

75451

**İYONLAŞABİLEN GRUPLAR İÇEREN N-İZOPROPİLAKRİLAMİD
KOPOLİMER JELLERİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Seval ARAS

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Ocak 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Şubat 1998

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Candan ERBİL

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Gürkan HIZAL

Doç. Dr. Nurseli UYANIK

N. Uyank.

ŞUBAT 1998

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, her konuda yardımcı olan Sayın Hocam Doç.Dr.Candan ERBİL'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında ihtiyaç duyduğum her an yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç.Dr.Nurseli UYANIK'a ve Prof. Dr. Muhammed MUSTAFAEV'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında her zaman desteğini gördüğüm Sayın Dr. Orhan GÜNEY'e, tezimin yazımında bana yardımcı olan Önder KUŞÇU ve İlknur KUŞÇU'ya teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımın her safhasında en büyük desteği aldığım sevgili aileme teşekkürü borç bilirim.

Ocak, 1998

Seval ARAS

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

ÖNSÖZ.....	ii
SEMBOL LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. TEORİK KISIM.....	4
2.1. Jellerin Hacim Faz Geçişleri ve Temel Etkileşimler.....	4
2.2. N- sübstitüe Akrilamid jellerinin Faz Geçişleri.....	8
2.3. Literatür Özeti.....	10
2.4. Jellerin Osmotik Basıncı.....	13
2.5. Şişme teorisi.....	18
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	22
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	22
3.1.1. N-İzopropilakrilamid (NİPAAM).....	22
3.1.2. İtakonik asit (İA).....	22
3.1.3. Akrilik asit (AA).....	22
3.1.4. Maleik asit (MA).....	23
3.1.5. N,N,N',N'- Tetrametil etilendiamin (TEMED).....	23
3.1.6. N,N'- Metilenbisakrilamid (BIS).....	23
3.1.7. Potasyum persülfat (K ₂ S ₂ O ₈).....	23
3.2. Kullanılan Aletler.....	23
3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR).....	23
3.2.2. Vakum Etüvü.....	24
3.3. Deneysel Yöntem.....	24
3.3.1. Homopolimer ve Kopolimerlerin Hazırlanması.....	24
3.3.2. Polimerizasyon Mekanizması.....	24
3.3.3. Karakterizasyon Yöntemleri.....	27
3.3.3.1. Jellerin Yoğunluklarının Hesaplanması.....	27
3.3.3.2. Şişme Deneyleri.....	27
3.3.3.3. Infrared Analizi.....	28

BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	30
4.1. Jellerin Hazırlanması.....	30
4.2. Jellerin Karakterizasyonu.....	32
4.2.1. Gravimetrik Yöntem.....	32
4.2.2. Volumetrik Yöntem.....	39
KAYNAKLAR.....	42
EKLER.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	65



SEMBOL LİSTESİ

d	: Şişmiş jelin dengedeki çapı
d_0	: Şişmemiş jelin çapı
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi
ΔG_{el}	: Elastik serbest enerji değişimi
ΔG_m	: Karışım serbest enerji değişimi
ΔH_{el}	: Elastik deformasyonun entalpi değişimi
k	: Boltzmann sabiti
m	: Jelin herhangi bir andaki ağırlığı
m_0	: Jelin kuru ağırlığı
$\bar{M}_c$	: Çapraz bağlar arası sayıca ortalama molekül ağırlığı
n_1	: Çözücü moleküllerinin sayısı
n_2	: Polimer moleküllerinin sayısı
q_v	: Şişme oranı (hacimce)
q_w	: Şişme oranı (ağırlıkça)
ΔS_{el}	: Elastik deformasyonun entropi değişimi
$\%S(h)$	: Jelin hacimce şişme değeri
$\%S(k)$	: Jelin kütlece şişme değeri
T	: Sıcaklık
V	: Şişmiş jelin dengedeki hacmi
V_0	: Şişmemiş jelin hacmi
V_1	: Çözücünün molar hacmi
V_2^0	: Polimerik ağ yapının sentezden sonraki hacim kesri

- V_{2m} : Şişmiş jelin dengedeki hacim kesri
- α_s : Lineer deformasyon faktörü
- $\langle \alpha \rangle_0$: Genleşme faktörü
- ρ_ϕ : Çözücünün yoğunluğu
- ρ_p : Polimerin yoğunluğu
- χ_1 : Polimer-çözücü etkileşim parametresi
- v_e : Birim hacimdeki etkin çapraz bağ konsantrasyonu



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1	Jellerin büzülmüş ve şişmiş hallerinin şematik gösterimi.....	4
Şekil 1.2	Jellerin şişme ve büzülmesine çözücü bileşimi, pH, iyonik şiddet ve elektrik alanın etkileri.....	5
Şekil 1.3	Jellerin hacim faz geçişleri için temel etkileşimler.....	6
Şekil 1.4	Kauçuk esnekliği.....	14
Şekil 1.5	Polimer-polimer benzerliği.....	15
Şekil 1.6	Hidrojen-iyon basıncı.....	16
Şekil 1.7	Bir jelin faz diyagramı.....	17
Şekil 3.1	Homo ve kopolimerizasyon mekanizması.....	25
Şekil A.1	NIPAAM homopolimer jellerinin IR spektrumları (a) Düz zincirli, (b) Çapraz bağlı.....	49
Şekil A.2	NIPAAM-IA (%10) kopolimer jellerinin IR spektrumları (a) Düz zincirli, (b) Çapraz bağlı.....	50
Şekil A.3	NIPAAM homopolimer jellerinin kütlece yüzde şişme değerlerinin zamanla değişimine TEMED miktarının etkisi, (x)0.008 g TEMED, (♦) 0.013 g TEMED.....	51
Şekil A.4	NIPAAM homopolimer, NIPAAM-IA (%1) ve NIPAAM-AA (%1) kopolimer jellerinin kütlece yüzde şişme değerlerinin zamanla değişimi eğrileri, (0.0193 g BIS, 0.008 g TEMED), (x) NIPAAM homopolimer, (□)NIPAAM-IA (%1), (○) NIPAAM-AA (%1).....	52
Şekil A.5	NIPAAM homopolimer, NIPAAM-IA (%1) ve NIPAAM-AA (%1), kopolimer jellerinin kütlece yüzde şişme değerlerinin zamanla değişimi eğrileri (0.0193 g BIS, 0.013 g TEMED) (♦) NIPAAM homopolimer, (■) NIPAAM-IA (%1), (●) NIPAAM-AA (%1).....	53

Şekil A. 6	NIPAAM-AA kopolimer jellerinin kütlece yüzde şişme değerlerinin zamanla değişimine komonomerin mol yüzdesinin etkisi, (0.0193 g BIS, 0.008 g TEMED), (○) %1, (◐) %5, (●) %10.....	54
Şekil A.7	NIPAAM-IA kopolimer jellerinin kütlece yüzde şişme değerlerinin zamanla değişimine komonomerin mol yüzdesinin etkisi, (0.0193 g BIS, 0.008 g TEMED), (○) %1, (●) %5, (◐) %10.....	55
Şekil A.8	%5 komonomer içeren NIPAAM kopolimer jellerinin kütlece yüzde şişme değerlerinin zamanla değişimine iyonik komonomer etkisi, (0.0193 g BIS, 0.008 g TEMED), (○) AA, (◐) IA, (●) MA.....	56
Şekil A.9	NIPAAM-IA (%5) kopolimer jellerinin kütlece yüzde şişme değerlerinin zamanla değişimine BIS miktarının etkisi, (●) 0.0096g BIS, (◐) 0.0193 g BIS, (○) 0.0288 g BIS.	57
Şekil A.10	NIPAAM homopolimer jellerinin denge şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimine TEMED miktarının etkisi, (0.0193 g BIS),(◐) 0.008 g TEMED, (▲) 0.013 g TEMED.....	58
Şekil A.11	NIPAAM-IA (%1) kopolimer jellerinin denge şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimine TEMED miktarının etkisi, (0.0193 g BIS)(◐) 0.008 g TEMED, (▲) 0.013 g TEMED.....	59
Şekil A.12	NIPAAM-AA (%1) kopolimer jellerinin denge şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimine TEMED miktarının etkisi, (0.0193 g BIS), (◐) 0.008 g TEMED, (▲) 0.013 g TEMED.....	60
Şekil A.13	NIPAAM kopolimer jellerinin şişme denge değerlerinin sıcaklıkla değişimine iyonik komonomer etkisi, (0.0193 g. BIS, 0.008 g. TEMED), (◐) IA, (▲) MA.....	61
Şekil A.14	NIPAAM-IA kopolimer jellerinin denge şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimine komonomer mol yüzdesinin etkisi, (0.0193 g BIS, 0.008 g TEMED), (◐) %1, (▲) %5, (◐) %10.....	62

Şekil A 15	NIPAAM kopolimer jellerinin denge şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimine iyonik komonomer etkisi (%5), (0.0288 g BIS, 0.008 g TEMED), (▲) AA, (●) IA, (□) MA.....	63
Şekil A.16	NIPAAM-IA (%5) kopolimer jellerinin denge şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimine BIS miktarının etkisi, (0.008 g TEMED), (▲) 0.0096 g. BIS, (●) 0.0193 g. BIS, (□) 0.0288 g. BIS.....	64

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1	Düz zincirli ve çapraz bağlı NIPAAM homopolimer ve NIPAAM-IA (%10) kopolimer jellerinin IR spektrumlarında gözlenen pikler.....	29
Tablo A.1	Homopolimer ve kopolimer jellerinin sentez koşulları.....	45
Tablo A.2	Homopolimer ve kopolimer jellerinin gravimetrik ölçümlerinden hesaplanan kütlece ve hacimce şişme değerleri.....	46
Tablo A.3	Homopolimer ve kopolimer jellerinin çapraz bağlar arası sayıca ortalama molekül ağırlığı değerleri.....	47
Tablo A.4	Homopolimer ve kopolimer jellerinin birim hacim başına etkin çapraz bağ konsantrasyonu değerleri.....	48

ÖZET

Bu çalışmada 2 adet N-izopropilakrilamid (NIPAAM) homopolimer jeli ile, 6 adet N- izopropilakrilamid-akrilik asit (NIPAAM-AA), 6 adet N-izopropilakrilamid-itakonik asit (NIPAAM-IA) ve 4 adet N-izopropilakrilamid-maleik asit (NIPAAM-MA) kopolimer jelleri sentezlenmiştir. Kopolimer jellerinin sentezlerinde %1, 5 ve 10 mol oranında komonomerler kullanılmıştır. Başlatıcı ($K_2S_2O_8$) konsantrasyonu sabit tutulmak üzere, homo NIPAAM jelleri ile %1 komonomer içeren kopolimer jelleri iki farklı hızlandırıcı (N, N, N', N'-tetrametiletildiamin) konsantrasyonunda oda sıcaklığında sentezlenerek, hızlandırıcı miktarının jellerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca, %5'lik kopolimer jelleri başlatıcı ve hızlandırıcı miktarları sabit tutularak, üç farklı çapraz bağlayıcı (N,N'-metilenbisakrilamid) konsantrasyonunda sentezlenmiş ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun jellerin fiziksel özellikleri üzerinde etkisi incelenmiştir.

Düz zincirli ve çapraz bağlı NIPAAM homopolimerleri ile %10'luk kopolimerlerin FTIR spektrumları çekilerek, düz zincirli ve çapraz bağlı polimerlerin yapıları karşılaştırılmıştır.

Elde edilen homopolimer ve kopolimer jelleri ile sabit sıcaklıkta, suda şişme deneyleri yapılmış ve bu deneylerin sonuçlarından örneklerin kütlece ve hacimce yüzde şişmeleri, çapraz bağlar arası sayıca ortalama molekül ağırlığı ve birim hacim başına etkin çapraz bağ konsantrasyonları hesaplanmıştır.

Sentezlenen homo ve kopolimerik jellerin 20-70°C sıcaklık aralığında sudaki faz geçişleri gözlenerek, şişme denge oranları hesaplanmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF N-ISOPROPYLACRYLAMIDE COPOLYMER GELS CONTAINING IONIZABLE GROUPS

SUMMARY

A gel is a form of matter intermediate between a solid and a liquid. It consists of polymers, or long chain molecules, crosslinked to create a tangled network and immersed in a liquid medium. The properties of the gel depend strongly on the interaction of these two components (liquid and network). The liquid prevents the polymer network from collapsing into a compact mass, the network prevents the liquid from flowing away. Depending on the chemical composition and physical stimuli such as temperature, type of the solvent, pH, ionic composition, electrical fields, etc., gels vary in consistency from viscous fluids to fairly rigid solids, but typically they are soft and resilient or, in a word, jellylike.

Polymer gels are known to exist in two distinct phases, swollen and collapsed. Between these two phases, a transition can occur; either continuously or discontinuously via volume transition. For a gel to undergo the phase transition, it is necessary that polymers interact with each other through both repulsive and attractive interactions and the balance of competing interactions has to be modified by various effects. The phase behavior of a gel, therefore, crucially depends on the nature of interactions between polymers.

With respect to temperature dependence, three types of phase transition have been reported. The first is the thermoswelling type, or expansion with temperature; the second is the thermoshrinking type, or collapse with temperature; and the third is the 'convexo' type, a mixture of two types described above.

Thermoswelling gels can contain either hydrophobic monomers mainly dimethyl siloxane, styrene-divinyl benzene or hydrophilic monomers such as acrylamide, acrylic acid and methacrylic acid. On the other hand, the main examples of thermoshrinking gels are composed of especially hydrophobic monomers like N-isopropylacrylamide (NIPAAm), N-methylacrylamide and N, N'-diethylacrylamide.

Hydrogels are most common used gels in industry. They are waterswellable gels and their capacity to absorb water is enormous. Hydrogels find application in food industry (as thickening agents, etc.), in pharmaceuticals (as controlled release preperates, etc.), agriculture and related fields (in controlled release of moisture, fertilizers, pesticides, etc.), technical and electronic instruments (as a protector from corrosion and short circuits, etc.), bioengineering (in biomolecular immobilization), biomedicine (as artifical organs,etc.), veterinary, medicine, photographic technology

and as an adsorbent for removal of some unwanted agent in environmental application.

Besides the use of these artificial gels, there are many natural gels in human body, such as materials of the cornea and blood-vessel walls, the surface cover of stomach, intestine and lung. Homo NIPAAAM and especially its copolymeric gels undergo the phase transition near the temperature of the body. For this reason, these gels can be used in human body for biochemical and pharmaceutical purposes.

In this work, NIPAAAM homo and copolymer gels were synthesized. The chosen comonomers were acrylic acid (AA), itaconic acid (IA) and maleic acid (MA). Gels prepared by free radicalic polymerization in aqueous solution at room temperature. The used initiator, cross-linker and accelerator were $K_2S_2O_8$, BIS and TEMED, respectively. Gelation was performed in glass tubes of 3.60 mm. inner diameter.

FTIR spectra of linear and cross-linked NIPAAAM and %10 IA containing NIPAAAM copolymers were obtained and compared.

Investigation of swelling equilibria and phase transitions of the samples were performed by swelling studies both gravimetrically and volumetrically.

From the results of gravimetric swelling studies, the percentage of mass swelling %S(m) was calculated from the following relation:

$$\%S(m) = [(m-m_0)/m_0] \times 100 \quad (1)$$

where m_0 is the weight of the dried gel and m is the weight of swollen gel at any time.

The percentage volume swelling, %S(v) is given by:

$$\%S(v) = [(m-m_0)\rho_p/m_0 \rho_s] \times 100 \quad (2)$$

where ρ_p and ρ_s are the polymer and solvent (water) densities, respectively.

Volumetric swelling results were used to calculate the swelling ratio of the equilibrium gel diameter to the original diameter d_0 as follows:

$$V / V_0 = (d / d_0)^3 \quad (3)$$

One of the most important structural parameters characterizing crosslinked polymers is $\bar{M}_c$, the average molecular weight between crosslinks, which is directly related to the crosslinking density. The magnitude of $\bar{M}_c$ significantly affects the physical and

mechanical properties of crosslinked polymers and its determination has great practical significance. Equilibrium swelling values are used to determine $\bar{M}_c$ according to the theory of Flory-Rehner:

$$\bar{M}_c = -V_1 \rho_p \frac{\left(v_2^{02/3} \cdot v_{2m}^{1/3} - v_{2m}/2 \right)}{\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi v_{2m}^2} \quad (4)$$

Where $\bar{M}_c$ is the average molecular weight of the polymer between crosslinks, V_1 is the molar volume of the solvent, ρ_p is the polymer density, v_{2m} is the volume fraction of polymer in the swollen gel, χ is the Flory-Huggins interaction parameter between solvent and polymer and v_2^0 is the volume fraction of the network after preparation.

V_1 , ρ_p , v_{2m} and v_2^0 values were calculated from the results of the swelling experiments. The χ value were calculated from the following equation:

$$\chi = [\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m}] v_{2m}^{-2} \quad (5)$$

The calculated χ values of homopolymeric and copolymeric gels were obtained 0.52 and 0.50-0.51 (according to the comonomer mol ratio), respectively.

v_e , effective crosslink concentration per unit volume was also calculated for each samples:

$$v_e = \rho_p / \bar{M}_c \quad (6)$$

Preparation conditions of homo and copolymeric gels were given in Table 1.

18 Gel samples two of which were homo NIPAAm were synthesized by using (1-10%) AA, IA and MA comonomers with the same initiator ($K_2S_2O_8$) concentration. During the preparation, two different accelerator (TEMED) and three different cross-linker (BIS) concentrations were used.

The results calculated from the swelling measurements by using gravimetric methods were given in Table 2.

From the results of the swelling experiments, it has seen that %S(m), %S(v) and $\bar{M}_c$ values increased by increasing mol ratios of comonomers in the gels, while v_e values decreased. These comonomers contain hydrophilic groups ($-\text{COOH}$). For this reason, hydrogen bonding can occur and then, gel swells. If the number of $-\text{COOH}$ groups increases, more hydrogen bonding occurs. Both IA and MA contains two $-\text{COOH}$ groups; so, their swelling values of copolymer gels are higher than NIPAAm-AA copolymer gels synthesized in the same conditions.

In comparison with NIPAA-MA gels, the swelling and $\bar{M}_c$ values of NIPAA-MA copolymer gels are higher. It is known that MA is a stronger acid than IA ($pK_{IA}=1.91$, $pK_{IA}=3.85$). For this reason, the ionization degree of MA is higher, then, this attitude results in a rise in the electrostatic interaction in the gel and gel swells.

When the accelerator concentration used in the synthesis increased, the number of the chains increases, shorter chains forms and the crosslinking density decreases. So, when the quantity of TEMED is increased, %S(m), %S(v) and $\bar{M}_c$ values increased, while v_e values decreased.

However, during the synthesis, if we increase the concentration of BIS, it results in a rise in crosslinking density, then, pores is getting enlarged and the swelling of the gel increases.

Swelling equilibrium ratio variation with temperature were obtained from the volumetric measurements. Figure 1 and 2 exemplified these curves.

Phase transition of a gel is a result of a competitive balance between a repulsive force that acts to expand the polymer network such as electrostatic interactions between the same charged groups and an attractive force that acts to shrink the network such as van der Waals, hydrophobic interaction and hydrogen bonding.

In comparison with NIPAA gels, the phase transition temperatures of NIPAA copolymer gels are higher. Moreover, when the comonomer mol ratio increases, the temperature of the phase transition increases. Because, these comonomers contains ionizable groups which result in an electrostatic interaction in the network. This interaction is a repulsive force. It acts to expand the gel and prevents the shrinking of the gel. At higher temperatures, attractive forces cause the phase transition of the gel.

IA and MA copolymer gels which contain two $-\text{COOH}$ groups undergo the phase transition at higher temperatures than AA does. Because, the number of $-\text{COOH}$ groups in IA and MA copolymer gels are higher and it results in a higher electrostatic interaction in the network.

When we compare MA and IA copolymer gels, we observe that phase transition temperature of MA is higher because of its higher acidity.

We observed a swelling in the networks which contains high comonomer mol ratios or synthesized with a high quantity of BIS below the phase transition temperature. As it can be explained, in these samples, the electrostatic interaction is high and it causes a swelling in the network before phase transition temperature. In the temperature of phase transition, the attractive forces effects the network strongly; so gel swells.

Table 1. Preparation conditions of the gels.

Polymer	Comonomer mol ratio (%)	BIS (gr)	TEMED (gr)	Polymerization Period (Day)	
NIPAAM	—	0.0193	0.008	1	
NIPAAM-AA	1				
NIPAAM-IA	5				
NIPAAM-AA					
NIPAAM-IA					
NIPAAM-MA					
NIPAAM-AA	10		0.013	20	
NIPAAM-IA					
NIPAAM-MA					
NIPAAM	—			0.013	1
NIPAAM-AA	1				
NIPAAM-IA	5				
NIPAAM-AA		0.0096	0.008	20	
NIPAAM-IA					
NIPAAM-MA		0.0288			
NIPAAM-AA					
NIPAAM-IA					
NIPAAM-MA					

$[K_2S_2O_8] = 0.0405 \text{ g, } T = 23^\circ\text{C}$ (Room temperature)

Table 2. % $S_{eq}(m)$, % $S_{eq}(v)$, $\bar{M}_c$, v_e values of the gels obtained from gravimetric measurements of the swelling experiments.

Polymer	Comonomer mol ratio (%)	BIS (gr)	TEMED (gr)	%S _{aq} (m)	%S _{aq} (v)	$\overline{M}_c \times 10^3$ (M)	$v_e \times 10^7$ (mol/cm ³)
NIPAAAM	—	0.0193	0.008	1060	1165	13.7	800
NIPAAAM-AA	1			2695	2965	65	170
NIPAAAM-IA				3245	3570	84	130
NIPAAAM-AA	5			5010	5510	377	30
NIPAAAM-IA				7560	8315	1170	9
NIPAAAM-MA				8420	9260	1600	7
NIPAAAM-AA	10		0.013	5815	6395	570	20
NIPAAAM-IA				7720	8490	1200	9
NIPAAAM-MA				10785	11865	3350	3
NIPAAAM	—			1125	1240	19.5	565
NIPAAAM-AA	1			2975	3275	87	115
NIPAAAM-IA				3000	3300	90.5	120
NIPAAAM-AA	5	0.0096	0.008	6310	6940	710	15
NIPAAAM-IA				8450	9295	1620	7
NIPAAAM-MA		0.0288		7800	8580	1300	8
NIPAAAM-IA				2145	2360	33.5	330
NIPAAAM-MA				2320	2550	42	260

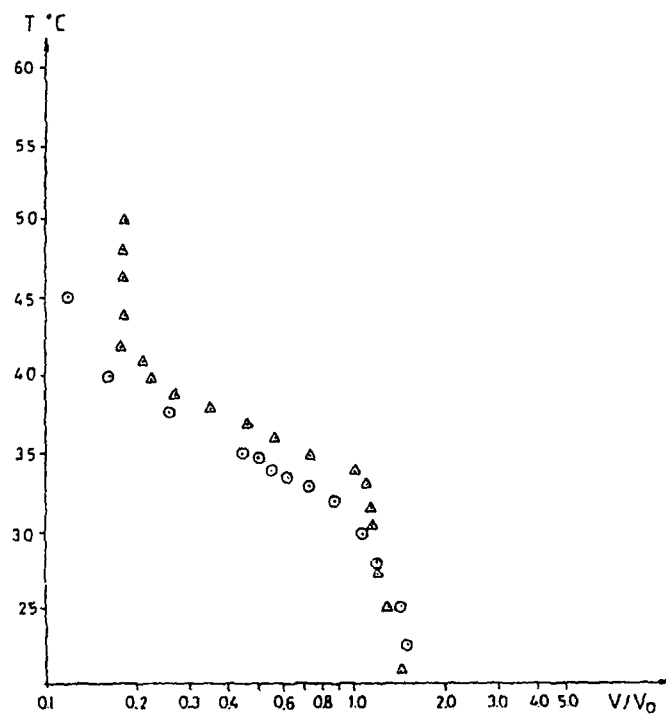


Figure 1. Swelling equilibria for gels of NIPAAM synthesized by using (●) 0.008 g TEMED, (▲) 0.013 g TEMED.

