

Sıcaklığa Duyarlı Metakrilat Tabanlı
Yeni Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Adile Albayrak

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat, 2012

Synthesis and Characterization of New Methacrylate
Based Temperature Sensitive Polymers

Adile Albayrak

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

February, 2012

Sıcaklığa Duyarlı Metakrilat Tabalı Yeni Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Adile Albayrak

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Musa Şölener

Şubat, 2012
(Bu Tez Bilimsel Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir.)

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi ADİLE ALBAYRAK' ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Sıcaklığa Duyarlı Metakrilat Tabanlı Yeni Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER

Üye: Prof. Dr. O. Sermet KABASAKAL

Üye: Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI

Üye: Yrd. Doç. Dr. H. Levent HOŞGÜN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada iki farklı amin kullanılarak metakriloilklorür'ün nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile monomerlerin sentezi ve bu monomerlerden elde edilen polimerlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Çözelti polimerizasyonu yöntemi ile sıcaklığa duyarlı polimerler sentezlenmiştir. Çözelti polimerizasyonu 70°C'de çözücü olarak etanol ve başlatıcı olarak 2,2-azobis(2-metil(propiyonamid)dihidroklorür) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. N-(1-metoksi-2-propil)-metakrilamid (NMIPMA) ve siklopropilmetakrilamid (CPMA) monomerlerinden poli(N-(1-metoksi-2-propil)-metakrilamid) (PNMIPMA) ve poli(siklopropilmetakrilamid) (PCPMA) polimerleri elde edilmiştir. Sulu çözelti ortamında Alt Kritik Çözünme Sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature, LCST) ve tuz derişiminin Kritik Flokülasyon Sıcaklığı (Critical Flocculation Temperature, CFT) araştırılmıştır. Elde edilen polimerlerden PNMIPMA polimer derişimine ve ortam iyonik şiddetine bağlı olarak fizyolojik sıcaklığı da içine alan bir sıcaklık duyarlılığı göstermiştir. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları belirlenmiş, hidrodinamik çapları ve PDI ölçümleri yapılarak sıcaklığa duyarlılığı araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Sıcaklığa duyarlı polimerler, Çözelti polimerizasyonu, N-alkilmetakrilamid

SUMMARY

In this study, the monomers were synthesized with the nucleophilic substitution reaction of metacryloyl chloride by two different amines and the polymers synthesized using these monomers were characterized.

In the second stage of the study, the obtained monomers were polymerized by the solution polymerization method. The solution polymerization was performed in ethanol at 70°C, by using 2,2-azobis(2-methyl(propionamide)dihydrochloride) as the initiator. Poly(N-(1-methoxy-2-propyl)-methacrylamide) (PNMIPMA) and poly(cyclopropylmethacrylamide) (PCPMA) was obtained from N-(1-methoxy-2-propyl)-methacrylamide (NMIPMA) and cyclopropylmethacrylamide (CPMA). The lower critical solution temperature (LCST) on the aqueous media and the effects of salt concentrations on the Critical Flocculation Temperature (CFT) were investigated. Among the obtained polymers PNMIPMA showed thermal responsivity at physiological temperature depending on the polymer concentration and ionic strength of the media. The molecular weights of the produced polymers were determined and the temperature sensitivity was investigated by the measurements of the hydrodynamic diameter and PDI.

Keywords: Temperature Sensitive Polymers, Solution Polymerization, N-alkylmethacrylamide

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER'e,

Çalışmalarımın bir bölümünü gerçekleştirdiğim Hacettepe Üniversitesi'nde yardımlarını esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. S. Ali TUNCEL'e,

Bugünlere ulaşmamda en büyük payı olan, bana her zaman sevgi ve desteğini esirgemeyen aileme ve sevgili eşime sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL KAVRAMLAR	3
2.1. Polimer	3
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	3
2.3. Polimerlerin Yapısı	8
2.3.1. Bağlar	8
2.3.2. Konfigürasyon ve konformasyon	10
2.3.3. Polimerlerin ısı özellikleri	11
2.4. Polimerizasyon Teknikleri	12
2.4.1. Katılma polimerizasyonu	14
2.4.1.1. <u>Radikalik katılma polimerizasyonu</u>	14
2.4.1.2. <u>İyonik katılma polimerizasyonu</u>	16
2.4.2. Kondenzasyon (Basamaklı) polimerizasyonu	17
2.4.2.1. <u>Yığın polimerizasyonu</u>	18
2.4.2.2. <u>Süspansiyon polimerizasyonu</u>	19
2.4.2.3. <u>Emülsiyon polimerizasyonu</u>	20
2.4.2.4. <u>Çözelti polimerizasyonu</u>	22
2.5. Suda Çözünen Polimerler	23
2.6. Uyarı-Cevap Polimerleri	25

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.6.1. pH' ya duyarlı hidrojeller	26
2.6.2. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller	27
2.6.3. Manyetik alana duyarlı jeller	30
2.6.4. Elektriksel alana duyarlı jeller	30
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
3.1. Deneysel Yöntem	31
3.1.1. Monomer sentezi	32
3.1.2. Polimer sentezi	34
3.1.3. Polimerlerin sıcaklık duyarlılığının saptanması	35
3.1.4. Tuz derişiminin LCST'ye etkisi	35
3.1.5. Etanol derişiminin LCST'ye etkisi	36
3.1.6. Polimerlerin moleköl ağırlıklarının hesaplanması	36
4. DENEYSEL SONUÇLAR	37
4.1. Monomerlerin FT- IR Spektrumları	37
4.2. Monomerlerin ¹ H-NMR Karakteristikleri	39
4.3. Sıcaklığa Duyarlı Polimerlerin Karakterizasyonu	41
4.3.1. Poli (1-metoksi-2-propilmetakrilamid)	41
4.3.2. Poli(siklopropilmetakrilamid)	49
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	57
6. KAYNAKLAR DİZİNİ	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Polimer zincirinin fiziksel yapısına göre polimer türleri	6
2.2 Zincirin kimyasal yapısına göre polimerler a) amorf polimer, b) kristalik polimer ..	7
2.3 Amorf, yarı-kristal ve kristal maddelerde ısı geçişler	12
2.4 Polimerizasyonun başlama basamağı	13
2.5 Polimerizasyonun çoğalma basamağı	13
2.6 Polimerizasyonun sonlanma basamağı	13
2.7 Radikal oluşumu	15
2.8 Radikalik katılma polimerizasyonunun başlama basamağı	15
2.9 Radikalik katılma polimerizasyonunun çoğalma basamağı	15
2.10 Radikalik katılma polimerizasyonunun sonlanma basamağı	16
2.11 Kondenzasyon polimerizasyonu reaksiyonu	17
2.12 Uyarı-cevap Polimerleri (a) Çözeltide (b) Ara-yüzeyde ve (c) Hidrojel halinde ..	26
3.1 Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu	33
4.1 NMIPMA monomerinin FT-IR görüntüsü	38
4.2 CPMA monomerinin FT-IR görüntüsü	38
4.3 NMIPMA monomerinin ¹ H-NMR görüntüsü	40
4.4 CPMA monomerinin ¹ H-NMR görüntüsü	40
4.5 Farklı PNMIPMA derişimlerinde hazırlanan polimer çözeltileri ile 500 nm'de ölçülen absorbans değerlerinin sıcaklıkla değişimi	42
4.6 PNMIPMA için LCST değerinin polimer derişimi ile değişimi	43
4.7 PNMIPMA için CFT değerinin saptanması amacıyla kullanılan ve 500 nm'de absorbansın sıcaklıkla değişimi üzerine tuz derişiminin etkisini gösteren eğriler. Polimer derişimi (A) % 0.1, (B) % 1.0	44
4.8 PNMIPMA için CFT değeri üzerine NaCl derişiminin etkisi	45
4.9 PNMIPMA için LCST üzerine alkol derişiminin etkisi	46
4.10 Hidrodinamik çapın PNMIPMA derişimi ile değişimi	47
4.11 PNMIPMA'nın hidrodinamik çapının ve mol kütlesi dağılım indeksinin (PDI) sıcaklıkla değişimi	48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.12 PNMIPMA'nın farklı sıcaklıklarda boyut dağılımı	48
4.13 Farklı PCPMA derişimlerinde hazırlanan polimer çözeltileri ile 500 nm'de ölçülen absorbans değerlerinin sıcaklıkla değişimi	50
4.14 PCPMA için LCST değerinin polimer derişimi ile değişimi	51
4.15 PCPMA için CFT değerinin saptanması amacıyla kullanılan ve 500 nm'de absorbansın sıcaklıkla değişimi üzerine tuz derişiminin etkisini gösteren eğriler. Polimer derişimi (A) % 0.1, (B) % 1.0	52
4.16 PCPMA için CFT değeri üzerine NaCl derişiminin etkisi	53
4.17 PCPMA için LCST üzerine alkol derişiminin etkisi	54
4.18 Hidrodinamik çapın PCPMA derişimi ile değişimi	55
4.19 PCPMA'nın hidrodinamik çapının ve mol kütlesi dağılım indeksinin (PDI) sıcaklıkla değişimi	55
4.20 PCPMA'nın farklı sıcaklıklarda boyut dağılımı	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Polimerlerde sık rastlanan bağların uzunlukları ve bağ enerjileri	9
2.2 Hidrojen bağlarının özellikleri	10
2.3 Doğal bazlı suda çözünür polimerler	24
2.4 Sentetik malzemelerden elde edilen suda çözünür polimerler	24
2.5 Sulu çözeltilerde LCST davranışı gösteren polimerlerden bazıları	29
3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallara ait özellikler	31
3.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlara ait özellikler	32
3.3 Kullanılan aminler ve bu aminlerden elde edilen monomerler	33
3.4 Polimerizasyon yönteminde kullanılan reçeteler	34
4.1 Başlatıcı miktarının PNMIPMA polimerizasyon verimine etkisi	42
4.2 Başlatıcı miktarının PCPMA polimerizasyon verimine etkisi	49

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Acıklama</u>
C_T	Polimerizasyon verimi
CFT	Kritik Flokülasyon Sıcaklığı (Critical Flocculation Temperature)
CP	Bulutlanma noktası (Clouding Point)
CPMA	Siklopropilmetakrilamid
DCM	Diklorometan
DEA	Dietilakrilamid
DLS	Dinamik Işık Saçılması
DMA	Dimetilakrilamid
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Rezonans)
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
LCST	Alt Kritik Çözünme Sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature)
K_o	Dağılım Katsayısı (Distribution Coefficient)
n	Polimerleşme Derecesi
nm	Nanometre
NIPA	N-izopropilakrilamid
NMIPA	1-metoksi-2-propilakrilamid
NMIPMA	1-metoksi-2-propilmetakrilamid
M_p	Elde Edilen Polimer Miktarı
M_m	Kullanılan Monomer Miktarı
PCPMA	Poli(Siklopropilmetakrilamid)
PDI	Mol Kütlesi Dağılım İndeksi (Polydispersity Index)
PNIPAM	Poli (N-izopropilakrilamid)
PNMIPA	Poli (1-metoksi-2-propilakrilamid)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ(devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PNMIPMA	Poli (1-metoksi-2-propilmetakrilamid)
PVA	Polivinilalkol
PVME	Poli(vinilmetileter)
SBR	Stiren-Bütadien
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TEA	Trietilamin

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Çeşitli kaynaklarda; akıllı (intelligent), çevreye duyarlı (environmentally sensitive), uyarıya duyarlı (stimuli sensitive) olarak adlandırılan polimerler; bir dış uyarıya, örneğin, pH, iyonik güç (ortamdaki elektrolit derişimi), çözücü, elektrik veya manyetik alan, ışık şiddeti, radyasyon, vb., hızlı ve tersinir olarak, fiziksel özelliklerinde görünür değişiklikler ile cevap veren polimerlerdir. Fiziksel cevap, çökme/çözünme, yüzey özelliklerinde değişmeler (örneğin suyla ıslatılabilirliğinde), boyut değiştirme (şişme veya büzülme) vb. şeklinde ortaya çıkar (<http1>).

Sahip oldukları üstün özellikleri nedeniyle polimerlerin akıllı malzeme olarak kullanılması üzerinde çok yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Okay, 2003). Günümüzde hidrojenlerin, biyotıp alanında, denetimli salınım sistemlerinde, ilaç taşıyıcı sistemlerin hazırlanmasında, yapay organ yapımında, bazı fizyolojik vücut sıvılarının taşınmasında, bazı istenmeyen türlerin çeşitli ortamlardan uzaklaştırılmasında, tarımsal alanda gübrelerin ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımlarının sağlanmasında kullanıldığı bilinmektedir (Bajpai vd., 2006; Gupta vd., 2002; Reis vd., 2002).

Sıcaklığa duyarlı polimerik yapılar genellikle N-alkil akrilamid formundaki monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Bu tür monomerler akrilolil klorür ve uygun primer amin arasındaki nükleofilik süstitüsyon tepkimesi ile sentezlenmektedir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda, sıcaklığa duyarlı formlar için en yaygın olarak kullanılan monomerler N-izopropilakrilamid (NIPA), dimetilakrilamid (DMA) ve dietilakrilamiddir (DEA) (Şölener, 2002).

Bu çalışmada, sıcaklığa duyarlı hidrojel oluşturabilme olasılığı bulunan ve literatürde sıcaklığa duyarlılığın belirlenmesine yönelik çalışmaların yapılmadığı N-alkilmetakrilamid türü monomerler 2 farklı aminin metakrilolil klorür ile nükleofilik süstitüsyon tepkimesi sonucu sentezlenmiş ve bu monomerlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları alınarak yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında sentezlenen monomerlerin çözelti polimerizasyonu yöntemi ile polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen lineer yapıdaki polimerlerin sıcaklık duyarlılıkları detaylı bir şekilde incelenmiştir. Yapılan bu çalışmaların sonucunda polimerlerin sulu çözelti ortamında Alt Kritik Çözünme Sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature, LCST), Kritik Flokulasyon Sıcaklığı (Critical Flocculation Temperature, CFT) değerleri, polimerizasyon verimleri ve molekül ağırlıkları tespit edilmiştir.

Yapılan bu çalışmalar sonucunda tez kapsamında elde edilen polimerlerden Poli(N-1-metoksi-2-propilmetakrilamid) (PNMIPMA) polimer derişimine ve ortam iyonik şiddetine bağılı bir sıcaklık duyarlılığı göstermiştir. Bu duyarlılık fizyolojik sıcaklık civarında olduğundan PNMIPMA polimerinin günümüzde endüstride sıcaklığa duyarlı polimer formları yaygın bir şekilde kullanılan Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPA) ve Poli(N-izopropilmetakrilamid) PNIPAM polimerlerine önemli bir alternatif olabileceğı görülmüştür.

Elde edilen diğere polimer Poli(Siklopropilmetakrilamid) PCPMA ise daha yüksek sıcaklıklarda duyarlılık gösterdiği görülmüştür. Bu nedenle bu polimerik yapının biyomedikal uygulamalar dışındaki alanlarda kullanımı söz konusu olabilir.

BÖLÜM 2

TEMEL KAVRAMLAR

2.1 Polimer

Polimerler; çok sayıda molekülün kovalent bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimer, Yunanca “çok” anlamına gelen poly ile “parça” anlamına gelen meros’tan meydana gelmektedir. Yani “çok parçalı” anlamına gelen polimerler, kimyasal olarak birbirine bağlı birçok parça ve birimi içeren bir katı olarak veya birbirine bağlanarak bir katı meydana getiren parçalar ve birimler olarak düşünülebilir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır (Saçak, 2005; Saçak, 2008).

Polimer molekülleri küçük molekülü bileşiklerin moleküllerinden daha büyük boyutlara sahiptirler. Bu nedenle, bazı kaynaklarda polimer moleküllerine makromoleküller de denir. Monomer birimlerinden başlayarak dev polimer moleküllerinin oluşmasına yol açan tepkimelerin tümüne polimerleşme tepkimesi, polimer molekülünde yer alan zincir başına düşen tekrarlanan birimlerin sayısına ise polimerleşme derecesi (n) denir (Basan, 2001).

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri sınıflandırmak için değişik yöntemler kullanılabilir. Seçilecek özelliğe bağlı olarak polimerler değişik gruplar altında toplanabilir.

- a. Molekül ağırlıklarına göre polimerler
- b. Oluşumuna göre polimerler
- c. Kaynağına göre polimerler
- d. Zincirin fiziksel yapısına göre polimerler

- e. Zincirin kimyasal yapısına göre polimerler
- f. Tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşimine göre polimerler
- g. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre sınıflandırma yapılabilir.

a. Molekül ağırlığına göre,

1. Oligomerler:

Polimerleşme reaksiyonları esnasında pek çok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce tepkime vermiş ve böylece belli bir moleküler ağırlığa ulaşmış, bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin moleküler yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez şekillerine kadar, pek çok faktöre bağlıdır. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse, bu tip polimerler oligomer olarak adlandırılır. Molekül ağırlığı 1500'den düşük olan dimer, trimer, tetramer türü moleküller bu gruba girer (Baysal, 1994).

