



NIPAAm/MMA/X Hidrojelinin Faz Geçiş Sıcaklığı (LCST) ve Termal Özelliklerine NTBA ve AA monomerlerinin Etkisinin İncelenmesi

Abdullah ALTAY¹

Ahmet OKUDAN²

¹Toprak ve Su Kaynakları Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Ankara Yolu 8.Km. ESKİŞEHİR

²Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Selçuklu, KONYA

*Sorumlu Yazar

kimyager42@gmail.com

Özet: Bu çalışmada; NIPAAm (N-izopropilakrilamid), MMA (Metil metakrilat), NTBA (N-ter-bütillakrilamid) ve AA (Akrilik asit) monomerleri ile çapraz bağlayıcı BIS (N,N-metilenbisakrilamid), başlatıcı APS (Amonyum persülfat) kullanılarak yeni sıcaklık duyarlı hidrojeller sentezlendi. NTBA ve AA monomerlerinin, jellerin şişme ve termal özelliklerindeki etkileri incelendi. Sentezlenen jellerin destile su içinde farklı sıcaklıklardaki (10-20-30-40-50-60-70-80°C) şişme-büzülme davranışları gravimetrik metotla tespit edildi. Hidrojellerin LCST değerleri şişme-büzülme ve DSC, ısıl karakterizasyonları (Tg-camsı geçiş sıcaklığı, bozunma sıcaklıkları ve % kütle kaybı) ise DSC ve TGA teknikleriyle belirlendi.

NIPAAm/MMA/X terpolimerinde; üçüncü monomer olarak NTBA kullanılması durumunda jelin şişme değeri ve faz geçiş sıcaklığı düşerken AA kullanılması durumunda ise bu değerlerin arttığı gözlemlendi. Hidrojellerin tespit edilen bu özellikleri sayesinde, değişik iklim şartlarına sahip bölgelerde toprak düzenleyicisi olarak hidrojellerin kullanım olanaklarının genişleyeceği düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: hidrojel, sıcaklık duyarlılık, su absorblayıcı, toprak düzenleyici.

GİRİŞ

Polimerler; çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli-yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Tek bir polimer zincirinde binlerce ya da milyonlarca monomer bulunur.

Hidrojeller ya da su içeren jeller, hidrofillik ve suda çözünmezlikle karakterize edilen polimerlerdir. Suda çözünmeyip şişebilen yani suyun büyük kısmını yapıları içerisine de alabilen, üç boyutlu polimerik şebekeler olup jelatin, ağar ve alginatlar gibi hem doğal hem de sentetik polimerleri kapsamaktadır. Suda bir denge hacmine kadar şişerler fakat şekillerini korurlar.

Hidrojellerin absorpladığı su miktan oldukça büyüktür ve hatta kendi ağırlığının 1000 katına kadar ulaşabilir. Bu nedenle son yıllarda çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar.

Üzerinde çalışılan en önemli sıcaklık duyarlı hidrojeller; poli (N-izopropil akrilamid) kısaca NIPAAm ve bunun kopolimerleridir. NIPAAm sıcaklığa duyarlı hidrojellerin temel yapı taşı olan bir monomerdir. Akrilamid (AAm)'e benzer yapısı nedeniyle bir çok özelliği AAm'e benzer. Sulu ortamlarda hızlı bir şekilde serbest radikal polimerizasyonuna uğrayarak, AAm'e benzer şekilde yüksek molekül ağırlıklı polimerler oluşturur [5].

Sıcaklık belli bir değerin üstüne çıktığında NIPAAm jeli büzülür. Bu sınır sıcaklık değerine en düşük kritik çözelti sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature) (LCST) adı verilir. Bu sıcaklığın altında polimer zincirleri suda çözünürken üstünde ise çözünmez [1].

NIPAAm için LCST sıcaklığı 32-34 °C dir [7].

Bir jelin hem şişme derecesi hem de LCST değeri polimeri oluşturan monomerlerin hidrofobik/hidrofilik yapısı ve miktarları dışında, monomerdeki yan gruplardan da etkilenmektedir.

