

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ AKRİLİK MONOMERLER İLE
SİYANOAKRİLAT KOPOLİMERLERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖMER ARSLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ AKRİLİK MONOMERLER İLE
SİYANOAKRİLAT KOPOLİMERLERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖMER ARSLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
CYANOACRYLATE COPOLYMERS WITH VARIOUS
ACRYLIC MONOMERS**

ÖMER ARSLAN
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS ADVISOR
PROF. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

GEBZE
2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24/07/2019 tarih ve 2019/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/10/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan ÖMER ARSLAN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

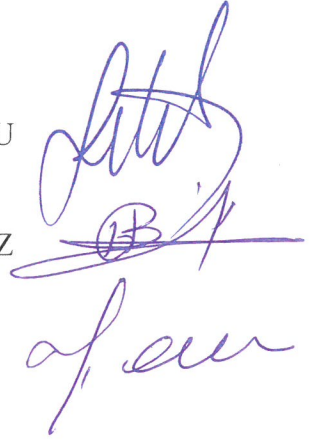
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. FERDA HACİVELİOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

: Prof. Dr. Tarık EREN



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Yapıştırıcılar günümüzde hemen hemen her yerde hayatımızda olan günlük işlerimizin yanında endüstriyel olarak da hayatımızı kolaylaştıran kimyasallardır. Kullanılan yüzeye ve/veya ortama göre farklı yapılarda yapıştırıcılar bulunmaktadır. Etil siyanoakrilat yapıştırıcı çok geniş kullanım alanına sahip hemen hemen her yüzeye yapışabilen genel kullanıma uygun bir yapıştırıcıdır. Hızlı kürlenmesi, yüksek mukavemeti ve şeffaf olması olumlu yönleri olarak sayılırken en önemli dezavantajı ise şok darbe direncinin düşük (kırılgan) olmasıdır. Farklı siyanoakrilat monomerler kullanılarak esnek siyanoakrilat yapıştırıcılar üretilebilmektedir. Ancak bu monomerlerin yüksek maliyeti nedeniyle kullanım oranları çok azdır.

Bu tezin amacı; farklı akrilik monomerler ile etil siyanoakrilat yapıştırıcının kopolimerlerinin oluşturulması sayesinde esnekliğinin artırılmasıdır. Böylelikle siyanoakrilat yapıştırıcıların en büyük dezavantajı olan titreşimli bölgelerde kullanılamama sorununun giderilmesidir. Tezin içeriği; Etil Siyanoakrilat içerisinde %5 ve %10 oranlarında hidroksietil metakrilat, hidroksipropil metakrilat, polietilenglikol 200 dimetilakrilat ve metoksi polietilen glikol 400 metakrilat monomerleri eklenerek numuneler hazırlandı ve detaylı analizleri yapıldı. Polimerlerin yapısal, termal ve fiziksel özellikleri FTIR, HSGC-MS, TGA, DSC, NMR ve Üniversal Çekme-Basma Cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Siyanoakrilat, Yapıştırıcı, Esnek polimer.

SUMMARY

Adhesives are chemicals that are almost everywhere in our lives today, making our lives easier as well as our industrial work. There are adhesives of different structures according to the surface and / or environment. Ethyl cyanoacrylate adhesive is a general-purpose adhesive that can be applied to almost any surface with a wide range of applications. Fast curing, high strength and transparency are considered to be positive aspects, while the most important disadvantage is low shock impact resistance (brittle). Flexible cyanoacrylate adhesives can be produced using different cyanoacrylate monomers, but their use is very low due to the high cost of these monomers.

The aim of this thesis is; It is to increase the flexibility of ethyl cyanoacrylate adhesive by forming copolymers of ethyl cyanoacrylate with different acrylic monomers. In this way, the biggest disadvantage is the problem of not being able to use in vibrating areas. Context of the thesis; Samples were prepared by adding 5% and 10% hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, polyethylene glycol 200 dimethyl acrylate and methoxy polyethylene glycol 400 methacrylate monomers in ethyl cyanoacrylate and detailed analyzes were performed. Structural, thermal and physical properties of polymers were realized by using FTIR, HSGC-MS, TGA, DSC, NMR and Universal Tensile-Compression Device.

Keywords: Cyanoacrylate, Adhesive, Flexible Polymer.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU'na saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmalarım boyunca tüm bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, her zaman desteklerini sunan Arş. Gör. Halil DUYAR'a

Bana güven duyarak, bu çalışmayı tamamlayabilmem için zaman ve imkân tanıyan Beta Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş. ailesine;

Tez dönemim boyunca yanımda olan ve her türlü sıkıntıda desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen başta Gülşah BALAMUT olmak üzere sevgili ofis arkadaşlarıma;

Eğitimim için ellerinden gelen her şeyi yapıp, yaşamım boyunca olduğu gibi bu süreçte de yanımda olan, aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Bilimsel Katkısı	1
2. LİTERATÜR BİLGİSİ	3
2.1. Siyanoakrilatların Gelişimi ve Tarihçesi	3
2.2. Siyanoakrilat Kimyası	4
2.3. Siyanoakrilat Monomer Çeşitleri	5
2.4. Siyanoakrilat Uygulamaları	6
2.5. Siyanoakrilat Monomer Sentezi	8
2.6. Hidroksietil Metakrilat	9
2.7. Hidroksipropil Metakrilat	10
2.8. Polietilenglikol 200 Dimetilakrilat	10
2.9. Metoksi Propilen Glikol 400 Metakrilat	11
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	13
3.1. Malzemeler	13
3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	14
4. DENEYSEL SONUÇLAR	15
4.1. FTIR-ATR Analizleri	15
4.2. HSGC-MS Analizleri DSC Analizleri	20
4.3. TGA Analizleri	25
4.4. DSC Analizleri	29
4.5. NMR Analizleri	33
4.6. Çekme Basma Analizleri	35

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	38
5.1. Hazırlanan Yapıştırıcıların FTIR İncelemesi	38
5.2. Hazırlanan Yapıştırıcıların HSGC-MS	38
5.3. Monomerlerin Termal Dirence Etkisi	38
5.4. İncelemesi Monomerlerin Camsı Geçiş Sıcaklığına Etkisi	39
5.5. NMR Analiz Değerlendirmesi	40
5.6. Hazırlanan Yapıştırıcıların Mukavemet Değerlerinin İncelemesi	40
5.6. Genel Değerlendirme	40
 KAYNAKLAR	 45
ÖZGEÇMİŞ	49
EKLER	41

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve

Kısaltmalar

Açıklamalar

° C	:	Santigrat derece
° F	:	Fahrenhayt derece
CA	:	Siyanoakrilat
cm	:	Santimetre
cps	:	Santipoise
DIY	:	Kendin İçin Yap
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
dk	:	Dakika
ECA	:	Etil Siyanoakrilat
FTIR	:	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometre
HEMA	:	Hidroksietil Metakrilat
HPMA	:	Hidroksipropil Metakrilat
Hg	:	Cıva
HSGC-MS	:	Headspace Gaz Kromatografi-Kütle Dedektörü
kcal	:	Kilokalori
kg	:	Kilogram
MeOPEG400MA	:	Metoksi Polietilen Glikol 400 Metakrilat
mm	:	Milimetre
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
PEG	:	Polietilenglikol
PEG200DMA	:	Polietilenglikol 200 Dimetilakrilat
PCA	:	Polisiyanoakrilat
R	:	Referans
s	:	Saniye
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
Tg	:	Camsı Geçiş Sıcaklığı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Alkil Siyanoakrilat.	4
2.2 Siyanoakrilatın Aniyonik Polimerizasyonu.	4
2.3 Siyanoakrilat Monomer Sentezi.	8
2.4 Hidroksietil Metakrilat.	9
2.5 Hidroksipropil Metakrilat.	10
2.6 Polietilen Glikol 200 Dimetakrilat.	11
2.7 Metoksi Polietilen Glikol 400 Metakrilat.	12
4.1 %5 HEMA İçeren ECA Kopolimer FTIR Spektrumu.	15
4.2 %10 HEMA İçeren ECA Kopolimer FTIR Spektrumu.	16
4.3 %5 HPMA İçeren ECA Kopolimer FTIR Spektrumu.	16
4.4 %10 HPMA İçeren ECA Kopolimer FTIR Spektrumu.	17
4.5 %5 PEG200DMA İçeren ECA Kopolimer FTIR Spektrumu.	17
4.6 %10 PEG200DMA İçeren ECA Kopolimer FTIR Spektrumu.	18
4.7 %5 MeOPEG400MA İçeren ECA Kopolimer FTIR Spektrumu.	18
4.8 %10 MeOPEG400MA İçeren ECA Kopolimer FTIR Spektrumu.	19
4.9 %5 HEMA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimerin HSGC-MS Spektrumu.	21
4.10 %10 HEMA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimerin HSGC-MS Spektrumu.	21
4.11 %5 HPMA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimerin HSGC-MS Spektrumu.	22
4.12 %10 HPMA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimerin HSGC-MS Spektrumu.	22
4.13 %5 PEG200DMA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimerin HSGC-MS Spektrumu.	23
4.14 %10 PEG200DMA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimerin HSGC-MS Spektrumu.	23
4.15 %5 MeOPEG400MA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimerin HSGC-MS Spektrumu.	24
4.16 %10 MeOPEG400MA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimerin HSGC-MS Spektrumu.	24

4.17	%5 ve %10 HEMA İçeren ECA Kopolimerlerin TGA Termogramı.	25
4.18	%5 ve %10 HPMA İçeren ECA Kopolimerlerin TGA Termogramı.	26
4.19	%5 ve %10 PEG200DMA İçeren ECA Kopolimerlerin TGA Termogramı.	27
4.20	%5 ve %10 MeOPEG400MA İçeren ECA Kopolimerlerin TGA Termogramı.	28
4.21	%5 ve %10 HEMA İçeren ECA Kopolimerlerin DSC Termogramı.	29
4.22	%5 ve %10 HPMA İçeren ECA Kopolimerlerin DSC Termogramı.	30
4.23	%5 ve %10 PEG200DMA İçeren ECA Kopolimerlerin DSC Termogramı.	31
2.24	%5 ve %10 MeOPEG400MA İçeren ECA Kopolimerlerin DSC Termogramı.	32
4.25	CA-HEMA Kopolimer HNMR Spektrumu.	33
4.26	CA-HPMA Kopolimer HNMR Spektrumu.	35
4.27	Çekme-Basma Analiz Sonuçları.	36

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Önemli Siyanoakrilat Monomerlerin Özellikleri.	5
2.2 Piyasada Bulunan Siyanoakrilatlar.	5
2.3 ECA Avantaj ve Dezavantajları.	6
3.1 a) Numune Hazırlama Sistemi. b) Reaksiyon Balonu.	13
3.2 Yapı Aydınlatmalarında Kullanılan Cihazlar.	14
4.1 FTIR Dalga Boyu ve Yorumlar.	19
4.2 HSGC-MS Numune Hazırlığı a) Boş Vial. b) Hazır Numune.	20
4.3 Çekme-Basma Deneyi, a) Yapıştırıcı Uygulama, b) Presleme, c) Ölçüm.	35
4.4 Çekme-Basma Test Sonuçları.	37
5.1 Yapıştırıcı Numunelerinin Cansı Geçiş Sıcaklıkları.	39

1. GİRİŞ

Yapıştırıcılar, yüzeyler arasında bağ oluşturabilen ve oluşturdukları bu bağ koruyabilen maddeler olarak tanımlanmaktadır. Yapıştırıcı gruplarından biri de süper yapıştırıcı olarak da bilinen siyanoakrilatlardır[1, 2].

Siyanoakrilatlar 1950'de Tennessee Eastman Company tarafından ticari olarak piyasaya sunulmuş monomerik yapıştırıcılardır. Siyanoakrilatlar genellikle hızlı kürleşen, şeffaf, sert camsı reçinelerdir. Mastik, kaplamalar ve özellikle çeşitli substratları birbirine yapıştırmak için kullanılırlar[3].

En yaygın kullanılan siyanoakrilat yapıştırıcı Etil 2 Siyanoakrilat (ECA)tır. ECA geniş kullanım alanına sahip olmakla birlikte keskin koku ve kırılabilirlik gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Kırılabilirlik dezavantajının giderilmesi ve kullanım kolaylığı (viskozite artışı) sağlanması adına çeşitli kıvamlaştırıcılar kullanılmaktadır[4].

Son dönemlerde yapılan çalışmalarda ECA'ların farklı akrilik monomerler ile kopolimerlerinin yapıştırıcı olarak kullanılması ve bu yapıştırıcıların ECA homopolimer yapıştırıcılara göre hem esneklik kazandığı hem de termal direncin arttığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda ECA yanında %5-%10 ile farklı akrilik monomerler kullanılmıştır[5].

1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Bilimsel Katkısı

Bu tez çalışması, ticari değeri yüksek olan ve çok geniş kullanım alanına sahip olan ECA yapıştırıcının en büyük dezavantajı olan kırılabilirlik özelliğini iyileştirmek ve titreşim direncini arttırabilmek adına çeşitli monomerler ile kopolimer oluşturulması düşüncesi ile ortaya çıkmıştır. Bu kapsamda tez çalışmasında, siyanoakrilat ile aniyonik kopolimer oluşturabilecek ve yan dalları sayesinde Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg) değerini düşürebilecek Hidroksietil Metakrilat (HEMA), Hidroksipropil Metakrilat (HPMA), Metoksi Polietilen Glikol 400 Metakrilat (MeOPEG400MA) ve ana zincire bağlanarak çapraz bağ oluşturabilecek Polietilenglikol 200 Dimetilakrilat (PEG200DMA) gibi komonomerler seçildi. Farklı komonomerler kullanılarak yapılan yapıştırıcı formülasyonlarının sonuçlarının yorumlanabilmesi adına termal direnci, Tg değeri, mukavemeti ve reaksiyon verimleri

analiz edildi. Yapılan alışma sonucundaki bulgulara göre hem literatüre bu ürünlerin farklı oranlardaki kopolimerlerin karakterizasyonu yapıldı hem de yeni bir ticari ürün potansiyeli araştırıldı.

2. LİTERATÜR BİLGİSİ

2.1. Siyanoakrilatların Gelişimi ve Tarihçesi

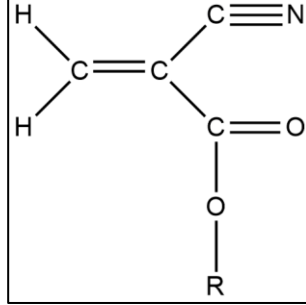
Siyanoakrilat (CA) ilk olarak 1949'da Dr Harry Coover tarafından keşfedilmiştir[6]. Siyanoakrilatlar 1950'de Tennessee Eastman Company tarafından ticari olarak piyasaya sunulmuş monomerik yapıştırıcılardır. Siyanoakrilatlar genellikle hızlı kürleşen, şeffaf, sert camsı reçinelerdir. Mastik ve kaplama uygulamaları yanında özellikle çeşitli yüzeyleri birbirine yapıştırmak için kullanılırlar[3, 7-9].

Tennessee Eastman Kodak Company'de çalışan araştırmacılar, siyanoakrilatların benzersiz yapışma özelliklerini keşfettikleri araştırmada, 1,1-di-sübstitüe etilenlerden elde edilen çeşitli polimerik özellikleri tanımlamışlardır. Çeşitli 1,1-di-sübstitüe etilenlerin kırılma indeksi ölçümlerini yapmaya çalışırken, prizmaların birbirine yapışmış olduğunu tespit ettiler. Sonraki araştırmalar, bu çalışmada ortaya çıkan ürünlerin çok geniş uygulama alanına sahip yapıştırıcılar olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu yapıştırıcılar yalnızca birkaç malzemede uygulama kısıtları yaşamaktadır. Araştırma ayrıca, 1-di-sübstitüe etilenlerden türetilmiş başka birkaç polimerin de benzer özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Dialkilsilmenemalonatlar, asilakrilonitriller, α sübstitüe vinildien alkil sufinler ve sülтанatlar, siyanoakrilatlara benzer yapışkan özellikler sergilemiştir[10].

İlk ticari siyanoakrilat yapıştırıcı (Eastman 910) 1958'de tanıtılmıştır. Daha sonra benzer yapıştırıcı bileşimleri, geniş uygulama alanlarına sahip olmaları ve birkaç saniye içerisinde yapışabilme yetenekleri nedeniyle Hızlı tutkal, Süper yapıştırıcı, Permabond gibi isimler ile anılmaya başlamıştır. Bu yapıştırıcılar, öncelikle seri uygulamaların doğrudan düşük üretim maliyetlerine çevrilebildiği endüstriyel uygulamalarda kullanılmıştır. 1973 yılında, 'Kendin Yap-Do It Yourself' (DIY) pazarında halka tanıtılan siyanoakrilat yapıştırıcılar bu pazarda çok başarılı olmuş ve zamanla kendisine geniş bir pazar elde etmiştir[11, 12].

2.2. Siyanoakrilat Kimyası

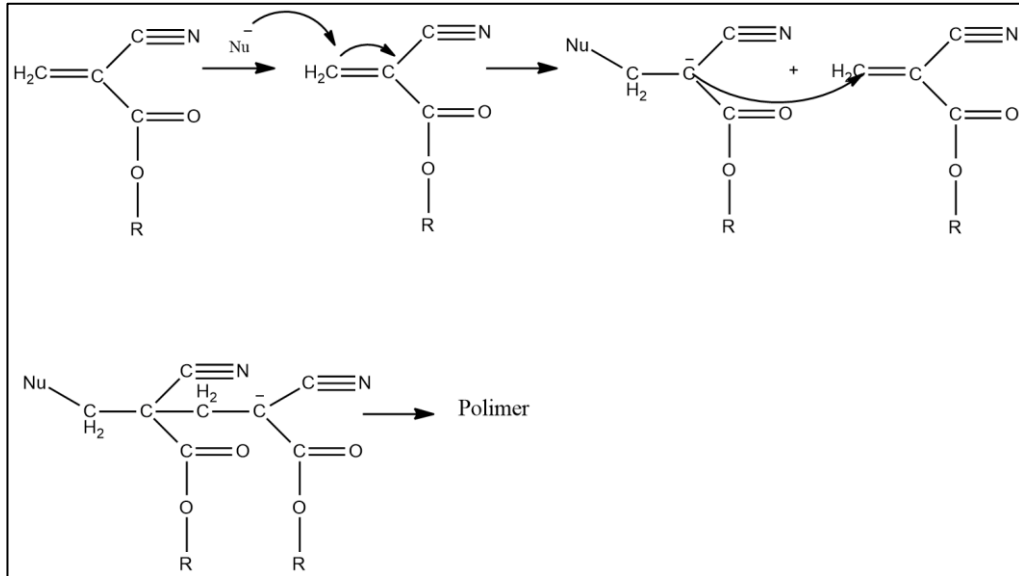
Alkil Siyanoakrilatların genel formülü;



Şekil 2.1: Alkil Siyanoakrilat.

