

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PMMA-*co*-PHEMA, PMMA-*co*-PnBMA ve PnBMA-*co*-PHEMA
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve LENS MATERYALİ
OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI



KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
CUMALİ GÜÇLÜ

AĞUSTOS 2023

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PMMA-*co*-PHEMA, PMMA-*co*-PnBMA ve PnBMA-*co*-PHEMA
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve LENS MATERYALİ
OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cumali GÜÇLÜ

DANIŞMAN: Prof. Dr. Hülya ARSLAN

ZONGULDAK

Ağustos 2023

KABUL:

Cumali GÜÇLÜ tarafından hazırlanan “PMMA-*co*-PHEMA, PMMA-*co*-PnBMA ve PnBMA-*co*-PHEMA Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Lens Materyali Olarak Kullanımının Araştırılması” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans/Doktora tezi olarak oybirliğiyle/oyçokluğuyla kabul edilmiştir. 29/08/2023.

Danışman: Prof. Dr. Hülya ARSLAN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Üye: Doç. Dr. Sema ALLI

Düzce Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Tuğba GÖCEN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Ahmet Erdoğan Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./....../20....

Prof. Dr. Fikret GÖLGELEYEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Cumali GÜÇLÜ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PMMA-*co*-PHEMA, PMMA-*co*-PnBMA ve PnBMA-*co*-PHEMA KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve LENS MATERYALİ OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Cumali GÜÇLÜ

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hülya ARSLAN

Ağustos 2023, 73 sayfa

Kontakt lens kullanıma en uygun çeşitleri yapabilmek ve biyomedikal alanlarda uygulaması olan materyallerin sentezi ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi için araştırmalar yapılmaktadır. Monomerlerin çeşitli kombinasyonları bu materyallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilmektedir. Bu çalışma kapsamında, hem lens materyali olan hem de biyomedikal ve teknoloji alanlarında uygulaması olan polimetilmetakrilat (PMMA), polihidroksietilmetakrilat (PHEMA) ve poli(n-butilmetakrilat) (PnBMA) polimerlerini farklı kombinasyonlarda ve bileşimlerde içeren PMMA-*co*-PHEMA (PMMA/PHEMA: 1/1; 1/2; 2/1), PMMA-*co*-PnBMA (PMMA/PnBMA: 1/1; 1/2; 2/1) ve PnBMA-*co*-PHEMA (PnBMA/PHEMA: 1/1; 1/2; 2/1) rastgele kopolimerleri Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı kullanılarak geleneksel radikalik polimerleşme yöntemi ile sentezlendi. Sentezlenen kopolimerlerin karakterizasyonu; Azaltılmış Tam Yansıma Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (ATR-FTIR), Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (¹H-NMR), Jel

ÖZET (devam ediyor)

Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA) teknikleri ile yapıldı. Film formda hazırlanan kopolimerlerin UV-VIS ölçümleri, dalga boyuna bağlı (325-700 nm) olarak yapılarak, optik bölgede kırma indisleri (RI) hesaplandı. Kopolimerlerin denge su içerikleri (EWC) gravimetrik yöntemle (24 saat ve 48 saat sonra) belirlenerek, oksijen geçirgenlik (Dk) değerleri hesaplandı. Homopolimerlerin ve kopolimerlerin FTIR spektrumları karşılaştırılarak, kopolimerizasyon oluşumu moleküler düzeyde gözlemlendi. GPC sonuçlarına göre; polimerizasyonun başarılı olduğu bulundu. Kopolimerlerin ^1H NMR spektrumları kopolimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. DSC termogramlarından camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) bulunarak, kopolimer yapılarının oluştuğu belirlendi. TGA sonuçları kopolimerlerin yüksek sıcaklık değerlerine kadar termal olarak kararlı olduğu göstermektedir. Tüm örnekler için görünür bölge optik geçirgenlik oldukça yüksek bulundu. PMMA-co-PHEMA ve PMMA-co-PnBMA kopolimerlerinin UVA (325-400 nm) geçirgenliğinin oldukça yüksek olmasından dolayı, kopolimerlerde UVA ışınlarına karşı korumayı sağlayacak ek kimyasalların kullanımının gerekli olabileceği sonucuna varıldı. Kopolimerlerin RI değerlerinin literatürdeki lens materyalleri için bulunanlarla uyumlu olduğu görüldü. PMMA-co-PnBMA kopolimerlerinde EWC değerlerinin çok düşük olması, bu kopolimerlerinin kontakt lens materyali olarak kullanılamayacağını göstermiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, PMMA-co-PnBMA kopolimerlerinin kemik çimentosu ve dental kompozit resin olarak kullanılmasının daha doğru olacağı, ancak kontakt lens materyali olarak kullanılacaksa bazı su tutucu ek monomerlerle yeni kopolimerlerin oluşturulması önerilmektedir. PMMA-co-PnBMA kopolimerlerinde su tutma kapasitesi çok düşük bulunmuştur. Bu durumda kontakt lens materyali olarak önerilmesi pek doğru olmayacaktır. PnBMA-co-PHEMA kopolimerlerde 24 saat sonunda PHEMA oranı artığında (1/1 $\rightarrow$ 1/2) EWC değeri artarken PnBMA oranı (1/1 $\rightarrow$ 2/1) artığında EWC değerinin azaldığı gözlemlenmiştir. PnBMA-co-PHEMA kopolimerlerin görünür bölge optik geçirgenliği diğer örneklerle göre daha düşük olarak ölçülürken, bu grupta en yüksek optik geçirgenlik (1/1) örneğine aittir. Nem tutuculuk (EWC) ve oksijen geçirgenliği bakımından en iyi sonuçlar PnBMA-co-PHEMA kopolimerleri için elde edilmiştir. PnBMA-co-PHEMA kopolimerlerinin UVA (325-400 nm) geçirgenliğinin diğer iki kopolimere göre daha düşük ancak kontakt lens materyali olarak kullanım için diğerleri gibi yüksek olduğu tespit edilmiştir. Dk değeri (48 saat) BH1 için 88.5 BH2 için 28.57 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre PnBMA-co-PHEMA kopolimerleri kontakt lens materyali olarak umut vadetmektedir.

ÖZET (devam ediyor)

Böylece farklı bileşimlerdeki kopolimerlerin lens malzemesi olarak kullanımının uygunluğunun araştırılması yanında optik özelliklerine bileşimin etkisi de araştırılmış oldu. Bunlara ilaveten PMMA-*co*-PnBMA kopolimerlerinin film formlarına çekme deneyleri yapılarak filmlerin mekanik özellikleri incelendi. PMMA-*co*-PHEMA ve PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerinin filmleri kırılğan olduğu için mekanik test uygulanamadı.

Anahtar Kelimeler: PMMA-*co*-PHEMA, PMMA-*co*-PnBMA, PnBMA-*co*-PHEMA, Lens Materyali, Kontakt Lens, AIBN, Radikalik Polimerleşme Yöntemi, Karakterizasyon

Bilim Kodu: 405.04.02



ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND USAGE OF PMMA-*co*-PHEMA, PMMA-*co*-PnBMA ve PnBMA-*co*-PHEMA COPOLYMERS AS LENS MATERIAL

Cumali GÜÇLÜ

Zonguldak Bülent Ecevit University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Thesis Advisor: Prof. Dr. Hülya ARSLAN

August 2023, 73 pages

Researches have carried out to make the most suitable types for contact lens use and to develop the synthesis and physical properties of materials that have applications in biomedical fields. Various combinations of monomers can alter the physical and chemical properties of these materials. In this study, polymethylmethacrylate (PMMA), polyhydroxyethylmethacrylate (PHEMA) and poly(n-butylmethacrylate) (PnBMA) homopolymers, which are thought to have lens material potential, were used in different combinations and compositions. Random copolymers of PMMA-*co*-PHEMA (PMMA/PHEMA: 1/1; 1/2; 2/1), PMMA-*co*-PnBMA (PMMA/PnBMA: 1/1; 1/2; 2/1) and PnBMA-*co*- PHEMA (PnBMA/PHEMA: 1/1; 1/2; 2/1) were synthesized by conventional radical method using AIBN azo initiator. Characterization of these copolymers was performed using Reduced Full Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR), Gel Permeability Chromatography (GPC), Differential Scanning

ABSTRACT (Continued)

Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA). The UV-VIS measurements of the copolymers prepared in film form were made depending on the wavelength (325-700 nm), and the refractive indices (RI) in the optical region were calculated. Equilibrium water content (EWC) of the copolymers was determined by gravimetric method (24 hours and 48 hours later), and oxygen permeability (Dk) values were calculated. By comparing the FTIR spectra of homopolymers and copolymers, copolymerization formation was observed at the molecular level. According to GPC results, the polymerization was successfully achieved. Glass transition temperatures (T_g) were found from DSC thermograms and it was determined that copolymer structures were formed. TGA results show that the copolymers are thermally stable up to high temperature values. Visible area optical transmittance was found to be quite high in all samples. It was concluded that copolymers need additional chemicals to provide protection against UVA rays due to their high UVA (325-400 nm) permeability. The RI values were found to be compatible with those found in the literature for lens materials. The very low EWC values of PMMA-*co*-PnBMA copolymers showed that these copolymers cannot be used as contact lens material. When all the results obtained are evaluated, it is suggested that it would be more accurate to use PMMA-*co*-PnBMA copolymers as bone cement and dental composite resin, but if it is to be used as contact lens material, it is recommended to form new copolymers with some water-retaining additional monomers. In PnBMA-*co*-PHEMA copolymers, it was observed that EWC value increased when PHEMA ratio increased (1/1 → 1/2) after 24 hours, while EWC value decreased when PnBMA ratio (1/1 → 2/1) increased. While the visible region optical transmittance of PnBMA-*co*-PHEMA copolymers is measured lower than the other samples, the highest optical transmittance belongs to (1/1) sample in this group. The best results in terms of moisture retention (EWC) and oxygen permeability were obtained for PnBMA-*co*-PHEMA copolymers. It has been found that the UVA (325-400 nm) transmittance of PnBMA-*co*-PHEMA copolymers is lower than the other two copolymers, but as high as the others for use as contact lens material.

Thus, besides investigating the suitability of using copolymers of different compositions as lens materials, the effect of the composition on their optical properties was also investigated. In addition to these, tensile tests of PMMA-*co*-PnBMA copolymers on film forms were performed and the mechanical properties of the films were investigated. Mechanical testing could not be performed because the films of PMMA-*co*-PHEMA and PnBMA-*co*-PHEMA copolymers are brittle.

ABSTRACT (Continued)

Keywords: PMMA-*co*-PHEMA, PMMA-*co*-PnBMA, PnBMA-*co*-PHEMA, Contact Lens Material, Contact Lens, AIBN, Radicalic Polymerization Method, Characterization

Science Code: 405.04.02



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın başından sonuna kadar yürütülmesinde bilgi birikimini, özverisini, desteğini, tecrübesini ve emeğini pandemi döneminde yaşadığı tüm olumsuzluklara ve depremde ailesinin yaşamış olduğu sıkıntılara rağmen benden esirgemeyen öğrencisi olmaktan şeref duyduğum çok değerli bilim insanı Prof. Dr. Hülya ARSLAN hocama şükranlarımı sunarım.

Deneyisel kısımlardan elde edilen verilerin analizi ve yorumlanmasında destek veren, takıldığım noktalarda yardımlarını esirgemeyen ve poster çalışmamda vermiş olduğu katkılardan dolayı Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde görev yapan Prof. Dr. Sevgi Bayarı hocama çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince destek ve katkılarından dolayı Prof. Dr. Haydar ARSLAN’a, Dr. Fatih PEKDEMİR’e, çok yoğun iş temposuna ve iş dünyasının ekonomik sıkıntılarına rağmen maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen patronum değerli iş insanı Vedat ULUIŞIK’a, çevirilerde yardım eden kardeşim Selçuk KOLAY’a teşekkür ederim.

Yoğun çalışma hayatımdan arta kalan kısımlarda zaman ayırmam gerekirken, Yüksek Lisans eğitim sürecimin tamamında sabır ve özveriyle bana destek olan büyük oğlum Ahmet GÜÇLÜ’ye, küçük oğlum Arman GÜÇLÜ’ye ve hayat arkadaşım, can yoldaşım eşim Sibel GÜÇLÜ’ye çok teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL:	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	xi
İÇİNDEKİLER.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxv
 BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	 1
 BÖLÜM 2 KONTAKT LENSLER.....	 5
 2.1 KONTAKT LENS POLİMERLERİ	 8
2.2 KONTAKT LENS POLİMERLERİNİN SENTEZİ.....	11
2.2.1 Serbest (Rastgele) Radikal Polimerizasyon	11
2.2.2 Tersinir Ekleme-Parçalama Zincir Transfer Polimerizasyonu [RAFT (Reversibleaddition–fragmentationchain-transfer polymerization)].....	14
2.3 KONTAKT LENSLERİN SINIFLANDIRILMASI	15
2.3.1 Sert Kontakt Lensler.....	15
2.3.2 Gaz Geçirgen Olmayan Kontakt Lensler	15
2.3.3 Sert Gaz Geçirgen Kontakt Lensler	16
2.3.4 Yumuşak Kontakt Lensler.....	16
2.3.5 Hidrojel Kontakt Lensler.....	16
2.3.6 Silikon Hidrojel Kontakt Lensleri	17

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

2.4 METİLMETAKRİLAT (MMA) KOPOLİMERLERİNİN KONTAKT LENSLERİ ...	17
2.5 2-HİDROKSİETİLMETAKRİLAT (HEMA) KOPOLİMERLERİNİN KONTAKT LENSLERİ.....	20
2.6 N-BÜTİLMETAKRİLAT (nBMA) KOPOLİMERLERİNİN KONTAKT LENSLERİ.....	26
BÖLÜM 3 DENEYSEL KISIM	29
3.1 DENEYDE KULLANILAN MADDELER.....	29
3.2 KULLANILAN CİHAZLAR.....	30
3.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	30
3.2.2 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)	30
3.2.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	30
3.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	31
3.2.5 Termogravimetrik Analiz (TGA)	31
3.2.6 Mekanik Test Cihazı	31
3.2.7 Vakumlu Etüv	32
3.2.8 Magnetik Karıştırıcı	32
3.2.9 Dijital Hassas Terazî	32
3.3 DENEYLERİN YAPILIŞI.....	32
3.3.1 Kopolimerlerin Sentezi	32
3.3.1.1.PMMA-co-PHEMA Kopolimerinin Sentezi.....	32
3.3.1.2 PMMA-co-PnBMA Kopolimerinin Sentezi.....	33
3.3.1.3 PnBMA-co-PHEMA Kopolimer Sentezi	34
3.3.2 UV-Vis Geçirgenliklerin Belirlenmesi ve Kırma İndis Hesabı	35
3.3.3 Dengedeki Su Miktarı (EWC).....	35
3.3.4 Oksijen Geçirgenliği (Dk).....	36
BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
4.1 FTIR SPEKTRUMLARININ ANALİZİ	38

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.2 GPC SONUÇLARI	41
4.3 NMR KARAKTERİZASYONU.....	43
4.4 HOMOPOLİMER VE KOPOLİMERLERİN TERMAL ANALİZ SONUÇLARI	45
4.5 UV-VIS SONUÇLARI	52
4.6 DENGEDEN SU MİKTARI (EWC)	55
4.7 MEKANİK TEST (ÇEKME DENEYİ).....	57
 BÖLÜM 5 SONUÇLAR.....	 59
 KAYNAKLAR.....	 63
EK AÇIKLAMALAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ	73



ŞEKİLLER DİZİNİ

No	Sayfa
Şekil 2.1	Kontakt lens kullanıcı talepleri..... 6
Şekil 2.2	Kontakt lens polimerleri birçok parametreye bağlıdır. 9
Şekil 2.3	PMMA-polimetilmetakrilat, PVA-polivinilalkol, PEG-polietilenglikol, DMA-dimetilmetakrilat, HEMA-hidroksietilmetakrilat, NVP-N-vinilpirolidon, EGDMA-etilenglikoldimetakrilat, PDMS-polidimetilsiloksan, TRIS-3[tris(trimetilsiloksi)silil]propilmetakrilat..... 10
Şekil 2.4	Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı. 12
Şekil 2.5	Geleneksel (Rastgele) radikal polimerizasyon. 14
Şekil 2.6	Tersinir ekleme-parçalama zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu. 15
Şekil 2.7	Polimer zincirleri perspektifinden kontakt lens malzemelerinin gaz geçirgenlik mekanizmaları için şematik. 2D modeller, oksijenin kontakt lens materyalinin moleküler yapısından nasıl geçtiğini (veya geçmediğini) temsil eder. Bu şemalar, kapsamlı çapraz bağlanma veya bir 3B yapıda mevcut olacak bir 3B yapıda mevcut olabilecek makromoleküler yapı gibi faktörleri göstermez. 18
Şekil 2.8	PMMA kimyasal yapısı..... 18
Şekil 2.9	ZnO kuantum noktalarının yüklü olduğu PMMA düğmeleri..... 20
Şekil 2.10	PHEMA polimerinin kimyasal yapısı. 21
Şekil 2.11	Hidrojel (sol) ve kontakt lens ve gözde göz yaşı tabakası..... 22
Şekil 2.12	Çapraz bağlanmanın modül, su içeriği yüzdesi ve oksijen geçirgenliği üzerindeki etkisinin şematik gösterimi. Artan çapraz bağlanma, düşük modüllü jellere kıyasla polimer zincirlerinin şişmesini önler (yeşil)..... 23
Şekil 2.13	Yüzey aktif maddelerle birlikte ilaç yüklü hidrojel sürfaktanın toplanması ve süzülmesi, bir ilaç verme aracı olarak işlev görür. 26
Şekil 2.14	PnBMA polimerinin kimyasal yapısı. 26
Şekil 2.15	PMMA-co-PnBMA kopolimerin kimyasal yapısı. 27
Şekil 3.1	PMMA-co-PHEMA kopolimerinin sentezi..... 33
Şekil 3.2	PMMA-co-PnBMA kopolimerinin sentezi. 33
Şekil 3.3	PnBMA-co-PHEMA kopolimer sentezi..... 34
Şekil 4.1	(A) PMMA-co-PHEMA ve PMMA-co-PnBMA kopolimerlerinin sentezi, (B) PnBMA-co-PHEMA kopolimerlerinin sentezi. 37

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.2 PMMA, PnBMA ve PHEMA homopolimerlerin FT-IR spektrumları (PMMA: Siyah, PnBMA: Mavi, PHEMA: Kırmızı).	39
Şekil 4.3 PMMA-co-PHEMA kopolimerlerinin FT-IR spektrumları (MH-1:Siyah, MH-2:Mavi, MH3:Kırmızı).	39
Şekil 4.4 PMMA-co-PnBMA Kopolimerlerinin FT-IR Spektrumları (MB1: Siyah, MB2: Mavi, MB3: Kırmızı).	40
Şekil 4.5 PnBMA-co-PHEMA kopolimerlerinin FT-IR spektrumları (BH1: Mavi, BH2: Kırmızı BH3: Siyah).	40
Şekil 4.6 PnBMA-co-PHEMA (BH) kopolimerlerin GPC grafikleri.....	42
Şekil 4.7 PMMA-co-PnBMA kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu (Çizelge 4.1 Deney No: MB3).	44
Şekil 4.8 PnBMA-co-PHEMA kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu (Çizelge 4.1 Deney No:BH1).	44
Şekil 4.9 PMMA, PHEMA ve PnBMA homopolimerlerin TGA termogramları.....	46
Şekil 4.10 PMMA-co-PHEMA kopolimerlerinin TGA termogramları.	47
Şekil 4.11 PMMA-co-PnBMA kopolimerlerinin TGA termogramları.	48
Şekil 4.12 PnBMA-co-PHEMA kopolimerinin TGA termogramları (Çizelge 4.3 Deney No: BH3)	49
Şekil 4.13 PMMA-co-PHEMA kopolimerlerinin DSC eğrileri.	50
Şekil 4.14 PMMA-co-PnBMA kopolimerlerinin DSC eğrileri.....	51
Şekil 4.15 (A) Homopolimer ve kopolimerlerin 325-700 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik grafiği (B) Homopolimer ve kopolimerlerin 325-700 nm dalgaboyu aralığında yansıma grafiği.	52
Şekil 4.16 UV-vis (325-700 nm) geçirgenlik grafikleri PMMA, PHEMA ve farklı kompozisyonlardaki kopolimerleri (A) ve PMMA, PnBMA ve farklı kompozisyonlardaki kopolimerleri (B)	53
Şekil 4.17 Homopolimerlerin ve kopolimerlerin UV-vis (325-700 nm) geçirgenlik (A) ve yansıma (B) ölçümlerinden hesaplanan kırma indislerinin dalgaboyuna bağlı değişimi.	54
Şekil 4.18 PnBMA-co-PHEMA kopolimerlerinin UV-vis (325-700 nm) geçirgenlik grafikleri.	55

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil A.1 PMMA- <i>co</i> -PHEMA ve PMMA- <i>co</i> -PnBMA kopolimerlerin GPC grafikleri (MH ve MB).	67
Şekil A.2 PnBMA- <i>co</i> -PHEMA kopolimerlerin GPC grafikleri (BH).	68
Şekil A.3 PnBMA- <i>co</i> -PHEMA kopolimerlerin TGA termogramları (BH1 ve BH2).	69
Şekil A.4 PnBMA- <i>co</i> -PHEMA kopolimerlerin DSC termogramları (BH1, BH2 ve BH3). ...	70
Şekil A.5 (A) PMMA ve PnBMA homopolimer kuvvet-uzama grafiği. (B) PMMA- <i>co</i> -PnBMA kopolimerlerinin kuvvet-uzama grafiği.	71





ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 Kontakt lens polimerleri sınıflarının genel avantaj ve dezavantajları.....	8
Çizelge 2.2 Yaygın kontakt lens polimerlerinin geliştirilmiş özellikleri.....	13
Çizelge 3.1. PMMA- <i>co</i> -PHEMA rastgele kopolimerinin sentezi.....	33
Çizelge 3.2 PMMA- <i>co</i> -P(nBMA) rastgele kopolimerinin sentezi.....	34
Çizelge 3.3 PnBMA- <i>co</i> -PHEMA rastgele kopolimerinin sentezi.....	34
Çizelge 4.1 PMMA- <i>co</i> -PHEMA, PMMA- <i>co</i> -PnBMA ve PnBMA- <i>co</i> -PHEMA kopolimerlerinin sentezi.....	38
Çizelge 4.2 GPC analiz sonuçları.....	42
Çizelge 4.3 Kopolimerlerin TGA analiz sonuçları.....	45
Çizelge 4.4 DSC analiz sonuçları.....	49
Çizelge 4.5 Görünür bölgede (400-700 nm) hesaplanan ortalama kırma indisi (n).....	54
Çizelge 4.6 Dengedeki su miktarı.....	56
Çizelge 4.7 PnBMA- <i>co</i> -PHEMA kopolimerleri için dengedeki su miktarı.....	56
Çizelge 4.8 Çekme dayanımı ve kopma uzaması (%) değerleri.....	57



EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

Sayfa

Ek A: Kopolimerlerin GPC Grafikleri	67
---	----





SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

C ₆₀	: Fullerenler
CH ₃	: Metil
N	: Azot
N ₂	: Azot gazı
O ₂	: Oksijen
°C	: Santigrat Derece

KISALTMALAR

ATR-FTIR	: Azaltılmış Tam Yansıma Fourier Dönüştürücü İnfrared Spektroskopisi
BEÜ	: Bülent Ecevit Üniversitesi
BH	: PnBMA- <i>co</i> -PHEMA
dk	: Dakika
Dk	: Oksijen Geçirgenliği
DMA	: Dimetilakrilat
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDEMA	: Etoksietilmetakrilat
EGDMA	: Etilenglikoldimetakrilat
EWC	: Denge Su İçerik
FBE	: Fen Bilimleri Enstitüsü
FRP	: Serbest radikal polimerizasyon
FTIR	: Fourier Dönüştürücü İnfrared Spektroskopisi
GMA	: Gliserilmetakrilat
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
IOL	: İntra Okuler Lens

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

KBr	: Potasyum Bromür
LCD	: Liquid Crystal Display
LED	: Light-Emitting Diode
MB	: PMMA- <i>co</i> -PnBMA
MgSO₄	: Magnezyum Sülfat
MH	: PMMA- <i>co</i> -PHEMA
ml	: mililitre
mm	: Milimetre
MMA	: Metilmetakrilat
mmHg	: Milimetre civa
M_n	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M_p	: Molekül Ağırlıkları
MPa	: Megapascal
M_v	: Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w	: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
NVP	: N-vinil pirolidon
PA	: Poliasetal
PAM	: Poliakrilamid
Pd	: Polydispersite
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PE	: Polietilen
PEG	: Polietilenglikol
PET	: Polietilentetraftalat
PGA	: Poliglikolik asit
PHEMA	: Polihidroksietilmetakrilat
PLA	: Polilaktik asit
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PnBMA	: Poli(nbütilmetakrilat)
PS	: Polisülfon
PTFE	: Polietilentetraftalat

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

PU	: Poliüretan
PVA	: Polivinil alkol
R	: Optik Yansıtıcılar
RAFT	: Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polimerization
RGP	: Rigid Gas Permeable
RI	: Kırma İndeksi
SEC	: Büyüklükçe ayırma Kromatografisi
SKL	: Silikon kontakt Lens
SR	: Silikon kauçuk
T	: Optik Geçirgenlik
T_d	: Bozunma Sıcaklığı
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidofuran
TRIS	: 3[tris(trimetilsiloksi)silil]propilmetakrilat
UNAM	: Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi
UVA	: Ultraviyole A ışını
UV-vis	: Ultraviyole görünür spektrofotometri
ZnO	: Çinko Oksit



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimerlerin günlük yaşamda pek çok örneği ile karşılaşabiliriz. Polimerler, küçük molekül ağırlığına sahip monomer adı verilen moleküllerin kovalent bağla bağlanan birçok tekrarlanan birimlerden oluşan makromoleküller olarak tanımlanabilir. Polimerin (Polymer) Latince'den gelen kökenine bakacak olursak; Poly: çok, meros: parça (tekrarlanan birim) kelimelerinin birleşmesiyle meydana gelmiştir. Polimerleşme ya da polimerizasyon ise monomer moleküllerinin kovalent bağlarla oluşturduğu polimer elde etme işlemine denir. Tek cins monomerden oluşan polimerler homopolimer adını alırken, iki ya da daha fazla monomerden oluşan polimerlere kopolimer denir.

Polimerin günümüzde insanların yaşamlarını kolaylaştırmak adına kullanım alanları çok fazla olmakla birlikte bazıları; plastik, inşaat, bilişim, ilaç, beslenme, savunma, tekstil, uzay, otomobil, medikal sektörlerinde vb. alanlarda malzeme olarak kullanılmaktadır. Polimerler yapılarından dolayı sunmuş olduğu fırsatlar başta kimya, fizik, biyoloji, biyoteknoloji, inşaat, mühendislik, teknoloji, tıp gibi alanlarda önemini her geçen gün daha da arttırmaktadır.

20. yüzyılın henüz başlarında doğal olamayan polimerler ilk kez farklı amaçlarla kullanılmak üzere endüstriyel manada üretilmeye başlanmıştır. Polimerler, kontakt lensler gibi ilk etapta düşünülmeyen birçok uygulama alanına sahiptir.

Kontakt lensler yüksek kalite plastik polimerlerle üretilen medikal bir materyaldir. Kontakt lensin ilk bulgularına 1500'lü yılların ilk kısımlarında Leonardo Davinci'nin çalışmalarında karşılaşmak mümkün olsa da asıl tarihi 19.yüzyıldan itibaren gözlük camı gibi kullanılmaya başlanmıştır. Kontakt lens, gözün korneasını saran günümüzde gözlük yerine kullanılan ışınları kırarak retinada görüntünün odaklanmasını sağlayan polimerik malzemelerdir. Göz kusuru olan insanlarda gözlüğe alternatif olarak sunulmuştur.

İlk kontakt lensler cam ve jel bileşiminden üretilmiştir. Eski kontakt lensler göz için rahatsız edici ve sağlıksızdı. 1930'lara kadar kontakt lens üretiminde cama alternatif bir malzeme bilinmiyordu. 1930'larda uygun polimer keşfedildi ve 1950'de ilk polimer kontakt lensler üretildi. Farklı tip kontakt lens üretebilmek için 3 tip malzeme kullanılabileceği yapılan araştırmalarda elde edilmiştir. Bu tipler sert (1960'ların başında), yumuşak (1970'lerin başında) ve gaz geçirgendir (1970'lerin sonunda).

Kontakt lens üretimi için en uygun malzemeler polimerlerdir. Bilim insanları ilk olarak bu özelliklere sahip malzemeler geliştirdiler. Devam eden araştırmalarda kontakt lensler için hep daha iyisini elde etmek için farklı farklı çözüm yolları aradılar.

İlk polimer kontakt lensler 1960'ların başında yaygınlaşmaya başladı ve bu polimer polimetilmetakrilattan (PMMA) üretilen lensler sert kontakt lensler olarak adlandırılırlar. PMMA akvaryum ve buz hokeyi bariyerlerinde kullanılan pleksiglass ve lucitte'de halen kullanılmaktadır (Barr 2004).

PMMA kontakt lensler sert, esnek olmayan ve çok da kullanışlı olmayan lenslerdir. Kullanıcıların bu lenslere alışması haftalarca sürebilmektedir. PMMA kontakt lensleri gözün korneasına oksijenin geçmesine izin vermediği için göz sağlığı için zararlı olabilmektedir. Kullanıcılar lensleri gözlerine takmadan önce gözlerini nemlendirmeleri gerekmektedir. Sert lensler temiz güzel görüş sağlasa da çok sağlam olsa da günümüzde popüler değildir.

