

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

**N-VİNİLPIROLİDON'UN DEĞİŞİK
MONOMERLERLE KOMPLEKS RADİKAL
KOPOLİMERLEŞMESİ**

**KİMYA BÖLÜMÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SÜHEYLA BAYRAM
AĞUSTOS 2011**

***N*-vinilpirolidon'un Değişik
Monomerlerle Kompleks Radikal
Kopolimerleşmesi**

**Gaziantep Üniversitesi
Kimya Bölümü
Yüksek Lisans Tezi**

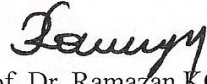
**Danışman
Yrd.Doç.Dr. Hidayet MAZI**

**Süheyla BAYRAM
Ağustos 2011**

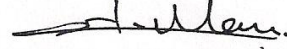
T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA BÖLÜMÜ

Tezin Adı: : N-Vinilpirolidon'un Değişik Monomerlerle
Kompleks Radikal Kopolimerleşmesi
Öğrencinin, Adı Soyadı : Süheyla BAYRAM
Tez Savunma Tarihi : 04. 08. 2011

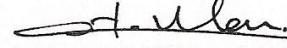
Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı


Prof. Dr. Ramazan KOÇ
FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığımı onaylarım.


Yrd.Doç.Dr. Hidayet MAZI
Enstitü ABD Başkanı V.

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. Hidayet MAZI
Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

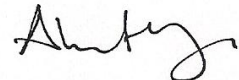
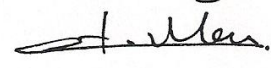

Jüri Üyeleri:

Prof.Dr. Ahmet KAYA

Yrd.Doç.Dr. Hidayet MAZI

Yrd.Doç.Dr. Cemile ÖZDEMİR DİNÇ

İmzası

*Bu çalışmamı bitanecik annem
sayın Őengöl BAYRAM'a ithaf ediyorum.*

ÖZET

***N*-Vinilpirolidon'un Değişik Monomerlerle Kompleks Radikal Kopolimerleşmesi**

BAYRAM, Süheyla
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü
Tez Yöneticisi: Yrd.Doç.Dr. Hidayet MAZI
Ağustos 2011, 82 sayfa

Bu çalışmada, poli(vinil pirolidon-*alt-N*-hidroksimetil akrilamit) ve poli(vinil pirolidon-*co-N*-hidroksimetil akrilamit-*co*-bütil akrilat)'ın sentezi ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Sentezler kompleks radikal kopolimerleşmesi şeklinde benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak çözelti fazında 70°C sabit sıcaklık banyosunda gerçekleştirilmiştir. Sentezler farklı monomer derişimleri denenerek yapılmıştır. Kopolimerler, dietil eterde çöktürülmüş, yüksek miktarda dioksan ile yıkanmış ve 40°C'de vakum altında kurutulmuştur.

Karakterizasyon aşamasında 25±0,03°C'de yapılan vizkozimetrik ölçümler yardımıyla farklı monomer derişimleriyle elde edilen ürünlerin moleköl ağırlıkları arasındaki ilişki incelenmiştir. Daha sonra sentezlenen polimerlerin yapıları NMR ve FTIR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Termal davranışları TGA yöntemiyle çalışılmıştır. FTIR yönteminden elde edilen verilerle kullanılan monomerlerin birbirlerine göre monomer reaktiflik oranları bulunmuştur.

Son olarak kopolimerlerin bileşimi hem elementel analiz hem de FTIR yöntemleriyle aydınlatılmış ve sonuçlar kopolimerlerin ardışık kopolimerler olduğunu ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Vinil Pirolidon, *N*-hidroksimetil Akrilamit, Bütil Akrilat, Kopolimer, Terpolimer, FTIR, TGA, NMR, Elementel Analiz, Vizkozite.

ABSTRACT

COMPLEX RADICAL COPOLYMERIZATION OF N-VINYL PYRROLIDONE WITH DIFFERENT MONOMERS

BAYRAM, Süheyla
M.Sc. in Chemistry Department
Supervisor: Assist.Prof.Dr. Hidayet MAZI
August 2011, 82 pages

In this study, the synthesis and characterization of poly(*N*-vinyl pyrrolidone-*alt*-*N*-hydroxymethyl acrylamide) and poly(*N*-vinyl pyrrolidone-*co*-*N*-hydroxymethyl acrylamide-*co*-butyl acrylate) were carried out.

The complex radical copolymerization reactions by using benzoyl peroxide as an initiator were performed at 70°C. Syntheses of the polymers were studied by using different monomer concentrations. Copolymers were isolated from reacted mixture by precipitation with diethyl ether, then washed with several portions of dioxane and dried at 40°C under vacuum.

In characterization part, firstly the viscosimetric measurements were carried out firstly at 25±0,03°C in water bath to investigate the relationship between the monomer concentrations and the molecular weights of the synthesized polymers. Then the structures of the synthesized copolymers were clarified by NMR and FTIR spectroscopic techniques. The thermal behaviour of the copolymers were studied by TGA method. The monomer reactivity ratios were calculated by using the data obtained from FTIR method.

Finally the composition of the copolymers were analyzed by elemental analysis and FTIR methods and the results showed that the copolymers are alternating.

Key Words: Vinyl Pyrrolidone, *N*-hydroxymethyl Acrylamide, Butyl Acrylate, Copolymer, Terpolymer, FTIR, TGA, NMR, Elemental Analysis, Viscosity.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğiyle yanımda olan, bilgi ve tecrübeleriyle her konuda beni yönlendiren, huzurlu çalışma ortamı ve imkanlar sağlayan pek kıymetli danışmanım sayın Yrd.Doç.Dr. Hidayet MAZI'ya,

Karakterizasyon aşamasında laboratuvar imkanlarını bizden esirgemeyen sayın Prof.Dr. Ahmet KAYA'ya, değerli zamanını ayırıp çalışmadaki NMR spektrumlarının yorumlanmasında bana yardımcı olan sayın Yrd.Doç.Dr. Ayşegül İYİDOĞAN'a ve sayın Yrd.Doç.Dr. Tuğba TAŞKIN TOK'a, bölümümüz araştırma görevlilerinden çok değer verdiğim sayın Dilek BÜYÜKBEŞE, sayın Hatice Gamze ÇELİKEL ve sayın Yusuf YILMAZ'a

Gerek teorik gerekse deneysel çalışmalarında bana yardımcı olan ve her türlü desteklerini esirgemeyen organik ve anorganik laboratuvarı çalışanlarına, tüm deneysel çalışmaları ortak yürüttüğümüz çok değerli laboratuvar arkadaşlarım, Gaye ULUÇ, M. Yusuf ÖZDEMİR ve M. Soner KAYA'ya, yüksek lisans çalışmalarım süresince benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her türlü konuda bana yardımcı olan çok sevdiğim arkadaşlarım C. Furkan AYYILDIZ, Zeliha MERCAN, Şeyma AYDEMİR ve Bilal AYDINÖZ'e,

Bu çalışmalarımızın yapılmasındaki her türlü cihaz, kimyasal, sarf ve analiz safhasında bize destek veren Gaziantep Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (GÜBAPYB)'ne,

Beni bugünlere kadar getiren, sevgisini ve desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen babam sayın Lütfi BAYRAM'a, bana her zaman sabır gösteren, yüzümü güldüren, değerli annem sayın Şengül BAYRAM'a ve maddi manevi bana sürekli destek olan dünyada eşi benzeri bulunmayan bitanecik ablam sayın Hatice Gamze DEMİRDAĞ'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER LİSTESİ

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	x
ŞEMALAR LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	2
GENEL BİLGİLER	2
2.1. Polimerin Tanımı ve Yapısına Bağlı Olarak Türleri.....	2
2.1.1. Homopolimer.....	3
2.1.2. Kopolimer.....	4
2.2. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	6
2.2.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı.....	7
2.2.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı.....	7
2.2.3. Vizkozimetrik Ortalama Molekül Ağırlığı.....	7
2.2.4. Hidrodinamik Hacimce Ortalama Molekül Ağırlığı.....	8
2.2.5. Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	8
2.3. Polimerleşme Tepkimeleri.....	11
2.3.1. Basamaklı Polimerleşme.....	11
2.3.2. Zincir Polimerleşmesi.....	12
2.3.2.1. Radikalik Zincir Polimerleşmesi.....	15
2.3.2.2. Katyonik Zincir Polimerleşmesi.....	17

2.3.2.3. Anyonik Zincir Polimerleşmesi.....	17
2.3.2.4. Yaşayan Zincir Polimerleşmesi.....	18
2.4. Kopolimerleşme.....	20
2.4.1. Kopolimerleşme Mekanizması ve Eşitlikleri.....	21
2.4.2. Monomer Reaktivlik Oranlarının Bulunması.....	23
2.4.2.1. Fineman-Ross Eşitliği.....	23
2.4.2.2. Kelen-Tüdös Eşitliği.....	24
2.5. Vizkozimetrik Yöntem.....	25
2.6. Poli(<i>N</i> -vinil pirolidon), Kopolimerleri ve Kullanım Alanları.....	29
2.7. Vinil Pirolidon ile Literatürde Yer Alan Çalışmalar.....	31
2.8. <i>N</i> -Hidroksimetil Akrilamit.....	38
2.9. Bütil Akrilat.....	38
BÖLÜM 3.....	40
GEREÇ VE YÖNTEMLER.....	40
3.1. Gereçler.....	40
3.2. Kopolimer ve Terpolimer Sentezi.....	40
3.3. Analizler.....	42
BÖLÜM 4.....	45
BULGULAR.....	45
4.1. Sentez.....	45
4.2. Kopolimer Karakterizasyonu.....	45
4.2.1. Elementel Analiz Verileri ve Verim Hesabı.....	46
4.2.2. Vizkozimetrik Ölçümler.....	48
4.2.3. FTIR Sonuçları.....	54
4.2.4. Monomer Reaktivlik Oranları.....	60
4.2.5. NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	63
4.2.6. TGA Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	66
4.3. Terpolimer Karakterizasyonu.....	67
4.3.1. FTIR Sonuçları.....	67
4.3.2. NMR Analizleri.....	70
4.3.3. TGA Analizleri.....	73

BÖLÜM 5.....	76
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	76
BÖLÜM 6.....	78
KAYNAKLAR.....	78

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Polietilen polimeri	3
Şekil 2.2. Ardışık kopolimer.....	4
Şekil 2.3. Blok kopolimer.....	4
Şekil 2.4. Rastgele kopolimer.....	4
Şekil 2.5. Aşı kopolimer	5
Şekil 2.6. Polimerlerde gözlenen zincir şekilleri.....	5
Şekil 2.7. Molekül ağırlığı dağılımı.....	9
Şekil 2.8. Bir polimerin GPC kolonundan ayrılması.....	10
Şekil 2.9. Polietilentereftalat sentezi.....	12
Şekil 2.10. Vinil monomerinin farklı sistemler ile polimerleşmesi.....	13
Şekil 2.11. Zincir polimerleşmesinin basamakları.....	14
Şekil 2.12. Radikalik zincir polimerleşmesinin basamakları.....	15
Şekil 2.12.a. Radikalik zincir polimerleşmesinin başlama basamağı.....	15
Şekil 2.12.b. Radikalik zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı.....	16
Şekil 2.12.c. Radikalik zincir polimerleşmesinin sonlanma basamağı	16
Şekil 2.13. Sıvıların bir tüp içerisindeki akış hızları.....	25
Şekil 2.14 a. Ostwald vizkozimetresi b. Ubbelohde vizkozimetresi.....	26
Şekil 2.15. NVP ve PVP'nin molekül yapısı	29
Şekil 2.16. Poli(NVP/IA) kopolimer hidrojenleri.....	35
Şekil 2.17. N-hidroksimetil akrilamidin yapısı.....	38
Şekil 2.18. Bütil akrilatın yapısı.....	38
Şekil 4.1. %30 VP ve %70 NHMAAm monomer derişimlerinde hazırlanan (VP- <i>alt</i> -NHMAAm) Huggins ve Kraemer eşitliklerine göre vizkozite grafikleri	49
Şekil 4.2. %40 VP ve %60 NHMAAm monomer derişimlerinde hazırlanan (VP- <i>alt</i> -NHMAAm) Huggins ve Kraemer eşitliklerine göre vizkozite grafikleri.....	50

Şekil 4.3. %50 VP ve %50 NHMAAm monomer derişimlerinde hazırlanan (VP- <i>alt</i> -NHMAAm) Huggins ve Kraemer eşitliklerine göre vizkozite grafikleri.....	51
Şekil 4.4. %60 VP ve %40 NHMAAm monomer derişimlerinde hazırlanan (VP- <i>alt</i> -NHMAAm) Huggins ve Kraemer eşitliklerine göre vizkozite grafikleri.....	52
Şekil 4.5. %70 VP ve %30 NHMAAm monomer derişimlerinde hazırlanan (VP- <i>alt</i> -NHMAAm) Huggins ve Kraemer eşitliklerine göre vizkozite grafikleri.....	53
Şekil 4.6. Vinil piroolidon monomerinin FTIR spektrumu.....	54
Şekil 4.7. NHMAAm monomerinin FTIR spektrumu.....	55
Şekil 4.8. VP/ NHMAAm 30:70 oranında sentezlenen kopolimerin FTIR spektrumu.....	56
Şekil 4.9. VP/ NHMAAm 70:30 oranında sentezlenen kopolimerin FTIR spektrumu.....	56
Şekil 4.10. VP/ NHMAAm 40:60 oranında sentezlenen kopolimerin FTIR spektrumu.....	57
Şekil 4.11. VP/NHMAAm 60:40 oranında sentezlenen kopolimerin FTIR spektrumu.....	57
Şekil 4.12. VP/NHMAAm 50:50 oranında sentezlenen kopolimerin FTIR spektrumu.....	58
Şekil 4.13. Fineman Ross eşitliğinden poli(VP- <i>alt</i> -NHMAAm) kopolimeri için elde edilen grafik.....	62
Şekil 4.14. Kelen-Tüdös eşitliğinden poli(VP- <i>alt</i> -NHMAAm) kopolimeri için elde edilen grafik.....	62
Şekil 4.15. Poli(VP- <i>alt</i> -NHMAAm) kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.16. Poli(VP- <i>alt</i> -NHMAAm) kopolimerinin ¹³ C NMR spektrumu.....	65
Şekil 4.17. Poli(VP- <i>alt</i> -NHMAAm) kopolimerinin TGA spektrumu.....	66
Şekil 4.18. Bütil akrilat monomerinin FTIR spektrumu.....	67
Şekil 4.19. VP/NHMAAm/BA (1:1:1) oranlarında sentezlenen terpolimerin FTIR spektrumu.....	68
Şekil 4.20. VP/NHMAAm/BA (2:1:1) oranlarında sentezlenen terpolimerin FTIR spektrumu.....	68

Şekil 4.21. VP/NHMAAm/BA (3:1:1) oranlarında sentezlenen terpolimerin FTIR spektrumu.....	69
Şekil 4.22. VP/NHMAAm/BA (1:1:2) oranlarında sentezlenen terpolimerin FTIR spektrumu.....	69
Şekil 4.23. Poli(VP- <i>co</i> -NMHMAAm- <i>co</i> -BA)'ın ¹ H NMR spektrumu.....	71
Şekil 4.24. Poli(VP- <i>co</i> -NMHMAAm- <i>co</i> -BA)'ın ¹³ C NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.25. Poli(VP- <i>co</i> -NMHMAAm- <i>co</i> -BA)'ın TG-DTG spektrumu.....	74

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Polimer Çözeltileri İçin Kullanılan Vizkozite Tanımları.....	28
Tablo 3.1. Kopolimer sentezinde tüplere eklenen kimyasalların miktarı.....	42
Tablo 3.2. Terpolimer sentezinde tüplere eklenen kimyasalların miktarı.....	42
Tablo 4.1. Farklı monomer derişimlerinde gerçekleştirilen tepkimelerinin verimi.....	46
Tablo 4.2. Değişik monomer derişimlerinde hazırlanan kopolimerin elementel analiz sonuçları ve hesaplanan yüzde bileşimler.....	47
Tablo 4.3. Farklı monomer derişimleriyle elde edilen kopolimerin intrinsik vizkozite değerleri.....	48
Tablo 4.4. Farklı monomer oranlarında sentezlenen VP-NHMAAm kopolimerlerinin FTIR analiz sonuçları.....	59
Tablo 4.5. Sentezlenen kopolimerin FTIR'dan elde edilen bileşimleri ve Fineman Ross – Kelen Tüdös parametreleri.....	61

ŞEMA LİSTESİ

3.1. Poli(VP-*alt* -NHMAAm) kopolimerinin sentez tepkimesi.....41

3.2. Poli(VP-*co*-NMHMAAm-*co*-BA) terpolimerinin sentez tepkimesi.....41

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

1. Simgeler

cm	Santimetre
dL	Desilitre
g	Gram
mg	Miligram
kcal	Kilokalori
r	Monomer reaktiflik oranı
v	Hacim
s	saniye

2. Kısaltmalar

BA	Bütül akrilat
¹³ C NMR	Karbon 13 nükleer manyetik rezonans
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
FR	Fineman Ross
FTIR	Fourier tranform Infrared
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
¹ H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans

H-I	Heterojenlik indisi
KT	Kelen-Tüdös
NMR	Nükleer manyetik rezonans
MA	Maleik anhidrit
NHMAAm	<i>N</i> -hidroksimetil akrilamit
NVP	<i>N</i> -vinil-2-pirolidon
PHEMA	Poli(hidroksietil metakrilat)
PVP	Poli(vinil pirolidon)
TGA	Termogravimetrik analiz
UV	Ultraviyole

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Suda çözünebilen biyoyumlu polimerler özellikle tıp, eczacılık, biyoteknoloji, enzim immobilizasyonu, protein saflaştırılması ve genetik alanındaki geniş uygulamaları sayesinde son yıllarda büyük bir ilgi odağı haline gelmiştir (Duncan ve Kopecek, 1984). Özellikle amfifilik veya hidrofilik karakterdeki monomerlerin başka monomerlerle yaptığı kopolimerlerin kullanımları çok amaçlı olmaktadır.

Vinil pirolidon amfifilik yapıda olan, polimerleştiği zaman suda çözünebilen, hem homopolimerleri hem de kopolimerleri biyoyumlu olan bir monomerdur. Vinil pirolidonun literatürde sentezlenmiş birçok kopolimeri mevcuttur (Reddy vd. 1985). Bu kopolimerlerin özellikle tıp ve eczacılık alanındaki uygulamaları son derece dikkate değerdir (Krasteva vd. 2002; Groth vd. 2002). En önemli uygulamalarından biri de anti-kanser ilaçlarıdır. Suda çözünebilir oluşu ve biyoyumluluğu sayesinde ilaçların etkisini gösterdikten sonra vücuttan atılıp yan etkilerinin azaltılması amacıyla kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı vinil pirolidonun *N*-hidroksimetil akrilamid ile kopolimerlerinin; *N*-hidroksimetil akrilamid ve bütül akrilat ile terpolimerlerinin sentezlenmesi ve sentezlenen polimerlerin karakterize edilmesidir. Karakterizasyon aşamasında vizkozimetrik yöntem, elementel analiz, FTIR, NMR, TGA yöntemleri kullanılacaktır. Ayrıca elde edilen kopolimerlerin FTIR yöntemiyle hem monomer reaktivlik oranları hem de bileşimleri belirlenecektir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerlerin Tanımı ve Yapısına Bağlı Olarak Türleri

Polimerler, monomer olarak adlandırılan küçük moleküllerin birbirine kimyasal bağlarla bağlanmasıyla meydana gelen büyük moleküllerdir. Monomer birimlerinin bir araya gelerek oluşturduğu tepkimeler polimerleşme tepkimeleri olarak adlandırılır.

Polimerler amaca uygun olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılır:

- Molekül ağırlığına göre (oligomer, polimer);
- Doğada bulunup bulunmamasına göre (doğal, sentetik)
- Kimyasal bileşimlerine göre (organik, anorganik)
- Monomer yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- Oluşan polimer zincir yapısına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı)
- Sentez yöntemine göre (kondenzasyon, katılma)
- İşleme şekillerine veya ısı ve çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre (termoset, termoplastik)
- Fiziksel durumlarına göre (amorf, kristalin, yarı kristalin)
- Kullanım yerine göre (plastik, kauçuk, fiber, kaplama, yapıştırıcı vb.)

Düşük molekül ağırlıklı polimerler, “oligomer” olarak tanımlanır ve molekül ağırlıkları 500–600 dolayındadır. Bu noktada kesin bir görüş olmasa da; molekül ağırlığı 10.000 ile 20.000 arasında olanlar düşük molekül ağırlıklı polimerler, 20.000 ve üzerinde olanlar yüksek molekül ağırlıklı polimerler olarak kabul edilirler.

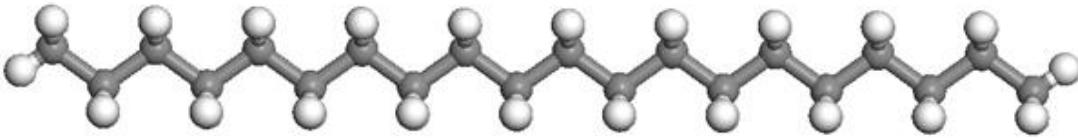
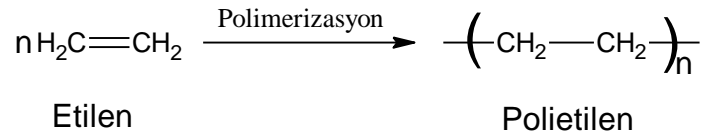
Polimerler yapılarında buldukları monomer çeşitlerine göre sınıflara ayrılmaktadır:

1. Homopolimer
2. Kopolimer

2.1.1. Homopolimerler

Tek tür monomerlerden meydana gelen polimer zinciridir. X-(A)_iY formülü ile verilen bu tip polimerlerde A yenilenen birimi, X ve Y ise zincirin başında ve sonunda bulunan grupları belirtmektedir. Homopolimerler; doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı yapıda bulunabilir.

Doğrusal homopolimerlere yüksek yoğunluklu polietilen polimer zinciri (**Şekil 2.1**) örnek olarak gösterilebilir.



Şekil 2.1. Polietilen polimeri

Dallanmış homopolimerlere ise düşük yoğunluklu polietileni örnek olarak söylenebilir.

2.1.2. Kopolimerler

Yapısında birden fazla monomer türü içeren polimer zincirine kopolimer denir. İki, üç, dört çeşit monomer içerenler kopolimer; bipolimer, terpolimer, kuaterpolimer olarak isimlendirilirler. Kopolimerler doğrusal olabileceği gibi, dallanmış yada üç boyutlu bir yapıya sahip olabilirler.

Doğrusal yapıda kopolimer çeşitleri, monomerlerin diziliş şekline göre aşağıdaki gibi gruplara ayrılabilir (Hazer, 1993):

Ardışık kopolimerler (Alternating Copolymers) : Monomer birimlerinin polimer zinciri boyunca ardı ardına sıralanmasıyla (**Şekil 2.2**) meydana gelir.

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A

Şekil 2.2. Ardışık Kopolimer

Blok kopolimer (Block Copolymers) : Farklı monomerlerden oluşmuş (**Şekil 2.3**) iki homopolimer zincirinin birbirine bağlanmasıyla meydana gelir.

A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-B-B-B-B

Şekil 2.3. Blok Kopolimer

Rastgele kopolimer (Random Copolymers) : Monomer birimlerinin polimer zinciri boyunca rastgele dizilmesiyle (**Şekil 2.4**) oluşur.

A-B-A-A-A-B-B-A-B-B-B-B-A-A-B-A

Şekil 2.4. Rastgele Kopolimer

birbirinden farklı olabilir ve üzerlerinde başka dallarda bulunabilir. Doğrusal polimerlerde olduğu gibi uygun çözücülerde çözünebilirler.

Çapraz bağlı polimerler (Cross-linked Copolymers): Farklı polimer zincirlerinin değişik zincir parçalarıyla birbirlerine kovalent bağlar üzerinden bağlanması sonucu çapraz bağlı polimerler meydana gelir. Bu tür polimerlerde, çapraz bağ sayısının fazla olması ağ yapılı polimer oluşumuna neden olur. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, sadece uygun çözücülerde şişerler. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme oranı azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmez. Ağ-yapılı polimerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için polimer bir tek molekül gibi düşünülebilir. Ağ yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi tüm polimer örneğinin hareketi anlamına gelir (Saçak, 2008).

2.2. Molekül Ağırlığı Ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerlerin mol kütlelerinin büyüklüğü, polimerlerin özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir kriterdir. Genelde mol kütleleri 5000-10000 sınırını geçmeyen polimerler mekanik kuvvet belirtisi göstermediğinden şekillendirilmiş sert malzemelerin yapımında kullanılmaz. Bu büyüklüklerin üstünde polimerin mekanik dayanıklılığı, molekül ağırlığı ile hızlı bir şekilde artar. Çok yüksek molekül ağırlıklarında ise mekanik davranışlarda bir değişiklik görülmez (Kemik, 2009).

Polimerler uzun zincirler halindedir ve oldukça büyük kütledeyler. Aynı polimere ait olan dev moleküllerin büyüklükleri birbirinden farklıdır, yani disperstir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin karışımıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Aynı polimer molekülünün değişik örneklerinde ortalama mol kütlesi farklı olduğu gibi ayrı ayrı zincirlerin molekül ağırlığı dağılımı da farklıdır (Saçak, 2008).

Polimerlerin mol kütleleri değişik yöntemlerle bulunabilir. Kullanılan yöntemden elde edilen sonuçlar polimer çözeltisinin hangi özelliği ile ilgiliyse, mol kütlesi türü de o adla anılır.

2.2.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı (\overline{M}_n)

Bir polimer örneğindeki molekül kütlelerinin matematiksel ortalamasıdır. Molekül ağırlığı sayı ortalaması ölçüm ortamındaki tanecik sayısına göre değişen bir özelliğin (osmotik basınç, kriyoskopi gibi) izlenmesiyle bulunur. Polimer örneğinin toplam kütlelerinin, toplam molekül sayısına bölünmesiyle hesaplanır.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.1)$$

2.2.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (\overline{M}_w)

Işık saçılması ve sedimentasyon gibi fiziksel yöntemlerle belirlenir. Işık saçılması yönteminde bir polimer örneği üzerine ışık gönderilir ve çözeltinin saçtığı ışığın yoğunluğu ölçülür. Saçılan ışığın yoğunluğu ortamda bulunan moleküllerin sayısından çok moleküllerin büyüklüğüne bağlıdır. Bu nedenle bu yöntem polimerin molekül ağırlığı ağırlık ortalamasını açıklamaktadır.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2.2)$$

2.2.3. Vizkozimetrik Ortalama Molekül Ağırlığı (\overline{M}_v)

Polimer çözeltilerinin vizkozite ölçümleri izlenerek mol külesine geçilir. Polimer çözeltilerinin vizkozitesi çözeltideki taneciklerin sayı ve kütlesi yanında polimer türü, çözücü türü, sıcaklık, hidrostatik basınç gibi faktörlerden etkilenir.

Vizkozimetrik ortalama molekül ağırlığı:

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (2.3)$$

eşitliği ile bulunur. Eşitlikteki a, zincir şekline göre değişen ve genellikle 0,5-1,0 arasında değerler alan bir sabittir. Bu durumda $M_v < M_w$ olur. M_v nin sayısal büyüklüğü M_n ve M_w arasındadır ve M_w ye daha yakındır. a sabiti 1 olduğu zaman, $M_w = M_n = M_v$ olur. Fakat polimerlerde tam bir homojenlik söz konusu olmadığından, $M_w > M_v > M_n$ dir. M_w/M_n oranı heterojenlik indeksi olarak adlandırılır.

2.2.4. Hidrodinamik Hacimce Ortalama Molekül Ağırlığı (\overline{M}_z)

Çok yaygın olarak kullanılmayan bu ortalama değer aşağıdaki gibi tanımlanır ve ultrasantrifüjleme yöntemiyle ölçülür.

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} \quad (2.4)$$

2.2.5. Molekül Ağırlığı Dağılımı

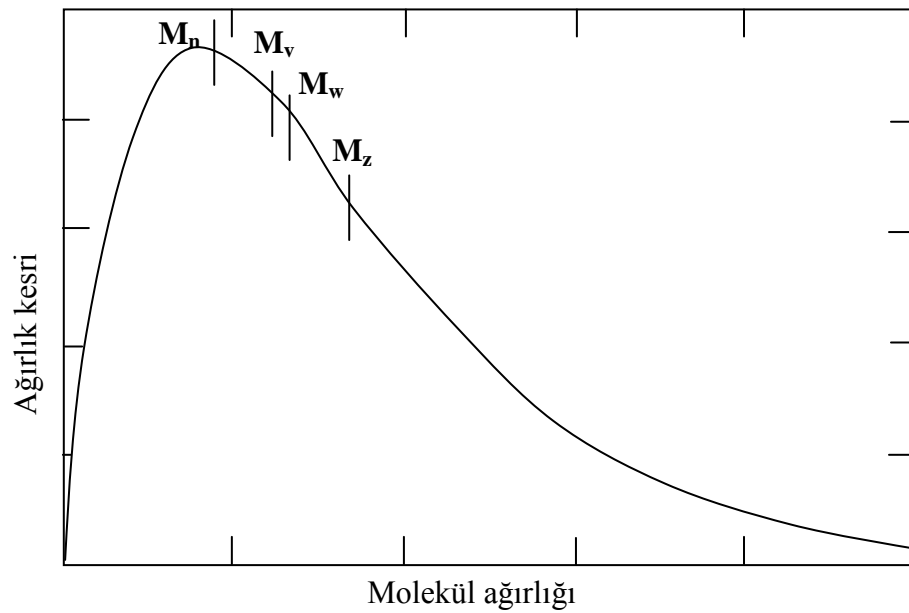
Polimerlerin önemli fiziksel özelliklerini, ortalama molekül ağırlığı dağılımı da etkilemektedir. Örneğin, polimerlerin işlenebilirliği, film yapabilme yeteneği, mekanik özellikleri molekül ağırlığı dağılımına bağlıdır. Bir polimer örneğinde bulunan molekül ağırlığı dağılımını ifade etmek için heterojenlik indeksi (polidispersite) kullanılır ve HI ile gösterilir. Heterojenlik indeksi, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının sayıca ortalama molekül ağırlığına oranı ile bulunur ve değeri daima birden büyük olmalıdır. Heterojenlik indeksi (polidispersite), molekül büyüklüklerinin bir birine yakınlığı veya bir birinden farklılığı hakkında bilgi verir.

$$HI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.5)$$

H.I 1'e ne kadar yakın ise molekül büyüklükleri bir birine o kadar yakın olur. HI=1 olduğunda buna monodispers hal denir yani tek dağılımlı demektir. Diğer bir ifadeyle molekül büyüklüklerinin bir birine tam eşit olması anlamına gelir (Coşkun, 2002).