2. Polimerler:

- i) düşük molekül ağırlıklı polimerler
- ii) orta molekül ağırlıklı polimerler
- iii) yüksek molekül ağırlıklı polimerler
- iv) ağ yapılı polimerler

b. Oluşumuna göre polimerler,

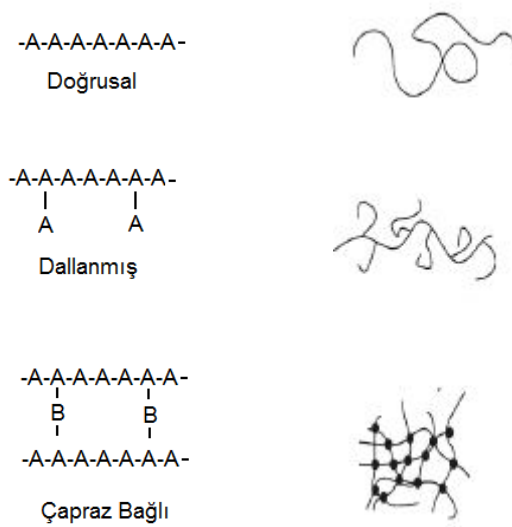
Oluşumuna göre polimerler doğal polimerler, yarı sentetik polimerler ve sentetik polimerler olmak üzere 3'e ayrılırlar. Doğal polimerler grubuna canlı veya cansız bünyelerde doğal olarak kendiliğinden oluşan polimerler dahildir. Doğada bol miktarda bulunan polimerlerin başında selüloz gelir. En fazla bulunan polimerdir ve ağaçlar en önemli selüloz kaynağını oluşturur. Diğer "doğal polimerler" arasında proteinler, poliamitler (yün) ve kauçuk (cis poliizopren) örnek olarak verilebilir. Uygulama alanlarının artması nedeniyle son yıllarda biyolojik aktifiğe sahip olan doğal polimerlere biyopolimerler de denilmektedir. Yarı sentetik polimerler, kimyasal tepkimeler yardımı ile doğal polimerlerden elde edilen polimerlerdir. Sentetik polimerler ise monomer denen küçük moleküllü bileşiklerden çeşitli polimerleşme tepkimeleri ile tamamen insanlar tarafından elde edilirler. İlk "yapay polimer" 1860'larda sentezlenen selüloiddir. Polistiren, poli(vinil klorür), naylon 6, naylon 6-6, poliesterler, polietilen, poliakrilonitril, poli(tetrafloroetilen), fenol - formaldehit ve amino reçineleri en fazla kullanılan polimerlerdir (Pişkin, 1987; Saçak, 2008).

c. Kaynağına göre polimerler,

Organik ve inorganik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Yapılarında C, H, O, N ve halojen atomlarını içeren polimerlere organik polimerler denir. Polimerler arasında en çok üretilen ve kullanım alanı en geniş olan polimer grubu organik polimerlerdir. İnorganik polimerlerin ana zincirinde C atomu yerine, periyodik cetveldeki IV- VI grup elementleri yer alır. İnorganik polimerler, organik polimerlere göre genellikle ısıya daha dayanıklıdır ve daha serttirler (Baysal, 1994).

d. Zincirin fiziksel yapısına göre polimerler,

Düz zincirli, dallanmış zincirli ve çapraz bağlı polimerler olmak üzere üç grupta toplanır (Şekil 2.1). Genel olarak düz zincirli bir polimerin ana iskeleti birbirine tek bağlar ile bağlanmış aynı cins atomlardan meydana gelir. Dallanmış zincirli bir polimerde ana iskeleti oluşturan esas atom aynı anda kendi cinsinden üç atom ile kovalent bağ yapmaktadır. Dallanmış polimer zincirlerindeki her dal sadece bir polimer zincirine aittir. Dallanmış bir zincirde birden fazla dal olabilir ancak bir dal iki farklı zincire bağlı olamaz. Dallanmış polimer zincirindeki dallar ile yan gruplar birbirine karıştırılmamalıdır. Bir polimerdeki bir dal polimerin ana zincirini oluşturan atom ile aynı tür atomların aynı bağ türü ile yine bir zincir halinde birbirine bağlanması ile meydana gelir. Yan grup ise bir alkil kökü veya hidroksil, karboksil, ester vb. bir fonksiyonel gruptur. Polimerleşme sırasında meydana gelen dalların her iki ucu farklı iki zincire bağlanabilir. Bu durumda bir dal iki farklı ana zinciri birbirine bağladığı için oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir. Bir polimerde çapraz bağlanmanın veya dallanmanın varlığı, onların az veya çok olması polimerin mekanik özelliklerini ve yığılışma şekillerini çok etkiler (Pişkin, 1987).



Şekil 2.1. Polimer zincirinin fiziksel yapısına göre polimer türleri (Pişkin, 1987).

e. **Zincirin kimyasal yapısına** göre polimerler amorf ve kristalik olmasına göre ikiye ayrılır. Amorf polimerler, düşük sıcaklıkta katı ve parlayan (camsı) özellik gösterirler. Kristalik polimerler daha serttir.



Şekil 2.2 Zincirin kimyasal yapısına göre polimerler a) amorf polimer, b) kristalik polimer (http 4).

f. **Tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşimine göre polimerler,**

Bu sınıflandırmada esas nokta birbirini takip eden tekrarlanan birimlerin birbiri ile aynı kimyasal yapıya sahip olup olmamasıdır (Basan, 2001). Tek tür monomeren çıkılarak sentezlenen polimerler “homopolimer”, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunan polimerler “kopolimer” olarak adlandırılır. Uygulanan polimerizasyon yöntemi ve polimerizasyonun mekanizması, A ve B türü iki monomeren sentezlenen bir kopolimerde, monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş biçimini etkileyebilmektedir. A ve B birimleri rastgele, ardışık veya bloklar halinde ana zincirlerde yer alabilirler. Bir polimerin yanında farklı bir monomeren polimerleştirilmesiyle veya iki farklı homopolimer kullanılarak, kopolimerlerin bir başka türü olan aşı (graft) kopolimerler hazırlanabilir.

g. Isıya karşı davranışlarına göre polimerler,

Termoplastik ve termoset olarak ikiye ayrılırlar. Termoplastik, ısı etkisi ile eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerler için kullanılan genel bir kavramdır. Isı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formda şekillendirilebilirler. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir, zincirler arası çapraz bağ gözlenmez. Termosetler, zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan ve ısı ile eritemeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler, çözücülerde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar (Saçak, 2005).

2.3. Polimerlerin Yapısı

2.3.1. Bağlar

Bir polimer molekülü karbon, oksijen, azot, hidrojen, halojenler, kükürt, fosfor, silisyum, vb. gibi atomların kovalent bağlarla bağlandığı uzun bir zincirdir. Ana zincir üzerinde yalnızca iki veya daha fazla değerlikli atomlar bulunabilir. Bu nedenle hidrojen ve halojenürler ana zincir üzerinde yer alamazlar. Bu atomlar ve benzerleri ana zincir üzerindeki atomlara yine kovalent bağlarla süstitüye olabilirler. Kararlı bir polimer zincirinin oluşabilmesi için ana zincir üzerindeki atomlar arası bağın yeterli enerjide olması gerekir. Çizelge 2.1'de gösterildiği gibi kovalent bağlar genellikle yüksek enerjili (35-150 kcal/mol) bağlardır. Bu tür atomlar arasındaki uzaklık da kısadır (1,1-1,6 Å) ve birbirini izleyen bağlar arasındaki açılar karakteristiktir (Pişkin, 1987).

Çizelge 2.1. Polimerlerde sık rastlanan bağların uzunlukları ve bağ enerjileri (Pişkin, 1987).

Bağ	Bağ enerjisi (kcal/mol)	Bağ uzunluğu(Å)
C-C	83	1,54
C=C	147	1,34
C-H	99	1,09
C-O	84	1,43
C=O	171	1,23
C-N	70	1,47
C=N	147	1,27
C-Si	69	1,87
Si-O	88	1,69
C-S	62	1,81
C=S	114	1,71
C-Cl	79	1,77
S-S	51	2,04
N-H	93	1,01
S-H	81	1,35
O-H	111	0,96
O-O	33	1,48
Si-N	-	1,74

İkincil kuvvetlerin oluşturduğu bağlar, polimerik yapılarda çözünme, geçirgenlik, sorpsiyon, deformasyon vb. gibi birçok önemli fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliği kontrol eder. İkincil bağlar, kimyasal olarak tepkimeye girmeyen polimer molekülleri arasında oluşan bağlardır (Gürsoy vd., 1989).

Hidrojen bağları, ikincil kuvvetlerin oluşturduğu, özel ve çok karşılaşılan bir bağ türüdür. Hidrojen bağları “OH”, “COOH”, “NHCO” gibi gruplar içeren moleküller arasında gözlenir. Hidrojen bağları bazı durumlarda çok önem kazanır ve polimerin birçok özelliğini birinci derecede etkilemeye başlar. Örneğin selülozda kovalent bağlarla oluşan doğrusal yapı, hidrojen bağlarının varlığı ile üç boyutlu, kolay kolay çözülmeyen bir yapıya ulaşır. Çizelge 2.2’de hidrojen bağlarının özellikleri verilmiştir (Pişkin, 1987).

Çizelge 2.2. Hidrojen bağlarının özellikleri (Pişkin, 1987).

Bağ	Bağ enerjisi (kcal/mol)	Bağ uzunluğu(Å)
O-H--O	3-6	2,7
O-H--N		2,8
N-H--O	4	2,9
N-H--N	3-5	3,1
O-H--Cl		3,1
N-H--F		2,8
N-H--Cl		3,2
F-H--F	7	2,4

Sonuç olarak, polimerik yapıdaki bağların, polimerik malzemenin özelliklerini önemli oranda etkilediği söylenebilir. Genel olarak birincil bağlar olan kovalent bağlar, yapının ısıl ve fotokimyasal kararlılığını belirler. Buna karşın, ikincil bağlar ise polimerlerin erime, çözünme, buharlaşma, adsorpsiyon, difüzyon, deformasyon, vb. gibi birçok kimyasal ve fiziksel özelliğini kontrol eder (Pişkin, 1987).

2.3.2. Konfigürasyon ve konformasyon

Konfigürasyon bir molekülü oluşturan atomların kesin bir düzen içinde yerleşmesi anlamına gelir. Bağlar kırılmadan bu düzen bozulmaz. Isıl hareketler veya bir dış etki sonucu bağ kırılması olmadan moleküllerdeki bu tür şekil değişimleri “konformasyonel değişimler” olarak adlandırılır. Bir polimer zincirinde, sayı ve uzunluk olarak farklı derecelerde dallanma da polimerlerde şiddetli düzensizliğe neden olur.

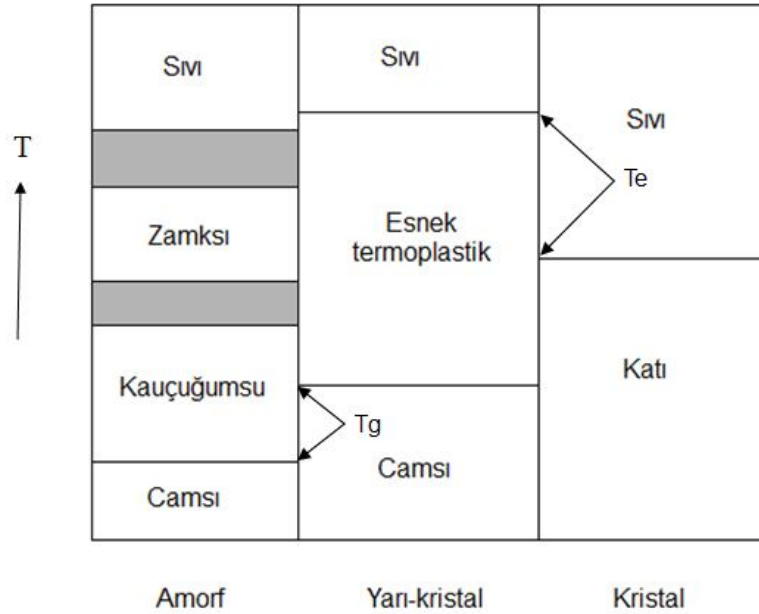
Bir polimerde düzensizlik, sonuç ürünün özellikleri yönünden çok önemlidir. Düzensiz yapılar amorfür, düzensizlik arttıkça kristallenme eğilimi artar, dolayısıyla ürünün tüm özellikleri değişir.

Bir polimer zincirinde çeşitli birimlerin ısı hareketliliği konformasyon değişimlerine yol açar. Bir polimer zinciri için başlıca iki uç konformasyon durumu vardır. Zincir, doğrusal sert bir çubuk şeklinde olabileceği gibi, tamamen esnek bir zincir, gelişigüzel sarılmış yumak şeklinde de bulunabilir. Polimer zinciri yeterli esnekliğe sahipse yüzey alanını, böylece serbest enerjisini düşürmek için yumak haline gelmeye çalışır. Yumak durumunda polimer zincirinin uçtan uca uzaklığı değişmeden, molekülün şekli, diğer bir ifadeyle konformasyonu değişebilir. Eğer ısı hareketler yumaklaşmaya yetmiyorsa, çubuk şeklinde sert konformasyonlar gözlenir (Pişkin, 1987).

2.3.3. Polimerlerin ısı özellikleri

- Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir.
- *Amorf* polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandırılar (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Isıtılması sürdürülürse polimer kauçuğumsu davranışı da bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir.
- *Yarı-kristal* polimerlerde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunurlar. Bu polimerler camsı geçiş sıcaklıkları altında amorf polimerler gibi kırılğandırılar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar termoplastik özelliklerini değiştirmezler kristal ve erime sıcaklığında yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek bir şekilde erirler.

- *Tam-kristal* polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belirli bir sıcaklıkta erirler (Saçak, 2008).



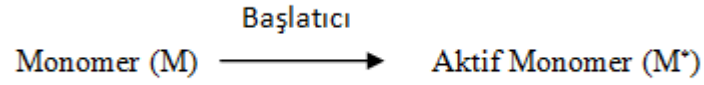
Şekil 2.3. Amorf, yarı-kristal ve kristal maddelerde ısıl geçişler (Saçak, 2008).

2.4. Polimerizasyon Teknikleri

Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine kadar olan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir.

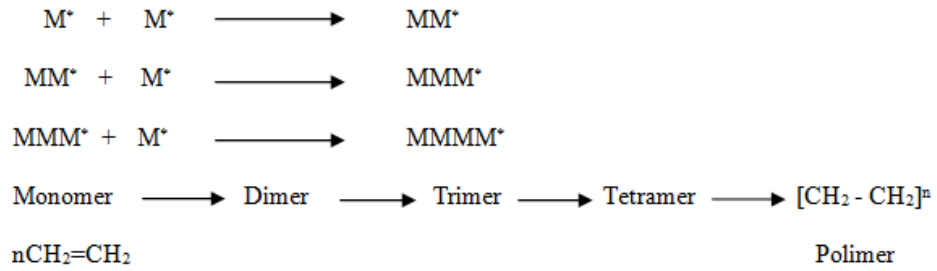
Polimerizasyon oluşumu üç kısımdan meydana gelmektedir.

Başlama: Başlatıcılar monomerin kimyasal yapısını etkilerler. Monomer içinde bulunan atomlar, başka atomlarla bağ kuracak hale gelirken monomerler uygun kimyasallarla polimerleşebilecek hale getirilir.



Şekil 2.4. Polimerizasyonun başlama basamağı

Çoğalma: Oluşan aktif monomer, başka monomerlerle birleşerek, iki ve daha fazla monomer zinciri oluşturacak şekilde birleşirler.



Şekil 2.5. Polimerizasyonun çoğalma basamağı

Sonlanma: Monomer zincirinde bulunan aktif uçlar pasifleşir, yapı daha kararlı hale gelerek polimerleşme sonuçlanır.



Şekil 2.6. Polimerizasyonun sonlanma basamağı

Farklı kimyasal tepkimelerden yararlanılarak farklı polimerler elde edilmektedir. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından;

1. Katılma polimerizasyonu
2. Kondenzasyon polimerizasyonu (basamaklı) olmak üzere temel iki polimerizasyon yöntemi altında toplanır (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, 2008; Saçak, 2008; Saçak, 2005).

2.4.1. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonun da monomerler aktif merkeze birer birer katılarak polimer zincirini büyütürler. Polimerizasyon süresince zincir büyüklüğü çok değişmez. Zincir reaksiyonları ile monomerler doğrudan doğruya polimer moleküllerine girerler (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, 2008; Saçak, 2008; Saçak, 2005).

