

Metakrilat Tabanlı Suda Çözünebilir Polimer Sentezi

Leyla Sarı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs 2018

Synthesis of Metacrylate Based Water Soluable Polymer

Leyla Sari

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

May 2018

Metakrilat Tabanlı Suda Çözünebilir Polimer Sentezi

Leyla Sarı

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

Danışman: Doç. Dr. Musa Şölener

Mayıs 2018

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Leyla Sarı' nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Metakrilat Tabanlı Suda Çözünebilir Polimer Sentezi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Musa şölenner

İkinci Danışman: -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Musa şölenner

Üye: Dr.Öğr.Üyesi Halit Levent Hořđün

Üye: Doç. Dr. Demet Topaloğlu Yazıcı

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

Prof. Dr. Hürriyet ERşAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Musa Şölener danışmanlığında hazırlamış olduğum ‘Metakrilat Tabanlı Suda Çözünebilir Polimer Sentezi’ başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 24/05/2018

Leyla Sarı

İmza

ÖZET

Bu çalışmada siklopropilamin, dietilamin, N-izopropilamin, 2-metoksietilamin, 3-metoksipropilamin ve etoksipropilamin aminleri ile metakriloilklorür' ün nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile N-siklopropilmetakrilamid, Dietilmetakrilamid, izopropilmetakrilamid, 2-metoksietilmetakrilamid, 3-metoksipropilmetakrilamid ve Etoksipropilmetakrilamid olmak üzere metakrilat türü monomerler sentezlenmiştir. Elde edilen yapıların belirlenmesi için H-NMR ve FT-IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen monomerlerden Dietilmetakrilamid, 2-metoksietilmetakrilamid, 3-metoksipropilmetakrilamid monomerleri ATRP yöntemiyle polimerleşme göstermemiş ve sonuç olarak poli(siklopropilmetakrilamid), poli(N-izopropilmetakrilamid) ve poli(etoksipropilmetakrilamid) polimerleri elde edilmiştir. Bu nedenle çalışmanın ikinci kısmında bu üç monomerin ve bu monomerlerden elde edilen polimerlerin karakterizasyonları yapılmıştır.

Polimerizasyon işlemleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve çözücü olarak su kullanılmıştır. Yöntemde ETBrIBu başlatıcı, CuBr katalizör, HMTETA ise ligand olarak kullanılmıştır. Elde edilen polimerlerin 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 polimerlerin molekül ağırlıkları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Suda çözünebilir polimerler, ATRP sentezi, N-alkilmetakrilamid, NIPMAm, EPMAm, CPMAm

SUMMARY

In this study, N-cyclopropylmethacrylamide, Diethylmethacrylamide, N-isopropylmethacrylamide, 2-methoxyethylmethacrylamide, 3-methoxypropylmethacrylamide and Ethoxypropylmethacrylamide monomers which are methacrylate based were synthesized with the nucleophilic substitution reaction of metacryloyl chloride by cyclopropylamine, diethylamine, isopropylamine, 2-methoxyethylamine, 3-methoxypropylamine and ethoxypropylamine. H-NMR and FTIR spectra were obtained to determine the structures. From the monomers obtained, diethylmethacrylamide, 2-methoxyethylmethacrylamide, 3-methoxypropylmethacrylamide monomers were not polymerized by the ATRP method and as a result, poly(cyclopropylmethacrylamide), poly(isopropylmethacrylamide) and poly(ethoxypropylmethacrylamide) polymers were obtained. Therefore in the second of stage of this study these three monomers and polymers synthesized from these monomers were characterized.

Polymerization processes were performed at room temperature and water was used as solvent. In the method, ETBrIBu was used as a initiator, CuBr as a catalyst and HMTETA as a ligand. The lower critical solution temperature (LCST) on the aqueous media and the effects of salt concentrations on the Critical Flocculation Temperature (CFT) of the obtained monomers were investigated. The molecular weights of the obtained polymers were determined.

Keywords: Water soluble polymers, Synthesis of ATRP, N-alkylmethacrylamide, NIPMAm, EPMAm, CPMAm

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmalarım boyunca yardımını ve desteğini esirgemeyen sevgili danışman hocam Doç. Dr. Musa ŞÖLENER' e,

Bu günlere gelmemi sağlayan, en büyük destekçilerim olan sevgili annem Zeynep, babam Ali'ye,

Ayrıca beni her zaman destekleyen sevgili ablam Ayla Sarı Mutlu ve sevgili teyzem Hacer Tümlü' ye,

Beni hep desteklediğini ve yanımda olduğunu bildiğim canım dostum Şule Elif İNCEL'e ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen ve çalışmalarımda her zaman bana yardımcı olan sevgili Y. Tolga KAZAN' a sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Living Radikal Polimerizasyon	3
2.1.1. Kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP)	5
2.1.2. Tersinir katılma-parçalanma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)	6
2.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)	8
2.2.1. ATRP' nin denge mekanizması	9
2.2.2. ATRP' deki başlatıcılar	10
2.2.3. ATRP' de katalizör kompleksinin yapısı ve ligand seçimi	11
2.2.4. ATRP' de kullanılan monomerler	13
2.2.5. ATRP' de kullanılan katalizörler	13
2.2.6. ATRP' de reaksiyon süresi ve sıcaklığın etkisi	13
2.3. Suda Çözünebilir Polimerler	14
2.3.1. Suda çözünebilir polimerlerin sulu çözeltileri	14
2.3.2. Suda çözünen polimerlerin çözünme ve çökme durumları	14
2.3.3. Suda çözünen polimerlerin sınıflandırılması	15
2.3.3.1. Sıcaklığa duyarlı suda çözünebilir polimerler	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1. Monomer Sentezi	18
3.2. Polimer Sentezi	21
3.2.1. Polimerin molekül ağırlığının belirlenmesi	24

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.2. Polimerin sıcaklığa duyarlılığının belirlenmesi	24
3.3.3. Tuz derişiminin LCST' ye etkisinin belirlenmesi	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
4.1. Monomerlerin FT-IR Karakteristikleri	26
4.2. Monomerlerin H-NMR Karakteristikleri	28
4.3. Elde Edilen Polimerlerin Molekül Ağırlıkları	30
4.4. Polimerlerin LCST ve CFT Değerlerinin Belirlenmesi	31
4.3.1. PCPMAM' ın LCST ve CFT değerleri	31
4.3.2. PNIPMAM' ın LCST ve CFT değerleri	34
4.3.3. PEPMAM' ın LCST ve CFT değerleri	37
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	41
KAYNAKLAR DİZİNİ	43
EK AÇIKLAMALAR	46
Ek Açıklama-A:Tez Çalışmalarından Elde Edilen Çıktılar	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Living radikal polimerizasyon ile tersinir sonlandırmanın ilerleme basamakları	4
2.2. Alkoksiaminin termal bozunmasına örnek	5
2.3. Alkoksiaminin polimerleşmesi	6
2.4. RAFT' ın Genel Mekanizması	7
2.5. RAFT' ın ayrıntılı mekanizması	7
2.6. ATRP' nin genel mekanizması	8
2.7. ATRP' nin denge mekanizması	9
2.8. ATRP' de kullanılan bazı başlatıcılar	11
2.9. ATRP' nin denge mekanizması	12
2.10. Bakır temelli katalizörler için sık kullanılan ligandlar	12
3.1. Aminler ile metakroil klorür arasındaki nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu	19
4.1. N-siklopropilmetakrilamid monomerinin FTIR spektrumu	26
4.2. N-izopropilmetakrilamid monomerinin FTIR spektrumu	27
4.3. Etoksipropilmetakrilamid monomerinin FTIR spektrumu	27
4.4. N-siklopropilmetakrilamid monomerinin H-NMR spektrumu	28
4.5. N-izopropilmetakrilamidin H-NMR spektrumu	29
4.6. Etoksipropilmetakrilamidin H-NMR spektrumu	30
4.7. PCPMAM'ın farklı derişimlerde hazırlanan sulu çözeltilerinin 500 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerlerinin sıcaklıkla değişimi	31
4.8. Ağırlıkça %0,1'lik PCPMA m polimerinin sulu çözeltisinin 500 nm dalga boyundaki absorbans değerlerine sıcaklık ve NaCl derişiminin etkisi	32
4.9. Ağırlıkça %1'lik PCPMAM polimerinin sulu çözeltisinin 500 nm dalga boyundaki absorbans değerlerine sıcaklık ve NaCl derişiminin etkisi	33
4.10. PNIPMAM'ın farklı derişimlerde hazırlanan sulu çözeltilerinin 500 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerlerinin sıcaklıkla değişimi	34
4.11. Ağırlıkça %0,1'lik PNIPMAM polimerinin sulu çözeltisinin 500 nm dalga boyundaki absorbans değerlerine sıcaklık ve NaCl derişimin etkisi	35
4.12. Ağırlıkça %1'lik PNIPMAM polimerinin sulu çözeltisinin 500 nm dalga boyundaki absorbans değerlerine sıcaklık ve NaCl derişiminin etkisi	36

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**Sekil****Sayfa**

- 4.13. PEPMAm'ın farklı derişimlerde hazırlanan sulu çözeltilerinin 500 nm dalga boyunda ölçülen absorbens değerlerine sıcaklıkla değişimi37
- 4.14. Ağırlıkça %0,1'lik PEPMAm sulu çözeltilisinin 500 nm dalga boyundaki absorbens değerlerine sıcaklık ve NaCl derişiminin etkisi38
- 4.15. Ağırlıkça %0,5' lik PEPMAm sulu çözeltilisinin 500 nm dalga boyundaki absorbens değerlerine sıcaklık ve NaCl derişiminin ile etkisi39
- 4.16. Ağırlıkça %1' lik PEPMAm polimerinin sulu çözeltilisinin 500 nm dalga boyundaki absorbens değerlerinin sıcaklık ve NaCl derişimi ile değişimi40

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Monomer sentezinde kullanılan kimyasallara ait özellikler	19
3.2. Kullanılan aminler ve elde edilen monomerler	20
3.3. 10000 g/mol molekül ağırlığında polimer elde etmek için örnek bir reçete	21
3.4. Kullanılan reaktantlar ve özellikleri	22
3.5. Deneyde ve analizde kullanılan cihazlara ait özellikler	23
4.1. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları ve polimerizasyon verimleri	30

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

k_{akt}

k_{deakt}

K_{ATRP}

k_t

T_p, t_p, θ

k_p

ppm

g

M

mL

nm

μ L

Açıklama

ATRP' nin aktivasyon sabiti

ATRP' nin deaktivasyon sabiti

ATRP' nin denge sabiti

ATRP' de aktif türler için hız sabiti

Bulutlanma noktası

Büyüme hız sabiti

mg çözünen/ kg veya litre çözelti

gram

Molarite

mililitre

nanometre

mikrolitre

Kısaltmalar

ATRP

CFT

CPMAm

DMF

DMSO

DEMAm

EPMAm

EtBrIBu

FT-IR

GPC

HMTETA

H-NMR

LCST

Açıklama

Atom Transfer Radikal Polimerizasyon

Kritik Flokülasyon Sıcaklığı

Siklopropilmetakrilamid

Dimetilformamid

Dimetilsülfoksit

Dietilmetakrilamid

Etoksipropilmetakrilamid

Etilenbromoizobütirat

Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi

Jel Geçirgenlik Kromatografisi

1,1,4,7,10,10-hekzаметiltriëtilentetramin

Proton Nükleer Manyetik Rezonans

Alt Kritik Çözünme Sıcaklığı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
MEMAm	Metoksietilmetakrilamid
MPMAm	Metoksipropilmetakrilamid
NIPMAm	N-izopropilmetakrilamid
NMP	Nitroksit aracılı SFRP
NMR	Nükleer magnetik rezonans
PAA	Poliakrilik asit
PCPMAm	Poli(siklopropilmetakrilamid)
PEO	Polietilen oksit
PEPAm	Poli(etoksipropilakrilamid)
PEPMAm	Poli(etoksipropilmetakrilamid)
PMMA	Poli metilmetakrilat
PNIPAm	Poli(n-izopropilakrilamid)
PNIPMAm	Poli(n-izopropilmetakrilamid)
PPO	Polifenilen oksit
PVME	Poli (vinilmetileter)
PVAC-PVAL	Polivinil alkol
RAFT	Tersinir-kısım katılma transsferi
SFRP	Kararlı Radikal Serbest Polimerizasyon
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi
THF	Tetra hidrofuran
TPMA	tris[(2-piridil)methyl]amin

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP), kontrollü radikal polimerizasyon metotları arasından en geniş ve en yaygın kullanılanıdır. ATRP, kontrollü bir şekilde monomer adı verilen bileşenleri bir araya getirerek, bu parçaları kolaylıkla polimer formlarına dönüştürmeye olanak sağlayan bir yöntemdir.

ATRP'nin keşfine kadar, polimer uygulamaları oldukça sınırlıydı. Bilim insanlarının makro moleküllerin yapısını ve bileşimini kontrol etme yetenekleri önemli ölçüde sınırlıydı. 1950'lerin ortalarından itibaren, birçok kimyager ucuz ve basit bir şekilde iyi tanımlanmış polimerler oluşturacak olan kontrollü radikal veya yaşayan polimerizasyonu geliştirmek için girişimlerde bulundular. 1990'ların ortalarında birkaç bilim insanı kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerini geliştirerek bu zorlayıcı problemin üstesinden geldi. Bu teknikler nano yapıdaki iyi tanımlanmış bileşikler ile esas olarak yeni malzemelerin sentezine olanak sağladı. 1995 yılında Carnegie Mellon Üniversitesi Profesörü Krzysztof Matyjaszewski kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinden ilk ve en güçlü olanını, bakır aracılı ATRP'yi keşfetti.

ATRP, büyüyen bir polimer zincirine belirli bir zamanda bir ya da birkaç farklı monomer eklenen, özel bir katalizör kullanılan karmaşık polimer yapıları üretmek için, daha önceki radikal temelli geleneksel polimer üretme metotlarından önemli derecede ayrılır. Bu canlı, sentetik süreç, sıcaklığın ve diğer reaksiyon koşullarının çeşitliliğine bağlı olarak, istendiği zaman sonlandırılabilir veya yeniden başlatılabilir. ATRP, geniş bir monomer yelpazesi sunarken her polimer zincirinin aynı şekilde büyümesinin sağlanmasının yanı sıra, polimerlerin yapısı ve kimyasal bileşimini tam ve eksiksiz olarak kontrol etmek için olanak sağlar.

ATRP mürekkep püskürtmeli yazıcılarda daha iyi renk dağıtıcı pigment için, kozmetik alanında, kromatografik paketlemede, yapıştırmacılarda, kendi kendini temizleme özelliğine sahip pencerelerde dolgu macunu olarak ve diğer endüstrilerde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

(N-sübstitüe akrilamid) polimer gruplarındaki doğrusal polimerler ve onların mikrojel ve hidrojel yapıları faz geçiş davranışı sergilerler. Özellikle bu gruptaki polimerler sıcaklık gibi dış uyaranlara karşı cevap verme yeteneğine sahiptir ve kritik bir çözünme sıcaklığı ile karakterize edilirler (Panayiotou, 2005).

Sıcaklığa duyarlı polimerik yapılar genellikle N-akrilamid formundaki monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilmektedir (Şölener, 2002). Sıcaklığa duyarlı polimerlerin sentezindeki çalışmaların hemen hemen çoğunda en yaygın olarak kullanılan monomerler N-izopropilakrilamid, N-dietilakrilamid ve metilvinileter' dir (Gandhi vd., 2015).

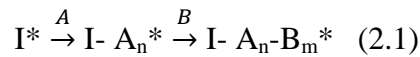
Bu çalışmada siklopropilmetakrilamid (CPMAM), N-izopropilmetakrilamid (NIPMAM) ve etoksipropilmetakrilamid (EPMAM) monomerleri kullanılarak ATRP yöntemiyle poli(etoksipropilmetakrilamid) (PCPMAM), poli(n-izopropilmetakrilamid) PNIPMAM ve poli(etoksipropilmetakrilamid) PEPMAM polimerleri elde edilmiştir. Bu polimerlerden PCPMAM (Topaloğlu Yazıcı vd., 2017), PNIPMAM (Rathfon ve Tew, 2008) polimerleri ile yapılan çalışmalar literatürde mevcuttur. Ancak PEPMAM polimeri ilk kez bu tez kapsamında sentezlenmiştir.

