

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(ETİLEN GLİKOL) ESASLI AMFİFİLİK JELLERİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

RAHİM DÖNMEZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ (ETİLEN GLİKOL) ESASLI AMFİFİLİK JELLERİN
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

RAHİM DÖNMEZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE
2015

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**SYNTHESIS OF POLY (ETHYLENE GLYCOL) BASED
AMPHIPHILIC GELS AND INVESTIGATION OF
THEIR PROPERTIES**

RAHİM DÖNMEZ

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE

2015

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/06/2015 tarih ve 2015/41 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 09/07/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Rahim DÖNMEZ'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ



ÜYE

: Prof. Dr. Faruk YILMAZ



ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. İlke ANAÇ



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Amfifilik polimer jeller; hidrofilik ve hidrofobik birimlere sahip üç boyutlu çapraz bağlı polimerlerdir. Hidrofobik ünitelere sahip oldukları için de hidrojellerle karşılaştırıldıklarında hem hidrofilik hem de hidrofobik molekülleri absorblayarak şişebilme özelliğine sahiptirler.

Amfifilik jeller; ilaç salınımı, doku mühendisliği, enzim immobilizasyonu, gözenekli silika sentezi, yarı iletken nanokristallerin geliştirilmesi, yumuşak kontakt lensler, pervaporasyon membranları, organik çözücü ekstraktanları, sıcaklık ile aktive olan elemanlar ve biyokimyasal sensörler gibi birçok uygulama için uygun materyallerdir.

Bu tez çalışmasında farklı molekül ağırlıklarında poli (etilen glikol) (PEG) ve 1,8-bistrietoksisililoktan çapraz bağlayıcısı kullanılarak solventsiz bir ortamda, ilave bir çapraz bağlayıcı, katalizör ya da aktive edici bir ajan kullanmadan, kısmen yüksek sıcaklıkta, kondenzasyon polimerizasyonu ile bir seri amfifilik jel sentezlenmiştir. Fourier transform infrared spektroskopisi sentezlenen PEG esaslı amfifilik jellerin yapısal karakterizasyonunda kullanılmıştır ve termal özellikleri de termal gravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin şişme özellikleri yaygın organik solventlerde ve suda incelenmiştir. Amfifilik jellerin şişme özelliklerinin belirlenmesi; şişme testleri, absorpsiyon ve desorpsiyon kinetiklerinin incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Farklı molekül ağırlıklarında PEG makromonomerleri kullanmanın şişme özelliklerine etkisi ayrıca sistematik bir şekilde araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poli(etilen glikol), amfifilik jel, çapraz bağlı polimer, şişme

SUMMARY

Amphiphilic polymer gels are three-dimensional crosslinked polymer chains that contain both hydrophilic and hydrophobic moieties. Due to the presence of the hydrophobic units, amphiphilic gels have the advantage when compared to the commonly used hydrogels that they can swell and absorb both hydrophilic and hydrophobic molecules.

Amphiphilic gels; are the materials appropriate for many applications such as drug release, tissue engineering, enzyme immobilization, synthesis of mesoporous silica, growth of semiconducting nanocrystals, soft contact lenses, pervaporation membranes, extractants of organic solvents from water, temperature-activated actuators, and biochemical sensors.

In this thesis, a series of amphiphilic gels were synthesized by condensation of Poly (ethylene glycol) (PEG) with different molecular weights and 1,8 bis triethoxysilyl octane as a cross-linker at moderately high temperature without using any catalyst. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to characterize the prepared gels and thermal properties of the synthesized gels were determined by thermal gravimetric analysis (TGA). Their swelling abilities in some common organic solvents and also in water were examined. Determination of the swelling ability of the amphiphilic gels was conducted by the swelling test, swelling and desorption kinetics. The effect of the using different molecular weights PEG on swelling features of the gels was also studied systematically.

Key Words: Poly (ethylene glycol), amphiphilic gel, cross-linked polymer, swelling

TEŞEKKÜR

Bana bu tez çalışmasını yapma fırsatını sunan, yüksek lisans eğitimim süresince bilgi, tecrübe ve her türlü desteğini eksik etmeyen değerli hocam Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ'e

Laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını ve tecrübesini esirgemeyen değerli büyüğüm İlker YATI'ya,

Birlikte çalışmaya başladığımız ve laboratuvarda desteğini her zaman sunan değerli arkadaşım Yağmur TEZCAN'a,

Çalışmam sırasında fikir ve görüşlerinden yararlandığım Köksal KARADAĞ, Gülşah OZAN AYDIN ve beraberinde laboratuvardaki tüm arkadaşlarıma,

Yüksek lisans tezim boyunca maddi ve manevi desteğini her zaman sunan sevgili aileme ve ev arkadaşım Gürkan SAYAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1. Tanımlar	3
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	3
2.2.1. Doğal ve Sentetik Polimerler	3
2.2.2. Yapılarına Göre Polimerler	4
2.2.3 Sentez Reaksiyonlarına Göre Polimerlerin Sınıflandırılması	6
2.2.4. Polimerlerin Termal Davranışlarına Göre Sınıflandırılması	8
2.3. Polimerik Jeller	9
2.3.1. Polimerik Jeller Hakkında Genel Bilgi	9
2.3.2. Polimer Jellerin Sınıflandırılması	11
3. KULLANILAN MADDELER ve CİHAZLAR	20
3.1. Kullanılan Kimyasallar	20
3.2. Kullanılan Cihazlar	20
4. DENEYSEL KISIM	21
4.1. Polimerlerin Sentezi	21
4.1.1. Pol 1 (1,8-bis(trietoksisilil)oktan -Etilen glikol) Sentezi	24
4.1.2. Pol 2 (1,8-bis(trietoksisilil)oktan -PEG 400) Sentezi	24
4.1.3. Pol 3 (1,8-bis(trietoksisilil)oktan -PEG 600) Sentezi	25
4.1.4. Pol 4 (1,8-bis(trietoksisilil)oktan -PEG 1000) Sentezi	25

4.1.5. Pol 5 (1,8-bis(trietoksisilil)oktan -PEG 2000) Sentezi	26
4.1.6. Pol 6 (1,8-bis(trietoksisilil)oktan -PEG 3000) Sentezi	26
4.2. Sentezlenen Polimerlerin Çözünür Fraksiyonlarının Uzaklaştırılması, Şişme Testleri, Absorbsiyon ve Desorbsiyon Kinetiği	27
4.2.1 Şişme Testi	28
4.2.2. Absorbsiyon Kinetiği	28
4.2.3. Desorbsiyon Kinetiği	30
4.2.4. Polimerlerin Yeniden Kullanımı	30
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	31
5.1. Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonu	31
5.1.1. Pol 1'in Karakterizasyonu	31
5.1.2. Pol 2'in Karakterizasyonu	32
5.1.3. Pol 3'ün Karakterizasyonu	33
5.1.4. Pol 4'ün Karakterizasyonu	34
5.1.5. Pol 5'in Karakterizasyonu	35
5.1.6. Pol 6'nın Karakterizasyonu	36
5.2. Polimerlerin Şişme Özellikleri	37
5.2.1. Pol 1'in Şişme Özellikleri	37
5.2.2. Pol 2'nin Şişme Özellikleri	38
5.2.3. Pol 3'ün Şişme Özellikleri	41
5.2.5. Pol 5'in Şişme Özellikleri	46
5.2.8. Polimerlerin Sudaki Şişme Özellikleri	51
5.3. Tartışma	52
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	66
EKLER	67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar Kısaltmalar

TGA	: Termal gravimetrik analiz
FTIR	: Fourier Dönüşüm İnfrared Spektroskopisi
CPMAS	: Cross Polarized Magic Angled Spining Nükleer Manyetik
NMR	
Bisoktan	: 1,8-Bistrietoksililoktan
DCM	: Diklorometan
THF	: Tetrahidrofuran
MTBE	: Metiltersiyerbütileter
ÇF	: Çözünür Fraksiyon
W_0	: Ekstraksiyondan önceki ağırlık
W	: Ekstraksiyondan sonraki ağırlık
W_s	: Şişmiş polimerin ağırlığı
W_d	: Kuru polimerin ağırlığı
dk (min)	: Dakika
Pol	: Polimer

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Doğrusal polimer.	4
2.2: Dallanmış polimerler.	5
2.3: Çapraz bağlı polimerler.	6
2.4: Kondenzasyon polimerizasyonu ile poliester oluşumunun genel gösterimi.	7
2.5: Zincir polimerizasyonu ile polimer oluşum gösterimi.	8
2.6: Çapraz bağlı polimerin şişmesinin şematik gösterimi.	9
2.7: Kovalent bağ ile kimyasal jel oluşumu.	13
2.8: Kolombik kuvvet ile fiziksel jel oluşumu.	13
2.9: Koordinasyon bağı ile fiziksel jel oluşumu.	14
2.10: Hidrojen bağı ile fiziksel jel oluşumu.	14
2.11: Katyonik mekanizma ile PEG eldesi.	15
4.1: Pol 1'in sentezi.	24
4.2: Pol 2'nin sentezi.	24
4.3: Pol 3'ün sentezi.	25
4.4: Pol 4'ün sentezi.	25
4.5: Pol 5'in sentezi.	26
4.6: Pol 6'nin sentezi.	26
5.1: Pol 1'in FTIR spektrumu.	31
5.2: Pol 1'in TGA termogramı.	32
5.3: Pol 2'nin FTIR spektrumu.	32
5.4: Pol 2'nin TGA termogramı.	33
5.5: Pol 3'ün FTIR spektrumu.	33
5.6: Pol 3'ün polimerinin TGA termogramı.	34
5.7: Pol 4'ün FTIR spektrumu.	34
5.8: Pol 4'ün polimerinin TGA termogramı.	35
5.9: Pol 5'in FTIR spektrumu.	35
5.10: Pol 5'in polimerinin TGA termogramı.	36
5.11: Pol 6'nın FTIR spektrumu.	36
5.12: Pol 6'nın polimerinin TGA termogramı.	37

5.13: Pol 1'in organik solventlerdeki şişme grafiği.	38
5.14: Pol 2'nin organik solventlerdeki şişme grafiği.	38
5.15: Pol 2'nin DCM'deki şişme kinetiği.	39
5.16: Pol 2'nin DCM desorbsiyon grafiği.	39
5.17: Pol 2'nin yeniden kullanım grafiği.	40
5.18: Pol 2'nin yeniden kullanımdan önce ve sonraki FTIR spektrumu.	40
5.19: Pol 3'nin organik solventlerdeki şişme grafiği.	41
5.20: Pol 3'ün DCM absorbsiyon kinetiği.	41
5.21: Pol 3'ün DCM desorbsiyon grafiği.	42
5.22: Pol 3'ün yeniden kullanım grafiği.	42
5.23: Pol 3'ün yeniden kullanımdan önce ve sonraki FTIR spektrumu.	43
5.24: Pol 4'ün organik solventlerdeki şişme grafiği.	43
5.25: Pol 4'ün DCM absorbsiyon kinetiği.	44
5.26: Pol 4'ün DCM desorbsiyon grafiği.	44
5.27: Pol 4'ün yeniden kullanım grafiği.	45
5.28: Pol 4'ün yeniden kullanımdan önce ve sonraki FTIR spektrumu.	45
5.29: Pol 5'in organik solventlerdeki şişme grafiği.	46
5.30: Pol 5'in DCM absorbsiyon grafiği.	46
5.31: Pol 5'in DCM desorbsiyon grafiği.	47
5.32: Pol 5'in yeniden kullanım grafiği.	47
5.33: Pol 5'in yeniden kullanımdan önce ve sonraki FTIR spektrumu.	48
5.34: Pol 6'nın organik solventlerdeki şişme grafiği.	48
5.35: Pol 6'nın DCM absorbsiyon kinetiği.	49
5.36: Pol 6'nın DCM desorbsiyon grafiği.	49
5.37: Pol 6'nın yeniden kullanım grafiği.	50
5.38: Pol 6'nın yeniden kullanımdan önce ve sonraki FTIR spektrumu.	50
5.39: Polimerlerin sudaki şişme sonuçları.	51
5.40: Elde edilen polimerlerin genel reaksiyon şeması.	52
5.41: Sentezlenen polimerlerin FTIR spektrumu.	53
5.42: Polimerlerin TGA termogramları.	53
5.43: Polimerlerin şişme yüzdeleri.	54
5.44: Polimerlerin DCM absorblama kinetikleri.	55

5.45: Sentezlenmiş çapraz bağlı polimerlerin zamana(t) karşı t/Q_t grafiği.	56
5.46: Polimerlerin DCM desorbsiyon grafiği.	57
5.47: Polimerlerin yeniden kullanım grafiği	58

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Şişme ortamına göre jellerin sınıflandırılması	11
2.2: Bileşenlerine göre jellerin sınıflandırılması	12
4.1: Bu tez çalışmasında kullanılan monomerlerin özellikleri	21
4.2: Sentezlenen çapraz bağlı polimerler ve özellikleri	22
4.3: Şişme testlerinde kullanılan solventler ve özellikleri	23
5.1: Polimerlerin farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı	54

1. GİRİŞ

Polimerik jeller, çapraz bağlı polimer ağı ve ağın dokuları arasındaki boşluğu dolduran sıvıdan oluşmaktadır. Jeller ıslak ve yumuşaktır ve katı materyaller gibi görünürler, fakat büyük deformasyonlara dayanabilirler [1]. Polimerik jeller katıların normal karakteristik özelliklerine sahip ve katılar gibi gözükseler de solvent absorblayarak kuru boyutlarından daha büyük boyutlara şişebilirler. Polimerik jeller, sahip oldukları özelliklerden dolayı; su tutucu olarak, ilaç salınım sistemlerinde, iyon-değişim reçinelerinde, absorbent materyal ve ayırma maddeleri olarak kullanılırlar [2].

Jeller büyük deformasyonlara dayanma kabiliyetine sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle son yıllarda polimerik jeller hem endüstride hem de analitik uygulamalarda absorbent materyal olarak pek çok uygulama olanağı bulmaktadırlar [3].

Poli(etilen glikol) (PEG), çeşitli çözücüler içindeki iyi çözünürlüğü ve iyi biyolojik uyumluluğundan dolayı, yaygın olarak suda şişebilen ağlarda ana bileşen olarak kullanılır. PEG hidrojellerin oluşumunda kullanılan işlemler üç ana gruba ayrılabilir; birincisi polimer zincirleri ya da çok yüksek molekül ağırlığına sahip makromoleküllerin dolaşıklığıyla veya polimerin belirli bölümlerindeki spesifik etkileşimler ile fiziksel ağların oluşumudur. İkincisi PEG, PEG türevleri ve kopolimerlerinin radyasyon ile indüklenen çapraz bağlanmasıdır. Son olarak PEG makromonomerleri ve seçilmiş bifonksiyonel monomerlerin kopolimerizasyonu ile veya önceden fonksiyonlandırılmış polimerlerin ve kopolimerlerin modifikasyonu ile kimyasal çapraz bağlanmadır [4]. Poli(etilen glikol) türevlerinin kimyasal ve biyolojik alandaki çeşitli çalışmalarının yararı kanıtlanmıştır [5]. PEG hidrojeller umut verici sonuçlar ile hücre iskeleleri, yapıştırıcı tıbbi uygulamalar ve ilaç taşıyıcı araçlar olarak kullanılmaktadır [6].

Şu anda PEG kimyasının en çok ilgi çeken uygulamaları aşağıdaki gibidir;

- i. İlaç uygulamaları için PEG-protein konjugasyonu,
- ii. Endüstriyel işleme için PEG-enzim konjugasyonu,

- iii. Protein ve hücre-reddetme özellikleri sağlamak için PEG ile yüzey modifikasyonu,
- iv. Elektrozmoz kontrolünü için PEG ile yüzey modifikasyonu,
- v. Protein ve hücre saflaştırmada,
- vi. İlaç salınım ve yara kaplama için hidrojellerde,
- vii. Küçük moleküllü ilaçların modifikasyonunda,
- viii. Biyomoleküllerin sentezinde,
- ix. Biyolojik hedefleme ve sinyalizasyonda,
- x. İlaç salınımı [7].

Bu tez çalışmasında, farklı molekül zincir uzunluğuna sahip PEG makromonomerleri alkil köprülü organosilan çapraz bağlayıcısı ile kondenzasyon polimerizasyonuna uğratılarak çapraz bağlı amfifilik jeller sentezlenmiştir. Elde edilen jellerin karakterizasyonu tamamlandıktan sonra organik solvent ve suyu absorblama özellikleri incelenmiştir ve farklı molekül ağırlıklarında PEG makromolekülleri kullanmanın şişme özelliklerindeki etkileri araştırılmıştır. Polimerlerin solvent absorbenti olarak kullanımları incelendikten sonra, polimerlerin yeniden kullanımlarına yönelik testler yapılmış sadece solventleri absorblayan değil, aynı zamanda absorbladığı solventi geri bırakarak yeniden kullanılabilen jeller sentezlenmiştir. Aynı zamanda çapraz bağlı polimerlerin rejenerasyonu ve işlemlerin tekrarlanabilirliği test edilerek tekrar tekrar kullanılabilen absorbentlerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Böylece tek basamaklı ve oldukça temiz bir yöntem ile yüksek dönüşümle elde edilen amfifilik PEG esaslı jellerin şişme ortamına göre birer hidrojel ya da organojel olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1. Tanımlar

Polimer kelimesi Yunancada çok anlamına gelen poly- ve küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türetilmiştir. Polimerler, monomer adı verilen çok sayıda aynı veya farklı küçük moleküllerin az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek molekül kütleli bileşiklerdir. Monomer ise birbirlerine bağlanarak polimeri oluşturan küçük molekül kütleli bileşiklerdir.

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler birçok farklı yoldan sınıflandırılabilir. En bilinen sınıflandırma polimerin kaynağına göre yapılan sınıflandırmadır, doğal polimer ve sentetik polimer. Yapılan diğer sınıflandırmalar ise polimerin yapısı, polimerizasyon mekanizması, polimerin hazırlanış teknikleri ve polimerin termal davranışlarına göre yapılan sınıflandırmalardır [8].

2.2.1. Doğal ve Sentetik Polimerler

Doğal olan polimerler olduğu gibi tamamen sentetik olan polimerler de mevcuttur. Doğal polimerler, doğada bulunup ekstraksiyon ile elde edilebilen polimerlerdir. Sentetik polimerler ise petrol kaynaklı polimerlerdir. Vücudumuzda gerçekleşen tüm dönüşüm süreçleri, örneğin aldığımız yiyeceklerden enerji oluşumu, enzimlerin varlığında meydana gelmektedir. Bu enzimlerin yetersizliğinde hayat sona erebilir. Enzimler, nükleik asitler ve proteinler biyolojik kaynaklı polimerlerdir. Normalde karmaşık olan yapıları çok yakın bir zamana kadar anlaşılamamıştır. Birçok kültürde yiyecek maddesi olan nişasta, diğer taraftan selüloz ve doğal kauçuk bitkisel kaynaklı polimerlere birer örnektir ve yapıları enzim

ve proteinlere göre daha basittir. Çeşitli türlerden oluşan birçok sentetik polimer vardır; fiberler, elastomerler, plastikler ve yapıştırıcılar. Her tür kendine ait bir alt türe sahiptir [8].

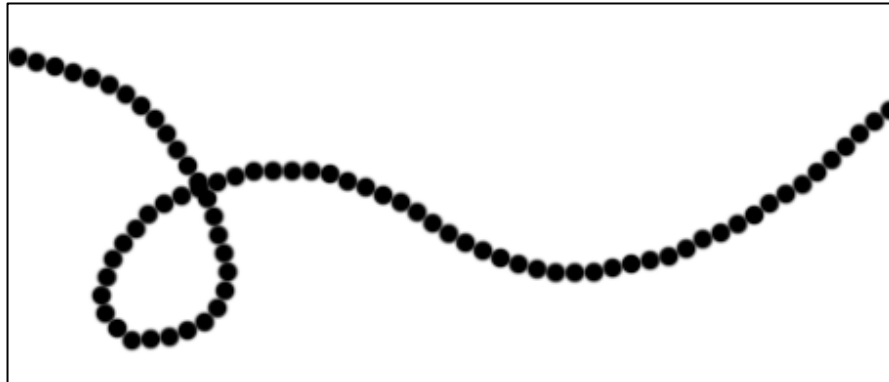
2.2.2. Yapılarına Göre Polimerler

Tek tür monomerden yola çıkılarak sentezlenen polimerlere homopolimer denir. Örneğin saf haldeki polietilen, polistiren, politetrafloretilen, polivinil klorür polimerleri birer homopolimerdir.

Zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunan polimerlere ise kopolimer denir. Akrilonitril ve stiren monomerlerinin birlikte polimerizasyonu (kopolimerizasyon), zincirler üzerinde akrilonitril ve stiren birimlerinin yer aldığı stiren-akrilonitril kopolimerini verir [9].

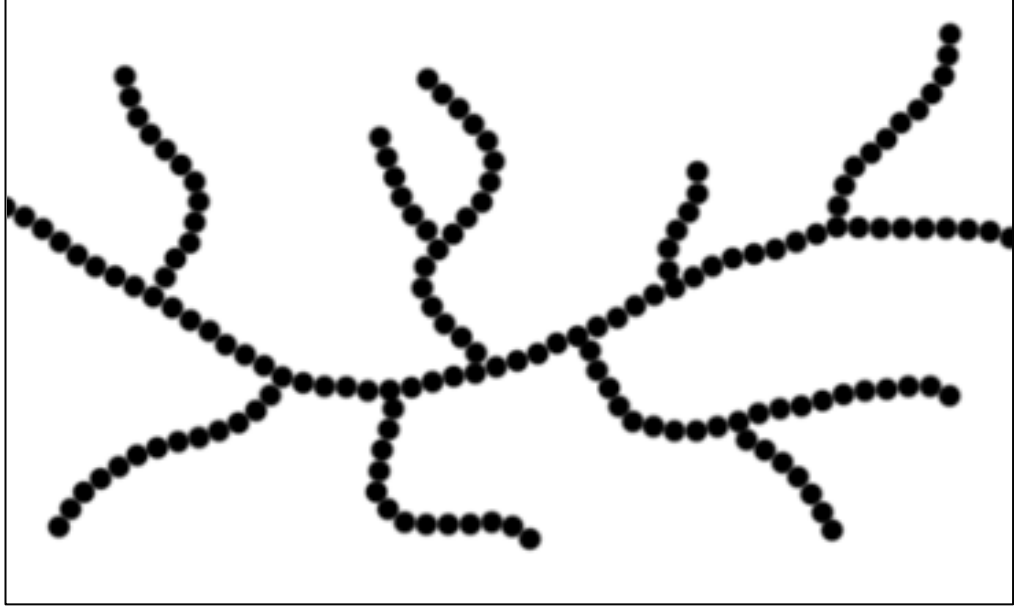
Polimerler zincirlerinin fiziksel şekli göz önüne alınarak kendi içlerinde; doğrusal polimerler, dallanmış polimerler ve çapraz bağlı polimerler olarak üç gruba ayrılırlar.

