

**N-İZOPROPİLAKRİLAMİD-İTAKONİK ASİT
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager F. Dilek AKPINAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Ocak 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Şubat 1998

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Candan ERBİL

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Ümit TUNCA

Doç. Dr. Nurseli UYANIK





ŞUBAT 1998

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca her türlü yardımını benden esirgemeyen ve ihtiyacım olduğu her zaman yanımda bulduğum çok değerli Sayın Hocam Doç. Dr. Candan ERBİL'e bana sarfettiği tüm emekleri için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışmalarımda beni bilgilendiren, yönlendiren ve büyük yardımını gördüğüm Sayın Doç. Dr. Nurseli UYANIK'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bütün dertlerimi paylaşan ve her zaman yanımda bulunan Sayın Dr. Orhan GÜNEY'e de sonsuz teşekkürler.

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca maddi, manevi her zaman yanımda ve bana destek olan Sevgili Eşim Sayın Murat AKPINAR'a ve bugünkü seviyeme gelebilmemde büyük rolü olan çok değerli Anneciğim'e de çok çok teşekkürler.

Tez çalışmalarımda göstermiş oldukları hassasiyet, fedakarlık ve anlayıştan dolayı sevgili iş arkadaşlarıma, tezin yazımında bana yardımcı olan Sayın Şehriban YAZAN'a ve emeği geçen tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Şubat 1998

F. Dilek AKPINAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SEMBOL LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 TEORİK KISIM	3
2.1. İtakonik Asit, Poliitakonik Asit ve Kopolimeri	3
2.2. Poli (N-İzopropil Akrilamid), Kopolimerleri, Sentezi ve Karakterizasyonu.....	8
2.2.1. Suda Çözünabilir Poli (N-izopropil Akrilamid) Homo ve Kopolimerlerinin Sentez Yöntemleri.....	8
2.2.2. LCST'nin Çözelti Özellikleri.....	10
2.2.3. Teori	14
2.2.4. Katkı Maddeleri.....	16
2.2.5.Kopolimerler	18
2.2.6. Biyolojik Uygulamalar	20
2.3. Polielektrolitler [7]	23
2.4. Kondüktometrik Titrasyon [8].....	25
2.5. Ostwald Seyreltiklik Yasası.....	27
2.6. Viskozite	28
2.7.Infrared Spektroskopisi (IR).....	29

2.8. Ultraviyole Spektroskopisi (UV).....	30
BÖLÜM 3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
3. 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
3.1.1. İtakonik Asit (IA)	32
3.1.2. N-izopropil Akrilamid (NIPAAM).....	32
3.1.3. Akrilik Asit (AA).....	32
3.1.4. Potasyum Persülfat ($K_2S_2O_8$)	33
3.1.5. Aseton.....	33
3.1.6. Azot Gazı (%99.9) ve Sıvı Azot	33
3.1.7. Tampon Çözelti ve Standart Sodyum Hidroksit Çözeltisi	33
3. 2. Kullanılan Aletler	33
3.2.1. Vakum Kurutma Dolabı.....	33
3.2.2. Yağ ve Su Banyosu	33
3.2.3. UV-Spektrofotometresi	34
3.2.4. Infrared Spektrofotometresi (IR)	34
3.2.5. pH Metre ve Kondüktometre.....	34
3.2.6. Viskozimetre	34
3.3. Deneysel Yöntem	35
3.3.1. Homo ve Kopolimerlerin Hazırlanması	35
3.3.2. UV Ölçümleri.....	35
3.3.3. Fosfat Tamponunun Hazırlanması.....	35
3.3.3.1. 0.1 N Hcl Hazırlanması.....	35
3.3.3.2. 0.1 N NaOH Hazırlanması	36
3.3.3.2. Fosfat Tamponu.....	37
3.3.6. Polimerin İntinsik Viskozitesinin Belirlenmesi.....	37
3.3.4. İletkenlik Ölçü Kabı Sabitinin Belirlenmesi	37
3.3.5. Kondüktometrik Titrasyon.....	38
BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	39
4.1. Polimerlerin Hazırlanması.....	39
4.2. Polimerlerin FTIR Yöntemiyle Karakterizasyonu	40
4.3. UV Spektrofotometrik Yöntemle Sarmal-Yumak Geçişinin Gözlenmesi	41
4.4. Kondüktometrik Yöntemle Ayrışma Sabitinin Hesaplanması.....	41
4.5. Viskozimetrik Ölçüm Sonuçları	42
KAYNAKLAR.....	45
DENEY SONUÇLARI İLE İLGİLİ TABLO VE ŞEKİLLER	46
ÖZGEÇMİŞ	75

SEMBOL LİSTESİ

a	:	Mark-Hauwink sabiti
c	:	Konsantrasyon
d	:	Yoğunluk
G_e	:	n kez iyonlaşmış bir molekülün elektriksel enerjisi
k	:	Mark-Hauwink sabiti
k'	:	Huggins sabiti
K_n	:	n -kez iyonlaşmış moleküle bağlanmış bir asidik grubun iyonizasyonu için ayrışma sabiti
K_0	:	İlk protonun ayrıldığı durumdaki ayrışma sabiti
K_{0a} ve K_{0b}	:	Amfolitdeki monomerik birimlerin ayrışma sabiti
L	:	Direncin tersi
M	:	Molekül ağırlığı
M_n	:	Molekül ağırlığı sayısı ortalaması
M_w	:	Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
N	:	Polimerizasyon derecesi
n	:	İyonlaşmış grup sayısı
n_1	:	I. derecede iyonlaşmış grup sayısı
n_2	:	II. derecede iyonlaşmış grup sayısı
N_a ve N_b	:	İyonlaşabilen asidik ve bazik grupların toplam sayısı
n_a ve n_b	:	İyonlaşabilen asidik ve bazik grupların sayısı
V	:	Hacim
X	:	İletkenlik
α	:	İyonlaşma derecesi
Λ	:	Ekivalent iletkenlik
Λ_0	:	Sonsuz seyreltiklikteki ekivalent iletkenlik
θ	:	Theta sıcaklığı
η	:	Çözelti viskozitesi
η_s	:	Çözücü viskozitesi
η_r	:	Bağıl viskozite
η_{sp}	:	Spesifik viskozite
$\ln \eta_r$	:	İnherent viskozite
η_{sp}/c	:	İndirgenmiş viskozite
$[\eta]$	:	Viskozite sayısı
K	:	Kap sabiti

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 2.1. İtakonik Asit'in iyonizasyonunun pH ile değişimi
- Şekil 2.2. PIA'de tekrarlanan birimlerin bazılarında görülen hidrojen köprülerinin şematik gösterimi
- Şekil 2.3. Polimerazasyon hızı, intrinsik viskozite ve bisülfid iyon konsantrasyonu üzerinde pH'nın etkisi
- Şekil 2.4. PNIPAAM zincirinin (0.4 mg/ml) LCST'sinin DSC ve bulutlanma noktası ölçümleri
- Şekil 2.5. Poli (N-IPAAM) sulu çözeltilerinin faz geçişine molekül ağırlığının ve konsantrasyonun etkisi : (-) ısıtma, (...) soğutma
- Şekil 2.6. Üçlü PNIPAAM sistemlerindeki etkileşme üçgeni
- Şekil 2.7. Fonksiyonlu PNIPAAM sentezlenmesinin şematik gösterimi
- Şekil 2.8. PNIPAAM için bağışıklık deneyi
- Şekil A1. Homo PIA (Polimer No:1)'in FTIR spektrumu
- Şekil A2. Polimer No:2 ve Polimer No:3'ün FTIR spektrumu
- Şekil A3. Polimer No:4 ve Polimer No:5'in FTIR spektrumu
- Şekil A4. Polimer No:6'nın FTIR spektrumu
- Şekil A5. Homo PNIPAAM (Polimer No:7)'in FTIR spektrumu
- Şekil A6. Polimer No:8'in FTIR spektrumu
- Şekil A7. %30 PIA - %70 PNIPAAM ile %40 PIA - %60 PNIPAAM'in fiziksel karışımlarının FTIR spektrumları
- Şekil A8. %80 PIA - %20 PNIPAAM'in fiziksel karışımının FTIR spektrumu
- Şekil A9. Polimer No:2 ve Polimer No:3'ün 400 nm'de ölçülen absorbens değerlerinin çeşitli pH'larda sıcaklıkla değişimi
- Şekil A10. Polimer No:4'ün 400 nm'de ölçülen absorbens değerlerinin çeşitli pH'larda sıcaklıkla değişimi
- Şekil A11. Polimer No:5'nin 400 nm'de ölçülen absorbens değerlerinin çeşitli pH'larda sıcaklıkla değişimi
- Şekil A12. Polimer No:6'nın 400 nm'de ölçülen absorbens değerlerinin çeşitli pH'larda sıcaklıkla değişimi
- Şekil A13. Homo PNIPAAM (Polimer No: 7)'in 400 nm'de ölçülen absorbens değerlerinin çeşitli pH'larda sıcaklıkla değişimi

- Şekil A14. Polimer No:8'in 400 nm'de ölçülen absorbans değerlerinin çeşitli pH'larda sıcaklıkla değişimi
- Şekil A15. Homo PIA (Polimer No:1)'in kondüktometrik titrasyon eğrisi (suda)
- Şekil A16. Polimer No:2'nin kondüktometrik titrasyon eğrisi (suda)
- Şekil A16. Polimer No:2'nin kondüktometrik titrasyon eğrisi (suda)
- Şekil A18. Polimer No:4'ün kondüktometrik titrasyon eğrisi (suda)
- Şekil A19. Polimer No:5'in kondüktometrik titrasyon eğrisi (suda)
- Şekil A20. Polimer No:6 ve Polimer No: 8'in kondüktometrik titrasyon eğrisi (suda)
- Şekil A21. Homo PIA (Polimer No:1)'in ve Polimer No:3'ün kondüktometrik titrasyon eğrisi (0.1 N NaCl'de)
- Şekil A22. Polimer No:1,2,3,4 ve 5'in kondüktometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen iletkenlik değerlerinin Ostwald seyreltiklik yasasına uyarlanması (suda)
- Şekil A23. Polimer No:6 ve Polimer No: 8'in kondüktometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen dönüm noktalarına karşılık gelen iletkenlik değerleri (suda)
- Şekil A24. Polimer No:1 ve Polimer No: 3'ün kondüktometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen dönüm noktalarına karşılık gelen iletkenlik değerleri (0.1N NaCl de)
- Şekil A25. Polimerlerin tampon çözeltide (Buffer) ölçülen viskozite deney sonuçları (T=25°C)

TABLO LİSTESİ

Tablo A1. Homo ve Kopolimerlerin sentez koşulları

Tablo A2. PIA'e ait belirgin IR frekansları

Tablo A3. PNIPAAm'e ait belirgin IR frekansları

Tablo A4. Homo ve Kopolimerlerin ayrışma sabiti ve İntrinsik viskozite değerleri



ÖZET

Bu çalışmada 1 adet poli Itakonik Asit (PIA), 1 adet poli-N-izopropilakril amid (PNIPAAM), 5 adet NIPAAM-IA kopolimeri ve 1 adet NIPAAM-AA kopolimeri olmak üzere toplam 2 adet homopolimer ve 6 adet kopolimer sentezlenmiştir.

Polimerler 50°C'de, $K_2S_2O_8$ başlatıcısı kullanılarak, azot atmosferinde ve yüksek dönüşüm sağlayacak farklı sürelerde hazırlanmıştır.

Elde edilen homo ve kopolimer örneklerinin FTIR kullanılarak spektrofotometrik karakterizasyonu yapılmıştır.

Homo ve kopolimerlerin geçiş sıcaklıklarını izlemek amacıyla 400 nm'de, geniş bir sıcaklık ve PH aralığında UV-spektrumları çekilmiş ve kopolimerlerdeki IA yüzdeleri arttıkça geçişin daha yüksek PH ve sıcaklıklara kaydığı gözlenmiştir.

Örneklerin NaCl, su ve tampon çözelti içerisinde kondüktometrik titrasyonları yapılmış ve iletkenlik ölçüm sonuçlarından zayıf asit yapısındaki PIA'in ve kopolimerlerin ayrışma sabitleri hesaplanmıştır.

Polielektrolit özelliğinde olan örneklerin fosfat tamponunda yapılan viskozimetrik ölçümlerinden $[\eta]$ ve k' (Huggins sabiti) hesaplanmıştır.

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF N-ISOPROPYLACRYLAMIDE-ITACONIC ACID COPOLYMERS

The behaviour of a polymer in a given medium reflects the balance of like and unlike interactions among its own segments and the surrounding molecules. In the case of aqueous solutions, the solvent-solvent interaction in water is particularly strong as indicated by its partially ordered structure. Indeed, the eccentric physical properties of water control the conformations and the subsequent reactions of biological macromolecules that are responsible for life on Earth.

From the studies of PNIPAAm solutions it appears that below the lower critical solutions temperature (LCST), PNIPAAm exists as isolated, flexible but extended coils in dilute aqueous solutions. At the LCST, it appears that the individual polymer chains collapse prior to aggregation. The visual observation of macroscopic phase separation upon heating is among the employed techniques. This rather simple method of determining the LCST is commonly known as the cloud point method. Various researchers have somewhat quantified the method by using a standard UV-VIS spectrophotometer.

For the having hydrophobic with both hydrophilic portions possess LCSTs is a rather general phenomenon. Various researchers followed concept that “as a polymer which is soluble at all temperatures is made increasingly hydrophobic, before complete water insolubility is reached, a range of compositions will be found which will have temperature inverse solubility and more hydrophobic the increment, the lower the LCST”.

The ability to shift the LCST of PNIPAAm-like polymers from < 0 to $> 100^{\circ}\text{C}$ provides excellent flexibility in tailoring transitions for specific uses. One can “switch off” solubility at biologically relevant temperatures as well as at room temperature.

The moreover, the fact that one can obtain the same LCST with a small amount of a very hydrophobic comonomer or a high fraction of a less hydrophobic comonomer permits further modulation of interactions with cosolutes in the system.

In this work, we aimed to investigate the effect of pH, composition of the copolymer and temperature on the conformations (coil-globule transitions) of the PNIPAAm, PIA (polyelectrolyte) and copolymers.

For this reason, PNIPAAm, PIA and five NIPAAm-IA copolymers containing both hydrophilic and hydrophobic unit were synthesized. The polymers were prepared by a free radical polymerization using $K_2S_2O_8$ initiator in water at 50°C. The polymerization conditions are given in Table 1.

Table 1. The synthesis conditions of homo and copolymers

Polymer Number	IA (% mol)	IPAAm (% mol)	$K_2S_2O_8$ (M)	Reaction Time (hour)	Yield (%)
1	100	0	10^{-3}	48	14
2	75.3	24.73	10^{-2}	24	48
3	52.1	47.92	10^{-2}	24	54
4	35.6	64.4	10^{-2}	24	57
5	25.1	74.94	10^{-2}	24	62
6	9.8	90.2	10^{-2}	24	68
7	0	100	10^{-3}	2,5	78
8	(*)	90	10^{-2}	2	57

(*) % 10.0 AA

Total reaction volume = 25 ml

T= 50° C

The phase transitions of these samples were traced by monitoring the transmittance of a 400 nm light beam at different temperatures and pH on a UV-visible spectrophotometer. The phase diagrams of the aqueous solutions of PNIPAAm and Polymer No: 6 are shown in Figure 1 and Figure 2.

A striking feature shown in Figure 1 and Figure 2 is that the phase transition of this aqueous solution of PNIPAAm takes place as temperature reaches 35°C and independently of pH of the medium while in the case of Polymer No: 6 cloud point changes with pH of the solution. It means that a characteristic dimensional change of the chain molecules (coil-globule transition) occurs in aqueous solution and electrostatic interaction between hydrophilic groups on the chain effect the transition temperature in the case of Polymer No: 6.

The conductometric titrations of synthesis polymers were carried out. The aqueous solutions of the polymers were titrated with 0.1N NaOH. The conductivities were plotted versus the milliliters of titrants. The equivalence points correspond to the carboxyl content of the polymers. The conductometric titration curves for PIA and Polymer No: 6 is shown in Figure 3 and Figure 4.

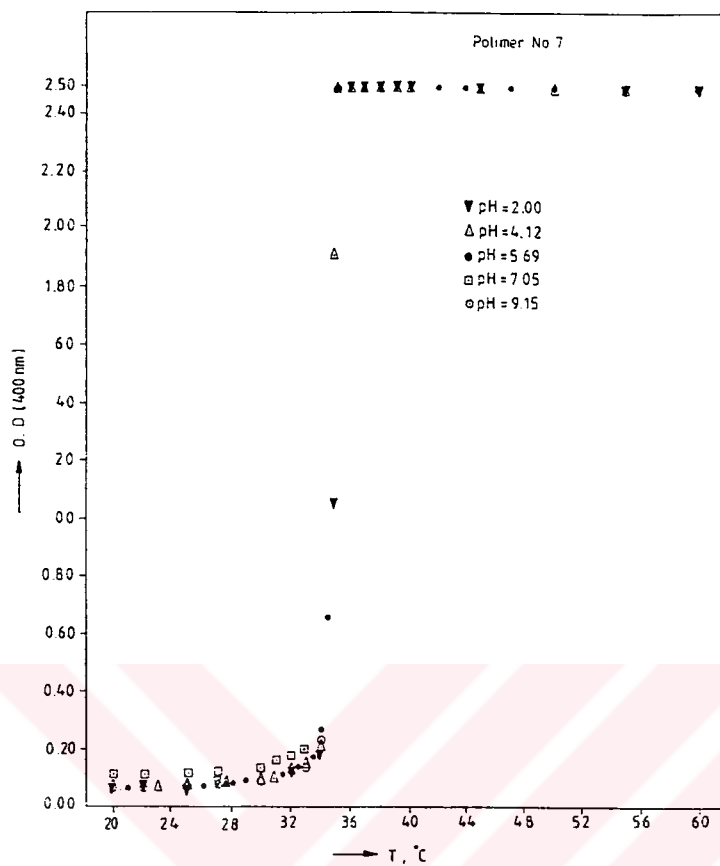


Figure 1. Temperature and pH dependence of phase transition of aqueous PNIPAAm

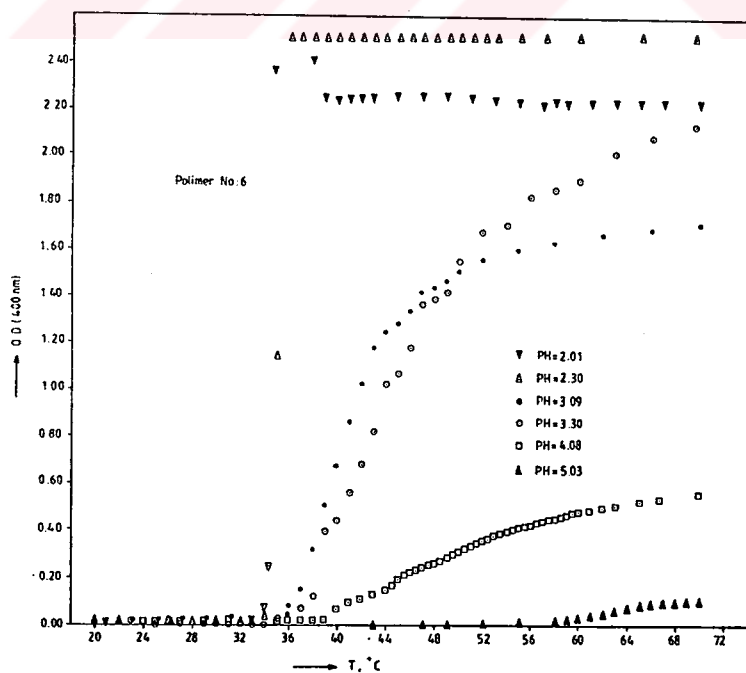


Figure 2. Temperature and pH dependence of phase transition of Polymer No. 6

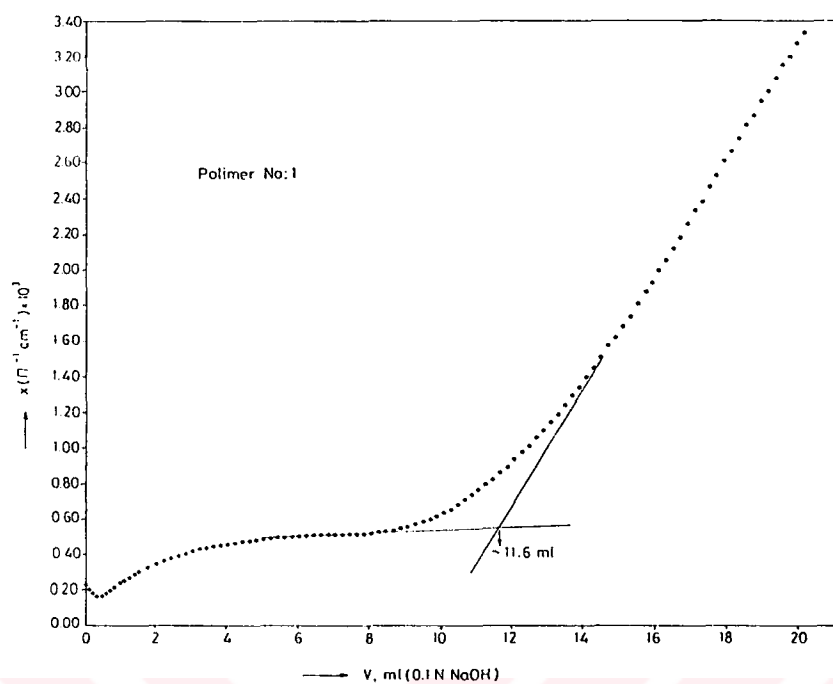


Figure 3. The conductometric titration curves of PIA (in water)

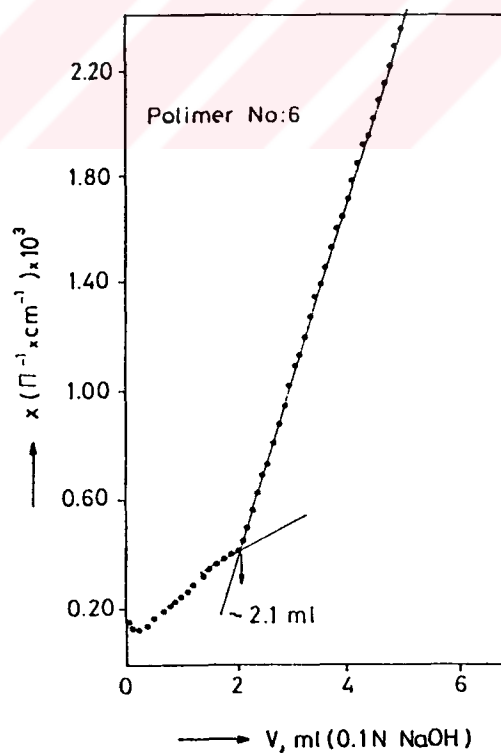


Figure 4. The conductometric titration curves of Polymer No: 6

In order to calculate the ionisation constant of the hydrophilic monomer (IA) in the structure of the samples which is used in this work the conductivity values of polymers were measured at different concentrations. $1 / \Lambda$ values were plotted versus Λc by using Ostwald Dilution Law and calculated K , ionization constants values of these constants for all homo and copolymers are given in Table 2.

Table 2. Intrinsic viscosities and ionization constants of homo and copolymers.

Polymer Number	IA (% mol)	K	$[\eta]$ ** (dL/g) ⁻¹	k'
1	100	3.39×10^{-6}	0.987	1.11
2	75.3	4.02×10^{-6}	0.499	2.99
3	52.1	1.038×10^{-4}	0.718	1.26
4	35.6	5.09×10^{-6}	2.185	0.85
5	25.1	6.96×10^{-6}	1.242	0.67
6	9.8	2.43×10^{-6}	0.750	4.02
7	-	-	3.191	0.96
8	*	1.23×10^{-7}	3.60	0.34

* % 10.0 AA

** η_{sp} / c -c doğrularından elde edilen kayım

Extrapolation values obtained from η_{sp} / c - c graphics

Polyelectrolytes are ionizable compounds which consist of at least one macromolecular ionic species. Polyitaconic acid belongs to the group of weak polyacids. The solution properties of polyelectrolytes are influenced by their polymer character. The reduced viscosity of the polyelectrolyte solutions increase with dilution. Addition of salt eliminate the rise in η_{sp}/c at low concentration.

So, intrinsic viscosities of the polymers which is prepared in this work were determined in phosphate buffer containing 0.1 N NaCl $[\eta]$ values ve k' , Huggins constants of the polymers are given in Table 2.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

İki veya daha çok monomerin bir arada polimerleşmesi ile elde edilen farklı monomer birimlerinin birbirine kimyasal bağlarla bağlanmaları sonucunda oluşan ürüne kopolimer denir. Kopolimerizasyonun mekanizması, homopolimerizasyona benzemekle birlikte kopolimere katılan monomerlerin reaktiflik farklılıklarından dolayı kopolimerizasyon sonunda rastgele, düzgün seçenekli ve blok kopolimer gibi farklı yapılar elde edilebilir. Doğada bulunan pek çok polimer, homopolimerdir. Ancak proteinler ve nükleik asitler kopolimerlerdir.

Bu çalışmada her ikisi de suda çözünebilir yapıda olan itakonik asit (2-metilen süksinik asit) ve N-izopropilakrilamid (NIPAAM)'in homo ve kopolimerleri sentezlenerek karakterizasyonu üzerinde çalışılmıştır. Ayrıca karşılaştırılma amaçlı NIPAAM-AA kopolimeri de hazırlanmış ve incelenmiştir.

İtakonik asit, doğada yaygın olarak bulunmayan bir monomerdir. İlk defa ticari olarak 1955'te üretilmiş ve bazı esterleri tamamen uygulamalı araştırmalarda kullanılmıştır. Endüstride, sentetik lateks üretiminde, emülsiyonun stabilitesini arttırmak için, bazı monomerlerle elde edilen kopolimerleri kullanılır.

Kopolimerin diğer monomeri N-izopropilakrilamid (NIPAAM) ise, amid fonksiyonlu grubu taşıyan, vinil polimerizasyonu ile polimerleşebilen, elde edilen polimerlerinin özellikleri polimerizasyon koşullarına bağlı olmak üzere, sert veya kırılğan, yumuşak veya yapışkan olabilen kendisi ve polimerleri hemen her durumda suda çözünebilen bir monomerdir. PNIPAAM zincirlerinin en ilginç özelliklerinden bir tanesi, pekçok polimerden farklı olarak, artan sıcaklıkla büzülmesi yani sarmal halden yumak hale geçmesidir. Bu çalışmada termal büzülme özelliğinin dikarboksilli itakonik asit (IA) ve monokarboksilli akrilik asit (AA) içeriğinin değişmesi ile ne şekilde etkilendiğinin

incelenmesi amaçlanmıştır. Önce farklı başlangıç oranlarında NIPAAM-IA ve NIPAAM-AA kopolimerleri sulu çözeltilerde persülfat başlatıcısı ile ($K_2S_2O_8$) maksimum verim elde etmek üzere polimerleştirildi. Örneklerin IR spektrumları ile karakterizasyonu yapıldı. UV spektrofotometrisi ile geniş bir PH aralığında sarmal-yumak geçişleri izlendi. Polielektrolit yapısındaki kopolimerlerin kondüktometrik yöntemle ölçülen iletkenliklerinden ayrışma sabitleri, fosfat tamponunda hazırlanmış çözeltilerinin akış sürelerinden intrinsik viskoziteleri ölçüldü.

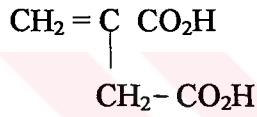


BÖLÜM 2

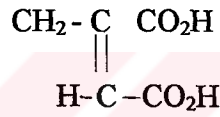
TEORİK KISIM

2.1. İtakonik Asit, Poliitakonik Asit ve Kopolimerleri[1]

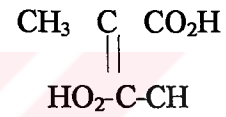
İtakonik asit (2-metilensüksinik asit) (1), izomerleri olan sitrakonik asit (2) ve mezakonik (3) asit, belirli koşullar altında birbirlerine dönüştürülebilirler.



İtakonik asit
(1)



Sitrakonik asit
(2)

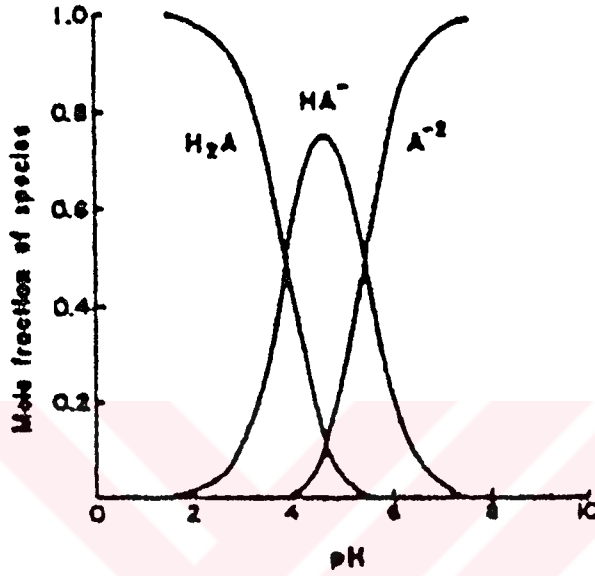


Mezakonik asit
(3)

İtakonik asit (IA) sanayide monomerik türevlerinden daha geniş alanlarda kullanılır. Kopolimerizasyonu esnasında örneğin sentetik latex üretiminde itakonik asitin varlığı polimerin emülsiyon kararlılığını artırır. IA'in polimerik akrilonitril fiberlerine küçük miktarlarda ilavesi, elyafın boyayı tutma yeteneğini artırır. Akrilamid ve akrilik asidin IA ile suda çözünür kopolimerleri, tekstil alanında uygulama bulan daha yeni malzemelerdir.

