

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NİŞASTANIN RADİKAL GRAFT KOPOLİMERİZASYONU

**Tuba TİRİŞOĞLU DEMİR
(Kimyager, M.Sc.)**

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof.Dr. Yurdun FIRAT**

İSTANBUL 2006

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NİŞASTANIN RADİKAL GRAFT KOPOLİMERİZASYONU

Tuba TİRİŞOĞLU DEMİR

(Kimyager, M.Sc.)

(141201520000056)

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

DANIŞMAN

Prof.Dr. Yurdun FIRAT

İSTANBUL 2006

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bilimsel desteğinin yanında araştırmalarım için gerekli imkanların sağlanmasında büyük yardımlarını gördüğüm ve hiçbir zaman desteğini ve katkısını esirgemeyeceğine inandığım değerli hocam Prof.Dr. Yurdun FIRAT'a,

Tez İzleme Komitesinde bulunan, çalışmalarım sırasında laboratuvar imkanlarından ve değerli görüşlerinden faydalandığım Prof.Dr. Oğuz OKAY'a, ve yine tez izleme komitemde olup kimyasal madde desteğini ve değerli fikirlerini esirgemeyen Prof.Dr. Atilla GÜNGÖR'e,

Tez çalışmamda ki termal analizleri yapabilmem için laboratuvarındaki cihazları kullanmamda büyük kolaylıklar sağlayan Prof.Dr. Emin ARCA ve Prof.Dr. Meral ARCA'ya,

Bazı analizlerimizi yaptırdığımız ODTÜ Merkez Laboratuvarı çalışanlarına ve bize bu imkanı sağlayan ODTÜ Rektörü Prof.Dr. Ural AKBULUT'a,

SEM analizleri için gerekli imkanı sağlayan Prof.Dr. Gürcan ORALTAY'a,

Çalışmalarım sırasında bana kolaylıklar sağlayan Bölüm Başkanımız Prof.Dr. Hikmet SAVCI'ya,

Tez çalışmam sırasında desteğini ve yardımlarını gördüğüm ve daima yanımda olduğunu bildiğim arkadaşım Arş.Gör.Suzan ABDURRAHMANOĞLU'na,

Bana olan desteklerini her zaman yanımda hissettiğim aileme teşekkür edeim.

Bu tez çalışması Marmara Üniversitesi BAPKO tarafından FEN-DKR-100105-0056 nolu proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	V
NİŞASTANIN RADİKAL GRAFT KOPOLİMERİZASYONU .	V
YENİLİK BEYANI.....	IX
SEMBOL LİSTESİ.....	X
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XII
ŞEKİL LİSTESİ.....	XIV
TABLO LİSTESİ	XIX
BÖLÜM I.	1
GİRİŞ VE AMAÇ	1
I.1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM II.....	3
GENEL BİLGİLER.....	3
II.1. POLİSAKKARİDLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	3
II.1.1. Nişasta	4
II.1.1.1. Nişastanın Graft Kopolimerizasyonu Çalışmaları.....	9

II.1.1.2. Nişastanın Ve Doğada Yaygın Olarak Bulunan Diğer Polisakkaritlerin Termal Karakterizasyonu İle İlgili Yapılan Çalışmalar	22
II.2. JELLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	28
II.2.1. Polimerik Jellerin Şişme Özellikleri.....	30
II.2.2. Jellerin Uygulama Alanları.....	32
II.3. JELLERLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	33
II.4. REAKSİYONLARDA KULLANILAN BAŞLATICI SİSTEMLERİ ..	36
BÖLÜM III.	38
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
III.1. ARAŞTIRMA YÖNTEMİ.....	38
III.2. ARAŞTIRMA ARAÇLARI.....	39
III.2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler	39
III.2.2. Analiz İçin Kullanılan Cihazlar	41
III.3. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	42
III.3.1. Graft Kopolimerizasyon Çalışmaları	42
III.3.1.1. Yapılan Ön Deneyler	42
III.3.1.2. Nişastanın Etil Akriyat İle Graft Kopolimerizasyonu	42
III.3.1.3. Nişastanın Glisidil Metakrilatla Graft Kopolimerizasyonu	44
III.3.1.4. Nişastanın 2-Etil Hekzil Metakrilatla Graft Kopolimerizasyonu	46
III.3.1.5. Nişastanın Akrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu	48
III.3.1.6. Graftlanma Parametrelerinin Hesaplanması	49
III.3.2. Nişasta - Akrilamid Jellerinin Hazırlanması	50
III.3.2.1. Jellerin Elastik Modül Ölçümleri	51
BÖLÜM IV.	52
DENEYSEL SONUÇLAR.....	52
IV.1. NİŞASTANIN GRAFT KOPOLİMERİZASYONU DENEYLERİNİN SONUÇLARI.....	52

IV.1.1. Nişastanın Etil Akriolatla Graft Kopolimerizasyonu Deneyleri Sonuçları	52
IV.1.2. Nişastanın Glisidil Metakriolatla Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinin Sonuçları	68
IV.1.3. Nişastanın 2-Etilhekzil Metakriolatla Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinin Sonuçları	82
IV.1.4. Nişastanın Akriolik Asitle Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinin Sonuçları	89
IV.2. NİŞASTA - AKRİLAMİD JELLERİNİN HAZIRLANMASI DENEYLERİNİN SONUÇLARI.....	97
BÖLÜM V.....	108
TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME	108
V.1. NİŞASTANIN GRAFT KOPOLİMERİZASYONU DENEYLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ	108
V.2. NİŞASTA - AKRİLAMİD JELLERİNİN HAZIRLANMASI DENEYLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ	113
KAYNAKLAR.....	116
ÖZGEÇMİŞ.....	126

ÖZET

NIŞASTANIN RADİKAL GRAFT KOPOLİMERİZASYONU

Graft kopolimerizasyon yöntemi özellikle nişasta gibi doğal polimerlerin materyallerin özelliklerini geliştirmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Literatürde de nişastanın özelliklerini geliştirerek kullanım alanlarını genişletmeye katkıda bulunacak farklı yöntemlerin kullanıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında nişastanın çeşitli monomerlerle ve farklı başlatıcı sistemleri kullanılarak kopolimerleri sentezlenmiştir.

Nişastanın etil akrilatla graft kopolimerizasyonu, seryum (IV) amonyum nitrat (SAN) başlatıcı sistemi kullanılarak geniş monomer konsantrasyonu aralığında gerçekleştirildi. Reaksiyonlarda çapraz bağlayıcı olarak N,N' - Metilen bis akrilamid (MBA) kullanıldı. Elde edilen kopolimerler saflaştırılarak graflanma parametresi hesaplandı ve FTIR ile karakterize edildi. Kopolimerler termal olarak da incelendi ve SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerlerde monomer konsantrasyonunun artması ile termal kararlılığın arttığı gözlemlendi. Kopolimerizasyona başlatıcı sisteminin etkisini incelemek için eşit etil akrilat konsantrasyonunda SAN ve $4,4'$ - Azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) başlatıcı sistemleri kullanılarak elde edilen kopolimerler karşılaştırıldığında SAN'ın kullanıldığı deneylerde daha yüksek graflanma verimi elde edildiği ve bu kopolimerin termal olarak daha az kararlı olduğu gözlemlendi. Kopolimerlerin SEM görüntüleri incelenerek nişastanın SEM görüntüsü ile karşılaştırıldı ve nişastanın yüzeyinde kopolimerizasyonla meydana gelen değişiklikler saptandı.

Nişasta-glisidil metakrilat kopolimerleri de iki farklı başlatıcı sistemi SAN ve ACVA kullanılarak elde edildi. Reaksiyonlarda apraz bağlayıcı olarak MBA kullanıldı. Kopolimerler FTIR, TGA, DSC ve SEM ile karakterize edildi. SAN başlatıcısı ile elde edilen kopolimerlerde monomer konsantrasyonunun artması ile termal kararlılığın arttığı gözlemlendi. Eşit konsantrasyonda monomer ile SAN ve ACVA başlatıcı sistemleri kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerleri de termal açıdan karşılaştırıldığında SAN başlatıcı sistemi ile elde edilen kopolimerin daha dayanıklı olduğu tespit edildi.

Nişastanın 2-etilhekzil metakrilat kopolimerleri seryum (IV) amonyum nitrat başlatıcı sistemi kullanılarak elde edildi. Monomer konsantrasyonunun artması ile graftlanma veriminin ve termal dayanıklılığın arttığı gözlemlendi. Kopolimerler FTIR ve SEM ile karakterize edildi.

Nişasta-akrilik asit kopolimerleri de başlatıcı olarak SAN ve çapraz bağlayıcı olarak MBA kullanılarak elde edildi. Elde edilen kopolimerler saflaştırdıktan sonra graftlanma parametreleri hesaplandı. Kopolimerler FTIR ve SEM ile karakterize edildi. Kopolimerlerin termal analizi sonucunda yüksek monomer konsantrasyonunda termal olarak daha dayanıklı kopolimerler elde edildiği bulundu.

Tez çalışmasının diğer bir bölümünde başlatıcı olarak ACVA, apraz bağlayıcı olarak da MBA kullanılarak nişasta-akrilamid jellerinin sentezi yapıldı. Jeller farklı reaksiyon sürelerinde ve farklı monomer ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında sentezlendi. Çapraz bağlayıcı oranının azalması ile jellerin ağırlıkça şişme oranlarının arttığı ve elastik modül değerlerinin düştüğü tespit edildi. Jellerdeki monomer konsantrasyonunun artması ile yine ağırlıkça şişme miktarlarının arttığı saptandı. şişme dengesine ulaşmış jellerin elastik modüllerinin sentez sonrası jellerden daha dşk ıktığı bulundu.

Nisan 2006

Tuba TİRİŞOğLU DEMİR

ABSTRACT

RADICAL GRAFT COPOLYMERIZATION OF STARCH

Graft copolymerization is one of the widely used methods to improve the properties of natural polymers such as starch. In this study, starch copolymers were synthesized by using different monomers and initiator systems. All copolymers were characterized by FTIR, TG, DSC and SEM instruments.

Grafting of starch with ethyl acrylate (EA) were carried out by using Ceric ammonium nitrate (SAN) as initiator and *N,N'* Methylene bis acrylamide (MBA) as crosslinker. Monomer concentration was changed in a wide range in these experiments. Grafting parameters of copolymers were calculated. It was observed that thermal stability of copolymers increased with increasing monomer concentration. Effect of initiator system on the copolymerization was investigated by using 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA) and SAN. Copolymers synthesized at the same monomer concentration were compared according to grafting parameter, SAN found more efficient than ACVA. However, copolymers synthesized by ACVA are more stable (thermally) than those of prepared by SAN. SEM micrographs of starch and it's copolymers were compared.

Starch and glycidyl methacrylate (GMA) copolymers were synthesized by using SAN and ACVA as initiators. MBA was used as crosslinker in the reactions. Thermal stability of copolymers, prepared by SAN, increased with increasing monomer concentration. Copolymers, synthesized by SAN, are more stable (thermally) than those of synthesized by ACVA.

Copolymerization of starch with 2- ethylhexyl methacrylate (EHMA) and acrylic acid (AA) were made by using SAN as initiator. It was observed that thermal stability of copolymers increased (for both monomers) as the monomer concentration increased.

In the second part of thesis, starch-acrylamide gels were synthesized by using ACVA as initiator and MBA as crosslinker. Effects of monomer and crosslinker concentration and reaction period were investigated. It was found that as the crosslinker concentration decreased, swelling degree was increased and elastic modulus of gels decreased. Moreover, swelling degree of gels increased with increasing monomer concentration.

April 2006

Tuba TİRİŞOĞLU DEMİR

YENİLİK BEYANI

NIŞASTANIN RADİKAL GRAFT KOPOLİMERİZASYONU

Bu tez çalışmasında etil akrilat, glisidil metakrilat, ve akrilik asit ile farklı başlatıcı sistemleri kullanılarak nişastanın kopolimerleri elde edildi. Nişasta-etil akrilat ve nişasta-glisidil metakrilat kopolimerleri literatürde ilk defa 4,4'-Azobis(4-siyanovalerik asit) başlatıcı sistemi kullanılarak elde edildi ve Seryum(IV) amonyum nitrat başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerler ile karşılaştırıldı. Bu kopolimerizasyon reaksiyonlarında N,N' - Metilen bis akrilamid çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı. Kopolimerler FTIR, TGA, DSC, SEM ile karakterize edildi.

Nişasta-akrilik asit kopolimerleri seryum(IV) başlatıcı sistemi kullanılarak ve N,N' - Metilen bis akrilamid çapraz bağlayıcısı kullanılarak elde edildi. Nişasta-2-etilhekzil metakrilat kopolimerleri de seryum(IV) başlatıcı sistemi ve etilenglikol dimetakrilat çapraz bağlayıcısı kullanılarak elde edildi.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde, nişasta-akrilamid jelleri sentezlendi. Literatürde ilk defa ACVA başlatıcı sistemi, N,N' - Metilen bis akrilamid çapraz bağlayıcısı kullanılarak ve nişastaya jel sentezi öncesinde hiçbir fonksiyonel grup bağlanmadan nişasta-akrilamid jelleri elde edildi. Sentezlenen jellerin suda şişme ve elastik modül özellikleri incelendi.

Nisan 2006

Prof.Dr. Yurdun FIRAT

Tuba TİRİŞOĞLU DEMİR

SEMBOL LİSTESİ

- A:** Başlangıçtaki nişasta ağırlığı (g)
 α : Jeldeki Deformasyon Oranı
B: Homopolimer ile birlikte olan nişasta ağırlığı (g)
C: Ekstraksiyondan sonraki ağırlık (g)
%C_g: Graft verimi
D: Monomer ağırlığı (g)
D: Jelin şişme dengesine ulaştıktan sonraki çapı
D_o: Jelin sentezlendikten hemen sonraki çapı
F: Birim alana uygulanan kuvvet
f: Polimerdeki iyonik birimlerin fraksiyonu.
 ΔG_{el} : Ağ yapının elastik serbest enerjisi
 ΔG_{ka} : Karışımın serbest enerjisi
G: Şişme Dengesine Ulaşmış Jellerin Elastik Modülü
G_o: Sentez Sonrası Jellerin Elastik Modülü
g_k: Kuru jel ağırlığı (g)
g_ş: Şişmiş jelin ağırlığı (g)
 $\Delta H_{ş}$: Şişme sırasındaki entalpi değişimi
 ΔH_k : Karışımın (nişasta – su) entalpi değişimi
 $\Delta H_{ağ}$: Ağ yapıdaki entalpi değişimi
l_o: Jelin başlangıçtaki uzunluğu
M_c: Polimer zincirinin molekül ağırlığıdır.
N: Çözücü ve polimerin toplam mol sayısı (su – nişasta)
n₁: Çözücü moleküllerinin sayısı

n_2:	Polimer moleküllerinin sayısı
ρ:	Kuru ağ yapının yoğunluğu.
q_v:	Hacimsel şişme oranı
q_v:	Jelin şişme oranı
R:	Gaz sabiti
T_g:	Camsı Geçiş Sıcaklığı (K)
T_m:	Erime Sıcaklığı
v_2:	Şişmiş jel içindeki polimerin hacim fraksiyonu
v_2^0:	Jel hazırlandıktan sonra polimerin hacim fraksiyonu.
W_a:	Ağırlıkça Şişme
Φ_1,	Çözücünün hacim fraksiyonu
Φ_2:	Polimerin hacim fraksiyonu
χ:	Flory-Huggins etkileşim parametresi.

KISALTMALAR LİSTESİ

DSC	: Diferansiyel taramalı Kalorimetre
AN	: Akrilonitril
SAN	: Seryum(IV) amonyum nitrat
MA	: Metilakrilat
MMA	: Metil metakrilat
EMA	: Etil metakrilat
BMA	: n-bütil metakrilat
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
AaM	: Akrilamid
AA	: Akrilik asit
HEMA	: Hidroksi etil metakrilat
HPMA	: Hidroksipropil metakrilat
¹³C NMR	: Karbon 13-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹H NMR	: Proton- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
HCl	: Hidroklorik asit
MAA	: Metakrilik Asit
GMA	: Glisidil Metakrilat
EHMA	: 2-Etil heksil metakrilat
EA	: Etil akrilat
Aac	: Akrilik Asit
APS	: Amonyum persülfat
SMBS	: Sodyum metabisülfat
Vac	: Vinil Asetat
TG	: Termal Gravimetri

DVB	: Divinil benzen
DTG	: Diferansiyel Termal Gravimetri
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
PEA	: Polietil akrilat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
MBA	: <i>N,N'</i> -metilen bis akrilamid
SEVA-C	: Nişasta/etilen-ko-vinil alkol kopolimeri
TEMED	: <i>N-N'-N'-N'</i> -Tetrametilendiamin
NIPA	: <i>N</i> -isopropil akrilamid
BPO	: Benzoil peroksit
DMOH	: 4-dimetilaminobenzil alkol
ACVA	: 4,4 ¹ – Azobis(4-siyanovalerik asit)
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EGDMA	: Etilen glikol dimetilakrilat
TEA	: Trietilamin
MEK	: Metil Etil Keton
Ç.B.	: Çapraz Bağ

ŞEKİL LİSTESİ

	SAYFA NO
Şekil II.1	Pirinç Nişastası (a), mısır nişastası (b), patates nişastası (c), tapioka nişastası(d) SEM görüntüleri..... 4
Şekil II.2	Amilozun (I) ve Amilopektinin (II) Yapısı..... 5
Şekil II.3	Farklı Nişasta ürünlerinin bozunma derecesinin, yapının ihtiva ettiği su miktarına göre değişmesi..... 7
Şekil II.4	Graftlanma Reaksiyonu için Gao, Tian ve Arkadaşları tarafından önerilen Reaksiyon Mekanizması..... 10
Şekil II.5	I.ve II. Tip radikallerin oluşma mekanizması..... 12
Şekil II.6	Kumar ve arkadaşları tarafından önerilen reaksiyon mekanizması..... 18
Şekil II.7	Hebeish ve Mehta tarafından önerilen reaksiyon mekanizması.. 20
Şekil II.8	Katyonik jel içindeki hareketli anyonların ve M_c nin şematik gösterilmesi..... 31
Şekil II.9	Elviro, Mano ve arkadaşlarının jellerin oluşumu için önerdikleri reaksiyon mekanizması..... 35
Şekil II.10	ACVA nın yapısı..... 36
Şekil III.1	İki farklı başlatıcı sistemi kullanılarak Nişastanın etil akrilatla kopolimerizasyonu deneyinin akış şeması..... 44
Şekil III.2	İki farklı başlatıcı sistemi kullanılarak Nişastanın glisidil metakrilatla kopolimerizasyonu deneyinin akış şeması..... 46
Şekil III.3	Nişastanın 2- etil hekzil metakrilatla kopolimerizasyonu deneyinin akış şeması..... 47
Şekil III.4	Nişastanın Akrilik Asitle kopolimerizasyonu deneyinin akış şeması..... 49

Şekil IV.1	Nişastanın FTIR spektrumu.....	54
Şekil IV.2	Başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen Nişasta- Etilakrilat kopolimerlerinin FTIR spektrumu.....	54
Şekil IV.3	Başlatıcı olarak ACVA kullanılarak elde edilen Nişasta- Etilakrilat kopolimerlerinin FTIR spektrumu.....	55
Şekil IV.4	SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta- etilakrilat kopolimerlerinin TG eğrileri. (____: nişasta, ____: 51, ____: 56, ____: 54, ____:55).....	56
Şekil IV.5	SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta- etilakrilat kopolimerlerinin DTG eğrileri. (____: nişasta, ____: 51, ____: 56, ____: 54, ____:55).....	57
Şekil IV.6	SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta- etilakrilat kopolimerlerinin DSC eğrileri. (____: nişasta, ____: 51, ____: 56, ____:55).....	59
Şekil IV.7	ACVA ve SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta-etilakrilat kopolimerlerinin TG eğrileri. (____: nişasta, ____: 51, ____: 57).....	61
Şekil IV.8.	ACVA ve SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta-etilakrilat kopolimerlerinin DTG eğrileri. (____: nişasta, ____: 51, ____: 57).....	62
Şekil IV.9.	ACVA ve SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta-etilakrilat kopolimerlerinin DSC eğrileri. (____: nişasta, ____: 51, ____: 57).....	64
Şekil IV.10	Nişastanın SEM fotoğrafı.....	65
Şekil IV.11	SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta- etilakrilat (1M) kopolimerinin SEM fotoğrafı.....	66
Şekil IV.12	ACVA başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta- etilakrilat (1M) kopolimerinin SEM fotoğrafı.....	66
Şekil IV.13	Başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen Nişasta-Glisidil Metakrilat kopolimerlerinin FTIR spektrumu.....	68
Şekil IV.14	Başlatıcı olarak ACVA kullanılarak elde edilen Nişasta- Glisidil Metakrilat kopolimerlerinin FTIR spektrumu.....	69

Şekil IV.15	SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerinin TG eğrileri. (____: nişasta, ____: 58, ____: 60).....	70
Şekil IV.16	SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerinin DTG eğrileri. (____: nişasta, ____: 58, ____: 60).....	71
Şekil IV.17	SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerinin DSC eğrileri. (____: nişasta, ____: 58, ____: 60).....	73
Şekil IV.18	ACVA ve SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerinin TG eğrileri. (____: nişasta, ____: 58, ____: 59).....	75
Şekil IV.19	ACVA ve SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerinin DTG eğrileri. (____: nişasta, ____: 58, ____: 59).....	76
Şekil IV.20	ACVA ve SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerinin DSC eğrileri. (____: nişasta, ____: 58, ____: 59).....	78
Şekil IV.21	SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat (1M) kopolimerinin SEM fotoğrafı.....	80
Şekil IV.22	ACVA başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat (1M) kopolimerinin SEM fotoğrafı.....	80
Şekil IV.23	Nişasta 2-Etilhekzil Metakrilat kopolimerinin FTIR spektrumu.....	81
Şekil IV.24	Nişasta-2-etilhekzil metakrilat kopolimerlerinin TG eğrileri. (____: nişasta, ____: 39, ____: 45).....	83
Şekil IV.25	Nişasta-2-etilhekzil metakrilat kopolimerlerinin TG eğrileri. (____: nişasta, ____: 39, ____: 45).....	84
Şekil IV.26	Nişasta-2-etilhekzil metakrilat kopolimerinin SEM fotoğrafı....	86
Şekil IV.27	Nişasta-akrilik asit kopolimerinin FTIR spektrumu.....	88
Şekil IV.28	Nişasta-akrilik asit kopolimerinin TG eğrileri . (____: nişasta,	

	_____ : 41, _____ : 43).....	89
Şekil IV.29	Nişasta-akrilik asit kopolimerinin DTG eğrileri. . (____ : nişasta, _____ : 41, _____ : 43).....	90
Şekil IV.30	Nişasta-akrilik asit kopolimerlerinin DSC eğrileri, . (____ : nişasta, _____ : 41, _____ : 43).....	92
Şekil IV.31	Nişasta-akrilik asit kopolimerinin SEM fotoğrafı.....	94
Şekil IV.32	Farklı Reaksiyon Sürelerinde Sentezlenen 0.5 M Akrilamid ile hazırlanan Nişasta-akrilamid jelinin zaman-şişme grafiği.....	96
Şekil IV.33	Farklı Reaksiyon Sürelerinde Sentezlenen 1 M Akrilamid ile hazırlanan Nişasta-akrilamid jelinin zaman-şişme grafiği.....	96
Şekil IV.34	Farklı Reaksiyon Sürelerinde Sentezlenen 1.5 M Akrilamid ile hazırlanan Nişasta-akrilamid jelinin zaman-şişme grafiği.....	97
Şekil IV.35	Farklı Reaksiyon Sürelerinde Sentezlenen 2 M Akrilamid ile hazırlanan Nişasta-akrilamid jelinin zaman-şişme grafiği.....	97
Şekil IV.36	1/50 Çapraz bağlayıcı oranı ile farklı akrilamid konsantrasyonlarında elde edilen nişasta-akrilamid jellerinin sentez sonrası elastik modül grafiği.....	99
Şekil IV.37	1/50 Çapraz bağlayıcı oranı ile farklı akrilamid konsantrasyonlarında elde edilen nişasta-akrilamid jellerinin şişme dengesine ulaştıktan sonraki elastik modül grafiği.....	99
Şekil IV.38	1/100 Çapraz bağlayıcı oranı ile farklı akrilamid konsantrasyonlarında elde edilen nişasta-akrilamid jellerinin sentez sonrası elastik modül grafiği.....	101
Şekil IV.39	1/100 Çapraz bağlayıcı oranı ile farklı akrilamid konsantrasyonlarında elde edilen nişasta-akrilamid jellerinin şişme dengesine ulaştıktan sonraki elastik modül grafiği.....	101
Şekil IV.40	Farklı Çapraz Bağlayıcı oranlarında jellerin W_a değerleri (Ç.B.: Çapraz bağlayıcı oranı).....	102
Şekil IV.41	Nişasta-Akrilamid jelinin FTIR spektrumu (8).....	103
Şekil IV.42	Akrilamid jelinin FTIR spektrumu (A-2).....	103
Şekil IV.43	Asetonda büzülmüş ve sabit tartıma gelmiş olan Nişasta- akrilamid jelinin fotoğrafı.....	104

Şekil IV.44	Şişme dengesine ulaşmış Nişasta-akrilamid jelinin fotoğrafı.....	104
Şekil IV.45	Nişasta-Akrilamid jelinin SEM fotoğrafı.....	105
Şekil IV.46	Akrilamid jelinin SEM fotoğrafı.....	105

TABLO LİSTESİ

	SAYFA NO
Tablo III.1. Graft kopolimerizasyon ön denemeleri	42
Tablo III.2. Jel Örneklerinin Elementel Analiz Sonuçları.....	51
Tablo IV.1. Başlatıcı olarak SAN kullanıldığı Nişastanın Etil Akriolat ile Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Etil Akriolat Konsantrasyonu ile Değişimi	52
Tablo IV.2. Başlatıcı olarak ACVA kullanıldığı Nişastanın Etil Akriolat ile Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Etil Akriolat Konsantrasyonu ile Değişimi	53
Tablo IV.3. Nişastanın ve Nişasta-Etil Akriolat Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları	58
Tablo IV.4. Nişastanın ve Nişasta-Etil Akriolat Kopolimerlerinin Bozunma Entalpileri.....	58
Tablo IV.5. Nişastanın ve Nişasta-Etil Akriolat Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları	63
Tablo IV.6. Nişastanın ve Nişasta-Etil Akriolat Kopolimerlerinin Bozunma Entalpileri.....	63
Tablo IV.7. Nişastanın Glisidil Metakrilat ile Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Glisidil Metakrilat Konsantrasyonu ile Değişimi	67
Tablo IV.8. Nişastanın ve Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları.....	72
Tablo IV.9. Nişastanın ve Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin Bozunma Entalpileri	72
Tablo IV.10. Nişastanın ve Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları.....	77

Tablo IV.11. Nişastanın ve Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin Bozunma Entalpileri	77
Tablo IV.12. Nişastanın 2-Etilhekzil Metakrilat ile Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin 2-Etilhekzil metakrilat Konsantrasyonu ile Değişimi	81
Tablo IV.13. Nişastanın Ve Nişasta-2-Etilhekzil Metakrilat Kopolimerlerin Bozunma Sıcaklıkları	82
Tablo.IV.14. Nişastanın Akriklik Asit İle Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Akriklik Asit Konsantrasyonu ile Değişimi	87
Tablo IV.15. Nişastanın ve Nişasta-Akriklik Asit Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları	91
Tablo IV.16. Nişastanın ve Nişasta-Akriklik Asit Kopolimerlerinin Bozunma Entalpileri	91
Tablo IV.17. Nişasta-Akriamid Jelleri	95
Tablo IV.18. Sentez Sonrası Nişasta-Akriamid Jellerinin Elastik Modül (Go) Değerleri (Ç.B.:1/50)	98
Tablo IV.19. Şişme Dengesine Ulaşmış Nişasta-Akriamid Jellerinin Elastik Modül (G) Değerleri (Ç.B.:1/50)	98
Tablo IV.20. Sentez Sonrası Nişasta-Akriamid Jellerinin Elastik Modül (Go) Değerleri (Ç.B.:1/100)	100
Tablo IV.21. Şişme Dengesine Ulaşmış Nişasta-Akriamid jellerinin elastik Modül (G) Değerleri (Ç.B.:1/100)	100

BÖLÜM I.

GİRİŞ VE AMAÇ

I.1. GİRİŞ VE AMAÇ

Polisakkaritler doğada yaygın olarak bulunan biopolimerlerdir. Polisakkaritlerin özelliklerini değiştirip kullanım alanlarını genişletmek amacıyla yapılmış çok sayıda araştırma vardır. Polisakkaritler doğal biopolimerler olduğundan günümüzde de kullanım alanları genişlemektedir.

Bu tez çalışmasında bir polisakkarit olan nişasta kullanılmıştır. Nişasta D-glukoz birimleri içeren, amiloz ve amilopektin adı verilen iki farklı makromolekülden oluşan bir polisakkariddir. Amiloz düzlemsel yapıda, $\alpha,1-4$ bağları içeren ve amilopektin ise dallanmış yapıda olup $\alpha,1-4$ bağlarının yanında $\alpha,1-6$ bağlarını da içeren bir karbonhidrattır.

Nişasta, en çok kullanılan yenilenebilir doğal kaynaklardan biridir. Tekstil, yiyecek ve medikal endüstrilerinde geniş uygulama alanına sahiptir. Bu çalışmada da nişastanın özelliklerini geliştirmek amacı ile çeşitli monomerlerle graft kopolimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Graft kopolimerizasyon yöntemi polimer materyallerin özelliklerini geliştirmek için kullanılan yollardan biridir ve özellikle de nişasta, selüloz, jelatin, kitin, kitosan ve pullulan gibi doğal makromoleküller için uygun bir yöntemdir.

Nişastanın özelliklerini ve kullanım alanını genişletmek için yapılan çalışmalardan biride jel hazırlanmasıdır. Hidrojeller su içerisinde şişme özelliğine sahip polimerik materyallerdir ve önemli miktarda suyu (ağırlıklarının yaklaşık 3000

kez fazlasını) yapılarının içinde tutabilmekte fakat su içinde çözünmemektedirler.

Polimerik jeller çapraz bağlı esnek zincir ağ yapısındadırlar. Polimer jeller çözücü içinde kendi ağırlıklarının binlerce katı kadar su ya da çözücü absorblayabilme kabiliyetine sahip olup, günlük hayatta önemli miktarda tüketimi olan bebek bezi, hijyenik pedler, parfüm, kontakt lens, ilaç salınım sistemleri gibi alanlarda oldukça geniş bir uygulama sahası vardır.

Bu tez çalışmasında farklı monomerler ve başlatıcı sistemleri kullanılarak ve reaksiyon şartları değiştirilerek elde edilen nişastanın kopolimerleri spektroskopik, termal yöntemlerle karakterize edilerek, özellikleri açısından incelenmiştir. Çalışmanın diğer bir bölümünde de nişasta-akrilamid jelleri elde edilmiştir. Elde edilen jeller için şişme deneyleri yapılarak elastik modül ölçümleri gerçekleştirilip çeşitli yöntemler kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır. Bütün bu çalışmalar daha önceki çalışmalarımızın ve yakın zamanlı literatür bilgilerinin ışığında laboratuvarımızda geliştirdiğimiz yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Elde ettiğimiz ürünler gösterdikleri özelliklere göre sınıflandırılarak uygun kullanım alanları için geliştirilecektir.

BÖLÜM II.

GENEL BİLGİLER

II.1. POLİSAKKARİDLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Polisakkaridler, geniş ölçüde kullanım alanına sahip olan ve doğada yaygın olarak bulunan biopolimerlerdir. Polisakkaritler zincir uzunluklarına, anomerik konfigürasyonlarına, monosakkarit birimlerine ve D- ya da L- konfigürasyonunda olmalarına göre sınıflandırılırlar. Polisakkaridlerin fizikokimyasal özelliklerini zincir konformasyonu ve moleküller arası birleşme etkilemektedir. Polisakkaridlerin yapısındaki atomların düzeni, molekül içi ve moleküllerarası kuvvetlerden etkilenmektedir [1].

Doğal polisakkaridler, değişik monosakkarit birimlerinden oluşan kompleks yapılar olup bunların kimyasal yollarla elde edilmesi oldukça zor ve maliyeti yüksek olan bir işlemdir. Günümüzde polisakkaridlerin sentezlenmesi için enzimatik yöntemler geliştirilmiştir [2].

Polisakkaridlerin, endüstrideki uygulama alanları ve önemi, düşük maliyetin yanı sıra, ürünlerinin biyobozunabilir ve biyouyumlu maddeler olmalarından dolayı giderek artmaktadır. Hidroksil gruplarınca zengin olan polisakkaritlerden elde edilen organik materyaller (örneğin, jeller) tarımdan, endüstriye ve medikal uygulamalara kadar çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Özellikle nişasta, selüloz, kitin, kitosan gibi polisakkaritlerden elde edilen polimerler ve polimerik hidrojeller insan sağlığı ve hijyeni ürünlerinde(bebek bezi, pedler, ameliyat pedleri, v.b.), oftalmik

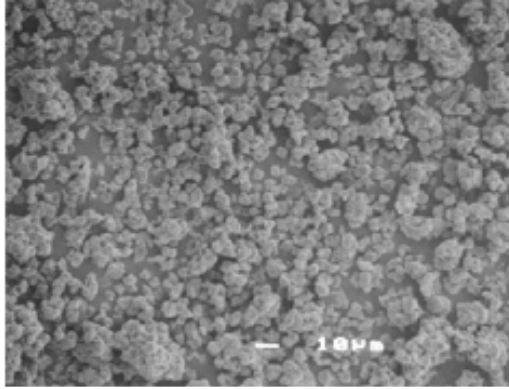
materyallerde, yumuşak kontakt lens yapımında, yapay doku yapımında kullanılmaktadır [3].

Ayrıca bu medikal ürünlere ek olarak ilaç endüstrisinde kontrollü ilaç salınım sistemlerinde, kayak pistlerinde yapay kar elde etmede ve endüstride geniş ölçüde kullanılmaktadırlar[4, 5].

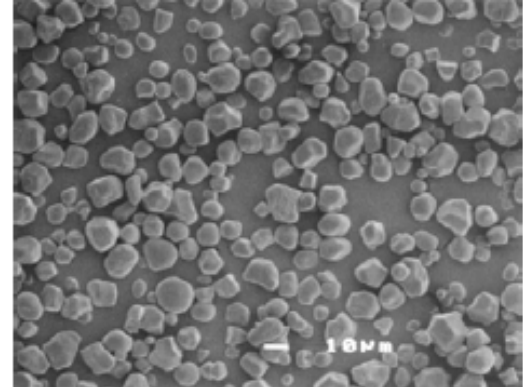
II.1.1. Nişasta

Nişasta, bitkiler tarafından sentezlenebilen ve doğada yaygın olarak bulunan bir maddedir. Başlıca kaynakları, buğday, patates, pirinç, mısır, tapioka, sago, kassava, ve benzeri bitkilerdir. Nişastanın endüstriyel olarak, kağıt, yiyecek, tekstil, farmakoloji ve biyomateryal, alanlarında çok geniş bir uygulama sahası vardır.

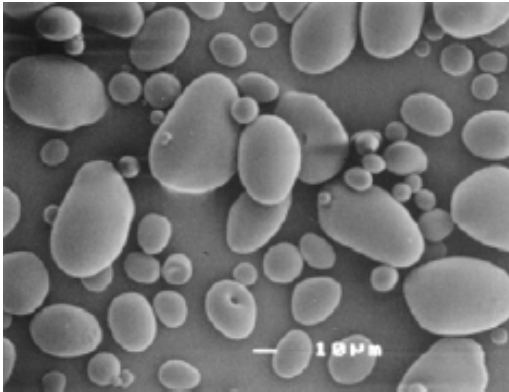
Nişastanın tanecik boyutları sentezlendiği bitkisel kaynağa göre 0.5 ile 175 μm arasında değişmektedir ayrıca taneciklerin şeklide farklılık göstermektedir [6].



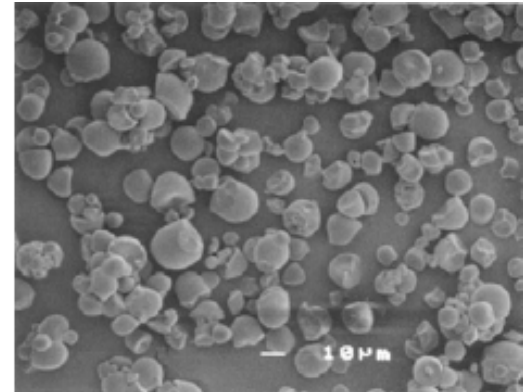
(a)



(b)



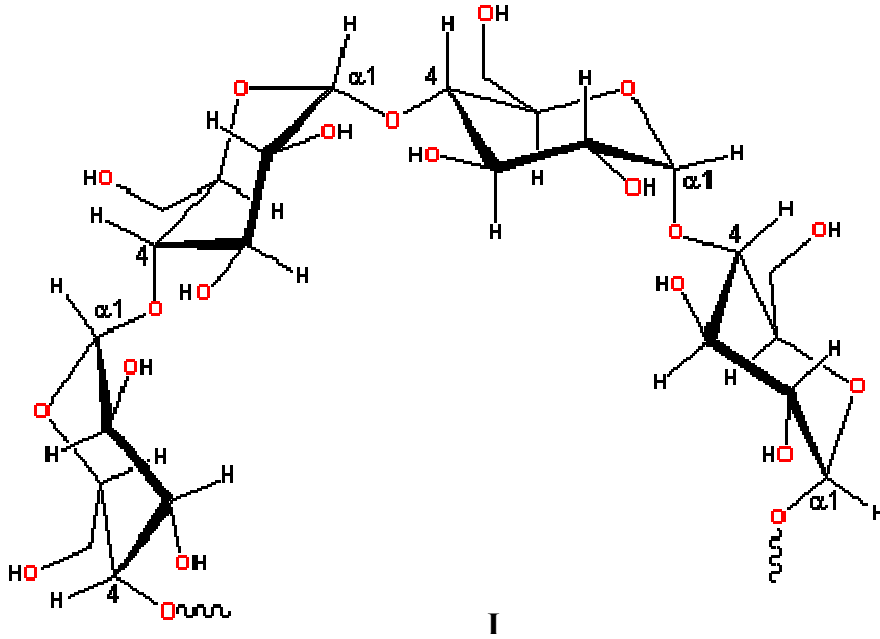
(c)

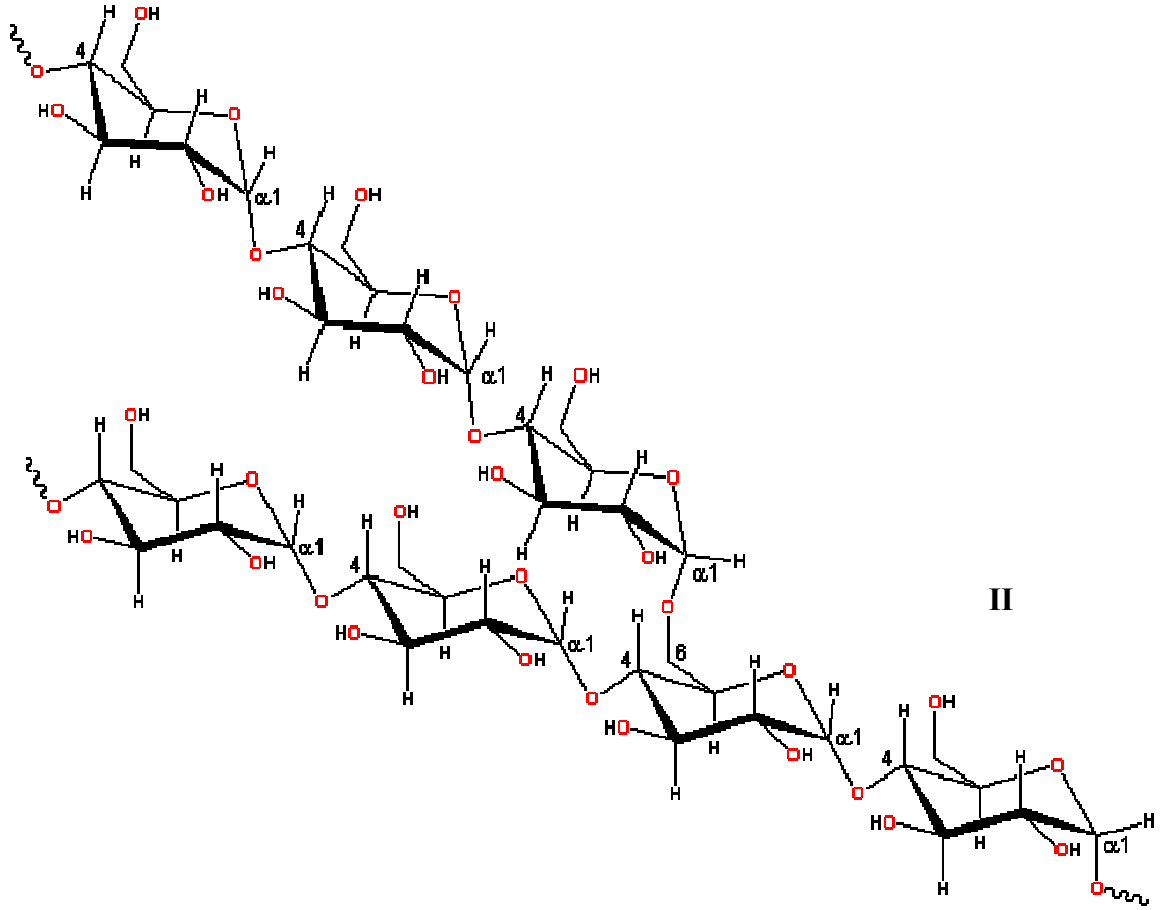


(d)

Şekil II. 1. Pirinç Nişastası (a), Mısır Nişastası (b), Patates Nişastası (c), Tapioka Nişastası (d) SEM Görüntüleri

Nişasta D-glukoz birimleri içeren bir polisakkariddir. Zincirler α konfigürasyonunda bağlanmıştır. Nişasta, amiloz ve amilopektin adı verilen iki farklı makromolekülden oluşmaktadır. Molekül ağırlığı 10^5 ve 10^6 arasında değişen amiloz, düzlemsel yada seyrek dallanmış yapıda bulunan α ,1-4 bağları içeren bir karbonhidrattır. Yüksek molekül ağırlıklı (10^7 - 10^9) ve çok dallanmış bir polimer olan amilopektin de ise zincir, spiral şeklinde olup tek ya da çift heliks yapıdadır. Amilopektin α ,1-4 bağlarının yanında dallanmış noktaların olduğu her 22 ile 70 glukoz biriminde bir α ,1-6 bağı içerir[7].



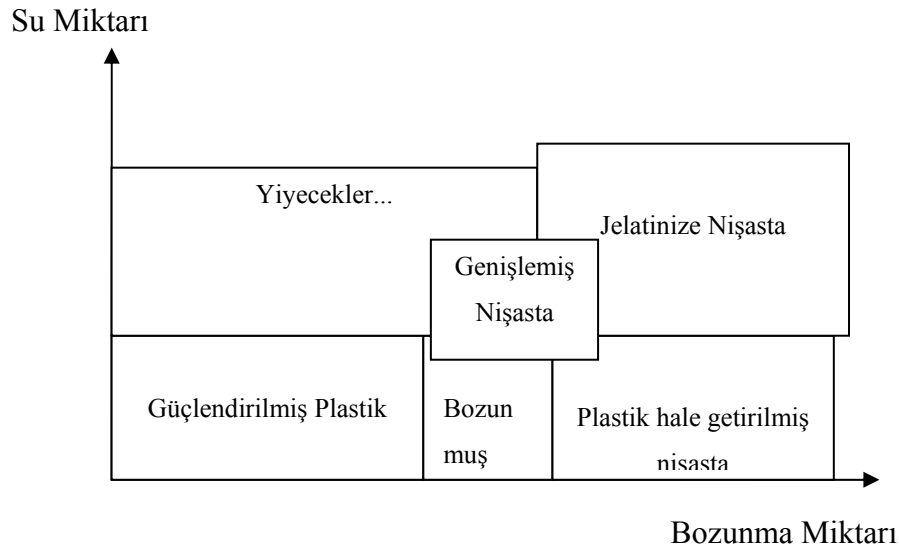


Şekil II. 2. Amilozun (I) ve Amilopektinin (II) Yapısı

Niştadaki doğrusal yapı olan amiloz, yapının %15-25'ini oluştururken, yapının geriye kalanını amilopektin oluşturmaktadır. Nişasta, makromoleküllerin radyal eksende yerleştikleri özel bir granüler yapı göstermektedir. Bu yapıda, makromolekül içindeki hidrojen bağları, yapıya katılan su molekülleri ile hidroksil gruplarının arasında yer almaktadır. Amilopektin nişasta içindeki baskın olan kristalin yapıyı oluştururken amiloz yapıda da kristalin bölgelere rastlanabilmektedir [8].

Niştaya kullanım alanlarını arttırmak amacıyla bazı işlemler uygulanmaktadır. Bu işlemlerden biride niştanın jelatinizasyonu işlemidir. Jelatinize nişasta sulu ortamda ısıtılarak elde edilmektedir. Bu işlem niştadaki tanecik yapısını bozmaktadır. Nişasta şişerek viskoz bir yapıya dönüşür ve makromolekül yapı içindeki hidrojen bağlarının büyük bir kısmı bozunur. Erime sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklığı, yapıdaki bozunma ve içerdiği su miktarına göre bir azalma göstermektedir. Şekil II.3. yapıdaki bozunma miktarının, yapının ihtiva ettiği su miktarına bağlılığını göstermektedir. Şekilde, yüksek miktarda su içeren

genişlemiş nişasta ve jelatinize nişastanın bozunma miktarları ve uygulama alanları verilmektedir[9,10].



Şekil II.3. Farklı Nişasta Ürünlerinin Bozunma Derecesinin, Yapının İhtiva Ettiği Su Miktarına Göre Değişmesi.

Nişastanın jelatinizasyonun kısmen ya da tamamen gerçekleşebilmesi, suyun yapı içinde dağılmasını gerektirir. Yapıdaki nem oranının düşmesiyle (<20 %), erime sıcaklığı bozunma sıcaklığına yaklaşmaktadır. Saf ve kuru nişastanın erime sıcaklığı $T_m = 220-240^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir [11,12].

Nişasta molekülleri soğuk su içerisinde çözünmezler. Suyun aşırısında ısıtıldıkları zaman amorf bölgeler yapının tamamını kaplar ve yapı jel fazına geçer. Nişasta suyun aşırısında ısıtıldığı zaman kristalin yapı bozulur ve su molekülleri hidrojen bağlarıyla amiloz ve amilopektindeki hidroksil gruplarına bağlanır. Bu da nişasta granüllerinin şişmesine ve çözünürlüğünün artmasına neden olur. Amorf ve kristalin bölgelerdeki nişasta zinciri arasındaki karşılıklı etkileşim, nişastanın şişme ve çözünürlük özelliklerini etkilemektedir. Bu etkileşim amiloz/amilopektin oranından, amiloz ve amilopektinin molekül ağırlığından, dallanma derecesinden ve uzunluğundan etkilenmektedir[13].

Nişasta granülleri, su ilave edilerek ısıtıldıklarında şişer, hacimleri genişler ve jelatinize hale gelirler. Jelatinizasyon nişastanın reolojik özelliklerini değiştiren önemli bir işlemdir. Jelatinizasyon işleminin sıcaklığı nişastanın türüne, içerdiği amiloz ve amilopektin miktarına, hidrasyondan kaynaklanan nem miktarına göre

60 ile 85 °C aralığında değişmektedir[14]. Nişastanın kristalin özelliğini kaybettiği noktada jelatinizasyon başlar ve bu nokta nişastanın jelatinizasyon noktası olarak tanımlanır.

