



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**LİTYUM METAKRİLAT İÇEREN İYONİK
HİDROJELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Necla İPEK

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

Danışman

Prof.Dr. Cemal ÖZEROĞLU

Şubat, 2014

İSTANBUL

Bu çalışma 04/02/2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı,
Fiziksel Kimya programında, Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

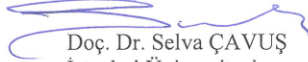
Tez Jürisi



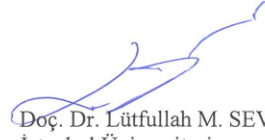
Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU(*Danışman*)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Lütfullah M. SEVGİLİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yard. Doç. Dr. Gönül KEÇELİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 11387 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübesiyle bana yol gösteren çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU'na en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince her türlü labaratuvar imkanını sağlayarak bana yardımcı olan tüm Fiziksel Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerine ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca her zaman bana yardımcı olan ve bilgilerini benimle paylaşan sevgili arkadaşlarım Öznur KORKMAZ ve Hilal ÖZEK SADIKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans öğrenimim süresince de maddi ve manevi yardımlarıyla en büyük destekçilerim olan aileme ve eşime sonsuz teşekkür ederim.

Şubat, 2014

Necla İPEK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xii
SUMMARY	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	4
2.1.1. Polimerlerin Sentezi.....	7
2.1.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	8
2.1.1.2. Katılma Polimerizasyonu	8
2.2. SERBEST RADİKAL KATILMA POLİMERİZASYONU	9
2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Kinetiği	13
2.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunu Başlatma Yöntemleri	15
2.3. REDOKS POLİMERİZASYONU	15
2.3.1. Redoks Polimerizasyonunun Mekanizması	16
2.3.2. Monomer Konsantrasyonuna Bağlılık	17
2.3.3. Yükseltgen ve İndirgen Maddeye Bağımlılık	17
2.3.4. Sıcaklık Etkisi	18
2.3.5. pH Etkisi	18
2.3.6. Monomerlerin Yapısı	18
2.3.7. Redoks Sistemler	18
2.3.7.1. <i>Ce(IV) Redoks Sistemi</i>	19
2.4. POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ	20
2.4.1. Kütle Polimerizasyonu	20
2.4.2. Çözelti Polimerizasyonu	21

2.4.3. Süspansiyon Polimerizasyonu	21
2.4.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	22
2.5. HİDROJELLER.....	22
2.5.1 Hidrojellerin Şişmesi	23
2.5.1.1.Çapraz Bağlanma.....	24
2.5.2. Hidrojellerde Faz Geçişi	27
2.5.3. Hidrojellerin Sınıflandırılması	29
2.5.3.1. Hazırlama Yöntemine Göre.....	29
2.5.3.2. İçerdikleri Yan Gruplara Göre	29
2.5.3.3. Fiziksel Yapılarına Göre	29
2.5.3.4. Kaynaklarına Göre.....	30
2.5.3.5. Su İçeriklerine Göre	30
2.5.3.6. Kimyasal Kararlılıklarına Göre.....	30
2.5.4. Hidrojellerin Eldesi ve Yapısı.....	33
2.5.4.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Hazırlanması	33
2.5.4.2. Yüksek Enerjili Işınlara İle Hidrojel Hazırlanması.....	33
2.5.5. Hidrojellerde Suyun Konumu	34
2.6. AKILLI POLİMERLER	35
2.6.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller	36
2.6.2. pH'a Duyarlı Hidrojeller	37
2.6.3. Sıcaklık ve pH'a Duyarlı Hidrojeller	39
2.6.4. İyon ve pH'a Duyarlı Hidrojeller	39
2.6.5. Magnetik Alana Duyarlı Hidrojeller	40
2.6.6. Elektrik Alana Duyarlı Hidrojeller	40
2.6.7. Çözücü Duyarlı Hidrojeller.....	41
2.7. HİDROJELLERDE KARAKTERİZASYON	41
2.7.1. Spektroskopik Özellikler	42
2.7.2. Şişme Karakterizasyonu.....	42
2.7.2.1. Dinamik Şişme Çalışmaları.....	42
2.7.2.2. Dengede Su İçeriği	43
2.7.2.3. Şişme Kinetiği ve Difüzyon Türünün Belirlenmesi.....	43
2.8. HİDROJELLERİN KULLANIM ALANLARI.....	44
3. MALZEME VE YÖNTEM	47
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÖZELLİKLERİ.....	47

3.2. KULLANILAN ARAÇLAR VE CİHAZLAR.....	49
3.2.1. Manyetik Karıştırıcı	49
3.2.2 Terazi	49
3.2.3. Etüv	49
3.2.4. pH metre.....	49
3.2.5. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)	49
3.3. DENEYSEL YÖNTEM.....	49
3.3.1. Ce (SO ₄) ₂ .4H ₂ O Çözeltisinin Hazırlanması.....	49
3.3.2. Lityummetakrilat Tuzunun Hazırlanması	50
3.3.3. Ce(IV) - Penisilamin Başlatıcılı Lityummetakrilat - Akrlamid Polimerizasyonu	50
3.3.4. Şişme Denge Değerlerinin Belirlenmesi.....	52
3.3.5. Jellerin Şişme Kinetiği Ölçümleri.....	52
3.3.6. Belli pH' daki Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	53
4. BULGULAR	54
4.1. ŞİŞME KARAKTERİZASYONU	54
4.1.1. LiMA Miktarının Şişme Değerlerine Etkisi	54
4.1.2. LiMA Miktarının Şişme Kinetiğine Etkisi	63
4.1.3. Çapraz Bağlayıcı Konsantrasyonunun Şişme Davranışına Etkisi.....	69
4.1.4. Çapraz Bağlı AAm/LiMA Hidrojellerinin Difüzyon Mekanizmasının Belirlenmesi	77
4.1.5. Kopolimer Yapıdaki Katyon Türünün Şişme Davranışına Etkisi.....	84
4.1.6. Kopolimer Yapıdaki Katyon Türüne Göre Şişme Kinetiği	87
4.1.7. Farklı Konsantrasyonlardaki Tuz Çözeltilerinin Şişme Davranışına Etkisi ..	91
4.1.8. AAm/ LiMA Hidrojellerinin Şişme Davranışının pH ile Değişimi.....	96
4.2. FTIR ANALİZİ	100
4.3. HİDROJELLERİN GÖRÜNÜMÜ	103
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	105
KAYNAKLAR	107
EKLER.....	116
ÖZGEÇMİŞ.....	117

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Monomer moleküllerinden polimer molekülünün oluşma tepkimesi.....	4
Şekil 2.2: Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri.	7
Şekil 2.3: Sulu ortamda farklı davranış gösteren polimer zincirlerinin çözelti ve hidrojel oluşturması.....	24
Şekil 2.4: Çapraz bağlı hidrojinin yapısı A; dört fonksiyonlu, B; Çok fonksiyonlu çapraz bağları göstermektedir. C ve D; zincir uçlarıdır. E; Dolaşmış ve birbirine karışmış zincirleri göstermektedir. F; iki zincir takılmasını göstermektedir. G; çapraz bağlanmamış küçük zincirleri gösterir. Mc iki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütleleridir. H; difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk. ●; Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzyon çözücü.	25
Şekil 2.5: Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri.	26
Şekil 2.6: IPN türü hidrojinin türleri.	31
Şekil 2.7: Şişmiş bir hidrojeldeki suyun bulunma çeşitleri.	35
Şekil 3.1: Akrilamidin açık formülü.	47
Şekil 3.2: MBAA açık formülü.	47
Şekil 3.3: EDTANa ₄ açık formülü.	48
Şekil 3.4: MAA açık formülü.	48
Şekil 4.1: n _{AAm} =0.175 mol, n _{LiMA} =0 mol iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojinin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	55
Şekil 4.2: n _{MBAA} =7x10 ⁻³ mol, n _M =n _{LiMA+AAm} =0.175 mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojinin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	56
Şekil 4.3: n _{MBAA} =3.5x10 ⁻³ mol, n _{LiMA+AAm} =0.175 mol olduğunda farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojinin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	57
Şekil 4.4: n _{MBAA} = 1.75x10 ⁻³ mol, n _{LiMA+AAm} =0.175 mol olduğunda farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojinin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	59
Şekil 4.5: n _{MBAA} = 8.75x10 ⁻⁴ mol, n _{LiMA+AAm} =0.175 mol olduğunda farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojinin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	60
Şekil 4.6: 4.375x10 ⁻⁴ mol, n _{LiMA+AAm} =0.175 mol olduğunda farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojinin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	62

Şekil 4.7: $n_{AAm}=0.175$ mol; $n_{LiMA}=0$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.	63
Şekil 4.8: $n_{MBAA}=7 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm} = 0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.	65
Şekil 4.9: $n_{MBAA}=3.5 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm} = 0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.	66
Şekil 4.10: $n_{MBAA}=1.75 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm} = 0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.	67
Şekil 4.11: $n_{MBAA}=8.75 \times 10^{-4}$ mol, $n_{LiMA+AAm} = 0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.	68
Şekil 4.12: $n_{AAm}=0.175$ mol, $n_{LiMA}=0$ iken farklı miktarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	69
Şekil 4.13: $n_{AAm}=0.1663$ mol; $n_{LiMA}=0.00875$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm} = 0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=19.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	71
Şekil 4.14: $n_{AAm}=0.14$ mol; $n_{LiMA}=0.035$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm} = 0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=4.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	72
Şekil 4.15: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm} = 0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	73
Şekil 4.16: $n_{AAm}=0.07$ mol; $n_{LiMA}=0.105$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm} = 0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=0.67$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	75
Şekil 4.17: $n_{AAm}=0.035$ mol; $n_{LiMA}=0.14$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=0.25$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	76
Şekil 4.18: $n_M=n_{AAm}=0.175$ mol; $n_{LiMA}=0$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.	77
Şekil 4.19: $n_{AAm}=0.1663$ mol; $n_{LiMA}=0.00875$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=19.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.	79
Şekil 4.20: $n_{AAm}=0.14$ mol; $n_{LiMA}=0.035$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=4.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.	80
Şekil 4.21: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm} = 0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.	81

Şekil 4.22: $n_{AAm}=0.07$ mol; $n_{LiMA}=0.105$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=0.67$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.	82
Şekil 4.23: $n_{AAm}=0.035$ mol; $n_{LiMA}=0.14$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=0.25$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.	83
Şekil 4.24: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	84
Şekil 4.25: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{NaMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{AAm+NaMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{NaMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	85
Şekil 4.26: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{KMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{AAm+KMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{KMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	86
Şekil 4.27: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.	88
Şekil 4.28: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{NaMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{AAm+NaMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{NaMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.	89
Şekil 4.29: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{KMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{AAm+KMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{KMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.	90
Şekil 4.30: $C_{NaCl}=0$; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	92
Şekil 4.31: $C_{NaCl}=0.02$ M; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	93
Şekil 4.32: $C_{NaCl}=0.05$ M; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	94
Şekil 4.33: $C_{NaCl}=0.20$ M; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.	95
Şekil 4.34: pH=2.0 değerinde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamana bağlı değişimi.	96
Şekil 4.35: pH=3.0 değerinde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamana bağlı değişimi.	97

Şekil 4.36: pH=5.0 değerinde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamana bağlı değişimi.	98
Şekil 4.37: pH=6.3 değerinde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamana bağlı değişimi.	99
Şekil 4.38: Farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojellere ait FTIR spektrumu.	101
Şekil 4.39: LiMA ve NaMA hidrojellerine ait FTIR spektrumu.	102
Şekil 4.40: $n_{MBAA} = 0.00875$ mol; $n_{AAM}/n_{LiMA} = 4$ olan polimerin şişmiş ve yeni jelleşmiş.....	103
Şekil 4.41: $n_{MBAA} = 0.00875$ mol; $n_{AAM}/n_{LiMA} = 1.50$ olan polimerin şişmiş ve yeni jelleşmiş hali.	103
Şekil 4.42: Soldan sağa doğru: $n_{AAM} = 0.175$ mol; $n_{AAM}/n_{MBAA} = 25,50,100,200$ olan hidrojellerin yeni jelleşmiş görüntüsü.	104

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Polimerik jellerin çapraz bağlanma yöntemi ile mekanizması.	27
Tablo 2.2: pH-duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler.	38
Tablo 4.1: $n_{AAm}=0.175$ mol, $n_{LiMA}=0$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerlerine etkisi.	55
Tablo 4.2: $n_{MBAA}=7 \times 10^{-3}$ mol, $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken LiMA miktarının şişme denge değerlerine etkisi.	57
Tablo 4.3: $n_{MBAA}=3.5 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.	58
Tablo 4.4: $n_{MBAA}=1.75 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.	59
Tablo 4.5: $n_{MBAA}=8.75 \times 10^{-4}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.	61
Tablo 4.6: $n_{MBAA}=4.375 \times 10^{-4}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.	62
Tablo 4.7: $n_{AAm}=0.175$ mol; $n_{LiMA}=0$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme kinetik parametreleri.	64
Tablo 4.8: $n_{MBAA}=7 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojellerin şişme kinetik parametreleri.	65
Tablo 4.9: $n_{MBAA}=3.5 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojellerin şişme kinetik parametreleri.	66
Tablo 4.10: $n_{MBAA}=1.75 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojellerin şişme kinetik parametreleri.	67
Tablo 4.11: $n_{MBAA}=8.75 \times 10^{-4}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojellerin şişme kinetik parametreleri.	68
Tablo 4.12: $n_{AAm}=0.175$ mol, $n_{LiMA}=0$ iken farklı miktarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.	70
Tablo 4.13: $n_{AAm}=0.1663$ mol; $n_{LiMA}=0.00875$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=19.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.	71
Tablo 4.14: $n_{AAm}=0.14$ mol; $n_{LiMA}=0.035$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=4.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.	72

Tablo 4.15: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.	74
Tablo 4.16: $n_{AAm}=0.07$ mol; $n_{LiMA}=0.105$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=0.67$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.	75
Tablo 4.17: $n_{AAm}=0.035$ mol; $n_{LiMA}=0.14$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=0.25$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.	76
Tablo 4.18: $n_{AAm}=0.175$ mol; $n_{LiMA}=0$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.	78
Tablo 4.19: $n_{AAm}=0.1663$ mol; $n_{LiMA}=0.00875$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=19.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.	79
Tablo 4.20: $n_{AAm}=0.14$ mol; $n_{LiMA}=0.035$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=4.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.	80
Tablo 4.21: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.	81
Tablo 4.22: $n_{AAm}=0.07$ mol; $n_{LiMA}=0.105$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=0.67$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.	82
Tablo 4.23: $n_{AAm}=0.035$ mol; $n_{LiMA}=0.14$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=0.25$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.	83
Tablo 4.24: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.	85
Tablo 4.25: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{NaMA}=0.07$ mol; $n_{AAm+NaMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{NaMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.	86
Tablo 4.26: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{KMA}=0.07$ mol; $n_{AAm+KMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{KMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.	87
Tablo 4.27: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.	88
Tablo 4.28: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{NaMA}=0.07$ mol; $n_{AAm+NaMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{NaMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.	89
Tablo 4.29: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{KMA}=0.07$ mol; $n_{AAm+KMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{KMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.	91
Tablo 4.30: $C_{NaCl}=0$; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.	92
Tablo 4.31: $C_{NaCl}=0.02$ M; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.	93

Tablo 4.32: $C_{NaCl}=0.05$ M; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.....	94
Tablo 4.33: $C_{NaCl}=0.20$ M; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.....	95
Tablo 4.34: pH=2.0 değerinde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.....	97
Tablo 4.35: pH=3.0 değerinde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.....	98
Tablo 4.36: pH=5.0 değerinde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.....	99
Tablo 4.37: pH=6.3 değerinde (saf suda) farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.....	100

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
f	: Başlatıcı etkinliği
F	: Jelin t anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranı
I	: Başlatıcı
k	: Jelin ağ yapısına bağlı olarak değişen sabit
k₁	: Başlama basamağı hız sabiti
k_d	: Başlatıcının ayrışma reaksiyonu hız sabiti
k_p	: Büyüme reaksiyonu hız sabiti
k_r	: Radikal oluşum hız sabiti
k_t	: Zincir sonlanması hız sabiti
k_{tc}	: Birleşme ile sonlanma hız sabiti
k_{td}	: Orantısız sonlanma hız sabiti
k_{tr}	: Zincir transferi reaksiyonu hız sabiti
k_{tri}	: Başlatıcıya transfer hız sabiti
k_{trm}	: Monomer transfer hız sabiti
k_{trp}	: Polimere transfer hız sabiti
k_{trs}	: Çözücüye transfer hız sabiti
M	: İlk monomer molekülü
M_{1•}	: Zincir başlatıcı radikal
m_{SDD}	: Dengedeki şişmiş polimerin kütlesi
m_o	: Başlangıçtaki kuru polimer kütlesi
m_t	: t süre sonra şişmiş polimerin kütlesi
n	: Difüzyon üsteli
R•	: Başlatıcı radikal ya da primer radikal
SDD	: Denge şişme değeri

Kısaltmalar	Açıklama
AAM	: Akrilamid
APS	: Amonyum persülfat
EDTANa₄	: Etilendiamintetraasetikasit tetra sodyum tuzu
IPN	: İç içe geçmiş ağ yapılı polimer
KMA	: Potasyum metakrilat
KPS	: Potasyum persülfat
LiMA	: Lityum metakrilat
MAA	: Metakrilik asit
MBAA	: N,N'-metilenbis(akrilamid)
NaMA	: Sodyum metakrilat
PA	: Penisilamin

SUMMARY

M.Sc. THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IONIC HYDROGELS CONTAINING LITHIUM METHACRYLATE

Necla İPEK

Istanbul University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU

In this study, chemically crosslinked copolymers were synthesized using lithium methacrylate as comonomer with together acrylamide monomer. Crosslinked acrylamide/lithium methacrylate (AAM/LiMA) polymers were prepared by free radical polymerization in aqueous-acid solution at room temperature using N,N'-methylenebisacrylamide (MBAA) as crosslinker. DL-penicillamine-cerium(IV) sulfate as redox initiator system and ethylenediaminetetraacetic acid tetra sodium salt (EDTANa₄) were used in the reaction as pH adjuster. The purpose of using penicillamine-Ce(IV) initiator system is to synthesize hydrogels at low temperatures.

pH-dependent swelling behaviour of AAM/LiMA hydrogels and the effects of LiMA and the crosslinker MBAA concentration on the equilibrium swelling values (SD) were investigated by determining their SDD values in distilled water, in the buffer solutions at various pH's (2.0, 3.0, 5.0 and 6.3) and in the NaCl salt solutions of different concentrations (0.02 M, 0.05 M and 0.20 M) at room temperature. Furthermore, in other group of experiments, acrylamide was polymerized with two comonomers which are sodium methacrylate and potassium methacrylate. In the obtained hydrogels, water absorption capacity of hydrogels increases with the increase in hydrophilic comonomer content. It was also observed that the increase in crosslinker content decreased the equilibrium swelling values. When pH dependent equilibrium swelling values of synthesized hydrogels were examined, maximum equilibrium swelling value was found at pH: 6.3 (in distilled water) and minimum equilibrium swelling value was found at acidic media at pH: 2.0.

Parameters about swelling kinetic and diffusion mechanism were calculated by using of the results of swelling studies. In the measurement of swelling kinetics of hydrogels, it was observed that the amount of absorbed water increased with increase of the amount of hydrophilic comonomer in structure. When swelling cinetics of hydrogels were investigated, the type of diffusion mechanisms of hydrogels which do not contains LiMA was found as Fickian. The type of diffusion mechanism of hydrogels containing LiMA was found as non-Fickian.

Structural characterization of chemically crosslinked polymers was made by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis.

February 2014, 116 Pages.

Keywords: Redox polymerization, hydrogel, lithium methacrylate, acrylamide, penicillamine.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IONIC HYDROGELS CONTAINING LITHIUM METHACRYLATE

Necla İPEK

Istanbul University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU

In this study, chemically crosslinked copolymers were synthesized using lithium methacrylate as comonomer with together acrylamide monomer. Crosslinked acrylamide/lithium methacrylate (AAM/LiMA) polymers were prepared by free radical polymerization in aqueous-acid solution at room temperature using N,N'-methylenebisacrylamide (MBAA) as crosslinker. DL-penicillamine-cerium(IV) sulfate as redox initiator system and ethylenediaminetetraacetic acid tetra sodium salt (EDTANa₄) were used in the reaction as pH adjuster. The purpose of using penicillamine-Ce(IV) initiator system is to synthesize hydrogels at low temperatures.

pH-dependent swelling behaviour of AAM/LiMA hydrogels and the effects of LiMA and the crosslinker MBAA concentration on the equilibrium swelling values (SD) were been investigated by determining their SDD values in distilled water, in the buffer solutions at various pH's (2.0, 3.0, 5.0 and 6.3) and in the NaCl salt solutions of different concentrations (0.02 M, 0.05 M and 0.20 M) at room temperature. Furthermore, in other group of experiments, acrylamide was polymerized with two comonomers which are sodium methacrylate and potassium methacrylate. In the obtained hydrogels, water absorption capacity of hydrogels increases with the increase in hydrophilic comonomer content. It was also observed that the increase in crosslinker content decreased the equilibrium swelling values. When pH dependent equilibrium swelling values of synthesized hydrogels were examined, maximum equilibrium swelling value was found at pH: 6.3 (in distilled water) and minimum equilibrium swelling value was found at acidic media at pH: 2.0.

Parameters about swelling kinetic and diffusion mechanism were calculated by using of the results of swelling studies. In the measurement of swelling kinetics of hydrogels, it was observed that the amount of absorbed water increased with increase of the amount of hydrophilic comonomer in structure. When swelling cinetics of hydrogels were investigated, the type of diffusion mechanisms of hydrogels which do not contains LiMA was found as Fickian. The type of diffusion mechanism of hydrogels containing LiMA was found as non-Fickian.

Structural characterization of chemically crosslinked polymers was made by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis.

February 2014, 116 Pages.

Keywords: Redox polymerization, hydrogel, lithium methacrylate, acrylamide, penicillamine.

1. GİRİŞ

Monomer adı verilen küçük moleküllerin bir araya gelmesiyle meydana gelen polimerlerin kullanım alanları giderek yaygınlaşmaktadır. İlk kez 1920'li yıllarda Hermann Staudinger tarafından öne sürülmüş olan polimerler günlük yaşantımızın birçok alanında kullanılır hale gelmiştir. Sahip oldukları üstün niteliklerinden dolayı polimerik malzemelerin kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Daha önceden gündelik eşya yapımının yanı sıra endüstride de çok temel uygulamalarda kullanılan polimerler, bugün uzay teknolojisindeki araştırmalarda, biyotıp alanında yapay organ yapımında, tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınımlarında, kontakt lens yapımı gibi çok çeşitli alanlarda kullanılır hale gelmiştir. Her geçen gün daha da yaygınlaşarak hem üniversitelerde, hem de endüstride araştırmacıların yoğun ilgileri ile karşı karşıya kalmaktadır. Gelişen polimer bilimi içinde son yıllarda jeller; özellikle de hidrojeller öne çıkmaktadır (Küçük, 2002).

Çapraz bağlı polimerler çözünmezler ama uygun çözücülerde belirli bir süre bekletildiklerinde şişerler. Bu şekilde şişebilen polimerik yapılara jel adı verilmektedir. İçerisine çözücü olarak şişebilme yeteneğine sahip çapraz bağlı ağ yapılı, homopolimer ya da kopolimerlere kserojel denilmekte, kütlesinin en az %20'si kadar su alabilen kserojeler ise hidrojel adı verilmektedir. (Berger ve diğ., 2004; Karadağ ve diğ., 2005a; Lemma ve diğ., 2006).