şeklinde. En yaygın R grupları metil, etil veya butil gibi bir alkil grubudur, bununla birlikte literatürde birçok farklı ester grupları bildirilmiştir[11].

Siyanoakrilatlar iki yüzey arasında cama benzeyen bir polimer oluşturarak yüzeylerin birbirine bağlanmasını sağlarlar. Siyano (-CN) ve karboksil (-COOR) gruplarının elektron çekme eğilimi sayesinde herhangi bir başlatıcı ilavesi olmadan, su veya alkollerden türetilmiş zayıf bazlar sayesinde anyonik polimerizasyon yeteneğine sahiptirler[13-16].



Şekil 2.2: Siyanoakrilatın Aniyonik Polimerizasyonu.

2.3. Siyanoakrilat Monomer Çeşitleri

Tablo 2.1 : Önemli Siyanoakrilat Monomerlerin Özellikleri.

		Metil	Etil	İsopropil	Alil	Bütil	İsobütil	Metoksietil	Etoksietil
Görünüm		←-----Şeffaf Sıvı-----→							
Koku		Çok Keskin ←-----Göz Yaşartıcı-----→ Kokusuz							
Viskozite	cps	2,2	1,9	2,1	2,0	2,1	2,0	2,6	5,0
Yoğunluk	g/ml	1,10	1,05	1,01	1,05	0,98	0,99	1,06	1,07
Kaynama Noktası	°C	48-49	54-56	53-56	78-82	83-84	71-73	96-100	104-106
Refraktif İndeks		1,44	1,43	1,429	1,45	1,43	1,435	-	1,447
Polimerizasyon Isısı	kcal/mol	13,8	13,9	16,2	15	15±1	16,0	-	-
Alevlenme Noktası	°C	82	82	-	82	85	92	-	129

Tablo 2.2: Piyasada Bulunan Siyanoakrilatlar.

Siyanoakrilat türü	Açıklama
Metil Siyanoakrilat	Metallerde güçlü yapışma, solventlere karşı direnç[17]
Etil Siyanoakrilat	Genel Kullanım[18, 19]
Alil Siyanoakrilat	Yüksek sıcaklık direnci[20]
n-Bütil Siyanoakrilat	Esnek, Medikal uygulamalar[21]
İsobütil Siyanoakrilat	Medikal Uygulamalar[21]
2-Oktil Siyanoakrilat	Medikal Uygulamalar[21, 22]
2-Metoksietil Siyanoakrilat	Kokusuz [23]
2-Etoksietil Siyanoakrilat	Kokusuz [23]
2-metoksi-1-Metiletil Siyanoakrilat	Kokusuz [23]

2.4. Siyanoakrilat Uygulamaları

İlk olarak siyanoakrilatların yapıştırıcı olarak kullanılmasından bu yana uygulama alanları çok genişlemiştir. Bir yapıştırıcı olarak, siyanoakrilatlar son derece etkilidir, hemen hemen her yüzeye bağlanır ve katalizöre ihtiyaç duymadan hızlı bir şekilde kürlenirler[10, 24]. Etil siyanoakrilat yapıştırıcı, gözenekli olmayan yüzeylere yapıştırmada en etkili siyanoakrilat grubudur[1]. Gözenekli olmayan yüzeyler arasında cam, metal ve çoğu plastik bulunur. Pamuk veya ahşap gibi gözenekli substratlar, yüzeyde bir miktar monomer emer ve böylece bağlama işlemini önlerler. Gözenekli olmayan substratlar, tüm monomerin kürlenme işleminin gerçekleşmesi süresince yüzeyde kalmasını sağlayacağından yapışma verimli olarak gerçekleşir[10].

Tablo 2.3: ECA Avantaj ve Dezavantajları.

Avantajlar	Dezavantajlar
Kullanımı Kolay	Pahalı
Tek Komponentli Sistem	Keskin Koku
Solventsiz (%100 Katı)	Düşük Darbe Dayanımı
Hızlı Kürlenme	Düşük Isı Dayanımı
Yüksek Yapışma Kuvveti	Düşük Polar solvent Direnci
Geniş Kullanım Alanı	Hassas Saklama Koşulları
Non-polar Solventlere Dirençli	

Siyanoakrilatların tıbbi alanda da çok geniş kullanımı bulunmaktadır. 1960'lı yıllardan beri biyolojik uygulamalar için bir ürünün fizibilitesini değerlendirirken en önemli faktörlerden biri histolojik toksisitedir. Histolojik toksisite, maddenin vücut dokularına nispi toksisitesidir. Bilim adamları, daha kısa zincirli siyanoakrilatların (metil, etil), daha uzun zincirli emsallerinden (bütil ve oktil) daha toksik olma eğiliminde olduklarını bulmuşlardır[25, 26]. Yüzeysel doku yapıştırıcısı olarak kullanıldığında siyanoakrilatların gözlenen histolojik toksisitesi, iltihaplanma, nekroz ve yara parçalanmasına neden olur. Toksisitenin kaynağının, siyanoakrilatın vücut tarafından parçalanmasının bir sonucu olduğuna inanılmaktadır. Daha kısa zincirli siyanoakrilatlar bu bozulmaya maruz kalmaktadır, bu daha uzun süre akut toksisite ile sonuçlanan uzun zincirli siyanoakrilatlardan çok daha yüksek bir orandadır. Bu nedenle, yara sütürleri gibi uygulamalar için oktil-siyanoakrilatlar tavsiye edilir[27].

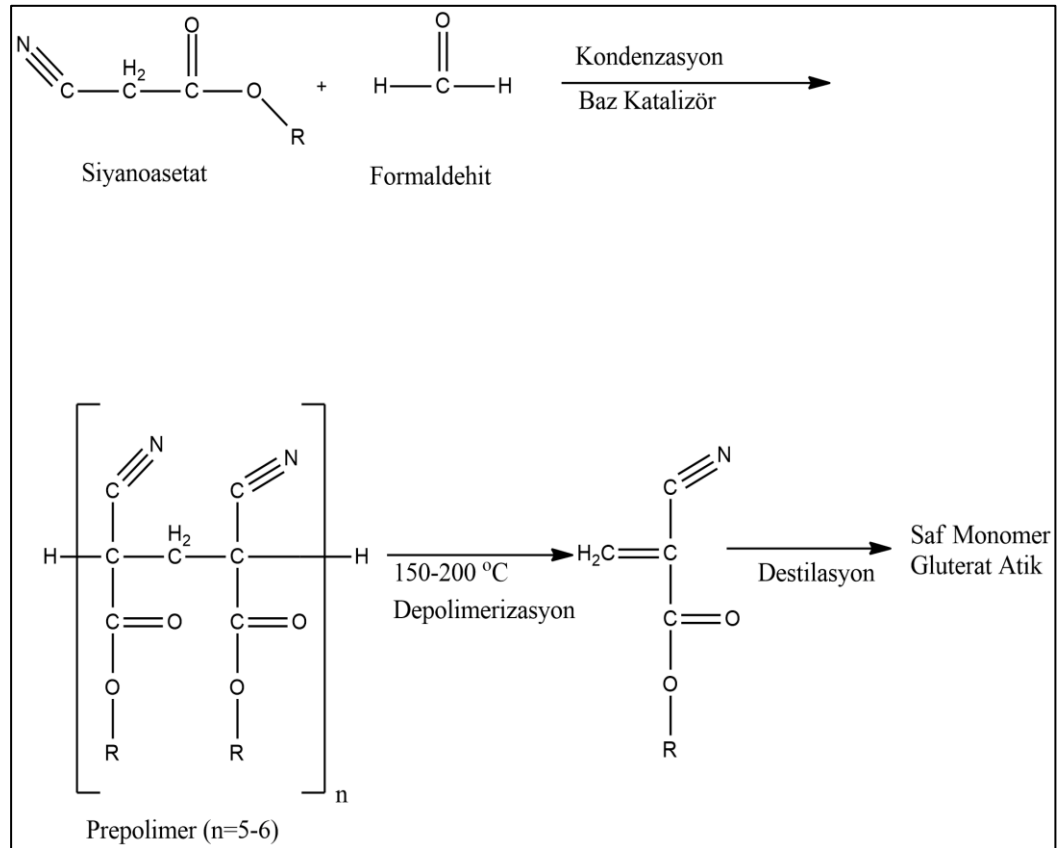
Bir film oluşturan siyanoakrilat yapıştırıcı yaraların kenarlarını kapalı tutar ve yüzeysel yüzey yaralarını kapatırken iğne, iplik ve dikiş ihtiyacını ortadan kaldırır[25, 26]. Siyanoakrilatın ayrıca yara enfeksiyonu riskini azaltan bir antimikrobiyal bariyer görevi de yaptığını gösteren bazı kanıtlar vardır[25]. Bununla birlikte, siyanoakrilat tamamen kürlendiğinde, kısa zincirli siyanoakrilatlar bile biyo-uyumludur. Bu, ECA'nın kateter düzeneğinde ve ECA'nın kullanımdan önce tamamen kürlendiği diğer dahili ekipmanlarda çeşitli yapıştırıcı görevleri için yaygın olarak kullanılmasını sağlar[14].

Siyanoakrilatlar, yapıştırıcı nitelikleri için esas olarak önemli olsa da, adli tıp alanında da son derece faydalıdır. Herhangi bir adli soruşturma için, bir suç mahallinde bırakılan gizli baskıların çıkarılması ve belirlenmesi soruşturmanın başarısı için çok önemlidir. Gizli baskıların geliştirilmesinde en geleneksel yöntem toz reaktiflerin uygulanmasıdır. Bu yöntem genellikle çok ince bir tozun uygulanmasını içerir. Tozun bir kısmı parmak izi kalıntısını kısmen ıslatacak ve burada bir basınç açığı mekanizması ile tutulmaktadır[28-30]. Kalan toz, fazla malzemenin fırçalanması, üflenmesi veya çekilmesi yoluyla manuel olarak çıkarılır. Bununla birlikte, toz reaktifleri her zaman güvenilir değildir. Duyarlılıkta partikül büyüklüğü ile sınırlıdır, geliştirilen baskılar kolayca zarar görür ve yöntem eski baskılarda etkisizdir veya daha sıcak iklimlerde bulunanlar nemin buharlaştığını gösterir.[28] Araştırmacılar o zamandan beri gizli parmak izlerinin algılandığı ve görselleştirildiği çok çeşitli teknikler geliştirdiler[10, 30].

Aynı zamanda, ilaçların kontrollü teslimi için nanoparçacık müstahzarları için öncül olarak kullanılır[31-33].

2.5. Siyanoakrilat Monomer Sentezi

Siyanoakrilat (CA)'ın en yaygın uygulanan sentezi, bazik bir katalizör varlığında alkil siyanoasetat ile formaldehit arasındaki Knoevenagel kondenzasyonu ile CA oligomer elde edilmesi ve reaksiyon sırasında açığa çıkan suyun azeotropik destilasyon ile uzaklaştırılması ile başlamaktadır. Monomer bu aşamada oluşturulmaz, alkil polisiyanoakrilat'ın (PCA) pirolizinden elde edilir. Monomer eldesi için, oligomer karışımının direkt pirolizi (en yaygın yaklaşım) veya karışımın pirolizden önceki izolasyonu ve saflaştırılması olmak üzere iki prosedür bulunmaktadır[12, 34, 35,36].

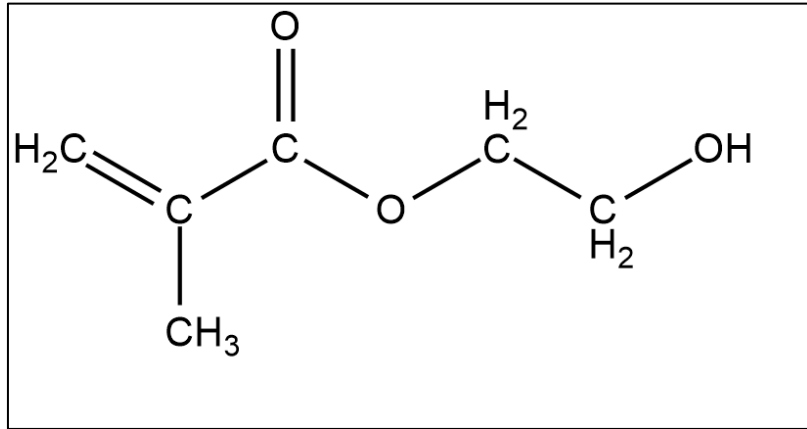


Şekil 2.3: Siyanoakrilat Monomer Sentezi.

2.6. Hidroksietil Metakrilat (HEMA)

HEMA, suda çözünebilen ve nispeten düşük uçuculuğa sahip bir metakrilik asit esteridir. Çeşitli monomerler ile kolayca kopolimerize olur, çapraz bağ bölgeleri içerir, korozyon, sislenme ve aşınma direnci sağlarlar. Bu özelliklerinin yanında sahip oldukları hidroksil grubu sayesinde yapışmayı güçlendirirler[37].

2-Hidroksietil metakrilat, geniş uygulama alanına sahiptir. 1967'den beri bu ürünle ilgili 1500'den fazla yayın yayınlanmış, bu monomeri içeren kopolimerlerler hakkında ise çok sayıda bilimsel çalışma bulunmaktadır[38].

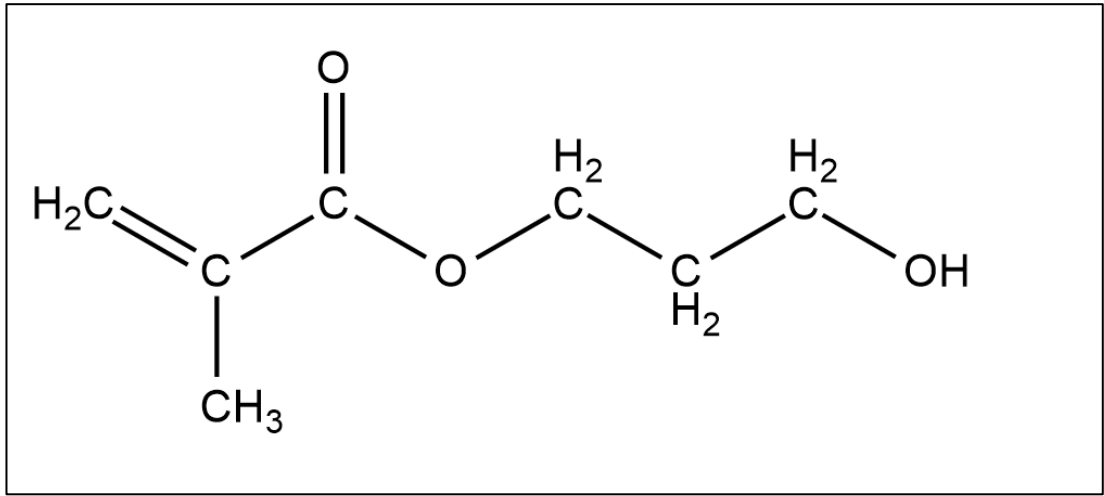


Şekil 2.4: Hidroksietil Metakrilat.

Bazı faktörler 2-hidroksietil metakrilata verilen büyük ilgiyi açıklamaktadır. Ticari olarak temin edilebilen bu monomer, tek bir aşamada metil metakrilat veya metakrilik asitten hazırlanır ve metakrilik türevlerinin çoğunluğunda olduğu gibi kolayca polimerize edilebilirler. Bir birincil alkol aktif grubu sayesinde, monomer veya karşılık gelen polimer ile ek reaksiyonlar verebilir. Suda çözünür bir monomer olan HEMA polimerleri biyomedikal alanlarda hidrojel olarak kullanılmaktadır[39].

2.7. Hidroksipropil Metakrilat (HPMA)

HPMA, keskin/tatlı bir kokuya sahip renksiz bir sıvıdır. HPMA, otomotiv, cihaz ve metal uygulamaları için yapıştırıcılar, mürekkepler ve kaplamalar için akrilik polimerlerin üretiminde kullanılır. Eklenen hidroksil grupları, yüzeylere yapışmayı iyileştirir, çapraz bağlantı bölgeleri içerir ve korozyon, sislenme ve aşınma dayanımı sağlar[40-42].



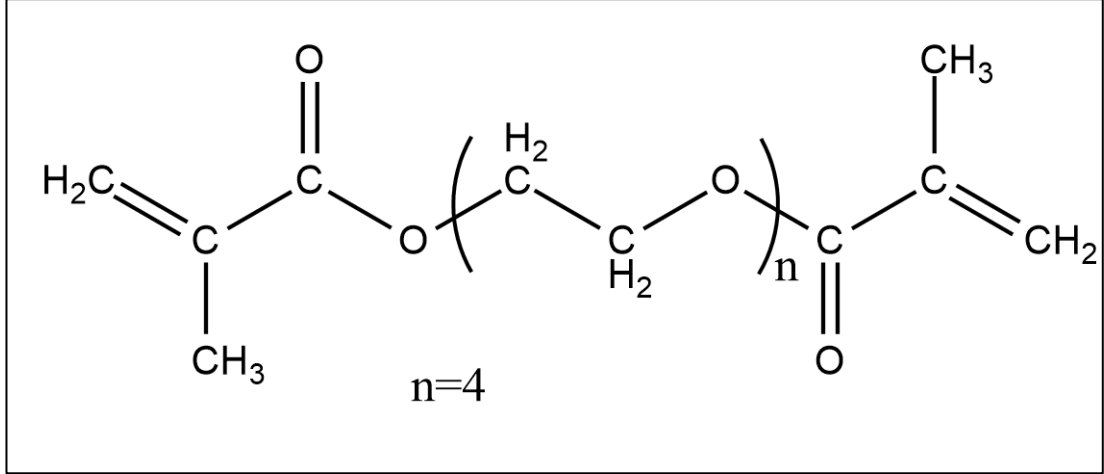
Şekil 2.5: Hidroksipropil Metakrilat.

Poli (2-hidroksietil metakrilat) (poli (HEMA)), kontakt lensler, cerrahi dikişlerin kaplanması, hidrojel, hemodiyaliz membranları ve çeşitli diğer ilgili ve potansiyel kullanımları içeren geniş bir biyomedikal uygulama alanı bulunmaktadır[43].