Katılma polimerizasyonunun iki çeşit başlatma yöntemi vardır. Bunlar;

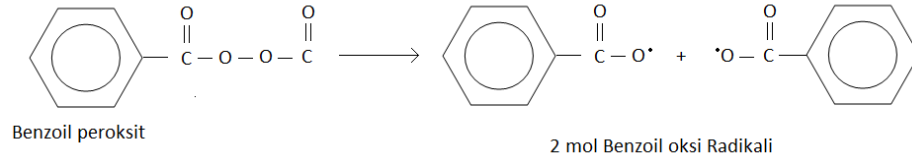
- a) Radikalik katılma polimerizasyonu
- b) İyonik katılma polimerizasyonu

2.4.1.1. Radikalik katılma polimerizasyonu

Çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşiklerden faydalanılarak yapılır. Serbest radikaller genellikle katalizör veya başlatıcı denilen maddelerden, bazen de ısı, ışın gibi fiziksel etkenlerle kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur.

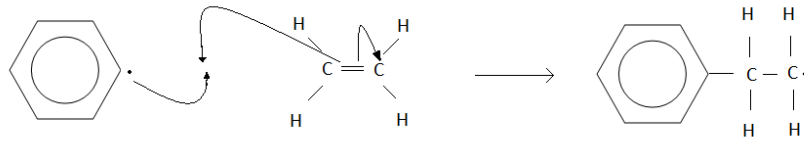
Serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa sürede çok sayıda monomer molekülü bu büyüyen zincire katılır. En sonunda iki radikal birbiriyle reaksiyona girerek polimer molekülünü oluştururlar.

Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, diazo bileşikleri ve redoks çiftleri kullanılır. Peroksit başlatıcılardan en yaygın olarak kullanılanı benzoil peroksittir.



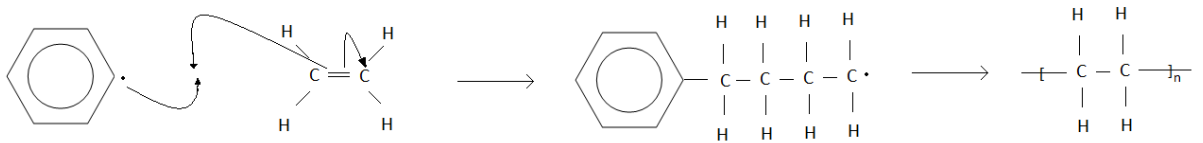
Şekil 2.7. Radikal oluşumu

Daha sonra başlama aşamasında oluşan radikaller monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerizasyonu başlatırlar. Şekilde başlatıcıdan oluşan radikaller etilen molekülündeki çift bağdan birini kırıp yeni bir radikal oluştururken böylece polimerizasyon reaksiyonu da başlatılmış olmaktadır.



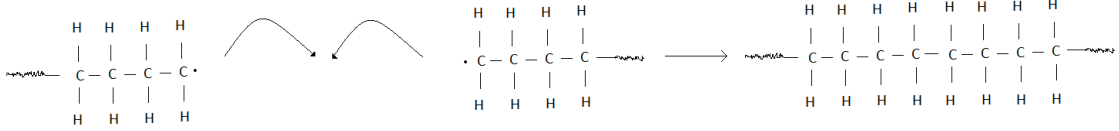
Şekil 2.8. Radikalik katılma polimerizasyonun başlama basamağı

Oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesine neden olurlar.



Şekil 2.9. Radikalik katılma polimerizasyonun çoğalma basamağı

Polimerizasyon ilerledikçe polimer zinciri büyür ve molekül ağırlığı artar. Polimerizasyonun bu aşamasında artık ortamda monomer sayısı azalmıştır. Bu nedenle ortamdaki radikaller sönmeye başlar. Ortamdaki radikaller çeşitli yollar ile (dallanma yeni çift bağ oluşturma veya bir başka radikal ile reaksiyona girerek) sönmelenir ve polimerizasyon işlemi tamamlanır (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, 2008; Saçak, 2008; Saçak, 2005).



Şekil 2.10. Radikalik katılma polimerizasyonunun sonlanma basamağı

2.4.1.2. İyonik katılma polimerizasyonu

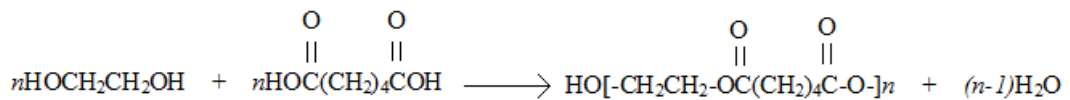
Radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden gerçekleştirilmesi sonucu oluşur. İyonik katılma polimerizasyonunda zincir büyümesini sağlayan aktif merkez anyon ya da katyon olabilir. Katyonik polimerizasyon da, zincir büyümesinden katyon merkezi sorumludur. Anyonik polimerizasyon da ise zincirler anyonik merkezler üzerinden ilerler. n-bütül lityum genellikle anyonik polimerizasyonun başlatılmasında kullanılır (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, 2008; Saçak, 2008; Saçak, 2005).

2.4.2. Kondenzasyon (Basamaklı) polimerizasyonu

Basamaklı polimerizasyon; kondenzasyon, Micheal katılması, Friedel-Craft, Dies Alder katılması, üretan oluşumu gibi organik tepkimeler üzerinden ilerleyebilmektedir. Sözü edilen tepkimeler içerisinde en sık kullanılanı ve laboratuvar ve endüstride basamaklı polimer üretimine en uygun olanı kondenzasyon tepkimeleridir. Bu nedenle, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondenzasyon polimerizasyonu, basamaklı polimer yerine de kondenzasyon polimeri kullanılır.

Kondenzasyon polimerleri, küçük bir molekülün çıkması ile benzer veya farklı yapıdaki monomerlerin reaksiyona girmesi sonucu elde edilir. Bu tür polimerlere kondenzasyon polimerizasyonu (basamaklı polimerizasyon) denir.

Burada en önemli ön koşul; OH, NH₃, CO₃ v.b. gibi küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluşturmaktır. Örneğin dikarboksilli asitlerle glikollerden poliesterlerin, dikarboksilli asitlerle diaminlerden poliamidlerin oluşmasında yan ürün olarak su açığa çıkar.



Şekil 2.11. Kondenzasyon polimerizasyonu reaksiyonu

Bu reaksiyonda etilen glikol ile adipik asit monomerleri polikondenzasyona uğramıştır.

Poliester formülünde köşeli parantez içindeki birim polimer zincirinde yinelenmektedir. Bu birime **yinelenen birim** denir. Yinelenen birimin bileşeni reaksiyona giren iki monomerinkinden farklıdır. Bu reaksiyon bir denge reaksiyonudur.

Reaksiyon bütün fonksiyonlu gruplar tükeninceye kadar sürer. Basamaklı polimerizasyon; polimerlerin molekül ağırlığının yavaş yavaş artması ile ilerler. Basamaklı polimerizasyonda reaksiyon derecesi, reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olduğundan istenilen molekül ağırlığı reaksiyonun uygun bir süre sonunda durdurulması ile elde edilir. Reaksiyon, reaksiyona giren maddelerden birinin tamamen tükenmesi ve bütün zincirlerin her iki yönde aynı fonksiyonlu gruplarla sonlanması ile durdurulur (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, 2008; Saçak, 2008; Saçak, 2005).

Kondenzasyon polimerizasyonunun 4 çeşit başlatma yöntemi vardır.

- a) Yığın (kütle) polimerizasyonu
- b) Süspansiyon polimerizasyonu
- c) Emülsiyon polimerizasyonu
- d) Çözelti polimerizasyonu

2.4.2.1. Yığın polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonu, monomerlerin doğrudan başlatıcı, ısı, ışın gibi polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştirildiği tekniktir. Sıvı, katı, gaz halindeki monomerler bu yolla polimerleştirilebilir. Ancak daha çok sıvı monomerlerin polimerleştirilmesi için tercih edilir. Ortamda pek az katkı maddesi vardır. Saf monomer ve başlatıcı bulunur. Bu polimerizasyonun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre üstünlükleri şunlardır:

- Polimerizasyon hızının yüksek olması
- Uygulama kolaylığı
- Ekonomik olması
- Temiz polimer eldesi
- Polimerin doğrudan işlenebilmesi

Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısının ortamdaki kolay kolay uzaklaştırılmayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, 2008; Saçak, 2008; Saçak, 2005).

2.4.2.2. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda monomerle karışmayan bir sıvı içerisinde monomerin dağılıp asılı tutulması sırasında oluşur. Su en çok kullanılan sıvıdır. Polimer, sulu fazda 0,01– 0,5 cm çapında damlalar halinde dağıtılır, yani monomerin suda süspansiyonu yapılır. Süspansiyonunun kararlı olması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için içine stabilizatör denilen kimyasallar katılır. Süspansiyon oluşturan bu maddeler monomerin etrafını sararak saklamaktadır. Gerekli önlemler alınmazsa tanecikler kümeleşerek bloklaşır. Stabilizatör olarak genellikle jelâtin, kaolin, pudra, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, alüminyum hidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılır. Ayrıca mekanik karıştırma ile damlaların birbirine yapışması engellenir.

Polimerizasyon başlatıcısı olarak monomerde (organik fazda) çözünen başlatıcılar kullanılmaktadır. Polimerizasyon sonunda elde edilen toz polimer sudan süzülerek ayrılır ve kurutulur. Polimer granül halinde üretilir. Stiren, metil metakrilat, vinil klorür, vinil asetat bu yöntemlerle polimerleştirilebilir. Elde edilen en son ürüne bakılarak bu tür polimerizasyona inci veya tane polimerizasyonu da denir.

Süspansiyon polimerizasyonunun avantajları:

- Isı aktarımı kolaydır.
- Sıcaklık kontrolü kolaydır.
- Ürün yapıştırıcı ve boya olarak kullanılabilir.
- Organik çözücü kullanılmaması
- Yiğın ve çözeltili polimerizasyonundan daha emniyetli olması

Süspansiyon polimerizasyonunun dezavantajları:

- Daha çok kesikli üretime uygundur.
- Ortamdaki maddelerden kaynaklanan polimer kirlenmesi
- Suyun ve stabilizatörün polimerden uzaklaştırılması, kurutulması gibi yan işlemler gerektirmesi bunun ekonomik açıdan yük oluşturması.

Akrilik asit, metakrilik asit, metil metakrilat, stiren, vinil asetat, vinil klorür, tetraflor etilen, klortrifloretilen monomerleri bu yöntemle polimerleştirilir. Süspansiyon polimerizasyonu endüstride çok sık kullanılan bir polimerizasyon yöntemidir (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, 2008; Saçak, 2008; Saçak, 2005).

2.4.2.3. Emülsiyon polimerizasyonu

Uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile su içinde çok ince dağılmış monomerin polimerleştirilmesi yöntemidir. Su ortamında, yüzey aktif bir madde ve suda çözünen bir başlatıcı bulunur. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımıyla ortama dağılmış haldedir. Polimerizasyon başlatıcısı suda çözünen bir maddedir. Ortam devamlı karıştırılarak monomerin çok küçük parçacıklar halinde dağılarak elde edilmesi sağlanır.

Emülsiyon polimerizasyonunda, ortamda; su, monomer, misel yapıcı ve başlatıcılar bulunmaktadır. Monomer yüzey aktif bir madde (sabun gibi) ile kararlı hale getirilir ve bu damlacıklara **misel** denilir. Misellerin bir ucu hidrofobik diğer ucu hidrofiliktir. Polimerleşme miselerde çabuk ve oldukça düşük sıcaklıklarda yapılır. Yapılan ölçümler misellerin çubuk şeklinde olduğunu göstermiştir. Her misel 50 - 100 emülsiyon yapıcı molekülden oluşur. Miseli oluşturan bu moleküllerin, hidrokarbon kuyrukları miselin içine, iyonik uçları ise suya doğru dönük durmaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonunun başlangıcında misel yapıcı ve su karıştırılır. Karışımda bulunan misellerin bir kısmı suda çözünür, bir kısmı da bir araya toplanarak küresel miseller oluşturur. Su içerisinde miseller çözüldükten sonra karıştırılarak ortama monomer katılır.

- Monomerin bir kısmı suda çözünür.
- Bir kısmı misellerin içine girerek onları şişirir.
- Diğerleri de monomer damlaları halinde suda dağılır

Emülsiyon yapıcı madde ortamda bulunan monomerlere tutunur ve polimerizasyon gerçekleşir. Ortamdaki polimerlere sarılarak polimerizasyon işlemi sonlanmış olur.

Emülsiyon polimerizasyonunun tekniği özellikle sentetik kauçuğun üretiminde kolaylık sağlar. Endüstride stiren-bütadien (SBR) kauçuğun üretiminde kullanılmaktadır. SBR özellikle lastik endüstrisinde kullanılan önemli bir polimerdir.

Emülsiyon polimerizasyonunun avantajları:

- Polimerizasyon hızı yüksektir.
- Yüksek mol kütleli polimer elde edilebilir.
- Sıcaklık kontrolü kolaydır.
- Viskozite düşüktür.
- Kütle ve çözelti polimerizasyonuna göre daha emniyetlidir.
- Organik çözücü kullanılmaz.

Emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajı:

-Polimerden miseli uzaklaştırmak zordur (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, 2008; Saçak, 2008; Saçak, 2005).

2.4.2.4. Cözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer reaksiyona katılmayan (inert) bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözücü polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir.

Polimerizasyonda kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözerse polimerizasyon homojen bir ortamda başlar, ilerler ve sonlanır. Buna homojen çözelti polimerizasyonu denir. Çözücü monomeri çözüp, polimeri çözmemesi sonucu ortamda çözünmeyen toz ve tanecik halinde polimer kalır. Ortamın homojenliğinden söz edilemez. Bu tür çözelti polimerizasyonlarına heterojen çözelti polimerizasyonu denir.

Çözelti polimerizasyonlarında çözücü seçimine çok dikkat edilmelidir. Çözücünün erime ve kaynama noktası, polimerden uzaklaştırılabilir olması, pahalı ve sağlıksız olmaması önemlidir. Daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler kullanılır. Su da çözücüdür, ancak monomerlerin birçoğu organik olduklarından su içerisinde çözelti polimerizasyonu yapılamaz. Ancak poliakrilamid, poli(akrilik asit), poli(metilmetakrilat) gibi bazı polimerler su ortamında sentezlenebilir.

Vinil asetat, akrilonitril ve akrilik asit esterleri çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirilir.

Çözelti polimerizasyonunun avantajları:

- Viskozitenin düşük olması
- Sıcaklık kontrolünün sağlanması
- Ürünün hemen kullanılabilmesi (boya, yapıştırıcı)

Çözelti polimerizasyonunun dezavantajları:

- Karışımın mol kütlelerini düşürür
- Çözücünün polimerden uzaklaştırılması gerekir, bu da maliyeti yükseltir
- Çözücü dikkatli seçilmezse çevre kirliliği oluşturabilir (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, 2008; Saçak, 2008; Saçak, 2005).

2.5. Suda Çözünen Polimerler

Çözelti veya hidrojel formunda suda çözülebilen veya şişebilen polimerler “Suda Çözünen Polimerler” olarak adlandırılırlar. Suda çözünen polimerlerin suda çözünmelerindeki en önemli özelliği, polimerler zincirleri üzerinde yeterli miktarda hidrofilik fonksiyonel grupların yerleşmiş olmasıdır (McCormick, 1991). Hidratasyon için yeterli polarite, yük veya hidrojen bağlanma kapasitesine sahip bazı önemli fonksiyonel gruplar $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COO}^-\text{M}^+$, $-\text{OH}$, $-\text{NHR}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SH}$, $-\text{N}^+\text{H}_3\text{X}^-$, SO_3^-M^+ , $-\text{O}-$, $-\text{N}^+\text{R}_3\text{X}^-$ şeklinde sıralanabilir. Bu fonksiyonel gruplar sadece çözünebilirlik özelliği değil aynı zamanda polimere jellatinleşme, dağılım, absorpsiyon, flokulasyon, incelleme ve daha bir çok özellik kazandırır. Bu grupların bazılarının başka fonksiyonel gruplarla reaksiyona girebilmesi yüzünden suda çözünür polimerlerin atık arıtımı, kozmetik, farmakoloji, kağıt üretimi gibi çok geniş uygulama alanları vardır. Suda çözünür polimerler doğal, yarı sentetik (hücre sel eter ve nişasta türevleri) ve sentetik olmak üzere üçe ayrılırlar. Doğal bazlı suda çözünür polimerlere örnek Çizelge 2.3’ te verilmektedir. Bunlar arasında sentetik suda çözünür polimerler oldukça hızlı gelişme göstermiş ve dünya pazarında geniş bir pay edinmiştir (Çizelge 2.4) (Swift, 1997).