Günümüzde hidrojellerin biyotıp alanında, denetimli salınım sistemlerinde, ilaç taşıyıcı sistemlerin hazırlanmasında, yapay organ yapımında, bazı fizyolojik vücut sıvılarının taşınmasında ve bazı istenmeyen türlerin çeşitli ortamlardan uzaklaştırılmasında, ayrıca tarımsal alanda gübrelerin ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımlarının sağlanması gibi çok farklı alanlarda kullanıldığı bilinmektedir (Gupta ve diğ., 2002; Reis ve Cohn, 2002; Bajpai ve Singh, 2006). Suda çözünen düşük molekül ağırlıklı akrilamid polimerleri, polimer-protein ve polimer-metal-protein komplekslerinin eldesinde ve bunlara ilave olarak atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Seryum sülfat tuzlarının kullanılmasıyla akrilamid-metilen

bis(akrilamid) jellerinin sentezi ve bu jellerin özellikleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu kopolimerler herhangi bir çözücüde çözünmezler, fakat belirli miktarda çözücü tutarak şişebilirler. Bu jellerin kimyasal yapıları ve içerdiği sıvıyı alması ya da vermesi üzerine çalışmalar incelenmektedir (Özeroğlu ve Özduğancı, 2012).

Son yıllarda teknolojik ve bilimsel açıdan önemi giderek artan hidrojel, bünyelerinde çok fazla miktarda su bulundurmaları, esnek ve yumuşak yapıları gibi sahip oldukları birçok fiziksel özellikler açısından canlı dokularla karşılaştırıldıklarında çok büyük bir benzerlik göstermektedirler. Kimyasal yapılarına, kullanılan çözücüye, sıcaklık, asit oranı (pH) veya elektrik alanı gibi dış uyarılara bağlı olarak büzülüp şişebilirler. Hidrojellerin hacimlerinin küçük dış uyarımlar karşısında yüzlerce kat artıp azalabilmesi onların teknolojide kullanılabilir malzemeler olmalarını sağlamaktadır (Taşdelen ve diğ., 2005).

Hidrojellerin eldesinde birçok yöntem kullanılabilir. Monomerlerden çıkılarak elde edilebileceği gibi, polimerlerden çıkılarak da hidrojel eldesi mümkündür. Monomerlerden saf olarak ve çapraz bağlayıcı maddelerle birlikte ve iyonlaştırıcı radyasyon (UV-ışınları, γ -ışınları, X-ışınları) kullanılarak çözelti, kütle, süspansiyon, emülsiyon, gaz fazı ve plazma polimerizasyonu ile çapraz bağlı polimerlerin eldesi mümkündür (Saraydın ve diğ., 2004).

Akrilamid esaslı hidrojellerin hazırlanmasında, hidrofilik monomer içerikli çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda, krotonik asit, sodyum akrilat, itakonik asit, maleik asit gibi pek çok hidrofilik monomerlerin kullanıldığı bilinmektedir (Karadağ ve Saraydın, 2002b; Karadağ ve Saraydın, 2002c; Karadağ ve Üzüm, 2005b; Karadağ ve Üzüm, 2006; Saraydın ve diğ., 2000; Valles ve diğ., 2000).

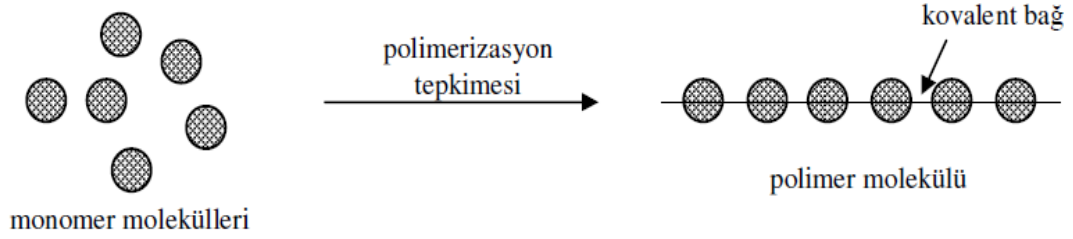
Bu çalışmada düşük sıcaklıklarda asidik ortamda Ce(IV) sülfat-penisilamin başlatıcı sistemi kullanılarak lityum metakrilat- akrilamid, sodyum metakrilat-akrilamid ve potasyum metakrilat-akrilamid hidrojelleri sentezlendi. Çapraz bağlayıcı olarak N,N-metilen bis(akrilamid) kullanıldı. Ce(IV)sülfat-penisilamin başlatıcı sistemi kullanılmasının amacı düşük sıcaklıklarda hidrojelleri sentezleyerek enerjiden tasarruf edilmesini sağlamaktır. Hidrojel sentezinde lityum metakrilat, çapraz bağlayıcı,

monomer karışımının ve tuz konsantrasyonunun etkisi araştırıldı. Farklı miktarlarda lityum metakrilat ve N,N-metilen bis(akrilamid) içeren hidrojelilerin şişme davranışı deiyonize suda, farklı değerlerdeki pH tampon çözeltilerinde ve farklı konsantrasyonlardaki tuz çözeltilerinde zamana bağlı olarak incelendi. Zamana bağlı olarak elde edilecek şişme verilerinden kinetik hız parametreleri saptandı. Bu polimerlerin yapısal özellikleri, Fourier Transform Infrared (FTIR) ile incelendi.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Polimer kelimesi, Yunanca poli (çok) ve meros (kısım) sözcüklerinden türetilmiştir ve polimerler bilimsel olarak mer olarak adlandırılan aynı ya da farklı birimin n sayıda tekrar edilmesiyle oluşan yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanırlar (Çataltaş, 1979). Bir polimerdeki monomer sayısı polimerizasyon derecesi ile ifade edilir. Bir monomerin polimerize edilebilmesi için aktive edilebilen bir çifte bağa ya da birden fazla fonksiyonel gruba ihtiyaç vardır. Monomerden polimer elde edilmesini sağlayan bu reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir (Özkahraman, 2009).



Şekil 2.1: Monomer moleküllerinden polimer molekülünün oluşma tepkimesi.

Oluşumuna göre polimerler üç gruba ayrılmaktadır; doğal polimerler, yarı sentetik polimerler ve sentetik polimerler. Doğal polimerler sınıfına canlı veya cansız bünyelerde kendiliğinden oluşan polimerler girmektedir. Son zamanlarda uygulama alanlarının artması sebebiyle biyolojik aktifliğe sahip olan doğal polimerlere biyopolimerler de denilmektedir. Yarı sentetik polimerler, doğal polimerlerden kimyasal tepkimeler yardımı ile elde edilirler. Sentetik polimerler ise monomer denen küçük moleküllü bileşiklerden çeşitli polimerleşme tepkimeleri ile elde edilir.

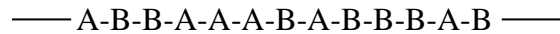
Kaynağına göre polimerler, organik ve inorganik olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Organik monomerlerden sentezlenen polimerlere organik polimerler denir. Polimerler arasında en çok üretilen ve en geniş kullanım alanına sahip polimer grubu organik

polimerlerdir. İnorganik polimerler ise ana zincirinde karbon içermeyen, moleküler iskeleti karbona bağlı olmayan polimerlerdir. İnorganik polimerler, organik polimerlere göre genellikle daha sert ve ısıya daha dayanıklıdırlar.

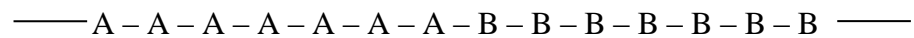
Polimerler yapılarına göre de sınıflandırılabilir: Homopolimer tek tür monomerdan sentezlenen polimerlere denir. Örneğin saf haldeki polietilen bir homopolimerdir. Kopolimer, zincirlerinde kimyasal yapısı birbirinden farklı olan birden fazla monomer bulunan polimerdir. Örneğin akrilonitril ve stiren monomerlerinin birlikte kopolimerleşmesi stiren-akrilonitril kopolimerini verir. Kopolimerlerin zincirlerinde kimyasal yapıları farklı üç monomer bulunduğunda terpolimer olarak adlandırılır.

Uygulanan polimerleşme yöntemi ve polimerleşme mekanizması, A ve B türü iki monomerdan sentezlenen bir kopolimerde, monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş şeklini etkileyebilmektedir. A ve B birimleri rastgele, ardışık veya bloklar halinde ana zincirlerde bulunabilirler. Ayrıca, bir polimer yanında farklı bir monomerin polimerleştirilmesiyle veya iki farklı homopolimer kullanılarak, kopolimerlerin bir diğer çeşidi olan aş kopolimerler de hazırlanabilir.

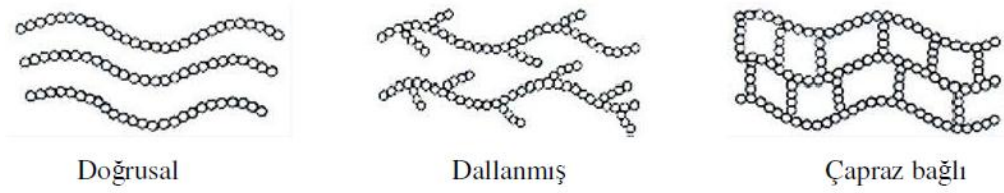
(a) Rastgele kopolimer: Bu tip kopolimerlerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur. Gelişigüzel dizilmişlerdir. Olefinlerin radikalik kopolimerleşmesi genelde rastgele kopolimerler verir.



(b) Blok (Bölge) kopolimer: Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerde, zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında ise B monomer bloğu yer alır. Zinciri yeniden A monomerinden oluşan blok izlerse üç bloklu kopolimere geçilir. Benzer işlemlerle blok sayısı arttırılabilir. Blok kopolimerlerin çoğu fiziksel özelliği, diğer kopolimer türlerinin tersine kendisini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır.



İki bloklu kopolimer



Şekil 2.2: Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri.

(a) Doğrusal polimerler: Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlerdir. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler, defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler.

(b) Dallanmış polimerler: Polimer ana zincirlerine kendi kimyasal yapılarına özdeş dal görüntüsünde başka zincirlerin kovalent bağlarla bağlanması ile oluşmuş polimerlerdir. Yan dalların boyları birbirinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde başka dallar da bulunabilir. Doğrusal polimerler gibi uygun çözücülerde çözünürler.

(c) Çapraz bağlı polimerler: Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan polimerlerdir. Bu tip polimerlerde çapraz bağ sayısının fazla olması ağ yapılı polimer yapısına yol açar. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde şişebilirler. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır.

2.1.1. Polimerlerin Sentezi

Polimerler, çok sayıda aynı ya da farklı grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek mol ağırlıklı bileşiklerdir.

Homopolimer ya da kopolimer oluşturulurken, doğrusal ya da dallanmış zincirler yanında, seçilen tekniğe uygun olarak çapraz bağlı homopolimerik ya da kopolimerik yapılar da elde edilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu olarak ağ yapıda buldukları ve güçlü kovalent bağlar ile birbirlerine bağlandıkları için herhangi bir çözücüde çözünmezler.

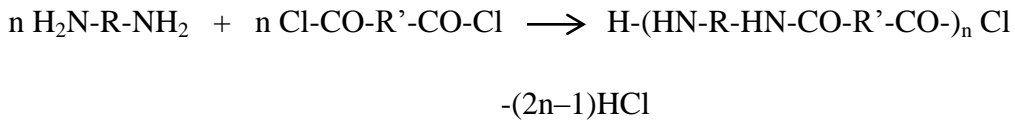
Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak temelde kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi ve zincir (katılma) polimerleşmesi olmak üzere iki grup altında incelenebilir (Billmeyer, 1984; Odian, 1991; Saçak, 2002).

- 1- Kondenzasyon polimerizasyonu
- 2- Katılma (zincir) polimerizasyonu

2.1.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer ya da farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin küçük bir molekül çıkararak tepkimeye girmesiyle elde edilir. –OH, –COOH, –NH₂, vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme ve amidleşme gibi tepkimelerle genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂ gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Bu polimerleşmede en önemli koşul, monomer/monomerlerin en az difonksiyonel olmasıdır. Polikondenzasyon polimerizasyonları “basamaklı polimerizasyon” olarak da adlandırılır. Çünkü bu tür polimerizasyonda, önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimerin zincir boyu uzar. Bu özellik kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır (Pişkin, 1987).

Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve naylon 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerleşme tepkimeleri de genellikle bu grup içinde değerlendirilir (Pişkin, 1987). Kondenzasyon tepkimelerine bir başka örnek, diaminler ile dikarboksilik asitklorürler arasında HCl ayrılması sonucu ilerleyen poliamit sentezidir (Saçak, 2006).



2.1.1.2. Katılma Polimerizasyonu

Işık, ısı ve katalizörlerin etkisiyle monomer moleküllerinde bulunan çifte bağlardan biri açılır ve oluşan aktif merkezler diğer monomer molekülleri ile zincir mekanizmasıyla reaksiyona girerek makromolekülleri oluşturur. Bu aşama çok yüksek hızda yüzlerce, binlerce kez tekrar edilir (Tsuruta, 1999). Hızlı zincir büyümesi sebebiyle polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol ağırlıklı polimer ve tepkimeye

girmemiş monomer bulunur. Bir zincir polimerizasyon reaksiyonunun olabilmesi için zincir sonunda doymamış ya da heterosiklik bir monomerle reaksiyona girebilecek aktif bir yapı olması gerekir. En çok karşılaşılan aktif uç gruplar yani zincir taşıyıcıları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

-Serbest radikaller, serbest radikal polimerizasyonu reaksiyonlarında,

-Karbanyonlar (karbon metal bağları) anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında,

-Karbenyum iyonları katyonik polimerizasyon reaksiyonlarında,

-Bir geçiş elementi ile beraber koordinasyon bağları Ziegler-Natta polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılır (Edward, 1986).

Zincir polimerizasyon yöntemlerinin ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede yüksek molekül ağırlığına (10^5 - 10^7 gibi) ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa süre sonra dahi, ortamda çok az, fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer bulunur. Zamanın ilerlemesiyle monomer \rightarrow polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı sabit kalır.

Aşağıda bizim de tez kapsamındaki reaksiyonlarımızda kullandığımız “Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu” reaksiyonlarının mekanizması özetlenmiştir.

2.2. SERBEST RADİKAL KATILMA POLİMERİZASYONU

Yüksek molar kütleli polimer eldesinde önemli genel bir prosestir (Colombani, 1997). Polietilen (PE) polistiren (PS), polivinil klorür (PVC) bu yöntem ile üretilen ekonomik açıdan öneme sahip polimerlerdir. Dünyada bu yöntem ile yılda yüz milyon ton polimer üretilmektedir (Vana ve diğ., 2003). Serbest radikal polimerizasyonunun önemi, yanında yeni kontrollü/yaşayan polimerizasyon tekniğinin endüstriyel alanda uygulama imkanı bulmasıdır.

Serbest radikal katılma polimerizasyonu bir zincir reaksiyonu olup, ilerlemesini dört basamakta inceleyebiliriz;

Başlama: Aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adım,

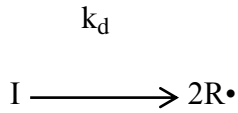
İlerleme: Monomerlerin aktif merkezlere, aktif merkezleri koruyarak katıldığı adım,

Sonlanma: Aktif merkezlerin yok olduğu adım,

Zincir transferi: Aktif merkezin bir başka moleküle aktarıldığı adım (Hazer, 1993).

Başlama:

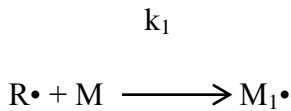
Başlama prosesi serbest radikal polimerizasyonunun ilk basamağıdır. Bu basamakta başlatıcı, radikal oluşturmak üzere parçalanır. Peroksit ve diazot bileşikleri başlatıcı olarak kullanılabilir. Ardından başlatıcı olarak kullanılan madde ısı, ışık, vb. etkenler ile bozularak bir çift radikal oluşturur. Serbest radikaller vinil monomerlerindeki radikal çifte bağ ile reaksiyona girer ve böylece yeni radikal oluştururlar. Bu aşamada reaksiyonda başlatıcı "I", radikal "R" ile simgelenebilir.



k_d : Başlatıcının ayrışma reaksiyonu hız sabiti

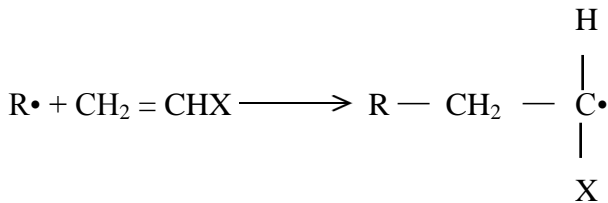
$R\cdot$: Başlatıcı radikal ya da primer radikal

Başlatıcının ayrışması ile bir çift radikal oluşur. $R\cdot$ radikaline, ilk monomer molekülünün (M) katılması ile zincir başlatıcı $M_1\cdot$ radikalinin oluşmasını sağlar.



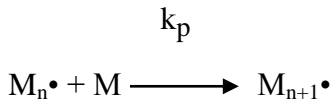
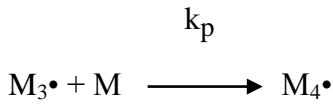
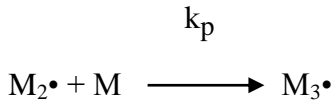
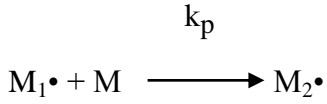
k_1 : Başlama basamağının hız sabiti

Bir vinil monomerinin polimerizasyonu durumunda, reaksiyon aşağıdaki şekliyle yazılabilir (Baysal, 1981).



İlerleme (Büyüme):

Başlama basamağında meydana gelen zincir başlatıcı $M_1\cdot$ radikali, monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Büyüme basamağında, yüzlerce bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir.



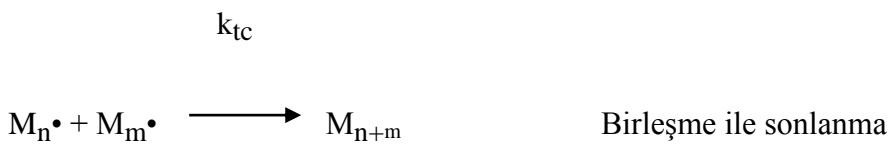
k_p : Büyüme reaksiyonu hız sabiti

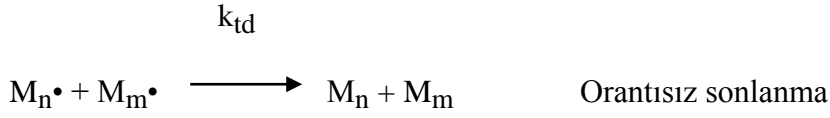
Zincirin büyümesine yol açan büyüme reaksiyonu, çok büyük bir hızla ilerler (Özkahraman, 2009).

Sonlanma:

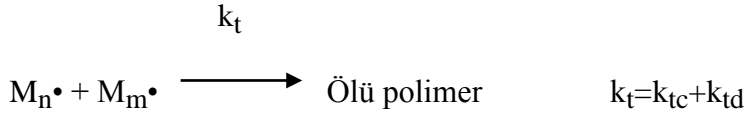
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektron çiftli bir kovalent bağ oluşturma olasılıkları yüksektir ve böylece radikal aktifliklerini kaybederler. Bu durum olmasaydı, ortamdaki bütün monomerler tükeninceye kadar çoğalma devam ederdi. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirlerini yok etmesi şeklinde gerçekleşir (Özkahraman, 2009).

Sonlanma basamağı iki türlü olabilir.





Genel olarak sonlanma reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir (Keleş, 2004).

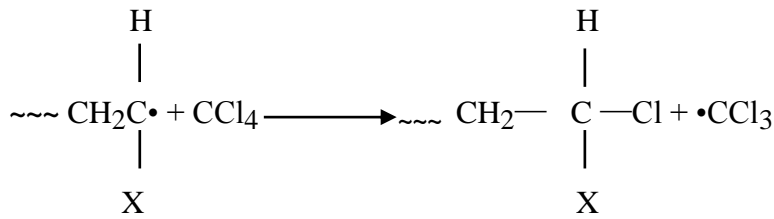


Zincir Transferi:

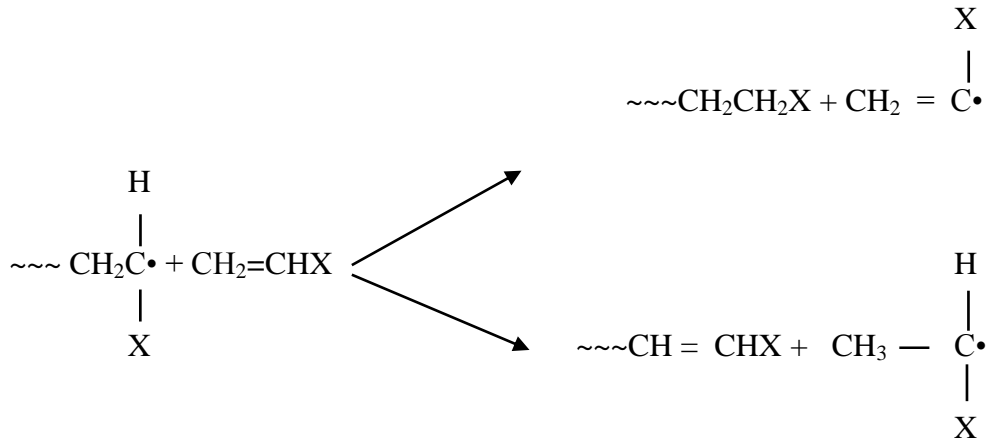
İdeal bir serbest radikal katılma polimerizasyonunun;

- i. Başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin monomer molekülleriyle etkileşerek ilk monomerik aktif merkezleri oluşturması
- ii. Monomerik aktif merkezlerin yalnızca monomer moleküllerini katarak doğrusal bir şekilde büyümesi
- iii. Polimer zincirlerinin sonlanması adımlarını izlemesi beklenir (Saçak, 2005).

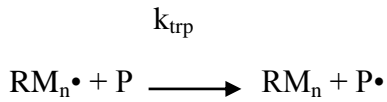
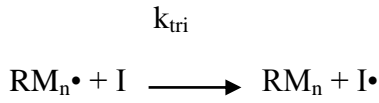
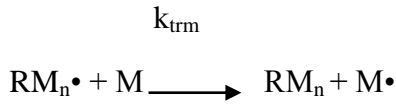
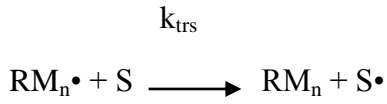
Ancak polimerizasyon ortamının sıcaklığı yeterince yükseltirse, polimerizasyonun tersi anlamına gelen depolimerizasyon tepkimelerde etkin olmaya başlayabilir. Zincir transferi de denilen bu tip reaksiyonlar Flory (1937) tarafından bulunmuştur. Zincir transferi, büyümekte olan bir zincir radikalinin aktifliğinin sistemde bulunan bir başka moleküle aktarılması olarak tanımlanır. Radikalın aktarıldığı molekül, monomer, başlatıcı, çözücü, polimer ya da sistemde bulunan başka maddelerin molekülleri olabilir. Radikalın aktarıldığı molekül, doymamış bir molekül ise radikale bir atom transferi olur (Pabuççuoğlu, 2010).



Radikalın aktarıldığı molekül, doymamış karakter taşıyorsa (örneğin vinil monomeri gibi) transfer iki şekilde gerçekleşebilir.



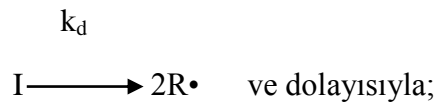
Zincir transferi ile ilgili reaksiyon denklemleri genel olarak aşağıdaki gibidir.



