20	80	6.20	14.4
3	30	70	5.92	25.4
4	40	60	5.54	26.2
5	50	50	5.48	46.2

Molca % 40 hazırlanan 10 ml 10⁻² M DMS çözeltinin başlangıç değerleri;

pH : 7.29

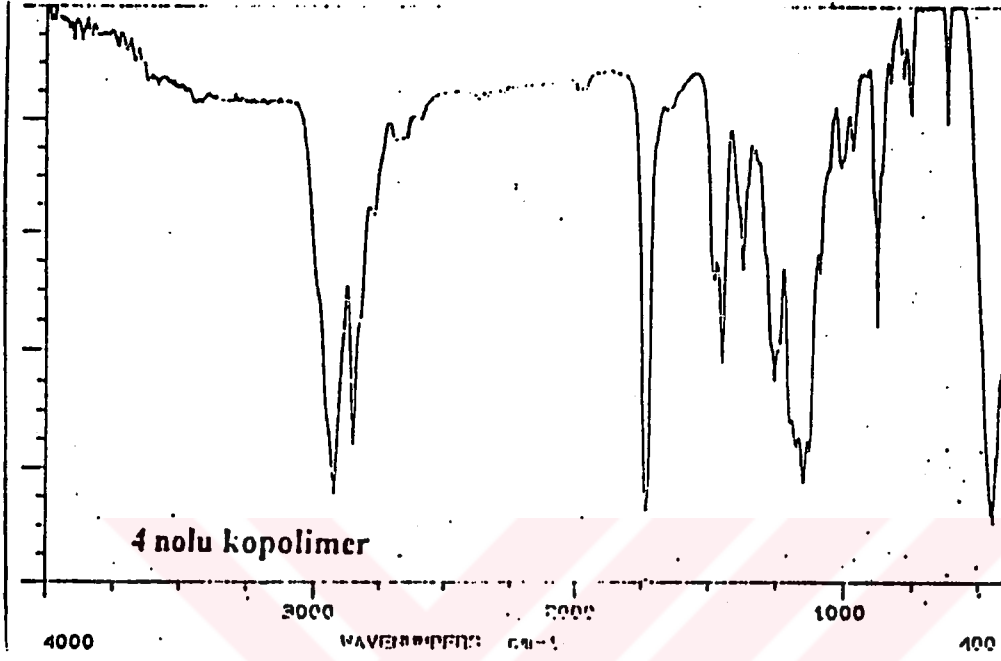
İletkenlik : 39.6 μ s

Tablo 3.12. SHAM Polimerinin Molca % 40 HCl'li Amonyum Tuzunun Değişik Hacimlerde Su / DMS ile Değişim Değerleri

No	Su (ml)	DMS (ml)	pH	İletkenlik (μ s)
1	10	90	6.56	8.8
2	20	80	6.25	11.8
3	30	70	5.91	16.4
4	40	60	5.70	20.8
5	50	50	5.43	25.3

3.9. Kopolimerin Karakterizasyonu

SHAM monomeri ile MMA monomerinden elde edilen kopolimerin IR spektrumu Şekil 3.13.c.'de verilmiştir. IR spektrumunda görülen absorpsiyon piklerinin değerleri şöyledir:



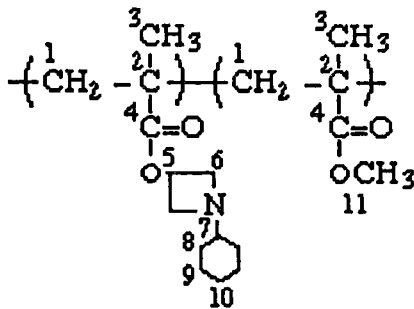
Şekil 3.25. SHAM - MMA kopolimerinin IR spektrumu

IR Spektrumu (NaCl Pencere)

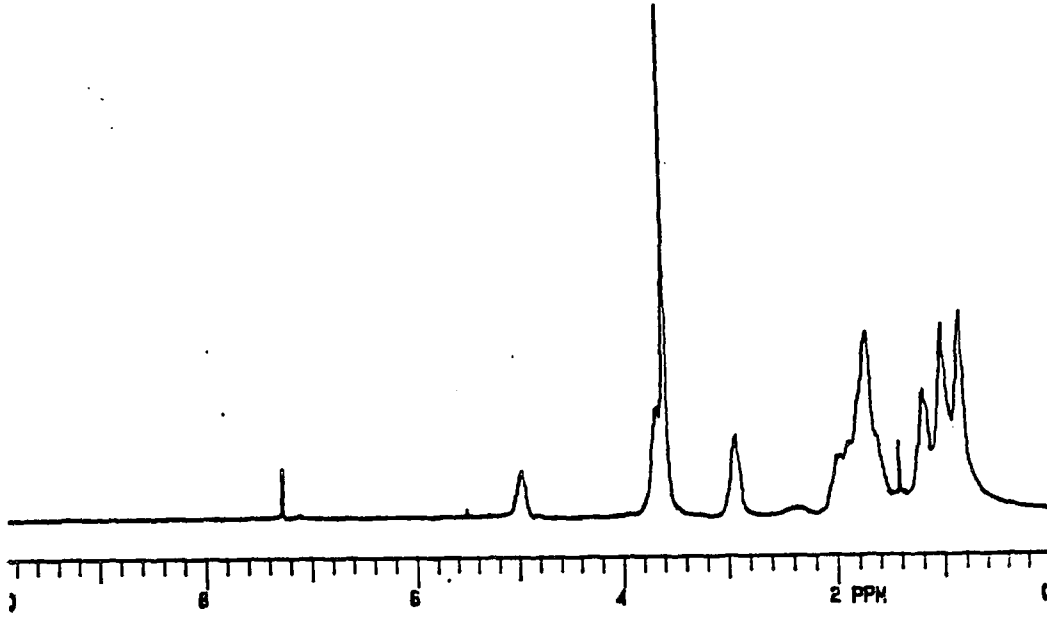
γ (cm⁻¹)

Titreşim türü

2870-2950	Alifatik C - H gerilme titreşimi
2765	Alifatik C - H gerilme titreşimi (Sikloheksanlarda)
1735	Ester grubu C = O gerilme titreşimi
1490-1180	Alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi
1170	C - O - C asimetrik gerilme titreşimi



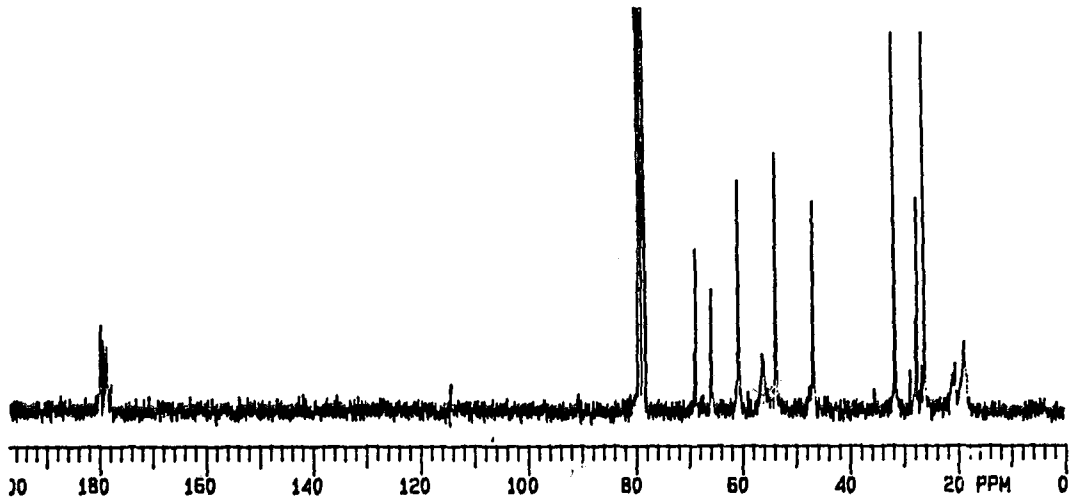
SHAM - MMA kopolimeri



Şekil 3.26. SHAM - MMA kopolimerinin (3 nolu) ^1H -NMR spektrumu

0.7-1.96 ppm	Sikloheksil ve metil protonları
2.93 ppm	Azetidin halkasındaki CH_2 protonları
3.59 ppm	$-\text{OCH}_3$ protonları
3.66 ppm	Azetidin halkasındaki CH_2 protonları
4.97 ppm	Azetidin halkasındaki CH protonları
7.20 ppm	CDCl_3

Benzil bromürlü kuvaterner tuzunun ^{13}C -NMR spektrumunda görülen piklerin kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibidir (Şekil 3.27).



Şekil 3.27. SHAM - MMA kopolimerinin (3 nolu) ^{13}C -NMR spektrumu

Karbon No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Kimyasal Kayma (ppm)	46.7- 47.5	53.7	18.4- 21.4	178.1	65.8	56.3	61.2	31.7	26.5	28.1	69.2

3.10. Reaktiflik Oranlarının Bulunması

Kopolimerin reaktiflik oranları Kelen - Tudos ve Finemann - Ross (1975) metodlarıyla hesaplandı. Bu amaçla hazırlanan altı değişik kopolimerin başlangıç mol sayıları ve molca yüzdeleri Tablo 3.13.'de verilmiştir.