2.8. Polietilenglikol 200 Dimetilakrilat

Polietilen Glikol 200 Dimetakrilat (PEG200DMA) homopolimer ve kopolimerler oluşturabilir. PEG200DMA kopolimerleri akrilik asit ve bunun tuzları, amidler, esterler, metakrilatlar, akrilonitril, maleik asit esterleri, vinil asetat, vinil klorür, viniliden klorür, stiren, bütadien, doymamış poliüretanlar vb. ile hazırlanabilirler. PEG200DMA ayrıca kimyasal sentezlerde çok fazla kullanılan bir hammaddedir, çünkü çok çeşitli organik ve inorganik bileşiklerle ilave reaksiyonlara

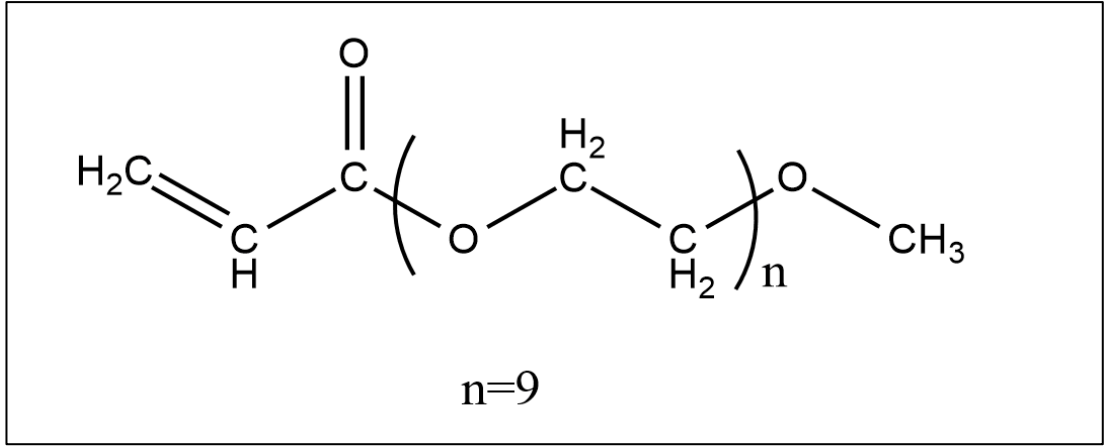
girmektedir. PEG200DMA, anaerobik yapıştırıcılar ve sızdırmazlık maddelerinde, polimer beton ve peroksitle muamele edilmiş kaplamalarda kullanılır. Ayrıca PEG200DMA, PVC plastisolleri için çapraz bağlayıcı olarak da kullanılmaktadır[44-46].



Şekil 2.6: Polietilen Glikol 200 Dimetakrilat.

2.9. Metoksi polietilen glikol 400 Metakrilat

Metoksi Polietilen glikol (400) metakrilat metil eter (MeO-PEG400MA), hidrofilik bölgeleri polimerlere vermek, polimer emülsiyonlarını stabilize etmek ve tarak polimerlerinin sentezinde kullanılan bir hidrofilik makromonomerdir[47, 48].



Şekil 2.7: Metoksi Polietilen Glikol 400 Metakrilat.

PEG bazlı çapraz bağlı polimerik malzemeler (hidrojeller) ilaç dağıtımı ve diğer çeşitli biyomedikal uygulamalar için uygun taşıyıcılardır[49].

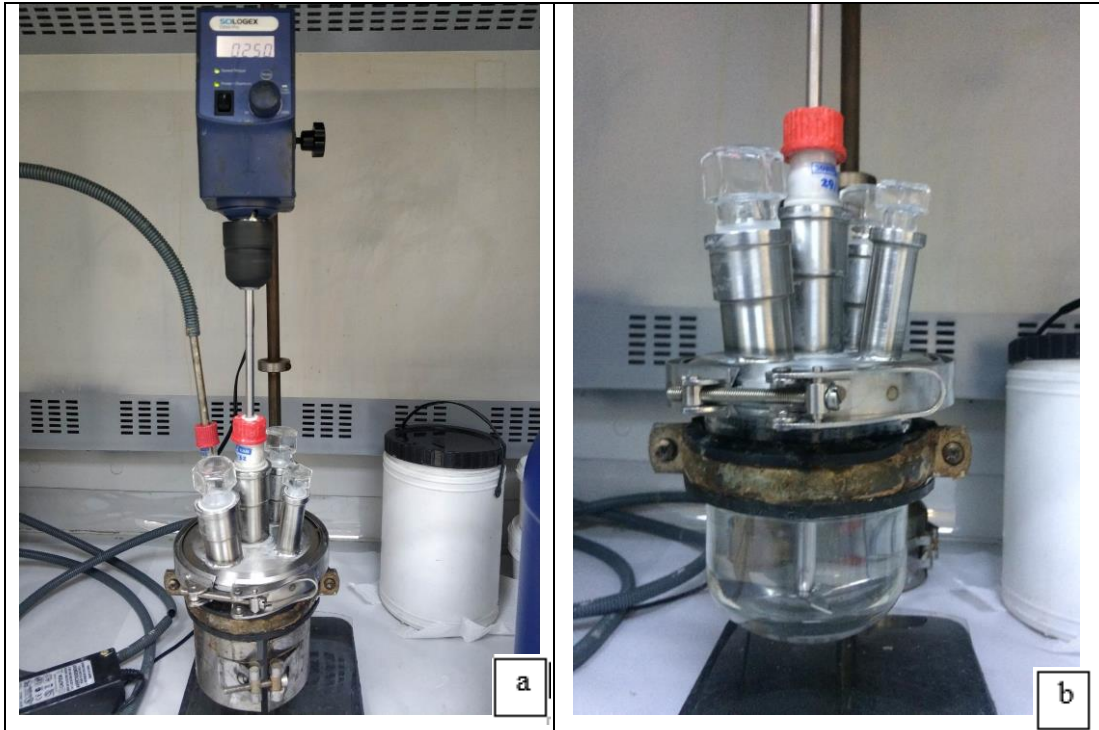
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Malzemeler

Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar sektörde faaliyet gösteren tedarikçilerden temin edildi. BK 555 (Tek komponent 2-Etil siyanoakrilat yapıştırıcı) Beta Kimya'dan, 2-HEMA (2-Hidroksietil Metakrilat) Evonik Industries AG'den, HPMA (Hidroksipropil Metakrilat) Evonik Industries AG'den, NK Ester 4G (Polietilenglikol 200 Dimetilakrilat) Kowa Europe GmbH'dan, NK Ester M-90G (Metoksi polietilen glikol 400 metakrilat) Kowa Europe GmbH'dan temin edildi.

Numune hazırlığı 500 ml 5 boyunlu balon içerisinde yapıldı. Boyunlardan biri karıştırıcı yatağı, biri sıcaklık kontrolü için termometre yatağı olarak kullanıldı. Balon içerisine eklenen numuneler 60 °C sıcaklıkta kontrollü olarak 1 saat karıştırıldı ve sonrasında Yüksek Yoğunluklu Polietilen tüplere konuldu.

Tablo 3.1: a) Numune Hazırlama Sistemi. b) Reaksiyon Balonu.



3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

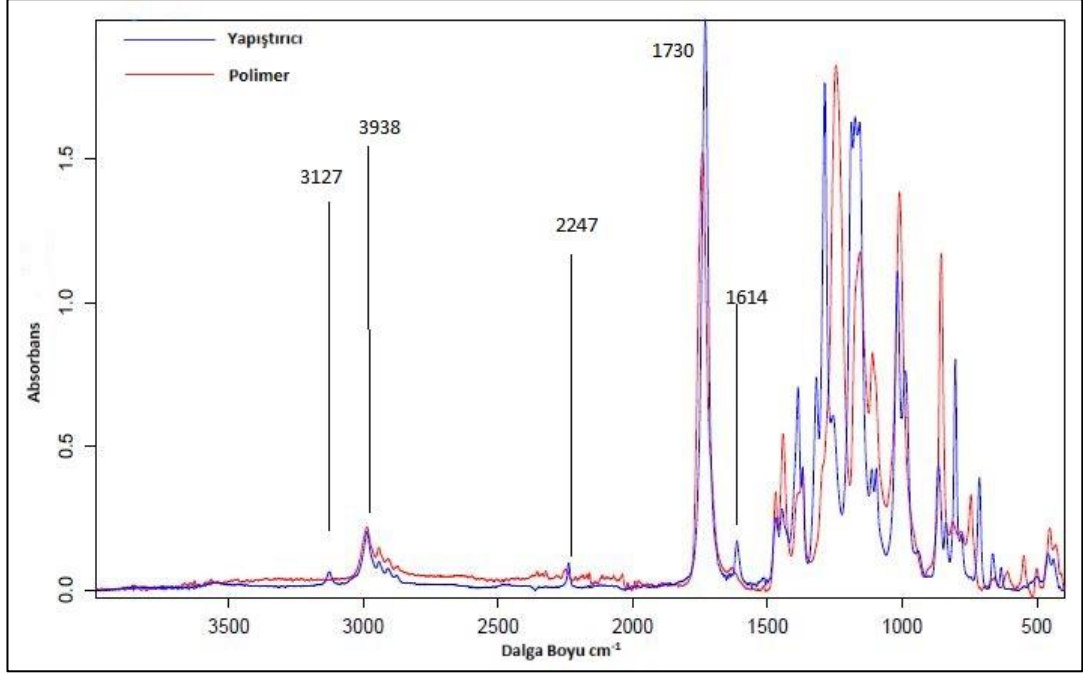
Tablo 3.2: Yapı Aydınlatmalarında Kullanılan Cihazlar.

Cihaz Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
FT-IR ATR	Bruker Tensor 27	Beta Kimya
HSGC-MS	Agilent GC(7890B)- MS(5977B)/HS(7697A)	Beta Kimya
TGA	Mettler Toledo TGA/DTA 1	Beta Kimya
DSC	Mettler Toledo DSC 3+	Beta Kimya
NMR	Varian Inova 500MHz	GTU
Çekme Basma Test Cihazı	Zwick/Roell	GTU

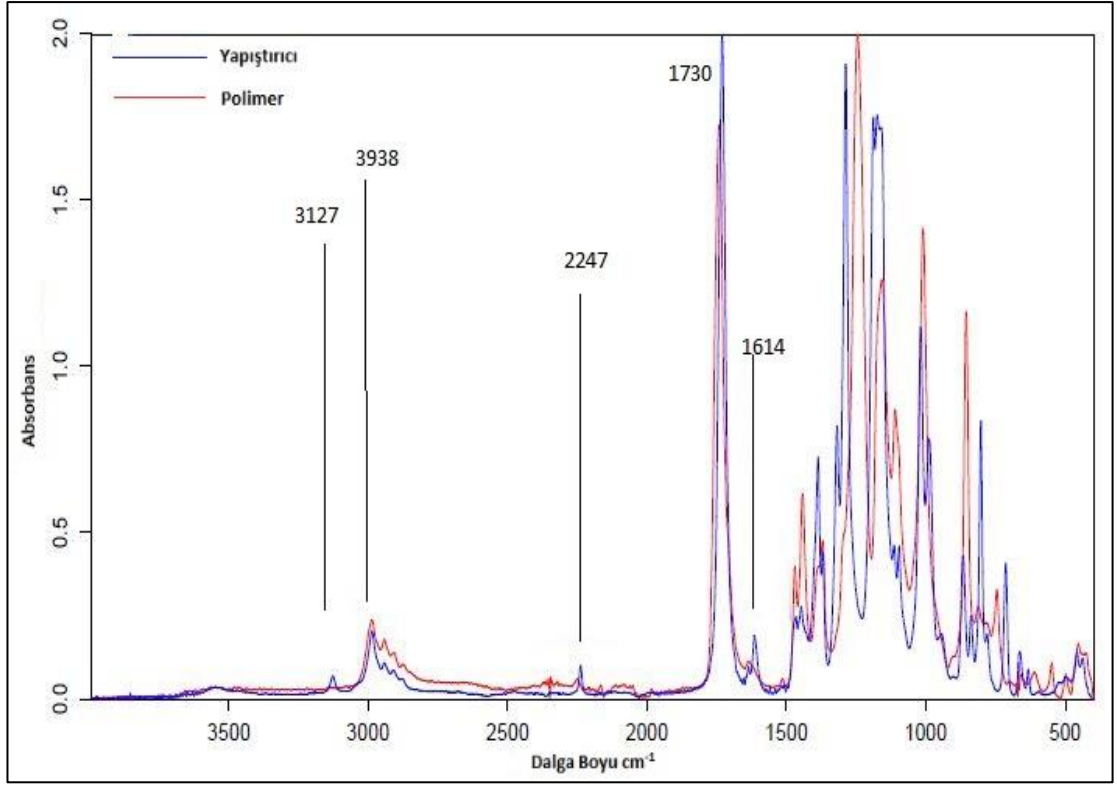
4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. FTIR-ATR Analizleri

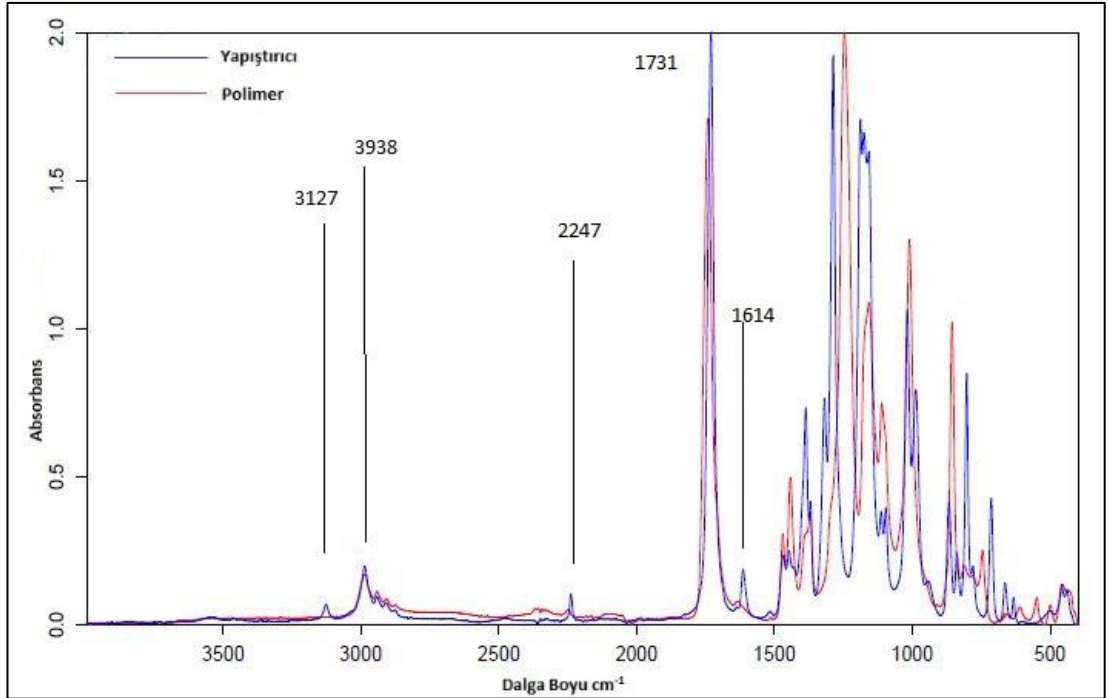
Yapıştırıcı örnekleri ve polimer numuneleri ayrı ayrı FTIR analizleri yapıldı.



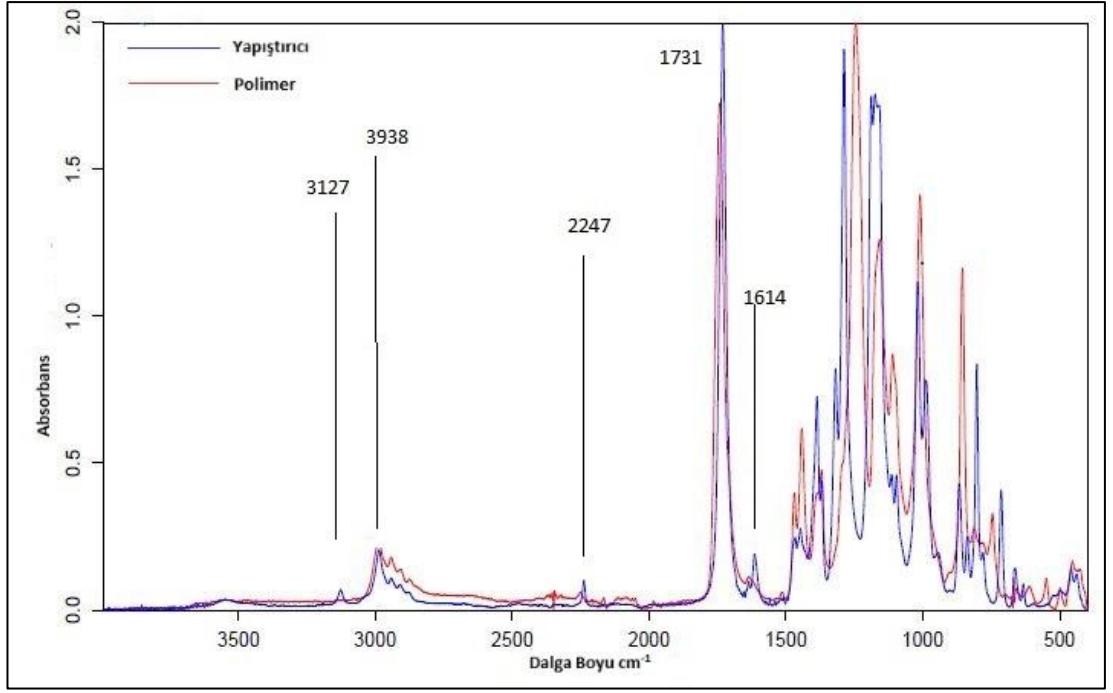
Şekil 4.1: %5 HEMA İçeren ECA Kopolimer FT-IR Spektrumu.



