

Polimerik Kolon Dolgu Maddesi Üretimi ve Kromatografik Olarak İncelenmesi

Arzu Sinem Satılmış

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat 2015

Synthesis and Characterization of Polymeric Column Packed Material

Arzu Sinem Satılmış

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

February 2015

Polimerik Kolon Dolgu Maddesi Üretimi Ve Kromatografik Olarak İncelenmesi

Arzu Sinem Satılmış

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 2015

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Arzu Sinem Satılmış'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Polimerik Kolon Dolgu Maddesi Üretimi ve Kromatografik Olarak İncelenmesi” 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.Sermet KABASAKAL

Üye : Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL

Üye : Doç. Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI

Üye : Yrd. Doç. H. Levent HOŞGÜN

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 klavuzuna göre, Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER danışmanlığında hazırlamış olduğum “Polimerik Kolon Dolgu Maddesi Üretimi Ve Kromatografik Olarak İncelenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke 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. 10/03/2015

Arzu Sinem Satılmış

İmza

ÖZET

Bu çalışmada, polimerik kolon dolgu maddesi üretilmesi ve kromatografik olarak incelenmesi amaçlanmıştır. Öncelikle polimerin üretiminde kullanılmak üzere dispersiyon polimerizasyonu yöntemi ile poli (glisidil metakrilat) (poli(GMA)) çıkış lateksi üretilmiştir. Çıkış lateksi kullanılarak mikrosüspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile monodispers yapıda poli(gliserol dimetilmetakrilat- Glycerol 1,3-diglycerolate diacrylate) poli(GDMA-GDGDA) polimerik partikülleri sentezlenmiştir. Polimerlerin fiziksel karakterizasyonu; optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope, SEM), yüzey alanı ve gözenek boyutu ölçüm cihazı (BET) ve lazer kırınım parçacık boyut analizi cihazı ile yapılmıştır.

Monodispers poli(GDMA-GDGDA) polimerik partikülleri üzerinde click chemistry yöntemiyle sodyum azid bağlanmıştır. Daha sonra bu partiküllere propiolik asit ve propargil alkol ayrı ayrı bağlanarak üçlü azot halkalarına sahip poli(GDMA-GDGDA)- NaN_3 - propiolik asit ve poli(GDMA-GDGDA)- NaN_3 -propargil alkol olmak üzere 2 farklı yapı oluşturulmuştur.

Elde edilen bu polimerik yapılar 4,6 x 150 mm boyutlarındaki paslanmaz çelikten imal edilmiş kolon içerisinde doldurularak yüksek performanslı sıvı kromatografisi (high performance liquid chromatography, HPLC) cihazında 214 nm'de UV dedektör ile polar analitler kullanılarak performansları test edilmiştir.

Anahtar kelimeler: dispersiyon polimerizasyonu, poli(GDMA-GDGDA), poli(GMA), yüksek performanslı sıvı kromatografisi, HPLC

SUMMARY

In this study, the purpose is the synthesis and characterization of polymeric column packed materials. Primarily poly(glycidyl methacrylate) (poly(GMA)) output latex was synthesized by dispersion polymerization method for production of polymer. At the surface, poly(glycerol dimethylmethacrylate- glycerol 1,3-diglycerolate diacrylate) poly(GDMA-GDGDA) polymeric particles were synthesized with microsuspension polymerization method using that output latex. The physical characterizations of polymers were made by scanning electron microscope (SEM), high performance liquid chromatography (HPLC), Surface Area and Pore Size Measuring Device (BET) and laser diffraction particle size analyzer.

NaN_3 was attached on the monodisperse poly(GDMA-GDGDA) polymeric particles by using click chemistry method. Then, propiolic acid and propargyl alcohol were attached separately on this poly(GDMA-GDGDA)- NaN_3 particles. By this way, two different structures including triple nitrogen rings were obtained: poly(GDMA-GDGDA) NaN_3 -PropiolicAcid and poly(GDMA-GDGDA) NaN_3 - PropargylAlcohol.

The obtained polymeric structures were analyzed using 4.6 x 150 mm sized stainless steel column, UV detector at 214 nm, including polar analyte by high performance liquid chromatography, HPLC.

Keywords: dispersion polymerization, poly(GDMA-GDGDA), poly(GMA), high performance liquid chromatography, HPLC

TEŞEKKÜR

Tüm çalışmalarım boyunca yanımda bulunan, tezimin sonuçlandırılmasında kendimi çok şanslı hissetmemi sağlayan, benden bilgi birikimini, tecrübelerini ve manevi desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER'e,

Karakterizasyon çalışmaları boyunca yardımı ve emeğini esirgemeyen sayın hocam Doç Dr. Hakan DEMİRAL'a,

Bugünlere ulaşmamda büyük payı olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen her zaman yanımda olan aileme,

Yüksek lisansım boyunca her zaman yanımda olan, sonsuz desteklerini esirgemeyen, arkadaşlarım Arzu YENER, Yeşim YILMAZ ve Esin KALPAZAN'a,

Sonsuz teşekkürler...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL KAVRAMLAR	4
2.1. Polimer.....	4
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	4
2.3 Moleküler Yapı Ve Polimerlerin Gruplandırılması.....	8
2.4 Polimerlerin Sentezi.....	11
2.5. Dispersiyon Polimerizasyonu.....	15
2.6. Fonksiyonel Gruplu Monodispers Partikül Sentezi.....	17
2.7. Monodispers Gözenekli Partikül Eldesine Yönelik Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu Yöntemleri.....	18

İÇİNDEKİLER (Devam)

2.8. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography, HPLC).....	23
2.8.1. HPLC sistemleri.....	23
<u>2.8.1.1. Sürekli (Mobil) faz</u>	24
<u>2.8.1.2. Sabit faz</u>	25
<u>2.8.1.3. Pompa</u>	25
<u>2.8.1.4. Kolon</u>	26
<u>2.8.1.5. Dedektör</u>	26
2.8.2. HPLC kullanım alanları.....	27
2.8.3. HPLC türleri.....	29
2.8.4 Hidrofilik etkileşim kromatografisi (hydrophilic interaction chromatography, HILIC).....	30
<u>2.8.4.1 HILIC uygulama alanları</u>	32
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	34
3.1. Deneysel Yöntem.....	34
3.1.1. Çıkış lateksi (seed-çekirdek yapı) sentezi.....	37
<u>3.1.1.1 Malzemeler</u>	37
<u>3.1.1.2 Polimerizasyon yöntemi</u>	38

İÇİNDEKİLER (Devam)

3.1.2. Çok basamaklı polimerizasyon yöntemi ile monodispers gözenekli partiküllerin üretimi.....	39
<u>3.1.2.1.Malzemeler</u>	39
<u>3.1.2.2.Polimer sentezi</u>	40
<u>3.1.2.3. Monodispers gözenekli partiküllerin yıkanması</u>	42
3.1.3. Elde edilen çıkış lateksi ve sonuç polimer partiküllerine karakterizasyon çalışmalarının yapılması.....	43
3.2. Sentezlenen Poli(GDMA-GDGDA) Partiküllerine Çeşitli Kimyasal Dallanmaların Yapılması.....	44
3.2.1. Poli(GDMA-GDGDA) partiküllerine NaN_3 bağlaması.....	44
3.2.2. Poli(GDMA-GDGDA)- NaN_3 partiküllerine propiolik asit bağlayarak triazol halka oluşumu.....	46
3.2.3. Poli(GDMA-GDGDA)- NaN_3 partiküllerine propargil alkol bağlayarak triazol halka oluşumu.....	47
3.3. Partiküllerin Analiz Edilmek Üzere HPLC Cihazı Kolonuna Doldurulması.....	48
3.4. Deneysel Çalışmaların Yürütüldüğü HPLC Sistemi.....	49
3.5. HPLC Cihazı İle Ayırma Üzerine Analizlerin Yapılması.....	49

İÇİNDEKİLER (Devam)

4.DENEYSEL SONUÇLAR.....	50
4.1. Sentezlenen Çıkış Lateksi (SEED-Çekirdek Yapı) Karakterizasyonu.....	50
4.2. Sentezlenen Sonuç Poli(GDMA) Partiküllerinin Karakterizasyonu.....	52
4.3. Hidrofilik Etkileşim Kromatografisi (HILIC) Performans Testleri.....	54
4.3.1 Poli(GDMA-GDGDA)NaN ₃ -PropiolikAsit partiküllerinin kromatografik performansları.....	58
4.3.2.Poli(GDMA-GDGDA)NaN ₃ -PropargilAlkol partiküllerinin kromatografik performansları.....	69
5.SONUÇ VE TARTIŞMA.....	75
6.KAYNAKLAR DİZİNİ.....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Polimer zincirinin fiziksel yapısına göre polimer türleri	7
2.2. Zincirin kimyasal yapısına göre polimerler a) amorf polimer b) kristalik polimer ...	7
2.3. Maddenin halleri.....	9
2.4. Polimerlerin gruplandırılması	10
2.5. Amorf ve kristalin polimer yapı modelleri.....	10
2.6. Polimerlerin sentezinde kullanılan polimerizasyon yöntemleri	12
2.7. Temel Bir HPLC Sistemi	24
3.1. Glisidil dimetakrilat(GMA)'nın polimerleşme reaksiyonu.....	38
3.2. Polimerizasyonda kullanılan GDMA molekül formülü.....	41
3.3. Polimerizasyonda kullanılan GDGDA molekül formülü.....	41
3.4. poli(GDMA-GDGDA) 'nın polimerleşme reaksiyonu.....	42
3.5. Yapılan Fonksiyonel Bağlama Gruplarının Molekül Formülleri.A) NaN ₃ B) Propiolik Asit C) Propargil Alkol.....	44
3.6. Poli(GDMA-GDGDA) polimerik partiküllerine NaN ₃ bağlanması.....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

3.7. NaN ₃ bağlı Poli(GDMA-GDGDA) partiküllerine propiolik asit bağlanması.....	46
3.8. NaN ₃ bağlı Poli(GDMA-GDGDA) partiküllerine propargil alkol bağlanması.....	47
3.9. Analizler boyunca kullanılan HPLC cihazı.....	49
4.1. Çıkış lateksi SEM görüntüleri. Büyütme sırasıyla A) 2,000x B)15,000x.....	50
4.2. Partikül dağılımı boyutu analiz sonucu	51
4.3 Poli(GDMA-GDGDA) partiküllerinin SEM görüntüleri. Büyütme sırasıyla: A) 6,000x B) 9,000x.....	52
4.4. Poli (GDMA-GDGDA) partikül boyutu ve dağılımı sonucu.....	53
4.5. Farklı Monomer/Seed Latex oranlarında sentezlenen gözenekli P(GDMA-GDGDA) partikülleri ile doldurulmuş kolon için akış hızı ile kolon basıncının değişimi. Çalışma koşulları: Kolon boyutu: 4,6x150 mm; Mobil faz: Distile su.....	55
4.6. Farklı Monomer/SEED Latex oranlarında sentezlenen gözenekli P(GDMA-GDGDA) partikülleri için SEM görüntüleri. Monomer/SEED oranları sırasıyla: A:5,0/0,2; B: 5,0/0,4; C: 5,0/0,6; D: 5,0/0,8; E: 5,0/1,0.....	56
4.7. Üretilen partiküllerin SEM görüntüleri. Sırasıyla; A: P(GDMA/GDGDA) B:P(GDMA/GDGDA)NaN ₃ C: P(GDMA/GDGDA)NaN ₃ -Propiolik Asit.....	57
4.8. HPLC cihazı performans değerlendirmeleri boyunca kullanılan analitler.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

- 4.9.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %80/20:AcN/H₂O, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyoüre+ Inosin5.Sitosin59
- 4.10.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %85/15 :AcN / H₂O, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyoüre 5. Inosin 6.Sitosin.....59
- 4.11.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyoüre 5. Inosin 6.Sitosin59
- 4.12.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %95/5 :AcN / H₂O, pH :7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyoüre 5. Inosin 6.Sitosin60
- 4.13.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin farklı asetonitril derişimleri için izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyoüre 5. Inosin 6.Sitosin, Mobil faz (AcN / H₂O) (%V/V): A:80/20 B:85/15 C:90/10 D:95/5.....60

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

- 4.14.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partikülleri ile dolu kolon için teorik kademe sayısının mobil fazdaki AcN derişimi ile değişimi. (Akış hızı: 1 mL/dk).....61
- 4.15.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partikülleri ile dolu kolon için indirgenmiş tabaka yüksekliğinin mobil fazdaki AcN derişimi ile değişimi (Akış hızı: 1 mL/dk).....62
- 4.16.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10:AcN / H₂O, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:0,5 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin62
- 4.17.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin63
- 4.18.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1,5 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin63
- 4.19.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:2 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin63

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

- 4.20.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin farklı akış hızlarında izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), UV dedektör 214 nm, Mobil faz: %90/10 :AcN/ H₂O, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin, Akış hızları(mL/dk): A:0,5 B:1 C:1,5 D:2.....64
- 4.21.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit kodlu kolonda teorik tabaka sayısının akış hızıyla değişimi (AcN % 90).....65
- 4.22.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partikülleri ile dolu kolon için indirgenmiş tabaka yüksekliğinin akış hızı ile değişimi (AcN % 90).....62
- 4.23.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:3, Oda sıcaklığında (25°C), , Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin66
- 4.24.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:4, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin66
- 4.25.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:5, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin66

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

- 4.26.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin67
- 4.27.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin farklı pH değerlerinde izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Oda sıcaklığında (25°C), UV dedektör 214 nm, Mobil faz(%)AcN/ H₂O:90/10, Akış hızı(mL/dk):1, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin, pH: A:3 B:4 C:5 D:7.....67
- 4.28.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit kodlu kolonda teorik tabaka sayısının pH değeri ile değişimi (AcN % 90, Akış hızı(mL/dk):1).....68
- 4.29.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partikülleri ile dolu kolon için indirgenmiş tabaka yüksekliğinin pH değeri ile değişimi (AcN %90, Akış hızı (mL/dk):1).....69
- 4.30.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz (AcN / H₂O): %80/20, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4. Inosin + Sitosin.....70
- 4.31.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz (AcN / H₂O): %85/15, pH:7, Oda sıcaklığında(25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Sitosin 5.Inosin.....70

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

- 4.32.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz (AcN / H₂O): %90/10, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Sitosin 5.Inosin.....71
- 4.33.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz (AcN / H₂O): %95/5, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Sitosin 5.Inosin71
- 4.34.**Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin partiküllerinin farklı asetonitril derişimleri için izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, , pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Sitosin 5.Inosin Mobil faz (AcN / H₂O)(%): A:80/20 B:85/15 C:90/10 D:95/5.....71
- 4.35.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃- PropargilAlkol kodlu kolonda teorik tabaka sayısının AcN derişimi ile değişimi (Akış hızı(mL/dk):1)..... 72
- 4.36.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partikülleri ile dolu kolon için indirgenmiş tabaka yüksekliğinin AcN derişimi ile değişimi (Akış hızı (mL/dk):1)73
- 4.37.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz (AcN / H₂O): %95/5, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Sitosin 5.Inosin73

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

- 4.38.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz (AcN / H₂O): %95/5, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1,5 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Sitosin 5.Inosine74
- 4.39.** Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin farklı akış hızları için izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz (AcN / H₂O): %95/5, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Sitosin 5.Inosine, Akış hızları (mL/dk): (A): 1 (B): 1,5.....74

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Polimerizasyon yöntemlerinin üstünlük ve eksiklik açısından karşılaştırılması.....	14
3.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler ve markaları.....	34
3.2. Deneyleerde kullanılan cihazlar ve özellikleri.....	36
3.3. Poli(GMA) çıkış lateksi sentezinde uygulanan reçete ve polimerizasyon koşulları	39
3.4. Poli(GDMA-GDGDA) partiküllerine yapılan fonksiyonel bağlamalar.....	48
4.1. Çıkış lateksine ait partikül boyutu ve hacim değerleri.....	51
4.2. Poli (GDMA-GDGDA)'ya ait partikül boyutu ve hacim değerleri.....	53
4.3. 6B.1.1. kodlu kolonun farklı AcN/H ₂ O mobil faz oranlarında yapılan analizlerde ayırma davranışına ait pik çözünürlüğü (R) değerleri.....	61
4.4. 6B.1.1. kodlu kolonun farklı akış hızlarında yapılan analizlerde ayırma davranışına ait pik çözünürlüğü (R) değerleri.....	64
4.5. 6B.1.1. kodlu kolonun farklı pH yapılan analizlerde ayırma davranışına ait pik çözünürlüğü (R) değerleri.....	68
4.6. 6B.1.2 kodlu kolonda pik çözünürlüğü değerleri (R).....	72

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
Å	gözenek boyutu
°C	derece santigrat
CV	değişim katsayısı
D_i	i no'lu partikül çapı
D_n	sayıca ortalama partikül çapı
m	metre
M_A	molekül ağırlığı
N	teorik tabaka sayısı
N_i	partikül sayısı
R	pik çözünürlüğü
SD	standart sapma
t_n	n no'lu pikin alıkonma süresi
t_{n+1}	n+1 no'lu pikin alıkonma süresi
W_n	n no'lu pikin taban genişliğini
W_{n+1}	n+1 no'lu pikin taban genişliği

$W_{0.5}$ pikin yarı yükseklikteki taban genişliği

Kısaltmalar **Açıklamalar**

A.B.D. amerika birleşik devletleri

atm atmosfer

BPo benzoil peroksit

cm santimetre

cpm dakikadaki çalkalama hızı

dk dakika

et al ve diğerleri

g gram

IAA ızoaminalkol

mL mililitre

mm milimetre

M molar

nm nanometre

psi inç kare başına paund

pH hidrojen potansiyeli

PVP- K30 poli vinil pirolidon- K30

rpm dakikadaki dönüş hızı

UV ultraviyole

μm mikrometre

1.GİRİŞ

Kromatografik ayırma teknikleri arasında yaygın kullanım alanına sahip olan Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography, HPLC), sıvı fazda çözünebilen stveartların kolon materyaline olan ilgilerine göre kolondan farklı zamanlarda çıkma prensibine dayalı bir tekniktir. HPLC uygulamalarında ayırmanın gerçekleştirildiği kolonlarda dolgu materyali olarak silikajel veya polimerik yapıda hazırlanmış mikro-partiküller kullanılmaktadır. Son yıllarda özellikle polimerik yapıda hazırlanan HPLC kolon materyalleri üzerindeki araştırmalar artmıştır. Küresel, gözenekli ve monodispers (aynı boyutlu) formda sentezlenmesinin kolaylığı, türevlendirme proseslerinin daha çeşitli ve kolay olması, geniş pH aralığında yapısal kararlılık, HPLC kolon materyali olarak polimer bazlı yapıların tercih edilme nedenleri arasında sayılabilir.

Genel olarak ticari HPLC kolonları polidispers (farklı boyutlu) partikül formunda dolgu materyalleri içermektedir. Monodispers formda dolgu materyali içeren HPLC kolonlarında ise düzenli akış profili sayesinde daha iyi bir kromatografik ayırma davranışı ve daha düşük geri-basınç değerleri elde edilmektedir. Bu tür yapılar genellikle “çok basamaklı polimerizasyon yöntemleri” ile üretilmektedir (Elingsen vd., 1990; Wang vd., 1994; Galia vd., 1994; 1996; Svec ve Frechet., 1996; Hossoya vd., 2001).

1990’lardan beri aynı boyutlu ve gözenekli polimerik partiküller, alternatif kolon dolgu materyali olarak gösterilmektedir. Literatürde aynı boyutlu polimerik partikül sentezi için birçok yöntem mevcuttur. Bu tür partiküller öncelikle boyutları 1-20 mikron arasında değişen aynı boyutlu formda gözenekli ve gözeneksiz olarak şişirme metodu adı verilen yöntemle üretilmiştir (Ugelstad, 1978; Ugelstad vd., 1979).

Ardından bu partiküller, Frechet ve grubunun öncü çalışmaları ile HPLC uygulamalarına uygun olacak şekilde sentezlenmiştir (Galia vd., 1994; Wang vd., 1994; Smigol vd., 1992; 1993).

Ticari olarak üretilen polimerik kolon dolgu materyalleri, 1 ile 10 µm arasında değişen ortalama boyuta ve farklı gözenek yapısına sahip partiküllerdir. Ancak kromatografik performans açısından henüz istenilen seviyeye ulaşamamıştır.

Günümüzde genel olarak ticari olarak üretilen HPLC kolonları polidispers formda üretilen ve dolayısıyla belirli bir boy dağılımına sahip olmayan gözenekli partiküllerden oluşmaktadır. Polidispers partiküller ile hazırlanmış HPLC kolonlara göre monodispers partiküller içeren kolonlarda daha düşük çözünürlük değerleri (ardışık piklerin birbirinden ayrılma ölçüsünü gösteren parametre) elde edilmiştir (Elingsen vd., 1990; Wang vd., 1994; Galia vd., 1994; Svec ve Frechet., 1996).

HPLC uygulamalarının farklı türlerinde farklı polarite ve fonksiyonel gruplara sahip kolon materyallerine ihtiyaç duyulmaktadır. Ters faz kromatografisinde genellikle apolar yapıda, normal faz kromatografisinde ise polar formda kolon materyalleri kullanılmaktadır. İyon değişim kromatografisinde polar ve iyon değiştirici ligve taşıyan kolon materyalleri gereklidir. Affinite kromatografisinde ise izole edilecek analit ile spesifik veya pseudo-spesifik etkileşime girebilecek ligve taşıyan polar kolon materyalleri kullanılmaktadır (Smigol 1994a; 1994b; Lewveowski vd., 1997; 1998; Camli vd.1999; Unsal vd., 2005; 2006a; 2006b).

HPLC uygulamalarında yeni nesil kolon materyali olarak, monodispers yapıdaki gözenekli partiküllerin kullanımı gündeme gelmiştir. Yeni nesil kromatografik dolgu materyalleri olarak tanımlanan monodispers gözenekli partiküller varlığında ise, kolonda oluşan düzenli akış profili nedeniyle yüksek kromatografik ayırma yeteneği elde edilebilmektedir. Bu partiküllerin üretim yöntemi genellikle “çok basamaklı polimerizasyon” adı altında toplanmaktadır (Elingsen vd., 1990; Wang vd., 1994; Galia vd., 1994; Svec ve Frechet., 1996). Bu küreler farklı fonksiyonel gruplar içerecek biçimde sentezlenebilmektedirler.

Bu tez kapsamında polimerik kolon dolgu maddesi üretimi ve karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) cihazı kullanılarak, Hidrofilik Etkileşimli Sıvı Kromatografisi (Hydrophilic Interaction Chromatography, HILIC) yöntemi ile izokratik akışta, monodispers yapıda kolon dolgu maddesi olarak kullanılmak üzere poli(gliserol dimetilmetakrilat- Gliserol 1,3-digliserolat diakrilat) (poli(GDMA-GDGDA)) partikülleri üretilmiştir. Öncelikle bu sonuç polimerinin üretilmesi için çıkış lateksi (SEED-çekirdek yapı) monodispers olarak yaklaşık 2µm boyutta sentezlenmiştir. Çıkış lateksinden yola çıkılarak mikrosüspansiyon polimerizasyonu ile poli(GDMA-GDGDA) partikülleri üretilmiştir. Poli(GDMA-GDGDA) partiküllerinin fiziksel karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ardından bu polimere NaN_3 bağlandıktan sonra propiolik asit ve propargil alkol bağlanarak Poli(GDMA-GDGDA) NaN_3 -PropiolikAsit ve Poli(GDMA-GDGDA) NaN_3 -PropargilAlkol yapıları elde edilmiştir.

Üretilen Poli(GDMA-GDGDA) NaN_3 -PropiolikAsit ve Poli(GDMA-GDGDA) NaN_3 -PropargilAlkol partikülleri 4,6x150 mm kolona doldurulmuş ve kromatografik performansları test edilmiştir. Ayırma davranışları farklı asetonitril (AcN) –su (H_2O) bileşimine sahip mobil fazlarda, farklı akış hızlarında ve farklı pH'lardaki mobil fazlarda incelenmiştir.

2.TEMEL KAVRAMLAR

2.1.Polimer

Polimer, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür. 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). Monomer adı verilen küçük moleküller uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşürler.

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

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 aktifliğe 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).

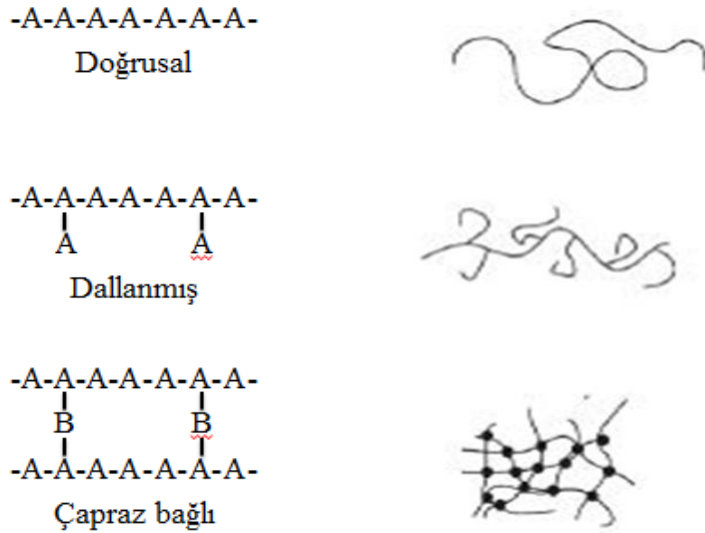
c. Kaynağına göre polimerler,

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 dayanıklıdırlar 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 vea 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

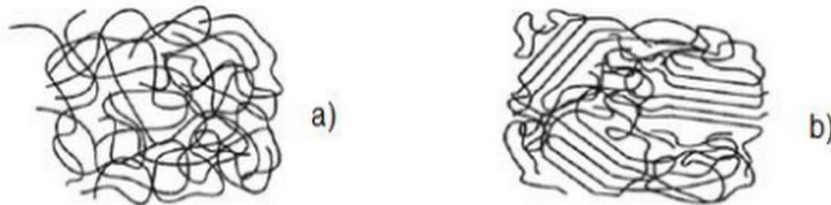
oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir. Bir polimerde çapraz bağlanmanın veya dallanmanın varlığı, onların az veya çok olması polimerin mekanik özelliklerini ve yığılışma şekillerini çok etkiler.



