



**PİPERONİL GRUBU İHTİVA EDEN
YENİ BİR METAKRİLAT MONOMERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bayram GENCER

**Danışman
Prof. Dr. İbrahim EROL**

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2019

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PİPERONİL GRUBU İHTİVA EDEN YENİ BİR METAKRİLAT
MONOMERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bayram GENCER

Danışman
Prof. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2019

TEZ ONAY SAYFASI

Bayram GENCER tarafından hazırlanan “Piperonil Grubu İhtiva Eden Yeni Bir Metakrilat Monomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 26/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. İbrahim EROL

Başkan : Prof. Dr. İbrahim EROL
Afyon Kocatepe Üniv. Fen Edebiyat Fak.

Üye : Doç. Dr. Cemal ÇİFTÇİ
Afyon Kocatepe Üniv. Mühendislik Fak.

Üye : Dr. Öğr. Üyesi İbrahim BULDUK
Uşak Üniv. Uşak Sağlık Y. O.

İmza



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

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

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

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

beyan ederim.

26/06/2019



Bayram GENCER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PIPERONİL GRUBU İHTİVA EDEN YENİ BİR METAKRİLAT MONOMERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bayram GENCER

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim EROL

Bu çalışmanın ilk basamağında 1,3-benzodioksol-5-metanamin, bileşiği kloroasetil klorür ile, diklorometan çözücüsünde, oda sıcaklığında etkileştirilerek yerdeğiştirme tepkimeleri yardımıyla ara ürün elde edildi. Daha sonra elde edilen ara ürüne sodyum metakrilat ile asetonitril çözücüsünde 70-80°C de etkileştirilerek yer değıştirme tepkimeleri yardımıyla monomer sentezlendi ve karakterize edildi. Daha sonra MBAOM monomerinin homopolimeri, cam ampul içerisinde, azot atmosferi altında, azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsünde 65°C sıcaklıkta sentezlendi. Glisidil metakrilat (GMA) ve 2-[(metoksi-1,3-benzodioksol-5-il) metanamin]-metakrilat (MBAOM) monomerlerinin AIBN başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsü varlığında 65°C sıcaklıkta kopolimerleri sentezlendi. Monomerin, homopolimerin ve kopolimerlerin yapıları, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Kopolimerdeki monomer bileşimi ¹H-NMR analiz ile belirlendi. Homopolimer ve kopolimerlerin termal davranışları, termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemleri kullanılarak belirlendi.

2019, viii+ 56 sayfa

Anahtar Kelimeler: Glisidil metakrilat (GMA), Monomer Reaktivite Oranları, 1,3-benzodioksol-5-metanamin, 2-[(metoksi-1,3-benzodioksol-5-il) metanamin]-metakrilat (MBAOM)

ABSTRACT

M.Sc Thesis

SYNTHESIS AND COPOLYMERIZATION OF A NEW METHACRYLATE MONOMER CONTAINING PIPERONYL GROUP

Bayram GENCER

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. İbrahim EROL

In the first step of this study, 1,3-benzodioxol-5-methanamine was obtained with the compound chloroacetyl chloride in the solvent of dichloromethane from the recoil peaks which could affect the room. Then, by searching the products obtained, sodium methacrylate and acetonitrile solvent were reacted at 70-80°C and displacement reactions were synthesized and intermittent monomer. The homopolymer of the MBAOM monomer was then synthesized in a glass vial under an atmosphere of nitrogen with an azobisisobutyronitrile (AIBN) initiator in a 1,4-dioxane solvent at a temperature of 65°C. Copolymers of glycidyl methacrylate (GMA) and 2-[(methoxy-1,3-benzodioxol-5-yl) methanamine]-methacrylate (MBAOM) monomers were synthesized with the AIBN initiator and 1,4-dioxane solvent at 65°C. The structures of monomers, homopolymers and copolymers, IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR were included in the lectures. The monomer composition in the copolymer was determined by ¹H-NMR analysis. Thermal behavior of homopolymers and copolymers, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) methods.

2019, viii + 56 pages

Keywords: Glycidyl methacrylate (GMA), Monomer Reactivity Ratios, 1,3-benzodioxol-5-methanamine, 2 - [(methoxy-1,3-benzodioxol-5-yl) methanamine] - methacrylate (MBAOM)

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın seçimi, planlanması ve yürütülmesi sırasında ilgi ve alakasını desteğini hep sürdüren, bilgi ve hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen Sayın hocam Prof. Dr. İbrahim EROL'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Tez çalışmam ve öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan aileme ayrıca çok teşekkür ederim.

Araştırma süresince yardımlarını esirgemeyen her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm, hocalarıma ve tez aşaması sırasında desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Mehmet ERDAL, U. Ekiz ATAR'a çok teşekkür ederim.

.

Bayram GENCER
AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
2.2 Polimerizasyon Prosesleri.....	3
2.2.1 Çözelti Polimerizasyonu	3
2.3 Homopolimer ve Kopolimer	4
2.4 Polimerleşme Reaksiyonları	5
2.4.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu	5
2.4.2 Katılma Polimerizasyonu	5
2.4.3 Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	5
2.4.3.1 Başlatıcılar.....	6
2.4.3.2 Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler	8
2.4.4 Radikalik Polimerizasyon Kinetiği	8
2.4.4.1 Başlama Basamağı	8
2.4.4.2 Çoğalma Basamağı.....	9
2.4.4.3 Sonlanma Basamağı	10
2.5 Kopolimerizasyon.....	12
2.5.1 Kopolimerizasyon Çeşitleri.....	14
2.5.1.1 İdeal Kopolimerizasyon	14
2.5.1.2 Seçenekli Kopolimerizasyon	14
2.5.1.3 Blok Kopolimerizasyonu.....	15
2.6 Monomer Reaktivlik Oranlarını hesaplama Yöntemleri	16
2.6.1 Kelen -Tudos (K-T) Yöntemi.....	17
2.6.2 Fineman-Ross (F-R) Yöntemi.....	18
2.6.3 İnverted Fineman-Ross Yöntemi	18
2.7 Polimerlerin Termal Özellikleri.....	18

2.7.1 Termogravimetrik Metot (TGA).....	19
2.7.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	20
2.7.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	20
3. BENZOİPERONİLAMİN.....	21
4. METAKRİLAT POLİMERLERİ.....	22
5. BENZOİPERONİL İÇEREN MOLEKÜLLERLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	28
6. MATERYAL ve YÖNTEM	32
6.1 Materyal	32
6.1.1 Kullanılan araç ve gereçler.....	32
6.1.2 Kullanılan Kimyasallar	32
6.1.3 Kullanılan Cihazlar	33
6.2 Yöntem.....	33
6.3 Sentez.....	34
6.3.1 N-[(2H-1,3-benzodiokzol-5-il)metil]-2-kloroasetamit (BMKA) Bileşiği Sentezi.....	34
6.3.2 2-{[(2H-1,3-benzodiokzol-5-il)metil]amino}-2-oksoetil-2-metilprop-2-enoate (MBMM) Monomer Sentezi.....	34
6.3.3 Poli(MBMM) ' in Sentezi	35
6.3.4 Poli (MBMM -ko-GMA) Kopolimer Sentezi	36
7. BULGULAR ve TARTIŞMALAR	38
7.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu	38
7.1.1 N-[(2H-1,3-benzodiokzol-5-il)metil]-2-kloroasetamit (BMKA) Bileşiğinin Karakterizasyonu	38
7.1.2 2-{[(2H-1,3-benzodiokzol-5-il)metil]amino}-2-oksoetil-2-metilprop-2-enoate (MBMM) Monomerinin Karakterizasyonu	39
7.1.3 Poli (MBMM) Bileşiğinin Karakterizasyonu	41
7.1.4 Kopolimerin Karakterizasyonu	43
7.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	45
7.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması.....	45
7.3 Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri	49
8. SONUÇ.....	52
9. KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	56

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

f	Başlatıcının Etkinlik Faktörü
kd	Başlatıcı Parçalanmasına İlişkin Hız Sabiti
M	Monomer
M•	Monomer Radikali
R•	Ortamdaki Her Tür Radikalin Konsantrasyonu
Tg	Polimerlerin Yumuşama Sıcaklıkları
Tm	Kristal Erime Sıcaklıkları
[I ₂]	Başlatıcı Konsantrasyonu
k	Reaksiyon Hız Sabiti
Mn	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
Mw	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
r _d	Radikal Üreme Hızı
r _i	Monomerlerin Radikal Çoğalma Hızı
r _t	Sonlanma Hızına Ait Kinetik Eşitlik
K	Polimerizasyon Hız Sabiti
r	Monomer Reaktivite Oranı

Kısaltmalar

AIBN	Azobisisobütironitril
BBS	Başlangıç bozunma sıcaklığı
GMA	Glisidilmetakrilat
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	Diferansiyel termal analiz
TGA	Termogravimetrik analiz
¹³ C-NMR	¹³ C Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	¹ H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
F-R	Fineman- Ross Yöntemi
K-T	Kelen-Tüdös Yöntemi
FTIR	Infrared Spektroskopisi
KCO ₃	Potasyum Karbonat
BMKA	2-kloro-N-(6-metoksi-1,3-benzodioksol-5-il)metanamin
MBAOM	2-[(metoksi-1,3-benzodioksol-5-il)metanamin]- metakrilat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Polivinilklorür (PVC) Homopolimeri.	4
Şekil 2.2 Poli (etilenglikoltereftalat) Kopolimeri.	4
Şekil 2.3 Benzoilperoksit (a) ve Bisfenilasetilperoksit (b) başlatıcıları.	6
Şekil 2.4 (BPO) Başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.	7
Şekil 2.5 Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.	7
Şekil 2.6 Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler.	8
Şekil 2.7 Radikallerin Monomere katılma reaksiyonu.	10
Şekil 2.8 Birleşme ile sonlanma reaksiyonu.	11
Şekil 2.9 Orantısız sonlanma reaksiyonu.	11
Şekil 2.10 Radikalik sonlama reaksiyonu.	11
Şekil 3.1 Benzopiperonil amin kimyasal yapısı.	21
Şekil 5.1 Benzopiperonil yapısı.	28
Şekil 5.2 Piperonil bütanik yapısı.	28
Şekil 6.1 N-[(2H-1,3-benzodiokzol-5-il)metil]-2-kloroasetamit bileşiği sentezi.	34
Şekil 6.2 MBMM Monomerinin sentezi.	35
Şekil 6.3 Poli (MBMM) sentezi.	36
Şekil 6.4 Poli (MBMM -ko-GMA) Kopolimer sentezi.	37
Şekil 7.1 N-2-[(2H-1,3-benzodiokzol-5-il)metil]-2-kloroasetamit (BMKA) Bileşiğinin FTIR spektrumu.	38
Şekil 7.2 2- [(metoksi - 1,3 – benzodioksol – 5 - il) metanamin] – metakrilat (MBMM) Monomerine ait FTIR spektrumu.	39
Şekil 7.3 2- [(metoksi - 1,3 – benzodioksol – 5 -il) metanamin] – metakrilat (MBMM) Monomerine ait ¹ H-NMR spektrumu.	40
Şekil 7.4 2- [(metoksi - 1,3 – benzodioksol – 5 - il) metaamin] - metakrilat (MBMM) Monomerine ait ¹³ C-NMR spektrumu.	40
Şekil 7.5 Poli(MBMM)' ya ait FTIR spektrumu.	41
Şekil 7.6 Poli(MBMM)' ya ait ¹ H-NMR spektrumu.	42
Şekil 7.7 Poli(MBMM)' ya ait ¹³ C-NMR spektrumu.	43
Şekil 7.8 Poli(MBMM-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait FTIR spektrumu.	44
Şekil 7.9 Poli(MBMM-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait ¹ H-NMR spektrumu... 44	44
Şekil 7.10 Poli (MBMM – ko -GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait ¹³ C-NMR spektrumu ¹³ C-NMR değerlendirmesi.	45
Şekil 7.11 Poli(MBMM -ko-GMA) Kopolimer sistemi İçin (ε -η) grafiği.	47
Şekil 7.12 Poli(MBMM -ko-GMA)) Sistemi İçin (G-H) Grafiği.	48
Şekil 7.13 Poli (MMOAB) ve bazı kopolimerlere ait TGA eğrisi.	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 6.1 Sentezlenen Poli (MBMM-ko-GMA) Kopolimerlerinin başlangıç monomer, başlatıcı, çözücü bileşimleri.	37
Çizelge 7.1 Kopolimerde monomerlerin karışım ve bileşim oranları.	46
Çizelge 7.2 Poli (MBMM-ko-GMA) Sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös parametreleri.	46
Çizelge 7.3 MBMM ile GMA' in Serbest Radikal Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktivite oranları.	49
Çizelge 7.4 Poli (MBMM -ko-GMA) kopolimerlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları (BBS) termal davranış verileri.	51

1. GİRİŞ

Polimerler çevremizde çok yaygın olarak bulunan maddelerdir. Bu maddelerin tarihi, yerkürenin oluşumu, kullanımı ise insanlık tarihi kadar eskidir. Çünkü insanlar yüzyıllardır bu maddelerin bileşimi ve yapısı hakkında en basit bir bilgiye bile sahip olmadan onlardan çeşitli amaçlarla yararlanmışlardır. Yıllarca, yün, pamuk, deri ve ağaçlar insanların yaşamlarında temel gereksinimleri karşılayan doğal araçlar olmuşlar ve halen de olmaktadır (Akar 1981).

Polimerler her şeyden önce insanların temel gereksinimlerini karşılarlar. Bunun yanı sıra insan, hayvan ve bitki organizmalarının yaşamında da önemli roller oynamaktadırlar. Bitkilerde bulunan nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, lignin, protein, pektin vb. maddeler birer doğal polimerlerdir. Örneğin, nükleik asitler organizmada protein sentezi ve irsiyet ile ilgili prosesleri düzenler. Nükleik asitlerin birer polimeri olan proteinlerin insan ve hayvan organizmalarında çok önemli biyolojik görevleri vardır. 3000 den fazla glikoz molekülünden oluşan ve bitkilerde hücre çeperinin temel bileşeni olan selüloz, patates, pirinç gibi bitkilerde bulunan nişasta polimerik yapıdaki doğal polimerlerden biridir (Akar 1981).

Polimerler cansız doğada da çok yaygındırlar. Yer kabuğunun büyük bir kısmı polimer şeklinde bulunan silisyum-4-oksit ve alüminyum oksitten ibarettir. Kuvars ve dağ kristali olarak bilinen ametist silisyum-4-oksitten meydana gelmiştir. Elmas ve grafitte saf karbondan oluşmuş olan diğer inorganik polimerlere birer örnektir. Polimerlerin doğada bu kadar çok yaygın olarak bulunmalarına ve insanlar tarafından asırlardır her fırsatta kullanılmalarına karşın, yüzyıllardır onların polimerik özelliklerinin farkına varılamamıştır (Akar 1981).

XX. Yüzyılın olağanüstü maddeleri olarak kabul edilen polimerler neredeyse tüm pozitif bilim dallarında, gündelik yaşamın hemen her kesitinde, bozulan sağlığımızı yeniden kazanmak için yapılan tüm çalışmalarda bir enjektör, bir saydam plastik boru, bir rntgen filmi ve hatta suni bir organ olarak bir polimer maddeyle karşılaşabiliriz (Akar 1981).

Hatta son zamanlarda canlı organizmaya uyumlu bazı polimerlerden mavi kan adıyla yapay kan yapma, hücre geliştirme çalışmaları bile vardır. Polimerik biyomateryallerin başarıyla üretilmesiyle birlikte yapay organ yapımındaki başarılı çalışmalar polimer kimyasının hızlı bir gelişim içinde olduğunu göstermektedir (Akar 1981).



2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

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

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

2.2 Polimerizasyon Prosesleri

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

- 1. Çözelti Polimerizasyon
 - 2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyon
 - 3. Süspansiyon Polimerizasyon
 - 4. Emülsiyon Polimerizasyon
- (Akar 1981).