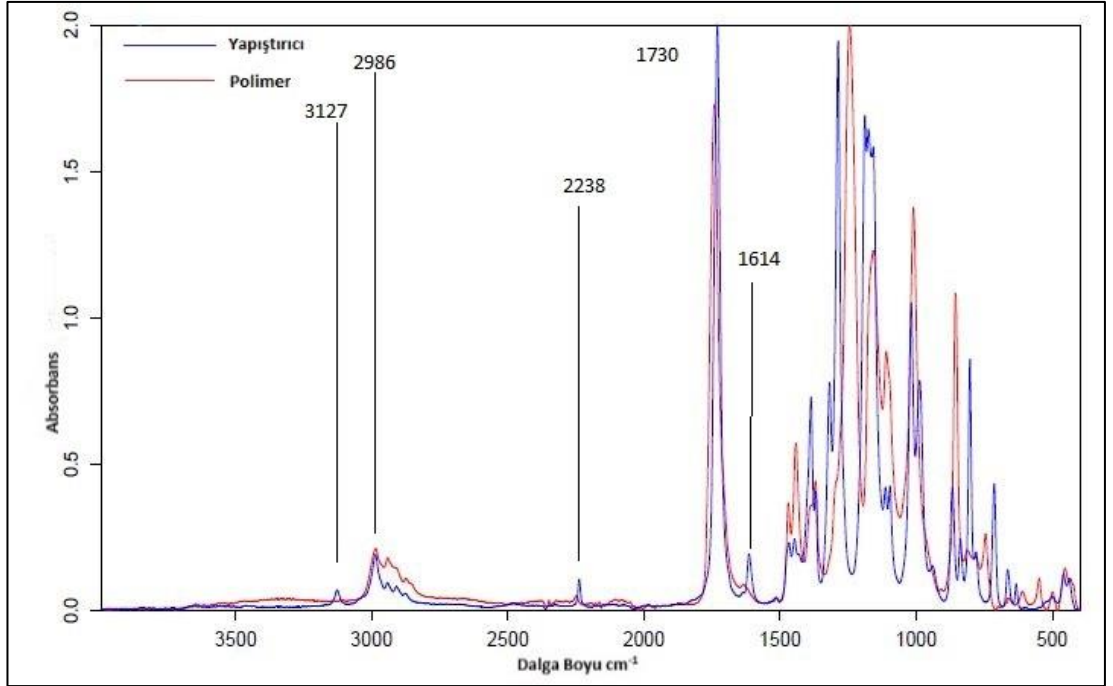
Şekil 4.2: %10 HEMA İçeren ECA Kopolimer FTIR Spektrumu.



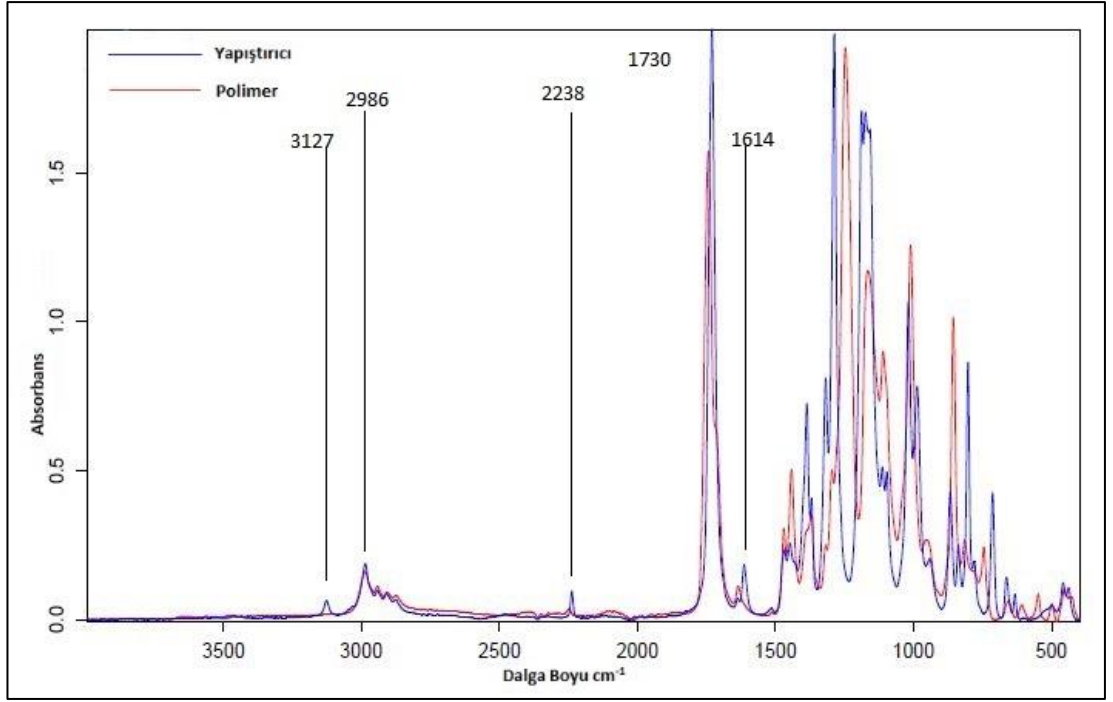
Şekil 4.3: %5 HPMA İçeren ECA Kopolimer FTIR Spektrumu.



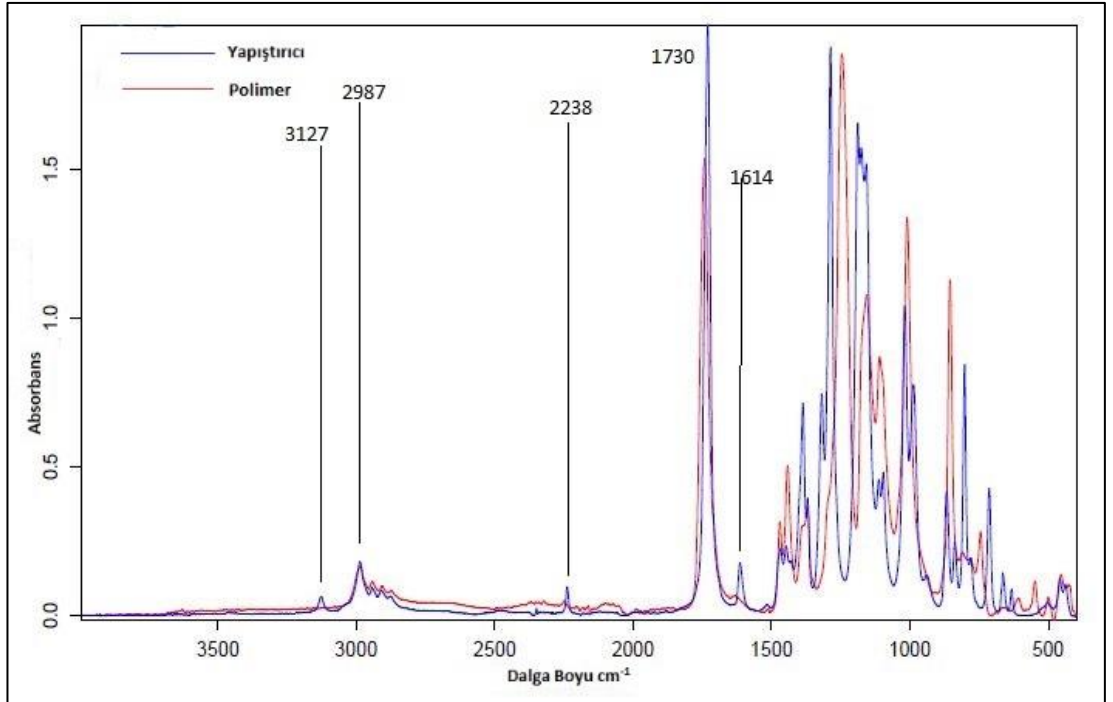
Şekil 4.4: %10 HPMA İçeren ECA Kopolimer FTIR Spektrumu.



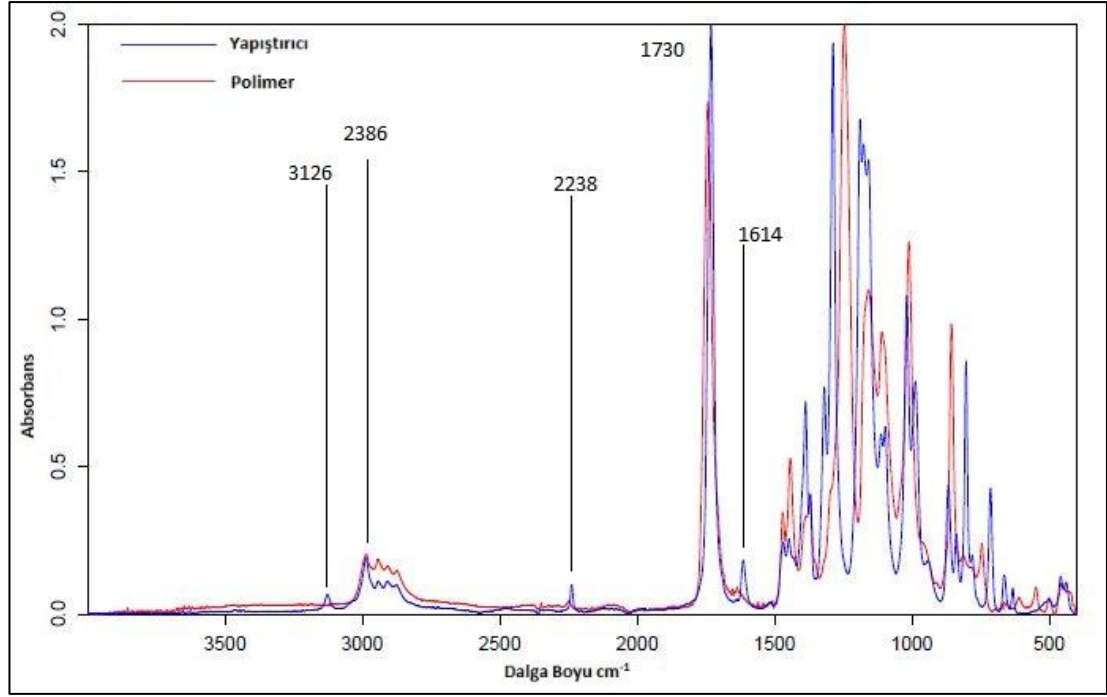
Şekil 4.5: %5 PEG200DMA İçeren ECA Kopolimer FTIR Spektrumu.



Şekil 4.6: %10 PEG200DMA İçeren ECA Kopolimer FTIR Spektrumu.



Şekil 4.7: %5 MeOPEG400MA İçeren ECA Kopolimer FTIR Spektrumu.



Şekil 4.8: %10 MeOPEG400MA İçeren ECA Kopolimer FTIR Spektrumu.

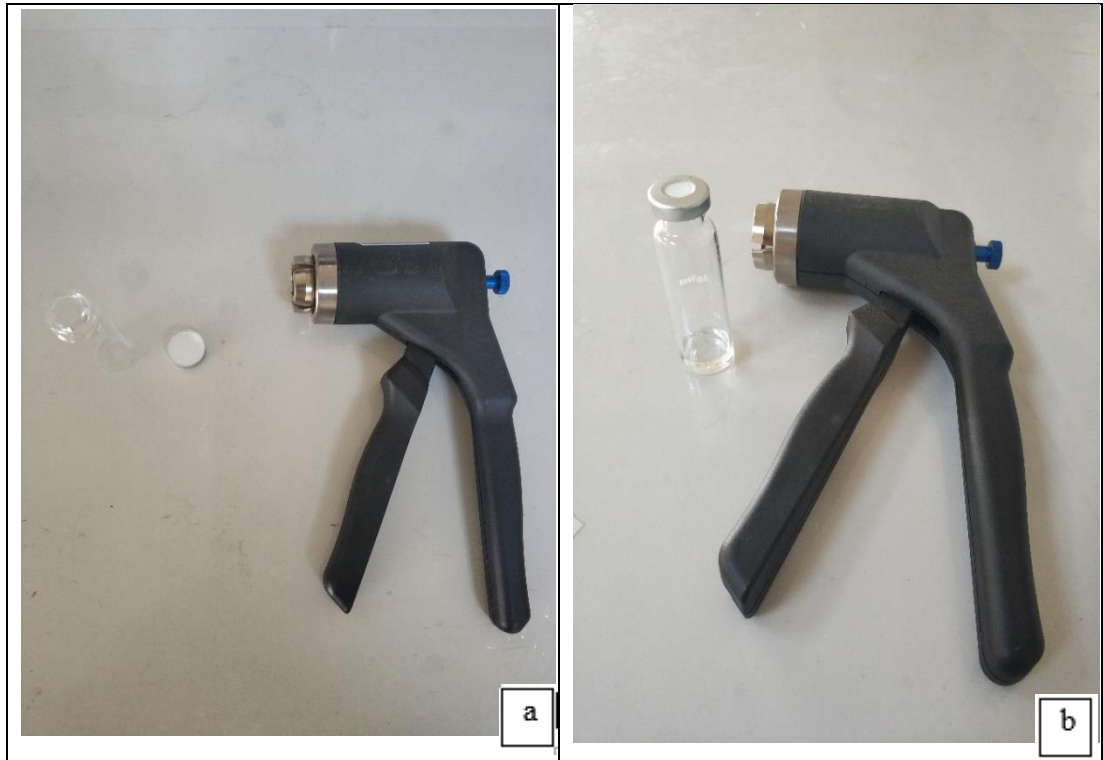
Tablo 3.4: FTIR Dalga Boyu ve Yorumlar.

Dalga (cm^{-1})	Boyu	Pik Tanımları ve Yorumlar
3130		Vinin yapılarının $=\text{C}-\text{H}$ titreşimi ($=\text{CH}_2=\text{CH}-$)
3080-2800		C-H Titreşimleri
2240		$\text{C}\equiv\text{N}$ Titreşimi
1730		$\text{C}=\text{O}$ Titreşimi
1615		$\text{C}=\text{C}$ Titreşimi (Normal şartlarda 1630-1670 aralığındadır, ancak $\text{C}=\text{C}$ üzerine bağlı simetrik olmayan $\text{C}=\text{O}/\text{C}\equiv\text{N}$ grupları güçlü dipol momentumuna yol açar. Bu etki düşük titreşim frekansına neden olur.)

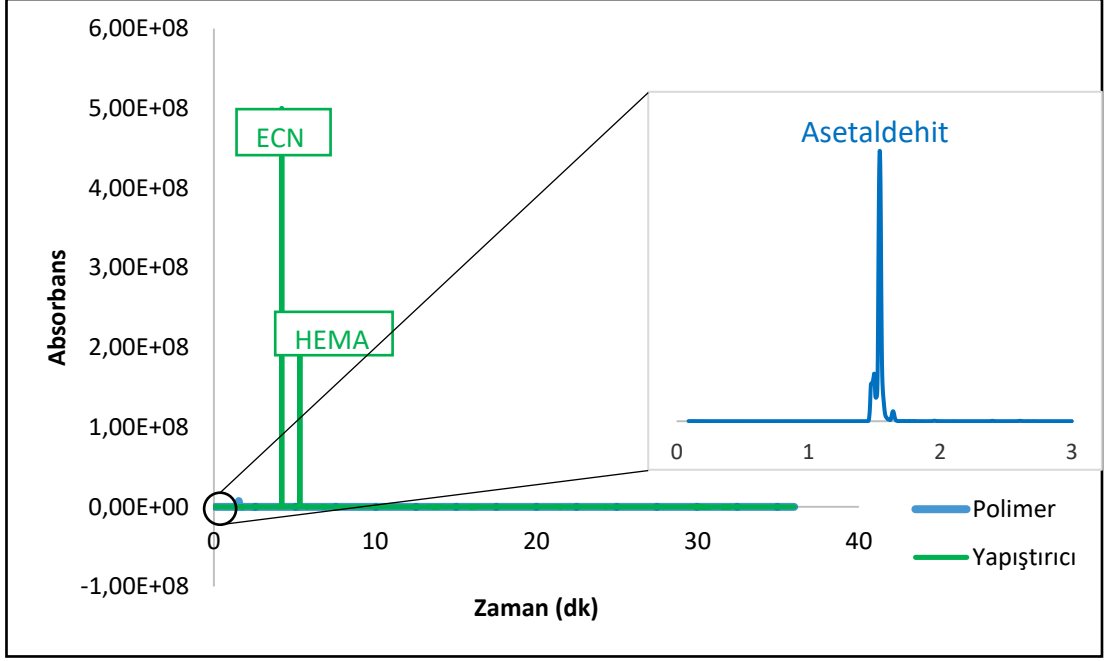
4.2. HSGC-MS Analizleri

HSGC-MS analiz Agilent GC(7890B)-MS(5977B)/HS(7697A) model cihaz ile yapıldı. Yapıştırıcı numuneleri öncelikle monomer fazında analiz edildi. Sonrasında ise HS viali içerisinde kapalı ortamda polimerleştirildi. Elde edilen örnekler 75° HS bloğu içerisinde 25 dk inkübasyonda bekletildi. HS bloğundan alınan enjeksiyon GC kolonuna iletildi. GC programı 60°C sabit sıcaklık 60-200 °C arası 10°C/dk ısıtma ve 200 °C 5 dk sabit sıcaklık olarak programlandı. Tüm analiz MS dedektör ile takip edildi.

Tablo 3.2: HSGC-MS Numune Hazırlığı a) Boş Vial. b) Hazır Numune.

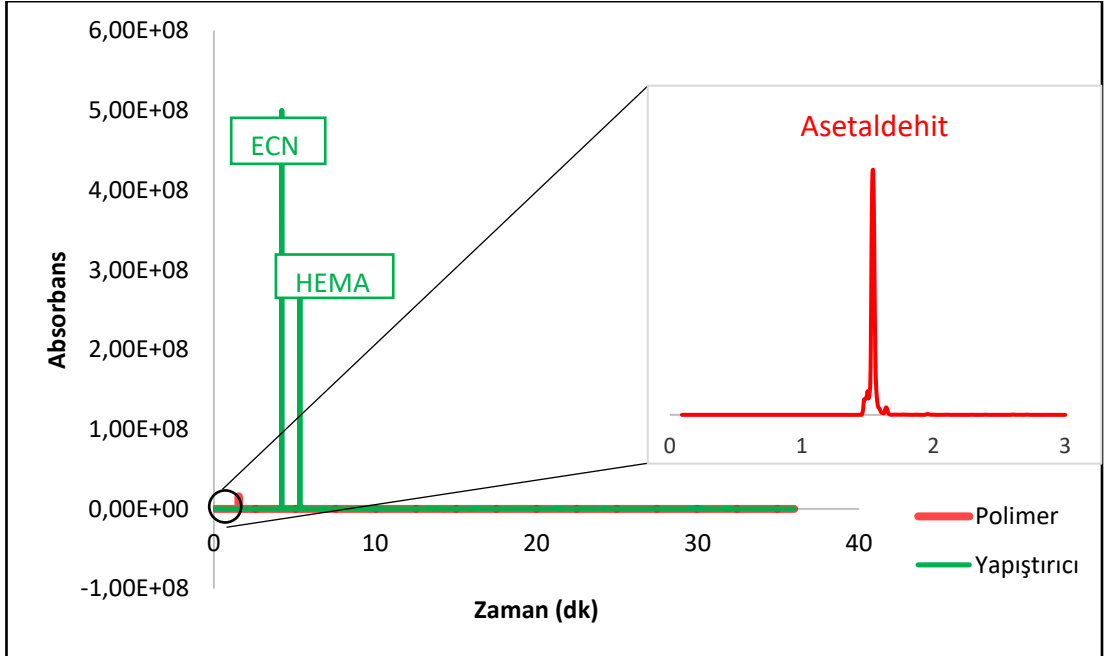


HS viali içerisinde kürlendirilen (polimerleştirilen) yapıştırıcının içerisinde serbest kalan monomerin belirlenebilmesi adına HSGC-MS analizleri yapıldı.