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

e. Zincirin kimyasal yapısına göre polimerler amorf ve kristalik olmasına göre

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.



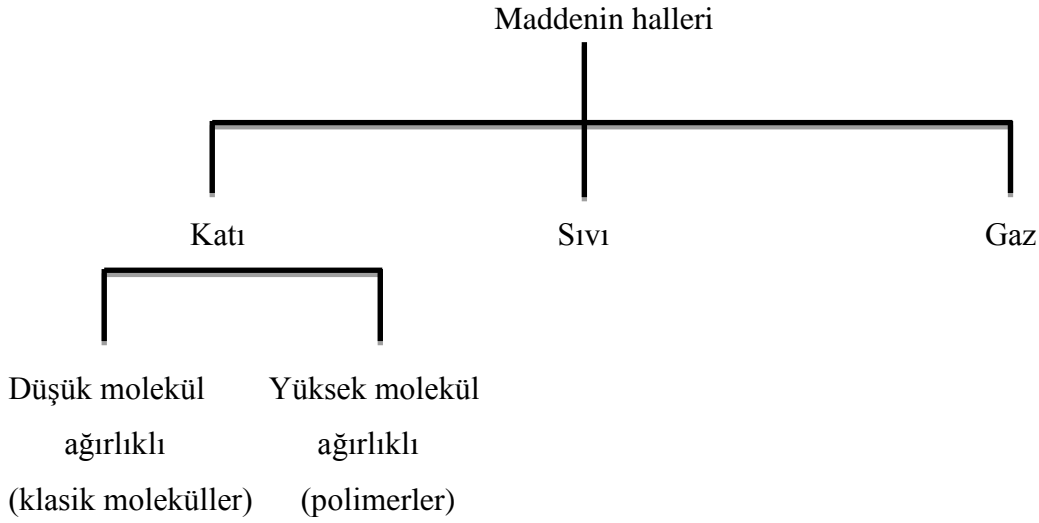
Şekil 2.2. Zincirin kimyasal yapısına göre polimerler a) amorf polimer, b) kristalik polimer (http 1).

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 monomerden 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 monomerden 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 monomerin polimerleştirilmesiyle veya iki farklı homopolimer kullanılarak, kopolimerlerin bir başka türü olan aşı (graft) kopolimerler hazırlanabilir (Saçak, 2005).

2.3 Moleküler Yapı ve Polimerlerin Gruplandırılması

Polimerleri diğer klasik kimyasal maddelerden ayıran en önemli özellik, moleküllerinin büyüklüğüdür. Bu nedenle polimer kelimesi bütün yüksek molekül ağırlıklı maddeleri kapsar. Polimerlerin üstün özelliklerine makromoleküler yapılarının katkısı büyüktür. Örneğin; gerekli mekaniksel özellikler belli bir zincir büyüklüğü üzerinde kazanılır. Davranış ve özellikleri nedeniyle polimerler katıların bir alt grubunu oluşturur. Katı hal ayrıca kendi içerisinde, küçük organik molekülleri kapsayan düşük molekül ağırlıklı katılar, polimerlerin yer aldığı yüksek molekül ağırlıklı katılar şeklinde iki ayrı grupta incelenebilir (Şekil 2.3). Polimer zincirlerinin biçimleri polimer özelliklerini etkiler.



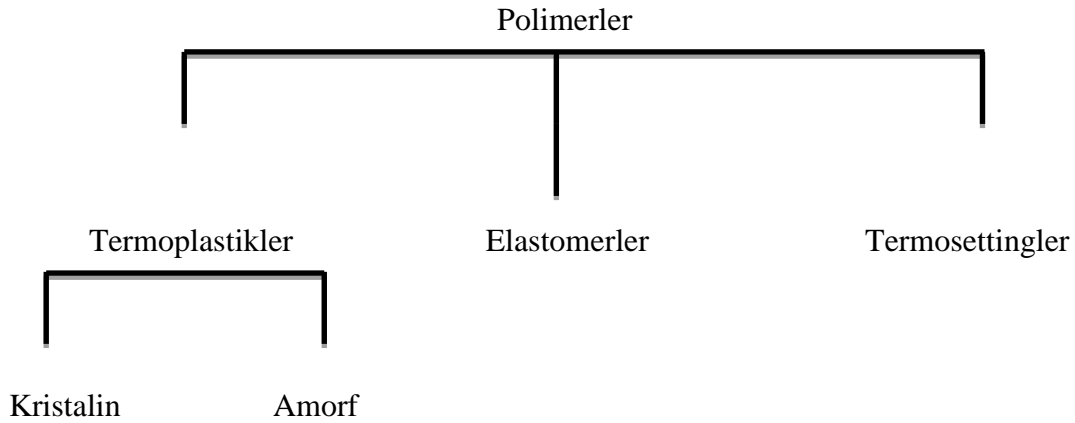
Şekil 2.3. Maddenin halleri

Doğrusal ya da dallanmış zincirlere sahip bir polimer eritilebilir veya uygun çözücülerde çözünebilir. Ağ yapıdaki bir polimerin eritilmesi ya da çözünmesi olası değildir. Bu gibi zincir biçimlerinden kaynaklanan özelliklere göre polimerler kendi içlerinde ayrıca termoplastikler, elastomerler ve termosettingler olmak üzere üç ana grup altında ayrıca toplanabilir (Şekil 2.4).

Termoplastikler

Termoplastikler, plastik kelimesini tam olarak karşılayan gruptur ve günlük hayatta kullanılan polimerler içerisinde en fazla pay termoplastiklerindir. Doğrusal ya da dallanmış zincirler içerirler. Isı etkisi ile yumuşar ve erirler, yeniden şekillendirilebilirler. Kolayca uygun çözücülerde çözünürler. Plastikler kristalin ya da amorf yapılarda olabilirler. Amorf bir polimerde, zincirler arasındaki ilişki Şekil 2.5'te verildiği gibi rastgeledir ve belli bir düzen göstermez. Kullanılan plastikler genelde kristalin ve amorf bölgeleri birlikte yapılarında taşırlar, yani yarı -kristalindirler. Bu nedenle kristalin termoplastikler tanımı yarı -kristalin termoplastikleri de kapsar. Ancak kristalite oranı polimerden polimere değişiklik gösterebilir. Bir polimerin kristalizasyon

yeteneği dallanma, moleküler dzen, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler gibi pek çok faktöre bağlıdır. Yarı kristalin polimerler için önerilen saçaklı-misel ve katlanmış-zincir modelleri de Şekil 2.5'te verilmiştir. Katlanmış-zincir modelinde gevşek zincir sonları, zincirlerin fiziksel dolaşımlar ve kristal kusurları amorf bölgelere karşılık gelir.



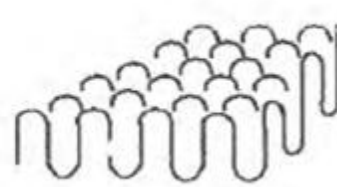
Şekil 2.4. Polimerlerin gruplandırılması



Amorf yapı



Saçaklı- misel modeli



Katlanmış zincir modeli

Şekil 2.5. Amorf ve kristalin polimer yapı modelleri

Elastomerler

Elastomerler (kauçuklar), esnek ve elastik malzemelerdir. Çekme ile yüksek orvea uzama gösterirler ve çekme kuvveti kalktığıında hızla ilk boyutlarına dönerler. Bu yetenekleri polimer zincirleri arasındaki az orveaki çapraz bağdan kaynaklanır. Çekme etkisi ile polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayar, ancak çapraz bağlar kalıcı akışı önler ve kuvvetin kaldırılmasıyla moleküller ilk pozisyonlarına geri dönerler. Çapraz bağ oluşumundan sonra elastomerlerin erimesi söz konusu değildir.

Termosettingler

Termosettingler yoğun çapraz bağ içeren (ağ-yapı) üç boyutlu sert polimerlerdir. Elastomerlere benzer şekilde ısı ile eritilemezler ve yeniden şekillendirilemezler. Yüksek sıcaklıklarda zincir ve bağ kırılmaları sonucu parçalanarak bozunurlar. Termosetting polimerler şekillendirilmeden önce viskoz sıvı halindedir. Önpolimer ile çeşitli katkı ve dolgu maddelerini içeren ve kalıplama işleminden sonra kullanılabilir termosetting malzemeye dönüşecek olan bu viskoz sıvı reçine olarak bilinir. Bu nedenle termosetting polimerler yerine termosetting reçineler tanımlaması daha sık kullanılır. Önpolimer ise kısmen polimerize edilmiş, akma özelliğini koruyan sistemlerdir. Önpolimerle birlikte çeşitli katkı ve dolgu maddeleri içeren reçine ısı gibi etkiler sonucu çapraz bağlı yapıya dönüştürülerek termosetting ürün elde edilir. Telefon kutuları, melamin tabaklar buna örnektir.

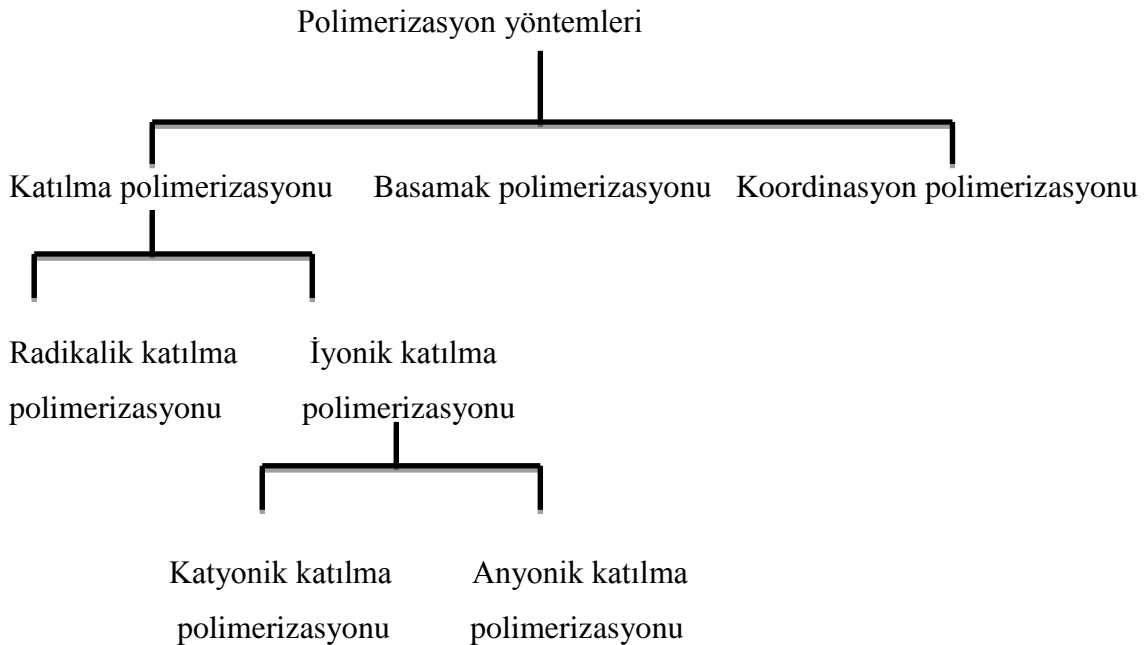
2.4 Polimerlerin Sentezi

Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri sonucu polimere dönüşür ve bu olaya polimerizasyon (polimerleşme) denir. Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak temelde basamaklı polimerizasyon (kondensasyon polimerizasyonu) ve katılma polimerizasyonu (zincir polimerizasyonu) adı altında ikiye ayrılır. Katılma polimerizasyonu ayrıca kendi içerisinde iki alt gruba ayrılır. Zincir büyümesini sağlayan aktif merkezler radikalik karakterde ise radikalik

zincir polimerizasyonu (radikalik polimerizasyon), iyonik karakterde ise iyonik zincir polimerizasyonu (iyonik polimerizasyon) tanımlamaları kullanılır.

İyonik zincir polimerizasyonu, aktif merkezin karakterine bağlı olarak katyonik zincir polimerizasyonu (katyonik polimerizasyon) ve anyonik zincir polimerizasyonu (anyonik polimerizasyon) şeklinde iki ayrı başlık altında incelenir. Katyonik polimerizasyonda zincir büyümesi katyonik merkezler, anyonik polimerizasyon da ise anyonik merkezler üzerinden sağlanır. Monomer molekülleri bu aktif merkezlere ardarda katılarak aşağıda şematik olarak gösterilen aktif polimer zincirlerine dönüşürler.

Koordinasyon katalizörleri kullanılarak yürütülen koordinasyon polimerizasyonu temelde katılma polimerizasyonudur. Bu polimerizasyon yöntemiyle monomerlerin polimer zinciri boyunca diziliş düzenini (stereokimyası) kontrol etmek olasıdır. Polimerlerin sentezinde kullanılan ve yukarıda sözü edilen yöntemler, Şekil 2.6'da toplu olarak verilmiştir.



Şekil 2.6.Polimerlerin sentezinde kullanılan polimerizasyon yöntemleri

Uygulama tekniği açısından farklılık gösteren bu polimerizasyon yöntemleri ilerleyiş biçimi açısından basamaklı ya da katılma polimerizasyonu yöntemine uygun olarak gelişir. Örneğin elektrokimyasal polimerizasyon, elektrolizle başlatılan ve radikalik veya iyonik karakterde yürüyen katılma polimerizasyonudur. Arayüzey polimerizasyonu ise basamaklı polimerizasyondur. Şekil 2.6'da verilen polimerizasyon yöntemlerinin birbirlerine göre bazı üstünlük ve eksiklikleri vardır. Monomerlerin Şekil 2.6'da verilen her yöntemle polimerleşmesi söz konusu değildir. Bazı monomerler birkaç polimerizasyon yöntemiyle polimerleşebilirken, bazı monomerler için tek bir yöntem kullanılabilir.

Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu için en uygun monomerler doymamış yapıda olan vinil bileşikleridir ($\text{CH}_2=\text{CHR}$). Çift bağ içeren bu bileşikler, z-bağlarının özelliği nedeniyle, serbest radikalik başlatıcılarla ya da iyonik başlatıcılarla kolayca etkileşerek polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler verirler. Zincir büyümesi, aktif merkezlerin ntralleşmesine neden olan sonlanma tepkimeleriyle son bulur. Katılma polimerizasyonu, diğer zincir tepkimeleri gibi başlama, büyüme ve sonlanma adımlarını izler. Başlatıcı türünün seçimi monomerin kimyasal yapısıyla yakından ilişkilidir.

Çizelge 2.1. Polimerizasyon yöntemlerinin üstünlük ve eksiklik açısından karşılaştırılması (Saçak;1998) (1-8s)

Polimerizasyon Yöntemi	Üstünlük	Eksiklik
Basamaklı	Uygulanabileceği Monomer Ve Çıkış Maddesi Sayısı Fazla	Düşük Molekül Ağırlıklı Ürün, Molekül Ağırlığı Dağılımı Geniş, Stereokimyasal Kontrol Söz Konusu Değil
İyonik Serbest Radikalik	Uygulanabileceği Monomer Sayısı Fazla	Stereokimyasal Kontrol Söz Konusu Değil, Isı Veya Radyasyon Gerekli Olabilir, Seçiciliği Zayıf
Katyonik	Molekül Ağırlığı Kontrolü Yapılabilir, Uygulanabileceği Monomer Sayısı Sınırlı	Olefinik Monomerlerle Sınırlı, Neme Duyarlı, Düşük Sıcaklıklar Gerekli Olabilir
Anyonik	Molekül Ağırlığı Dağılımı Dar, Bazen Stereokimyasal Kontrol Olası, Blok Kopolimer Sentezine Uygun	Uygulanabileceği Monomer Sayısı Sınırlı, Düşük Sıcaklıklar Gerekli
Koordinasyon	Yüksek Seçicilik, Çok İyi Stereokimyasal Kontrol, Oda Sıcaklığında Gerçekleşir	Olefinlere Uygulanabilir, Vinil Monomerleri İçin Yetersiz

2.5. Dispersiyon Polimerizasyonu

Mikrometre boyutunda monodispers polimerik partiküllerin üretimi için kullanılan dispersiyon polimerizasyonu, monomerin organik bir dağıtma ortamı içerisinde çözünmesi ile yürütülen bir polimerizasyon yöntemidir (Corner, 1981; Almog ve Levy, 1980; Cawse vd., 1997). Bu polimerizasyon yöntemi ile 1-10 µm aralığında monodispers polimerik partiküller elde edilmektedir. Bu yöntemde kullanılan başlatıcı, monomer fazı içinde çözünebilmelidir. Başlangıçta tek fazlı olan polimerizasyon sistemi, katı partiküllerin oluşumuyla birlikte polimer ve dağıtma ortamını içeren iki fazlı yapıya ulaşmaktadır. Günümüze kadar değişik başlatıcılar, monomer ve dağıtma sistemleri kullanılarak dispersiyon polimerizasyonu uygulamaları yapılmıştır. Bu çalışmalar aşağıdaki faktörlerin partikül boy ve boy dağılımı, molekül ağırlığı ve monomer dönüşümü üzerinde etkili olduğunu göstermiştir.

- Başlatıcı türü ve derişimi
- Dağıtma ortamı türü ve derişimi
- Stabilizör türü ve derişimi
- Monomer/dağıtma ortamı oranı
- Polimerizasyon sıcaklığı
- Karıştırma hızı ve türü

Dispersiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar monomer fazında çözünebilmektedir. Polimerizasyon sisteminde başlatıcı miktarının artırılması ile elde edilen partiküllerin boy dağılımında bir genişleme ve reaksiyon hızında artış olduğu saptanmıştır (Ober ve Hair, 1987). Başlatıcı derişiminin artırılması ile polimerizasyon hızında oluşan artış daha fazla serbest başlatıcı radikalinin oluşmasıyla açıklanmaktadır (Ober ve Hair, 1987; Tuncel vd., 1993). Elde edilen polimerin molekül ağırlığında ise

artan başlatıcı miktarı ile belirgin bir azalma gözlenmiştir. Molekül ağırlığındaki bu azalma daha fazla serbest radikalın oluşması ile polimerizasyonun çok merkezli olarak başlaması ve ortalama zincir uzunluğunun kısalması ile açıklanmaktadır (Ober ve Hair, 1987; Tuncel vd.,1993).

Dispersiyon polimerizasyonunda ortalama boy ve boy dağılımı etkileyen bir diğer önemli parametre dağıtma ortamı türü ve bileşimidir. Dispersiyon polimerizasyonunda temel amaç, mümkün olduğunca dar bir boy dağılımına sahip partiküllerin sentezlenmesidir. Kullanılan dağıtma ortamının polaritesi ve dağıtma ortamındaki monomer çözünürlüğü sonuç partiküllerinin boyutunu ve boy dağılımını önemli ölçüde etkiler. İdeal olarak seçilen bir sistemde monomer çözünürlüğünün yüksek, oluşan polimer çözünürlüğünün ise düşük olması istenir (Paine vd., 1990; Cawse, 1997).

Dispersiyon polimerizasyonu yönteminde dağıtma ortamında çözülebilen ve genellikle polimerik yapıda olan stabilizörler kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda stabilizör derişiminin artırılması ile elde edilen polimerik partiküllerin boylarının azaldığı gözlenmiştir (Paine vd., 1990; Cawse, 1997).

Dispersiyon polimerizasyonu sistemlerinde genelde düşük karıştırma hızları ile çalışılmaktadır. Özellikle monodispers partiküllerin eldesine yönelik çalışmalarda karıştırma hızı, polimerizasyon ortamında homojen bir ısı transfer rejimi elde edilebilecek düzeyde tutulmaktadır. Yüksek karıştırma hızlarında oluşabilecek şiddetli kayma gerilimi partiküllerde monodispers özelliğın bozulmasına ve boy dağılımının oluşmasına neden olmaktadır.

Poli(GMA) çıkış lateksi sentezi bir başka çalışmada 70°C'de, 24 saatte, kapalı bir cam reaktör kullanılarak, dispersiyon polimerizasyonu yöntemiyle başarıyla gerçekleştirilerek 2,3 µm boyunda partiküller elde edilmiştir(Tuncel vd 1994).

2.6. Fonksiyonel Gruplu Monodispers Partikül Sentezi

Monodispers polimerik partiküllerin yüzeyinde fonksiyonel grupların varlığı, partiküllerin türevlendirilmesini gerektiren uygulamalarda, örneğin ligve bağlanması veya biyolojik moleküllerin immobilizasyonu için gereklidir. Genel olarak inert polimerik yüzeyleri türevlendirmek zordur. Literatürde monodispers ve fonksiyonel polimerik partiküllerin sentezi ile ilgili çeşitli kopolimerizasyon yöntemleri bulunmaktadır. Bu partiküller genellikle stiren gibi hidrofobik bir monomer ile fonksiyonel grup içeren polar bir komonomerin kopolimerizasyonu ile elde edilmektedir. Bu tip kopolimerizasyonlarda genellikle akrilat bazlı fonksiyonel komonomerler kullanılmaktadır. Karboksil, hidroksil, amin, amid, aldehit veya klorometil fonksiyonel grupları sonuç ürünün monodispersitesi korunarak polimerik kürelerin yüzeyine bağlanabilmektedir (Tseng vd., 1986; Smigol vd.,1992; Smigol vd.,1993; Okuba ve Takahashi, 1994; Tuncel vd., 1994; Camlı vd., 2002). Kopolimerizasyon metodunun seçiminde monomer ve komonomerin polaritesi ve reaktivitesi önemli rol oynamaktadır.

Ayrıca dispersiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak stiren monomeri çeşitli fonksiyonel monomerler ile kopolimerize edilmiştir. Bu polimerizasyonlarda etanol dağıtma ortamı, azobisisobütironitril ve polivinilpirolidon sırasıyla başlatıcı ve stabilizör olarak kullanılmıştır (Tseng vd., 1986). Bu komonomerlere örnek olarak; metil metakrilat, metakrilik asit, akrilamid, hidroksietilakrilat, dimetilaminoetilmetakrilat ve polidimetilsiloksan verilebilir. Böylece tek basamaklı proses ile 2.4-3.7 µm boyut aralığında eşboyutlu mikroküreler elde edilmiştir.

Fonksiyonel gruplu ve monodispers yapıda polimerik mikroküreler çok basamaklı polimerizasyon yöntemleriyle de hazırlanabilmektedir. Bu yöntemlerden ilki emülsiyon yapıcı madde içermeyen emülsiyon polimerizasyonu tekniğine dayalı olarak geliştirilen yöntemdir (Suzuwa vd., 1982)

Başka bir çalışmada çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile monodispers makrogözenekli ve fonksiyonel gruplar taşıyan partiküller üretilmiştir (Camlı vd., 2002). Bu yöntemde lineer polistiren dispersiyon polimerizasyonu yöntemiyle üretilmiştir. Monodispers özellikteki çıkış fonksiyonel lateksi fonksiyonel komonomer, monomer ve başlatıcı içeren bir organik faz ile oda sıcaklığında ve emülsiyon ortamında şişirilmektedir. İkinci basamakta şişmiş durumda olan çıkış partiküllerinin içerisinde fonksiyonel gruba sahip komonomerin polimerizasyonu gerçekleştirilmektedir. Polimerizasyon sırasında fonksiyonel gruba sahip monomerin mikroküre yapısına girdiği saptanmıştır. Burada kullanılan fonksiyonel monomerin su içindeki çözünürlüğü azaldıkça elde edilen partiküllerin gözenek boyutunda da bir azalma olduğu gözlenmiştir.

2.7. Monodispers Gözenekli Partikül Eldesine Yönelik Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu Yöntemleri

Büyük boyutlu ve çapraz bağlı formda gözenekli monodispers polimerik partiküllerin sentezi ile ilgili ilk çalışmalar Ugelstad tarafından yapılmıştır (Ellingsen vd., 1990). Bu çalışmada 1-100 µm boyut aralığındaki gözenekli aynı boyutlu partiküller, stirenin emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Elde edilen polistiren partikülleri ilk önce dodesil klorür ya da dibütillftalat gibi düşük molekül ağırlığına sahip bir organik ajan ile şişirilmiştir. İkinci basamak şişirme prosesi monomer ve çapraz bağlayıcı içeren monomer faz emülsiyonunda yapılmıştır. Polimerizasyon 80°C'de ve Na₂S₂O₈'in başlatıcı olarak kullanıldığı ortamda gerçekleştirilmiştir. İnert organik bileşen ve monomer fazında şişirilen polistiren partikül yapısı içinde polimerizasyon gerçekleştirilerek ortalama boyutu 5 µm olan monodispers partiküller elde edilmiştir.

Monodispers ve makrogözenekli formda partikül sentezine yönelik çok basamaklı polimerizasyon yöntemlerinden biri de Cheng ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Cheng vd., 1992a; 1992b).