Bu denklemlerde S, M, I ve P çözücü, monomer, başlatıcı ve polimer moleküllerini, k_{tr} ise zincir transferi reaksiyonu hız sabitini gösterir (Baysal, 1981; Özkahraman, 2009).

2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Kinetiği

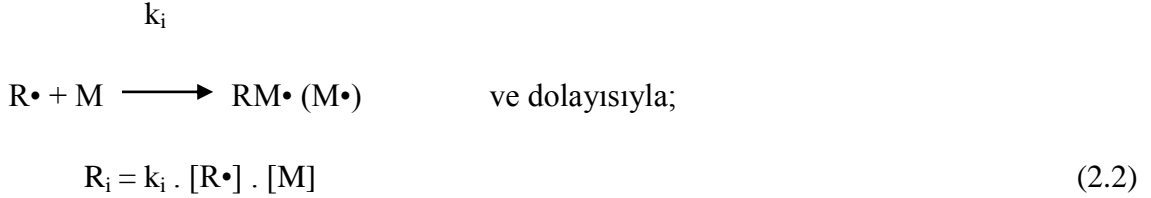
Zincir polimerizasyonu kinetiğini aşağıda gösterildiği gibi ana hatları ile özetlemek mümkündür. Radikal oluşumu için:



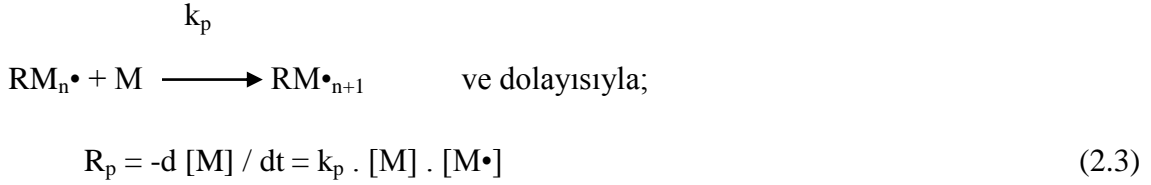
$$\text{R}_d = d[\text{R}\cdot] / dt = -2(d[\text{I}] / dt) = 2f \cdot k_d \cdot [\text{I}] \quad (2.1)$$

yazılabilir. [I] başlatıcı konsantrasyonudur. Buradaki f başlatıcı etkinliği olup genellikle 0,6–1 arasında değişir. Oluşan her radikal bir zinciri başlatamaz. Önemli bir kısmı etrafını saran likit moleküllerinde difüzyonla yeniden birleşir.

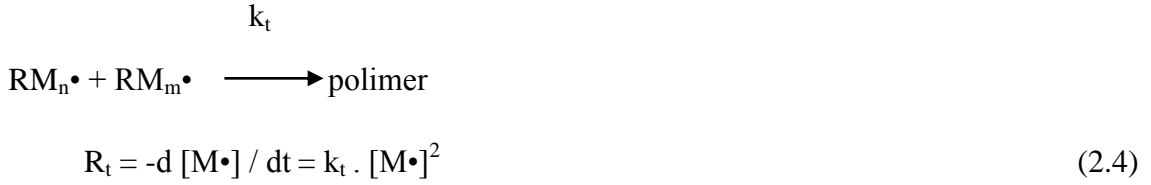
Başlama adımı için:



İlerleme adımı için:



Aynı şekilde sonlanma reaksiyonları için:



Burada k_t birleşme ve orantısız sonlanma ile gerçekleşen sonlanma reaksiyonlarının hız sabitleri toplamıdır. Eğer zincir difüzyon etkileri, çeşitli kompleksler ihmal edilecek olursa düşük dönüşümler için radikal polimerizasyonunun kararlı durumunda radikal oluşma hızı R_i 'nin yok olma hızı R_t 'nin eşitliği söz konusu olduğundan, $R_i=R_t$ ve

$$2f \cdot k_d \cdot [I] = k_t \cdot [M\bullet]^2 \quad \text{yazılabilir. Buradan } M\bullet \text{ ise} \quad (2.5)$$

$$[M\bullet] = (2f \cdot k_d / k_t)^{1/2} ([I])^{1/2} \quad (2.6)$$

olduğundan, bu değer büyüme hız denkleminde yerine konulduğunda;

$$R_p = k_p [M] [M\bullet] = k_p \left(\frac{2fk_d}{k_t} \right)^{1/2} I^{1/2} \cdot [M] \quad (2.7)$$

bulunur. Buradan anlaşılacağı üzere büyüme hızı, monomer konsantrasyonu $[M]$ ile ve başlatıcı konsantrasyonunun $[I]$ karekökü ile doğru orantılıdır.

2.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunu Başlatma Yöntemleri

İyi bir başlatıcı, ısıtıldığı, radyasyona uğradığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşiktir. Oluşan radikaller monomerle reaksiyona girerek aktif merkez verecek kadar bir süre kararlı olması gerekir. Radikal oluşumu aşağıdaki tepkimelerle sağlanır (Colombani 1997, Vana ve diğ., 2003).

- Isı ile parçalanarak radikal verenler.
- Fotoliz.
- Redoks tepkimeleri.
- Işınlama yolu.

2.3. REDOKS POLİMERİZASYONU

Redoks başlatıcı polimerizasyonu ilk kez Almanya'da (1937) keşfedilmiş, daha sonra Amerika'da (1945) ve İngiltere'de (1946) oksidan başlatıcısına bir indirgen madde ekleyerek sulu ve emülsiyon polimerizasyonundaki indüksiyon periyodunu uzaklaştırma girişiminde bulunmuştur (Mısra ve diğ., 1982). Hemen hemen tüm serbest radikalli zincir tepkimeler bir radikal türün tepkime karışımında oluşturulduğu ayrı bir başlangıç basamağı gerektirir. Bazı zincir reaksiyon türleri reaktana doğrudan kararlı serbest radikal eklenerek başlatılır, fakat ayrı bir başlangıç basamağı hala gereklidir. Çünkü bu kararlı radikaller çoğunlukla metaller ya da inorganik iyonlardır.

Bu sebeple, radikal başlangıç tepkimeleri ilk radikal türün oluşturulması açısından iki bölüme ayrılır: Birincisi enerji absorbe ederek kovalent bağların homolitik ayrışması, ikincisi alıcı moleküldeki bağ kopmasını izleyen eşleşmemiş elektron içeren atom ya da iyonlardan elektron transferidir.

Serbest radikalleri uygun şartlar altında oluşturmanın en etkili yöntemlerinden biri elektron transferli reaksiyonlardır. Bu yöntem polimerizasyon tepkimelerini başlatmada

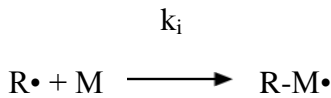
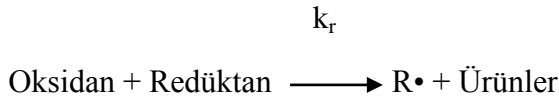
geniş bir kullanım bulmakla birlikte endüstriyel öneme sahiptir. Örneğin, düşük sıcaklıkta emülsiyon polimerizasyonlarıdır (Saraç, 1999).

Oksidasyon – redüksiyon aktifleşmesi ya da redoks katalistleri olarak bilinen redoks başlatmada, polimerizasyonu başlatan serbest radikaller ara ürün üretirler. Bu olay serbest radikali vermek üzere bir elektron transferini gerektirir. Genellikle okside edici madde katalizör ya da başlatıcı olarak ve indirgen madde hızlandırıcı ya da aktive edici olarak bilinir.

Bir redoks polimerizasyonunun özelliği, çok kısa indüklenme periyoduna rağmen, nispeten düşük enerji aktifleşmesine sahip olmasıdır (termal başlatma için 30 kcal / mol enerji gerektirirken, redoks başlatma için 10-20 kcal /mol enerji gerekir). Bu olay düşük sıcaklıkta polimerizasyonun yapılmasını mümkün kılar. Böylece reaksiyon kinetiğini ve polimerin özelliklerini değiştirebilen yan reaksiyonların olasılığı azalır. Redoks polimerizasyonu, redoks reaksiyonunda üretilen geçici radikal ara ürün deneysel kanıtını gösterir ve redoks reaksiyonlarının reaksiyon mekanizmalarına ışık tutacak, polimerin uç grup olarak bu radikallerin tanınmasını mümkün kılar.

2.3.1. Redoks Polimerizasyonunun Mekanizması

Başlama:

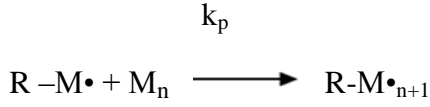


$\text{R}\cdot$: İlk serbest radikal

$\text{R-M}\cdot$: İkincil serbest radikali

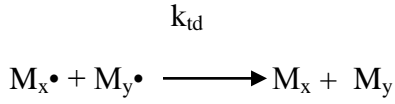
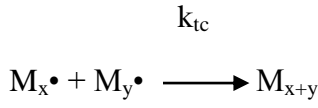
k_r ve k_i : Radikal oluşum ve başlatma hız sabitleri

İlerleme:



$R-M\cdot_{n-1}$ büyüyen makromoleküller, k_p : İlerleme adımındaki hız sabitini gösterir.

Sonlanma:



2.3.2. Monomer Konsantrasyonuna Bağlılık

Eğer oksidan ve redüktan konsantrasyonu monomere bağımsız ise, polimerizasyonun hız sabiti; $R_p \approx [M]$ dir. Reaksiyon hızının monomere bağımlılığı, başlatıcı etkisi (verimi) yüksek olduğunda, düşük dönüşümlerdeki sulu ortamdaki homojen redoks reaksiyonlarının çoğunda görülür. Ancak polimere dönüşümün yüksek olduğu, yüksek monomer konsantrasyonlarında bu ilgi olmaz. Bu sapma çözünen polimerden dolayı ortamın viskozitesindeki değişimden kaynaklanır.

Eğer başlatıcı hızı monomer konsantrasyonundan bağımsız ise, ya da ilk radikal sonlanması ya da zincir transferi ile erken sonlanma meydana gelirse, monomerdeki birinci mertebe bağımlılığından sapsmaları ayrıca gözlenebilir. Genelde polimerizasyon hızı ve polimerin molekül ağırlığı, monomer konsantrasyonunun artışı ile artar.

2.3.3. Yükseltgen ve İndirgen Maddeye Bağlılık

Oksidan ve redüktanın konsantrasyonunun yarı kuvvetine bağımlılık hem homojen ve hem de heterojen sistemlerdeki birçok redoks sistemlerle gösterilmiştir. Fakat çoğu sistemler aktivatör konsantrasyonu üzerine yarı mertebe bağımlılığı göstermesine rağmen reaksiyon hızının aktivatör konsantrasyonunda bağımsız olduğu henüz bulunamamıştır.

Katalizör konsantrasyonunun 0.5'inci kuvveti, sonlanma işleminin bimoleküler olduğunu gösterir. Ancak katalizör konsantrasyonu üstel değişimi 0.5-1 arasında, sonlanma reaksiyonu bimolekülerden ünimoleküllere değiştiği gözlenmiştir. Ünimoleküler sonlanma reaksiyon mekanizması, lineer zincir sonlandırıcıları olarak etki eden çözünmüş metal iyonları ya da safsızlıkların varlığına yorumlanır. Diğer taraftan 0.5'in daha altındaki değerler ilk radikal sonlanma oluşumunun bir göstergesidir.

2.3.4. Sıcaklık Etkisi

Polimerizasyon reaksiyon hızı sıcaklık arttıkça artar. Aktif merkez oluşumu ve ilerleme hızındaki bir artış polimer içinde monomerin dönüşüm hızını artırır. Buna karşılık sonlanma reaksiyonundaki artış bu işlemi geciktirir, reaksiyon zincirini kısaltır ve polimerin molekül ağırlığını azaltır.

2.3.5. pH Etkisi

Hem redoks hem de redoks olmayan sistemlerdeki reaksiyon ortamının, polimerizasyon hızının pH'a bağlılığı önemlidir. Örneğin persülfat-sülfite redoks çifti ile akrilonitrilin polimerizasyonu düşük pH'da gerçekleşir.

pH, dispers fazı toplama eğilimi ile ya da başlatma prosesinin hızını etkileyerek polimerizasyon hızını etkiler. pH'daki değişim ya redoks potansiyelinin değişiminin ya da redoks sisteminin komponentlerinin değişiminin veya reaksiyon hızını etkileyen bir komponentin parçalanması sonucudur.

2.3.6. Monomerlerin Yapısı

Polimerizasyon hızını etkileyen temel faktör monomer yapısıdır. Vinil monomerlerin polimerleşmesi çift bağların düzenine, doğasına ve süstituentlerinin sayısına ve yapısına bağlıdır.

2.3.7. Redoks Sistemler

Birçok indirgeme veya yükseltgeme reaksiyonları radikal oluşturur ve radikaller polimerleşmeyi başlatır. Bu tür başlatıcıların önemli avantajı çok geniş sıcaklık aralıklarında hatta düşük sıcaklıklarda radikal oluşumunu gerçekleştirebilmektedir. Aşağıda proje kapsamında kullandığımız Ce(IV) redoks sistemi açıklanmıştır.

2.3.7.1. Ce(IV) Redoks Sistemi

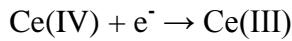
Seryum tek başına veya formaldehit, malonik asit, dekstran, dimetilformamid, pinakol aminler, alkoller, tioüre, asetofenon, tiyomalik asit gibi indirgeyici maddeler ile birlikte vinil monomerlerin polimerizasyonunda kullanılabilir.

Son yıllarda Ce^{4+} redoks sistemi ile glikoz, maltoz, dikarboksilli asit, hidroksi asitler ve aminoasitlerin, laktik asit ve kelatlaşma maddesi olarak amino metilen fosforik asit, redoks sistemleri kullanılarak akrilamidin polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Öz ve diğ., 2000; Mahadevaiah, 2007; Özeroğlu C. ve diğ., 2005).

Seryum tuzları hakkında genel bilgi verecek olursak; seryum tuzları kuvvetli oksitleyici maddelerdir. Birçok organik bileşiklerin oksidasyonunda kullanılır. Halojen asitleri, oksalik asit demir tuzları, sülfürik asit, asit çözeltisindeki hidrojen peroksit ile kolayca indirgenirler. Seryum tuzları asit çözeltileri içinde, gümüş katalizli amonyum persülfat, kurşun dioksit ile bazikleştirilmiş çözeltilerde ise alkali permanganat ve hipokloritlerle oksitlenir (Encyclopedia of Chemical Technology, IV, 1998)

İyi bir yükseltgen olan Ce(IV) sülfat çözeltisinin yararları şunlardır:

Ce(IV) sülfat çözeltileri uzun zaman asidik çözeltide bekletilse bile kolay kolay bozunmayan oldukça kararlı çözeltilerdir. Hatta konsantrasyonda önemli bir değişiklik olmadan kısa zaman kaynatılabilirler. Litresinde 10-14 ml derişik H_2SO_4 bulunduran Ce(IV) sülfat çözeltileri bile oldukça kararlıdır. Yüksek derişimlerdeki HCl çözeltilerinde indirgen madde tayinlerinde kullanılabilir. 0,1 N Ce(IV) sülfat çözeltileri büret ya da diğ er volumetrik cihazlarda okuma yanlışlıklarına neden olmayacak oranda sarı renge sahiptir. İndirgen maddelerle Ce(IV) sülfatın reaksiyonunun bir elektron alışverişı ile oluştuğu bilinmektedir.



Bu nedenle Ce(IV) sülfatın eşdeğ er ağırlığı mol ağırlığına eşittir. Bu da işlem yaparken kolaylık sağlar.

Ce(III) iyonları renksizdir. Bu yüzden Ce(IV) konsantrasyonlarındaki değışim kolaylıkla izlenir. Arsenik asit, sodyum oksalat, saf demir ya da susuz potasyum ferro

siyanür gibi birçok madde ile kolaylıkla nötrale edilebilir. Seyreltik sülfürik asit çözeltileri ile hazırlanan Ce(IV) sülfat çözeltileri kaynama sıcaklığında bile kararlıdır.

2.4. POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ

Polimerizasyon reaksiyonları laboratuvar şartlarında ya da endüstriyel amaçlar için yapılır. Bu reaksiyonlar genellikle aşağıdaki gibi fiziksel yöntemlerle elde edilir (Saçak, 2005). Bunlar;

- Kütle (Blok) polimerizasyonu
- Çözelti polimerizasyonu
- Süspansiyon polimerizasyonu
- Emülsiyon polimerizasyonu

2.4.1. Kütle Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu, monomerlerin doğrudan başlatıcı, ısı, ışın gibi polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştirildiği tekniktir. Katı, sıvı, gaz halindeki monomerler bu metodla polimerleştirilebilir. Kütle polimerizasyonunda reaksiyonlar ekzotermiktir (Köytepe ve diğ., 2006).

Bu polimerizasyonun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre polimerizasyon hızının yüksek olması, uygulama kolaylığı, basit ve ekonomik olması, oldukça saf ve temiz polimer eldesi, polimerin doğrudan işlenebilmesi gibi üstünlükleri bulunmaktadır. Ancak polimerizasyon sırasında artan ortam viskozitesi, ısı aktarımını ve karıştırmayı zorlaştırır. Ayrıca tepkimeye girmeyen monomerlerin temizlenmesi gerekir. En önemli dezavantajı açığa çıkan ısının ortamdaki kolayca uzaklaştırılmamasıdır ve sıcaklık kontrolü oldukça zordur. Bu dezavantajlar büyük ölçeklerde üretim yapılmasını sınırlar.

Özellikle laboratuvar çalışmalarında kullanılan polimerizasyon yöntemidir. Kondenzasyon polimerizasyonları için elverişlidir. Çünkü bu tür polimerizasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimer, reaksiyonunun en son aşamalarına kadar oluşamaz (Al, 2008).

2.4.2. Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer reaksiyona katılmayan (inert) bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözücü polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir (Köytepe ve diğ., 2006).

Çözelti polimerizasyonlarında çözücü seçimine çok dikkat edilmelidir. Çözücünün kaynama noktası, polimerden uzaklaştırılabilir olması, pahalı ve sağlıksız olmaması önemlidir. Daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler kullanılır. Çözücü olarak su da kullanılabilir örneğin, poliakrilamid, poli(akrilik asit), poli(metilmetakrilat) gibi bazı polimerler su ortamında sentezlenebilir (Köytepe ve diğ., 2006; Saçak, 2005).

2.4.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Bu yöntemde monomer uygun bir dağıtma ortamı içerisinde süspansiyon haline getirilir. Süspansiyon polimerizasyonunda, su en çok kullanılan dispersiyon ortamıdır. Monomer sulu fazda 0,01–0,5 cm çapında tanecikler halinde dağıtılır, yani monomerin suda süspansiyonu yapılır (Besergil, 2003). Süspansiyonun kararlı olması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için stabilizatör kullanılır. Polimer boncuklarının büyüklük dağılımı, karıştırma hızı, karıştırma tipi, monomer fazın hacim fraksiyonu, kullanılan stabilizatörün türü ve konsantrasyonu ile kontrol edilir. Stabilizatörler, polimerizasyonun başlangıç aşamasında monomer damlacıklarının birleşmesini, son aşamada ise oluşan polimer taneciklerinin aglomerasyonunu engellemek için kullanılır (Özkahraman, 2009). Stabilizatör olarak genellikle jelâtin, kaolin, pudra, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, alüminyum hidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılır. Ayrıca mekanik karıştırma ile taneciklerin birbirine yapışması engellenir. Polimerizasyon başlatıcısı olarak monomerde (organik fazda) çözünen başlatıcılar kullanılmaktadır. Sisteme uygun bir ısıtma programı uygulanarak monomer damlacıklarının küresel polimer tanecikleri haline dönüşmesi sağlanır. Polimerizasyon sonunda elde edilen polimer sudan süzülerek ayrılır ve kurutulur (Pişkin, 1987; Keleş, 2004).

2.4.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu birbirine karışmayan iki fazdan oluşmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonunda emülsiyon ortamı olarak çoğunlukla su kullanılır. Emülsiyon yapıcılar yüzey aktif maddelerdir. Molekül yapılarında hidrofil ve hidrofob gruplar bulundurlar ve bu moleküller polimerizasyon ortamında misel adı verilen küçük koloidal tanecikler oluştururlar (Baysal, 1981). Misellerde, emülsiyon yapıcı molekülün hidrofil ucu misel yüzeyine doğru, hidrofob ucu ise miselin merkezine doğru yönelir. Miseller oluşuktan sonra ortama monomer katılır ve monomerin bir kısmı miseller içerisine girer. Polimerizasyon miseller içerisinde gerçekleşir (Saçak, 2005). Çözeltideki emülsiyon yapıcı moleküller ile miseller arasında dinamik bir denge bulunur. Her misel 50 - 100 emülsiyon yapıcı madde molekülünden oluşur. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre arttırılırsa daha küçük boyutlarda, ama çok daha fazla sayıda misel tanecikleri oluşur ve sonuç olarak daha düşük molekül ağırlıklı polimer meydana gelir. Bu yolla polimerin molekül ağırlığını kontrol etmek mümkündür ve molekül ağırlığı dağılımı çok azdır. Reaksiyon ortamının oksijenle temasını kesmek amacıyla azot atmosferinde çalışılır. Diğer sistemlerle karşılaştırıldığında yüksek polimerizasyon hızı sayesinde yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir (Pişkin, 1999). Ortam viskozitesi düşük olup, karıştırma ve ısı transferi kolaydır. Üretim sürecinde fazla katkı maddesi kullanıldığından ürünlerde safsızlık oranı yüksektir (Keleş, 2004).

2.5. HİDROJELLER

Yapılarına çözücü alabilen ve çözücü alma kapasitesi kendi kütlesinin en az %20'si olan çapraz bağlı polimerler kserojel olarak tanımlanır. Çözücü olarak su kullanıldığında bu jellere hidrojel denir. Hidrojeller, çok miktarda su absorplama yeteneğine sahip homopolimer ya da kopolimerlerden oluşan, çapraz bağlı çözünmeyen polimerik ağ yapılar olarak tanımlanırlar (Byrme ve diğ., 2002; Barati ve diğ., 2010). Çapraz bağlı bu yapıda bağlar iyonik ya da kovalent olabilir. Bu bağlardan daha zayıf bağlar olan Van der Waals ve hidrojen bağları da çapraz bağ gibi davranabilirler. Bir jelin hidrojel olabilmesi için yapısında -OH, -NH₂, -COOH, -COOR vb. gibi polar su sever fonksiyonel grupların olması gerekmektedir. Bu gruplar su ile etkileşime girerek hidrojen bağlarını oluştururlar.

Bağlı duruma geçen su ile çevrilen su sever gruplardan dolayı jelin hacmi ve kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Bir jeldeki su sever grupların fazlalığı şişmeyi daha da arttırır.

2.5.1 Hidrojellerin Şişmesi

Polimer yapısındaki belirli bir hacmin ani değişimine şişme denir (Özgündüz, 2006). Şişme sadece küçük çözücü moleküllerinin, polimerin gözenek ve boşluklarına dolarak polimer fazına girmesi olayı değildir. Aynı zamanda küçük moleküllü bir sıvının polimer yapısında bir değişme oluşturması ile birlikte polimer tarafından soğurulması prosesi de şişmedir (Khare ve diğ., 1993).

Şişme, polimer moleküllerinin çok büyük olmasından dolayı tek yönlü karışma ile gerçekleşir. Küçük moleküllü bir sıvının polimerdeki bir çözeltisi olan şişmiş polimer, saf haldeki küçük moleküllü sıvı tabakası ile belli bir süre için birlikte bulunur. Ardından polimer zincirleri yeterli miktarda birbirlerinden uzaklaşır ve çözücü molekülleri polimer içine yavaş yavaş difüzlenmeye başlarlar. Burada daha derişik bir çözelti tabakası ile daha seyreltik bir çözelti tabakası bir arada bulunur. Bir süre daha geçtikten sonra, bu iki tabakanın derişimleri birbirine eşit olur ve tek fazlı homojen bir sistem ortaya çıkar. Şişme sınırlı veya sınırsız olabilir. Sınırsız şişme kendiliğinden çözeltiliye dönüşen şişmedir. Böyle bir olaya çözünme denir (Özgündüz, 2006).