Bu çalışmada; NIPAAm (N-izopropilakrilamid), MMA (Metil metakrilat), NTBA (N-ter-bütillakrilamid) ve AA (Akrilik asit) monomerleri ile çapraz bağlayıcı BIS (N,N-metilenbisakrilamid), başlatıcı APS (Amonyum persülfat) kullanılarak yeni sıcaklık duyarlı hidrojeller sentezlendi. NTBA ve AA monomerlerin, jellerin şişme ve termal özelliklerindeki etkileri incelendi. Sentezlenen jellerin destile su içinde farklı sıcaklıklardaki (10-80°C) şişme-büzülme davranışları gravimetrik metotla tespit edildi. Hidrojellerin LCST değerleri şişme-büzülme ve DSC, ısıl karakterizasyonları (Tg-camsı geçiş sıcaklığı, bozunma sıcaklıkları ve % kütle kaybı) ise DSC ve TGA teknikleriyle belirlendi.

DENEYSEL

Materyal

Çalışmada kullanılan; N-izopropilakrilamid (NIPAAm) Acros Organics firmasından; N-ter-bütillakrilamid (NTBA)ve Metanol Sigma Aldrich; Metil metakrilat (MMA), Akrilik Asit (AA), N,N-metilenbisakrilamid (BIS) ve Amonyum persülfat (APS) Merck firmasından temin edildi.

Çalışma Türkiye Konya Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarında yapıldı.

NIPAAm/MMA/X (NTBA ve AA) hidrojenlerinin sentezi

Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu 70 °C'de metanol içinde 0,1 mol % amonyum persülfat varlığında yürütüldü. Monomer konsantrasyonu 2M' a sabitlenmiştir. NIPAAm %80, MMA%15, NTBA veya AA %5 mol oranlarında kullanıldı.

Hesaplanan NIPAAm metanolde çözüldü (7,5 ml). Sonra diğer monomerler ve çaprazbağlayıcı (BIS) bu çözeltide çözüldü (BIS % 1,13 mol). Monomer çözeltisinden 10 dk gaz uzaklaştırıldı ve sonra başlatıcı eklendi (%0,1 mol APS). Polimerizasyon 45 dk kadar devam etti. Kopolimerizasyon ürünleri metanolle yıkandı. Hidrojeller 3 mm kalınlığında kesildi ve sabit tartıma gelene kadar 120 °C'de vakumda kurutuldu [4].

Şişme-büzülme ölçümleri

Hidrojenlerin sıcaklık duyarlılıkları; 20°C-80°C sıcaklık aralığındaki değerlerde (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80) ölçüldü. Bir sıcaklık ölçümünden diğer sıcaklıktaki ölçüme geçmeden önce hidrojenlerin buldukları sıcaklıkta dengeye gelmesi beklendi ve o sıcaklıktaki denge şişme değeri kaydedildi. Denge şişme oranı $r = \frac{W_{\text{şişmiş jel}} - W_{\text{kuru jel}}}{W_{\text{kuru jel}}}$ formülü ile gH₂O/g polimer cinsinden hesaplandı [5].

LCST belirlenmesi

Hidrojenlerin LCST değerleri DSC cihazı ve hidrojenlerin şişme-büzülme ölçümlerinden elde edilen şişme denge değerlerinden yararlanılarak jellerin faz geçiş sıcaklıkları tespit edildi [6].

Termal analizler 0-90°C sıcaklıkları arasında 2°C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirildi. DSC ölçümlerinde referans olarak su kullanıldı [3].

Tg belirlenmesi

Sentezlenen hidrojenlerin camısı geçiş sıcaklığı (Tg), 50°C ile 350°C sıcaklık aralığında azot atmosferinde 20°C/dak ısıtma hızında DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) ile belirlendi [2].

Bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıplarının (%) belirlenmesi

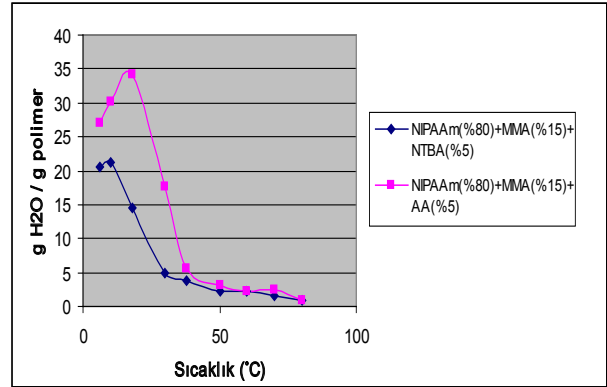
Hidrojenlerin bozunma sıcaklıkları ve bu sıcaklıklarda % kütle kaybını tespit etmek için jeller TGA cihazında 50-650°C arasında 20ml/dk N₂ gazı geçecek şekilde 10°C/dk ısıtma hızı ile tespit edildi [2].

SONUÇ VE TARTIŞMA

Şişme-büzülme ölçümleri

Hidrojenlerin şişme denge değeri yapısındaki hidrofilik grupların artmasıyla artar (Kimyasal Etki). Yani hidrojel oluşturan monomerler ne kadar fazla hidrofilik grup taşırsa veya hidrofilik grup taşıyan monomerler hidrojel eldesinde ne kadar fazla kullanılırsa elde edilen hidrojenin bu duruma paralel olarak su tutma kapasitesi daha yüksek olur.

Sentezlenmiş hidrojenin bulunduğu ortam koşulları da hidrojenin r ve LCST değerine direk etki eder (Fiziksel Etki).



Şekil 1. NIPAAm(%80)/MMA(%15)/X(5) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi

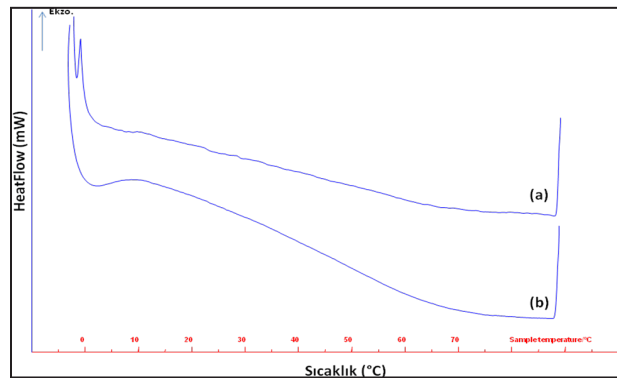
Hidrojenlerin LCST değeri belirlemede kullanılan yöntemlerden biri şişme-büzülme yöntemidir. Bu metoda göre ölçüm yapılan sıcaklığa karşı hidrojenin şişme-büzülme değerleri grafiğe geçirildi. Genelde bu grafikteki hidrojenin absorbladığı suyun yarısını bıraktığı sıcaklığa denk gelen değer hidrojenin LCST değeridir [6].

Çizelge 1. NIPAAm(%80)/MMA(%15)/X(5) hidrojenlerinin LCST ve r değerleri

No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H ₂ O/g polimer)
1	NIPAAm(%80)/MMA(%15)/NTBA(%5)	24	21
2	NIPAAm(%80)/MMA(%15)/AA(%5)	27	34

Hidrojenin sentezinde üçüncü monomer olarak AA monomerinin kullanılması durumunda, jelin LCST ve r değerinin arttığı, AA monomeri yerine hidrofobik yapıdaki NTBA kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığı ve şişme denge değerinin azaldığı görülmektedir.