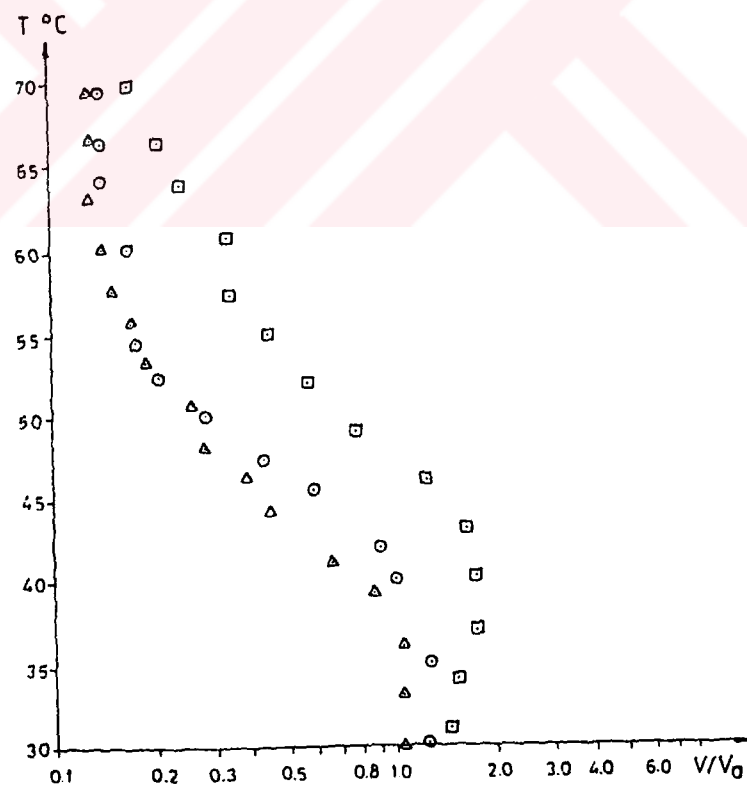


Figure 2. Swelling equilibria for 5% containing copolymeric gels of (▲) AA, (●) IA and (□) MA.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Jeller, sıvı ortamda şişen çapraz bağlı polimer ağ yapılarıdır. Bunlar, katılar ve sıvılar arasında bir ara hal oluşturan maddelerdir. Jellerin özellikleri büyük oranda içine batırıldıkları sıvı ile etkileşimlerine bağlıdır. Ağ yapı sıvının akıp gitmesini, sıvı ise ağ yapının kolaps olmasını önler. Jeller, viskoz sıvılardan oldukça sert katılara kadar çeşitlilik gösterirler; fakat genellikle yumuşak ve esnektirler.

Birçok doğal ve sentetik jel vardır: Mide ve akciğer gibi bazı organlarımızın yüzeyleri jellerle kaplanmıştır. Kan damarları ve böbreklerdeki temel membranlar jellerden oluşmuşlardır. Bu membranlar, çözünmüş moleküllerin taşınmasında temel bir rol oynamaktadırlar. Vücudumuzdaki birleştirici dokular da doğal jellerin başka bir örneğidir.

1940'ların başından beri çok sayıda sentetik jel çeşitli kullanımlar için sentezlenip geliştirilmiştir. Sentetik jeller, günümüzde birçok kullanım alanı bulmaktadırlar: Tek kullanımlık çocuk bezlerinde süper su absorblayıcı olarak, tarımsal amaçlar için çözünen ve su tutucu olarak kullanılırlar.

Jeller ayrıca jel geçirgenlik kromatografisi ve elektroforez kullanılarak moleküllerin büyüklüklerine göre ayrılmasında moleküler elekler olarak kullanılırlar. Biotıp, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda da jellerden yararlanılır. Yumuşak kontakt lensler, yapay lensler ve yapay organ yapımında, kanla temas eden yapay damarların kaplanması da jeller kullanılır. Vücut tarafından kabul edilmesi ve kanın özelliklerini bozmaması (pıhtılaşma, bazı kan maddelerinin absorbe edilmesi) jellerin şişme kapasitesine olduğu kadar yüzey özelliklerine de bağlıdır.

İlaçlar ve parfümler için kontrol iletim sistemleri olarak kullanılırlar: Jellerin yapısı küçük moleküllere geçirgen olmalarını sağlar. Bu özellik zamanla değişmeyen ya da az değişen ilaç derişimi sağlayan yapıların oluşturulmasına imkan verdiğinden, jeller tedavi veya kalıcı bir protezin enfeksiyona neden olmasını önleme amaçlarıyla kullanılabilirler.

Bu tür kullanım alanları için fizik koşullarda jellerin şişmesinin hızına ve derecesine hakim olan fiziksel ve kimyasal prensiplerin anlaşılması çok önemlidir. Bu sebeple, bu çalışmada jellerin şişmesinin hızını ve derecesini değiştiren faktörlerin araştırılması ve yorumlanmasını amaçlanmıştır.

Polimer jellerinde, şişmiş ve kolaps olmak üzere iki fazın bulunduğu bilinmektedir. Fazlar arasındaki hacim geçişi sıcaklık, pH, çözücünün tipi, iyonik bileşim, elektriksel alan ve katkı maddeleri gibi fiziksel ve kimyasal faktörlerin etkisiyle sürekli veya süreksiz olarak gerçekleşir. Jel faz geçişi, ağ yapının genişlemesi yönünde davranan itici kuvvetlerle, ağ yapının büzülmesine çalışan çekici kuvvetler arasındaki dengeler sonucu ortaya çıkar. En etkili itici kuvvet, ağ yapının iyonlaştırılmasıyla oluşturulan aynı tür polimer yükleri arasındaki elektrostatik etkileşimdir. Çekici kuvvetler ise, van der Waals, hidrofobik etkileşimler, zıt yüklü iyon-iyon etkileşimleri ve hidrojen bağlarıdır. Bir jelin faz geçişine uğraması için, polimerlerin birbirleriyle etkileşime girmeleri ve birarada bulunan bu itme ve çekme etkileşimlerinin dengesinin yukarıda sayılan fiziksel ve kimyasal faktörlerce değiştirilmesi gerekir.

Geçiş tipi büyük oranda monomerlerin suyla etkileşimine bağlıdır. Bununla birlikte, sıcaklığa bağımlılığı açıklamak için jellerdeki monomer ünitelerinin moleküler yapısının gözönünde tutulması da önemlidir. Sıcaklıkla şişen jeller, genellikle hidrofilik monomerler içerirken, sıcaklıkla büzülen jeller yapılarında hidrofobik gruplar bulundurlar.

Bu çalışmada sentezlenen NIPAAM jelleri, hidrofobik karakterdeki yinelenen birimlerden oluşmuşlardır. Hidrofobik etkileşimlerin baskın olduğu bir jelde faz geçişi sırasındaki hacim değişikliğinin iyonlaşabilen gruplar içeren durumdakine göre çok

daha küçük olduğu bilinmektedir. NIPAAM jellerinin faz geçiş sıcaklığı kopolimerizasyon ile veya katkı maddeleri kullanılarak vücut sıcaklığı civarına ayarlanabilir.

Sözü geçen bu tür hidrofobik yapıdaki jellerin son yıllarda dünya literatüründe payı büyüktür. Bu çalışmanın amacı, biyokimyasal amaçlarla kullanılabilecek karakterdeki NIPAAM homo ve kopolimer jellerinin sentezi ve karakterizasyonunu gerçekleştirmektir.

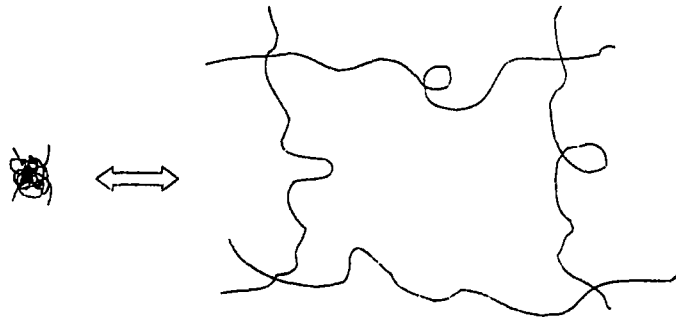


BÖLÜM 2

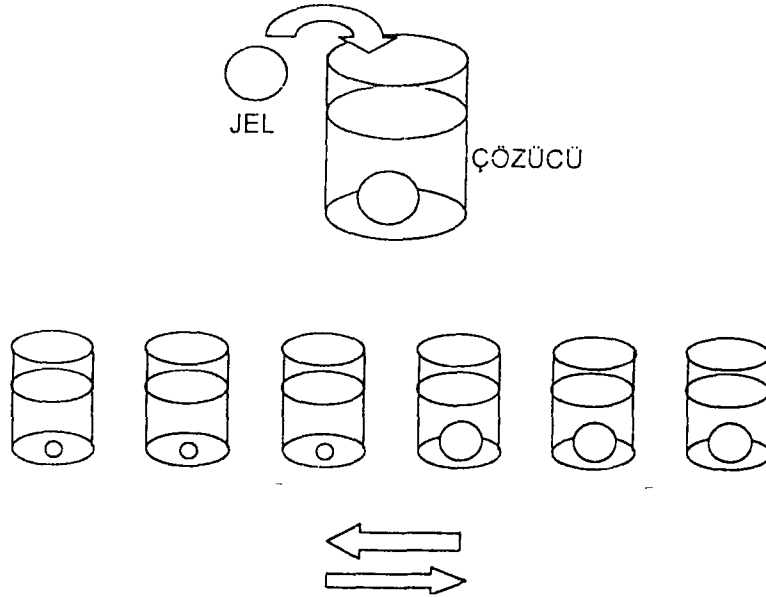
TEORİK KISIM

2.1. Jellerin Hacim Faz Geçişleri ve Temel Etkileşimler [1]

1973'te Massachusetts Teknoloji Enstitüsü'nden Tanaka ve çalışma arkadaşları jel araştırmalarında yeni bir tekniğe başvurdular. Işık saçılması ölçümlerinden yararlanarak, polimer ağ yapının sıvı ile viskoz etkileşimi gibi, jellerin bazı temel özelliklerini saptadılar ve bu metodla jellerde gerçekleşen bazı olayları ortaya çıkardılar. Jelin durumundaki şiddetli değişiklikler dış koşullardaki küçük değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Örneğin, sıcaklık düşürüldüğünde polimer ağı esnekliğini kaybeder ve böylece gittikçe artan bir sıkıştırılabilirlik özelliği kazanır. Belirli bir kritik sıcaklığa ulaşıldığında esneklik sıfıra iner ve sıkıştırılabilirliği sonsuz olur. Aynı zamanda polimer ağ yapısındaki etkili gözenek boyutu artar ve kritik sıcaklıkta gözenekler makroskopik boyuta ulaşır. Ayrıca sıcaklık değiştirildiğinde jel birkaç yüz kat şişip büzülebilir. Bazı koşullar altında şişme ve büzülme süresiz olur ve böylece sıcaklıktaki sonsuz değişimler hacimde büyük değişimlere sebep olur. Dahası, böyle geçişleri artırabilecek tek faktör sıcaklık değildir; bu tür geçişler jelin daldırıldığı çözücünün bileşimi, pH'ı veya iyonik şiddetinin değişiminden, ya da jelin elektrik alan etkisinde bırakılmasından kaynaklanır.



Şekil 1.1 Jellerin büzülmüş ve şişmiş hallerinin şematik gösterimi



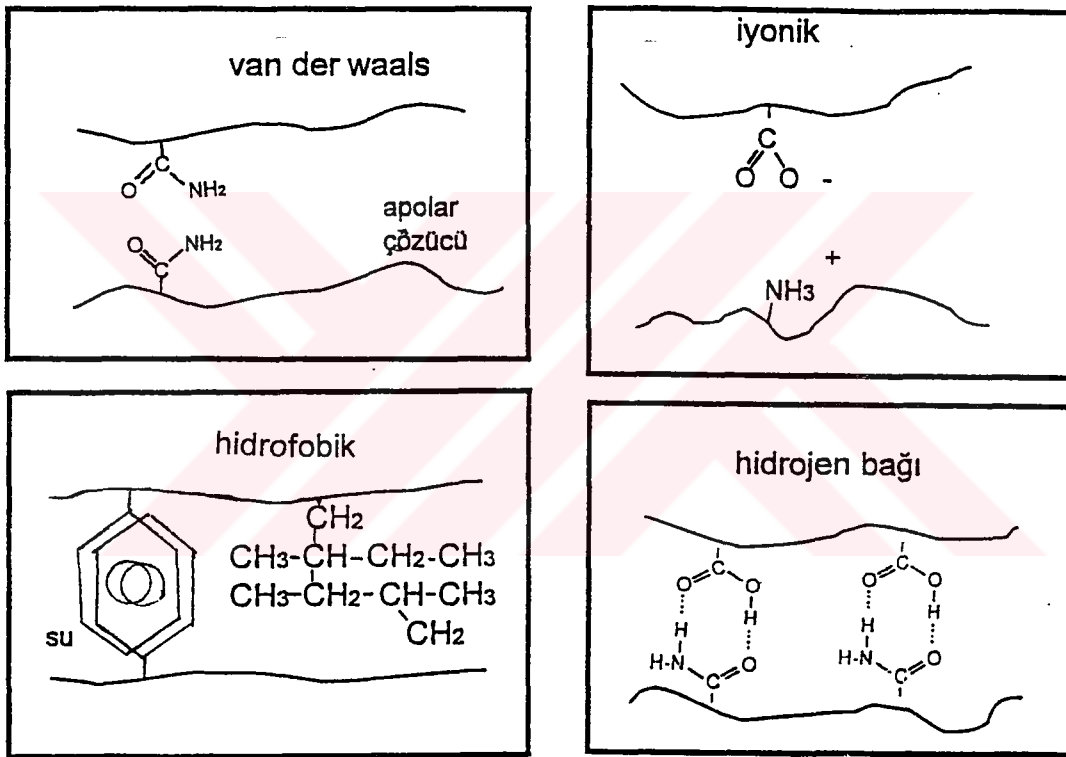
Şekil 1.2 Jellerin şişme ve büzülmesine çözücü bileşimi, pH, iyonik şiddet ve elektrik alanın etkileri

Bugün, jellerin dış koşullardaki değişimlere verdikleri cevapların kritik olaylar ve faz geçişleri ile ilişkisi anlaşılabilmektedir. Birçok maddenin farklı koşullar altında sıvı veya gaz halinde bulunabilmesi gibi, jeller de polimer ağ yapısının farklı konfigürasyonlarıyla ayırdedilebilen iki faza sahiptirler. Bir sıvının kaynaması gibi, bir jelin hacmindeki süresiz değişim ve diğer özellikleri fazlar arasında ani bir geçişe neden olur. Yüksek sıcaklık ve basınçta sıvı ve gaz arasındaki ayrımın gözden kaybolması gibi, daha yüksek sıcaklıklarda (ve diğer çeşitli koşullarda) jelin iki fazı artık ayrılamaz duruma gelir. Jelin fazlarının ilk ayrıldığı koşullar jelin kritik noktasıdır ve burada polimer ağının yoğunluk, gözenek boyutu ve diğer özelliklerinde geniş ölçekli değişimler gözlenir. Bu hal değişimlerinin altında yatan fiziksel mekanizmalar jelin yapısına özeldir ve bunlar ancak polimer ağ yapısında rol oynayan kuvvetlerin analiziyle anlaşılabilir. Bununla birlikte en ilginç durum, bir jelin kritik noktanın yakınında, tüm kritik olaylarda ve hatta birbirine benzemeyen tüm fiziksel sistemlerde başvurulabilecek gibi görülen, genel bir matematiksel dille tanımlanabilmesidir.

Makromoleküllerin yapılarının ve spesifik fonksiyonlarının belirlenmesinde dört

temel etkileşim büyük rol oynar: Bunlar; van der Waals, hidrofobik, iyonik etkileşimler ve hidrojen bağlarıdır[2].

Jel faz geçişi, ağ yapının genişlemesi yönünde davranan itici kuvvetlerle, ağ yapının büzülmesine çalışan çekici kuvvetler arasındaki dengeler sonucu ortaya çıkar. En etkili itici kuvvet, ağ yapının iyonlaştırılmasıyla oluşturulan yüklü gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimdir. Çekici kuvvetler ise van der Waals, hidrofobik etkileşimler, zıt yüklü iyon-iyon etkileşimleri ve hidrojen bağları olabilir.



Şekil 1.3 Jellerin hacim faz geçişleri için temel etkileşimler

Van der Waals Etkileşimleri

Kısmen hidroliz olmuş akrilamid jelleri aseton-su karışımında faz geçişi gösterir [3]. Temel polimer-polimer benzeşmesi van der Waals etkileşiminden kaynaklanır. Geçiş sağlayan çekme gücünün yeterince büyük olması için suya zayıf bir çözücü (örneğin aseton) ilave etmek gerekir. Geçiş ayrıca, geçiş eşiği yakınlarında çözücü bileşimi

sabit iken, sıcaklığın değiştirilmesiyle gözlenebilir. Jel daha yüksek sıcaklıklarda şişer ve daha düşük sıcaklıklarda büzülür.

Hidrofobik Etkileşim

Hirokawa, aseton-su karışımı yerine saf suda hacim faz geçişine uğrayan jeller bulma denemeleri sırasında, akrilamidden daha fazla hidrofobik yan gruplar içeren NIPAAM jelleri ile çalışmış ve bu jellerin yaklaşık 33°C'de faz geçişine uğradığını gözlemiştir [4].

Jellerin düşük sıcaklıklarda şiştiğini ve yüksek sıcaklıklarda büzüldüğünü gözlemek ilginçtir. Van der Waals etkileşimi tarafından gerçekleştirilen geçişin zıttı olan bu sıcaklık bağımlılığı jel ve suyun hidrofobik etkileşiminden kaynaklanır: Hidrofobik polimer zincirlerinin yakınlarındaki su molekülleri polimerden uzak olanlara göre daha düzenli yapıya, yani daha düşük entropiye sahiptirler. Daha yüksek sıcaklıklarda ise polimer ağ yapısı büzülür ve daha düzenli olur; fakat polimer ağ yapısından atılan su molekülleri daha az düzenli hale geçer.

Hidrojen Bağları

Hidrojen bağları etkileşimi yoluyla bir hacim faz geçişi birbiri içine geçmiş iki bağımsız ağ yapıdan oluşan (IPN) sistemlerde gösterildi[5]. Örneğin, bir ağ yapının poliakrilamid, diğerinin poliakrilik asit olduğu bir IPN'i gözönüne alalım. Böyle bir jel, jellerin suda düşük sıcaklıklarda büzüldüğünü ve yüksek sıcaklıklarda şiştiğini keşfeden Okano ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu araştırmacılar 30°C civarında keskin, fakat sürekli bir geçiş olduğunu gözlemiş ve ana etkileşimi hidrojen bağları olarak tanımlamışlardır. Ayrıca fermuar etkisi (zipping effect) olarak adlandırılan ve iki polimer arasındaki etkileşimin karşılıklı işbirliği karakterini ifade eden etkileşimin önemine de dikkati çekmişlerdir. Ilman, Tanaka ve Kokufata, zayıfça iyonlaşmış bir jelde IPN'in saf sudaki süreksiz hacim geçişini oluşturmayı başarmışlardır.

Elektrostatik Etkileşim

Hem katyonik, hem anyonik gruplar içeren polimerler, poliamfolitler olarak adlandırılırlar. Bu polimerler pozitif veya negatif yüklü olabilirler ve birbirlerini kısa mesafede iter, fakat uzun mesafede çekerler. Myoga ve Katayana böyle bir jelle çalıştılar ve nötral pH'larda jelin büzüldüğünü, daha yüksek ve düşük pH'larda ise şiştiğini gözlediler [6]. Nötral pH'larda anyonlar ve katyonlar iyonize olmuş durumdadır ve bunlar birbirlerini çekerler; yani jel büzülür. Diğer yandan, iyonlaşabilen gruplardan biri nötralleştirilip, diğeri iyonize durumda kaldığında jel şişer. Hacim değişimi sürekli dir.

Temel biyolojik etkileşimlerin herbiri tarafından gerçekleştirilen faz geçişleri bize polimerlerin birbirleriyle nasıl etkileştiklerini gösterir. Vücut sıcaklığı yakınında her bir etkileşimin bir kollapsa neden olacak kadar kuvvetli, fakat şişme geçişine izin verecek kadar zayıf olduğunu belirtmek önemlidir. Her bir etkileşimin doğasındaki farklılıklar faz geçişleri sırasında , özellikle sıcaklığa bağımlılıkta, açıkça gözlenir. Doğa bu farklılıkları son derece etkili ve spesifik moleküler tanıma mekanizmaları yaratmak için kullanır. Sıcaklık, çözücü bileşimi, pH gibi değişkenlerin değişmesiyle dengeleri değişen ve belirlenen bu temel etkileşimlerin bileşimini içeren jellerin faz davranışlarını incelemek ilginç olacaktır.

2.2. N-Sübstitüe akrilamid jellerinin faz geçişleri

Jellerde, sıcaklığa bağımlılık gözönünde tutularak, üç tip faz geçişi rapor edilmiştir: Birincisi sıcaklıkla şişme gösteren (thermoswelling) tip, ikincisi sıcaklıkla büzülen (thermoshrinking) tip, üçüncüsü ise “convexo” ; yani yukarıda tanımlanan iki tipin karışımıdır [7].

Geçiş tipinin büyük oranda monomerlerin suyla etkileşimine bağlı olduğu rapor edilmiştir [8]. Bununla birlikte, sıcaklığa bağımlılığı açıklamak için jellerdeki monomer ünitelerinin moleküler yapısının gözönünde tutulması gerekir. Sıcaklıkla şişen jeller, genellikle akrilamid, akrilik asit, metakrilik asit gibi hidrofilik monomerler

içerirler ve bunların geçişleri Tanaka'nın termal karışım modeli ile açıklanabilir [7, 9, 10]. Diğer taraftan, sıcaklıkla büzülen tip N- metakrilamid, N, N'- dietilakrilamid ve N- izopropilakrilamid gibi kendilerini daha az hidrofil yapan hidrofobik gruplar içeren monomerlerden oluşmuştur ve bu durumda geçiş Tanaka'nın modeliyle kesin olarak açıklanamaz. Hacim faz geçişi ve sıcaklıkla büzülen jeller sözkonusu olduğunda hem hidrofillik, hem de hidrofobluk akla gelmelidir.

Hidrofobik çözünenler suya konulduğunda iki olay birlikte gözlenir[11-16]: Bunlardan biri hidrofobik hidratasyondur. Burada, su molekülleri hidrofobik çözünenlerin etrafında kafes benzeri yapılar oluştururlar. Bu hidratasyonun sonucu olarak polar olmayan moleküller suda çözünür hale gelirler. Diğer olay hidrofobik etkileşim, veya hidrofobik çözünenlerin birleşimidir. Genellikle hidrofobik etkileşimlerin şiddeti hidrofobik hidratasyonu oluşturan su moleküllerinin sayısı ile orantılıdır. Sıcaklığın yükselmesi hidrofobik çözünenlerin etrafında yapılanmış su moleküllerinin toplam sayısında azalmaya neden olur ve bu durum hidrofobik etkileşimleri artırır. Sonuç olarak, sıcaklığın artması hidrofobik etkileşimleri güçlendirir; bu da dipol-dipol, van der Waals ve elektrostatik kuvvetler gibi diğer etkileşimlere oldukça terstir. Ayrıca hidrofobik grupları daha geniş yüzey alanına sahip jellerin hidrofobik etkileşimin şiddetine bağlı olarak, suda daha düşük sıcaklıklarda süresiz geçiş gösterdiği gözlenmiştir. Bunun dışında, siklo grupları içeren akrilamid jellerinde farklı etkenler rapor edilmiştir. Örneğin, N-siklopropilakrilamid jelleri üzerinde yapılan bir çalışmada, siklopropil gruplarının bağ açılarının gerginliğinin de, yüzey alanı gibi, daha yüksek sıcaklıklarda siklopropil grupları arasındaki hidrofobik etkileşimi azalttığı belirtilmiştir. Çünkü gerginlik elektron bulutlarının üst üste binmesini azaltır ve bu da siklopropil gruplarını izopropil gruplarından daha hidrofilik yapar[17].

Son zamanlarda, Hirotsu NIPAAM jel /su /alkol sistemlerinin faz davranışlarını inceledi ve sıcaklıkla büzülmeyi NIPAAM'in C=O ve N-H grupları ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarının kırılmasıyla açıkladı[18]. Bununla birlikte, yukarıdaki açıklamalar sıcaklıkla büzülen jellerin faz geçişlerine hidrofobik etkileşimlerin katkıda bulunduğu fikrini desteklemektedir. Ulbrich ve Kopecek de N- süstitüe akrilamid jellerinin mekanik özellikleri üzerinde oda sıcaklığında yaptıkları çalışmalarda

hidrofobik etkileşimlerin önemine işaret etmişlerdir[19].