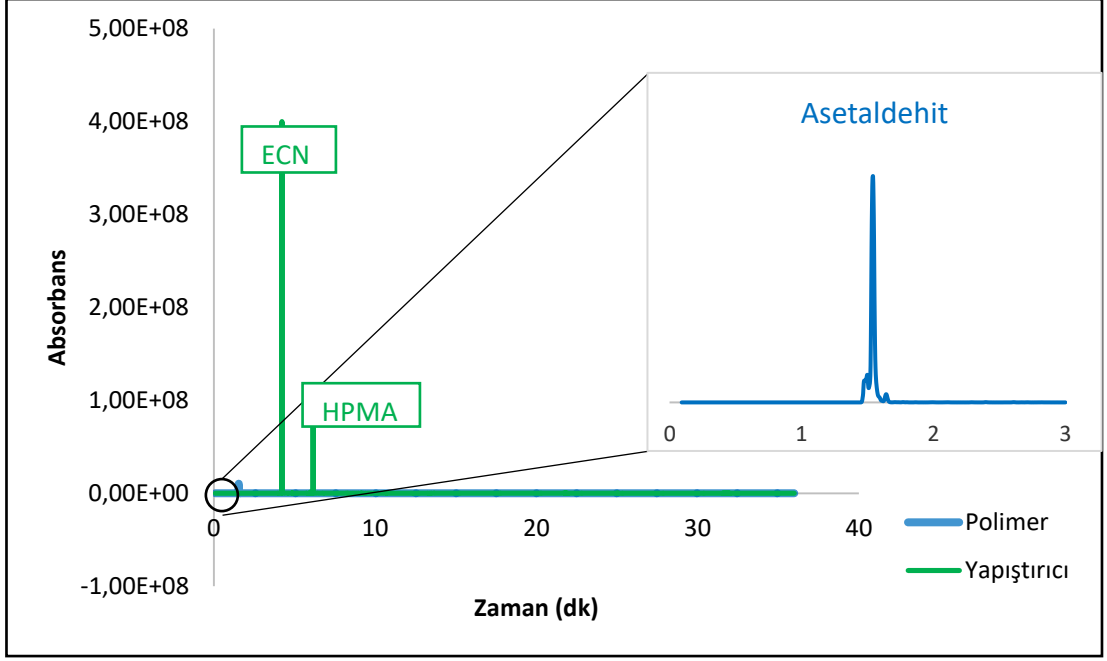
Şekil 4.9: %5 HEMA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimerin HSGC-MS Spektrumu.

MS Dedektörde yapılan inceleme sonucunda ürün içerisinde monomere rastlanmadı. Yalnızca 1,5dk da Asetaldehit tespit edildi.



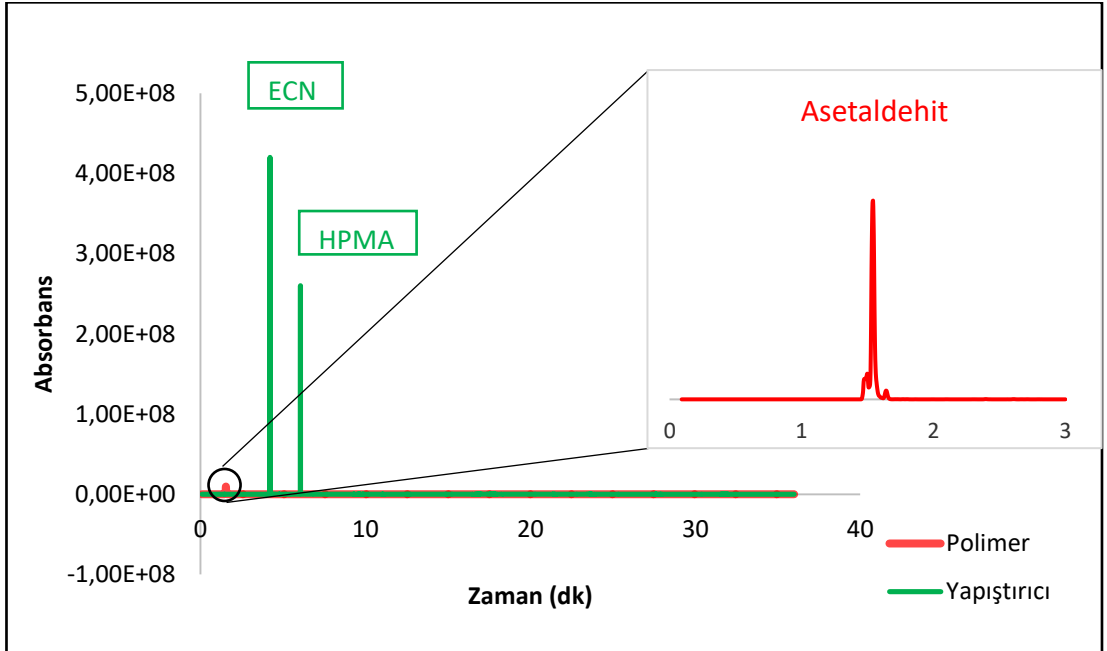
Şekil 4.10: %10 HEMA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimerin HSGC-MS Spektrumu.

1.5dk da Asetaldehit piki tespit edildi. Serbest monomer saptanmadı.



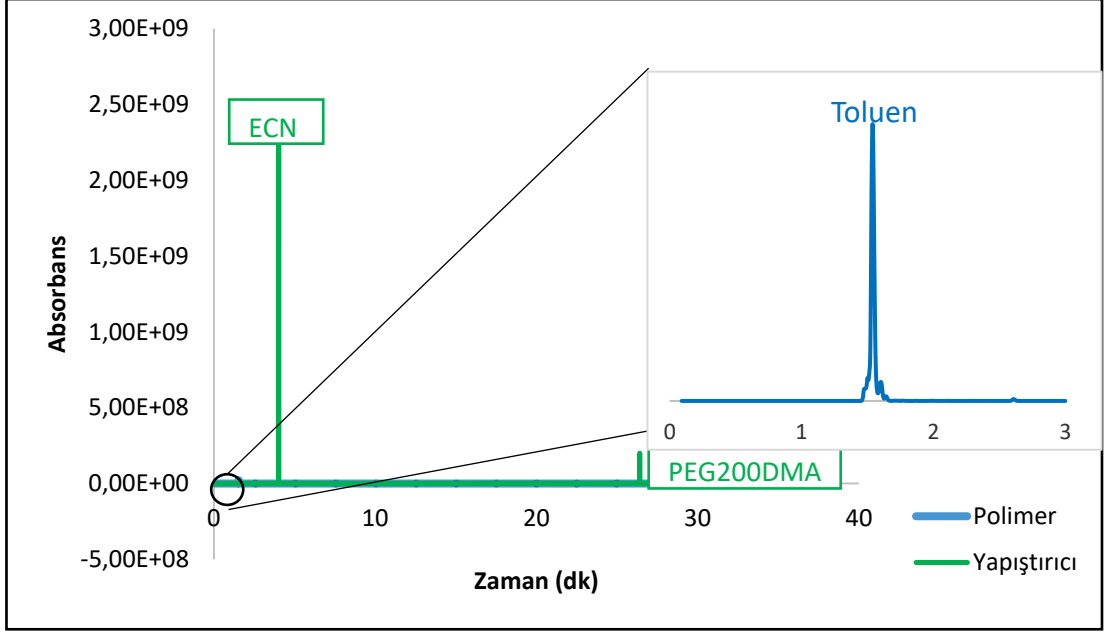
Şekil 4.11: %5 HPMA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimerin HSGC-MS Spektrumu.

1.5dk da Asetaldehit piki tespit edildi. Serbest monomer saptanmadı.



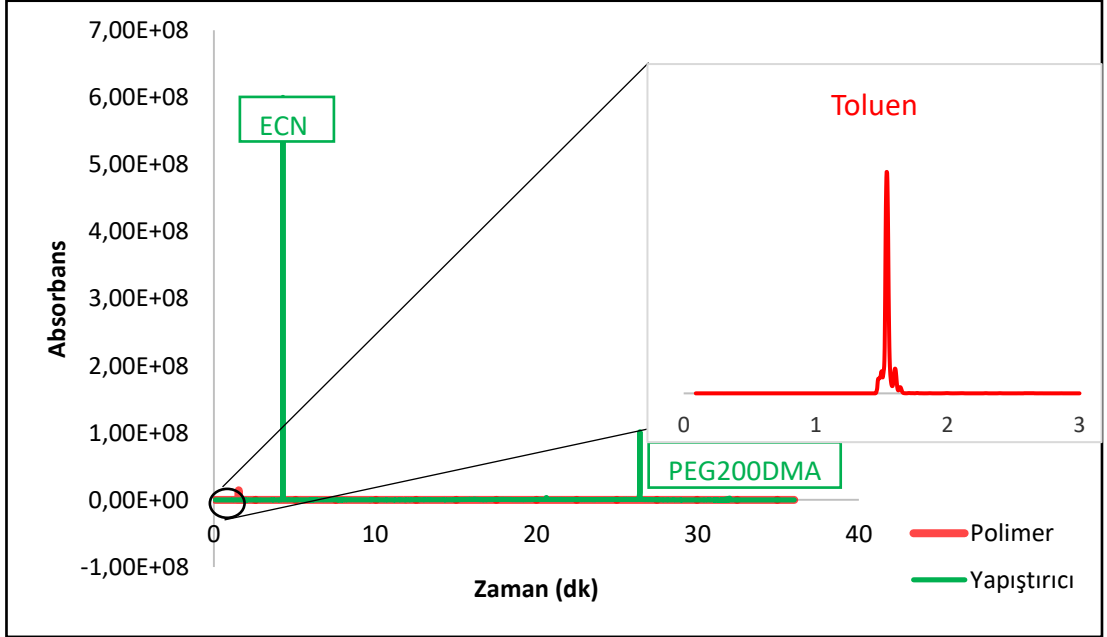
Şekil 4.12: %10 HPMA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimerin HSGC-MS Spektrumu.

1.5dk da Asetaldehit piki tespit edildi. Serbest monomer saptanmadı.



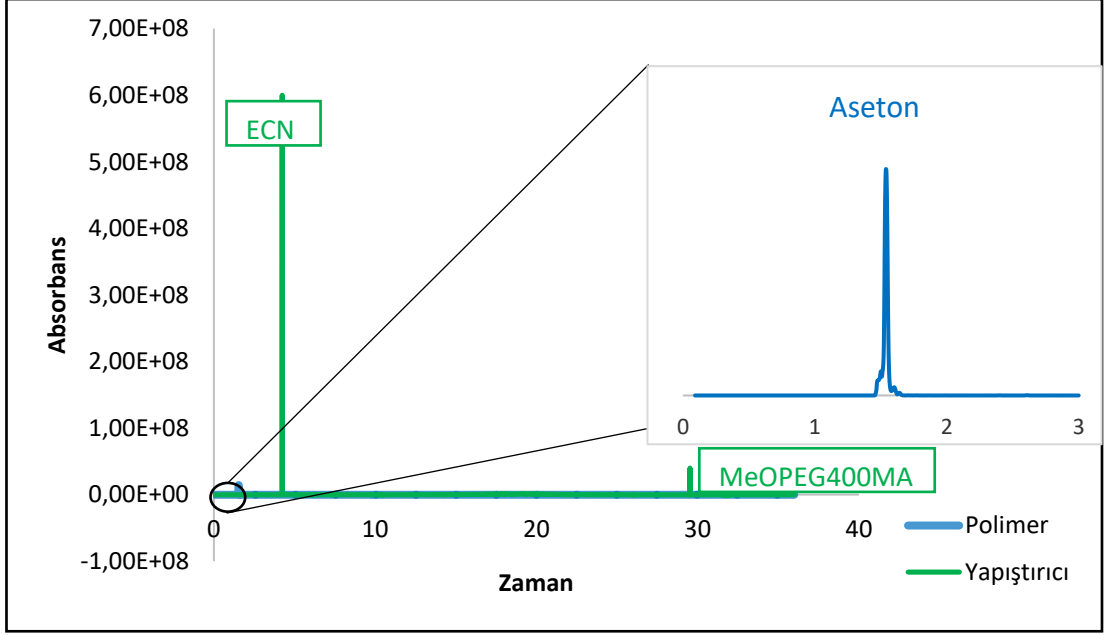
Şekil 4.13: %5 PEG200DMA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimer HSGC-MS Spektrumu.

1.6dk da Aseton, 2.1dk da ise Toluen piki tespit edildi. Serbest monomer saptanmadı.



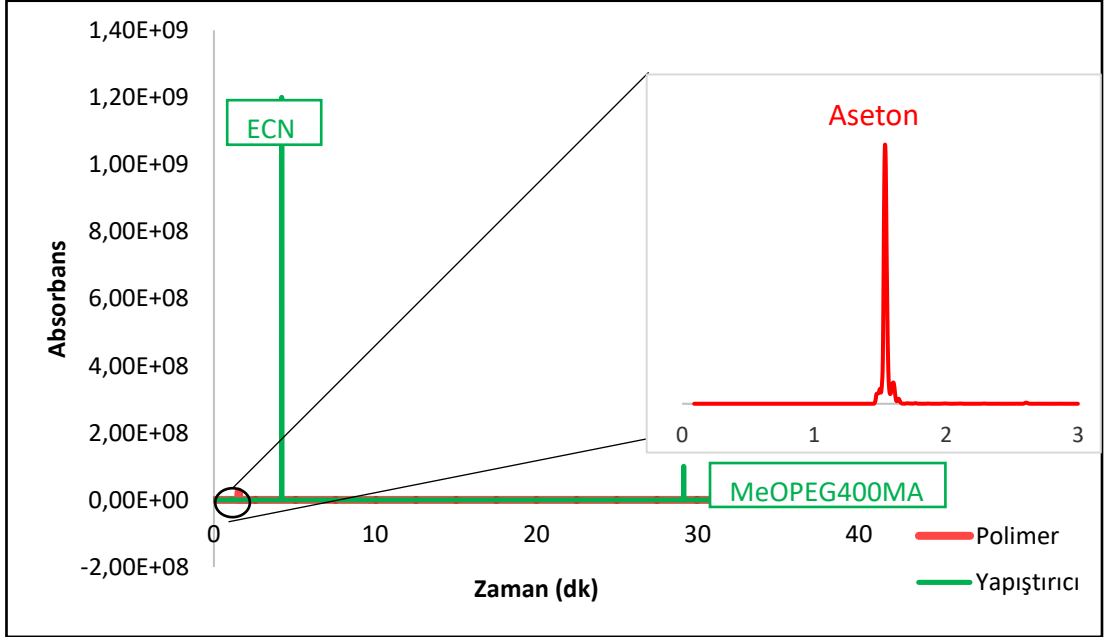
Şekil 4.14: %10 PEG200DMA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimerin HSGC-MS Spektrumu.

1.6dk da Aseton, 2.1dk da ise Toluen piki tespit edildi. Serbest monomer saptanmadı.



Şekil 4.15: %5 MeOPEG400MA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimerin HSGC-MS Spektrumu.

1.6dk da Aseton piki tespit edildi. Serbest monomer saptanmadı.

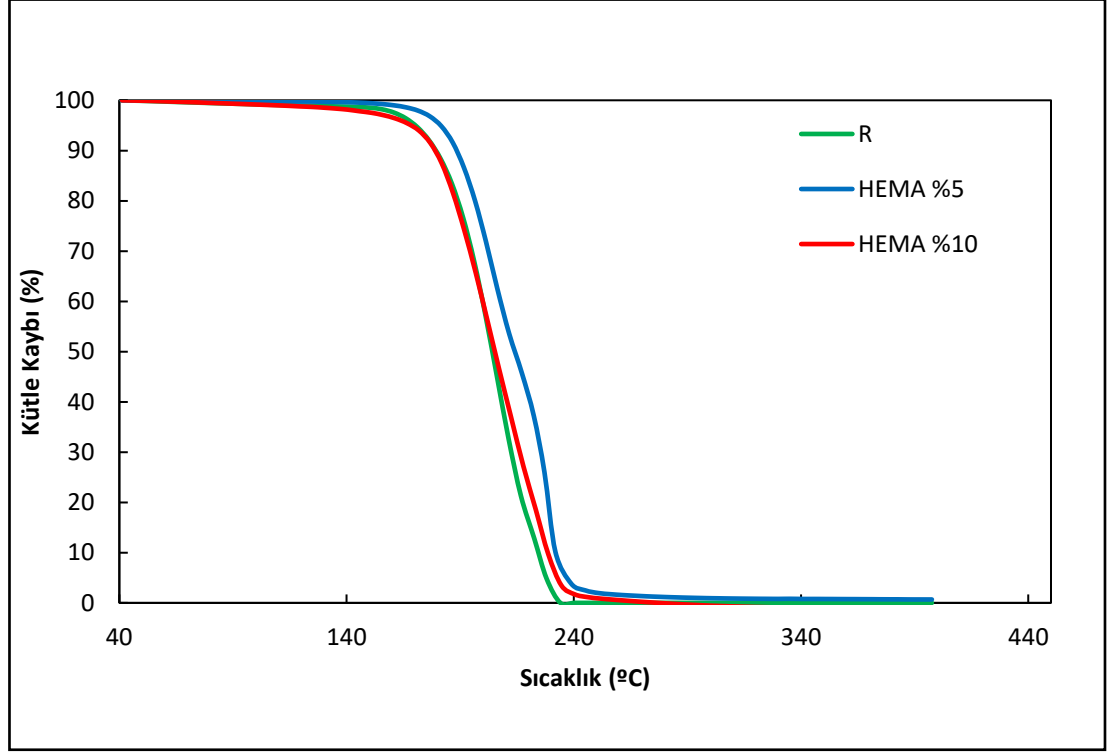


Şekil 4.16: %10 MeOPEG400MA İçeren Yapıştırıcı ve Kopolimerin HSGC-MS Spektrumu.

1.6dk da Aseton piki tespit edildi. Serbest monomer saptanmadı.