Tablo 3.13. Başlangıç Monomer Bileşimleri

Numune No	SHAM'ın Mol Kesri (M_1)	MMA'ın Mol Kesri (M_2)	SHAM (%) Mol kesri	MMA (%) Mol kesri
1	0.15	0.85	15	85
2	0.25	0.75	25	75
3	0.40	0.60	40	60
4	0.55	0.45	55	45
5	0.70	0.30	70	30
6	0.85	0.15	85	15

Elde edilen kopolimerlerin TÜBİTAK'ta yapılan elementel analiz sonuçları Tablo 3.14.'de verilmiştir.

Tablo 3.14. Kopolimerdeki C, H, N ve O Elementlerin Yüzde Bileşimleri

Örnek No	% C	% H	% N	% O (Farktan)
1	59.38	8.40	1.77	30.45
2	65.74	9.27	2.24	22.05
3	57.59	8.26	2.75	31.40
4	66.36	10.14	4.39	19.11
5	64.52	9.90	4.66	20.92
6	66.87	9.52	4.88	18.73

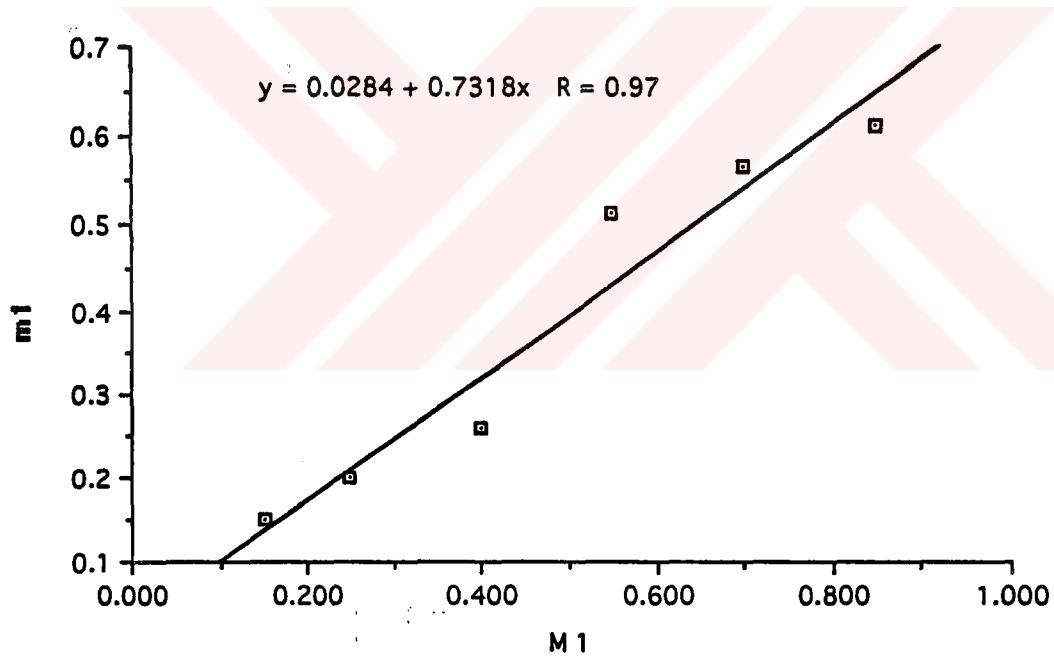
Elementel analiz sonuçlarındaki C, H, N ve O yüzdelerinden faydalanılarak kopolimer bileşimindeki SHAM ve MMA birimlerinin mol sayıları ve molca yüzdeleri hesaplandı. Bu değerler Tablo 3.15.'de verilmiştir.

Tablo 3.15. Kopolimerdeki SHAM ve MMA Birimlerinin % Bileşimleri

Numune No	SHAM'ın Mol Kesri (m_1)	MMA'ın Mol Kesri (m_2)	SHAM (%) Mol Kesri	MMA (%) Mol Kesri
1	0.1496	0.8504	14.96	85.04
2	0.1992	0.8008	19.92	80.08
3*	0.2589	0.7411	25.89	74.11
4	0.5103	0.4897	51.03	48.97
5	0.5635	0.4365	56.35	43.65
6	0.6110	0.3890	61.10	38.90

* : $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki integral alanlarından hesaplanarak bulunan SHAM ve MMA birimlerinin molce yüzdeleri; SHAM : 27, MMA : 73

Başlangıç SHAM monomer bileşimi (M_1)'ne karşı kopolimerdeki SHAM monomer birimlerinin bileşimi (m_1) grafiği Şekil 3.28.'de verilmiştir.



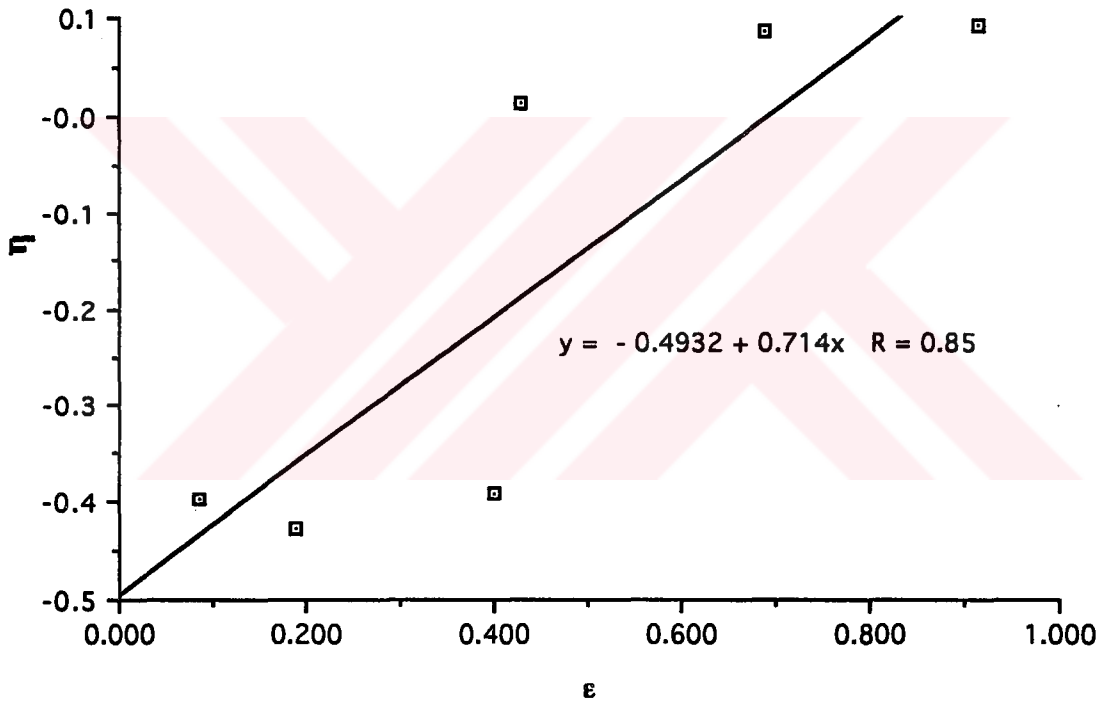
Şekil 3.28. Başlangıç ve kopolimerdeki SHAM monomer bileşiminin değişimi

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanılarak Kelen - Tudos (K - T) ve Finemann - Ross (F - R) parametreleri hesaplandı. Hesaplanan parametreler Tablo 3.16.'da verilmiştir.

Tablo 3.16. K - T ve F - R Parametreleri

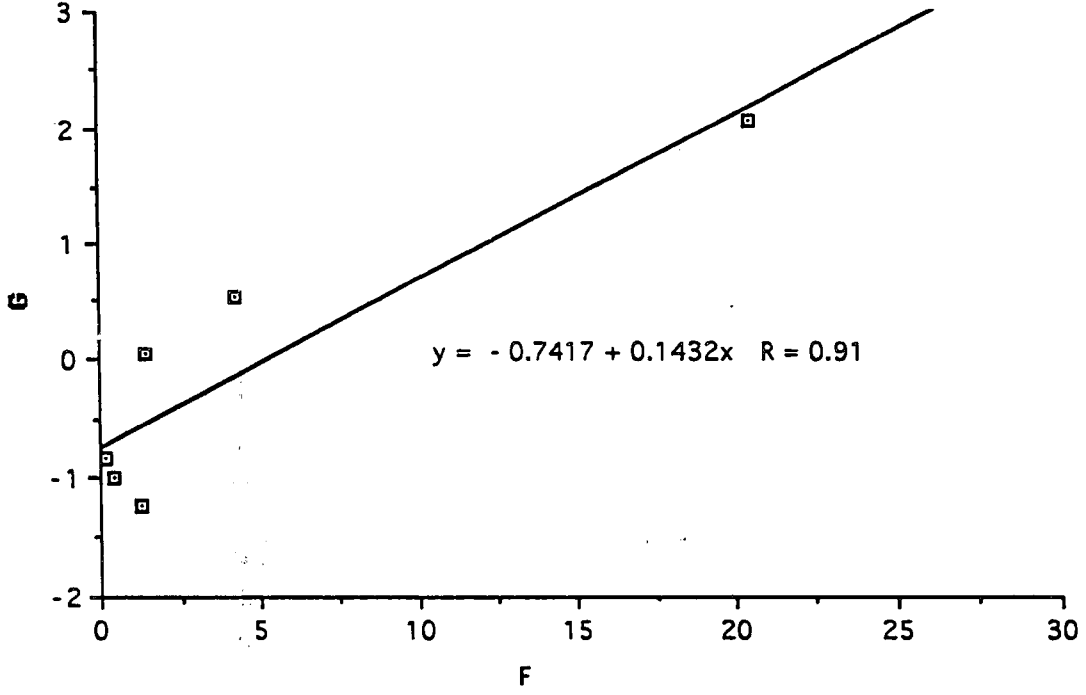
Örnek No	$x = \frac{M_1}{M_2}$	$y = \frac{m_1}{m_2}$	$G = \frac{x(y-1)}{y}$	$F = \frac{x^2}{y}$	$\eta = \frac{G}{\alpha + F}$	$\epsilon = \frac{F}{\alpha + F}$
1	0.1765	0.1760	-0.8263	0.1770	-0.3974	0.0851
2	0.3333	0.2487	-1.0078	0.4460	-0.4288	0.1899
3	0.6666	0.3493	-1.2417	1.2698	-0.3915	0.4004
4	1.2222	1.0421	0.0494	1.4329	0.0148	0.4296
5	2.3333	1.2909	0.5260	4.2174	0.0859	0.6893
6	5.6666	1.5710	2.0587	20.439	0.0921	0.9148

Bu parametrelerden η değerlerine karşı ϵ değerleri grafiği Şekil 3.29.'da verilmiştir.