Nişasta granülleri su ile karıştırılıp ısıtıldığı zaman, granüller su çekerek şişer ve jel (sol) oluşturur. Jelatinleşmede kristal bölgeler erir, moleküller geri dönüşümsüz olarak şişer. Jelatinleşmenin başlama sıcaklığı ve tamamlanma süresi ise nişastadaki kristal bölgelerin büyüklüğüne ve molekül dizilişinin derecelerine bağlıdır. Eğer su sınırlı ise jelatinleşme daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

Jelatinleşmenin tayini mikroskopik, vizkozimetrik ve kalorimetrik metodlar ile tayin edilebilir. Jelatinleşme gerçekleştiğinde nişasta-su sistemlerinin vizkozitesi artar. Soğutmaya bağlı olarak katıdan yumuşağa kadar değişik sertliklerde de olabilirler. Jelatinizasyonun sertliği aşağıdaki özelliklere bağlıdır:

- i. Nişasta konsantrasyonu
- ii. Nişasta moleküllerinin yapısı (amiloz/amilopektin) oranı
- iii. Jelatin oluşum süresi
- iv. Isıtma oranı
- v. Soğutma hızı

Jel oluşumu formu, mekanik olarak nişasta moleküllerinin bağlantı bölgelerinde üç boyutlu bir ağ oluşumudur. İlk önce çift heliks zincir bölümleri boyunca iki molekül arasında bağlantı oluşur, daha sonra moleküllerin birleşme derecesi artar ve ağ kuvveti artar. Bu noktada heliksler kısmen kristal bir yapıya dönüşürler. Hidrojen bağları, moleküller arası birleşme noktalarının oluşmasını ve kararlılığını sağlarlar. Jelatinizasyon sırasında nişasta-nişasta bağları yerlerini nişasta-su-su-nişasta bağlarına bırakır.

Nişastanın jelatinizasyon mekanizması ile ilgili olarak geçmişten günümüze kadar pek çok teoriler üretilmiştir, fakat genel olarak kabul gören bir yöntem henüz mevcut değildir. İlk hipotez 1979 da Donovan tarafından geliştirilmiş olup X ışınları saçılması metodu ile ölçüm yapılarak jelatinizasyonun açıklanması esasına dayanmaktadır. Bu hipotezi takiben jelatinizasyon işleminin suyun aşırısında nişasta moleküllerinin şişip genişlediği ve jelatinizasyon işlemi ile kristal yapı kademeli olarak kaybolduğu şeklindeki tanımlamalar yapılmıştır. Bazı araştırmacılar da nişastanın jelatinizasyonu için kinetik yaklaşımlarda bulunmuşlardır. Kinetik analizler jelatinizasyonun muhtemel reaksiyon mekanizması hakkındada bilgi vermektedir [15]

Jelatinizasyonla birlikte gerçekleşen nişastadaki kristalin bölgelerin amorf bölgelere dönüşmesi, DSC termogramlarındaki tek bir endotermik geçişle gözlenmektedir. Kristal yapıda olmayan bölgeler, molekül içi ya da moleküller arası çapraz bağlı olan ağ yapısındaki görünümündedirler. Jelatinizasyon sırasındaki şişmeden kaynaklanan serbest enerji, ağ yapısındaki serbest enerjinin ve nişasta - su karışımındaki serbest enerjinin toplamına eşittir. Şişme sırasındaki entalpi değişimi (ΔH_s)

$\Delta H_s = \Delta H_k + \Delta H_{ağ}$ ile gösterilmektedir.

ΔH_k : karışımın (nişasta – su) entalpi değişimi

$\Delta H_{ağ}$: ağ yapısındaki entalpi değişimi

Flory-Huggins teorisine göre; karışımın entalpi değişimi aşağıdaki formülle gösterilmektedir.

$$\Delta H_k = NRT \chi \Phi_1 \Phi_2$$

R: gaz sabiti, N: çözücü ve polimerin toplam mol sayısı (su – nişasta), Φ_1 ve Φ_2 : sırasıyla çözücü ve polimerin (su ve nişasta) hacim fraksiyonları, χ : Flory-Huggins etkileşim parametresi.

Jelatinizasyon ile meydana gelen ağ yapısındaki entropi değişiminin de yaklaşık olarak sıfıra eşit olduğu DSC de örneklerin incelenmesi ile bulunmuştur[16].

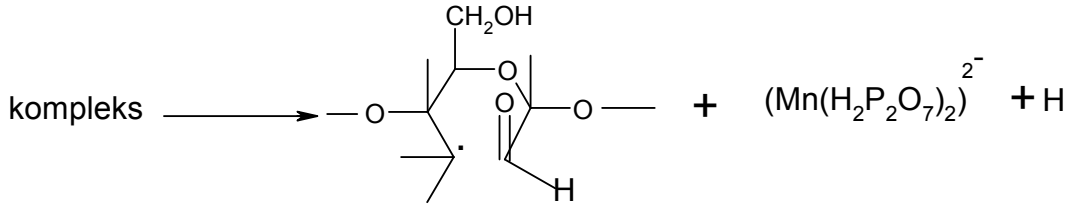
Nişasta ve nişastadan elde edilen çeşitli materyaller, kağıt, tekstil gıda, farmakoloji, ve hipoallerjenik bebek bezleri ve pedler gibi pekçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Nişastanın özelliklerini geliştirmek için çeşitli kimyasal reaksiyonlar yapılmakta ve yöntemler geliştirilmektedir. Bu konuda yapılmış patent çalışmaları da vardır[17,18,19,20].

II.1.1.1. Nişastanın Graft Kopolimerizasyonu Çalışmaları

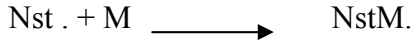
Nişasta, en çok kullanılan yenilenebilir doğal kaynaklardan biridir. Kağıt, tekstil ve yiyecek endüstrilerinde geniş uygulama alanına sahiptir. Doğada kendiliğinden bozunabilir olması nedeniyle, kirliliği azaltmak için plastiklerde katkı maddesi olarak ya da petrol endüstrisinde kullanılmaktadır. Nişasta plastiklerde uyumlu bir madde olarak kullanılsa da , proses ve mekanik özellikleri, kimyasal ya da fiziksel modifikasyon olarak gerekli olduğu kadar iyi değildir.

Graft kopolimerizasyon yöntemi polimer materyallerin özelliklerini geliştirmek için kullanılan yollardan biridir ve özellikle de nişasta, selüloz, jelatin,

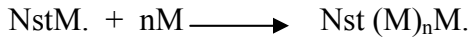
(2)



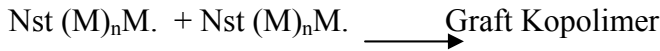
(3)



(4), çoğalma:



(5), sonlanma:



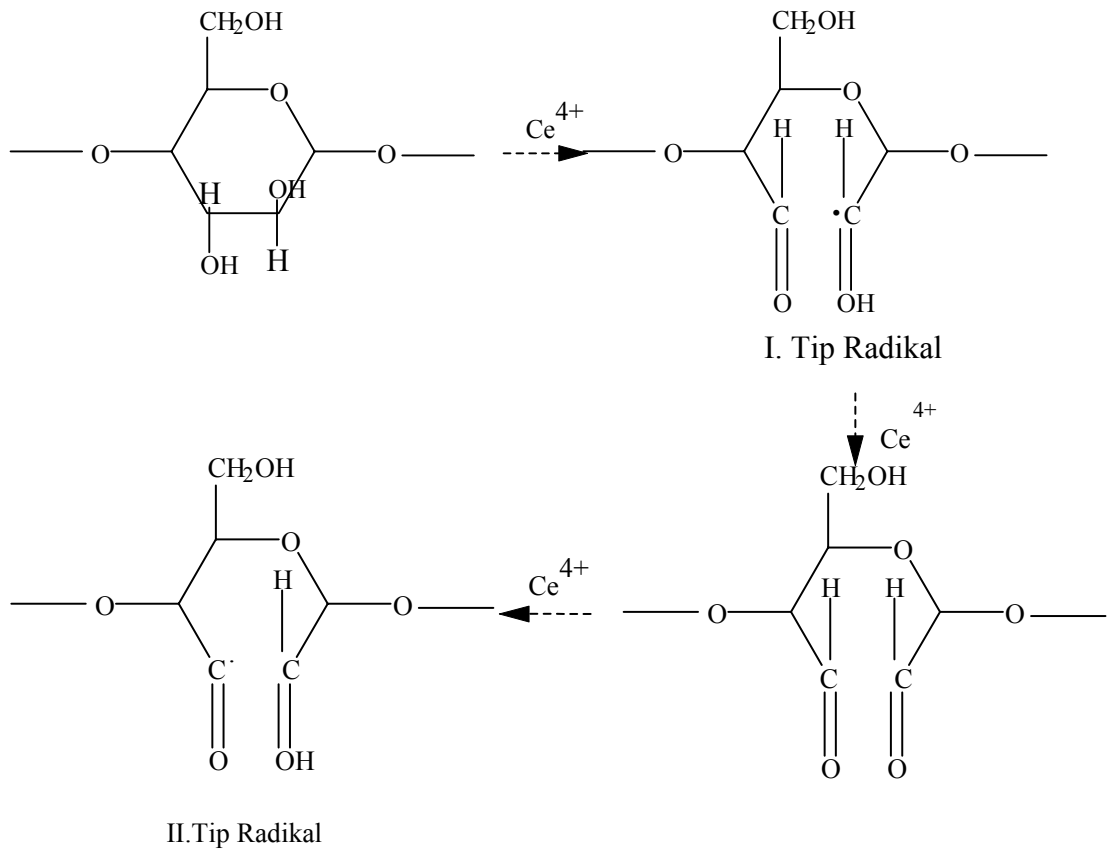
Şekil II.4. Graftlanma Reaksiyonu için Gao, Tian ve Arkadaşları Tarafından Önerilen Reaksiyon Mekanizması

Gao, Tian ve arkadaşları yaptıkları bir başka çalışmada, nişasta üzerine akrilonitrilin graft kopolimerizasyonu potasyum permanganatı başlatıcı olarak kullanarak incelemiştir. Graftlanma yüzdesi ve graftlanma verimi üzerine sıcaklık, monomer konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisini incelemiştir. Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla graftlanma yüzdesinin arttığını, fakat belli bir reaksiyon süresinden sonra 40 ve 50 °C de yapılan reaksiyonlardaki graftlanma yüzdelерinin birbirine yaklaştığını bulmuşlardır. Yine artan reaksiyon sıcaklığıyla, graftlanma veriminin belli bir reaksiyon süresine kadar arttığını daha sonra bütün reaksiyon sıcaklıkları için neredeyse sabit kaldığı gözlemiştir. Monomer konsantrasyonunun artmasıyla graftlanma yüzdesinin ve veriminin arttığını bulmuşlardır. AN konsantrasyonunun artmasıyla nişasta taneciklerinin etrafındaki AN in arttığını, difüzyonla monomer moleküllerinin zincir üzerindeki radikallere bağlanmasıyla graftlanma yüzdesini ve graftlanma verimini arttırdığını deneylerin sonucunda açıklamışlardır [24].

Liu, Cheng Wu ve Ma, yaptıkları bir çalışmada patates nişastası üzerine seryum amonyum nitrat (SAN) başlatıcısını kullanarak metil akrilatın (MA) graft kopolimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Nişastayı 90 °C'de jelatinize ettikten sonra reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Diğer çalışmalarında olduğu gibi, graft yüzdesi ve graft verimine sıcaklık, reaksiyon zamanı, başlatıcı konsantrasyonu ve monomer

konsantrasyonu, asit konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Çeşitli reaksiyon sürelerinde ve farklı sıcaklıklarda çalışarak reaksiyonda en yüksek verimin ve graflanma yüzdesinin elde edildiği sıcaklık olarak 50 °C ve reaksiyon süresi olarakta 2 saat optimum reaksiyon şartları olarak belirlemişlerdir. Graflanma yüzdesinin ve veriminde belirli başlatıcı konsantrasyonunda bir maksimuma ulaştığı ($5.4 \times 10^{-3} \text{M}$) daha sonra azaldığını gözlemişlerdir. Momomer konsantrasyonunun artmasıyla da bu graft yüzdesi ve graft veriminin önce arttığı ve belirli bir monomer konsantrasyonundan sonra sabit kaldığı bulunmuştur. Reaksiyona ilave edilen asit miktarının da graft yüzdesi ve verimini arttırdığını göstermişlerdir

Ayrıca aynı çalışma içinde bu araştırmacılar reaksiyon mekanizması için bazı önerilerde bulunmuşlardır. Nişastanın vinil monomerlerle graft kopolimerizasyonun başlayabilmesi için nişasta zinciri üzerinde iki tür radikal oluştuğunu ve nişasta üzerinde oluşan aldehit ya da karbonil radikal üzerinden reaksiyonun yürüdüğünü ileri sürmüşlerdir [25].



Şekil II. 5. I.ve II. Tip Radikallerin Oluşma Mekanizması

Athawale ve Rathi, seryum amonyum nitratı (SAN) başlatıcı olarak kullanarak nişasta üzerine metil metakrilat (MMA), etil metakrilat (EMA) ve n-bütül metakrilatın (BMA), graft kopolimerizasyonu incelemişlerdir. Elde ettikleri kopolimerlerin konformasyonlarını infrared spektroskopisi ve asit hidroliz tekniklerini kullanarak belirlemişlerdir. Kopolimerlerin graflanma verimlerinin monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarına, reaksiyon süresine ve sıcaklığına bağlı olduğunu bulmuşlardır. Monomerler arasındaki reaktivlik sırasının da, alkil monomerlerdeki alkil grupların zincir uzunluğuna bağlı olarak, MMA>MA>BMA olarak göstermişleridir. Ayrıca elde ettikleri kopolimerleri X-ışını difraksiyon ve termogravimetrik analiz yöntemlerle karakterize etmişlerdir[26].

Tirişoğlu ve Fırat yaptıkları çalışmada, hem modifiye edilmemiş nişastanın hemde jelatinize hale getirilmiş nişastanın MMA ile graft kopolimerizasyonu başlatıcı olarak SAN kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonları asitli ortamda, 45°C reaksiyon sıcaklığında ve N₂ atmosferinde yapmışlardır. Artan monomer konsantrasyonu ile graflanma veriminin önce arttığını, artan monomer konsantrasyonu ile bir maksimumdan geçtikten sonra tekrar azaldığını gözlemişlerdir. Başlangıçta kullanılan nişasta miktarını arttırarak deneyleri tekrarladıklarında da monomer konsantrasyonu-graflanma verimi grafiğinin nişasta miktarına bağlı olmadığını bulmuşlardır. Kopolimerleri FTIR ile karakterize etmişlerdir [27].

Vazquez ve arkadaşları, amiloz üzerine butil akrilatın graft kopolimerizasyonu reaksiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada başlatıcı olarak seryum iyonu kullanılmıştır. 30°C sıcaklık ve azot (N₂) atmosferinde çalışmışlardır.(0.25-24) saat reaksiyon aralığında çalışmışlardır ve reaksiyon süresi arttırıldıkça graflanma veriminin, graflanma yüzdesinin arttığını bulmuşlardır[28].

Gao, Yu, Wang ve arkadaşları, nişasta üzerine çeşitli vinil monomerlerin, akrilonitril (AN), akrilamid (AM), akrilik asit (AA), metil metakrilat (MMA) graft kopolimerizasyonu farklı geçiş metallerini, Mn(VII), Cr(VI), Fe(III), başlatıcı olarak kullanarak incelemişlerdir. Reaksiyon 70 °C de başlamış daha sonra 40 °C'ye soğutmuşlardır, N₂ atmosferinde ve reaksiyon süresi 3 saat olarak gerçekleştirmişlerdir. Sülfürik asitli ortamda Fe(III)'ün graflanma potansiyelinin en düşük iken Mn(VII) iyonunun ise en yüksek graflanma potansiyeline sahip geçiş metal iyonu olduğunu deney sonuçlarından göstermişlerdir. Mn(VII) yi başlatıcı olarak kullanarak aynı reaksiyon şartlarında farklı monomerlerle reaksiyon

yaptıklarında ise monomerlerin herbirinin farklı graflanma kabiliyeti gösterdiğini bulmuşlardır ve bunu da MMA>AN>AM>AA gibi bir sıralama ile göstermişlerdir [29].

Vazquez, Goni ve arkadaşları H_2O_2/Fe^{++} redoks sistemini kullanarak nişasta üzerine metakrilik asitin graft kopolimerizasyonu reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonu N_2 atmosferinde ve sabit sıcaklık banyosunda $60\text{ }^\circ\text{C}$ yapmışlardır. Artan monomer konsantrasyonu ile graflanma yüzdesinin arttığını fakat graflanma veriminin monomer konsantrasyonu arttıkça azaldığını bulmuşlardır. Bunun nedeni olarak, ortamda fazla miktarda monomer bulunmasıyla fazla miktarda homopolimer oluşması, şeklinde bir açıklama yapmışlardır [30].

Fanta ve Shogren, yaptıkları çalışmada, seryum amonyum nitrat başlatıcısını kullanarak nişasta üzerine metil akrilatın graft kopolimerizasyonu [SAN]'ı başlatıcı olarak kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri kopolimerlere $140\text{ }^\circ\text{C}$ de devamlı çalışan basınçlı kızgın buhar jet reaktöründe ısıtma yapmışlardır, kopolimerizasyonun yapısında en fazla %13 bir bozunma olduğunu saptamışlardır. Buharla hızlı ısıtmanın sonucunda graflanmış nişastada jelatinize olmuş nişastalar meydana geldiğini ve bununla beraber deformasyona daha yatkın, daha az kararlı, az miktarda su ilavesi ile kolaylıkla plastik özellik gösteren bir yapı oluştuğunu bulmuşlardır. Bununla beraber buharda hızlı ısıtma sonucunda nişastanın kristalin özelliğini kaybettiğini DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) ve X-ışını difraksiyonu ile göstermişlerdir[31].

Gurruchaga, Goni ve arkadaşları, nişastanın graft kopolimerlerini N_2 atmosferinde ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ de, SAN başlatıcısını ve farklı akrilik monomerleri ayrı ayrı [EA] etil akrilat, [MA] metil akrilat, [BA] bütil akrilat, [MMA] metil metakrilat, [EMA] etil metakrilat, [BMA] bütil metakrilat, [HEMA] hidroksietil metakrilat, [HPMA] hidroksipropil metakrilat, kullanarak elde etmişlerdir ve graft kopolimerleri ^{13}C NMR (Nükleer Magnetik Rezonans) spektroskopisi ile analiz etmişleridir. Yüksek çözünürlüklü ^{13}C NMR spektroskopisinin, nişastanın akrilatla graflanmış kopolimerlerini karakterize etmek için kullanışlı bir teknik olduğunu göstermişlerdir. Kopolimerlerin ^{13}C NMR spektrumlarında $\delta_{\text{C=O}}=180$ ppm deki piki graflanmanın bir kanıtı olarak vermişlerdir [32].

Son yıllarda ^{13}C NMR spektroskopisi ile polimerlerin stereokimyasal konfigürasyonlarının belirlenmesi oldukça çok kullanılan bir yöntemdir. Goni, Gurruchaga ve arkadaşları yaptıkları bir başka çalışmada, farklı akrilatların; metil

akrilat [MA], etil akrilat [EA], butil akrilat [BA], amiloz ya da amilopektin üzerine graft kopolimerizasyonu başlatıcı olarak SAN kullanarak 30°C de ve N₂ atmosferinde gerçekleştirmişlerdir ve bu kopolimerlerin ¹³C NMR, spektrumlarını incelemişlerdir. Kendi buldukları sonuçları literatürdekilerle karşılaştırmışlardır ve karbonhidrat varlığının graft kopolimerin taktisitesini etkilemediğini göstermişlerdir [33].

Gurruchaga, Goni ve arkadaşları, hidroksilik metakrilatlarla nişastanın graft kopolimerizasyonu asit hidrolizi ile gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonu N₂ atmosferinde ve 30 °C de gerçekleştirmişler ve reaksiyon süresini 4 saat olarak belirlemişlerdir. Asit hidrolizi ile akrilik polimer zincirlerini ayırıp nişasta üzerine graflanması sağlamışlardır. Hidroklorik asitin (HCl) hidrolizini, hidroksietil metakrilat (HEMA) ve hidroksipropil metakrilat (HPMA)'ın graflanması için uygun bulmuşlardır. Perklorik asidin hidrolizi metodunda ise farklı graflanma verimi ve ürünü elde edilmiştir[34].

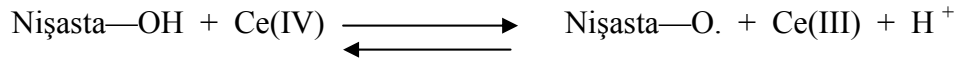
Hebeish, Beliakova ve Bayazeed, yaptıkları bir çalışmada, potasyum persülfat/sodyum tiyosülfat redoks başlatıcı sistemini kullanarak metakrilik asitin (MAA)-nişasta ile graft kopolimerizasyonu incelemişlerdir. Polimerizasyon reaksiyonunu normal atmosfer şartlarında 70 °C de ve sürekli ve düzenli bir magnetik karıştırma (400 rpm) ile gerçekleştirmişlerdir. Nişastayı 95 °C deki yağ banyosunda 30 dakika sürekli aynı hızda karıştırarak ısıtmışlar ve daha sonra sıcaklığı 25 °C ye düşürerek karıştırma hızını en düşüğe getirerek devam ettirmişlerdir. Bu işlemlerin sonunda nişasta jelatinize nişasta haline gelmiştir. Bu araştırmacılar, reaksiyonları hem işlem görmemiş nişasta için hem de jelatinize edilmiş nişasta için gerçekleştirmişlerdir. Yüksek graft kopolimerizasyon veriminin, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi, artan monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarında elde edildiğini göstermişlerdir. Ayrıca, sadece jelatinize edilmiş nişastanın polimerizasyon reaksiyonu sonucunda , ana ürün olarak metakrilik asit nişasta graft kopolimerini elde etmişlerdir [35].

Okieimen ve Egharevba nişasta üzerine etil akrilatın graft kopolimerizasyonu incelemişlerdir. Reaksiyonları sulu ortamda, 29 °C de farklı monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarında gerçekleştirmişlerdir. Başlatıcı olarak SAN kullanmışlardır. Farklı başlatıcı konsantrasyonlarında monomer konsantrasyonu arttıkça graflanmış kopolimerin molekül ağırlığının arttığını gözlemişlerdir. Polimer zincirindeki homopolimerlerinde monomer konsantrasyonu arttıkça azaldığını bulmuşlardır [36].

Okieimen ve Ebhodaghe de yaptıkları bir çalışmada seryum(IV) iyonu/tiyöüre başlatıcı sistemini kullanarak metil akrilatın nişastadaki graft kopolimerizasyonu incelemişlerdir. Reaksiyonu sulu ortamda 29 °C sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. Monomerin polimere dönüşme yüzdesinin, graft yüzdesinin ve veriminin seryum iyonu konsantrasyonundan nasıl etkilendiğini araştırmışlardır [37].

Goni, Gurruchaga ve arkadaşları metil metakrilatın nişasta üzerine graft kopolimerizasyonu incelemişler ve amiloz üzerine metil metakrilatın graft kopolimerizasyonun gerçekleştirilmesinde reaksiyon zamanının etkisini araştırmışlardır. Başlatıcı olarak SAN'ın kullanıldığı bu çalışmada reaksiyonu N₂ atmosferinde ve 30 °C de gerçekleştirmişlerdir. Monomerden graft kopolimere dönüşüm zamanla artarken, graftlanma veriminin zamanla azaldığını saptamışlardır. Reaksiyonun başlangıcındaki hesaplanan graftlanma verimindeki hızlı düşüşü de monomer moleküllerinin radikallere tutunamaması ve homopolimer oluşumunun fazla olması ile açıklamışlardır [38].

Varma, Singh ve Sandle nişasta üzerine akrilamidin graft kopolimerizasyonu incelemişlerdir. Başlatıcı olarak SAN kullanmışlardır ve aşağıdaki mekanizmayı önermişlerdir.



Reaksiyona asit ilavesi ile graftlanma yüzdesinin belli bir asit konsantrasyonuna kadar arttığını daha sonra bir düşüş olduğunu gözlemişlerdir. Monomer konsantrasyonunun artmasıyla da graftlanma yüzdesinin arttığını bulmuşlardır. Başlatıcı konsantrasyonun artmasıyla graftlanma yüzdesi azalmaktadır[39].

Castel, Ricard ve Audebert yaptıkları çalışmada SAN başlatıcısını kullanarak nişastanın poliakrilonitrille 50°C de ve N₂ atmosferinde graft kopolimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonu 30 °C sıcaklıkta ve N₂ atmosferinde yapmışlardır. Graftlanma üzerine reaksiyon süresi, monomer konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin etkilerini araştırmışlardır. Oluşan jelleri hidroliz olduktan sonra karakterize etmişlerdir [40].

Khalil, Mostafa ve Hebeish yaptıkları bir çalışmada nişasta üzerine metakrilik asitin graft kopolimerizasyonu gerçekleştirmişler ve oluşan kopolimerleri karakterize etmişlerdir. Başlatıcı olarak mangan(IV)-asit redoks sistemini kullanmışlardır.

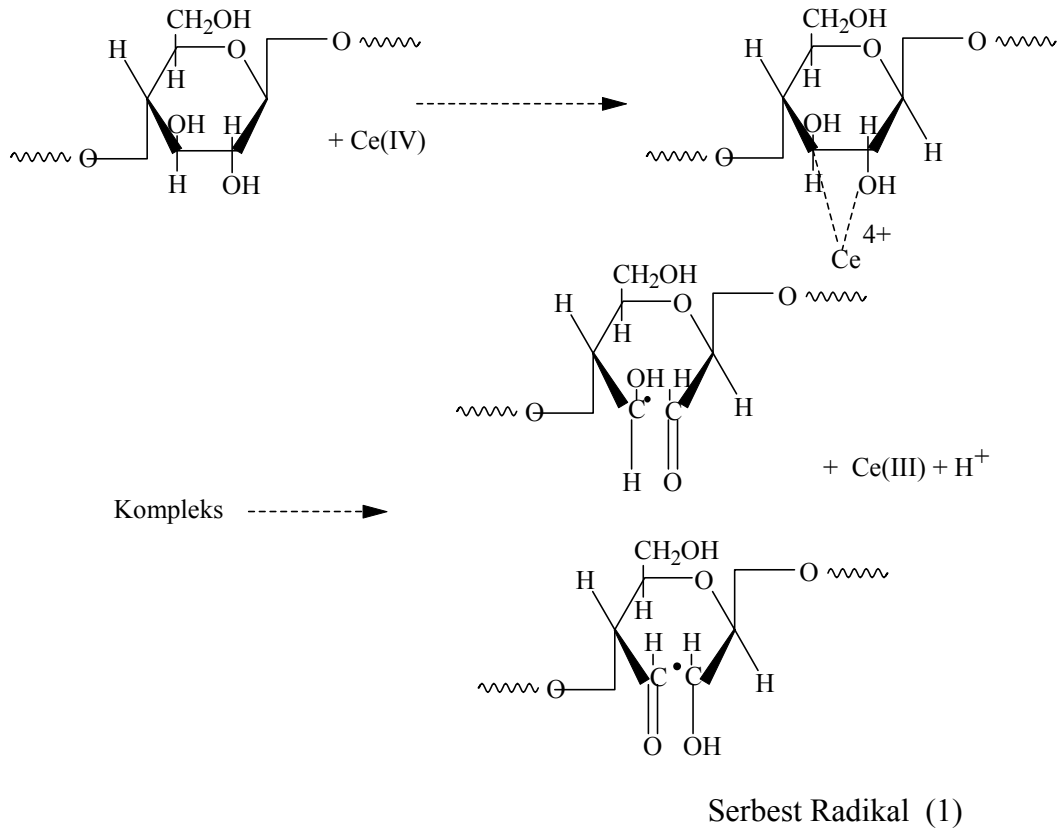
Graftlanma verimine monomer konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir [41]. Yine aynı araştırmacılar daha sonraki yıllarda yaptıkları bir çalışmada nişasta üzerine akrilamidin graft kopolimerizasyonu incelemişlerdir ve başlatıcı olarak da potasyum persülfat başlatıcısını kullanmışlardır. Reaksiyonu farklı monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarında, farklı reaksiyon sıcaklığı ve süresinde gerçekleştirmişlerdir. Monomer konsantrasyonunun artmasıyla graftlanmanın arttığını gözlemişlerdir [42]. Başlatıcı olarak farklı bir sistemin kullanıldığı bir çalışma da Hebeish ve El-Alfy tarafından yapılmıştır. Nişasta üzerine vinil monomerlerin kopolimerizasyonu incelemişlerdir. Başlatıcı olarak amonyum peroksidisülfat'ı kullanmışlardır [43].

Diğer bir çalışmada da Athawale ve Rathi başlatıcı olarak seryum amonyum nitrat (SAN) kullanmışlardır. Reaksiyonları sabit sıcaklık banyosunda ve azot atmosferinde gerçekleştirmişlerdir. Monomer konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve sıcaklığı arttıkça graftlanma veriminin ve graftlanma yüzdesinin de arttığını bulmuşlardır. Ancak başlatıcı (SAN) konsantrasyonu arttığında graftlanma verimi ve graftlanma yüzdesi değerlerinin belirli bir başlatıcı konsantrasyonuna kadar arttığını daha sonra bu değerlerde bir azalma meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Bunun nedeni olarak da şöyle bir açıklama yapmışlardır: başlangıçta SAN konsantrasyonunun artması ile nişasta zinciri üzerindeki serbest radikallerin sayısının arttığını bununda graftlanma verimi ve yüzdesinde artışa neden olduğunu söylemişlerdir, daha sonra ki düşüşün ise birincil radikal sonlanmadan olabileceğini bununda nişasta zinciri üzerindeki serbest radikallerin SAN'ın fazlasıyla reaksiyonundan oluşan oksidasyon ürünlerinin polimerizasyonu başlatmak için yetersiz olduğunu söylemişlerdir [44].

Lee, Kumar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, reaksiyonu UV ile başlatarak nişasta üzerine akrilik asitin (AA) graft kopolimerizasyonu incelemişlerdir. Nişasta üzerine AA'nın graftlanması ile çözünürlüğün azalmasıyla beraber şişme kapasitesi arttığını gözlemlemişlerdir. UV ışınlarının başlatıcı olarak kullanıldığı bu graftlanma reaksiyonlarında nişastanın profilinde iki önemli değişikliğin olduğunu saptamışlardır. Bunlardan birincisi, UV ışınlarının çapraz bağlayıcı etkisi yaparak nişasta granüllerindeki hidrasyona engel olurlar, ikincisi ise AA monomerinin graftlanması ile üç boyutlu hidrofilik ağ yapısı oluşur ve UV ışınlarının hidrasyon etkisini azaltır, bütün bunların sonucu olarak da graftlanmış ürünün su tutma kapasitesi artar [45].

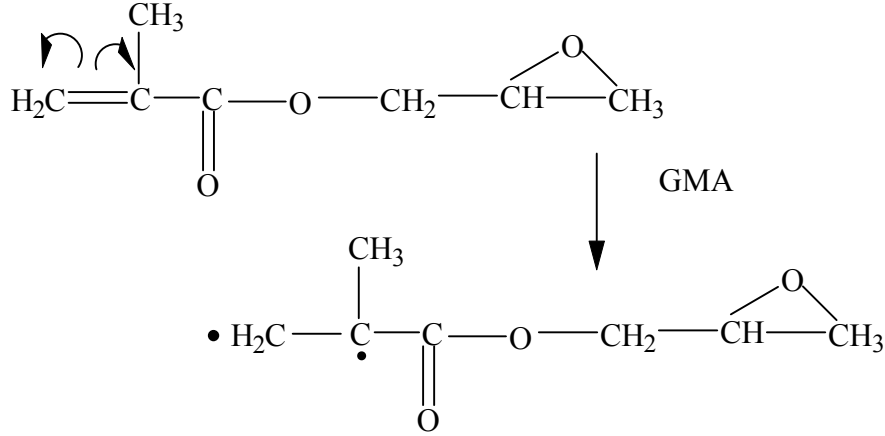
Lee Han, Kumar ve arkadaşları (GMA) glisidil metakrilatın nişasta üzerine graft kopolimerizasyonu incelemişlerdir, GMA monomeri çift fonksiyonel gruba sahip olması açısından önemli bir monomerdır. Yapısında hem akrilik hem de epoksi gruplarını bulundurur. Anhidroglukoz halkasında serbest radikal oluşmuştur ve başlatıcı olarak seryum(IV) amonyum nitratı kullanmışlardır. Seryum iyonu nişastaya bağlanmış ve nişasta-seryum kompleksi oluştuğunu söylemişlerdir. Seryum iyonu bir protonunu kaybederek Ce^{3+} iyonuna indirgenmiştir ve sonuç olarak ikinci ve üçüncü karbonlar arasındaki bağın kırıldığını IR spektrumundan gözlemişlerdir ve bu sayede nişasta üzerinde serbest radikal meydana geldiğini bulmuşlardır. Oluşan bu serbest radikaller glisidil metakrilatla reaksiyona girerek kopolimeri meydana getirdiğini söylemişlerdir ve kopolimerizasyon için aşağıdaki reaksiyon mekanizmalarını önermişlerdir [46].

Başlama:

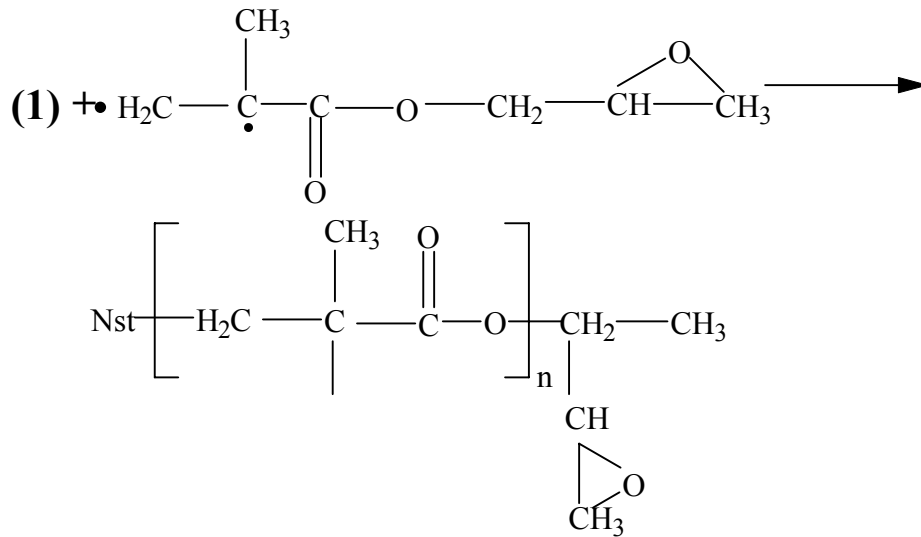


Büyüme:

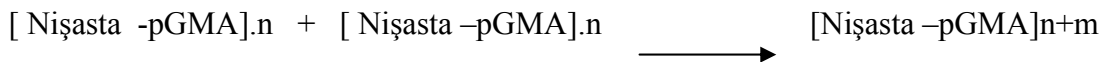
1)



2)



Sonlanma:



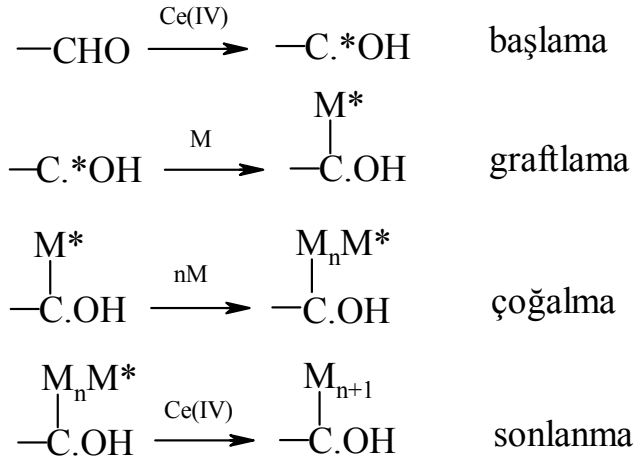
Şekil II. 6. Kumar ve Arkadaşları Tarafından Önerilen Reaksiyon Mekanizması

Hui Lin, Kumar ve arkadaşları karboksimetil selüloz üzerine glisidil metakrilatın graft kopolimerizasyonu incelemiştir. Başlatıcı olarak seryum

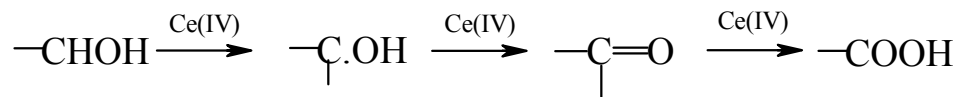
amonyum nitrat kullanmışlardır. Reaksiyonun akrilat ve epoksi grupların üzerinden yürüdüğünü söylemişlerdir ve glisidil metakrilat miktarı arttıkça graflanma yüzdesinin arttığını bulmuşlardır [47].

Hebeish ve Mehta, pamuk, viskoz ve hidroselüloz üzerine akrilonitrilin graflanmasını farklı başlatıcı ve monomer konsantrasyonlarında, üç farklı sıcaklıkta, seryum(IV)amonyum nitrat ve sülfat kullanarak incelemişlerdir. Graflama veriminin seryum(IV) amonyum nitrat kullanıldığında düşük sıcaklıklarda seryum(IV) amonyum sülfat kullanıldığında ise yüksek sıcaklıklarda daha fazla olduğunu göstermişlerdir. Bu araştırmacılar graflanma reaksiyonu için aşağıdaki mekanizmayı önermişlerdir [48].

Graflama:



Oksidasyon:



M monomeri, --CHOH selülozun reaksiyona giren kısmını göstermektedir.

Şekil II. 7. Hebeish ve Mehta Tarafından Önerilen Reaksiyon Mekanizması

Park, Y.Song ve K. Song, izopropanol çözeltisi içinde nişasta üzerine akrilik asitin (AA) graft kopolimerizasyonu incelemişlerdir. Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) ve sodyum metabisülfid (SMBS) sistemini [APS/SMBS] (3:1)

kullanmışlardır. Monomer konsantrasyonunun artmasıyla yüzde dönüşümün artmasına karşılık graflanma veriminin bir maksimuma ulaştıktan sonra tekrar azaldığını gözlemişlerdir. Ayrıca akrilik asidin nişasta üzerindeki radikallere tutunma ihtimalinin başlatıcı üzerindeki radikallere bağlanmasından daha düşük olduğunu söylemişlerdir [49].

Abdurrahmanoğlu ve Fırat, çalışmalarında pamuk ipliği üzerine MMA/VAc karışımının graft kopolimerizasyonu Mn(III)-pirofosfat başlatıcı sistemi varlığında, asitsiz ortamda ve N₂ atmosferinde gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca etil akrilatın pamuk ipliği üzerine graflanmasını SAN başlatıcısını kullanarak gerçekleştirmişlerdir ve yüksek graft yüzdesi elde etmişlerdir. Elde ettikleri kopolimerleri FTIR analizi ve graflanma parametreleri yardımı ile karakterize etmişlerdir [50].

Athawale ve Vidyagauri, nişasta üzerine akrilamidin graft kopolimerizasyonu SAN başlatıcısını kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonları 45°C de ve N₂ atmosferinde gerçekleştirmişlerdir. Artan monomer konsantrasyonu ile graflanma yüzdesinin azaldığını gözlemişlerdir [51].

Abdurrahmanoğlu ve Fırat, yaptıkları çalışmada selüloz, α -selüloz ve farklı molekül ağırlıklarındaki dekstranla, EA, GMA, EHMA gibi monomerler kullanarak graflanma reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri ürünlerin TG ve DSC ile termal özelliklerini incelemişlerdir. FTIR ve SEM ile karakterize etmişlerdir [52].

II.1.1.2. Nişastanın Ve Doğada Yaygın Olarak Bulunan Diğer Polisakkaritlerin Termal Karakterizasyonu İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Termal özellikler, çeşitli maddelerde olduğu gibi nişasta için çok önemlidir ve nişastanın araştırma alanında önemli bir yer tutmaktadır. Termal özellik çalışmaları nişastanın kullanım alanı ve nişastanın yapısını aydınlatmada önemli bir araçtır [53].

Zhong ve Sun nişastanın termal karakterizasyonunu DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) ile yapmışlardır ve nişastanın termal özelliklerinin, içerdiği su miktarına, bileşime ve jelatinizasyona bağlı olduğunu söylemişlerdir. Jelatinize edilmiş nişastanın işlem görmemiş nişastaya göre daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğunu bulmuşlardır [54].

Chung, Woo ve Lim yaptıkları bir çalışmada nişastanın ve sodyum trimetafosfat ve sodyum tripolifosfat karışımı ile çapraz bağlanmış nişastanın camsı geçiş ve relaksasyon entalpilerini incelemişlerdir. Karakterizasyon için DSC kullanmışlardır ve örneği önce 5°C/dakika hız ile 200 °C ye ısıtmışlar daha sonra 5°C/dakika hızla 5°C ye soğutmuşlardır. Örneklerde işlem görmemiş nişastanın Tg sinin çapraz bağlı örneklerden daha yüksek olduğunu gözlemişlerdir. Çapraz bağlayıcı oranı arttıkça Tg lerin düştüğünü bulmuşlardır [55].

Fang, Fowler ve arkadaşları modifiye edilmemiş nişastanın ve farklı açıl kloridleri (bütiril, kapriloil, lauroil, palmitoil ve oleoil) ile kimyasal olarak modifiye edilmiş nişastanın termal özelliklerini incelemişler ve karakterizasyonunu yapmışlardır. 10°C/dakika ısıtma hızı ile 600°C ye kadar ısıtmak suretiyle TG ve DSC analizlerini yapmışlardır. TG analizini ısıtma, soğutma yada sıcaklığın izotermal olarak kalması ile ağırlık kaybını araştırmak için kullanmışlardır. DSC analizi sıcaklığın artması ile ekzotermal ve endotermal değişiklikleri ölçmek için kullanmışlardır. Modifiye ve modifiye edilmemiş nişasta arasında termal olarak belirgin farklılıklar vardır. Modifiye edilmemiş nişastanın TG eğrisi incelendiğinde 250 °C de bozunma olduğunu, modifiye edilmiş nişastanın TG eğrisi incelendiğinde ise bozunmanın daha yüksek sıcaklıkta (300°C) gerçekleştiğini gözlemişlerdir. DSC ler incelendiğinde ise modifiye edilmemiş nişastanın DSC sinde 380°C de %60 lık ağırlık kaybı olduğunu, modifiye edilmiş nişastada ise aynı sıcaklıkta %80 lik bir ağırlık kaybı olduğunu bulmuşlardır [56].

Walkers, Oliver ve arkadaşları şeker, glukoz ve maltoz'un FTIR ve DSC lerini incelemişlerdir. Camsı geçiş sıcaklıkları ile karbonhidratları karakterize etmişlerdir. Bu geçiş camsı halden kauçuğumsu hale geçiştir ve farklı şekillerde ölçmüşlerdir. Isı kapasitesinde değişikliği DSC ile, rotasyonel değişikliği NMR spektroskopisi ile ya da optik luminesans ile, hidrojen bağlarındaki beklenmedik değişiklikleri ise FTIR spektroskopisi ile ölçmüşlerdir. Oligo ve polisakkaritlerdeki yüksek Tg nin yüksek molekül ağırlıkları ile orantılı olduğunu bulmuşlardır [57].

Vlad, Dinu ve Dragan, çapraz bağlı akrilamid kopolimerlerini termogravimetrik olarak incelemişlerdir. Çapraz bağlayıcı olarak divinil benzen (DVB) ve metilen bisakrilamidi kullanmışlardır. Akrilamidin çapraz bağlı kopolimerleri yüksek hidrofilik özelliklerinden dolayı biopolimerlerin ve diğer suda-çözünür polimerlerin yapısını anlamak için uygundur. Yapılarında amin gruplarını ve/ya da karboksilik grupları bulundurlar. Akrilik asitin çapraz bağlı kopolimerlerinin termal bozunmalarında kopolimerlerin yapılarındaki bu gruplara bağlı olarak gerçekleşir. Farklı iki çapraz bağlayıcı ile bağlı olan bu kopolimerlerin TG ve DTG lerini incelemişlerdir. DVB ile çapraz bağlı olan kopolimerin TG sinde üç bozunma basamağı, MBA ile bağlı olan kopolimerin TG sinde ise dört bozunma basamağına sahip olduğunu bulmuşlardır [58].

Varma ve Narasimhan, etil akrilat, n-butil akrilat, metakrilat ve metil metakrilatın pamuk ipliği üzerine graft kopolimerizasyonu incelemişlerdir. Graftlanan ürünleri termogravimetrik analiz ile incelemişlerdir. Artan graft yüzdesi ile termal kararlılığın arttığı göstermişlerdir [59].

Zhang, Golding ve Burgar yaptıkları çalışmada, nişasta ve modifiye nişastanın termal bozunma karakterizasyonunu DSC, TGA gibi termal analitik tekniklerle incelemişlerdir. Termal analiz teknikleri termal proseslerdeki ağırlık kaybı ile birlikte ekzotermik ya da endotermik olarak fizikokimyasal değişimleri incelemektedir. Nişastayı termal olarak incelediklerinde 300 °C de nişasta zincir üzerindeki hidroksil grupları arasında termal bozunma gerçekleştiğini ve molekülün su ile birlikte diğer küçük moleküler türleri de kaybettiğini gözlemişlerdir. Glukoz halkasındaki komşu hidroksil gruplarının dehidrasyonu ile C=C çift bağı oluştuğunu ya da glukoz halkasının açıldığını söylemişlerdir. Eğer glukoz halkası kırılırsa aldehit gruplarının son grup gibi davrandıklarını bulmuşlardır. 400 °C ye ve üzerine ısıtıldığında yüksek oranda çapraz bağlı olan sistem yine çapraz bağlı olan fenolik/furfuril alkol reçinesine benzer bir bozunma olduğunu bulmuşlardır. Katı-hal

NMR 1 ile de nişastanın yapısında sıcaklığın artmasıyla beraber erime, uçma, süblimleşme, kimyasal bozunma ve daha yüksek sıcaklıklarda karbonizasyona uğrayarak faz geçişi gerçekleştiğini gözlemişlerdir [60].

Lerdkanchanaporn, ibuprofen-nişasta karışımının termal analizini TG ve DTA ile yapmıştır. Analizleri azot atmosferinde ve 10°C/dakika ısıtma hızı ile 600 °C'ye kadar ısıtarak gerçekleştirmişlerdir. Nişastanın termal analizini yaptıklarında 145°C de orijinal örnekten %4 oranındaki kayıp ile nişastanın suyunu kaybettiğini gözlemişlerdir. 234-496°C sıcaklıkları arasında nişastanın yapısındaki bozunma ile birlikte yapısında yavaş ve az bir ağırlık kaybı gerçekleştiğini ve 496°C de %14 lük bir kayıp olduğu bulmuşlardır [61].

Chung ve Lim yaptıkları çalışmada normal nişasta ve jelatinize nişastanın DSC termogramlarını incelemişlerdir. Her ikisi içinde camısı geçişin 60 ile 100°C arasında olduğunu bulmuşlardır. Normal nişasta için DSC termogramında iki tane pik görülürken diğerinde tek bir pik görülmektedir. İkincil olan küçük pik 120 °C civarında görülüp bunun su kaybından ileri geldiğini düşünmektedirler [62].