IA erime noktasının (167-168°C) altındaki sıcaklıklarda süblimleşebilir. Sıvı formundayken anhidrit ve sitrakonik anhidrite oldukça hızlı bir şekilde dönüşür ve asit oluşur. IA'in yoğunluğu 1,49 g/cm³. tür. Kristalin birim hücresi ortorombiktir. Birim hücre boyutlarıyla ele alındığında, birim hücre başına 8IA molekülünün var olduğunu gösterir. Katı IA'in oluşum ve yanma ısıları sırasıyla 474.5 kcal/mol ve 201.0 kcal / mol'dür. 25°C de sudaki ayrışma sabitleri $K_1 = 1.40 \times 10^{-4}$, $K_2 = 3.56 \times 10^{-6}$ dır. Benzer değerler Simon ve çalışma arkadaşları tarafından da elde edilmiştir. Asidin çözücüyle kuvvetli hidrojen bağları yaptığı dioksan çözeltisinde gözlenen 2,25 D dipol moment değeri (25°C'de), karboksil gruplarının trans konformasyonu tercih ettiğini

gösterir. İtikonik anhidridin benzen içerisindeki dipol momenti 4,12 D'dir. Yapılan çalışmalar IA'nın çözünürlük derecesinin pH'nın bir fonksiyonu olduğunu göstermiştir. pH:3'ün altında dianyonun, pH:6'nın üzerinde ise iyonlaşmamış asitin mol kesirleri ihmal edilebilecek düzeydedir. Mono anyonun konsantrasyonu ise pH:4-5 aralığında maksimumdur. ve pH: 8'in üzerinde asit tamamen iyonize olur.



Şekil 2.1. İtikonik asit'in iyonizasyonunun pH ile değişimi

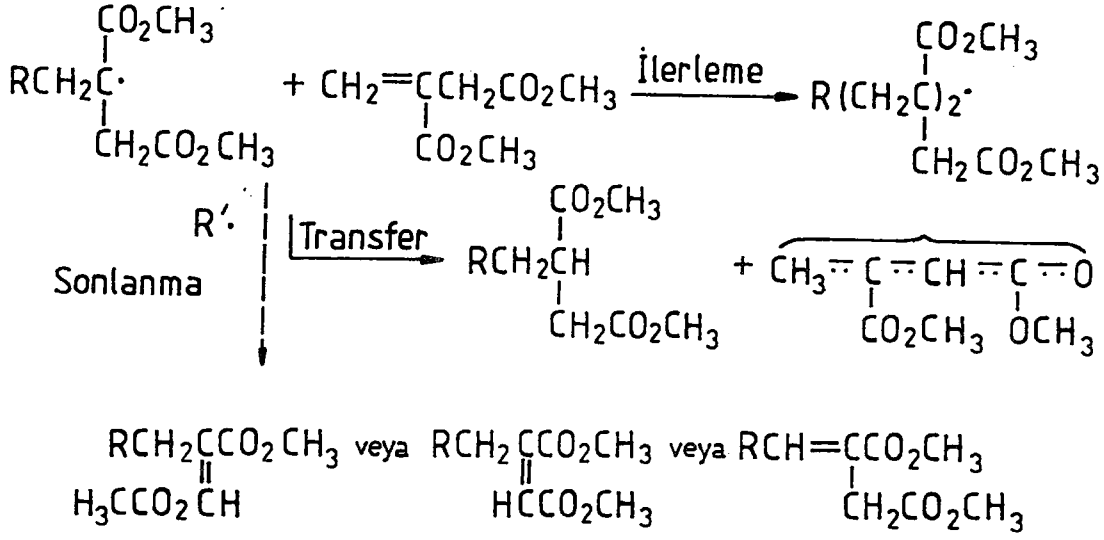
IA ambalajlama malzemesi olarak kullanıldığında belli bir üst sınıra kadar organizma için zararlı bir etki göstermez. (Oral olarak alındığında maksimum doz 4000 mg/kg'dır). IA içeren akrilik, stiren, butadien, viniliden klorür emülsiyon kopolimerleri kağıt, selofan ve polietilen tereftalat gibi malzemeler üzerine kaplama olarak kullanılabilir.

IA ve izomerleri birbiri üzerine etki etmediği durumlarda, ortamdaki IA miktarını belirlemek için fenolftaleyn indikatörü ilave edilmiş sulu çözelti standart baz ile titre edilir. Sitrakonik, maleik ve fumarik gibi doymamış asitlerle birlikte veya tek başına susuz ortam potansiyometrik titrasyonu da rapor edilmiştir.

Yaygın polimerizasyon tekniklerinin çoğu IA ve türevlerine uygulanabilir. Esterler; süspansiyon, emülsiyon ve kütle polimerizasyonu ile polimerleştirilebilir. Asidin yüksek erime noktası ve erime noktasının üzerinde izomerleşmesi çözelti ve emülsiyon

uygulamalarında kullanılmasını kısıtlar. Daha düşük erime noktalı anhidrit ve monoesterler, eriyiklerinden polimerleştirilebilir. Serbest radikal polimerizasyonu, termal kararlılığı birbirinden farklı peroksitlerle başlatılır. İzopropil peroksidikarbonat kullanılarak daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilirken, benzoil peroksit veya di-t-butil peroksit kullanılarak elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları daha düşüktür. Di-n-butil itakonat'ı havada, 150°C'ye ısıtarak (termal polimerizasyon) veya hidrojen peroksit kullanarak oluşturulan polimerin daha düşük molekül ağırlıklı olduğu görülmüştür. IA'in sulu çözeltiler içindeki polimerizasyonu için persülfat tuzları, susuz sistemler için ise azobis izobutironitril başlatıcı olarak kullanılır. ⁶⁰Co kaynağından gelen γ ışınları da radyasyon başlatıcı olarak kullanılır. %0.1 hidrokinon içeren di-n-butil itakonatin, borosilikat reaksiyon kabı içerisindeki fotokimyasal polimerizasyonla elde edilen polimerin dönüşümünün %50'den fazla olduğu, intrinsik viskozitesinin 0.33 g/dl'den yüksek olduğu gözlenmiştir. (90 saat süreyle) %0.1 Hidrokinon içeren O₂'i uzaklaştırılmış monomer ise, iki hafta süreyle karanlıkta 100°C'ye ısıtıldığı zaman, di-n-butil itakonatin termal polimerizasyona uğramadığı gözlemlendi.

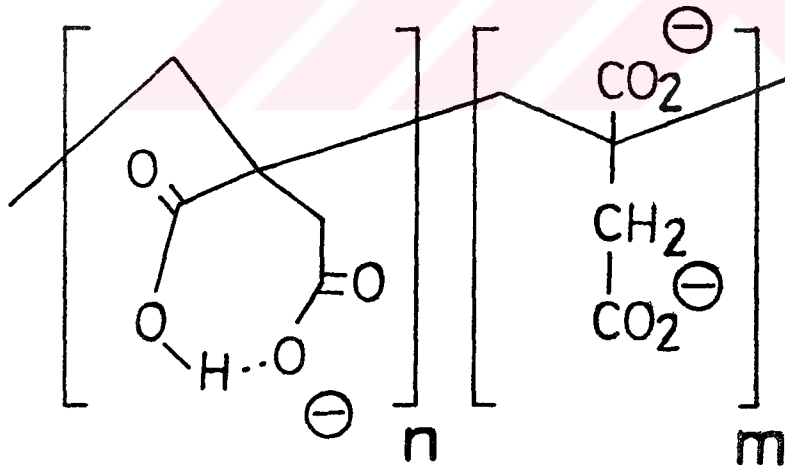
IA polimerlerinin mutlak yöntemlerle belirlenmiş molekül ağırlıkları rapor edilmemiştir. Sonuç olarak çözelti viskozitelerinden, viskozite ortalamalı molekül ağırlıklarını hesaplamak için gerekli olan, intrinsik viskoziteye bağlı ifadeler içerisindeki sabitler $[\eta]=K.M^a$ belirli değildir. Buna rağmen aynı koşullar altında hazırlanan ve yapısal benzerlik gösteren metil metakrilat ve itakonat polimerlerinin intrinsik viskozitelerinin kıyaslanması sonucunda, itakonat polimerlerinin molekül ağırlıklarının daha düşük olduğu gözlemlendi. Di-metil itakonatin polimerizasyon hızı da metil metakrilatinkinden daha düşüktür. Monomere zincir transferiyle oluşmuş kararlı radikaller, ilerleme aşamasındaki sterik engelleme, ya da her ikisi birden itakonatların polimerizasyon hızının veya molekül ağırlıklarının azalmasına yol açabilir. Molekül ağırlığı ve düşük hızların başlıca sebebi olarak, monomere degradatif zincir transferi gösterilir. Çoğalan itakonik polimerik radikalleri, hem radikal merkezinde, hem de karbonil grubuna bitişik konumda metilenik hidrojenler içerir. Metakrilat durumunda mevcut olmayan bu hidrojenler hızı etkileyebilir ve sonuçta polimer itakonatla birlikte sitrakonat ve mezakonat uç grupları içerir.



İtakonik asidin sudaki polimerizasyonunda başlatıcı olarak potasyum persülfat kullanılır. 35-45 saat içinde yaklaşık olarak %85-90 dönüşüm elde edilebilir. Monomerin geri kalan %5-10'unun polimere dönüşümü zordur. pH: 2.3-3.8 aralığında arttıkça homopolimerizasyon hızı sabit kalır. Baziklik daha da arttıkça reaksiyon daha da yavaşlar ve pH: 9'da polimerizasyon durur. Asit, mono ve dianyon miktarlarının polimerizasyon hızlarıyla kıyaslanmasında, pH arttıkça dianyon homopolimerize olmuyorken, asit ve mono anyonun benzer reaktife sahip olduğu gözlenir. Sulu polimerizasyonla hazırlanmış poli itakonik asidin suda 0.5-1 konsantrasyonundaki indirgenmiş viskoziteleri 0.1-0.5 dl/g aralığındadır. İtakonik anhidrit veya monoetil-monobutil itakonatin çözelti polimerizasyonunda, IA için elde edilene benzer hızlar ve indirgenmiş viskoziteler gözlenir. İlerleme aşamasında rezonans kararlılığı gösteren radikaller üreten IA'in kopolimerleri, homopolimerizasyondan daha hızlı ilerler ve daha yüksek molekül ağırlıkları elde edilir. Butadien, stiren, akrilonitril, akrilamid, metil-etil akrilatlar ile önemli miktarlarda IA içeren kopolimerler sentezlenmiştir. İtakonik monomerleri kopolimerizasyonda rezonans kararlı radikaller üreten monomerlerle kopolimerleşmeyi tercih ederler. Örneğin stiren ve akrilikler itakonik asit ile klorid veya vinil asetatdan daha hızlı polimerleşirler. IA veya monoesterlerin kopolimerizasyonundaki reaktivite oranları, iyonizasyon dereceleri sulu polimerizasyon

kopolimerizasyonundaki reaktivlik oranları, iyonizasyon dereceleri sulu polimerizasyon sistemlerinden daha az olduğu susuz tamponlanmamış çözeltilerde ölçüldü. Akrilonitril ile IA'in çözeltide gerçekleştirilen kopolimerizasyonu sırasındaki pH, hem hızı hem de polimerin bileşimini etkilediği gösterilmiştir. IA mol kesri, 0.5'in altında olan monomer karışımları polimerleştirildiğinde, pH'daki artış hızı artırırken polimere katılan IA miktarını azaltabilir. Homopolimerizasyonun aksine itakonat dianyonu polimere kolayca katılır.

%49 oksijen ve %70 karboksilik asit grupları içeren poli itakonik asit; alkol, dioksan ve su gibi polar çözücüler içinde tamamen çözünür. İlave sodyum iyonları varlığında çözünürlük azalmasına karşın, sodyum ve potasyum tuzlarının varlığı sudaki çözünürlüğü artırır. pH - % nötralizasyon eğrisi keskin bir kırılma göstermediğinden poli itakonik asitin titrasyonla kantitatif tayinini yapmak oldukça zordur. Bu durumun polielektrolit etkisine ek olarak hidrojen bağı yapmış yarı nötralize yinelenen birimlerin varlığından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 2.2. PIA'de tekrarlanan birimlerin bazılarında görülen hidrojen köprülerinin şematik gösterimi

2.2. Poli (N-İzopropil Akrilamid), Kopolimerleri, Sentezi ve Karakterizasyonu[2]

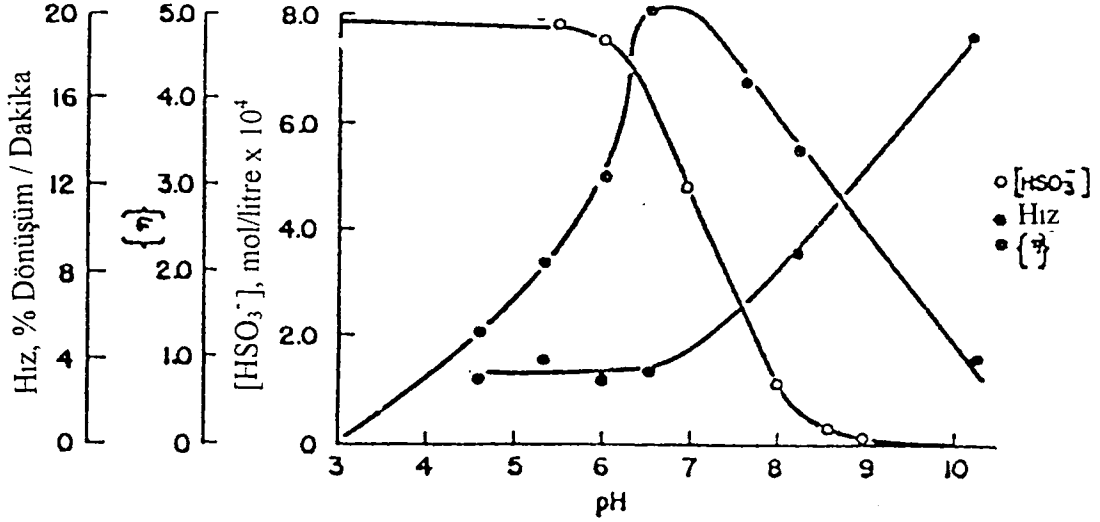
2.2.1. Suda Çözünebilir Poli (N-izopropil Akrilamid) Homo ve Kopolimerlerinin Sentez Yöntemleri

Poli (N-izopropil akrilamid) (PNIPAAM)'in organik çözeltide serbest radikal üreten başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyonlarında genellikle 50-75°C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Serbest radikalik başlatıcılar kullanılarak polimerleştirilmiş makromoleküllerin monomer ve başlatıcı konsantrasyonundan başka molekül ağırlıklarını etkileyen faktörlerden bir diğeri de zincir transferidir. Hoffman ve çalışma arkadaşları PNIPAAM zincirlerinin THF'teki sentezi sırasında benzendekine kıyasla çözücüye zincir transferinin daha yüksek olmasından yararlanarak, bu çözücülerin çeşitli karışımlar içerisinde molekül ağırlıkları 2000'den (saf THF) 250.000'e (saf benzen) kadar değişen bir seri geniş dağılımlı örnek sentezlediler.

NIPAAM'in redox polimerizasyonunda başlatıcı olarak genellikle amonyum per sülfat (APS) veya potasyum per sülfat (KPS), hızlandırıcı olarak'ta, N, N, N', N'- tetra metiletilendiamin (TEMED) yada sodyum metabisülfid kullanılır. Polimerizasyon çözeltileri genellikle sabit pH'da tamponlanır. Tamponlanmaması durumunda çok daha geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip örnekler sentezlenir. Ayrıca Schild ve Tirrell yüksek heterojenlik indisine sahip örnekler durumunda, differansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile yaptıkları ölçümlerin alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) davranışlarında değişimler gözlemişlerdir.

Wooten ve çalışma arkadaşları NIPAAM'in redox polimerizasyonu üzerine tampon etkisini ayrıntılı olarak incelemişlerdir. Başlatıcı sistemi olarak APS ve sodyum metabisülfid kullanılır. Polimerizasyon hızının pH:6.5'ta maksimum iken, pH:3'te sıfıra düştüğü gözlenir. Polimerin intrinsik viskozitesi pH:6.8'in altında pH'a bağlı değil iken, daha yüksek pH'larda artar. APS konsantrasyonu hız ve viskozite üzerinde önemsiz bir etkiye sahipken, pH: 6.8'in üzerinde keskin bir şekilde düşen bisülfid iyon konsantrasyonu viskozitenin bir ayna görüntüsü gibidir. Böyle yüksek pH'larda

bisülfid, daha düşük zincir transfer aktivitesine sahip sülfid iyonuna dönüşür. Bu da, molekül ağırlıklarında gözlenen değişikliklere sebep olarak gösterilir [3].



Şekil 2.3. Polimerizasyon hızı, intrinsik viskozite ve bisülfid iyon konsantrasyonu üzerinde pH'nin etkisi.

Hoffman araştırma grubu ise PNIPAAM'ın sentezi için pH: 7.4'teki NaCl ve sodyum fosfat (10mM) bazlı komplike bir tampon kullanır. PNIPAAM'ın organik veya sulu çözeltilerde sentezlenmesi, elde edilen polimerin özelliklerini etkiler. Bu durum, sulu ortamla temasta olan polimeri kurutmanın, organik çözücülerde sentezlenmiş olandan çok daha güç olmasından ileri gelebilir. Bundan başka suda hidroliz olabilir ve bunun sonucunda da asılı konumdaki asit grupları oluşabilir.

PNIPAAM sentezinde uygulanmış olan diğer bir teknikte radyasyon polimerizasyonudur. Enerji kaynağı olarak ya Cobalt - 60- gama ışınları (⁶⁰Co) ya da bir elektron demeti kullanılır. Örneğin çeşitli N-sübstitue akrilamidlerin azot atmosferi veya vakum altında ⁶⁰Co-gama ışın kaynağı kullanılarak katı hal polimerizasyonu yapılmıştır. Çözelti polimerizasyonları da bu şekilde başlatılmıştır. Benzen gibi zincir transfer sabiti düşük olan çözücünün kullanılması ile sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları, daha yüksek zincir transfer sabitlerine sahip olan etanol ve kloroformda sentezlenmiş olanlara kıyasla daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

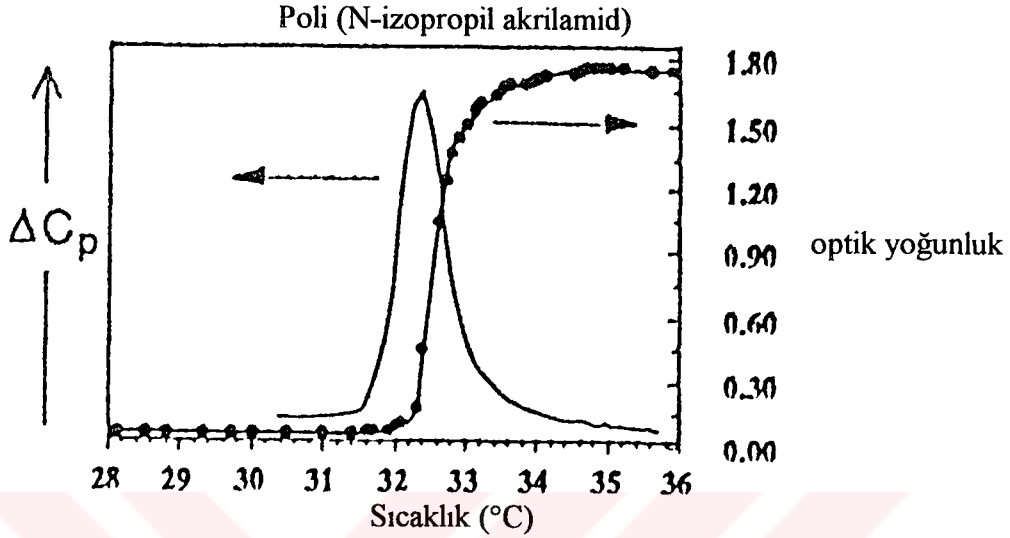
2.2.2. LCST'nin Çözelti Özellikleri

Bir polimerin incelenen ortamdaki davranışı, kendi yinelenen birimleri ile çevre moleküller arasındaki benzeşen ve benzeşmeyen etkileşimlerin dengesini yansıtır. Sulu çözeltiler durumunda sudaki çözücü- çözücü etkileşimi kuvvetlidir. Yeryüzündeki yaşam için temel oluşturan biyolojik makromoleküllerin reaksiyonları ve konformasyonları, suyun fiziksel özellikleri tarafından kontrol edilir.

PNIPAAm gibi çözünen maddelerin sulu çözeltideki düzenlenmesi; bir ölçüye kadar su molekülleri ile yaptığı hidrojen bağlarından kaynaklanır. Bu olgu, özellikle, su moleküllerinin polar olmayan bölgelerin etrafında yeniden düzenlenmesi gerektiğinde önemlidir. Hidrofobik etki olarak tanımlanan bu olgu, karışım entropisinde azalma (negatif ΔS) ile sonuçlanır. Daha yüksek sıcaklıklarda, entropi terimi, su molekülleri ve polimerin polar grupları arasında oluşan hidrojen bağlarının ekzotermik entalpisine baskın çıkar. Karışımın serbest enerji değişimi (ΔG) pozitif olduğu zaman ortaya çıkan sonuç, PNIPAAm'de olduğu gibi, alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST)'nin yukarıdaki faz ayrımıdır. Polimerin konsantrasyonu yeterince yüksek ise, polimer-su temasının polimer-polimer ve su-su teması ile yer değiştirmesi çökmeye sonuçlanır.

Poli (N-izopropil akrilamid)'in LCST'si hakkında literatürdeki ilk rapor, Scarpa ve çalışma arkadaşlarına aittir. Bu araştırmacılar, çözünürlüğün sıcaklıkla ters orantılı olduğunu ve %2'lik çözeltinin 31°C'de çöktüğünü rapor etmişlerdir. Heskins ve Guillet'in çalışmalarında kullanılan teknik, ısıtma ile makroskopik faz ayrımının basit, görsel gözlemiydi. LCST'yi belirlemenin oldukça basit metodu olan bu yöntem "Bulutlanma noktası metodu" olarak bilinmektedir. Çeşitli araştırmacılar bu metodu standart UV- visible spektrofotometre kullanarak kantitatif hale getirmişlerdir. Aralarındaki temel fark gözlem için seçilen dalga boyundadır. 500 ve 600 nm gibi sabit dalga boyları veya 400nm'den 800nm'ye kadar değişen bilgisayar ortalamalı bulanıklık değerleri kullanılır. Ölçümün dalga boyu, gözlenen çökmüş taneceğin minimum boyutunu belirler.

Bulutlanma noktalarının ölçümü, LCST'yi belirlemenin en basit ve uygun yöntemidir. Isıtma hızları yaklaşık olarak 1°C/dk.dır. Ve sonuçlar, çözeltiler çok fazla seyreltik olmadıkça, konsantrasyona bağlı değildir.

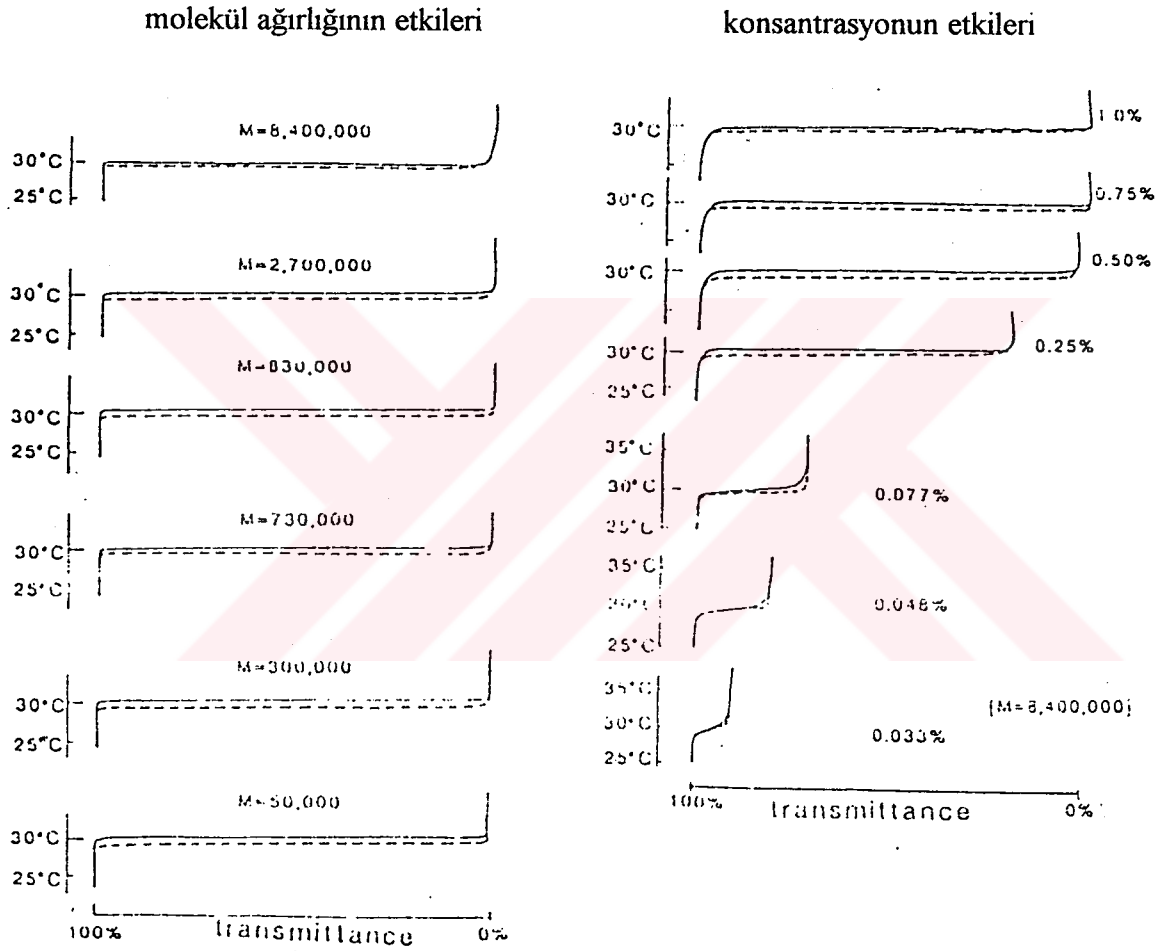


Şekil 2.4. PNIPAAm zincirinin (0.4 mg/ml) LCST'sinin DSC ölçümleri ve bulutlanma noktası

PNIPAAm için bulutlanma noktası eğrilerinin 50.000 den 8.400.000'e kadar olan molekül ağırlığı bölgesinde değişmediği ve molekül ağırlığı dağılımının geçiş sıcaklığını etkilemediği Fujishige ve çalışma arkadaşları tarafından açıkça gösterilmiştir[4].

PNIPAM'in sulu çözeltilerinin ısıtılmasıyla LCST'de bir endotermin gözlenebildiğini ilk defa Heskins ve Guillet rapor etmiştir. Ölçülen geçiş ısılarının konsantrasyonla değiştiği gözlenmiş ve bu durum polimer-su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını kırmak için enerji gerektiğini göstermiştir. Kullandıkları alet (Perkin Elmer DSC - IB), duyarlı ölçümler için yeterince hassas değildi, bu iş için biyolojik çalışmalarda kullanılan aletler gerekti. Schild ve Tirrell'in MikroCal MC-1 model DSC ile gözledikleri geçiş, bulutlanma noktası ölçümlerinden elde edilen ile mükemmel bir uyum içerisindeydi. Geçişlerin $\leq 30^\circ\text{C/saat}$ 'de ısıtma hızından bağımsız oldukları bulunmuştur ve çalışmalarında 15°C/saat 'lik bir ısıtma hızını kullanmışlardır. Endotermilerin genişlik-yükseklik gibi karakteristiklerinin de 0.4-4.0 mg/ml. aralığında konsantrasyondan bağımsız olduğu bulunmuştur. Schild ve Tirrell PNIPAAm

örneklerinin bulutlanma noktası ve mikrokalorimetrik ölçüm ağırlıklı örneklere göre daha geniş endotermik pik ve daha yaygın bulutlanma noktası geçişleri gösteren PNIPAAM'lerin $M_n \cong 5-11.000$ bölgesinde zincir uzunluğundan etkilendiğini ileri sürdüler. Bu sonuç, Fujishige ve çalışma arkadaşlarının PNIPAAM için bulutlanma noktalarının zincir uzunluğundan bağımsız olduğu sonucuna ters düşmesine karşın, onların çalışmasındaki polimerlerin molekül ağırlıkları Schild ve Tirrell'inkine göre oldukça yüksekti ($\leq 5 \times 10^4$)[5].