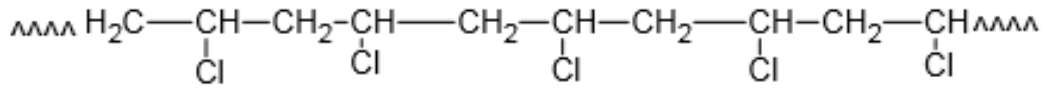
2.2.1 Çözelti Polimerizasyonu

Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme şeklidir. Bu polimerleştirme sisteminde seçilen çözücünde hem monomer hem de polimer iyice çözünebilir. Bu prosesin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisi ile ortam

viskozitesinin düşük kalması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Ayrıca bu yaklaşımda ölü polimerlere radikal polimeri transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenmektedir. Ancak çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar, hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında önemli bir oranda düşme gözlenir. Akrilonitril, vinilasetat, etilen, vb. bu metoda göre polimerleştirilebilir (Akar 1981).

2.3 Homopolimer ve Kopolimer

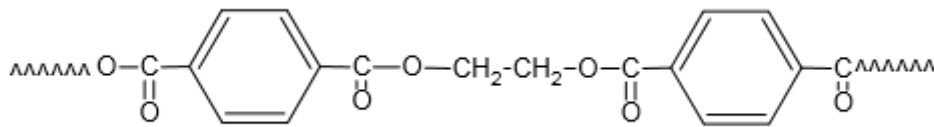
Aynı monomer birimlerinin birbirlerine bağlanması ile oluşan polimere homopolimer adı verilir. Örneğin polietilen, polistiren, polivinilklorür (PVC), polimerleri birer homopolimerdirler. Şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2.1 Polivinilklorür (PVC) Homopolimeri.

İki veya daha çok monomerden meydana gelen yani yinelenen birimi birden fazla olan polimere kopolimer denir. Kopolimer iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmayıp her kopolimer molekülünde, farklı monomer birimleri kimyasal bağlarla bağlanmışlardır. Şekil 2.2’de görülmektedir.

Üç farklı monomerin birbirine bağlanmasıyla oluşan polimere ise terpolimer denir. Etilen glikol ve tereftalik asit reaksiyonunda oluşan poli(etilenglikol tereftalat) polimeri bir kopolimeridir (Baysal 1994).



Şekil 2.2 Poli (etilenglikol tereftalat) Kopolimeri.

2.4 Polimerleşme Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüşmesi iki yolla yapılır. Bunlar;

1. Kondenzasyon polimerizasyonu.
2. Katılma polimerizasyonu.

Katılma polimerizasyonu farklı iki mekanizma üzerinden yürür. Bunlar;

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

2.4.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur. OH, COOH, NH₂ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amitleşme, vb. gibi reaksiyonlarla, küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar (Akar 1981).

2.4.2 Katılma Polimerizasyonu

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

2.4.3 Serbest Radikal Polimerizasyonu

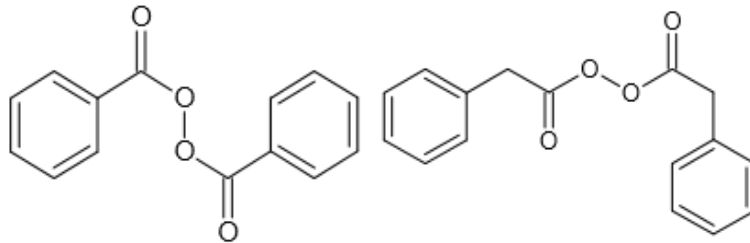
Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir moleküllu oluştururlar. Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron

içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktet'den dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü, izole edilmeyen ara ürünlerdir (Fessenden and Fessenden 1992). Bu proseste her bir makromolekülün meydana gelmesi birkaç basamakta olur. Önce polimerleşme reaksiyonu için kullanılan katalizör uygun bir şartta (ısı veya ışık yardımıyla) serbest radikallere ayrılır. Sonra bunlar monomer molekülleri ile birleşerek onları aktifleştirir. Aktifleşmiş monomer molekülleri, yeni monomer molekülleriyle birleşip, polimer zincirinin büyümesine sebep olur. Makromoleküllerin büyümesinin herhangi bir kademesinde zincirin sonunda serbest radikal uç meydana gelir. Böylece, yüksek moleküllü birleşmelerin meydana gelmesinde son basamak büyümekte olan polimer zincirinin tamamlanmasıdır (Baysal 1994).

2.4.3.1 Başlatıcılar

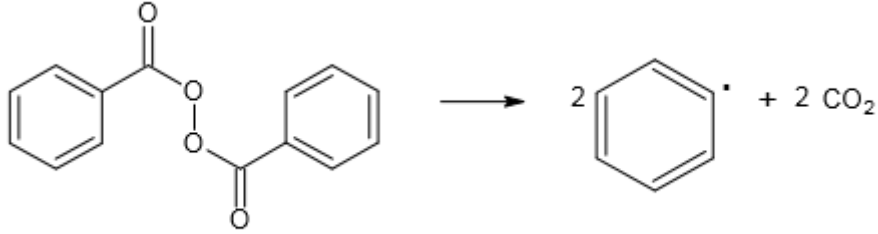
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar;

A. Peroksit Bileşikleri: Gerek endüstriyel, gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksi bileşikleri yer alırlar. Benzer bileşikler olan benzoilperoksit ve bisfenilasetilperoksit peroksitlere birer örnektir. Bisfenilasetilperoksit bileşiği 0°C de parçalanırken, benzoilperoksit 70°C de parçalanır. Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



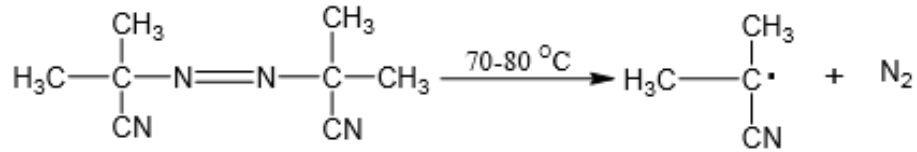
Şekil 2.3 Benzoilperoksit (a) ve Bisfenilasetilperoksit (b) başlatıcıları.

Benzoilperoksit yağda çözünebilir başlatıcılarla çalışılırken kullanılır. Benzoilperoksit en basit diarilperoksit olup, 60-70°C sıcaklıkta ısıtıldığında, fenil radikallerini oluşturarak parçalanır. Şekil 2.4’de görülmektedir.



Şekil 2.4 (BPO) Başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.

B. Azobisisobütironitril (AIBN): 60-70°C arasında ısıtılınca iki eşdeğer radikal verir. Şekil 2.5’de görülmektedir.



Şekil 2.5 Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.

C. Dikünil peroksit.

D. N - Nitrosoakrilanilit.

E. p-Brombenzen diazo hidroksit.

F. Trifenilmetil azobenzen.

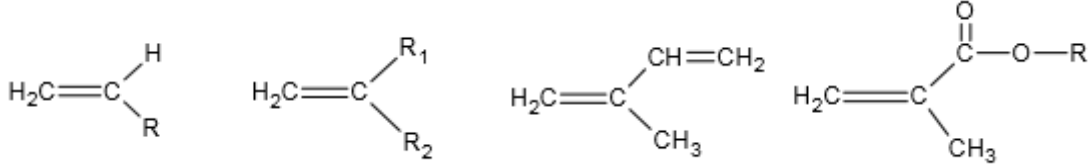
G. Tetrafenil süksinonitril.

H. Persülfatlar

(Akar 1981).

2.4.3.2 Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler

Genel olarak monomerlerin yapıları aşağıdaki gibi olabilir. Olefinik yapıdakiler, monosüstitüe alkenler, 1,1-disüstitüe alkenler veya konjuge alkenler (alkadienler) şeklinde olabilirler. Şekil 2.6’da görülmektedir.



R: H, Cl, metil, fenil, pridinil, vb.

Şekil 2.6 Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler.

Monomerdeki (C=C) bağındaki karbon atomunun bir s ve iki p orbitalleri hibritleşerek üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller komşu atomların ters spinli orbitalleri ile bağ oluştururlar. Trigonal orbitaller de bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan biri pi, diğeri sigma bağıdır. Pi bağları, sigma bağlarından %30 kadar daha zayıftır (Fessenden and Fessenden 1992).

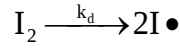
Radikal polimerizasyonlarında, monomer molekülüne yaklaşan bir serbest radikaldeki tek elektron, çift bağın pi elektronunu (spini radikaldeki tek elektronun spinine ters olan elektronu) çekerek, normal bir elektron çifti bağı oluşturur. Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron monomerin öbür ucuna itilir ve böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur (Akovalı 1993).

2.4.4 Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

2.4.4.1 Başlama Basamağı

Radikalik polimerizasyonun başlaması için gerekli olan radikaller termal olarak ortaya çıkabildikleri gibi radyasyon etkisi veya kimyasal olarak da oluşturulabilir. Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlarlar.

Serbest radikal üreten maddelerle başlatılan polimerizasyonlar termal polimerizasyonlardan daima çok daha hızlıdır. Serbest radikaller, çift bağdaki elektronlarından biri ile monomere bağlanırken, diğer elektronun çiftleşmemiş olarak ayrıldığı kabul edilmiştir. I_2 şeklindeki bir başlatıcı, ısı, ışık ya da bulunduğu ortamın doğasına bağlı olarak, aşağıdaki şekilde parçalanabilir (Baysal 1994).



Başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı (r_d);

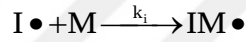
$$r_d = 2k_d f [I_2] \quad (2.1)$$

k_d : Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti.

f : Başlatıcının etkinlik faktörü.

$[I_2]$: Başlatıcı konsantrasyonu.

Oluşan başlatıcı radikallerinin monomerlerle tepkimesi;



Monomer radikallerin çoğalma hızına (r_i) ait kinetik eşitlik;

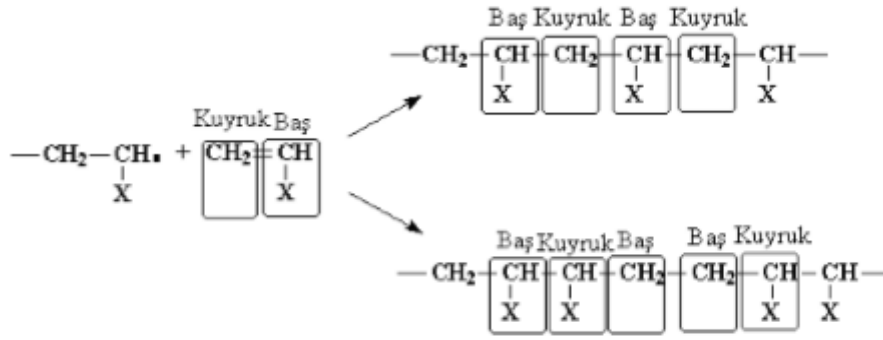
$$r_i = k_i \cdot [I \bullet] [M] \quad (2.2)$$

Eğer sıcaklığın polimerizasyon hızına katkısını da dikkate alacak olursa,

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

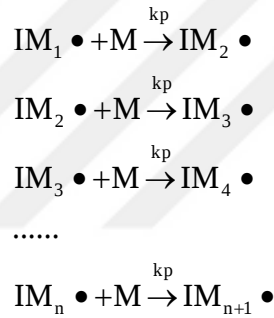
2.4.4.2 Çoğalma Basamağı

Reaksiyonun ilerlemesi sırasında monomer zinciri aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi Baş-Kuyruk, Baş-Baş veya Kuyruk-Kuyruk birleşmesiyle ilerleyebilir. Her iki tip zincir içerisinde rastlantısal olarak tekrarlanabilir. Şekil 2.7’de görülmektedir.



Şekil 2.7 Radikallerin Monomere katılma reaksiyonu.

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



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

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

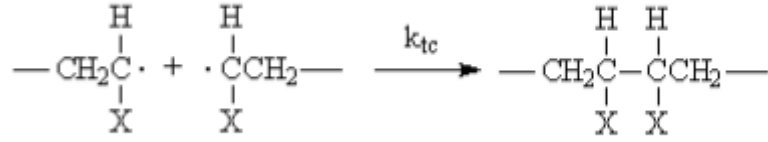
Buradaki $[R\bullet]$ terimi ortamdaki her tür radikalın konsantrasyonudur (Akar 1981).

2.4.4.3 Sonlanma Basamağı

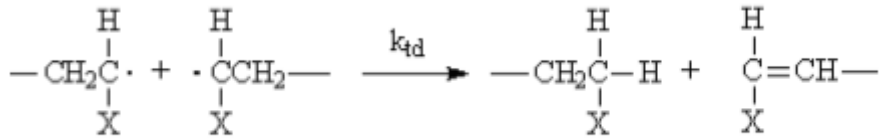
Radikallerin ortadan kalkma aşaması ise, sonlanma basamağı olarak adlandırılır. Sonlanma için iki olası yol söz konusu olabilir (Baysal 1994).

a. Birleşme ile sonlanma

Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir. Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da görülmektedir.

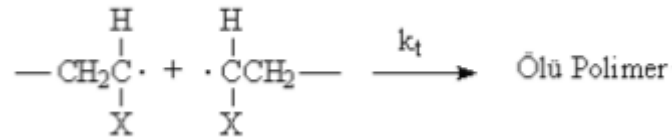


Şekil 2.8 Birleşme ile sonlanma reaksiyonu.



Şekil 2.9 Orantısız sonlanma reaksiyonu.

Sonlanma nasıl olursa olsun, sonuçta ölü polimerler meydana gelir. Şekil 2.10'da görülmektedir.



Şekil 2.10 Radikalik sonlama reaksiyonu.

Sonlanma hızına (r_t) ait kinetik eşitlik;

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

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

Ortamdaki radikal konsantrasyonu ne kadar fazla olursa, radikal moleküllerin sonlanma hızları o derece fazla olacaktır. Böylece bu oluşacak polimerin mol tartısı radikal konsantrasyonunun artması ile azalır. Kararlı hal koşulu nedeniyle radikallerin oluşumu ile tükenme hızının değişmeyeceğinden (Baysal 1994).

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

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

Reaksiyon ortamındaki radikal konsantrasyonu için;

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

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

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

Polimerizasyon hız sabiti K;

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

Çoğalma basamağına ait hız ifadesi;

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

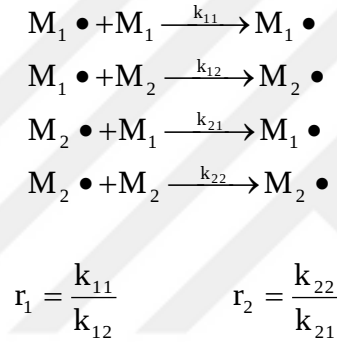
2.5 Kopolimerizasyon

İki veya daha fazla monomer birlikte polimerleştiğinde kompleks bir polimer oluşur. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri homopolimerlerden farklıdır ve bu farkın ölçüsü kopolimerin bileşimine bağlıdır. Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan büyük önem taşır. Polimer kimyacı, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürünü daha geniş bir hareket

serbestliği içinde tasarlayıp hazırlayabilir. Çünkü kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değıştirilebilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı özellikteki polimerlerin yapılması olanağını getirmektedir (Baysal 1994).

Polimerizasyon ortamında birden fazla monomer bulunduğu zaman homopolimer yanında kopolimerde meydana gelir.

Kopolimerizasyonun mekanizması homopolimerizasyonunkine benzer fakat çeşitli monomerlerin reaktifliklerinin monomerden monomere göre çok değıştiği hesaba katılmalıdır. $M_1\cdot$ ve $M_2\cdot$ radikalleri aşığıdaki şekillerde reaksiyon verebilir (Baysal 1994).

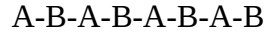


Genel olarak bu iki oranın farklı olacakları söylenebilir. Çünkü kullanılan monomerler aktiflikleri farklıdır. r_1 ve r_2 terimleri monomer reaktiflik oranları olarak adlandırılır ve göreceli olarak monomerlerin homopolimerize veya kopolimerize olma eğilimlerini verir. Eğer $r_1 > 1$ ise M_1 homopolimerize olma eğiliminde, $r_1 < 1$ ise kopolimerize olmayı tercih eder (Baysal 1994).