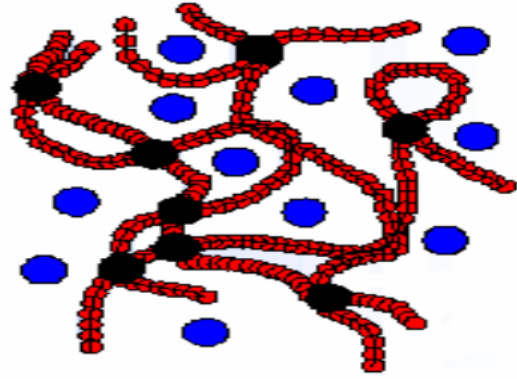
Küçük moleküllü bir sıvının hareketliliği çok yüksek, makromoleküllerin hareketliliği ise tersine çok düşüktür. Bu yüzden büyük moleküller bir çözücü fazına geçmekte zorlanırlar ve bir polimer çözünmeden önce içine çok miktarda sıvı alarak şişer. Sınırlı şişme küçük moleküllü sıvılar ile polimerlerin etkileşmesidir. Sıvıların polimer tarafından tutulma aşaması sınırlandığında, polimerin kendiliğinden çözünmesi mümkün olmaz yani polimer zincirleri tam olarak ayrılamazlar. Sonuç olarak birisi küçük moleküllü sıvının polimerdeki çözeltisi ve diğeri saf haldeki küçük moleküllü sıvı olmak üzere iki faz bir arada bulunur. Bu fazlar açıkça gözle görülebilir bir ara yüzey ile ayrılmıştır ve denge durumundadır. Eğer polimer kimyasal bağlardan oluşan bir ağ yapıya sahipse, polimerin ısısal bozunma sıcaklığının altındaki herhangi bir sıcaklıkta zincirler birbirinden ayrılamaz. Bu nedenle, çapraz bağlı polimerler doğal olarak çözünmez ama jel oluşturarak şişebilirler. Şişme, polimerik ağ yapılarının karakteristik bir özelliğidir. Çapraz bağlanma miktarına bağlı olarak polimerik ağlar

çözünmeden, çok yüksek miktarda sıvı absorblayabilirler. Bir polimerik jelin şişme yeteneğini içerdiği fonksiyonel grupların birbiriyle ve çözücüyle etkileşimi belirlemektedir. Zincirler arası itme ve çekme, kovalent olmayan elektrostatik, hidrofobik, Van der Waals ve hidrojen bağından etkilenmektedir. Hidrofobik etkileşimler bu tür fiziksel çapraz bağ benzeri etkileşimlerdir ve bu da jelin şişme davranışını etkilemektedir (Chung ve diğ., 2001; Arndt ve diğ., 1994; Kim ve diğ., 2003).

Polimer Çözeltisi:



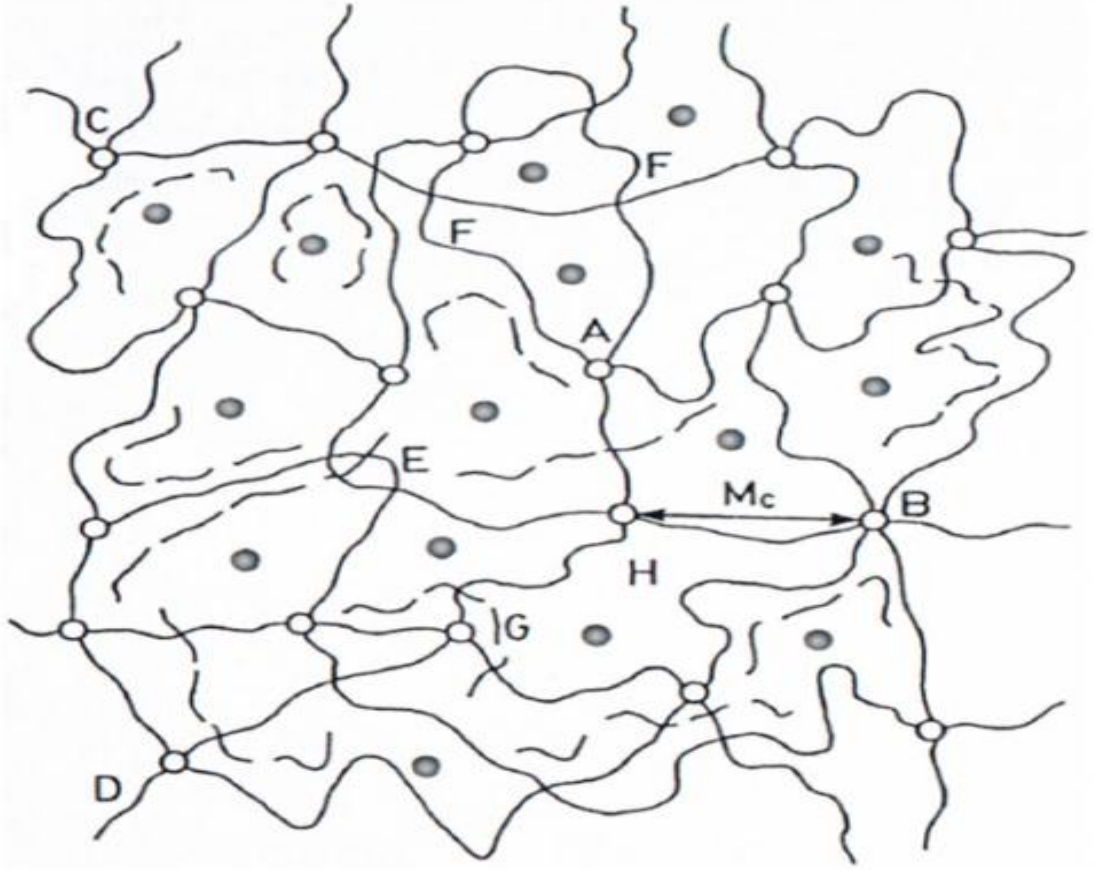
Polimerik Jel:



Şekil 2.3: Sulu ortamda farklı davranış gösteren polimer zincirlerinin çözelti ve hidrojel oluşturması.

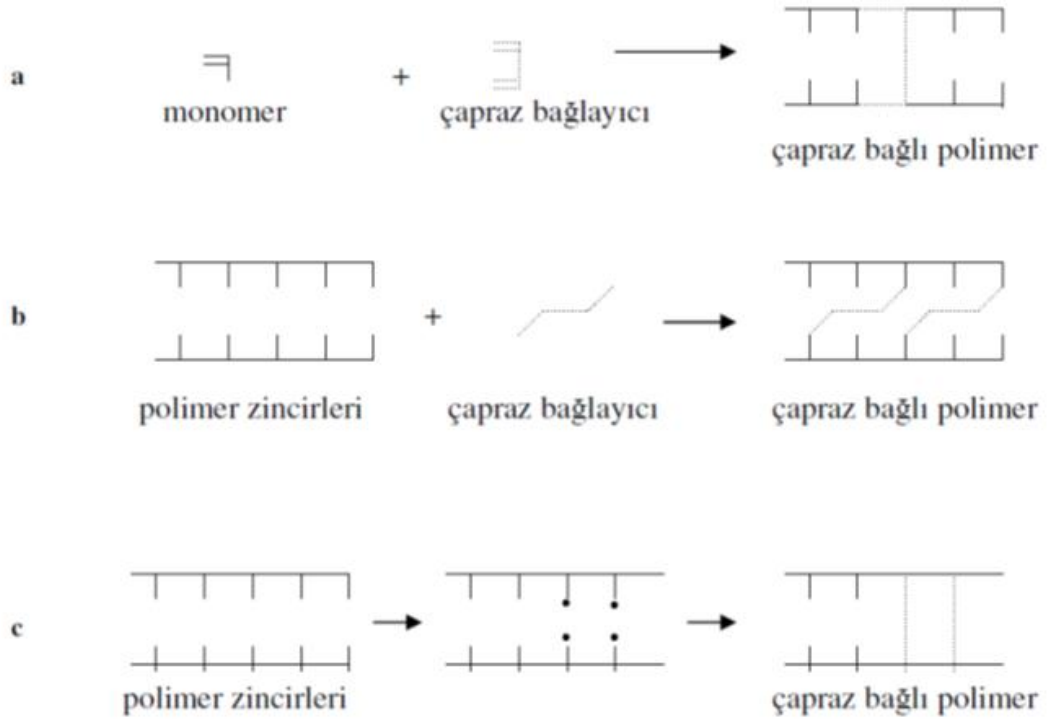
2.5.1.1. Çapraz Bağlanma

Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kimyasal ya da fiziksel bağlarla bağlanması ile oluşan polimerler olarak bilinirler. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmeyip şişerler. Böyle şişebilen çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler “jel” olarak tanımlanırlar. Çapraz bağ oluşumuna göre jel yapıları, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir (Rabek, 1980; Osada ve Khokhlov, 2001; Hennink ve Nostrum, 2002; Rubinstein ve Colby, 2004; Orlov ve diğ., 2005).



Şekil 2.4: Çapraz bağlı hidrojel yapıları A; dört fonksiyonlu, B; Çok fonksiyonlu çapraz bağları göstermektedir. C ve D; zincir uçlarıdır. E; Dolaşmış ve birbirine karışmış zincirleri göstermektedir. F; iki zincir takılmasını göstermektedir. G; çapraz bağlanmamış küçük zincirleri gösterir. M_c iki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütlesidir. H; difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk. ●; Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzyon yapan çözücü.

Kimyasal jeller: Zincirler arası kuvvetli kimyasal bağlarla çapraz bağlanmanın gerçekleştiği jeller olup sıcaklık, pH ya da çözücü bileşiminin değişmesi ile tekrar çözünmedikleri için tersinmez olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.5: Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri.

Kimyasal jellerde çapraz bağlanma tepkimesi çapraz bağlayıcı kullanılarak monomerden polimer oluşumu sırasında çapraz bağlayıcının ana zincirde yer alması şeklinde olabildiği gibi (Şekil 2.5 a) oluşmuş polimer zincirlerinin çapraz bağlayıcı ile kovalent bağlarla bağlanması şeklinde de (Şekil 2.5 b) olabilmektedir. Çapraz bağlayıcı maddeler, çapraz bağ dönüşümünü hızlandırıcı ve artırıcı etki yaparlar. Şekil 2.5 a tipi çapraz bağlanma tepkimelerinde en çok kullanılanlar; N,N'- metilenbisakrilamid, etilen glikol dimetakrilat, 1,4 bütandiol dimetakrilat, gibi iki fonksiyonlu, trimetilol propantriakrilat ve trimetilol propantrimetakrilat gibi üç fonksiyonlu çapraz bağlayıcılardır (Karadağ ve diğ., 2002a; Karadağ ve Saraydın, 2002b; Karadağ ve Saraydın, 2002c). Şekil 2.5 b tipi çapraz bağlanma tepkimelerinde ise, glutaraldehit, glioksal gibi çapraz bağlayıcılar kullanılmaktadır. Ayrıca iyonlaştırıcı ışınlar ile (Karadağ ve diğ., 1995; Karadağ ve diğ., 2001; Saraydın ve diğ.,) çapraz bağlayıcı kullanılmaksızın çapraz bağlanma da olabilmektedir (Şekil 2.5 c). İyonlaştırıcı ışınlar suda ve havada basit molekülleri iyonlaştıracak kadar enerji taşıyan elektromagnetik yayınımdır.

Fiziksel jeller: Zincirler arası hidrojen bağları, iyonik bağlar, koordinasyon bağları, heliks oluşumu veya hidrofobik etkileşimlerin neden olduğu çapraz bağlanmalar sonucu yumak oluşumu ya da polimer zincirleri arasındaki fiziksel dolaşıklıklarla oluşan jellerdir. Sıcaklık, pH ya da çözücü bileşiminin değişmesi ile homojen bir çözelti oluştururlar ve başlangıç koşullarına döndüğünde yeniden jelleşirler. Bu davranışları nedeniyle fiziksel jeller tersinir olarak da bilinirler.

Kimyasal ve fiziksel jellerde çapraz bağ oluşumu ve sınıflandırılması Tablo 2.1' de özetlenmektedir (Osada, 2001).

Tablo 2.1: Polimerik jellerin çapraz bağlanma yöntemi ile mekanizması.

Çapraz bağlanma mekanizması			
Polimer jeller	Kimyasal jeller	Polimerleşme sırasında	Kondenzasyon polimerizasyonu Serbest radikal polimerizasyonu Termal polimerizasyon Fotopolimerizasyon Radyasyon polimerizasyonu
		Polimerleşme sonrasında	Kimyasal çapraz bağlanma Fotoçapraz bağlanma Radyasyonla çapraz bağlanma
	Fiziksel jeller	Polimerleşme sonrasında	Hidrojen bağı İyonik bağ Koordinasyon bağ oluşumu Heliks oluşumu Hidrofobik etkileşimler

2.5.2. Hidrojellerde Faz Geçişi

Makromoleküllerin yapısını ve spesifik fonksiyonlarını belirlemek için dört adet moleküler etkileşim söz konusudur. Bunlar; Van der Waals etkileşimi, hidrofobik etkileşim, hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimlerdir. Jelin bir makroskopik molekül

olabilmesi dolayısıyla jelin büyüklüğü moleküler etkileşimdeki değişikliğe duyarlıdır. Bu nedenle, jelin dış kaynaklı pH, sıcaklık, çözücü bileşimi gibi fonksiyonlara bağlı olan boyutunun ölçülmesiyle polimer zincirinin yerel çevresini incelemek söz konusudur (Shibamaya ve diğ., 1993).

2.5.2.1. Van der Waals Etkileşimleri: Kısmen hidrolize edilmiş poliakrilamid jeli su\aseton karışımında faz geçişi göstermektedir. Polimer-polimer ilgisi Van der Waals etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Aseton, apolar zayıf çözücü, suya katılarak polimerler arasındaki çekici etkileşimin artmasını sağlayarak faz geçişinin gerçekleşmesine sebep olur. Geçiş ayrıca sıcaklık değişimi ile de gözlenebilmektedir. Bunun için çözücü karışımının geçiş başlangıcı sıcaklığına yakın olması gerekir. Jel düşük sıcaklıkta büzülürken yüksek sıcaklıkta şişer (Tanaka ve diğ., 1980).

2.5.2.2. Hidrofobik Etkileşimler: Saf suda hacim faz geçişi gösteren jelle çalışabilmek için, daha fazla hidrofobik yan gruplara sahip N-izopropilakrilamid kullanılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla yaklaşık 33.2 °C de jelin çökerek geçiş yaptığı gözlemlenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen bu değişikliğin nedeni polimer ağı ve su arasındaki hidrofobik etkileşimlerdir. Yüksek sıcaklıkta polimer ağı büzülür ve daha düzenli hale girmektedir (Hirokawa ve diğ., 1984).

2.5.2.3. Hidrojen Bağı: Hidrojen bağı etkileşimiyle hacim faz geçişini açıklamak için birbirinden bağımsız iki ağın birbirine karışmasıyla oluşan iç içe geçmiş polimerik ağları (IPN) ele alabiliriz. Örneğin, bir bileşeni poli(akrilamid) diğeri poli(akrilik asit) olan ağlar (Iimain ve diğ., 1991). Okano ve ark. (Okano ve diğ., 1992), düşük sıcaklıkta su içerisinde büzülen ve sıcaklık artışıyla hacmi artan jeli bulmuş ve geliştirmişlerdir. 30 °C' de keskin fakat devam eden bir hacim değişikliği gözlenmektedir. Bu araştırmacılar, ana etkileşimin hidrojen bağı olduğunu söylemişler ve iki polimer arasındaki var olan doğal kooperatif etkileşimlerin olduğunu belirtmişlerdir.

2.5.2.4. Elektrostatik Etkileşim: Hem katyonik hem de anyonik gruplar içeren polimerlere poliamfolit denilmektedir. Bu polimerler, pozitif veya negatif yüklüdür, uzun mesafelerde birbirlerini çeker, kısa mesafelerde birbirlerini iterler. Katayama ve ark. (Katayama ve diğ., 1992), yüksek ve düşük pH'larda şişen, nötr pH'larda ise büzülen jeller elde etmişlerdir. Nötr pH' larda katyonların ve anyonların her ikisi de

iyonize olup birbirlerini çekerler ve böylece jel büzülür. Düşük ve yüksek pH' larda ise iyonize olan gruplardan biri nötralize olurken diğeri de iyonize olur böylelikle jel şişer.

2.5.3. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Polimerik hidrojeller, hazırlama yöntemlerine, iyonik yüklerine, fiziksel yapılarına ve çapraz bağlanma durumlarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler (Swami, 2004). Bu sınıflandırma şematik olarak gösterilmiş ve önemli hidrojel türlerinden bazıları alt başlıklar halinde açıklanmıştır.

2.5.3.1. Hazırlama Yöntemine Göre

- Homopolimer hidrojeller
- Kopolimer hidrojeller
- Çoklu polimer hidrojeller
- IPN (interpenetrating networks) hidrojeller

2.5.3.2. İçerdikleri Yan Gruplara Göre

- Nötral (iyonik olmayan) hidrojeller
- İyonik hidrojeller
- Anyonik (negatif yüklü) hidrojeller
- Katyonik (pozitif yüklü) hidrojeller
- Poliamfolitik hidrojeller

2.5.3.3. Fiziksel Yapılarına Göre

- Amorf hidrojeller
- Yarı-kristalin hidrojeller
- Hidrojen bağlı hidrojeller
- Fiziksel hidrojeller
- Kimyasal hidrojeller

2.5.3.4. Kaynaklarına Göre

- Doğal hidrojeller
- Sentetik hidrojeller

2.5.3.5. Su İçeriklerine Göre

- Düşük şişme dereceli (20-50 %) hidrojeller
- Orta şişme dereceli (50-90 %) hidrojeller
- Yüksek şişme dereceli (90-99,5 %) hidrojeller
- Süper-absorbant (>99,5 %) hidrojeller

2.5.3.6. Kimyasal Kararlılıklarına Göre

- Biobozunur hidrojeller
- Biobozunmayan hidrojeller

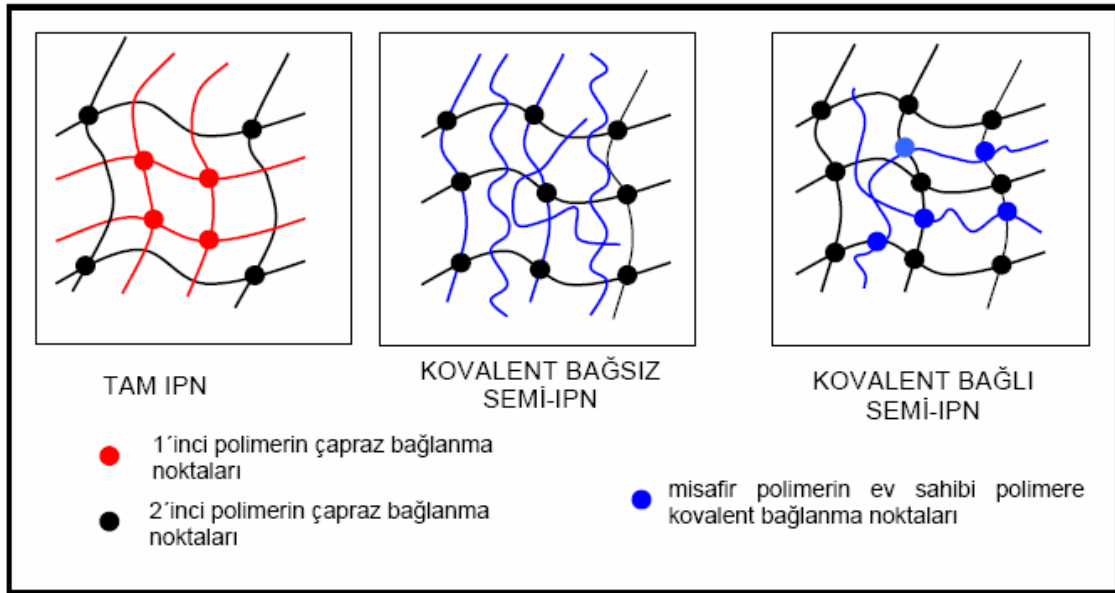
Homopolimer hidrojeller tek tür hidrofilik monomerlerden oluşturulur. Poli (2-hidroksi etil metakrilat), poli (gliseril metakrilat)' lar bu tür jellere örnek verilebilir. Yumuşak kontak lens yapımı ve kontrollü ilaç salım araçları gibi uygulama alanları vardır (Asıl, 2006).

Kopolimer hidrojeller iki komonomerin çapraz bağlanmasıyla hazırlanırlar; ancak monomerlerden en az bir tanesinin hidrofilik yapıda olması gerekir. Kopolimerik hidrojellerde çapraz bağlanma kovalent ya da iyonik olarak gerçekleşebilir (Asıl, 2006). En çok araştırılan kopolimerik hidrojellere poli (2-hidroksi etil metakrilat-akrilik asit) ve poli (2- hidroksi etil metakrilat-metil metakrilat) örnek olarak verilebilir (Swami, 2004).

Çoklu polimer hidrojeller üç veya daha fazla monomerden oluşan yapılardır. Bu tür hidrojellere hem pH' a hem de sıcaklığa duyarlı olan poli (N-izopropilakrilamid-akrilik asit-2-hidroksi etil metakrilat) [poli(NIPAAm-AA-HEMA)], poli(sodyum akrilat-N-izopropil akrilamid-akrilamid) [poli(SA-NIPAAm-AAm)] hidrojelleri örnek olarak verilebilir (Swami, 2004).

IPN veya iç içe geçmiş polimerik ağ yapılı hidrojeliler çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesi ile oluşur. Bu yapılardan en az biri diğerinin varlığında sentezlenir ve/veya çapraz bağlanır. Örneğin; polioksietilen ve poliakrilik asitten hazırlanan IPN yapılar mevcuttur. Öncelikle çapraz bağlı polioksietilen hazırlanır, daha sonra bu örgü akrilik asit, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı içeren karışımda şişirilirken polimerizasyon da gerçekleşir (Asıl, 2006). IPN' yi oluşturan iki polimerik örgünün birbiriyle uyumlu olması IPN oluşumunu artırır ve faz oluşumunu engeller.

Ayrıca IPN' yi oluşturan polimerler arasında kimyasal bağ bulunmadığı için her iki bileşen de kendi özelliklerini korur ve aranan şartlara sahip bir yapı oluşumunu sağlayabilir (Swami, 2004). Yarı-IPN tipi hidrojelilerde polimerlerden biri çapraz bağ içerirken diğeri içermez (Lorenzo ve diğ., 2005). Bu tür hidrojelilerde misafir polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapının içinde kovalent bağlı ya da bağısız olarak bulunabilirler. Kitosan ve türevleri gibi polisakkaritler, polivinilalkol (PVA), poli (etilen oksit) (PEO), polimetakrilik asit (PMA), poli (N-izopropil akrilamid) (PNIPAAm) gibi polimerlerden IPN ve yarı-IPN hidrojelileri elde edilebilir (Asıl, 2006). Şekil 2.6' da IPN hidrojel türleri görülmektedir.



Şekil 2.6: IPN türü hidrojellerin türleri.

İyonik olmayan hidrojel yapılarında yüklü gruplar bulundurmeyen homopolimerik veya kopolimerik nötr hidrojelldir. Çözücünün osmotik basıncı yan zincirin gerilme enerjisi ile dengelendiği zaman denge değerine kadar şişerler. Bu hidrojellderin şişme ve büzülme durumları genellikle çevre sıcaklığındaki değişimin bir sonucu olarak meydana gelir (Ostroha ve diğ., 2004).

