



T. C.

ORDU ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİR DİZİ YENİ AŞI KOPOLİMERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ
İLE NANO/MİKROFİBERLERİNİN ELDE EDİLMESİ**

MEHMET REHA NASUHBEYOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ORDU 2022

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan ve kullanılan intihal tespit programının sonuçlarına göre; bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Mehmet Reha NASUHBEYOĞLU

Bu çalışma Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün B-2112 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

BİR DİZİ YENİ AŞI KOPOLİMERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ İLE NANO/MİKROFİBERLERİNİN ELDE EDİLMESİ

MEHMET REHA NASUHBEYOĞLU

ORDU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ, 62 SAYFA

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. EFKAN ÇATIKER)

Hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP) ile uç grubu olefinik olan oligomerlerin elde edildiği ortaya konulmuştur. Bu oligomerik yapıların kimyasal modifikasyonu ile fonksiyonlandırılması (aktifleştirilmesi), bu yapının makromonomer olarak kullanımı ve yeni blok kopolimerlerin elde edildiği de bilinmektedir. Tez çalışmasında, akrilamit, metakrilamit ve krotonamitten HTP ile elde edilen oligomerik yapılar makromonomer olarak kullanılmıştır. Bu oligomerik yapılar ile tek tek akrilik asit, metakrilik asit ve krotonik asit gibi hidrofilik vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu çözelti ortamında çalışılmıştır. Yani, olefin uçlu makromonomerlerin ve vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunda aynı zincirde bulunacakları öngörülerek vinil monomerinin homopolimerine makromonomerlerin aşılması hedeflenmiştir. Böylece, karbon iskeletine sahip bir vinil polimerine amit iskeleti olan dalların eklenmesi başarılmıştır.

Krotonik asit ve her üç makromonomerin kullanıldığı sentez çalışmalarında polimer sentezi sağlanamamıştır. Ayrıca, poli(β -metil β -alanine) makromonomeri kullanılan sentez denemelerinde de homopolimer (PAA ve PMA) elde edilebilmiştir. Sentezlenmesi planlanan aşı kopolimerlerin bir kısmı başarıyla sentezlenmiştir. Bunlar; poli(akrilik asit-aşı- β -alanin), poli(akrilik asit-aşı- α -metil β -alanin), poli(metakrilik asit-aşı- β -alanin) ve poli(metakrilik asit-aşı- α -metil β -alanin) aşı kopolimerleridir. İzolasyonu sağlanan bu kopolimerlerin FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, elementel analiz, DSC ve TGA teknikleri ile karakterizasyon sağlanmıştır. Formik asit veya formik asit/metanol çözücüleri kullanılarak %10 (w/v)'luk çözeltileri hazırlanan bu kopolimerlerin elektroegirme yöntemi ile lifler hazırlanmıştır. Elektroegirme parametreleri (voltaj, iğne-hedef mesafesi, iğne çapı gibi) değiştirilerek hazırlanan hem nano hem de mikro çaplı fiberler SEM analizleri ile ortaya konmuştur. Ayrıca, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) analizi ile fiberlerde azot atomlarının varlığı ve dağılımının homojenitesi ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Aşı kopolimerler, Elektroegirme, Hidrojen Transfer Polimerizasyonu, Mikrofiber, Nanofiber

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A SERIES OF GRAFT COPOLYMERS, AND PRODUCTION OF THEIR NANO/MICRO FIBERS BY ELECTROSPINNING

MEHMET REHA NASUHBEYOĞLU

ORDU UNIVERSITY INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

CHEMISTRY

MASTER THESIS, 62 PAGES

SUPERVISOR: ASSOC. PROF. EFKAN ÇATIKER

It has been demonstrated that oligomers with olefinic end groups are obtained by hydrogen transfer polymerization (HTP). It is also known that these oligomeric structures are functionalized (activated) by chemical modification, the use of this structure as macromonomer and new block copolymers are obtained. In the thesis study, oligomeric structures obtained from acrylamide, methacrylamide and crotonamide by HTP were used as macromonomers. These oligomeric structures and free radical polymerization of hydrophilic vinyl monomers such as acrylic acid, methacrylic acid and crotonic acid one by one were studied in solution environment. In other words, it is aimed to graft macromonomers to homopolymer of vinyl monomer by predicting that olefin-terminated macromonomers and vinyl monomers will be in the same chain in free radical polymerization. Thus, the addition of branches with an amide skeleton to a vinyl polymer with a carbon skeleton has been achieved.

Synthesis of crotonic acid could not be performed in the synthesis of its three macromonomers. In addition, homopolymer (PAA and PMA) could be obtained in the synthesis of poly(β -methyl β -alanine) macromonomer. The synthesis of some of the graft copolymers has been completed. These; poly(acrylic acid-graft- β -alanine), poly(acrylic acid-graft- α -methyl- β -alanine), poly(methacrylic acid-graft- β -alanine) and poly(methacrylic acid-graft- α -methyl- β -alanine) are graft copolymers. Isolation and characterization of these copolymers by FT-IR, elemental, DSC and TGA analysis. Fibers were prepared by electrospinning method of these copolymers with 10% (v) solution solution for formic acid or acetic acid/methanols. By changing the electrospinning (such as voltage, needle-target, needle) both nano and microfibers were revealed by SEM. In addition, the appearance of nitrogen atoms in the fibers and the homogeneity of the precursor were revealed by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) analysis.

Keywords: Electrospinning, Graft copolymers, Hydrogen Transfer Polymerization, Microfiber, Nanofiber

TEŞEKKÜR

Bilgi birikimi ve tecrübesi ile tez konumun belirlenmesi, çalıőmamın yürütülmesi ve sonuca ulaşabilmesi için desteğini esirgemeyen, yüksek lisans eğitimim boyunca kendisinden çok şey öğrendiğim, her zaman sevgi ve saygı duyacağım değerli hocam Doç. Dr. Efkana ÇATIKER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalıőmaların gerçekleşmesi için B-2112 no'lu proje kapsamında finansal desteğinden dolayı ODU BAP'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ BİLDİRİMİ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİL LİSTESİ	VII
ÇİZELGE LİSTESİ	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİGİLER	2
2.1 Poli (akrilit asit) (PAA).....	2
2.1.1 Yapı, Üretim ve Türevler.....	3
2.1.2 Uygulamalar.....	3
2.2 Poli(metakrilit asit) (PMA).....	4
2.2.1 Polimerizasyon.....	5
2.3 Graft (Aşı) Polimerleşmesi.....	6
2.3.1 Doğrudan Aşılama (Graft From).....	7
2.3.2 Üzerinde Aşılama (Graft To).....	7
2.3.3 Dolaylı Aşılama (Graft Through).....	7
2.4. Nano Fiberler.....	7
2.4.1 Kuramsal Temeller ve Kaynak Araştırması.....	8
2.4.2 Nanofiber Kullanım Alanları.....	9
2.4.3 Nanofiber Üretim Yöntemleri.....	10
2.5 Elektroğirme Yöntemi.....	10
2.5.1 Elektroğirme Yönteminin Tarihçesi.....	11
2.5.2 Elektroğirme Düzenneği.....	13
2.5.3 Elektroğirme İşlemine Etki Eden Parametreler.....	17
2.6 Makromonomer.....	18
2.7 Hidrojen Transfer Polimerizasyonu.....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1 Materyal.....	21
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	21
3.1.2 Kullanılan Laboratuvar Cihazları.....	21
3.2 Yöntem.....	21
3.2.1 Polimerizasyonu.....	21
3.2.2 Karakterizasyonu.....	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	24
4.1 Oligomerik Poli(β -alanin) (PBA) Sentezi.....	25
4.1.1 FTIR Spektroskopisi.....	26
4.2 Oligomerik Poli(α -metil β -alanin)(PAmBA) Sentezi.....	27
4.2.1 FTIR Spektrumu.....	28
4.2.2 MALDI-MS Spektrumu.....	29
4.3 Oligomerik Poli(β -metil β -alanin)(PBmBA) Sentezi.....	29
4.4 PBA, PAmBA ve PBmBA FTIR Spektrumu.....	30

4.5 Poli(akrilik asit-aşı- β -alanin) (PAA-g-BA) Sentezi.....	30
4.5.1 FTIR Spektrumu	31
4.5.2 NMR Spektrumu	33
4.5.3 DSC Termogramı.....	33
4.5.4 DTG Termogramı	34
4.6 Poli(akrilik asit-aşı- α -metil- β -alanin)(PAA-g-AmBA) Sentezi	35
4.6.1 FTIR Spektrumu	36
4.6.2 NMR Spektrumu	36
4.6.3 DSC Termogramı.....	37
4.6.4 DTG Termogramı	38
4.7 Poli(metakrilik asit-aşı- β -alanin)(PMA-g-BA) Sentezi.....	39
4.7.1 FTIR Spektrumu	40
4.7.2 TGA Termogramı	41
4.8 Poli(metakrilik asit-aşı- α -metil- β -alanin)(PMA-g-AmBA) Sentezi	42
4.8.1 FTIR Spektrumu	43
4.8.2 TGA Termogramı	44
4.9 Kopolimerlerin Elementel Analizleri.....	45
4.10 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Sonuçları.....	46
4.10.1 PAA-g-BA Nanofiberlerin SEM Görüntüsü.....	48
4.10.2 PAA-g-AmBA Nanofiberlerin SEM Görüntüsü.....	49
4.10.2.1 EDX Haritası.....	50
4.10.3 PMA-g-BA Nanofiberlerin SEM Görüntüsü.....	51
4.10.3.1 EDX Haritası.....	52
4.10.4 PMA-g-AmBA Nanofiberlerin SEM Görüntüsü.....	53
5.TARTIŞMA ve SONUÇ	54
6. KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ.....	62

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Poliakrilik Asit Kimyasal Özellikleri	4
Şekil 2.2 Polimetakrilik Asit Kimyasal Özellikleri	6
Şekil 2.3 Aşı Kopolimer Görünümü	6
Şekil 2.4 Aşılama Çeşitlerinin Gösterimi	7
Şekil 2.5 Zeleny Deney Düzenegi (Süpüren, 2007)	12
Şekil 2.6 Taylor'ın Deney Düzenegi (Mohan, 2002)	13
Şekil 2.7 Kullanılan Elektroğirme Cihazı	14
Şekil 2.8 Elektroğirme Düzeneginin Şematik Gösterimi (Oktay, 2015)	14
Şekil 2.9 Taylor Konisi Oluşumu (Stanger ve Davis, 2015)	16
Şekil 2.10 Whipping Kararsızlığı (Stanger ve Davis, 2015)	17
Şekil 2.11 Bazı Makromolekül Tipleri (Remmp ve Franta, 1984)	18
Şekil 2.12 Hidrojen-Transfer Polimerizasyonunun Mekanizması (R1: H or CH ₃ , R2: H or CH ₃)	19
Şekil 2.13 "Graft through" Yaklaşımı İle Aşı Kopolimer Sentezinin Şematik Gösterimi	20
Şekil 4.1 Sentezlenmesi Planlanan Aşı Kopolimerlerin Yapısı (R1, R2, R3, R4 ve R5 grupları Çizelge 4.1'de verilmiştir.)	25
Şekil 4.2 Poli-β-alanin (PBA) Sentez Taslağı	26
Şekil 4.3 Poli-β-alanin FTIR Spektrumu	27
Şekil 4.4 Oligomerik Poli(α-metil β-alanin)(PAmBA) Sentezinin Ana Hatları.....	27
Şekil 4.5 Poli-α-metil-β-alanin Makromonomerinin FTIR Spektrumu	28
Şekil 4.6 PAmBA Oligomerinin MALDI-MS Spektrumunun 890-1434 Bölgesinin m/z'nin Genişletilmiş Bir Görünümü	29
Şekil 4.7 Makromonomerlerin PBA, PAmBA ve PAmBA FTIR Spektrumları	30
Şekil 4.8 Poli(akrilik asit-aşı- β-alanin) Yapısı	31
Şekil 4.9 PAA-g-BA'nın FTIR Spektrumları (MeOH Çözünür (A) ve Çözünmez (B) Fraksiyonu)	32
Şekil 4.10 PAA-g-BA_MeOH_SOL'nin NMR Spektrumu	33

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Bazı Doğal ve Sentetik Liflerin Ortalama Çap ve %CV (Coefficient of Variation) Değerleri	9
Çizelge 2.2 Nanofiber Uygulama Alanları	10
Çizelge 2.3 Nanofiber Üretim Teknikleri	10
Çizelge 2.4 Elektroeğirme İşlemine Etki Eden Parametreler	17
Çizelge 3.1 Sentezlenmesi Planlanan Kopolimer Yapısında Simgelenen Gruplar....	21
Çizelge 4.1 Sentezlenmesi Planlanan Kopolimer Yapısında Simgelenen Gruplar....	24
Çizelge 4.2 Kopolimerlerin Metanolde Çözünür Kısımlarının Elementel Analiz Sonuçları.....	46
Çizelge 4.3 Elektroeğirme İşlemi Değişkenlerine Bağlı Olarak Üretilen Nanofiberler	47

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

ε	: Dielektrik Sabiti
°C	: Santigrat Derece
A	: Alanin
AA	: Akrilik Asit
AIBN	: Azobisisobütironitril
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
cm	: Santimetre
CV	: Değişim Katsayısı
DSC	: Diferansiyal Taramalı Kalorimetre
DTG	: Derivativ Termogravimetri
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
G	: Gae
GTP	: Grup Transfer Polimerizasyonu
H	: Elektrotlar Arası Mesafe
HTP	: Hidrojen Transfer Polimerizasyonu
IR	: İnfrared
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
kV	: Kilovolt
L	: Kılcal Borunun Uzunluğu
MA	: Metakrilik Asit
MALDI	: Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
MALDI	: Matris Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu
mL/h	: Mililitre/Saat
mm	: Milimetre
Mn	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
Mw	: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
n	: Zincirde Bulunan Ortalama Yinelenen Birim Sayısı
nm	: Nanometre
NMP	: Nitroksit Aracılı Polimerizasyon
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PAA	: Poli(akrilik asit)
PAA-g-AmBA	: Poli(metakrilik asit-aşı-α-metil-β-alanin)
PAA-g-AmBA	: Poli(akrilik asit-aşı-α-metil-β-alanin)
PAA-g-BA	: Poli(akrilik asit-aşı-β-alanin)
PAmBA	: Poli(α-metil-β-alanin)
PBA	: Poli-β-alanin
PKA-g-AmBA	: Poli(krotonik asit-aşı-α-metil-β-alanin)
PKA-g-BA	: Poli(krotonik asit-aşı-β-alanin)
PKA-g-BmBA	: Poli(krotonik asit-aşı-β-metil-β-alanin)
PMA	: Poli(metakrilik asit)
PMA-g-AmBA	: Poli(metakrilik asit-aşı-α-metil-β-alanin)
PMA-g-BA	: Poli(metakrilik asit-aşı-β-alanin)

PMA-g-BmBA	:	Poli(metakrilik asit-aşı-β-metil-β-alanin)
ppm	:	Milyonda Bir (mikro)
R	:	Kılcal Borunun Yarıçapı
RAFT	:	Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transferi
SAP	:	Süper Adsorban Polimerlerin
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskopisi
T	:	Yüzey Gerilimi
T_b	:	Buharlaşma Sıcaklığı
T_e	:	Erime Sıcaklığı
V_c	:	Kritik voltaj

1. GİRİŞ

Tez çalışmasında; Poli(akrilik asit- α - β -alanin), Poli(metakrilik asit- α - β -alanin), Poli(akrilik asit- α -metil- β -alanin), Poli(metakrilik asit- α -metil- β -alanin), Poli(akrilik asit- β -metil- β -alanin), Poli(metakrilik asit- β -metil- β -alanin), Poli(krotonik asit- α - β -alanin), Poli(krotonik asit- α -metil- β -alanin) ve Poli(krotonik asit- β -metil- β -alanin) kopolimerleri sentenlenmesi planmış ancak krotonik asit polimerleşmesi sağlanamamış ve yapılan sentez çalışmaları sonucunda Poli(β -metil- β -alanin) macromonomerinin uç grubunda beta pozisyonunda bulunan metil grubunun sterik etki oluşturarak makromonomerin büyüme basamağında rol almasını önlemesi nedeniyle α kopolimerleri poli(metakrilik asit- β -metil- β -alanin) ve poli(akrilik asit- β -metil- β -alanin) elde edilememiştir. Daha önce sentezlenmemiş poli(akrilik asit- α - β -alanin), poli(akrilik asit- α -metil- β -alanin), poli(metakrilik asit- α - β -alanin) ve poli(metakrilik asit- α -metil- β -alanin) gibi bir dizi α kopolimerin sentezlenmesi sağlanmıştır. Polimerizasyon ürünün fraksiyonlanması ile metanol/etanol çözümler elde edilmiştir. Bu kopolimerlerin sentezinin sağlandığı bir dizi spektroskopik analiz (FT-IR ve ¹H-NMR), elementel analiz ve termal analizler (DSC ve TGA) ile ortaya konmuştur. Tez çalışmasının hedefi olarak belirlenen bu kopolimerlerden hazırlanacak nano/mikro fiberlerinin elektroğirme yöntemi ile hazırlanması ve SEM analizleri ile karakterize edilmesi başarıyla sağlanmıştır.

Poli(akrilik asit), poli(metakrilik asit), benzeri poliakrilatlar ve bütün bunların kimyasal modifikasyonu ile elde edilmiş birçok kopolimerin sentezi ve bunlardan elektroğirme yöntemi ile fiberlerin elde edilmesi son yıllarda yaygın olarak çalışılan konulardır (Cui ve ark., 2020). Ancak, poliamit birimlerine sahip dallar içeren akrilatların sentezi bilindiği kadarıyla literatürde verilmemiştir. Bu anlamda, sentezlenen α kopolimerler yapısal olarak özgünlük taşımaktadır. Dolayısıyla, bu kopolimerlerin nano/mikro fiberleri de ilk kez tez çalışması kapsamında ortaya çıkarılmıştır. Bu kopolimerlerin hem akrilatların hem de alifatik poliamitlerin üstün özelliklerini barındırabileceği için daha sonraki çalışmalara da konu olacakları tahmin edilmektedir.

2. GENEL BİGİLER

2.1 Poli (akrilik asit) (PAA)

Poli(akrilik asit), akrilik asit ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$) monomeri türevidir. Homopolimerine ek olarak; çeşitli kopolimerler, çapraz bağlı polimerler ve bunların kısmen protosuzlaştırılmış türevleri olarak hem endüstride hem de literatürde üzerinde çokça durulan önemli bir polimer sınıfının kaliteli bir üyesidir. Dolayısıyla ticari değeri yüksektir. Sulu çözeltisinde, PAA anyonik bir polimerdir. Yani PAA'nın yan zincirlerinin çoğu protonlarını kaybeder ve negatif bir yük kazanır. Kısmen veya tamamen protondan arındırılmış PAA'lar; suyu emme, tutma ve orijinal hacminin çok daha fazla şişme özelliğine sahiptir. Bu özellikler asit-baz ve su çeken birçok uygulamanın temelidir (Ohara ve ark., 2003).

PAA, günlük hayatta süper emici ve dağıtıcı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Literatürde, PAA yumuşak kontakt lensler için malzemeler ve oral ve transdermal sistemler için matrisler olarak rapor edilmiştir (Kopecek 2009; Soni ve ark., 2006). PAA'nın biyomalzeme olarak kullanım için biyolojik olarak parçalanabilme özelliği, toksik olmayan davranış, biyouyumluluk gibi özellikleri olmasına rağmen; darbe dayanımı, sertlik, eğilme modülü gibi bazı mekanik özellikler özel uygulamalar için modifikasyon gerektirir (Li ve ark., 2019) PAA'nın optimum mekanik mukavemeti, poli(tert-bütül akrilat) ve kontrollü radikal polimerizasyonunun kısmi hidrolizi ile elde edilen kopolimerleri ile elde edilebilir (Pandey ve ark., 2019; Hornof ve ark. 2003). Kontrollü radikal polimerizasyon, polistiren, poli (2-vinil piridin) ve poli(metil metakrilat) dahil olmak üzere PAA'nın blok kopolimerlerinin sentezlenmesini sağlar (Qi ve ark., 2018). Poliakrilik asit (PAA), selüloz, karagenan ve cacia zankı gibi çeşitli doğal polimerlere aşılama da kullanılan yaygın bir reaktif sentetik polimerdir (Joshi ve ark., 2018; Baker ve ark, 2018; Kahveci ve ark., 2012). PAA'nın bazı dallı kopolimerleri ayrıca pH yanıtı, faz davranışı, misel morfolojisi gibi özelliklerini değiştirmek için farklı polimerizasyon yöntemleriyle hazırlanır (Chen ve Tan 2006; Srivastava ve Kumar 2013; Liu ve ark., 2008; Nam ve ark., 2020; Shibanuma ve ark., 2000).

2.1.1 Yapı, Üretim ve Türevler

Poliakrilik asit bir polielektrolittir. Omurgadaki aktifleşmiş karbon atomları stereojeniktir (kiral). Bu nedenle akrilik asit ataktik, sindiyotaktik ve izotaktik formlarda bulunur. Ancak bu yönü nadiren tartışılmaktadır. Polimerizasyon radikallerle başlatılır ve stereo-rastgele olduğu varsayılır. Çapraz bağlama birçok şekilde sağlanabilir (Ohara ve ark., 2003).

PAA, serbest radikal polimerizasyonu ile üretilir. Başlatıcılar arasında potasyum persülfat ve AIBN bulunur. PAA, dispersanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Moleküler ağırlığın reolojik özellikler ve dispersiyon kapasitesi dolayısıyla uygulamalar üzerinde önemli bir etkisi olduğu için 2008 yılında yaklaşık 1.600.000 ton üretilmiştir (Ohara ve ark., 2003).

Poliakrilik asit, iyonlaşma derecesi çözelti pH'sına bağlı olan zayıf bir anyonik polielektrolittir. Düşük pH'larda iyonize olmayan haliyle PAA, çeşitli iyonik olmayan polimerlerle (polietilen oksit, poli-N-vinil piroidon, poliakrilamid ve bazı selüloz eterler gibi) birleşebilir ve hidrojen-bağlı interpolimer kompleksleri oluşturabilir (Khutoryanskiy ve Staikos, 2009). Sulu çözeltilerde PAA ayrıca kitosan, yüzey aktif maddeler ve ilaç molekülleri (streptomisin vb.) gibi zıt yüklü polimerlerle polikompleksler oluşturabilir (Nurkeeva ark., 2004).

2.1.2 Uygulamalar

PAA'nın süper emici olması, uygulamalarında en yaygın kullanım alanıdır. PAA'nın yaklaşık %25'i deterjanlar ve dağıtıcılar için kullanılmaktadır (Ohara ve ark., 2003). Tek kullanımlık çocuk bezlerinde poliakrilik asit ve türevleri kullanılmaktadır. Akrilik asit aynı zamanda kendi ağırlığının 100 katından fazlasını sıvı içinde emebilen ve tutabilen çapraz bağlı poliakrilatlar olan Süper Adsorban Polimerlerin (SAP'ler) ana bileşenidir. ABD Gıda ve İlaç Dairesi, dolaylı gıda teması olan ambalajlarda SAP kullanımına izin vermiştir (Orwoll ve Yong 1999). Deterjanlar genellikle kiri ayırmaya yardımcı olan akrilik asit kopolimerleri içerir. Çapraz bağlı poliakrilik asit, zemin temizleyicileri de dâhil olmak üzere ev ürünlerinin işlenmesinde de kullanılmıştır. PAA, antiseptik klorheksidin glukonatu etkisiz hale getirebilir (Kaiser ve ark., 2009). Nötralize poliakrilik asit jelleri, cilt bakım ürünleri için jeller gibi tıbbi uygulamalar için uygun biyouyumlu matrislerdir. PAA filmleri, onları

korozyondan korumak için ortopedik implantların üzerine yerleştirilebilir. AA ve jelatinin çapraz bağlı hidrojelleri de tıbbi yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır.

Diğer uygulamalar ise boyaları ve kozmetikleri içerir. Sıvılarda askıda katı maddeyi stabilize eder, emülsiyonların ayrılmasını önler ve kozmetik akışındaki tutarlılığı kontrol eder. Karbomer kodları (910, 934, 940, 941 ve 934P), moleküler ağırlığın ve polimerin spesifik bileşenlerinin bir göstergesidir. Birçok uygulama için PAA'lar alkali metal veya amonyum tuzları, örneğin sodyum poliakrilat formunda kullanılır.