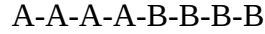
Monomerlerin diziliş sırasına göre dört tür kopolimer elde edilebilir. Reaksiyon ortamında A ve B iki ayrı cins monomer olsun.

1. İki ayrı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş kopolimer A-B-A-A-A-B-B-A

2. A ve B monomerlerin, polimer zinciri boyunca ardı ardına sıralanarak oluşturduğu polimerler:



3. A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlanmasıyla meydana gelen blok polimerler.



4. A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılmasıyla elde edilen dallı kopolimerler denir (Saçak 2002).



2.5.1 Kopolimerizasyon Çeşitleri

2.5.1.1 İdeal Kopolimerizasyon

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

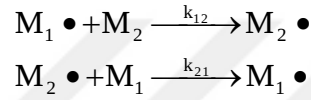
$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}} \quad r_1 = \frac{1}{r_2}$$

Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun katma hızına bir etkisi bulunmaz. Bu nedenle, farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca, başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktivliğine bağlı olmak üzere rastgele sıralanırlar. İdeal kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve 2-viniltiyofen monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon karışımı hemen hemen ideal bir sistemdir ($r_1=0.35$ ve $r_2=3.10$, $r_1.r_2=1.09$) (Akar 1981)

2.5.1.2 Seçenekli Kopolimerizasyon

Seçenekli kopolimerizasyonda, büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli

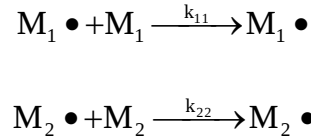
olarak sıralanırlar. Seçenekli kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktiflik oranları arasında $r_1=r_2=0$, $r_1.r_2=0$ ilişkisi vardır. Çoğu kopolimerlerde reaktiflik parametreleri $0<r_1.r_2<1$ arasında yer alır. $r_1.r_2$ çarpımı sıfıra yaklaştıkça seçenekli, bire yaklaştıkça ideal polimer oluşturma eğilimini gösterir. $r_1.r_2$ çarpımının küçülmesi ile seçenekli kopolimere yaklaşıldığı ve bunun sonucu olarakta monomer bileşiminin giderek daha fazlasının her iki bileşiminide içeren kopolimer verdiği görülmüştür. Monomerden birinin reaktifliği öbüründen çok daha büyükse, ilk önce oluşan kopolimer başlıca reaktifliği büyük monomeri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe bu monomer harcanacağı için daha sonra, oluşan kopolimerde reaktifliği düşük olan monomerin fazlası bulunur (Akar 1981).



Burada reaksiyon hız sabitleri arasında $k_{12} \gg k_{11}$, $k_{21} \gg k_{22}$ ilişkisi vardır. Böylece M_1 ve M_2 temel moleküllerinin arka arkaya sıralandığı, bir makromolekül oluşur. Seçenekli kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve dietil fumarat monomerlerinin karışımı için hesaplanan monomer reaktivite oranları ($r_1=0.30$ ve $r_2=0.07$, $r_1.r_2 = 0.021$) (Akar 1981).

2.5.1.3 Blok Kopolimerizasyonu

Bu kopolimerizasyonda monomer reaktiflik oranları arasında $r_1.r_2>1$ bağıntısı vardır. Blok kopolimerizasyonuna ender rastlanır. Eğer r_1 ve r_2 birden çok büyükse her iki monomer, aynı zamanda homopolimer vererek polimerleşir (Akar 1981).



Buna göre M_1 monomeri ve $M_1 \bullet$ radikali ile M_2 monomeri ve $M_2 \bullet$ radikali ile birleşerek yalnız M_1 ve M_2 temel moleküllerinden oluşan bir blok kopolimeri elde edilir. Blok kopolimerde reaksiyon hız sabitleri arasında $k_{11} \gg k_{12}$ ve $k_{22} \gg k_{21}$ ilişkisi vardır. Reaktivite oranlarının hesaplanması sonucu bulunan r_1 ve r_2 değerleri şu şekilde kıyaslanır (Akar 1981).

1. $r_1 = r_2$ hali:

$k_{11} = k_{12} = k_{22} = k_{21}$ olduğundan polimerdeki M_1 ve M_2 ' nin sıralanışı istatistiksel olmakla birlikte oranları bunların başlangıçtaki oranlarına eşittir. Bu şekilde ideal veya gelişigüzel kopolimerelde edilir (Akar 1981).

2. $r_1 < 1$ ve $r_2 < 1$ hali:

$k_{11} < k_{12}$ ve $k_{22} < k_{21}$ olduğundan her büyüyen uç son grubundakinden farklı bir monomerle birleşmeye çalışır. r_1 ve r_2 birden ne kadar küçük ise M_1 ve M_2 nin polimerdeki dizilişi o kadar düzenli olur. Böylece alternatif kopolimerler oluşur (Akar 1981).

3. $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ hali:

$k_{11} > k_{12}$ ve $k_{22} > k_{21}$ olduğundan aynı monomerlerin ard arda katılmasıyla zincir büyür. Bunun sonucu blok kopolimerler elde edilir.

4. $r_1 < 1$ ve $r_2 = 0$ hali:

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

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

Bu noktada kopolimerdeki monomerlerin oranı başlangıçtaki monomerlerin oranına eşit olur. Buna azeotropik bileşim denir. Bunun dışındaki noktalarda bir monomer diğerine kıyasla daha çabuk azaldığından ortamdaki monomer derişimleri devamlı değişir. Bu nedenle polimerdeki monomerlerin oranları ve sıralanışı da değişir (Akar 1981).

2.6 Monomer Reaktiflik Oranlarını hesaplama Yöntemleri

Değişik monomer bileşimlerinden düşük dönüşümlü (pratikte % 15 kadar dönüşümlüler kabul edilmektedir) kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilebilir (Erol 1997).

İki monomer kopolimerize olurken her bir monomerin zincire bağlanma eğilimi farklı olabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin farklı aktiviteye sahip olmalarındandır. Genel olarak iyi kopolimerleşme olması için monomerlerin aktiflikleri birbirine yakın olmalıdır (Akar 1981).

Reaktiflik parametrelerinin (r_1 ve r_2) deneysel olarak belirlenebilmesi için monomerlerin çeşitli oranlardaki başlangıç karışımları hazırlanarak düşük dönüşümlü kopolimerizasyona uğrattılır. Elde edilen kopolimerler analiz edilir. Elementel analiz, reaktif grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, radyoaktif izleme tekniği, fiziksel ölçümler, UV,IR ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle kopolimer içindeki monomerlerin birleşim oranı tespit edilir. Reaktiflik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir (Akar 1981).

2.6.1 Kelen -Tudos (K-T) Yöntemi

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

M_1 : Başlangıç monomer karışımı içindeki birinci monomerin mol sayısı.

M_2 : Başlangıç monomer karışımı içindeki ikinci monomerin mol sayısı.

m_1 : Kopolimer bileşimindeki birinci monomerin mol sayısı.

m_2 : Kopolimer bileşimindeki ikinci monomerin mol sayısı olmak üzere,

monomer reaktiflik oranları Kelen-Tudos yönteminde şu formüller yardımıyla hesaplanır (Akar 1981).

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

η değerine karşı ε değeri grafiğe geçirilirse aşağıdaki ifadeye göre bir doğru elde edilir.

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

Bu doğrunun eğimi $(r_1 + \frac{r_2}{\alpha})$ ' yi ve koordinat eksenleri kesen nokta $(-\frac{r_2}{\alpha})$ ' yi verecektir. Bu veriler kullanılarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır (Şahin 2014).

2.6.2 Fineman-Ross (F-R) Yöntemi

Kelen-Tudos parametreleri için hesaplanan G ve H değerleri grafiğe geçirilirse (2.17) ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir. Bu doğrunun eğimi r_1 'i koordinat eksenleri kesen nokta ise r_2 'yi verir (Özçakır 2014).

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

2.6.3 İnverted Fineman-Ross Yöntemi

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

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

2.7 Polimerlerin Termal Özellikleri

Genelde polimerlerde kristal ve amorf bölgeler bir arada bulunmaktadır. Kristal bölgeler malzemeye sertlik ve kırılgenliklik, buna karşılık amorf bölgeler malzemeye tokluk verir. Dolayısıyla malzemenin kristalinite derecesi mekanik özelliklerinde çok önemlidir. Düzenli yapılar yada linear zincirler kristal oluşumunu kolaylaştırır. Moleküller arası çekim kuvvetleride kristaliniteyi arttırmaktadır. Polimerlerin termal

özellikleri onların erime ve camsı geçiş sıcaklıkları ile tanımlanır. Polimer zincirleri camsı geçiş sıcaklığı T_g (camsı geçiş sıcaklığı) nin altında donmuş bir yapıda T_g 'nin üzerinde ise kauçuksu durumdadır. Bu sıcaklıkları yan gruplar ya da zincirin sertliği belirlemektedir (Akar 1981).

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m (kristal erime noktası) bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hemde T_m 'nin altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa T_g 'nin üzerinde T_m 'nin altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur. Isısal geçişleri belirlemek amacıyla polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Gerek T_g gerekse T_m 'nin çabuk ve kolay sonuç alan termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir (Akar 1981).

2.7.1 Termogravimetrik Metot (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesiyle ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir (Akar 1981).

Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma

tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir (Akar 1981).

2.7.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

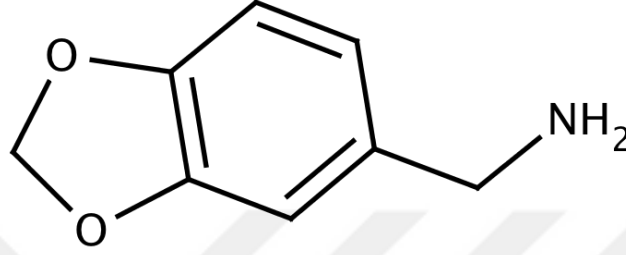
Bu metotta kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek bir polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümünde katı veya sıvı numune kullanılabilir (Akar 1981).

2.7.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıklarda tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark, örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder (Akar 1981).

3. BENZOPİPERONİLAMİN

Piperonil amin $C_8H_9NO_2$ moleküler formülüne sahip, benzen ve piperonil halkalarının kondanse olmasıyla oluşmuş aromatik organik bileşiklerdir. Benzopiperonil amin halkasının kimyasal yapısı şekil 3.1’de gösterilmiştir. Benzopiperonil aminin, diğer kimyasal UPIC adlandırılması ise 1,3- Benzodioksol-5 Metanamin dir (İnt. Kyn. 1).



Şekil 3.1 Benzopiperonil amin kimyasal yapısı.

Benzopiperonil amin iskeleti biyolojik olarak aktif bir şekilde kullanılan birçok bileşik için önemli bir şablon oluşturmaktadır. Bu molekül ve türevlerinin güçlü antitümoral ajanlar, kalmodulin antagonistleri, nörotransmisyonu bloke eden ve nöroprotektif ajan oldukları bilinmektedir. Benzotiyazol tipi bileşiklerin antikanser ilaç geliştirilmesinde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir (İnt. Kyn. 1).

4. METAKRİLAT POLİMERLERİ

Metakrilat polimerleri endüstride ve tıp alanında en çok kullanılan polimerlerdir. Özellikle 2-hidroksi etil metakrilat 1936 yılında sentezlendikten sonra günümüze kadar çeşitli özelliklerini içeren bir çok çalışma yapılmıştır. Bu açıdan sodyum metakrilat, 2-hidroksi etilmetakrilat ve türevleri çok önemli ve kullanışlı polimerlerdir.

Son yıllarda fonksiyonel monomer ve polimerlerinin sentezi ve kullanım alanlarıyla ilgili yoğun çalışmalar yapılmıştır.

Özellikle amit ve ester grubu taşıyan metakrilat polimerinin termal kararlılıklarının çok iyi olduğu gözlenmiştir. Polimerik yapıda yan dalda bulunan bu tür gruplar termal parçalanmayı zorlaştırmakta, ana zincir üzerinde kararlılığın atmasına dolaylı olarak katkı sağlamaktadır. Ayrıca bu tür grup içeren polimerlerin molekül ağırlıklarının da diğer metakrilat polimerlerinden yüksek olduğu ilgili yayınlarda belirtilmiştir (Kuan *et al.* 2008).

Bir çalışmada tavuk tüyleriyle takviye edilmiş poli (metil metakrilat) kompozit malzeme üretmiş ve bu numunelere bir takım çekme testleri uygulamıştır. Numuneler optik ve taramalı elektron mikroskop ile incelenmiştir. Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilen poli (metil metakrilat) malzemelerin işlem koşulları arasındaki ilişki ve bunların mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi çalışılmıştır (Hernandez *et al.* 2005).

Poli (glisidil metakrilat) (PGMA) homopolimeri, poli (etilen glikol) metil eter-blok-poli (glisidil metakrilat) (MPEG-b-PGMA), poli (metil metakrilat) -blok-poli (glisidil metakrilat) (PMMA-b -PGMA) diblok kopolimerleri ve poli (etilen glikol) metil eter-blok-poli (glisidil metakrilat) -blok-poli (metil metakrilat) (MPEG-b-PGMA-b-PMMA) farklı molekül ağırlıklarına ve polimerizasyon derecelerine sahip triblok kopolimerleri başarılı bir şekilde atom transfer radikal polimerizasyonu yoluyla sentezlenmiştir. PGMA bloklarının epoksi grupları, bir halka açma reaksiyonu üzerinde sekonder aminler (morfolin, 1-metilpiperazin ve dietil amin) ile reaksiyona sokularak hidroksil ve

üçüncül amin türevlerine dönüştürülmüştür. Ek olarak, poli (2-hidroksi-3-metil piperazinepropil metakrilat) (PHMPPMA) içeren türev (ko) polimerleri de farklı alkil ve aril halojenürlerle kuaternize edilmiştir. Poli (3-dietilamino-2-hidroksi-3-metil metakrilat) (PDEAHPMA), poli (2-hidroksi-3-morfolinepropil metakrilat) (poli-2-hidroksi-3-morfolinepropil metakrilat) (PHMPMA), PHMPPMA ve kuaternarnize formları PQHMPMA ve homopol kopolüferleri içeren sulu fonksiyonel çözelti davranışları MPEG ve / veya PMMA, pH, iyonik kuvvet ve sıcaklık gibi çeşitli çözelti koşulları ile araştırılmıştır. Çözelti davranışları proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ve dinamik ışık saçma teknikleri kullanılarak araştırılmıştır (Koçak vd.2019).

Nekrasova, Nazarova ve Lezov (2019)'da yapmış olduğu çalışmada ; farklı bileşimlerin ve moleküler kütlelerin 4-akriloilmorfolin ve 2-dialkilaminoetil metakrilatların (2-dimetilaminoetil metakrilat ve 2-dietilaminoetil metakrilat) ışıldayan işaretli kopolimerleri sentezlenmiştir. Polimerlerin gevşeme özelliklerini inceltirilmiş sulu çözeltilerde incelemek için polarize lüminesans yöntemi kullanılmıştır. Kopolimer bileşiminin, sıcaklığın, pH'nın, çözeltilerin iyonik kuvvetinin, çözeltideki kopolimerlerin yapısal ve dinamik özellikleri üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Elde edilen kopolimerler, ortalama 7-8 nm yarıçaplı gümüş nanoparçacıkları sentezlemek için kullanılmıştır. Lüminesan etiketli kopolimerler ve Ag⁺ iyonları arasındaki etkileşim incelenmiştir. Ag⁺ 'nın kopolimerler tarafından azaltılması ve Ag⁰ oluşumunun, Ag⁰ nanopartiküllerin yüzeyi üzerinde makromoleküllerin adsorpsiyonu ve stabilize edici bir kabuk oluşumu nedeniyle polimer zincirlerinin mobilitesindeki azalmaya eşlik ettiği gösterilmiştir.