Tez kapsamında sentezlenen ancak polimerleştirilemeyen Dietilmetakrilamid (DEMAM), 2-metoksietilmetakrilamid (MEMAM) ve 3-metoksipropilmetakrilamid (MPMAM) (Sezgin, 2007) monomerleri ise uygun çözücü, katalizör/ligant, başlatıcı sistemleri kullanılarak ATRP yöntemi ile polimerleştirilebilir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

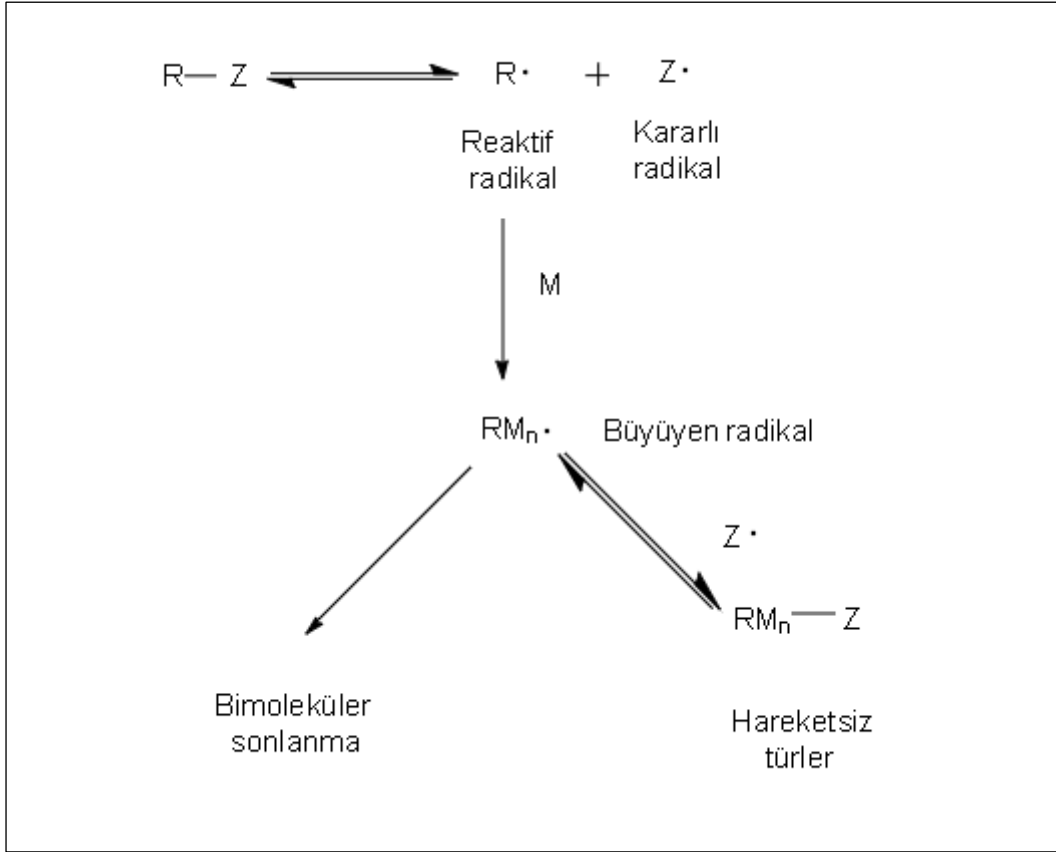
2.1. Living Radikal Polimerizasyonu

Hem radikal hem iyonik radikal polimerizasyon sistemlerinde, reaktifler ve/veya farklı büyüyen merkezler olduğu için zincir kırma reaksiyonları şeklinde gerçekleşir. Büyüyen radikallerin sınırlı zamanı ve radikal zincir polimerizasyonunda biyomoleküler sonlanma ve zincir transferi daima vardır. Zincir kırılma reaksiyonu olmadan zincir polimerizasyonları, living polimerizasyon olarak anılır. Living polimerizasyonda farklı monomerlerin eklenmesi ile blok kopolimerlerin sentezi gerçekleştirilebilir. A monomerinin I* başlatıcısı ile reaktif türlerinin polimerizasyonu aşağıdaki denklemde verilmiştir.



A monomerinin polimerizasyonu tamamlandıktan sonra reaktif merkezlerinde zincir kırılma reaksiyonu olmadığından reaktif merkezleri bozulmaz. İkinci monomer B eklenince, A ve B'nin birlikte bulunduğu sıralı bir blok kopolimer oluşur. Üçüncü farklı bir monomer ekleyerek polimerizasyon devam ettirilebilir. Polimer zincirinin büyümesini bir reaktif ekleyerek sonlandırmak da mümkündür.

Normal bimoleküler sonlandırmanın (bağlantı ve/veya orantılı olmayan) sürekli tekrarlanmasından dolayı bu sistemdeki büyüyen radikallerin ömrü çok kısadır. Bu nedenle living radikal polimerizasyon geleneksel radikal polimerizasyondan farklıdır. Living radikal polimerizasyonlarda normal bimoleküler sonlanma oldukça minimize edilmiştir. Büyüyen radikallerin sonlanması için tersinir transfer ya da tersinir sonlanma alternatif yöntemleri de vardır. Living radikal polimerizasyon iyonik polimerizasyonla kıyaslandığında çok daha fazla monomer radikal polimerizasyona uğradığından dolayı maddelerin sentezi için iyi bir ticari potansiyele sahiptir (O'dian, 2004). Bu sürecin ilerleme basamakları Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Living radikal polimerizasyon ile tersinir sonlandırmanın ilerleme basamakları (Oğian, 2004)

Başlatıcı (R-Z), ısı etkisiyle veya bazı reaktifler eklenerek oluşan aktivasyon süreci ile homolitik bağ kırılmasına uğrar ve kararlı bir serbest radikal (Z·) ve bir reaktif radikal (R·) oluşur. Reaktif radikalleri hızlı bir şekilde polimerizasyonu başlatır. Teknolojik olarak bütün başlatıcıların bir kez veya kısa bir sürede homolitik ayrılması önemlidir çünkü büyüyen radikaller hemen hemen aynı anda büyürler. Polimerizasyonun denge sabiti; bimoleküler sonlanmanın gerçekleşebilmesi ve büyüyen radikal derişiminin uygun çoğalma oranına ulaşması için büyük olmalıdır.

Büyüyen radikal ve kararlı radikalın derişimleri başlangıçta eşittir ancak daha sonra derişimlerde ani ve hızlı bir değişme meydana gelir. Living radikal polimerizasyonun en önemli özellikleri, radikallerin kararlılığından dolayı derişimlerindeki çoğalma, polimerizasyonun ilk aşamalarında büyüyen radikallerin ve normal sonlanmanın başlaması ile başlatıcı radikallere monomerin tersinir eklenmesidir.

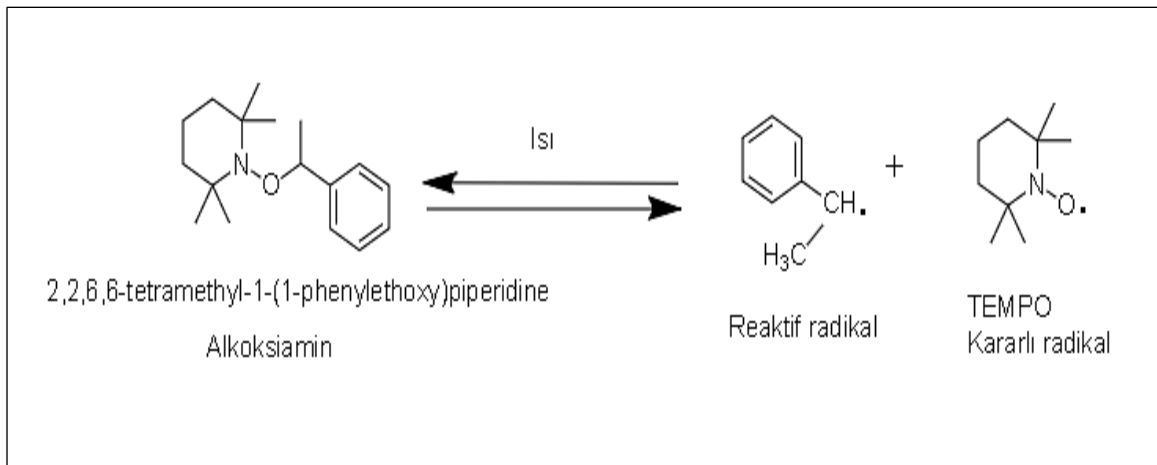
Living radikal polimerizasyonun temelinde var olan kalıcı radikaller ve büyüyen radikallerin tersinir reaksiyonu ile birlikte living polimerlerin bimoküler sonlanmasının ortadan kalkması ile kalıcı radikal etki de ortadan kalkmış olur.

A monomerinin dönüşümü bittiğinde, blok kopolimer oluşturmak için farklı bir B monomeri eklenebilir. B monomeri hızlıca eklenmezse ve reaksiyon şartları polimerizasyon için elverişli değilse blok kopolimer oluşmayabilir.

Living radikal polimerizasyonu; atom transfer radikal polimerizasyonunu (ATRP), tersinir sonlandırma ile ilerleyen kararlı serbest radikal polimerizasyonunu (SFRP) ve tersinir katılma-parçalanma transferini (RAFT) içerir (Oğian, 2004).

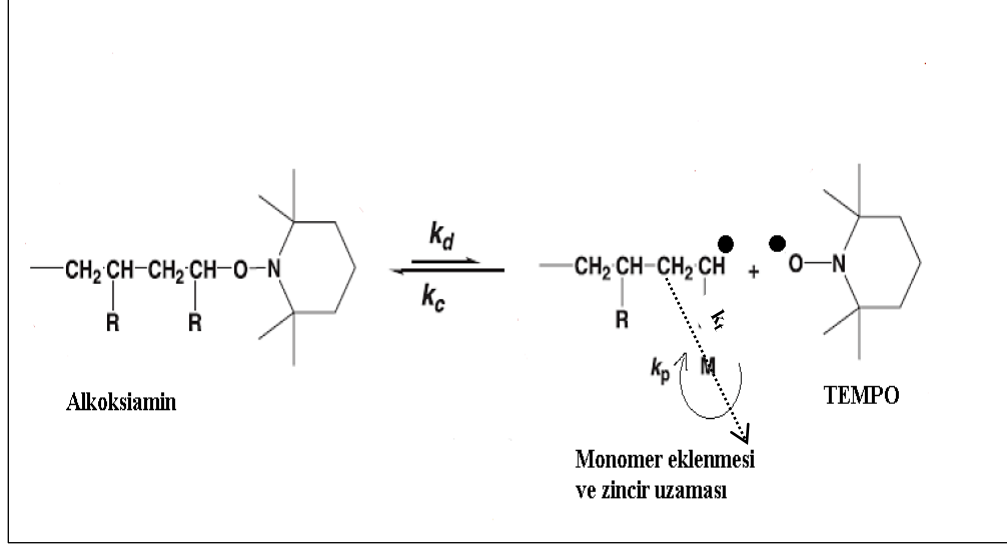
2.1.1. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP)

Kararlı serbest radikal polimerizasyonda nitroksit, triazolinitil, tritil ve ditiokarbamat gibi çeşitli başlatıcılar kullanılabilir. Nitroksitler genellikle diğer başlatıcı radikallerden daha etkilidir. Halkalı nitroksit başlatıcı radikalleri örneğin; 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO) SFRP’ de yoğun olarak kullanılır. SFRP’ de nitroksitler kullanıldığı için nitroksit aracılı polimerizasyon (NMP) olarak da bilinir (Oğian, 2004). Alkoksiamin termal olarak bozunur ve TEMPO başlatıcı radikali oluşur. Bu tepkime Şekil 2.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Alkoksiaminin termal bozunmasına örnek (Oğian, 2004)

NMP’ deki kontrol, pasif alkoksiamin ve büyüyen aktif polimer radikali arasında kurulan dinamik denge ile sağlanır. TEMPO başlatıcı olarak kullanılır ve monomerler ile tepkimeye girmez ve herhangi bir yan reaksiyona katılmaz.



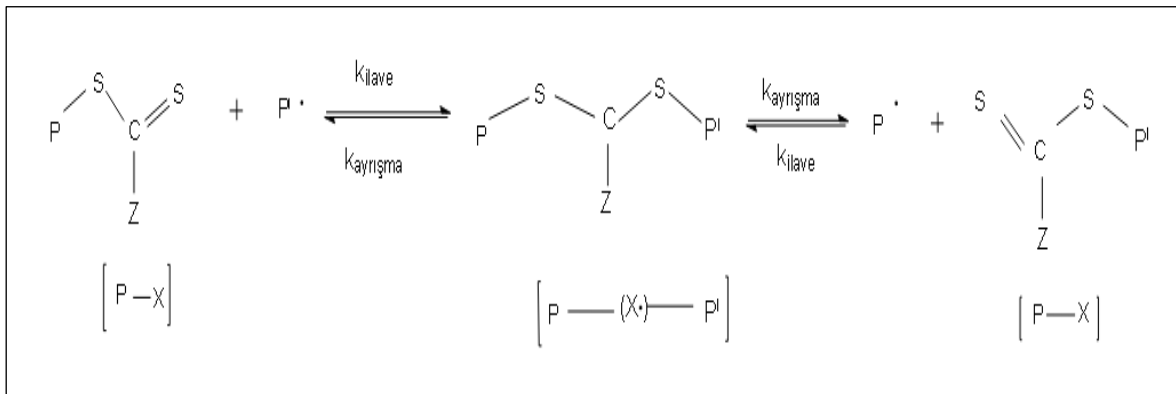
Şekil 2.3. Alkoksiaminin polimerleşmesi (Hawker vd., 2001)

İleri reaksiyonun denge sabiti tersinir reaksiyonun denge sabitinden küçük olduğu için denge daima sola doğru kayma eğilimi göstermektedir. Dolayısıyla polimer zincirlerinin büyümesi için yapıya monomer eklenmeye devam eder ve polimer zincirleri pasif hale geçer. Bu işlem döngü halinde devam eder ve bu sayede kontrollü olarak polimer zincirinin uzaması sağlanır.

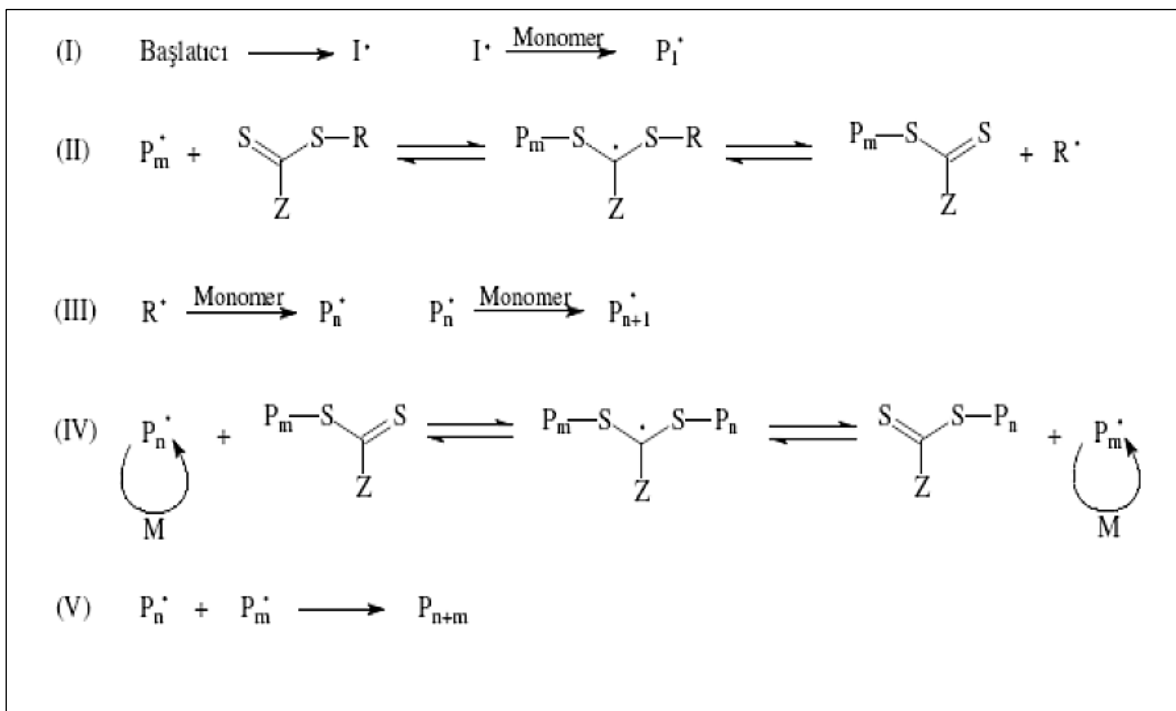
2.1.2. Tersinir katılma-parçalanma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

Bu polimerizasyon yöntemi polimerleşmeyen çoklu bağlar içeren bileşiklere radikallerin tersinir olarak katılması sürecine dayanır. Bunlar katalitik zincir transferi ile hazırlanmış metakrilat oligomerleri ve daha çok stiren veya değişik met(akrilat)ların polimerizasyonunda kullanılan diyoesterler olabilir. Özellikle diyoesterler RAFT’ da kullanılan en etkili transfer maddeleridir. RAFT’ da başlama adımı çok yavaştır, hatta asla tamamlanmaz. Buna karşılık, zincirlerin büyük bir çoğunluğu başlatıcı üzerinde çok etkili olan bir transfer molekülü tarafından ilk anda oluşturulur.

Sürekli olarak oluşan zincirlerin az bir kısmı toplam zincir sayısına katkıda bulunmaz. Bu nedenle molekül ağırlığı ve heterojenlik üzerinde iyi bir kontrol sağlanabilir (Yorulmaz, 2009). RAFT'ın genel mekanizması Şekil 2.4' te, ayrıntılı mekanizması ise Şekil 2.5' te verilmiştir.



Şekil 2.4. RAFT' ın Genel Mekanizması (Yorulmaz, 2009)



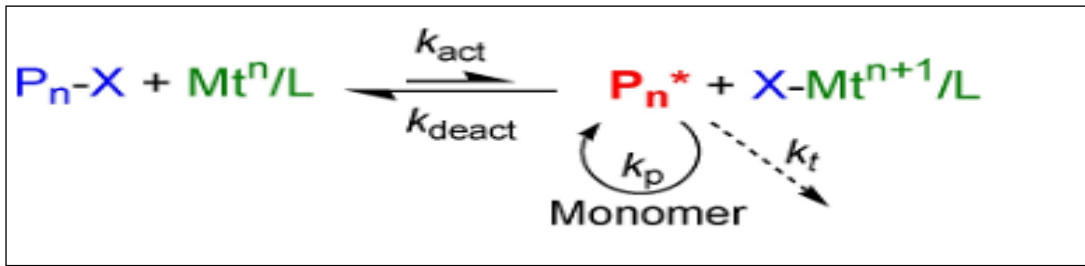
Şekil 2.5. RAFT' ın ayrıntılı mekanizması (Yorulmaz, 2009)

2.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

ATRP’de başlatıcı olarak kolaylıkla hazırlanmış başlatıcılar veya makro başlatıcılar (genellikle alkil halidler) kullanılır. Ligand olarak pridin bazlı ligandlar ya da aminler, katalizör olarak maliyeti düşük ve kolayca ulaşılabilir katalizör bileşenleri kullanılır.