Şekil 3.29. K - T parametrelerinden $\eta - \epsilon$ grafiği

Burada reaktivlik oranları için; $r_{SHAM} = 0.2206$, $r_{MMA} = 0.936$ değerleri bulundu. Reaktivlik oranlarının standart sapmaları hesaplandı. Sonuçta; $r_{SHAM} = 0.2206 \pm 0.01$, $r_{MMA} = 0.936 \pm 0.004$ bulundu.

Ayrıca G değerlerine karşı F değerleri grafiğe alınarak F - R metoduyla r_1 ve r_2 hesaplandı. G - F grafiği Şekil 3.30.'da verilmiştir.

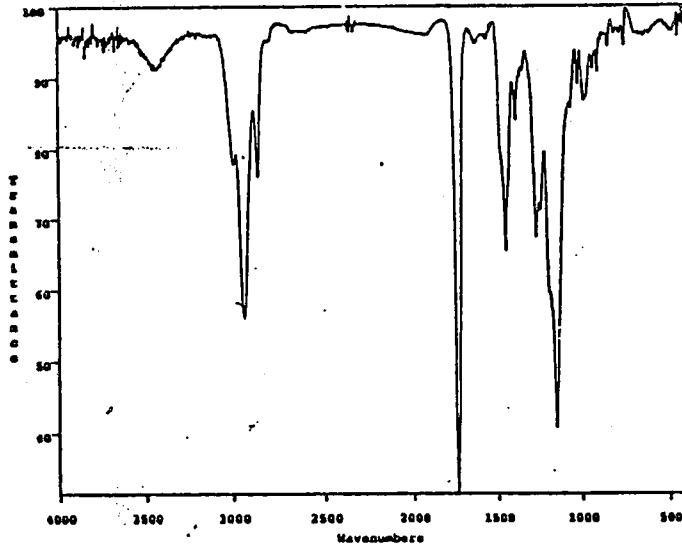


Şekil 3.30. F - R parametrelerinden G - F grafiği

Bu grafikten $r_{SHAM} = 0.1432$, $r_{MMA} = 0.7413$ değerleri bulundu. F - R metoduyla elde edilen r_1 ve r_2 değerlerinin standart sapmaları hesaplandı. $r_{SHAM} = 0.1432 \pm 0.013$, $r_{MMA} = 0.7413 \pm 0.09$

3.11. Kopolimerin Kuvaterner Tuzunun Karakterizasyonu

SHAM - MMA kopolimerinin metil iyodürlü kuvaterner tuzunun IR spektrumu Şekil 3.31.'de verilmiştir. IR spektrumundaki önemli pikler şunlardır.



Şekil 3.31. SHAM - MMA'nın 3 nolu kopolimerin metil iyodürlü kuvaterner tuzunun IR spektrumu

2870 - 2980	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1735	cm ⁻¹	Ester grubu C = O gerilme titreşimi
1490	cm ⁻¹	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
1160	cm ⁻¹	C - O - C asimetrik gerilme titreşimi

SHAM - MMA'ın 2 ve 3 nolu kopolimerlerinin metil iyodürlü kuvaterner tuzunun 5 ml 10⁻² M'lık DMS'da çözeltileri hazırlandı (başlangıç). Bu çözeltiden 1'er ml alınıp değişik hacimlerde DMS / Su oranlarında seyreltilerek (değişim değerleri) gerilimleri ve iletkenlikleri 25°C'de ölçüldü ve sonuçlar aşağıdaki gibidir.

2 nolu kopolimer (% 25 SHAM) için
 5 ml 10⁻² M çözeltinin başlangıç değerleri
 Gerilim : -130.1 mV
 İletkenlik : 116.9 μ s
 Derişim : 1.026.10⁻⁵ M (çalışma grafiğinden)

Bu çözeltiden 1'er ml alınıp değişik oranlarındaki Su ve DMS ile seyreltilerek aynı ölçümler yapıldı. Sonuçlar Tablo 3.17.'de verildiği gibidir.

Tablo 3.17. 2 Nolu Kopolimerin Metil İyodürlü Kuvaterner Tuzunun Değişik Hacimlerde Su/DMS ile Değişim Değerleri

No	Su (ml)	DMS (ml)	Gerilim (mV)	İletkenlik (μ s)	Derişim (M)
1	10	90	-135.5	51.0	1.28.10 ⁻⁵
2	20	80	-142.4	53.5	1.71.10 ⁻⁵
3	30	70	-147.5	68.0	2.10.10 ⁻⁵
4	40	60	-153.9	91.7	2.73.10 ⁻⁵
5	50	50	-168.9	119.3	5.04.10 ⁻⁵

3 nolu kopolimer (% 40 SHAM) için
 5 ml 10⁻² M çözeltinin başlangıç değerleri
 Gerilim : -144.3 mV
 İletkenlik : 121.2 μ s
 Derişim : 1.84.10⁻⁵ M (çalışma grafiğinden)

Bu çözeltiden 1'er ml alınıp değişik oranlarındaki Su ve DMS ile seyreltilerek aynı ölçümler yapıldı ve sonuçlar Tablo 3.18.'de verildiği gibidir.

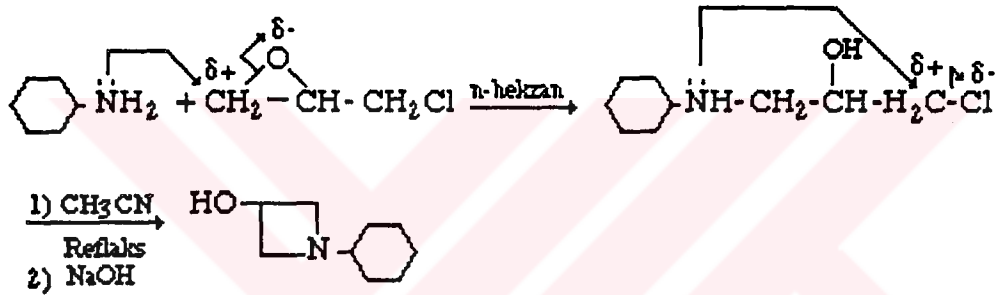
Tablo 3.18. 3 Nolu Kopolimerin Metil İyodürlü Kuvaterner Tuzunun Değişik Hacimlerde Su/DMS ile Değişim Değerleri

No	Su (ml)	DMS (ml)	Gerilim (mV)	İletkenlik (μs)	Derişim (M)
1	10	90	-146.1	54.3	$1.98.10^{-5}$
2	20	80	-149.2	55.9	$2.25.10^{-5}$
3	30	70	-158.9	69.3	$3.35.10^{-5}$
4	40	60	-166.3	93.5	$4.53.10^{-5}$

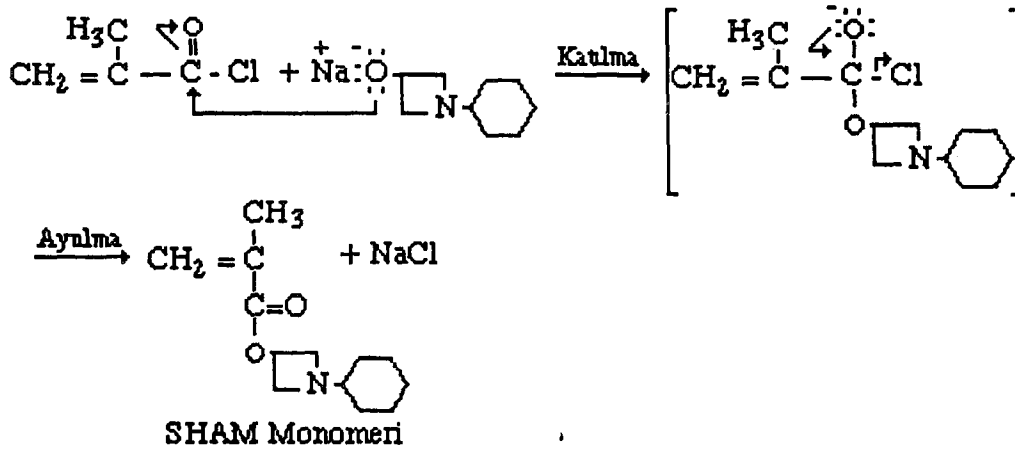
4. TARTIŞMA

Azetidin halkası taşıyan akrilik ve metakrilik monomer ve polimerleri endüstrinin birçok dalında ve tıpta genişçe kullanım alanlarına sahiptirler (Okutani ve ark., 1974; Reese ve ark., 1996; Oleary ve ark., 1996; Deming ve ark., 1996; Bogaert, ve ark., 1981). Metakrilik kuvaterner amonyum monomer ve polimerleri endüstride ve tıpta genişçe kullanım alanlarına sahip bileşiklerdir (Moszner ve ark., 1991; Miura ve ark., 1996; Kawaguchi ve ark., 1998; Domagk., 1935).