Bu yöntem dört temel basamaktan oluşmaktadır. Bunlar;

1. Monodispers çıkış lateksinin sentezi
2. Lateksin porojen ve monomer karışımıyla şişirilmesi
3. Monomer karışımının şişmiş yapıdaki partiküller içerisinde polimerizasyonu
4. Elde edilen yapının polistiren için iyi bir çözücü olarak bilinen bir çözücüyle ekstraksiyonu ile stabil gözenek yapısının elde edilmesi

Bu yöntemde 8.7 µm boyutunda çok basamaklı emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen polistiren partiküller, monodispers makrogözenekli partiküllerin eldesi amacıyla çıkış materyali olarak seçilmiştir. Birinci basamakta çıkış lateksi, stiren, divinilbenzen ve n-heptan içeren organik faz ile sulu emülsiyon ortamında şişirilmiştir. 2,2-azobis-2-metilbutironitril bu organik fazda çözülerek, ikinci kademe polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır. Organik fazın sulu ortamda dağıtılması amacıyla, polivinilprolidon, aerosol-MA ve Polywet KX-3 dağıtıcılarını içeren bir emülsiyon yapıcı madde sistemi kullanılmıştır. Partiküllerin ikinci basamak polimerizasyonu sonucunda kremleşmeleri ve koagüle olmalarını engellemek için şişirme oranı düşük tutulmuştur. Oda sıcaklığında ve çalkalamalı sistemde gerçekleştirilen organik faz ile şişirme işlemini ikinci basamak polimerizasyon işlemi takip etmiştir. Polimerizasyon, azot atmosferinde ve 70°C sıcaklıkta yapılmıştır. Monodispers polimerik partiküller, metilen klorür ile ekstrakte edilerek gözenekli formda elde edilmiştir.

Polimerizasyon sonucunda elde edilen gözenekli yapının oluşumu şu şekilde açıklanmıştır (Cheng vd., 1992). İlk basamakta stiren, divinilbenzen ve inert seyreltici ile partiküller şişirilmiştir. Ancak divinilbenzen stirene göre reaktivite oranı daha yüksek bir monomerdır. Bu nedenle divinilbenzenin polimerizasyonu stiren

polimerizasyonuna göre daha hızlı olmaktadır. Polimerizasyon sırasında inert diluent 20 içerisinde yavaş gerçekleşmekte olan lineer polistiren oluşumu yanında, daha hızlı olarak çapraz bağlanma derecesi yüksek ve ağırlıklı olarak divinilbenzen içeren zincirler meydana gelmektedir. Bu çapraz bağlı zincirlerin yoğunluğunun artması ile birlikte partiküller, içinde buldukları diluent ortamında giderek çözünmez hale gelmektedir. Bu durum şişmiş durumdaki partikül yapısı içinde kopolimerce ve diluentce zengin olmak üzere iki ayrı fazın oluşmasına neden olmaktadır. Şişmiş durumdaki partiküllerde büyüyen çapraz bağlı zincirlerden dolayı ilk aşamada agregasyon oluşmakta ve böylece diluent ortamından faz ayrılması başlamaktadır. Bu işlem oluşan agregatların diluent ortamı içerisinde jel formunda küçük mikroküreler oluşturmasıyla devam etmektedir. İlerleyen dönüşümle birlikte, oluşan çapraz bağlanma derecesi yüksek mikroküreler, diluent ve lineer polistireni içeren partiküller içerisinde sabit hale gelmektedir. Bu aşamada monovinil içeriği daha yüksek olan polimer zincirleri oluşmakta ve bu zincirler çapraz bağ yoğunluğu yüksek mikrokürelerin birbirlerine bağlanmasını sağlamaktadır. Ayrıca, küçük mikroküreler arasındaki boşluklar diluent ve lineer polistiren tarafından doldurulmakta ve bu yapı oluşan gözenekli matrisin temelini teşkil etmektedir. Ekstraksiyon ile inert diluent ve lineer polistiren uzaklaştırılması sonucunda makrogözenekli yapı elde edilmektedir.

İki basamaklı polimerizasyon yöntemi kullanılarak monodispers ve büyük boyutlu partiküllerin çapraz bağlı formda eldesi amacıyla bir diğer yöntem Okubo ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Okubo ve Nagakawa,1992). Dinamik şişme yöntemi adı verilen bu yöntemle dispersiyon polimerizasyonu ile 1.9 µm boyutunda monodispers polistiren partiküller üretilmiştir. Partiküllerin şişirilmesi sulu ortamda başlatıcı içeren divinilbenzen ile yapılmıştır. İşlem homojen formda olan ve divinilbenzen içeren etanol-su ortamında başlamaktadır. Şişirme ortamına bir enjeksiyon pompası kullanılarak sürekli olarak sabit hızla su beslemesi yapılmaktadır. Böylece dağıtma ortamının polaritesi zamanla artırılmaktadır. Divinilbenzenin dağıtma ortamından ayrılarak monodispers partiküllerin geçişi sağlanmaktadır. Dinamik şişme yönteminde su besleme hızı ayarlanarak monodispersite korunmak suretiyle partiküllerin divinilbenzenle şişmeleri sağlanmaktadır. Şişirme işlemi sonrasında ikinci basamak polimerizasyonunda divinilbenzen partiküller içinde polimerleştirilmekte ve

4.3 µm boyutunda ve çapraz bağlı partiküller elde edilmektedir. Başlatıcı olarak benzoil peroksit ve stabilizör olarak polivinil alkol kullanılmaktadır. Polimerizasyon 70°C sıcaklıkta 24 saat süreyle ve çalkalamalı reaktörlerde gerçekleştirilmektedir.

Kromatografik uygulamaya yönelik makrogözenekli monodispers partiküllerin sentezi için bir başka yöntem de Frechet ve arkadaşları tarafından önerilmiştir (Wang vd., 1994; Galia vd., 1994). Bu yöntemde 1.1 µm boyutundaki monodispers polistiren çıkış partikülleri emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmiştir. İki basamaktan oluşan bu yöntemde, çıkış partikülleri ilk basamakta lauril sülfat içeren sulu ortamda emulsifiye edilmiş dibutil ftalat ile oda sıcaklığında şişirilir. İkinci basamak şişirme işleminde ise öncelikle hacimce %50 stiren ve %50 divinilbenzen içeren monomer karışımı dibütill ftalat ile birlikte yine lauril sülfatın sulu çözeltisinde dağıtılır. Bu monomer karışımının içerisinde repolimerizasyonda başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksit de vardır. İlk basamak şişirme işleminde elde edilen ve dibütill ftalat içeren polimerik partiküller ikinci basamakta hazırlanan emülsiyon ile tekrar oda sıcaklığında etkileştirilir. Organik fazın tamamının partiküllere transfer olmasının ardından elde edilen süspansiyon ortamına stabilizör olarak polivinil alkol ve ikinci basamak polimerizasyonunda yeni partikül oluşumunu engellemek için suda çözünen inhibitör olarak sodyum nitrat eklenmiştir. Monomer karışımının diluent varlığında partiküller içinde polimerizasyonu ile 7.4 µm boyutundaki monodispers partiküller çapraz bağlı formda sentezlenmiştir. Partiküller toluen ile ekstrakte edilmiş ve gözenekli yapının oluşması sağlanmıştır.

Sentezlenen monodispers partiküllerin monodispersitesini ölçmek için sayıca ortalama partikül çapları ve stveart sapma değerleri denklem 2.1. ve 2.2.'de sırasıyla verilmiştir.

Değişim katsayısı (coefficient of variation, CV) değerleri de denklem 2.3.'de gösterilen formül ile hesaplanmıştır.

$$D_n = \sum N_i D_i / \sum N_i \quad (2.1)$$

$$SD = \sqrt{\sum N_i (D_i - D_n)^2 / (\sum N_i - 1)} \quad (2.2)$$

$$\% CV = SD / D_n \quad (2.3)$$

Burada; D_n ; sayıca ortalama partikül çapı, SD ; stveart sapma, CV ; değişim katsayısı, N_i ; partikül sayısı, D_i ; i no'lu partikül çapını ifade etmektedir.

Kolon performansını belirleyici parametreler olan çözünürlük parametresi (R), teorik tabaka sayısı (N) ve indirgenmiş tabaka yüksekliği (h) da aşağıda verilen eşitlikler ile hesaplanmıştır.

$$R = 2 \times (t_{n+1} - t_n) / (W_{n+1} + W_n) \quad (2.4)$$

$$N = 5,54 \times (t/W_{0,5})^2 \quad (2.5)$$

$$h = L/N \times d_p \quad (2.6)$$

Bu eşitliklerde: t_{n+1} , t_n ; alıkonma sürelerini, W_{n+1}, W_n ; piklerin taban genişliğini, $W_{0,5}$ ise pikin yarı yükseklikteki taban genişliğini göstermektedir. h ; indirgenmiş tabaka yüksekliği, L ; kolon boyu, N ; teorik tabaka sayısı ve d_p ise partikül çapıdır.

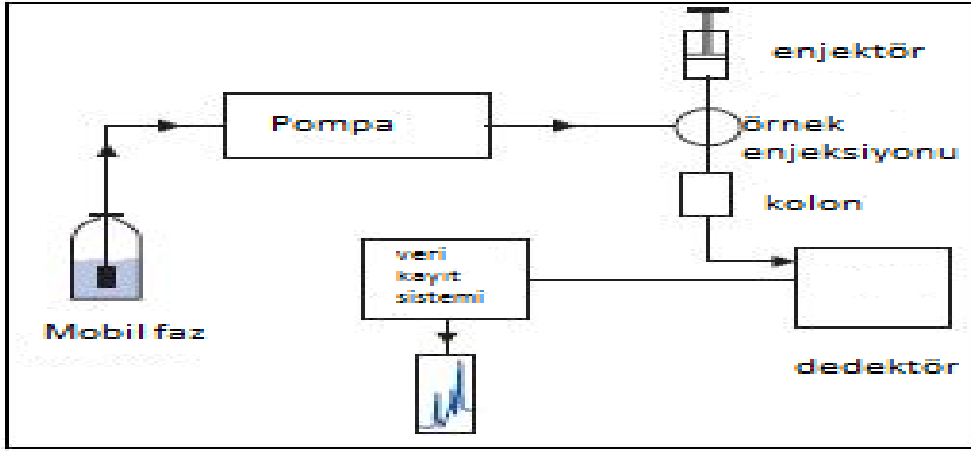
2.8. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi, en çok kullanılan analitik yöntemlerden biri olup, kromatografinin bir çeşididir. Kromatografik prosesler, sabit faz ve sürekli faz arasındaki kütle aktarımını içeren ayırma teknikleri olarak tanımlanabilir.

HPLC, bir karışımdaki bileşenleri ayırmak için hareketli sıvı fazdan yararlanır. Bu bileşenler (veya analitler) ilk önce bir çözücü içerisinde çözünür ve yüksek basınç altında kromatografik kolona doğru akışı sağlanır. Kolon içerisinde karışım bileşenlerine ayrılır. Kolon içerisindeki çözünme miktarı önemlidir ve çözünen madde ile sabit faz arasındaki etkileşime bağlıdır. Sabit faz kolon içerisindeki dolgu maddesi olarak tanımlanabilir. Çözünen madde ile sabit ve sürekli faz arasındaki etkileşim farklı sabit faz ve çözelti kullanılarak ayarlanabilir. HPLC birçok kimyasal karışımın kolay bir şekilde ayrılmasını sağlar. Sıvı bir mobil fazın kullanıldığı kromatografik yöntemlerin (Sıvı kromatografisi) tarihçesi Rus botanikçi M. S. Twsett'in 1906 yılında yaptığı ve yayımladığı çalışmalarına kadar uzanır. Önceleri düz yüzlemsel yapıda sabit fazlar kullanılmış ve bu teknikler daha sonra kağıt kromatografisi ve ince tabaka kromatografisi olarak isimlendirilmiştir. Modern sıvı kolon kromatografisi ise 1969 yılında HPLC'nin kullanıma girmeye başlamasıyla gelişme göstermiştir.

2.8.1. HPLC sistemleri

Stveart HPLC donanımı temel olarak; pompa, enjektör, kolon, dedektör ve bilgisayar birimleri bileşenlerinden oluşmaktadır. Kromatografik analiz süreci çözücüde çözülmüş örneğin sisteme enjekte edilmesi ile başlar. Örnek hareketli faz ile kolona pompalanır ve kolon içerisinde bileşenlerine ayrılmaya başlar. Ayrılan bileşenlerin sinyallerini dedektör kaydeder. Kromatografik analiz sonucunda elde edilen ve bilgisayara aktarılan sinyallere kromatogram adı verilir. Şekil 2.7.' de temel bir HPLC sistemi gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Temel Bir HPLC Sistemi

2.8.1.1. Sürekli (mobil) faz

Örnek bileşenlerini, kolon boyunca taşıyan, çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çözelti veya çözücü karışımlardır. HPLC sisteminde kullanılacak sürekli fazın seçiminde,

- Yüksek derecede saflık
- Dedektör ile uyumluluk
- Düşük viskozite
- Örneği çözebilme
- Kimyasal açıdan inert olması
- Uygun fiyat

gibi özelliklere dikkat edilmelidir.

2.8.1.2. Sabit faz

HPLC uygulamalarındaki ayırma, yüzey etkileşimlerinden yararlanılarak yapılır ve adsorbent çeşidine ve özelliklerine bağlıdır. Modern HPLC adsorbanları geniş yüzey alanına sahip, küçük, rijit yapıdaki partiküllerdir. Temel adsorban özellikleri şunlardır (Chromatography, 1995; SGE Chromatography Products, 2001):

- 3-10 µm partikül boyutu
- Olabildiğince aynı boyutlu, ortalamının \pm % 10'una denk gelecek partikül boy dağılımı
- 70-300 Å gözenek boyutu
- 50-250 m²/g yüzey alanı
- Yüzeye tutturulan ligve türüne bağlı olarak, adsorbent normal faz (-OH, -NH₂) veya ters faz (C8, C18, fenil) hatta anyon (NH₄) ya da katyon (-COO-)değiştirici ve zwitter iyonik yapıda olabilir.

2.8.1.3. Pompa

Kolon dolgu materyali olarak üretilen partiküllerin kolona doldurulması işlemi ve uygun çözücüde çözünen örneğin bu sabit faz ve sürekli faz yatağıyla etkileşmesi için yüksek basınçlı pompalara ihtiyaç vardır. Kullanılan partikülün boyutu küçüldükçe yüksek basınçlı pompalar gerekse de; küçük partiküller yüksek örnek yükleme kapasitesi, hızlı analiz ve yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Pompa seçiminde akış hızında kararlılık önemlidir. Modern HPLC donanım pompaları bilgi işlemci kontrollü olup, çok çeşitli firma tarafından değişik modellerde üretilmektedir.

Modern pompalar aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- 0.01-10 mL/dk arasında akış hızı
- % 1'den fazla sapmayan akış hızı kararlılığı
- 5000 psi'ya kadar çıkabilen maksimum basınç değeri

2.8.1.4. Kolon

Modern HPLC donanımının temel yapı taşlarından birisi olan kolon, karmaşık örneklerde bileşenlerin birbirinden iyi çözünürlükle ayırımından sorumlu parçadır. Seçilecek kolonun HPLC uygulamasında kullanılacak akış hızı ve dolayısıyla oluşacak basına dayanıklı olmasına dikkat edilmelidir. Tipik HPLC kolonları; mikron boyutlu partikül içerirler (1-10 μm) ve yüksek basına (400 atm) dayanıklı elik kolonlardır. Birçok analitik kolonun i çapı 2-10 mm aralığında değişmektedir.

Kolon iç çapı arttıa akış hızı ve i doldurma hacmi artmakta ama oluşacak piklerin çözünürlüğü dolayısıyla duyarlılık azalmaktadır. Kolonların boyları çok çeşitli olup genellikle 2-30 cm aralığında değişmektedir. Kolon uzunluğu arttıa örnek bileşenlerinin ayırımı daha iyi olmakta fakat analiz süresi uzadığı için daha fazla mobil faz harcanmaktadır.

2.8.1.5. Dedektör

Günümüzde kromatografik yöntemlerde optik dedektörler sıklıkla kullanılmaktadır. rnek bileşenleri dedektörden geçerken, UV absorbands, floresans emisyon ya da kırılma indisindeki değişimden dolayı ışık şiddetindeki değişim belirlenir ve kaydedilir. Belirlenen bu değişimler (kromatogramlar) zerinden alıkonma süreleri, pik alanları gibi değerler tayin edilerek, kolon performans parametreleri hesaplanır. Sıvı kromatografisinde en çok kullanılan dedektör tipi UV absorbands dedektörleridir. Bu dedektörler ile 190-600 nm aralığında analiz mümkün olmaktadır. Kullanılan diğer

dedektör türleri içinde kırılma indisi (refractive index, RI), floresans (FL), elektrokimyasal (EC) ve kütle spektrometresi (massspectrometric, MS) dedektörleri bulunmaktadır. RI dedektörleri yaygın olarak kullanılan ancak az hassasiyete sahip dedektörlerdir. FL ve EC, RI'ya göre daha hassas ancak daha seçici dedektörlerdir. MS dedektörleri ise çok duyarlı, ancak pahalı sistemlerdir.

İdeal bir dedektör şu özelliklere sahip olmalıdır:

- Yüksek duyarlılık
- Hızlı tepki
- Düşük sinyal gürültüsü
- Minimum pik yayılması
- Ayrılan bantların tekrar karışmasını engelleyen hücre yapısı
- Çalışma kolaylığı ve genişliği

2.8.2. HPLC kullanım alanları

Günümüzde HPLC, birçok alvea yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlıca kullanım alanları bileşen ayırma, saflaştırma, tanımlama ve derişim tayinidir.

- **Bileşen Ayırma:** HPLC'de bileşen ayırma işlemi, her maddenin belli bir sabit faz ve mobil faz bileşiminde farklı çıkış süresinin olmasından yararlanılarak yapılmaktadır. Yapılan ayırmanın derecesi çoğunlukla sabit faz ve mobil faz seçimine bağlıdır.
- **Saflaştırma:** Saflaştırma hedeflenen bir maddenin diğer maddelerden ya da atıklardan ayrılması işlemidir. Her maddenin belli kromatografik koşullar altında karakteristik bir piki bulunur. Ayrılması istenen maddeye göre ve diğer maddelerle olan ilişkisine göre

koşullar belirlenir. Kromatografik saflaştırma işleminde, istenilen madde kolon çıkışında toplanarak diğer fraksiyonlardan izole edilir. Bu ise ancak doğru bir mobil faz seçimiyle mümkündür. İstenilen maddenin kolondan çıkış süresi herhangi bir safsızlık veya istenmeyen bir maddenin karışmasını engelleyecek kadar kısa olması gereklidir.

- **Tanımlama:** Bir maddenin HPLC ile tanımlanması HPLC analizlerinin önemli bir parçasını oluşturur. HPLC’de madde tanımlaması, bilinmeyene ait olan pik alıkonma süresinin stvearda ait alıkonma süresiyle karşılaştırılması ile yapılabilir. Herhangi bir maddenin HPLC ile tanımlanabilmesi için öncelikle dedektörün doğru seçilmesi gerekir. Dedektör seçildikten ve optimum koşullarda ayarlandıktan sonra bir ayırma analizi yapılmalıdır. Tanımlanmaya çalışılan maddenin seçilen dedektör ve analiz koşullarında kabul edilebilir bir çıkış süresi ve belirgin bir piki olmalıdır. Çıkış süresini kısaltmak için bazı ayarlamalar yapılabilir. Bunlardan ilki kolon seçimi, diğeri mobil faz seçimi ve son olarak da akış hızı seçimidir. Kesin bir tanımlama için bilinen bir örneğin kullanılması gerekir. Güvenilir bir tanımlama için birden çok metot kullanılmalıdır.

- **Derişim Tayini:** HPLC’de tanımlı bir maddenin, bir sıvı çözeltisinde derişimi tayin edilebilir. Bu işlem istenilen maddenin değişik derişimlerde HPLC’ye enjekte edilmesi işlemini içerir. Bilinen derişimler bir seri pik verir. Bu piklerin altında kalan alanlar hesaplanarak derişime karşı grafiğe geçirilir ve kalibrasyon grafiği çizilir. Bilinmeyen derişime ait pik alanı saptanarak kalibrasyon eğrisi aracılığıyla bilinmeyen derişim bulunur. HPLC’de kullanılan sürekli fazın polaritesi ayırma işleminde önemli rol oynar. İki farklı elüsyon tipi vardır:

- **İzokratik Elüsyon:** Kolona sabit bileşimdeki sürekli faz pompalanır. Sürekli fazın polaritesi sabit olduğu için kolona çok fazla ilgi duyan bileşenleri kolondan atmak zorlaşır ve elüsyon süresi uzar. Maddelerin molekül büyüklüğüne göre tayini de bu elüsyon türü ile gerçekleşir.

- **Gradient Elüsyonu:** Sürekli faz bileşimi analiz boyunca doğrusal olarak değişir. Analiz örneğinin kolon dolgu materyali yüzeyine afinitesi önemlidir. Ortamdaki elüentin polaritesi zamanla değiştirilerek örneklerin partikül yüzeyine afinitesi değiştirilir ve ayırma sağlanır.

2.8.3. HPLC türleri

Sıvı kromatografisini sınıflandırmanın birçok yolu vardır. Eğer bu sınıflandırma sabit fazın yapısına ve ayırma prosesine göre yapılırsa, HPLC beş farklı türde incelenebiliriz.

1. Normal Faz Kromatografisi (Normal Phase Chromatography, NPC): Bu türde sabit faz oldukça polar yapıda (örneğin silika jel), sürekli faz ise n-hekzan ya da tetrahidrofuran gibi apolar yapıdadır. Burada polar olan kolon dolgu materyali ile etkileşen polar örneklerin alıkonma süreleri daha az polar olan örneklere oranla daha fazladır. Bu nedenle örnek bileşenlerinden daha polar olanlar, kolondan daha geç çıkarlar ve ayırma gerçekleşir.

2. Ters Faz Kromatografisi (Reversed Phase Chromatography, RPC): Normal faz kromatografisinin tam tersidir. Sabit faz apolar (hidrofobik), sürekli faz ise su ve asetonitril karışımı gibi polar yapıdadır. Burada apolar yapıdaki örnek bileşenleri kolonda daha uzun kalırlar.

3. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (Size Exclusion Chromatography, SEC): Kolon, gözenek boyutu ve hacmi kontrol edilebilen partiküller ile doldurulur. Kolona enjekte edilen örnek içerisindeki bileşenler molekül büyüklüklerine göre kolondan filtre edilirler. Büyük moleküller hızlı bir şekilde kolondan ayrılırken, daha küçük moleküller partiküllerin gözeneklerine doğru difüzlenererek kolondan daha geç çıkarlar. Bu yöntemde jel geçirgenlik kromatografisi (Gel Permeation Chromatography, GPC) de denir.

4. İyon Değişim Kromatografisi (Ion Exchange Chromatography, IEC): Sabit faz, örnek bileşenleri üzerinde yer alan iyonik yapının tersi şeklinde yüklenmiştir. Bu sayede iyonik yapıda olan veya iyonlaşabilen örneklerin analizi ve ayrılması yapılmaktadır. Sabit faz ile daha güçlü etkileşime giren bileşen kolondan daha geç çıkar. Etkileşim düştükçe alıkonma süresi azalır. Mobil faz sulu tampon çözeltileridir. Genellikle pH ve iyonik şiddetle alıkonma sürelerinin kontrolünde kullanılır.

5. Hidrofilik Etkileşim Kromatografisi (Hydrophilic Interaction Chromatography, HILIC): 2.8.4 alt bölümünde detaylı olarak verilmiştir.

2.8.4 Hidrofilik etkileşim kromatografisi (hydrophilic interaction chromatography, HILIC)

Hidrofilik etkileşim kromatografisi polar analitlerin tayinine yönelik olarak özellikle son on yılda geliştirilmiş yeni bir, yüksek performanslı sıvı kromatografisi yöntemidir. Yüksek performanslı sıvı kromatografi yöntemlerinden biri olan ters faz sıvı kromatografisi peptidlerin ayrılmasında kullanılan vazgeçilmez bir yöntemdir.

Ters faz sıvı kromatografisinin bir avantajı, güçlü çözünürlük kapasitesinin yanında uçucu mobil faz kullanılabilmesidir. Bu uçucu mobil faz ile saf peptid kolayca vakum altında kurutma ile elde edilebilir. Fakat ters faz sıvı kromatografisinde ayırma yeteneği çok güçlü olsa da, polar moleküller için yeterli alıkonma sağlanamaz. Bu durumda silika, alumina gibi sabit faz ve hekzan, kloroform gibi susuz mobil faz içeren normal faz sıvı kromatografisi, polar analitlerin ayırımı için kullanılabilir.

Normal faz sıvı kromatografisinde, peptid gibi hidrofilik bileşiklerin apolar çözeltileri içerisinde çözülmesi zordur ve bu yüzden normal faz sıvı kromatografisi biyolojik örneklerin uygulamasında az kullanılır. 1975 yılından beri polar sabit faz olarak, modifiye edilmemiş silika ve sulu mobil faz, normal faz sıvı kromatografisinde karbonhidratlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu koşullarda mobil faz çok az

orvea su bileşeni içermekte ve bu da biyolojik örneklerin çözünürlüğü için avantaj sağlamaktadır. Bu kullanılan yöntem hidrofilik etkileşim kromatografisi denir.