ATRP reaksiyonunda, dört temel bileşen vardır. Şekil 2.6’ da bu temel bileşenler gösterilmiştir ve şu şekilde açıklanır:

- $P_n - X$; makro başlatıcı adı verdiğimiz bir molekül, burada X; çoğunlukla bir halojen Cl ya da Br, en azından bir transfer edilebilir atom ya da gruptur.
- Mt^n ; bir elektron redoks reaksiyonuna uğrayabilen geçiş metal bileşimi
- L; katalizörün aktifliğini ve çözünürlüğünü değiştirmek için geçiş metali (bileşik) ile bileşik oluşturan bir ligand
- Bir veya daha fazla radikal (ko) polimerize olabilen monomerler



Şekil 2.6. ATRP’ nin genel mekanizması (Matyjaszewski ve Wang, 1996)

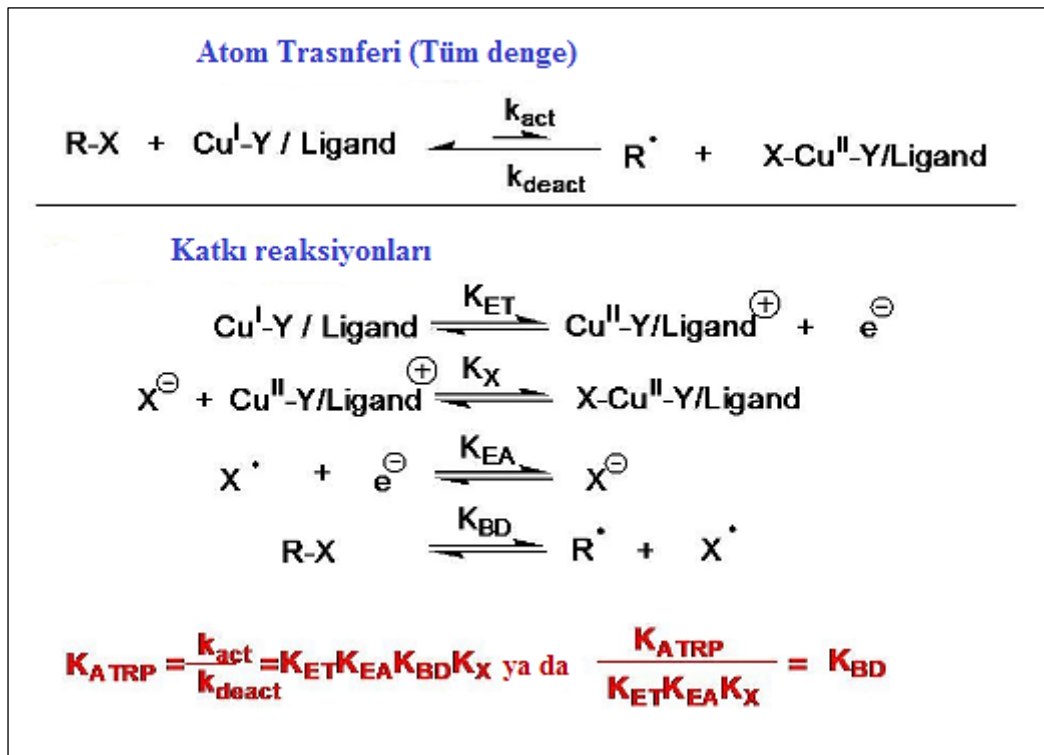
ATRP’de bir geçiş metali kompleksi iki yükseltgenme basamağı arasında tersinir olarak geçiş yapmaktadır. Başlatıcı (alkil halojenür) homolitik bağ kırılmasına uğrar ve halojenür alkilden ayrılır. Ayrılan halojenür yükseltgenme basamağı düşük olan geçiş metali kompleksine dahil olur ve bir üst yükseltgenme basamağına geçiş yapar. Bunun sonucunda alkil radikal oluşur. Radikal oluşuktan sonra vinil monomerinin çift bağını kırarak polimerizasyonu başlatır. Sonraki aşamada halojen tekrar alkil-monomer radikaline geri döner ve böylece geçiş metali kompleksi indirgenmiş olur. Ortamdaki monomer tükenene kadar polimerizasyon süreci devam eder.

2.2.1. ATRP' nin denge mekanizması

Aktif radikaller ölçülebilir aktivasyon hız sabiti (k_{akt}) ile oluşurlar, daha sonra büyüme hız sabiti (k_p) ile büyürler ve tersinir olarak sonlanırlar (k_{deakt}) ama ATRP radikal temelli bir işlem olduğu için, aktif türler hız sabiti (k_t) ile ayrıca sonlanabilir.

Reaksiyon ilerledikçe radikal sonlanma devam eden radikal etkilerin bir sonucu olarak azalır, zincir uzunluğu ve bunun yanı sıra dönüşüm ve viskozite artar. Sonuç olarak, denge hareketsiz türlere doğru güçlü bir şekilde kaymaktadır ($k_{akt} \ll k_{deakt}$).

K_{ATRP} 'yi etkileyen değişkenler; sıcaklık, basınç, ortam/çözücü (polarite ile artar: toluen<anisol<DMF<DMSO<H₂O), alkil halid ve katalizördür. Daha yüksek oksidasyon durumunda geçiş metali kompleksi, başlamanın etkisini arttırmak için başlamadan önce direkt olarak reaksiyona eklenebilir (Braunecker vd., 2009). ATRP' nin denge mekanizması Şekil 2.7' de verilmiştir.



Şekil 2.7. ATRP' nin denge mekanizması (Davis ve Matyjaszewski, 2004)

ATRP dengesi, birkaç tersinir katkı reaksiyonunun birleşimi olarak ifade edilir. Bunlar alkil halidin (R-X) homolitik ayrılması, iki redoks süreci ve Cu(II)-X bağının heterolitik ayrılmasıdır. Verilen alkil halojenür için (R-X), ATRP reaksiyonundaki katalizörün aktifliği sadece redoksların potansiyeline değil aynı zaman da geçiş metal bileşiğinin halojen ilgisine de bağlıdır. Benzer halojenür ilgisi olan bileşikler için redoks potansiyeli ATRP' deki katalizör aktifliğinin ölçümü olarak kullanılabilir.

Hız sabiti ve dengenin kararlılığı ATRP' nin kinetiğini anlamak için çok önemlidir. Kararlı durum kinetiği varsayılırsa, polimerizasyon hızı aşağıdaki şekilde verilir.

$$R_p = k_p K_{ATRP} \frac{[RX][Cu^I L_n]}{[Cu^{II} L_n X]} [M] \quad (2.2)$$

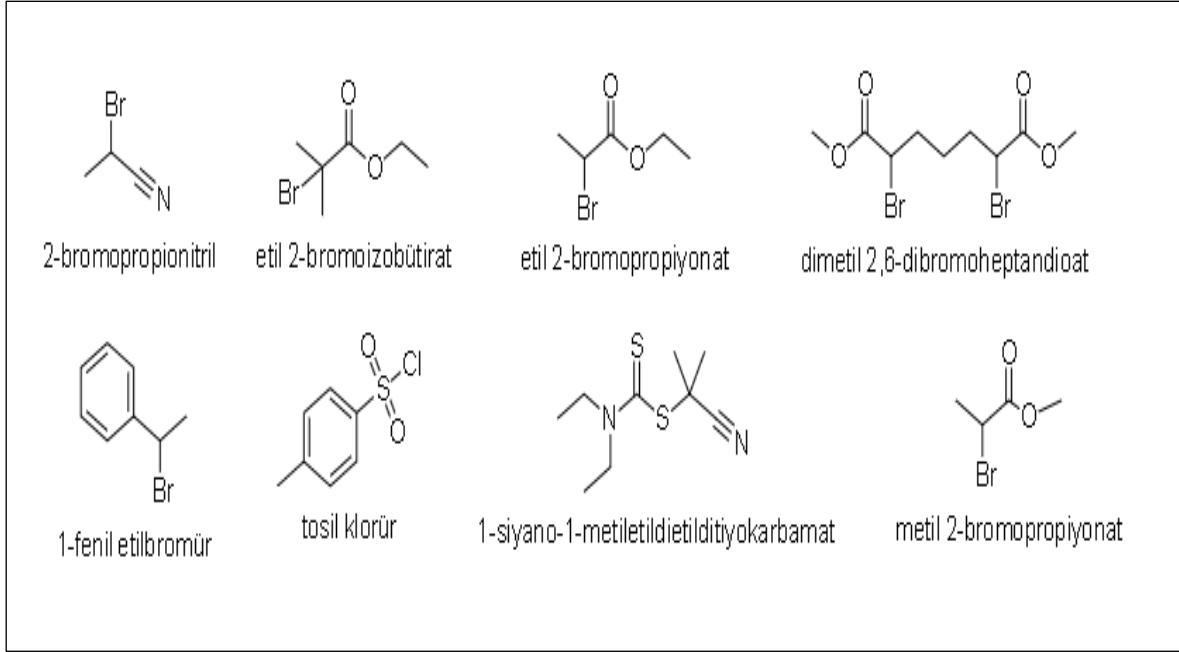
Bu denklem bize; polimerizasyon hızının Cu^I'in Cu^{II}'ye oranı ile kontrol edildiğini ve reaksiyon ortamında var olan katalizörün miktarının net olmadığını gösterir. Bazı yan reaksiyonlar (katalizörün indirgenmesi, transfer reaksiyonları vb.) ve bazı fiziksel parametreler (viskozite, homojen olmama) kontrollü radikal polimerizasyonun kinetiğinde önemli bir etkiye sahip olabilir.

2.2.2. ATRP' deki başlatıcılar (R-X)

ATRP' de başlatıcıların görevi başlatılmış zincirlerin sayısını belirlemektir. Başlatıcılar metal katalizör ile C-X (halojen) gibi zayıf bağların homolitik parçalanmasıyla oluşur. Başlatıcının alkil grubu büyüyen zincir yapısına benzer olmalıdır.

ATRP' de başlama büyüme adımından hızlı olmalıdır. Bu sayede dar molekül ağırlığı dağılımı gerçekleşir. Başlatıcılardaki halojen bağ kuvveti sıralaması halojenlerin elektronegatiflikleri ile ilişkilidir. Halojenlerin elektronegatiflik sıralaması; Cl>Br>I şeklindedir. Bu nedenle alkil halojenürdeki bağ sıralaması da R-Cl>R-Br> R-I şeklindedir. Alkil iyodür bu durumda en etkili başlatıcı olarak kullanılabilir ancak alkil iyodürler ışığa duyarlı olduğu için kullanımında özel tedbirler alınmalıdır. Genel olarak ATRP başlatıcılarında kullanılan halojenler Cl ve Br' dur (Solmaz, 2016).

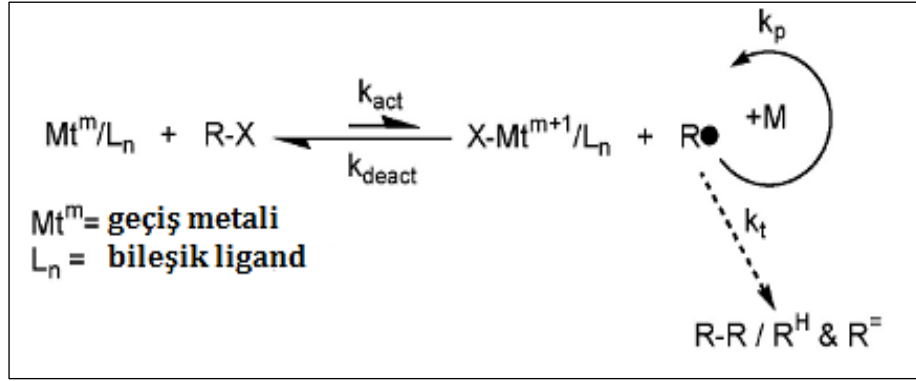
ATRP' de çeşitli makrobaşılatıcılar ve multifonksiyonel başlatıcılar kullanılmaktadır. ATRP' de başlatıcının uygun seçimi için; α -haloesterlerin kullanımı için önemlidir. Şekil 2.8' de ATRP' de kullanılan bazı başlatıcılara örnekler verilmiştir.



Şekil 2.8. ATRP' de kullanılan bazı başlatıcılar

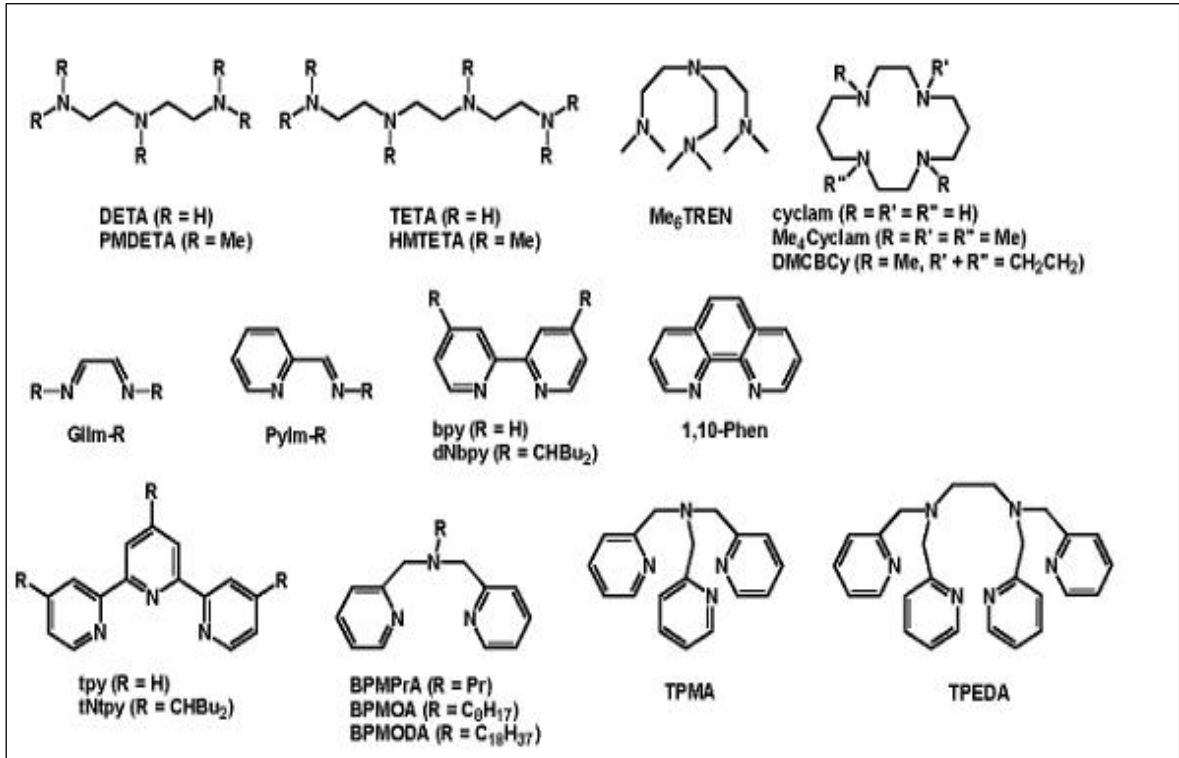
2.2.3. ATRP' de katalizör kompleksinin yapısı ve ligand seçimi

Bir katalizör kompleksinde ligandın öncelikli rolü tekrar eden halojen transfer reaksiyonu için metal merkezin redoks potansiyeli ayarlamak ve polimerizasyon ortamında geçiş metali tuzlarını çözündürmektir. Ligandın elektron verme yeteneği halojen transferi ve ayrılmasında metal merkezin reaktifliğini ve geçiş metali bileşiğinin redoks potansiyelini çokça etkileyebilir. Katalizörün yapısı ATRP' nin kinetiğini etkiler. ATRP dengesini temsil eden Şekil 2.9' da Mt ; Mt^m ve Mt^{m+1} olarak iki farklı yükseltgenme derecesine sahip olan geçiş metalidir.



Şekil 2.9. ATRP' nin denge mekanizması (Pintauer ve Matyjaszewski, 2005)

Ligand seçimi belirli bir polimerizasyon reaksiyonunda katalizörün verimliliğini oldukça etkiler. Bakır temelli katalizörler için çok sık kullanılan ligandlar Şekil 2.10' da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Bakır temelli katalizörler için çok sık kullanılan ligandlar (Nanda ve Matyjaszewski, 2003)

2.2.4. ATRP' de kullanılan monomerler

ATRP' de çok geniş bir monomer yelpazesi vardır bu monomerlere; stiren, akrilat, metakrilat, akrilonitril, akrilamid, metakrilamid, metakrilik asit gibi monomerler örnek olarak verilebilir. Monomer ATRP' de büyüme reaksiyon basamağında görev alır. Büyüme reaksiyonunun denge sabiti polimerizasyonun hızını belirlediği için, eğer denge sabiti küçük olursa polimerizasyon da yavaş gerçekleşir. ATRP reaksiyonunda kullanılacak olan monomer seçilirken diğer reaktiflerin ve reaksiyon şartlarının da monomere uygun olarak belirlenmesi gerekir.

