

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇOK SAYIDA METAKRİLAT FONKSİYONLU SUDA  
ÇÖZÜNÜR ÇAPRAZ BAĞLAYICI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Mustafa AKAR**

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Programı : Kimya**

**HAZİRAN 2011**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇOK SAYIDA METAKRİLAT FONKSİYONLU SUDA  
ÇÖZÜNÜR ÇAPRAZ BAĞLAYICI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Mustafa AKAR  
(509091053)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 08 Haziran 2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU (İTÜ)  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Niyazi BIÇAK (İTÜ)  
Prof. Dr. Ömer ZAIM (TÜ)**

**HAZİRAN 2011**



*Aileme,*



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini hiç esirgemeyip bana yol gösteren değerli danışman hocalarım ve kimyayı bir kez daha sevdiren Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU ve Prof. Dr. Niyazi BIÇAK' a, çalışmalarımda bana her zaman destek olan Dr. Bünyamin KARAGÖZ' e en derin sevgi ve saygılarımı ifade eder, teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında, ölçüm ve analizler konusunda yardımlarını aldığım Yağcı Grup, Tunca ve Hizal Grup laboratuvar çalışanlarına, başta Kimya Yüksek Mühendisi Deniz GÜNEŞ olmak üzere Fatma CANTÜRK, Gökhan ÇANKAYA, Ahmet İNCE ve Fonksiyonel Polimerler Araştırma laboratuvarındaki çalışma arkadaşlarıma destek ve yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

Ayrıca, hayatım boyunca desteklerini hep hissettiğim aileme, gösterdikleri sevgi, sabır ve anlayıştan dolayı çok teşekkür ederim.

Haziran 2011

Mustafa AKAR

Kimyager



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|   |             |
|---|-------------|
| <b>ÖNSÖZ</b> .....  | <b>v</b>    |
| <b>KISALTMALAR</b> .....  | <b>ix</b>   |
| <b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....  | <b>xi</b>   |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....  | <b>xiii</b> |
| <b>ÖZET</b> .....   | <b>xv</b>   |
| <b>SUMMARY</b> .....  | <b>xvii</b> |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....   | <b>1</b>    |
| <b>2. TEORİK</b> .....  | <b>3</b>    |
| 2.1 Polimerleşme Esnasında Çapraz Bağlanma .....  | 3           |
| 2.2 Hidrojeller .....   | 3           |
| 2.3 Hidrofilik Çapraz Bağlayıcılar .....  | 4           |
| 2.3.1 <i>N,N</i> - Bis akriloil piperazin .....   | 4           |
| 2.3.2 2-(metakriloiloksi)etil-[ <i>N</i> -(2metakriloiloksi)etil]fosforil koline ( <i>MMPC</i> ) .....                      | 5           |
| 2.3.3 <i>N, N, N', N'</i> -Tetraallil piperazinyum bromür.....  | 5           |
| 2.3.4 2,3-dihidroksibütan-1,4 dimetakrilat ( <i>DHDM</i> ).....   | 6           |
| 2.3.5 Metilen bis-akrilamit ( <i>BİS</i> ).....   | 6           |
| 2.3.6 Polietilenglikol dimetakrilat ( <i>PEGDMA</i> ) .....   | 7           |
| 2.4 Organojeller.....   | 7           |
| 2.5 Hidrofobik Çapraz Bağlayıcılar .....  | 8           |
| 2.5.1 Divinil benzen .....  | 8           |
| 2.5.2 Diallil maleat ( <i>DİAM</i> ) .....  | 9           |
| 2.5.3 Diallil ftalat ( <i>DAP</i> ).....  | 9           |
| 2.5.4 Etilenglikol dimetakrilat ( <i>EGDMA</i> ) .....  | 9           |
| 2.6 Çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar .....   | 10          |
| 2.6.1 Triallil izosiyanürat ( <i>TAİC</i> ) .....   | 10          |
| 2.6.2 Trimetilolpropan triakrilat ( <i>TMPTA</i> ) .....  | 11          |
| 2.6.3 Doymamış poliesterler .....   | 11          |
| 2.6.4 Asılı metakrilat gruplu kürlenebilir polieterler .....  | 12          |
| 2.7 Termal Kütleme .....  | 12          |
| 2.8 Foto Kütleme.....   | 13          |
| 2.9 Asılı Vinil Fonksiyonlu Polimerler .....  | 13          |
| 2.10 Çapraz Bağ Yoğunluğu ile Şişme Arasındaki İlişki.....  | 16          |
| 2.10.1 Flory Rehner yaklaşımı .....   | 16          |
| <b>3. DENEYSEL</b> .....  | <b>19</b>   |
| 3.1 Kullanılan Aletler .....  | 19          |
| 3.2 Kullanılan Kimyasallar .....  | 19          |
| 3.3 Bromoetil Metakrilatın Sentezi ( <i>BEMA</i> ).....   | 19          |
| 3.4 Oligo (4-vinil, metakriloksietil piridinyum bromür) ( <i>QMET</i> ) Sentezi .....                                       | 19          |
| 3.5 <i>QMET</i> 'in Metakrilat Asılı Grupları Üzerinden Homopolimerleştirilmesi<br>(Self-Crosslinking Polymerization) ..... | 20          |
| 3.6 <i>Q-MET</i> 'in Suda Çözünen Vinil Monomerleriyle Kopolimerleştirilmesi<br>(Genel Yöntem): .....                       | 20          |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.7 Q-MET'in Suda Çözünen DADMAC Monomeriyle Kopolimerleştirilmesi ...  | 21        |
| 3.8 Jellerin Şişme Denemeleri .....   | 21        |
| <b>4. SONUÇLAR ve YORUMLAR.....</b>   | <b>23</b> |
| 4.1 Poli(4-vinil, metakriloloksietil piridinyum bromür)'ün (Q-MET) Sentezi<br>ve Yapısının Aydınlatılması ..... | 23        |
| 4.2 Q-MET'in Homo Polimerleşmesi .....  | 29        |
| 4.3 Q-MET'in Kopolimerleşme Özellikleri .....   | 33        |
| 4.4 Yorumlar.....   | 35        |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>   | <b>37</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>   | <b>41</b> |

## KISALTMALAR

|               |   |
|---------------|---|
| <b>MMPC</b>   | : 2-(metakriloiloksi)etil-[N-(2metakriloiloksi)etil]fosforil koline |
| <b>TAP B</b>  | : N, N, N', N'-Tetraallil piperazinyum bromür                       |
| <b>DHDM</b>   | : 2,3-dihidroksibütan-1,4 dimetakrilat                              |
| <b>BIS</b>    | : Metilen bis-akrilamit   |
| <b>PEGDMA</b> | : Polietilenglikol dimetakrilat                                     |
| <b>EGDMA</b>  | : Etilenglikol dimetakrilat   |
| <b>TAİC</b>   | : Triallil izosiyanürat   |
| <b>TMPTA</b>  | : Trimetilolpropan triakrilat                                       |
| <b>BEMA</b>   | : Bromoetil metakrilat  |
| <b>Q-MET</b>  | : Oligo (4-vinil, metakriloksietil piridinyum bromür)               |



## ÇİZELGE LİSTESİ

|  | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| <b>Çizelge 4.1</b> : Q-MET'in homopolimerleşme ve jelleşme özellikleri.....  | 29           |
| <b>Çizelge 4.2</b> : Suda çözünen bazı vinil monomerlerinin polimerleştirilmesinde<br>Q-MET çapraz bağlayıcı etkinliğinin metilen bis-akrilamitle<br>kıyaslanması..... | 34           |
| <b>Çizelge 4.3</b> : Q- MET çapraz bağlayıcı etkinliğinin metilen bis-akrilamit ile<br>kıyaslanması.....   | 35           |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

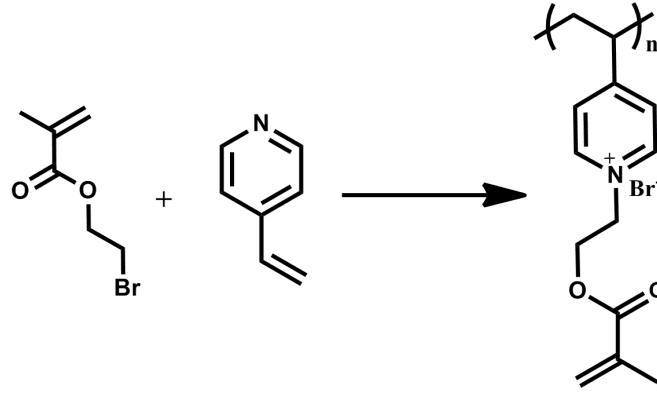
|                    |   |    |
|--------------------|---|----|
| <b>Şekil 4.1 :</b> | 4-vinilpiridin'in alkilhalojenürlerle kuaterner polimer oluşturması ...                           | 23 |
| <b>Şekil 4.2 :</b> | BEMA'nın boresteri üzerinden sentezi.....   | 24 |
| <b>Şekil 4.3 :</b> | 2-bromoetilmetakrilat <sup>1</sup> HNMR spektrumu. ....   | 24 |
| <b>Şekil 4.4 :</b> | 4-vinilpiridin'in BEMA varlığında kendiliğinden polimerleşmesi. ....                              | 25 |
| <b>Şekil 4.5 :</b> | Q-MET, BEMA ve 4-vinilpiridin'in <sup>1</sup> HNMR spektrumları. ....                             | 25 |
| <b>Şekil 4.6 :</b> | Poli(4-vinil,metakriloloksietil piridinyumbromür)'ün (Q-MET)<br><sup>1</sup> HNMR spektrumu ..... | 26 |
| <b>Şekil 4.7 :</b> | Q-MET 'in FT-IR spektrumu .....   | 27 |
| <b>Şekil 4.8 :</b> | Q-MET'in Fuoss-Strauss grafiği. ....  | 28 |
| <b>Şekil 4.9 :</b> | % 40'lık sulu çözeltide elde edilen Q-MET hidrojelinin FT-IR<br>spektrumu. ....                   | 31 |



## ÇOK SAYIDA METAKRİLAT FONKSİYONLU SUDA ÇÖZÜNÜR ÇAPRAZ BAĞLAYICI

### ÖZET

Bu çalışmada asılı metakrilat grupları taşıyan yeni bir polikuat'ın sentezi sunulmuştur. Buradaki sentez stratejisi metakrilik asidin 2-bromo etanolün bor esterine etkisi ile elde edilen bromoetil metakrilatın (BEMA) 4-vinil piridine etkisiyle meydana "kendiliğinden polimerleşme" reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon <sup>1</sup>HNMR, FT-IR ve viskozite ölçümlerinden anlaşıldığına göre molekül ağırlığı 10000 olan ve her tekrarlanan birimde etilmetakrilat grupları taşıyan suda çözünür 4-vinil piridinyum oligomerlerini vermektedir.



Elde edilen bu oligomer akrilik asit, akril amit, N-vinil formamit, N-vinil piroldinon, dialildimetilamonyum klorür gibi monomerlerden meydana gelen çapraz bağlı hidrojenlerin sentezlenmesinde çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Bu denemelerde her defasında hızlı bir jelleşme gözlenmesi bu çok fonksiyonlu suda çözünür çapraz bağlayıcının etkinliğini göstermiştir. Jellerin su emme kapasiteleri ve şişme kinetikleri metilen bis-akrilamit (BIS) kullanılarak elde edilen hidrojenlerle mukayese edilmiştir. Deneyler göstermiştir ki yeni çapraz bağlayıcıyla elde edilen hidrojenler BIS kullanılarak elde edilenlere kıyasla çok daha hızlı şişmekte ve dengedeki şişme kapasiteleri yüksek olmaktadır.

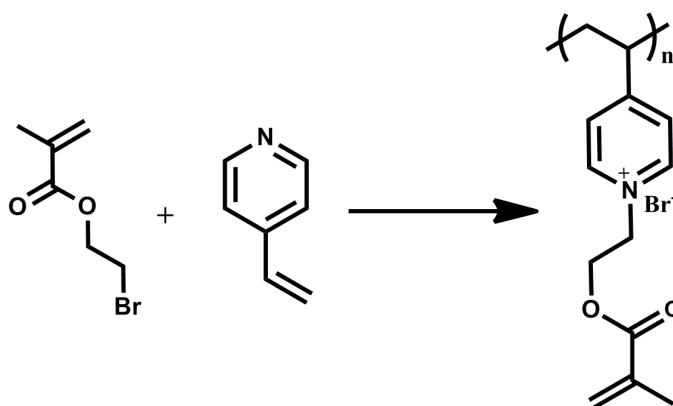
Burada ayrıca elde edilen hidrojenlerin çapraz bağlanma-şişme ilişkileri“ Flory-Rehner“, “ Affine network ve Phantom network“ modelleriyle incelenmiştir. Çalışmada ayrıca çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcının kendi kendisiyle çapraz bağlanmasıyla elde edilen hidrojenlerde reaksiyona girmeden kalan çift bağ yüzdesi FT-IR ile incelenmiştir. Bu inceleme metakrilat çift bağlarının yaklaşık %34 ünün reaksiyona uğramadan kaldığını göstermiştir. Sabunlaşmıyor oluşu, suda çözünür monomerlerle hızlı jel oluşması ve elde edilen şeffaf jellerin yüksek çapraz bağ yoğunluklu olması bu oligomerin belirgin üstünlükleridir.



## MULTIMETHACRYLATE FUNCTIONAL, WATER SOLUBLE CROSSLINKER

### SUMMARY

In this study, synthesis of a new polyquat with methacrylate pendant groups is presented. The synthetic strategy involves spontaneous polymerization of 4-vinyl pyridine with 2-bromoethylmethacrylate (BEMA), which was prepared by action of methacrylic acid on boron ester of bromoethanol. The reaction yielded water-soluble 4-vinyl pyridinium oligomers (Mw: 10000 Da) with ethyl methacrylate groups in each repeating unit, as inferred from  $^1\text{H}$ NMR, FT-IR and viscosity measurements.



The resulting material was employed as multifunctional crosslinker for synthesis of crosslinked hydrogels derived from a set of monomers, such as acrylic acid, acrylamide, N-vinyl formamide, N-vinyl pyrrolidinone, diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) in aqueous solutions. A rapid gelation was observed in each case implying efficiency the multifunctional crosslinker. Water inhibition capabilities and swelling kinetics of the gels were compared with those of the hydrogels derived from methylene bis-acrylamide (BIS). Experiments revealed that the as prepared hydrogels show fast swelling characteristics and high equilibrium swelling capacities in comparison to those of the constituting with from BIS.

Moreover, crosslinking-swelling relationship of the resulting hydrogels were evaluated based on “Flory-Rehner, Affine network and Phantom network “models.

We have also investigated the residual double bond density in the crosslinked hydrogel obtained by self-crosslinking of the multifunctional crosslinker, by FT-IR.

This estimation revealed 34 % of methacrylate double bonds remains unreacted. Non-hydrolyzability, rapid gelation capability in the copolymerization with water-soluble monomers and high crosslink densities of the resulting transparent hydrogels are apparent peculiarities of the multifunctional crosslinker presented.



## 1. GİRİŞ

4-Vinil piridin monomerinin alkil halojenürler varlığında doğrudan hiçbir radikal veya iyonik başlatıcı kullanmaksızın polimerleşebildiği bilinmektedir. Bu yüzden kendi kendine polimerleşme reaksiyonu (spontaneous polymerization) adıyla bilinir. Bu polimerleşme reaksiyonu ilk kez 1890 yılında Menshutkin tarafından 4-vinil piridin ile allilbromürle reaksiyonunda gözlenmiştir. Genel olarak oligomer düzeyinde kalan bu polimerleşmede asılı vinil gruplarının polimerleşebilirlikleri ve çapraz bağlanmadaki etkinlikleri şimdiye kadar literatürde ayrıntılı olarak incelenmemiştir.