Hacim faz geçişleri, pratik olarak gösterilmeden önce bunların varlığı Dusec ve Pattersen tarafından teorik olarak tahmin edilmişti[20]. Bu araştırmacılar hacim faz geçişlerinin zayıf çözücülerdeki polimer zincirlerinin sarmal – yumak geçişlerine benzediğini ve bunların 1.mertebe faz geçişi olduklarını söylemişlerdi. Hacim faz geçiş ısı belirlenebilmelidir. Sıcaklıkla büzülen jellerin faz geçişleri hidrofobik etkileşimler içermeyen faz geçişlerinden daha fazla ısı gerektiren endotermik proseslerdir[21]. Bu yüzden, termal analizler hacim faz geçişi ve hidrofobik etkileşimler arasındaki ilişkiyi açığa çıkarmak için uygun yöntemler olarak görülmektedir.

2.3. Literatür Özeti

Bir makromolekülün incelenen ortamdaki davranışı kendi yinelenen birimleri ile çevresindeki moleküller arasındaki etkileşimini yansıtır. Yüksek sıcaklıklarda ve iyi çözücülerdeki bir polimer zinciri genişlemiş yumak konformasyonunda iken, düşük sıcaklık ve zayıf çözücülerde büzülmüş, yani kolaps olmuş hale geçer. Jeller durumunda da doğrusal polimer zincirlerinininkine benzer davranışlar gözlenebilir. Örneğin, sıcaklığın ve çözücü bileşiminin değiştirilmesiyle şişmiş durumdaki jeller kolaps hale geçer(veya tersi).

NIPAAM jelleri üzerine yapılmış çalışmalar, tek zincirler için yapılanlardan bağımsız olarak gelişmiştir. Şimdiye kadar yapılan tüm araştırmalar birbirinden ayrı tutulduğundan, her iki sistemin deneysel ve teorik bulgularının anlaşılması daha da gecikmiştir. NIPAAM jellerinin araştırılması için yapılan ilk çalışmalarda poli akrilamid (PAM) geçişleri konusundaki bulgulardan yararlanılmıştır[22]. Tanaka 1979 yılında su-aseton çözücü karışımının bileşimi değişikçe hem PAM jellerinin, hem de tek zincirlerin faz geçişi içerdiğini gösteren verileri yayınlamıştır. Daha sonraki çalışmalarında ise, sadece jeller üzerinde yoğunlaşmış ve kopolimerizasyonla ya da hidroliz ile polimere katılmış iyonize grupların varlığının, bu grupların yokluğundaki sürekli hacim değişimine kıyasla süresiz geçişle sonuçlandığını belirtmiştir[3,23].

NIPAAM jellerinin LCST kolaps geçişini gözlemek için en çok kullanılan yöntemler arasında mikroskopik olarak hacim değişiminin gözlenmesi, gravimetrik yöntem ve katetometre yardımıyla boyut değişimlerinin izlenmesi sayılabilir[18,24,25].

Kabra ve Gehrke sulu çözeltide, LCST'nin altındaki bir sıcaklıkta başlattıkları polimerizasyonu jelleşmeden hemen önce LCST'nin yukarısına ısıttıklarında elde ettikleri NIPAAM jellerinin şişme ve kolaps hızlarının, standart yöntemlerle elde edilenlere oranla sırasıyla 120 ve 3000 kat fazla olduğunu gözlediler. Bu sonucun, opak ve gözenekli jelin artan yüzey alanından kaynaklandığını ileri sürdüler[26].

NIPAAM-su sisteminin etkileşim parametresini (χ_1) hesaplamak için Flory teorisi kullanılmış ve yapılan hesaplar sonucunda LCST'ye yaklaştıkça etkileşim parametresinin 0.5'ten 1'e doğru değiştiği gözlenmiştir[18,27].

Jel geçişini incelemek için kullanılan diğer iki teknik de DSC ve NMR'dır. DSC ile gözlenen geçiş sıcaklıkları, hacim ölçümleri ile elde edilenlere eşdeğerdi. Ayrıca, geçiş entalpilerinin tek zincirlerinkine benzer olması, her iki sistem içinde aynı yürütücü kuvvetlerin geçerli olduğunu gösterir[27,28].

Su-metanol karışımındaki NIPAAM jelleri üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. Hirotsu ve Tanaka NIPAAM jellerinin metanol-su çözücü sistemindeki faz diyagramlarının tümünü incelediklerinde ikinci bir faz geçişi gözlemlediklerini rapor etmişlerdir. Hirotsu, NIPAAM ve alkoller arasındaki etkileşim parametrelerini hesapladı ve bu parametrelerin sıcaklıktan bağımsız ve 0.5'ten düşük olduğunu gözledi. Bu davranış, sudaki NIPAAM jelleri için rapor edilmiş etkileşim parametresindeki kritik geçişe zıt bir davranıştır[18,29,30].

Hem jellere, hem de tek zincirlere aynı katkı maddelerini ilave ederek her iki sistemin davranışı hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. NIPAAM jellerine %1 oranında sodyumdodesilsülfat (SDS) yüzey aktif maddesinin ilavesinin LCST'yi azalttığı rapor edilmiştir[31]. Kritik misel konsantrasyonunun (%0.3) altında, %0.1 ve %0.2 oranında SDS ilavesinin ise yüzey aktif madde içermeyen serbest

polimerinkine benzeyen bir davranış gösterdiği belirlenmiştir. Hirotzu ayrıca, sulu NIPAAM jellerine PAM ilavesinin de kolaps geçişine sebep olduğunu göstermiştir. Bu geçişin büyük PAM zincirlerinin NIPAAM jeline nüfuz etmesi mümkün olmadığından dış osmotik etkiden kaynaklandığı ileri sürülmüştür[29].

NIPAAM ve katkı maddelerinin incelenmesine farklı bir açıdan yaklaşan Saito ve çalışma arkadaşları ise elektroaktif potasyum oksasiyanomolibdatın çeşitli ortamlardaki difüzyon katsayılarını (D) siklik voltametri yöntemini kullanarak ölçtüler. Çözeltiye serbest NIPAAM zincirlerinin ilavesiyle küçük molekülün difüzyon katsayısının tampon çözeltide tek başına bulunduğu zamanki değerine göre düşük olduğunu gözlediler. Elektrod üzerine NIPAAM jeli kaplandığı zamanki difüzyon katsayısı ise sıcaklık jelin LCST'sinin üzerine çıkarıldığı zaman bulundu[32].

NIPAAM'in tek zincir incelemeleri için hidrofobik komonomerler kullanılırken, jel çalışmalarında iyonik gruplar içeren monomerler tercih edilmiştir. Tanaka'nın PAM ile yaptığı çalışmada yapıya iyonik gruplar sokulmasının daha fazla süresiz geçişlere yol açtığı gösterilmiş ve bu etki Flory - Huggins teorisi ile açıklanan, osmotik basınç artışının bir sonucu olarak açıklanmıştır[3,22]. Bu araştırmalar NIPAAM sodyum akrilat ile polimerleştirilerek daha da genişletilmiş ve sürekli geçişler daha fazla şişen ve daha yüksek LCST'li süresiz geçişlere dönüştürülmüştür. Bu son iki gözlem hidrofilik iyonik grupların sonucu olarak yorumlanmıştır[4].

Prausnitz araştırma grubu da çalışmalarında iyonik komonomer kullanmıştır. Hem anyonik, hem de katyonik birimlerin kullanılmasıyla ve iyonik grupların miktarlarının artırılmasıyla kritik geçiş sıcaklıkların ve su tutma kapasitelerinin (şişme derecelerinin) arttığını gözlemişlerdir[33]. Ancak hem sadece sürekli geçiş gösteren katyonik jeller, hem de anyonik birim içeren jeller sadece $pH = 5$ 'te süresiz geçiş gösterdiler[34]. Prausnitz'in gravimetrik ölçüm tekniği Tanaka tarafından yapılmış mikroskopik ölçümlerden farklıydı[4]. Tanaka grubu çalışmalarında pH değişiminden bahsetmedi. Prausnitz ve çalışma arkadaşlarıysa anyonik ve katyonik komonomerler için sırasıyla yüksek ve düşük pH'larda dissosiasyon derecesi ve dolayısıyla yüklü grup sayısı arttıkça şişme derecesinin arttığını buldular. Hirotzu, yukarıdaki çalışmayı

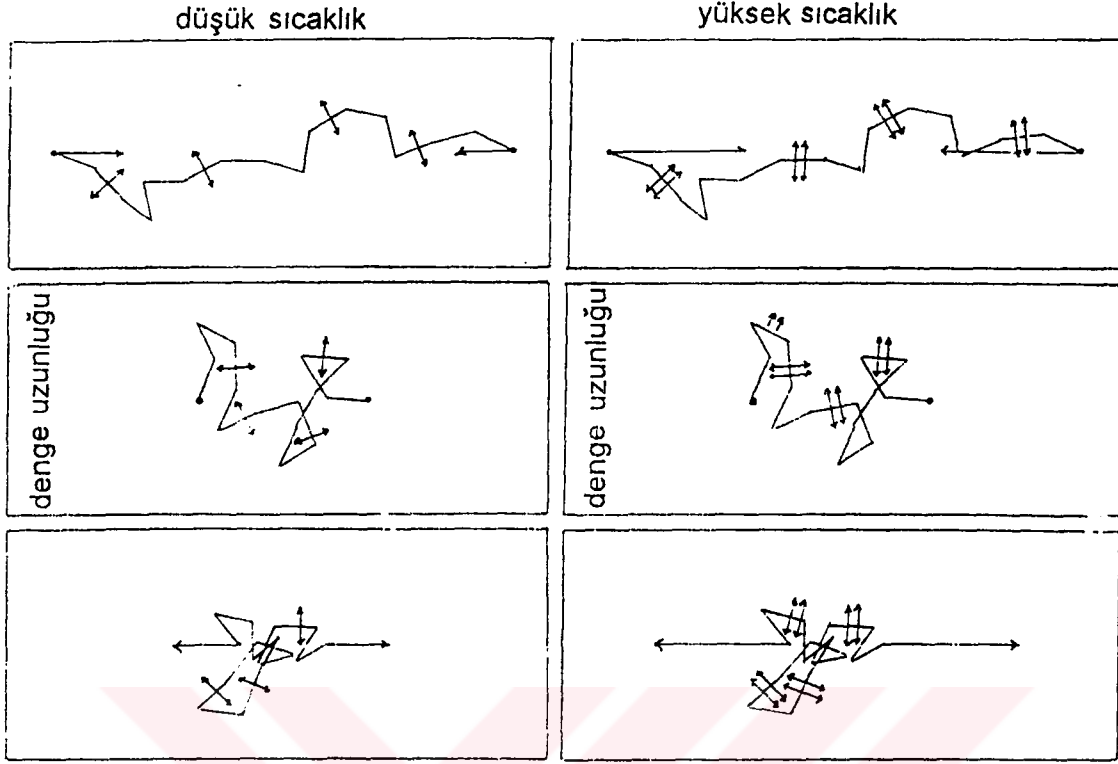
genişleterek iyonize NIPAAM jellerine doğru akım uygulamış ve hacim değişimlerine iyon göçlerinin neden olduğu sonucuna varmıştır. Değişik alan kuvvetlerinin ya büzülmüş fazı kararlı kıldığı, ya da salınımlara neden olduğu gözlenmiştir[35].

2.4. Jellerin Osmotik Basıncı

Bir jel ısıtıldığında, soğutulduğunda veya bir çözücünden diğerine konduğunda jelin hacmindeki değişime neden olan nedir? Bu soruyu cevaplamak için polimer ağ yapısının genişlemesinde ve büzülmesinde rol oynayan tüm kuvvetlerin veya basınçların incelenmesi gereklidir. Bu tür üç kuvvet tanımlanmıştır: Kauçuk esnekliği, polimer-polimer benzerliği ve hidrojen iyon basıncı. Jeldeki toplam basınç, bu üç bileşenin toplamıdır. Bu toplamı jelin osmotik basıncı olarak isimlendirebiliriz; çünkü bu, jelin sıvıyı içine almasını veya dışarı vermesini belirler.

Jelin kauçuk esnekliği olarak isimlendirilen özelliği, tek polimer zincirlerinin esnekliğinden veya diğer bir deyişle bu zincirlerin uzama ya da sıkıştırılma dirençlerinden türetilir. Polimerin tek bir doğrusal zincirinin sabit uçlarını içine aldığını farzedelim. Eğer zincir hemen hemen tam uzunluğuna genişlesin diye uçlar birbirinden uzaksa, segmentlerin termal uyarısı, ortamdaki bir kuvvetin uçları içe doğru itmesini artırır. Eğer zincirin yumaklaşmasıyla uçlar bir araya gelirse segmentlerin rasgele hareketleri uçları birbirinden uzağa iter. Bu sınırlar arasında ortalama kuvvetin sıfır olduğu veya zincirlerin ne gergin ne de sıkıştırılmış olduğu durumda bir uç-son uzaklığı olmalıdır. Bu dengeye uçlar segment sayısının kare kökünün segment uzunluğuyla çarpımına eşit bir uzaklığa kadar ayrıldığında ulaşılır.

Verilen herhangi bir konformasyondaki bir zincir için kauçuk esnekliğinin şiddeti polimer segmentlerinin hareketinin aktiflik derecesine bağlıdır. Çünkü hareketler termal olarak artırılır ve bunlar mutlak sıcaklıkla orantılıdır. Bu yüzden zincirin büzülmesine veya genişlemesine neden olan düzenleyici kuvvet de sıcaklıkla orantılıdır. Yalnızca denge uzunluğu ile karşılaştırıldığında zincirlerin sıkıştırılmış veya uzatılmış olmasıyla belirlenen kuvvetlerin yönü üzerinde sıcaklığın bir etkisinin olmadığı vurgulanmalıdır. Sıcaklık sadece kuvvetin büyüklüğü üzerinde etkilidir.



Şekil 1.4 Kauçuk esnekliği

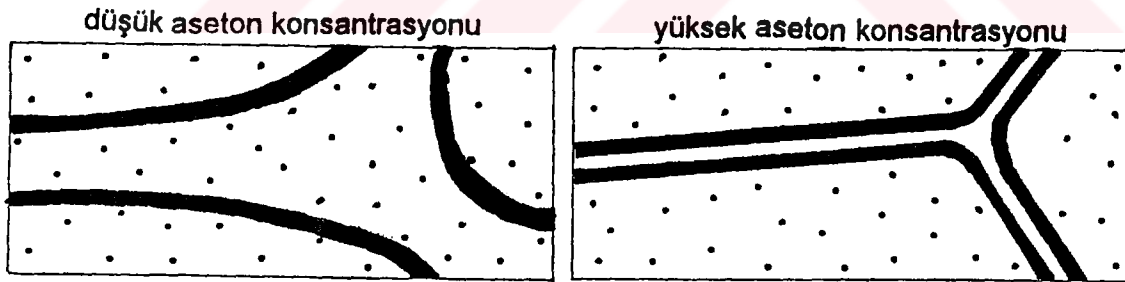
Bir jelin polimeri tek bir zincir değil, topolojik olarak kompleks bir ağ yapıdır. Dahası, polimerin ayrıntılı konformasyonu genellikle bilinmez ve bu yüzden kauçuk esnekliğinden doğan kuvvet direkt olarak hesaplanamaz. Yine de kuvvetin belirli özellikleri anlaşılabilir. Eğer jel şişerse ve polimer zincirlerinin çoğu denge uzunluklarının ilerisine gerilirse, kauçuk esnekliği jelin büzülmesine neden olur. Tersine; büzülmüş bir jel kauçuk esnekliğinin etkisi altında şişme eğilimine girer. Bu yolla tek bir polimer zinciri boyunca gerilme veya sıkışmaya ait yönlü kuvvet jelde bütün olarak bir basınç artışına neden olur. Kısaca, eğer jelin genişlemesine neden oluyorsa basınç pozitif, jelin büzülmesine neden oluyorsa basınç negatiftir. Basıncın işareti sadece jelin hacmine bağlıdır; büyüklükse sıcaklık tarafından belirlenmektedir. Sıcaklığın yükselmesi, kolaps olmuş jelin genişleme, şişmiş jelin ise büzülme eğilimini artırır.

Jelde rol oynayan ikinci kuvvet, polimer zincirleri ve çözücü arasındaki bir etkileşimle izlenebilen polimer-polimer benzerliğidir. Bu tür etkileşimler büyük oranda molekülün

elektriksel özelliklerine bağlı olarak itici veya çekici olabilir. Etkileşim çekici olduğunda polimer çözücü molekülleriyle çevrelenerek toplam enerjisini azaltabilir; etkileşim itici olduğunda ise çözücü dışarı verilir.

Örneğin, çözücü su ve aseton olan bir akrilamid jelinde bir polimer zinciri diğer polimer zincirleriyle, çözücü molekülleriyle olduğundan daha büyük bir benzerliğe sahiptir. Sonuç olarak polimerler birleşme eğilimine girerler ve polimer-polimer benzerliği diğer bütün kuvvetlerin yokluğunda jelin kolapsına neden olan negatif bir basınç yaratır. Bu negatif basınç sıcaklıktan bağımsız, fakat çözücü bileşimine bağlıdır. Akrilamid asetonda sudakinden daha az çözünürlüğe sahiptir ve bu yüzden çözücüdeki aseton konsantrasyonu artırıldığında -negatif basınç etkisi daha belirginleşir.

Polimer-polimer benzerliğinden kaynaklanan negatif osmotik basınç, jelin hacmine de bağlıdır. Benzerlik bir kısa mesafe kuvvetidir: Sadece eğer iki polimer segmenti birbirine tamamen değiyorsa etkilidir. Böyle bir direkt temasın olasılığı hacmin karesiyle ters orantılıdır. Bununla birlikte, jel büzülürken çekici negatif basınç artar; jel genişlediğinde ise jelin daha fazla şişme direnci azalır.

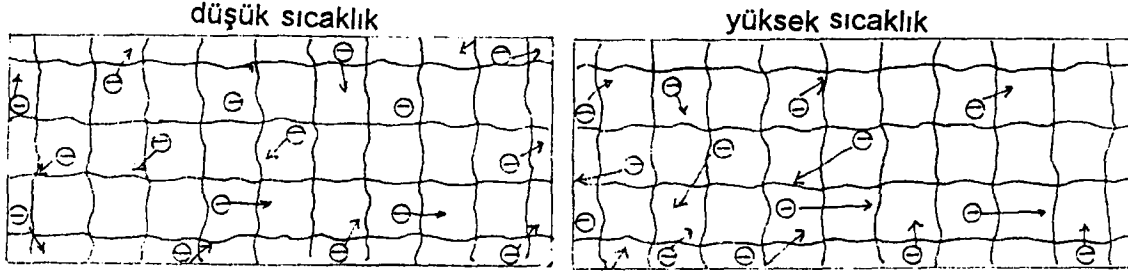


Şekil 1.5 Polimer-polimer benzerliği

Jelin osmotik basıncına üçüncü ve son katkı, jel sıvısına bol miktarda pozitif yüklü hidrojen iyonlarını salıveren polimer ağ yapısının iyonlaşmasıyla ilgili olan hidrojen-iyon basıncıdır.

Eğer ortamda sadece pozitif yüklü iyonlar varsa, birbirlerini kuvvetlice iterler. Gerçekten, elektriksel itme kuvveti diğer bütün kuvvetleri azaltır ve jele oldukça zarar

verir. Bununla birlikte, pozitif yüklü iyonlar içeren bir polimer ağı negatif iyonlar içeren bir ortama konulduğunda elektriksel açıdan nötr duruma geçer. Hidrojen iyonlarının karşılıklı itmeleri negatif iyonlar içeren ana zincir tarafından etkili olarak gizlenir ve iyonlar nötral parçacıklar gibi davranırlar.



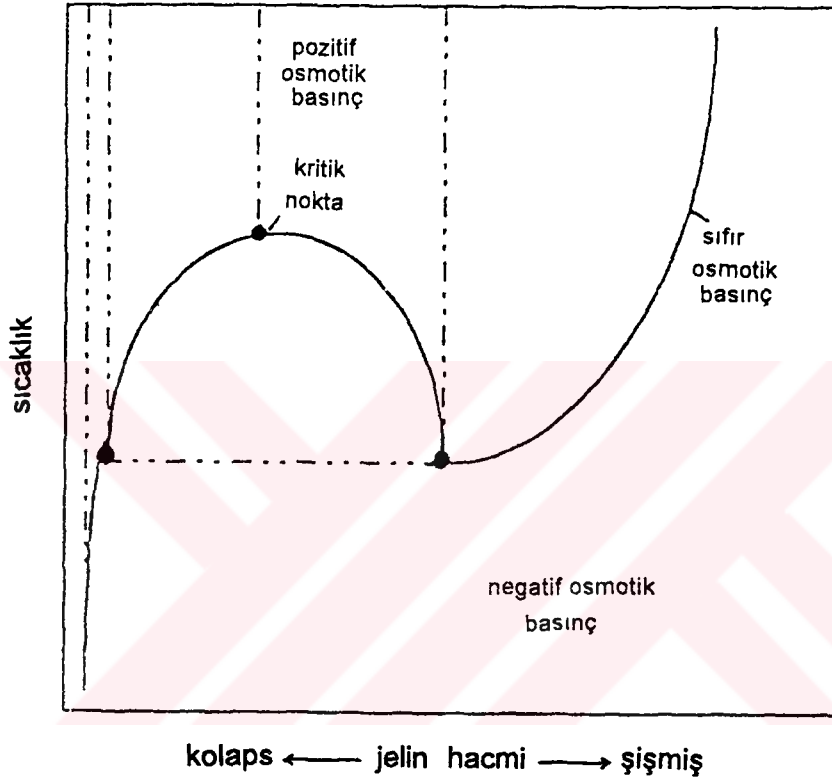
Şekil 1.6 Hidrojen-iyon basıncı

Hidrojen iyonları basıncı yükseltir. İyonlar jelin hacmi içinde kaldığı sürece gaz molekülleri gibi serbestçe hareket ederler. Bununla birlikte negatif yüklü polimerle aralarındaki güçlü elektriksel çekim nedeniyle jeli terkedemezler. Bundan dolayı hidrojen iyonları bir kaptaki gaz gibi davranırlar ve bir şişenin içine sıkıştırılmış havadaki hareket eden moleküllerin basıncı artırdığı gibi, bunların da rasgele hareketleri pozitif bir basınç yaratır. Basınç mutlak sıcaklıkla doğru orantılıdır; yani eğer jelin hacmi sabit tutulursa yükselen sıcaklık hidrojen iyon basıncını artırır. Genleşen jel gazı seyrelttiğinden, bu hacimle ters orantılıdır.

Osmotik basıncın bu üç bileşeninin herbirinin etkisi kolayca analiz edilir. Jelin özelliklerini ilginç yapan şey, bileşenler arasındaki rekabettir. Bu, faz geçişini ortaya çıkaran kuvvetlerin yük dengesidir. Gerçekten, üç kuvvetin kantitatif analizlerinden jel için bir faz diyagramı oluşturmak mümkündür.

Jel için çizilen toplu faz diyagramı üç bölge içerir. Şişme eğrisinin altında jel negatif bir osmotik basınca sahiptir ve daima kararsızdır; sıfır basınç şişme eğrisine ulaşıncaya dek içerdiği sıvıyı bırakarak büzülür. Diğer bir bölge pozitif osmotik basınç içeren bir duruma işaret eder ve bu durum sadece, eğer jelin genişlemek için absorblayabileceği aşırı sıvı yoksa stabildir. Bu bölgeler arasındaki çift kararlılık bölgesinde jelin bazı

kısımları şişer, diğer kısımları ise büzülür. Bu bölgenin sınırı iki fazın birarada bulunduğu durumu ifade eder. İki faz arasındaki hacim farkı şişme eğrisi boyunca en büyük değerini alır ve daha yüksek sıcaklıklarda düzgün bir şekilde azalır. İki fazın birarada bulunduğu durumu ifade eden bu eğri, fazların eşdeğer olduğu bir maksimum sıcaklığa ulaşır. Bu, jelin kritik noktasıdır.