2.2.5. ATRP' de kullanılan katalizörler

Katalizör ATRP' nin önemli bileşenlerinden biridir. Katalizörün görevi; ligand ile kompleks oluşturarak tepkimeyi katalizlemektir. Bir katalizör kompleksinin metal merkezinde redoks reaksiyonu gerçekleşir ve bunun olay sonucunda aktif olmayan C-halojen bağı tersinir homolitik ayrılır. Metal merkezi halojenin ayrılmasını sağlayarak elektron transferi ile yükseltgenir ve bu sayede polimerin son grubu üzerinden bir radikal üretilir. Daha sonra yükseltgenen metal kompleksinden halojen tekrar büyüyen radikale transfer edilir. ATRP' de çeşitli geçiş metalleri kullanılmaktadır. Bunlar; Ti, Mo, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Co, Ni, Pd ve Cu' dır. Bunlardan Cu en yaygın kullanılan ve en çok tercih edilenidir (Matyjaszewski ve Xia, 2001).

2.2.6. ATRP'de reaksiyon süresi ve sıcaklığın etkisi

Genel olarak reaksiyon ortamının sıcaklığını arttırmak reaksiyonun radikalik çoğalma hız sabitini ve atom transfer denge sabitini arttırdığı için ATRP reaksiyonu hızlanır. Ayrıca, katalizörün çözünürlüğü yüksek sıcaklıklarda artacağından reaksiyon yine hızlanmış olacağından iyi bir polimerizasyon süreci sağlanır (Baş, 2011). Ancak istenmeyen yan reaksiyonlar ve zincir transferi de sıcaklık yükseldikçe hızlı gerçekleşeceğinden her ATRP sistemi için bir uygun sıcaklık belirlenmelidir (Üstün, 2003).

2.3. Suda Çözünebilir Polimerler

Suda çözünebilir polimerler, son yıllarda hem akademik anlamda hem de endüstriyel anlamda artan bir ilgi görmüştür. Bu tip polimerler hem nükleik asitler, polisakkaritler, selülozikler ve nişastalar gibi doğal hem de poli (vinil alkol), poli (akrilik asit) vb. sentetik molekülleri içerirler.

Sentetik suda-çözünebilir polimerler endüstride geniş bir uygulama alanına sahiptir. Örneğin; şampuanlarda süspanse ajanı olarak, saç için parlaklık verici ve düzleştirici etkiye sahip ürünlerde ve jellerde kullanılırlar (Kaya, 2005).

2.3.1. Suda çözünebilir polimerlerin sulu çözeltileri

Su molekülleri birbirine kuvvetli hidrojen bağlarıyla bağlıdır. Suda çözünen polimerler kuru halde oldukça higroskopiktir (su tutucu). Bundan dolayı suda çözünen bir polimerin içerdiği suyu belirlemek zordur. Suyu belirlemek için kullanılan en basit yöntem ise polimerin vakum altında ısıtılması ve kütle kaybının belirlenmesi şeklindedir. Sıcaklık amorf polimerin camsılaşma sıcaklığının üstünde bir sıcaklık olarak seçilir, kristal yapıdaki bir polimer içinse erime noktasının üstü seçilir ya da metanol gibi bir organik çözücüyle dekantasyona uğratılır ve bu çözücünün uzaklaştırılması daha kolay olacağından sudan daha kolayca arındırılmış kuru polimer elde edilebilir (Çelikkan, 2003).

2.3.2. Suda çözünen polimerlerin çözünme ve çökme durumları

Suda çözünen polimerlerin çoğu her ne kadar normal sıcaklıklarda suda çözünüyor olsalar da çözeltileri soğutulduğunda (PAA, PMAAm gibi) veya ısıtıldığında (PEO, PPO, PVME, PMAA gibi) veya bazı eriyikler eklendiğinde (tuzlar, organik sıvılar vs.) ya da bu işlemlerden ikisi beraber yapıldığında çözünmüş halde bulunan polimer çöker. Dahası, bazı sentetik polimerler oda sıcaklıklarında suda çözünmez ancak daha düşük sıcaklıklarda çözünürler (PVAC-PVAL gibi); veya deterjanlar gibi iyonik amfifiller eklendiğinde çözünürler.

Öncelikle polimerlerin çözünürlüğü hakkında düşünülmesi gereken konu küçük molekül katkılarıyla çözünürlüğün sağlandığı ya da sağlanmadığı konusudur ki burada yardımcı katkıların derişimi ve ortamın sıcaklığı önemlidir. Bir polimer çözeltisinde polimer derişimi düşük olduğunda koloidal çözeltiler meydana gelir ve buna bulutlanma noktası adı verilir. Sıcaklığa bağlı olarak bu değer 'tp' veya 'Tp' ile ifade edilir. Polimerin özelliklerine bağlı olarak polimer soğutulduğunda bulutlanmaya başladığında '-tp' , ısıtıldığında bulutlanmaya başladığında ise '+tp' sembolleri kullanılır. Bu iki karşıt durum normal ve ters olarak ifade edilir.

İyonik olmayan polimerlerin sulu çözeltilerinde polimer-çözücü etkileşimi için van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve hidrofobik etkiler söz konusudur. İyonik polimerlerin (polielektrolitler) ise suda iyon-iyon, iyon-dipol ve iyon-indüklenmiş dipol kuvvetleri sayesinde çözüldüğü düşünülür.

Polimer için çözünme olayı termodinamik ise sıcaklık artışıyla beraber çözünürlüğü azalır. Böyle bir sistem için bulutlanma noktası -tp (ya da $-\theta$) ifade edilir. Tersine, endotermik ise +tp (+ θ) ile ifade edilir (Çelikkan, 2003).

2.3.3. Suda çözünen polimerlerin sınıflandırılması

Genel olarak suda-çözünebilir polimerlerin sınıflandırılmasında çözünürlük, polimerlerin hidrofil gruplarının türü, polimerik kaynağı (doğal, sentetik, yarı sentetik vb.) gibi kıstaslar kullanılır (Kaya, 2005).

Çoğu suda-çözünebilir polimerin çözelti sıcaklığı arttığı zaman sulu çözelti içinde çöker. Bu ters sıcaklık çözünürlüğü, ısıtıldığında yüklü grupların dehidrasyonundan kaynaklanır. Çökmenin meydana geldiği bu sıcaklık bulut noktası olarak bilinir. Suda çözünebilir polimerler hidrofilik grupların yapısına bağlı olarak 4 kategoriye ayrılabilir. Bunlar; iyonik olmayan, anyonik, katyonik ve amfoteriktir (Bütün, 1999).

Yapısında, ana zincirinde ve fonksiyonel gruplarında, artı veya eksi yük içermeyen ve suda çözünebilir polimerler 'iyonik olmayan polimer' dir. Poli(vinil alkol), poli(etilen oksit), poli(propilen oksit), poli(N-vinil pirrolidon) bunlara örnek olarak verilebilir (Çelikkan, 2003).

Poliakrilik asit ve polimetakrilik asit suda çözünebilir anyonik polimerlere örnek olarak verilebilir. Sıcaklık arttıkça bu polimerler suda daha az çözünür hale gelirler. Aynı zamanda bu polimerlerin çözünürlüğü tuz konsantrasyonu ve çözelti pH'ına da bağlı olarak değişebilmektedir (Bütün, 1999).

Katyonik suda çözünebilir polimerlere poli(N-izopropilakrilamid), poli(vinilamin), poli(4-vinilpridin) vb. örnek olarak verilebilir. Poli(vinil pridinler) nötr pH' da çözünmeyen, asidik ortamda ise suda çözünebilir zayıf polielektrolitlerdir. Poli(N-izopropilakrilamid) sulu çözeltilerde yaklaşık 32°C'de bulutlanma noktası gösterir. Poli (vinil amin) ise non iyonize ortamda bile çözülebilir bir formdadır (Kaya, 2005).

2.3.3.1. Sıcaklığa duyarlı suda çözünebilir polimerler

Sıcaklığa duyarlı suda çözünebilir polimerlere biyoilaçlar, biyosensörler gibi alanlardaki çeşitli uygulamalarından dolayı son yıllarda giderek artan bir ilgi vardır. Bu polimerlerin çoğu sulu çözeltilerdeki çözünebilirliğine bağlı olarak yani daha düşük kritik bir çözelti sıcaklığına, LCST (Lower Critical Solution Temperature), karşı ters bir sıcaklık bağımlılığı sergiler. LCST değerinin altında bu polimerler su ve hidrofilik (suda çözünebilir) grupları arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri sayesinde çözünebilirler. Yüksek sıcaklıklarda (LCST' nin üzerinde), hidrojen bağları zayıftır ve bitişik gruplar arasındaki hidrofobik (suda çözünemeyen) etkileşimler baskındır, son makroskopik faz ayrımları ve polimer zinciri agregasyonu faz ayrımlarını yönlendirir.

Yapılan çalışmalar arasındaki sistemlerde, akrilamid temelli monomerlerden elde edilen suda çözünebilir polimerlerin sıcaklığa duyarlı faz geçişleri yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Bunlar N-monosubstitüe akrilamid ve N,N-disubstitüe akrilamid polimerleri olarak iki başlık altında toplanabilir. LCST poli(monosübstitüe akrilamid) polimerleri genel olarak monomer yapısına bağlıdır. Poli(N-t-bütüla akrilamid) ve poli(N-n-bütüla akrilamid) suda çözünmezken poliakrilamid ve poli(N-metakrilamid) suda çözünebilir ve LCST faz davranışı göstermezler. Bir diğer yandan bu polimerlerin termal faz geçişi ayrıca moleküler ağırlığa, derişime, uç gruplara ve küçük molekül bileşenleri varlığına dayanır (Xu vd., 2008).

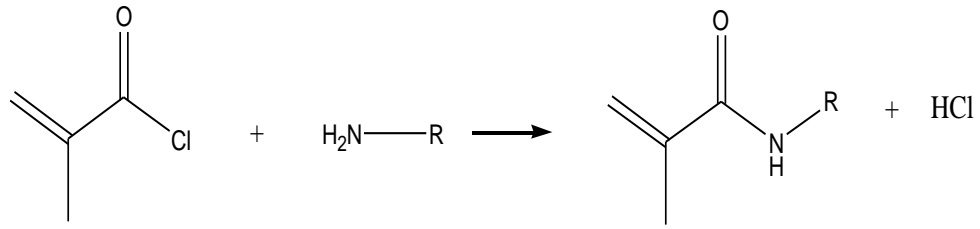
3. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında altı farklı amin kullanılarak metakrilat türü altı farklı monomer sentezlenmiştir. Ancak bu monomerlerden sadece üç tanesi ATRP yöntemi ile polimerleşmiş bu nedenle çalışmanın karakterizasyon kısmında sadece bu monomerler ve polimerler kullanılmıştır.

3.1. Monomer Sentezi

Monomeri elde etmek için seçilen aminler, henüz literatüre geçmemiş veya az sayıda çalışması bulunan monomer türlerinin elde edilebileceği aminlerdir. Monomer sentezinde kullanılan kimyasallara ait özellikler Çizelge 3.1' de, kullanılan aminler ve elde edilen monomerlere ait bilgiler ise Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Monomer sentezi için uygulanan yöntem şu şekildedir; ilk olarak uygun çözücü içerisinde bir miktar trietilamin çözülür. Bu çözelti 0°C' a buz banyosu aracılığı ile soğutulur. Seçilen amin ve çok az bir miktarda p-benzokinon bu çözeltiye eklenir. Elde edilen çözeltiye manyetik karıştırma varlığında metakriloil klorür bir damlatma hunisi aracılığı ile yaklaşık 15 dakikalık süre içerisinde 0°C' da eklenir. Ortam 0°C' da iki saat süre ile manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Elde edilen monomerin izolasyonu amacıyla çözücü fazı soğuk su ile yıkanır. Organik faz M_gSO_4 ile kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcıda vakum altında çözücü uzaklaştırılır. Kalan ürün izole edilir (Albayrak, 2012). Bu prensip temelinde seçilen aminler ile metakriloilklorür' ün nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu N-metakrilamid türü monomerler sentezlenmiştir. Monomerlerin sentez reaksiyonun gösterimi Şekil 3.1' de verilmiştir. Elde edilen monomerlerin H-NMR ve FT-IR spektrumları alınmıştır. Monomerlerin FT-IR karakteristikleri Bölüm 4.1' de H-NMR spektrumları ise Bölüm 4.2' de verilmiştir.

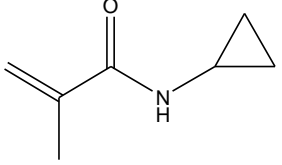
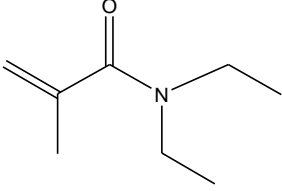
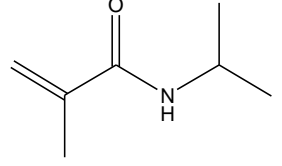
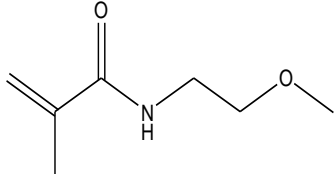
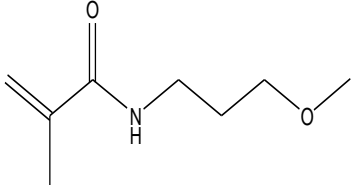
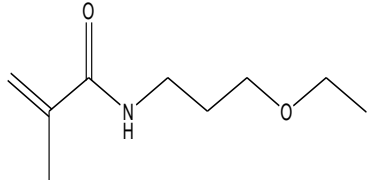


Şekil 3.1. Aminler ile metakriloilklorür arasındaki nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu

Çizelge 3.1. Monomer sentezinde kullanılan kimyasallara ait özellikler

Madde	Formül	Molekül ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (g/mL)	Safılık (%)	Marka
Siklopropilamin	C ₃ H ₅ NH ₂	57,09	0,824	98	Aldrich
Dietilamin	C ₄ H ₁₁ N	141,18	0,707	99,5	Aldrich
N-izopropilamin	C ₃ H ₉ N	59,11	0,722	99	Aldrich
2-Metoksietilamin	C ₃ H ₉ NO	143,15	0,864	99	Aldrich
3-metoksipropilamin	C ₄ H ₁₁ NO	157,18	0,874	99	Aldrich
etoksipropilamin	C ₅ H ₁₃ NO	171,20	0,860	99	Aldrich
Trietilamin	C ₆ H ₁₅ N	101,19	0,726	99,5	Aldrich
Metakriloil klorür	C ₄ H ₅ ClO	104,54	1,08	97	Fluka
Magzenyum sülfat	MgSO ₄	120,37	2,260	97	Aldrich
p-benzokinon	C ₆ H ₄ O ₂	108,095	1,32	98	Aldrich

Çizelge 3.2. Kullanılan aminler ve elde edilen monomerler

Kullanılan amin	Elde edilen monomer	Monomerlerin formülü
Siklopropilamin	N-Siklopropilmetakrilamid (CPMAm)	
Dietilamin	Dietilmetakrilamid (DEMAm)	
İzopropilamin	N-izopropilmetakrilamid (NIPMAm)	
2-metoksietilamin	2-metoksietilmetakrilamid (2- MEMAm)	
3-metoksipropilamin	3-metoksipropilmetakrilamid (3-MPMAm)	
Etoksipropilamin	Etoksipropilmetakrilamid (EPMAm)	

3.2. Polimer Sentezi

Sentezlenen monomerlerin bu aşamada ATRP yöntemiyle polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Tüm polimerizasyon işlemlerinde standart olarak 10.000 g/mol molekül ağırlığında polimer eldesi hedeflenmiş olup bu amaç için kullanılan reçete Çizelge 3.3' de verilmiştir.

Çizelge 3.3. 10000 g/mol molekül ağırlığında polimer elde etmek için örnek bir reçete

Monomer, g	Çözücü, mL	Başlatıcı, mol	Katalizör, mol	Ligand, mol
Monomer	H ₂ O	EtBrIBu	CuBr	HMTETA
1,5	6	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$

Elde edilen polimerlerin sulu çözelti ortamında Alt Kritik Çözünme Sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature, LCST) ve tuz derişiminin Kritik Flokülasyon Sıcaklığı (Critical Flocculation Temperature, CFT) üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları belirlenmiştir.

Polimerizasyon deneylerinde çözücü olarak su, etanol, metanol ve DMF' nin sulu karışımları kullanılmış ve en uygun çözücünün su olduğu görülmüştür. Polimerizasyon deneylerinde ayrıca HMTETA ligant, CuBr katalizör, ETBrIBu ise başlatıcı olarak kullanılmıştır.

ATRP yöntemiyle Etoksipropilmetakrilamid, N-izopropilmetakrilamid ve N-siklopropilmetakrilamid monomerleri polimerleşmiş ve suda çözünebilir formda poli(etoksipropilmetakrilamid), poli(N-izopropilmetakrilamid) ve poli(siklopropilmetakrilamid) polimerleri sentezlenmiştir. Polimerizasyon işlemlerinde kullanılan ligand, katalizör ve başlatıcıya ait özellikler Çizelge 3.4' de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Kullanılan reaktantlar ve özellikleri

Reaktant Adı	Kapalı formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	Safılık	Marka
Etilen bis(2-bromoizobütirat)	$(\text{CH}_3)_2\text{CBrCOOC}_2\text{H}_5$	195,05	%98	Aldrich
Cu(I)Br	CuBr	143,45	%97	Aldrich
1,1,4,7,10,10-Hekzametiltietilenetetramin	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	230,39	%97	Aldrich

Polimer sentezi için öncelikle temiz ve kuru bir reaksiyon kabına monomer tartılır. Monomer eklendikten sonra reaksiyon kabına azot gazı verilerek oksijen gazının ortamdan uzaklaşması sağlanır. Bunun sebebi; CuBr katalizörünün oksijen varlığında yükseltgenmesini engellemektir. Daha sonra uygun miktarda katalizör eklenir. Polimerizasyon süreci başlayana kadar, azot gazı sisteme verilmeye devam edilir. Daha sonra uygun miktarda azot gazı ile purge edilmiş çözücü ortama eklenerek monomer + katalizör sisteminin çözünmesi sağlanır. Çözünme işlemini hızlandırmak için gerekirse ultrasonik banyo kullanılabilir.