Şekil 2.5. Poli (N-IPAAM) sulu çözeltilerinin faz geçişinin molekül ağırlığına ve konsantrasyona olan bağılılığı: (-) ısıtma, (....) soğutma

Işığı kullanan deneyler makromolekülün şekli, büyüklüğü ve etkileşimleri hakkında bilgi verirler. Basit bulutlanma noktasıyla elde edilenden çok daha fazla yapısal bilgi kazanılabilir.

Hirotsu ve çalışma arkadaşları sarmal yumak geçişini gözlemek için, molekül ağırlığı ağırlık ortalaması yaklaşık olarak 13.6 milyon olan PNIPAAm örneğinin 27 mg/ml'lik çözeltisine ışık saçılması yöntemini uyguladıklarında, sıcaklığı LCST'ye doğru arttırdıklarında molekül içi prosese bir geçiş olduğunu gösteren 1000 Å'dan 600Å'a kadar bir büzülme gözlediler. Bu büzülme 34°C'de gözlemlendi. 39°C'de ise geçen ışık şiddetinde ani bir artış olması araştırmacıları LCST için ileri sürülen mekanizmanın tek zincir büzülmesini izleyen bir yığılma prosesi olduğu sonucuna götürdü. Su-polimer-hidrojen bağları polimer-polimer ile su-su etkileşimlerine göre daha az tercih edilebilir hale geldikçe PNIPAAm monomer birimleri önce aynı makromoleküldeki en yakın komşularıyla etkileşime girerler. Bunu da komşu zincirlerle birleşmeleri izler. Fujishige ayrıca sudaki PNIPAAm zincirlerinin şeklini belirtecek viskozimetrik çalışmalarla birlikte LCST'nin altındaki PNIPAAm çözeltilerinin ışık saçılması incelemelerini de yapmıştır.

PNIPAAm'in sulu çözeltilerinin viskozimetrik incelemesiyle ilgili ilk çalışmalar Heskins ve Guillet tarafından rapor edilmiştir. Bu araştırmacılar intrinsik viskozitenin artan sıcaklıkla azaldığını, M_w 'nin ise gittikçe daha büyük bir değere sahip olduğunu gözlediler. Sedimentasyon deneylerinden elde edilen verilerin kullanılmasıyla elde edilen hesaplamalardan, çubuk şeklinde olan polimerin LCST'nin altında esnek bir yumak haline geçtiği sonucuna varıldı. Bu çalışmadaki örneğin heterojenlik indisi 3.4 civarında olduğundan eleştiri almıştır. Çözeltideki polimerin yapısını daha iyi anlayabilmek için Mark-Hauwink-Sakurada ilişkisi kullanılır.

$$[\eta] = K.M^a_v$$

Bağıntıdaki a değeri 0.50 olduğunda, θ çözeltisindeki rastgele polimer zinciri davranışı gözlenir. Polimer, dışlanmış hacim etkileşmelerinin gözlemlendiği iyi bir çözücünde gerildiğinde a'nın değeri 0.6-0.8'e yükselir. Polimer çubuk şeklinde olduğunda ise $a > 1$ değerlerini alır. a'yı hesaplamak için kullanılan polimer örneklerinin monodispers olması istenir. Bunun mümkün olmadığı durumda ise, M_w gerçek değere daha yakın olduğundan M_n 'den daha çok kullanılır.

Fusijhige belirlemiş olduğu a değerini fraksiyonlanmamış örneklerle dayandırmıştır. Ayrıca hesaplamalarında osmometreden elde edilen ve daha az duyarlı olan M_n değerini kullanmış ve LCST'nin yakınlarına kadar yükseltilmiş sıcaklıklardaki alışılmamış etkileri gözlemeyi amaçlamıştır. İntrinsik viskozite grafiğindeki kırılma noktalarında ince ipliğimsi süspansiyonun gözlenmesi faz ayrımının sonucu olarak açıklanır. Bir diğer araştırma grubu ise M_w değerini kullanarak PNIPAAM zincirlerinin 20°C'de θ halin ($a=0.51$) yakınlarında bulunduğunu ileri sürdüler. 2. virial katsayısının sıfır olduğu hal olarak tanımlanan θ haline, beklendiği gibi LCST'ye yakın bir değer olan 30.59°C'ye kadar ulaşılammıştır. PNIPAAM ile de benzer çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar α -metil grubu ilavesinin zincir gelişmesine yol açtığı şeklinde yorumlanmıştır.

2.2.3. Teori

PNIPAAM çözeltileri üzerine yapılan incelemeler sonucunda zincirlerin seyreltik sulu çözeltide LCST'nin altında genişlemiş yumaklar halindeyken LCST'de yığışım öncesi büzüldüğü gözlenir. Bu büzülme olasılığı çözeltili seyrekliği ile orantılıdır. Seyreltik çözeltilerde collapse olasılığı arttıkça molekül içi etkileşim olasılığı artar ve DSC ile elde edilen kalorimetrik endotermilerden belirlenen, geçiş sıcaklıklarıyla uyumlu olan bir bulutlanma noktası ortaya çıkar. Sonuç olarak su bakımından zengin olan fazda süspanse olmuş olan daha düşük polariteli 2. bir faz oluşur.

PNIPAAM tek zincirlerinde ve jellerdeki LCST olayını açıklamak için birçok teori ileri sürülmüştür. Heskins ve Guillet çalışmalarında gözlemlerini Flory-Huggins'in polimer çözeltileri için geliştirdiği şebeke teorisinin modifiye edilmiş şeklini kullanarak açıkladılar. Bu araştırmacılar geçiş için gerekli olan sürücü kuvvetin büyük bir entropi olduğunu belirtmişlerdir. Heskins ve Guillet suyun N-izopropil yani hidrofobik gruplar etrafında daha düzenli (ice-like) bir yapıya sahip olduğu gerçeğinden bahsettiler. Bu düzen polimer (amid) ve su içerisindeki hidrojen bağlarından kaynaklanabilir ve bu iki etki sonuçları etkileyebilir. Flory-Huggins modelinin böyle rastgele olmayan karışımlara uygulanamamasına ve deneysel sonuçlarını polidispers örnekler kullanarak açıklamaları kritik edilmesine karşın LCST için aşırı negatif bir karışım entropisinin

gereksinimi termodinamik prensiplerden matematiksel olarak türetilmiştir. Ayrıca gözlenen endoterm hidrojen bağı entalpisi aralığında olduğundan böyle bir durumdaki değişmelerin geçişi gerçekleştirmesi beklenebilir. Sulu çözeltilerde ve PNIPAAm özel durumunda hidrofobik yada hidrojen bağı etkilerinden hangisinin daha baskın olduğu bir tartışma konusudur. Hidrofobik etkiler hidrojen bağı etkileşimlerinin değişmesiyle olduğundan bu iki etki birbirinden bağımsız olarak düşünülemez.

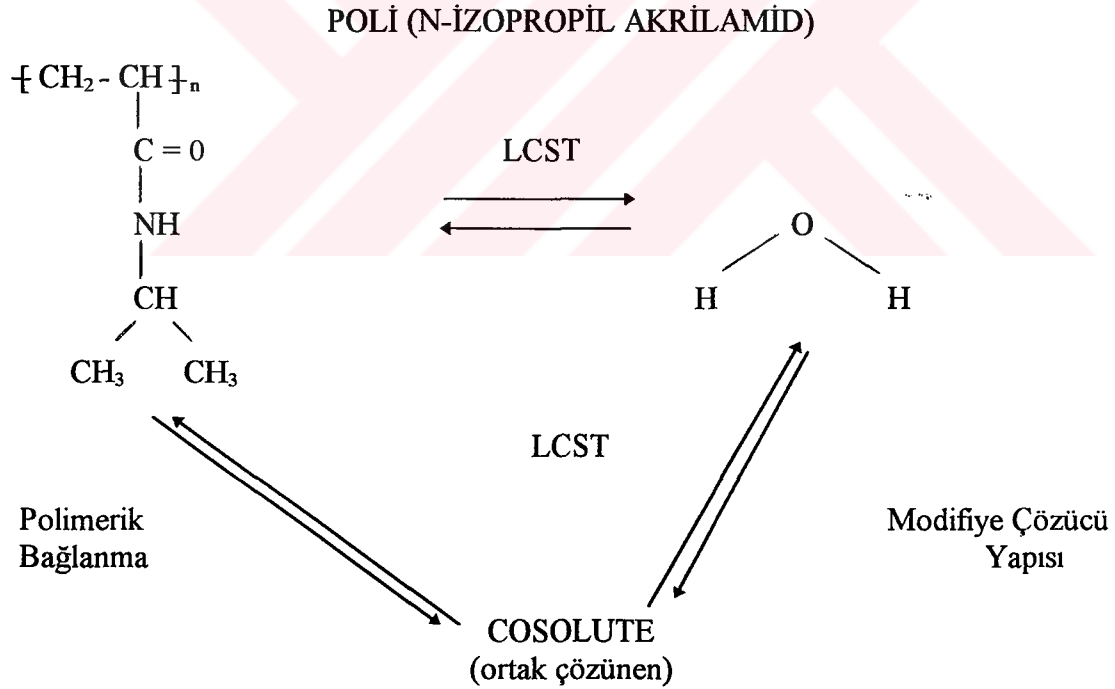
Schild ve Tirrell çözünürlüğün temeli olan su ve PNIPAAm arasındaki hidrojen bağları oluşumunu da spesifik yönlendirmelerden ileri gelen bir engel olarak düşünmüşlerdir. Ayrıca LCST olgusunu tanımlayan teorik modeller ileri süren Walker ve Vause'ın çalışmalarını referans olarak göstermişlerdir. Onların çalışmalarında LCST olgusu hidrojen bağına meydana gelen değişikliklerden oluşan bir değişim olarak tanımlanmaktadır. Ancak hidrojen bağı, suda tüm sıcaklıklarda çözünebilen poliakrilamidde olduğu gibi, LCST'nin tek nedeni olamaz. Daha az hidrofobik poli N-akril amidlerin PNIPAAm'den daha yüksek LCST'lere sahip olmaları gerçeğinden yola çıkarak poliakrilamidin sulu çözeltideki LCST'sinin kaynama noktasının yukarısında olduğu söylenebilir.

Winnik, LCST'nin kalitatif tanımlanmasında her iki etkinin de önemli olduğunu ileri sürüyorken Fujishige ve Saito sürücü kuvvetinin tamamen hidrofobik etkileşimlerden kaynaklandığını belirttiler. Matsuyama ve F. Tanaka ve Prausnitz araştırma grubu ise kendi matematiksel teorilerinde LCST'yi tamamen hidrojen bağlarına dayandırdılar. Prausnitz'e göre herbir molekül/polimer segmenti enerji açısından farklı değere sahip olan üç tip temas merkezi içerir: hidrojen bağı alıcısı, hidrojen bağı vericisi ve dağıtıcı kuvvet. Sonuçta ortaya çıkan dört tür değişim enerjisi ise benzer moleküller arasındaki hidrojen bağı, benzemeyen moleküller arasındaki hidrojen bağı, hidrojen bağı yapan yada yapmayan tanecikler arasındaki zayıf çekimler, hidrojen bağı yapmayan birimler arasındaki çekimler olarak tanımlandı. Aynı araştırmacılar teorilerini jellere de uyguladılar.

2.2.4. Katkı Maddeleri

Birçok uygulamada PNIPAAM sadece suyla değil, aynı anda ikinci bir çözünen madde ile de karıştırılmıştır. Ancak sözkonusu ikinci çözünenlerin herhangi biri polimere bağlanırsa veya suyun yapısını değiştirirse LCST'yi bozabilir veya zarar verebilir. Bu nedenle bu tür maddelerin PNIPAAM'ın çözelti davranışı üzerindeki etkilerinin incelenmesi sadece teorik problemleri değil, ticari değerlendirmeleri de motive eder. Bundan başka etkileşimler moleküler düzeyde ise böyle incelemeler PNIPAAM jelleriyle de ilgili olmalıdır. Bulutlanma noktaları, mikroklorimetri ve floresans gibi basit ve yaygın tekniklerin uygulanması diğer sistemlerin anlaşılabilmesi için uygun bir zemin hazırlar.

Polimerin çözelti içerisindeki davranışı polimer segmentleriyle çözücü molekülleri arasındaki etkileşimlerin dengesini yansıtır.



Şekil 2.6. Üçlü PNIPAAM Sistemlerindeki Etkileşme Üçgeni

En basit katkı maddelerinden birisi çözücüdür. Teorik olarak çözücü su gibi iyonik olmayan düşük molekül ağırlığında bir sıvıysa problem ikili sistemler için kullanılan teorik modellerle incelenebilir. PNIPAAM hidrojen bağı yapma yeteneğine sahip olan birçok organik çözücüde çözünebilir. Aseton, metil etil keton, kloroform, dioksan, etanol, metanol ve THF bu çözücüler arasında sayılabilir. Tüm bu durumlarda LCST davranışı gözlenmez. PNIPAAM çözücünün kaynama noktasına kadar çözünebilir. Böyle çözücülerdeki Mark-Houwink-Sakurada katsayıları da iyi çözücüler için elde edilmiş değerlerle uyum içerisindedir. Genel olarak sulu PNIPAAM'e daha iyi ikinci bir çözücü ekleyerek LCST'nin artırılması ile çözünürlük sınırının genişlemesi beklenebilir. Schild ve Tirrell birkaç organik çözücüü PNIPAAM'in sulu çözeltileriyle karıştırarak bunun doğru olmadığını göstermişlerdir. Örneğin, su tek başına LCST'nin altında çözücü olarak davranmasına karşın, bazı metanol-su karışımları LCST'nin altındaki bir sıcaklıkta çözünmezlik özelliği gösterirler.

Suya çözücü olmayan ikinci bir bileşenin ilavesine karşılık gelen LCST geçişi için entalpideki azalma mikrokaleorimetreyle gözlemlendi. Bu sonuç sulu olmayan çözücünün polimer-su temaslarının sayısını ya da kuvvetini azalttığını işaret eder. Metanolün polimer zincirlerine adsorbsiyonu, polimerin ikinci çözücüyle hidrojen bağı yapma kuvveti daha düşük olduğundan, ΔH 'ta bir azalmayla sonuçlanır. Diğer bir olasılık da su-alkol kompleks oluşumunun polimer ile su etkileşimini azaltmasıdır.

Eliassaf PNIPAAM'in sudaki seyreltik çözeltilerinden 6 molar LiCl ilavesinde çöktüğünü rapor etti. Daha ayrıntılı bir çalışma ise Schild ve Tirrell sulu PNIPAAM çözeltilerinin LCST'leri üzerine çeşitli tuzların etkisini incelemişlerdir. Bu araştırmacılar LCST'yi azaltmada etkili olan tuzların endotermilerinin oldukça tartışmalı olduğunu gözlemlədiler. Monji ve Hoffman böyle tuzlar ve diğer çözünen maddelerle yapılan basit deneylerin biyolojik amaçlarla kullanım amaçlı ürünlerin dizaynında pratik bir değere sahip olduğunu işaret ettiler.

Suda çözünebilir iyonik olmayan polimerlerin, yüzey aktif maddelerle etkileşimleri hem teorik hem de endüstriyel ilgi alanı bulabilen bir konudur. Eliassaf'ın sodyum dodesil sülfat (SDS) ile PNIPAAM etkileşimlerini rapor eden çalışmasında %1 SDS

ilavesinin viskoziteyi arttırdığı ve PNIPAAm'ın çözücünün kaynama noktasında bile çökmesini engellediği gözlemlendi. Schild ve Tirrell PNIPAAm'ın ve metilden N-hekzadesil'e kadar değişen sodyum n-alkil sülfatların sulu karışımlarıyla yaptıkları sistematik çalışmalarında, SDS miktarının %1'in altında olduğu durumlarda sıcaklık kaynama noktasına kadar yükseldiğinde, yüzey aktif madde konsantrasyonunun artmasıyla LCST'nin sürekli arttığını buldular. Sodyum-n-alkil sülfatların incelenmesi sırasında yüzey aktiflerin sulu PNIPAAm'e miseller oluşturduğu konsantrasyonun yani kritik yığılma konsantrasyonunun (CAC) n-alkil zincir uzunluğu arttıkça suda tek başına bulunduğu zamanki kritik misel konsantrasyonuna göre azaldığı sonucuna vardılar. Zincir uzunluğu n-pentile kadar arttığında bu etki gözlenir. Daha kısa zincir uzunluğuna sahip yüzey aktifler ise yığılma göstermezler. Bunlar PNIPAAm'e eklendiklerinde tuzların yaptığı şekilde LCST'yi azaltırlar. Ancak daha uzun kuyruklu yüzey aktifler başlangıçta tuz etkisi gösterdikleri için, LCST'yi önce azaltır daha sonrada yükseltirler. LCST'de yükselmenin ortaya çıktığı konsantrasyon yüzey aktiflerin misel oluşturduğu konsantrasyonla uyum içerisindedir. Bu nedenle yüzey aktiflerin CAC'de PNIPAAm'e bağlandıkları ve iyonik itme nedeniyle polimerin gittikçe daha çözünür hale geldiği ileri sürülür.

2.2.5.Kopolimerler

Hidrofobik kısımlar içeren polimerler için LCST genel bir olgudur. Taylor ve Cerankowski 1975 yılında, Schild ve Tirrell'in hassas mikrokaleorimetriyle yaptıkları incelemelerde, çeşitli suda çözünür polimerlerin LCST'lerini rapor ettiler. Ancak Taylor ve Cerankowski tüm sıcaklıklarda çözünür bir polimerin hidrofobik karakteri arttıkça tamamen çözünmez karaktere geçmeden önce sıcaklığın çözünürlükle ters ilişkide olacağı ve hidrofobikliğin artışının LCST'yi daha da düşüreceği bir seri bileşim bulunabilecektir fikrinden yola çıkarak Palaroid firmasına yüzlerce LCST polimeri sentezlemişlerdir. Bu araştırmacılar bu tür polimerlerin kopolimerizasyonla veya monomer biriminin içine ya da dışına aşamalı olarak hidrofobik bir yapı katarak tasarlanabileceğini ifade ettiler. Çalışmalarında alkil yan grubunun büyüklüğü arttıkça tamamen çözünürlükten çözünmezliğe geçen bir seri poli-N-alkil akrilamid homopolimerinin LCST'lerini rapor ettiler.

Hem Taylor ve Cerankowski ve hem de Hoffman araştırma grubu NIPAAM'i diğer N-alkil akrilamid'lerle kopolimerleştirdiler. Komonomer N-izopropil grubundan sırasıyla, daha küçük ve daha büyük N-alkil grubuna sahipse LCST'de yukarıya ya da aşağıya doğru sürekli değişimler gözlenir. Ancak N-n-butil akrilamidde sıradışı görüldü. Kopolimere giren miktarın artmasıyla LCST'nin önce azaldığı %40 N-n-butil akrilamidde ise ani bir çözünürlük kaybı olduğu görüldü.

PNIPAAM benzeri polimerlerin LCST'lerinin 0°C'den 100°C'ye kadar kayma gösterebilmesi özel kullanımlar için mükemmel bir esneklik sağlar. Oda sıcaklığında olduğu kadar biyolojik olarak uygun sıcaklıklarda da çözünürlük elde edilebilir. Ayrıca çok hidrofobik bir komonomerin (örneğin N-desil) küçük bir miktarı veya daha az hidrofobik bir komonomerin (örneğin N-t-butil) yüksek bir kesri ile aynı LCST'nin elde edilebileceği gerçeği sistemdeki çözünenlerle etkileşimlerin daha fazla değiştirilmesine izin verir.

Schild ve Tirrell 1989 yılında akrilamide NIPAAM'in katılmasıyla hidrofobik bölgelerin oluşturulması ve termal olarak kontrol edilebilen bir büzülmenin yaratılması konusunda bir araştırma yaptılar. Komonomer olarak N-hekzadesil akrilamid kullanıldığında hekzadesil akrilamid'in %1 molünün bile PNIPAAM kopolimerinin çözünmezliğine neden olduğunu ortaya koydular. ¹³C-NMR karakterizasyonu yapılmış olan %0.4 ve 1.1 mol hekzadesil akrilamid çözünebilir kopolimerleri sentezlendi ve homopolimerin çözelti davranışıyla kıyaslandı. Bulutlanma noktaları ~2.5° kadar azalırken DSC endotermilerinin genişliği hemen hemen 3-4 kat arttı. Bir yıl sonra Winnik ve arkadaşları hem % 0.05 hem de 1 mol C₁₀, C₁₄ ve C₁₈ n-alkil akrilamid komonomerlerinin NIPAAM ile kopolimerizasyonu ile elde edilen polimerler için benzeri bulgular rapor ettiler.

Hidrofobik etkileşim üzerine basınç etkilerinin incelenmesi teknolojik uygulamalar için önemlidir. Besinler tatları ve kokuları değişmeksizin basınçla sterilize edildiğinden gıda sanayisinde yüksek basınç (240μPa) uygulanır. Ayrıca bazı biyokimyasal proseslerde basınç reaksiyon hızlarını artırır, enzimlerin aktivitesini azaltır. Basınç etkileri

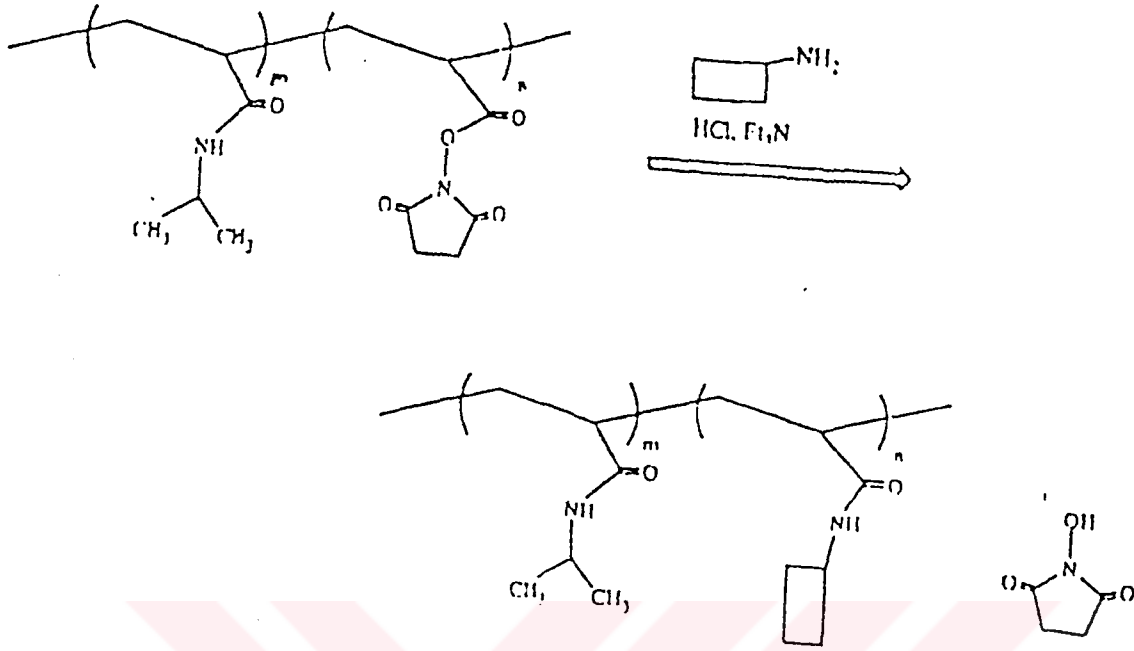
proteinlerin ve diğer biyolojik bileşiklerin denaturasyonuna sebep olur. Ancak proteinler birçok hidrofobik ve hidrofilik gruplar içerdiklerinden basıncın tüm fonksiyonel gruplar üzerindeki etkisini açıklamak çok zordur. Bu etkiyi inceleyebilmek için %5 ve %10 mol akrilik asit içeren NIPAAM kopolimerleri sentezlenmiş ve incelenmiştir. PNIPAAM çözeltilerinin bulutlanma noktalarının basınca bağlılığı incelendiğinde bulutlanma noktalarının konsantrasyona bağlılığı çok küçükken, kopolimerler durumunda konsantrasyona olan bağlılığın büyük olduğu gözlemlendi. Hem Lee ve arkadaşlarının hem de Otake araştırma grubunun raporları basıncın polimer zincirlerinin yığılmasını önlediği şeklindeydi. Beklenmeyen bir bulutlanma noktasının gözlenmesi, polimer zincirlerinin yüksek basınçtaki yığılması üzerine etkili olan hidrofobik etkileşimden başka bazı faktörlerin varlığını gösterir [6].

Akrilik asitli kopolimerlerin bulutlanma noktası eğrileri daha yüksek sıcaklık ve basınca doğru kayar. Benzer molekül ağırlıklı kopolimerlerin çözeltilerinin, akrilik asit içeriği farklı olmasına karşın veya konsantrasyonda hemen hemen aynı bulutlanma noktası eğrilerine sahip olduğu gözlemlendi. Yüksek basıncın, zayıf asitlerin dissosiasyon sabitlerini arttırdığı bilinmektedir. Ancak bu durumda olayı sadece bu şekilde açıklamak oldukça zordur.

PNIPAAM ile kopolimerleri arasındaki en büyük farklar molekül ağırlığı ve heterojenlik indisidir. Sulu çözeltilerin bulutlanma noktası, yığılması kontrol eden faktör hidrofobik etkileşim olduğundan, atmosferik basınçta molekül ağırlığından bağımsız olmalıdır. Ancak yüksek basınçta artık hidrofobik etkileşim önemli bir faktör değildir. Bu durumda bulutlanma noktası molekül ağırlığına bağlı olabilir [6].

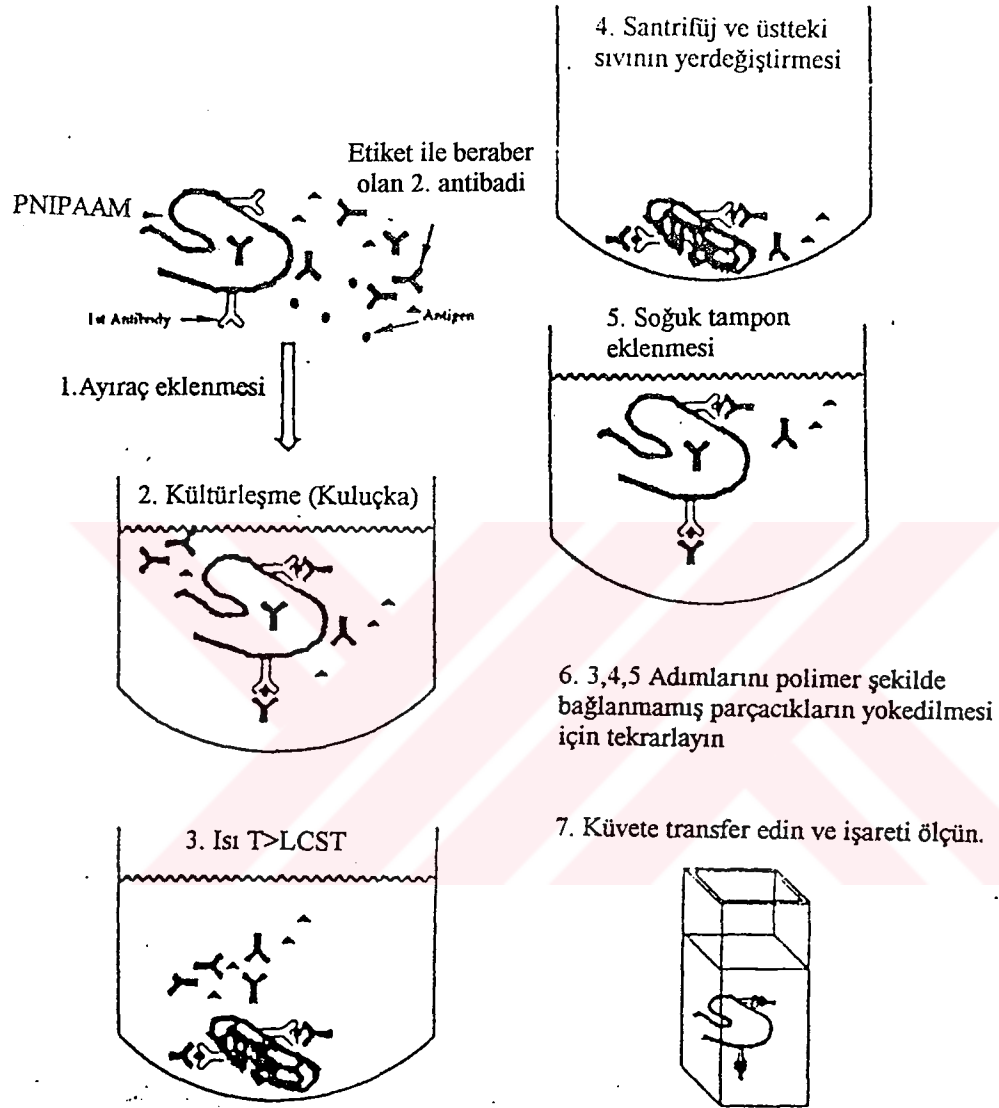
2.2.6. Biyolojik Uygulamalar

Hoffman ve çalışma arkadaşları bağışıklık sistemi teknolojisine seçenekli bir yaklaşım getirebilmek için PNIPAAM'i yükseltilmiş sıcaklıkta çözme avantajından yararlanmışlardır. PNIPAAM zincirleri N-akriloik okzi süksinimid ile sentezlendi.