Hidrofilik etkileşim kromatografisinde, sabit faz, silika, siyano, amino, diol gibi polar bir maddedir. Mobil faz ise az miktarda su veya polar çözelti içeren yüksek organiklikte ve sabit faza göre daha az polaritededir (T. Ikegami vd. 2008). Az miktarda su veya polar çözelti içeren Asetonitril, HILIC kromatografisi için kullanılan klasik bir mobil (hareketli) fazdır. Aynı zamanda THF ve dioksan gibi su ile karışan çözeltiler de kullanılabilir. HILIC’te düşük su/yüksek organik mobil faz oranı kullanmak, elektron iyonlaşma kütle spektrometrenin (ESI-MS) hassasiyetini bileşikler için artırır. Bu özelliği ile HILIC safsızlık tespitinde kullanılabilir. Bunlardan başka yüksek organiklikte mobil faz kullanıldığı için kolon geri basıncı düşüktür ve bu da kolonun yüksek akış hızlarında çalışmasını kolaylaştırarak analiz süresini kısaltır.

HILIC’te sabit fazın ve analitlerin polaritesinin artması, mobil fazın polaritesinin azalması, analitlerin alıkonmasını arttırmaktadır. HILIC’te önemli bazı parametreler vardır. Bunlar, mobil faz kuvveti, mobil faz pH’ı, sabit faz türü, akış hızı gibi parametrelerdir. HILIC için mobil faz içerisindeki su oranı hacimce %5-40 arasında olmalıdır yani sıklıkla kullanılan Asetonitril oranı hacimce %95-60’dır. Yöntemde, mobil fazda bulunan polar analitlerin yine polar bir katı destek yüzeyi ile farklı derecede etkileşimi, analitlerin kolonu farklı sürelerde terk etmesine neden olmakta ve bu davranış kromatografik ayırımı sağlamaktadır. Mobil faz, polar sabit faz yüzeyi üzerinde suca zengin tabaka oluşturur. Analitler mobil faz ile bu ıslak sabit faz yüzeyi arasında ayrılırlar. Daha polar bileşikler sabit sulu tabaka ile daha güçlü etkileşim gösterir. HILIC ayırımlarında mekanizma karışıktır. Mekanizmanın karışık olmasının yanında yöntem pratikte basittir.

Aşağıda HILIC için bazı avantajlar özetlenmiştir:

- Kütle spektrometre hassaslığı, hareketli faz içerisindeki yüksek organik bileşen ile geliştirilir.
- Ters faz kromatografi ile yeterince alıkonamayan yüksek polaritedeki analitleri alıkoyar.
- Çözücülerin elüsyon sırası ters faz ayırmada olduğunun tam tersidir ve bu alternatif seçicilik kazandırır.
- Yüksek organik bileşenli hareketli fazlardan dolayı yüksek akış hızları mümkündür.

Yani HILIC, ters faz sıvı kromatografisine göre daha iyi alıkonmaya ve seçiciliğe sahiptir. Aynı zamanda normal faz sıvı kromatografisinde çözünemeyen polar analitlerin ayırımı için de kullanılmaktadır.

2.8.4.1 HILIC uygulama alanları

HILIC yüksek polaritedeki maddelerin yani;

- Biyolojik aktif bileşikler
- Nükleotidler
- Suda çözünen vitaminler
- İlaç metabolitleri
- Nörotransmitterler

- Aminoasitler
- Peptidler
- Oligosakkaritler
- Ters faz sıvı kromatografisinde istenilen alıkonma sağlanamayan veya alıkonamayan bileşikler gibi bileşiklerin ayrılmasında kullanılır.

Literatürde bugüne dek yapılan çalışmalarda özellikle silika bazlı kolon materyalleri tercih edilmiştir. Bu silika; amino, diol, sülfobetain türü gruplarla modifiye edilip polar gruplu sabit faz olarak kullanılabilir.

Son yıllarda bu tür sabit fazların ayırma verimleri ayrıntılı olarak incelenmektedir. Yapılan bir çalışmada HILIC modunda, fosforilkolin tipi monomerin silika yüzeye kovalent bağlanmasıyla elde edilen zwitter iyonik yapıdaki sabit faz, HILIC modunda peptid ayırımı için kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada peptidlerin alıkonmalarının pH 3-6 arasında arttığı gözlenmiştir. Ayrıca bu tip kolonun sadece silika kolonuna göre daha iyi alıkonmaya sahip olduğu görülmüştür (W. Jiang vd., 2006).

Yapılan diğer bir çalışmada ise silika kolonu, amide ile modifiye edilmiş silika kolonu, siyano ve diol grubu ile modifiye edilmiş silika kolonu ve sülfalkil ile modifiye edilmiş silika kolonunun farklı analitler kullanılarak ayırma verimleri incelenmiştir. Asit, baz, nükleosit ve karbonhidrat analit olarak kullanılmıştır ve analitlerin ayırımında her bir kolonun farklı kromatografik performansa sahip olduğu görülmüştür. Sülfalkilbetain ile modifiye edilmiş kolon açısından bakıldığında nükleosit ayırımında, mobil fazda hacimce %85 AcN kullanıldığı ve 6 bileşiğin ayırımının yapılmıştır (T. Ikegami vd., 2008). Literatürde HILIC modunda kolon performanslarını araştıran daha birçok çalışma bulunmaktadır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar esnasında öncelikle monomer glisidil metakrilat(GMA) kullanılarak dispersiyon polimerizasyonu yöntemiyle çıkış lateksi olan poli(GMA) elde edilmiştir. Ardından çıkış lateksinden yola çıkarak monomer gliserol dimetakrilat(GDMA) ve çapraz bağlayıcı gliserol 1,3-digliserolatdiakrilat(GDGDA) ile mikrosüspansiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak polar yapıdaki sonuç polimeri poli(GDMA-GDGDA) elde edilmiştir. Performans testleri hidrofilik etkileşim kromatografisi yöntemiyle yüksek performanslı sıvı kromatografisi cihazı kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

3.1. Deneysel Yöntem

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında çıkış lateksi olan poli(GMA) (seed-çekirdek yapı) küresel ve monodispers olarak üretilmiş, bunun kullanılması ile sonuç polimerik partikülleri sentezlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve markaları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1.Deneysel çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Markaları



Kimyasal Adı	Firma Adı
Loril sülfat (sodyum dodesil sülfat)	Sigma Aldrich
Benzoil peroksit	Merck
N,N-dimetilformamid	Fluka
Dibütil ftalat	Aldrich
Poli vinilpirolidon	Fluka
Poli(vinil alkol)	Aldrich

Çizelge 3.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler Ve Markaları (devam)

Sodyum Azid	Sigma Aldrich
Sodyum İyodür	Sigma-Aldrich
Sikloheksanol	Sigma Aldrich
Gliserol Dimetakrilat	Sigma Aldrich
Gliserol 1,3-Digliserolat Diakrilat	Sigma Aldrich
Izo Amin Alkol	Safe
Glisidil Metakrilat	Sigma Aldrich
3-GlisidiloksipropilTrimetoksilan	Sigma Aldrich
Trietanol Amin	Sigma Aldrich
Bakır (I) Bromit	Sigma Aldrich
Propiolik Asit	Sigma Aldrich
Propargil Alkol	Sigma Aldrich
N,N,N,N,N- Pentametildietilen Triamin	Aldrich

Çizelge 3.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar Ve Özellikleri

Cihaz Adı	Marka	Model	Görüntüsü
Analitik Terazi	Precisa	XB-220A	
Sonikleyici	Bveelin Sonorex	Rk 100	
Kuvvetli Sonikleyici	Bveelin Sonopuls	HD 2070	
Manyetik Karıştırıcı	Kika Werke	R010	
PH Metre	WTW	Tix 41	
HPLC	Shimadzu	GPC-10avp	

Sıcaklık Kontrollü Çalkalayıcı Su Banyosu	Memmert	WNB10	
Santrifüj	Nüve	NF 200	

3.1.1. Çıkış lateksi poli(GMA) (seed-çekirdek yapı) sentezi

Deneysel çalışmalarda kullanılan çıkış lateksi sentezi, literatürde daha önce var olan ve başarıyla sentezlenen reçetelerden faydalanılarak oluşturulmuştur (Tuncel vd, 2012;2014). Deneysel yöntemin özeti aşağıda verilmiştir.

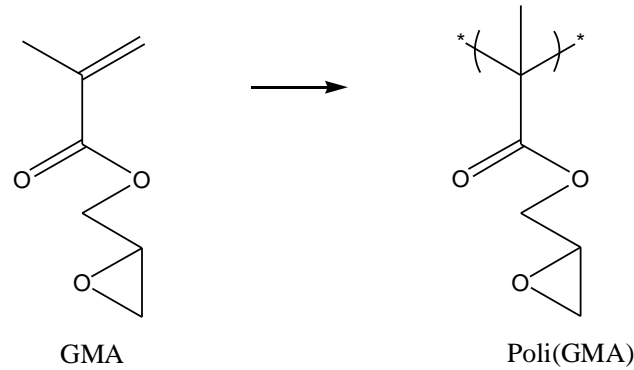
3.1.1.1 Malzemeler

Çıkış lateksinin dispersiyon polimerizasyonu ile üretiminde dağıtma ortamı olarak mutlak etil alkol (Et-OH, Merck A.G., Almanya) kullanılmıştır. Başlatıcı olarak metanolden geçirilip kristalize edilen 2-2'-azobisisobütironitril (AIBN, BDH Chemicals LTD., İngiltere) kullanılmıştır. Polimerizasyonlarda sterik stabilizör olarak kullanılan polivinilpirolidon K-30 (Mr: 40.000, PVP K-30, Sigma Chemical Co., ABD) ve monomer olarak kullanılan glisidil metakrilat (GMA Aldrich Chemical Co., Japonya) alındığı şekliyle kullanılmıştır.

3.1.1.2 Polimerizasyon yöntemi

Poli(Glisidil metakrilat) (poli(GMA)) çıkış lateksi dispersiyon polimerizasyonu yöntemi ile edilmiştir. Çalışma için ilk olarak 0,45 g PVP- K30 tartılıp 250 mL hacminde sızdırmaz kapaklı cam reaktör içine alınmıştır. Daha sonra reaktöre 30 mL etanol eklenip, dağıtma ortamı içinde stabilizörün çözünmesi için 5 dakika sonikleme işlemi uygulanmıştır. Bu ortam üzerine 3 mL GMA monomeri ve başlatıcı olarak kullanılan AIBN'den 0,24 g eklenip yaklaşık 10 dakika daha sonikleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemlerden sonra reaktör sıcaklık kontrollü çalkalayıcılı su banyosu içine yerleştirilmiştir. Reaktörün kapağı sıkıca kapatılarak oda sıcaklığındaki 100 cpm çalkalama hızında, 70°C'ye ayarlanmış su banyosuna yerleştirilerek 24 saat boyunca polimerizasyon işlemine devam edilmiştir.

Polimerizasyon işleminden sonra reaktör su banyosundan alınarak oda sıcaklığına soğutulduktan sonra homojen hale getirmek amacıyla 10 dakika soniklenmiştir. Oluşan partiküller 5000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenerek dağıtma ortamından ayrılmıştır. Çöken partiküllerin üzerine ilk olarak etanol ilave edilerek bir baget yardımıyla ortam dispers edilerek tekrar santrifüjlenmiş ve dibe çöken partiküller dekantasyon yöntemi ile ayrılmıştır. Bu işlem etanol ile 2, distile su ile de 3 kez tekrarlanmıştır. Bu işlemler sonrasında yaklaşık 2 µm çapında monodispers yapıda poli(Glisidil metakrilat) çıkış lateksi sentezlenmiştir.



Şekil 3.1. Glisidil dimetakrilat(GMA)'nın polimerleşme reaksiyonu

Çizelge 3.3. Poli(GMA) çıkış lateksi sentezinde uygulanan reçete ve polimerizasyon koşulları

Kullanılan kimyasallar	Miktarlar
Etanol GMA PVP-K30 AIBN	30 mL 3 mL 0,45 g 0,24 g
Polimerizasyon koşulları	
Sıcaklık (°C)	70°C
Polimerizasyon Süresi (saat)	24 Saat
Çalkalama Hızı (cpm)	100

3.1.2. Çok basamaklı polimerizasyon yöntemi ile monodispers poli(GDMA-GDGDA) partiküllerin üretimi

Monodispers poli(GDMA-GDGDA) partiküllerin sentezi için “çok basamaklı mikrosüspansiyon yöntemi ” kullanılmıştır.

3.1.2.1.Malzemeler

Çok basamaklı polimerizasyon yönteminde organik ajan olarak Sikloheksanol (Cyc-OH, Aldrich Chemical Co., Almanya) ve dibutilfitalat (DBP, Aldrich Chemical Co., ABD) anyonik emülsiyon yapıcı madde olarak sodyum dodesil sülfat (SDS, Sigma Chemicals. Co., Çin) kullanılmıştır. Monomer ve çapraz bağlayıcı olarak sırasıyla Gliserol dimetakrilat (GDMA, Aldrich Chemicals Co., ABD) ve Gliserol 1,3-

diğliserolat diakrilat (GDGDA, Aldrich Chemicals Co., Japonya) kullanılmıştır. Başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO, Merck A.G., Almanya) stabilizör olarak da polivinilalkol (PVA, MA: 85000-124000, %87-89 hidrolize, Aldrich Chemicals Co., ABD) kullanılmıştır. Ayrıca bütün deneylerde distile su kullanılmıştır.

3.1.2.2. Çıkış lateksinin organik ajan ve monomer fazı ile şişirilmesi

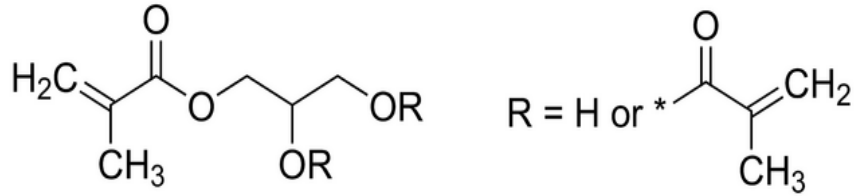
Sikloheksanol, poli(GMA) partiküllerin içine girerek zincirlerin gevşemesine ve partiküllerin şişmesine neden olmaktadır. Ancak poli(GMA) partiküllerin organik ajanla şişirilmesi sırasında monodispersitenin korunması gerekmektedir. Bu nedenle şişirme işlemi sırasında sikloheksanol, sodyum dodesil sulfat (SDS) varlığında sulu emülsiyon ortamında çıkış lateksi ile etkileştirilmiştir. Burada SDS misel yapısı oluşturarak, sikloheksanol emülsiyon ortamı içerisinde homojen olarak dağılmasını sağlamaktadır. Böylece partiküllerin aynı orvea şişmeleri yani monodispersitenin korunması sağlamaktadır.

Monodispers poli(GDMA-GDGDA) partiküllerin sentezinde izlenen yol aşağıda özetlenmiştir. 250 mL hacme sahip sızdırmaz kapaklı cam reaktör içerisinde 0,15 g SDS 60 mL distile su içerisinde çözülmüştür. Organik ajan olarak kullanılan CycOH'den 3,1 mL ve DBP'den de 1,8 mL alınarak yukarıdaki dağıtma ortamına ilave edilerek uygun bir soğuk su banyosu içerisinde 8 dakika boyunca ultrasonikasyona tabi tutulmuştur. Hazırlanmış olan homojen çözeltinin içerisine 0,20 g poli(GMA) çıkış lateksinden ilave edilerek 24 saat süre ile Kika-Werke R010 marka manyetik karıştırıcıda karıştırma hızı 3'e ayarlanarak çıkış lateksinin organik ajan ile şişirilmesi işlemi gerçekleştirilmiştir.

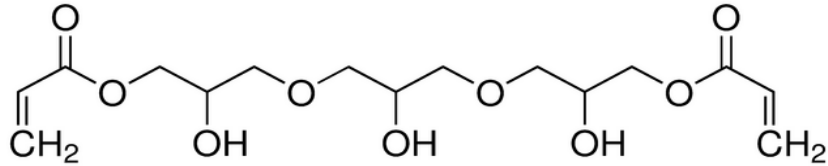
Ayrı bir 250 mL hacme sahip sızdırmaz kapaklı cam reaktör içerisinde 0,15 g SDS 60 mL distile su içerisinde çözülmüştür. Monomer olarak 2,6 mL GDMA, çapraz bağlayıcı olarak 2,6 g GDGDA, yüzey gerilimini azaltıcı madde olarak 0,25 mL IAA, ve başlatıcı olarak kullanılan 0,12 g BPO alınarak 25 mL'lik bir cam reaktör içerisinde homojen hale getirilerek yukarıdaki dağıtma ortamına ilave edilmiştir. Bu

sistemi de tamamen homojen hale getirmek için 12 dakika ultrasonikasyon işlemi yapılmıştır. Elde edilen bu karışım ise şişmiş çıkış lateksinin bulunduğu reaktöre aktararak yukarıda marka ve modeli verilen karıştırıcıda 24 saat daha karıştırılmıştır. Bu süre sonunda stabilizör olarak kullanılan 0,8 g PVA'nın 10 mL distile su içerisinde çözünmesi ile elde edilen çözelti de bu sisteme aktarılarak, reaktörün kapağı sıkıca kapatılmıştır.

Elde edilen bu sistem oda sıcaklığındaki 100 cpm çalkalama hızında, 80°C'ye set edilmiş su banyosuna yerleştirilerek 24 saat boyunca polimerizasyon işlemine devam edilmiştir.



Şekil 3.2. Polimerizasyonda kullanılan GDMA molekül formülü



Şekil 3.3. Polimerizasyonda kullanılan GDGDA molekül formülü

3.1.3. Elde edilen çıkış lateksi ve sonuç polimer partiküllerine karakterizasyon çalışmalarının yapılması

Polimerizasyonda kullanılan çıkış lateksinin ve sonuç polimer partikülünün karakterizasyon çalışmalarını yapmak amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) , Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET) ve parçacık boyutu analiz cihazı kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lı yıllarda geliştirilmiştir. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil (secondary) elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur ([http 3](#)).

Partiküllerin yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu, gözenek hacmi, gözenekliliği ve gözenek boyut dağılımı verileri Quantochrome, Autosorp (1C) model BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Ölçüm Cihazı (BET) ile ölçülmüştür. Cihazın özel hücrelerine yerleştirilen partiküllerden BET cihazında 90°C'de 3 saat süre ile vakumlama ile nem tamamen uzaklaştırılarak kurutulmuştur. Daha sonra yaklaşık her bir örnekten 0,1 g miktar alınarak analizler tamamlanmıştır. Ölçümler sıvı azot içerisine yerleştirilen örnek hücrelerinde gerçekleştirilmektedir. Ölçüm prensibi, partiküller üzerinden geçirilen azot gazının partiküller üzerine adsorplanması ve adsorplanan miktarın azotun buhar basıncından hesaplanması temeline göredir. Yüzey alanı ölçümlerinde BET adsorpsiyon izoterm yöntemi, ortalama gözenek çapı dağılımının bulunmasında BJH metodu kullanılmıştır.

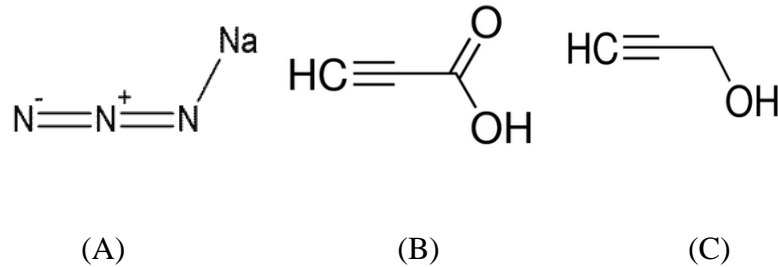
Parçacık boyut analizi yapmak amacıyla Malvern marka Mastersizer Hydro 2000MU model lazer kırınım parçacık boyut analizi cihazı kullanılmıştır. Bu yöntemde analiz aşaması, lazer ışınları bir dağılmış parçacık halinde numune boyunca geçerken dağılan ışığın yoğunluğu ölçülerek yapılır. ([http 4](#))

Çıkış lateksinin (poli(GMA)) ve çıkış lateksi kullanılarak sentezlenen poli(GDMA-GDGDA) dispersiyonlarının polimerik partikül içeriği gravimetrik analiz yöntemiyle bulunmuştur. Bu amaçla sulu ortamda bulunan polimerik partiküller, vakum etüvünde 70°C’de 24 saat boyunca kurutulmuş ve alınan belirli hacimdeki dispersiyonların katı partikül içerikleri tartım yoluyla tayin edilmiştir.

Elde edilen tüm karakterizasyon çalışmaları Bölüm 4’te deneysel sonuçlar bölümünde ayrıntıları ve açıklamaları ile verilmiştir.

3.2. Sentezlenen Poli(GDMA-GDGDA) Partiküllerine Çeşitli Kimyasal Dallanmaların Yapılması

Bu bölümde poli (GDMA-GDGDA) mikroküreleri üzerine bağlanan ve ayırma işleminde başarılı olan partikül yapısından bahsedilecektir. Elde edilen yapılar sırasıyla Poli(GDMA-GDGDA) NaN₃-PropiolikAsit ve Poli(GDMA-GDGDA) NaN₃-PropargilAlkol’dür.



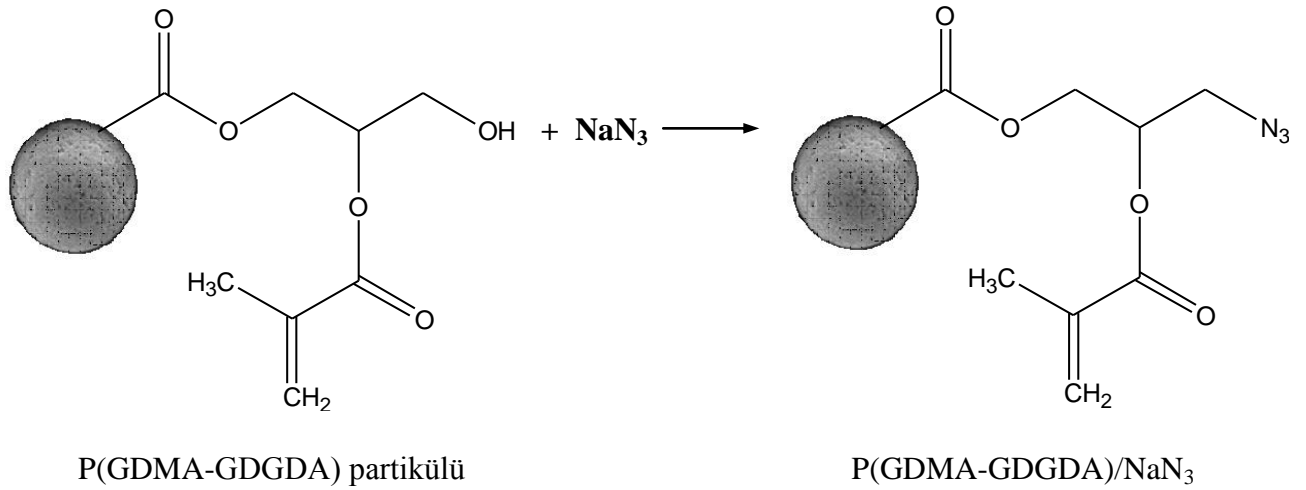
Şekil 3.5. Yapılan Fonksiyonel Bağlama Gruplarının Molekül Formülleri.
A) NaN₃ B) Propiolik Asit C) Propargil Alkol

3.2.1. Poli(GDMA-GDGDA) partiküllerine NaN₃ bağlaması

Monodispers poli(GDMA-GDGDA) polimerik partikülleri üzerinde click chemistry yöntemiyle NaN₃ bağlanmıştır. (Tuncel vd 2014).

1 g kuru poli(GDMA-GDGDA) partikülü 0,8 g NaI içeren 60 mL Dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde NaN_3 ile 80°C 'de 250 rpm'de 24 saat boyunca muamele edilmiştir. Böylece mikroküreler üzerine azid iyonu bağlanmıştır. Bu süre sonunda bu partiküller oda sıcaklığına soğutulup, santrifüjlenerek çöktürülmüş ve dekantasyonla dağıtma ortamından ayrılmıştır. Daha sonra partiküller aynı şekilde 2 kez DMSO 2 kez de su ile yıkanmıştır. Daha sonra bu yapıdaki mikrokürelere propargil alkol ve propiolik asit bağlanarak kromatografik performansları test edilmiştir.

Aşağıda şekil 3.4'te Poli(GDMA-GDGDA) polimerik partiküllerine NaN_3 bağlanması reaksiyonu şematik olarak verilmiştir.