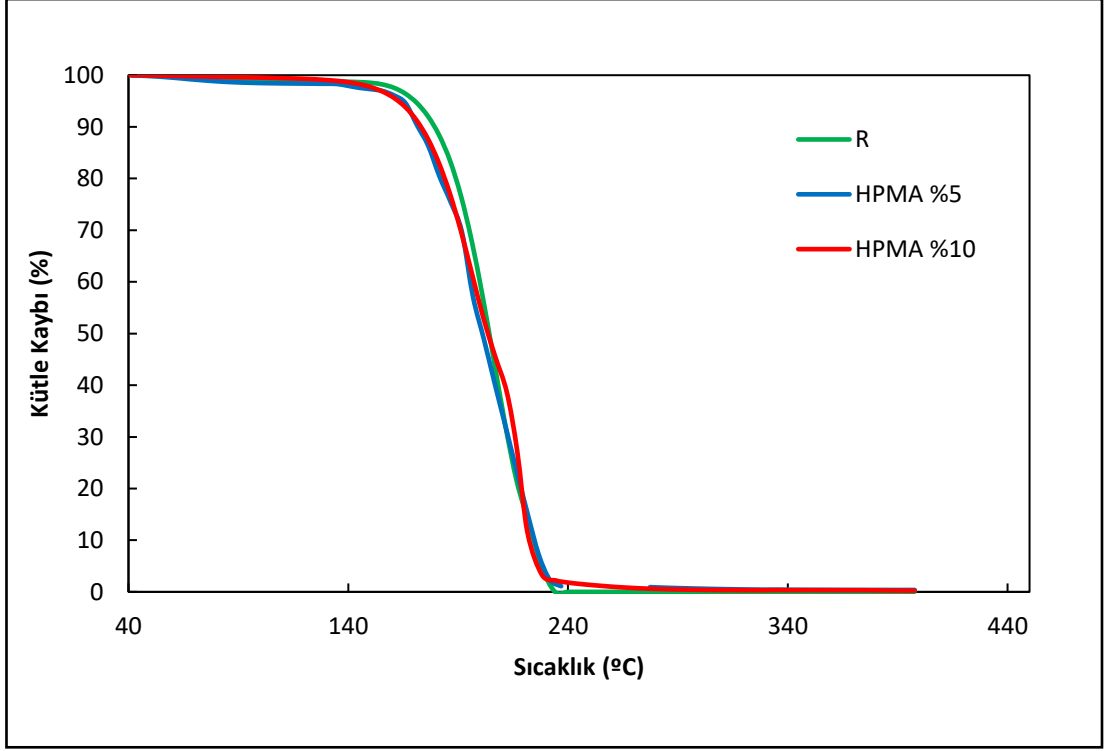
4.3. TGA Analizleri

Bu bölümde hazırlanan polimerlerin TGA cihazı ile sıcaklık/kütle kaybı değerleri incelendi



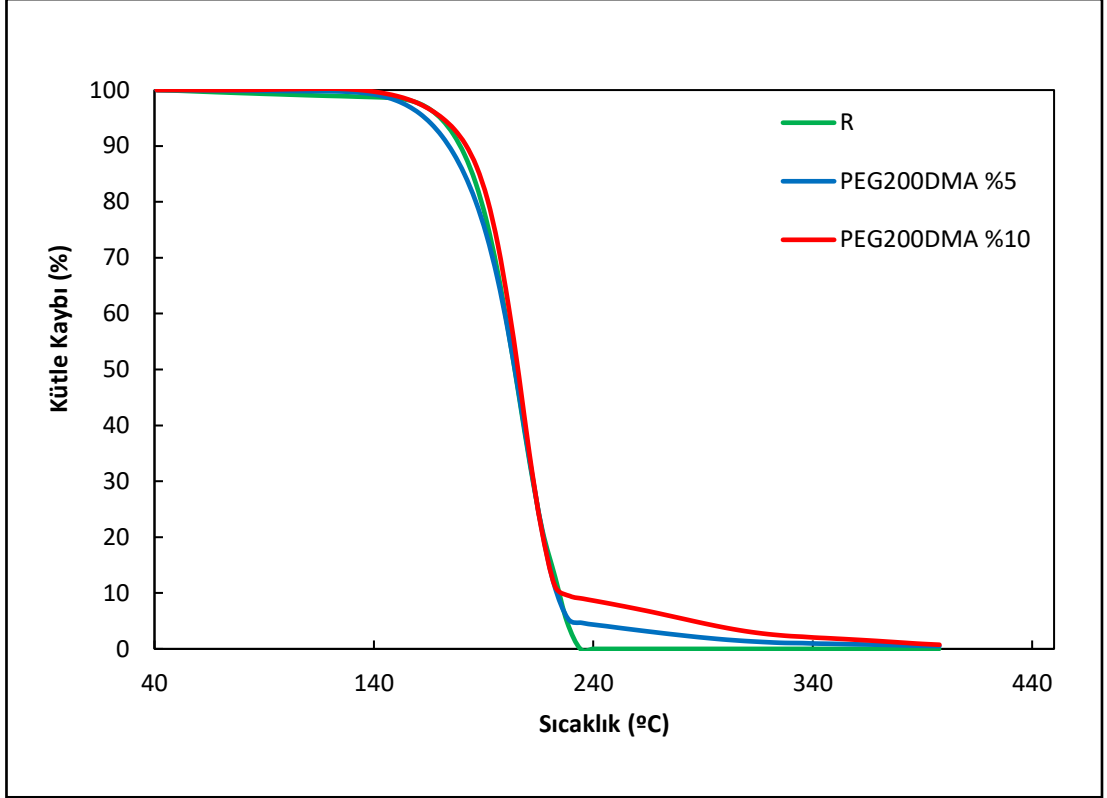
Şekil 4.17: %5 ve %10 HEMA İçeren ECA Kopolimerlerin TGA Termogramı.

Şekil 4.17’de görüldüğü üzere ECA+HEMA karışımları ile saf ECA yapıştırıcının termal bozunma grafikleri benzerdir. Termal bozunma 150-240 °C aralığında gerçekleşti.



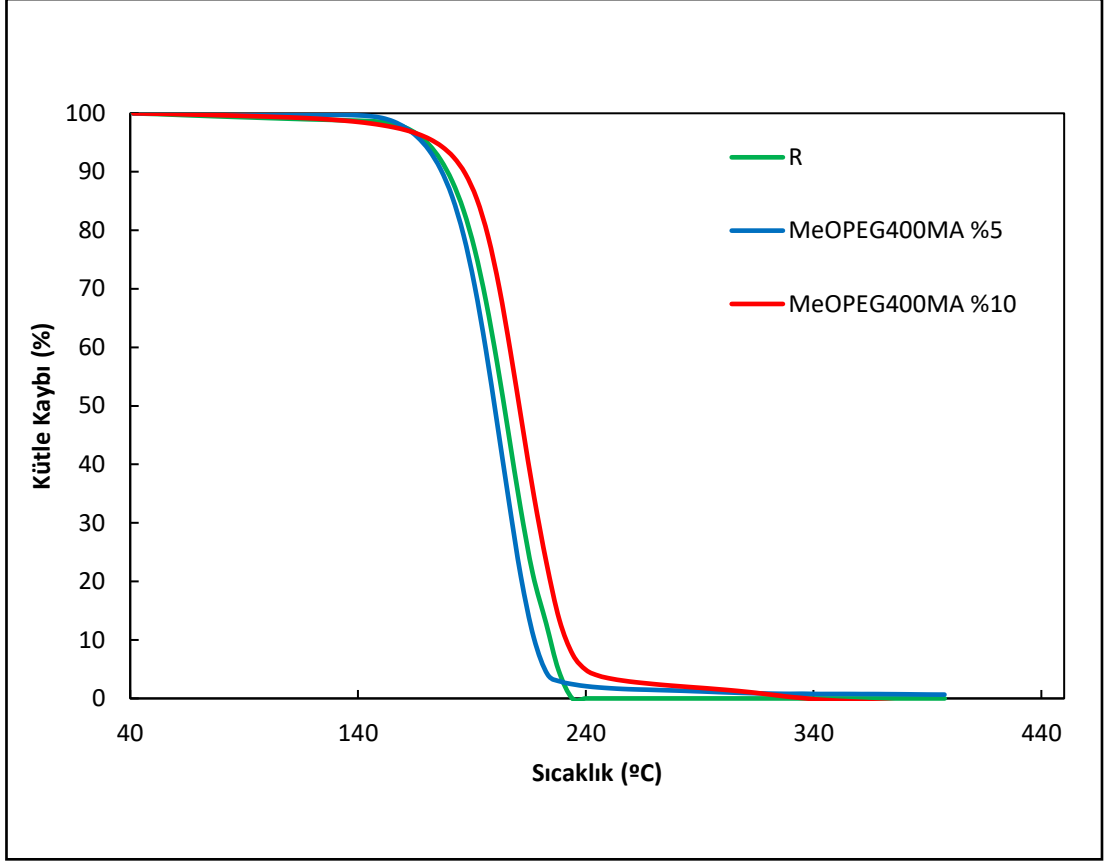
Şekil 4.18: %5 ve %10 HPMA İçeren ECA Kopolimerlerin TGA Termogramı.

Şekil 4.18’de görüldüğü üzere ECA+HPMA karışımları ile saf ECA yapıştırıcının termal bozunma grafikleri benzerdir. Termal bozunma 150-240 °C aralığında gerçekleşti.



Şekil 4.19: %5 ve %10 PEG200DMA İçeren ECA Kopolimerlerin TGA Termogramı.

Şekil 4.19’da görüldüğü üzere ECA+PEG200DMA karışımları ile saf ECA yapıştırıcının termal bozunmaya başlama sıcaklığı aynıdır. Ancak PEG200DMA miktarı arttıkça ürün içerisinde 240-340 °C aralığında bozunmanın gerçekleştiği 2. adım oldu.

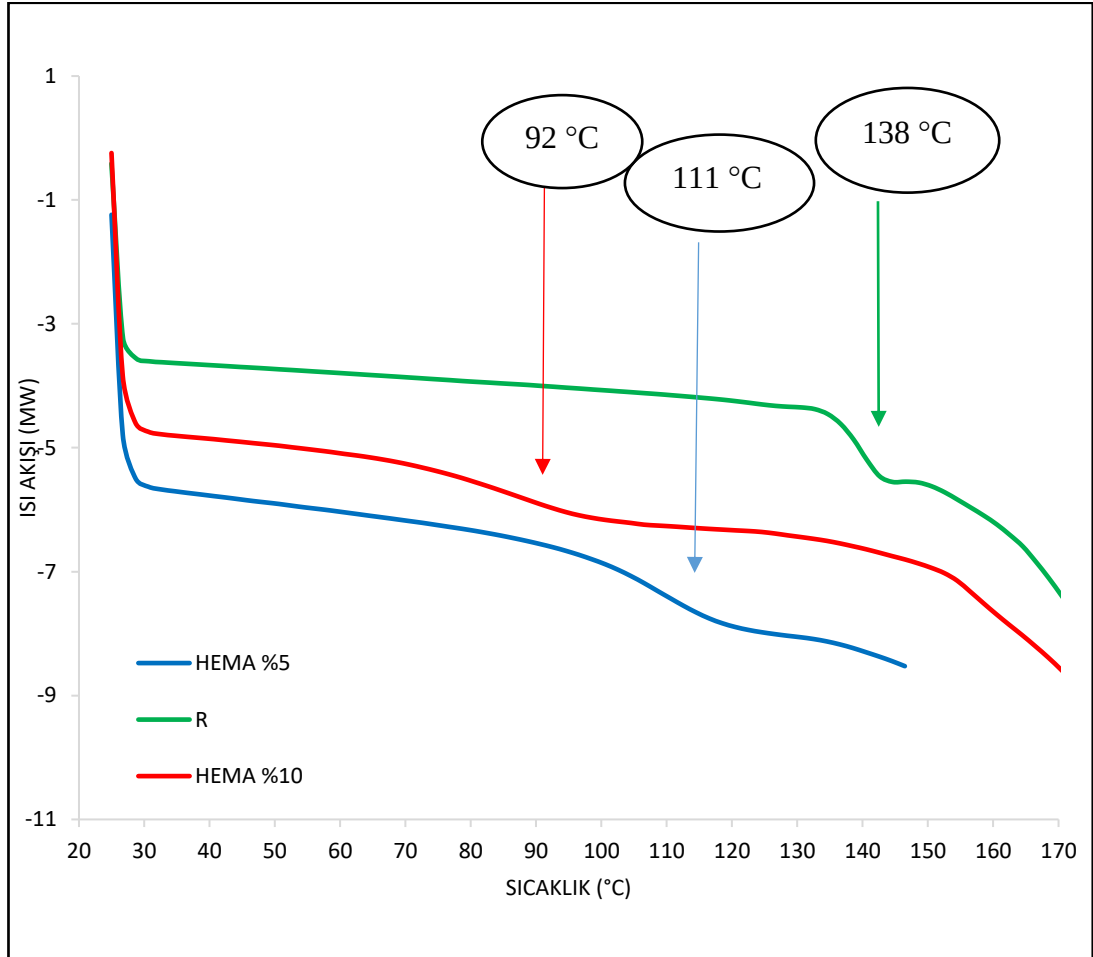


Şekil 4.20: %5 ve %10 MeOPEG400MA İçeren ECA Kopolimerlerin TGA Termogramı.

Şekil 4.20 görüldüğü üzere CA+MeOPEG400MA karışımları ile saf CA yapıştırıcının termal bozunma grafikleri benzerdir. Termal bozunma 150-240 °C aralığında gerçekleşti.

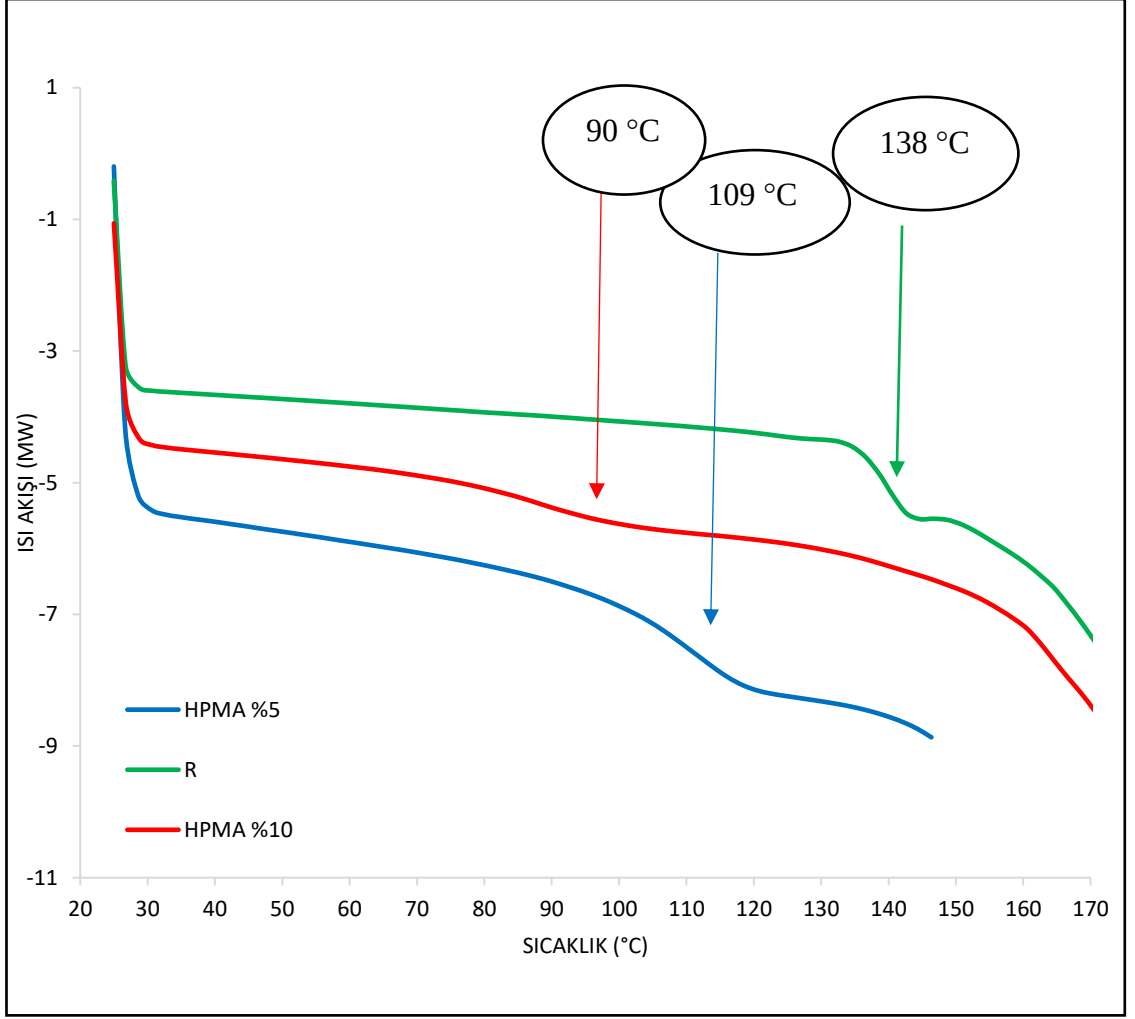
4.4. DSC Analizleri

Bu bölümde hazırlanan polimerlerin DSC cihazı ile sıcaklık/ısı akışı değerleri incelendi. Bu analiz sayesinde polimer numunelerinin Camısı Geçiş sıcaklığı (T_g) saptandı.



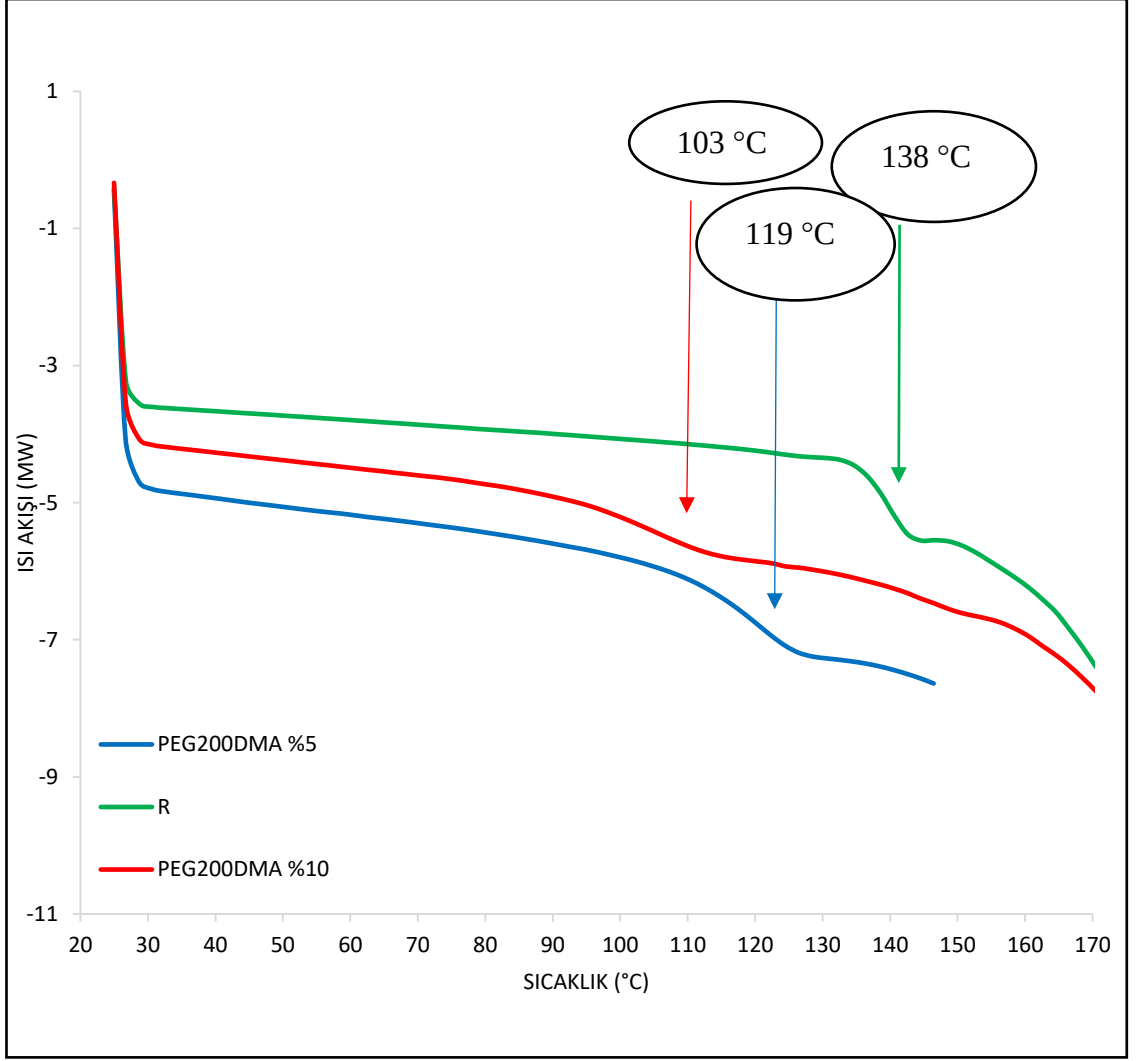
Şekil 4.21: %5 ve %10 HEMA İçeren ECA Kopolimerlerin DSC Termogramı.