Sikloheksil amin ile ECH kuru n-hekzan çözücü içerisinde etkileştirilerek aminoklorhidrin bileşiği elde edildi. Bu bileşiğin asetonitril çözücüsü içerisinde reflaks edilmesiyle, molekül içi nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonuna uygun olarak halka kapanması gerçekleşip azetidinolun HCl tuzu ve bu tuzun baz ile nötürleştirilmesiyle serbest azetidinol bileşiği literatüre uygun olarak hazırlanmıştır (Kokutani ve ark., 1974).



Bu çalışmada azetidinol bileşiği alınarak sodyum alkali metali ile etkileştirilerek alkolat hazırlandı. Alkolatın metakriloil klorür ile etkileşmesiyle SHAM monomeri % 90 verimle sentezlendi ve reaksiyon karbonil grubuna nükleofilin katılması ile klorür iyonunun ayrılmasına dayanan bir "nükleofilik açıl yerdeğiştirme" mekanizması üzerinden yürümektedir (Fessenden and Fessenden, 1992).



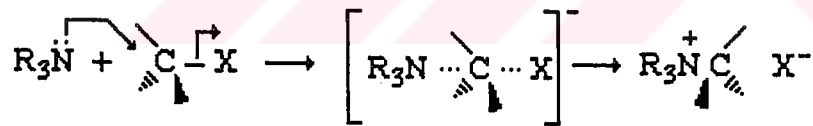
SHAM monomerinin IR spektrumunda görülen ester karbonil gerilme ($C=O$) titreşimi 1725 cm^{-1} , $C=C$ gerilme titreşimi 1635 cm^{-1} , $C-O-C$ asimetrik gerilme titreşimi 1165 cm^{-1} absorpsiyon piklerinin görülmesi yapıyı destekleyen en karakteristik piklerdir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki $5.56 - 6.12\text{ ppm}$ 'deki olefinik proton pikleri, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $166.1, 136.0, 124.9\text{ ppm}$ 'de görülen $C=O$, $\text{CH}_2 = \overset{+}{\text{C}} -$, $\text{CH}_2 = \overset{+}{\text{C}} -$ 'deki karbonların varlığını gösteren pikler monomer için karakteristiktir. SHAM monomerinin deneysel bulunan elementel analiz sonuçları teorik değerlerle uyum halinde olduğu görülmektedir.

SHAM polimerinin değişik alkil halojenürlerle, kuvaterner tuzları, HCl ile amonyum tuzu elde edildi. Alkil halojenürdeki alkil grubu sayısı veya hacmi arttıkça sterik ve elektrostatik etkilerden dolayı polimerlerin kuvaternerizasyonu genellikle zordur ve etkin şartlar gerektirir (Nagai ve ark., 1985).

SHAM monomerinin 70°C 'de AIBN başlatıcısı ile 24 saatte 1,4-dioksan çözücüsünde % 70 dönüşümle polimerleştiği belirlendi.

Polimerin IR spektrumunda 1635 ve 3010 cm^{-1} 'de monomerdeki olefinik gerilme titreşimlerinin görülmemesi ve ester karbonil gerilme titreşim bandı, konjugasyonun ortadan kalkmasıyla 1735 cm^{-1} 'e kayması polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Yine aynı şekilde $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında olefinik çift bağlara ait sinyallerin ($5.56, 6.12, 136, 124.9\text{ ppm}$) kaybolması gibi spektroskopik değişiklikler polimerleşmenin gerçekleştiğinin kanıtıdır.

Üçüncül aminler, birincil ve ikincil alkil halojenürlerle S_N^2 mekanizmasına göre reaksiyona girerek kuvaterner amonyum tuzlarını oluştururlar.



SHAM polimerinin CH_3I 'lü kuvaterner tuzunun IR spektrumunda görülen ester karbonil ($C=O$) gerilme titreşimi 1735 cm^{-1} , $C-O-C$ asimetrik gerilme titreşimi 1160 cm^{-1} ile $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $176.7, 68.87, 63.7, 60.8\text{ ppm}$ 'de görülen $C=O$, $\overset{+}{\text{N}} - \text{CH}_2$ (azetidin halkası), $\text{O} - \text{CH}_2$, $\overset{+}{\text{N}} - \text{CH}_3$ 'deki karbonların varlığını gösteren pikler kuvaterner tuzunun oluştuğunun kanıtlarıdır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ise çok geniş pikler oluştuğundan değerlendirilmedi.

SHAM polimerinin benzil bromürlü kuvaterner tuzunun IR spektrumunda görülen ester karbonil titreşimi, 1735 cm^{-1} aromatik $C-H$ gerilme titreşimi, $3000-3040\text{ cm}^{-1}$ monosüstitüe benzenin düzlem dışı eğilmesi, $700-750\text{ cm}^{-1}$ ile $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki $2.94, 3.71, 3.75, 4.98, 7.1-7.28\text{ ppm}$ 'deki proton pikleri $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise $174.7, 125.0 - 139.0, 68.7, 59.1\text{ ppm}$ 'de görülen $C=O$, aromatik karbonlar, $\overset{+}{\text{N}} - \text{CH}_2$

(azetidin halkası), N^+-CH_3 'deki karbonların varlığını gösteren pikler yapı için karakteristiklerdir.

AIBN başlatıcısı kullanılarak 60, 70 ve 80°C'de olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta SHAM monomerinin zamanla polimere dönüşüm yüzdesi monomerdeki olefinik çift bağ (1635 cm^{-1}) absorpsiyon değerleri ölçülerek her bir absorpsiyona karşılık gelen dönüşümler değişik konsantrasyonlarda hazırlanan monomer çözeltisinin absorpsiyon - % ağırlıkça monomer çalışma grafiğinin eğrisinden faydalanılarak hesaplandı ve polimerizasyonun aktivasyon enerjisi 66.6 kJmol^{-1} olarak hesaplandı.

Poli (SHAM)'ın termal bozunması TG eğrisinden iki basamaklı olduğu görülmektedir. Birinci basamak 180-345°C aralığında olup, bu basamaktaki ağırlık kaybının % 48 olduğu görüldü. İkinci basamak ise 345-470°C arasında olup ağırlık azalması % 35 olarak görülmektedir. 500°C'de % 15 civarında artık bıraktığı görüldü.

Poli (SHAM)'ın termal degradasyonu da detaylı bir şekilde çalışıldı. Önce azot atmosferinde homopolimerin degradasyonu süresince IR spektrumundaki değişiklikler gözlemlendi. Bu amaçla NaCl pencere üzerinde hazırlanan film 10°C/dak. ısıtma hızı ile azot akışı altında 200, 250, 270, 310, 345, 370 ve 400°C'ye kadar kısmi olarak degrade edildi ve her bir basamak için IR spektrumu alındı. 200°C'ye kadar ısıtılan polimerin IR spektrumunda 3410 cm^{-1} ve $1685 - 1655\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan yeni bandlar O-H, $-\text{C}=\text{O}$ ve $\text{C}=\text{C}$ gruplarına ait piklerdir. Bu sıcaklıkta homopolimer açık sarı renge dönüşmektedir. 310°C'ye kadar ısıtılan polimerin spektrumu yapıda önemli değişikliklerin başladığını gösterdi. Bu sıcaklıkta 1805 ve 1763 cm^{-1} 'de omuz oluşurken, 1012 cm^{-1} 'de yeni bandlar ortaya çıktı ve 1635 cm^{-1} 'de omuz çıkmaya başladı. 3410 ve 1670 cm^{-1} 'deki şiddetlerinde artma görüldü. 345 ve 370°C'de bu bandların şiddetleri artmakta olup ester karbonil şiddeti relativ olarak azalmaktadır ve 1635 cm^{-1} 'de omuzun kaybolduğu görüldü. 400°C'deki koyu artığın IR spektrumunda 3410 , 1805 , 1763 , 1727 (ester $\text{C}=\text{O}$) ve 1695 cm^{-1} 'de yeni band ve 1670 cm^{-1} 'de kuvvetli absorpsiyon bandları görülmektedir.