	Yaygın isim	poliakrilik asit		
	CAS numarası	9003-01-4	Moleküler ağırlık	72.06270
	Yoğunluk	1.09 (%30 su)	Kaynama noktası	116°C
	Moleküler formül	(C ₃ H ₄ O ₂) _n -	Erime noktası	106°C
	MSDS		Alevlenme noktası	61.6°C
	sembol		Sinyal kelime	Tehlike

Şekil 2.1 Poliakrilik Asit Kimyasal Özellikleri (Anonim, 2021)

2.2 Poli(metakrilik asit) (PMA)

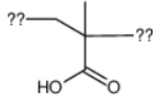
Poli(metakrilik asit) (PMA), bir karboksilik asit olan metakrilik asitten (tercih edilen IUPAC adı, 2-metilprop -2- enoikasit) yapılan bir polimerdir. Genellikle sodyum tuzu, poli (metakrilik asit) sodyum tuzu olarak bulunmaktadır. Monomer keskin bir kokuya sahip viskoz bir sıvıdan meydana gelir. Metakrilik asidin ilk polimerik formu 1880 yılında Engelhorn ve Fittig tarafından tanımlanmıştır. Uygun polimerizasyon koşulları için yüksek saflıkta monomerlerin kullanılması gereklidir. Bu nedenle, herhangi bir inhibitörü ekstraksiyon (fenolik inhibitörler) veya damıtma yoluyla uzaklaştırmak gerekmektedir (Kricheldorf ve ark., 2004). Çözünmüş oksijen tarafından inhibisyonu önlemek adına polimerizasyon başlamadan önce monomerlerin gazı dikkatlice alınmalıdır.

2.2.1 Polimerizasyon

PMA'nın pKa'sı ~4.8'dir, yani pH'ı nötr durumunda ağıdaki MA gruplarının neredeyse tamamen protonsuz olduğu ve onu bir anyonik polimer haline getirdiği anlamına gelir. PMA bir polielektrolit gibi davranabilir ve suyu emme ve tutma özelliğine sahiptir. Bu özellikler pH'dan güçlü bir şekilde etkilenmektedir ve bu nedenle birçok hidrojel PMA kopolimerlerinden oluşur (Bell ve ark., 2011; Zhang ve Jing, 2000). Bu hidrojel kapsüller, sınırlı ilaçlar için taşıyıcı kaplar ve mikroreaktör rezervuarları olarak işlev görebilir (Zelikin ve ark., 2010). Belirli uygulamalar için, polimerin anyonik yükünden kaynaklanan yan etkilerini en aza indirmek için veya farklı çözücülerde çözünürlüğün gerekli olduğu uygulamalarda PMA'nın sodyum tuzu formu kullanılmaktadır.

PMA'nın geleneksel sentez yöntemi, serbest radikal polimerizasyonudur. Sulu çözeltide, iyonize olmayan ve tamamen iyonize MA'nın (pH etkisi) polimerizasyon hızında önemli farklılıklar tarif edilmiştir. İyonize olmayan senaryo için iyi bir kinetik model tanımlanmıştır (Blauer, 1960).

MA'nın doğrudan polimerizasyonu için RAFT ve NMP gibi kontrollü polimerizasyon teknikleri kullanılabilir. Buna karşılık, MA gibi asidik monomerlerin polimerizasyonu, geleneksel olarak; örneğin, anyonik polimerizasyon, grup transfer polimerizasyonu (GTP) ve atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile zordur. Hipotezlenen nedenler arasında düşük pH'da ligand protonasyonu, karboksilat kısımlarının bakır atomuna koordinasyonu ve halojenürün yer değiştirmesi sayılabilir. Koruyucu grup kimyası, asidik monomerlerin (alkil esterler kullanılarak) polimerizasyonu için yaygın olarak kullanılır, ardından korumanın kaldırılması ve saflaştırma yapılır. Ancak başka yöntemler de araştırılmıştır. PMA siklizasyonunun sonlandırmanın ana nedeni olduğu kanıtlanmıştır. Ayrılan grup ve nükleofil değiştirilerek, konsantrasyonu ve karboksilat anyonlarını azaltmak için pH'ı düşürerek ve polimerizasyon hızını hızlandırarak azaltılmıştır. Bu çalışma, temel sınırlamalardan birinin üstesinden gelebilmek adına ATRP ve suyun, polar monomerlerin polimerizasyonu için bir çözücü olarak da kullanılabilir olduğunu göstermiştir (Jakubowski ve ark. 2006).



Yaygın isim	Polimetakrilik Asit		
CAS numarası	25087-26-7	Moleküler ağırlık	86.08920
Yoğunluk	Yok	Kaynama noktası	Yok
Moleküler formül	$C_4 H_6 O_2$	Erime noktası	Yok
MSDS	Yok	Alevlenme noktası	Yok

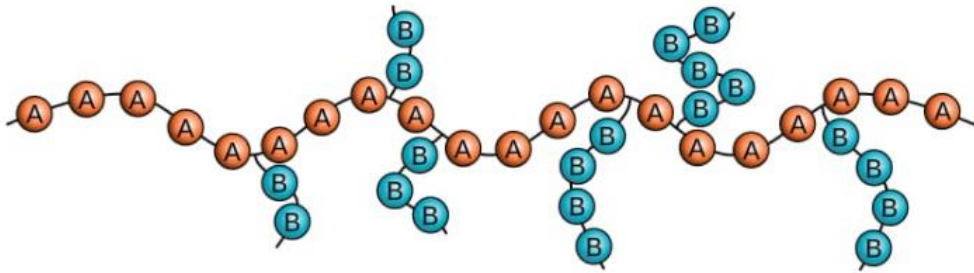
Şekil 2.2 Polimetakrilik Asit Kimyasal Özellikleri (Anomin, 2021)

2.3 Graft (Aşı) Polimerleşmesi

Tek tür birimlerden oluşan polimer zincirine homopolimer denir. İki veya daha fazla monomer içeren polimer türlerine ise kopolimer adı verilir. Gerçi kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşiminden oluşarak rastgele (random) kopolimerleri oluşturur. Bununla beraber alternatif olarak blok, graft ve steroblok kopolimerler bu kuralın dışında yer almaktadır.

Graft kopolimer veya bir başka deyişle aşı kopolimer, asıl mevcut olan polimer zinciri üzerinde bir dallanma olarak ikinci bir monomer içerir. Aşı kopolimerlerde bir polimerin ana zincirine farklı bir polimer zinciri, zincir sonları dışında başka bir noktadan bağlanmıştır. İki ayrı tür polimer zincirinin, zincir sonlarından birleşmesi blok kopolimer yapılmasına yol açar. Şekil 2.3’de aşılınmış kopolimer örneği gösterilmiştir.

Aşı kopolimerler, bir polimer yanında başka tür bir monomerin polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Bu koşullarda polimerizasyon sonunda ortamda aşılınmamış polimer, aşılana monomerin homopolimerinin ve aşı kopolimer bulunduğu bir karışım oluşacaktır. Karışım homopolimerleri çözebilecek uygun çözücülerle yıkanarak aşı kopolimerler ayrılır. Karışımdan aşı kopolimerinlerin çöktürülerek ayrılması bir başka yöntemlerden biridir.



Şekil 2.3 Aşı Kopolimer Görünümü

2.3.1 Doğrudan Aşılama (Graft From)

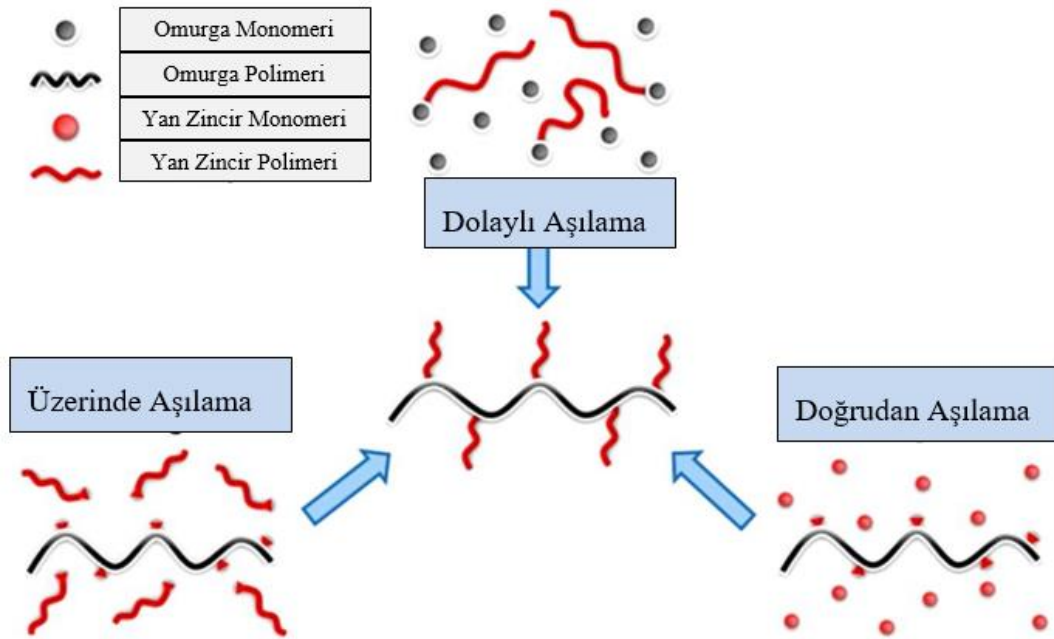
Aktif tanecikler, polimerin gövdesi üzerinde oluşturulmaktadır ve dallanma bu yerlerden başlar.

2.3.2 Üzerinde Aşılama (Graft To)

Aşılacak monomer çözeltide polimerleştirilir ve çoğalan zincirler, gövde polimerin nükleofilik yerleri üzerinde sonlandırılır ya da transfer edilir böylece dallanmalar meydana gelmektedir.

2.3.3 Dolaylı Aşılama (Graft Through)

Büyüyen zincirler gövde polimerlerle bir doymamışlık üzerinden reaksiyona girerse ve polimerizasyon bu yerden devam ederse gövde polimer dallanmalarda bir komonomer rolü oynar.



Şekil 2.4 Aşılama Çeşitlerinin Gösterimi

2.4. Nano Fiberler

Nano Yunanca'dan alınmış bir kelime olup çok küçük veya ufacık anlamına gelmektedir. Ölçü birimi olarak 1 nanometre (nm), metrenin milyarda biri seviyesindedir. Nanoteknoloji ise maddenin nm boyutundaki özelliklerini, inceleyen bir teknoloji çeşitidir. Nanoteknoloji, maddenin atomik ve moleküler boyuttaki mühendisliğinin yapılarak daha yeni özelliklerinin açığa çıkarılması; nanometre

ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik davranışların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve buna bağlı sistemlerin geliştirilmesidir (Gülsün, 2009). Yüksek ölçekten nano ölçeğe doğru gidildikçe malzemelerin yüzey alanı/hacim oranı artar ve bu artış doğrudan doğruya malzemeye daha farklı elektriksel ve mekaniksel özellikler kazandırır. Bu nedenle bu alandaki çalışmalar son zamanlarda devletlerin askeri ve sivil alanlarındaki bilimsel ve teknolojik stratejilerini belirlemek için önemli rol oynamaktadır. Bu teknolojiden yararlanarak kendini oluşturan ve sürekli yenileyen sistemler, çok daha hızlı çalışan bilgisayarlar, vücuda biyo uyumlu giysiler, uzay araştırmaları ve gezileri, tıpta hasta hücreleri bulup çıkaran ve ortadan kaldıran nanorobotlar, moleküler gıda sentezleri ve savaş donanımları gibi özelliklere dayalı ürünler geliştirilmiştir (Ramakrishna ve ark., 2005; Miller ve ark., 2006). Bu gelişmeler nanoteknolojinin hayatın birçok bölümünde kullanılmasını sağlamaktadır. Bu çalışmada çapraz hibrit nanofiberlerin üretimi için elektroçizme sistemi kurulmuştur. Ön çalışmalar yapılarak parametreler belirlenmiş ve bu parametreler doğrultusunda nanofiberlerin üretimi sağlanmıştır. Üretilen nanofiberlerin çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikleri araştırılmıştır.

2.4.1 Kuramsal Temeller ve Kaynak Araştırması

Nanofiber yapılar basit bir şekilde, çapları nanometre boyutlarında olan fiberler olarak tanımlanabilmektedir. Ancak, bu konuda birbirinden farklı tanımlamalar bulunmaktadır. Bazı kaynaklar çapı 1 mikronun altındaki fiberlere nanofiber derlerken, bazıları ise çapı 0,3 mikron (300 nanometre) veya daha az olan fiberlere nanofiber yapılar demektedir. Bir başka tanımlamada ise nanofiberler, çapları 0,5 mikrondan daha az olan fiber yapılar olarak ifade edilmektedir (Bozkaya, 2006). Süpüren ve ark., (2007) farklı endüstri kollarında birbirinden farklı tanımlamalar kullanmasına rağmen, nanofiberlerin çapları 50-300 nanometre arasındadır diye tanımlanmıştır. Nanomalzemeler, kaynaklarda genellikle boyutsal olarak sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırmaya göre; • 0-D nanomalzemeler (nanopartikül) • 1-D nanomalzemeler (nanotüp, nanotel, nanofiber) • 2-D nanomalzemeler (nanofilm) yapıdadır (Miller ve ark., 2006). Genel olarak çapı bir mikron ve altındaki fiberler olarak tanımlanabilir. Çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak birçok polimer ve seramik malzemelerden nanofiber üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Ramakrishna ve ark.,

2005). Nanofiberlerin çaplarının ne kadar küçük oranda ve gözle görülemeyeceğini göstermek için bazı sentetik ve doğal liflerin çapları Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Bazı Doğal ve Sentetik Liflerin Ortalama Çap ve %CV (Coefficient of Variation) Değerleri (Daşdemir 2006)

Lif	Ortalama Çap (Mikron)	CV Değeri (%)
Örümcek Lifi	3.57	14.8
İpek	12.90	24.8
Poliester	13.30	6.1
Kevlar 29	13.80	6.1
Poliamid 6	16.20	3.1
Merinos Yünü	25.90	25.6

Nanoliflerin geniş yüzey alanına sahip yapılar oluşturması, fonksiyonel grupları, iyonları ve çok çeşitli nano seviyedeki partikülleri tutma veya yayma kapasitelerinin yüksek olmasını sağlamaktadır (Süpüren ve ark., 2007).

2.4.2 Nanofiber Kullanım Alanları

Nanofiberler, sahip oldukları hacimlerine oranla daha yüksek yüzey alanı ve gözenekli bir yapıya sahiptirler. Nanofiberlerin geniş yüzey alanına sahip olmaları, yapılarındaki fonksiyonel grupları, iyonları tutma, nanopartikülleri ve geniş bir alana yayılım yapmalarını sağlamaktadır. Bu özellikleri ile nanofiberlerin pek çok alanda spesifik olarak kullanımlarını sağlar (Serinçay, 2014). Nanofiber malzemelerin sahip oldukları üstün fiziksel özelliklerin sağladığı avantajlar kullanılarak çeşitli alanlarda (elektronik, makine ve inşaat sanayileri, farmakoloji, biyoteknoloji, tıp, savunma bilişim ve iletişim, tekstil) yeni ürünler elde edilebilmiştir. Nanofiberlerin sahip olduğu üstün fiziksel özelliklerinin kullanıldığı uygulama alanları Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Nanofiber Uygulama Alanları (Kozanoğlu, 2006)

Nanotif Uygulamaları				
Uygulama Alanları	Savunma Uygulamaları	Elektiriksel ve Optik Uygulamaları	Tarım Uygulamaları	Filtrasyon Uygulamaları
-Güneş Panelleri	-Koruyucu Giysiler	-Elektrotlar	-Bitki Koruma Örtüleri	-Kimyasal Gaz
-Uzay Platformları		-Sensörler -Algılayıcılar	-Gübre Vericiler	-Hava -Kan
Biyomedikal Uygulamaları		Kompozitler		Diğer Uygulamalar
-İlaç Taşıma	-Cilt Bakımı	-Yara Örtüsü	-Malzeme Kuvvetlendiriciler	-Enzim Taşıyıcılar
-Doku Şablonları	-Tele Tıp / Web Görüntüleme	-Tıbbi Protezler		

2.4.3 Nanofiber Üretim Yöntemleri

Nanofiber üretimi için günümüzde farklı teknikler uygulanmaktadır. Bunlardan bir bölümü laboratuvar ölçeğinde üretim teknikleri olup, bir bölümü ise endüstriyel uygulamalarına yöneliktir. En avantajlı, en yeni ve en ucuz maliyetli nanofiber üretim tekniği olarak bildiğimiz elektro eğirme tekniğiyle ise hem laboratuvar ölçeğinde hem de endüstriyel ortamda çok rahat ve yüksek verimle nanofiber yapıların üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Üstündağ, 2009). Nanofiber üretim teknikleri hem laboratuvar ölçekli hem endüstriyel ölçekli ve her ikisini de kapsayan şekilde Çizelge 2.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Nanofiber Üretim Teknikleri

Laboratuvar Ölçekli	Her İkiside	Endüstriyel Ölçekli
Çekme		Fibrilasyon
Şablon merkezi	Elektroeğirme	Bikomponent
Faz ayırma		Meltblowing
Kendiliğinden düzenleme		Spunbond

2.5 Elektroeğirme Yöntemi

Mikro ve nano boyutlarda liflerin elde edilmesi için kullanılan basit, kolay ve hızlı, kurulumu ucuz, çok değişik polimer yapıların çekilmesine elverişli, ticari üretime uygun bir işlemdir (İkiz, 2009). Geleneksel lif üretimi yöntemleri olarak tanımlanabilecek olan, elektro eğirme dışındaki tüm diğer lif üretim yöntemleri, lif üretiminde mekanik kuvvetleri temel olarak kullanır. Ancak elektro eğirme yöntemi, elektrik alan kuvvetleri yardımı ile polimerden lif oluşumunu gerçekleştirir ve bu yöntemle elde edilen liflerin çapları nanometre boyutundadır (Kozanoğlu, 2006).

2.5.1 Elektroğirme Yönteminin Tarihçesi

Elektroğirme işlemi 1600'lü yılların başında, William Gilbert'in manyetizma üzerine çalışmalarını sürdürürken tesadüfi bir şekilde elektro manyetizmanın sıvılar üzerine etkisini gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır. Çalışma sırasında bir su damlasının elektriksel olarak kuru bir yüzeyden belli bir mesafede, bir koni biçiminde çekildiğine işaret etmiştir. İşte bu elektro spray ve elektro üretim işleminin tarihinin başladığı nokta olarak kabul görmektedir (Kataphinan,2004). Lord Rayleigh (1882), elektrik yüküne sahip olan damlacıkların elektroğirme sırasında gösterdiği düzensiz hareketler üzerinde çalışmıştır. Rayleigh yalıtılmış bir yüklü damlacığın kararlılığı üzerine teorik çalışmalar yapmış ve yükün kararlılığını sağlayan yüzey geriliminin üstünde bir değer aldığında damlacığın kararsız bir yapıya büründüğünü ve parçalanmanın gerçekleştiğini tahmin etmiştir (Chun, 2005). Elde ettiği sonuçlara göre; damla üzerine etkileyen iki kuvvetten biri elektrik kuvveti, diğeri ise elektrik kuvvetine tam zıt yönde damlayı etkileyen yüzey gerilimi kuvvetidir. Elektrik kuvvetinin yüzey geriliminden kaynaklanan kuvveti yendiği anda ise damla ince jetlere ayrılarak akmaya başlar (Yarin, 2001). Aynı zamanda damlanın düze ucundan çıkması için gerekli olan minimum yük miktarını da hesaplamıştır (Pawlowski, 2003). Bu olay için kritik nokta denklemini ise;

$$q^2 = 64\pi^2 \varepsilon_0 \gamma \alpha^3 \quad (2.1)$$

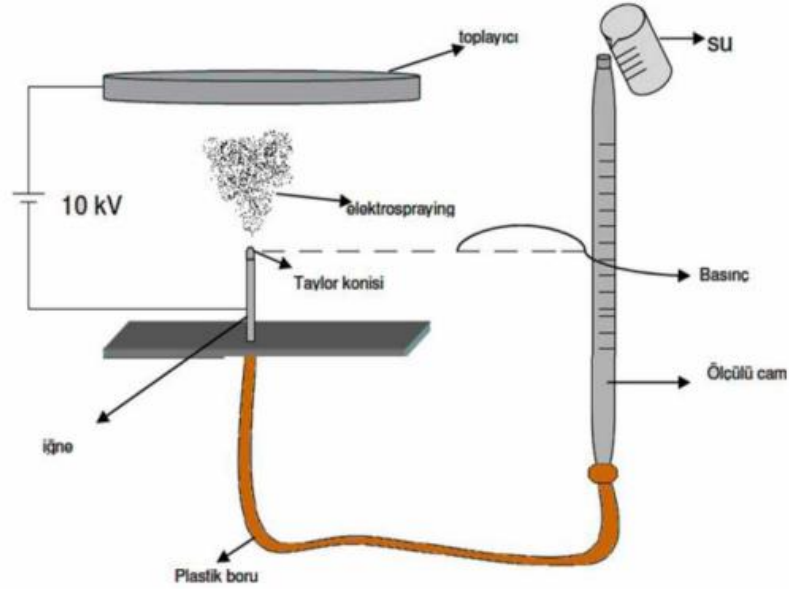
şeklinde olup burada (Rangkupan, 2002);

- q : Damla üzerindeki yük,
- ε_0 : Serbest uzayın iletkenlik sabiti,
- γ : Damlanın yüzey gerilimi,
- α : Damla çapıdır,

Elektroğirme yöntemiyle oluşan liflerle ilgili ilk patente sahip olan 1934 yılında Formhals'ın selüloz asetatın etilen glikoldeki çözeltisine 5-10 kV potansiyel uygulayarak hazırladığı lifler konusunda almıştır (Subbiah, 2005). Kullanılan bu yöntemin tanımlaması "Electrospinning" olarak yapılmıştır (Süpüren, 2007).

Zeleny (1914), damla ucundaki (meniscus) elektrik yükü yoğunluğunu, basınçlı sıvı kolonunun yüksekliğine bakarak tespit etmiştir. Burada, elektrik yüklü damla ucunun elektrik alan sayesinde mekanik bir kuvvet uygulayarak sıvı kolonunu

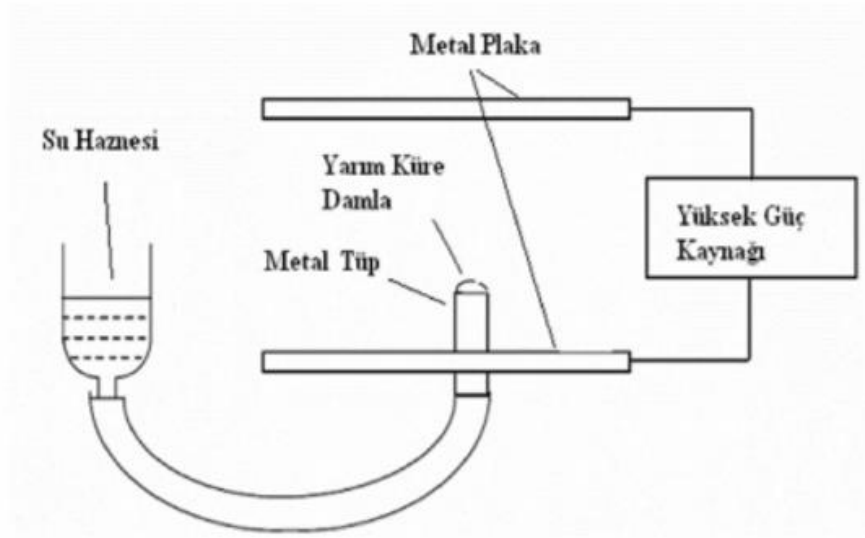
yükselteceği varsayılmıştır. Ayrıca, Zeleny damla ucunda meydana gelen deformasyonları da incelemiş ve Lord Rayleigh ile aynı sonuçları elde etmiştir (Chun, 2005).



Şekil 2.5 Zeleny Deney Düzenegi (Süpüren, 2007)

Taylor (1960), elektrikleşmiş sıvılar üzerinde yaptığı çalışmalardan bir tanesinde, iki sıvı arasındaki koni ara yüzün elektrik alan içerisinde dengede kaldığını saptamıştır (Kataphinan, 2004).

Elektrik alan etkisi altındaki sıvının yüzeyi yüklenir ve karşılıklı yüklerin birbirlerini itmesi ile dış bir kuvvet meydana gelir. Eşik değerini aştıktan hemen sonra elektrostatik kuvvet sayesinde, sıvı damlacığı bir koni şeklini alır ve fazla yükler koninin ucunda oluşan yüklenmiş jetten dışarı çıkar ve toplayıcıya doğru fışırır. Taylor, yaptığı çalışmalar ile elektrikselsel kuvvetin yüzey gerilimine eşit olduğu bu kritik noktada koni oluştuğunu belirtmiştir (Rangkupan, 2002).