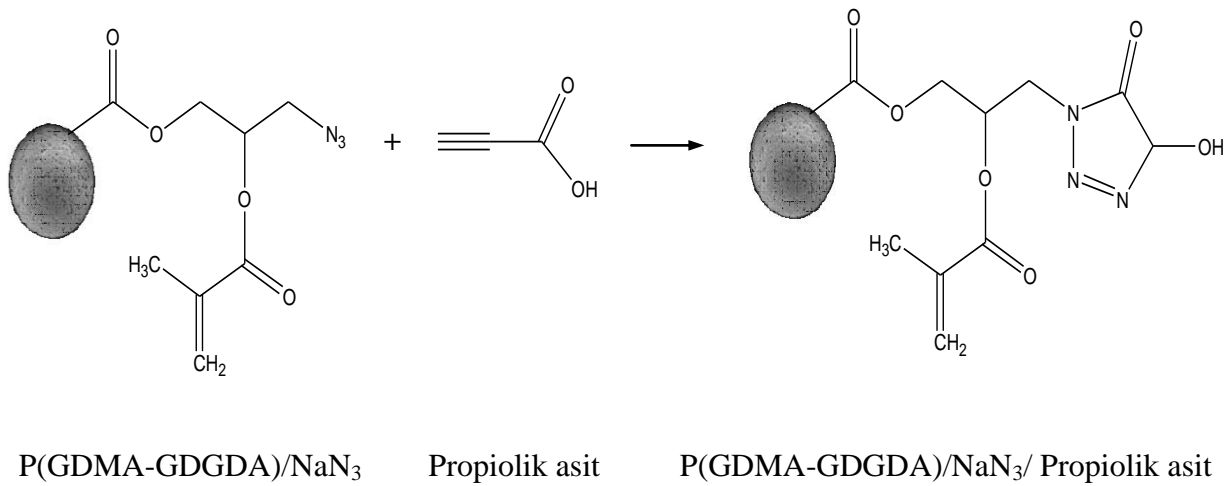


Şekil 3.6. Poli(GDMA-GDGDA) polimerik partiküllerine NaN_3 bağlanması

3.2.2. Poli(GDMA-GDGDA)-NaN₃ partiküllerine propiolik asit bağlayarak triazol halka oluşumu

NaN₃ bağlı partiküllere propiolik asit bağlama prosedürü ise, şu şekildedir. DMF çözücüsü kullanılarak 1 g propiolik asitin çözünmesi sağlanmış, 24 saat, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda gerçekleşen tepkime sonucunda bağlanma işlemi tamamlanmıştır. Reaksiyon sonunda polimerik mikroküreler 2 kez DMF, 2 kez de su ile yıkanmıştır.

Şekil 3.5.'de poli(GDMA-GDGDA)NaN₃ ile propiolik asitin reaksiyonu verilmiştir.

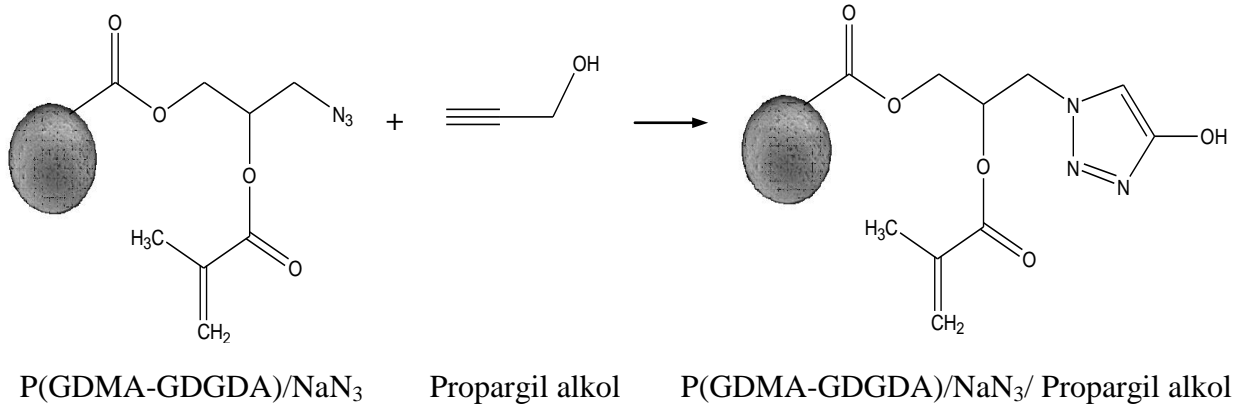


Şekil 3.7. NaN₃ bağlı Poli(GDMA-GDGDA) partiküllerine propiolik asit bağlanması

3.2.3. Poli(GDMA-GDGDA)-NaN₃ partiküllerine propargil alkol bağlayarak triazol halka oluşumu

Poli(GDMA-GDGDA) partiküllerine NaN₃ bağlandıktan sonra propargil alkol bağlanmıştır. 15 mL DMF çözücüsü kullanılarak 1 g propargil alkolün çözünmesi sağlanmış, reaksiyon sonunda polimerik mikroküreler 2 kez ACN, 2 kez de su ile yıkanmıştır.

Aşağıda şekil 3.6.'da poli(GDMA-GDGDA)NaN₃ ile propargil alkol reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 3.8. NaN₃ bağlı Poli(GDMA-GDGDA) partiküllerine propargil alkol bağlanması

Bölüm 3.2.'de buraya kadar anlatılan bağlama prosedürleri Çizelge 3.4.'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Poli(GDMA-GDGDA) partiküllerine yapılan fonksiyonel bağlamalar

Poli(GDMA-GDGDA) partikülleri	Sodyum azid NaN ₃	Propiolik asit
		Propargil alkol

3.3. Partiküllerin Analiz Edilmek Üzere HPLC Cihazı Kolonuna Doldurulması

Hiçbir fonksiyonel grup bağlanmayan poli(GDMA-GDGDA) monodispers polimerik partikülü ve çeşitli fonksiyonel bağlamalar yapılan partikülleri çözücü ortamında ve +4°C muhafaza edilmiştir. Üretilen bu partiküller 4,6 mm iç çap ve 150 mm uzunluğa sahip çelik kolonda analiz edilmiştir. Dolum işlemi için kolonun bir ucuna frit yerleştirilip, açık olan ucundan partiküller kolona doldurulmuştur. Dolum işlemi kolonun üst kısmında boşluk kalmayınca kadar sürdürülmüştür. Daha sonra kolonun diğer ucuna da frit yerleştirilerek kolon HPLC cihazına bağlanarak 200 bar basınç ve 1 mL/dk akış hızı ile hareketli faz gönderilmiştir.

Basınç değerinin sabitlendiği noktada kolon sökülüş, kolonun üst kısmında çökme olup olmadığı gözle kontrol edilmiştir. Eğer çökme varsa kolona partikül ilave edilerek tekrar cihaza bağlanarak yukarıdaki işlemler tekrarlanmıştır. Son olarak kolon HPLC cihazına ters yönde bağlanmış ve 30 dk boyunca hareketli faz geçirildikten sonra kolonda çökme olup olmadığı tekrar kontrol edilmiştir. Böylelikle her iki yönden de yüksek basınca maruz kalan kolonun stabil bir şekilde analize uygun hale getirilmesi sağlanmıştır.

3.4. Deneysel Çalışmaların Yürütüldüğü HPLC Sistemi

Analizler esnasında kullanılan Shimadzu marka GPC- 10AVP model Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) cihazı ile analizler gerçekleştirilmiştir. Sistemde kullanılan dedektör SPD-10AVP tipi UV-VİS Spektrofotometrik Dedektördür. Kolon sıcaklığının ayarlanması için CTO-10 AS VP tipidir. Analizler boyunca yürütücü bilgisayar yazılımı Class- VP 6.1 sürümüdür. Kullanılan HPLC cihazının fotoğrafı aşağıda Şekil 3.7’te verilmiştir.



Şekil 3.9. Analizler boyunca kullanılan HPLC cihazı

3.5. HPLC Cihazı İle Ayırma Üzerine Analizlerin Yapılması

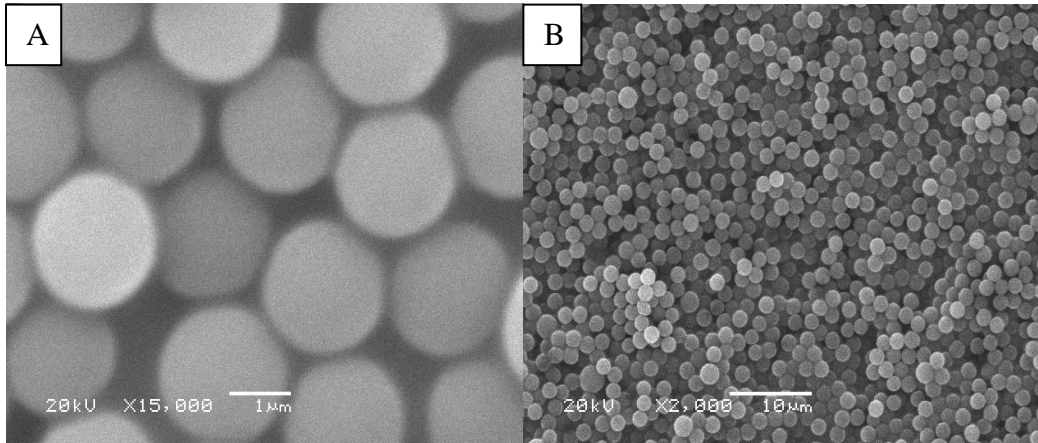
Deneysel çalışmalar boyunca yürütülen analizler HPLC sisteminde, Hidrofilik Etkileşim Kromatografisi yöntemiyle, izokratik akış ile manuel (elle) enjeksiyon yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Farklı fonksiyonel grupların bağlanması polimerik partiküllerin kromatografik performansları farklı asetonitril (AcN) –su (H₂O) bileşimine sahip mobil fazlarda, farklı akış hızlarında ve farklı pH’lardaki mobil fazlarda incelenmiştir. Kromatografik parametrelerin belirlenmesinde sistem basıncının 200 barın üzerine çıkmamasına dikkat edilmiştir. Bütün bu çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ve performans sonuçlarına Bölüm 4 deneysel sonuçlar kısmında yer verilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde deneysel çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar verilmiştir. İlk aşamada poli(GMA) olan çıkış lateksi partikülleri sentezlenmiştir. Bundan yola çıkılarak sonuç polimer partikülü olan poli(GDMA-GDGDA) polimerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu polimere NaN_3 bağlveiktan sonra, propiolik asit ve propargil alkol bağlamaları ayrı ayrı yapılarak Poli(GDMA-GDGDA) NaN_3 -PropiolikAsit ve Poli(GDMA-GDGDA) NaN_3 -PropargilAlkol yapıları elde edilmiştir.

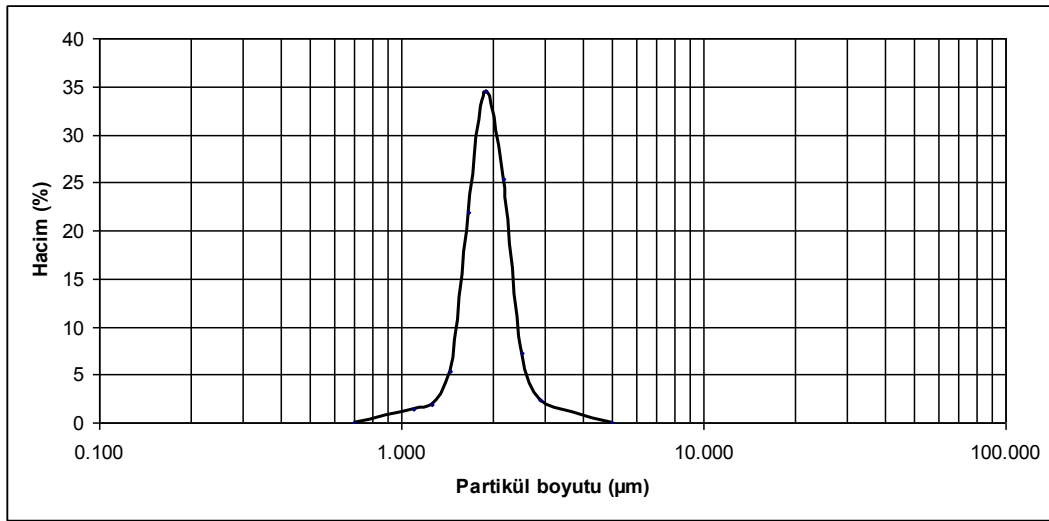
4.1. Sentezlenen Çıkış Lateksi (SEED- Poli(GMA)) Karakterizasyonu

Çalışmamızda kullanılan poli(GDMA-GDGDA) polimer partikülleri sentezlemek için kullanılan çıkış lateksi (SEED-poli(GMA)), şekil 4.1.'deki SEM fotoğraflarında görüldüğü üzere monodispers yapıda ortalama partikül boyutu $2\mu\text{m}$ çapında olduğu görülmektedir. Sentezlenecek sonuç partiküllerinin monodispers formda olabilmesi için, çıkış lateksinin de monodispers boyutlarda olması gerekmektedir.



Şekil 4.1. Çıkış lateksi SEM görüntüleri. Büyütme sırasıyla A) 15,000x B) 2,000x

Sonuç partikülü poli(GDMA-GDGDA) için sentezlenen çıkış lateksi ortalama partikül boyutunun anlaşılabilmesi ve toplam partikül dağılımının belirlenebilmesi için Malvern Mastersizer Hydro 2000MU marka ve model parçacık boyutu analiz cihazı ile karakterizasyon yapılmıştır. Sonuç aşağıdaki Çizelge 4.1. ve Şekil 4.2.'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde çıkış lateksinin partikül boyutunun 2 μm civarında olduğu görülebilmektedir.



Şekil 4.2 Partikül dağılımı boyutu analiz sonucu

Çizelge 4.1.Çıkış lateksine ait partikül boyutu ve hacim değerleri

Partikül boyutu (μm)	Hacim (%)
0.700	0
1.096	1.4
1.259	1.87
1.445	5.41
1.660	21.85
1.905	34.48
2.188	25.31
2.512	7.31
2.884	2.37
5.000	0

Çizelge 4.1.'deki veriler kullanılarak denklem 2.1.'den hesaplanan sayıca ortalama partikül çapı (d_n) çıkış lateksi için 1,94 μm bulunmuştur. Sırasıyla denklem 2.2 ve 2.3 kullanılarak hesaplanan değişim katsayısı (boy dağılımı katsayısı, C_v) = 0,17 olarak hesaplanmıştır.

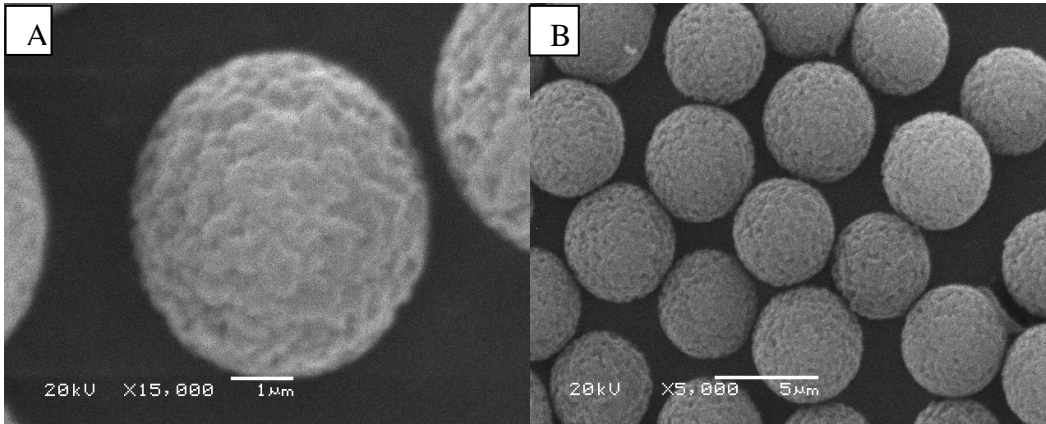
Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Ölçüm Cihazı, BET ile çıkış lateksinin yüzey alanı incelenmiştir. Elde edilen verilere göre;

$$\text{Yüzey alanı} = S_{\text{BET}} = 15,17 \text{ m}^2 / \text{g}$$

$$\text{Toplam yüzey hacmi} = V_{\text{TOPLAM}} = 1,24 \cdot 10^{-1} = 0,124 \text{ cm}^3 / \text{g} \text{ bulunmuştur.}$$

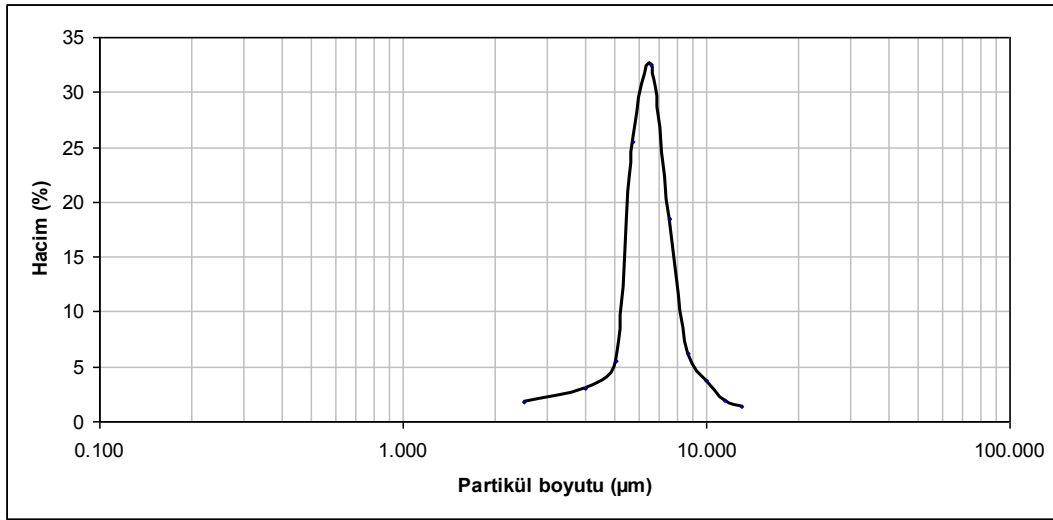
4.2. Sentezlenen Sonuç Poli(GDMA-GDGDA) Partiküllerinin Karakterizasyonu

Sonuç olarak sentezlenen poli(GDMA-GDGDA) polimer partiküllerinin SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile görüntülenmiştir. Şekil 4.3'de verilen partiküllerin SEM fotoğrafında moleküllerin yaklaşık olarak monodispers şekilde üretilebildiği görülmektedir. Partiküllerin SEM fotoğrafında, ortalama partikül boyutlarının yaklaşık 6 μm olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3 Poli(GDMA-GDGDA) partiküllerinin SEM görüntüleri. Büyütme sırasıyla: A) 15,000x B) 5,000x

Sonuç polimer partikülü olarak sentezlenen poli(GDMA-GDGDA) partiküllerinin Malvern Mastersizer Hydro 2000MU marka ve model parçacık boyutu analiz cihazı ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışmaların sonucunda elde edilen poli(GDMA-GDGDA) partiküllerinin boyut dağılımı Çizelge 4.2. ve Şekil 4.4’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde elde edilen partiküllerin 4-8 μm aralığında ağırlıklı olarak da 6 μm civarında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. Poli (GDMA-GDGDA) partikül boyutu ve dağılımı sonucu

Çizelge 4.2. Poli (GDMA-GDGDA)’ya ait partikül boyutu ve hacim değerleri

Partikül boyutu (μm)	Hacim (%)
2.500	1.8
4.000	3.01
5.012	5.58
5.754	25.56
6.607	32.54
7.586	18.5
8.710	6.14
10.000	3.68
11.482	1.88
13.000	1.31

Çizelge 4.2.'deki veriler kullanılarak denklem 2.1.'den hesaplanan sayıca ortalama partikül çapı (d_n) poli(GDMA-GDGDA) için 6,75 μm bulunmuştur.

Sırasıyla denklem 2.2 ve 2.3 kullanılarak hesaplanan değişim katsayısı (boy dağılımı katsayısı, C_v) = 0,25 olarak hesaplanmıştır.

Bet yüzey karakterizasyonu ile yapılan çalışmaları sonuçları aşağıda verilmiştir.

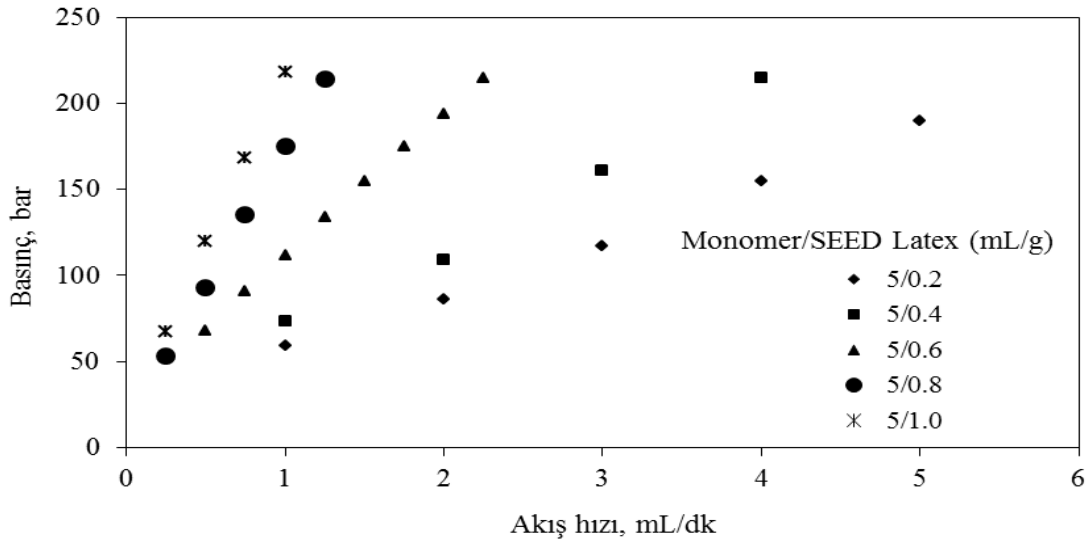
Partiküllerinin yüzey alanı = $S_{\text{BET}} = 4,74 \text{ m}^2 / \text{g}$

Toplam yüzey hacmi = $V_{\text{TOPLAM}} = 0,038 \text{ cm}^3 / \text{g}$

4.3. Hidrofilik Etkileşim Kromatografisi (HILIC) Performans Testleri

Bu bölümde yapılan kromatografik deneylerle poli(GDMA-GDGDA) partiküllerine ait farklı fonksiyonel grupların bağlı olduğu yapıların performanslarını hidrofilik etkileşim kromatografisi (HILIC) modunda incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Bu bağlamda, öncelikle farklı Monomer/SEED Latex oranlarında sentezlenen gözenekli P(GDMA-GDGDA) partikülleri ile doldurulmuş kolon için akış hızı ile kolon basıncının değişimi incelenmiştir.

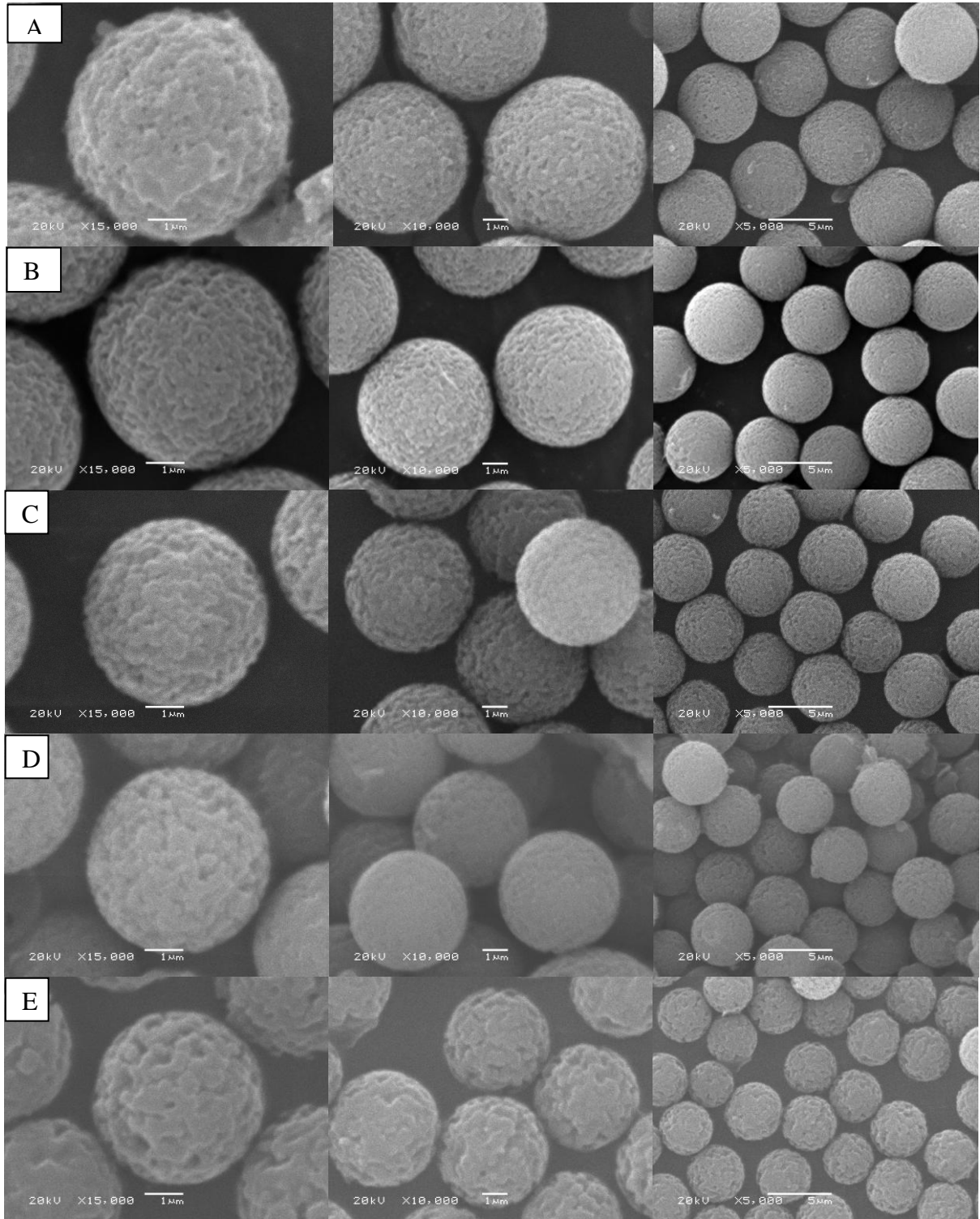
Aşağıdaki Şekil 4.5. incelendiğinde Monomer/SEED Latex oranı arttıkça kolon basıncının arttığı görülmektedir. Bu noktadan hareketle sistem basıncının 200 barın üzerine çıkılmadan güvenli bir şekilde çalışılabilecek maksimum oran belirlenmiştir.