Poli (SHAM)'ın degradasyonu ile halkada toplanan fraksiyonun (cold ring fraction, CRF) IR spektrumu (Şekil 3.12) ısıtılmamış, poli SHAM'inkinden farklı olarak 3300 cm^{-1} 'de genişçe pik ($-\text{O}-\text{H}$, $-\text{NH}-$), 3040 cm^{-1} ($=\text{C}-\text{H}$), $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ (alifatik $\text{C}-\text{H}$), 1728 cm^{-1} ($-\text{COO}-$), 1670 , 1647 cm^{-1} ($-\text{NCO}$ ve $\text{C}=\text{C}$), 1173 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$) absorpsiyon pikleri görülmektedir. CRF'nin ^{13}C -NMR spektrumunda 168 ppm ($-\text{COO}-$), 129, 127 ppm'de şiddetli, 120 ve 116 ppm (farklı durumlardaki olefinik karbonlar), 72-58 ppm ($\text{C}-\text{O}$ ve $\text{C}-\text{N}$ gibi yapıların karbonları), 54-48 ppm (kuvaterner karbonları) ve 40-18 ppm (çeşitli alifatik karbonlar)'de çeşitli fonksiyonel grup pikleri görülmektedir. 345°C'ye kadar olan Poli (SHAM)'ın degradasyonu ile halkada toplanan fraksiyon (CRF) GC-MS ile açıklandı. 345°C'den 500°C'ye kadar elde edilen soğuk halka fraksiyonu (CRF) IR spektrumunda, 3245 cm^{-1} 'de ($\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$ bandları), $3120-3000\text{ cm}^{-1}$ 'de ($=\text{C}-\text{H}$, $=\text{C}-\text{H}$, $-\text{CH}-\text{O}$ gibi) titreşimleri, 1770, 1700, 1678 cm^{-1} 'de ise çeşitli ($\text{C}=\text{O}$) titreşimleri

görülmektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda ise 179, 142-120 ve 55-18 ppm'de çoklu pikler görülmektedir.

Polimerlerin termal degradasyonunda depolimerizasyonla monomer oluşmaktadır (McNeill, 1970). Fakat polimetakrilik esterlerde önemli bir reaksiyon değildir (Grassie, 1965; Hasaka ve ark., 1980).

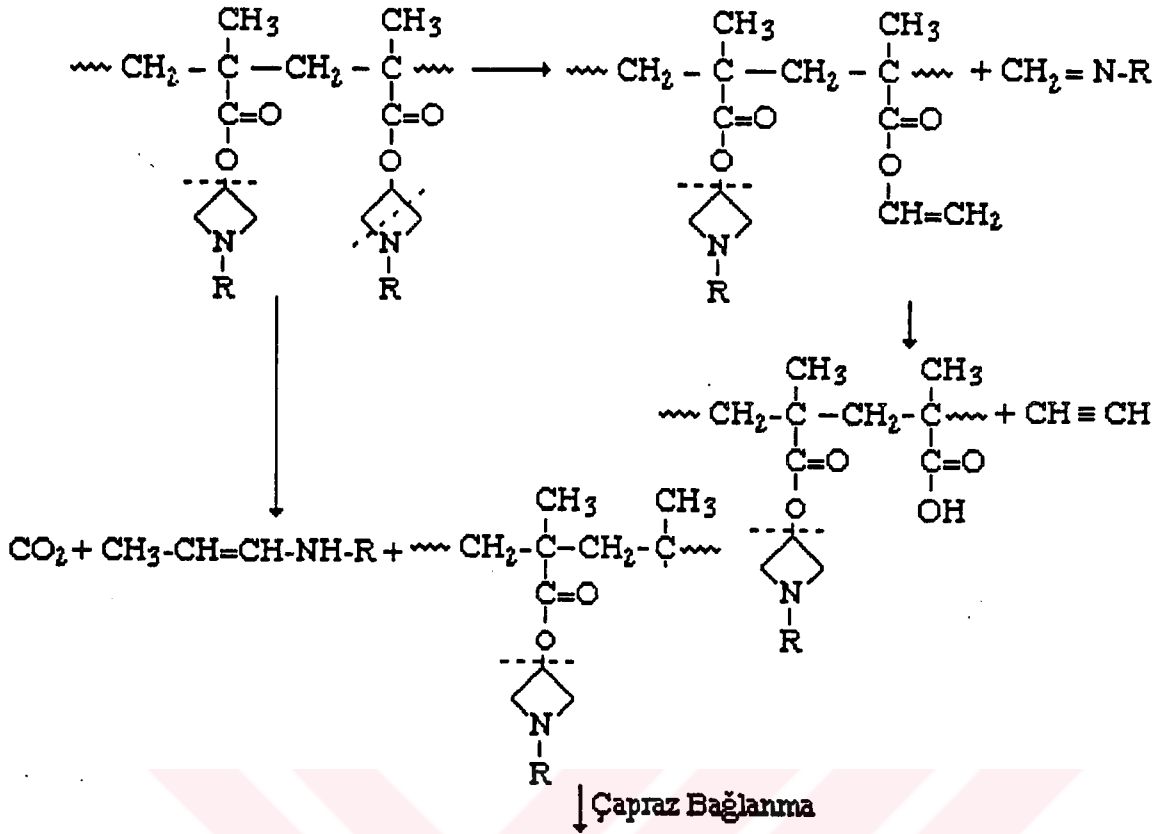
Poli (SHAM)'ın 345°C 'ye kadar termal degradasyonundaki toplanan soğuk halka fraksiyonundaki (CRF) monomer ($m/e = 223$) % 0.7 olarak belirlenmiştir. Polimerin termal degradasyonunda depolimerizasyon literatürde verildiği gibi 200°C 'nin üzerinde başlar. SHAM polimerinde de ağırlık azalması 180°C 'de başlamaktadır. 500°C 'de yüksek oranda (% 15) artık kalması yan zincir ayrılma ürünlerinin krosslink oluşturmalarından kaynaklanmaktadır ve literatürde verilenlerle uyum göstermektedir (Harley ve ark., 1993).

Poli (SHAM)'ın 345°C 'ye kadarki degradasyonunda önemli reaksiyonlardan biri yan zincir ayrılma ürünlerinden siklik anhidrit yapıları oluşmaktadır.

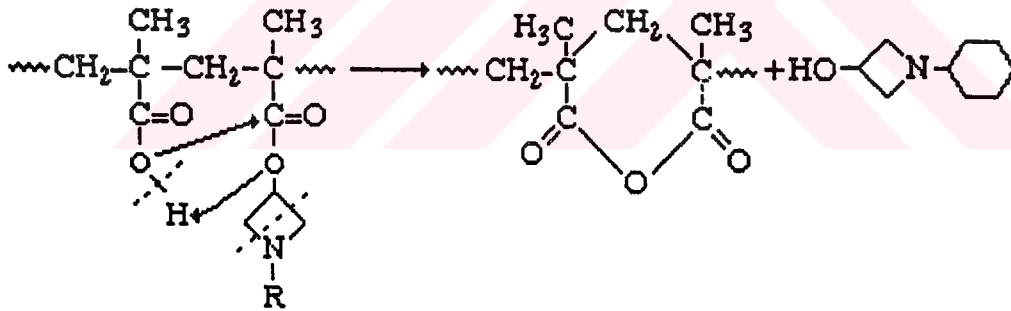
Literatürde poli metakrilik esterler ısıtıldıklarında anhidrit yapıları oluşurken yan zincirlerin kimyasal yapılarına bağlı olarak bazı doymamış bileşiklerin oluştuğu belirtilmiştir (McCough and Kottle, 1967; Zulfiqar ve ark., 1989). Anhidrit halka oluşumunun diğer bir yolu da su (McNeill and Sadeghi, 1990) ve alkol (Hatada ve ark., 1993) gibi küçük moleküllerin ayrılması ile molekül içi halkalaşmanın meydana gelmesidir.

Poli SHAM'ın 180°C 'den 300°C 'ye kadar olan zincir ayrılma ürünleri ile degradasyonundaki ağırlık azalması birçok zincir ayrılma ürünleri ile yan siklik anhidrit ürününün oluşumundan kaynaklanmaktadır. Polimerin 200, 250 ve 270°C 'ye kadar ısıtılmalarından oluşan kısmi degradasyonu esnasında IR spektrumunda görülen $\text{C}=\text{C}$, NH , OH ve $-\text{CON}-$ grupların varlığı siklik anhidrit yapının oluştuğunu desteklemektedir. Bütün bu deneysel veriler sonucunda Poli SHAM'ın termal degradasyonunda azetidinil halkasından ayrılmaların olduğunu fakat azetidin halkasının kuvvetli bir halka olduğunu göstermiştir.

Poli SHAM'ın termal degradasyon mekanizmasında metakrilik asit birimleri ile diğer ürün birimlerinin oluşumu aşağıda özetlendiği gibidir.