Princi, Vicini ve arkadaşları MMA ve EA ile graflanmış selülozun termal analizini ve karakterizasyonunu yapmışlardır. Elde ettikleri ürünlerin DSC lerini oksijen atmosferinde 5°C/dakika ısıtma hızla oda sıcaklığından 650 °C ye kadar ısıtarak yapmışlardır. TGA ları ise azot atmosferinde ve 5°C/dakika ve 20°C/dakika ısıtma hızları ile 50°C den 900°C sıcaklığa kadar ısıtarak yapmışlardır. Selülozun ve graflanmış selülozun termal bozunmalarını incelemişlerdir. DSC lerini incelediklerinde 300-340°C sıcaklıklarda selülozun depolimerizasyonundan ve yanarak ve oksidasyona uğrayarak ürünün dekompoze olmasından kaynaklanan iki keskin pik görmüşlerdir. İkinci pikin ise 400°C yine yanarak okside olmasından kaynaklanan bir pik olduğunu ileri sürmüşlerdir. Graflanmamış örneğin DSC eğrisinde 300°C de pik görülürken, PMMA ın graflanmış ürünleri için 305°C de ve PEA ın graflanmış ürünleri için 335°C deki pikleri gözlemişlerdir. Aynı şekilde TGA eğrilerini de selüloz ve graflanmış ürünler için incelemişlerdir. 200°C ye kadar bir bozunma gerçekleşmediğini bulmuşlardır. Graflanmış örneğin ise 400 ve 420°C de iki adet pik verdiğini bulmuşlardır. Graft kopolimerizasyonun termal kararlılığı arttırdığını göstermişlerdir [63].

Wielage, Lampke ve arkadaşları keten ve kenevir gibi doğal lifleri ve polipropileni termogravimetrik olarak ve diferansiyel taramalı kalorimetre ile analiz etmişlerdir. DSC lerini azot atmosferinde ve 2, 5, 10K/dakika farklı ısıtma hızlarını

kullanarak incelemişlerdir. Örneklerin TGA larını 160°C den 260°C ye kadar hava atmosferinde 40K/dakika ısıtma hızı ile izotermal olarak ısıtarak almışlardır. 160°C ye kadar hiçbir bozunma olmadığını ama bu sıcaklığın üstünde termal dayanıklılığın azalması ile birlikte bozunmanın başladığını gözlemişlerdir. Sıcaklıkla ağırlık kaybını selülozu referans alarak incelediklerinde ketenin selüloza göre daha hidrofilik bir yapıda olduğunu göstermişlerdir. Keten ve kenevirin yapısındaki liflerin sıcaklıkla ağırlık değişimini selülozdan çok farklı kıldığını bulmuşlardır [64].

Vicini, Princi, Luciano ve arkadaşları sodyum metaperiyodatla selülozu okside etmişlerdir ve termal analizini ve karakterizasyonunu yapmışlardır sodyum metaperiyodatın iki farklı konsantrasyonu ile çalışmışlardır. Bu çalışmada, ekzotermik değişim ile DSC eğrileri kağıt, lif ve pamuk için incelenmiştir. Termal davranışlara oksidasyonun etkisini daha iyi anlamak amacı ile DSC'leri incelemişlerdir. DSC lerini önce 20°C/dakika ısıtma hızı ile 20°C den 150°C ye ısıtarak daha sonrada 5°C/dakika ısıtma hızı ile 450°C ye kadar ısıtarak incelemişlerdir. Modifiye edilmemiş selülozun 300°C de bozunduğunu gözlemişlerdir. Selülozun kendisinde geniş endotermik pik görülürken 0.1 M sodyum metaperiyodatla okside edilmiş pamukta 200-220 °C de yeni bir endotermik pik oluştuğunu gözlemişlerdir. 0.4 M içinde DSC eğrisini incelemişlerdir ve 300°C de ağırlık kaybının olduğunu gözlemişlerdir. Okside edilmiş örneklerin DSC lerini incelemişlerdir oksidasyon zamanına ve konsantrasyona bağlı olarak farklılıklar gözlemişlerdir. Okside edilmiş selülozun termal bozunması için daha az enerjinin gerekli olduğunu bulmuşlardır [65].

Nada ve Hassan yaptıkları çalışmada selüloz ve bazı selüloz türevlerinin termal davranışlarını incelemişlerdir. Değişik miktarda azot içeren selüloz, akrilonitrille graflanmış selüloz ve siyanoetilselüloz, akrilonitrille graflanmış siyanoetil selülozun termal davranışlarını incelemişlerdir. Örneklerdeki azot yüzdesi kejl Dahl yöntemi ile belirlemişlerdir. Termogravimetrik analizler 10°C/dakika ısıtma hızı ile azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. TGA eğrileri incelendiğinde, 266, 220, 215, 200°C sıcaklıklarda, sırasıyla selüloz, graflanmış selüloz, siyanoetil selüloz ve graflanmış siyanoetil selülozun minimum bozunmalarının gerçekleştiği gözlenmiştir. Daha büyük miktardaki bozunmalara ise yine sırasıyla 315, 260, 215 ve 340°C lerdeki sıcaklıklarda rastlamışlardır. Maksimum bozunmalar sırasında, sırasıyla %80, %63, %58 ve %54 lük ağırlık kayıplarının olduğunu bulmuşlardır. Bu sonuçlara göre, azot içeriği fazla olan graflanmış siyanoetil selüloz en yüksek

maksimum bozunma sıcaklığı gösteriyor ki; bunun sebebi olarak nitril gruplarının selüloz zincirlerinin şişmesini arttırırken kristalinitesini azalttığını ileri sürmüşlerdir [66].

Sun, Xu ve arkadaşları , arpa sapından elde edilen selüloz örneklerinin hem ham halde hem de saflaştırdıktan sonra fizikokimyasal (viskozite, molekül ağırlığı dağılımı v.b) ve termal özelliklerini incelemiştir. Ham selüloz örneklerine peroksit ve sodyum hidroksit ile bir ön işlem uygulandıktan sonra ksilen ile muamele edilmişlerdir. Filtre edildikten sonra destile su ve etanol ile yıkanarak vakumda kurutulmuş saf selüloz elde edilmiştir. Her iki selüloz örneğinin (ham ve saflaştırılmış) termal ve spektroskopik (FTIR, NMR) incelemeleri yapılmıştır. Her iki selülozun içerikleri (hemiselüloz ve lignin oranları) saptanarak, bu bileşenlerin selülozun özellikleri üzerine etkisi belirlenmiştir.. Saf halde selüloz 262°C de, ham selüloz 205°C de bozunmaya başlarken, %50 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklık saf selülozda 333 °C ve ham selülozda 319 °C olarak belirlenmiştir[67].

Bumbu, Vasile ve arkadaşları dekstran ile maleik asit-vinil asetat kopolimerlerinin termogravimetrik incelemesini TGA, DSC, ve bunlarla kombine olan bir FTIR sistemi ile gerçekleştirmişlerdir[68]. Optik ve elektron mikroskopunu da örneklerin morfolojik incelemelerini yapmak için kullanmışlardır. Dekstran için TGA incelediklerinde iki adet termogravimetrik basamak olduğunu gözlemişlerdir. Bunlardan birincisi 126-244°C sıcaklık aralığında, %6'lık bir ağırlık kaybının da 172.5°C de ve olduğunu bulmuşlardır. Burada fiziksel suyunu kaybetmiş olduğunu ya da bazı yan gruplarından kurtulduğunu söylemişlerdir. Ana bozunma basamağının ise 244-387°C sıcaklık aralıklarında olduğunu söylemişlerdir. Bu sıcaklıklar arasında 310°C'de ve %66.3'lük bir ağırlık kaybı olduğunu gözlemişlerdir. Bu ana bozunma basamağının ise polisakkaridlerin termo-oksidatif bozunmasından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir [69].

Alvarez ve Vázquez, selüloz türevlerinin, nişastanın ve kenevir biyokompozitlerin termal olarak bozunmasını incelemiştir. Nişastanın termal bozunmasını incelediklerinde 320°C de tek bir bozunma piki verdiğini, selüloz asetatın da 365°C de tek bir bozunma piki verdiğini bulmuşlardır. Kenevir için termal olarak yapılan incelemelerin sonucunda iki tane bozunma basamağının olduğunu bulmuşlardır. Bunlarında sırasıyla 300°C'de glikozidik bağın depolimerizasyonundan, ve 360°C'de termal bozunmadan, kaynaklandığını bulmuşlardır. Selüloz türevleri ile nişastanın karışımının ise 314°C ve 354°C

sıcaklıklarda ve sırasıyla nişastanın bozunmasından ve selüloz türevlerinin bozunmasından kaynaklanan pikler olduğunu bulmuşlardır. Teorik olarak aktivasyon enerjisi hesaplarını yapmak için Kissinger ve Friedman yöntemlerini kullanmışlardır [70,71]. Lif miktarının artmasının selüloz türevi-nişasta karışımının birinci basamak termal bozunmasını etkilememektedir. Birinci basamaktaki termal bozunmada yüksek sıcaklık ve aktivasyon enerjisi ve ikincil bozunmada ise düşük sıcaklık ve aktivasyon enerjisi kompozitlerdeki lif miktarının artması ile ortaya çıkmıştır [72].

Lerdkanchanaporn, ibuprofen ve nişasta karışımının termal analizini, aynı anda termal inceleme yapan TG-DTA sistemi ile incelemiştir. TG analizlerini oda sıcaklığında 600°C sıcaklığa kadar 10°C/dakika ısıtma hızı ile azot atmosferinde gerçekleştirmiştir. İbuprofen ve nişastanın TG, DTG, DTA analizleri ayrı ayrı yapıldığında TG analizinde tek bir bozunma gözlenirken ibuprofen-nişasta karışımı için analizler yapıldığında TG eğrisi incelendiğinde dört farklı bozunma basamağının olduğunu gözlemiştir. Bu bozunmaları da şu şekilde açıklamıştır: birinci bozunmanın nişastanın suyunu kaybetmesinden kaynaklandığını, ikinci basamak bozunmanın ibuprofenin erimesinden kaynaklandığını, üçüncü basamaktaki bozunmanın ibuprofenin buharlaşmasından kaynaklandığını ve dördüncü bozunmanın ise nişastanın bozunmasından kaynaklandığını göstermiştir [61].

Scheirs, Camino ve Tumiatti, selülozun termal bozunmasını incelemişlerdir. TGA-FTIR kombine sistemini kullanarak termal olarak inceleme yapmışlardır. Selülozdan suyun uzaklaştırılmasının fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde gerçekleştiğini göstermişlerdir. Çalışmada selülozdan suyun uzaklaşmasının üç farklı sıcaklıkta olduğunu açıklamışlardır. Birincisi 220°C den daha düşük sıcaklıkta, ikincisi 220 - 550°C sıcaklık aralığında, üçüncüsü ise 550°C'den daha yüksek sıcaklıkta selülozdan suyun uzaklaştığı şeklindedir [73].

Trotta, Zanetti ve Camino siklodekstrinin termal bozunmasını incelemişlerdir. Azot atmosferinde 800°C sıcaklığa kadar aldıkları termal analiz sonuçlarında üç tane bozunma basamağı olduğunu gözlemişlerdir. Bunlardan birincisini 100°C'nin altında gözlemişlerdir absorbladığı suyu kaybetmesinden ve suyun kristalizasyonundan, ikincisinin 250-400°C sıcaklık aralığında ve ağırlığının %70-80'ini kaybetmesinden, üçüncüsünün ise 400°C'nin üzerinde ve geriye kalan örneğin termal bozunmasından kaynaklandığını söylemişlerdir. Hava atmosferinde aldıkları TGA eğrisinin ise azot atmosferin de alınandan farklı olduğunu gözlemişlerdir. Bu eğrinin de yine üç

basamaktan oluştuğunu ve bunlarında sırasıyla su kaybı, termal bozunma ve termal oksidasyon basamakları olduğunu ileri sürmüşlerdir [74].

II.2. JELLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Jeller, elastik, çapraz bağlı yapı içindeki boşlukları sıvı ile dolu olan polimerik ağ yapısından meydana gelirler. Jeller, ıslak, yumuşak aynı zamanda görünüş olarak katıya benzer özellikte olup geniş deformasyon özelliğine sahip materyallerdir. Endüstride kullanılan metal, seramik ve plastik gibi birçok kuru ve sert özellikteki maddenin aksine jeller ıslak ve yumuşak özellik göstermektedirler. Yaşayan organizmaların yapısında da jeller geniş ölçüde bulunmaktadır. Kemik, diş, tırnak bir yana derinin dış katmanları, memelilerin dokuları %90 oranında su içeren ve büyük ölçüde protein ve polisakarit ağlarından oluşan sulu jel materyallerdir. Bu özellikler, organizmalardaki iyon alış-verişini kolaylaştırdığı gibi molekülün katılığının devamını da sağlamaktadır [75].

Jellerin çeşitli sınıflandırılma şekilleri vardır; bunlar doğal ve sentetik jeller kaynağına bağlı olarak sınıflandırma yapıldığında, hidrojel ve organojel ağ yapısının içindeki sıvı ortama bağlı olarak sınıflandırıldıklarında, kimyasal ya da fiziksel jel çapraz bağlanmalarına göre sınıflandırıldıklarında verilen isimlerdir.

Fiziksel jellerden farklı olarak kimyasal jellerde polimer zincirleri çapraz bağlarla birbirlerine bağlanır, ya da zincir oluşumu ve çapraz bağlanma aynı zamanda yapılır. Kimyasal jellerin sentezleri konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Jel sentezinde kullanılan monomer yapılarına bağlı olarak belirli çevresel uyarılara cevap verebilen akıllı jel sentezleri yapılmaktadır [76].

Bu tez çalışmasının bir bölümünde de yapısal olarak kimyasal jel özelliğinde olan jeller incelenmiştir. Hidrojeller su içerisinde şişme özelliğine sahip polimerik materyallerdir ve önemli miktarda suyu (ağırlıklarının yaklaşık 3000 kez fazlasını) yapılarının içinde tutabilmekte fakat su içinde çözünmemektedirler. Bitkisel ve hayvansal orijinli birçok doğal materyalin yapısının modifiye edilmesi ile ve sentetik polimerik materyallerle çapraz bağlanması ile hidrojeller oluşmaktadır [77,78].

Polimerik jeller çapraz bağlı esnek zincir ağ yapısındadırlar. Bu yapılar fiziksel ya da kimyasal yollardan elde edilebilir. Bazı jellerde çapraz bağlanma kovalent bağlarla gerçekleşir ki böyle jeller kimyasal jeller olarak adlandırılmaktadırlar. Diğer jeller ise zayıf kuvvetli olan hidrojen bağları, Van der

Waals bağları, iyonik bağlar ile çapraz bağlı olup fiziksel jeller olarak olarak adlandırılırlar [79, 80].

Kimyasal jellerin sentezinde en çok kullanılan yöntemlerden biri katılma polimerizasyonudur. Örneğin, serbest radikal reaksiyonu ile çift bağı vinil monomerle reaksiyona sokarak polimerizasyon başlarsa düz zincir oluşmaktadır. Fakat, divinil türevi yapıya katılırsa $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ kimyasal yapısı oluşmaktadır, burada çift bağlar zincirin iki ucunda yer almaktadır ve $-\text{R}_2-$ yapıdaki çapraz bağlayıcı köprü görevini yapmaktadır. Jel hazırlanmasında kullanılan diğer bir yöntemde polifonksiyonel birimlerin kondensasyonudur. Trialkol ve diisosiyanat arasındaki reaksiyon kondensasyon reaksiyonları için tipik bir örnek olarak gösterilmektedir. Bu reaksiyon sonucunda da dallanmış bir yapı oluşmaktadır. Bu polimerik ağ yapılar uygun çözücü içerisinde şişmekte fakat çözünmemektedirler. Jellerin şişme kapasiteleri çapraz bağlanma derecelerine bağlıdır. Düşük oranda çapraz bağlı olan jeller yüksek oranda şişme göstermektedirler [81].

Hidrojel suyu absorblamaya başladığı zaman, ilk olarak su molekülleri matriks yapının içine girerek en polar olan hidrofilik gruplara bağlanır ve primer suyun bağlanmasına izin verir. Polar gruplar hidratlandığı için ağ yapı şişer ve hidrofobik gruplar açığa çıkar. Bu gruplar birbirleri ve su molekülü ile etkileşirler ve buda su moleküllerinin hidrofobik olarak bağlanmasına neden olur buna sekonder bağlı su da denilir. Birincil ve ikincil bağlı su genelde bir arada bulunurlar ve buna basit bir adlandırma ile toplam bağlı su da denilmektedir. Polar ve hidrofobik alanlar birbirleri ile ve bağlı olan su molekülü ile etkileştikten sonra ağ yapıdaki zincirlerdeki suyun osmotik kuvvetinden dolayı ağ yapının içine ilave edilen su alınmaya başlanacaktır. Bu ek şişme özelliği kovalent ve fiziksel çapraz bağlara karşı karşıya gelmektedir ve buda ağ yapı içindeki elastik itme kuvvetlerinin oluşmasına izin vermektedir. Tüm bunların sonucunda da hidrojel bir şişme dengesine ulaşmış olmaktadır [82].

II.2.1. Polimerik Jellerin Şişme Özellikleri

Polimerik jeller, çok miktarda suyu ya da çözücüyü içinde çözünmeden absorblayabilme kabiliyetine sahiptirler. Polimer ağ yapısı ne kadar çok çözücüyü absorblarsa ağ yapı o kadar genişlemektedir. Şişme süresince ağ yapıda ki zincir daha da uzamaktadır. Aynı zamanda ağ yapıdaki şişme yine ağ yapıdaki zincirin konfigürasyonel entropisinin azalmasına neden olmaktadır. Bunun aksine çözücü karışımının entropisindeki artma yine polimerdeki şişmeden kaynaklanmaktadır. Tüm bunlara ek olarak karışımın entalpisi de tamamen şişmenin boyutu ile ilişkilidir. Şişme denge teorisini Flory-Rehner geliştirmişlerdir ve bu teorilerini küçük moleküllerden oluşan basit polimerik ağ yapılar için uygulamışlardır.

Polimer ve çözücünün birbiri içinde karışmasından entropideki değişiklik meydana gelmektedir. Entropide meydana gelen bu değişiklik pozitif ve şişmenin lehine olacaktır.

Şişme ile meydana gelen muhtemel zincir konformasyonu sayısında bir azalma olursa yine entropide bir değişiklik meydana gelecektir. Bu değişiklik ise negatif ve şişmenin aleyhine olacaktır.

Polimer karışımı ve çözücünün ısıtılması ile entropi, pozitif, negatif ya da sıfır olabilir. Ama entropi değeri genellikle pozitiftir.

Flory-Rehner eşitliği iyonik jeller için yazılan Donnan dengesini de içermektedir ve aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

$$\ln(1-v_2) + v_2 + \chi v_2^2 + \frac{\rho}{M_c} V_1 \left(v_2^{1/3} v_2^{0/3} - v_2/2 \right) - f v_2 = 0$$

v_2 : Şişmiş jel içindeki polimerin hacim fraksiyonu olup hacimsel şişme oranı olan q nin tersidir.

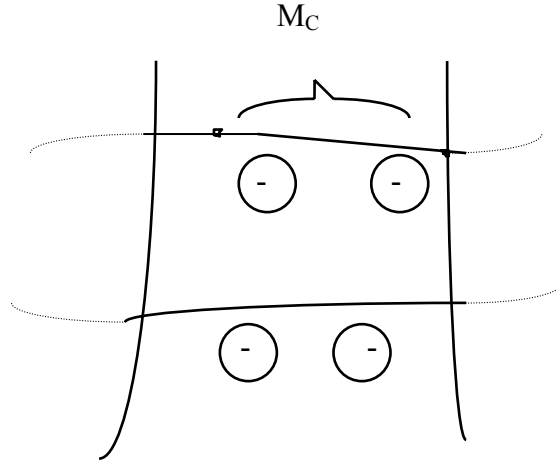
χ : Polimer – çözücü etkileşim parametresidir.

M_c : İki tane ard arda gelen çapraz bağlayıcı arasındaki polimer zincirinin molekül ağırlığıdır. Ağ yapıdaki zincirin molekül ağırlığıdır.

v_2^0 : Jel hazırlandıktan sonra polimerin hacim fraksiyonu.

f : Polimerdeki iyonik birimlerin fraksiyonu.

ρ : Kuru ağ yapının yoğunluğu.



Şekil II. 8. Katyonik Jel İçindeki Hareketli Anyonların ve M_c nin Şematik Gösterilmesi

Yukarıdaki Flory-Rehner eşitliğine göre, jelin şişme denge derecesi aşağıdaki koşullar gerçekleştiğinde artmaktadır;

Ağ yapıdaki çapraz bağ yoğunluğu azaldığında ki bu durumda M_c de artacaktır,

Çözücünün kalitesi arttığında ki bu durumda χ azalacaktır,

Jel hazırlandıktan sonra seyrelme derecesi arttığında, ν_2^0 azaldığında,

Ağ yapıdaki zincirlerdeki (f) iyonik grup içeriği arttığında.

Çözücü içindeki jeller için şişme oranı aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır. Burada D ve D_0 sırası ile jelin şişme dengesine ulaştıktan sonraki ve sentezlendikten hemen sonraki çapları olup jelin şişme oranı da q_v ile gösterilmiştir ve bu da jeldeki çapraz bağ miktarının bir fonksiyonudur [83,84].

$$q_v = \left(\frac{D}{D_0} \right)^3 / \nu_2^0$$

Ağ yapının bir özelliği de elastikliğidir. Kauçuk gibi elastisite (rubberlike elasticity), doğal kauçuğun ve uzun polimerik zincirlerden oluşan ve yüksek esnekliğe ve mobiliteye sahip materyallerin gösterdiği elastik davranıştır. Jellerin şişmelerine bir başka yaklaşım da yine Flory-Rehner teorisine göre polimerin şişmesinden kaynaklanan serbest enerji değişimidir. Toplam enerji değişimi çözücü moleküllerinin girmesiyle (eşyönlü genişleme durumunda) ağ yapının elastik serbest

enerjisinin (ΔG_{el}) değişmesinden ve çözücü ile ağ yapıdaki zincirlerin serbest karışım enerjisinin (ΔG_{kar}) değişmesinden oluşur [85].

$$\Delta G = \Delta G_{el} + \Delta G_{kar}$$

Yukarıdaki formüldeki ΔG_{kar} Flory-Huggins teorisi ile gösterilmektedir;

$$\Delta G_{kar} = kT (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \chi n_1 v_2)$$

n_1 : çözücü moleküllerinin sayısı

n_2 : polimer moleküllerinin sayısı

χ : polimer-çözücü etkileşim parametresidir.

Çapraz bağlı bir ağda $n_2=1$ dir.

Jellerin şişme kabiliyetini, çapraz bağlayıcı oranı, camsı geçiş sıcaklığı, polimer zincirin esnekliği ve polimer çözücü etkileşimi gibi faktörler etkilemektedir. Ağ yapıdaki çapraz bağ yoğunluğunun artması jelin deformasyonlara karşı direncini arttıracığından, ağ yapıdaki çapraz bağ yoğunluğunun artması ile jelin şişme miktarını azaltır. Jellerdeki çapraz bağ oranını belirlemek için kullanılan bir yöntemde elastik modül ölçüm yöntemidir. Bir jelin elastik modülü ile deformasyona yatkınlığı arasında ters bir ilişki vardır ya da başka bir ifade şekli ile jelin elastik modülü düşük ise o jel kolay deforme olabilir ve yüksek şişme gösterir.

II.2.2. Jellerin Uygulama Alanları

Jellerin, yiyecek endüstrisi, medikal biyoteknoloji, kimyasal prosesler, tarım, inşaat mühendisliği ve elektroniği de kapsayan oldukça geniş bir uygulama sahası vardır.

Polimer jeller çözücü içinde kendi ağırlıklarının binlerce katı kadar su ya da çözücü absorblayabilme kabiliyetine sahip olup, günlük hayatta önemli miktarda tüketimi olan bebek bezi, hijyenik pedler ve parfüm endüstrisinde kullanılmaktadır [86]. Bunun dışında jeller yiyecek, tarım, çevre, elektronik ve endüstriyel alanda bir çok uygulama alanında yer almaktadırlar.

Sentetik ve biyolojik polimerlerin ilaç endüstrisinde uygulama alanları bulunmaktadır. Hidrojellerin biyomedikal alanında da geniş bir uygulama alanı vardır. Bunların arasında yumuşak kontakt lens, yapay deri, ve ilaç salınım sistemlerini sıralayabiliriz [87,88,89].

Yumuşak kontakt lensler sentetik polimer jellerin en çok kullanıldığı bir alandır. Yumuşak kontakt bir lens göze oksijen geçişine izin vermelidir. Bu oksijen geçişinde su molekülleri ile sağlandığından lensin kalınlığı ve su içeriği de yapımında kullanılan materyal kadar önem teşkil etmektedir. Su molekülleri kontakt lenslerdeki polar gruplara bağlandığında ki buna bağlı su denilmektedir, oksijenin ve iyonların geçişine yardımcı olmamaktadır. Bu nedenle bir yandan lensin mekanik özelliklerini korurken diğer yandan da oksijen geçişini sağlayabilmek için serbest su miktarını arttırmak gerekmektedir [90,91].

Hidrojellerin kullanıldığı, gelişmekte olan bir diğer araştırma sahası da yapay deri çalışmalarıdır. Özellikle deri yanıklarında önemli ve etkili uygulamaları vardır. Günümüzde çok sayıda materyal yapay deri olarak kullanılarak vücuttaki yara ya da yanıkları dışarıdan sarmakta ve böylelikle enfeksiyon riskini de inhibe etmiş olmaktadır. Bu materyallere örnek verilecek olunursa; kollajen, kitin poli(amino)asitler ve insan vücudu ile uyumlu olan diğer materyaller sıralanabilir. Bu gibi materyallerin; enfeksiyondan koruma, antitoksik, antiantijenik, anti-inflammatuar, yaranın yüzeyini tamamen sararken esnek ve büzülmeleyen bir yapıda olmaları ayrıca nem ve havayı geçirmeleri, önemli özellikleri arasında yer almaktadır.

İlaç salınım sistemlerinde ise, ilacın maksimum etkiyi ve minimum yan etkiyi sağlayacak şekilde uzun bir periyotta kontrollü olarak salınımı hedeflenmiştir. Bunun içinde pH, sıcaklık, iyon etkisi ve elektrik alana duyarlı ve bu etkiye ilaç salınımı ile cevap verebilen sistemler düşünülmüştür [92,93].

II.3. JELLERLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Polisakkaritler jel yapıcı özelliklerinden dolayı gıda, kozmetik, ilaç ve diğer endüstri alanlarında geniş ölçüde kullanılmaktadır [94,95].

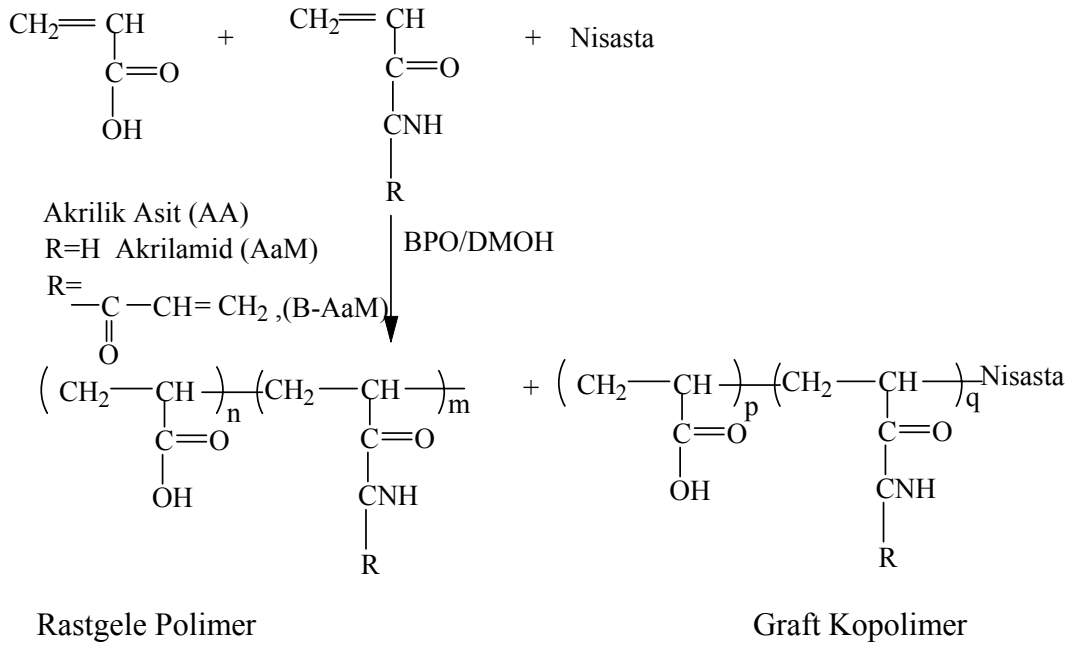
Athawale ve Lele yaptıkları bir çalışmada nişastanın akrilik asitle graft kopolimerizasyonu ile hidrojellerini hazırlamışlardır. Polimerizasyonu azot atmosferinde ve başlatıcı olarak SAN kullanarak asidik ortamda ve 30°C reaksiyon

sıcaklığında gerçekleştirmişlerdir. AA ilavesi ile 60°C sıcaklıkta hidrojelleri hazırlamışlardır. Jellerin şişme oranına monomer konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu gibi faktörlerin etkisini incelemişlerdir. Elde edilen ürünleri de termal analiz, SEM, X-ray difraksiyonu, FTIR ile incelemişlerdir [96].

Schwarte ve Peppas yaptıkları çalışmada polietilen glikolü dimetil aminoetil metakrilatla graflamışlardır ve polietilen glikol monometakrilatla çapraz bağlamak sureti ile katyonik hidrojelleri elde etmişlerdir. Hidrojellerin şişme kabiliyetlerinin pH a bağlı olduğunu göstermişlerdir. Düşük asidik pH değerlerinde şişme oranı %25 olduğunu bulmuşlardır. Bazik pH değerlerinde ise yapının dağıldığını gözlemişlerdir [97].

Sayil ve Okay yaptıkları çalışmada poli(N-isopropil)akrilamid jellerini serbest radikal çapraz bağlanma polimerizasyonu ile hazırlamışlardır, *N*-isopropil akrilamid'i (NIPA) monomer olarak ve *N,N'*-metilen bis akrilamidi'i (MBA) çapraz bağlayıcı olarak kullanmışlardır. Başlatıcı olarak da amonyum persülfat (APS) ve *N-N'-N'*-Tetrametilendiamin (TEMED) kullanmışlardır. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile ağ yapı içindeki şişmenin ve porozitenin arttığını gözlemişlerdir [98].

Elvira, Mano ve arkadaşları yaptıkları çalışmada biyoçözünabilir hidrojelleri akrilik asit ve akrilamidin serbest radikal polimerizasyonu ile geliştirmişlerdir. Çapraz bağlayıcı olarak bis-akrilamid kullanmışlardır ve etilen-ko- vinil alkol kopolimeri/nişasta karışımını (SEVA-C) elde etmişlerdir. Polimerizasyonları oda sıcaklığında gerçekleştirmişlerdir ve benzoil peroksit (BPO) ve 4-dimetilaminobenzil alkol (DMOH) gibi redoks başlatıcı sistemlerini kullanmışlardır. Farklı pH lardaki çözeltilerde jellerin şişme özelliklerini incelemişlerdir. Elde ettikleri jelleri ¹H NMR ve FTIR spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Jellerin içerdiği su miktarının camsı geçiş sıcaklığı üzerine olan etkisini TG ve DSC analizlerini yaparak incelemişlerdir. Ayrıca jellerin oluşum mekanizması içinde aşağıdaki kimyasal reaksiyonu önermişlerdir. Poli(akrilik asit-ko-akrilamid) polimer zincirinin nişasta ile birleşmesi ile zincir üzerindeki radikallerin çoğaldığını göstermişlerdir ve bis-akrilamidin ilavesi ile de hidrojel kimyasal olarak çapraz bağlanmış olup mekanik özellikleride geliştirilmiştir [99].



R = B-AaM olunca çapraz bağlı polimer

Şekil II. 9. Elviro, Mano ve Arkadaşlarının Jellerin Oluşumu İçin Önerdikleri Reaksiyon Mekanizması

Alupei, Popa ve arkadaşları yaptıkları çalışmada süperabsorban kompozit hidrojelilerin şişme özelliklerini araştırmışlardır. Ksantan, polivinilalkol ve çapraz bağlayıcı olarak da epiklorohidrin ile çalışmışlardır. Çapraz bağlayıcı miktarı, reaksiyon süresi ve reaksiyon zamanı gibi faktörlerin jellerin şişme oranı üzerinde etkili olduğunu göstermişlerdir [100].

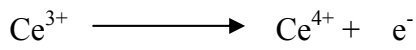
Hashem, Afifi, El-Alfy ve Hebeish, jelatinize ettikleri nişastayı akrilonitril ile polimerleştirmişlerdir. Başlatıcı olarak SAN kullanmışlardır. Elde ettikleri kopolimerleri karakterize etmişlerdir ve kopolimerlerin su tutma özelliklerini de incelemişlerdir. Monomer/nişasta molar oranının artması ile hidrojel in su tutma kapasitesinin arttığını, başlatıcı konsantrasyonunun artması ile de yine hidrojel in su tutma kapasitesinin arttığını bulmuşlardır [101].

Michailova, Titeva va arkadaşları yaptıkları çalışmada jelatinize edilmiş nişastanın ve karboksimetil selüloz sodyum tuzu, hidroksipropilmetil selüloz gibi selüloz türevlerinin hidrojellerini incelemişlerdir. Doğal ve yarı sentetik hidrofilik polimerlerin kontrollü ilaç salınım sistemlerinde geniş ölçüde kullanıldığını söylemişlerdir. Jellerin, ilaç salınım sistemleri için önemli bir özellik olan su ile temas ettiklerinde hidrofilik matrisin şeklini aldıklarını göstermişlerdir. Önceden

jelatinize edilmiş olan nişastanın jellerinin visko-elastik davranışlarının da diğer selüloz türevi jellerin davranışlarına benzerlik gösterdiklerini gözlemişlerdir [102].

II.4. REAKSİYONLARDA KULLANILAN BAŞLATICI SİSTEMLERİ

Seryum, periyodik tabloda III A grubu elementlerinden olup nadir toprak metalidir. Ce(III) ve Ce(IV) olmak üzere iki adet oksidasyon basamağına sahiptir. Oksidasyon reaksiyonunda aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.

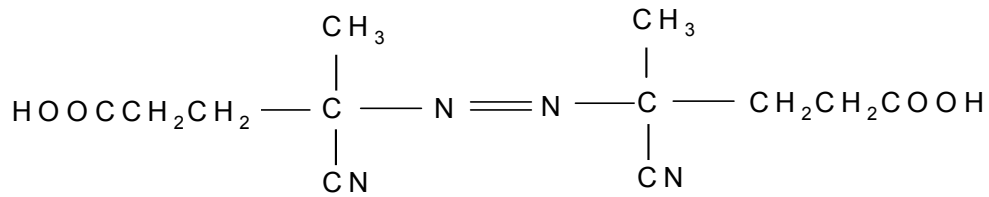


Ce^{4+} nın oksidasyon ajanı olarak kullanılmasının bazı avantajları vardır, Ce(IV) ün sadece bir indirgenme basamağı vardır bu da Ce(III)tür , güçlü bir oksidasyon ajanıdır ve asit çözeltilerinde oldukça kararlı bir hal gösterir [103].

Reddy, Muthulakshmi, Evangelin, Rajendran yaptıkları bir çalışmada nitrik asitli ortamda seryum (IV) amonyum nitratı redoks başlatıcı sistemi olarak kullanarak etil akrilatın graft kopolimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir [104].

Literatürde Ce(IV) iyonunun başlatıcı olarak kullanıldığı bir çok çalışma vardır [105,106,107]. Bu tez çalışmasında da Ce (IV) amonyum nitrat graft kopolimerizasyon deneylerinde başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Reaksiyonlarda kullanılan bir diğer başlatıcı sistemi de bir azo başlatıcı olan 4,4' – Azobis(4-siyanovalerik asit) tir. Termal bir başlatıcı olup suda çözünebilir.



Şekil II. 10. ACVA nın Yapısı

ACVA nın başlatıcı olarak kullanıldığı reaksiyonların çalışma sıcaklıkları genelde 60 – 85°C aralığında değişmektedir.

Tripp, Svec ve Frechet polietilen makroporöz poli(klorometilstiren-kodivinilbenzen) disklerini graft kopolimerizasyon ile hazırlamışlardır. Polimerizasyon için 4,4' – Azobis(4-siyanovalerik asit)'i serbest radikal azo başlatıcısı olarak kullanmışlardır [108].

Poröz hidrojeller başlıklı ve Domschke ve Francis tarafında yapılmış olan bir patent çalışmasında da polimerizasyon reaksiyonu için termal başlatıcı olarak uygun olan başlatıcılar arasında yine 4,4' – Azobis(4-siyanovalerik asit) gösterilmiştir [109].

BÖLÜM III.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1. ARAŞTIRMA YÖNTEMİ

Bu tez çalışmasında nişastanın ve jelatinize nişastanın çeşitli monomerlerle graft kopolimerizasyon deneyleri ile nişastadan jel sentezi yapıldı.

Graft kopolimerizasyon deneyleri, seryum(IV) amonyum nitrat (SAN) ve 4,4¹-Azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) olmak üzere iki farklı başlatıcı sistemi ve etil akrilat, glisidil metakrilat, 2-etil heksil metakrilat ve akrilik asit olmak üzere dört farklı monomer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler azot atmosferinde yapılmıştır.

Reaksiyonlarda, monomer konsantrasyonu ve reaktiflerin eklenme sırası gibi parametreler değiştirilerek bunların graflanma parametrelerine olan etkileri incelendi ve en uygun sıralama belirlendi.

Etil akrilat ve glisidil metakrilatla ile yapılan deneylerde iki başlatıcı sistemide (SAN ve ACVA) kullanıldı ve çapraz bağlayıcı olarak da MBA ilave edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen kopolimer, safsızlık ve homopolimerleri uzaklaştırmak amacıyla ekstrakte edildi. Kopolimerler, FTIR, TGA, DSC, SEM cihazları kullanılarak karakterize edildi.

Etil heksil metakrilatla yapılan deneylerde ise başlatıcı sistemi olarak sadece SAN kullanılmıştır. Bu deneylerde çözücü olarak Dimetil sülfoksit (DMSO) ve çapraz bağlayıcı olarak etilen glükol dimetilakrilat (EGDMA) kullanıldı. Reaksiyon

sonunda elde edilen kopolimerler saflaştırmak amacıyla ekstrakte edildi. Kopolimerler FTIR, TGA, DSC, SEM cihazları kullanılarak karakterize edildi.

Akrilik asitle yapılan deneylerde ise başlatıcı olarak SAN kullanılmıştır ve MBA ile çapraz bağlanma yapılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen kopolimerler saflaştırmak amacıyla ekstrakte edildi. Kopolimerler FTIR, TGA, NMR ve SEM cihazları kullanılarak karakterize edildi.

Jel sentezinde jelatinize edilmiş nişasta, akrilamid, ACVA (başlatıcı olarak) ve MBA (çapraz bağlayıcı) olarak kullanıldı. 60°C de gerçekleştirilen reaksiyonlar, monomer konsantrasyonu, çapraz bağlayıcı oranı ve reaksiyon süresi gibi parametreler değiştirilerek tekrarlandı. Elde edilen jeller FTIR ve SEM ile karakterize edildi. Ayrıca jellere elastik modülü ölçümleri de yapılmıştır.

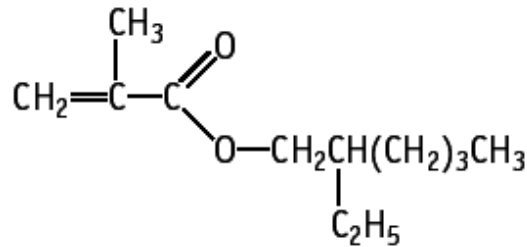
III.2. ARAşTIRMA ARAÇLARI

III.2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

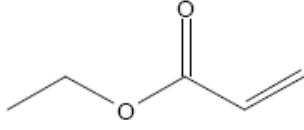
Deneylerde kullanılan nişasta mısır nişastasıdır ve pendik nişastadan sağlanmıştır.

Deneylerde kullanılan monomerler, 2-etilhekzil metakrilat (Fluka), Etil Akrilat(Fluka), Glisidil metakrilat (Fluka), Akrilamid ve Akrilik Asit olup kimyasal formülleri ve moleköl ağırlıkları aşağıdaki gibidir.

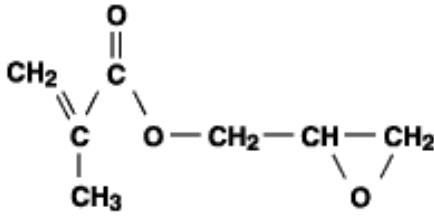
2-etilhekzil metakrilat (EHMA): (M.A.:198.34) Fluka'dan sağlandı %5'lik NaOH ve destile su ile yıkanarak inhibitörü uzaklaştırıldı ve CaCl₂ ile kurutuldu.



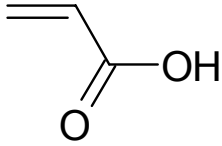
Etil akrilat (EA): (M.A.:100.12) Fluka'dan sağlandı %5'lik NaOH ve destile su ile yıkanarak inhibitörü uzaklaştırıldı ve CaCl₂ ile kurutuldu.



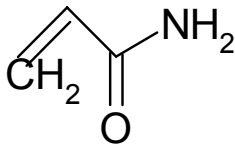
Glisidil metakrilat (GMA): (M.A.: 142.15) Fluka'dan sağlandı %5'lik NaOH ve destile su ile yıkanarak inhibitörü uzaklaştırıldı ve CaCl₂ ile kurutuldu.



Akrilikasit (AA): (M.A.:72.06) Merck'ten sağlandı.



Akrilamid (AaM): (M.A.:71.09) Fluka'dan sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.



Çapraz bağlayıcılar ise;

N,N'- Metilen bis akrilamid (MBA): Fluka'dan sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

EtilenGlikol Dimetakrilat (EGDMA): Fluka'dan sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Başlatıcı sistemleri ise;

Seryum(IV)amonyum nitrat (SAN) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$: Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

4,4' – Azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) $[\text{=NC}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}]_2$: Fluka'dan sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı..

Diğer kimyasal maddeler ise ;

Trietilamin: Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Aseton: Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Dimetil Sulfoksid: Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Metil Etil Keton: Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Benzen: Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı

Etil Alkol: Tekel'den sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Nitrik Asit: (% 65'lik): Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Sodyum Hidroksit: Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

III.2.2. Analiz İçin Kullanılan Cihazlar

Termal Analizler, PERKİN ELMER Pyriss TGA-6 ve Pyriss DSC-6 cihazları kullanılarak N_2 atmosferinde, gerçekleştirildi.

SEM analizleri, JEOL JSM-5910LV model cihaz ile yapıldı. Örnekler önce karbon bant üzerine yapıştırıldı. Daha sonra üzerleri altın buharı ile kaplanarak analiz edildi.

FTIR spektrumları, SHİMADZU-8300 model Fourier Transform Infra-Red Spektrofotometresinde alındı.

Elastik modülü ölçümleri İTÜ Kimya Bölümünde Prof.Dr. Oğuz Okay'ın laboratuvarında yapıldı. Prof.Dr. Oğuz Okay tarafından geliştirilen cihazla yapılan ölçümlerde elde edilen verilerle jelin germe-gerilme grafikleri çizilerek elastik modülleri saptandı[98].

III.3. YAPILAN ÇALIŞMALAR

III.3.1. Graft Kopolimerizasyon Çalışmaları

III.3.1.1. Yapılan Ön Deneyler

Nişastanın graft kopolimerizasyonu için reaksiyon şartları, yaklaşık 60 deneme yapılarak belirlendi. Bu ön denemeler farklı reaksiyon sıcaklıkları, farklı çözücüler (su, dimaetil sülfoksit (DMSO), benzen) ve farklı başlatıcı sistemleri (seryum amonyum sülfat (SAS), seryum amonyum nitrat (SAN), ve Mn(III) pirofosfat), reaktiflerin eklenme sıraları ve zamanları değiştirilerek gerçekleştirildi. Bu çalışmalardan bazıları Tablo III.1. de verilmiştir.

Tablo.III.1. Graft kopolimerizasyon ön denemeleri

Deney No	Monomer	Monomer konsant. [mol/L]	Başlatıcı	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Süresi (saat)
16	EHMA	1	SAN	30	24
17*	EHMA	1	SAS	45	4
28**	EHMA	0.5	SAN	55	4
29***	EHMA	1	SAN	55	4
36**	Aac	1	SAN	30	48
65*	EA	1	SAN	30	4
66*	EA	1.5	SAN	30	4

* Bu reaksiyonlarda nişasta jelatinize edildi.

** Bu reaksiyonlarda çözücü olarak DMSO kullanıldı.

*** Bu reaksiyonlarda çözücü olarak DMSO-benzen karışımı kullanıldı.

III.3.1.2. Nişastanın Etil Akrilat İle Graft Kopolimerizasyonu

Nişastanın etil akrilatla graft kopolimerizasyon deneyleri başlatıcı olarak SAN kullanıldığında 30°C reaksiyon sıcaklığında ve N₂ atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyonlar üç boyunlu balonda sürekli karıştırma yapılarak 4 saat süre ile gerçekleştirildi. Belirli miktarda nişasta tartılıp üç boyunlu balona konuldu

ve belirli bir süre N₂ gazı geçirildikten sonra monomer [EA] ilave edildi. 15 dk sonra başlatıcı seryum (IV) amonyum nitrat suda çözülerek ortama eklendi. Reaksiyonun başlamasından üç saat sonra da çağraz bağlayıcı *N,N'*- Metilen bis akrilamid [MBA] ilave edildi. 4 saat sonunda reaksiyon karışımı süzülde, elde edilen ham kopolimer vakum etüvünde 40°C de kurutuldu. Ham kopolimerler safsızlık ve homopolimeri uzaklaştırmak amacıyla etil alkol:benzen karışımı (hacimce, 1:1) ile 48 saat ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonunda elde edilen kopolimer vakum etüvünde 40°C de kurutuldu ve tartıldı. Graftlanma parametreleri hesaplandı. Kopolimerlerin karakterizasyonu FTIR, TGA, DSC, SEM kullanılarak gerçekleştirildi.

FTIR analizleri spektrumlar arasında daha iyi bir karşılaştırma yapabilmek için her numune için aynı oranda madde miktarı ile tablet hazırlanarak yapıldı.

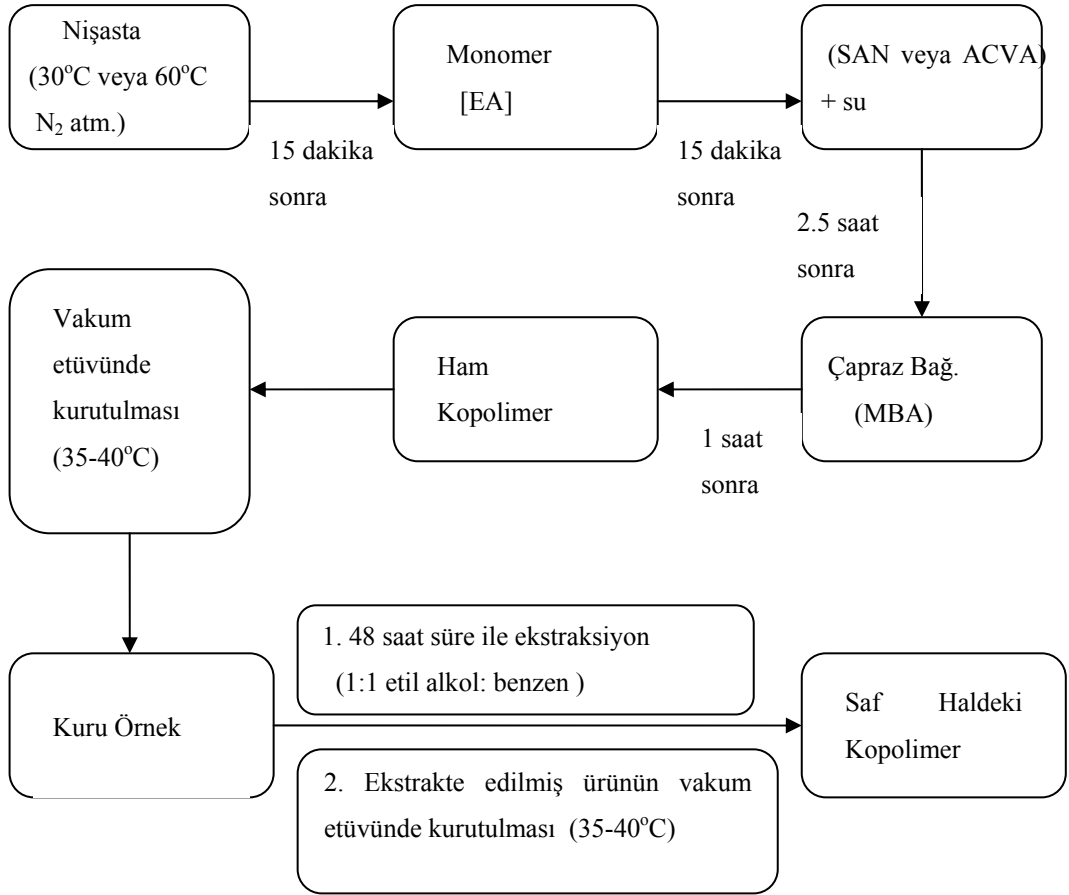
TG analizleri 20°C/dakika ısıtma hızı ile 30-800°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (20cm³/dakika) yapıldı.