İyonik hidrojelldir polielektrolitler olarak da bilinirler, iyonik yüklü monomerlerden hazırlanırlar. Bu hidrojelldir monomer yüklerinin pozitif ya da negatif olmasına göre katyonik ve anyonik hidrojelldir olarak isimlendirilirler. Ayrıca pozitif ve negatif yüklerin her ikisinin de bir arada bulunduğu poliamfolitik hidrojelldir mevcuttur (Sutani ve diğ., 2002; English ve diğ., 1998). İyonik hidrojelldir ana zincirinde yüklü grupların bulunması uyarılara duyarlılıkları artırır (Asıl, 2006). Bu iyonik ağ yapılar hem asidik hem de bazik gruplar içerirler. Uygun pH ve iyonik şiddetteki sulu ortamda bu gruplar iyonize olur ve jelde sabit yükler meydana gelir. Bu yüklerin elektrostatik itme kuvvetlerinin sonucunda ağ yapı içerisine daha çok çözücü girebilir ve şişme dereceleri artar.

Anyonik hidrojelldir, genellikle negatif yüklü asidik veya anyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir anyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşur. Bunlar dış ortam pH' ına bağlı olarak denge şişme davranışlarında ani değişimler gösterirler (Asıl, 2006).

Ortam pH' ı iyonlaşacak grubun pK_a değerinin üzerinde olduğu zaman, polimer üzerindeki yüklü grupların sayısı artar ve buna bağlı olarak zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri güçlenir. Bu da ağ yapının hidrofilik özelliğini artırarak yüksek değerlere ulaşılmasını sağlar (Peppas ve diğ., 2004). Anyonik hidrojelldir hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan monomere; akrilik asit, itakonik asit ve krotonik asit örnek olarak verilebilir (Aras, 1998).

Katyonik hidrojelldir, pozitif yüklü bazik veya katyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir katyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşur. Katyonik hidrojelldir hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan monomerlerden bazıları aminoetil metakrilat ve türevleri ile 4-vinil piridindir (Swami, 2004). Bu hidrojelldir ortam pH' ı iyonlaşacak grubun pK_b değerinin altında olduğu zaman iyonlaşırlar ve zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvveti artar. Bu da ağ

yapının artan hidrofilik özelliğine sahip olmasına ve yüksek şişme değerlerine neden olur (Peppas ve diğ., 2004).

2.5.4. Hidrojellerin Eldesi ve Yapısı

Hidrojellerin hazırlanması kimyasal başlatıcılı serbest radikal polimerleşmesi ile veya yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesi ile gerçekleştirilir (Asıl, 2006).

2.5.4.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Hazırlanması

Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanması, doğrusal veya dallanmış homopolimer ya da kopolimerin az miktarda çapraz bağlayıcı kullanarak doğrudan çapraz bağlanması ile gerçekleştirilir (Asıl, 2006).

Kimyasal çapraz bağlanma en az iki fonksiyonel gruba sahip küçük molekül ağırlıklı bir çapraz bağlayıcının kullanımını gerektirir. Çapraz bağlayıcı, sahip olduğu iki veya daha fazla fonksiyonel grupla, iki yüksek molekül ağırlıklı zinciri birbirine bağlar (Emik, 2003).

En çok kullanılan çapraz bağlayıcılara gluteraldehit, formaldehit, maleik asit, etilenglikol dimetakrilat ve N,N-metilenbis(akrilamid) örnek olarak verilebilir (Champ ve diğ., 2000; Wang ve diğ., 2001).

Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanmasında başlatıcı olarak genellikle radikalik başlatıcılar kullanılır. En çok kullanılan radikalik başlatıcılar, amonyum persülfat, potasyum persülfat ile benzoil peroksit gibi peroksitlerdir (Champ ve diğ., 2000).

2.5.4.2. Yüksek Enerjili Işınlar ile Hidrojel Hazırlanması

Yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesinde, uyarılma α , β ve γ ışınları, elektronlar, protonlar ve nötronlar gibi hızlandırılmış taneciklerin etkisi ile yapılır ve özellikleri itibari ile fotokimyasal polimerleşmeye benzer. Bu yöntemin üstünlükleri, polimerleşmenin katı, sıvı, gaz fazlarından istenilen fazlarda yapılabilmesi ve başka yöntemlerle polimerleştirilmesi zor olan monomerlerin kolayca polimerleştirilmesidir (Özgündüz, 2006).

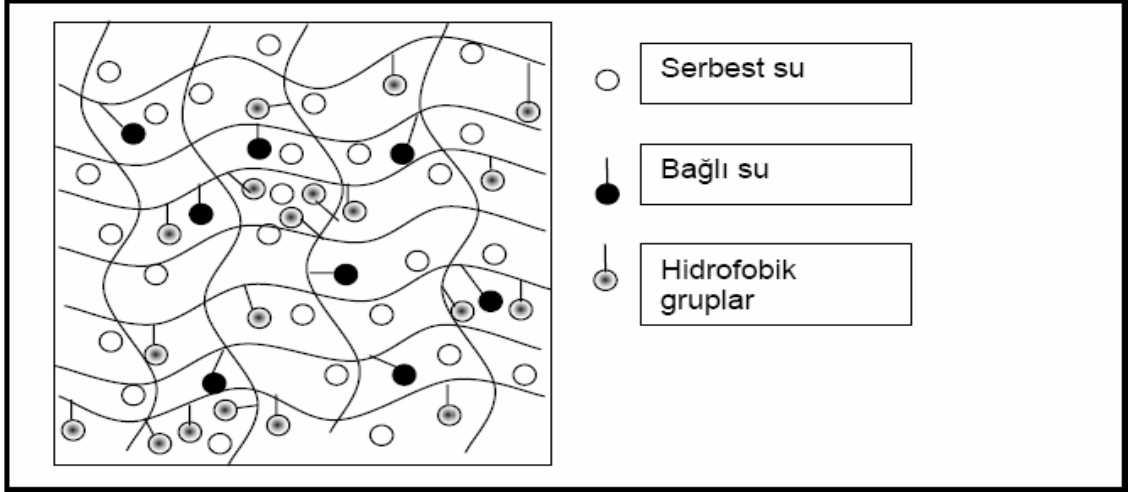
2.5.5. Hidrojellerde Suyun Konumu

Çapraz bağı homo veya kopolimerik yapıların hidrojel olarak tanımlanabilmesi için -OH, -NH₂, -COOH, -COOR vb. gibi polar ve hidrofilik (su sever) fonksiyonel grupların bulunması gerekir.

Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar. Bağlı duruma geçen su moleküllerinin varlığı ile hidrofilik gruplar çevresinde kütleli bir büyüme olur ve jel şişmeye başlar. Hidrofilik grupların fazlalığı ile şişme arasında nicel bir ilişki vardır (Asıl, 2006).

Şişmiş bir jelde üç tür suyun varlığından söz edilir.

- Bağlı su: Polimerin polar grupları ile bağ yapabilen sudur. Bu bağ türünün hidrojen bağı olduğu ileri sürülmektedir.
- Ara yüzey suyu: Polimerin hidrofobik (su sevmeyen) grupları çevresinde toplanan sudur. Hidrojen bağı gibi bir bağdan söz edilememekle beraber hidrofobik gruplar çevresinde hidrojen bağından daha zayıf bir bağlanma olabileceği öne sürülmektedir.
- Serbest ya da kütle su: Çapraz bağı polimerlerin gözeneklerini dolduran bu su, normal su gibi davranır. Yani bir bağ söz konusu olmadan fiziksel olarak su molekülleri gözenekler içinde yer alırlar, polimerle etkileşmezler (Asıl, 2006). Şekil 2.7' de bir jelde bulunabilecek su türleri görülmektedir.



Şekil 2.7: Şişmiş bir hidrojeldeki suyun bulunma çeşitleri.

2.6. AKILLI POLİMERLER

Çeşitli uygulamalarda kullanılan polimerlerin, gerçek sistemlere benzer olarak dış ortamdan gelebilecek uyarılara cevap verebilecek niteliklere sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla hazırlanan ve dış ortamdan gelen herhangi bir uyarı sonucunda yapısal değişime uğrayarak tersinir fiziksel veya kimyasal özellikler gösteren polimerlere ‘uyarı-cevap polimerleri ya da akıllı polimerler’ denilmektedir (Demirkol, 2006). Bu tersinir değişim, belli bir uyarıcı aralığında yavaş yavaş olabildiği gibi, ani/keskin bir değişim şeklinde gözlenebilmektedir. Bu olay termodinamik olarak hacim faz geçişi ‘volume phase transition’ (VPT) olarak adlandırılmaktadır (Emik, 2003).

Polimerlerden üretilen uyarı-cevap hidrojelleri uyarı türüne göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler.

- Sıcaklığa duyarlı hidrojeller
- pH-duyarlı hidrojeller
- Elektrik alana duyarlı hidrojeller
- Magnetik alana duyarlı hidrojeller

- Çözücü duyarlı hidrojeller

Bazı hidrojeller birden fazla uyarıcıya karşı duyarlı olabilirler. Örneğin, sıcaklık-pH duyarlı hidrojeller, iyon-pH duyarlı hidrojeller gibi.

2.6.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller

Uyarıcının sıcaklık olduğu sıcaklığa duyarlı hidrojeller durumunda hacim faz geçişinin gerçekleştiği sıcaklık, hacim faz geçişi sıcaklığı ‘volume phase transition temperature’ (VPTT) veya alt kritik çözelti sıcaklığı ‘lower critical solution temperature’ (LCST) olarak adlandırılmaktadır (Emik, 2003).

Sıcaklık-duyarlı hidrojellerin genel özelliği; metil, etil ve propil gibi hidrofobik grupların varlığıdır (Qui ve Park, 2001).

Sıcaklığa duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında en çok kullanılan ve üzerinde inceleme yapılan monomer N-izopropilakrilamid’ (NIPAm) dir. NIPAm için –CONH grupları hidrofilik ve –CH(CH₃)₂ grupları hidrofobiktir. Sulu ortamlarda hızlı bir şekilde serbest radikal polimerizasyonuna uğrayarak yüksek molekül ağırlıklı polimerler oluşturur. Poli (NIPAm)’ ın LCST değeri 32-34 °C arasında değişiklik göstermektedir (Zhang ve diğ., 2000).

pNIPAm hidrojellerinin hazırlanmasında, jelin suda çözünmesini önlemek için, N,N’-metilenbis(akrilamid) (MBAA), glioksalbis(diallilasetal) (GLY) gibi bir çapraz bağlayıcı kullanılmaktadır (Xue ve diğ., 2001). Bünyesinde bulunan hidrofobik gruplardan dolayı, pNIPAm jelinin düşük olan su absorpsiyonunu artırmak için, hidrojel; NIPAm ve çapraz bağlayıcı monomerleri ile birlikte, akrilamid (AAm), akrilik asit (AA) gibi suda çözünen üçüncü bir monomer varlığında hazırlanabilir (Huglin ve diğ., 1997). Kullanılan üçüncü monomerin miktarı oluşan polimerin hazırlanma sıcaklığında suda çözünmeyeceği ve sıcaklığa duyarlılığın fazla azalmayacağı oranda olmalıdır (Pelton, 2000). Pek çok başka çalışmada ise üçüncü monomer olarak, metakrilik asit (MAA), 2-akrilamido 2-metilpropansülfonik asit (AMPS), sodyum metakrilat (NaMA) (Xue ve diğ., 2001), N-hidroksimetilakrilamid (NHMAAm) (Yıldız ve diğ., 2001) kullanılmıştır.

Sıcaklık-duyarlı polimerlerin önemli ve faydalı bir özelliği; LCST sıcaklıklarının monomer kompozisyonunun değişmesiyle kontrol edilebilmesidir. Hidrofobik bir monomer katılması LCST' nin azalmasına neden olurken (Xue ve Hamley, 2002), hidrofilik bir monomer LCST sıcaklığını yükseltir (Huglin ve diğ., 1997).

Pek çok uyarı-cevap jeli için su tutma/bırakma olayı difüzyon kontrollüdür. Bu sebeple sıcaklığa duyarlı hidrojellerde, jelin boyutu cevap hızını etkilemektedir. Çoğu çapraz bağlı polimer için 10^{-7} - 10^{-6} cm²/s değerinde olan difüzyon katsayısını 100 katı kadar artırmak kolay olmadığından, jel boyutunun küçültülmesi çabuk cevap için en iyi çözümdür (Emik, 2003). Sıcaklığa duyarlı hidrojellerde jelin mikrojel olması durumunda sıcaklığın yükseltilmesiyle, büzülme saniyeler içinde gerçekleşirken, makrojel olması durumunda bu süre daha uzundur. Sürenin uzaması ise sıcaklıkla büzülen dış yüzeyin iç taraftan gelen suyun geçişini engellemesinden kaynaklanmaktadır (Zhang ve Zhuo, 2002).

NIPAAm' in polimerizasyonunda, başlatıcı olarak amonyumpersülfat (APS) veya potasyumpersülfat (KPS) gibi redoks tipi başlatıcılar ve hızlandırıcı olarak da N,N,N',N'-tetrametiletilediamin (TEMED) veya potasyumbisülfid (KBS) kullanılmaktadır. Yapısının NIPAAm' a benzemesi ve suda çözünürlüğü nedeniyle N,N'-metilenbisakrilamid en çok kullanılan çapraz bağlayıcıdır.

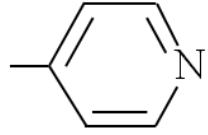
2.6.2. pH'a Duyarlı Hidrojeller

Yapılarında karboksilik asit ve primer aminler gibi pendant asidik, bazik gruplar veya sülfonik asit ve kuaterner amonyum tuzları gibi kuvvetli asit ve bazlar içeren jeller ortam pH' ındaki değişime bağlı olarak iyonlaşır ve jel özellikleri değişim gösterir. Bu tür yapılara 'pH-duyarlı hidrojel' denilmektedir. İlk çalışılan pH-duyarlı hidrojeller akrilik asit ve metakrilik asit tabanlı hidrojellerdir (Arı, 1998). Asidik grup içeren hidrojellerde ortam pH' ının artmasıyla, bazik grup içerenlerde ise ortam pH' ının azalmasıyla birlikte denge şişme değeri artar. Örneğin; -COOH grupları bazik ortamda -COO⁻ iyonlarına dönüşür. Ortamdaki -COO⁻ iyonları birbirlerini iter ve jelde şişme gözlenir (Küçük, 2002).

pH-duyarlı hidrojeller, polimer zincirinde veya çapraz bağlarda bir veya daha fazla sayıda iyonik veya iyonlaşabilen monomer içeren yapılardır. Kopolimerizasyon nötral

hidrofilik veya hidrofobik monomerlerle sağlanır. Pek çok uyarı-cevap jelinde olduğu gibi pH-duyarlı jellerde de hidrofobik monomerler yapıya mekanik dayanım kazandırmak amacıyla eklenir (Xue ve Hamley, 2002). Monomer türü ve çapraz bağlayıcı ajan türü ve miktarı değiştirilerek istenen özelliklerde hidrojeller sentezlenebilir. Tablo 2.2’ de pH-duyarlı jellerin hazırlanmasında kullanılan monomerlerin bazıları verilmiştir.

Tablo 2.2: pH-duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler.

Tür	Monomer	pH-duyarlı grup
Asidik	Akrilik asit	-COOH
	Metakrilik asit	-COOH
	Sodyum stiren sülfonat	-SO ₃ ⁻ Na ⁺
	Sülfoksietil metakrilat	-SO ₃ H
Bazik	Aminoetil metakrilat	-NH ₂
	N,N-dimetilaminoetil metakrilat	-N(CH ₃) ₂
	N,N-dietilaminoetil metakrilat	-N(CH ₂ CH ₃) ₂
	Vinil piridin	
	Vinilbenzil trimetilamonyum klorit	-N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻

pH-duyarlı hidrojellerin denge şişme dereceleri; iyonik monomerlerin yüklerine, iyonlaşabilen grupların pK_a değerlerine, iyonlaşma derecesine, ağ yapıdaki iyonlaşan grupların konsantrasyonlarına, çapraz bağ yoğunluğuna, polimer zincirlerinin yapısına, pH’ a, iyonik şiddete ve şişme ortamına bağlıdır (Yılmaztürk, 1998).

Hidrojeldeki iyonlaşabilen monomer konsantrasyonu jelin şişmesinde ve pH duyarlılığında önemli etkiye sahiptir. Bu etki; iyonlaşabilen monomerlerin nötral monomerlere göre daha hidrofilik olmasıyla açıklanır. İyonlaşabilen monomerler asidik gruplara sahipse, pH’ ın artmasıyla iyonlaşma artmakta; bazik gruplara sahipse pH’ ın

artmasıyla birlikte iyonizasyon azalmaktadır. İyonlaşma derecesi arttığında ise jeldeki şişme artmaktadır.

Bir jelde çapraz bağ miktarı arttıkça, jel yapısı daha gergin ve sert olmaktadır. Bu da şişmeyi sınırlayıcı etki yapmaktadır. Diğer uyarı-cevap jellerinde olduğu gibi, çapraz bağ yoğunluğu ne kadar fazla ise şişme o kadar az olmaktadır. İyonik şiddetin artması jel içindeki osmotik basıncın azalmasına neden olur, bunun sonucunda da jelin denge şişme değeri azalır (Yıldız, 2001).

2.6.3. Sıcaklık ve pH'a Duyarlı Hidrojeller

Bu tür hidrojellerde hem sıcaklığa duyarlı hem de pH' a duyarlı işlevsel gruplar birlikte bulunurlar. pH' a duyarlılığı polimer yapısındaki $-COOH$, $-NH_2$ grupları sağlarken; sıcaklığa duyarlılık ise PNIPAm örneğinde olduğu gibi hidrofilik ve hidrofobik gruplar tarafından sağlanır. Hidrojel uygun ortama geldiğinde, her grup kendi işlevini gerçekleştirir.

N-izopropil akrilamid yanında farklı monomerler kullanılarak yapılan çalışmalar da vardır. Poli(vinil eter-akrilik asit) hidrojeli bu tür jellere örnek olarak verilebilir. Burada vinil eter monomeri sıcaklığa duyarlılığı sağlarken; akrilik asit monomeri de pH'a duyarlılığı sağlamaktadır (Gümüşderelioğlu ve Topal, 2005).

2.6.4. İyon ve pH'a Duyarlı Hidrojeller

İyon ve pH değişimine cevap veren hidrojellerle ilgili çalışmalar artarak sürmektedir. Bu tür hidrojellerde yine en çok akrilamid monomerlerine rastlamaktayız. pH'a duyarlılığı sağlamak için ise yine asidik veya bazik gruplar içeren monomerler kullanılmaktadır.

Chitosan-g-poli(akrilik asit-akrilamid) hidrojelinin iyon ve pH duyarlılığına sahip olduğu bulunmuştur. Jelin pH ve iyon duyarlılığı farklı deneylerde incelenmiştir.

Jel; iyon duyarlılığını incelemek için aynı konsantrasyonlarda $NaCl$ ve $CaCl_2$ çözeltilerine konulduğunda, jelin bu çözeltilerde farklı şişme oranlarına sahip olduğu bulunmuştur. Bu farklılığın nedeni Na^+ ve Ca^{2+} iyonlarının valans değerleridir. Polimer ağ yapısı içinde karboksilat grupları katyonlarla etkileşmektedir. Deney sonucunda $NaCl_{şişme} > CaCl_{2şişme}$ olduğu gözlenmiştir. 2 değerlikli kalsiyum iyonları varlığında,

çapraz bağ yoğunluğu artar. Çünkü karboksilat grupları ile Ca^{2+} etkileştiğinde ‘iyonik çapraz bağlanma’ noktaları meydana gelir. Bu da jelin şişmesini azaltıcı rol oynar.

Jel; NaCl çözeltisine konulduğunda zamanla şişerken; buradan alınıp $CaCl_2$ çözeltisine konulduğunda büzülmeğe. Büzölmüş jel yeniden NaCl çözeltisine alındığında Na^+ iyonları Ca^{2+} iyonlarıyla yer değiştirir ve jel tekrar şişmeye başlar. Bu deney jelin iyon değiştirici sistemlerde kullanılabilceğinin göstergesidir.

Bu jelin pH duyarlılığı pH: 1.0-13.0 arasındaki değişen ortamlarda incelenmiştir (NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır) ve pH değişiklikleriyle birlikte hidrojeldeki değişimler gözlenmiştir. Bu deneyde iki keskin şişme davranışı gözlenmiştir. Asidik şartlardaki NH_3^+ itmeleri ve bazik ortamdaki COO^- itmelerinin olduğu bölgeler keskin değerleri oluşturur. pH’a duyarlılık $-COOH$ ve $-CONH_2$ grupları nedeniyledir (Mahdavinia ve diğ., 2004).

2.6.5. Magnetik Alana Duyarlı Hidrojeller

Magnetik alana duyarlı jellere özel olarak ferrojel denilmektedir. Ferrojel hazırlanırken diğer jellerdeki gibi özel bir monomer seçimi yoktur. Burada önemli olan jelin çapraz bağlı yapılar içermesidir. Sonradan katılan dolgu maddeleriyle jele magnetik özellik verilmektedir. Genellikle dolgu maddesi olarak çözelti ortamında elde edilen Fe_3O_4 katılır. Polivinilalkol jeli yaygın olarak çalışılan ferrojeldir. Bu jel; hazırlanan polimer çözeltisiyle Fe_3O_4 çözeltisinin karıştırılıp daha sonra kurutulmasıyla hazırlanır (Varga ve diğ., 2005). Burada katılan dolgu maddesi ve çapraz bağ yoğunluğu jelin özelliklerini belirler.

2.6.6. Elektrik Alana Duyarlı Hidrojeller

Magnetik alana duyarlı hidrojellerde olduğu gibi; elektrik alana duyarlı hidrojellerde de özel bir monomer seçimi yoktur. Ancak elektrik alan duyarlı hidrojeller genellikle IPN hidrojeli şeklinde hazırlanır (Kim ve diğ., 2002).

Bir jelin elektrik alana duyarlılığını incelemek için şu yollar izlenir.

- Jel sentezlenir, gerekli koşullarda kurutulur.
- Kurutulan jel; bir elektrolit içinde (ör: NaCl) şişirilir, belli boyutlarda kesilir.

- Petri kabına belli derişimlerde NaCl çözeltisi konur. Bu çözeltiye aralarında belli bir mesafe bulunan bir çift elektrot yerleştirilir. Jel bu iki elektrodun tam ortasına konulur. Petri kabının altına beyaz bir kâğıt konulur ve jelin yeri işaretlenir. Elektrik alan uygulandığında jelin anoda veya katoda gittiği belirlenir ve sapma açısı ölçülür.

- Kitosan/poli(allilamin) IPN jeli

- Kitosan/poli(akrilonitril) semi-IPN jeli

- Poli(PVA)/poli(akrilik asit) IPN jelleri üzerinde yaygın olarak çalışılan elektrik alana duyarlı jellerdir.