İlk yumuşak kontakt lensler 1971'de Poliakrilamid (PAM) denilen polimerden üretilmiştir. Bu polimerin PMMA'tan farkı azot (N) atomu içermesidir. PAM kumaşlarda kullanılan akrilik iplik polimeriyle benzerlik gösterir. PAM zincirleri çapraz bağlı olduklarından dolayı su emerler. Bu tür maddelere hidrofilik yani su seven maddeler denir. Bu özellik PAM'ı kontakt lens üretimi için cazip hale getirir. Yumuşak kontakt lenslerin yapısı %38-79 arasında su içerir. Bu su lensin yapısının yumuşak ve esnek olmasını sağlar. Fakat yüksek su içeriği lensi daha kırılkan ve görüş netliğini azaltan unsur olarak karşımıza çıkar. Yumuşak lenslerin ucuz olması, sert lenslere göre daha popüler olmasını sağladı. Ancak bazı yumuşak lensler günlük kullanım rahatlığı sağlamaktadır.

1979'da RGP (rigit gaz geçirgen) lensler kullanılmaya başlandı. Bu lensler PMMA, silikonlar ve floropolimerlerin karışımından elde edilirler. Bu karışım oksijenin lensten göze geçişine izin

verdiği için kullanıcıya konfor sağlar. Bu lenslere kullanıcıların alışması 3 saat alır. RGP'nin rigid olması yumuşak lenslerden daha net görüş alınmasını sağlamaktadır. RGP'ler astigmat ve bifokal (çift odaklı) ihtiyaç durumlarında diğer lens türlerine daha iyi bir çözümdür. RGP'lerin dezavantajı ise yüksek maliyet ve esnek olmayışlarıdır.

İnsanlar kişisel zevklerine uygun renk ve tasarımda lensler kullanmaya başladılar. Kontak lenslerin popülaritesi arttıkça üretici firmalar daha iyi ve daha ucuz lens üretmek için farklı materyaller üzerine yapılan araştırmalara gelecekte daha çok yatırım yapmaları beklenmektedir.

Polimerik malzemelerin günlük yaşamı kolaylaştıracak, kullanım amacına uygun şekilde elde edilebilmesi için bazı özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekir.

İnsan hayatını kolaylaştırmak ve daha konforlu hale getirmek için birçok bilimsel çalışma yapılmaktadır. Organ veya vücudun herhangi bir fonksiyonunun yerine getirilememesi sonucu ilaç harici doğal veya sentetik malzemelere biyomateryaller denir. Bu malzemeler insan hayatının konforunu maksimize etmeye çalışır. Günümüzde geliştirilmiş polimerik biyomateryallerin tıp alanında birçok uygulaması bulunmaktadır. Tıp alanında büyük bir uygulama alanına sahip olan polimerik biyomateryaller kullanılmaktadır.

Bu polimerler, lif, film, jel, boncuk, nanopartikül gibi bileşenlerden hazırlanabilir. Bu bileşenler, uygulamalarda biyomateryal olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Örneğin polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), polilaktiasit (PLA) ve poliglikolikasit (PGA) gibi çok sayıda polimer uygulamaları sağlık alanında kullanılmaktadır. PMMA, oda sıcaklığında camsı halde bulunan hidrofobik, doğrusal yapıda bir zincir polimeridir. Ticari olarak Lucite ve Plexiglas isimleriyle tanınır. Işık geçirgenliği, sertliği ve kararlılığı nedeniyle göz içi lensler, takma göz ve sert kontakt lenslerde kullanımları oldukça yaygındır (Bruce ve Bernan 1995). Bu bağlamda PMMA'nın avantajlı özelliklerinden faydalanırken dezavantajlı özelliklerini en aza indirmek ve kullanıcıların konforunu arttırmaya yönelik daha önceden özellikleri bilinen başka bir polimerle birleşimini yaparak farklı özelliğe sahip olması sağlanabilir. Poli(nbütilmetakrilat) (PnBMA)'ın yapısı ve özellikleri bakımından teorik olarak PMMA'nın olumsuz özelliklerini olumlu hale getirebileceği düşünülmektedir. Tabi yapılan araştırmalar sonucu daha önce konktakt lens

yapımında kullanılmamasından dolayı yapılan çalışmalar sonuçsuz da kalabilir. Ancak bilime büyük katkı sağlayacaktır.

Bu çalışmada, hem lens materyali olan hem de biyomedikal ve teknoloji alanlarında uygulaması olan polimetilmetakrilat (PMMA), polihidroksietilmetakrilat (PHEMA) ve poli(n-butilmetakrilat) (PnBMA) polimerlerini farklı kombinasyonlarda ve bileşimlerde içeren PMMA-*co*-PHEMA (PMMA/PHEMA: 1/1; 1/2; 2/1), PMMA-*co*-PnBMA (PMMA/PnBMA: 1/1; 1/2; 2/1) ve PnBMA-*co*-PHEMA (PnBMA/PHEMA: 1/1; 1/2; 2/1) rastgele kopolimerleri azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı kullanılarak geleneksel radikalik polimerleşme yöntemi ile sentezlenmiş ve lens materyali olarak kullanımı araştırılmıştır. Monomerlerin çeşitli kombinasyonları lens materyallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Literatürde PMMA ve PHEMA içeren kopolimerinin sentezi ve kontakt lens materyali olarak kullanımının araştırılması (Aouak vd. 2019) ile ilgili çalışmaya rastlanmış ancak PMMA-*co*-PnBMA ve PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerleri ile ilgili böyle bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu durum bizi bu çalışmayı yapmaya yönlendirmiş ve çalışma kapsamında elde edilecek sonuçların bilimsel çıktısının (makale, bildiri) olabileceğini, bilime bu alanda önemli bir katkı sağlayacağını göstermektedir.

BÖLÜM 2

KONTAKT LENSLELER

Kontakt lens pazarı, 2015 yılında 7,1 milyar dolar büyüklüğüne sahiptir ve sürekli artış yönünde eğilim göstermektedir. İnsan yaşamında önemli bir yer tutan görme kusurunu ortadan kaldıran bu materyallerin 2000’li yıllardan bu yana kontakt lens popülaritesi nedeniyle yüzden fazla patent alınmıştır (Nicolas 2016). Kozmetik, görsel rehabilitasyon, gözlük kullanma dezavantajları, kırılma olayında kırılma şekline göre maddi ve fiziksel zarar olmaması, kaybolma durumu olmaması, spor ve genel aktivitelerde daha konforlu olması gibi sebeplerden dolayı yaygın olarak tercih edilmektedir.

Kontakt lenslerin uygulamaları görme düzeltici, tedavi edici ilaç kullanımına kadar çeşitlilik göstermektedir. Bu uygulamalarda lens kullanıcılarının; aşınma süresi, rahatlık, dayanıklılık, pratik kullanım, görüş stabilitesi, maliyet vb. ön planda olan istekleri vardır. Bu talepler kullanıcıları ilgilendirdiği kadar üreticileri de ilgilendirmektedir. Üreticilerden gelen geri bildirimlere odaklanan bilim insanları malzeme gereksinimlerini belirleyerek kontakt lens malzemeleri geliştirmek için gerekli araştırmaları yapmaktadırlar.

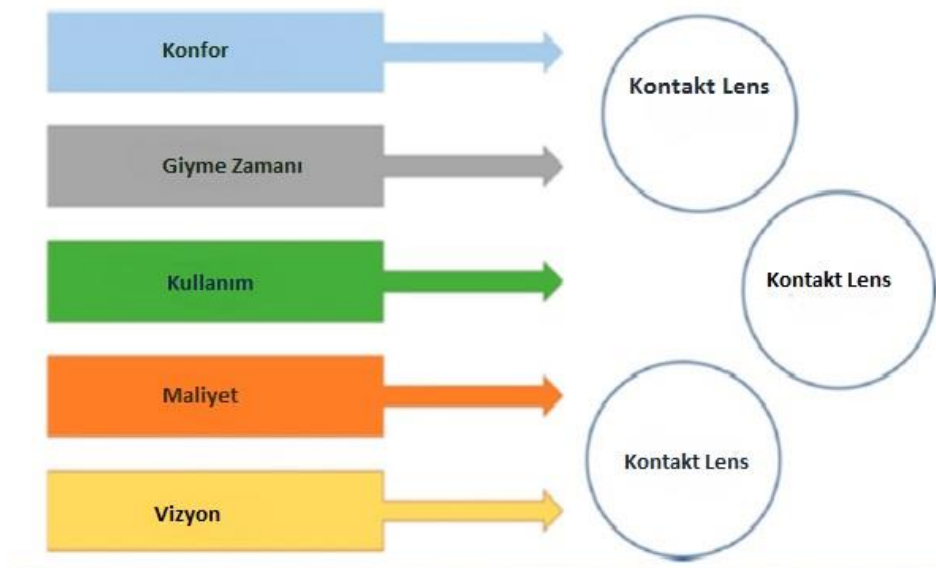
Kontakt lens tasarımına ait ilk ipuçlarına 1500’lü yılların başlarında Leonardo Da Vinci’nin çalışmalarında rastlanmaktadır. Gerçek anlamda ilk kontakt lenslerin yapımı ise 1888’de biri İsveç’li bir fizikçi olan Eugene A. Fick, diğeri de Fransız bir optisyen olan Eduard Kalt’ın girişimleriyle başlamıştır (McMahon ve Zadnik 2006). 1930’lu yılların sonuna doğru skleral lensler, bir tür plastik olan polimetilmetakrilat (PMMA) materyalinden üreilmeye başlanmıştır, 1940’lardan sonra da PMMA, lens üretiminde çok yaygın kullanılan bir materyal olmuştur. 1970’li yıllardan itibaren ise PMMA, başka maddelerle kombine edilerek, değişik derecelerde gaz geçirgenliğine sahip yeni materyaller elde edilmiştir. Bunlar; günümüze kadar sert gaz geçirgen (RGP, Rigit Gas Permeable) lensler adı altında, halen de kullanılmakta olan geniş bir kontakt lens grubunu oluşturmaktadırlar. Son yıllarda kontakt lens üretiminde yaşanan en büyük yenilik ise yüksek oksijen geçirgenliğine sahip silikon materyali ile değişik derecelerde

ama daha az oksijen geçirgenliği bulunan, kontakt lense çatı oluşturacak yapısal özelliğe sahip hidrojel materyalinin birleştirilebilmesi olmuştur. 1990'lı yılların başlarında gerçekleşen bu buluşla yüksek oksijen geçirgenliğine sahip, nispeten ucuz, sürekli kullanıma izin veren silikon-hidrojel lensler üretilmiştir.

Genel olarak, sert veya yumuşak benzetmeleri, kontakt lenslerin genel tanımları anlamına gelir (Efron 2018). Sert kontakt lensler dayanıklı ve gaz geçirgendirler. Yumuşak kontakt lensler ise esnek ve yüksek su içerikli malzemeden yapılmıştır.

Sert gaz geçirgen lensler (RGP: oksijen geçirgen sert lenstir) sert lens olarak anılması doğru bir yaklaşım değildir. İlk PMMA lensleri sert olarak sınıflandırılırken modern RGP lensleri, düşük modüllü bileşenlerin dâhil edilmesiyle daha esnek hal almışlardır. Sert olmaktan çok daha serttirler. Yine PMMA lensleri oksijen geçirgenliğine sahip değilken RGP lenslerin oksijen geçirgen özelliği olması başka bir ayırt edici özelliktir.

Silikon kontakt lensler (SKL), yumuşak, olduğa esnek, oksijen geçirgen ve su içeriklidir. Bu esneklik lensin kullanıcının göz şeklini rahatça almasını sağlamaktadır. Ayrıca silikon kontakt lensler günlük, haftalık ve aylık olarak kullanılabilir. Silikon hidrojeller (yumuşak) ve sert gaz geçirgen lensler (sert) sıklıkla kullanılan malzemeler vardır. Silikon malzemeler kullanılmasına rağmen farklılıkların sebebi jel ağı ve su içeriğinden kaynaklanır. Bu durum kontakt lens türevlerine çeşitli özellikler kazandırabilir. Kullanıcıların taleplerine göre kontakt lens kullanımının çeşitli özellik talebi ve sebepleri olabilir.



şekil 2.1 Kontakt lens kullanıcı talepleri.

PMMA, sınırlı hidrofilik yapıda olan dayanıklı, optik olarak şeffaf bir polimerdir. Oksijen geçirgenliği ihmal edilebilecek kadar az olan PMMA göz sağlığı sorununa neden olabilir (Bruce ve Bernan 1995). Bilim insanlarının hidroksietilmetakrilatı (HEMA) yani suyla etkileşime izin veren hidrofilik monomerlerden oluşan elektrokimyasal polariteye sahip olan hidrojel keşfettiler (McMahon ve Zadnik 2006). Bu hidrojellerin PMMA'a göre biyouyumluluğu çok daha fazlaydı. Polimer ağı içerisinde büyük bir su yüzdesini tutabilen, oksijen geçirgen ve esnek olan malzeme sınıfıdır. Bu özellikler, kontakt lenslerin konforunu, oksijen geçirgenliğini ve kullanım süresi gibi parametrelerinde önemli derecede olumlu etki yaptı. Bunun neticesinde birçok HEMA türevi kontakt lens üretilmesine sebep oldu (Wichterle ve Lim 1960).

Kontakt lenslerin bir sonraki aşaması, silikon bazlı sert lensler ve hidrojeller oldu. Bu malzemeler çok yüksek gaz geçirgen özelliğe sahiptir. Silikon bazlı malzemeler hidrofobik özelliğe sahiptir. Yani zayıf ıslatma ve aşındırıcılık özelliklerinden dolayı kullanımı rahat değildir. Bilim insanları istenilen özellik olan hidrofilikliği sağlayabilmek için hidrofobik yapıda olan silikon monomerini hidrofilik olan komonomerlerle polimerizasyonunu gerçekleştirerek bu sorunun üstesinden gelmesini bildiler (ABD Patent No. 3498254, 1970). Bu piyasada en çok kullanılan silikon hidrojeller için devrim niteliği taşımaktadır.

Düşük maliyetli ve hidrofilik özelliğe sahip polimer olan polivinil alkol (PVA) 1990'lı yıllarda ortaya çıktı (ABD Patent No. 4074039, 1978). PVA hidrojelleri potansiyel kontakt lens malzemesi olarak ümit verdi. Ancak buna benzer başka malzemelerde vardı. Örneğin kontakt lens hidrofilikliğini iyileştirmeye yönelik kullanılan polietilen glikol (PEG) yüzey kaplamaları da vardır (ABD Patent No. 4650843, 1987).

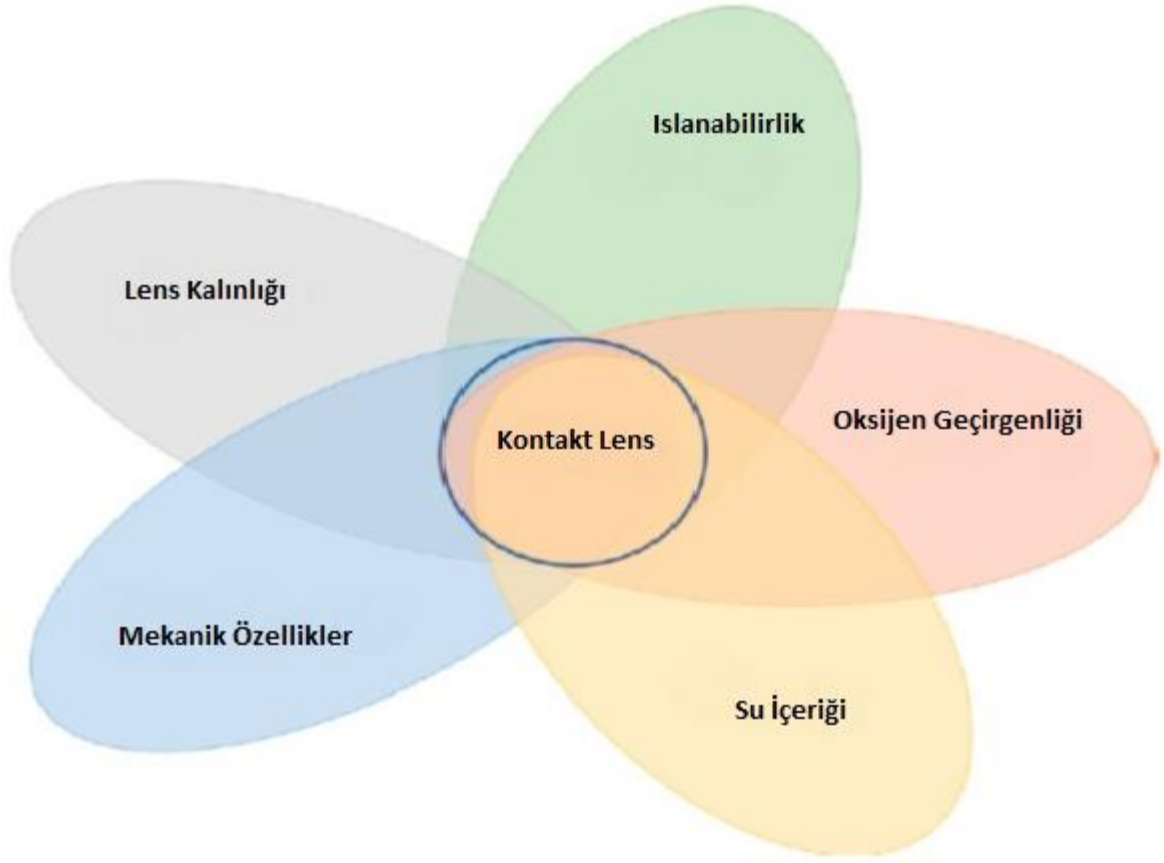
Kontakt lensler kullanıcılarının yaşam kalitesini arttırmak için kullanıcıların taleplerini karşılamak durumundaydı. Kozmetik açıdan kullanılan kontakt lensler renkli olmalarından protez olarak kullanımına kadar çok çeşitli yelpazeye sahiptir. Proaktif oftalmik tedavi içinde kullanılmaktadırlar. Küresel bazda her geçen gün artan miyopi, glokom ve diğer göz hastalıklarının tedavisi amacıyla daha etkili tedavi yöntemi olarak kullanılabilir. Glokom tedavisi için kontakt lenslere ilaç yüklemesi yapılarak basitçe göze yerleştirilerek ilaç salınımı yapılabilmesi başka bir avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sebeple daha da geliştirilmiş kontakt lenslere ihtiyaç duyulabilir.

2.1 KONTAKT LENS POLİMERLERİ

Polimer, monomer adı verilen yüzlerce, binlerce ve yüzbinlerce tekrar eden molekülden oluşan kovalent bağlarla bağlanmış büyük bir makromoleküldür. Kontakt lens üretebilmek için uygun polimerler bulunmalı ve modifiye edilmelidir. Ancak bunu yapmak için milyonlarca olasılık mevcut olduğundan bu iş tamamen uzmanlık isteyen bir konudur. Aynı malzemeyi elde edebilmek için radikalik ve katalitik polimerizasyon mekanizmaları mevcuttur. Polimerizasyon koşulları: başlatıcı seçimi, sıcaklık, karıştırma hızı ve kullanılacak kabın büyüklüğü önemlidir. Bu etkenler aynı polimeri farklı özelliklere sahip hale getirebilir. Malzemeyi üretmek tek başına yeterli değildir. Analiz yapmaya hazır hale getirebilme ve paketleme gibi işlemlere uygun olması gerekir. Kontakt lens malzemesi modifikasyonu yaparken yelpazenin çok geniş olması nedeniyle içinden çıkılmaz bir hal alması an meselesi olabilir. Bu sebeple aşağıdaki tabloda kontakt lens konusunda bize yol gösterici olabilecek bazı polimerlerin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 Kontakt lens polimerleri sınıflarının genel avantaj ve dezavantajları.

Kontakt Lens Malzemesi	Artılar	Eksiler
PMMA	Ucuz, iyi anlaşılmış polimer	Oksijen geçirgenliği yok, göz için ergonomik değil
RGB	Yüksek oksijen geçirgenliği, dayanıklı	Pahalı reaktifler, hidrofilik komonomer gerektirir, aşındırıcı olabilir
HEMA Hidrojel	Ucuz, biyouyumlu, bol kopolimer imkânı	Düşük oksijen geçirgenliği, protein birikimi sorunları
Silikon Hidrojel	Yüksek oksijen geçirgenliği, dayanıklı, rahat	Pahalı reaktifler, hidrofilik komonomer gerektirir, aşındırıcı olabilir
PVA	Ucuz, basit üretim, biyouyumluluk	Düşük oksijen geçirgenliği, sabit su içeriği



Şekil 2.2 Kontakt lens polimerleri birçok parametreye bağlıdır.

Lens Kalınlığı: Polimerdeki silikon miktarı arttıkça lens kalınlığı da artar. Lens ne kadar inceyse o kadar konforludur; göz güzeyini o kadar iyi kaplar. Ama ince lensler kolay yırtılır, takıp çıkarması zordur ve az silikon içerdikleri için oksijen geçirgenlikleri yetersiz olabilir.

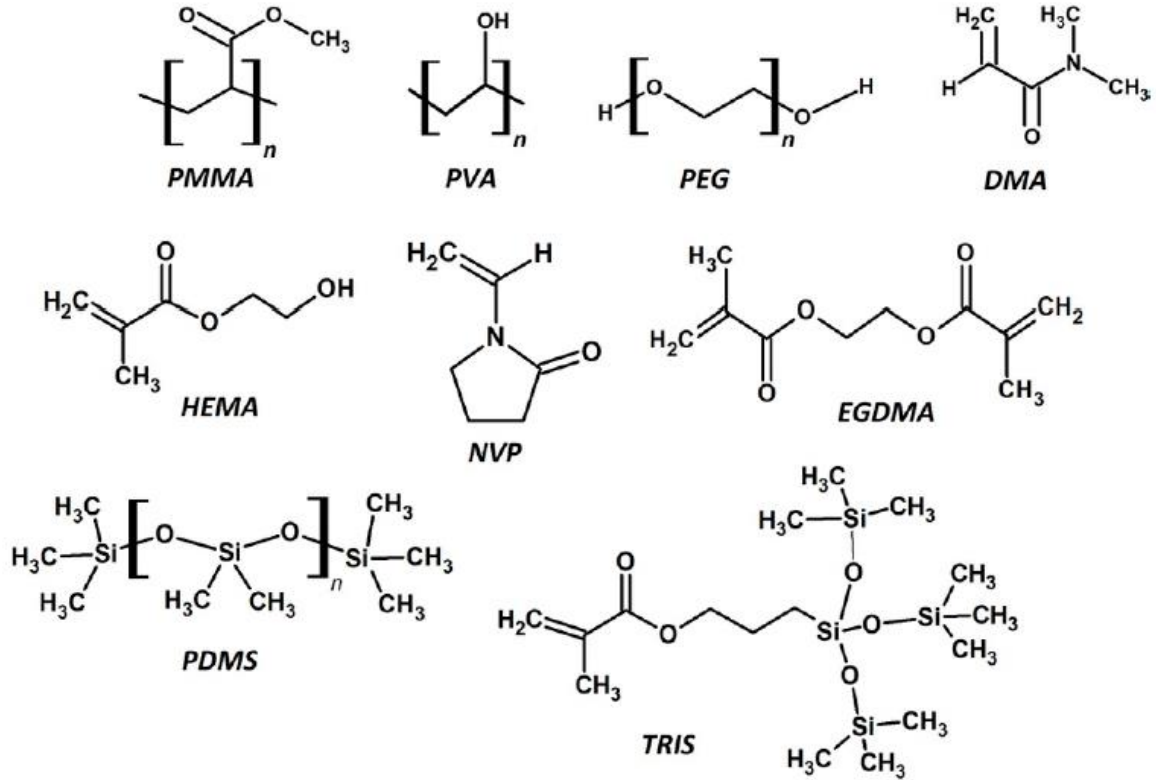
Oksijen Geçirgenliği: Lensin uzun süre kullanılabilir olmasını sağlayan önemli parametrelerdendir.

Su İçeriği: Lens materyalinin hapsedebildiği su miktarıdır. Hidrojel moleküllerde su içeriği fazladır; ama bu lens gözyaşının az olduğu bir ortamdaysa suyla birlikte çok önemli fiziksel özellikleri, hatta numarası değişecektir. Kontakt lens üretimi ile ilgili en yeni trendler, lens yüzeyini su içeriği yüksek bir katman ile kaplayarak ve lensin su içeriğini aslında hala düşük tutarak konforunu artırmayı sağlar.

Mekanik Özellikler: Lensin dayanıklılığı (çekme, darbe, sertlik vb.) ile ilgilidir.

Islanabilirlik: Kontakt lens materyali üzerine bir damla su damlatıldığında bu damlanın kenarının lensle yaptığı açıdır. Lens konforunu belirleyen en önemli parametrelerden biridir.

Kontakt lens üretiminde yaygın olarak kullanılan bazı monomer ve polimerler Şekil 2.3' te verilmiştir.



Şekil 2.3 PMMA-polimetilmetakrilat, PVA-polivinilalkol, PEG-polietilenglikol, DMA-dimetilmetakrilat, HEMA-hidroksietilmetakrilat, NVP-N-vinilpirolidon, EGDMA-etilenglikoldimetakrilat, PDMS-polidimetilsiloksan, TRIS-3[tris(trimetilsiloksi)silil]propilmetakrilat.

Polimerizasyon, monomerlerin gerekli kimyasalların ve şartların sağlanmasıyla polimerleşme işlemidir. Polimerizasyon işleminin gerçekleşmesi için reaktif olarak başlatıcı seçilir. Seçilen başlatıcı monomerlerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplarla etkileşime girmelidir. Başlatıcı monomer üzerindeki fonksiyonel gruptan bir radikal olarak polimerizasyonu başlatır. Monomer kendi içinde serbest bir radikale sahip olur. Bu radikal komşu monomerin fonksiyonel grubundan bir radikal olarak reaksiyona girer. Bu işlem büyüme olarak bilinir ve tüketilecek monomer kalmayınca kadar polimer oluşumu devam eder. Günümüzde çoğu kontakt lens, iki veya daha fazla monomerin polimerizasyonundan üretilmektedir. Kopolimerler, tek tek

polimerlerin özelliklerini içerir; sonuç olarak kopolimerizasyon genellikle tek bir polimerle sorunların üstesinden gelmek için kullanılan ilk yöntemdir. Bu ilke, kontakt lenslerin gelişiminde yıllarca etkili olmuştur. Örneğin silikon polimerler, yüksek oksijen geçirgenliğine sahip olmasına rağmen çok hidrofobiktir. Bu nedenle homopolimer kontakt lens malzemesi olarak ideal değildirler. Bununla birlikte, hidrofilik (oldukça polar) bir monomer içeren silikonların kopolimerleri bu sorunu çözebilir.

Kopolimerizasyon, zincire moleküler ağırlık ekleyerek polimer zincirlerinin çapraz bağlanması yoluyla fiziksel özellikleri geliştirmek için de kullanılabilir. Bazı durumlarda, yumuşak bir polimer eklemek, özellikle sert malzemelerin (genellikle silikon esaslı malzemeler) modülünü azaltabilir. Hidrofobik komonomerler, bu özellik için iyileştirme gerektiren malzemelere oksijen geçirgenliği ekler ve silikon bazlı monomerler genellikle bu amaç için kullanılır.

2.2 KONTAKT LENS POLİMERLERİNİN SENTEZİ

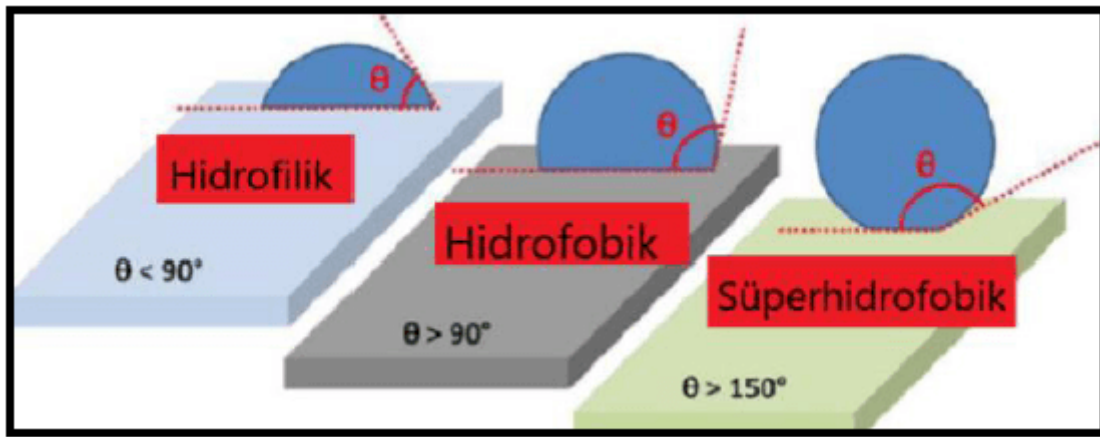
Polimerleri sentezlemek için birçok yöntem mevcut olmasına rağmen bu çalışmada kullanılan yöntemler açıklanmıştır.

2.2.1 Serbest (Rastgele) Radikal Polimerizasyon

Serbest radikal polimerizasyon (FRP), bir tür zincir büyümesi polimerizasyon mekanizmasıdır. Özgün olarak, serbest radikal polimerizasyonları genellikle kolaylıkla kontrol edilmez ve sonuçta ortaya çıkan polimerlerin yüksek dağılımını (moleküler ağırlıklarda büyük varyasyonlar) üretir. Bu polimer özelliklerinin dağılımına yol açabilir. Yüksek gerilim ve çekme modülü polimerleri genellikle polimer zincirlerinin uzunluğu ile belirlenir (Perkins, Capiati ve Porter 1976). FRP'nin bir avantajı, polimerizasyonun kap içinde birçok başlatma noktasına sahip olması nedeniyle jelleşme ağları oluşturma kolay olmasıdır. Bu jel ağını oluşturmak için fiziksel olarak dolanabilen veya çapraz bağlanabilen birçok zincirin aynı anda büyümesine izin verir. Çapraz bağlanma, iki farklı polimer zincirine kimyasal bağlanmayı mümkün kılan iki işlevsel grup içeren monomerlerden birine bağlıdır. Çapraz bağlanan polimer zincirleri genellikle jelleşmeyi iyileştirir ve malzemenin modülünü artırır. Bugüne kadar, çoğu lensler serbest radikal polimerizasyonu kullanılarak üretilmiştir (ABD Patent No. 4931228, 1990). Bu yöntem kolaydır ve katalizörler gibi pahalı reaktifler gerektirmez. Ayrıca imalat sonrası temizlik işlemlerinde istenmeyen/reaksiyona girmemiş kimyasallar malzemenin

uzaklaştırılabilir. Katalizörler genellikle insan sağlığı için kaçınılması gereken ağır metallerden oluşur.