Ana zincirleri üzerindeki atomlara yalnız yan grupların bağlı olduğu polimerlere, doğrusal polimerler denir. Doğrusal polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir. Uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler. Doğrusal polimerlerin gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir.



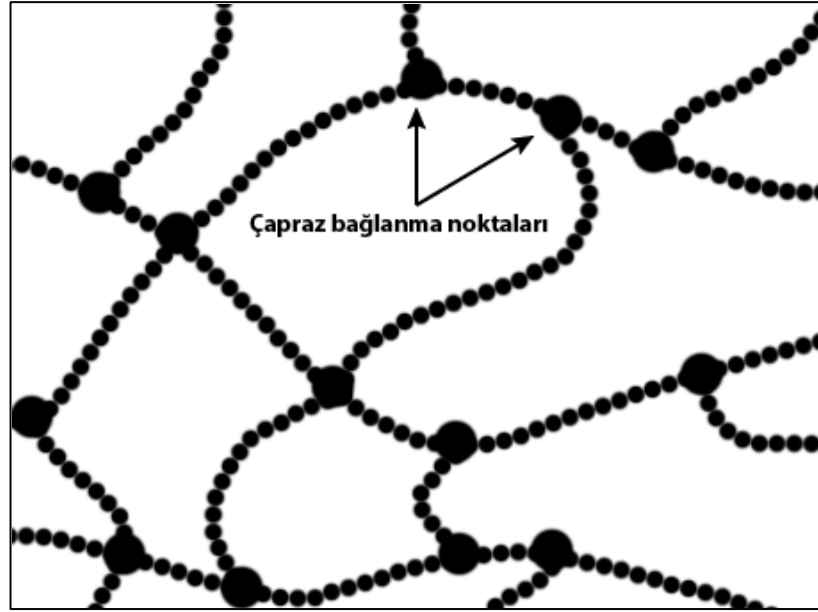
Şekil 2.1 : Doğrusal polimer.

Dallanmış polimerler adı verilen bir başka polimer grubunda, ana zincirler üzerinde kendi kimyasal yapısıyla özdeş, kovalent bağlarla bağlı ve dal görüntüsünde başka zincirler bulunur. Yan dalların uzunlukları birbirinden farklı olabileceği gibi yan dalların üzerlerinde ayrıca başka dallar da bulunabilir. Dallanmış polimerlerin özellikleri genelde doğrusal yapılarına yakındır. Dallanmış polimerlerin gösterimi Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2: Dallanmış polimerler.

Çapraz bağlı polimerler adı verilen polimerlerde; ana zincirler birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır. Çapraz bağın yoğun olması halinde ağ-yapılı polimer yapısı elde edilir. Ağ-yapılı polimerlerin tüm zincirleri birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için sistem tek bir molekül gibi düşünülebilir ve polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi, tüm polimer örneğinin hareketi anlamına gelir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı, çapraz bağ oranıyla yakından ilgilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmez. Düşük oranda çapraz bağ, kauçuğumsu davranış için önemli bir kriterdir. Çapraz bağlı polimerlerin gösterimi Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3: Çapraz bağlı polimerler.

2.2.3 Sentez Reaksiyonlarına Göre Polimerlerin Sınıflandırılması

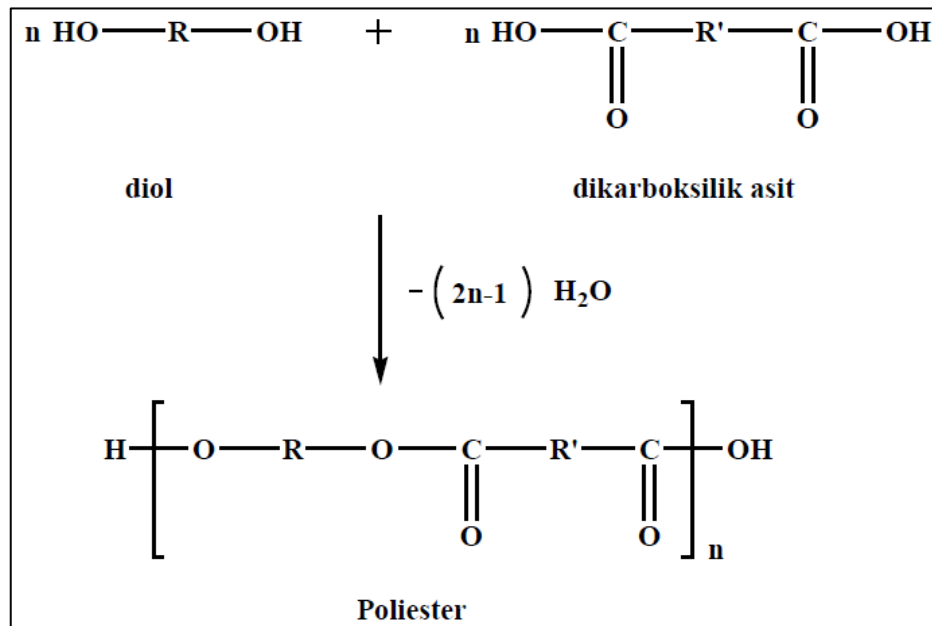
Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak temelde kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi ve zincir (katılma) polimerleşmesi olmak üzere iki grup altında incelenebilir [10].

2.2.3.1. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkarak tepkimeye girmesiyle elde edilir. $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler, esterleşme ve amidleşme gibi tepkimelerle genellikle H_2O , NH_3 , CO_2 , N_2 gibi küçük moleküller çıkarak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve Naylon 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerleşme tepkimeleri de genellikle bu grup içinde değerlendirilir.

Kondenzasyon polimerizasyonuna örnek olarak; aşağıda gösterilen diol ve dikarboksilik asit fonksiyonlu iki monomerin genel tepkimesi verilebilir [9].



Şekil 2.4: Kondenzasyon polimerizasyonu ile poliester oluşumunun genel gösterimi.

2.2.3.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

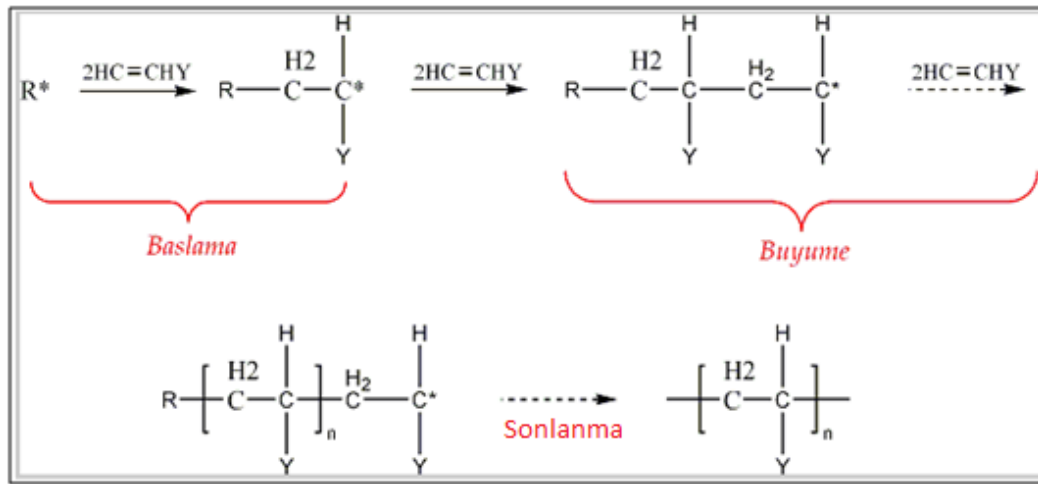
Işık, ısı ve katalizörlerin etkisiyle monomer moleküllerinde bulunan çifte bağlar parçalanır ve oluşan aktif merkezler diğer monomer molekülleri ile zincir mekanizmasıyla reaksiyona girerek makromolekülleri meydana getirir. Bu aşama çok yüksek hızda yüzlerce, binlerce kez tekrarlanır [11]. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Bir zincir polimerizasyon reaksiyonu olabilmesi için zincir sonunda doymamış ya da heterosiklik bir monomerle reaksiyona girebilecek aktif bir yapı olmalıdır. En çok karşılaşılan aktif uç gruplar yani zincir taşıyıcıları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

- i. Serbest radikaller, serbest radikal polimerizasyon reaksiyonlarında,
- ii. Karbokasyonlar (karbon metal bağları) anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında
- iii. Karbonyum iyonları, kationik polimerizasyon reaksiyonlarında,

iv. Bir geçiş metali ile beraber koordinasyon bağları Ziegler-Natta polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılır [12].

Doymamış bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşmeye yatkın kimyasallardır. Özellikle vinil klorür, akrilonitril gibi vinil bileşikleri ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) katılma polimerizasyonuna uygun monomerlerdir. Viniliden klorür, metil metakrilat, α -metil stiren türü viniliden bileşikleri de ($\text{CH}_2=\text{CRR}$ veya $\text{CH}_2=\text{CRR}'$) bu yöntemle polimerleşebilirler [13].



Şekil 2.5: Zincir polimerizasyonu ile polimer oluşum gösterimi.

2.2.4. Polimerlerin Termal Davranışlarına Göre Sınıflandırılması

Mühendislik amaçları için en yararlı sınıflandırma şekli polimerlerin termal davranışlarına göre yapılan sınıflandırmadır. Buna göre polimerler termoplastikler ve termosetler olarak sınıflandırılırlar. Adından da anlaşılacağı gibi termoplastik polimerler ısı ve basınç etkisi altında yumuşak ve akışkandrlar. Soğutulduklarında polimer sertleşir ve kalıp şeklini alır. Termoplastikler uygun bileşenlerle birleştirildiğinde herhangi bir yapısal bozukluğa uğramadan defalarca ısıtma soğutma döngüsüne dayanabilir. Bu davranış mumlarla benzerlik gösterir. Termoplastik polimerlere örnek olarak polietilen, polistiren ve naylon verilebilir [8].

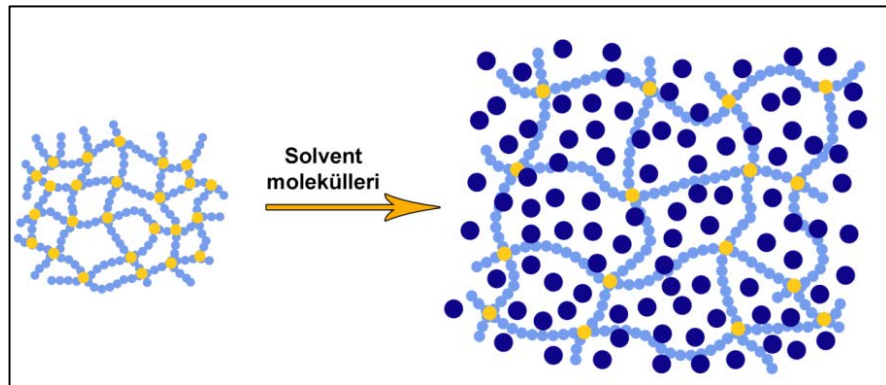
Termoset polimerler ısıtıldığında kimyasal değişime uğrayarak çapraz bağlı katı polimere dönüşür. Termosetler genellikle ön polimer adı verilen sıvı hallerinde bulunurlar. Isı ve basınç ile istenilen biçimde şekillendirilirler. Fakat tekrar tekrar yumuşatma ve sertleştirme işlemlerine dayanma kabiliyetleri yoktur. Üre-formaldehit, fenol-formaldehit ve epoksi reçineleri termosetler için örnek polimerlerdir.

Termoplastik ve termosetler arasındaki en basit yapısal farklılık termoplastikler lineer ve dallanmış polimerlerden oluşurken, termosetler çapraz bağlı yapılar içerir [8].

2.3. Polimerik Jeller

2.3.1. Polimerik Jeller Hakkında Genel Bilgi

Polimerik jeller, elastik çapraz bağlı ağ yapısı ile çözücü içeren katı benzeri materyallerdir. Dolayısıyla jeller en basit tanımıyla katı ve sıvı olmak üzere iki bileşenden meydana gelen katı-sıvı arası özellik gösteren materyallerdir. Jelde bulunan polimerik ağlar sıvıyı tutup kaçmasını önleyen bir kapı rolü görür. Jellerin sıvı özelliğine örnek olarak çözücü ile tamamen şişmiş jelin içindeki küçük moleküllerin difüzyon katsayılarının çok yüksek olması gösterilebilir. Jel kurutulup içindeki çözücü tamamen uzaklaştığında geriye kalan materyal, bir miktar kuvvetle şekli değiştirilebilecek olan katı maddedir [1]. Jelin şişmesi, şematik olarak Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Çapraz bağlı polimerin şişmesinin şematik gösterimi.

Jelleşme ile polimer moleküllerinin üç boyutlu ve sıradan moleküllere göre sonsuz sayılabilecek büyük boyutlarda bir ağ yapısı meydana getirecek şekilde birbirine bağlanması işleminin bir sonucu olduğunu ilk kez W. H. Carothers 1929 yılında bulmuştur [14].

Jeller dışarıdan uygulanacak sıcaklık, pH, iyon konsantrasyonu gibi etkilerle hacimsel faz geçişi yapabilirler. Kuvvetli kimyasal bağ ile bağlanmış jeller asla bir çözelti içinde tam olarak çözünemez. Bu özel belirleyici nitelikleri ile jeller pek çok uygulama alanında kullanışlı vazgeçilmez bir malzeme haline gelmiştir. Pek çok doğal ve sentetik jel çeşidi bulunmaktadır. Bildiğimiz ve sıkça tüketilen hayvansal bir protein olan jelatinden yapılan jölede, toplam hacmin %3'ü polimerik ağdan meydana gelirken kalan kısım renklendirilmiş, tatlandırılmış sudur. Kan damarlarının çeperleri, bağ dokuları, iskelet birleşim yerlerini kayganlaştıran "Sinovial sıvı" da jel içermektedir. Mide ve bağırsak gibi iç organların yüzeyleri de jeller ile kaplıdır [14].

Jel örgü yapısını ve düzensizliklerini değiştiren etkenler, polimer konsantrasyonu, çapraz bağlayıcıların polimer miktarına oranı ve sıcaklık gibi polimerizasyon hızını etkileyen parametrelerdir. Jel oluşumu sırasındaki polimerleşmenin farklı aşamalarında meydana gelen çapraz bağlanmaların sayısı, düzensiz bir dağılım gösterebilmekte ve faz ayrımı sonucu düşük ve yüksek çapraz bağlı bölgeler oluşturmaktadır [14].

Polimerik jeller birçok alanda kullanılmaktadır ve son yıllarda teknolojik uygulamalarda büyük ilerlemeler olmuştur.

Çevreye duyarlı hidrojeller çeşitli uygulamalarda büyük potansiyele sahiptir. İnsan vücudu düşük pH, yüksek sıcaklık gibi bazı çevresel değişkenlere sahiptir. Bu nedenle hidrojeller pH veya sıcaklığa duyarlı ve spesifik bölgeye kontrollü ilaç salınımı için kullanılabilir. Glikoz ve antijenler gibi moleküllere duyarlı hidrojeller ilaç salınımında biyosensör olarak kullanılabilirler. Işığa duyarlı, basınca duyarlı ve elektro-sensitif hidrojeller de ilaç salınımı ve biyoayırma için kullanılabilirler [15].

2.3.2. Polimer Jellerin Sınıflandırılması

Jelleri farklı şekillerde sınıflandırabiliriz; örneğin kaynağına göre doğal jel ve sentetik jel, polimer ağ yapısı içindeki sıvı ortamına göre hidrojel ya da organojel, çapraz bağlanmalarına göre de kimyasal jel ve fiziksel jel [1].

Tablo 2.1: Şişme ortamına göre jellerin sınıflandırılması.

Şişme Ortamı	Jel	Absorbladığı Madde
Katı-Sıvı	Hidrojel	Su
	Organojel	Organik Solvent
	Liojel	Petrolumsu Solvent
	Alkojel	Alkol
Katı-Gaz	Kserojel, Aerojel	Hava
Katı-Katı	Polimer-Jel Polimer	-----

Hidrojel gözenekli yapısı içinde su tutma kapasitesine sahip olan bir çapraz bağlanmış polimer ağı olarak tanımlanabilir. Hidrojellerin su tutma kapasitesi, polimer zincirleri içinde amino, karboksil ve hidroksil grupları gibi hidrofilik grupların varlığından kaynaklanır [16].

Organojeller ise hidrofobik yapıdadırlar ve organik sıvılarda çözünmezler, fakat yapılarında bulunan çapraz bağlar sebebiyle bu sıvıları absorblayarak şişerler. Hızlı bir şekilde ve yüksek kapasitede absorblama yapabilirler [1].

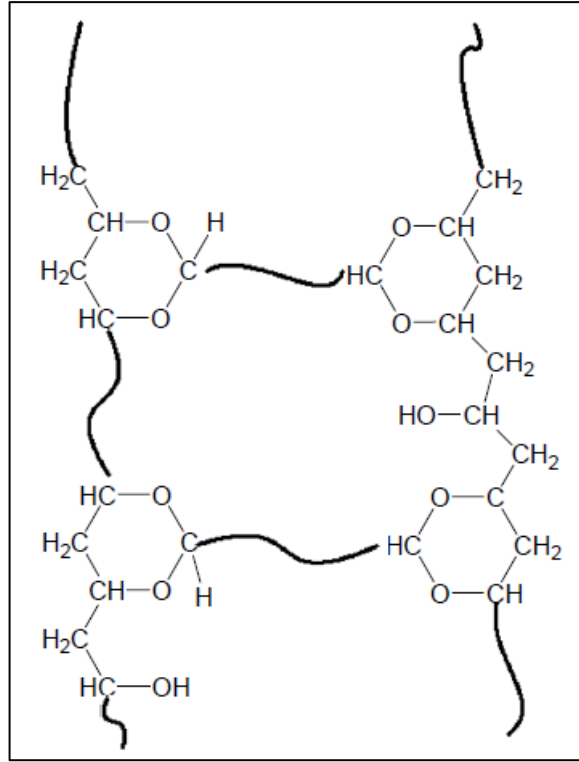
Polimerlerin bileşenlerine göre jeller; doğal, sentetik ve hibrid jeller olmak üzere üçe ayrılır. Sentetik jeller kendi içinde organik ve inorganik jeller olarak ikiye ayrılır. Polisakkarit ve protein gibi yaşayan organizmalardan elde edilen jeller doğal jel; petrol türevi maddelerden oluşan polimerik jeller sentetik jel ve doğal jellerin kısmi modifikasyonları ile oluşturulan jeller ise hibrid jel olarak adlandırılmaktadır. Tablo 2.2’de polimer bileşenlerine göre jellerin sınıflandırılması gösterilmektedir.

Tablo 2.2: Bileşenlerine göre jellerin sınıflandırılması.

Doğal Jel	Protein Jel, Polisakkarit Jel
Sentetik Jel	Organik Jel
	Anorganik Jel
Hibrid Jel	Polisakkarit ve sentetik polimer Protein ve sentetik polimer

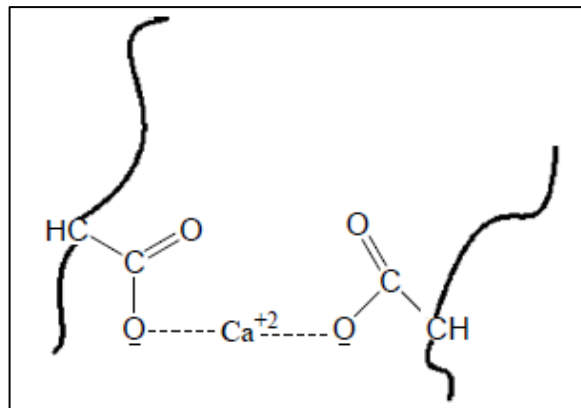
Jeller çapraz bağlanma yapılarına göre kimyasal jeller ve fiziksel jeller olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Kimyasal jeller, birbirine kovalent bağlarla bağlı polimer zincirlerinin meydana getirdiği ağ yapılardır. Radikal polimerizasyonunda ortama divinil türevi ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$) monomer eklenirse reaksiyon çapraz bağlı polimer verir. Polimerik ağda “R” grubu çapraz bağlayıcı köprü görevini görür. Kondenzasyon polimerizasyonunda polifonksiyonlu monomer kullanarak jel elde edilir. Örneğin triol ile dikarboksilik asitin kondenzasyonu ile çapraz bağlı polimerik jel elde edilir [17]. Şekil 2.7’de kimyasal jellere bir örnek gösterilmiştir.

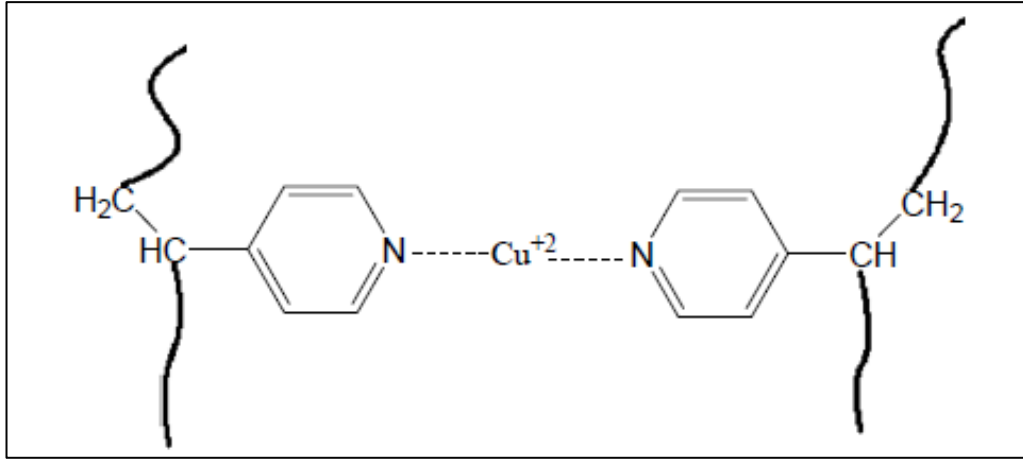


Şekil 2.7: Kovalent bağ ile kimyasal jel oluşumu.