Şekil 2.6 Taylor'ın Deney Düzenegi (Mohan, 2002)

Taylor (1960)'a göre, yüksek voltaj seviyelerinde küresel bir damla oluşmakta ve kritik noktada viskoz damlanın yarı küresel şekli ortadan kalkarak jet oluşumundan önce koni şeklini almaktadır. Bu belirtilen durumda yüzey gerilimi, elektriksel kuvvetlere karşı koyan tek kuvvettir (Kozanoğlu, 2006).

Maksimum kararsızlık halindeki kritik voltaj (V_C) değerinin denklemi;

$$V_C^2 = 4 \left(\frac{H^2}{L^2} \right) \times \left(\ln \left(\frac{2L}{R} \right) - 1.5 \right) \times (1.3\pi RT) \times (0.09) \quad (2.2)$$

şeklinde Taylor (1969) tarafından hesaplanmıştır (Mohan, 2002). Burada;

- H : Elektrotlar arası mesafe (cm),
- R : Kılcal borunun yarıçapı (cm),
- L : Kılcal borunun uzunluğu (cm),
- T : Yüzey gerilimi (dyne/cm),

2.5.2 Elektroğirme Düzenegi

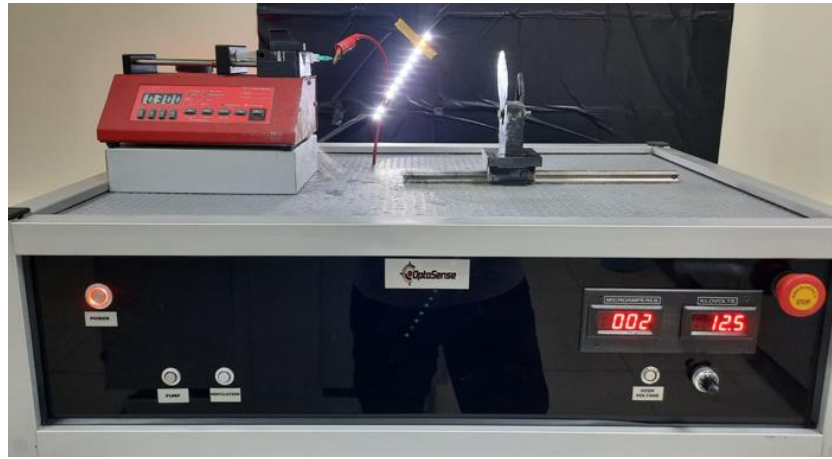
Elektroğirme işlemi, yüksek voltaj kullanılarak polimer çözeltisi ya da eriyiğinden çözücünün buharlaştırılması yoluyla elektrik yüklü nanofiberlerin jet halinde oluşumunu sağlar (Subbiah ve ark., 2005).

Polimer esaslı nanoliflerin üretimi ve kullanımı için en kullanışlı yöntem elektroğirme yöntemidir. Üretim teknikleri arasında elektroğirme, meltblown ve spunbond birbirleri ile karşılaştırıldıklarında, her üç yöntemde de sıvı fazdaki polimer çözeltisinden doğrudan lif elde edilmektedir. Elektroğirme yöntemi ile üretilen

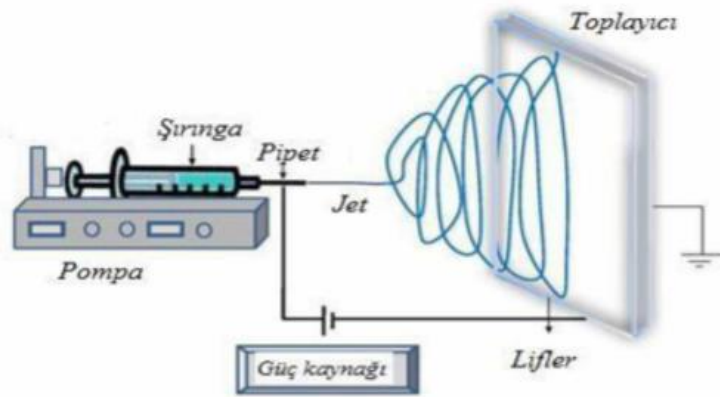
nanolifler, meltblowing yöntemi ile üretilen liflere göre çap olarak çok daha küçük ve bu yöntemle elde edilen nano liflerden oluşan ağ, meltblown ve spunbond tekniklerindeki ağlara göre küçük nano boyutta gözeneklere sahiptir (Süpüren ve ark., 2007).

Elektroeğirme düzeneğinde temel olarak dört ana eleman bulunur. Bunlar;

- Sıvı polimer (çözelti ya da eriyik)
- Yüksek voltaj güç kaynağı
- Besleme ünitesi (şırınga, metal uçlu iğne vs.)
- Toplayıcı (döner silindir, plaka, disk vs.)



Şekil 2.7 Kullanılan Elektroeğirme Cihazı



Şekil 2.8 Elektroeğirme Düzeneğinin Şematik Gösterimi (Oktay, 2015)

Elde edilmek istenen nanofiber yapıların, hazırlanmış olan polimer çözeltisine elektrot yardımıyla yüksek voltaj uygulanmakta ve liflerin oluşturulması sağlanmaktadır.

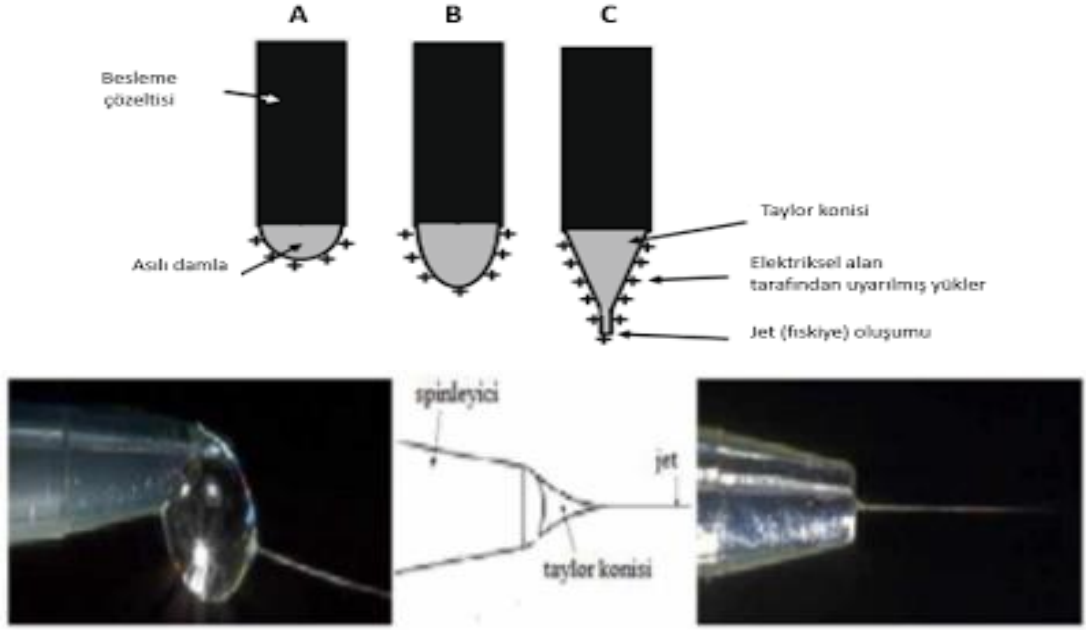
Polimer çözeltisi bir şırınga içine belirlenen hacimde çekilerek şırınganın pistonu bir pompa yardımıyla kontrollü olarak hareket ettirilmektedir.

Şırınga içinde bulunan polimer çözeltisi, sıvı yüzey gerilimi sayesinde hareket etmeden durur ve çözeltiye verilen voltaj sayesinde eşik değeri üzerine çıkılarak elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimini aşmaktadır. Sonuç olarak damla çözeltiden uzaklaşarak elektrik alan içerisinde topluca doğru hareket eder (Özdoğan, ve ark., 2006). Polimer jeti önce kararlı ardından kararsız (spiral) bir yol izler. Bu esnada çözelti içerisindeki çözücü uzaklaşır ve polimer lif şeklinde yüzeyde toplanır (Üstündağ, 2009).

Polimer çözeltinin eğirme olayı kısaca damla oluşumu, kararlı bölge, taylor konisi, kararsız bölge ve toplayıcı olmak üzere beş bölümde açıklanabilir. Voltaj uygulanmadan önce şırınganın ucunda bir sıvı damlacığı oluşmaktadır. Belirli bir süre sonra voltaj olmadığı için bu damlacık aynı formunda duramaz ve yer çekimi kuvveti ile düşer.

Besleyici ünitedeki iğnenin ucunda asılı durumda durmakta olan polimer damlası kritik bir voltaj değerine ulaşıncaya kadar yüzey geriliminin uyguladığı kuvvetlerden dolayı, küresel bir biçimde durur. Uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığı zaman, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Bu noktada polimer damlasının şekli değişerek koni biçimini alır (Yarin ve ark., 2001; Yener, 2010). Oluşan bu koniye Taylor konisi denir (Rangkupan, 2002).

Taylor konisi oluşuktan sonra elektrik alandaki bir miktar artış sonunda yüzey gerilimi daha fazla elektrostatik kuvveti dengeleyemez ve taylor konisinden yüklü ince bir jet fırlatılır.

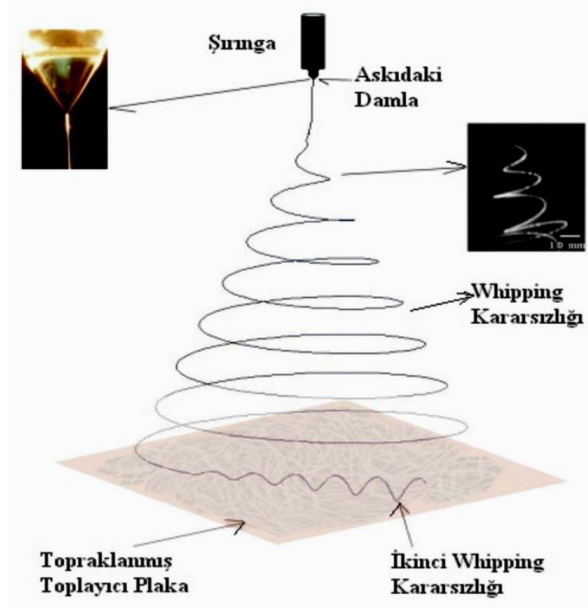


Şekil 2.9 Taylor Konisi Oluşumu (Stanger ve Davis, 2015)

Yüklü ince jet ilk başta kararlı bir şekilde doğrusal hareket ederken, bir süre sonra kararsız bölge oluşur. Kullanılan polimer çözeltisi veya eriyiğinin kendi özelliğine ve sistem değişikliklerine bağlı olarak değişebilen üç kararsızlık hali bulunur. Oluşan jet bu kararsızlık hallerinden sadece birini gösterebileceği gibi üç kararsızlık halini de gösterebilir (Kozanoğlu 2006). Bunlar;

- Eksenel simetrik elektrik alan akımlanması,
- Rayleigh kararsızlığı,
- Whipping kararsızlığı olarak açıklanmıştır (Shin ve ark., 2001).

Whipping oluşumunun nedeni, jet yüzeydeki yüklerin karşılıklı olarak birbirlerine karşı itme kuvveti göstermesi ile meydana gelen ve yüklerin bir arada olamamalarından dolayı jette merkezden itibaren radyal bir şekilde tork oluşmasıdır. Jet toplayıcı plakaya yaklaştığı esnada ise ana jetten ayrılan küçük jetler meydana gelmektedir. Bu küçük jetlerin oluşmasının nedeni ise radyal yüklerin birbirini itmesi sonucu ana jetten ayrılması olarak tanımlanmıştır (Sahoo, 2003).



Şekil 2.10 Whipping Kararsızlığı (Stanger ve Davis, 2015)

Düzeden çıkan jet birinci ve ikinci whipping kararsızlık bölgelerinden sonra lifler toplayıcı plaka üzerine rastgele bir şekilde dağılarak toplanmaktadır. Toplayıcı levhada oluşan ağımsı yüzeyde çapları 3 mm'den 1 mikronun üzerindeki değerlerde değişen fiberler bulunabilmektedir (Ko, 2004).

2.5.3 Elektroğirme İşlemine Etki Eden Parametreler

Elektroğirme yöntemiyle eriyikten veya çözeltiden nanolif dönüşümü sırasında birçok değişken etki meydana gelmektedir. Elektro liflerin çapı ve morfolojisi geniş ölçüde işlem parametrelerine bağlıdır. Bu parametreler; çözelti özellikleri, proses koşulları ve ortam koşulları olmak üzere üç ana başlıkta Çizelge 2.4'de gösterilmiştir (Cengiz ve ark., 2006).

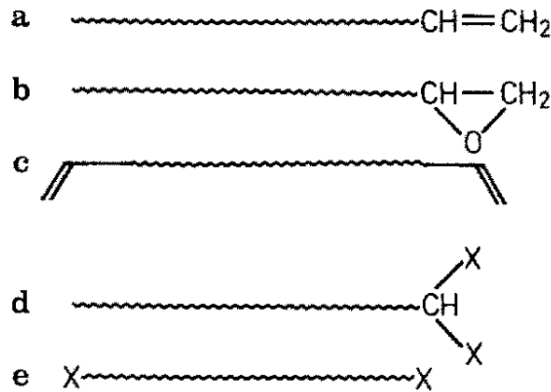
Çizelge 2.4 Elektroğirme İşlemine Etki Eden Parametreler

Çözelti Parametreleri	İşlem Parametreleri	Ortam Parametreleri
Yüzey gerilimi	Uygulanan voltaj	Sıcaklık
Moleküler ağırlığı ve viskozite	Çözelti akış hızı	Nem
Çözücünün dielektrik sabiti	Toplayıcı-düze mesafesi	Basınç ve atmosfer tipi
Çözeltinin iletkenliği	Şırınga çapı	

2.6 Makromonomer

Makromoleküler monomerler, genel olarak makromonomerler olarak adlandırılan, doğrusal makromoleküllerdir. Zincir uçlarında polimerize olabilen bir fonksiyonel grup taşırlar. Çoğu durumda bu fonksiyonel grup bir doymamışlıktır (Şekil 2.11.a); aynı zamanda bir oksiran halkası (Şekil 2.11.b) veya başka bir şey olabilir. Makromonomerler ayrıca zincirlerinin her bir ucunda aktif bir çift bağ taşıyan bifonksiyonel (Şekil 2.11.c) yapıda olabilir. Bu türlerin polimerizasyonu ağ ile sonuçlanabilir. Bir ucunda kademeli bir büyüme sürecine (polikondenzasyon reaksiyonu) katılabilen iki fonksiyon taşıyan polimer zincirleri de olabilir (Şekil 2.11.d). Zincir uçlarında iki fonksiyonel grubu (aynı veya farklı) taşıyan telekelik polimerler (Şekil 2.11.e) olabilir. Telekelik polimerler çok daha büyük, ancak doğrusal makromoleküller elde etmek için başka olaylara da katılabilir (örneğin basamaklı polimerizasyon) (Rempp ve Franta, 1984).

Makromonomerlere olan ilgi, kolay elde edilmelerinden kaynaklanmaktadır. Kopolimerleri aşlamak için bir vinilik veya akrilik monomer, bir makro monomer ile kopolimerize edilirse, ikinci tipteki her bir molekül, büyüyen zincire dâhil edilir. Aşı oluşmasına neden olur. Genellikle kopolimerdeki makromonomerin yüksek molar kütesine sahip olması gerekli değildir. Literatürde tanımlanan makromonomerler genellikle oldukça düşük moleküler ağırlıklar (5×10^2 ila 2×10^4 g mol⁻¹) aralığındadır.



Şekil. 2.11 Bazı Makromolekül Tipleri (Rempp ve Franta, 1984)

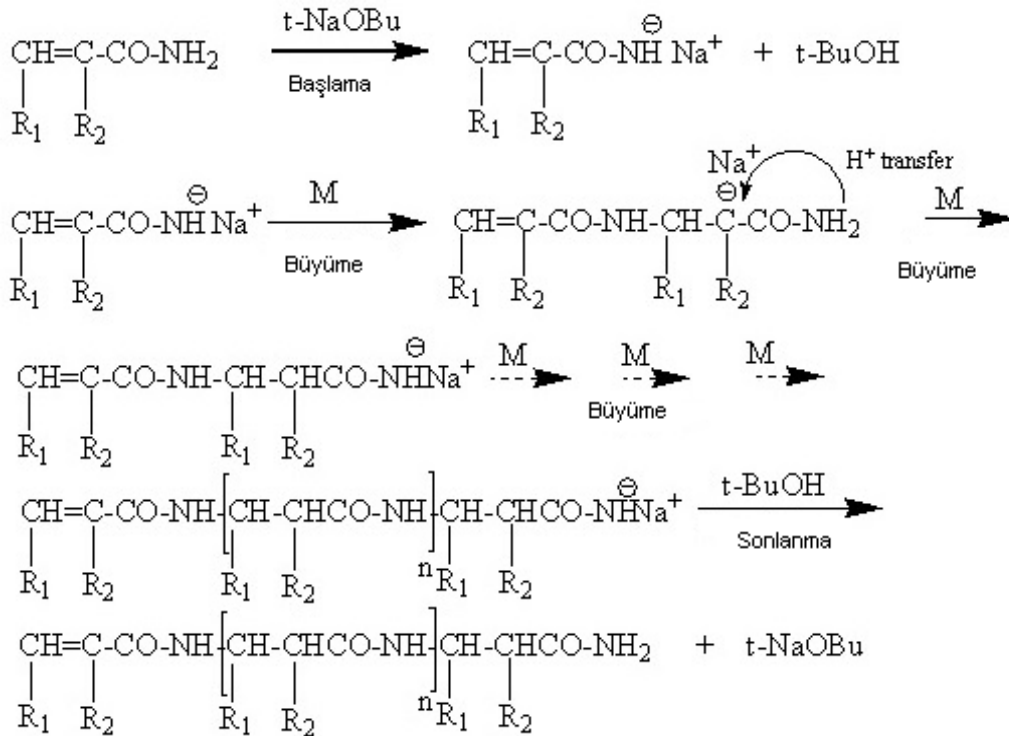
Makromonomerler, makromoleküler mimaride yeni ve özel makromoleküller tasarlamak için önemlidir. Hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP), fonksiyonel uç gruplara sahip bir oligomerik heterozincir omurgasının hazırlanmasını sağlayan

faydalı bir yoldur (Çatıker ve ark., 2018). Oligomerik kısımlar, "graft through" yaklaşımıyla bazı aşı kopolimerlerini elde etmek için makromonomerler olarak kullanılabilir. Ayrıca, bu oligomerik yapılar yeni blok kopolimerler elde etmek için kimyasal olarak işlevselleştirilebilir (aktive edilebilir) (Çatıker ve ark., 2019).

2.7 Hidrojen Transfer Polimerizasyonu

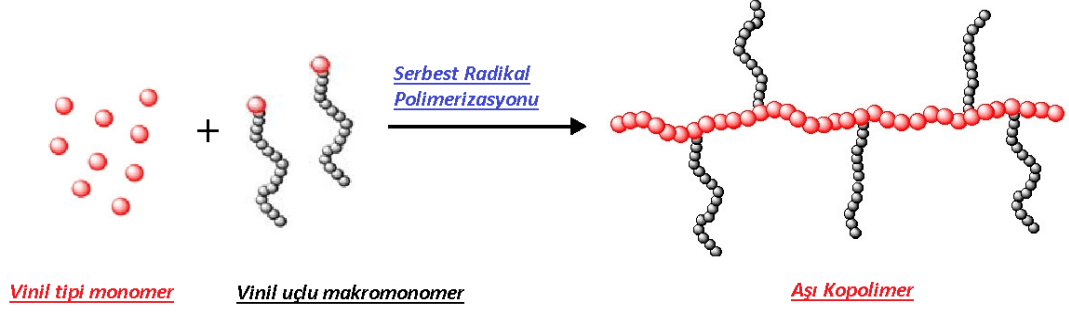
Baz katalizli hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP) ile alifatik poliamitlerin ve poliesterlerin sentezi literatürde yaygındır (Saegusa ve ark., 1973; Masamoto ve ark., 1970). Kullanılan başlatıcının nükleofilik özelliğine bağlı olarak oluşan makromoleküllerin uç grupları olefinik olabilmektedir (Tani ve ark., 1963). Olefinik uç gruba sahip makromoleküller makromonomer gibi davranabilmektedir (Hawker., 1997). Akrilamit, metakrilamit ve krotonamit HTP ile karşılık gelen poliamitlere dönüştürülmüştür (Çatıker ve ark., 2018; Rozenberg, 2004).

Şekil 2.12’de HTP mekanizması poli(β -alanin) ($R_1:H$ ve $R_2:H$), poli(α -metil- β -alanin) ($R_1:-H$ ve $R_2 :-CH_3$) ve poli(β -metil- β -alanin) ($R_1:CH_3$ ve $R_2:H$) için özetlenmiştir.



Şekil 2.12 Hidrojen Transfer Polimerizasyonunun Mekanizması
($R_1: H$ or CH_3 , $R_2: H$ or CH_3)

Bu olefin uçlu makromoleküller ve bir dizi hidrofilik vinil monomeri kullanılarak bir dizi aşı kopolimerin “graft through” yaklaşımı ile sentezlenmesi çalışılmıştır. “Graft through” yaklaşımı ile aşı kopolimer sentezi Şekil 2.13’ de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.13 “Graft Through” Yaklaşımı İle Aşı Kopolimer Sentezinin Şematik Gösterimi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Metakrilamit (%99 Fluka), formik asit (%99.9, Carlo Erba), metanol (%99.9, Sigma-Aldrich) ve [2,2-azobis(2-metilpropionitril) (AIBN), Sigma-Aldrich] ticari olarak elde edildi ve saflaştırılmadan kullanıldı. Akrilik asit (%99, Sigma), metakrilik asit (%99, Sigma) ve krotonik asit (%99, Sigma) kullanımdan önce inhibitörü çıkarmak için nötr alümina ile doldurulan bir kolondan geçirilmiştir.

3.1.2 Kullanılan Laboratuvar Cihazları

Paralel reaksiyon istasyonu (Radley Carousel 6 plus), analitik terazi (Kern), fanlı etüv (MMM Medcenter), vakum etüvü (Nüve), rotari evaporator (Heidolph), muhtelif süzme sistemleri, desikatörler, çift yollu manifold sistem, ultrasonik banyo, vortex ve argon tüpü. Polimerik ürünlerin yapısal karakterizasyonu; FTIR, ¹H-NMR, TGA, DSC ve elemental analiz ile yapılmıştır.

3.2 Yöntem

3.2.1 Polimerizasyonu

Çizelge 3.1 Sentezlenmesi Planlanan Kopolimer Yapısında Simgelenen Gruplar

Aşı Kopolimer	Kısaltma	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Poli(akrilik asit-aşı-β-alanin)	PAA-g-BA	-H	-COOH	-H	-H	-H
Poli(metakrilik asit-aşı-β-alanin)	PMA-g-BA	-H	-COOH	-H	-H	-CH ₃
Poli(akrilik asit-aşı-α-metil-β-alanin)	PAA-g-AmBA	-H	-COOH	-H	-CH ₃	-H
Poli(metakrilik asit-aşı-α-metil-β-alanin)	PMA-g-AmBA	-H	-COOH	-H	-CH ₃	-CH ₃
Poli(akrilik asit-aşı-β-metil-β-alanin)	PAA-g-BmBA	-H	-COOH	-CH ₃	-H	-H
Poli(metakrilik asit-aşı-β-metil-β-alanin)	PMA-g-BmBA	-H	-COOH	-CH ₃	-H	-CH ₃
Poli(krotonik asit-aşı-β-alanin)	PKA-g-BA	-CH ₃	-COOH	-H	-H	-H
Poli(krotonik asit-aşı-α-metil-β-alanin)	PKA-g-AmBA	-CH ₃	-COOH	-H	-CH ₃	-H
Poli(krotonik asit-aşı-β-metil-β-alanin)	PKA-g-BmBA	-CH ₃	-COOH	-CH ₃	-H	-H

Çizelge 3.1’de verilen aşı kopolimerlerin sentezi ve izolasyonu sağlanmıştır ve temel polimer karakterizasyon teknikleri olan FTIR, ¹H-NMR ve elemental analiz cihazları kullanılmıştır. Yeterince yüksek mol kütleli polimerlerin sentezlenmesi hedeflenen lif oluşumunu kolaylaştıracağından önemli bir koşuldur. Bunu sağlamak için polimerizasyon şartları (monomer başlatıcı oranı, sıcaklık, çözücü, karıştırma hızı vb.) değişkenler olarak tanımlanabilir.