Literatürde polivinil aminin akrilik asit tuzu homo polimerleştirildiğinde tuz ara bağlantılı merdivensi yapıların elde edildiği gösterilmiştir. Bu polimerleşmeye çok sayıda örnek çalışma bulunmaktadır.

Template polimerleşmesi adıyla bilinen bu polimerleşmede sonradan polimerleştirilen monomerin tekrarlanan ünitesi yaklaşık ana polimerin tekrarlanan ünitesi kadar olmaktadır. Literatürde bu yapıların başka bir komonomerle polimerleştirilmesinde ise merdivensi yapıları yanısıra çapraz bağlı ve çözünmeyen jellerin meydana geldiği kaydedilmektedir.

Buradaki çalışmamızda grubumuzca geliştirilmiş olan yeni bir yöntemle sentezlenen bromoetil metakrilat monomerinin 4-vinil piridinle reaksiyonu incelenmiş ve bu reaksiyonda metakrilat asılı grupları taşıyan polivinilpiridin elde edilmiştir. Literatürde ana zincire kovalent bağlarla bağlı akrilat ve metakrilat ester gruplarının multi monomer olarak kullanımına ilişkin çok sayıda yayın bulunmasına rağmen kuaternerleşme yolu ile ana zincire akrilat çift bağının bağlı olduğu multi monomer yapıları bulunmamaktadır. Çalışmamızda elde edilen metakrilat fonksiyonlu polikuantın kendi başına homopolimerleşme davranışı ve çapraz bağlayıcı olarak suda çözünen akrilik asit, akrilamid, N-vinilformamid, N-vinilpirolidinon, diallildimetilamonyum klorür (DADMAC) monomerlerin polimerleşmesinde gösterdiği etkinlik incelenmiş ve ticari çapraz bağlayıcı olan metilen bis-akrilamitin çapraz bağlayabilme etkinliğiyle kıyaslanmıştır.



## **2. TEORİK**

### **2.1 Polimerleşme Esnasında Çapraz Bağlanma**

Polimerleşme esnasında çapraz bağlanmanın olabilmesi için tek vinil fonksiyonlu, iki veya daha çok vinil fonksiyonlu bir monomer ile radikalik bir başlatıcının aynı ortamda bulunması gerekmektedir. Polimerleşme reaksiyonu sonucunda oluşan çapraz bağlı polimer üç boyutlu ağısı bir yapıdan meydana gelmektedir..

Çapraz bağlı polimerler hiçbir çözücüde çözünmezler fakat ortamdaki solventi emerek şişerler ve böylece jel haline dönüşürler. Jellerin şişme yani çözücü absorblama davranışları çapraz bağ yoğunluğuna göre değişmektedir ve bu özellik çapraz bağ yoğunluğu ile ters orantılıdır. Başka bir deyişle çapraz bağ yüzdesi arttıkça jellerin şişme kapasiteleri azalmaktadır ve hatta çok yüksek yoğunluklarda hiç şişme gözlenemeyebilir.

Bu özelliğinden dolayı jeller hem endüstride hem de bilimsel çalışmalarda oldukça ilgi görmektedir. Jeller genel anlamda hidrojeller ve organojeller olmak üzere ikiye ayrılırlar.

### **2.2 Hidrojeller**

Hidrojeller, hidrofilik grup taşıyan polimer zincirlerinin ve monomerlerin çapraz bağlanmasıyla oluşan ağısı yapılardır. Bu malzemeler kendi ağırlıklarının yaklaşık 500 katı ağırlıkta su absorplayabilmekte ve tuttıkları su miktarıyla doğru orantılı olarak artan bir esneklik özelliğinede sahiptirler. Aynı şekilde kendi hacimlerinin 30-60 katı hacme ulaşabilirler. Bu özelliklerinden ötürü hidrojeller hem endüstride hem de bilimsel çalışmalarda ilgi duyulan bir konu durumundadır. Hidrojeller doku mühendisliğinde [1], kontakt lenslerin üretiminde [2], kontrollü ilaç salınımında [3], biyosensör [4] olarak ve özellikle de süper absorbent olarak [5] kullanılmaktadır. Çapraz bağlayıcılar çözünürlük özelliklerine göre ikiye ayrılırlar.

## 2.3 Hidrofilik Çapraz Bağlayıcılar

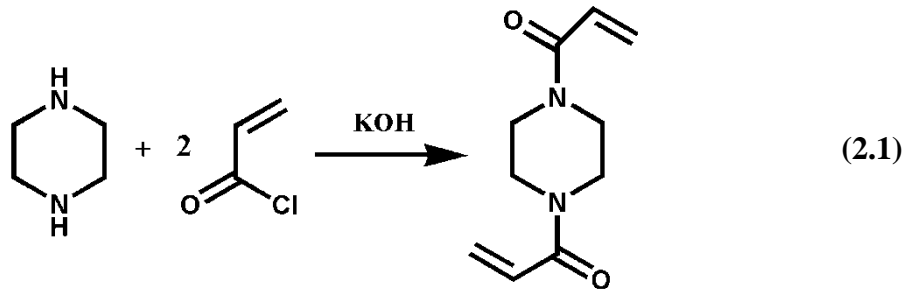
Literatürde organik çözücülerde çözünen çok sayıda çapraz bağlayıcı bilinirken suda çözünen çapraz bağlayıcı sayısı yok denecek kadar azdır. Eğer organik ortamda çözünen bir çapraz bağlayıcı ile su ortamında reaksiyon yapılmak istenirse gerekli çapraz bağlayıcı konsantrasyonun on katı gibi bir konsantrasyonda organik çözücüde çözülüp sonradan sulu ortama ilave edilmektedir. Ancak bu çözme işleminde çok az miktarda da olsa kullanılan organik çözücü reaksiyonun ilerleyişinde sorun yaratmaktadır.

Hidrofilik çapraz bağlayıcılar ise suda çok iyi çözüldükleri için düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında dahi çapraz bağlanma işlemi çok verimli bir şekilde gerçekleşmektedir.

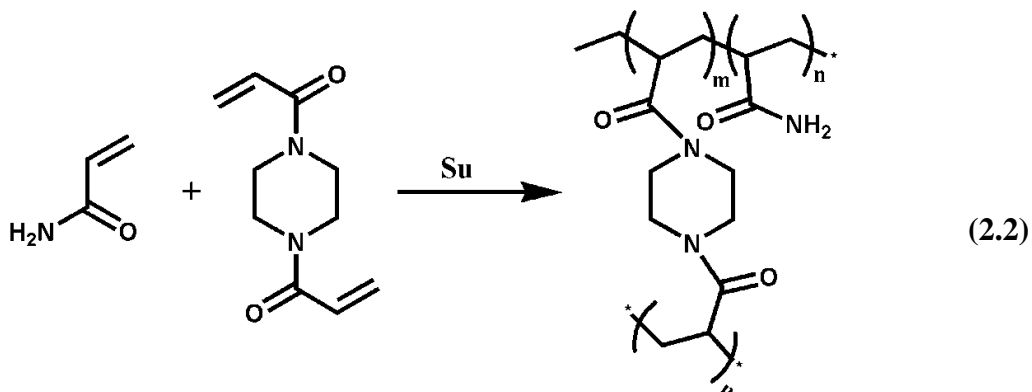
Hidrofilik çapraz bağlayıcıların yaygın kullanılanlarından bazıları aşağıda verilmektedir.

### 2.3.1 *N,N*- Bis akriloil piperazin

Bir ekivalent mol piperazinle 2 ekivalent mol akriloil klorürün reaksiyonundan elde edilen iki fonksiyonlu, ticari çapraz bağlayıcıdır (2.1).



Suda kolay çözünür. Akrilamitin çapraz bağlanmasında ve hidrojellerin sentezlenmesinde kullanılmıştır [6] (2.2). Polimerleşme hızı ( $R_p$ ) akrilamit kadar yüksektir. Kendi başına polimerleşerek hidrojel oluşturabilir.



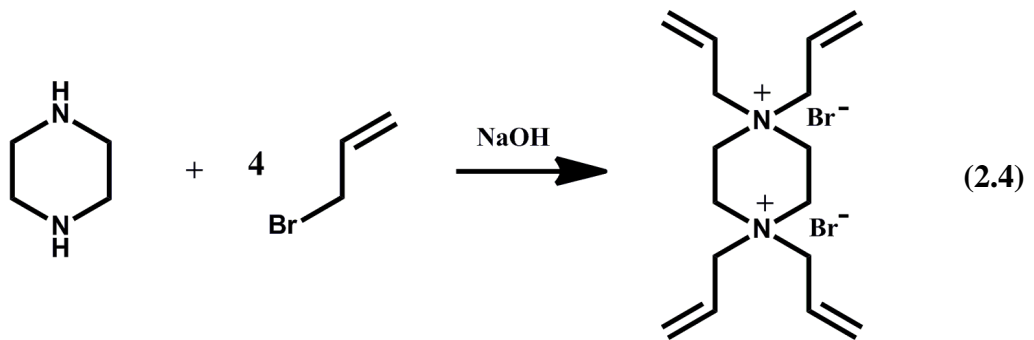
### 2.3.2 2-(metakriloiloksi)etil-[N-(2metakriloiloksi)etil]fosforil koline (MMPC)

Siklik fosfat ester grubu içeren bir metakrilat monomeri, tersiyer amin grubu taşıyan başka bir metakrilat monomeri ile kondense edilerek Zwitter iyonik bir köprü ile bağlanmış çift metakrilat fonksiyonlu, suda çözünen bir çapraz bağlayıcıdır [7] (2.3). MMPC nin çapraz bağlayıcı olarak kullanıldığı MPC hidrojeller yumuşak kontakt lens üretiminde biomateryal olarak kullanılmaktadır [8].

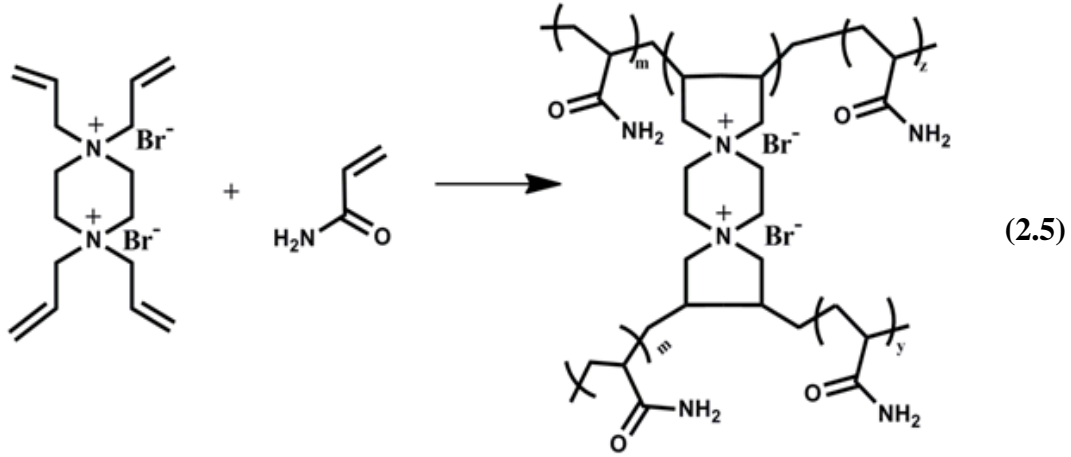
(2.3)

### 2.3.3 N, N, N', N'-Tetraallil piperazinyum bromür

Bazık ortamda bir ekivalent mol piperazinle dört ekivalent mol allil bromürün reaksiyonu sonucunda elde edilen kuaterner bir çapraz bağlayıcıdır [9] (2.4).

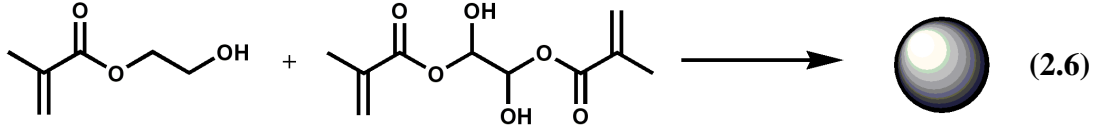


TAP B, kuaterner bir çapraz bağlayıcı olmasından ötürü suda çok iyi çözünür. Her ne kadar dört fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcı gibi görünsede 5 li halka oluşturarak polimerleştiği için iki fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcıdır. Özellikle diallil dimetil amonyum klorür (DADMAC), N-vinil pirolidon ve akrilamit gibi monomerlerin çapraz bağlı polimerlerinin sentezinde sıkça kullanılmaktadır [5] (2.5).



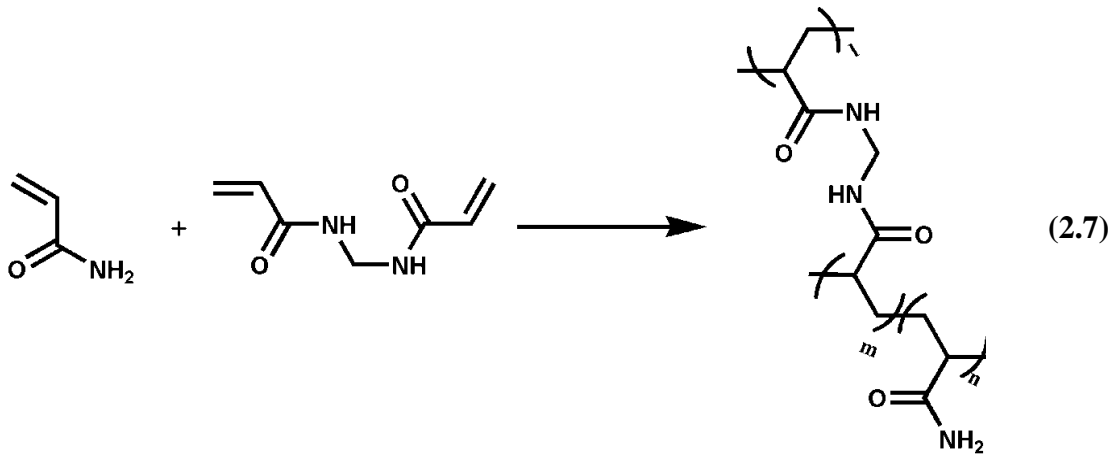
### 2.3.4 2,3-dihidroksibütan-1,4 dimetakrilat (DHDM)

1,2:3,4-diepoxybutane ve metakrilik asidin bazik ortamdaki reaksiyonu sonucunda elde edilen suda çözünür, akrilik bir çapraz bağlayıcıdır. Yaygın olarak 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ile komonomer olarak kullanılır ve oldukça hidrofilik polimer küreleri oluştururlar (2.6). Endüstriyel uygulamalarda akrilik polimerlerin çapraz bağlanmasında kullanılmaktadır [10].



### 2.3.5 Metilen bis-akrilamit (BİS)

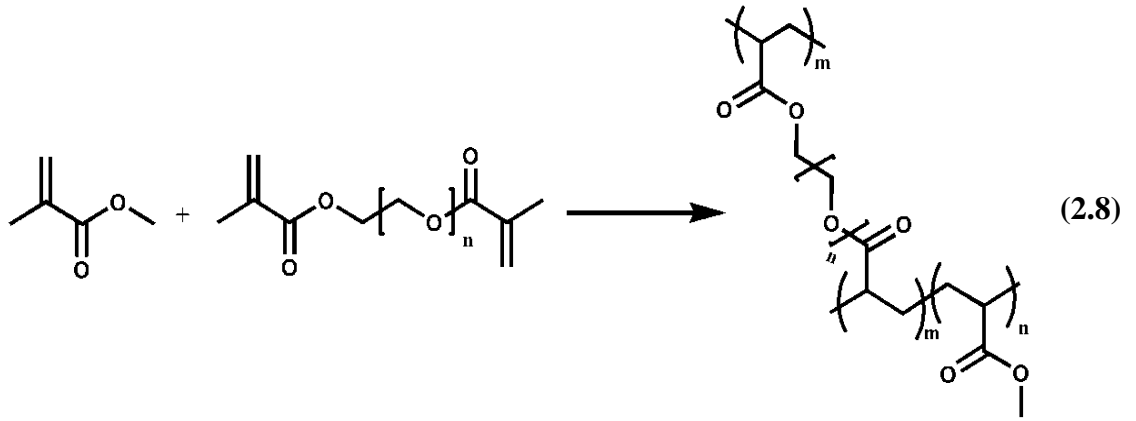
Ticari adı BIS olan, genellikle akrilamit jellerin sentezinde kullanılan [11] (2.7) suda çözünen bir çapraz bağlayıcıdır.