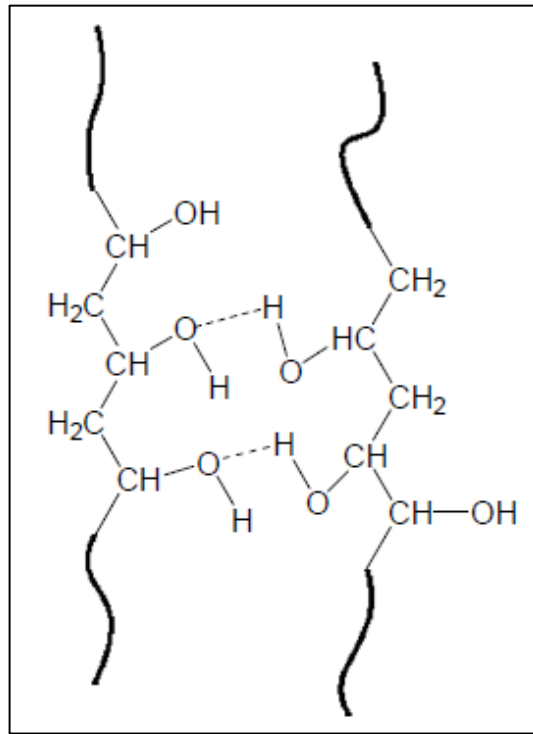
Fiziksel jeller ise; moleküllerin hidrojen bağı, van der Waals, kolombik etkileşimleri, koordinasyon bağı gibi fiziksel etkileşimlerle bir araya gelerek oluşan tersinir polimerik ağ yapılarıdır. Jelatin jelleri bu gruba girer. Şekil 2.6'da kolombik kuvvet ile, Şekil 2.7'de koordinasyon bağı ile, Şekil 2.8'de hidrojen bağı ile fiziksel jel oluşumu gösterilmiştir [1].



Şekil 2.8: Kolombik kuvvet ile fiziksel jel oluşumu.



Şekil 2.9: Koordinasyon bağı ile fiziksel jel oluşumu.



Şekil 2.10: Hidrojen bağı ile fiziksel jel oluşumu.

2.4. Poli(etilen glikol) ve Literatürdeki Önemi

Poli(etilen glikol), etilen oksitin hem anyonik hem de katyonik katalizörler ile polimerleşmesi ile elde edilir.

zincir dolařmaları ile fiziksel ađ yapının oluřumu [28]. Bu metod, genellikle reaksiyona girmemiř řapraz bađlayıcı safsızlıklardan arınmıř űrűn eldesine olanak sađlar ki űzellikle biyomedikal uygulamalar iřin bu aranan bir durumdur. Bu fiziksel jellerin en bűyűk dezavantajı; kűçűk mekanik etkilerle ya da sıcaklık veya solvent deđiřimi ile kolay bozulmalarıdır. İkinci yol; radyasyonla PEG ve tűrevlerinin řapraz bađlı hale getirilmesidir [22]-[29]. Bu yolla saf hidrojel elde edilebilir ve radyasyon dozuna bađlı olarak řapraz bađlanma derecesi kontrol edilebilir. Bu metodun dezavantajı polimerlerin molekűl ađırlıđındaki limitasyon ve ayrıca ađ yapıda kalan lineer zincir olasılıđının yűksekliliđidir. Son olarak űçűncű yol ise; PEG makromonomerinin kimyasal řapraz bađlanmasıdır [30]-[32]. Bu metodda ađ yapının yođunluđu řapraz bađlayıcı konsantrasyonuna bađlı olarak kontrol edilebilir ama reaksiyona girmemiř řapraz bađlayıcıyı ortamdaki uzaklařtırmak iřin jellerin saflařtırılmaları gerekebilir. Bu her űç metodla da řapraz bađ yođunluđu ve molekűl ađırlıđı rastgele oluřmaktadır.

Amfifilik hidrojel, hidrofilik ve hidrofobik segmentlere sahip materyallerdir ve hem arařtırmalarda hem de teknolojik olarak sıklıkla kullanılmaktadırlar [33]-[38]. Amfifilik polimer ađ yapılarında (APNs); hidrofobik űnitelerin yer alması, hem hidrofilik hem de hidrofobik ortamlarda řiřebilmeleri ve bunları absorblayabilmeleri nedeniyle hidrojelere gűre avantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca bu hidrofobik segmentler jellerin mekanik stabilitelerinde de artıřa sebep olmaktadır [39]. Bu nedenle APN'ler doku műhendisliđi, protein bađlama, ilař salınımı, biyoayırım ve biyokatalist gibi bir řok sistemde űnemli hale gelmekte ve űzerinde řalıřılmaktadır [40]-[49].

Amfifilik ađ yapıların dizaynında, hazırlanmasında ve uygulanmasındaki en űnemli etmenler; hidrofilik ve hidrofobik segment arasındaki denge, řapraz bađ yođunluđu ve űzellikle de řiřebilme űzelliliđidir. Hidrofilik ve hidrofobik domainlerin řapraz bađlı matriste oluřturulmasının hidrojel morfolojisi ve fiziksel űzelliklerde daha iyi sonuřlara ulařtıracadıđı dűřűnűlmektedir. Ayrıca bu domainler farklı reaktivitedeki biyoreaktif maddelerin yűklenmesi-bađlanması iřin de bir řeřit rezarvar gibi davranırlar [50].

Ařađıda PEG kullanılarak yapılan řalıřmalara birkař űrnek verilmiřtir:

2011 yılında Hasine KASGOZ ve Sonya HEYDAROVA, stiren bazlı çapraz bağlı polimerleri sulu çözeltilerden petrol türevlerinin temizlenmesi için sentezlemişlerdir. Stiren bazlı çapraz bağlı polimer sentezinde ilk defa poli(etilen glikol) (600) dimetilaktilat (PEG 600 DMA) kullanılmıştır. Polimerlerin absorpsiyon özellikleri üzerine por yapıcı maddelerin varlığı, diuent miktarı ve çapraz bağlayıcı tipi gibi farklı reaksiyon parametrelerinin etkisini araştırmışlardır. Tetraetilenglikol (TEG), por yapıcı olarak kullanılmış, ancak absorpsiyon kapasitesi neredeyse değişmezken sadece absorpsiyon hızını arttırdığını gözlemişlerdir. Toluene içinde sentezlenen polimerlerin daha gözenekli yapıda olduğu ve oldukça yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu rapor etmişlerdir [51].

2011 yılında Zhaoxing Liu ve ekibi bozunabilir fosfat ester bağları üzerinden taşıyıcı olarak çapraz bağlı PEG sentezlemişlerdir. Bozunabilen ve suda şişebilen bu çapraz bağlı PEG fosfoester polimerleri difosfoester poli(etilen glikol) ve diglisidil eter poli(etilen glikol)ün kolay bir şekilde çapraz bağlanması ile elde edilmiştir. Dekametason ve indometasinin örnek ilaçlar olarak seçilmiş ve başarılı bir şekilde hidrojel içine hapsedilmesi ve salınması sağlanmıştır. Bu nedenle elde edilen çapraz bağlı PEG'lerin biyomedikal uygulamalarda ilaç taşıyıcı materyal olarak kullanılmasının mümkün olabileceğini gösterilmiştir [52].

2007 yılında Minoru NAGATA ve arkadaşları trimesik asit (Y), farklı molekül ağırlıklarında PEG ve 4,7,10-triakso-1,13-tridekandiamin ile yeni biyobozunur ağ yapılı filmler sentezlemişlerdir. Elde edilen filmlerin esnek, saydam, organik solventlerde çözünmediğini ve amorf yapıda olduklarını belirtilmiştir. Filmlerin, PEG'in molekül ağırlığının artmasıyla su absorpsiyon kapasiteleri artarken camsı geçiş sıcaklıklarının (Tg) azaldığı gözlenmiştir. YPEG200 ve YPEG1000 filmleri kuru durumda sırasıyla %225 ve %277 nihai uzamaya sahip elastomerik özellik gösterdikleri belirlenmiştir. Ayrıca ıslak durumdaki filmlerin camsı geçiş sıcaklıklarının ve çekme özelliklerinin azaldığını gözlemlemişlerdir [53].

2004 yılında Jean Coudane ve arkadaşları farklı molekül ağırlıklarına sahip poli(etilen glikol) ile trifosgeni reaksiyona sokarak poli(etilen glikol) diformat sentezlemişlerdir. Sentezlenen ürünü diizopropilamin ile aktive ederek karboanyonik gruplar ihtiva eden poli(ϵ -kaprolaktam) ile reaksiyona sokup çapraz bağlı polimerler elde etmişlerdir. Elde edilen polimerler hem poli(ϵ -kaprolaktam)

hem de poli(etilen glikol) içerdği için organik solventlerde ve suda şişme özelliklerini incelemişlerdir. PEG 600 polimeri ile hazırlanan jeller en çok şişme özelliği göstermiş ve dimetil formamidde %1230, toluende %920 ve suda %440 şiştiği rapor edilmiştir [54].

2006 yılında Cesteros ve arkadaşları poli(etilen glikol) ve β -siklodekstrini kombine ederek yeni bir hidrojel sentezmişlerdir. Hidrojel sentezinde; 1,6-hekzametilendiizosiyanatın fazlası kullanılarak PEG 600'ün iki ucu izosiyanat ile fonksiyonlandırılmış ve bu polimer β -siklodekstrin ile reaksiyona sokularak hidrojel elde edilmiş ve elde edilen hidrojinin %60-70 miktarda suyu absorbladığı rapor edilmiştir [55].

2004 yılında B. Granquist ve arkadaşları biyo-uyumlu, biyo-bozunur ve biyo-aktif hibrid PEG-siloksan fiberleri sentezlemişlerdir. Bunun için trietoksilan fonksiyonlu poli(etilen glikol) (f-PEG) karışımı ve tetraetoksilan (TEOS), hibrid f-PEG-siloksan türevli fiberlerin hazırlanması için öncü madde olarak kullanılmışlardır. Bu fiberlerin hidroksiapatit (diş ve kemiklerin mineral iskeletini oluşturan madde) gibi kemiklerin gelişiminde etkin bir madde oldukları ortaya konulmuştur [56].

Bir başka çalışmada çapraz bağlı 1-okten-izodesil akrilat kopolimerleri sentezlenmiş ve petrol absorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Kopolimer, etilen glikol diakrilat (EGDA) ve etilen glikol dimetil akrilat (EGDMA)'ın reaksiyonuyla elde edilmiştir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, polimerizasyon metodu ve monomer konsantrasyonu gibi çapraz bağlanma durumlarının dönüşüm ve jel fraksiyonu üzerindeki etkisi ham petrol kullanılarak absorpsiyon testleri ile incelenmiştir [57].

2005 yılında Ying Zhang ve Ren-xi Zhuo farklı zincir uzunluğuna sahip poli(etilen glikol) (PEG) ve ϵ -polikaprolakton (PCL) kullanarak amfifilik triblok kopolimerlerini (B-A-B) L-lisin metil ester diizosiyanat (LDI) zincir katkı maddesini kullanarak sentezlemişlerdir. Core-shell nanopartiküllerini ise nanoçökeltme yöntemi kullanarak elde etmişlerdir. Suda çözünürlüğü az olan 4-dimetil-epipodofillotoksin (DMEP) antikanser ilacı, kontrollü ilaç salınımı için seçilmiş ve hidrofobik etkileşimle nanopartiküllerin içine kolayca kapsüle edildiği tespit etmişlerdir. Amfifilik triblok kopolimer sentezinde 1000, 2000 ve 4000 g/mol kütleli poli(etilen glikol)'ler kullanılmış ve poli(etilen glikol) molekül ağırlığı arttıkça ilacın salınım hızının arttığı gözlenmiştir. Molekül ağırlığı 4000 olan poli(etilen glikol)

kullanılarak hazırlanan nanopartiküllerin 50 saatte antikanser ilacının %90'ını bıraktığı bulunmuştur [58].

3. KULLANILAN MADDELER ve CİHAZLAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasında monomer olarak etilen glikol PEG 400 (Aldrich), PEG 600 (Merck), PEG 1000 (Alfa Aesar), PEG 2000 (Alfa Aesar), PEG 3000 (Alfa Aesar) ve 1,8-bis(trietoksisilil)oktan (Gelest) herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Şişme testlerinde kullanılan solventler ise ticari olup saflaştırma işlemi uygulamadan kullanılmıştır [Diklorometan (DCM) (Aldrich), Aseton (VWR), Toluen (Aldrich), Tetrahidrofuran (THF) (Aldrich), Benzen (Aldrich), Metiltersiyerbütileter (MTBE) (Aldrich)]. Şişme testlerinde kullanılan kağıt ise; Filter paper, quantitative, Grade 388 siyah bant.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Elde edilen polimerlerin FTIR spektrumları; Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Termal analiz Mettler Toledo cihazı ile azot gazı atmosferinde 25°C'den 900°C' ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında ölçülerek yapılmıştır. Şişme testlerinde polimer-çözücü etkileşimini arttırmak için Innova 2000/platform shaker çalkalayıcısı kullanılmıştır.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Polimerlerin Sentezi

Bu tez çalışmasında 1,8-bis(trietoksisilil)oktan monomeri ile etilen glikol monomeri ve farklı zincir uzunluklarına sahip PEG makromonomerleri kullanılarak altı farklı çapraz bağlı polimer sentezlenmiş ve polimerler; Pol 1, Pol 2, Pol 3, Pol 4, Pol 5 ve Pol 6 olarak isimlendirilmiştir. Tablo 4.1’de sentez aşamasında kullanılan monomerler ve özellikleri, Tablo 4.2’de sentezlenen çapraz bağlı polimerler ve özellikleri, Tablo 4.3’te ise şişme testlerinde kullanılan solventlerin özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Bu tez çalışmasında kullanılan monomerlerin özellikleri.

No	Monomer	Molekül Ağırlığı (g/mol)	E.N. (°C)	Fiziksel Hal
1	1,8-bis(trietoksisilil)oktan	438.76	-	Sıvı
2	Etilen glikol	62.07	-12.09	Sıvı
3	PEG 400	400	4-8	Viskoz
4	PEG 600	600	17-22	Viskoz
5	PEG 1000	1000	35-40	Mumsu
6	PEG 2000	2000	53-55	Katı
7	PEG 3000	3000	55-58	Katı

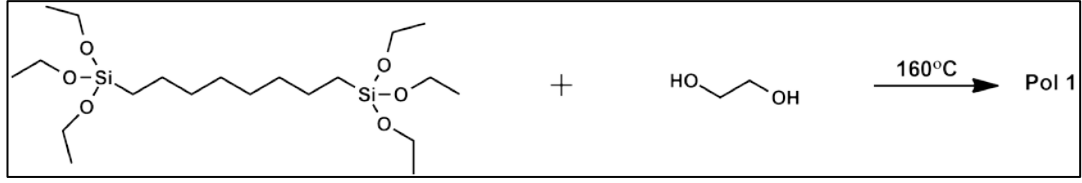
Tablo 4.2: Sentezlenen çapraz bağlı polimerler ve özellikleri

Polimer Adı	Polimer Kodu	Reaksiyon Koşulları	Polimerlerin Görünümü
1,8-bis(trietoksisilil)oktan - Etilen glikol	Pol 1	160 °C, 10 saat	Camsı, beyaz katı
1,8-bis(trietoksisilil)oktan - PEG 400	Pol 2	160 °C, 7 saat	Camsı, beyaz katı
1,8-bis(trietoksisilil)oktan - PEG 600	Pol 3	160 °C, 8 saat	Camsı, beyaz katı
1,8-bis(trietoksisilil)oktan - PEG1000	Pol 4	160 °C, 1 gün	Camsı, beyaz katı
1,8-bis(trietoksisilil)oktan - PEG 2000	Pol 5	160 °C, 3 gün	Camsı, beyaz katı
1,8-bis(trietoksisilil)oktan - PEG 3000	Pol 6	160 °C, 4 gün	Camsı, beyaz katı

Tablo 4.3: Şişme testlerinde kullanılan solventler ve özellikleri.

Solvent	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Dielektrik Sabit	Çözünürlük Parametresi	K.N. (°C)
Su	18.02	80.1	23.5	100
Diklorometan	84.93	8.93	9.93	39.6
Aseton	58.08	20.7	9.77	56.53
Toluen	92.14	2.38	8.91	111
Tetrahidrofur	72.11	7.58	9.52	66
Benzen	78.11	2.27	9.15	80.1
Metiltersiyerbütile ter	88.15	2.6	8.91	55.2

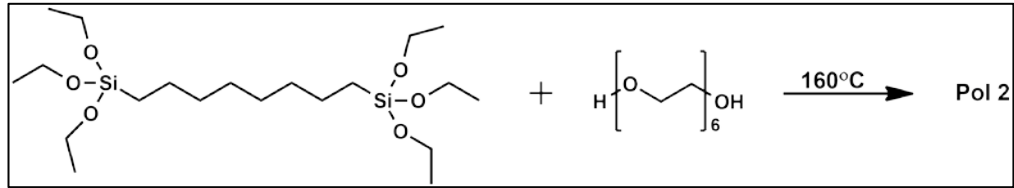
4.1.1. Pol 1 (1,8-bis(trietoksisilil)oktan -Etilen glikol) Sentezi



Şekil 4.1: Pol 1'in sentezi.

0.5 g etilen glikol (8.05 mmol) ile 1.27 mL (2.68 mmol) 1,8-bistrietoksisililoktan argon atmosferinde basınca dayanıklı kaba alınarak, reaksiyon 160 °C'de 10 saat devam ettirildi (Şekil 4.1). Polimer; sırasıyla etanol, aseton ve DCM ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Sonuç olarak beyaz renkte çapraz bağlı polimer elde edildi (m=0.46 g).

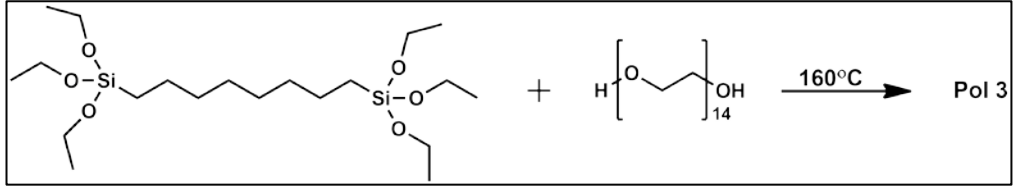
4.1.2. Pol 2 (1,8-bis(trietoksisilil)oktan -PEG 400) Sentezi



Şekil 4.2: Pol 2'nin sentezi.

2 g PEG 400 (3.75 mmol) ile 0.79 mL 1,8-bistrietoksisililoktan (1.67 mmol) ile argon atmosferinde, 160 °C'de reaksiyona sokuldu (Şekil 4.2). 7 saat sonra çapraz bağlı polimerler elde edildi ve sırasıyla etanol, aseton ve DCM ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Sonuç olarak beyaz renkte çapraz bağlı polimer elde edildi (m=1.9 g).

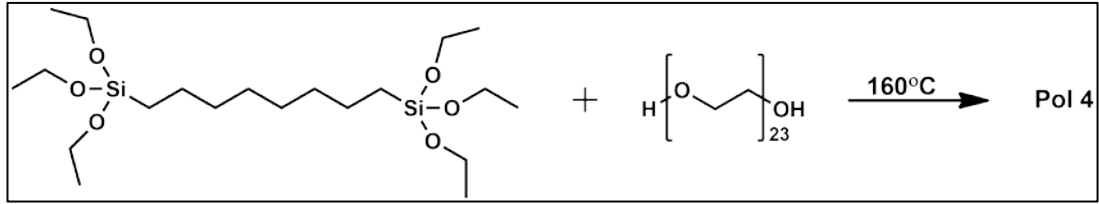
4.1.3. Pol 3 (1,8-bis(trietoksisilil)oktan -PEG 600) Sentezi



Şekil 4.3: Pol 3'ün sentezi.

2 g PEG 600 (3.33 mmol) ile 0.53 mL 1,8-bistrietoksisililoktan (1.12 mmol) ile argon atmosferinde, 160 °C'de reaksiyona sokuldu (Şekil 4.3). 8 saat sonra çapraz bağlı polimerler elde edildi ve sırasıyla etanol, aseton ve DCM ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Sonuç olarak beyaz renkte çapraz bağlı polimer elde edildi (m=1.6 g).

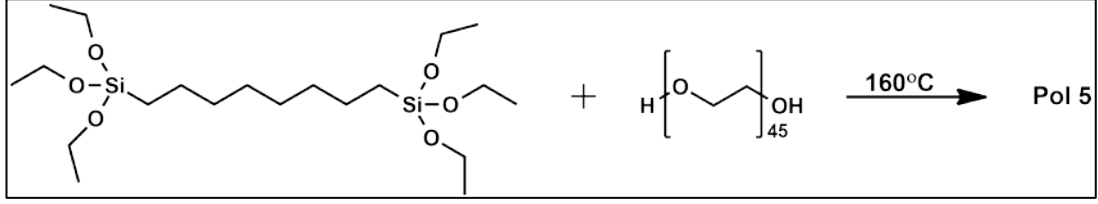
4.1.4. Pol 4 (1,8-bis(trietoksisilil)oktan -PEG 1000) Sentezi



Şekil 4.4: Pol 4'ün sentezi.

2g PEG 1000 (2 mmol) ile 0.32 mL 1,8-bistrietoksisililoktan (0.68 mmol) basınca dayanıklı kaba alınarak, argon atmosferinde, 160 °C' de reaksiyona sokuldu (Şekil 4.4). 1 gün sonra çapraz bağlı polimerler elde edildi ve sırasıyla etanol, aseton ve DCM ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Sonuç olarak beyaz renkte çapraz bağlı polimer elde edildi (m=1.43 g).

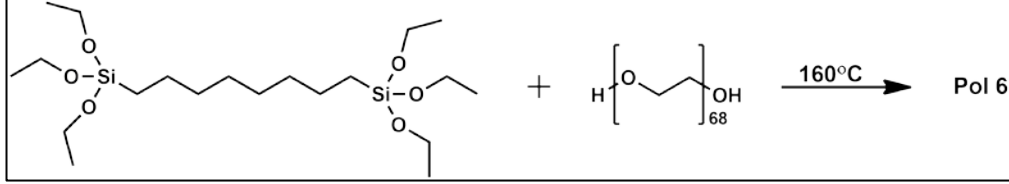
4.1.5. Pol 5 (1,8-bis(trietoksisilil)oktan -PEG 2000) Sentezi



Şekil 4.5: Pol 5'in sentezi.

1.5 g PEG 2000 (0.75 mmol) ile 0.12 mL 1,8-bistrietoksisililoktan (0.25 mmol) argon atmosferinde, 160 °C' de reaksiyona sokuldu (Şekil 4.5). 3 gün sonra çapraz bağlı polimerler elde edildi ve sırasıyla etanol, aseton ve DCM ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Sonuç olarak beyaz renkte çapraz bağlı polimer elde edildi (m=1 g).

4.1.6. Pol 6 (1,8-bis(trietoksisilil)oktan -PEG 3000) Sentezi



Şekil 4.6: Pol 6'nin sentezi.

1.5 g PEG 3000 (0.5 mmol) ile 0.078 mL 1,8-bistrietoksisililoktan (0.16 mmol) basınca dayanıklı kaba alınarak, argon atmosferinde, 160 °C' de reaksiyona sokuldu (Şekil 4.6). 4 gün sonra çapraz bağlı polimerler elde edildi ve sırasıyla etanol, aseton ve DCM ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Sonuç olarak beyaz renkte çapraz bağlı polimer elde edildi (m=1.1 g).