Monomer olarak akrilamit, metakrilamit, krotonamit, akrilik asit ve metakrilik asit (veya krotonik asit) kullanılmıştır. HTP için başlatıcı olarak sodyum tersiyer bütoksit (t-NaBuO) ve inhibitör olarak hidrokinon (veya N-fenil beta naftil amin)

kullanılmıştır. HTP inert argon atmosferinde ve yığın polimerizasyonu tekniği ile yapılmıştır. Oluşan polimerik yapılar metanol ile yıkanarak artan monomer, başlatıcı ve inhibitör uzaklaştırılmıştır. FT-IR spektrumları alınarak yapıların teşhisi yapılmıştır (Kopecek, 2009).

Serbest radikal polimerizasyonu için makromonomerler ve vinil monomerleri formik asit içerisinde çözülmüştür. Başlatıcı olarak 2,2'-Azobis(2-metilpropiyonitril) kullanılmıştır. Polimerizasyon 70°C de gece boyunca devam etmiştir. Ertesi gün oluşan ürün aşırı metanol içerisinde dökülerek çöktürülmüştür. Süzülükten sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kopolimerlerin karakterizasyonunda FT-IR, ¹H-NMR ve elementel analiz kullanılmıştır (Soni ve ark., 2019; Pandey ve ark., 2019).

Sentezi başarıyla tamamlanan aşı kopolimerlerin nano/mikro liflerinin hazırlanması için %10 (w/v)'luk formik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Farklı elektroegirme parametreleri (Voltaj, iğne/hedef mesafesi, iğne çapı vb.) kullanılarak nano/mikro fiberler elde edildi ve fiber matlar altın kaplanarak SEM görüntülerinde fiber kalınlıkları belirlenmiştir. (Shibanuma ve ark., 2000; Fu ve ark.,2017). Ayrıca, EDX analizi ile fiberlerin azot atomları varlığı ve dağılımı belirlendi.

3.2.2 Karakterizasyonu

Polimerik ürünlerin yapısal karakterizasyonu; FTIR, ¹H- NMR, TGA, DSC ve elemental analiz ile yapılmıştır.

FTIR spektrumu Shimadzu IRAffinity-1 kullanılarak ATR tekniği ile 750-4000cm⁻¹ aralığında 32 tarama ile kaydedilmiştir. FTIR verileri Shimadzu şirketinden tedarik edilen Shimadzu IRSolution 1.50 kullanılarak işlenmiştir.

NMR analizi için polimerler çözeltileri çözücü olarak formik asit/CDCl₃, ve metanol/formikasit/CDCl₃ kullanılarak hazırlanmıştır. ¹H-NMR spektrumları Bruker AVANCE III 400 MHz NMR Spektrometresi kullanılarak 0-12 ppm aralığında kaydedilmiştir. NMR verileri MestRe Nova 6.0.2-5475 yazılımı kullanılarak işlenmiştir.

Elementel Analizler, Elementar marka Vario Micro Cube model cihaz ile karbon, hidrojen ve azot yüzdelерinin belirlenmesi için gerçekleştirilmiştir.

Termal analizler, TA Instruments Q2000 ve Q600 kullanılarak azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. İlk önce örneklerin TGA analizi yapılarak bozunma sıcaklığı belirlenmiştir. Daha sonra ise diferansiyel taramalı kalorimetre ile termal geçişler incelenmiştir.

SEM ve EDX analizleri Hitachi marka Su 1510 model cihaz kullanılarak yapılmıştır.

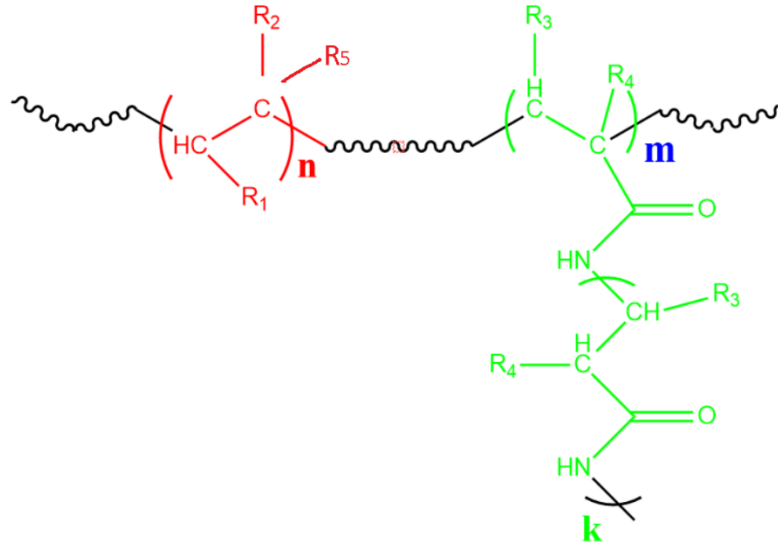
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Poli- β -alanin, poli(α -metil- β -alanin) ve poli(β -metil- β -alanin) sırasıyla akrilamit, metakrilamit ve krotonamitin monomer olarak kullanıldığı baz katalizli hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP) yöntemi ile elde edilmektedir (Breslow ve ark., 1957; Masamoto ve ark., 1970). Kullanılan başlatıcının nükleofilik özelliğine bağlı olarak oluşan makromoleküllerin uç grupları olefinik olabilmektedir. Bu moleküllerin detaylı yapı (uç-grup) analizinde MALDI kütle spektrometri en etkili yöntemdir (Çatıker ve ark., 2018).

Tez çalışmasında, akrilamit, metakrilamit ve krotonamitten HTP ile elde edilen oligomerik yapılar makromonomer olarak kullanılmıştır. Bu oligomerik yapılar ile akrilik asit, metakrilik asit veya krotonik asit gibi hidrofilik vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu çözelti ortamında polimerleştirilmiştir. Yani, olefin uçlu makromonomerlerin ve vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunda aynı zincirde bulunmalarının sağlanması durumunda vinil monomerinin homopolimerine makromonomerlerin aşılması sağlanmıştır. Böylece, karbon iskeletine sahip bir vinil polimerine amit iskeleti olan dallar eklenmiştir. Buna benzer çalışmalar literatürde mevcuttur (Çolakoglu ve ark., 2021; Savaş ve ark., 2021).

Çizelge 4.1 Sentezlenmesi Planlanan Kopolimer Yapısında Simgelenen Gruplar

Aşı Kopolimer	Kısaltma	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Poli(akrilik asit-aşı- β -alanin)	PAA-g-BA	-H	-COOH	-H	-H	-H
Poli(metakrilik asit-aşı- β -alanin)	PMA-g-BA	-H	-COOH	-H	-H	-CH ₃
Poli(krotonik asit-aşı- β -alanin)	PKA-g-BA	-CH ₃	-COOH	-H	-H	-H
Poli(akrilik asit-aşı- α -metil- β -alanin)	PAA-g-AmBA	-H	-COOH	-H	-CH ₃	-H
Poli(metakrilik asit-aşı- α -metil- β -alanin)	PMA-g-AmBA	-H	-COOH	-H	-CH ₃	-CH ₃
Poli(krotonik asit-aşı- α -metil- β -alanin)	PKA-g-AmBA	-CH ₃	-COOH	-H	-CH ₃	-H
Poli(akrilik asit-aşı- β -metil- β -alanin)	PAA-g-BmBA	-H	-COOH	-CH ₃	-H	-H
Poli(metakrilik asit-aşı- β -metil- β -alanin)	PMA-g-BmBA	-H	-COOH	-CH ₃	-H	-CH ₃
Poli(krotonik asit-aşı- β -metil- β -alanin)	PKA-g-BmBA	-CH ₃	-COOH	-CH ₃	-H	-H



Şekil 4.1 Sentezlenmesi Planlanan Aşı Kopolimerlerin Yapısı
(R₁, R₂, R₃, R₄ ve R₅ grupları Çizelge 4.1’de verilmiştir.)

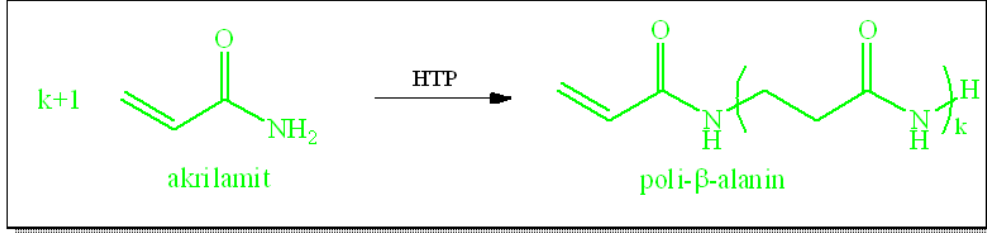
Yapılan sentez çalışmaları sonucunda krotonik asit serbest radikal polimerizasyonuna katılamadığından sadece akrilik asit ve metakrilik asit ile yapılan çalışmalarda ürün oluşmuştur. Benzer şekilde, yapısal olarak krotonik asitte olduğu gibi beta pozisyonundaki metil grubununun sterik etkisinden kaynaklı olarak poli(β -metil- β -alanin) makromonomeri de makromonomerin büyüme basamağında rol almasını önlemiştir. Böylece aşı kopolimerleri poli(metakrilik asit-aşı- β -metil- β -alanin) ve poli(akrilik asit-aşı- β -metil- β -alanin) elde edilememiştir. Diğer 4 aşı kopolimerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Ürünler izole edilirken aşırı metanol ile muamele edilerek çöktürülmüştür. Metanolde çözünen ve çözünmeyen olarak iki fraksiyon elde edilmiştir.

Sentezi başarıyla tamamlanan aşı kopolimerlerin nano/mikro liflerinin hazırlanması için %10 (w/w)’luk formik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Farklı elektroegirme parametreleri (Voltaj, iğne/hedef mesafesi, iğne çapı vb.) kullanılarak nano/mikro fiberler elde edilmesi planlanmaktadır (Şimşek, 2012; Ramakrishna, 2015). SEM görüntüleri alınan fiber matları incelenerek fiber kalınlıkları belirlenmiştir.

4.1 Oligomerik Poli(β -alanin) (PBA) Sentezi

Poli- β -alanin (PBA), bir alkali katalizör olarak t-BuONa kullanılarak AAm'nin HTP'sinden %92 (ağırlık) verimle hazırlandı. Reaksiyon Şekil 4.2'de özetlenmiştir.

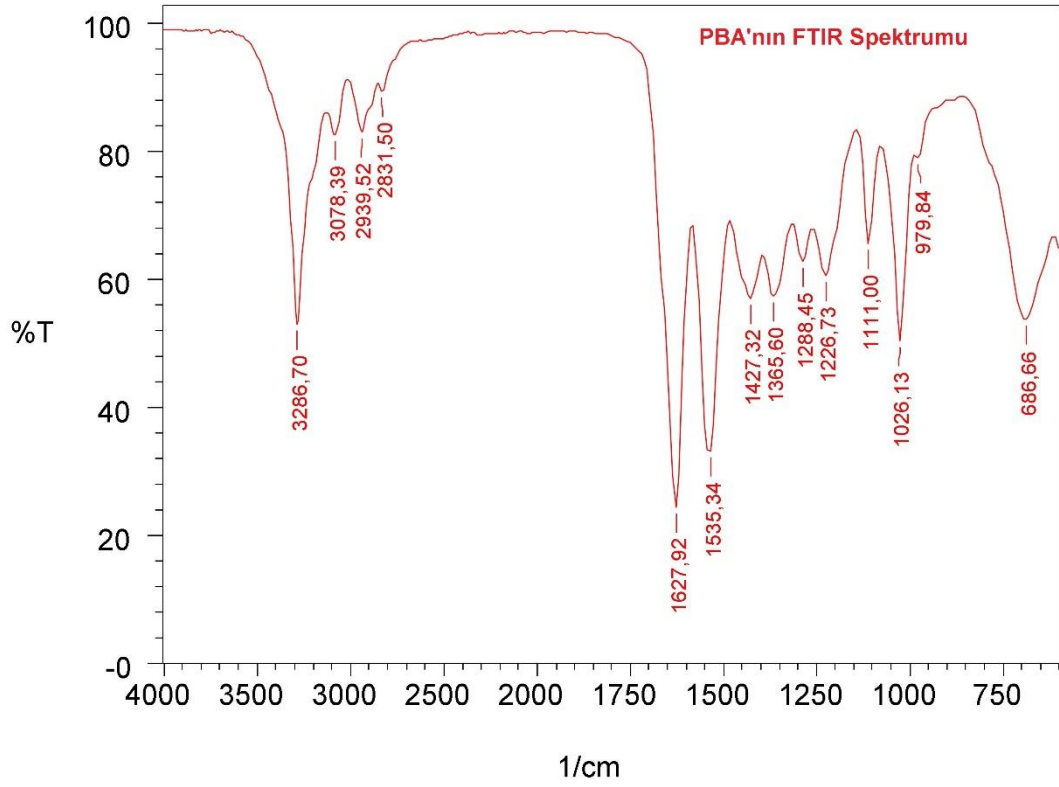
Başlatıcı (t-BuONa) reaksiyonlarda bir nükleofilden ziyade güçlü bir baz gibi davrandığından, başlatma aşaması monomerin amit grubundan bir proton çıkarılmasını içerir (Trossarelli ve ark., 1969). Bu nedenle, AAm'nin HTP'sinin, Şekil 4.2'de verildiği gibi olefinik uç gruplu bir oligomerik PBA ile sonuçlanması beklenir. Oligomerik PBA, olefinik uç gruplara sahiptir; bu nedenle, başka bir serbest radikal polimerizasyonunda bir makromonomer olarak kullanmak mümkündür.



Şekil 4.2 Poli- β -alanin (PBA) Sentez Taslağı

4.1.1 FTIR Spektroskopisi

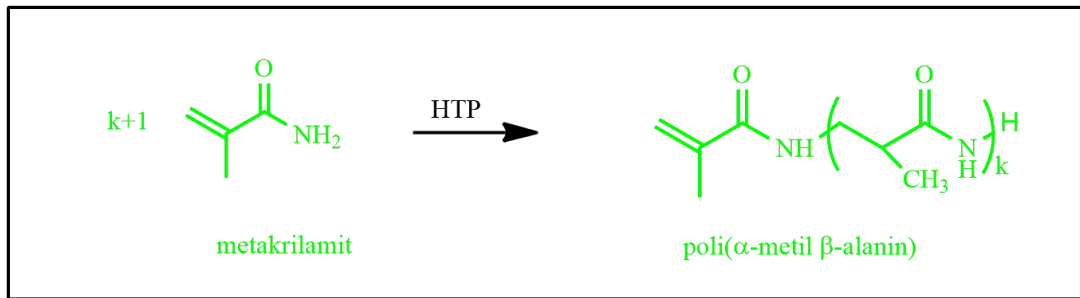
Beyaz PBA kristalleri FTIR spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi. PBA'nın FTIR spektrumu (Şekil 4.3), karakteristik ikincil amit absorpsiyon bantlarını gösterir: 3286.70 (NH gerilme), 1627.92 (C=O gerilme, amit I), 1535.34 (NH eğilme, amit II), 1226.73 (CN gerilme, amit III) ve 979.84 cm^{-1} (C=O düzlemde eğilme, amit IV) Şekil 4.3'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.3 Poli- β -alanin FTIR Spektrumu

4.2 Oligomerik Poli(α -metil β -alanin)(PAmBA) Sentezi

İyi bilindiği gibi, başlatıcı (t-BuONa), reaksiyonlarda bir nükleofilden ziyade güçlü bir baz gibi davranır. Bu nedenle, başlatma aşaması, monomerin amit grubundan bir proton çıkarılmasını içerir (Trossarelli ve ark., 1969). Bu nedenle, metakrilamitin hidrojen transfer polimerizasyonunun, Şekil 4.4'te verildiği gibi olefinik uç grulu bir oligomerik PAmBA ile sonuç vermesi beklenir.

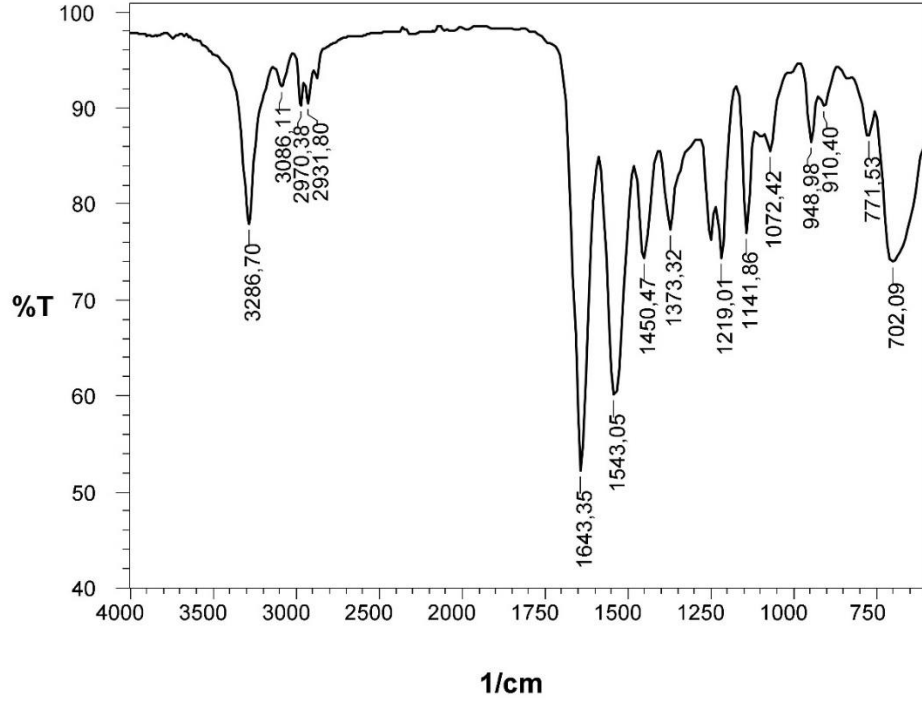


Şekil 4.4 Oligomerik poli(α -metil- β -alanin)(PAmBA) Sentezinin Ana Hatları

Oligomerik PAmBA FTIR spektroskopisi ve MALDI kütle spektrometrisi ile tanımlandı.

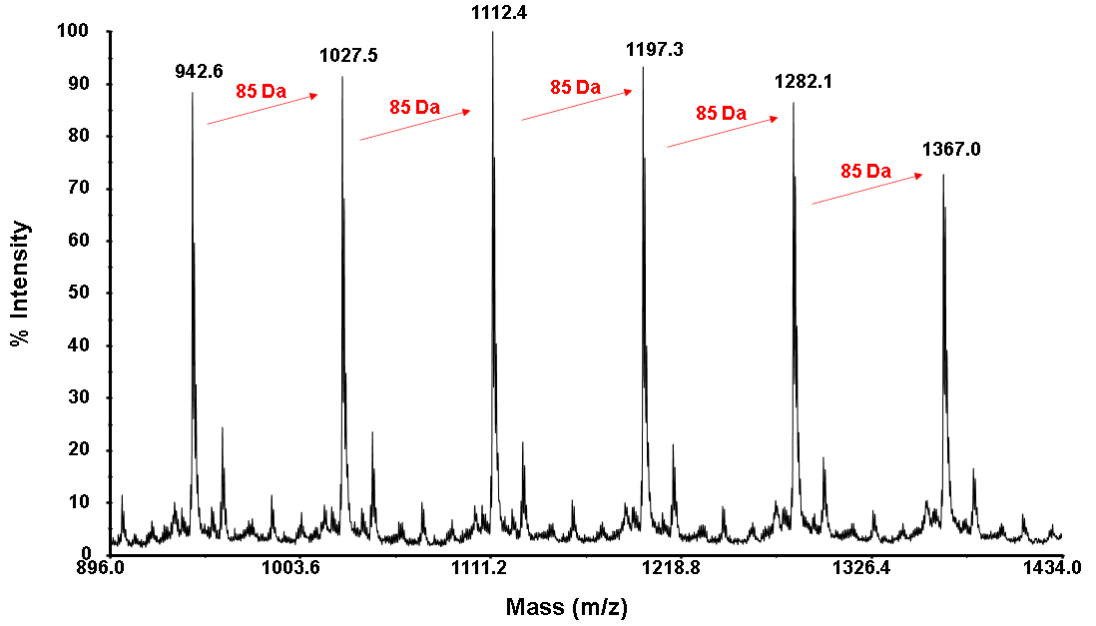
4.2.1 FTIR Spektrumu

Şekil 4.5'deki PAmBA'nın FTIR spektrumu, 1643.35 cm^{-1} 'deki C=O gerilme bandı (amit I) ile 1543.05 cm^{-1} 'deki N-H eğilme (amit II) bandı gibi amit bantlarını gösteriyor. 3286.70 cm^{-1} 'deki bant da amit N-H gerilmesinin bir göstergesidir.



Şekil 4.5. Poli- α -metil- β -alanin (PAmBA) Makromonomerinin FTIR Spektrumu

4.2.2 MALDI-MS Spektrumu



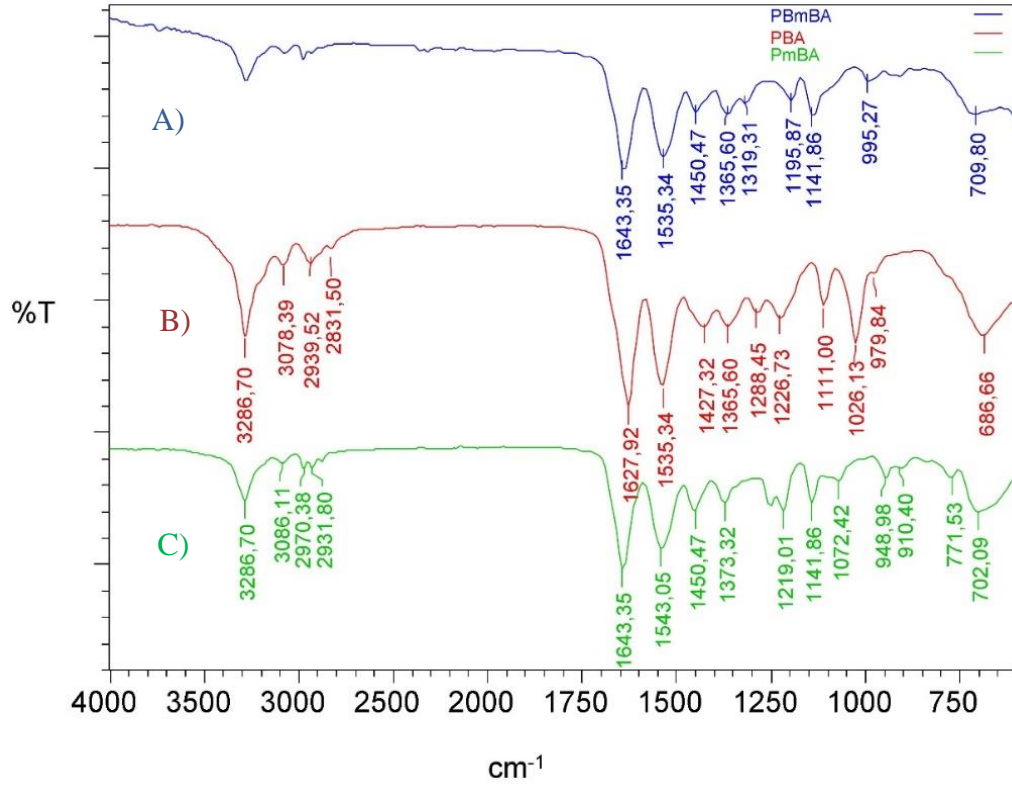
Şekil 4.6 PAmBA Oligomerinin MALDI-MS Spektrumunun 890-1434 Bölgesinin m/z'nin Genişletilmiş Bir Görünümü

Oligomerik PAmBA'nın MALDI kütle spektrumunun genişletilmiş bir görünümü Şekil 4.6'de gösterilmiştir. Ardışık sinyaller arasındaki kütle farkları, α -metil β -alanin kütesine eşit olan yaklaşık 85Da olarak ölçülmüştür. m/z 1112.4Da olan sinyal $[M_{13} Li]^+$ zincirine aittir. Basit bir hesaplama ile molekülün kütlesi $[(13 \cdot 85) + 7]$, 1112Da'ya eşittir.

