



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



## YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KİTOSAN İÇEREN YARI-IPN FİLMLEİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Sena GÜNAÇTI**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimyasal Teknolojiler Programı**

**DANIŞMAN**

**Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ**

**Haziran, 2016**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 24/06/ 2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Tez Jürisi:**



Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Süheyla PURA ERGİN  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ayfer SARAÇ  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 52714 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince beni yönlendiren ve yardımlarını eksik etmeyen tez danışmanım Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ'a teşekkür ederim.

Dielektrik analiz ölçümleri ve yorumlarındaki yardımlarından dolayı Yard. Doç. Dr. Koray GÜRKAN'a ve FTIR ve DSC ölçümleri sırasındaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Serkan EMİK'e teşekkür ederim.

Bu yoğun ve zorlu dönemde en büyük destekçim olan canım aileme her zaman yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.

Haziran 2016

Sena GÜNAÇTI

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ .....	vii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY .....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR .....</b>	<b>3</b>
2.1. AKILLI HİDROJELLER .....	3
2.1.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller.....	4
2.1.2. pH'a Duyarlı Hidrojeller .....	4
2.1.3. Elektrik Alana Duyarlı Hidrojeller .....	4
2.1.4. Işığa Duyarlı Hidrojeller.....	8
2.1.5. İyonik Şiddete Duyarlı Hidrojeller .....	9
2.1.6. Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller.....	9
2.2.ÇALIŞMADA KULLANILAN BİYOPOLİMERLERİN VE DİĞER KİMYASALLARIN ÖZELLİKLERİ .....	10
2.2.1.Kitosan.....	10
2.2.1.1. <i>Kitosanın Özelliklerine Etki Eden Parametreler</i> .....	13
2.2.1.2. <i>Kitosanın kullanım alanları</i> .....	15
2.2.2. Dialildimetilamonyum Klorür .....	16
2.2.3. N,N-Dimetil Akrilamid .....	24
2.3. POLİMERLERİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ .....	29
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>34</b>
3.1. KİMYASAL MADDELER .....	34
3.2. CİHAZLAR .....	34
3.2.1.Mekanik Karıştırıcı.....	34
3.2.2. Vakum Etüvü.....	35

3.2.3. pH metre .....	35
3.3. ANALİZ CİHAZLARI .....	36
3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR) Cihazı .....	36
3.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) .....	37
3.3.3. Dijital Mikrometre .....	37
3.3.4. Atmosferik Kontrollü Kabin (Glovebox) .....	38
3.3.5. LCR - Metre .....	38
3.4. DENEYSEL YÖNTEM .....	39
3.4.1. Kitosan-N,N-Dimetil akrilamid (CS-DA) yarı-IPN Filmlerinin Hazırlanması .....	39
3.4.2. Kitosan-N,N-Dimetilakrilamid-Dialildimetilamonyum klorür (CS-DA-DAD) yarı-IPN Filmlerinin Hazırlanması .....	40
3.4.3. Film Kalınlıkları ve Standart Sapma Değerleri .....	42
3.4.4. Şişme Denge Değeri ve % Jelleşme Ölçümleri .....	42
3.4.5. Diferansiyel Taramalı Mikroskopi (DSC) Analizi .....	43
3.4.6. Dielektrik Ölçümleri .....	43
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>45</b>
4.1. FİLM KALINLIKLARI .....	45
4.2. FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZIL ÖTESİ (FTIR) SPEKTROSKOPİSİ ANALİZLERİ .....	47
4.3. ŞİŞME DENGE DEĞERİ BULGULARI .....	53
4.4. JEL YÜZDESİ BULGULARI .....	60
4.5. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRİ (DSC) ANALİZLERİ .....	62
4.6. X-İŞİNİ KIRINIM (XRD) ANALİZLERİ .....	68
4.7. DİELEKTRİK ANALİZLERİ .....	72
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>79</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>85</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>93</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 2.1: Uyarıya duyarlı hidrojel için uyarı türleri .....	3
Şekil 2.2: Elektrik alana duyarlı hidrojel görüntüsü .....	5
Şekil 2.3: Jel filmlerin elektrik alanda eğilme davranışının gösterimi .....	7
Şekil 2.4: Selüloz, kitin ve kitosan'ın yapısı .....	10
Şekil 2.5: Kitinin deasetilasyonu .....	12
Şekil 2.6: DAD monomeri ve polimeri PDAD'ın kimyasal yapısı .....	16
Şekil 2.7: DAD-NVP kopolimerinde denge şişme oranına DAD içeriğinin etkisi .....	17
Şekil 2.8: KC-DAD IPN jelinde, çapraz bağ konsantrasyonunun şişme oranının zamanla değişimine etkisi.....	18
Şekil 2.9: CS, CS-PDAD (SIPN) ve PDAD hidrojellerinin FTIR spektrumu.....	20
Şekil 2.10: CS-DAD IPN hidrojellerinin şişme kinetikleri .....	20
Şekil 2.11: CS-DAD yarı- IPN filmlerinin şişme davranışlarının NaCl konsantrasyonu ile değişimi .....	21
Şekil 2.12: 15V sabit voltajda PDAD-PVA IPN hidrojellerinin denge eğilme açısının NaCl konsantrasyonu ile değişimi.....	22
Şekil 2.13: SA/PDAD IPN hidrojellerinin şişme oranının pH ile değişimi .....	22
Şekil 2.14: N,N-Dimetilakrilamid'in kimyasal yapısı .....	24
Şekil 2.15: PDA hidrojelinin su içeriğinin çapraz bağ yoğunluğuyla değişimi.....	27
Şekil 2.16: Salekan, PDH ve salekan/PDH yarı-IPN hidrojellerinin XRD eğrileri .....	28
Şekil 2.17: Elektrotlu dielektrik sabiti ölçüm cihazı .....	30
Şekil 2.18: Cole-cole eğrisi .....	32
Şekil 3.1: Mekanik karıştırıcılar .....	35
Şekil 3.2: Vakum etüvü.....	35

Şekil 3.3: pH-metre. ....	36
Şekil 3.4: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR).....	36
Şekil 3.5: Tablet basma cihazı. ....	37
Şekil 3.6: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı. ....	37
Şekil 3.7: Dijital mikrometre. ....	38
Şekil 3.8: Atmosferik kontrollü kabin. ....	38
Şekil 3.9: LCR metre. ....	39
Şekil 3.10: CS-DA filmlerinin hazırlanma şeması. ....	40
Şekil 3.11: CS-DA-DAD filmlerinin hazırlanma şeması.....	42
Şekil 3.12: Dielektrik ölçüm sistemi. ....	44
Şekil 4.1: CS filminin KBr tablet yöntemi ile alınan FTIR spektrumu. ....	47
Şekil 4.2: CS, CS-DA filmlerinin FTIR spektrumu. ....	48
Şekil 4.3: CS, CS-DA-DAD filmlerinin FTIR spektrumu. ....	49
Şekil 4.4: CS, CS-DA-0.06, CS-DA-DAD-0.06 filmlerinin FTIR spektrumu. ....	49
Şekil 4.5: CS, CS-DA-0.12, CS-DA-DAD-0.12 filmlerinin FTIR spektrumu. ....	50
Şekil 4.6: CS, CS-DA-0.18, CS-DA-DAD-0.18 filmlerinin FTIR spektrumu. ....	50
Şekil 4.7: CS, CS-DA-0.21, CS-DA-DAD-0.21 filmlerinin FTIR spektrumu. ....	51
Şekil 4.8: CS-DA filmlerinin destile su ve NaCl çözeltisindeki şişme denge değerlerinin DA konsantrasyonu ile değişimi.....	53
Şekil 4.9: CS-DA filmlerinin pH tampon çözeltilerindeki şişme denge değerlerinin DA konsantrasyonu ile değişimi.....	55
Şekil 4.10: CS-DA-DAD filmlerinin destile su ve NaCl çözeltisindeki şişme denge değerlerinin monomer konsantrasyonu ile değişimi. ....	56
Şekil 4.11: CS/PDAD yarı-IPN hidrojellerinin NaCl konsantrasyonuna bağlı şişme oranı. ....	57
Şekil 4.12:CS-DA-DAD filmlerinin pH tampon çözeltilerindeki şişme denge değerleri. ....	58
Şekil 4.13: Polimer örneği için tipik bir DSC eğrisi.....	62
Şekil 4.14: PVA, PDAD ve PVA-PDAD IPN'lerinin DSC eğrileri ....	64
Şekil 4.15: PAM, PDAD, P(AM-b-DAD)'ın TGA eğrileri ....	65



<b>Şekil 4.16:</b> PAM, PDAD ve P(AM-b-DAD)'ın DSC eğrileri .....	65
<b>Şekil 4.17:</b> CS-DA yarı-IPN filmlerinin DSC eğrileri.....	66
<b>Şekil 4.18:</b> CS-DA-DAD filmlerinin DSC eğrileri. ....	67
<b>Şekil 4.19:</b> CS ve CS-DA yarı-IPN filmlerinin XRD eğrileri. ....	68
<b>Şekil 4.20:</b> CS ve CS-DA-DAD yarı IPN jelinin XRD eğrileri.....	69
<b>Şekil 4.21:</b> CS, CS-DA-0.06 ve CS-DA-DAD-0.06 yarı-IPN filmlerinin XRD eğrileri. ....	70
<b>Şekil 4.22:</b> CS, CS-DA-0.12 ve CS-DA-DAD-0.12 yarı-IPN filmlerinin XRD eğrileri.....	70
<b>Şekil 4.23:</b> CS, CS-DA-0.18 ve CS-DA-DAD-0.18 yarı-IPN filmlerinin XRD eğrileri.....	71
<b>Şekil 4.24:</b> CS, CS-DA-0.21 ve CS-DA-DAD-0.21 yarı-IPN filmlerinin XRD eğrileri.....	71
<b>Şekil 4.25:</b> CS-DA yarı-IPN jel filmlerinin dielektrik sabitinin ( $\epsilon'$ ) frekansla değişimi. ....	72
<b>Şekil 4.26:</b> CS-DA yarı-IPN jel filmlerinin dielektrik kaybının ( $\epsilon''$ ) frekansla değişimi.....	73
<b>Şekil 4.27:</b> CS-DA-DAD yarı-IPN jel filmlerinin dielektrik sabitinin( $\epsilon'$ ) frekansla değişimi..	74
<b>Şekil 4.28:</b> CS-DA-DAD yarı-IPN jel filmlerinin dielektrik kaybının( $\epsilon''$ ) frekansla değişimi. .	75
<b>Şekil 4.29:</b> CS-DA yarı-IPN filmlerinin elektrik modülünün gerçel ( $M'$ ) kısmının frekansla değişimi. ....	76
<b>Şekil 4.30:</b> CS-DA yarı-IPN filmlerinin elektrik modülünün sanal ( $M''$ ) kısmının frekansla değişimi. ....	76
<b>Şekil 4.31:</b> CS-DA-DAD yarı-IPN jel filmlerinin elektrik modülünün gerçel ( $M'$ ) kısmının frekansla değişimi.....	77
<b>Şekil 4.32:</b> CS-DA-DAD yarı-IPN jel filmlerinin elektrik modülünün sanal ( $M''$ ) kısmının frekansla değişimi.....	78

## TABLO LİSTESİ

	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 2.1:</b> Kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünebilirlik durumu .....	14
<b>Tablo 2.2:</b> SA/PDAD IPN hidrojellerinin besleme bileşimleri .....	18
<b>Tablo 2.3:</b> CS/DAD hidrojellerinin besleme bileşimleri .....	19
<b>Tablo 3.1:</b> Tez kapsamında kullanılan kimyasallar. ....	34
<b>Tablo 3.2:</b> CS-DA hidrojellerinin hazırlanmasında kullanılan maddeler ve yüzdeleri .....	40
<b>Tablo 3.3:</b> CS-DA-DAD hidrojellerinin hazırlanmasında kullanılan maddeler ve yüzdeleri. ....	41
<b>Tablo 4.1:</b> CS-DA filmlerinin kalınlık ve standart sapma değerleri. ....	45
<b>Tablo 4.2:</b> CS-DA-DAD filmlerinin kalınlık ve standart sapma değerleri. ....	46
<b>Tablo 4.3:</b> CS, CS-DA-DAD filmlerinin karakteristik FTIR bantları.....	52
<b>Tablo 4.4:</b> CS, CS-DA filmlerinin karakteristik FTIR bantları.....	52
<b>Tablo 4.5:</b> CS-DA filmlerinin destile su ve NaCl çözeltisindeki şişme denge değerleri.....	53
<b>Tablo 4.6:</b> CS-DA filmlerinin ağırlıkça bileşimi. ....	54
<b>Tablo 4.7:</b> CS-DA filmlerinin pH tampon çözeltilerindeki şişme denge değerleri. ....	55
<b>Tablo 4.8:</b> CS-DA-DAD filmlerinin destile su ve NaCl çözeltisindeki şişme denge değerleri. ....	56
<b>Tablo 4.9:</b> CS-DA-DAD filmlerinin ağırlıkça bileşimi.....	56
<b>Tablo 4.10:</b> CS-DA-DAD filmlerinin pH tampon çözeltilerindeki şişme denge değerleri. ....	58
<b>Tablo 4.11:</b> CS-DA filmlerinin destile su ve NaCl çözeltisindeki jel yüzdeleri. ....	61
<b>Tablo 4.12:</b> CS-DA filmlerinin pH tampon çözeltilerindeki jel yüzdeleri. ....	61
<b>Tablo 4.13:</b> CS-DA-DAD filmlerinin destile su ve NaCl çözeltisindeki jel yüzdeleri .....	61
<b>Tablo 4.14:</b> CS-DA-DAD filmlerinin pH tampon çözeltilerindeki jel yüzdeleri. ....	61

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\epsilon'$	: Dielektrik Sabiti
$\epsilon''$	: Dielektrik Kayıp
$M'$	: Elektrik Modülün Gerçek Kısmı
$M''$	: Elektrik Modülün Sanal Kısmı
$C$	: Kapasitans
$D$	: Kayıp Faktörü

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>APS</b>	: Amonyum Persülfat
<b>AAc</b>	: Asetik Asit
<b>DAD</b>	: Dialildimetilamonyum klorür
<b>CS</b>	: Kitosan
<b>DA</b>	: N,N'-dimetil akrilamid
<b>NMBA</b>	: N,N-metilenbisakrilamid
<b>TEMED</b>	: N,N,N',N'-Tetrametilendiamin

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### KİTOSAN İÇEREN YARI-IPN FİMLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Sena GÜNAÇTI

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ

Bu çalışmada, üç tür kitosan (CS) filmi hazırlanmıştır. Bunlardan ilki, farklı başlangıç konsantrasyonlarında N,N'-dimetil akrilamid (DA) içeren CS-DA yarı-IPN filmleri, ikincisi N,N'-dimetil akrilamid (DA) ve dialildimetilamonyum klorür (DAD) içeren CS-DA-DAD yarı-IPN filmleri ve üçüncüsü de kitosan (CS) filmidir. DA içeren CS-DA filmlerinin hazırlanmasında, %2 (v/v)'lik asetik asitte çözünmüş %1 (w/v)'lik CS çözeltisi üzerine sırasıyla, çapraz bağlayıcı olarak DA miktarının molce %1'i kadar N,N-metilenbisakrilamid (NMBA), başlangıç konsantrasyonları 0.06, 0.12, 0.18 ve 0.21M olacak şekilde DA, başlatıcı olarak DA monomeri miktarının molce %3'ü kadar amonyum persülfat (APS) ve hızlandırıcı olarak APS ile eşit ağırlıkta N,N,N',N'-Tetrametiletilediamin (TEMED) ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı, teflon petri kaplarına alınarak polimerizasyonun gerçekleşmesi ve kurumanın sağlanması için oda sıcaklığında bekletilmiş ve bu şekilde kuru CS-DA filmleri hazırlanmıştır.

DA ve DAD içeren CS-DA-DAD yarı-IPN filmleri CS-DA filmleri ile aynı şekilde ve aynı şartlarda hazırlanmıştır. DA ve DAD monomerleri, toplam başlangıç monomer konsantrasyonu 0.06, 0.12, 0.18 ve 0.21M olarak ve monomer karışımındaki DA ve DAD oranları sırasıyla molce % 40 ve % 60 olacak şekilde kullanılmıştır.

Sadece kitosan içeren CS filmleri ise %2 (v/v)'lik asetik asitte çözünmüş %1 (w/v)'lik CS çözeltisinin teflon petri kabında oda sıcaklığında kurutulması ile hazırlanmıştır.

CS, CS-DA ve CS-DA-DAD filmlerinin karakterizasyonu FTIR, XRD ve DSC yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir.

Filmlerin dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ) ve dielektrik kayıp ( $\epsilon''$ ) değerleri kuru hava akımı geçirilen atmosferik kabin içinde oda sıcaklığında, 12Hz-100kHz frekans aralığında belirlenmiştir. Dielektrik sabiti değerlerinin artan frekansla azaldığı gözlenmiştir. CS-DA filmlerinde DA miktarının artmasıyla iyonik yük yoğunluğunun azalması nedeniyle dielektrik sabitinin azaldığı buna karşılık CS-DA-DAD filmlerinde ise DAD miktarının artmasıyla dielektrik sabitinin arttığı gözlenmiştir. CS-DA filmlerinde, DA miktarının artması ile elektrik modülünün sanal kısmı ( $M''$ ) değerlerinin maksimum olduğu frekansın daha düşük değerlere kaydığı belirlenmiştir. Bu durum iletkenliğin azaldığını ve relaksasyon süresinin arttığını göstermektedir. CS-DA-DAD filmlerinde ise DAD miktarındaki artış ile filmlerin maksimum  $M''$  değerlerine karşılık gelen frekansların yüksek değerlere kaydığı belirlenmiştir. Bu durum iletkenliğin arttığını, relaksasyon süresinin azaldığını göstermektedir.

Haziran 2016, 108 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Kitosan, N,N'-dimetil akrilamid , dialildimetilamonyum klorür, dielektrik sabiti

## **SUMMARY**

### **M.Sc. THESIS**

#### **THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN- CONTAINING SEMI-IPN FILMS**

**Sena GÜNAÇTI**

**İstanbul University**

**Institute of Graduate Studies in Science and Engineering**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor : Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ**

In this study, three types of chitosan (CS) films were prepared; CS-DA semi-IPN films containing N,N-dimethylacrylamide (DA) at different initial concentrations, CS-DA-DAD semi-IPN films containing DA and diallyldimethylammonium chloride (DAD), and CS film. To prepare CS-DA films; N,N-methylenebisacrylamide (NMBA) as crosslinker (in 1 mole % of DA), DA at initial molar concentrations of 0.06, 0.12, 0.18, 0.21 M, ammonium persulphate (APS) as initiator (in 3 mole % of DA), and N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine (TEMED) as accelerator (in equal weight with that of APS) added in 1 (w/v)% solution of CS in 2(v/v)% aqueous acetic acid, respectively. The reaction mixtures were decanted to teflon petri dishes and left there at room temperature for polymerization of DA and the evaporation of water in order to obtain dry CS-DA semi-IPN films.

CS-DA-DAD semi-IPN films have been prepared under the same conditions with those of CS-DA films. The monomers DA and DAD have been used in total initial monomer concentrations of 0.06, 0.12, 0.18 and 0.21 M, and the monomer feed composed of 60 mol % DAD and 40 mol % DA.

CS film containing only chitosan has been prepared by the evaporation of water in 1 (w/v) % CS solution in 2 (v/v) % aqueous acetic acid in teflon petri dish at room temperature.

The characterization of CS, CS-DA, CS-DA-DAD films were performed by FTIR, DSC and XRD methods.

Dielectric constant ( $\epsilon'$ ) and dielectric loss ( $\epsilon''$ ) values of the films were determined between 12 Hz-100 kHz at room temperature under dry air atmosphere in a glovebox. Dielectric constant decreased with the increase in frequency. While the dielectric constant of CS-DA films decreased with the increase in DA content due to the decrease in the ionic charge density of the film, in the case of CS-DA-DAD films, it increased with the increase in DAD content of the films. It has been determined that the increase in DA content of CS-DA film led to shift the frequency values corresponding to the maximum value of the imaginary part of the electric modulus ( $M''$ ) to the lower values. This finding indicates that the conductivity of the films decrease and their relaxation times increase. For CS-DA-DAD films, the frequency values corresponding to maximum values of  $M''$  shifted to higher values with the increase in the DAD content. This result indicates the increase in conductivity and the decrease in relaxation time of the films with DAD.

June 2016, 108 pages.

**Keywords:** Chitosan, N,N'-dimethylacrylamide , diallyldimethylammonium chloride, dielectric constant

## 1. GİRİŞ

Hidrojel; yapısında yüksek miktarda su tutan ve suda şişebilen, hidrofilik ve ağ yapılı polimerdir. Üç boyutlu ağ yapısı, polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasıyla oluşmuştur. Çapraz bağlanma fiziksel dolaşıklık, Van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağları ve kovalent bağlarla sağlanabilir. Hidrojeller, suda şişerler ancak çözünmezler. Su tutma kapasiteleri; polimer zincirlerindeki hidroksil, karboksil, amino gibi hidrofilik grupların varlığından dolayı artar.

Hidrojeller sıcaklık, pH, ışık, manyetik ve elektrik alan, iyonik kuvvet gibi dış uyaranlara maruz kaldığında, şişmelerinde sürekli veya süreksiz değişimler meydana gelebilir.

Kitin'in, deasetilasyon derecesi (DD) %50 civarına ulaştığında asidik ortamda çözünür hale gelir ve %75'in üzerindeki DD'li kitin, kitosan (CS) adını alır. Kitosan'ın çözünürlüğü tekrarlayan D-glukozamin ünitelerinin C-2 konumundaki -NH<sub>2</sub> gruplarının protonasyonu ile meydana gelmektedir. Kitosan, tek pseudonatural katyonik polimerdir ve bu sebeple protein geri dönüşümünde flokülant, egzoz emisyonu vs. gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır. Sulu çözeltilerde çözüldüğünden jeller veya film ve fiberler, çözeltiler gibi farklı uygulamalarda geniş kullanım alanına sahiptir [18].

Endüstriyel proseslerde kitin; proteinin çözünmesi için alkali ekstraksiyonunu takiben, kalsiyum karbonatı çözmek için asit uygulamasıyla, kabuklulardan ekstrakte edilir. Renksizleştirme işlemi renksiz ürün elde etmek ve kalan pigmentleri de uzaklaştırmak için kullanılır. Son aşamada elde edilen kitin, saflık ve renk bakımından derecelendirilmelidir. Çünkü kalıntı halindeki protein ve pigmentler, biyomedikal ürünler gibi bazı uygulamalarda sorunlara neden olabilir. Alkali koşullarda kısmi deasetilasyonla elde edilen kitosan uygulamalarda kullanılan en önemli kitin türevidir.

Bu çalışmada, üç tür kitosan (CS) filmi hazırlanmıştır. Bunlardan ilki, farklı başlangıç konsantrasyonlarında N,N'-dimetil akrilamid (DA) içeren CS-DA yarı-IPN filmleri, ikincisi N,N'-dimetil akrilamid (DA) ve dialildimetilamonyum klorür (DAD) içeren CS-DA-DAD yarı-IPN filmleri ve üçüncüsü de kitosan (CS) filmidir. Hazırlanan filmlerin



yapısal karakterizasyonu FTIR, XRD ve DSC analizleri ile gerçekleştirilmiştir. CS-DA ve CS-DA-DAD filmlerinde DA ve DAD miktarının elektriksel özellikler (dielektrik sabiti, dielektrik kayıp, elektrik modülü) üzerine etkisi incelenmiştir. Literatürde, CS ve DA veya CS ve DAD'ın birlikte kullanıldığı çalışmalar vardır [13, 31, 34]. Ancak CS-DA-DAD filmlerinde olduğu gibi üç bileşeni aynı anda içeren bir çalışmaya rastlanmamıştır ve tez bu yönüyle özgündür.

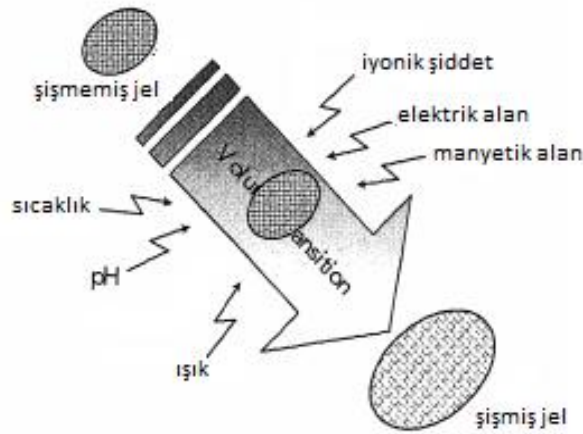


## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. AKILLI HİDROJELLER

Hidrojel; yapısında yüksek miktarda su tutan ve suda şişebilen hidrofilik ve ağ yapılı polimerdir. Üç boyutlu ağ yapısı, polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasıyla oluşmuştur. Çapraz bağlanma fiziksel dolaşıklık, Van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağları ve kovalent bağlarla sağlanabilir [1]. Hidrojeller suda şişerler, ancak çözünmezler. Su tutma kapasiteleri; polimer zincirlerindeki hidroksil, karboksil, amino gibi hidrofilik grupların varlığından dolayı artar [2]. Hidrojeller moleküler seviyede biyolojik etkileşim için üç boyutlu yapı sağlama, proteinlerin nonspesifik adsorpsiyonunu önlemek için inert yüzey sağlama, mekanik özelliklerin ayarlanabilir olması, özelliklerinin değiştirilebilir olmaları dolayısıyla kontakt lens, biyosensörler ve ilaçlar gibi birçok biyomedikal ve teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır [3,4]. Ayrıca yüksek su içerikleri nedeniyle mükemmel biyouyumluluk gösterirler [5].

Uyarıya duyarlı hidrojeller sıcaklık, pH, ışık, manyetik ve elektrik alan gibi dış uyaranlara maruz kaldığında, şişmelerinde sürekli veya süreksiz değişimler meydana gelebilir (Şekil 2.1) [6].



Şekil 2.1: Uyarıya duyarlı hidrojeller için uyarı türleri [6].

### 2.1.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller

Bazı polimerler sıcaklığa duyarlı faz geçişi özelliği sergiler. Sıcaklığa duyarlı polimerlerin ortak karakteristiği hidrofilik grupların yanı sıra metil, etil, propil gibi hidrofobik gruplar içermeleridir [1].

Çoğu polimerin sudaki çözünürlüğü, sıcaklığın artmasıyla artar. Ancak kritik sıcaklıktan itibaren sıcaklığın artmasıyla polimerin sudaki çözünürlüğü azalır. Alt kritik çözelti sıcaklığı (lower critical solution temperature)(LCST) değerinin altında polimer ve su molekülleri arasındaki hidrofilik etkileşim artar ve bu durum polimerin şişmesine neden olur [2]. Bu sıcaklığın üzerinde, hidrofobik etkileşim ağır basar, su molekülleri ve polimerin hidrofilik grupları arasındaki hidrojen bağları kırılır ve polimerler çökme veya büzölmeye uğrarlar. Bu tür şişme davranışı, ters sıcaklık bağımlılığı olarak bilinir [1, 2, 7].

Sıcaklığa duyarlı hidrojeller, ilaç salım araştırmalarında en çok kullanılan uyarıya duyarlı polimerlerdir [2].

### 2.1.2. pH'a Duyarlı Hidrojeller

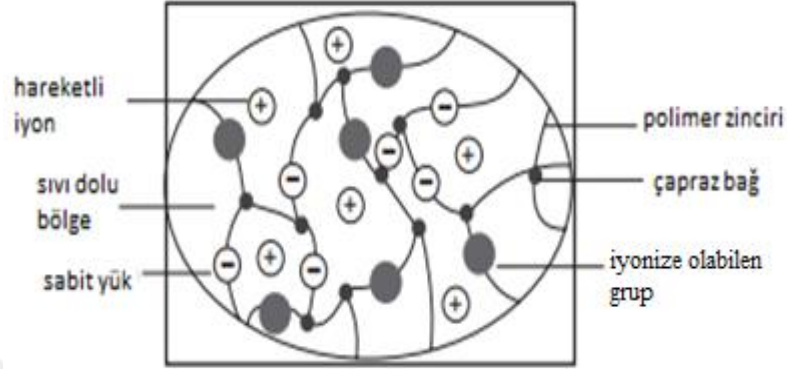
pH'a duyarlı tüm polimerler ortamdaki pH değişimine yanıt olarak proton salan veya proton alan asidik veya bazik pendant gruplar içerir. Polielektrolitteki asidik veya bazik pendant gruplar pH'a bağlı iyonizasyona uğrarlar. Polimer zincirindeki iyonize gruplar hidrojelin şişmesini sağlar. Polielektrolit hidrojelin şişmesine polimer zincirindeki aynı yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik itme katkıda bulunur [1].

pH'a duyarlı jeller ilaç salım sistemleri, endüstriyel kaplamalar, biyolojik ve membran sistemler, kişisel ve ev bakım ürünlerinde kullanılmaktadır [8].

### 2.1.3. Elektrik Alana Duyarlı Hidrojeller

Elektrik alana duyarlı hidrojeller, pH'a duyarlı hidrojeller gibi polielektrolitlerden oluşur. Bu hidrojeller, uygulanan elektrik alan varlığında şişme veya büzölmeye uğrarlar. Bu hidrojeller bazen tek tarafında şişme, tek tarafında büzölme göstererek eğilme davranışı sergilerler [1].

Elektrik alana duyarlı hidrojeller, sabit yüklü gruplarla, şişen ve çözünmeyen çapraz bağlı polimer ağ yapıları ve elektrolitlerden oluşur (Şekil 2.2) [9].



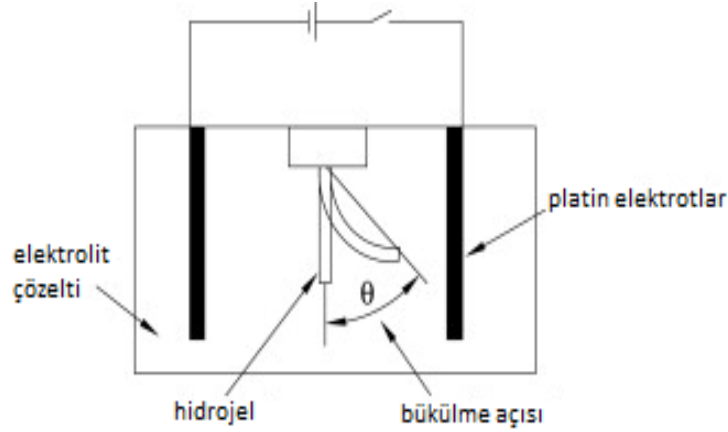
**Şekil 2.2:** Elektrik alana duyarlı hidrojel görüntüsü [9].

Birçok polimer jeli, ağ yapısında iyonik yük içerir. Polielektrolit jel, suda şişebilir ve yapısında büyük miktarda su absorplar, ancak suda çözünmez. Lineer polielektrolit çözeltiden farklı olarak, polielektrolit jel, faz geçişi, spesifik adsorpsiyon dengesi, donmamış suyun var olması ve kemomekanik davranış gibi çeşitli özellikler sergiler. Jelde var olan bu özellikler ve davranışlar, yüklü ağ yapıları ve bunların zıt yükleriyle birlikte belirlenir. Jeller birkaç angstromdan mikrometrelere kadar değişen farklı mertebeli uzunlukta heterojen yapılardan oluşmaktadır. Bu, jeldeki elektrostatik potansiyel dağılımını hassas şekilde hesaplamayı zorlaştırır. İyonik makromoleküllerin çapraz bağlanması kaynaklı elektriksel özellikleri öğrenmek için Poisson-Boltzman eşitliği kullanılarak iki boyutlu çapraz istif modeli, elektrostatik potansiyel enerjini hesaplamada kullanılır. Bu modele göre polimer zincirlerinin yanında potansiyel vadiler ve çapraz bağlanma noktalarında derin potansiyel kuyuları vardır. Zıt yüklü iyonlar buradaki derin potansiyelden dolayı polimer zincirleri kadar ağ yapı düğümleri etrafında yerleşirler. Zıt yüklü iyonların yoğunluğu, polimer zincirleri arasındaki mesafe arttıkça azalır. Derin potansiyel vadisine yerleşmiş zıt yüklü iyonlar poliyona kuvvetli şekilde bağlanmalıdır. Jeldeki elektriksel iletim mekanizması lineer polimer çözeltisindekiyle aynıdır; gevşek şekilde bağlı zıt yüklü iyonların hareketi elektrik iletiminde başlıdır. Elektrik alan altındaki polielektrolit jelin osilasyonu çözücüdeki yüklü ağ yapının senkronize dinamik segmentel hareketine eşlik eden mikro ve makro iyonların transfer prosesiyle ilişkilidir. Bu nedenle, periyodik akım osilasyonunun ortaya çıkması çapraz

bağlı polimer yapısının doğal yapısı gibi görünebilir. Moleküler seviyedeki osilasyon mekanizmasının açıklaması zordur. Suda şişmiş çapraz bağlı polielektrolit bir jel, düzlemsel bir elektrot çifti arasına konulup DC voltajı uygulanırsa, su çıkışına eşlik eden anizotropik büzülmeğe uğrar. Jelin elektriksel indüklenmiş sıkışması, ağ yapıdaki su ve hidrate iyonların taşınmasından kaynaklanır. Jele bir dış elektrik alan uygulandığında makro ve mikroiyonlar zıt yöndeki elektriksel güçlerin etkisinde kalırlar. Zıt yüklü iyonlar, hareketli ve elektrik alan boyunca göç ederken kendileriyle birlikte su moleküllerini sürüklemeye yeteneğine sahip iken, makroiyonlar sabittir ve polimer ağ yapısına kimyasal olarak sabitlenmişlerdir. Büzülme prosesini tanımlayan kapiler modele göre, büzülme etkisi ağ yapının yük yoğunluğuyla ters orantılıdır ve şişme derecesinin artmasıyla artar. Teorik analiz, jel büzülme hızının sadece jel boyunca göç eden yükün miktarına bağlı olduğunu ve elektrik alandan bağımsız olduğunu varsayar. Bu varsayımlar deneysel gözlemlerle uyumludur. Zayıf polielektrolit jel parçası sıkıştırıldığında, jelin pH'ı tersinir olarak değişir. pH değişimi, deformasyon altındaki karboksil gruplarının artan iyonizasyonu ile ilişkilidir. Tek yönde sıkıştırmayla jel yanlara doğru genişler ve bu yönde polimer ağ yapısının tek yönlü genişlemesini indükler. Bu olay, polimer zincirinin kimyasal serbest enerjisini artırır ve iyonizasyon derecesinin eş zamanlı artmasıyla telafi edilmelidir. Elektrik alan uygulayarak yükü tekrar kaldırma işleminde, büzülme hızının işin etkisi kadar, yükün maksimum değere artmasıyla arttığı görülmüştür. Jellerin bu anormal kaldırma davranışı iyonize grupların kendiliğinden iyonizasyonu ile açıklanabilir ve jel gerildiğinde akımın artmasına yol açar (mekanoelektrik etki). Polimer jelden elde edilen mekanoelektriksel sistem canlı organizmadaki dokunma algısıyla benzerdir. Her ikisi de makroskopik deformasyonun transmembran potansiyel miktarını arttıran iyonik yeniden düzenlemeyi indüklediği dinamik proseslerdir. Jeller doğal dokularla yumuşaklık, ıslaklık, elastiklik gibi ortak özelliklere sahiptir. Bu benzerliklerden dolayı yumuşak mekanoelektriksel sistem, protez ve robotlar için yapay doku benzeri dokunsal algının incelenmesine imkan sağlamaktadır [10].