4.2. Sentezlenen Polimerlerin Çözünür Fraksiyonlarının Uzaklaştırılması, Şişme Testleri, Absorbsiyon ve Desorbsiyon Kinetiği

Kondenzasyon polimerizasyonu reaksiyonunun gerçekleşmesinin ardından reaksiyon ortamında üç boyutlu ağ yapısı içinde reaksiyona katılmadan kalan monomerler ve çapraz bağlanmaya katılmayan lineer polimer zincirleri bulunmaktadır. Bu çözünmeden kalan tüm birimler (ÇF) çözünür fraksiyon olarak adlandırılır. Güvenilir bir şişme testi ve stabil olarak çapraz bağlı polimerler elde edebilmek için bu çözünür fraksiyonların çapraz bağlı polimer ağından uzaklaştırılması gerekmektedir.

Çözünür fraksiyonları uzaklaştırma işleminde çapraz bağlı polimere zarar vermeyecek, sadece çözünür fraksiyonları uzaklaştırabilecek özelliğe sahip solventler kullanılmalıdır. Bu tez çalışmasında çözünür fraksiyonlar DCM kullanılarak uzaklaştırılmıştır.

Çözünür fraksiyonu uzaklaştırma işlemi polimerlerin çözücü ile etkileşimini arttırmak için sürekli çalkalayıcıda 24 saat, 48 saat gibi sürelerle çözücü ile muamele edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda polimerden ekstraksiyon ile ayrılan çözünür fraksiyonların yüzdesi hesaplanmıştır. Çözünür fraksiyon hesabı için aşağıdaki formül kullanılmıştır. Buna göre başlangıç miktarı belli olan polimer solvent içine bırakılarak ekstraksiyon başlatılmış ve belli süre sonunda çözünmeden kalan polimer üzerinden ağırlık hesaplaması yapıp polimer kurutulduktan sonra yeniden tartılmış ve çapraz bağlı polimere tutunmuş olan çözünür fraksiyon polimerden uzaklaştırılmaya çalışılmıştır [59].

$$\text{Çözünür Fraksiyon (ÇF) \%} = \frac{W_o - W}{W_o} \times 100 \quad (4.1)$$

- i. W_o = Ekstraksiyondan önceki ağırlık
- ii. W = Ekstraksiyondan sonraki ağırlık

4.2.1 Şişme Testi

Polimerler, çözünür fraksiyonlardan kurtulmak için yapılan ekstraksiyon işleminden sonra oda sıcaklığında içinde kurutulmuştur. Polimerler tamamen kurutulduktan sonra kuru tartımı alınan polimerler, süzgeç kağıtlarından yapılan küçük paketlerin içine konulup bu paketler daha sonra içinde şişme testlerinin yapılacağı solventleri içeren cam kavanozlara daldırılmıştır. Çözücü-polimer etkileşimini arttırmak amacıyla kavanozlar sürekli çalkalayıcıya alınmıştır. Belli sürelerin sonunda solvent içindeki paketler üzerinde kalan fazla solventin kağıt havlu ile uzaklaştırılmasından sonra kapalı sistemde tartılmıştır. Polimerlerin şişme yüzdeleri, polimerin solvent absorpsiyonundan kaynaklanan ağırlık artışından yararlanılarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır [60].

$$\text{Şişme Yüzdesi \%} = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (4.2)$$

- i. W_d = Kuru polimerin ağırlığı
- ii. W_s = Şişmiş polimerin ağırlığı

4.2.2. Absorpsiyon Kinetiği

Polimerlerin solvent absorblama kinetiği incelenirken en fazla absorblanan solvent kullanılarak şişme testlerine benzer şekilde aşağıdaki gibi yapılmıştır:

Süzgeç kağıdından yapılan paketler içine kuru tartımı alınmış polimerler konulduktan sonra absorpsiyon kinetik testinin yapılacağı solventin bulunduğu kavanoz içine daldırıldı. Şişme testinde olduğu gibi polimer-çözücü etkileşimini arttırmak için kavanoz sürekli çalkalayıcıya alındı. Polimerler kısa süreler (5 dakika) sonunda, yine şişme testindeki gibi solvent içindeki paketler üzerinde kalan fazla solventin kağıt havlu ile uzaklaştırılmasından sonra kapalı sistemde tartımı alınmıştır.

Şişme kinetiği hesaplamaları yapılırken yukarıda anlatıldığı gibi absorbsiyon kinetiğine benzer şekilde tartımlar alınmıştır. Aşağıda birinci mertebeden şişme kinetiği denklemi gösterilmiştir.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_{\max} - Q_t) \quad (4.3)$$

Q_t , t anındaki şişmiş olan jelin % absorbsiyonu,

$Q_{\max}$, maksimum oranda şişmiş jelin % absorbsiyonu göstermektedir .

Yukarıdaki eşitliğin integrasyonu alındığında aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir;

$$\ln \left(\frac{Q_{\max}}{Q_{\max} - Q_t} \right) = k_1 t \quad (4.4)$$

Eğer zamana (t) karşı $\ln (Q_{\max}/(Q_{\max} - Q_t))$ grafiği çizilip lineer bir grafik elde edilirse şişme, birinci mertebeden kinetik izler.

İkinci mertebeden şişme kinetiği denklemi;

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_{\max} - Q_t)^2 \quad (4.5)$$

Q_t , t anındaki şişmiş olan jelin % absorbsiyonu,

$Q_{\max}$, maksimum oranda şişmiş jelin % absorbsiyonu göstermektedir.

Bu denklemin integrasyonu alındığında aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir;

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{\max}^2} + \frac{1}{Q_{\max}} t \quad (4.6)$$

Eğer zamana (t) karşı t/Q_t grafiği çizilip lineer bir grafik elde edilirse şişme, ikinci mertebeden kinetik izler [61].

4.2.3. Desorbsiyon Kinetiği

Desorbsiyon kinetiği polimerlerin açık havada absorbladığı solventi geri bırakmasının zamana karşı incelenmesi esasına dayanarak yapıldı. Bunun için absorbsiyon kinetiği yapılmış polimerler 24 saat sonra kaptan çıkartılarak kağıt havlu ile üzerinde kalan solvent fazlasının uzaklaştırılmasından sonra kapalı sistemde tartılmıştır. Bu ilk tartımdan sonra polimeri içeren paket üzerinde oda sıcaklığında ve açık havada bırakılıp kısa srelerde kapalı sistemde tartımlar alınıp meydana gelen ağırlık değişiminden polimerin solventi geri bırakması incelenmiştir.

4.2.4. Polimerlerin Yeniden Kullanımı

Sentezlenen apraz bağlı polimerlerin organik solvent absorbenti olarak yeniden kullanılabilir olması özellikle evre uygulamalarında büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla bir polimerin yeniden kullanım özelliği incelenmiş ve Pol 2, Pol 3, Pol 4, Pol 5 ve Pol 6'nın DCM absorbsiyon ve desorbsiyon çalışmaları yapılarak yeniden kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Aynı polimer için solvent absorblama ve desorblama ölçümü 10 kez tekrar edilip FTIR spektrumları çekilmiş, çapraz bağlı polimer yapısında bozunmanın olmadığı gözlenmiştir.

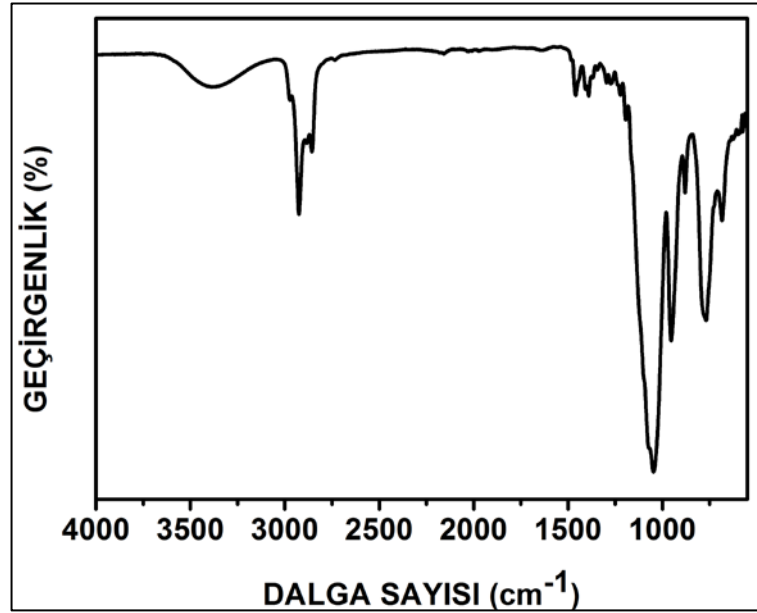
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1. Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonu

Elde edilen polimerlerin karakterizasyonu FTIR ile termal özellikleri ise TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ile incelendi.

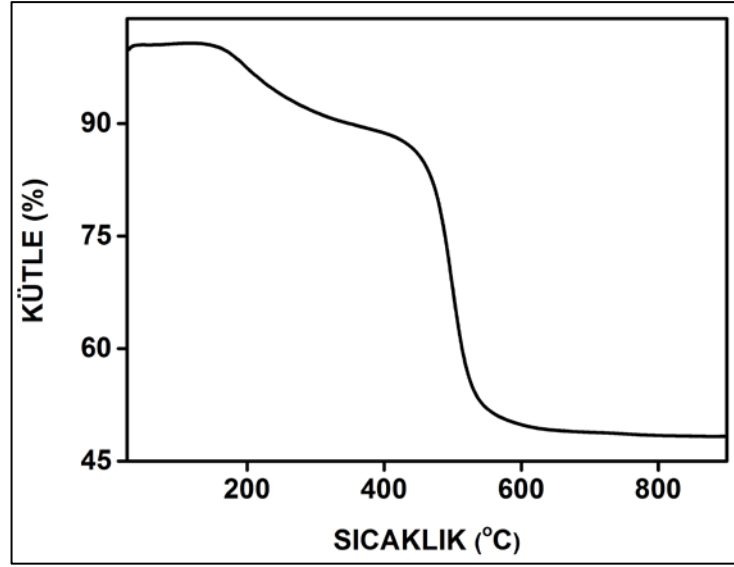
5.1.1. Pol 1'in Karakterizasyonu

Elde edilen çapraz bağlı polimerin yapısal karakterizasyonu FTIR ile yapıldı. FTIR spektrumu incelendiğinde; 3384 cm^{-1} 'de geniş -OH gerilmeleri, 2925 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1043 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri ve 951 cm^{-1} 'de Si-OH gerilmesi görülmektedir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1: Pol 1'in FTIR spektrumu.

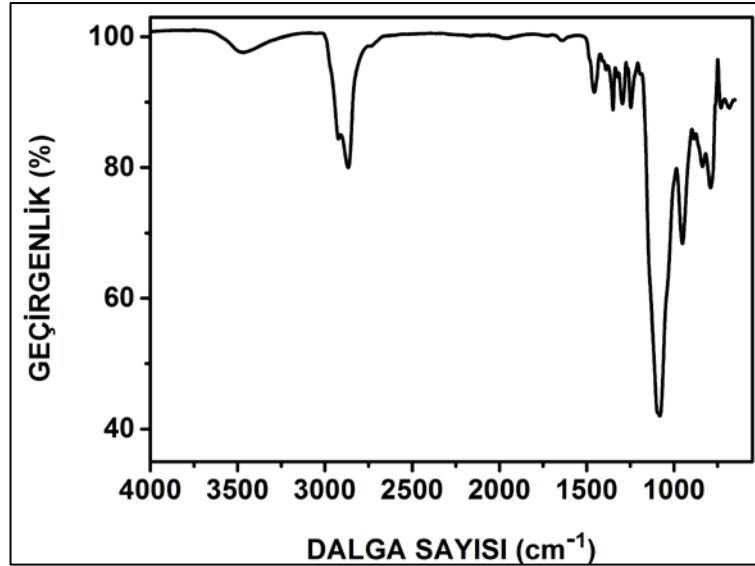
Şekil 5.2'de Pol 1'in TGA termogramı verilmektedir. Polimerin TGA termogramı incelendiğinde, sentezlenen polimerin 300°C'de % 9'luk bir madde kaybı ile bozunmaya başladığı ve 170°C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.2: Pol 1'in TGA termogramı.

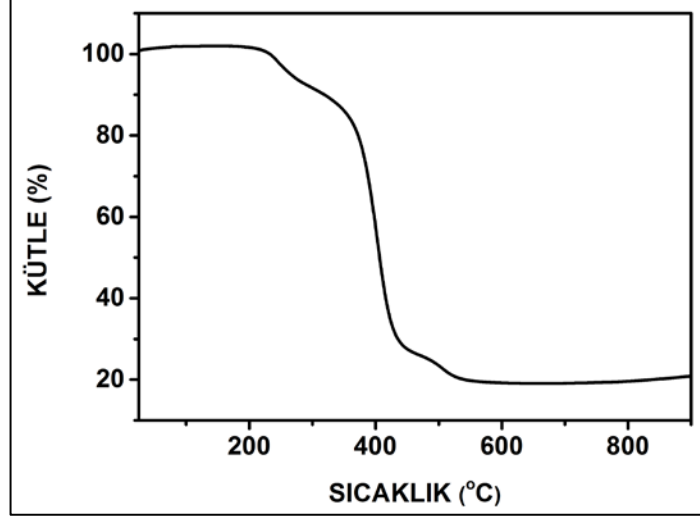
5.1.2. Pol 2'in Karakterizasyonu

Elde edilen çapraz bağlı polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3500 cm^{-1} 'de geniş —OH gerilmeleri, $2920\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1079 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri ve 932 cm^{-1} 'de Si-OH gerilmesi görülmektedir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3: Pol 2'nin FTIR spektrumu.

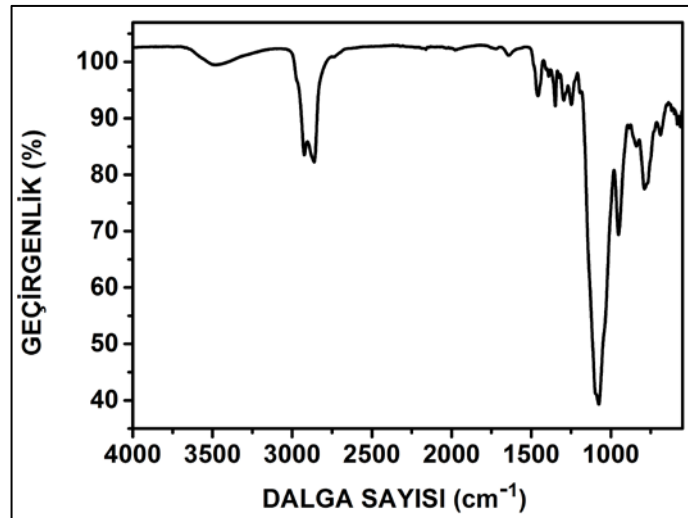
Şekil 5.4’de Pol 2’nin TGA termogramı görülmektedir. Pol 2, 300⁰C sıcaklıkta %8’lik bir madde kaybı ile bozunmaktadır ve 235⁰C’ye kadar termal olarak kararlı olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.4: Pol 2’nin TGA termogramı.

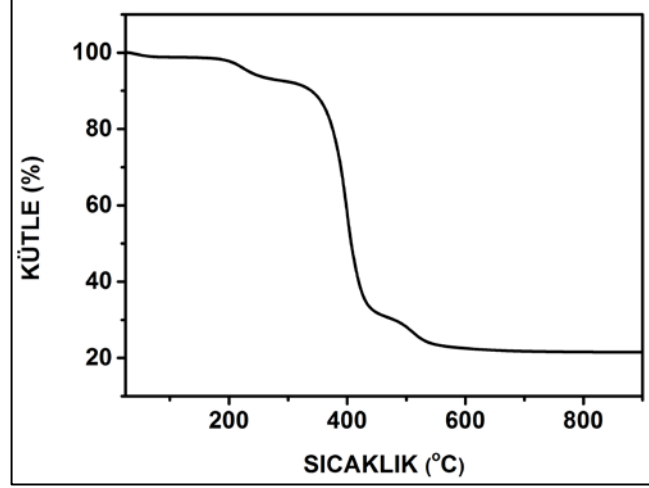
5.1.3. Pol 3’ün Karakterizasyonu

Şekil 5.5’de, polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3500 cm⁻¹’de geniş –OH gerilmeleri, 2920-2865 cm⁻¹’de alifatik –CH gerilmeleri, 1079 cm⁻¹’de Si-O-C gerilmeleri ve 951 cm⁻¹’de Si-OH gerilmesi görülmektedir.



Şekil 5.5: Pol 3’ün FTIR spektrumu.

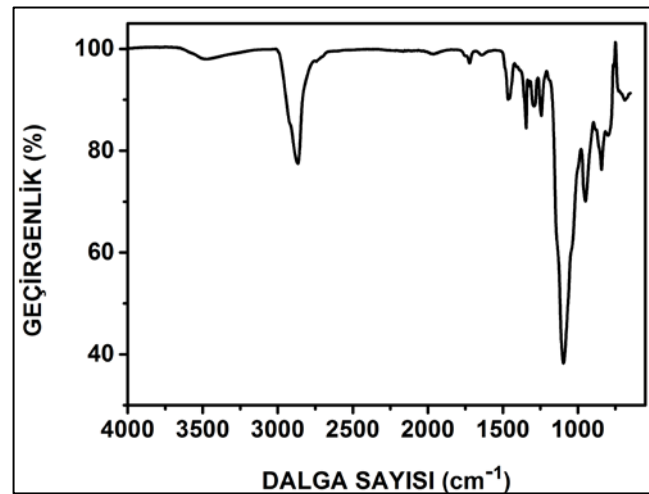
Şekil 5.6'da Pol 3'ün TGA termogramı incelendiğinde polimerin 300°C sıcaklıkta %8'lik bir madde kaybı ile bozunmaktadır ve 200°C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.6: Pol 3'ün polimerinin TGA termogramı.

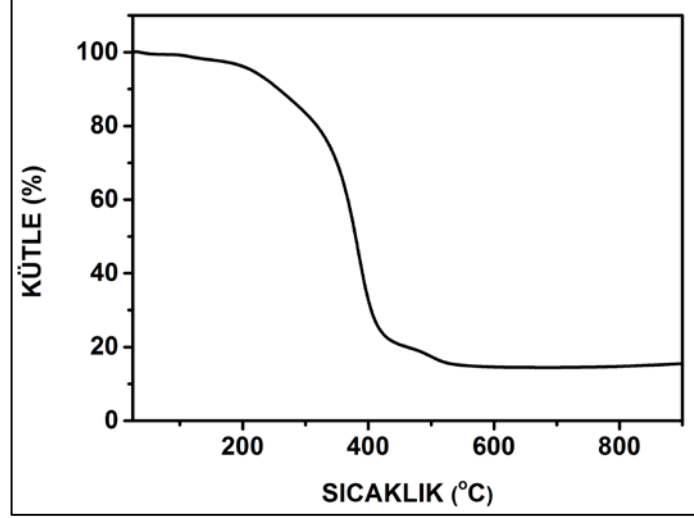
5.1.4. Pol 4'ün Karakterizasyonu

Elde edilen çapraz bağlı polimerin yapısal karakterizasyonu FTIR ile yapıldı. FTIR spektrumu incelendiğinde; 3495 cm^{-1} 'de -OH gerilmeleri, 2865 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1092 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri ve 945 cm^{-1} 'de Si-OH gerilmesi görülmektedir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7: Pol 4'ün FTIR spektrumu.

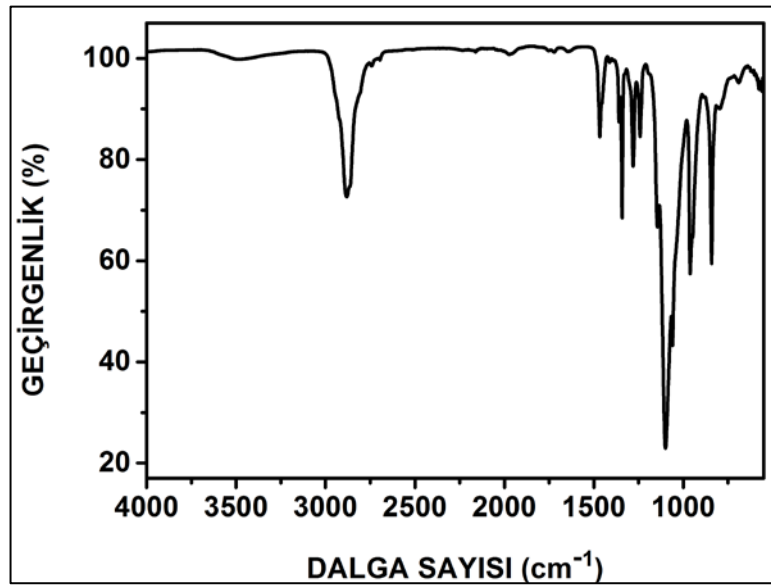
Şekil 5.8’de Pol 4’ün TGA termogramı incelendiğinde polimerin 300°C sıcaklıkta %16’lık bir madde kaybı ile bozunmaktadır ve 185°C’ye kadar termal olarak kararlı olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.8: Pol 4'ün polimerinin TGA termogramı.

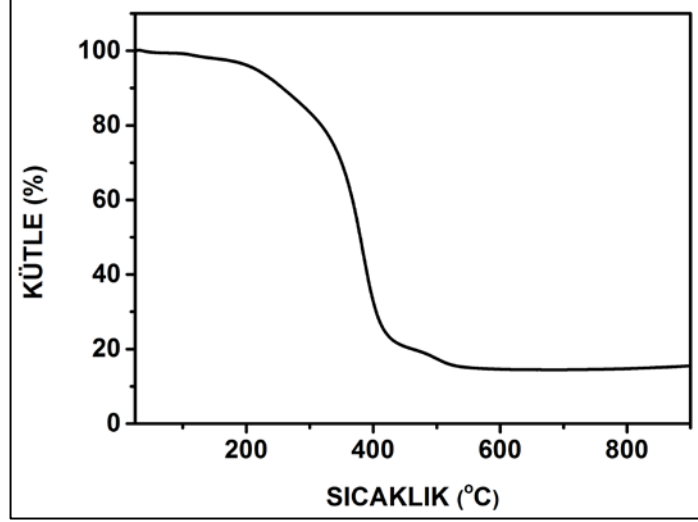
5.1.5. Pol 5'in Karakterizasyonu

Şekil 5.9’da, polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3485 cm^{-1} ’de –OH gerilmeleri, 2875 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmeleri, 1098 cm^{-1} ’de Si-O-C gerilmeleri ve 847 cm^{-1} ’de Si-OH gerilmesi görülmektedir.



Şekil 5.9: Pol 5'in FTIR spektrumu.