PCA camısı geçiş sıcaklığı literatür[50] ile benzer olarak 138°C olarak ölçülmüştür. %5 HEMA karışımı olan polimerin T_g değeri 111°C %10 HEMA karışımı olan polimerin T_g değeri 92°C olarak saptandı.



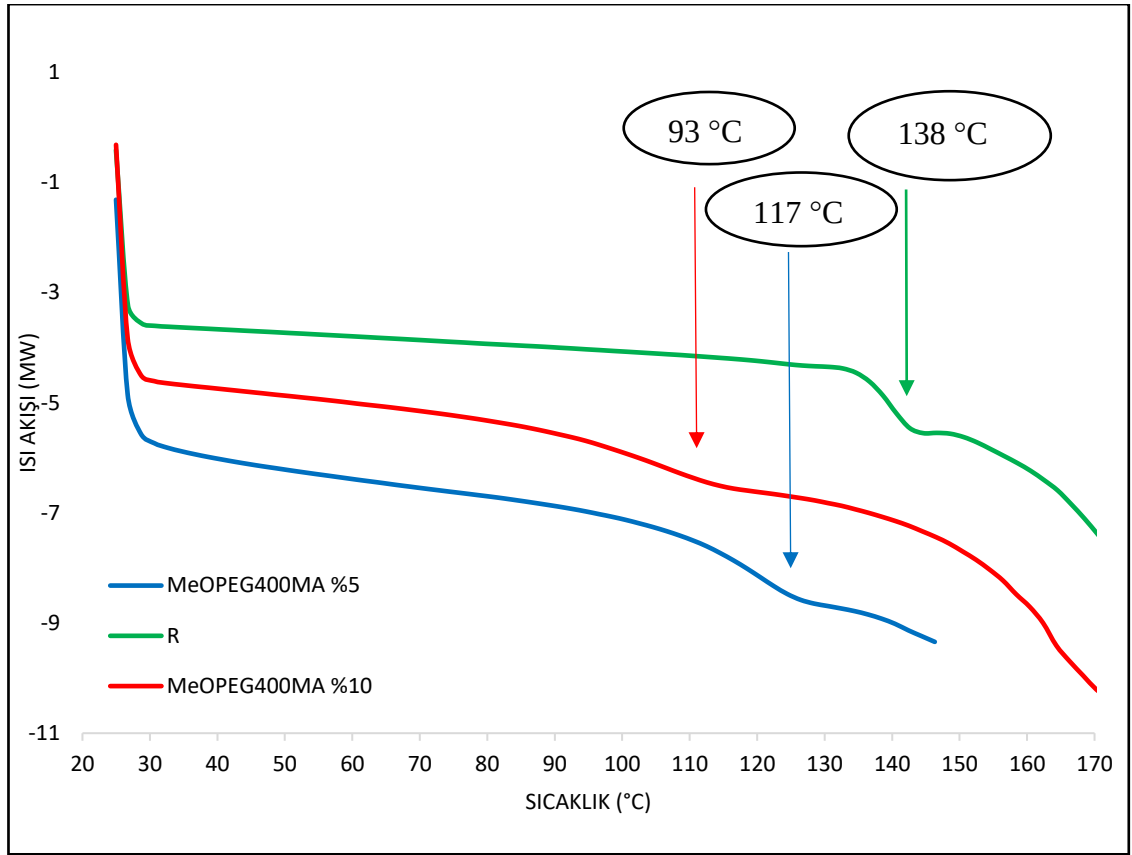
Şekil 4.22: %5 ve %10 HPMA İçeren ECA Kopolimerlerin DSC Termogramı.

%5 HPMA karışımı olan polimerin Tg değeri 109°C %10 HPMA karışımı olan polimerin Tg değeri 90°C olarak saptandı.



Şekil 4.23: %5 ve %10 PEG200DMA İçeren ECA Kopolimerlerin DSC Termogramı.

%5 PEG200DMA karışımı olan polimerin Tg değeri 119°C %10 PEG200DMA karışımı olan polimerin Tg değeri 103°C olarak saptandı.

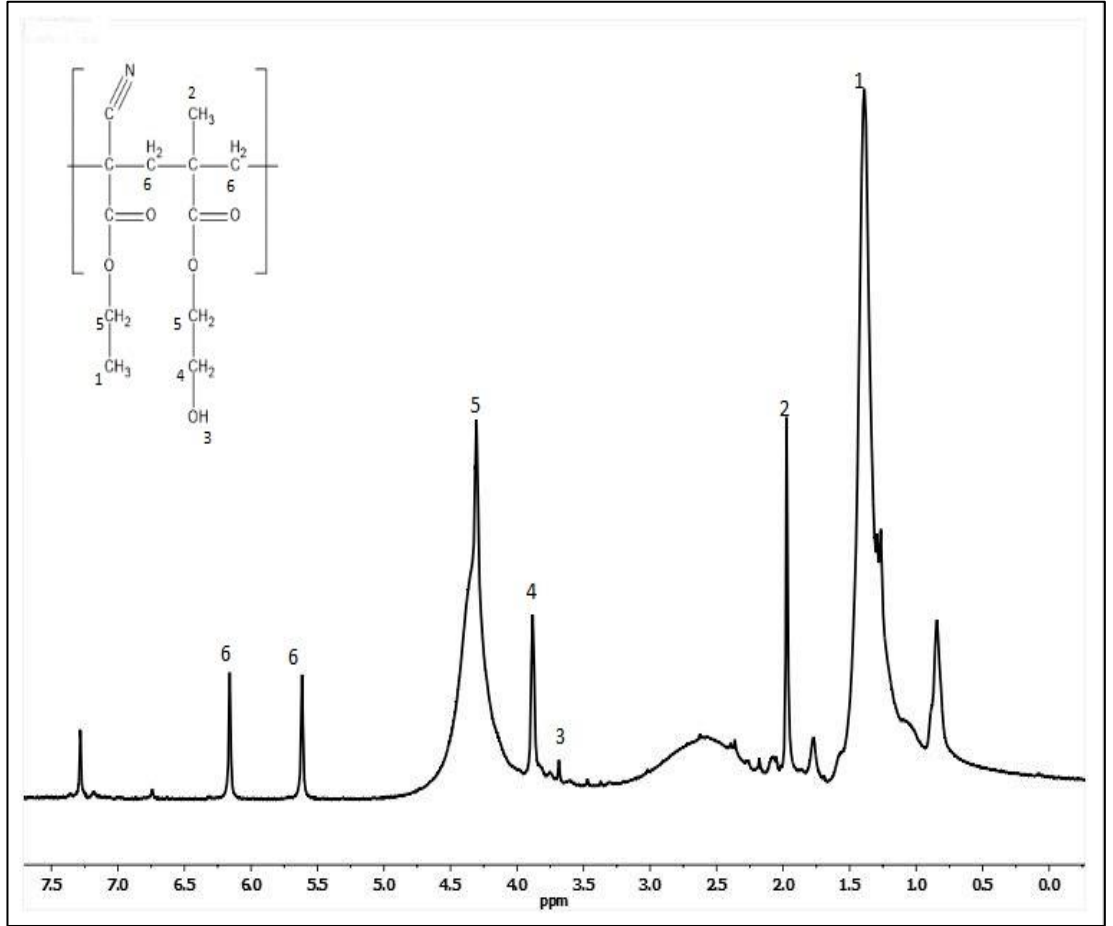


Şekil 4.24: %5 ve %10 MeOPEG400MA İçeren ECA Kopolimerlerin DSC Termogramı.

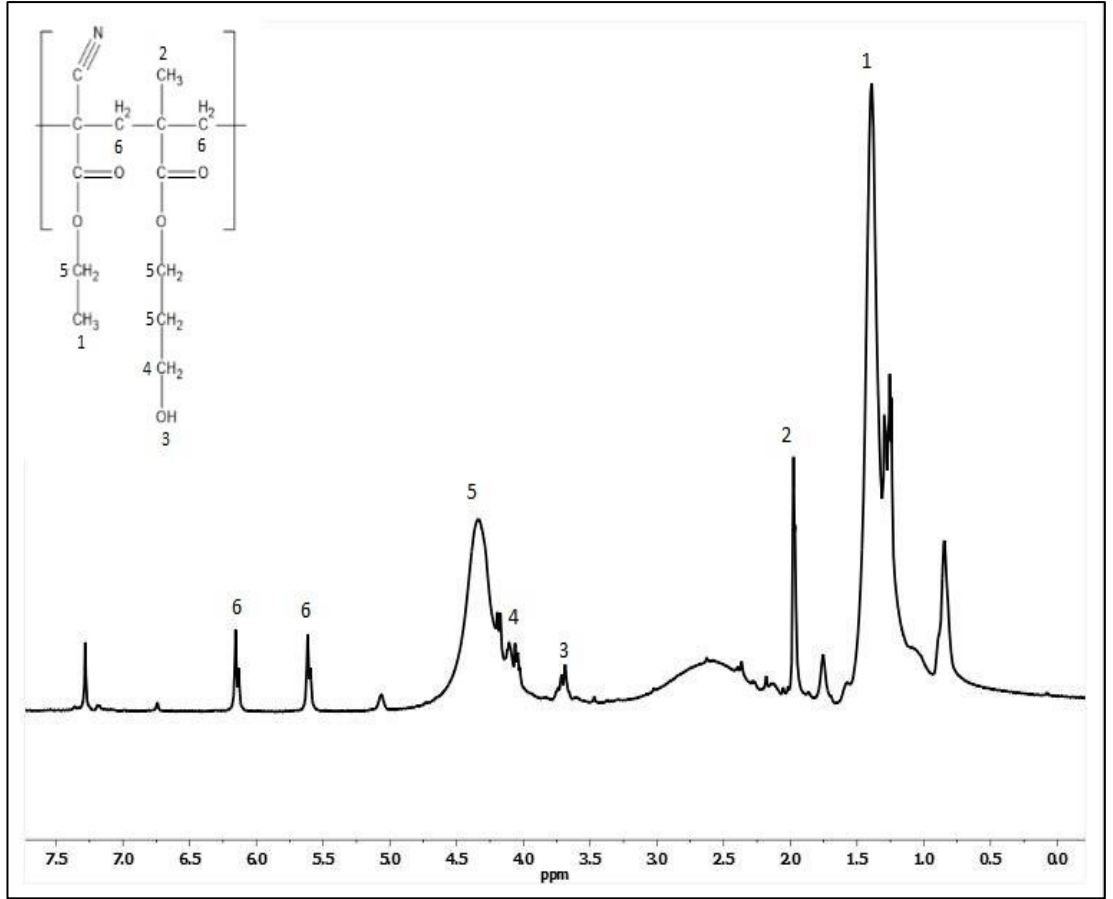
%5 MeOPEG400MA karışımı olan polimerin Tg değeri 117°C %10 MeOPEG400MA karışımı olan polimerin Tg değeri 93°C olarak saptandı.

4.5. NMR Analizleri

NMR analizleri için polimer numuneleri CDCl_3 ortamında çözünmüştür. HEMA ve HEMA numuneleri çözülüp analiz yapılırken PEG200DMA ve MeOPEG400MA polimerleri ise çözünmediği için analizler yapılamamıştır.



Şekil 4.25: CA-HEMA Kopolimer HNMR Spektrumu.

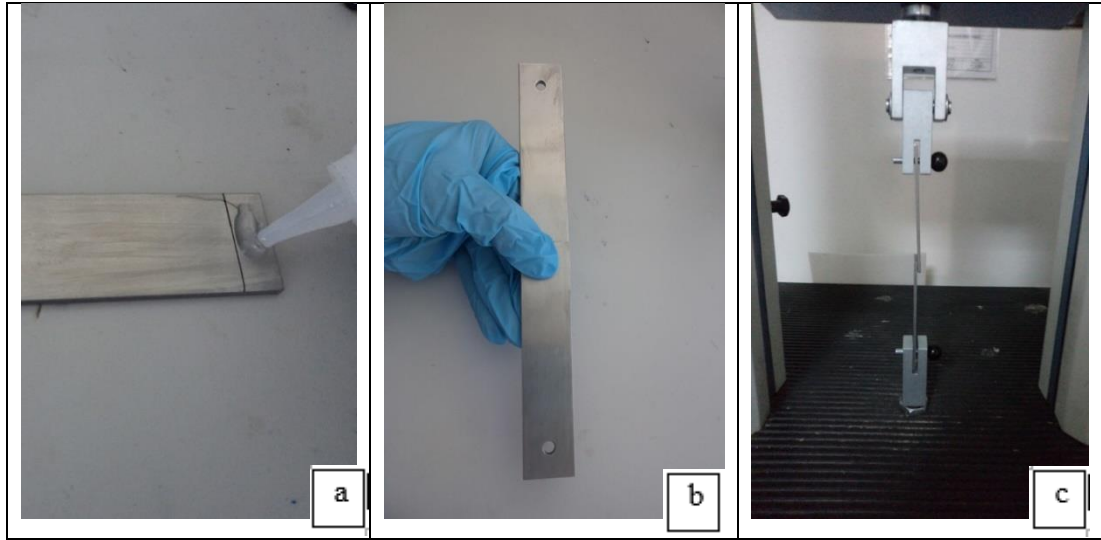


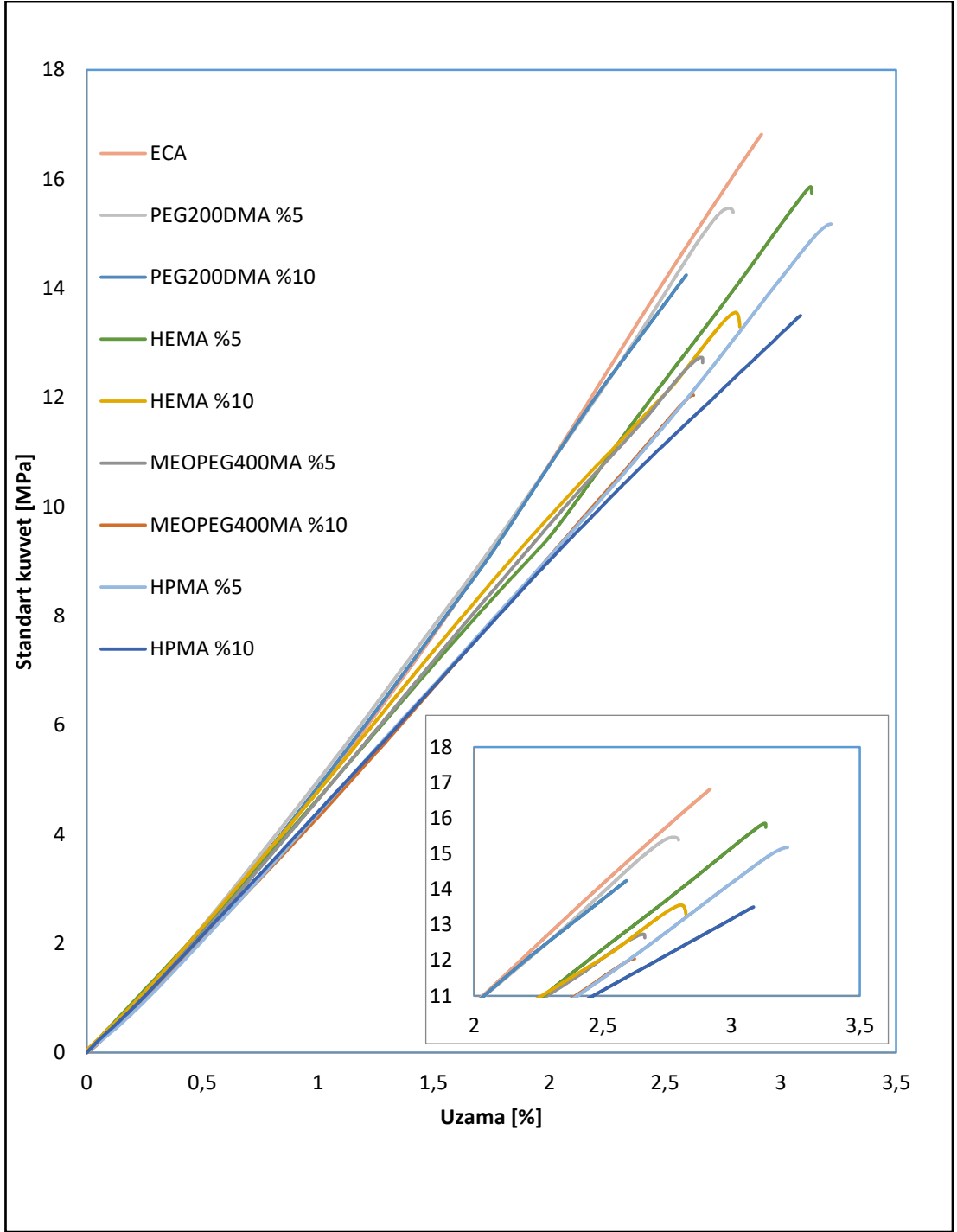
Şekil 4.26: CA-HPMA Kopolimer HNMR Spektrumu

4.6. Çekme Basma Analizleri

Hazırlanan yapıştırıcıların mukavemet analizleri ASTM D1002-10 (2019) standardına göre yapıldı. Her örnek için 5 adet analiz yapıldı ve analizlerin ortalaması alındı.