2.6.7. Çözücü Duyarlı Hidrojeller

Günümüzde yaygın olmamakla beraber; çözücü bileşiminin değiştirilmesi ile faz geçişine uğrayan hidrojeller sentezlenmektedir. Jelin çözücüye olan duyarlılığı jel yapısındaki gruplar ile çözücü molekülleri arasındaki benzerliğe dayanmaktadır. Grupların benzer olması jelin çözücüye duyarlılığını artırmaktadır. NIPAAm ve akrilamid jellerinin dimetilsülfoksit-su karışımı içerisindeki şişme davranışları örnek olarak verilebilir. Dimetilsülfoksit konsantrasyonu %33' ün altında olduğunda NIPAAm jel az miktarda şişmekte, konsantrasyon %33' ün üzerine çıktığında ise yapıda aniden büzülme görülmektedir (Arı, 1998). Kısmi hidrolize poliakrilamid, akrilamid/akrilik asit kopolimeri gibi iyonik gruplar içeren hidrojellerin ortamdaki aseton konsantrasyonunun % 0 dan % 100 e değişimi ile hacim faz değişimine uğradığı görülmüştür (Küçük, 2002). Bunun yanında çözücü bileşimine duyarlı bir jel aynı zamanda gerekli şartları sağlıyorsa diğer uyarıcılara (pH, sıcaklık, iyon vb.) karşı da duyarlı olabilmektedir.

2.7. HİDROJELLERDE KARAKTERİZASYON

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en temel olanları; ısısız, mekanik ve spektroskopik özelliklerin tanımlanmasına ve şişme özelliklerinin araştırılmasına yönelik yöntemlerdir.

Polimerlerin yapı tayininde kullanılan spektroskopik yöntemlerin başında Infrared Spektroskopisi gelmektedir. Öte yandan UV-Görünür bölge spektroskopisi ile NMR

(Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi) tekniklerinin kullanıldığı da bilinmektedir. Kopolimerlerin IR analizi ile, kopolimer bileşiminin nitel ve nicel analizi yapılabilmektedir (Rabek, 1980).

2.7.1. Spektroskopik Özellikler

Polimerik yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntem infrared (IR) spektroskopisidir. Polimerik malzemelerin saf halde pek çoğunun IR spektrumları alınmış ve literatüre sunulmuştur. Bunlar, bilinmeyen madde analizinde IR atlaslarında var olanlar ile karşılaştırılarak değerlendirme yapılabileceği gibi, ayrıca absorpsiyon bantlarının gözlemlenerek frekanslardan yararlanılarak da polimer yapısı hakkında bazı bilgiler kazanılabilir. Kopolimerlerin IR analizleri ile kopolimer bileşiminin nitel ve nicel olarak izlenebilmesi olanaklı olmaktadır.

Günümüzde bilgisayar bağlantılı fourier transform infrared spektrofotometreleri ile daha duyarlı analizler yapılmaktadır. Dalga boyu ayırıcısı yerine bir interferometrenin kullanıldığı bu teknikte, tüm dalga boylarında yayılan ışınlar bilgisayar yardımıyla her dalga boyunda ayrı ayrı çözümlenerek soğurumlar toplanmaktadır. Böylece düşük derişimlerdeki örneklerle çalışılabilmekte ve en zayıf soğurum değerleri bile büyük duyarlılıkla ölçülebilmektedir (Skoog ve Leary, 1992).

2.7.2. Şişme Karakterizasyonu

2.7.2.1. Dinamik Şişme Çalışmaları

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması önemlidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücüye konulan polimerin kütledeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur (Alexev ve diğ., 1999; Dolbow ve diğ., 2004).

% Şişme, %SD; aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$\%SD = (m_t - m_0) 100 / m_0 \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte m_0 ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, m_t ; t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. Denge durumuna ulaşıldığında şişmiş hidrojel en büyük şişme değerine sahip olur.

2.7.2.2. Dengede Su İçeriği

Çözücüyle dengede bulunan hidrojeller için denge şişme değeri (SD)

$$SDD = (m_{SDD} - m_0) / m_0 \quad (2.9)$$

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikte

m_{SDD} ; dengedeki şişmiş hidrojelin kütlesini,

m_0 ; kuru hidrojelin kütlesini göstermektedir (Saraydın ve diğ., 2004).

2.7.2.3. Şişme Kinetiği ve Difüzyon Türünün Belirlenmesi

Polimerik ve kopolimerik yapıların şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; aşağıdaki eşitlik yardımı ile incelenebilir (Ende ve diğ., 1996; Ende ve diğ., 1997; Peppas ve diğ., 1983; Saraydın ve diğ., 2004).

$$F = m_t / m_{SDD} = kt^n \quad (2.10)$$

Bu eşitlikte;

m_t ; t anında hidrojelin kütlesi,

m_{SDD} ; hidrojelin dengedeki kütlesi,

n; çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli,

k; jelin ağ yapısına bağlı olarak değişen bir sabiti göstermektedir (Fick Sabiti).

F; jelin t anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır. Difüzyon türünün belirlenebilmesi için n parametresinin bilinmesi gerekir. Difüzyon üsteli n, şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve çözücü kütlesinin %60'lık kesiminin ($F < 0,60$) jele girmesi için geçen zaman aralığında $\ln F - \ln t$ grafiğinden elde edilecek doğrunun eğiminden bulunabilmektedir. Bulunan bu değerler aynı zamanda difüzyon katsayısının hesaplanmasında da kullanılır.

$$\ln F = \ln k + n \ln t \quad (2.11)$$

Çözücünün difüzyon hızı ve hidrojel çözücü sisteminin durulma hızı hidrojellerde şişmeyi denetleyen iki önemli parametredir. Difüzyon türü ve mekanizması bu

parametrelere bağılı olarak aşağıdaki sınıflandırmaya göre yapılmaktadır (Peppas ve diğı., 1986; Ende ve diğı., 1996; Ende ve diğı., 1997; Evren, 2012; Emik, 2003; Dalaran, 2011).

Fick tipi difüzyon (Durum I): Durulma hızının difüzyon hızından daha büyük olduğı ve denge şişme değıerine kısa sürede ulaşıldığı difüzyon türüdür. Bu durumdaki şişme, difüzyon olayı ile denetlenir ve polimerik yapıya giren ya da yapıdan çıkan türün miktarı zamanın karekökü ile orantılı olarak artar ($n=0,5$).

Fick tipi olmayan difüzyon (Non-Fickian) : $0,5 < n < 1$ olması durumunda, hidrojin şişmesi relaksasyon kontrollüdür. Yani suyun difüzyonu polimer segmentlerinin genişlemesi ile sınırlandırılmış olup suyun difüzyon hızı, polimer zincirlerinin gevşeme hızından daha büyüktür.

Pseudo-Fickian difüzyon: $n < 0,5$ olması durumunda difüzyon tipi ‘‘Pseudo Fickian Difüzyon’’ olarak tanımlanır.

Süper durum (Durum II): Birçok uygulamada da arzu edilen $n = 1$ olduğı durumda, hidrojin şişmesine, suyun difüzyon hızı ve polimer zincirlerinin gevşeme hızı aynı anda etki eder. Hız kontrolü, çözücü difüzyonu ve polimer relaksasyonu ile birlikte sağlanmaktadır. Süper durumda kütle iletimi zamanla lineer ilişkilidir.

2.8. HİDROJELLERİN KULLANIM ALANLARI

Hidrojeller; iyonik şiddet, elektromagnetik ışma, sıcaklık ve pH gibi dış çevre koşullarındaki değıişimlere, hacimlerini yüzlerce kat artırıp azaltarak kontrollü bir şekilde cevap verebilmeleri nedeniyle biyomedikal, farmasötik, teknoloji ve tarımsal alanda geniş kullanım alanları bulmuştur (Nichifor, 2003).

Hidrojeller; endüstriyel açıdan son derece önemli olan seyreltik sulu çözeltilerden büyük moleküllerin ayrılmasında kullanılmaktadırlar. Cussler ve ark., şişmiş bir jelin suyu emerken, su içerisinde çözülmüş maddeleri dışarıda tuttuğunu göstermişlerdir. Ayrıca hidrojeller, jel elektroforezi ve jel kromatografisi gibi moleküler ayırma işlemlerinde ‘moleküler elek’ görevini üstlenmektedir (Asıl, 2006).

Hidrojeller yüksek miktarda su tutmaları nedeniyle peçete, çocuk bezi gibi temizlik ürünlerinin yapımında, tarım ilaçlarının ve gübrelerin denetimli salınımlarında (İsmail, 1999), endüstride petrol ve yağ içerikli sulu atıklardan saflaştırma ve suyun uzaklaştırılması işlemlerinde, hastane atıklarından suda çözünebilir veya hidrojele uyumlu olarak soğurabileceği bazı fizyolojik (kan ve üre vb.) sıvıların soğurulmasında kullanılırlar (Asıl, 2006).

Akrilamid/metakrilik asit hidrojelleri sulu çözeltilerden bazı ağır metal iyonlarının adsorbsiyonunda kullanılır. Ayrıca bu hidrojeller ve akrilamid/itakonik asit hidrojelleri sulu çözeltideki bazı bazik boyaların adsorbsiyonunda ve tekstil endüstrisinin önemli çevresel problemlerinden biri olan çözme işleminde de kullanım alanı bulmaktadır (Demirkol, 2006).

Hidrojellerin biyomalzeme olarak ilk uygulaması kontak lensler olmuştur. Mekanik kararlılığının iyi olması, uygun refraktif indise sahip oluşu ve yüksek oksijen geçirgenliği nedeniyle kontak lenslerde kullanılırlar. Poli (2-hidroksietil metakrilat) ve kopolimerleri bu alanda çok yaygın bir şekilde kullanılan polimerlerdir. Tedavi amacıyla göz damlaları da hidrojellerin başka bir kullanım alanıdır (Asıl, 2006).

Hidrojellerin, dikiş işlemleri için kaplama uygulamaları, elektrot, elektroforez hücre ve yapay organ yapımı, kornea, doğuştan gelen kemik hastalıklarının tedavisi gibi kullanım alanları mevcuttur. Bunların yanında homojen materyal olarak; kulak zarı tıkacı, sentetik kıkırdak, yemek borusu yapımı gibi biyotıp alanlarında, biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik, gıda endüstrisi ve denetimli salım teknolojisinde kullanılırlar (Mahdavinia ve ark., 2004, Qui ve Park, 2001). Hidrojellerin sensör olarak kullanımına bağlı olarak yapılan çeşitli çalışmalar da bulunmaktadır. Sheppard ve ark. biyoaktif tabakası duyarlı bir hidrojel olan ve iletkenlik ölçümüne dayalı olarak çalışan bir biyosensör geliştirmiştir (Yılmaztürk, 1998).

Son yıllarda biyoteknolojik alanda üzerinde en çok durulan konulardan birisi de hidrojellerin enzim ve hücre immobilizasyonunda taşıyıcı olarak kullanılmasıdır. Fiziksel enzim tutuklama yöntemi için kullanılan çapraz bağlı poliakrilamid bu alan için iyi bir örnektir. Hidrojellerin kontrollü ilaç salımı, özellikle de insülin salımı için taşıyıcı olarak kullanıldığı çeşitli uygulamalar da geliştirilmiştir (Atillasoy, 2006).

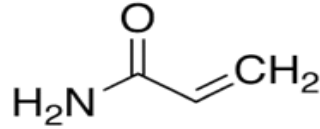
Hidrojellerin bir diğer kullanım alanı da yanık tedavisidir. Hidrojeller, esnek olmaları, dayanıklılıkları, antijenik olmamaları, su buharı ve metabolitleri geçirebilmeleri gibi özelliklere sahip olmasından dolayı bu sahada kullanım alanı bulmuşlardır. O₂ ve su bazlı ilaç geçişine izin veren poliüretan membran destekli hidrojeller yapışkan olmayan yanık sargıları olarak kullanılmaktadırlar (Asıl, 2006).

Hidrojellerin tüm bu alanlarda kullanımları gün geçtikçe artmaktadır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÖZELLİKLERİ

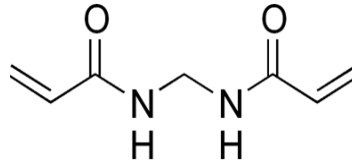
Akrilamid: $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ kapalı formülüne sahip akrilamid % 98 Merck saflığındadır. Su ve asetonda çözünebilir beyaz renkli kristaller halindedir ve direkt olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 71,08 g/mol dır.



Şekil 3.1: Akrilamidin açık formülü.

Seryum (IV) sülfat tetrahidrat: $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ formülüne sahip, % 98 saflıkta, Merck ürünü olup çözelti halinde kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 404,3 g/mol' dır.

N,N'-Metilenbis(akrilamid) (MBAA): $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ kapalı formülüne sahiptir. Fluka ürünüdür. Çapraz bağlayıcı madde olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 154.17 g/mol' dır.



Şekil 3.2: MBAA açık formülü.

Sülfürik asit: H_2SO_4 formülüne sahip, % 98 saflıkta Merck ürünüdür. $d = 1.84 \text{ g/cm}^3$, molekül ağırlığı 98 g/mol' dır.

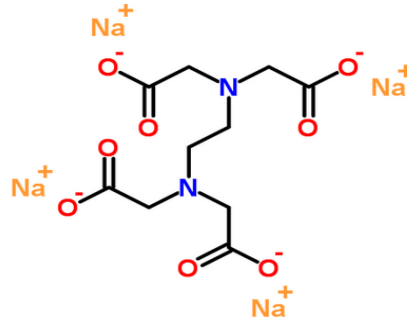
NaOH: Sodyum hidroksit, beyaz renkte nem çekici bir maddedir. Suda kolaylıkla çözünür ve yumuşak kaygan ve sabun hissi veren bir çözelti oluşturur. İnsan dokusuna kaşıntıverici bir etkisi vardır. Molekül ağırlığı 30,9971 g/mol' dür. Merck ürünüdür.

LiOH: Merck ürünüdür. Molekül ağırlığı 23,95 g/mol' dür. Katı formda, renksiz ve kokusuz bir maddedir.

KOH: Molekül ağırlığı 56,11 g/mol' dür. Merck ürünüdür.

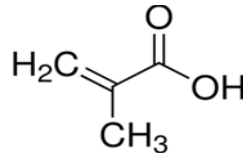
Penisilamin (PA): Fluka ürünüdür. $C_5H_{11}NO_2S$ formülüne sahiptir. Molekül ağırlığı 149,21 g/mol' dür. %99 saflıktadır.

EDTANa₄: Molekül formülü $C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8$. Molekül ağırlığı 380,17 g/mol olan madde değişik pH değerlerinde metal iyonlarına karşı yüksek afinite gösterir. BASF ürünüdür.



Şekil 3.3: EDTANa₄ açık formülü.

Metakrilik asit (MAA): Merck ürünüdür. Molar kütlesi 86,09 g/mol' dür. Sıvı formda renksiz ve acı bir maddedir.



Şekil 3.4: MAA açık formülü.

3.2. KULLANILAN ARAÇLAR VE CİHAZLAR

3.2.1. Manyetik Karıştırıcı

Deneyleer Labart SH-5 marka magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde yapıldı. Deneyleer süresince, başlatıcıların indirgen maddelerle verebileceği suda çözünmeyen komplekslerin çökmesini önlemek ve homojen madde dağılımını sağlamak amacıyla karıştırıcı hızı sabit tutuldu.

3.2.2 Terazi

Sartorius CP224S marka terazi kullanıldı.

3.2.3. Etüv

Hazırlanan örneklerin kurutulması için, 50 - 250 °C aralığında çalışan Electromag M420P marka etüv kullanıldı.

3.2.4. pH metre

Polimerlerin pH' a bağılı şişme davranışlarının belirlenmesinde kullanılmak üzere hazırlanan tampon çözeltilerin pH değerleri, Radiometer Analytical marka PHM 210 model pH metre ile ölçüldü.

3.2.5. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Polimerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi için, FTIR analizleri polimerler için KBr disk metodu kullanılarak, ATI Unicam (Mattson 1000) marka fourier transform infrared spektroskopisi cihazı ile gerçekleştirildi. Bu amaçla yaklaşık olarak 300 mg KBr ve 7-8 mg kopolimer örneği karıştırılarak ince toz haline getirildi ve tablet hazırlandı. Hazırlanan bu tabletin FT-IR spektrumu alındı.

3.3. DENEYSEL YÖNTEM

3.3.1. Ce (SO₄)₂.4H₂O Çözeltisinin Hazırlanması

%96' lik H₂SO₄ çözeltisinden 1,4 ml behere alınır. Üzerine 20 ml oluncaya kadar destile su ilave edilir. Belirli miktarda (1.415 g) Ce(IV) tuzu tartılarak hazırlanan sülfürik asitli çözeltide çözülür ve toplam hacim 100 ml olacak şekilde destile su ile tamamlanır.

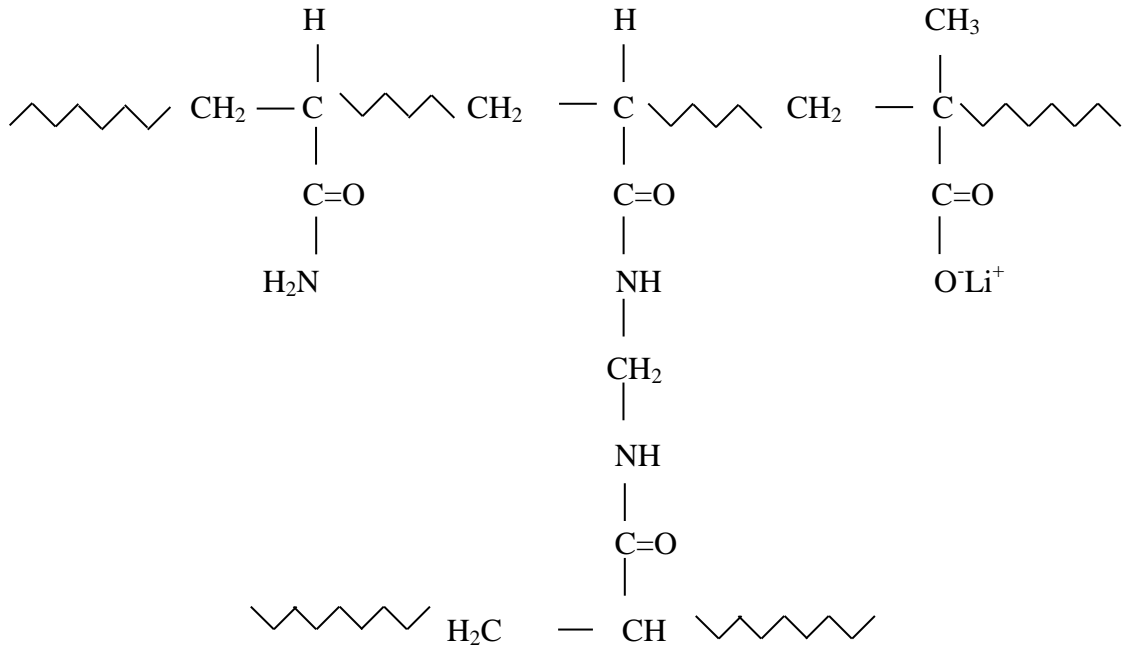
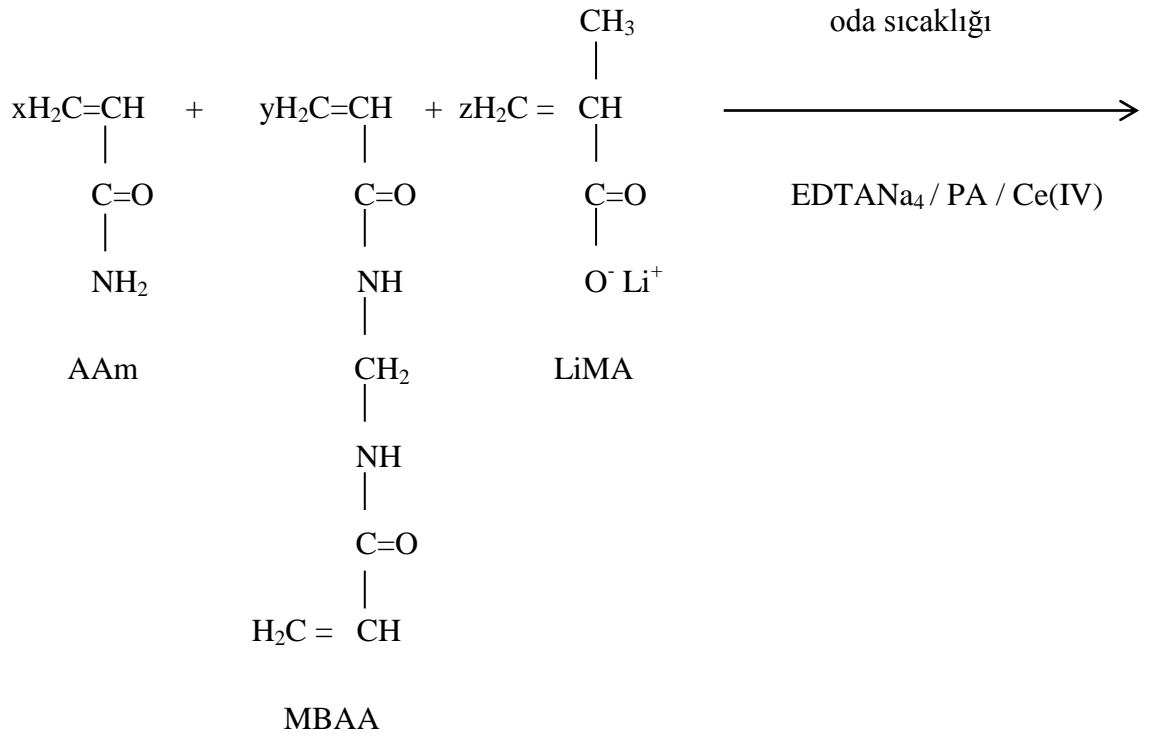
3.3.2. Lityummetakrilat Tuzunun Hazırlanması

Her bir örnek için hesaplanan miktarlarda LiOH tartılarak bir behere alınır ve 20 ml suda çözünmesi sağlanır. Uygun miktarda tartılan metakrilik asit 40 ml su ile karıştırılır ve LiOH çözeltisi üzerine aktarılır ve homojen karışımının sağlanmasıyla lityummetakrilat oluşturulur.

3.3.3. Ce(IV) - Penisilamin Başlatıcılı Lityummetakrilat - Akrilamid Polimerizasyonu

Her bir örnek için önceden hesaplanmış olan miktarlarda akrilamid monomeri ve N,N'-metilenbis(akrilamid) çapraz bağlayıcı maddesi 0.0001 duyarlı hassas terazide tartılarak 250 ml'lik reaksiyon kabına alındı. Üzerine gerekli miktarda su ilavesi yapılarak manyetik karıştırıcı yardımıyla çözümleri sağlandı. Maddelerin tamamen çözümleri ile homojen bir şekilde karışmaları sağlandıktan sonra karışıma önceden hesaplanan miktarlarda tartılan etilendiamintetraasetikasit tetra sodyum tuzu (1.18 mmol) ve 0.35 mmol penisilamin ilavesi yapılarak tekrar homojen bir şekilde karışmaları sağlandı. Bu işlemin ardından reaksiyon ortamına daha önceden hazırlanan lityum metakrilat ilave edildi ve toplam hacim 100 ml olacak şekilde destile su ile tamamlandı. Bir müddet daha karıştırılarak homojen yapı sağlandı. Kopolimerizasyon reaksiyonunda kullanılan maddeler herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı. Asidik ortamda hazırlanan Ce(IV) çözeltisi bir büret yardımıyla her deneme için 2ml-6 ml arasında değişen miktarlarda damla damla ilave edilerek reaksiyon süresi başlatıldı. Reaksiyonun tamamlanması için polimer 1 saat boyunca reaksiyon kabında bekletildi. Polimerizasyon reaksiyonu tamamlanınca elde edilen jeller bol miktarda destile su içerisinde bir hafta süre ile bekletildi. Bu zaman zarfında jellerin içinde bulunduğu destile su günde 1 defa değiştirildi, böylece hem jellerin şişme denge değerine ulaşmaları hem de sol fraksiyon adı verilen suda çözünen lineer polimerlerin ve reaksiyona girmemiş monomerlerin uzaklaşması sağlandı. Daha sonra saat camlarına alınan jeller küçük parçalara ayrılarak önce oda sıcaklığında ardından vakum etüvünde 40 °C de kurutularak jel karakterizasyonlarında kullanılmak üzere hazır hale getirildi.