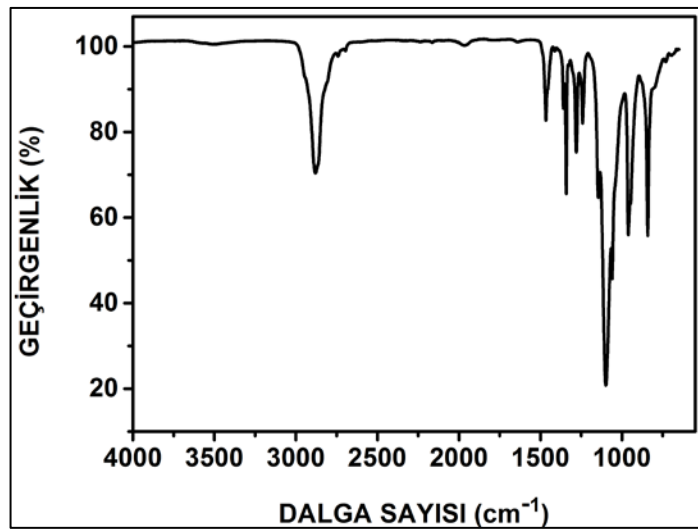
Şekil 5.10'da Pol 5'in TGA termogramı incelendiğinde polimerin 300°C sıcaklıkta %17'lik bir madde kaybı ile bozunmaktadır ve 185°C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.10: Pol 5'in polimerinin TGA termogramı.

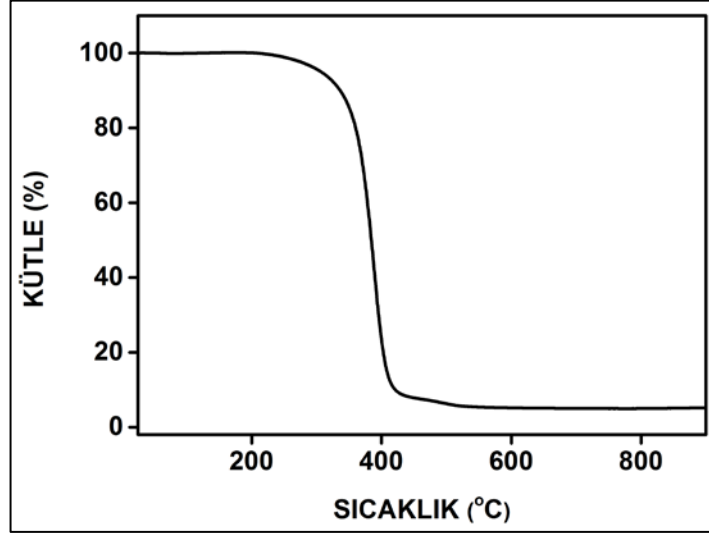
5.1.6. Pol 6'nın Karakterizasyonu

Şekil 5.11'de, polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3505 cm^{-1} 'de -OH gerilmeleri, 2885 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1094 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri ve 841 cm^{-1} 'de Si-OH gerilmesi görülmektedir.



Şekil 5.11: Pol 6'nın FTIR spektrumu.

Şekil 5.12’de Pol 6’nın TGA termogramı incelendiğinde polimerin 300°C sıcaklıkta %1’lik bir madde kaybı ile bozunmaktadır ve 240°C’ye kadar termal olarak kararlı olduğu gözlenmektedir.



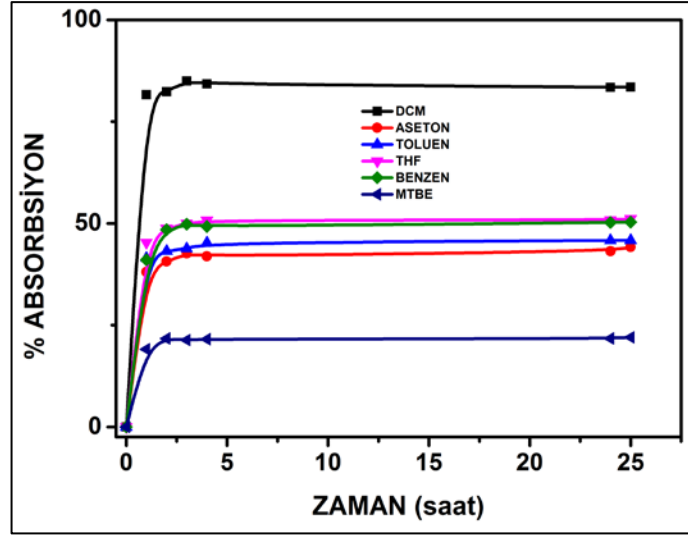
Şekil 5.12: Pol 6'nın polimerinin TGA termogramı.

5.2. Polimerlerin Şişme Özellikleri

Sentezlenen bütün polimerler, şişme testi yapılan organik solventlerde çözünmeyip, bu solventlerde şişme özellikleri göstermişlerdir. Polimerlerin organik solvent absorblama özelliklerini incelemek için 6 farklı organik solvent; DCM, THF, aseton, benzen, toluen, MTBE kullanılmıştır. Polimerlerin bu absorbsiyon özellikleri detaylı bir şekilde incelenerek solvent absorbenti olarak kullanımı araştırılmıştır.

5.2.1. Pol 1'in Şişme Özellikleri

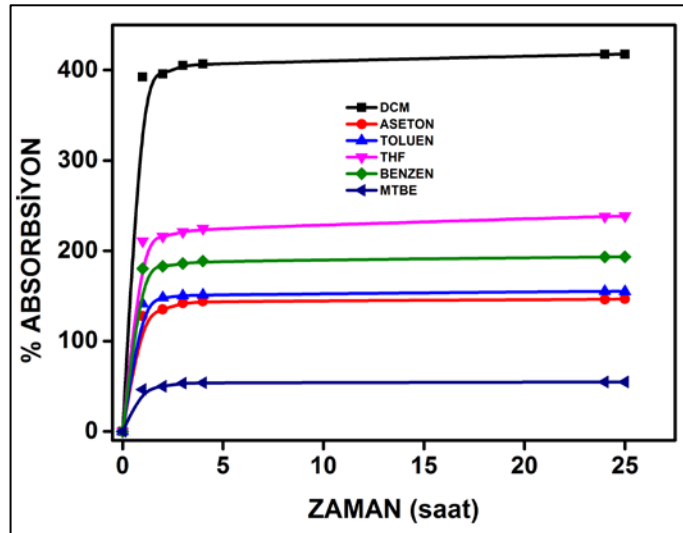
Polimerin çözünür fraksiyonlarını uzaklaştırmak için, polimer örneği DCM ile 24 saat sürekli çalkalayıcıda muamele edildi ve bu işlem 5 kez tekrarlandı. Bu süre sonunda polimer süzülüp kurutuldu ve çözünür fraksiyon yüzdesi 1.5 olarak hesaplandı. Pol 1'in Şekil 5.13’de verilen solvent absorbsiyon grafiği incelendiğinde, solvent absorblama yüzdeleri; DCM’de %83.5, THF’de %51, benzende %50, asetonunda %44, toluende %46 ve MTBE’de %22 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.13: Pol 1'in organik solventlerdeki şişme grafiği.

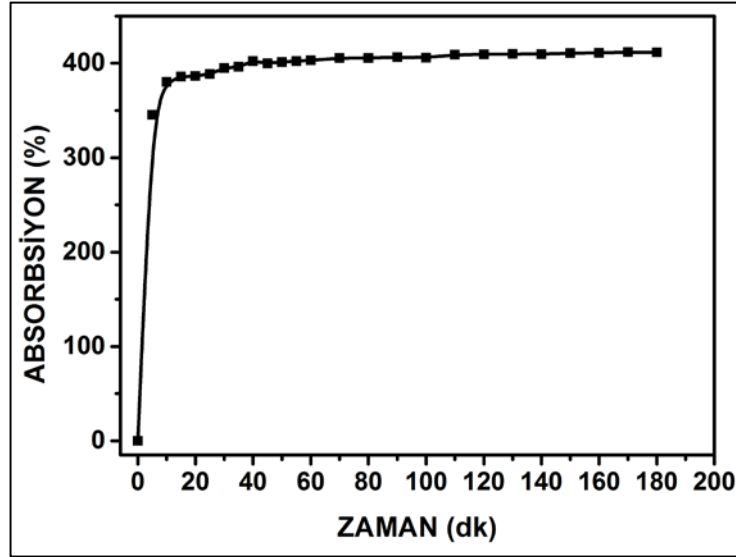
5.2.2. Pol 2'nin Şişme Özellikleri

Polimerin çözünür fraksiyonlarını uzaklaştırmak için, polimer örneği diklorometan ile sürekli çalkalayıcıda muamele edildi. Bu süre sonunda polimer süzülüp kurutuldu ve çözünür fraksiyon yüzdesi 13 olarak hesaplandı. Pol 2'nin Şekil 5.14'de verilen solvent absorpsiyon grafiği incelendiğinde; solvent absorblama kapasitesinin DCM'de %418, THF'de %238, benzende %193, toluende %154, asetonda %146, MTBE'de %54 olduğu belirlenmiştir.



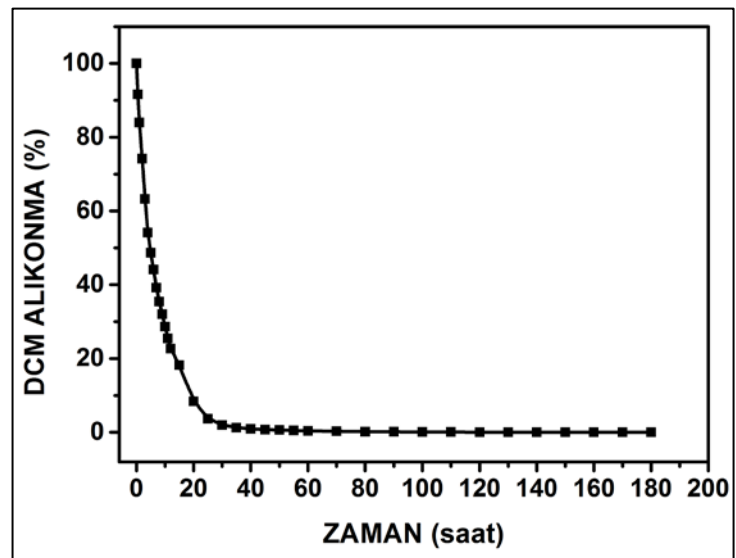
Şekil 5.14: Pol 2'nin organik solventlerdeki şişme grafiği.

Pol 2'nin DCM absorbsiyon kinetiğinden, polimerin çözücü absorblama hızının yüksek olduğunu 15 dk gibi bir sürede kapasitesinin %94'üne ulaştığı ve maksimum kapasitesine 40 dk gibi bir sürede ulaştığı anlaşılmaktadır (Şekil 5.15).



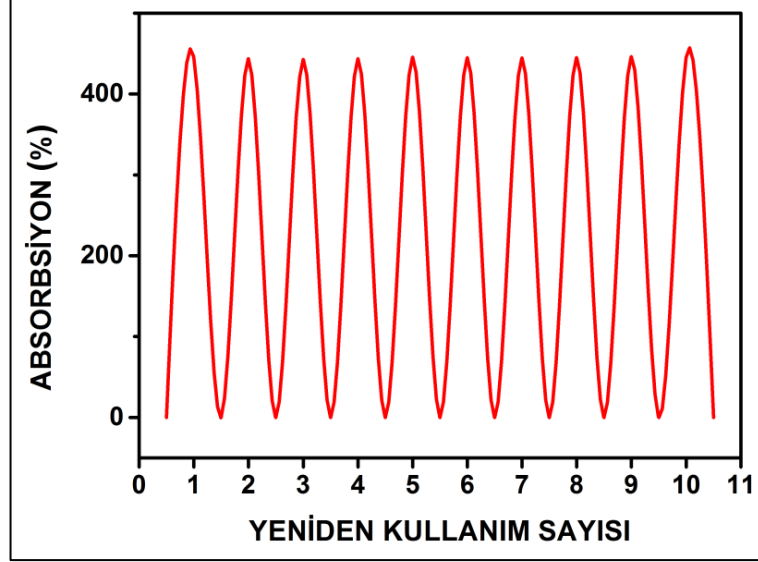
Şekil 5.15: Pol 2'nin DCM'deki şişme kinetiği.

Şekil 5.16'da Pol 2'nin desorbsiyon grafiği incelendiğinde; polimerin solventi geri bırakmasının çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve 30 dakika gibi kısa bir sürede solventin hemen hemen tamamının geri bırakıldığı anlaşılmaktadır.



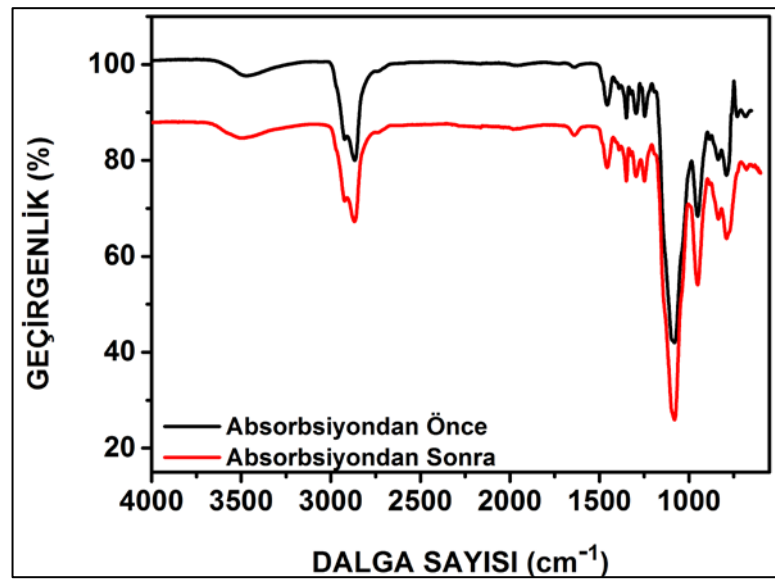
Şekil 5.16: Pol 2'nin DCM desorbsiyon grafiği.

Şekil 5.17’de Pol 2’nin yeniden kullanım grafiği verilmiştir. Yeniden kullanım testi 10 kez tekrar edilmiş ve polimerin en azından 10 defa absorbsiyon kapasitesinde herhangi bir değişim olmadan kullanılabileceği görülmektedir.



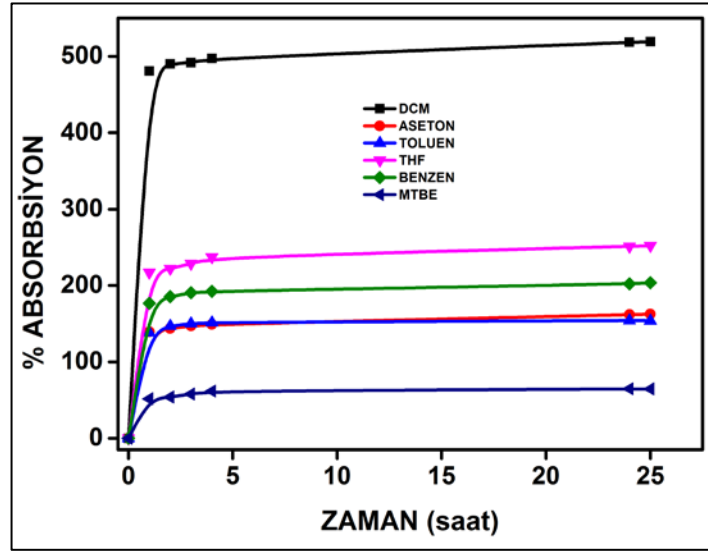
Şekil 5.17: Pol 2’nin yeniden kullanım grafiği.

Şekil 5. 18’de Pol 2’nin yeniden kullanım testinden önce ve sonraki FTIR grafikleri verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi yeniden kullanım sonrasında polimer yapısında herhangi bir bozunmanın olmadığı gözlenmiştir.



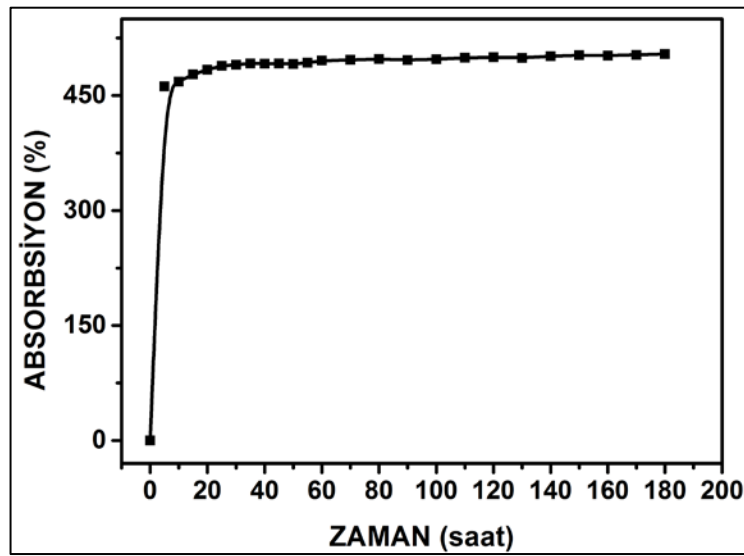
Şekil 5.18: Pol 2’nin yeniden kullanımdan önce ve sonraki FTIR spektrumu.

5.2.3. Pol 3'ün Şişme Özellikleri



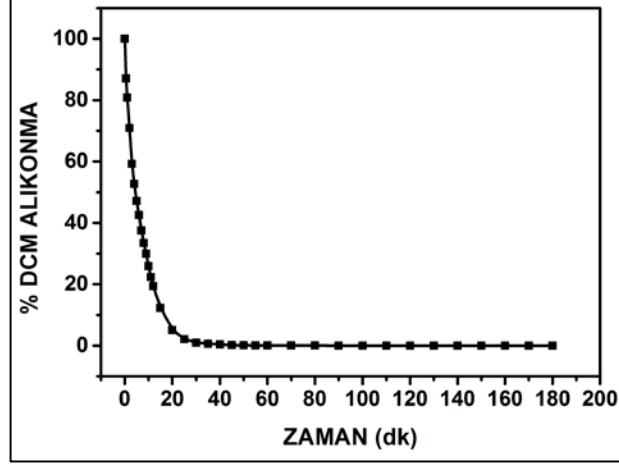
Şekil 5.19: Pol 3'nin organik solventlerdeki şişme grafiği.

Pol 3'ün çözünür fraksiyonlarının uzaklaştırılmasında solvent olarak diklorometan kullanıldı ve çözünür fraksiyon %42 olarak belirlendi. Şekil 5.19'daki grafiğe göre Pol 3'ün solvent absorblama kapasitesi; DCM'de %519, THF'de %252, benzende %203, asetonda %162, toluende %153 ve MTBE'de %65 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.20: Pol 3'ün DCM absorpsiyon kinetiği.

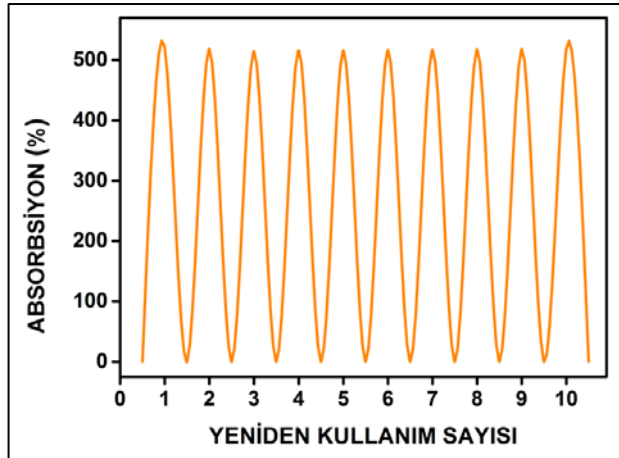
Pol 3'ün DCM absorpsiyon kinetik aralığı incelendiğinde, polimerin çözücü absorblama hızının yüksek olduğunu 15 dk gibi bir sürede kapasitesinin %95'ine ulaştığı ve maksimum kapasitesine 40 dk gibi bir sürede ulaştığı anlaşılmaktadır (Şekil 5.20).



Şekil 5.21: Pol 3'ün DCM desorpsiyon grafiği.

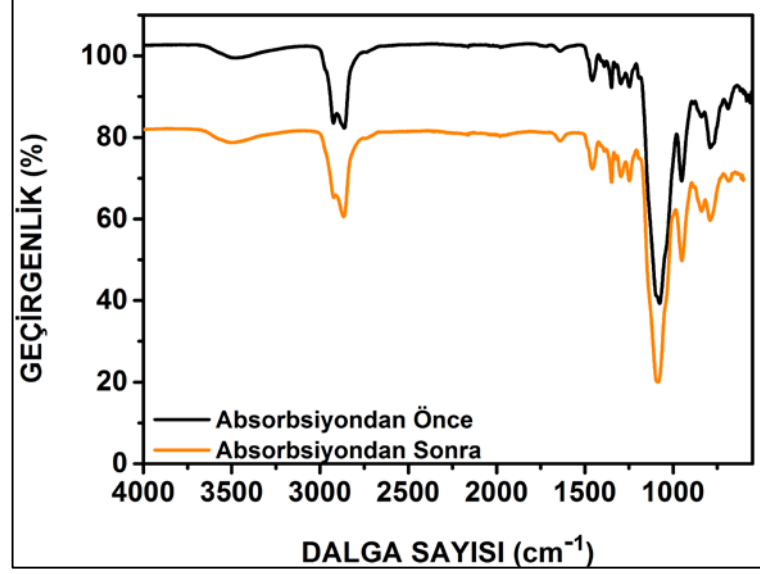
Şekil 5.21'de Pol 3'ün DCM desorpsiyon grafiğini verilmektedir. Polimerin absorbladığı solventi hızlı bir şekilde geri bırakmaktadır. 30 dakika gibi kısa bir sürede solventin %99'luk bir kısmı tamamen desorbe olmuştur.

Şekil 5.22'de Pol 3'ün yeniden kullanım grafiği verilmiştir. Yeniden kullanım testi 10 kez tekrar edilmiş ve polimerin en azından 10 defa absorpsiyon kapasitesinde herhangi bir değişim olmadan kullanılabileceği görülmektedir.



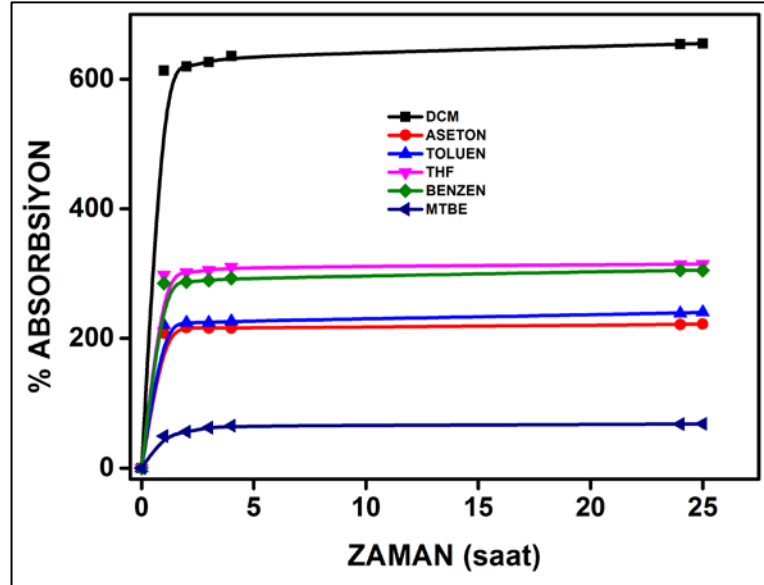
Şekil 5.22: Pol 3'ün yeniden kullanım grafiği.