Günümüzde çoğu kontakt lensler, iki veya daha fazla monomerin polimerizasyonundan üretilmektedir (ABD Patent No. 4983332, 1991) (Lin, Yes, Lin, & Yang, 2014). Kopolimerler, tek tek polimerlerin özelliklerini içerir; sonuç olarak, kopolimerizasyon genellikle tek bir polimerle sorunların üstesinden gelmek için kullanılan ilk yöntemdir. Bu ilke kontakt lenslerin gelişiminde yıllarca etkili olmuştur. Örneğin silikon polimerler, yüksek oksijen geçirgenliklerine rağmen çok hidrofobiktir. Bu nedenle homopolimer lens malzemesi olarak ideal değildirler. Bununla birlikte, hidrofilik (oldukça polar) bir monomer içeren silikonların kopolimerleri bu sorunu çözebilir. Yüzeyle su damlasının arasındaki açı arttıkça hidrofobiklik artmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı.

Kopolimerizasyon, zincire moleküler ağırlık ekleyerek polimer zincirlerinin çapraz bağlanması yoluyla fiziksel özellikleri geliştirmek için de kullanılabilir. Bazı durumlarda, yumuşak bir polimer eklemek, özellikle sert malzemelerin (genellikle silikon esaslı malzemeler) modülünü azaltabilir. Hidrofobik komonomerler, bu özellik için iyileştirme gerektiren malzemelere oksijen geçirgenliği ekler ve silikon bazlı monomerler genellikle bu amaç için kullanılır. Çizelge 2.2, oksijen geçirgenliği, su içeriği, modüller ve aşınma süresi dahil olmak üzere yaygın kontakt lens materyallerinin ve ilgili kopolimerlerin özelliklerini içerir. Aşınma süresi, bir kontakt lenslerin göz sağlığı sorunları ortaya çıkmadan önceki maksimum kullanım süresi perspektifindedir. Kopolimerizasyonun etkisi, modülde büyük bir azalma ile PMMA'dan türetilen sert malzemeler için özellikle belirgindir, halbuki lenslerin hidrojel sınıfları çok daha

geniş bir sabit modül aralığına sahiptir, ancak su içeriği ve oksijen geçirgenliğinde büyük farklılıklar vardır.

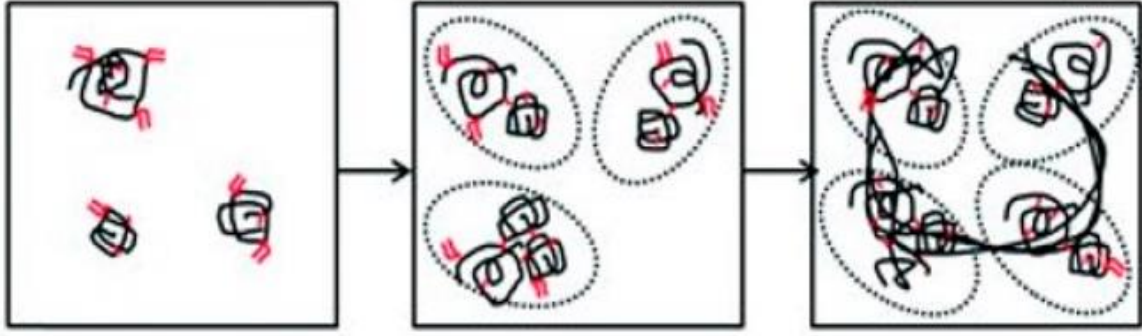
Çizelge 2.2 Yaygın kontakt lens polimerlerinin genelleştirilmiş özellikleri.

Malzeme	Oksijen Geçirgenliği (Dk/t)	Su İçeriği (%)	Modül (MPa)	Giyme Zamanı (Gün)*
PMMA	0	0	1000	<1
PMMA-Silikon	15	0		
Silikon-HEMA (katı)	10-100	0	10	
HEMA Hidrojel HEMA-NVP HEMA-MMA	10-50	30-80	0.2-2	1-7
Silikon (PDMS) Hidrojel	60-200	20-55	0.2-2	~7-28
TRIS-DMA PDMS-HEMA PVA	1030	60-70		<1
*Lens atılmadan önce göze kapsamlı komplikasyonlar olmaksızın maksimum kullanım süresi				

Tam yoğunluklu polimerler, malzemenin mukavemetini sağlamak için moleküler ağırlık ve moleküller arası kuvvetlerden yararlanır; bu kısmen PMMA'nın yüksek modülünün olmasının nedenidir. Merceğin mercek kalınlığı gibi diğer faktörler de önemlidir, oysa gözenekli malzemeler gibi çok düşük yoğunluklu polimerlerin özellikleri (tam yoğunluğun %10'u, %90 hava) çaprazdaki bağlanma küçük değişikliklere duyarlıdır (Narita, Mayumi, Creton, Ducouret, ve Hebraud 2013).

Başka bir çalışma, verimsiz çapraz bağlanmaya bağlı olarak %90 gözenekli bir malzemede Youngs modülünde %40'a varan bir azalma olduğunu göstermiştir (Musgrave, Nazarov ve Bazin 2017). Bu nihai malzeme özellikleri ve üretim hususlarından hidrasyon üzerindeki çok yüksek su içerikli hidrojellerle ilgili olabilir (Maldonado-Codina ve Efron 2004).

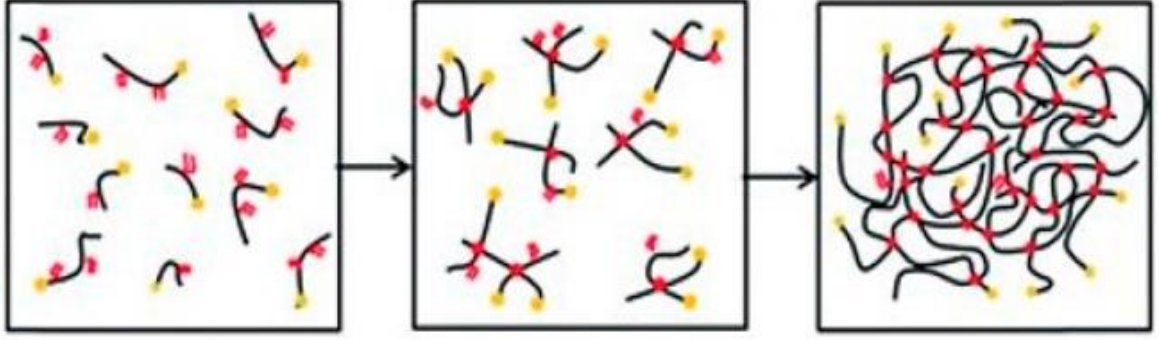
Maldonado-Codina ve Efron, polimerizasyon partileri ve üretim yöntemleri arasındaki süreçlerin iyileştirilmesi ihtiyacının altını çizdi. Önemli olan diğer faktörler arasında duvar köşelerinin homojenliği, tekdüze gözenek boyutu vb. bunların hepsinin serbest radikal polimerizasyon ile tutarlı olduğu garanti edilmez. Serbest radikal polimerizasyon, mükemmel kontakt lens malzemelerini üretmek için iş gücü artmış olsa da işlevsel malzemeler için tamamen verimli çalışmalar üretmiyor olabilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Geleneksel (Rastgele) radikal polimerizasyon.

2.2.2 Tersinir Ekleme-Parçalama Zincir Transfer Polimerizasyonu [RAFT (Reversible addition–fragmentation chain-transfer polymerization)]

Kontakt lens materyallerinin fiziksel özelliklerini iyileştirmek için alternatif polimerizasyon mekanizmaları daha faydalı olabilir. Diğer yöntemler arasında katalizörler veya kontrollü radikal polimerizasyon yer alır. Radikal polimerizasyon için kontrollü bir yöntem olarak tersinir ekleme-parçalama zincir transfer (RAFT) polimerizasyonudur. Bu, diğer biyo uygulamalardaki potansiyelin incelenmesi dahil olmak üzere, polimer bilminde popüler bir büyüme alanı olmuştur (Fairbanks, Gunatillake ve Meagher 2015) (Abdollahi, Khalafi-Nezhad, Mohammadi, Abdouss ve Salam-Kalajahi 2018). Zincir transfer ajanı, polimer zincirinin büyümesine doğru bir şekilde aracılık eder, böylece moleküler ağırlık önceden tasarlanabilir (Perkins, Capiati ve Porter 1976). Bu düşük dağılımlı bir polimer ile sonuçlanır, bu da sonuçtaki özelliklerin ve yapının serbest radikalik polimerizasyondan daha güvenilir olduğu anlamına gelir (Şekil 2.6). Zincir transfer maddeleri kullanılarak üretilen birçok hidrojel örneği vardır (Liu, Cui, Kong, Barrow ve Yang 2014). Ters eklemeli fragmentasyon zincir transferi (RAFT) polimerizasyonunun spesifik bir örneği, silikon bazlı polimerleri kapsar. Diğer araştırmacılar da ilaç dağıtımı için poliakrilik asit pH'a duyarlı hidrojelleri modifiye etmek için RAFT kullanmışlardır (Liu, Cui, Kong, Barrow ve Yang 2014). Bu kontakt lensler olarak RAFT ile sentezlenmiş silikon ve geleneksel hidrojellerin potansiyelini artırır. Son zamanlarda, polialilmetakrilat (PMMA) ve bazı polimer bileşenlerine dayalı umut verici RAFT polimerizasyon yöntemiyle yumuşak kontakt lens sentezlenebilir (Şekil 2.6). Kontakt lenslerin düşük temas açıları ($<80^\circ$), yüksek Dk değerleri (> 100 bariyer) ve Çizelge 2.2'de verilen kontakt lens parametreleri aralığında olan 0.5-1.5 MPa arasında değişen elastik modülleri vardır.



Şekil 2.6 Tersinir ekleme-parçalama zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu.

2.3 KONTAKT LENSLERİN SINIFLANDIRILMASI

Kontakt lensler, üretildikleri polimer yapısına göre sert ve yumuşak olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir.

2.3.1 Sert Kontakt Lensler

Sert kontakt lenslerin özelliği göze yüksek oranda oksijenin aktarımını sağlar. Polimer özellikleri açısından dayanıklı yapıya sahiptir. Sert kontakt lensler tüm kırma kusurlarında kullanılsa da çoğunlukla astigmat göz kusuru olanlar tarafından tercih edilir. En önemli sebebi, sert kontakt lenslerin korneaya tam olarak oturmaması olarak açıklanabilir.

2.3.2 Gaz Geçirgen Olmayan Kontakt Lensler

Kontak lenslerin, gaz geçirgen özelliğinin ihmal edecek kadar düşük ya da hiç olmamasından dolayı kontakt lens kullanımında tercih edilmeyen bir polimer olan PMMA üretilmişlerdir. Hafif, ıslanabilir, şeffaf, yüksek ışık geçirgen, kullanım süresi ve dayanıklılığı gibi avantajları vardır. Ancak korneanın şeklini alamadığından kayma yapabilir, kontakt lens kullanımından gözlük kullanımına geçişte yaşanan bulanıklık ve uzun süre kullanımına bağlı olarak toksite barındırma ihtimaline sahip olmaları dezavantaj sağlamaktadır (ABD Patent No. 4487905, 1984).

2.3.3 Sert Gaz Geçirgen Kontakt Lensler

Sert gaz geçirgen (RGP) kontakt lensler, silikon, silikon akrilat, selüloz asetat bütirat, florosilikonakrilat, florokarbon, floropolimer ve stirenden üretilmişlerdir. Gaz geçirgen olmayan materyallerin gözde meydana getirebileceği sorunları gaz geçirgen özelliğinden dolayı tercih edilmektedir. Kullanım rahatlığı açısından gaz geçirgen olmayan kontakt lenslere daha konforlu, oksijen geçirebilen, su emmeyen, yapısı gereği ıslanabilirlikleri iyi olmayan, uyum sağlamanın kolay olmadığı ve çizilme olasılığı yüksek olan malzemelerdir. Kornea nakli ve kornea şekil bozukluklarında hala en çok tercih edilen kontakt lens türleridir. Bu durum tamamen RGP lenslerinin sert yapısına bağlı olarak şekil alan kornea için faydalıdır.

2.3.4 Yumuşak Kontakt Lensler

Yumuşak kontakt lens üretilmesinde iki önemli malzeme silikon ve hidrojeldir. Yumuşak kontakt lensler hidrofilik monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilirler. Polimerizasyon işlemi polimer zincirinin kimyasal yapısını değiştirdiği için fiziksel özellikleri üzerinde üstün özellik ekleme imkânı doğur; böylelikle elastik ve esnek bir karakter kazanır. PMMA yapısına ‘hidroksil’ gruplarının eklenmesiyle polimer esnek, hidrofilik özellik kazanabilir. En sık kullanılan yumuşak lens materyali 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) ve türevleridir. Yumuşak lensler yapısı gereği korneayı sararak korneada sabit kalabilen, uyum süresi kısa, günlük kullanım süresi sert kontakt lenslere göre uzun ve kullanımı rahat lenslerdir. Oksijen geçirgenlikleri ve ıslanabilirlikleri sert kontakt lenslere göre çok daha iyidir. Ömürlerinin kısa olması, kolay kırılabilmesi ve en önemlisi hidrofilik yapıları nedeniyle gözyaşından ileri gelen lipid, protein birikintilerini ve mikroorganizmaları depolamaları nedeniyle enfeksiyon riski taşımaları önemli dezavantajlarıdır.

2.3.5 Hidrojel Kontakt Lensler

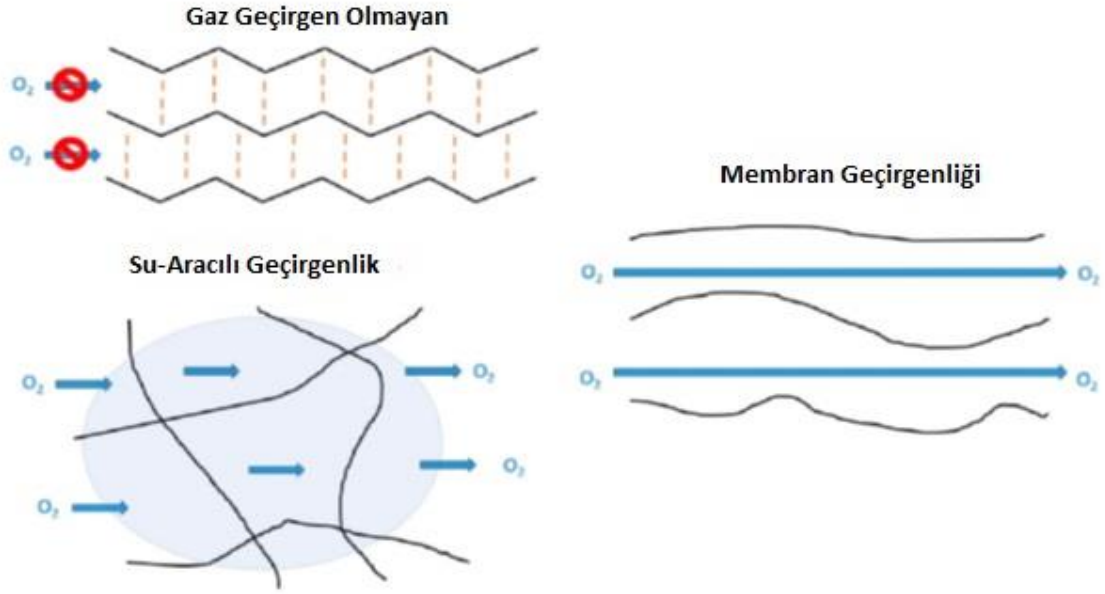
Hidrojel kontakt lenslerin en önemli özelliği değişik oranlarda su tutabilmeleridir. Bu özellik polimerin oksijen geçirgenliğini, elastikliğini, ışığı kırma gücünü ve sünmesine karşı dayanıklılığında önemli rol oynar. Bu lensler genelde farklı polimerlerden oluşabilmektedirler. Bu lensleri oluşturan polimerler; metakrilikasit (MAA), metilmetakrilat (MMA), gliserilmetakrilat (GMA), polivinilalkol (PVA), 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA), N-vinilpirolidon (NVP), etilglükoldimetilakrilat (EGDMA), etoksietilmetakrilattır (EDEMA).

2.3.6 Silikon Hidrojel Kontakt Lensleri

Kontakt lenslerin gelişimdeki en önemli sentez sert gaz geçirgen sınıfında yer alan silikon ve hidrojel polimerlerinin modifikasyonu planlanarak birleştirilmesi olmuştur. Silikon Hidrojel kontakt lensler, silikonun yapısı gereği yüksek oksijen geçirme özelliğiyle hidrojin yüksek su ve oksijen taşıma özelliğini modifiye etmişlerdir. Böylece silikonun yüksek oksijen geçirgenliği yeni polimere kazandırılırken; silikonun dezavantajı, su tutucu özelliğine sahip hidrojel ile azaltılmıştır. Bu kontakt lensler çok iyi oksijen geçirgenliğine sahip olmalarına rağmen yüzey ıslanabilirliği çok az olması dezavantajıdır. Bu kontakt lensleri oluşturan polimerler; perfloroalkileter makromer, polisiloksan-perfloroalkileter, polimerize edilebilir perfloroalkileter monomerlerdir.

2.4 METİLMETAKRİLAT (MMA) KOPOLİMERLERİNİN KONTAKT LENSLERİ

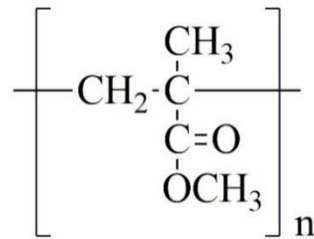
PMMA kontakt lensler yaklaşık %1'lik bir pazar payına sahiptir (Nicolas 2016); ancak, oküler aşınma için uygun polimerlerin özellikleri olan kontakt lens materyallerini önemini anlamak için önemli bir noktadır. PMMA ile ilgili en büyük sorunlardan biri oksijen geçirgenliğinin çok az olması veya hiç olmamasıdır. Bunun nedeni, oksijen veya iç su akışının O_2 akışına aracılık etmesini engelleyen polimer zincirlerinin hareketliliğinin olmamasıdır (Şekil 2.7). Bu PMMA'da, dipol-dipol bağı ve polimer zincirleri arasında yaygın olan fiziksel dolaşıklık gibi moleküller arası kuvvetler nedeniyle meydana gelir. Dipoller, bitişik pozitif yüklü (elektrokimyasal pozitif) karbon ve hidrojen atomlarına kıyasla negatif yüklü (elektrokimyasal negatif) oksijen tarafından oluşturulur. Bu nedenle, komşu polimer zincirleri, polimere termodinamik stabilite sağlamak için birbirlerini çekebilir. Bu moleküller arası kuvvetler aynı zamanda PMMA'nın düşük serbest hacme (polimer zincirleri arasındaki boşluk) sahip olduğu anlamına gelir, yani zincirler kolayca dönmez veya hareket etmez. Ek olarak, PMMA komşu zincirlerin etkileşimini engelleyen büyük askılı zincirler içermez. Tüm bu faktörler birlikte göz önüne alındığında polimerin içinden oksijen akışını engeller. Bununla birlikte, PMMA yüzeyinin işlevselleştirilmesi, bu kontakt lensler için yararlı olabilecek hidrofilikliğini artırabilir (Özgen ve Hasırcı 2014).



Şekil 2.7 Polimer zincirleri perspektifinden kontakt lens malzemelerinin gaz geçirgenlik mekanizmaları için şematik. 2D modeller, oksijenin kontakt lens materyalinin moleküler yapısından nasıl geçtiğini (veya geçmediğini) temsil eder. Bu şemalar, kapsamlı çapraz bağlanma veya bir 3B yapıda mevcut olacak bir 3B yapıda mevcut olabilecek makromoleküler yapı gibi faktörleri göstermez.

Son literatürde, PMMA tipik olarak kontakt lenslerin göz üzerindeki çeşitli etkilerini araştırmak için bir referans materyal olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalar, PMMA lensinin astigmatizm, şaşılık ve blefaroptoz gibi göz koşulları üzerindeki etkisine özel olarak odaklanan hastalıklardan bazılarıdır.

Polimetilmetakrilat (PMMA) (Şekil 2.8) monomer metilmetakrilat'tan ($C_5H_8O_2$) üretilen biyouyumlu ve %100 geri dönüşümlü akrilik veya organik cam olarak da bilinen şeffaf ve katı termoplastik bir materyaldir. Diğer şeffaf polimerlerden ayrılan özellikleri; UV ışınımı yüksek oranda geçirmemesi ama mükemmel olarak ışığı geçirilmesi, hava koşullarına dayanıklılık, sertlik, renklendirme seçeneklerinin çok oluşu olarak sayılabilir.



Şekil 2.8 PMMA kimyasal yapısı.

PMMA polimerin kırma indeksi (RI) 1,49 olup diğer cam ve plastiklere göre ışığın yaklaşık %92'sini geçirmektedir. Termal olarak kararlı (stabil) olması, düşük nem tutuculuğu ve UV dayanıklılığı özellikleri ile açık hava koşullarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

PMMA yaygın olarak optik geçirgenlik özelliği ve ucuz bir malzeme olduğundan elektronikte, sera ve otomobil pencerelerinde, akvaryum yapımında, LCD/LED TV ekranlarında, güneş panellerinde, cep telefon/ laptop ekranlarında, LED lamba tasarımında kullanılmaktadır.

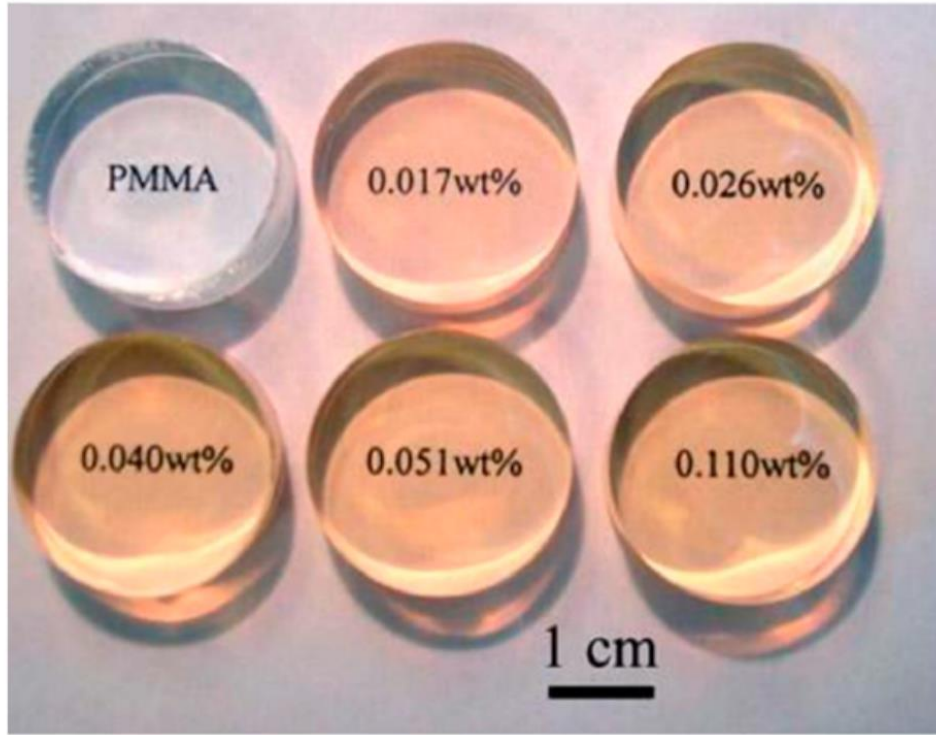
PMMA saflığı ve kolay temizlenmesi nedeniyle sağlık sektöründe ilaç test cihazlarında hastanelerde saklama kaplarında kullanıldığı gibi diş dolgularında ve kemik simanı olarak da kullanılmaktadır.

İmplantlarda kullanılmasının nedeni PMMA polimerinin metalik alternatiflerine göre insan dokusu ile uyumluluğudur. Bu nedenle PMMA lensler insan gözünde 1960 yılında ilk kez kontakt göz lensi olarak kullanılmıştır.

İlk sert kontakt lenslerin yapıldığı bu polimerin organik çözücülere dayanıksızlığı, gaz geçirmemesi ve su tutmama özellikleri ile sıkıntı yaratmıştır. Ancak bu polimerin katı olması ve göz merceğine uyumlu geometride olamaması sıkıntı yaratmıştır (Hollick, Spalton, Ursel ve Pande 1998).

Alió vd. çeşitli lens tipleri ile post-kornea refraktif cerrahi geçiren hastalara uyum sağladı ve en iyi sonuçları RGP lensleri gösterdi (Alio, Belda, Artola, Garcia-Lledo ve Osman 2002). Li ve arkadaşları UV maruziyetini azaltmak için çinko oksit kuantum noktalı olası yeni bir PMMA hibrid lensin üretimini gösterdi (Li vd. 2007). ZnO kuantum noktalarının çok düşük yüklemeleri (ağırlıkça %0,017) UV ışığının geçirgenliğini %50 azalttı, ancak bir kontakt lensten beklenen uygun optik şeffaflığı korudu (Şekil 2.9). Belki de PMMA lensleri için en yeni gelişme, nanofotonik lensler geliştirme olasılığıydı. Asit ve hidroksil ile işlevselleştirilmiş fullerenerler (C60), fullerinin foto ve elektro aktivitesinden yararlanmaya çalışmak için PMMA'ya eklendi. Bununla birlikte, bu nanofotonik lensler artık bunun yerine skleral kontakt lens materyallerinin odak noktası olmuştur (Mitrovic, Miljkovic, Popovic ve Koruga 2016). Bununla birlikte, PMMA'nın skleral lensler olarak ilgisini tartıştığından, hepsi PMMA materyali için kötü olmayabilir. Ek olarak, PMMA üzerine greftlenen polietilenglikol (PEG), protez göz replasmanı olarak görülmektedir (Cho vd. 2017).

Genel olarak, bunlar kontakt lensler hakkındaki muazzam miktardaki literatürler çok fazladır. Gerçek şu ki, PMMA çok iyi çalışılmış bir polimerdir; bu nedenle PMMA'dan türetilen yeni materyallerin geliştirilmesine olan ilgi şu anda heyecan verici değildir. Basitçe, modern literatürde PMMA'yı içeren birçok yayının olmaması, PMMA'nın günümüzün kontakt lensler için uygun olmadığına güçlü bir kanıttır. Tek umut, PMMA'yı referans bir kontakt lens malzemesi olarak kullanırken gözü etkileyen faktörlerle birlikte PMMA'nın temel anlayış için kullanılmaya devam edebilmesidir. Bu nedenle, PMMA hem araştırma hem de ticari amaçlar için marjinalleştirilmiş bir kontakt lens malzemesi literatürde hep referans olarak kalacaktır.



Şekil 2.9 ZnO kuantum noktalarının yüklü olduğu PMMA düğmeleri.

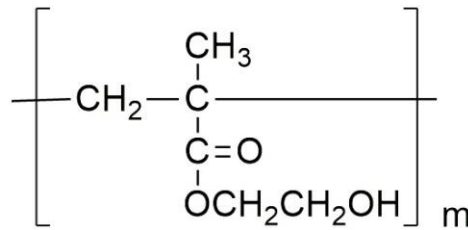
2.5 2-HİDROKSİETİLMETAKRİLAT (HEMA) KOPOLİMERLERİNİN KONTAKT LENSLERİ

HEMA ve ilgili hidrojel, yüksek su içeriği, oksijen geçirgen polimerik bir malzemedir. Bu hidrojel, komonomerlere bağlı olarak %20-80 arasında su içeriğine sahip olabilirler. HEMA'nın yüksek polar özellikleri, bu kontakt lenslerin genel olarak uygun ıslatma özelliklerine sahip olduğu, yani rahat oldukları anlamına gelir. Bu jellerin oksijen geçirgenliği, daha uzun süreli kullanım için uygundur, ancak aynı ölçüde silikon bazlı lensler için uygun

değildir. HEMA'dan türetilen hidrojjeller, kontakt lens pazarının önemli bir bölümünü oluşturur ve yaklaşık %22'lik pazara sahiptir (Nicolas 2016).

PMMA'nın su tutucu polimerik malzemelerle kopolimerleri katarakt tedavisinde göz içi lens olarak günümüzde kullanılmaktadır (Osswald, Baur, Brinkman, Oberbach ve Schmachtenberg 2006). 1970 yıllarında sert kontakt lenslerin yapıldığı PMMA ile %37,8 su tutucu özelliğe sahip polihidroksietilmetakrilat (PHEMA) polimeri (Şekil 2.10) birlikte kullanılarak yumuşak kontakt lensler yapılmıştır. Bu lensler açık bir görüş ve rahatlık sağlarken, korneaya oksijen geçirme sıkıntısı tam olarak çözülememiştir. Daha sonraki yıllarda bunu çözebilmek için silikon temelli monomerler eklenmiştir.