DSC analizleri ise 10°C /dakika ısıtma hızı ile 30-400°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (20cm³/dakika) yapıldı.

SEM analizinde, örnekler önce karbon bant ile disk üzerine yapıştırıldı daha sonra altın ile kaplandı.

Reaksiyonlarda 0.25 – 2.5 M monomer [EA] konsantrasyonu aralığında çalışıldı.

Başlatıcı olarak ACVA'nın kullanıldığı deneyler de aynı yöntemle yapıldı sadece reaksiyonlar ACVA'nın termal başlatıcı olması nedeniyle 60°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 1 – 2 M monomer [EA] konsantrasyonu aralığında çalışılmıştır.



Şekil III.1. İki Farklı Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Nişastanın Etil Akriolatla Kopolimerizasyonu Deneyinin Akış Şeması

III.3.1.3. Nişastanın Glisidil Metakrilatla Graft Kopolimerizasyonu

Monomer olarak glisidil metakrilatın kullanıldığı nişastanın graft kopolimerizasyonu deneyleri başlatıcı olarak SAN kullanıldığında 30°C reaksiyon sıcaklığında N₂ atmosferinde 4 saat reaksiyon süresi ile gerçekleştirildi. Belirli miktarda nişasta tartılıp üç boyunlu reaksiyon balonuna konuldu. Sistemden belirli bir süre ile N₂ gazı geçirildikten sonra monomer glisidil metakrilat ilave edildi. 15 dakika sonra başlatıcı seryum (IV) amonyum nitrat sulu çözelti halinde ilave edildi. Üç saat sonra da çapraz bağlayıcı *N,N'*- Metilen bis akrilamid [MBA] ilave edildi. 4 saatlik süre sonunda reaksiyon karışımı süzüldü. Elde edilen ham kopolimer, vakum etivünde 40°C sıcaklıkta sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Ham

kopolimerlerden safsızlıkları ve homopolimeri uzaklaştırmak için 48 saat etil alkolle ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonunda elde edilen kopolimer vakum etüvünde 40°C sıcaklıkta kurutuldu. Elde edilen kopolimerlerin graflanma yüzdeleri hesaplandı. Kopolimerlerin karakterizasyonları ise FTIR, TGA, DSC, SEM kullanılarak gerçekleştirildi.

FTIR analizleri spektrumlar arasında daha iyi bir karşılaştırma yapabilmek için her numune için aynı oranda madde miktarı ile tablet hazırlanarak yapıldı.

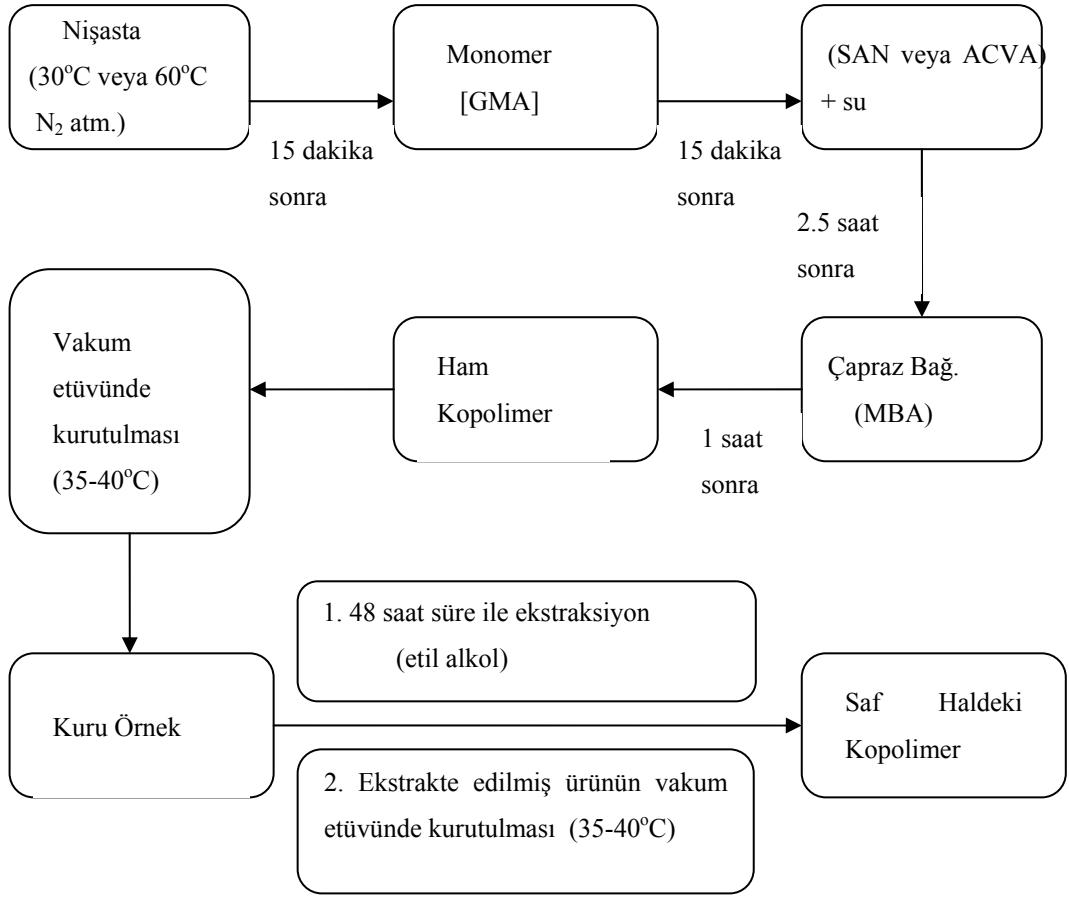
TG analizleri 20°C/dakika ısıtma hızı ile 30-800°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (20cm³/dakika) yapıldı.

DSC analizleri 10°C /dakika ısıtma hızı ile 30-400°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (20cm³/dakika) yapıldı.

SEM analizlerinde, örnekler önce karbon bant ile disk üzerine yapıştırılarak daha sonra altın ile kaplanarak yapıldı.

0.25 – 2 M [GMA] konsantrasyon aralığında çalışıldı. Monomer konsantrasyonunun graflanma parametrelerine etkisi incelendi.

Başlatıcı olarak 4,4' – Azobis(4-siyanovalerik asit)'in kullanıldığı deneyler aynı yöntemle yapıldı sadece reaksiyonlar ACVA'nın termal başlatıcı olması nedeniyle 60°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirildi. 0.5 – 2 M [GMA] konsantrasyon aralığında çalışıldı.



Şekil III.2. İki Farklı Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Nişastanın Glisidil Metakrilatla Kopolimerizasyonu Deneyinin Akış Şeması

III.3.1.4. Nişastanın 2-Etil Hekzil Metakrilatla Graft Kopolimerizasyonu

2-etilhekzil metakrilatla nişastanın graft kopolimerizasyonu deneyleri oda sıcaklığında ve N₂ atmosferinde ve manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak gerçekleştirildi. Belirli miktardaki nişasta üç boyunlu reaksiyon balonuna konulduktan sonra ortamdan bir süre N₂ gazı geçirildi. Başlatıcı SAN, DMSO'da çözülerek reaksiyon balonuna ilave edildi. Başlatıcının eklenmesinden 2 saat sonra monomer EHMA ve çapraz bağlayıcı EGDMA (etilenglikol dimetakrilat) ve 30 dakika sonra da HNO₃ ilave edildi. 24 saat sonunda elde edilen ürün MEK (Metil etil keton) ve suyla 5-6 defa yıkanarak homopolimerlerin ve reaksiyona girmeyen maddelerin ayrılması sağlandı. Elde edilen kopolimer vakum etivünde 40°C'de

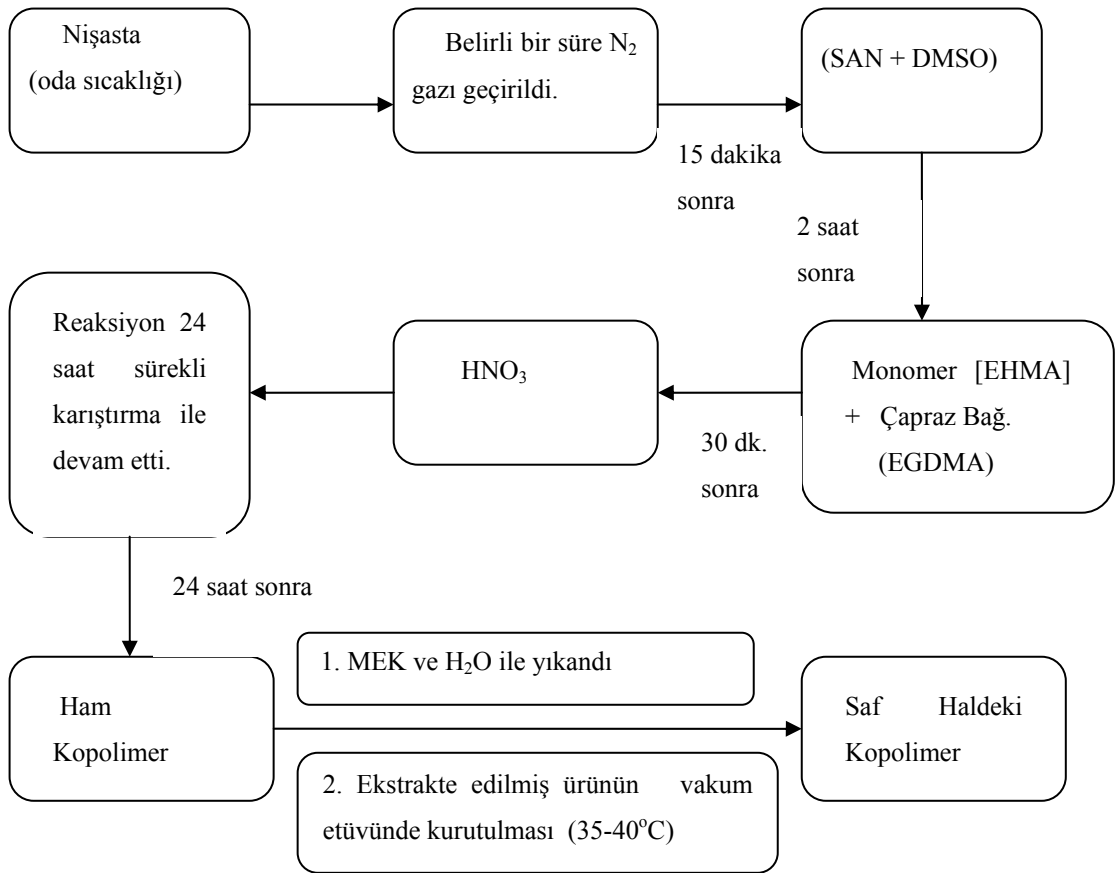
kurutularak tartıldı. Elde edilen kopolimerler FTIR spektrumları alınarak, Termal davranışları ve SEM cihazından alınan görüntüleri incelenerek karakterize edildi.

FTIR analizleri spektrumlar arasında daha iyi bir karşılaştırma yapabilmek için her numune için aynı oranda madde miktarı ile tablet hazırlanarak yapıldı.

TG analizleri 20°C/dakika ısıtma hızı ile 30-800°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (20cm³/dakika) yapıldı.

DSC analizleri 10°C /dakika ısıtma hızı ile 30-400°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (20cm³/dakika) yapıldı.

SEM analizlerinde, örnekler önce karbon bant ile disk üzerine yapıştırılarak daha sonra altın ile kaplanarak yapıldı.



Şekil III.3. Nişastanın 2-Etil Hekzil Metakrilatla Kopolimerizasyonu Deneyinin Akış Şeması

III.3.1.5. Nişastanın Akrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu

Akrilik asitle nişastanın graft kopolimerizasyonu deneyleri 50°C'de ve N₂ atmosferinde gerçekleştirildi. Belirli miktardaki nişasta tartılarak üç boyunlu reaksiyon balonuna konuldu. Ortamdan belirli bir süre ile N₂ gazı geçirildi. Başlatıcı SAN'ın sulu çözeltisi ilave edildi. 15 dakika sonra akrilik asit ve reaksiyon başladıktan 1 saat sonra çapraz bağlayıcı *N,N'*- Metilen bis akrilamid [MBA] ilave edildi. 4 saat sonunda reaksiyon karışımı süzüldü. Ortamdan homopolimerin uzaklaştırmak için her seferinde 200 mL su ile 3-4 kez yıkanarak homopolimerler ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonunda elde edilen kopolimer vakum etüvünde 40°C sıcaklıkta kurutuldu ve tartıldı. Elde edilen kopolimerlerin graftlanma yüzdeleri hesaplandı. Nişasta akrilik asit kopolimerlerinin karakterizasyonları FTIR, TGA, SEM, kullanılarak gerçekleştirildi.

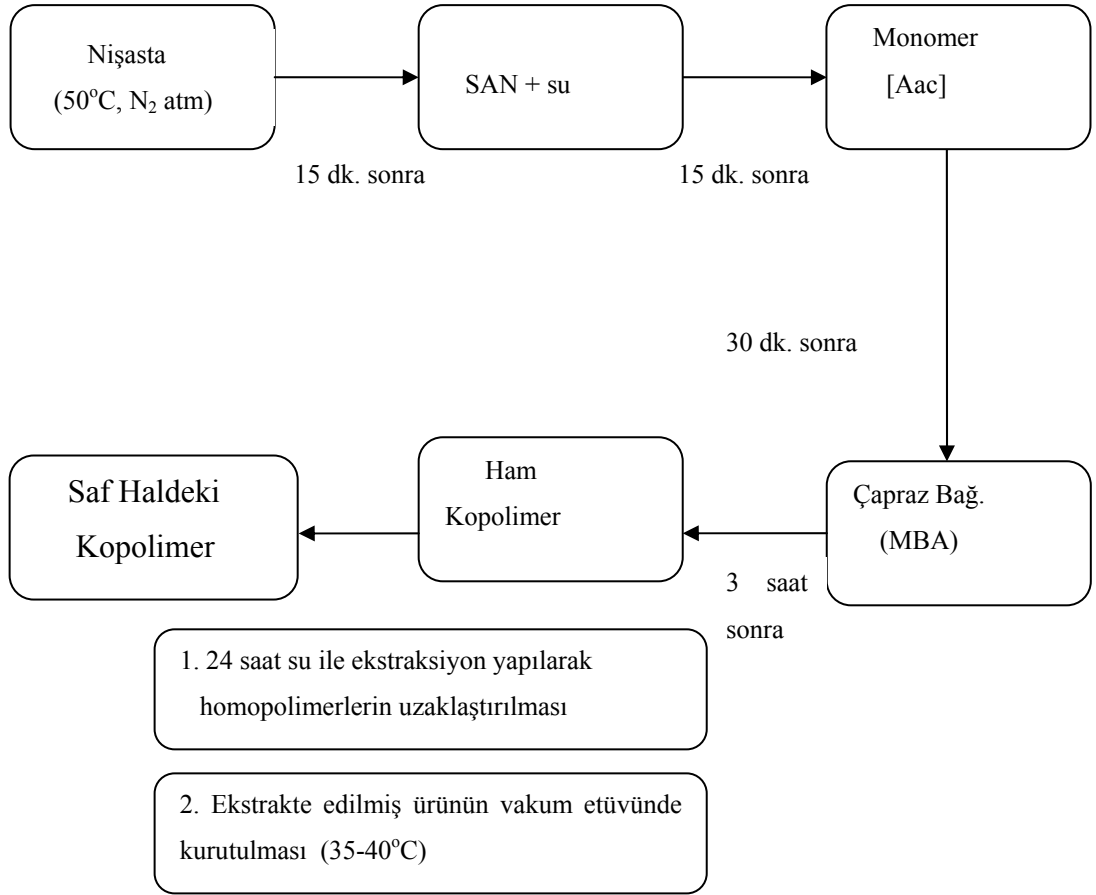
FTIR analizleri spektrumlar arasında daha iyi bir karşılaştırma yapabilmek için her numune için aynı oranda madde miktarı ile tablet hazırlanarak yapıldı.

TG analizleri 20°C/dakika ısıtma hızı ile 30-800°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (20cm³/dakika) gerçekleştirildi.

DSC analizleri 10°C /dakika ısıtma hızı ile 30-400°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (20cm³/dakika) gerçekleştirildi.

SEM analizleri ise, örnekler önce karbon bant ile disk üzerine yapıştırılarak daha sonra altın ile kaplanarak yapıldı.

Reaksiyonlarda 0.5 – 2.5 M [AAc] monomer konsantrasyonu aralığında çalışıldı.



Şekil III.4. Nişastanın Akrilik Asitle Kopolimerizasyonu Deneyinin Akış Şeması

III.3.1.6. Graftlanma Parametrelerinin Hesaplanması

Bu çalışmada Saikia ve arkadaşlarının çalışmasındaki graftlanma parametrelerine ait formüller kullanıldı[110].

A: Başlangıçtaki nişasta ağırlığı (g)

B: Homopolimer ile birlikte olan nişasta ağırlığı (g)

C: Ekstraksiyondan sonraki ağırlık (g)

D: Monomer ağırlığı (g)

Graft verimi:
$$\%C_g = \frac{C - A}{D} \times 100$$

III.3.2. Nişasta - Akrlamid Jellerinin Hazırlanması

Nişasta-akrlamid jellerinin hazırlanması reaksiyonları deney tüpünde (Φ :10mm), azot atmosferinde ve 60°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirildi. Belirli miktarda tartılan nişasta önce deney tüpü içerisinde belirli miktarda su ile 75-80°C sıcaklıkta jelatinize edildi. Jelatinize edilmiş nişasta üzerine monomer [AA], başlatıcı 4,4' – Azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) ve çapraz bağlayıcı N,N' , Metilen bis akrilamid (MBA) ilave edildi. Nişasta/MBA oranı (1/50, 1/100) olmak üzere farklı çapraz bağlayıcı oranlarında ve monomer konsantrasyonlarında (0.5-1.0-1.5-2.0 M), jeller elde edildi. Çeşitli reaksiyon sürelerinin sonunda (6-12-24 saat) jeller tüpler kırılarak çıkartıldı. Belirli uzunluktaki parçalara ayrılarak çözünen kısımlarının uzaklaştırılması için su içerisinde şişmeye bırakıldılar. Bir hafta süre ile (su iki günde bir değiştirilerek) suda bektilen jeller şişme dengesine ulaştıktan sonra, su-aseton karışımında (aseton miktarı kademeli olarak arttırılarak) büzülmeleri sağlandı. Bu işlemin sonucunda jeller aseton ile yıkanarak sabit tartıma gelinceye kadar 70°C de vakum etüvünde kurutuldu ve tartıldı. Kuru jeller tekrar su içerisine bırakılarak zamana bağlı ağırlıkça şişme miktarları belirlendi bunun için su içerisinde bekletilen jellerin şişme dengesine ulaşınca kadar belirli sürelerde tartımları alındı.

Jellerin ağırlıkça şişme miktarları aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

g_k = Kuru jel ağırlığı (g)

g_s = Şişmiş jelin ağırlığı (g)

$$W_a = \frac{g_s - g_k}{g_k}$$

Elde edilen jellerin karakterizasyonu FTIR ve SEM ile yapıldı.

Nişasta-Akrlamid jeli ve aynı şartlarda, aynı konsantrasyonda hazırlanan akrilamid jelinden hazırlanan birer numune için elementel analiz yapıldı. Elementel analiz sonucunda nişasta akrilamid jelindeki azot miktarının, tek başına akrilamid jelindeki azot miktarından daha düşük olduğu görülmüştür. Elementel analiz sadece birer örnekle sınırlı kaldığından bu da karakterizasyon için yetersiz kalmıştır. Jellerin karakterizasyonu için SEM analizleri yapıldı, SEM görüntülerindeki farklılıklar belirlendi. Bu sonuçlar bir sonraki bölümde verilmiştir.

Tablo III.2. Jel Örneklerinin Elementel Analiz Sonuçları.

	%C	%H	%N
Akrilamid Jeli	44.56	7.14	16.79
Nişasta-Akrilamid Jeli	42.43	6.71	9.16

III.3.2.1. Jellerin Elastik Modül Ölçümleri

Jellerin elastik modülü ölçümleri İTÜ' de Prof.Dr. Oğuz Okay'ın laboratuvarında kendisi tarafından geliştirilen cihaz ile yapıldı.

Tüm mekanik ölçümler klimalı ortamda ve aynı sıcaklıkta yapıldı. Jellerin sentez sonrası ve şişme dengesine ulaşmış haldeki elastik modül ölçümleri yapıldı. Jeller silindirik şekillerini korumak şartı ile üç eşit parçaya kesildi ve jelin başlangıç uzunluğu ve çapı dijital kumpas ile ölçüldü. Ölçümler jellerin beş farklı yerinden alınarak ölçümlerden gelebilecek hatayı minimuma indirmek için bu değerlerin ortalamaları alınmıştır. Aynı jelden alınan her üç örnek için de elastik modül ölçümleri yapılmıştır. Hassas terazinin üzerine yerleştirilen jelle tek eksenli sıkıştırma kuvveti uygulandı. Bu kuvvetin değeri terazi üzerinde okunan değerden (m) $F = m \cdot g$ formülünden hesaplandı. Bu formüldeki g yerçekimi ivmesi olup $9.803002 \text{ m.s}^{-2}$ değeri alındı. Birim alana uygulanan kuvvet f ise, $f = F / A$ eşitliğinden hesaplandı. A ise birim kesit alanıdır ve $A = \pi / r_0^2$ r_0 jelin deforme olmadan önceki başlangıç yarıçapıdır.

α : jeldeki deformasyon oranı olup, jelin deformasyon sonrası uzunluğunun l , başlangıçtaki uzunluğuna l_0 oranıdır.

$\alpha = 1 - \Delta l / l_0$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

Elastik modül; $f = G (\alpha - \alpha^2)$ formülünden hesaplanır

f 'e karşı $-(\alpha - \alpha^2)$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi jel örneğinin elastik modülünü (G) verir.

BÖLÜM IV.

DENEYSEL SONUÇLAR

IV.1. NIŞASTANIN GRAFT KOPOLİMERİZASYONU DENEYLERİNİN SONUÇLARI

IV.1.1. Nişastanın Etil Akrilatla Graft Kopolimerizasyonu Deneyleri Sonuçları

Nişastanın etil akrilatla graft kopolimerizasyonu deneylerinde farklı iki başlatıcı sistemi (SAN ve ACVA) kullanıldı. Reaksiyonların sonucunda elde edilen kopolimerlerin graflanma parametreleri Bölüm III. de verilen formül kullanılarak hesaplandı.

Tablo.IV.1. Başlatıcı olarak SAN kullanıldığı Nişastanın Etil Akriolat ile Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graflanma Parametrelerinin Etil Akriolat Konsantrasyonu ile Değişimi

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
53	0.25	63.88
52	0.5	55.68
51	1	43.46
56	1.5	61.63
54	2	70.34

Tablo.IV.2. Başlatıcı olarak ACVA kullanıldığı Nişastanın Etil Akriolat ile Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Etil Akriolat Konsantrasyonu ile Değişimi

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
68	1	10,25
76	1.5	8,55
57	2	7,86

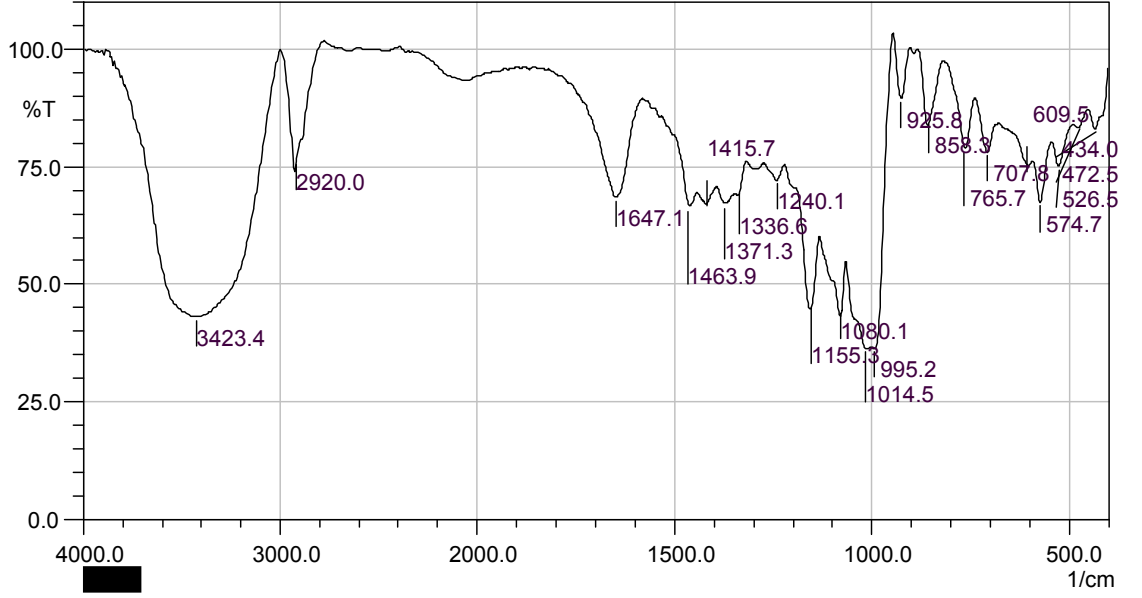
Tablo IV.1. de, başlatıcı olarak SAN'ın kullanıldığı deneylere ait olan veriler görülmektedir. Etilakriolat konsantrasyonunun artmasıyla beraber 1M etilakriolat konsantrasyonuna kadar %C_g değerlerinin arttığı, 1M'da %C_g değerinin bir azalma gösterip daha sonra artan monomer konsantrasyonu ile tekrar arttığı görülmektedir.

Tablo IV.2. de verilen değerler ise başlatıcı olarak ACVA'nın kullanıldığı deneylere aittir. Burada da artan EA konsantrasyonu ile %C_g değerlerinin azaldığı görülmektedir.

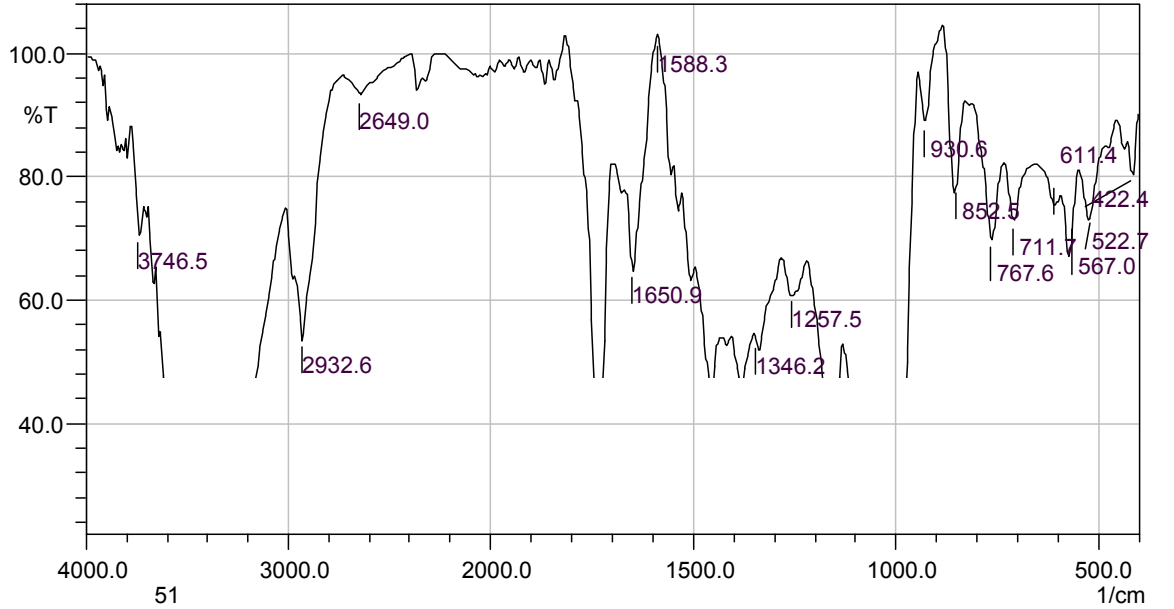
Monomer konsantrasyonunun artması ile graftlanma veriminin azalması beklenen bir durumdur. Bu denemelerde başlatıcı olarak ACVA kullanıldığında bu duruma uygun veriler elde edildiği görülmektedir. Fakat başlatıcı olarak SAN'ın kullanıldığı deneylerde graftlanma veriminde 1M EA konsantrasyonuna kadar bir artış görülmekte 1M monomer konsantrasyonunda graftlanma verimi bir azalma göstermekte daha sonra artan EA konsantrasyonu ile graftlanma veriminin tekrar arttığı ve yüksek konsantrasyonda daha yüksek verim elde edildiği görülmektedir.

Şekil IV.1. de nişastanın FTIR spektrumu görülmektedir. Şekil IV.2 ve Şekil IV.3.'de de sırası ile SAN ve ACVA başlatıcıları kullanılarak elde edilen nişasta-etilakriolat graft kopolimerlerinin FTIR spektrumları verilmektedir. Nişastanın ve graftlanmış ürünlerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında nişastanın FTIR spektrumunda görülmeyen fakat graftlanmış ürünlerin FTIR spektrumlarında

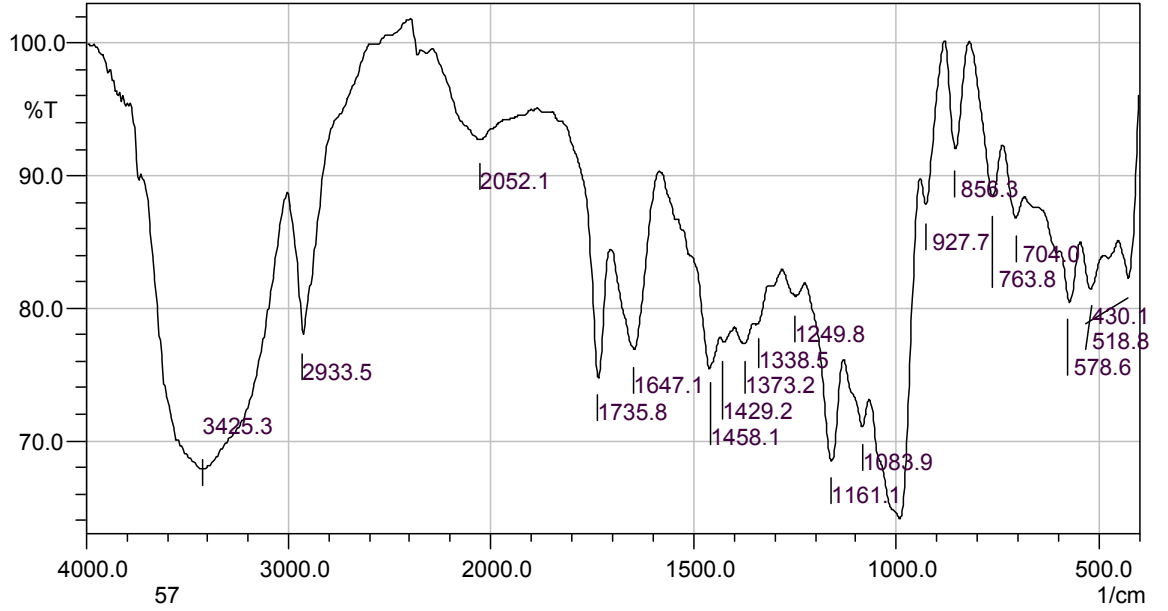
1736 cm^{-1} 'de (-C=O) (monomerden kaynaklanan) karbonil pikinin bulunduğu görülmektedir.



Şekil IV.1. Nişastanın FTIR Spektrumu



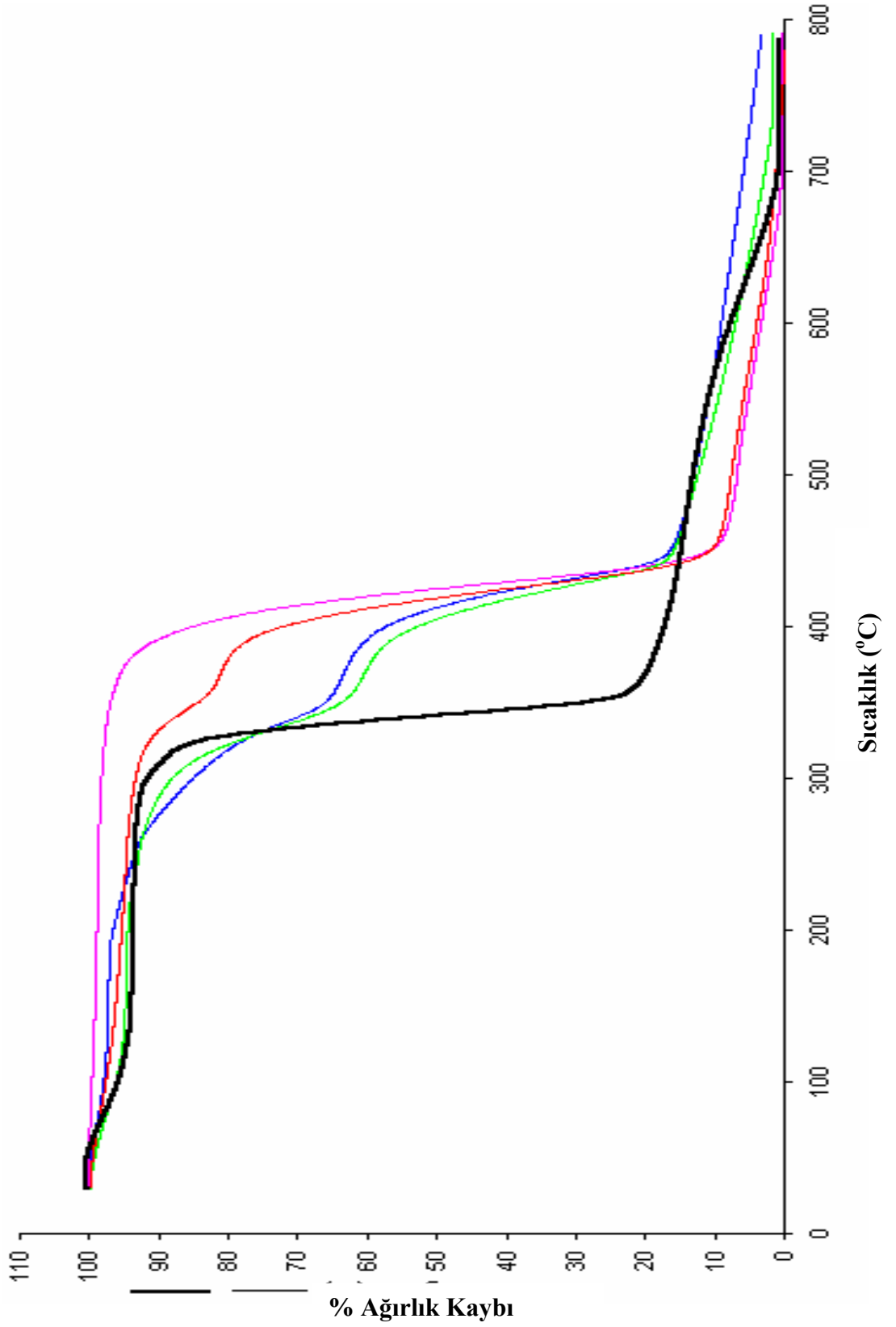
Şekil IV.2. Başlatıcı Olarak SAN kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Etilakrilat Kopolimerlerinin FTIR Spektrumu



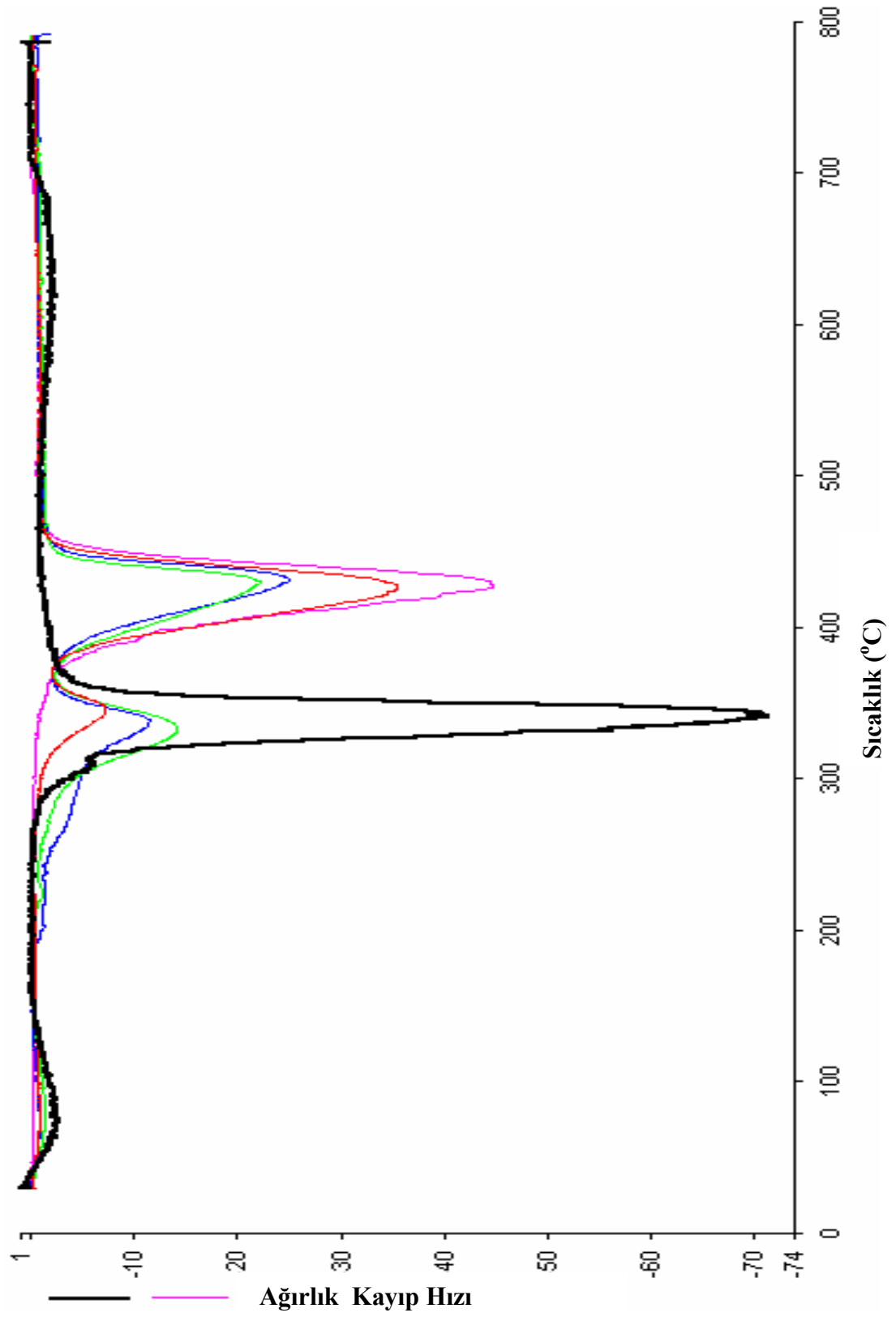
Şekil IV.3. Başlatıcı Olarak ACVA Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Etilakrilat Kopolimerlerinin FTIR Spektrumu

Monomer konsantrasyonunun ve başlatıcı sistemin termal özelliklere etkisi incelemek amacıyla elde edilen kopolimerlerin termal analizleri (TG, DSC) yapıldı. Şekil IV.4.'de nişastanın ve SAN başlatıcısı kullanılarak elde edilen kopolimerlerinin farklı monomer konsantrasyonlarında TG eğrileri görülmektedir.

Şekil IV.4.'de kopolimerlerin termogramları incelendiğinde monomer konsantrasyonu arttıkça termal kararlılığın arttığı gözlenmiştir. Genelde akrilatların termal kararlılığı arttırdığı bilinmektedir. Burada da monomer konsantrasyonunun artması ile termal kararlılıkların arttığı gözlenmektedir.



Şekil IV.4. SAN Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Etilakrilat Kopolimerlerinin TG Eğrileri. (___ : nişasta, ___ : 51, ___ : 56, ___ : 54, ___ : 55)



Şekil IV.5. SAN Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Etilakrilat Kopolimerlerinin DTG Eğrileri. (____: nişasta, ____: 51, ____: 56, ____: 54, ____:55)

DTG eğrileri (Şekil IV.5.) incelendiğinde ise, kopolimerlerin iki bozunma piki olduğu, en yüksek monomer konsantrasyonu olan 2.5 M etil akrilat konsantrasyonunda hazırlanan kopolimerin ve nişastanın bozunmasının ise tek bir basamakta gerçekleştiği görülmektedir.

Tablo.IV.3. Nişastanın ve Nişasta-Etil Akrilat Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Bozunma Sıcaklığı (°C)	
Nişasta	-	365	
51	1	367	471
56	1.5	377	467
54	2	382	469
55	2.5	475	

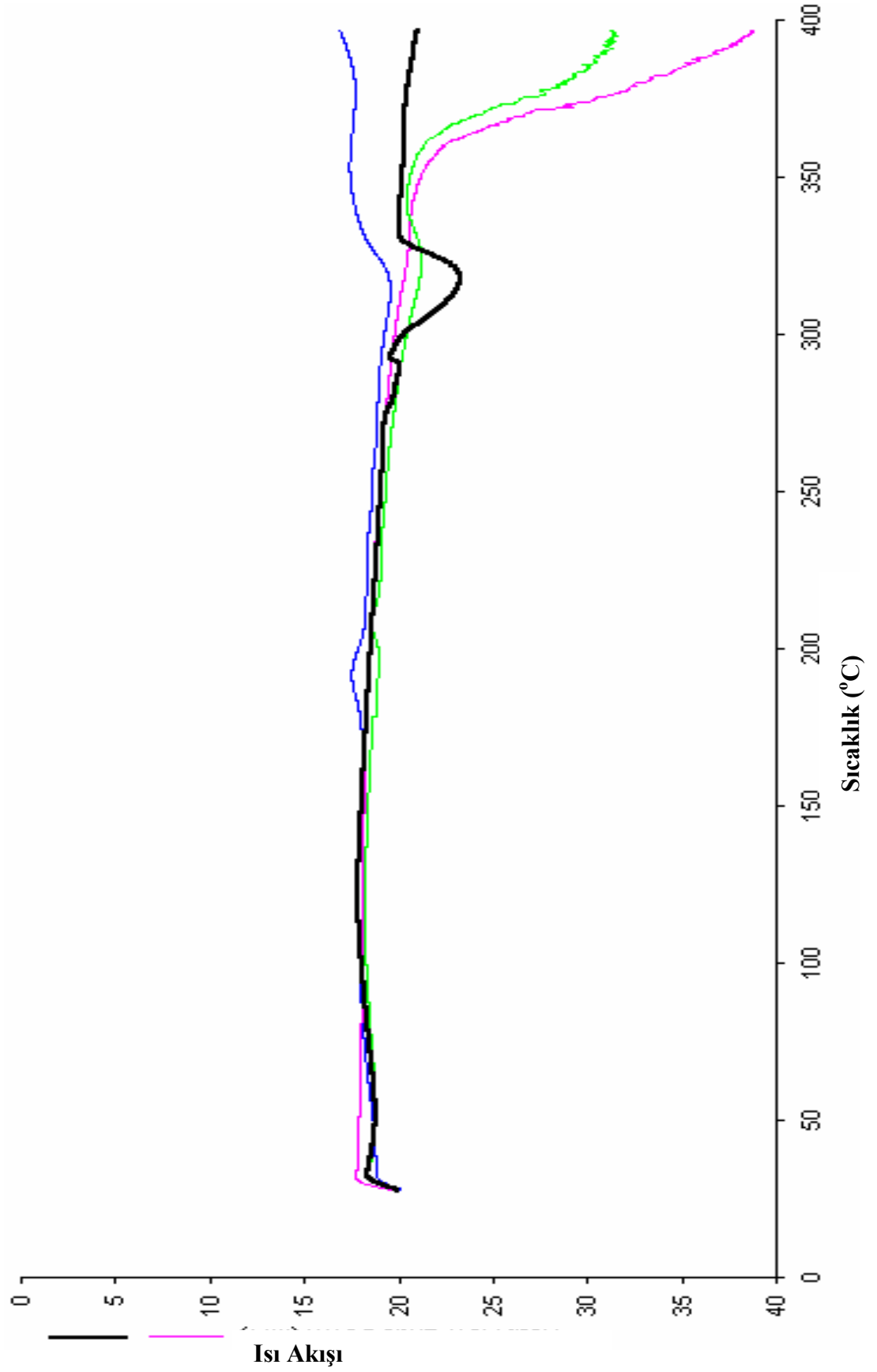
Termal bozunmaları iki basamakta gerçekleşen kopolimerlerde ilk bozunma sıcaklığında daha fazla ağırlık kaybı olurken, tek basamakta bozunan 2.5 M etil akrilat konsantrasyonunda hazırlanan kopolimerde ise %84 oranında bir bozunmanın olduğu belirlendi.

Şekil IV.6.'da nişastanın ve nişasta-etil akrilat graft kopolimerlerinin DSC eğrileri görülmektedir. Eğriler incelendiğinde 2.5 M etil akrilat konsantrasyonu ile hazırlanan kopolimerin termal olarak daha kararlı ve dayanıklı olduğu belirlendi. Tablo IV.4.'de nişastanın bozunma entalpisinin kopolimerlerin bozunma entalpisinden daha yüksek olduğu DSC analizleri sonucunda bulundu. Aynı zamanda nişasta endotermik bir bozunma piki verirken, iki basamakta bozunan kopolimerler biri endotermik diğeri ekzotermik iki pik, 2.5 M etil akrilat konsantrasyonunda elde edilen yüksek termal kararlılığa sahip olan kopolimer ekzotermik bir bozunma piki vermektedir.