Şekil 5. 23'te Pol 3'ün yeniden kullanım testinden önce ve sonraki FTIR grafikleri verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi yeniden kullanım sonrasında polimer yapısında herhangi bir bozunmanın olmadığı gözlenmiştir.



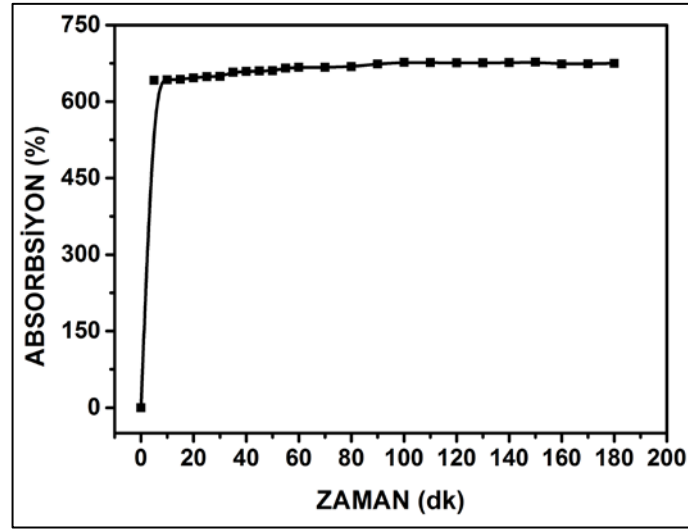
Şekil 5.23: Pol 3'ün yeniden kullanımdan önce ve sonraki FTIR spektrumu.

5.2.4. Pol 4'ün Şişme Özellikleri



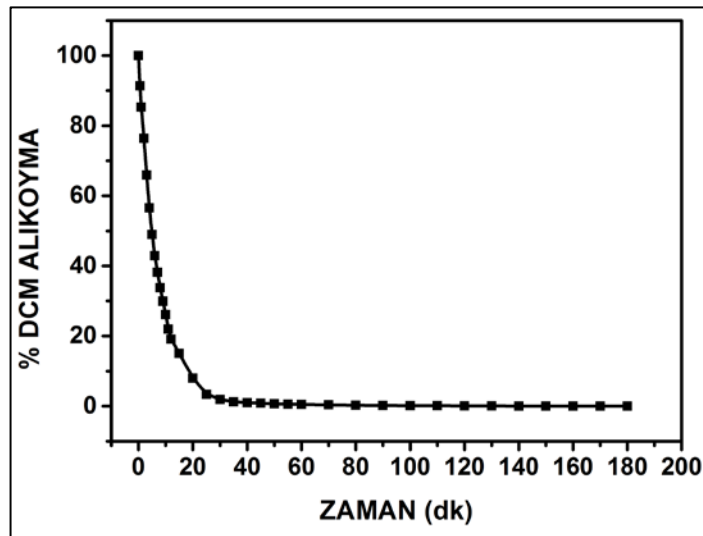
Şekil 5.24: Pol 4'ün organik solventlerdeki şişme grafiği.

Pol 4'ün çözünür fraksiyonlarının uzaklaştırılmasında solvent olarak diklorometan kullanıldı ve çözünür fraksiyon %36 olarak belirlendi. Şekil 5.24'deki solvent absorpsiyon grafiğine göre Pol 4'ün solvent absorblama kapasitesi; DCM'de %654, THF'de %314, benzende %305, asetonda %222, toluende %240, ve MTBE'de %68 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.25: Pol 4'ün DCM absorpsiyon kinetiği.

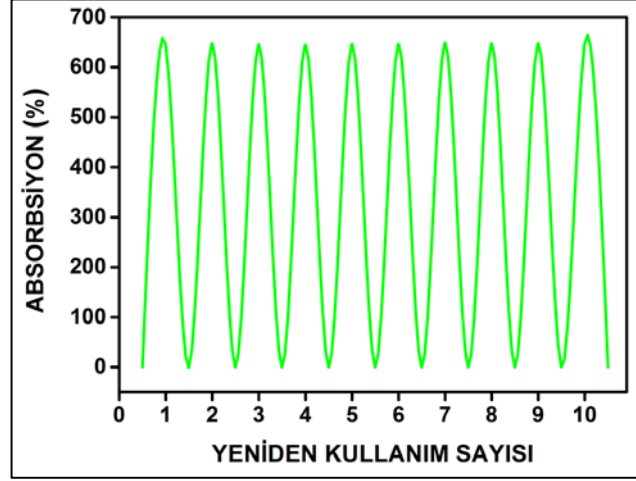
Pol 4'ün DCM absorpsiyon kinetiğinden, polimerin çözücü absorblama hızının yüksek olduğunu 15 dk gibi bir sürede kapasitesinin %95'ine ulaştığı ve maksimum kapasitesine 40 dk gibi bir sürede ulaştığı anlaşılmaktadır (Şekil 5.25).



Şekil 5.26: Pol 4'ün DCM desorpsiyon grafiği.

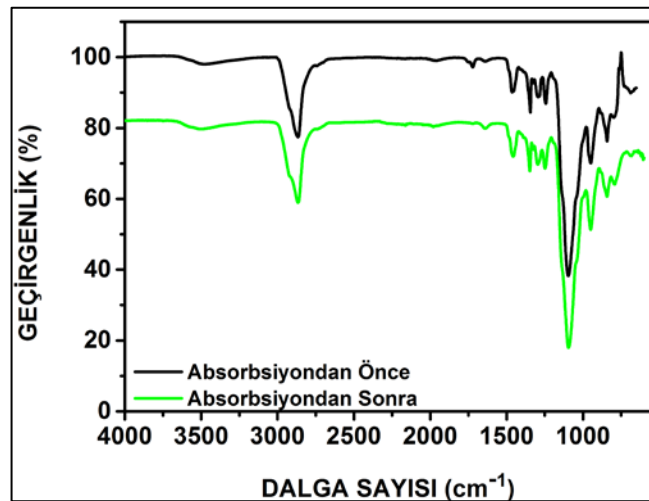
Şekil 5.26'da Pol 4'ün desorbsiyon grafiği verilmektedir. Polimerin solventi hızlı bir şekilde geri bıraktığı, 30 dakika gibi kısa bir sürede solventin % 99'luk bir kısmının tamamen desorbe olduğu görülmektedir.

Şekil 5.27'de Pol 4'ün yeniden kullanım grafiği verilmiştir. Yeniden kullanım testi 10 kez tekrar edilmiş ve polimerin en azından 10 defa absorbsiyon kapasitesinde herhangi bir değişim olmadan kullanılabileceği görülmektedir.



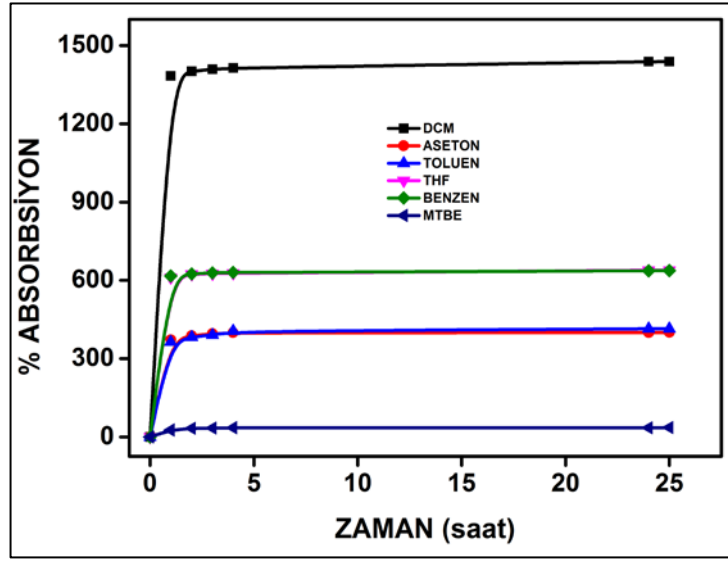
Şekil 5.27: Pol 4'ün yeniden kullanım grafiği.

Şekil 5. 28'de Pol 4'ün yeniden kullanım testinden önce ve sonraki FTIR grafikleri verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi yeniden kullanım sonrasında polimer yapısında herhangi bir bozunmanın olmadığı gözlenmiştir.



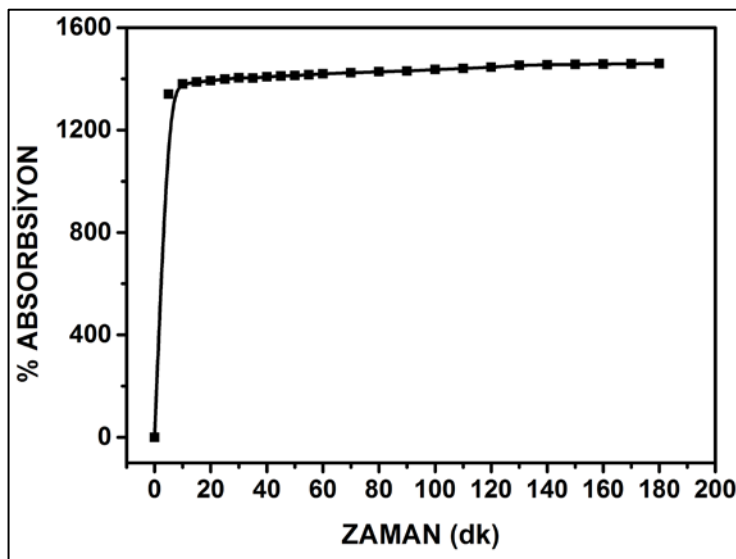
Şekil 5.28: Pol 4'ün yeniden kullanımdan önce ve sonraki FTIR spektrumu.

5.2.5. Pol 5'in Şişme Özellikleri



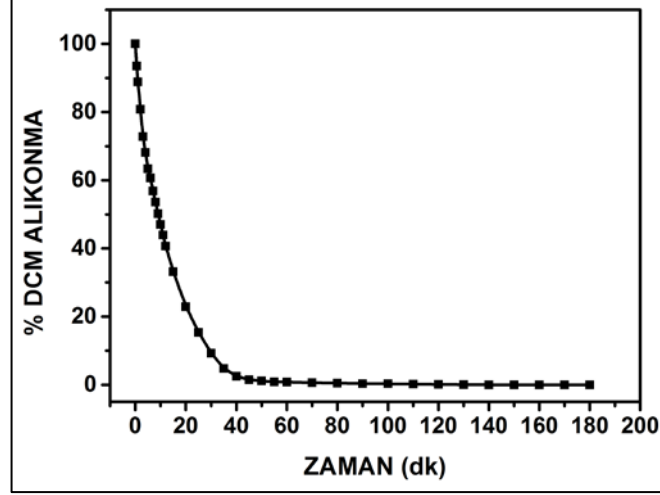
Şekil 5.29: Pol 5'in organik solventlerdeki şişme grafiği.

Pol 5'in çözünür fraksiyonlarının uzaklaştırılmasında solvent olarak diklorometan kullanıldı ve çözünür fraksiyon %32.5 olarak belirlendi. Şekil 5.29'daki solvent absorbsiyon grafiğine göre Pol 5'in solvent absorblama kapasitesi; DCM'de %1438, THF'de %639 benzende %638 asetonda %401, toluende %415 ve MTBE'de %36 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.30: Pol 5'in DCM absorbsiyon grafiği.

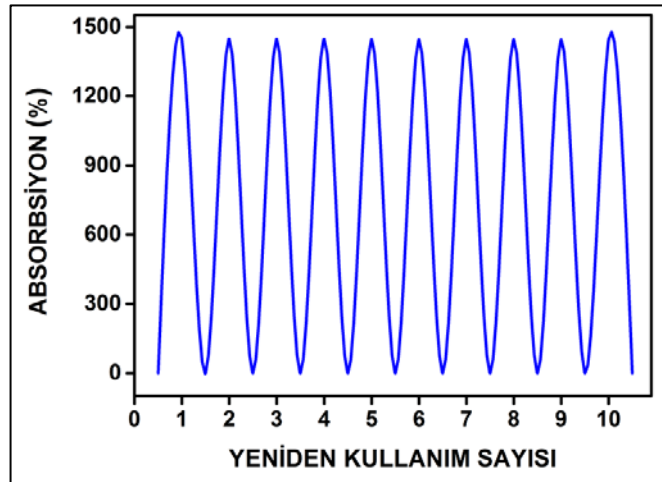
Pol 5'in DCM absorpsiyon kinetiğinden, polimerin çözücü absorblama hızının yüksek olduğunu 15 dk gibi bir sürede kapasitesinin %95'ine ulaştığı ve maksimum kapasitesine 40 dk gibi bir sürede ulaştığı anlaşılmaktadır (Şekil 5.30).



Şekil 5.31: Pol 5'in DCM desorpsiyon grafiği.

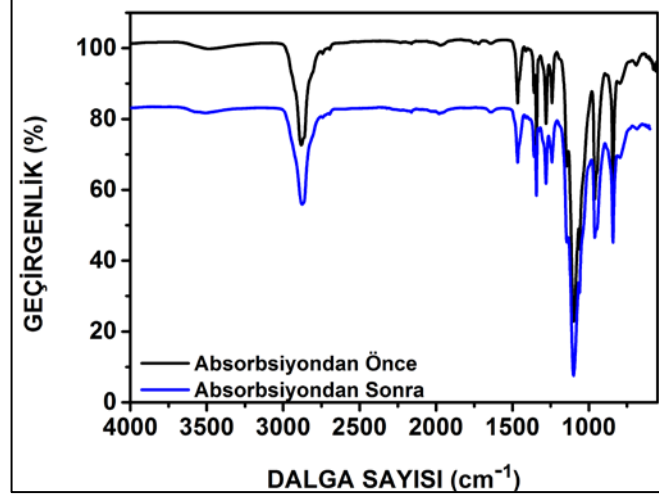
Şekil 5.31'de Pol 5'in desorpsiyon grafiğini verilmektedir. Polimerin solventi hızlı bir şekilde geri bırakmaktadır. 40 dakika gibi kısa bir sürede solventin % 99'luk bir kısmı tamamen desorbe olmuştur.

Şekil 5.32'de Pol 5'in yeniden kullanım grafiği verilmiştir. Yeniden kullanım testi 10 kez tekrar edilmiş ve polimerin en azından 10 defa absorpsiyon kapasitesinde herhangi bir değişim olmadan kullanılabileceği görülmektedir.



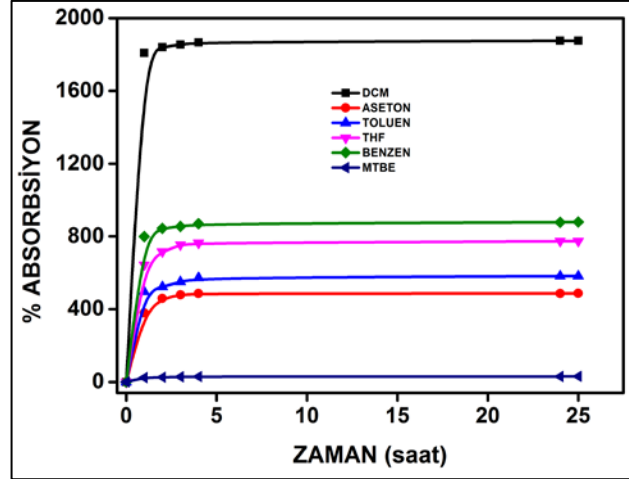
Şekil 5.32: Pol 5'in yeniden kullanım grafiği.

Şekil 5. 33'te Pol 5'in yeniden kullanım testinden önce ve sonraki FTIR grafikleri verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi yeniden kullanım sonrasında polimer yapısında herhangi bir bozunmanın olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 5.33: Pol 5'in yeniden kullanımdan önce ve sonraki FTIR spektrumu.

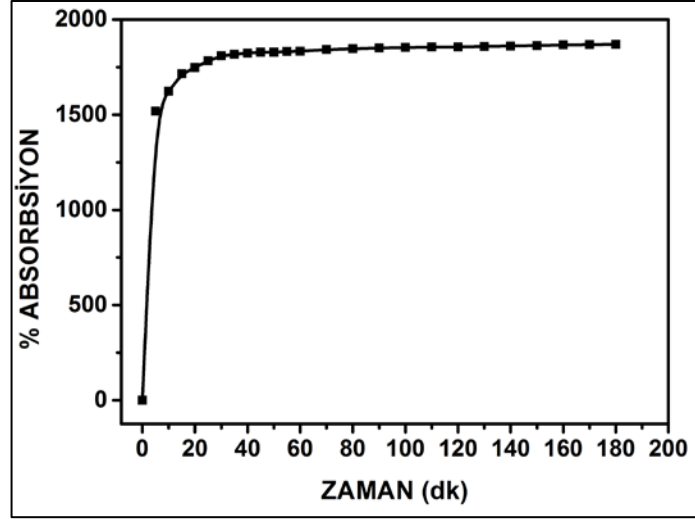
5.2.6. Pol 6'nın Şişme Özellikleri



Şekil 5.34: Pol 6'nın organik solventlerdeki şişme grafiği.

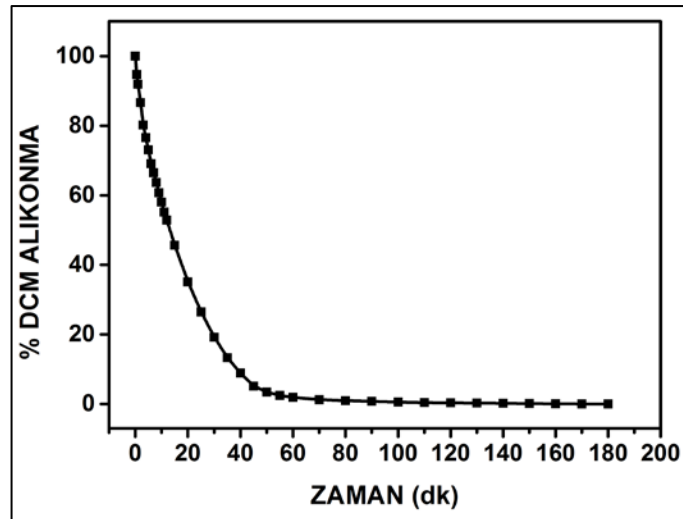
Pol 6'nın çözünür fraksiyonlarının uzaklaştırılmasında solvent olarak diklorometan kullanıldı ve çözünür fraksiyon %36 olarak belirlendi. Şekil 5.34'deki solvent absorpsiyon grafiğine göre Pol 6'nın solvent absorblama kapasitesi; DCM'de

%1875, THF'de %773, benzende %879, asetonda %486, toluende %581 ve MTBE'de %30 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.35: Pol 6'nın DCM absorpsiyon kinetiği.

Pol 6'nın DCM absorpsiyon kinetiğinden, polimerin çözücü absorblama hızının yüksek olduğunu 15 dk gibi bir sürede kapasitesinin %92'sine ulaştığı ve maksimum kapasitesine 40 dk gibi bir sürede ulaştığı anlaşılmaktadır (Şekil 5.35).

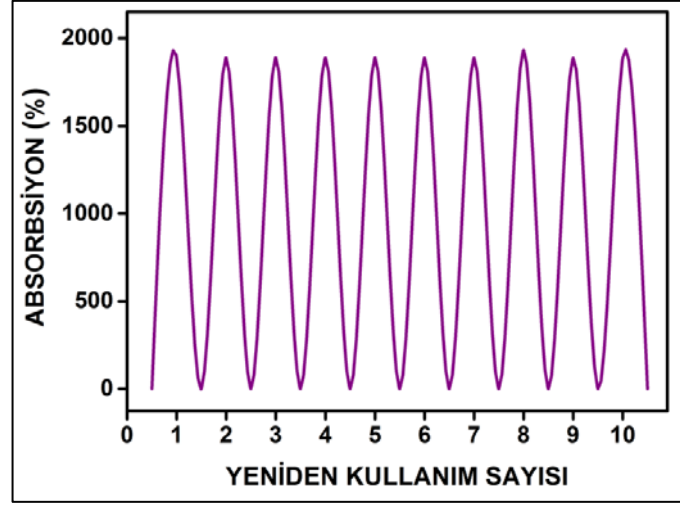


Şekil 5.36: Pol 6'nın DCM desorpsiyon grafiği.

Şekil 5.36'de Pol 6'nın desorpsiyon grafiğini görmekteyiz. Polimerin solventi hızlı bir şekilde geri bırakmaktadır. 50 dakika gibi kısa bir sürede solventin % 99'luk

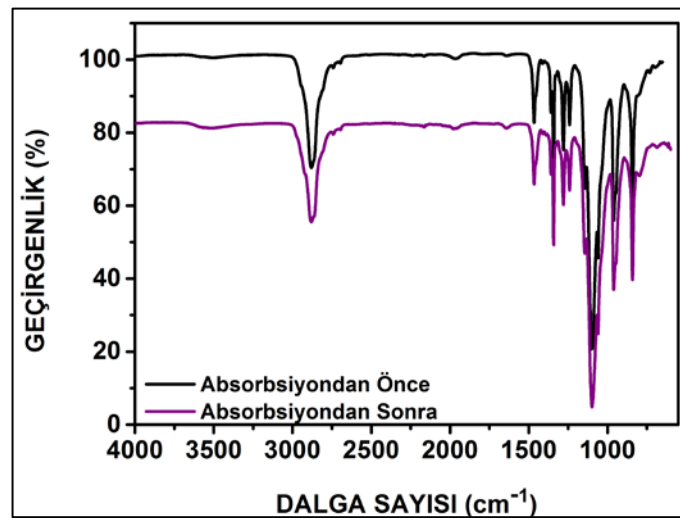
bir kısmı tamamen desorbe olmuştur.

Şekil 5.37’de Pol 2’nin yeniden kullanım grafiği verilmiştir. Yeniden kullanım testi 10 kez tekrar edilmiş ve polimerin absorpsiyon kapasitesinde herhangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Bu sonuç, polimerin tekrar tekrar kullanılabilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.37: Pol 6’nın yeniden kullanım grafiği.