Çizelge 2.3. Doğal bazlı suda çözünür polimerler (Swift, 1997).

<u>Polimer</u>	<u>Fonksiyonel Grup</u>
Nişasta	Hidroksil
Nişasta-okside	Aldehid ve karboksil
Selüloz	Hidroksil
Selüloz-alkioksilat	Hidroksialkil
Selüloz-karboksialkilat	Karboksialkil
Kitin	Amid
Kitosan	Amin
Pektinler	Karboksil
Proteinler	Amin/Karboksil/vb.
Lignin	Sülfonat

Çizelge 2.4. Sentetik malzemelerden elde edilen suda çözünür polimerler (Swift, 1997).

<u>Polimerizasyon Reaksiyonları</u>	<u>Polimerler</u>
Ek/Vinil polimerizasyonu	Poli(akrilik asit) Poli(metakrilik asit) Poli(vinil alkol) Poli(hidroksialki akrilat) Poli(stirensülfonik asit) Poli(vinil pirolidon)
Kondenzasyon Polimerizasyonu	Poliesterler Poliamidler Polieterler
Halka - açılma Polimerizasyonu	Poli(etilenimin) Poli(alkil oksit) Poli(alkiloksit-ko-lakton) Poliesterler

2.6. Uyarı - Cevap Polimerleri

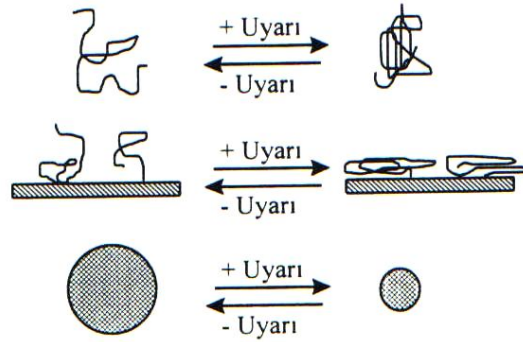
Çeşitli uygulamalarda kullanılacak polimerlerin, gerçek sistemlere benzer olarak dış ortamdan gelecek uyarılara cevap verebilecek özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla hazırlanan ve dış ortamdan gelen herhangi bir uyarı sonucunda yapısal değişime uğrayarak tersinir fiziksel veya kimyasal özellikler gösteren polimerlere uyarı-cevap polimerleri veya akıllı polimerler adı verilmektedir (Bajpai vd., 2002; Kim vd., 2004)

Akıllı polimerler; ortam pH' sını değiştirilerek bir uyarı yapıldığında buna çözünür halden çözünmez hale geçerek (çökerek) cevap veren "pH - duyarlı polimerler", sıcaklığın değiştirilmesiyle çözünür halden çözünmez hale geçen polimerler, ışığın dalga boyuna göre "cis" ya da "trans" formlarını alan ışık duyarlı akıllı polimerler olarak örneklendirilebilir (<http://>). Bu tür polimerler bir dış uyarıya, örneğin, pH, iyonik güç (ortamdaki elektrolit derişimi), çözücü, elektrik veya manyetik alan, ışık şiddeti, radyasyon, vb., hızlı ve tersinir olarak, fiziksel özelliklerinde görünür değişiklikler ile cevap veren polimerlerdir. Fiziksel cevap, çökme/çözünme, yüzey özelliklerinde değişimler (örneğin suyla ıslatılabilirliğinde), boyut değiştirme (şişme veya büzülme), vb. şeklinde ortaya çıkar. Şekil 2.4'te uyarı - cevap polimer sistemleri şematik olarak gösterilmektedir.

Örneğin, çözünür bir polimer çökmesi için uyarıldığında, çözeltiye bulutumsu bir görüntü vererek ortamdan ayrılır. Bu polimer katı bir yüzeye kaplandığında ya da graft edildiğinde yüzeyin ıslanabilirliği değiştiği için polimere su adsorbsiyonunda tersinir bir değişiklik oluşur. Bir hidrojel, büzülmesi için uyarıldığında porlarında tuttuğu suyu bırakır, opaklaşır ve boyutunda küçülme olur.

Polimerlerden üretilen uyarı-cevap hidrojelleri uyarı türüne göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler (Bajpai vd., 2002; Kim vd., 2004).

- pH'ya duyarlı hidrojel
- Sıcaklığa duyarlı hidrojel
- Elektriksel alana duyarlı hidrojel
- Manyetik alana duyarlı hidrojel.



Şekil 2.12. Uyarı-cevap Polimerleri (a) Çözeltide (b) Ara-yüzeyde ve (c) Hidrojel halinde (Hoffmann, 1995).

2.6.1. pH'ya duyarlı hidrojel

Akıllı jellerin önemli bir grubunu pH'a duyarlı jeller oluşturur. Bunlar pH'a bağlı olarak şişme ya da büzülme davranışının gözlemlendiği iyonik ağ yapılarıdır. Bu iyonik ağ şeklindeki yapılar zincirlerine takılı hem asidik hem de bazik gruplar içerir. Uygun pH ve iyonik güce sahip sulu ortamda bu gruplar iyonlaşarak jelde sabit bir elektriksel yük (negatif ya da pozitif) oluştururlar ve bu elektrostatik kuvvetlerin birbirini itmesi sonucunda ağ yapıya çözücü girişi artarak (su) yapı şişer (<http2>).

pH duyarlı polimerler, asidik ortamlarda şişebilen polibazik, bazik ortamlarda şişebilen poliasidik ve her iki ortamda da şişebilen poliamfolit jeller olmak üzere üçe ayrılırlar. pH duyarlı jeller iyonize olabilen gruplar içerdiğinden polielektrolit jeller olarak da adlandırılırlar (English vd., 1998; Sutani vd., 2002). pH'a duyarlı hidrojeller, polielektrolit yapısında olup ortam pH'sına bağlı olarak tersinir iyonlaşma özelliği gösterirler. İyonlaşma polimerin polaritesini ve fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimleri değiştirir dolayısıyla polimer özellikleri değişir.

2.6.2. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller

Sıcaklık duyarlı polimerlerin hacim-faz geçişi ilk defa Hirokawa (1984) tarafından sulu ortamda poli(N-izopropilakrilamid, NIPA) jel için gözlenmiştir. Jellerdeki sıcaklıkla faz geçişi iki gruba ayrılabilir.

1. Isısal şişme (sıcaklığın artmasıyla genleşme)
2. Isısal kasılma (sıcaklığın artmasıyla kasılma)

Sıcaklığa duyarlı hidrojeller, sıcaklığa duyarlı çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak yapılabilir. Sıcaklık değişimi ile hidrofilik ve hidrofobik grupları su ile etkileşimi sıcaklığa bağlı olarak hacim faz değişmelerine sebep olmaktadır. Bu hidrojellerin genel özelliği; metil, etil ve propil grupları gibi hidrofobik grupları içermesidir (Qui vd., 2001).

Poli(NIPA) sulu çözeltilerde ısısal kasılma gösteren türe bir örnektir (Hirokawa, 1984). Bunun yanı sıra, ısısal olarak kasılma gösteren polimerler N-metilakrilamid, N-N-dimetilakrilamid gibi monomerler kullanılarak da sentezlenebilmektedir. Sıcaklıkla şişen polimerler akrilamid, akrilik asit ve metakrilik asit gibi çoğunlukla hidrofilik monomerler kullanılarak elde edilmektedir. Birçok polimerin suda çözünürlüğü sıcaklık artışı ile artar. LCST gösteren polimerlerin suda çözünürlükleri, sıcaklık arttıkça azalır. Bu özelliğe sahip polimerlerden yapılmış hidrojeller, LCST'nin üstünde

sıcaklık artışı ile büzüşürler. Düşük sıcaklıklarda, polimer zincirinin hidrofilik halkaları arasındaki hidrojen bağı ve su molekülleri suda çözünmeyi artırmaya yardımcı olur. Sıcaklık artarken hidrojen bağları zayıflar, hidrofobik halkalar arasındaki hidrofobik etkileşimler kuvvetlenir. Sonuç olarak hidrofobik etkileşimler ile polimerler arası zincir ayrışmasından dolayı hidrojeller büzüşürler (Qui vd., 2001).

Sıcaklığa duyarlı hidrojellerde, polimer sistemini oluşturan bileşenlerden en az biri genellikle su olan çözücü ortamında sıcaklığa bağlı bir çözünürlüğe sahip olmalıdır. Sudaki şişme derecesinde belirgin bir değişiklik gösteren sıcaklığa duyarlı bir hidrojel elde etmek için, jeli oluşturan bileşenlerin belli bir sıcaklığın altında veya üstünde çözünmemeleri gerekir. Bu sıcaklık derecesinde görülen hacim değişimi polimer zincirinin bileşenlerine ve hidrojelin iyonlaşma derecesine bağlı olarak geri dönüşümlüdür. Sıcaklık kritik bir değere ulaştığında polimerde faz değişimi olur ve sıcaklık kritik bir değere ulaştığında polimerde faz değişimi olur ve bu faz ayrılmasının gözlenmeye başlandığı sıcaklık değeri (Lower Critical Solution Temperature, LCST) olarak adlandırılır.

Birçok polimer, sulu çözeltilerde LCST göstermektedir. Bu polimerlerden bazıları Çizelge 2.5'te gösterilmiştir. Sıcaklık duyarlı polimerlerde ortak olan özellik, polimer yan gruplarında, hidrofilik ve hidrofobik grupların bir denge içinde olmasıdır. Sıcaklığın neden olduğu faz ayrılmasına, hidrofobik olarak bağlanmış suyun yapıdan ayrılması yol açmaktadır.

Üzerinde çalışılan en önemli polimerler poli(N-izopropilakrilamid), kısaca PNIPAM ve poli(vinilmetileter) kısaca PVME'dir. Bu polimerlerin en önemli özellikleri diğer metaryallerin aksine sıcaklık artışı ile büzüşmesidir. Bu iki polimer sıcaklık belli bir değerin üstüne çıktığında faz ayrımı meydana gelerek polimer büzülür. Bu sıcaklığın altında polimer zincirleri genişerek polimer suda çözünürken üstünde ise polimer çözünmez. PNIPAM ve PVME'in sıcaklık değişimlerine karşı gösterdikleri şişme ve büzüşme tepkileri geri dönüşlüdür (<http3>).

Bu polimerler, hidrofilik ve hidrofobik grupları arasında bir denge bulunan ve sulu çözeltilerinde bulutlanma noktası (Clouding Point, CP) ya da düşük kritik çözelti sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature, LCST) gösteren yapılardır. LCST' nin üzerinde düşük su içeriğine sahiptirler, fakat bu sıcaklığın altında yüksek miktarlarda şişerler ya da çapraz bağlı değilse çözünürler. Isıl olarak indüklenmiş olan bu faz değişiminin temel mekanizması hidrofobik bağlı suyun salınmasıdır ([http5](http://5)).

Çizelge 2.5. Sulu çözeltilerde LCST davranışı gösteren polimerlerden bazıları

Eter grupları içeren polimerler

Poli(etilen oksit) (PEO)
Etilen oksit/propilen oksit kopolimerleri
Poli(vinil metil eter)

Alkol grubu içeren polimerler

Hidroksipropil metil selüloz
Hidroksipropil selüloz
Hidroksietil selüloz
Metilselüloz
Poli(vinil alkol) ve türevleri

Süstitüe amit grupları içeren kopolimerler

Poli(N-süstitüe akrilamid)ler
Poli(N-akriloil piroolidin)
Poli(N-akriloil piperidin)
Poli(akriloil-L-amino asit ester)leri
Poli(etil okzazolin)

Diğer polimerler Poli(metakrilik asit)

2.6.3. Manyetik alana duyarlı jeller

Bu tür jeller manyetik alan etkisiyle şişip büzülebilen jellerdir. Kolloidal haldeki manyetik parçacıkların çapraz bağlı NIPA ve PVA hidrojelerinin içine yerleştirilmesiyle oluşturulurlar. Jel manyetik alana girdiğinde ısınırken manyetik alan kaldırıldığında jel soğuyarak başlangıç haline gelmiştir. Bu sistemler ilaç salım sistemlerinde, yapay kas uygulamalarında kullanılabilir ([http2](#)).

2.6.4. Elektriksel alana duyarlı jeller

Jel gözenekli zar (membran) şeklinde hazırlanır ve kenarlarındaki bir desteğe tutturulur. Jel büzüştüğünde zardaki gözenekler zorunlu olarak genişleyerek sıvıların ve çözülmüş moleküllerin zardan geçişine izin verirler. Jel şiştiği zaman gözenekler büzülür ve akış durur. Akımı orta değerlerde tutarak gözenek boyutunu kontrol edebilmektedir. Böylelikle hangi akım değerlerinde hangi moleküllerin zardan geçebileceğinin tayini mümkün olmaktadır. Özellikle bu tür sistemler değişik boyuttaki molekülleri içeren karışımların ayrılmasında kullanılmaktadır. Jeller seyreltik sulu çözeltilerde büyük moleküllerin ayrılmasında da kullanılabilmektedir. Araştırmalar sonucunda şişmiş bir jelin suyu emerken su içerisinde çözülmüş maddeleri dışarıda tuttuğunu görülmüştür. Bunun için jel çözeltilere daldırıldığında su emilirken diğer ürünler dışarıda kalmakta, daha sonra jel büzülerek suyun büyük bir kısmını bırakmakta ve tekrar tekrar kullanılabilir (http2).

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda farklı aminler kullanılarak elde edilen metakrilamid tabanlı monomerlerden çözelti polimerizasyonu yöntemiyle polimerler sentezlenmiştir. Deneysel çalışmalar monomer sentezi, elde edilen monomerlerden çözelti polimerizasyonu ile polimerlerin elde edilmesi ve elde edilen polimerlerin karakterizasyonu şeklinde gerçekleştirilmiştir.

3.1. Deneysel Yöntem

Deneyin ilk aşamasında 2 farklı amin kullanılarak 2 farklı monomer sentezlenmiştir. İkinci aşamada elde edilen monomerden çözelti polimerizasyonu yöntemi ile polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve bu kimyasallara ait özellikler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallara ait özellikler

Madde	Formül	% Saflık	Molekül ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (g/mL)	Firma
Siklopropilamin	$C_3H_5NH_2$	98	57,09	0,824	Aldrich
1-metoksi-2-propilamin	$C_4H_{11}NO$	95	89,14	0,845	Aldrich
Metakriloil klorür	C_4H_5ClO	97	104,54	1,08	Fluka
Trietilamin	$C_6H_{15}N$	99	101,19	0,727	Merck
2,2’-Azobis (2-etilpropionamidin) dihidroklorür	$[=NC(CH_3)_2C(=NH)NH_2]_2 \cdot 2HCl$	97	271,19	-	Aldrich
Dietileter	$(C_2H_5)_2O$	99,7	74,12	0,71	Merck
n-Hekzan	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	99	86,18	0,66	Merck
Diklorometan	CH_2Cl_2	99,8	84,93	1,33	Merck
Etanol	C_2H_5OH	99,2	46,07	0,790 - 0,793	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	97	40	-	Merck
Hidroklorik asit	HCl	37	36,5	1,18	Merck
Magnezyum sülfat	$MgSO_4$	97	120,37	2,66	Aldrich

Çizelge 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlara ait özellikler

Cihaz Adı	Marka	Model
Analitik Terazi	Precisa	XB-120A
Manyetik karıştırıcı	Heidolph	MR Hei-Std
Döner Buharlaştırıcı	Heidolph	Hei-Vap-Advantage
UV Görünür Bölge Spektrofotometre	Thermo electron corp.	Helios Aquamate
GPC	SHIMADZU	LC-10AD
FT-IR	Perkin Elmer	Spectrum™ 100 FT-IR
H-NMR	Bruker	BioSpin GmbH Superconducting FT-NMR

3.1.1. Monomer sentezi

Deneysel çalışmalarda kullanılan aminlerin seçimi henüz literatüre geçmemiş monomer türlerinin elde edilebileceği aminler göz önüne alınarak yapılmıştır. Seçilen bu aminlerden monomer elde etmek amacıyla izlenen deneysel yöntem özet olarak aşağıda verilmiştir.

İlk olarak uygun çözücü içerisinde bir miktar trietilamin çözülür. Bu çözelti 0°C'a buz banyosu aracılığıyla soğutulur. Seçilen amin ve çok az bir miktarda p-benzokinon bu çözeltiye eklenir. Elde edilen çözeltiye manyetik karıştırma varlığında metakriloil klorür bir damlatma hunisi aracılığıyla yaklaşık 15 dakikalık süre içerisinde 0°C'da eklenir. Ortam 0°C'da 2 saat süreyle manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Elde edilen monomerin izolasyonu amacıyla çözücü fazı soğuk su ile çalkalanır. Organik faz MgSO₄ ile kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcıda vakum altında çözücü uzaklaştırılır. Kalan ürün izole edilir. Elde edilen monomerlerin karakterizasyonları için H-NMR ve FT-IR spektrumları alınır (Şölener, 2002).