Bu işlemde sonra azot atmosferinde gerekli miktarlarda ligand ve başlatıcı mikropipet yardımıyla sırasıyla eklenerek reaksiyon kabının ağzı sızdırmaz bir tıpa ile kapatılır. 24 saat süreyle polimerizasyon sürecinin devam etmesi için beklenir.

Oluşan polimeri izole edebilmek için polimerizasyon işlemi su dışında bir çözücü kullanılmış ise önce bu çözücü uzaklaştırılır. Daha sonra oluşan polimer suda çözülerek LCST değerinin üzerine çıkarılarak çöktürülür. Ardışık çözme-çöktürme işlemleri sonucunda katalizör, ligant, monomer kalıntısı vb. safsızlıklar uzaklaştırılır. Elde edilen polimer kurutularak, DCM’ da çözüldükten sonra dietileter’ de çöktürülerek ürün tüm safsızlıklardan arındırılır. Polimerizasyon verimi; aşağıdaki bağıntıdan yararlanılarak hesaplanır.

$$(\% \text{ w/w}) = (A/B) * 100 \quad (3.1)$$

Burada A; elde edilen polimer miktarı (g), B ise; kullanılan monomer (g) miktarıdır. Deneyde ve analizde kullanılan cihazlara ait özellikler Çizelge 3.5’ te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Deneyde ve analizde kullanılan cihazlara ait özellikler

Cihaz Adı	Marka	Model
Analitik Terazî	Precisa	XB-120A
Manyetik karıştırıcı	Heidolph	MR Hei-Std
UV Görünür Bölge Spektrofotometre	Thermo electron corp.	Helios Aquamate
GPC	SHIMADZU	LC-10AD
FT-IR	Pelkin Elmer	Spectrum 100 FT-IR
H-NMR	JEOL	ECZ500R (11.75 Tesla)

3.2.1. Polimerin molekül ağırlığının belirlenmesi

Tüm analizde en yüksek polimerizasyon verimime sahip numuneler kullanılmıştır. 4,6 mm x 150 mm boyutlarında, 5 µm çapında Poly (gliserol dimetakrilat) dolgu maddesi içeren kolonda, 0,5 mL/dak akış hızında ultra saf suda çözünmüş 0,05 M sodyum fosfat tamponunun mobil faz olarak kullanıldığı, RID (Refractive Index Dedector; Kırılma İndisi Dedektörü) dedektörlü SHIMADZU GPC cihazında polimerlerin molekül ağırlıkları belirlenmiştir.

Farklı molekül ağırlıklarına sahip suda çözünebilir poly (stirensülfonikası) tuzunun standartları kullanılarak bir çalışma doğrusu çizilmiştir. Hazırlanan bu çalışma doğrusundan yararlanılarak sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları belirlenmiştir.

3.2.2. Polimerlerin sıcaklığa duyarlılığının belirlenmesi

Polimerlerin sıcaklığa duyarlılıkları sulu ortamda belirlenmiştir. Polimerlerin ağırlıkça %0,1, % 0,5 ve %1' lik sulu çözeltileri hazırlanmış ve belirli sıcaklık aralarında absorbans değerleri ölçülmüştür. Ölçülen bu absorbans değerlerine karşı sıcaklık değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bu grafiklerden LCST değerleri belirlenmiştir.

3.2.3. Tuz derişimin LCST' ye etkisinin belirlenmesi

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 gözlenmektedir. 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 çözeltilisinin sıcaklık – absorbans ilişkisi "S" şeklinde bir eğri verirken, tuz içeren ortamda aynı ilişki "Çan Eğrisi" şeklinde bir eğri vermektedir.

Maksimum absorbans gözlenen sıcaklık değeri tuz varlığında “ Kritik Flokülasyon Sıcaklığı” (Critical Flocculation Temperature, CFT) olarak tanımlanmaktadır (Albayrak, 2012). CFT değerini belirlemek için 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 değışimi 500 nm dalga boyunda tayin edilmiştir. Elde edilen eğriler yukarıdaki yöntemle değerlendirilerek CFT değerleri bulunmuştur.

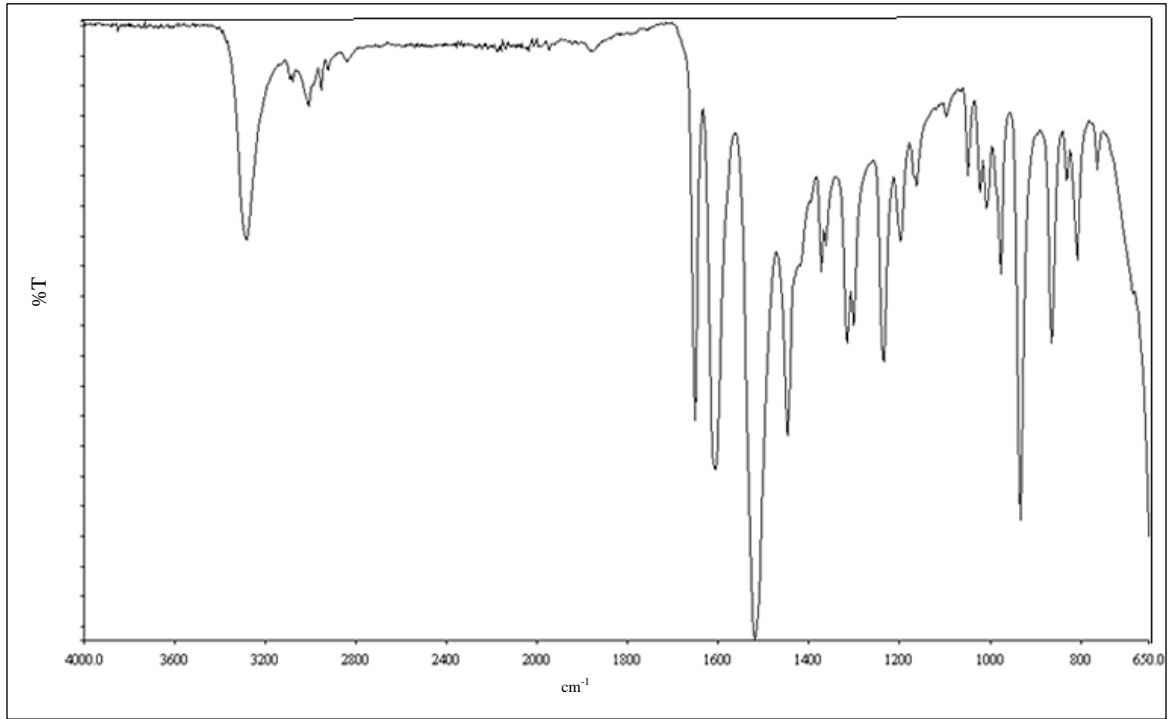
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Elde edilen monomerlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3' de, H-NMR spektrumları ise Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6' da verilmiştir.

4.1. Monomerlerin FT-IR Karakteristikleri

a) N-Siklopropilmetakrilamid (CPMAm)

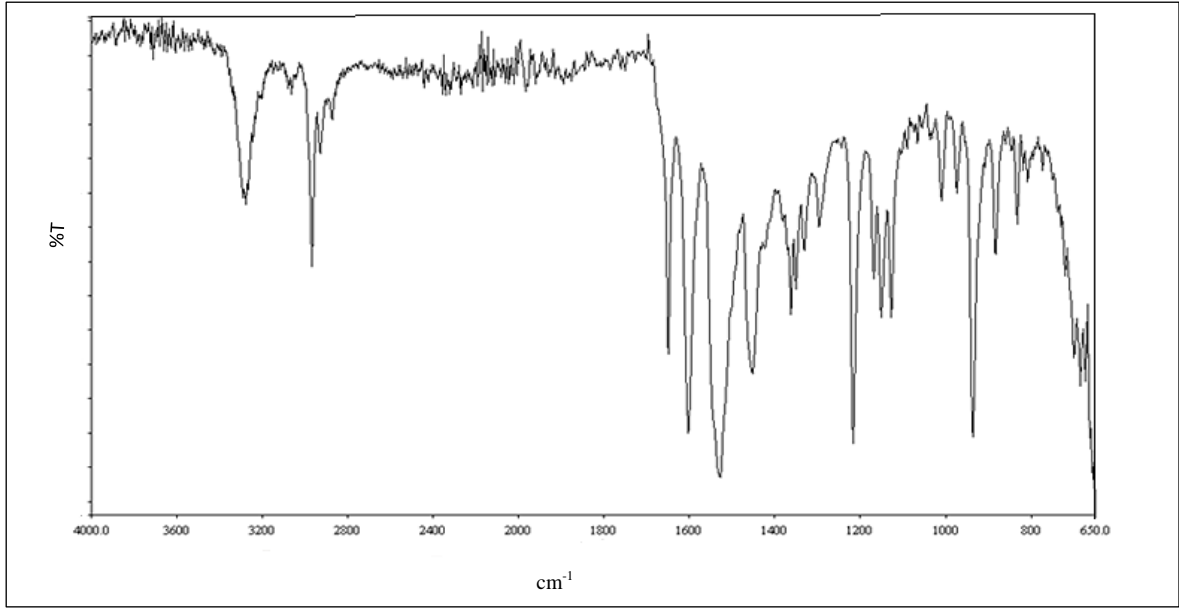
3300 (N-H, amid), 3097 (vinil-H), 1653 (C=O, amid I), 1610 (C=C), 1522 (amid II) cm^{-1}



Şekil 4.1. N-Siklopropilmetakrilamid monomerinin FTIR spektrumu

b) N-izopropilmetakrilamid (NIPMAm)

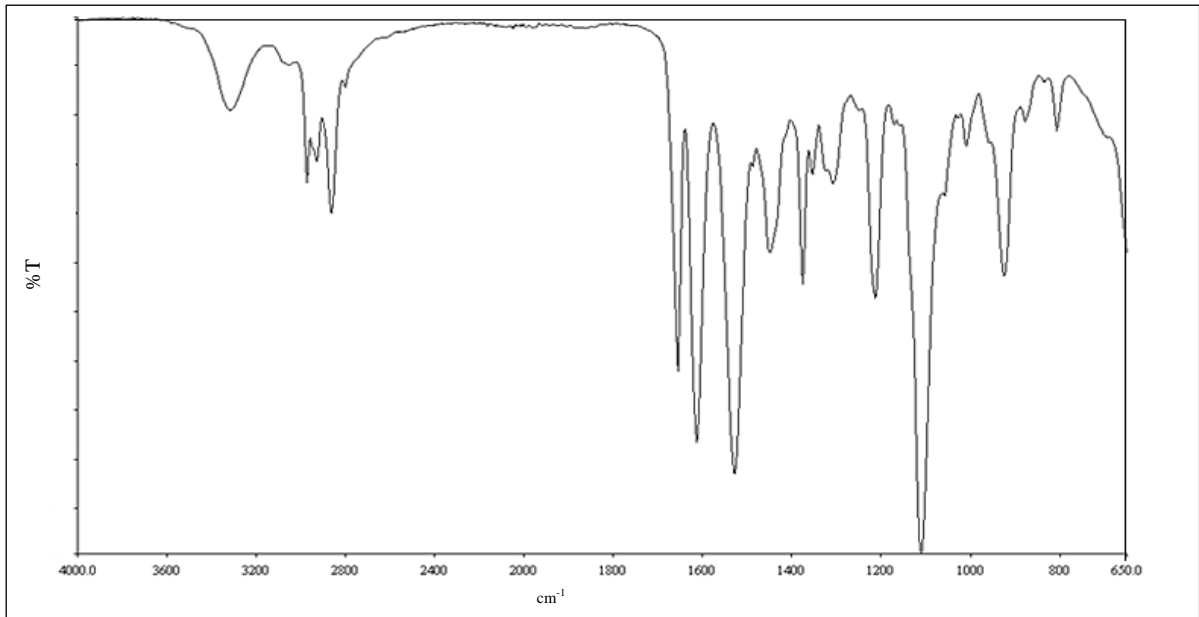
3295 (N-H, amid), 3095 (vinil-H), 1651 (C=O, amid I), 1605 (C=C), 1535 (amid II)



Şekil 4.2. N-izopropilmetakrilamid monomerinin FTIR spektrumu

c) Etoksipropilmetakrilamid (EPMAm)

3338 (N-H amid), 3098 (vinil-H), 2936 (alkil), 1656 (C=O, amid I), 1616 (C=C),
1533 (amid II) cm^{-1}

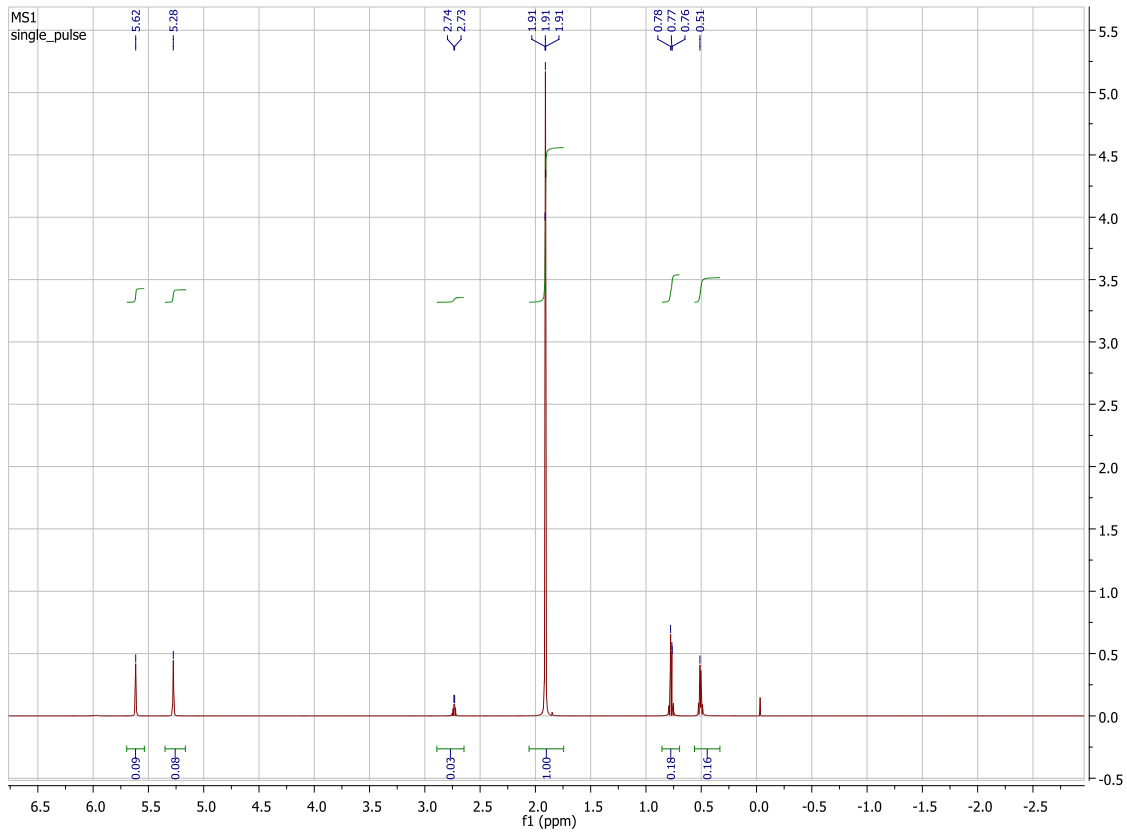


Şekil 4.3. Etoksipropilmetakrilamid monomerinin FTIR spektrumu

4.2. Monomerlerin H-NMR Karakteristikleri

a) N-siklopropilmetakrilamid (CPMAm)