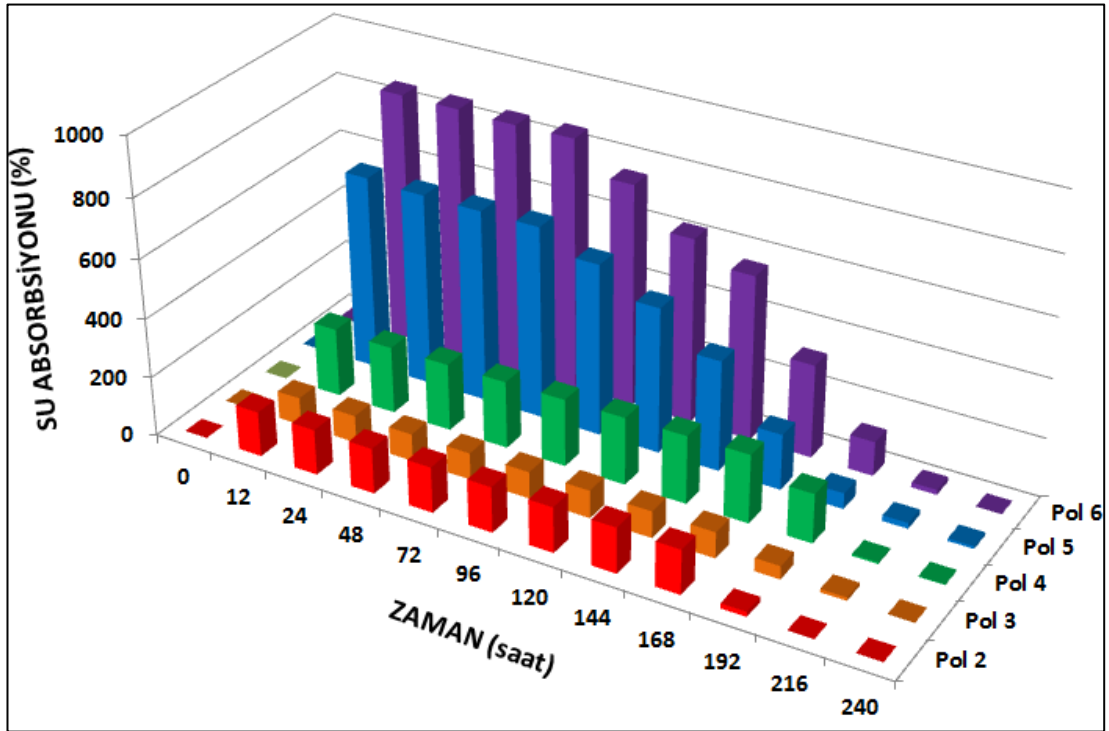
Şekil 5. 38’de Pol 6’nın yeniden kullanım testinden önce ve sonraki FTIR grafikleri verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi yeniden kullanım sonrasında polimer yapısında herhangi bir bozunmanın olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 5.38: Pol 6’nın yeniden kullanımdan önce ve sonraki FTIR spektrumu.

5.2.8. Polimerlerin Sudaki Şişme Özellikleri

Sentezlenen çapraz bağlı polimerler, amfifilik yapılarından dolayı hem suda hem de organik solventlerde şişebilme yeteneğine sahiptir. Bu nedenle jellerin su absorblama özellikleri de incelenmiştir. Şekil 5.39’da çapraz bağlı polimerlerin sudaki şişme sonuçları gösterilmiştir.

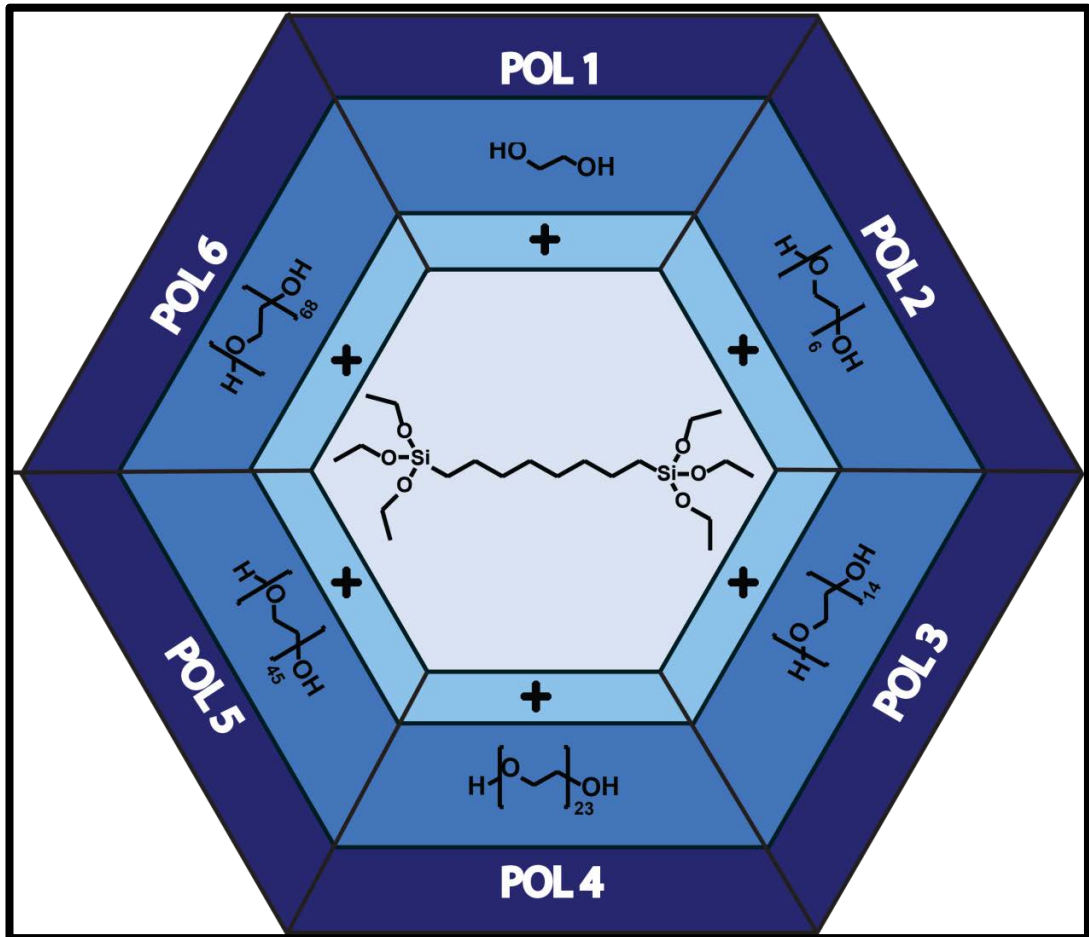


Şekil 5.39: Polimerlerin sudaki şişme sonuçları.

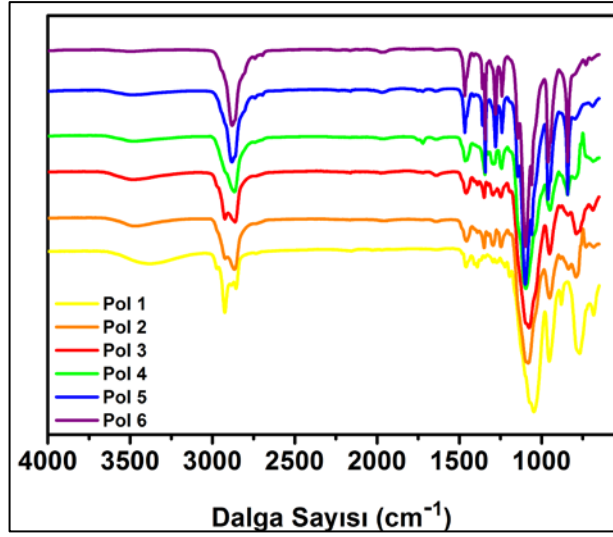
Şekil 5. 39’daki sonuçlar incelendiğinde; sudaki şişme sıralaması, Pol 6 > Pol 5 > Pol 4 > Pol 2 > Pol 3 şeklinde olduğu görülmektedir. PEG’in molekül ağırlığının artmasıyla polimerlerin sudaki şişme değerleri de artış göstermiştir. Pol 2, Pol 3, Pol 4 168 saat, Pol 5 ve Pol 6 ise 72 saat stabil durumda suda çözünmeden şişmeye devam etmiştir. Bu sürelerden sonra polimerlerde bozunma gözlenmiştir. Pol 6, suda %854 şişme göstererek suda en fazla şişen polimerdir.

5.3. Tartışma

Bu proje kapsamında, farklı molekül ağırlıklarında PEG makromolekülleri ve etilen glikol, 1,8-bis(trietoksisilil)oktan çapraz bağlayıcısı ile yüksek sıcaklıkta kondenzasyon reaksiyonuna uğratarak altı farklı çapraz bağlı polimer (Pol 1, Pol 2, Pol 3, Pol 4, Pol 5, Pol 6) elde edilmiştir. Çapraz bağlı polimerler yığın polimerizasyonu tekniği kullanılarak solventsiz ortamda tek bir adımda sentezlenmiştir. Şekil 5.40'da elde edilen tüm polimerlerin genel reaksiyonları gösterilmiştir. Ayrıca kullanılan monomerlerin zincir uzunluğunun etkisini incelemek ve makromolekül kullanımının avantajını göstermek adına etilen glikol monomeri kullanılarak model bir polimer de sentezlenmiştir.

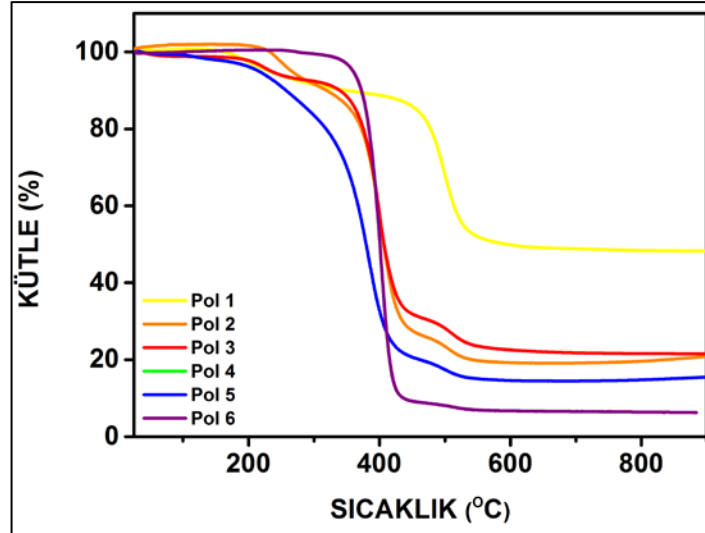


Şekil 5.40: Elde edilen polimerlerin genel reaksiyon şeması.



Şekil 5.41: Sentezlenen polimerlerin FTIR spektrumu.

Şekil 5.41'deki şekilde tüm polimerlerin toplu olarak FTIR verilmiştir. FTIR spektrumu hedef polimerlerin sentezlendiğini göstermektedir ve sentezlenen polimerlerin FTIR spektrumları incelendiğinde; 3300-3480 cm^{-1} 'de -OH geçiş pikleri, 2850-2950 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1043-1097 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri ve 845-950 cm^{-1} 'de Si-OH gerilmesi görülmektedir.



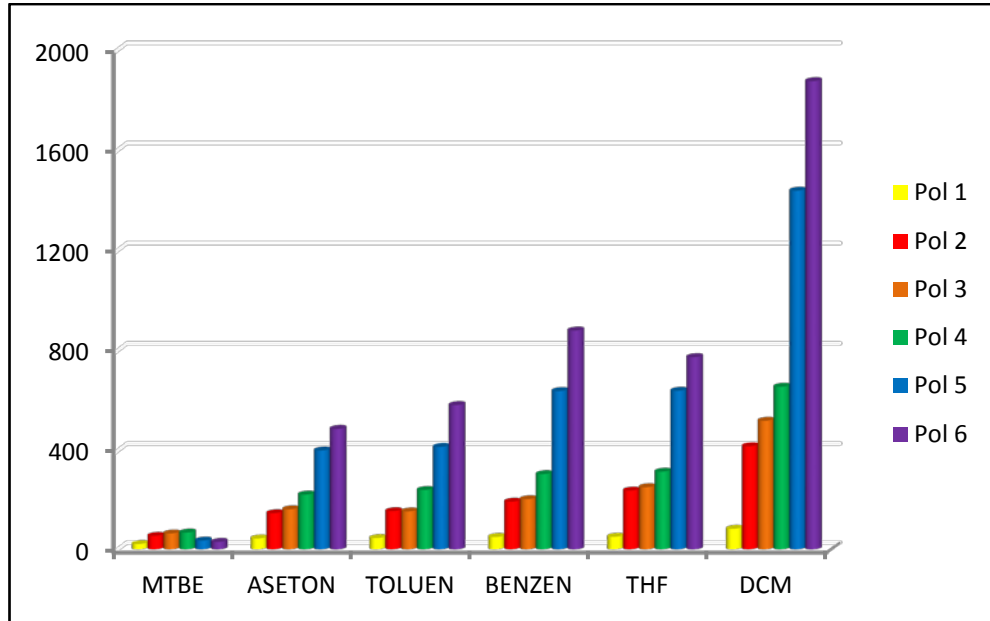
Şekil 5.42: Polimerlerin TGA termogramları.

Şekil 5.42'de bütün polimerlerin TGA termogramları görülmektedir. Grafik incelendiğinde, bütün polimerler termal olarak stabildirler ve 170°C üzerinde

bozunmaya başlamaktadırlar. Polimerlerin, 300°C'deki bozunma miktarlarına göre sıralaması Pol 5 (%16.6) > Pol 4 (%16.5) > Pol 1 (%8.5) > Pol 2 (%8.4) > Pol 3 (%8.1) > Pol 6 (%4.4) şeklindedir.

Tablo 5.1: Polimerlerin farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı.

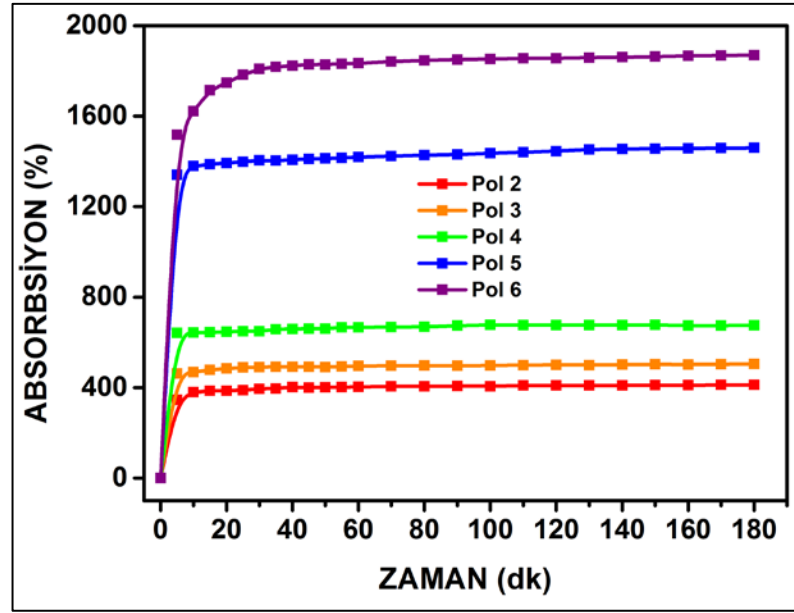
	300°C (%)	400°C (%)	500°C (%)	Kalan madde 900 °C (%)
Pol 1	8.5	11	31.5	48.4
Pol 2	8.4	44.3	76.3	20.9
Pol 3	8.1	43.8	71.9	21.8
Pol 4	16.5	66.7	83.4	15.8
Pol 5	16.6	67.6	82.6	15.4
Pol 6	4.4	77.4	93.8	5



Şekil 5.43: Polimerlerin şişme yüzdeleri.

Şekil 5.43'de bütün polimerlerin ağırlıkça şişme yüzdeleri verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde; solvent absorpsiyonun sıralaması, Pol 6 > Pol 5 > Pol 4 > Pol 3 > Pol 2 > Pol 1 olduğu görülmektedir. Model polimer olarak sentezlenen Pol 1'de çapraz bağlanma yoğunluğunun yüksek oluşu solvent difüzyonuna engel olmuş ve şişme kapasitesinin düşük olmasına sebep olmuştur. Makromolekül kullanılarak sentezlenen polimerlerde ise, çapraz bağlanma noktaları arasında daha uzun

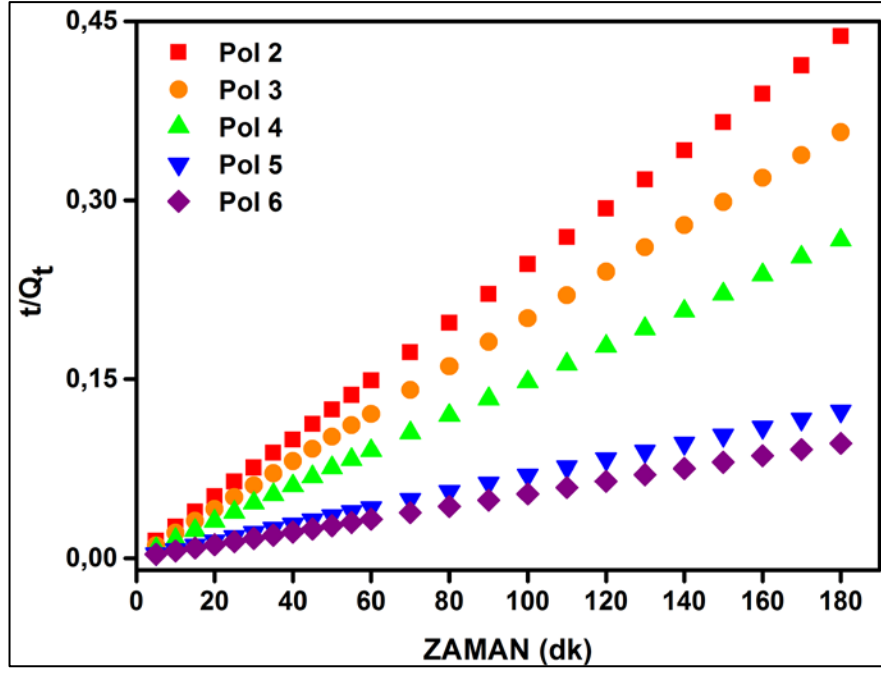
zincirlerin bulunması, kullanılan makromoleküllerin molekül ağırlıklarının artmasıyla solventin polimer içine daha kolay difüzyonuna sebep olmakta ve polimerlerin solvent absorblama kapasitelerini oldukça artırmaktadır. En fazla solvent absorblama kapasitesinin görüldüğü polimer PEG 3000 kullanılarak sentezlenen Pol 6'dır.



Şekil 5.44: Polimerlerin DCM absorblama kinetikleri.

Şekil 5.44'de polimerlerin DCM absorpsiyon kinetikleri verilmiştir. Grafik incelendiğinde; tüm polimerlerin solventi hızlı bir şekilde absorbladığı görülmektedir ve her biri yaklaşık 30 dakikada dengeye ulaşmaktadır. Polimerlerin 20 dakika gibi kısa bir sürede absorpsiyon kapasitelerinin %95'i oranında şişmeleri, bu polimerlerin organik solvent absorbenti olarak tercih edilmesinde önemli bir etken olacaktır. Polimerlerin DCM'de şişme sıralamaları Pol 6 > Pol 5 > Pol 4 > Pol 3 > Pol 2 şeklindedir.

Eşitlik 6'ya göre zamana (t) karşı t/Q_t grafiği çizilmiştir ve elde edilen lineer çizgiler çapraz bağlı polimerlerin şişmelerinin ikinci mertebeden kinetik izlediğini doğrulamaktadır (Şekil 5.45).

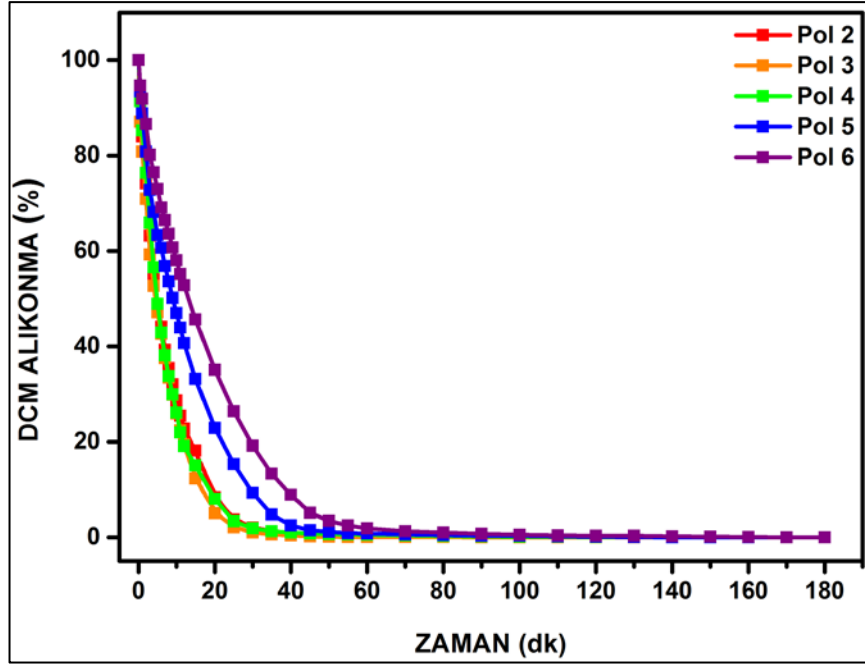


Şekil 5.45: Sentezlenmiş çapraz bağlı polimerlerin zamana(t) karşı t/Q_t grafiği.

Korrelasyon katsayısı (R^2) çapraz bağlı polimerler için 0.99'dan büyüktür. k_2 doğruları lineer doğruların kesişiminden elde edilmiştir ve R^2 değerleriyle birlikte Tablo 5. 2'de gösterilmiştir. $Q_{\max}$ (teorik) ile $Q_{\max}$ (deneysel) birbiriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Tablo 5.2: İkinci dereceden kinetik model parametreleri.