4.3 Oligomerik Poli(β -metil β -alanin)(PBmBA) Sentezi

Krotonil klorür ile amonyak gazı muamelesi ile elde edilen krotonamit monomer olarak kullanılarak akrilamit ve metakrilamitten yürütülen sentezlere benzer şekilde t-BuONa varlığında HTP yürütülerek poli(β -metil β -alanin)(PBmBA) sentezi gerçekleştirilmiştir. Tekrarlayan birimindeki asılı metil grubunun pozisyonunun alfa yerine beta olması dışında yapısı tamamen poli(α -metil- β -alanin) polimeri ile özdeştir. Bu durum aşağıda verilen FTIR spektrumundaki (Şekil 4.7) benzerlikle net olarak görülmektedir.

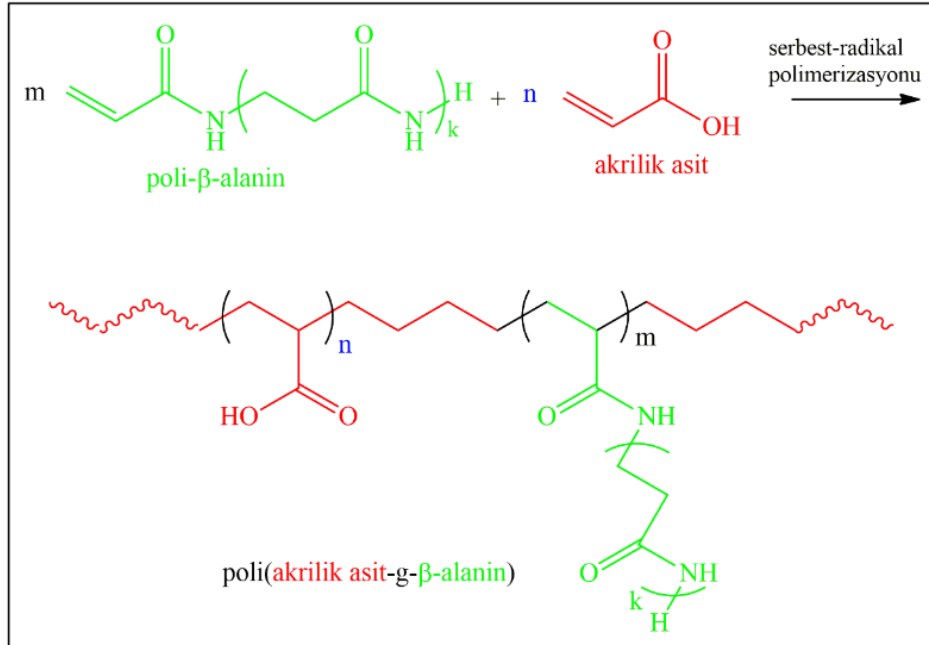
4.4 PBA, PAmBA ve PBmBA FTIR Spektrumu



Şekil 4.7 Makromonomerlerin PBA(B), PAmBA(C) ve PBmBA(A) FTIR Spektrumları

4.5 Poli(akrilik asit-aşı-β-alanin) (PAA-g-BA) Sentezi

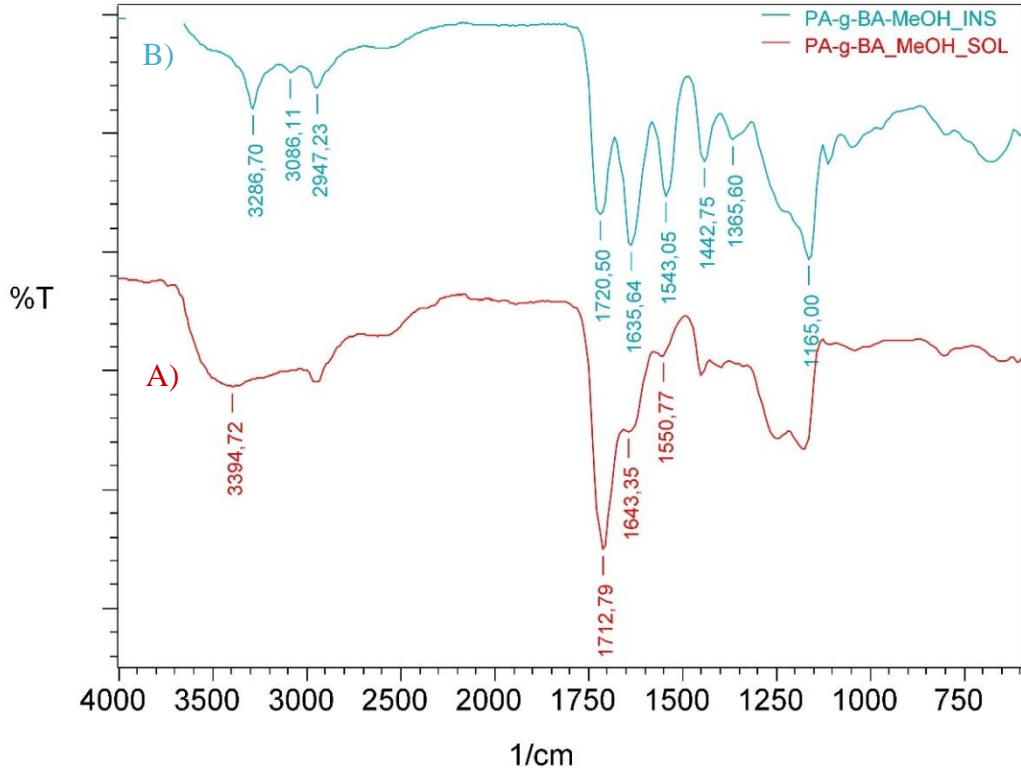
Poli(akrilik asit-aşı-β-alanin), AA ve olefinik uç grublu oligomerik poli-β-alanin'in "Graft Through" (Dolaylı aşılama) stratejisine göre serbest radikal polimerizasyonu yoluyla sentezlendi. Reaksiyon Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8 Poli(akrilik asit-aşı- β -alanin) Sentez Polimerizasyonu

4.5.1 FTIR Spektrumu

Ürün daha sonra metanolde çözünür ve metanolde çözünmez fraksiyonlar olarak kopolimeri fraksiyonlamak için aşırı metanol ile muamele edildi. Metanolde çözünür fraksiyonun oranı, ürünün yaklaşık %80'i (ağırlıkça) olarak belirlendi. Fraksiyonların FTIR spektrumları Şekil 4.9 da verilmiştir.

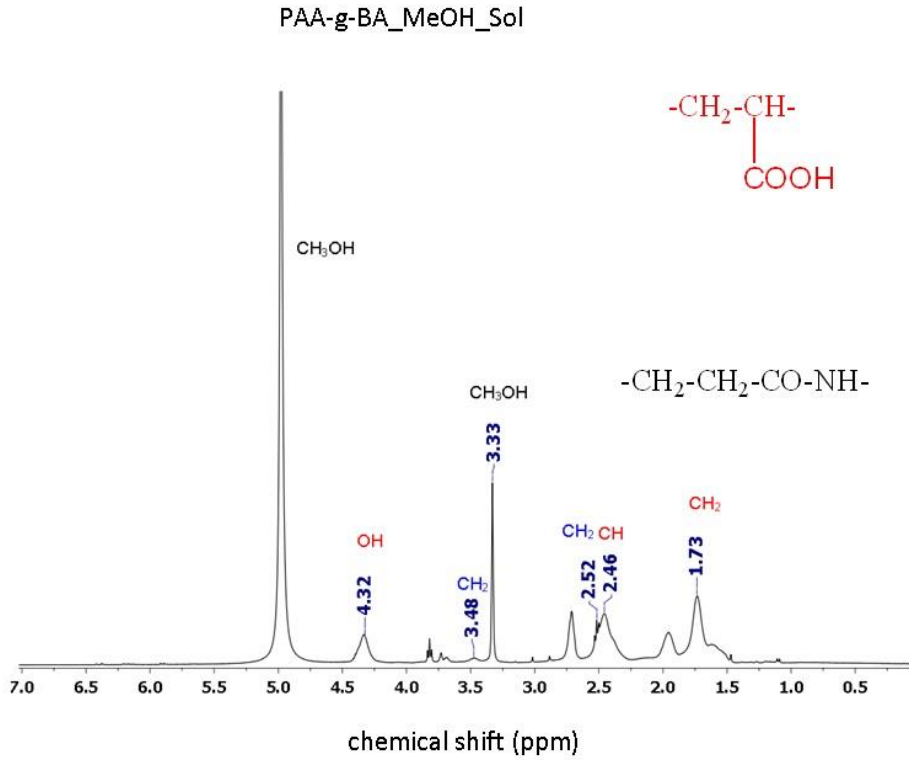


Şekil 4.9 PAA-g-BA'nın FTIR Spektrumları (MeOH Çözünür (A) ve Çözünmez (B) Fraksiyonu)

Gösterildiği gibi, metanolde çözünen fraksiyonun (A) ve metanolde çözünmeyen fraksiyonun (B) FTIR spektrumları hem akrilik asit ($1712.50/1720.50\text{cm}^{-1}$ asit karbonil) hem de β -alanin ($1635.64/1643.35$ amit karbonil) bantlarına sahiptir. Her iki fraksiyonda da asit ve amit karbonillere ait bantların yoğunlukları göz önüne alındığında, metanolde çözünen fraksiyonun, metanolde çözünmeyen fraksiyona kıyasla düşük derecelerde aşılama ile PAA-g-BA olduğu sonucuna varılabilir. Metanolde çözünür fraksiyon ürününün neredeyse %80'ini (ağırlıkça) oluşturduğundan, metanolde çözünür fraksiyon kullanılarak diğer karakterizasyon çalışmaları yapıldı.

Şekil 4.9 (A)'daki BA bantlarından karbonil için olan bant 1643.35cm^{-1} 'de çıkmıştır. Oysa bu bant oligomerik PBA için 1627.92cm^{-1} de çıkmıştı (Şekil 4.7 (B)). Benzer kayma 3286.70 dan 3394.72cm^{-1} ye gerçekleşmiştir. Bu kaymalar, hidrojen bağ dinamiğindeki değişimin sonucu olarak yapıların (akrilik asit ve BA) moleküler düzeyde karışıklarını kanıtlamaktadır (Çatıker ve Sancaktar, 2014). Bu sonuç, aşırı kopolimer oluşumunun basit bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

4.5.2 NMR Spektrumu



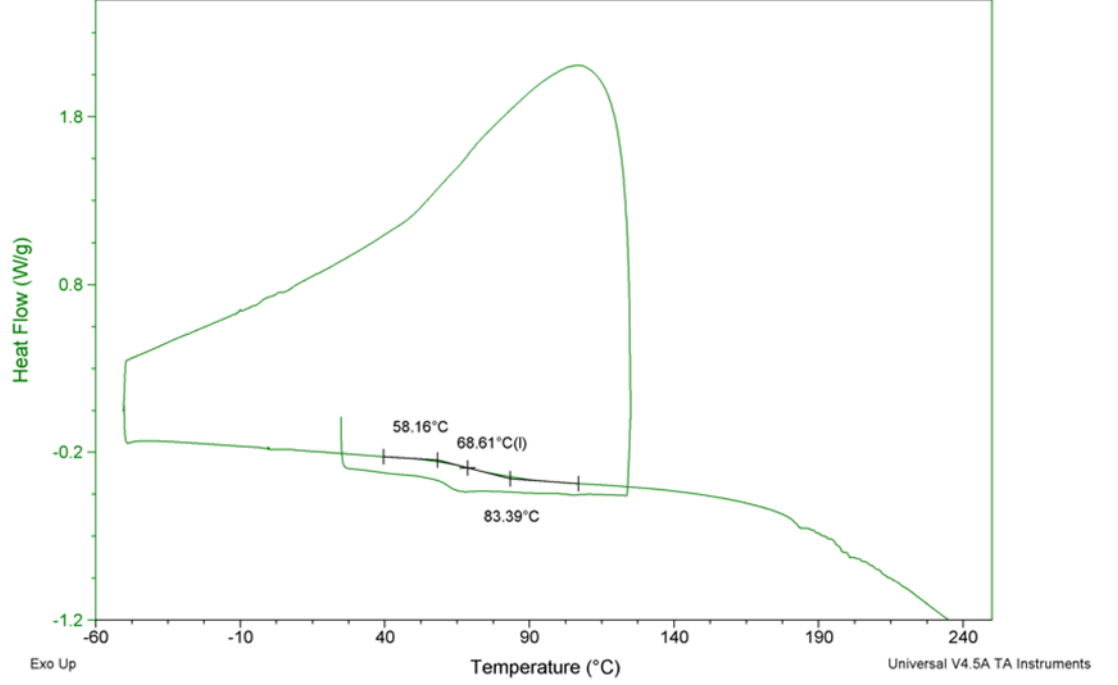
Şekil 4.10 PAA-g-BA_MeOH_SOL'nin NMR Spektrumu

Döteryumlu metanol içindeki PAA-g-BA örneğinin ¹H-NMR spektrumu kaydedildi ve Şekil 4.10'da verildi. 1.73 (CH₂), 2.46 (CH), 4.32 (OH) ppm'deki sinyaller akrilik asitteki protonlara aittir (Speváček ve ark., 1995). Kimyasal kayma değerleri ve bağlı yoğunlukları kimyasal yapıları ile uyumludur. Benzer şekilde, 2.52 ve 3.48 ppm'deki sinyaller, sırasıyla β-alanin birimlerinde CO-CH₂ ve N-CH₂ protonlarına atanmıştır. Akrilik asit ve BA protonlarının bağlı şiddetleri, PAA zincirleri üzerindeki aşılama derecesinin düşük olduğunu göstermektedir.

4.5.3 DSC Termogramı

Şekil 4.11'deki aşı kopolimerinin DSC termogramı, 68.61°C'de cam geçiş sıcaklığını göstermektedir. 101°C olarak rapor edilen homopoli(akrilik asit)'in T_g değeri göz önüne alındığında, T_g değerindeki kayma, akrilik asit birimleri arasındaki etkileşimlerin yan dallar tarafından engellenmesinden ve dolayısıyla serbest

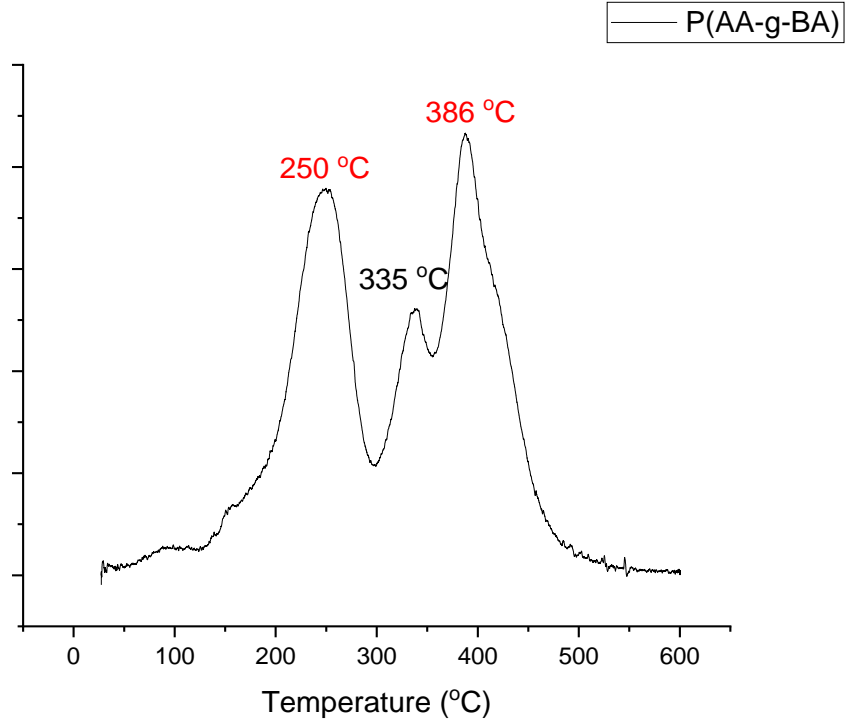
hacimdeki artıştan kaynaklanabilir (Tan ve Rode, 1996). Özetle, serbest hacimdeki artıştan dolayı T_g'de azalma meydana gelmiş olabilir.



Şekil 4.11 PAA-g-BA'nın DSC Termogram

4.5.4 DTG Termogramı

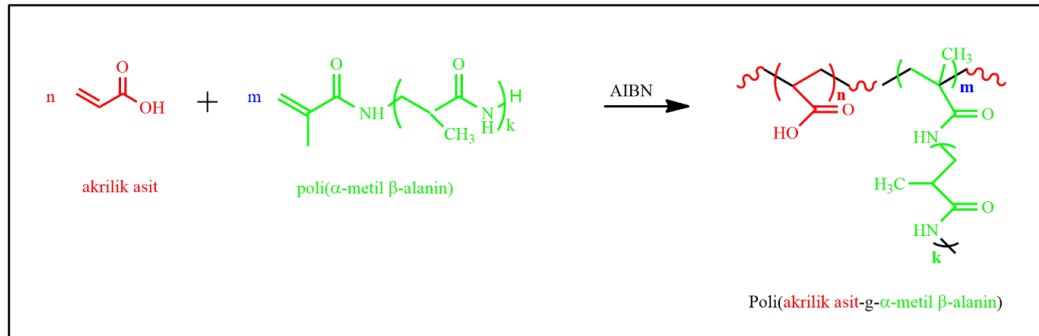
Kopolimerin termal stabilitesini ve bozunmada davranışını değerlendirmek için aşı kopolimerinin TGA analizi yapıldı. Şekil 4.12, kopolimerin türev termogravimetrik (DTG) analiz eğrisini göstermektedir. Termogramda üç bozunma aşaması gözlemlendi. Yaklaşık 250°C'de ilk bozunma ve üçüncü (386°C) ise akrilik asit birimlerinin bozunmasına bağlandı (Maurer ve ark., 1987; Eisenberg ve ark., 1969). İkinci adım (335°C), β-alanin fragmanlarına yorulmuştur (Çatıker ve Sancaktar, 2014). Aşı veya blok kopolimerler için çok aşamalı ayrışma davranışını, sanki kopolimerlerin bileşenleri tek başınaymış gibi gözlemlemek çok yaygındır (Çolakoğlu ve ark., 2021; Tan ve Rode, 1996).



Şekil 4.12 Poli(akrilik asit-g-β-alanin) DTG Termogramı

4.6 Poli(akrilik asit-aşı-α-metil-β-alanin)(PAA-g-AmBA) Sentezi

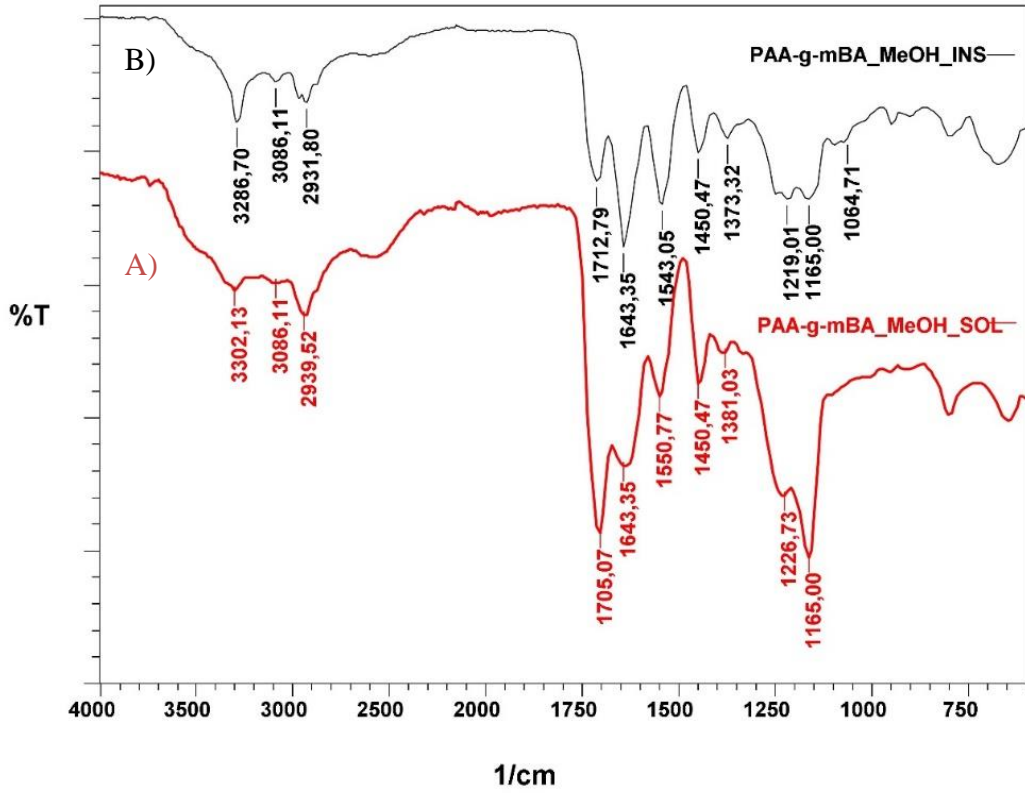
Poli(akrilik asit-aşı-α-metil-β-alanin), AA ve olefinik uç grublu oligomerik poli-β-alanin'in, "Graft Through" (Dolaylı aşılama) stratejisi kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu yoluyla sentezlendi. Akriklik asit ve mBA'nın serbest radikal polimerizasyonundan elde edilen ve Şekil 4.13'de gösterilen ürüne PAA-g-AmBA adı verildi. Ürünün büyük bir kısmının metanolde tamamen çözünür olduğu belirlendi. PAmBA oligomeri metanolde çözünür olmadığından, bu durum elde edilmesi beklenen aşı kopolimerinin oluşumunun başarılı olduğuna yoruldu. PAA-g-AmBA örneklerinin karakterizasyonu FTIR, ¹H-NMR, DSC ve TGA yöntemleri kullanılarak yapıldı.



Şekil 4.13 Poli(akrilik asit-aşı-α-metil-β-alanin) (PAA-g-AmBA) Yapısı

4.6.1 FTIR Spektrumu

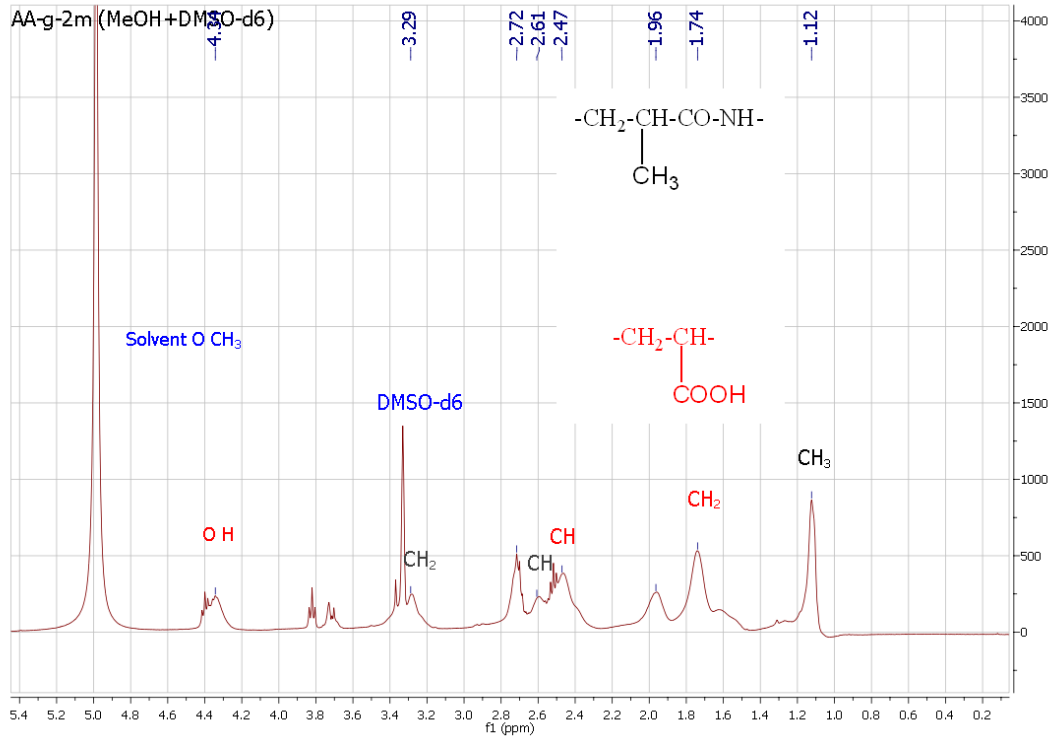
Şekil 4.14'deki PAA-g-AmBA'nın FTIR spektrumu kaydedildi ve PAmBA ile karşılaştırıldı. PAA-g-AmBA spektrumunda PAmBA bantlarının varlığına ek olarak, mBA birimindeki NH gerilme titreşiminin dalga sayısı değerlerindeki kayma (3286.70 ila 3302.13 cm^{-1}) dikkati çekmiştir. Bu yapıların (akrilik asit ve mBA) moleküler düzeyde karışabilir olduğunu kanıtlamaktadır. Bu sonuç, aş kopolimer oluşumunun basit bir göstergesi olarak kabul edilebilir.