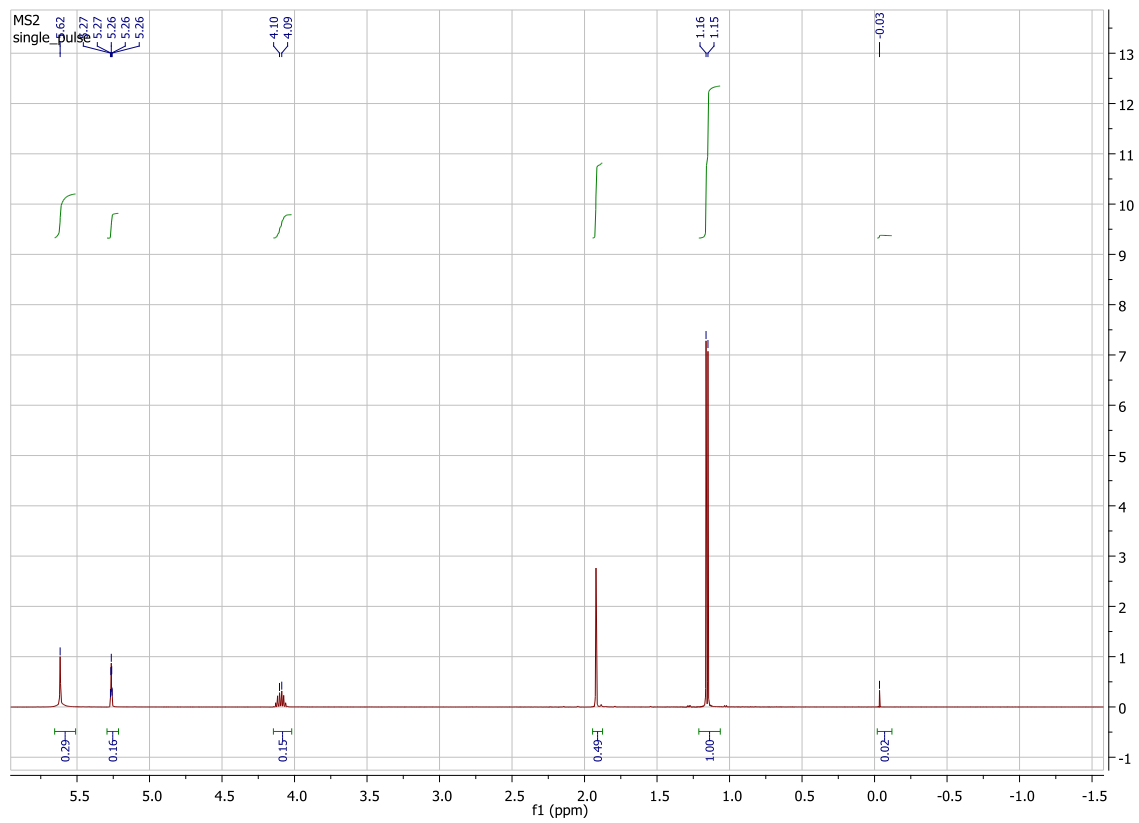
(CdCl₃, 500 MHz) : δ = 0,51 (s, 1H, CH₂), 0,67-0,87 (m, 1H, CH₂), 1,81-1,97 (m, 1H, CH₃), 2,73 (d, J=3,3, 1H, CH), 5,28 (s, 1H, vinyl-H), 5,62 (s, 1H, vinyl-H)



Şekil 4.4. N-siklopropilmetakrilamid monomerinin H-NMR spektrumu

b) N-izopropilmetakrilamid (NIPMAm)

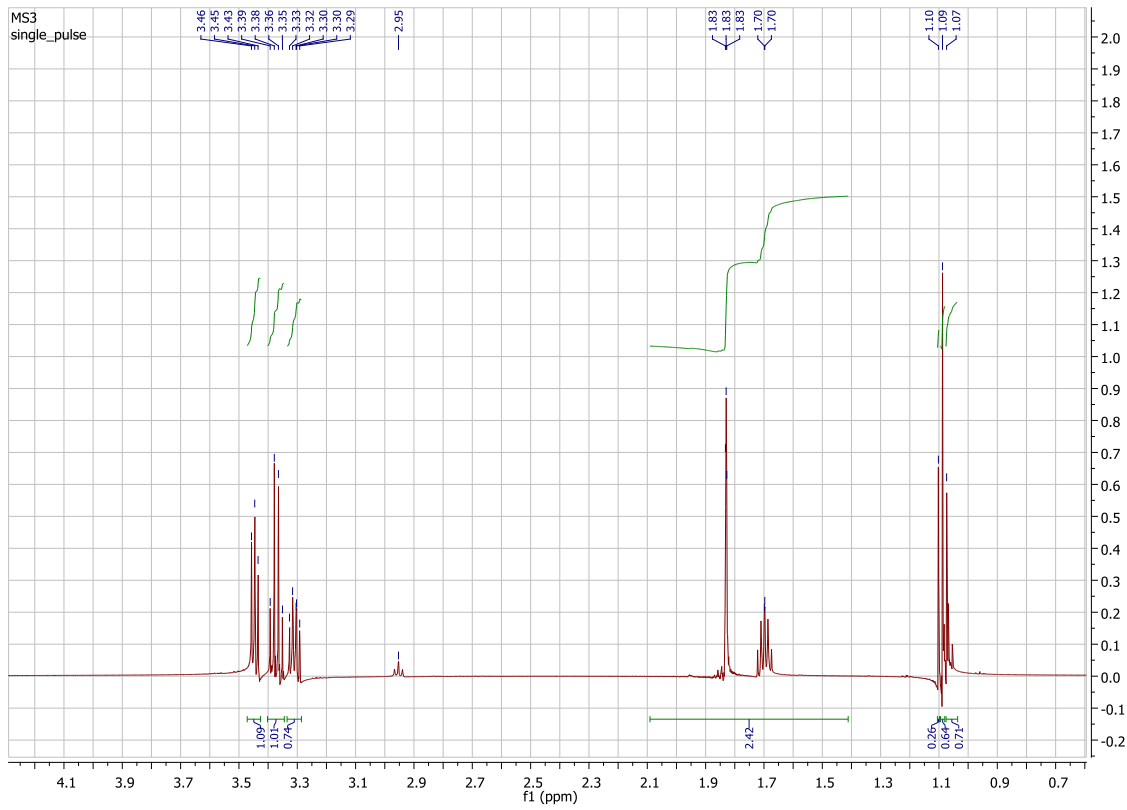
(CdCl₃, 500 MHz) : δ = 1,16 (d, J=6,6 Hz, 1H, CH₃), 1,84-1,96 (m, 1H, CH₃), 4,10 (d, J=7,8 Hz, 1H, CH), 5,26 (p, J=1,4 Hz, 1H, vinyl-H), 5,62 (s, 1H, vinyl-H)



Şekil 4.5. N-izopropilmetakrilamidin ^1H -NMR spektrumu

c) Etoksipropilmetakrilamid (EPMAM)

(CdCl_3 , 500 MHz, δ): $\delta = 6.82$ (s, 1H, NH), 5.61 (d, $J = 0.9$ Hz, 1H, vinyl-H), 5.18 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, vinyl-H), 3.50 – 3.22 (m, 1H, CH_2), 2.09 – 1.20 (m, 1H, CH_3), 1.09 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H, CH_2).



Şekil 4.6. Etoksipropilmetakrilamidin H-NMR spektrumu

4.3. Elde Edilen Polimerlerin Molekül Ağırlıkları

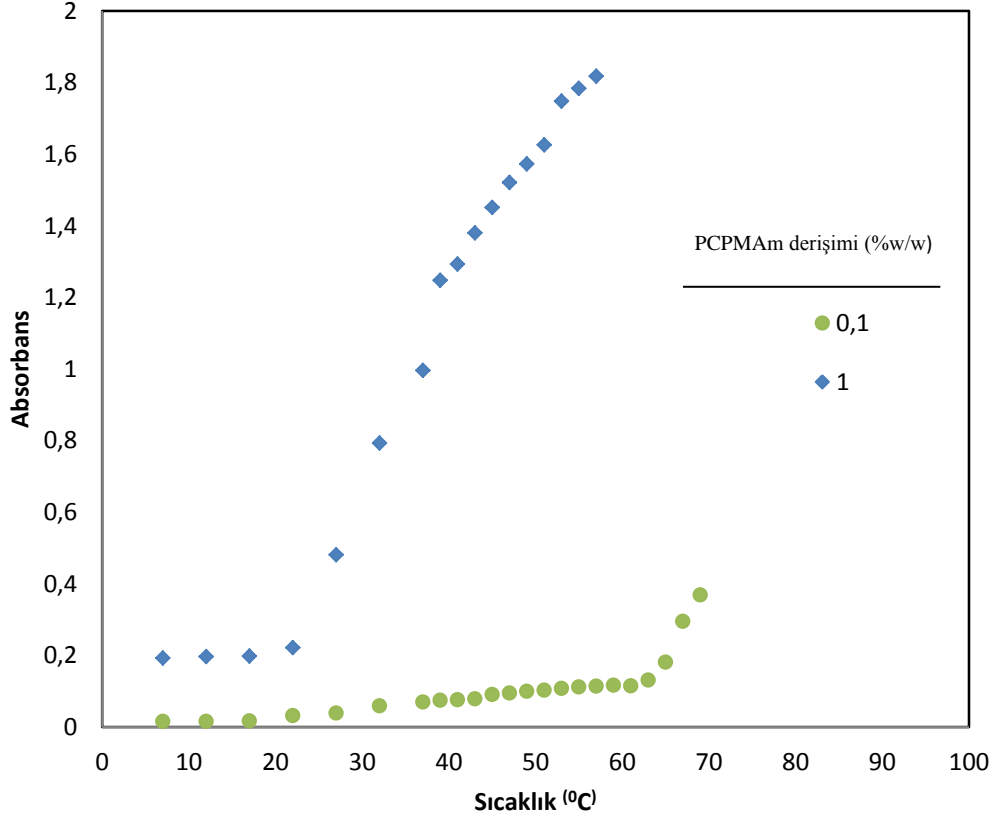
Deneylerde kullanılan tüm monomerlerin polimerizasyonunda 10.000 g/mol' lük hedef molekül ağırlığı belirlenmiştir. Elde edilen tüm polimerlerin molekül ağırlıkları ve polimerizasyon verimleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları ve polimerizasyon verimleri

Polimer	Polimerizasyon Verimi	Molekül ağırlığı (g/mol)
PCPMAm	80	7500
PNIPMAm	65	6500
PEPMAm	87	8700

4.4. Polimerlerin LCST ve CFT Değerlerinin Belirlenmesi

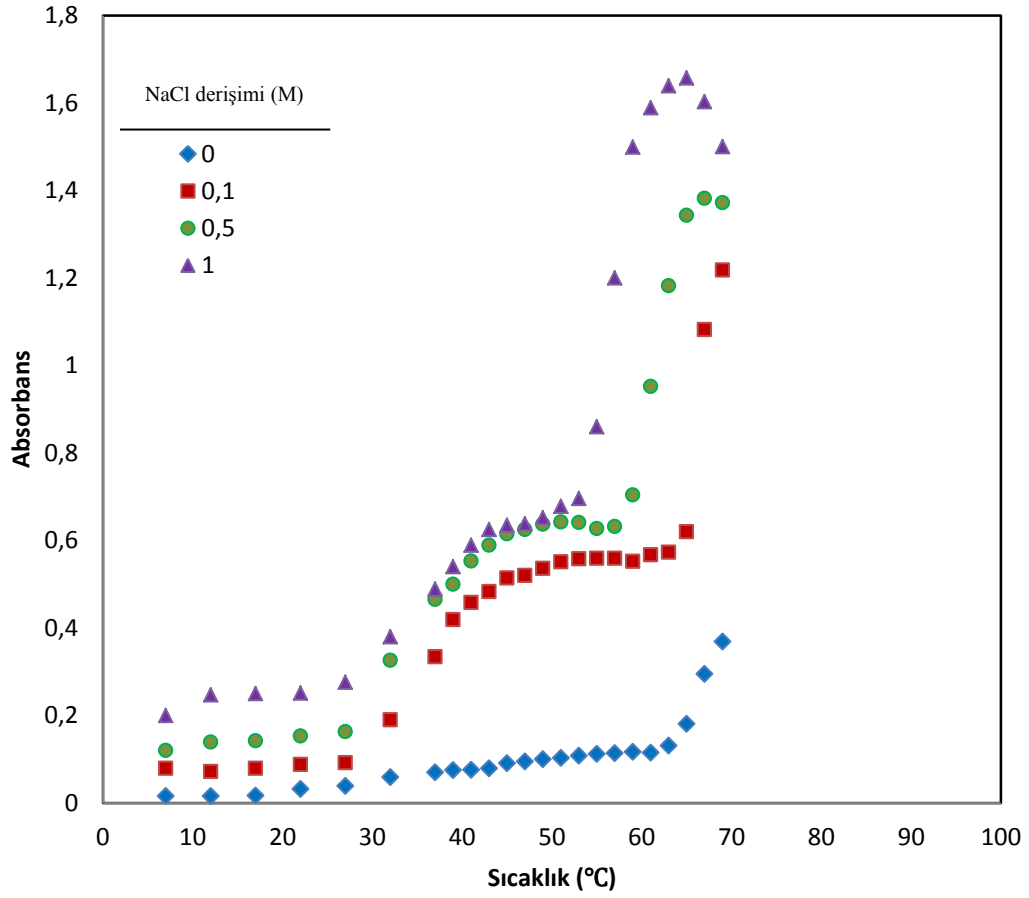
4.4.1. PCPMAM' ın LCST ve CFT değerleri



Şekil 4.7. PCPMAM' ın farklı derişimlerde hazırlanan sulu çözeltilerinin 500 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerlerinin sıcaklık ile değişimi

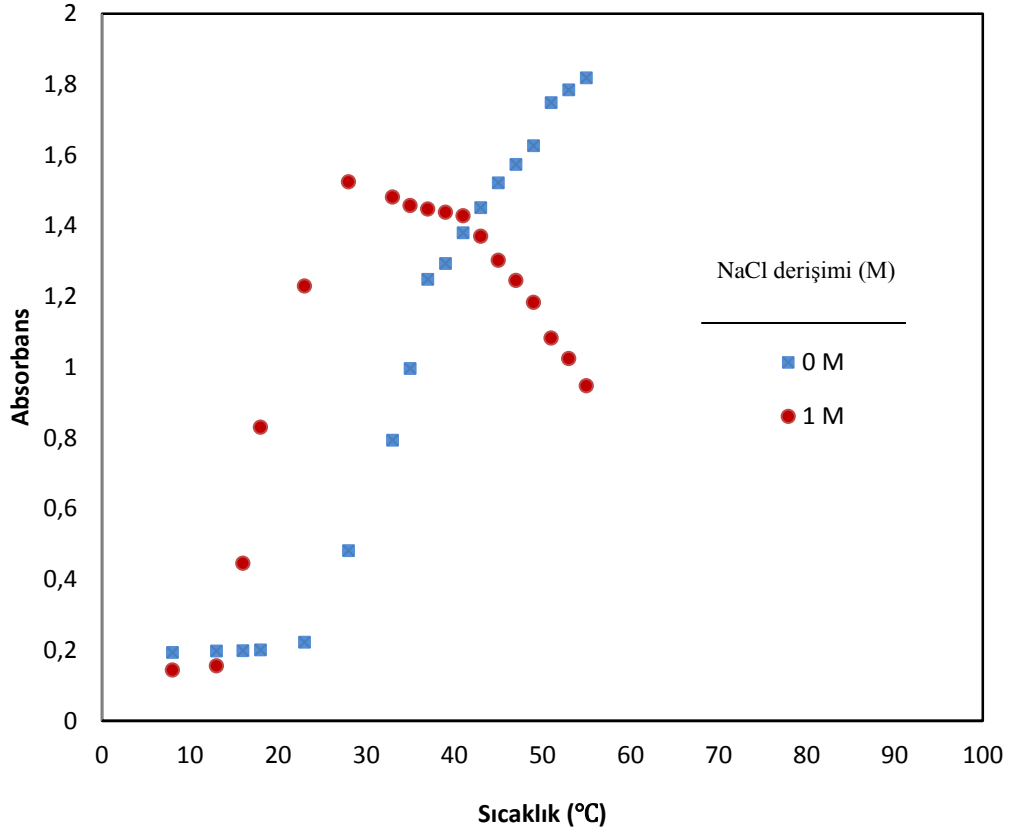
Şekil 4.7' ye bakıldığında PCPMAM için polimer derişiminin LCST değeri üzerinde belirgin bir şekilde etkili olduğu görölmektedir. Ağırlıkça %0,1 polimer derişiminde PCPMAM 60°C' den sonra sıcaklık duyarlılığı göstermiştir. PCPMAM' ın ağırlıkça %1 polimer derişiminde ise ~25-50°C aralığında sıcaklık duyarlılığı gösterdiği görölmektedir.

PCPMAM' ın CFT değerlerinin belirlenmesi için kullanılan ve absorbansın sıcaklıkla değişimi üzerine tuz derişiminin etkisini gösteren eğriler Şekil 4.8 ve 4.9' da verilmiştir.



Şekil 4.8. Ağırlıkça % 0,1'lik PCPMAM polimerininin sulu çözeltisinin 500 nm dalga boyundaki absorbans değerlerine sıcaklık ve NaCl derişiminin etkisi

Şekil 4.8' den, PCPMAM polimerinin düşük polimer derişiminde ve saf su ortamında 60°C' den daha yüksek değerlerde sıcaklık duyarlılığına sahip olduğu görülmektedir. Aynı şekilden ortamdaki iyonik şiddetin artması ile polimerin 30°C' den sonra sıcaklık duyarlılığı göstermeye başladığı ve bu duyarlılığın 50°C' den sonra daha da belirginleştiği görülmektedir.