Şekil 2.7. Fonksiyonlu PNIPAAm sentezlenmesinin şematik gösterimi

Bunlar daha sonra bir “antibody”e bağlandı. Polimer çözeltileri hazırlandı ve bir antijen ve işaretlenmiş ikinci bir antibody ile karıştırıldı. Böylece çözeltide PNIPAAm’e kovalent olarak bağlanmış sandwich türü bir bağışıklık kompleksi oluşturuldu. Daha sonra çözelti LCST’nin yukarısındaki bir sıcaklığa ısıtıldı ve ayırma gerçekleştirildi.



Şekil 2.8. PNIPAAm İçin Bağışıklık Deneyi

2.3. Polielektrolitler [7]

Polielektrolitler, en az bir makromoleküler iyonik yapı içeren ve iyonlaşabilen bileşiklerdir. Örneğin, poliakrilik asidin sodyum tuzu uzun karbon zincirine kovalent bağlarla bağlı karboksilat grupları ile onlara iyonik bağlarla bağlanmış sodyum katyonlarından oluşur. Bu bir polimer anyonlu tuz örneğidir. Hareketli iyonik parçacıklar karşı iyon (counterion gegenion) olarak isimlendirilirler. Poliakrilik asit, zayıf poliasitler ve polivinilpiridin ise zayıf polibazlar grubuna aittir. Akrilik asidin vinilpiridinli kopolimeri ise poliamfolitdir.

Polielektrolitlerin elektrokimyasal özellikleri polimerik karakterlerinden etkilenir. Küçük moleküllü elektrolitler durumunda, iyonlar seyrelme ile karşılıklı elektrostatik etkinin ortadan kalktığı mesafelere ayrılabilirler. Yükün varlığı ile makromoleküler karakterden ileri gelen özellikler de etkilenir. Yani polielektrolitler nötral polimerlerden farklı bir şekilde davranırlar. Yükün varlığından dolayı karbon zincirinin hareketliliği sınırlanır.

Polimerizasyon derecesi N olan, N tane iyonlaşabilen grup taşıyan ve bu grupların n tanesinin iyonlaşmış olduğu bir polikarboksilik asit molekülü düşünelim, n -kez iyonlaşmış moleküle bağlanmış bir asidik grubun iyonizasyonu için dissosiasyon sabiti K_n ile gösterilir. Bu nedenle K_0 , ilk protonun ayrıldığı ve bu nedenle de, bu grubun henüz diğer iyonlaşmış grupların elektrik alanından etkilenmediği durumdaki dissosiasyon sabitidir. $-kT \ln K_0$, nötral bir molekülün iyonizasyonundan ileri gelen Gibbs enerji değişimine karşılık gelir. $-kT \ln K_n$ ise, bu ifadeden n -kez iyonlaşmış bir molekülün elektrik alanından bir protonu uzaklaştırmak için gerekli iş miktarı kadar farklıdır. n -kez iyonlaşmış bir molekülün elektriksel enerjisi G_e ise, bu enerji miktarı (büyük n değerleri için) $\partial G_e / \partial n$ 'dir. Bu durumda,

$$-kT \ln K_n = -kT \ln K_0 + \partial G_e / \partial n \quad (2.1)$$

Kuvvetli bir bazla titrasyon sırasındaki nötralizasyonun ilk aşaması hariç (n'in küçük değerleri için), çözeltideki tüm moleküllerin deneysel olarak aynı derecede iyonlaştıkları bulunur, $\alpha = n / N$ için,

$$K_n = \frac{[H^+] n}{N - n} = \frac{[H^+] \alpha}{1 - \alpha} \quad (2.2)$$

ve

$$pH = pK_0 - \log \frac{1 - \alpha}{\alpha} + \frac{1}{2.303kT} \cdot \frac{\partial G_e}{\partial n} \quad (2.3)$$

$\partial G_e / \partial n$ çok küçük n değerleri hariç molekül ağırlığından bağımsızdır. Bu nedenle, bir poliasidin potansiyometrik titrasyonu molekül ağırlığından etkilenmez.

Monomerik birimin iki karboksil grubu içerdiği bir poliasit durumunda, toplam N birimin n_1 'inin I. derecede ve n_2 'sinin ise II. derecede iyonlaştığı durumu düşünelim.

$$pH + \log \frac{2(N - n_1 - n_2)}{n_1 + 1} = pK_0 + \frac{1}{2.303kT} \cdot \frac{\partial G_e}{\partial (n_1 + 2n_2)} \quad (2.4)$$

$$pH + \log \frac{n_1}{2(n_2 + 1)} - \frac{e^2}{2.303R \epsilon kT} = pK_0 + \frac{1}{2.303kT} \cdot \frac{\partial G_e}{\partial (n_1 + 2n_2)} \quad (2.5)$$

Bir amfolit için ise,

$$pH = pK_{0a} - \log \frac{1 - \alpha_a}{\alpha_a} + \frac{1}{2.303kT} \cdot \frac{\partial G_e}{\partial n_a} \quad (2.6)$$

$$pH = pK_{0b} - \log \frac{1 - \alpha_b}{\alpha_b} + \frac{1}{2.303kT} \cdot \frac{\partial G_e}{\partial n_b} \quad (2.7)$$

K_{0a} ve K_{0b} , amfolitdeki monomerik birimlerin dissiasasyon sabitlerini; $\alpha_a = n_a / N_a$ ve $\alpha_b = n_b / N_b$, iyonizasyon derecelerini, n_a ve n_b , iyonlaşmış asidik ve bazik grupların sayısını ve N_a ve N_b ise iyonlaşabilen asidik ve bazik grupların toplam sayısını gösterir. Ancak, bu denklemler, makromoleküllerin içindeki çekim kuvvetlerinin büyük olduğu izoelektrik noktanın yakınlarında geçerli değildir. Bunun sonucu da çözünürlüğün azalması ve polielektrolitin koagülasyonudur.

2.4. Kondüktometrik Titrasyon [8]

Kondüktometrik titrasyon, tayini yapılacak çözeltinin ardarda ilave edilen ayıraçla iletkenliğinin değişmesi gerçeğine dayanır. Ayıracın ilavesiyle iyonların sayıları, cinsleri ve yükleri değişebilir. Bunların birinin bile değişmesi çözeltinin iletkenliğini değiştirir. İlave edilen ayıraçla iletkenliğin değişmesi bir grafiğe aktarılırsa, eğimlerin birbirinden farklı doğrular elde edilir. Bu doğruların kesişme noktaları dönüm noktalarını verir.

Elektriksel iletkenliğin ölçülmesi, elektrolitler arasında ortaya çıkan asit-baz nötralizasyonu ve çöktürme reaksiyonu gibi, reaksiyonların ekivalent noktasının tayininde kullanılabilir.

Renk değiştiren herhangi bir indikatör kullanılmadığı ve renk değişiminin gözlenmesi gibi bir sorun olmadığı için, kondüktometrik titrasyon yöntemi, çok seyreltik çözeltilere, çok az dissosiyeye olmuş asit ve bazların titrasyonuna, zayıf ve kuvvetli asit karışımlarına, indikatör rengini örten renkli ve bulanık çözeltilere kolaylıkla uygulanabilir.

Kuvvetli asidin, kuvvetli baz ile titrasyonunda H^+ iyonları OH^- iyonları ile nötralize edildiğinden, çözeltide büyük bir iletkenliğe sahip olan H^+ iyonu yerine daha az bir iletkenliğe sahip olan Na^+ veya K^+ iyonları çözeltiye geçeceğinden çözeltinin iletkenliği bir minimuma doğru düzenli olarak azalır. Asidin nötralizasyonundan sonra ilave edilen az miktardaki baz, büyük bir iletkenliğe sahip olan OH^- iyonlarının çözeltiye girmesine sebep olacağından, çözeltinin iletkenliği tekrar yükselir. Bu titrasyonda unutulmaması gereken nokta titrasyon süresince çözelti hacminin sabit olmasıdır. Bu şarta uyabilmek için titre edilen çözeltinin seyreltik olması ve buna karşılık titrasyon çözeltisinin çok derişik olması gerekir. Ekivalent noktası elde edilen doğrunun kesişme noktasıdır.

İletkenlikte ortaya çıkan değişme, zaten çok düşük konsantrasyonda bulunan, büyük iletkenliğe sahip olan H^+ iyonlarının, suyun ortaya çıkması ile çözeltide yok olmasının

yanında titrasyon süresince ortaya çıkan ortak iyon etkisi dolayısıyla iyonize olmayan asit molekülleri ile yer değiştirmiş olan tuzun iyonlarından ileri gelir. Zayıf asidin, kuvvetli bir bazla titrasyonunda, hemen başlangıcında ortamda bulunan iletkenliği büyük olan H^+ iyonu yerine, iletkenliği küçük sodyum iyonu geçtiğinden ve çözelti tamponlandığından iletkenlik düşer. Titrasyon belli bir yere geldikten sonra, ortamda meydana gelen tuzun iletkenliği, maskeleymeden ileri gelen gerilemeye üstün gelmeye başlar ve iletkenlik yavaş yavaş artar. Bu hal dönüm noktasına kadar devam eder. Dönüm noktasından sonra tamponluk ortadan kalktığından ve ortama hareketli OH^- iyonları geldiğinden, iletkenlik birden artar.

Zayıf asidin, bir bazla (NH_3) titrasyonunda, yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı, iletkenlik başlangıçta azalır ve ondan sonra artmaya başlar. Dönüm noktasından sonra ortamda sadece amonyak konsantrasyonu arttığından, iletkenlikte önemli bir değişim olmaz. Böyle bir titrasyonda dönüm noktası çok daha iyi tespit edilebilir.

Bundan başka daha birçok asit-baz titrasyonları düşünülebilir. Ama prensip hep aynıdır. İyonların hareketlilik ve çözeltinin tamponlanması gözönünde tutularak bunların eğrileri çizilebilir.

Kuvvetli bir asit ile , zayıf bir asit karışımının kuvvetli bir bazla titrasyonunda, titrasyon başında ortamda kuvvetli asitten gelme çok miktarda H^+ olduğundan iletkenlik büyüktür. Kuvvetli baz ile titrasyona devam edildiğinde, ortamdan H^+ uzaklaştığından iletkenlik hızla düşer. Kuvvetli asidin titrasyonu sırasında ortak iyon etkisi dolayısıyla zayıf asidin bir etkisi yoktur. İletkenlik bir minimuma doğru durmadan azalır. Ancak kuvvetli asidin nötralizasyonundan sonra ilave edilen az miktardaki bazla, az dissosiyasyon olan zayıf asit yerine, tamamıyla dissosiyasyon olan sodyum tuzunun ortaya çıkmasından dolayı iletkenlik tekrar artar. Bu artma dönüm noktasına kadar devam eder. Dönüm noktasından sonra ilave edilen az miktardaki baz, büyük bir iletkenliğe sahip olan OH^- iyonlarının çözeltiye girmesine neden olacağından iletkenlik süratle artar.

2.5. Ostwald Seyreltiklik Yasası

BA zayıf elektrolitinin dissosiasyon derecesi α , bir mol gram elektrolit içeren çözelti hacmi de V ise dengede $(1-\alpha)$ mol BA, α iyon B^+ ve α iyon A^- vardır. Bunlara karşılık konsantrasyonlar: $(1-\alpha) / V$ ve α/V 'dir. Yeter derecede seyreltik çözeltilerde aktivite katsayıları 1'e eşit alınabileceğinden;

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot \frac{1}{V} \quad (2.8)$$

olur. Eğer örneğin mol gram cinsinden başlangıç konsantrasyonu c ise, $c = 1/ V$ olduğundan;

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot c \quad (2.9)$$

olur. Bu formül elektrolitin ilk konsantrasyonun iyonlaşma derecesi üzerine olan etkisini verir ki Ostwald seyreltiklik konsantrasyonunun yasasını oluşturur.

Ostwald seyreltiklik yasası iletkenliğe göre şöyle yazılır:

$$K = \frac{\Lambda^2 \cdot c}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)} \quad \left(\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \right) \quad (2.10)$$

Bu denklem,

$$\Lambda \cdot c = -K\Lambda_0 + K\Lambda_0^2 \frac{1}{\Lambda} \quad (2.11)$$

şeklinde düzenlenirse, $\Lambda \cdot c$ 'ye göre Λ^{-1} eğrisi çizilirse bir doğru bulunur. Bu doğrunun eğim ve kayım değerlerinden K, dissosiasyon sabiti hesaplanır.

2.6. Viskozite

Polimer çözeltilerinin viskozitesini ifade etmek üzere aşağıdaki tabloda verilen çeşitli tanımlar ve semboller kullanılır.

Viskozite tanımları ve ilgili semboller

Çözelti viskozitesi	η	(Poise)
Çözücü viskozitesi	η_s	(Poise)
Bağıl viskozite	$\eta_r = \eta/\eta_s$	(Boyutsuz)
Spesifik viskozite	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	(Boyutsuz)
İndirgenmiş viskozite	$\ln \eta_r / c$	(Desilitre/gram) ⁻¹
İndirgenmiş viskozite	η_{sp} / c	(Desilitre/gram) ⁻¹
Viskozite sayısı (İntrinsik viskozite)	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$	(Desilitre/gram) ⁻¹

Çözeltide polimer yumaklarının yoğunluğu, polimerin yapısı ve polimer-çözücü etkileşmesi ile yakından ilgilidir. Polimerler iyi çözücülerinde çözündükleri zaman oluşan yumaklar, çözücü ile solvatize durumdadır. Polimer yumakları çok daha fazla şişmiş olup, yumak yoğunluğu düşüktür. Dolayısıyla, polimerlerin iyi çözücülerdeki çözeltilerinin viskozite sayıları, aynı konsantrasyonda zayıf çözücülerle hazırlanmış olanlara göre daha yüksektir. Polimerin zincir yapısı da yumak yoğunluğunu, dolayısıyla viskoziteyi etkiler. Örneğin, sert ve bükülmez zincirli, dallanmış polimerlerin çözeltilerinde yumaklar daha az yoğun, böylece viskozite sayıları da düşüktür[9].

İndirgenmiş viskozite için konsantrasyona bağlı bir virial denklem aşağıdaki şekilde düzenlenmiştir.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_0 (1 + B_1 c + B_2 c^2 + \dots) \quad (2.12)$$

Seyreltik polimer çözeltileri için (%1'in altında), c 'ye bağlı ilk terimin haricindeki değerler ihmal edilir. $\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_0 = [\eta]$ olduğundan denklem doğrusal Huggins ifadesine indirgenir.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (2.13)$$

Buradaki $k' = \frac{B_1}{[\eta]}$ Huggins sabiti, molekülün şekli ve assosiasyon derecesi ile ilişkilidir. Küresel bir molekül için 2 - 2.26, sert çubuk şeklindeki molekül için 0.77, esnek bir molekül için ise ~ 0.60 civarındadır. Viskozitenin konsantrasyona bağlılığı küreden sarmal yumağa geçtikçe keskin bir şekilde artar.

2.7. Infrared Spektroskopisi (IR)

Bir polimer örneğinden IR ışığı geçirildiğinde bazı frekanslar absorplanır. IR absorpsiyonu sırasındaki geçişler, molekül içindeki titreşim değişikliklerinden kaynaklanmaktadır. Polimerdeki farklı bağlar (C-C, C=C, C-O, O-H, N-H vs.), farklı titreşim frekanslarına sahiptirler. Polimerlerde bu bağların varolup olmadığı, karakteristik frekansların, IR spektrumunda absorpsiyon bandları şeklinde belirmesiyle saptanabilmektedir. IR spektroskopisinde polimerler $650-400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında absorpsiyon bandları verirler. $650-10 \text{ cm}^{-1}$ frekanslı bölge "Uzak IR", $4000-12500 \text{ cm}^{-1}$ frekanslı bölge ise "Yakın IR" olarak adlandırılır.

İki çeşit moleküler titreşim vardır.

- a) Gerilme titreşimi, bağ eksenı boyunca, atomlar arası uzaklık artacak veya azalacak şekilde yapılan ritmik harekettir.
- b) Eğilme titreşimi, (1) ortak bir atomun bağları arasındaki açıların değişimi, yada (2) bir grup atomun birbirine göre değil, molekülün geri kalan kısmına göre hareketinden oluşur.

n tane atomdan oluşan bir molekül, $3n$ tane titreşim serbestlik derecesine sahiptir. Bunlardan üçü öteleme, diğer üçü de dönmeyi (lineer olmayan molekülde) belirler. Geri kalan $3n-6$ tane serbestlik derecesi, temel titreşimlerin, titreşim serbestlik derecesidir. Ancak $3n-6$ kuralı CH_2 grubuna uygulanamaz çünkü CH_2 , molekülün sadece bir kısmını temsil eder. Ancak temel titreşim bandları band sayısını arttırmaktadır. Öte yandan bazı durumlar, band sayısının azalmasına neden olur. Bunlar;

- (a) $650-4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığının dışına düşen temel frekanslar,
- (b) Gözlenemeyecek kadar zayıf temel bandlar,
- (c) Birleşecek kadar birbirine yakın temel titreşimler,
- (d) Oldukça simetrik moleküllerde, aynı frekanstaki pekçok absorpsiyondan doğan dejenere bandlar,
- (e) Molekülün dipol karakterindeki yetersiz değişimin neden olduğu temel titreşim eksikliği.

2.8. Ultraviyole Spektroskopisi (UV)

Polimerlerin UV ve görünür ışığı absorblamaları, makromoleküllerdeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesine yol açar ve bunun sonucunda elektron absorpsiyon spektrumu elde edilir. UV ve görünür spektroskopi makromoleküllerdeki çoklu bağlar, aromatik konjugasyon ve hatta oksijen, azot ve kükürt üzerindeki bağ yapmamış elektronlar hakkında bilgi verir. Görünür bölgede (400-800 nm) ışık absorblayan polimerler renkli olurlar. Polimer yapısındaki $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ gibi gruplar elektromanyetik ışına absorblayan ve “Kromofor” olarak adlandırılan renk verici fonksiyonel gruplardır. Polimer çalışmalarındaki UV görünür spektroskopi uygulamalarının çoğu, bu grupların polimer moleküllerinde olup olmadığını araştırmaya yöneliktir. Yapıdaki, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$ gibi gruplar “Oksokrom” olarak adlandırılırlar, bağ yapmayan elektronları paylaşarak kromoforun konjugasyonunu arttırırlar ve bu genişlemiş kromoforun bir parçası olurlar.

Polimer araştırmalarında UV spektroskopisi uygulamaları, aromatik halka, karbonil ve doymamış gruplar içeren polimerlerle sınırlanmıştır. UV-görünür spektrum

ölçümlerinde genellikle çok seyreltik çözeltiler kullanılır. (10^{-4} - 10^{-6} mol/lit). Çözücünün ölçülen dalga boyu aralığında saydam olması gerekir. Ölçüm yaparken spektroskopik amaçlar için kullanılan çözücülerin kullanılabildiği en düşük dalga boyu sınırının altına düşüldüğünde, çözücüler fazla absorbans göstererek maddenin absorbansının doğrusallıktan sapmasına neden olurlar.

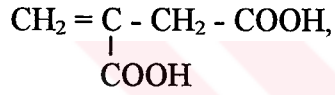


BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

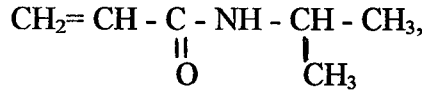
3. 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.1. İtakonik Asit (IA)



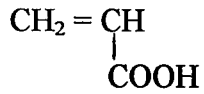
Sistematik adı 2- metilen süksinik asit olup (Fluka A.G. %99), herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. (E.N: 165 - 167°C)

3.1.2. N-izopropil Akrilamid (NIPAAM)



Aldrich ürünü olup, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. (E.N.: 60-63°C)

3.1.3. Akrilik Asit (AA)



Molekül ağırlığı 72.06, Erime noktası 12-15 °C ve K.N. 139°C dir. Fluka A.G. ürünü (%98) olup, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.1.4. Potasyum Persülfat ($K_2S_2O_8$)

Merck A.G. ürünü olup, saflaştırma işlemi uygulanmaksızın, katalizör olarak kullanıldı.

3.1.5. Aseton

Çöktürme işlemleri için teknik aseton kullanıldı. Destilasyon ürünü olan 56°C sıcaklık aralığındaki fraksiyon toplandı.

3.1.6. Azot Gazı (%99.9) ve Sıvı Azot

Hebaş A.Ş. ürünleri idi.

3.1.7. Tampon Çözelti ve Standart Sodyum Hidroksit Çözeltisi

Bu çözeltileri hazırlamak için kullanılan Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , $NaCl$ ve $NaOH$ Merck A.G. ürünü idi.

3. 2. Kullanılan Aletler

3.2.1.Vakum Kurutma Dolabı

Elde ettiğimiz polimerleri belirli sabit sıcaklıklarda kurutmak amacıyla kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık denetim sistemi ve bir manometre bulunmaktadır. Shel-lab 1410 marka vakum etüvü kullanıldı.

3.2.2.Yağ ve Su Banyosu

Polimerizasyon esnasında sıcaklığı sabit tutabilmek için yağ banyosu kullanıldı. Viskozite deneyleri, daldırmalı (kontakt termometre içeren) karıştırıcı kullanılarak, $25\pm0.1^\circ C$ sıcaklığındaki su banyosunda yapıldı.

3.2.3. UV-Spektrofotometresi

Bu çalışmada Shimadzu UV-160A model dijital çift ışınlı UV-Vis spektrofotometresi kullanıldı. Alet görünür bölgeyi de içermekte olup, deuteriyum ve tungsten ışık kaynakları ile 200-400 nm ve 400-1000 nm dalga boylarında çalışmaktadır. Referans ve çözeltiler için 10 mm.lik cam hücreler kullanıldı. Örneklerin spektrumları 400-800 nm dalga boyları arasında alındı. Çözücü olarak su kullanıldı.

3.2.4. Infrared Spektrofotometresi (IR)

Kullanılan Fourier Transform IR Spektrofotometresi Mattson 1000 modelidir. Bu alet 2.5-25 μm dalga boyu veya 4000-400 cm^{-1} dalga sayıları arasında örneklerin spektrumunu verebilmektedir. Spektrumlar, ağırlıkça bir kısım polimer örneği 100 kısım KBr oranında kantitatif olarak hazırlanan peletler ile alındı.

3.2.5. pH Metre ve Kondüktometre

Önceden hazırlanmış kalibrasyon çözeltileri ile pH:4 ve 9'a göre kalibrasyonu yapılan WTW 523 model pH metre WTW-LF 2000 model kondüktometre kullanıldı.

3.2.6. Viskozimetre

Bu çalışmada, çalışılabilir sıvı hacmi 20-55 ml olan bir Ubbelohde viskozimetresi kullanıldı. Çözeltiler fosfat Tampon çözeltisinde 0.32 g/dl konsantrasyonunda hazırlandı. Bu viskozimetrede 25°C'de tampon çözeltinin akma süresi 237.34 sn olarak ölçüldü.

3.3. Deneysel Yöntem

3.3.1. Homo ve Kopolimerlerin Hazırlanması

AA ile NIPAAM ve IA ile NIPAAM'in 25 ml su ile hazırlanan çözeltileri, reaksiyon koşulları için gereken derişimi sağlayacak şekilde, farklı başlangıç oranlarında, dibi yuvarlak şilifli pyrex balonlarda hazırlandı. Reaksiyon karışımları üzerine başlatıcı olarak $K_2S_2O_8$ eklendikten sonra, çözeltiden yaklaşık 15dk. azot gazı geçirildi. Polimerizasyonlar $50^\circ C$ deki sabit sıcaklık banyosunda farklı sürelerde gerçekleştirildi. Elde edilen homo ve kopolimerler birkaç kez sıcak su ile yıkanarak, sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde kurutuldu.

3.3.2. UV Ölçümleri

Tüm UV deneyleri 400-800 nm arasında seçilmiş beş dalga boyunda fotometrik olarak yapıldı. Kopolimerlerin bulutlanma noktasının pH'a bağlı olarak değişimi izlendi. Deneyler sıcaklık $20^\circ C$ 'den $70^\circ C$ 'ye kadar değiştirilerek, pH:0.4 -10 aralığında gerçekleştirildi.

3.3.3. Fosfat Tamponunun Hazırlanması

3.3.3.1. 0.1 N HCl Hazırlanması

%37'lik, yoğunluğu 1.19 g/cm^3 olan hidroklorik asitten $36.5 \times 0.1 = 3.65 \text{ g}$ alınması gerekiyor. ($M_{HCl} = 36.5 \text{ g/mol}$)
Çözelti %37'lik olduğundan;

$$\frac{3.65}{0.37} = 9.86 \text{ g} \quad d = \frac{m}{v} \rightarrow V = \frac{9.86}{1.19} \rightarrow V = 8.28 \text{ cm}^3 \quad \text{HCl alınıp 1L'ye tamamlandı.}$$

Bu çözeltinin faktörünü belirlemek için etüvde kurutulmuş Na_2CO_3 (0.15-0.25 g), beherde 10 ml. destile suda çözüldü. Çözeltinin üzerine 3-4 damla metil oranj

eklenerek daha önce hazırlanan 0.1 N HCl çözeltisi ile titre edildi. Dönüm noktasında çözeltinin turuncu renginin mor olarak sabitleştiği gözlemlendi.

$$T = \frac{E.N.F.S.}{1000}$$

$$E = \frac{106}{2} \text{ ekivalent - gram}$$

N = HCl'in normalitesi

S= Büretteki sarfiyat

T= Na₂CO₃'ün gramı

$$0.154 = \frac{106 / 2 \times 0.1 \times F_{HCl} \times 27.6}{1000} \rightarrow F_{HCl} = 1.042$$

3.3.3.2. 0.1 N NaOH Hazırlanması

Kuru NaOH'ten 4 g alındı ve 1 L destile suda çözüldü.

$$N = \frac{m / E_{NaOH}}{V}$$

$$M_{NaOH} = 40 \text{ g / mol}$$

$$E_{NaOH} = 40 \text{ ekg/ mol}$$

Hassas bürete faktörü belli 0.1 N HCl, titrasyon kabına ise hacmi bilinen 0.1 N NaOH konulur ve çözeltiye birkaç damla metil oranj damlatılarak titrasyon başlatılır. Çözelti renginin turuncudan mora geçtiği andaki (dönüm noktası) sarfiyat okunur.

$$F_{NaOH} = \frac{N_{(HCl)} \times F_{(HCl)} \times S_{(HCl)}}{S_{(NaOH)} \times N_{(NaOH)}}$$

Faktörü belli NaOH çözeltisi viskozimetrik, kondüktometrik ve pH-metrik ölçümlerde kullanılmak üzere ve yine bu ölçümlerde kullanılacak olan fosfat tamponunun pH'ını 7.40 değerine ayarlamak için hazırlandı.

3.3.3.2. Fosfat Tamponu

0.5761 gr. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ile 0.7575 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4.4998 g ~ 4.5 gr. NaCl 500 ml destile suda çözülerek hazırlandı. Fosfat tamponunun pH'ı, daha önce hazırlanıp faktörü belirlenen 0.1 N NaOH ile 7.40'a ayarlandı. Bir gün sonra PH yeniden kontrol edildi ve pH'ın sabit kaldığı gözlemlendikten sonra, tampon çözelti koyu renkli ağzı kapaklı cam şişede saklandı.

3.3.6. Polimerin İntinsik Viskozitesinin Belirlenmesi

Viskozimetrik ölçümler Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak 25°C 'de yapıldı. Ölçümlere başlamadan önce tampon çözeltinin akma süresi (t_0) belirlendi. Daha sonra polimerin tampon çözelti içerisinde yaklaşık 0.32 g/dl konsantrasyondaki çözeltisi hazırlandı. Çözeltinin 25 ml'si viskozimetreye aktarıldı. Bu çözeltinin ve viskozimetre içerisindeki seyrelmelerle elde edilen çözeltilerin viskozimetrenin işaretli kısımları arasındaki hacimden t, akış süreleri belirlendi. $\eta_r = t/t_0$ ve $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ bağıntılarından yararlanarak elde edilen η_{sp} / c ile c değerleri arasındaki çizilen grafikten $[\eta]$ hesaplandı.

3.3.4. İletkenlik Ölçü Kabı Sabitinin Belirlenmesi

Ölçü kabı belli normalitede KCl çözeltisi ile dolduruldu, elektrot sistemi yerine yerleştirildi ve çözeltinin sıcaklığı kaydedildi. Elektrolitin iletkenliği sıcaklıkla değişim gösterdiğinden ölçümler, çevresinden termostat ile sabit sıcaklıkta su geçirilen ceketli bir ölçü kabı içinde gerçekleştirildi. Deneylerimizde çözelti sıcaklığı 25°C de sabit tutuldu. Bu sıcaklıktaki 0,1 N KCl çözeltisinin iletkenliği 12900 μS olarak ölçüldü. Buradan kap sabiti:

$$K = \frac{X}{L} = \frac{12880 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}}{12900\text{ohm}^{-1}} = 1.00\text{cm}^{-1}$$

olarak bulundu. Bütün hesaplamalarda kap sabiti 1 olarak alındı.