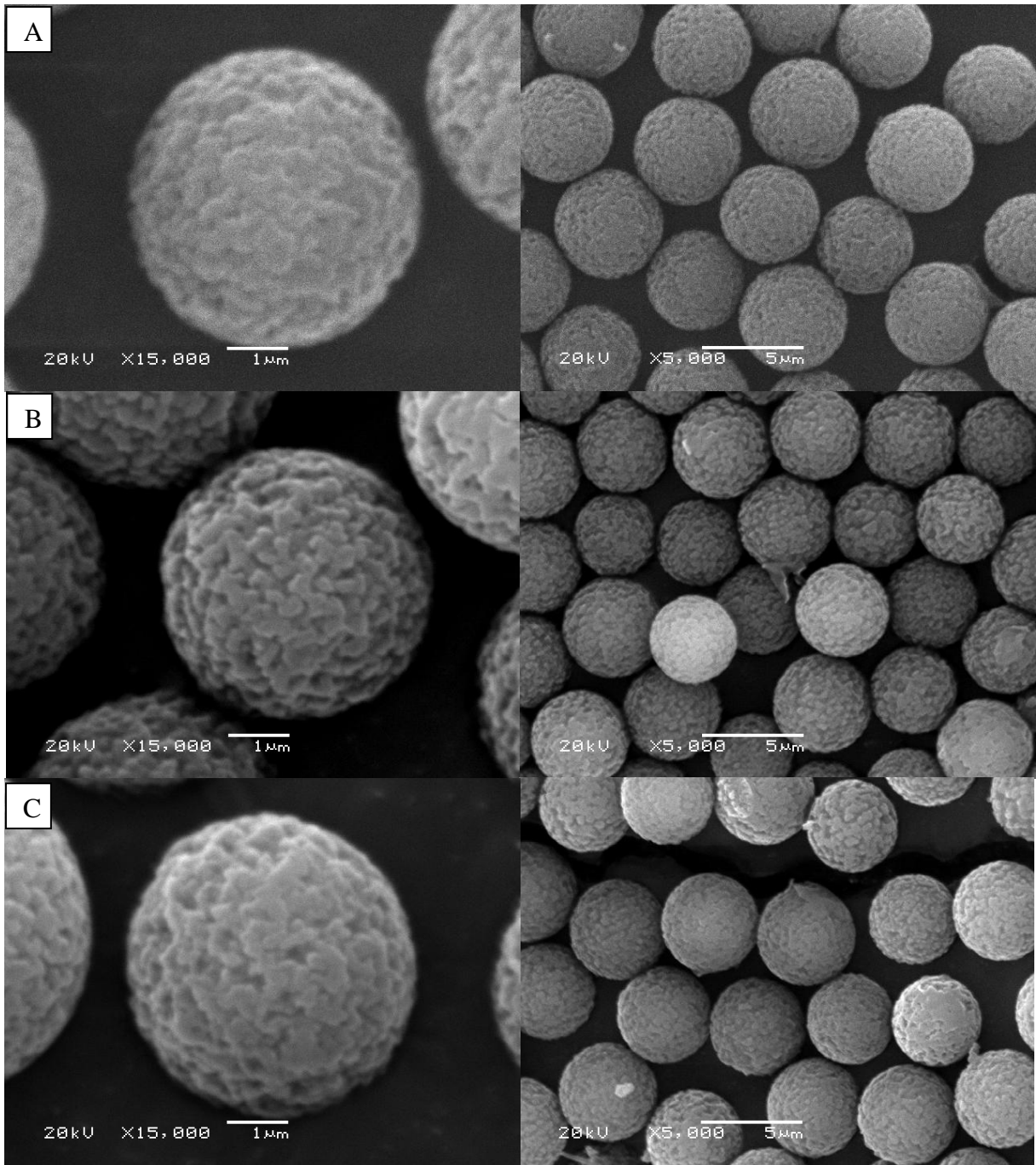
Şekil 4.5. Farklı Monomer/Seed Latex oranlarında sentezlenen gözenekli P(GDMA-GDGDA) partikülleri ile doldurulmuş kolon için akış hızı ile kolon basıncının değişimi. Çalışma koşulları: Kolon boyutu: 4,6x150 mm; Mobil faz: Distile su

Aşağıda Şekil 4.6.'da görülebileceği üzere farklı Monomer/SEED Latex oranlarında sentezlenen gözenekli P(GDMA-GDGDA) partikülleri için SEM görüntülerinde artan seed oranları ile partikülün gözenekliliği de artmıştır. Gözenek boyutunun artması polar analit ayırımında başarıyı artırdığı için, mümkün olan en gözenekli yapıda çalışmakla birlikte uygun basınç aralığını da sağlayan Monomer/SEED Latex oranı: 5/0.6 (mL/gr) seçilmiştir.

Çalışmalar sonucunda Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit ve Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol olmak üzere 2 farklı türde partikül elde edilmiştir. Elde edilen bu partiküller hidrofilik etkileşim kromatografisi (HILIC) modunda incelenmiş ve sonuçlarına yer verilmiştir.



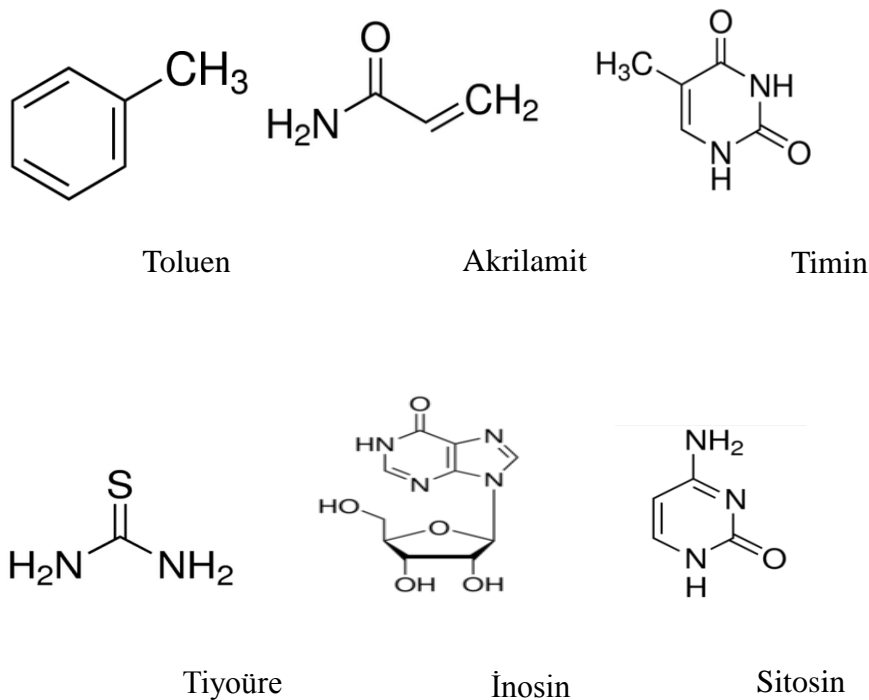
Şekil 4.6. Farklı Monomer/SEED Latex oranlarında sentezlenen gözenekli P(GDMA-GDGA) partikülleri için SEM görüntüleri. Monomer/SEED oranları sırasıyla: A:5,0/0,2; B: 5,0/0,4; C: 5,0/0,6; D: 5,0/0,8; E: 5,0/1,0



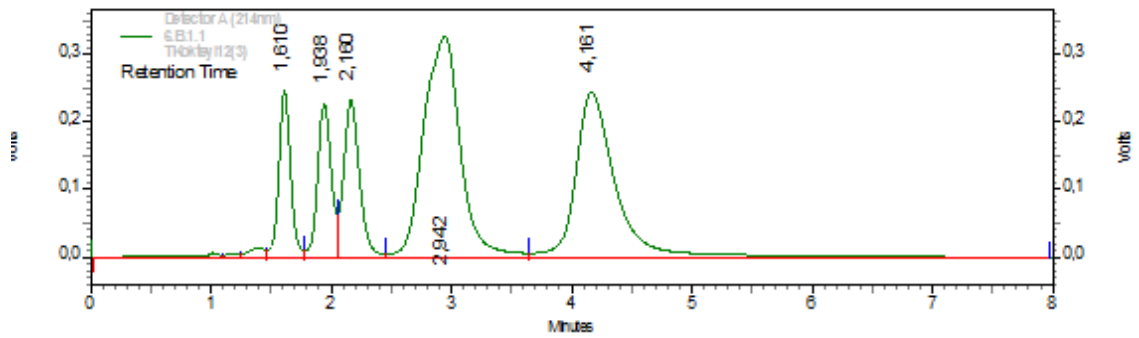
Şekil 4.7. Üretilen partiküllerin SEM görüntüleri. Sırasıyla; A: P(GDMA/GDGDA) B:P(GDMA/GDGDA)NaN₃ C: P(GDMA/GDGDA)NaN₃-Propiolik Asit

4.3.1 Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin kromatografik performansları

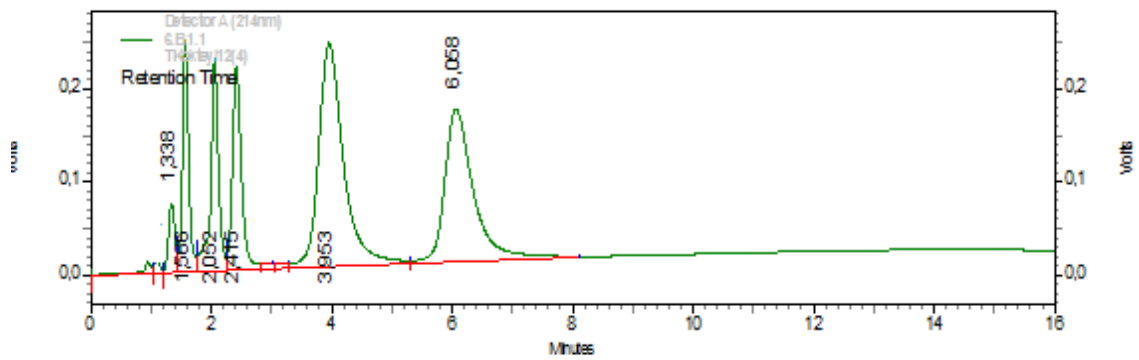
Poli (GDMA-GDGDA) partiküllerine Bölüm 3’te bağlanma prosedürleri verilen NaN₃ ve propiolik asit fonksiyonel yapıları bağlanmıştır. Elde edilen partikülle doldurulan kolonda analizler yapılmıştır. Toluen, Akrilamid, Timin, Tiyöüre, Inosin ve Sitosin analitlerinin ayrımı için bu kolonda farklı mobil faz bileşimlerinde, farklı akış hızlarında ve farklı pH değerlerinde ayırma davranışları incelenmiştir. Analizlerin tümü gerçekleştirilirken boyutu 4,6x150 mm olan kolon kullanılmıştır. Mobil faz olarak AcN/H₂O kullanılmıştır. Sonuçlara aşağıda yer verilmiştir. Öncelikle analitlerin analiz sonuçları ayrı ayrı daha sonra da karşılaştırmalı olarak daha iyi anlaşılabilmesi için yanyana verilmiştir. Daha sonra denklem 2.4 kullanılarak pik çözünürlüğü (R) ve denklem 2.5 kullanılarak da teorik tabaka sayıları (N) hesaplanmıştır.



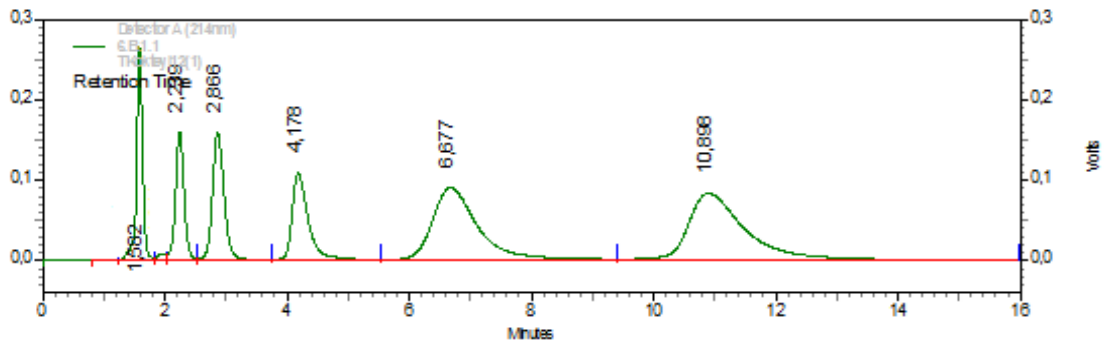
Şekil 4.8. HPLC cihazı performans değerlendirmeleri boyunca kullanılan analitler



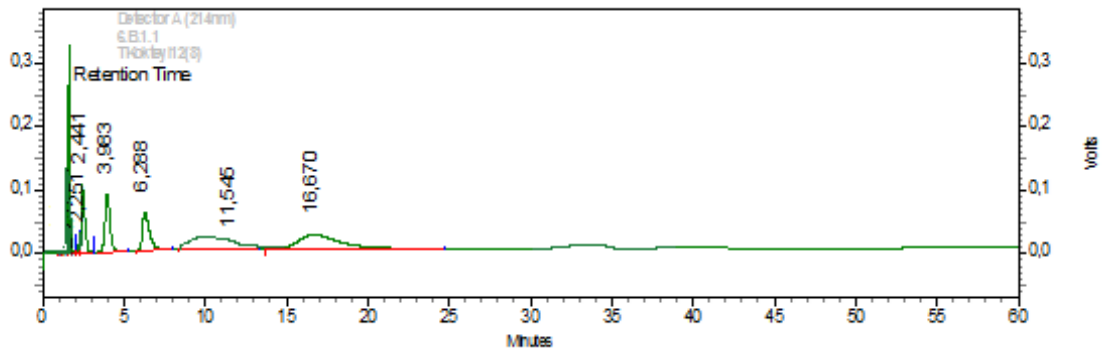
Şekil 4.9. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %80/20:AcN/H₂O, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre+ Inosin 5.Sitosin



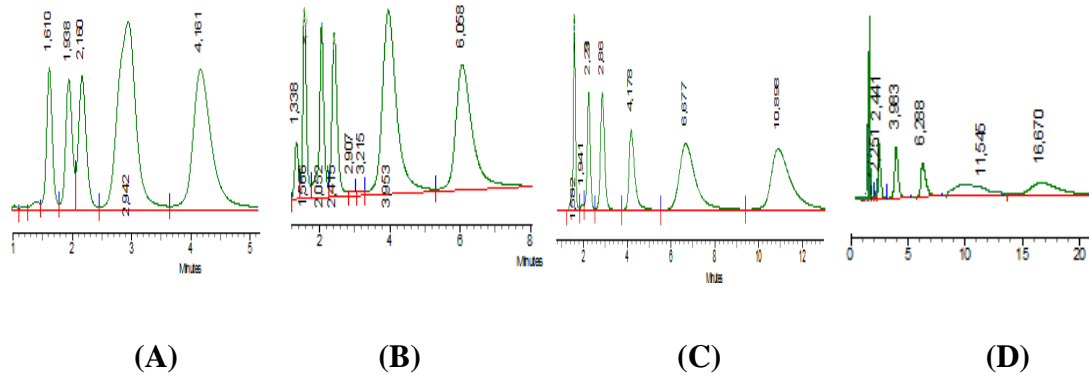
Şekil 4.10. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %85/15 :AcN / H₂O, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin



Şekil 4.11. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin



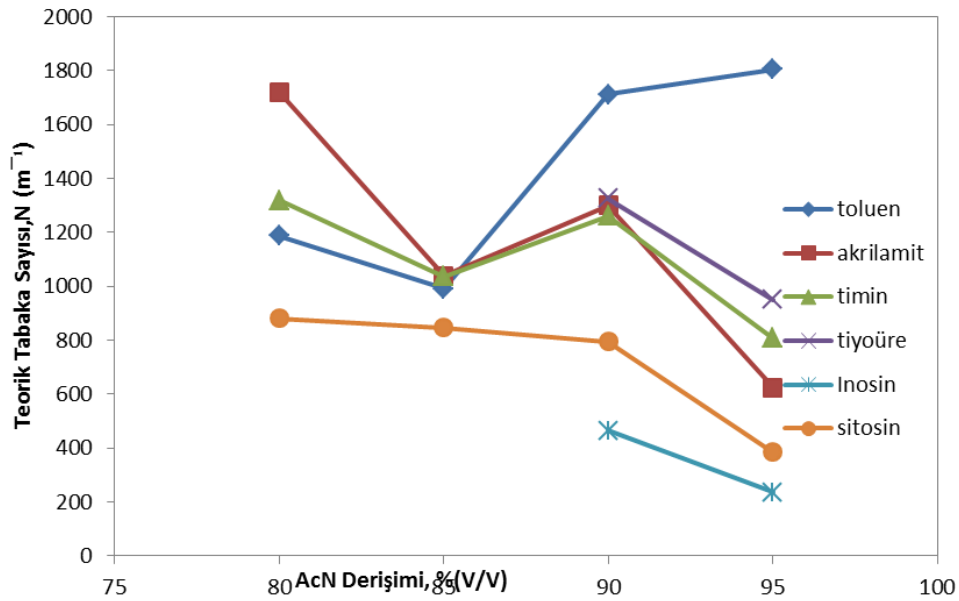
Şekil 4.12. Poli(GDMA-GDGDA) NaN_3 -PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %95/5 :AcN / H_2O , pH :7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöre 5. Inosin 6.Sitosin



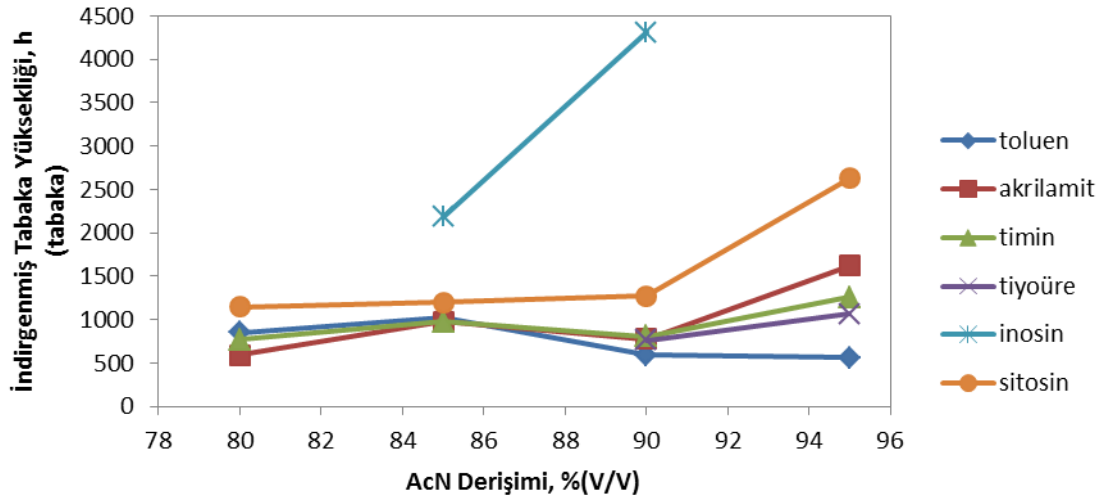
Şekil 4.13. Poli(GDMA-GDGDA) NaN_3 -PropiolikAsit partiküllerinin farklı asetonitril derişimleri için izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöre 5.Inosin 6.Sitosin, Mobil faz (AcN / H_2O) (% V/V): A:80/20 B:85/15 C:90/10 D:95/5

Çizelge 4.3. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit kolonuna farklı AcN/H₂O mobil faz oranlarında yapılan analizlerde ayırma davranışına ait pik çözünürlüğü (R) değerleri

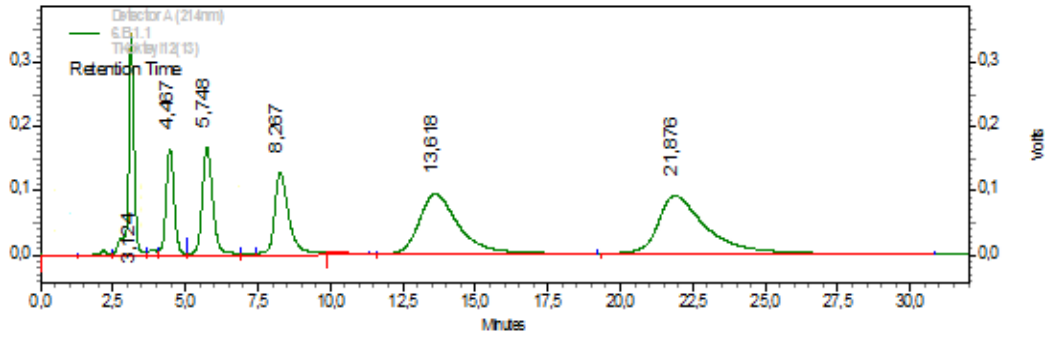
Mobil faz(AcN / H ₂ O) (%)	Pik çözünürlüğü değerleri (R)				
	R ₂₁	R ₃₂	R ₄₃	R ₅₄	R ₆₅
80/20	1.19	0.63	1.00	0.97	-
85/15	1.30	1.76	1.45	2.56	2.10
90/10	2.18	1.79	2.62	2.27	2.63
95/5	0.38	2.05	2.09	1.46	0.85



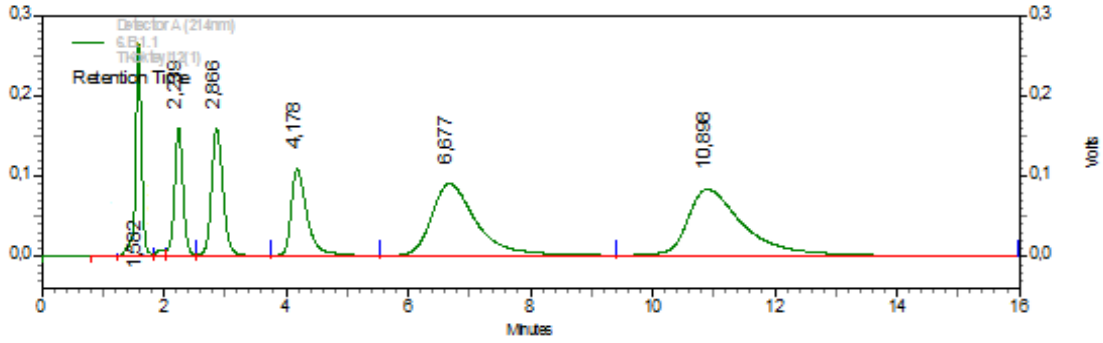
Şekil 4.14. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partikülleri ile dolu kolon için teorik kademe sayısının mobil fazdaki AcN derişimi ile değişimi. (Akış hızı: 1 mL/dk)



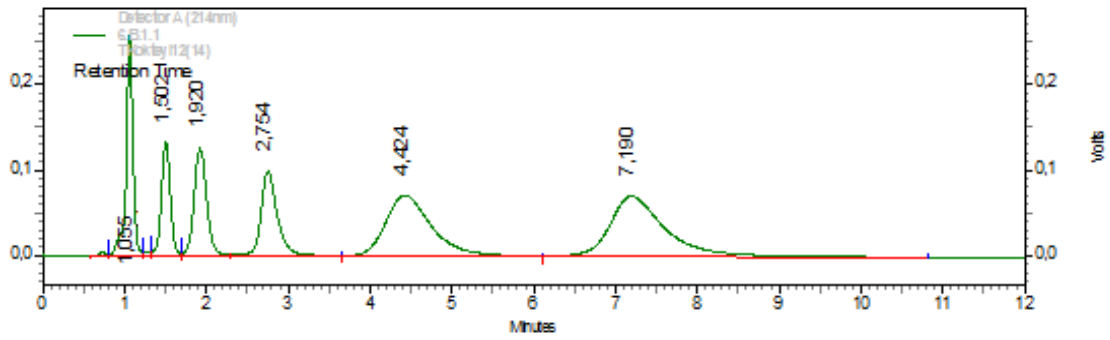
şekil 4.15. Poli(GDMA-GDGDA) NaN_3 -PropiolikAsit partikülleri ile dolu kolon için indirgenmiş tabaka yüksekliğinin mobil fazdaki AcN derişimi ile değişimi (Akış hızı: 1 mL/dk)