Metilen bis-akrilamitin asidik reaksiyon ortamında yavaş hidrolizle toksik formaldehit meydana getirmesi diğer çapraz bağlayıcılara göre en büyük dezavantajıdır [5] .

### 2.3.6 Polietilenglikol dimetakrilat (PEGDMA)

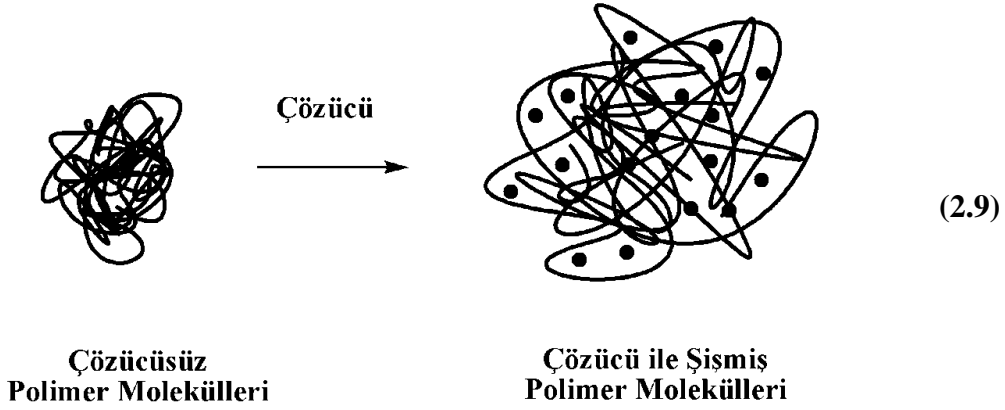
Etilenoksidin kondensasyon polimerleşmesinden elde edilen polimerin uç gruplarına metakrilat fonksiyonu kazandırılmasıyla elde edilen çapraz bağlayıcılardır. Suda çözünebilir özelliğine sahip olan PEGDMA esnek plastiklerin sentezinde comonomer olarak ve polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasında çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Özellikle metilmetakrilat (MMA) [12] (2.8) ve 2-hidroksi etilmetakrilatın (HEMA) [13] çapraz bağlanmasında kullanılır.



## 2.4 Organojeller

Organojeller, çapraz bağlanma sonucu oluşan üç boyutlu polimerik ağı yapı tarafından ortamdaki organik bir sıvının hapis olmasıyla elde edilen, kristal veya camsı bir yapıya sahip olmayan, katı maddelerdir (2.9). Organojellerin elastikliği, rijitliği, gözenek miktarı, jelleri oluşturan polimer zincirlerinin molekül ağırlığı reaksiyon şartlarıyla ve monomer/çapraz bağlayıcı oranlarıyla oynanarak düzenlenebilmektedir.

jellerde hapis olma iki şekilde gerçekleşmektedir: organik sıvının polimer zincirlerinin çapraz bağlanması ile tutulması ve polimer zincirlerinin birbirine dolanmasıyla (fiziksel tutunma) tutunma. Bunun dışında polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağları, Van der Waals kuvveti gibi faktörler de organik solventin tutulmasında yardımcı etkenlerdir.



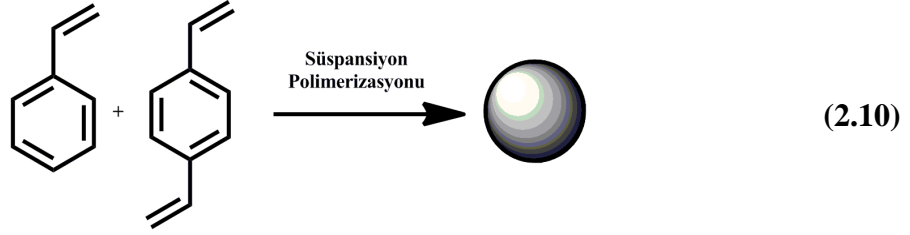
Organojeller; ilaç sanayiinde [14], kozmetikte, ahşap sektöründe koruyucu madde olarak [15], gıda sektöründe [16] ve daha birçok sektörde kullanılmaktadır. Vinilik monomerler ve asılı vinil grubu taşıyan polimerler radikalik polimerleşirler. Benzoil peroksit, 2,2'-azo bis-propiyondiamidin dihidroklorür gibi radikalik polimerizasyon başlatıcıların bozunmasıyla oluşan radikal monomerin çift bağıyla reaksiyona girerek monomere katılır ve bu vinil grubunun üzerinde bir radikal daha oluşturur. Bu şekilde kısa bir sürede çok sayıda monomerden oluşmuş polimer zincirleri elde edilir. Jellerin sentezinde kullanılan çok fonksiyonlu vinilik monomerler çapraz bağlayıcı görevi görmektedir. Çapraz bağlayıcılar iki veya daha fazla sayıda polimer zincirini birbirine bağlayarak üç boyutlu ağı yapının oluşumunu sağlarlar.

## 2.5 Hidrofobik Çapraz Bağlayıcılar

Organik çözücü ortamında gerçekleşen çapraz bağlanma reaksiyonlarında efektif olarak kullanılan, organik çözücülerde çok iyi çözünüp suda çözünmeyen çapraz bağlayıcılardır. Literatürdeki vinilik çapraz bağlayıcılar büyük bir kısmı hidrofobik çapraz bağlayıcılar sınıfına girmektedir.

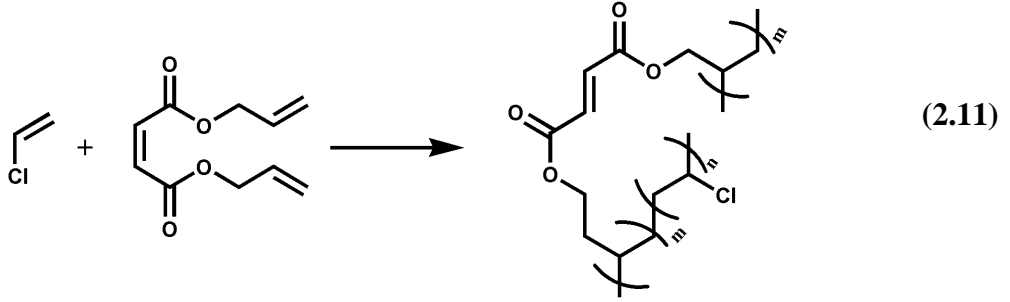
### 2.5.1 Divinil benzen

Endüstriyel kullanımı bir hayli fazla olan divinil benzen, stirenin benzen halkasının meta veya para konumlarından herhangi birisine bir vinil grubu daha eklenmesiyle elde edilen iki fonksiyonlu ve suda çözünmeyen bir çapraz bağlayıcıdır [17]. Stirenle birlikte komonomer olarak kullanılan divinil benzen özellikle çapraz bağlı stiren-divinil benzen kopolimeri (PS-DVB) elde edilmesinde kullanılmaktadır (2.10). Küre formunda elde edilen PS-DVB materyali yaygın olarak iyon değiştirici reçinelerin üretiminde kullanılırlar [18].



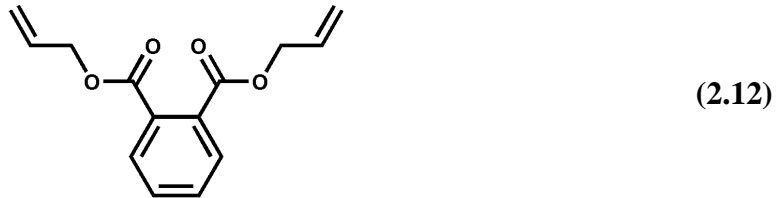
### 2.5.2 Diállil maleat (DİAM)

Bir ekivalent maleikanhidritin iki ekivalent allil alkolle etkileştirilmesiyle elde edilen ticari bir çapraz bağlayıcıdır. Yaygın olarak metilmetakrilat [19] ve vinil klorürün [20] (2.11) çapraz bağlanmasında kullanılırlar. Vinil klorürü çapraz bağlama etkinliği diállil ftalat (DAP) ve etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) dan çok daha yüksektir.



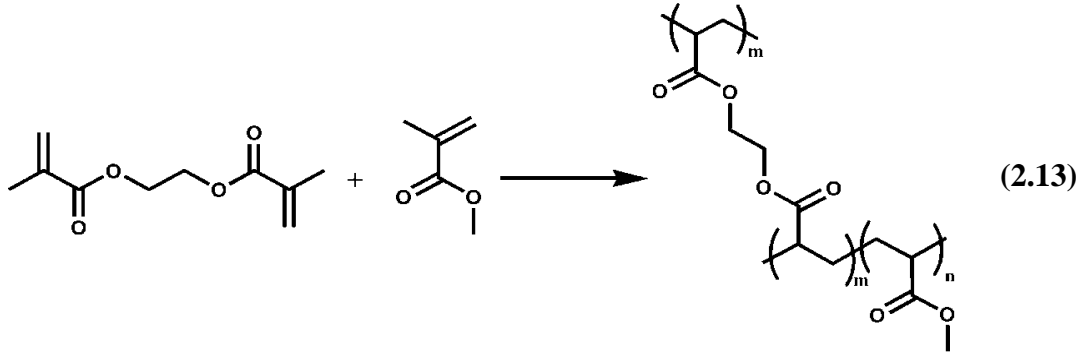
### 2.5.3 Diállil ftalat (DAP)

Özellikle akrilik monomerlerle kopolimer olarak kullanılan bu çapraz bağlayıcı [21] (2.12), havacılık, haberleşme ve bilgisayar sistemleri gibi yüksek dayanıklılık gerektiren sistemlerde kullanılan konnektör ve izolatörlerin dökümü ve kaplamasında yoğun bir şekilde kullanılır [22].



### 2.5.4 Etilenglikol dimetakrilat (EGDMA)

Bir ekivalent etilen glikol ve iki ekivalent metakrilik asidin kondensasyonu ile elde edilen, diester bağı ile birbirine bağlı metakrilat gruplarından oluşan, ticari bir çapraz bağlayıcıdır [23].



Daha çok metakrilat türevi monmerlerin [25] çapraz bağlı polimerlerinin sentezinde kullanılır (2.13) .

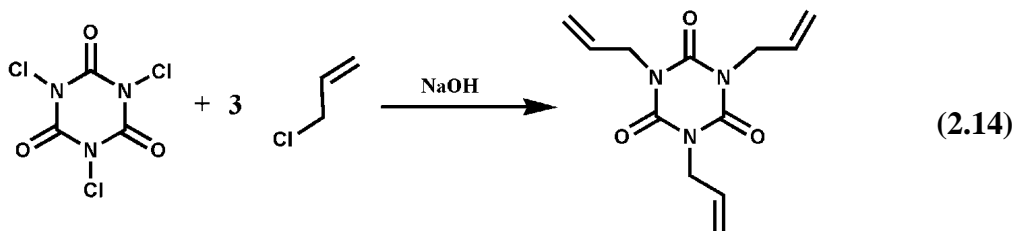
## 2.6 Çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar

İkiden fazla aktif grup içeren bir başka deyişle aynı anda ikiden fazla polimer zincirini çapraz bağlayabilen çapraz bağlayıcılardır. Bu tür çapraz bağlayıcılar ile düşük oranlarda çapraz bağlanma gerçekleştirildiğinde çapraz bağlayıcı başına düşen fonksiyonel grup sayısı arttıkça reaksiyon hızının azaldığı rapor edilmiştir [26].

UV kürlenebilen akrilat kaplama malzelerin üretiminde çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar kullanıldığı takdirde nihai ürünün bozunma sıcaklığı yaklaşık 65 °C yükselmektedir. Buradan da anlaşıldığı üzere çok fonksiyonlu çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar ürüne ısıya karşı direnç kazandırmaktadır. Bu çapraz bağlayıcılara örnek olarak triallil izosiyanürat (TİAC), trimetilolpropan triakrilat (TMPTA), doymamış poliesterler, asılı metakrilat gruplu kürlenebilir polimerler gösterilebilirler.

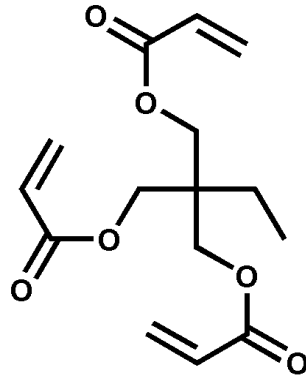
### 2.6.1 Triallil izosiyanürat (TİAC)

Genellikle metilmetakrilatın [27], vinil alkolün [28], vinil asetatın, çapraz bağlanmasında kullanılan, suda çözünmeyen, üç fonksiyonlu ticari bir çapraz bağlayıcıdır. Siyanürik klorürün bazik ortamda allil klorürle reaksiyonundan elde edilir (2.14).



### 2.6.2 Trimetilolpropan triakrilat (TMPTA)

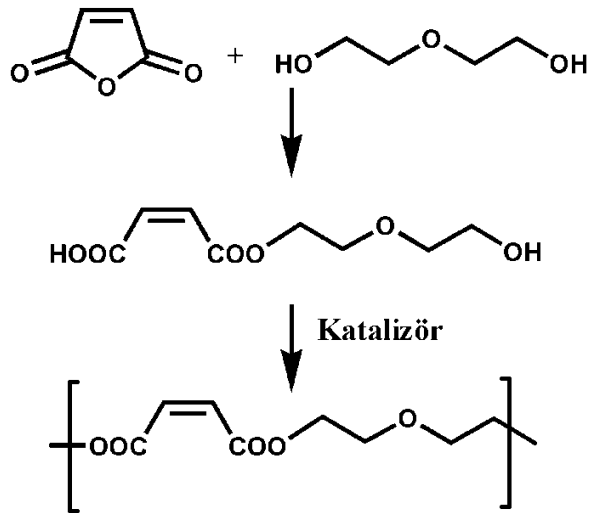
Üç tane serbest akrilat grubu taşıyan bir çapraz bağlayıcıdır. Akrilik asit metakrilik asit, bunların tuzları, amitler, esterler, vinil asetat ve stirenle komonomer olarak kullanılabilir olmalarının yanısıra UV kürlemede de verimli bir şekilde çalışırlar [29].



(2.15)

### 2.6.3 Doymamış poliesterler

Etilenglikol veya dietilenglikolün maleik anhidritle reaksiyonundan elde edilen doymamış polimerler genellikle molekül ağırlığı 2000-3000 olacak şekilde üretilirler.