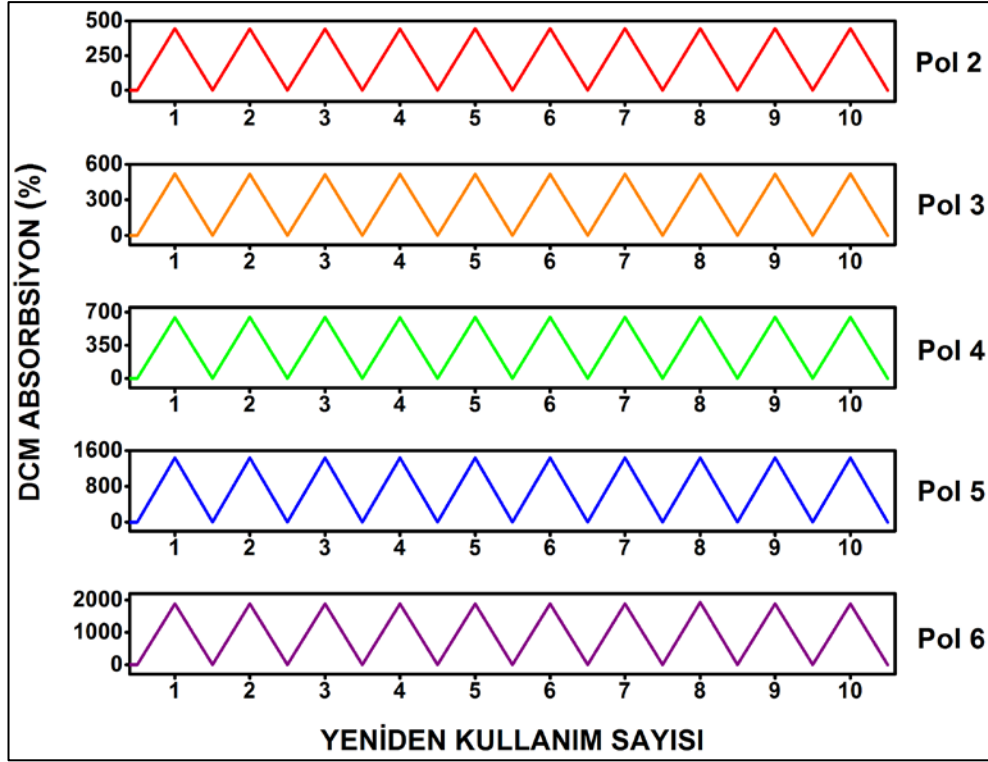
Çapraz Bağlı Polimer	k	R^2	$Q_{\max}$ (teorik) (%)	$Q_{\max}$ (deneysel) (%)
Pol 2	1.669×10^{-3}	0.99997	414.938	411.780
Pol 3	1.876×10^{-3}	0.99996	505.051	504.208
Pol 4	1.460×10^{-3}	0.99995	680.272	677.231
Pol 5	$4,602 \times 10^{-4}$	0.9999	1466.822	1459.704
Pol 6	3.729×10^{-4}	0.99999	1881.248	1869.668



Şekil 5.46: Polimerlerin DCM desorbsiyon grafiği.

Şekil 5.46’da bütün polimerlerin DCM desorbsiyon grafiği görülmektedir. Maksimum kapasitesine ulaşmış şişmiş polimerlerin açık havaya bırakılarak, 20 dakika gibi kısa ölçümlerle solventi geri bırakması izlenmiştir. Şekil 5.46’daki sonuçlardan da anlaşılabileceği gibi bütün polimerler 30 dakika gibi kısa bir sürede absorbladıkları solventin neredeyse tamamını hızlı bir şekilde geri bırakmıştır.

Sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin organik solvent absorbenti olarak yeniden kullanılabilir olması özellikle çevre uygulamalarında büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla polimerlerin yeniden kullanım özelliği incelenmiş ve Pol 2, Pol 3, Pol 4, Pol 5 ve Pol 6’nın 24 saat sonundaki DCM içindeki absorbsiyon yüzdesi hesaplanmıştır. Aynı polimer için solvent absorblama ve desorblama ölçümü 10 kez tekrar edilip FTIR spektrumları çekilmiş, çapraz bağlı polimer yapısında herhangi bir hidroliz ya da bozunmanın olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 5.47: Polimerlerin yeniden kullanım grafiği.

Bu tez kapsamında elde edilen tüm absorpsiyon testlerinin sonuçları, en az dört farklı ölçümün ortalaması alınarak elde edilmiştir. Yukarıdaki grafiklerde (Şekil 5.47) gözlendiği gibi absorpsiyon testi yapıldıktan sonra polimerler kurutulup tekrar absorpsiyon testinden geçirilmişlerdir. Sonuçların birbiriyle uyumlu olması, tekrar edilebilirlik denemeleri ve kullanımdan sonra çapraz bağlı polimerlerin yapılarında değişme olmaması dikkate alındığında elde edilen polimerlerin absorbent olarak kullanım özelliği artmaktadır. Elde edilen sonuçlar bu polimerlerin tekrar tekrar kapasitelerinde herhangi bir değişim olmadan kullanılabileceğini göstermektedir.

Polimerler ayrıca amfifilik karakterleri nedeniyle suda da şişebilme özelliğine sahiptirler. Su absorpsiyon grafiği incelendiğinde; yine en fazla absorpsiyonun organik solventlerde olduğu gibi Pol 6'da olduğu görülmektedir. Çapraz bağlı polimerin molekül ağırlığı ile de artırmakta ve yine en yüksek absorpsiyon PEG 3000 kullanılarak elde edilen polimerde gözlenmektedir. Ayrıca bu tez kapsamında sentezlenen amfifilik jellerin su içindeki stabiliteleri de oldukça yüksektir. Pol 5 ve Pol 6 72 saat boyunca suda stabil olarak kalmaktadırlar. Bu durum PEG oranının daha düşük olduğu Pol 2, Pol 3 Pol 4'te 168 saate kadar çıkmaktadır. Belirli zaman

diliminden sonra polimerlerin degrade olmaları ayrıca ilaç salınım sistemleri için de bu polimerlerin birer aday olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak bu tez kapsamında sentezlenen amfifilik jeller; şişme ortamına göre gerektiğinde birer organojel, gerektiğinde birer hidrojel olarak davranmaktadırlar. Böylelikle aynı polimer üzerinde iki farklı özellik bir arada bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Osada Y., Gong J. P., Tanaka Y., (2004), "Polymer Gels.", Journal of Macromolecular Science, 44 (1), 87-112.
- [2] Karadag K. and H. B. Sonmez (2013), "Novel poly(orthosilicate)s based on linear aliphatic diols: Synthesis, characterization, and swelling properties.", Journal of Applied Polymer Science, 129 (4), 2121–2127.
- [3] Lozinsky V. I., Galaev I. Y., Plieva F. M., Savina I. N., Jungvid H. and Mattiasson B. (2003), "Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest.", Trends in Biotechnology, 21 (10), 445-451.
- [4] Gitsov I., C. Zhu (2002), "Amphiphilic Hydrogels Constructed by Poly(ethylene glycol) and Shape-Persistent Dendritic Fragments1.", Macromolecules, 35 (22), 8418-8427.
- [5] Harris J. M. (1985), "Laboratory Synthesis of Polyethylene Glycol Derivatives.", Journal of Macromolecular Science, 25 (3), 325-373.
- [6] Tan H., DeFail A. J., Rubin P. J., Chu C. R., Marra K. G., (2010), "Novel multiarm PEG-based hydrogels for tissue engineering.", Journal of Biomedical Materials Research, 92A (3), 979-987.
- [7] Harris J. M., Zalipsky S., (1997), "Poly(ethylene glycol)", American Chemical Society, 680, 155-169.
- [8] Ebewele R. O., (2000), "Polymer science and technology", 1st Edition, CRC Press.
- [9] Saçak M. (2002), Polimer kimyası, Gazi Kitabevi.
- [10] Odian G., (2004), Radical Chain Polymerization. Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, Inc, 198-349.
- [11] Edward R. P., (1986), "Polymer Synthesis.", Hothing and weft Heidelberg.
- [12] Ji N., Chen H., Yu M., Qu R., Wang C., (2011), "Synthesis of high oil-absorption resins of poly(methyl methacrylate-butyl methacrylate) by suspended emulsion polymerization.", Polymers for Advanced Technologies, 22 (12), 1898-1904.
- [13] Hermans P.H., (1949), "Colloid Science", Elsevier Publishing Company, 2, 483-651.

- [14] Funke, W., Okay O., Joss-Müller B., (1998), "Microgels-Intramolecularly Crosslinked Macromolecules with a Globular Structure.", Springer Berlin Heidelberg, 136: 139-234.
- [15] Qiu Y., Park K., (2001), "Environment-sensitive hydrogels for drug delivery.", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53 (3), 321-339.
- [16] Pal K., Banthia A. K., Majumdar D. K., (2009), "Polymeric Hydrogels: Characterization and Biomedical Applications.", *Designed Monomers and Polymers*, 12 (3), 197-220.
- [17] Flory P. J., (1941), "Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation1.", *Journal of the American Chemical Society*, 63 (11), 3083-3090.
- [18] Harris J. M., (1992), "Poly(ethylene glycol) chemistry : biotechnical and biomedical applications.", 5th Edition, Plenum Press.
- [19] Mahou R., Wandrey C., (2012), "Versatile Route to Synthesize Heterobifunctional Poly(ethylene glycol) of Variable Functionality for Subsequent Pegylation.", *Polymers*, 4 (1), 561-589.
- [20] Bhatia S., Mohr A., Mathur D., Parmar V. S., Haag R. P., Ashok K., (2011), "Biocatalytic Route to Sugar-PEG-Based Polymers for Drug Delivery Applications.", *Biomacromolecules*, 12 (10), 3487-3498.
- [21] Yati I., Karadag K., Sonmez B. H., (2015), "Amphiphilic poly(ethylene glycol) gels and their swelling features.", *Polymers for Advanced Technologies*, 26 (6), 635-644.
- [22] Cima L. G., Lopina S. T., (1995), "Network structures of radiation-crosslinked star polymer gels.", *Macromolecules*, 28 (20), 6787-6794.
- [23] Erdodi G., Kennedy J. P., (2005), "Ideal tetrafunctional amphiphilic PEG/PDMS conetworks by a dual-purpose extender/crosslinker. I. Synthesis.", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43 (20), 4953-4964.
- [24] Harris J. M., Zalipsky S., (1997), "Poly (ethylene glycol)", *American Chemical Soc.*
- [25] Hong Y., Krsko P., Libera M., (2004), "Protein Surface Patterning Using Nanoscale PEG Hydrogels.", *Langmuir*, 20 (25), 11123-11126.
- [26] Kang J., Beers K. J., (2006), "Synthesis and Characterization of PCL-b-PEO-b-PCL-Based Nanostructured and Porous Hydrogels.", *Biomacromolecules*, 7 (2), 453-458.

- [27] Kurian P., Kennedy J. P., (2002), "Novel tricontinuous hydrophilic–lipophilic–oxyphilic membranes: Synthesis and characterization.", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40 (9), 1209-1217.
- [28] Ross Murphy S., (1991), "Physical Gelation of Synthetic and Biological Macromolecules.", *Polymer Gels*, Springer US, 21-39.
- [29] Tsvetanov C. B., Stamenova R., Dotcheva D., Doytcheva M., Belcheva N., Smid J., et al. (1998), "Intelligent networks based on poly(oxyethylene).", *Macromolecular Symposia*, 128 (1), 165-182.
- [30] Belcheva N., Zlatkov T., Panayotov I. M., Tsvetanov C., (1993), "Poly(ether-ester) networks prepared by polycondensation of R,S-malic acid with diols and polyether alcohols in the presence of N,N'-dicyclohexylcarbodiimide.", *Polymer*, 34 (10), 2213-2217.
- [31] Hennink, W. E., van Nostrum C. F., (2002), "Novel crosslinking methods to design hydrogels.", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54 (1), 13-36.
- [32] Mathur A. M., Moorjani S. K., Scranton A. B., (1996), "Methods for Synthesis of Hydrogel Networks: A Review.", *Journal of Macromolecular Science*, 36 (2), 405-430.
- [33] Binder W. H., Petraru L., Roth T., Groh P. W., Pálfi V., Keki S., Ivan B., (2007), "Magnetic and Temperature-Sensitive Release Gels from Supramolecular Polymers.", *Advanced Functional Materials*, 17 (8), 1317-1326.
- [34] Ivan B., Kennedy J. P., Mackey P. W., (1991), "Amphiphilic Networks - Synthesis and Characterization of and Drug Release From Poly(n,n-dimethylacrylamide)-1-polyisobutylene.", *Acs Symposium Series*, 469, 194-202.
- [35] Liu Y. Y., Fan X. D., Wei B. R., Si Q. F., Chen W. X., Sun L., (2006), "pH-responsive amphiphilic hydrogel networks with IPN structure: A strategy for controlled drug release.", *International Journal of Pharmaceutics*, 308 (1–2), 205-209.
- [36] Missirlis D., Tirelli N., Hubbell J. A., (2005), "Amphiphilic Hydrogel Nanoparticles. Preparation, Characterization, and Preliminary Assessment as New Colloidal Drug Carriers.", *Langmuir*, 21 (6), 2605-2613.
- [37] Rimmer S., German M. J., Maughan J., Sun Y., Fullwood N., Ebdon J., MacNeil S., (2005), "Synthesis and properties of amphiphilic networks 3: preparation and characterization of block conetworks of poly(butyl methacrylate-block-(2,3 propandiol-1-methacrylate-stat-ethandioldimethacrylate))", *Biomaterials*, 26 (15), 2219-2230.

- [38] Scherble J., Thomann R., Mülhaupt R., Bela I., (2001), "Formation of CdS nanoclusters in phase-separated poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-*l*-polyisobutylene amphiphilic conetworks.", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39 (12), 1429-1436.
- [39] Ghasdian N., Church E., Cottam A. P., Hornsby K., Leung M. Y., Georgiou T. K., (2013), "Novel "core-first" star-based quasi-model amphiphilic polymer networks.", *RSC Advances*, 3 (41), 19070-19080.
- [40] Bruns N., Bannwarth W., Tiller J. C., (2008), "Amphiphilic conetworks as activating carriers for the enhancement of enzymatic activity in supercritical CO₂.", *Biotechnology and Bioengineering*, 101 (1), 19-26.
- [41] Bruns N., Tiller J. C., (2004), "Amphiphilic Network as Nanoreactor for Enzymes in Organic Solvents.", *Nano Letters*, 5 (1), 45-48.
- [42] Dech S., Cramer T., Ladisch R., Bruns N., Tiller J. C., et al. (2011), "Solid–Solid Interface Adsorption of Proteins and Enzymes in Nanophase-Separated Amphiphilic Conetworks.", *Biomacromolecules*, 12 (5), 1594-1601.
- [43] Dech, S., Wruk V., Fik C. P., Tiller J. C., et al. (2012), "Amphiphilic polymer conetworks derived from aqueous solutions for biocatalysis in organic solvents.", *Polymer*, 53 (3), 701-707.
- [44] Erdodi G., Kang J. M., Yalcin B., Cakmak M., Rosenthal K. S., Grundfest Broniatowski S., Kennedy J. P., (2009), "A novel macroencapsulating immunoisulatory device: the preparation and properties of nanomat-reinforced amphiphilic co-networks deposited on perforated metal scaffold.", *Biomedical Microdevices*, 11 (1), 297-312.
- [45] Jewrajka S. K., Erdodi G., Kennedy J. P., Ely D., Dunphy G., Boehme S., Popescu F., (2008), "Novel biostable and biocompatible amphiphilic membranes.", *Journal of Biomedical Materials Research*, 87A (1), 69-77.
- [46] Kang J., Erdodi G., Kennedy J. P., Chou H., Lu L., Grundfest Broniatowski S., (2010), "Toward a Bioartificial Pancreas: Diffusion of Insulin and IgG Across Immunoprotective Membranes with Controlled Hydrophilic Channel Diameters.", *Macromolecular Bioscience*, 10 (4), 369-377.
- [47] Papaphilippou P., Christodoulou M., Marinica O. M., Taculescu A., Vekas L., Chrissafis K., Krasia Christoforou T., (2012), "Multiresponsive Polymer Conetworks Capable of Responding to Changes in pH, Temperature, and Magnetic Field: Synthesis, Characterization, and Evaluation of Their Ability for Controlled Uptake and Release of Solutes.", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (4), 2139-2147.

- [48] Tiller J. C., Sprich C., Hartmann L., (2005), "Amphiphilic conetworks as regenerative controlled releasing antimicrobial coatings.", *Journal of Controlled Release*, 103 (2), 355-367.
- [49] Tobis J., Boch L., Thomann Y., Tiller J. C., (2011), "Amphiphilic polymer conetworks as chiral separation membranes.", *Journal of Membrane Science*, 372 (1–2), 219-227.
- [50] Lin C., Gitsov I., (2010), "Synthesis and Physical Properties of Reactive Amphiphilic Hydrogels Based on Poly(p-chloromethylstyrene) and Poly(ethylene glycol): Effects of Composition and Molecular Architecture.", *Macromolecules*, 43 (7), 3256-3267.
- [51] Kasgoz, H., Heydarova S., (2011), "Styrene-PEG (600) DMA Crosslinked Polymers for Absorption of Oil Derivatives.", *Journal of Macromolecular Science*, 48 (7), 556-561.
- [52] Liu Z., Wang L., Bao C., Li X., Cao L., Dai K., Zhu L., (2011), "Cross-Linked PEG via Degradable Phosphate Ester Bond: Synthesis, Water-Swelling, and Application as Drug Carrier.", *Biomacromolecules*, 12 (6), 2389-2395.
- [53] Nagata M., Sugiura R., Sakai W., Tsutsumi N., (2007), "Synthesis and characterization of biodegradable network poly(ethylene glycol) films with elastic properties.", *Journal of Applied Polymer Science*, 106 (5), 2885-2891.
- [54] Coudane J., Laurent E., Vert M., (2004), "Poly(ϵ -caprolactone)-Based Organogels and Hydrogels with Poly(ethylene glycol) Cross-Linkings.", *Macromolecular Rapid Communications*, 25 (21), 1865-1869.
- [55] Cesteros L. C., Ramirez C. A., Peciña A., Katime I., (2006), "Poly(ethylene glycol- β -cyclodextrin) gels: Synthesis and properties.", *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (2), 1162-1166.
- [56] Granqvist B., Helminen A., Vehviläinen M., Ääritalo V., Seppälä J., Lindén M., (2004), "Biodegradable and bioactive hybrid organic–inorganic PEG-siloxane fibers. Preparation and characterization.", *Colloid and Polymer Science*, 282 (5), 495-501.
- [57] Atta A. M., Arndt K. F., (2005), "Swelling and network parameters of high oil-absorptive network based on 1-octene and isodecyl acrylate copolymers.", *Journal of Applied Polymer Science*, 97 (1), 80-91.
- [58] Zhang, Y., Zhuo R. X., (2005), "Synthesis and in vitro drug release behavior of amphiphilic triblock copolymer nanoparticles based on poly (ethylene glycol) and polycaprolactone.", *Biomaterials*, 26 (33), 6736-6742.

- [59] Atta A. M., (2002), "Swelling behaviors of polyelectrolyte hydrogels containing sulfonate groups.", *Polymers for Advanced Technologies*, 13 (8), 567-576.
- [60] Zhou M. H., (2000), "Preparation and oil-absorptivity of crosslinked polymers containing stearyl methacrylate, 4-t-butylstyrene, and divinylbenzene.", *Polymer Bulletin*, 44 (1), 17-24.
- [61] Dutta P., (2013), "Efficient organic solvent and oil sorbent co-polyesters: Poly-9-octadecenylacrylate/methacrylate with 1-hexene." , *Reactive and Functional Polymers*, 73 (3), 457-464.

ÖZGEÇMİŞ

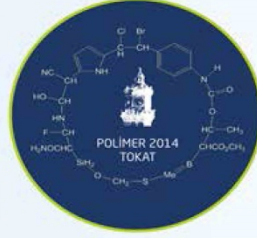
RAHİM DÖNMEZ 1989 yılında Kütahya’da doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini Samsun'da tamamladı. 2008 yılında başladığı Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nden 2012 yılında mezun oldu. 2012 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, yeni adıyla Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Organik Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans çalışmalarına başladı. Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ danışmanlığında; “Organik Solvent ve Petrol Döküntülerinin Çevreden Giderimi İçin Poli(propilen glikol) Organojellerin Hazırlanması” adlı GTÜ bilimsel araştırma projesinde proje asistanı olarak görev yaptı.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Poster Sunumu

Bu tez çalışması kapsamında 5.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi'ne "Amfifilik Çapraz Bağlı Poli(etilen glikol) Jellerinin Tasarımı ve Şişme Özelliklerinin İncelenmesi" isimli bildiri ile katılmış ve poster olarak sunum gerçekleştirilmiştir.

Ek A



V. ULUSAL POLİMER BİLİM VE TEKNOLOJİSİ KONGRESİ

TOKAT 2014



V. ULUSAL POLİMER BİLİM VE TEKNOLOJİSİ KONGRESİ
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
1-4 EYLÜL 2014 TOKAT



P104

AMFİFİLİK ÇAPRAZ BAĞLI POLİ(ETİLEN GLİKOL) JELLERİNİN TASARIMI VE ŞİŞME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Rahim Dönmez, İlker Yatı, Hayal Bülbül Sönmez

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, PK 141, 41400,
Gebze-Kocaeli
rahimdonmez@gyte.edu.tr

Amfifilik jeller; üç boyutlu ağ yapısında hem hidrofilik hem de hidrofobik birimler bulunduran çapraz bağlı polimerlerdir [1]. Hidrofilik ve hidrofobik karakterleri bir arada bulundurması nedeniyle amfifilik jeller hem suda hem de organik solventlerde şişme davranışı gösterirler. Bu özellikleri ile amfifilik jellere teknolojik ve bilimsel çalışmalarda yaygın bir şekilde yer verilmektedir [2]. Amfifilik jeller; ilaç salınımı[3], doku mühendisliği[4], enzim immobilizasyonu[5], gözenekli silika sentezi, yarı iletken nanokristallerin geliştirilmesi, yumuşak kontakt lensler, pervaporasyonmembranları, organik çözücü ekstraktanları, sıcaklık ile aktive olan elemanlar ve biyokimyasal sensörler gibi birçok uygulama için uygun materyallerdir [6]. Bu çalışmamızda farklı molekül ağırlıklarında poli(etilen glükol) (PEG) makromolekülleri; tek adımda, inert gaz atmosferinde, kısmen yüksek sıcaklıkta, herhangi bir katalizör ya da solvent kullanılmaksızın çapraz bağlanarak bir seri amfifilik jel sentezlenmiştir. Sentezlenen PEG esaslı amfifilik jellerin hem organik solventler hem de su içindeki şişme özellikleri ve kullanılan PEG makromonomerlerinin molekül ağırlıklarının değişmesiyle meydana gelen şişme özelliklerindeki değişimler şişme testleri ve absorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarıyla ayrıntılı olarak incelenmiştir. Sentezlenen PEG esaslı amfifilik jellerin yapısal karakterizasyonu FTIR ve termal özellikleri TGA ile belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Amfifilik jel, PEG, çapraz bağlı polimer, şişme

Kaynaklar

- [1] M. Vamvakaki, C.S.Patrickios, *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**, (2001), 4979-4986.
- [2] C. Zhu, C. Hard, C. Lin, I. Gitsov, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **43**, (2005), 4017-4029.
- [3] I. Bakarat, P. H. Dubois, C. H. Grandfils, R. Jerome, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **37**, (1999), 2401-2411.
- [4] E. Behraves, S. Jo, K. Zygourakis, A. G. Mikos, *Biomacromolecules*, **3**, (2002), 374-38.
- [5] N. Bruns, J. C. Tiller, *Nano Letters*, **5**, (2004), 45-48.
- [6] M. Achilleos, T. M. Legge, S. Perrier, C. S. Patrickios, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **46**, (2008), 7556-7565