Şekil 1.7 Bir jelin faz diyagramı

Bununla beraber, polimer ağ yapısının iyonlaşmasının faz geçiş sıcaklığını kritik noktanın altına çekmek yönünde etki gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu yüzden soğutulmuş jelde faz geçişi daha geç gözlenir, fakat bu daha büyük bir hacim değişimine neden olur. Burada şu soruyu sorabiliriz: Daha düşük sıcaklıklarda iyonlaşma faz geçişini nasıl geciktirebilir?

Cevap, osmotik basıncın üç bileşeninin bir analizine dönülerek bulunabilir: Eğer jel hiç iyonlaşmamış bir durumdaysa bu bileşenlerden biri mevcut değildir. Ortamda hidrojen iyonları ve dolayısıyla hidrojen iyon basıncı olmayacaktır. Bu koşullar altında sıcaklık

düşürüldüğünde polimer-polimer benzeşmesinin negatif basıncıma sadece kauçuk esnekliğinin pozitif basıncı tarafından karşı koyulacaktır. Bununla birlikte, nispeten yüksek sıcaklıklarda kritik sıcaklığın oldukça üstünde negatif basınç baskın olabilir ve burada jelin kolapsı sürekli bir prosestir.

Polimer ağ yapısının iyonlaşması, polimer-polimer benzerliği etkisinin tersine, kauçuk esnekliğini artıran bir ilave pozitif basınç yaratır. Bu fazla basınç, polimer-polimer benzerliğinin kauçuk esnekliğine etkisini yok edebilir ve düşük sıcaklıklarda bile jeli şişmiş durumda tutabilir. Sonuç olarak kolaps gerçekleştiğinde kritik noktanın altında bir sıcaklıkta bulunmaktadır ve bu yüzden geçiş süresizdir.

2.5. Şişme teorisi

Sistemin durumu ΔG , Gibbs serbest enerji değişimi ile tanımlanabilir. Saf, amorf, gerilmemiş (izotropik) polimerik ağ yapının saf çözücü ile karışmasında ortaya çıkan ΔG 'nin iki kısımdan oluştuğu düşünülür: ΔG_m , karışım serbest enerjisi ve ağ yapının genleşmesi sonucu ortaya çıkan ΔG_{el} , elastik serbest enerji değişimi. Bu durumda toplam ΔG için

$$\Delta G = \Delta G_m + \Delta G_{el} \quad (2.1)$$

Polimer zincirlerinin çözücüyle karışımı için ΔG_m Flory-Huggins ilişkisi verilir:

$$\Delta G_m = kT [n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \chi_1 n_1 v_2] \quad (2.2)$$

Bu denklemdaki n_1 ve n_2 sırasıyla çözücü ve polimer moleküllerinin sayılarını, χ_1 polimer-çözücü sistemi için etkileşim parametresini gösterir.

Çapraz bağlı bir ağ yapı için $n_2 = 1$ olduğu için denklem şu şekilde yazılabilir

$$\Delta G_m = kT [n_1 \ln v_1 + \chi_1 n_1 v_2] \quad (2.3)$$

Çözücü ile gerçek karışma prosesinden başka şişme sırasındaki deformasyon prosesi ağ yapının iç enerjisinde hissedilebilir bir değişme olmaksızın ortaya çıkmalıdır.

$$\Delta G_{el} = \Delta H_{el} - T\Delta S_{el} \quad (2.4)$$

olduğuna göre; ΔG_{el} , $-T\Delta S_{el}$ terimine eşit olmalıdır. Buradaki ΔS_{el} , ağ yapı konfigürasyonundaki değişmeyle ilişkili olan entropi değişimini ifade eder. Lineer deformasyon faktörü α_s , izotropik koşullarda $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha_s$ alınarak ΔG_{el} :

$$\Delta G_{el} = (kT v_e/2) (3 \alpha_s^2 - 3 - \ln \alpha_s^3) \quad (2.5)$$

Buradaki v_e , ağ yapıdaki etkin çapraz bağ yoğunluğudur.

$$\alpha_s^3 = V / V_0 = v_2^0 / v_{2m} \quad (2.6)$$

V , şişmiş jelin dengedeki hacmi; V_0 , şişmemiş (sentezden sonraki) jelin dengedeki hacmi; v_{2m} şişmiş jelin dengedeki hacim kesri; v_2^0 , polimerik ağ yapının sentezden sonraki hacim kesridir.

α_s^3 değeri ΔG_{el} ifadesinde yerine konduğunda:

$$\Delta G_{el} = 3/2 v_e kT [(v_2^0 / v_{2m})^{2/3} - 1 - \ln (v_2^0 / v_{2m})^{1/3}] \quad (2.7)$$

elde edilir. Sisteme çözücü moleküllerinin girmesi, genleşme ile ağ yapı zincirlerinin entropi azalmasından ileri gelen ΔG_{el} 'deki bir artış ve ağ yapı zincirleri ile çözücü moleküllerinin karışım entropisindeki bir artıştan ileri gelen ΔG_m 'deki bir azalmayla sonuçlanır. İki terim birbirini dengelediğinde, şişme denge ifadesi elde edilir:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_1} \right)_{T,P} + \left(\frac{\partial \Delta G_{el}}{\partial n_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (2.8)$$

ΔG_m ve ΔG_{el} 'in sabit sıcaklık ve basınçta n_1 'e göre türevlerinin alınmasıyla, dengedeki ifade aşağıdaki şekle dönüşür:

$$\ln(1-v_{2m}) + v_{2m} + \chi_1 v_{2m}^2 + V_1 v_e (v_2^{0/3} v_{2m}^{1/3} - v_{2m}/2) = 0 \quad (2.9)$$

$\langle \alpha \rangle_o^2 = (v_2^0)^{2/3}$ ifadesinin son denklemde yerine konması ve düzenlenmesiyle:

$$\ln(1-v_{2m}) + v_{2m} + \chi_1 v_{2m}^2 + V_1 n_e (\langle \alpha \rangle_o^2 v_{2m}^{1/3} - v_{2m}/2) = 0 \quad (2.10)$$

ifadesi elde edilir.

Burada $\langle \alpha \rangle_o$ genleşme faktörü, yani kuru ağ yapıdaki zincirin uç son uzaklıkları karelerinin ortalama uzaklıklarının normal sarmal durumdaki uzaklığa oranıdır. Elde edilen bu ifadeden χ_1 etkileşim parametresi hesaplanabilir. Bu parametre gerilme-gevşeme ölçümlerinden; v_e , şişmemiş polimerin birim hacmindeki esnek etkin zincirlerin konsantrasyonu ve v_{2m} , dengedeki şişme değerleri kullanılarak hesaplanabilir.

(2.9) numaralı denklemdeki polimer-çözücü karışımında potansiyel azalmasını gösteren terimle, ağ yapının esnek bölgesinden kaynaklanan kimyasal potansiyel artışı gösteren terimler sırasıyla eşitliğin sağ ve sol tarafına çekildiğinde:

$$-[\ln(1-v_{2m}) + v_{2m} + \chi_1 v_{2m}^2] = v_e V_1 (v_2^{0/3} v_{2m}^{1/3} - v_{2m}/2) \quad (2.11)$$

ifadesi elde edilir. v_e yerine (ρ / M_c) konulduğunda denklem mükemmel bir ağ yapısı ($M = \infty$) için Flory-Rehner ifadesi olarak tanımlanan:

$$\bar{M}_c = -V_1 \rho \frac{(v_2^{0/3} v_{2m}^{1/3} - v_{2m}/2)}{\ln(1-v_{2m}) + v_{2m} + \chi v_{2m}^2} \quad (2.12)$$

şeklini alır.

Şişmiş ve şişmemiş yapıların hacimleri (sırasıyla V ve V_o)'nin oranı şişme oranı olarak tanımlanır:

$$q = \frac{V}{V_o} = \frac{1}{V_2} \quad (2.13)$$

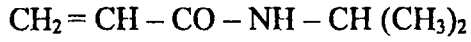
Denge durumunda, yukarıdaki gösterimler q_m ve $1/ v_{2m}$ ifadeleriyle yer değiştirir. Buradaki m indisi maksimum veya denge şişmesini gösterir.

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

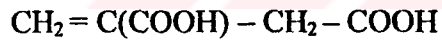
3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

3.1.1. N-İzopropilakrilamid (NIPAAM)



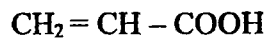
Molekül ağırlığı 113.16, kaynama noktası 89-92 °C /2 mm, erime noktası 60-63°C'dir. Aldrich ürünü (% 97 saflıkta) olup, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.1.2. İtakonik asit (IA)



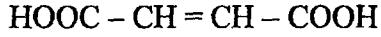
Molekül ağırlığı 130.1, erime noktası 165-167 °C'dir. Fluka A.G. ürünü (% 99 saflıkta) olup, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.1.3. Akrilik asit (AA)



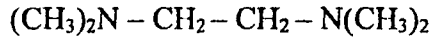
Molekül ağırlığı 72.06, erime noktası 12-15 °C ve kaynama noktası 139 °C'dir. Fluka A.G. ürünü (% 99 saflıkta) olup, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.1.4. Maleik asit (MA)



Molekül ağırlığı 116.18, erime noktası 137-140 °C'dir. Fluka A.G. ürünü (% 98 saflıkta) olup, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.1.5. N, N, N', N'– Tetrametiletildiamin (TEMED)



Molekül ağırlığı 113.16, kaynama noktası 120-122 °C'dir. Merck A.G. ürünü olup, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.1.6. N, N'– Metilenbisakrilamid (BIS)



Molekül ağırlığı 154.17, erime noktası 300 ° C'den fazladır. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.3.7. Potasyum persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

Molekül ağırlığı 270.33'tür. Merck A.G. ürünü olup, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.2. Kullanılan Aletler

3.2.1. Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR)

Kullanılan Fourier Transform IR Spektrofotometresi Mattson 1000 modelidir. Alet

2.5-25 mm dalga boyu veya 4000-400 cm^{-1} dalga sayıları arasında örneklerin spektrumunu verebilmektedir. Örneklerin spektrumu KBr ile yapılan disklerden yararlanılarak çekildi.

3.2.2. Vakum Etüvü

Shel-Lab 1410 marka vakum etüvü kullanıldı.

3.3. Deneysel yöntem

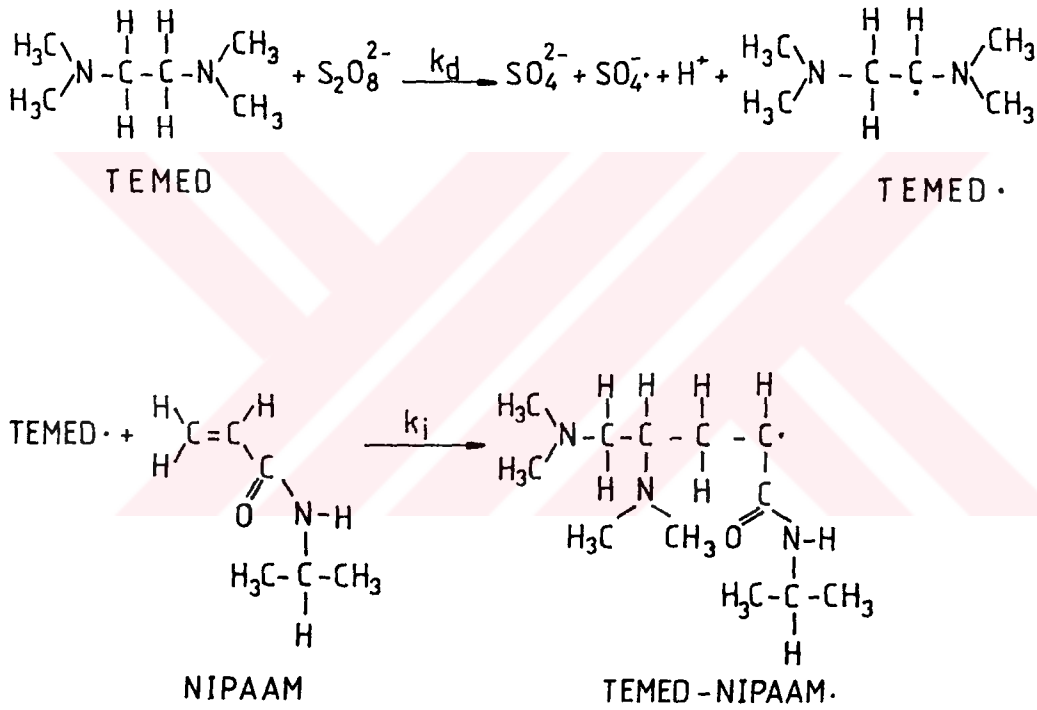
3.3.1. Homopolimer ve Kopolimerlerin Hazırlanması

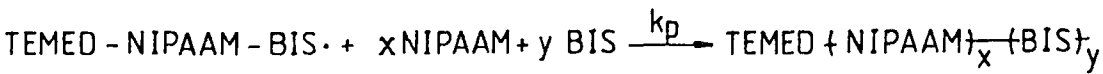
Jel örnekleri, oda sıcaklığında suda serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlandı. Kullanılan metod daha önce Hirotsu tarafından rapor edilmişti [37]. Reaksiyonlar sırasında NIPAAM, monomer; AA, IA ve MA, iyonlaşabilen komonomer; BIS, çapraz bağlayıcı; TEMED, hızlandırıcı (aktivatör) ve $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ başlatıcı (katalizör) ödevi gördü. Sentezlerde 700 mM monomer, 25 mM BIS, 0.012 mM TEMED ve 30 mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kullanıldı. Kullanılan metod şöyledir: NIPAAM, BIS ve $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ bir beherde, IA (MA veya AA) ve TEMED ayrı bir beherde deiyonize suda çözülür. Daha sonra iki çözelti karıştırılarak, 3.6 mm. İç çapa sahip cam tüplerin içine boşaltıldı. Jelleşme tamamlandıktan sonra reaksiyona girmemiş kısımları uzaklaştırmak için, örnekler cam tüplerden alınarak deiyonize suda bekletildi. Sentez koşulları Tablo A.1’de özetlendi.

3.3.2. Polimerizasyon Mekanizması

Polimerizasyonun ilk basamağı, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve TEMED arasındaki redoks reaksiyonudur. Reaksiyon sırasında çiftleşmemiş bir elektron içeren TEMED molekülünün yanısıra, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ’in parçalanmasıyla başka bir radikal ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) oluşur. Polimerizasyonun bu radikal yerine daha reaktif olan TEMED radikali tarafından başlatıldığı bilinmektedir (Çalışmalarımız sırasında TEMED’in kullanılmadığı durumda polimerizasyonun $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ tarafından da başlatılabildiğini, fakat bu şartlar altında prosesin çok uzun sürede gerçekleştiğini gözledik.).

Reaksiyonun bu aşamasında aktifleşmiş TEMED molekülü bir NIPAAM veya BIS molekülü ile birleşebilir ve çiftleşmemiş elektron aktif zincirin ucuna itilir. Polimerizasyon, ortamda bulunan monomer, iyonik komonomer ve BIS'in rastgele bir düzende aktif zincire katılmasıyla ilerler. Çözelti sadece NIPAAM veya iyonik komonomerleri içerseydi zincir düz; yani dallanmamış olacaktı. Bununla birlikte, iki ucunda doymamışlık içeren BIS molekülünün iki zinciri birleştirip bunlar arasında kalıcı bir bağ oluşturması sonucunda çapraz bağlı yapı oluşur. Polimerizasyonun ilerleyişi Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir.





$\text{TEMED} + \text{NIPAAm} \}_x \text{ (ionik komonomer)} \}_y \text{ (BIS)} \}_z$

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ (AA)

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (IA)

$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ (MA)

Şekil 3.1 Homo ve kopolimerizasyon mekanizması

3.3.3. Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.3.1. Jellerin Yoğunluklarının Hesaplanması

Bu deney için 10 ml.lik 0.02 ml. ölçüm duyarlılığına sahip bir büret kullanıldı. Düz zincirli PNIPAAm, içinde hiçbir hava kabarcığı kalmaması için, pelet haline getirildi. n- pentan ($\rho = 0.626 \text{ g/cm}^3$) ile doldurulmuş büret içerisinde, ağırlığı bilinen örneğimizin ilavesinden sonraki hacim değişikliği belirlenerek, $\rho = m / V$ formülünden yoğunluk hesaplandı.

3.3.3.2. Şişme Deneyleri

Sentezlenen NIPAAm homopolimer ve kopolimer jelleri, reaksiyona girmemiş kısımların uzaklaştırılması için deiyonize suda en az bir hafta bekletildi. Daha sonra örneklerle iki tür deney uygulandı: Gravimetrik ve volumetrik yöntem.

Gravimetrik yöntemin uygulandığı deneylerde, $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 'de jellerin kütlece şişme dengeleri belirlendi. Bunun için ilk olarak jel örnekleri Shel – Lab 1410 marka vakum etüvünde kurutuldu. Daha sonra çevresinden termostat yardımıyla sabit sıcaklıkta su sirküle edilen ceketli bir kap içerisindeki suya konulan kuru jellerin ağırlıklarının zamanla değişimi incelendi. Örneklerin kütlece ve hacimce yüzde şişme değerleri (%S(k) ve %S(h)) aşağıdaki formüllere göre hesaplandı:

$$\%S(k) = \frac{(m-m_o)}{m_o} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\%S(h) = \frac{(m-m_o)\rho_p}{m_o \rho_s} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada m , jelin herhangi bir andaki ağırlığı; m_o kuru jelin ağırlığı; ρ_p , jelin yoğunluğu ve ρ_c çözücünün (suyun) yoğunluğudur.

Jellerin şişmesi sırasındaki kütle artışı bir süre sonra zamanla değişmemektedir. Yüzde şişme değerinin sabit kaldığı bu denge durumuna 'denge şişme değeri' ($\%S_d(k)$ ve $\%S_d(h)$) denir.

Volumetrik ölçümlerin yapıldığı deneylerde, su içerisinde, jellerin çapları çeşitli sıcaklıklarda ($20-70^\circ\text{C}$) kumpasla ölçüldü. Deneyler, çevresinden termostat yardımıyla su sirküle edilen ceketli bir kap içinde gerçekleştirildi. Şişme denge oranları aşağıdaki formüle göre hesaplandı:

$$\frac{V}{V_o} = \left(\frac{d}{d_o} \right)^3 \quad (3.3)$$

Burada d , d_o , V ve V_o sırasıyla jellerin çeşitli sıcaklıklardaki denge çapları, sentezden hemen sonraki çap, dengedeki hacim ve sentezden hemen sonraki hacimdir.

(3.2) ve (3.3) formülleri birleştirilerek şişme oranı aşağıdaki formül yardımıyla da hesaplanabilir:

$$\frac{V}{V_o} = v_2^o \left(1 + \frac{(q_w - 1)\rho_p}{\rho_c} \right) \quad (3.4)$$

Ayrıca şişme deneylerinin başlangıcında ve sonunda WTW 523 marka pH-metre kullanılarak çözücünün pH'ı ölçüldü. Deneyler sırasında pH'ın sabit kaldığı gözlemlendi.

3.3.3.3. Infrared Analizi

NIPAAM homopolimer ve iyonik kopolimer jellerinin IR spektrumları çekildi. Gözlenen pikler ve yorumları Tablo 3.1'de gösterildi. Örneklerin IR spektrumları düz zincirli NIPAAM polimerlerinininkilerle karşılaştırıldı (Şekil A.1 ve Şekil A.2).

TABLO 3.1. Homopolimer ve Kopolimer Jellerinin IR Spektrumlarında Gözlenen Pikler

DALGA SAYISI (cm)	GRUP	YORUMLAMA
1370-1380 1450	CH eğilme	1375 cm bandı -CH grubunu belirtir. Bir karbona iki metil grubu bağlıysa, $(CH_3)_2CH-$, belirgin çift band vardır. 1385-1365 cm deki çift band, NIPAAM'in yapıda yer aldığını ispatlar.
1100-1150	C-N gerilme	Bir azota iki karbon grubu bağlıysa, C-N-C, bu dalga boyu aralığında C-N gerilme piki gözlenir. TEMED'in yapısındaki $N(CH_3)_2$ grubuna ait pik spektrumda gözlenmiştir.
2962-2870	CH gerilme	Molekülün büyüklüğüne bağlı olmayan çift band.
2930-2850	CH gerilme	Molekülün büyüklüğüne bağlı olmayan çift band.
1765-1710	C=O gerilme	Asitler için C=O gerilmesi bu dalga boyu aralığında görülür.
1660	C=O gerilme	Amidin C=O gerilmesi bu dalga boyu aralığında gözlenir.
1540	N-H eğilme	Sekonder aminler için N-H eğilmesini ifade eder
3400-3200	N-H gerilme	Amidin N-H gerilmesi bu bandda gözlenir.

BÖLÜM 4

DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Jellerin Hazırlanması

NIPAAM homopolimer ve iyonik kopolimer jelleri Bölüm 3.3.1.'de belirtilen yöntemle sentezlendi. Sentez koşulları Tablo A.1'de verildi. %5 mol oranında iyonik komonomer içeren jeller, üç farklı BIS konsantrasyonunda sentezlendi. Ayrıca NIPAAM jeli ile, %1 mol oranında IA ve AA içeren kopolimer jelleri iki farklı TEMED konsantrasyonunda sentezlenerek, hızlandırıcı (aktivatör) konsantrasyonundaki değişimin jellerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi incelendi. %1'lik diğer örnekler uygulanan sentez koşullarıyla %1 NIPAAM- MA örneklerinin ve 0.0096 g. BIS kullanılarak sentezlenen NIPAAM homo ve %1 komonomer içeren kopolimerlerinin jelleşmelerini tamamlayamadıkları gözlemlendi.

Örneklerin jelleşmelerinin başlama süreleri gözönüne alındığında, MA içeren örneklerin jelleşmelerinin aynı şartlarda sentezlenmiş diğer kopolimerik jellere kıyasla daha geç başladığı izlenmiştir. Örneğin, $2.5 \times 10^{-2}M$ BIS ve $1.4 \times 10^{-2}M$ TEMED kullanılarak sentezlenen %5'lik kopolimerik jellerden, AA içeren örneğin 15 dakika, IA içeren örneğin 45 dakika, MA'li örneğin ise 1.5 saat sonra jelleşmeye başladığı tesbit edildi: AA, tek - COOH grubu içerdiğinden, polimerizasyona daha erken girmektedir. Diğer yandan, ikişer -COOH içeren IA ve MA'nın yapıları karşılaştırıldığında, MA'nın -COOH gruplarının çift bağa komşu iki karbon atomuna bağlı olduğu görülür. Bu da sterik etki yaratır ve MA'nın polimerizasyonunun daha geç başlamasına neden olur.

Sentezlenen örnekler, görünüşlerine göre opak, yarı saydam ve saydam olarak

sınıflandırıldı. (Tablo A.1). Jellerin opak veya saydam görünümlü olmasının jelin heterojenliği veya homojenliğinden kaynaklandığı ve bunun polimer-çözücü benzeşmesi yanında, polimerizasyon sıcaklığından ileri geldiği bilinmektedir [38]. Eğer jelleşme polimerin iyi çözücüsünde veya düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilirse, jelleşme esnasında çözücü jel fazında kalır ve bu da genişlemiş homojen (saydam) ağ yapı oluşumuyla sonuçlanır. Diğer yandan; jelleşme polimerin kötü çözücüsünde veya yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilirse, su jel fazından ayrılır ve heterojen (opak) yapılar oluşur [38]. Örneklerimiz içinde en düşük şişme oranlarına sahip olan 0.0193 g. ($2.5 \times 10^{-2}M$) BIS ve 0.008 g. ($1.4 \times 10^{-2}M$) TEMED kullanılarak sentezlenen NIPAAM jeli ile %1 AA içeren NIPAAM- AA kopolimer jelinin opak, diğerlerinin saydam veya yarı saydam olduğu gözlemlendi. NIPAAM- AA kopolimer jelinin opak görünümünün iyonik komonomer (AA) yüzdesi arttıkça ve sentez koşulları değiştirildikçe kaybolduğu; bunun yerine jellerin yarı saydam veya saydam görünümüne sahip olduğu belirlendi.