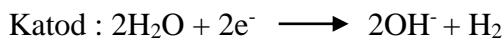
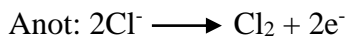
Elektroaktif hidrojeller elektrik alan altında şişme, büzülme, eğilme özelliği gösteren akıllı hidrojellerdir. Bu hidrojeller elektrik enerjisini mekanik enerjiye çevirebildiklerinden ilaç salım sistemleri, sensörler ve yapay kaslarda kullanılabilirler. Bazı doğal polielektrolitlerle sentetik polimerlerin harmanı sonucunda da bu tip

hidrojeller sentezlenmektedir. Doğal polimerler birçok sentetik polimerden daha biyouyumlu ve düşük toksisiteli olduğundan biyomedikal alanda kullanımlar için uygundur. Şekil 2.3’de hidrojellerin elektriksel cevabını ölçmek için kullanılan bir cihazın şematik gösterimi verilmiştir [11].



**Şekil 2.3:** Jel filmlerin elektrik alanda eğilme davranışının gösterimi [10].

Kaewpirom ve ark., [12], poli(etilen glikol) (PEGM) ve CS’den sentezledikleri IPN yapıları hidrojellerin elektrik alan duyarlılığını NaCl çözeltisinde elektrik alan uygulayarak incelemişlerdir. PEGM/CS hidrojellerine % 0.6 (w/v) NaCl çözeltisinde elektrik alan uygulandığında hidrojel katoda yönelmiş, elektrik alan kaldırıldığında ise zıt yöne dönmüştür. Aynı etki saf suda tespit edilmemiştir. Bu da, hidrojellerin eğilmesinin elektrokimyasal reaksiyonlarla indüklendiğini göstermiştir. Sentezlenen hidrojeller, şişme denge değerine ulaşması amacıyla NaCl çözeltisinde bekletilmiştir. Hidrojelin içinde  $Cl^-$  gibi hareketli zıt yüklü iyonlar ve  $Na^+$ ,  $OH^-$ ,  $H^+$  gibi serbestçe hareket edebilen iyonlar vardır. Hidrojelin dışında (çözeltide)  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $OH^-$  ve  $H^+$  gibi serbestçe hareket eden iyonlar vardır. Hidrojel ve çözeltide yük nötralitesi sağlanmıştır. Elektrik alan uygulandığında şu elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelir:



Elektrik alan uygulandığında, anotta  $Cl^-$  konsantrasyonu azalırken, katotta  $OH^-$  konsantrasyonu artar. Böylece denge durumu sabit kalmış olur. Yük nötralite şartını

sağlamak için içeride ve dışarıdaki hareketli iyonlar, kendi yüklerinin zıddı olan elektrotlara hareket ederler ( $\text{OH}^-$  ve  $\text{Cl}^-$  anoda,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{H}^+$  katoda hareket eder.) [12]. Bu çalışmada sentezlenen jellerin eğilme davranışı incelendiğinde, eğilme hızının uygulanan voltaj ve hidrojin bileşimine bağlı olduğu görülmüştür [12].

Kim ve ark., [13], kitosan (CS) ve poli(dialil dimetil amonyum klorür)'den (PDAD) oluşan CS-DAD yarı-IPN hidrojjellerin elektrik alana duyarlılık davranışı gösterdiğini belirlemiştir. CS/DAD yarı-IPN hidrojjellerinin şişme davranışı sulu NaCl çözeltisinin farklı konsantrasyonlarında incelenmiştir. Farklı NaCl konsantrasyonlarına bağlı olarak şişme oranı %173'ten %208'e kadar değişiklik göstermiştir. NaCl çözeltisinde hidrojjellere elektrik alan uygulandığında jellerin katoda doğru hızlı bir eğilme gösterdiği gözlenmiştir. Elektrik alan kaldırıldığında hidrojjeller eski haline dönmüştür. Bu davranış; elektrik alan altında hidrojin deformasyonu, iyonların voltaj-uyarı göçü ve buna eşlik eden polimerin bir tarafının genişlerken, diğer tarafının daralmasına atfedilmiştir. Denge şişme oranı, eğilme sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, NaCl çözeltilerinin konsantrasyonuna göre yarı-IPN hidrojjellerin şişmesinin eğilme davranışını önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür. Bu sonuçlar ışığında; CS/DAD yarı-IPN hidrojel sisteminin kas benzeri kasılabilen yapılar, sensörler ve elektrik akımı ayarlı ilaç salım sistemleri gibi sistemler için kullanışlı olduğu görülmüştür.

#### **2.1.4. Işığa Duyarlı Hidrojjeller**

Işığa duyarlı hidrojjeller optik anahtarlar, görüntü birimleri ve oftalmik ilaç salımında kullanım alanına sahiptir. Bu hidrojjeller UV ışığa ve görünür ışığa duyarlı olarak ikiye ayrılır. UV ışığa duyarlı hidrojjeller polimer yapısında bis(4-dimetilamino)fenil metillökosiyanid gibi löko türevi molekülle sentezlenir. Sabit sıcaklıkta hidrojel UV ışımaya maruz kaldığında şişer, fakat UV ışımaya ortadan kaldırıldığında büzülür [1].

Görünür ışığa duyarlı hidrojjeller, ışığa duyarlı kromofor içeren hidrojjellerle hazırlanırlar. Hidrojele ışık uygulandığında, kromofor ışığı absorplar, radyasyonsuz geçişlerle ısıyı dağıtır ve hidrojin sıcaklığını bölgesel olarak artırır. Böylece hidrojin şişme davranışlarında farklılıklar meydana gelir [1].

### **2.1.5. İyonik Şiddete Duyarlı Hidrojeller**

İyonik şiddete duyarlı hidrojeller, polielektrolit yapısında bulunan polimerlerdir. Bu tür bir polimerik membranın özellikleri, tersinir olarak, dış ortamdaki iyonlar uyarı aracı olarak kullanılmak üzere değiştirilebilir. Uyarı için yaygın olarak kullanılan katyonlar,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ba^{++}$ ,  $Na^{+}$ ,  $Cu^{++}$ 'dır. Nötral hidrojeller için şişme davranışında tuz konsantrasyonunun az veya hiç etkisinin olmaması beklenir [1].

Non-iyonik poli(N-izopropil akrilamid) (PNIPAM) hidrojeli sulu çözeltide, NaCl'ün kritik konsantrasyonunda keskin hacim faz geçişi gösterir. LCST üzerinde hidrojelin su içeriği NaCl konsantrasyonunun kuvvetli bir fonksiyonudur. Jel, kritik NaCl konsantrasyonunda çökmektedir [1].

### **2.1.6. Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller**

Manyetik jeller; çapraz bağlı polimer matrisi ile manyetik partiküller arasında kimyasal bağ içermeyen, özellikleri manyetik alanla kontrol edilen bir polimer sınıfıdır. Manyetik alana maruz kalan jel ısınarak şişme özelliği değişir; manyetik alan kaldırıldığında soğuyarak eski haline döner [14].

Manyetik alan altında şekil ve büyüklük değişiminden dolayı bu polimerler mikromanipulatörler, yapay kaslar ve aktivatörlerde kullanılmaktadır [14].



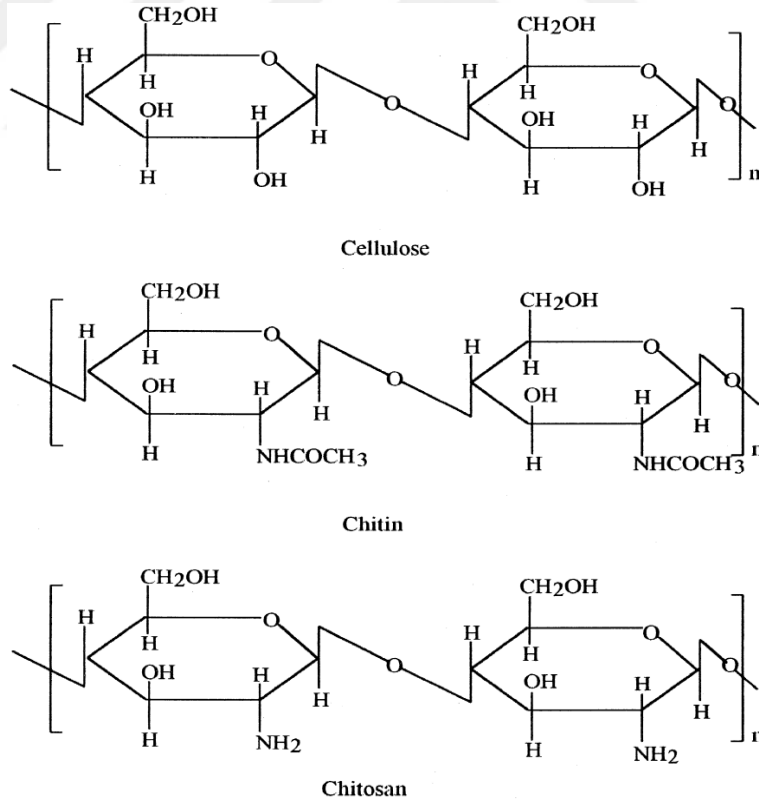
## 2.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN BİYOPOLİMERLERİN VE DİĞER KİMYASALLARIN ÖZELLİKLERİ

### 2.2.1. Kitosan

Kitin bir biyopolimerdir ve dünyada bulunma miktarı sıralamasında selülozdan sonra gelir. Yengeç, karides gibi kabuklu su ürünlerinin ana bileşenidir. Ayrıca böceklerin iskeletinde ve mantarların hücre duvarlarının yapısında bulunmaktadır [15].

Kitosan ise kimyasal yapı bakımından selüloza benzer ve reaktif fonksiyonel amino gruplarına sahiptir [16].

Kitin, kitosan ve selülozun yapısı Şekil 2.4’te gösterilmiştir. Selülozla karşılaştırıldığında kitin ve kitosana olan ticari ilgi daha fazladır. Bunun nedeni kitin ve kitosanda %6.89 oranında azot var iken, selülozda bu oranın %1.25 olmasıdır. Bu da kitini kullanışlı bir kenetleme ajanı yapmaktadır [17].



Şekil 2.4: Selüloz, kitin ve kitosan'ın yapısı [17].

Yıllık kitin üretimi dünyada yaklaşık  $150 \times 10^3$  ton civarındadır. Bunun  $56 \times 10^3$  tonu karidesten,  $39 \times 10^3$  tonu çeşitli deniz kabuklularından,  $32 \times 10^3$  tonu mantarlardan ve  $23 \times 10^3$  tonu istiridyelerden elde edilmektedir. Böcek kabuklarında yaklaşık % 23.5 oranında kitin bulunurken, bu oran yengeç ve karideste, sırasıyla % 17 ile % 32 arasında değişmektedir [15].

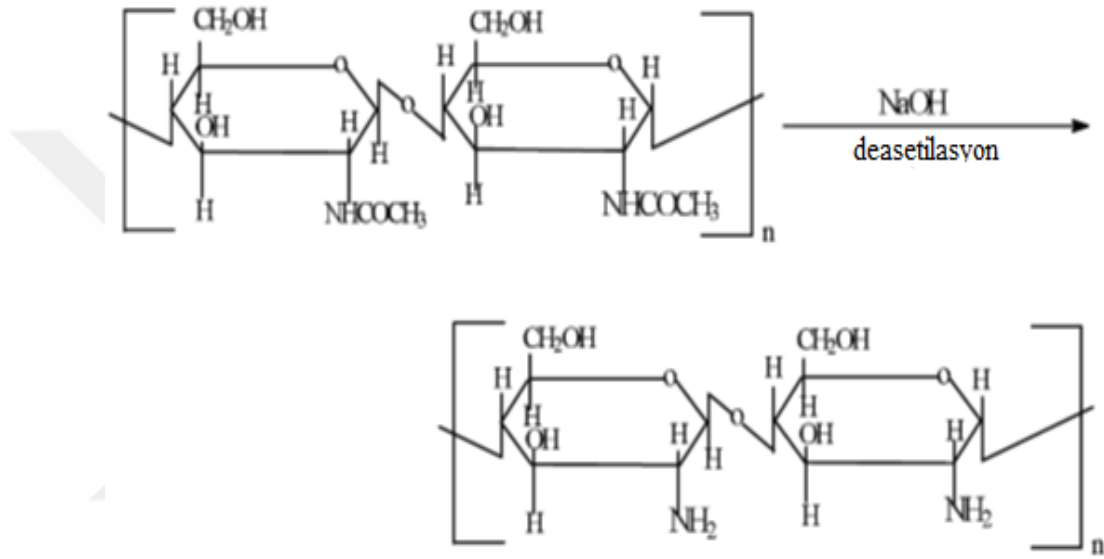
Endüstriyel proseslerde kitin; proteinin çözünmesi için alkali ekstraksiyonunu takiben, kalsiyum karbonatı çözmek için asit uygulamasıyla, kabuklulardan ekstrakte edilir. Renksizleştirme işlemi renksiz ürün elde etmek ve kalan pigmentleri de uzaklaştırmak için kullanılır. Son aşamada elde edilen kitin saflık ve renk bakımından derecelendirilmelidir. Çünkü kalıntı halindeki protein ve pigmentler, biyomedikal ürünler gibi bazı uygulamalarda sorunlara neden olabilir. Alkali koşullarda kısmi deasetilasyonla elde edilen kitosan, uygulamalarda kullanılan en önemli kitin türevidir [18].

Kaynağına bağlı olarak kitin, alfa ve beta olarak adlandırılan, X ışını difraksiyonu ile birlikte NMR spektroskopisiyle ayırt edilebilen iki allomorftan oluşur. Üçüncü allomorf olarak gama kitin tanımlanmış, ancak bu alfa türünün bir çeşidi olarak görülmüştür. Alfa kitin, bugüne kadar doğada en bol bulunan ve mantar ve maya hücrelerinin duvarlarında, ıstakozlarda, yengeç kas ve kabukları ile karides kabuklarında bulunur. Daha nadir olan beta kitin, kalamardaki protein birleşmesi ve solucanlar vasıtasıyla sentezi ile elde edilmiştir. Kitinin en önemli türevi olan kitosan, bazik şartlar altında, katı haldeki kitinin kısmi deasetilasyonu veya kitin deasetilaz varlığında enzimatik hidroliz ile elde edilir. Kitinin yarı kristalin morfolojisinden dolayı katı-hal reaksiyonuyla elde edilen kitosanda asetil grupları polimer zincir boyunca heterojen dağılmıştır. Literatürde tanımlanan diğer kitin türevleri; florlu kitin, N- ve O-sülfatlı kitin, (dietilamino)etil-kitin, fosforilkitin, merkaptokitin ve kitin karbamatlarıdır [18].

Kimyasal olarak kitin ve kitosan, beta(1-4) glikosidik bağlarla bağlı 2-asetamido-2-deoksi-D-glukopiranoz ve 2-amino-2-deoksi-D-glukopiranoz üniteleri içeren birbirine çok benzer lineer polimerlerdir [19].

Kitin ve kitosan, biyoyumluluk, biyobozunabilirlik, non-toksiklik ve adsorpsiyon özellikleri gibi mükemmel özelliklerinden dolayı uygun fonksiyonel maddeler olarak tanımlanırlar [20].

Kitinin deasetilasyon derecesi (DD) %50 civarına ulaştığında asidik ortamda çözünür hale gelir ve %75 ve üzeri DD'li kitin, kitosan adını alır (Şekil 2.5). Kitosan'ın çözünürlüğü, tekrarlayan D-glukozamin ünitelerinin C-2 konumundaki  $-NH_2$  gruplarının protonasyonu ile meydana gelmektedir. Kitosan, tek pseudonatural kationik polimerdir ve bu sebeple protein geri dönüşümünde flokülant, egzoz emisyonu vs. gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır. Sulu çözeltilerde çözüldüğünden jeller veya film ve fiberler, çözeltiler gibi farklı uygulamalarda geniş kullanım alanına sahiptir [18].



Şekil 2.5: Kitinin deasetilasyonu [17].

2-asetamido-2-deoksi-D-glukopiranoz ünitesinin 2-amino-2-deoksi-D-glukopiranoza oranı olan N-asetilasyon derecesi önemli bir parametredir. Bu oranın kitinin çözünürlük ve çözelti özellikleri üzerine önemli etkileri vardır. Kitosan, formik ve asetik asidin sulu çözeltilerinde çözünmesini sağlayan kitinin N-deasetile türevidir ve asetilasyon derecesi 0,35'in altındadır. Bu oranı belirlemek için FTIR spektroskopisi, piroliz, gaz kromatografisi, UV spektrofotometresi, H-NMR spektrometresi, C-NMR, termal/elementel analiz, HPLC, ayırma spektrometrisi gibi yöntemler kullanılmaktadır [17].

### ***2.2.1.1. Kitosanın Özelliklerine Etki Eden Parametreler***

Kitosanın özelliklerine etki eden parametreler; deasetilasyon derecesi (DD), molekül ağırlığı, viskozite, çözünürlük ve renk şeklinde sıralanabilmektedir [15].

#### ***Deasetilasyon Derecesi***

Kitin ve kitosan arasındaki temel fark, yapılarındaki asetil grubu içeriğinin farklı oluşudur.

“Deasetilasyon Derecesi (DD)” kitinin yapısında bulunan aminoasetil gruplarından asetil grubunun uzaklaştırılma derecesidir. Bu sayede geriye yalnızca amin (-NH<sub>2</sub>) grubu kalmaktadır. Kitosanın deasetilasyon derecesi, ilk olarak çözünme özelliği olmak üzere birçok parametre üzerine önemli ölçüde etki etmektedir. Kitinin % 60 ve üzeri oranda deasetillenmesi sonucu “kitosan” elde edilmektedir [15].

Kitosanın, kitine göre iki büyük avantajı bulunmaktadır. Birincisi kitinin çözünmesi için lityum klorür ve dimetilasetamid gibi toksik özellikteki çözücüler kullanılmasına rağmen kitosan seyreltik asetik asit içinde kolayca çözünebilmektedir. İkinci avantaj ise kitosanın kimyasal reaksiyonlar için aktif bölüm olan serbest amin gruplarına sahip olmasıdır. Deasetilasyon derecesini belirlemede ninhidrin testi, lineer potansiyometrik titrasyon, fourier transform-infrared spektroskopisi (FTIR) gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında en çok kullanılanı, FTIR spektroskopisi olmasına rağmen, farklı referanslar ortaya çıktığından yöntemler hakkında halen çeşitli tartışmalar söz konusudur [15].

#### ***Molekül Ağırlığı***

Bu polimerler için kararlaştırılması zor diğer bir karakteristik de molekül ağırlığı ve dağılımıdır. Karşılaşılan ilk zorluk polisakkarit çözeltilerindeki kütlelerin dağılımı ve örneklerin çözünürlüğünü etkilemesidir [18].

Kitin ve kitosanın molekül ağırlığı; kaynağına ve deasetilasyon koşullarına (sıcaklık, zaman ve NaOH konsantrasyonu) bağlı olarak değişiklik gösterir. Ortamda var olan çözülmüş oksijen, kitosanın parçalanmasına neden olmakta ve molekül ağırlığını

düşürmektedir. Diğer taraftan, çok yüksek sıcaklıklar da kitosanın molekül ağırlığına olumsuz etki etmektedir [15].

Kitini kitosana dönüştürürken molekül ağırlığı düşer, deasetilasyon derecesi ve yük dağılımı değişir. Kitinin ortalama molekül ağırlığı  $1.03 \times 10^6$ - $2.5 \times 10^6$  arasında iken deasetilasyon reaksiyonu bunu  $1 \times 10^5$ - $5 \times 10^5$  değerleri arasına düşürmektedir [17].

### **Viskozite**

Sıcaklık, viskozite, deasetilasyon derecesi ve pH gibi parametreler kitosanın özelliklerini etkilemektedir. Viskozite, demineralizasyon süresinin artması ile düşmektedir. Yaklaşık  $4^\circ\text{C}$ 'de depolanan kitosan çözeltisinin viskozite açısından en iyi stabiliteyi gösterdiği görülmüştür [15].

### **Çözünürlük**

Kitosanın çözelti özellikleri sadece ortalama asetilasyon derecesine değil, molekül ağırlığına ek olarak ana zincir boyunca bulunan asetil gruplarının dağılımına da bağlıdır. Deasetilasyon, başlangıç polimerinin yarı kristalin yapısından dolayı düzensiz bir yapı verir ve genellikle katı haldeyken yapılıdır. Çözünürlük üzerine HCl ve asetik asit varlığında kitosanın protonasyonunun etkisi incelendiğinde, iyonizasyon derecesinin asidin pH ve pK değerlerine bağlı olduğu görülmüştür [18].

Asidik ortamda  $-\text{NH}_2$  grubu  $-\text{NH}_3^+$  şeklindedir ve ortamdaki anyonik gruplarla elektrostatik etkileşime girmektedir. Bu durumdayken viskoz çözeltiler oluşturmakta ve zıt yüklü molekül ve yüzeylerle etkileşime girebilmektedir [15].

**Tablo 2.1:** Kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünürlük durumu [15].

Asitler	Kitosan Konsantrasyonu				
	%1	%5	%10	%50	>%50
Asetik	+	+	+	-	-
Sitrik	-	+	+	-	-
Formik	+	+	+	+	+
Laktik	+	+	+	-	-
Malik	+	+	+	-	-
Malonik	+	+	+	-	-
Tartarik	-	-	+	-	-

(+): çözünebilir, (-): çözünemez

Kitosanın çözünebilirlik derecesi, kimyasal modifikasyonları, film veya lif oluşumu gibi kullanımları açısından da oldukça önemli bir parametredir. Tablo 2.1’de kitosanın çeşitli organik asitler içindeki çözünebilirliği gösterilmiştir [15].

### ***2.2.1.2. Kitosanın kullanım alanları***

#### ***Fotoğrafçılık***

Optik karakteristiği, film oluşturabilme kabiliyeti, aşınma direncinden dolayı kitosan fotoğrafçılıkta önemli kullanım alanına sahiptir [17].

#### ***Kozmetik***

Kitosan asitle muamele edildiğinde viskoz hale gelen katyonik bir polimerdir. Kremler ve losyonlarda kullanılmaktadır [17].

#### ***Oftamoloji***

Kitosan kontakt lensin gereksinimleri olan optik berraklık, mekanik stabilite, gaz geçirgenliği, ıslaklık ve immünolojik uyumluluk özelliklerini karşılar. Lensler kısmen depolimerize ve saflaştırılmış kalamar kalem kitosandan yapılmaktadır [17].

#### ***İlaç salım sistemleri***

Kitosan, ilaçların mideye zarar vermesini önleyen veya zayıflatan antiasit ve antiülser aktiviteye sahiptir. Ayrıca kitosanın matrix yapısı asit ortamlarında şişer ve yayılır. Bu özellikler sayesinde kitosan kontrollü ilaç salım sistemlerinde kullanılabilir [17].

#### ***Gıda endüstrisi***

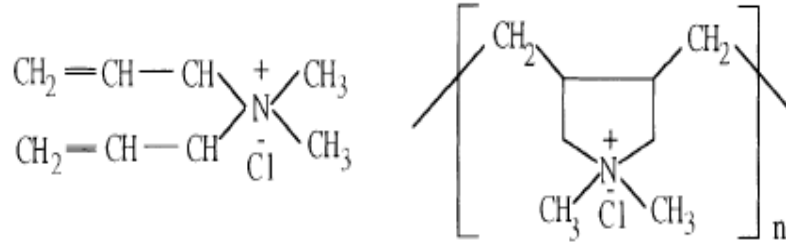
Kitosan filminin yarı geçirgen özelliğe sahip, dayanıklı ve esnek bir malzeme olması avantajlı özelliklerindedir. Gıdalar kitosan filmiyle kaplandığında, gıdanın çevresiyle arasındaki nem ve sıcaklık oranı kontrol edilebilmektedir. Bu durum da gıdadaki su kaybını azaltmakta ve meyvelerdeki enzimatik kahverengileşmeyi geciktirmektedir. Ayrıca kitosanın kolesterol düşürücü etkisi olduğundan vücutta bulunan yağların atılmasına yardımcı olur. [16, 21].

### 2.2.2. Dialildimetilamonyum Klorür

Dialildimetilamonyum klorür (DAD) kendi polimerini oluşturmak için siklopolimerize olan, suda kolay çözünen katyonik bir amonyum monomeridir [22].

Poli(dialildimetilamonyum klorür) (PDAD), 1957 yılında homologu olan poli(dialildimetilamonyum bromür)'den sonra sentezlenmiştir [23].

PDAD, yüksek hidrofilik yüklü kuarterner amonyum grupları ve beş üyeli siklik omurgasıyla dikkat çekmektedir. Bu özel yapı, polimere suda yüksek çözünürlük ve yüksek elektrolitik çözelti özelliği kazandırır [24]. Şekil 2.6'da DAD ve PDAD'ın kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.6: DAD monomeri ve polimeri PDAD'ın kimyasal yapısı [24].

PDAD ticarete önemli bir kuarterner amonyum polimeri olmasına rağmen polimerizasyondaki dönüşüm derecesini belirleyen çok fazla metot yoktur [23].

PDAD içilebilir su uygulamalarında kullanılan ilk sentetik polimerdir. İnsan sağlığı için güvenilirdir ve kağıt üretimi, su uygulama endüstrisi, maden endüstrisi, biyolojik, medikal ve gıda prosesleri gibi kullanım alanları vardır [25].

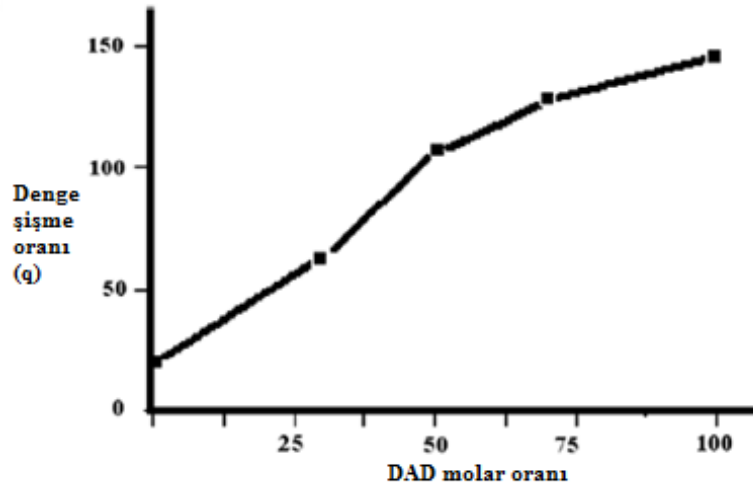
Suda çözünebilir katyonik amonyum monomerleri arasında DAD ve homopolimeri olan PDAD'ın diğer monomerlerle olan kopolimeri ticari açıdan yararlı bir polimerdir. PDAD flokülant ve koagülant olarak su uygulamalarında, su temizleme ve arsenik gibi organik ve mineral kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanışlıdır. Kağıtların ıslaklık kuvvetini geliştirmek ve antibakteriyel fiberler üretmek için tekstil ve kağıt endüstrisinde kullanılırlar. Ayrıca kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinde, biyoloji, tıp ve gıda uygulamalarında ve membran teknolojisinde kullanılmaktadır [26].

Francis ve ark., [26], gama ışınmasıyla sentezlenen PDAD'ı DSC ve TGA yöntemleri ile incelemiştir. Polimerin 2 aşamalı olarak termal bozunmaya uğradığı görülmüştür. İlk

aşamada %33, ikinci aşamada %67 ağırlık kaybı ölçülmüştür. DSC termogramları da TGA termogramındaki 2 aşamaya bağlı olarak 329°C ve 461°C'de 2 endotermik pik vermiştir. Birinci ve ikinci aşamadaki entalpi değişimleri sırasıyla 650 j g<sup>-1</sup> ve 129.5 j g<sup>-1</sup>'dir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) 150°C olarak bulunmuştur.

Xiao ve ark., [27], konjac glukomannan(KGM) ve PDAD harmanı ile antibakteriyel filmler hazırlamışlar ve bu filmlerin morfoloji, termal stabilite ve mekanik özelliklerini incelemiştir. KP10 filminin (KGM/PDAD oranı 0/100(w/w)) DSC eğrisinde görülen 305°C'deki ekzotermik pik PDAD'ın termal bozunmasına atfedilmiştir. Çalışma sonucunda harmanların termal stabilitesinin doğal polimerlerden daha yüksek olduğu görülmüştür.

Körpe ve ark., [28], DAD ile N-vinil 2 pirolidon (NVP)'nin çapraz bağlayıcı olarak N,N,N,N-tetraalilpiperazinyum (TAP) varlığında radikal polimerizasyonu ile hazırladıkları kopolimerlerin oldukça yüksek denge şişme oranı gösterdiğini ve molce %1 TAP ile hazırlanmış jel örneklerinin şişme oranının DAD içeriğinin artmasıyla arttığını göstermiştir (Şekil 2.7).

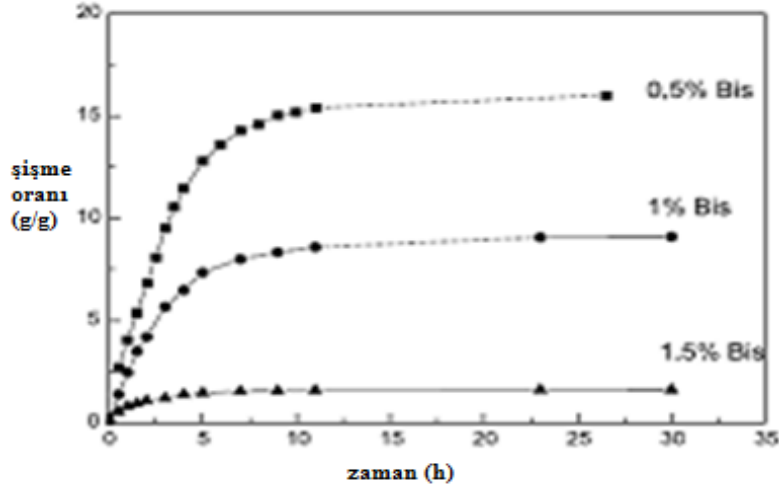


Şekil 2.7: DAD-NVP kopolimerinde denge şişme oranına DAD içeriğinin etkisi [28].

DAD ve TAP ile oluşturulan jelde şişme denge oranı yaklaşık 150 iken, çapraz bağlı PNVP jelinde ise bu değer 21'dir. Bu da jel yapısındaki NVP'nin şişme oranında herhangi bir artışa neden olmadığını göstermektedir.



Hongfei ve ark., [24], kappa-carrageenan(KC) ve dialildimetilamonyum klorür(DAD) içeren IPN yapıda hidrojeller sentezlemiş ve bu hidrojellerin şişme davranışını incelemiştir. Monomer konsantrasyonunun artmasının çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığı ve şişme denge değerini azalttığı görülmüştür. Şekil 2.8’de farklı çapraz bağ konsantrasyonlarında şişme oranı değerleri gösterilmiştir. Yüksek miktarda çapraz bağlayıcı kullanımının şişme oranını düşürdüğü tespit edilmiştir.



**Şekil 2.8:** KC-DAD IPN jelinde, çapraz bağ konsantrasyonunun şişme oranının zamanla değişimine etkisi [24].

Francis ve ark., [22], DAD monomerinin polimere dönüşüm derecesini DSC yöntemiyle incelemiştir. DAD'ın  $10^{\circ}\text{C}.\text{dak}^{-1}$  ısıtma hızıyla kaydedilen DSC termogramında,  $220^{\circ}\text{C}$ 'de monomerin bozunmasına atfedilen endotermik bir pik görülmüştür.

Kim ve ark., [29], sodyum aljinat (SA) ve PDAD'tan, bileşimi Tablo 2.2'de verilen sıcaklığa ve pH'a duyarlı IPN hidrojeller hazırlamıştır.

**Tablo 2.2:** SA/PDAD IPN hidrojellerinin besleme bileşimleri [29].

Örnek	Besleme Bileşimi
	SA : PDAD (wt%)
IPN51	5 : 1
IPN31	3 : 1
IPN11	1 : 1

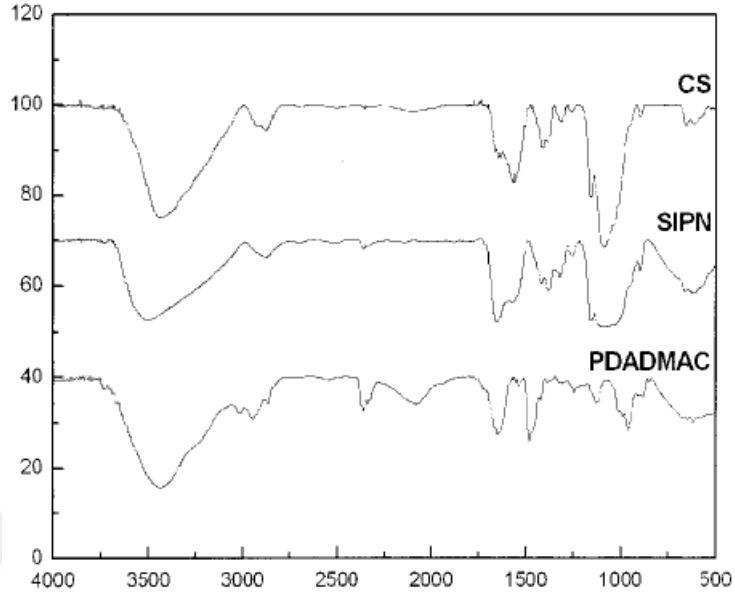
En yüksek PDAD içeriğine sahip IPN11 örneği, bütün pH'larda yüksek şişme oranı göstermiş, bu durum da PDAD'ın iyonizasyonuna atfedilmiştir. IPN51 en düşük PDAD içeriğine sahip olduğundan bütün pH değerlerinde en düşük şişme oranı gösterdiği belirlenmiştir. PDAD ve SA içeren SA/DAD IPN polimerinin elektrik alana duyarlı davranış sergilediği ve HCl çözeltisinin konsantrasyonunun artmasıyla şişme oranının azaldığı belirlenmiştir. SA/DAD IPN hidrojel HCl elektrolit çözeltisinde elektrik alana maruz bırakıldığında, katoda doğru belirgin ve hızlı bir şekilde eğildiği görülmüştür. Elektrik alan kaldırıldığında jel eski pozisyonuna geri dönmüştür. Eğilme açısı HCl çözeltisinin farklı konsantrasyonlarında ölçülmüş ve eğilme açısı ve hızının, ağırlıkça %0.6'lık HCl çözeltisinde en yüksek olduğu ve uygulanan voltajın artmasıyla arttığı görülmüştür [29].