AAM-LiMA monomerleri ile MBAA çapraz bağlayıcısı arasındaki olası bağlanma mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



3.3.4. Şişme Denge Değerlerinin Belirlenmesi

Hidrojellerin karakterizasyonunda oldukça önemli olan şişme davranışının ve difüzyon özelliklerinin incelenmesi için AAm-LiMA polimerik örneklerine 25 ± 1 °C de dinamik şişme testleri uygulandı. Jellerin şişme denge değerleri gravimetrik yöntemle tayin edildi. Bunun için jellerin şişme denge değerleri;

- Distile su içerisinde,
- Çeşitli pH değerlerinde (2.0, 3.0, 5.0 ve 6.3)
- Tampon çözeltiler içinde,
- 0.02 M, 0.05 M ve 0.20 M NaCl çözeltisinde

belirlendi. Bu amaçla, kuru halde bulunan çapraz bağlı AAm-LiMA kopolimeri tartıldı. Kuru polimerik ürünün distile suya ve yukarıda belirtilen çözelti ortamlarına konulma anı $t=0$ olarak alındı. Belli zaman aralıklarında şişmiş jel parçaları fazla yüzey suları kurularak aynı hassasiyetle tartıldı (m_t). Zamanla değişmeyen kütle değerleri elde edilene dek düzenli olarak tartıma devam edildi. Dengeye ulaştığı andaki şişme değeri “şişme denge değeri” olarak ifade edildi.

$$\text{SD: Şişme Değeri } (g_{\text{su}} / g_{\text{polimer}}) = (m_t - m_0) / m_0 \quad (3.1)$$

m_0 = Başlangıçtaki kuru jelin ağırlığı (g)

m_t = t zamanındaki şişmiş jelin ağırlığı (g)

$$\text{SDD: Şişme Denge Değeri } (g_{\text{su}} / g_{\text{polimer}}) = (m_{\text{SDD}} - m_0) / m_0 \quad (3.2)$$

m_{SDD} = Denge halinde şişmiş jelin ağırlığı (g)

3.3.5. Jellerin Şişme Kinetiği Ölçümleri

Farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren jellerin şişme kinetiği incelenirken aşağıdaki formüller kullanıldı. Hidrojeller, şişme denge değerine ulaşıncaya kadar saf su içinde bekletildi. m_t ve m_{SDD} değerleri yardımıyla, zamana karşı çizilen grafiklerle şişme kinetiği hesapları yapıldı.

$$(m_{\text{tsu}} / m_{\text{SDD}}) = kt^n \quad (3.3)$$

$$\ln (m_{\text{tsu}} / m_{\text{SDD}}) = \ln k + n \ln t \quad (3.4)$$

k ve n = şişme kinetik parametreleri

3.3.6. Belli pH' daki Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Kuru ve şişmiş polimer örneklerinin şişme denge değerleri farklı pH'a sahip tampon çözeltiler içinde tayin edildi.

pH= 2.0 Sodyum Fosfat Tamponu

7.8 g (50 mmol) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sodyum dihidrojenfosfat) bir miktar saf su içerisinde çözüldü. Üzerine derişik % 85'lik H_3PO_4 ' den 3.4 mL (50 mmol) eklenerek son hacim 1 L'ye tamamlandı.

pH= 3.0 Sodyum Fosfat Tamponu

6.24 g (40 mmol) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sodyum dihidrojenfosfat) bir miktar saf su içerisinde çözüldü. Üzerine derişik % 85'lik H_3PO_4 ' den 0.68 mL (10 mmol) eklenerek son hacim 1 L'ye tamamlandı.

pH= 5.0 tamponu ise pH=3.0 tampon çözeltisine damla damla 1 N NaOH çözeltisi ilavesiyle ayarlandı.

pH= 6.3 ise distile sudur.

4. BULGULAR

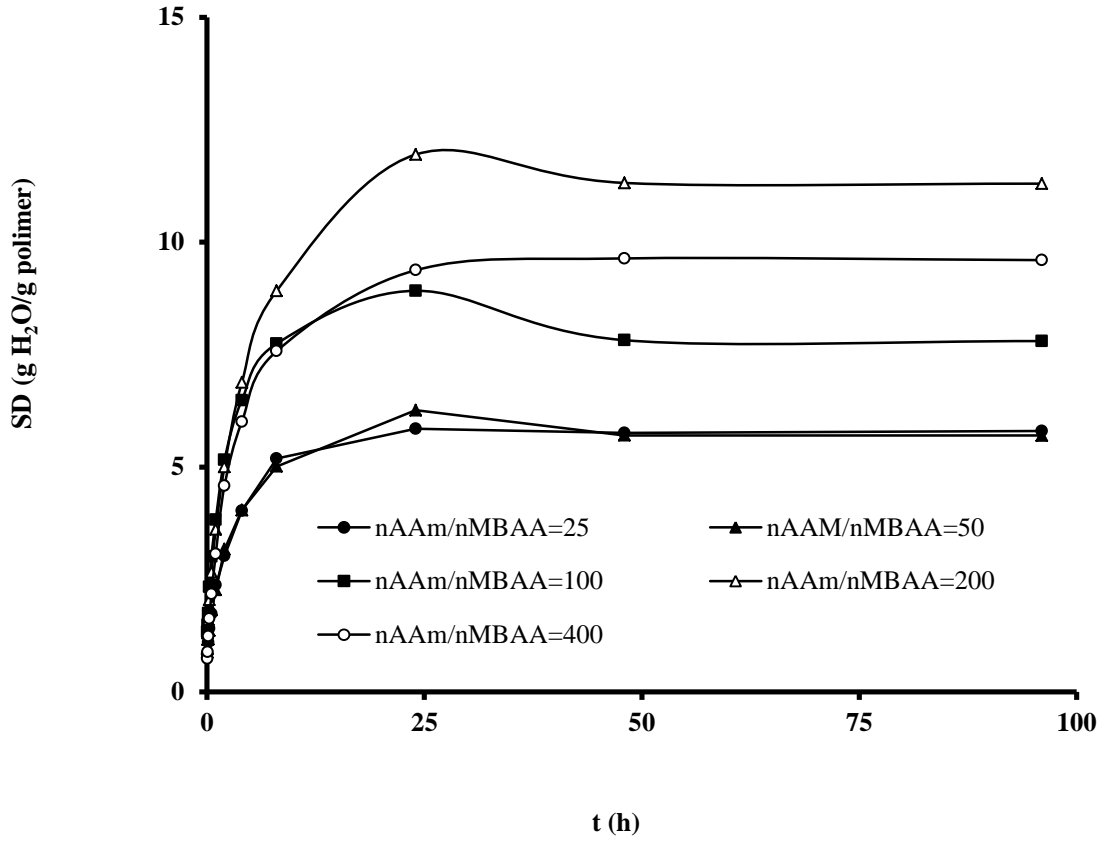
Bu bölümde malzeme ve yöntem kısmında detaylı bir şekilde anlatılan deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular ve karakterizasyonları karşılaştırmalı yorumlar ile detaylı bir şekilde anlatıldı.

Bu çalışmada düşük sıcaklıklarda asidik ortamda Ce(IV) sülfat-penisilamin başlatıcı sistemi kullanılarak lityum metakrilat-akrilamid, sodyum metakrilat-akrilamid ve potasyum metakrilat-akrilamid hidrojelleri sentezlendi. Çapraz bağlayıcı olarak N,N-metilenbis(akrilamid) kullanıldı. Ce(IV)sülfat-penisilamin başlatıcı sistemi kullanılmasının amacı düşük sıcaklıklarda hidrojelleri sentezleyerek enerjiden tasarruf edilmesini sağlamaktır. Hidrojel sentezinde lityum metakrilat, çapraz bağlayıcı, monomer karışımı ve tuz konsantrasyonunun etkisi araştırıldı. Farklı miktarlarda lityum metakrilat ve N,N-metilen bis(akrilamid) içeren hidrojellerin şişme davranışı pH ve zamana bağlı olarak incelendi. Zamana bağlı olarak elde edilecek şişme verilerinden kinetik hız parametreleri saptandı. Bu polimerlerin karakteristik özellikleri, Fourier Transform Infrared (FTIR) ile incelendi.

4.1. ŞİŞME KARAKTERİZASYONU

4.1.1. LiMA Miktarının Şişme Değerlerine Etkisi

LiMA içermeyen ve farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren akrilamid hidrojelleri sentezlendi. Çalışmada akrilamid miktarı 0.175 mol olarak sabit tutuldu. Sentezlenen jellerin saf sudaki şişme değerleri ve denge şişme verileri Şekil 4.1 ve Tablo 4.1' de verilmektedir.



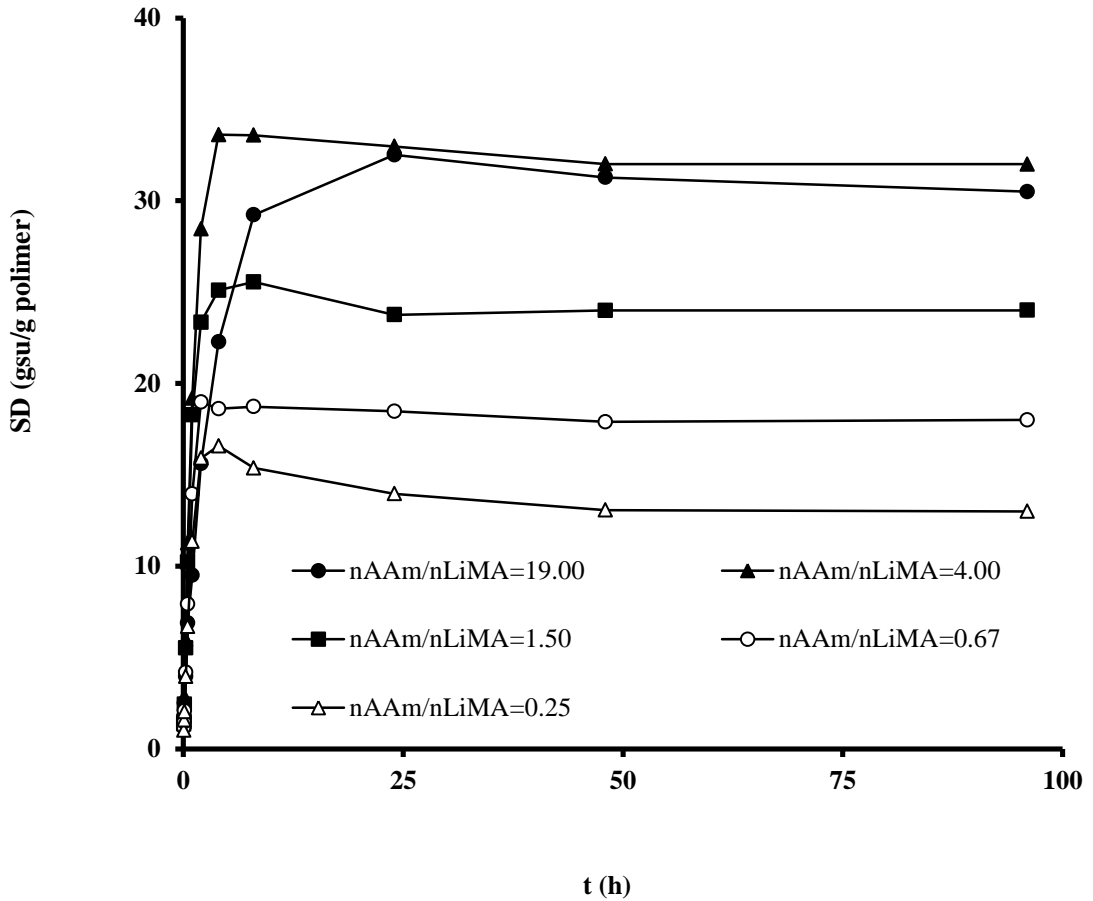
Şekil 4.1: $n_{AAm}=0.175$ mol, $n_{LiMA}=0$ mol iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.1: $n_{AAm}=0.175$ mol, $n_{LiMA}=0$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerlerine etkisi.

MBAA(g)	n_{MBAA} (mol)	n_{AAm}/n_{MBAA}	SDD ($g_{su}/g_{polimer}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	5.8
0.5400	3.500×10^{-3}	50	5.7
0.2700	1.750×10^{-3}	100	7.8
0.1350	8.750×10^{-4}	200	11.3
0.0675	4.375×10^{-4}	400	9.6

Şekil 4.1 ve Tablo 4.1' den görüldüğü gibi çapraz bağlayıcı miktarının azalması ile jellerin zamana bağlı olarak elde edilen şişme değerlerinde genel olarak artış gözlemlendi. n_{AAm}/n_{MBAA} mol oranı 25 iken şişme denge değeri $5.8 \text{ g}_{su}/\text{g}_{polimer}$ değerinden n_{AAm}/n_{MBAA} mol oranı 400 olduğunda ise $9.6 \text{ g}_{su}/\text{g}_{polimer}$ değerine yükseldi.

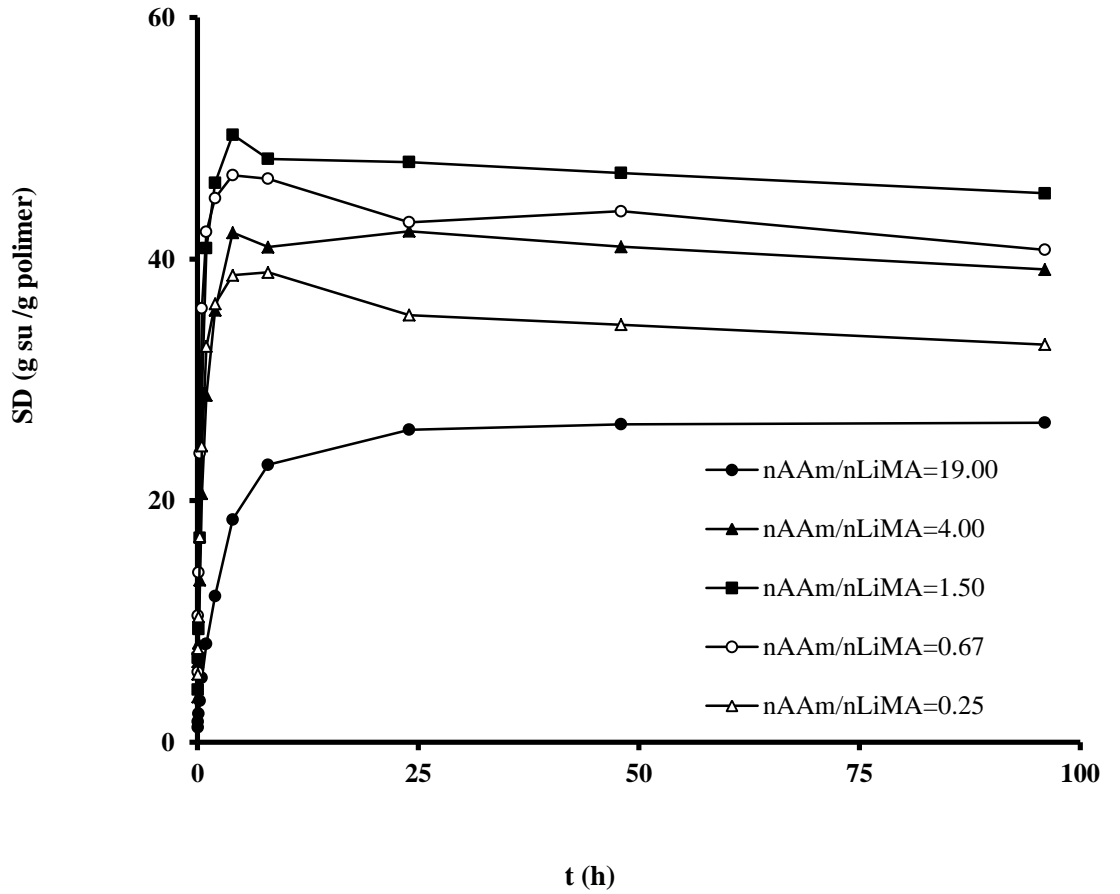
N,N' -metilenbis(akrilamid) miktarı 7×10^{-3} mol ve 3.5×10^{-3} mol alınarak farklı miktarlarda LiMA içeren çapraz bağlı AAm-LiMA hidrojelleri $Ce(IV)$ sülfat-PA başlatıcı sistemi kullanılarak sentezlendi. Bu jellerin saf sudaki şişme eğrileri Şekil 4.2 ve 4.3' de, şişme denge değerleri ise Tablo 4.2 ve 4.3' de verildi.



Şekil 4.2: $n_{MBAA}=7 \times 10^{-3}$ mol, $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.2: $n_{\text{MBAA}}=7 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{M}}=n_{\text{LiMA}+\text{AAm}}=0.175$ mol iken LiMA miktarının şişme denge değerlerine etkisi.

n_{AAm} (mol)	$n_{\text{AAm}}/n_{\text{LiMA}}$	SDD ($\text{g}_{\text{su}}/\text{g}_{\text{polimer}}$)
0.1663	19.00	30.5
0.1400	4.00	32.0
0.1050	1.50	24.0
0.0700	0.67	18.0
0.0350	0.25	13.0



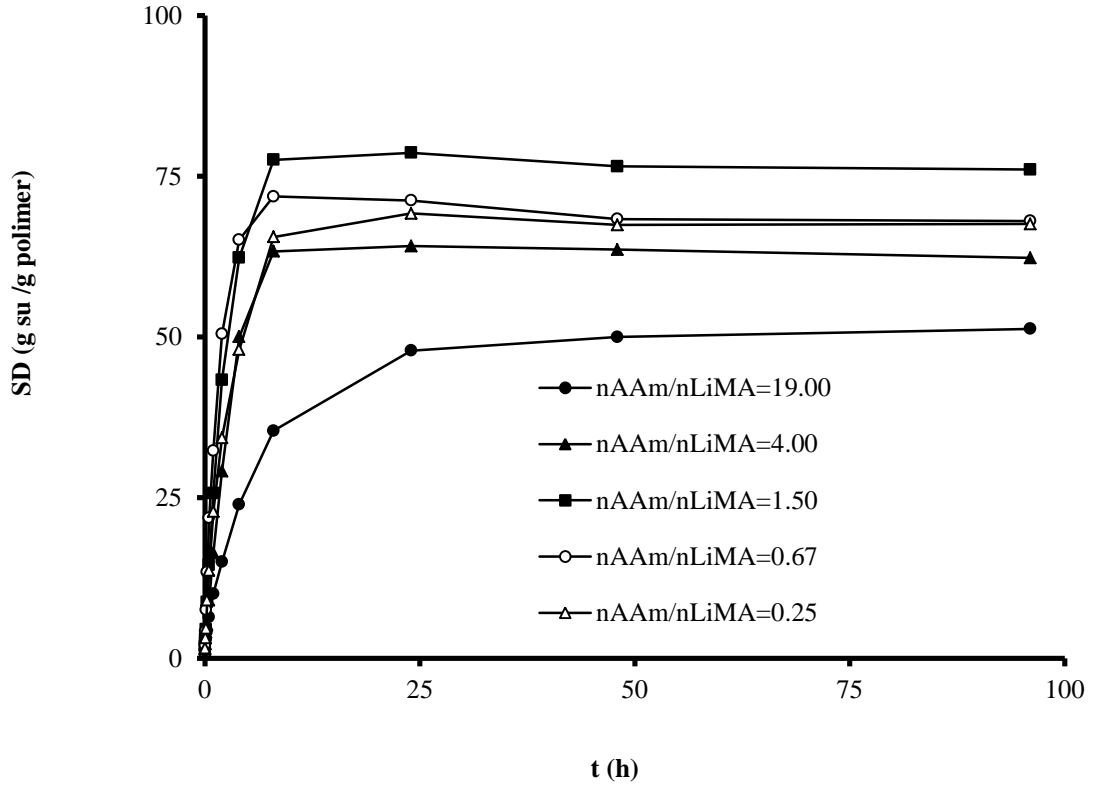
Şekil 4.3: $n_{\text{MBAA}}=3.5 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{LiMA}+\text{AAm}}=0.175$ mol olduğunda farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojelilerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.3: $n_{\text{MBAA}}=3.5 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{LiMA+AAM}}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.

n_{AAM} (mol)	$n_{\text{AAM}}/n_{\text{LiMA}}$	SDD ($g_{\text{su}}/g_{\text{polimer}}$)
0.1663	19.00	26.5
0.1400	4.00	39.1
0.1050	1.50	45.5
0.0700	0.67	40.8
0.0350	0.25	32.9

Yüksek çapraz bağlayıcı miktarı kullanılarak sentezlenen jellerin zamana bağlı şişme değerleri incelendiğinde LiMA miktarı artarken, jellerin şişme değerlerinde ve şişme denge değerlerinde azalma olduğu ya da çok yüksek değişimlerin olmadığı gözlemlendi. Şişme verilerinde azalma olmasının ya da yüksek değişimlerin gözlenmemesinin nedeni yüksek çapraz bağlayıcı kullanılarak sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin düzensiz ağ yapılarına sahip olmaları şeklinde yorumlandı.

Çapraz bağlayıcı miktarları 1.75×10^{-3} mol alınarak farklı miktarlarda LiMA içeren çapraz bağlı AAm-LiMA hidrojenleri sentezlendi. Reaksiyonda toplam monomer miktarı 0.175 mol alınarak sabit tutuldu. Elde edilen jellerin zamana bağlı şişme değerleri Şekil 4.4' de ve şişme denge değerleri ise Tablo 4.4' de gösterildi.



Şekil 4.4: $n_{MBAA} = 1.75 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm} = 0.175$ mol olduğunda farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

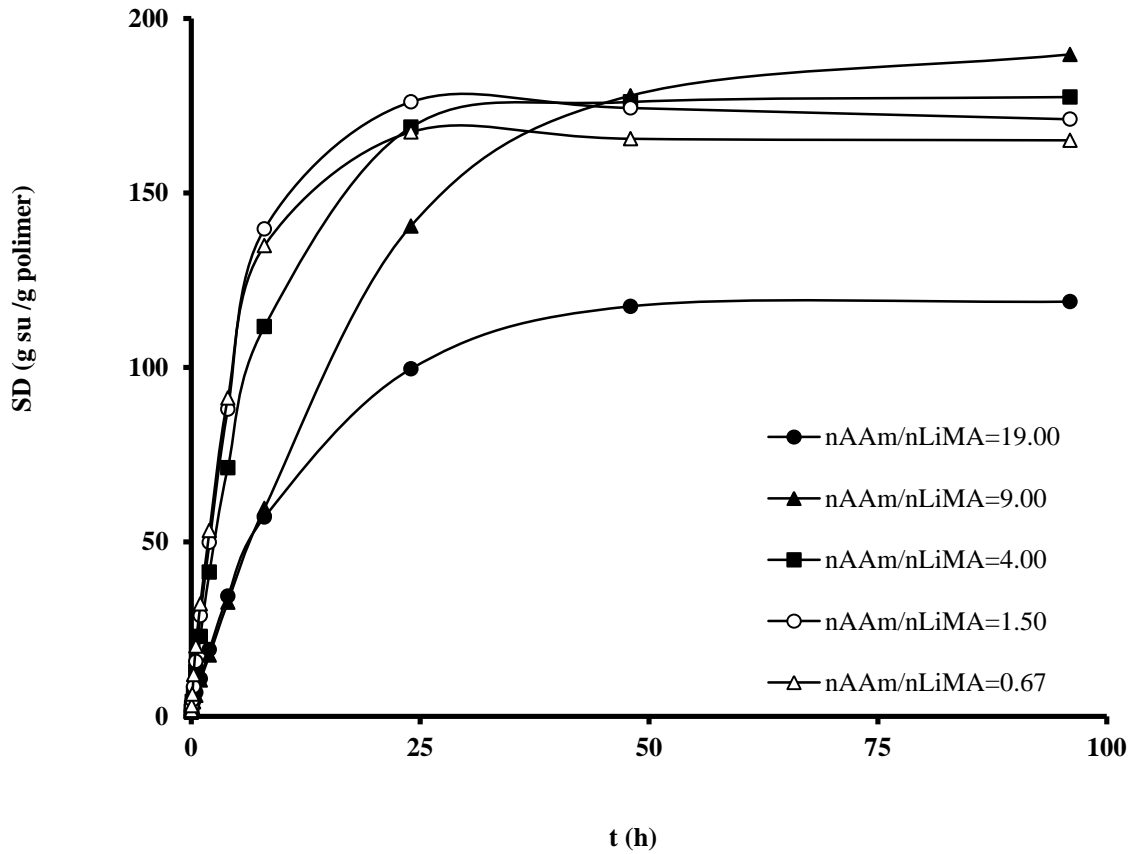
Tablo 4.4: $n_{MBAA} = 1.75 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm} = 0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.

n_{AAm} (mol)	SDD	
	n_{AAm}/n_{LiMA}	($g_{su}/g_{polimer}$)
0.1663	19.00	51.3
0.1400	4.00	62.3
0.1050	1.50	76.0
0.0700	0.67	68.0
0.0350	0.25	67.6

Tablo 4.4' den görüldüğü gibi jel içeriğindeki LiMA miktarı azalırken ($0.25 \leq n_{AAm}/n_{LiMA} \leq 19$), şişme denge değerleri $67.6 g_{su}/g_{polimer}$ değerinden $51.3 g_{su}/g_{polimer}$

değerine düştü. Bunun nedeni jel içeriğindeki iyonik grupların artışı zincirler arası açılımı artırarak jelin daha fazla şişme değerlerine sahip olması ile açıklanabilir.