Polimer örneğini tamamıyla karakterize edebilmek için molekül ağırlığı dağılımının bilinmesi gerekir. Polimer sentezi esnasında molekül büyüklüğü kontrol edilemez ve polimerleşme ortamında sentezde kullanılan metoda bağlı olarak değişik büyüklüklerde zincirler meydana gelir. Bu nedenle polimerlerin karakterizasyonu açısından molekül ağırlığı dağılımının bilinmesi çok daha faydalı bilgiler sağlar (Kemik, 2009).

Polimerlerde molekül ağırlığına karşı, molekül ağırlığı kesri grafiğe geçirilirse bir Gaus eğrisi elde edilir (Şekil 2.7). Bu tür eğrilere molekül ağırlığı dağılımı eğrileri adı verilir. Molekül ağırlığı dağılımı eğrisi çok geniş ise heterojenlik indeksi büyük, dar bir dağılım eğrisi varsa heterojenlik indeksi küçük olur. Heterojenlik indeksinin dar veya geniş olması polimerleşme yöntemine ve ortamın şartlarına göre değişir.

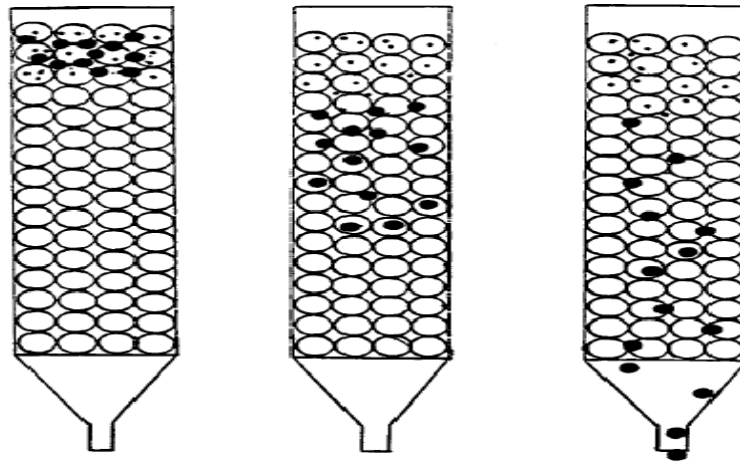


Şekil 2.7. Molekül ağırlığı dağılımı

Polimerlerde mekanik direnç, yumuşama sıcaklığı, çözünme yeteneği gibi bir çok özellik molekül ağırlığı ile doğrudan ilişkili olduğundan polimerlerde molekül ağırlığını bilmek oldukça önemlidir (Coşkun, 2002).

Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının belirlenmesinde değişik yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılan en yaygın yöntem ise jel geçirgenlik kromatografisidir. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) polimerler için bir ayırma yöntemidir ve ortalama molekül ağırlıklarını tayin etmeye yardımcı olur. Düşük molekül ağırlıklıdan ziyade yüksek molekül ağırlıklı polimerlere uygulanabilmesi GPC'yi daha önemli yapmaktadır. Kullanılan jel türüne bağlı olarak oldukça geniş bir çözücü ve polimer aralığına uygulanabilir. GPC, rutin polimer karakterizasyonu ve kalite kontrol, düşük molekül ağırlıklı polimerlerin ve küçük moleküllerin karakterizasyonunda ve aynı zamanda molekül ağırlığının dağılımlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

GPC de polimer molekülleri, sabit faza ve jel partiküllerinin gözeneklerine tutunma yetenekleri birbirinden farklı olduğu için boyutlarına ya da hidrodinamik hacimlerine göre ayrılır. Numune hareketli faz ile kolon boyunca ilerlerken (**Şekil 2.8**), büyük moleküller sabit fazdaki gözeneklere takılmazken, küçük moleküller sabit fazdaki gözeneklere takılır. Küçük moleküllerin sabit fazdaki gözeneklere takılması bu moleküllerin sabit fazda daha uzun süre kalmasına neden olur. Bu nedenle de küçük moleküllerin kolondan alınma süreleri büyük moleküllere göre daha geçtir.



Şekil 2.8. Bir polimerin GPC kolonundan ayrılması

GPC de polimerin molekül ağırlığını belirlemek için çözücü içerisindeki derişimin sürekli takip edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla farklı dedektörler kullanılmaktadır. Kullanılan dedektörler kırılma indisi, UV absorbansı, IR absorbansı gibi değişik parametreleri ölçmektedir. Polimer derişimi ile direk alakalı olduğu için derişim dedektörlerinin yüksek hassaslığa sahip olması gerekmektedir. Polimer derişimini takip etmede kullanılan en yaygın dedektör diferansiyel refraktometredir. Dedektörün polimer derişimine karşı tepkisi molekül ağırlığı çok düşük olan polimerler hariç polimerin molekül ağırlığına bağlı değildir. Belirgin UV absorbansına sahip polimerle absorbans vermeyen çözücü için uygun olan ve kullanılan en hassas dedektör UV fotometresidir. Bu dedektör akış dalgalanmalarından, akış hızından ve sıcaklık değişimlerinden az derecede etkilenir. Kopolimerleri karakterize ederken iki dedektör serisi kullanılabilir (refraktometre ile beraber UV ya da IR dedektörü gibi). IR dedektörü yüksek sıcaklıkta polialkenlerin tespitinde tercih edilmektedir. Bunun nedeni ise referans çizgisinin refraktometre dedektörününkinden daha az gürültü ve sapmaya sahip olmasıdır (Kemik, 2009).

2.3 Polimerleşme Tepkimeleri

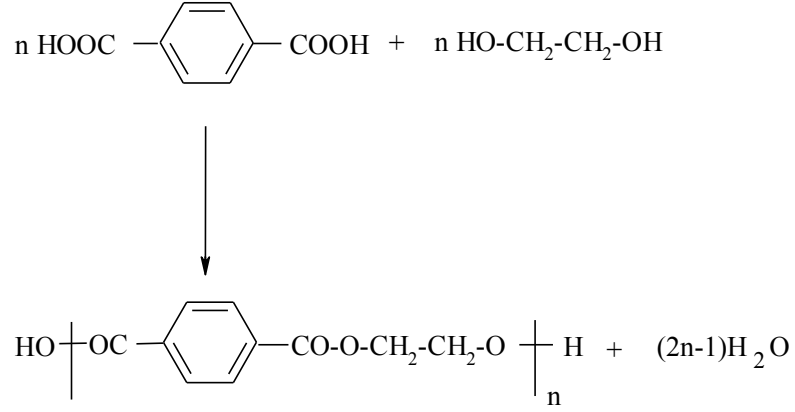
Polimerlerin sentezlenmesinde değişik tepkimelerden faydalanılır ve bu tepkimeleri sınıflandırma bakımında en uygunu tepkime kinetiklerine göre sınıflandırmaktır. Bu şekilde sınıflandırıldıklarında;

- Basamaklı polimerleşme
- Zincir polimerleşmesi olmak üzere iki kısma ayrılırlar.

2.3.1. Basamaklı polimerleşme

Basamaklı polimerleşme tepkimesi, genel olarak fonksiyonlu grup içeren iki molekül arasında meydana gelen tepkimeleri kapsar. Bu tür tepkimelerin en önemli örneği kondenzasyon polimerleşmesidir. Kondenzasyon polimerleşmesinde küçük moleküller kondenzasyon tepkimeleri ile birbirine bağlanarak polimer moleküllerini meydana getirir. Tepkime sonunda çoğu kez su molekülü gibi küçük moleküller açığa çıkar. Polimerdeki tekrarlanan birim, tepkimeye giren monomerlerin

fonksiyonalitesine bağlıdır. Fonksiyonalite, monomer molekülü başına düşen fonksiyonel grup sayısıdır. Fonksiyonalite ikiden küçükse düşük molekül ağırlıklı kondensasyon ürünü, ikiye eşitse düz zincir yapıda polimer, ikiden büyükse çapraz bağlı ağ yapısında polimerler elde edilir. Bu tür tepkimelere örnek olarak, tereftalik asit ve etilenglikolden çıkılarak hazırlanan (Şekil 2.9), polietilenteraftalat (PET) sentezi verilebilir.



Şekil 2.9. Polietilenteraftalat sentezi

Kondenzasyon polimerleşmesinin genel özelliklerini şöyle sıralayabiliriz:

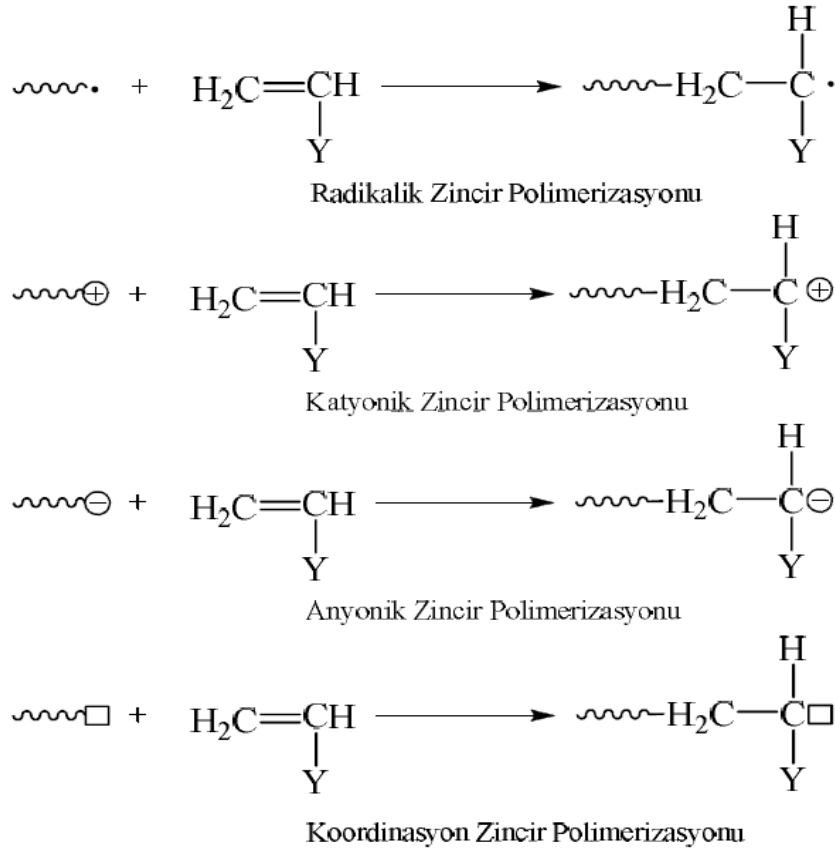
1. Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü tepkimeye girebilir.
2. Monomer derişimi tepkime başlangıcından itibaren hızla düşer.
3. Tepkime süresince polimer molekülünün ağırlığı devamlı artar.
4. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edebilmek için uzun tepkime süreleri gerekir.
5. Polimerleşmesinde kullanılan monomerlerin saflığı yüksek olmalıdır.
6. Denge tepkimesi oldukları için kontrol edilebilmeleri daha kolaydır.
7. Tepkimenin herhangi bir sırasında ortamda çok farklı molekül ağırlığı dağılımı olan moleküllerin bir karışımı bulunur (Akdemir, 2005).

2.3.2. Zincir polimerleşmesi

Doymamış çift bağlar içeren bileşiklerin bu bağlar üzerinden vermiş olduğu polimerleşme tepkimeleridir. Zincir polimerleşmesi tepkimenin başlangıcında çifte bağların veya gerilimli halkaların açılmasıyla meydana gelir. Polimer zincirindeki

Yinelenen birimler aynı olup genellikle vinil monomerleridir. Polimerleşme mekanizması, çifte bağların açılması ile meydana gelen aktif merkezlere yeni monomerlerin katılması esasına dayanır. Aktif merkez bir anyon veya katyon olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal adı verilen bir ara ürün de olabilir. Aktif merkez, başlatıcı olarak adlandırılan ve bazı durumlarda kararsız maddelerin parçalanması sonucu oluşur. Aktif merkez, ortamdaki bir vinil monomerinin çifte bağı ile tepkimeye girerek monomere katılır ve çok kısa bir sürede çok sayıda monomer molekülü, büyümekte olan zincire eklenir (Akdemir, 2005).

Zincir polimerleşmesinde monomerler doğrudan birbirlerine bağlanarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir polimerleşmesi radikalik sistemler üzerinden yürüdüğü gibi aynı zamanda katyonik, anyonik ve kompleks koordinasyon sistemlerinin üzerinden de yürüyebilir. **Şekil 2.10**'da bir vinil monomerinin değişik sistemler üzerinden polimerleşmesi gösterilmiştir.

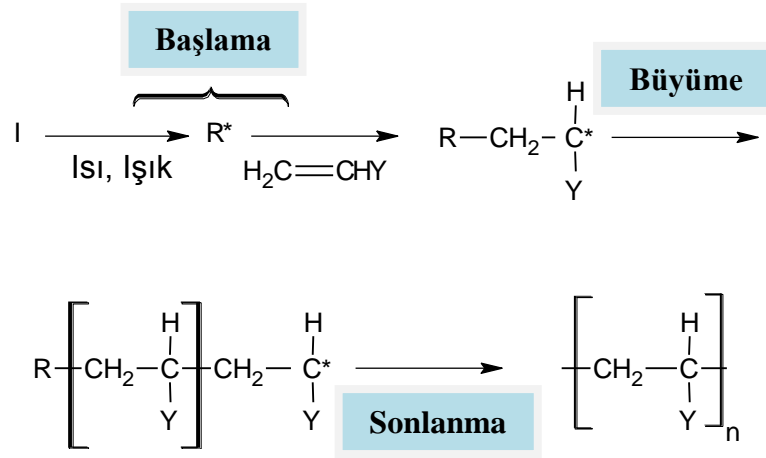


Şekil 2.10. Vinil monomerinin farklı sistemler ile polimerleşmesi

Zincir polimerleşmesinin önemli özelliklerinden biri de, polimerleşme süresi boyunca monomerden polimere dönüşümün artmasına karşın polimerin molekül ağırlığının hemen hemen hiç değişmeden kalmasıdır.

Gerek teorik çalışmalarda gerekse ticari polimerleşme çalışmalarında polimerleşmeyi başlatmak için radikal üretmede yaygın olarak ısıyla homolitik olarak ayrılan başlatıcılar seçilmektedir. Başlatıcı olarak seçilen bileşik türleri sınırlıdır. Bunun nedenlerinden bir tanesi, başlatıcı bileşiklerin ayrışma enerjilerinin genellikle 25-30 kcal/mol değerleri arasında sınırlandırılmasıdır. Bu değerlerin altında ya da üstünde bir ayrışma enerjisine sahip bileşikler çok yavaş veya çok hızlı ayrışacaklardır. İstenilen ayrışma enerjisine sahip bileşik sınıfı yalnız birkaç tane olup bunlar: O-O, S-S, N-O bağlı içeren bileşiklerdir (Kemik, 2009).

Zincir polimerleşmesi genel olarak üç ayrı basamaktan meydana gelir (**Şekil 2.11**). Bu basamaklar, başlama, büyüme, sonlanmadır.



Şekil 2.11. Zincir polimerleşmesinin basamakları

Zincir polimerleşmesinin genel özelliklerini şöyle sıralayabiliriz:

1. Monomer birimleri sadece büyüme tepkimesinde tek tek zincire katılır.
2. Monomer derişimi tepkime süresince giderek azalır.
3. Yüksek molekül ağırlığına sahip makromoleküller bir anda oluşurlar.
4. Polimerlerin molekül ağırlığı tepkime esnasında çok az değişir.

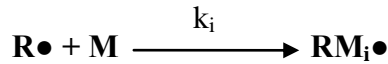
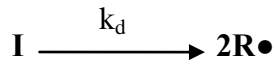
5. Tepkime süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı pek değişmez.
6. Tepkime ortamında sadece monomer, yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok az oranda (10^{-8} kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur (Akdemir, 2005).

2.3.2.1. Radikalik Zincir Polimerleşmesi

Radikalik zincir polimerleşmesinde tepkime radikaller üzerinden başlar ve zincirlerin büyümesi de radikaller üzerinden gerçekleşir. Polimerleşmenin başlayabilmesi için polimerleşme ortamında monomer varlığında kimyasal veya fiziksel yollarla serbest radikallerin oluşturulması gereklidir. Radikalik polimerleşmede radikal kaynağı; monomer, çözücü ya da sisteme dışarıdan eklenen başlatıcılar olabilir. Başlatıcılar, ısıyla ya da kendiliğinden parçalanarak radikal oluşturan kararsız bileşiklerdir. Isıl olarak bozunmayla radikal oluşturan ve yaygın olarak kullanılan bileşiklere örnek olarak inorganik ya da organik peroksitler (hidrojen peroksit, benzoil peroksit vb.), azo bileşikleri (2,2'-Azobisisobütironitril vb.), redoks başlatıcılar (potasyum persülfat) örnek verilebilir (Saçak, 2008).

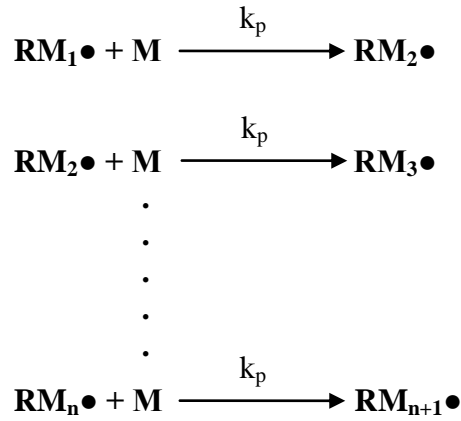
Radikalik zincir polimerleşmesinde zincirler her bir monomer molekülünün tepkimeye katılması ile bir radikal birimi kadar uzar. Büyümekte olan radikal, monomer molekülünü başlama yeteneğini kaybedene kadar, yani sonlanma meydana gelinceye kadar kendi radikal karakterini korur. Yüksek tepkime verme yeteneğine sahip radikallerin uzaması sonsuza kadar devam edemez. Bu radikaller, hem birbirleri ile hem de ortamda bulunan diğer maddelerle etkileşerek radikalik özelliği olmayan polimer moleküllerini meydana getirirler (Basan, 2001). Radikalik zincir polimerleşmesinin basamakları Şekil 2.12'de gösterilmektedir.

Başlama



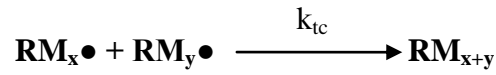
Şekil 2.12.a. Radikalik zincir polimerleşmesinin başlama basamağı

Büyüme

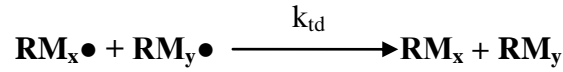


Şekil 2.12.b. Radikalik zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı

Birleşerek Sonlanma



Orantısız Sonlanma



Zincir Transfer Reaksiyonları



Şekil 2.12.c. Radikalik zincir polimerleşmesinin sonlanma basamakları

2.3.2.2. Katyonik zincir polimerleşmesi

Katyonik polimerleşme artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerleşmedir. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır. Stiren, *N*-vinil karbozol, α -metilstiren, bütadien, izobütülen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler genelde bu yöntemle polimerleşirler.

Katyonik polimerleşmede de radikalik polimerleşmede gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri geçerlidir. Katyonik polimerleşmede başlama kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleriyle başlatılabilir. Çoğalma basamağı monomer moleküllerinin artarda katyon-karşı iyon bağı arasına yerleştiği adımdır. Polar olmayan çözücülerde, büyüme merkezi olan katyonların çevresinde karşı iyonlar bulunmakta ve tepkime iyonik formda gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklıkta yürütülen katyonik polimerleşmede zincir transfer tepkimeleri önemsizdir ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir. Zincir transferi oda sıcaklığı yakınlarında hızlanır ve anlam kazanır. Bu yöntem yük içeren polimerin monomere ve çözeltiye proton vererek ucunda çift bağ meydana getirmesi ve ölü polimere çevrilmesinden oluşmaktadır. Katyonik polimerleşmede gözlenen önemli transfer tepkimesi büyümekte olan katyonik aktif merkez ucundaki katalizör/kokatalizör kompleksinin monomere aktarımıdır. Katyonik polimerleşmede çoğalan polimer zinciri ile ilgili sonlanma tepkimesinin birinci mertebede tepkime olduğu bilinir. Bu protonun büyüyen polimerden ayrılması ve zıt yüklere bağlanması yani anyonların tekrar birleşmesi ile açıklanabilir (Saçak, 2008).

2.3.2.3. Anyonik polimerleşmede

Anyonik polimerleşmede büyüme sağlayan aktif uçlar anyonik karakterdedir ve polimerleşme karbanyonlar üzerinden ilerler. Akrilamid, metakrilamid, stiren, akrilonitril, metilmetakrilat, etilakrilat, viniliden klorür, vinil asetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler. Anyonik polimerleşme tepkimeleri başlama, çoğalma, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden ilerler. Ancak safsızlıklardan arındırılmış anyonik polimerleşme sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemsizdir ve sonlanma olmadığı varsayılır.

Anyonik polimerleşme genelde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de anlamı yoktur. Anyonik polimerleşmeyi başlatmada değişik kimyasal maddelerden veya iyonlaştırıcı ışınlar gibi etkenlerden faydalanılır (Saçak, 2008).

Anyonik polimerleşmede etkin bir sonlanma tepkimesi bulunmadığından elde edilen polimer bazı şartlarda, hep aynı büyüklükteki polimerlerden oluşur (monodispers, $M_n=M_w$). Başlama tepkimesi yeterince hızlıysa tüm aktif merkezler aynı anda çoğalmaya başlayacaktır. Bu durumda bütün moleküllerin büyüklükleri birbirine yakın olur (Kemik, 2009).

2.3.2.4. Yaşayan zincir polimerleşmesi

Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesinde en önemli proseslerden biri olan serbest radikal polimerleşmesi toplam polimer üretiminde sınırlı bir kullanım alanına sahiptir. Bunun nedeni zincir transfer ve sonlanma tepkimelerinin sebep olduğu makromoleküler mimari kontrolsüzlüğüdür.

Son zamanlarda tanımlanmış, düşük polidispersiditeye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/yaşayan polimerleşme yöntemleri tercih edilmektedir. Bu yöntemlerle serbest radikal polimerleşmesi, kontrollü/yaşayan sisteme dönüştürülerek, yeni polimerik materyallerin geliştirilmesine imkan sağlamıştır.

Kontrollü/Yaşayan polimerleşme, zincir transferi ve sonlanma basamakları olmadan ilerleme gösteren bir zincir polimerleşmesidir. Bu tür polimerleşmelerde, polimerleşme monomerin tamamı bitinceye kadar devam ettiği gibi ekstra monomer ilavesinde de polimerleşmenin devamı söz konusudur. Bu kontrollü/yaşayan özellik mükemmel yapıları kopolimerlerin sentezi için etkili bir yöntem olmakla birlikte, bu yöntemle tahmin edilebilir moleküler ağırlıklı ve dar moleküler ağırlık dağılımlı polimerler de elde edilebilmektedir. Kontrollü/yaşayan polimerleşmelerde, iyi tanımlanmış blok ve graft kopolimerlerin yanında tarak ve makro halkalı polimerler ile sonu fonksiyonel grup içeren polimerler de elde edilebilmektedir (Kemik, 2009).

Kontrollü/yaşayan terimi ilk olarak 1950'lerde, yan tepkimelerin olmadığı anyonik polimerleşmeleri açıklayan Szwarc tarafından tanımlanmıştır. Szwarc'in yaptığı bu buluşla beraber kontrollü/yaşayan polimerleşme alanında büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. 1956 yılında M. Szwarc, sodyum ile naftaleni tepkimeye sokarak elde ettiği bir tür başlatıcıyı (sodyum naftalen) ve stiren monomerini kullanarak oluşturduğu polimerleşmenin çok hızlı gerçekleştiğini, birkaç saniye içinde bittiğini gördü. Bundan sonra bir miktar daha stiren kattığında onun da polimerleştiğini fark etti. Molekül ağırlıklarını ölçtüğünde ise ikinci işlem sonucunda bir artmanın var olduğu ortaya çıktı. Daha sonra biraz bütadien ekledi. Tekrar polimerleşme gerçekleşti ve ürünün tam bir düzenli polimer olduğu ortaya çıktı. Böylece bu tür polimerlere yaşayan polimerler adı verildi (Akar, 1989).

Bir sistemin yaşayan olabilmesi için, başlangıç basamağının ilerleme basamağından daha hızlı olması gerekmektedir. Bunun aksi gerçekleştiği zaman, oluşacak zincirler, sonraki aşamada oluşan zincirlerden ister istemez daha uzun olmaktadır.

Yaşayan polimerleşmeler;

- ortalama polimerleşme derecesinin ve değerinin monomer dönüşümüyle doğrusal olarak artması,
- aktif merkezlerin ardışık olarak monomer katılmasına olanak vermek üzere yeterli kararlılığa sahip olması,

gibi kriterler gerçekleştirildiği takdirde, sonuçta dar molekül ağırlık dağılımına sahip polimer ve kopolimer elde edilmesi gibi üstün özellik göstermelerinden dolayı klasik polimerleşmelerden ayrılmaktadırlar. Yaşayan polimerleşmelerin sahip oldukları bu avantajların yanında, başlıca dezavantajları da tepkime şartlarının çok büyük titizlik gerektiriyor olmasıdır. Kullanılan tüm cam malzemelerin neminin uzaklaştırılmış olması yanında kimyasalların da özenli bir şekilde saflaştırılıp susuz olmaları şartı aranmaktadır. Bu tür tepkimeler, genellikle inert atmosferde, yüksek vakum altında ön hazırlıklarla ve schlenk line teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Klasik kontrollü/yaşayan polimerleşmeler, genellikle bir başlatıcı ve monomer gerektirirken kontrollü/yaşayan katyonik, atom transfer polimerleşmesi (ATRP) ve grup transfer polimerleşmesi (GTP), katalizör olarak ekstra bir reaktif istemektedir. Başlıca

kontrollü/yaşayan polimerleşme yöntemleri, kontrollü/yaşayan anyonik, kontrollü/yaşayan katyonik, oksianyonik, atom transfer polimerleşmesi (ATRP) ve grup transfer polimerleşmesinden (GTP) meydana gelmektedir (Kemik, 2009).

2.4. Kopolimerleşme

İki farklı monomerin kimyasal bağlarla bağlanması olayına “kopolimerleşme”, elde edilen ürüne de “kopolimer” denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde veya bir tek kopolimer molekülünün değişik karışımlarında farklı monomer birimlerinin birbirine göre hep aynı oranda olması gerekli değildir.

Kopolimerleşme polimer özelliklerinde sistematik değişiklikler üretmek için en genel ve güçlü bir yoldur. Kopolimerleşme polimer zincirini modifiye eder ve intramoleküler ve intermoleküler kuvvetlerin her ikisini de değiştirir. Böylece erime noktası, camsı geçiş sıcaklığı, kristallenme derecesi, çözünürlük, esneklik, geçirgenlik ve kimyasal reaktivite gibi özellikler geniş ölçüde değiştirilebilir.

Basamaklı polimerleşme yöntemiyle elde edilen polimerlerin çoğunda iki farklı monomer kullanılmaktadır. Dolayısıyla polimerler kopolimer yapısındadır. Zincir tepkimeleri ile ilerleyen polimerleşmelerde ise sadece bir monomerin tepkimeye girmesi ile polimer elde edilebilir. Zincir tepkimeleri iki farklı monomerin birleşmesi ile yapılırsa bu birimler kopolimerleşmeye uğrar ve bir kopolimer elde edilir.