Pirgaliöglü ve ark., [30], N-N'-tetraalilpiperazinyum klorür (TAP) ve dialildimetilamonyum klorür'ün (DAD) çapraz bağlanmasıyla yüksek gözenekliliğe sahip katyonik hidrojeller sentezlemiştir. Bu jeller kısa zaman içinde zayıf pH aralığı üzerinde arsenat anyonlarına karşı yüksek ilgi göstermiştir. Testler, PDAD hidrojellerinin pH 6-10 arasında sulu çözeltide arsenat iyonlarının %99'unu giderdiğini ve maksimum arsenat giderme kapasitesine(0.12g As/g hidrojel) sahip olduğunu göstermiştir [23].

Kim ve ark., [31], CS ve PDAD içeren sıcaklık ve pH'a duyarlı yarı-IPN hidrojeller sentezlemiş ve bu hidrojellerin karakterizasyonunu FTIR, DSC ve şişme testleriyle yapmışlardır. Sentezlenen hidrojellerin besleme bileşimleri Tablo 2.3'de verilmiştir.

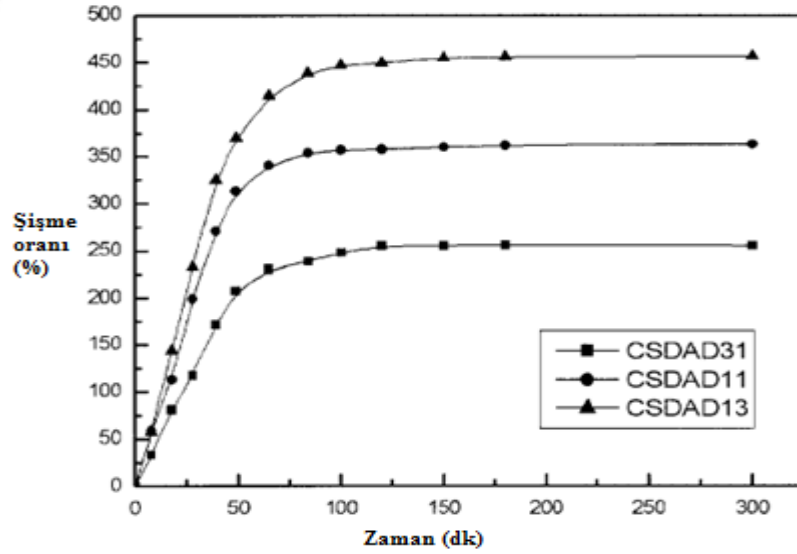
**Tablo 2.3:** CS/DAD hidrojellerinin besleme bileşimleri [31].

Örnek	Besleme Bileşimi
	CS : DAD (wt%)
CSDAD31	3 : 1
CSDAD11	1 : 1
CSDAD13	1 : 3



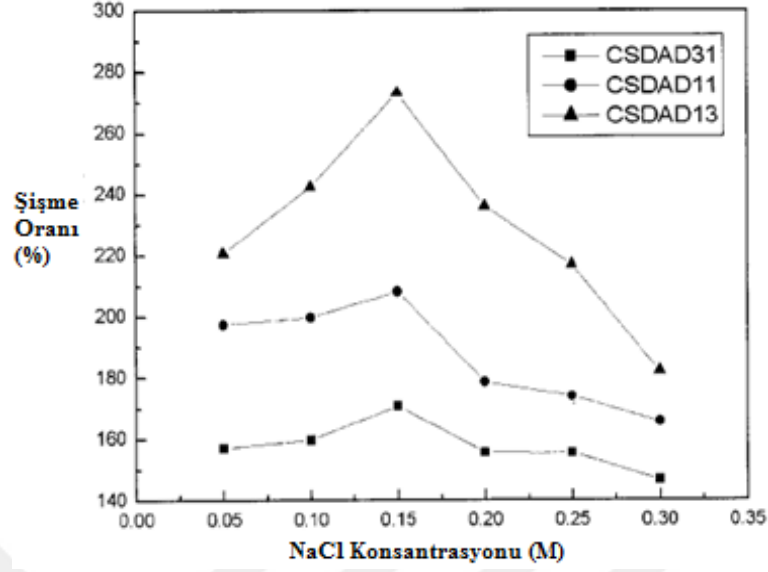
Şekil 2.9: CS, CS-PDAD (SIPN) ve PDAD hidrojenlerinin FTIR spektrumu [31].

CSDAD13 örneğinde serbest ve bağlı su miktarları hemen hemen eşit iken CS miktarının 1:1 ve 3:1 CS:DAD oranında artması serbest su miktarlarının azalmasına yol açmıştır.



Şekil 2.10: CS-DAD IPN hidrojenlerinin şişme kinetikleri [31].

Bir başka deyişle DAD miktarının artışı, şişme değerini arttırmıştır. Ek olarak şişme değerlerinin DAD miktarı ile artışının serbest su miktarının artışından kaynaklandığı belirlenmiştir. Bağlı su miktarı CS ve DAD miktarından etkilenmemiş ve her 3 bileşimdeki CS:DAD polimeri için hemen hemen aynı değerler olarak bulunmuştur (Şekil 2.10, Şekil 2.11) [31].

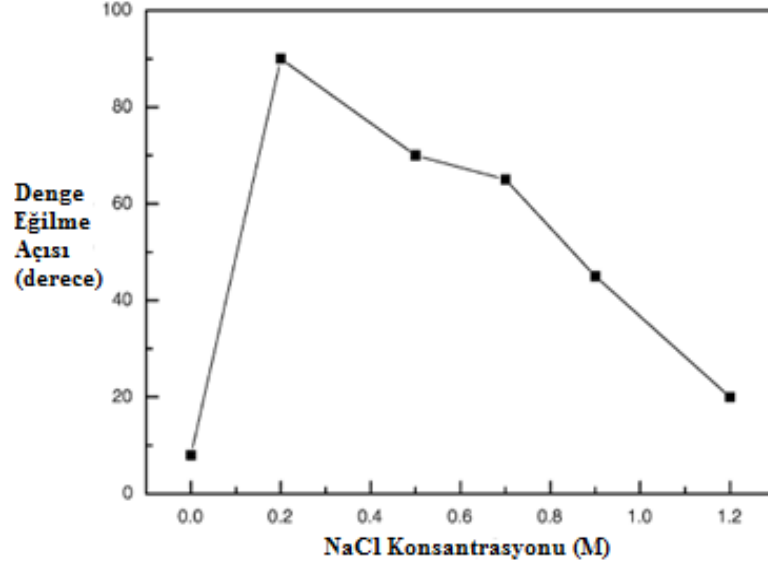


**Şekil 2.11:** CS-DAD yarı- IPN filmlerinin şişme davranışlarının NaCl konsantrasyonu ile değişimi [31].

Zhang ve ark., [23], yüksek molekül ağırlıklı PDAD hazırlamışlardır. PDAD yüksek saflıkta ve endüstriyel sınıftaki DAD monomerinden amonyum persülfat (APS) başlatıcısı kullanılarak hazırlanmıştır. Termal dayanıklılık, DSC ve TGA yöntemleri ile incelenmiştir. PDAD'ın termal bozunması 2 aşamada gerçekleşmiştir. Birincisinde 234-389°C arasında %30.85 ağırlık kaybı ve buna bağlı olarak 576 j/g entalpi değişimi ( $\Delta H_{II}$ ) belirlenmiştir. İkinci aşamada ise 389-509.6°C arasında %58.6 kütle kaybına karşılık gelen entalpi değişimi ( $\Delta H_{III}$ ) 344.6 J/g'dır.

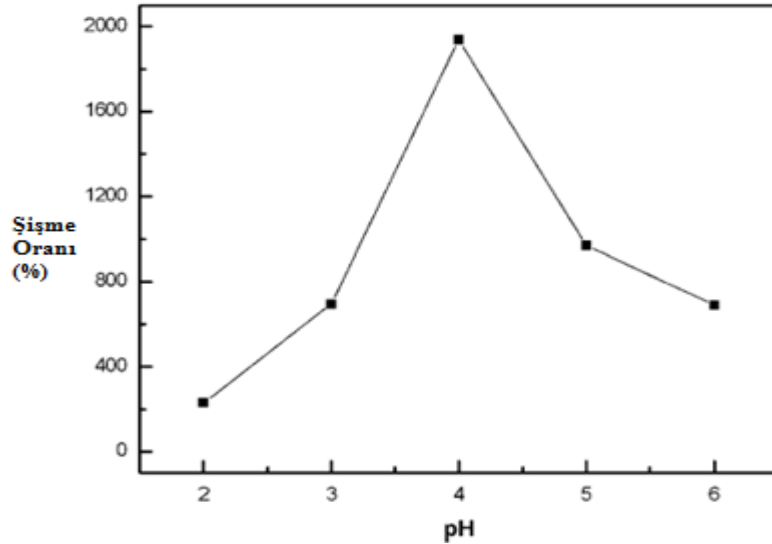
Kim ve ark., [32], elektrik alana duyarlı davranış sergileyen PDAD ve poli(vinil alkol) (PVA) içeren iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler (IPN) sentezlemişlerdir. Başlatıcı ve hızlandırıcı oranı monomerin ağırlıkça %1'i, çapraz bağlayıcı miktarı da ağırlıkça monomerin %3'ü oranında kullanılmıştır. pH ve diğer koşullar sabit tutulurken, konsantrasyonu ağırlıkça %0-1.2 arasında değişen NaCl çözeltisinde elektrik alan uyarısına yanıt veren IPN'lerin eğilme davranışlarına iyonik çözelti konsantrasyonunun etkisi incelenmiş ve denge eğilme açısının NaCl konsantrasyonu ile değişimi Şekil 2.12'de verilmiştir. %0.2 NaCl çözeltisinde IPN'in eğilme açısı belirgin şekilde pik vermiştir. NaCl konsantrasyonu %0.2'den küçük olduğunda eğilme derecesi NaCl çözeltisi konsantrasyonuyla artmıştır. NaCl çözeltisi konsantrasyonu %0.2'den büyük olduğunda eğilme derecesi azalmıştır. Denge eğilme açısı ve eğilme hızının jele

uygulanan voltajın artmasıyla artması, jelin eğilmesinin elektrik akımıyla uyarıldığını göstermiştir.



**Şekil 2.12:** 15V sabit voltajda PDAD-PVA IPN hidrojenlerinin denge eğilme açısının NaCl konsantrasyonu ile değişimi [32].

Kim ve ark., [33], sodyum aljinat ve DAD içeren IPN yapıda hidrojenler sentezlemiş ve pH'ya bağlı şişme değişimlerini incelemişlerdir.



**Şekil 2.13:** SA/PDAD IPN hidrojenlerinin şişme oranının pH ile değişimi [33].

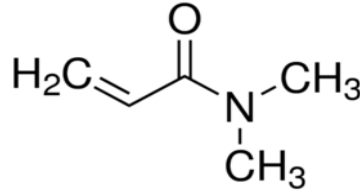
Şekil 2.13'te gösterilen pH'ya bağlı olarak şişme oranının değişim grafiğinde pH arttıkça şişme oranının pH 4'e kadar arttığı, pH 4-6 arasında azaldığı gözlemlenmiştir. pKa değeri

altında karboksilik asit grupları COOH formunda bulunmaktadır. pH arttıkça COOH'ın COO<sup>-</sup> şeklinde iyonize olduğu ve elektrostatik itmenin hidrojelin şişmesine neden olduğu tespit edilmiştir. pKa değerinin üstünde ise aljinatta COO<sup>-</sup> iyonları, PDAD'de N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonlarının oluştuğu ve şişme oranının azaldığı tespit edilmiştir.



### 2.2.3. N,N-Dimetil Akrilamid

N-N-dimetilakrilamid (DA) hidrojel oluşturma özelliğinden dolayı dikkat çeken, biyoyumlu ve hidrofilik olmasından dolayı da kontakt lens ve ilaç salımını içeren medikal ve farmasötik alanlarda birçok uygulamaya sahiptir [34].



Şekil 2.14: N,N-Dimetilakrilamid'in kimyasal yapısı.

Poli (N,N-dimetil akrilamid) (PDA), hidrofilik ve biyoyumlu bir polimerdir. PDA içeren lineer polimerler, hidrojeller, iç içe geçmiş ağ yapıları polimerler ve harmanlar, moleküler biyoloji, DNA sıralaması, medikal ve farmasötik alanlar gibi birçok uygulamada kullanılır [35].

Algı ve ark., [35], kendi kendine iyileşen PDA hidrojellerine %100 gerilme uyguladığında kalıcı bir hata olmadığını ve jelin uzama sırasında %4200 uzamada koptuğunu tespit etmişlerdir. Uzama arttığında jelin yumuşadığını ve yüksek uzama değerlerinde sıvı gibi cevap verdiğini, kuvvet kaldırıldığında ise jelin başlangıç haline döndüğünü gözlemişlerdir.

N,N-dimetilakrilamid (DA) ile kitosanın (CS) graft kopolimeri, azot atmosferi altında , peroksimonosülfat/mandelik asit redoks çifti kullanılarak Behari ve ark., [34] tarafından hazırlanmış ve reaksiyon şartlarının graft parametreleri (graft oranı, etkileşim ve dönüşüm) üzerine etkisi incelenmiştir. Deneyler sonucunda maksimum miktarda aşılamanın, CS'ın 1.0 g/dm<sup>3</sup> konsantrasyonunda, 30x10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup> DA konsantrasyonunda ve 12.0x10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> H<sup>+</sup> iyonu konsantrasyonunda gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca graft oranı, dönüşüm ve verim, mandelik asit konsantrasyonu 3.2x10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>, potasyum peroksimonosülfat konsantrasyonu 12.0x10<sup>3</sup> mol/dm<sup>3</sup>'e ulaşana kadar artmıştır. Elde edilen aşılı kopolimerlerinin endüstriyel olarak kullanışlı olduğu görülmüştür.

Bennour ve ark., [36], maleik asit(MA) ve N,N-dimetilakrilamid (DA)'dan potasyum persülfat'ın (KPS) başlatıcı ve N,N-metilenbisakrilamidin çapraz bağlayıcı olarak kullanıldığı serbest radikal polimerizasyonu ile 56°C'de poli(N,N-dimetilakrilamid-co-maleik asit) (P(DA-MA)) hidrojelini hazırlamış ve bu hidrojelini şişme davranışı üzerine pH, çapraz bağlayıcı ve komonomer miktarlarının etkisini incelemiştir. Elde edilen sonuçlar, MA içeriğinin artmasıyla P(DA-MA)'in şişmesinin arttığı, çapraz bağlayıcı oranının artmasıyla şişme derecesinde büyük bir azalma olduğunu göstermiştir. Ayrıca kopolimer hidrojellerinin şişmesinin pH'nın artmasıyla arttığı ve bütün bileşimlerde pH = 8.7'de maksimuma ulaştığı görülmüştür.

Çaykara ve ark., [37], çapraz bağlayıcı olarak N,N-metilenbisakrilamid varlığında, APS başlatıcısı ile itakonik asit (IA), akrilamid (AAM) ve N,N-dimetilakrilamid (DA)'den poli(N,N-dimetilakrilamid-co-akrilamid) hidrojellerini sentezlemiştir. İtakonik asit hidrojelinde molce %0-14.8 arasındadır. İyonik poli(N,N-dimetilakrilamid-co-akrilamid) hidrojelinin şişme davranışı itakonik asit içeriğine bağlı olarak saf suda, pH'ı 4 ve 9 olan KSCN çözeltilerinde ve su-aseton karışımlarında incelenmiştir. Bu hidrojellerin şişme davranışı hem su-aseton karışımında hem de pH'ı 2-9 aralığındaki tampon çözeltilerde incelenmiştir. Düşük IA konsantrasyonlarında hidrojelini şişme denge oranı sıcaklıktaki değişimden etkilenmez iken, yüksek IA konsantrasyonlarında su içindeki denge şişme oranı 20-50°C aralığında artmıştır.

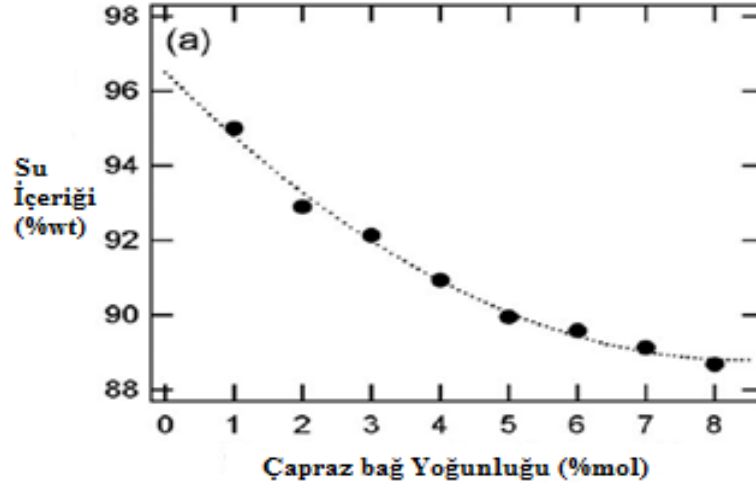
Alb ve ark., [38], su ortamında DAD ve DA'ın kopolimerizasyonu kinetiğini online görüntüleme sistemi ile incelemişlerdir. DAD'daki alil grupları diğer katyonik monomerlerle karşılaştırıldığında komonomer dönüşümünün oldukça düşük olmasına yol açar. Polimer özellikleri ve bileşenler arasındaki ilişkinin kontrol edilebilmesi kopolimerin özellikleri üzerinde katyonik monomerin etkisini arttırmaya izin verir. Sentez suda yapılırken reaksiyonun online görüntülenmesi sırasında kopolimerlerin polielektrolit özelliklerini baskılamak için 0.1M NaCl ile seyreltme yapılmıştır. DA tükendikten sonra DAD kopolimerize olmaya devam etmiş, bu da DA-DAD kopolielektrolit harmanı ve DAD homopolimerinin oluşmasına yol açmıştır. DAD-DA monomer çiftinden polimer oluşumunda, DA bittikten sonra DAD farklı bir hızla polimerize olmaya devam etmiştir. Bunun sonucunda DA-DAD kopolimer zincirleri harmanı oluşmuş ve zincirler çoğunlukla DAD homopolimerinden meydana gelmiştir.



Başlangıç bileşiminde DAD yüzdesinin yüksek olması reaksiyon hızını düşürmüştür. Ayrıca bu, DA tamamen bitene kadar uzun kopolimer yapısına neden olmuştur. Bütün reaksiyonlarda DA daha hızlı polimerize olmuş, bu da kopolimer zincirlerinde düşük DAD içeriğine neden olmuştur. DA'nın reaktivite oranı  $r_{DA}=6.3$ , DAD reaktivite oranı  $r_{DAD}=0.3$  olarak belirlenmiştir. Kopolimer zincirlerine DAD monomer ünitelerinin eklenmesi, başlangıç komonomer bileşimi ve reaktivite oranı ile belirlenmiştir. Başlangıç bileşiminde düşük DA kullanma durumunda DAD ilavesi düşük dönüşümlerde daha avantajlı olmuştur. Başlangıç bileşiminde, yüksek miktarda DA'nın varlığı molekül ağırlığının yüksek olmasını sağlamıştır. Başlangıçta oluşan uzun zincirler monomer tükendikçe yerini kısa zincirlere bırakmıştır. Polimerizasyon ortamına nötral düşük molekül ağırlıklı tuzların eklenmesinin polimerizasyon hızının artmasını sağladığı bulunmuştur.

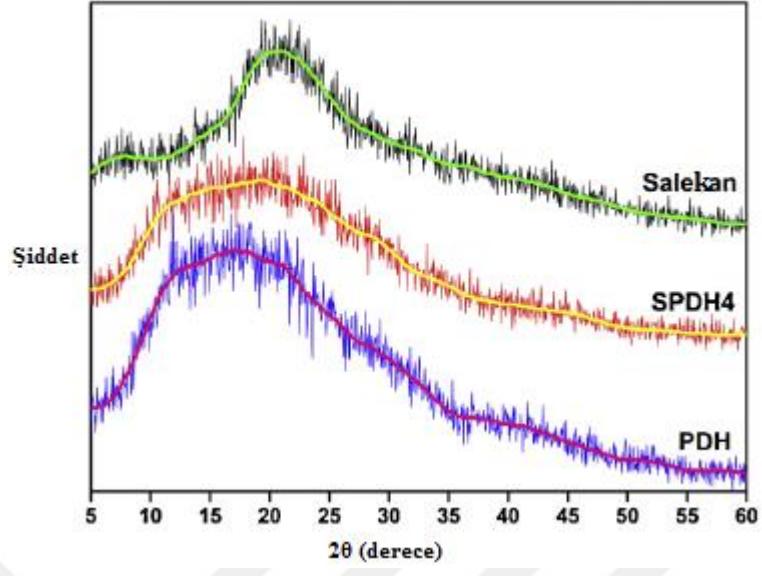
Bauri ve ark., [39], farklı bileşimlerde  $70^{\circ}\text{C}$ 'de N,N-dimetilformaldehit içerisinde geri ilaveli parçalanma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) kullanarak poli(N-izopropilakrilamid-co-N,N-dimetilakrilamid) kopolimerlerini sentezlemiş ve bu hidrojenlerin termal bozunma davranışını ve kinetiğini incelemişlerdir. Polimer ve kopolimerlerde TG analizi yaklaşık  $120^{\circ}\text{C}$ 'daki küçük kütle kayıplarının kalan çözücü ve absorplanan suyun uzaklaştırılmasından kaynaklandığını göstermiştir. PNIPAM, PDA ve P(NIPAM-co-DA) kopolimerlerinin pirolizi sonucunda az miktarda bakiye oluşmuştur. Ayrıca DA içeriğinin artmasıyla termal stabilitenin arttığı belirlenmiştir.

Fukazawa ve ark., [40], çapraz bağ yoğunluğunun hidrojenler üzerine etkisini incelemek için poli (N,N-dimetil akrilamid) hidrojenleri sentezlemişlerdir. Önce etanol sonra tert-bütül alkol çözeltisinde şişen PDA hidrojenlerindeki su içeriğinin çapraz bağ yoğunluğu üzerine etkisi incelenmiş (Şekil 2.15) ve düşük çapraz bağ yoğunluğunun yüksek şişmeye neden olduğu, çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla şişmenin azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 2.15: PDA hidrojelinin su içeriğinin çapraz bağ yoğunluğuyla değişimi [40].

Hu ve ark., [41], salekan ve poli (N,N-dimetil akrilamid-co-2-hidroksimetil metakrilat) (PDH) içeren yarı-IPN yapılı polimerler sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. XRD sonuçları incelendiğinde (Şekil 2.16) salecanda polisakkarit yapının  $2\theta=21^\circ$ 'de pik gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca PDH varlığında salekan kristalinitesinin azaldığı ve pikin  $2\theta=20^\circ$ 'ye kayarak zayıfladığı ve genişlediği görülmüştür. Bu yarı-IPN hidrojellerin yapısına PDH'nin girmesiyle salecandaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağının kırılmasına atfedilmiştir. Destile suda yapılan şişme testinde PDH içeriğinin azalmasıyla hidrojel yapısındaki çapraz bağ yoğunluğunun azaldığı ve salekan ile PDH arasındaki dolaşıklığın azaldığı, dolayısıyla bunun hidrojelın şişme kapasitesini arttırdığı tespit edilmiştir. Destile su ve ağırlıkça %0.9 NaCl çözeltisindeki şişme oranları incelendiğinde destile sudaki şişme oranının daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, tuz konsantrasyonunun artması ile jel içi ve dış çözelti arasındaki ozmotik basınç farkının azalması sonucu su moleküllerinin hidrojele girmesini engellemesine atfedilmiştir.



Şekil 2.16: Salekan, PDH ve salekan/PDH yarı-IPN hidrojjellerinin XRD eğrileri [41].

### 2.3. POLİMERLERİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

Polimer malzemeler, değişik yapılarda ve özelliklerde olup, endüstride ve insan yaşamında çok önemli bir yere sahiptir. Bazı polimerlerin yararlı olmasının sebebi bu malzemelerin elektriksel özellikleridir. Bu polimerler, elektriksel yalıtkan, dielektrik kapasitörü ya da mikrodalga aygıtlarının parçalarında kullanılırlar. Polimerik malzemelerin ısı yalıtkanı şeklinde kullanılanları da vardır. Bu durumda ise termal özellikler önemli olmaktadır. Poli(metil metakrilat) ve poli(izo bütül metakrilat) gibi metakrilik polimerler, maliyetinin düşük ve üretiminin fazla olması nedeniyle, elektriksel ve optiksel özellikleri iyi olduğundan dolayı, opto-elektronik alet tasarımında ve üretiminde kullanılan en önemli ticari polimerlerdendir [42].

#### **Dielektrik Sabiti**

Dielektrik malzemeler, dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında enerji depolayabilen malzemelerdir. Dielektrik sabiti (permitivite ya da elektriksel geçirgenlik) bir elektrik alanının ile dış elektrik bölgede ne kadar enerji depolandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Bir malzemenin dielektrik sabiti, elektrik yükler arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır [43].

Dielektrik malzemelerde elektrik iletimi yoktur, ancak elektrik alan uygulandığında elektron ve atomlar yer değiştirir. Bu nedenle elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Meydana gelen elektriksel dipoller, dielektrik malzemelerin yüzeyinde yük birikimine neden olur. Buna bağlı olarak kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir [42].

Elektrik alan altında bulunan bütün polimerler, belirli derecede polarize olmaktadır. Malzemede, polarizasyon derecesi  $\epsilon$  (dielektrik sabiti) ile gösterilmektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönlendirilen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır [42].

Relaksasyon zamanı, dielektrik malzemedeki molekül hareketlerinin bir ölçüsüdür. Relaksasyon zamanı, elektrik alanının belli bir süre içinde değişmesiyle, dipolün yönelme yapması için geçen zaman olarak da açıklanabilir. Relaksasyon frekansı, malzemenin

rezonans frekansına karşılık gelir. Elektrik alan frekansının, relaksasyon frekansından küçük olduğu durumda kutuplanma kolaydır ve elektrik alan yönündedir. Burada dielektrik kayıplar, ihmal edilebilmektedir. Frekans artıp relaksasyon bölgesine eriştiğinde, kutuplanma alana uymakta zorlanır ve faz farkı artar. Bu durumda kayıplar da maksimum olur. Frekans artmaya devam ettiğinde ise artık kutuplanma meydana gelmez ve dielektrik sabiti azalır. Kutuplanma oluşmadığında, dielektrik kayıp da olmayacaktır [42].

Katı malzemelerin dielektrik sabitleri, C (kapasitans) ve D (kayıp faktörü) değerleri vasıtasıyla bulunmaktadır. Disk içine yerleştirilen katı malzemenin dielektrik sabiti, aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır [43].

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r = (t/A) \cdot C \text{ [F/m]} \quad (2.1)$$

$$\varepsilon_r = \frac{t \cdot C}{A \cdot \varepsilon_0} = \frac{t \cdot C}{\pi \cdot (d/2)^2 \cdot \varepsilon_0} \quad (2.2)$$

$\varepsilon$  : Dielektrik sabiti

$\varepsilon_0$  : Boşluğun dielektrik sabiti ( $8.854 \times 10^{-12}$ )

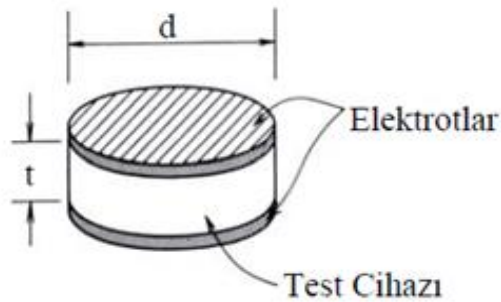
$\varepsilon_r$  : Test cihazının bağıl dielektrik sabiti

t : Numunenin kalınlığı [m]

A : Numunenin alanı [ $m^2$ ]

C : Numunenin kapasitansı [F]

d : Numunenin çapı [m]



Şekil 2.17: Elektrotlu dielektrik sabiti ölçüm cihazı [44].

Bağıl dielektrik sabitini temsil eden  $\epsilon_r$ , ana parametredir ve “dielektrik sabiti” olarak bilinmektedir.

Elektrik alan şiddeti, katı malzeme boyunca değiştiği zaman polarizasyon değişimi elektrik alan değişiminde daha yavaştır. Bu da etki sonrası dielektrik olarak bilinmektedir ve zamanın bir fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilmektedir [43].

$$\phi(t) = (1/\tau) \cdot e^{-t/\tau} \quad (2.3)$$

Burada  $\tau$  dielektrik relaksasyon zamanı,  $t$  ise zamandır. Bu durumda dielektrik sabiti kompleks formda yazılacak olursa,

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.4)$$

$$\epsilon' = \epsilon_r \cdot \cos \delta = \frac{t \cdot C}{A \cdot \epsilon_0} \cdot \cos(\tan^{-1} D) \quad (2.5)$$

$$\epsilon'' = \epsilon_r \cdot \sin \delta = \frac{t \cdot C}{A \cdot \epsilon_0} \cdot \sin(\tan^{-1} D) \quad (2.6)$$

$$\tan \delta = D = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.7)$$

$\epsilon^*$  : Kompleks dielektrik sabiti

$\epsilon'$  : Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı

$\epsilon''$  : Kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmı

$\tan \delta$  : Dağılım (Kayıp) faktörü

$D$  : Test edilen numunenin dağılım faktörü

$\tau$ 'yu kullanarak da  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$  hesaplanabilir.

$$\epsilon' = \epsilon_{r\infty} + (\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}) \cdot 1 / (1 + W^2 \tau^2) \quad (2.8)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}) \cdot W \tau / (1 + W^2 \tau^2) \quad (2.9)$$

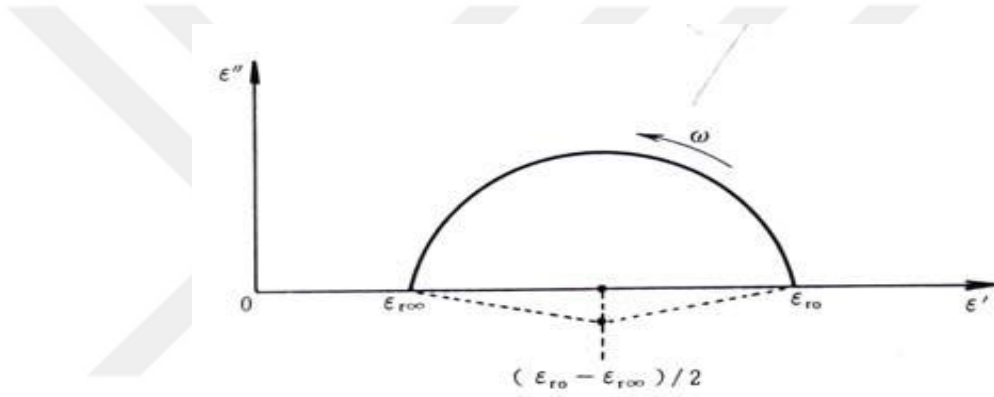
$\epsilon_{r0}$  : Frekansın sıfır olduğu durumdaki dielektrik sabiti

$\epsilon_{r\infty}$  : Frekansın sonsuz olduğu durumdaki dielektrik sabiti

Denklemler incelendiğinde,  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$ 'nin frekansın bir fonksiyonu olduğu görülmektedir. Frekansa bağlı bu etki “Dielektrik dağılımı” adını alır. Denklem 2.10, Debye eşitliğinden türetilir. Bu denklemlerin grafiği de Cole-Cole eğrisi olarak adlandırılır [43].

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_{r0} + \epsilon_{r\infty}}{2}\right)^2 + \epsilon''^2 = \left(\frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{2}\right)^2 \quad (2.10)$$

$\epsilon_{r0}$  ve  $\epsilon_{r\infty}$ ,  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$ 'nin ölçülen değerlerini kullanarak Cole-Cole eğrisinden (Şekil 2.18) hesaplanır [33].



Şekil 2.18: Cole-cole eğrisi [44].

### Dielektrik Kutuplanma Çeşitleri

Elektrik alan uygulandığında dipol oluşmasına sebep olan mekanizmalar aşağıda verilmiştir [43].

#### 1) Deformasyon Polarizasyonu

Deformasyon polarizasyonu iki bağımsız çeşitle açıklanabilir:

##### a) Elektronik Polarizasyon

Dış elektrik alan etkisi altında atomdaki elektron ve çekirdeklerin yer değiştirmesiyle meydana gelmektedir. Bunun nedeni elektronların çok hafif olması ve alan değişikliğine hızlı cevap vermeleridir [44].

## b) Atomik Polarizasyon

Dış elektrik alan etkisiyle moleküldeki atom veya atom gruplarının yer değiştirmesi sonucu meydana gelmektedir [44].

### 2) Yönelimli Polarizasyon

Elektrik alan, sabit dipolleri yönlendirmeye çalışır. Dönme, moleküllerin termal hareketleri ile giderilmiştir. Bu nedenle yönelimli polarizasyon, sıcaklığa ve uygulanan elektrik alanın frekansına bağlıdır [44].