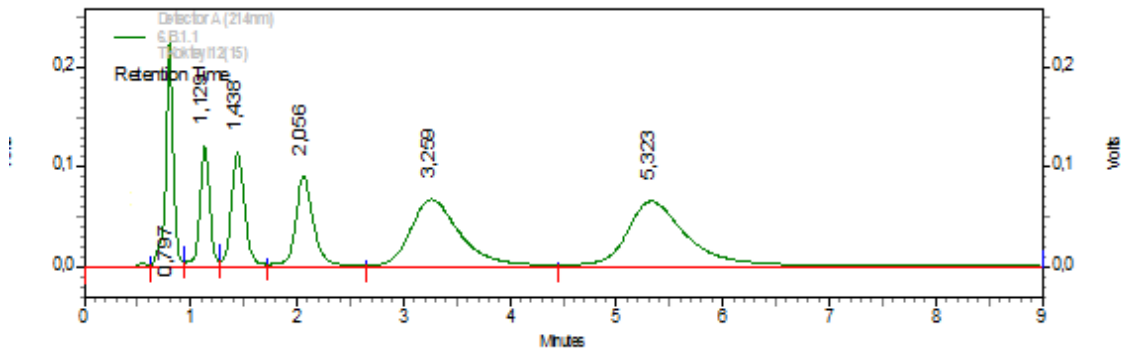
şekil 4.16. Poli(GDMA-GDGDA) NaN_3 -PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10:AcN / H_2O , pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:0,5 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyoüre 5. Inosin 6.Sitosin



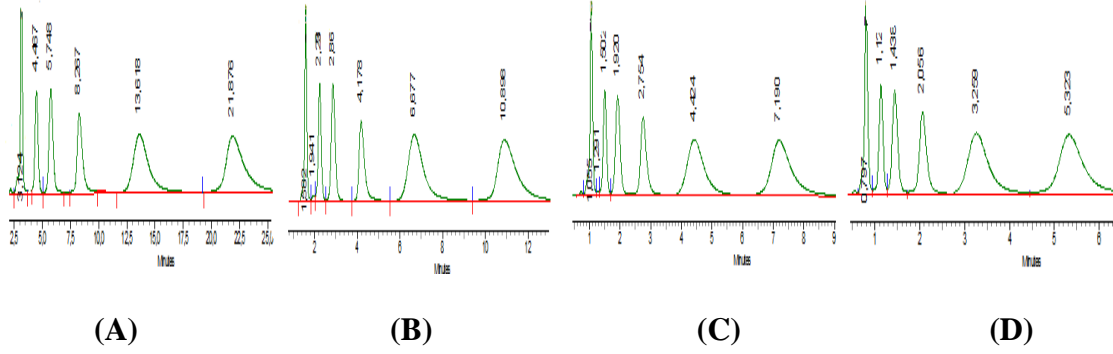
Şekil 4.17. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin



Şekil 4.18. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1,5 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin



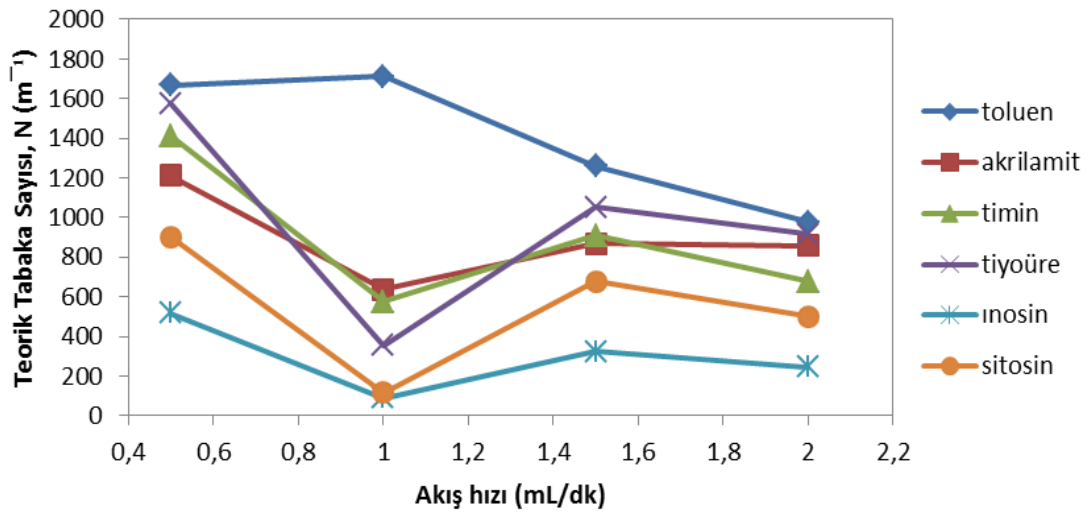
Şekil 4.19. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:2 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin



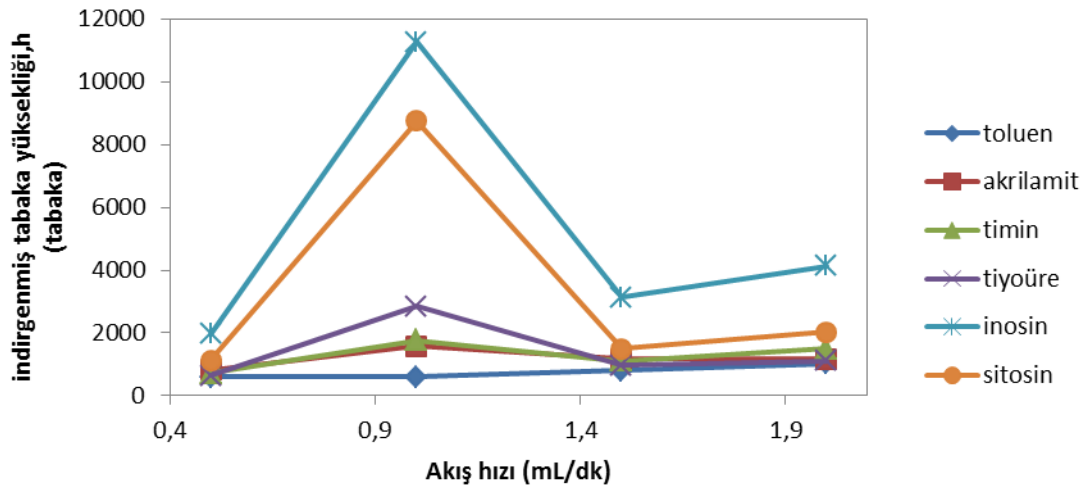
Şekil 4.20. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partiküllerinin farklı akış hızlarında izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), UV dedektör 214 nm, Mobil faz: %90/10 :AcN/ H₂O, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöre 5. Inosin 6.Sitosin, Akış hızları(mL/dk): A:0,5 B:1 C:1,5 D:2

Çizelge 4.4. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit kodlu kolonun farklı akış hızlarında yapılan analizlerde ayırma davranışına ait pik çözünürlüğü (R) değerleri

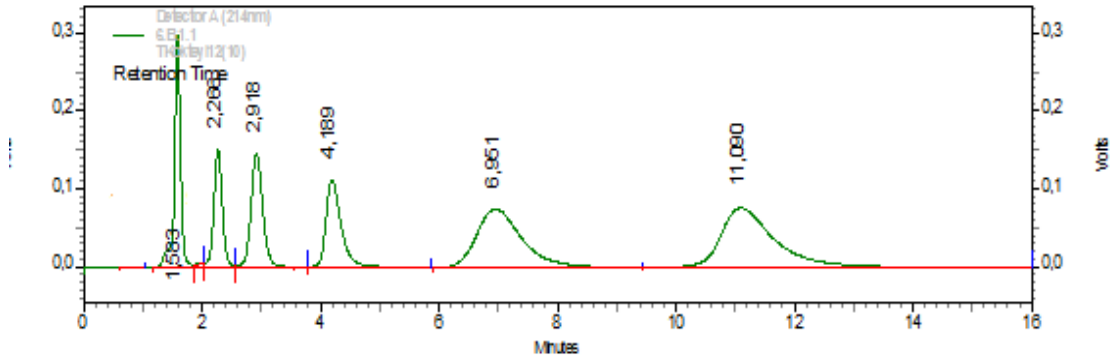
Akış hızları(mL/dk)	Pik çözünürlüğü değerleri (R)				
	R ₂₁	R ₃₂	R ₄₃	R ₅₄	R ₆₅
0.5	1.65	1.64	1.11	0.73	1.07
1	2.18	1.79	2.62	2.27	2.63
1.5	1.27	0.836	1.04	1.15	1.41
2	1.64	0.42	1.23	1.14	1.17



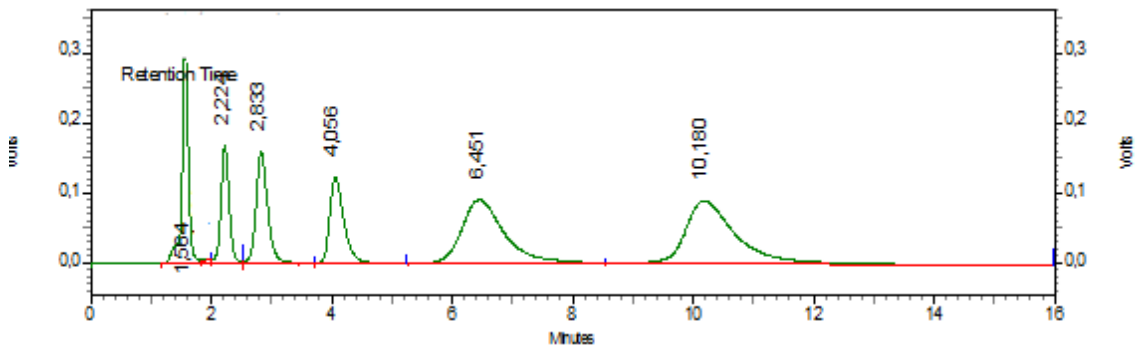
Şekil 4.21. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit kodlu kolonda teorik tabaka sayısının akış hızıyla değişimi (AcN % 90)



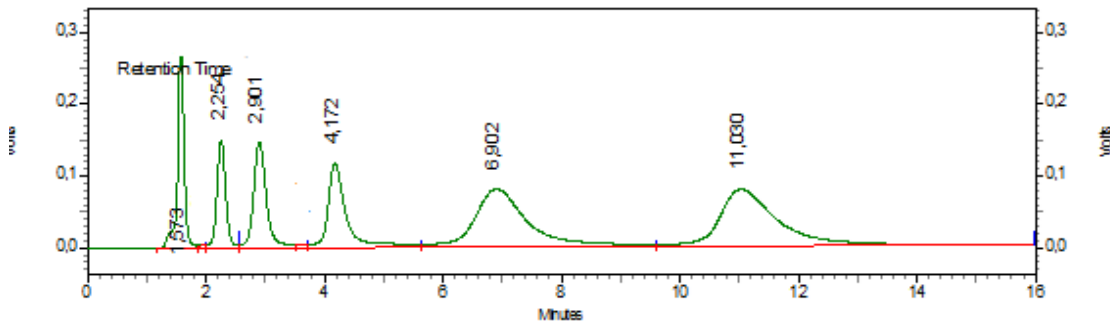
Şekil 4.22. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partikülleri ile dolu kolon için indirgenmiş tabaka yüksekliğinin akış hızı ile değişimi (AcN % 90)



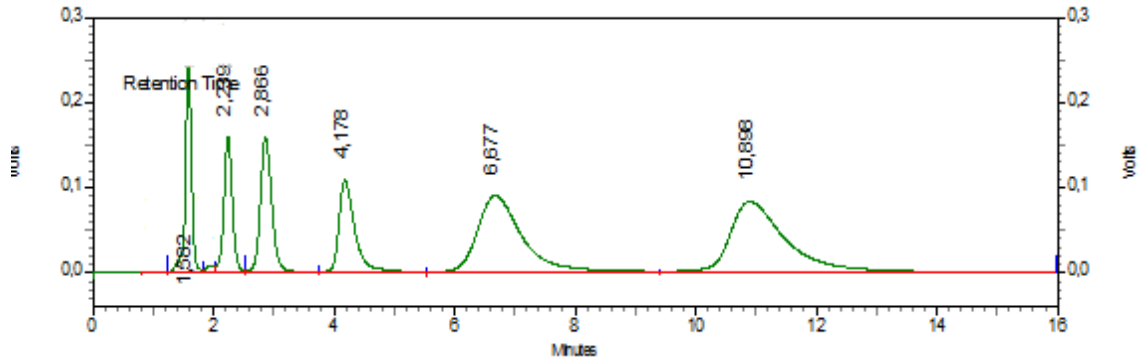
Şekil 4.23. Poli(GDMA-GDGDA)Na₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:3, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöre 5. Inosin 6.Sitosin



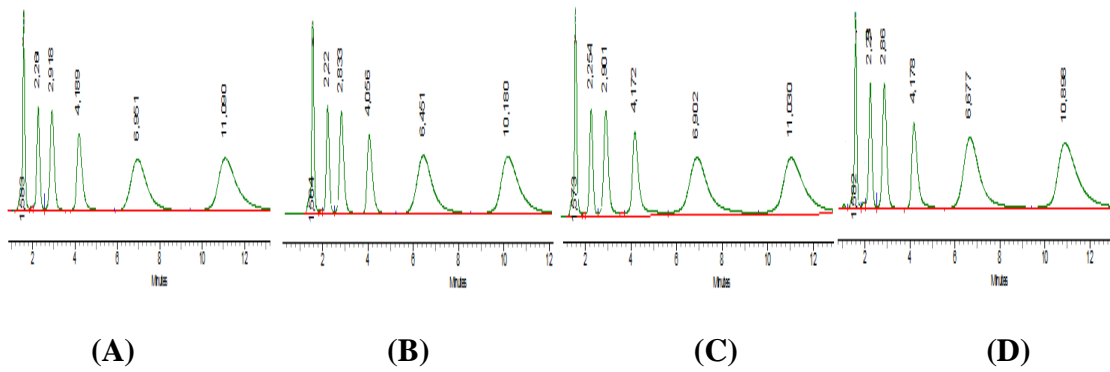
Şekil 4.24. Poli(GDMA-GDGDA)Na₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:4, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöre 5. Inosin 6.Sitosin



Şekil 4.25. Poli(GDMA-GDGDA)Na₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:5, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöre 5. Inosin 6.Sitosin



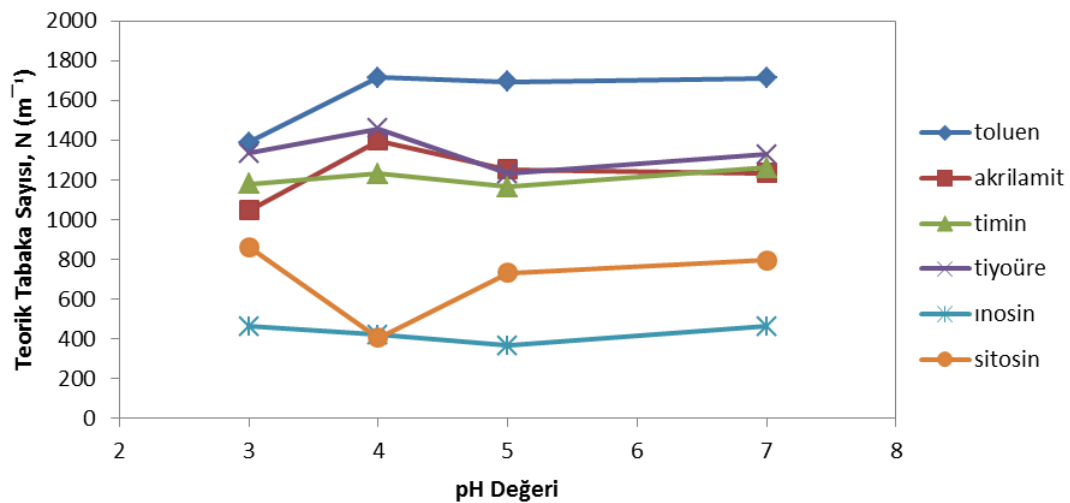
Şekil 4.26. Poli(GDMA-GDGDANa₃-PropiolikAsit partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz: %90/10 :AcN / H₂O, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin



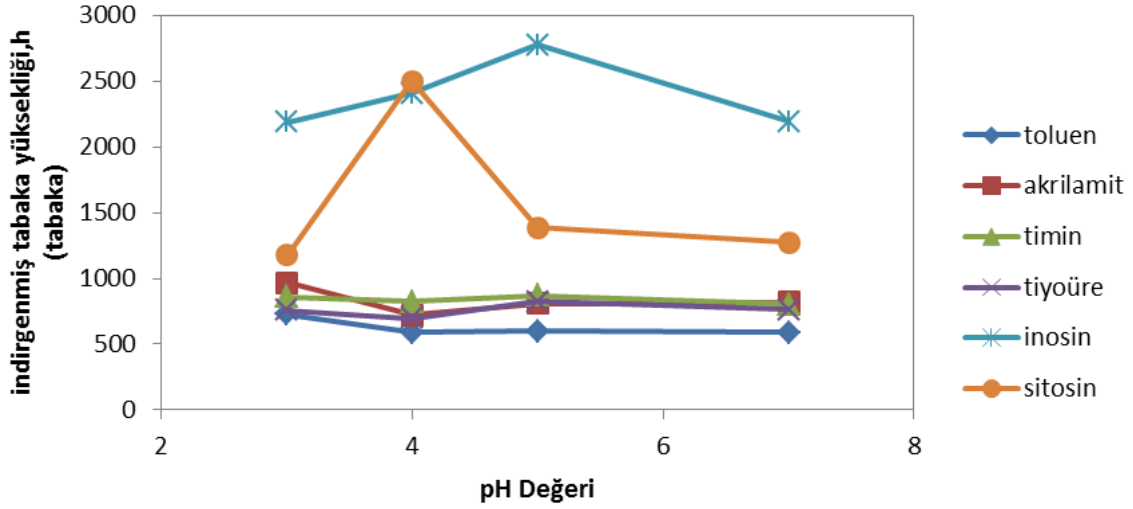
Şekil 4.27. Poli(GDMA-GDGDANa₃-PropiolikAsit partiküllerinin farklı pH değerlerinde izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Oda sıcaklığında (25°C), UV dedektör 214 nm, Mobil faz(%):AcN/H₂O:90/10, Akış hızı(mL/dk):1, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Tiyöüre 5. Inosin 6.Sitosin, pH: A:3 B:4 C:5 D:7

Çizelge 4.5. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit kodlu kolonun farklı pH değerleri için yapılan analizlerinde ayırma davranışına ait pik çözünürlüğü (R) değerleri

pH	Pik çözünürlüğü değerleri (R)				
	R ₂₁	R ₃₂	R ₄₃	R ₅₄	R ₆₅
3	2.28	1.62	1.69	1.84	1.65
4	1.16	0.87	1.35	1.59	1.58
5	1.03	0.76	1.05	1.24	1.37
7	2.18	1.79	2.62	2.27	2.63



Şekil 4.28. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit kodlu kolonda teorik tabaka sayısının pH değeri ile değişimi (AcN % 90, Akış hızı(mL/dk):1)



Şekil 4.29. Poli(GDMA-GDGDA) NaN_3 -PropiolikAsit partikülleri ile dolu kolon için indirgenmiş tabaka yüksekliğinin pH değeri ile değişimi (AcN %90, Akış hızı (mL/dk):1)

4.3.2.Poli(GDMA-GDGDA) NaN_3 -PropargilAlkol partiküllerinin kromatografik performansları

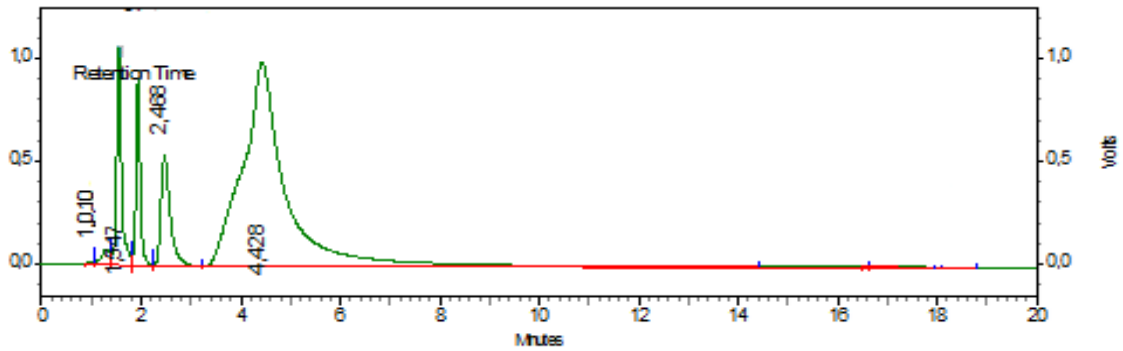
Poli (GDMA-GDGDA) partiküllerine Bölüm 3'te bağlanma prosedürleri verilen NaN_3 ve propargil alkol fonksiyonel yapıları bağlanmıştır. Elde edilen partikülle doldurulan kolonda analizler yapılmıştır. Toluene, Akrilamid, Timin, Inosin ve Sitosin analitlerinden oluşan kokteyl analiz edilmiştir.

Bu partiküllerle doldurulmuş kolonda farklı AcN derişimine sahip mobil fazlarda ve farklı akış hızlarında ayırma davranışları incelenmiştir. Analizlerde 4,6x150 mm boyutlarındaki kolon ve 214 nm dalga boyunda UV dedektör kullanılmıştır. Öncelikle analitlerin analiz sonuçları aşağıda ayrı ayrı daha sonra da karşılaştırılmalı olarak daha iyi anlaşılabilmesi için yanyana verilmiştir.

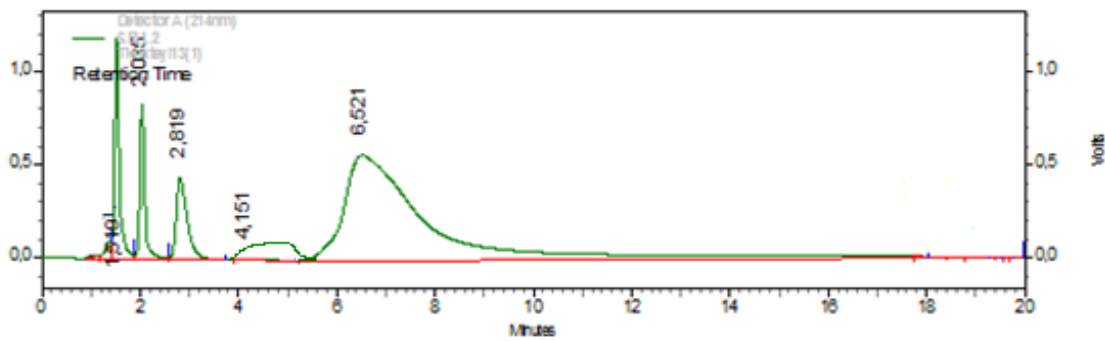
Ayrıca bu partiküllerle yapılan çalışmalarda 4 ve 5. bileşene ait pikler %80 AcN-%20 H_2O ve %85 AcN-%15 H_2O içeren mobil fazlarda üst üste gelmiş ancak %90 AcN-%10 H_2O 'den sonra ayrılmaya başlamıştır. Yine aynı bileşenlere ait piklerin %95

AcN-%5 H₂O bileşimine sahip mobil fazda ve farklı akış hızlarında da etkili bir şekilde ayrılmadığından bu partiküllerle farklı pH değerlerinde çalışılmamıştır.

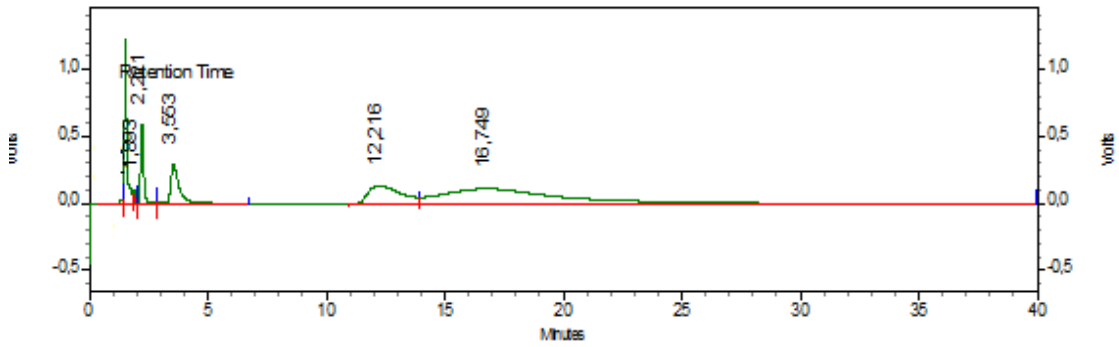
Poli(NaN₃- PropargilAlkol-GDMA-GDGDA) partiküllerine pH = 7’de, 1 mL/dk akış hızında, farklı AcN/H₂O oranlarında yapılan analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.