Yapılan bir çalışmada monomer birimlerinde glisidil metakrilat ve 3-7 flor atomu içeren bir dizi floroalkil metakrilat esaslı rastgele kopolimerleri birleştirerek alüminyum yüzey üzerinde süperhidrofobik bir kaplama oluşturmak için yeni bir yaklaşım önerilmiştir. Alüminyum yüzeyi dokulamak için hidroklorik asit çözeltileri ile kısa süreli aşındırma kullanılmıştır. Glisidil metakrilat ve floroalkil metakrilat kopolimerlerine dayanan kaplamalar, doymuş buhar koşullarında 40 saatten daha uzun süre süperhidrofobik özellikler korumuştur (Evgengy *et al* 2017).

Bir diğerk çalışmada, tüm bileşim aralığında (düşük ve yüksek monomer dönüşümü ile) atom transferi radikal kopolimerizasyonu ile hazırlanan, lauril metakrilat ve poli (etilen glikol) metil eter metakrilat monomerlerinden oluşan kopolimerlerin sentezi ve özellikleri incelenmiştir. Kopolimer mikro yapısının bir açıklamasını önerilmiş ve elde edilen kopolimerlerin termal ve çözelti özelliklerinde kompozisyon kayma etkisini değerlendirilmiştir. Kopolimerlerin kimyasal bileşimini belirlemek için nükleer manyetik rezonans (NMR) kullanılırken, termal özellikleri farklı sıcaklıklarda termal geçişlerle ilişkilendirilen viskozite ve viskoelastik özelliklerin elde edilmesi için reolojik çalışmalar yapılmıştır. Son olarak, kopolimer çözeltisinin özelliklerini değerlendirmek için dinamik ışık saçılımı (DLS) ve yüzey gerilimi ölçümleri kullanılmıştır. Bir yağ fazının kendinden montajlı agregalara dahil edilmesi, DLS tarafından değerlendirilmiş ve atomik kuvvet mikroskobu, difüzyon sıralı spektroskopisi NMR ve nükleer Overhauser etkisi NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Sonuçları kopolimer zincirinde daha uzun LMA dizileri ve yüksek monomer dönüşümleri durumunda sürüklenme etkisi olduğunu göstermektedir. Kopolimer bileşimine ve sudaki bir yağ fazını dağıtmak için mikro yapıya açık bir bağımlılık gözlenmiştir. Bu sonuçların makro yüzey aktif maddeler alanını ve petrol geri kazanımı ve diğerk endüstriyel proseslerdeki potansiyel uygulamalarını geliştiren değerli bilgiler sağladığına inanılmıştır (Agustin *et al* 2019).

Sungmin ve Kwon (2017) yapmış olduğu çalışmada; reaktif maleimid birimlerine (CoPMA) sahip iyi tanımlanmış metakrilat rasgele kopolimerin sağlam ısıl olarak karşılanabilirlik ve kendiliğinden ısınabilme yönündeki çok yönlülüğü rapor edilmiştir. CoPMA, kontrollü bir radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiş, böylece maleimid kolye yoğunluğunun ve zincir uzunluğunun (yani moleküler ağırlık) kontrolü için yetenekli çıkmıştır. CoPMA'nın, yeni sentezlenmiş polifuranlarla oda sıcaklığında termal olarak kararsız ağlar sağlayan etkili bir polimerik olduğu kanıtlanmıştır. Küçük molekülü bir iki işlevli furan (DFu) ve bir polimerik furan (CoPFuMA) retro-Diels/Alder (rDA)/DA reaksiyonu yoluyla yüksek sıcaklıklarda dinamikleşmiştir ve CoPMA/CoPFuMA filmlerine kıyasla CoPMA/DFu filmlerinde mikron büyüklüğünde kesimlerin kendiliğinden iyileşmesine yol açmıştır.

Wolfgang (2019) yapmış olduğu çalışmada iki bloklu kopolimerler için adsorpsiyon-desorpsiyon geçişı, homopolimerlerin kritik etkileşim parametresi gibi, $\lim$ gibi bir etkileşim parametresi cA , $\lim$ ile karakterize edilen bir sınırlı etkileşim enerjisinde gerçekleşmiştir. Hem sınırlayıcı etkileşim parametresi hem de kritik etkileşim parametresi, gözenek boyutundan bağımsız olmuştur. Bununla birlikte, homopolimerler için kritik enerji ayrıca moleküler boyuttan bağımsızdır, blok kopolimerlerin sınırlayıcı etkileşim parametresi, makromolekülün boyutuna ve bileşimine bağılı kılınmıştır. Bu nedenle, sabit bir bileşimin blok kopolimerleri için bile, izokratik koşullarda bir molar kütle bağımsız elüsyonu gerçekleşmemiştir. eSolvent gradyanlarındaki ikili blok kopolimerleri, daha güçlü adsorbe edici homopolimere çok yakın elute olduklarından, blok kopolimerin daha güçlü adsorbe edici homopolimerden ayrılması zorlaşmıştır. Daha büyük gözeneklerde biraz daha iyi bir ayrılmanın olması beklenmiştir. Blok kopolimerlerin ve homopolimerlerin gradyanlı elüsyonda yakın elüsyonu, çıplak silika kolonunda kloroform-THF gradyanlarında poli (metil metakrilat) -block-poli (stiren) ler için doğrulanmıştır.

Keciçi vd. (2015) yapmış olduğu çalışmada; metakrilat benzofenon, metil metakrilat ve N-metiletanotanolamin varlığında, basit foto-indüklenmiş serbest radikal kopolimerizasyon stratejisi yoluyla çapraz bağılı ve dallanmış kopolimerlerin tek kapta sentezini rapor edilmiştir. Metakrilatlanmış benzofenon, bir ko-monomer olarak kullanılır ve aynı zamanda foto-başlatma ve birleştirme reaksiyonlarından da sorumlu olmuştur. Kopolimerizasyon deneyleri, metakrilatlanmış benzofenon ve yardımcı başlatıcının çeşitli besleme oranlarında ultraviyole ışıması üzerine gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sonuçları, moleküler ağırlık değerlerinin doğrudan metakrilatlanmış benzofenon ve yardımcı başlatıcı molekül konsantrasyonlarına bağılı olduğunu göstermiştir. Monoakrilat formülasyonlarında metakrilat benzofenon kullanımının kopolimer yapılarında birleşme noktalarına neden olabileceği de gözlenmiştir.

Tran vd. (2008) yapmış olduğu çalışmada; polietilenler için yaygın olarak kullanılan çapraz bağlama yöntemleri zararlı yan ürünlerin salınması ile sonuçlanmıştır. Burada, ağırlıkça% 8 glisidil metakrilat içeren bir epoksi içeren polietilen kopolimerin yan ürün oluşumu olmadan etkili bir şekilde çapraz bağlanabileceğini gösterilmiştir.

Termosetlerin hazırlanmasında esnek bir aralayıcı ile ayrılmış en az iki fonksiyonel grubu taşıyan çok fonksiyonlu amin kütleme ajanlarına dayalı tıklama kimyası kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı ve kopolimerin 120°C'de ekstrüzyon yoluyla birleştirilmesi, sertleştirme reaksiyonlarının başlangıcı olmadan gerçekleştirilmiştir. Sertleşme süresi ve sıcaklığının dikkatli bir şekilde ayarlanması, 20 ila 120 dakika ve 160–200°C arasında değişen, bir ağartma maddesi stokiyometrisinde ağırlıkça %0.5 kadar az bir kütleme ajanıyla 1000 karbon başına en az 2.8 çapraz bağlantıya neden olmuştur.

Suriye vd. (2015) yapmış olduğu çalışmada; poli(metil metakrilat) kopolimerlerinin yani poli (metil metakrilat-ko-n-bütül akrilat), Poli (MMA-ko-nBu), poli (metil metakrilat-ko-n-benzil metakrilat) 'ın termal bozunması P (MMA-ko-BzMA ve poli (metil metakrilat-ko-izoboril akrilat), Poli(MMA-ko-IBA), direkt piroliz kütle spektrometrisi ile araştırılmış ve uygun bir γ -H olup olmadığı tespit edilmiştir. Karbonil grupları mevcuttur veya poliakrilatların ve polimetakrilatların termal bozunma mekanizmalarını belirlemiştir. Cis eliminasyon reaksiyonları, termal ayrışma ilk aşaması olarak tercih edilir hale gelir ve alkol gibi moleküllerin ortadan kaldırılması ile birlikte trans-esterifikasyon reaksiyonlarını içeren çok aşamalı bir bozunma mekanizmasına yol açmıştır. Karbonil grubuna γ -Hs varsa, CO₂, CO ve H₂O vardır. Diğer yandan, γ -H yoksa, termal bozulma esasen karşılık gelen monomeri veren depolimerizasyon ile ilerlemiştir. Sonuç olarak, PMMA ve PBzMA depolimerizasyonu ile ayrışır. ereksiyon mekanizmaları ve bunun aksine, PnBA ve PIBA'nın termal bozunması, rastgele zincir kesilmeleri, cis ortadan kaldırılması ve trans-esterifikasyon reaksiyonları ve CO₂ ve CO'nun ortadan kaldırılmasını içeren çeşitli reaksiyon yolları vasıtasıyla meydana gelmiştir.

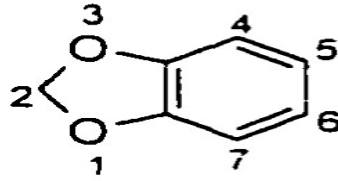
Yeni mono (1H, 1H, 2H, 2H-tridekaflorooktil) dimetilsililpropil metakrilat (MFSA), bis (1H, 1H, 2H, 2H-tridekaflorooktil) metilsililpropil metakrilat (BFSA) ve sililpropil metakrilat (TFSA), her biri iyi verimlerde iki aşamada elde edilmiştir. Bu fluoroalkilsilil metakrilat monomerleri (MFSA, BFSA ve TFSA), polimerin emülsiyon haline getirilmesi yoluyla karşılık gelen fluoroalkilsilil metakrilat kopolimerlerini oluşturmak üzere metil metakrilat (MMA), bütül akrilat (BA), hidroksietil metakrilat (HEMA) ile

reaksiyona girmiştir. Floroalkilsilil metakrilat monomerlerin ve kopolimerlerin yapıları, FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve ^{19}F -NMR ile karakterize edilmiştir. Kopolimerlerin termal stabilitesi termo-gravimetrik analiz kullanılarak belirlenmiştir. Ek olarak, flor muhtevasının artırılması, floroalkilsilil segmentlerinin ambalaj yoğunluğunun artırılması ve tavlama işleminin floroalkilsilil metakrilat kopolimerlerinin mükemmel su ve yağ iticiliğini arttırdığı gözlemlenmiştir. Kopolimer filmlerin yüzeysiz enerjileri hesaplandı. Dahası, kopolimer yüzeyindeki floroalkil zincirlerinin zenginleştirilmesi, temas açıları ölçülerek ve atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak doğrudan doğrulanmıştır (Lu *et al* 2015).



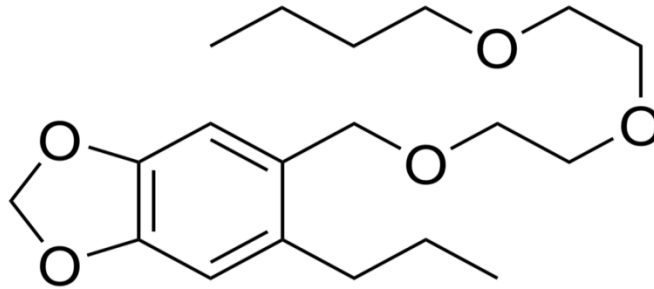
5. BENZOPİPERONİL İÇEREN MOLEKÜLLERLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Benzopiperonil türevleri üzerindeki çalışmalar, önemli fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri nedeniyle oldukça yaygın olup özellikle 1,3- benzodioksol-5 metani (Şekil 5.1) türevleriyle ilgili yapılan kaynak taramasında en çok çalışılan farmakolojik etkinin antikanser etki olduğu görülmüş olup bazı önemli çalışmalara ait bilgiler aşağıda özet olarak verilmiştir.



Şekil 5.1 Benzopiperonil yapısı.

Piperonil bütoksit (PBO) (Şekil 5.2) insan yapımı bir pestisit sinerjistidir . Kendi başına, PBO böceklerle zarar vermek için tasarlanmamıştır. Bunun yerine, etkinliklerini artırmak için böcek katilleriyle birlikte çalışır. PBO genellikle doğal piretrinlerle veya insan yapımı piretroidlerle birleştirilir . 1950'lerden bu yana ilk kez Amerika Birleşik Devletleri'nde kayıtlı olduğu pestisit ürünlerinde kullanılmaktadır (İnt. Kyn. 2).



Şekil 5.2 Piperonil bütoksit yapısı.

Gelişmiş antimalarial aktiviteye sahip bileşiklerin tanımlanması amacıyla bir dizi 4-aminokinolin-piperonil-pirimidin melezi sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm moleküller, kültürlenmiş Plasmodium falciparum W2 ve D6 suşlarına karşı in vitro olarak değerlendirildi ve 0.02-5.16 μ M aralığında IC₅₀ değerleriyle güçlü antiplazmodial aktiviteler sergilenmiştir. Sentezlenen 22 melezden 12'sinin klorokin (CQ) 'den daha iyi (sekiz kata kadar daha aktif), özellikle memeli hücrelerinin belirgin sitotoksitesine

sahip olmayan *P. falciparum*'un CQ dirençli W2 suşuna karşı daha iyi olduğu bulunmuştur. Mekanistik çalışmalar, bu bileşiklerin heme ile bağlandıklarını ve hesaplamalı yerleştirme çalışmalarının, Pf-DHFR'nin aktif bölgesi içinde iyi yerleştirme etkileşimleri gösterdiğini ortaya koymuştur (Rohit *et al* 2017).

Maples (2014) yapmış olduğu çalışmada piperonil bütoksit, enzim bozulmasını veya pestisite karşı direnci inhibe etmek ve böylece etkinliğini arttırmak için karbamat, piretrin, piretroid ve rotenon pestisitlere eklenen bir kimyasal sinerjist olmuştur.

Monthathip vd. (2019) yapmış olduğu çalışmada; *Aedes aegypti*, Tayland'daki dang virüslerinin birincil etken olmuştur. Bu sivrisinek kontrolü, çeşitli biçimlerde ve uygulamalarda insektisitlerin kullanımına büyük ölçüde güvenmeye devam etmiştir. Piperonil bütoksitin (PBO), sekiz popülasyon popülasyonuna karşı deltametrin ile birleştirilen sinerjik etki oluşturmuş ve Tayland'da farklı bölgelerden toplanan *aegypti*'ler sunulmuştur. Standart WHO yetişkin temas biyo-tahlilleri tüm popülasyonları, yalnızca deltametrin'e karşı düşük veya orta derecede direnç seviyelerine sahip tüm popülasyonları bulmuştur. (%0.05 ayırıcı konsantrasyon kullanarak), son ölümler %15.6 ila %70 arasında değişirken, bir laboratuvar suşu tamamen duyarlıydı (%100 ölüm oranı). . Kadın sivrisineklerin 1 saat süreyle% 4 PBO'ya maruz bırakılmasının ardından hemen 1 saat süreyle deltametrin maruz bırakılması, Lampang Eyaletinden türetilen sivrisinekler hariç, yedi popülasyonda (%64.8-98.1) ölüm oranını önemli ölçüde arttırmıştır. Sadece deltametrin ve PBO + deltametrin arasındaki nakavt süresi (KDT) sinerjist oranları, KDT50 için 1.7 ila 2.8 ve KDT95 için 1.9 ila 4.0 arasında olmuştur. Sadece deltametrin ile PBO + deltametrin'e maruz kalan sivrisinekler arasında, tüm dirençli popülasyonlar, Lampang ($P = 0.053$) hariç, son 24 saatlik mortalitede önemli farklılıklar ($P < 0.05$) üretmiştir. PBO'nun deltametrin dirençli *Ae* ile sinerjistik etkileri. *aegypti*, bu sinerjistin deltametrin veya diğer piretroid bileşikleriyle bir kombinasyonunu, bu insektisitlerin piretroid-dirençli *Ae*'ya karşı etkinliğini önemli ölçüde artırabileceğini öne sürmüştür.