### 3) İyonik Polarizasyon

Bu polarizasyonda pozitif iyonlar, uygulanan alan yönünde yer değiştirirken, negatif iyonlar ters yöne yer değiştirerek dipol moment oluşturur. İyonik polarizasyon sadece zayıf sıcaklık bağımlılığını gösterir ve biriken iyonların ara yüzey yapısıyla tespit edilebilir. Heterojen sistemlerdeki birçok yardımcı proses iyonik polarizasyon ile ilgilidir [44].

## Elektrik Modülü

Elektrik modülü formülasyonunun elektrot polarizasyon etkisini ortadan kaldırmak gibi bir avantajı vardır. Kompleks elektrik modülü kompleks geçirgenliğe bağlı olarak şöyle hesaplanır:

$$M^* = 1 / \epsilon^* = M' + i M'' \quad (2.11)$$

Elektrik modülünün gerçek ve sanal (imajiner) kısmı,  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$  ile aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$M' = \epsilon' / [(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2], \quad M'' = \epsilon'' / [(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2] \quad (2.12)$$

Dielektrik proseslerin modül temsili, bu tip sistemlerde aktif olan gerçek dielektrik relaksasyon prosesini gizleyen, DC iletkenliklerinin kuvvetli etkilerinden bağımsız farklı ortamlardaki dipollerin ilişkisi hakkında bazı bilgiler verir [45].



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. KİMYASAL MADDELER

Tez kapsamında hazırlanan polimerler ve gerçekleştirilen denemelerde kullanılan kimyasallar Tablo 3.1’de verilmiştir.

**Tablo 3.1:** Tez kapsamında kullanılan kimyasallar.

Kimyasal Adı ve Kısaltması	Formülü	Markası	Genel Özellikleri
<b>Kitosan (CS)</b>	$(C_6H_{11}O_4N)_n$	Sigma-Aldrich	Düşük viskoziteli
<b>Asetik Asit (AAc)</b>	$CH_3COOH$	Merck	Glasiyel asetik asit
<b>Dialildimetilamonyum Klorür (DAD)</b>	$[(CH_3)_2N^+(CH_2CH=CH_2)_2]Cl^-$	Sigma-Aldrich	%65’lik sulu çözelti
<b>N,N-dimetil akrilamid (DA)</b>	$CH_2=CHCON(CH_3)_2$	Sigma-Aldrich	%98.5 saflıkta
<b>N,N-metilenbisakrilamid (NMBA)</b>	$(CH_2=CHCONH)_2CH_2$	Sigma-Aldrich	%99.5 saflıkta
<b>Amonyum persülfat (APS)</b>	$(NH_4)_2S_2O_8$	Sigma-Aldrich	%98 saflıkta
<b>N,N,N’,N’-Tetrametilendiamin (TEMED)</b>	$C_6H_{16}N_2$	Serva	%98.5 saflıkta

#### 3.2. CİHAZLAR

##### 3.2.1.Mekanik Karıştırıcı

Polimer filmlerinin hazırlanmasında karıştırma amacıyla Şekil 3.1’de gösterilen IKA marka C-MAG HS7 model ve WiseStir marka Multi Hotplate Stirrer SMHS-6 model manyetik ısıtıcı-karıştırıcıları kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Mekanik karıştırıcılar.

### 3.2.2. Vakum Etüvü

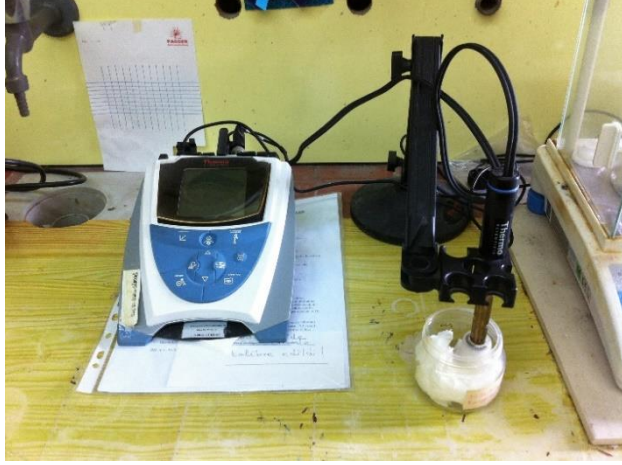
Oda sıcaklığında hazırlanıp kurutulan filmlerde kalan nem/suyun giderilmesi için Şekil 3.2’de gösterilen sıcaklık ve basınç kontrollü WiseVen marka Precise WOV-30 model vakum etüvü kullanılmıştır.



Şekil 3.2: Vakum etüvü.

### 3.2.3. pH metre

Polimer filmlerinin şişme davranışının pH ile değişimini incelemeye kullanılan tampon çözeltilerin hazırlanmasında Şekil 3.3’te gösterilen Thermo Scientific, Orion 3-Star Marka masa tipi pH metre kullanılmıştır.



Şekil 3.3: pH-metre.

### 3.3. ANALİZ CİHAZLARI

#### 3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR) Cihazı

Hazırlanan polimer filmlerinin FTIR eğrileri Şekil 3.4'te gösterilen Agilent-KR 630 marka Fourier Transform Infrared Spektroskopisi cihazı ve Şekil 3.5'te gösterilen Specac marka tablet basma cihazı kullanılarak KBr tablet yöntemi ile alınmıştır.



Şekil 3.4: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR).



Şekil 3.5: Tablet basma cihazı.

### 3.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Hazırlanan polimer filmlerinin termal analizi Şekil 3.6'da gösterilen Setaram marka DSC131 diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler, 10-20 mg film örneği ilk aşamada yaklaşık  $150^{\circ}\text{C}$ 'a, daha sonra ikinci aşamada  $350^{\circ}\text{C}$  sıcaklığa,  $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızı ile  $40\text{mL}/\text{dak}$  azot gazı akımında ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı.

### 3.3.3. Dijital Mikrometre

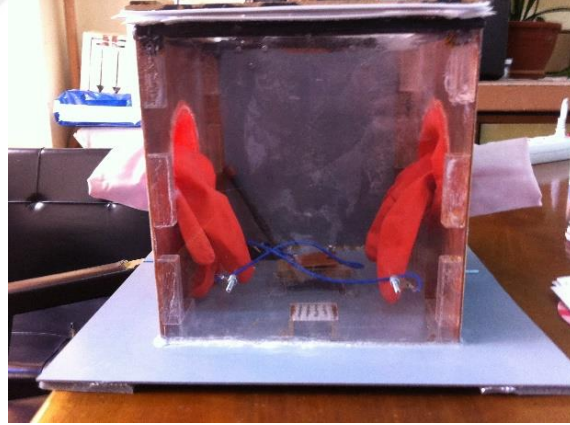
Sentezlenen filmlerin kalınlıkları Şekil 3.7'de gösterilen "a" marka bir dijital mikrometre (ölçüm aralığı 0-25 mm, hassasiyeti  $\pm 0.001\text{mm}$ ) yardımıyla ölçülmüştür.



**Şekil 3.7:** Dijital mikrometre.

#### **3.3.4. Atmosferik Kontrollü Kabin (Glovebox)**

Polimer filmlerinin dielektrik ölçümleri, ölçüm sonuçlarının nemden etkilenmesini engellemek için kuru hava giriş-çıkışlı, iki adet latex eldiven girişli hava sızdırmaz kontrollü kabin (Şekil 3.8) içinde gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.8:** Atmosferik kontrollü kabin.

#### **3.3.5. LCR - Metre**

Kuru hava ortamında gerçekleştirilen dielektrik ölçümlerinde Şekil 3.9'daki GwInstek marka LCR-819 LCR metre ve glovebox içerisinde 2cm x 3cm bakır elektrotlar bulunan ölçüm düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 3.9: LCR metre.

### 3.4. DENEYSEL YÖNTEM

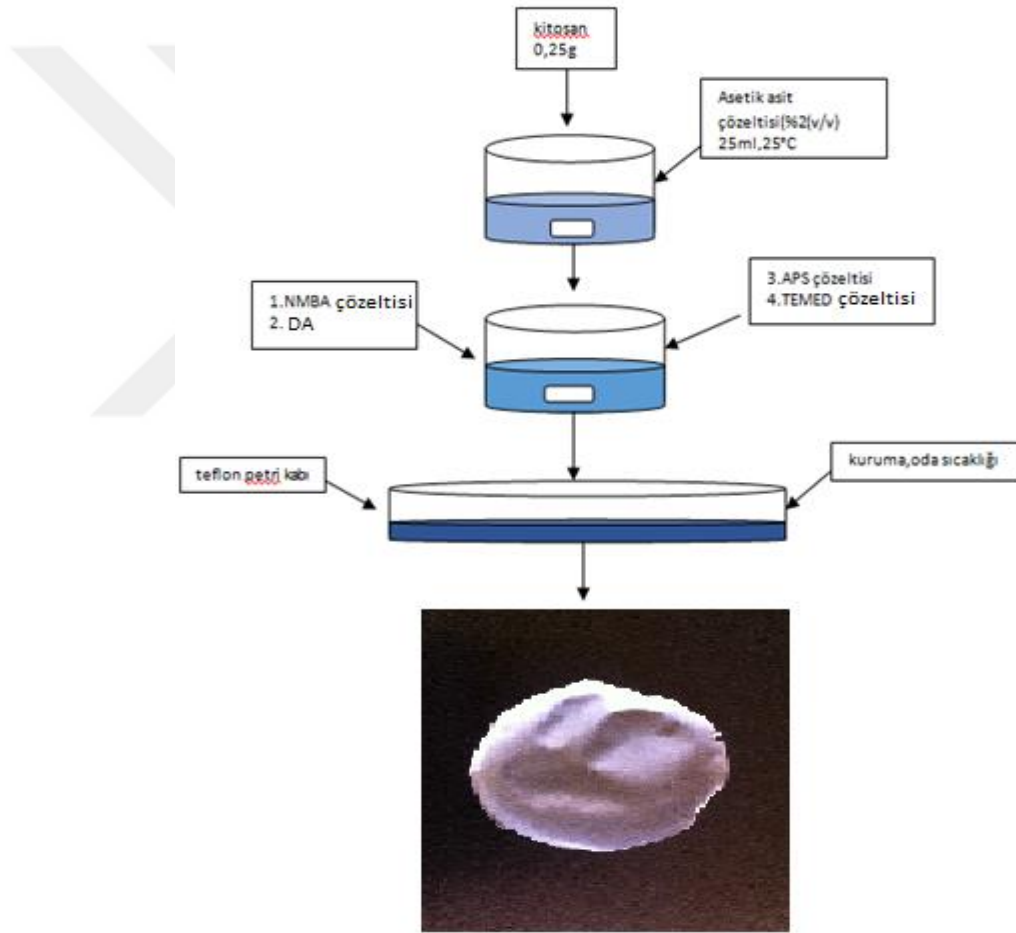
#### 3.4.1. Kitosan-N,N-Dimetil akrilamid (CS-DA) yarı-IPN Filmlerinin Hazırlanması

0.25g kitosan, 25 mL %2 (v/v)'lik asetik asit çözeltisinde, oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ile 2 saat süre ile karıştırılarak, ağırlıkça %1(w/v)'lik CS çözeltisi elde edilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak DA monomeri miktarının molce %1'i kadar NMBA içeren çözelti (1g NMBA/100mL destile su) katılmış ve homojenliği sağlamak için 5 dakika süre ile karıştırılmıştır. Bu çözeltiye, 0.06/0.12/0.18/0.21 M olacak şekilde DA katılmıştır. APS çözeltisi (2.25 g APS/50mL destile su) DA monomer miktarının molce %3'ü olacak şekilde, TEMED çözeltisi (5mLTEMED/20mL destile su) ise TEMED miktarı ağırlıkça APS miktarına eşit olacak şekilde katılmış ve 5 dakika daha manyetik karıştırıcı ile 750 devir/dak hızla karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda karışım, hemen teflon petri kaplarına alınarak, çözücünün uzaklaşması ve polimerizasyonun gerçekleşerek CS-DA filmlerinin oluşması amacıyla oda sıcaklığında bekletilmiştir. Tablo 3.2'de verilen CS-DA film kodlarında DA'dan sonra gelen rakam, DA monomerinin CS çözeltisi içindeki başlangıç molar konsantrasyonunu göstermektedir. Karşılaştırma amacıyla hazırlanan CS filmi, 0.25g CS'ın, 25 mL %2 (v/v)'lik asetik asit çözeltisinde, oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ile 2 saat süre ile karıştırılarak hazırlanan ağırlıkça %1(w/v)'lik CS çözeltisinin teflon petri kabında ve oda sıcaklığında bekletilerek çözücünün uzaklaşarak kurutulması ile elde edilmiştir.

**Tablo 3.2:** . CS-DA hidrojenlerinin hazırlanmasında kullanılan maddeler ve yüzdeleri.

Film Kodu	[CS] <sup>a</sup> (% w/v)	[DA] <sup>b</sup> (mol/L)	[NMBA] <sup>c</sup> (% mol)	[APS] <sup>d</sup> (% mol)	TE (g)
CS	1	-	-	-	-
CS-DA-0.06	1	0.06	1	3	WAPS
CS-DA-0.12	1	0.12	1	3	WAPS
CS-DA-0.18	1	0.18	1	3	WAPS
CS-DA-0.21	1	0.21	1	3	WAPS

**a:** yarı-IPN filmin hazırlandığı % 2 (v/v)'lik asetik asit çözeltisinde çözülmüş CS konsantrasyonu (% w/v); **b:** yarı-IPN filmin hazırlandığı %1'lik (w/v) CS çözeltisindeki DA'nın başlangıç toplam molar konsantrasyonu; **c:** DA'nın molce %1'i; **d:** DA'nın molce %3'ü; W<sub>APS</sub>: APS ağırlığını (g) göstermektedir. TE, APS ile eşit ağırlıkta kullanılmıştır.

**Şekil 3.10:** CS-DA filmlerinin hazırlanma şeması.

### 3.4.2. Kitosan-N,N-Dimetilakrilamid-Dialildimetilamonyum klorür (CS-DA-DAD) yarı-IPN Filmlerinin Hazırlanması

0.25g kitosan, 25mL %2 (v/v)'lik asetik asit çözeltisinde, oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ile yaklaşık 2 saat süre ile karıştırılarak ağırlıkça %1 (w,v)'lik CS çözeltisi elde

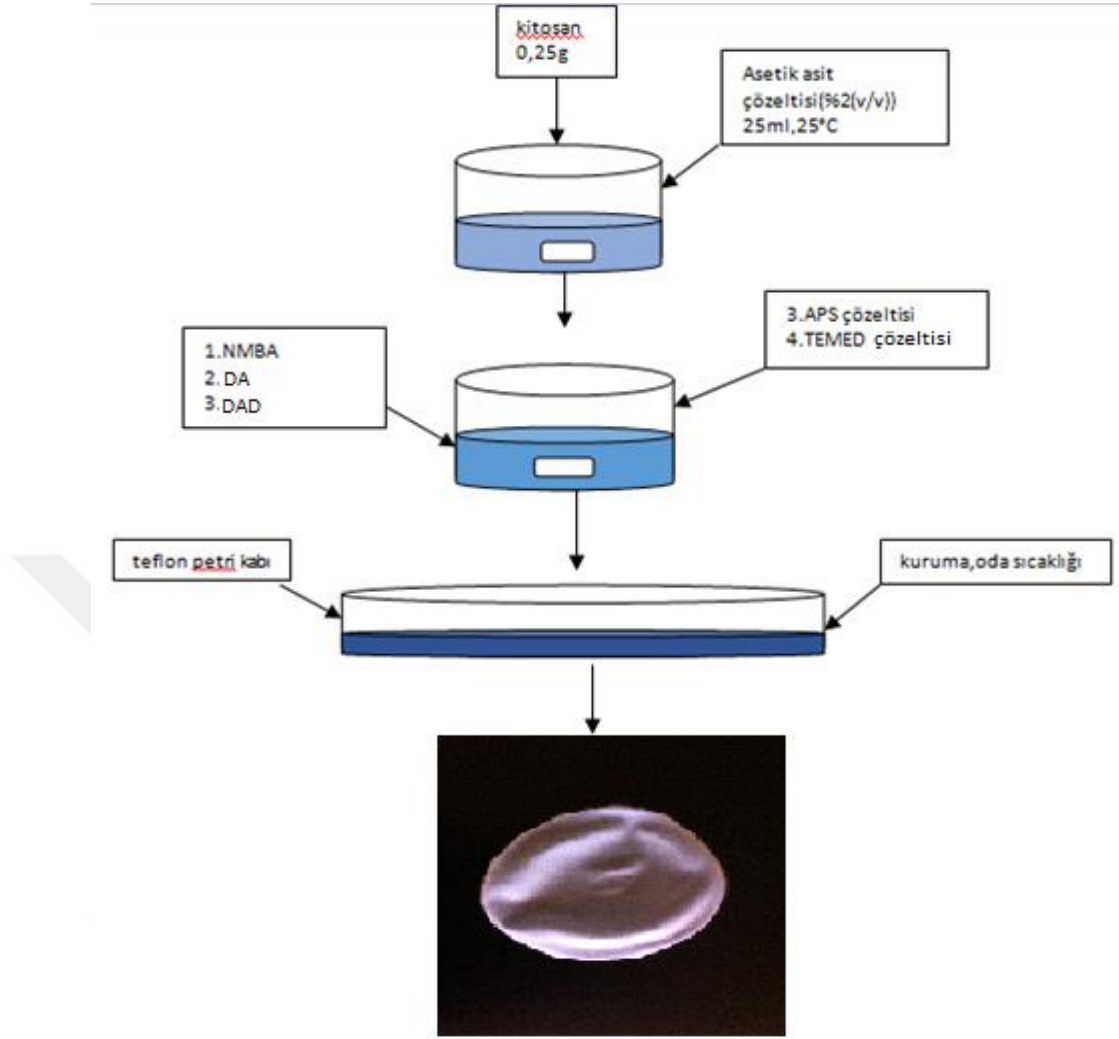
edilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak DA ve DAD monomerleri miktarının molce %1'i miktarında NMBA olacak şekilde NMBA çözeltisi (1g NMBA/50mL destile su) katılmış ve homojenliği sağlamak için 5 dakika karıştırılmıştır. DA ve DAD monomerleri, bu çözeltiliye toplam monomer başlangıç konsantrasyonu 0.06/0.12/0.18/0.21M olacak şekilde ve monomer karışımındaki DA ve DAD miktarları molce, sırasıyla, %40 ve %60 olacak şekilde katılmıştır. APS çözeltisi (2.25g/50mL destile su) kullanılan APS miktarı toplam monomer miktarının molce %3'ü; TEMED çözeltisi (5mL/20mL çözelti) ise TEMED miktarı APS ağırlığına eşit olacak şekilde katılmış ve 5 dakika daha manyetik karıştırıcı ile 750 devir/dak hızda karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda karışım, hemen teflon petri kaplarına alınarak, çözücünün uzaklaşması ve polimerizasyonun gerçekleşerek filmlerin oluşması amacıyla oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Tabloda verilen CS-DA-DAD film kodlarında DAD'tan sonra gelen rakam, film hazırlamada kullanılan DA ve DAD monomerlerinin %1'lik CS çözeltisi içindeki toplam başlangıç molar konsantrasyonunu göstermektedir.

**Tablo 3.3:** CS-DA-DAD hidrojenlerinin hazırlanmasında kullanılan maddeler ve yüzdeleri.

Film Kodu	[CS] <sup>a</sup> (% w/v)	[DA]+[DAD] <sup>b</sup> (mol/L)	[NMBA] <sup>c</sup> (% mol)	[APS] <sup>d</sup> (% mol)	TE (g)
CS	1	-	-	-	-
CS-DA-DAD-0.06	1	0.06	1	3	WAPS
CS-DA-DAD-0.12	1	0.12	1	3	WAPS
CS-DA-DAD-0.18	1	0.18	1	3	WAPS
CS-DA-DAD-0.21	1	0.21	1	3	WAPS

**a:** yarı-IPN filmin hazırlandığı % 2 (v/v)'lik asetik asit çözeltisinde çözülmüş CS konsantrasyonu (% w/v); **b:** yarı-IPN filmin hazırlandığı %1'lik (w/v) CS çözeltisindeki DA ve DAD'ın başlangıç toplam molar konsantrasyonu; **c:** DA+DAD'ın molce %1'i; **d:** DA+DAD'ın molce %3'ü; W<sub>APS</sub>: APS ağırlığını (g) göstermektedir. TE, APS ile eşit ağırlıkta kullanılmıştır.





Şekil 3.11: CS-DA-DAD filmlerinin hazırlanma şeması.

### 3.4.3. Film Kalınlıkları ve Standart Sapma Değerleri

CS filmleri ile, dimetilakrilamid içeren CS-DA filmleri ve dimetilakrilamid-dialildimetilamonyum klorür içeren CS-DA-DAD filmlerinin kalınlıkları bir dijital mikrometre yardımıyla ölçülmüştür. Film kalınlıkları dört ayrı filmin dört ayrı bölgesinden ölçülmüş olup standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

### 3.4.4. Şişme Denge Değeri ve % Jelleşme Ölçümleri

CS, CS-DA ve CS-DA-DAD filmlerinin şişme denge değerleri, destile su, 0.1 ve 0.2 M NaCl çözeltileri ile pH'ı 2.2, 4, 7 ve 10 olan tampon çözeltilerin içinde ölçülmüştür. Bu amaçla, tartılan kuru filmler destile su, 0.1 ve 0.2 M NaCl çözeltisi, pH'ı 2.2, 4, 7 ve 10 olan tampon çözeltiler içinde 24 saat bekletilerek şişme dengesine ulaşmaları

sağlanmıştır. Bu sürenin sonunda, şişen filmler, fazla suları süzgeç kağıdıyla alınarak tartılmış ve şişme denge değerleri aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme Denge Değeri (Q) (g H}_2\text{O/g polimer)} = (W_{\text{şişmiş}} - W_{\text{kuru}}) / W_{\text{kuru}} \quad (3.1)$$

$W_{\text{şişmiş}}$ =şişmiş jelin ağırlığı (g) ,  $W_{\text{kuru}}$ = kuru jelin ağırlığı (g) ‘dır.

% jelleşme değerini hesaplamak için, destile su, 0.1 ve 0.2M NaCl çözeltileri, pH 2.2, 4, 7, 10 tampon çözeltilerinde şişmiş ve şişme denge değeri (3.1) bağıntısı ile hesaplanmış filmler, oda sıcaklığında kurutulularak tekrar tartım ( $W_{\text{kuru2}}$ ) alınmıştır. İki kuru tartım değeri oranlanarak 3.2 bağıntısı ile % jelleşme hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Jelleşme} = (W_{\text{kuru2}} / W_{\text{kuru}}) \times 100 \quad (3.2)$$

$W_{\text{kuru2}}$ = şişmiş jelin kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)’dır.

#### **3.4.5. Diferansiyel Taramalı Mikroskopi (DSC) Analizi**

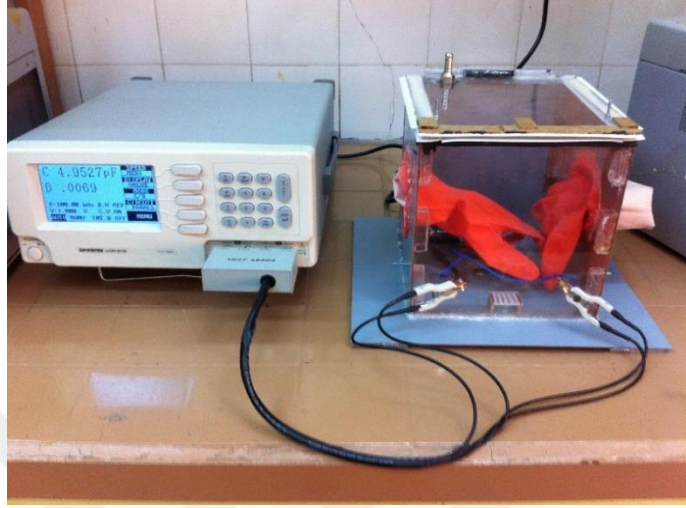
Filmlerin DSC yöntemi ile termal analizi, 10-20 mg ağırlığında kuru film kullanılarak, 40 mL/dak azot gazı akımında, 10°C/dak ısıtma hızı ile iki ısıtma yapılarak ve ilk ısıtma-soğutmada (30-150°C) örnek geçmişi sıfırlanarak, 30-350°C arasında gerçekleştirilmiştir. Filmlerin ısıl bozunma davranışı 30-350°C arasındaki ikinci ısıtmaya ait ısı akışı-sıcaklık grafiklerinden belirlenmiştir.

#### **3.4.6. Dielektrik Ölçümleri**

Bu çalışmada hazırlanan CS filmlerinin dielektrik ölçümleri 12Hz-100kHz frekans aralığında, GW-Instek marka LCR819 model LCR-metre ile atmosferik kontrollü kabin içerisinde kuru hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. CS-DA-DAD filmleri diğer filmlere (CS ve CS-DA) göre daha higroskopik olduğundan tüm filmlerin ölçümleri havanın neminden kaynaklanan hatayı yok etmek amacıyla kuru hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

GW-Instek marka LCR819 model LCR-metre ile kuru hava ortamında yapılan ölçümlerde vakum etüvünde 1 gün süre ile kurutulmuş filmlerden 2cm x 3cm boyutlarında kesilen parçalar ortam neminin uzaklaştırılması amacıyla 1 saat kontrollü kabin içinde kuru hava akımında tutularak bekletilmiş ve daha sonra bakır kaplı iki adet

plaka arasına sıkıştırılarak 12Hz-100kHz frekans aralığında C (kapasitans) ve D ( kayıp faktörü) değerleri ölçülmüştür. Dielektrik ölçümlerinin yapıldığı sistem Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.12: Dielektrik ölçüm sistemi.

Bu ölçümlerde elde edilen C ve D değerleri sayesinde (3.2), (3.3) ve (3.4) bağıntılarıyla hesaplanan dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin frekans ile değişimi grafikleri çizilmiştir.

$$C = \epsilon' \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3.2)$$

$$\epsilon' = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (3.3)$$

Burada;  $\epsilon'$ : dielektrik sabiti,  
d: mikrometre ile ölçülen film kalınlığı,  
 $\epsilon_0$ : havanın dielektrik sabiti ( $8.854 \times 10^{-12}$  F/m)  
ve A plakaların yüzey alanı ( $6 \text{ cm}^2$ )’dir.

$$\epsilon'' = D \cdot \epsilon' \quad (3.4)$$

Burada  $\epsilon''$  dielektrik kayıptır.

## 4. BULGULAR

### 4.1.FİLM KALINLIKLARI

CS-DA ve CS-DA-DAD yarı-IPN filmlerinin kalınlıkları Tablo 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.

**Tablo 4.1:** CS-DA filmlerinin kalınlık ve standart sapma değerleri.

Polimer Filmi	Ölçülen Film Kalınlığı (mm)				Ortalama Film Kalınlığı (mm)	Standart Sapma	Film Kalınlığı (mm)
<b>CS-DA-0.06</b>	0.065	0.072	0.067	0.070	0.064	0.0056	0.0647±0.0056
“	0.056	0.060	0.055	0.059			
“	0.060	0.065	0.067	0.060			
“	0.067	0.071	0.072	0.069			
<b>CS-DA-0.12</b>	0.073	0.075	0.069	0.076	0.076	0.0043	0.0765±0.0043
“	0.078	0.081	0.085	0.083			
“	0.081	0.077	0.079	0.075			
“	0.074	0.073	0.072	0.074			
<b>CS-DA-0.18</b>	0.097	0.099	0.100	0.095	0.120	0.0234	0.120±0.0234
“	0.102	0.105	0.106	0.104			
“	0.120	0.125	0.122	0.125			
“	0.160	0.157	0.155	0.152			
<b>CS-DA-0.21</b>	0.133	0.135	0.137	0.132	0.152	0.0176	0.152±0.0176
“	0.145	0.148	0.150	0.149			
“	0.185	0.170	0.130	0.145			
“	0.165	0.169	0.175	0.172			

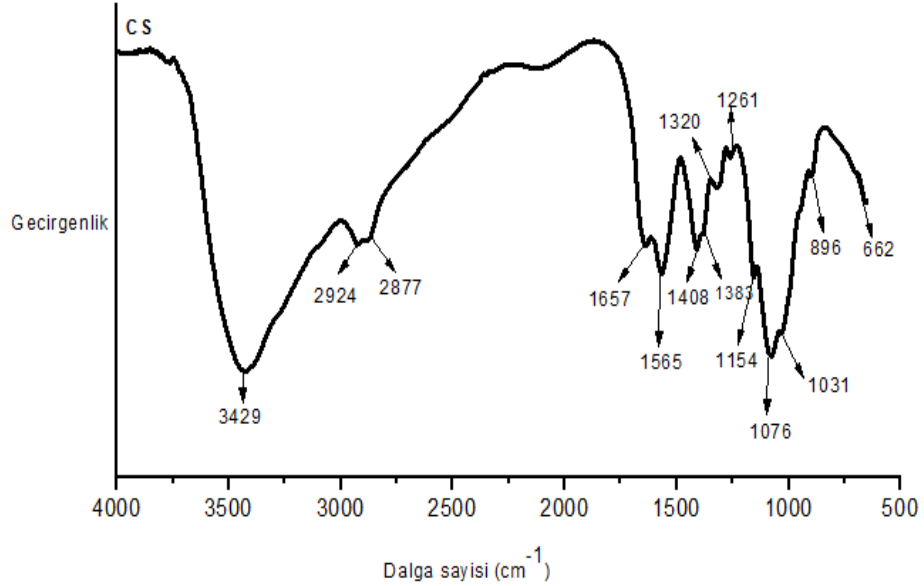
Her iki tür filmdeki CS miktarı aynı ve 0.25 g’dır. 0.06, 0.12, 0.18 ve 0.21 M CS-DA filmlerindeki CS miktarı sırasıyla, % 63, % 46, % 36 ve % 33 iken, CS-DA-DAD filmlerindeki bu oran, sırasıyla, % 47, % 31, % 23 ve % 20’dir. CS-DA-DAD filmlerinin kalınlıkları, DAD monomerinin molekül ağırlığının (167.5 g/mol) DA’nınkine (99.1 g/mol) göre yüksek olması nedeniyle CS-DA filmlerinkinden yaklaşık 1.5 kat daha fazladır.

**Tablo 4.2:** CS-DA-DAD filmlerinin kalınlık ve standart sapma değerleri.

Polimer Filmi	Ölçülen Film Kalınlığı (mm)				Ortalama Film Kalınlığı (mm)	Standart Sapma	Film Kalınlığı (mm)
<b>CS-DA-DAD-0.06</b>	0.107	0.106	0.109	0.107	0.100	0.0065	0.1±0.0065
“	0.105	0.103	0.109	0.104			
“	0.096	0.101	0.096	0.093			
“	0.093	0.092	0.092	0.093			
<b>CS-DA-DAD-0.12</b>	0.122	0.129	0.137	0.129	0.132	0.0183	0.132±0.0183
“	0.108	0.110	0.112	0.109			
“	0.131	0.130	0.132	0.128			
“	0.157	0.160	0.158	0.160			
<b>CS-DA-DAD-0.18</b>	0.178	0.173	0.180	0.175	0.178	0.0088	0.178±0.0088
“	0.175	0.176	0.170	0.171			
“	0.180	0.177	0.167	0.168			
“	0.190	0.192	0.195	0.191			
<b>CS-DA-DAD-0.21</b>	0.198	0.200	0.208	0.206	0.218	0.0157	0.218±0.0157
“	0.236	0.238	0.228	0.230			
“	0.231	0.234	0.236	0.230			
“	0.200	0.200	0.210	0.205			

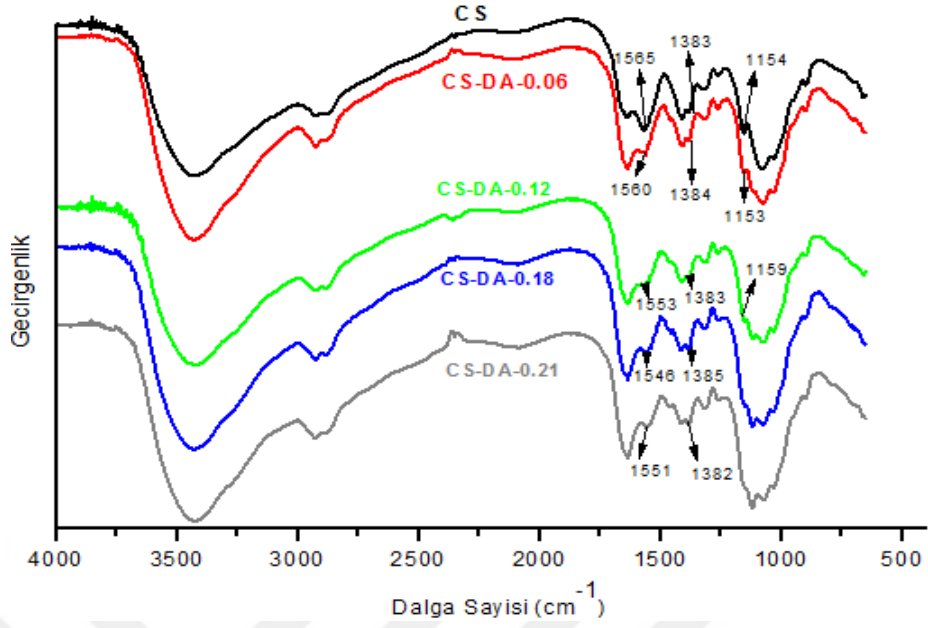
## 4.2. FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZIL ÖTESİ (FTIR) SPEKTROSKOPİSİ ANALİZLERİ

Hazırlanan CS, CS-DA ve CS-DA-DAD filmlerinin KBr yöntemiyle alınan FTIR spektrumları Şekil 4.1-4.2-4.3'te verilmiştir.