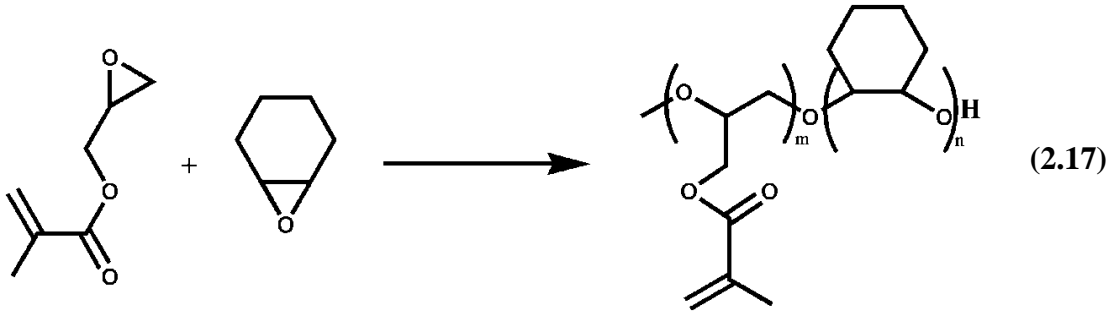
(2.16)

Oligomer sayılan bu düşük molekül ağırlıklı poliesterler, zincir üzerinde çok sayıda maleat çift bağı taşıdıklarından çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar sınıfına dâhil edilebilirler (2.16).

Bu oligomerlerin stiren monomerindeki karışımları ticari ürün olarak piyasada mevcuttur ve dekorasyon ürünlerinin üretiminde kullanılırlar [30].

#### 2.6.4 Asılı metakrilat gruplu kürlenebilir polieterler

Bilindiği üzere enon sistemleri [31] ve sinnamat grupları [32] UV ışık etkisiyle kürlenebilmektedir.



Akrilat gruplarının da foto kürlemde benzer reaktiviteye sahip olduğu düşünülürse asılı metakrilat grubu taşıyan polimerik malzemelerin de UV ışık etkisiyle çapraz bağlanabilme özelliğine sahip olmaları kaçınılmazdır. Bu düşünce doğrultusunda glidididil metakrilat ve sikloheksanoksidin kondenzasyonundan elde edilen kopolimerin UV etkisiyle çapraz bağlandığı Karagoz ve Bıçak tarafından kanıtlanmıştır [33] (2.17).

#### 2.7 Termal Kürlleme

Endüstride toz boya, yapıştırıcı, sızdırmazlık ürünleri, lehim malzemeleri, mürekkep ve daha birçok alanda faydalanılan termal kürllemenin kullanım alanlarına her gün yeni bir alan daha eklenmektedir. Kürlleme iki aşamadan oluşan bir işlemdir. İlk aşamada çözücü uçurulurken ikinci aşamada ise reçine moleküllerinin, kaplama malzemeleri ile kimyasal reaksiyonu sonucunda ile çapraz bağlanması meydana gelmektedir. Bu aşama için kürlleme işleminin yapılacağı fırın belirli bir sıcaklığa ayarlanır ve belirli bir zaman dilimi için bu sıcaklıkta tutulur. Sıcaklık ve maruz kalma süresi kaplanacak madde ve kaplama malzemesinin özelliklerine göre belirlenir. Gereğinden fazla sıcakta ve uzun sürede yapılan kürlleme işlemi kaplamaya zarar verebilir.

Bu işlemler sonucunda dış etkenlere karşı nispeten daha dayanıklı bir yapı elde edilir. Toz kaplama maddelerinde sadece ikinci aşama gerçekleşir çünkü ortamda uçurulması gereken çözücü yoktur.

Eğer hava şartları izin veriyorsa az solventle yapılan kaplama işlemlerinde kurutma basamağı açık havada yapılabilir. Eğer hava sıcaklığı solventi evapore etmeye

yetmiyorsa vantilatör veya körüğe benzer hava kaynakları ile bu işlem gerçekleştirilebilir.

## **2.8 Foto Kürleme**

UV kürleme bir akışkanın veya bir filmin UV ışık etkisiyle kürlenmesi işlemidir. UV bölgede ışık absorplayan bir başlatıcı yardımıyla radikal elde edilerek reaksiyon başlar. Kürleme sırasında kimyasal yapı yeniden düzenlenir ve karışımdaki serbest oligomerler ve monomerler çapraz bağlanırlar. Sonuç olarak sert bir ürün elde edilir. UV kürlemenin termal kürlemeye karşı avantajlarından bazıları; az miktarda enerjiye gereksinim duyulması, daha iyi ürün kalitesi, prosesin çevre dostu olması, yüksek dönüşüm gerçekleştiğinden verimin yüksek olması, ısıtmaya karşı duyarlı kimyasallarında kürlenebilmesidir [34]. Yaygın olarak kullanılan UV kürlenebilen oligomerler; epoksi akrilat, üretan akrilat, doymamış poliester ve poliester akrilatlar içerir. UV kürleme; yapıştırıcılar, reçineler, mürekkepler ve kaplama ürünler dahil olmak üzere geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir.

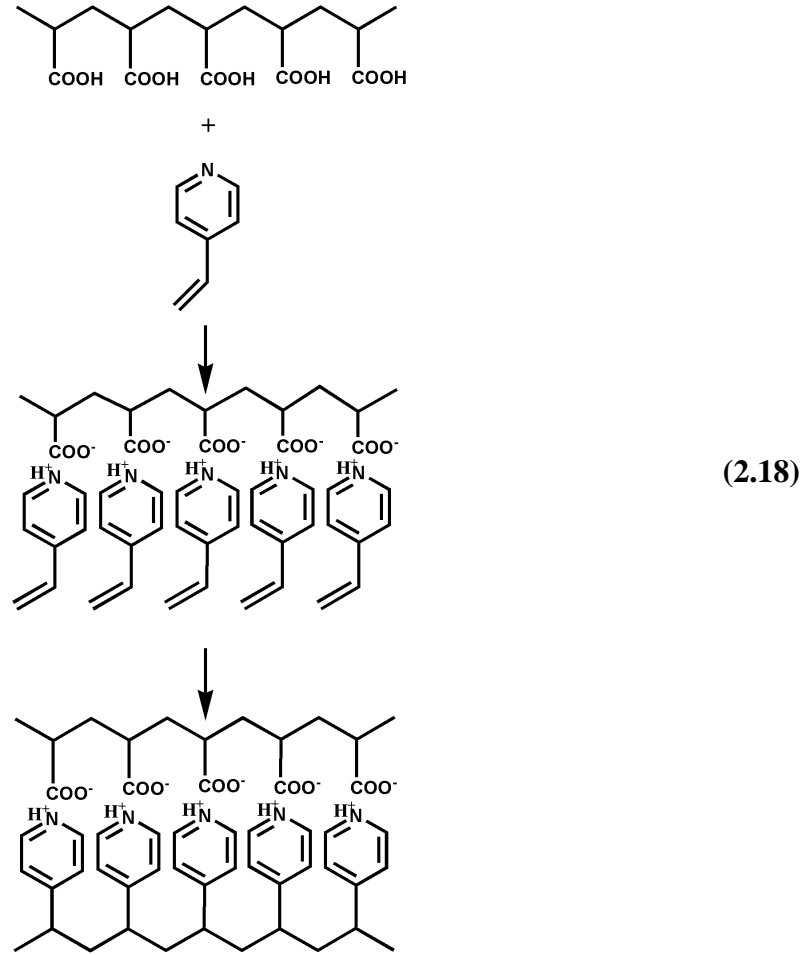
Foto kürlenebilir polimerler fiber optikler [35], hastane kullanımı için olan ahşap mobilyalar [36], elektronik aksesuarlar için plastik kaplama işlemi [37], termosetler [38], alev geciktirici reçineler [39] gibi çok fazla uygulama alanına sahiptirler ve her geçen gün bu alan biraz daha genişlemektedir.

## **2.9 Asılı Vinil Fonksiyonlu Polimerler**

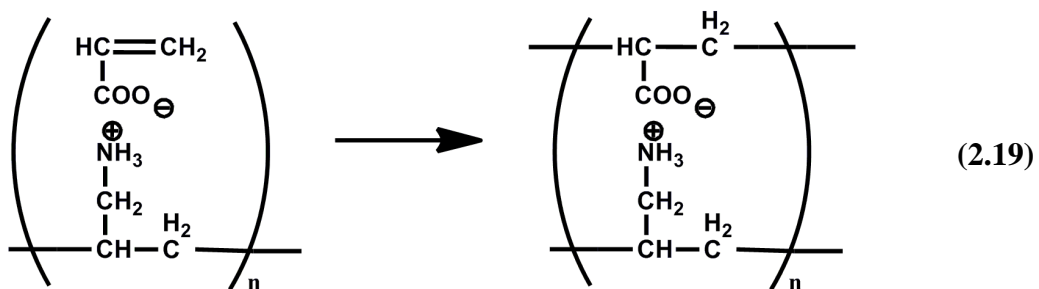
Bir taşıyıcı polimer zincirine kovalent, iyonik veya fiziksel bağlarla bağlı vinil gruplarının polimerleştirilmesi nde ana zincirin yönlendirici etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle bu tip vinil gruplarının polimerleştirilmesi yönlendirilmiş polimerleştirme (template polymerization) veya kalıp polimerleşme (matrix polymerization) olarak isimlendirilir [40]. Bu alanda literatürde yayınlanmış çok sayıda makale bulunmaktadır. Bu tür yönlendirilmiş polimerleşmenin ilk örneklerinden birisi poli (akrilik asit)in vinilpiridinyum tuzunun polimerleştirilmesidir [41] **(2.18)**.

Bu polimerleşmede oluşan poli(vinilpiridin) ortamdan ayrıldığında tekrarlanan ünite sayısının yaklaşık poli(akrilik asit)'in tekrarlanan ünite sayısına eşit olduğu görülmüştür. Yani burada poli(akrilik asit) üzerindeki vinilpiridin gruplarının kendisine benzeyecek şekilde polimerleşmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle

yönlendirici polimere “ana polimer” sonradan meydana gelen yönlendirilmiş polimerede” kız polimer” (daughter polymer) adı verilmektedir.

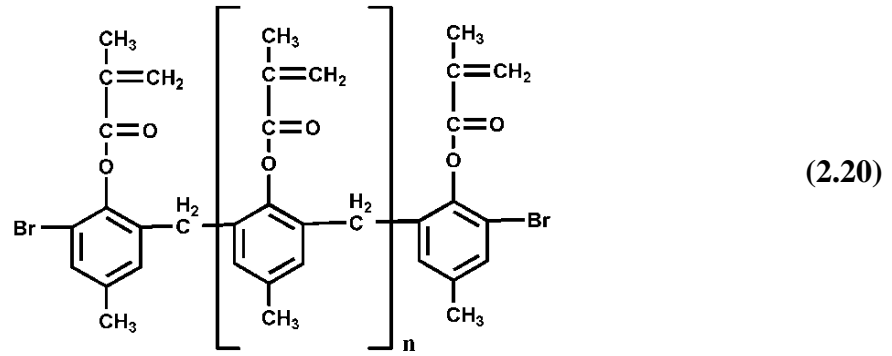


Yakın zamanda sodyum akrilatın, poliallilamin hidroklorür template üzerinde polimerleşmesi tanımlanmıştır [42]. Sulu çözeltisinde sodyum akrilat molekülleri amonyum katyonik asılı gruplar tarafından template üzerine sabitlenmektedir. Bileşiğin serbest vinil uçları, sulu çözeltide başlatıcı olarak AIBN ve  $K_2S_2O_8$  kullanılarak aşağıdaki şekilde sunulan mekanizmayla polimerleştirilmiştir. (2.19)

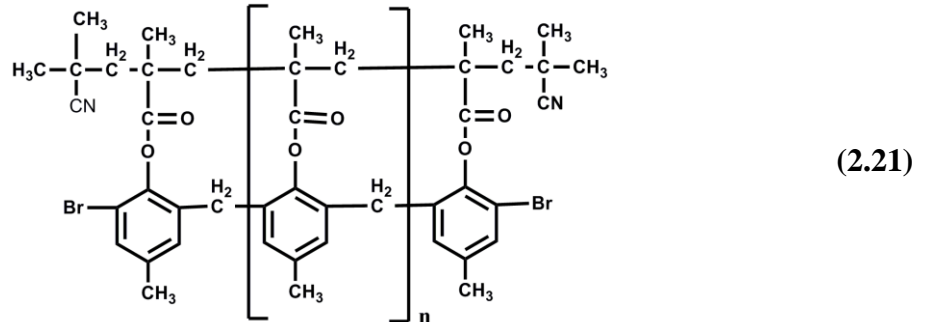


Bu anlamda enteresan bir örnek tek başına homo polimer oluturmayan maleik asidin polivinilpiridin tuzunun homopolimerleşebilmesidir ki bu maleik asidin homopolimerleşmesinin ilk örneğidir [43].

Monomerlerin taşıyıcı polimere kovalent bağlarla bağlı olduğu yönlendirilmiş polimerizasyon metodunda monomerlerin fonksiyonel uçları yönlendirici polimerin kalıp etkisiyle birbirleriyle bir fermuar gibi kapanıppolimerleşrekmerdivensi polimerleri (ladder polymer) oluştururlar [44-45]. Bu metodun öncüleri olan Kämmerer ve arkadaşları uç gruplarını bromla koruyarak istedikleri zincir uzunluğunda elde ettikleri p-krezol-formaldehit oligomer taşıyıcı polimerleri metakriloil klorürle esterleştirerek multimonomeri elde etmişlerdir [46-47] (2.20).

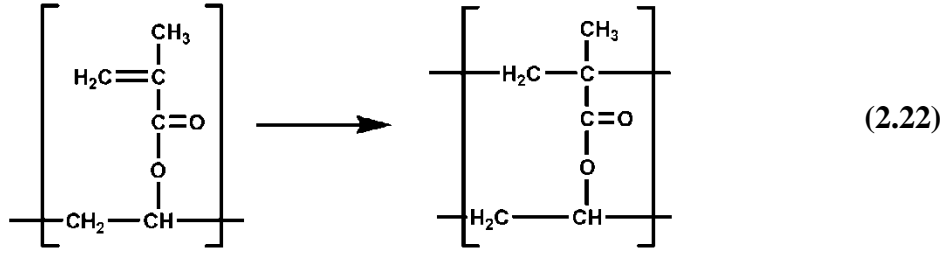


Bu multi monomerin benzende ki çok seyreltik çözeltisinin fazla miktarda AIBN ile 36 saat polimerleştirilmesiyle elde edilen polimerin her iki ucunda da nitril gruplarında bulunduğu gösterilmiş ve buna dayanarak yapının aşağıda görüldüğü gibi merdivensi bir polimer yapı olduğu ileri sürülmüştür (2.21).



Yönlendirilmiş polimere bir diğer örnek, Bamfordun tarafından yapılan merdiven polimer sentezi [40] ve daha sonra Jantasın çalışması [48] gösterilebilir. Bu

çalışmalarda taşıyıcı polimer olarak kullanılan poli(vinilalkol) metakriloyl klorürle esterleştirilmiştir.



Elde edilen multimonomerin polimerleşmesini herhangi bir noktadan başladığı ve zipping (fermuar) mekanizmasıyla merdivensi polimer yapısını verdiği ileri sürülmüştür (2.22). Ancak bu merdiven yapısının formülde görülen ideal yapıdaki gibi olmayıp merdivenlerin arasında kesintiler (defects) bulunduğu önerilmiştir.

## 2.10 Çapraz Bağ Yoğunluğu ile Şişme Arasındaki İlişki

### 2.10.1 Flory Rehner yaklaşımı

Jellerin çapraz bağ yoğunluklarını, şişme oranlarıyla ortaya koymak için bir çok model geliştirilmiştir ve Flory-type şişme modeli de bunlardan bir tanesidir.

Flory-type şişme modeline göre bir jelin şişme basıncı 3 tane parametrenin katkılarının toplamına eşittir (2.23).

$$\pi_{sw} = \pi_{mix} + \pi_{elas} + \pi_{ion} = 0 \quad (2.23)$$

Burada  $\pi_{mix}$  ; jel-çözücü etkisinin şişme basıncına katkısını,  $\pi_{elas}$ ; elastikliğin katkısını,  $\pi_{ion}$  ise jel fazındaki mobil iyonların yarattığı osmotik basıncın katkısını ifade etmektedir.