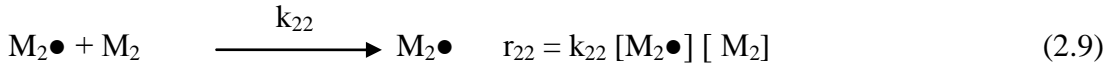
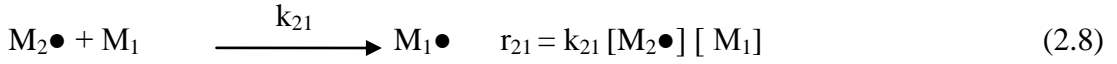
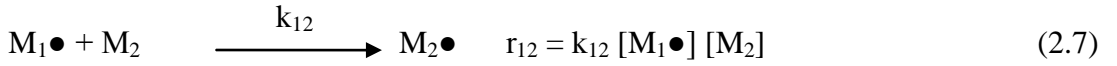
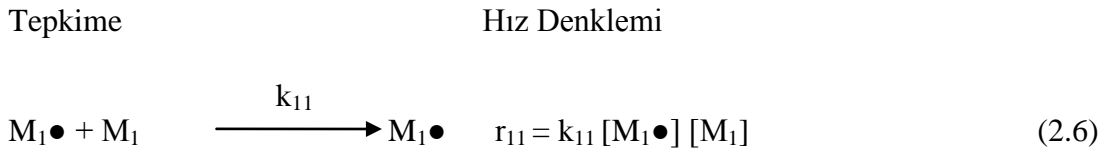
Endüstride kopolimerleşme tepkimeleri ile istenilen özellikte polimerik madde elde edilebilmektedir. Herhangi bir polimer sert, kırılkan ve düşük darbe dirençli ise bu polimerin monomeri ile uygun başka bir monomer kopolimerleşmeye uğratılarak daha dayanıklı ve istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip kopolimer meydana getirilebilir. Örneğin Stiren sert bir malzemedir, eğer stiren butadien ile bir kopolimerleşme tepkimesine sokulursa elde edilen ürünün elastikiyeti artmış olacaktır. Bu şekilde nihai ürünün son özellikleri istenilen duruma getirilmektedir.

Kopolimerlerin bir başka üstünlüğü de kopolimeri oluşturan bileşenlerden birinin miktarını azaltmak veya arttırmak ile istenilen mekanik ve termal özelliğe sahip olan

plastiklerin elde edilmesidir (Baysal, 1994). Örneğin; etilen-propilen kopolimerinde ikinci bileşenin miktarının değiştirilmesi ile plastik özelliklerden elastomer özelliklerine geçen polimer elde etmek mümkündür.

2.4.1. Kopolimerleşme mekanizması ve eşitlikleri

Kopolimerleşmeye uğrayacak olan monomerlerin M_1 ve M_2 olduğunu varsayarsak, bir katalizör yardımıyla polimerleşme başlar ve tepkime sürecince büyümekte olan iki tür radikal söz konusu olur: $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$. Dört tip büyüme tepkimesi olabilir:



k: büyüme tepkimelerinin hız sabitleri (k_{11} ve k_{22} kendi kendine büyüme için hız sabitleri, k_{12} ve k_{21} karşılıklı büyüme için hız sabitleridir).

Kararlı halde radikallerin meydana gelme ve yok olma hızları birbirine eşittir. Bu kurala “kararlı hal koşulu (steady-state)” denmektedir.

$$r_{21} = r_{12} \quad (2.10)$$

$$k_{21} [M_2\bullet] [M_1] = k_{12} [M_1\bullet] [M_2\bullet] \quad (2.11)$$

M_1 ve M_2 monomerlerinin harcama hızları için,

$$-d[M_1] / dt = k_{11} [M_1\bullet] + k_{21} [M_2\bullet] [M_1] \quad (2.12)$$

$$-d[M_2] / dt = k_{12} [M_1\bullet] + k_{22} [M_2\bullet] [M_2] \quad (2.13)$$

Bu iki denklem taraf tarafa bölünürse,

$$d[M_1]/d[M_2] = \{k_{11}[M_1\bullet] + k_{21}[M_2\bullet] [M_1] \} / \{k_{12}[M_1\bullet] [M_2] + k_{22}[M_2\bullet] [M_2]\} \quad (2.14)$$

Kararlı hal koşulu denkleminde,

$$[M_2\bullet] = \{(k_{12} / k_{21}) [M_1\bullet] [M_2] \} / [M_1] \quad (2.15)$$

ve

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad (2.16)$$

$$r_2 = k_{22} / k_{21} \quad (2.17)$$

r_1 ve r_2 parametreleri 1. ve 2. monomerin reaktivlik oranlarını göstermektedir.

Monomer reaktivlik oranlarını tanımlayan ve k parametreleri verilen bir radikalın kendi monomerini tepkimeye sokma hızı sabitinin diğer monomeri katma hızı sabitine oranını göstermektedir.

Şu halde ana denklem aşağıdaki durumu almaktadır;

$$d[M_1] / [M_2] = \{[M_1] [M_2]\} \{r_1[M_1]+[M_2]\} / \{r_2[M_2]+[M_1]\} \quad (2.18)$$

Monomer reaktivlik oranları monomerlerin aynı ortamda buldukları taktirde homopolimerleşmeye mi yoksa kopolimerleşmeye mi meyilli olacakları hakkında bilgi verir. Yapılan çalışmada bununla ilgili bir sınıflandırma yer almaktadır (Kahraman, 2007). Bu sınıflandırmaya göre;

- $r_1 > 1$ ise, $M_1\bullet$ tercihen M_1 monomerine katılır.
- $r_1 < 1$ ise, $M_1\bullet$, M_1 yerine M_2 monomerine katılmayı tercih eder. r_1 değerinin sıfır olması M_1 monomerinin homopolimerleşmeyi gerçekleştiremeyeceğini göstermektedir.
- $r_1 \times r_2 = 1$ ise, büyümekte olan $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikal türleri iki monomerden herhangi birini veya diğerini tepkimeye sokmak için aynı ilgiyi gösterir. Bu yüzden M_1 ve M_2 monomerleri zincire rastgele olarak dizilirler. Bu duruma “ideal kopolimerleşme” denilir. ($r_1 \times r_2$) genelde birden küçüktür.
- $r_1 = r_2 = 0$ durumunda ise büyümekte olan $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikali kendisi dışındaki monomeri tepkimeye girdirmek eğilimindedir. Bu nedenle kopolimerleşme zincirinde M_1 ve M_2 monomerleri seçenekli olarak yerleşir.
- $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ ise blok kopolimerleşme meydana gelir.

Terpolimerler için bu durumlar daha karmaşıktır.

Eğer kopolimerleşmenin tamamen kontrol altında olması isteniyorsa, r_1 ve r_2 değerlerinin bilinmesi gerekir. Çünkü bu faktörler kopolimerin bileşimini kontrol etmektedir.

2.4.2. Monomer reaktiflik oranlarının bulunması

Günümüze kadar monomer reaktiflik oranlarının bulunmasında çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Reaktiflik oranlarının belirlenmesi için uygulanan bazı metotlar tam anlamıyla tatmin edici değildir. Bunun için geliştirilen birçok eşitlik bulunmaktadır. Bunlardan Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös en çok kullanılanlardır. Bu yöntemlerle FTIR spektrumlarının Absorbans değerlerinden faydalanılarak monomer reaktiflik oranları kullanılabilir.

2.4.2.1. Fineman-Ross eşitliği

Komonomer besleme bileşimine karşı anlık kopolimer bileşimi grafikte çizilerek, deneme yanılma yöntemi ile r_1 ve r_2 bulunabilir. Bu amaçla; Fineman ve Ross çeşitli çalışmalardan sonra şu metodu önermişlerdir: eğer f_1 , f_2 beslemedeki M_1 ve M_2

monomerlerinin mol kesirleri olarak ve F_1 ve F_2 'yi belirli bir zamanda kopolimerdeki M_1 ve M_2 monomerlerinin mol kesirleri olarak tanımlarsak, tanımlama şu şekli alır:

$$f_1 = 1 - f_2 = [M_1] / \{[M_1] + [M_2]\} \quad (2.19)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = d[M_1] / \{d[M_1] + [M_2]\} \quad (2.20)$$

Ayrıca,

$$f = f_1 / f_2 \text{ ve } F = F_1 / F_2 \quad (2.21)$$

Eşitliklerin birleştirilmesiyle $f(1-F)/F = r_2 - (f^2/F)r_1$ eşitliği bulunur. Bu yolla deneysel incelemeler sonucu reaktivlik oranları bulunabilir veya reaktivlik oranları bilinen monomerlerin oluşturduğu kopolimerin yapısındaki monomerlerin mol kesirleri hesaplanabilir (Mazi vd. 2006).

2.4.2.2. Kelen-Tüdös eşitliği

Kelen ve Tüdös kopolimerleşmelerde monomer reaktivlik oranlarının (r_1 ve r_2) hesaplanması için basit uygulanabilir lineer bir grafik metodu önermişlerdir.

$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha)\xi - r_2/\alpha \quad (2.22)$$

Burada, $\eta = (F^2/f) / (\alpha + F^2/f)$, $\xi = [F(f-1)/f] / (\alpha + F^2/f)$ ve α keyfî olarak seçilmiş bir parametredir ve $\alpha = [(F^2/f)_{\min} - (F^2/f)_{\max}]^{1/2}$ eşitliği ile hesaplanır. η ve ξ kopolimer bileşimlerinden elde edilen değişkenlerdir.

Bu metodun yüksek doğrulukta r değerlerini sağlamanın yanı sıra kopolimerleşme mekanizmasının aydınlatılmasında önemli bilgiler sağlar. Buradan yola çıkarak Kelen-Tüdös eşitliği kopolimerleşme mekanizması için bir araçtır diyebiliriz (Mazi, 2006).

2.5. Vizkozimetrik Yöntem

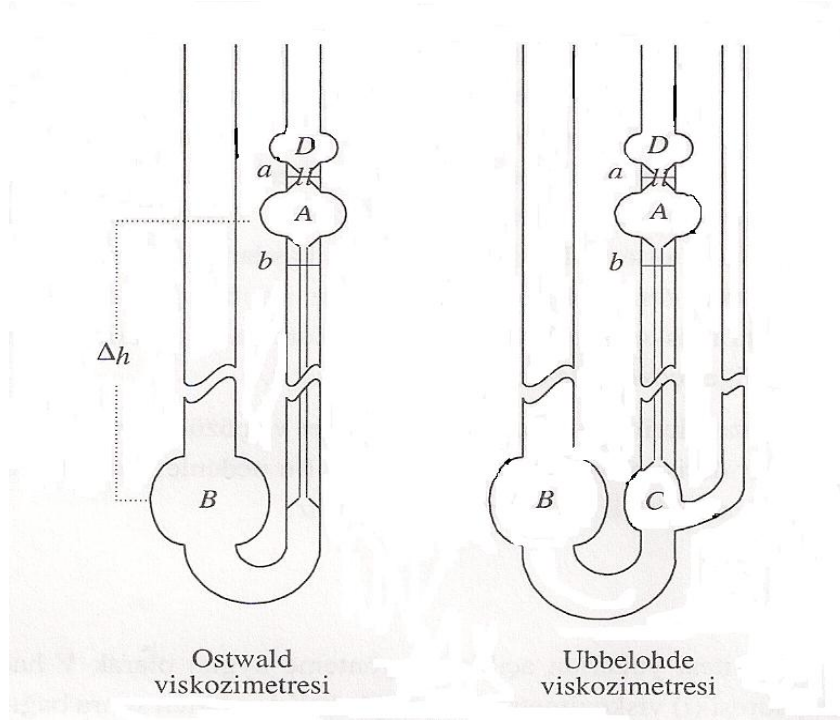
Vizkozite, sıvıların akmaya karşı gösterdikleri dirence denilmektedir. Vizkozite değerleri arttıkça sıvıların akmaya karşı direnci yani vizkozluğu artar. **Şekil 2.13**'de farklı vizkozite değerlerine sahip çözeltilerin tüplerden akış şekilleri gösterilmektedir.



Şekil 2.13. Sıvıların bir tüp içerisindeki akış hızları

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri, aynı ağırlıkta küçük molekül içeren çözeltilere göre oldukça yüksek değerdedir. Özellikle çok iyi çözücüler kullanılarak hazırlanmış polimer çözeltilerinde, polimer zincirleri uzamış halde bulunmaya eğilimlidirler ve viskozite giderek artar. Bundan faydalanarak polimerlerin viskozimetrik ortalama molekül ağırlığı belirlenir. Staudinger 1920 yılında düşük derişimlerde bile polimer çözeltilerinin çözücü viskozitesine göre çok daha yüksek viskozite değerleri aldığını gözlemlemiştir. Polimer çözeltilerinin viskozitesi; çözücü ve polimer türünden, polimerlerin molekül ağırlığından, polimer derişiminden ve sıcaklıktan etkilenir.

Çözeltilerin viskozitelerinin belirlenmesinde aşağıda **şekil 2.14**'de gösterilen (a) Ostwald vizkozimetresi veya onun değiştirilmiş bir şekli olan (b) Ubbelohde vizkozimetresi kullanılabilir.



Şekil 2.14. a. Ostwald vizkozimetresi b. Ubbelohde vizkozimetresi

Şekillerdeki kapillerler üzerinde işaretlenen a ve b noktaları arasındaki (V hacmindeki) bir çözelti veya bir sıvının akış süresi (t) belirlenerek, Poiseuille bağıntısından sıvıların viskozitesi (η) hesaplanabilir.

$$V/t = \pi \cdot p \cdot r^4 / 8 \cdot \eta \cdot l \quad (2.23)$$

r : Kapiler yarıçapı, l : Kapiler boyu, p : Çözeltinin basıncı

Vizkozimetre çözelti ve çözücünün akış sürelerinin ölçümünde kullanılırsa r, l ve V değerleri aynı olur. Poiseuille bağıntısı çözücü ve çözelti ile yeniden yazılır.

$$V/t = \pi p r^4 / 8 \eta l \quad \text{çözelti} \quad (2.24)$$

$$V/t_0 = \pi p_0 r^4 / 8 \eta_0 l \quad \text{çözücü} \quad (2.25)$$

Seyreltik çözeltiler için $p = p_0$ varsayımı ile yukarıdaki iki bağıntı oranlanarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (2.26)$$

Yukarıdaki bağıntıdan viskozitesi bilinen bir sıvı kullanılarak diğer bir sıvının bağıl viskozitesi (η_r) bulunabilir.

Polimer çözeltilerinde bağıl viskozite her zaman 1'den büyük değerler alır. Bu sebeple bağıl viskozite yerine, çözeltideki polimer moleküllerinin viskozite üzerine kısmi etkisini daha iyi belirtecek olan spesifik viskoziteyi (η_{sp}) kullanmak daha yararlıdır.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0) / t_0 = (\eta - \eta_0) / \eta \quad (2.27)$$

Spesifik viskozitenin polimer derişimine bağıllığı seyreltik polimer çözeltileri için Huggins veya Kraemer bağıntılarıyla verilir.

$$\eta_{sp} = [\eta] c + k_H [\eta]^2 c^2 + \dots \quad (\text{Huggins}) \quad (2.28)$$

$$\ln \eta_r = [\eta] c - k_K [\eta]^2 c^2 + \dots \quad (\text{Kraemer}) \quad (2.29)$$

Seyreltik polimer çözeltileri için Huggins ve Kraemer bağıntıları yeniden, üçüncü ve daha yüksek kuvvetten derişimler yok sayılarak,

$$(\ln \eta_r) / c = [\eta] - k_K [\eta]^2 c \quad (2.30)$$

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (2.31)$$

şeklinde düzenlenebilir.

Eşitlikte; c , polimer çözeltilisinin derişimi ve k_H , Huggins sabitidir. η_{sp}/c oranı indirgenmiş spesifik viskozite, indirgenmiş viskozite sayısı ya da viskozite sayısı olarak ayrıca adlandırılır.

Eşitlikte yer alan $[\eta]$, intrinsik viskozite ya da limit viskozite sayısı olarak bilinir. İntrensik viskozite $c=0$ 'a yapılan ekstrapolasyonla bulunduğu için kuramsal bir viskozite türüdür. Bu anlamda intrinsik viskozite, moleküller arası etkileşimlerin gözlenmediği polimer çözeltilerinde (sonsuz seyreltik), polimer moleküllerinin çözücü viskozitesini arttırma yeteneğinin ölçüsünü gösterir.

Çözeltide polimer derişimi düştükçe η_{sp}/c oranı küçülür ve yeterince seyreltik çözeltilerde (sonsuz seyreltik) $[\eta]$ değerine ulaşılır.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) \quad (2.32)$$

Yukarıda değinilen viskozite türlerinden hiçbirisi gerçek viskozite birimi olan poise (g/cm.s) türünden değildir. Bağlı viskozite ve spesifik viskozite birimsizdir, indirgenmiş viskozite ve intrinsik viskozite cm^3/g gibi birimler alır (Saçak,2008).

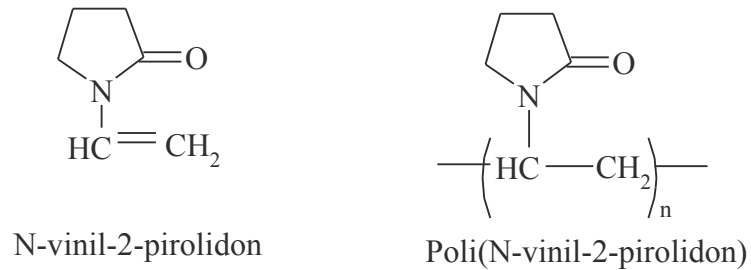
Diğer viskozite tanımları viskozite oranı ve bağlı viskozitenin birer fonksiyonudur. Bu tanımlar **Tablo 2.1**'de özetlenmiştir. Bu çizelgede c (g/dl), polimer derişimini simgelemektedir.

Tablo 2.1. Polimer Çözeltileri İçin Kullanılan Vizkozite Tanımları

Viskozite Terimleri	Denklem
Vizkozite oranı veya bağlı vizkozite	η_r
Özgül vizkozite	$\eta_{sp} = (\eta_r - 1)$
Vizkozite sayısı veya indirgenmiş özgül vizkozite	η_{sp}/c
Logaritmik vizkozite sayısı (inherent vizkozite)	$(\ln \eta_r) / c$
Limit vizkozite sayısı (intrinsik vizkozite)	$[\eta]$

2.6. Poli(*N*-vinil pirolidon), Kopolimerleri ve Kullanım Alanları

N-vinil pirolidon (NVP) monomer haliyle toksik olmasına rağmen, poli(vinil pirolidon) (PVP) toksik olmayan, suda ve diğer polar çözücülerde çözünebilen, biyolojik olarak parçalanabilen hidrofilik bir polimerdir. PVP yalnız başına kullanılabilirdiği gibi bir polimer üzerine aşılansarak da çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir. *N*-vinil-2-pirolidon (Şekil 2.15) hidrofilik ve iyonik olmayan bir monomerdur.



Şekil 2.15. NVP ve PVP'nin molekül yapısı

Radikalik, termal ve foto başlatıcılarla kolaylıkla polimerleşebilir. Azo başlatıcılarda düşük sıcaklıklarda çalışma olanağı mevcuttur. Ancak azo başlatıcıların dezavantajı zararlı ve zehirli kimyasal yan ürünlerin oluşma olasılığıdır. Bu PVP polimerlerinin özel uygulama alanları açısından önemli bir konudur. Yüksek jelleşme özelliğine ve iyi kompleks oluşturma yeteneğine sahip hidrofilik bir polimerdir. IUPAC isimlendirmesine göre 1-etilen-2-pirolidon homopolimeri ve poli[1-(2-okso-1-pirolidinil)etilen] yaygın isimlendirmelere göre ise polividon, poli(*N*-vinil-2-pirolidon), 1-vinil-2-pirolidon polimeri şeklinde kullanılabilir ve PVP (Şekil 2.15) kısaltmasıyla gösterilir. Ayrıca Albigen, Isoplasma gibi isimlere sahiptir.

Hem suda hem de organik çözücülerde çözünebilen çok yönlü bir polimer olan Poli(*N*-vinil-2-pirolidon) uygulama alanları çok geniştir. PVP'nin kaplanması şart olan bir dizi mühendislik tekniği gerektirmeden kan uyusumunu sağladığı kanıtlanmıştır. Örneğin, Robinson ve Williams (Robinson ve Williams, 2002) PVP'nin silikat partiküllerine kolaylıkla tutunabildiğini ve bu sayede protein adsorpsiyonunu engellediğini ve hatta silikat yüzeyine tutunmuş olan

protein moleküllerinin ayrılmasına sebep olduğunu kanıtlamışlardır. PVP'nin bu kadar başarılı uygulamalarının olması onun biyouyumlu olması ve son derecede düşük bir sitotoksositeye sahip olması sayesinde.

Fizyolojik olarak inaktif olan (toksikitesi yok ya da çok az) PVP, ilk olarak ikinci dünya savaşı esnasında Almanya'da geliştirilmiştir. %2,5'luk tuz çözeltisi, Periston olarak adlandırılır, kan yokluğunda kan yerine hastalara verilebilmektedir; Almanya'da savaşta kanın %50'si yerine bu çözelti uygulanmıştır (Aksoy, 2003).

Vinil pirolidonun literatürde sentezlenmiş birçok kopolimeri mevcuttur (Reddy vd. 1985). Bu kopolimerlerin özellikle tıp ve eczacılık alanındaki uygulamaları son derece dikkate değerdir (Krasteva vd. 2002; Groth vd. 2002). Vinil pirolidonun vinil tipindeki birçok monomerle sentezlenmiş kopolimerleri ilaç taşıyıcı, hücre içi biyomateryal (Prokop vd. 1998), protein hibriti (Inada vd. 1995) ve ileri biyoteknoloji uygulamalarında (Dessai ve Hubbell, 1991; Alberston, 1996) kullanılmak üzere geliştirilmiştir.

PVP insanlar için tamamen inert olduğu için eczacılıkta kullanılan ilaç tabletlerinin çoğunda kaplama maddesi olarak, gıda endüstrisinde stabilizatör olarak, çapraz bağlanmış şekliyle atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, fotoğrafçılıkta, şampuan, diş macunu, boyalar, yüzey aktifleyiciler, posta pulları, zarflar, kontak lensler, ilaç ve kozmetik ürünlerde koruyucu kolloid olarak, jöleler gibi ürünlerin üretiminde, çelik sanayinde ve moleküler biyolojide yaygın olarak kullanılmaktadır.

Polivinilpirolidon jellerinin, yüksek biyo uyumluluklarından dolayı ilaç sanayinde geniş kullanım alanı bulmaktadır. PVP'un bu özelliğinden yararlanarak değişik metotlar yardımıyla ortam şartlarına tepki veren çevreye duyarlı hidrojel elde edilmiştir (Bajpai ve Saggu, 2006).

Hemodiyalizde protein absorpsiyonunun azaltılması ve kanın pıhtılaşmasının engellenebilmesi için yapının hidrofilitesi ve biyouyumluluğunun ayarlanabilir olması gerekir (Lin vd. 2004; Clark vd. 2002). İşte bu durumlarda bu tür

kopolimerlerin önemi çok büyük oluyor. Çünkü bu şekilde hidrofilik karaktere sahip biyouyumlu malzemeler elde edilebiliyor. Hemodiyaliz membranlarında kan uyuşumu ve uygun akış çok önemli olduğundan membranın geri dönüşümsüz olarak bozulmasını etkileyen ve kanın pıhtılaşmasını tetikleyen membran-protein etkileşmesini minimuma indirmek gerekir. Bu etkileşimler membranın kimyasal yapısı ve hidrofilik/hidrofobik dengesine bağlıdır (Klee ve Hocker, 2000).

2.7. Vinil Prolidon ile Literatürde Yer Alan Çalışmalar

Kantoğlu vd. (1999) poli(*N*-vinil 2-pirolidon/itakonik asit) hidrojelini sentezlemiş ve bu hidrojellerin uranil (UO_2^{2+}) iyonlarını tutma kapasitesini incelemişlerdir. pH, sıcaklık, iyonik kuvvet gibi dış uyaranların hidrojelini absorpsiyon davranışlarında önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda bu hidrojellerin atık sudan ve sulu akışkanlardan UO_2^{2+} iyonunu çıkarmak için kullanılabilir potansiyel bir adsorban olduğu görülmüştür.

Veron vd. (2000) yaptıkları çalışmada (*N*-vinil pirolidon-*alt*-maleik anhidrit) kopolimerlerinin kimyasal ve fizikokimyasal karakterizasyonlarını araştırmıştır. Sentezlenen protein bovin serum albumin (BSA) ile kovalent ve nonkovalent etkileşimleri açıklanmıştır.

De Queiroz vd. (2000) bu çalışmada seçilmiş monomer oranlardan poli(*N*-vinil-2-pirolidon-*co*-*N,N*-dimetilakrilamid), poli(VP-*co*-DMAm)'nin rastgele kopolimerlerinin serilerini hazırlanmış ve bunların fiziko-kimyasal özelliklerinin yanısıra bovine serum albumin (BSA) gibi biyolojik bileşikler ile etkileşimlerini incelemiştir.

Polacco vd. (2000) yaptıkları çalışmada, metakrilikasit (MAA) poli(vinilpirolidon)'un farklı miktarlarda sulu çözelti içinde polimerize edilmiş ve polimerleşme kinetiği dilatometri ile incelenmiştir. Rekasiyon ürünleri eşit molar PMAA/PVP kompleksleri basit karıştırma ile elde edilen benzer kompleksleri olanlar ile bunların özelliklerini karşılaştırmak için DSC, TGA ve FTIR spektroskopisi tarafından incelenmiştir.

Son yıllarda sentezlenen poli(akrilonitril-co-*N*-vinil-2-pirolidon) (PANCNVP) kopolimeri yapay karaciğer destek sistemlerinde kullanılmaktadır (Krasteva vd. 2002, Groth vd. 2002). Aslında akrilonitrilin vinil tipindeki monomerlerle kopolimerleşmesinde karşılaşılan en önemli sorun elde edilen kopolimerin molekül ağırlığının düşük olmasıdır. Bu durum membranların mekanik dirençlerinin düşük olmasına sebep olduğundan pek tercih edilmemektedir. Bu sorunun önüne geçmek için akrilonitrilin suda çözünebilen monomerlerle kopolimerleri sentezlenmeye çalışılmış, α -allil glukosit, maleik asit ve vinil pirolidon ile kopolimerleri elde edilmiş ve bu kopolimerlerin mekanik dirençleri ile biyouyumluluğunun çok daha yüksek olduğu bulunmuştur (Xu vd. 2003, Nie vd. 2004).

Şen ve Güven, (2002) poli(*N*-vinil-2-pirrolidon/itakonik asit) hidrojellerini terbinafin hidroklorür (TER-HCl) çözeltilerinde şişirmiş ve bu hidrojellerin dinamik difüzyon davranışlarını gözlemlemişlerdir. Bu hidrojellerin terbinafin hidroklorür (TER-HCl) taşınmasında potansiyel birer taşıma sistemi olarak önerilebileceğini saptamışlardır. Ayrıca bu hidrojellerin ilaç adsorbsiyon kapasiteleri yüksek olduğundan özellikle katyonik ilaçların lokal taşınması uygulamalarında daha etkili bir biçimde kullanılabilmesi bulunmuştur.

Bianco vd. (2002) PVP' nin polimerleşmesi ve metakrilik asitli kopolimerleşmesi foto-Fenton tepkimesiyle başlar. Molekül ağırlığı, polimerleşme derecesi ve ürün polidispersitesi büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) tarafından belirlenmiş ve ürünler ¹³C NMR ve FTIR tarafından analiz edilmiş, camsı geçiş sıcaklığı termogravimetrik analizlerle belirlenmiştir. Kopolimer kompozisyonu, elementel mikro analizlerden ve NaOH ile kondüktometrik titrasyonu ile saptanmıştır. Polimerleşme oranlarında fotodilatometri ile bulunmuştur.

Gatica vd. (2002) yaptıkları çalışmada hidrofobik monomer *N*-vinil-2-pirolidon (VP) ile vinilsikloheksan (VCH)'in farklı kompozisyonlarda sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu kopolimerlerin, monomer reaktivite oranlarının hesaplanmasında Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös eşitlikleri kullanılmıştır. VP birimlerinin kopolimer VCH-co-VP içinde eklenmesi, VP'nin amid grubunda elektronik delokalizasyon

olmasından dolayı tercih edilmektedir. Buda VP için VHC ile ilgili monomer reaktiflik oranının yüksek değerlerini yansıtmaktadır.

Bianco ve Gehlen, (2002) alifatik aminler ve aromatik bileşikler içeren redoks sistemlerine dayalı fotobaşlatıcılar da VP'nun radikalik polimerleşmesinde kullanılmıştır. Bu çalışmada, bir Fenton reaktifi kullanılarak peroksit foto-ayrışmasına dayalı bir başlatıcı basamağını göstermektedir. VP'nin polimerleşmesi ve metakrilik asit (MAA) ile foto-Fenton başlatıcılığındaki kopolimerleşmesi incelenmiştir. Moleküler ağırlık, polimerleşme derecesi ve ürünleri polidispersitesi büyüklükçe ayırma kromatografisi ile incelenmiştir. Kopolimer bileşimleri elementel mikroanaliz yöntemi ve NaOH ile kondüktometrik titrasyon ile saptanmıştır. Ürünler ¹³C NMR ve FTIR spektroskopileriyle analiz edilmiş, ve camsı geçiş sıcaklığı termagravimetrik analizlerle saptanmıştır. Polimerleşme oranları fotodilometri ile bulunmuştur.

Bianco vd. (2003) yaptıkları çalışmada, poli(*N*-vinil-2-pirolidon-*co*-metakrilikasit) kopolimer [P(VP-*co*-MAA)]'nin termal bozunmasını ayrıntılı olarak incelenmiş ve ayrıca termogravimetrik analiz yöntemi kullanılarak poli(*N*-vinil-2-pirolidon) ile poli(metakrilikasit)'in saflığı karşılaştırılmıştır. Aktivasyon enerjisi Ozawa metoduyla belirlenmiş ve bozulma tepkimesinin mekanizması FTIR ile analiz edilmiştir.