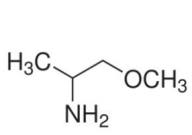
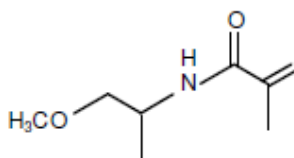
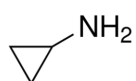
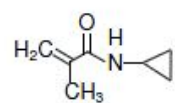
Bu prensip temelinde seçilen aminler ile metakriloilklorür'ün nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu sonucu N-metakrilamid türü monomerler sentezlenmiştir. Bu tepkime aşağıdaki gibidir:



Şekil 3.1. Nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu

Kullanılan amin ve elde edilen monomerler Çizelge 3.3'de verilmektedir. Sentezlenen monomerlerin FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları ile karakterizasyonu yapılmıştır. Monomerlere ait FT-IR spektrumları The Perkin Elmer Spectrum™ 100 FT-IR, ¹H-NMR spektrumları ise Bruker BioSpin GmbH Superconducting FT-NMR spektrometreleri kullanılarak elde edilmiştir. FTIR spektrumları Bölüm 4.1'de ve ¹H-NMR spektrumları Bölüm 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Kullanılan aminler ve bu aminlerden elde edilen monomerler

Kullanılan Amin			Elde Edilen Monomer		
Adı	Organik Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Adı	Organik Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)
1-metoksi-2-propilamin		89,14	1-metoksi-2-propilmetakrilamid (NMIPMA)		157,18
Siklopropilamin		57,09	Siklopropilmetakrilamid (CPMA)		125,14

3.1.2. Polimer sentezi

Çözelti polimerizasyonu yöntemi kullanılarak polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonlarda çözücü olarak etanol, başlatıcı olarak 2,2'-azobis(2-metilpropiyonamidin)dihidroklorür kullanılmıştır. Polimerizasyonlar sırasında kullanılan monomer, başlatıcı ve çözücü oranları değiştirilerek farklı reçeteler oluşturulmuş ve bu reçetelere göre yapılan her bir polimerin özellikleri incelenmiştir. Uygun miktarda 2,2'-azobis(2-metilpropiyonamidin)dihidroklorür etanol ile birlikte payreks reaktöre konup çözülür. Uygun miktardaki monomer eklenerek azot gazı ile muamele edilir. Reaktör sıcaklığı 70°C'ye ayarlanarak 12 saat süreyle deneye devam edilir. Elde edilen polimerlerden çözücü uzaklaştırılır. Polimeri saflaştırmak için uygun bir çözücüde çöktürülüp kurutulur. Polimerizasyon verimi,

$$(\% w/w) = \frac{M_p}{M_m} \times 100 \quad (1)$$

eşitliğinden yararlanılarak hesaplanır. Burada;

M_p ; Elde edilen polimer miktarı (g)

M_m ; Kullanılan Monomer miktarı (g)' dir.

Çizelge 3.4. Polimerizasyon yönteminde kullanılan reçeteler

Monomer	Monomer Miktarı (g)	Başlatıcı Miktarı (g) 2,2'-azobis(2-metilpropiyonamidin)dihidroklorür	Çözücü (mL) Etanol	Polimer
NMIPMA	1,2	0,035	12	PNMIPMA
NMIPMA	1,2	0,07	12	PNMIPMA
NMIPMA	1,2	0,14	12	PNMIPMA
CPMA	1,2	0,035	12	PCPMA
CPMA	1,2	0,07	12	PCPMA
CPMA	1,2	0,14	12	PCPMA

3.1.3. Polimerlerin sıcaklık duyarlılığının saptanması

Polimerlerin sıcaklık duyarlılığının belirlenmesi için LCST değerleri sulu ortamda tayin edilmiştir. Bu amaçla sulu polimer çözeltisinin 500 nm dalga boyundaki absorbans değeri, UV-Vis spektrofotometre ile farklı sıcaklık değerlerinde ölçülmüştür. Belirli bir polimer derişimine sahip sulu çözelti bir cam küvet içerisinde sıcaklığı kontrol edilebilen bir su banyosunda ısıtılarak absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. LCST değerine polimer derişiminin etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Sıcaklık duyarlılık çalışmalarını gerçekleştirirken polimerizasyon verimleri maksimum olan polimerlerle çalışılmıştır. Bu nedenle her bir polimer sulu ortamda, polimerlerin ağırlıkça % 0,1, 0,5, 1,0 ve 5,0'lık çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler ile çalışılarak her bir polimer derişimi için LCST değeri belirlenmiştir.

3.1.4. Tuz derişiminin LCST' ye etkisi

Polimerlerin sıcaklık duyarlılığını etkileyen en önemli faktörlerden biri de sulu ortamdaki tuz derişimidir. Sıcaklığa duyarlı polimerlerle yapılan çalışmalarda sulu ortamdaki polimer derişimi artırıldığında belirli bir sıcaklık değerinden sonra flokülasyon davranışı gösterdiği gözlemlenmektedir. Yani belirli bir sıcaklık değerinden sonra polimer ile su arasında faz ayrımı gerçekleşmektedir. İyonik ortamda ise daha küçük polimer derişimlerinde flokülasyon davranışını görmek mümkündür. Bu çökme olayı, görünür bölge absorbans değerinde azalma oluşması ile tespit edilmektedir. Diğer bir deyişle sulu ortamda polimer çözeltisinin sıcaklık - absorbans ilişkisi "S" şeklinde bir eğri verirken, tuz içeren ortamda aynı ilişki "Çan Eğrisi" şeklinde bir eğri vermektedir. Buna göre, maksimum absorbans gözlenen sıcaklık değeri tuz varlığında " Kritik Flokülasyon Sıcaklığı" (Critical Flocculation Temperature, CFT) olarak tanımlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda, LCST ölçümü için kullanılan deneysel sistem kullanılmıştır. Bu amaçla belirli derişimde polimer içeren çözeltilere 0,1, 0,5, ve 1,0 M NaCl eklenerek, çözeltilerin absorbans - sıcaklık derişimi 500 nm dalga boyunda

tain edilmiştir. Elde edilen eğriler yukarıdaki yöntemle değerlendirilerek CFT değerleri bulunmuştur.

3.1.5. Etanol derişiminin LCST'ye etkisi

Sıcaklığa duyarlı polimerlerle yapılan çalışmalarda alkol derişiminin LCST değeri üzerinde etkili bir faktördür. Bu kapsamda hacimce % 0 - 100 oranında alkol içeren ortamda bütün polimer çözeltilerinin LCST değerleri sıcaklık kontrolü yapılarak aynı yöntemle belirlenmiştir.

3.1.6. Polimerlerin moleköl ağırlıklarının hesaplanması

Polimerlerin moleköl ağırlıkları tüm başlatıcı derişimleri için çalışılmış, başlatıcı derişiminin moleköl ağırlığına etkisi incelenmiştir. Polimerlerin moleköl ağırlıkları GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) SHIMADZU LC - 10AD cihazında ölçülmüş ve Eşitlik 2'den yararlanılarak hesaplanmıştır. Moleköl ağırlığını hesaplayabilmek için kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve bu eğriden yararlanılmıştır. Standart olarak moleköl ağırlıkları 50.000 g/mol, 270.000 g/mol ve şeker (180 g/mol) kullanılmıştır (Lim vd., 1999; Gölgeioğlu vd., 2011).

$$K_0 = \frac{V_{D(D)} - V_{270000}}{V_{şeker} - V_{270000}} \quad (2)$$

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar verilmektedir.

4.1. Monomerlerin FT-IR Spektrumları

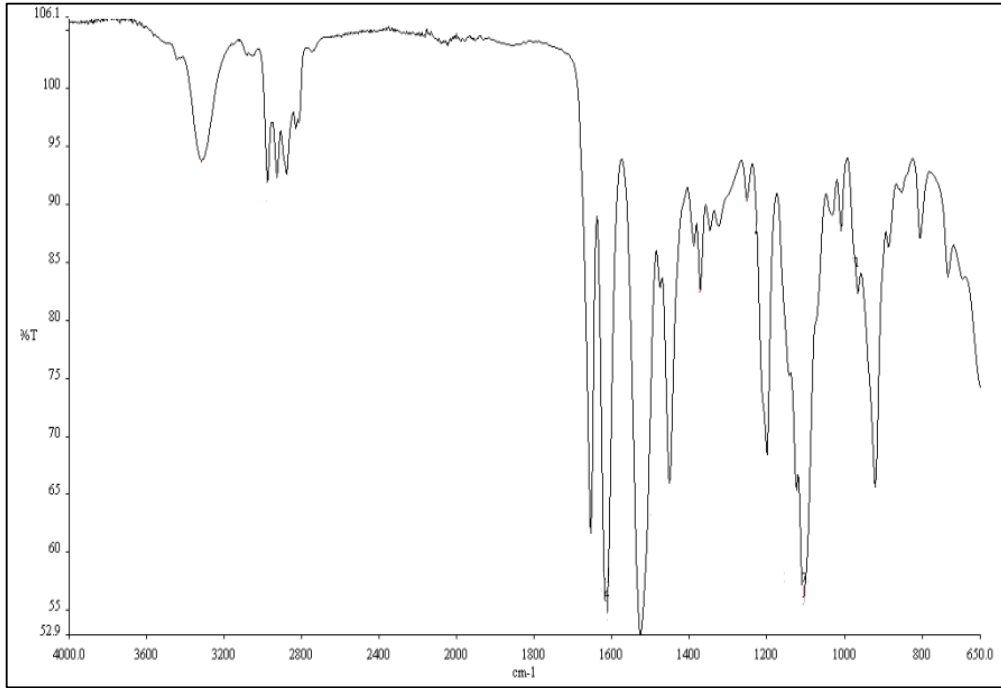
Elde edilen monomerlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.1-2’de verilmiştir.

1-metoksi-2-propilmetakrilamid - NMIPMA;

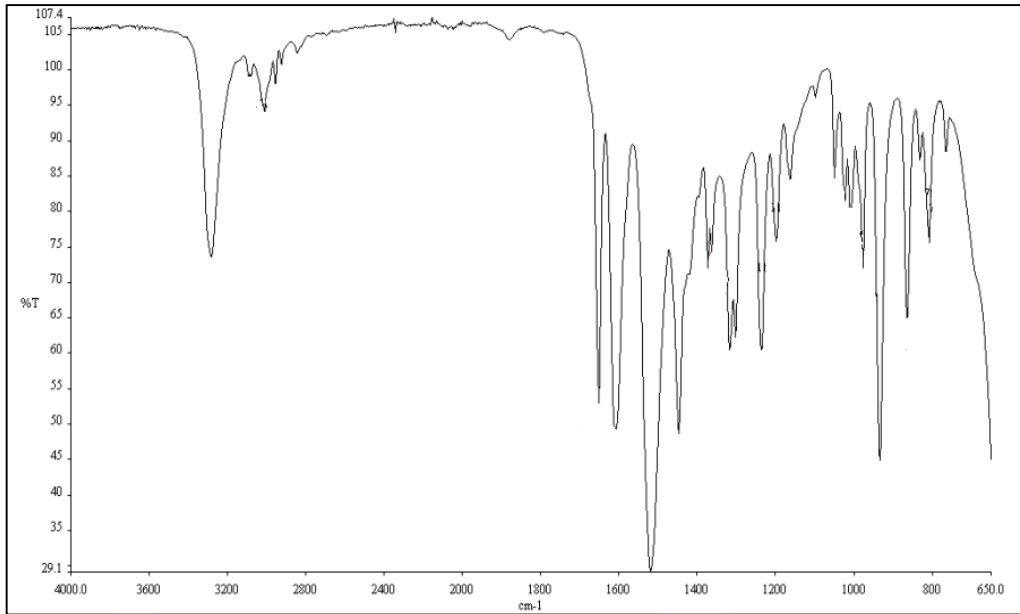
3316 (N-H, amid), 2928-2977 (alifatik CH₃), 1654 (C=O, amid I), 1599 (C=C), 1543 (amid II), 1200 (C-O) cm⁻¹

Siklopropilmetakrilamid - CPMA;

3285 (N-H, amid), 3080 (vinil-H), 2955 (alifatik CH₃), 1652 (C=O, amid I), 1607 (C=C) , 1520 (amid II), 1236 (C-O) cm⁻¹



Şekil 4.1. NMIPMA monomerinin FT-IR görüntüsü



Şekil 4.2. CPMA monomerinin FT-IR görüntüsü

4.2. Monomerlerin ¹H-NMR Karakteristikleri

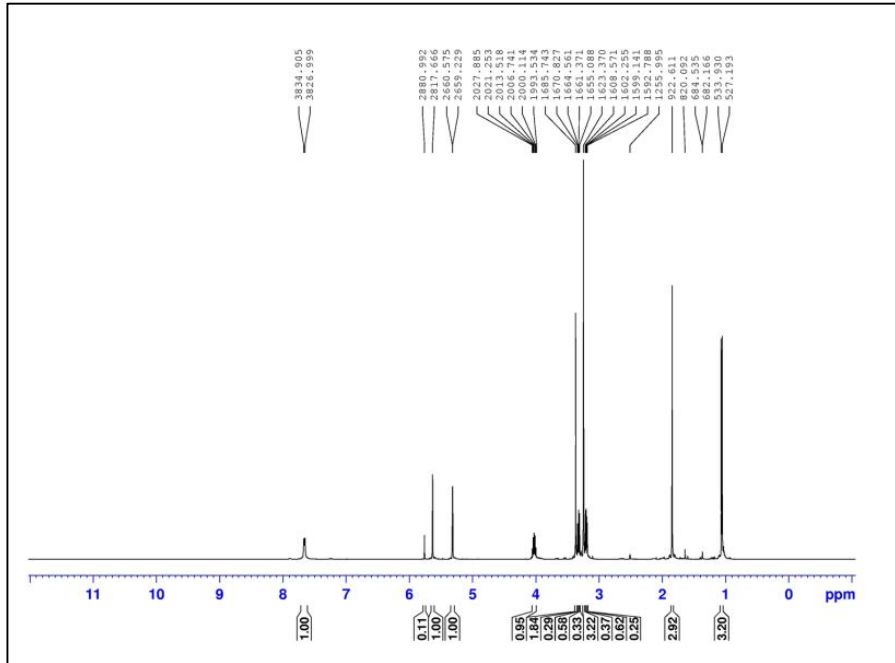
Elde edilen monomerlerin ¹H-NMR spektrumları Şekil 4.3 - 4' de verilmiştir.

1-metoksi-2-propilmetakrilamid - NMIPMA;

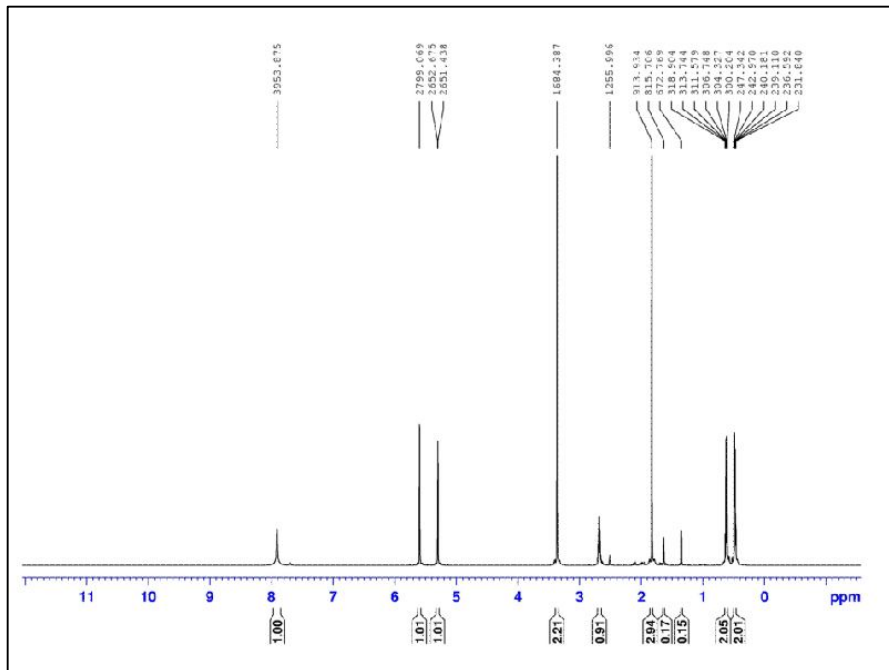
(DMSO, 500 MHz): $\delta = 1,05$ (d, 3H, CH₃), 1,82 (s, 2H, CH₂), 3,31-3,35(m,1H, vinyl-H), 3,37(s,1H, vinyl-H), 4,0-4,05 (m, 1H, vinyl-H), 5,35 (s, 1H, vinyl-H), 5,61 (s, 1H, vinyl-H), 7,65 (d,1H,NH)

Siklopropilmetakrilamid - CPMA;

(DMSO, 500 MHz): $\delta = 0,45$ (m, 2H, CH₂), 0,60 (m, 2H, CH₂), 1,8 (s, 3H, CH₃), 5,3 (d, 1H, vinyl-H), 5,6 (s, 1H, vinyl-H), 7,9 (s, 1H, NH)



Şekil 4.3. NMIPMA monomerinin $^1\text{H-NMR}$ görüntüsü



Şekil 4.4. CPMA monomerinin $^1\text{H-NMR}$ görüntüsü

4.3. Sıcaklığa duyarlı polimerlerin karakterizasyonu

Elde edilen sonuçlar sentezlenen iki monomer 1-metoksi-2-propilmetakrilamid (NMIPMA) ve siklopropilmetakrilamid (CPMA) ile çözelti polimerizasyon yöntemiyle hazırlanan lineer polimerlerin sıcaklık duyarlılığı gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu nedenle sıcaklığa duyarlı polimerlerin detaylı karakterizasyonları, polimer türü esas alınıp gruplandırılarak verilmiştir.