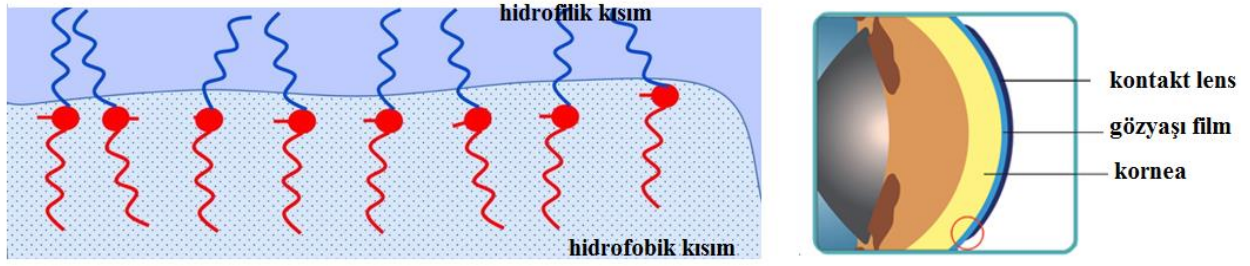
PHEMA ($C_6H_{10}O_3$)_n yüksek optik özellikleri ve hidroksil fonksiyonel grupları nedeniyle suyu seven yani hidrofiliktir ve su içinde hidrojel formundadır. Drahoslav Lim ve OttoWichterle 1953 yılında bu polimerin biyolojik kullanımı için patent almışlardır. Diğer polimerlerle oluşturulan bileşimleri ile daha çok katarakt tedavisinde göz içi lens materyali (intraocular lens, IOL) olarak kullanılmaktadır (Wichterle O-patent Wichterleand Lim 1960, Kopeček 2009, Nicolsonand Vogt 2001, Nogueiravd 2014).



Şekil 2.10 PHEMA polimerinin kimyasal yapısı.

PHEMA kararlı, şeffaf, biyouyumlu bir hidrojeldir. Bu özellikler kontakt lens yapımında ve ilaç taşıyıcı sistem (ilaç bileşenlerinin vücut içinde tedavisine ihtiyaç duyulan bölgeye taşınmasını hedefleyen taşıyıcı sistem) olarak kullanılmasına olanak vermektedir.

Hidrojjeller, üç-boyutlu, hidrofilik, polimerik ağ şeklindeki yapılardır. Suyu yüksek oranlarda tutabilme kapasiteleri olduğundan atmosferik oksijenin çözünmesine izin vermekte bu da hava ile teması sağlamaktadır. Hidrofobik sert lenslere göre PHEMA içeren lenslerin yüzey gerilimi daha yüksek olduğundan gözyaşı film tabakasını üstünde tutabilmektedir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Hidrojel (sol) ve kontakt lens ve gözde göz yaşı tabakası.

Kornea hastalıklarının tedavisinde çeşitli terapötik bandaj lensler kullanılmaktadır. Bu lensler yumuşak kontakt lensler olup, başlıca, ağrıyı giderip konforu arttırmak, korneayı korumak, görme keskinliğini arttırmak, kornea iyileşmesini hızlandırmak, korneayı desteklemek, kornea hidrasyonunu sağlamak amacıyla kullanılırlar. PHEMA içeren bu tür lenslerin avantajlarından biri de göz ilaçlarının özellikle korneaya ulaşabilmesini kolaylaştırmasıdır (Tomar, Tomar, Gulathi ve Nagaich 2012).

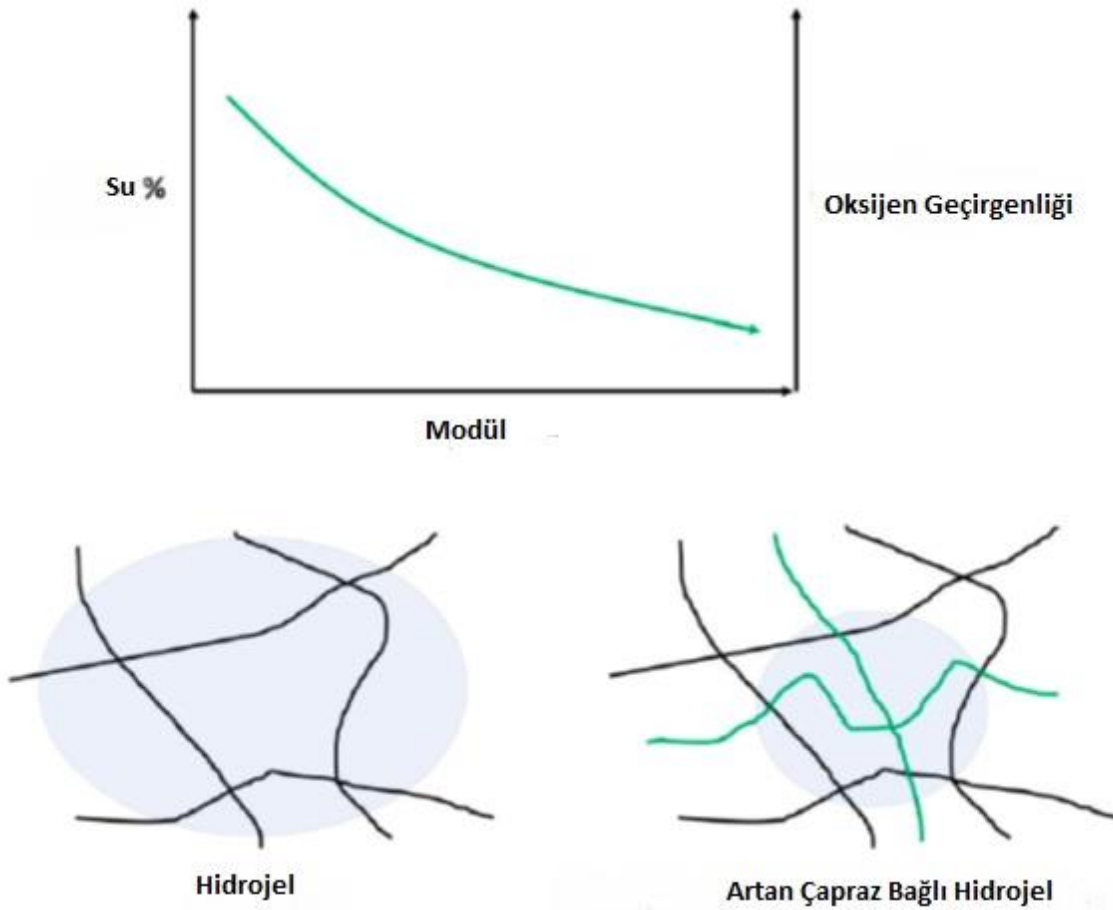
PMMA-co-PHEMA kopolimerindeki su içeriği canlı dokudaki su içeriğine yakındır. Bozulmaya dirençli ve farklı şekil ve formlarda olabildiğinden önemli bir kopolimerdir (Rayment, Dargaville, Shooter ve George 2008).

PHEMA temelli kopolimerler biyomedikal (Vargün, Sankir, Aran, Sankir ve Usanmaz 2010), ve katı hal boya (solid-state pulsed dye) lazer (Abedin 2003) yapımında kullanıldığı gibi kırma indeksi, iyi mekaniksel özellikleri ve yüksek oksijen içeriği ile yumuşak kontakt lens materyalleri ve göz içi lens materyali olarak kullanılmaktadır (Karlgaard, Sarkar, Jones, Moresoli ve Leung 2004).

HEMA genellikle etilenglikoldimetakrilat (EGDMA), metilmetakrilat (MAA) ve NVP gibi monomerlerle kopolimerize edilir. NVP ve MAA, amin, karboksilik asit, hidroksil grupları vb.'den kaynaklanan güçlü hidrofilik karakter nedeniyle hidrojellerin su içeriğini artırır. Bu nedenle, bu komonomerler aynı zamanda yüzeyin ıslanabilirliğini de etkiler (Maldonado-Codina ve Efron 2004).

Mekanik özellikler, EGDMA gibi çapraz bağlanan bir molekül kullanılarak geliştirilebilir. EGDMA, iki ayrı polimer zinciri arasında kovalent bağların oluşumuna izin veren iki fonksiyonel gruba sahiptir. Bu, polimerin kütlesini önemli ölçüde artırır ve bir jel ağı oluşturma

yeteneğini geliştirir. Bununla birlikte, çapraz bağlar aynı zamanda şişme ve oksijen taşınmasında bir faktör olabilen polimer zincir hareketini de azaltır. Su içeriği ve çapraz bağlanma, hidrojellerin modülünü ve oksijen geçirgenliğini etkiler (Şekil 2.12). Bu nedenle, belirli bir uygulama için kontakt lens tasarlanırken bu parametreler arasında bir denge sağlanmalıdır.



Şekil 2.12 Çapraz bağlanmanın modül, su içeriği yüzdesi ve oksijen geçirgenliği üzerindeki etkisinin şematik gösterimi. Artan çapraz bağlanma, düşük modüllü jellere kıyasla polimer zincirlerinin şişmesini önler (yeşil).

Kontakt lens malzemelerini iyileştirmek için, bu hidrojellerin özelliklerini çok iyi bilmek çok önemlidir. HEMA bazlı hidrojellerin özelliklerinin, hastalar tarafından kullanımın bir fonksiyonu olarak değiştiği gösterilmiştir (Tranoudis & Efron, 2004). Bununla birlikte, farklı kimyasal bileşimlere dayalı olarak stabilite sağlamak için var olan farklı moleküller arası kuvvetler sebebiyle farklı polimer sistemlerini karşılaştırmak zor olabilir. Polimer yapının hidrojellerin mekanik özelliklerini etkileyen daha fazla faktörü ortaya çıkarabilecek özellikleri vardır. Ashby tarafından yapılan açıklamalar, aynı polimerik malzemenin partileri arasındaki tutarsız özelliklerin nedenlerini ortaya çıkarabilir (Ashby 2006). Köşeler arasında değişen duvar

kalınlıklarına ve uzunluklara sahip gözenekli hücresel katılar, gözenekli malzemelerin mekanik özelliklerini etkileyen faktörlerden bazılarıdır. Bu nedenle, polimerin fiziksel yapısını ve polimerizasyon mekanizmalarını incelemek önemlidir. ¹H Nükleer Manyetik Rezonans (¹H - NMR) gevşeme zamanlarının kullanımı, Wozniak-Braszak ve arkadaşları kontakt lenslerdeki serbest su dinamiklerini araştırmak için kullanılan yeni bir karakterizasyon yöntemi (Wozniak-Braszak 2016). Yeni lenslere kıyasla dört haftalık lenslerde serbest suda bir artış gösterdiler (sırasıyla %83 ila %71). Bu çalışmalarla birlikte, kontakt lenslerin daha iyi tasarımı için kullanılabilecek hidrojelatin daha ayrıntılı bir şekilde anlaşılmasını sağlar.

Şu anda, HEMA-hidrojel yapısının modifikasyonu yeni lenslerin, yeniliklerin ve uygulamaların yolunu açmaktadır. Gözdeki protein birikimi, özellikle HEMA'ya dayalı skleral kontakt lens materyalleri için bir endişe kaynağı olmaya devam etmektedir (Lord 2006). MAA ve NVP gibi yaygın komonomerler, protein birikimini artırır. Her iki komonomer de hidrojel hidrofiliklik ve elektrokimyasal yük getirir, bu da proteinleri gözyaşı filminden çeker (Lord, 2006). Lord vd. ayrıca protein alımının bir HEMA-MAA hidrojelatinin su içeriğini etkileyebileceğini gösterdi. Tranoudis ve arkadaşları bir HEMA-MAA hidrojelatinin 6 saatlik bir süre boyunca %15 su içeriği kaybettiği söyler (Tranoudis ve Efron 2004).

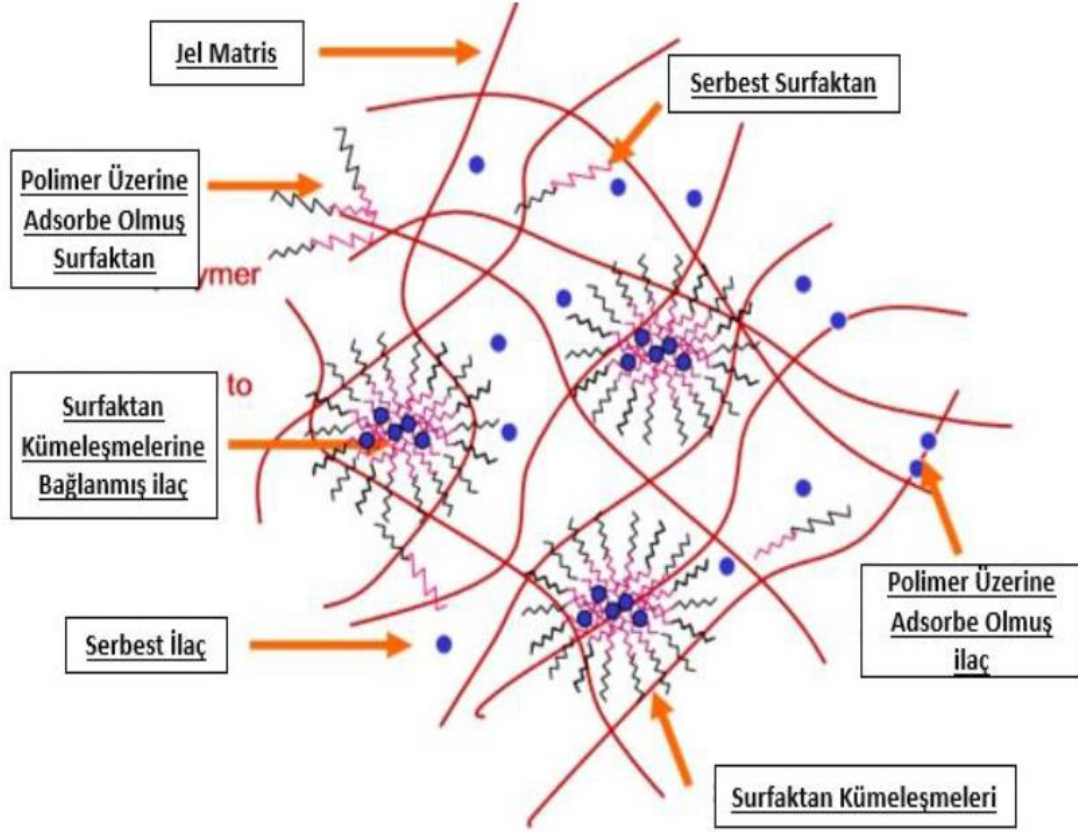
HEMA'ya ek maddelerin aşılmasının, gelişmiş lens işlevselliği için etkili bir modifikasyon yöntemi olduğu kanıtlanmıştır (Dutta, Özkan ve Willcox 2014). İlaç salım profili, pH ile kimyasal değişikliklere dayanan daha güçlü iyonik grup nedeniyle üstün bir HEMA-MAA hidrojelidir.

Diğer modifikasyon malzemeleri arasında yüzey aktif maddelerin dâhil edilmesi veya aşılması yer alır. Yüzey aktif madde, hidrofobik ve hidrofilik bir bileşenden oluşur ve esas olarak iki karışmayan sıvı arasındaki yüzey gerilimindeki azalmayı desteklemek için kullanılır. Bengani vd. ıslatılabilirliği ve yağlama özelliklerini artırmak için HEMA hidrojelatinine bağlanan polimerize edilebilir yüzey aktif maddelerin yeni kullanımını kullandı (Bengani, Sceheiffele ve Chauhan 2015). UV polimerizasyonu ile hidrojele kovalent olarak bağlanan ağırlıkça yaklaşık %2.4 yüzey aktif madde ile su teması altında %10 azalma elde ettiler. Düşük yüzey aktif madde yüklemesi, HEMA-hidrojelatinin %45 su içeriğinin altında kaldığı anlamına gelir, bu da böyle bir tekniğin gücünü göstermektedir. Bu durumda, hidrofilik bileşen sulu gözyaşı filmi ile etkileşime girer ve hidrofobik kısım hidrojelde kalır. Rahatsızlık ve kuruluğa

bağlı olarak yüksek oranda kontakt lens kullanımının kesildiğini bildiren birçok modern literatür vardır (Chalmers 2014) (Dumbleton, Woods, Jones ve Fonn 2013).

Bengani ve diğerleri tarafından kullanılan yüzey aktif madde yükleme/aşılama gibi yeni tekniklerin önemini vurgulamaktadır. Sürfaktanların diğer kullanımları arasında, modifiye edilmiş HEMA-hidrorojellerde siklosporin A için bir ilaç dağıtım sistemi olarak kullanımı bulunmaktadır (Kapoor, Thomas, Tan, Jhon ve Chauhan 2009). Bu durumda, yüzey aktif madde, yüzey aktif madde kümeleri içinde kapsüllenmiş ilaç ile hidrojelden dışarı sızdı (Şekil 2.13). Şu anda daha çok araştırılan bir konu haline geliyor ve ilaçları iletmek için daha fazla sayıda yüzey aktif madde kullanıyor (Sahoo, Biswas, Guha, Sahoo ve Kuotsu 2014). Bu çalışmalar, moleküler ağırlıkları yaklaşık $400-12,500 \text{ g mol}^{-1}$ arasında değişen katyonikten iyonik olmayanlara kadar çok çeşitli yüzey aktif maddeler kullanmıştır. Sürfaktan özelliklerindeki bu geniş çeşitlilik ilginçtir ve hidrojel yapısının bu tür modifikasyonlara oldukça uyarlanabilir olduğunu düşündürmektedir.

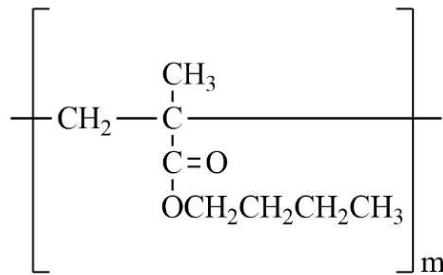
Özetle, HEMA-hidrojel kontakt lensler heyecan verici bir yeredir. Yeni malzemeler tasarlama yeteneği, birçok fonksiyonel gruptan oluşan esnek hidrojel yapısından kaynaklanmaktadır. Esasen, hidrojin çekirdeği, oksijen geçirgenliği, su içeriği, ıslanabilirlik vb. gibi kontakt lensler için önemli olan temel özellikler nedeniyle nispeten değişmeden kalmıştır. Modern HEMA hidrojel lensleri, kapsülleme ve aşılama gibi tekniklerle hidrojel yapısının modifikasyonu yoluyla gelişmiştir ve gelişmeye açıktır. Modifikasyon için kullanılan malzemelerden bazıları, hepsi kendi içinde farklı olan yüzey aktif maddeler, nanopartiküller ve anti-mikrobiyal maddelerdir. Dolayısıyla burada sunulan eserler, yeni ortaya çıkan bir alanın yalnızca başlangıcıdır. HEMA-hidrojellerin dehidrasyon oranları, bağlı-serbest su içeriği ve hidrojellere protein emilimini etkileyen faktörler gibi mekanik özelliklerini daha iyi anlamak için çalışmalar devam etmektedir. Hidrojel özelliklerinin daha iyi anlaşılmasıyla, yeni üretim süreçleri, malzeme özelliklerini daha da iyileştirmek için gelişebilir. Çok iyi malzemeler tasarlamak için ilerlemeyi cesaretlendiriyor ve bu yalnızca daha fazla kimyasal modifikasyon teknikleri ve malzemeleri kullanıldıkça gelişmeye devam edecektir.



şekil 2.13 Yüzey aktif maddelerle birlikte ilaç yüklü hidrojel sürfaktanın toplanması ve süzülmesi, bir ilaç verme aracı olarak işlev görür.

2.6 N-BÜTİLMETAKRİLAT (nBMA) KOPOLİMERLERİNİN KONTAKT LENSLERİ

Poli (n-butil metakrilat) (PnBMA), PnBMA ($C_8H_{14}O_2$)_n genellikle su arıtma sistemlerinde membran iyon-seçici elektrotların yapımında iyon tutucu olarak kullanılan bir polimerdir. UV korunumlu, şeffaf, esnek, yapışkanlık özelliği olan ve camsı geçiş sıcaklığı +20 C olan bir homopolimerdir. nBMA ile MMA monomerlerinin kopolimerleri, PMMA'nın tek başına olan sertliğini değiştirerek esnekliği artırmaktadır.

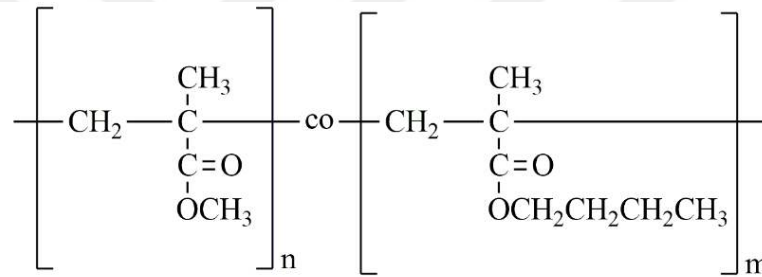


şekil 2.14 PnBMA polimerinin kimyasal yapısı.

nBMA birçok yumuşak kontakt lens materyalinde iyonik içerik kazandırmak için eklenmektedir. PMMA ile kopolimer oluşturan nBMA mekaniksel, kimyasal ve termal özellikleri açısından PMMA'nın tek başına olan özelliklerini hayli farklı yaptığı saptanmıştır (Revell, George, Braden ve Freeman 1998).

PMMA-*co*-PnBMA (polimetilmetakrilat-*co*-polin-bütilmetakrilat) kopolimeri (Şekil 2.14) hakkında literatürlerde çok fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Genel olarak ortopedik ve dental amaçlarla yapıştırıcı, bağlayıcı olarak kullanılmaktadır (Vail, Barlow, Beaman, Marcus ve Bourel 1994).

Sonuç olarak, PMMA-*co*-PnBMA (polimetilmetakrilat-*co*-polin-bütilmetakrilat) kopolimeri kontakt lens yapımında kullanılmamıştır.



Şekil 2.15 PMMA-*co*-PnBMA kopolimerin kimyasal yapısı.



BÖLÜM 3

DENEYSEL KISIM

3.1 DENEYDE KULLANILAN MADDELER

Metilmetakrilat (MMA) ($C_5H_8O_2$): SİGMA-ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Azobisisobütironitril ((2,2'-Azobis(2-metilpropionitril)) (AIBN) ($C_8H_{12}N_4$): SİGMA-ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Hidroksietilmetakrilat (HEMA) ($C_6H_{10}O_3$): SİGMA-ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

n-Bütilmetakrilat (n-BMA) ($C_8H_{14}O_2$):ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Metanol (CH_3OH): SİGMA-ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Tetrahidrofuran (THF) (C_4H_8O): SİGMA-ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Magnezyum Sülfat ($MgSO_4$): USP firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

N, N-Dimetilformamid (DMF) (C_3NH_7O): SİGMA-ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Azot Gazı (N_2): Standart sıkıştırılmış gaz. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

3.2 KULLANILAN CİHAZLAR

3.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Sentezlenen kopolimerin ^1H -NMR spektrumları sıvı Bruker marka 400 MHz AV model Sıvı Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre cihazı ile analiz edilmiştir. Çözücü olarak CDCl_3 (Döterokloroform) kullanılmıştır. TMS (Tetrametilsilan) ise standart olarak kullanılmıştır.

3.2.2 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)

Perkin Elmer-Spektrum marka ve 100 Serisi cihaz kullanılmıştır. Toz haldeki numuneler oda sıcaklığında ATR tekniğiyle analiz edilmiştir.

3.2.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'da Agilent Technologies 1200 Series marka ve modelli BDK cihazı kullanılarak hizmet alımı yoluyla belirlenmiştir. Numunelerin mol kütlesi dağılımlarını ortaya koyabilmek için sapma endeksi detektöründen elde edilen veri GPC/SEC yazılımı (Agilent, Kaliforniya, ABD) kullanılarak analiz edilmiştir. Kalibre malzemesi ve polimer (yaklaşık konsantrasyon 1mg/ml) yürütme tamponunda, derişimleri 1,0 mg/ml olacak şekilde gece boyunca THF da çözölmüş ve enjekte edilmiştir (20 μl). THF (stabilized with 0.025 % BHT), Akış hızı 0,6 ml/min, UNAM' da kalibrasyon eğrisi standart: polistiren (M_p 180-708.000 g/mol) kullanılmıştır.

Örneklerden ikisi (MH1 ve MH2) çözölmediğı için analizi yapılmamıştır. PMMA-co-PHEMA rastgele kopolimeri yapısı gereğı ikincil etkileşimler (hidrojen bağları ve dipol-dipol etkileşimleri vb.) nedeniyle bir ağ yapısı oluşturmaktadır. Bu nedenle bu polimerler çok uzun süre çözücüde karıştırılarak çözölmelidir. Filmleri oluşturulurken bu yöntemle çözölmüştür.

Molekül ağırlığı ölçümü için UV (254 nm) ve RI detektörlü EcoSEC HLC-8320 GPC sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde Tetrahidrofuran, 40 °C'de 0.6mL/dak'lık bir akış hızında kullanıldı. Kalibrasyon eğrisi standart: polistiren kullanılmıştır. (BH numuneleri).

3.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'da DSC Q2000 V24 cihazı kullanılarak hizmet alımı yoluyla belirlenmiştir. N₂ atmosferinde (50 ml/dak), 0-250°C sıcaklık aralığında ve 10 °C/dk ısıtma hızı ile analizler yapılmıştır. 25 µL'lik alüminyum kapsüller içerisine konulan 5-8 mg'lık örnekler ile çalışılmıştır.

DSC analizleri *Shimadzu* marka *DTG 60H-DSC 60* model DSC cihazı ile argon gazı altında DSC 60 serisi ile yapılmıştır. (BH numuneleri)

3.2.5 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'da TGA Q500 V20 cihazı kullanılarak hizmet alımı yoluyla belirlenmiştir.

Analizler N₂ atmosferinde, 25-600 °C arasında, 10 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Termal kararlılık TGA eğrileri ve bu eğrilerin birinci türevleri kullanılarak incelenmiştir. TGA eğrilerinin türevleri alınarak elde edilen eğrilerin pik maksimumundan bozunma hızının maksimum olduğu sıcaklık bulunmuştur.

TGA ölçümleri *Shimadzu* marka *DTG 60H-DSC 60* model TGA cihazı kullanılmıştır. Numunelerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları, 20-800°C sıcaklık aralığında yapılmıştır. (BH numuneleri).

3.2.6 Mekanik Test Cihazı

Diğer örnekler kırılğan olduğundan mekanik test, PMMA ve PnBMA homopolimerleri ve PMMA-co-PnBMA kopolimerleri (MB1, MB2 ve MB3) için Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği bölümü, X-ışın laboratuvarında Optosense Testing Machine mekanik test sistemi (opt-tr2017) ile yapılmıştır. (En: 7 mm, Boy: 11mm, Kalınlık 0.5-0.9 mm arasında değişken).

3.2.7 Vakumlu Etüv

Sentezlenen kopolimerlerin neminden kurtulmak için VacuCell marka VUS-B2V-VU22 model vakumlu etüv kullanılmıştır. Cihazda sabit sıcaklık ayarlanabilir sistem ve vakummetre mevcuttur. Basınç 760 mmHg seviyesine düşebilmesi için EDW-ARDS marka E2M0.7 vakum pompası kullanıldı.

3.2.8 Magnetik Karıştırıcı

Heildolph marka MR Hei-Standart No: 505/20000/00/2 model ısıtıcılı ve entegre termometresi bulunan karıştırıcılar kullanılmıştır.

3.2.9 Dijital Hassas Terazî

Tüm deneysel çalışma süresince Precisa marka XB220A model, maksimum 220 g ve 0,001 g tartım yapabilen hassas terazi kullanılmıştır.

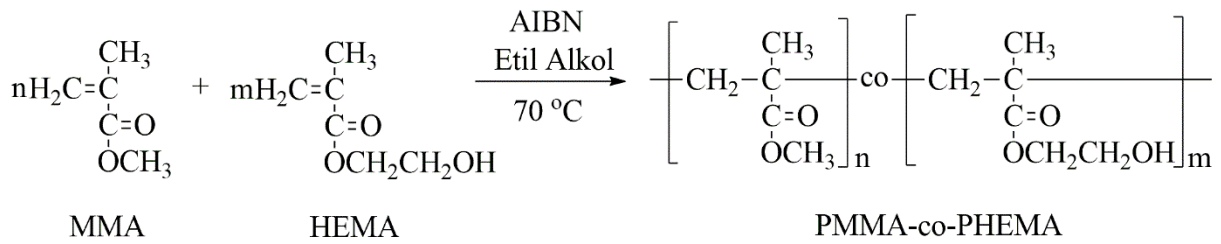
3.3 DENEYLERİN YAPILIŞI

3.3.1 Kopolimerlerin Sentezi

Kopolimerlerin sentezi geleneksel radikalik yöntemle sentezlenmiştir.

3.3.1.1.PMMA-co-PHEMA Kopolimerinin Sentezi

Metilmetakrilat (MMA) ve hidroksietilmetakrilat (HEMA) monomer mol oranının eşit (MMA/HEMA: 1/1) alındığı durum için hesaplamalar yapıldı ve bu hesaplamalara göre; 10 ml MMA monomeri, 14.16 ml HEMA monomeri 0.37 g azobisisobütironitril (AIBN), 80 ml etanol 250 ml'lik balona konur. Reaktördeki (balondaki) karışımdan 30 dakika Argon gazı geçirildikten sonra 70°C sıcaklıktaki su banyosunda 4 saat karıştırılır. 4 Saat sonunda çöktürme işlemi yapılarak deney sonlandırılır. Çöktürme işlemi için %1'lik MgSO₄ çözeltisi kullanılır. Elde edilen ürün vakum etüvünde 30°C de 2 gece kurutulur. Sentez MMA/HEMA: 1/1; 1/2; 2/1 olmak üzere üç farklı mol oran kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1 ve Çizelge 3.1).