El-Hag vd. (2003) yaptıkları çalışmada, poli(vinilpirolidon/akrilikasit) kopolimer hidrojelleri sentezlenmiştir. Uygun kopolimer bileşimi ve radyasyon dozu gibi hazırlık durumlarını optimize ederek kopolimer hidrojelleri uygun koşullar sağlandığı zaman 36, 23 ve 14 mg/g maksimum alımı ile Fe, Cu ve Mn iyonlarının uzaklaştırma kapasiteleri araştırılmıştır.

Kuo vd. (2004) saf PVP, ağırlıkça % 40 oranında çinko perkloratla muamele edildiğinde camsı geçiş sıcaklığı 47,8 °C'ye yükselmektedir. Çinko tuzu/PVP karışım oranı 1.50 olarak hesaplandığında, denge konfigürasyon entropi modelinde bir artış olur. IR ve katı-faz NMR spektroskopik verileri, PVP'nin çinko tuzuyla iyonik

etkileşime girme kabiliyetinin olduğunu göstermektedir. Bu etkileşimlerin hidrojen bağ sisteminden daha güçlü olduğu gözlenmiştir.

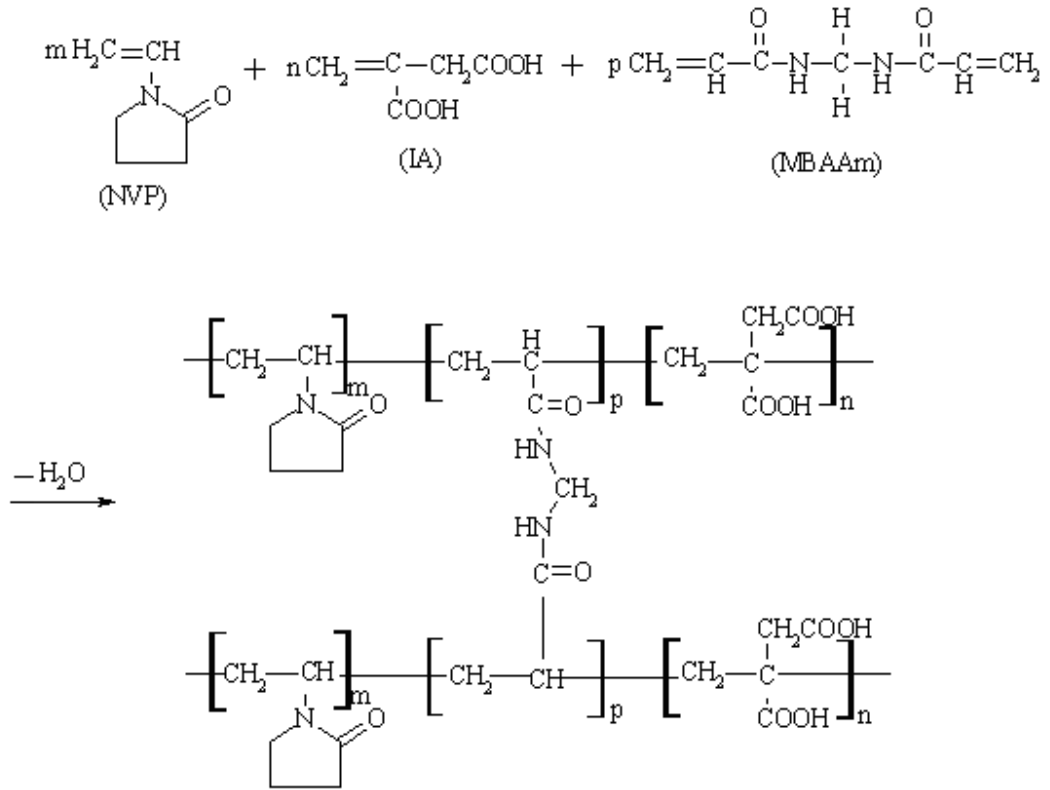
Erdemi ve Bozkurt, (2004) poli(VP-co-VPA) kopolimerleri iletken susuz proton 1-vinil-2-pirolidon ve vinilfosfonikasitin serbest radikal kopolimerleşme yöntemiyle sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada kopolimer bileşimi monomer besleme oranıyla bağlantılıdır. Ayrıca pirolidon halkasındaki amid grubunun protonasyonu FTIR ile doğrulanmıştır. TG sonuçları da polimerlerin 200°C'ye kadar termal kararlı olduğunu göstermektedir. σ_{DC} iletkenlik değerleri, 10^{-6} dan 10^{-12} S/cm aralığındadır. Numunelerin iletkenlik değerlerinin düşük çıkmasının nedeni, DSC yönteminin segmental hareketleri kısıtlanmasıyla açıklanabilir.

Kondolot Solak (2005) doktora tez çalışmasında, pervaporasyon (PV), evapomasyon (EV) ve sıcaklık farklı evapomasyon (TDEV) yöntemleri kullanılarak dimetilformamit-su karışımlarının ayrılabilirlikleri incelenmiştir. Ayırmada sodyum aljinat (NaAlg) esaslı membranlar kullanılmıştır. NaAlg, polivinilpirolidon kullanılarak veya üzerine N-vinil-2-pirolidon aşılansak modifiye edilmiştir. Hazırlanan membranlar Fourier transform infrared spektrometresi, diferansiyel taramalı kalorimetre ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir.

Wan vd. (2005) su fazındaki çökelti kopolimerleşme yeşilimsidir ve NVP' nin poliakrilonitrile katılmasında etkilidir. Sulu kopolimerleşme ile karşılaştırıldığında, WPPCP yöntemi (Su fazlı çökelti polimerleşmesi) ile daha yüksek düzeyde molekül ağırlığı ve NVP' ye dönüşüm elde edilebilir. Katılma tepkimesinde, kopolimerdeki NVP miktarı tam olarak ayarlanabilir. Kalın membranlar (zarlar, filtreler), içeriğinde farklı miktarlarda NVP bulunan kopolimerlerden üretilmektedir. Protein adsorpsiyon ve platelet adezyon ölçümleri; bu kalın membranların insan kanıyla uyumlu olduğunu ve ileride hemodiyaliz filtre materyali olarak kullanılabileceğini gösterdi. İleriki çalışmalarda, PANCNVP asimetrik membranlarının üretimi, ayrıcı özellikleri, biyouyumluluğu ve potansiyel uygulamaları üzerinde durulacaktır.

Zhang vd. (2005) yaptıkları çalışmada PVP ile aşılınmış Pluronic'in, uygulamada geniş bir yeri olan Pluronic ve PVP'nin avantajlarını birleştirmek amaçlanmıştır. Böyle kopolimerlerin sentezi, serbest radikal başlatıcılarla başlatılan vinil piroolidon'un çözelti polimerleşmesini içermektedir. Ayrıca optimal aşılama durumu elde edilmiştir. Rekasiyon ürünleri Pluronic F127'nin ayrı polimerlerinin fiziksel karışımları olarak değil aşı kopolimerler olarak elde edilmiş ve PVP; FTIR tarafından kanıtlanmıştır. ¹H NMR spektroskopisi ile kopolimerin zincir yapısı karakterize edilmiş ve ayrıca kopolimerlerin kompozisyonları elde edilmiştir.

Chen vd. (2005) pH'a duyarlı itakonik asit-co-N-vinil-2-pirrolidon hidrojellerini sentezlemişlerdir. Aşağıdaki sentez mekanizması (Şekil 2.16) verilen hidrojeller ilaç salınım sisteminde kullanılmıştır.



Şekil 2.16. Poli(NVP/IA) kopolimer hidrojelleri

Şen ve Yakar, (2005) itakonik asitin *N*-vinil-2-pirolidon ile kopolimerleşmenin çapraz bağlayıcıyla hızlandırılacağını belirtmiştir. *N*-vinil-2-pirolidon, itakonik asit ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)'ın sulu çözeltilerinin karıştırılmasıyla hazırlanan hidrojellerine, EGDMA eklenmesiyle itakonik asitin *N*-vinil-2-pirolidon ile kopolimerleşmesinin zenginleştirildiği görülmüştür. Yüksek pH da şişmede artma, düşük pH da şişmede azalma görülüp bu durumun jel sistemindeki elektrostatik itme ve hidrojellerin çapraz bağlanma yoğunluklarıyla ilişkili olduğu bulunmuştur.

Huang vd. (2006) yapmış oldukları bir çalışmada PVP ile PHEMA diblok kopolimerleri sentezlemişlerdir. DSC analizleri sonucunda, eski kopolimer sisteminde güçlü etkileşimler sonucunda bunlara karşılık gelen PHEMA/PVP karışımlarına göre PHEMA-b-PVP kopolimerlerinde yüksek camsı geçiş sıcaklığı gözlenmiştir. FTIR ve katı haldeki NMR spektroskopisi analizleri, PHEMA-b-PVP kopolimerindeki spesifik etkileşimlerin PHEMA'nın hidroksil grubundan ve PVP'nin karbonil grubundan kaynaklandığını, PHEMA/PVP karışım sistemine benzer olduğuna kanıtlamıştır.

Abd Alla vd. (2007) bu çalışmada, şişme, pH'a duyarlı ve ilaç salınım sisteminde kullanılmak üzere hidrojeller sentezlenmiştir. Bu nedenle kopolimer hidrojelleri poli(vinil pirolidon) ve akrilikasit (AAC) sulu çözeltilerinin gama ışınlanmasıyla elde edilmiştir. Hazırlanan jeller, IR spektroskopisi, TGA ve SEM ile karakterize edilmiştir. Bununla birlikte hidrojellerle birlikte bir ilaç modeli olarak hazırlanan metil oranjin özellikleri araştırılmaktadır.

İnal (2007) yüksek lisans tez çalışmasında, azobisizobütironitril başlatıcısı kullanılarak sulu fazda *N*-vinil-2-pirolidon ile sodyum aljinatın aşı kopolimeri hazırlanmıştır. Sodyum aljinat-g-poli(vinil pirolidon) aşı kopolimeri FTIR spektroskopisi, element analizi ve DSC ile karakterize edilmiştir. Kontrollü salım çalışması için indomethasin içeren sodyum aljinat ve sodyum aljinat-g-poli(vinil pirolidon) küreleri, hidroklorik asit ortamında gluteraldehit ile çapraz bağlanarak hazırlanmıştır. Hazırlanan küreler tutuklanma verimi, kürelerin şişme kapasiteleri, partikül boyutları ve salım verileri ile karakterize edilmiştir. İndomethasin kürele

kapsüllendikten sonra kimyasal kararlılığı FTIR spektroskopisi ölçümleri ile doğrulanmıştır. SEM verileri kürelerin yüzeyinin pürüzlü ve küresel şekilli olduklarını göstermiştir. Kürelerin çapraz bağlanma yeteneğini anlamak için şişme parametrelerinden yararlanılarak çapraz bağlar arasındaki moleküler kütle değerleri hesaplanmıştır. Bununla birlikte sodyum aljinat üzerine *N*-vinil-2-pirolidon aşılamaıyla indomethasin salımının arttığı gözlenmiştir.

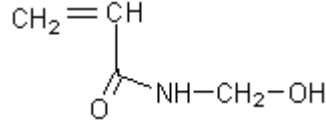
Çal (2008) yüksek lisans tez çalışmasında uygun başlatıcı ve çözücü kullanarak vinil pirolidon monomerinden PVP polimeri radikalik polimerleşme yöntemi ile sentezlendikten sonra uygun matriks ve çözücü ortamı seçilerek, Matriks yardımcı Laser Desorbsiyon/iyonlaştırma ve Kütle spektrometresi (MALDI-MS) ile PVP polimerinin analizi gerçekleştirilmiştir. Başlatıcı miktarının ve polimerleşme süresinin sentezlenen polimerin molekül ağırlığı üzerine olan etkisi MALDI ile incelenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, polimerin sudaki çözeltileri için örnek hazırlamada kullanılan matriksin ve derişiminin, katyonize edici tuzun katyon ve anyon etkisi ve derişiminin etkileri araştırılmıştır. Polimerlerin sonlanma grupları analiz edilmiştir. Daha sonra hem polimerlerin hem de farklı matrikslerin çözücüleri ve derişimleri değiştirilerek çözücü-matriks-derişim ilişkisi MALDI-MS ile incelenmiştir.

N-vinil-2-pirolidon (VP) uygun türdeki monomerlerle kopolimerize edilebilir. VP'nin katı ve solüsyon davranışlarının her ikisini de çalışmak için bu tür kopolimerleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Güven ve Rzaev, 2008).

Kemik (2009) yüksek lisans tez çalışmasında 24 adet farklı bileşime sahip PVP ve P(VP-*ko*-MA) hidrojelini sentezlenmiştir. Hidrojellerin sentezinde ilk kez makroinimer kullanılmıştır. Sentezlenen bütün hidrojellerin % jelleşme, % şişme değerleri ve M_c değerleri hesaplanmıştır. Bu çalışmanın esas amacı olarak da, hidrojellerin Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarını adsorplama kapasiteleri araştırılmıştır.

2.8. N-hidroksimetil Akrilamit

N-Hidroksimetil akrilamit su ve polar çözücülerde çözünebilir, kolayca polimerleşebilen bir monomerdır (Şekil 2.17). Kopolimerleri biyolojik parçalanabilen polimerlerdir.

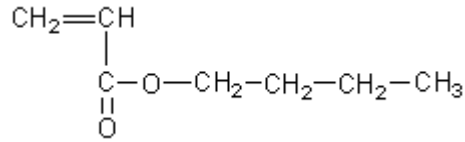


Şekil 2.17. N-hidroksimetil akril amidin yapısı

Sentezlenen kopolimerleri ve hidrojelleri genellikle eczacılıkta kullanılan ilaç tabletlerinin çoğunun kaplama maddesi olarak, gıda endüstrisinde stabilizör olarak, çapraz bağlanmış şekliyle atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Amfifilik blok kopolimeri, ilaç taşıyıcı olarak yoğun bir şekilde incelenmiştir. Bu tür ilaç taşıyıcılarının diğer partikül konfigürasyonlarına göre bir çok avantajı vardır. Gelişmiş biyoyumluluk için hidrofobik ilaçların suda çözünürlüğünü önemli ölçüde artırabilirler (Liu vd. 2004)

2.9. Bütil Akrilat

Bütil akrilat (BA) monomeri (Şekil 2.18) homopolimer ve kopolimer üretmek için kullanılabilir.



Şekil 2.18. Bütil Akrilatın yapısı.

BA ile kopolimerleşmeye girebilen monomerler şöyledir; akrilik asit ve bunların tuzları, amidleri, esterleri, metakrilat, akrilonitril, meleat, vinil asetat, bütadien, doymamış poliesterler, vinil asetat, bütadien, doymamış poliesterler, vinil klorür ve kuruyan yağlardır (Kahraman, 2007).

Brar ve Kumar, (2002) *N*-vinilpirolidon/bütilakrilat kopolimerlerini sentezleyip karakterize etmişler ve bunların fotoğraf, litografi, yapıştırıcı ve ilaç endüstrisinde önemli uygulamaları olduğunu belirtmişlerdir. Bütil akrilatın, kopolimerin çözünürlük, polarite ve hidrofilik/hidrofobik dengeleri gibi özelliklerini kontrol için kullanılabileceğini de işaret etmişlerdir.

BÖLÜM 3

GEREÇ VE YÖNTEMLER

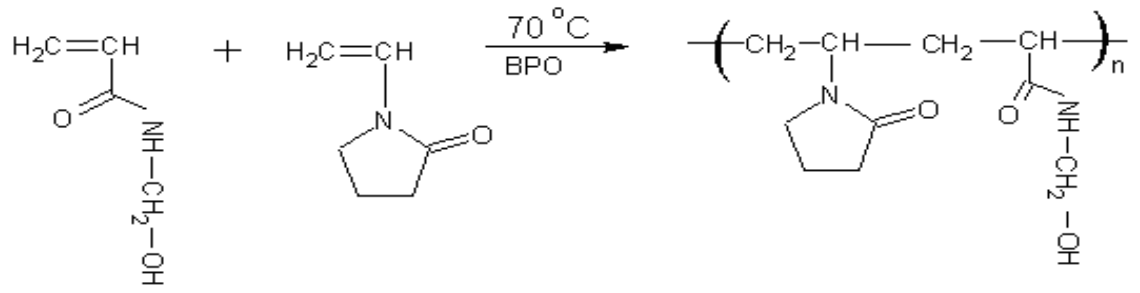
3.1. Gereçler

Tez çalışmasında kullanılan kimyasalların tamamı Sigma-Aldrich veya Merck firmasından temin edilmiş ve son derece yüksek saflıktadırlar. Vinil pirolidon, bütül akrilat, aseton, dietil eter, benzoilperoksit, etanol, 1,4-dioksan Sigma-Aldrich; *N*-hidroksimetil akrilamit ise Merck firmasından temin edilmiştir. Çözücüler ve *N*-hidroksimetil akrilamit satın alındığı gibi herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Vinil pirolidon ile bütül akrilat vakum altında destile edilerek saflaştırılmıştır. Benzoil peroksit ise kloroformda çözülüp tekrar kristallendirilerek saflaştırılmıştır, vakum altında 40°C’de kurutulmuştur.

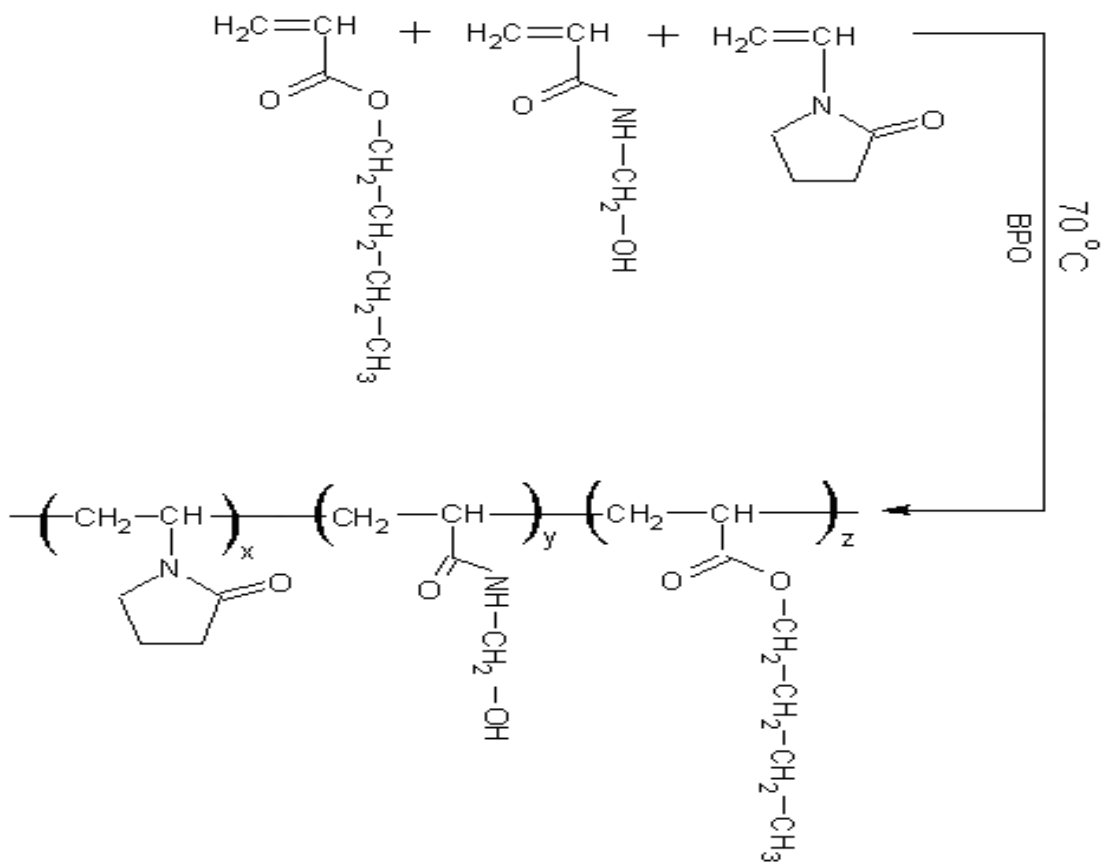
3.2. Kopolimer ve Terpolimer Sentezi

Kopolimer ve terpolimerlerin sentezi aynı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Sentezde özel olarak yaptırılmış 20mL’lik cam sentez tüpleri kullanılmıştır. Farklı monomer derişimlerinde (Tablo 3.1 ve Tablo 3.2) hazırlanan çözeltilere toplam monomer kütlesinin %1’i kadar benzoil peroksit eklenerek azot gazından yaklaşık 1 dakika boyunca geçirilmiş ve ağızları kapatılmıştır. 70°C’deki sabit sıcaklık banyosunda 3 saat bekletildikten sonra soğutulup çöktürülmüştür. Kopolimerler aseton ile, terpolimerler ise dietileterle çöktürülmüştür. Daha sonra içerisinde monomer kalmasın diye çözüp tekrar çöktürülmüştür. Tüm ürünler vakum altında 40°C’de kurutulmuştur.

Kopolimer ve terpolimerin tepkime mekanizmaları **Şema 3.1** ve **Şema 3.2**’de gösterilmiştir:



Şema 3.1. Poli(VP-*alt*-NHMAAm) kopolimerinin sentez tepkimesi



Şema 3.2. Poli(VP-*co*-NHMAAm-*co*-BA) terpolimerinin sentez tepkimesi

Tablo 3.1. Kopolimer sentezinde tüplere eklenen kimyasalların miktarları

Tüp No	%VP(%mol)	%NHMAAm(%mol)	BPO(%)	Çözücü(mL)
1	30	70	1	10
2	40	60	1	10
3	50	50	1	10
4	60	40	1	10
5	70	30	1	10

Tablo 3.2. Terpolimer sentezinde tüplere eklenen kimyasalların miktarları

Tüp No	%VP	%NHMAAm	%BA	%BPO	Çözücü(mL)
1	25	25	50	1	10
2	33	33	33	1	10
3	50	25	25	1	10
4	60	20	20	1	10

3.3. Analizler

Karakterizasyon aşamasında vizkozimetrik ölçümler Ubbelohde tipi kapiler vizkozimetre kullanılarak $25\pm 0,02^\circ\text{C}$ sabit sıcaklık banyosunda yapılmıştır. Polimerin derişimi 0,1-0,8g/dL aralığında değişik konstrasyonlarda seçilmiştir. Huggins(3.1) ve Kraemer(3.2) eşitlikleri yardımıyla ekstrapolasyon yöntemiyle intrinsik vizkozite değerleri bulunmuştur.

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k_H[\eta]^2c \quad (3.1)$$

$$\ln\eta_r / c = [\eta] - k_K[\eta]^2c \quad (3.2)$$

Burada,

η_{sp} : Spesifik(özgül) vizkozite

η_r : Bağıl vizkozite

$[\eta]$: İntrensik(limit) vizkozite

k_H : Huggins sabiti

k_K : Kraemer sabiti

c: polimer derişimi(g/dL)

^{13}C -NMR ve ^1H -NMR analizleri JEOL 6X-400 (400MHz) spektrometresi ile çözücü olarak dimetilsülfoksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) analizler DTA-60H Termal Analizör cihazıyla $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızıyla $\text{N}_{2(\text{g})}$ atmosferinde yapılmıştır.

FTIR spektrumları da Perkin Elmer Spectrum One ATR model ($4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) cihazıyla alınmıştır. FTIR spektrumlarında monomerlere ait spesifik bantlar seçilerek bu bantların absorpsiyon değerleri ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla hem kopolimerlerin hem de terpolimerlerin bileşimi hesaplanmıştır. Kantitatif analiz için 1422 cm^{-1} (VP için), 1531 cm^{-1} (NHMAAm için) ve 1161 cm^{-1} 'deki (BA için) bantlar seçilmiştir.

$$\%m_1 = \left[\frac{\{(\Delta A^{1531}/M_1)\}}{\{(\Delta A^{1531}/M_1) + (\Delta A^{1422}/M_2)\}} \right] \times 100 \quad (3.3)$$

$$\%m_2 = \left[\frac{\{(\Delta A^{1422}/M_2)\}}{\{(\Delta A^{1422}/M_2) + (\Delta A^{1531}/M_1)\}} \right] \times 100 \quad (3.4)$$

$\%m_1$: birinci monomerin kopolimerdeki yüzdesi

$\%m_2$: ikinci monomerin kopolimerdeki yüzdesi

M_1 : birinci monomerin molekül ağırlığı

M_2 : ikinci monomerin molekül ağırlığı

ΔA : A_i/A^{1646}

FTIR spektrumlarından faydalanarak monomerlerin reaktivite oranları da hesaplanmıştır. Bunun için sentezde kullanılan monomer derişimleri ile FTIR'dan elde edilen kopolimer bileşimleri kullanıldı. Burada amaç elde edilen kopolimerlerin ardışık mı yoksa gelişigüzel kopolimerler mi olduğunu anlamaktır. Bu amaçla bilinen lineer iki metod kullanılmıştır. Bu yöntemler Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross eşitlikleridir.

$$f(I-F)/F = r_2 - (f^2/F) r_1 \quad \text{Fineman-Ross} \quad (3.5)$$

$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha)\xi - r_2/\alpha \quad \text{Kelen Tüdös} \quad (3.6)$$

Burada,

$$\xi = (F^2/f) / (\alpha + F^2/f),$$

$$\eta = [F(f-1)/f] / (\alpha + F^2/f)$$

ve α keyfi olarak seçilmiş bir parametredir ve $\alpha = [(F^2/f)_{\min} (F^2/f)_{\max}]^{1/2}$ eşitliği ile bulunur. η ve ξ kopolimer bileşimlerinden elde edilen değişkenlerdir. $f=m_1/m_2$ (sentez aşamasında monomer derişimlerinin oranı; $F=M_1/M_2$ (kopolimer bileşiminde monomerlerin yüzdelerinin oranı)

Kelen-Tüdös'e göre $f(1-F)/F - f^2/F$

Finemann-Ross'a göre $\eta - \xi$

Grafikleri çizilip eğimlerden ve ekstrapolasyonlardan r_1 ve r_2 hesaplanmıştır.

BÖLÜM 4

BULGULAR

4.1. Sentez

Vinil pirolidonun hem homo hem de kopolimerleri suda çözünebilir ve biyoyumlu olduklarından ultrafiltrasyon için membran hazırlanması, biyolojik olarak aktif bileşiklerin taşınması, kontrollü ilaç salınımı gibi birçok uygulama alanlarına sahiptirler. Bu çalışmada da vinil pirolidonun *N*-hidroksimetil akril amit ile kopolimerleri ve yine *N*-hidroksimetil akrilamit ve bütil akrilat ile olan terpolimerleri sentezlenip karakterize edilmiştir.

Kopolimerlerin sentezi yapılırken farklı monomer bileşimleri hazırlanarak ürüne ulaşılmaya çalışılmıştır. Burada amaç monomer derişiminin kopolimer yapısına etkisinin olup olmayacağını görmektir. Sentez çözelti fazında 70°C sabit sıcaklık banyosunda benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön denemelerde sentez süresi 3 saat olarak belirlendi ve tüm sentezler 3 saat sonrasında sonlandırıldı. Çünkü sentez süresi uzadığı taktirde çapraz bağlanma gerçekleşmektedir. Sentez sonrasında kopolimerler homojen fazda olduklarından aseton yardımıyla çöktürülmüştür. %30 ile %70 arasında değişen monomer yüzdeleri ile hazırlanan çözeltiler ve elde edilen ürünlerin verimi **Tablo 4.1**'de verilmiştir. Sonuçlar, monomer bileşiminde *N*-hidroksimetil akrilamitin yüzdesinin artmasıyla tepkimenin veriminin arttığını göstermektedir. Daha sonra elde edilen kopolimerlerin saflaştırılması etanol-su (v/v:1/1 oranında) karışımı içerisinde çözülp tekrar aseton ile çöktürülerek yapılmıştır. Saflaştırma işleminden sonra kopolimerler 40°C'de vakum altında kurutulup karakterizasyona geçilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı monomer derişimleriyle gerçekleştirilen tepkimelerin verim yüzdeleri

Monomer Derişimleri (%mol)		%Verim
VP	NHMAAm	
30	70	42.62
40	60	41.22
50	50	37.08
40	60	33.40
30	70	30.83

4.2. Kopolimer Karakterizasyonu

4.2.1. Elementel Analiz Verileri ve Verim Hesabı

Sentezlenen kopolimerlerin bileşiminin bulunması için ilk olarak elementel analiz yöntemi kullanılmıştır. Elementel analiz sonuçları kopolimerin içerisinde bulunan C, H ve N yüzde oranlarını vermektedir. Bu verilerden faydalanarak kopolimer bileşimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar **Tablo 4.2**'de verilmiştir. Sonuçlar sentez için hazırlanan monomer derişimleri farklı bile olsa elde edilen kopolimerlerin bileşimlerinin %50-%50'ye çok yakın olduğunu yani kopolimerlerin ardışık kopolimerler olduğunu ortaya koymaktadır. Aynı zamanda elde edilen kopolimerlerin bileşiminin başlangıçtaki monomer derişimine bağlı olmadığını da ortaya koymaktadır.