Şekil 4.14 PAA-g-AmBA'nın FTIR Spektrumları (MeOH Çözünür (A) ve Çözünmez (B) Fraksiyonu)

4.6.2 NMR Spektrumu

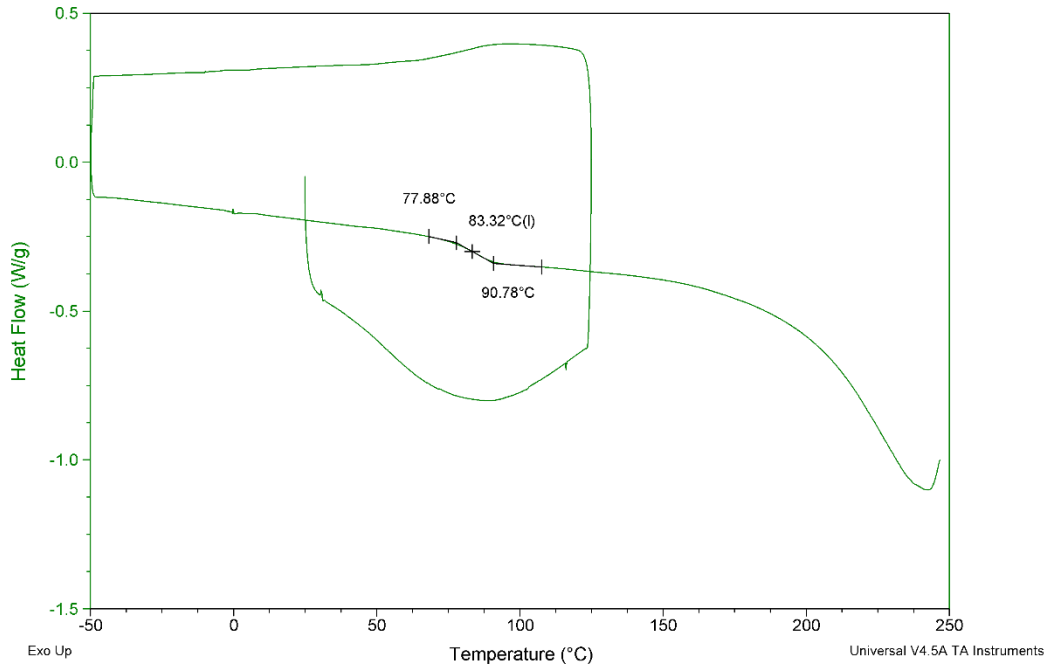
Döteryumlu metanol içindeki PAA-g-AmBA örneğinin ^1H -NMR spektrumu kaydedildi ve Şekil 4.15'te verildi. 1.12, 2.61 ve 3.29 ppm'deki sinyaller mBA birimlerindeki protonlara aittir (Çatıker ve ark., 2018). Kimyasal kayma değerleri ve bağıl yoğunlukları kimyasal yapıları ile uyumludur. Benzer şekilde, 1.74, 2.47 ve 4.33 ppm'deki sinyaller, akrilik asit birimlerindeki protonlara atanmıştır. Akrilik asit ve mBA protonlarının bağıl yoğunluklarının da polimerizasyonda kullanılan miktarlarla (0.01 mol akrilik asit ve 0.35g mBA) uyumlu olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.15 PAA-g-AmBA'nın ¹H-NMR Spektrumu

4.6.3 DSC Termogramı

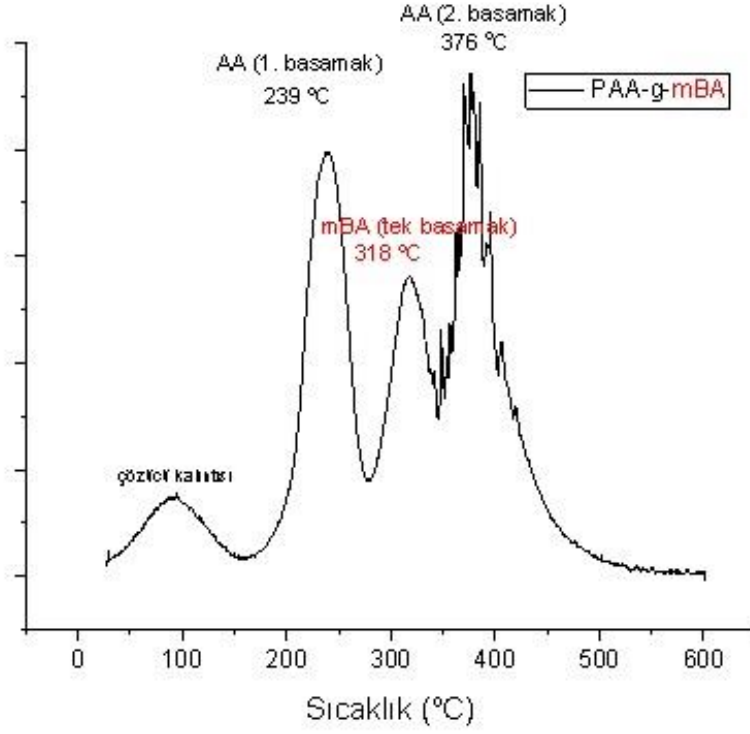
Saf poli(akrilik asit) cam geçiş sıcaklığı (T_g) 75 ve 126°C arasında birçok kez rapor edilmiştir. Ancak genellikle $T_g = 101^\circ\text{C}$ tercih edilir (Tan ve Rode, 1996). PAA-g-AmBA örneğinin DSC termogramı 83.32°C'de bir T_g kayması verdi. T_g değerindeki yaklaşık 20°C'lik azalma, akrilik asit etkileşimlerinin yan dallar tarafından engellenmesinden ve dolayısıyla serbest hacimdeki artıştan kaynaklanabilir.



Şekil 4.16 PAA-g-AmBA'nın DSC Termogramı

4.6.4 DTG Termogramı

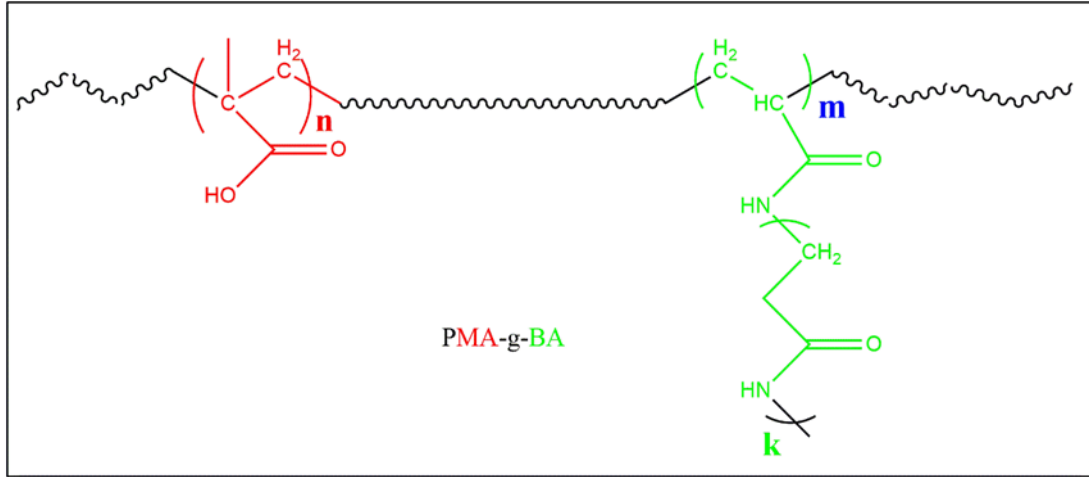
PAA-g-AmBA aşırı kopolimerinin TGA eğrisi 25-600°C aralığında kaydedildi. Daha sonra TGA eğrisinin türevi alınarak DTG eğrileri oluşturuldu. Kopolimerin üç aşamada bozulduğu tespit edildi. Bu bozunmaların birinci (yaklaşık 240°C) ve üçüncü (yaklaşık 375°C) aşamaları akrilik asit birimlerinin bozunmasına karşılık gelirken, ikinci (yaklaşık 320°C) aşaması AmBA birimlerinin bozunmasına karşılık gelir (Çatıker ve ark., 2018; Savaş ve ark., 2021). Aşırı veya blok kopolimerler için çok aşamalı bozunma davranışını, sanki kopolimerlerin bileşenleri tek başınaymış gibi gözlemlemek çok yaygındır (Çatıker ve ark., 2019; Çatıker ve ark., 2020).



Şekil 4.17 PAA-g-AmBA'nın DTG Eğrisi

4.7 Poli(metakrilik asit-aşı-β-alanin)(PMA-g-BA) Sentezi

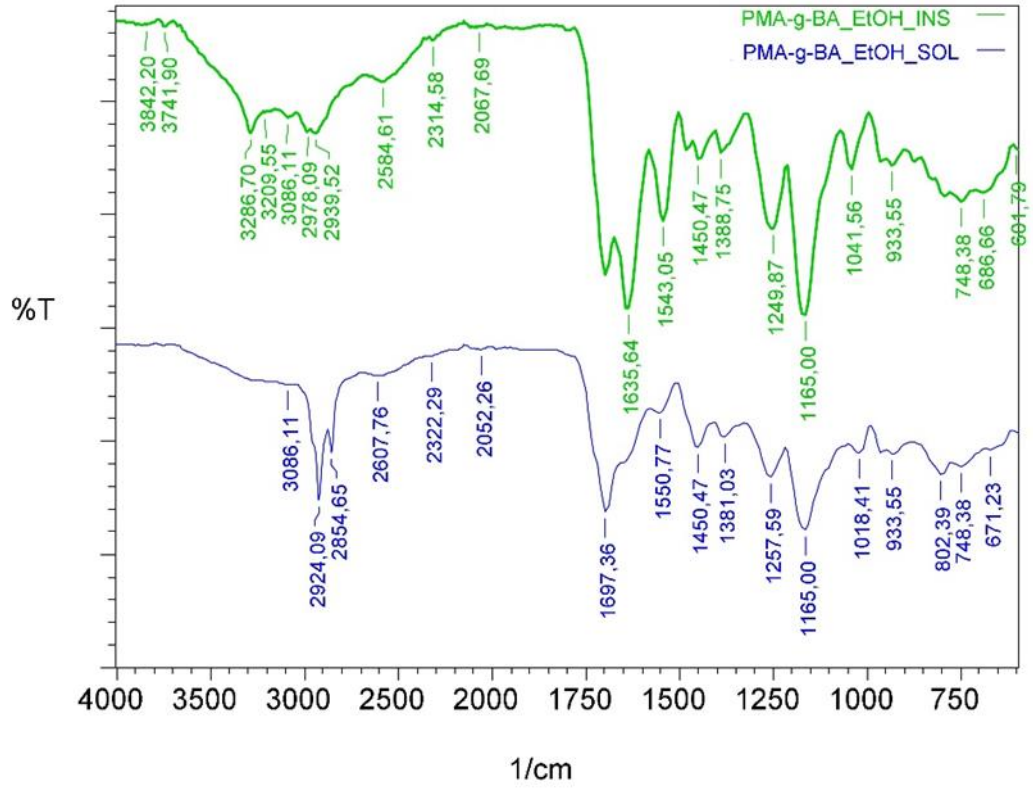
0.01 mol metakrilik asit ve 0.3g PBA makromonomeri formik asit içerisinde çözünerek içerisine birkaç miligram AIBN eklenmiştir. İçerisinden argon geçirilen (degassing) karışım 70°C sıcaklıkta gece boyunca karıştırılmıştır. Şekil 4.18'de verilen reaksiyon uyarınca "graft through" (dolaylı aşılama) stratejisi ile aşı kopolmer eldesi hedeflenmiştir. Ertesi gün oluşan viskoz ürün etanol ile muamele edilerek etanol çözünür ve etanol çözünmez kısım olarak ayrılmıştır.



Şekil 4.18 PMA-g-BA aşı Kopolimeri Yapısı

4.7.1 FTIR Spektrumu

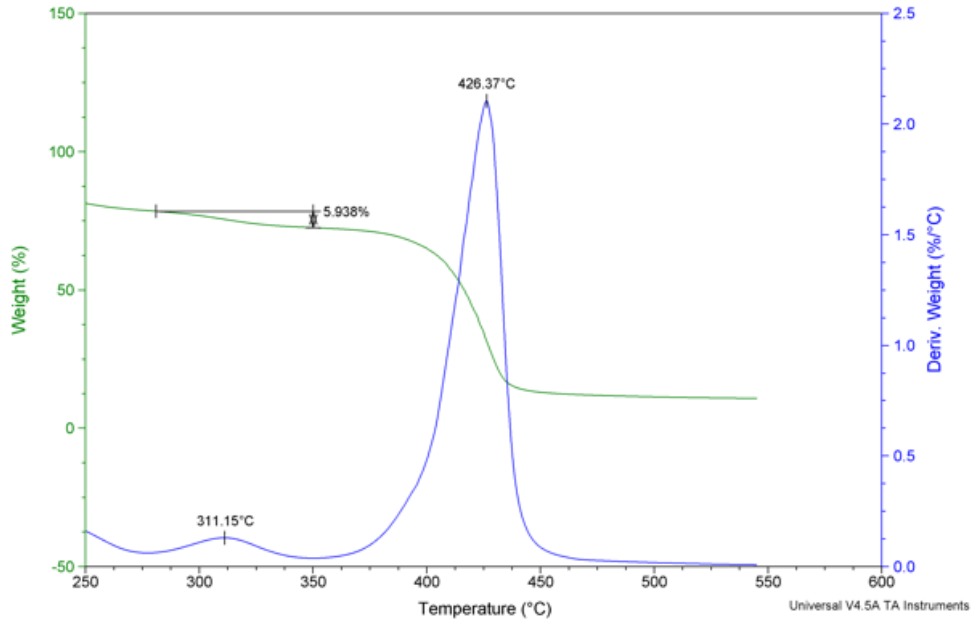
Etanol çözünür ve etanol çözünmez kısımların kurutulması ve ürünlerin FTIR spektrumlarının alınması içeriklerinin belirlenmesi için önem taşımaktadır. Spektrumlardan görüldüğü üzere her iki kısımda hem asit (1700cm^{-1} civarı) hem de amit (1635cm^{-1} civarı) karboniline ait bantlar vermiştir. Ancak bağıl şiddetlerine bakıldığında beklenti ile paralel olarak etanol çözünür kısım asit olarak zengin, etanolde çözünmez kısım ise amit olarak zengindir. Poliamitlerin homopolimerlerinin etanol de çözünmediği göz önünde bulundurularak etanol çözünür kısımda amit bantlarının varlığı aşılamanın gerçekleştiğini açıkça göstermektedir. Çözünmez kısım ise ya reaksiyona girmemiş PBA makromonomerleri ya da PBA oranının çok olduğu aşı kopolimerlerine yorulmuştur. O nedenle, elektroegirme işlemine etanol çözünür kısım kullanılarak devam edilmiştir.



Şekil 4.19 PMA-g-BA Aşısı Kopolimerinin Metanol Çözünür ve Çözünmez Fraksiyonlarının FTIR Spektrumları

4.7.2 TGA Termogramı

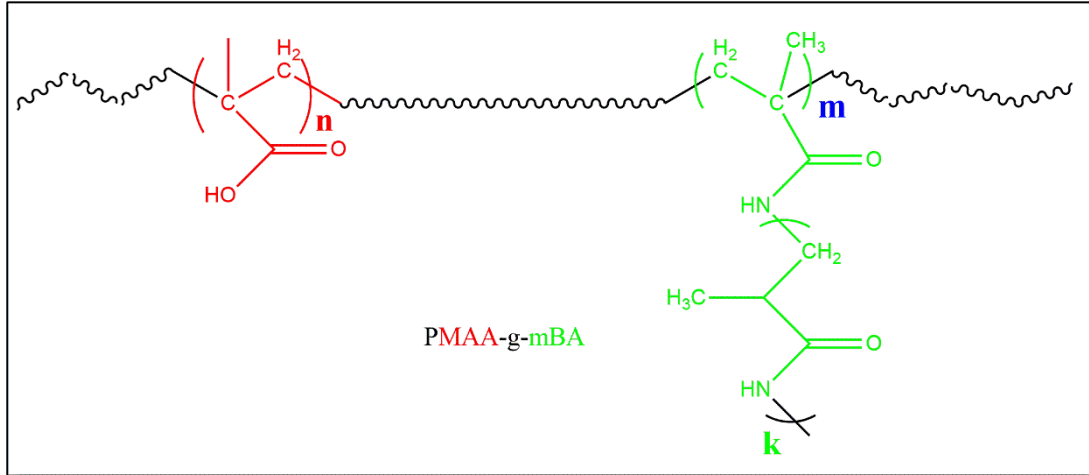
Etanol çözünür kısımdan alınan örnekle yapılan TGA analizi bize 311°C civarında ve 426°C civarında band veren iki aşamalı bozunma içeren Şekil 4.20'deki DTG eğrisini vermiştir. İlk aşama BA birimlerine yorulabileceği için kütle kaybının yaklaşık %6 olduğu ve bu sonucunda beklendiği gibi olduğu söylenebilir.



Şekil 4.20 PMA-g-BA Metanol Çözünür TGA Termogramı

4.8 Poli(metakrilik asit-aşı- α -metil- β -alanin)(PMA-g-AmBA) Sentezi

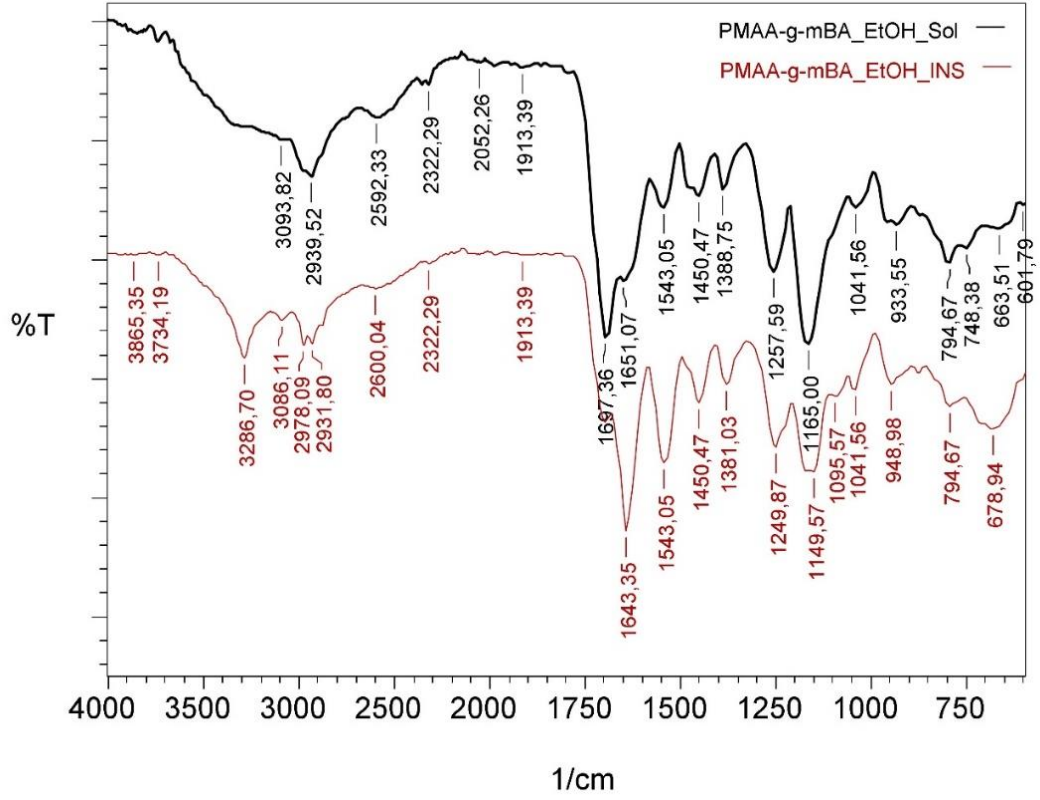
0.01 mol metakrilik asit ve 0.3g PAmBA makromonomeri 2mL formik asit içerisinde çözünerek içerisine birkaç miligram radikal polimerizasyonu başlatıcısı (AIBN) eklenmiştir. Çözeltinin içerisinden argon gazı geçirilip (degassing) 70°C sabit sıcaklıkta manyetik karıştırıcı üzerinde gece boyunca karıştırılmıştır. Şekil. 4.21’de verilen reaksiyon uyarınca “graft through” (dolaylı aşılama) stratejisi ile PMA-g-AmBA aşı kopolmeri eldesi amaçlanmıştır. Yaklaşık 24 saat sonra, oluşan viskoz ürün aşırı etanol ile muamele edilerek oluşan süspansiyon vakumda süzölmüş ve etanol çözünür/etanol çözünmez kısımlar olarak kısımlandırılmıştır.



Şekil 4.21 PMAA-g-AmBA Aşılı Kopolimerinin Yapısı

4.8.1 FTIR Spektrumu

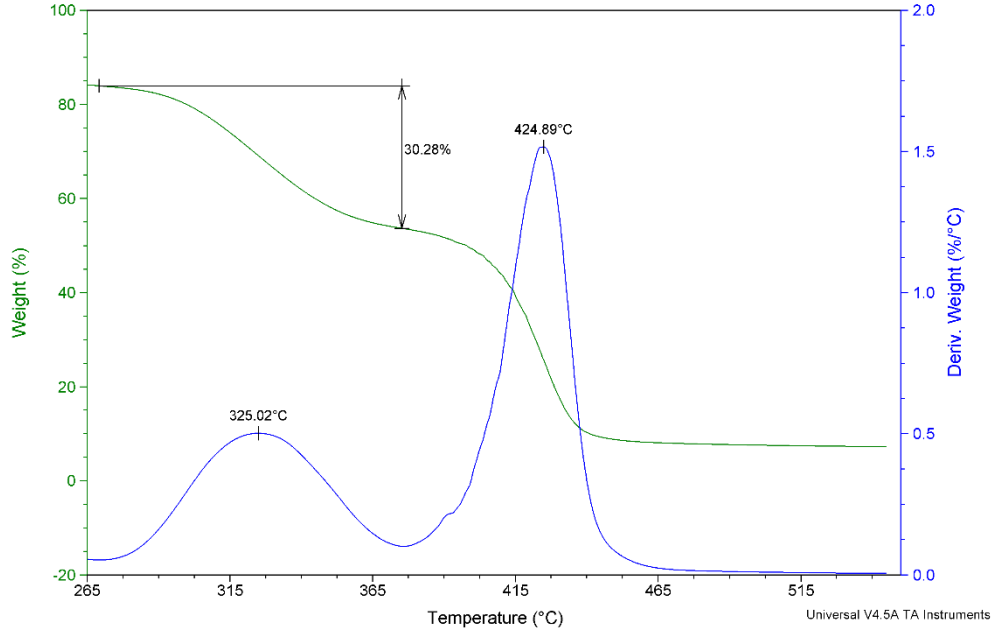
Şekil 4.22’de elde edilen FTIR spektrumu PMAA-g-AmBA eldesi reaksiyonundan elde edilen ürünün etanol çözümlü ve çözümlenmez kısımlarına aittir. PMAA-g-BA ürününe benzer şekilde etanol çözümlü kısım asit karbonili (1700cm^{-1} civarı) olarak zengin çözümlenmez kısım ise amit karbonili (1645cm^{-1} civarı) olarak zengin bulunmuştur. Bu kopolimer için de etanolde çözümlü kısım tez çalışmasının hedefleri doğrultusunda nano/mikro fiber eldesi için elektroçirme işlemlerinde kullanılmıştır.



Şekil 4.22 PMA-g-mBA Aşılı Kopolimerinin Etanol Çözünür ve Çözünmez Fraksiyonlarının FTIR Spektrumları

4.8.2 TGA Termogramı

Şekil 4.23’de poli(metakrilik asit-aşılı- α -metil- β -alanin) kopolimeri için kaydedilmiş TGA termogramının türevi alınarak oluşturulan DTG eğrisi verilmektedir. Görüldüğü gibi iki aşamalı bozunma davranışı gözlenmiştir. 325°C de görülen bozunma bandı mBA birimlerinin bozunmasına (Savaş ve ark., 2021) yorulmuştur. Bu aşamada kopolimerin kütlelerinin yaklaşık %30’u azalmıştır. Bu oran kopolimerde olması beklenen mBA birimleri kütlelerine oldukça yakındır. Yaklaşık 425°C merkezli bant ise metakrilik asit birimleri içindir (Belkadi ve ark., 2018).