Tablo.IV.4. Nişastanın ve Nişasta-Etil Akrilat Kopolimerlerinin Bozunma Entalpileri

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Bozunma Entalpisi (J/g)	
Nişasta	-	198	
51	1	-27	135

56	1.5	-2	36
55	2.5	-	-873

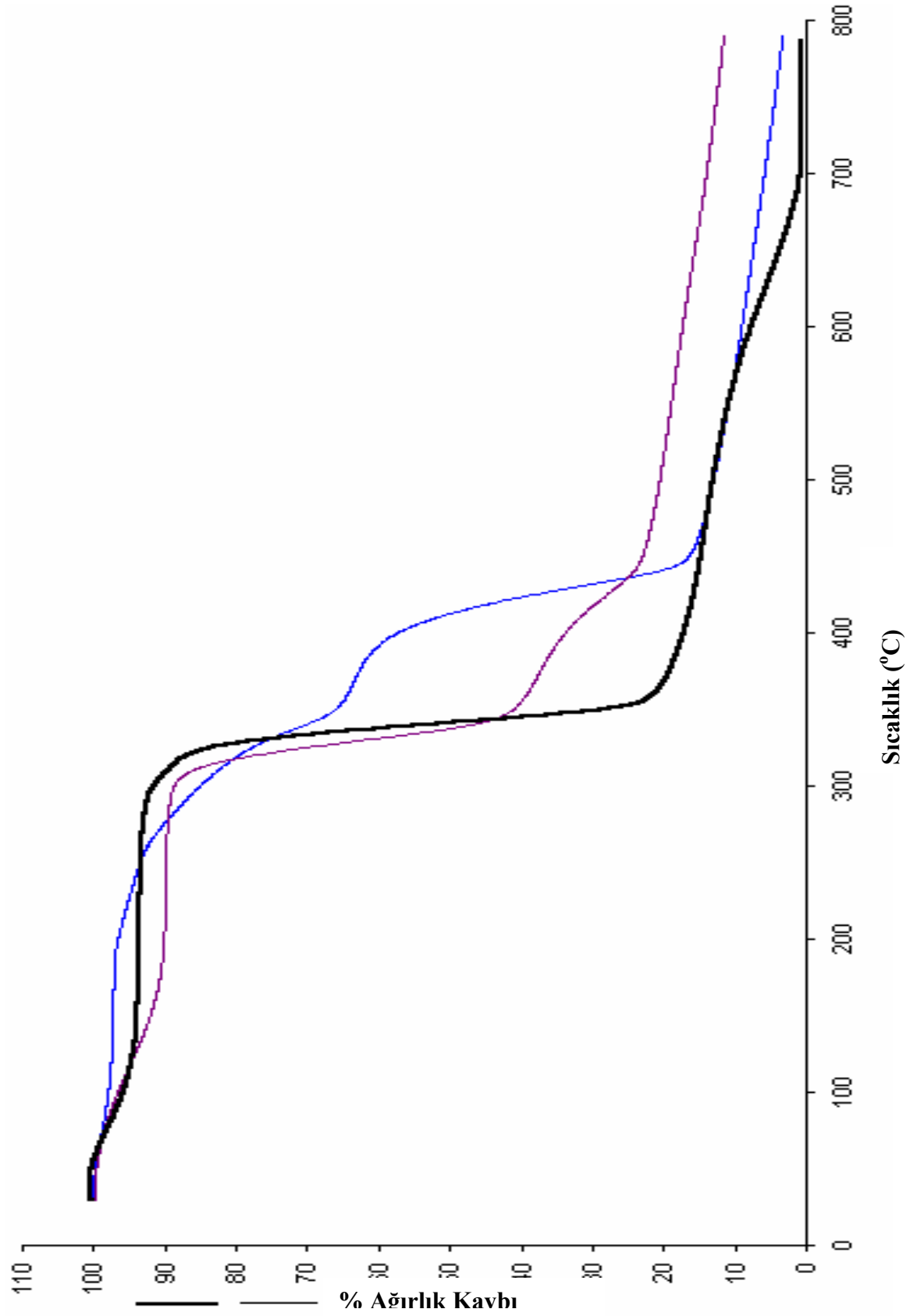


Şekil IV.6. SAN Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Etilakrilat Kopolymerlerinin DSC Eğrileri. (____: nişasta, ____: 51, ____: 56, ____:55)

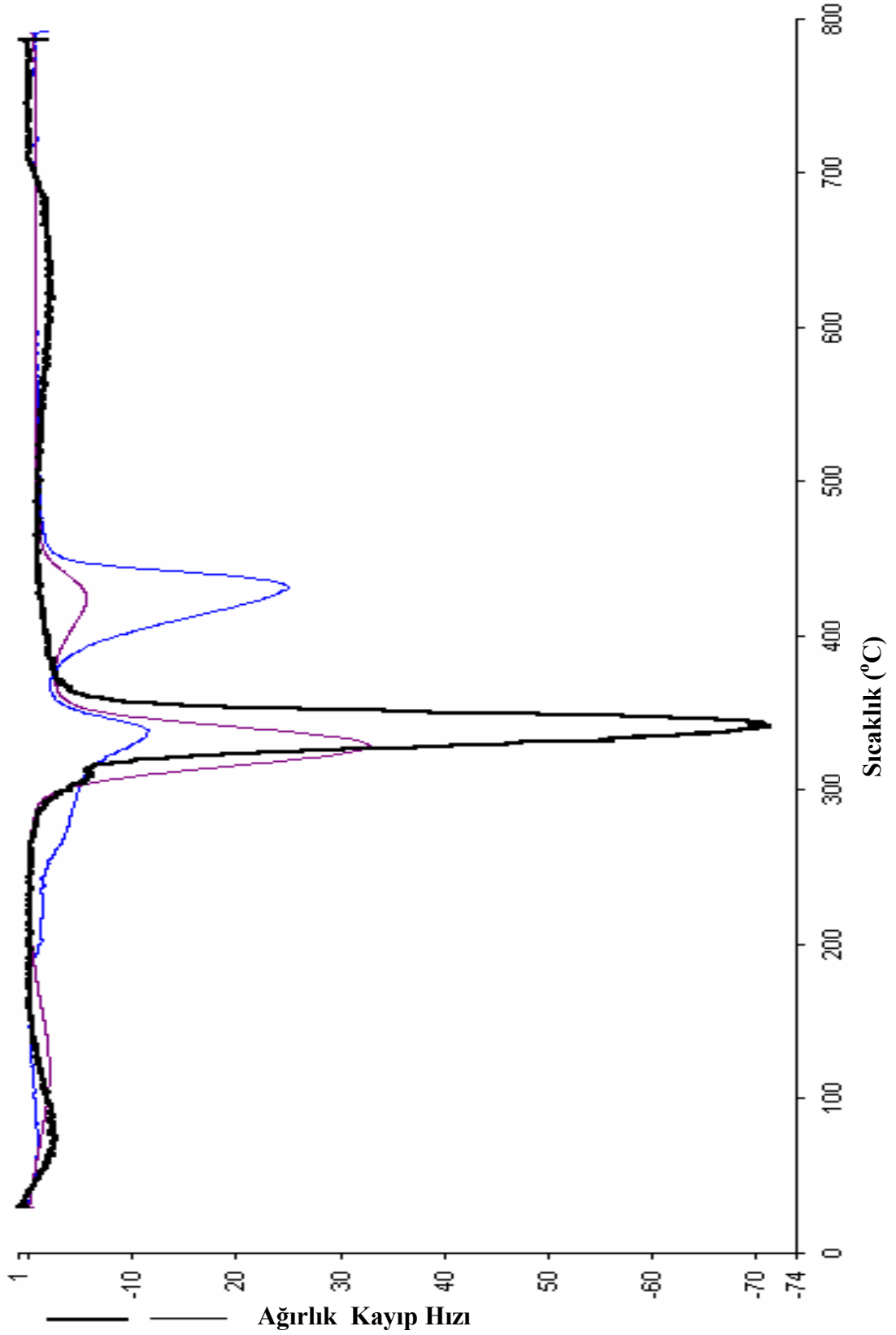
Eşit konsantrasyonlarda etil akrilat ile farklı başlatıcı sistemleri kullanılarak hazırlanan nişastanın graft kopolimerlerinin termal özellikleri incelendi. Burada termal bir başlatıcı olan ACVA' nın ve bir redoks başlatıcısı olan SAN'ın eşit monomer konsantrasyonunda elde edilen kopolimerlerinin termal özelliklerine nasıl etki ettiği TG ve DSC analizleri yapılarak incelendi.

Şekil IV.7.'de nişastanın ve kopolimerlerinin TG'leri görülmektedir. Tablo IV.5. de nişastanın ve farklı iki başlatıcı sistemi ile elde edilen graft kopolimerlerin bozunma sıcaklıkları görülmektedir. SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerin termal bozunması 367°C'de başlarken, ACVA başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerin termal bozunmaya 374°C'de başladığı ve termal analizin sonunda yaklaşık %20'sinin bozunmadığı görülmektedir.

Aynı zamanda DTG'ler incelendiğinde (Şekil IV.8.) her iki başlatıcı sistemi ile elde edilen kopolimerde de bozunmanın iki basamakta gerçekleştiği, nişastada ise tek basamakta gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil IV.7. ACVA ve SAN Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Etilakrilat Kopolimerlerinin TG Eğrileri. (____: nişasta, ____: 51, ____: 57)



Şekil IV.8. ACVA ve SAN Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Etilakrilat Kopolimerlerinin DTG Eğrileri. (____: nişasta, ____: 51, ____: 57)

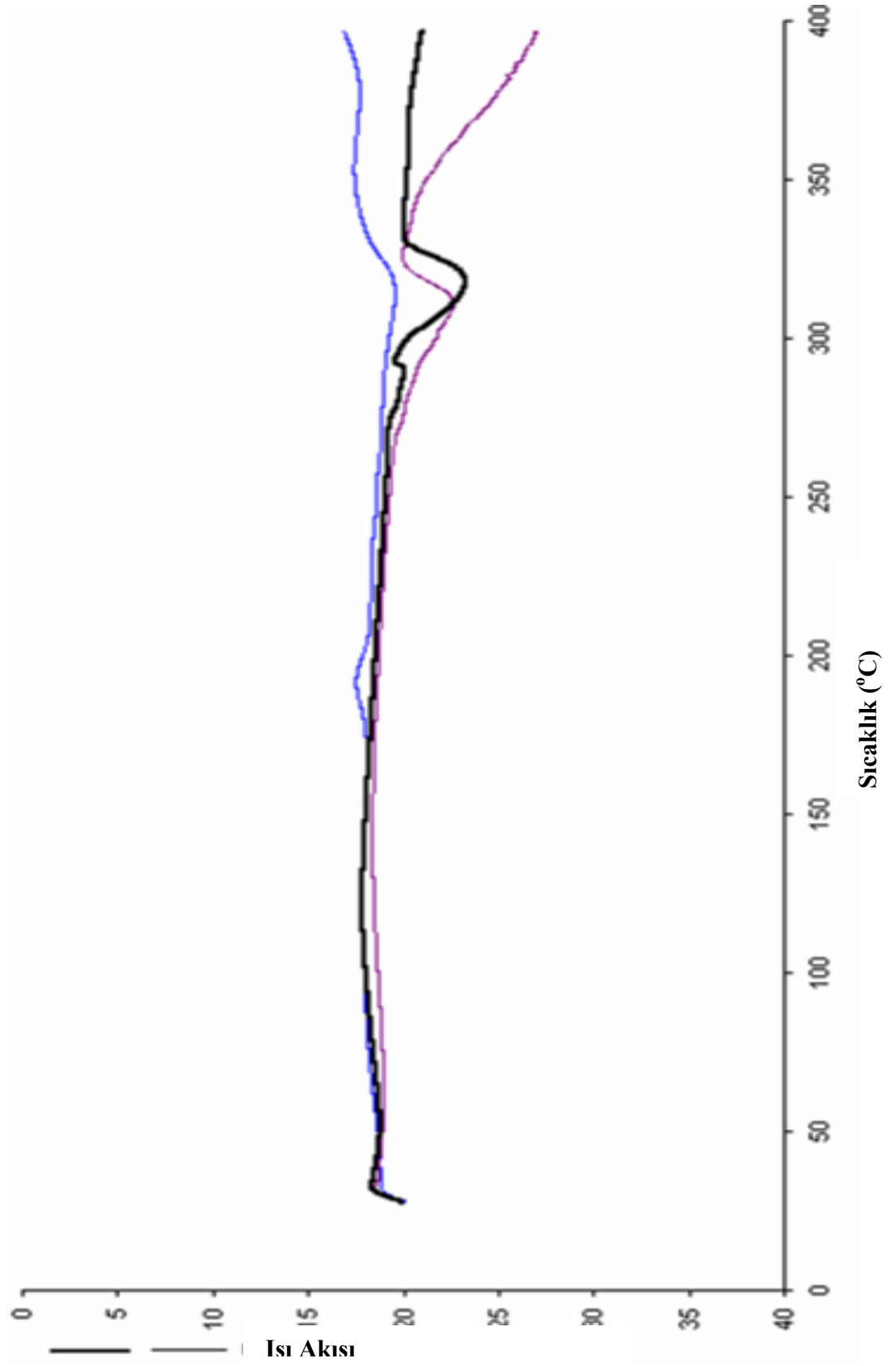
Tablo.IV.5. Nişastanın ve Nişasta-Etil Akrilat Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Bozunma Sıcaklığı (°C)	
Nişasta	-	365	
51	1 M (SAN)	367	471
57	1 M (ACVA)	374	471

Şekil IV.9.'da nişastanın ve iki farklı başlatıcı sistemi ile elde edilen nişasta-etil akrilat graft kopolimerlerinin DSC eğrileri görülmektedir. DSC analizi bize polimer yapının ne kadarının kristalin ne kadarının amorf olduğu hakkında bilgi vermektedir. Tablo IV.6.'da nişastanın bozunma entalpisinin kopolimerlerin bozunma entalpisinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Aynı zamanda nişasta endotermik bir bozunma piki verirken, iki basamakta bozunan kopolimerler biri endotermik diğeri ekzotermik iki pik vermektedir. Elde ettiğimiz bu veriler kopolimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi ile nişastanın yapısındaki amorf ve kristalin bölgelerin yapısının değiştiğini göstermektedir[111].

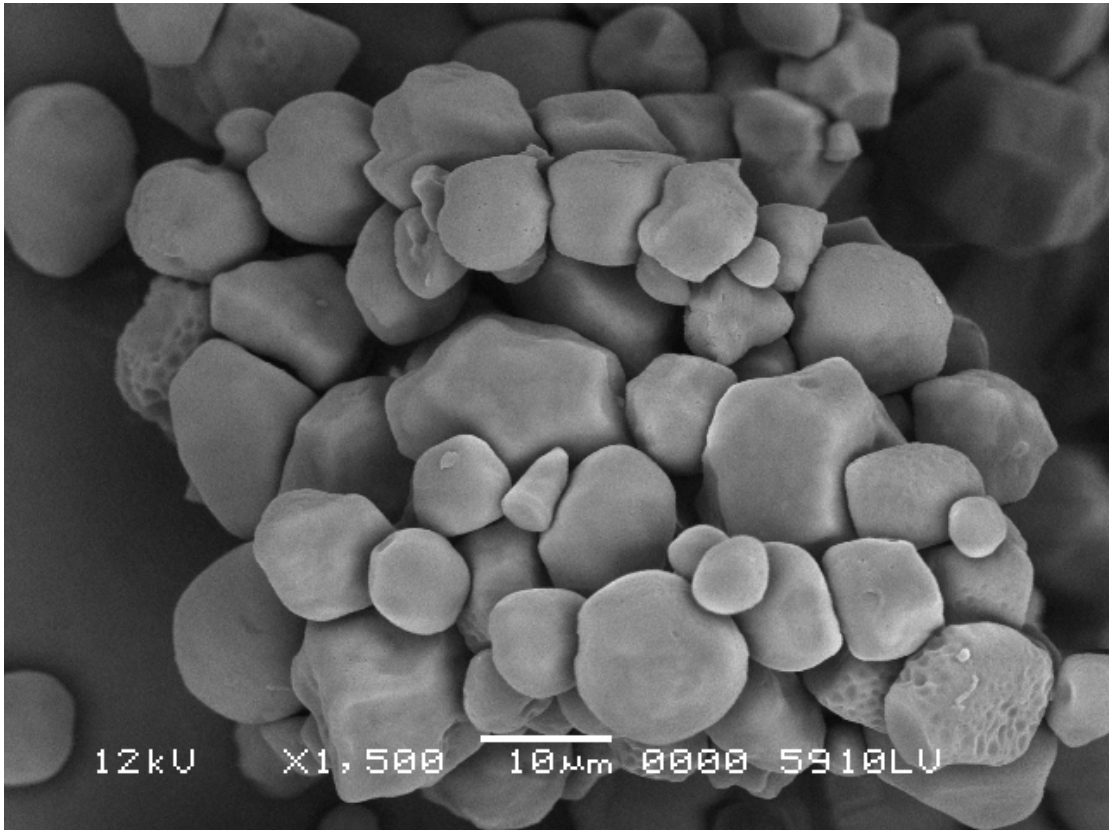
Tablo.IV.6. Nişastanın ve Nişasta-Etil Akrilat Kopolimerlerinin Bozunma Entalpileri

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Bozunma Entalpsi (J/g)	
Nişasta	-	198	
51	1 M (SAN)	-27	135
57	1 M (ACVA)	-18	71

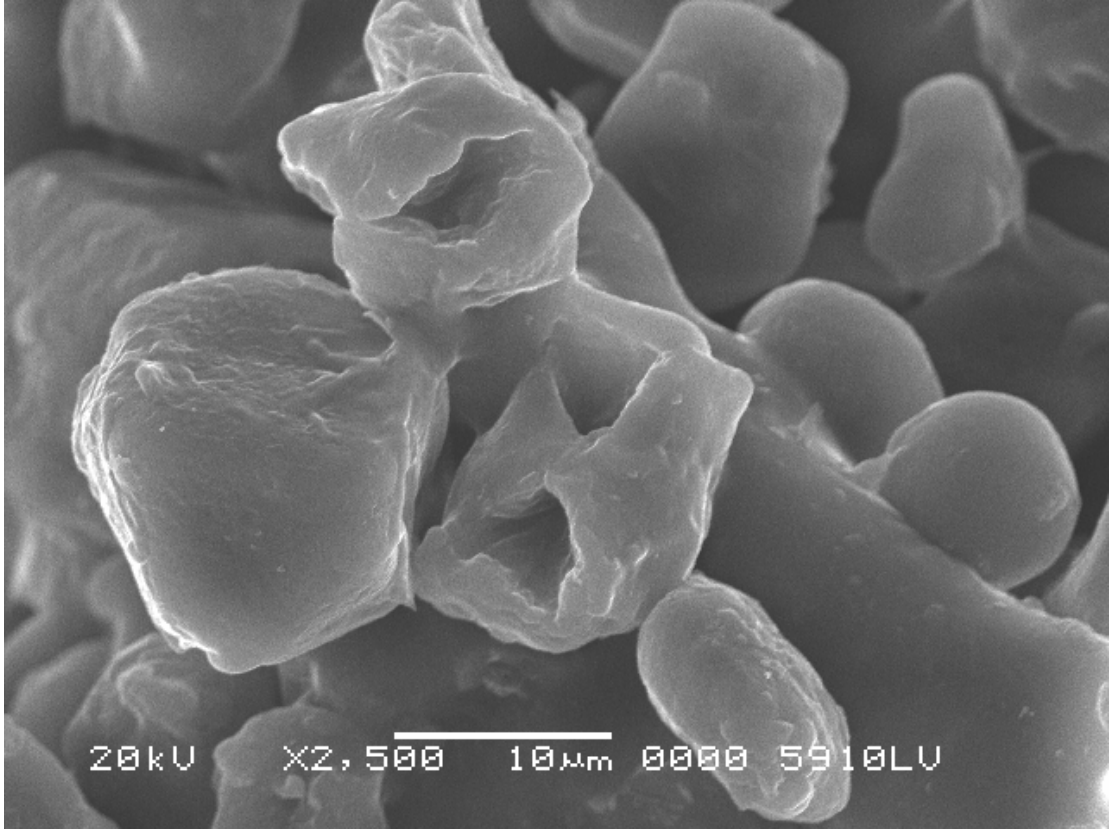


Şekil IV.9. ACVA ve SAN Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Etilakrilat Kopölimerlerinin DSC Eğrileri. (____ : nişasta, ____ : 51, ____ : 57)

Nişastanın ve nişasta-etilakrilat kopolimerlerinin SEM görüntüleri alınarak birbirleri ile karşılaştırıldı. Şekil IV.10. da nişastanın SEM fotoğrafı görülmektedir. Şekil IV.11. ve Şekil IV.12. de ise sırası ile SAN ve ACVA başlatıcı sistemleri kullanılarak elde edilmiş olan nişasta etil akrilat graft kopolimerlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Her iki başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen graft kopolimerlerin SEM görüntüleri nişastanın SEM görüntüsünden farklılık göstermektedir. Graft kopolimerizasyon reaksiyonu sırasında monomerin nişasta üzerinde oluşan aktif merkezlere bağlanması ile polimerizasyon gerçekleşmekte ve yüzeyde deformasyona neden olmaktadır. Yüzeyin tümünde bu etki polimerleşmenin homojen bir Şekilde olmaması nedeni ile görülmemektedir.



Şekil IV.10. Nişastanın SEM Fotoğrafı



Şekil IV.11. SAN Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Etilakrilat (1M) Kopolimerinin SEM Fotoğrafi



Şekil IV.12. ACVA Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Etilakrilat (1M) Kopolimerinin SEM Fotoğrafi

IV.1.2. Nişastanın Glisidil Metakrilatla Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinin Sonuçları

Nişastanın glisidil metakrilatla graft kopolimerizasyonu deneylerinde farklı iki başlatıcı sistemi (SAN ve ACVA) kullanıldı. Reaksiyonların sonucunda elde edilen kopolimerler için graflanma parametreleri Bölüm III. de verilen formül kullanılarak hesaplandı.

Tablo.IV.7. Nişastanın Glisidil Metakrilat ile Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graflanma Parametrelerinin Glisidil Metakrilat Konsantrasyonu ile Değişimi

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
75	0.25 M (SAN)	105.52
61	0.5 M (SAN)	102.33
58	1 M (SAN)	113.47
60	2 M (SAN)	95.01
59	1 M (ACVA)	48.43

Tablo IV.7.'de görüldüğü gibi, artan monomer konsantrasyonu ile graflanma verimi azalmakta fakat 1M monomer konsantrasyonunda bir artış gösterdikten sonra daha yüksek monomer konsantrasyonuna geçildiğinde graflanma verimi tekrar azalmaktadır.

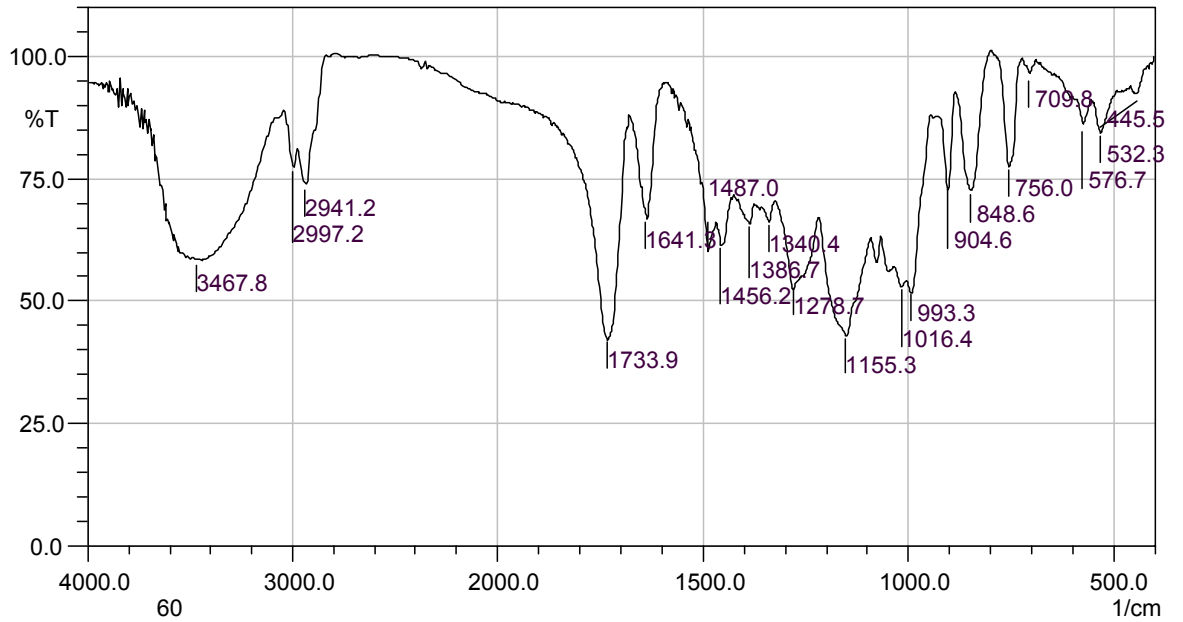
Graflanma verimi üzerine farklı başlatıcı sistemlerinin etkisini araştırmak için 1 M glisidil metakrilat kullanılarak tekrarlanan deneyde başlatıcı olarak SAN yerine ACVA kullanıldı. Tablo IV.7.'den de görüldüğü gibi başlatıcı olarak SAN'ın kullanıldığı deneyde daha yüksek graflanma verimi elde edildi. Termal bir başlatıcı olarak kullanılan ACVA ile yapılan deneylerde ise SAN başlatıcı sistemi ile yapılan deneylere göre daha düşük graflanma verimi elde edildi.

Şekil IV.13 ve Şekil IV.14'de sırası ile SAN ve ACVA başlatıcı sistemleri kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerin FTIR spektrumları verilmektedir. Kopolimerlerin spektrumları nişastanın FTIR spektrumu (Şekil IV.1.) ile karşılaştırıldığında nişastanın spektrumunda bulunmayan ve monomerden kaynaklanan (karbonil pikinin) (-C=O) kopolimerlerin spektrumunda yer aldığı

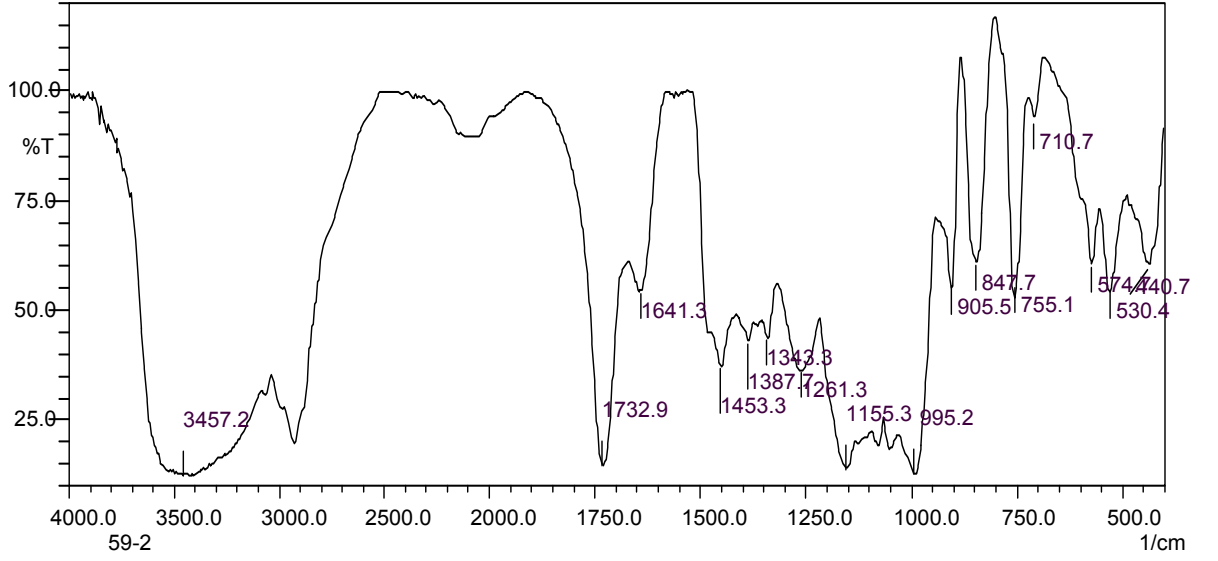
görülmektedir. Bu özellik graft kopolimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğinin ağırlık artışından başka bir kanıttır.

Ayrıca glisidil metakrilatta bulunan ($-C=C-$) çift bağ (1637 cm^{-1}) ve epoksi grubunda (905 cm^{-1}) yer alan piklerin graft kopolimerizasyon reaksiyonu gerçekleştikten sonraki değişimleri araştırıldı. Başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen graft kopolimerlerin FTIR spektrumlarında, monomerden gelen çift bağa ait olan pikin olmadığı, epoksi grubuna ait olan pikinde monomerdekine oranla etkisini azaltmış olduğu ve $990-995\text{ cm}^{-1}$ de bulunan alifatik eter grubuna ait olan pikin meydana geldiği görülmektedir. Bu sonuçlardan reaksiyonun tamamen çift bağ üzerinden yürüdüğü ve epoksi grubunun da reaksiyona az miktarda katıldığı anlaşılmaktadır.

Başlatıcı olarak ACVA kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde ise çift bağa ait pikin tamamen kaybolduğu ve epoksi grubunun da az miktarda reaksiyona katıldığını söyleyebiliriz.



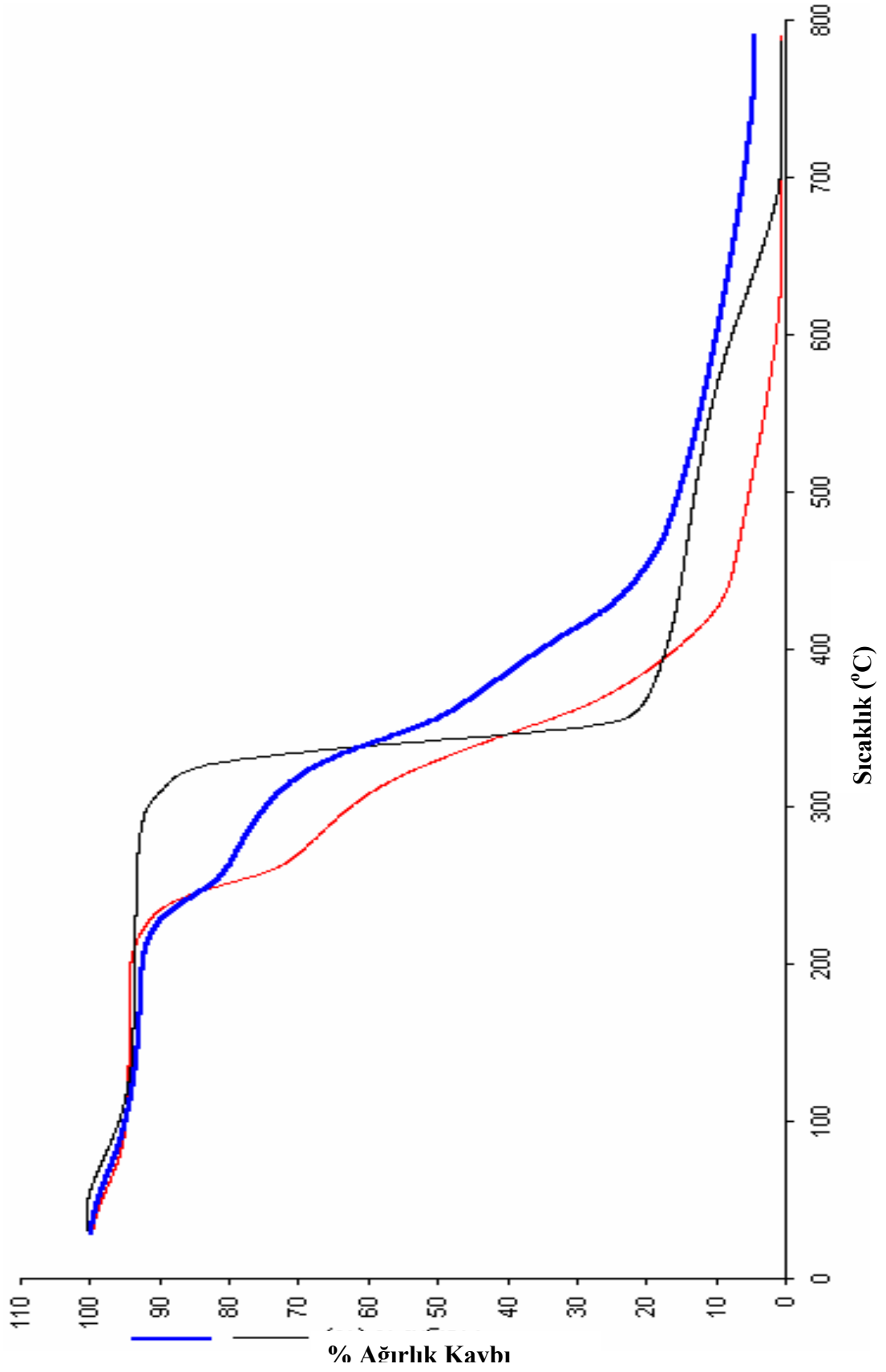
Şekil IV.13. Başlatıcı Olarak SAN Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin FTIR Spektrumu



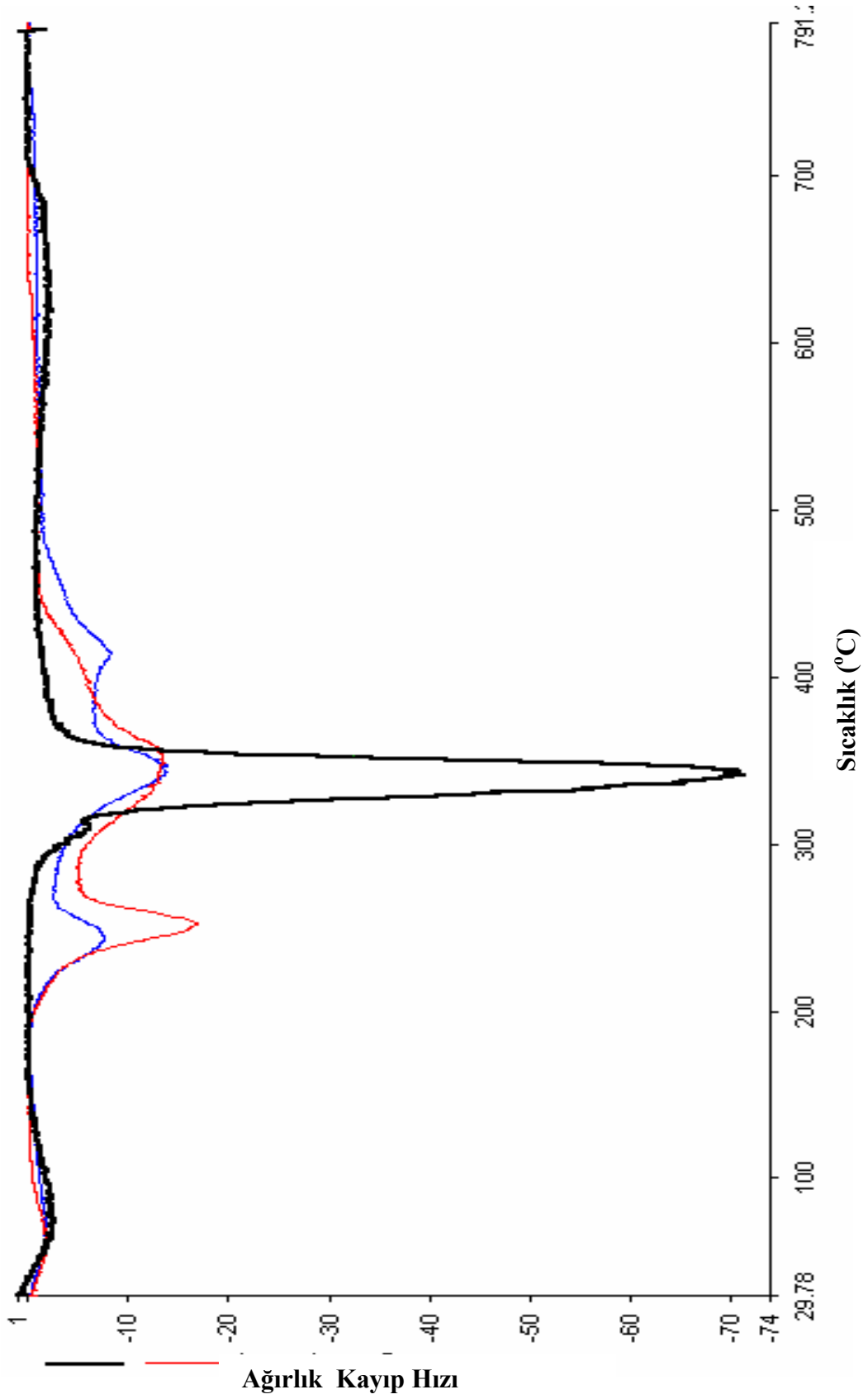
Şekil IV.14. Başlatıcı Olarak ACVA Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin FTIR Spektrumu

Elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerleri termal olarak (TG ve DSC) incelendi. Monomer konsantrasyonunun ve başlatıcı sisteminin termal özelliklere etkisi araştırıldı. Şekil IV.15.'de nişastanın ve SAN başlatıcısı kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerinin farklı monomer konsantrasyonlarında TG eğrileri, Şekil IV.16.'da ise nişastanın ve kopolimerlerin DTG'leri görülmektedir.

Şekil IV.15.'de termogramlar incelendiğinde monomer konsantrasyonu azaldıkça kopolimerlerin termal kararlılığının azaldığı gözlemlendi. Genelde metakrilatların termal kararlılığı azalttığı bilinmektedir. Bu nedenle glisidil metakrilat monomerini kullanarak elde ettiğimiz kopolimerlerin termal dayanıklılıklarının etil akrilat monomerini kullanarak elde ettiğimiz kopolimerlerin termal dayanıklılıklarına göre daha düşük olduğu görüldü.



Şekil IV.15. SAN Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin TG Eğrileri. (____ : nişasta, ____ : 58, ____ : 60)



Şekil IV.16. SAN Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin DTG Eğrileri. (____: nişasta, ____: 58, ____: 60)

Tablo IV.8. Nişastanın ve Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları

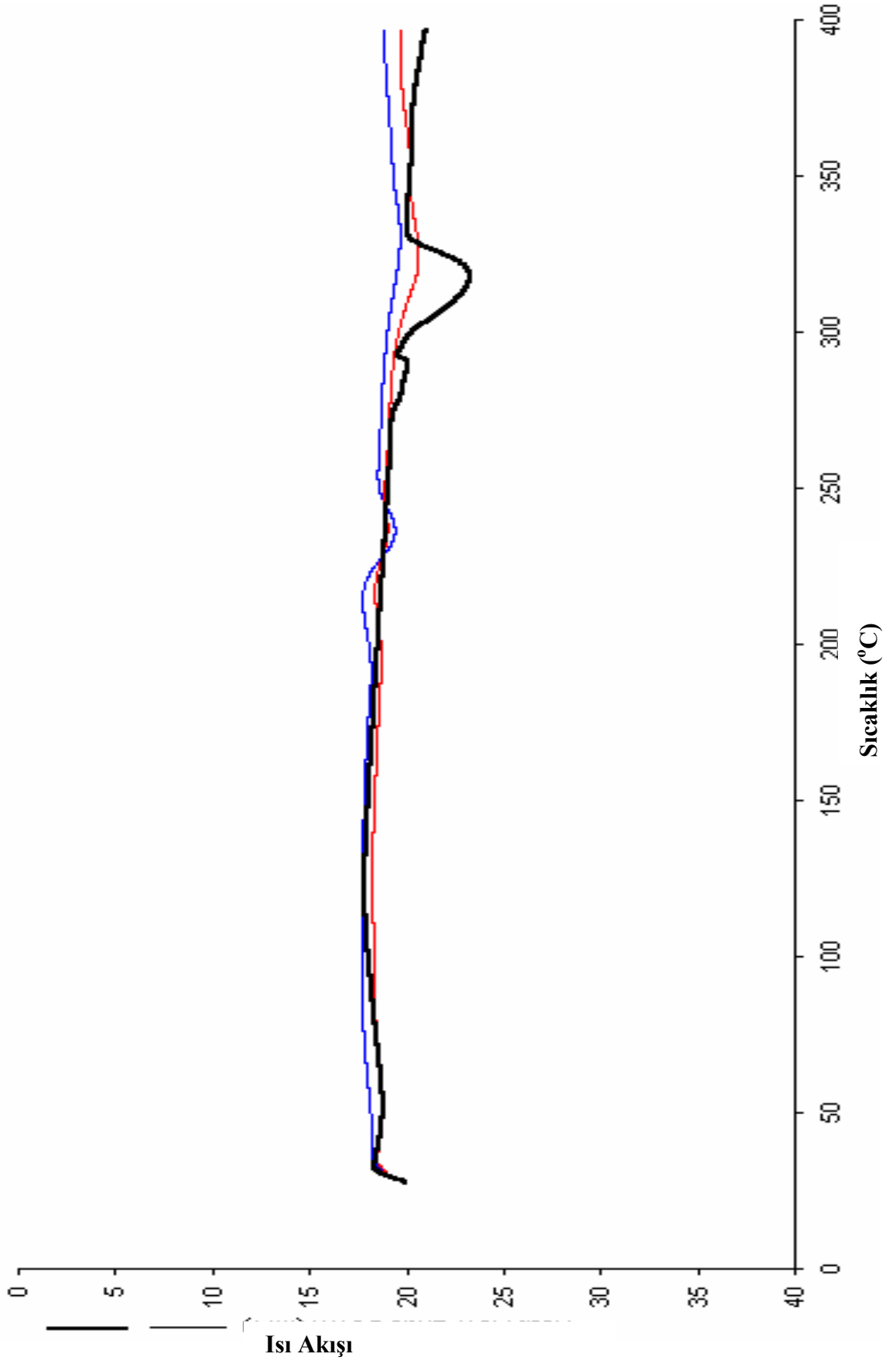
Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Bozunma Sıcaklığı (°C)		
Nişasta	-			365
58	1	243	341	414
60	2	278	380	-

Nişastanın ve başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerinin bozunma sıcaklıkları Tablo IV.8.'de verilmiştir. Nişasta-glisidilmetakrilat kopolimerlerinin bozunmaları iki veya üç basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta gerçekleşen bozunmalarda daha fazla ağırlık kaybı olduğu gözlenmiştir.

Şekil IV.17.'de nişastanın ve SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerlerin DSC eğrileri görülmektedir. DSC analizleri sonucunda Nişasta endotermik bir bozunma piki verirken, birden fazla basamakta bozunan kopolimerler biri endotermik diğeri ekzotermik iki bozunma piki verdiği saptandı. Tablo IV.9.'da nişastanın bozunma entalpisinin kopolimerlerin bozunma entalpisinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

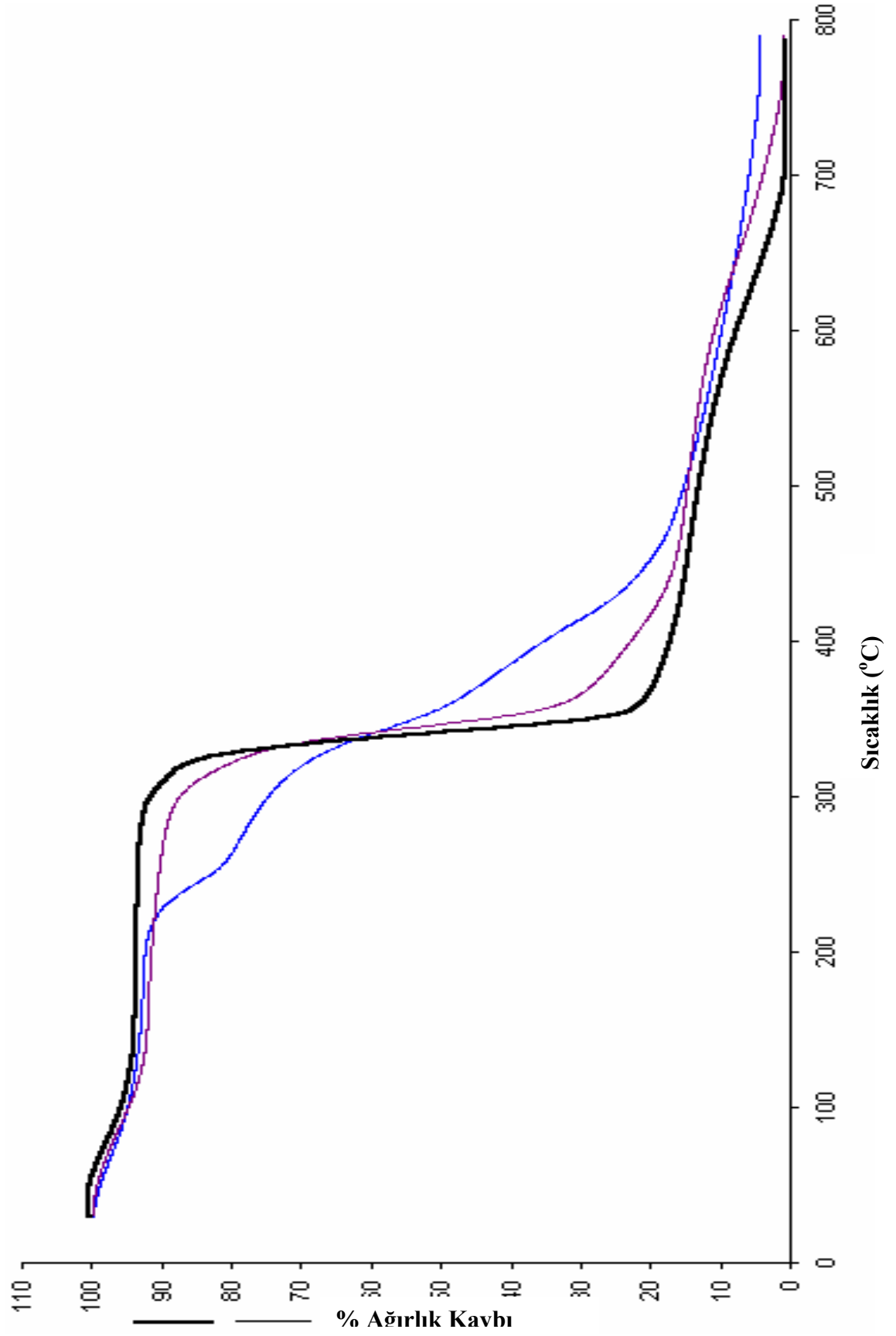
Tablo IV.9. Nişastanın ve Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin Bozunma Entalpileri

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Bozunma Entalpisi (J/g)	
Nişasta	-		198
58	1	-5	72
60	2	-13	52

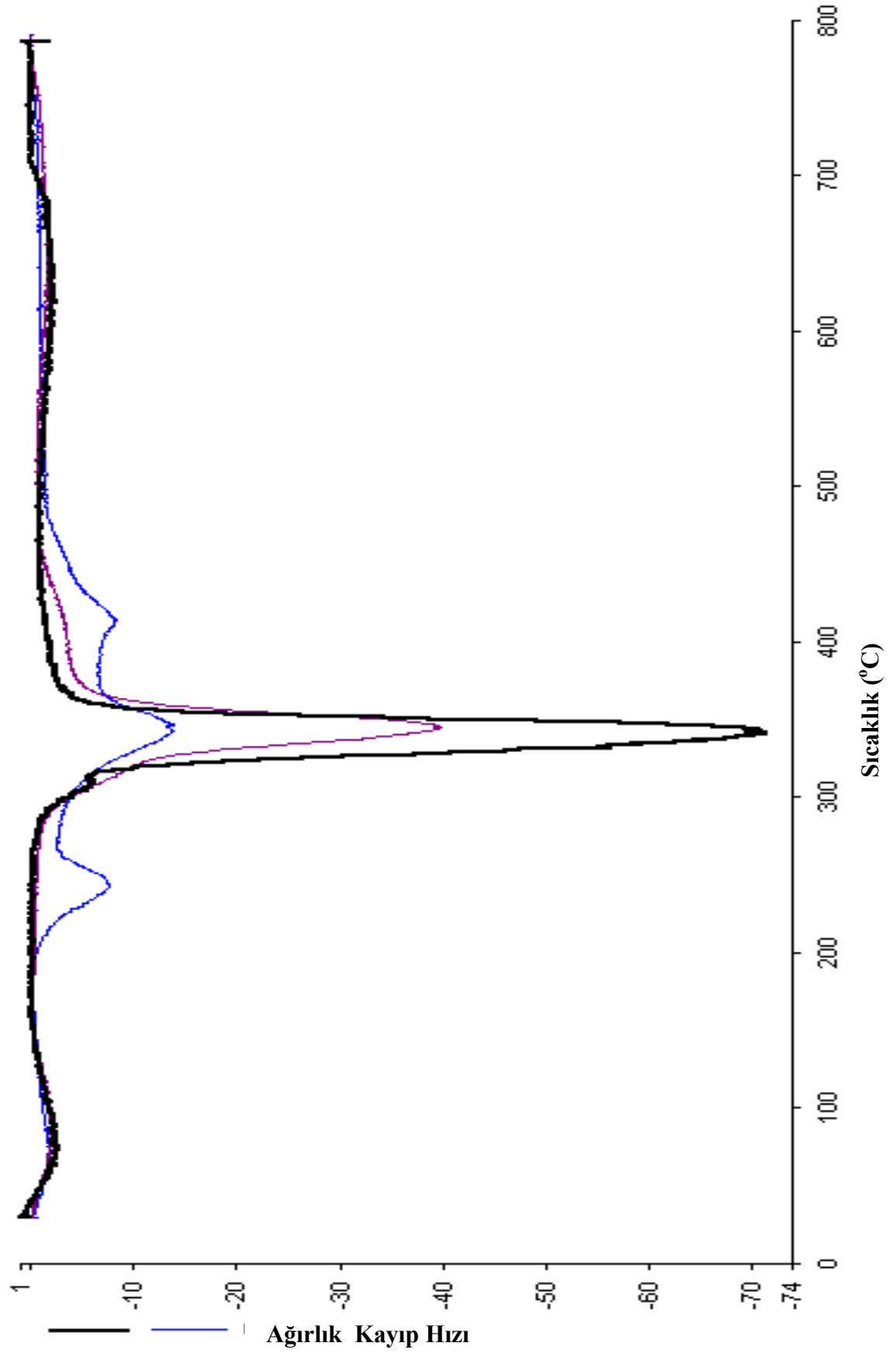


Şekil IV.17. SAN Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin DSC Eğrileri. (____: nişasta, ____: 58, ____: 60)

Eşit konsantrasyonlarda glisidil metakrilat kullanılarak farklı başlatıcı sistemleri (SAN ve ACVA) ile hazırlanan nişastanın graft kopolimerlerinin termal özellikleri incelendi. Başlatıcı sisteminin kopolimerlerin termal özelliklerine nasıl etki ettiği TG ve DSC analizleri yapılarak araştırıldı. Şekil IV.18.'de nişastanın ve kopolimerlerin termogramları görülmektedir. Nişastanın ve iki farklı başlatıcı sistemi (SAN, ACVA) kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerinin bozunma sıcaklıkları Tablo IV.10.'da görülmektedir. ACVA başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerde termal bozunmanın 370°C'de başladığı, SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerin ise 243°C'de bozunmaya başladığı görülmektedir. DTG'ler incelendiğinde (Şekil IV.19) ise ACVA başlatıcı sistemi ile elde edilen kopolimerin nişastadaki gibi tek bir bozunma basamağı ve SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerin birden fazla iki ya da üç bozunma basamağı gösterdiği saptandı.