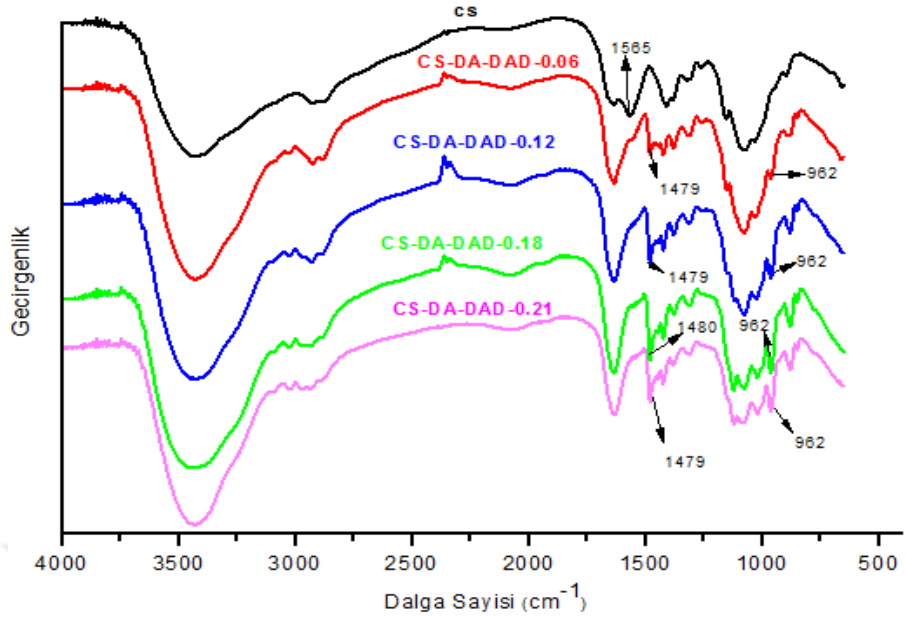
Şekil 4.1: CS filminin KBr tablet yöntemi ile alınan FTIR spektrumu.

CS filminin Şekil 4.1'de verilen FTIR spektrumunda 3429 cm<sup>-1</sup>'de görülen geniş bant O-H ve N-H gerilme titreşimlerine atfedilmektedir [46, 47, 48, 49]. 2924 cm<sup>-1</sup>'deki bant -CH<sub>2</sub> ve -CH<sub>3</sub> gruplarındaki -CH gerilme titreşimlerine atfedilmektedir [48, 49, 50, 51, 52, 53]. 1657 cm<sup>-1</sup>'deki bant amid I (C=O gerilme titreşimi) bandıdır [46, 47, 48, 49, 54, 55, 56, 57, 58]. 1565 cm<sup>-1</sup>'deki bant amin grubundaki N-H eğilme titreşimine atfedilmektedir [47, 49, 55, 57, 59]. 1408 cm<sup>-1</sup>'deki bant -CH<sub>3</sub> ve -CH<sub>2</sub> gruplarının simetrik C-H deformasyonuna atfedilmektedir [46, 59, 60]. 1383 cm<sup>-1</sup>'deki bant amit grubundaki -CH<sub>3</sub> simetrik deformasyonuna atfedilmektedir [48, 50, 54, 57]. 1320 cm<sup>-1</sup>'deki bant amid-III (C-N) bandına atfedilmektedir [58, 61, 62]. 1261 cm<sup>-1</sup>'deki bant C-N gerilme titreşimine (amid III) atfedilmektedir [53, 57]. 1154 cm<sup>-1</sup>'deki bant sakkarit yapının varlığını göstermektedir ve asimetrik C-O-C gerilme titreşimine atfedilmektedir [56, 57, 63, 64]. 1076 ve 1031 cm<sup>-1</sup>'deki bantlar sakkarit yapıyı göstermektedir ve sırasıyla C-3 ve C-6'daki CO gerilme titreşimine atfedilmektedir [49, 56, 57, 58]. 896 cm<sup>-1</sup>'deki bant sakkarit yapıyı göstermektedir ve -CO gerilme titreşimine atfedilmektedir [57, 64].



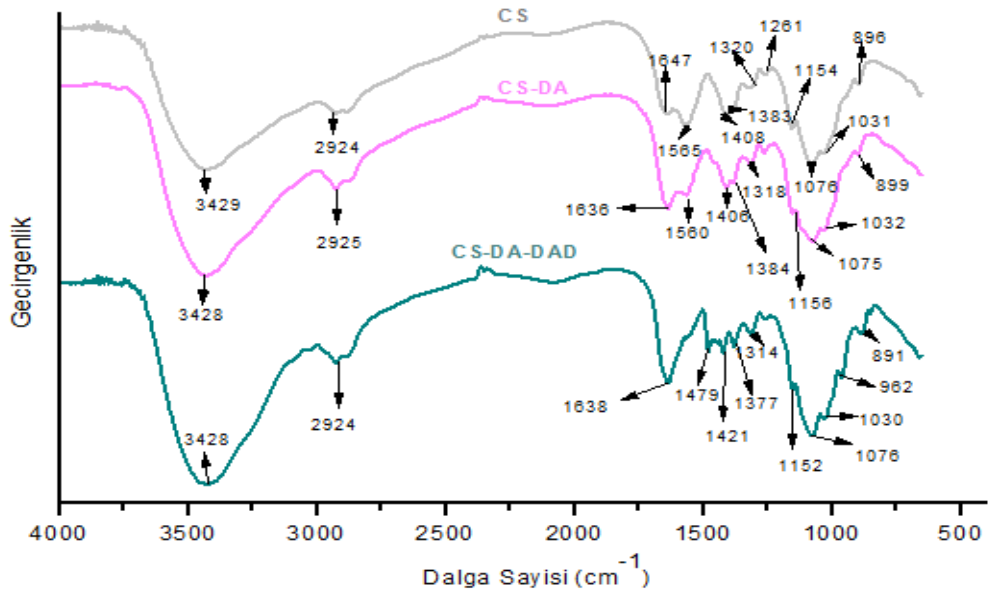
**Şekil 4.2:** CS, CS-DA filmlerinin FTIR spektrumu.

Şekil 4.2’de verilen CS-DA filmlerinin FTIR spektrumunda yapıya DA girdiğinde  $1565 \text{ cm}^{-1}$ ’deki N-H eğilme bandının (amid II) şiddeti bekleneneği gibi azalmış ve  $1560 \text{ cm}^{-1}$ ’e kaydığı görülmüştür. Yapıdaki DA miktarının artması ile bu bandın şiddeti daha düşük dalga sayısına kayarak iyice azalmış ve diğer CS-DA filmlerinin FTIR spektrumlarında  $1553$ ,  $1546$  ve  $1551 \text{ cm}^{-1}$ ’de ortaya çıkmıştır. CS’in spektrumunda C-H eğilme ve C-CH<sub>3</sub> deformasyonuna atfedilen  $1383 \text{ cm}^{-1}$ ’deki bandın şiddeti CS-DA filmlerinin spektrumlarında polimer yapısına DA’nın girmesi ile bekleneneği gibi artmıştır. DA miktarının artışı ile bu bandın sırasıyla  $1384$ ,  $1383$ ,  $1385$  ve  $1382 \text{ cm}^{-1}$ ’de ortaya çıktığı tespit edilmiştir. CS’in FTIR spektrumunda  $1154 \text{ cm}^{-1}$ ’de görülen asimetrik C-O-C gerilmesi bandının şiddeti CS-DA filmlerinin spektrumunda DA miktarının artması ile artmış ve giderek geniş bandın içinde belirginliğini kaybetmiştir.



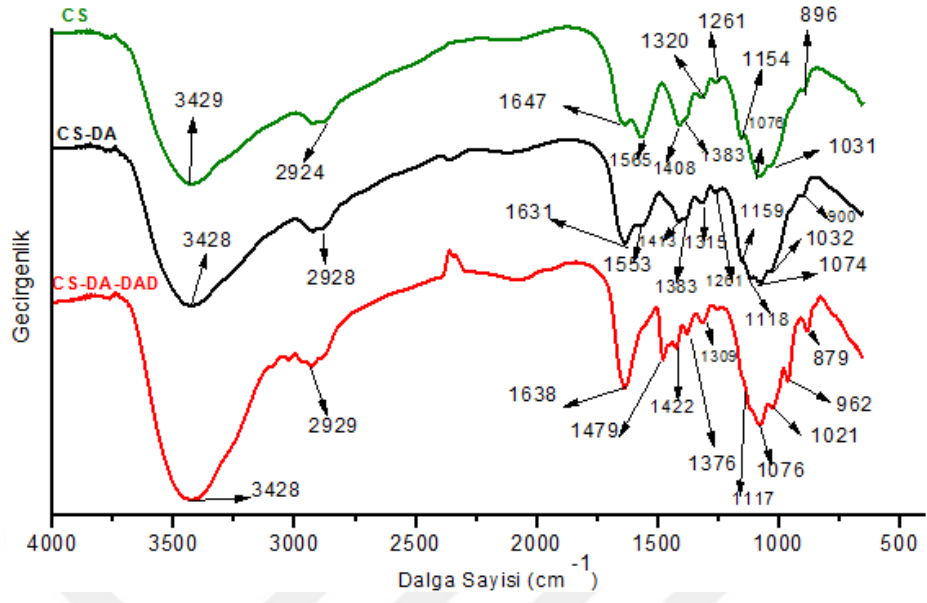
Şekil 4.3: CS, CS-DA-DAD filmlerinin FTIR spektrumu.

Hem CS hem de düşük şiddette de olsa CS-DA filmlerinin spektrumlarında görülen N-H eğilme titreşiminden kaynaklanan ve 1565, 1560, 1553, 1546 ve 1638  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen bant, Şekil 4.3'de verilen CS-DA-DAD filmlerinin FTIR spektrumlarında yok olmuştur. 962  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen ve alifatik C-H düzlem dışı eğilmesine atfedilen bandın şiddeti polimer yapısında PDAD miktarının artması ile artmıştır. Bu da PDAD'ın halkalı yapısına atfedilebilir [65].

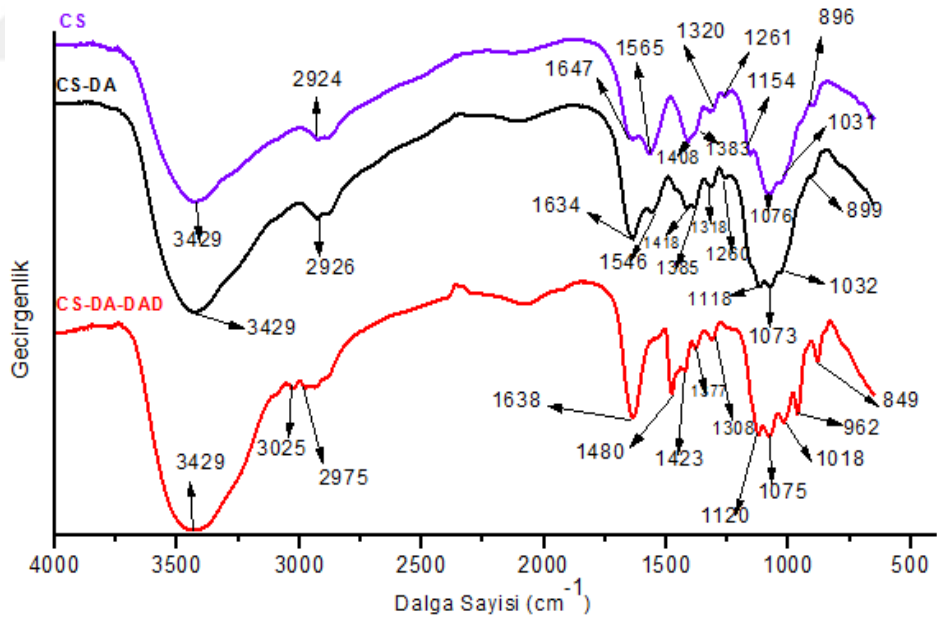


Şekil 4.4: CS, CS-DA-0.06, CS-DA-DAD-0.06 filmlerinin FTIR spektrumu.

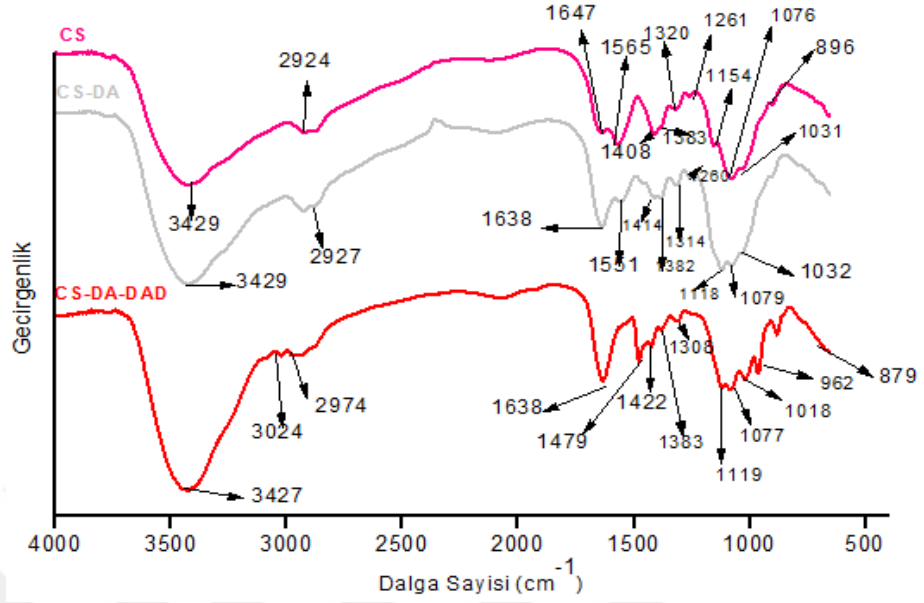




Şekil 4.5: CS, CS-DA-0.12, CS-DA-DAD-0.12 filmlerinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.6: CS, CS-DA-0.18, CS-DA-DAD-0.18 filmlerinin FTIR spektrumu.



**Şekil 4.7:** CS, CS-DA-0.21, CS-DA-DAD-0.21 filmlerinin FTIR spektrumu.

CS, CS-DA, CS-DA-DAD yarı-IPN jel filmlerinin FTIR spektrumları (Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7) karşılaştırıldığında; CS-DA-DAD-0.06 filmi hariç DAD içeren bütün filmlerde  $3024\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni bir bant ortaya çıkmıştır. Bu bant aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimine atfedilmektedir [66, 67, 68]. CS-DA-DAD filmlerinin FTIR spektrumunda  $1479\text{ cm}^{-1}$ 'de DAD miktarı arttıkça şiddeti artan bir bant ortaya çıkmıştır. Bu bant  $-\text{CH}_3$  gerilme titreşimine atfedilmektedir [68].

**Tablo 4.3:** CS, CS-DA filmlerinin karakteristik FTIR bantları

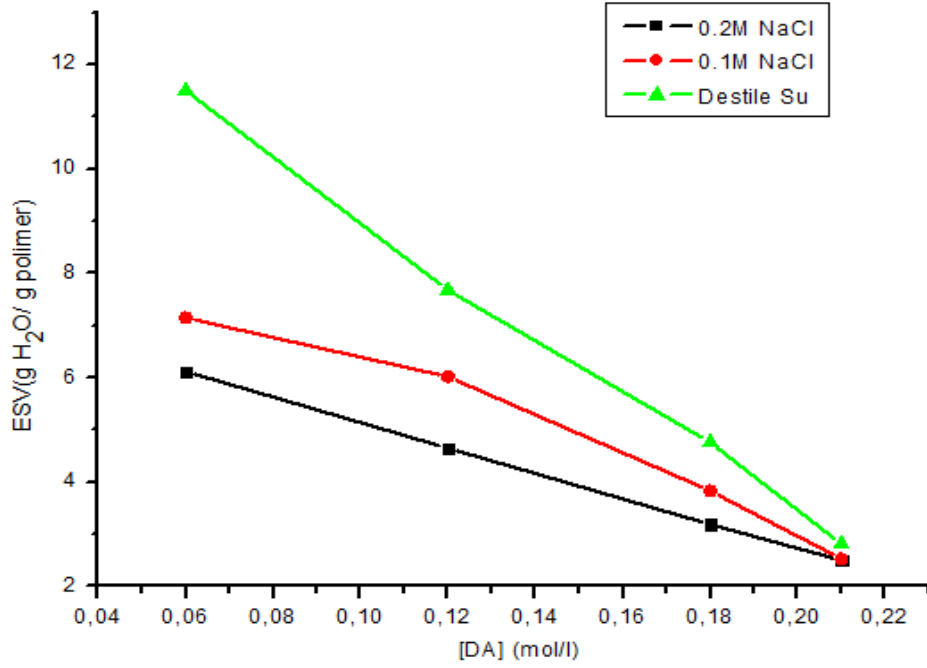
Polimer Filmi	$V_{O-H}$	$V_{N-H}$	$V_{C-H}$	$V_{C-H}$	$V_{C=O}$	$\delta_{N-H}$	$V_{C-H}$	$\delta_{C-H}$	$C-CH_3$	$V_{C-N}$	$NH_{deform}$	$V_{asim C-O-C}$	$V_{C-O SEK. ALKOL}$	$V_{C-O C-3 O-H}$	$\delta_{C-H}$	$V_{C-O}$
									m							
CS	3429	-	2924	1657	1565	1408	1383	1320	1261	1154	-	1076	1031	-	896	
CS-DA-0.06	3428	-	2925	1636	1560	1406	1384	1318	1261	1153	-	1075	1032	-	899	
CS-DA-0.12	3428	-	2928	1631	1553	1413	1383	1315	1261	1150	-	1074	1032	-	900	
CS-DA-0.18	3429	-	2926	1634	1546	1418	1385	1318	1260	1152	-	1073	1032	-	899	
CS-DA-0.21	3429	-	2927	1638	1551	1414	1382	1314	1260	1151	-	1073	1032	-	900	

**Tablo 4.4:** CS, CS-DA-DAD filmlerinin karakteristik FTIR bantları.

Polimer Filmi	$V_{O-H}$	$V_{N-H}$	$V_{C-H}$	$V_{C-H}$	$\delta_{N-H}$	$V_{C-H}$	$\delta_{C-H}$	$C-CH_3$	$V_{C-N}$	$NH_{deform}$	$V_{asim C-O-C}$	$V_{C-O SEK. AL KOL}$	$V_{C-O C-3 O-H}$	$\delta_{C-H}$	$V_{C-O}$
								orm		m					
CS	3429	-	2924	1657	1565	1408	1383	1320	1261	1154	-	1076	1031	-	896
CS-DA-DAD-0.06	3428	-	2924	1638	-	1479	1421	1377	1314	-	1152	-	1076	1030	891
CS-DA-DAD-0.12	3428	3024	2929	1638	-	1479	1422	1376	1309	-	-	1117	1076	1021	879
CS-DA-DAD-0.18	3447	3025	2975	1638	-	1480	1423	1377	1308	-	-	1120	1075	1018	879
CS-DA-DAD-0.21	3427	3024	2974	1638	-	1479	1422	1383	1308	-	-	1119	1077	1018	879

### 4.3. ŞİŞME DENGE DEĞERİ BULGULARI

CS-DA yarı-IPN jellerinin destile su, 0.1M ve 0.2M NaCl çözeltisi ve tampon çözeltiler içinde, oda sıcaklığındaki şişme denge değerleri (ESV) Şekil 4.8- 4.9, Tablo 4.5-4.7'de verilmiştir.



**Şekil 4.8:** CS-DA filmlerinin destile su ve NaCl çözeltisindeki şişme denge değerlerinin DA konsantrasyonu ile değişimi.

**Tablo 4.5:** CS-DA filmlerinin destile su ve NaCl çözeltisindeki şişme denge değerleri.

Polimer	Şişme Denge Değeri (g H <sub>2</sub> O/g polimer)		
	Destile Su	0.1M NaCl	0.2M NaCl
CS-DA-0.06	11.51	7.15	6.12
CS-DA-0.12	7.68	6.02	4.65
CS-DA-0.18	4.76	3.83	3.19
CS-DA-0.21	2.81	2.52	2.50

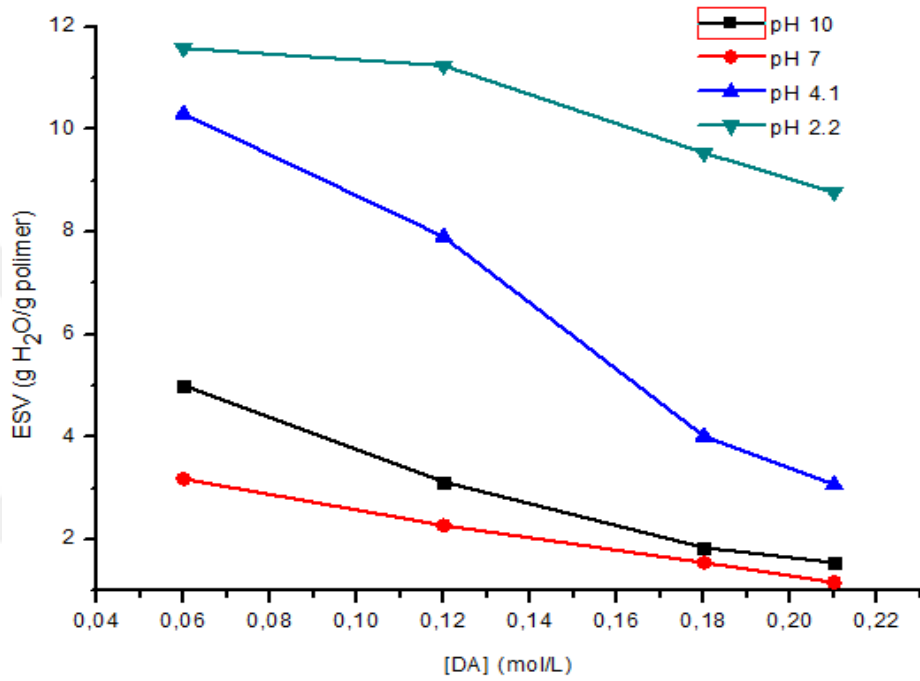
**Tablo 4.6:** CS-DA filmlerinin ağırlıkça bileşimi.

Polimer	Polimerizasyon karışımındaki bileşen miktarı (%)	
	CS	DA
CS-DA-0.06	63	37
CS-DA -0.12	46	54
CS-DA-0.18	36	64
CS-DA-0.21	33	67

CS-DA yarı-IPN filmlerinin ESV değerleri (Şekil 4.8) polimerdeki DA miktarının artması ile azalmaktadır. CS-DA-0.06 filmindeki CS miktarı %63 iken, CS-DA-0.21 filminde yaklaşık yarısı (%33) kadardır (Tablo 4.6). CS ve DA karşılaştırıldığında DA'nın CS'dan daha hidrofobik olduğu bilinmektedir. Bu nedenle CS-DA filmlerinde daha hidrofobik DA miktarının artması ile polimerin hidrofilliğinin azalması nedeniyle şişme denge değerleri düşmüştür. CS-DA filmlerinin 0.1 ve 0.2 M NaCl çözeltileri içindeki ESV değerleri (Şekil 4.8) ise destile sudaki değerlerden şişme ortamının iyonik şiddetinin artması nedeniyle şişme için itici güç olan jel içi ve dışı arasındaki hareketli zıt yüklü iyon konsantrasyonları arasındaki farkın azalması nedeniyle bekleneceği gibi daha düşüktür. Destile suda iyon bulunmadığından jel içi ve dışı arasındaki hareketli zıt yüklü iyon konsantrasyonları arasındaki fark destile su durumunda daha fazla olduğundan destile suda şişme değeri herhangi bir tuz çözeltisindekine oranla daima daha fazladır.

CS-DA yarı-IPN filmlerinin iyonik şiddeti 0.1M ve pH'ı 2.2-10 olan tampon çözeltiler içindeki ESV değerleri Şekil 4.9'da verilmiştir. CS-DA yarı-IPN filmlerinde en yüksek şişmenin asidik ortamda, yani pH'ı 2.2 olan tampon çözeltide olduğu gözlenmiştir. Bu ortamda CS-DA polimerindeki CS bileşenindeki  $-NH_2$  grupları protone durumdadır, yani bu gruplar  $-NH_3^+$  şeklindedir. Pozitif yüklü CS zincirleri arasındaki itme kuvvetleri nedeniyle pH=2.2'de en yüksek miktarda şişme gözlenmiştir. pH'ın 4.1'e artması ile CS-DA polimerindeki CS'ın  $-NH_2$  gruplarının protonasyon derecesi pH=2.2'dekine göre azaldığı için ESV değerleri de düşmüştür. Her ne kadar pH=4'de CS'ın tüm amino gruplarının protonlandığı, pH=7 ve 9'da CS'daki amino gruplarının protonasyon derecesinin sırasıyla %24 ve %0.3'e düştüğü belirtilmiş ise de CS ve PDA zincirleri arasındaki moleküllerarası etkileşimler (hidrojen köprü bağları) ESV değerlerinin daha

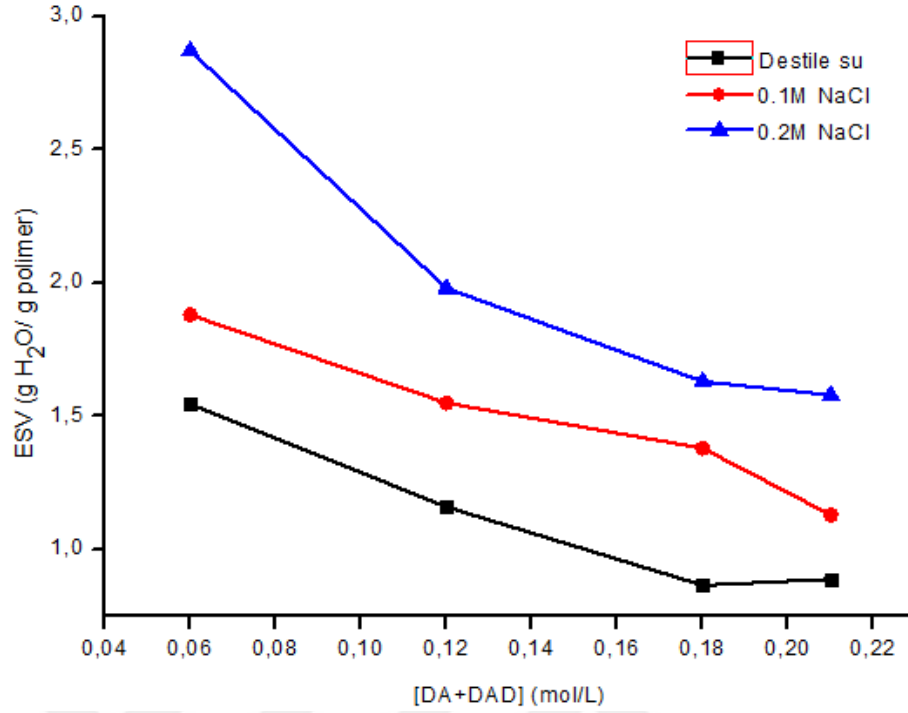
yüksek olmasını önlemiştir [69]. pH=7 ve 10'daki ESV değerleri CS'daki amino gruplarının protonasyonunun azalması ve yok olması nedeniyle pH'ı 2.2 ve 4.1 olan tampon çözeltilerdekinden daha düşük olarak bulunmuştur. CS-DA filmlerinde DA miktarının artması ile CS miktarı azalmaktadır (Tablo 4.3). Bu nedenle protone olabilen  $-NH_2$  grubu miktarı da azaldığı için CS-DA filmlerinin tampon çözeltiler içindeki ESV değerleri DA miktarının artması ile azalmıştır (Şekil 4.9 ve Tablo 4.7).



**Şekil 4.9:** CS-DA filmlerinin pH tampon çözeltilerindeki şişme denge değerlerinin DA konsantrasyonu ile değişimi.

**Tablo 4.7:** CS-DA filmlerinin pH tampon çözeltilerindeki şişme denge değerleri.

Polimer	Tampon Çözeltiler İçindeki Şişme Denge Değeri (g H <sub>2</sub> O/g polimer)			
	pH			
	10	7	4.1	2.2
CS-DA-0.06	5.06	3.18	1.35	11.58
CS-DA-0.12	3.12	2.27	7.91	11.24
CS-DA-0.18	1.84	1.55	4.01	9.54
CS-DA-0.21	1.55	1.16	3.07	8.77



Şekil 4.10: CS-DA-DAD filmlerinin destile su ve NaCl çözeltisindeki şişme denge değerlerinin monomer konsantrasyonu ile değişimi.

Tablo 4.8: CS-DA-DAD filmlerinin destile su ve NaCl çözeltisindeki şişme denge değerleri.

Polimer	Şişme Denge Değeri (g H <sub>2</sub> O/g polimer)		
	Destile su	0.1M NaCl	0.2M NaCl
CS-DA-DAD-0.06	1.54	1.88	2.87
CS-DA-DAD-0.12	1.16	1.55	1.98
CS-DA-DAD-0.18	0.86	1.38	1.63
CS-DA-DAD-0.21	0.89	1.13	1.58

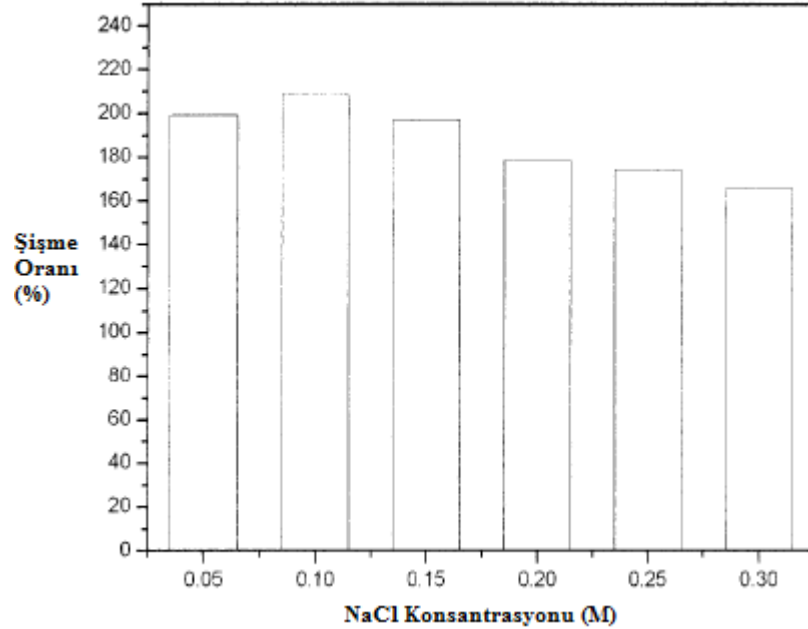
Tablo 4.9: CS-DA-DAD filmlerinin ağırlıkça bileşimi.

Polimer	CS-DA-DAD Polimerindeki bileşen miktarları (%)		
	CS	DA	DAD
CS-DA-DAD-0.06	47	11	42
CS-DA-DAD-0.12	31	14	55
CS-DA-DAD-0.18	23	16	61
CS-DA-DAD-0.21	20	17	63

CS-DA-DAD yarı-IPN polimer filmlerinin destile su ve iki farklı konsantrasyondaki (0.1 M ve 0.2 M) NaCl çözeltisi içindeki ESV değerleri Şekil 4.7 ve Tablo 4.6'de verilmiştir.

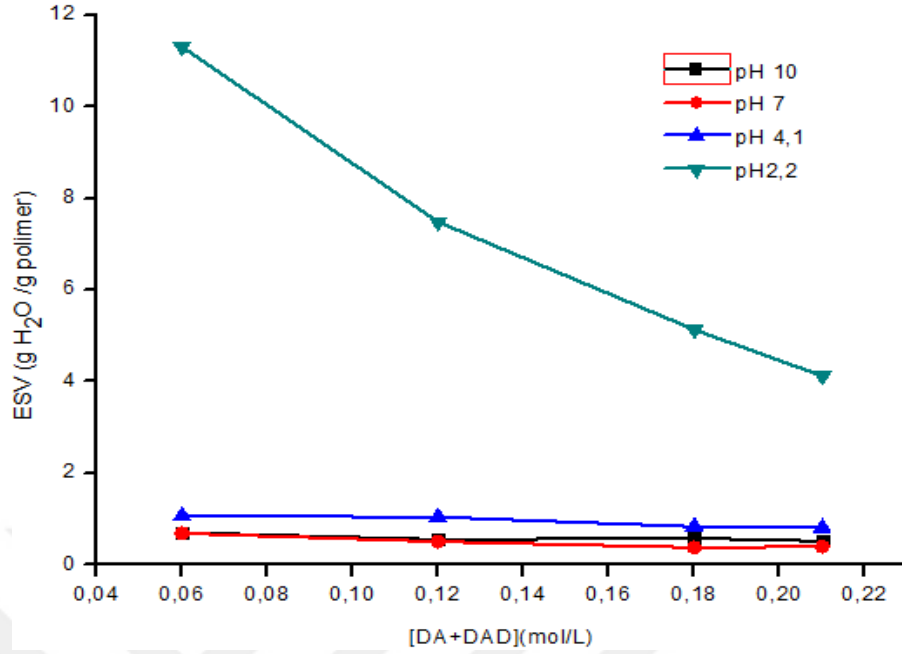
CS-DA-DAD filmlerinin destile sudaki ESV değerleri, vinil monomeri (DA+DAD) başlangıç konsantrasyonunun artması ile azalmıştır. Bu polimerlerdeki CS miktarı, DA+DAD miktarının artması ile %47'den %20'ye düşmektedir. Her ne kadar PDAD iyonik bir polimer olsa da, PDAD'ın yapıya girmesi CS-DA filmlerine göre ESV değerlerinin düşmesine yol açmıştır. Nitekim sodyum aljinat (SA) ve PDAD'tan oluşan ağırlıkça 1:1 SA-PDAD IPN jelinin maksimum ESV değeri 7 g H<sub>2</sub>O/ g polimer olarak verilmiştir [25]. CS-DA-DAD filmlerinin NaCl çözeltisi içindeki şişme denge değerleri destile sudakine göre daha yüksek olarak bulunmuştur. Kim ve ark., [13], CS ve PDAD'dan oluşan CS/PDAD yarı-IPN hidrojelinin farklı konsantrasyondaki (0.05-0.3M) NaCl çözeltisi içindeki şişme oranının %210 ile yaklaşık %170 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Hem destile su hem de NaCl çözeltisindeki şişme denge değerleri başlangıç monomer konsantrasyonunun artması ile azalmıştır ve beklenen bir bulgudur. CS-DA-DAD polimerlerinin NaCl çözeltisindeki şişme denge değeri sonuçları Kim ve ark. [13]'nın CS-PDAD polimerine ait bulguları ile uyumludur.



**Şekil 4.11:** CS/PDAD yarı-IPN hidrojellerinin NaCl konsantrasyonuna bağlı şişme oranı [9].





Şekil 4.12: CS-DA-DAD filmlerinin pH tampon çözeltilerindeki şişme denge değerleri.

Tablo 4.10: CS-DA-DAD filmlerinin pH tampon çözeltilerindeki şişme denge değerleri.