Cypermethrin (CY), sıklıkla kullanılan bir sınıf II piretroid pestisittir, piperonil bütoksit (PBO), sentetik piretroidlerin pestisit formülasyonunda önemli bir rol oynamıştır.

Sentetik piretroidler, memelilerde oksidasyon ve ester hidrolizi yoluyla metabolize edilmiştir. PBO, CY'nin metabolizmasını önleyebilir ve böcek ilacı etkisini artmıştır. Bu güçlendirme etkisi böcekleri yok etmek için gerekli olan pestisit miktarını azaltırken, bu karışımın memelileri nasıl etkilediği açık değildir. İn vivo deneyinde Yeni Zelanda beyaz erkek tavşanları, düşük ve yüksek dozlarda CY, PBO ve bunların kombinasyonlarına 4 ay boyunca maruz bırakılmıştır. Genotoksisite ve sitotoksisite, lenfositlerde, mikronükleik (BNMN), mikronükleik (MN) ve sitokinez blok proliferasyon indeksi (CBPI) ile çift çekirdekli hücreler ölçülerek izlenmiştir. İki ay maruz kaldıktan sonra, maruz kalan tüm hayvanlar için ($p < 0.001$) BNMN sıklığında istatistiksel olarak anlamlı bir artış doza bağlı bir şekilde gözlenmiştir. MN, kontrollere kıyasla anlamlı derecede yükseldi ($p < 0.001$), yüksek doz grupları birlikte maruz kaldıklarında % 442 artışa ulaşmıştır. BNMN ve MN dört ay sonra artmaya devam etti. Lezyonların histopatolojik muayenesinde, yüksek doz gruplarında lenfoplastik infiltrasyona yol açan inflamasyonla ilgili hasar görülmüştür. Hem CY hem de PBO, karaciğer ve böbrek iltihabına neden olur ve genotoksisiteyi tetiklemiştir (Vardavas *et al.* 2016).

McGinty (2012) yapmış olduğu çalışmada; bir koku maddesi olarak kullanıldığında piperonil asetatın toksikolojik ve dermatolojik bir incelemesi sunulmuştur. Piperonil asetat, koku yapısal grup aril alkil alkol basit asit esterlerinin (AAASAE) bir üyesidir. AAASAE koku bileşenleri, bir aril alkil alkolün, format, asetat, propiyonat, bütirat, izobütirat ve karbonat esterleri üretmek üzere basit bir karboksilik asitle (1-4 karbonlu bir zincir) reaksiyona sokulması suretiyle hazırlanmıştır. Bu derleme, bu bireysel koku maddesiyle ilgili olan ve tek başına bir belge olarak tasarlanmayan mevcut tüm toksikoloji ve dermatoloji makalelerinin ayrıntılı bir özetini içermiştir. Piperonil asetat için mevcut veriler değerlendirilmiştir.

Piperonil bütoksitin heksaklorobutadien (HCB) nefrotoksisitesi üzerindeki etkileri ölçülmüştür. Zaman süreci ve toksisitenin şiddeti etkilenmiştir. Piperonil bütoksit veya HCB glomerüler filtrasyon hızından (GFR) beş saat sonra azaltılmış; 24 saat sonra GFR, piperonil bütoksit grubu için geri kazanılmış, ancak HCB grubunda düşmeye devam etmiştir. Piperonil bütoksit ve HCB ile muamele edilen grup, sadece HCB ile

muamele edilen grupla aynı GFR'ye sahip olmuştur. HCBD'den 24 saat sonra, piperonil bütoksit ön işleminden geçirilmiş grup, ön işleminden geçirilmiş kontrollerden farklı değerler oluşmamıştır. HCBD'den 48 saat sonra, piperonil bütoksit ile ön işleme tabi tutulan grupta su ve glukozun yeniden emilmesi daha ciddi bir şekilde bozulmuştur. Bu sonuçlar, HCBD metabolitlerinin renal tübüler fonksiyon bozukluğuna dahil olduğu hipotezini desteklenmiştir (Mary 2010).



6. MATERYAL ve YÖNTEM

6.1 Materyal

6.1.1 Kullanılan araç ve gereçler

- Cam Malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, geri soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, erlenmayerler, beherler, kılcal borular, pipetler, pastör pipetleri.
- Isıtma için; su banyosu, ısıtıcılı mantolar, ısıtıcılar ve yağ banyosu.
- Karıştırma için; manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Sıcaklık ölçümleri için; -10° ile 200°C arasını gösteren termometre.
- Soğutucu olarak; su-buz banyosu, buzdolabı
- Çözücü uzaklaştırmak için; evaporatör, vakum pompası.
- Spor, kısıkaç.
- Süzgeç kâğıdı

6.1.2 Kullanılan Kimyasallar

- 1,4-dioksan: Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan maddedir. Merck firmasından temin edildi.
- Azobisisobütironitril(AIBN):Homopolimerlerin,kopolimerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılan maddedir.
- Azot gazı : Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak için kullanıldı.
- Diklor metan($\text{CH}_2 \text{Cl}_2$) : Monomer oluşumunda kullanılan çözücüdür. Aldrich firmasından temin edildi.
- Etil alkol: Polimerlerin çöktürülmesinde ve cam malzemelerin temizlenmesinde kullanıldı. (yerli)
- Kloroasetil klorür: BMKA bileşiğinin eldesinde kullanıldı.
- Potasyum karbonat ($\text{K}_2 \text{CO}_3$) : Açıl bileşiğinin ve monomerin sentezinde kullanılan maddedir. Aldrich firmasından temin edildi.

- Sodyum metakrilat: Monomerinin sentezinde kullanılan maddedir. Aldrich firmasından temin edildi.
- 1,3-benzodioksol-5-il-metanamin: MBAOM monomerinin sentezinde kullanıldı, Aldrich firmasından temin edildi.

6.1.3 Kullanılan Cihazlar

- ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR: Bruker GmbH DPX-400, 400 Mhz yüksek performanslı FT- NMR spektrometre kullanılmıştır.
- DSC: Shimadzu DSC-60H marka cihaz kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- FTIR: Perkin Elmer spektrum BXII FT-IR spektrometre cihazı kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi
- TGA: Shimadzu DTG-60H marka cihaz kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi.

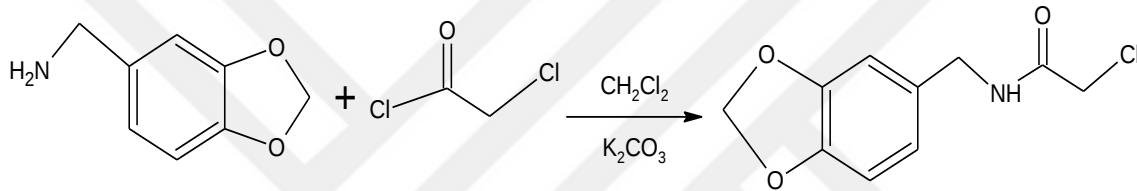
6.2 Yöntem

Monomerler ve ara reaktiflerin sentezinde genellikle yer değiştirme tepkimeleri kullanılmıştır. Metakrilat monomerinin sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Öncelikle 1,3- benzodioksol-5-ilmetil bileşiği ile kloroasetiklorür arasındaki tepkime açıl yer değiştirme tepkimesi olup, elde edilen bileşik α -kloro ester bileşiğidir. İkinci aşamada ise sodyum metakrilatla olan tepkime bir asit tuzuyla halojen bileşiği arasındaki nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesidir. Elde edilen monomer radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla polimerleştirilerek homopolimerleri sentezlenmiştir. Burada başlatıcı olarak azobisisobütironitril(AIBN) ve çözücü olarak 1,4-dioksan kullanılmıştır

6.3 Sentez

6.3.1 *N*-[(2*H*-1,3-benzodiokzol-5-il)metil]-2-kloroasetamit (BMKA) Bileşiği Sentezi

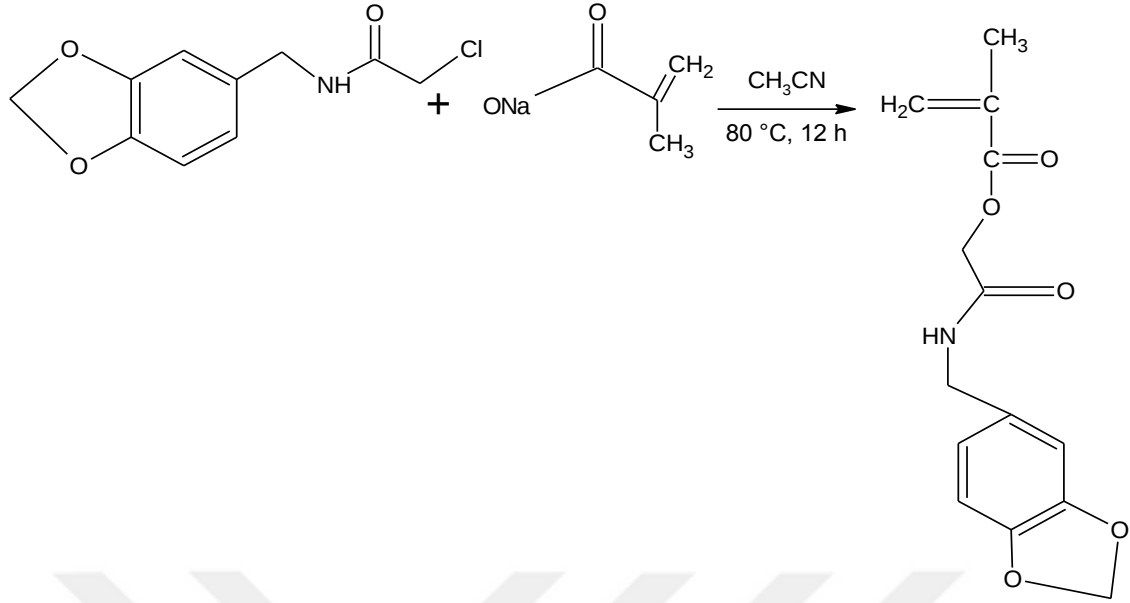
250 ml'lik bir reaksiyon balonuna(0.013 mol, 2 g) 1,3-benzodiokzol-5-metilamin bileşiği ile potasyum karbonat(0.013 mol, 1.79 g) ve 25 ml diklorometan çözücüsü kondu. Daha sonra 0°C' de kloroasetiklorür(1.12 ml, 1.60 g)damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat süreyle reaksiyona devam etti. Reaksiyon sonunda karışım süzülerek inorganik maddeler ortamdan uzaklaştırıldı. Süzüntüden çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen madde FTIR ile karakterize edildi. Tepkimeye ait denklem Şekil 6.1'de görülmektedir.



Şekil 6.1 *N*-[(2*H*-1,3-benzodiokzol-5-il)metil]-2-kloroasetamit bileşiği sentezi.

6.3.2 2-[[*(2H*-1,3-benzodiokzol-5-il)metil]amino]-2-oksoetil-2-metilprop-2-enoate (MBMM) Monomer Sentezi

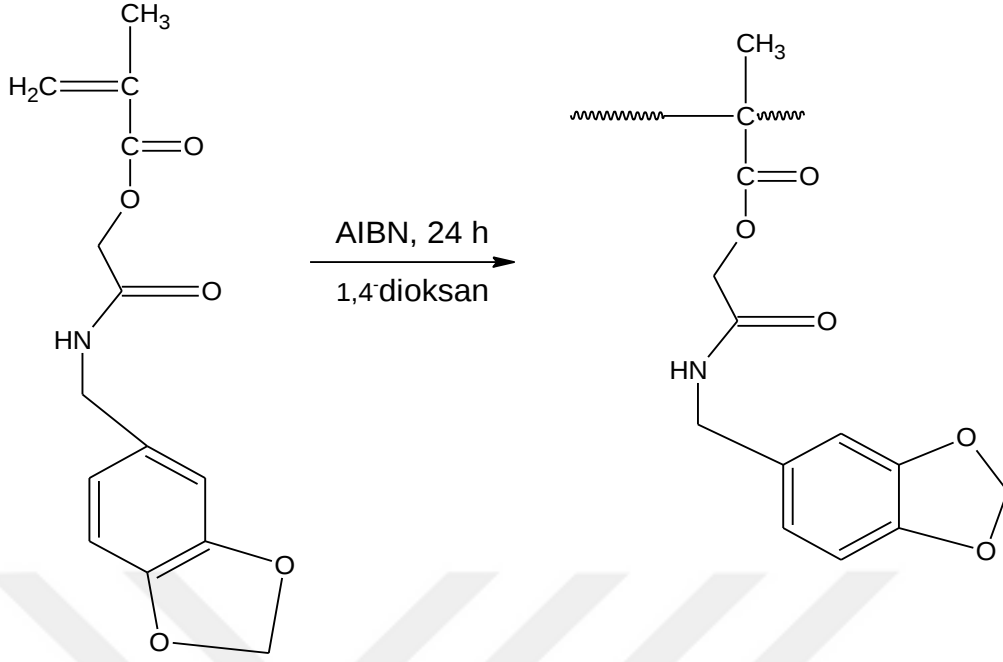
250 ml'lik bir reaksiyon balonuna(0.004 mol, 0.98 g) BMKA ile sodyum metakrilat(0.004 mol, 0.47 g) ve 30 ml asetonitril çözücüsü ilave edildi. Karışım 80 °C'de (reflux) 12 saat süreyle reaksiyona bırakıldı. Reaksiyon katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Süzüntü eterle üç defa ekstrakte edilerek MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Monomer süzülerek çözücü rotary evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı ve elde edilen katı saf suyla yıkandı. Sentez 6.2'de görülmektedir.



Şekil 6.2 MBMM Monomerinin sentezi.

6.3.3 Poli(MBMM)' in Sentezi

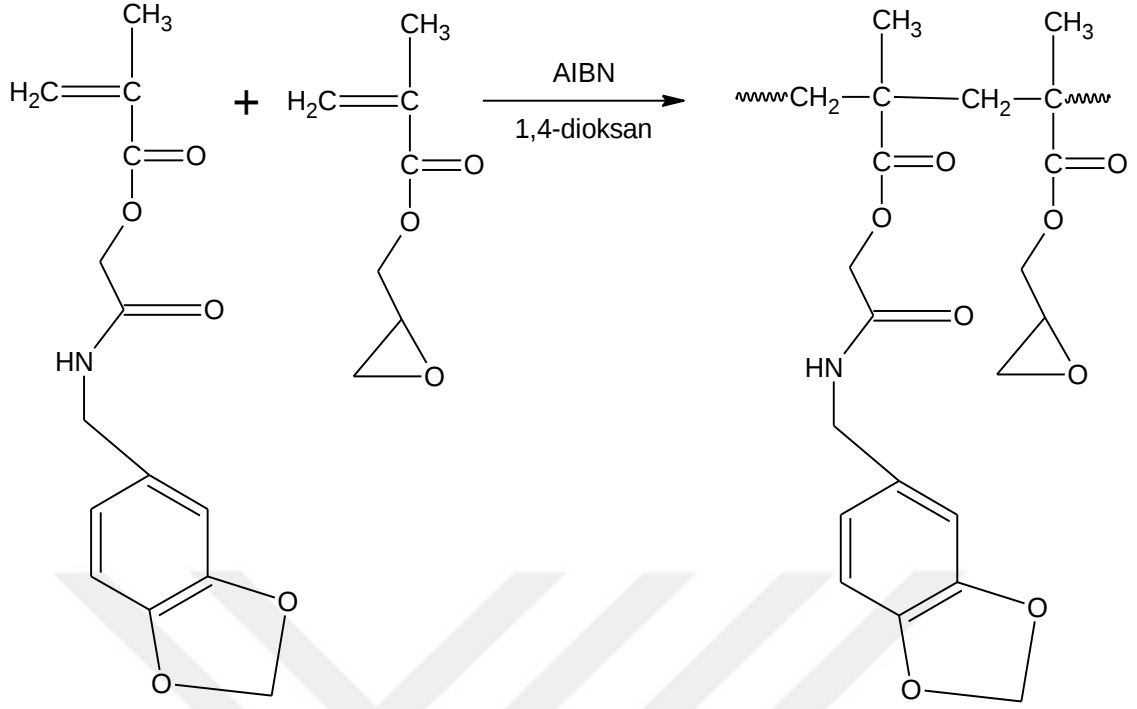
Bir polimerizasyon tüpüne (0.5g, 0.0032 mol) MBMM monomeri, 1.5 ml 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak, kullanılan monomerin % 2'i oranında 0.005 gr azobisisobütironitril(AIBN) kullanıldı. Polimerizasyon tüpündeki oksijeni ve diğer gazları uzaklaştırmak için çözeltiye 5 dk süre ile azot gazı gönderildi. Daha önceden hazırlanan $65\pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki yağ banyosunda 24 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Polimerizasyon sonunda çözeltinin vizkositesinde artış görüldü. Oluşan polimer etil alkolde çöktürüldü ve süzüldü. Saf suyla yıkandı. Polimer 24 saat süre ile 45°C sıcaklıkta vakumlu etüvde kurutuldu. Tepkime Şekil 6.3'de görülmektedir.