4.3.1. Poli(1-metoksi-2-propilmetakrilamid)

Poli(1-metoksi-2-propilmetakrilamid) polimeri hegzanda çöktürülerek saflaştırılmıştır. PNMIPMA için polimerizasyon veriminin başlatıcı miktarı ile değişimi Çizelge 4.1’de verilmektedir. PNMIPMA için farklı polimer derişimleri ile hazırlanan çözeltiler için görünür bölge absorbans değerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.5’te gösterilmektedir. Bu eğrilerden yararlanılarak tayin edilen LCST değerinin değişimi Şekil 4.6’da verilmektedir.

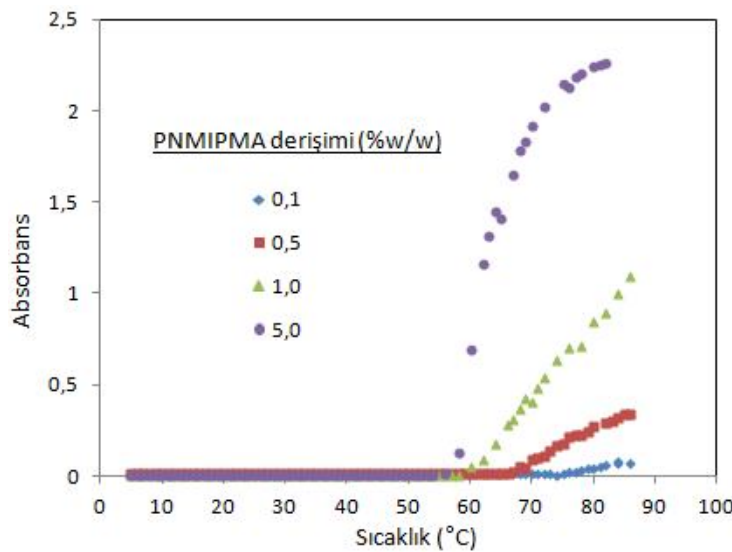
Başlatıcı miktarının moleköl ağırlığı üzerindeki etkisi incelemek için GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)’den yararlanılmış ve akış hızı 0,5 mL/dk olacak şekilde kromotogramlar alınmıştır. Alınan bu kromotogramlar üzerinden K_o hesaplanmış ve kalibrasyon eğrisi aracılığıyla moleköl ağırlıkları tespit edilmiştir. Başlatıcı miktarına 0,070 g başlatıcı ile hazırlanan PNMIPMA polimerinin moleköl ağırlığı 1700 g/mol ve 0,140 g başlatıcı ile hazırlanan PNMIPMA polimerinin moleköl ağırlığı ise 3700 g/mol olarak tespit edilmiştir. Buna göre moleköl ağırlığı başlatıcı miktarına bağılı olarak belirgin olmamakla birlikte bir artış göstermektedir. Bu durum literatürle uyumludur (Lim vd.).

Çizelge 4.1. Başlatıcı miktarının PNMIPMA polimerizasyon verimine etkisi

2,2'- azobis (2- metilpropiyonamidin) dihidroklorür (g)	Polimerizasyon verimi, %	Molekül ağırlığı (g/mol)
0,035	84	-
0,070	94	1700
0,140	99	3700

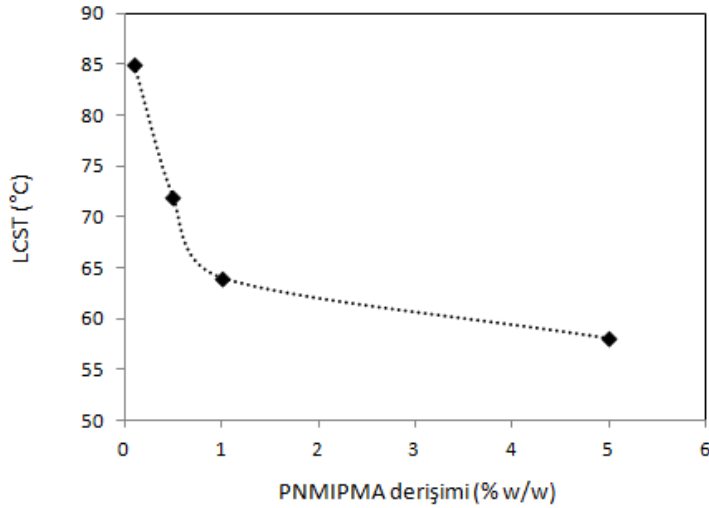
Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere başlatıcı miktarı ile polimerizasyon veriminin artışı ve molekül ağırlığının arttığı görülmektedir.

Şekil 4.5’e bakıldığında PNMIPMA için polimer derişiminin LCST üzerinde belirgin bir şekilde etkili olduğu görülmektedir. Örneğin polimer derişimi 5 mg/mL olduğunda polimer yaklaşık olarak 55 - 65°C arasında sıcaklık duyarlılığına sahipken, bu değer 0,1 mg/mL polimer derişiminde 75 - 85°C aralığına kaymaktadır. Ayrıca yüksek polimer derişiminde yüksek sıcaklık bölgesinde azda olsa termal agregasyon davranışı gözlenirke, düşük polimer derişimlerinde bu davranış görülmemiştir.



Şekil 4.5. Farklı PNMIPMA derişimlerinde hazırlanan polimer çözeltileri ile 500 nm’de ölçülen absorbans değerlerinin sıcaklıkla değişimi

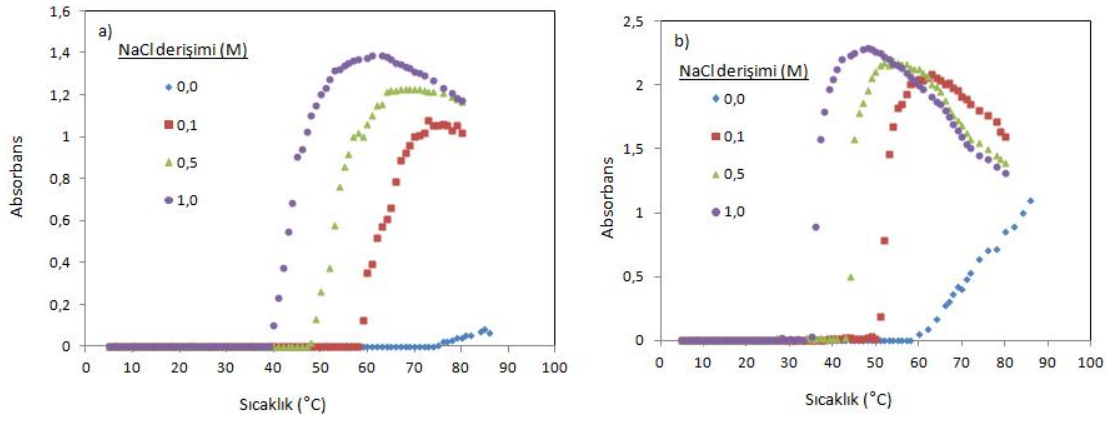
Şekil 4.6'da polimer derişiminin artışı ile LCST değerinin belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.6. PNMIPMA için LCST değerinin polimer derişimi ile değişimi

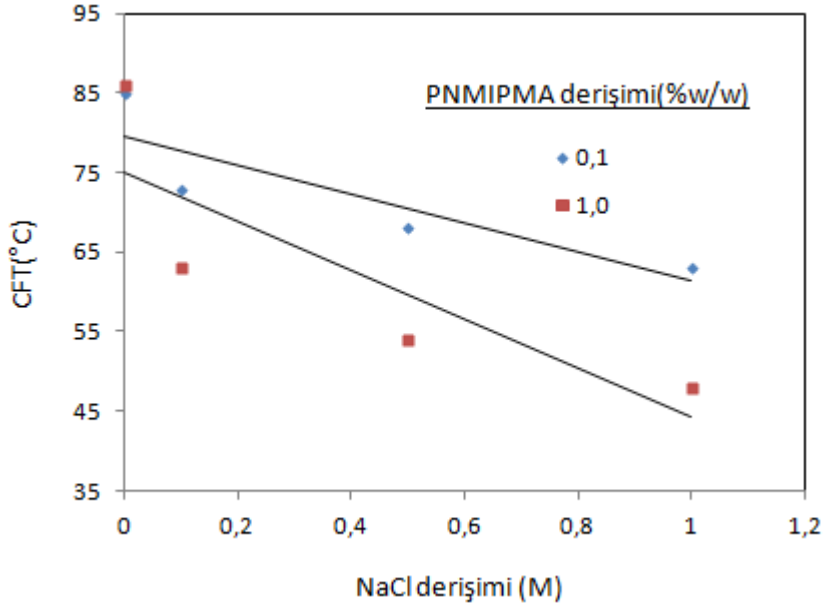
PNMIPMA için CFT değerlerinin belirlenmesi için kullanılan ve absorbansın sıcaklıkla değişimi üzerine tuz derişiminin etkisini gösteren eğriler Şekil 4.7'de verilmektedir bu eğriler 2 farklı polimer derişiminde hazırlanan çözeltiler ile elde edilmiştir. Her iki polimer derişiminde de NaCl ortamında termal agregasyon davranışı gözlemlenmiştir. Şekil 4.7 a ve b incelendiğinde iyonik ortamda PNMIPMA polimerinin sıcaklık duyarlılığı nötr ortamdakine göre fizyolojik sıcaklığa yaklaştığı görülmektedir. Bu durum şöyle özetlenebilir. PNMIPMA polimerinin sıcaklık duyarlılığı nötr ortamda polimer derişimine bağlı olarak 55 - 85°C arasındayken, 0,1 mg/mL polimer derişiminde farklı iyonik ortamlarda 40 - 60°C arasında, 1 mg/mL polimer derişiminde ise yaklaşık olarak 30 - 50°C arasında olmaktadır. Özellikle yüksek polimer derişimi ve yüksek derişimdeki iyonik ortam bu değer 35 - 40°C arasına girmektedir. Bu durum Şekil 4.7 b de açıkça görülmektedir. İyonik olmayan ortamda her iki polimer derişiminde de termal agregasyon görülmezken yüksek polimer derişimindeki sıcaklık duyarlılığı daha belirgindir. Aynı şekilde termal agregasyon

davranışı yüksek polimer derişiminde daha belirgin olarak görülmekte ve çan eğrisi şekli daha net olarak ortaya çıkmaktadır.



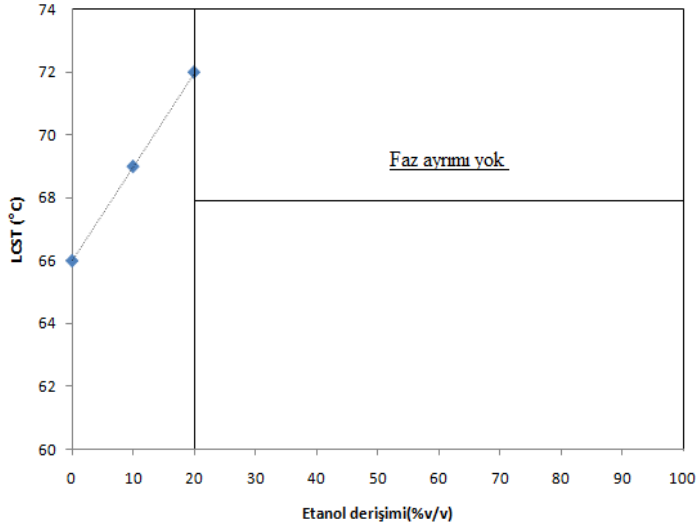
Şekil 4.7. PNMIPMA için CFT değerinin saptanması amacıyla kullanılan ve 500 nm' de absorbansın sıcaklıkla değişimi üzerine tuz derişiminin etkisini gösteren eğriler. Polimer derişimi (A) % 0.1, (B) % 1.0.

Şekil 4.8'de PNMIPMA için CFT değeri üzerine NaCl derişiminin etkisi verilmekte ve PNMIPMA için tuz derişiminin CFT değeri % 0,1'lik polimer derişimi için 65 - 85°C aralığında, % 1,0'lık polimer derişimi için ise 45 - 85°C aralığında değişmektedir.



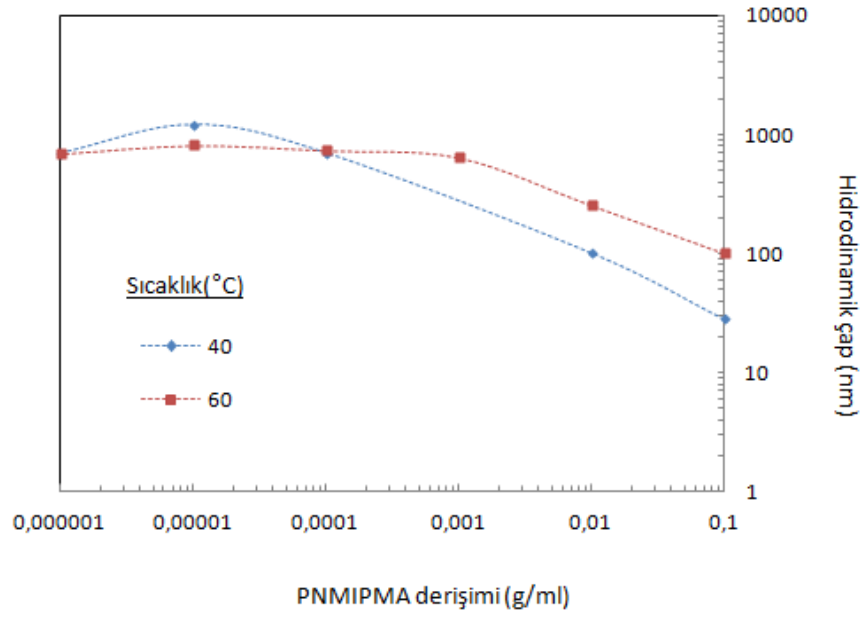
şekil 4.8. PNMIPMA için CFT değeri üzerine NaCl derişiminin etkisi

PNMIPMA için LCST üzerine alkol derişiminin etkisi şekil 4.9'da verilmektedir. Görüldüğü üzere alkol derişimi % 0 - 20 aralığında polimerin LCST değeri üzerinde etkili olabilmekte ve bu alkol derişimi aralığında LCST bir artış göstermektedir. Alkol derişiminin % 20'den daha yüksek olduğu ortamda polimer tüm sıcaklıklarda çözünme davranışı göstermektedir.