Polimer	Tampon Çözeltiler İçindeki Şişme Denge Değeri (g H <sub>2</sub> O/g polimer)			
	pH			
	10	7	4.1	2.2
CS-DA-DAD-0.06	0.7	0.69	1.07	11.3
CS-DA-DAD-0.12	0.55	0.51	1.05	7.48
CS-DA-DAD-0.18	0.58	0.38	0.84	5.13
CS-DA-DAD-0.21	0.52	0.4	0.81	4.12

CS-DA-DAD filmlerinin oda sıcaklığında ve tampon çözelti içindeki şişme denge değerleri Şekil 4.12 ve Tablo 4.10'de verilmiştir. Söz konusu şekilde de görüldüğü gibi en yüksek şişme denge değerleri pH=2.2'de gözlenmiş olup, bu değerler başlangıç monomer konsantrasyonunun artması ile azalmıştır. Diğer pH'lardaki (pH 4.1, 7, 10) şişme denge değerleri bekleneceği gibi pH ve monomer konsantrasyonu ile değişmemektedir. Yüksek asidik pH'ta yüksek, ancak diğer pH'larda düşük şişmenin nedeni pH=2.2'de CS'daki  $-NH_2$  (amino) gruplarının protone halde ( $-NH_3^+$ ) olmaları ve aynı yüklü zincirler arası itme kuvvetinin varlığıdır. Buna karşılık diğer pH'larda

(özellikle pH= 7 ve 10'da) bu protonasyonun yok olması nedeniyle zincirler arası itme kuvvetlerinin bulunmayışıdır. pH=4.1'de pH=7'ye göre biraz daha yüksek şişme beklenmekle birlikte, hemen hemen aynı şişme değerlerinin gözlenmesi, CS'ın protonasyonunun az/yok olduğunu ve çapraz bağ gibi etki eden ve şişme değerlerini düşüren polimer zincirleri arası hidrojen bağlarının varlığını göstermektedir.



#### 4.4. JEL YÜZDESİ BULGULARI

CS-DA filmlerinin destile su ve 0.1-0.2M NaCl çözeltisi içindeki jel yüzdesi değerleri Tablo 4.11' de verilmiştir. Destile su içindeki jel yüzdesi değerleri DA monomerinin başlangıç konsantrasyonunun 0.06M'dan 0.21M'a artması ile %83'ten %73'e düşmüştür. Yani CS-DA yarı-IPN jel filmlerinde başlangıç monomer konsantrasyonunun artışı, çapraz bağlı polimer miktarını düşürmüştür. Bu da, DA'nın polimerizasyonu sırasında bir miktar sol fraksiyonunun oluştuğunu göstermektedir.

0.1M NaCl içinde destile sudakine göre %5-10 kadar daha düşük değerler gözlenmekle birlikte, 0.2M NaCl çözeltisindeki jel yüzdesi değerleri beklendiği gibi daha yüksektir. Ayrıca 0.2M NaCl çözeltisi içindeki jel yüzdesi değerleri DA başlangıç konsantrasyonunun artması ile değişmemiş ve yaklaşık %82 değerinde sabit kalmıştır.

CS-DA filmlerinin pH'ı 2.2, 4.1, 7 ve 10 olan tampon çözeltiler içindeki jel yüzdesi değerlerinde (Tablo 4.12) DA konsantrasyonunun artmasıyla benzer azalma gözlenmiştir. En yüksek jel yüzdesi en düşük DA konsantrasyonunda ve pH=4.1 ve 7'de gözlenmiş ve ortalama %94 olarak belirlenmiştir.

CS-DA-DAD filmlerinin destile su ile 0.1 ve 0.2M NaCl çözeltileri içindeki jel yüzdesi değerleri (Tablo 4.13) CS-DA filmlerinin aynı ortamdaki değerlerinden 1.3-2.5 kat daha düşüktür. Bu bulgular, DAD'ın CS çözeltisi içinde DA'nın polimerizasyonu sırasında ortamda bulunmasının çapraz bağlanmayı önlediğini göstermektedir.

CS-DA-DAD filmlerinin pH'ı 2.2, 4.1, 7 ve 10 olan tampon çözeltileri içindeki jel yüzdesi değerleri (Tablo 4.14) CS-DA filmlerinin aynı ortamdaki değerlerine göre 1-2 kat daha düşüktür. Bu durum DAD monomerinin yapıya girmesinin jel oluşumunu azalttığını göstermektedir. Nitekim DAD monomerinin reaktivitesinin düşük olduğu ve DA monomeri tamamen bittikten sonra kopolimer yapısına girdiği bilinmektedir [38]. DAD monomerinin polimerizasyonu sırasında da ortamda çapraz bağlayıcı olmasına rağmen muhtemelen uygun olmayan reaktivite oranı nedeniyle düz zincirli polimerler oluşmaktadır. Ayrıca, gerek CS-DA gerekse CS-DA-DAD filmlerinde en yüksek jel %'sinin pH=4.1'de belirlendiği görülmektedir.

**Tablo 4.11:** CS-DA filmlerinin destile su ve NaCl çözeltisindeki jel yüzdeleri.

Polimer	Jel Yüzdesi (%)		
	Destile su	0.1M NaCl	0.2M NaCl
CS-DA-0.06	83.2	77.3	84.4
CS-DA-0.12	77.5	76.5	81.9
CS-DA-0.18	74.3	68.3	82.1
CS-DA-0.21	72.5	63.6	81.3

**Tablo 4.12:** CS-DA filmlerinin pH tampon çözeltilerindeki jel yüzdeleri.

Polimer	Jel Yüzdesi (%)			
	pH			
	10	7	4.1	2.2
CS-DA-0.06	81.6	92.5	94.6	80.5
CS-DA-0.12	79.0	80.2	88.5	69.2
CS-DA-0.18	67.5	73.0	81.5	60.3
CS-DA-0.21	63.5	77.5	82.5	74.6

**Tablo 4.13:** CS-DA-DAD filmlerinin destile su ve NaCl çözeltisindeki jel yüzdeleri

Polimer	Jel Yüzdesi (%)		
	Destile su	0.1M NaCl	0.2M NaCl
CS-DA-DAD-0.06	58.2	61.1	66.1
CS-DA-DAD-0.12	42.6	43.2	49.0
CS-DA-DAD-0.18	31.9	33.5	37.7
CS-DA-DAD-0.21	30.4	29.2	32.4

**Tablo 4.14:** CS-DA-DAD filmlerinin pH tampon çözeltilerindeki jel yüzdeleri.

Polimer	Jel Yüzdesi (%)			
	pH			
	10	7	4.1	2.2
CS-DA-DAD-0.06	61.2	66.3	82.1	72.8
CS-DA-DAD-0.12	39.1	45.1	58.3	55.6
CS-DA-DAD-0.18	32.5	34.5	43.5	38.6
CS-DA-DAD-0.21	30.1	37.1	41.3	35.4

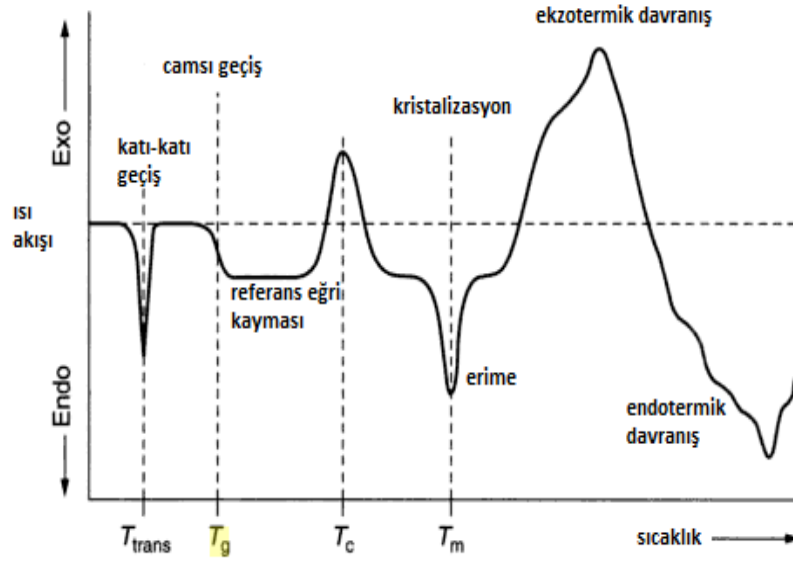
#### 4.5. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRİ (DSC) ANALİZLERİ

DSC, polimer örneklerini termal olarak karakterize etmek için kullanılan, sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak referans madde ve örnek arasındaki sıcaklık farkını sıfırlamak için gerekli enerjiyi kaydeden bir yöntemdir. Bu metotta örnek ve referans kontrollü hızda ısıtılan veya soğutulan özdeş sıcaklık koşullarına maruz bırakılırlar [70].

DSC eğrileri sabit ısıtma hızında, sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak çizilirler. DSC analizinde kullanılan basit eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$\Delta T = q \cdot C_p / K \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte  $\Delta T$  referans maddesi ve örnek arasındaki sıcaklık farkı,  $q$  ısıtma hızı,  $C_p$  ısı kapasitesi ve  $K$  kullanılan cihazın kalibrasyon faktörüdür [70].



Şekil 4.13: Polimer örneği için tipik bir DSC eğrisi [70].

DSC ayrıca polimer geçişleri ile ilgili entalpiyi de ölçebilir. Örnekteki eğri ve referans eğrisi arasındaki pik alanı ( $A$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) ile orantılıdır. Bu entalpi değişimi, pik eğrisinin alanı kullanılarak şu şekilde hesaplanabilir:

$$\Delta H \cdot m = K \cdot A \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte  $m$  polimer örneğinin kütlesi,  $K$  kullanılan cihaza bağlı olarak değişen kalibrasyon katsayısıdır [70].

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı DSC yöntemiyle ölçülebilir.  $T_g$  sıcaklığında referans eğride endotermik bir kayma meydana gelir. Bu değişiklik maddedeki moleküler hareketlerin artmasından dolayı ısı kapasitesindeki artıştan kaynaklanır.  $T_g$  değeri, DSC’de kullanılan ısıtma ve soğutma hızına bağlıdır [70].

Khalid ve ark., [71], CS ve CS-poli(etilenoksit) içeren yarı-IPN yapılı hidrojel sentezlemiştir. DSC analizinde CS,  $100^\circ\text{C}$ ’de endotermik,  $300$  ve  $460^\circ\text{C}$ ’de ekzotermik pikler vermiştir.  $100^\circ\text{C}$ ’deki endotermik pik, absorplanan suyun buharlaşmasına,  $300^\circ\text{C}$ ’deki pik, CS’in ilk adım bozunmasına atfedilmiştir.

Hefian ve ark., [72], zayıf asit çözeltilerinde çözünebilir CS’in reolojik özellikleri üzerine sıcaklık, konsantrasyon, depolama zamanının etkisini incelemiştir. CS’in termal özellikleri, DSC ve TGA yöntemleri ile belirlenmiştir. Polimer filminin DSC eğrisinde,  $79^\circ\text{C}$ ’deki geniş endoterm polimerden suyun uzaklaşmasına,  $290^\circ\text{C}$ ’deki ekzotermik pik ise CS’in bozunmasına atfedilmiştir.

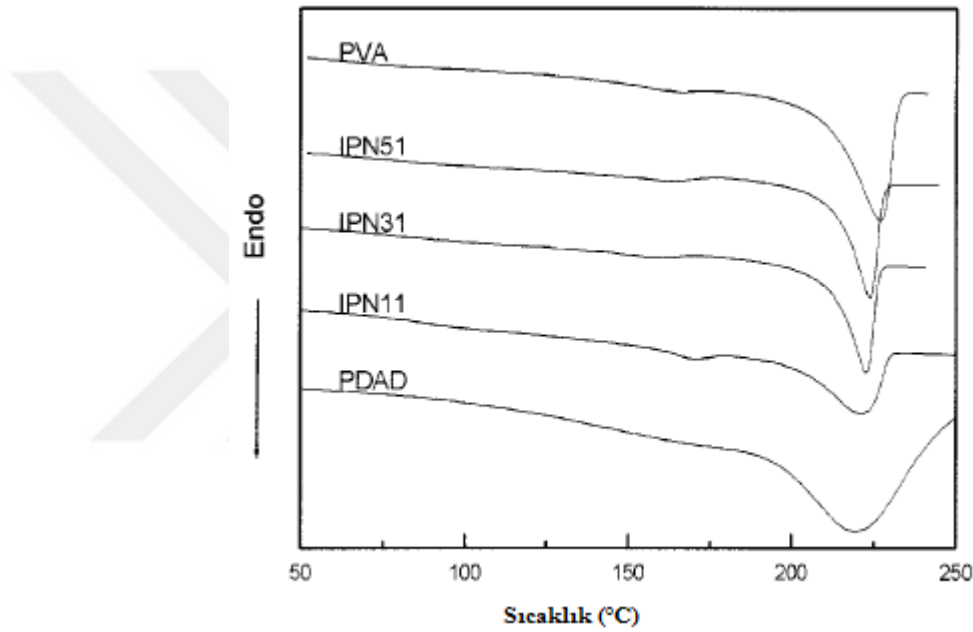
Sakurai ve ark., [73], CS’in camsı geçiş sıcaklığını tayin ettiği ve kitosan ve poli(N-vinil piroolidon) harmanlarının özelliklerini incelediği çalışmada, CS’in  $250^\circ\text{C}$  civarında bozunmaya başladığını belirlemiştir.

Bennour ve ark., [36], N,N-dimetilakrilamid (DA) ve maleik asit (MA) monomerlerinden serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimer hazırlamış ve bu kopolimerde DA ve MA miktarının artmasıyla, camsı geçiş sıcaklığının arttığını belirlemiştir. Bu durum, karboksil ve amid grupları arasındaki moleküller arası hidrojen bağı ve karboksil grupları arasındaki molekül içi hidrojen bağı oluşumuna atfedilmiştir.  $T_g$  değerinin  $127-134^\circ\text{C}$  arasında çapraz bağlayıcı miktarının artmasıyla arttığı tespit edilmiştir.

Silva ve ark., [74], poliakrilamid (PAM) – poli(etilen glikol) (PEG) ve poli(dimetil akrilamid) (PDA)-PEG harmanlarında DSC ölçümleri ile  $T_g$ ’nin PEG konsantrasyonu ile benzer şekilde değiştiğini belirlemiştir. Saf PAM ve PDA’in  $T_g$ ’si sırasıyla  $188$  ve  $111^\circ\text{C}$  olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %20-80 aralığında PEG içeren sistemler için  $T_g$ ’nin az miktarda ve lineer olarak azaldığı görülmüştür.

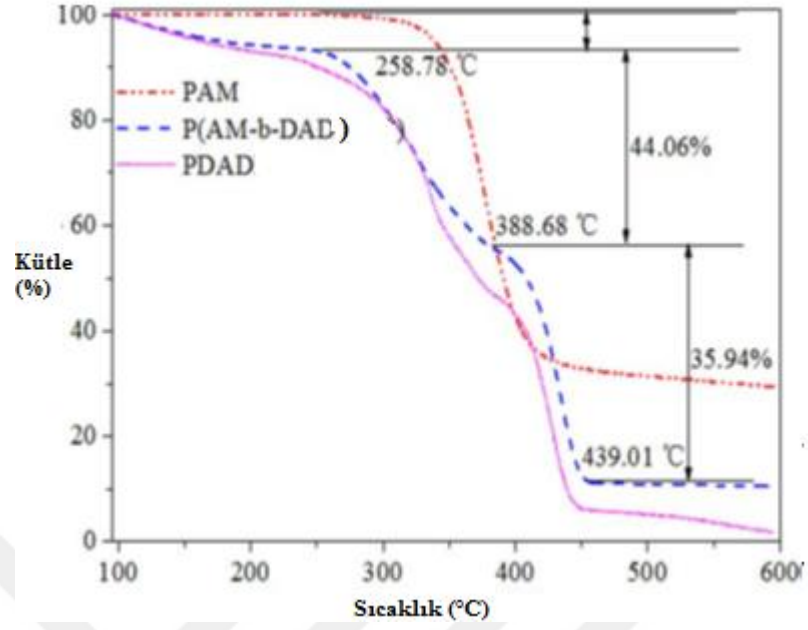
Kim ve ark., [75], polivinil alkol (PVA) ve poli(dialildimetilamonyum klorür) (PDAD) içeren iç içe geçmiş ağ yapılı polimerleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC),

dielektrik analiz (DEA) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri ile karakterize etmiştir. İki aşamalı DSC analizinin ilk aşamasında, nemi uzaklaştırmak için 20°C'den 150°C'ye 5°C/dak hızla ısıtılıp soğutulmuş ve ikinci ısıtma 0°C'den 250°C'ye 10°C/dak hızla yapılmıştır. PDAD'ın 219°C'de geniş bir endotermik erime piki verdiği; IPN'lerin DSC eğrisinde ise PDAD miktarının artmasıyla endotermik pikin genişleyerek düşük sıcaklıklara kaydığı görülmüştür. DSC ve DEA sonuçlarına göre 220°C ve 225°C'de PVA ve PDAD kısımlarında zayıf ve geniş endotermik pik görülmüş, 80°C ve 220°C civarında görülen iki relaksasyon piki, IPN'lerdeki PVA ve PDAD'ın T<sub>g</sub> değerine atfedilmiştir.

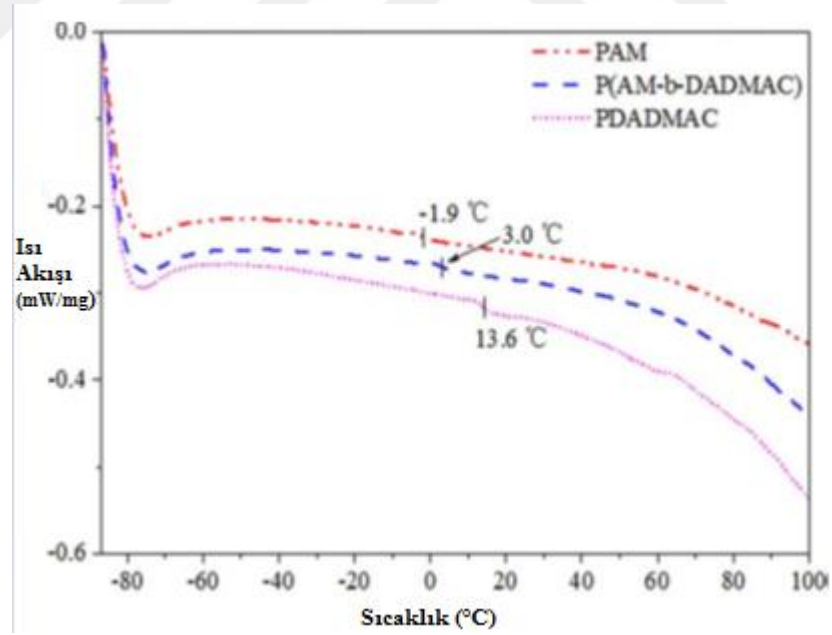


Şekil 4.14: PVA, PDAD ve PVA-PDAD IPN'lerinin DSC eğrileri [75].

Wang ve ark., [76], akrilamid (AM) ve dialildimetilamonyum klorür (DAD) blok kopolimeri olan P(AM-b-DAD) polimerini RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. RAFT ajanı, AM ve DAD arasındaki etkileşim DSC ve TGA yöntemleri ile incelenmiştir. PAM'in T<sub>g</sub>'si -1.9, DAD'ın ise 13.6°C olarak bulunmuştur.

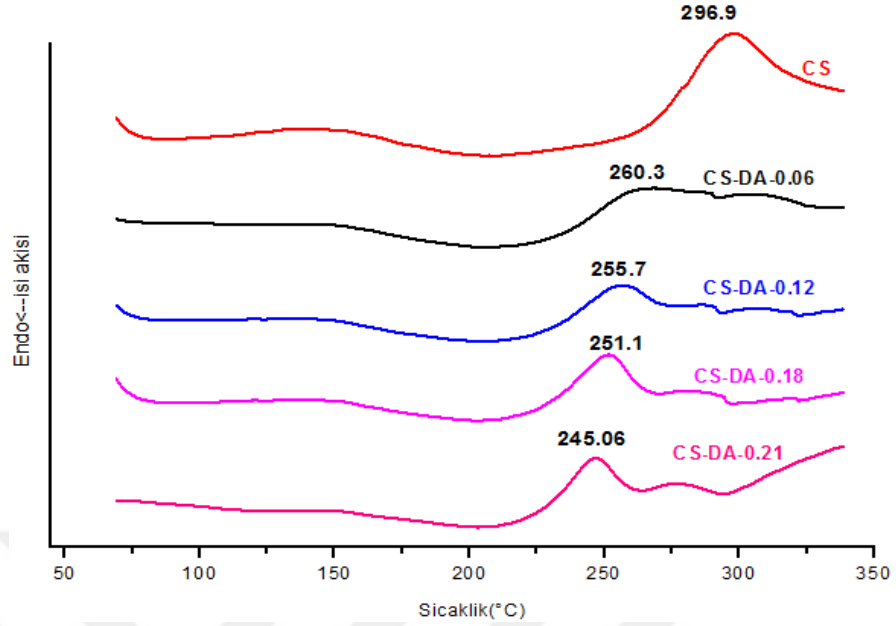


Şekil 4.15: PAM, PDAD, P(AM-b-DAD)'ın TGA eğrileri [76].



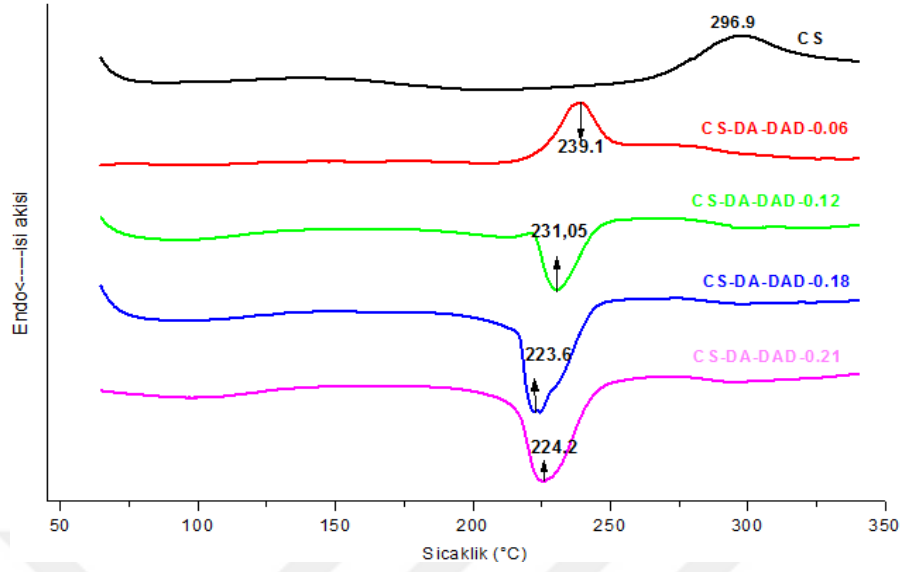
Şekil 4.16: PAM, PDAD ve P(AM-b-DAD)'ın DSC eğrileri [76].





**Şekil 4.17:** CS-DA yarı-IPN filmlerinin DSC eğrileri.

CS'ın DSC eğrisinde 296.9°C'daki ekzotermik pik (Şekil 4.17), CS'ın bozunmasına atfedilmektedir [72, 73, 74]. Gerek CS, gerekse CS-DA filmlerinin DSC eğrileri ikinci ısıtmaya ait eğrilerdir ve bu nedenle 150 hatta 200°C'a kadar nem kaybına karşılık gelen bir endoterm gözlenmemektedir. CS-DA filmlerinin DSC eğrileri incelendiğinde yapıya DA'nın girmesi ve miktarının artmasıyla ekzotermik pik tepe sıcaklığının 260°C'den 245°C'ye düştüğü, yani bozunma sıcaklığının düştüğü, bir başka deyişle termal dayanıklılığın azaldığı belirlenmiştir.



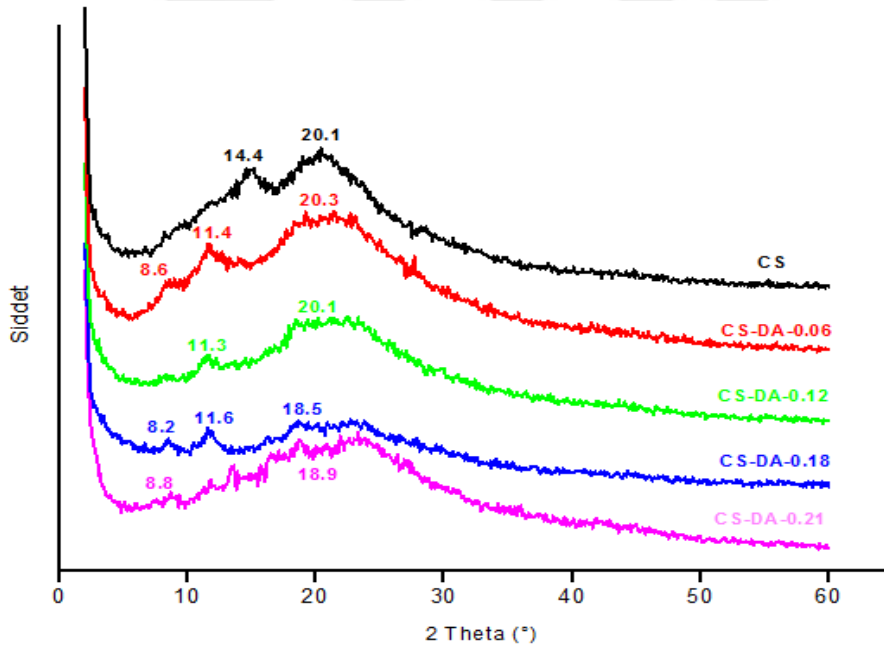
**Şekil 4.18:** CS-DA-DAD filmlerinin DSC eğrileri.

CS-DA-DAD filmlerinin DSC eğrilerinde (Şekil 4.18) CS-DA-DAD-0.06 filmi dışındaki DAD içeren diğer üç filmde endotermik pik görülmüştür. CS'in bozunmasına ait 296.9°C'daki ekzotermik pik, CS-DA filminde 260.3°C'a azalmıştır. Aynı yapıda (CS-DA-DAD-0.06) DAD'ın bulunması termal dayanıklılığı daha da düşürmüştür, bozunmanın ekzotermik olarak ve 239.1°C'da ortaya çıkmasına yol açmıştır. CS-DA-DAD filmlerinde DAD miktarının 0.12 M'a artması ile ekzotermik olan bozunma piki, endotermik pik şekline dönüşmüş ve 239°C'dan daha düşük sıcaklıklara (231, 223 ve 224°C) kaymıştır. Nitekim PDAD'ın DSC eğrisinde, Kim ve ark., [75], 219°C'da her ne kadar erimeye atfedilen bir endoterm tespit etmişse de, bu endoterm çok muhtemelen NH<sub>3</sub> veya HCl gibi küçük bir molekül ayrılması ile gerçekleşen bir bozunma reaksiyonunu göstermektedir. CS-DA-DAD filmlerinde de DAD miktarının artması ile ortaya çıkan endoterm erime değil, küçük molekül ayrılması ile gerçekleşen bozunma reaksiyonuna atfedilebilir.

Literatürde DA ve DAD monomerlerinin kopolimerizasyon kinetiği incelenmiş ve reaktivite oranları  $\Gamma_{DA}=6.3$ ,  $\Gamma_{DAD}=0.3$  olarak bulunmuştur [38]. Bu polimerizasyonda DA'nın daha hızlı polimer oluşturduğu, ancak DA tamamen polimerleştikten sonra DAD'ın polimer yapısına katıldığı ve blok kopolimer oluşturduğu belirtilmektedir. Tez çalışmasında da 0.06 M başlangıç monomer konsantrasyonundan sonraki konsantrasyonlarda ekzotermik bozunma reaksiyonunun endotermik bozunmaya dönüşmesi, DAD'ın yapıya girdiğinin veya CS-DA-DAD yapısında PDAD'ın varlığının göstergesidir.

#### 4.6. X-IŞINI KIRINIM (XRD) ANALİZLERİ

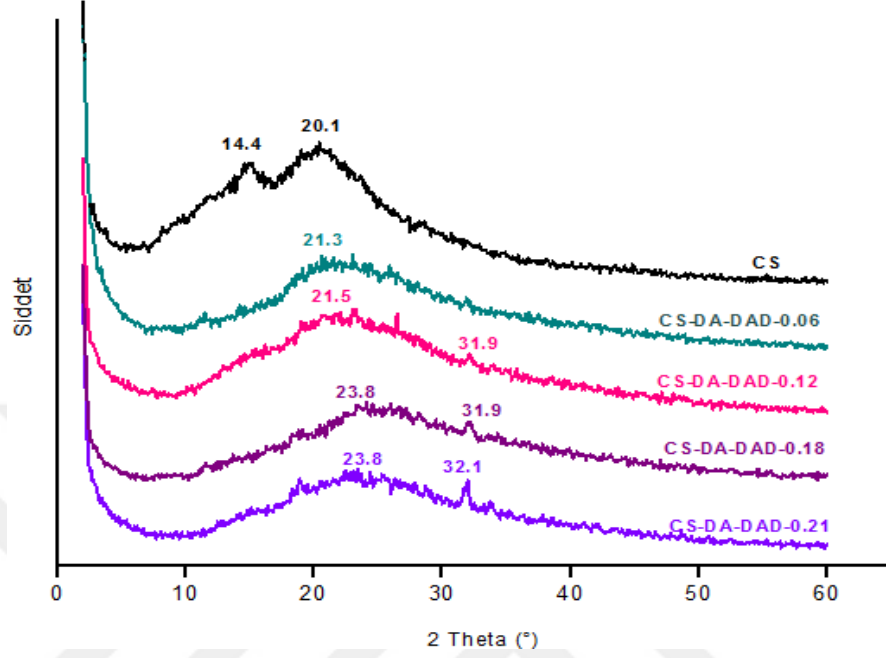
Kitin ve kitosanın X-ışını kırınım analizinde kitin örneği için en şiddetli pikin  $2\theta=20^\circ$ 'de olduğu tespit edilmiştir. Kitosan örneğinde ise pikin şiddeti azalmış ve genişlediği görülmüştür. Geniş pik düşük kristaliniteyi ifade ettiğinden kitinin kitosandan daha kristalin bir yapıda olduğu belirlenmiştir [77]. Jiao ve ark., [78], kitosan ve farklı aromatik aldehitlerle bileşikler sentezlemiştir. Bu bileşiklerin X-ışını kırınım analizleri sonucu kitosanda bulunan serbest amino grupları varlığında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağından dolayı  $2\theta=10.78^\circ$  ve  $19.84^\circ$ 'de karakteristik pikler belirlenmiştir. Acharyulu ve ark., [79], kitosanı glutaraldehit ile çapraz bağlamış ve farklı oranlarda akrilonitril kopolimeriyle harmanlamıştır. Kitosanın X-ışını kırınım analizinde  $2\theta=10^\circ$  ve  $20.09^\circ$ 'de görülen pikler yarı kristalin yapıya atfedilmiştir. Islam ve ark., [80], kitosan filminin X-ışını kırınım deseninde bulunan  $2\theta=10^\circ$  ve  $21^\circ$ 'deki pikleri kitosanın yarı kristalin yapısına atfetmiştir.



Şekil 4.19: CS ve CS-DA yarı-IPN filmlerinin XRD eğrileri.

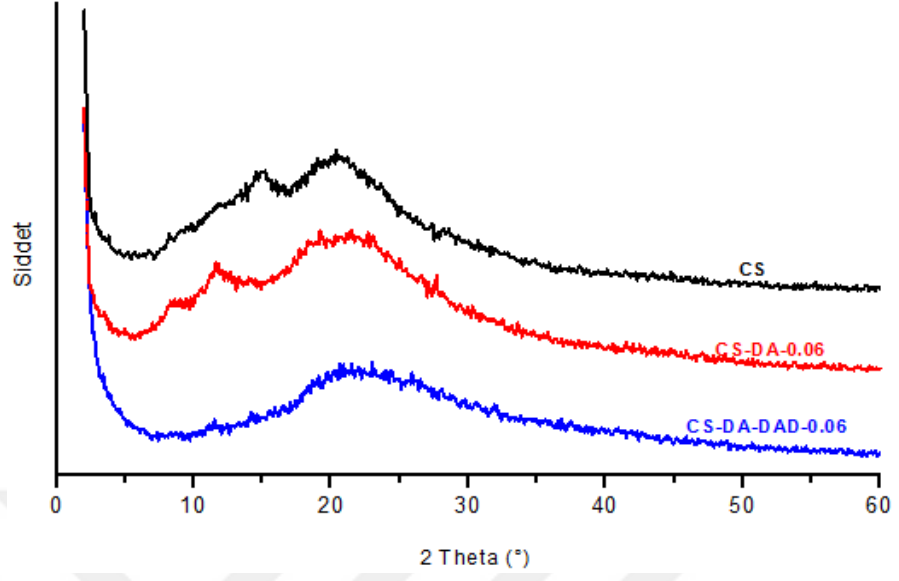
CS ve CS-DA yarı-IPN jel filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.19'da verilmiştir. CS'in  $14.4^\circ$ 'deki piki CS-DA filmlerinde  $11^\circ$  civarına kaymış ve DA miktarının artmasıyla şiddeti azalmıştır.  $20^\circ$  civarındaki pik DA miktarının artmasıyla keskinliğini kaybetmiş ve genişlemiştir. Bunun nedeni, yapıya DA'nın girmesiyle CS'daki amino ve

hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağlarının bozulması ve amorf yapının oluşmasıdır [81,82].