3.3.5. Kondüktometrik Titrasyon

Homo ve kopolimerlerdeki karboksil sayısını belirlemek için herbir örneğin kondüktometrik titrasyonu yapıldı. Homo ve kopolimerler için çözücü olarak; su, 0.1 N NaCl çözeltisi ve fosfat tamponu, titrant olarak ise 0.1 N faktörü belli NaOH çözeltisi kullanıldı. Herbir titrasyonda hücre 0.1 g polimer içeren 30 ml. çözeltiyle dolduruldu. Polimer tamamıyla çözününceye kadar magnetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra da 0.1 N NaOH ilavesiyle titre edildi. İletkenlik değerleri titrantın ml'sine karşı grafiğe geçirildi. Dönüm noktasının kopolimerdeki asidik bileşen yüzdesiyle orantılı olarak değişip değişmediği izlendi.



BÖLÜM 4

DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmadan NIPAAM ve IA homopolimerleri ile 5 adet, farklı bileşimlerde NIPAAM-IA kopolimeri ve 1 adet NIPAAM- AA kopolimeri sentezlendi. Homo ve kopolimerler $K_2S_2O_8$ başlatıcısı kullanılarak sulu çözeltide, 50°C sıcaklıkta, farklı reaksiyon sürelerinde sentezlendi. (Bölüm 3.3.1.) Hazırlanan örneklerin FTIR kullanılarak spektrofotometrik karakterizasyonu yapıldı. Sentezlenen homo ve kopolimerlerin geniş bir sıcaklık aralığında, 400 nm’de, UV spektrofotometre yardımıyla geçiş sıcaklıkları izlendi. Ayrıca örneklerin bölüm 3.3.5’te belirtildiği şekilde NaOH çözeltisi kullanılarak kondüktometrik titrasyonları yapıldı ve kopolimerlerin ayrışma sabitleri hesaplandı. Polielektrolit özelliğindeki bu örneklerin fosfat tamponunda viskozimetrik ölçümlerinden $[\eta]$ ve Huggins sabiti k' hesaplandı.

4.1. Polimerlerin Hazırlanması

Homo ve Kopolimerlerin sentez koşulları Tablo A1’de toplu halde gösterilmiştir. Bu tablodan da görüldüğü gibi çok hızlı polimerleştiği bilinen NIPAAM homopolimerinin reaksiyon süresi oldukça düşük tutulmuştur. Buna karşılık diğerlerine göre daha zor polimerleşen IA homopolimerinin başlatıcı konsantrasyonları 10^{-3} M alınmışken, bu oran kopolimerlerde 10^{-2} M olarak seçilmiştir. %10.0’lık NIPAAM-AA kopolimeri ise %9.8’lik NIPAAM-IA kopolimeri ile karşılaştırılmak amacıyla sentezlenmiştir. Diğer kopolimerlerle karşılaştırılabilmesi için sentezde kullanılan başlatıcı konsantrasyonu 10^{-2} M seçilmiş fakat daha kolay kopolimerleşme gerçekleştiği için reaksiyon süresi kısa tutulmuştur. Aynı süre ve koşullarda sentezlenen NIPAAM-IA kopolimerlerinde, IA mol yüzdesi azaldıkça kopolimer veriminin arttığı Tablo A1’de görülmektedir.

4.2. Polimerlerin FTIR Yöntemiyle Karakterizasyonu

Sentezlenen homo ve kopolimerlerin FTIR spektrumları Şekil A1-A6’da verilmiştir. PIA ve PNIPAAM’e ait belirgin IR frekansları Tablo A2 ve A3’te toplu halde gösterilmiştir. Bu tablolardaki gözlenmesi gereken yapılar ve bu yapılara ait pikler PIA için Şekil A1, PNIPAAM için Şekil A5’te izlenmiştir. Bu iki şekil karşılaştırıldığı zaman en belirgin farklar:

1. PNIPAAM’deki 1500 cm^{-1} civarında görülen N-H eğilme bandının PIA’te olmaması,
2. 1700 cm^{-1} civarındaki karbonil pikinin PNIPAAM’de amid grubuyla ilgili olarak 1655 cm^{-1} civarında görülmesine rağmen, karboksilli asit içeren PIA’de beklendiği gibi 1720 cm^{-1} civarında olması, yani daha yüksek frekanslara kayması,
3. C-H gerilme bandının PNIPAAM’in FTIR spektrumunda CH_2 ve CH_3 ’lerden ileri gelen belirgin, dişli görünümüne rağmen metil grubu içermeyen PIA’in FTIR spektrumunda geniş bir pik olarak görülmesi,

şeklinde belirlenmiştir. Bu ayrımlar çerçevesinde değişik mol yüzdelерinde sentezlenmiş PNIPAAM-IA kopolimerlerinin FTIR spektrumlarında yüzdeye bağlı olmak üzere bu farklılıkların izlenebildiği anlaşıldığından homopolimerlerin farklı mol yüzdeli fiziksel karışımları hazırlanmak suretiyle kantitatif IR çalışması yapıldı. Bu amaçla hazırlanmış fiziksel karışımların FTIR spektrumları Şekil A7 ve A8 de verilmiştir. PIA yüzdesi fazla olan (%80 PIA) fiziksel karışımın FTIR spektrumu homo PIA’inkine çok benzemekle birlikte homo PNIPAAM yüzdesi artırılmış olan fiziksel karışımlarda (%30 PIA-%40 PIA) (Şekil A7), homo PNIPAAM’e ait 2900 cm^{-1} lerdeki çift dişli C-H gerilme bandı belirgin olarak gözlenmiştir. %10 AA içeren Polimer No: 8’in FTIR spektrumunda PNIPAAM’e ait çift dişli 2900 cm^{-1} bandının yanında karbonil pikinin AA’dan pek etkilenmediği ve PNIPAAM’deki gibi 1650 cm^{-1} civarında olduğu gözlemlendi. Bu durum %10 PIA içeren Polimer No: 6’da da aynı şekilde görülmüştür.

4.3. UV Spektrofotometrik Yöntemle Sarmal-Yumak Geçişinin Gözlenmesi

PNIPAAM'ın çözünürlüğünün sıcaklıkla ters orantılı olduğu yani sıcaklık yükseldikçe zincirlerin sarmal halden yumak haline geçtiği ve bu geçiş esnasında da bir bulutlanma meydana getirdiği bilinmektedir. Bu geçiş sıcaklığının PNIPAAM içeren kopolimerlerde de gözlenmesi gerektiği düşünüldüğünden, polielektrolit yapısındaki PNIPAAM-IA, PNIPAAM-AA kopolimerlerinde bu geçişin pH ile değişimi incelenmiştir. Yapılan çalışmaların deney sonuçları grafiksel olarak Şekil A9-A14'de verilmiştir. Bu şekillerde homo PNIPAAM ile kopolimerlerinin bulutlanma geçiş sıcaklığının pH ile değişimi görülmektedir. PNIPAAM'ın geçiş sıcaklığını izlemek için yapılan deneylerde pH: 2 ile 9.15 arasında çalışılmış ve pH arttıkça, çok büyük bir değişim olmamakla birlikte, geçiş sıcaklığında bir miktar düşme gözlenmiştir. Kopolimerlerde pH'a bağımlı değişiklikler ise oldukça belirgindir pH arttıkça geçiş sıcaklığının yükseldiği grafiklerden görülmektedir. Bu çalışmalarda Kopolimerdeki NIPAAM yüzdesi azaldıkça (IA yüzdesi arttıkça) geçişin daha yüksek pH'lar da ve daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmiştir. %75.3 ve %52.1 IA içeren polimer No: 2 ve 3 için geçiş sıcaklığının maximum çalışma sıcaklığından (70°C) daha yüksek sıcaklıklara kayması nedeniyle pH:0.5'ten daha büyük olduğunda geçiş gözlenememiştir. IA yüzdesi %9.8 ve %35.6 arasında olan örneklerde düşük pH'larda (homo PNIPAAM'deki gibi) bu geçiş ani bir sıçrama olarak görülmekle beraber, aynı örneklerin yüksek pH'lardaki ölçümlerinde, geçişin daha yumuşak olduğu izlenmiştir. Buna karşılık AA içeren kopolimer örneğinde çalışılan her pH'ta geçiş ani bir sıçrama şeklinde gözlenmiştir. Şekil A14 incelendiğinde, düşük pH'larda geçiş sıcaklığının pH ile çok fazla etkilendiği ancak pH: 4.8'de geçişin oldukça yüksek bir sıcaklıkta meydana geldiği görülmektedir.

4.4. Kondüktometrik Yöntemle Ayrışma Sabitinin Hesaplanması

Kopolimerlerin suda, 0.1 N NaCl'de ve fosfat tamponunda 0.1 N NaOH çözeltisiyle kondüktometrik titrasyonu yapıldı. Elde edilen iletkenlik değerlerinden kopolimerlerin ayrışma sabitleri hesaplandı. Bu sonuçları karşılaştırmak için itakonik asit homopolimeri için de aynı deney tekrarlandı. Suda yapılan ölçümlerin

kondüktometrik titrasyon eğrileri Şekil A15-A20’de verilmiştir. Dönüm noktaları kullanılarak Ostwald seyreltiklik yasasına göre çizilen $\wedge.c - \wedge^{-1}$ grafikleri Şekil A22-A24’te verilmiştir. Şekil A23’te Polimer No: 6’ya ait iletkenlik değerlerinden hesaplanmış $\wedge.c - \wedge^{-1}$ grafikleri, Polimer No:8’in grafiği ile karşılaştırılmak üzere verilmiştir. Bu grafikte aynı mol yüzdesinde IA içeren kopolimer için hesaplanan eğim ve kayım değerlerinin daha zayıf asit olan AA’li örnekten daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil A24, karşılaştırma yapmak amacıyla 0.1 N NaCl’deki %52.51 IA içeren IA-AAm’nin kopolimerinin $\wedge.c - \wedge^{-1}$ doğrularını vermektedir. Şekil A24, Şekil A22’deki Polimerlerin doğrularıyla karşılaştırıldığında, 0.1 N NaCl’deki davranışın sulu çözeltiler içerisindekinden farklı olduğu görülmektedir. Şekil A22-A23’teki doğruların en küçük karelerle hesaplanan eğim ve kayım değerleri kullanılmak suretiyle bütün kopolimerik örneklerin ve PIA’in ayrışma sabiti, K , değerleri hesaplanarak Tablo A4’te verilmiştir. Bu tabloda ayrışma sabiti K ’nın Polimer No: 3 hariç % 10 IA içeren kopolimere kadar IA yüzdesi azaldıkça arttığı görülmektedir. Burada IA yüzdesi azaldıkça, seyrelmenin artmasından ileri gelen etkiden dolayı, K ’nın değerinin arttığı söylenebilir. Polimer No: 3 ise diğer ölçümlerde de, davranışlarında birtakım değişiklikler göstermesinden dolayı, beklendiğinden daha farklı IA yüzdesi içeriyormuş gibi bir davranış göstermektedir. Polimer No: 8’i, Polimer No: 6 ile karşılaştırdığımızda tek karboksilli ve IA’ten daha zayıf bir asit olan AA’in (3.25×10^{-5}) aynı mol yüzdeli kopolimerinin ayrışma sabitinin de daha küçük olduğu görülmektedir.

4.5. Viskozimetrik Ölçüm Sonuçları

Polielektrolit özelliği gösteren kopolimerlerin viskozimetrik yöntemle karakterizasyonunun yapılabilmesi için fosfat tamponunda çalışılmıştır. Bu amaçla iki homopolimerin de fosfat tamponunda viskozimetrik ölçümleri yapılmıştır. Homo ve kopolimerlerin 25°C’de 0.34-0.12 g/dl konsantrasyon aralığındaki akış süreleri ölçülmek suretiyle çizilen $\eta_{sp} / c - c$ doğruları Şekil A25’de verilmiştir. Bu doğrulardan en küçük kareler yöntemiyle elde edilen kayım ve eğim değerlerinden hesaplanan $[\eta]$ ve k' Huggins sabitleri Tablo A4’te görülmektedir. Bu tabloda homo PNIPAAm’in intrinsik viskozite $[\eta]$ değerinin IA’li kopolimerlerinden yüksek olduğu fakat AA’li kopolimerinden daha düşük olduğu görülmektedir. İntrinsik viskozite, yapının dışında

molekül ağırlığına da bağlı olduğu için elde edilen sonuçlardan IA içeriğine (%IA) bağımlı olarak belirgin bir eğilim söylenememektedir.

Sonuçlar toplu olarak irdelendiğinde,

1) Kopolimerlerdeki IA yüzdesi arttıkça, FTIR spektrumlarındaki 3400-3600 cm^{-1} ve 2500-2700 cm^{-1} 'deki, asidin dimerleşmesine ait belirgin bir bulgu olan, piklerin genişliği ve şiddeti artmasına karşın ~ %50 IA içeren kopolimerdeki pikin daha dar olmasının yapıdaki farklılığın belirgin bir bulgusu olduğu,

2) Bulutlanma noktasının IA yüzdesi arttıkça daha yüksek sıcaklıklara kaymasının hidrofilik etkinin artmasından kaynaklandığı,

3) Aynı kopolimer içerisinde, pH arttıkça bulutlanma noktasının artmasının, artan grupları nedeniyle, aynı yüklü gruplar arasındaki itme kuvvetlerinin baskın olmasından kaynaklandığı,

4) pH ~ 0.5-1 aralığında

	%10IA	%25IA	%35IA	%50IA	%75IA
T°C	-	39	36.8	50	62

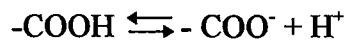
pH~3

	%10IA	%25 IA	%35IA
T°C	40.3	49	50.4

pH~5

	%10IA	%10AA	PNIPAAM
T°C	62.4	56.2	34.8

Aynı pH'ta kopolimerdeki IA yüzdesi arttıkça bulutlanma sıcaklığının artmasının hidrofilik karaktere, aynı yüzdeli kopolimerler için ise düşük pH'lardaki bulutlanma noktalarının daha düşük olmasının,



dengesine göre, karboksilat anyonlarının sayısının ve dolayısıyla da elektrostatik etkinin düşük olmasına bağlı olduğu,

5) Suda ve tampon çözeltideki kondüktometrik titrasyon eğrilerinin dönüm noktalarının incelenmesinden,

Suda	%100IA	%75IA	%50IA	%35IA	%25IA	%10IA	%10AA
I.dönüm	11.6ml	10.95ml	9.35ml	5.35ml	4.4ml	2.1ml	1.1ml

Tampon çözeltide	%100 IA	%75IA	%50 IA	%35IA	%25IA
I.dönüm	2.9ml	4.5 ml	3.80 ml	2.0 ml	3.80 ml
II.dönüm	7.5 ml	7.5 ml	6.00 ml	4.3 ml	-
III.dönüm	14.9 ml	14.4 ml	11.15 ml	8.4 ml	6.75 ml
Fark	7.4 ml	6.9 ml	5.15 ml	4.1 ml	2.95 ml

NaOH sarfiyatının kopolimerdeki IA içeriği arttıkça düzgün bir şekilde arttığı; sulu ortamda zayıf asit davranışı gösteriyorken 0.1N NaCl içeren fosfat tamponunda kuvvetli asit davranışı gösterdiği, tampon çözeltideki I. ve II. dönümlerin H_2PO_4^- ve HPO_4^{2-} ye karşı geldiği,

6) Ostwald seyreltiklik yasasına göre hesaplanan K değerlerinin IA içeriğinin azalması ile artması beklenen bir sonuç olmasına karşın, monomerin ayrışma sabitinden küçük olmasının yakın gruplar arası etkileşimlerden ileri geldiği,

7) ~ % 50 IA içeren kopolimerin K değerinin diğerlerinden büyük olmasının ve ~ %10IA içeren örneğin ise daha küçük ayrışma sabiti göstermesinin nedeninin kopolimer içerisindeki hidrofilik ve hidrofobik bileşenlerin dağılımına bağlı olduğu; %50'lik örnek durumunda, FTIR spektrumundaki dimer pikinin daralmasını da dikkate alarak, hidrofilik gruplar daha seçenekli bir düzende iken %10IA'li örnekte yakın komşu etkileşmelerinin fazla olduğu,

8) Polielektrolit etkiyi ortadan kaldıran 0.1 N NaCl içerisindeki fosfat tamponunda yapılan viskozimetrik ölçüm sonuçlarının Huggins sabiti ve $[\eta]$ değerlerinin hem kopolimerin ince yapısına hem de molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımına bağlılığını gösterdiği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] TATE, B.E., Itaconic Acid, Itaconic Esters, and Related Compounds. High Polymers, Vol. 24, Part I: Vinyl and Diene Monomers, Ed. Edward C. Leonard, Inc., (1970).
- [2] SCHIELD, H.G., Poly (N-İsopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application, Prog. Polym. Sci., Vol.17, 163-249, (1992).
- [3] WOOTEN, W.C., BLANTON, R.B., COOVER, H.W., J.Polym. Sci., Vol.25, 403-412, (1957)
- [4] FUJISHİGE, S., KUBOTA K. and ANDO, I., J. Phys. Chem, 93, 3311-3313 (1989).
- [5] SCHIELD, H.G., and TIRRELL, D.A., Microcalorimetric Detection of Lower Critical Solution Temperatures in Aqueous Polymer Solutions, J. Phys. Chem., 94, 4352-4256, (1990)
- [6] OTAKE, K., KARAKİ, R., EBİNA T., YOKOHOMA, C. and TAKASHİ, S., 26, 2194- 2197, (1993)
- [7] KORYTA, J., DVORAK and BOHACKOVA, Electrochemistry, Methuen & Co. Ltd., (1970).
- [8] BERKEM, A.R., “Elektrokimya Laboratuvar Uygulaması” İ.Ü. Yayınları (1978)
- [9] McCaffery,E.L., Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry, McGraw-Hill Book Company, (1970).

TABLO A1. HOMO VE KOPOLİMERLERİN SENTEZ KOŞULLARI

Polimer No	IA (%, mol)	IPAAM (%, mol)	$K_2S_2O_8$ (M)	Reaksiyon süresi (saat)	Verim (%)
1	100	0	10^{-3}	48	14
2	75.3	24.73	10^{-2}	24	48
3	52.1	47.92	10^{-2}	24	54
4	35.6	64.4	10^{-2}	24	57
5	25.1	74.94	10^{-2}	24	62
6	9.8	90.2	10^{-2}	24	68
7	0	100	10^{-3}	2,5	78
8	(*)	90	10^{-2}	2	57

(*) % 10.0 AA

Toplam Reaksiyon Hacmi = 25 ml

T= 50° C

TABLO A2. PIA'E AİT BELİRGİN İR FREKANSLARI

Fonksiyonlu Grup	Frekans, cm^{-1}	Yorumlama
O-H gerilmesi	3600-3400	3600 cm^{-1} (keskin) assosiye olmamış O-H, 3400 cm^{-1} (geniş) assosiye O-H bandı şiddetli assosiye O-H bandı çok geniştir (500 cm^{-1}) ve merkezi 2900-3000 cm^{-1} 'e kadar kayar.
Asit-OH Dimer piki	2700-2500	-
-C = O	1700	Asit için C = O gerilmesi
-CH ₂ eğilmesi	1465	-CH ₂ eğilmesi, metilen karbon ile komşu ise, yani -CH ₂ - C = O, 1410 cm^{-1} 'de CH ₂ COOH
C-O	1280-1320	Asit için C-O bağı

TABLO A3. PNIPAAM'E AİT BELİRGİN IR FREKANSLARI

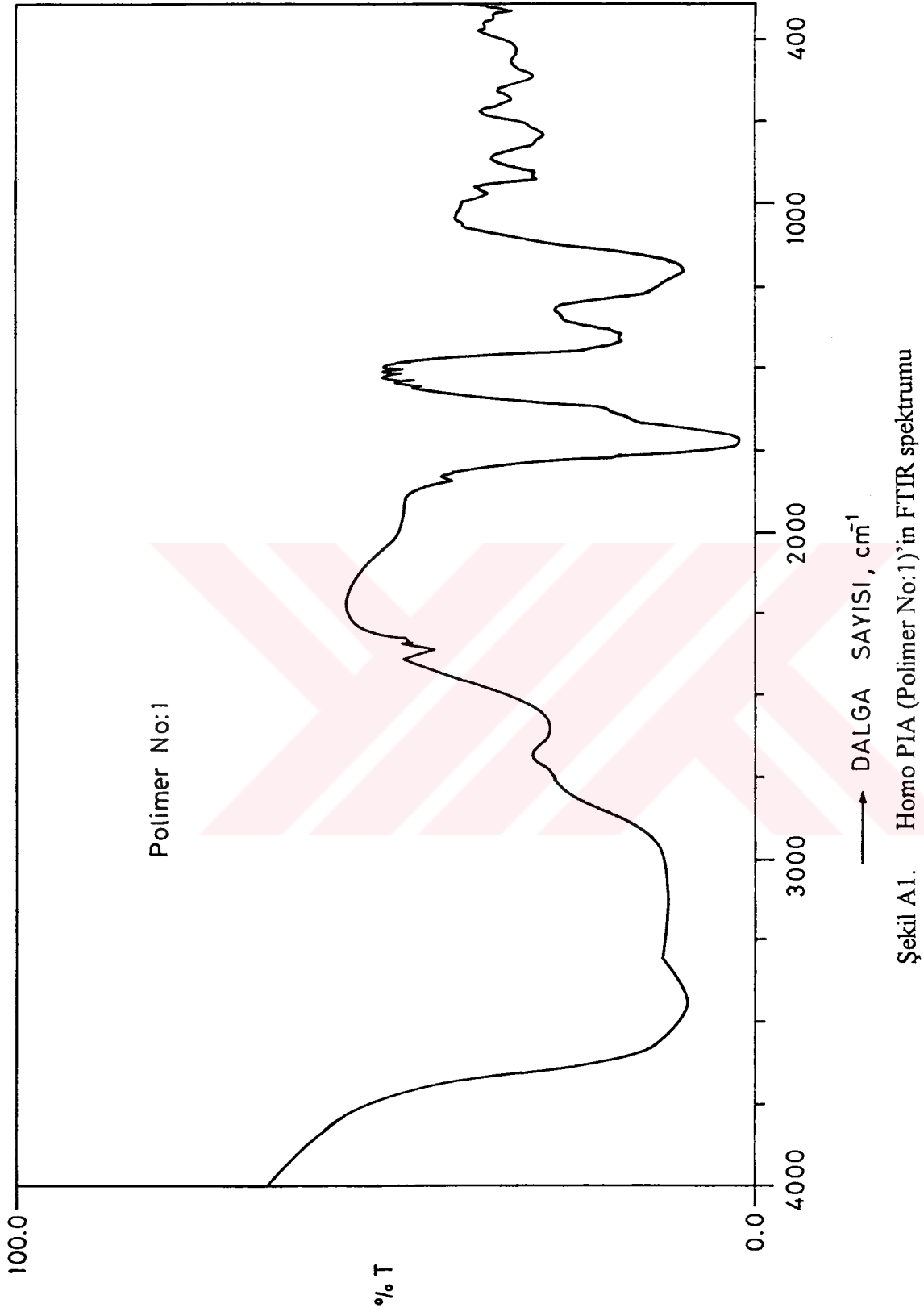
Fonksiyonlu Grup	Frekans, cm^{-1}	Yorumlama
N-H gerilmesi	3400-3200	3400 cm^{-1} (keskin) assosiyel olmamış N-H, 3200 cm^{-1} (geniş) assosiyel N-H
-CH ₃	2960±10 2870±10	C-H gerilmesi, çift band, asimetrik ve simetrik gerilme, molekülün büyüklüğüne bağlı değil
-CH ₂	2930±5 2850±5	C-H gerilmesi, çift band, asimetrik ve simetrik gerilme, molekülün büyüklüğüne bağlı değil
-C=O gerilmesi	1660	Amid grubunun C=O gerilmesi
-NH eğilmesi	1540	-NH eğilmesi, monosüstitue amidleri belirtir.
-CH ₃	1450	C-H eğilmesi
-CH (CH ₃) ₂	1385 1370	C-H eğilmesi, çift band

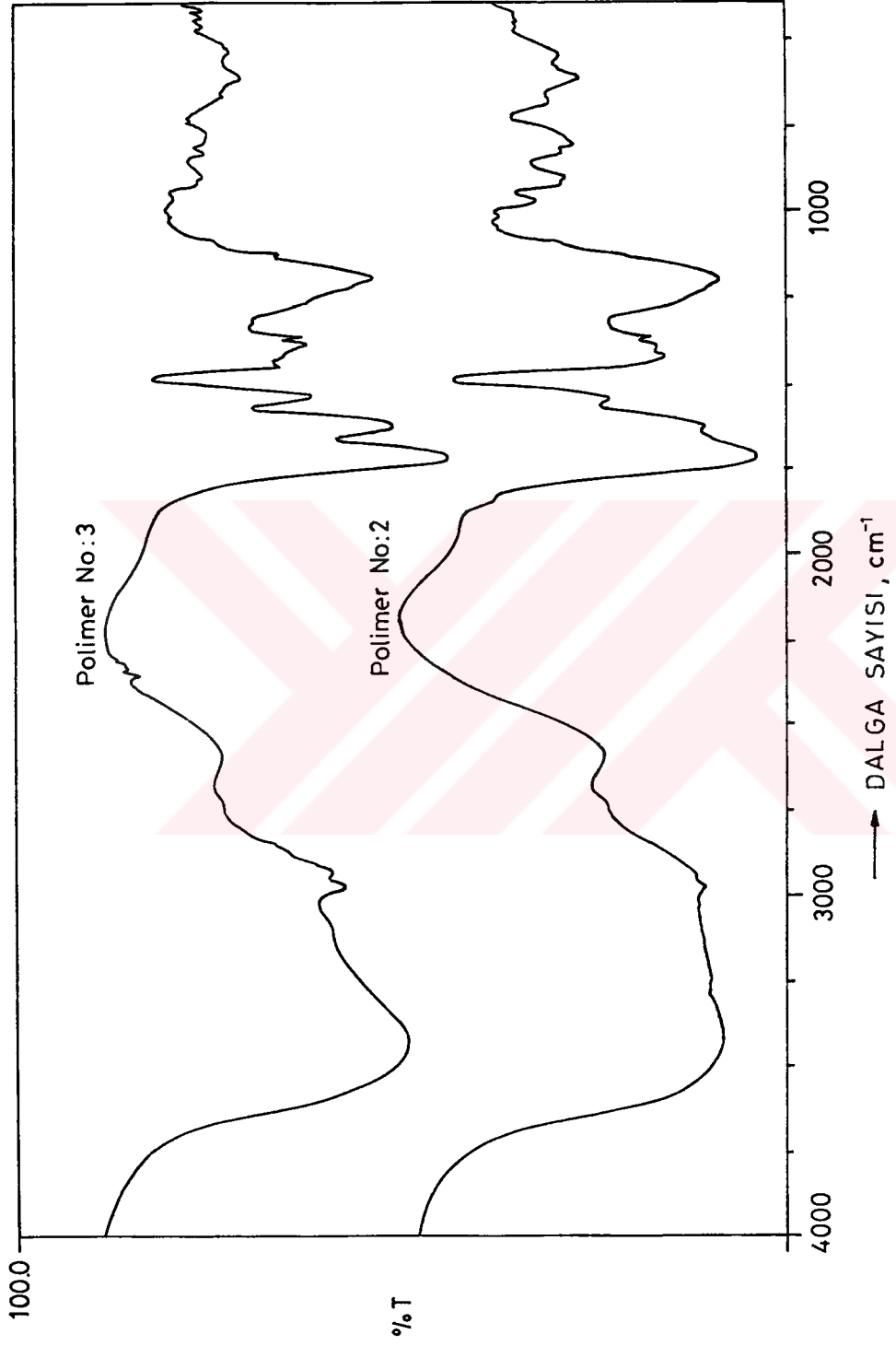
TABLO A4. HOMO VE KOPOLİMERLERİN AYRIŞMA SABİTİ VE İNTRİNSİK VİSKOZİTE DEĞERLERİ

Polimer No	IA (% mol)	K	$[\eta]^{**}$ (dL/g) ⁻¹	k'
1	100	3.39×10^{-6}	0.987	1.11
2	75.3	4.02×10^{-6}	0.499	2.99
3	52.1	1.038×10^{-4}	0.718	1.26
4	35.6	5.09×10^{-6}	2.185	0.85
5	25.1	6.96×10^{-6}	1.242	0.67
6	9.8	2.43×10^{-6}	0.750	4.02
7	-	-	3.191	0.96
8	*	1.23×10^{-7}	3.60	0.34