Çalışmalar sırasında düşük oranda ($1.2 \times 10^{-2}M$) çapraz bağlayıcı (BIS) kullanarak sentezlediğimiz %1 komonomer oranına sahip iyonik kopolimer jelleri opak iken, daha yüksek oranda (%5- %10) iyonlaşabilen gruplar içeren komonomerlerin kullanıldığı sentezlerde aynı miktar çapraz bağlayıcı homojen (saydam) jel oluşumuna neden oldu. Çünkü bu jellerde – COOH gibi, hidrofil grupların sayısı daha fazladır ve bu da suyun jelin içine diffüzyonunu kolaylaştırır. Dolayısıyla homojen (saydam) jeller elde edilir. Üç farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonu kullanılarak sentezlenen %5'lik NIPAAM-AA kopolimer jelleri karşılaştırıldığında ise, düşük konsantrasyonda ($1.2 \times 10^{-2}M$) çapraz bağlayıcı kullanılarak elde edilmiş örnek saydam görünüme sahipken, yüksek konsantrasyonda ($2.5 \times 10^{-2}M$ ve $3.7 \times 10^{-2}M$) çapraz bağlayıcı içeren örneklerin yarı saydam görünümde olduğu gözlemlendi. Çünkü, yüksek oranda çapraz bağlayıcı kullanılarak sentezlenmiş jellerde, birim hacim başına etkin çapraz bağ konsantrasyonu (v_e) artar ve dolayısıyla jelin içine çözücünün diffüzyonuna engel olur, yani jel daha az şişer; bu da heterojen (opak) jel oluşumuna yol açar.

Hızlandırıcının jelin görünümüne etkisi, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu sabit tutulan homo NIPAAM jeli ve %1 mol oranında AA içeren NIPAAM-AA kopolimer jeli

izlendi. Bu jellerde hızlandırıcı (TEMED) konsantrasyonu $1.4 \times 10^{-2} \text{M}$ ' dan $2.3 \times 10^{-2} \text{M}$ 'a çıkarıldığında opak örnekler yarı saydam görünüme ulaştı. Bu durum, TEMED konsantrasyonundaki artışın daha kısa zincirlerin oluşmasına (ya da zincir sayısının artmasına), dolayısıyla çapraz bağ yoğunluğunun azalmasına neden olduğu şeklinde açıklanır. Çünkü çapraz bağ yoğunluğunun azalması jelin içine suyun diffüzyonunu kolaylaştırır ve bu da homojen (saydam) jel oluşumuna neden olur.

Gözlenen bu sonuçlardan, genel olarak jellerde çapraz bağlayıcı miktarının azaltılmasının, ayrıca hızlandırıcı miktarının veya komonomer mol yüzdesinin artırılmasının jellerin daha saydam görünmesini sağlayan etkenler olduğu sonucuna varılmıştır.

4.2. Jellerin Karakterizasyonu

Şişme deneyleri Bölüm 3.3.3.2'de açıklandığı şekilde gravimetrik ve volumetrik yöntemler kullanılarak yapıldı.

4.2.1. Gravimetrik Yöntem

Şişme deneyleri için ölçümler yaklaşık 300 dakikaya kadar devam etti. Bazı kopolimer jelleri bu süre içerisinde denge değerlerine ulaşamamış olduklarından örnekler denge ölçümleri için 3 haftaya kadar bekletilerek ölçümlere devam edildi. Bu ölçümler sonucunda hesaplanan kütlece ve hacimce yüzde şişme denge değerlerinden, çapraz bağlar arası sayıca ortalama molekül ağırlığı ($\bar{M}_c$) ve birim hacim başına etkin çapraz bağ konsantrasyonu (v_e) hesaplandı (Tablo A.2, A.3 ve A.4).

Şekil A.3-A.9 grafiklerinde jellerin şişme hızlarının karşılaştırılması için 300 dakikaya kadar yapılan ölçümler verilmiştir.

Şekil A.3. A.4 ve A.5 homo ve kopolimerlerin sentezlerinde kullanılan TEMED miktarının şişmeye etkisini göstermektedir. Şekil A.3'te, homo NIPAAM'in TEMED konsantrasyonu $1.4 \times 10^{-2} \text{M}$ 'dan $2.2 \times 10^{-2} \text{M}$ 'a çıktığında şişme hızının ve şişme denge

değerlerinin arttığı görülmektedir. Şekil A.4 ve A.5'ten iyonik kopolimerik jellerin homopolimerden daha hızlı ve daha çok şiştiği ve TEMED miktarı arttıkça bu farklılığın daha fazla belirginleştiği anlaşılmaktadır.

Şekil A.6 ve A.7 sırasıyla AA ve IA içeren kopolimerik jellerin komonomer yüzdesinin şişmeye etkisini göstermek üzere çizilmiştir. Her iki grafikte de %1 komonomer içeren kopolimerik jellerin öncelikle dengeye ulaştıkları görülmektedir. Şekil A.6 ve A.7'de, %5 komonomer içeren örneklerin, denge değerleri daha yüksek olan %10'luk örneklerden daha hızlı şiştiği görülmektedir.

Şekil A.8 aynı koşullarda sentezlenmiş %5 komonomer içeren jelleri karşılaştırmaktadır. Buradan, tek – COOH grubu içeren AA'li jelin yapılarında ikişer – COOH grubu bulunduran diğer iki asidin jellerinden daha önce dengeye ulaştığı, fakat şişme hızının diğerlerinden yavaş olduğu anlaşılmaktadır. IA jelinin MA içeren jelden daha hızlı dengeye ulaşması, iyonik komonomerler arasındaki konfigürasyon farkından kaynaklanmaktadır.

Şekil A.9 ise, %5 IA içeren jeller için TEMED miktarı sabit kalmak koşulu ile, çapraz bağlayıcı miktarının şişmeye etkisini göstermek üzere çizilmiştir. Burada BIS miktarı çok olan örneğin şişme hızı yavaş ve sonuç şişme denge değeri küçüktür. BIS miktarı biri diğerinin iki katı olan iki örnek incelendiğinde, çapraz bağlayıcının az olmasının birim hacim başına etkin çapraz bağ konsantasyonunu azalttığı ve çözücünün jelde diffüzlenebileceği hacmi artırarak, jelin daha fazla şişmesine neden olduğu anlaşılır. Ancak, şekilden de görüldüğü gibi, $1.2 \times 10^{-2}M$ BIS içeren ve denge şişme değeri daha yüksek olan örneğin şişme hızı diğerinden daha yavaştır.

Tablo A.2'de görüldüğü gibi, NIPAAM'ın iyonlaşabilen gruplar içeren komonomerlerle sentezlenen kopolimer jellerinin yüzde şişme değerlerinin NIPAAM jellerine kıyasla yüksek olduğu belirlendi. Komonomer içeriğinin artmasının da yüzde şişme değerlerinin artmasına neden olduğu görüldü. Bu artışlar, iyonlaşabilen gruplar içeren bu tür moleküllerin üzerinde yer alan hidrofilik birimlerin su moleküllerini hidrojen bağları ile bağlamaları ve yine çapraz bağlı yapının gözeneklerine suyun kütle

halinde diffüzenmesinden ileri gelmektedir. Bu çalışmada kullanılan AA, IA ve MA komonomerleri hidrofilik gruplar içerirler. AA bir, IA ve MA ise iki karboksil grubu içeren zayıf asitlerdir. AA için $pK = 4.258 \pm 0.003$ [39]; IA için $pK_1 = 3.85$, $pK_2 = 5.45$ [40]; MA için $pK_1 = 1.91$, $pK_2 = 6.332$ [39]'dir. AA, IA ve MA molekülleri kopolimerleşme öncesi sulu ortamda çok az iyonlaşmış halde bulunurlar. Asitlerin bu durumları ile kopolimerleşmeye uğradıkları düşünülürse, kopolimerleşme sonrasında yapıda bol miktarda $-COOH$ gruplarının olduğu söylenebilir.

Şişme sırasında, hidrojelde bulunan $-COOH$ grupları üzerine su moleküllerinin değişik biçimlerde bağlanması ya da çapraz bağların oluşturduğu gözenek benzeri boşluklara su moleküllerinin girmesi ile, kütsel bir artış olur. İkişer $-COOH$ grubu taşıyan IA ve MA kopolimer jellerinin, bir $-COOH$ grubu içeren AA'nın iyonlaşabilen komonomer olarak kullanıldığı örneklere kıyasla yüzde şişme değerlerinin daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu da şüphesiz yapıda sayıca daha fazla olan hidrofilik $-COOH$ gruplarının daha çok su molekülü ile hidrojen bağı yapmış olmasından, ayrıca bu iyonlaşabilen grupların birbirlerini daha fazla itmesinden kaynaklanır.

Aynı etki nedeniyle, BIS ve TEMED miktarları sabit tutulan ve aynı cins komonomerleri içeren jellerde komonomer mol yüzdesi arttıkça yüzde şişme değerlerinde artış olduğu gözlenmiştir.

Bununla birlikte, ikişer $-COOH$ grubu içeren IA ve MA karşılaştırıldığında; MA kopolimer jelinin IA'e kıyasla daha fazla şiştiği belirlendi: MA'li jelin konformasyonunun IA'e göre farklı olması bu iki kopolimer jelinin yüzde şişme değerlerinin farklı olmasına neden olmaktadır.

Ayrıca, MA ve IA, 1. asitlikleri açısından karşılaştırıldıklarında, MA'nın IA'ten daha kuvvetli asit olduğu pK değerlerinden görülür. Bu çerçevede aynı sentez koşullarında elde edilen MA ve IA gözönüne alındığında, beklendiği gibi MA'nın şişme değerlerinin IA'nın şişme değerlerinden daha fazla olduğu ve bu artışın komonomer mol yüzdesi arttıkça çok daha belirgin hale geldiği yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır (Tablo A.2).

Çapraz bağlayıcı miktarının da jelleşmeye etkisi büyüktür. %5 komonomer yüzdeli kopolimer jel örnekleri gözönünde tutulduğunda, çapraz bağlayıcı (BIS) miktarının artmasıyla kütlece ve hacimce yüzde şişme değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni, çapraz bağlayıcı miktarının artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun artması, M_c 'nin azalması ve gözeneklerin boyutlarının küçülmesi sonucunda jel sistemlerine su difüzyonunun azalmasıdır.

Yapılan şişme deneylerinin sonuçlarından M_c değerleri hesaplanmıştır (Tablo A.3). Aşağıda bir örnek olmak üzere 0.008 g. TEMED ve 0.0193 g. BIS kullanılarak sentezlenmiş NIPAAM jelinin M_c hesabı açıklanmıştır:

$$\bar{M}_c = -V_1 \rho_p \frac{\left(v_2^{0^{2/3}} \cdot v_{2m}^{1/3} - v_{2m}/2 \right)}{\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi v_{2m}^2} \quad (4.1)$$

Bu eşitlikteki v_2^0 ve v_{2m} 'in hesabı aşağıda gösterilmiştir:

$$v_2^0 = \frac{\text{Monomer hacmi}}{\text{Sentezden sonraki jelin hacmi}} \quad (4.2)$$

Sabit monomer ağırlığı ve jel hacminde çalışıldığı için v_2^0 değeri tüm örnekler için sabit bir değerdir.

$$\begin{aligned} v_2^0 &= \frac{V_{\text{mon}}}{V_{\text{başl}}} \\ &= \frac{m_{\text{mon}} / \rho_p}{V_{\text{başl}}} \end{aligned}$$

$$m_{\text{mon}} = 0.396 \text{ g.}$$

$$V_{\text{başl}} = 5 \text{ ml.'dir.}$$

$$\rho_p = 1.1 \text{ g/ml. olarak ölçüldüğünden,}$$

$$v_2^0 = \frac{0.396/1.1}{5} = 0.072$$

v_{2m} , şişme oranının (q_v) tersidir:

$$v_{2m} = \frac{1}{q_v} = 0.0791 \quad (4.3)$$

ρ_p polimerin yoğunluğu ve ρ_c çözücünün yoğunluğu olmak üzere q_v :

$$q_v = 1 + \frac{(q_w - 1)\rho_p}{\rho_c} \quad (4.4)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada $\rho_p = 1.1$ g/ml. ve $\rho_c = 1$ g/ml. alındı. q_w ise,

$$\begin{aligned} q_w &= \frac{\text{Şişmiş jelin ağırlığı}}{\text{Kuru jelin ağırlığı}} \\ &= \frac{0.0359}{0.0031} = 11.58 \end{aligned} \quad (4.5)$$

bağıntısından hesaplanır. Bu deneyde şişmiş jelin dengeye ulaştıktan sonra ölçülen ağırlığı ile kuru jelin ağırlığı sırasıyla 0.0359 ve 0.0031 g.'dır.

$$q_v = 1 + \frac{(11.58 - 1)1.1}{1} = 12.64$$

$$\bar{M}_c = -18 \times 1.1 \frac{0.072^{2/3} \times 0.0791^{1/3} - 0.0791/2}{\ln(1 - 0.0791) + 0.0791 + 0.52(0.0791)^2} = 13700$$

Yapılan hesaplamalarda, NIPAAAM jelinin χ_1 parametresi için literatürden alınan 0.52 değeri kullanıldı [27].

Hesaplanan v_2° ve v_{2m} değerleri ile literatürden alınan χ_1 parametresi $\bar{M}_c$ bağıntısında yerine konularak, bu örnek için $\bar{M}_c=13700$ olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen jeller için hesaplanan $\bar{M}_c$ değerleri Tablo A.3'te görülmektedir. Ancak kopolimerlerin $\bar{M}_c$ değerlerini hesaplamak için kullanılan χ_1 parametreleri aşağıdaki bağıntıdan elde edilmiştir[38]:

$$\chi_1 = [\ln (1-v_{2m}) + v_{2m}] v_{2m}^{-2} \quad (4.6)$$

Bu bağıntıdan homopolimer için hesap yapıldığında, elde edilen değerin literatür değerine uyduğu görülmüştür. Bağıntıda elastik serbest enerji değişiminin χ_1 parametresine katkısı ihmal edilmiş, sadece karışım serbest enerji değişiminin etkisi gözönünde bulundurulmuştur.

Kopolimerik jeller için yapılan hesaplamalarda ise χ_1 değerinin komonomer mol yüzdesine göre 0.50-0.51 arasında olduğu hesaplanmış ve buna göre kopolimerler için yapılan tüm hesaplamalarda $\chi_1=0.50$ alınmıştır.

Birim hacim başına etkin çapraz bağ konsantrasyonu (v_e) ise:

$$v_e = \rho_p / \bar{M}_c \quad (4.7)$$

bağıntısından hesaplanmıştır.

ρ_p bilindiğinden, Tablo A.3'teki $\bar{M}_c$ değerleri kullanılarak hesaplanan v_e 'ler Tablo A.4'te verilmiştir. Tablo A.3 ve A.4 incelendiğinde, homopolimer jellerinin $\bar{M}_c$ değerlerinin kopolimer jellerinin $\bar{M}_c$ değerlerine kıyasla daha düşük, dolayısıyla v_e değerlerinin daha yüksek oldukları gözlemlendi. Kopolimer jellerinin yapısında bulunan

–COOH gibi hidrofilik grupların su moleküllerini hidrojen bağları ile bağlamaları ve yine bu kopolimerik yapıdaki iyonlaşmış grupların aralarındaki elektrostatik itme nedeniyle gözeneklerin daha büyük olması, örneklerin $\overline{M}_c$ değerlerinin yüksek olmasına neden olur ve kopolimerik jellerdeki komonomer yüzdesi arttıkça bu etkinin de arttığı gözlenir.

Çapraz bağlayıcı miktarının $\overline{M}_c$ ve v_e değerleri üzerindeki etkisi, %5 komonomer içeren ve diğer sentez koşulları sabit tutulmak üzere, üç farklı BIS konsantrasyonunda sentezlenen örnekler gözönünde tutularak izlendi. Tablo A.3 ve Tablo A.4 incelendiğinde, sentezlerde kullanılan BIS miktarındaki artışın örneklerin $\overline{M}_c$ değerlerinin azalmasına ve v_e değerlerinin artmasına sebep olduğu görüldü. Bunun nedeni çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun artması ve gözeneklerin boyutlarının küçülmesidir. Bu durum hidrojin zincir yumaklarının daha sıkı olmasını sağlamaktadır. Böylece $\overline{M}_c$ 'nin azalması jelin şişmesini zorlaştırıcı bir etki yaratır.

Diğer sentez koşulları sabit tutulmak üzere, iki farklı TEMED konsantrasyonunda sentezlenen NIPAAM homo ve %1 komonomer mol yüzdesine sahip kopolimer jelleri incelendiğinde, sentezlerde kullanılan TEMED miktarındaki artışın jellerin $\overline{M}_c$ değerlerinin artmasına ve v_e değerlerinin azalmasına neden olduğu görülmektedir. Çünkü TEMED miktarı artırıldığında polimerizasyon mekanizması gereğince polimerizasyonun ilk basamağında oluşan TEMED radikallerinin sayısı artacak, bu da daha fazla sayıda, fakat daha kısa zincirlerin oluşmasına neden olacaktır. Bu durum çapraz bağ yoğunluğunun azalmasıyla sonuçlanır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda, genel olarak tek –COOH grubu içeren AA kopolimerlerinin, iki –COOH grubu içeren IA ve MA kopolimerlerine kıyasla daha düşük $\overline{M}_c$ ve dolayısıyla daha yüksek v_e değerlerine sahip oldukları görüldü. Bu durum, yapıda daha fazla iyonik grup içeren IA ve MA kopolimer jellerinde elektrostatik itmenin daha büyük olduğu, bunun da jelin içinde suyun diffüzelebileceği hacmi artırdığı ve gözeneklerin büyümesini sağladığı şeklinde açıklanabilir.

Yapılarında ikişer $-\text{COOH}$ grubu bulunduran IA ve MA'nın aynı şartlarda sentezlenmiş kopolimer jelleri karşılaştırıldığında, daha kuvvetli asit olan MA'li örneklerin daha büyük $\overline{M}_c$ değerlerine sahip oldukları görülür. İyonik grupların elektrostatik itmesinin daha fazla olduğu daha kuvvetli elektrolitlerde bu itme jelin daha fazla şişmesine; yani $\overline{M}_c$ artarken, v_c 'nin azalmasına neden olmaktadır.

4.2.2. Volumetrik Yöntem

Volumetrik ölçümlerden elde edilen şişme denge oranlarının (V/V_0) sıcaklığa göre değişimlerini gösteren yarı logaritmik grafikler Şekil A.10-A.16'da verilmiştir. Bu grafikler homopolimerik ve kopolimerik jellerin birbirleriyle kıyaslanması ve komonomer tipi, komonomer miktarı, TEMED ve BIS konsantrasyonlarının faz geçiş durumuna etkileri açısından incelenmiştir. Yaptığımız çalışmalarda tüm geçişlerin sürekli olduğu gözlenmiştir.

Şekil A.10 homo NIPAAAM jelinin sıcaklıkla büzülmesine TEMED miktarının etkisini göstermektedir. Burada TEMED miktarındaki artış faz geçiş başlangıç sıcaklığını belirgin bir şekilde etkilememesine karşın, geçiş sıcaklık aralığının daha dar olmasına neden olmuştur.

Şekil A.11 ve Şekil A.12, Şekil A.10'a benzer karşılaştırmayı %1 AA ve %1 IA içeren kopolimer jellerinde göstermektedir ve etki tamamen aynıdır.

İyonik komonomer miktarı % 5 ve %10 olan jellerde çapraz bağlayıcı (BIS) miktarına da bağımlı olmak üzere, sıcaklık artırıldığında faz geçiş sıcaklığını gösteren büzülme sıcaklığından önce belirgin bir şişme etkisi gözlenmiştir. Jel faz geçişinin, ağ yapının genişlemesi yönünde davranan itici kuvvetlerle, ağ yapının büzülmesine çalışan çekici kuvvetler arasındaki dengeler sonucu ortaya çıktığı bilinmektedir. Yani ağ yapının genişleme veya büzülme yönündeki davranışı, yapıdaki itici ve çekici kuvvetler arasındaki rekabetin neticesi olarak düşünülebilir: Eğer itici kuvvetler baskın çıkarsa jel şişecek, çekici kuvvetler baskın çıkarsa jel büzülecektir.

Yukarıda bahsedilen örneklerde, düşük sıcaklıklarda yapıda bulunan iyonik grupların elektrostatik etkileşiminin itici kuvvetlere baskın çıktığı ve bunun sonucunda jelin şiştiği söylenebilir. Ancak sıcaklık yükseltildikçe en belirgin çekici kuvvet olan hidrofobik etkileşimin etkisi baskın hale geleceğinden, jelin büzüldüğü gözlenebilmektedir. Sentezde kullanılan BIS miktarı arttıkça çapraz bağ yoğunluğu arttığı için jelin şişmesi zorlaşmaktadır. Bu sebeple bu etki yüksek BIS miktarlı örneklerde gözlenmemiştir.

Şekil A.13'te her ikisi de iyonik komonomer olan %5 IA ve MA içeren jellerde düşük sıcaklıklarda görülen belirgin şişmenin nedeni budur. Ancak, bilindiği gibi hem daha fazla şişen, hem de IA'ten daha kuvvetli bir asit olan MA'in jelinde düşük sıcaklıktaki elektrostatik itme etkisinin daha belirgin olduğu, ancak her iki jelin de faz geçiş başlama sıcaklıklarının birbirlerine çok yakın oldukları Şekil A.13'te görülmektedir. MA'in iyonizasyon sabitinin yüksek olması nedeniyle düşük sıcaklıklarda gözlenen elektrostatik itme etkisinin neden olduğu şişmenin daha fazla olması sonucunda faz geçiş aralığı daha büyüktür. Bu nedenle de MA kopolimerik jelinin faz bitiş sıcaklığı IA kopolimerik jelininkinden daha yüksektir.

Şekil A.14 IA kopolimer jellerine komonomer mol yüzdesinin etkisini göstermektedir. Komonomer mol yüzdesi arttıkça, faz başlangıç sıcaklığı ile faz bitiş sıcaklığı artmakta ve büzülmenin zorlaşmasından dolayı faz geçiş aralığı genişlemektedir.

Şekil A.15, yüksek BIS konsantrasyonlu (0.0288 g) %5 komonomer mol yüzdeli üç iyonik kopolimer jelinin faz geçiş diyagramlarını göstermektedir. Burada, BIS miktarı yüksek olmasına rağmen, elektrostatik etkisi büyük olan MA'li kopolimerik jel düşük sıcaklıklarda yukarıda açıklanan şişmeyi göstermiştir. Sıcaklık yükseltildikçe, her üç kopolimer jelinde de sürekli faz geçişi gözlenmiş olmakla birlikte, daha az -COOH içeren AA'li kopolimer jelinin faz geçişinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları diğerlerinden daha düşüktür. Bunu sırasıyla IA ve MA içeren kopolimerik jeller izlemektedir. Örneklerin faz geçiş sıcaklık aralıklarının birbirlerinden çok farklı olmadıkları da görülmektedir.

Son olarak, Şekil A.16’da farklı BIS miktarlarında sentezlenmiş %5’lik IA kopolimer jellerinin şişme denge oranlarının sıcaklıkla değişimi gözlenmektedir. Burada, BIS miktarı arttıkça düşük sıcaklıklardaki şişme etkisinin kaybolduğu, gerek faz geçiş başlangıç, gerekse bitiş sıcaklıklarında artma olmasına rağmen, faz geçiş aralığının azaldığı görülmektedir. Çapraz bağlayıcı miktarının artması ile çapraz bağlar arası sayıca ortalama molekül ağırlığının azaldığı ve buna bağlı olarak da büzülmenin hızlanmasıyla faz geçiş aralığının daraldığı söylenebilir.