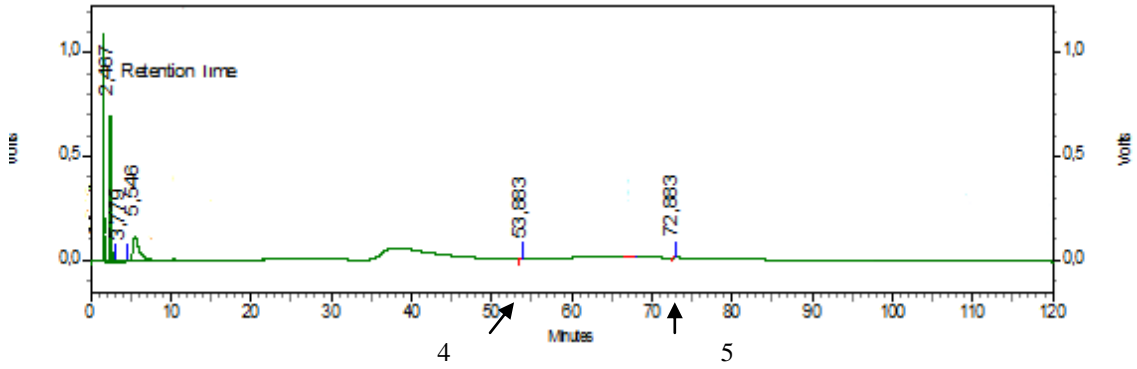
Şekil 4.30. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz (AcN / H₂O): %80/20, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4. Inosin + Sitosin



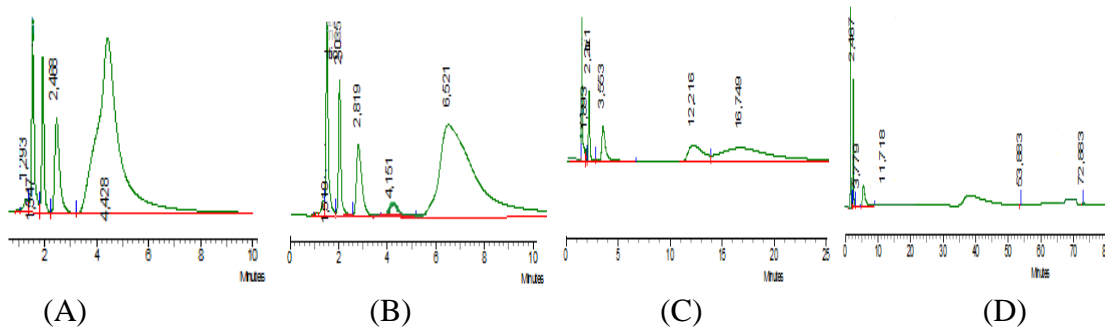
Şekil 4.31. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz (AcN / H₂O): %85/15, pH:7, Oda sıcaklığında(25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Sitosin 5.Inosin



Şekil 4.32. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz (AcN / H₂O): %90/10, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Sitosin 5.Inosin



Şekil 4.33. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz (AcN / H₂O): %95/5, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Sitosin 5.Inosin

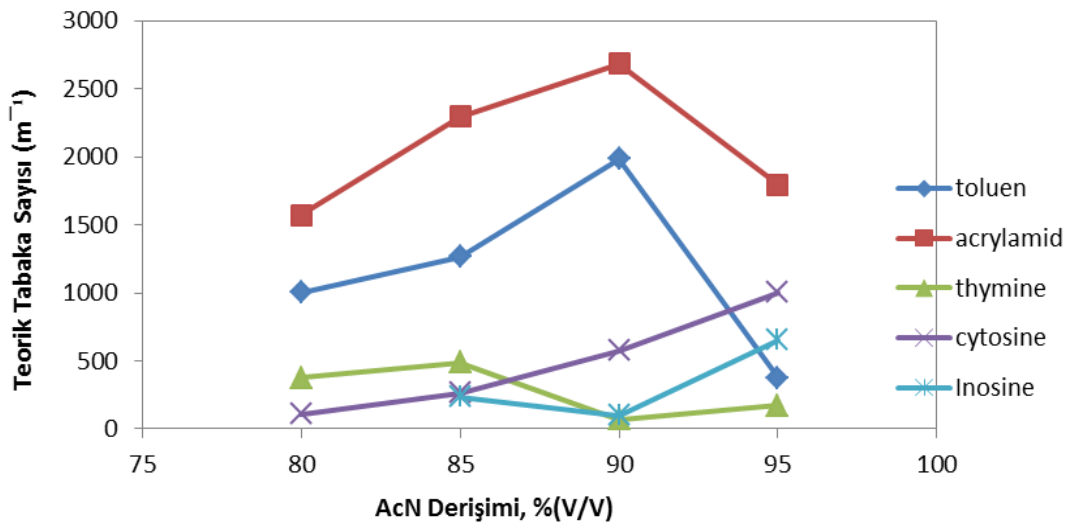


Şekil 4.34. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin farklı asetonitril derişimleri için izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, , pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Sitosin 5.Inosin Mobil faz (AcN / H₂O)(%): A:80/20 B:85/15 C:90/10 D:95/5

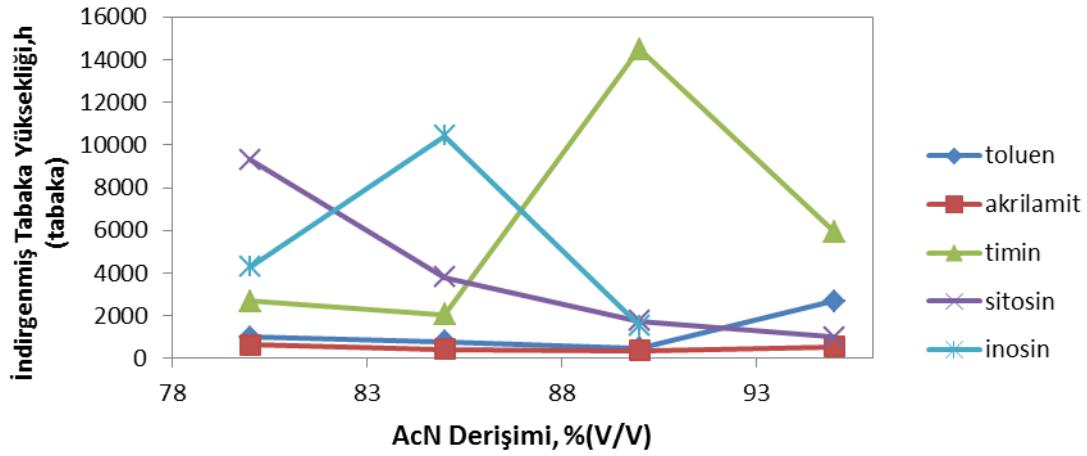
Çizelge 4.6. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol kodlu kolonda pik çözünürlüğü değerleri (R)

Mobil faz (AcN/H ₂ O) (%)	Pik çözünürlüğü değerleri (R)			
	R ₂₁	R ₃₂	R ₄₃	R ₅₄
80/20	1.34	2.80	1.30	-
85/15	1.64	1.02	1.11	0.71
90/10	0.62	1.8	4.3	0.82

Şekil 4.28 ve çizelge 4.6 incelendiğinde mobil fazda artan AcN derişimi ile timin, sitosin ve inosin analitlerine ait piklerin geliş sürelerinin arttığı ve ilgili bileşenlere ait piklerin pik şiddetlerinin azaldığı ve giderek genişlediği görülmektedir. Bu durum şekil 4.27. incelendiğinde özellikle %95 AcN-%5 H₂O bileşimine sahip mobil faz için açıkça görülmektedir.

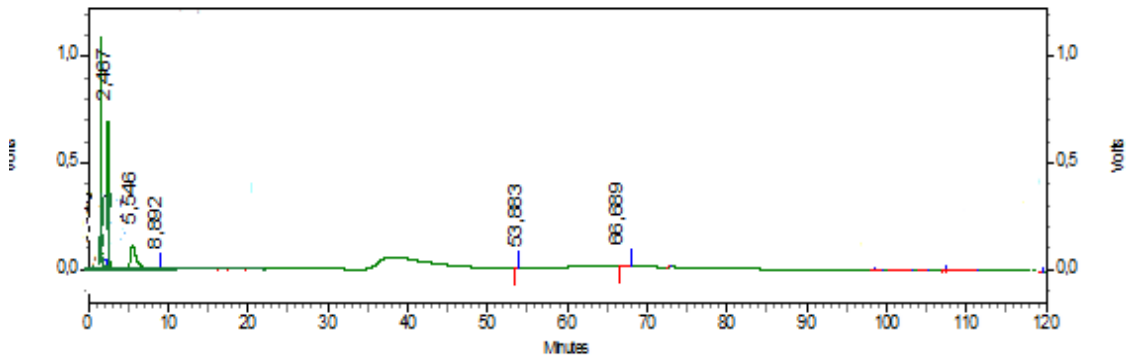


Şekil 4.35. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃- PropargilAlkol kodlu kolonda teorik tabaka sayısının AcN derişimi ile değişimi (Akış hızı(mL/dk):1)

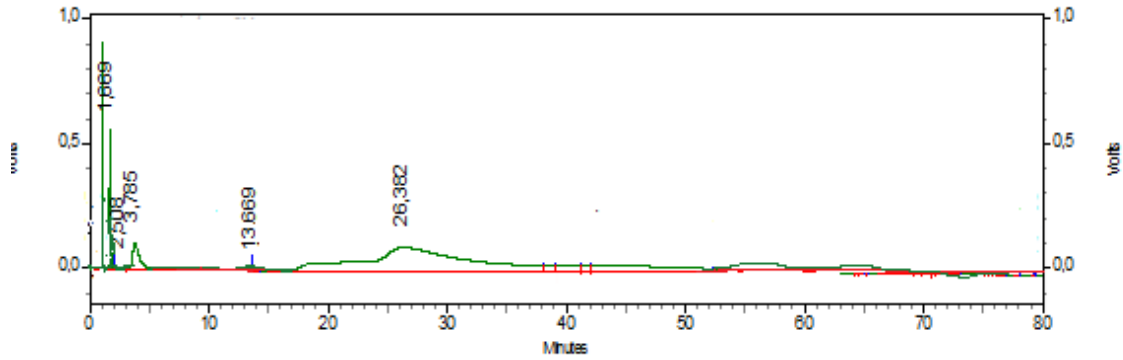


Şekil 4.36. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropiolikAsit partikülleri ile dolu kolon için indirgenmiş tabaka yüksekliğinin AcN derişimi ile değişimi (Akış hızı (mL/dk):1)

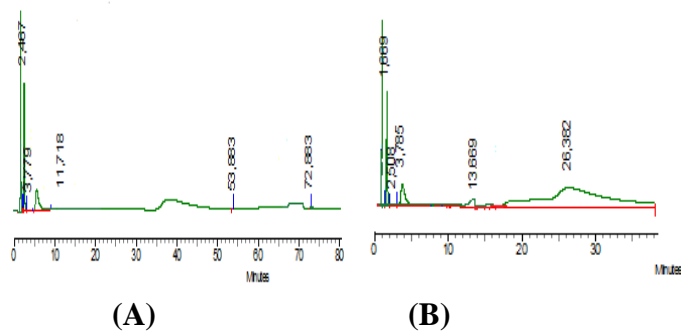
Poli(NaN₃- PropargilAlkol-GDMA-GDGDA) partiküllerinin pH = 7’de, %95/%5 AcN/H₂O oranında, farklı akış hızlarında yapılan analiz sonuçları aşağıda şekil 4.30 ve 4.31’de verilmiş, kıyaslamalı olarak inceleyebilmek için Şekil 4.32’a yer verilmiştir.



Şekil 4.37. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz (AcN / H₂O): %95/5, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Sitosin 5.Inosin



Şekil 4.38. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz (AcN / H₂O): %95/5, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), Akış hızı:1,5 mL/dk, UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Sitosin 5.Inosin



Şekil 4.39. Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin farklı akış hızları için izokratik modda polar analitleri ayırma davranışı. Koşullar: Kolon boyutu: 4,6 x 150mm, Mobil faz (AcN / H₂O): %95/5, pH:7, Oda sıcaklığında (25°C), UV dedektör 214 nm, Elüsyon sırası: 1.Toluen 2.Akrilamit 3.Timin 4.Sitosin 5.Inosin, Akış hızları (mL/dk): (A): 1 (B): 1,5

Şekil 4.32 incelendiğinde Poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-PropargilAlkol partiküllerinin doldurulduğu kolonun analiz sonuçlarında artan akış hızıyla piklerin geliş süresinin kısaldığı ancak thymine, sitosin ve inosin analitlerine ait piklerin çok netleşmediği görülmüştür. Bu nedenle bu partiküller için farklı pH'larda çalışılmamış ve pik çözünürlüğü ve teorik tabaka sayısı hesaplanmamıştır.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışmanın ilk kısmında, monodispers mikroyutlu sonuç polimerinin sentezinde kullanılacak çıkış lateksi olan poli(GMA) partikül üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen çıkış lateksinin boyutu öncelikle optik mikroskop ile, daha sonra da tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) cihazı ile görüntülenmiş ve de SEM fotoğrafları incelendiğinde gözeneksiz denilebilecek bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. Karakterizasyon işleminin devam eden sürecinde toplam partikül dağılımına ve ortalama çapına bakabilmek amacıyla Malvern Mastersizer Hydro 2000MU marka ve model partikül boyutlandırma cihazı ile analiz yapılmış eşboyutlu olarak yaklaşık 1,94 µm boyutta oldukları tespit edilmiştir. Boy dağılımı katsayısı % 0,17 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen bu çıkış lateksinden GDMA (gliserol dimetil metakrilat) monomeri kullanılarak poli(GDMA-GDGDA) (Gliseroldimetilmetakrilat-Glycerol1,3-diglycerolatediacrylate) polimeri sentezlenmiştir. Yapılan polimerizasyon çalışmalarının ilk aşamasında çıkış lateksinin sentezi için, başlatıcı AAPH (2,2'-Azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride) kullanılmış ve monodispers yapıda çıkış lateksi sentezlenmiştir. Ancak bu lateksten yola çıkarak sentezlenen poli(GDMA-GDGDA) partiküllerinin monodispers yapıda olmadıkları optik mikroskop incelemeleri sonucunda gözlemlenmiştir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda başlatıcı olarak AIBN (2,2'-azo-bis-isobutyrylnitrile) kullanılmıştır. Bu başlatıcının kullanıldığı çalışmalarda poli(GDMA-GDGDA) partiküllerinin daha monodispers yapıda oldukları görülmüştür. Elde edilen poli(GDMA-GDGDA) partiküllerinin tarayıcı elektron mikroskobu görüntüleri çekilmiş ve yaklaşık olarak molekül boyutlarının 6 µm olduğu görülmüştür. Çıkış lateksi ile aynı şekilde partikül boyutlandırma cihazı ile partikül boyutu ve toplam partikül boyutunu belirlemek amacıyla analiz yapılmıştır. Buradan ortalama partikül boyutu 6,75 µm, boy dağılım katsayısı(Cv) ise 0,25 olarak hesaplanmıştır.

Çalışmalar sonucunda elde edilen monodispers yapıdaki polimerik partiküller 4,6 x 150 mm boyutlarında paslanmaz çelikten yapılmış bir kolona doldurularak kromatografik performansı test edilmiştir. Deneysel çalışmalar kısmında reçeteleri ve teknikleri verilen fonksiyonel grup bağlama işlemi ile 2 adet farklı kolon dolgu maddesi elde edilmiştir. Bu maddelerin kolonlara doldurulması ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (high performance liquid chromatography, HPLC) cihazı kullanılarak, hidrofilik etkileşim kromatografi yöntemi (Hydrophilic interaction chromatography, HILIC) ve izokratik akış şartlarında gerçekleştirilen analizler neticesinde en iyi ayırma verimini sağlayan yapının poli(GDMA-GDGDA)NaN₃-propiolik asit olduğu belirlenmiştir.

Test numunesi olarak toluen, akrilamit, thymine, tiyoüre, sitosin ve inosin içeren uygun derişimlerdeki analitler kullanılmıştır. Analizler 214 nm'ye set edilmiş UV dedektör kullanılarak yürütülmüştür. Analitler tek tek cihaza enjekte edilerek ilgili analitlerin kolonda kalış süreleri belirlenmiştir. Daha sonra bu analitlerden oluşan karışımlar cihaza enjekte edilerek ayrılmaya çalışılmıştır.

Deneysel çalışmalarda, mobil faz olarak değişik derişimlerde AcN/H₂O karışımı kullanılmıştır. Mobil fazdaki AcN derişimi arttıkça kolonun ayırma performansı artmıştır. Ayrıca mobil fazdaki AcN derişiminin artması sistem basıncının da düşmesine sebep olmaktadır. Bu da daha yüksek akış hızlarına izin vermektedir.

Bu çalışmada kullanılan mobil faz içerisinde su da değişik derişimlerde bulunmaktadır. Su kolaylıkla ve bol bulunduğu için bu tür çalışmalarda maliyeti önemli orvea düşürmektedir.

Poli (GDMA-GDGDA)NaN₃-propargil alkol partikülleri ile yapılan çalışmalarda mobil fazda artan AcN derişimi ile thymine, sitosin ve inosin analitlerinin polimerik partiküllerle daha çok etkileşime girerek bu analitlere ait piklerin geliş sürelerinin arttığı ve ilgili bileşenlere ait piklerin pik şiddetlerinin azaldığı ve giderek genişlediği görülmektedir. Bu nedenle bu partiküllerle aynı çapta fakat daha kısa bir kolonla ya da aynı uzunlukta fakat daha küçük çaplı bir kolonda çalışmak faydalı olabilir.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Almog Y., Levy M., 1980, Effect of initiator on the molecular weight distribuiton in dispersion polymerization of styrene, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 18, 1-11.
- Basan, S., 2001, Polimer Kimyası, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas
- Baysal, B., 1994, Polimer Kimyası, Odtü, Ankara
- Camlı S. T., Şenel S., Tuncel A., 1999, Cibacron Blue F3G-A attached uniform and macroporous poly(styrene-divinlybenzene) particles for specific albumin adsorption, J. Biomaterials Science Polymer Edition, 875-889.
- Camli T., Tuncel M., Senel S., Tuncel A., 2002, Functional, uniform ve macroporous latex particles: preparation, electron microscopic characterization ve nonspecific protein adsorption properties, Journal of Applied Polymer Science, 84, 414.
- Cawse, J. L., Lovell P.A., El-Aasser, M. S., 1997, Dispersion polymerization, emulsion polymerization & emulsion polymers, Chichester, Wiley, pp:743-761.
- Cheng C. M., Micale J., Vveerhoff W. ve El-Aasser M.S., 1992a, Monodisperse porous particles: formation of the porous structure, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chem. Ed., 30, 235-244.
- Cheng C. M., Vveerhoff W. ve El-Aasser M.S., 1992b, Synthesis ve characterization of monodisperse porous polymer particles, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chem. Ed., 30, 245-256.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)

Chromotography, 1995, Catalog 350, Alltech Associates, IL, ABD.

Corner T., 1981, Polyelectrolyle stabilized lattices: preparation, Colloids ve Surfaces, 119-129.

Ellingsten, T., Aune, O., Ugelstad, J., Hagen, S., 1990, Monosized stationary phases for chromatography, Journal of Chromatography, 535, 147-161.

Galia, M., Svec, F., Frechet, J.M.J., 1994, Monodispers polymer beads as packing material for High Performance Liquid Chromatography: effect of Divinylbenzene content on the porous ve chromatographic properties of Poly(styrene-co-divinylbenzene) beads prepared in the presence of lineer Polystyrene as a poorogen, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 32, 2169-2175.

Hossoya K., Teremachi M., Tanaka N., Kobayashi A., Kvea T., Ohtsu Y., 2001, Preparation strategy for uniformly sized, Polymer-Beads HPLC Packing Materials Having Practically Acceptable Column Efficiency. 1. Copolymerization Technique, Anal. Chem., 73, 5852

[http1://www.baskent.edu.tr/~cokeliler/polimerler.pdf](http://www.baskent.edu.tr/~cokeliler/polimerler.pdf) (15.03.2014)

http 3 = wikipedia (01.02.2014)

http 4 = malvern.com (05.04.2014)

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)

- Lewveowski K.; Svec F., Frechet J.M.J., 1997, Polar, a novel polar separation medium for the size exclusion chromatography of small molecules: uniformly sized, porous Poly(vinylphenol-co-divinylbenzene) beads, *J.Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 20, 227.
- Lewveowski K.; Svec F., Frechet J.M.J., 1998, Polar, monodisperse, reactive beads from functionalized metacrylate monomers by staged templated suspension polymerization, *Chem. Mater.*, 10, 385.
- Lok K. P., Ober C. K., 1985, Particle size control in dispersion polymerization of Styrene, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 63, 209-216.
- Ober C.K., Hair M.L., 1985, Monodispersed, micron-sized Polystyrene particles by dispersion polymerization, *Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry*, 23, 103-108.
- Ober C.K. ve Hair M.L., 1987, The effect of temperature ve initiator levels on the Dispersion polymerization of Polystyrene, *Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry*, 25, 1395
- Okuba, M., Ikegami, K., Yamamoto, Y., 1992, Preparation of micron-size monodisperse polymer microspheres having cationic groups, *Colloids ve polymer science*, 270,733-737
- Okuba M. , Nakagawa T., 1992, Studies on suspension ve emulsion, preparation of micron size monodispers polymer particles having highly crosslinked structures asd Vinyl Groups by seeded polymerization of Divinylbenzene using the dynamic swelling method, *Colloids ve Polymer Science*, 270,853-858.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)

- Okuba, M. , Takahashi, M., 1994, production of submicron-size monodisperse polymer particles having aldehyde groups by the seeded aldol condensation polymerization of glutaraldehyde(II), *Colloids ve Polymer Science*, 272, 422-426
- Paine A. J., Luymes W. , Mc Nulty J., 1990, Dispersion polymerization of Styrene in polar solvents: influence of reaction parameters on particle size ve molecular weight in Poly(N-Vinylpyrrolidone) stabilized reactions, *Macromolecules*, 23, 3104-3108.
- Pişkin, E., 1987, Polimer teknolojisine giriş, İnkılap Kitapevi Yayın San. Ve Tic. A.Ş., İstanbul, 199s
- Saçak, M.,1998, Polimer kimyasına giriş, Ankara Üniversitesi, Fen fakültesi, Kimya bölümü, A.Ü.F.F. Döner Sermaye işletmesi Yayınları, Ankara, 158s
- Saçak, M., 2005, Polimer teknolojisi, Gazi Kitabevi, 431s
- Saçak, M., 2008, Polimer kimyası, 4. Baskı, Gazi Kitabevi, 525s
- SGE Chromatography Products, 2001, SGE Europe Ltd, U.K.
- Smigol, V., Svec, F., Hosoya, K., Wang, Q., Frechet, J. M. J., 1992, *Die Angewvet Macromol. Chem.*, 195, 151.
- Smigol, V., Svec, F., Frechet, J. M. J., 1993, *Journal of polymer science, Polymer Chemistry Ed.*, 48, 2033.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)

Smigol, V.; Svec, F., Frechet, J.M.J., 1994a, High-Performance Liquid Chromatography of complex mixtures using monodisperse Dual-Chemistry polymer beads prepared by a pore-size-specific functionalization process a single column combination of hydrophobic interaction ve reversed- phase chromatography, *Analytical Chemistry*, 66, 2129.

Smigol, V.; Svec, F. , Frechet, J.M.J., 1994b, Two dimensional High-Performance Liquid Chromatography using monodisperse polymer beads containing segregated chemistries prepared by pore-size-specific functionalization single-column combinations of size exclusion or ion exchange with reversed-phase chromatography, *Analytical Chemistry*, 66, 4308

Suzawa, T., Shirahama, H. , Fujimoto, T., 1982, *Journal of Colloid ve Interphase Science*, 86, 144.

Svec, F., Frechet, J. M. J., New designs of macroporous polymers ve supports: from seperation to biocatalysis, *Science*, 273, 205-211, (1996).

Tseng, C. M., Y. Y., El-Aasser, M. S. , Vveerhoff, J. W., 1986, Uniform polymer particles by dispersion polymerization in *Alkol journal of polymer science, Polymer Chemistry Ed.*, 24, 2995.

Tuncel, A., Kahraman, R., Pişkin, E., 1993, Monosize polystyrene microbeads by dispersion polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 50, 303-319.

Tuncel, A., Kahraman, R. , Pişkin, E., 1994, Monosize polystyrene latices carrying functional groups on their surfaces, *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 1485-1498.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)

- Tuncel, A., Kahraman, A., Gümüşderelioğlu, M., 2012, Magnetic poly(glycerol dimethacrylate) latex particles: synthesis, characterization ve cellular interactions, Chemical Engineering ve Bioengineering Departments, Hacettepe University,323-335s
- Tuncel, A., Kip, Ç., Maraş, B., Evirgen,O., 2014, A new type of monodisperse porous, hydrophilic microsphereswith reactive chloroalkyl functionality: synthesisve derivatization properties, Colloid Polymer Science, 292:219- 228
- Ugelstad J., 1978, Swelling capacity of aqueous dispersions of oligomer ve polymer substances ve mixtures thereof, Die Makromolekulare Chemie Volume 179, Issue 3, 815-817
- Ugelstad J., Kaggerud K.H., Hansen F.K., , Berge AA., 1979, A two ste swelling process of polymer particles giving an enormous increase in absorption capacity, Die Makromolekulare Chemie Volume 180, Issue 3, 737-744.
- Unsal E., Durdu A., Elmas B., Tuncel M., Tuncel A., 2005, A new affinity-HPLC packing for protein separation: cibacron blue attached uniform-porous Poly(HEMA-co-EDM) beads, Analytical ve Bioanalytical Chemistry, 383, 930-937.
- Unsal E., Irmak T., Durusoy E., Tuncel M. , Tuncel A., 2006a, Monodisperse porous particles with polyionic ligves for ion exchange separation of proteins, Analytical Chimica Acta, 570, 240-248.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)

Unsal E., Elmas B., Çağlayan B., Tuncel M., Patır S. ve Tuncel A., 2006b, Preparation of an ion exchange chromatographic support by a new “Grafting From” strategy based on atom transfer radical polymerization, *Analytical Chemistry*, 78, 5868-5875.

Wang, Q. C., Svec, F. , Frechet, J.M.J., 1994, Fine control of the porous structure ve chromatographic properties of monodispers macroporous Poly(styreneco-divinylbenzene) beads prepared using polymer porogens, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 32, 2577-2588.