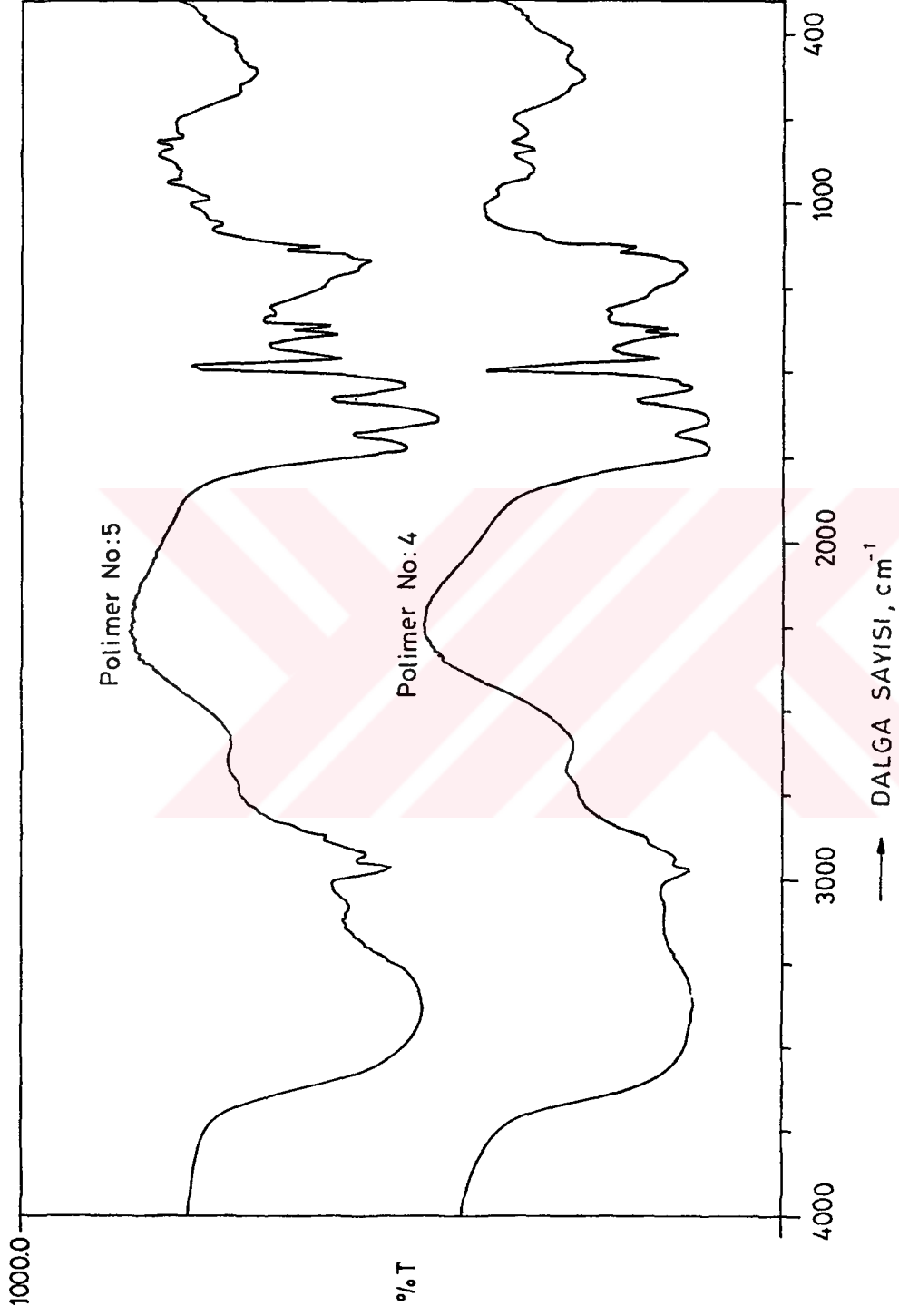
* % 10.0 AA

** η_{sp} / c -c doğrularından elde edilen kayım

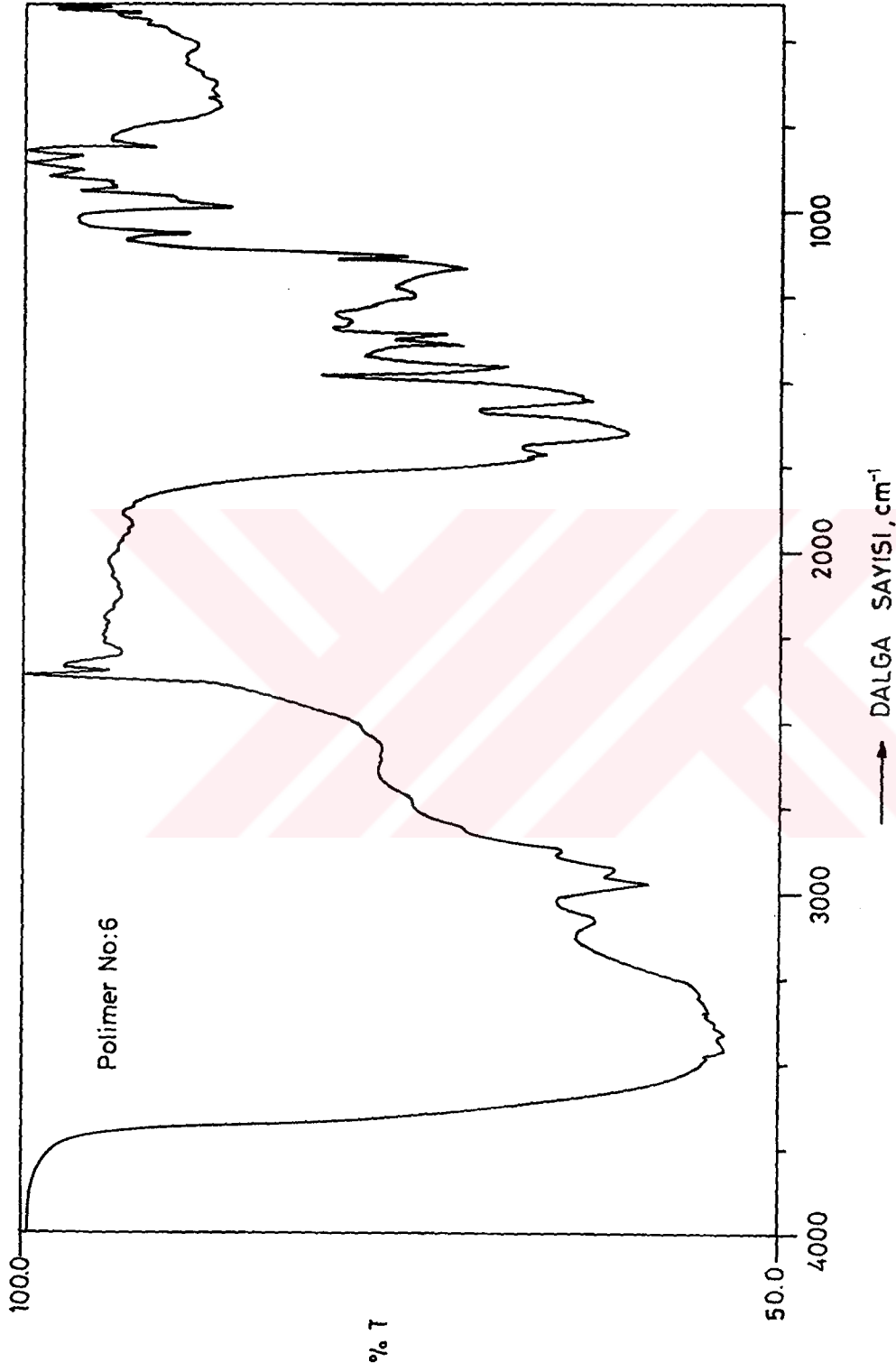




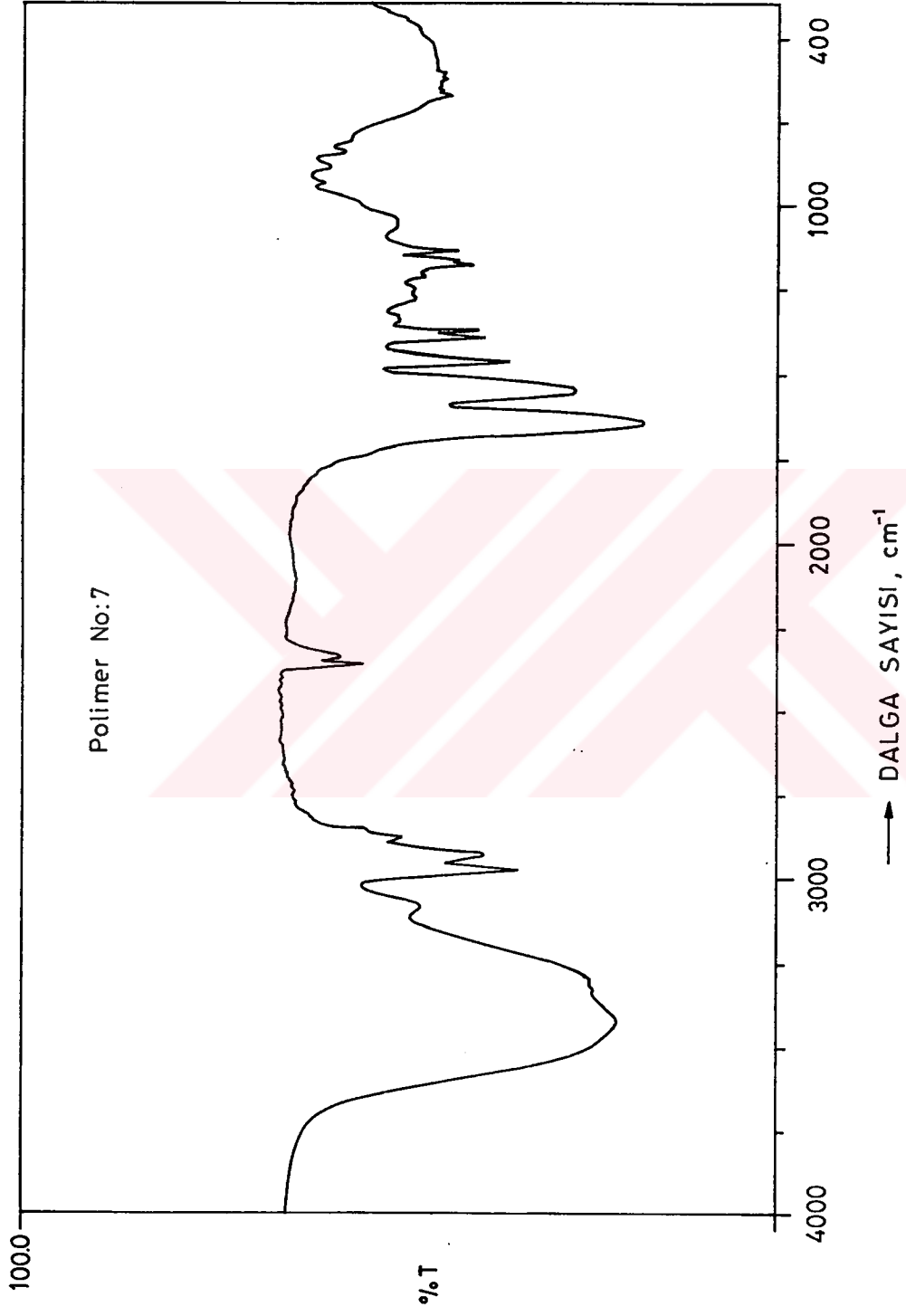
Şekil A2. Polimer No:2 ve Polimer No:3'ün FTIR spektrumu



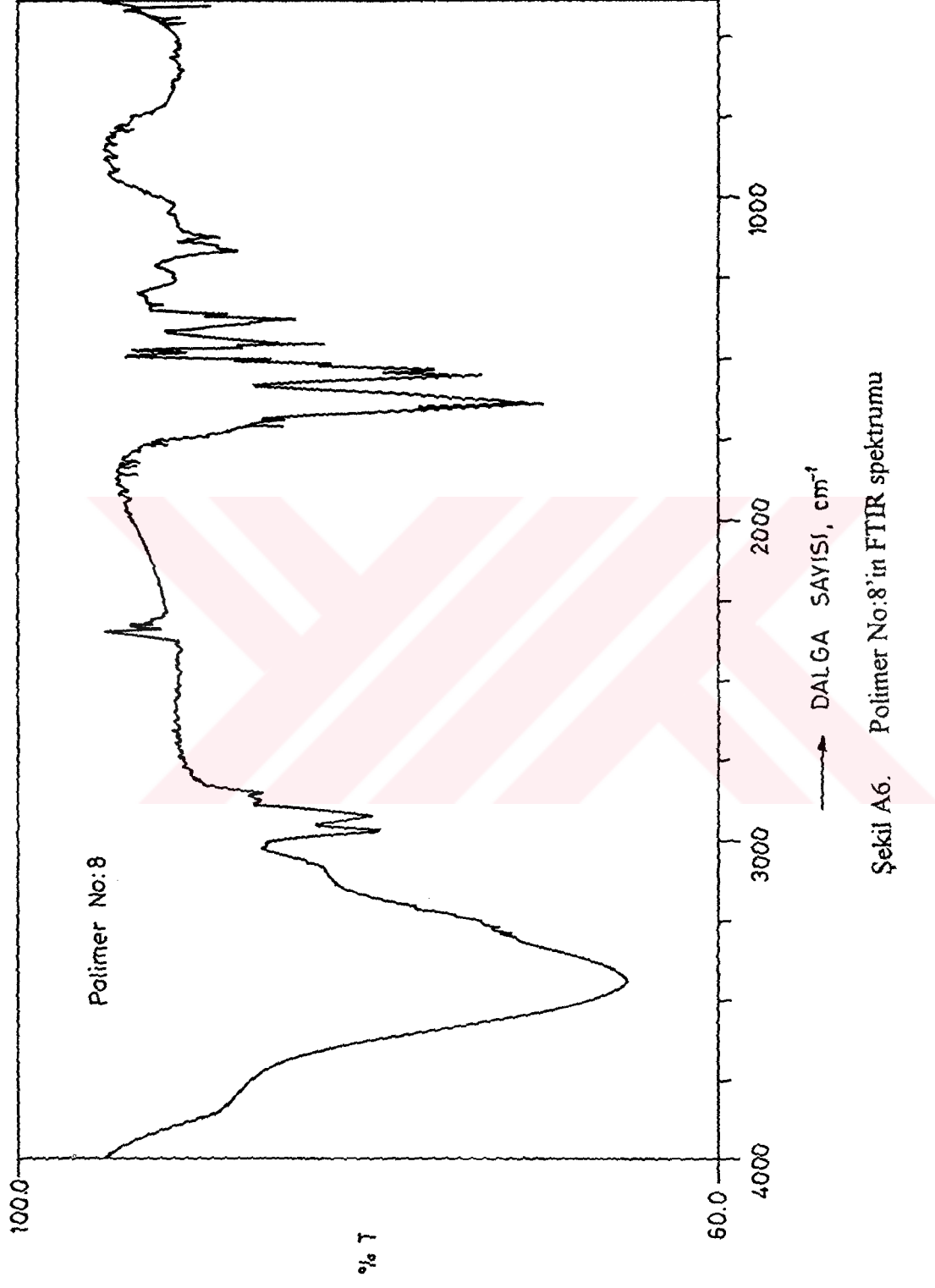
Şekil A3. Polimer No:4 ve Polimer No:5'in FTIR spektrumu



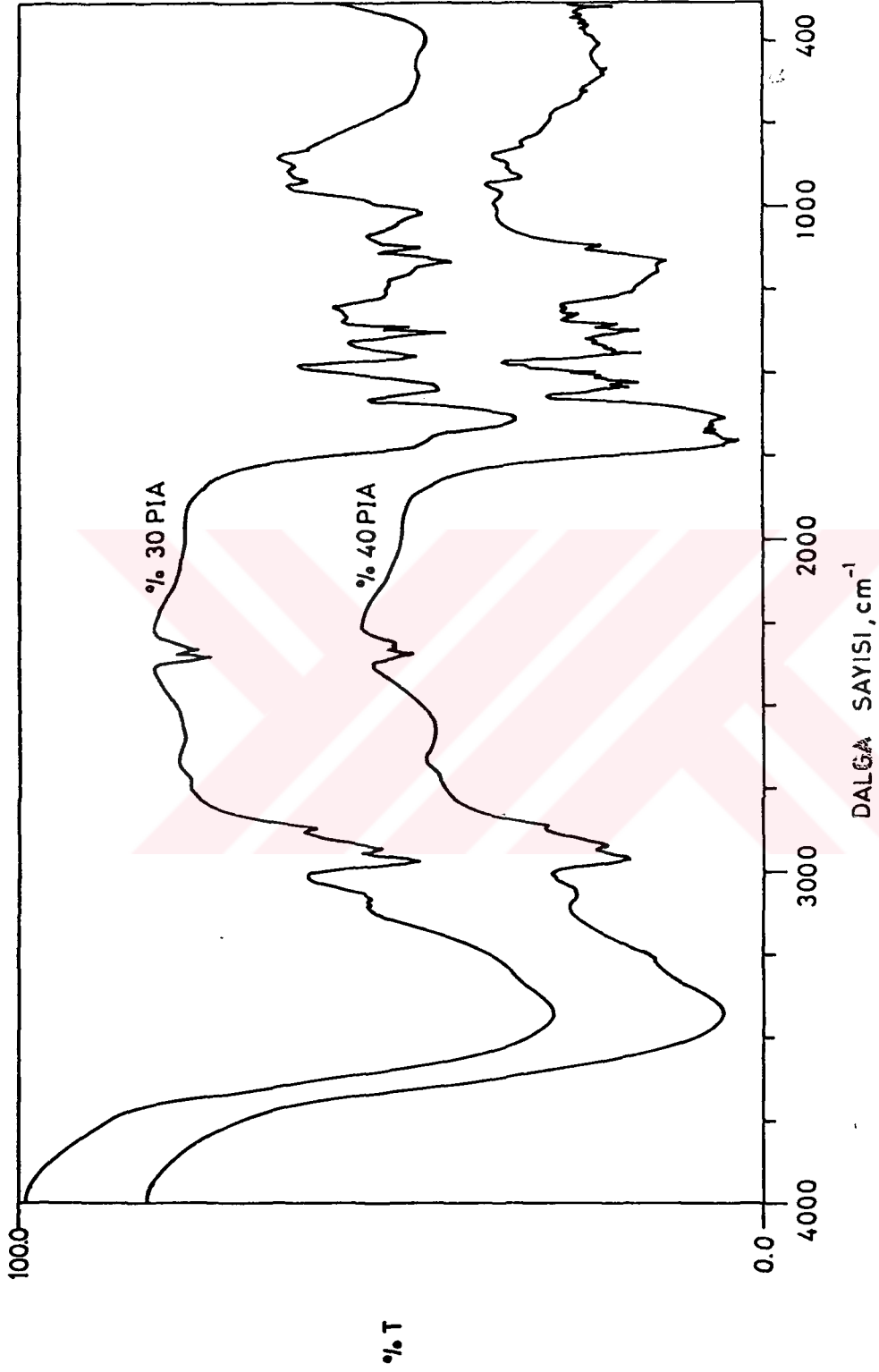
Şekil A4. Polimer No:6'nin FTIR spektrumu



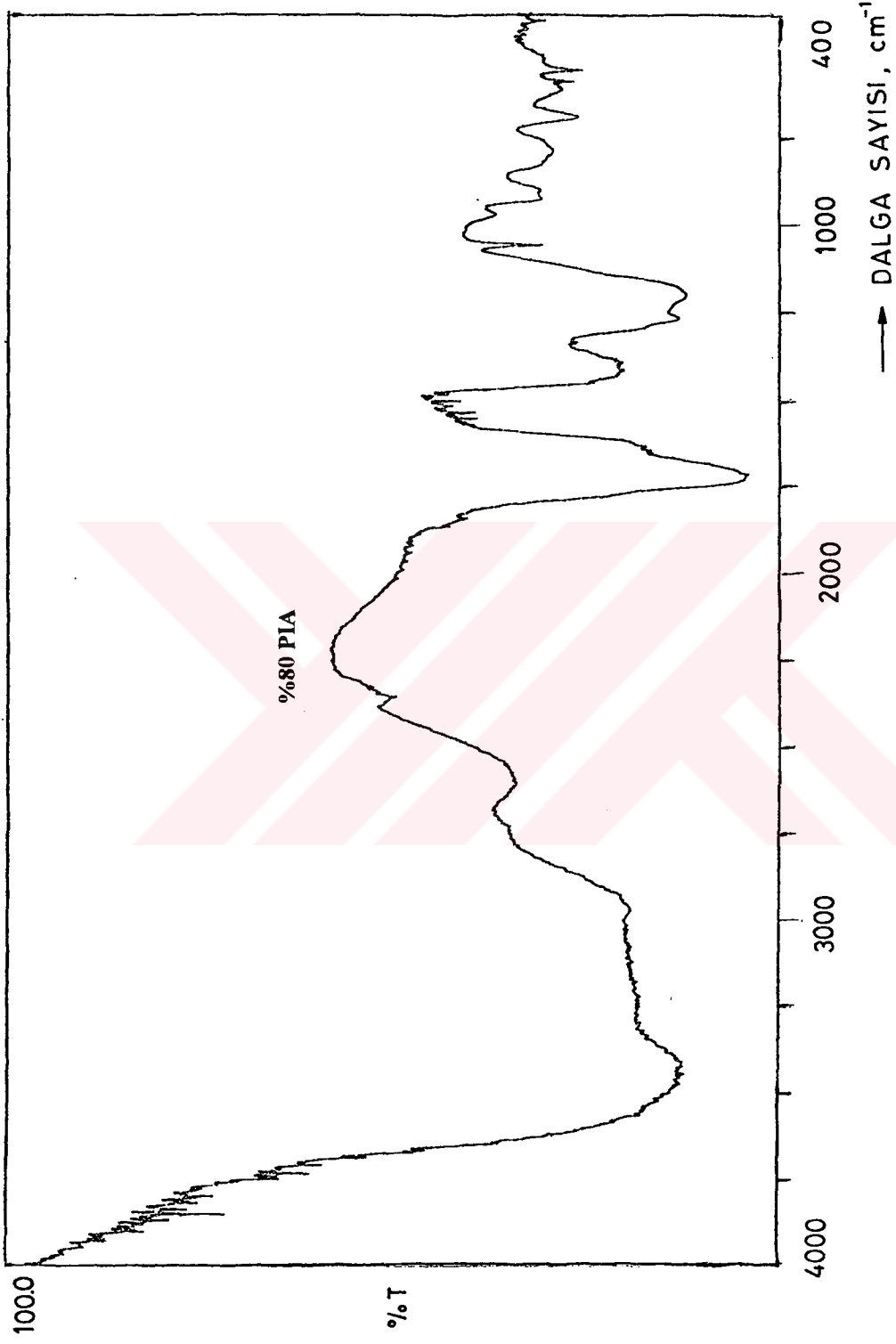
Şekil A5. Homo PNIPAAm (Polimer No: 7)'in FTIR spektrumu



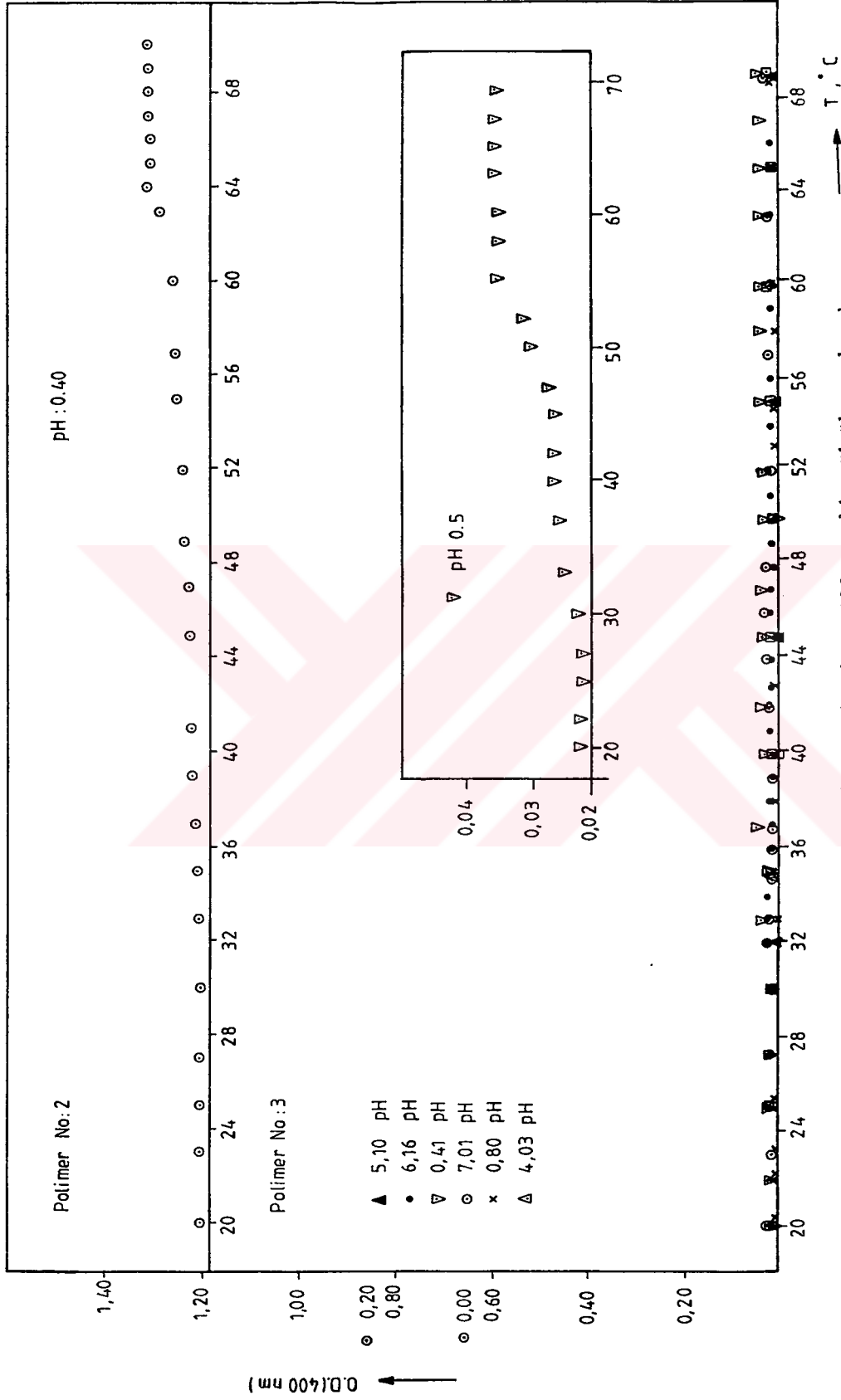
Şekil A6. Polimer No:8'in FTIR spektrumu



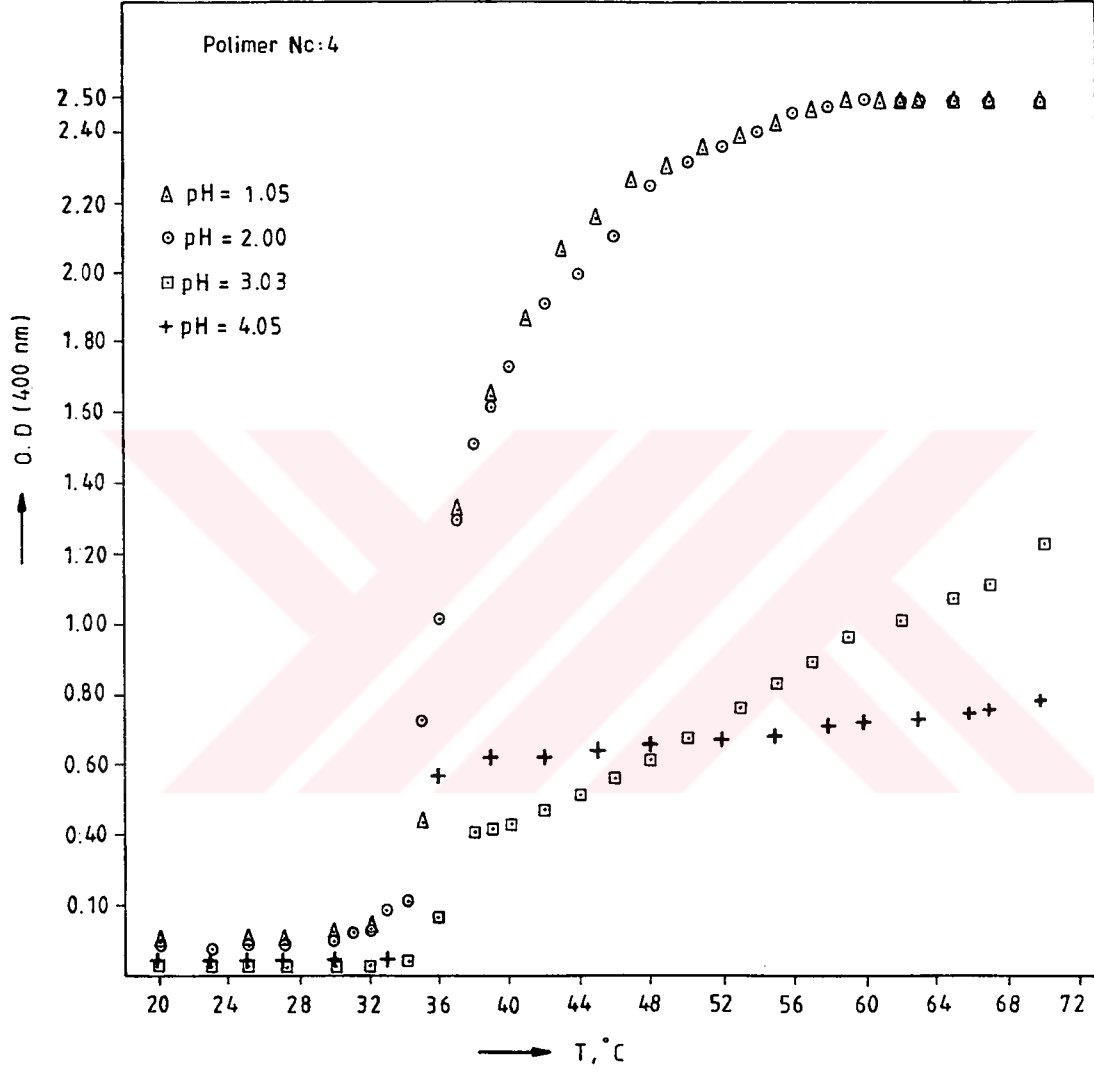
Şekil A7. %30 PIA - %70 PNIPAAm ile %40 PIA - %60 PNIPAAm'in fiziksel karışımlarının FTIR spektrumları