Sonuç olarak, sentezlerde kullanılan komonomer mol yüzdesi arttıkça ve BIS miktarı azaldıkça faz geçişinin başladığı sıcaklığın da yükseldiği söylenebilir. Genel olarak jellerde komonomer mol yüzdesi arttıkça yapıdaki iyonik grupların sayısı ve dolayısıyla elektrostatik itme artmakta, bu da jelin büzülmesine ters bir etki olduğundan, faz geçişini geciktirmektedir. Komonomer mol yüzdesi yüksek olan jellerde düşük sıcaklıklarda bu elektrostatik itme çekici kuvvetlere baskın çıkmakta ve jel şişmektedir. Fakat sıcaklık yükseltildiğinde bu kez yapıdaki çekici kuvvetler baskın hale gelmekte ve jel büzülmeaktadır. Sentezlerde kullanılan BIS miktarının azalması faz geçişini geciktiren bir başka etkidir. BIS miktarının azalması yapıdaki çapraz bağ yoğunluğunu azaltır ve gözeneklerin boyutlarının büyümesine neden olur. Bu durum, jelin şişme eğiliminin artması ile sonuçlanır ve jel faz geçişine uğramadan önce bir miktar şişer. Geçiş sıcaklığında çekici kuvvetlerin bu şişme eğilimine baskın çıkması sonucu faz geçişi mümkün olabilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] TANAKA, T. Gels, Scientific American, Vol 244, pp. 110, (1981).
- [2] TANAKA, T. Polyelectrolyte Gels, Chap.1, Phase Transitions of Gels., Am. Chem. Soc., (1992).
- [3] TANAKA, T., FILLMORE, D.J., SUN, S.T., NISHIO, I., SWISLOW, G., SHAH, A. Phys. Rev. Lett., Vol 45, pp. 1636, (1980).
- [4] HIROTSU, S., HIROKAWA, Y., TANAKA, T. J. Chem. Phys., Vol 87, pp. 1392, (1987).
- [5] ILMAN, F., TANAKA, T., KOKUFATA, E. Nature. Vol 349, pp. 400, (1991).
- [6] MYOGA, A., KATAYAMA, S., Polym. Prep. Japan, Vol 36, pp. 2852 , (1987).
- [7] KATAYAMA, S., HIROKAWA, T., TANAKA, T. Macromolecules, Vol 17, pp.2641, (1984)
- [8] KATAYAMA, S. Prepr. Res. Group Polym. Gel, Vol 1, pp.29, (1988).
- [9] TANAKA, T. Phys. Rev. Lett. Vol 40, pp. 820, (1978).
- [10] HIROKAWA, Y., TANAKA, T. J. Chem. Phys, Vol 81, pp. 6379, (1984).
- [11] TANFORD, G. In The Hydrophobic Effect, Chapter 1-3, John Wiley & Sons, New York, (1921).
- [12] OKAZAKI, S., NAKANISHI, K., TOUHARA, H., J. Chem. Phys., Vol 78, pp.454, (1983).
- [13] BEN- NEIM, A., In Hydrophobic Interaction, Plenum, New York, (1980).
- [14] OKAZAKI, S., TOUHARA, H., NAKANISHI, K. J. Chem. Phys., Vol 81, pp.891, (1980).
- [15] TANAKA, T., TOUHARA, H., NAKANISHI, K. J. Chem. Phys., Vol 80 pp.5170, (1984).
- [16] NAKANISHI, K., IKARI, K., OKAZAKI, S., TOUHARA, H. J. Chem. Phys., Vol 80, pp.1656, (1984).
- [17] BARONE, G., CRESCENZI, U., PISPISA, B., QUADRIFOGLIO, F. J. Macromol. Chem., Vol 1, pp. 761, (1966).

- [18] HIROTSU, S. J. Phys. Soc. Jpn. Vol 56, pp. 233, (1987).
- [19] ULBRICH, K., KOPECEK, J. J. Polym. Sci., Polym. Symp., Vol 66, pp. 209, (1979).
- [20] DUSEK, K., PATTERSON, D., J. Polym. Sci. A2, Vol.6, pp.1209, (1968).
- [21] NEMETHY, G., SHERAGA, H.A. J. Phys. Chem., Vol 66, pp. 1773, (1962).
- [22] TANAKA, T. Polymer, Vol 20, pp. 1404, (1979).
- [23] OHMINE, I., TANAKA, T. J. Chem. Phys., Vol 27, pp. 5725, (1982).
- [24] HOFFMAN, A.S., AFRASSIABI, A., DONG, L.C. J. Controlled Release, Vol 4, pp. 213, (1986).
- [25] FREITAS, R.F.S., CUSSLER, E.L. Sep. Sci. Technol., Vol 22, pp. 911, (1987).
- [26] KABRA, B.G., GEHRKE, S.H., Polym. Commun., Vol 32, pp. 322, (1991).
- [27] BAE, Y.H., OKANO, T., KIM, S.W. J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., Vol 28, pp.923, (1990).
- [28] OTAKE, K., INOMATA, H., KONNO, M., SAITO, S. Macromolecules, Vol 23, pp. 283, (1990).
- [29] HIROTSU, S. J. Chem. Phys., Vol 88, pp. 427, (1988).
- [30] AMIYA, T., HIROKAWA, Y., HIROSE, Y., LI, Y., TANAKA, T. J. Chem. Phys., Vol 86, pp. 2375, (1987).
- [31] BADIGER, M.V., RAJAMOHANAN, P.R., KULKARNI, M.G., GANAPATHY, S., MASHELKAR, R.V. Macromolecules, Vol 24, pp.106, (1991).
- [32] TSUJI, T., ABE, T., UCHIDA, I., SAITO, S. Makromolek. Chem., Rapid. Commun., Vol 12, pp. 127, (1991).
- [33] BELTRAN, S., BAKER, J.P., HOOPER, H.H., BLANCH, H.W., PRAUSNITZ, J.M. Macromolecules, Vol 24, pp. 549, (1991).
- [34] BELTRAN, S., HOOPER, H.H., BLANCH, H.W., PRAUSNITZ, J.M. J. Chem. Phys., Vol 92, pp. 2061, (1990).

- [35] HIROTSU, S. Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, Vol 24, pp. 396, (1985).
- [36] FLORY, P.J. Principle of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York, (1953).
- [37] INOMATA, H., GOTO, S., SAITO, S. Macromolecules, Vol 23, pp. 4887, (1990).
- [38] TANAKA, T. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G. and Kroschwitz, J.I. (Eds), John Wiley and Sons, New York, Vol 7, pp. 514, (1985).
- [39] SMITH, R.M., MARTELL, A.E. Critical Stability Constants, Vol 3. Plenum Press, New York, (1975).
- [40] ASHTON, H.W., PARTINGTON, J.R. Trans. Faraday Soc., Vol 30, pp. 598, (1934).



EKLER

Tablo A.1. Homopolimer ve Kopolimer Jellerinin Sentez Koşulları

POLİMER	KOMONOMER Mol oranı (%)	$BIS \times 10^2 (M)$	$TEMED \times 10^{-1}$ (M)	POLİMERİZASYON SÜRESİ (GÜN)	GÖRÜNÜŞ
NİPAAM	-	2,5	1,4	1	Opak
NİPAAM-AA	1				Opak
NİPAAM-İA					Saydam
NİPAAM-AA					Yarı saydam
NİPAAM-İA	5			20	Saydam
NİPAAM-MA					Saydam
NİPAAM-AA					Saydam
NİPAAM-İA	10				Saydam
NİPAAM-MA		1,2	2,2	1	Saydam
NİPAAM	-				Yarı saydam
NİPAAM-AA					Yarı saydam
NİPAAM-İA	1				Saydam
NİPAAM-AA				20	Saydam
NİPAAM-İA					Saydam
NİPAAM-MA					Saydam
NİPAAM-AA	5				Yarı saydam
NİPAAM-İA		3,7	1,4	20	Saydam
NİPAAM-MA					Saydam

$$[K_2S_2O_8] = 3 \times 10^{-2} M$$

$$T = 23^\circ C \text{ (Oda sıcaklığı)}$$

Tablo A.2. Homopolimer ve Kopolimer Jellerinin Gravimetrik Ölçümlerden Hesaplanan Kütlece ve Hacimce Yüzde Şişme Değerleri

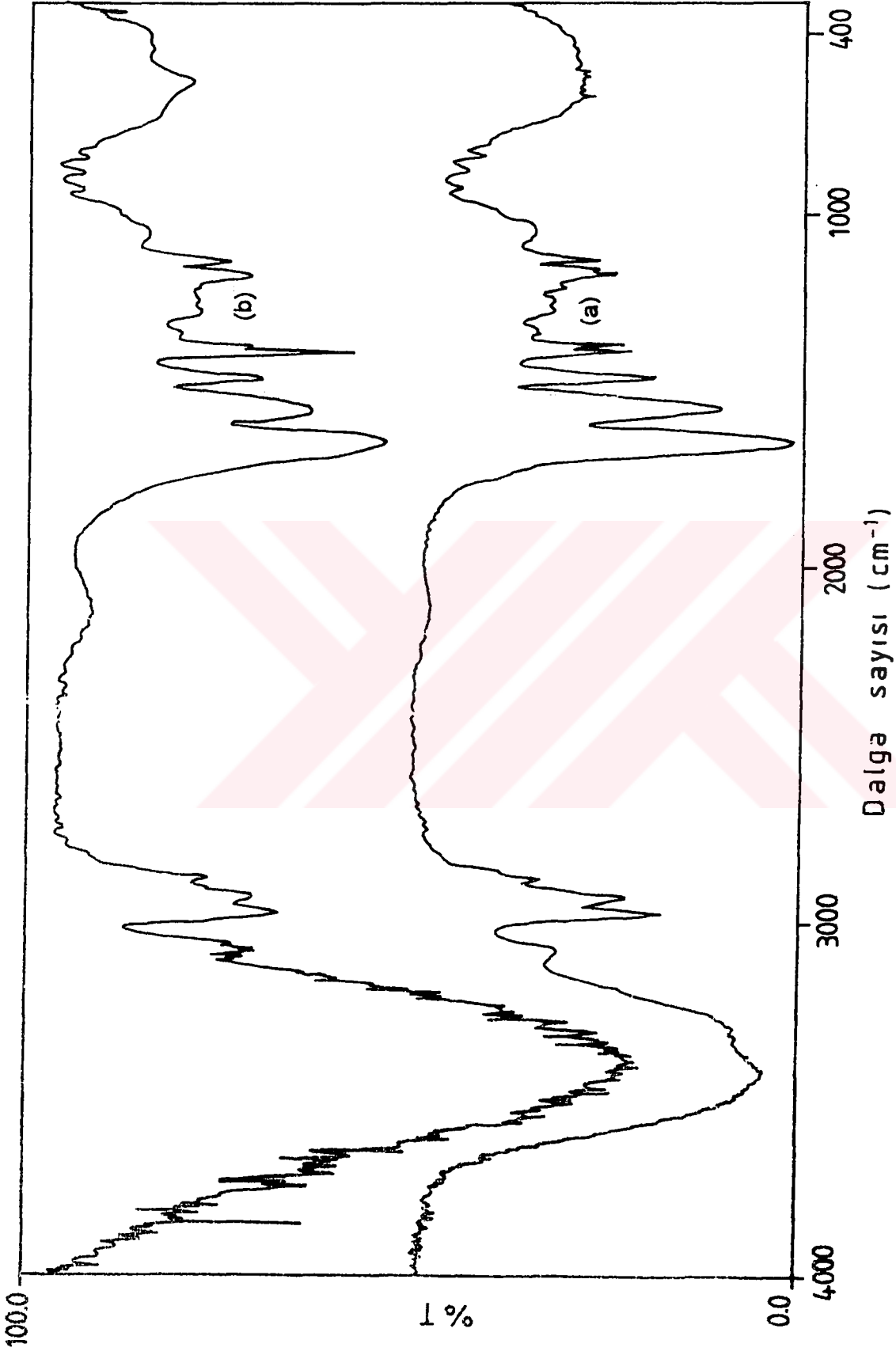
POLİMER	KOMONOMER Mol oranı (%)	BİS (g)	TEMED (g)	% S (k)	% S (h)
NİPAAM	-			1060	1165
NİPAAM-AA	1			2695	2965
NİPAAM-IA				3245	3570
NİPAAM-AA				5010	5510
NİPAAM-IA	5		0,008	7560	8315
NİPAAM-MA				8420	9260
NİPAAM-AA		0,0193		5815	6395
NİPAAM-IA	10			7720	8490
NİPAAM-MA				10780	11865
NİPAAM	-			1125	1240
NİPAAM-AA			0,013	2975	3275
NİPAAM-IA	1			3000	3300
NİPAAM-AA				6310	6940
NİPAAM-IA		0,0096		8450	9265
NİPAAM-MA	5		0,008	7800	8580
NİPAAM-IA		0,0288		2145	2360
NİPAAM-MA				2320	2550

Tablo A.3. Homopolimer ve Kopolimer Jellerinin Çapraz Bağlar Arası Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı Değerleri

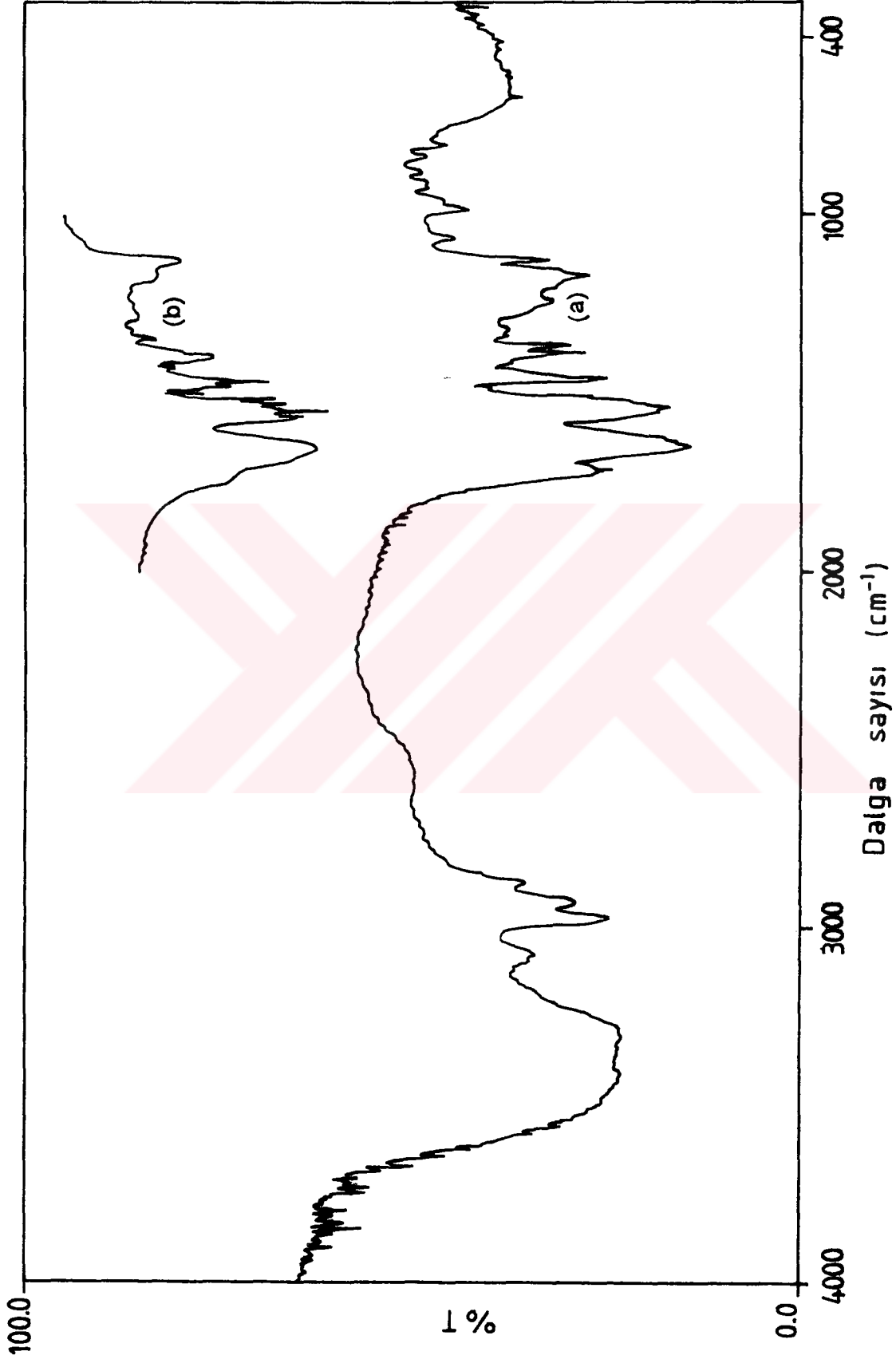
POLİMER	KOMONOMER Mol oranı (%)	BIS (g)	TEMED (g)	$\bar{M}_c \times 10^3$
NIPAAAM	-			13.7
NIPAAAM-AA	1			65
NIPAAAM-IA				84
NIPAAAM-AA	5			377
NIPAAAM-IA				1170
NIPAAAM-MA				1600
NIPAAAM-AA	10			570
NIPAAAM-IA				1200
NIPAAAM-MA				3350
NIPAAAM	-			19.5
NIPAAAM-AA	1			87
NIPAAAM-IA				90.5
NIPAAAM-AA				710
NIPAAAM-IA				1620
NIPAAAM-MA				1300
NIPAAAM-IA				33.5
NIPAAAM-MA				42

Tablo A.4. Homopolimer ve Kopolimer Jellerinin Birim Hacim Başına Etkin Çapraz Bağ Konsantrasyonu Değerleri

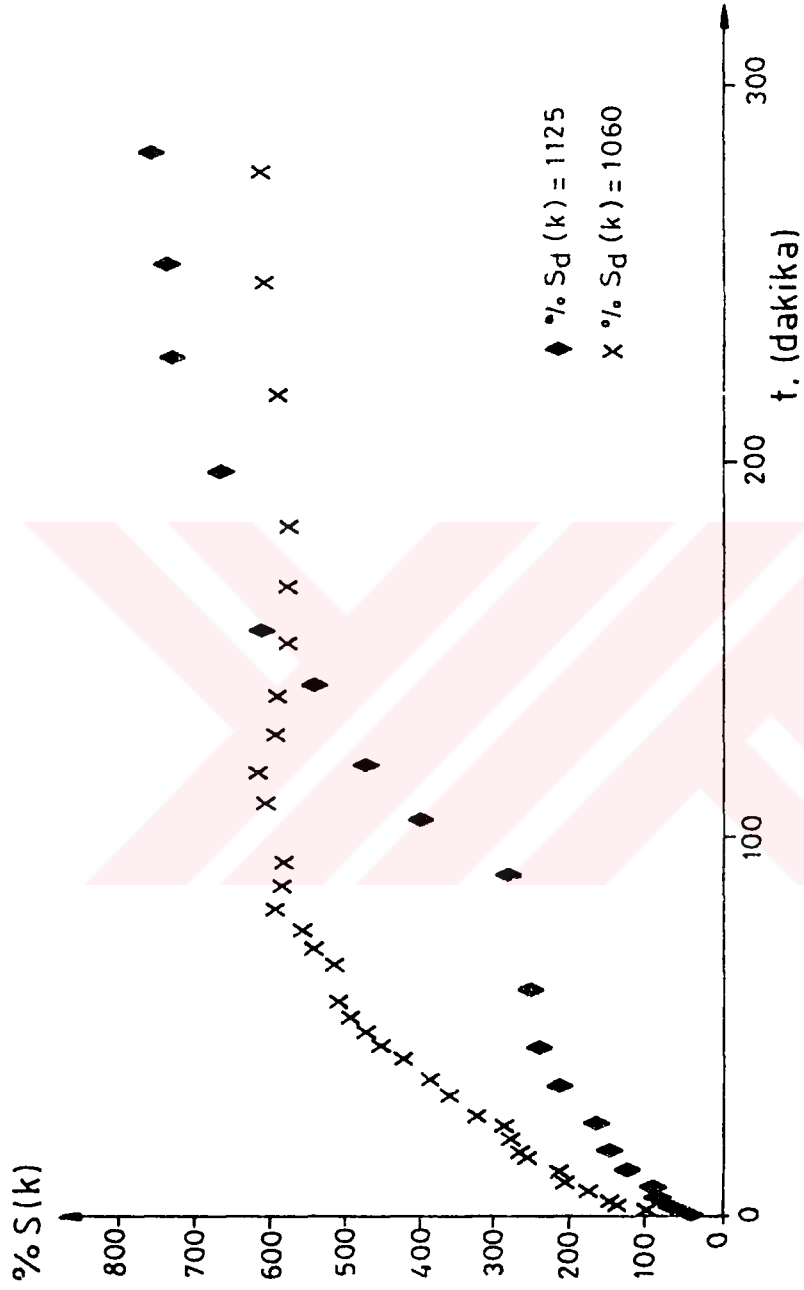
POLİMER	KOMONOMER Mol oranı (%)	BIS (g)	TEMED (g)	$\eta \times 10^3$ (mol/cm)
NİPAAM	-	0,0193	0,008	800
NİPAAM-AA	1			170
NİPAAM-İA				130
NİPAAM-AA	5			30
NİPAAM-İA				9
NİPAAM-MA	10			7
NİPAAM-AA				20
NİPAAM-İA				9
NİPAAM-MA				3
NİPAAM	-			0,013
NİPAAM-AA	1	115		
NİPAAM-İA		120		
NİPAAM-AA	5	0,0096	0,008	15
NİPAAM-İA				7
NİPAAM-MA				8
NİPAAM-İA		0,0288		330
NİPAAM-MA				260



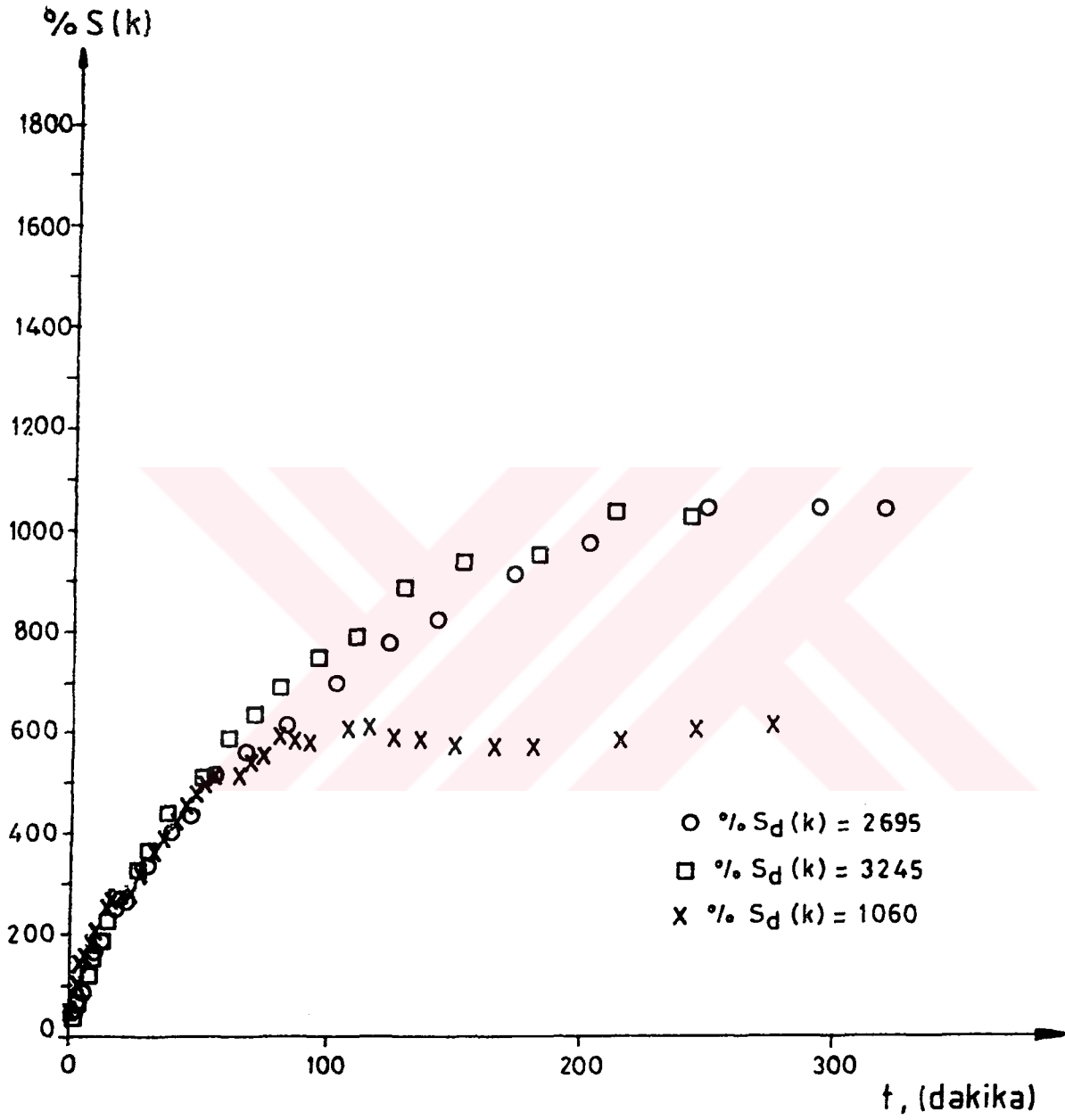
Şekil A.1 NIPAAAM homopolimer jellerinin IR spektrumları (a) Düz zincirli, (b) Çapraz bağlı