Tablo 4.2. Değişik monomer derişimlerinde hazırlanan kopolimerlerin elementel analiz sonuçları ve hesaplanan yüzde bileşimleri

Monomer Derişimleri VP/NHMAAm	Elementel Analiz Sonuçları			Hesaplanan % Bileşimler					
				C'a göre		H'e göre		N'a göre	
	%C	%H	%N	%VP	%AAm	%VP	%AAm	%VP	%AAm
30/70	54.85	7.52	13.28	45.8	54.2	45.2	54.8	45.6	54.4
40/60	55.01	7.54	13.25	46.1	53.9	47.5	52.5	47.2	52.8
50/50	55.60	7.57	13.23	49.6	50.4	50	50	49.6	50.4
60/40	56.01	7.59	13.21	52	48	51.7	48.3	51.2	48.8
70/30	56.02	7.60	13.20	52.1	47.9	52.6	47.4	52	48

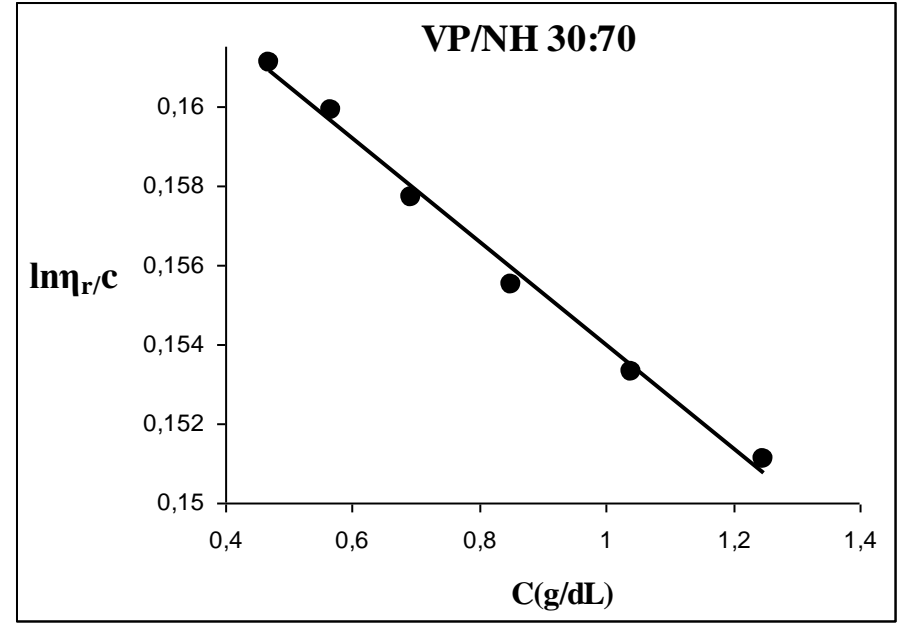
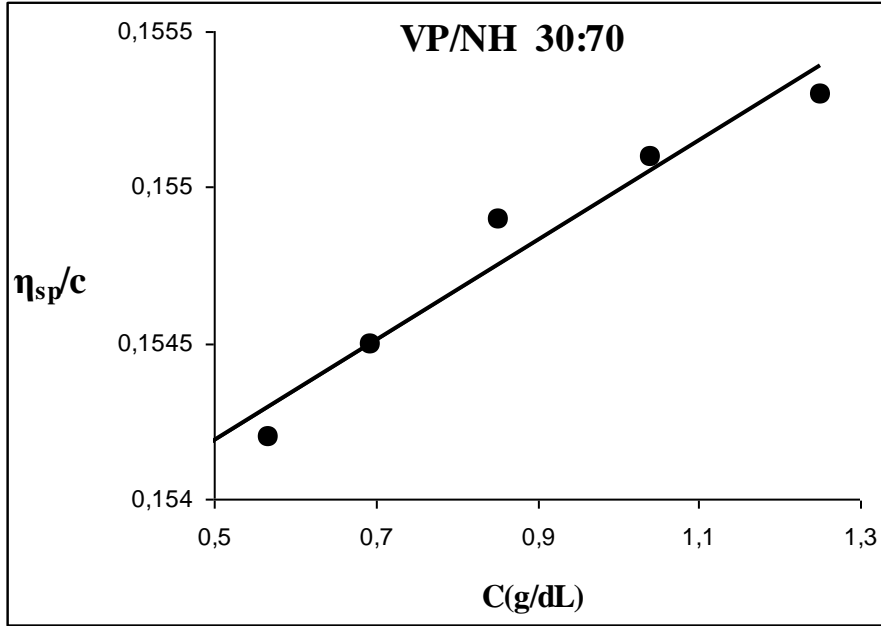
4.2.2. Vizkozimetrik Ölçümler

Polimer çözeltilerinin vizkozitesi hem derişimle hem de ortalama molekül ağırlığının artmasıyla artmaktadır. Polimerler çok yüksek molekül ağırlıklı moleküller olduğundan çok seyreltik çözeltilerinin bile yüksek bir vizkozitesi mevcuttur. Bu nedenle polimerlerde vizkozimetrik ölçümler çok seyreltik çözeltilerle yapılır. Bu durumda vizkoziteyi en çok etkileyen faktör zincir uzunlukları yani molekül ağırlığıdır. Çalışmalarda Ubbelohde tipi kapiler vizkozimetre kullanılmıştır. Ölçümler $25\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ sabit sıcaklık banyosunda yapılmıştır. Polimerin derişimi 0,1-0,8g/dL aralığında değişik konsantrasyonlarda seçilmiştir. Çözücü olarak etanol-su (v/v:1/1 oranında) karışımı kullanılmıştır. Huggins (3.1) ve Kraemer (3.2) eşitlikleri yardımıyla ekstrapolasyon yöntemiyle intrinsik vizkozite değerleri bulunmuştur. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen kopolimerlerin hem Huggins hem de Kraemer eşitlikleriyle bulunan intrinsik vizkozite değerleri **Tablo 4.3**'te verilmiştir.

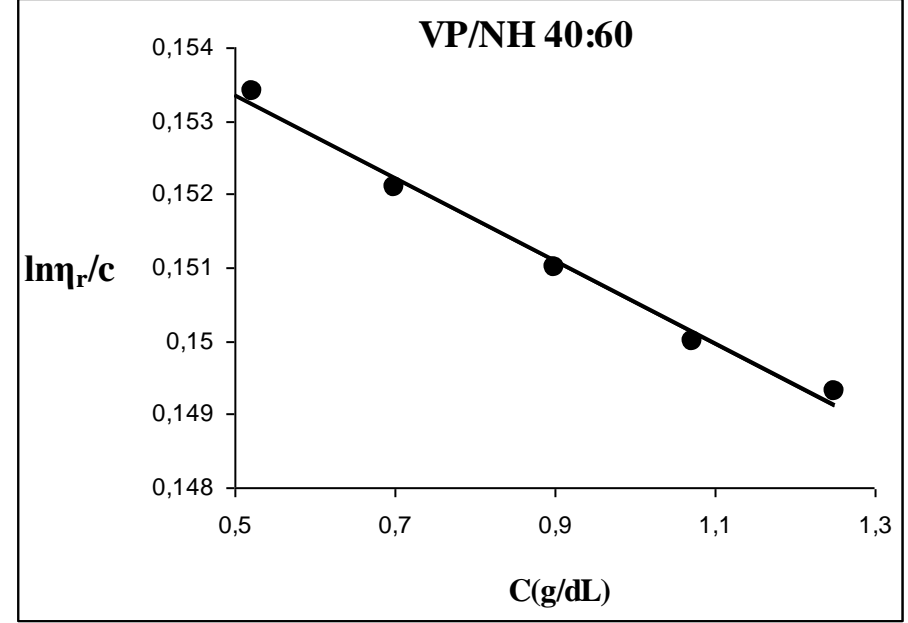
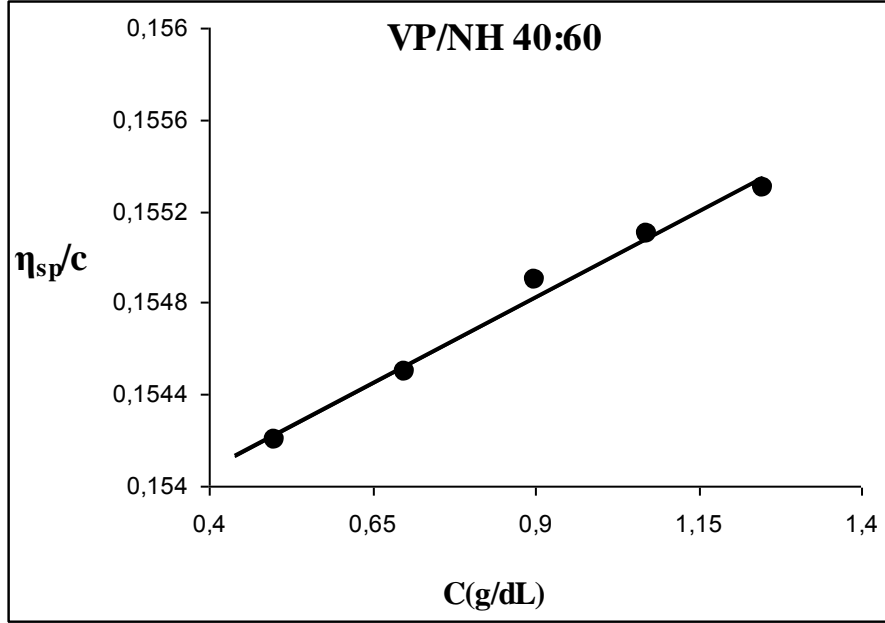
Tablo 4.3. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen kopolimerlerin intrinsik vizkozite değerleri

M_1 / M_2 (mol) VP / NHMAAm	[η] (g/dL)	
	Huggins	Kraemer
70/30	0,154	0,165
60/40	0,152	0,162
50/50	0,154	0,169
40/60	0,153	0,156
30/70	0,153	0,167

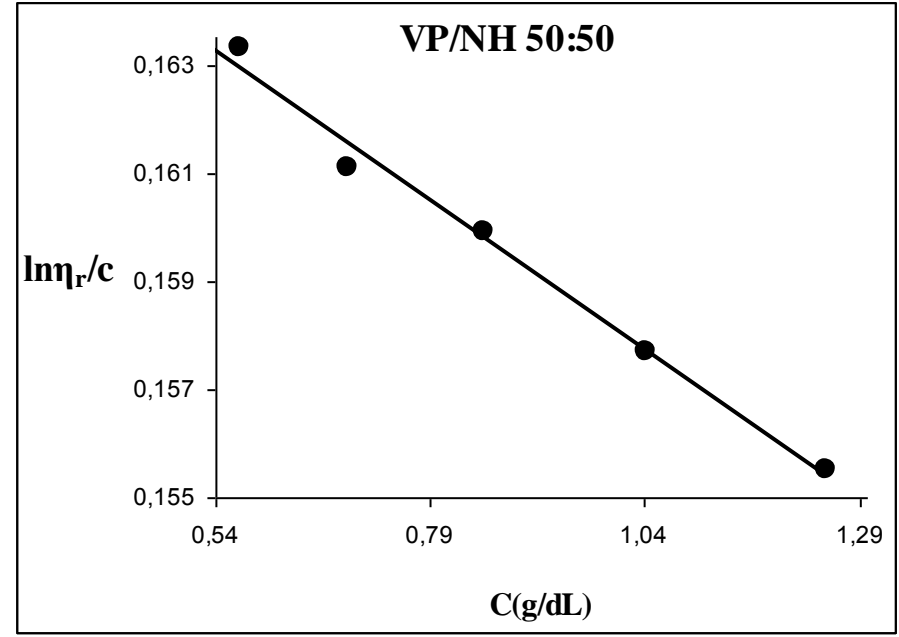
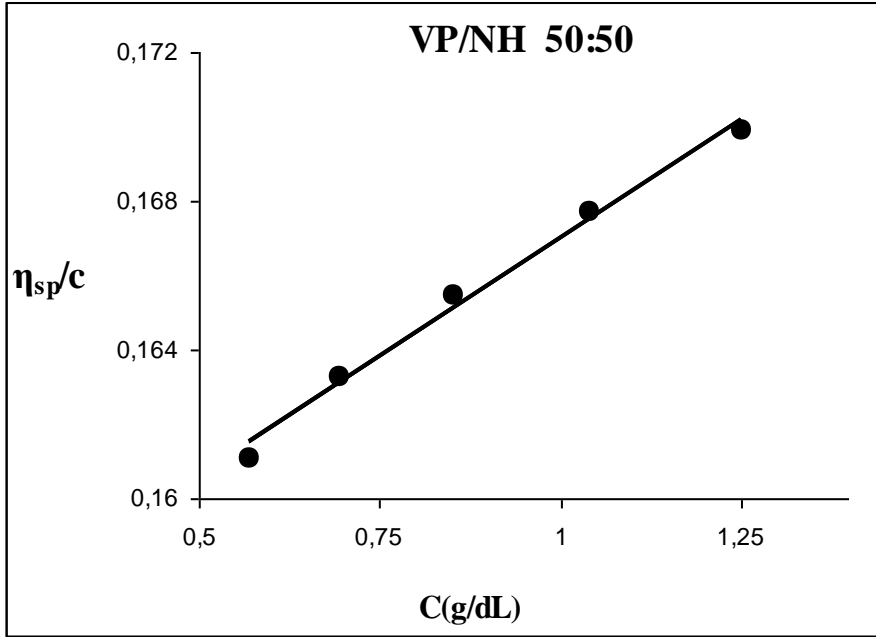
Tablodaki değerlere bakılırsa farklı monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan kopolimerlerin intrinsik vizkozite değerleri birbirine çok yakın çıkmıştır. Bu da elde edilen kopolimerlerin molekül ağırlıklarının birbirine yakın olduğunu gösteriyor (Mazi, 2006). Farklı monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen 5 kopolimerin hem Huggins hem de Kraemer eşitlikleriyle elde edilen η_{sp}/c ve $\ln\eta_r/c$ değerlerinin derişime karşı çizilen grafikleri **Şekil 4.1-4.5**'te gösterilmiştir.



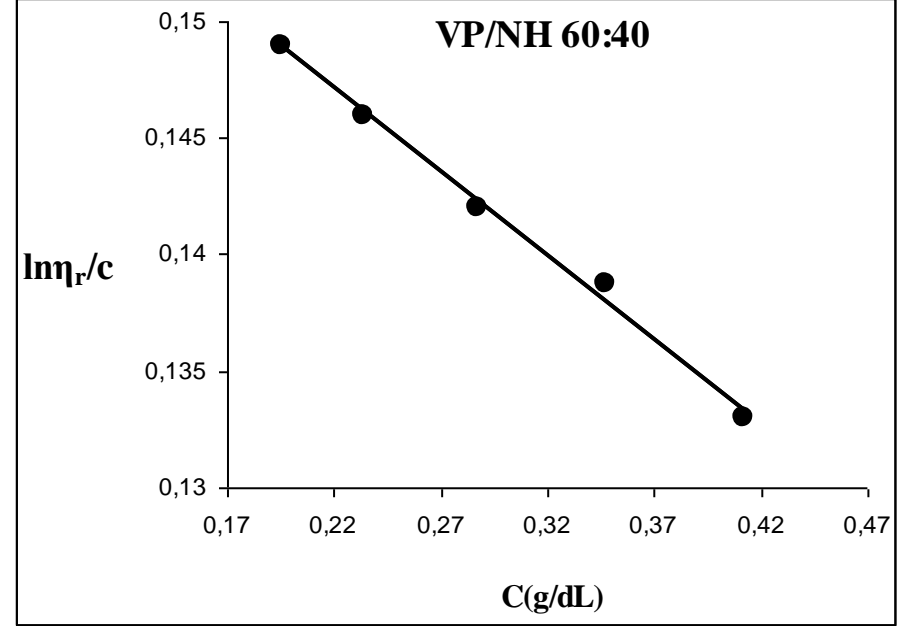
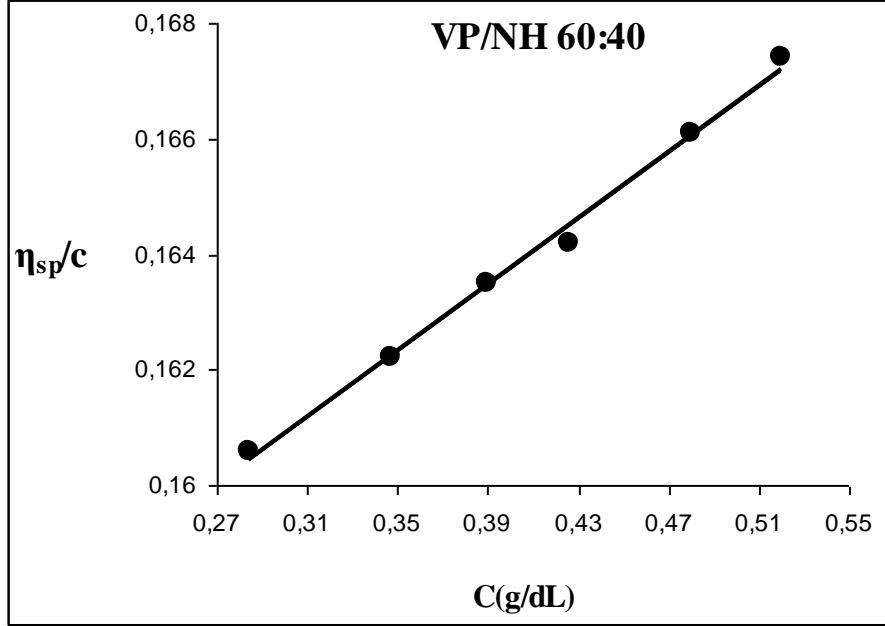
Şekil 4.1. %30 VP ve %70 NHMAAm monomer derişimleriyle hazırlanan poli(VP-*alt*-NHMAAm) için Huggins ve Kraemer eşitliklerine göre çizilen vizkozite grafikleri



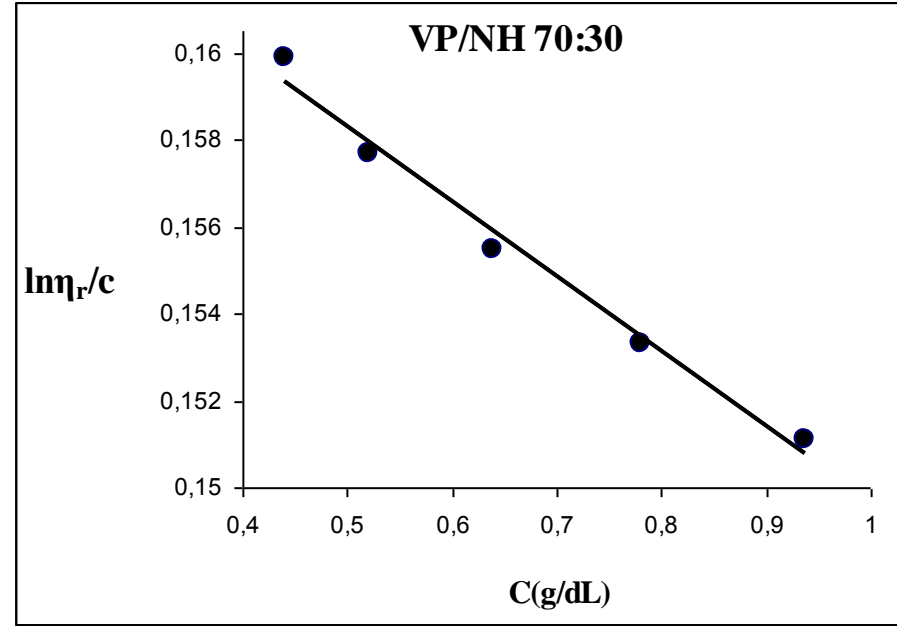
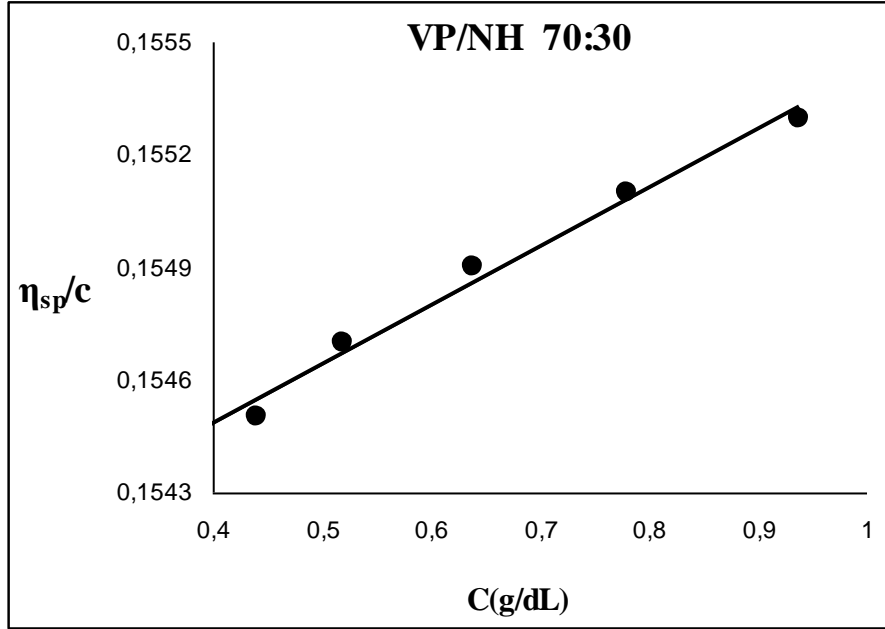
Şekil 4.2. %40 VP ve %60 NHMAAm monomer derişimleriyle hazırlanan poli(VP-*alt*-NHMAAm) için Huggins ve Kraemer eşitliklerine göre çizilen vizkozite grafikleri



Şekil 4.3. %50 VP ve %50 NHMAAm monomer derişimleriyle hazırlanan poli(VP-*alt*-NHMAAm) için Huggins ve Kraemer eşitliklerine göre çizilen vizkozite grafikleri



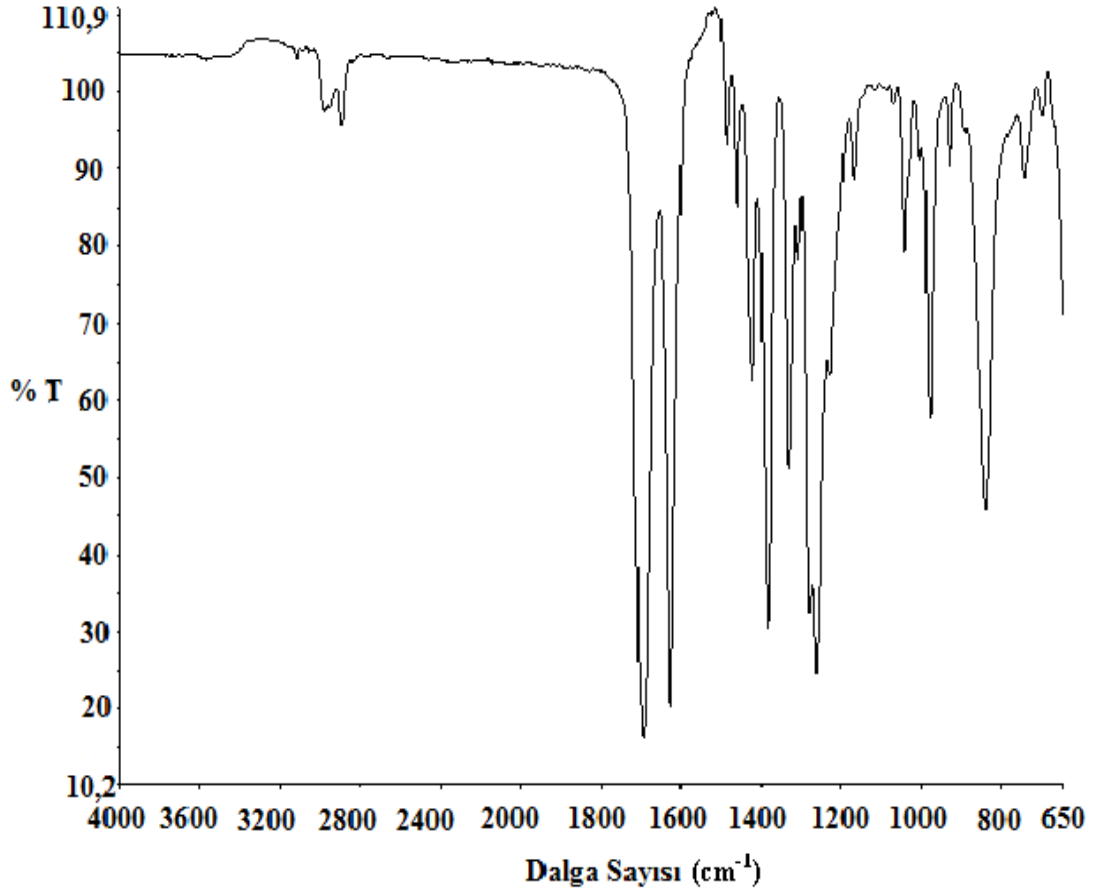
Şekil 4.4. %60 VP ve %40 NHMAAm monomer derişimleriyle hazırlanan poli(VP-*alt*-NHMAAm) için Huggins ve Kraemer eşitliklerine göre çizilen vizkozite grafikleri



Şekil 4.5. %70 VP ve %30 NHMAAm monomer derişimleriyle hazırlanan poli(VP-*alt*-NHMAAm) için Huggins ve Kraemer eşitliklerine göre çizilen vizkozite grafikleri

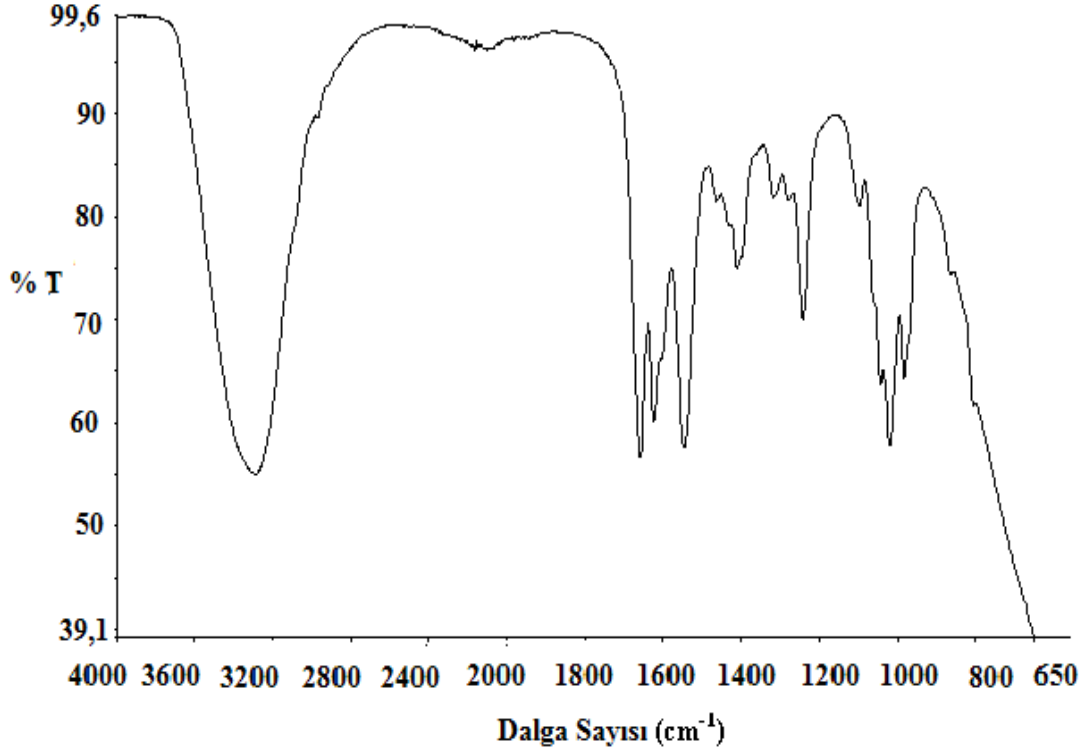
4.2.3. FTIR Sonuçları

FTIR spektrumları yapıların aydınlatılmasında ve tepkimelerin gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında bilgiler vermektedir. Bu çalışmada kullanılan monomerler vinil pirolidon ve *N*-hidroksimetil akrilamit, FTIR spektrumları Şekil 4.6 ve 4.7’de görülmektedir.