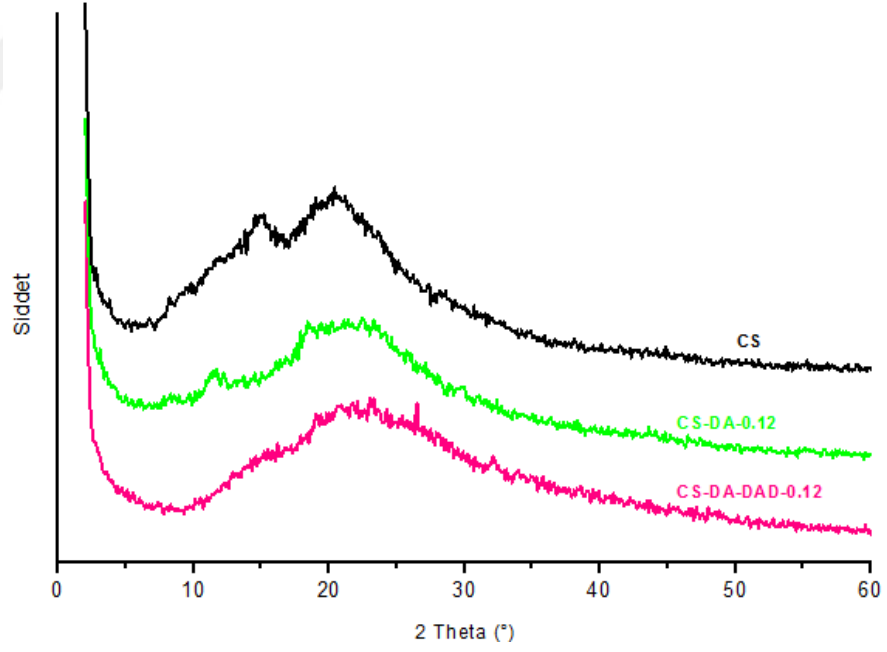


**Şekil 4.20:** CS ve CS-DA-DAD yarı IPN jelinin XRD eğrileri.

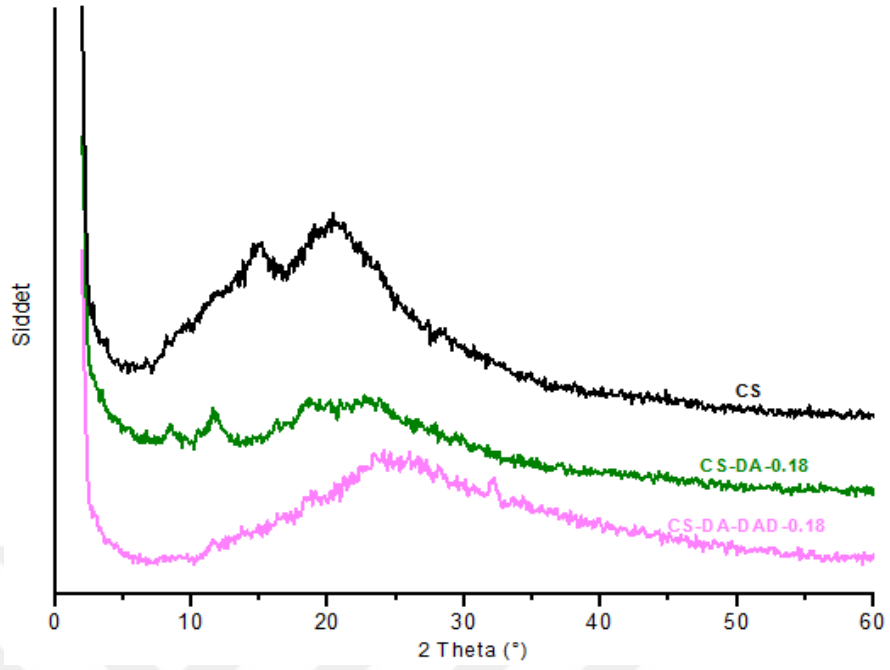
CS ve CS-DA-DAD filmlerinin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde (Şekil 4.20) CS filmine ait  $14.4^\circ$ 'deki bant CS-DA-DAD filmlerinde kaybolmuştur. DAD miktarı arttıkça  $31.9^\circ$  civarında ortaya çıkan ve DAD miktarı arttıkça şiddetlenen bant PDAD'ın karakteristik bandına atfedilmiştir [25, 27].



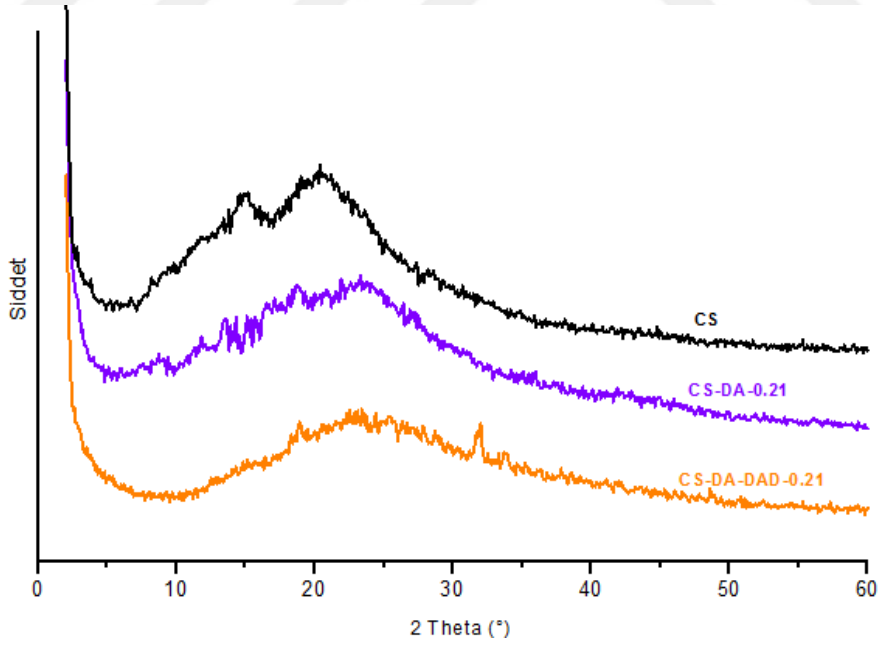
Şekil 4.21: CS, CS-DA-0.06 ve CS-DA-DAD-0.06 yarı-IPN filmlerinin XRD eğrileri.



Şekil 4.22: CS, CS-DA-0.12 ve CS-DA-DAD-0.12 yarı-IPN filmlerinin XRD eğrileri.



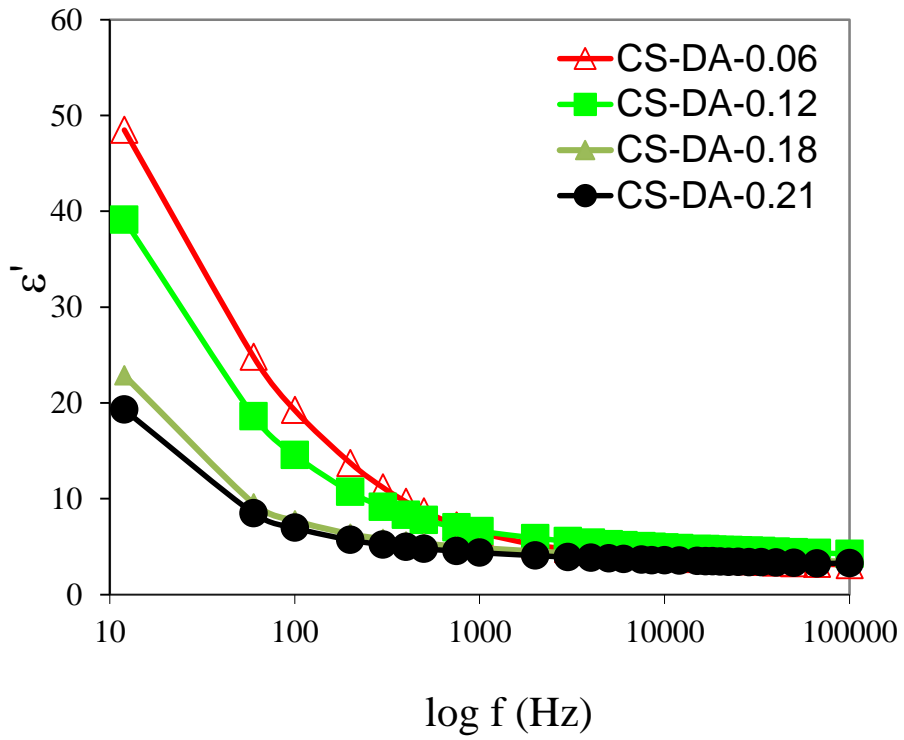
Şekil 4.23: CS, CS-DA-0.18 ve CS-DA-DAD-0.18 yarı-IPN filmlerinin XRD eğrileri.



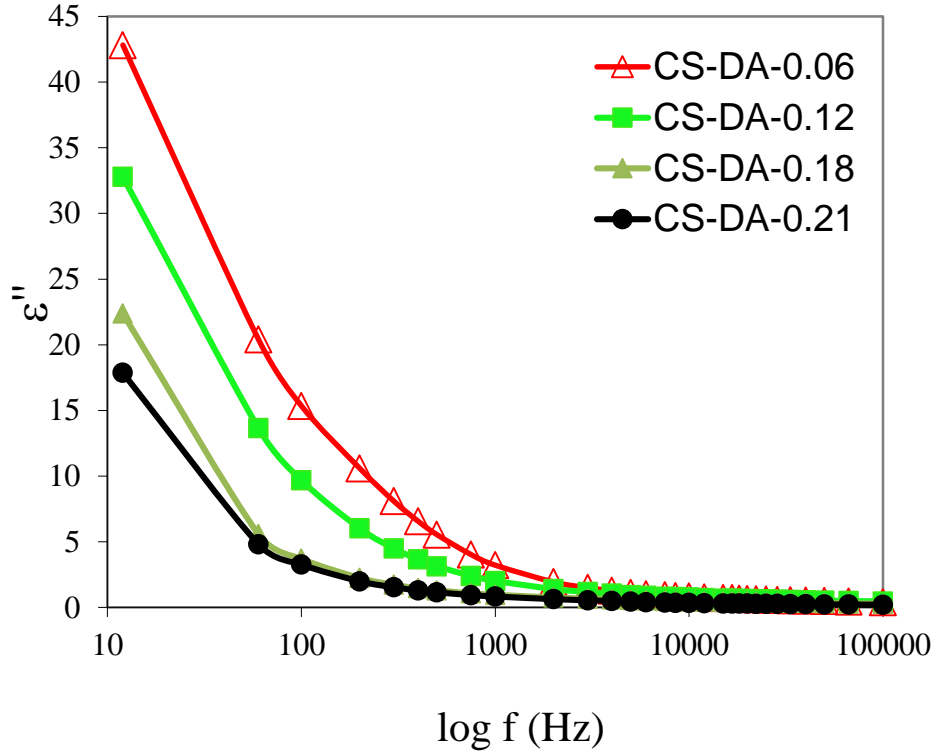
Şekil 4.24: CS, CS-DA-0.21 ve CS-DA-DAD-0.21 yarı-IPN filmlerinin XRD eğrileri.

#### 4.7. DİELEKTRİK ANALİZLERİ

Oda sıcaklığında ve kuru hava akımında, CS-DA yarı-IPN jel filmlerinin ölçülen bağıl dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da, CS-DA-DAD yarı-IPN jel filmlerinin ölçülen bağıl dielektrik sabitlerinin frekans ile değişimi Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'te, elektrik modülünün gerçel ( $M'$ ) ve sanal ( $M''$ ) kısımlarının frekans ile değişimi ise Şekil 4.29- 4.32'de verilmiştir.



Şekil 4.25: CS-DA yarı-IPN jel filmlerinin dielektrik sabitinin ( $\epsilon'$ ) frekansla değişimi.



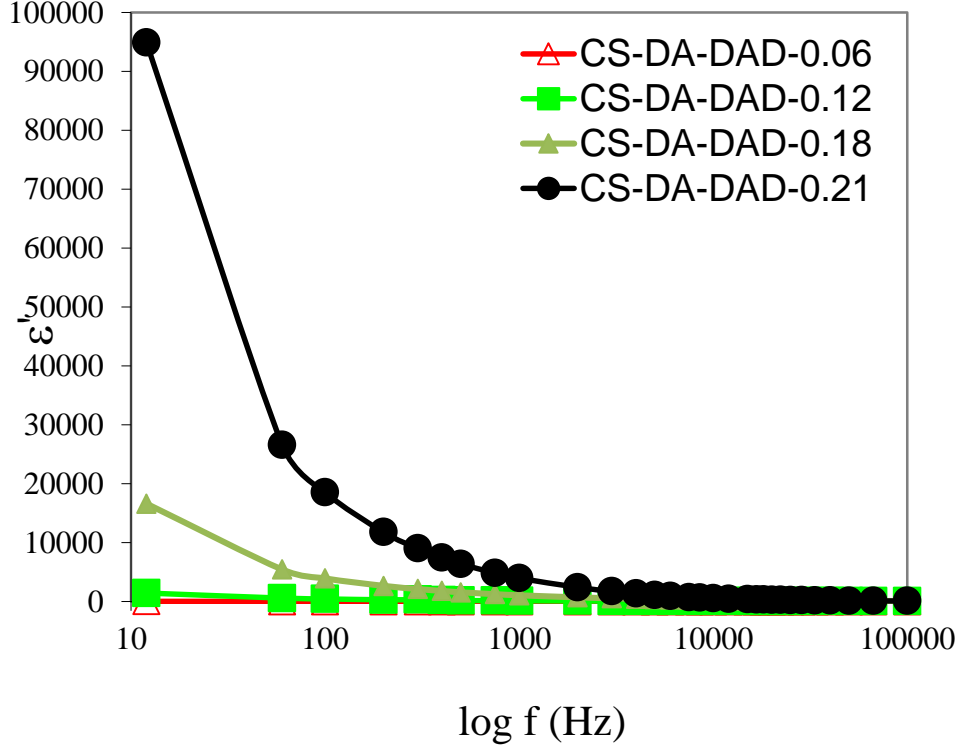
**Şekil 4.26:** CS-DA yarı-IPN jel filmlerinin dielektrik kaybının ( $\epsilon''$ ) frekansla değişimi. CS-DA filmlerinin hepsinde frekansın ve DA miktarının artmasıyla dielektrik sabitinin ( $\epsilon'$ ) azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni düzensiz dağılıma neden olan dielektrik relaksasyondur. Dielektrik relaksasyon, dielektrik maddelerin moleküler düzenine bağlı olan oryantasyon (yönelme) polarizasyonunu etkiler. Yüksek frekanslarda dielektriğin polar moleküllerindeki yönelme hareketi dengeye ulaşmak için yeteri kadar hızlı değildir, bu da polarizasyonu azaltır ve dielektrik sabiti azalır [83, 84]. CS-DA filmlerinde DA miktarının artması ile hem polimer filmdeki çapraz bağlı kısım miktarı artmakta, hem de filmin toplam iyonik yük yoğunluğu PDA'nın nötral bir polimer olması nedeniyle azalmaktadır. Çapraz bağlı kısım miktarının artması polimerin polarize olabilirliliğini azaltmaktadır. İyonik yük yoğunluğunun azalması da benzer etkiyi yapmaktadır. Bu nedenle CS-DA filmlerinde DA miktarının artması ile dielektrik sabiti azalmaktadır.

Kitosandaki  $-NH_2$  grupları, asidik ortamda  $-NH_3^+$  şeklinde bulunurlar. Kitosan bu polikatyonik özelliğinden dolayı yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir [85]. DA ise nötral bir polimerdir. Ortamdaki çapraz bağ yoğunluğu ve DA yüzdesinin artmasıyla yük yoğunluğu ve dolayısıyla jellerdeki iletkenlik azalır. Dielektrik sabiti de iletkenlikle



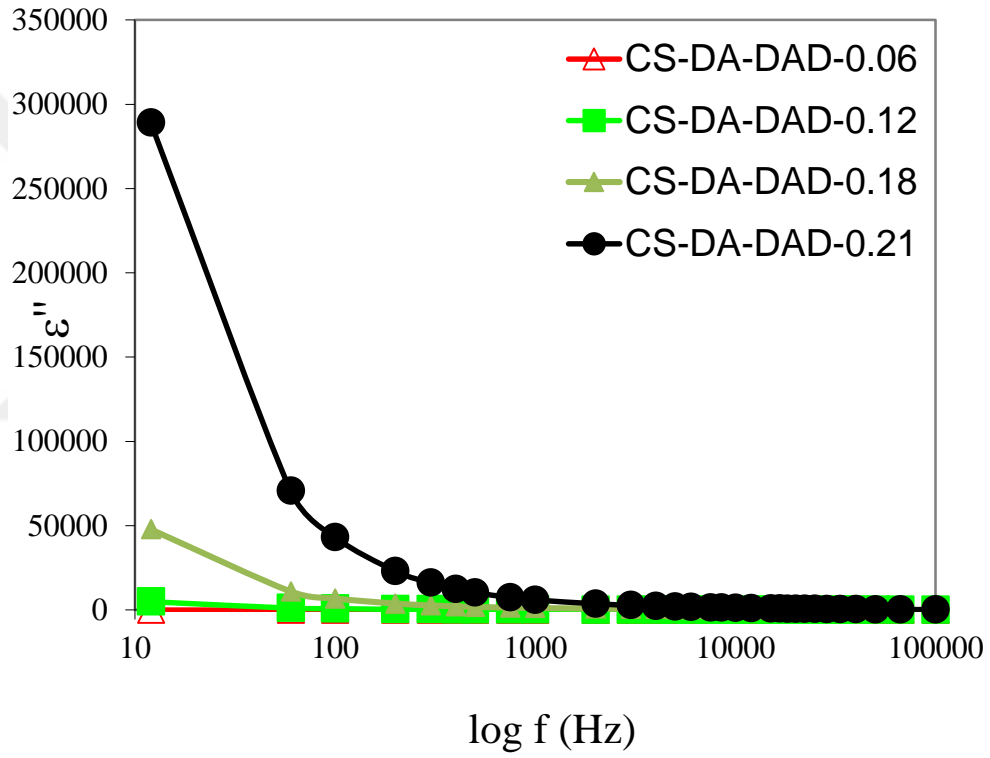
bağlantılı olduğundan iletkenliğin azalması dielektrik sabitinin de azalmasına neden olur [86].

Dielektrik kaybın frekansla değişim grafiği (Şekil 4.26) incelendiğinde, kaybın frekansın artmasıyla azaldığı görülmüştür. Bu durum, frekansla birlikte malzemedeki serbest yük hareketinin değişimiyle (azalmasıyla) alakalıdır [86]. Polarizasyon sırasında moleküllerin sürtünme vb. ile ısı şeklinde kaybettiği ısı dielektrik kayıptır. Polarizasyonun frekans ile birlikte azalması sürtünme nedeniyle ısı kaybını da azalttığından, frekansın artması ile dielektrik kayıp da azalmaktadır. Düşük frekanslarda, en yüksek dielektrik kayıp CS-DA-0.06 filminde, en düşük kayıp ise CS-DA-0.21 filminde gerçekleşmiştir. Bu durum, çapraz bağ yoğunluğu en az olan CS-DA-0.06 filminin daha kolay ve çok polarize olduğunu, bu sırada da daha çok kayıp olduğuna işaret etmektedir. Çapraz bağlı polimer miktarı daha fazla olan CS-DA-0.21 filminde ise, polarizasyon zorlaşmakta ve bu nedenle daha az polarizasyon ve buna bağlı olarak daha düşük kayıp gerçekleşmektedir. Bu bulgular, Şekil 4.25’de verilen dielektrik sabiti-frekans eğrileri ile uyumludur.

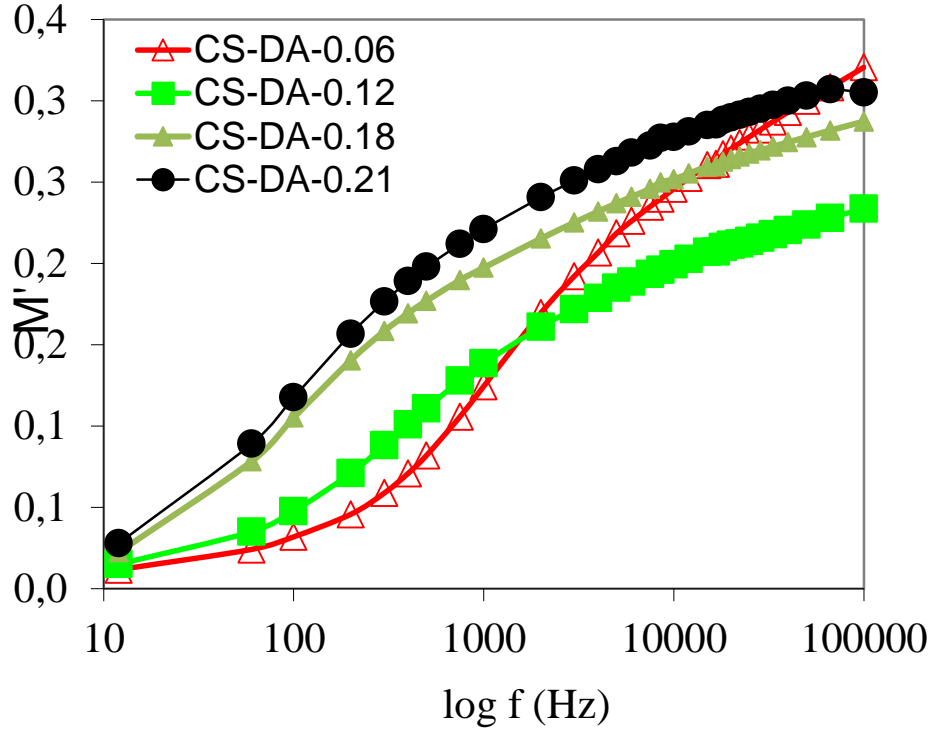


**Şekil 4.27:** CS-DA-DAD yarı-IPN jel filmlerinin dielektrik sabitinin ( $\epsilon'$ ) frekansla değişimi.

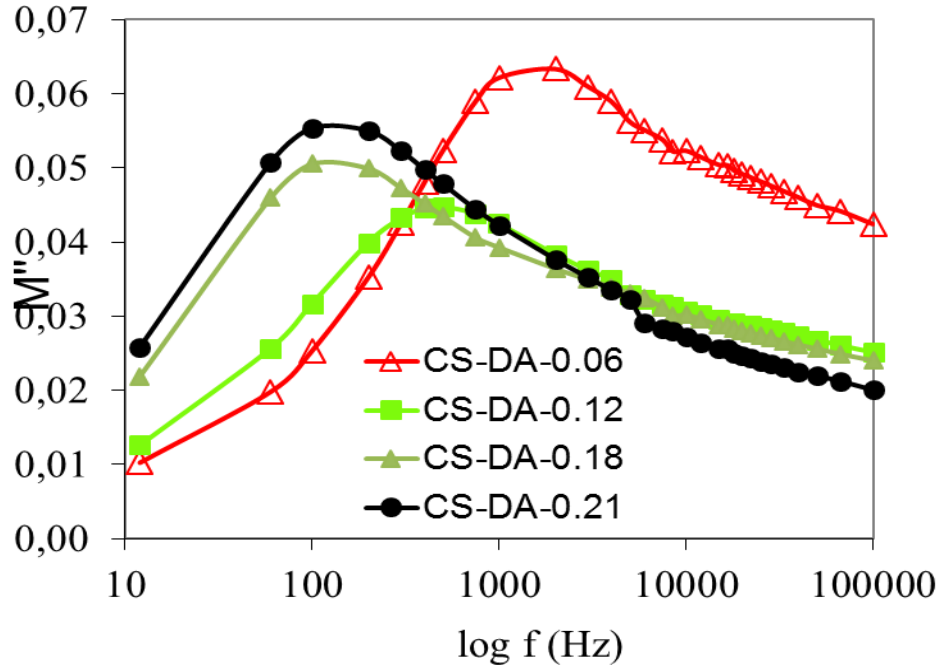
CS-DA-DAD filmlerinde de dielektrik sabiti, frekansın artmasıyla azalmıştır (Şekil 4.27). Ayrıca CS-DA-DAD filmlerinde dielektrik sabiti değeri, DAD miktarının artmasıyla artmıştır. PDAD katyonik bir polielektrolit olduğundan, jel içerisindeki miktarı arttıkça malzemede iyonik yük miktarı ve iletkenlik artmaktadır. İletkenliğin artması da polimerin polarize olabilirliğini ve hızını arttırmakta ve dielektrik sabitinin yüksek olmasına neden olmaktadır. CS-DA-DAD filmlerinde en yüksek dielektrik kayıp, iyonik yük yoğunluğunun fazla olması nedeniyle daha hızlı ve kolay polarize olabilen CS-DA-DAD-0.21 filminde gerçekleşmiştir (Şekil 4.28) ve bu durum, beklenen bir bulgudur.



**Şekil 4.28:** CS-DA-DAD yarı-IPN jel filmlerinin dielektrik kaybının ( $\epsilon''$ ) frekansla değişimi.

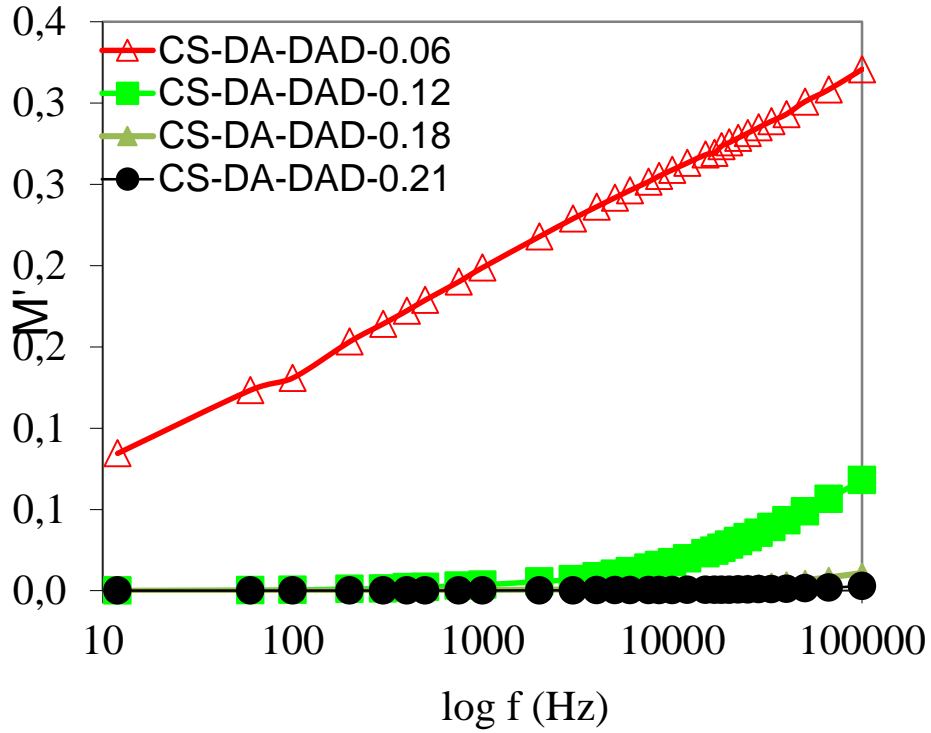


Şekil 4.29: CS-DA yarı-IPN filmlerinin elektrik modülünün gerçel ( $M'$ ) kısmının frekansla değişimi.

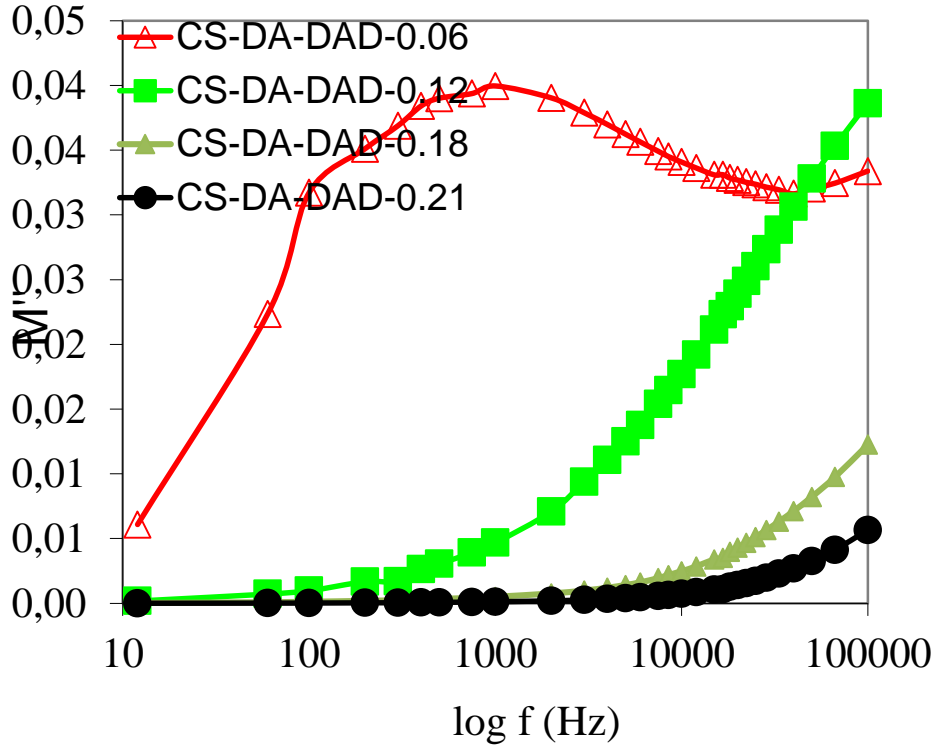


Şekil 4.30: CS-DA yarı-IPN filmlerinin elektrik modülünün sanal ( $M''$ ) kısmının frekansla değişimi.

CS-DA filmlerinde, DA miktarının artmasıyla filmlerin  $M''$  değerlerinin maksimum olduğu değerler, daha düşük frekans değerlerine kaymıştır (Şekil 4.30). Bu durum, DA miktarının artmasıyla iletkenliğin azaldığını göstermekte ve polimerdeki dipollerin eski serbest yönelimlerine dönmesi için geçen süre olan relaksasyon süresinin [87] arttığına işaret etmektedir. DA miktarının artması ile polimer filminin hem çapraz bağ yoğunluğu artmakta, hem de iyonik yük yoğunluğu azalmaktadır. Çapraz bağ yoğunluğunun artması polarizasyonu zorlaştırmakta ve bu nedenle polimer filmi, polarize olmuş halden daha uzun sürede eski yönlenmemiş haline gelmektedir. İyonik yük yoğunluğunu azalması da benzer etkiyi yapmaktadır. Nitekim daha önceki bir çalışmamızda hazırlanan CS-DA polimerleri için de aynı bulgu elde edilmiştir [88].



Şekil 4.31: CS-DA-DAD yarı-IPN jel filmlerinin elektrik modülünün gerçel ( $M'$ ) kısmının frekansla değişimi.



**Şekil 4.32:** CS-DA-DAD yarı-IPN jel filmlerinin elektrik modülünün sanal ( $M''$ ) kısmının frekansla değişimi.

CS-DA-DAD filmlerinin  $M''$  değerlerinin frekansla değişimi incelendiğinde (Şekil 4.32) DAD miktarının artmasıyla, her ne kadar en düşük başlangıç monomer konsantrasyonlu film hariç belirgin maksimum gözlenmese de,  $M''$  değerlerinin maksimum olduğu frekans yüksek değerlere kaymıştır. Bu durum, yapıya iyonik DAD monomerinin girmesiyle polimerin iletkenliğinin ve polarize olabilirliğinin arttığını ve relaksasyon süresinin azaldığını göstermektedir. Relaksasyon süresinin azalması, elektrik alan uygulanmasıyla yönlendirilen polimerin elektrik alan kalktığında daha kısa sürede eski yönelmemiş haline geri döndüğünü göstermektedir. Bu da, CS-DA-DAD filmlerinde iyonik DAD ünitelerinin varlığı nedeniyle iyonik yük miktarı CS-DA filmlerine göre daha fazla olduğundan beklenen bir sonuçtur.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, üç farklı kitosan (CS) filmi hazırlanmıştır. Bunlardan ilki; CS ve farklı başlangıç konsantrasyonlarında N,N'-dimetil akrilamid (DA) içeren CS-DA yarı-IPN filmleri; CS, DA ve dialildimetilamonyum klorür (DAD) içeren CS-DA-DAD yarı-IPN filmleri ve CS filmidir. Böylece, filmlerin dielektrik özellikleri (dielektrik sabiti, dielektrik kayıp ve elektrik modülü) üzerinde DA ve DAD varlığının ve miktarının etkisi incelenmiştir. Hazırlanan filmlerin yapısal ve termal karakterizasyonu FTIR, XRD ve DSC yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

CS filmleri, toz CS'ın %2 (v/v)'lik asetik asit çözeltisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırarak çözündürülmesi ve çözeltinin oda sıcaklığında kurutulmasıyla hazırlanmıştır. CS-DA filmlerinin hazırlanması için, %1(w/v)'lik CS çözeltisi içine vinil monomeri (DA veya DA+DAD) mol sayısının %1'i oranında çapraz bağlayıcı NMBA çözeltisi katılarak karıştırılmıştır. Bu çözeltiye, 0.06/0.12/0.18/0.21 M olacak şekilde DA katıldıktan sonra, başlatıcı olarak APS çözeltisi ve hızlandırıcı olarak TEMED çözeltisi ilave edilmiştir. CS-DA-DAD filmleri, CS-DA yarı-IPN filmleri ile aynı şekilde ve DA ve DAD monomerlerinin toplam başlangıç molar konsantrasyonu 0.06/0.12/0.18/0.21 M olacak şekilde hazırlanmıştır. CS-DA-DAD filmlerinin hazırlanmasında DA ve DAD monomerleri, monomer karışımındaki molar oranları sırasıyla %40 ve %60 olacak şekilde kullanılmıştır. Daha yüksek DAD oranlarında jeller tam olarak kurumamış ve dayanıklılıkları çok düşük olmuştur. Bütün filmler, vinil monomeri ve diğer polimerizasyon yardımcıları içeren CS çözeltisinin oda sıcaklığında bekletilerek çözücünün buharlaşması ve vinil monomerlerinin jelleşmesi ile elde edilmiştir.

CS-DA yarı-IPN filmlerinde yapıya DA'nın girmesiyle filmlerin kalınlıkları ve kırılgenlıkları artmış, ayrıca DA miktarının artmasıyla filmlerin saydamlığı azalıp mat bir görünüme sahip olmuştur. CS-DA-DAD filmlerinde yapıya DA+DAD daha doğrusu DAD'ın girmesiyle filmlerin kalınlığı ve esnekliği artmış, renkleri de DAD miktarının artmasıyla sarıya doğru değişmiş ve mat bir hale gelmiştir. CS-DA filmleri kırılgen iken CS-DA-DAD filmlerinin esnek oluşu, yapıda PDAD varlığına atfedilebilir. DAD

monomerinin molekül ağırlığı DA monomerininkinden daha yüksek olduğundan, CS-DA-DAD filmlerinin kalınlığının, CS-DA filmlerinkinden yaklaşık 1.5 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir.