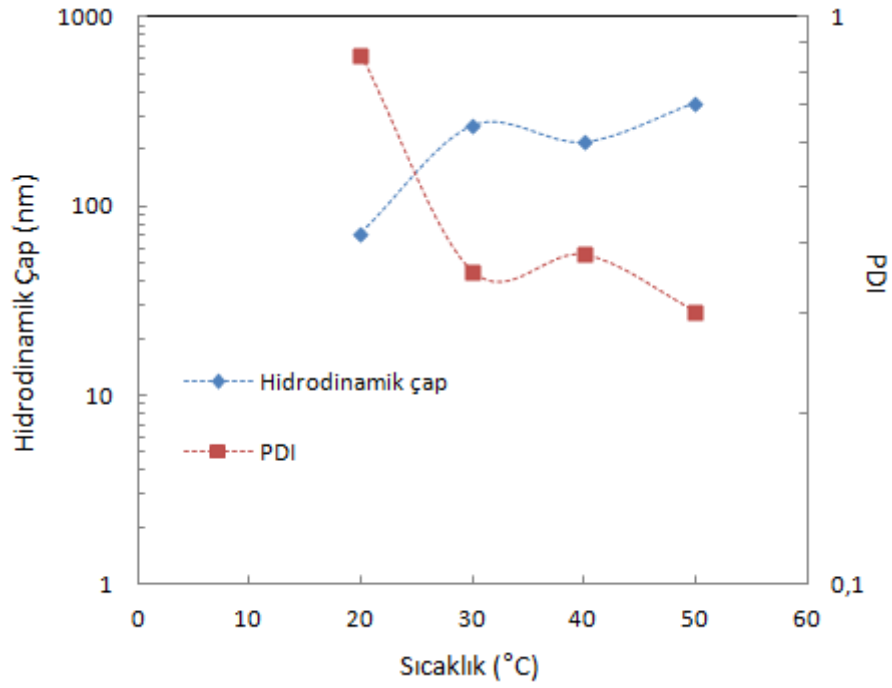
Şekil 4.9. PNMIPMA için LCST üzerine alkol derişiminin etkisi

Sulu ortamda PNMIPMA'nın agregasyon davranışı DLS (Dinamik Işık Saçılması) kullanılarak incelenmiştir. PNMIPMA derişimi ile hidrodinamik çapın 40°C ve 60°C' de değişimi Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Çalışılan sıcaklık değerleri cihazın çalışma koşullarına bağlı kalınarak LCST değerinin altında çalışılmıştır. Her iki sıcaklıkta artan polimer derişimi ile hidrodinamik çap azalmaktadır. LCST değerinin üzerindeki sıcaklık çalışılmadığı için hidrodinamik çapın yüksek derişimlerdeki düşüşü bariz bir şekilde gözlemlenememiştir.

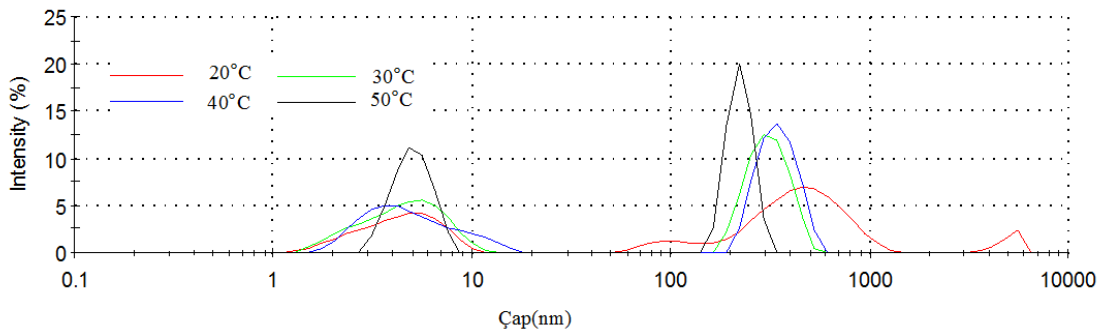


Şekil 4.10. Hidrodinamik çapın PNMIPMA derişimi ile değişimi

Şekil 4.11'de hazırlanan 0,05 g/mL derişimindeki polimer çözeltilisinin hidrodinamik çapının ve mol kütlesi dağılım indeksinin (PDI) sıcaklıkla değişimi verilmiştir. PNMIPMA'nın LCST değeri cihazın çalışma şartlarına göre yüksek olduğu için hidrodinamik çaptaki artış çok iyi gözlemlenememiştir. Buradan da görüleceği üzere PDI değeri sıcaklık arttıkça azalmakta LCST değerine en yakın olan sıcaklık 50°C' de en düşük olmakta ve hidrodinamik çaptaki artış gözlenmektedir. Şekil 4.12' de PNMIPMA polimerinin farklı sıcaklıklardaki boyut dağılımı verilmekte ve boyut dağılımının LCST' ye yakın değerlerinde artışı görülmektedir.



Şekil 4.11. PNMIPMA'nın hidrodinamik çapının ve mol kütlesi dağılım (PDI) indeksinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.12. PNMIPMA'nın farklı sıcaklıklarda boyut dağılımı

4.3.2. Poli(siklopropilmetakrilamid)

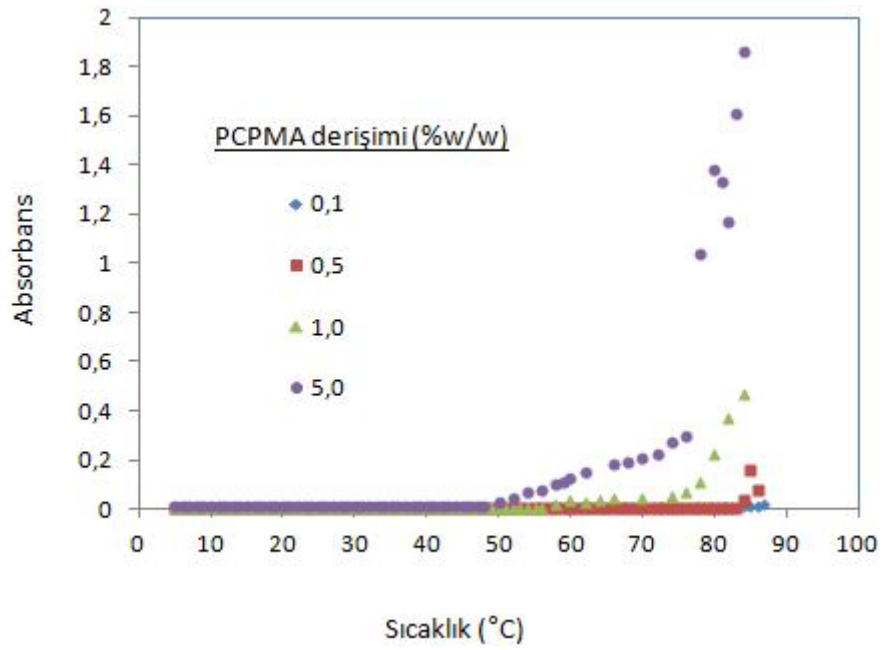
Polisiklopropilmetakrilamid polimeri dietileterde çöktürülerek saflaştırılmıştır. PCPMA' nın polimerizasyon veriminin başlatıcı miktarı ile değişimi Çizelge 4.2'de verilmektedir. PCPMA için farklı polimer derişimleri ile hazırlanan çözeltiler için görünür bölge absorbans değerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.13'te gösterilmektedir. Bu eğrilerden yararlanılarak tayin edilen LCST değerinin değişimi Şekil 4.14'de verilmektedir.

Başlatıcı miktarının molekül ağırlığı üzerindeki etkisini incelemek için GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)'den yararlanılmış ve akış hızı 0,5 mL/ dk olacak şekilde kromatogramlar alınmıştır. Alınan bu kromatogramlar üzerinden Ko hesaplanmış ve kalibrasyon eğrisi aracılığıyla molekül ağırlıkları tespit edilmiştir. Başlatıcı miktarı 0,035 g başlatıcı ile hazırlanan PCPMA polimerinin molekül ağırlığı 2700 g/mol ve 0,070 g başlatıcı ile hazırlanan PCPMA polimerinin molekül ağırlığı 1850 g/mol 0,140 g başlatıcı ile hazırlanan PCPMA polimerinin molekül ağırlığı 2000 g/mol olarak tespit edilmiştir. Buna göre molekül ağırlığı başlatıcı miktarına göre belirgin olmamakla birlikte bir değişim göstermektedir. Çizelge 4.2'de görüldüğü üzere polimerizasyon verimi başlatıcı miktarı ile belirgin bir şekilde artış göstermektedir.

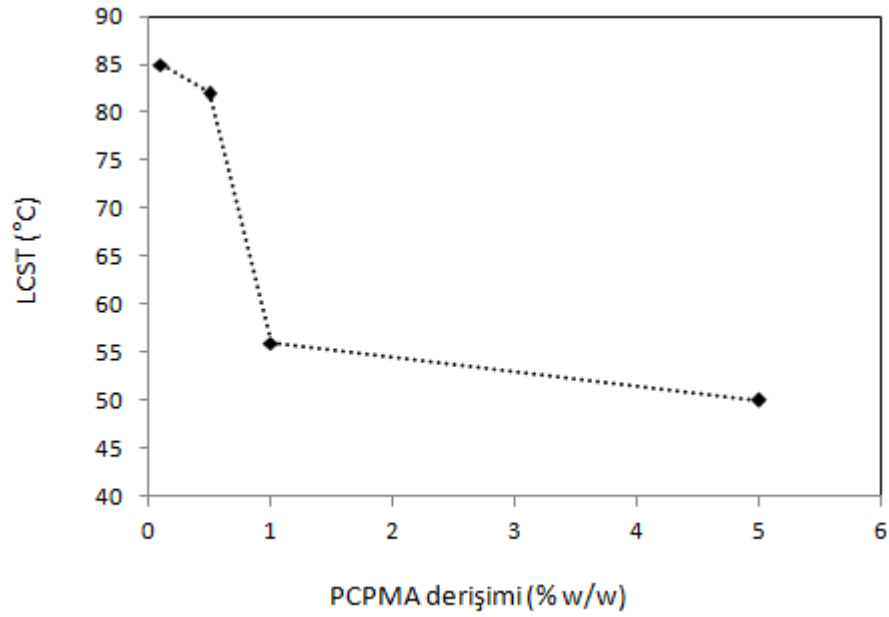
Çizelge 4.2. Başlatıcı miktarının PCPMA polimerizasyon verimine etkisi

2,2'- azobis (2-metilpropionamidin) dihidroklorür (g)	Polimerizasyon verimi,%	Molekül Ağırlığı (g/mol)
0,035	68	2700
0,070	75	1850
0,140	85	2000

Şekil 4.13'e bakıldığında PCPMA için polimer derişiminin polimerin sıcaklık duyarlılığı üzerinde belirgin bir şekilde etkili olduğu görölmektedir. Şekil 4.14'te polimer derişiminin artışı ile polimerin sıcaklık duyarlılığı daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

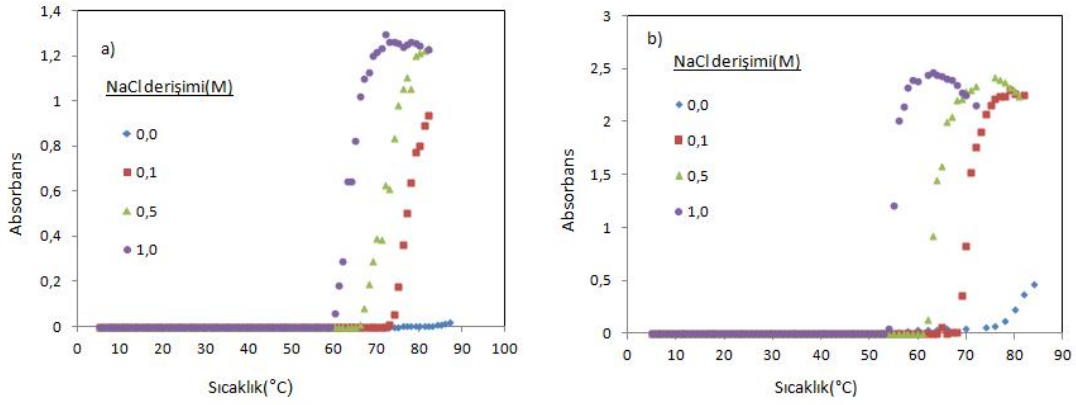


Şekil 4.13. Farklı PCPMA derişimleri hazırlanan polimer çözeltileri ile 500 nm'de ölçülen absorbans değerlerinin sıcaklıkla değişimi



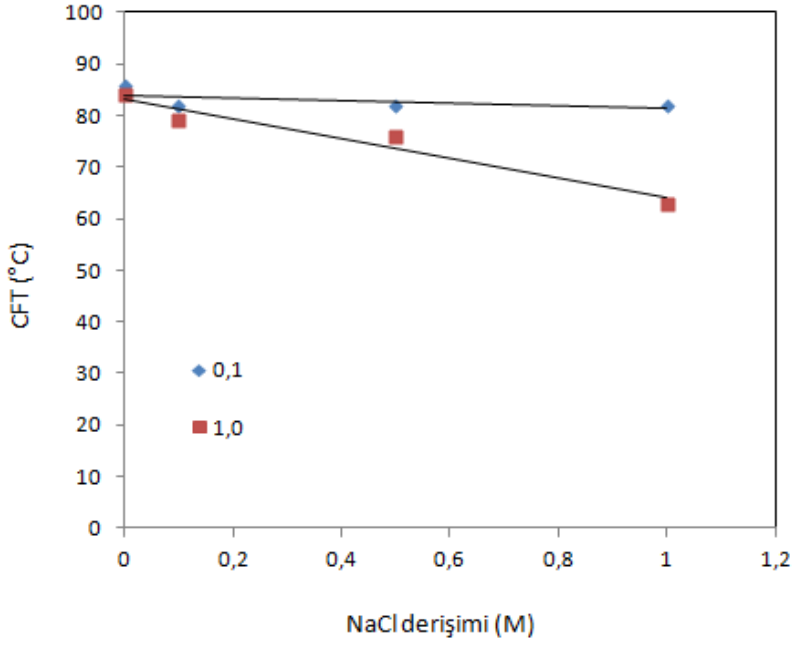
Şekil 4.14. PCPMA için LCST değerinin polimer derişimi ile değişimi

PCPMA için CFT değerinin saptamak için kullanılan ve absorbansın sıcaklıkla değişimini gösteren eğriler Şekil 4.15'te verilmektedir. Şekil 4.15'te görüldüğü üzere 2 farklı polimer derişiminde hazırlanan çözeltiler ile elde edilmiştir. Polimer derişimi % 0,1 olduğunda NaCl derişimi 0,5 - 1,0 aralığında termal agregasyon gözlenirken, polimer derişimi % 1,0 olduğunda termal agregasyon 0,1 - 1,0 aralığında gözlemlenmektedir. Ancak termal agregasyon davranışı her iki polimer derişimi için de çok fazla değildir. Şekil 4.15 incelendiğinde iyonik gücün polimerin sıcaklık duyarlılığı üzerinde oldukça etkili olduğu söylenebilir. Örneğin yüksek derişimdeki iyonik ortamda düşük polimer derişiminde dahi belirgin bir sıcaklık duyarlılığı görülmektedir. Yüksek derişimdeki iyonik ortamda her iki polimer derişiminde de PCPMA polimerinin 55 - 65°C aralığında sıcaklık duyarlılığına sahip olduğu söylenebilir



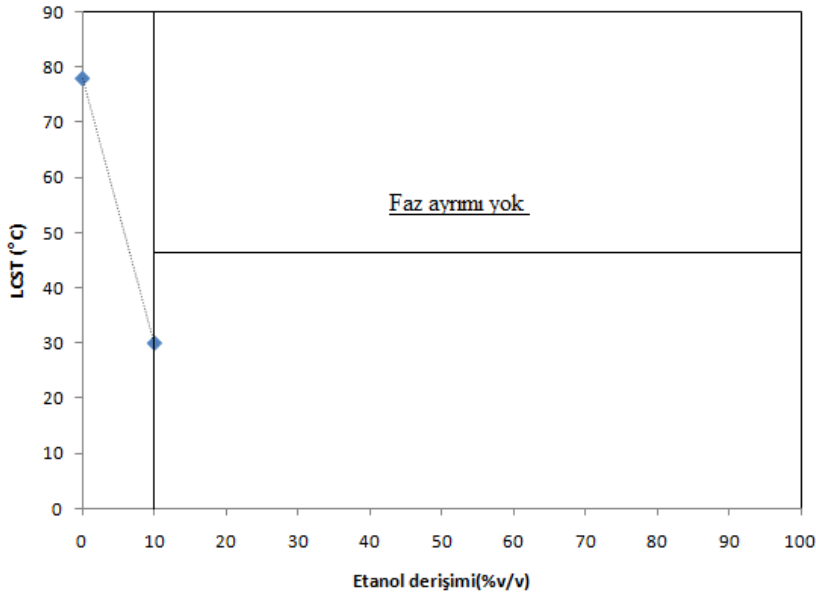
Şekil 4.15. PCPMA için CFT değerinin saptanması amacıyla kullanılan ve 500 nm'de absorbansın sıcaklıkla değişimi üzerine tuz derişiminin etkisini gösteren eğriler. Polimer derişimi (A) % 0.1, (B) % 1.0

Şekil 4.16'da PCPMA için CFT değeri üzerine NaCl derişiminin etkisi verilmekte ve burada tuz derişiminin CFT değerinin kontrolü % 0,1'lik polimer derişiminde için 80 - 85°C aralığında yapılırken % 1,0'lık polimer derişiminde ise 70 - 85°C aralığında yapılabilmektedir.