Şekil 4.6. Vinil pirolidon monomerinin FTIR spektrumu

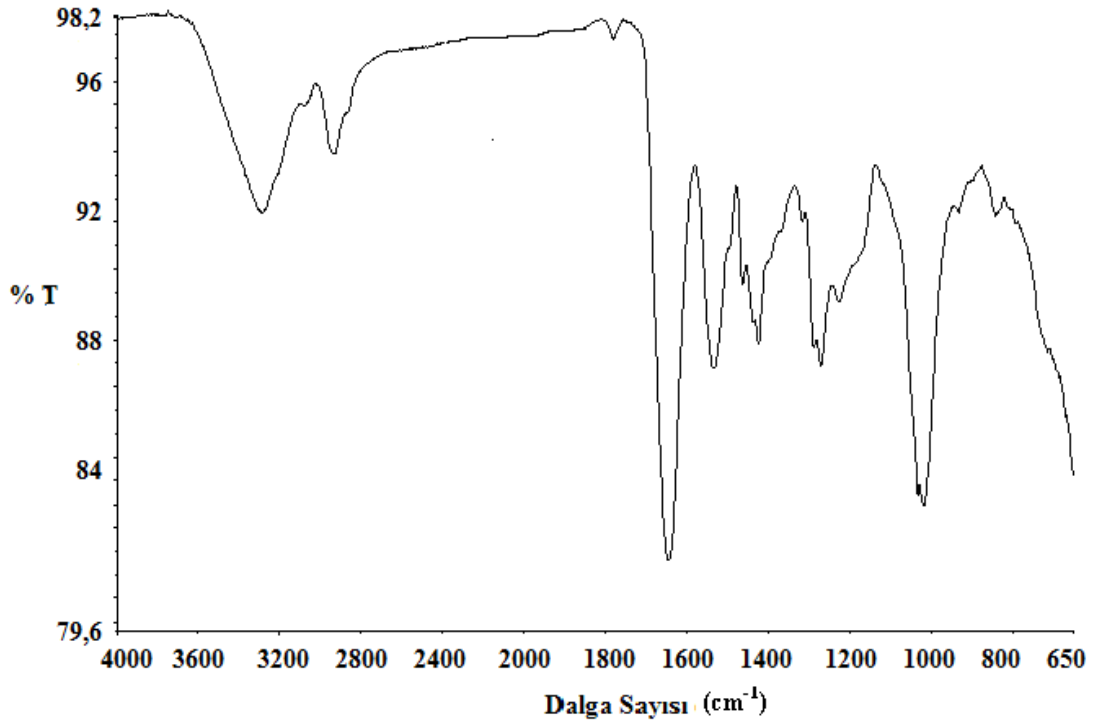
Vinil pirolidon’da gözlenen bantlar: 2976 cm^{-1} C-H gerilme bandı ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 2885 cm^{-1} C-H gerilme (halkadaki); 1694 cm^{-1} C=O gerilme bandı; 1625 cm^{-1} C=C gerilme bandı (Wu ve Freeman, 2009); $1421\text{-}1383\text{ cm}^{-1}$ C-H eğilme bandı; 1263 cm^{-1} C-N gerilme bandı; 842 cm^{-1} N-H eğilme bantları görülmektedir (Geever vd. 2006).



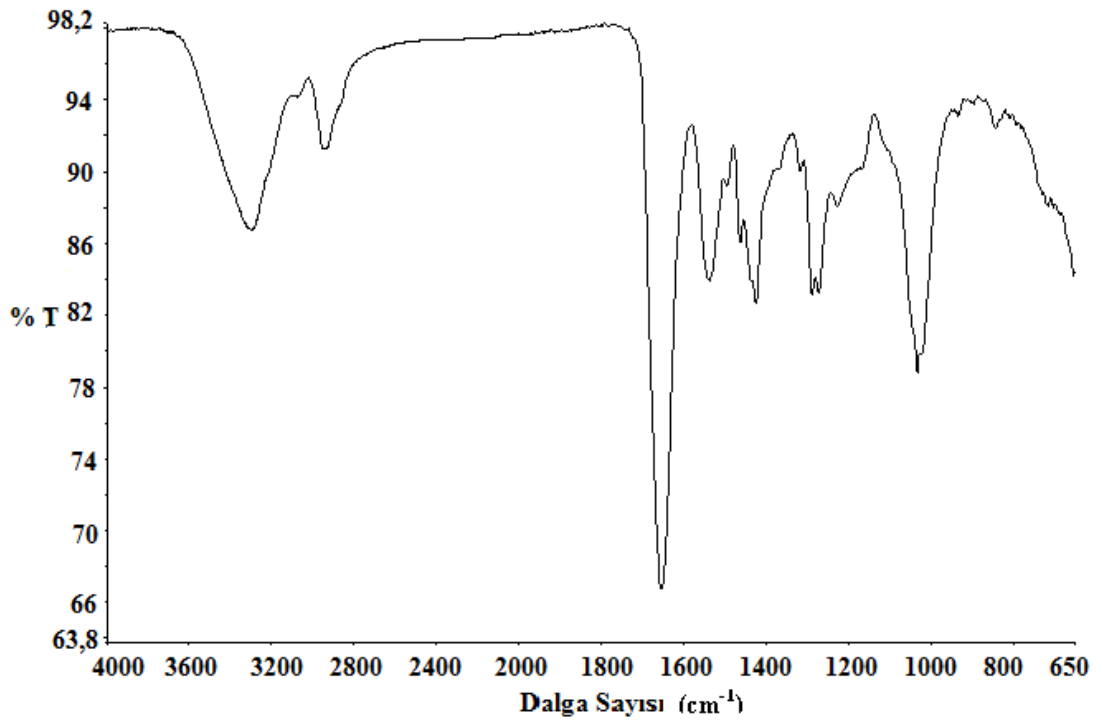
Şekil 4.7. NHMAAm monomerinin FTIR spektrumu

N-Hidroksimetil akrilamit'te gözlenen bantlar: 3292 cm^{-1} O-H, N-H gerilme bantları; $2926\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ C-H gerilme bantları (Singh vd. 2006); 1658 cm^{-1} C=O gerilme bandı (Singh vd. 2006); 1623 cm^{-1} C=C gerilme bandı; 1545 cm^{-1} C-H eğilme bandı ($\text{CH}_2\text{-OH}$); 1410 cm^{-1} C-H eğilme bandı; 1241 cm^{-1} C-O gerilme bandı; 1019 cm^{-1} C-N gerilme bantları görülmektedir.

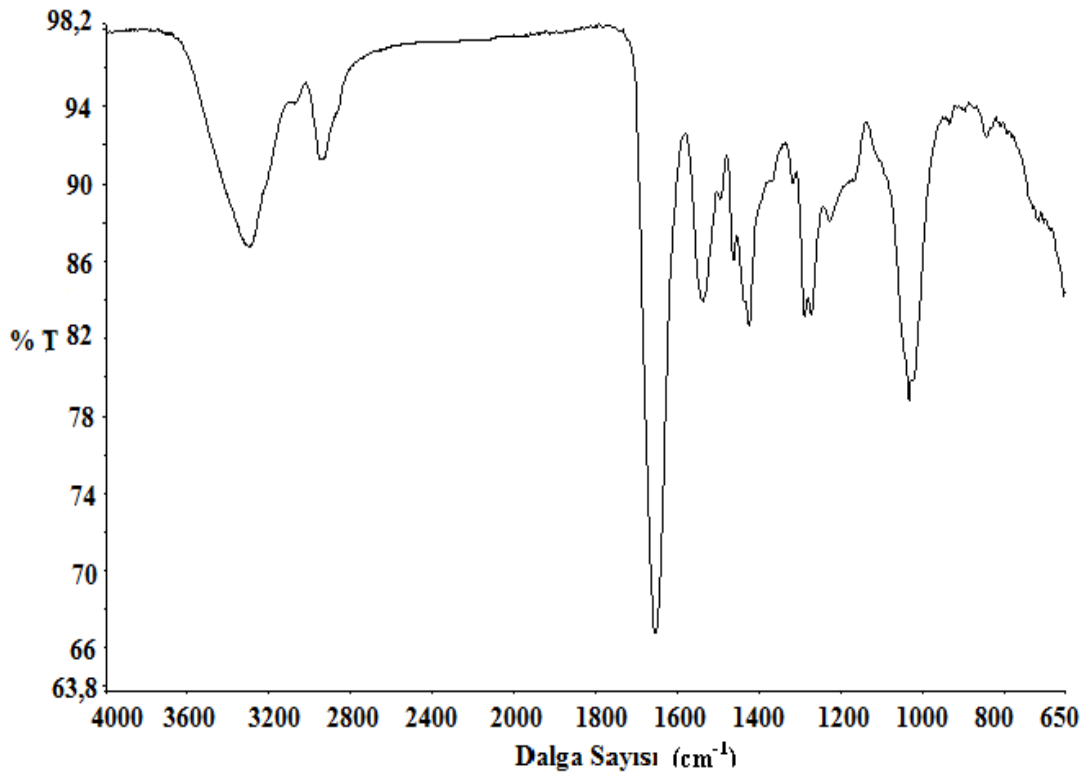
5 farklı monomer bileşiminde sentezlenen kopolimerlerin FTIR spektrumları **Şekil 4.8-4.12**'de görülmektedir. Bu spektrumda %70 NHMAAm-%30 VP olarak hazırlanan ve % 30NHMAAm-%70 VP'a doğru azalan spektrumlar bulunmaktadır. Şekillerden açıkça anlaşılacağı gibi elde edilen spektrumlarda çok önemli değişiklikler bulunmamaktadır. Bu sentezlenen kopolimerlerin birbirine ne kadar çok benzediğini ve kullanılan monomer bileşim oranlarından bağımsız olduğunu göstermektedir.



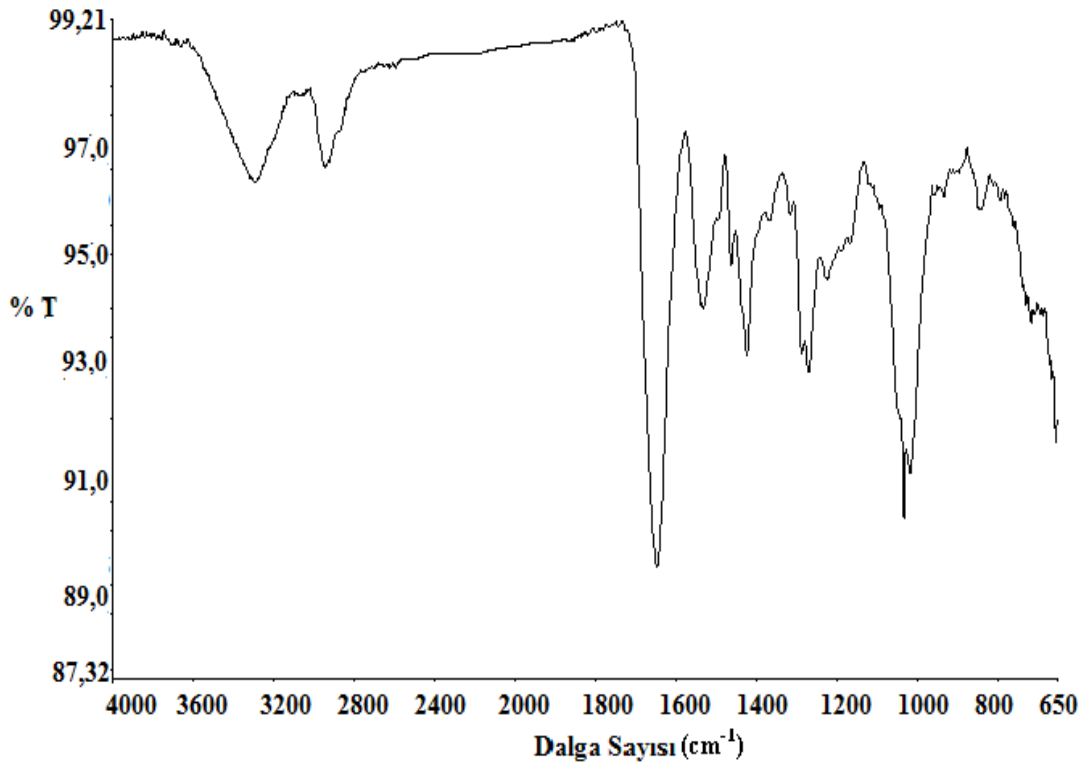
Şekil 4.8. VP/NHMAAm 30:70 oranında sentezlenen kopolimerin FTIR spektrumu



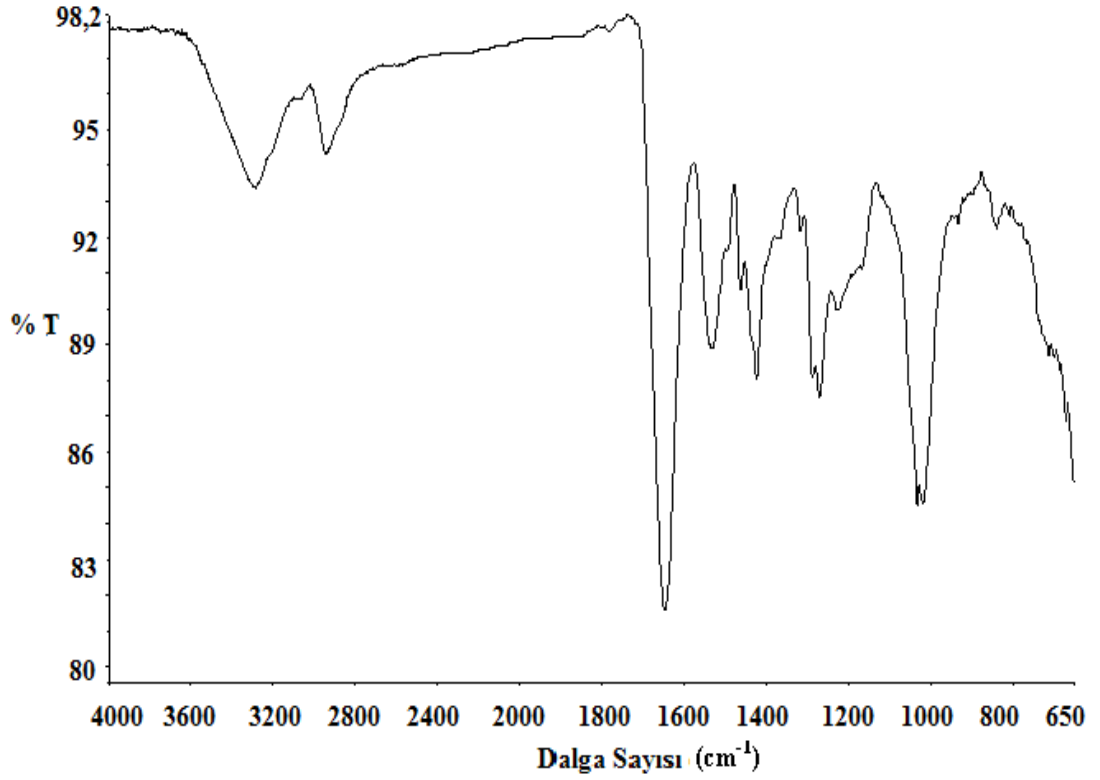
Şekil 4.9. VP/NHMAAm 70:30 oranında sentezlenen kopolimeri FTIR spektrumu



Şekil 4.10. VP/NHMAAm 40:60 oranında sentezlenen kopolimerin FTIR spektrumu



Şekil 4.11. VP/NHMAAm 60:40 oranında sentezlenen kopolimerin FTIR spektrumu



Şekil 4.12. VP/NHMAAm 50:50 oranında sentezlenen kopolimerin FTIR spektrumu

Farklı derişimlerde sentezlenen kopolimerler genellikle $3300-3275\text{cm}^{-1}$ aralığında geniş bir bant şeklinde VP ve NHMAAm yapısında bulunan, O-H, N-H ve C-H gerilme bantları gözlenmektedir. Monomerlerde gözlenen spesifik karbonil piki $1658-1694\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenirken (Güven ve Rzaev, 2008), kopolimerlerdeki karbonil grubu daha düşük dalga sayısına $1645-1654\text{cm}^{-1}$ 'e kaymış (Kuo ve Chang, 2003; Polacco vd. 2000) ve iki monomerin C=O grubu üst üste çakışmıştır. Monomerlerde gözlenen C=C grubu $1623-1625\text{cm}^{-1}$ 'de (Mazi vd. 2006) gözlenirken, kopolimerde bu pik tamamen kaybolmuştur. Bu da bize polimerleşmenin gerçekleştiğini ve kopolimerin oluştuğunu kanıtlamaktadır.

Kopolimerin yapısında bulunan diğer fonksiyonel grupların pikleri şöyle çıkmıştır: $1300-1500\text{cm}^{-1}$ 'de C-H eğilme bandı (Erdemi ve Bozkurt, 2004), $1286-1287\text{cm}^{-1}$ C-O gerilme bandı, $1018-1033\text{cm}^{-1}$ C-N gerilme bantları görülmektedir.

Kopolimerlerin bileşimi FTIR metodu ile saptanmıştır. Kantitatif analiz için VP monomerinin 1422cm^{-1} 'deki CH_2OH grubundaki C-H eğilme bandı ve NHMAAm

monomerinin 1545cm⁻¹'deki halkada bulunan CH₂ gruplarına ait C-H eğilme bandı kullanılmıştır.

FTIR spektrumlarından poli(VP-*alt*-NHMAAm) kopolimerindeki komonomer birimlerinin (m₁ ve m₂), molar kesirleri (%mol) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$m_1 = \left[\frac{\{(\Delta A^{1531}/M_1)\}}{\{(\Delta A^{1531}/M_1) + (\Delta A^{1422}/M_2)\}} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

$$m_2 = \left[\frac{\{(\Delta A^{1422}/M_2)\}}{\{(\Delta A^{1422}/M_2) + (\Delta A^{1531}/M_1)\}} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

Çeşitli başlangıç monomer derişimleriyle sentezlenen VP-NHMAAm kopolimerlerinin FTIR analiz sonuçları **Tablo 4.4**'te gösterilmiştir.

Tablo 4.4: Farklı monomer derişimleriyle sentezlenen VP-NHMAAm kopolimerlerinin FTIR analiz sonuçları

Monomer Derişimleri (%mol)		m ₁ /m ₂	m ₁ %(mol)	m ₂ %(mol)
VP	NHMAAm			
30	70	0.94	51.54	48.46
40	60	0.96	51.01	48.99
50	50	0.96	50.89	49.11
60	40	0.95	51.11	48.89
70	30	0.96	51.01	48.99

Tablo 4.4 incelendiğinde FTIR sonuçlarının elementel analiz sonuçlarını desteklediği ve elde edilen kopolimerlerin bileşiminin monomer derişimine bağlı kalmaksızın ardışık olduğunu ortaya koymaktadır.

4.2.4. Monomer Reaktiflik Oranları

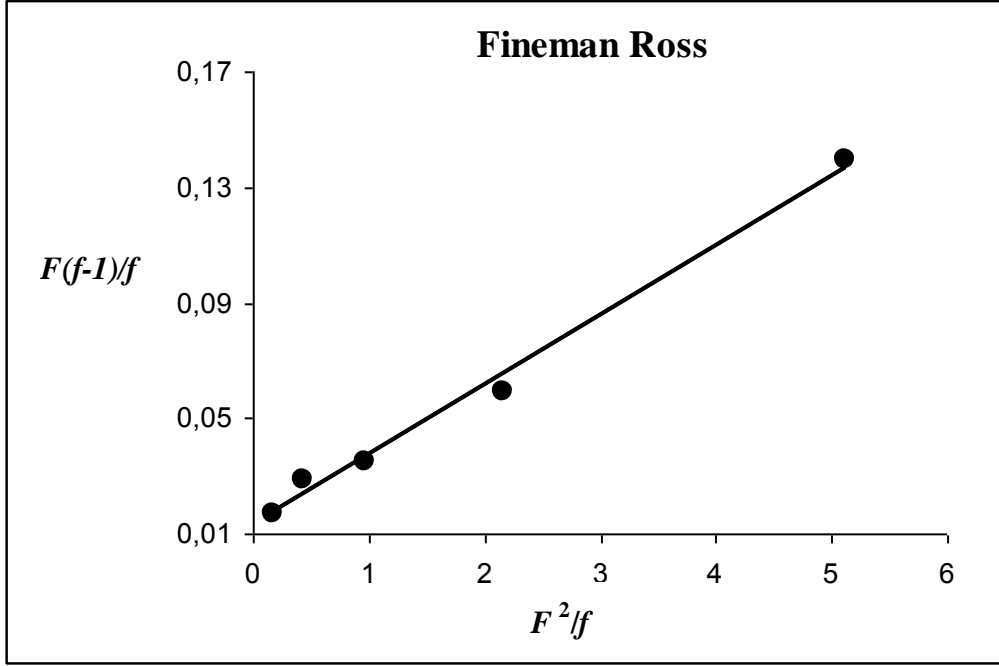
Kopolimer sentezinde hesaba katılması gereken en önemli parametrelerden biri de monomerlerin reaktiflik oranlarıdır. Reaktiflikler hakkındaki bilgi kopolimerlerin yapısı ve bileşimi hakkında bilgi verebilir.

- $r_1 > 1$ ise, $M_1\bullet$ tercihen M_1 monomerine katılır.
- $r_1 < 1$ ise, $M_1\bullet$, M_1 yerine M_2 monomerine katılmayı tercih eder. r_1 değerinin sıfır olması M_1 monomerinin homopolimerleşmeyi gerçekleştiremeyeceğini göstermektedir.
- $r_1.r_2 = 1$ ise, büyümekte olan $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikal türleri iki monomerden herhangi birini veya diğerini tepkimeye sokmak için aynı ilgiyi gösterir. Bu yüzden M_1 ve M_2 monomerleri zincire rastgele olarak dizilirler. Bu duruma “ideal kopolimerleşme” denilir. ($r_1 \times r_2$) genelde birden küçüktür.
- $r_1 = r_2 = 0$ durumunda ise büyümekte olan $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikali kendisi dışındaki monomeri tepkimeye girdirmek eğilimindedir. Bu nedenle kopolimerleşme zincirinde M_1 ve M_2 monomerleri seçenekli olarak yerleşir.
- $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ ise blok kopolimerleşme meydana gelir.
- $r_1.r_2$ çarpımı sıfıra yakın ise bu monomerler ardışık kopolimerleşmeye gitmeye çok yatkın demektir (Pekel vd. 2004).

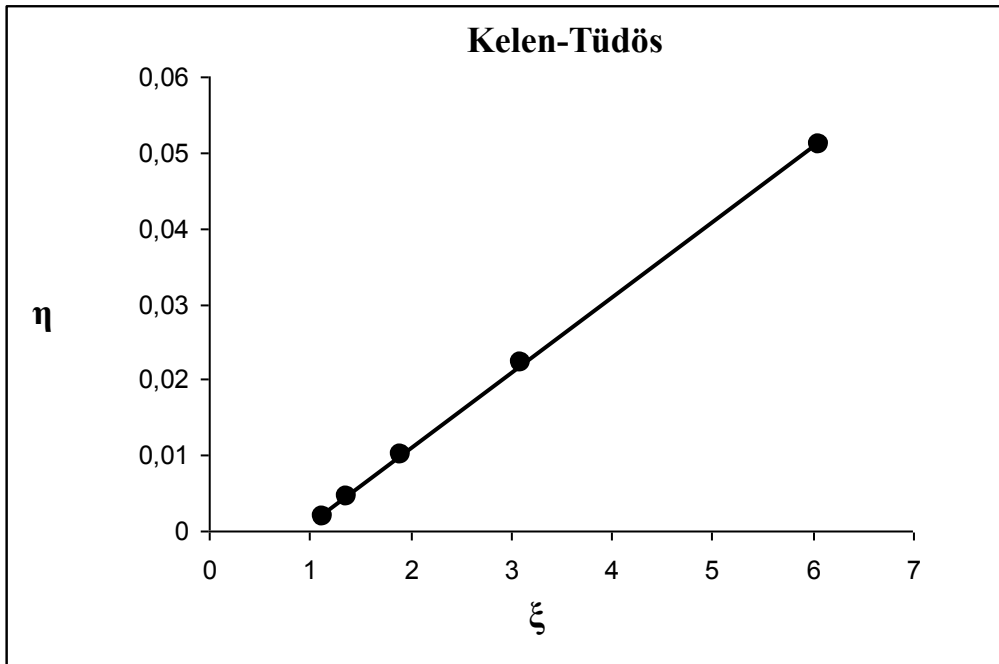
Değişik monomer derişimleriyle sentezlenen poli(VP-*alt*-NHMAAm) kopolimerlerinin spektrumlarından elde edilen verilerle Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross eşitleri kullanılarak hesaplanan veriler **Tablo 4.5**'te gösterilmiş ve çizilen grafikler ise **Şekil 4.13** ve **Şekil 4.14**'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Sentezlenen kopolimerlerin FTIR'dan elde edilen bileşimleri ve Fineman Ross - Kelen Tüdös parametreleri

Monomer bileşim oranı (mol%)		Kopolimer Kompozisyonu (mol%)		Fineman- Ross eşitliği		Kelen-Tüdös eşitliği		
M ₁	M ₂	m ₁	m ₂	F^2/f	$F(f-1)/f$	$(\alpha+F^2/f)$	ξ	η
70	30	51.54	48.46	5.12	0.139	6.04	6.069	0.051
60	40	51.01	48.99	2.16	0.059	3.08	3.112	0.022
50	50	50.89	49.11	0.96	0.035	1.86	1.915	0.01
40	60	51.11	48.89	0.43	0.028	1.35	1.375	0.004
30	70	51.01	48.99	0.18	0.017	1.09	1.126	0.002



Şekil 4.13. Fineman-Ross eşitliğinden poli(VP-*alt*-NHMAAm) kopolimerleri için elde edilen grafik



Şekil 4.14. Kelen-Tüdös eşitliğinden poli(VP-*alt*-NHMAAm) kopolimerleri için elde edilen grafik

İki grafikten elde edilen eğimler ve y-eksenini kesen noktalardan faydalanarak r_1 , r_2 ve $r_1.r_2$ değerleri hesaplandı.

Fineman-Ross eşitliğinden hesaplanan değerler: $r_1:0,0242$ $r_2:0,0131$ $r_1.r_2:0,0004$

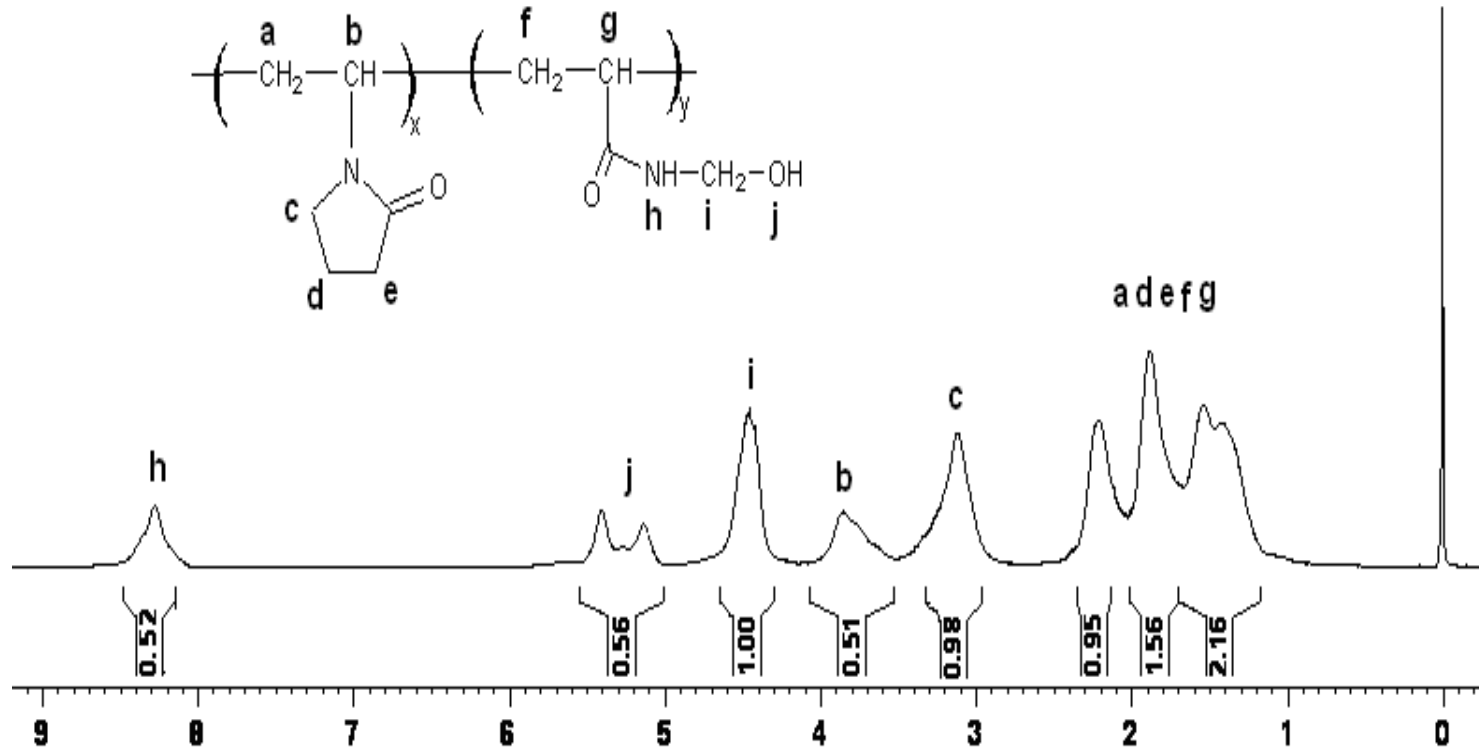
Kelen-Tüdös eşitliğinden hesaplanan değerler: $r_1:0,0010$ $r_2:0,009$ $r_1.r_2:0,0000$

monomer reaktivlik oranlarının çarpımının sıfır çıkması, sentezlenen kopolimerin ardışık kopolimer olduğunu göstermektedir (Mazı vd. 2006).