Şekil IV.18. ACVA ve SAN Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin TG Eğrileri. (____: nişasta, ____: 58, ____: 59)



Şekil IV.19. ACVA ve SAN Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin DTG Eğrileri. (____: nişasta, ____: 58, ____: 59)

Tablo IV.10. Nişastanın ve Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları

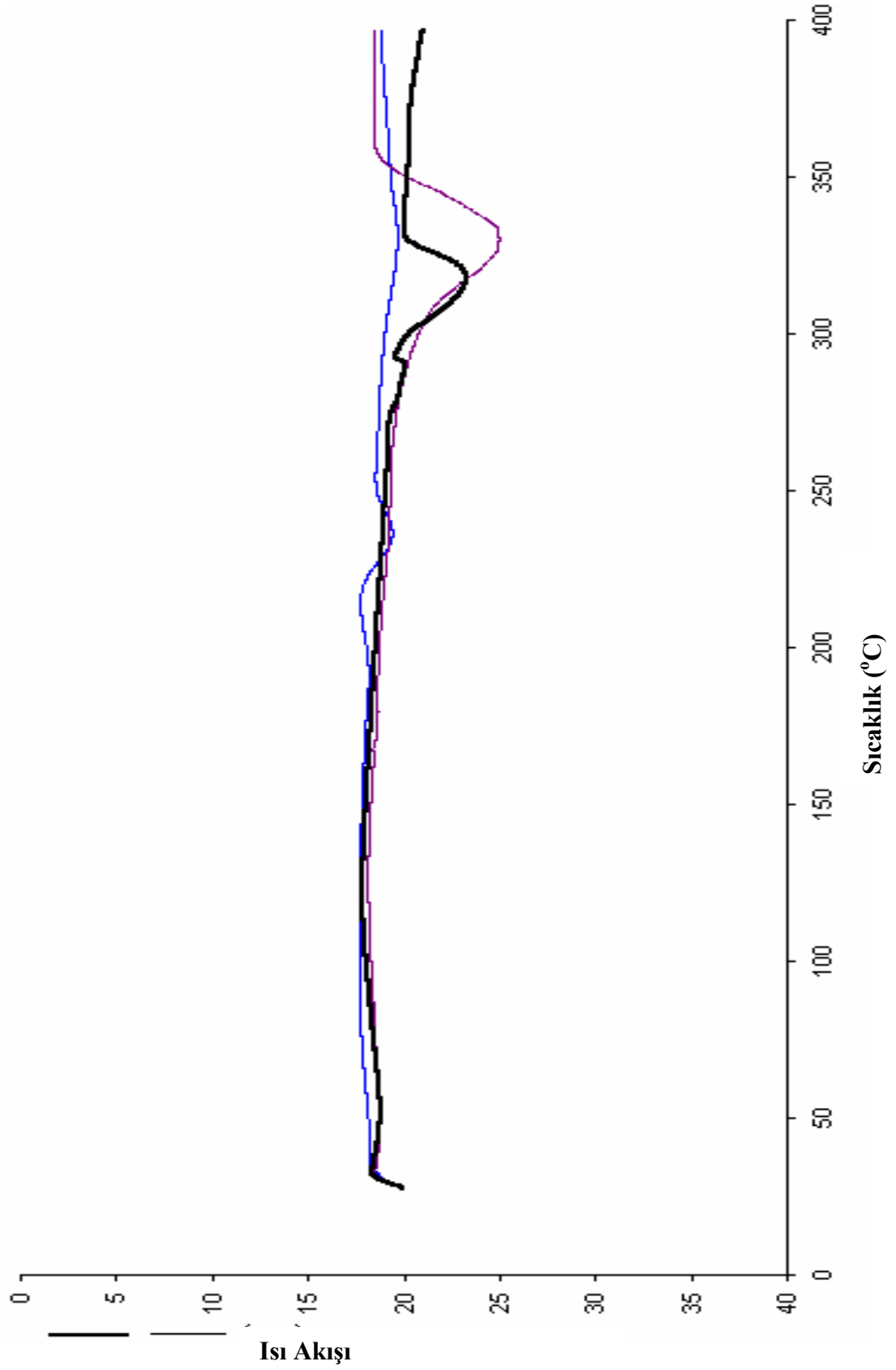
Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Bozunma Sıcaklığı (°C)		
Nişasta	-			365
58	1 M(SAN)	243	341	414
59	1 M (ACVA)			370

Şekil IV.20’de nişastanın ve farklı başlatıcı sistemleri (SAN,ACVA) kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerine ait DSC eğrileri verilmiştir.

Tablo IV.11. Nişastanın ve Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin Bozunma Entalpileri

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Bozunma Entalpisi (J/g)	
Nişasta	-		198
58	1 M(SAN)	-5	72
59	1 M(ACVA)	-42	224

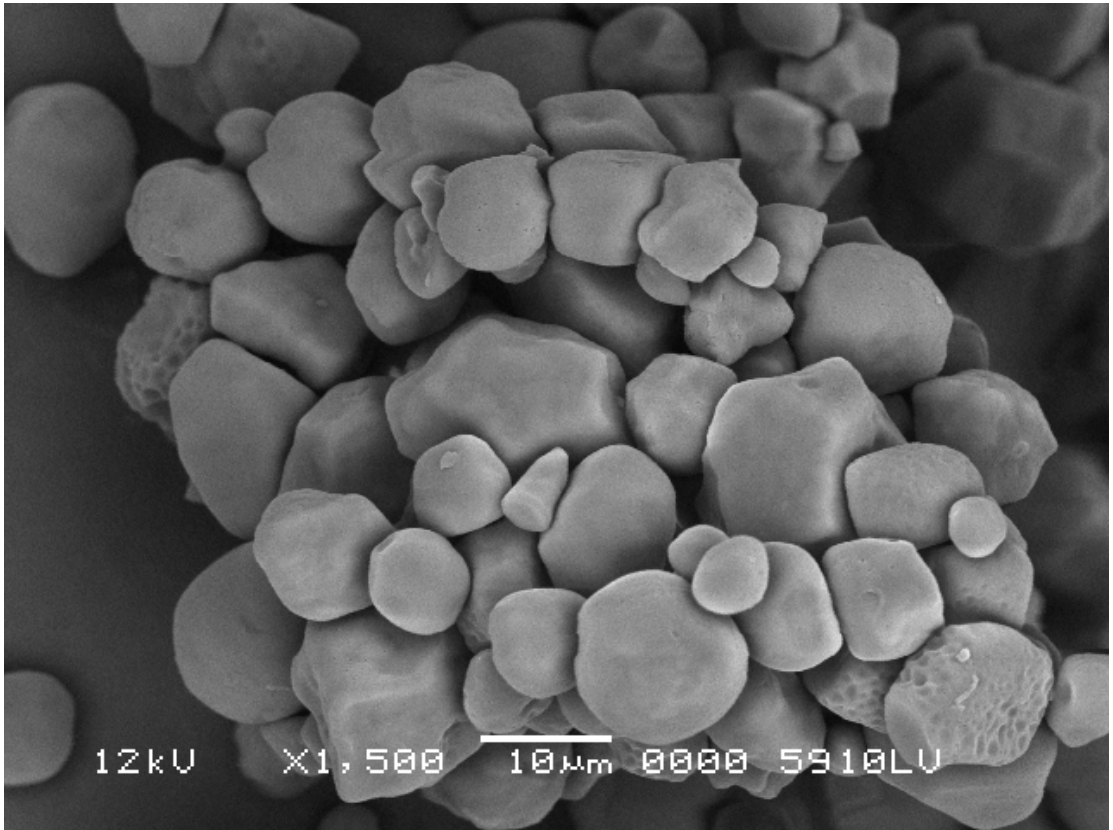
DSC analizi bize polimer yapıda bulunan kristalin ve amorf bölgeler hakkında bilgi vermektedir. Tablo IV.11.’de nişastanın ve kopolimerlerin bozunma entalpileri görülmektedir. Bu verilere göre SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerlerin bozunma entalpilerinin nişastadan daha düşük, ACVA başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerlerin bozunma entalpilerinin ise ilk basamaktaki bozunmanın ekzotermik ve nişastanın bozunma entalpisinden düşük ikinci basamaktaki bozunmanın endotermik ve nişastanın bozunma entalpisinden daha yüksek bir değere sahip olduğu saptanmıştır.



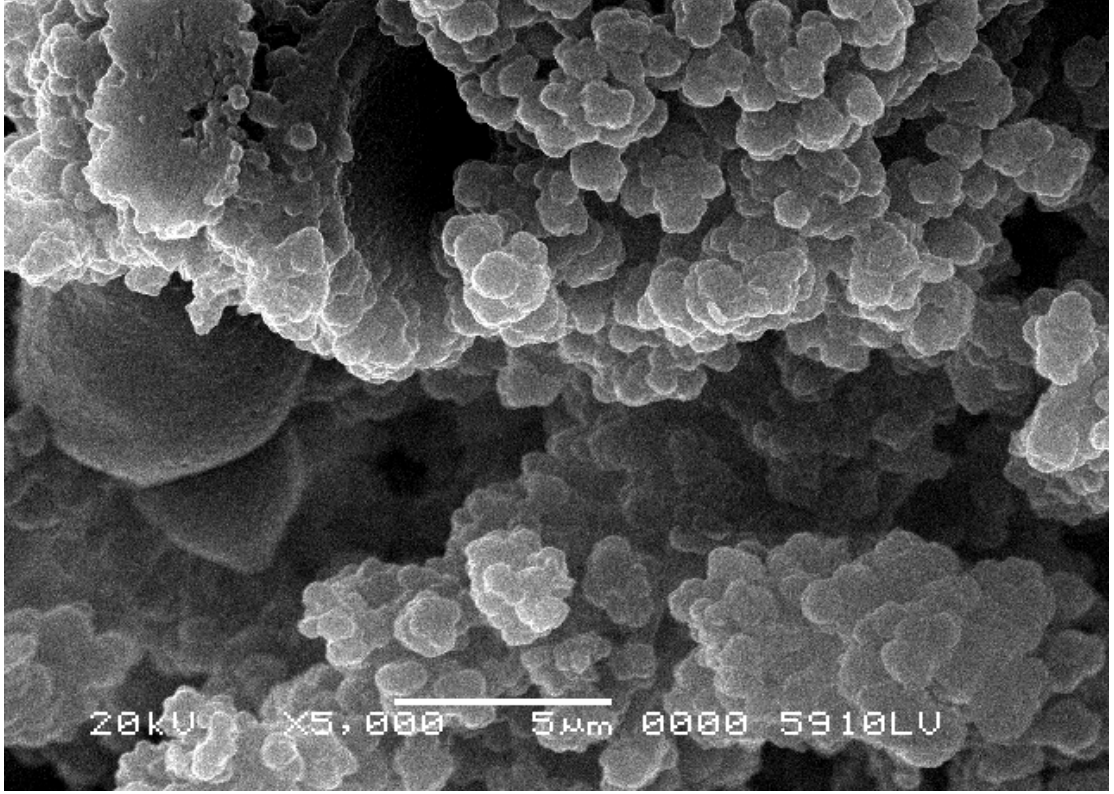
Şekil IV.20. ACVA ve SAN Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Glisidil Metakrilat Kopolimerlerinin DSC Eğrileri. (____ : nişasta, ____ : 58, ____ : 59)

Nişastanın ve nişastanın glisidil metakrilatla graştlanması sonucunda elde edilen kopolimerlerin SEM görüntüleri alınarak birbirleri ile karşılaştırıldı. Şekil IV.10. da nişastanın SEM fotoğrafı görülmektedir. Şekil IV.21. ve Şekil IV.22. de ise sırası ile SAN ve ACVA başlatıcı sistemleri kullanılarak elde edilmiş olan nişasta glisidil metakrilat graşt kopolimerlerinin SEM görüntüleri verilmiştir.

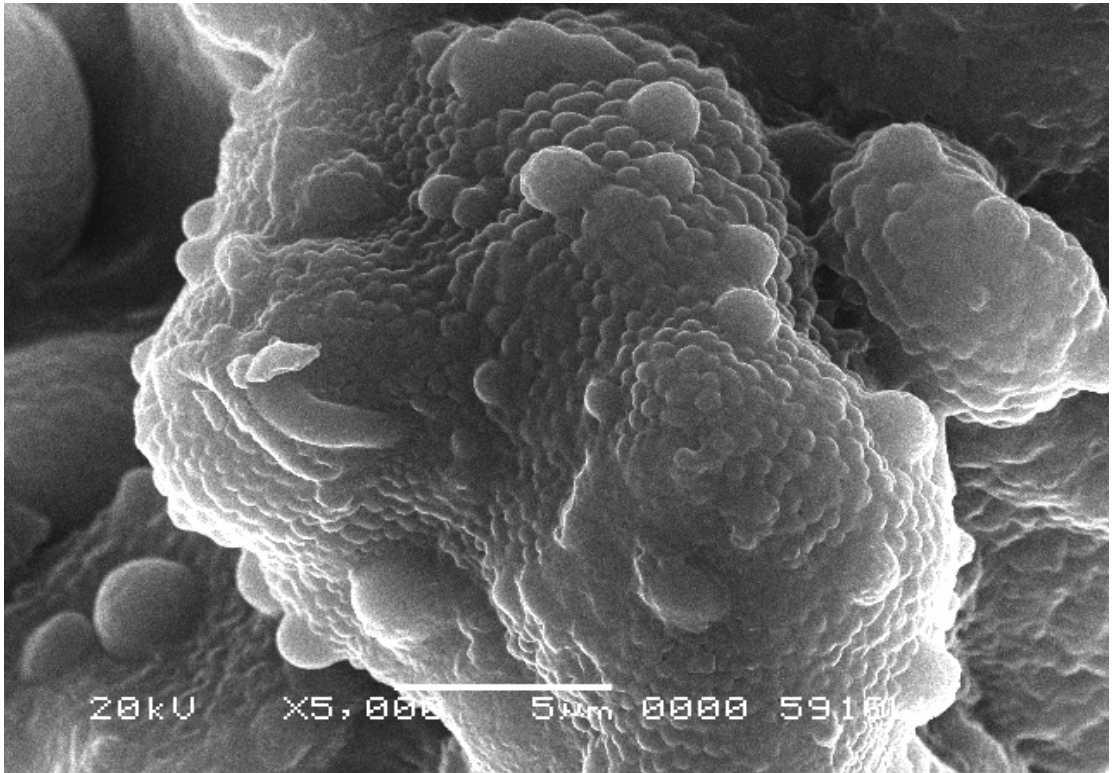
Her iki başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen graşt kopolimerlerin SEM görüntüleri nişastanın SEM görüntüsünden farklılık göstermektedir. Nişastanın yüzeyinin graştlanmış ürünlerin yüzeyine göre daha pürüzsüz olduğu graştlanmış ürünlerde daha heterojen bir grnmde olduğu ve yüzeyde deformasyonların olduğu gözlenmiştir. Ayrıca SAN ve ACVA başlatıcı sistemleri kullanılarak elde edilen graşt kopolimerlerin yüzeylerinin de birbirlerinden farklı olduğu saptanmıştır. SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerin SEM görüntüsünün, ACVA başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilene göre nişasta granüllerinin daha fazla dallanmış yapıda olduğu grlmştir.



Şekil IV.10. Nişastanın SEM Fotoğrafı



Şekil IV.21. SAN Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta-Glisidil Metakrilat (1M) Kopolimerinin SEM Fotoğrafi



Şekil IV.22. ACVA Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Elde Edilen Nişasta- Glisidil Metakrilat (1M) Kopolimerinin SEM Fotoğrafi

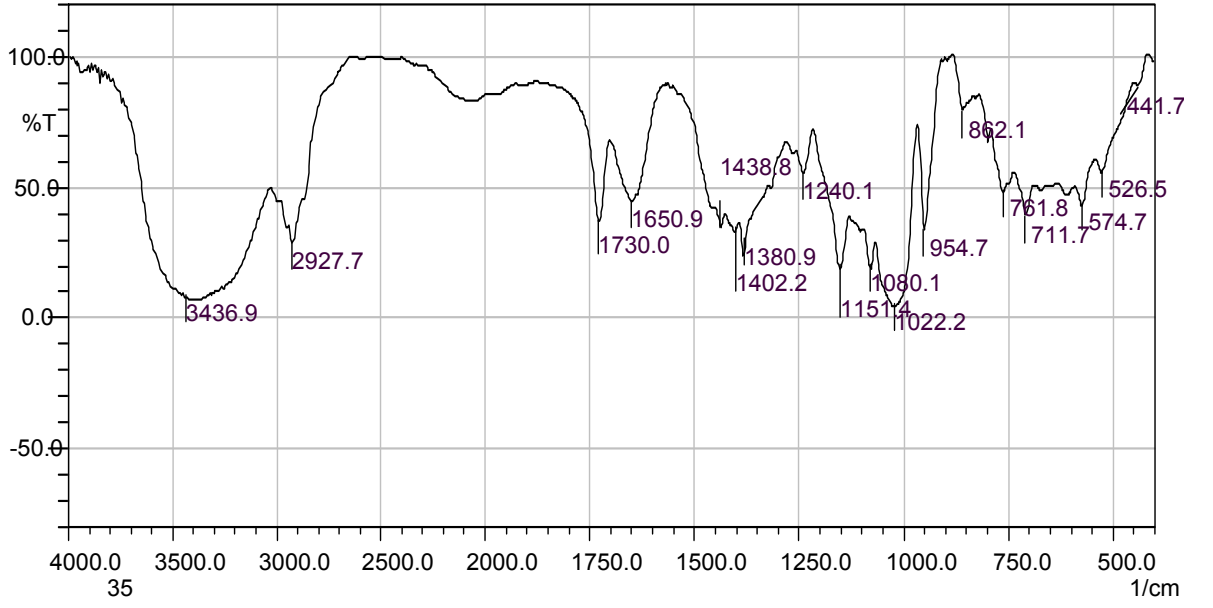
IV.1.3. Nişastanın 2-Etilhekzil Metakrilatla Graft Kopolimerizasyonu Deneylelerinin Sonuçları

Nişastanın 2-etilhekzil metakrilatla graft kopolimerizasyonu deneylelerinde SAN başlatıcı sistemi kullanıldı. Reaksiyonların sonucunda elde edilen kopolimerler için graftlanma parametreleri Bölüm III. de verilen formül kullanılarak hesaplandı.

Tablo.IV.12. Nişastanın 2-Etilhekzil Metakrilat İle Graft Kopolimerizasyonu Deneylelerinde Graftlanma Parametrelerinin 2-Etilhekzil Metakrilat Konsantrasyonu İle Değişimi

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
34	0.25	20.56
39	0.5	45.21
35	1	55.44
45	2	58.66

2-etilhekzil metakrilat konsantrasyonu ile graftlanma parametrelerinde arttığı bulundu. Şekil IV.23.'de nişasta-2-etilhekzil metakrilat kopolimerinin FTIR spektrumu görülmektedir. Kopolimerin spektrumu nişastaninkine ile karşılaştırıldığında, nişastanın spektrumunda bulunmayan ve monomerden kaynaklanan (karbonil pikinin) 1730 cm⁻¹ (-C=O) kopolimerlerin spektrumunda yer aldığı görülmektedir.



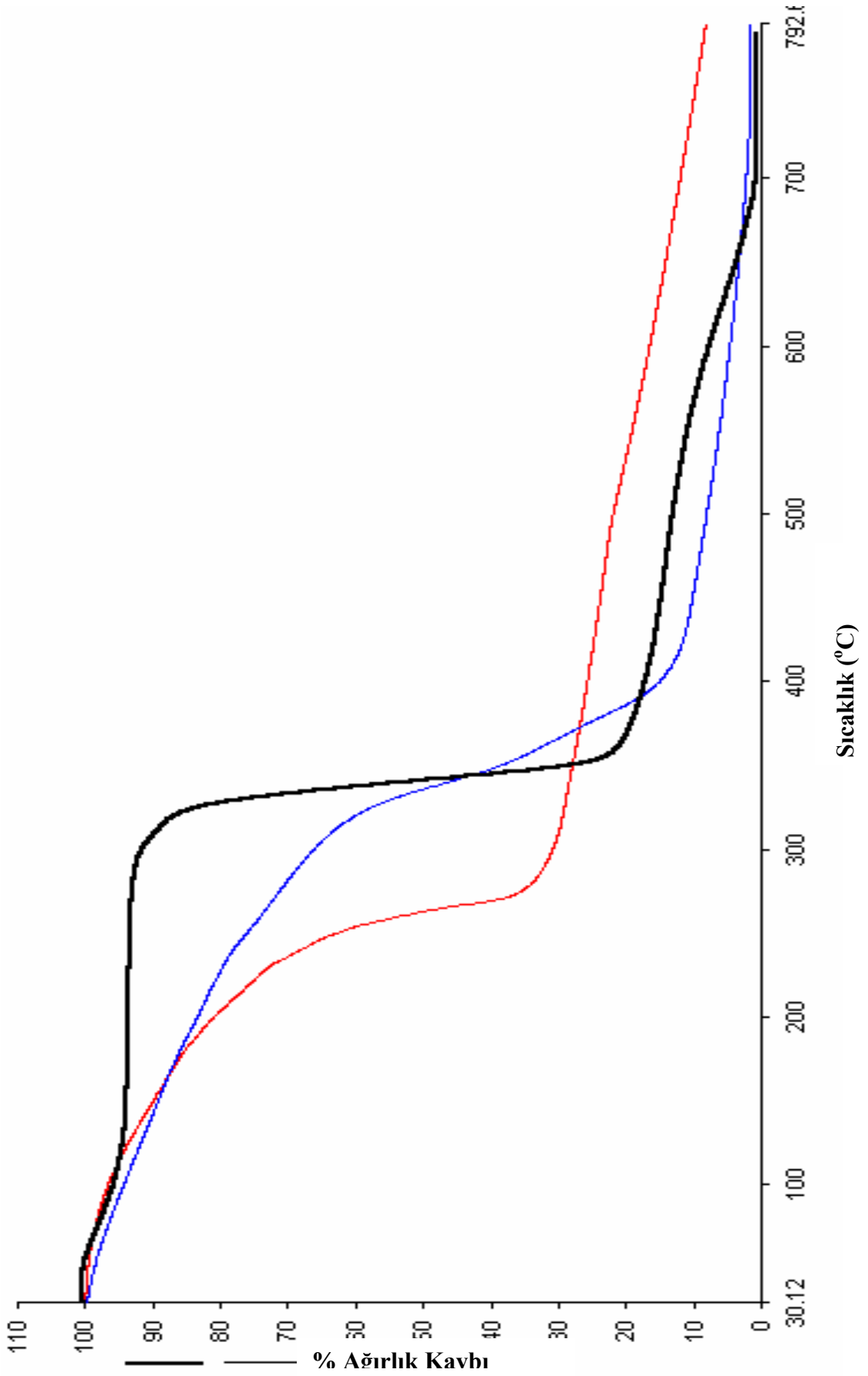
Şekil IV. 23. Nişasta 2-Etilhekzil Metakrilat Kopolimerinin FTIR Spektrumu

Nişastanın ve nişasta-2-etilhekzil metakrilat kopolimerlerinin TG ve DTG eğrileri sırası ile Şekil IV.24. ve Şekil IV.25’de görülmektedir. TG ve DTG eğrileri incelendiğinde monomer konsantrasyonunun artması ile bozunma sıcaklığının daha yüksek sıcaklığa kaydığı saptandı. Tablo IV.13.’de nişastanın ve kopolimerlerin bozunma sıcaklıkları verilmiştir.

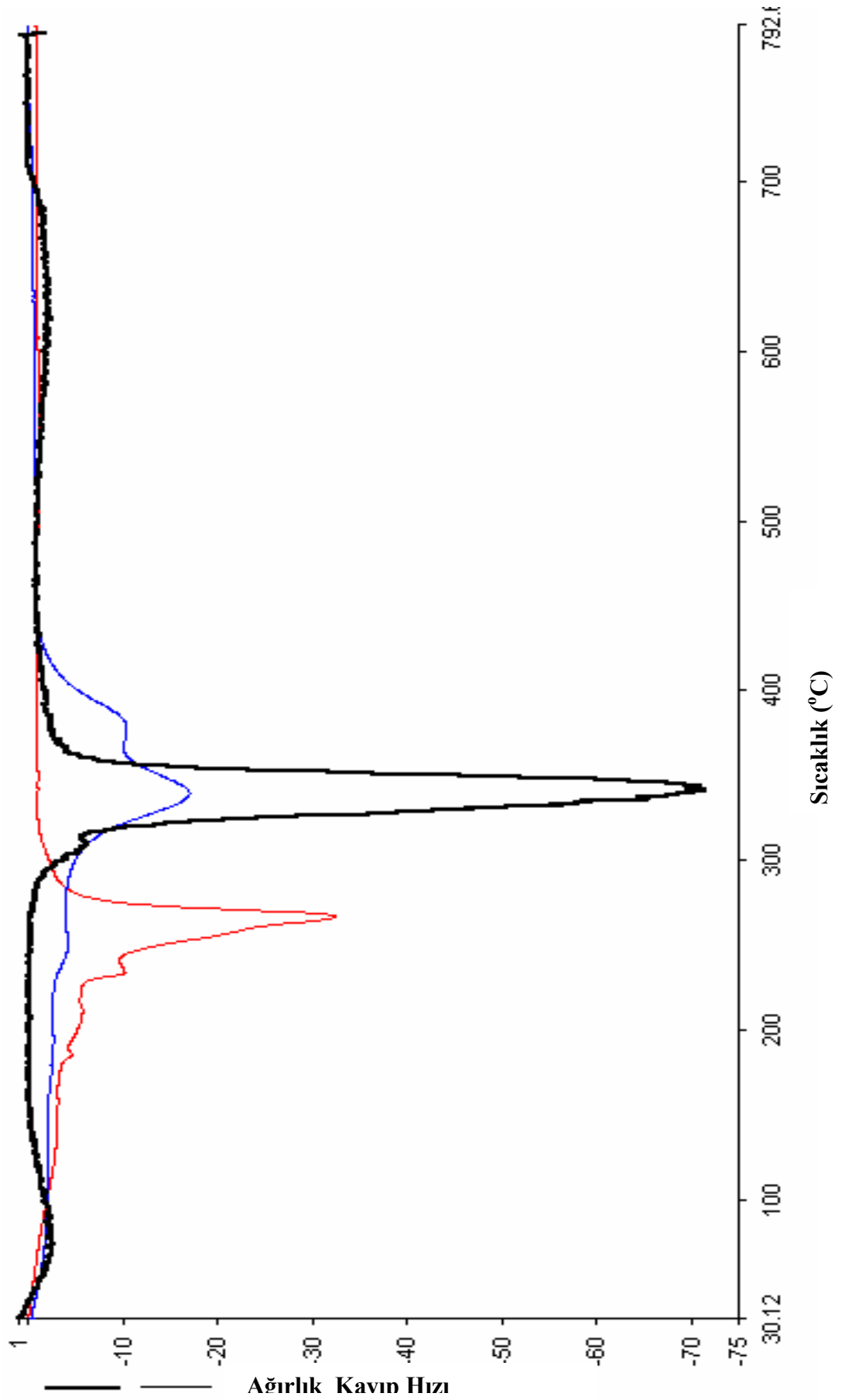
Tablo IV.13. Nişastanın ve Nişasta-2-Etilhekzil Metakrilat Kopolimerlerin Bozunma Sıcaklıkları

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Bozunma Sıcaklığı (°C)
Nişasta	-	365
39	0.5 M	170
45	2 M	366

Nişastanın DTG eğrisinde tek bir temel bozunma basamağı görülürken, nişasta-2-etilhekzil metakrilat kopolimerlerinin birden fazla bozunma basamağı göstermektedir. DTG eğrileri karşılaştırıldığında, düşük monomer konsantrasyonundaki bozunmaların daha düşük sıcaklıklarda başladığı saptandı.



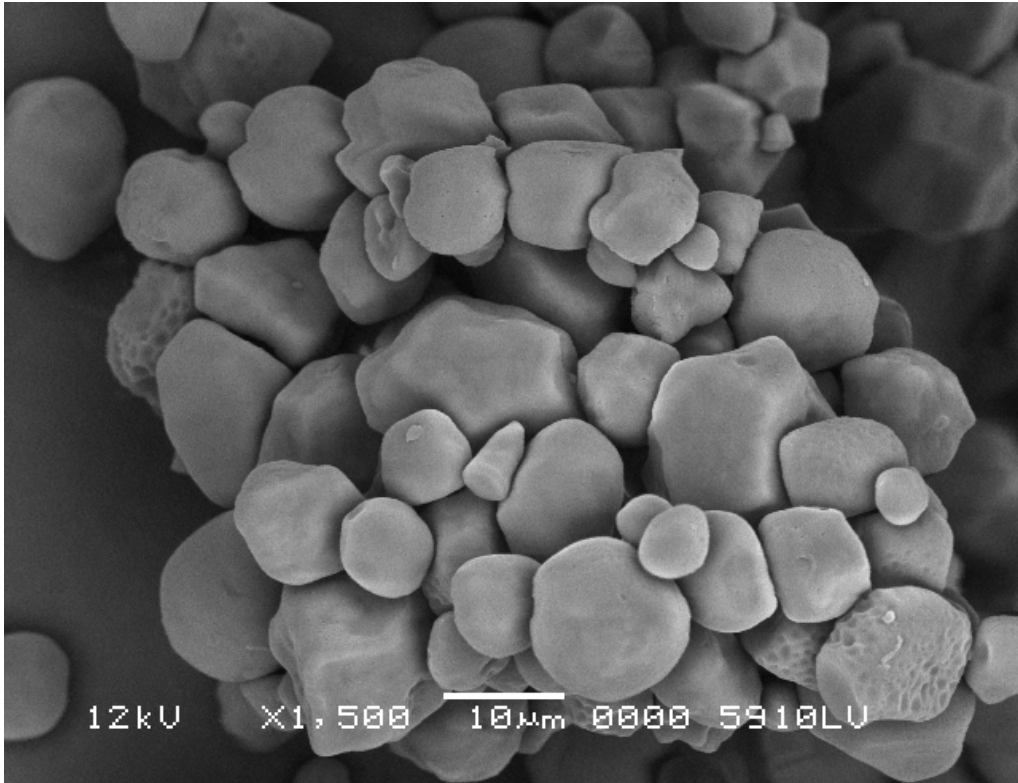
Şekil IV.24. Nişasta-2-Etilhekzil Metakrilat Kopolimerlerinin TG Eğrileri. (— : nişasta, — : 39 — : 45)



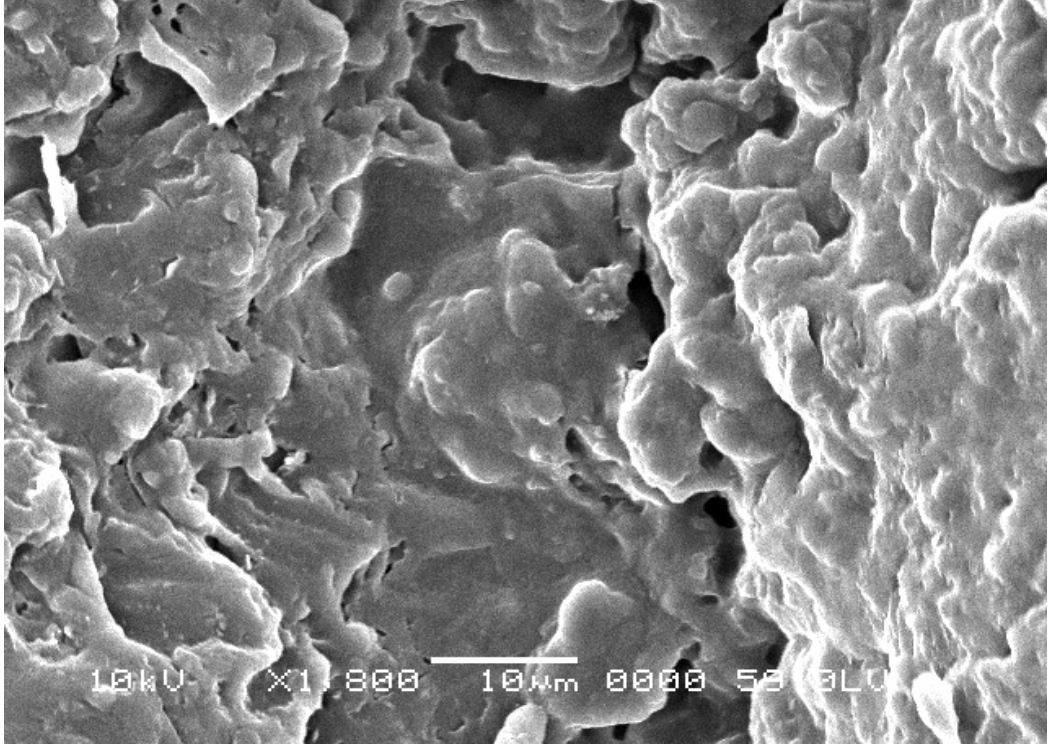
Şekil IV.25. Nişasta-2-Etilhekzil Metakrilat Kopolimerlerinin TG Eğrileri. (—: nişasta, —: 39 —: 45)

Nişastanın ve nişastanın 2-etilhekzil metakrilatla graflanması sonucunda elde edilen kopolimerlerin SEM görüntüleri alınarak birbirleri ile karşılaştırıldı. Şekil IV.10.'da ve Şekil IV.26'da sırası ile nişasta ve nişasta-2-etilhekzil metakrilat kopolimerlerinin SEM görüntüleri verilmiştir.

Nişastanın SEM görüntüsü elde edilen nişasta-2-etilhekzil metakrilat kopolimerinin görüntüsü ile karşılaştırıldığında graflanmış olan ürünün yüzeyinin nişastanın yüzeyine göre daha düzgün bir Şekil aldığı, küresel ve hekzagonal bir görüntü veren nişasta taneciklerinin graflanmış olan üründe tamamen değiştiği daha düzlemsel ve gözenekli bir yapının oluştuğu SEM görüntülerinden saptanmıştır.



Şekil IV.10. Nişastanın SEM Fotoğrafı



Şekil IV.26. Nişasta-2-Etilhekzil Metakrilat Kopolimerinin SEM Fotoğrafi

IV.1.4. Nişastanın Akrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinin Sonuçları

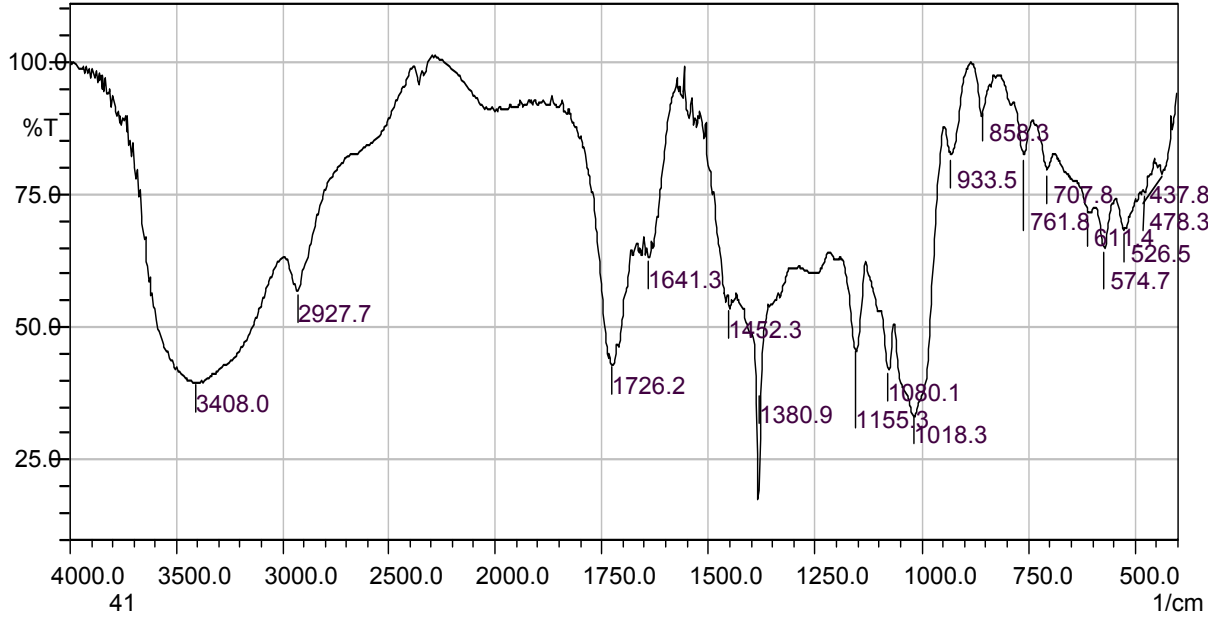
Nişastanın akrilik asitle graft kopolimerizasyonu deneylerinde SAN başlatıcı sistemi kullanıldı. Reaksiyonların sonucunda elde edilen kopolimerler için graftlanma parametreleri Bölüm III. de verilen formül kullanılarak hesaplandı.

Tablo.IV.14. Nişastanın Akrilik Asit ile Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Akrilik Asit Konsantrasyonu ile Değişimi

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
42	0.5	60.24
41	1	61.97
43	1.5	69.69
71	2	59.26
72	2.5	49.06

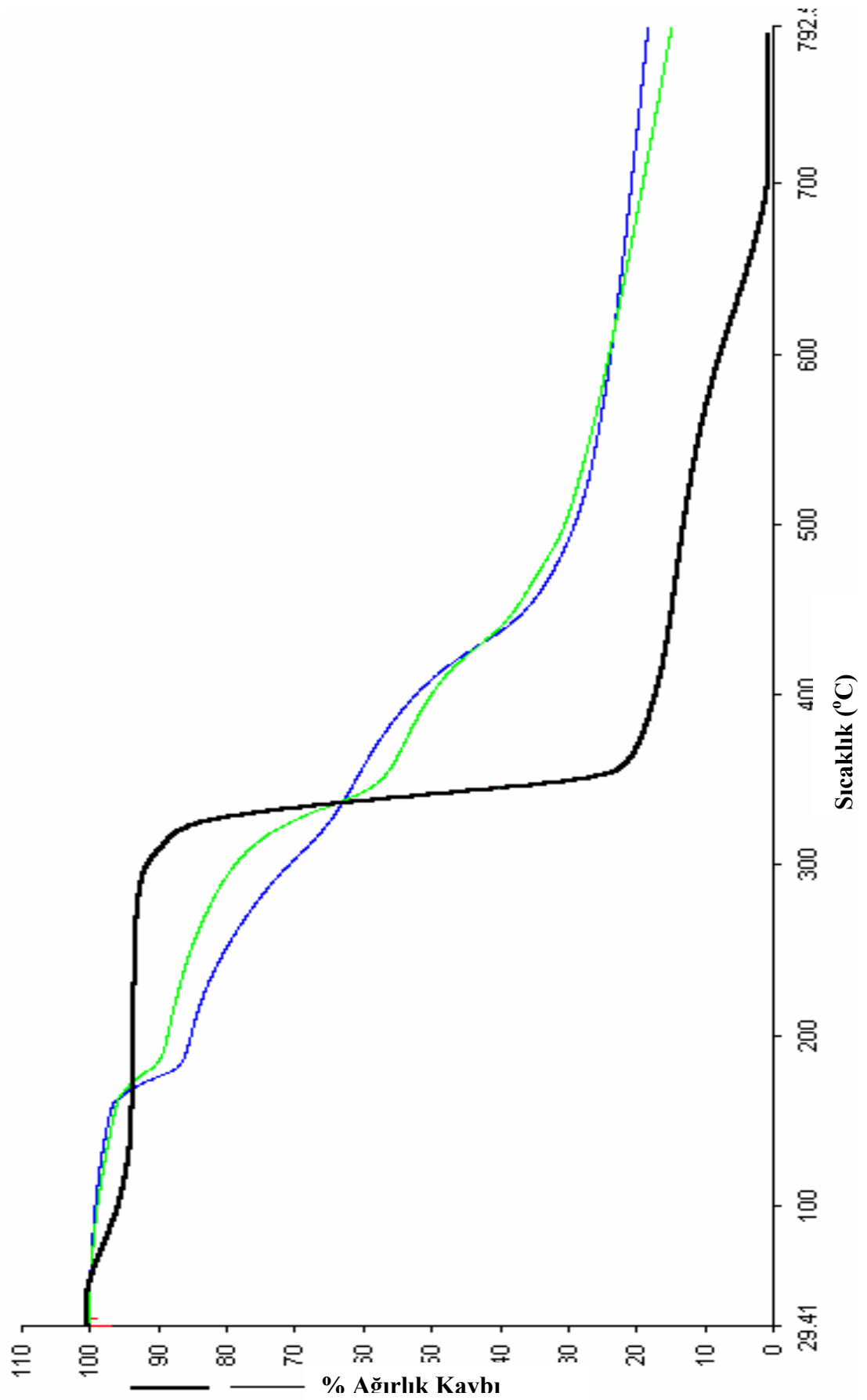
Nişastanın akrilik asitle graft kopolimerizasyonu deneylerinde artan monomer konsantrasyonu ile %C_g'nin arttığı fakat 1.5M akrilik asit konsantrasyonunda bir artış gösterdikten sonra artan monomer konsantrasyonu ile %C_g'nin azaldığı görüldü.

Elde edilen kopolimerlerin FTIR spektrumları (Şekil IV.27) alındı ve nişastanın FTIR spektrumu (Şekil IV.1.) ile karşılaştırıldı. Kopolimerin FTIR spektrumunda nişastanın FTIR spektrumunda bulunmayan ve graftlanmanın bir kanıtı olarak gösterilen (-C=O) 1726cm⁻¹'de karbonil pikinin bulunduğu belirlendi.

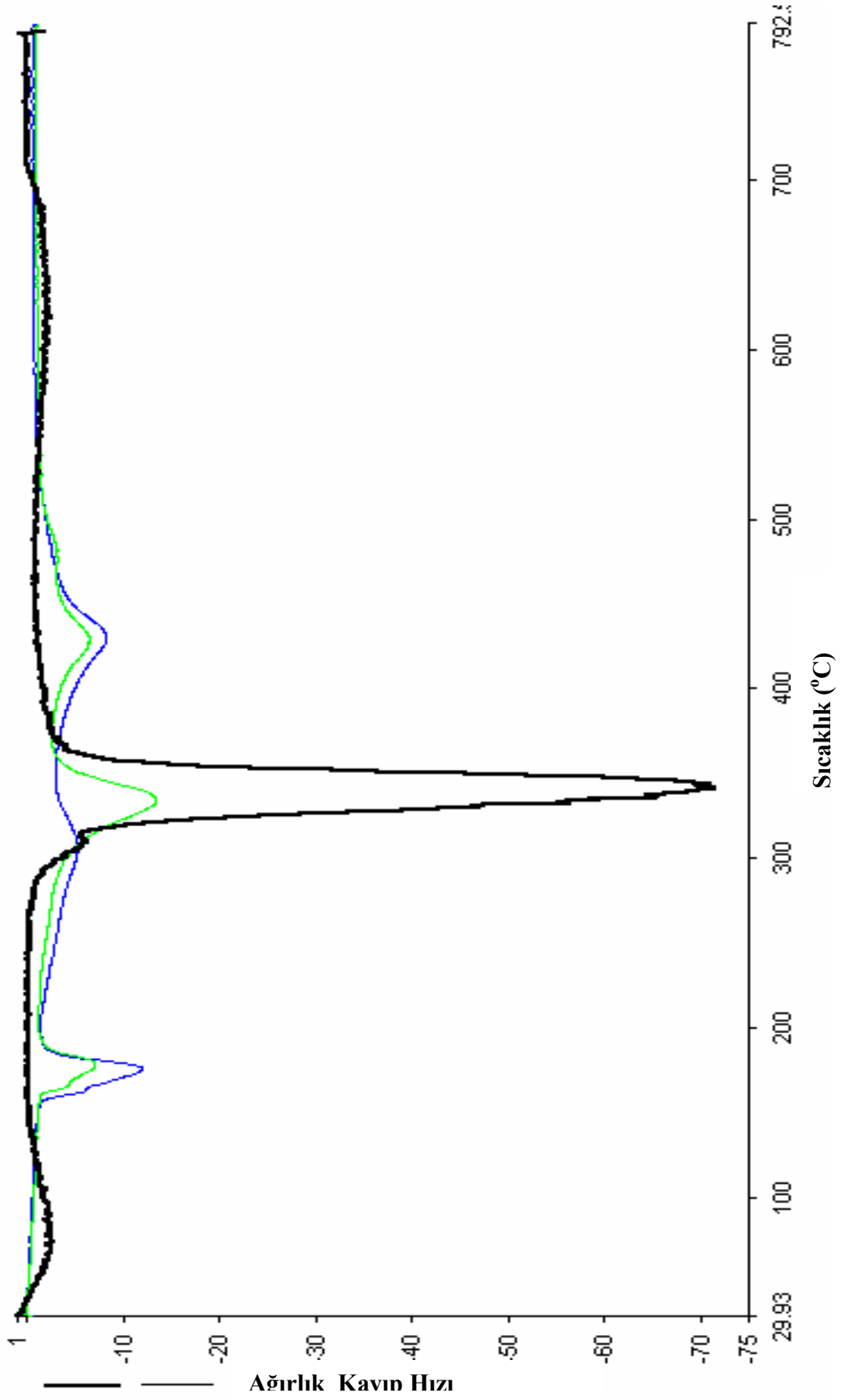


Şekil IV.27. Nişasta-akrilik asit kopolimerinin FTIR spektrumu

Nişastanın ve nişasta-akrilik asit kopolimerlerinin termal özellikleri de incelendi. Nişastanın ve nişasta-akrilik asit kopolimerlerin Şekil IV.28. ve Şekil IV.29'de sırası ile TG ve DTG eğrileri görülmektedir.