şekil 4.16. PCPMA için CFT değeri zerine NaCl derişiminin etkisi

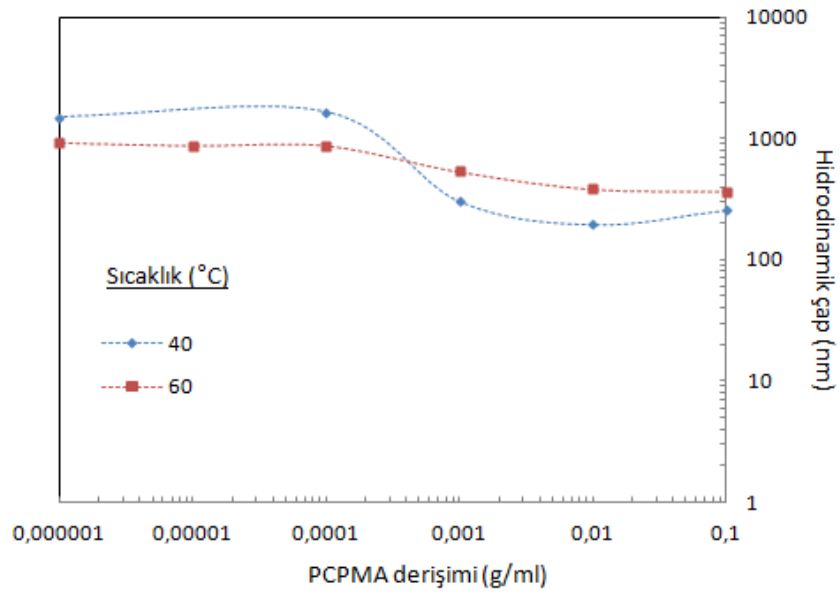
PCPMA için LCST zerine alkol derişiminin etkisi şekil 4.17' de verilmektedir. Görüldüğü üzere alkol derişimi % 0 - 10 aralığında polimerin LCST değeri üzerinde etkili olabilmekte ve bu alkol derişimi aralığında LCST değerinde bir azalış gözlenmektedir. Alkol derişiminin % 10' dan daha yüksek olduğu ortamda polimer tüm sıcaklıklarda znme davranışı göstermektedir.



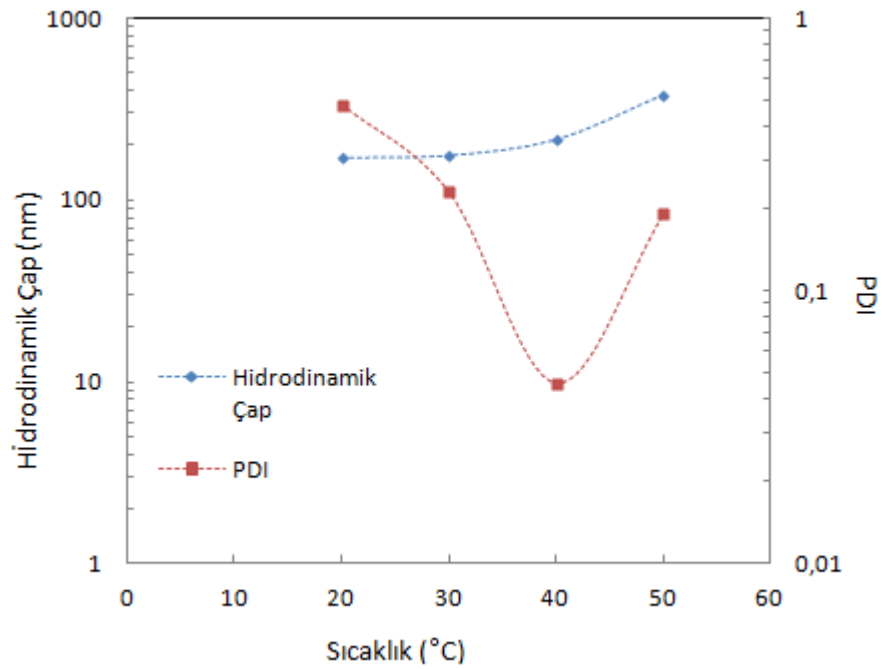
Şekil 4.17. PCPMA için LCST üzerine alkol derişiminin etkisi

Sulu ortamda PCPMA'nın agregasyon davranışı DLS (Dinamik Işık Saçılması) kullanılarak incelenmiştir. PCPMA derişimi ile hidrodinamik çapın 40°C ve 60°C'de değişimi Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Çalışılan sıcaklık değeri cihazın çalışma koşullarına bağlı kalınarak LCST değeri altında çalışılmıştır. Her iki sıcaklıkta artan polimer derişimi ile hidrodinamik çap azalmaktadır. LCST değeri üzerindeki sıcaklık çalışılmadığı için hidrodinamik çapın yüksek derişimlerdeki düşüşü açık bir şekilde gözlemlenememiştir.

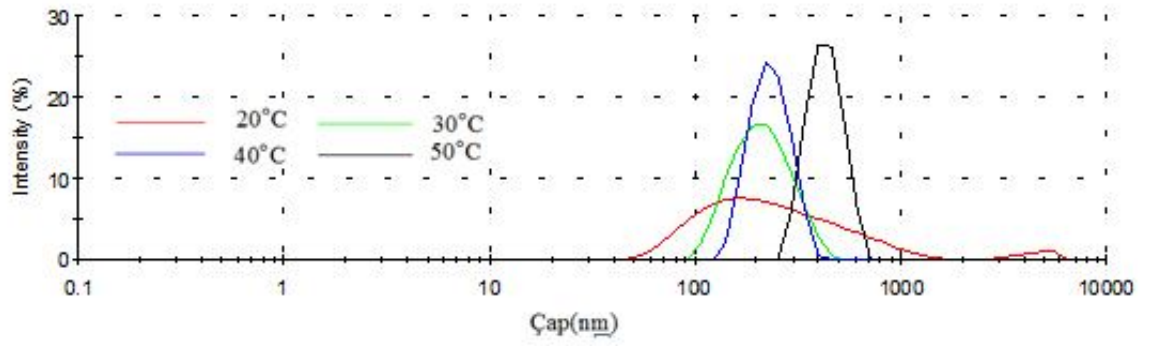
Şekil 4.19'da hazırlanan 0,05 g/mL derişimindeki polimer çözeltilisinin hidrodinamik çapının ve mol kütlesi dağılım indeksinin (PDI) sıcaklıkla değişimi verilmiştir. PCPMA'nın LCST değeri cihazın çalışma şartlarına göre yüksek olduğu için hidrodinamik çaptaki artış çok iyi gözlemlenememiştir. Buradan da görüleceği üzere PDI değeri sıcaklık arttıkça azalmakta 40°C'de en düşük olmakta ve hidrodinamik çapta artış gözlenmektedir. Şekil 4.20'de PCPMA polimerinin farklı sıcaklıklardaki boyut dağılımı verilmekte ve sıcaklıkla değişimi görülmekte LCST'ye yakın değerlerde bir artış görülmektedir.



Şekil 4.18. Hidrokinamik çapın PCPMA derişimi ile değişimi



Şekil 4.19. PCPMA'nın hidrokinamik çapının ve mol kütlesi dağılım indeksinin (PDI) sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.20. PCPMA'nın farklı sıcaklıklarda boyut dağılımı

BÖLÜM 5

SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışmanın ilk kısmında sıcaklığa duyarlı polimerlerin sentezinde kullanılacak olan metakrilamit tabanlı NMIPMA (N-1-metoksi-2-propilmetakrilamid) ve CPMA (siklopropilmetakrilamid) monomerlerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen NMIPMA ve CPMA monomerlerinin FTIR ve ¹H-NMR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen bu monomerlerden farklı başlatıcı miktarlarında çözelti polimerizasyon yöntemiyle polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonlarda başlatıcı olarak kullanılan 2,2'-azobis(2-metilpropionamidin)dihidroklorür'ün miktarları 0,035, 0,070 ve 0,140 gr'dır ve buna bağlı olarak polimerizasyon verimleri hesaplanmıştır. Polimerizasyon verimlerinin başlatıcı miktarları ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Aynı zamanda polimerlerin molekül ağırlıklarının başlatıcı miktarına bağlı olarak değiştiğini fakat bu değişimin açık bir şekilde gözlenemediği tespit edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise bu monomerlerden yararlanarak çözelti polimerizasyon yöntemiyle PNMIPMA poli(N-1-metoksi-2-propilmetakrilamid) ve PCPMA poli(siklopropilmetakrilamid) polimerleri sentezlenmiş ve bu polimerlerin sıcaklık duyarlılıkları incelenmiştir.

Polimer derişiminin sulu çözelti ortamında Alt Kritik Çözünme Sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature, LCST) ve tuz derişiminin Kritik Flokülasyon Sıcaklığı (Critical Flocculation Temperature, CFT) üzerindeki davranışları polimerizasyon verimi en yüksek olan polimerler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Buna göre; PNMIPMA ve PCPMA' nın LCST değerinin büyük oranda polimer derişimine bağlı olduğunu ve polimer derişimi arttıkça LCST değerinin düştüğü görülmektedir. LCST değerinin polimer derişimi ile lineer olarak azalması biyoteknolojik açıdan istenilen bir özelliktir.

PNMIPMA yüksek polimer derişiminde az da olsa bir termal agregasyon gösterirken PCPMA ise termal agregasyon göstermemiştir. Bununla birlikte metil grubu varlığının LCST değerini arttırdığı görülmüştür (Sanchez, 2004). Akrilamid tabanlı Poli(N-1-metoksi-2-propilakrilamid) PNMIPA ile yapılan çalışmada LCST 30 – 55°C aralığındadır (Şölenler, 2002). Bu çalışmada ise çözelti polimerizasyonu ile sentezlenen metakrilamid tabanlı PNMIPMA polimerinin sıcaklık duyarlılığı nötr ortamda polimer derişimine bağlı olarak 55 - 85°C arasındayken, 0,1 mg/mL polimer derişiminde farklı iyonik ortamlarda 40 - 60°C arasında, 1 mg/mL polimer derişiminde ise yaklaşık olarak 30 - 50°C arasında olmaktadır. Özellikle yüksek polimer derişimi ve yüksek derişimdeki iyonik ortam bu değer 35 - 40°C arasına girmektedir.

Elde edilen polimerlerden PNMIPMA polimerinin LCST değerleri fizyolojik sıcaklık dolaylarında olduğu ve biyolojik uygulamalar için önemli bir alternatif olduğu, PCPMA polimerinin LCST değerleri fizyolojik sıcaklık aralığında olmayıp bu polimerin biyolojik uygulamalar için uygun olmadığı görülmüştür.

PNMIPMA için CFT değerlerinin belirlenmesi için hazırlanan her iki polimer derişimlerinde termal agregasyon davranışı gözlenirken PCPMA'da ise termal agregasyon polimer derişimi % 0,1 olduğunda NaCl derişimi 0,5 - 1,0 aralığında gözlenilirken, polimer derişimi % 1,0 olduğunda NaCl derişimi 0,1 - 1,0 aralığında gözlemlenmiştir. Ancak bu davranış tam bir çan eğrisi oluşturacak kadar kuvvetli değildir.

PNMIPMA için CFT değeri üzerine % 0,1'lik polimer derişimi için 65 - 85°C aralığında, %1,0'lik polimer derişimi için ise 45 - 85°C aralığında değişmektedir. PCPMA CFT değerinin kontrolü % 0,1'lik polimer derişiminde için 80 - 85°C aralığında yapılırken %1,0'lik polimer derişiminde ise 70 - 85°C aralığında yapılabilmektedir.

Her iki polimer için de hidrodinamik çap ölçümleri 40 - 60°C'de gerçekleştirilmiş ve hidrodinamik çap yüksek polimer derişiminde azalmıştır. Her iki polimerde de PDI değeri sıcaklık arttıkça azalmakta LCST değerine en yakın olan

sıcaklıkta en düşük olmakta ve hidrodinamik çap artış gözlenmektedir. Her iki polimerde de boyut dağılımları LCST'ye en yakın değerde en yüksek şiddeti göstermiştir.

BÖLÜM 6

KAYNAKLAR

Asıl, D., 2006, Kitosan-poliakrilik asit içeren yarı-ıpn tipi hidrojellerin şişme özellikleri ve flukonazol salım davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 94 s.

Bajpai, S. K. and S. Singh, 2006, Analysis of swelling behavior of poly(methacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions on water uptake, *Reactive & Functional Polymers*, 66, 431-440.

Bajpai, A.K. and Giri, A., 2002, Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and evaluation of its potential for controlled release of agrochemicals, *React. Funct. Polym.*, 53, 125-141.

Basan, S., 2001, Polimer kimyası, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları No:8, Sivas, 367s.

Baysal B., 1994, Polimer Kimyası (Genişletilmiş 2. Baskı), Odtü, Ankara.

Bromberg, L.E. and Ron, E.S., 2003, Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery, *Medicine*, 39(2), 19-24.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

English A. E., Tanaka T. and Edelman E.R., 1998, Polymer and solution ion shielding in polyampholytic hydrogels, *Polymer*, 39, 5893-5897.

Erdik E. , 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitabevi, 82-300 s.

Gupta, P., K. Vermani and S. Garg, 2002, Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery, *Drug Discovery Today*, 7, 569-579.

Gürsoy, A., Dortunç, B., Pişkin, E. ve Pepas, N.A., 1989, Kontrollü ilaç serbestleştiren sistemler, *Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No: 469/5*, İstanbul, 325s.

Hirokawa, Y. And Tanaka, T., 1984, Volume phase transition in a nonionic gel, *J. Chem. Phys.*, 81, 6379-6380.

Hoffmann, A. S., 1995, "Intelligent" Polymers in Medicine and Biotechnology, *The International Society for Artificial Organs*, 19(5), 485-467.

Kim, S.J., Park, S.J. and Kim, 2004, S.I., Properties of smart hydrogels composed of poly(acrylic acid)/poly(vinyl sulfonic acid) responsive to external stimuli, *Smart Mater. and Struct.*, 13, 317-322.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lim K.T, Webber S.E. and Jonston K.P., 1999, Synthesis and Characterization of Poly(dimethyl siloxane)-Poly[alkyl (meth)acrylic acid] Block Copolymers, *Macromolecules*, 32, 9, 2811-2815.
- McCormik, C.L., 1991, Water-Soluble Polymers, ACS Symposium Series, 467, 2-24.
- Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, 2008, Polimer Eldesi, Ankara.
- Okay O., 2003, Polimerik Malzemelerin Bugünü ve Yarını, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul.
- Pavia D.L., Lampman G. M. and Kriz G. S., 1985, Third Edition, Introduction to Spectroscopy, Washington, 13-166 p.
- Pişkin, E., 1987, Polimer teknolojisine giriş, Anka Ofset, Ankara, 199 s.
- Qui, Y. and Park, K., 2001, Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 53, 321-339.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Reis, R. L. and D. Cohn, 2002, Polymer Based Systems on Tissue Engineering, Replacement and Regeneration, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

Sanchez MS, Hanyko va L, Ilavsky M and Pradas MM, 2004, Thermal transitions of poly(N-isopropylmethacrylamide) in aqueous solutions, Polymer; 45(12), 408794.

Sezgin O., 2007, Metakrilamid Tabanlı Hidrojel Matrislerin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.

Sutani K., Kaetsu I., Uchida K. and Matsubara Y., 2002, Stimulus responsive drug release from polymer gel-controlled release of ionic drug from polyampholyte gel, Radiat. Phys. Chem., 64, 331-336.

Swift Graham, 1997, Requirements for biodegradable water-soluble polymers, Polymer Degradation and Stability, Elsevier, 59, 19-24.

Şaçak M., Polimer Kimyası, 4. Baskı, Gazi Kitabevi , 2008.

Şaçak M., Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi , 2005.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Şölener, M., 2002, Sıcaklığa duyarlı yeni polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 85 s.

Uyuzdoğan E., Çamlı T., Kabasakal S.O, Patır S., Öztürk E., Denkbaş E.B., Tuncel and S.A., 2005, A new temperature-sensitive polymer: Poly(ethoxypropylacrylamide), European Polymer Journal, 41, 2142-2149.

Yalçın Y., 2006, pH duyarlı latekslerin sentez ve florometrik karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[http1: //www.biyomedtek.com/bmt-konular-no1.html](http://www.biyomedtek.com/bmt-konular-no1.html) 05.05.2011

[http2: //kisi.deu.edu.tr/yoldas.seki/akillijel.doc](http://kisi.deu.edu.tr/yoldas.seki/akillijel.doc) 20.09.2011

[http3: //kisi.deu.edu.tr/yoldas.seki/akillijel.ppt](http://kisi.deu.edu.tr/yoldas.seki/akillijel.ppt) 12.07.2011

[http4: //www.baskent.edu.tr/~cokeliler/polimerler.pdf](http://www.baskent.edu.tr/~cokeliler/polimerler.pdf) 09.09.2011

[http5: //chem.eng.ankara.edu.tr/349/biyomalzemeler_dersnotlari_section3_part2.ppt](http://chem.eng.ankara.edu.tr/349/biyomalzemeler_dersnotlari_section3_part2.ppt)
11.10.2011