Şekil 4.23 PMA-g-AmBA Aşı Kopolimerinin Etanol Çözünür Kısımının DTG Termogramı

4.9 Kopolimerlerin Elementel Analizleri

İzole edilen kopolimerlerin elementel analizleri gerçekleştirilerek karbon, hidrojen ve azot oranları belirlenmiştir. Kopolimerdeki azot atomlarının kaynağının aşılama BA ve mBA birimlerinden kaynaklandığı göz önüne alınarak stokiyometrik hesaplamalar yapılmıştır. Çizelge 4.2’de verilen deneysel sonuçlar ve hesaplamalar sonucunda bulunan aşılama dereceleri karlıkaltırılmıştır. Bu oranlara bakıldığında mBA oligomerlerinin aşılabilme oranlarının daha fazla olduğu (%23 ve 27 civarı), BA aşılama derecesinin ise daha sınırlı (%7 ve 13 civarı) olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.2 Kopolimerlerin Metanolde Çözünür Kısımların Elementel Analiz Sonuçları

Örnek	N [%]	C [%]	H [%]	Aşılama Derecesi [% (w/w)]
PAA-g-BA	2.57	44.422	6.799	13.01
PAA-g-AmBA	4.54	48.381	6.902	23.04
PMA-g-BA	1.11	49.057	7.595	6.82
PMA-g-AmBA	4.43	49.892	8.029	27.21

4.10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Taramalı elektron mikroskobu, odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Bu sinyaller ilgili dedektörlerce toplanarak bilgisayar ekranına aktarılır ve görüntü elde edilir.

Bu doğrultuda elektroğirme yöntemi ile üretimi yapılan poli(akrilik asit-aşı- β -alanin), poli(akrilik asit-aşı- α -metil- β -alanin), poli(metakrilik asit-aşı- β -alanin) ve poli(metakrilik asit-aşı- α -metil- β -alanin) nanofiberden numune alınarak SEM görüntüleri yardımı ile yüzey özellikleri, lif çapları ve homojenlik özellikleri incelenmiştir.

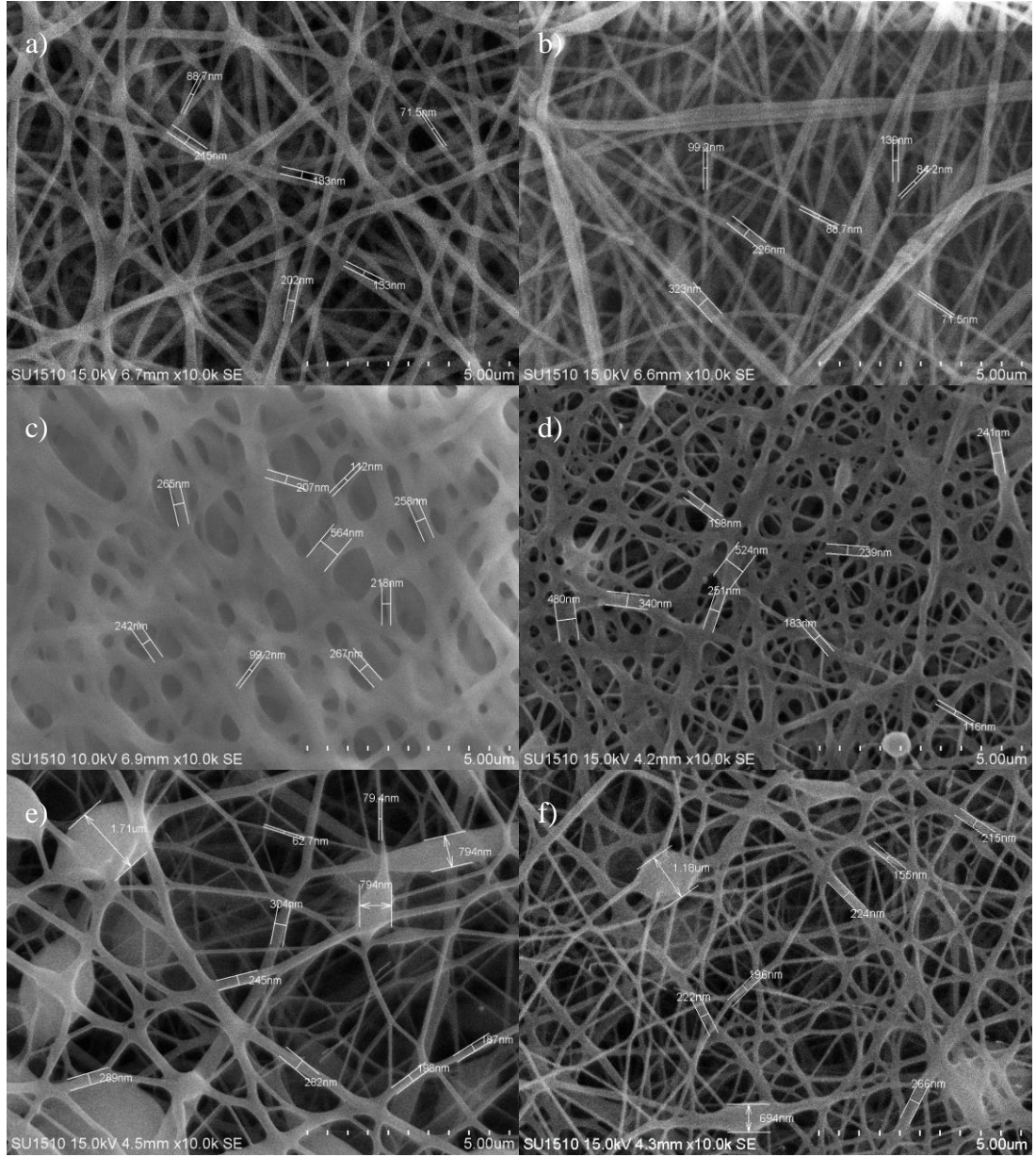
Elektroğirme yöntemi sırasında polimer çözeltisi akış hızı 0.300 ml/h ve oda sıcaklığında üretilen nanofiberler Çizelge 4.3'de yer alan parametreler doğrultusunda oluşturulup SEM görüntüleri alınmak için desikatörlerde saklanmıştır.

Çizelge 4.3 Elektroğirme İşlemi Değişkenlerine Bağlı Olarak Üretilen Nanofiberler

No	Polimer Çözeltisi	Toplayıcı-Düze Arasındaki Mesafe (cm)	Çözeltiye Uygulanan Voltaj (kV)	İğne Çapı Kalınlığı (Gae)
1	PAA-g-BA	10 cm	15 kV	21 G
2	PAA-g-BA	10 cm	15 kV	18 G
3	PAA-g-BA	10 cm	12.5 kV	21 G
4	PAA-g-BA	10 cm	12.5 kV	18 G
5	PAA-g-BA	15 cm	15 kV	21 G
6	PAA-g-BA	15 cm	15 kV	18 G
7	PAA-g-BA	15 cm	12.5 kV	21 G
8	PAA-g-BA	15 cm	12.5 kV	18 G
9	PAA-g-AmBA	10 cm	15 kV	21 G
10	PAA-g-AmBA	10 cm	15 kV	18 G
11	PAA-g-AmBA	10 cm	12.5 kV	21 G
12	PAA-g-AmBA	10 cm	12.5 kV	18 G
13	PAA-g-AmBA	15 cm	15 kV	21 G
14	PAA-g-AmBA	15 cm	15 kV	18 G
15	PAA-g-AmBA	15 cm	12.5 kV	21 G
16	PAA-g-AmBA	15 cm	12.5 kV	18 G
17	PMA-g-BA	10 cm	15 kV	21 G
18	PMA-g-BA	10 cm	15 kV	18 G
19	PMA-g-BA	10 cm	12.5 kV	21 G
20	PMA-g-BA	10 cm	12.5 kV	18 G
21	PMA-g-BA	15 cm	15 kV	21 G
22	PMA-g-BA	15 cm	15 kV	18 G
23	PMA-g-BA	15 cm	12.5 kV	21 G
24	PMA-g-BA	15 cm	12.5 kV	18 G
25	PMA-g-AmBA	10 cm	15 kV	21 G
26	PMA-g-AmBA	10 cm	15 kV	18 G
27	PMA-g-AmBA	10 cm	12.5 kV	21 G
28	PMA-g-AmBA	10 cm	12.5 kV	18 G
29	PMA-g-AmBA	15 cm	15 kV	21 G
30	PMA-g-AmBA	15 cm	15 kV	18 G
31	PMA-g-AmBA	15 cm	12.5 kV	21 G
32	PMA-g-AmBA	15 cm	12.5 kV	18 G

Çizelge 4.3'deki yer alan parametreler çözelti akış hızı 0.300 ml/h ve oda sıcaklığında elde edilmiştir. Elektroğirme düzeneğinde toplayıcı ve düze arasındaki mesafe, uygulanan voltaj ve iğne çapı parametreleri değiştirilerek elde edilmiştir. Uygulanan parametreler doğrultusunda elde edilen liflerin doğrusal, boncuksuz ve çapının küçük olması beklentiler doğrultusunda malzemeyi tanımlamaktadır.

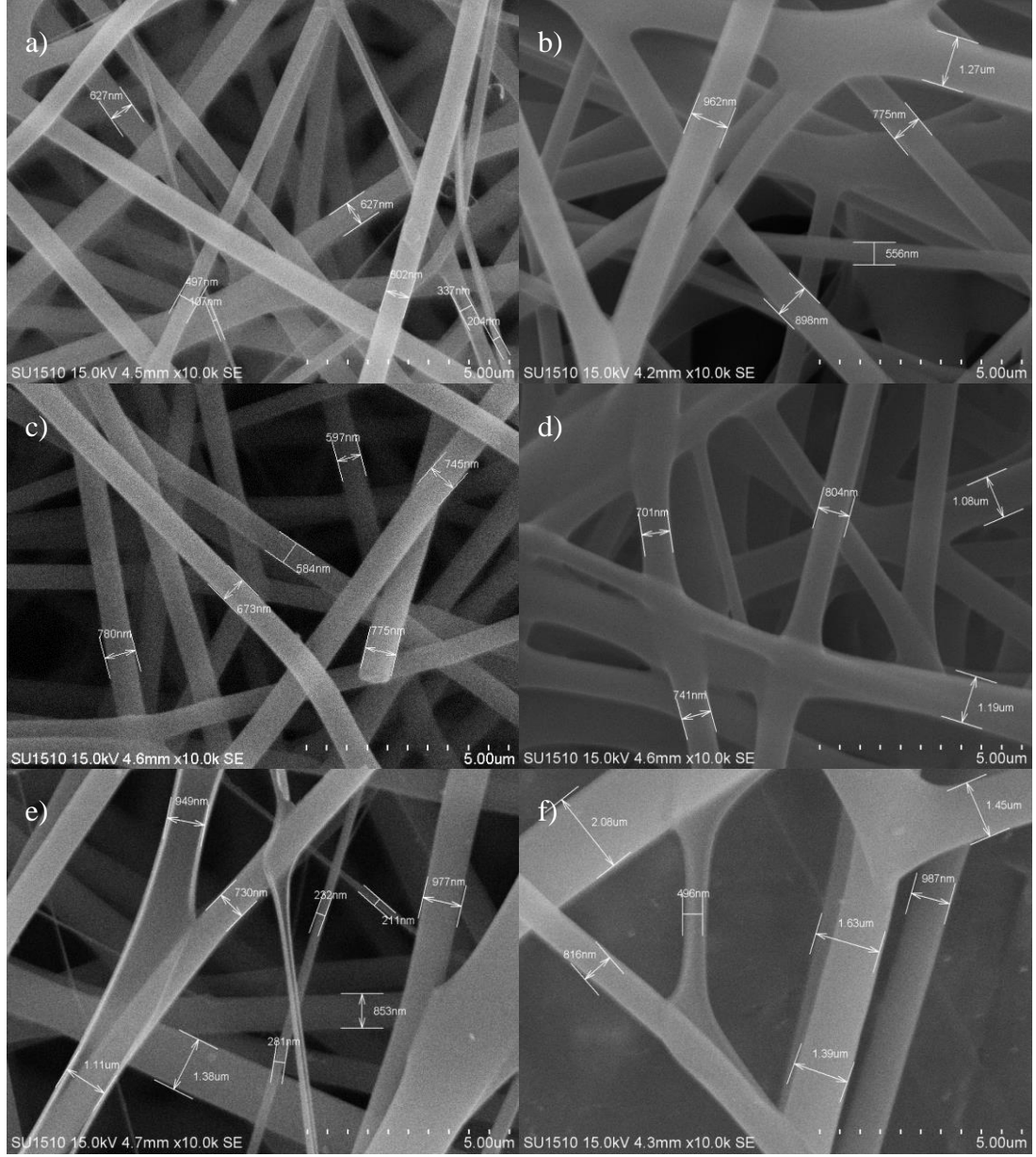
4.10.1 PAA-g-BA Nanofiberlerin SEM Görüntüsü



Şekil 4.24 PAA-g-BAx10.0k Liflerinin SEM Görüntüsü; a)(10cm, 15kV, 21G), b)(10cm, 15kV, 18G), c)(10cm, 12.5kV, 21G), d)(10cm, 12.5kV, 18G), e)(15cm, 15kV, 21G), f)(15cm, 15kV, 18G)

Şekil 4.24’de görüldüğü üzere doğrusal, boncuksuz ve lif çaplarının küçük olduğu en yüksek kalite “a” ve “b” görüntülerinde (Toplayıcı-Düze Arasındaki Mesafe 10cm, uygulanan voltaj 15kV ve 0.5G/18G) ortaya çıkmıştır. Toplayıcı ve düze arası Mesafenin artması hem lif çapını arttırmış hem boncuklu yapılar meydana getirerek kaliteyi düşürmüştür.

4.10.2 PAA-g-AmBA Nanofiberlerin SEM Görüntüsü

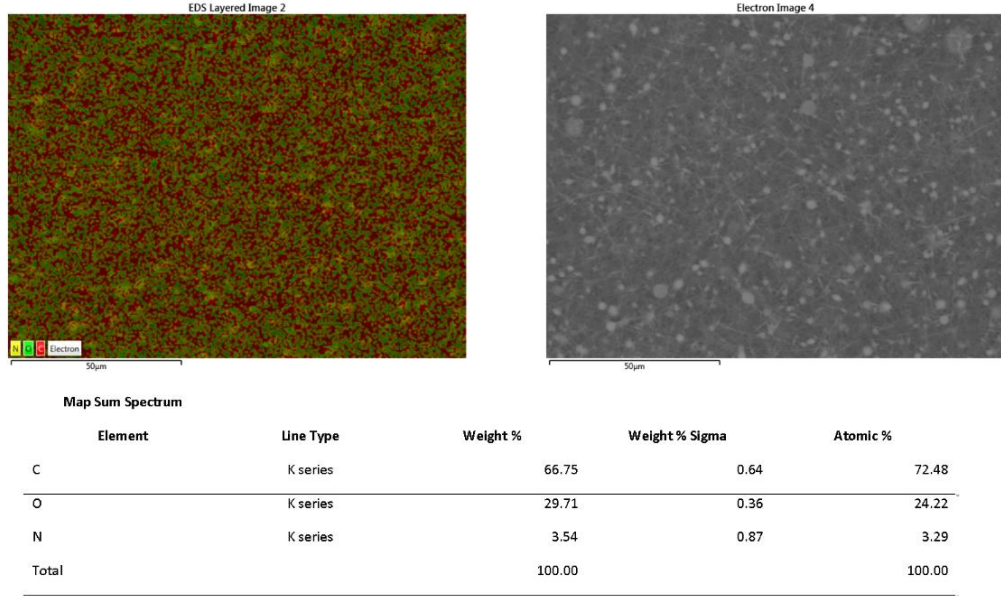


Şekil 4.25 PAA-g-AmBAx10.0k Liflerinin SEM Görüntüsü; a)(10cm, 15kV, 21G), b)(10cm, 15kV, 18G), c)(10cm, 12.5kV, 21G), d)(10cm, 12.5kV, 18G), e)(15cm,15kV, 21G), f)(15cm,15kV, 18G)

Şekil 4.25’de görüldüğü üzere doğrusal ve boncuksuz lif yapıları mevcuttur ve bu durum kaliteyi arttırmaktadır. Ancak genel olarak liflerin çap kalınlıkları yüksek oluşu ve ağ yapısına bürünmeleri nedeniyle istenen kalitede lifler elde edilememiştir. Doğrusal, boncuksuz ve düşük lif çapına en uygun analiz “a” (Toplayıcı-Düze Arasındaki Mesafe 10cm, uygulanan voltaj 15kV ve 18G) SEM görüntüsünde mevcuttur.

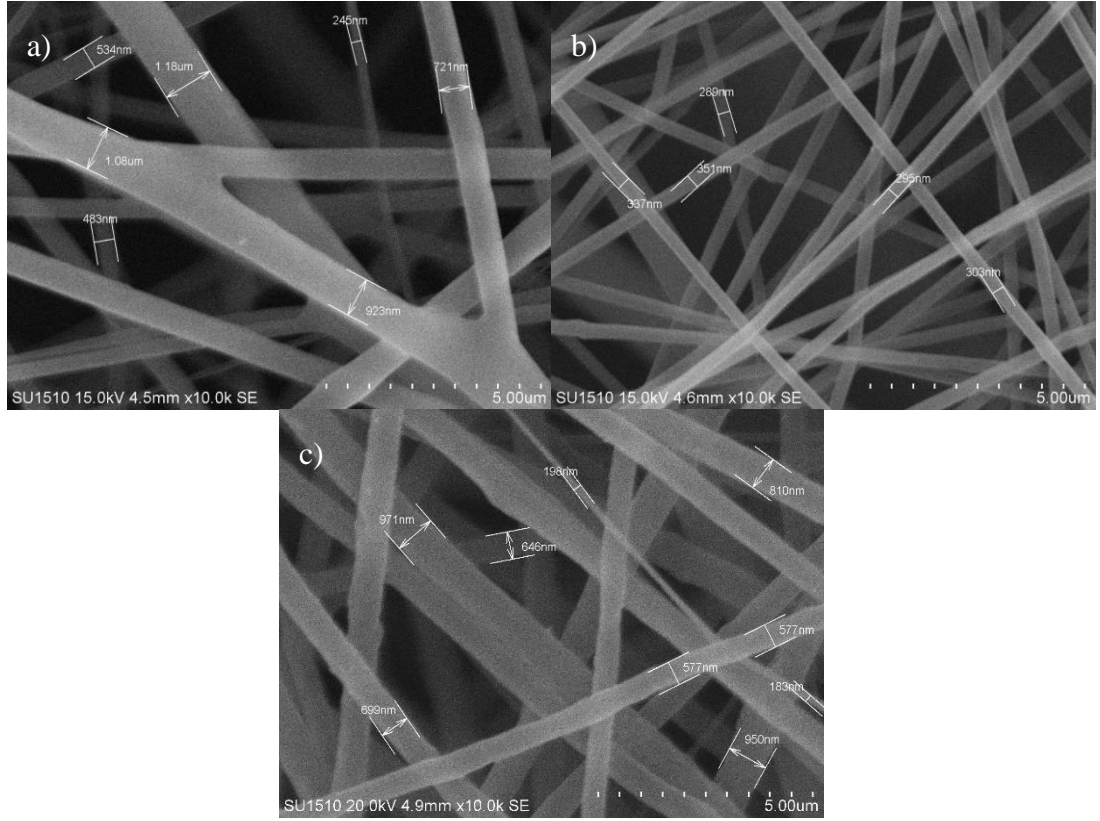
4.10.2.1 EDX Haritası

PAA-g-AmBA örneğinin SEM görüntüsü ve EDX analizine göre azot atomları oranı kütlece %3.5 mertebesinde belirlenmiştir. Ayrıca, dağılımın homojen olduğu görülmektedir.



Şekil 4.26 PAA-g-AmBA EDX Haritalanması

4.10.3 PMA-g-BA Nanofiberlerin SEM Görüntüsü

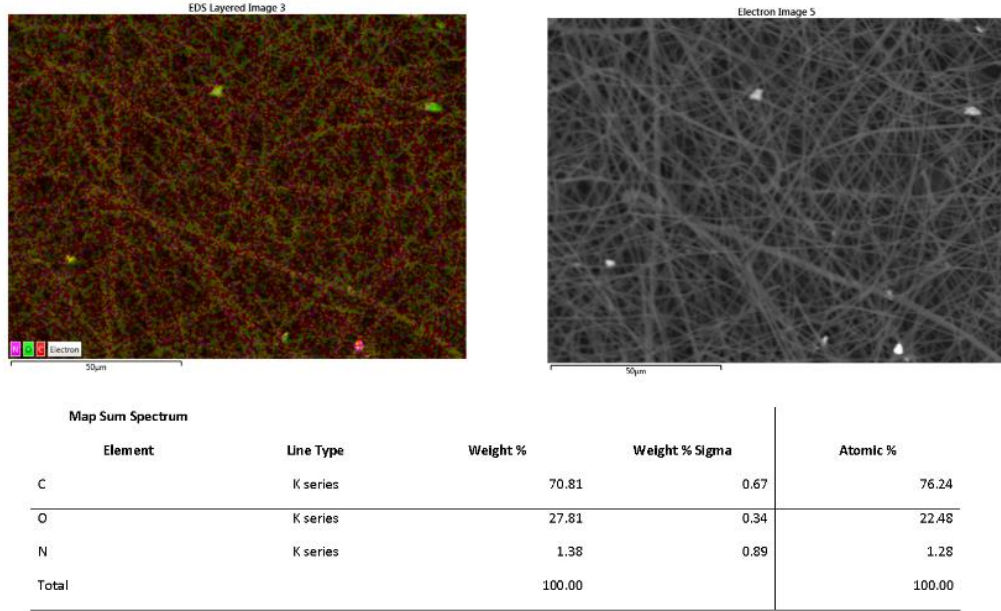


Şekil 4.27 PMA-g-BAx10.0k Liflerinin SEM Görüntüsü; a)(10cm, 15kV, 18G), b)(10cm, 12.5kV, 18G), c)(15cm,12.5kV, 18G)

Şekil 4.27’de görüldüğü üzere doğrusal ve boncuksuz lif yapıları mevcuttur ve bu durum kaliteyi arttırmaktadır. Mevcut SEM görüntülerinde doğrusal, boncuksuz ve düşük lif çapına en uygun analiz “b” (Toplayıcı-Düze Arasındaki Mesafe 10cm, uygulanan voltaj 12.5kV ve 21G) SEM görüntüsünde mevcuttur.

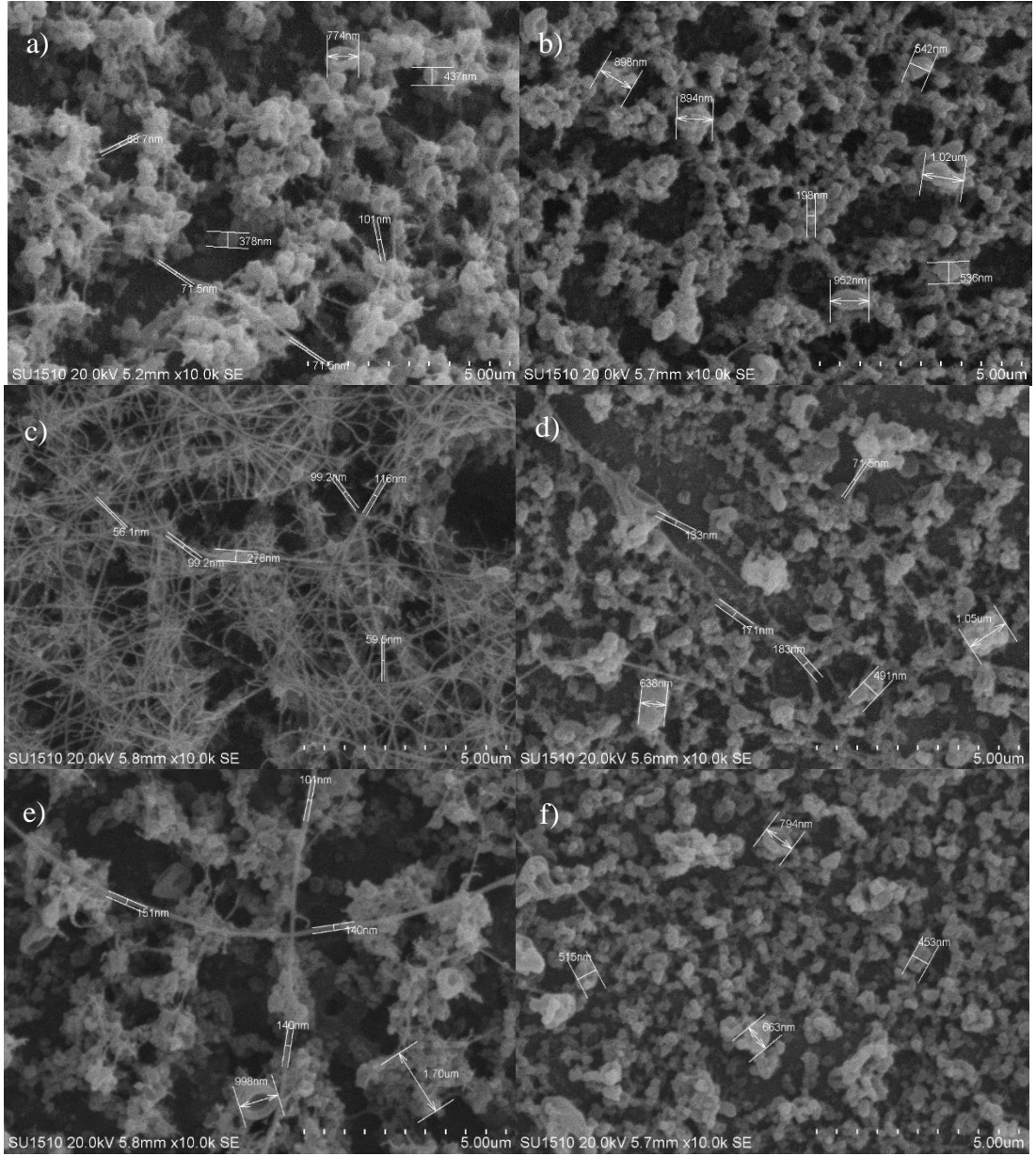
4.10.3.1 EDX Haritası

PMA-g-BA örneğinin SEM görüntüsü ve EDX analizine göre azot atomları oranı kütlece %1.38 mertebesinde belirlenmiştir. Ayrıca, dağılımın homojen olduğu görülmektedir.