Flory Huggins teorisinde  $\pi_{mix}$  aynı konsantrasyon ve çözücüde çapraz bağlanmamış polimerle tamamen aynı olarak düşünülmüştür (2.24).

$$\pi_{mix} = -\frac{RT}{V_1} \left[ \ln \left( -\Phi_2 \right) + \Phi_2 + \chi \Phi_2^2 \right] \quad (2.24)$$

Burada R; gaz sabitini,  $V_1$ ; çözücünün molar hacmini,  $\Phi_2$ ; jelin şişmiş haldeki hacim oranı,  $\chi$  ise polimer-çözücü etkileşimi parametresini (flory parametresi) ifade etmektedir.

Çok fazla şişebilme kapasitesine sahip polielektrolitlerde buradaki jel-çözücü etkileşim faktörü, iyonik ve osmotik basınçla mukayese edildiğinde çok az bir katkı sağlayacağından ihmal edilmektedir.

Elastik katkı için 2 tane model ileri sürülmüştür bunlar ‘affine network’ ve ‘phantom network’ modelleridir. Bu modeller iki çapraz bağ noktası arasında kalan çapraz bağlı zincirin aşırı gerginliğini ifade ederler.

$$\pi_{elas}^{(affine)} = -2C_c RT \left[ \left( \frac{\Phi_2}{\Phi_{20}} \right)^{1/3} - \frac{1}{2} \left( \frac{\Phi_2}{\Phi_{20}} \right) \right] \quad (2.25)$$

$C_c$  referanstaki çapraz bağlayıcı konsantrasyonunu,  $\Phi_{20}$  kuru jelin hacmini gösterir (2.25). Bu modelde 2 çapraz bağ arasındaki zincirin hareketinin çapraz bağlanma etkisiyle tamamen ortadan kaldırıldığı [49], “phantom network” modelde ise bu ara zincirin esnek olduğu kabul edilmektedir. Phantom network modelinde polimer elastikliğinin katkısı aşağıdaki katkıyla verilir [49] (2.26).

$$\pi_{elas}^{(phantom)} = -C_c NRT \left( \frac{\Phi_2}{\Phi_{20}} \right)^{1/3} \quad (2.26)$$

$N$ ; çapraz bağlayıcının etkinliğidir.

Jel fazdaki mobil iyonlardan ( $Cl^-$  ve  $OH^-$ ) kaynaklanan osmotik basınç

$$\pi_{ion} = RT \sum (C_{gel} \gamma_{gel} - C_w \gamma_w) \quad (2.27)$$

Eşitliğiyle ifade edilmektedir (2.27).

$C_{gel}$ ; jel fazdaki mobil  $Cl^-$  ve  $OH^-$  derişimini,  $\gamma_{gel}$  ve  $\gamma_w$  jel ve sıvı fazdaki mobil iyonların aktivite katsayılarını ifade etmektedir.



### **3. DENEYSEL**

#### **3.1 Kullanılan Aletler**

Nükleer manyetik rezonans (NMR):  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları, oda sıcaklığında, 250 MHz - Bruker DPX 250 spektrofotometre ile alınmıştır. Çözücü olarak  $\text{D}_2\text{O}$  kullanılmıştır.

İnfrared spektrofotometre (IR): FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum One B spektrofotometre kullanılarak çekilmiştir.

#### **3.2 Kullanılan Kimyasallar**

4-Vinil piridin (Aldrich), dietileter (J.T. Baker), N-vinil pirolidinon (BASF), diallildimetil amonyum klorür (DADMAC) (Aldrich), N-vinil formamit (Sigma Aldrich), akrilik asit (J.T. Baker), akrilamit (Merck), 2,2'-azo bis-propiyondiamidin dihidroklorür (Across), N-N'-metilen bis akrilamit (Sigma Aldrich)

4-Vinil piridin, N-vinil, 2-pirolidinon ve N-vinil formamit distillenerek saflaştırılmış ve buz dolabında muhafaza edilmiştir. Diğer kimyasallar saflaştırılmaksızın kullanılmıştır.

#### **3.3 Bromoetil Metakrilatın Sentezi (BEMA)**

2-bromoetil metakrilat, literatürde belirtildiği gibi 2-bromo etanolün metakrilik asit ile etkileştirilmesiyle sentezlendi [50].

#### **3.4 Oligo (4-vinil, metakriloksietil piridinyum bromür) (QMET) Sentezi**

50 mL hacimli bir erlene 9,65 g (0,05 mol) BEMA ve 5,25 g (0,05 mol) 4-vinil piridin ilave edildi, 5 dakika sonik homojenizatörde karıştırıldı ve karışım oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Polimerin çökmesi oda sıcaklığında yaklaşık 8-10 gün sürmektedir. Elde edilen polimerden monomerlerin uzaklaştırılması için dietileterle (10 mLx5) yıkandı. Beyaz renkli katı ürün süzülerek vakumda 1 gece oda

sıcaklığında kurutuldu. Verim 13.6 g (% 92.3). Ürün ağzı sıkıca kapatılmış cam şişede saklandı.

### **3.5 QMET'in Metakrilat Asılı Grupları Üzerinden Homopolimerleştirilmesi (Self-Crosslinking Polymerization)**

QMET'in homopolimerleşmesi sulu çözeltide molce [monomer] / [başlatıcı] oranı 11.1 de sabit tutularak 4 farklı konsantrasyonda (1.82 M, 1.0 M, 0.526 M ve 0.357 M) gerçekleştirildi.

DeneySEL işlemler aşağıda verilen örnekteki gibi gerçekleştirildi.

50 mL'lik şilifli bir erlende 0.596 g (2 mmol) Q-MET 0.9 mL suda çözülüp üzerine 0.05 g (0,18 mmol) 2,2'-azo bis-propiyondiamidin dihidroklorür ilave edildi ve berrak bir çözelti elde edilinceye kadar azot atmosferinde (yaklaşık 5 dakika) karıştırıldıktan sonra, geri soğutucu altında sıcaklığı 70 °C' ye ayarlanmış yağ banyosuna yerleştirildi. Azot akımı durdurulup, sistem kapatıldı. Çözelti karıştırma hızı 750 devir / dakika (rpm) olacak şekilde magnetik karıştırıcı ile karıştırmaya devam edildi. Başlangıçtan itibaren magnetik balığın dönemez hale gelinceye kadar geçen süre jelleşme süresi olarak kaydedildi. Reaksiyon karışımı bu haldeyken yağ banyosu sıcaklığında 2 saat daha bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulup oluşan jel ürün 100 mL suda dağıtıldı. Mekanik olarak parçalanan jel süzülerek 20 mL metanole alındı. Süzülüp asetonla (2x20 mL) yıkandı ve 60 °C' da gece boyunca vakumda kurutuldu (verim 5.1 g, % 85.6). Elde edilen ürün nem çekici olduğundan ağzı sıkı kapatılmış şişede muhafaza edildi.

### **3.6 Q-MET'in Suda Çözünen Vinil Monomerleriyle Kopolimerleştirilmesi (Genel Yöntem):**

Q-MET çapraz bağlayıcı komonomer olarak kullanılarak sulu çözeltide akrilik asit, akril amit, N-vinil pirolidinon ve N-vinil formamit ile aşağıda örneği verilen deneySEL işlemdeki gibi kopolimerleştirilerek hidrojeller elde edildi. Bu deneylerde [Q-MET] / [Monomer] / [Başlatıcı] / [Su] molar oranları sırasıyla 2 / 100 / 1 / 200 olacak şekilde seçildi. Başlatıcı olarak yine suda çözünen 2,2'-azo bis-propiyondiamidin dihidroklorür kullanıldı.

Tipik bir kopolimerleşme örneği aşağıdaki gibidir.

50 mL' lik bir şilifli erlene azot atmosferi altında 3.6 g (50 mmol) akrilik asit, 0.298g

(1 mmol) Q-MET, 1.8 g (100 mmol) su, 0.135g (0.5 mmol) 2,2'-azo bis-propiyondiamidin dihidroklorür (başlatıcı) ilave edildi. Erlene geri soğutucu takılıp 5 dakika azot geçirilir ve 70 °C' ye ayarlanmış yağ banyosuna kondu. Azot akımı durdurulup sistem kapatılarak magnetik balık yardımıyla 750 rpm sabit hızla jelleşme anına kadar karıştırıldı. Magnetik balığın dönemez hale gelmesi için geçen süre kaydedildi. Jelleşmeden sonra yağ banyosunda ısıtma aynı sıcaklıkta 2 saat daha devam ettirildi. Jel ürün soğutulduktan sonra 100 mL damıtık suya alınarak parçalandı. 2 saat suda karıştırıldı, süzülerek 25 mL metanole alındı, 2 saat karıştıktan sonra süzülüp 20 mL asetonla yıkandı. Vakum etüvünde 60 °C'de 12-16 saat kurutuldu. Verim 3.4 g. Elde edilen ürün nem çekici olduğundan kuru bir kaptaki saklandı.

### **3.7 Q-MET'in Suda Çözünen DADMAC Monomeriyle Kopolimerleştirilmesi**

Yukarıdaki prosedürden farklı olarak DADMAC monomeriyle yapılan kopolimerleşmede, DADMAC'ın % 65 sulu çözeltisinin içerdiği su nedeniyle çözücü olarak ilave su kullanılmadan polimerizasyon gerçekleştirildi.

50 ml lik bir şilifli erlene azot atmosferi altında 12,4 g (50 mmol) DADMAC % 65' lik çözeltisi, 0.298 g (1 mmol) Q-MET, 0.135g (0.5 mmol) 2,2'-azo bis-propiyondiamidin dihidroklorür ilave edildi. Erlene geri soğutucu takılıp 5 dakika azot geçirildi ve 70 °C' ye ayarlanmış yağ banyosuna yerleştirildi. Azot akımı durdurulup sistem kapatılarak magnetik balık yardımıyla 750 rpm sabit hızla jelleşme anına kadar karıştırıldı. Magnetik balığın dönemez hale gelmesi için geçen süre kaydedildi ve monomerin tamamının tükenmesi için aynı sıcaklıkta 2 saat ısıtıldı. Bu sürenin sonunda oluşan jel saf suya alınarak parçalandı, 2 saat suda karıştırıldı, süzülerek alkole alındı. Elde edilen jelin kolay kurumaması için asetona alındı ve 2 saat karıştıktan sonra süzülerek vakum etüvünde 60 °C'de 12-16 saat kurutuldu.

Yukarıda belirtilen monomerlerin *N-N'*-metilen bis akrilamid ile yapılan kopolimerleri için aynı prosedür uygulanmıştır.

### **3.8 Jellerin Şişme Denemeleri**

0.03 gram kurutulmuş jel numunesi, darası alınmış olan Gosh krozesinin içine tartıldı. Kroze yaklaşık üçte birine kadar su dolu olan 100 ml lik bir beherin içine

yerleştirilerek içine 20 ml su ilave edildi. 5 dakika sonra kroze beherden alındı ve süzülüp ağırlık artışı not edildi. Bu şekilde jeller su ile etkileştirilerek 5, 10, 15, 30, 60 ve 120 inci dakikalardaki ağırlık artışları izlendi. Elde edilen ağırlık artışları aşağıdaki bağıntıyla şişme oranına, q dönüştürölür. Burada şişme oranı aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır (3.1).

$$q = (m - m_0) / m_0 \quad (3.1)$$

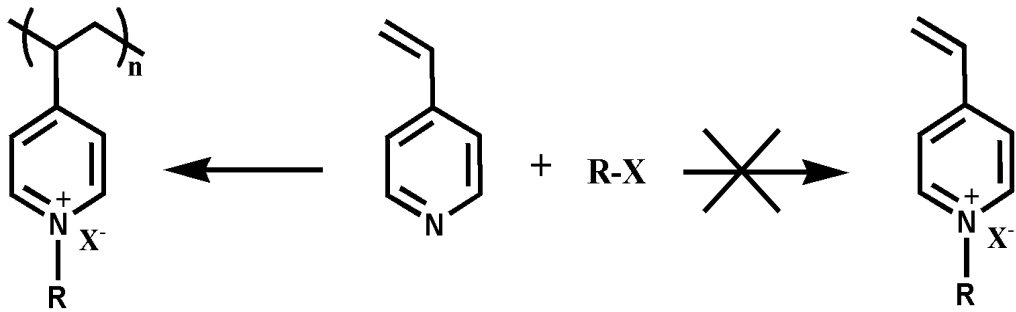
Burada,  $m_0$  kuru jel örneğinin başlangıç ağırlığını, m ise şişmiş haldeki ağırlığını göstermektedir.

## 4. SONUÇLAR ve YORUMLAR

### 4.1 Poli(4-vinil, metakriloiloksietil piridinyum bromür)'ün (Q-MET) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması

Q-MET, çözücüsüz ortamda ve herhangi bir başlatıcı kullanılmadan, bromoetil metakrilatın (BEMA) 4-vinilpiridin ile etkileştirilmesi sonucunda elde edilmiştir. Başlatıcı gerektirmeyen ve bu yüzden “kendiliğinden polimerleşme” (spontaneous polymerization) adı verilen bu polimerleşmede piridin halkasına bağlı vinil grupları polimerleşirken metakrilat çift bağları polimerleşmeye uğramamakta ve asılı grup olarak her tekrarlanan birimde yer almaktadır.

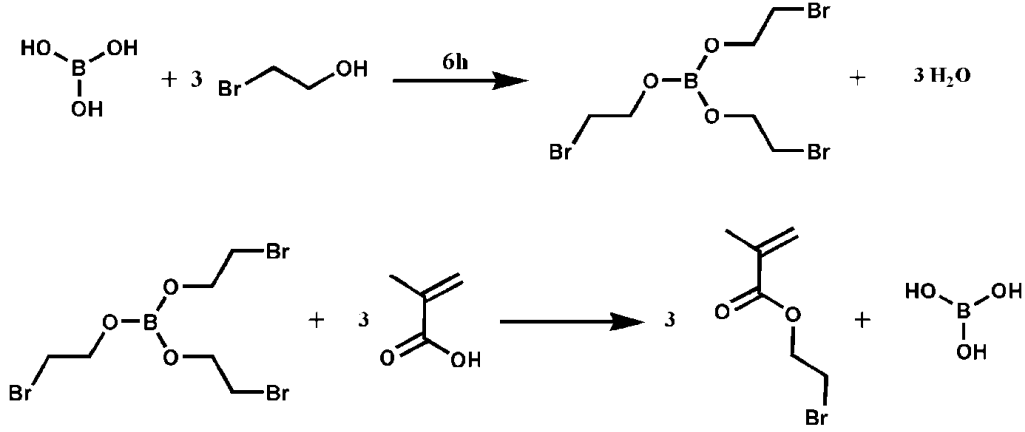
Menshutkin reaksiyonu olarak bilinen bu reaksiyonda 4-vinilpiridin alkil halojenürlerle piridinyum monomerini vermek yerine kuarterner polivinilpiridinler vermektedir [51] (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 : 4-vinilpiridin'in alkilhalojenürlerle kuarterner polimer oluşturması.

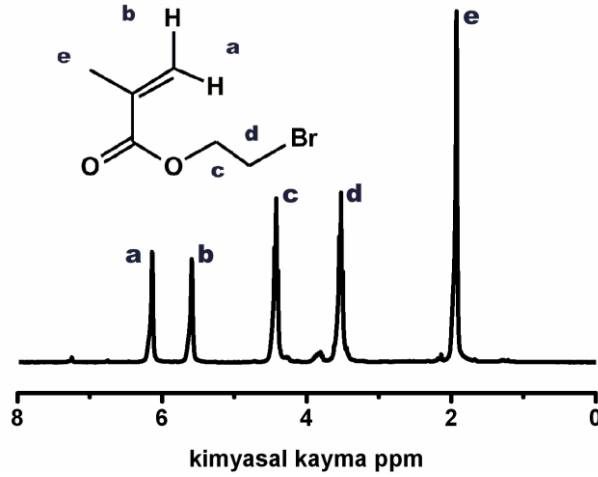
Burada kullanılan BEMA monomeri ticari olmayıp laboratuvarımızda grubumuzca geliştirilen yeni bir yöntemle aşağıdaki şemada görülen reaksiyon basamaklarıyla sentezlenmiştir.