Şekil 6.3 Poli (MBMM) sentezi.

6.3.4 Poli (MBMM -ko-GMA) Kopolimer Sentezi

MBMM ve GMA monomerlerinden farklı miktarlarda alınarak değişik kopolimerler hazırlandı. Alınan monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları çizelge 6.1’de verilmiştir. Çizelge 6.1’de verilen miktarlar kullanılarak altı değişik kopolimer hazırlandı. MBMM ve GMA monomerleri polimerizasyon tüplerine konuldu ve daha sonra toplam monomer miktarının kütlece % 2’si kadar AIBN başlatıcısı ve ortamdaki monomer miktarının üç katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinden 5 dakika süre ile azot gazı geçirilip ağızları kapatıldı ve 65⁰C sıcaklığa ayarlı yağ banyosunda polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra kopolimerlerin hepsi etil alkolde çöktürüldü. Saflaştırma amacı ile krutulan kopolimer örnekleri tekrar diklorometan çözüsünde çözülüp etil alkolde çöktürüldü. Çöken ürün açık havada kurutuldu. Tepkime Şekil 6.4’de görülmektedir.



Şekil 6.4 Poli (MBMM -ko-GMA) Kopolimer sentezi.

Çizelge 6.1 Sentezlenen Poli (MBMM-ko-GMA) Kopolimerlerinin başlangıç monomer, başlatıcı, çözücü bileşimleri.

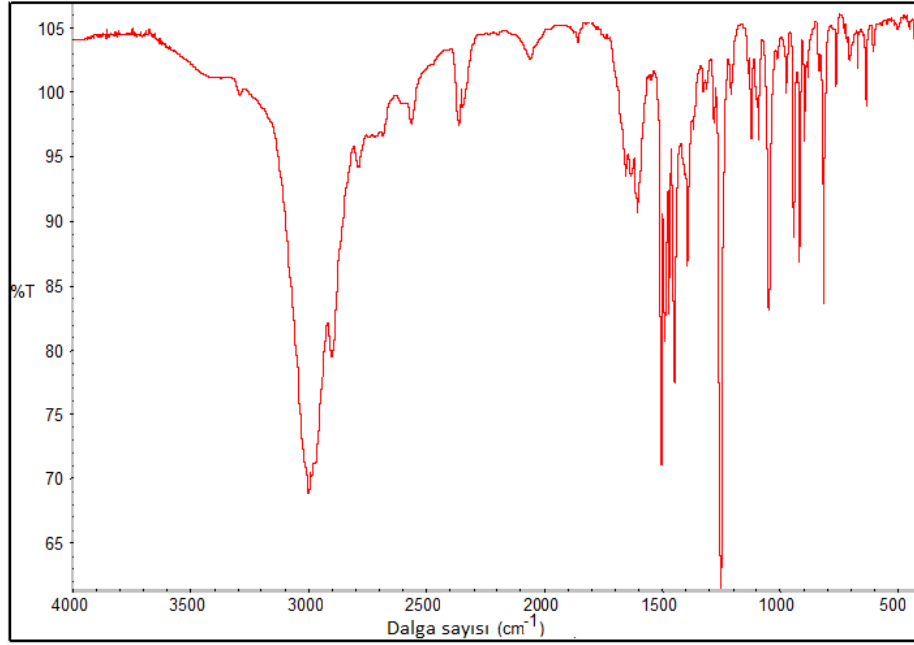
Örnek	MBAOM (%) (mol)	GMA (%) (mol)	AIBN (mg)	1-4-dioksan (ml)
1	15	85	0.007	1.5
2	30	70	0.011	2
3	50	50	0.015	3.5
4	60	40	0.016	4.5
5	75	25	0.017	6
6	90	10	0.019	7

7. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

7.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

7.1.1 *N*-[(2*H*-1,3-benzodiokzol-5-il)metil]-2-kloroasetamit (BMKA) Bileşiğinin Karakterizasyonu

BMKA bileşiği sadece FTIR ile karakterize edilmiş olup bileşiğe ait spektrum şekil 7.1'de görülmektedir.



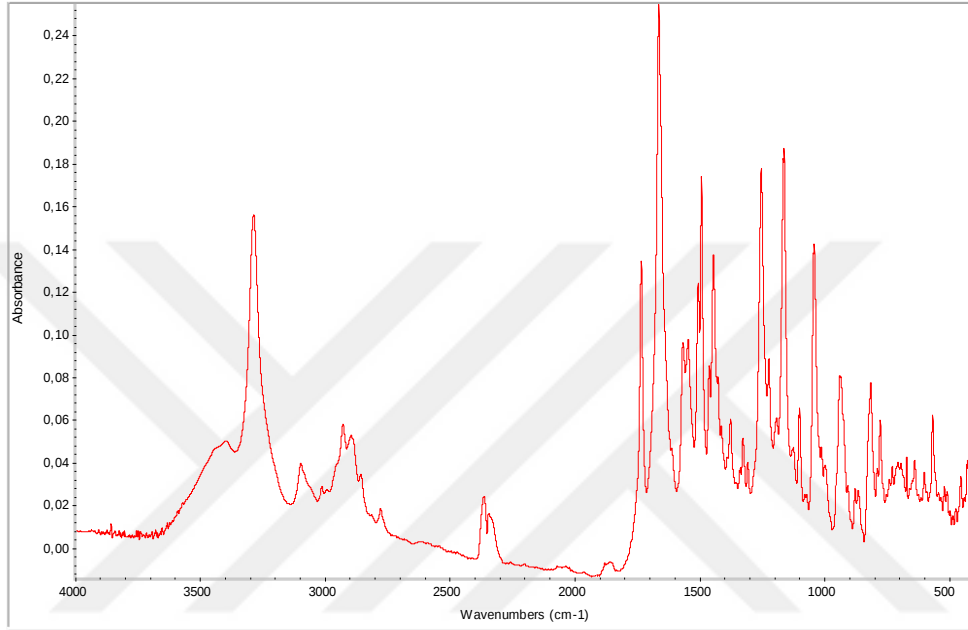
Şekil 7.1 *N*-2-[(2*H*-1,3-benzodiokzol-5-il)metil]-2-kloroasetamit (BMKA) Bileşiğinin FTIR spektrumu.

BMKA bileşiğine ait FTIR spektrumunda görülen karakteristik piklerin değerlendirmesi şöyledir;

- 1681 cm⁻¹ amit karbonil (NHC=O) gerilme titreşimleri
- 2990 cm⁻¹ Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3105 cm⁻¹ Aromatik C-H gerilme titreşimi
- 3235-3240 cm⁻¹ NH gerilme titreşimi

7.1.2 2-[[*(2H*-1,3-benzodioxol-5-il)metil]amino}-2-oksoetil-2-metilprop-2-enoate (MBMM) Monomerinin Karakterizasyonu

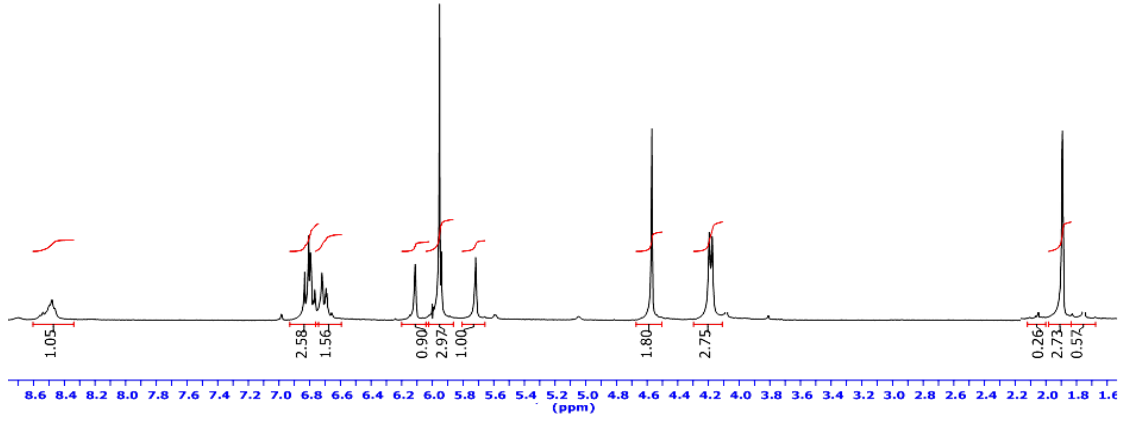
MBMM monomerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FTIR spektrumu Şekil 7.2’de gösterilmiş ve değerlendirilmesi yapılmıştır.



Şekil 7.2 2-[(metoksi-1,3-benzodioxol-5-il)metanamin]-metakrilat (MBMM) Monomerine ait FTIR spektrumu.

Monomere ait FTIR Spektrumunda görülen karakteristik piklerin değerlendirmesi şöyledir;

- 1682 cm⁻¹ amit karbonil (NHC=O) gerilme titreşimleri
- 1724 cm⁻¹ ester karbonil (OC=O) gerilme titreşimleri
- 2992 cm⁻¹ Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100 cm⁻¹ Aromatik C-H gerilme titreşimi
- 3235-3240 cm⁻¹ NH gerilme titreşimi
- 1633 cm⁻¹ (H₂C=C-) gerilme titreşim bandı
- 1620 C=C cm⁻¹ gerilme titreşimi
- MBMM monomerine ait ¹H-NMR spektrumu şekil 7.3'de görülmektedir.

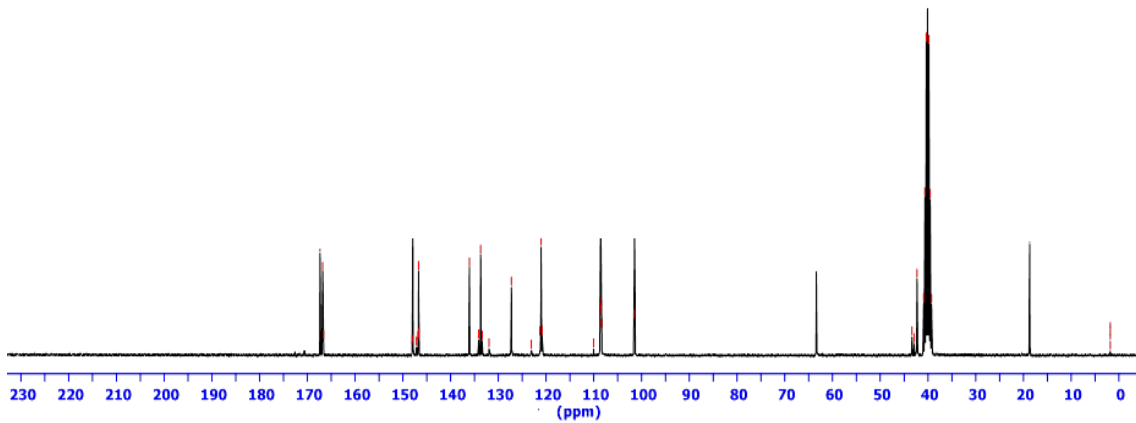


Şekil 7.3 2-[(metoksi-1,3-benzodioksol-5-il)metanamin]-metakrilat (MBMM) Monomerine ait ^1H -NMR spektrumu.

^1H -NMR spektrumunda görülen karakteristik piklerin değerlendirilmesi şöyledir;

- 5.6 ve 6.2 ppm $\text{CH}_2=\text{C}$ protonları, (2H)
- 6.6-7.1 ppm Ar-H protonları, (3H)
- 8.6 ppm NH protonları, (1H)
- 1.9 ppm CH_3 protonları, (3H)
- 6.0 ppm OCH_2 protonları (piperonil halkasındaki), (2H)
- 4.2 ve 4.6 ppm metilenoksi(OCH_2) protonları, (4H)

Aşağıda MBMM monomerine ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 7.4’da görülmektedir.



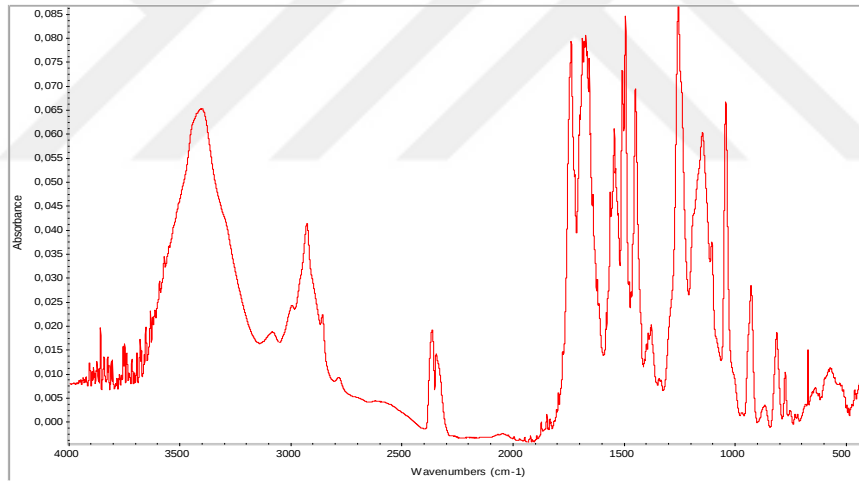
Şekil 7.4 2-[(metoksi-1,3-benzodioksol-5-il)metaamin]-metakrilat (MBMM) Monomerine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR spektrum değerlendirmesi aşağıdaki gibidir;

- 103-150 ppm aromatik karbonlara ait pikler
- 132 ve 125 ppm (HC=) ve (CH₂=) karbonları
- 63 ve 64 ppm metilenoksi(OCH₂) karbonları
- 165-168 ppm amit ve ester karbonil karbonlarna ait pikler
- 19 ppm metil karbonları
- 43 ppm piperonil halkasındaki OCH₂ karbonları

7.1.3 Poli (MBMM) Bileşiğinin Karakterizasyonu

Poli(2-[(metoksi-1,3-benzodioksol-5-il)metaamin]-metakrilat (MBMM)'a ait FTIR spektrumu şekil 7.5'de görülmektedir.