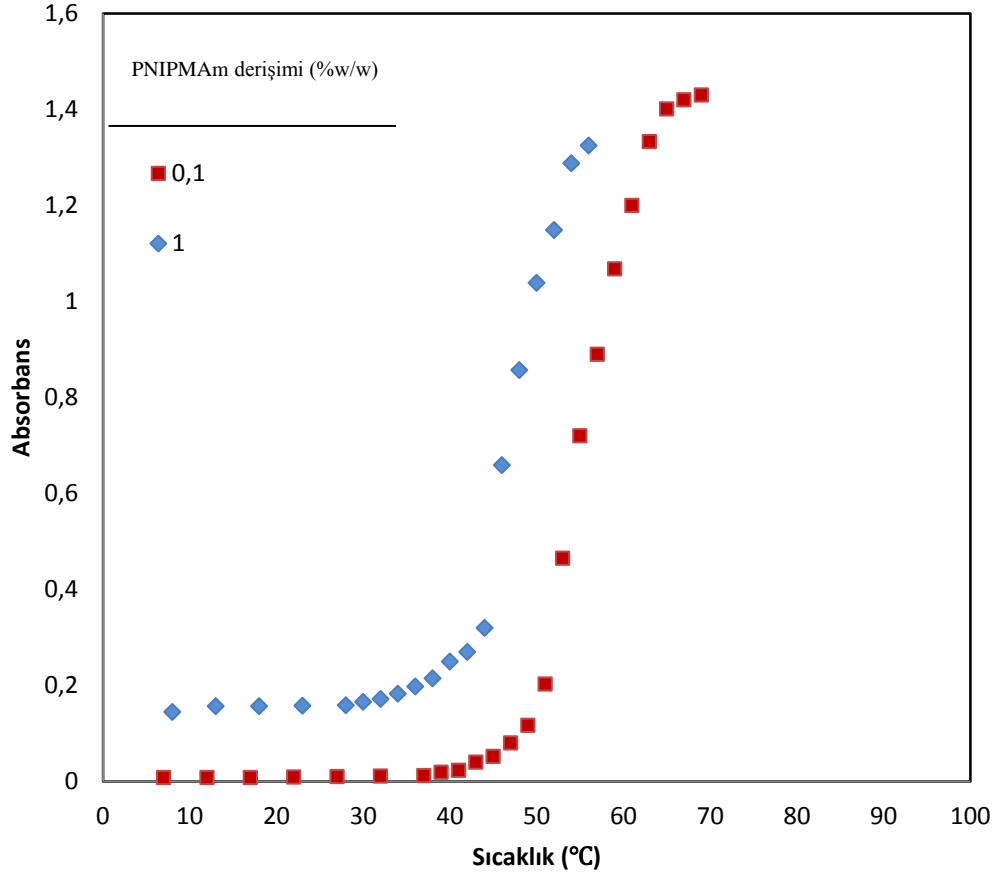


Şekil 4.9. Ağırlıkça %1’lik PCPMAM polimerinin sulu çözeltisinin 500 nm dalga boyundaki absorbans değerlerine sıcaklık ve NaCl derişiminin etkisi

Şekil 4.9’ a bakıldığında, saf su ortamında polimerin sıcaklıkla absorbans değerlerinin hemen hemen lineer bir şekilde arttığı görünmektedir. Bu davranış saf su ortamında 25°C civarında gözlenmektedir. Yüksek iyonik ortamda ise PCPMAM polimeri ~15°C’ den sonra belirgin bir sıcaklık duyarlılığı göstermiş ve ~30°C’ den sonra floküle olmaya başlamıştır.

Literatürde PCPMAM ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde; LCST değerinin 59,0°C (Itoh, 1989), 45-55°C (Topaloğlu Yazıcı vd., 2017) olduğu görülmektedir. PCPMAM polimerinin çözelti polimerizasyonu ile sentezlendiği çalışmada polimer derişimine bağlı olarak LCST değeri ~55- 85°C olarak belirtilmiştir (Albayrak, 2012).

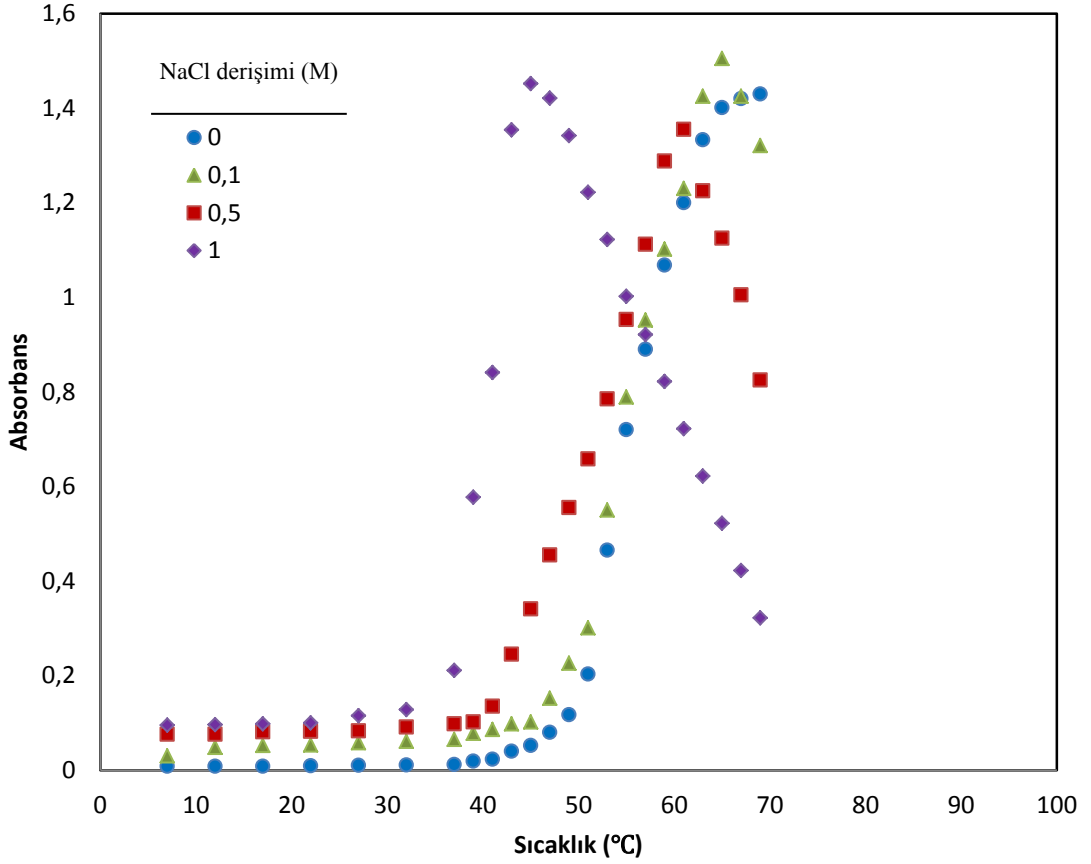
4.4.2. PNIPMAm' ın LCST ve CFT değerleri



Şekil 4.10. PNIPMAm' ın farklı derişimlerde hazırlanan sulu çözeltilerinin 500 nm dalga boyunda ölçülen absorbands değerlerinin sıcaklık ile değişimi

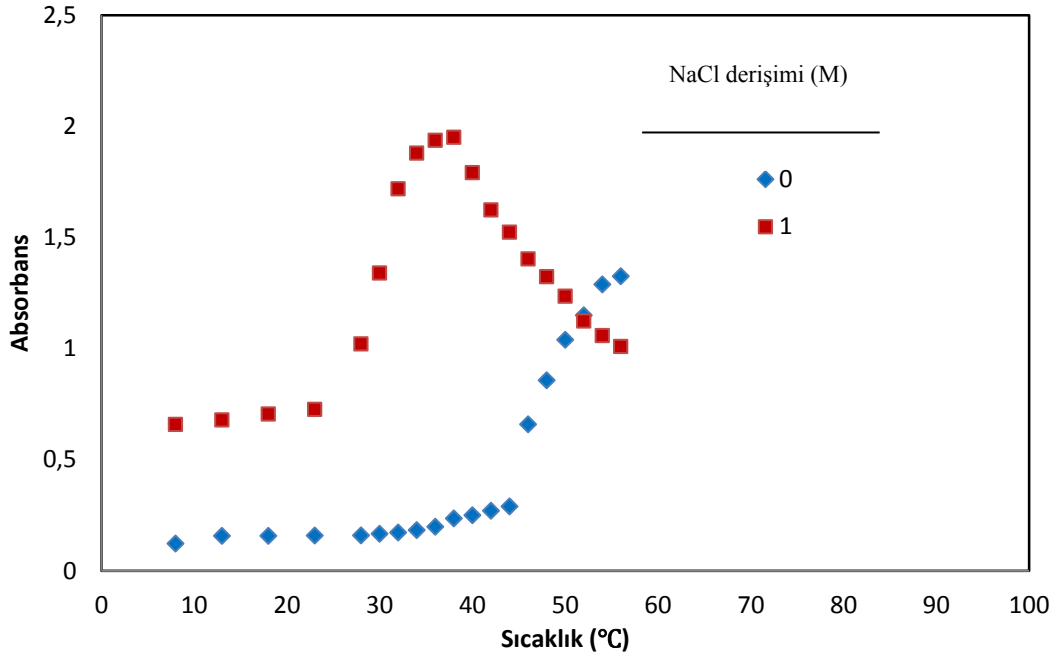
Şekil 4.10' a bakıldığında PNIPMAm için polimer derişiminin LCST değeri üzerinde, dolayısıyla da polimerin sıcaklık duyarlılığı üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Ancak bu PCPMAM polimerindeki kadar etkili değildir. Ağırlıkça % 0,1 PNIPMAm polimer derişiminde ~52-60°C aralığında sıcaklık duyarlılığına sahipken bu değer %1,0 polimer derişiminde ~45-50°C aralığına kaymaktadır.

PNIPMAm' ın CFT değerlerinin belirlenmesi için kullanılan ve absorbandsın sıcaklıkla değişimi üzerine tuz derişiminin etkisini gösteren eğriler Şekil 4.11 ve 4.12' de verilmiştir.



Şekil 4.11. Ağırlıkça %0,1'lik PNIPMAm polimerinin sulu çözeltisinin 500 nm dalga boyundaki absorbans değerlerine sıcaklık ve NaCl derişiminin etkisi

Şekil 4.11 ağırlıkça %0,1 PNIPMAm polimerinin farklı derişimlerdeki iyonik ortamlarda sıcaklık- absorbans ilişkileri göstermektedir. Şekilde; PNIPMAm' ın sıcaklık duyarlılığı artan iyonik kuvvetle belirgin bir şekilde artmaktadır. Bu artışın 1 M' lık NaCl ortamında çok daha net olduğu görülmektedir. Ayrıca tüm iyonik ortamlarda belirli bir sıcaklıktan sonra flokülasyonun başladığı görülmektedir. Ağırlıkça % 1,0 PNIPMAm polimeri için 1,0 M NaCl ortamındaki sulu çözeltisi için aynı şeyleri söylemek mümkündür (Şekil 4.12).

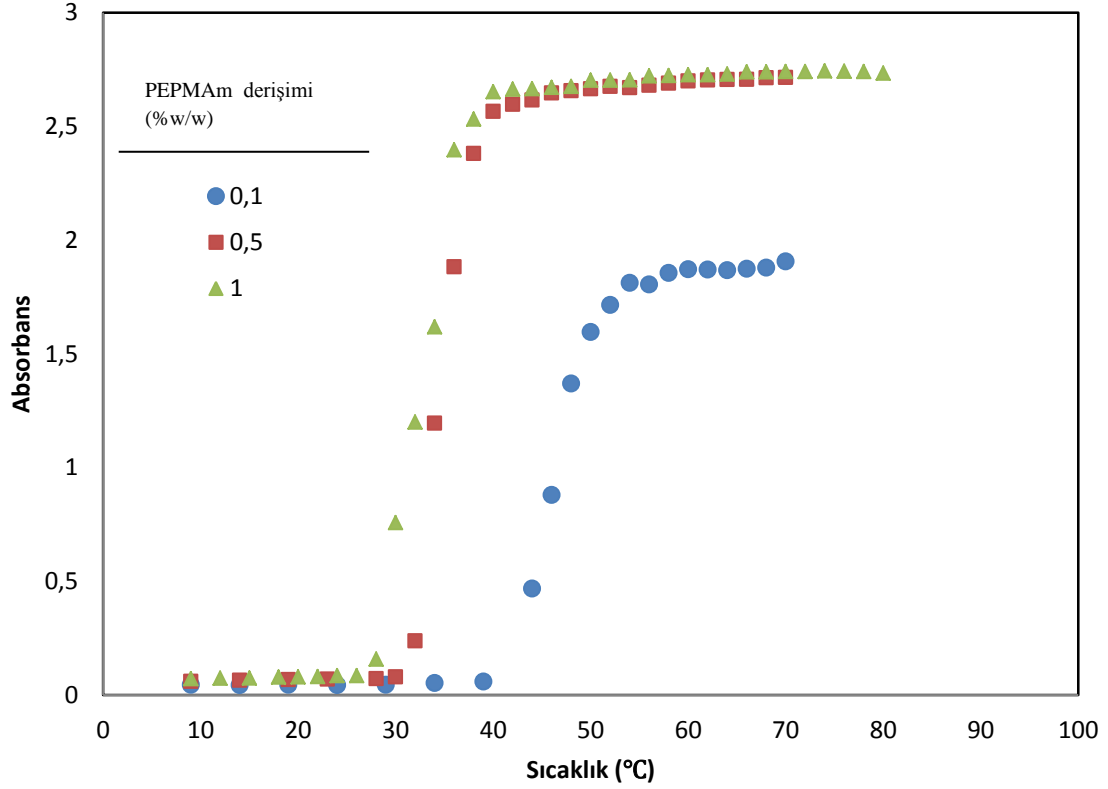


Şekil 4.12. Ağırlıkça % 1'lik PNIPMAm polimerinin 500 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin sıcaklık ve NaCl derişimi ile değişimi

PNIPMAm saf su ortamında 44°C' den sonra sıcaklığa duyarlılık davranışı göstermeye başlamıştır. İyonik şiddet arttıktan sonra ise sıcaklık duyarlılığı 23°C' den sonra artmaya başlamıştır. Yaklaşık 30°C' den sonra bu duyarlılık daha iyi gözlenirken, polimerin CFT değeri ise 38°C olmuştur.

PNIPMAm polimerinin LCST değeriyle ilgili literatürde yapılan çalışmalarda; LCST değeri 35-60°C aralığında (Rathfon ve Tew, 2008), ~44°C (Blackburn ve Lyon, 2008), 44°C (Itoh, 1989) ve yine ~44°C (Song vd., 2014) olarak belirtilmiştir. Bunlardan 44°C (Song vd., 2014) ve 35-60°C olarak belirtilen (Rahtfon ve Tew, 2008) çalışmalarındaki PNIPMAm ATRP yöntemiyle sentezlenmiştir. Ayrıca Rahtfon ve Tew' in yapmış olduğu çalışmada; PNIPMAm' ın LCST davranışının molekül ağırlığı ile daha az, polidispersite ile daha çok ilişkili olduğu belirtilmiştir. Şekil 4.12' de ağırlıkça %1' lik polimer derişiminde PNIPMAm saf su ortamındayken LCST değeri 44°C olmuştur.

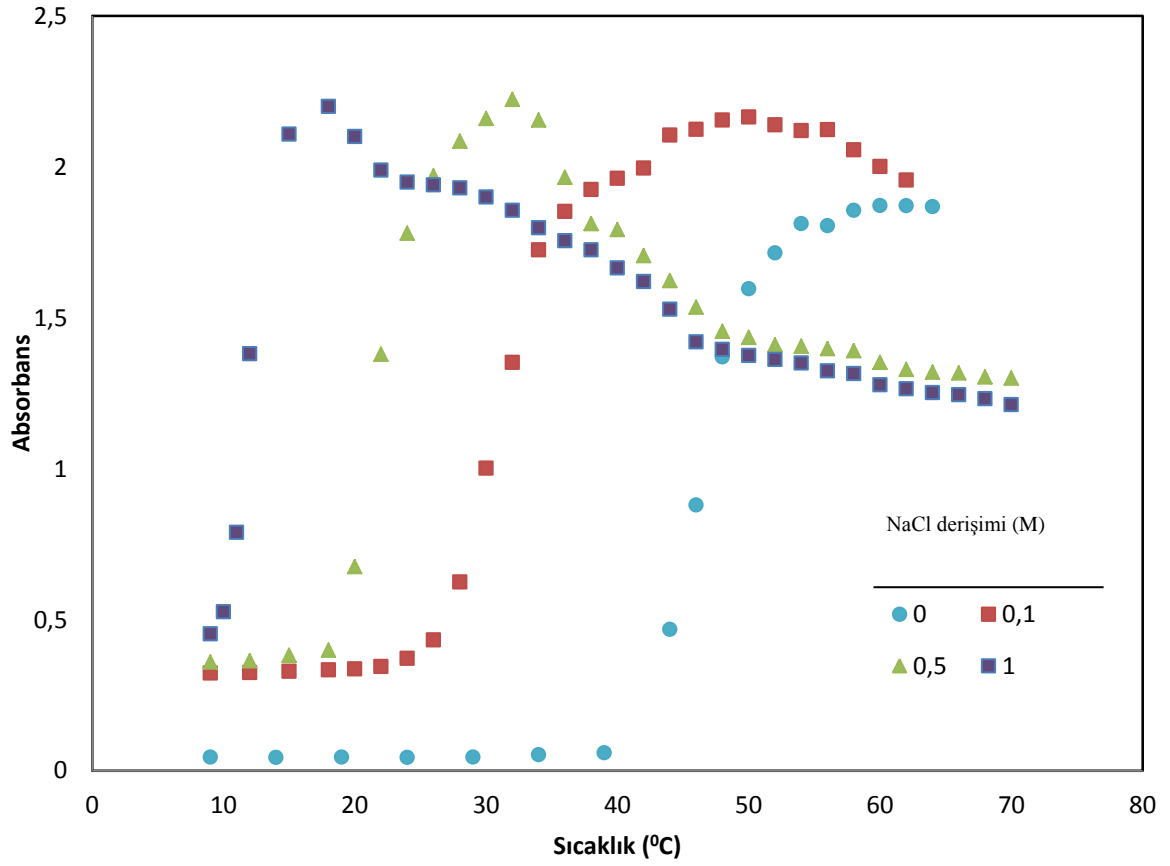
4.4.3. PEPMAm'ın LCST ve CFT değerleri



Şekil 4.13. PEPMAm'ın farklı derişimlerde hazırlanan sulu çözeltilerinin 500 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerlerinin sıcaklık ile değişimi