Şekil 4.28 PMA-g-BA EDX Haritalanması

4.10.4 PMA-g-AmBA Nanofiberlerin SEM Görüntüsü



Şekil 4.29 PMA-g-AmBAx10.0k Liflerinin SEM Görüntüsü; a)(10cm, 15kV, 21G), b)(10cm, 15kV, 18G), c)(10cm, 12.5kV, 21G), d)(10cm, 12.5kV, 18G), e)(15cm, 15kV, 21G), f)(15cm, 15kV, 18G)

Şekil 4.29’de görüldüğü üzere genel olarak doğrusal, boncuksuz ve küçük lif çaplarına sahip lif yapılarına rastlanmamaktadır. Doğrusal ve küçük çaplı lif yapılarının en yoğun olduğu analiz “c” (Toplayıcı-Düze Arasındaki Mesafe 10cm, uygulanan voltaj 12.5kV ve 21G) görüntüsünde mevcuttur ancak yoğun boncuksuz yapı kaliteyi düşürmüştür.

5.TARTIŞMA ve SONUÇ

Tez çalışmasında, poli(akrilik asit-aşı-β-alanin), poli(akrilik asit-aşı-α-metilβ-alanin), poli(metakrilik asit-aşı-β-alanin) ve poli(metakrilik asit-aşı-α-metilβ-alanin) aşu kopolimerleri “graft through” stratejisi ile ilk kez sentezlenebilmiştir. Polimerizasyon ürünün fraksiyonlanması ile metenol/etanol çözünür kısımlar elde edilmiştir. Alkollerde çözünen kısımların yapısı FTIR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile doğrulandı. Ayrıca, elementel analizi yapılan bu kısımlarda beklendiği üzere amit birimleri sınırlı (kütlece maksimum %23) olarak belirlendi. Termal bozunma davranışı ve termal geçişleri belirlenen aşu kopolimerlerin cam geçiş sıcaklığının azalması serbest hacimde artışa neden olmasına yorulmuştur. Gelecekte, BA ve mBA fragmanları ile “graft through” yaklaşımı ile aşılanmış kopolimerler sentezlenerek homopolimerlerin mekanik ve termal özellikleri modifiye edilebilir.

İzole edilen kopolimerlerden elektroğirme yöntemi ile elde edilen fiber matlarının SEM görüntüleri nano/mikro ölçekli homojen dağılımlı liflerin elde edilebildiğini göstermiştir. Ayrıca, bu görüntüler üzerine yapılan EDX analizi ile azot atomlarının haritalaması yapılmıştır. Bu görüntülerde azot atomlarının varlığı ve homojen dağılımı gözlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Anonim, (2021). Poly(acrylic acid) Macromolecule. https://www.chemsrc.com/en/cas/9003-01-4_453957.html- (Erişim tarihi: 19.12.2021).
- Anonim, (2021). Poly(methacrylic acid) Macromolecule. https://www.chemsrc.com/en/cas/25087-26-7_894377.html- (Erişim tarihi: 19.12.2021).
- Baker, BC., German, I., Stevens, GC., Colquhoun, HM., & Hayes, W. (2018). Inducing hardening and healability in poly (ethylene-co-acrylic acid) via blending with complementary low molecular weight additives. *RSC advances*, 8 (72), 41445-41453.
- Belkadi, S., Bendaikha, H., Lebsir, F. & Ould-Kada, S. (2018). Synthesis, Characterization and Swelling study of Poly (Methacrylic acid-co-Maleic acid) Hydrogels. *Oriental Journal of Chemistry*, 34 (2), 948-954.
- Bell, Cristi, L., Peppas & Nicholas, A. (2011). "Poly(Methacrylic Acid-g-Ethylene Glycol) Hydrogels as pH Sensitive Biomedical Materials". *MRS Transactions*, 331.
- Blauer, G. (1960). "Polymerization of methacrylic acid at pH 4 to 11". *Transactions of the Faraday Society*, 56, 606. doi : 10.1039/TF9605600606.
- Boris, A. & Rozenberg (2004). Proton-transfer anionic polymerization of vinyl monomers, *Designed Monomers and Polymers*, 7 (1-2), 135-150
- Breslow, DS., Hulse, GE. & Matlack, AS. (1957). *Journal of the American Chemical Society*, 79, 3760-3763.
- Breslow, DS., Hulse, GE., & Matlack, AS. (1957). Synthesis of poly-b-alanine from acrylamide. A Novel synthesis of b-Alanine. *Journal of American Chemical Society*, 79 (14), 3760-3763.
- Camino, G., Guaita, M. & Trossarelli, L. (1970). Chain growth in the base catalyzed hydrogen transfer polymerization of acrylamide to poly- β -alanine. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 136 (1), 155–159.
- Cengiz, F., Krucinska, J., Göktepe, F., Gliscindka, E. & Chrzanowski, M. (2006). Elektro lif çekim (Electrospinning) yönteminde proses parametrelerinin nanolif özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi. *Tekstil Maraton*, 16, 20-25.
- Che, Y. & Tan, H. (2006). Crosslinked carboxymethylchitosan-g-poly(acrylic acid) copolymer as a novel superabsorbent polymer. *Carbohydrate Research* 341, 887–896.
- Chiao, Y-H., Chen, S-T., Yap Ang, MBM., Patra, T., Castilla-Casadiegos, DA., Fan, R., Almadovar, J., Hung, WS. & Wickramasinghe, SR. (2020). High-Performance Polyacrylic Acid-Grafted PVDF Nanofiltration Membrane with Good Antifouling Property for the Textile Industry. *Polymers (Basel)*, 12 (11), 2443

- Chun, I., (2005). *Finer Fibers Spun by Electrospinning Process From Polymer Solutions and Polymer Melts in Air and Vacuum: Characterization of Structure and Morphology on Electrospun Fibers and Developing a New Process Model*. PhD Thesis, The Graduate Faculty of The University of Akron.
- Cui, Y., Xiang, Y., Xu, Y., Wei, J., Zhang, Z., Li, L. & Li, J. (2020). Poly-acrylic acid grafted natural rubber for multi-coated slow release compound fertilizer: Preparation, properties and slow-release characteristics. *International Journal of Biological Macromolecules*, 146, 540–548.
- Çatiker, E., Güven, O. & Salih, B. (2018). Novel hydrophobic macromonomers for potential amphiphilic block copolymers. *Polymer Bulletin*, 75 (1), 47-60.
- Çatiker, E., Güven, O. & Salih, B. (2018). Novel hydrophobic macromonomers for potential amphiphilic block copolymers. *Polymer Bulletin*, 75, 47–60.
- Çatiker, E., Meyvacı, E., Atakay, M., Salih, B. & Öztürk, T. (2019). Synthesis and characterization of amphiphilic triblock copolymers including β -alanine/ α -methyl- β -alanine and ethylene glycol by "click" chemistry. *Polymer Bulletin*, 76, 2113–2128.
- Çatiker, E., Öztürk, T., Atakay, M. & Salih, B. (2020). "Synthesis and Characterization of the ABA-Type Poly(Ester-Ether-Ester) Block Copolymers." *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 57(8), 600–609.
- Çatiker, E., Öztürk, T., Atakay, M. & Salih, B. (2019). Synthesis and characterization of novel ABA type poly(Ester-ether) triblock copolymers. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 26, 123–132.
- Çatiker, E. & Sancaktar, E. (2014). Blends of poly(3-hydroxybutyrate) with poly(β -alanine) and its derivatives. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 1-8.
- Çolakoğlu, GN., Çatiker, E., Öztürk, T. & Meyvacı, E. (2021). Synthesis and characterization of brush-type poly β -alanine-grafted polymethyl methacrylate using "grafting through" method. *Chemical Papers*, (Accepted).
- De La Fuente, JL., Wilhelm, M., Spiess, HW., Madruga, E.L., Fernandez-Garcia, M. & Cerrada, M.L. (2005). Thermal, morphological and rheological characterization of poly(acrylic acid-g-styrene) amphiphilic graft copolymers. *Polymer (Guildf)*, 46, 4544–4553.
- Eisenberg, A., Yokoyama, T. & Sambalido, E. (1969). Dehydration kinetics and glass transition of poly(acrylic acid). *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 7, 1717–1728.
- Fu, Q., Gray, ZR., van der Est, A. & Pelton, RH. (2016). Phase Behavior of Aqueous Poly(acrylic acid-g-TEMPO). *Macromolecules*, 49, 4935–4939.
- Gülsün, T. (2009). Nanoteknoloji Uygulaması ile İlaç Biyoyararlanımın Artırılmasına Yönelik Yaklaşımlar. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gürdağ, G., Güçlü, G. & Özgümüş, S. (2001). Graft copolymerization of acrylic acid onto cellulose: Effects of pretreatments and crosslinking agent. *Journal of Polymer Science*, 80, 2267–2272.

- Hawker, C.J., Mecerreyes, D., Elce, E., Dao, J., Hedrick, J.L., Barakat, I., Dubois, P., Jérôme, R. & Volksen, W. (1997). "Living" free radical polymerization of macromonomers: Preparation of well defined graft copolymers. *Macromolecular Chemistry Physics*, 198, 155-166.
- Hornof, M., Weyenberg, W., Ludwig, A. & Bernkop-Schnürch, A. (2003). Mucoadhesive ocular insert based on thiolated poly(acrylic acid): development and in vivo evaluation in humans. *Journal of Controlled Release: Official Journal of the Controlled Release Society*, 89, 419–428.
- Iwakura, Y., Toda, F., Torii, Y. & Sedii, R. (1967). Base-catalyzed polymerization of acryloyl-and methacryloyl-alpha-amino acidamides. *Journal of Polymer Science. Part A-1, Polymer Chemistry*, 5 (7), 1585–1597.
- İkiz, Y., (2009). Elektro çekim yöntemi işlem parametrelerinin PVA nanolif morfolojisine etkileri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3, 363-369.
- Jakubowski, W. & Matyjaszewski, K. (2006). "Electron Transfer Regenerated Activators for Atom-Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylates and Related Block Copolymers". *Angewandte Chemie International Edition*. 45 (27), 4482-4486.
- Jiang, X., Lu, G., Feng, C., Li, Y. & Huang, X. (2013). Poly(acrylic acid)-graft-poly(N-vinylcaprolactam): a novel pH and thermo dual-stimuli responsive system. *Polymer Chemistry*, 4, 3876–3884.
- Joshi, A.C., Rufus, A.L. & Velmurugan, S. (2018). Poly(acrylic acid-co-maleic acid), a polymer dispersant for the control of oxide deposition over nuclear steam generator surfaces. *Journal of Nuclear Materials*, 498, 421–429.
- Kahveci, M.U., Yagci, Y., Avgeropoulos, A. & Tsitsilianis, C. (2012). 6.13 - Well-Defined Block Copolymers. In: Matyjaszewski K, Möller MBT-PSACR (eds). Elsevier, Amsterdam, 455–509
- Kaiser, N., Klein, D., Karanja, P., Greten, Z. & Newman, J. (2009). "Inactivation of chlorhexidine gluconate on the skin by incompatible alcohol hand sanitizer gels". *American Journal of Infection Control*, 37 (7), 569-73.
- Kataphinan, W. (2004). Electrospinning and Potential Applications. PhD Thesis, The Graduate Faculty Of The University Of Akron.
- Kennedy, J.P. & Otsu, T. (1972). Hydrogen transfer polymerization with anionic catalysts and the problems of anionic isomerization. *Journal of Macromolecular Science Reviews in Macromolecular Chemistry Part-C*, 6, 237-283.
- Ko, F. (2004). Nanofiber Technology: Bridging the gap between nano and macro world, NATO ASI on nanoengineered nanofibrous materials. Kluwer Academic Publishers Drexel, USA, 1-18.
- Kopecek, J. (2009). Hydrogels: From soft contact lenses and implants to self-assembled nanomaterials. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47, 5929–5946.

- Kozanoğlu, S. (2006). Elektrospınleme Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kricheldorf, HR., Nuyken, O. & Swift, G. (2004). Polymer synthesis handbook (2nd ed.). *Marcel Dekker*. Its ISBN is 9780824754730.
- Lee, J., Lopez, G., Améduri, B. & Seo, M. (2020). Synthesis of Heterograft Copolymers with a Semifluorinated Backbone by Combination of Grafting-through and Grafting-from Polymerizations. *Macromolecules*, 53, 2811–2821.
- Li, C., Zhang, C. & Zhang, W. (2019). The inhibition effect mechanisms of four scale inhibitors on the formation and crystal growth of CaCO₃ in solution. *Scientific Reports*, 9, 13366.
- Li, Y., Zhang, Y., Yang, D., Li, Y., Hu, J., Feng, C., Zhai, S., Lu, G. & Huang, X. (2010). PAA-g-PPO Amphiphilic Graft Copolymer: Synthesis and Diverse Micellar Morphologies. *Macromolecules*, 43, 262–270.
- Liu, S., Liu, X., Li, F. & Fang, Y. (2008). Phase behavior of temperature- and pH-sensitive poly(acrylic acid-g-N-isopropylacrylamide) in dilute aqueous solution. *Journal of Polymer Science*, 109, 4036–4042.
- Masamoto, J., (2000). Nylon3. Reports on Progressing in Polymer Physics in Japan, *Journal of Macromolecular Science, Part B* 43, 867-873.
- Masamoto, J., Sasguri, K., Ohizumi, C. & Kobayashi, H., (1970). Polymorphic Forms of Nylon3. *Journal of Polymer Science*, 8, 1703.
- Masamoto, J., Sasguri, K., Ohizumi, C., Yamaguchi, K., & Kobayashi, H. (1970). A new synthetic fiber made of Nylon 3, *Journal of Applied Polymer Science*, 14, 667-680.
- Maurer, JJ., Eustace, DJ. & Ratcliffe, CT. (1987). Thermal Characterization of Poly(acrylic acid). *Macromolecules*, 20, 196–202. <https://doi.org/10.1021/ma00167a035>
- Maurer, JJ., Eustace, DJ. & Ratcliffe, CT. (1987). Thermal characterization of poly(acrylic acid). *Macromolecules*, 20, 196–202.
- Miller, JC., Seratto, R., Cardences, J.M.R., (2005). The handbook of nanotechnology. John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 368
- Mohan, A., (2002). Formation and Characterization of Electrospun Nonwoven Webs. MSc Thesis, The Graduate Faculty of North Carolina State University, North Carolina, USA.
- Morgenstein, U., & Berger, W. (1992). Studies on polyamide 3-synthesis, characterization and properties. *Makromolekular Chemistry*, 193, 2561-2569.
- Nam, J., Kim, E., K.K., R., Kim, Y. & Kim, TH. (2020). A conductive self healing polymeric binder using hydrogen bonding for Si anodes in lithium ion batteries. *Scientific Reports*, 10, 14966.
- Nurkeeva, ZS., Khutoryanskiy, VV., Mun, GA., Sherbakova, MV., Ivaschenko, AT. & Aitkhozhina, NA. (2004). Polycomplexes of poly(acrylic acid) with

- streptomycin sulfate and their antibacterial activity. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57 (2), 245-249.
- Ohara, T., Sato, T., Shimizu, N., Prescher, G., Schwind, H., Weiberg, O., Marten, K. & Greim, H. (2003). "Acrylic Acid and Derivatives". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Orwoll, RA. & Yong, CS. (1999). "Poly(acrylic acid)". Mark in James E. (ed.). *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, Inc. 252–253. Its ISBN is 978-0195107890
- Özdoğan, E., Demir, A. & Seventekin, N. (2006). Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 159-168.
- Pandey, SP., Shukla, T., Dhote, VK., Mishra, DK., Maheshwari, R. & Tekade, RK. (2019). Chapter 4 - Use of Polymers in Controlled Release of Active Agents. In: Tekade RKBT-BF of DD (ed) *Advances in Pharmaceutical Product Development and Research*. Academic Press, 113–172
- Qi, Y., Ye, Z., Fok, A., Holmes, BN., Espanol, M., Ginebra, MP. & Aparicio C. (2018). Effects of Molecular Weight and Concentration of Poly(Acrylic Acid) on Biomimetic Mineralization of Collagen. *ACS Biomaterials Science Engineering*, 4, 2758–2766.
- Ramarkrishna, S., Fujihara, K., Teo, W., Lim, T. & Ma, Z. (2005). An introduction to electrospinning and nanofibers (3). World Scientific, Singapore, 396
- Rangkupan, R. (2002). *Electrospinning Process of Polymer Melts*. PhD Thesis, The Graduate Faculty Of The Universty Of Akron.
- Rempp, PF. & Franta, E. (1984). Macromonomers: Synthesis, characterization and applications. In: *Polymerization Reactions*. *Advances in Polymer Science*, 58. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Rozenberg, BA., Estrin, YI. & Estrina, GA. (2004). Reactionsof functional end group redistribution over macromoleculesand their characterization by liquid chromatography undercritical conditions. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 9 (4), 197–212.
- Saegusa, T., Kobayashi, S. & Kimura, Y. (1973). Hydrogen-Transfer Polymerization of Acrylic Acid to Poly(β -propiolactone). *Macromolecules*, 7 (2), 256-258.
- Sahoo, SK. & Labhasetwar, V. (2003). Nanotech approaches to drug delivery and imaging. *Drug Discovery Today*, 8 (24), 1112-1120.
- Savaş, B., Çatıker, E., Öztürk, T. & Meyvacı, E. (2021). Synthesis and characterization of poly(α -methyl β -alanine)-poly(ϵ -caprolactone) tri arm star polymer by hydrogen transfer polymerization, ring-opening polymerization and “click” chemistry. *Journal of Polymer Research*, 28, 1–10.
- Savaş, B., Çatıker, E., Öztürk, T. & Meyvacı, E. (2021). Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate-g- α -methyl- β -alanine) copolymer using "Grafting Through" method. *Journal of Polymer Research*, 28, 194.

- Schiefer, D., Hanselmann, R. & Sommer, M. (2017). All-conjugated P3HT donor PCDTBT acceptor graft copolymers synthesised via a grafting through approach. *Polymer Chemistry*, 8, 4368–4377.
- Serinçay, H., Özkan, S., Yılmaz, N., Koçyiğit, S., Uslu, İ., Gürcan, S. & Arısoy, M., (2013). PVA/ PAA-based antibacterial wound dressing material with aloe vera. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52 (13), 1308-1315.
- Shibanuma, T., Aoki, T., Sanui, K., Ogata, N., Kikuchi, A., Sakurai, Y. & Okano, T. (2000). Thermosensitive Phase-Separation Behavior of Poly(acrylic acid)-graft-poly(N,N-dimethylacrylamide) Aqueous Solution. *Macromolecules*, 33, 444–450.
- Soni, V., Pandey, V., Tiwari, R., Asati, S. & Tekade, RK. (2019). Chapter 13 - Design and Evaluation of Ophthalmic Delivery Formulations. In: Tekade RKBT-BF of DD (ed) *Advances in Pharmaceutical Product Development and Research*. Academic Press. *Basic Fundamentals of Drug Delivery*, 473–538
- Speřvácěk, J., Suchopárek, M. & Al-Alawi, S. (1995). Characterization of the stereochemical structure of poly(acrylic acid) by one- and two-dimensional ¹³C-¹H nuclear magnetic resonance spectra. *Polymer (Guildf)*, 36, 4125–4130.
- Srivastava, A. & Kumar, R. (2013). Synthesis and Characterization of Acrylic Acid-g-e-carragennan copolymer and study of its application. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 892615.
- Stanger, J. & Davis FJ. (2015). Principles, practice and possibilities, electrospinning. *The Royal Society of Chemistry. Cambridge*, 271-276.
- Subbiah, T. (2004). Development of Nanofiber Protective Substrates. Yüksek Lisans Tezi, Texas Tech Üniversitesi, Texas, USA. Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S., Ramkumar, S.S., 2005. Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 557-569.
- Süpüren, G., Kanat, EZ., Çay, A., Kırcı, T., Gülümser T. & Tarakçioğlu, I. (2007). Nano Lifler (Bölüm2). *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2, 83-89.
- Şimşek, M., Çapkin, M., Karakeçili, A. & Gümüşderelioğlu, M.. (2012). Chitosan and polycaprolactone membranes patterned via electrospinning: Effect of underlying chemistry and pattern characteristics on epithelial/fibroblastic cell behavior. *Journal of Biomedical Materials Research Part A:100A*, 3332–3343.
- Tan, TTM. & Rode, BM. (1996). Molecular modelling of polymers, 3. Prediction of glass transition temperatures of poly(acrylic acid), poly(methacrylic acid) and polyacrylamide derivatives. *Macromol Theory Simulations*, 5, 467–475.
- Tan, TTM. & Rode, BM. (1996). Molecular modelling of polymers, 3. Prediction of glass transition temperatures of poly(acrylic acid), poly(methacrylic acid), and polyacrylamide derivatives. *Macromol Theory Simulations*, 5, 467–475.
- Tani, H., Oguni, N. & Araki, T. (1963). *Makromolekular Chemistry*, 76, 82.
- Trossarelli, L., Guaita, M. & Camino, G. (1969). Research on the Mechanism of Base-Catalyzed Hydrogen-Transfer Polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 22, 721–727.

- Üstündağ, GC. (2009). Elektrosinning Yöntemi ile Biyomedikal Kullanıma Yönelik Nanolif Yüzey Üretimi ve Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Wakui, Y., Nakabayashi, N., Sagara, K., & Ichikura, Y. (1967). Hydrogen- Transfer polymerization of Cinnamide. *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 5, 675-676.
- Yarin, AL., Koombhongse, S. & Reneker, DH. (2001). Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics*, 90 (9), 4837-4846.
- Yokota, K., Shimizu, M., Yamashita, Y. & Ishii, Y. (1964). Hydrogen migration polymerization of N-substitued acrylamides. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 77 (1), 1-6.
- Zelikin, AN., Price, AD. & Stadler, B. (2010). "Poly(Methacrylic Acid) Polymer Hydrogel Capsules: Drug Carriers, Subcompartment Microreactors, Artificial Organelles". *Small*. 6 (20), 2201–2207.
- Zhang, J. (2000). "Synthesis and Characterization of Ph and Temperature Sensitive Poly(methacrylic acid)/Poly(N-isopropylacrylamide) Interlocking Polymeric Networks". *Macromolecules*, 33 (1), 102–107.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Mehmet Reha Nasuhbeyoğlu
Dođum Yeri	İstanbul
Dođum Tarihi	
Uyruđu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	nasuhbeyoglu.reha@outlook.com
Eđitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Namık Kemal Üniversitesi
Fakülte	Çorlu Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Biyomedikal Mühendisi
Mezuniyet Yılı	25.07.2014
Yüksek Lisans	
Üniversite	Ordu Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	
Mezuniyet Tarihi	
Doktora	
Üniversite	
Enstitü Adı	
Anabilim Dalı	
Programı	
Mezuniyet Tarihi	
Yayınlar	