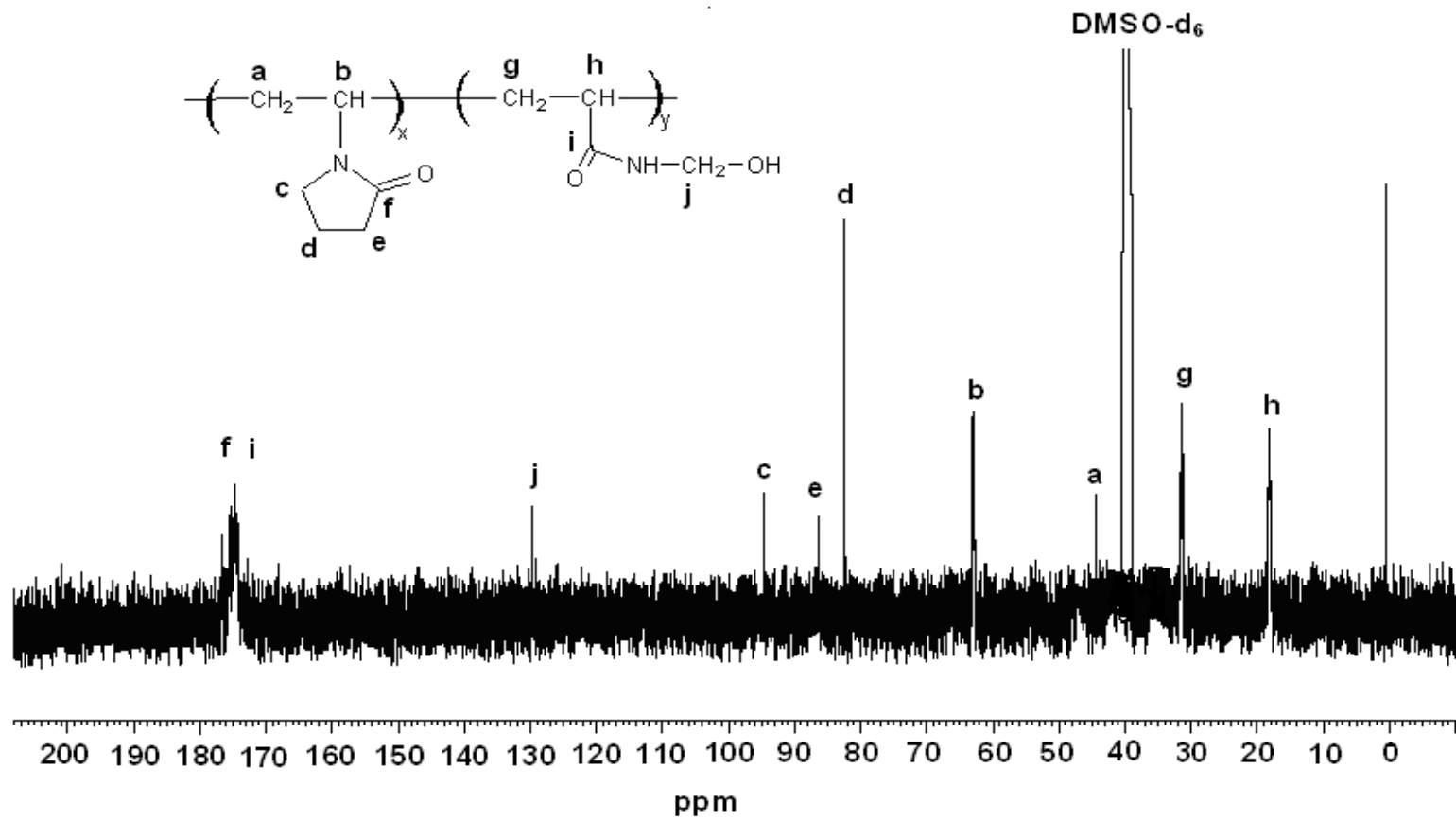
4.2.5. NMR Analizleri

Sentezlenen kopolimerlerin yapılarının aydınlatılması amacıyla ^1H NMR ve ^{13}C NMR analizleri de yaptırılmıştır. Poli(VP-*alt*-NHMAAm) için çekilen ^1H NMR spektrumu **Şekil 4.15**'de ^{13}C NMR spektrumu ise **Şekil 4.16**'da gösterilmiştir. ^1H NMR spektrumunda (**Şekil 4.15**) kopolimer yapısında bulunan monomerlerin protonları harflerle gösterilmiştir. a,d,e,f,g harfleriyle gösterilen $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$ protonları (9 H) $\delta:1.2-2.3$ ppm arasında, vinil pirolidonun halka içinde N'a bağlı $-\text{CH}_2$ protonları (2 H) $\delta:3.2$ ppm civarında, vinil pirolidonun zincir içerisinde yer alan ve N'a bağlı olan $-\text{CH}$ protonu (1 H) $\delta:3.8$ ppm civarında ve NHMAAm'in yapısında bulunan NH ve OH arasındaki $-\text{CH}_2$ protonları (2 H) $\delta:4.5$ ppm civarında, NHMAAm'in $-\text{OH}$ protonu $\delta:5.1-5.4$ ppm arasında $-\text{NH}$ protonu ise $\delta:8.3$ ppm civarında çıkmıştır (Brar ve Kumar, 2002).

^{13}C NMR spektrumunda (**Şekil 4.16**) kopolimerlerin yapısında bulunan karbon atomları harflerle gösterilmiştir. Her iki monomerdeki $\text{C}=\text{O}$ pikleri 175 ppm civarında (Veron vd. 2000), NH ile OH arasındaki $-\text{CH}_2$ 130 ppm civarında, vinil pirolidonun halka içindeki N'a ve $\text{C}=\text{O}$ 'e bağlı iki CH_2 90 ppm civarında, vinil pirolidonun halka içinde kalan son CH_2 80 ppm civarında, vinil pirolidonun zincir içerisindeki CH_2 ve CH karbonları sırasıyla 45 ve 65 ppm'de, NHMAAm'in zincir içindeki CH_2 ve CH karbonları sırasıyla 30 ve 20 ppm civarında çıkmıştır (Brar ve Kumar, 2002).



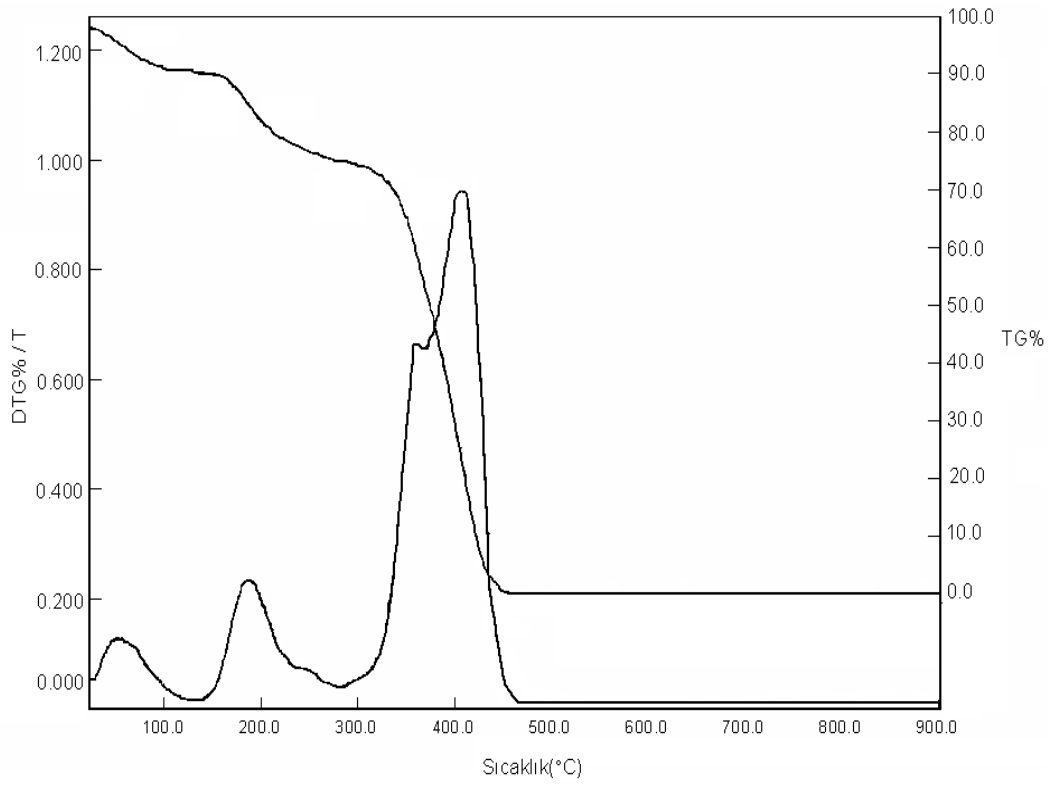
Şekil 4.15. Poli(VP-*alt*-NHMAAm) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.16. Poli(VP-*alt*-NHMAAm) kopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu

4.2.6. TGA Analizi

Termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) analizler DTA-60H Termal Analizör cihazıyla 10°C/dakika ısıtma hızıyla N_{2(g)} atmosferinde yapılmıştır. **Şekil 4.17**'deki spektruma bakıldığında 100°C'nin altında %7 civarında bir kayıp gözükmemektedir. Bu örneğin içerisinde bulunan çözücülerden kaynaklanmaktadır. Bundan sonra iki adımda gerçekleşen bir bozunmaya uğramaktadır. 200°C'nin altında başlayıp 300°C'nin üzerinde sonra eren birinci bozunma basamağı yaklaşık %25'lik bir kayıba denk gelmektedir. Bu hem vinil pirolidon halkasındaki hem de N-hidroksimetil akrilamitin yapısındaki CO'lerin uzaklaşması ile açıklanabilir (Şahiner vd. 1999, Singh vd. 2006). İkinci basamaktaki bozunma artık piroliz ile açıklanabilir.

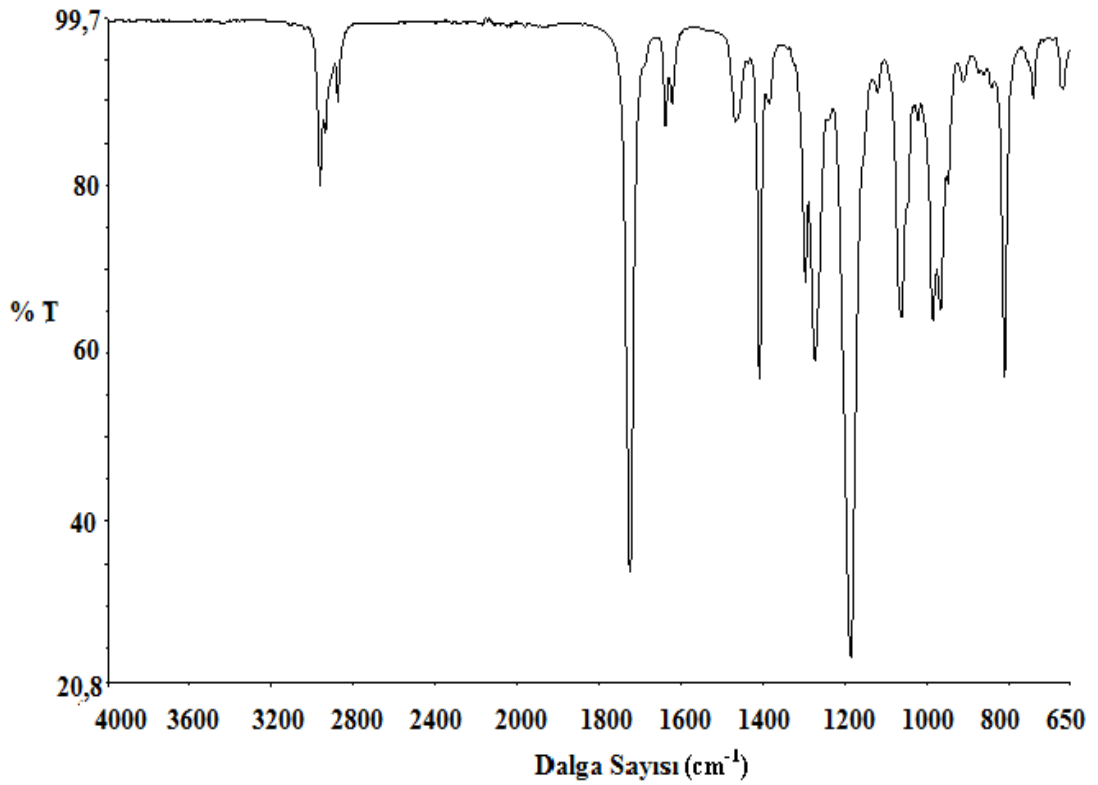


Şekil 4.17. Poli(VP-*alt*-NHMAAm) kopolimerinin TGA spektrumu

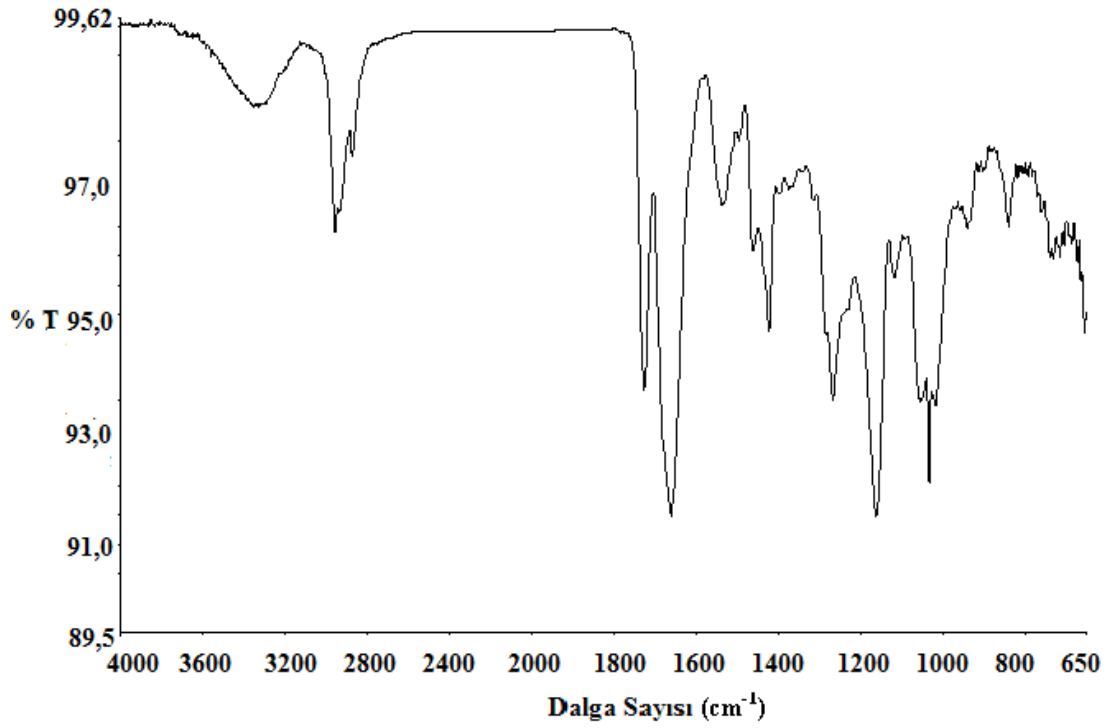
4.3. Terpolimer Karakterizasyonu

4.3.1. FTIR Sonuçları

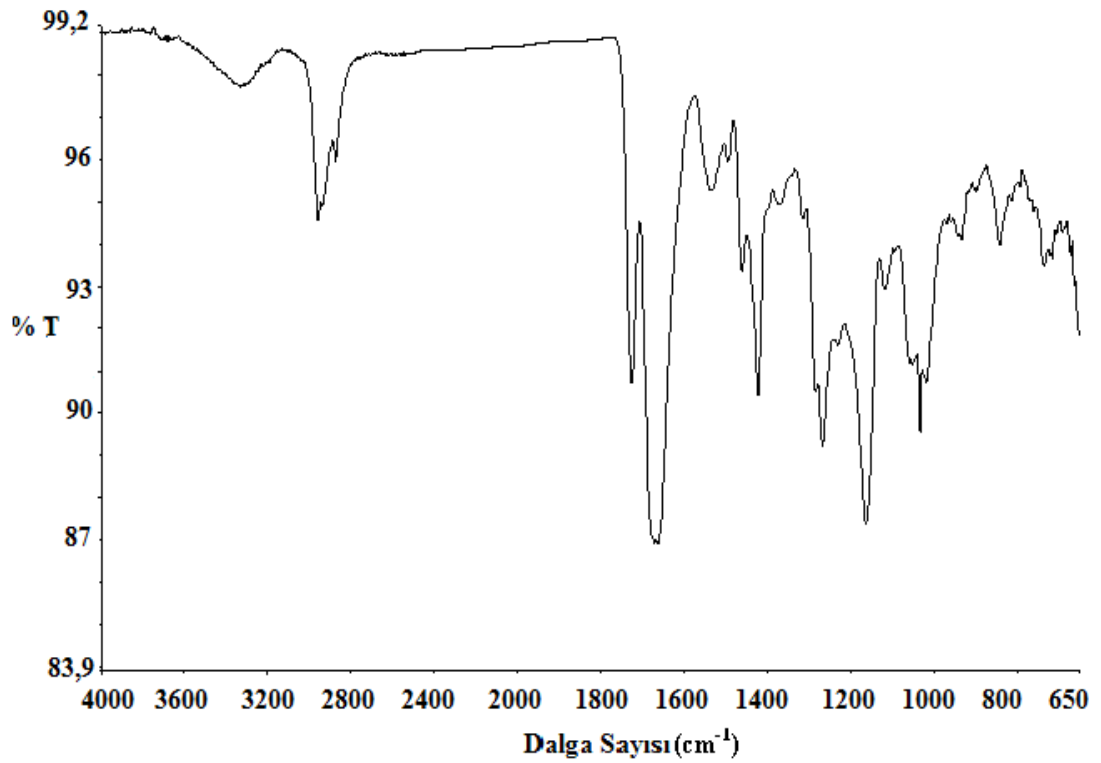
Bu çalışmada vinil pirolidon'un *N*-hidroksimetil akrilamit ve bütülaakrilattan oluşan terpolimeri sentezlenmiştir. Farklı monomer derişimlerinde sentez yapılmıştır. 3 saatlik sentez süresinin sonunda ürün dietileter ile çöktürülerek ayrılmıştır. 1,4-dioksanda çözülüp tekrar çöktürülmüş ve 40°C'de vakum altında kurutulmuştur. Vinil pirolidon ve *N*-hidroksimetil akrilamit'in spektrumları daha önce verilmişti (Şekil 4.6 ve 4.7). Burada bütüla akrilatın (Şekil 4.18) ve sentezlenen terpolimerlerin (Şekil 4.19-4.22) spektrumları verilmiştir.



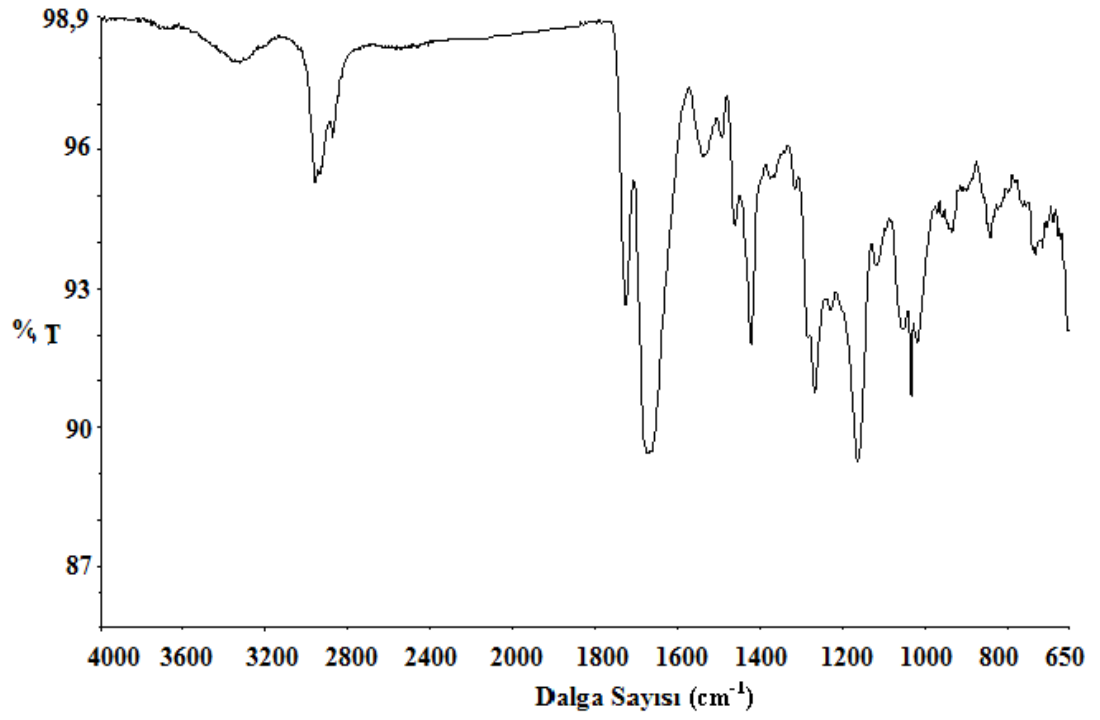
Şekil 4.18. Bütüla akrilat monomerinin FTIR spektrumu



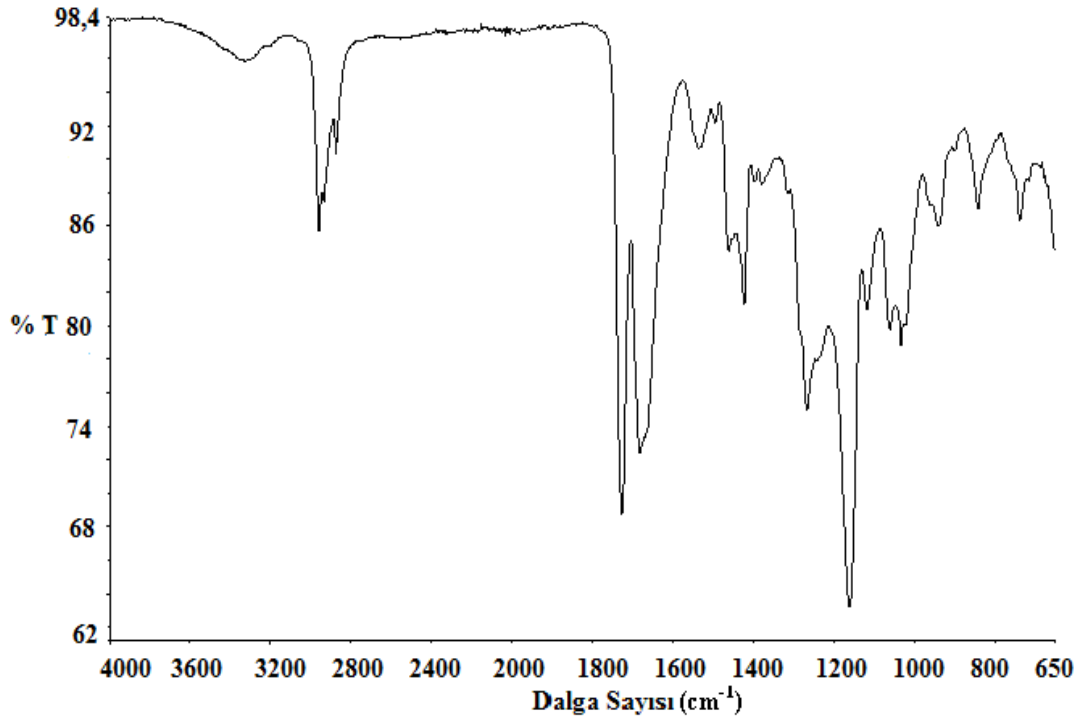
Şekil 4.19. VP/NHMAAm/BA (1:1:1) oranlarında sentezlenen terpolimerin FTIR spektrumu



Şekil 4.20. VP/NHMAAm/BA (2:1:1) oranlarında sentezlenen terpolimerin FTIR spektrumu



Şekil 4.21. VP/NHMAAm/BA (3:1:1) oranlarında sentezlenen terpolimerin FTIR spektrumu



Şekil 4.22. VP/NHMAAm/BA (1:1:2) oranlarında sentezlenen terpolimerin FTIR spektrumu

FTIR sonuçlarında bütül akrilatın yapısında gözlenen spesifik bantlar sırasıyla şöyledir: 2961-2875 cm^{-1} C-H gerilme bandı; 1723 cm^{-1} C=O gerilme bandı; 1620 cm^{-1} C=C gerilme bandı; 1466-1383 cm^{-1} C-H eğilme bandı; 1272-1185 cm^{-1} C-O gerilme bandı; 965-809 cm^{-1} C-H düzlem dışı eğilme bantları görülmektedir.

VP/NHMAAm/BA terpolimerlerinin FTIR sonuçları: 3351 cm^{-1} O-H ve N-H gerilme bandı; 2956-2873 cm^{-1} C-H gerilme bandı (Singh vd. 2006); 1726 cm^{-1} (BA'a ait) C=O gerilme bandı; 1660 cm^{-1} (VP ve NHMAAm'e ait) C=O gerilme bandı (Singh vd. 2006); 1537 cm^{-1} (NHMAAm) C-H eğilme bandı; 1461 cm^{-1} (BA) C-H eğilme bandı; 1422 cm^{-1} (VP) C-H eğilme bandı (Geever vd. 2006); 1267 cm^{-1} (NHMAAm) C-O gerilme bandı; 1161 cm^{-1} (BA) gerilme bandı; 1053 cm^{-1} (NHMAAm) C-N gerilme bandı; 1033 cm^{-1} (VP) C-N gerilme bandı; 939 cm^{-1} (NHMAAm) N-H eğilme bandı; 839 cm^{-1} (VP) N-H eğilme bantları gözlenmektedir.

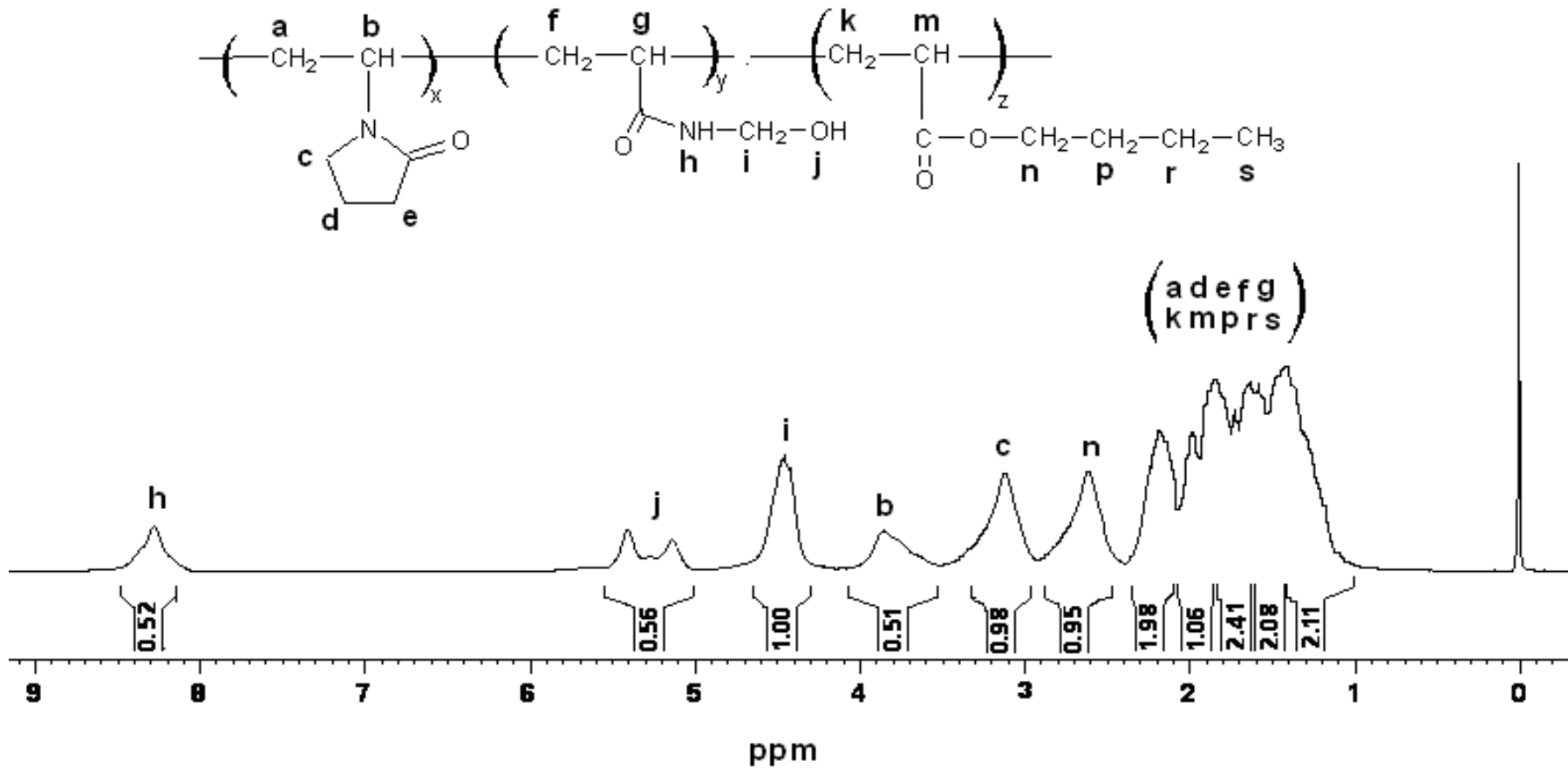
Çıkan FTIR sonuçlarına göre NHMAAm ve BA miktarı sabit tutulup, VP miktarı artırıldıkça terpolimerdeki VP'nun oranı artmakta ancak en fazla iki katına çıkmaktadır. İki kat daha fazla artmadığı görülmektedir. İna çıktıktan sonra VP'un baştaki miktarı ne kadar arttırılırsa arttırılsın kopolimerin yapısına daha fazla girememektedir.