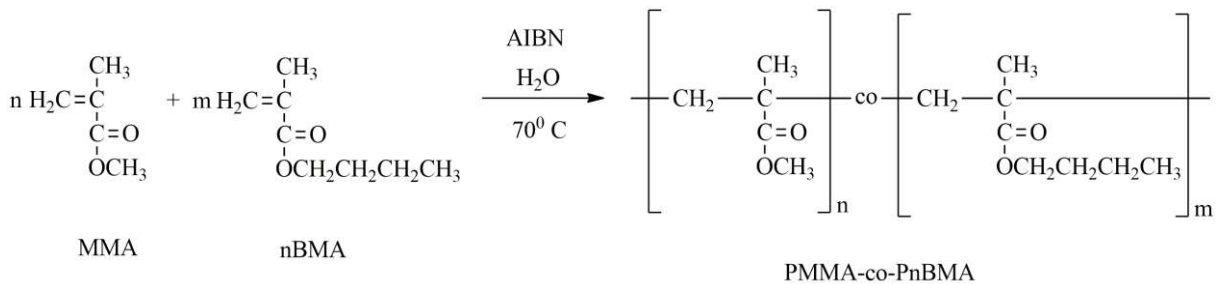
Şekil 3.1 PMMA-co-PHEMA kopolimerinin sentezi.

Çizelge 3.1. PMMA-co-PHEMA rastgele kopolimerinin sentezi.

Deney No	Monomer 1	Monomer 2	AIBN (g)	Verim (%)
MH1	MMA (10ml, 0.116 mol)	HEMA (14.16 ml, 0.116 mol)	0.370	93.6
MH2	MMA (10ml, 0.116 mol)	HEMA (28.3 ml, 0.232mol)	0.370	100
MH3	MMA (14.2ml, 0.164 mol)	HEMA (10 ml, 0.082 mol)	0.370	85.5

3.3.1.2 PMMA-co-PnBMA Kopolimerinin Sentezi

Metil metakrilat (MMA) ve n-bütilmetakrilat (nBMA) monomer mol oranının eşit (MMA/nBMA: 1/1) alındığı durum için hesaplamalar yapıldı ve bu hesaplamalara göre; 10 ml metil metakrilat ve 18.39 ml n-bütilmetakrilat, 0.37 g AIBN, 80 ml saf su 250 ml'lik balona konur. Reaktördeki (balondaki) karışımdan 30 dakika Argon gazı geçirildikten sonra 70°C sıcaklıktaki su banyosunda 2 saat karıştırılır. 2 saat sonunda çöktürme işlemi yapılarak deney sonlandırılır. Çöktürme işlemi için metanol kullanılır. Elde edilen ürün vakum etüvünde 30°C de 2 gece kurutulur. Sentez MMA/nBMA: 1/1; 1/2; 2/1 olmak üzere üç farklı mol oran kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2 ve Çizelge 3.2).



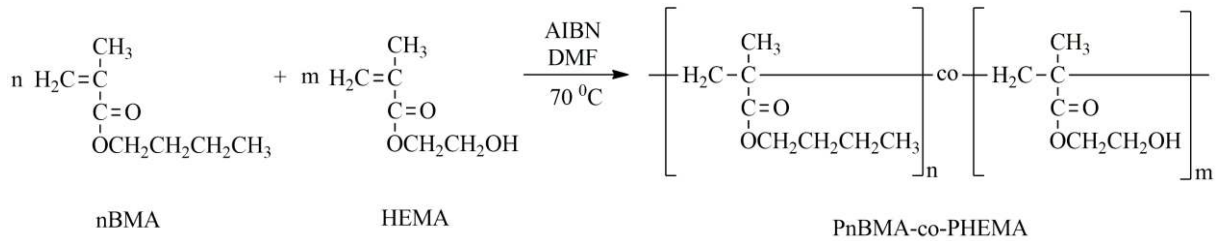
Şekil 3.2 PMMA-co-PnBMA kopolimerinin sentezi.

Çizelge 3.2 PMMA-co-P(nBMA) rastgele kopolimerinin sentezi.

Deney No	Monomer 1	Monomer 2	AIBN (g)	Verim (%)
MB1	MMA (10ml, 0.116 mol)	nBMA (18.39 ml, 0.116 mol)	0.370	60.4
MB2	MMA (10ml, 0.116 mol)	nBMA (36.9 ml, 0.232 mol)	0.370	98.4
MB3	MMA (10.70 ml, 0.124mol)	nBMA (10 ml, 0.062)	0.370	89.7

3.3.1.3 PnBMA-co-PHEMA Kopolimer Sentezi

Hidroksietilmetakrilat (HEMA) ve n-bütilmetakrilat (nBMA) monomer mol oranının eşit (HEMA/ nBuMA: 1/1) alındığı durum için hesaplamalar yapıldı ve bu hesaplamalara göre; 10 ml n-bütilmetakrilat ve 7 ml hidroksietilmetakrilat, 0.377 g AIBN, 50 ml DMF 250 ml'lik balona konur. Reaktördeki (balondaki) karışımdan 30 dakika Argon gazı geçirildikten sonra 70°C sıcaklıktaki silikon banyosunda 6 saat karıştırılır. 6 Saat sonunda çöktürme işlemi yapılarak deney sonlandırılır. Çöktürme işlemi için %1'lik MgSO₄ kullanılır. Elde edilen ürün vakum etüvünde 30°C de 2 gece kurutulur. Sentez HEMA/nBMA: 1/1; 1/2; 2/1 olmak üzere üç farklı mol oran kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3 ve Çizelge 3.3).



Şekil 3.3 PnBMA-co-PHEMA kopolimer sentezi.

Çizelge 3.3 PnBMA-co-PHEMA rastgele kopolimerinin sentezi.

Deney No	Monomer 1	Monomer 2	AIBN(g)	Verim (%)
BH1	nBMA (10ml, 0.063 mol)	HEMA (7.7 ml, 0.063 mol)	0.377	97.39
BH2	nBMA (10ml, 0.063 mol)	HEMA (15.35 ml, 0.125 mol)	0.377	86.65
BH3	nBMA (10 ml, 0.063 mol)	HEMA (3.84 ml, 0.031 mol)	0.377	93.87

3.3.2 UV-Vis Geçirgenliklerin Belirlenmesi ve Kırma İndis Hesabı

25 mm odak uzaklığına sahip bir monokromatör kullanılarak, 300-800 nm dalga boyu aralığında, örneklerin optik geçirgenlik (T) ve optik yansıtmaları (R), normal geliş açısıyla ölçülmüştür. Dalgaboyuna bağlı olarak grafikler çizilmiş ve kırma indisinin (**RI**) dalga boyuna bağlılığı belirlenmiştir.

$$R = (n_1 - n_2)^2 / (n_1 + n_2)^2 \quad (3.1)$$

$$R = (4n_1n_2)^2 / (n_1 + n_2)^2 \quad (3.2)$$

olarak verilir.

Buradan kırma indisinin dalga boyuna bağlılığı hesaplanmıştır.

3.3.3 Dengedeki Su Miktarı (EWC)

Örneklerin su soğurma kapasiteleri veya şişme kinetiklerini incelemek amacıyla, ISO 183694:2006 ile belirlenen gravimetrik yöntemle belirlenmiştir.

Bunun için film örneklerin kutu kütleleri ± 0.0001 duyarlılıkta tartım yapan sartorius terazide tartılmıştır. Örnekler 10 ml distile deiyonize su içinde 24 saat bekletilerek ve yüzeyindeki su hafifçe laboratuvar tipi kâğıtla kurularak tekrar tartılmıştır. Dengedeki su miktarı yüzdesi aşağıda verilen formülle hesaplanmıştır.

$$EWC(\%) = \frac{W_{islak} - W_{kuru}}{W_{kuru}} \times 100 \quad (3.3)$$

W_{islak} ve W_{kuru} sırasıyla şişerek su tutma dengesine gelen örneğin ağırlığı ve suya sokulmadan önceki kuru örneğin ağırlığıdır (Jones 2005).

Örnekler 48 saat sonra tekrar tartılarak kütle artışları izlenmiştir. Anlamlı kütle artışı görülmediğinden deney sonlandırılmıştır.

3.3.4 Oksijen Geçirgenliği (Dk)

EWC ve materyalin oksijen geçirgenliği (Dk) arasındaki ilişki aşağıdaki formülle verilmiştir (Morgan ve Efron 1998).

$$Dk=1.67e^{0.0397EWC} \quad (3.4)$$

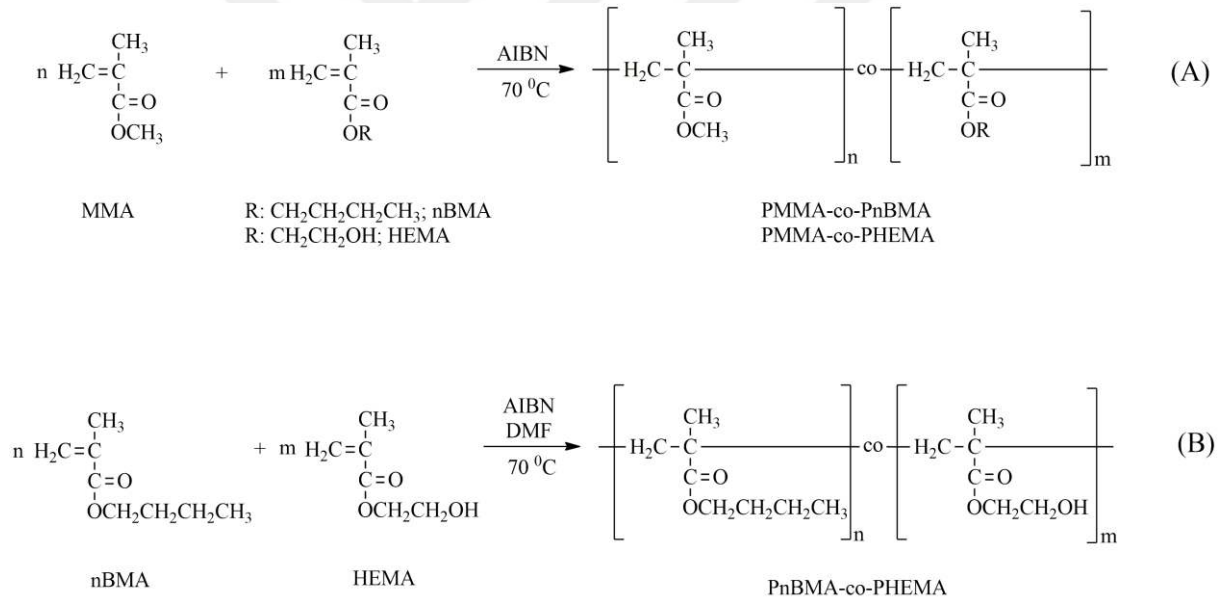
Burada Dk birimi (ml O₂ ml⁻¹ mmHg⁻¹).



BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

PMMA-*co*-PHEMA (PMMA/PHEMA: 1/1; 1/2; 2/1), PMMA-*co*-PnBMA (PMMA/PnBMA: 1/1; 1/2; 2/1) ve PnBMA-*co*-PHEMA (PnBMA/PHEMA: 1/1; 1/2; 2/1) rastgele kopolimerleri azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı kullanılarak geleneksel radikalik polimerleşme yöntemi ile sentezlendi (Şekil 4.1) Reaksiyon koşulları ve sonuçları Çizelge 4.1.'de listelenmiştir. Kopolimerler oldukça yüksek verimde elde edildi.



Şekil 4.1 (A) PMMA-*co*-PHEMA ve PMMA-*co*-PnBMA kopolimerlerinin sentezi, (B) PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerinin sentezi.

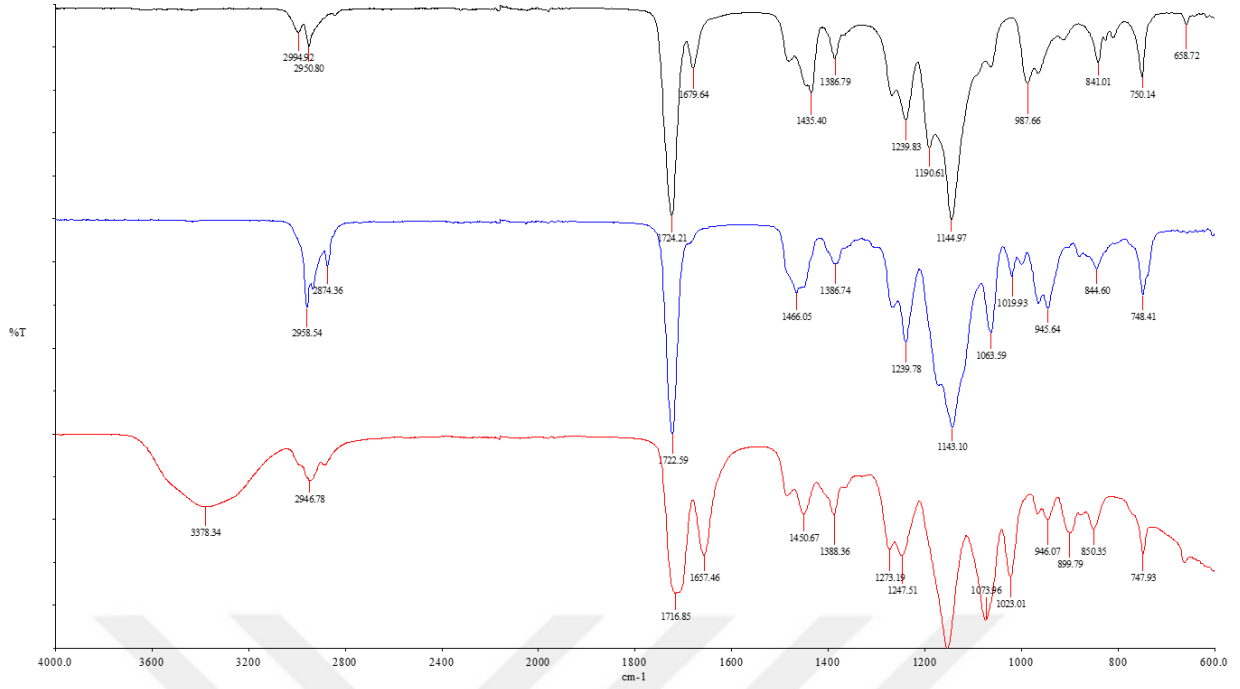
Çizelge 4.1 PMMA-co-PHEMA, PMMA-co-PnBMA ve PnBMA-co-PHEMA kopolimerlerinin sentezi

DENEYNO	MONOMER 1 (ml, mol)	MONOMER 2 (ml, mol)	VERİM (%)	GPC		
				M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	Đ
MH1t3	MMA (10 mL, 0.116 mol)	HEMA (14.2ml, 0.116 mol)	93.6	-	-	-
MH2	MMA (10ml, 0.116 mol)	HEMA (28.3 ml, 0.232 mol)	100	-	-	-
MH3	MMA (14.2 ml, 0.164 mol)	HEMA (10 ml, 0.082 mol)	85.5	16490	5700	2.89
MB1	MMA (10ml, 0.116 mol)	nBMA (18.34 ml, 0.116 mol)	60.3	640774	389115	1.65
MB2	MMA (10ml, 0.116 mol)	nBMA (36.9ml, 0.232 mol)	98.4	529307	305852	1.73
MB3	MMA (10.7ml, 0.124mol)	nBMA (10ml, 0.062 mol)	89.7	655612	430241	1.52
BH1	nBMA (10ml, 0.063mol)	HEMA (7.7ml, 0.063mol)	97.39	54612	24548	2.22
BH2	nBMA (10ml, 0.063mol)	MMA (15.35ml, 0.125mol)	86.65	24604	14464	1.70
BH3	nBMA (10ml, 0.063mol)	MMA (3.84ml, 0.031mol)	93.87	52848	22624	2.33

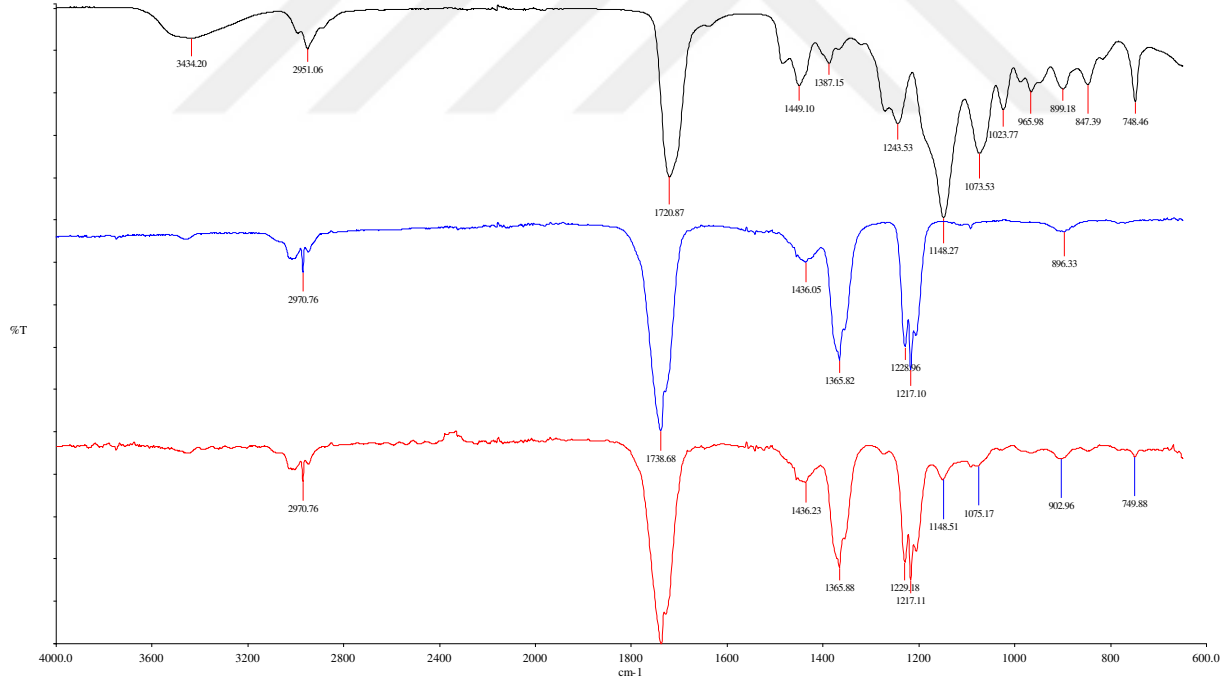
Bütün deneylerde AIBN 0.37 gram ve 2.25 mmol olarak kullanılmıştır.

4.1 FTIR SPEKTRUMLARININ ANALİZİ

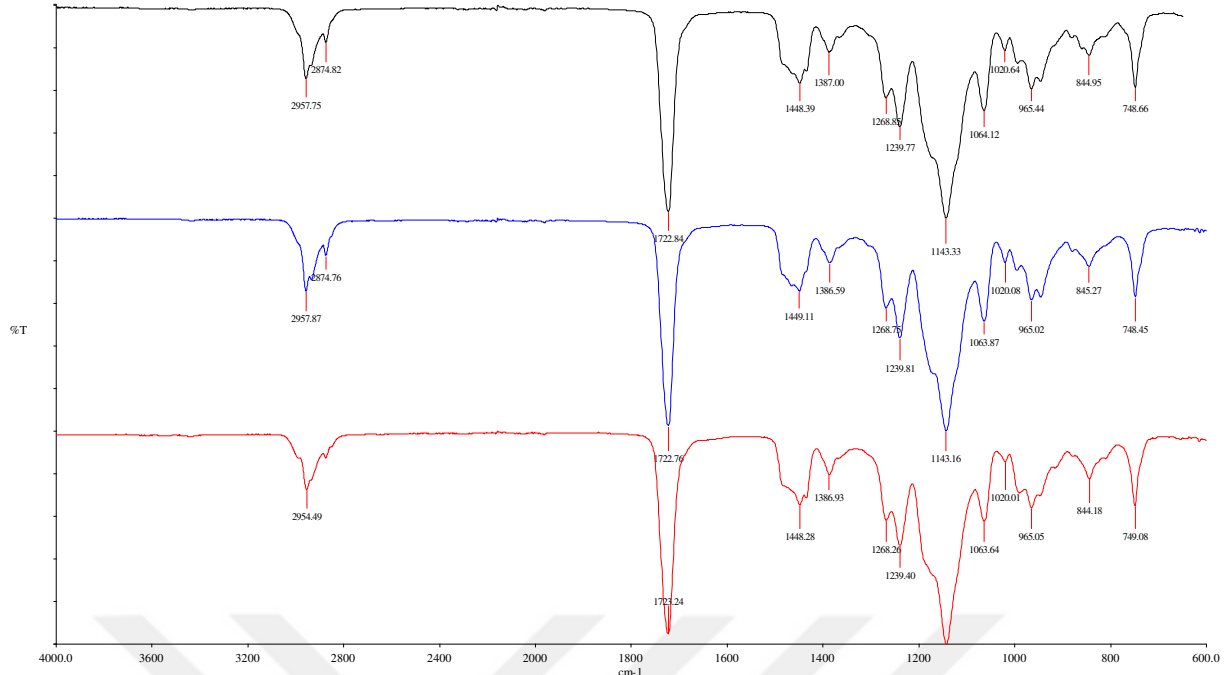
PMMA, PHEMA ve PnBMA homopolimerler ile onların üç farklı kompozisyonlarında PMMA-co-PHEMA, PMMA-co-PnBMA, PnBMA-co-PHEMA kopolimerlerin toz formunda FTIR spektrumları Şekiller 4.2- 4.5 arasında verilmiştir.



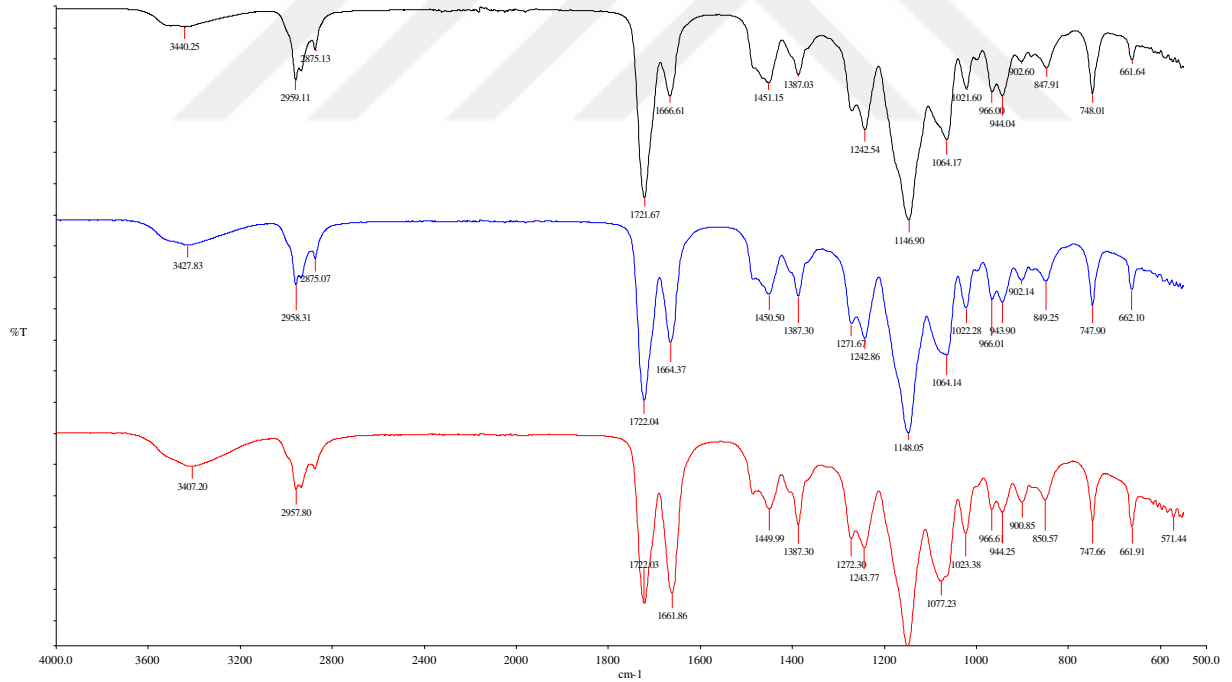
Şekil 4.2 PMMA, PnBMA ve PHEMA homopolimerlerin FT-IR spektrumları (PMMA: Siyah, PnBMA: Mavi, PHEMA: Kırmızı).



Şekil 4.3 PMMA-co-PHEMA kopolimerlerinin FT-IR spektrumları (MH-1:Siyah, MH-2:Mavi, MH-3:Kırmızı).



Şekil 4.4 PMMA-co-PnBMA Kopolimerlerinin FT-IR Spektrumları (MB1: Siyah, MB2: Mavi, MB3: Kırmızı).



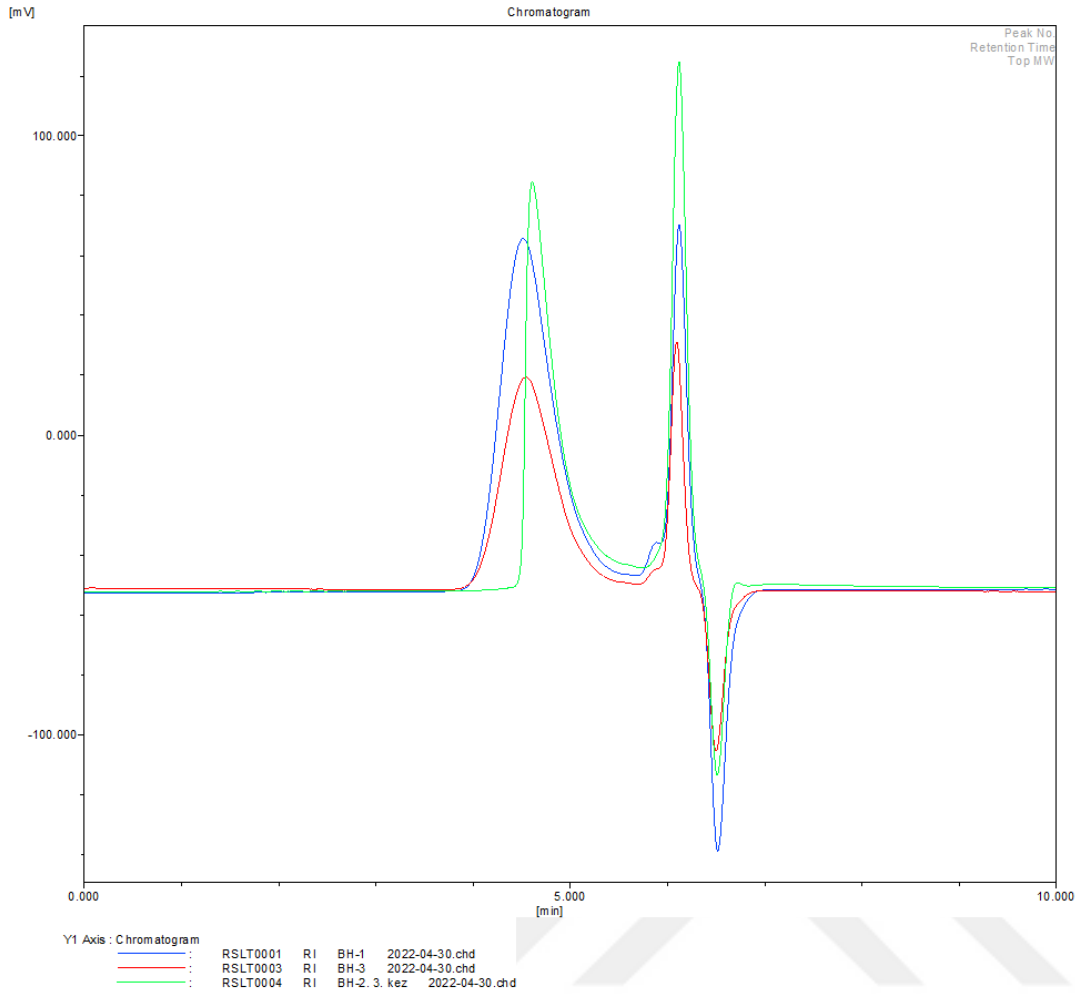
Şekil 4.5 PnBMA-co-PHEMA kopolimerlerinin FT-IR spektrumları (BH1: Mavi, BH2: Kırmızı BH3: Siyah).

Homopolimerlerin ve kopolimerlerin FTIR spektrumları karşılaştırılarak, kopolimerizasyon oluşumu moleküler düzeyde gözlemlendi. Homopolimerlerin infrared spektrumlarında karakteristik CH₃, CH₂ grupları, -C=O ve -C-O-C-gruplarına ait gözlenen titreşim bandlarının kopolimerlerde de gözlemlendiği, ancak dalga sayılarında ve band şiddetlerinde değişim olduğu gözlemlenmiştir. PHEMA homopolimerin infrared spektrumunda diğer homopolimerlerden farklı olarak O-H gerilme titreşimine ait band gözlemlenmiştir. C=C gerilme titreşim bandı PMMA, PnBMA ve PHEMA homopolimerlerinde gözlemlendiği halde kopolimerlerde gözlemlenmemiştir. Bu polimerizasyon oluşumunu göstermektedir.

4.2 GPC SONUÇLARI

Sentezlenen PMMA-*co*-PnBMA ve PMMA-*co*-PHEMA kopolimerlerin (MB1, MB2, MB3 ve MH3) ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) bulmak için; molekül ağırlıkları (M_p) bilinen standart örneğin Refraktif-indeks (RI) dedektör cevabının alıkonma zamanına karşı grafikleri Şekil A.1.'de verilmiştir. Şekillerde ayrıca dW/dL – fitted M_w dağılımları da yer almaktadır.

PnBMA-*co*-PHEMA (BH) Kopolimerlerin GPC Grafikleri Şekil 4.6 de verilmiştir.



Şekil 4.6 PnBMA-*co*-PHEMA (BH) kopolimerlerin GPC grafikleri.

Tüm kopolimerler için GPC sonuçları; Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v) ve Polydispersity ($\mathfrak{D}$) değerleri de Çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.2 GPC analiz sonuçları.