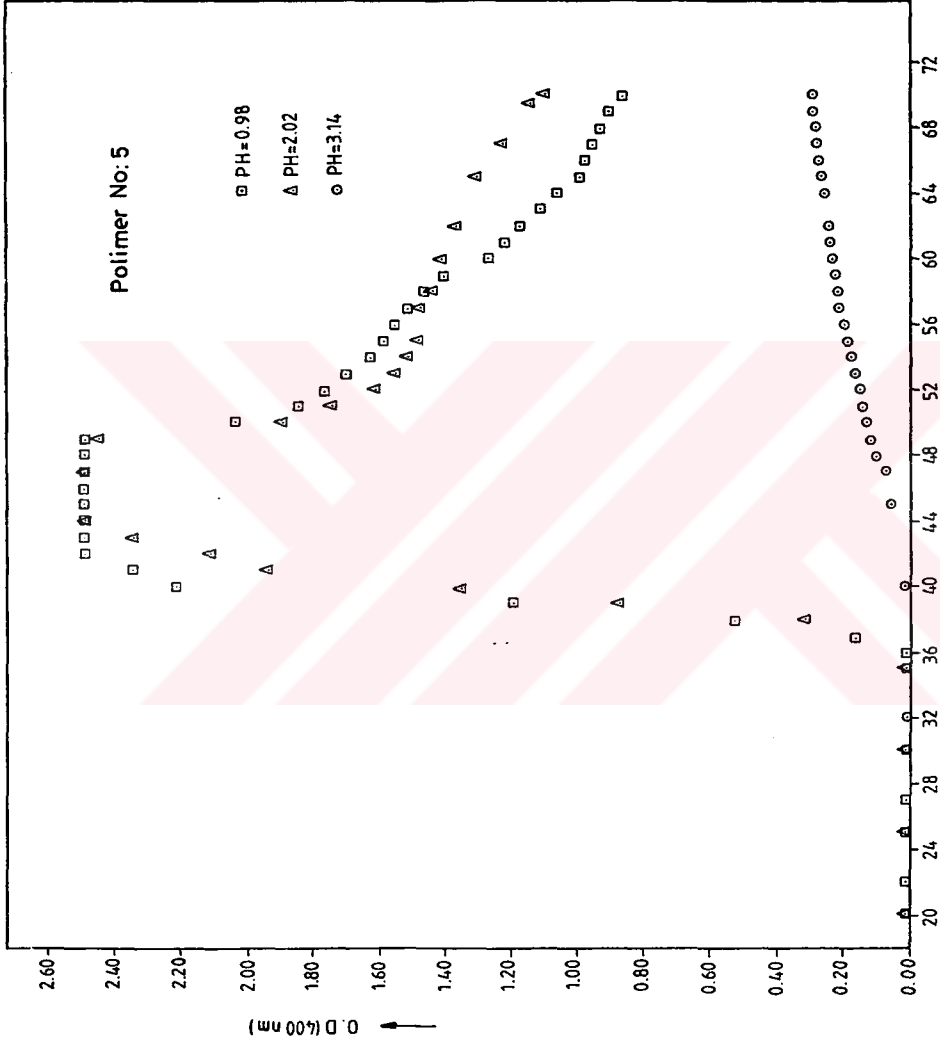
Şekil A8. %80 PIA - %20 PNIPAAm'in fiziksel karışımının FTIR spektrumu



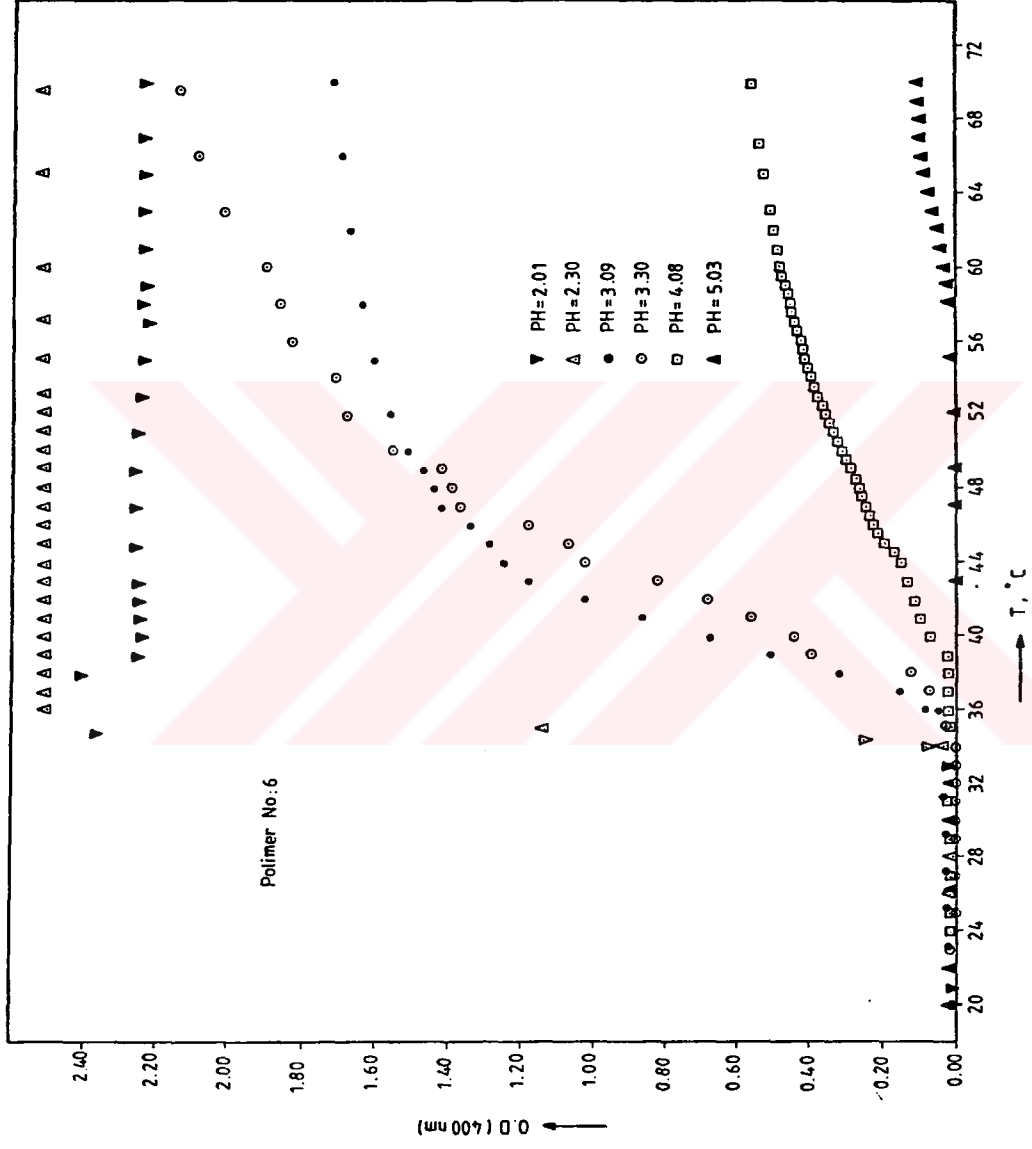
Şekil A9. Polimer No: 2 ve Polimer No:3'ün 400 nm'de ölçülen absorbanans değerlerinin çeşitli pH'larda sıcaklıkla değişimi



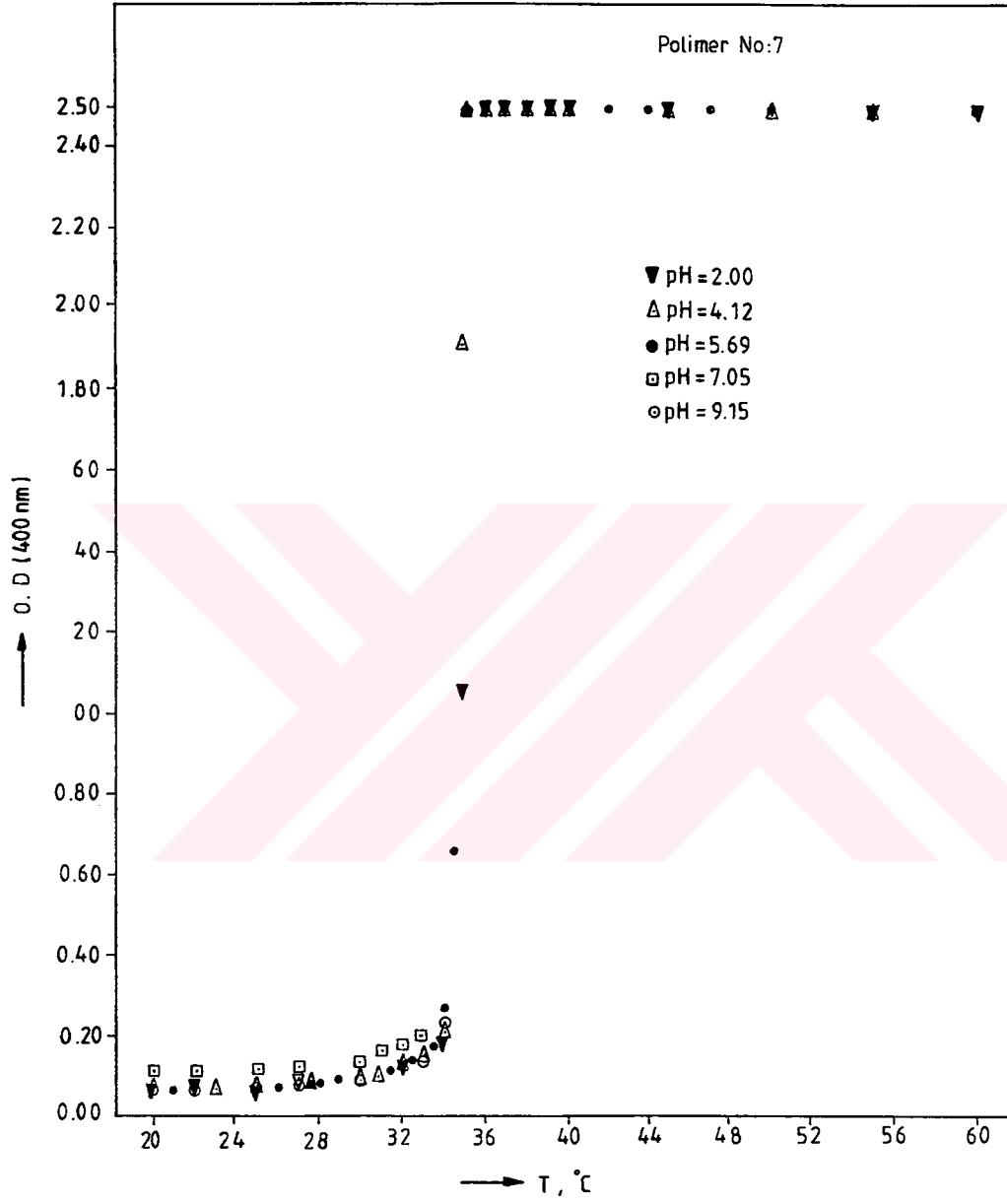
Şekil A10. Polimer No:4'ün 400 nm'de ölçülen absorbans değerlerinin çeşitli pH'larda sıcaklıkla değişimi



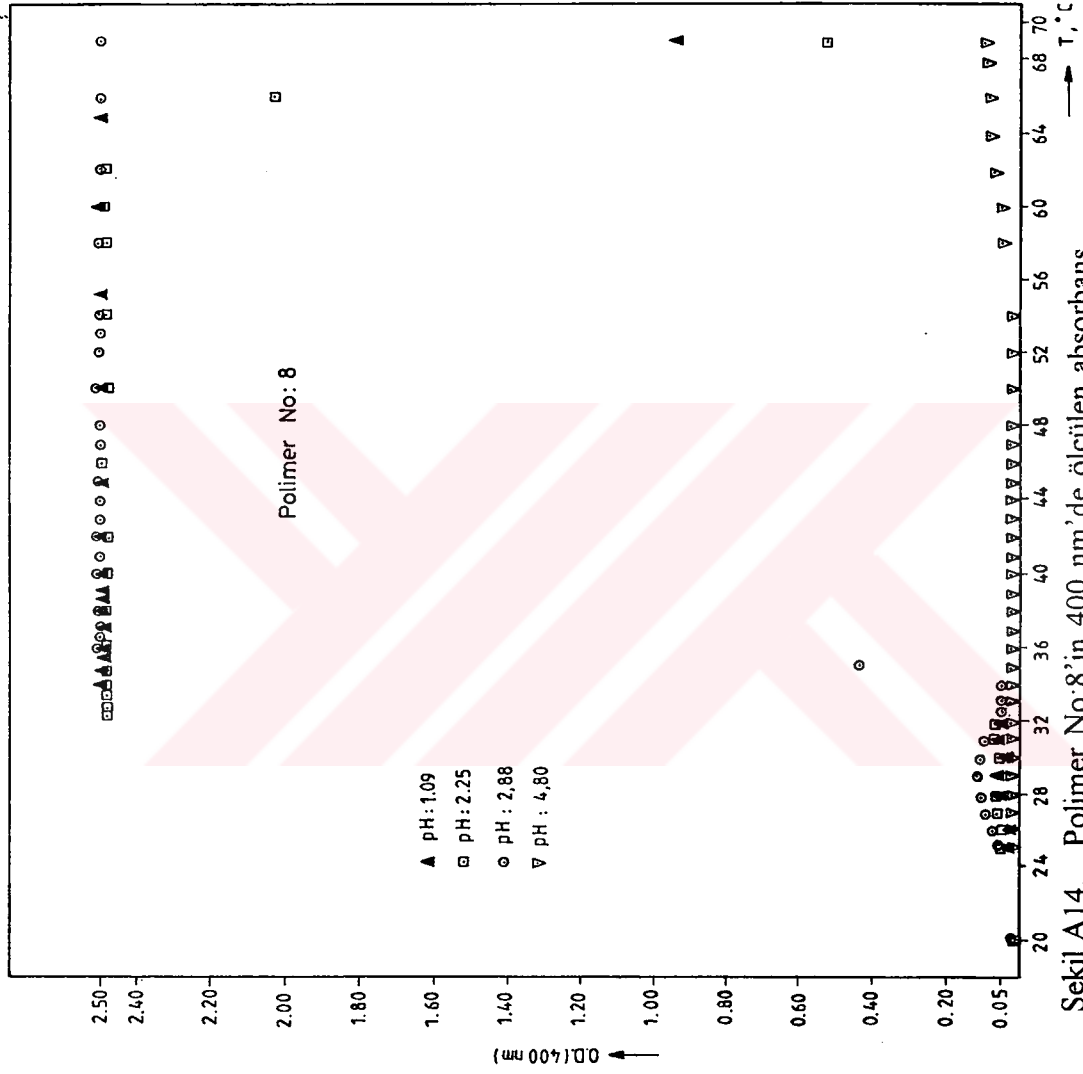
Şekil A11. Polimer No:5'in 400 nm'de ölçülen absorban değerlerinin çeşitli pH'larda sıcaklıkla değişimi



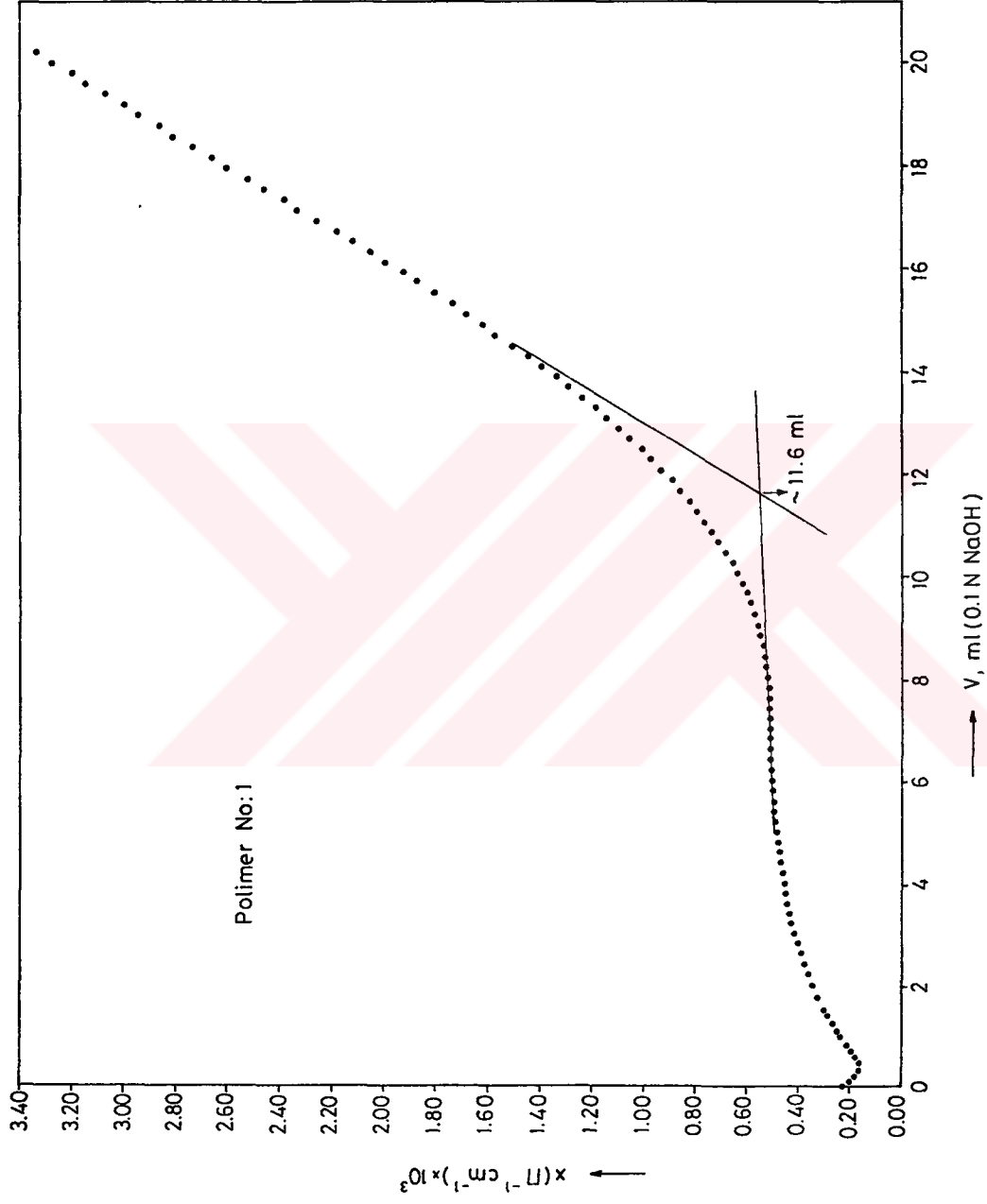
Şekil A12. Polimer No:6'nın 400 nm'de ölçülen absorbanans değerlerinin çeşitli pH'larda sıcaklıkla değişimi



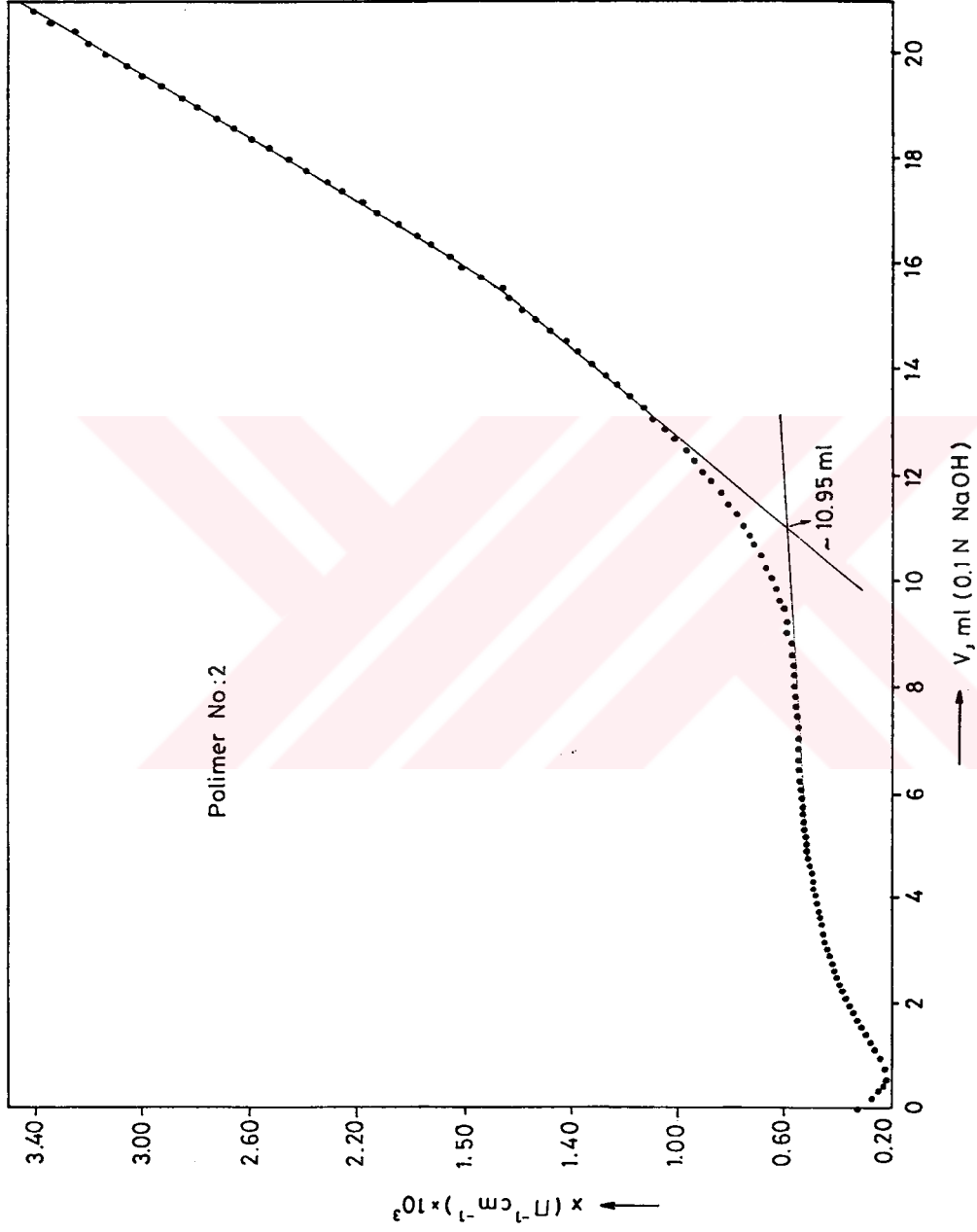
Şekil A13. Homo PNIPAAm (Polimer No: 7)'in 400 nm'de ölçülen absorban değerlerinin çeşitli pH'larda sıcaklıkla değişimi



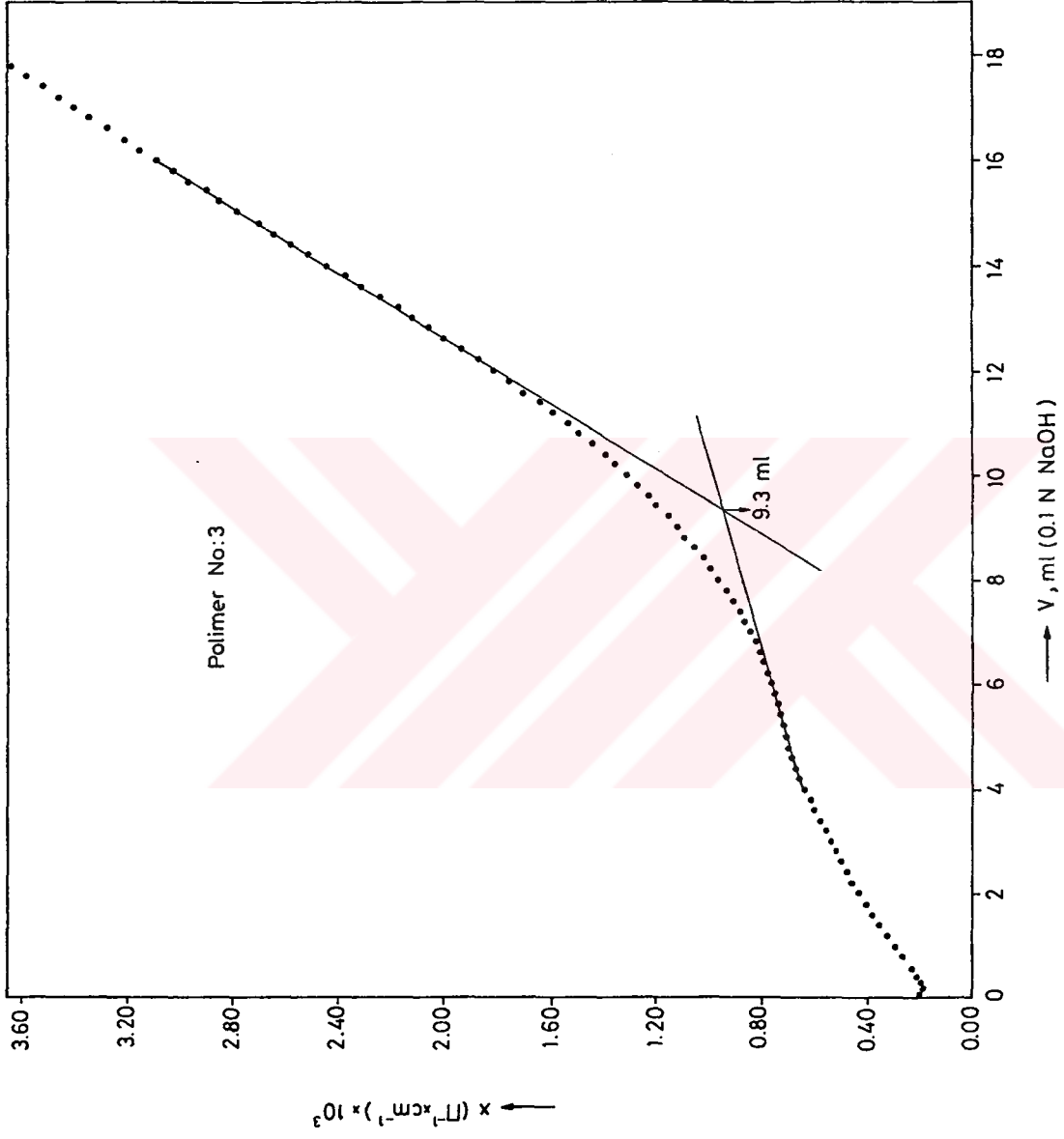
Şekil A14. Polimer No:8'in 400 nm'de ölçülen absorbans değerlerinin çeşitli pH'larda sıcaklıkla değişimi