Bu durum AA monomerinin NTBA monomerine göre daha hidrofilik gruplar içermesi ile açıklanabilir

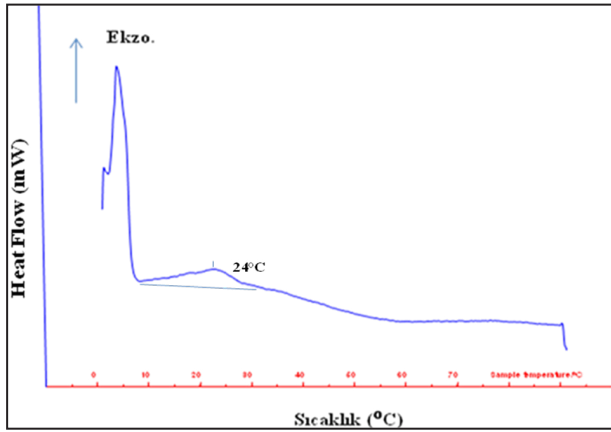


Şekil 2. a) NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5 ve b) NIPAAm%80/MMA%15/AA%5 hidrojenlerine ait DSC eğrileri

Hidrojinin LCST değerinin DSC tekniği ile belirlenmesi

Şişme-büzülme ölçümlerinden bulunan faz geçiş sıcaklıkları ile karşılaştırmak amacıyla DSC yapıldı.

Şişme-büzülme ölçümlerine göre; NTBA hidrojinin LCST değeri 24°C iken AA hidrojinin LCST değeri 27°C bulundu. Fakat DSC eğrisinde bu sıcaklıklarda herhangi bir pik yoktur. Bu yüzden p(NIPAAm) homopolimerini diğer hidrojinler ile kıyaslayabilmek için toplam mol miktarına göre %1.13 mol BIS çapraz bağlayıcı kullanarak aynı şartlarda sentezlendi ve şişme büzülme değerlerinden faz geçiş sıcaklığı 24°C bulundu.

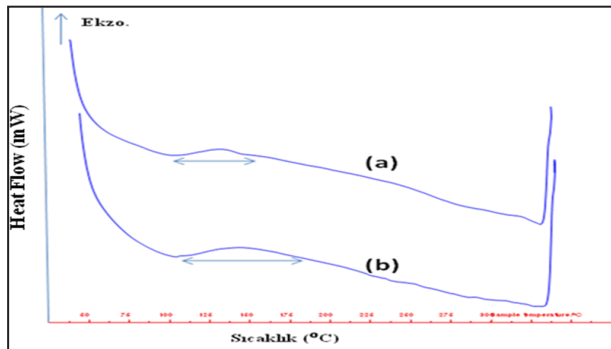


Şekil 3. p(NIPAAm) homopolimerine ait DSC eğrisi

Şekil 3'de görüldüğü gibi DSC eğrisinden de p(NIPAAm) homopolimerinin LCST 24°C bulunarak şişme-büzülme metodundan elde edilen sonucun doğruluğu kanıtlanmış oldu.

Şekil 2'de DSC eğrileri verilen hidrojinlerin şişme-büzülme değerlerinden tespit edilen faz geçiş sıcaklıklarında herhangi bir pik vermediği için bu hidrojinlerin DSC yöntemi ile LCST değerleri tespit edilemedi.

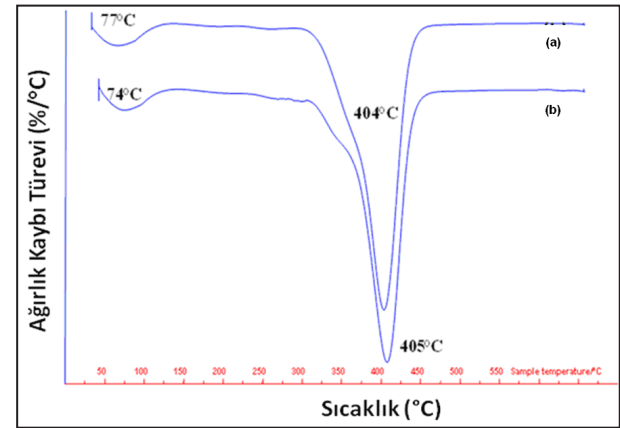
Rastgele polimerizasyon metodu ile yapılan sentezlerde farklı büyüklüklerdeki monomerler gelişiğizel sıralanır, kısa ve uzun bağlar heterojenliği artırır. Bununla beraber monomer çeşitliliğinin artmasıyla da bu genişleyen bandın tamamen kaybolmasına neden olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4. a (NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5) ve b (NIPAAm%80/MMA%15/AA%5) hidrojinlerine ait DSC eğrileri