VP ve NHMAAm miktarı sabit tutulup, BA miktarı iki katına çıkarıldığında ise terpolimer bileşimindeki BA % oranının iki katına çıktığı spektrumlara bakarak söylenebilir. Bütül akrilatın baştaki oranı daha fazla arttırıldığında çapraz bağlanma gerçekleşmektedir.

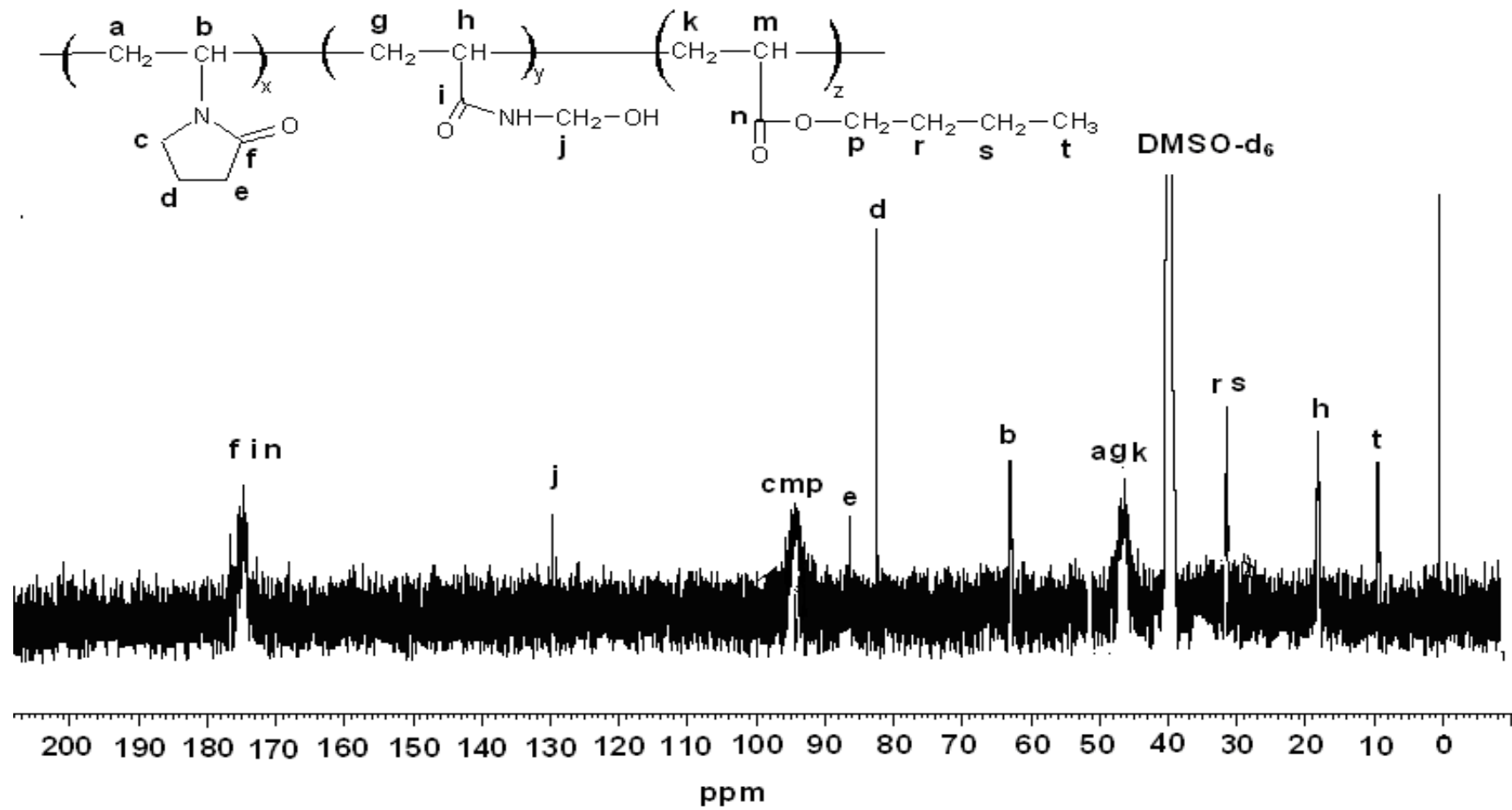
VP ve BA miktarları sabit tutulup, NHMAAm miktarı arttırıldığında da ürün çapraz bağlanmaktadır.

4.3.2. NMR Analizleri

Sentezlenen terpolimerlerin karakterize edilmeleri için ^1H -NMR (Şekil 4.23) ve ^{13}C -NMR (Şekil 4.24) spektrumları alınmıştır.



Şekil 4.23. Poli(VP-co-NHMAAm-co-BA)'ın ¹H-NMR spektrumu



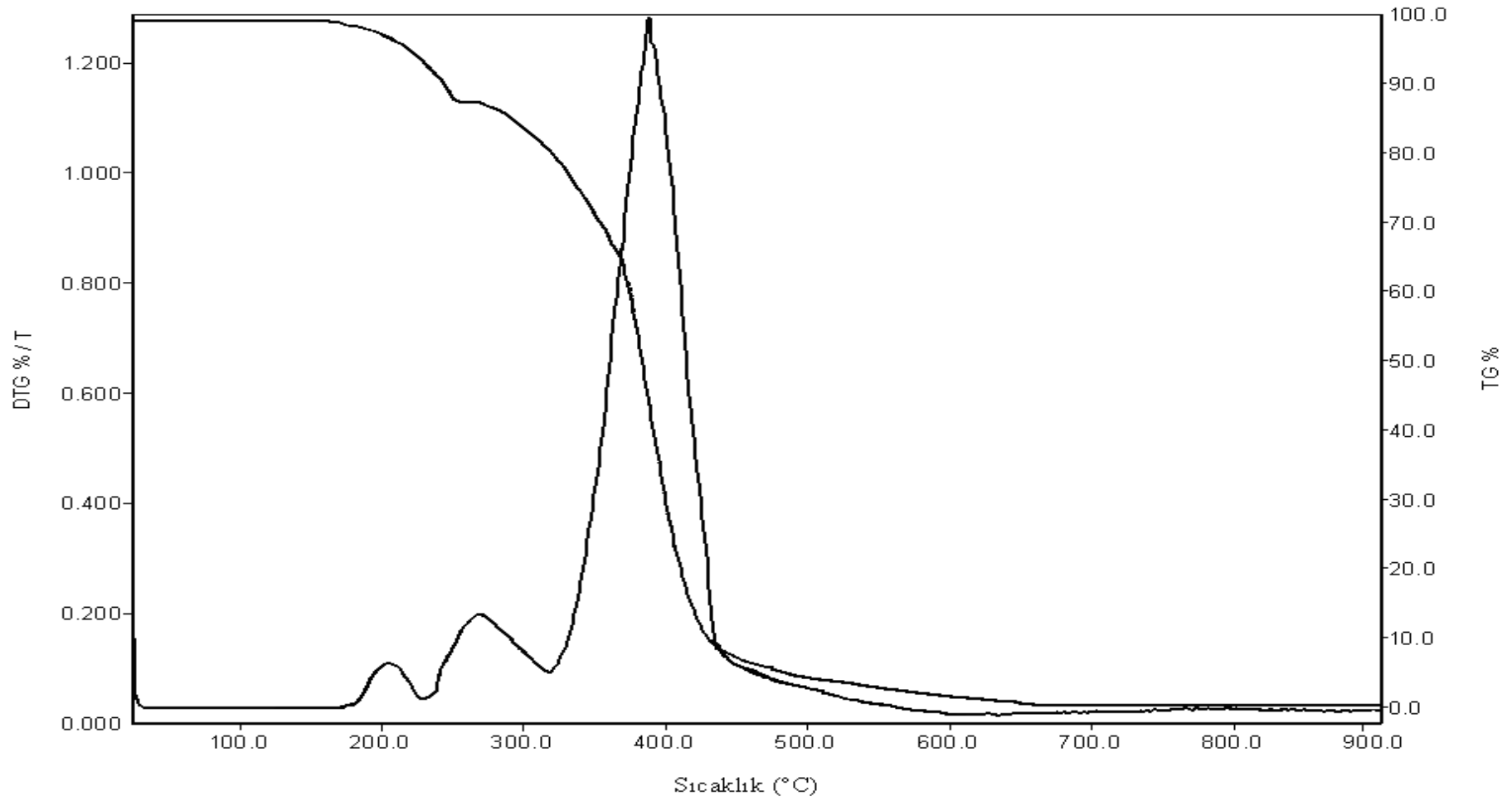
Şekil 4.24. Poli(VP-co-NHMAAm-co-BA)'in ^{13}C -NMR spektrumu

^1H NMR spektrumunda (Şekil 4.23) terpolimer yapısında bulunan protonlar harflerle gösterilmiştir. Spektrum kopolimerin spektrumuna çok benzemektedir. Sadece $\delta:2.7$ ppm civarında bütül akrilatın iki protonlu ester yapısındaki oksijene bağlı $-\text{CH}_2$ grubu ve $\delta:1.2-2.3$ ppm arasında çıkan kalabalık grup daha da kalabalıklaşmış ve absorbansı artmıştır. Buna göre; a,d,e,f,g, k, m, p, r, s harfleriyle gösterilen $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$ protonları (18 H) $\delta:1.2-2.3$ ppm arasında (Li vd. 2005), bütül akrilatın ester köküne en yakın $-\text{CH}_2$ protonları $\delta:2.7$ ppm civarında, vinil pirolidonun halka içinde N'a bağlı $-\text{CH}_2$ protonları (2 H) $\delta:3.2$ ppm civarında (Li vd. 2005, Zhang ve Lam, 2005), vinil pirolidonun zincir içerisinde yer alan ve N'a bağlı olan $-\text{CH}$ protonu (1 H) $\delta:3.8$ ppm civarında (Zhang ve Lam, 2005) ve NHMAAm'in yapısında bulunan NH ve OH arasındaki $-\text{CH}_2$ protonları (2 H) $\delta:4.5$ ppm civarında, NHMAAm'in $-\text{OH}$ protonu $\delta:5.1-5.4$ ppm arasında $-\text{NH}$ protonu ise $\delta:8.3$ ppm civarında çıkmıştır (Brar ve Kumar, 2002).

^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 4.24) terpolimerlerin yapısında bulunan karbon atomları harflerle gösterilmiştir. Her üç monomerdeki $\text{C}=\text{O}$ pikleri 175 ppm civarında, NH ile OH arasındaki $-\text{CH}_2$ 130 ppm civarında, vinil pirolidonun halka içindeki N'a ve $\text{C}=\text{O}$ 'e bağlı iki CH_2 ile bütül akrilatın zincir içerisindeki CH ve ester grubuna en yakın CH_2 95 ppm civarında iç içe, vinil pirolidonun halka içinde kalan son CH_2 80 ppm civarında, üç monomerin de zincir içerisindeki CH_2 grupları 45 ppm civarında iç içe, vinil pirolidonun CH'ı sırasıyla 65 ppm'de, bütül akrilatın geri kalan iki CH_2 grubu 30 ppm civarında, CH_3 grubu 10 ppm civarında, NHMAAm'in zincir içindeki CH_2 ve CH karbonları sırasıyla 30 ve 20 ppm civarında çıkmıştır (Brar ve Kumar, 2002).

4.3.3. TGA Analizi

Poli(VP-co-NHMAAm-co-BA)'un karakterizasyonu için son olarak TG ve DTG spektrumları alınmıştır. Şekil 4.25'e bakıldığında spektrumun kopolimerin spektrumuna benzediği görülmektedir. Farklı olarak burada bozunma iki yerine 3 basamaklı şeklinde olmaktadır. Birinci basamakta bir CO grubu ayrılmakta, ikinci



Şekil 4.25. Poli(VP-co-NHMAAm-co-BA)'ın TG-DTG spektrumu

basamakta ise bir CO ve bir CO₂ grubunun birlikte ayrılması şeklinde olmaktadır. Farklı olarak bir de polimerin bozunmasının bittiği sıcaklık dikkati çekmektedir. Kopolimerin bozunması 500°C'nin altında biterken terpolimerin bozunması 650°C civarında olmaktadır. Bu da terpolimerin kopolimerden termal olarak daha kararlı olduğunu ortaya koymaktadır. Bir başka deyişle yapıya bütül akrilatın girmesi yapının termal kararlılığını arttırmaktadır (Brar ve Kumar, 2002). Bozunmanın başladığı sıcaklıklara da bakıldığında kopolimer 170°C civarında bozunmaya başlarken terpolimer 180°C civarında başlıyor. Bu da yine terpolimerin kopolimerden termal olarak daha kararlı olduğunu göstermektedir.

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada farklı monomer derişimleriyle *N*-vinil-2-pirolidon'un, *N*-hidroksimetil akrilamit ile kopolimerleri ve bütül akrilat ile *N*-hidroksimetil akrilamit ile terpolimerleri sentezlenip karakterize edilmiştir. Karakterizasyon için FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA, vizkozimerik ölçümler ve elementel analiz gibi yöntemler kullanılmıştır.

Elementel analiz ve FTIR sonuçları sentezlenen kopolimerlerin ardışık kopolimerler olduğunu, monomer derişiminin kopolimer bileşimini etkilemediğini ortaya koymuştur. Elde edilen ürünlerden yola çıkılarak %verim hesabı yapıldı. Sonuçlar monomer derişimlerinde vinil pirolidonun miktarı arttıkça tepkime veriminin arttığını göstermiştir.

Vizkozimetrik ölçümler Huggins ve Kraemer eşitlikleriyle uyumlu çıkmış, elde edilen intrinsik vizkozite değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Bu da kopolimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının birbirine yakın olduğunu göstermektedir. Çünkü intrinsik vizkozite değerleri derişimden bağımsız, sonsuz seyreltik haldeki çözeltilerin vizkoziteleridir.

FTIR spektrumlarından monomerler için spesifik bantlar seçilerek kopolimerlerin bileşimi saptanmaya çalışıldı. Daha sonra bu verilerden de yola çıkılarak çok iyi bilinen Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös eşitlikleri yardımıyla monomerlerin reaktiflik oranları (r_1 ve r_2) hesaplandı. $r_1.r_2$ çarpımının sıfır çıkması bu kopolimerlerin ardışık olduğu iddiasını desteklemiştir.

Kopolimerin TG-DTG analizleri iki basamakta bozunduğunu, bunun birinci basamağının CO gruplarının ayrılması, diğer basamağının ise pirolize karşılık geldiğini ortaya koymuştur.

Sentezlenen terpolimerlerin analiz sonuçları kopolimerinkinden farklı çıkmıştır. Kopolimerin bileşimi monomer derişimlerinden bağımsız ve ardışık çıkarken terpolimerin bileşimi monomer derişimlerine bağılı olmaktadır. VP miktarı monomer besleme kısmında arttırılıp diğer iki monomerin miktarı sabit tutulduğunda elde edilen terpolimerin bileşiminde VP yüzdesi molce %50'ye kadar çıkabilmektedir. VP'un başlangıçtaki miktarı daha fazla arttırılsa da VP terpolimerin yapısına daha fazla girememektedir.

Bütil akrilatın miktarı arttırılıp diğer monomerlerin miktarları sabit tutulduğunda ise yine bütil akrilatın terpolimerdeki molce yüzdesi en fazla %50 olmaktadır. daha yüksek miktarlarda monomer derişimi alındığında ise çapraz bağlanma gerçekleşmektedir.

N-Hidroksimetil akrilamid ise yapıya en fazla molce %33 oranında girebilmektedir. Daha yüksek monomer derişimlerinde ise yine çapraz bağlanma olmaktadır.

Terpolimerin TG-DTG analizleri ise terpolimerin üç basamaklı bir bozunmaya uğradığını, birinci basamakta bir CO, ikinci basamakta bir CO ve bir CO₂ grubunun ayrılması, son basamakta ise artık pirolizin olduğunu ortaya koymuştur. Son olarak terpolimerin kopolimerden termal olarak daha kararlı olduğunu göstermiştir.

BÖLÜM 6

KAYNAKLAR

Abd Alla, S.G., Nizam El-Din, H.M. ve El Naggar, A.W.M. (2007). Structure and swelling-release behaviour of poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) and acrylic acid (AAc) copolymer hydrogels prepared by gamma irradiation. *European Polymer Journal*. **43**, 2987-2998.

Akar, A. (1989). *Polimer Kimyasına Giriş*. İ.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Matbaası, İstanbul.

Akdemir, Z.S. (2005). *pH ve Sıcaklığa Duyarlı Faz Geçişi Gösteren İç İçe Girmiş Polimerik Ağ Yapılarının Sentezi ve Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Marmara Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Aksoy, S. (2003). *Suda Çözünen Polimerler*. Ankara.

Alberston, R. A., (1996). *Partition of cell particles and macromolecules*, Wiley, New York.

Bajpai, S.K. ve Saggi, S.S. (2006). Water Uptake Behavior of Poly(methacrylamide-co-*N*-vinyl-2-pyrrolidone-co-itaconic acid) as pH-Sensitive Hydrogels. *Journal of Macromolecular Science*. **43**, 1135–1150.

Basan, S., (2001). *Polimer Kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, 263.

Bianco, G., Soldi, M.S., Pinheiro, E.A., Pires, A.T.N., Gehlen, M.H. ve Soldi, V. (2003). Thermal stability of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere. *Polymer Degradation and Stability*. **80**, 567–574.

Bianco, G. ve Gehlen, M.H. (2002). Synthesis of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) and copolymers with methacrylic acid initiated by the photo-Fenton reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **149**, 115–119.

Brar, A.S. ve Kumar, R. (2002). Microstructure determination of *N*-vinyl-2-pyrrolidone/butyl acrylate copolymers by NMR spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*. **616**, 37–47.

Chen, K.S., Ku, Y.A., Lin, H.R., Yan, T.R., Sheu, D.C., Chen, T.M. ve Lin, F.H. (2005). Preparation and characterization of pH sensitive poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone/itaconic acid) copolymer hydrogels. *Materials Chemistry and Physics*. **91**,484–489.

Clark, W.R., Gao, D., Ronco, C., In: Ronco, C. ve La Greca, G. (2002). *Hemodialysis technology*. Karger Publisher, Basel, **70**.

Coşkun, M. (2002). *Polimer Kimyası*, Fırat Üniversitesi Yayınları.

Çal, A. (2008). *Düşük Molekül Ağırlıklı Polivinilpirolidonun Matriks Yardımlı-Lazer Desorpsiyon İyonlaşmalı Kütle Spektrometresi ile İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

De Queiroz, A.A.A., Gallardo, A. ve Roman, J.S. (2000). Vinylpyrrolidone-*N,N'*-dimethylacrylamide water-soluble copolymers: synthesis, physical chemical properties and proteic interactions. *Biomaterials*. **21**, 1631-1643.

Dessai, N.P. ve Hubbell, J.A. (1991). Solution technique to incorporate polyethyleneoxide and other water-soluble polymers into surfaces of polymeric biomaterials. *Biomaterials*. **12 (2)**, 144-153.

De Vazquez, B., San Roman, J., Peniche, C. ve Cohen, M.E. (1997). Polymeric hydrophilic hydrogels with flexible hydrophobic chains. Control of the hydration and interactions with water molecules. *Macromolecules*. **30**, 8440-8446.

Duncan, R. ve Kopecek, J. (1984). Soluable synthetic polymers as potential drug carriers. *Advances in Polymer Science*. **57**, 51-96.

El-Hag, A.A., Shawky, H.A., Abd El Rehim, H.A. ve Hegazy, E.A. (2003). Synthesis and characterization of PVP/AAc copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. *European Polymer Journal*. **39**, 2337–2344.

Erdemi, H. and Bozkurt, A. (2004). Synthesis ve characterization of poly(vinylpyrrolidone-co-vinylphosphonic acid) copolymers. *European Polymer Journal*. **40**, 1925–1929.

Gallardo, A., Lemus, A.R., San Roman, J., Cifuentes, A. ve Diez-Masa, J. C. (1999). Micellar eletrokinetic chromatography applied to copolymer systems with heterogeneous distribution. *Macromolecules*. **32**, 610-617.

Gatica, N., Gargallo, L. ve Radic D. (2002). Synthesis and monomer reactivity ratios of (vinylcyclohexane-co-*N*-vinyl-2-pyrrolidone) copolymer. *European Polymer Journal*. **38**, 1371–1375.

Gever, L.M., Devine, D.M., Nugent, M.J.D., Kennedy, J.E., Lyons, J.G. ve Higginbotham, C.L. (2006). The synthesis, characterisation, phase behaviour and swelling of temperature sensitive physically crosslinked poly(1-vinyl-2-pyrrolidone)/(*N*-isopropylaceylamide) hydrogels. *European Polymer Journal*. **42**, 69-80.

Groth, T., Seifert, B., Malsch, G., Albrecht, W., Paul, D. ve Kostadinova, A. (2002). *Biomedical Materials Research*. **61**, 290.

Güven, G. ve Rzaev, Z.M.O. (2008). Complex-radical copolymerization of *N*-vinyl pyrrolidone with isostructural analogs of maleic anhydride. *Polymer Bulletin*. **60**, 741–752.

Hart, E.V., Waxman, B.H., In: Mark, H., Othmer, D.F., Overberger, C.G. ve Seaborg, G.T., Editors, (1983). *Encyclopedia of Chemical Technology*. **23**, Interscience, New York, 967.

Hazer, B. (1993), *Polimer Teknolojisi*. K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi.

Huang, C.F., Kuo, S.W., Lin, F. J., Wang, C.F., Hung, C.J. ve Chang, F.C., (2006). Syntheses and specific interactions of poly(hydroxethyl methacrylate-*b*-vinyl pyrrolidone) diblock copolymers and comparisons with their corresponding miscible blend systems. *Polymer*. **47**, 7060-7069.

Inada, Y., Matsushima, A., Hiroto, M., Nishimura, H. ve Kodera, Y., (1995). Chemical modification of proteins with polyethylene glycols. *Advance in Biochemical Engineering Biotechnology*. **52**, 130-149.

İnal, M. (2007) *Sodyum Alijanat ve Vinilpirolidon Aaşılanmış Sodyum Alijanat Kürelerden İndomethasinin Kontrollü Salımı* (Yüksek Lisans Tezi). Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.

İzol, D. (2006). *Hidroforobik özellikli Poli[2-(Diethylamino)Etilmetakrilat-Ko-N-Vinil-2-Pirolidon/Oktadesilakrilat] Hidrojellerinin Sentezi ve Yüzey Aktif Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı* (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kahraman, A., (2007). *Çeşitli Emülgatörler Kullanılarak Vinil Asetat-ko-Bütül Akrilat Emülsiyon Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Koloidal ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kantoğlu, O., Şen, M., ve Güven, O. (1999). The effect of external stimuli on the uranyl ions uptake capacity of poly(*N*-vinyl 2-pyrrolidone/itaconic acid) hydrogels prepared by gamma rays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **151**, 218-221.

Kemik, Ö.F. (2009). *Makroinimer Varlığında Yeni Hidrojellerin sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılıp Geri Kazanımlarında Kullanılması* (Yüksek Lisans Tezi). Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Klee, D. ve Hocker, H. (2000). *Advances Polymer Science*. **149**, 70.

Kondolot Solak. E. (2005). *Dimetilformamit/Su Karışımlarının Sodyum Aljinat, Sodyum Aljinat/Poli (Vinil Pirolidon) ve (N-vinil-2-pirolidon)-Aşı-(Sodyum Aljinat) Membranlar Kullanılarak Ayrılması* (Doktora Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Krasteva, N., Harms, U., Albrecht, W., Seifert, B., Hopp, M. ve Altankov, G. (2002). *Biomaterials*. **23**, 2467.
- Kuo, S.W. ve Chang, F.C. (2003). Significant thermal property and hydrogen bonding strength increase in poly(vinylphenol-*co*-vinylpyrrolidone) copolymer. *Polymer*. **44**, 3021-3030.
- Kuo, S.W., Huang, C.F., Wu, C.H. ve Chang, F.C. (2004). Thermal and spectroscopic properties of zinc perchlorate/poly(vinylpyrrolidone) blends and a comparison with related hydrogen bonding systems. *Polymer*. **45**, 6613-6621.
- Li, X., Liu, W., Ye, G., Zhang, B., Zhu, D., Yao, K., Liu, Z. ve Sheng, X. (2005). Thermosensitive *N*-isopropylacrylamide-*N*-propylacrylamide-vinyl pyrrolidone terpolymers: Synthesis, characterization and preliminary application as embolic agents. *Biomaterials*. **26**, 7002-7011.
- Lin, W.C., Liu T.Y. and Yang, M.C. (2004). *Biomaterials*. **25**, 1947.
- Liu, X.M., Pramoda, K.P., Yang, Y.Y., Chow, S.Y. ve He, C. (2004). Cholesteryl-grafted functional amphiphilic poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-*N*-hydroxymethylacrylamide): synthesis, temperaturesensitivity, self-assembly and encapsulation of a hydrophobic agent. *Biomaterial*. **25**, 2619–2628.
- Mark, H., Bikales, N., Overberger, C. ve Menges, G. (1985). 2nd ed., *Encyclopedia of polymer science and engineering*. **vol. 4**, Wiley, New York, 192.
- Mazi, H., Kibarar, G., Emregul, E. ve Rzaev, Z.M.O. (2006). Bioengineering Functional Copolymers. IX. Poly[(Maleic Anhydride-*co*-Hexene-1)-*g*-Poly(Ethylene Oxide)]. *Macromolecular Bioscience*. **Volume: 6** Issue: 4 Pages: 311-321.
- Nicolais, C., Giusti, L. ve Chiellini, P.E. (1988). *Polymers in medicine III*. Netherlands: Elsevier.
- Nie, F.Q., Xu Yang, Z.K.Q., Wu, J. ve Wan, L.S. (2004). *Journal of Membrane Science*. **235**, 149.
- Pekel, N., Rzaev Z.M.O. ve Guven, O. (2004). Synthesis and Characterization of Poly(*N*-vinylimidazole-*co*-acrylonitrile) and Determination of Monomer Reactivity Ratios. *Macromol. Chem. Phys*. **205**, 1088–1095.
- Polacco, D., Cascone, M.G., Petarca, L. ve Peretti, A. (2000). Thermal behaviour of poly(methacrylic acid) /poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) complexes. *European Polymer Journal*. **36**, 2541-2544.
- Prokop , A., Hunkeler, D., Mari, S.D., Haralson, M.A. ve Wang, T.G. (1998). Water soluble polymers for immunoisolation. I: complex coacervation and cytotoxicity. *Advances in Polymer Science*. **36**, 1-51.
- Radic, D. ve Gargallo, L. (1997). *Macromolecules*. **30**, 817.

- Reddy, B., Arshady, R. ve George, M. (1985). *European Polymer Journal*. **21**, 511.
- Robinson, S. ve Williams, P. A. (2002). *Langmuir*. **18**, 8743.
- Saçak, M. (2008). *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi.
- Singh, B., Chauhan, G.S., Sharma, D.K., Kant, A., Gupta, I. ve Chauhan, N. (2006). The release dynamics of model drugs from the psyllium and *N*-hydroxymethylacrylamide based hydrogels. *International Journal of Pharmaceutics*. **325**, 15-25.
- Solovskii, M.V., Panarin, E.F., Pautov, V.D. ve Afinogenov, G.E. (1982). *Macromolecular Chemistry*. **183**, 1775.
- Şahiner, N., Pekel, N. ve Güven, O. (1999). Radiation synthesis, characterization and amidoximation of *N*-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile interpenetrating polymer networks. *Reactive & Functional Polymers*. **39**, 139-146.
- Şen, M. ve Güven, O. (2002). Dynamic deswelling studies of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone/itaconic acid) hydrogels swollen in water and terbinafine hydrochloride solutions. *European Polymer Journal*. **38**, 751-757.
- Şen, M. ve Yakar, A. (2005). Enhancement of copolymerization of itaconic acid with *N*-vinyl 2-pyrrolidone by radiation in the presence of cross-linking agent. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **234**, 226-234.
- Xu, Z.K., Kou, R.Q., Liu, Z.M., Nie, F.Q. ve Xu, Y.Y. (2003). *Macromolecules*. **36**, 2441.
- Veron, L., Revol, M., Mandrand, B. ve Delair, T. (2000). Synthesis and Characterization of Poly(*N*-vinyl pyrrolidone-*alt*-maleic anhydride): Conjugation with Bovine Serum Albumin. Unité Mixte CNRS-bioMérieux, UMR 103, ENS-Lyon, 46 allée d'Ilalie, 69364 Lyon Cedex 07, France.
- Zhang, Y. ve Lam, Y.M. (2005). Poly(ethylene oxide)-*b*-poly(propylene oxide)-*b*-poly(ethylene oxide)-*g*-poly(vinyl pyrrolidone): Synthesis and characterization. *Journal of Colloid and Interface Science*. **285**, 80-85.
- Wan, L.S., Xu, Z.K., Huang, X.J., Wang, Z.G. ve Wang, J.L. (2005). Copolymerization of acrylonitrile with *N*-vinyl-2-pyrrolidone to improve the hemocompatibility of polyacrylonitrile. *Polymer*. **46**, 7715-7723.
- Wu, Y.H. ve Freeman, B.D. (2009). Structure, water sorption, and transport properties of crosslinked *N*-vinyl-2-pyrrolidone/*N,N'*-methylenebisacrylamide films. *Journal of Membrane Science*. **344**, 182-189.