Şekil IV.28. Nişasta-Akrilik Asit Kopolimerinin TG Eğrileri(____: nişasta, _____: 41, _____: 43)



Şekil IV.29. Nişasta-Akrilik Asit Kopolimerinin DTG Eğrileri. (—: nişasta, —: 41, —: 43)

DTG eğrileri karşılaştırıldığında nişastanın bir temel bozunma basamağı varken nişasta-akrilik asit kopolimerlerinin birden fazla bozunma basamağı olduğu görülmektedir. Monomer konsantrasyonunun artması ile termal kararlılığın önemli miktarda değişmediği sadece ara bozunma basamağının daha yüksek sıcaklığa kaydığı saptandı. Yine bu eğrilerinden 1.5M akrilik asit konsantrasyonunda hazırlanan kopolimerin daha dayanıklı olduğu görülmektedir.

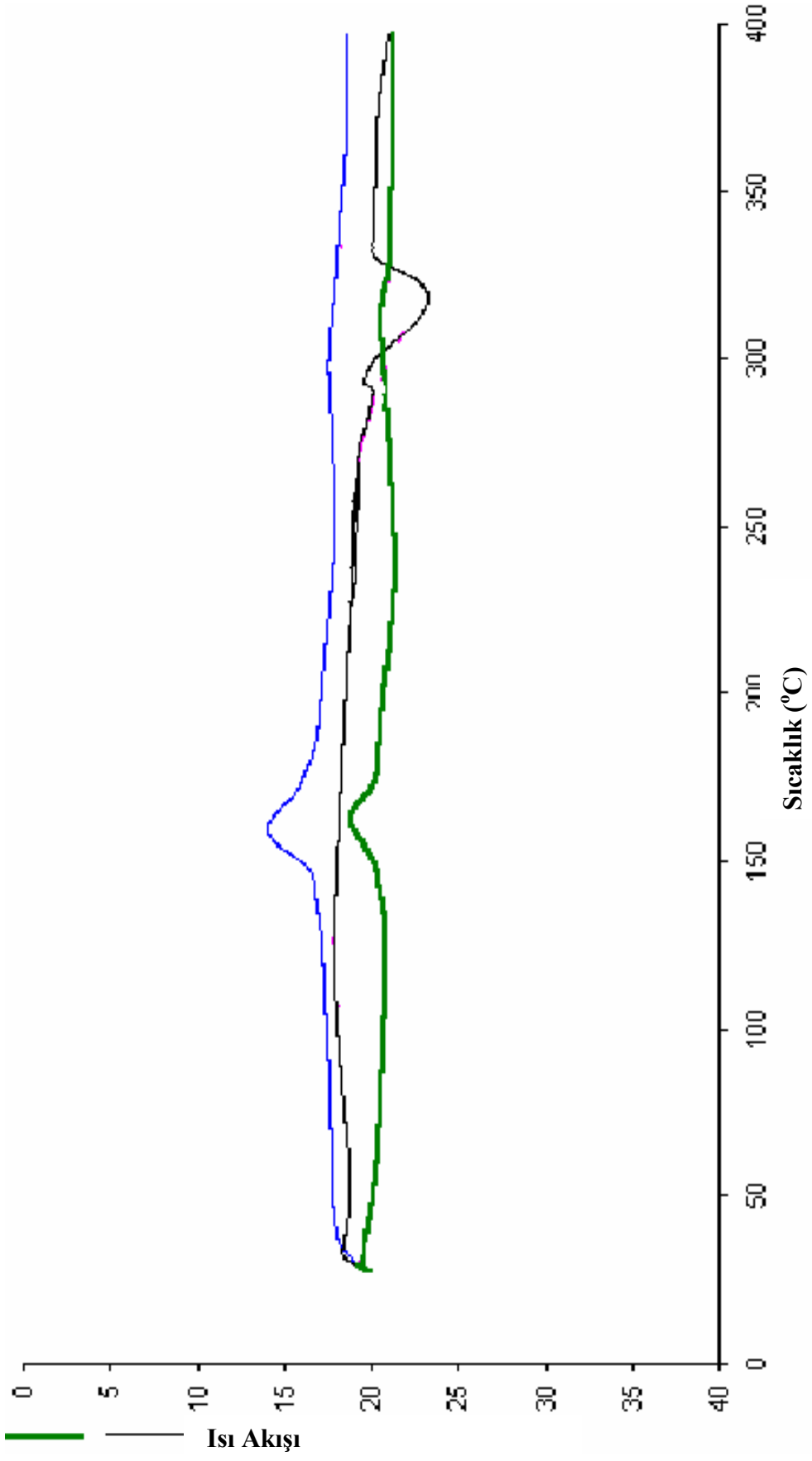
Tablo IV.15. Nişastanın ve Nişasta-Akrilik Asit Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Bozunma Sıcaklığı (°C)		
Nişasta	-			365
41	1 M	177	311	428
43	1.5 M	177	365	428

Nişasta ve nişasta-akrilik asit kopolimerlerinin DSC eğrileri de incelendi. DSC analizi bize polimer yapıdaki kristalin ve amorf bölgeler hakkında bilgi vermektedir. Nişastanın bozunma entalpisinin kopolimerlerin bozunma entalpisinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Nişastanın tek bir endotermik bozunma entalpi olmasına rağmen nişasta-akrilik asit kopolimerlerinin ekzotermik iki bozunma entalpisine sahip oldukları Tablo IV.16'da görülmektedir. Kopolimerizasyon reaksiyonunun sonucunda nişastadaki amorf ve kristalin bölgelerin değiştiğini DSC analizi sonucunda söyleyebiliriz.

Tablo IV.16. Nişastanın ve Nişasta-Akrilik Asit Kopolimerlerinin Bozunma Entalpileri

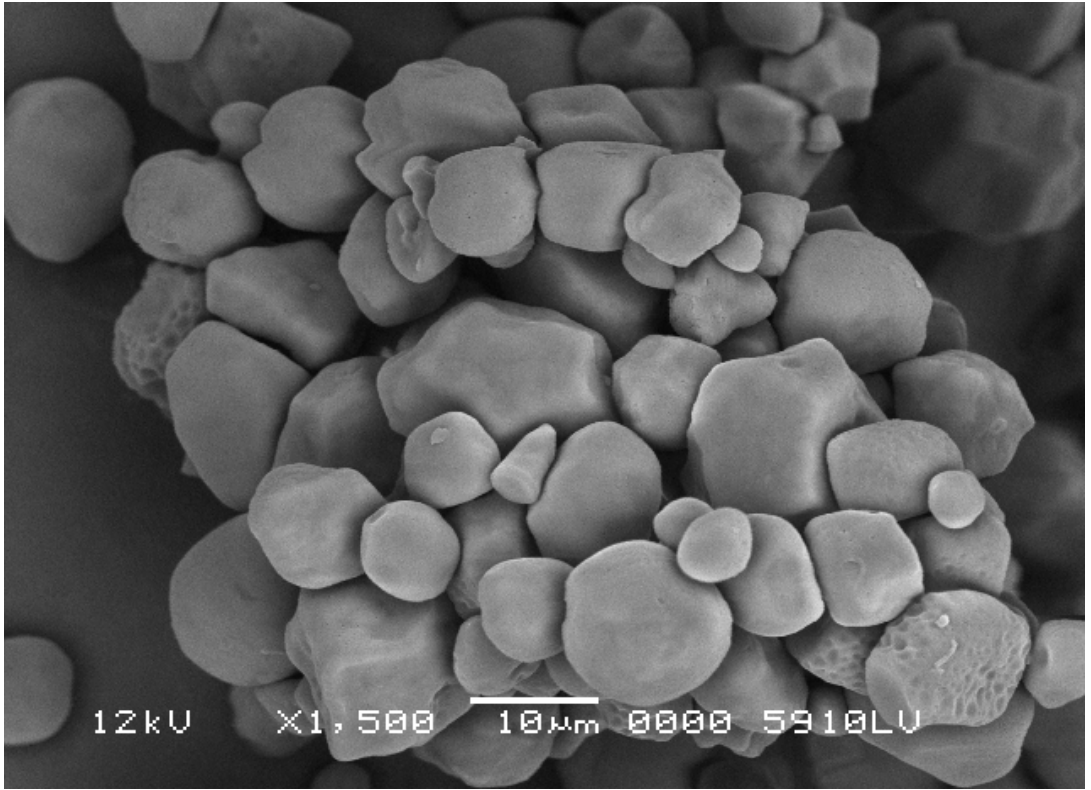
Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Bozunma Entalpi (J/g)	
Nişasta	-	198	
41	1 M	-132	-38
43	1.5 M	-33	-31



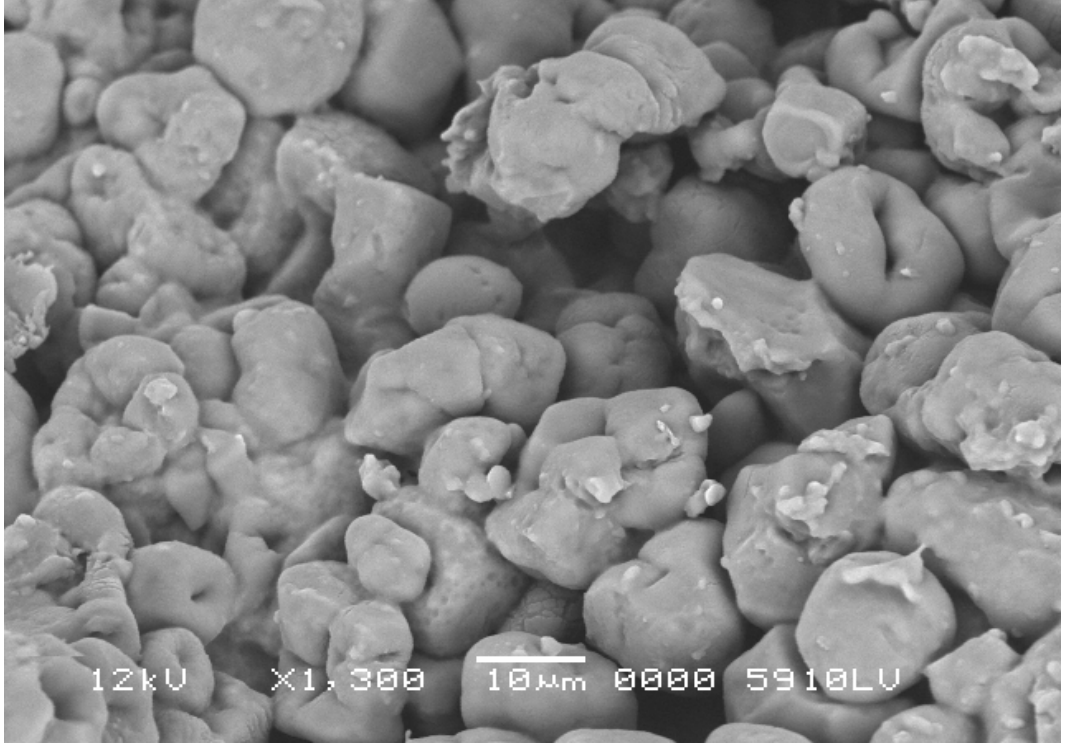
Şekil IV.30. Nişasta-Akrilik Asit Kopolimerlerinin DSC Eğrileri. (___: nişasta, ___: 41, ___: 43)

Nişastanın ve nişasta-akrilik asit kopolimerlerinin SEM fotoğrafları alındı ve karşılaştırıldı. Şekil IV.10.'da nişastanın , Şekil IV.31.'de da nişasta-akrilik asit kopolimerinin SEM fotoğrafları görülmektedir.

Graftlanma reaksiyonundan sonra nişastanın yüzeyinde değişiklikler olduğu görülmektedir. Reaksiyon oluşurken nişastanın yüzeyinde meydana gelen aktif merkezlere monomer grupları bağlanmaktadır ve bu şekilde polimerizasyon meydana gelmektedir. Polimerik yapının oluşması ile birlikte yüzeyde deformasyonlar meydana geldiği görülmektedir.



Şekil IV.10. Nişastanın SEM Fotoğrafi



Şekil IV.31. Nişasta-Akrilik Asit Kopolimerinin SEM Fotoğrafi

IV.2. NİŞASTA - AKRİLAMİD JELLERİNİN HAZIRLANMASI DENEYLERİNİN SONUÇLARI

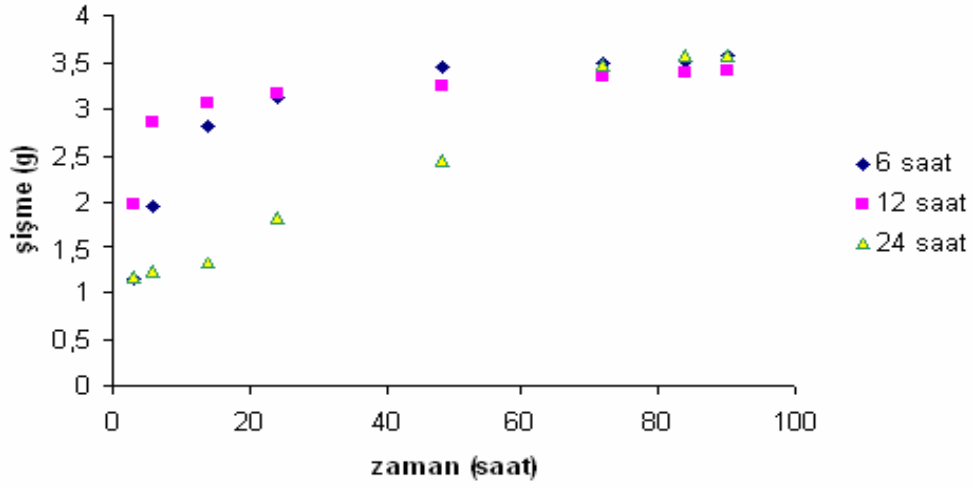
Nişasta- akrilamid jelleri farklı akrilamid konsantrasyonlarında ve çapraz bağlayıcı (N,N' -metilen bis akrilamid) (MBA), miktarı değiştirilerek sentezlendi. Jellerin hazırlanmasında nişasta ve başlatıcı (ACVA) miktarları sabit tutuldu.

Reaksiyon şartları Tablo IV.17.'de görülmektedir.

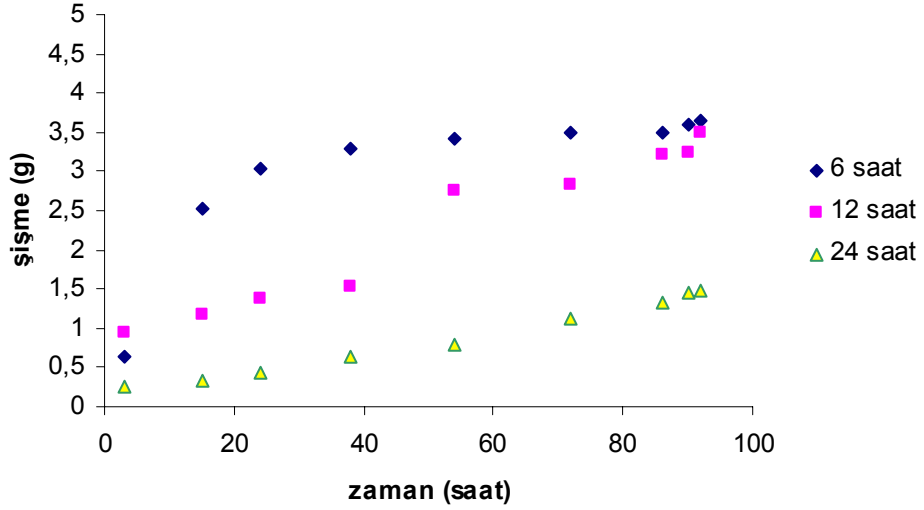
Tablo IV.17. Nişasta-Akrilamid Jelleri

Deney No	Monomer konsantrasyonu (Aam) [mol/L]	Çapraz bağlayıcı oranı (MBA)
1-1	0.5	1/50
1-2	1	1/50
1-3	1.5	1/50
1-4	2	1/50
2-1	0.5	1/100
2-2	1	1/100
2-3	1.5	1/100
2-4	2	1/100

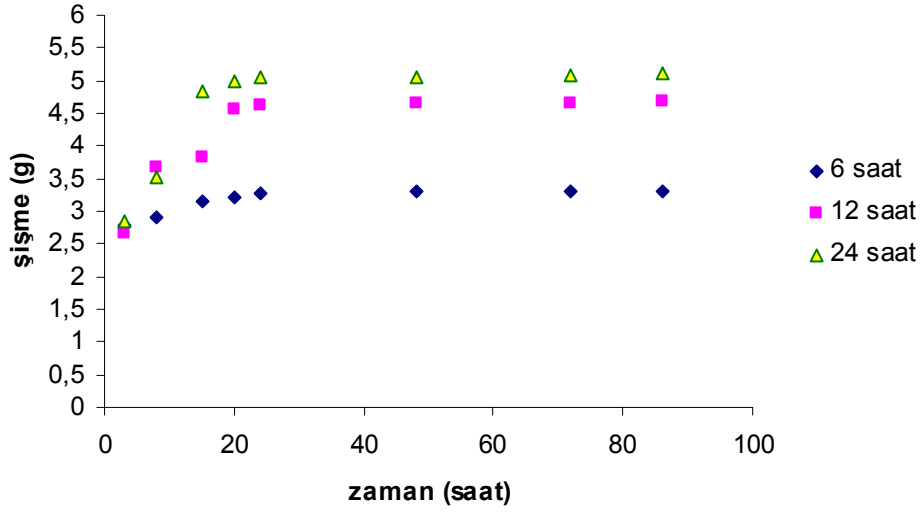
Tablo IV.17.'de görülen deneylerden 1-1,1-2,1-3 ve 1-4 numaralı deneyler farklı reaksiyon sürelerinde yapılarak nişasta-akrilamid jelleri elde edildi. Sentezlenen jellerin zamana göre şişme miktarlarını saptamak amacıyla şişme deneyleri yapıldı ve elde edilen veriler Şekil IV.32,33,34 ve 35'de görüldüğü gibi grafiğe aktarıldı.



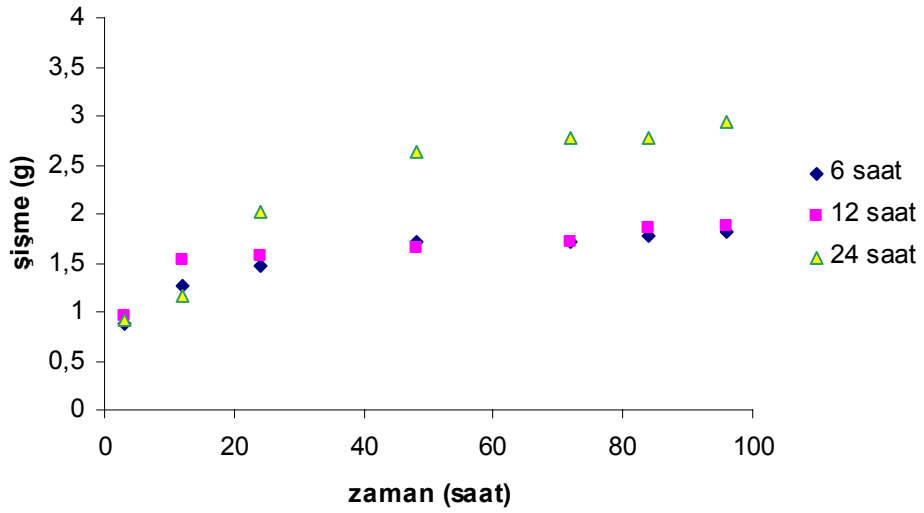
Şekil IV.32. Farklı Reaksiyon Sürelerinde Sentezlenen 0.5 M Akrilamid ile hazırlanan Nişasta-akrilamid jelinin zaman-şişme Grafiği



Şekil IV.33. Farklı Reaksiyon Sürelerinde Sentezlenen 1 M Akrilamid ile hazırlanan Nişasta-akrilamid jelinin zaman-şişme grafiği



Şekil IV.34. Farklı Reaksiyon Sürelerinde Sentezlenen 1.5 M Akrilamid ile hazırlanan Nişasta-akrilamid jelinin zaman-şişme grafiği



Şekil IV.35. Farklı Reaksiyon Sürelerinde Sentezlenen 2 M Akrilamid ile hazırlanan Nişasta-akrilamid jelinin zaman-şişme grafiği

Şekil IV.32.'de 1-1 jelinin, Şekil IV.33'de 1-2 jelinin, Şekil IV.34 ve Şekil IV.35'de ise sırası ile 1-3 ve 1-4 jellerinin zamana bağlı olarak şişme miktarlarını gösteren grafikler verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, akrilamid konsantrasyonu arttığında jellerin şişme miktarlarının düşük reaksiyon süresinde daha az miktarda olduğu görüldü. Şekil IV.34'de verilen 1-3 jeli ve Şekil IV.35.'de verilen 1-4 jeli incelendiğinde yüksek monomer konsantrasyonu ile çalışıldığında reaksiyon süresinin jellerin şişme miktarını önemli ölçüde etkilemediği saptandı.

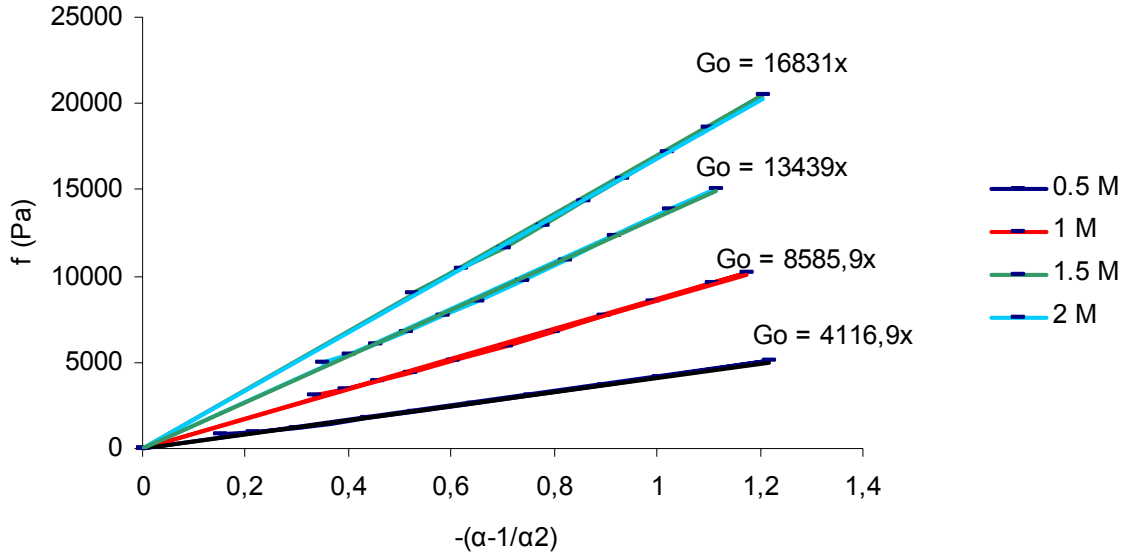
Farklı çapraz bağlayıcı (1/50 ve 1/100) oranlarında hazırlanan jeller için elastik modül ölçümleri yapıldı ve birbirleri ile karşılaştırıldı. Elastik modül ölçümleri sentez sonrası ve aynı jellerin şişme dengesine ulaşmış olan hallerine uygulandı. Bu değerler Tablo IV.18. ve Tablo IV.19'da verilmiştir.

Tablo IV.18. Sentez Sonrası Nişasta-Akrilamid jellerinin elastik Modül (Go) değerleri (Ç.B.:1/50)

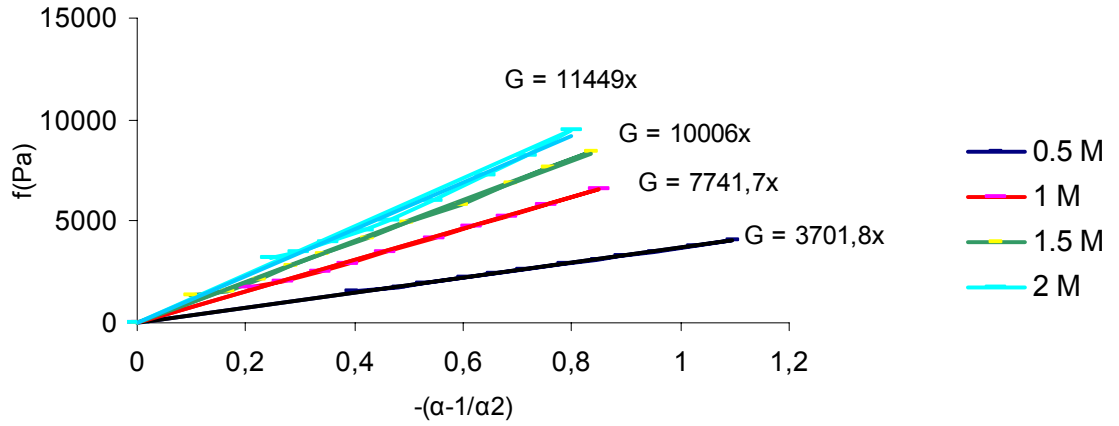
Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Çapraz bağlayıcı oranı	Elatik Modül (Pa)
1-1	0.5	1/50	4116.9
1-2	1	1/50	8585.9
1-3	1.5	1/50	13439
1-4	2	1/50	16831

Tablo IV.19. Şişme dengesine ulaşmış Nişasta-Akrilamid jellerinin elastik Modül (G) değerleri (Ç.B.:1/50)

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Çapraz bağlayıcı oranı	Elatik Modül (Pa)
1-1	0.5	1/50	3701.8
1-2	1	1/50	7741.7
1-3	1.5	1/50	10006
1-4	2	1/50	11449



Şekil IV.36. 1/50 Çapraz bağlayıcı oranı ile farklı akrilamid konsantrasyonlarında elde edilen nişasta-akrilamid jellerinin sentez sonrası elastik modül grafiği



Şekil IV.37. 1/50 Çapraz bağlayıcı oranı ile farklı akrilamid konsantrasyonlarında elde edilen nişasta-akrilamid jellerinin şişme dengesine ulaştıktan sonraki elastik modül grafiği

Tablo IV.18. ve Tablo IV.19'da ve Şekil IV.36. ve Şekil IV.37.'de görüldüğü gibi 1/50 çapraz bağlayıcı oranında ve farklı monomer konsantrasyonunda sentezlenen nişasta-akrilamid jellerinin monomer konsantrasyonu arttıkça elastik modüllerinin de arttığı saptanmıştır. Monomer konsantrasyonu arttıkça yapıdaki çapraz bağlayıcı oranı azalmaktadır fakat buna rağmen elastik modül değerleri yükselmektedir. Şişmiş jellerin elastik modüllerinin sentez sonrası jellerden daha düşük çıktığı gözlenmiştir.

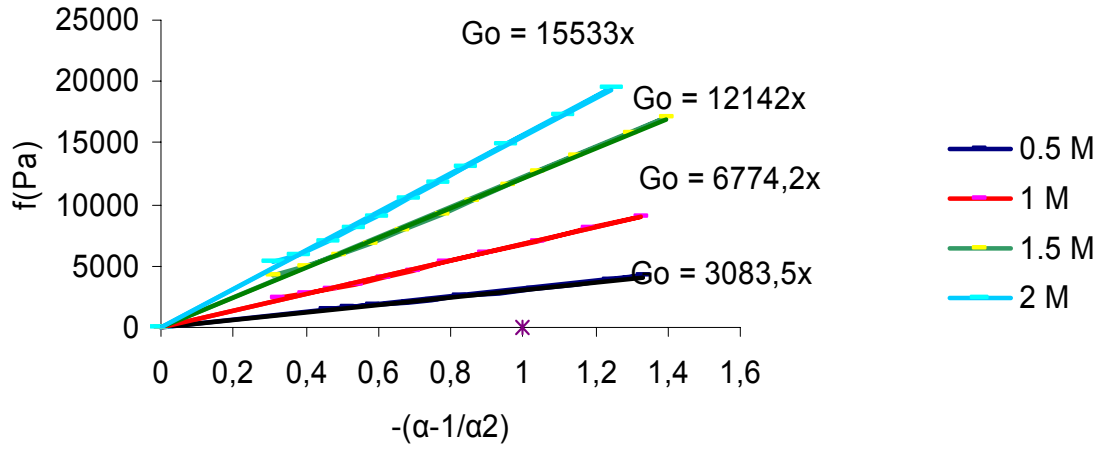
Tablo IV.20 ve Tablo IV.21.'de ve Şekil IV.38. ve Şekil IV.39'da bir önceki jel grubunda sentezlenen jellere göre daha düşük (1/100) çapraz bağlayıcı oranı kullanılarak jeller elde edildi, sentez sonrası ve şişme dengesine ulaştıktan sonra elastik modül ölçümleri yapıldı. Çapraz bağlayıcı oranının azalmasıyla da jellerin elastik modülleri azalmaktadır. Çapraz bağ oranı azaldıkça jellerin şişme özelliği artmaktadır bunun içinde elastik modüllerinin azalması beklenen bir davranıştır.

Tablo IV.20. Sentez Sonrası Nişasta-Akrilamid jellerinin elastik Modül (Go) değerleri (Ç.B.:1/100)

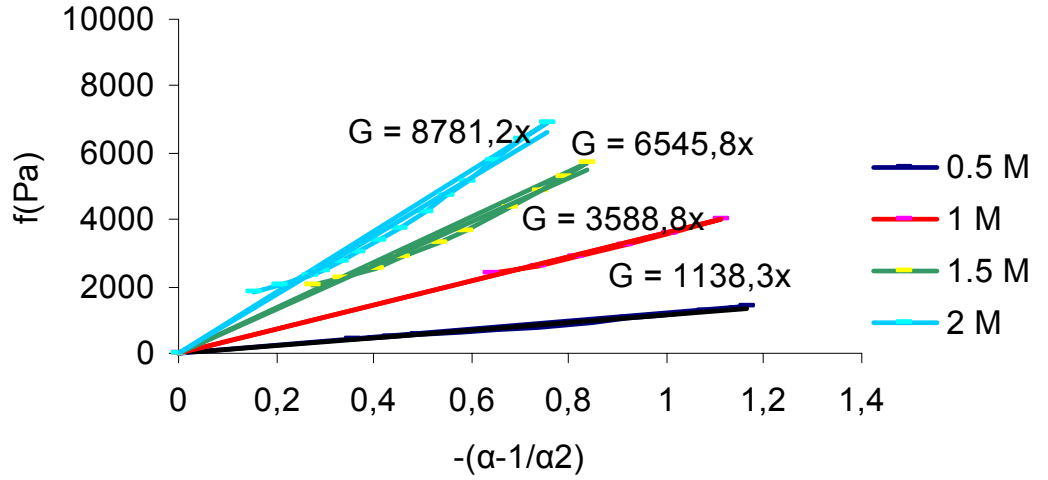
Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Çapraz bağlayıcı oranı	Elatik Modül (Pa)
2-1	0.5	1/100	3083.5
2-2	1	1/100	6774.2
2-3	1.5	1/100	12142
2-4	2	1/100	15533

Tablo IV.21. Şişme dengesine ulaşmış Nişasta-Akrilamid jellerinin elastik Modül (G) değerleri (Ç.B.:1/100)

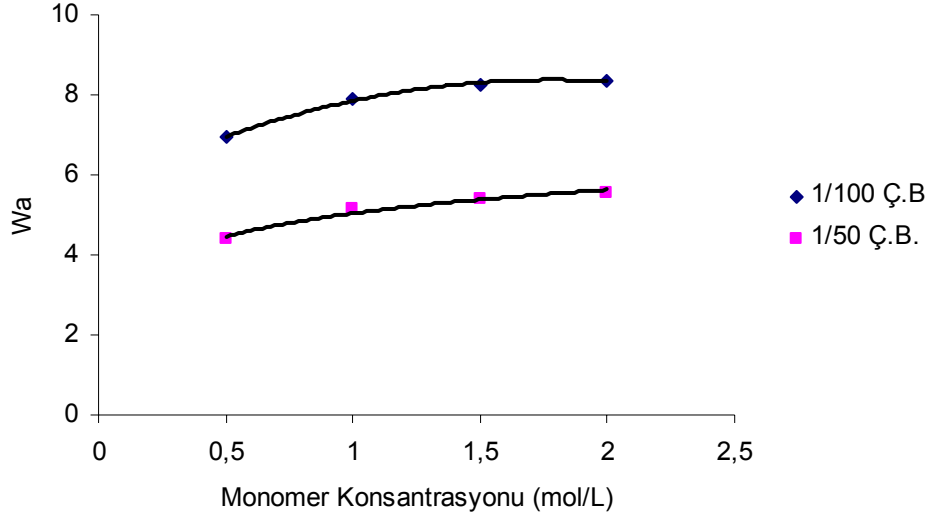
Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Çapraz bağlayıcı oranı	Elatik Modül
1-1	0.5	1/100	1138.3
1-2	1	1/100	3588.8
1-3	1.5	1/100	6545.8
1-4	2	1/100	8781.2



Şekil IV.38. 1/100 Çapraz bağlayıcı oranı ile farklı akrilamid konsantrasyonlarında elde edilen nişasta-akrilamid jellerinin sentez sonrası elastik modül grafiği



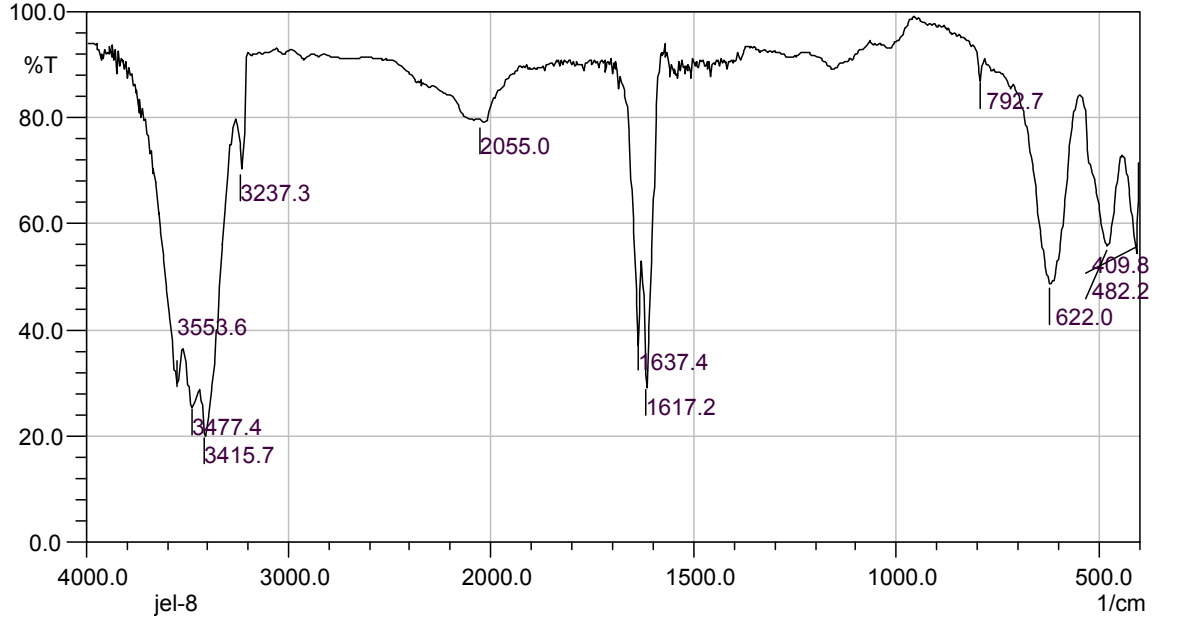
Şekil IV.39. 1/100 Çapraz bağlayıcı oranı ile farklı akrilamid konsantrasyonlarında elde edilen nişasta-akrilamid jellerinin şişme dengesine ulaştıktan sonraki elastik modül grafiği



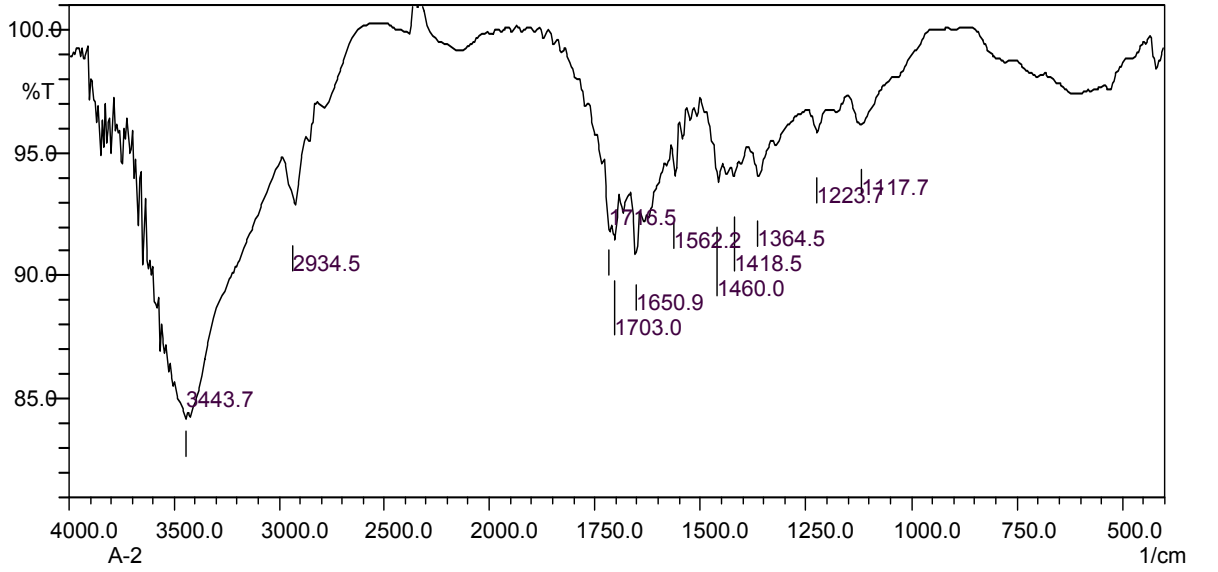
Şekil IV.40. Farklı Çapraz Bağlayıcı oranlarında jellerin Wa değerleri (Ç.B.: Çapraz bağlayıcı oranı)

Şekil IV.40.'ta değişik çapraz bağlayıcı oranlarında nişasta-akrilamid jellerinin ağırlıkça şişme (W_a) değerlerinin monomer konsantrasyonu ile değişimi grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde düşük oranda çapraz bağlayıcı kullanılarak sentezlenen jellerin W_a değerlerinin çalışılan bütün monomer konsantrasyonlarında yüksek oranda çapraz bağlayıcı kullanılarak sentezlenen jellerin W_a değerlerinden daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Elde edilen jellerin ve karşılaştırma yapmak amacıyla sadece akrilamid kullanılarak sentezlenen jelin FTIR spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar sırası ile Şekil IV.41. ve Şekil IV.42.'de verildi. Bu spektrumlar incelendiğinde yeterli derecede bilgi vermemiştir. Bölüm III.'de belirtildiği gibi jellerin elementel analizleri yapıldığında bilgi vermektedir yalnız tek bir numune için elementel analiz yapılabildiğinden yorum yapmak zor olmuştur. Farklı akrilamid konsantrasyonlarında hazırlanan nişasta-akrilamid jellerinin farklı şişme özellikleri göstermesi ve elastik modüllerindeki farklılıklar nişastanın jel yapısı içindeki etkisini göstermektedir.

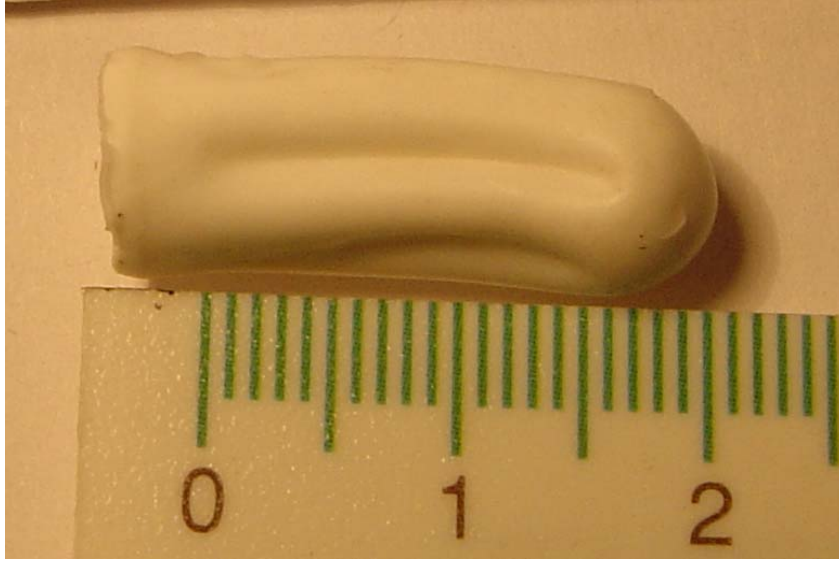


Şekil IV.41. Nişasta-Akrilamid jelinin FTIR spektrumu (8)

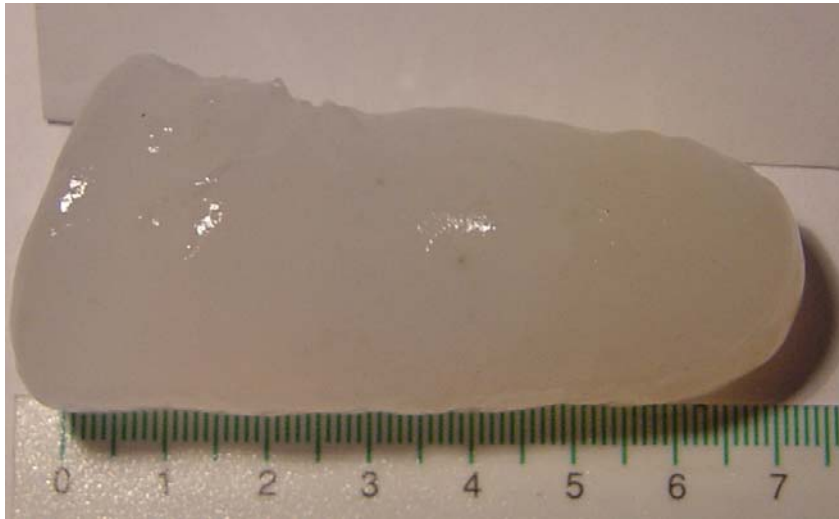


Şekil IV.42. Akrilamid jelinin FTIR spektrumu (A-2)

Elde edilen nişasta-akrilamid jelinin asetonda sabit tartıma gelinceye kadar büzüşmüş ve bir şişme dengesine ulaşmış ve halinin fotoğrafı sırası ile Şekil IV.43. ve Şekil IV.44.'de görülmektedir.

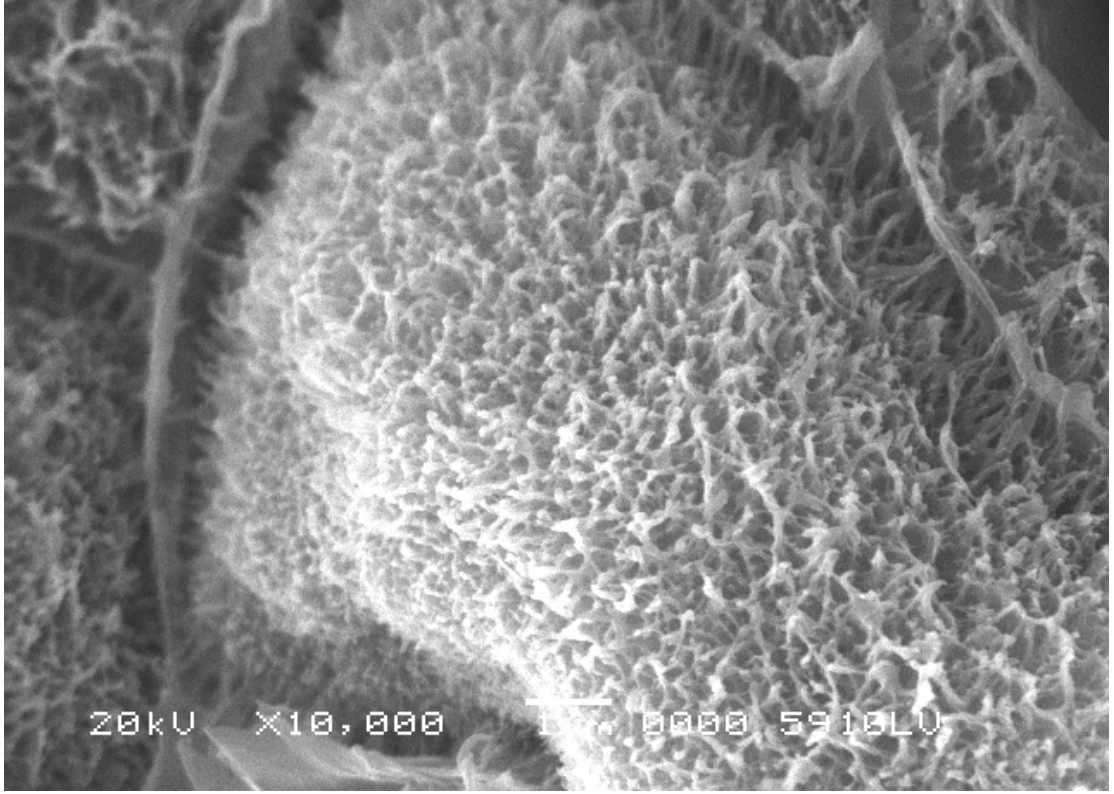


Şekil IV.43. Asetonda büzölmüş ve sabit tartıma gelmiş olan Nişasta-akrilamid jelinin fotoğrafı

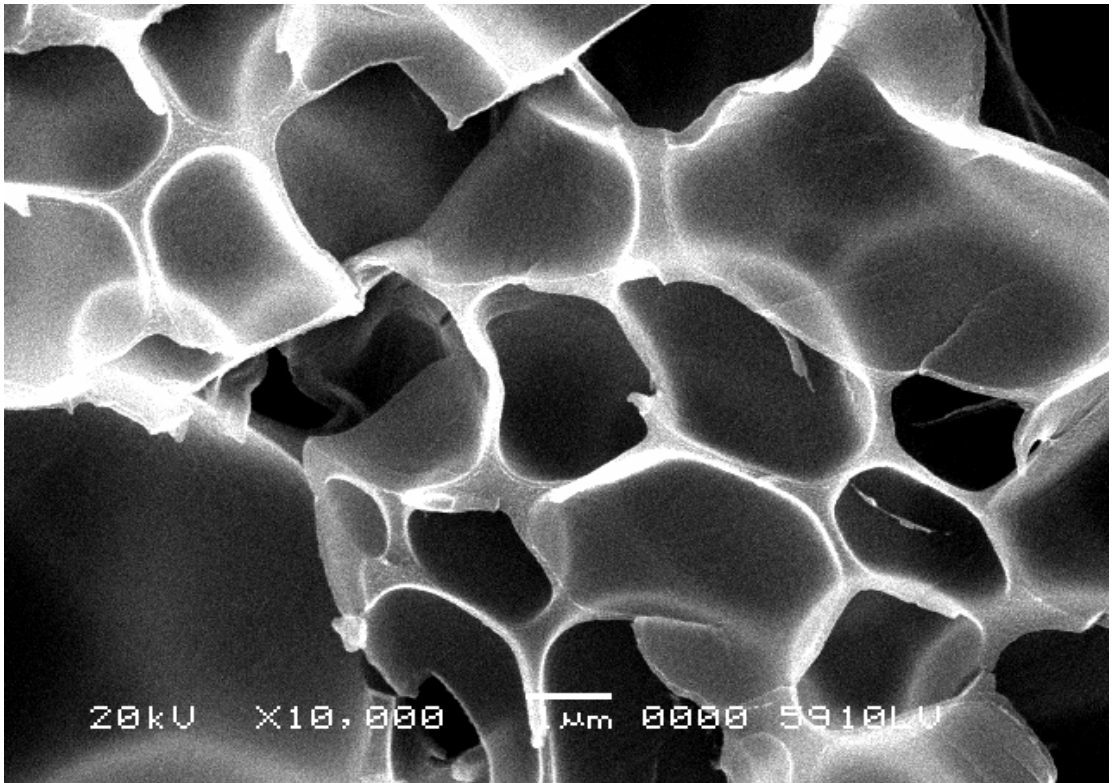


Şekil IV.44. Şişme dengesine ulaşmış Nişasta-akrilamid jelinin fotoğrafı

Aynı zamanda elde edilen nişasta-akrilamid jelinin ve yine karşılaştırma yapmak amacıyla akrilamid ile hazırlanan jelin SEM fotoğrafları alındı. Şekil IV.45. ve Şekil IV.46.'da sırası ile Nişasta-Akrilamid jelinin ve akrilamid jelinin SEM fotoğrafları görölmektedir ve SEM 'ler incelendiğinde aralarında gözle görölebilir bir farklılık olduğu anlaşılmaktadır. Nişasta-akrilamid jelinin SEM fotoğrafında çok daha küçük gözenekli süngerimsi bir görünüm alınırken akrilamid jelinde çok büyük gözenekler görölmektedir.