2-bromo etanolün (etilen brom hidrin) bor esterinin metakrilik asitle asidolizine dayanan bu reaksiyonda monomer oldukça iyi verimlerle (% 45-85) sentezlenebilmektedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 : BEMA'nın boresteri üzerinden sentezi

Bu yolla elde edilen BEMA'nın  $^1\text{HNMR}$  spektrumu Şekil 4.3' te görülmektedir. Bu spektrumda metakrilat çift bağı protonlarına ait sinyaller 5.6 ve 6.1 ppm de simetrik double quartet olarak gözlenmektedir.

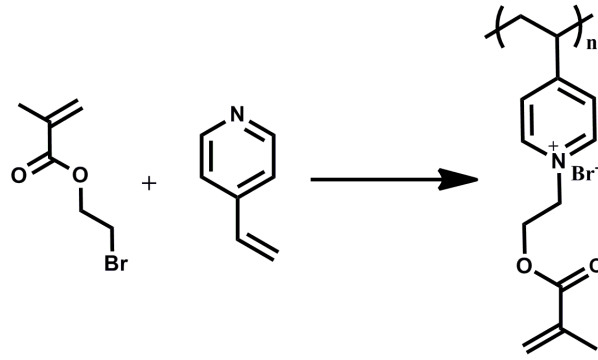


Şekil 4.3 : 2-bromoetilmetakrilat  $^1\text{HNMR}$  spektrumu.

6.1 ppm deki singlet cis pozisyonundaki protonu diğeri ise trans pozisyonundaki protona karşılık gelmektedir. Ester oksijenine bağlı metilenik protonlar 4.4 ppm de, brom taşıyan karbondaki protonlar ise 3.5 ppm de ikişer protonluk tripletler vermektedir.

Metakrilat yapısındaki metil grubunun 3 protonluk karakterisitik metil singleti 1.9 ppm de görülmektedir. 3.8 ppmdeki zayıf sinyal muhtemelen üründe eser miktarda kalan 2-bromoetanolden meydana gelmektedir. Bu şekilde elde edilen BEMA oda sıcaklığında 4-vinilpiridinle kendiliğinden polimerleşmesiyle (Şekil 4.4) metakrilat

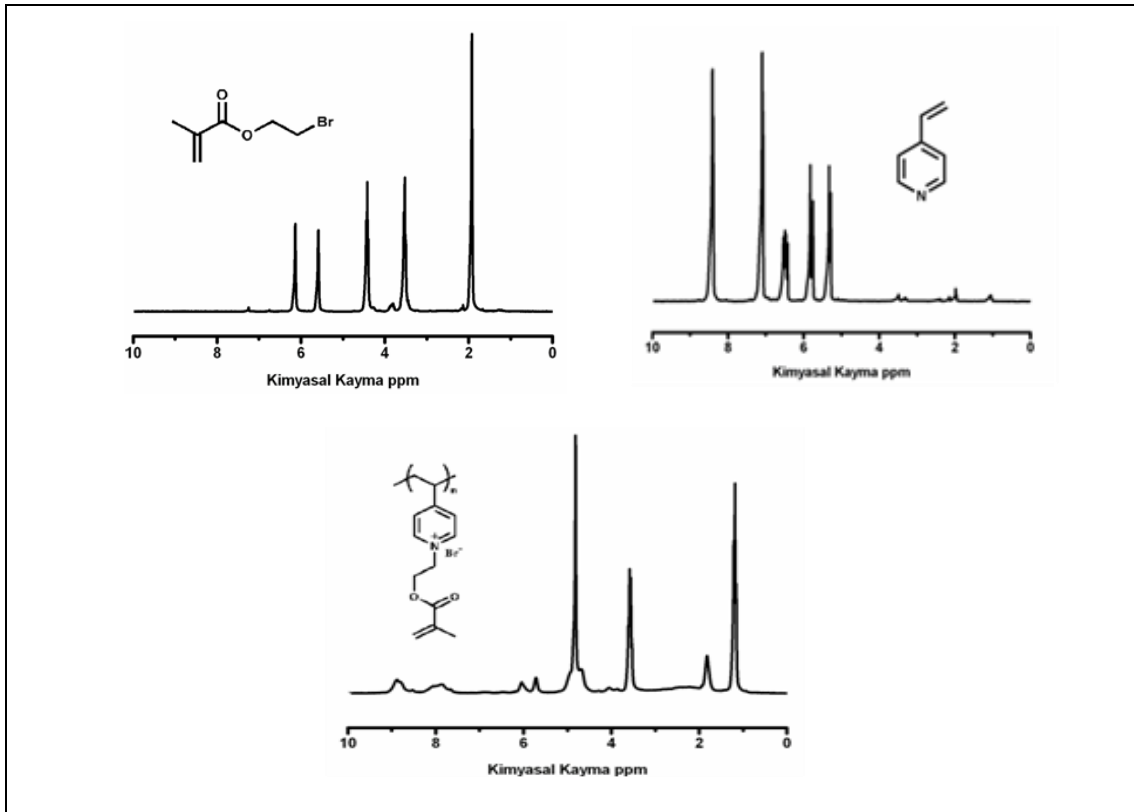
asılı gruplu kuarterner polivinilpiridin (Q-MET) elde edildi.



**Şekil 4.4 :** 4-vinilpiridin'in BEMA varlığında kendiliğinden polimerleşmesi.

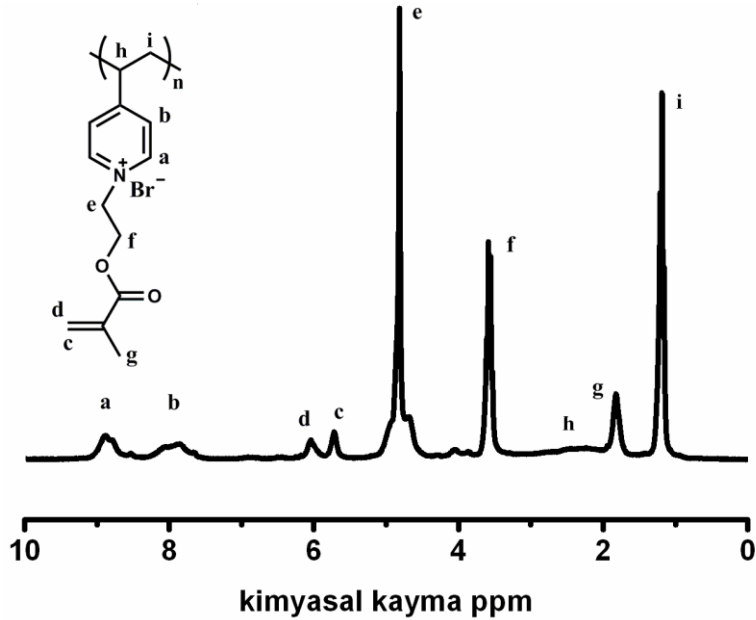
Elde edilen polimerin  $^1\text{HNMR}$  spektrumu, başlangıç maddeleri olan BEMA ve 4-vinilpiridin'in spektrumlarıyla birlikte Şekil 4.5' te görülmektedir.

Bu şekilde görüldüğü gibi Q-MET' in spektrumunda, metakrilat çift bağı protonlarına ait sinyaller 5.6 ve 6.1 ppm deki pozisyonlarını muhafaza ederken piridine bağlı vinil grubunun protonlarını gösteren 5.4, 5.8 ve 6.5 ppm deki sinyaller kaybolmaktadır. Bu sonuç polimerleşmenin yalnız vinil piridin üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.



**Şekil 4.5 :** Q-MET, BEMA ve 4-vinilpiridin'in  $^1\text{HNMR}$  spektrumları.

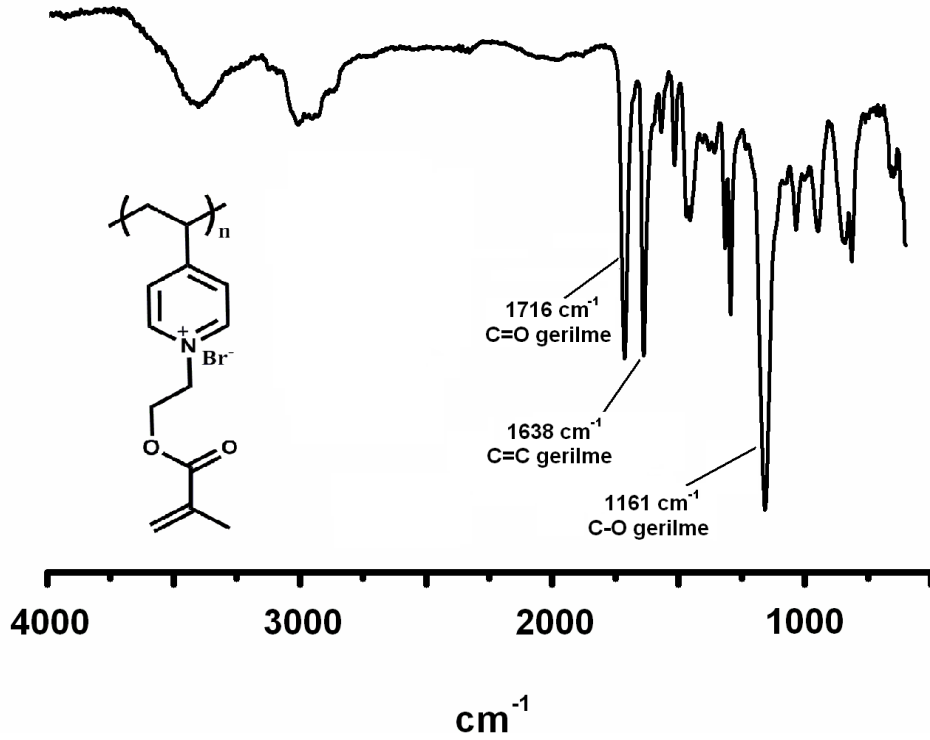
Bunun yanısıra meydana gelen polimerin spektrumundaki önemli bir farklılık 3.5 ppm deki BEMA bileşenine ait bromometil protonlarının reaksiyon sonunda sanki 3.6 ppm e kaymış gibi gözükmesidir ki bu kuaternerleşmenin meydana gelmediği gibi yanlış bir kaniya sebep olmaktadır. Oysa 4.8 ppm deki belirgin sinyal kuaterner piridin azotuna bağlı metilen protonları olmalıdır. Kuaternerleşme nedeniyle bromometil grubuna uygulanan soyma (deshilding) etkisi bu protonların daha aşağı alanda rezonansına yol açmaktadır. Bu nedenle Q-MET' in spektrumunda 3.6 ppm de gözlenen pik metakrilat ester grubuna bağlı karbon atomundaki proton sinyallerine ait olmalıdır. Bu polimerin ayrı bir <sup>1</sup>HNMR spektrumu Şekil 4.6 da görülmektedir.



Şekil 4.6 : Q-MET 'in <sup>1</sup>HNMR spektrumu

Spektrumda ayrıca piridin halkasına ait 8.5 ppm deki aromatik protonlar polimerleşme sırasındaki kuaternerleşme nedeniyle 7.8 ve 8.9 ppm de iki ayrı omuz şeklinde geniş banda dönüşmektedir ki bu bantların geniş olması polimerleşmenin piridin üzerinden gerçekleştiğinin kanıtı sayılabilir. Ayrıca metakrilat ester grubunun 1.9 ppm de görülen metil sinyallerinin Q-MET'in spektrumunda da yerini koruması bu reaksiyon sırasında metakrilat grubundan herhangi bir polimerleşme olmadığını kesin kanıtıdır. Bunlara ilaveten 1.2 ppm de ortaya çıkan keskin alifatik proton sinyali 4-vinilpiridin monomerindeki vinil grubunun polimerleşmeye uğradığını göstermektedir.

(Şekil 4.7) de reaksiyonda polimerleşme meydana geldiğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.7 : Q-MET 'in FT-IR spektrumu

Bu spektrumda metakrilat grubundan ileri gelen, C=O ve C=C gerilme titreşimlerine ait karakteristik bantlar sırasıyla  $1716$  ve  $1638 \text{ cm}^{-1}$  de bariz ve keskin bantlar şeklinde gözlenmektedir. Yani reaksiyonda metakrilat grubundan herhangi bir polimerleşmenin olmadığı bu FT-IR spektrumundan da doğrulanmaktadır.  $1161 \text{ cm}^{-1}$  de metakrilat grubundaki ester fonksiyonundan ileri gelen kuvvetli bir C-O gerilme bandı görülmektedir.  $3500 \text{ cm}^{-1}$  deki geniş boyun ürünün ortamdan kapmış olduğu nemden kaynaklanmaktadır.

Burada elde edilen polimer (Q-MET) suda çok kolay çözünebilen bir maddedir. Pozitif yüklü polielektrolit yapısı nedeniyle polikuat (polyquat) sınıfından olan bu maddenin çözelti davranışı viskozite yöntemiyle incelenmiştir. Sulu çözeltide yapılan ölçümler yüksüz polimerlerde gözlenen lineer bir viskozite-konsantrasyon ilişkisi göstermemiştir. Buna karşılık  $C/\eta_{sp}$  ile  $\sqrt{C}$  arasında çizilen grafik ise bir doğru vermiştir ki bu sonuç polimerin tipik bir polielektrolit davranışı gösterdiğini ispat etmiştir.

Fuoss-Straus denklemi polielektrolitlerde viskozite-konsantrasyon ilişkisini gösteren bir bağıttır [52] (4.1).

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}} \quad (4.1)$$

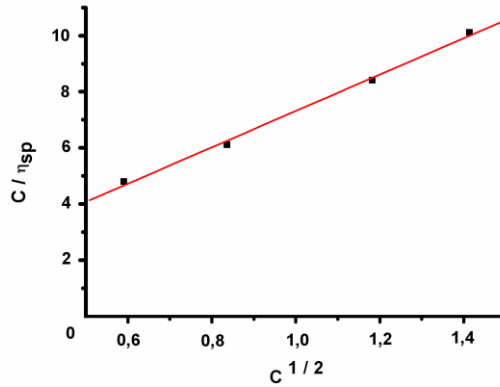
Burada  $\eta_{sp}$ ; spesifik viskoziteyi, A; intrinsik viskoziteyi (dL /g), B, bir sabit olup çözücü polimer etkileşmesine karşılık gelen bir sabiti, C ise g /dL cinsinden konsantrasyonu göstermektedir. Buna göre polielektrolitlerin viskoziteleri derişik çözeltilerde konsantrasyonla değil onun kareköküyle orantılı olarak değişmektedir.

Yukarıdaki ifade tersi çevrildiğinde;

$$\frac{C}{\eta_{sp}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A}\sqrt{C} \quad (4.2)$$

olarak bulunur (4.2). Buna göre  $C / \eta_{sp}$  ile  $\sqrt{C}$  arasında çizilen grafik eğer bir polielektrolit davranışı söz konusu ise bir doğru vermelidir.

Q-MET'in 0.35 - 1.0 g/dL konsantrasyon aralığında elde edilen viskozite değerleriyle ( $30 \pm 1$  °C) çizilen Fuoss-Strauss grafiği **Şekil 4.8** de görüldüğü gibi bir doğru ( regression factor, R= 0.99815) vermektedir. Buradan B / A =6.47336 ve 1 / A olarak ta 0.8423 bulunur ki bu sonuç sulu çözelti için intrinsik viskozitenin 1.187 dL/g olduğunu göstermiştir.