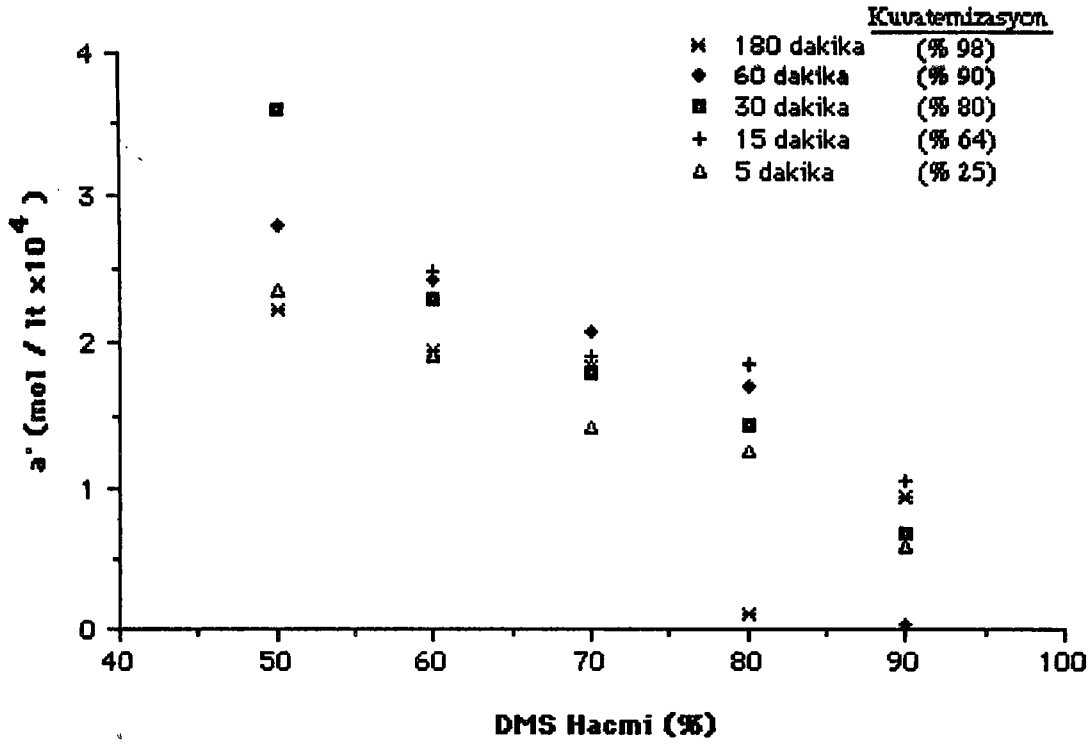


Azetidinil halkasının ayrılması ile bitişik monomer birim ürünleri etkileşerek 6 üyeli anhidrit halka yapısı azetidinol'un eliminasyonundan aşağıdaki gibi oluşmaktadır.



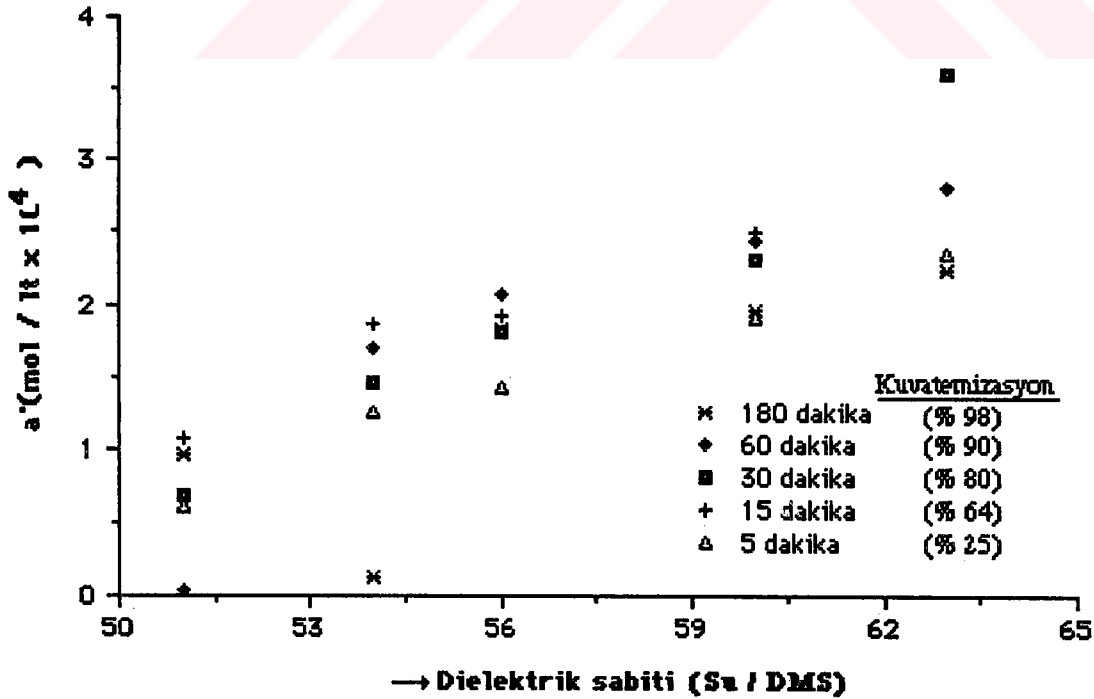
Degradasyon ürünleri içinde en büyük miktarı 1-sikloheksil azetidin-3-ol bileşiği olmaktadır. Azetidinil halka ayrılması esnasında reaksiyonların yeniden düzenlenmesi ile çeşitli amid ve ketonlar gibi degradasyon ürünleri oluşmaktadır.

SHAM polimerinin CH_3I ile kuvaternerizasyonunun zamanla kuvaterner tuzuna dönüşüm yüzdeleri gravimetrik olarak belirlendi. Zaman arttıkça kuvaterner tuzuna dönüşüm yüzdelerinde artma görüldü. İyodür iyonu derişiminin (iyodür aktivitesi = a') iyodür iyonu seçici elektrodu ile belirlendi. CH_3I 'lü kuvaterner tuzunun DMS'de hazırlanan aynı konsantrasyondaki çözeltileri değişik hacimlerde su / DMS oranlarında seyreltilerek bu çözeltilerdeki iyodür iyonları derişimi ile iletkenliğinin su oranı arttıkça arttığı görüldü. Bu da beklenen bir durumdur. Çözelti ortamındaki su oranı arttıkça iyodür aktivitesinin değişimi Şekil 4.1.'de verildiği gibidir.



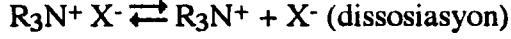
Şekil 4.1. Farklı sürelerdeki metil iyodürlü kuvaternizasyonundaki iyodür aktivitesinin DMS hacmi ile değişimi

Su / DMS ile seyrelme oranlarında ortamın dielektrik sabiti arttıkça iyodür aktivitesinin arttığı görüldü (Satoh ve ark., 1987-1988; Miura ve ark., 1996; Kawaguci ve ark., 1998). Bu değişim Şekil 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Farklı sürelerdeki metil iyodürlü kuvaternizasyonundaki iyodür aktivitesinin (Su / DMS oranları) dielektrik sabiti ile değişimi

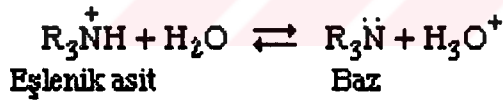
Suyun dielektrik sabiti (78.54^{25°C}) DMS'nin dielektrik sabiti (49.0^{25°C})'ndan büyük olup, dielektrik sabitinin büyümesi zıt yüklü iyonlar arasındaki çekim kuvvetini azaltır ve dolayısıyla kuvaterner tuzun iyonlarına ayrılmasını kolaylaştırır. Dielektrik sabiti arttıkça kuvaterner tuzundaki iyon çiftlerinin serbest iyonlarına dissosiasyon eğilimleri artar.



Böylece su oranı arttıkça ortamın dielektrik sabiti arttığından, iyodür aktivitesinin artışı beklenen bir durumdur (Sato ve ark., 1987-1988; Miura ve ark., 1996; Kawaguchi ve ark., 1998).

SHAM homopolimerinin 1-bromundekan ile kuvaterner tuzunun metanol ve etanol ile hazırlanan aynı derişimli çözeltilerindeki asitlik kuvvetinin ve iletkenliğinin su oranı arttıkça arttığı görüldü. Metanolün dielektrik dielektrik sabiti etanolün dielektrik sabitinden büyük olduğundan ortamın dielektrik sabiti arttıkça iletkenliğinin ve asitlik kuvvetinin (pH küçülmesi) paralel olarak arttığı beklenen bir durumdur.

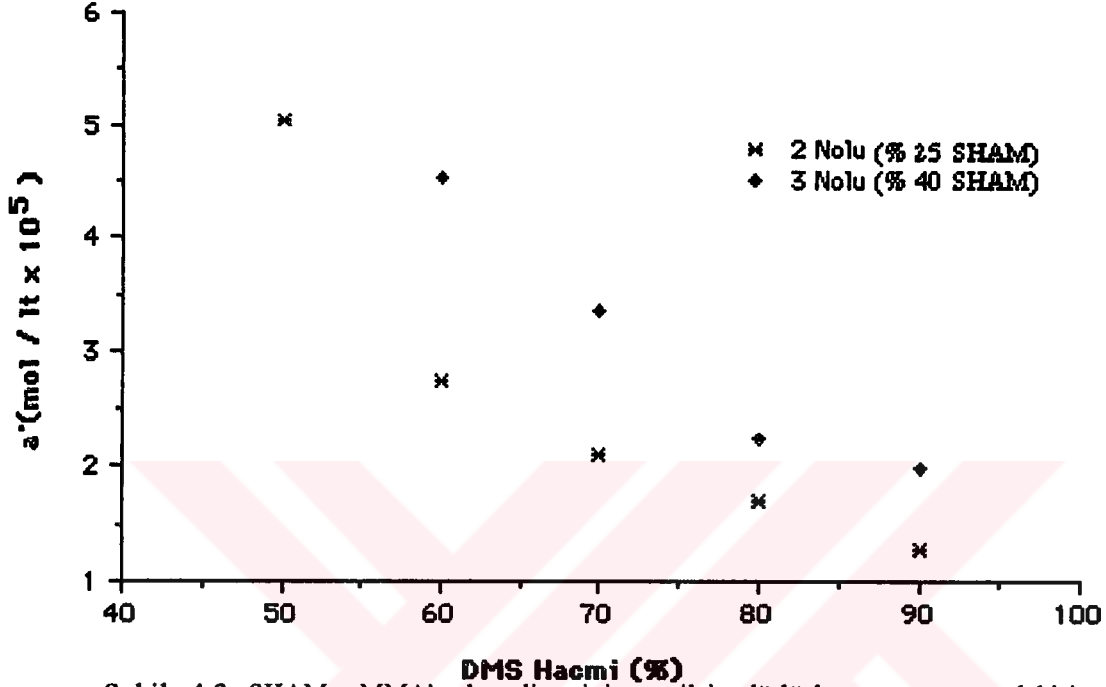
SHAM homopolimerinin değişik mol oranlarındaki HCl'li amonyum tuzlarının su ve DMS'de hazırlanan aynı derişimli çözeltilerinin asitlik kuvvetinin ve iletkenliklerinin su oranı arttıkça arttığı gözlemlendi. Mol sayısı büyük olan HCl ile hazırlanan yüksek dönüştümlü amonyum tuzundaki asitlik kuvvetinin ve iletkenlikler düşük dönüştümlü amonyum tuzuna göre daha yüksektir. SHAM homopolimerinin HCl ile sentezlenen amonyum tuzlarından HCl'in mol sayısı azaldıkça amonyum tuzu polimerin DMS ve suda çözünmemesi zincirler arası krosslink (çapraz bağlar) oluşturmamasından kaynaklanmaktadır (Bogaert ve ark., 1981). SHAM homopolimerin amonyum tuzunun asitliği aşağıdaki gibidir:



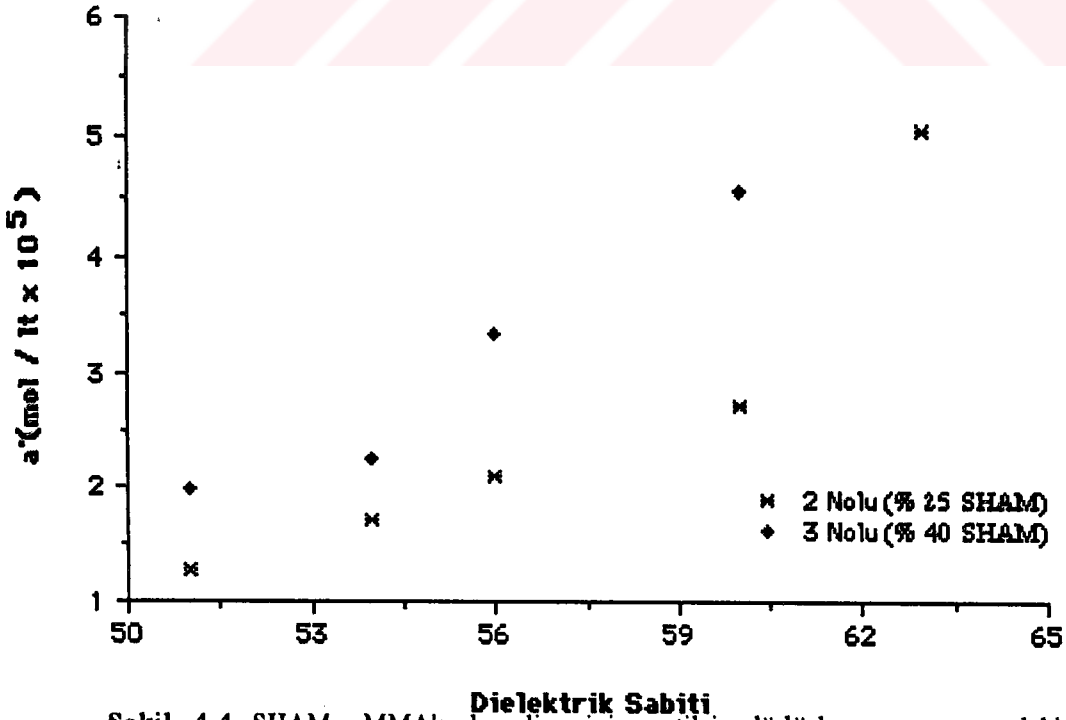
SHAM homopolimerinin 1-brom undekan ile hazırlanan kuvaterner tuzunda asitlik kuvveti ile iletkenlik, metanol ile hazırlanan çözeltilerin etanollü çözeltilerinden daha büyüktür.

SHAM monomeri ile MMA monomerinin kopolimerizasyon reaksiyonlarında, Kelen -Tudos yöntemiyle $r_{SHAM} = 0.2206$, $r_{MMA} = 0.936$ ve Finemann - Ross'a göre $r_{SHAM} = 0.1432$, $r_{MMA} = 0.7413$ gibi reaktivlik oranları bulunmuştur. $r_{SHAM} \cdot r_{MMA}$ değeri her iki metodla bulunan değerlere göre 1'in çok altındadır (0.20 ve 0.01). Bu monomer karışımları ideal ($r_1 \cdot r_2 = 1$) ve seçenekli ($r_1 \cdot r_2 = 0$) kopolimerizasyon arasında olup seçenekliye daha yakın davranış gösterirler. $r_{SHAM} = 0.2206 = 1/4.53 = k_{11} / k_{12}$ veya $r_{MMA} = 0.936 = 1/1.07 = k_{22} / k_{21}$ olduğundan MMA'dan oluşan radikallerin kendi monomerini katma eğilimi SHAM monomerini katma eğiliminin yaklaşık aynı, fakat SHAM'dan oluşan radikallerin MMA monomerini katma eğilimi SHAM monomerini katma eğiliminden oldukça yüksektir (4.5 kat).

SHAM - MMA'nın 2 ve 3 nolu kopolimerinin CH_3I 'lü kuvaterner tuzunun aynı derişimli DMS'li çözeltilerinin değişik hacimlerde su / DMS oranlarında seyreltilmesindeki iyodür iyonu aktivitesi ile iletkenliğinin arttığı, bu artmanın azot yüzdesinin fazla olduğu 3 nolu kopolimerde (% 40 SHAM) daha fazla olduğu görölmektedir. İyodür aktivesinin değişik oranlarındaki DMS hacmi ile değişimi (Şekil 4.3.) ve dielektrik sabitleri (Şekil 4.4) ile değişimi aşığıdaki gibidir.



Şekil 4.3. SHAM - MMA'nın kopolimerinin metil iyodürlü kuvaterner tuzundaki iyodür aktivitesinin DMS hacmi ile değişimi



Şekil 4.4. SHAM - MMA'nın kopolimerinin metil iyodürlü kuvaterner tuzundaki iyodür aktivitesinin dielektrik sabiti ile değişimi

SHAM monomeri ile homopolimerinin DMS çözücüsünde farklı mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri standart ilaçlar Ampicillin (AMP) ve Kanamycin (KAN) ile karşılaştırmalı olarak araştırıldı. Monomer ve homopolimerin mikroorganizmalara karşı göstermiş oldukları mikrobiyal etki, kullanılan konsantrasyona bağlı olarak farklılık gösterdi ve mikroorganizma gelişmesi üzerinde antimikrobiyal etki zon ile belirlendi.

Tablo 4.1. SHAM Monomer ve Polimerinin Mikroorganizma Gelişmesi Üzerinde Antimikrobiyal Etkileri

Bileşikler / İnhibitasyon Zonu (cm)						
Mikroorganizmalar	Konsantrasyon mg / cm	SHAM	Poli(SHAM)	DMSO	AMP	KAN
<i>E. coli</i> DM	50	2.4	1.0	-	1.0	1.4
	150	2.5	-	-	1.2	1.8
<i>E. coli</i> DH5 α	50	1.2	-	-	1.0	1.3
	150	1.4	0.9	-	1.5	1.5
<i>B. subtilis</i> LM6 22	50	1.4	0.8	-	-	1.6
	150	1.7	1.3	-	0.8	2.4
<i>B. cereus</i> FMC 39	50	0.8	-	-	-	2.2
	150	1.0	-	-	-	2.3
<i>S. aureus</i> COWAN 1	50	2.1	0.9	-	-	2.1
	150	2.8	1.0	-	0.9	2.7
<i>K. pneumonia</i> FMC 5	50	1.2	-	-	2.3	1.5
	150	1.6	5.0	-	3.9	2.2
<i>P. aureoginosa</i>	50	3.5	0.8	-	-	2.6
DSM 50071	150	3.6	1.1	-	-	2.9
<i>Micrococcus luteus</i>	50	3.6	-	-	-	1.8
	150	3.9	-	-	-	2.0
<i>S. cerevisiae</i> UGA 522	50	1.7	-	-	-	1.2
	150	2.0	1.0	-	1.0	1.5
<i>C. albicans</i> CCM 314	50	1.5	-	-	1.2	0.8
	150	1.8	-	-	2.3	1.8

DMSO : Dimetilsülfoksit (Kontrol)

KAN : Kanamycin

AMP : Ampicillin

SHAM monomerinin biyolojik aktivitesi standart ilaçlar olan AMP ve KAN ile karşılaştırıldığında yüksek düzeyde olduğu, fakat homopolimerinin ise DMS'de iyi çözünmemesinden dolayı düşük olduğu görüldü.