	PMMA/PHEMA	PMMA/PnBMA			PnBMA/PHEMA		
	2/1	1/1	1/2	2/1	1/1	1/2	2/1
(g/mol)	MH3	MB1	MB2	MB3	BH1	BH2	BH3
M_n	5700	389115	305852	430241	24548	14464	22624
M_w	16490	640774	529307	655612	54612	24604	52848
M_v	24796	1009965	944808	961364	92021	31251	93604
$\mathfrak{D}$	2.89	1.65	1.73	1.52	2.22	1.70	2.34

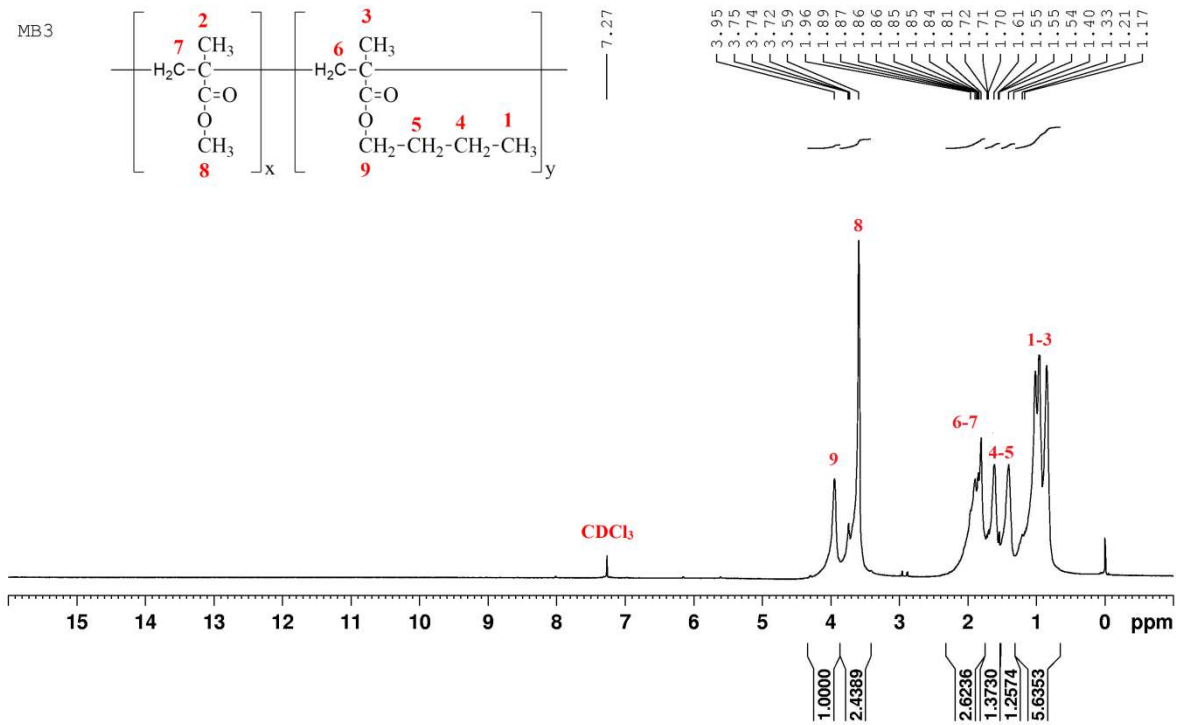
Örneklerden ikisi (MH1 ve MH2) çözülmediği için analizi yapılmamıştır. PMMA-*co*-PHEMA rastgele kopolimeri yapısı gereği ikincil etkileşimler (hidrojen bağları ve dipol-dipol etkileşimleri vb) nedeniyle bir ağ yapısı oluşturmaktadır. Bu nedenle bu polimerler çok uzun süre çözücünde karıştırılarak çözülmelidir. Filmleri oluşturulurken bu yöntemle çözülmüştür. Ölçüm için analiz yapan merkezde (UNAM) deney koşullarına müdahale edemediğimizden bu örnekler için GPC kromatogramları elde edilememiştir.

Bütün kopolimerlerin GPC kromatogramları unimodaldır. PMMA-*co*-PHEMA rastgele kopolimerinin (MH3) $M_n=5700$ değeri bir polimer için oldukça küçük bir değerdir. Bu da uygulanan polimerizasyon prosedürünün bu polimer için modifiye edilmesi gerektiğini göstermektedir. M_n değerinin küçük olması PMMA-*co*-PHEMA rastgele kopolimerinin mekanik özelliklerini de olumsuz etkilemiştir ve oldukça kırılğan filmler elde edilmiştir.

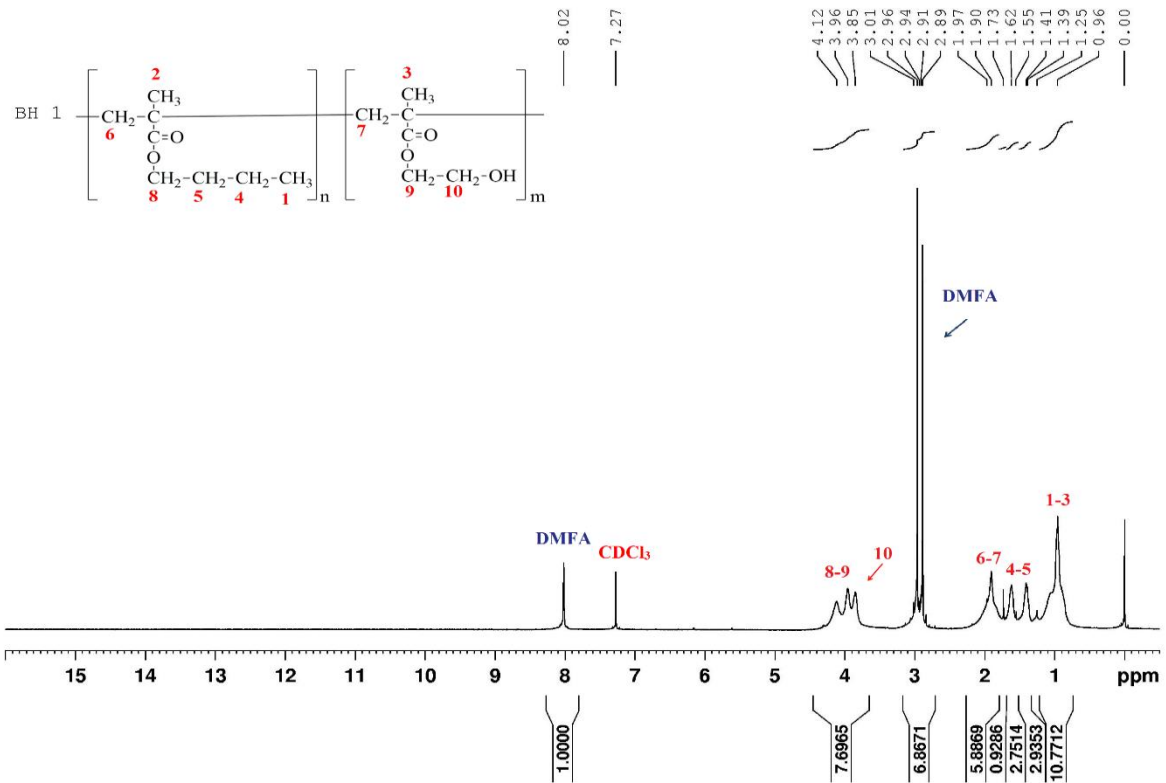
PMMA-*co*-P(nBMA) ve PnBMA-*co*-PHEMA rastgele kopolimerinin GPC sonuçları oldukça başarılı bir polimerizasyon gerçekleştiğini göstermektedir. PMMA-*co*-P(nBMA) polimerlerin M_n değerleri $30.6 \times 10^4 - 43.0 \times 10^4$ arasında ve PnBMA-*co*-PHEMA polimerlerinin M_n değerleri $14.5 \times 10^3 - 24.5 \times 10^3$ arasında değişmiştir. PMMA-*co*-P(nBMA) kopolimerlerinin mekanik olarak oldukça sağlam polimerler olduğu görülmüştür. Polimerlerin molekül ağırlığı arttıkça mekanik dayanımları artar. PMMA-*co*-P(nBMA) için PD değerlerinin 1.52-1.73 arasında değiştiği, PnBMA-*co*-PHEMA için PD değerlerinin 1.70-2.34 arasında değiştiği ve biraz geniş olduğu görülmektedir. Bu da klasik radikalik polimerizasyon yöntemi için oldukça normal bir durumdur ve hatta klasik radikalik polimerizasyon yöntemleri için oldukça başarılı bir sonuçtur.

4.3 NMR KARAKTERİZASYONU

PMMA-*co*-PnBMA Kopolimerinin ve PnBMA-*co*-PHEMA Kopolimerinin 1H NMR Spektrumları sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmiştir. Kopolimerlerin 1H NMR spektrumları ilgili birimlere ait karakteristik pikleri kapsamaktadır ve kopolimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 4.7 PMMA-*co*-PnBMA kopolimerinin ¹H NMR spektrumu (Çizelge 4.1 Deney No: MB3).



Şekil 4.8 PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerinin ¹H NMR spektrumu (Çizelge 4.1 Deney No: BH1).

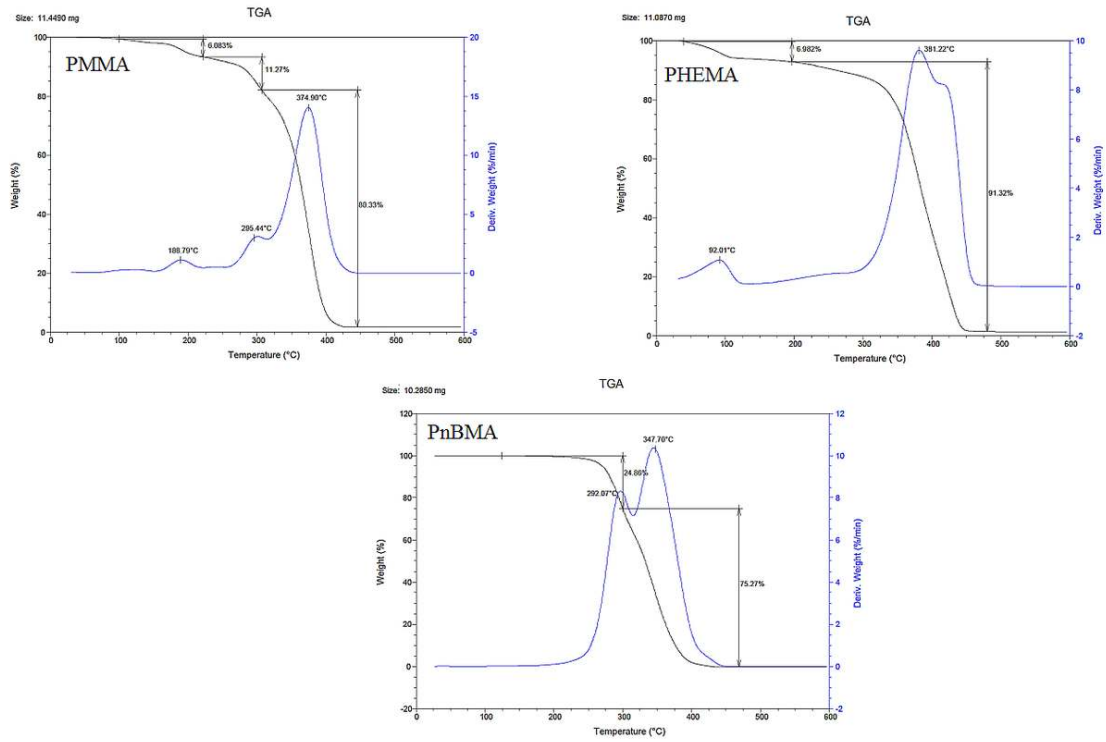
4.4 HOMOPOLİMER VE KOPOLİMERLERİN TERMAL ANALİZ SONUÇLARI

Termal analizler TGA ve DSC kullanılarak gerçekleştirildi. Örnekler 10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde 250°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri kaydedilmiştir. Homopolimerler ve kopolimerlerin termal bozunması TGA ölçümünden belirlendi. Bu amaçla polimer örnekleri azot gazı atmosferinde, 10°C/dk ısıtma hızıyla 600°C'ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. TGA sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Kopolimerlerin TGA analiz sonuçları.

DENEY NO	Td ₁ (°C)	Td ₂ (°C)	Td ₃ (°C)
PMMA	188.79	295.44	374.90
PnBMA	-	292.07	347.70
PHEMA	-	-	381.22
MH1 (1/1)	216.13	293.9	369.53
MH2 (1/2)	-	297.17	373.81
MH3 (2/1)	192.84	294.51	370.23
MB1 (1/1)	291.68	351.90	-
MB2 (1/2)	294.00	356.57	-
MB3 (2/1)	300.00	349.00	-
BH1 (1/1)	187.81	291.57	360.97
BH2 (1/2)	191.98	283.55	385.55
BH3 (2/1)	178.40	290.94	343.11

Çalışılan tüm homopolimerler ile kopolimerlerin TGA termogramları Şekiller 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de sırasıyla verilmiştir.

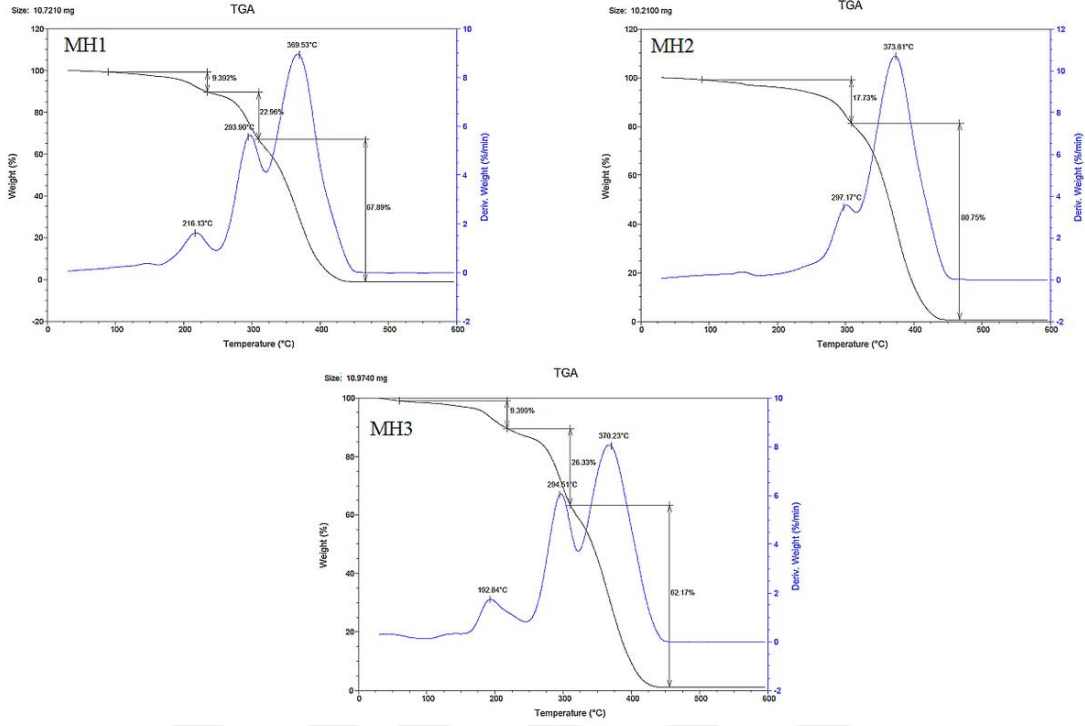


Şekil 4.9 PMMA, PHEMA ve PnBMA homopolimerlerin TGA termogramları.

Ana gövde bozunma sıcaklığı (Td) PHEMA için yaklaşık 381 °C, PMMA için 375 °C ve PnBMA için 348 °C olarak kaydedilmiştir.

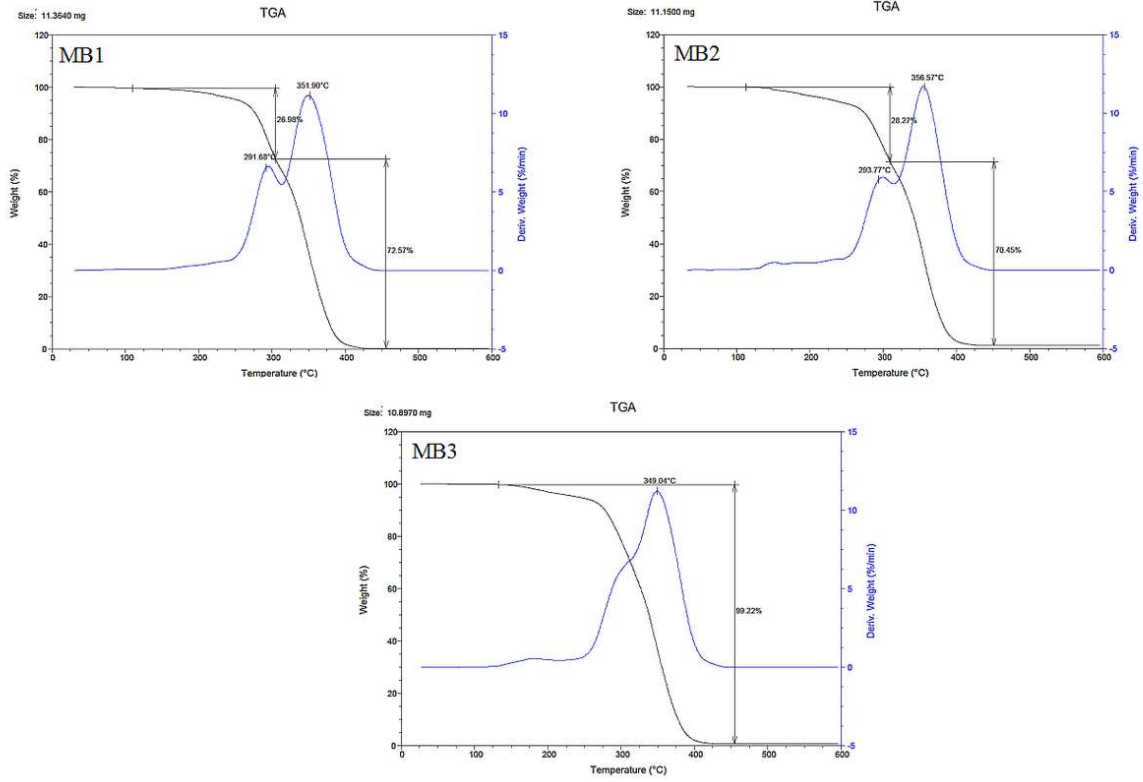
PMMA-*co*-PHEMA kopolimerleri 192.84 °C- 373.81 °C arasında değişen 3 Td sergilemiştir (Çizelge 4.3. ve Şekil 4.10). Kopolimer yapısına giren PMMA'nın Td değerlerini düşürdüğü gözlenmektedir. TGA sonuçları PMMA-*co*-PHEMA kopolimerlerinin yaklaşık 200 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu göstermektedir.

Vargün ve arkadaşları çalışmalarında PMMA-*co*-PHEMA kopolimerlerinin bozunma sıcaklıklarının 330°C-371 °C arasında değiştiğini ve HEMA miktarı arttıkça yüksek sıcaklıklara kayma olduğunu ve 330 °C ye kadar termal olarak kararlı olduğu göstermektedir (Vargün, Sankir, Aran, Sankir ve Usanmaz 2010).



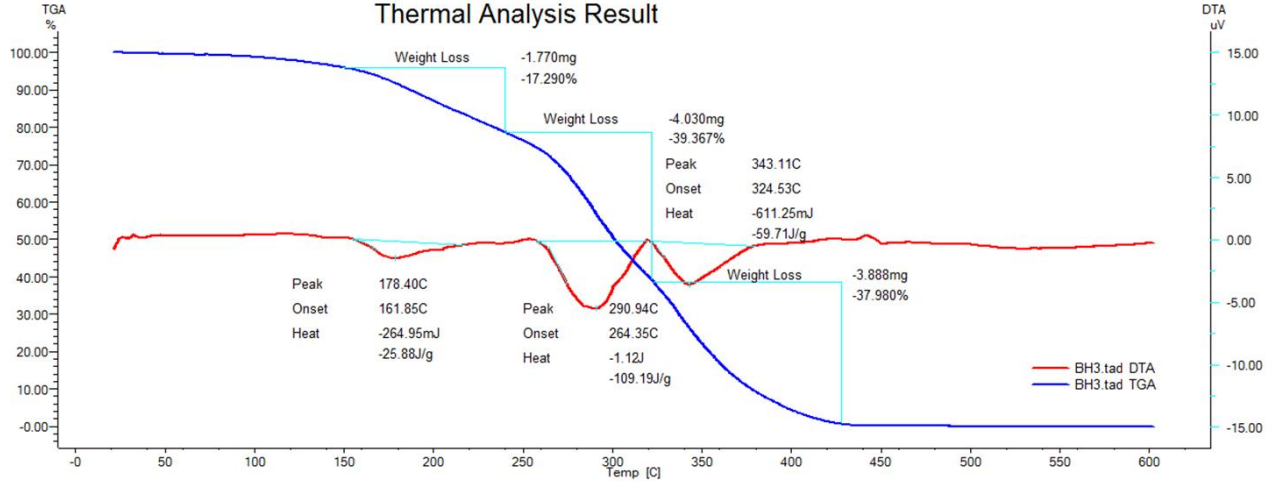
Şekil 4.10 PMMA-co-PHEMA kopolimerlerinin TGA termogramları.

Benzer şekilde PMMA-co-P(nBMA) kopolimerinin ilgili homopolimerleri ile uyumlu olarak 2 Td sergilediği ve Td değerlerinin 291.68 °C-356.57 °C arasında değiştiği görülmüştür (Çizelge 4.3. ve Şekil 4.11). Kopolimer yapısına giren PnBMA'nın Td değerlerini düşürdüğü gözlenmektedir. TGA sonuçları PMMA-co-P(nBMA) kopolimerinin yaklaşık 250 °C ye kadar termal olarak kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11 PMMA-*co*-PnBMA kopolimerlerinin TGA termogramları.

PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerinin 3 Td sergilediği ve Td değerlerinin 178.40 °C - 385.55 °C arasında değiştiği görülmüştür (Çizelge 4.3. ve Şekil 4.12). Kopolimer yapısına giren PHEMA'ın Td değerlerini arttırdığı gözlenmektedir. TGA sonuçları PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerinin yaklaşık 150-170 °C ye kadar termal olarak kararlı olduğunu göstermektedir.



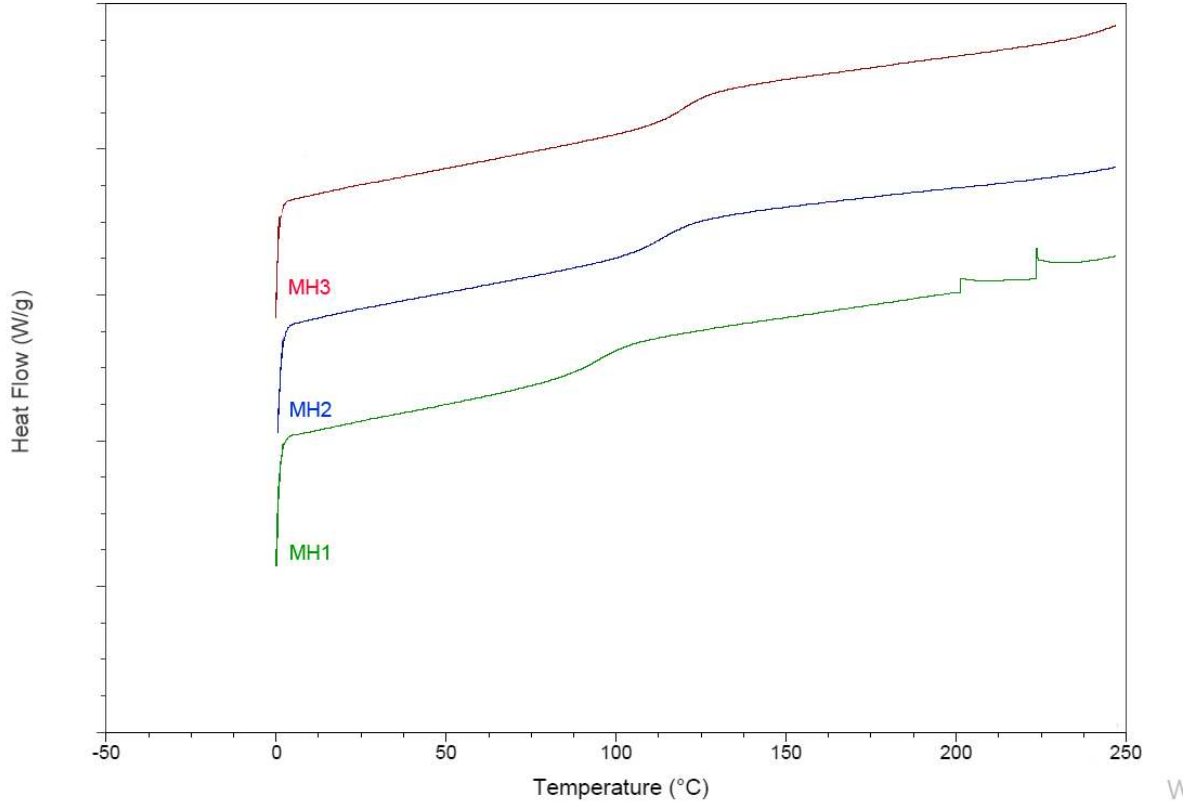
Şekil 4.12 PnBMA-co-PHEMA kopolimerinin TGA termogramları (Çizelge 4.3 Deney No: BH3)

Kopolimerlerin DSC analizler sonuçları Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te verilmiştir. DSC Termal Bozunma Eğrilerinden (*termogram*) kopolimerlerin camsı geçiş sıcakları belirlendi. Genel olarak DSC termogramları kopolimer yapılarının oluştuğunu ispat etmektedir. DSC sonuçları özet olarak Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 DSC analiz sonuçları.

	PMMA/PHEMA			PMMA/PnBMA			PnBMA/PHEMA		
	1/1	1/2	2/1	1/1	1/2	2/1	1/1	1/2	2/1
Örnek	MH1	MH2	MH3	MB1	MB2	MB3	BH1	BH2	BH3
Tg (°C)	93	110	118	56	54	72	119	130	110

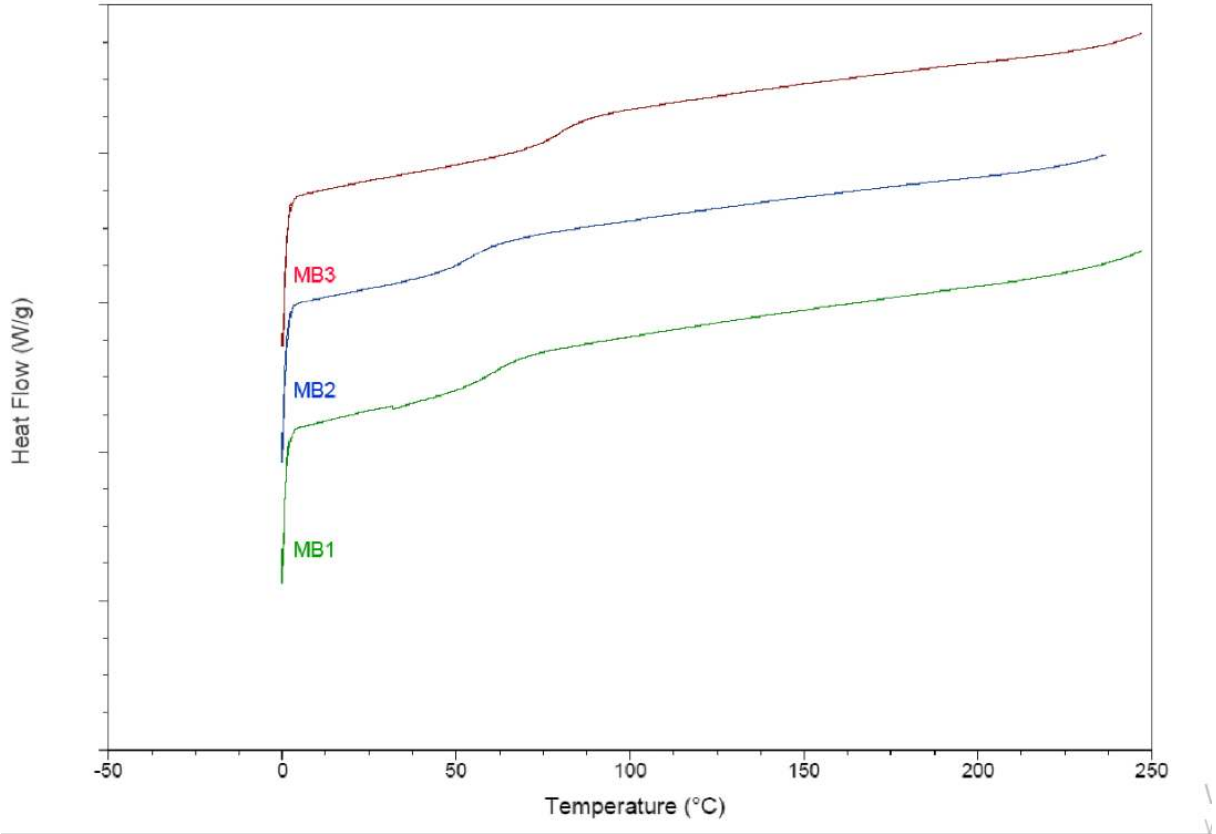
Tg ; PMMA: 105-118 °C PHEMA: 83-106 °C PnBMA: 24-35 °C



Şekil 4.13 PMMA-*co*-PHEMA kopolimerlerinin DSC eğrileri.

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı polimerin molekül kütlesi ile değişebilmektedir. Literatürlerde PMMA için Tg 80-160 °C PHEMA için 50-105 °C PnBMA 20 °C olarak verilmektedir.