Şekil IV.45. Nişasta-Akrilamid jelinin SEM fotoğrafı



Şekil IV.46. Akrilamid jelinin SEM fotoğrafı

BÖLÜM V.

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

V.1. NİŞASTANIN GRAFT KOPOLİMERİZASYONU DENEYLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Nişasta, bitkiler tarafından sentezlenebilen ve doğada yaygın olarak bulunan bir maddedir. Nişastanın endüstriyel olarak, kağıt, yiyecek, tekstil, farmakoloji ve biyomateryal, alanlarında çok geniş bir uygulama sahası vardır [6].

Nişastanın özelliklerini geliştirme yöntemlerinden biri de graft kopolimerizasyon reaksiyonlarıdır. Bu çalışmada akrilik monomerlerden (etil akrilat, akrilik asit) ve metakrilatlardan da (glisidil metakrilat, 2-etilhekzil metakrilat) kullanılarak nişastanın graft kopolimerizasyonu gerçekleştirildi. Kopolimerlerin karakterizasyonları (FTIR, SEM) yapıldı ve termal özellikleri (TGA,DSC) incelendi. Bölüm III.'de belirtildiği gibi kopolimerizasyon reaksiyonları farklı reaksiyon ortamlarında ve farklı reaktif ekleme sıraları kullanılarak gerçekleştirildi. Bütün monomerlerde graftlanma reaksiyonlarının farklılık gösterdiği görüldü.

Reaksiyonlarda reaktif ekleme sırasının, monomer konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı gibi şartların etkili olduğu ve bu parametrelerin graftlanma verimini önemli ölçüde etkilediği tez çalışması sırasında gerçekleştirilen deneyler ile anlaşıldı.

Reaksiyonlarda farklı iki tip başlatıcı sistemi kullanıldı. Bunlardan biri redoks başlatıcısı olan (SAN) ve diğeri termal bir başlatıcı sistemi olan (ACVA) dır. Etil akrilatın ve glisidil metakrilatın monomer olarak kullanıldığı graftlanma

reaksiyonlarında farklı iki başlatıcı sistemi kullanılarak başlatıcı sisteminin graflanma parametrelerine ve termal özelliklere etkisi araştırıldı.

Nişasta-etilakrilat kopolimerlerinde başlatıcı olarak SAN kullanıldığında, ACVA'nın başlatıcı olarak kullanıldığı reaksiyonlara göre daha yüksek graflanma verimleri elde edildi. SAN'ın kullanıldığı reaksiyonlarda 1M etilakrilat konsantrasyonunda graflanma veriminde bir azalma olup, monomer konsantrasyonunun artması ile graflanma veriminin arttığı bulundu. ACVA'nın kullanıldığı reaksiyonlarda ise monomer konsantrasyonunun artması ile graflanma veriminin azaldığı bulundu. Monomer konsantrasyonunun ve başlatıcı sistemlerinin reaksiyonun verimini değiştirdiği bulundu.

Monomer konsantrasyonunun artması, aktif merkezlerle reaksiyona girme olasılığını artırır ve graflanma verimi artar. Monomer konsantrasyonunun artırılması ile reaksiyon sırasında oluşabilecek homopolimerlerin miktarıda artabilir. Bu durum homopolimer zincirlerinin birbirine bağlanarak reaksiyonun sonlanmasına ya da graflanma veriminin azalmasına neden olabilir. SAN ile daha önce yapılan çalışmalarda [30] graflanma reaksiyonlarında monomer konsantrasyonunun artması ile graflanma veriminin azalması beklenen bir davranış olmasına rağmen nişasta-etilakrilat kopolimerlerinde 1M etil akrilat konsantrasyonunda graflanma veriminde bir azalma olduğu ve monomer konsantrasyonunun artması ile graflanma veriminin artmaya devam ettiği gözlemlendi. ACVA başlatıcı sistemi kullanarak elde ettiğimiz kopolimerlerin graflanma verimi ise etil akrilat konsantrasyonunun artması ile azalmaktadır.

Bu kopolimerlerin termal kararlılıkları karşılaştırıldığında ise ACVA başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta-etilakrilat kopolimerinin SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta-etilakrilat kopolimerlerine göre daha yüksek sıcaklıkta bozunmaya başladığı ve termal analizinin sonucunda kopolimerin yaklaşık %20'sinin bozunmadan kaldığı bulundu. 1, 1.5, 2 ve 2.5M etil akrilat konsantrasyonlarında SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerlerin TG analizleri yapıldı ve monomer konsantrasyonunun artması ile bozunma sıcaklıklarının daha yüksek değerlere kaydığı bulundu. Princi ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, monomer olarak etil akrilatın kullanıldığı graflanma reaksiyonlarında monomer konsantrasyonunun artması ile hem graflanma veriminin hem de termal kararlılığın arttığı gösterilmiştir [63].

SAN ve ACVA başlatıcı sistemleri kullanılarak elde edilen nişasta-etil akrilat kopolimerlerinin DSC termogramlarında birinci bozunmaların ekzotermik ikinci bozunmaların ise endotermik olduğu görülmektedir. Ekzotermik bozunmaların; polimer yapı kristalizasyona uğradığında, endotermik bozunmaların ise polimerin erime sıcaklığında gerçekleştiği düşünülmektedir. Ekzotermik ve endotermik iki pikin bir arada bulunması kopolimerlerin yapısında amorf ve kristalin bölgelerin birlikte bulunduğunu göstermektedir. Çünkü %100 amorf yapıda olan polimerlerin (ataktik polistiren gibi) kristalizasyon ve erime bozunmaları vermediği bilinmektedir[111]. 2.5M etilakrilat ile elde edilen kopolimer de ise ekzotermik bir bozunma piki bulunmaktadır. Bu ekzotermik bozunma entalpisinin değeri DSC analizininin 400°C sıcaklığa kadar yapılmasından dolayı ve bu kopolimerin bozunma sıcaklığının 400°C'nin üzerinde olması nedeni ile tam doğru olarak hesaplanamamıştır.

Nişasta-etil akrilat kopolimerlerinin SEM görüntüleri birbirine yakın oranda büyütme verilerek nişastanın SEM görüntüsü ile karşılaştırıldı ve kopolimerlerin SEM görüntüsündeki farklılık gözlemlendi. Graft kopolimerizasyon reaksiyonu sırasında monomerin nişasta üzerinde oluşan aktif merkezlere bağlanması ile polimerizasyon gerçekleşmekte ve yüzeyde deformasyona neden olmaktadır. Yüzeyin tümünde bu etki polimerleşmenin homojen bir şekilde olmaması nedeni ile görülmemektedir.

Nişasta-glisidil metakrilat kopolimerleri, SAN ve ACVA başlatıcı sistemleri kullanılarak elde edildi. SAN başlatıcı sistemi ile yapılan deneyler 0.25, 0.5, 1 ve 2M glisidil metakrilat konsantrasyonlarında gerçekleştirildi. Monomer konsantrasyonunun graftlanma verimine ve termal özelliklere etkisi araştırıldı. ACVA başlatıcı sistemi ile 1M glisidil metakrilat konsantrasyonunda reaksiyon gerçekleştirildi. Farklı başlatıcı sistemleri ile eşit glisidil metakrilat konsantrasyonunda elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerinin graftlanma verimleri ve termal özellikleri karşılaştırıldı.

Glisidil metakrilat yapısında iki fonksiyonel grubu (çift bağ ve epoksi) bulduran bir monomerdir. SAN ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen kopolimerlerin FTIR spektrumlarında monomerden gelen çift bağa ait olan pikin olmadığı, epoksi grubuna ait olan pikinde monomerdekine oranla etkisini azaltmış olduğu görüldü. ACVA kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde ise yine çift bağa ait pikin

tamamen kaybolduğu ve epoksi grubunun da az miktarda reaksiyona katıldığını söyleyebiliriz.

Literatürde Kumar ve arkadaşları SAN başlatıcı sistemini kullanarak, nişastanın glisidil metakrilatla graft kopolimerizasyonun çift bağ üzerinden yürüdüğünü göstermişlerdir [46].

SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerinin monomer konsantrasyonunun artması ile 1M konsantrasyonda bir artış görülmekle birlikte monomer konsantrasyonunun artması ile graflanma verimi azalmaktadır. ACVA başlatıcı sistemi kullanılarak 1M glisidil metakrilat ile elde edilen kopolimerin graflanma verimi SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerin graflanma veriminden daha düşük bulunmuştur.

ACVA başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerin, SAN'la sentezlenen kopolimere göre termal olarak daha yüksek sıcaklıkta bozunmaya başladığı bulundu. Ekzotermik bozunmaların polimer yapı kristalizasyona uğradığında, endotermik bozunmaların ise polimerin erime sıcaklığında gerçekleştiği düşünölmektedir. Ekzotermik ve endotermik iki pikin bir arada bulunması kopolimerlerin yapısında amorf ve kristalin bölgelerin bulunduğunu göstermektedir.

DSC eğrileri incelendiğinde SAN ve ACVA ile elde edilen kopolimerlerde birden fazla bozunma basamağına sahip oldukları ve ilk bozunmaların ekzoterm ikinci bozunmaların ise endoterm verdiği göröldü.

Nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerinin SEM görüntüleri alındı nişastanın SEM görüntüsü ile karşılaştırılarak farklılıklar gözlemlendi. SAN başlatıcı sistemi ile elde edilen kopolimerin karnıbahar görüntüsü verdiği ACVA ile elde edilen kopolimerin ise diğerine göre daha az dallanmış yapıda olduğu ve nişastanın SEM görüntüsündeki yüzeyin kopolimerlerde tamamen değiştii bulundu.

Nişasta-etilakrilat kopolimerlerinin, nişasta-glisidil metakrilat kopolimerlerinden termal olarak daha dayanıklı olduğu görölmüştür. Bunun sebebinin glisidil metakrilatla elde edilen kopolimerlerde bulunan reaksiyona girmemiş fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı düşünölmektedir.

Nişasta-2-etilhekzil metakrilat kopolimerleri SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edildi. 0.25, 0.5, 1 ve 2M monomer konsantrasyonlarında çalışıldı ve monomer konsantrasyonunun artması ile graflanma veriminin arttığı bulundu.

Termal olarak 0.5 ve 2M 2-etilhekzil metakrilat konsantrasyonunda hazırlanan kopolimerler incelendi. Termogramlardan düşük monomer

konsantrasyonu ile elde edilen kopolimerin termal olarak daha az kararlı olduğu gör÷lmektedir. 2M konsantrasyonda elde edilen kopolimerin nişastaya g÷re termal olarak daha kararlı olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlardan kopolimerlerin termal davranışlarının graftlanma verimi ile ilişkili olduğunu s÷yleyebiliriz.

Kopolimerlerin SEM g÷r÷nt÷leri incelendiğinde ise nişastanın y÷zeyine g÷re elde edilen g÷r÷nt÷n÷n tamamen değiştiği g÷zlendi. Kopolimerin y÷zeyinin nişastanın y÷zeyine g÷re daha d÷zg÷n bir şekil aldığı, k÷resel ve hegzagonal bir g÷r÷nt÷ veren nişasta taneciklerinin graftlanmış olan ¼r÷nde tamamen değiştiği daha d÷zlemsel ve g÷zenekli bir yapının oluştuğu SEM g÷r÷nt÷lerinden saptanmıştır.

Nişasta-akrilik asit kopolimerleri SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edildi. 0.5, 1, 1.5, 2 ve 2.5M akrilik asit konsantrasyonlarında reaksiyonlar gerçekleştirildi elde edilen kopolimerlerin karakterizasyonları yapıldı. Kopolimerlerin FTIR spektrumları alınarak nişastanın spektrumu ile karşılaştırıldı ve monomerden kaynaklanan (-C=O) karbonil pikinin kopolimerin spektrumunda yer aldığı g÷r÷ld÷.

Kopolimerlerin graftlanma verimlerinin 2M akrilik asit konsantrasyonuna kadar arttığı 2M akrilik asit konsantrasyonunda graftlanma veriminin azalmaya başladığı bulundu.

Nişastanın, 1 ve 1.5M akrilik asit konsantrasyonlarında hazırlanan kopolimerlerin termogramları incelendi. Nişasta tek bir bozunma basamağı g÷sterirken kopolimerlerin birden fazla bozunma basamağı g÷sterdiği bulundu. Termal olarak ilk bozunma basamaklarının sıcaklıkları nişastadan d÷şük sonraki basamağın ise daha y¼ksek olduğu belirlendi. Monomer konsantrasyonunun artması ile nişasta-akrilik asit kopolimerlerinin ara bozunma sıcaklığının daha y¼ksek bir sıcaklığa kaydığı bulundu.

Nişasta ve nişasta-akrilik asit kopolimerlerinin DSC eğrileri incelenerek bozunma entalpileri karşılaştırıldı. Kopolimerlerin bozunma entalpilerinin nişastanın bozunma entalpilerinden daha d÷şük ve ekzotermik olduğu bulundu. Monomer konsantrasyonunun artması ile bozunma entalpisinin arttığı g÷zlendi. Ekzotermik bozunmaların polimer yapı kristalizasyona uğradığında, endotermik bozunmaların ise polimerin erime sıcaklığında gerçekleştiği d÷ř¼n¼lmektedir. Ekzotermik ve endotermik iki pikin bir arada bulunması kopolimerlerin yapısında amorf ve kristalin b÷lgelerin birlikte bulunduğunu g÷stermektedir.

Kopolimerlerin yapısındaki değişimleri incelemek amacıyla SEM görüntüleri incelendi ve nişasta-akrilik asit kopolimerlerinin yüzeyinin yapısının nişastaya göre değiştii gözlemlendi. Reaksiyon oluşurken nişastanın yüzeyinde meydana gelen aktif merkezlere monomer grupları bağlanmaktadır ve bu şekilde polimerizasyon meydana gelmektedir. Polimerik yapının oluşması ile birlikte yüzeyde deformasyonlar meydana geldiği görülmektedir.

Farklı monomerlerle elde edilen kopolimerlerin yüzey görüntülerinin birbirlerinden belirgin olarak farklı olduğu SEM görüntülerinden bulunmuştur..

V.2. NİŞASTA - AKRİLAMİD JELLERİNİN HAZIRLANMASI DENEYLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu tez çalışmasının bir bölümünde de yapısal olarak kimyasal jel özelliğinde olan nişasta-akrilamid jelleri sentezlendi.

Literatürde yapılan çalışmalarda, işlem görmemiş nişastanın ya da Bölüm III.'de anlatıldığı gibi bizim de kullandığımız bir yöntem olan jelatinize edilmiş nişastanın hidrojelleri elde edilmiştir[96,101]. Fakat bizim kullandığımız başlatıcı sistemi (ACVA) ve reaksiyon şartlarında çalışma literatürde ilk kez yapılmıştır.

ACVA başlatıcı sistemini kullanarak nişasta-akrilamid jelleri sentezlenmiştir.. Burada ACVA'nın yapısında bulunan karboksilik asit grupları ile nişastanın yapısındaki hidroksil grupları arasındaki etkileşim sonucunda bir hidrojen bağı ile beraber, ısıtma ile polimer zincirine çok yakın mesafede radikaller oluşabilir. Bu şekilde de polimerden hidrojen ayrılarak radikallerin kombinasyonu olur ve homopolimer oluşumu engellenir[112].

Farklı akrilamid konsantrasyonlarında(0.5, 1, 1.5 ve 2M) ve farklı reaksiyon sürelerinde(6, 12 ve 24 saat) nişasta-akrilamid jelleri elde edildi. Daha sonra kullanılan çapraz bağlayıcı oranları da düşürülerek yeni jeller sentezlendi ve incelendi.

Sentezlenen jellerin zamana göre şişme miktarlarını saptamak amacıyla şişme deneyleri yapıldı. Akrilamid konsantrasyonu arttığında jellerin şişme miktarlarının düşük reaksiyon süresinde daha az miktarda olduğu görüldü. Jellerin zamana karşı

şişmeleri incelendiğinde yüksek monomer konsantrasyonu ile çalışıldığında reaksiyon süresinin jellerin şişme miktarını önemli ölçüde etkilemediği belirlendi..

Nişasta-akrilamid jeli sentezi reaksiyonlarında daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi, nişasta miktarı sabit tutularak farklı monomer konsantrasyonlarında çalışıldı. Bu nedenle reaksiyonlarda monomer konsantrasyonu arttıkça jel içindeki nişastanın oranı azaldı. Çapraz bağ oranı da sabit tutuldu fakat yine monomer konsantrasyonunun artması ile jel içindeki çapraz bağ oranı toplam madde miktarına göre azalmış oldu. Bu jellere yapılan şişme deneylerinden monomer konsantrasyonu arttıkça şişme miktarlarının arttığı bulunmuştur. Yani diğer bir deyişle çapraz bağ miktarının azalması ile şişme miktarları artmıştır ki bu da jeller için beklenen bir davranıştır.

Ayrıca çapraz bağlayıcı oranı düşürülerek farklı monomer konsantrasyonlarında nişasta-akrilamid jelleri de sentezlendi aynı sonuçların bu jellerin şişme deneyleri içinde geçerli olduğu görüldü. 1/100 çapraz bağlayıcı oranı ile sentezlenen bu jellerin şişme deneyleri sonucunda, 1/50 çapraz bağlayıcı oranı ile sentezlenen jellerden daha yüksek oranda şişme davranışı gösterdikleri bulundu. Çapraz bağ oranının düşmesi ile jellerin şişme miktarlarının arttığı bir kez daha gösterilmiş oldu.

Nişasta-akrilamid jellerinin elastik modül ölçümleri de gerçekleştirildi. Elastik modül jellerin deformasyona karşı gösterdikleri direncin bir ölçüsüdür. Elastik modülün artması ile jellerin deformasyona karşı direnci artmaktadır bunun sonucu olarak jellerin şişme miktarlarının azalması beklenir.

Elastik modül ölçümleri 4 farklı monomer konsantrasyonunda(0.5, 1, 1.5 ve 2M) ve her konsantrasyonun 1/50 ve 1/100 olmak üzere iki farklı çapraz bağlayıcı oranı ile sentezlenmiş jelleri için gerçekleştirildi. Elastik modül ölçümleri sentez sonrası elde edilen jellere hemen ve bu jellerin bir şişme dengesine ulaşmış halleri için gerçekleştirildi.

Aynı oranda çapraz bağlayıcı kullanılarak elde edilen sentez sonrası ve şişme dengesine ulaşmış jellerin elastik modülleri karşılaştırıldığında sentez sonrası elastik modüllerinin daha yüksek olduğu görüldü. Şişmiş jellerin deformasyona karşı dirençlerinin azalması yani elastik modül değerlerinin azalması beklenen bir durumdur.

Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı kullanılarak sentezlenen nişasta-akrilamid jellerinin elastik modülleri de incelendi. Düşük çapraz bağlayıcı oranında

sentezlenen jellerin elastik modüllerinin daha düşük olduğu bulundu. Düşük çapraz bağ oranında hem sentez sonrası hem de şişmiş nişasta-akrilamid jellerinin elastik modüllerinin yüksek çapraz bağ oranında sentezlenen jellere göre daha düşük olduğu gözlemlendi.

Sentezlenen nişasta-akrilamid jellerinde hem monomer konsantrasyonunun artması ile jel içindeki çapraz bağ oranı azaldı hem de ayrıca bir seri jel sentezi çapraz bağ miktarı 1/100'e düşürülerek yapıldı. Her iki şekilde de nişasta-akrilamid jeli içindeki çapraz bağ oranının düşmesi ile ağ yapısı esneklik kazanmaktadır. Bunun bir sonucu olarak şişme miktarı artmakta ve jelin deformasyona karşı direnci yani elastik modülü azalmaktadır.

Nişasta-akrilamid jellerinin karakterizasyonu için önce FTIR spektrumları alındı ve nişastanın FTIR spektrumu ile karşılaştırıldı. Nişasta ve akrilamidin yakın bölgelerde pikler vermesi nedeniyle iki jel arasındaki farklılık FTIR spektrumu ile belirlenemedi. Bölüm III.'de verildiği gibi sadece akrilamidle sentezlenen jelle ve aynı konsantrasyondaki akrilamid ile sentezlenen nişasta-akrilamid jeline elementel analiz yapıldı, elementel analiz sonucunda nişasta-akrilamid jeline sadece akrilamid ile sentezlenen jelle göre daha düşük oranda azot olduğu belirlendi. Fakat jellerin elementel analizi tek bir örnek ile sınırlı kaldığından kesin bir yorum yapılamamıştır. Akrilamid jeli ve nişasta-akrilamid jeli arasında gözle görülen bir farklılık mevcut olmasına rağmen, jellerin SEM analizleri gerçekleştirildi. SEM analizleri sonucunda sadece akrilamid ile sentezlenen jel ile nişasta-akrilamid jeli arasındaki yapısal farklılık net bir şekilde gözükmemektedir. Akrilamid jeli büyük gözenekli bir yapıya sahipken, nişasta-akrilamid jelinin SEM görüntüsü süngerimsi bir yapı görünümündedir.

Bu tez çalışmasında nişastanın çeşitli monomerlerle, farklı başlatıcı sistemleri kullanılarak ve farklı reaksiyon şartlarında graft kopolimerleri elde edildi ve kopolimerler karakterize edilmeye çalışıldı. Tez çalışmasının diğer bir bölümünde de nişasta-akrilamid jelleri elde edildi ve bu jellerin özellikleri araştırıldı. Çalışmalara monomer, çapraz bağlayıcı ve reaksiyon şartları değiştirilerek devam edilmesi planlanmaktadır. Devam edecek olan çalışmalarda nişastanın suda daha kolay çözünebilen türevleri (hidroksietil-nişasta ve karboksietil-nişasta gibi) kullanılması da düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Zhibankov, R.G.; Firsov, S.P.; Korolik, E.V.; Petrov, P.T.; Lapkovski, M.P.; Tsarenkov, V.M.; Marchewka, M.K.; Ratajczak, H.: “Vibrational spectra and the structure of medical biopolymers”, *Journal of Macromolecular Structure*, 555, (2000), 85-96.
- [2] Li, H.F.; Zhang, H.S.; Yi, W.; Shao, J.; Wang, P.G.: “Enzymatic synthesis of complex bacterial carbohydrate polymers”, Review: Polymer Biocatalysis And Biomaterials ACS Symposium Series, 900, (2005) 192-216.
- [3] Cao, Y.; Qing, X.; Sun, J.; Zhou, F.; Lin, S.: “Graft copolymerization of acrylamide onto carboxymethyl starch”, *European Polymer Journal*, 38, (2002), 1921-1924.
- [4] Osada, Y.; Gong, J.P.; Tanaka, Y.: In functional Monomers and Polymers 2nd ed., Chap:14, Takemoto, K., Ottenbrite, R.M., Kamachi, M., Eds, Marcel Dekker: New York, (1997).
- [5] K.Kabiri, H. Omidian, S.A. Hashemi, M.J. Zohuriaan-Mehr, “Synthesis of fast swelling superabsorbent hydrogels:effect of crosslinker type and concentration on porosity and absorption rate”, *European Polymer Journal*, 39, (2003), 1341-1348.
- [6] French, D.: “Organization of starch granules”, In starch: Chemistry and Technology, Whistler, R.L.; Bemiller, J.N.; Paschall, E.F.; Eds.; *Academic Press*: London, (1984), 183-247.
- [7] Zobel, H.F.: “Molecules to granules: a comprehensive starch review”, *Starch/Stärke*, 40 (2), (1988), 44-50.
- [8] Thompson, D.B.: “On the non-random nature of amylopectin branching”, *Carbohydrate Polymers*, 43 (2000), 223-239.
- [9] Griffin,G.L.: “Biodegradeble fillers in thermoplastics”, *Advanced Chemical Resources*,134 (1973), 159-162.

- [10] Lacourse, N.; Altieri, P., “Biodegradable Packaging material and the Method of Preparation There of”. Patent US 4, **(1989)**, 863,655.
- [11] Russell, P.L.; “Gelatinization of starches of different amylase/amylopectin content. A study of differential scanning calorimetry”, *Journal of Cereal Science*, 6, **(1988)**, 133-145.
- [12] Shogren, R.L.; “Effect of Moisture Content on The Melting And Subsequent Physical Aging of Corn Starch”, *Carbohydrate Polymer*, 19, **(1992)**, 83-90.
- [13] Hoover, R.: “ Composition, Molecular Structure, and Physicochemical Properties of Tuber and Root Starches”, *A Review Carbohydrate Polymers*, 45, **(2001)**, 253-267.
- [14] Alavi, S.: “Editorial: Starch Research Over the Years”, *Food Research International*, 36, **(2003)**, 307-308.
- [15] Karapantsios, T.D.; Sakonidou, E.P.; Raphaelides, S.N.: “Water dispersion kinetics during starch gelatinization”, *Carbohydrate Polymers*, 49, **(2002)**, 479-490.
- [16] Zhiqiang, L.; Hangzhou, Y.; Beijing, Y.: “ Effect of Bound Water on Thermal Behaviors of Native Starch, Amylose and Amylopectin”, *Starch-Starke*, 51, **(1999)**, 406-410.
- [17] Huppe, S.; Maheux, M.E.; Chevigny, S.; Quirion, F.; “ Glass-like polysaccharide useful as absorbent for liquids”, United States Patent Application, 115412, 10, Nisan 3 **(2002)**.
- [18] Klucinec, J. D.; Keeling, P.L.; Commuri, P.; Chang, M. T.: “Starch”, United States Patent Application, 272291, 10, Ekim 17 **(2002)**.
- [19] Bruhn, C.; Herrmann, E.; Issberner, J.; Kersten, D.; Mertens, R.; Werner, G.: “Water-absorbing polymers with supramolecular hollow molecules, method for producing them and use of the same”, United States Patent, 6,958,429, Ekim 25 **(2005)**.
- [20] Nguyen, C.; Martin, V.J.; Pauley, E.P.: “ Starch graft polymers”, United States Patent, 5,130,394, Haziran 14, **(1992)**.
- [21] Zhang, L.; Gao, J.; Tian, R.; Yu, J.; Wang, W.: “Graft Mechanism of Acrylonitrile onto Starch by Potassium Permanganate”, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, **(2003)**, 146-152.

- [22] Mehrotra, R.; Rånby, B.: “ Graft copolymerization onto starch. I. Complexes of Mn^{3+} as initiators”, *Journal of Applied Polymer Science*, 21, 6, (1976), 1647-1654.
- [23] Gao, J.; Tian, R.; Yu, J.; Duan, M.: “Graft Copolymers of Methyl Methacrylate onto Canna Starch Using Manganic Pyrophosphate as an Initiator”, *Journal of Applied Polymer Science*, 53, (1994), 1091-1102.
- [24] Gao, J.; Yu, J.; Wang, W.; Chang, L.; Tian, R.: “Graft Copolymerization of Starch-AN Initiated by Potassium Permanganate”, *Journal of Applied Polymer Science*, 68, (1998), 1965-1972.
- [25] Liu, M.; Cheng, R.; Wu, J.; Ma, C.: “ Graft Copolymerization of Methyl Acrylate onto Potato Starch Initiated by Ceric Ammonium Nitrate”, **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 31, (1993), 3181-3186.
- [26] Athawale, V.D.; Rathi, S.C.: “Effect of Chain Length of the Alkyl Group of Alkyl Methacrylates on Graft Polymerization onto Starch Using Ceric Ammonium Nitrate as Initiator”, *European Polymer Journal*, 33, 7, (1997), 1067-1071.
- [27] Tirişoğlu, T.; Fırat, Y.: “Nişastanın bazı vinil ve akril monomerlerle graft kopolimerizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2000).
- [28] Vazquez, M.B.; Goni, I.; Gurruchaga, M.; Valero, M.; Guzman G.M.: “Graft Polymerization of Acrylic Monomers onto Starch Fractions. IV. Effect of reaction Time on the Grafting of Butyl Acrylate onto Amylose”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 25, (1987), 719-725.
- [29] Gao, J.; Yu, J.; Wang, W.; Chang, L.; Tian, R.: “Comparison of Transition Metals in the Graft Copolymerization of Vinyl Monomers onto Starch”, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, A 35 (3), (1998), 483-494.
- [30] Vazquez, M.B.; Goni, I.; Gurruchaga, M.; Valero, M.; Guzman G.M.: “A Study of the Graft Copolymerization of Methacrylic Acid onto Starch Using the H_2O_2/Fe^{++} Redox System”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 27, (1989), 595-603.
- [31] Fanta, G. F.; Shogren, R. L.: “Modification of Starch-Poly (methyl acrylate) Graft Copolymers by steam Jet Cooking”, **Journal of Applied Polymer Science**, 65, (1997), 1021-1029.

- [32] Gurruchaga, M.; Goni, I.; Vazquez, B.; Valero, M.; Guzman, M.G.: “Analysis of Graft Copolymers onto Starch by ^{13}C NMR Spectroscopy”, *Macromolecules*, 25,12, (1992), 3009-3014.
- [33] Goni, I.; Gurruchaga, M.; Valero, M.; Guzman, M.G.: “Stereoregularity of Various Polyacrylates Obtained from Graft Copolymers onto Starch”, *Polymer*, 34, (1993), 1780-1785.
- [34] Gurruchaga, M.; Goni, I.; Valero, M.; Guzman, M.G.: “Study of the Acid Hydrolysis of the Starch Graft Copolymers with Hydroxylic Methacrylates”, *Journal of Applied Polymer Science*, 47, (1993), 1003-1011.
- [35] Hebeish, A.; Beliakova, M.K.; Bayazeed, A.: “Improved Synthesis of Poly (MAA) - Starch Graft Copolymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 68, (1998), 1709-1715.
- [36] Okieimen, E.F.; Egharevba, F.: “Graft Copolymerization of Ethyl Acrylate on Starch”, *European Polymer Journal*, 25, (1989), 99-102.
- [37] Okieimen, E.F.; Egharevba, J.E.: “Graft Copolymerization of Methyl Acrylate in Starch Using Ceric Ion/Thiourea Initiator System”, *Macromolecular Reports*, A33, (1996), 401-408.
- [38] Goni, I.; Gurruchaga, M.; Valero, M.; Guzman, M.G.: “Graft Polymerization of acrylic Monomers onto Starch Fractions. I. Effect of Reaction Time on Grafting Methyl methacrylate onto Amylose”, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 21, (1983), 2573-2580.
- [39] Varma, I.K.; Singh, O.P.; Sandle, N.K.: “Graft Copolymerization of Starch with Acrylamide”, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 119, (1983), 183-192.
- [40] Castel, D.; Ricard, A.; Audebert, R.: “Preparation of Starch Graft Copolymers: Influence of Several Parameters on Structure and Properties”, *Journal of Macromolecular Science*, A25(3), (1988), 235-246.
- [41] Khalil, M.I.; Mostafa, K.M.; Hebeish, A.: “Graft copolymerization of methacrylic acid onto starch using Mn^{4+} /acid redox system”, *Starch-Starke*, 42, (1990), 107-111.
- [42] Khalil, M.I.; Mostafa, K.M.; Hebeish, A.: “Graft polymerization of acrylamide onto maize starch using potassium persulfate as initiator”, *Angew. Macromol. Chem.*, 213(1), (1993), 43-54.

- [43] Hebeish, A.; El-Alfy, E.; Bayazeed, A.: “Synthesis of vinyl polymer—starch composites to serve as size base materials.”, *Starch-Starke*, 40, (1988), 191-196.
- [44] Athawale, V.D.; Rathi, S.C.: “ Synthesis and Characterization of Starch-Poly (methacrylic acid) Graft Copolymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 66, (1997), 1399-1403.
- [45] Lee, J.S.; Kumar, R.N.; Rozman, H.D.; Azemi, B.M.N.: “Pasting, Swelling and Solubility Properties of UV Initiated Starch graft Poly (AA)”, *Food Chemistry*, 91, (2005), 203-211.
- [46] Han, L.T.; Kumar, R.N.; Rozman, H.D.; Noor, M.A.Md.: “ GMA Grafted Sago Starch As A Reactive Component in Ultra Violet Radiation Curable Coatings”, *Carbohydrate Polymers*, 54, (2003), 509-516.
- [47] Lin Hui, O.; Kumar, R.N.; Rozman, H.D.; Noor, M.A.M.: “ Grafting of Sodium Carboxymethylcellulose (CMC) with Glycidyl Methacrylate and Development of UV Curable Coatings from CMC-g-GMA induced by Cationic Photoinitiators”, *Carbohydrate Polymers*, 59, (2005), 57-69.
- [48] Hebeish, A.; Mehta, P.C.: “Cerium Initiated Grafted of Acrylonitrile onto Cellulosic Materials”, *Journal of Applied Polymer Science*, 12, (1968), 1625.
- [49] Park, I.H.; Song, S.Y.; Song, B.K.: “Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Corn starch in Aqueous isopropanol Solution”, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 267, (1999), 20-26.
- [50] Abdurrahmanoğlu, S.: “ Bazı vinil ve akril monomerlerle selüloz ve nişastanın graft kopolimerizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1999).
- [51] Athawale, V.D.; Vidyagauri, L.V.: “Graft Copolymerization Onto Starch. 3: Grafting of Acrylamide Using Ceric Ion Initiation and Preparation of Its Hydrogels”, *Starch-Starke*, 50(10), (1998), 426-431.
- [52] Abdurrahmanoğlu, S.: “ Selüloz ve Dekstranın Akrilatlarla Kopolimerizasyonu”, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005)
- [53] Roos, Y.H.: “Phase Transitions in Foods”, New York: Academic Press, (1995).
- [54] Zhong, Z.; Sun, S.X.: “Thermal Characterization and Phase Behavior of Corn Starch Studied by Differential Scanning Calorimetry”, *Journal of Food Engineering*, 69, (2005), 453-459.

- [55] Chung, H.J.; Woo, K.S.; Lim, S.T.: "Glass Transition and Enthalpy Relaxation of Cross-Linked Corn Starches", *Carbohydrate Polymers*, 55, (2004), 9-15.
- [56] Fang, J.M.; Fowler, P.A.; Tomkinson, J.; Hill, C.A.S.: "The Preparation and Characterization of a Series of Chemically Modified Potato Starches", *Carbohydrate Polymers*, 47, (2002), 245-252.
- [57] Wolkers, W.F.; Oliver, A.E.; Tablin, F.; Crowe, J.H.: "A Fourier-Transform Infrared Spectroscopy Study of Sugar Glasses", *Carbohydrate Polymers*, 1, (2004), 1-9.
- [58] Vlad, C.D.; Dinu, M.V.; Dragan, S.: "Thermogravimetric Analysis of Some Crosslinked Acrylamide Copolymers and Ion Exchangers", *Polymer Degradation and Stability*, 79, (2003), 153-159.
- [59] Varma, D.S.; Narasimhan, V.J.: "Thermal Behaviour of Graft Copolymers of Cotton Cellulose and Acrylate Monomers", *Journal of Applied Polymer Science*, 16, (1972), 3325.
- [60] Zhang, X.; Golding, J.; Burgar, I.: "Thermal Decomposition Chemistry of Starch Studied by ^{13}C High-Resolution Solid-State NMR Spectroscopy", *Polymer*, 43, (2002), 5791-5796.
- [61] Lerdkanchanaporn, S.: "A Thermal Analysis Study of Ibuprofen and Starch Mixtures Using Simultaneous TG-DTA", *Thermochimica Acta*, 340-341, (1999), 131-138.
- [62] Chung, H.J.; Lim, S.T.: "Physical Aging of Glassy Normal and Waxy Rice Starches: "Thermal and Mechanical Characterization", *Carbohydrate Polymers*, 57, (2004), 15-21.
- [63] Princi, E.; Vicini, S.; Pedemonte, E.; Mulas, A.; Franceschi, E.; Luciano, G.; Trefiletti, V.: "Thermal Analysis and Characterization of Cellulose Grafted With Acrylic Monomers", *Thermochimica Acta*, 1, (2004), 1-7.
- [64] Wielage, B.; Lampke, Th.; Marx, G.; Nestler, K.; Starke, D.: "Thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetric Analysis of Natural Fibres and Polypropylene", *Thermochimica Acta*, 337, (1999), 169-177.
- [65] Vicini, S.; Princi, E.; Luciano, G.; Franceschi, E.; Pedemonte, E.; Oldak, D.; Kaczmarek, H.; Sionkowska, A.: "Thermal Analysis and Characterization of Cellulose Oxidised with Sodium Methaperiodate", *Thermochimica Acta*, 418, (2004), 123-130.

- [66] Nada, A.M.A.; Hassan, M.L.: “Thermal Behavior of Cellulose and Some Cellulose Derivatives”, *Polymer Degradation and Stability*, 67, (2000), 111-115.
- [67] Sun, J.X.; Xu, F.; Sun, X.F.; Xiao, B.; Sun, R.C.: “Physico-Chemical and Thermal Characterization of Cellulose from Barley Straw”, *Polymer Degradation and Stability*, 88, (2005), 521-531.
- [68] Bumbu, G.; Vasile, C.; Chitanu, C.G.; Carpov, A.: “On The Compatibility of Polysaccharide/Maleic Copolymer Blends I. Thermal Behaviour of Dekstran Containing Blends”, *Polymer Degradation and Stability*, 72, (2002), 99-108.
- [68] Jarowenko, W. Starch, In: Mark, H.F.; Gaylord, N.G.; Bikales, N.M.: Editors. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol:12, New-York: JohnWiley&Sons, (1985), 831-833.
- [70] Kissinger, H.E.: “Reactions Kinetics in Differential Thermal Analysis”, *Analytical Chemistry*, 29(11), (1957), 1702-1706.
- [71] Jimenez, A.; Berenguer, J.L.; Sánchez, A.: “ Thermal Degradation Study of Poly(vinylchloride) : Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data”, *Journal of Applied Polymer Science*, 50, (1993), 1565-1573.
- [72] Alvarez, V.A.; Vázquez, A.: “Thermal Degradation of Cellulose Derivatives/Starch Blends and Sisal Fibre Biocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, 84, (2004), 13-21.
- [73] Scheirs, J.; Camino, G.; Tumiatti, W.: “Overview of Water Evolution During The Thermal Degradation of Cellulose”, *European Polymer Journal*, 37, (2001), 933-942.
- [74] Trotta, F.; Zanetti, M.; Camino, G.: “Thermal Degradation of Cyclodextrins ”, *Polymer Degradation and Stability*, 69, (2000), 373-379.
- [75] Lee, K. Y.; Mooney, D. J.: “Reversibly cross-linked hydrogels”, Patent US 6,790,840, (2004).
- [76] Okay, O.: “Polimerik Malzemelerin Bugünü ve Yarını”, [www.kimya.itu.edu.tr/okay/Davetli okay.pdf](http://www.kimya.itu.edu.tr/okay/Davetli_okay.pdf) (Erişim Tarihi:Haziran 2005)
- [77] Clark, A.H.; Ross-Murphy, S.B.: “Structural and Mechanical Properties of Biopolymer Gels”, *Advanced Polymer Science*, (1987), 83, 57.
- [78] Ferry, J.D.: “Structure and Rheology of Fibrin Networks. In Biological and Synthetic Polymer Networks”, Kramer, O.; Ed.: Elsevier Applied Science, London, (1988), 41.

- [79] Park, H.; Park, K.: “Hydrogels in bioapplications”, In: Ottenbrite, R.M.; Huang, S.J.; Park, K., editors: “Hydrogels and biodegradable polymers for bioapplications”, Washington DC: American Chemical Society, **(1996)**, 2.
- [80] Dumitriu, S.; Vidal, P.F.; Chornet, E.: “Hydrogels based on Polysaccharides”, In: Dumitriu, S., editor: “Polysaccharides in medicinal applications”, New York: Marcel Dekker, **(1996)**, 133.
- [81] Quinn, F.X.; Kampff, E.; Smyth, G.; McBrierty, V.J.: “Water in hydrogels” *Macromolecules*, **(1988)**, 21:3191.
- [82] Kenkare, N.R.; Hall, C.K.; Khan, S.A.: “Theory and Simulation of the swelling of polymer gels”, *Journal of Chemical Physics*, 113 (1), **(2000)**, 404-418.
- [83] Sperling, L.H.:” *Introduction to Physical Polymer Science*”, 2nd Ed., John Wiley, **(1992)**.
- [84] Flory, P.J.: “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell Univ., NY, **(1953)**.
- [85] Hoffman, A.S.: “Hydrogels for biomedical applications”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 43, **(2002)**, 3-12.
- [86] Chen, J.; Jo, S.; Park, K.: “Polysaccharide Hydrogels for Protein Drug Delivery”, *Carbohydrate Polymers*, 28, **(1995)**, 69.
- [87] Osada, Y.; Gong, J.P.; Tanaka, Y.: “Polymer Gels”, *Journal of Macromolecular Science*, Part C-Polymer Review, C(44), 1,**(2004)**, 87-112.
- [88] Peppas, N.A.; Wood, K.M.; Blanchette, J.O.: “Hydrogels for Oral Delivery of Therapeutic Proteins”, *Expert Opinion on Biological Therapy*, 4(6), **(2004)**, 881.
- [89] Omidian, H.; Rocca, J.G.; Park, K.: “Advances in Superporous Hydrogels”, *Journal of Controlled Release*, 102(1), **(2005)**, 3.
- [90] Eisenberg, S.R.: “The Kinetics of Chemically Induced Nonequilibrium Swelling of Articular Cartilage and Corneal Stroma”, *Journal of Biomedical Engineering*, 109, **(1987)**, 79-89.
- [91] Sudipto, K.De.; Aluru, N.R.; Johnson, B.: “Equilibrium Swelling and Kinetics of pH-Responsive Hydrogels: Models, Experiments, and Simulations”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 11(5), **(2002)**, 544-555.
- [92] Grodzinsky, A.J.; Grimshaw, P.E.: “Electrically and Chemically Controlled Hydrogels for Drug Delivery”, *Pulsed and Self-Regulated Drug Delivery*, **(1990)**, 47-64.

- [93] Siegel, R.A.: “pH Sensitive gels: Swellin Equilibria, kinetics and Applications for drug delivery”, *Pulsed and self Regulated Drug Delivery*, (1990), 129-155.
- [94] Gruber, J.V.; in: Goddard, E.D.; Gruber, J.V.: (Eds.), “Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care”, Dekker, New York, (1999), 325.
- [95] Shchipunov, Y. A.; Karpenko, T.Y.; Krekoten, A.V.; Postnova, I. V.: “Gelling of otherwise nongelable polysaccharides”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, (2005),373–378.
- [96] Athawale, V.D.; Lele, V.: “Graft Copolymerization onto Starch. II. Grafting of Acrylic Acid and Preparation of it”s Hydrogels”, *Carbohydrate Polymers*, 35, (1998), 21-27.
- [97] Schwarte, L.M.; Peppas, N.A.: “Novel poly (ethylene glycol)-grafted, cationic hydrogels: prepatation, characterization and diffusive properties”, *Polymer*, 39, 24, (1998), 6057-6066.
- [98] Sayil, C.; Okay, O.: “ Macroporous poly (N-isopropyl) acrylamide networks: formation conditions”, *Polymer*, 42, (2002), 7639-7652.
- [99] Elvira, C.; Mano, J.F.; San Román, J.; Reis, R.L.: “Starch-based biodegradable hydrogels with potential biomedical applications as drug delivery systems”, *Biomaterials*, 23, (2002), 1955-1966.
- [100] Alupeii, I.C.; Popa, M.; Hamcerencu, M.; Abadie, M.J.M.: “Superabsorbant Hydrogels Based on Xanthan and poly(vinyl alcohol) 1. The study of the swelling properties.”, *European Polymer Journal*, 38, (2002), 2313-2320.
- [101] Hashem, A.; Afifi M.A.; El-Alfy, E.A.; Hebeish, A.: “ Synthesis, characterization and saponification of poly (AN)-starch composites and properties of their hydrogels”, *American Journal of Applied Science*, 2(3), (2005), 614-621.
- [102] Michailova, V.; Titeva, St.; Kotsilkova , R.; Krusteva, E.; Minkov, E.: “Influence of aqueous medium on viscoelastic properties of carboxymethylcellulose sodium, hydroxypropymethyl cellulose,and thermally pre-gelatinized starch gels”, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 149, (1999), 515–520.
- [103] Nagarajan, S.; Srinivasan, K.S.V.: “ Efficiency of Ceric-ions for oxidation and Polymerization” *A Review, Macomolecul Chemistry, Physic*, C38(1), (1998), 53-76.

- [104] Reddy, G.V.R.; Muthulakshmi, A.; Evangelin, D.; Rajendran, P.: "Aqueous polymerization of ethyl acrylate initiated by ceric ion-reducing agent systems in nitric acid medium", *Polymer International*, 50(3), (2001), 354-359.
- [105] Tripp, J.A.; Svec, F.; Frechet, J.M.: "Grafted macroporous polymer monolithic disks: a new format of scavengers for solution-phase combinatorial chemistry", *Journal of Comb. Chemistry*, 3(2), (2001), 216-223.
- [106] Rahman, L.; Silong, S.; Zin, W.M.; Rahman, Z.; Ahmad, M.; Haron, J.: "Graft copolymerization of methyl acrylate onto sago starch using ceric ammonium nitrate as an initiator", *Journal of Applied Polymer Science*, 76 (4), (1999), 516-523.
- [107] Pourjavadi, A.; Mahdavinia, G. R.; Zohuriaan-Mehr, M. J.; Omidian, H.: "Modified Chitosan. I. Optimized Cerium Ammonium Nitrate-induced Synthesis of Chitosan-g-Polyacrylonitrile", *Journal of Applied Polymer Science*, 88(8), (2003) 2048-2054.
- [108] Tripp, J., Svec, F.; Frechet, J. M. J. "Solid-phase acylating reagent in new format: macroporous polymer discs." *J. Combinatorial Chem.* (2001), 3, 604-611.
- [109] Domschke, A.M.; Francis, V.M.: "Porous Hydrogels", United States Patent, 6,897,271, Mayıs 24, (2005).
- [110] Saikia, C.N.; Ali, F.: " Graft copolymerization of methyl methacrylate onto high α -cellulose pulp extracted from Hibiscus sabdariffa and gmelina arborea", *Bioresource Technology*, 68, (1999), 165.
- [111]. <http://pslc.ws/macrog/dsc.htm> (Erişim Tarihi: Ocak 2006)
- [112] Yağcı, Y.: Kişisel Görüşme, İ.T.Ü., İstanbul, (2005)

ÖZGEÇMİŞ

1976 İstanbul doğumluyum. İlköğrenimimi Ali Suavi İlkokulu'nda, orta öğrenimimi Vedide Baha Pars Ortaokulu'nda ve lise öğrenimimi Davutpaşa Lisesi'nde tamamladıktan sonra 1993 yılında Marmara Üniversitesi Kimya Bölümüne girdim. 1997 yılında aynı bölümden mezun oldum. 1997 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde, Kimya Programı - Fizikokimya Anabilimdalında yüksek lisans yapmaya başladım. Aynı tarihte Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladım. 1999 yılında Marmara Üniversitesi Sağlık Eğitim Fakültesi Temel Bilimler Bölümünde öğretim görevlisi olarak göreve başladım. 2000 yılında Yüksek lisansımı tamamlayıp aynı yıl doktora programına girdim. 2004 yılında Marmara Üniversitesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilimdalında öğretim görevlisi olarak göreve başladım halen aynı görevimi sürdürmekteyim.