**Şekil 4.8** : Q-MET'in Fuoss-Strauss grafiği.

Bu polimer için Mark-Houwling sabitleri bilinmediğinden polimerin molekül ağırlığını tahmin etmek için 0.1 M NaBr çözeltisinde ( $30 \pm 1$  °C) yapılan viskozite ölçümlerinden intrinsik viskozite olarak bulunan 0.12 dL/g değeri, polielektrolitlerin bu konsantrasyon aralığındaki ortalama K değeri alınarak viskozite ortalama

molekül ağırlığı,  $M_v \approx 10.000$  Da bulunur.

Buradaki polimerleşme bir tür çökeltme polimerleşmesi olduğundan bu düşük molekül ağırlığı beklenen bir sonuçtur.

#### 4.2 Q-MET'in Homo Polimerleşmesi

Asılı metakrilat grupları taşıyan bu kuarterner polimerin radikal başlatıcılarla hangi şartlarda polimerleşeceği homo ve kopolimerleşme denemeleriyle incelenmiştir. Başlatıcı olarak suda çözünen 2,2'-azo bis-propiyondiamidin dihidroklorür kullanılarak ağırlıkça % 40, % 25, % 14.3 ve % 10 konsantrasyonlarında monomer çözeltileri ile 70 °C' de yapılan homopolimerleşme denemelerinde jelleşme süreleri izlenmiş ve oluşan polimerler izole edilmiştir.

Bu denemelerde % 25 ve % 40 monomer konsantrasyonlu çözeltilerde jelleşme meydana geldiği, düşük konsantrasyonlu çözeltilerde ise viskozitelerin arttığı fakat jelleşmenin meydana gelmediği gözlenmiştir.

**Çizelge 4.1 :** Q-MET'in homopolimerleşme ve jelleşme özellikleri.

| Monomer konsantrasyonu (% w /w) | Jelleşme süresi      | Dengedeki şişme oranı (w /w <sub>0</sub> ) | Şişmenin dengeye ulaşma süresi |
|---------------------------------|----------------------|--|--------------------------------|
| 40                              | 15.5 dk              | 26.3                                       | 104 dk                         |
| 25                              | 27 dk                | 41.2                                       | 60 dk                          |
| 14.3                            | 24 saatte jelleşmedi | -  | -                              |
| 10                              | 24 saatte jelleşmedi | -  | -                              |

Düşük konsantrasyonlarda çapraz bağlanmak yerine homopolimerleşmenin gerçekleşmesi, yani jelleşme meydana gelmemesinin nedeni elektrostatik itmelerin doğurduğu bir engele yorumlanabilir.

Pozitif ya da negatif yük taşıyan monomerlerin homopolimerleşmelerinde de karşılaşılan bu durum özellikle DADMAC gibi kuarterner monomerlerin polimerleşmesinde bariz şekilde gözlenmektedir. Q-MET zincirlerinin sulu çözeltide birbirlerini Coulomb ya da elektrostatik olarak itmesi düşük konsantrasyonlarda

homopolimerleşme meydana gelmemesinin en önemli sebebidir.

Bu elektrostatik itme detersiyer aminlerle dihalojenürlerin reaksiyonundan meydana gelen ve “ionene” adı verilen oligomerlerin oluşumunda da engel teşkil etmektedir. Deneysel gözlemler aralarında 4 ve daha az karbon atomu içeren detersiyer aminlerde kuaternerleşmenin hemen tamamen imkansız olduğunu göstermiştir.

Buna göre Q-MET zincirlerinin sulu çözeltide gergin zincirler halinde ve birbirlerinden en uzakta olacak şekilde bir dağılım şeklinde oldukları düşünülebilir.

Bu çalışmada, Q-MET’ in yapısındaki metakrilat asılı gruplarının hangi konsantrasyondan itibaren jel meydana getirecekleri aşağıdaki basit modelle izah edilmiştir.

Burada konsantrasyona bağlı olarak Q-MET zincirleri arasındaki uzaklık zincir uzunluğu cinsinden şöyle ifade edilebilir:

1 cm<sup>3</sup> teki Q-MET zincir sayısı, N aşağıdaki gibi hesaplanabilir (4.3).

$$N = \frac{m/M_q \cdot n}{V} \times N_0 \quad (4.3)$$

Burada n: Q-MET teki tekrarlanan birim sayısını,

M<sub>q</sub>: Q-MET’in yapısındaki tekrarlanan birimin molekül ağırlığını (g / mol),

d: polimer zincirindeki indirgenmiş C-C ortalama bağ uzunluğunu (1.2 Å<sup>0</sup>),

N<sub>0</sub>: Avogadro sayısını göstermektedir.

Bu durumda çözeltide iki Q-MET molekülü arasındaki ortalama uzaklık: 1 / N<sup>1/3</sup> kadar olmalıdır. Buna göre;

$$\frac{1}{N^{1/3}} = \left( \frac{M_q V n}{m N_0} \right)^{1/3} \quad (4.4)$$

yazılabilir. Burada M<sub>q</sub> = 298 g/mol, n=10000/ 298 ≈ 33 alınır bu uzaklığı açık zincir formundaki polimerin ortalama uzunluğu:

$$L = n \cdot d \quad (4.5)$$

ile kıyaslanırsa Q-MET molekülleri arasındaki konsantrasyonun izin verdiği uzaklık, zincir uzunluğu cinsinden;

$$\frac{1}{N^{1/3}} = knd = k \times 33 \times 1.2 \times 10^{-8} \times \cos(30) = k.3,43.10^{-7} \quad (4.6)$$

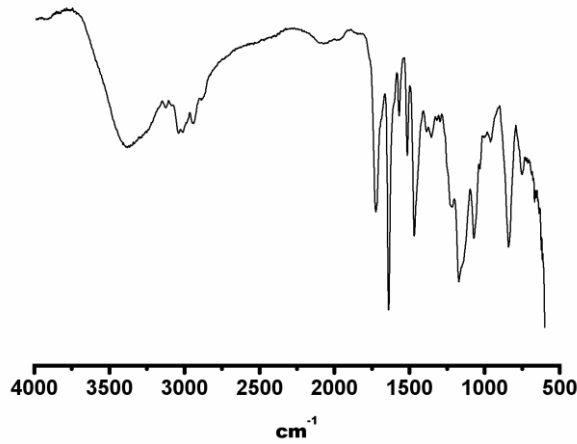
yazılabilir. Burada  $k$ : moleküller arası uzaklığın zincir uzunluğunun kaç misli olduğunu göstermektedir.

Q-MET'in % 25 lik çözeltisinde kullanılan miktar,  $m=0.6$  g ve hacim,  $V = 2$  mL alınır;

$$\frac{1}{N^{1/3}} = \left( \frac{298.2.33}{0,6.6,02.10^{23}} \right)^{1/3} = 3,79.10^{-7} \quad (4.7)$$

Bu iki sonuç kıyaslanırsa  $k=3.79 \times 10^{-7} / 3.43 \times 10^{-7} = 1.1$  bulunur ki bu sonuç bu konsantrasyonda jelleşmenin meydana geleceğini göstermektedir. Deneysel olarak bu şartlarda jelleşmenin olması bu modelin uygulanabilirliğini göstermektedir. % 25 in altındaki konsantrasyonlarda jelleşmenin gözlenmemesi de bunu kanıtlamaktadır.

Q-MET'in % 40 lık sulu çözeltisinde elde edilen hidrojelın kurutulduktan sonra alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.9)  $1715 \text{ cm}^{-1}$  de görülen C=O gerilme bandına ilaveten  $1638 \text{ cm}^{-1}$  de metakrilat çift bağlarının gerilme bandınının kuvvetli bir şekilde görülmüş olması bu bağların önemli bir kısmının polimerleşmeye uğramadan kaldığını göstermektedir.



Şekil 4.9 : % 40'lık sulu çözeltide elde edilen Q-MET hidrojelinin FT-IR spektrum

Q-MET'in çapraz bağlanmadaki etkinliğini jel şişme modellerini kullanarak aşağıdaki hesaplamalarla tahmin edebiliriz.

Giriş bölümünde de belirtildiği gibi jelin dengedeki hacimce şişmesi; aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\pi_{mix} + \pi_{elas} + \pi_{ion} = 0 \quad (4.8)$$

Burada  $\pi_{mix}$ : denge basıncına polimer-solvent etkileşiminin katkısını,  $\pi_{elas}$ ; polimer elastisitesinin katkısını,  $\pi_{ion}$  ise jelin yapısındaki hareketli iyonların osmotik basıncını göstermektedir.

Polimer solvent etkileşiminin etkisi  $\pi_{mix}$  diğer etkilerin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. Burada  $\Phi_2$  şişmiş jeldeki kuru jel oranını,  $V_1$  suyun molar hacmini (18 g / mol) , T; mutlak sıcaklığı, R; gaz sabitini,  $\chi$  ise polimer solvent etkileşim sabitini gösterir.

$$\pi_{mix} = -\frac{RT}{V_1} \left[ \Phi_2 + \chi \Phi_2^2 \right] \quad (4.9)$$

Elastisitenin etkisinde phantom modelini kullanırsak,

$$\pi_{elas}^{phantom} = -C_c NRT \left( \frac{\Phi_2}{\Phi_{20}} \right)^{1/3} \quad (4.10)$$

İyon etkisi için aşağıdaki bağıntıyı kullanarak

$$\pi_{ion} = RT \sum \left( C_{gel} \gamma_{gel} - C_w \gamma_w \right) \quad (4.11)$$

% 40 lık Q-MET çözeltisi için  $\Phi_{20} = 0.015 / 1.1 = 0.013$

$C = (40 / 298) / 0.1 = 1.34 \text{ M}$

$\Phi_2 = (40 / 298) / (\text{şişmiş haldeki hacim} \times 40) = 0.036$ , alınırsa;

$\pi_{elas}^{phantom} = -[(40 / 298) / 0.1] \cdot N.8,31 \cdot 10^7 \cdot 298 [0.036 / 0.013]^{1/3} = - N.8,91 \cdot 10^8$   
dyn / cm<sup>2</sup> bulunur.

Şişme esnasında jelin yapısındaki bromür iyon değişimi ihmal edilirse hareketli iyonlardan gelen osmotik basınç katkısı; ( $\gamma=0.9$  alınarak ),

$\pi_{ion} = C \gamma \cdot RT = 0,12 \cdot 0,9 \cdot 8.31 \cdot 10^7 \cdot 298 = 2.67 \cdot 10^9$  dyn / cm<sup>2</sup> bulunur.

Bu sonuçlar yukarıdaki formülde yerine yazılırsa;

$$\pi_{\text{elas}} + \pi_{\text{ion}} = 0$$

$$- N.8,91.10^8 \text{ dyn / cm}^2 + 2.67.10^9 \text{ dyn / cm}^2 = 0,$$

Buradan; çapraz bağlayıcı etkinliği,  $N \approx 3$  bulunur.

Ancak Q-MET'in yapısında 33 metakrilat grubu olduğundan, normal bir divinil yapılı çapraz bağlayıcıya göre  $33 / 2 = 16.5$  misli daha etkin olması beklenir.

Buna göre Q-MET'in gerçek çapraz bağlama etkinliği  $= 3 / 16.5 = 0.18$  bulunur.

Bu sonuç bu maddenin beklendiği gibi yüksek çapraz bağlayıcı etkinliği göstermediğini, çift bağların ancak % 18 oranında çapraz bağlanmaya iştirak ettiğini ortaya koymaktadır. Fakat bu mekanizma biraz sonra değinilecek olan ve vinil monomerleriyle kopolimerleşmede de benzer sonuçlar gözlenmiş olması nedeniyle mümkün gözükmemektedir. Bu durum lokal olarak birbirlerine çok yakın metakrilat gruplarının ani polimerleşmesinden ortaya çıkan yüksek polimerleşme ısısı sebebiyle polimerleşen metakrilat gruplarının depolimerizasyona uğramamasıyla açıklanabilir. Polimetilmetakrilatın yüksek sıcaklıklarda önemli ölçüde monomer verecek şekilde depolimerizasyona bunun delili sayılabilir.

### 4.3 Q-MET'in Kopolimerleşme Özellikleri

Ağırlıkça % 20 - % 30 luk Q-MET çözeltilerinde akrilik asit, akrilamit, N-vinilformamit ve N-vinilpirolidon monomerleriyle [çapraz bağlayıcı birim ünitesi] / [monomer] oranı 1/50 olmak üzere yapılan kopolimerleşme denemelerinde beklenenin aksine ani bir jelleşmenin meydana gelmediği görülmüştür. Akrilik asit ve akrilamit hariç diğer iki monomerle gerçekleştirilen kopolimerleşmelerde reaksiyondan kısa bir süre sonra meydana gelen jelin aynı sıcaklıkta devam ettirilen reaksiyonu sonunda tamamen kaybolduğu ve visoz birer çözeltiliye dönüştüğü gözlenmiştir.

Monomerlerin tamamen jele dönüşmesinin ancak % 60'lar civarındaki monomer konsantrasyonlarında mümkün olduğu görülmüştür. Her Q-MET zincirinde 33 tekrarlanan birim bulunduğu göz önüne alınırsa çok sayıda metakrilat grubu içerdiği için bu maddenin olağan üstü hızlı çapraz bağlanma sağlaması beklenirken **Çizelge 4.2** de görüldüğü gibi aynı orandaki metilen bis-akrilamit çapraz bağlayıcısıyla

gerçekleştirilen kopolimerleşmelerde jelleşmenin daha kısa sürelerde gerçekleştiği belirlenmiştir.

Bu beklenmedik sonuç Q-MET'in hem kuaterner hem de template (yönlendirici) etkisine yorumlanabilir. Şöyleki Q-MET zincirindeki asılı metakrilat grupları birbirlerine yakın olduklarından kinetik bakımdan hızlı polimerleşmeye uğramakta açığa çıkan polimerleşme ısı bu yarı jel ortamının yüksek viskozitesi nedeniyle dağıtılamamaktadır. Bu yerel sıcaklık artışı tıpkı yukarıda belirtilen homopolimerleşmede olduğu gibi metakrilat gruplarının depolimerizasyonuna veya kuaterner grubun vinil ester oluşturacak şekilde ısısal bozunmasına yol açmaktadır. Böylece Q-MET beklenenin aksine hızlı çapraz bağlamak şöyle dursun, metilen bis-akrilamitten bile daha yavaş bir çapraz bağlanma reaksiyonu sağlamaktadır.

**Çizelge 4.2 :** Suda çözünen bazı vinil monomerlerinin polimerleştirilmesinde Q-MET çapraz bağlayıcı etkinliğinin metilen bis-akrilamit'le kıyaslanması

| Monomer           | Çapraz bağlayıcı | [Çap. bağ] / [Başlatıcı] / [Monomer] (mol/mol/mol) | % monomer konsantrasyonu | Jelleşme süresi |
|-------------------|------------------|--|--------------------------|-----------------|
| Akrilikasit       | Q-MET            | 2/1/100  | 66.6                     | 4.63 dk         |
| Akrilikasit       | BIS              | 2/1/100  | 66.6                     | 0.7 dk          |
| Akrilamit         | Q-MET            | 2/1/100  | 66.3                     | 7.9 dk          |
| Akrilamit         | BIS              | 2/1/100  | 66.3                     | 0.9 dk          |
| N-Vinil piroildon | Q-MET            | 2/1/100  | 75.5                     | 7.7 dk          |
| N-Vinil piroildon | BIS              | 2/1/100  | 75.5                     | 2.4 dk          |
| N-Vinil formamit  | Q-MET            | 2/1/100  | 66.3                     | 4.7 dk          |
| N-Vinil Formamit  | BIS              | 2/1/100  | 66.3                     | 2.9 dk          |
| DADMAC            | Q-MET            | 2/1/100  | 65                       | 8.6 dk          |
| DADMAC            | BIS              | 2/1/100  | 65                       | 3.5 dk          |

**Çizelge 4.3'**te farklı monomerlerle elde edilen Q-MET hidrojenlerinin dengedeki şişme oranlarıyla, şişmenin dengeye ulaşma süreleri, metilen bis-akrilamid ile elde edilen jellerinkine kıyaslamalı olarak verilmiştir.