PHEMA yaklaşık 83 °C de ve PMMA yaklaşık 105 °C’de (molekül ağırlığı arttıkça artar) Tg veren homopolimerlerdir. PMMA-*co*-PHEMA kopolimerlerinin DSC eğrileri literatürle uyumlu olarak MH1 için 93 °C – 118 °C arasında değişen tek Tg değeri vermiştir. Kopolimerdeki PMMA oranı arttıkça Tg değerinin daha yüksek değerlere kaydığı görülmektedir. MH1 (PMMA/PHEMA: 1/1) için Tg 93 °C iken MH3 için (PMMA/PHEMA: 2/1) 118 °C olarak kaydedilmiştir. MH2 durumunda ise (PMMA/PHEMA: 1/2) daha düşük Tg değeri beklenirken yaklaşık 110 °C da camsı geçiş sıcaklığı vermesi yapıya MMA monomerinin daha çok girmiş olabileceğini düşündürmektedir. (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.12).



Şekil 4.14 PMMA-*co*-PnBMA kopolimerlerinin DSC eğrileri.

PnBMA yaklaşık 24-32 °C’ de ve PMMA yaklaşık 105-118°C (molekül ağırlığı arttıkça artar) de Tg veren homopolimerlerdir. PMMA-*co*-P(nBMA) rastgele kopolimeri literatürle uyumlu olarak homopolimer Tg’leri arasında değişen tek Tg değeri vermiştir. MB1 için (PMMA/PnBMA: 1/1) 56 °C, MB2 için (PMMA/PnBMA:1/2) 54°C ve MB3 için (PMMA/PnBMA:2/1) 72 °C olarak ölçülmüştür. Kopolimer yapısındaki PMMA oranı arttıkça Tg’nin daha yüksek değerlere kaydığı görülmektedir. (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.14).

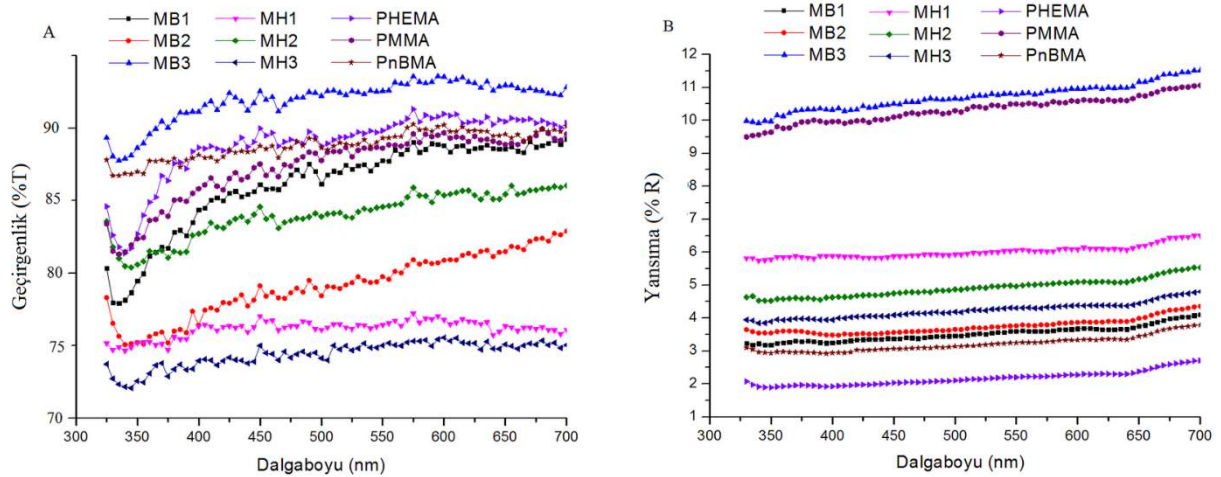
Tg değerleri PHEMA için 83-106 °C ve PnBMA için 24-35 °C dir. PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerinin de diğer kopolimerler ile uyumlu bir şekilde tek Tg verdiği görülmüştür (Çizelge 4.4. ve Şekil A.4.). Kopolimerdeki PnBMA oranı arttıkça Tg’nin düştüğü (Çizelge 4.4 Deney No BH1(1/1) ve BH3 (2/1) karşılaştırınız) ve PHEMA oranı arttıkça Tg’nin yükseldiği (Çizelge 4.4 Deney No BH1(1/1) ve BH2 (1/2) karşılaştırınız) görülmüştür.

4.5 UV-VIS SONUÇLARI

Bir lensin veya bir polimerik filmin ortalama kırma indisi (n), o maddede yol alan ışığın ya da diğer elektromanyetik dalgaların boşlukta-vakumda yol alan ışığa göre ne kadar yavaş ilerlediğini gösteren bir katsayıdır. Pratikte ölçümler vakumda değil hava ortamında ölçülür.

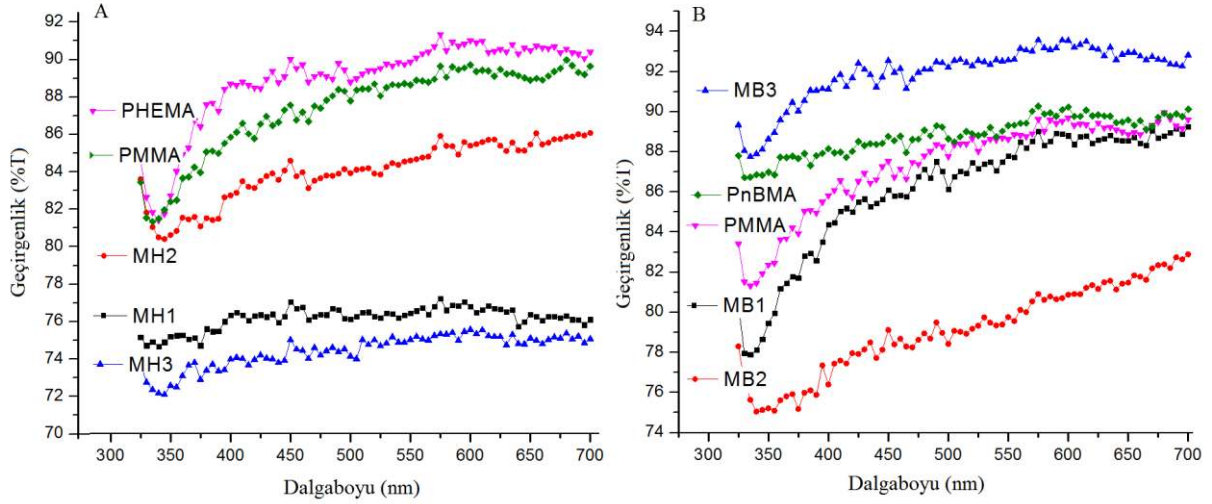
Kırma indisi dalgaboyuna bağlı olarak değiştiği için tek bir dalgaboyunda değilde dalgaboyuna bağlılığı ölçmek bu tür lens malzemesi polimerlerde daha doğrudur. İnce bir lens için kırma indisi n daha büyüktür. Aynı zamanda daha yoğun bir lens içinde indis büyüktür.

Spektral **geçirgenliğin dalgaboyuna** bağlı (325-700 nm) ölçüm sonuçları tüm polimer ve kopolimerler için Şekil 4.15A'da **yansımının dalgaboyuna** bağlılığı ise Şekil 4.15B'de verilmiştir.



Şekil 4.15 (A) Homopolimer ve kopolimerlerin 325-700 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik grafiği (B) Homopolimer ve kopolimerlerin 325-700 nm dalgaboyu aralığında yansımaya grafiği.

Karşılaştırmalarını kolaylaştırmak için PMMA-co-PHEMA ve PMMA-co-PnBMA kopolimerleri ve onları oluşturan homopolimerler için spektral geçirgenlik grafikleri sırasıyla, Şekil 4.16A ve 4.16B' de verilmiştir.



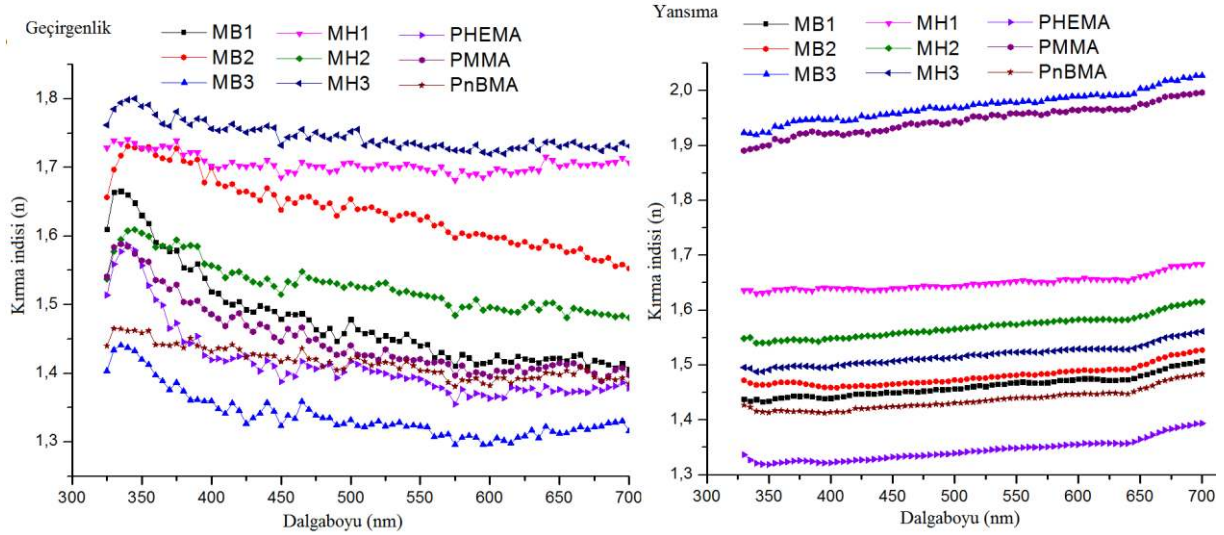
Şekil 4.16 UV-vis (325-700 nm) geçirgenlik grafikleri PMMA, PHEMA ve farklı kompozisyonlardaki kopolimerleri (A) ve PMMA, PnBMA ve farklı kompozisyonlardaki kopolimerleri (B)

Şekil 4.16A' dan görüldüğü gibi görünür bölgede (400-700 nm) PHEMA ve PMMA polimerlerin geçirgenliği kopolimerlerinden daha yüksek (%85-90 arası) olarak gözlenmiştir. PMMA miktarı aynı, PHEMA miktarı iki kat olan (MH2; 1/2) kopolimerin geçirgenliği MH1 (1/1) kopolimerinden daha yüksek olarak bulundu. PMMA miktarının PHEMA miktarının iki katı olduğu örnek (MH3, 2/1) için ise daha düşük geçirgenlik yüzdesi gözlemlendi.

Tam tersi olarak (Şekil 4.16B) PMMA miktarının PnBMA miktarının iki katı olduğu örnek (MB3, 2/1) için en yüksek geçirgenlik (% 90 üzerinde) gözlenirken, PMMA miktarı aynı iken PnBMA iki kat olduğunda MB2 (1/2) örneğinin, MB1 örneğine (1/1) göre görünür bölgede geçirgenliği daha düşüktür.

Tüm örnekler için UVA (325-400 nm) ışın geçirgenliğinin hayli yüksek olduğu gözlemlendi. Bu tür lens materyallerinin mutlaka UV ışınlarına karşı korumayı sağlayacak ek kimyasallara ihtiyacı vardır.

Örneklerin hepsi için UV-VIS spektral ölçümlerinden kırma indisi hesaplanmıştır. Kırma indisinin geçirgenlik ölçümleri sonucu dalgalı boyuna bağlılığı Şekil 4.17A'da kırma indisinin yansıma ölçümleri sonucu dalgalı boyuna bağlılığı Şekil 4.17B'de ve görünür bölgede ortalama kırma indisleri ise Çizelge 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.17 Homopolimerlerin ve kopolimerlerin UV-vis (325-700 nm) geçirgenlik (A) ve yansırma (B) ölçümlerinden hesaplanan kırma indislerinin dalgaboyuna bağılı değışimi.

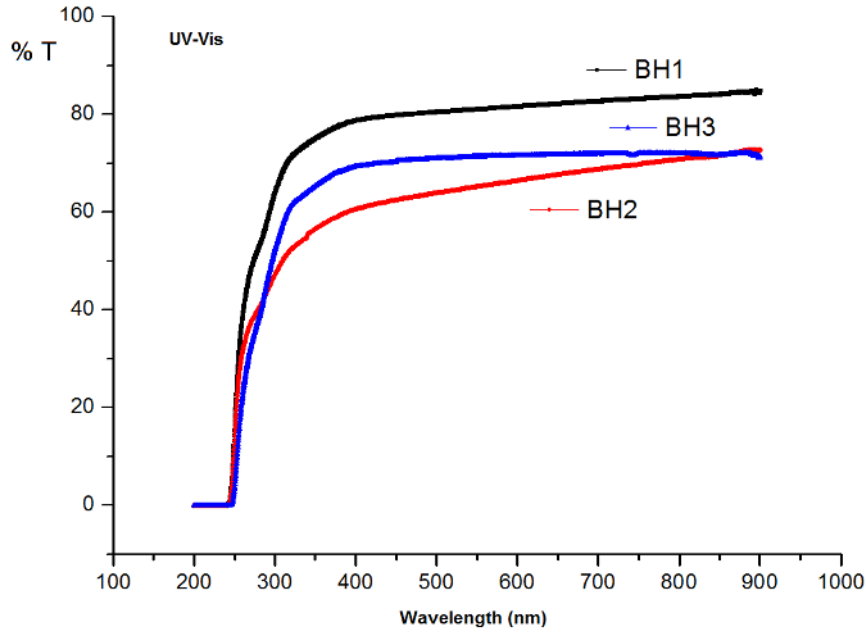
Çizelge 4.5 Görünür bölgede (400-700 nm) hesaplanan ortalama kırma indisi (n).

			PMMA/PHEMA				PMMA/PnBMA		
			1/1	1/2	2/1		1/1	1/2	2/1
	Kırma indisi (n)								
Örnek	PMMA	PHEMA	MH1	MH2	MH3	PnBMA	MB1	MB2	MB3
Geçirgenlik	1.427	1.391	1.700	1.513	1.738	1.407	1.448	1.619	1.324
Yansıma	1.655	1.350	1.652	1.575	1.523	1.441	1.467	1.483	1.981

Çizelge 4.5’den görüldüğü gibi özellikle PMMA ve MB3 örneklerinde görünür bölgede geçirgenlik ölçümlerinden hesaplanan ortalama kırma indisleri ile yansırma ölçümleri ile hesaplanan ortalama kırma indisi farklı bulunmuştur.

UV-vis ölçümleri için hazırlanan film kalınlıklarının farklı olabileceğı düşünülerek, bu durumdan kaynaklanan geçirgenlik yüzdesi gibi sorunların ortadan kalkması için yansırma ölçümlerinden hesaplanan kırma indislerinin daha sağlıklı olacağı düşünüldü.

Polimerler için literatürde kırma indisleri PMMA-co-PHEMA için 1.423-1.435 arasında, PMMA için 1.448-1.500, PHEMA için 1.512 ve PnBMA için 1.483 olarak verilmiştir. Ancak bu değerler ve aynı zamanda geçirgenlikler de kopolimerlerin sentezi ve bileşen yüzde katkısı değıştikçe hayli değışmektedir (Shaker, A-Hamdani, & Al-Amiery, 2019) (Sung & Kim, 2012).



Şekil 4.18 PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerinin UV-vis (325-700 nm) geçirgenlik grafikleri.

PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerinin UVA (325-400 nm) geçirgenliğinin diğer iki kopolimere göre daha düşük ancak kontakt lens materyali olarak kullanım için diğerleri gibi yüksek olduğu tespit edilmiştir. PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerin görünür bölge optik geçirgenliği diğer örneklerle göre daha düşük olarak ölçülürken, bu grupta en yüksek optik geçirgenlik (1/1) örneğine aittir.

4.6 DENGEDEN SU MİKTARI (EWC)

Lensler için su tutuculuğu oldukça önemlidir. Lens üreticileri kontakt lenslerin ıslaklığını koruyabilmek için lens kaplama kaplarına veya lens çözeltilerine nem ajanları katmaktadır.

Dengedeki su miktarları hesaplanan örnekler için EWC değerleri Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Hopolimerler arasında 24 saat sonraki tartımdan yapılan hesaplamalarda en yüksek su miktarı PHEMA'ya aittir. Aouak ve çalışma arkadaşları (2019) su soğurma kapasitesinin, 4 saat sonra PHEMA için %43 ve PMMA için %1.3 olarak doyuma eriştiğini bulmuşlardır (Aouak vd. 2019).

PMMA (hidrofobik) PHEMA ile kopolimer oluşturduğunda EWC değerleri düşme gösterirken MH3 (PMMA/PHEMA: 2/1) örneğinde çok yüksek (yaklaşık %43) bir azalma gözlenmiştir.

PnBMA homopolimerler ve PMMA-co-PnBMA kopolimerlerinde oldukça düşük su tutma kapasitesi bulunmuştur. Özellikle 1/1 oran olan MB1 örneğinde nerede ise tutuculuk sıfırdır (%0.05). Zaten PnBMA neme karşı direnci ile bilinen bir polimerdir. Bu durumda lens materyali olarak önerilmesi pek doğru olmayacaktır (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6 Dengedeki su miktarı.

			PMMA/PHEMA			PMMA/PnBMA			
			1/1	1/2	2/1	1/1	1/2	2/1	
EWC (% wt)									
Örnek	PMMA	PHEMA	MH1	MH2	MH3	PnBMA	MB1	MB2	MB3
24 saat	10.98	47.92	26.48	45.79	4.07	10.71	0.05	2.62	0.49
48 saat	4.66	41.22	29.07	45.93	4.01	10.09	1.47	0.28	2.15
Dk (24 h)	2.58	11.19	4.78	10.29	1.96	2.56	1.67	1.85	1.70

Oksijen geçirgenliği-permeability (Dk) aslında lenslerde kalınlığa bağlı olup EWC den direk hesap yerine farklı tekniklerle ölçülmelidir. Dk değeri PMMA’da PHEMA’ya göre daha düşüktür (Musgrave ve Frang 2019).

Kırma indisi ile su içeriği birbiri ile ters ilişkilidir. Su tutuculuğu en yüksek olan PHEMA’nın kırma indisi (Çizelge 4.5) diğerlerine göre düşüktür.

Eğer bir kontakt lenste su tutuculuk yüksekse kırma indisi de düşecektir (Avila, Bierbrauer, Pucci, Lopez-Gonzalez ve Strumia 2012) (Brennan 1983) (Mousa, Callender, Sivak ve Edan 1983).

Çizelge 4.7 PnBMA-co-PHEMA kopolimerleri için dengedeki su miktarı.

Örnek	PHEMA	PnBMA	PnBMA/PHEMA		
			1/1	1/2	2/1
	EWC (% wt)				
24 Saat	47.92	10.71	56.30	70.00	20.00
48 Saat	41.22	10.09	100.00	71.60	22.40
Dk (24 Saat)	11.19	2.56	15.01	25.60	3.64
Dk (48 Saat)			88.5	28.57	4.06

PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerde 24 saat sonunda PHEMA oranı artığında (1/1 → 1/2) EWC değeri artarken PnBMA oranı (1/1 → 2/1) artığında EWC değerinin azaldığı gözlenmiştir. Nem tutuculuk (EWC) ve oksijen geçirgenliği bakımından en iyi sonuçlar PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerinde BH1 (PnBMA/PHEMA; 1/1) ve BH2 (PnBMA/PHEMA; 1/2) için elde edilmiştir (Çizelge 4.7). **Dk/L (Dk/t): Oksijen iletkenliği** kornea sağlığı için en önemli parametredir. Dk/L'nin günlük kontakt lens kullanımında en az 25, uzun süreli kullanımda en az 90 olması gerekmektedir. (<https://www.ozguroptik.com/kontakt-lens-parametreleri>). Günümüzde kontakt lenslerin ne kadardan fazla oksijen geçirirse kornea beslenmesini bozmayacağı bilinmektedir. Bu kritik rakam Dk/L= 87 'dir. Dk değeri (48 saat) BH1 için 88.5 BH2 için 28.57 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerleri kontakt lens materyali olarak umut vadetmektedir.

4.7 MEKANİK TEST (ÇEKME DENEYİ)

PMMA-*co*-PnBMA kopolimerlerinin film formlarına çekme deneyleri yapılarak filmlerin mekanik özellikleri incelendi. PMMA-*co*-PHEMA ve PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerinin filmleri kırılğan olduğu için mekanik test uygulanamadı.

Polimerlere kuvvet uygulandığı zaman oluşan boy değişiminin kuvvet uygulanmadan önceki ilk boy oranı (yüzde) olarak Çizelge 4.8'de ve Kuvvet-Uzama grafikleri ise Şekil A.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Çekme dayanımı ve kopma uzaması (%) değerleri.

	Çekme dayanımı		Kopma uzaması	
	$\frac{F}{A}$ (N/mm^2)	$\frac{F}{A}$ (MPa)	$\frac{\Delta L}{L}$ (%)	E (MPa)
PMMA	11.188	$\times 10^{-6}$	88.82	12.6
PnBMA	15.236		88.79	17.2
MB1	24.076		88.82	27.1
MB2	39.855		88.77	44.9
MB3	17.490		88.82	19.7

Kopma modülü veya bükülme mukavemeti veya enine kopma mukavemeti olarak da bilinen eğilme mukavemet değerinin (flexural strengths) ve bükülmezlik modülünün PMMA'nın nBütilmetakrilat (nBMA) monomeri ile oluşturulan kopolimerinde PMMA'nın tek başına olan değerine göre hayli arttığı bulunmuştur. Bunun sebebi olarak nBMA'nın yüksek sayıda karbon

gruplara sahip olması ve bunun polimer ağı içinde çapraz bağlarının artması ile izah edilebileceği söylenmiştir (Clarke 1989) (Hayrani ve Keskin 2019).



BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Kontakt lenslerin fiziksel, kimyasal ve optik özelliklerinin geliştirilmesi ve yeni lens materyallerinin üretilmesi için sürekli araştırmalar yapılmaktadır. Kontakt lensi oluşturan polimerin kimyasal yapısı, su tutuculuğu, esnekliği, ışık geçirgenliği, kırma indisi, sıcaklığa bağımlı değişim, esneklik sertlik özellikleri ve bunlar arasındaki ilişkiler sürekli araştırılıp daha iyi sonuçlar elde edilmeye çalışılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, polimetilmetakrilat (PMMA), polihidroksietil metakrilat (PHEMA) ve poli(n-butilmetakrilat) (PnBMA) homopolimerlerinin farklı kompozisyonlarda PMMA-*co*-PHEMA (PMMA/PHEMA; 1/1; 1/2; 2/1), PMMA-*co*-PnBMA (PMMA/PnBMA; 1/1; 1/2; 2/1) ve PnBMA-*co*-PHEMA (PnBMA/PHEMA; 1/1; 1/2; 2/1) kopolimerlerini sentezleyerek karakterizasyonlarını yapmak ve lens materyali olarak kullanımını araştırmaktır.

Sentezlenen polimerlerin moleküler ve termal karakterizasyonları, ATR-FTIR, ¹H NMR, GPC, DSC, TGA teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Optik özelliklerin ölçümü UV-vis sistemi kullanılarak ve sertlik ölçümü ise mekanik test (çekme uzama testleri) ile yapılmıştır. Kopolimerlerin denge su içeriğinin kontrol edilmesi (The equilibrium water content, EWC) için için gravimetrik yöntemle EWC hesaplanmış ve bu sonuçlardan oksijen geçirgenliği (Dk) bulunmuştur.

Kopolimerlerin FTIR ve ¹H NMR spektrumlarından kopolimerizasyon oluşumu moleküler düzeyde gözlenmiştir. PMMA-*co*-P(nBMA) ve PnBMA-*co*-PHEMA rastgele kopolimerinin GPC sonuçları oldukça başarılı bir polimerizasyon gerçekleştiğini gösterirken PMMA-*co*-PHEMA kopolimerinin (2/1) Mn değerinin küçük olduğu bunun için uygulanan polimerizasyon prosedürünün modifiye edilmesi gerektiği sonucuna varıldı.

DSC termogramlarından camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) bulunarak, kopolimer yapılarının oluştuğu belirlendi. TGA sonuçları kopolimerlerin yüksek sıcaklık değerlerine kadar termal olarak kararlı olduğu göstermektedir. Bu sıcaklıklar ve bozunma sıcaklıkları yapıya giren homopolimerlere ve bileşime göre değişmektedir.

Tüm örnekler için görünür bölge optik geçirgenlik oldukça yüksek olmasına rağmen, UVA (325-400 nm) ışın geçirgenliğinin de hayli yüksek olduğu gözlemlendi. Lens materyali olarak kullanılan kopolimerlerin bu kusurlarının giderilmesi için mutlaka UV ışınlarına karşı korumayı sağlayacak ek kimyasallara ihtiyacı vardır.

Kırma indisinin geçirgenlik ve yansıma ölçümleri sonucu dalgaboyuna bağlılığı belirlenerek optik bölgede ortalama kırma indisleri hesaplandı ve literatürdeki lens materyalleri için bulunanlarla uyumlu olduğu görüldü.

PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerinin UVA (325-400 nm) geçirgenliğinin diğer iki kopolimere göre daha düşük ancak kontakt lens materyali olarak kullanım için diğerleri gibi yüksek olduğu tespit edilmiştir. PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerin görünür bölge optik geçirgenliği diğer örneklerle göre daha düşük olarak ölçülürken, bu grupta en yüksek optik geçirgenlik (1/1) örneğine aittir.

Hopolimerler arasında 24 saat sonraki tartımdan yapılan hesaplamalarda en yüksek su tutma miktarı (EWC) PHEMA homopolimerine ait olarak bulunurken PMMA (hidrofobik) PHEMA ile kopolimer oluşturduğunda değerlerde azalma gözlenmiştir.

PnBMA homopolimer ve PMMA-*co*-PnBMA kopolimerlerinde çok düşük su tutma kapasitesi bulunmuştur. Bu durumda kontakt lens materyali olarak önerilmesi pek doğru olmayacaktır. Bu proje kapsamında yukarıda değinilen karakterizasyon sonuçları ve mekanik test sonuçlarına göre PMMA-*co*-PnBMA kopolimerlerinin kemik çimentosu (bone cement) ve dental kompozit resin olarak kullanılmasının daha doğru olacağı ama eğer kontakt lens materyali olarak kullanılacaksa bazı su tutucu ek monomerlerle yeni hidrojel kopolimerlerin oluşturulması daha doğru olacaktır.

EWC değeri PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerde 24 saat sonunda PHEMA oranı arttığında (1/1 → 1/2) artarken, PnBMA oranı (1/1 → 2/1) arttığında azaldığı gözlenmiştir. Nem tutuculuk

(EWC) ve oksijen geçirgenliği bakımından en iyi sonuçlar PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerinde BH1 (PnBMA/PHEMA; 1/1) ve BH2 (PnBMA/PHEMA; 1/2) için elde edilmiştir (Çizelge 4.7.). Dk/L (Dk/t): Oksijen iletkenliği kornea sağlığı için en önemli parametredir. Dk/L'nin günlük kontakt lens kullanımında en az 25, uzun süreli kullanımda en az 90 olması gerekmektedir. (<https://www.ozguroptik.com/kontakt-lens-parametreleri>). Dk değeri (48 saat) BH1 için 88.5; BH2 için 28.57 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerleri kontakt lens materyali olarak umut vadetmektedir.

Böylece farklı bileşimlerdeki kopolimerlerin lens malzemesi olarak kullanımının uygunluğunun araştırılması yanında optik özelliklerine bileşimin etkisi de araştırılmış oldu. Bunlara ilaveten PMMA-*co*-PnBMA kopolimerlerinin film formlarına çekme deneyleri yapılarak filmlerin mekanik özellikleri incelendi. PMMA-*co*-PHEMA ve PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerinin filmleri kırılgan olduğu için mekanik test uygulanamadı.