Hidrojinlerin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) DSC ile belirlenmesi

Genel olarak polimerin kendi kimyasal ya da fiziksel özellikleri camsı geçiş sıcaklığını değiştirebilmektedir. Polimer zincirindeki bağlar etrafındaki dönmenin kolay olması, zincirlerin eğilip bükülme hareketlerini yapabilmeleri için gerekli serbest hacmi azaltır. Buna karşın, iyi istiflenemeyen polimer zincirleri arasında daha fazla serbest hacim kalır. Bu nedenle, bağlar etrafındaki dönme kolaylığını (veya zorluğunu) ve serbest hacmin büyüklüğünü etkileyen her polimer özelliği, camsı geçiş sıcaklığını etkiler.



Şekil 5. a (NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5) ve b (NIPAAm%80/MMA%15/AA%5) hidrojinlerine ait DTG termogramı

Üçüncü monomer olarak AA kullanılan hidrojelde T_g değeri 129°C, NTBA kullanılan hidrojinin T_g değeri ise 121°C bulundu. Aradaki sıcaklık farkının (8°C) AA monomerinin molekülde polimer-polimer etkileşiminin yanında molekül içi H bağı yapması ve molekül yapısındaki zincir çevresindeki serbest hacim oranını azaltmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Hidrojinlerin bozunma sıcaklıklarının ve kütle kayıplarının(%) TG ile belirlenmesi

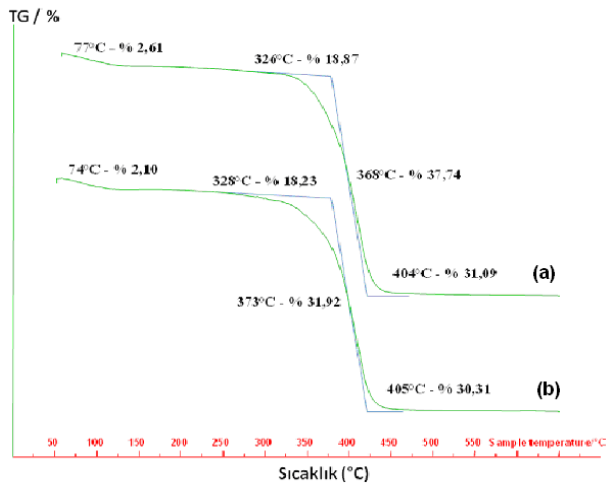
Çizelgelerdeki (T_b) bozunmaya başlama sıcaklıkları, (T_{mak}) maksimum bozunma sıcaklıkları, (T_s) bozunmanın sonlandığı sıcaklıklar ve (T_ç) tahminen çözücünün buharlaştığı sıcaklığı ifade etmektedir. T_{mak} değeri bozunmanın başladığı sıcaklık ile bozunmanın sonlandığı sıcaklık aralığındaki hidrojinin % kütle kaybının en fazla olduğu sıcaklığa denk olduğu için T_{son} değerinden haliyle küçük olacaktır.

Çizelge 2. Şekil 5.'den elde edilen; a (NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5) ve b (NIPAAm%80/MMA%15/AA%5) hidrojinlerine ait sıcaklık değerleri

Sıcaklık (°C)	a	b
T _b	326	328
T _{mak}	368	373
T _s	404	405
T _ç	77	74

NIPAAm%80/MMA%15/X%5 hidrojelinde üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %5 mol NTBA ve AA monomerleri kullanılan hidrojelere ait DTG termogramı Şekil 5'de verildi. AA monomerinin molekül içi etkileşimi (H bağı, polimer-polimer) daha fazla olduğundan dolayı bozunma sıcaklıkları yüksek çıkmış olabilir.

NTBA monomerinden elde edilen hidrojel için 77°C ve AA monomerinden elde edilen hidrojel için 74°C gibi düşük sıcaklıkta da ağırlık kaybı oldu. Bu kayıplar jel içerisinde hapsolmuş çözücünün (metanol) buharlaşmasından kaynaklanabilir.