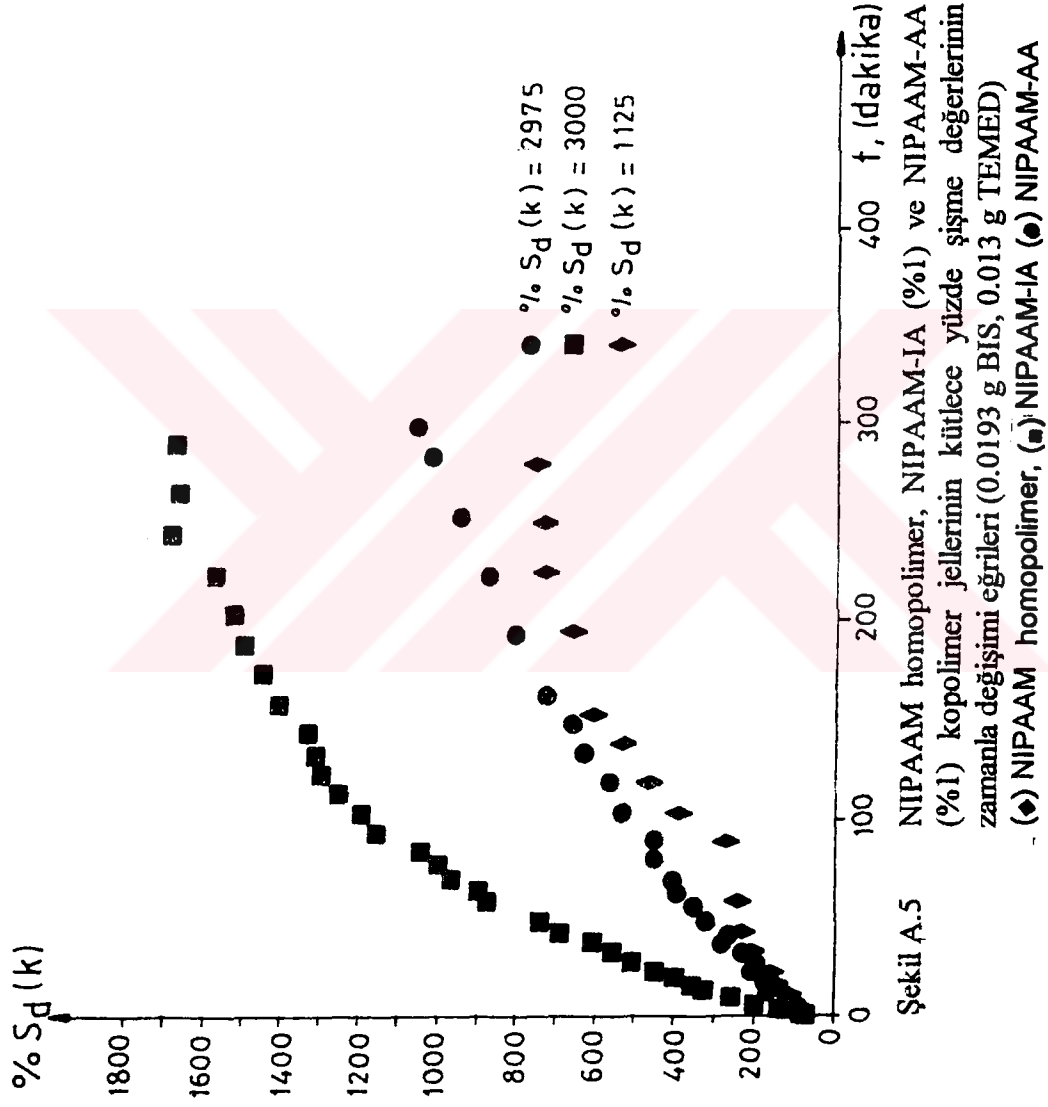
Şekil A.2 NIPAAM-IA (%10) kopolimer jellerinin IR spektrumları (a) Düz zincirli, (b) Çapraz bağlı

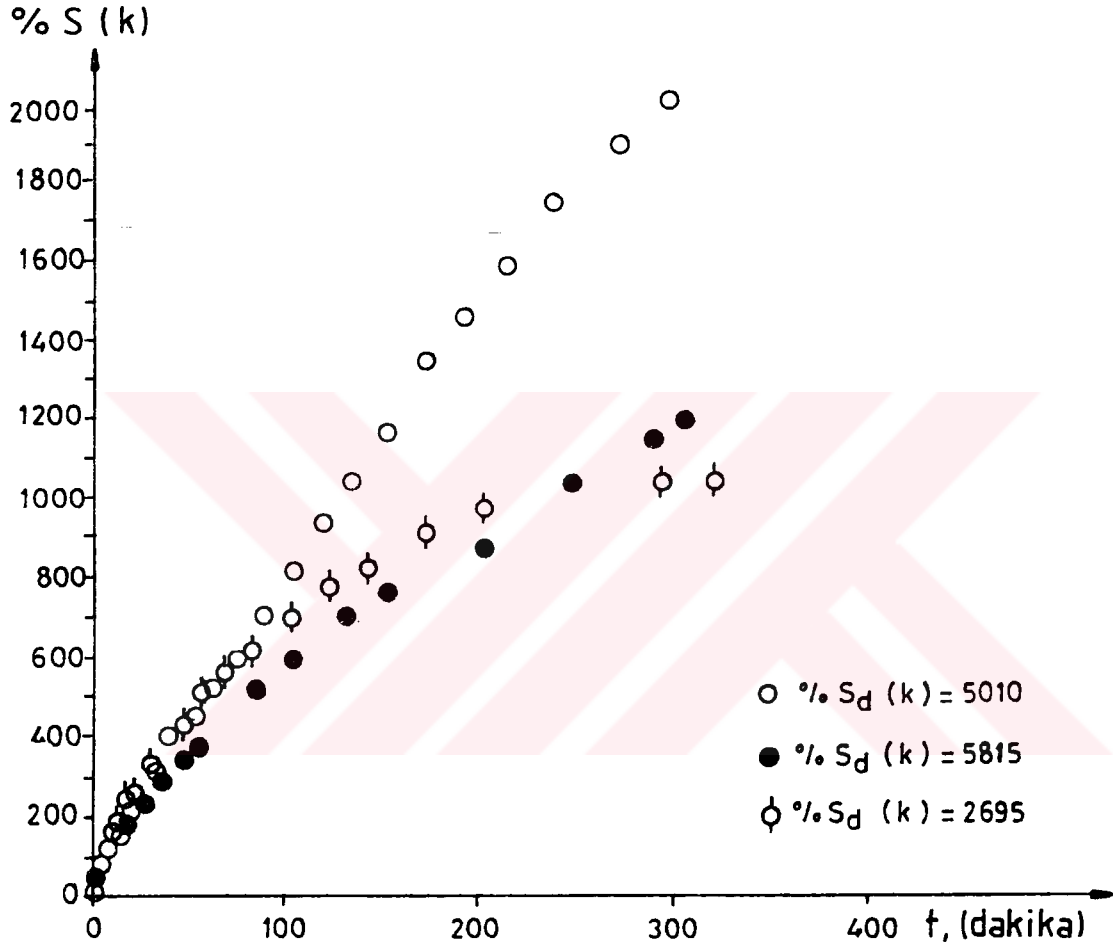


Şekil A.3 NIPAAm homopolimer jellerinin kütlece yüzde şişme değerlerinin zamanla değişimine TEMED miktarının etkisi (x) 0.008 g TEMED, (♦) 0.013 g TEMED.



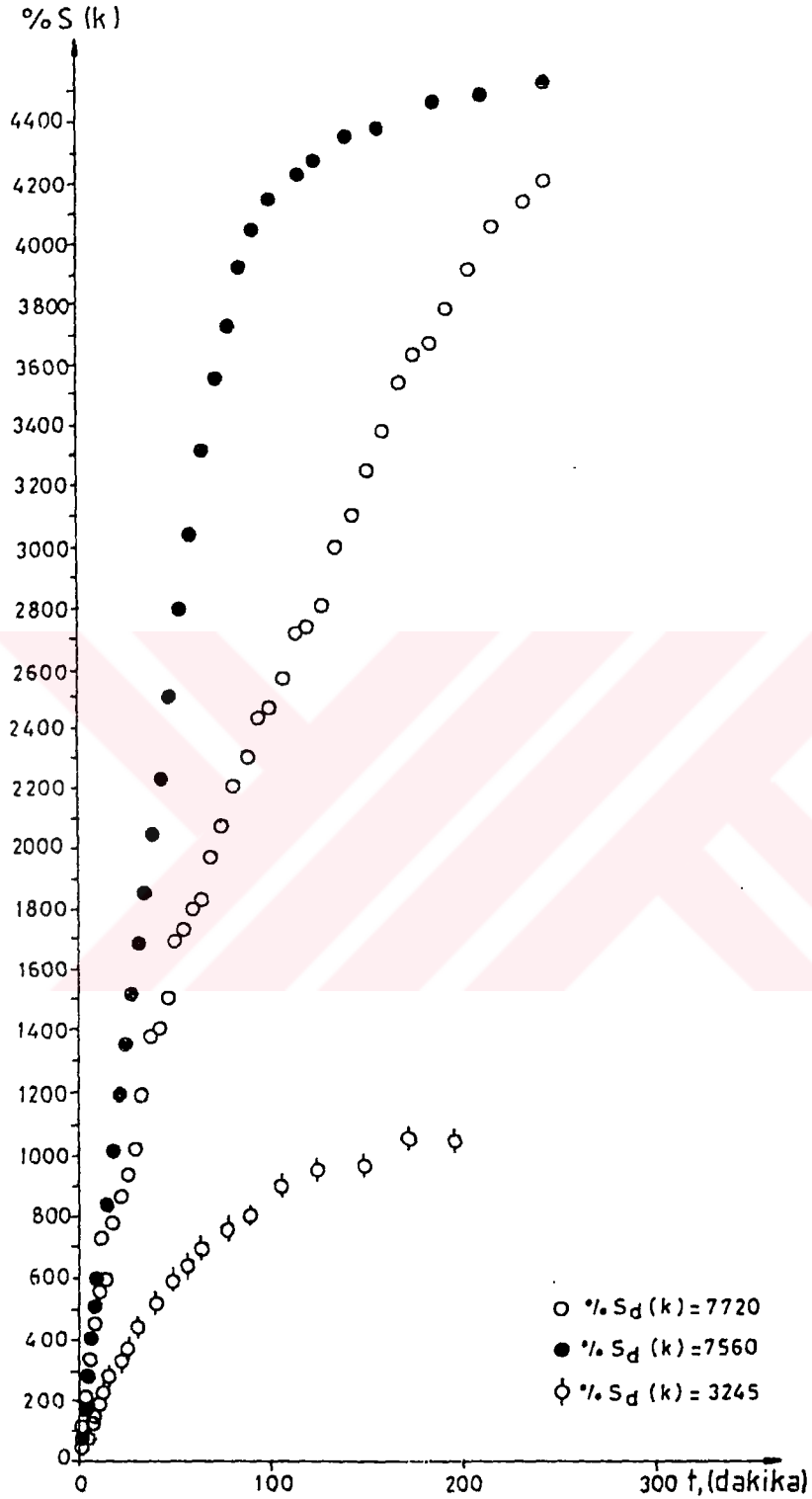
Şekil A.4. NIPAAM homopolimer, NIPAAM-IA (%1) ve NIPAA-AA (%1) kopolimer jellerinin kütlece yüzde şişme değerlerinin zamanla değişimi eğrileri (0.0193 g BIS, 0.008 g TEMED) (x) NIPAAM homopolimer, (□) NIPAAM-IA (%1), (o) NIPAA-AA (%1).



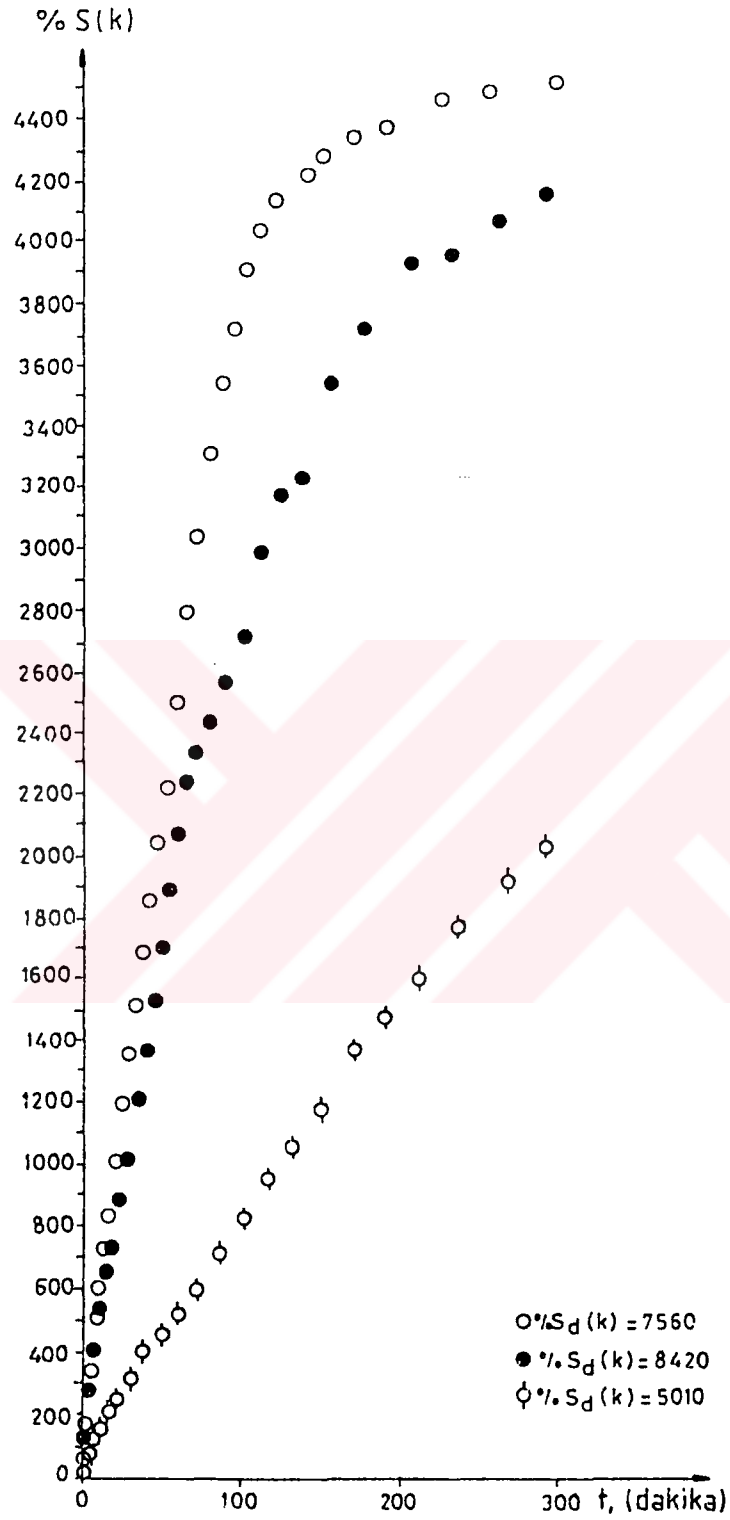


Şekil A.6

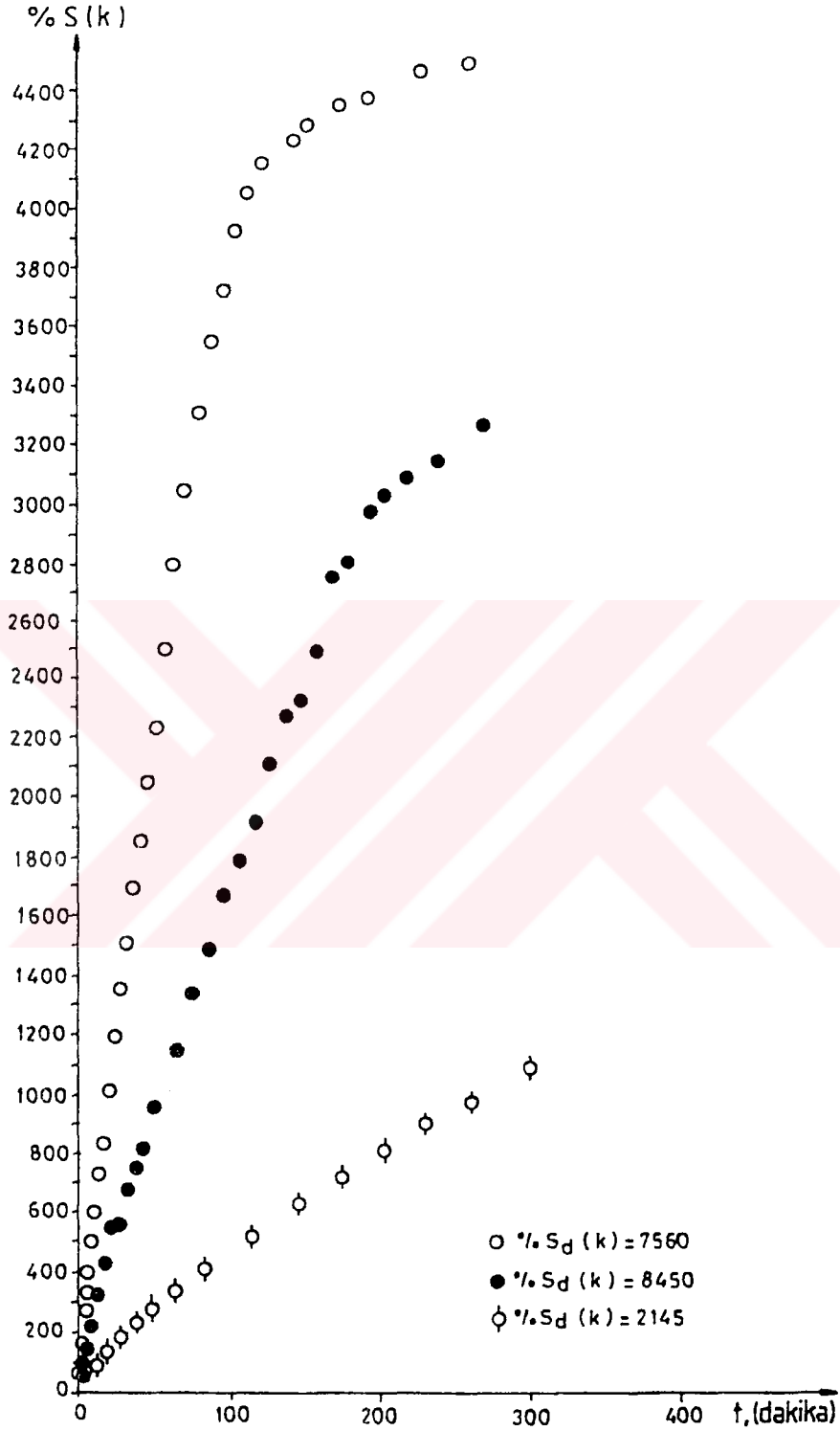
NIPAAM-AA kopolimer jellerinin kütlece yüzde şişme değerlerinin zamanla değişimine komonomerin mol yüzdesinin etkisi, (0.0193 g BIS, 0.008 g TEMED), (◐) %1, (○) %5, (●) %10.



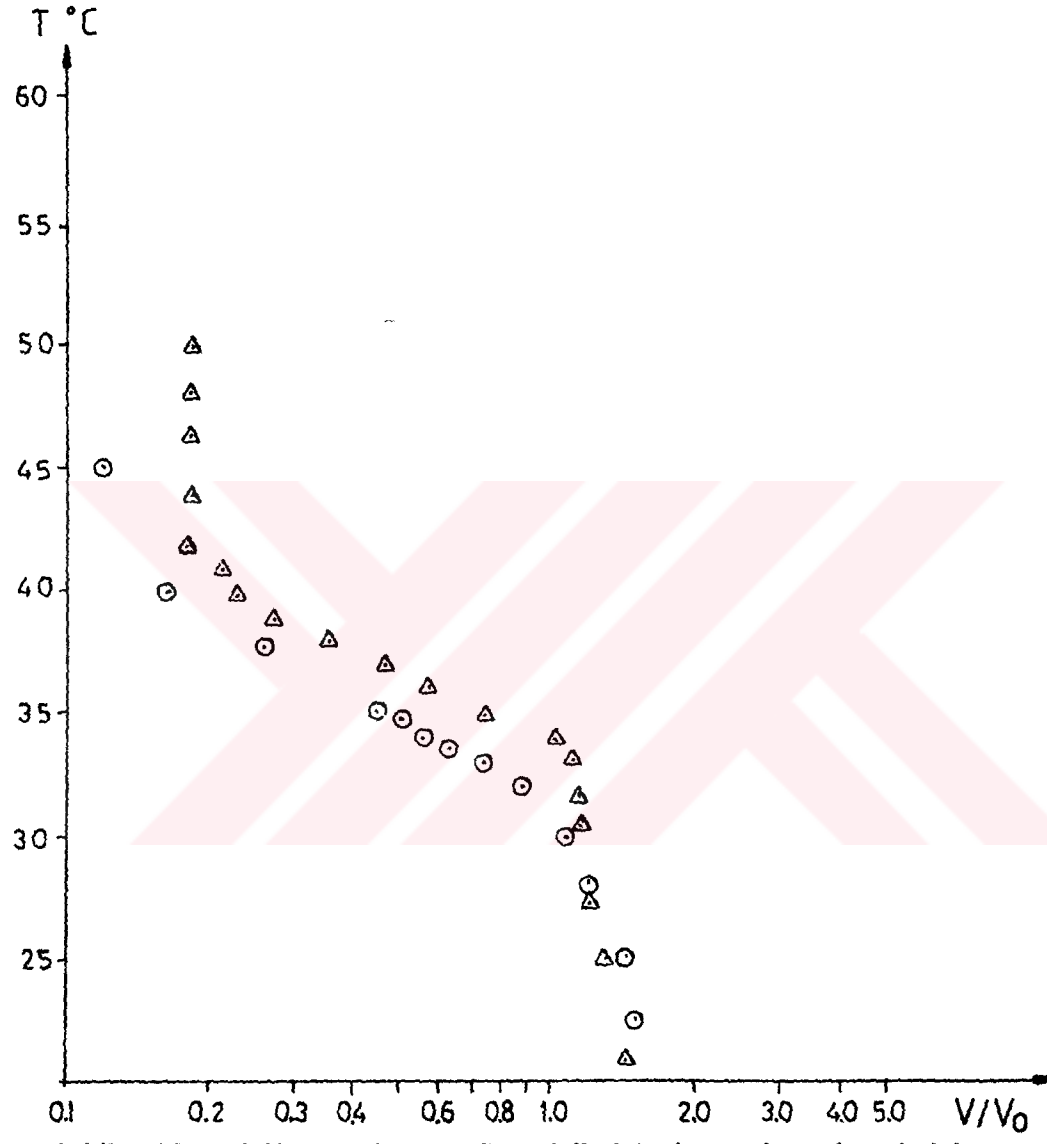
Şekil A.7 NIPAAM-IA kopolimer jellerinin kütlece yüzde şişme değerlerinin zamanla değişimine komonomerin mol yüzdesinin etkisi, (0.0193 g BIS, 0.008 g TEMED), (◐) %1, (●) %5, (○) %10.