CS-DA filmlerinin FTIR spektrumunda CS'da bulunan  $1565\text{ cm}^{-1}$ 'deki N-H eğilme bandının şiddeti, yapıya DA girdiğinde azalmış ve sırasıyla  $1560$ ,  $1553$ ,  $1546$  ve  $1551\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmıştır. CS'in spektrumunda C-H eğilme ve C-CH<sub>3</sub> deformasyonuna atfedilen  $1383\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın şiddeti CS-DA filmlerinin spektrumlarında polimer yapısına DA'nın girmesi ile artmıştır. DA miktarının artışı ile bu bant sırasıyla  $1384$ ,  $1383$ ,  $1385$  ve  $1382\text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilmiştir. CS'in FTIR spektrumunda  $1154\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen asimetrik C-O-C gerilmesi bandının şiddeti, CS-DA filmlerinin spektrumunda DA miktarının artması ile artmış ve giderek geniş bandın içinde belirginliğini kaybetmiştir. Hem CS'in hem de düşük şiddette de olsa CS-DA filmlerinin spektrumlarında görülen N-H eğilme titreşiminden kaynaklanan ve  $1565$ ,  $1560$ ,  $1553$ ,  $1546\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bant, CS-DA-DAD filmlerinin FTIR spektrumlarında yok olmuştur. CS-DA-DAD-0.06 filmi hariç DAD içeren bütün filmlerde  $3024\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni bir bant ortaya çıkmıştır. Bu bant aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimine atfedilmektedir [66, 67, 68]. CS-DA-DAD filmlerinin FTIR spektrumunda  $1479\text{ cm}^{-1}$ 'de DAD miktarı arttıkça şiddeti artan bir bant ortaya çıkmıştır. Bu bant -CH<sub>3</sub> gerilme titreşimine atfedilmektedir [68]. Gerek  $3024\text{ cm}^{-1}$  gerekse  $1479\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantların DAD miktarı ile artışı, CS-DA-DAD filmlerinde DAD varlığını teyit etmektedir.

CS-DA yarı-IPN filmlerinin ESV değerleri polimerdeki DA miktarının artması ile azalmaktadır. CS-DA-0.06 filmindeki CS miktarı %63 iken, CS-DA-0.21 filminde yaklaşık yarısı (%33) kadardır. CS ve DA karşılaştırıldığında DA'nın CS'dan daha hidrofobik olduğu bilinmektedir. Bu nedenle CS-DA filmlerinde daha hidrofobik DA miktarının artması ile polimerin hidrofiliğinin azalması nedeniyle şişme denge değerleri düşmüştür. CS-DA filmlerinin 0.1 ve 0.2 M NaCl çözeltileri içindeki ESV değerleri ise destile sudaki değerlerden yaklaşık 1.4 kat daha düşüktür.

CS-DA yarı-IPN filmlerinin pH tampon çözeltiler içindeki ESV değerleri incelendiğinde, en yüksek şişmenin asidik ortamda, yani pH'ı 2.2 olan tampon çözeltide olduğu belirlenmiştir. pH'ın 4.1'e artması ile CS-DA polimerindeki CS'in -NH<sub>2</sub> gruplarının protonasyon derecesi pH=2.2'dekine göre azaldığı için ESV değerleri de düşmüştür.

pH=7 ve 10'daki ESV değerleri CS'daki amino gruplarının protonasyonunun azalması ve yok olması nedeniyle pH'ı 2.2 ve 4.1 olan tampon çözeltilerdekenden daha düşük olarak bulunmuştur.

CS-DA-DAD yarı-IPN filmlerinin destile su ve iki farklı konsantrasyondaki (0.1 M ve 0.2 M) NaCl çözeltisi içindeki ESV değerleri incelendiğinde, destile sudaki ESV değerleri, DA+DAD başlangıç konsantrasyonunun artması ile azalmıştır. CS-DA-DAD filmlerinin NaCl çözeltisi içindeki şişme denge değerleri destile sudakine göre daha yüksek olarak bulunmuştur. Hem destile su hem de NaCl çözeltisindeki şişme denge değerleri başlangıç monomer konsantrasyonunun artması ile azalmıştır ve beklenen bir bulgudur. Bilindiği gibi başlangıç monomer konsantrasyonunun artması polimerizasyon sırasında çapraz bağlanma reaksiyonlarını arttırmakta ve bu nedenle şişme değerleri düşmektedir.

CS-DA-DAD filmlerinin oda sıcaklığında ve tampon çözelti içinde en yüksek şişme denge değerleri pH=2.2'de gözlenmiş olup, bu değerler başlangıç monomer konsantrasyonunun artması ile azalmıştır. Diğer pH'lardaki (4.1, 7, 10) şişme denge değerleri bekleneceği gibi pH ve monomer konsantrasyonu ile değişmemektedir. Yüksek asidik pH'ta yüksek şişmenin nedeni pH=2.2'de CS'daki  $-NH_2$ (amino) gruplarının protone halde ( $-NH_3^+$ ) olmaları ve aynı yüklü zincirler arası itme kuvvetinin varlığıdır. Şişme ortamının pH'ı yükseldikçe CS'ın  $-NH_2$  gruplarının protonasyonu azaldığı ve yok olduğu için şişme değerleri düşmüştür.

CS-DA-DAD filmlerinin destile su, NaCl çözeltileri ve pH tampon çözeltilerindeki şişme denge değerleri, CS-DA filmleri ile kıyaslandığında daha düşüktür. Bu CS-DA-DAD filmlerinde moleküller arası kuvvetli hidrojen bağlarının fazla olmasına atfedilmektedir.

CS-DA filmlerinin destile su, 0.1 ve 0.2M NaCl çözeltisi içindeki jel yüzdesi değerleri incelendiğinde, destile su içindeki jel yüzdesi değerlerinin DA monomerinin başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı görülmüştür. 0.1M NaCl içinde destile sudakine göre %5-10 kadar daha düşük değerler gözlenmekle birlikte, 0.2M NaCl çözeltisindeki jel yüzdesi değerleri beklendiği gibi daha yüksektir. Ayrıca 0.2M NaCl çözeltisi içindeki jel yüzdesi değerleri DA başlangıç konsantrasyonunun artması ile değişmemiş ve yaklaşık %82 değerinde sabit kalmıştır.



CS-DA filmlerinin pH'ı 2.2, 4.1, 7 ve 10 olan tampon çözeltiler içindeki jel yüzdesi değerlerinde DA konsantrasyonunun artmasıyla azalma gözlenmiştir. En yüksek jel yüzdesi en düşük DA konsantrasyonunda ve pH=4.1 ve 7'de gözlenmiş ve ortalama %94 olarak belirlenmiştir.

CS-DA-DAD filmlerinin destile su ile 0.1 ve 0.2M NaCl çözeltileri içindeki jel yüzdesi değerleri CS-DA filmlerinin aynı ortamdaki değerlerinden 1.3-2.5 kat daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular, DAD'ın CS çözeltisi içinde DA+DAD'ın polimerizasyonu sırasında ortamda bulunmasının çapraz bağlanmayı önlediğini göstermektedir.

CS-DA-DAD filmlerinin pH'ı 2.2, 4.1, 7, 10 olan tampon çözeltileri içindeki jel yüzdesi değerleri CS-DA filmlerinin aynı ortamdaki değerlerine göre 1-2 kat daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum DAD monomerinin yapıya girmesinin jel oluşumunu azalttığını göstermektedir. DAD monomerinin polimerizasyonu sırasında da ortamda çapraz bağlayıcı olmasına rağmen reaktivite oranlarından kaynaklanan nedenle düz zincirli polimerler oluşmaktadır. Nitekim literatürde DA ve DAD monomerlerinin kopolimerizasyonunda, reaktivite oranlarının  $r_{DA}=6.3$  ve  $r_{DAD}=0.3$  olduğu ve bu nedenle DA'nın DAD'a göre daha hızlı polimerize olduğu ve oluşan DA-DAD kopolimerinin bileşiminde DAD içeriğinin düşük olduğu belirtilmiştir [38]. Bu bulgu, CS-DA-DAD filmlerinde başlangıç monomer konsantrasyonunun yani DAD miktarının artması ile jel yüzdesi değerlerinin azalmasını açıklamaktadır. DSC eğrileri, DAD'ın yapıya girdiğini kanıtladığından, CS-DA-DAD filmlerinde DAD'ın bulunmasının çapraz bağlanmayı düşürdüğü ve daha fazla düz zincirli polimer oluşumuna yol açtığı kanısına varılmıştır.

CS-DA filmlerinin DSC eğrileri incelendiğinde yapıya DA'nın girmesi ve miktarının artmasıyla ekzotermik pik tepe sıcaklığının  $260^{\circ}\text{C}$ 'den  $245^{\circ}\text{C}$ 'ye düştüğü, yani bozunma sıcaklığının düştüğü, bir başka deyişle termal dayanıklılığın azaldığı belirlenmiştir.

CS-DA-DAD filmlerinin DSC eğrilerinde CS-DA-DAD-0.06 filmi dışındaki DAD içeren filmlerde endotermik pik görülmüştür. DAD'ın yapıya girmesiyle bozunma sıcaklığı  $239.1^{\circ}\text{C}$ 'ye kaymış ve DAD miktarının artması ile ekzotermik olan bozunma piki, endotermik pik şekline dönüşerek daha düşük sıcaklıklara ( $231$ ,  $223$  ve  $224^{\circ}\text{C}$ ) kaymıştır. CS-DA-DAD filmlerinde DAD miktarının artması ile ortaya çıkan endoterm erime değil küçük molekül ayrılması ile bozunma reaksiyonuna atfedilmiştir.

CS ve CS-DA yarı-IPN jel filmlerin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde CS'nin 14.4°'deki bantı CS-DA filmlerinde 11° civarına kaymış ve DA miktarının artmasıyla şiddeti azalmıştır. 20° civarındaki bant DA miktarının artmasıyla keskinliğini kaybetmiş ve genişlemiştir. Bunun nedeni yapıya DA girmesiyle CS'daki amino ve hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağlarının bozulması ve amorf yapı miktarının artmasıdır [81,82].

CS ve CS-DA-DAD filmlerinin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde CS filmine ait 14.4°'deki bant CS-DA-DAD filmlerinde kaybolmuştur. DAD miktarı arttıkça 31.9° civarında ortaya çıkan ve DAD miktarı arttıkça şiddetlenen bant PDAD karakteristik bandına atfedilmiştir [25, 27].

CS-DA filmlerinde, frekans ve DA miktarının artması dielektrik sabitini ( $\epsilon'$ ) azaltmıştır. Yüksek frekanslarda dielektrik malzemenin polar moleküllerindeki yönelme hareketi yeteri kadar hızlı değildir, bu da polarizasyonu azaltır ve dielektrik sabiti azalır [83, 84]. CS-DA filmlerinde DA miktarının artması hem polimer filmdeki çapraz bağlı kısmı arttırmakta, hem de filmin toplam iyonik yük yoğunluğunu PDA'nın nötral bir polimer olması nedeniyle azaltmaktadır. Bu nedenle CS-DA filmlerinde DA miktarının artması ile dielektrik sabiti azalmaktadır.

Dielektrik kayıp ( $\epsilon''$ ) frekansın artmasıyla azalmıştır. Bu durum, frekansla birlikte malzemedeki serbest yük hareketinin değişimiyle alakalıdır [86].

CS-DA-DAD filmlerinde de dielektrik sabiti, frekansın artmasıyla azalmıştır. Ayrıca CS-DA-DAD filmlerinde dielektrik sabiti değeri, DAD miktarının artmasıyla artmıştır. PDAD katyonik bir polielektrolit olduğundan, jel içerisindeki miktarı arttıkça malzemedeki iyonik karakter ve iletkenlik artmaktadır. İletkenliğin artması da polimerin polarize olabilirliliğini arttırmakta ve dielektrik sabitinin yüksek olmasına neden olmaktadır.

CS-DA filmlerinde  $M''$  değerinin maksimum olduğu frekans DA miktarının artmasıyla daha düşük frekanslara kaymıştır. Bu durum relaksasyon süresinin arttığını göstermektedir. Yani polimere uygulanan elektrik alan kaldırıldığında yük dağılımı eski haline daha uzun sürede dönmektedir. Bu durum, DA miktarının artmasıyla yük

yoğunluğu azaldığından ve çapraz bağlı polimer miktarı arttığından beklenen bir durumdur.

CS-DA-DAD filmlerinin  $M''$  değerlerinin frekansla değişimi incelendiğinde, CS-DA-DAD-0.06 filminde  $M''$  maksimum olduğu noktanın 1000Hz olduğu görülmüştür. DAD miktarının artmasıyla 100000Hz'e kadar maksimum nokta tespit edilmemiş, muhtemelen daha yüksek frekanslarda maksimum değere ulaştığı öngörülmüştür. Bu bulgu, CS-DA-DAD filmlerinde DAD miktarının artması ile relaksasyon süresinin azaldığını göstermektedir ki polimerin iyonik yükünün artması nedeniyle beklenen bir bulgudur.

CS-DA-DAD filmlerinde yapılan bu karakterizasyon çalışmaları, DAD monomerinin polimer yapısında bulunduğunu göstermiştir. CS-DA-DAD filmlerinin relaksasyon süresinin, bu filmlerin aynı başlangıç monomer konsantrasyonunda hazırlanan SA-AA filmlerinden daha kısa olduğu belirlenmiştir [89]. Bu bulgu, bu çalışmada hazırlanan CS-DA-DAD yarı-IPN filmlerinin SA-AA yarı-IPN filmlerine göre elektrik alana daha çabuk cevap verdiği işaret etmektedir. Çalışmanın devamında veya bir başka tez çalışmasında DAD monomerinin, reaktivite oranı kopolimer oluşturmaya daha uygun bir monomerle kopolimerizasyonu ile daha yüksek miktarda DAD ünitesi içeren bir kopolimer hazırlanarak elektrik alana duyarlılığının incelenmesi bu alandaki çalışmalara önemli katkıda bulunacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1]. Park, K., Qiu, Y., 2001, Enviroment-sensitive Hydrogels for Drug Delivery, *Advanced Drug Delivery*, 53, 321-339.
- [2]. Stojanovic, S.I., Nikolic, L., Nikolic, V., Petrovic, S., Stankovic, M., Mladenovic-Ranisavljevic, I., 2011, Stimuli-Sensitive Hydrogels for Pharmaceutical and Medical Applications, *Physics, Chemistry and Technology*, 9, 37-56.
- [3]. Lin, J., Tang, Q., Hu, D., Sun, X., Li, Q., WU, J., 2009, Electric Field Sensitivity Of Conducting Hydrogels With Interpenetrating Polymer Network Structure, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 346, 177-183.
- [4]. Ulijn, R.V., Bibi, N., Jayawarna, V., Thornton, P.D., Todd, S.J., Mart, R.J., Smith, A.M., GOUGH, J.E, 2007, Bioresponsive Hydrogels, *Materials Today*, 10, Number 4.
- [5]. Kopecek, J., Yang, J., 2007, Review Hydrogels as Smart Biomaterials, *Society of Chemical Industry*, 56, 1078-1098.
- [6]. Kopecek, J., 2007, Hydrogel Biomaterials: A Smart Future?, *Biomaterials*, 28(34), 5185-5192.
- [7]. Fang, J.Y., Chen, J.P., Leu, Y.L., Hu, J.W., 2008, Temperature-Sensitive Hydrogels Composed of Chitosan and Hyaluroniz Acid As Injectable Carriers For Drug Delivery, *European Journal of Pharmaceuticals and Biopharmaceuticals*, 68, 626-636.
- [8]. Dai, S., Ravi, P., Tam, K.C., 2009, pH-Responsive Polymers: Synthesis, Properties And Applications, *Soft Matter*, 4, 435-449.
- [9]. Bajpai, A., Shukla,S., Saini, R., Tiwari, A., 2010, Stimuli Responsive Drug Delivery Systems - From Introduction To Application, 185-186.
- [10]. Osada, Y., Gong, J.P., 1998, Soft and Wet Materials: Polymer Gels, *Advanced Materials*, 10, No.11.
- [11]. Shang, J., Shao, Z., Chen, X., 2008, Chitosan-Based Electroactive Hydrogel, *Polymer*, 49, 5520-5525.
- [12]. Kaewpirom, S., Boonsang, S., 2006, Electrical Response Characterization of Poly(Ethylene Glycol) Macromer (PEGM)/ Chitosan Hydrogels in NaCl Solution, *European Polymer Journal*, 42, 1609-1616.

- [13]. Kim, S.J., Yoon, S.G., Kim, I.S., 2014, Effect of the Water State on the Electrical Bending Behavior of Chitosan/Poly(diallyldimethylammonium chloride) Hydrogels in NaCl Solutions, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 42, 914-921.
- [14]. Czaun, M., Hevesi, L., Takafuji, M., Ihara, H., 2008, A Novel Approach To Magneto-Responsive Polymeric Gels Assisted By Iron Nanoparticles As Nano Cross-Linkers, *Chem Commun*, 1-3.
- [15]. Demir, A., Seventekin, N., 2009, Kitin, Kitosan Ve Genel Kullanım Alanları, *Electronic Journal Of Textile Technologies*, 3(2), 92-103.
- [16]. Bostan, K., Aldemir, T., Aydın, A., 2007, Kitosan Ve Antimikrobiyal Aktivitesi, *Türk Mikrobiyal Cem Derg*, 37(2), 118-127.
- [17]. Kumar, R., N.V., M., 2000, A Review Of Chitin And Chitosan Applications, *Reactive & Functional Polymers*, 46, 1-27.
- [18]. Rinaudo, M., 2006, Chitin And Chitosan: Properties And Applications, *Progress In Polymer Science*, 31, 603-632.
- [19]. Cavalheiro, E.T.G., Guinesi, L.S., 2006, The Use Of Dsc Curves To Determine The Acetylation Degree Of Chitin/Chitosan Samples, *Thermochimica Acta*, 444, 128-133.
- [20]. Lewandowska, K., 2009, Miscibility And Thermal Stability Of Poly(Vinyl Alcohol)/ Chitosan Mixtures, *Thermochimica Acta*, 493, 42-48.
- [21]. Kuzgun, K.N., Inanlı, G.A., 2013, Kitosan Üretimi Ve Özellikleri İle Kitosanın Kullanım Alanları, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 6(2), 16-21.
- [22]. Francis, S., Varshney, L., Mitra, D., Sabharwal, S., 2009, Thermogravimetric Approach For Determining The Degree Of Conversion In Radiation Polymerized Dadmac, *Journal Of Applied Polymer Science*, 111, 668-672.
- [23]. Zhang, Y., Jia, X., 2010, Preparation And Characterization Of Poly(Diallyldimethylammonium Chloride) With High Molar Mass Using High Purity Industrial Monomer, *Journal Of Applied Polymer Science*, 118, 1152-1159.
- [24]. Hongfei, H., Jing, R., 2001, Study On Interpenetrating Polymer Network Hydrogel Of Diallyldimethylammonium Chloride With Kappa-Carragenan By Uv Radiation, *European Polymer Journal*, 37, 2413-2417.
- [25]. Lu, J., Zhang, J., Xiao, C., 2007, Preparation And Characterization Of Konjac Glucomannan/Poly(Diallyldimethylammonium Chloride) Blend Films, *Journal Of Applied Polymer Science*, 106, 1972-1981.

- [26]. Francis, S., Varshney, L., Sabharwal, S., 2007, Thermal Degradation Behaviour Of Radiation Synthesized Polydiallyldimethylammonium Chloride, *European Polymer Journal*, 43, 2525-2531.
- [27]. Lu, J., Wang, X., Xiao, C., 2008, Preparation And Characterization Of Konjac Glucomannan/Poly(Diallyldimethylammonium Chloride) Antibacterial Blend Films, *Carbohydrate Polymers*, 73, 427-437.
- [28]. Korpe, S., Erdogan, B., Bayram, G., Ozgen, S., Uludag, Y., Bıçak, N., 2009, Crosslinked DADMAC Polymers As Cationic Super Absorbents, *Reactive&Functional Polymers*, 69, 660-665.
- [29]. Kim, S.J., Yoon, S.G., Kim, S.I., 2004, Synthesis And Characteristics Of Interpenetrating Polymer Network Hydrogels Composed Of Alginate And Poly(Diallyldimethylammonium Chloride), *Journal Of Applied Polymer Science*, 91, 3705-3709.
- [30]. Pıralıoğlu, S., Ozbelge, T.A., Ozbelge, H.O., Bıçak, N., 2015, Crosslinked Polydadmac Gels As Highly Selective And Reusable Arsenate Binding Materials, *Chemical Engineering Journal*, 262, 607-615.
- [31]. Kim, S.J., Yoon, S.G., Kim, I.Y., Kim, S.I., 2004, Swelling Characterization Of The Semiinterpenetrating Polymer Network Hydrogels Composed Of Chitosan And Poly(Diallyldimethylammonium Chloride), *Journal Of Applied Polymer Science*, 91, 2876-2880.
- [32]. Kim, S.J., Yoon, S.G., Lee, Y.M., Kim, I.S., 2003, Electrical Sensitive Behaviour Of Poly(Vinyl Alcohol)/Poly(Diallyldimethylammonium Chloride) IPN Hydrogel, *Sensors And Actuators B*, 88, 286-291.
- [33]. Kim S.J., Yoon, S.G., Lee, S.M., Lee, J.H., Lim, S.I., 2003, Characteristics Of Electrical Responsive Alginate/Poly(Diallyldimethylammonium Chloride) IPN Hydrogel In HCl Solutions, *Sensors And Actuators B*, 96, 1-5.
- [34]. Behari, K., Yadav, M., Mishra, D.K., Tripathy, J., 2010, Synthesis Characterization And Applications Of Graft Copolymer (Chitosan-G-N,N-Dimethylacrylamide), *Carbohydrate Polymers*, 79, 40-46.
- [35]. Algi, M.P., Okay, O., 2014, Highly Stretchable Self-Healing Poly (N,N-Dimethylacrylamide) Hydrogels, *European Polymer Journal*, 59, 113-121.
- [36]. Bennouri, S., Louzir, F., 2014, Study Of Swelling Properties And Thermal Behaviour Of Poly(N,N-Dimethylacrylamide-Co-Maleic Acid) Based Hydrogels, *Advanced In Chemistry*, Article Id 147398, 10 pages.
- [37]. Caykara, T., Akcakaya, İ., 2007, Swelling Behaviours of Ionic Poly(N,N-dimethylacrylamide-co-acrylamide) Hydrogels in Various Media, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 2140-2145.

- [38]. Alb, A.M., LI, Z., 2012, Cationic Copolyelectrolytes: Online Monitoring of the Synthesis and Subsequent Copolymer Characterizations, *Macromol. Chem. Phys.*, 213, 1397-1406.
- [39]. Bauri, K., Roy, S.G., Arora S., Dev, R.K., Goswami, A., Madras, G., De, P., 2013, Thermal Degradation Kinetics of Thermoresponsive poly(N,N-izopropilakrilamit-co-N,N-dimetilakrilamit) Copolymers Prepared via RAFT Polymerization, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111, 753-761.
- [40]. Fukazawa, T.I., Ikeda, N., Tabata, M., Hattori, M., Aizawa, M., Yunoki, S., Sekine, Y., 2013, Effects of Crosslinker Density on the Polymer Network Structure in Poly-N,N-dimethylacrylamide Hydrogels, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51, 1017-1027.
- [41]. Hu, X., Feng, L., Wei, W., Xie, A., Wang, S., Zhang, J., Dong, W., 2014, Synthesis and Characterization of a Novel semi-IPN Hydrogel Based on Salecan and Poly(N,N-dimethylacrylamide-co-2-hydroxyethyl methacrylate), *Carbohydrate Polymers*, 105, 135-144.
- [42]. Kurt, A., 2009, ATRP Metodu ile hazırlanan üç kollu polimerlerin dielektrik özellikleri, *TÜBAV bilim dergisi*, cilt:2, sayı:1, 47-55.
- [43]. İyibakanlar, G., Oktay, A., 2007, Bazı Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, *Havacılık Ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, cilt 3, sayı 1, 11-19.
- [44]. Feldman, Y.,Puzenko, A., Ryabov, Y., Dielectric relaxation phenomena in complex materials, *Complex Systems: Advances in Chemical Physics, Part A*, 133, 1 – 125.
- [45]. Khusayfan, N.M., 2011, AC Conductivity And Dielectric Measurement Of Bulk Cobalt Phthalocyanine(CoPc), *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(11), 1290-1295.
- [46]. Corazzari, I., Nistico, R., Turci, F., Faga, M.G., Franzoso, F., Tabasso, S., Magnacca, G., 2015, Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity, *Polymer Degradation And Stability*, 112, 1-9.
- [47]. Boonsongrit, Y., Mueller, B.W., Mitrevej, A., 2008, Characterization of drug-chitosan interaction by <sup>1</sup>H NMR, FTIR and isothermal titration calorimetry, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 69, 388-395.
- [48]. Tian, X.L., Tian, D.F., Wang, Z.Y., Mo, F.K., 2009, Synthesis and Evaluation of Chitosan-Vitamin C complex, *Indian J Pharm Sci.*, 71, 371-376.
- [49]. Singh, J., Dutta, P.K., 2009, Preparation, Circular Dichroism Induced Helical Conformation And Optical Property Of Chitosan Acid Salt Complexes For Biomedical Applications, *International Journal Of Biological Macromolecules*, 45, 384-392.

- [50]. Tang, Y., Du, Y., Li, Y., Wang, X., Hu, X., 2008, A thermosensitive chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogel containing hydroxyapatite for protein delivery, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, DOI: 10.1002/jbm.a.32240.
- [51]. Bansiwala, A., Thakre, D., Labhshetwar, N., Meshram, S., Rayalu S., 2009, Fluoride removal using lanthanum incorporated chitosan beads, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74, 216-224.
- [52]. Singh, J., Srivastava, M., Dutta, J., Dutta, P.K., 2011, Preparation and properties of hybrid monodispersed magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based chitosan nanocomposite film for industrial and biomedical applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, 48, 170-176.
- [53]. Kamari, A., Pulford, I.D., Hargreaves, J.S.J., 2011, Chitosan as a potential amendment to remediate metal contaminated soil — A characterization study, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82, 71-80.
- [54]. Pawlak, A., Mucha, M., 2003, Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends, *Thermochimica Acta*, 396, 153–166.
- [55]. Osman, Z., Arof, A.K., 2003, FTIR studies of chitosan acetate based polymer electrolytes, *Electrochimica Acta*, 48, 993-999.
- [56]. Zheng, Y., Wang, A., 1994, Enhanced Adsorption of Ammonium Using Hydrogel Composites Based on Chitosan and Halloysite, *Journal of Macromolecular Science R*, Part A: Pure and Applied Chemistry, 47, 33–38.
- [57]. Zhang, H., Li S., White, J.B.C., Ning, X., Nie, H., Zhu, L., 2009, Studies on electrospun nylon-6/chitosan complex nanofiber interactions, *Electrochimica Acta*, 54, 5739–5745.
- [58]. Liu, J., Zheng, Y., Wang, W., Wang, A., 2009, Preparation and Swelling Properties of Semi-IPN Hydrogels Based on Chitosan-g-Poly(acrylic acid) and Phosphorylated Polyvinyl Alcohol, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 643–652.
- [59]. Kaushik, A., Solanki, P.R. Ansari, A.A., Sumana G., Ahmad, S., Malhotra, B.D., 2009, Iron oxide-chitosan nanobiocomposite for urea sensor, *Sensors and Actuators B*, 138, 572–580.
- [60]. Haw, C.Y., Mohamed, F., Chia, C.H., Radiman, S., Zakaria, S., Huang, N.M., Lim, H.N., 2010, Hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles as MRI contrast agents, *Ceramics International*, 36, 1417–1422.
- [61]. Dong, Y., Xu, C., Wang, J., Wang, M., Wu, Y., Ruan, Y., 2001, Determination of degree of Substitution for N-acylated Chitosan Using IR Spectra, *Science in China (Series B)*, 44, 216-224.



- [62]. Jothi, N., Kunthavai Nachiyar, R., 2014, Isolation and Identification of Chitin and Chitosan from Cuttle Bone of Sepia Prashadi Winckworth, *Int J Curr Sci*, 11: E, 18-25.
- [63]. Pighinelli, L., Kucharska, M., 2013, Properties of Microcrystalline Chitosan-Calcium Phosphate Complex Composite, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 4, Article ID:40637,10 pages .
- [64]. Li, C., Hein, S., Wang, K., 2013, Chitosan-Carrageenan Polyelectrolyte Complex for the Delivery of Protein Drugs, *ISRN Biomaterials*, 2013, Article ID 629807, 6 pages.
- [65]. Guan, Q., Zheng, H., Zhai, J., Liu, B., Sun, Y., Wang, Y., Xu, Z., Zhao, C., 2015, Preparation, characterization, and flocculation performance of P(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) by UV-initiated template polymerization,, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41747 (1 of 7).
- [66]. Al-Deyab, S.S., Al-Hazmi, A.M., El-Newehy, M.H., 2010, Synthesis and Characterization of Organotin Containing Copolymers: Reactivity Ratio Studies, *Molecules*, 15, 1784-1797.
- [67]. Jia, X., Zhang, Y., 2012, Effects of Maintaining Temperature and Time on Properties and Structures of Poly(dimethyldiallylammonium chloride), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 125, 1–9.
- [68]. Tzoupanos, N.D., Zouboulis, A.I., 2010, Novel Inorganic-Organic Composite Coagulants Based on Aluminium, *Desalination And Water Treatment*, 13, 1-3.
- [69]. Bonina P., Petrova Ts., MANOLOVA N., pH-Sensitive Hydrogels Composed of Chitosan And Polyacrylamide-Preparation And Properties, *Journal of Bioactive and compatible Polymers*, 19, 101-116, (2004).
- [70]. Stuart, H.B., 2002, Polymer Analysis, *John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, England, 047181363X*.
- [71]. Khalid, M.N., Agnely, F., Yagoubi, N., Grossiord, J.L., Couarraze, G., 2002, Water State Characterization, Swelling Behavior, Thermal And Mechanical Properties Of Chitosan Based Networks, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 15, 425-432.
- [72]. El-Hefian, E.A., Nasef, M.M., Yahaya, A.Y., 2011, Preparation and Characterization of Chitosan/Poly(Vinyl Alcohol) Blended Films: Mechanical, Thermal and Surface Investigations, *E-Journal Of Chemistry*, 8, 91-96.
- [73]. Sakurai, K., Maegawa, T., Takahashi, T., Glass Transition Temperature Of Chitosan And Miscibility Of Chitosan/Poly(N-Vinyl Pyrrolidone) Blends, *Polymer*, 41, 7051–7056.

- [74]. Silva M. E. S. R. E., Machado J. C., Mano V., Silva G. G., Positron annihilation and differential scanning calorimetry studies of polyacrylamide and poly(dimethylacrylamide)/poly(ethylene glycol) blends, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41, 1493–1500.
- [75]. Kim, S., Yoon, S., Lee, Y.M., Kim, I.Y., Kim, I.S., 2003, Thermal Properties of Poly(vinyl alcohol)/Poly(diallyldimethylammonium chloride) Interpenetrating Polymer Networks, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 1346-1349.
- [76]. Wang, L., Li, G., Zhang, Y., Xiao, H., 2013, Synthesis and Evaluation of P(AM-b-DADMAC) as Fixative for Dissolved and Colloidal Substances, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/APP.39679.
- [77]. Isa, M.T., Ameh, A.O., Tijjani, M., Adama, K.K., 2012, Extraction And Characterization of Chitin and Chitosan from Nigerian Shrimps, *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 6(1), 446-453.
- [78]. Jiao, T.F., Zhou, J., Zhou, X.J., Gao, L.H., Xing, Y.Y., Li, X.H., 2011, Synthesis and Characterization of Chitosan-based Schiff Base Compounds with Aromatic Substituent Groups, *Iranian Polymer Journal*, 20 (2), 123-136.
- [79]. Acharyulu, S.R., Gomathi, T., Sudha, P.N., 2013, Physico-Chemical Characterization Of Cross Linked Chitosan-Polyacrylonitrile Polymer Blends, *Der Pharmacia Lettre*, 5 (2), 354-363.
- [80]. Islam, M.M., Masum, S.M., Rahman, M.M., Molla, M.A.I., Shaikh, A.A., Roy, S.K., 2011, Preparation of Chitosan from Shrimp Shell and Investigation of Its Properties, *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS*, 11, 77-80.
- [81]. Xia, Y.Q., Guo, T.Y., Song, M.D., Zhang, B.H., Zhang, B.L., 2005, Hemoglobin Recognition by Imprinting in Semi-Interpenetrating Polymer Network Hydrogel Based on Polyacrylamide and Chitosan, *Biomacromolecules*, 6, 2601-2606.
- [82]. Lee, J.W., Kim, S.Y., Kim, S.S., Lee, Y.M., Lee, K.H., Kim, S.J., 1999, *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 113–120.
- [83]. Akram, M., Javed, A., Rizvi, T.Z., 2005, Dielectric Properties of Industrial Polymer Materials, *Turk. J. Phys.*, 29, 355-362.
- [84]. Bhatt A. S., Bhat D. K., Santosh M. S., 2010, Electrical And Magnetic Properties Of Chitosanmagnetite Nanocomposites, *Physica B: Condensed Matter*, 405, 2078–2082.
- [85]. Lima, C.G.A., Oliveira, R.S., Figueiro, S.D., Wehmann, C.F., Goes, J.C., Sombra, A.S.B., 2006, DC Conductivity and Dielectric Permittivity of Collagen-Chitosan Films, *Materials Chemistry and Physics*, 99, 284-288.

- [86]. Kaya, A., Fang, H.Y., 1997, Identification of Contaminated Soils by Dielectric Constant and Electrical Conductivity, *Journal of Environmental Engineering*, 123, 169-177.
- [87]. Ahmad, Z., Polymeric Dielectric Materials, 2012, *Intech*, Chapter 1, 1-26.
- [88]. Sarmad S., Yenicı, G., Gurkan, K., Keceli, G., Gurdag, G., 2013, Electric Field Responsive Chitosan-Poly(N,N-Dimethyl Acrylamide) Semi-IPN Gel Films And Their Dielectric, Thermal And Swelling Characterization, *Smart Mater. Struct.*, 22, 055010 (15pp)
- [89]. Bekin, S., Sarmad, S., Gurkan, K., Keceli, G., Gurdag, G., 2014, Synthesis, Characterization And Bending Behavior Of Electroresponsive Sodium Alginate/Poly(Acrylic Acid) Interpenetrating Network Films Under An Electric Field Stimulus, *Sensors And Actuators B-Chemical*, 202, 878-892.

## ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Sena Günaçtı
Doğum Yeri	Beykoz
Doğum Tarihi	01.02.1992
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05366780083
E-Posta Adresi	senagnct@hotmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2013

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler Programı
Mezuniyet Tarihi	2016