Şekil 6. a (NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5) ve b (NIPAAm%80/MMA%15/AA%5) hidrojellerine ait TG termogramı

Şekil 6'daki eğrilerin türevlerinden elde edilen bozunma sıcaklıklarındaki % kütle kayıpları hesaplanarak Çizelge 4.29'da verildi. Burada Δ_{top} toplam % kütle kaybı, Δ_b başlama, Δ_{mak} maksimum, Δ_s sonlandığı ve Δ_c çözücünün buharlaştığı (sıcaklık olarak tahmin edilen) bozunma sıcaklıklarındaki % kütle kayıplarını göstermektedir. AA monomeri bulunan hidrojin bozunma sıcaklıklarındaki yüzde kütle kayıplarının diğerine göre (NTBA kullanılan hidrojel) düşük çıkması AA monomerinin yapıya kazandırdığı termal kararlılıktan ileri geldiği tahmin edilmektedir.

Çizelge 3. Şekil 6.'dan elde edilen a (NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5) ve b (NIPAAm%80/MMA%15/AA%5) hidrojellerine ait % bozunma değerleri

% Bozunma	a	b
Δ_{top}	96,63	91,26
Δ_b	18,87	18,23
Δ_{mak}	37,74	31,92
Δ_s	31,09	30,31
Δ_c	2,61	2,10

TARTIŞMA

Bu çalışmada; NIPAAm (N-izopropilakrilamid) monomerinden çıkılarak hidrofobik monomer olarak [NTBA(N-ter-bütillakrilamid)] ve hidrofilik monomer olarak [AA(Akrilik asit)]'in kullanılmasıyla rastgele kopolimerleşme metoduyla terpolimerler (hidrojeller) sentezlenmiştir. Elde edilen jellerin hepsi uyarıya duyarlı olarak distile su içerisinde şişme-büzülme etkisi ile cevap vermişlerdir.

Hidrojellerin fiziksel özellikleri (LCST ve r) ve ısıl özellikleri hidrojel sentezinde kullanılan monomerlerin özelliklerine ve miktarlarına bağlıdır. Bu nedenle monomer özellikleri (çeşit ve miktar gibi) değiştirilerek yüksek su absorblama, düşük sıcaklıklarda suyu bırakma gibi istenilen özellikler ayarlanabilir. Hidrojellerin bu özellikleri sayesinde tarımda su tutucu, denetimli gübre salgılayıcı ve atık çamurlarının arıtılması gibi birçok su ile ilgili alanda kullanılabilir. Özellikle küresel ısınmanın sık sık telafuz edildiği günümüzde, su absorblayan ve çeşitli özelliklere (Sıcaklık, pH, manyetik alan vb.) duyarlı olarak bünyesindeki suyu ortama veren bu materyalin kullanımı giderek önem kazanacağı aşikardır.

REFERANSLAR

- [1] Hirokawa Y. Tanaka T.,1984, "Volume phase transition in a nonionic gel", J Chem Physc, 81-6379.
- [2] Huang J., Huang Z., Yongzhong B., Zhixue W., 2006, 'Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylonitrile)', Chinese J. Chem. Eng., 14(1)-87-92.
- [3] Jones M.S.,1999, 'Effect of pH on the lower critical solution temperatures of random copolymers of N-isopropylacrylamide and acrylic acid',European Polymer Journal,35, 795-801.
- [4] Save S.N., Jassal M., Agrawal A.K., 2005, 'Stimuli sensitive copolymer poly(N-tert-butylacrylamide-ran-acrylamide): synthesis and characterization', Journal of Applied Polymer Science, 95, 672-680.
- [5] Tanrıverdi, F., 2007, "Bazı Hidrojellerin Sentezi ve Şişme Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- [6] Wu, X.S., Hoffman, A.S., Yager, P., 1992, "Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 30(10), 2121-2129.
- [7] Zhang, X.Z., Zhuo, R.X., 2000, "Novel Synthesis of Temperature-Sensitive Poly (N-isopropylacrylamide) Hydrogel with Fast Deswelling Rate", European Polymer Journal, 36, 643-645.