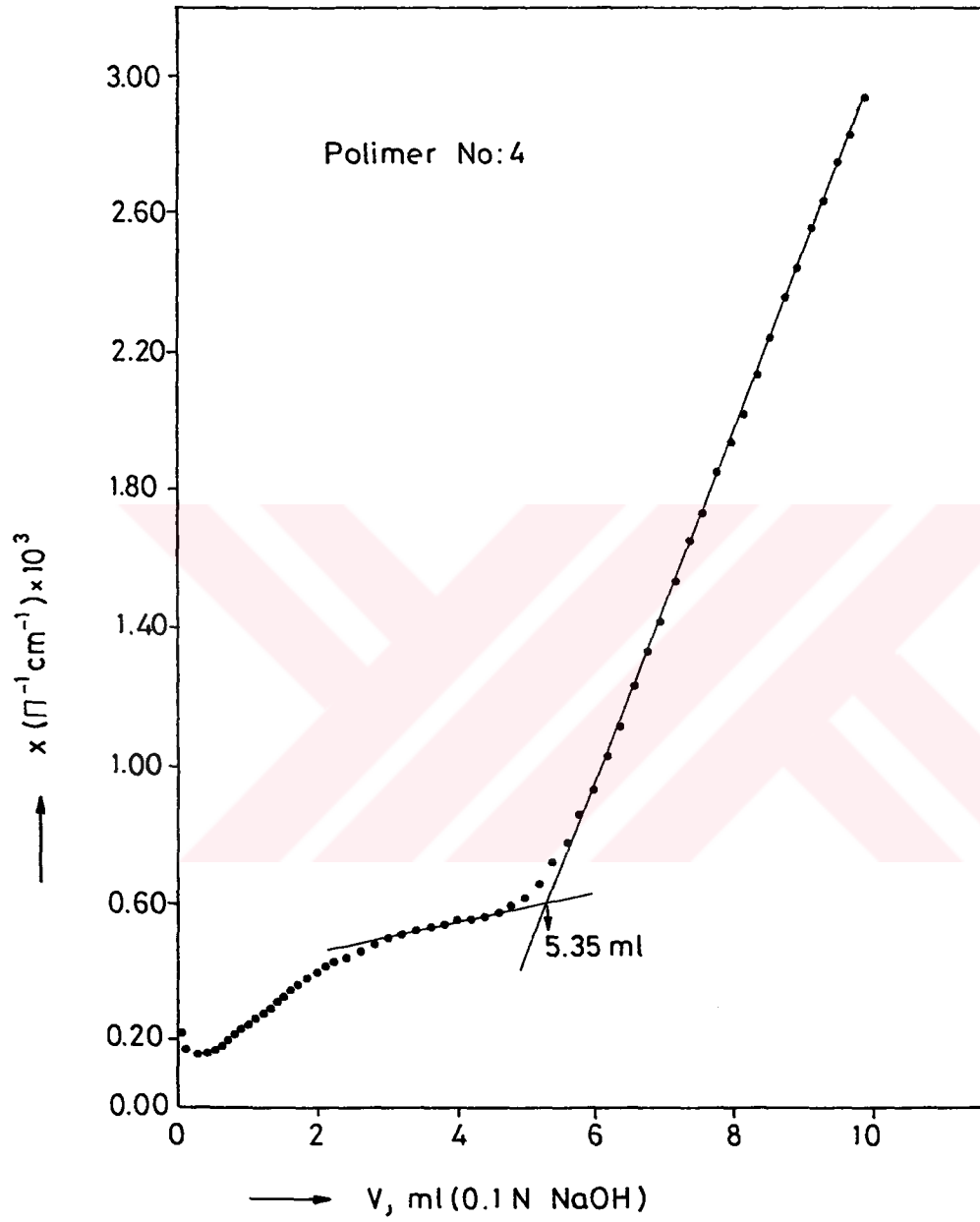
Şekil A15. Homo PIA (Polimer No: 1)'in kondüktometrik titrasyon eğrisi (suda)



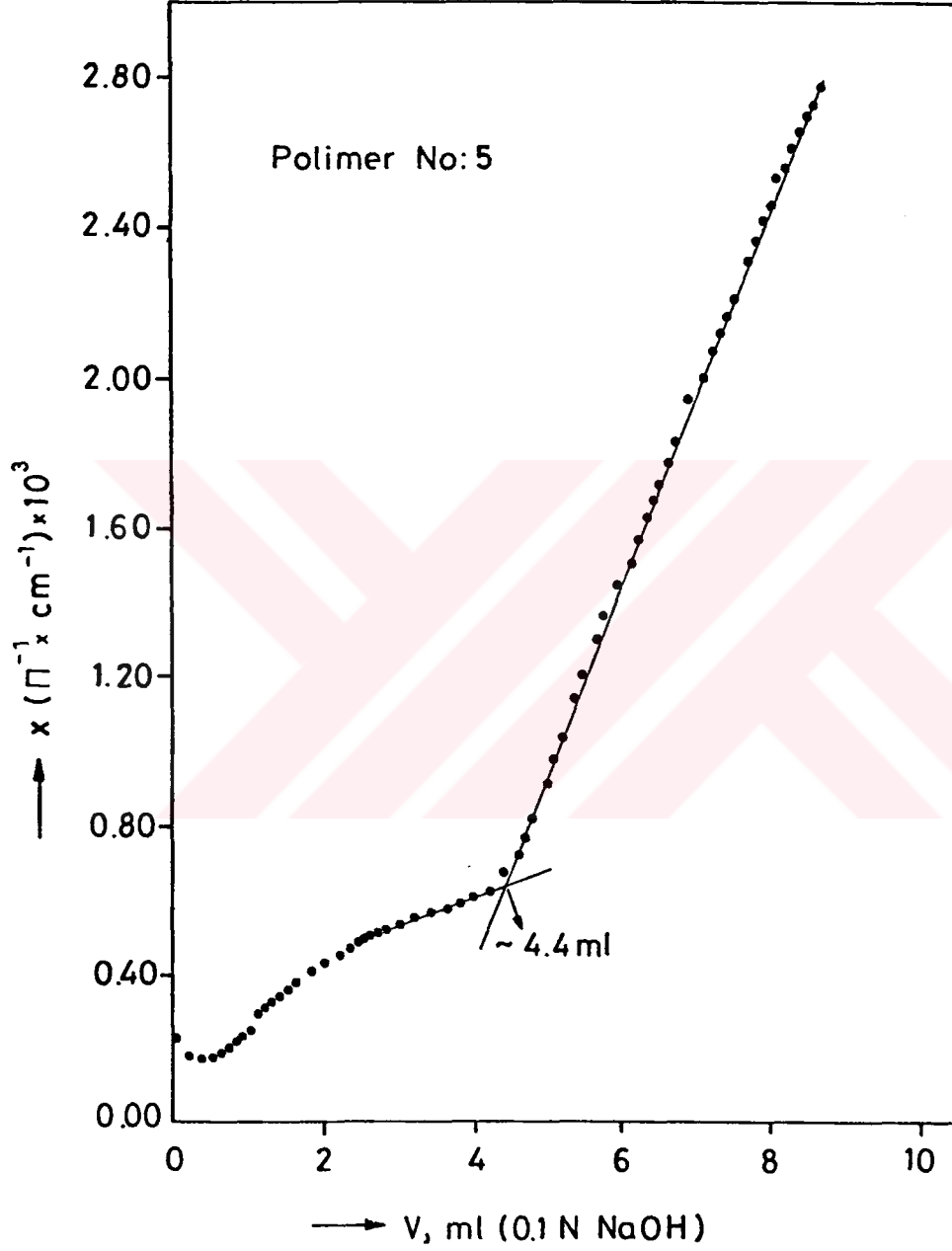
Şekil A16. Polimer No:2'nin kondüktometrik titrasyon eğrisi (suda)



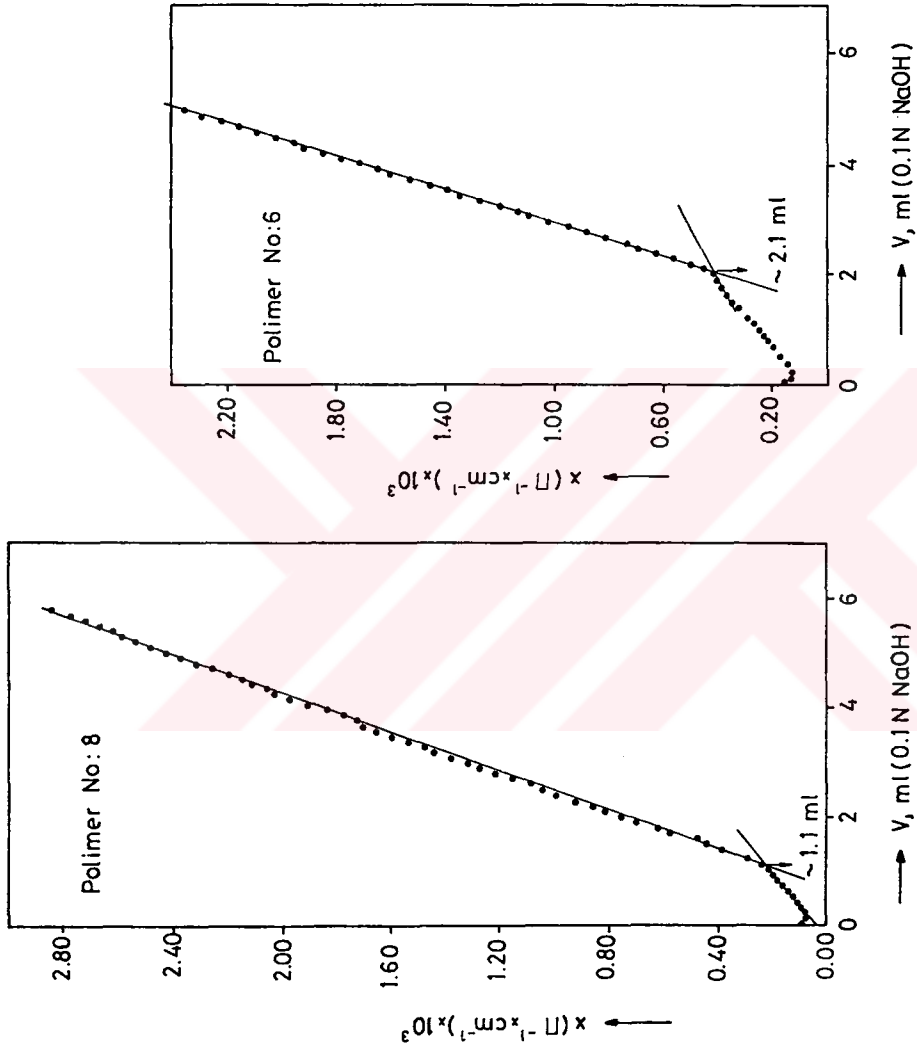
Şekil A17. Polimer No:3'ün kondüktometrik titrasyon eğrisi (suda)



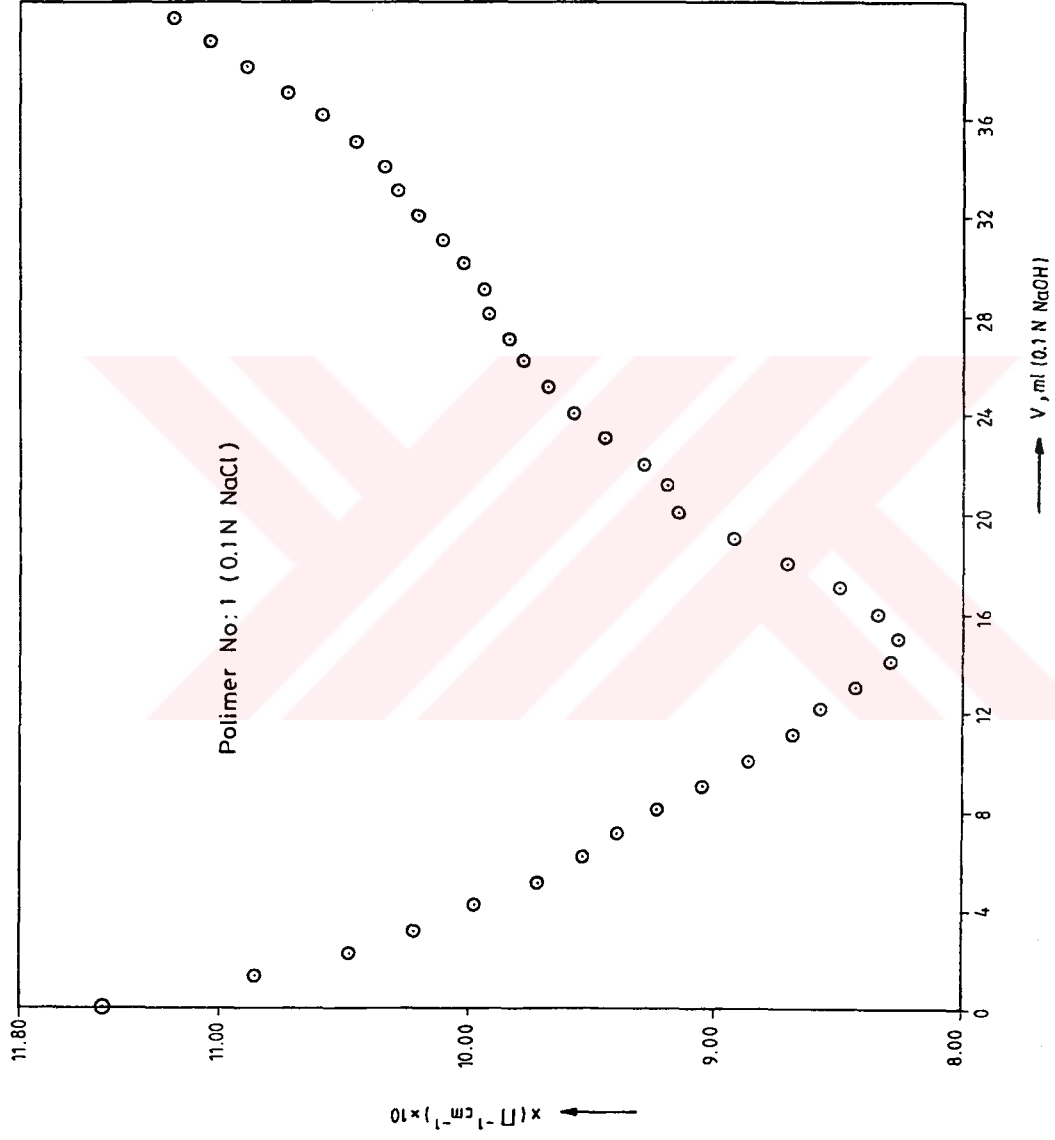
Şekil A18. Polimer No:4'ün kondüktometrik titrasyon eğrisi (suda)



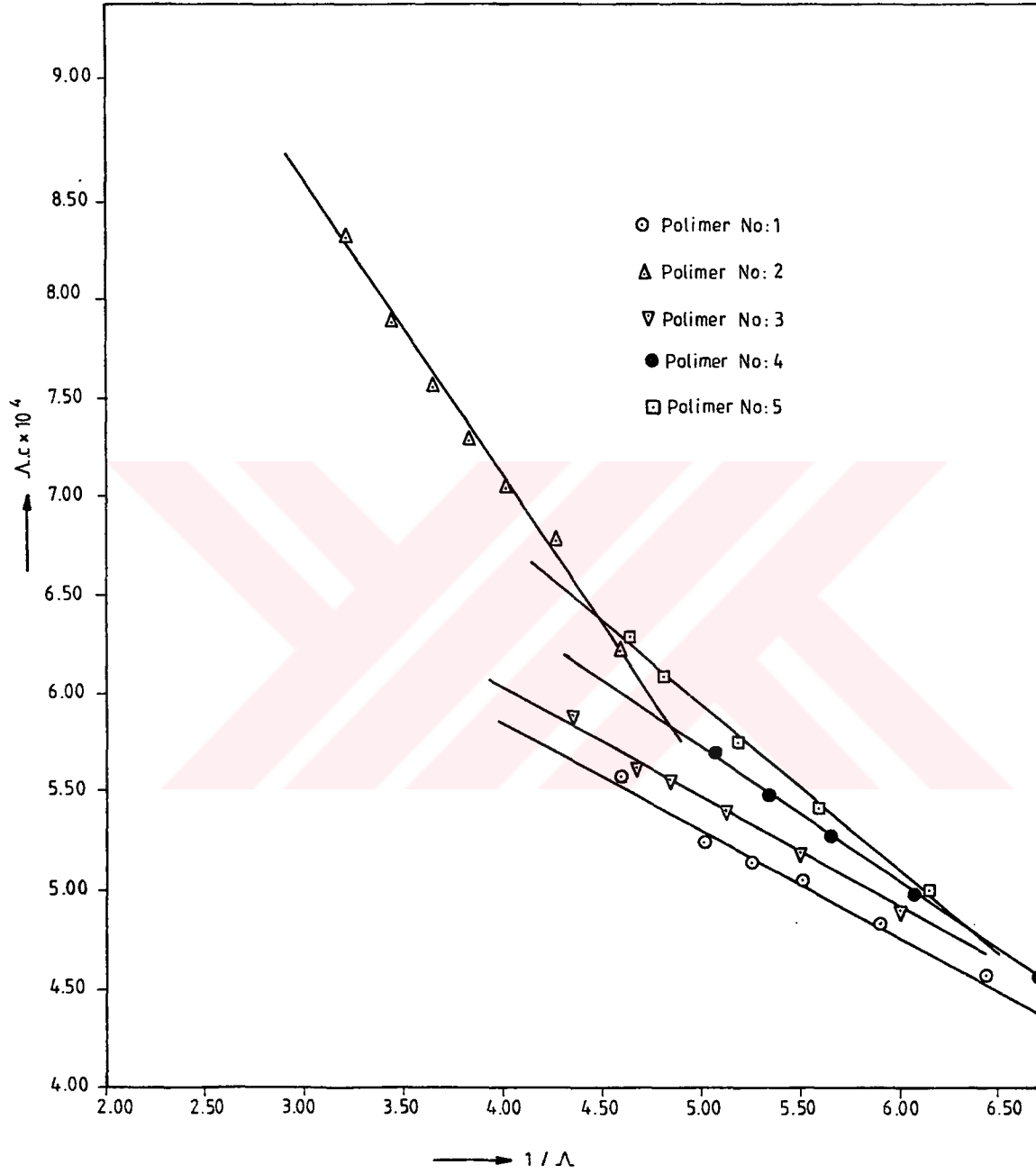
Şekil A19. Polimer No:5'in kondüktometrik titrasyon eğrisi (suda)



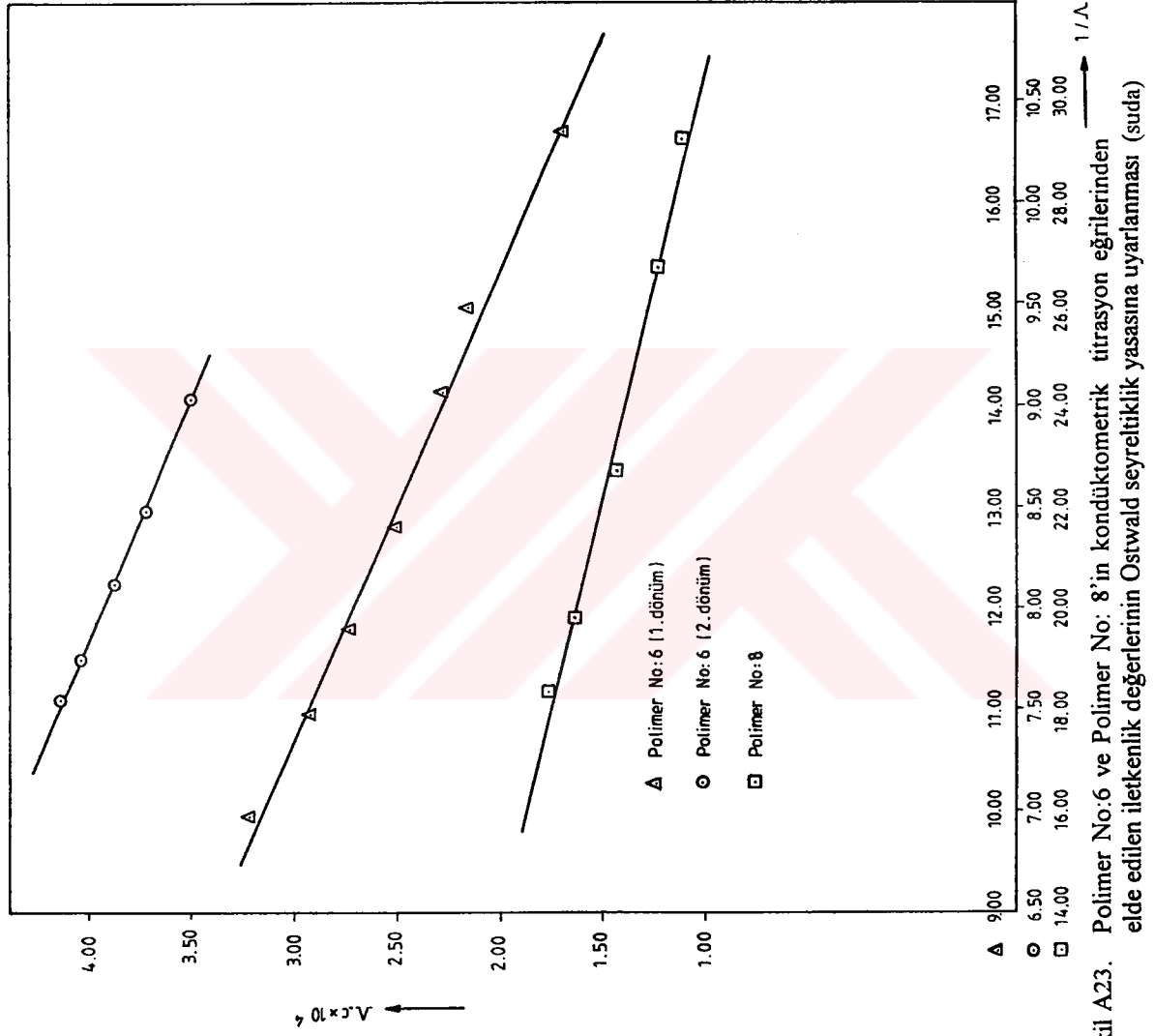
Şekil A20. Polimer No:6 ve Polimer No: 8'in kondüktometrik titrasyon eğrisi (suda)

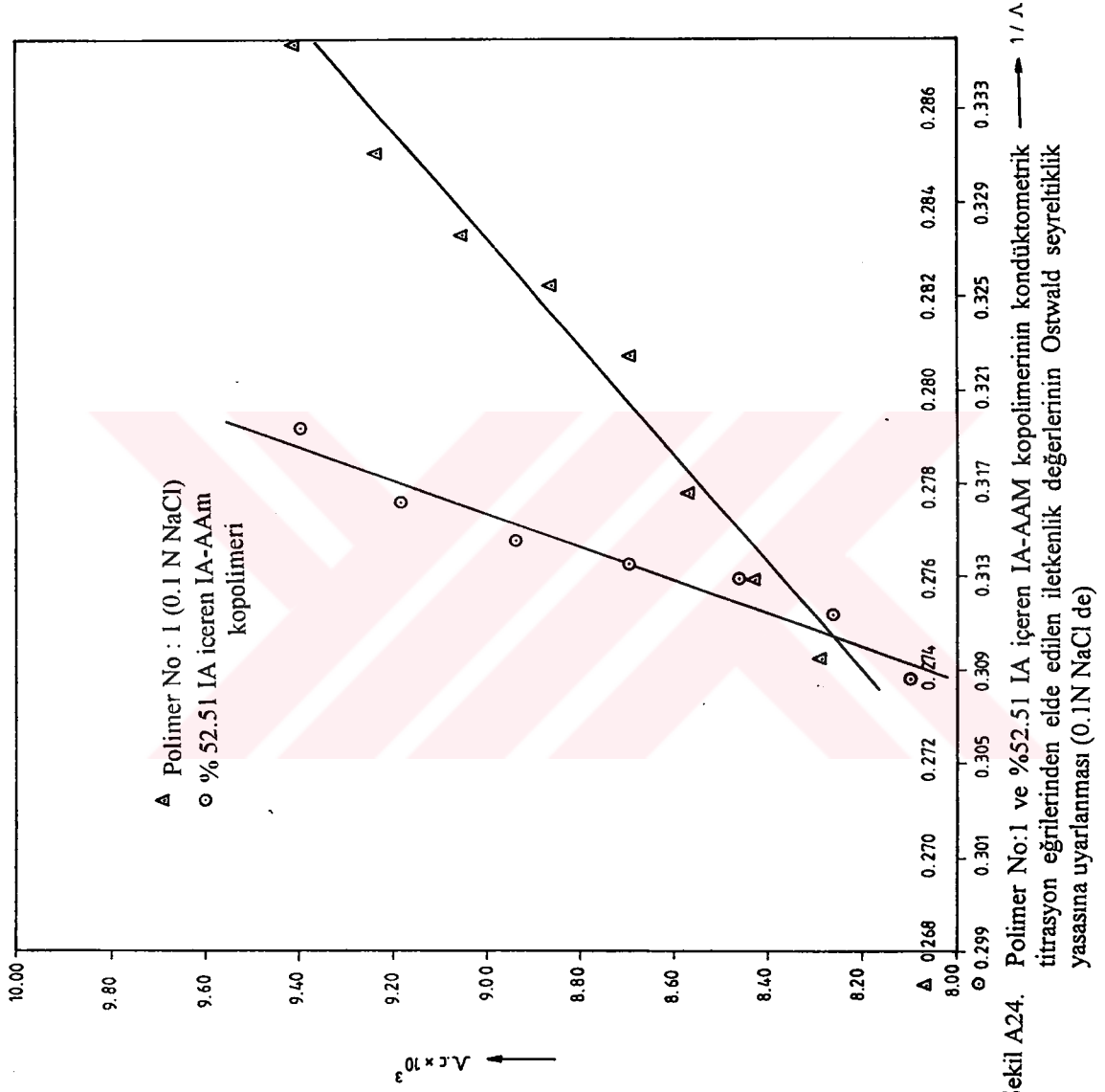


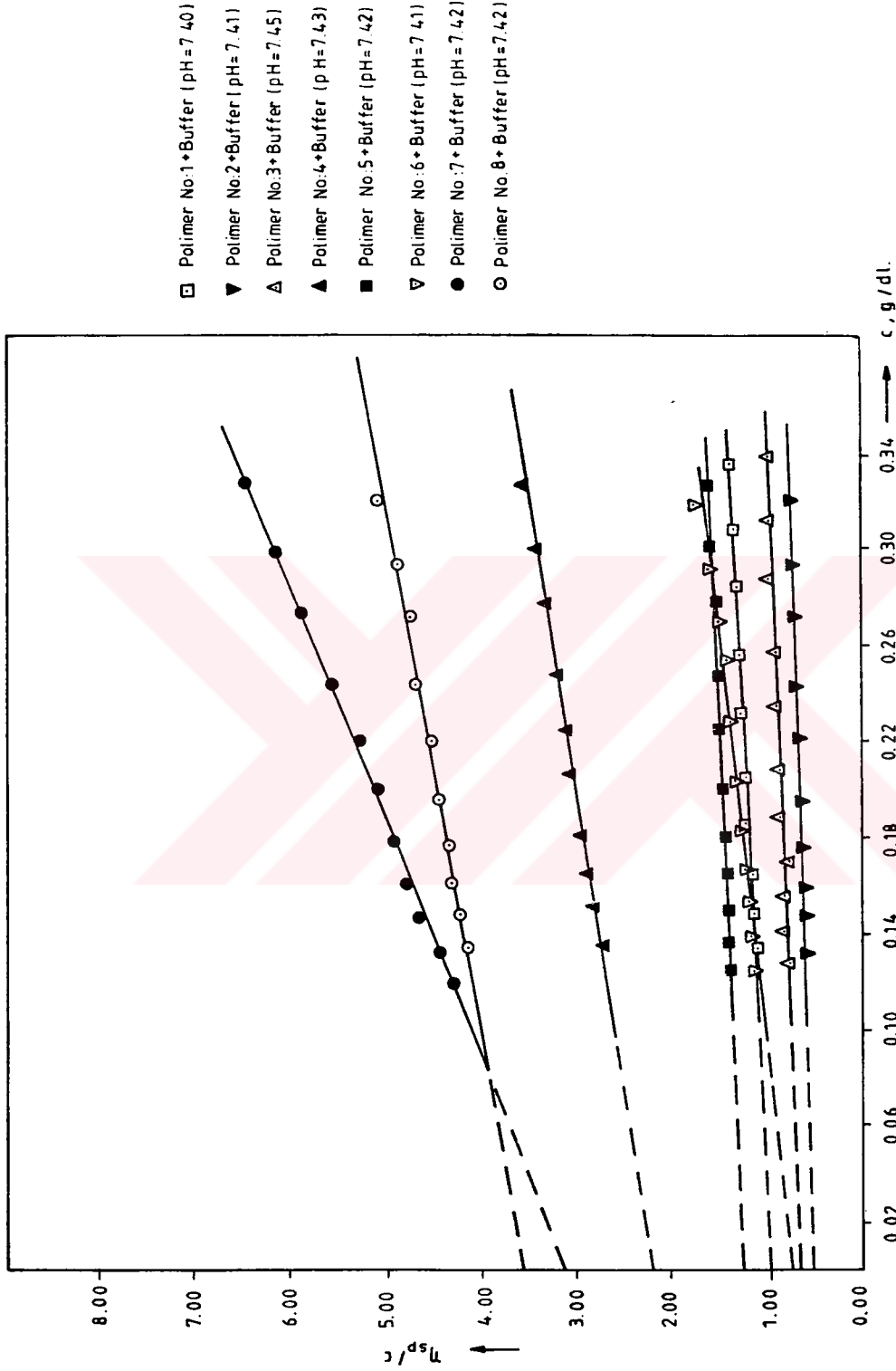
Şekil A21. Homo PIA (Polimer No:1)'in kondoktometrik titrasyon eğrisi (0.1 N NaCl'de)



Şekil A22. Polimer No: 1, 2, 3, 4 ve 5'in kondüktometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen iletkenlik değerlerinin Ostwald seyreltiklik yasasına uyarlanması (suda)







Şekil A25. Polimerlerin tampon çözeltide (Buffer) ölçülen viskozite deney sonuçları (T=25°C)

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında İstanbul'da doğdu. İlkokul öğrenimini Dr. Tevfik Sağlam İlkokulu, ortaokul öğrenimini Kasımpaşa Lisesi ve lise öğrenimini Fatih Kız Lisesi'nde tamamladı. 1988 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 1993 yılında mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