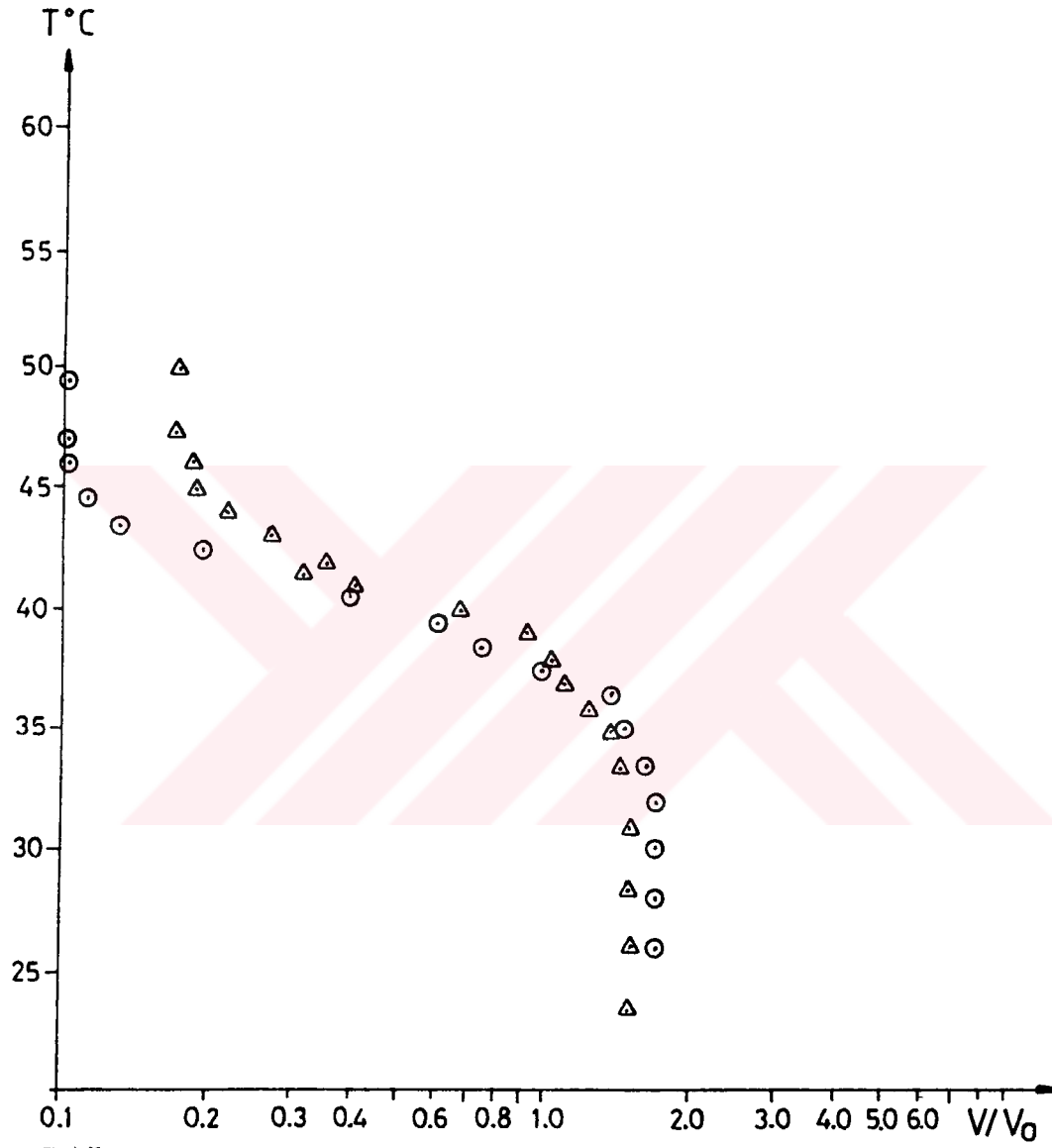
Şekil A.8 NIPAAM-IA (%5) kopolimer jellerinin kütlece yüzde şişme değerlerinin zamanla değişimine BIS miktarının etkisi, (●) 0.0096 g BIS, (○) 0.0193 g BIS, (◐) 0.0288 g BIS.



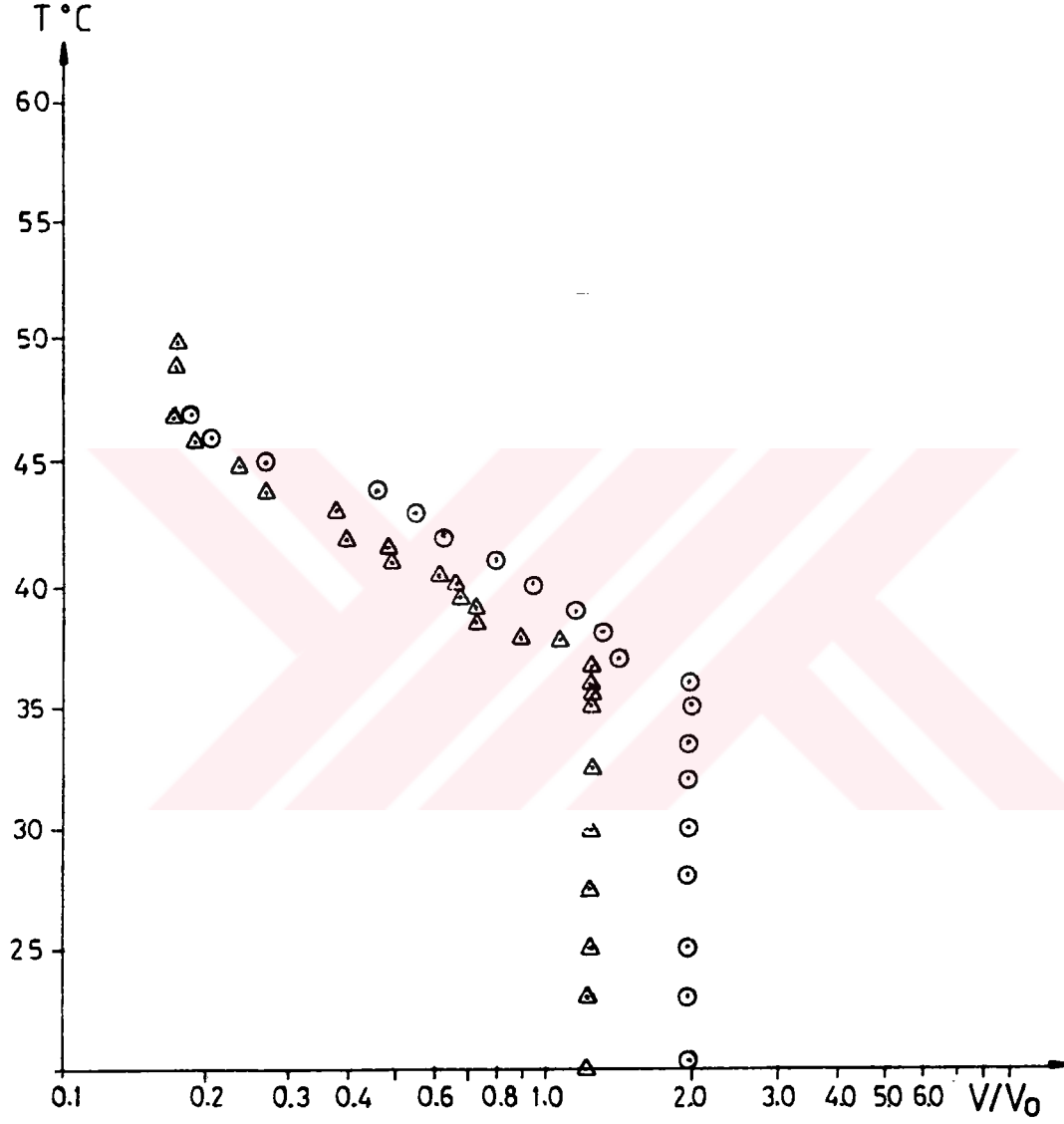
Şekil A.9 %5 komonomer içeren NIPAAM kopolimer jellerinin kütlece yüzde şişme değerlerinin zamanla değişimine iyonik komonomer etkisi, (0.0193 g BIS, 0.008 g TEMED), (◇) AA, (○) IA, (●) MA.



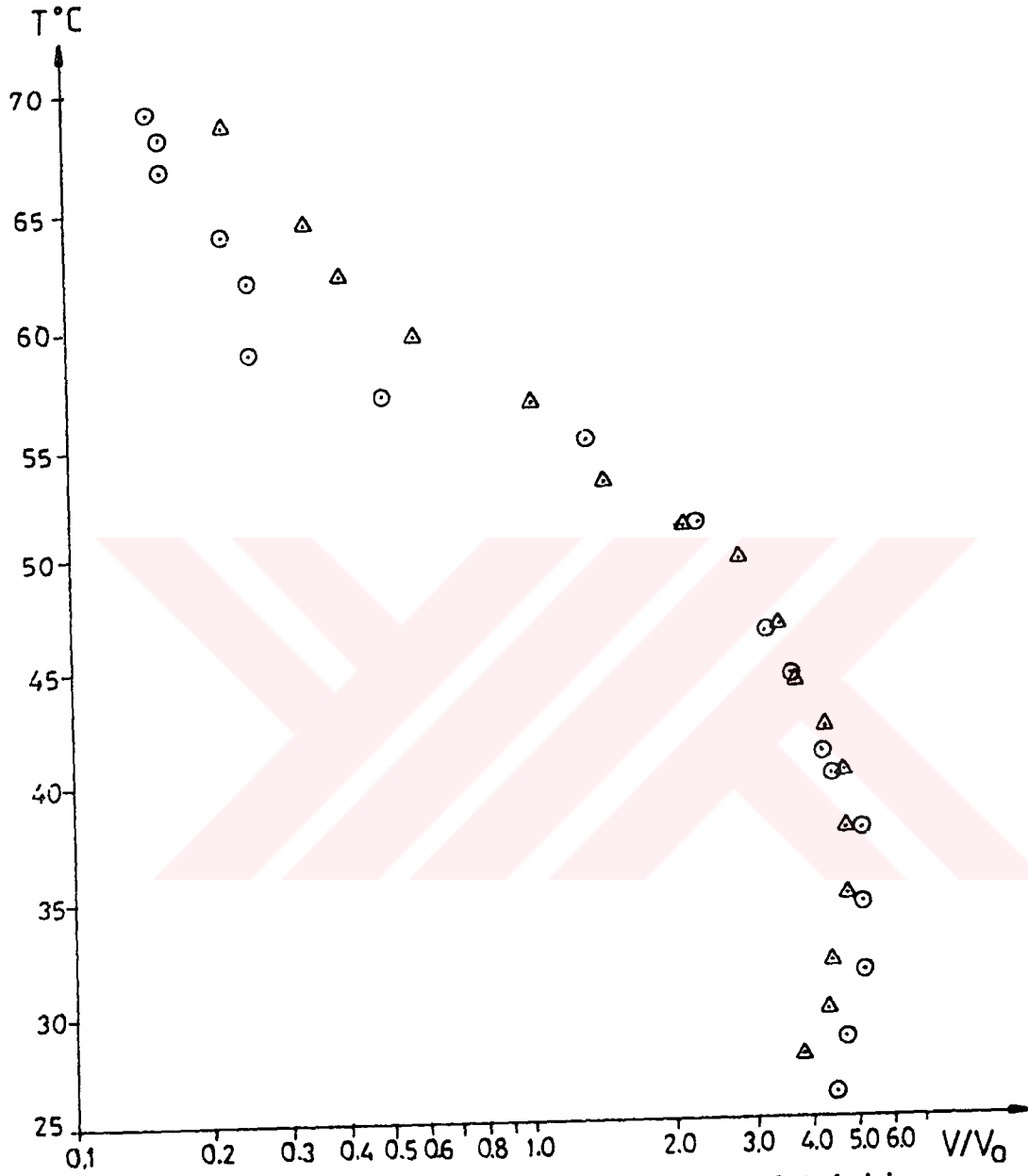
Şekil A.10 NIPAAM homopolimer jellerinin denge şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimine TEMED miktarının etkisi, (0.0193 g BIS)
 (○) 0.008 g TEMED, (Δ) 0.013 g TEMED.



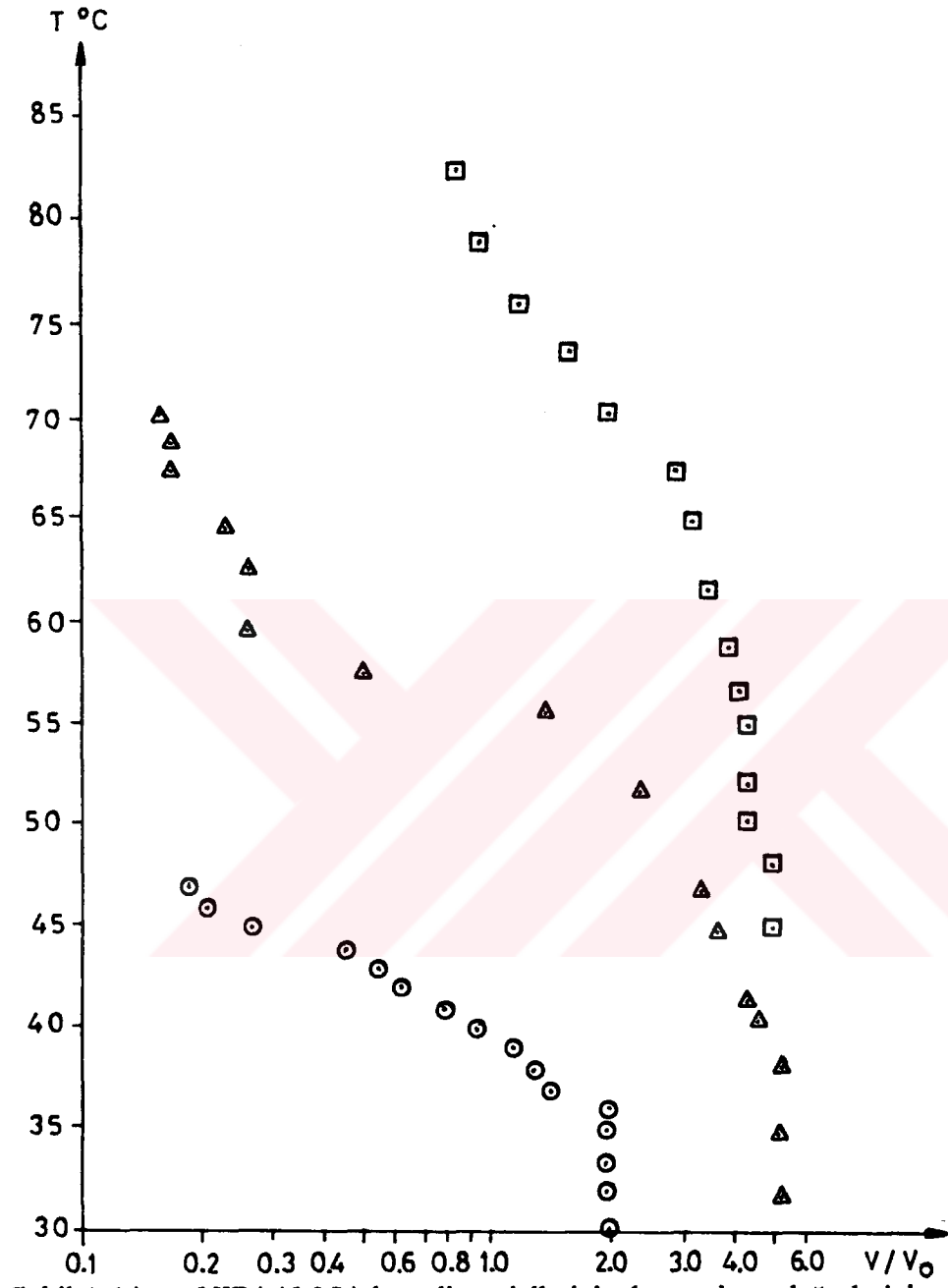
Şekil A.11 NIPAAm-IA (%1) kopolimer jellerinin denge şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimine TEMED miktarının etkisi, (0.0193 g BIS) (○) 0.008 g TEMED, (▲) 0.013 g TEMED.



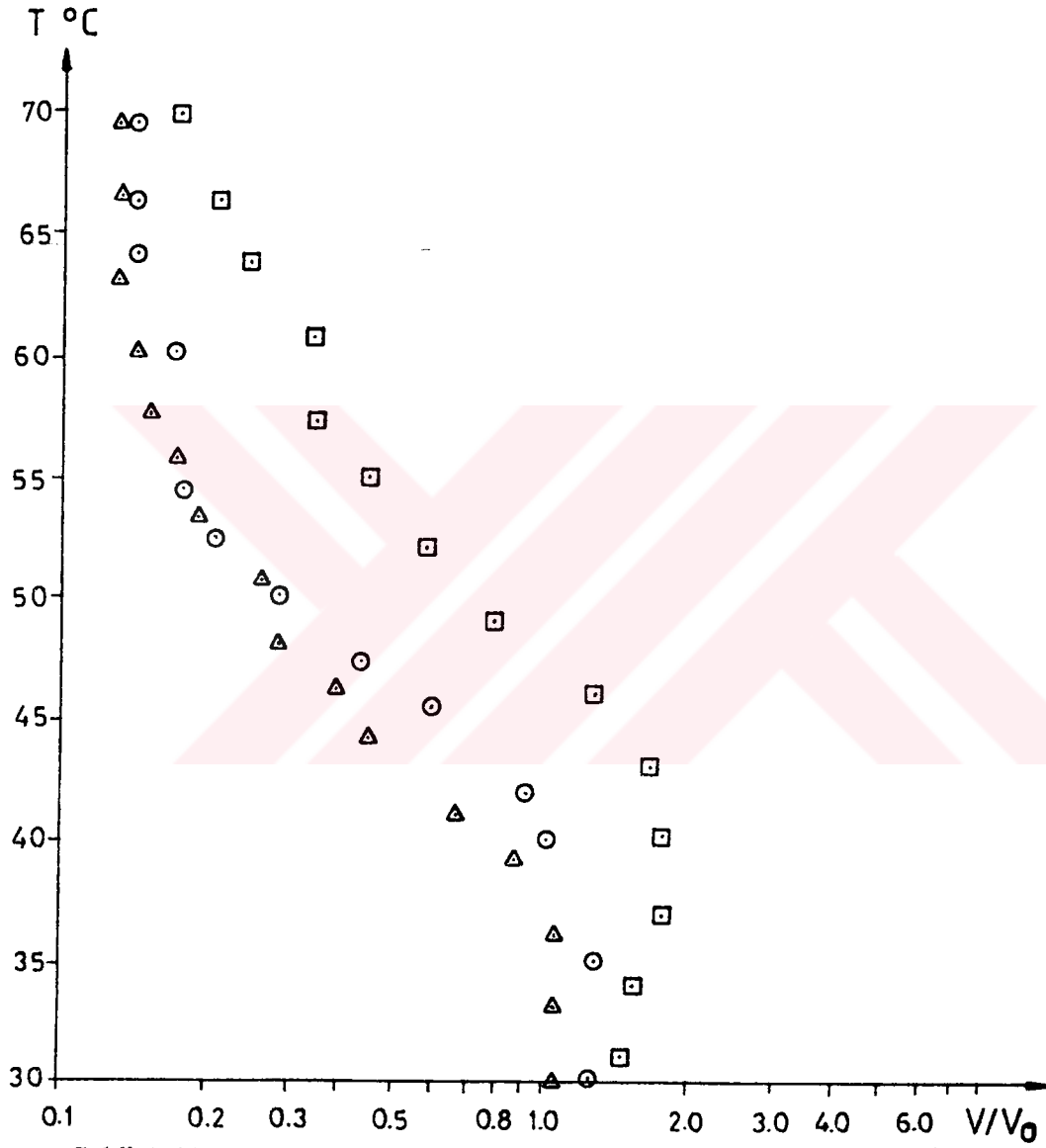
Şekil A.12 NIPAAm-AA (%1) kopolimer jellerinin denge şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimine TEMED miktarının etkisi, (0.0193 g BIS) (○) 0.008 g TEMED, (Δ) 0.013 g TEMED.



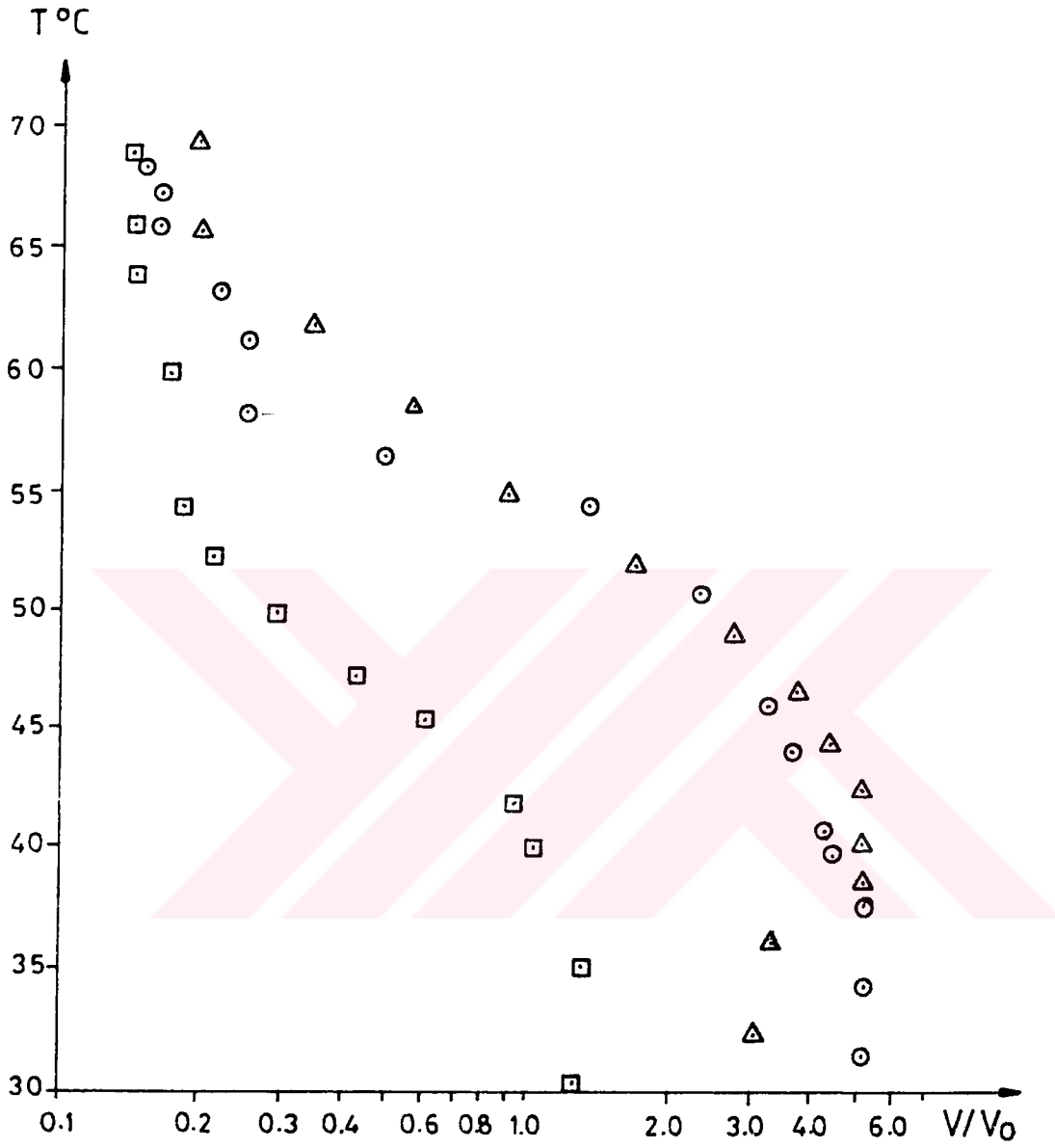
Şekil A.13 NIPAAM kopolimer jellerinin şişme denge değerlerinin sıcaklıkla değişimine iyonik komonomer etkisi, (0.0193 g.BIS, 0.008 g.TEMED), (○) IA, (△) MA.



Şekil A.14 NIPAAM-IA kopolimer jellerinin denge şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimine komonomer mol yüzdesinin etkisi, (0.0193 g BIS, 0.008 g TEMED), (○) %1, (Δ) %5, (□) %10.



Şekil A.15 NIPAAM kopolimer jellerinin denge şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimine iyonik komonomer etkisi (%5), (0.0288 g BIS, 0.008 g TEMED), (Δ) AA, (○) IA, (◻) MA.



Şekil A.16 NIPAAM-IA (%5) kopolimer jellerinin denge şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimine BIS miktarının etkisi, (0.008 g TEMED), (Δ) 0.0096 g. BIS, (○) 0.0193 g. BIS, (◻) 0.0288 g. BIS

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında İstanbul'da doğdu. 1985 yılında Haznedar Abdi İpekçi İlkokulu'ndan, 1988'de Haznedar Ortaokulu'ndan, 1991'de İstanbul Şehremini Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1995'te mezun olduktan sonra, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyagerlik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Araştırma projesi TÜBİTAK tarafından verilen yüksek lisans bursu ile desteklenmektedir.