Q-MET kullanılarak elde edilen jellerin dengedeki şişme oranları, BIS kullanılarak elde edilen jellerin şişme oranlarına kıyasla ortalama 1.5 misli fazla olmaktadır. Bu da Q-MET'in çapraz bağlayıcı etkinliğinin BIS ten daha az olduğunu gösterir.

Her iki çapraz bağlayıcıyla elde edilen jellerde N-vinilformamit komonomeri kullanılarak elde edilen jel hariç, denge şişme değerlerine ulaşma süreleri yaklaşık eşittir. Bunun nedeni Q-MET'in yapısındaki kuaterner grupların her konsantrasyonda iyonlaşmış halde bulunmasıdır.

N-vinilformamit takdirinde meydana gelen farklılık muhtemelen bu monomerin polimerleşme hız sabitinin metakrilat gruplarının polimerleşme hız sabitlerine göre çok daha büyük olmasıdır.

**Çizelge 4.3 :** Q- MET çapraz bağlayıcı etkinliğinin metilen bis-akrilamit ile kıyaslanması.

| Monomer            | Çapraz Bağlayıcı | Çapraz <sup>a</sup> bağlayıcı oranı (mol/mol) | Dengedeki <sup>b</sup> şişme oranı | Ort. Dengeye ulaşma süresi (dk) |
|--------------------|------------------|---|------------------------------------|---------------------------------|
| Akrilik Asit       | Q-MET            | 1/50  | 11.3                               | 30                              |
| Akrilik Asit       | BIS              | 1/50  | 8.8                                | 30                              |
| Akrilamit          | Q-MET            | 1/50  | 19.5                               | 26                              |
| Akrilamit          | BIS              | 1/50  | 9.0                                | 28                              |
| N-Vinil Prolidinon | Q-MET            | 1/50  | 11.2                               | 25                              |
| N-Vinil Prolidinon | BIS              | 1/50  | 7.4                                | 23                              |
| N-Vinil Formamit   | Q-MET            | 1/50  | 83.0                               | 25                              |
| N-Vinil Formamit   | BIS              | 1/50  | 17.3                               | 12                              |
| DADMAC             | Q-MET            | 1/50  | 102.6                              | -                               |
| DADMAC             | BIS              | 1/50  | 16.2                               | -                               |

#### 4.4 Yorumlar

Bu çalışmanın ortaya koyduğu sonuçlar kısaca şöyle özetlenebilir.

- Bromoetil metakrilatın çözücüsüz ortamda 4-vinil pirdine etkisi Menshutkin reaksiyonu ile metakrilat asılı grupları taşıyan polivinilpiridinyum (Q-MET) vermektedir.

- Bu şartlarda viskozite ortalama molekül ağırlığı 10.000 olan bir polikuat meydana gelmektedir.
- Beklenenin aksine Q-MET çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı etkisi göstermemektedir.
- Bu maddenin homopolimerleşmesiyle elde edilen hidrojelilerin BIS kullanılarak elde edilen jellerden bile daha yüksek şişme oranı göstermesi Q-MET 'in BIS ten daha az etkin çapraz bağlayıcı olduğunu göstermektedir.
- Q-MET'in homopolimer jellerinin FT-IR spektrumları  $1638\text{ cm}^{-1}$  de C=C gerilme titreşimleri göstermektedir ki bu, metakrilat çift bağlarının önemli oranda polimerleşmeye uğramadan kaldıklarına işaret etmektedir.
- Şişmedeki elastisite katkısı için “phantom network” modeli kullanılarak yapılan hesaplamalar Q-MET'in çapraz bağlayıcı etkinliğinin sulu çözeltideki yüksek konsantrasyonlarda % 18 civarında olduğunu göstermiştir.
- Q-MET'in elektrik alanda polimerleşmesinin merdiven polimer vermesi ümit edilmektedir. Ancak bu konu bu tez kapsamında ele alınmamış olmakla birlikte ayrıntılı araştırma yapılmasını gerektiren bir konu olarak kalmaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] **Nguyen, K. T. and West J. L.**, 2002: Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications, *Biomaterials*, **23**, 4307-4314
- [2] **Kunzler, J. F.**, 1996: Silicone hydrogels for contact lens application *Trends In Polymer Science*, **4**, 52-59.
- [3] **Hoare, T. R. and Kohanecar, D. S.**, 2008: Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges, *Polymer* , **49**, 1993-2007.
- [4] **Gawel, K., Barriet, D., Sletmoen, M. and Stokke, B. T.**, 2010: T Responsive Hydrogels for Label-Free Signal Transduction within Biosensors, *Sensors*, **10**, 4388-4409.
- [5] **Korpe, S., Erdogan, B., Bayram, G., Ozgen, S., Uludag, Y. and Bicak, N.**, 2009: Crosslinked DADMAC polymers as cationic super absorbents, *Reactive & Functional Polymers* , **69** , 660-665.
- [6] **Bicak, N. and Sherrington, D. C.**, 1995: Mercury sorption by “non-functional” crosslinked polyacrylamides, *Reactive & Functional Polymers*, **27**, 155-161.
- [7] **Kiritoshi, Y. and Ishihara, K.**, 2004: Synthesis of hydrophilic cross-linker having phosphorylcholine-like linkage for improvement of hydrogel properties , *Polymer*. **45**, 7499-7504.
- [8] **Goda, T., Watanabe, J., Takai, M. and Ishihara, K.**, 2006: Water structure and improved mechanical properties of phospholipidpolymer hydrogel with phosphorylcholine centered intermolecular cross-linker, *Polymer*. **47**, 1390-1396.
- [9] **Bicak N. and Koza G.**, 1996: A nonhydrolyzable-water soluble crosslinker: Tetrallylpiperazinium dichloride and its copolymers with acrylic acid and acrylamide, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry* , **A33** , 375-380.
- [10] **Horak, D. and Labsky, J.**, 1997: A novel hydrophilic crosslinker in preparation of hydrophilic sorbents. *Reactive & Functional Polymers* **32**, 277-280.
- [11] **Abrahama, J. and Pillai, V. N. R.**, 1995: N,N'-methylene bisacrylamide-crosslinked poly-acrylamide for controlled release urea fertilizer formulations, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. **26** , 3231-3241.
- [12] **Kyoung-Hee Lee, Ki-Ho Kim, and Lim, H. S.**, 2001: Studies on a New Series of Cross-Linked Polymer Electrolytes for a Lithium Secondary Battery, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1148-A1152.

- [13] **Smith, K. E., Hyzy, S. L., Sunwoo, M., Gall, K. A., Schwartz, Z. and Boyan, B. D.**, 2010: The dependence of MG63 osteoblast responses to (meth)acrylate-based networks on chemical structure and stiffness, *Biomaterials*, **31**, 6131-6141.
- [14] **Kumar, R. and Katare O.P.**, 2005: Lecithin organogels as a potential phospholipid-structured system for topical drug delivery, . *American Association of Pharmaceutical Scientists PharmSciTech* , **6** , E298–E310.
- [15] **N Carretti, E., Bonini, M., Dei, L., Berrie, B. H., Angelova, L. V., Baglioni, P., and Weiss, R. G.**, 2010: New Frontiers in Materials Science for Art Conservation: Responsive Gels and Beyond, *Accounts of Chemical Research*, **43**, 751-756.
- [16] **Pernetti, M., van Malssen, K.F., Flöter, E. and Bot, A.**, 2007: Structuring of edible oil by alternatives to crystalline fat. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* , **12**, 221-231.
- [17] **Lide, D.R.**, 1984. CRC Handbook of Chemistry and Physics 65Th Ed., 298 U.S.A.
- [18] **Bicak, N., Gazi, M., Galli, G. and Chiellini, E.**, 2006: Polystyrene Microspheres Having Epoxy Functional Dangling Chains Linked by Hydrolytically Stable Bonds Via ATRP , *Journal Of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* , **44**, 6708-6716.
- [19] **Bicu, I. and Mustață, F.**, 1998: Allylic polymers from resin acids. Monomer synthesis at high temperature, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* , **255** , 45-51.
- [20] **Yong-Zhong, B., Zhi-Xue, W., Zhi-Ming, H. and Zu-Ren, P.**, 2000: Synthesis of chemically crosslinked poly(vinyl chloride) by vinylchloride/divinyls suspension copolymerization *European Polymer Journal* , **36** , 981-986.
- [21] **Jassal, M., Acharya, B. N. and Bajaj, P.**, 2002: MSynthesis, Characterization, and Rheological Studies of Methacrylic Acid–Ethyl Acrylate–Diallyl Phthalate Copolymers., *Journal Of Applied Polymer Science*, **89**, 1430.
- [22] **Odian, G.**, 2004, Principles of polymerization forth edition, **533** , U.S.A.
- [23] **Beilstein 2 Handbook Reference**, 2006,IV, 1532 , U.S.A.
- [24] **Ramelow, U. S. and Pingiliiritoshi, S.**, 2010: Synthesis of Ethylene Glycol Dimethacrylate-Methyl Methacrylate Copolymers, Determination of their Reactivity Ratios, and a Study of Dopant and Temperature Effects on their Conductivities, *Polymers*. **2**, 265-285.
- [25] **Alexander, C., Howdle, S. M. and Shakesheff, K. M.**, 2009: Photo-Cross-Linked Hydrogels from Thermoresponsive PEGMEMA-PPGMA-EGDMA Copolymers Containing Multiple Methacrylate Groups: Mechanical Property, Swelling, Protein Release, and Cytotoxicity, *Biomacromolecules*. **10** , 2895-2903.

- [26] **Camp, W.V., Gao1, H., Du Prez, F. E. and Matyjaszewski, K.**, 2010: Effect of crosslinker multiplicity on the gel point in ATRP, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **48** , 2016-2023.
- [27] **Tao1, Z., Zihua, Z., Suning, Y., Yongzhong1, B., Zhiming, H.**, 2009: Free-radical Crosslinking Copolymerization of Methyl Methacrylate/Triallyl isocyanurate, *Chemical Production and Technology*,**16** , 16-20.
- [28] **Hai Tao LI1, Ke Yu SHI1, Zhi YUAN1 and Bing Lin HE1.**, 2003: Preparation of Macroporous Poly (vinyl alcohol-co-triallyl isocyanurate) Beads Bearing Aminocarboxylic Acid as Functional Groups by Suspension Polymerization, *Chinese Chemical Letters*,**14**, 267-269.
- [29] **Url-1**<<http://www.performancechemicals.basf.com>>, alındığı tarih 03.05. 2011.
- [30] **Soydal, Ü.**, 2006. Alkilen Oksitlerin Glisidilakrilatlarla Kopolimerizasyonu Ve Sentezlenen Doymamış Oligo(Eter-Ester)Lerin Özelliklerinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Konya .
- [31] **Sadafule, D.S., Raghuraman, R.N., Navale N.G., Kumbhar C.G. and Panda S.P.**, 1988: A photocrosslinkable vinyl polyester, *J Macromol Sci Chem*, **A25**, 121.
- [32] **Egerton, P. L., Trigg, J., Hyde E. M. and Reiser, A.**, 1981: Photocycloadditionat excimer sites in a solid polyester of p-phenylenediacyrylic acid, *Trends In Polymer Science* , **14**, 100.
- [33] **Karagoz, B. and Bicak, N.**, 2008: Novel photocurable polyethers with methacrylate pendant groups, *European Polymer Journal* , **4**, 106-112.
- [34] **Xi-e Cheng and Shi, W.**, 2010: UV-curing behavior and properties of tri/di(acryloyloxyethoxy) phenyl silane used for flame-retardant coatings, *Progress in Organic Coatings*, **69**, 252-259.
- [35] **Cheng, X. and Shi, W.**, 2010: UV-curing behavior and properties of tri/di(acryloyloxyethoxy) phenyl silane used for flame-retardant coatings, *Progress in Organic Coatings* , **69** , 252-259
- [36] **Chen-Yang, Y. W. , Chuang, J. R. , Yang, Y. C., Li, C. Y. and Chiuorpe, Y. S.**, 1998: New UV-curable cyclotriphosphazenes as fire-retardant coating materials for wood, *Journal of Applied Polymer Science*, **69** ,115.
- [37] **Ravey, M. and Pearce, E. M.**, 1997: Flexible polyurethane foam. I. Thermal decomposition of a polyether-based, water-blown commercial type of flexible polyurethane foam. *Journal of Applied Polymer Science*, **63**, 47.
- [38] **Weil, E. D. and Levchik, S.**, 2004: A Review of Current Flame Retardant Systems for Epoxy Resins, *Journal of Fire Sciences*, **22**, 25-40.
- [39] **Randouxa, T., Vanovervelt, J.C., Van den Bergen, H. and Caminob, i G.**, 2002: Halogen-free flame retardant radiation curable coatings *Progress in Organic Coatings*. **45**, 281-289.

- [40] **Bamford, C. H. and Haward, R. N.** , ,1979,*AppliedSci. Pub.*, , Chap.V, p. 215, London.
- [41] **Salamone, J.C., Snider, B. and Fitch, W. L.**, 1971: Polymerization of 4-Vinylpyridinium salts. III. Clarification of the Mechanism of Spontaneous Polymerization *J. Polym. Sci. A-1*, 493-504.
- [42] **Cerrai, P. G., Guerra, D., Maltinti, S., Tricoli, M., Giusti, P., Petarca, L., and Polacco, G.**, 1994:*Macromol. Chem. Rapid Comm.*, **15**, 983.
- [43] **Shima, K., Kakui, Y., Kinoshita, M. and Imoto, M.**, 1972: *Makromol. Chem.*, **154**, 247.
- [44] **Gaylord, N. G., Sesler, J. , Stolka, M. and Vodehnal, J. ,** 1964: *J. Polym. Sci.*, **42**, 3969.
- [45] **Angelo, R. J., Wallach, W. L. and Ikeda, R. M.**, 1967: *Am. Chem. Soc.,Div. Polym. Prep.*, **8**, 22.
- [46] **Kämmerer, H. and Jung**, 1966: *A. Makromol. Chem.*, **101**, 284.
- [47] **Kämmerer, H. and Ozak, S.** 1966 : *Makromol. Chem.*, **1**, 91.
- [48] **Jantas, R. and Polowinski, S.**, 1986: *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **24**, 1819.
- [49] **Hild, G.**, 1997: Interpretation of equilibrium swelling data on model networks using affine and phantom network models, *Polymer*, **38** , 3279-3293
- [50] **Gunes, D., Karagoz, B. and Bicak, N.**, 2009: Synthesis of Methacrylate-Based Functional Monomers via Boron Ester Acidolysis and Their Polymerization, *Designed Monomers and Polymers* , **12** ,445-454
- [51] **Menshutkin, Z.**, 1890: Reaction of tertiary amines with alkyl halides to form quaternary salts, *Z.Physik. Chem.* **5**,589, **6**.41.
- [52] **Boyes, A.G. and Strauss, U.P.**, 1957: Light-scattering and viscosity studies on poly(4-vinylpyridine)., *J.Polym. Sci.*,**22**, 436-437.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Mustafa AKAR

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul – 21.08.1985

**Adres:** Sinan ağa mah. Haydar cad. No:19 / 7 Fatih / İSTANBUL

**Lisans Üniversitesi:** Trakya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

**Sempozyumlar:** AKAR, M., 2010. Metakrilat Esterlerine Sekonder Amin Varlığında Karbonsülfür Aktılması İle Ditiyokarbamatların Sentezi, 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak, Türkiye, 28 Haziran.