Tablo 4.3: Çekme-Basma Deneyi, a) Yapıştırıcı Uygulama, b) Presleme, c) Ölçüm.





Şekil 4.27: Çekme-Basma Analiz Sonuçları.

Tablo 4.4: Çekme-Basma Test Sonuçları.

Numune Adı	Maksimum Kuvvet (Fmax) (MPa)	Uzama (% Max)	Elastik Modül
ECN	16,81	2,91	5,1109
ECA + %5 HEMA	15,75	3,13	4,7871
ECA + %10 HEMA	13,55	2,8	4,8037
ECA + %5 HPMA	15,17	3,21	4,4145
ECA + %10 HPMA	13,49	3,08	4,3297
ECA + %5 PEG200DMA	15,46	2,77	5,0696
ECA + %10 PEG200DMA	12,69	2,33	5,0158
ECA + %5 MeOPEG400MA	15,46	2,77	4,6375
ECA + %10 MeOPEG400MA	14,12	2,58	4,3936

Tablo 4.2 hazırlanan tüm örneklerin kayma mukavemet analizleri % uzama sonuçları ve hesaplanan Elastik Modül değerleri bulunmamaktadır.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. Hazırlanan Yapıştırıcıların FTIR İncelemesi

Yapıştırıcıların polimerizasyon öncesi ve sonrası olarak 2 farklı FTIR spektrumları alınmış ve ayrı ayrı karşılaştırıldı. Yapılan karşılaştırmalarda değişimler Tablo 2.2 de verildi. Bu değişimler ortamda serbest monomer kalmadığının ve polimerizasyonun gerçekleştiğinin göstergesidir.

5.2. Hazırlanan Yapıştırıcıların HSGC-MS İncelemesi

Monomer fazında bulunan yapıştırıcıların HSGC-MS analizlerinde monomer pikleri net olarak görülmektedir.

HS viali içerisinde polimerleştirilen yapıştırıcıların GC-MS analizi sonucunda serbest monomere rastlanmadı. Analiz sonucunda ilgili monomerlerin üretim prosesinden kaynaklı içerisinde bulunan solventler tespit edildi. Bu durum reaksiyonun %100 verimle gerçekleştiğinin ortamdaki tüm monomerlerin reaksiyona girdiğinin en önemli göstergesidir. Yapıştırıcı monomer fazında iken solvent pikinin görülmemesi, analizlerin HS bloğunda yapılması ve miktarı fazla olan monomerlerin solventi baskılaması ile açıklanabilir.

5.3. Monomerlerin Termal Dirence Etkisi

HEMA, HPMA ve MeOPEG200MA ile hazırlanan kopolimer karışımlarında belirgin termal bozunma farklılıkları tespit edilemedi. PEG200DMA ile hazırlanan kopolimerlerde ise 240-340 °C aralığında ikinci bir bozunma adımı tespit edildi. Bu durum yapısında iki adet vinil grubu bulunan PEG200DMA nedeniyle polimer yapısında oluşan çapraz bağlar ile açıklanabilir. Çapraz bağ miktarı arttıkça elde edilen polimerdeki termal direncin arttığı açıkça görülmektedir. Bu durumda termal direnç istenen hızlı yapıştırıcılarda PEG200DMA ile kopolimer yapılması uygun olacaktır.

5.4. Monomerlerin Camsı Geçiş Sıcaklığına Etkisi

Etil siyanoakrilat homopolimerinin yapılan DSC analizinde camsı geçiş sıcaklığı 138 °C olarak saptandı.

%5 ve %10 olarak iki farklı konsantrasyonda hazırlanan yapıştırıcıların Camsı geçiş sıcaklıkları Tablo 5.1 de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde;

- HEMA ve HPMA karşılaştırıldığında yan zincirdeki uzamanın Tg değerini düşürdüğü net olarak görülmektedir.
- PEG200DMA yapısındaki iki vinil grubu nedeniyle çapraz bağ oluşturmaya rağmen Tg değerinde düşme sağlanmasına rağmen bu değer çok kısıtlıdır.
- MeOPEG200MA uzun yan zincirlere sahip olmasına rağmen Tg değerindeki değişim HEMA ve HPMA ya göre daha azdır. Bu durum uzun yan zincirlerdeki dolaşım nedeniyle açıklanabilir.
- Tüm hazırlanan kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı Etil siyanoakrilat homopolimerden daha düşüktür.

Tablo 5.1 Yapıştırıcı Numunelerinin Camsı Geçiş Sıcaklıkları.

	HEMA	HPMA	PEG200DMA	MeOPEG200MA
5%	111 °C	109 °C	119 °C	117 °C
10%	92 °C	90 °C	103 °C	93 °C

5.5. NMR Analiz Değerlendirmesi

Hazırlanan polimerlerin yapıları NMR analizleri ile de aydınlatılmış ve teyit edilmiştir. Ayrıca HS-GCMS analizlerinde serbest monomere rastlanmamasına rağmen NMR analiz sonuçlarında serbest monomerden kaynaklandığı düşünülen pikler ile karşılaşmıştır. Bu durum polimer içerisinde hapsolan serbest monomerin HS-GCMS analizlerinde saptanamadığını göstermektedir.

5.6. Hazırlanan Yapıştırıcıların Mukavemet Değerlerinin İncelenmesi

Mukavemet, % uzama ve Elastik Modül değerleri Tablo 4.4. de verildi. ASTM D1002-10 (2019) standardına göre yapılan mukavemet analizi sonuçlarına göre ECA örmek mukavemeti en yüksek değere sahiptir. Ancak hazırlanan diğer numuneler de yapıştırıcı olarak kullanılması için yeterli mukavemet değerini sağlamaktadır. Mukavemet değerinin yanında hesaplanan Elastik modül değerleri de açıkça göstermektedir ki eklenen uzun yan zincirli monomerler hazırlanan polimerin kristalinitesini düşürmekte ve esneklik sağlamaktadır. En esnek ürün, Elastik modülü en yüksek olan %10 HEMA karışımı olduğu Çekme-Basma analizlerinde de açıkça görülmektedir.

5.7. Genel Değerlendirme

Tez çalışmasında açıkça görülmektedir ki uzun yan zincirlere sahip akrilik monomerler ECA ile kopolimer oluşturabilmekte ve oluşan bu kopolimer yapıştırıcının yüzeye tutunmasını (mukavemetini) azaltmasına rağmen aynı zamanda yapıştırıcıya esneklik kazandırmaktadır. Endüstriyel anlamda CA yapıştırıcılar beklenenin çok üzerinde mukavemet değerine sahip olmasının yanında ana problem olan kırılganlıkları nedeniyle kendine yer bulamadığı pazarlarda tez çalışmasında örnekleri bulunduğu gibi farklı formülasyonlar ile yer bulabilir. Yapılan çalışma aynı zamanda ticari bir ürün potansiyeli taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Comyn J., (1998), "Moisture cure of adhesives and sealants," International journal of adhesion and adhesives, 18 (4), 247-253.
- [2] Skeist I., (2012), "Handbook of adhesives." Springer Science & Business Media,.
- [3] Fink J. K., (2017), "Reactive polymers: fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers." 3rd Edition, William Andrew,.
- [4] Ebnesajjad S., Landrock A. H., (2014), "Adhesives technology handbook." 3rd Edition, William Andrew,.
- [5] Estan-Cerezo G., Alonso D. A., Martín-Martínez J. M., (2017), "Reactivity of novel ethyl cyanoacrylate and 6-hydroxyhexyl acrylate adhesive mixtures and their influence on adhesion and thermal stability," European Polymer Journal, 88, 75-92,.
- [6] Coover H. W., (2000), "IRI Achievement Award Address: Discovery of Superglue Shows Power of Pursuing the Unexplained," Research-Technology Management, 43 (5), 36-39,.
- [7] Leggat P. A., Smith D. R., Kedjarune U., (2007), "Surgical applications of cyanoacrylate adhesives: a review of toxicity," ANZ journal of surgery, 77 (4), 209-213,.
- [8] Hartshorn S. R., (2012), "Structural adhesives: chemistry and technology." 1st Edition, Springer Science & Business Media,.
- [9] Vetrova A., Aronovich D., Chervyakova G., Sineokov A., (2009), "Improvement of the thermal stability of cyanoacrylate adhesives," Polymer Science Series D, 2 (1), 27-30,.
- [10] Wargacki S. P., (2005), "Understanding and Controlling the Molecular Level Processes Involved in the Development of Latent Fingerprints Using the Cyanoacrylate Fuming Method," Doctoral Thesis, University of Tennessee.
- [11] Shantha K., Thennarasu S., Krishnamurti N., (1989), "Developments and applications of cyanoacrylate adhesives," Journal of adhesion science and technology, 3 (1), 237-260,.
- [12] Coover H., (1973) "Cyanoacrylate adhesive compositions," ed: Google Patents WO2014189938A1,.
- [13] Donnelly E., Johnston D., Pepper D., Dunn D., (1977), "Ionic and zwitterionic polymerization of n-alkyl 2-cyanoacrylates," Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 15, (7), 399-405,.

- [14] Gallardo M., Couarraze G., Denizot B., Treupel L., Couvreur P., Puisieux F., (1993), "Study of the mechanisms of formation of nanoparticles and nanocapsules of polyisobutyl-2-cyanoacrylate," *International journal of pharmaceutics*, 100 (1-3), 55-64,.
- [15] Rehor A., Tirelli N., Hubbell J., (2002), "A new living emulsion polymerization mechanism: Episulfide anionic polymerization," *Macromolecules*, 35 (23), 8688-8693,.
- [16] Pepper D., (1980), "Kinetics and mechanisms of zwitterionic polymerizations of alkyl cyanoacrylates," *Polymer Journal*, 12 (9), 629,.
- [17] Gooch J. W., (2011), "Methyl-2-Cyanoacrylate," *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, 457-457,.
- [18] Han M. G., Kim S., Liu S. X., (2008), "Synthesis and degradation behavior of poly (ethyl cyanoacrylate)," *Polymer Degradation and Stability*, 93 (7), 1243-1251,.
- [19] Klemarczyk P., (1999), "Adhesion studies of mixtures of ethyl cyanoacrylate with a difunctional cyanoacrylate monomer and with other electron-deficient olefins," *The Journal of Adhesion*, 69 (3-4), 293-306,.
- [20] Denchev Z., Kotzev D., Serafimov B., (1988), "Synthesis and properties of allyloxyethyl 2-cyanoacrylate adhesive," *Journal of adhesion science and technology*, 2 (1), 157-165,.
- [21] Askill I. N., Karnik S. C., Norton R. L., (2003) "Methods for sterilizing cyanoacrylate compositions," ed: Google Patents US5530037A,.
- [22] Hickey T., Stewart U. A., Jonn J., Bobo J. S., (2004), "Sterilized cyanoacrylate solutions containing thickeners," ed: Google Patents US6743858B2,.
- [23] Kotzev D., Kotzev V., (1992), "Novel uses of cyanoacrylate adhesives—polycyanoacrylate foams," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 12 (3), 150-157,.
- [24] Attarwala S., Klemarczyk P. T., (1994), "Cyanoacrylate adhesives with improved cured thermal properties," ed: Google Patents US5328944A,.
- [25] Nouri K., Foy Y., Rivas M. P., Vega A., (2004), "Octyl-2-cyanoacrylate use for defect closure after wound dehiscence," *Archives of dermatology*, 140 (12), 1541-1542,.
- [26] Zilberman M., Schwade N. D., Eberhart R. C., (2004.), "Protein-loaded bioresorbable fibers and expandable stents: Mechanical properties and protein

- release," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 69 (1), 1-10,
- [27] Grisdale J., (1998), "The use of cyanoacrylates in periodontal therapy," *Journal (Canadian Dental Association)*, 64 (9), 632-633,.
 - [28] Sodhi G. S., Kaur J., (2001), "Powder method for detecting latent fingerprints: a review," *Forensic Science International*, 120 (3), 172-176,.
 - [29] Edwards H. G., Day J. S., (2004), "Fourier transform Raman spectroscopic studies of the curing of cyanoacrylate glue," *Journal of Raman Spectroscopy*, 35 (7), 555-560,.
 - [30] Exline D. L., Wallace C., Roux C., Lennard C., Nelson M. P., Treado P. J., (2003), "Forensic applications of chemical imaging: latent fingerprint detection using visible absorption and luminescence," *Journal of forensic sciences*, 48 (5), 1047-1053,.
 - [31] Huang C. Y., Lee Y. D., (2006), "Core-shell type of nanoparticles composed of poly [(n-butyl cyanoacrylate)-co-(2-octyl cyanoacrylate)] copolymers for drug delivery application: synthesis, characterization and in vitro degradation," *International journal of pharmaceutics*, 325 (1-2), 132-139,.
 - [32] Joshi S. A., Chavhan S. S., Sawant K. K., (2010), "Rivastigmine-loaded PLGA and PBCA nanoparticles: preparation, optimization, characterization, in vitro and pharmacodynamic studies," *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 76 (2), 189-199,.
 - [33] Reukov V., Maximov V., Vertegel A., (2011), "Proteins conjugated to poly (butyl cyanoacrylate) nanoparticles as potential neuroprotective agents," *Biotechnology and bioengineering*, 108 (2), 243-252,.
 - [34] Meier E. A., Ray-Chaudhuri D. K., Schoenberg J. E., (1995), "Process for the manufacture of methyl cyanoacrylate," ed: Google Patents US3254111A,
 - [35] Sailhan V., Eloy R., Giral L., Schue F., (2000), "Highly pure alkyl 2-cyanoacrylates," ed: Google Patents EP0895987B1,.
 - [36] Whitaker G., Kincaid B. J., Van Hoof N., Regan F., Smyth M. R., Leonard R. G., (2007), "An investigation into the sample preparation procedure and analysis of cyanoacrylate adhesives using capillary electrophoresis," *International journal of adhesion and adhesives*, 27 (7), 604-609,.
 - [37] Khan M. A., Hassan M. M., Drzal L. T., (2005), "Effect of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) on the mechanical and thermal properties of jute-

polycarbonate composite," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36 (1), 71-81,.

- [38] Montheard J.-P., Chatzopoulos M., Chappard D., (1992), "2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA): chemical properties and applications in biomedical fields," *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 32 (1), 1-34,.
- [39] Overberger C., (1972), "Encyclopedia of polymer Science and technology, Vol. 15, HF Mark, NG Gaylord, and NM Bikales, Eds., Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971. 703 pp. 50 (single volume), 40 (subscription)," *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 10, 227-228,.
- [40] Save M., Weaver J., Armes S., McKenna P., (2002), "Atom transfer radical polymerization of hydroxy-functional methacrylates at ambient temperature: comparison of glycerol monomethacrylate with 2-hydroxypropyl methacrylate," *Macromolecules*, 35 (4), 1152-1159,.
- [41] Chu H. H., Fu D. C., (1998), "Preparation of poly (hydroxyethyl methacrylate) and poly (hydroxypropyl methacrylate) latices," *Macromolecular rapid communications*, 19 (2), 107-110,.
- [42] Kanerva L., Estlander T., Jolanki R., (1992), "Active sensitization caused by 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, ethyleneglycol dimethacrylate and N, N-dimethylaminoethyl methacrylate," *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, 1 (3), 165-169,.
- [43] Mori H., Wakisaka O., Hirao A., Nakahama S., (1994), "Protection and polymerization of functional monomers, 23. Synthesis of well-defined poly (2-hydroxyethyl methacrylate) by means of anionic living polymerization of protected monomers," *Macromolecular Chemistry and Physics*, 195 (9), 3213-3224,.
- [44] Sawhney A. S., Pathak C. P., Hubbell J. A., (1993), "Bioerodible hydrogels based on photopolymerized poly (ethylene glycol)-co-poly (. alpha.-hydroxy acid) diacrylate macromers," *Macromolecules*, 26 (4), 581-587,.
- [45] He S., Yaszemski M. J., Yasko A. W., Engel P. S., Mikos A. G., (2000), "Injectable biodegradable polymer composites based on poly (propylene fumarate) crosslinked with poly (ethylene glycol)-dimethacrylate," *Biomaterials*, 21 (23), 2389-2394,.
- [46] Lin-Gibson S., Jones R. L., Washburn N. R., Horkay F., (2005), "Structure–property relationships of photopolymerizable poly (ethylene glycol) dimethacrylate hydrogels," *Macromolecules*, 38 (7), 2897-2902,.
- [47] Horava S. D., Moy K. J., Peppas N. A., (2016), "Biodegradable hydrophilic carriers for the oral delivery of hematological factor IX for hemophilia B treatment," *International journal of pharmaceuticals*, 514 (1), 220-228,.

- [48] Gavira J. A. et al., (2014), "Use of cross-linked poly (ethylene glycol)-based hydrogels for protein crystallization," *Crystal growth & design*, 14 (7), 3239-3248,.
- [49] Pollock J. F. Healy K. E., (2010), "Mechanical and swelling characterization of poly (N-isopropyl acrylamide-co-methoxy poly (ethylene glycol) methacrylate) sol–gels," *Acta biomaterialia*, 6 (4), 1307-1318,.
- [50] Kulkarni R., Porter H., Leonard F., (1973), "Glass transition temperatures of poly (alkyl α -cyanoacrylates)," *Journal of Applied Polymer Science*, 17 (11), 3509-3514,.

ÖZGEÇMİŞ

Ömer ARSLAN 20.03.1988 tarihinde Trabzon'da doğdu. İlköğretimi Trabzon'da ortaöğretimi ise İstanbul'da tamamladı. 2011 yılında Ege Üniversitesi Biyokimya bölümünden mezun oldu. 2013 yılında Beta Kimya San. Ve Tic. A.Ş. de Ar-Ge mühendisi olarak iş hayatına başladı. Aynı firmada 2018 yılında Ekip Lideri, 2019 yılında ise Yöneticiliğe terfi etti. Halen Beta Kimya San. Ve Tic. A.Ş. de Ar-Ge Yöneticisi olarak iş hayatına devam etmektedir. 2016 yılında Prof. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU danışmanlığında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans çalışmalarına başladı.

EKLER

Ek A: Tez Kapsamında Yapılan Çalışmalar

Arslan Ö., Hacıvelioğlu F., (2019) “Çeşitli Akrilik Monomerler İle Siyanoakrilat Kopolimerlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.” 31. Ulusal Kimya Kongresi Poster Sunumu, İstanbul-TÜRKİYE, 10-13 Eylül.