5. KAYNAKLAR

- Abid, S.K., and Sherrington, D.C., 1993, *Eur. Polym. J.*, Vol. 29, No. 213, pp. 153-158.
- Akar, A., 1981, *Polimer Kimyasına Giriş*, İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, İstanbul.
- Arends, C.B., 1963, *J. Chem. Phys.*, 39, 1903.
- Baysal, B. 1981. *Polimer Kimyası*, Cilt 1, *Polimerizasyon Reaksiyonları*, ODTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Yayın No: 33, Çağlayan Basımevi, Ankara.
- Bogaert, Y., Goethals, E., Schact, E., 1981, *Macromol. Chem.*, 182, 2687-2693.
- Coşkun, M., and Demirelli, K., 1996, *Polymer Degrad. Stab.*, 51, 173-8.
- Coşkun, M., and Demirelli, K., 1997, *Polymer Degrad. Stab.*, 58, 187-92.
- Coşkun, M., İlter, Z., Özdemir, E., Demirelli, K., Ahmedzade, M., 1998, *Polymer Degrad. Stab.*, 60, 185.
- Damagk, G., 1935, *Deut. Med. Wochs*, 61, 829.
- Deming, T.J., Fournier, M.J., Mason, T.L., and Tirrell, D.A., 1996, *Macromolecules*, 29 (5), 1442.
- Demirelli, K., Coşkun, M., Doğru, M., 2000, *Polymer Degrad. Stab.*, 69, 237-243.
- Diehl, K., 1987, *Eur. Coat. J.*, 3, 246.
- Enclopedia of Polymer Sci. and Technology*, Ing. 1963-1976.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1992. *Organik Kimya*, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, I. Baskı, Ankara.
- Finemann, M., and Ross, S.D., 1950, *J. Polym. Sci.*, 5, 259.
- Fowden, L. and Richard, M.H., 1963, *Biochem. Biophys. Acta*, 71, 459.
- Gaertner, R., 1966, *Tetrahedron Letters*, 4691.
- Grant, D.H., and Grassie, N., 1960, *Polymer*, 1, 125.
- Grassie., N., 1965, *Chemistry of High Polymer Degradation Processes*, Butterwords, London.
- Harley, S.L., Mittleman, M.L., and Wilkie, C.A., 1993, *Polymer Degradation Stab.*, 40, 287.
- Hasaka, Y., Kojim, T., and Kudo, D., 393, *Thermal Analysis*, 6, 393.
- Hatada, K., Kitayama, T., Fujimoto, N. and Nishihiura, T., 1993, *J. Macromol. Sci., Pure & Appl. Chem.*, A30, 9-10, 645.
- Hawley, G.G. and Reinhold, V.N., 1977. *The Society of Plastics Engineers and The Condensed Chemical Dictionary*, A.B.D.
- Hazzıza-Laskar, J., Nurdin, N., Helary, G., and Sauvet, G., 1993, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 50, 651-662.
- Higgins, R.H., 1987, *Heterocyclic Chem.*, 24, 1489.

- Higgins, R.H., Watson, M.R., Faircloth, W.J., Eaton, Q.L., and Jenkins, H., 1988, *J. Heterocyclic Chem.*, 2S, 383.
- Kasuda, K., Okutani, T., Morimoto, A., Kaneko, T., Kikuchi, K., Hirata, T., Tajima, Y., Jimpu, T., and Nagaoka, A., 1972, *J. Takeda Research Lab.*, 31, 443.
- Kawaguchi, D., Kawauchi, S., Satoh, M., and Komiyama, J., 1998, *Polymer*, Vol. 39, No: 6-7, pp. 1387-1392.
- Kelen, T., Tüdös, F., 1975. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios I.A. New Improved Linear Graphic Method : *Macromol. Sci.Chem.*, A 9 (1), pp. 1-27.
- Klaubner, B., 1999, Jens Frömmel and Thomas Wolf., *Designed Monomers and Polymers*, Vol. 2, No. 1, 53-59.
- Kurbanova, R., 1995. *Polimer Kimyası*, S.Ü. Fen-Edeb. Fak. Ders Kitabı No : 15, Konya.
- Mandrillon, G., Boulon, G. and Valla, G., 1984, *Double Liaison*, 341, 21.
- Masuda, K., Gosei, Y., 1972, *Kagaku Kyokai Shi*, 30, 271.
- McCormick, C.L., and Salazar, L.C., 1993, *Journal of Polymer Sci., Part A: Polymer Chem.*, 31, 1099-1104.
- McCough, M.C. and Kottle, S., 1967, *J. Polymer Sci.*, 35, 817.
- McNeill, I.C. and Sadeghi, S.M.T., 1990, *Polymer Degradation Stab.*, 29, 233.
- McNeill, I.C., 1970, *Eur. Polym. J.*, 6, 373.
- Miller, D.D., Fowble, J. and Patil, P.N., 1973, *J. Med. Chem.*, 16, 177.
- Miura, S., Satoh, M., and Komiyama, J., 1996, *Polymer*, Vol. 37, No: 9, pp. 1641-1646.
- Monimoto, A., Okutani, T., and Masuda, K., 1973, *Chem. Pharm. Bull.*, (Tokyo), 21, 228.
- Moszner, N., Heinemann, K., and Fedfke, M., 1991, *Polym. Bull.*, 25, 299.
- Nagai, K., Ohishi, Y., Inaba, H. and Sudo, S., 1985, *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, Vol. 23, 1221-1230.
- Okutani, T., Kaneko, T., and Masuda, K., 1974, *Chem. Pharm. Bull.*, 22(7), 1490-1497.
- Oleary, A.C., Neary, A.D., Waldron, C.M., and Meegan, M.J., 1996, *J. Chem. Research - S*, 8, 368.
- Paletta, B., 1969, *Microchim Acta.*, 6, 1210.
- Peniche, C., Zaldivar, D., Bulay, A., Roman, J.S., 1989, *Polymer Degrad. Stab.*, 23, 299.
- Pişkin, E., 1987. *Polimer Teknolojisine Giriş*, H.Ü. Kimya Müh. Böl., İnkılap Yayını, Ankara.
- Potin, C., Pleurdeav, A., and Bruneav, C., 1982, *Double Liaison*, 322, 15.
- Pungar, E., 1967, *Anal. Chem.*, 39, 2817.
- Rahn, O., and Eseltine, W.V., 1947, *Ann. Rev. Microbiol.*, 1, 173.

- Reese, L.M., Cutler, K.O., and Deutch, C.E., 1996, *Letters in Appl. Microbiology*, 22 (3), 202.
- Sato, M., Kawashima, T., and Komiyama, J., 1988, *Biophysical Chemistry*, 31, 209-215.
- Sato, M., Kawashima, T., Komiyama, J., and Iijima, T., 1987, *Polymer Journal*, 19, 10, 1191-1200.
- Seeley, H.W., Daul, J.R., Vandemorle, J., and Lee, J.J., 1995, *Microbes and Action*, Fourth Edition, ABD.
- Steven, L.H., Martin, L.M., Charles, A.W., 1993, *Polymer Degrad. Stab.*, 39, 345-54.
- Woodson, J.H. and Liebafsky, H.A., 1969, *Anal. Chem.*, 41, 1894.
- Zulfiqar, S., Akhtar, N., Zulfiqar, M. and McNeill, I.C., 1989, *Polymer Degradation Stab.*, 23, 299.
- Zulfiqar, S., Zulfiqar, M., Kavsar, T., McNeill, I.C., 1987, *Polymer Degrad. Stab.*, 17, 327.



6. EKLER

6.1. Kelen - Tüdös İçin Sapma Hesapları

$$y = 0.7172x - 0.4922$$

$$D = \begin{vmatrix} \sum (\epsilon_i)^2 & \sum \epsilon_i \eta_i \\ \sum \epsilon_i & n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1.6921 & -2.775 \\ 2.71 & 6 \end{vmatrix} = 17.673$$

$$\delta_y = \sqrt{\frac{\sum (\eta_i - m\epsilon_i - b)^2}{n - 2}} = \sqrt{\frac{(-1.024 - 2.71 \times 0.7127 - 0.4922)^2}{4}} = 0.2076$$

$$\delta_y^2 = 0.043$$

$$\delta_m = \frac{\delta_y^2 \cdot n}{D} = \frac{0.043 \cdot 6}{17.673} = 0.0146$$

$$\delta_b = \frac{\delta_y^2 \sum (\epsilon_i^2)}{D} = \frac{0.043 \cdot 1.6921}{17.673} = 0.00411$$

$$r_1 = 0.2206 \pm 0.01$$

$$r_2 = 0.936 \pm 0.004$$

6.2. Finemann - Ross İçin Sapma Hesapları

$$y = 0.1432x - 0.7413$$

$$D = \left| \begin{array}{cc} \sum (F_i)^2 & \sum F_i G_i \\ \sum F_i & n \end{array} \right| = \left| \begin{array}{cc} 439.462 & -12.32 \\ 27.981 & 6 \end{array} \right| = 2981.5$$

$$\delta_y = \sqrt{\frac{\sum (G_i - mF_i - b)^2}{n - 2}} = \sqrt{\frac{(-0.4403 - 0.1432 \times 27.981 - 0.7413)}{4}} = 2.6$$

$$\delta_y^2 = 6.76$$

$$\delta_m = \frac{\delta_y^2 \cdot n}{D} = 0.0136$$

$$\delta_b = \frac{\delta_y^2 \sum (F_i^2)}{D} = 0.0996$$

$$r_1 = 0.1432 \pm 0.013$$

$$r_2 = 0.7413 \pm 0.0996$$

$$r_1 \times r_2 = 0.1061$$