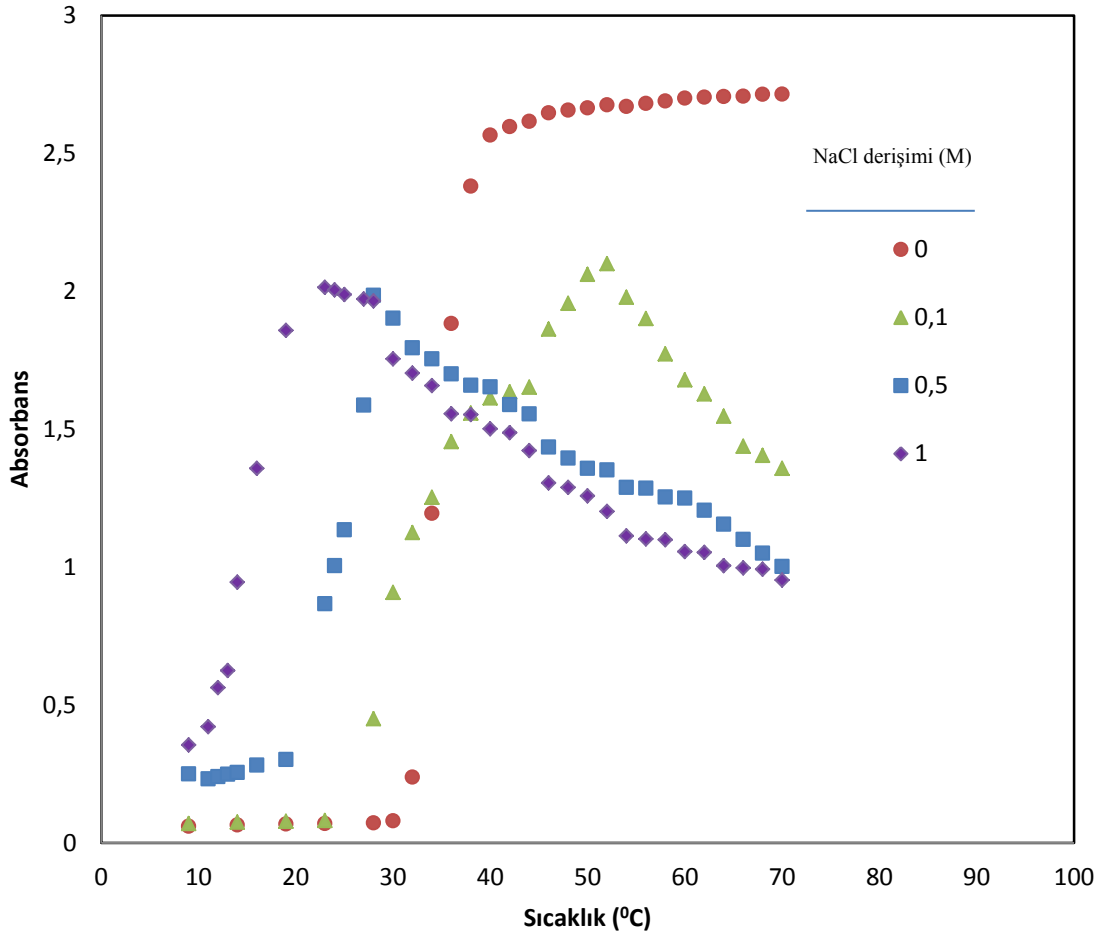
Şekil 4.13' e bakıldığında PEPMAm için polimer derişiminin LCST değeri üzerinde etkili olduğu görölmektedir. Ancak bu değişim PCPMAm polimerinde olduğu gibi belirgin değildir. % 0,1 polimer derişiminde PEPMAm ~ 40-50°C aralığında sıcaklık duyarlılığı gösterirken, ağırlıkça %0,5 ve %1,0 polimer derişimlerinde ise ~ 28-38°C arasında sıcaklık duyarlılığı göstermektedir. Bu sonuçlar PEPMAm polimerinin biyomedikal uygulamalar için önemli bir alternatif oluşturabileceğini düşündürmektedir.

PEPMAm'ın CFT değerlerinin belirlenmesi için kullanılan ve absorbansın sıcaklıkla değişimi üzerine tuz derişiminin etkisini gösteren eğriler Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16' da verilmiştir.



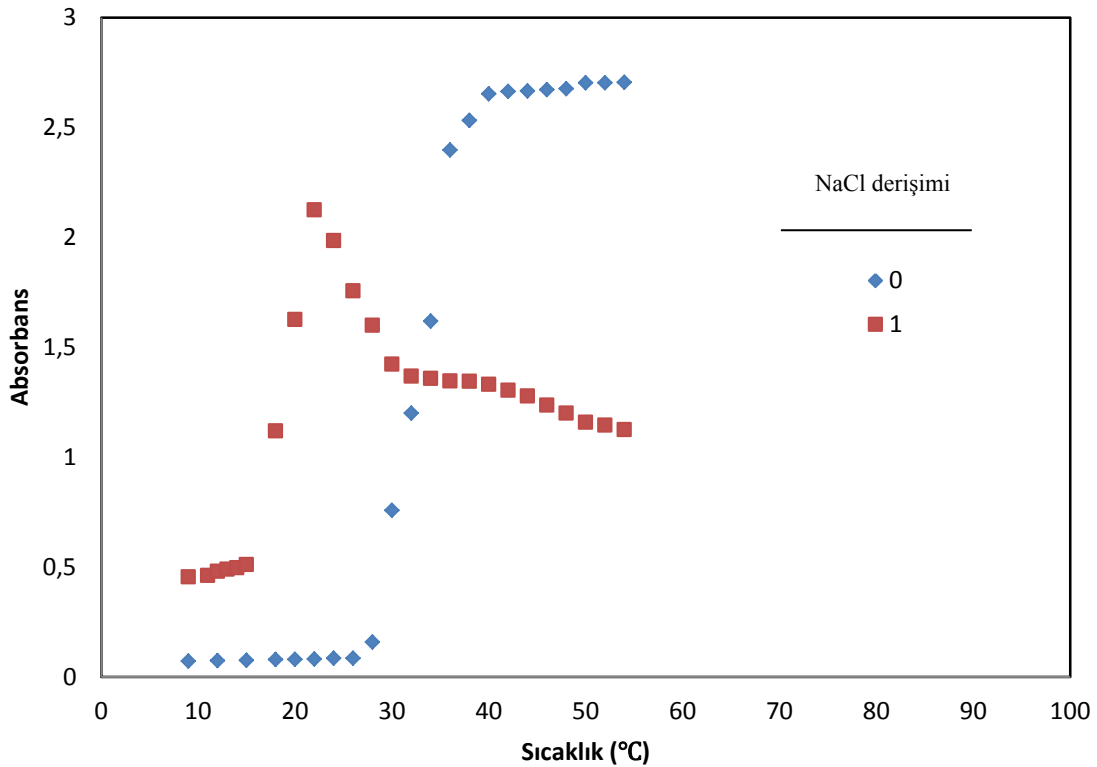
Şekil 4.14. Ağırlıkça %0,1'lik PEPMAm sulu çözeltisinin 500 nm dalga boyundaki absorbans değerlerine sıcaklık ve NaCl derişiminin etkisi

%0,1 (%w/w) polimer derişiminde saf su ortamında PEPMAm' ın 40°C' den sonra sıcaklık duyarlılığına sahip olduğu görülmektedir. İyonik şiddetin artmasıyla beraber polimerin ~10- 35°C arasında sıcaklık duyarlılığı göstermeye başladığı görülmektedir.



Şekil 4.15. Ağırlıkça %0,5' lik PEPMAm sulu çözeltisinin 500 nm dalga boyundaki absorbans değerlerine sıcaklık ve NaCl derişiminin etkisi

Şekil 4.15' den, %0,5 (%w/w) PEPMAm derişiminde de farklı iyonik ortamlarda %0,1'lik PEPMAm derişiminde elde edilen sonuçlara benzer değerler elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.16. Ağırlıkça %1'lik PEPMAm polimerinin sulu çözeltisinin 500 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin sıcaklık ve NaCl derişimi ile değişimi

Şekil 4.16' ya bakıldığında, saf su ortamında polimerin sıcaklıkla absorbans değerlerinin lineer bir şekilde arttığı görünmektedir. 30°C' den sonra absorbans değerleri yükselmeye başlamıştır. Polimerin sıcaklığa duyarlılık aralığı ~30- 40°C' dir.

Yüksek iyonik ortamda ise PEPMAm polimeri 15°C'den sonra belirgin bir sıcaklık duyarlılığı göstermiş ve yaklaşık 22°C' den sonra floküle olmaya başlamıştır.

Literatürde henüz PEPMAm ile yapılmış olan bir çalışma bulunmamaktadır. Ancak PEPMAm'a benzer olan PEPAm'ın yer aldığı bir çalışmada PEPAm' ın polimer derişimine son derece bağlı olduğu ve tuz derişimine bağlı olarak CFT değerinin PNIPAm polimerine benzediğı belirtilmiştir. PEPAm' ın LCST değerinin ise polimer derişimine bağlı olarak 32-42°C aralığında olduğu bulunmuştur (Uğuzdoğan vd., 2005). PEPMAm polimerinin ise polimer derişimine bağlı olarak LCST değeri 28-39°C aralığındadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında literatürde daha önce yer almamış ya az sayıda çalışılmış olan aminler seçilerek öncelikle bu aminlerden metakriloklorür'ün nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu monomerler elde edilmiştir. Her ne kadar çalışmanın başında 6 monomer sentezlense de bunlardan sadece üç tanesi polimerleşme gösterdiği için çalışmanın geri kalanında polimerleşme gösteren bu polimerler kullanılmıştır. Elde edilen monomerlerin H-NMR ve FTIR karakteristikleri alınmıştır.

Çalışmada siklopropilamin, dietilamin, izopropilamin, 2-metoksietilamin, 3-metoksipropilamin ve etoksipropilamin aminleri kullanılarak metakrilat tabanlı N-siklopropilmetakrilamid, Dietilmetakrilamid, N-izopropilmetakrilamid, 2-metoksietilmetakrilamid, 3-metoksipropilmetakrilamidmetakrilamid ve etoksipropilmetakrilamid monomerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu monomerlerden N-siklopropilmetakrilamid, N-izopropilmetakrilamid ve etoksipropilmetakrilamid monomerleri ATRP yöntemiyle polimerleştirilerek suda çözünebilir formda PEPMAm, PNIPMAm ve PCPMAm polimerleri elde edilmiştir.

- Tüm ATRP polimerizasyonlarında hedef molekül ağırlığı 10000 g/mol olarak belirlenmiştir.
- PEPMAm polimerinin molekül ağırlığı 8700 g/mol, PCPMAm polimerinin molekül ağırlığı 7500 g/mol ve PNIPMAm polimerinin molekül ağırlığı ise 6500 g/mol olarak belirlenmiştir.
- Tüm analizlerde en yüksek polimerizasyon veriminde ve en yüksek molekül ağırlığında sentezlenen numuneler kullanılmıştır.
- Polimerizasyon verimleri PEPMAm için %87, PNIPMAm için %65 ve PCPMAm içinse %80 olmuştur.
- Elde edilen tüm polimerlerin sıcaklık duyarlılığı yani LCST değerleri polimer derişiminden etkilenmektedir.
- Elde edilen polimerler, polimer derişimine bağılı olarak; PCPMAm \approx 25-50°C, PNIPMAm \approx 45-60°C, PEPMAm ise \approx 28-50°C aralığında LCST değerleri göstermişlerdir.

- İyonik ortamda tüm polimerlerin sıcaklık duyarlılıkları artan iyonik şiddet ile belirgin bir şekilde düşmüştür.
- Elde edilen PNIPMAm, PEPMAm ve PCPMAM polimerleri metanol, etanol, DMF ve diklorometan gibi organik çözücülerde çözünmektedir. PEPMAm hariç PNIPMAm ve PCPMAM polimerleri THF’de de iyi bir şekilde çözünmektedir.
- Sıcaklığa duyarlı suda çözünebilir olarak sentezlemiş olduğumuz bu polimerler kontrollü ilaç salım sistemlerinde, biyomühendislik, nanoteknoloji uygulama alanlarında ve biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Albayrak, A., 2012, Sıcaklığa Duyarlı Metakrilat Tabanlı Yeni Polimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , 64 s.
- Baş, Y., 2011, Yeni Tip Stabilizatörler ile Cds Yarı İletken Nano Yapıların Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 76 s.
- Braunecker, W. A., Tsarevsky, N.V., Gennaro, A., Matyjaszewski, K., 2009, Thermodynamic Components of the Atom Transfer Radical Polymerization Equilibrium: Quantifying Solvent Effects, *Macromolecules*, 42(17), 6348-6360
- Blackburn, W. H., Lyon, L. A., 2008, Size Controlled Synthesis of Monodisperse Core Shell Nanogels, *Colloid Polym. Sci.*, 286(5), 563-569
- Bütün, V., 1999, Synthesis, Characterisation and Evaluation of Novel Methacrylate Based Water-Soluble Block Copolymers, Doctoral Thesis, University of Sussex, p 128.
- Çelikkın, H., 2003, Suda Çözünen Polimerler, Polimer Teknolojisi Yüksek Lisans Ders Ödevi, ODTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 17s.
- Davis, K. A.; Matyjaszewski, K., 2004, Effect of (Pseudo) halide Initiators and Copper Complexes with Non-halogen Anions on the Atom Transfer Radical Polymerization, *Journal of Macromolecular Science*, , 41(5), 449-465
- Gandhi, A., Paul, A., Sen, S. O., Sen, K. K., 2015, Studies on thermoresponsive polymers: Phase behaviour, drug delivery and biomedical applications, *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 10 (2), 99-107
- Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E., 2001, *Chemical Reviews*, New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations , 101 (12), 3661-3688
- Itoh, S., 1989, Phase Transition of Aqueous Solution of Poly (*N*-alkylacrylamide) Derivatives; Effects of Side Chain Structure, *Kobunshi Ronbunshu*, 46 (7), 437-443
- Kaya, M. A., 2005, Suda Çözünabilir Poli(Etilen-ko-Teraftalat)' ın Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 95s.

- Matyjaszewski, K., Wang, J.-S., 1996, Atom or group transfer radical polymerization and polymers produced by the process, In PCT Int. Appl., Carnegie Mellon University, WO 9630421, p 129
- Matyjaszewski, K., Xia, J., 2001, Atom Transfer Radical Polymerization, Chem Rev., 101(9), 2921-2990
- Nanda, A.K., Matyjaszewski, K., 2003, Effect of [bpy]/[Cu(I)] Ratio, Solvent, Counterion and Alkyl Bromides on the Activation Rate Constants in Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 36 (3), 599-604
- Odian, G., 2004, Principles of Polymerization, A John Wiley&Sons Inc. Publication, p 812.
- Panayiotou, M., 2005, Synthesis and Characterization of Thermoresponsive polymers, Hydrogels and Microgels, Based on Poly (N-Substituted Acrylamides), Doctoral Thesis, Federal Institute of Technology in Lausanne, p 225.
- Pintauer, T., Matyjaszewski, K., 2005, Coordination Chemistry Reviews, 249 (11-12), 1155-1184
- Rathfon, J. M., Tew, G. N., 2008, Synthesis of thermoresponsive poly(N-isopropylmethacrylamide) and poly(acrylic acid) block copolymers via post-functionalization of poly(N-methacryloxysuccinimide), Polymer 49, 1761-1769
- Savoji, M. T., 2013, New Stimuli-Responsive Block Random Copolymers and Their Aggregation, Doctoral Thesis, Department of Chemical University of Montreal, p 139.
- Sezgin, O., 2007, Metakrilamid Tabanlı Hidrojel Matrislerin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 77s.
- Solmaz, G., 2016, Çapraz Bağlı Polimerik Sistemler İçin Alternatif Yaklaşımlar, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 95s.
- Song, W., Li, H., Wang, C., Yang, B., 2014, Design of Multi-Stage Thermal Responsive Wettable Surface, Adv. Mater. Interfaces, 1, 1400009
- Şölener, M., 2002, Sıcaklığa Duyarlı Yeni Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 85s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Topaloğlu Yazıcı, D., Çetinkaya, H., Şölener, M., Albayrak, A., 2017, Analyzing the surface properties of acrylic-based water-soluble polymers, *International Journal Of Polymer Analysis And Characterization* , 22 (6), 483–489
- Uğuzdoğan, E., Çamlı, T., Kabasakal, O. S., Patır, S., Öztürk, E., Denkbaş, E. B., Tuncel, A., 2005, A new temperature-sensitive polymer: Poly(ethoxypropylacrylamide), *European Polymer Journal*, 41, 2142-2149
- Üstün, A., 2003, Tiyofenol ve Türevlerinin MetilMetakrilat Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 55s.
- Xu, J., Jiang, X., Liu, S., 2008, Synthesis of Low-Polydispersity Poly (N-ethylmethacrylamide) by Controlled Radical Polymerization and Their Thermal Phase Transition Behavior, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 46, 60-69
- Yorulmaz, E., 2009, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile Glisidil Metakrilat Bazlı ABA Tipi Triblok Kopolimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 64 s.

EK AÇIKLAMALAR

Ek Açıklamala-A: Tez Çalışmasından Elde Edilen Çıktılar

A. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler

Poli (Etoksipropilmetakrilamid) (PEPMAM) Polimerinin Sıcaklık Duyarlılığının Belirlenmesi (9-12 Eylül 2018 tarihleri arasında ESOGÜ' de düzenlenecek olan Uluslararası Katılımlı VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi' ne Poster Sunuşu olarak kabul edilmiştir.)