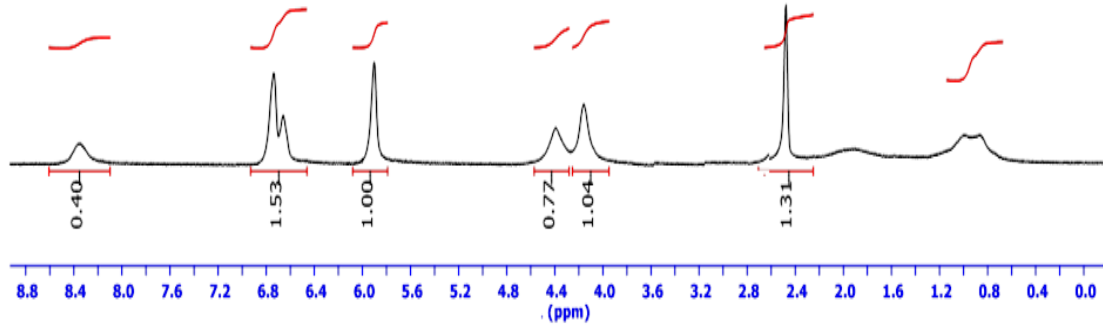
şekil 7.5 Poli(MBMM)' ya ait FTIR spektrumu.

Polimere ait FTIR Spektrumunda görülen karakteristik piklerin değerlendirmesi şöyledir;

- 1682 cm⁻¹ amit karbonil (NHC=O) gerilme titreşimleri
- 1737 cm⁻¹ ester karbonil (OC=O) gerilme titreşimleri
- 2992 cm⁻¹ Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100 cm⁻¹ Aromatik C-H gerilme titreşimi

FTIR' de monomere ait 1634 cm^{-1} de görülen -C=C- gerilme titreşim bandının ortadan kaybolması polimerin sentezlendiğine dair en önemli göstergedir. Diğer önemli bir bulgu da ester karboniline ait gerilme titreşim bandının polimerleşmeyle birlikte konjugasyonun ortadan kalkması sonucu daha yüksek enerji bölgesine (1742 cm^{-1}) kaymasıdır.

MBMM homopolimerine ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 7.6'de görülmektedir.

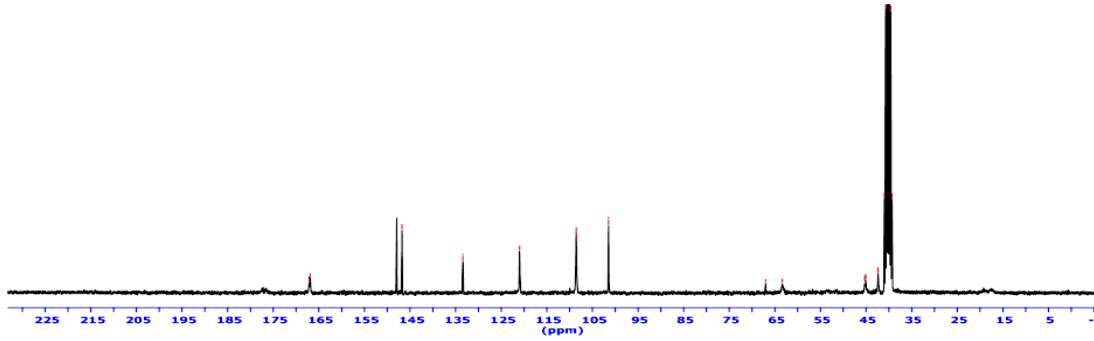


Şekil 7.6 Poli(MBMM)' ya ait ^1H -NMR spektrumu.

^1H -NMR spektrumunda görülen karakteristik piklerin değerlendirilmesi şöyledir;

- 2.4 ppm ana zincirdeki CH_2 protonları
- 1.9 ppm CH_3 protonları
- 6.7-7.1 ppm Ar-H protonları,
- 8.4 ppm NH protonları,
- 1.1 ppm CH_3 protonları,
- 5.9 ppm OCH_2 protonları (piperonil halkasındaki),
- 4.1 ve 4.5 ppm metilenoksi(OCH_2) protonları,

MBMM homopolimerine ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 7.7'de görülmektedir.



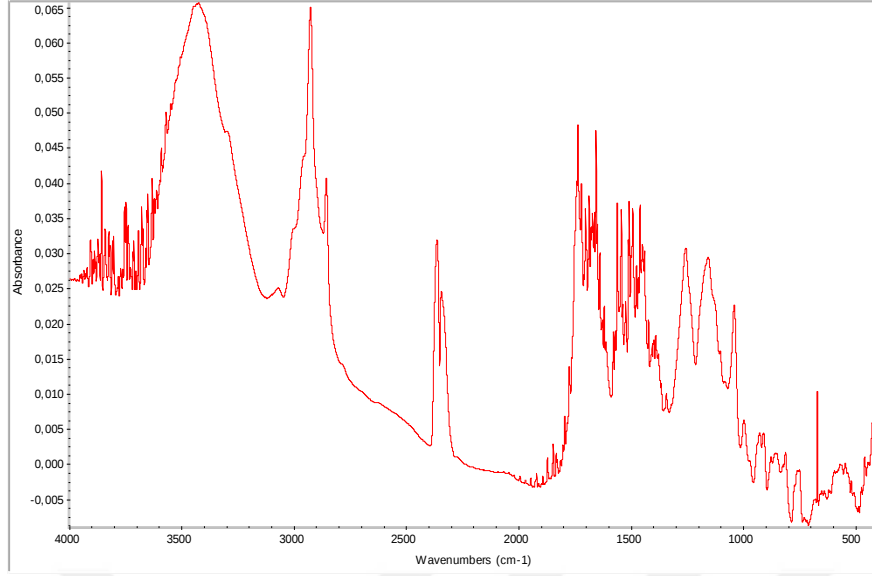
Şekil 7.7 Poli(MBMM)' ya ait ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR spektrumunda görülen karakteristik piklerin değerlendirilmesi şöyledir;

- 101-148 ppm aromatik karbonlara ait pikler
- 63 ve 67 ppm metilenoksi(OCH_2) karbonları
- 167-170 ppm amit ve ester karbonil karbonlarına ait pikler
- 19 ppm metil karbonları
- 25 ppm ana zincirdeki CH_2 protonları
- 45 ppm piperonil halkasındaki OCH_2 karbonları

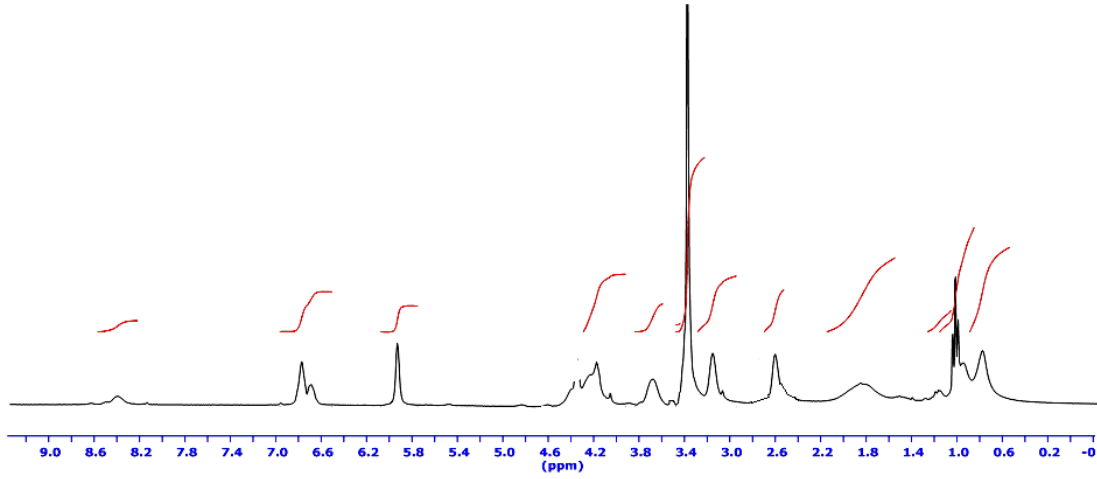
7.1.4 Kopolimerin Karakterizasyonu

Kopolimerler FTIR, ^1H ve ^{13}C NMR teknikleri kullanılarak sentezlenmiştir. Şekil 7.8' de Poli(MBMM-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda $1740\text{-}1682\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen pikler ester ve amit karbonil titreşimlerini, 3093 cm^{-1} deki pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2905 cm^{-1} deki pikler ise alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir.



Şekil 7.8 Poli(MBMM-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait FTIR spektrumu.

Şekil 7.9’da Poli(MBMM-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait ^1H (a) ve ^{13}C (b)-NMR spektrumları görülmektedir.

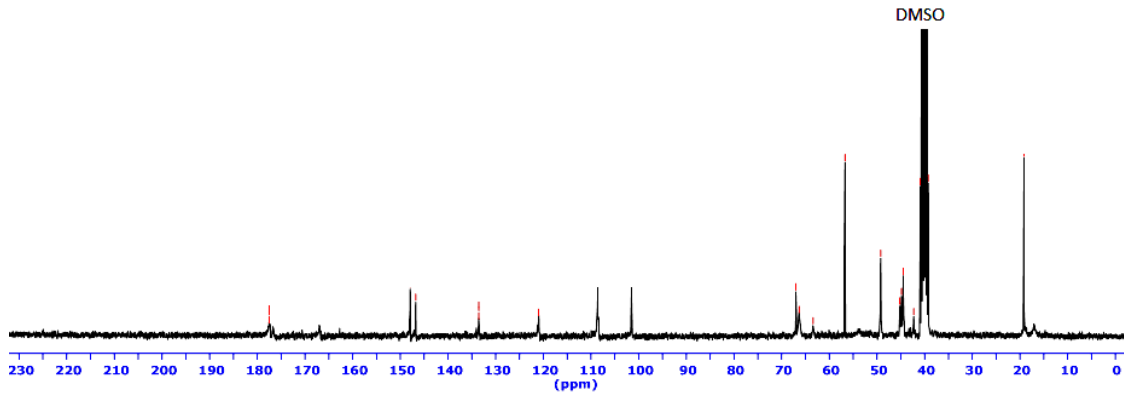


Şekil 7.9 Poli(MBMM-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait ^1H -NMR spektrumu.

^1H -NMR değerlendirme;

- 6.8-7.1 ppm (Ar-H) protonları
- 8.7 ppm NH protonları
- 0.8-1.1 ppm ana zincirdeki CH_3 protonları

- 1.9 ppm ana zincirdeki CH₂ protonları
- 4.1 ve 4.5 ppm metilenoksi(OCH₂) protonları,
- 4.2 ve 3.5 ppm epokist halkasına bağlı OCH₂
- 6.0 ppm piperonil halkasındaki OCH₂ protonları
- 3.2 ppm epoksit halkası içindeki -OCH- protonları
- 2.6 ppm epoksit halkası içindeki -OCH₂- protonları



Şekil 7.10 Poli(MBMM-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait ¹³C-NMR spektrumu ¹³C-NMR değerlendirmesi.

- 177 ve 179 ppm ester karbonilleri
- 168 ppm amit karbonili
- 68-72 ppm OCH₂ karbonları
- 46 ppm piperonil halkasındaki OCH₂ karbonları
- 120-135 ppm aromatik halka karbonları
- 50-55 ppm epoksit halka karbonları

7.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

7.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerinin elementel analiz sonuçlarından yararlanılarak bileşimleri belirlendi. MBMM birimlerinde bulunan azot değerlerinden yararlanarak

kopolimer bileşimindeki MBMM ve GMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Başlangıç ve bileşim oranları ile N değerleri çizelge 7.1'de görülmektedir.

Çizelge 7.1 Kopolimerde monomerlerin karışım ve bileşim oranları.

No	Karışım (% mol oranı)		Dön. (%)	% N	Bileşim (% mol oranı)	
	MBMM(M ₁)	GMA (M ₂)			MBMM(m ₁)	GMA(m ₂)
1	15	85	9.50	1.62	19	81
2	30	70	9.25	2.34	32	68
3	50	50	9.50	3.37	46	54
4	65	35	10.25	3.57	55	45
5	75	25	9.95	3.94	64	36
6	90	10	10.70	4.41	78	22

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tüdos ve Finemann-Ross parametreleri hesaplandı. Poli(MBMM-ko-GMA) kopolimeri için ilgili parametreler aşağıda verilen formüllerle hesaplanmıştır.

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

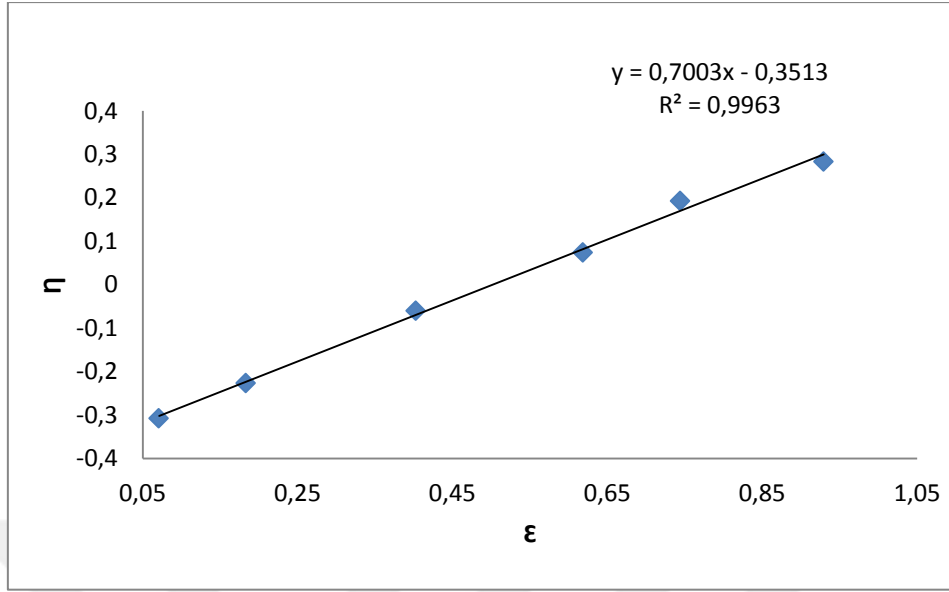
Hesaplamalardan elde edilen değerler çizelge 7.2'de görülmektedir.

Çizelge 7.2 Poli(MBMM-ko-GMA) Sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdos parametreleri.

	F	F	G	H	H	ε
1	0,1765	0,2346	-0,576	0,1328	-0,307	0,0708
2	0,4286	0,4706	-0,482	0,3903	-0,226	0,1831
3	1	0,8519	-0,174	1,1739	-0,06	0,4026
4	1,8571	1,2222	0,3377	2,8219	0,074	0,6184
5	3	1,7778	1,3125	5,0625	0,1929	0,744
6	9	3,5455	6,4615	22,846	0,2828	0,9292

$$\alpha = (H_{max} \cdot H_{min})^{1/2} = 1.7416$$

Bu verilerden yararlanarak (ϵ - η) grafiği elde edilmiş olup ve Şekil 7.11’de verilmiştir.



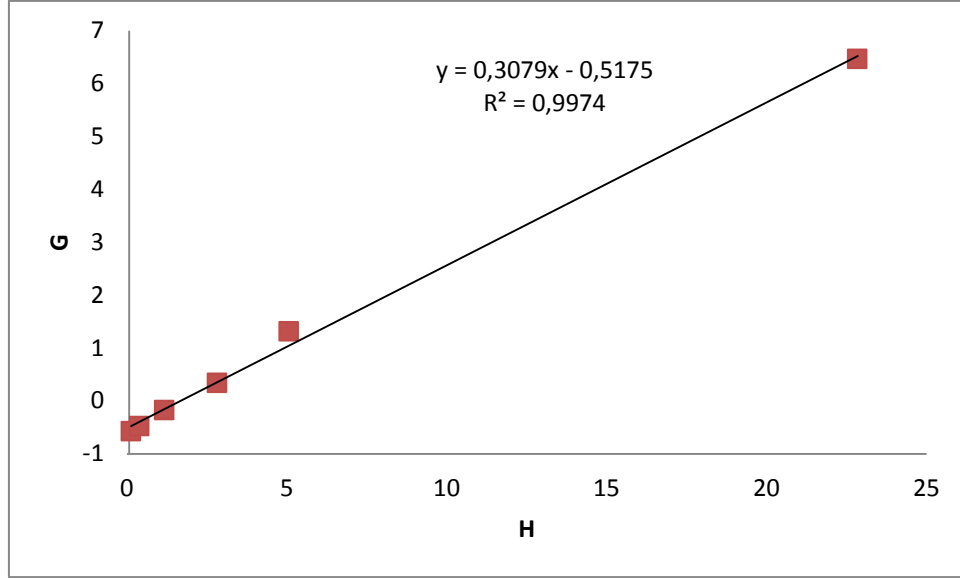
Şekil 7.11 Poli(MBMM -ko-GMA) Kopolimer sistemi İçin (ϵ - η) grafiği.