KAYNAKLAR

- Abdollahi E, Khalafi-Nezhad A, Mohammadi A, Abdouss M and Salam-Kalajahi M**, (2018). Synthesis Of New Molecularly Imprinted Polymer Via Reversible Addition Fragmentation Transfer Polymerization As A drug Delivery System. *Polymer*, 143: 245-257.
- Abedin V** (2003). C.E. *Optics Communications*, 218: 359-363.
- Alio J, Belda J, Artola A, Garcia-Lledo M and Osman A** (2002). Contact Lens Fitting To Correct Irregular Astigmatism After Corneal Refractive Surgery . *J. Cataract Refract Surg.*, 28: 1750-1757.
- Aouak T, Saeed S, Hafi N, Odayni A, Alghamdi A and Bedja I** (2019). PHEMA-co-PMMA/ Lignocaine Contact Lens Preparation, Characterization, And In Vitro Release Dynamic. *Polymers*, 11: 917.
- Ashby M F** (2006). The Properties Of Foams and Lattices. *Philos. Trans. R. Soc. Mathematics Phys. Müh. Sci.*, 364: 15-30.
- Avila A, Bierbrauer K, Pucci G, Lopez-Gonzalez M and Strumia M** (2012). Study of optimization of the synthesis and properties of biocomposite film based on grafted chitosan. *J. Food Eng.*, 109: 752-761.
- Bengani L, Sceheiffele G and Chauhan A** (2015). Incorporation Of Polymerizable Surfactants In Hydroxyethyl Methacrylate Lenses For Improving Wettability And Lubricity. *J. Colloid Interface Sci.*, 445: 60-68.
- Brennan N** (1983). A simple instrument for measuring the water content of hydrogel lenses. *J. Int. Contact Lens Clin.*, 10: 357-362.
- McDermott M L and Chandler J W** (1989). Therapeutic uses of contact lenses. *Survey of ophthalmology*, 33(5): 381-394.
- Cho K, Ko J, Han S, Sung H, Baek S, Koh, W-G and Yoon J** (2017). Hydrophilic surface modification of poly (methyl methacrylate)-based ocular prostheses using poly (ethylene glycol) grafting. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 158: 287-294.
- Clarke R** (1989). Dynamic Mechanical Thermal Analysis Of Dental Polymers. III. Heterocyclic Methacrylates. *Biomaterials*, 10: 630-633.
- Dumbleton K, Woods C, Jones L and Fonn D** (2013). The Impact Of Contemporary Contact Lenses On Contact Lens Discontinuation. *Eye & Contact Lens*, 39(1): 93-99.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Dutta D, Özkan J and Willcox M** (2014). Biocompatibility Of Antimicrobial Melimine Lenses: Rabbit And Human Studies. *Optometry and Vision Science*, 91(5): 570-581.
- Efron N** (2018). *Contact Lens Application*. İngiltere: Elsevier: Edinburg.
- Fairbanks B, Gunatillake P and Meagher L** (2015). Biomedical Applications Of Polymers Derived By Reversible Addition–Fragmentation Chain-Transfer (RAFT). *Adv Drug Deliv. Rev.*, 91: 141-152.
- Hahn D, Johansson G and Ruscio D** (1991). *ABD Patent No. 4983332*.
- Hayrani Y and Keskin Y** (2019). Flexural strength of polymethyl methacrylate copolymers as a denture base resin . *Dental Materials Journal* , 38: 678-686.
- Hollick E, Spalton D, Ursel P and Pande M** (1998). Biocompatibility Of PMMA, Silicone and Acrysof İntraocular Lenses: Randomized comparison of the cellular reaction on the antreior lens surface. *J Cataract Refract Surg.*, 24: 361-366.
- Barr J** (2004). *2004 Yıllık Rapor*. www.clspectrum.com. Ekim 13, 2018 tarihinde Contact Lens Spectrum: https://www.clspectrum.com/issues/2005/january-2005/2004-annual-report?_x_tr_sl=en&_x_tr_tl=tr&_x_tr_hl=tr adresinden alındı
- Jones L** (2005). Contact Lenses Fitting Today: Silicone Hydrogel Part 1: Tecnological Developments, Continuing . *Education and Training*, 23-28.
- Kapoor Y, Thomas J, Tan G, Jhon V and Chauhan A** (2009). Surfactant-Laden Soft Contact Lenses For Extended Delivery Of Ophthalmic Drugs. *Biomaterials*, 30: 867-878.
- Karlgaard C, Sarkar D, Jones L, Moresoli C and Leung K** (2004). Dryingmethods For XPS Analysis Of Purevision. *Apple Surf. Sci.*, 230: 106-114.
- Keeley A** (1990). *ABD Patent No. 4931228*.
- Li S, Toprak M, Jo Y, Dobson J, Kim D and Muhammed M** (2007). Bulk Synthesis Of Transparent And Homogeneous Polymeric Hybrid Materials With Zno Quantum Dots and PMMA. *Adv. Mater.*, 19: 4347-4352.
- Lim D, Kopecek j, Sverinova H and Vacik J** (1978). *ABD Patent No. 4074039*.
- Lin C, Yes Y, Lin W and Yang M** (2014). Silicone Hydrogel, PDMS for Contact and PEGMA Based Lens Application. *Biointerfaces*, 123: 986-994.
- Liu J, Cui L, Kong N, Barrow C and Yang W** (2014). RAFT Controlled Synthesis Of Graphene/Polymer Hydrogel With Enhanced Mechanical Property For Ph-Controlled Drug Release. *Euro Polimer Journal*, 50: 9-17.
- Lord M S, Stenzel M H, Simmons A and Milthorpe B K** (2006). The Effect Of Charged Groups On Protein Interactions With Poly (HEMA) Hydrogels. *Biomaterials*, 27(4): 567-575.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

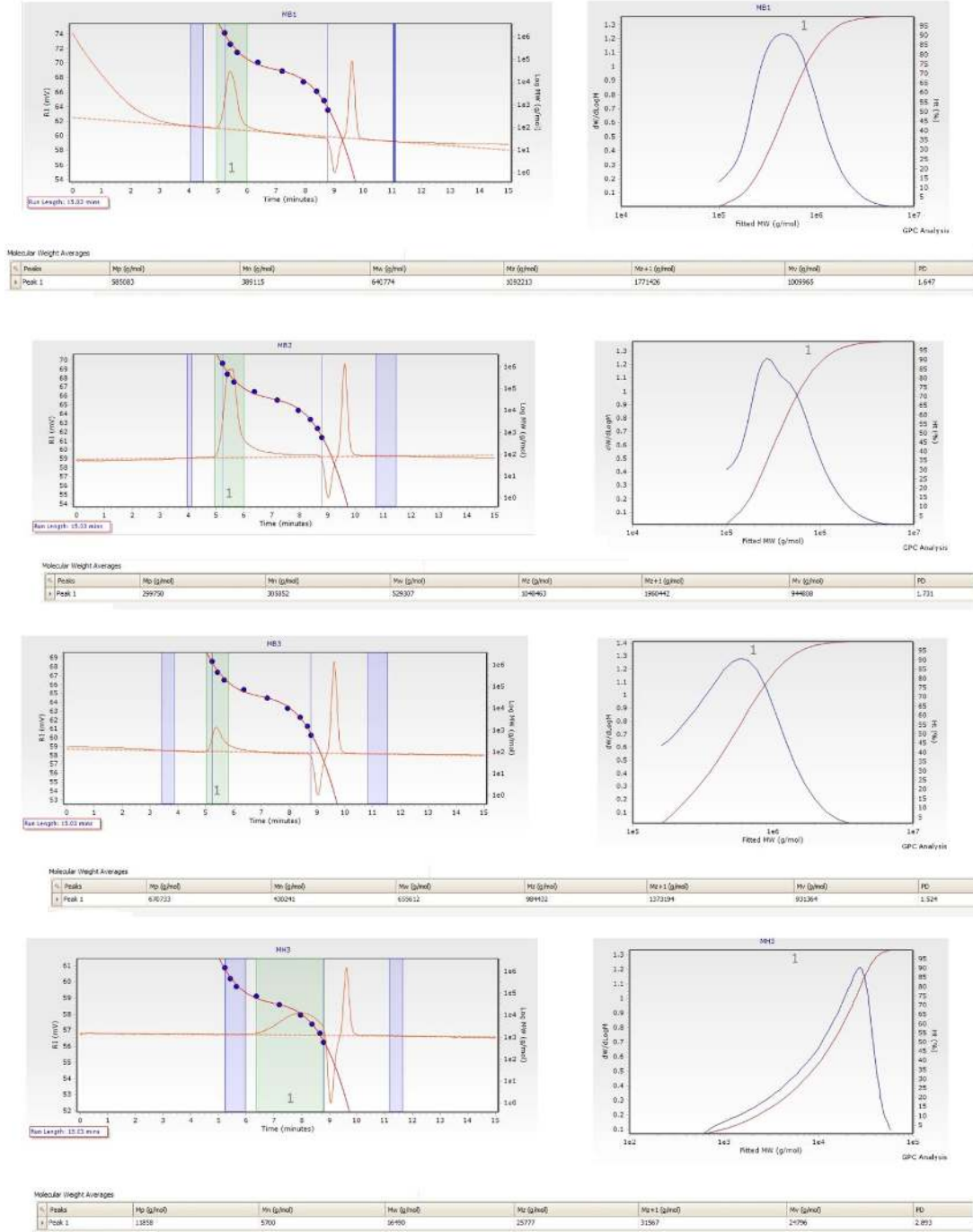
- Maldonado-Codina C and Efron N** (2004). Impact Of Manufacturing Technology And Material Composition On The Mechanical Properties Of Hydrogel Contact Lenses. *Oftalmik Phsiol*, 24: 551-561.
- McMahon T and Zadnik K** (2006). Polymers In Everyday Things-Contact Lenses. *RSC Advancing the Chemical Siences*, 1-5.
- Mitchell DD** (1984). *ABD Patent No. 4487905*.
- Mitrovic A, Miljkovic V, Popovic D and Koruga D** (2016). Mechanical Properties of Nanophotonic Soft Contact Lenses Based On Poly (2-hydrohzethyl methacrylate) and Fullerenes. *Struct. Integr. Life*, 16: 3-6.
- Morgan P and Efron N** (1998). The Oxygen Performance Of Contemporary Hydrogel Contact Lenses. *Contact Lens snd Anterior*, 21: 3-6.
- Mousa G, Callender M, Sivak J and Edan D** (1983). The Effect Of Index Hydration Characteristics Of Hydrogel Lenses On The Reaktif Index . *J. Int. Contact Lens Clin.* , 10: 31-37.
- Musgrave C and Frang F** (2019). Contact Lens Materials: A materials . *Materials Science Perspective*, 12: 261.
- Musgrave C, Nazarov W and Bazin N** (2017). The Effect Of Para-Divinyl Benzene On Styrenic Emulsion-Templated Porous Polymers: A Chemical Trojan Horse. *Journal of materials science*, 52: 3179-3187..
- Narita T, Mayumi K, Creton C, Ducouret G and Hebraud P** (2013). Viscoelastic Properties Of Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogels Having Permanent And Transient Cross-Links Studied By Microrheology, Classical Rheometry, And Dynamic Light Scattering. *Makromolecules*, 46: 4174-4183.
- Nicolas J.** (2016). Drug-Initiated Synthesis Of Polymer Prodrugs: Combining Simplicity and Efficacy in Drug Delivery. *Chemistry of Materials*, 28(6): 1591-1606..
- Osswald T, Baur E, Brinkman S, Oberbach K and Schmachtenberg E** (2006). İnternational Plastics Handbook. *Resource For Plastics Engineers*.
- Özgen O and Hasırcı N** (2014). PMMA Yüzeylerin Oksijen, Azot ve Argon Plazma. *J. Biomater*, 4: 479-487.
- Perkins W, Capiati N and Porter R** (1976). The Effect Of Molecular Weight On The Physical And Mechanical Properties Of Ultra-Drawn High Density Polyethylene. *Polmer Müh. SCI*, 200-203.
- Rayment E, Dargaville T, Shooter G and George G** (2008). Attenuation Of Protease Activity İn Chronic Wound Fluid With Biphosphonate-Functionalised Hydrogels. *Biomaterials*, 12: 1785-1795.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

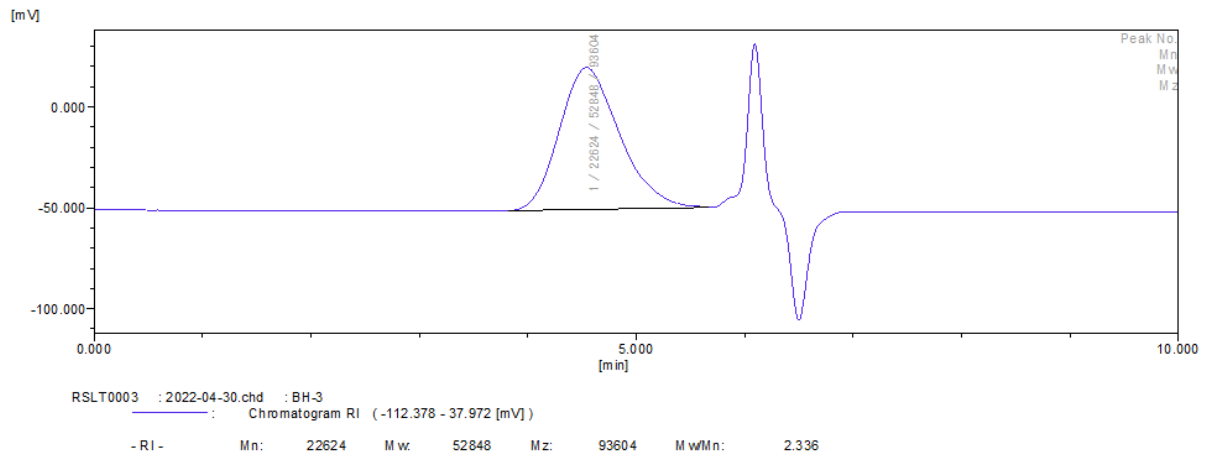
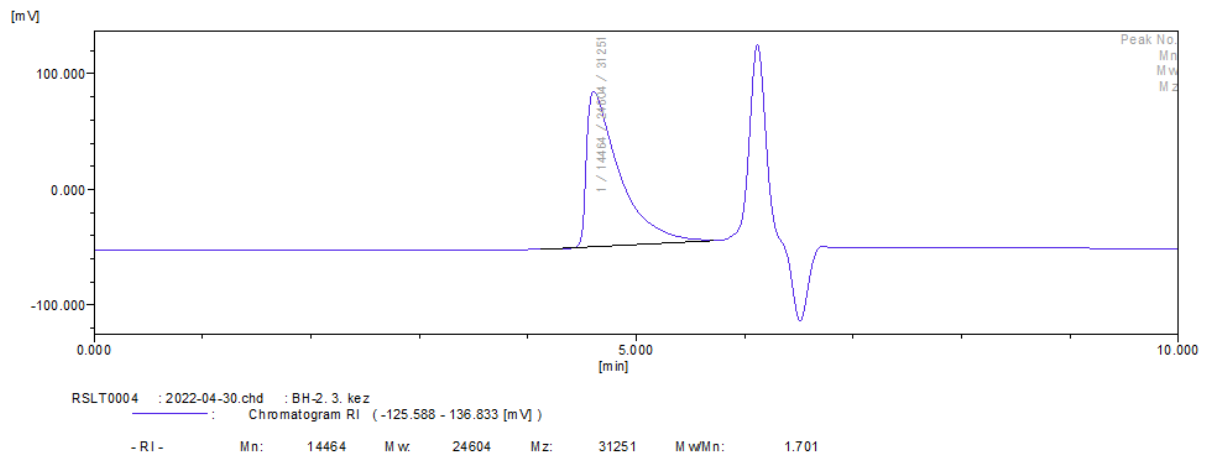
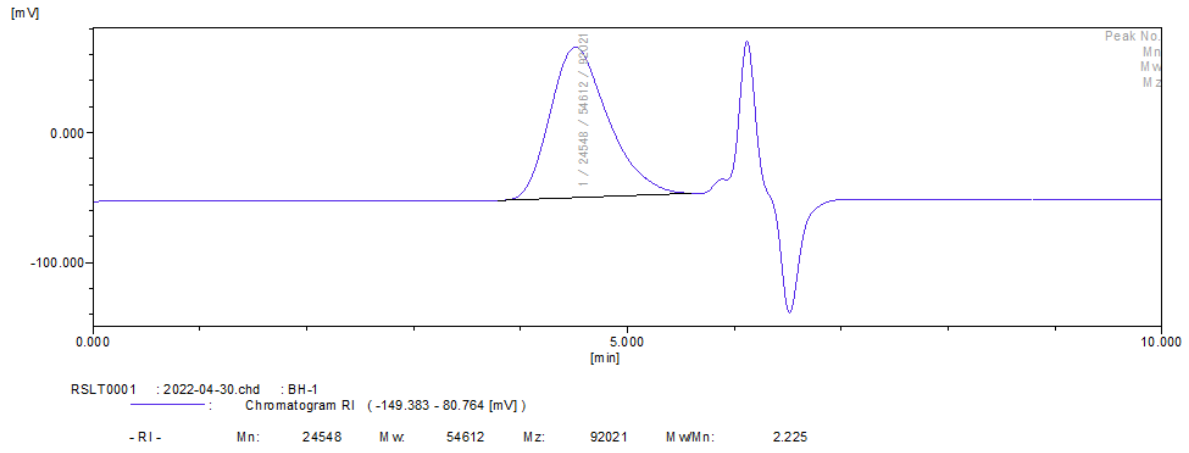
- Revell P, George M, Braden M and Freeman M** (1998). Review Of The Biological Response To a Novel Bone Cement Containing PEMA and nBMA. *Biomaterials*, 19: 1579-1586.
- Sahoo R, Biswas N, Guha A, Sahoo N and Kuotsu K** (2014). Nonionic Surfactant Vesicles in Ocular Delivery: Innovative Approaches and Perspectives. *Biomed Res. Int.*
- Shaker L, A-Hamdani A and Al-Amiery A** (2019). Plastic Materials for Modifying the Refractive Index of Contact Lens: Overview. *Res. Dev. Materials Sci.*, 11: 2.
- Sung A and Kim T** (2012). Ophthalmic application of poly (HEMA) s containing nanoparticles and dimethylacrylamide. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(7): 5210-5215.
- Tomar N, Tomar M, Gulathi N and Nagaich U** (2012). PHEMA Hidrogel: Devices for Ocular Drug Delivery. *Int. J. Helat Allied Sci*, 1: 224-230.
- Tranoudis I and Efron N** (2004). Parameter Stability Of Soft Contact Lenses Made From Different Materials. *Lens Anterior Eye*, 27: 115-131.
- Vail N, Barlow J, Beaman J, Marcus H and Bourel D** (1994). Development of a PMMA-co-PnBMA Copolymer Binder System. *Applied Polymer*, 52: 789-812.
- Vargün E, Sankir M, Aran B, Sankir N and Usanmaz A** (2010). Senteysis and Characterization of HEMA and MMA Copolymer Used as Biomaterial. *Journal of Macromolecular Sci*, 47(3): 235-240.
- Wichterle O** (1970). *ABD Patent No. 3498254*.
- Wichterle O and Lim D** (1960). Hydrogels for Biological Use. *Nature*, 185: 117-118.
- Wozniak-Brazsak A** (2016). Hydrogel Contact Lens Process Examined by Aging 1H NMR and DSC Methods. *Eur. Polymer. J.*, 76: 135-146.
- Yokohama Y, Masuhara E, Kodama Y, Tarumi N and Tsuchiya M** (1987). *ABD Patent No. 4650843*.

EK AÇIKLAMALAR

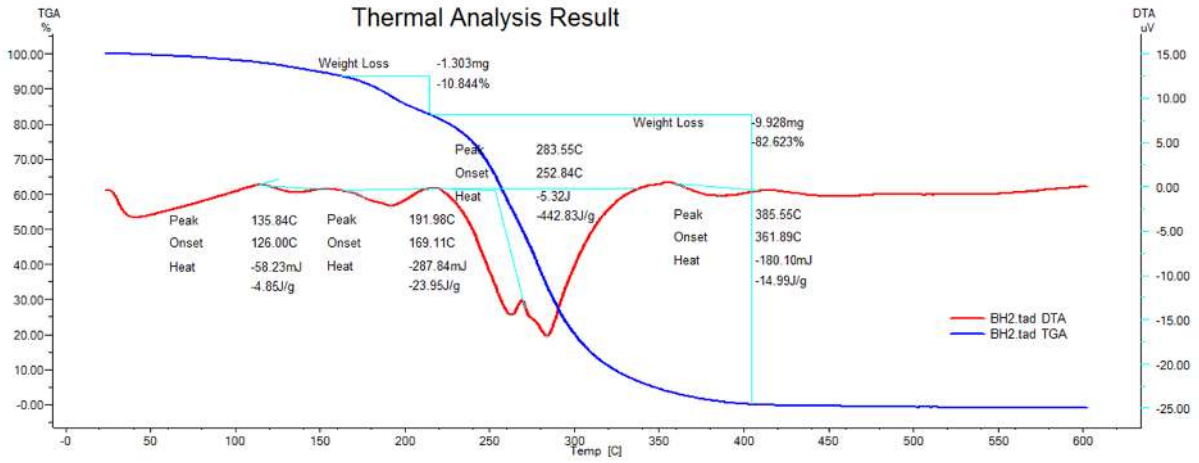
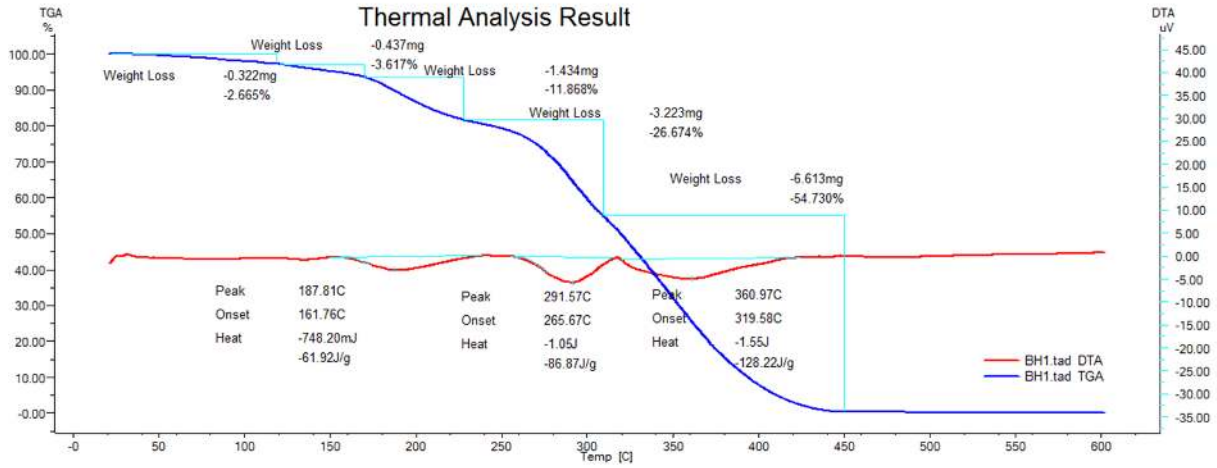
Ek A: Kopolimerlerin GPC Grafikleri



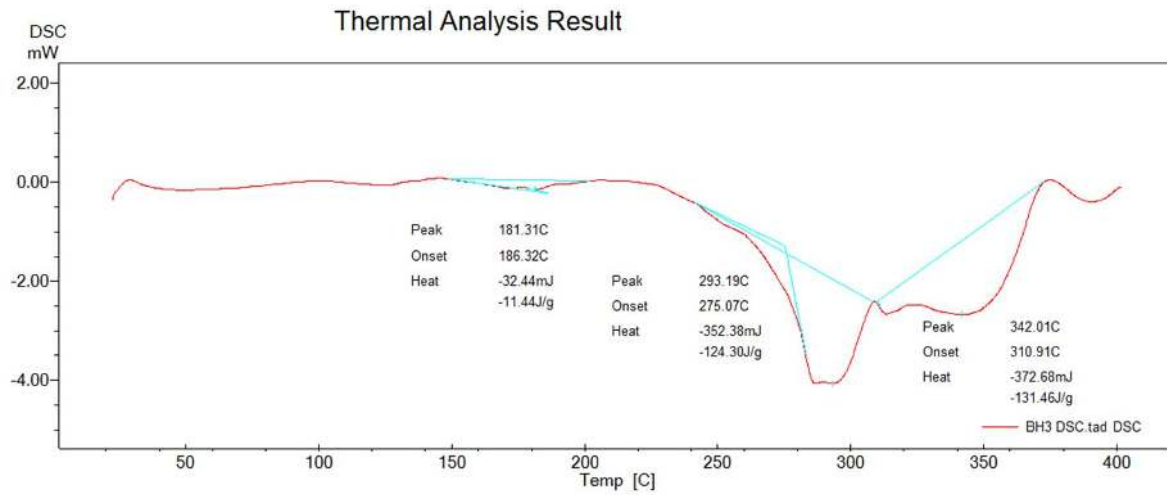
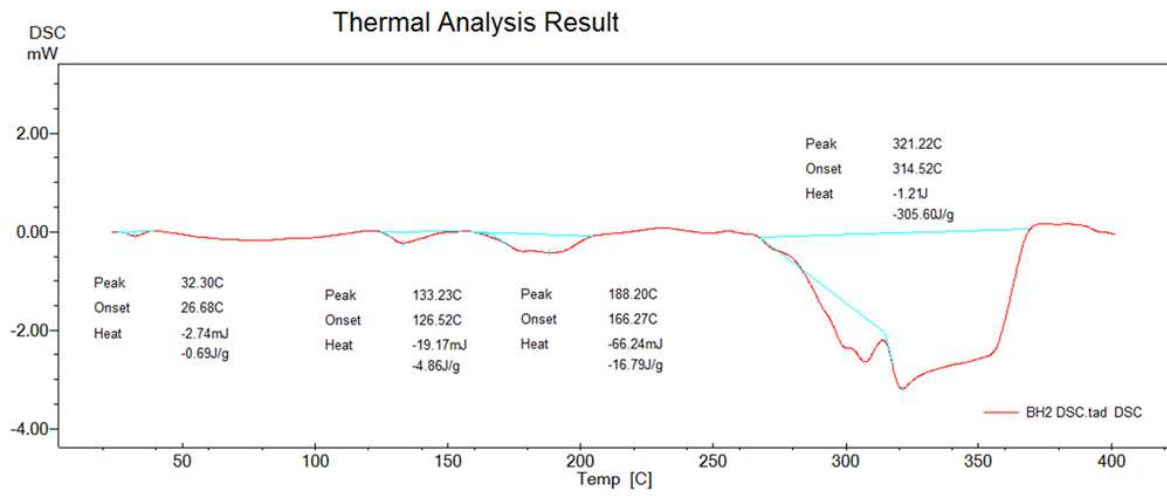
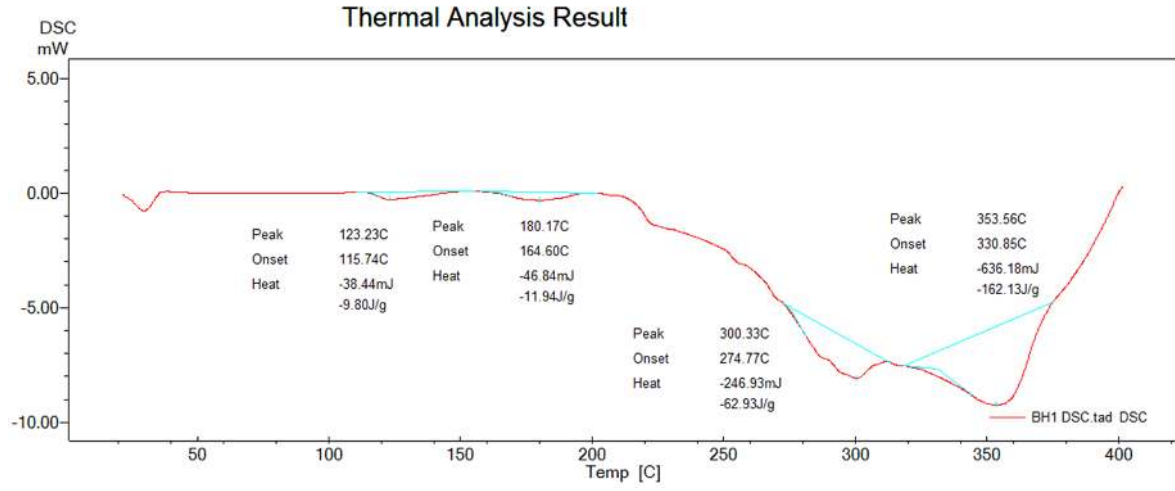
Şekil A.1 PMMA-co-PHEMA ve PMMA-co-PnBMA kopolimerlerin GPC grafikleri (MH ve MB).



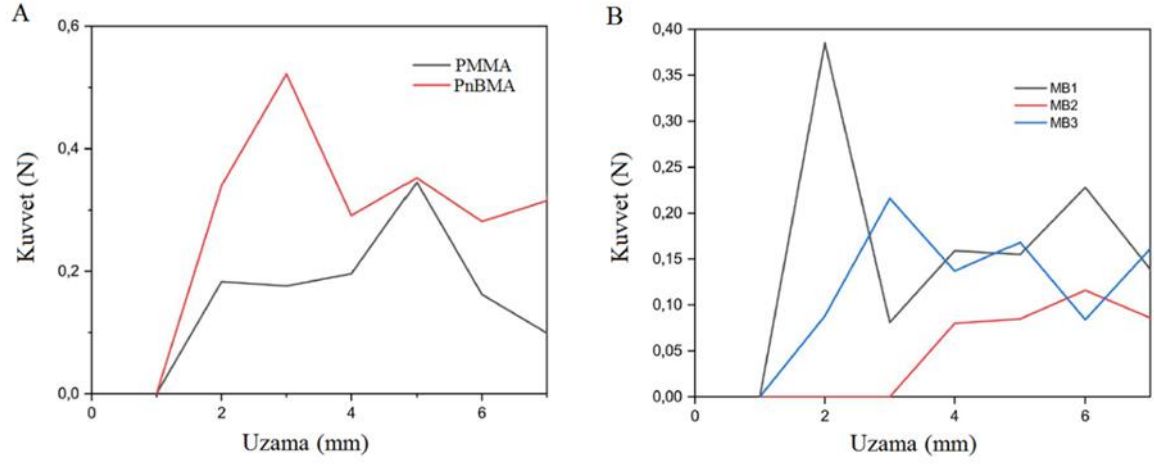
Şekil A.2 PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerin GPC grafikleri (BH).



Şekil A.3 PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerin TGA termogramları (BH1 ve BH2).



Şekil A.4 PnBMA-*co*-PHEMA kopolimerlerin DSC termogramları (BH1, BH2 ve BH3).



Şekil A.5 (A) PMMA ve PnBMA homopolimer kuvvet-uzama grafiği. (B) PMMA-*co*-PnBMA kopolimerlerinin kuvvet-uzama grafiği.



ÖZGEÇMİŞ

Cumali GÜÇLÜ, ilk, orta ve lise eğitimini aynı şehirde tamamladı. 2007 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldu. Mezun olduğu tarihten 2015 yılı şubat ayına kadar çeşitli ilaç firmalarında Tıbbi Mümessil olarak görev yaptı. 2021 temmuz ayına kadar Mersin Büyükşehir Belediyesinde Sorumlu Müdür olarak görev yaptı. 2022 ocak ayından itibaren Uluişik Plastik'te üretimden sorumlu “Kimyager” olarak görev yapmaktadır. 2020 yılında ZBEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans programına başladı ve halen yüksek lisans programına devam etmektedir.