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

MBMM monomeri için $r_{MBMM}=0,35$

GMA monomeri için $r_{GMA}=0,61$ olarak bulunmuştur.

Hesaplanan G ve H değerleri grafiğe geçirilerek (G) değerine karşı (H) grafiği çizilerek, Finemann-Ross (F-R) yöntemi ile monomerlerin reaktivlik oranları hesaplandı. G-H grafiği Şekil 7.12’de verilmiştir.



Şekil 7.12 Poli(MBMM -ko-GMA)) Sistemi İçin (G-H) Grafiği.

Hesaplanan G değerleri ile H değerleri grafiğe geçirildiğinde $G=Hr_1-r_2$ ifadesine göre bir doğru elde edildi. Bu doğru denkleminde yararlanılarak r_{MBMM} ve r_{GMA} hesaplandı. F-R metoduyla hesaplanan reaktivlik oranı;

MBMM monomeri için $r_{MBMM}=0,31$

GMA monomeri için $r_{GMA}= 0,52$ olarak bulunmuştur.

Her iki yöntemle hesaplanan r_1, r_2 değerleri 0.21 ve 0.16'dir. Bu durumda 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. Bu durumda bu kopolimer türünün alternatif eğilimli olduğu görülmektedir. MBMM'nin reaktivlik oranı ortalama ($r_{1ort.}=0.32$) ve GMA'nın reaktivlik oranı ortalama ($r_{2ort.}=0.52$)'dir. Buradan MBMM monomerinin daha az aktif olduğu sonucuna varılabilir ve bu yüzden kopolimer, GMA bakımından daha zengindir. Bu durum MBMM monomerinin yan dalı olan hacimli piperonil grubunun sterik etkisinden dolayı MBMM uçlu radikallerin kendi monomerinden ziyade GMA uçlu radikallere katılma eğiliminde olduğu şeklinde yorumlanabilir. Reaktivlik oranlarıyla ilgili bilgiler çizelge 7.3'de görülmektedir.

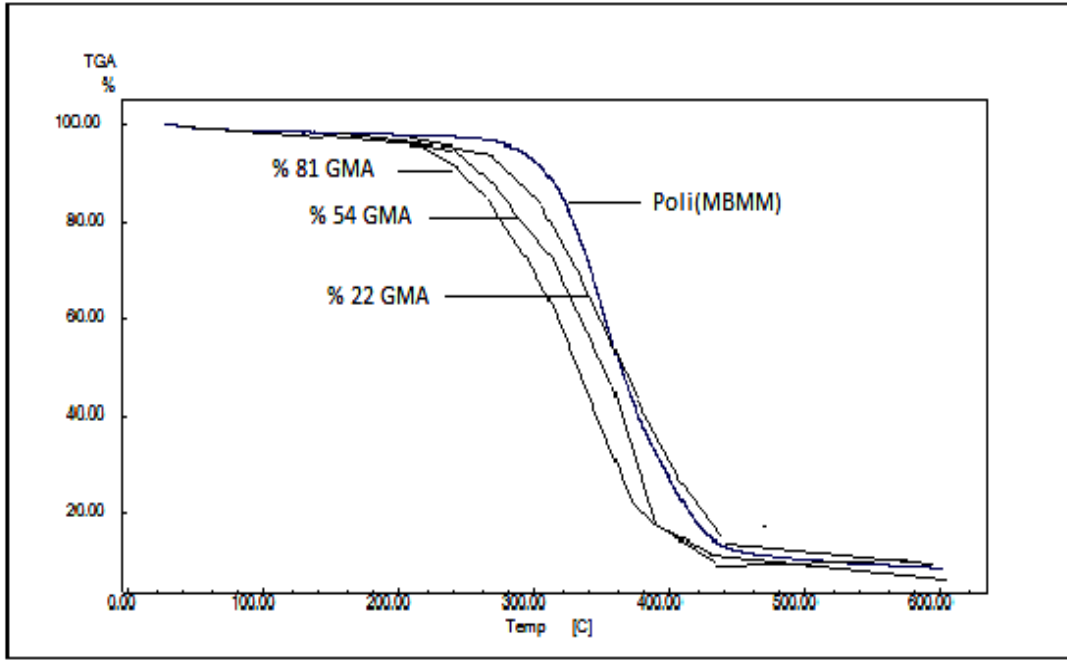
Çizelge 7.3 MBMM ile GMA' in Serbest Radikal Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktivite oranları.

Metod	r_1^a	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
<i>F-R</i>	0.31	0.52	0.16	3.23	1.92
<i>K-T</i>	0.35	0.61	0.21	2.86	1.64
Ortalama	0.33	0.57	0.19	3.05	1.78

^a r_1 MBMM monomerinin reaktivite oranı

7.3 Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri

Poli (MBMM) ve bazı Poli(MBMM -ko-GMA) kopolimerlerinin termal kararlılıkları ve sıcaklıkla ağırlıklarının değişimi termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlendi. Bu amaçla alınan 7-9 mg polimer örnekleri 500°C'ye kadar 20°C/dk. ısıtma hızıyla ısıtılarak TGA grafikleri elde edildi. Homopolimer ve kopolimerlerin Şekil 7.10'da verilen TGA eğrilerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları belirlendi. Poli(MBMM)'ya ait termogramdan başlangıç bozunma sıcaklığının 320°C civarında olduğu görülmektedir. %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık değeri ise 385°C olarak belirlenmiştir. Ayrıca Poli (MBMM)'nın 500°C'de bırakmış olduğu artık miktarı ise %4 civarındadır. Poli (MBMM) için elde edilen BBS değeri analoğu olduğu Poli(MMA) dan (200°C civarı) oldukça yüksektir. Bu durum Poli(MBMM) birimlerinde yer alan amit gruplarından kaynaklanmaktadır. Polimer zincirleri arasında amit gruplarından kaynaklanan hidrojen bağları sayesinde termal kararlılık artmaktadır. Bu duruma ilaveten piperonil halkasında bulunan iki oksijen atomu yine amit grupları üzerindeki hidrojenle oluşturdıkları ikincil hidrojen bağı etkileşimleri sayesinde termal kararlılığa katkı sunmaktadırlar. Literatür verilerinden Poli(GMA) için başlangıç bozunma sıcaklığı 184°C ve 500°C'de bırakmış olduğu artık miktarının ise % 2 olduğu bilinmektedir.



Şekil 7.13 Poli (MMOAB) ve bazı kopolimerlere ait TGA eğrisi.

Kopolimerlerinin termal kararlılıkları da aynı şartlarda belirlenmiş olup karışımda % 22, % 54 ve % 81 GMA içeren kopolimere ait termogram Şekil 7.13’de görülmektedir. Bileşimde % 54 GMA içeren kopolimer örneğinin başlangıç bozunma sıcaklığının 282°C olduğu ve %50 kütle kaybının ise 375°C’de gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca örnek % 2 civarında artık bırakmaktadır. Diğer kopolimer örnekleri de incelendiğinde başlangıç bozunma sıcaklıklarının beklendiği üzere homopolimerlerin değerleri arasında olduğu görülmüştür. Kopolimerlerin termal kararlılığı GMA birimlerinin kopolimer yapısına katılmasıyla düşüş göstermektedir. Momomer reaktivlik oranları değerlerinden anlaşılabileceği üzere kopolimerler GMA birimi bakımından zengindir. Bu durum polimer zincirleri arasında amit gruplarından kaynaklanan hidrojen bağı oluşumunu kısıtlamaktadır. Her ne kadar epoksit gruplarıyla amit hidrojenleri oluşacağı etkileşim olabileceği öngörülse de bu etkileşim amit grupları arasında oluşan hidrojen bağlarından daha zayıf olmaktadır. Bu nedenle kopolimerler içerisindeki GMA miktarı düştükçe termal kararlılıkta azalmaktadır. Literatürdeki birçok kopolimer örneğinde de mevcut durum gözlemlenmektedir. Bir kopolimer örneğinin termal davranış karakteristiği genellikle homopolimerinkine benzemektedir. Çizelge 7.4’de kopolimer örneklerine ait detaylı termogravimetrik veriler görülmektedir.

Çizelge 7.4 Poli(MBMM -ko-GMA) kopolimerlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları (BBS) termal davranış verileri.

Polimerler	Farklı Sıcaklıklarda(°C) Kütle Kayıpları(%)				500 °C'deki Artık Kütle Mik.(%)
	BBS(°C)	20	50	70	
Poli(MBMM)	320	428	385	265	4
Poli(GMA)	184	280	340	450	2
Poli(MBMM -ko-GMA)					
78/22	295	320	375	420	3
46/54	282	300	375	380	2
19/81	234	290	322	382	2

8. SONUÇ

Çalışmamızda öncelikle yan dalda piperonil halkası içeren yeni bir metakrilat monomer (MBMM) ve homopolimeri sentezlendi. Yapılan literatür araştırmasında piperonil halkası içeren benzer metakrilamit monomer ve polimerlerinin sentezlendiği görülmüştür. Monomer ve polimerlerin yapısı IR ve NMR gibi spektroskopik metodlarla karakterize edilmiştir. MBMM monomerinin kopolimerizasyon özelliklerini incelemek üzere çeşitli bileşimlerde MBMM monomeri ile ticari bir monomer olan glisidil metakrilat (GMA) monomeri'nin 65°C'de 1,4 dioksanda serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimerleri sentezlendi. Kopolimer bileşimi elementel analiz yardımı ile MBMM monomerinde bulunan azot oranından yararlanarak belirlendi. Kopolimerlerin reaktivite oranları FR ve KT metodları ile tayin edildi. MBMM monomerinin daha reaktif olduğu bu yüzden kopolimerlerin MBMM yönünden zengin olduğu sonucuna varıldı. GMA monomerinin $1/r_1$ değerine bakıldığında daha çok diğer monomeri katma eğiliminde olduğu görülmektedir. r_1, r_2 değerinin sıfıra yakın olması bu kopolimerizasyon türünün seçenekli olduğunu göstermektedir. Elde edilen tüm sonuçların literatürdeki metakrilat kopolimeri için elde edilen gerek monomer reaktivite oranları gerekse termal kararlılık değerleri ve yorumlarıyla örtüştüğü görülmektedir.

9. KAYNAKLAR

- Agustín, I., Lucas, S., Juan, M.G., and Omar, A. (2019). Synthesis of lauryl methacrylate and poly (ethylene glycol) methyl ether methacrylate copolymers with tunable microstructure and emulsifying properties. *Materials Science and Engineering*, **96**: 583-590.
- Akar, A. (1981). Polimer Kimyasına Giriş. İ.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi yayınları, İstanbul.
- Akocalı, G. (1993). Polimer Ders Notları, Ankara.
- Baysal B. (1994). Polimer Kimyası. ODTÜ, Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, Ankara
- Erol, İ. (2002). 1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Mesitilen Halkaları içeren 1,3 Trisüstitüe Siklobütan Ketoetil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Evgeny, V., Bryuzgin, V., Klimov, S., Repin, A., and Navrotsky Ivan, V. (2017). Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties. *Applied Surface Science*, **419**: 454-459.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S. (1992). Organik Kimya, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1.Baskı, Ankara.
- Hernandez, A. L.M., Santos, C.V., Icaza, M., and Castano V.M. (2005). Mechanical properties evaluation of new composites with protein biofibers reinforcing poly(methyl methacrylate). *Polymer*, Volume **46**: 8233-8238.
- Keçici, Z., Babaoğlu, S., ve Temel, G. (2015). Methacrylated benzophenone as triple functional compound for the synthesis of partially crosslinked copolymers. *Progress in Organic Coatings*, **115**: Pages 138-142.
- Koçak, G., Solmaz, G., Tuncer, S., ve Bütün, T. (2019) . Modification of glycidyl methacrylate based block copolymers and their aqueous solution behaviours. *Avrupa Polimer Dergisi* , **110** : 364-377.
- Kuan, CF., Yen, WH., and Chen, CH. (2008). Synthesis, characterization, flame retardance and thermal properties of halogen-free expandable graphite/PMMA composites prepared from sol-gel method. *Polymer Degradation and Stability*, **93**: 1357-1363.

- Lu, C. and Zhanxiong, L. (2015). Synthesis and surface properties of novel fluoroalkylsilyl methacrylate copolymers. *Journal of Fluorine Chemistry*, **178**: 187-194.
- Maples, D. (2014). Piperonyl Butoxide. *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, 958-959.
- Mary, D. (2010). Changes of hexachlorobutadiene nephrotoxicity after piperonyl butoxide treatment. *Toxicology*, **30**: 217-225.
- McGintyC, D., and LetiziaA, M. (2012). Fragrance material review on piperonyl acetate. *Food and Chemical Toxicology*, **50**: 358-362.
- Monthathip, K., Kanutcharee, T., Sunaiyana, S., Chutipong, S., and Michael J.B. (2019). Enhanced mortality in deltamethrin-resistant *Aedes aegypti* in Thailand using a piperonyl butoxide synergist. *Acta Tropica*, **189**, 76-83.
- Nekrasovaa, T. N., Nazarovaa, O.V., and Lezovc., A. (2019). pH- and thermosensitive copolymers of 4-acryloylmorpholine and 2-dialkylaminoethyl methacrylates and silver-containing nanocomposites based on these copolymers. *Materials Today Communications*, **19**: 196-203.
- Özçakır, R. (2014). Tersiyer Amin Grubu İçeren Metakrilat Monomer ve Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Rohit, K., Shabana, I., Aparna, B., Mohit, T., and Diwan, S. R. (2017). N-Piperonyl substitution on aminoquinoline-pyrimidine hybrids: Effect on the antiplasmodial potency. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **131**: 126-140.
- Saçak M. (2002). Polimer Kimyası Gazi Kitapevi.
- Sungmin, J., and Jung K. (2017). Well-defined methacrylate copolymer having reactive maleimide pendants for fabrication of thermally-labile crosslinked networks with robust self-healing. *Materials Today Communications*, **13** :241-247
- Suriye, Ö., Gündogdu , E., Aslan, G. (2015). Pyrolysis of poly(methy methacrylate) copolymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **113**: 529-538
- Şahin, B. (2014). Yan Dalda Flor İçeren Yeni Bir Stiren Monomerinin Sentezi ve N,N-Dimetilaminoetil Metakrilat ile Kopolimerizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.

- Tran, TA., Leonardi, F., and Bourrigaud, S. (2008). All acrylic block copolymers based on poly (methyl methacrylate) and poly (butyl acrylate). A link between the physico-chemical properties and the mechanical behaviour on impact tests. *Polymer Testing*, **27**: 945-950
- Vardavasa, A., Stivaktakisa, P., and Tzatzarakisa, M. (2016). Long-term exposure to cypermethrin and piperonyl butoxide cause liver and kidney inflammation and induce genotoxicity in New Zealand white male rabbits. *Life Sciences*, **145**:114-120.
- Wolfgang, R., (2019). The retention behavior of diblock copolymers in gradient chromatography; Similarities of diblock copolymers and homopolymers. *Journal of Chromatography A*, **1593**: 17-23

İnternet Kaynakları:

1. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Piperonylamine>, 16.04.2019
2. <http://npic.orst.edu/ingred/pbo.html>, 16.04.2019

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Bayram GENCER

Doğum Tarihi : 22.06.1991

İletişim (Telefon ve E-mail) : 05077302840, bayram.gencer@gmail.com

Eğitim Durumu :

Lise : Kipa 10.Yıl lisesi 2005-2009

Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Bölümü 2010-2015