Çapraz bağlayıcı miktarı 8.75×10^{-4} mol alınarak farklı miktarlarda LiMA içeren çapraz bağlı AAm-LiMA hidrojelleri Ce(IV)sülfat-PA başlatıcı sistemi kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen jellerin zamana bağlı şişme eğrileri Şekil 4.5' de ve şişme denge değerleri Tablo 4.5' de verildi.



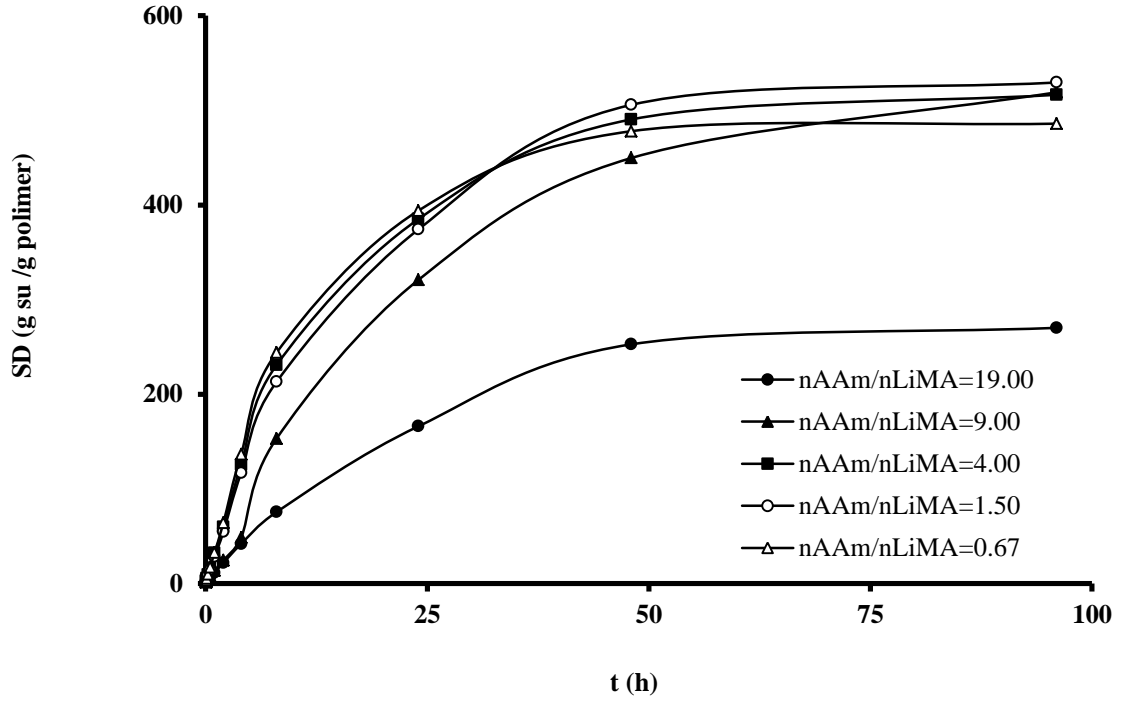
Şekil 4.5: $n_{MBA} = 8.75 \times 10^{-4}$ mol, $n_{LiMA+AAm} = 0.175$ mol olduğunda farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.5: $n_{MBAA}=8.75 \times 10^{-4}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.

n_{AAm} (mol)	SDD	
	n_{AAm}/n_{LiMA}	($g_{su} / g_{polimer}$)
0.1663	19.00	118.9
0.1575	9.00	189.8
0.1400	4.00	177.5
0.1050	1.50	171.2
0.0700	0.67	165.1

Tablo 4.5' den görüldüğü gibi sentezlenen jellerin şişme denge değerleri jel içindeki n_{AAm}/n_{LiMA} oranının azalışı yani jel içindeki LiMA miktarının artışı ile jelin distile sudaki şişme denge değerleri $118.9 \text{ g}_{su} / \text{g}_{polimer}$ değerinden $165.1 \text{ g}_{su} / \text{g}_{polimer}$ değerine ulaştı.

Çapraz bağlayıcı miktarı 4.375×10^{-4} mol alınarak farklı miktarlarda LiMA içeren çapraz bağlı AAm-LiMA hidrojenleri Ce(IV)-PA başlatıcı sistemi kullanılarak sentezlendi. Polimerizasyon reaksiyonunda toplam monomer miktarı 0.175 mol alındı ve sabit bir değerde tutuldu. Sentezlenen kopolimerlerin saf suda ve oda sıcaklığındaki zamana bağlı şişme eğrileri Şekil 4.6' da ve şişme denge değerleri Tablo 4.6' da verildi.



Şekil 4.6: 4.375×10^{-4} mol, $n_{\text{LiMA}+\text{AAm}}=0.175$ mol olduğunda farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.6: $n_{\text{MBAA}}=4.375 \times 10^{-4}$ mol, $n_{\text{LiMA}+\text{AAm}}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.

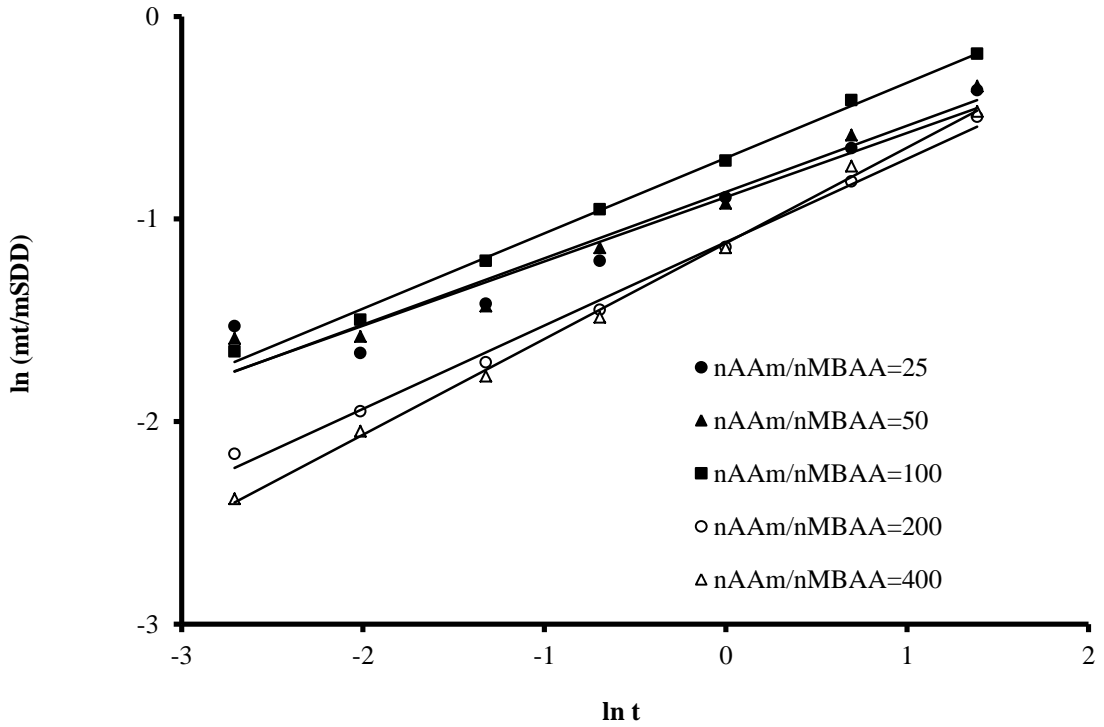
n_{AAm} (mol)	$n_{\text{AAm}}/n_{\text{LiMA}}$	SDD ($g_{\text{su}}/g_{\text{polimer}}$)
0.1663	19.00	270.2
0.1575	9.00	519.1
0.1400	4.00	516.8
0.1050	1.50	529.9
0.0700	0.67	486.0

Tablo 4.6' dan görüldüğü gibi $n_{\text{AAm}}/n_{\text{LiMA}}$ oranı 19 olduğunda jelin saf sudaki şişme denge değeri $270.2 g_{\text{su}}/g_{\text{polimer}}$, bu oran 0.67' ye düştüğünde yani jel içeriğinde LiMA miktarının artmasıyla jelin şişme denge değeri $486.0 g_{\text{su}}/g_{\text{polimer}}$ değerine ulaştığı gözlemlendi.

4.1.2. LiMA Miktarının Şişme Kinetiğine Etkisi

Çapraz bağlı polimerik yapıların temel şişme davranışlarının difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Difüzyon temelleri 1855 yılında Fick tarafından ortaya atılmıştır (Ende ve Peppas, 1996; Ende ve Peppas, 1997). Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; eşitlik 3.3 kullanılarak incelendi. Bu amaçla çapraz bağlı AAm homopolimeri ve AAm/ LiMA kopolimerlerine su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 3.3' de verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak $\ln(m_t/m_{SDD}) - \ln t$ grafikleri çizildi.

Şekil 4.7 - 4.11' de sunulan grafiklerin çizilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden difüzyon üsteli, n ve kesim noktalarından ise difüzyon sabiti, k değerleri hesaplanarak Tablo 4.7 - 4.11' de sunuldu.

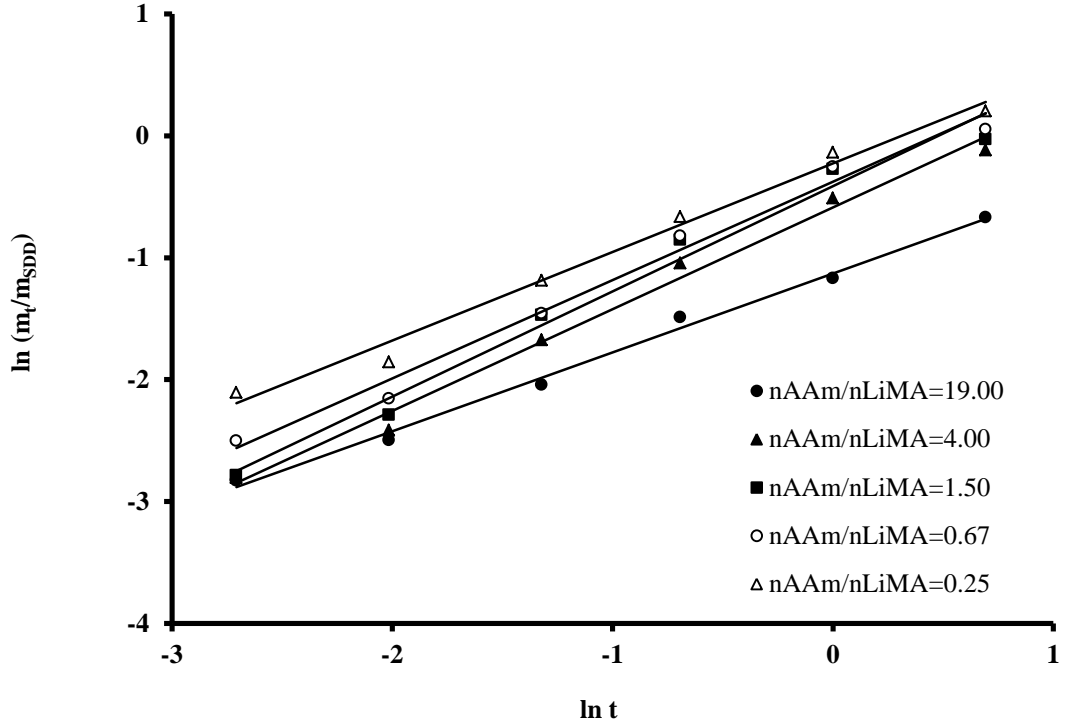


Şekil 4.7: $n_{AAm}=0.175$ mol; $n_{LiMA}=0$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.

Tablo 4.7: $n_{AAm}=0.175$ mol; $n_{LiMA}=0$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.

$n_{Monomer}/n_{MBAA}$	$-\ln k$	k	n	R^2
25	0.8927	0.410	0.317	0.932
50	0.8671	0.420	0.327	0.959
100	0.6989	0.497	0.372	0.997
200	1.1143	0.328	0.412	0.994
400	1.1202	0.326	0.472	0.998

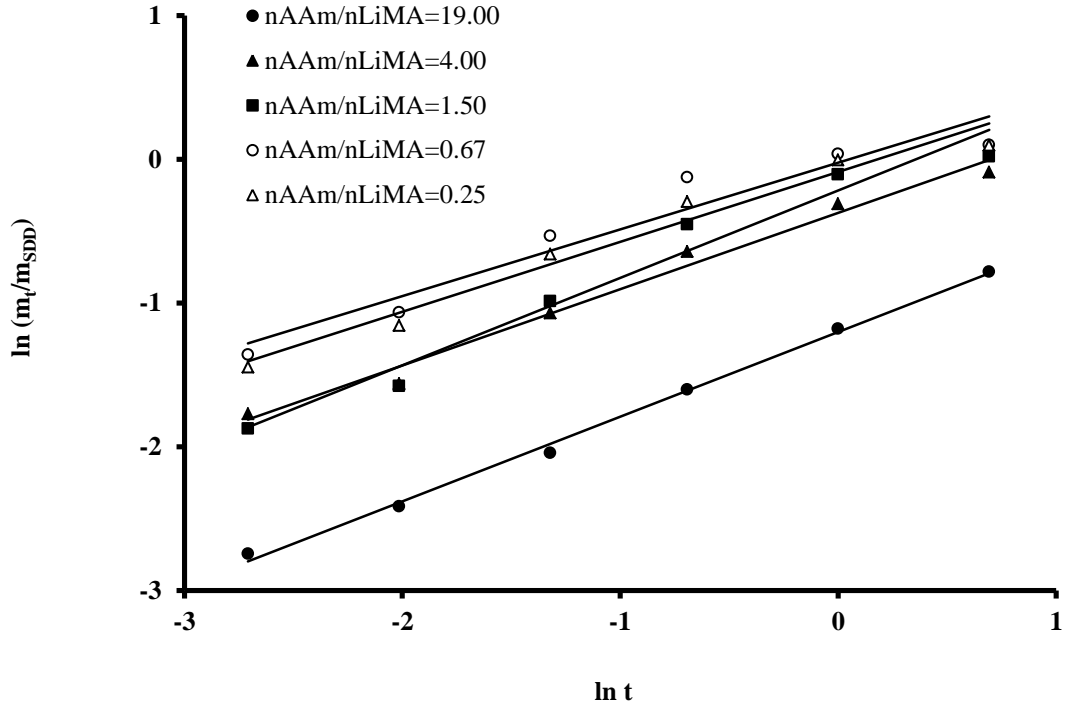
Difüzyon üsteli n , difüzyon türünün belirlenmesinde kullanılan önemli bir parametredir. Tablo 4.7’ de görüldüğü üzere polimerik yapıda LiMA bulunmadığında hazırlanan $n_{Monomer}/n_{MBAA}$ oranı 25, 50, 100, 200 ve 400 olan çapraz bağlı polimerler için n değerleri 0.317 – 0.472 arasında olup giderek artmaktadır ve 0.5’ ten küçüktür. Bu durumda AAm homopolimer jelinin şişme mekanizması Pseudo-Fickian tipi difüzyondur. Dolayısıyla denge şişme değerine kısa sürede ulaşıldığı sonucuna varılmaktadır. Çapraz bağlayıcı miktarının azalması ile n değerlerinin artması jelin başlangıç şişme hızını artırmaktadır.



Şekil 4.8: $n_{MBAA}=7 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.

Tablo 4.8: $n_{MBAA}=7 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.

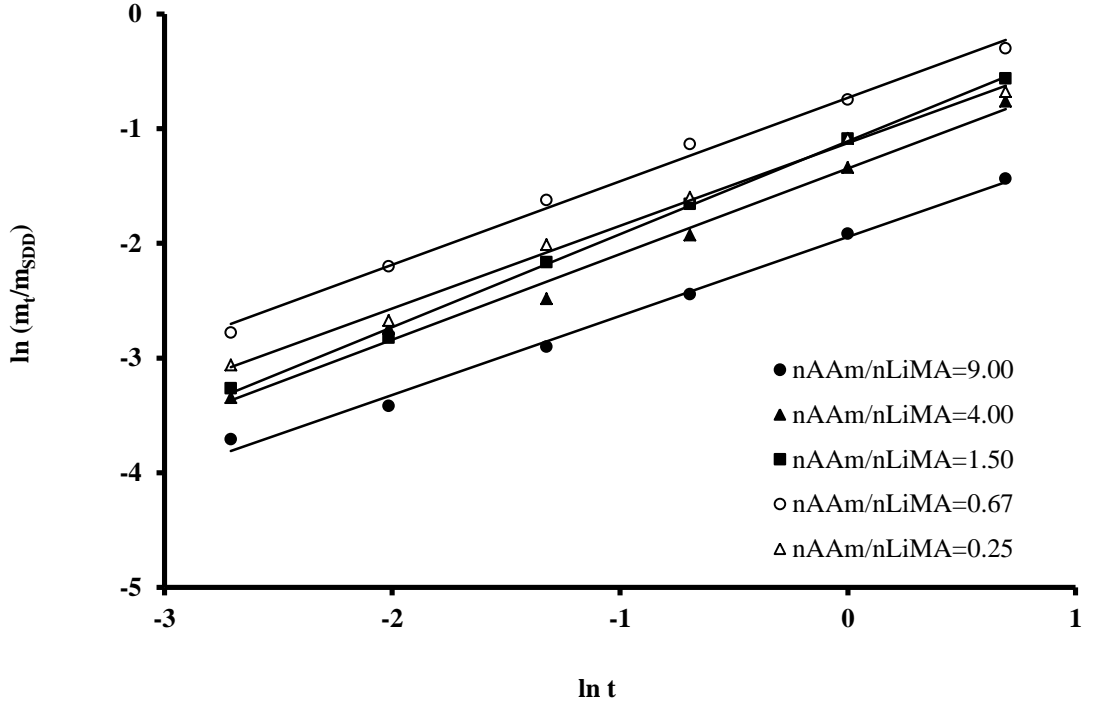
n_{AAm}/n_{LiMA}	$-\ln k$	k	n	R^2
19.00	1.1298	0.323	0.647	0.994
4.00	0.5871	0.556	0.834	0.990
1.50	0.4133	0.661	0.863	0.981
0.67	0.3769	0.686	0.806	0.986
0.25	0.2252	0.798	0.727	0.988



Şekil 4.9: $n_{MBAA}=3.5 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.

Tablo 4.9: $n_{MBAA}=3.5 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.

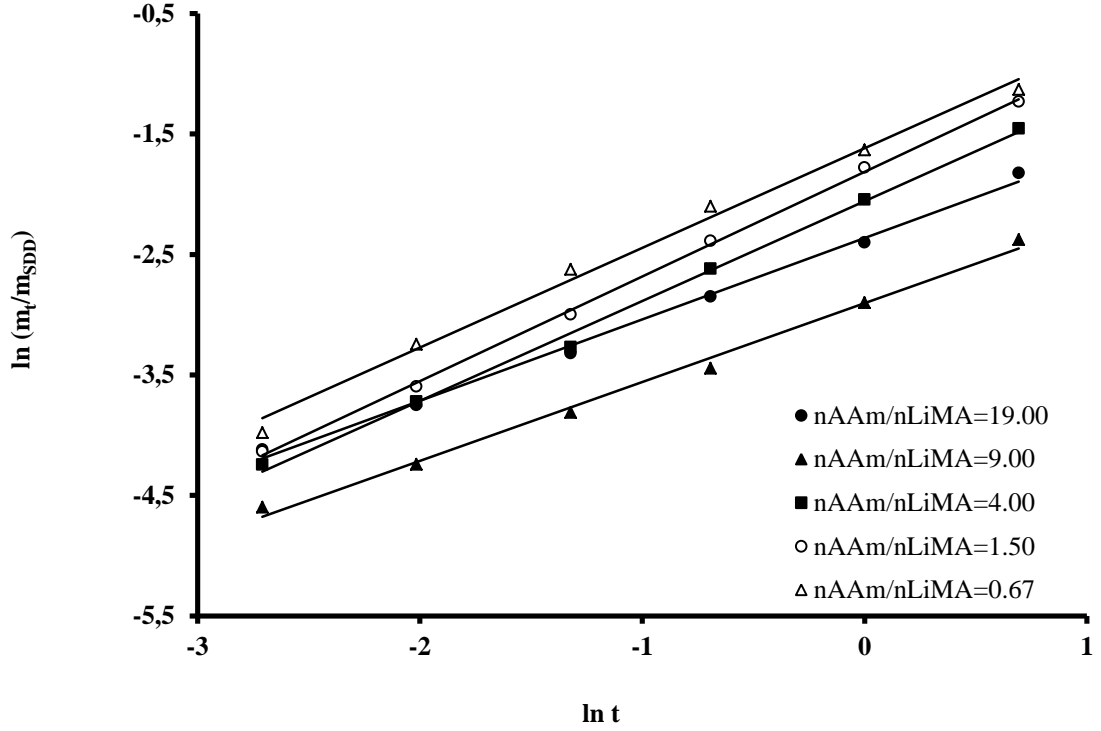
n_{AAm}/n_{LiMA}	$-\ln k$	k	n	R^2
19.00	1.2004	0.301	0.589	0.997
4.00	0.3725	0.689	0.531	0.984
1.50	0.2175	0.805	0.608	0.967
0.67	0.0240	0.976	0.464	0.936
0.25	0.0869	0.917	0.487	0.969



Şekil 4.10: $n_{MBAA}=1.75 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojellerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.

Tablo 4.10: $n_{MBAA}=1.75 \times 10^{-3}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojellerin şişme kinetik parametreleri.

n_{AAm}/n_{LiMA}	$-\ln k$	k	n	R^2
19.00	1.9439	0.143	0.689	0.994
4.00	1.3467	0.260	0.747	0.990
1.50	1.1085	0.330	0.812	0.998
0.67	0.7296	0.482	0.729	0.994
0.25	1.1240	0.325	0.722	0.996



Şekil 4.11: $n_{MBAA}=8.75 \times 10^{-4}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojelilerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.

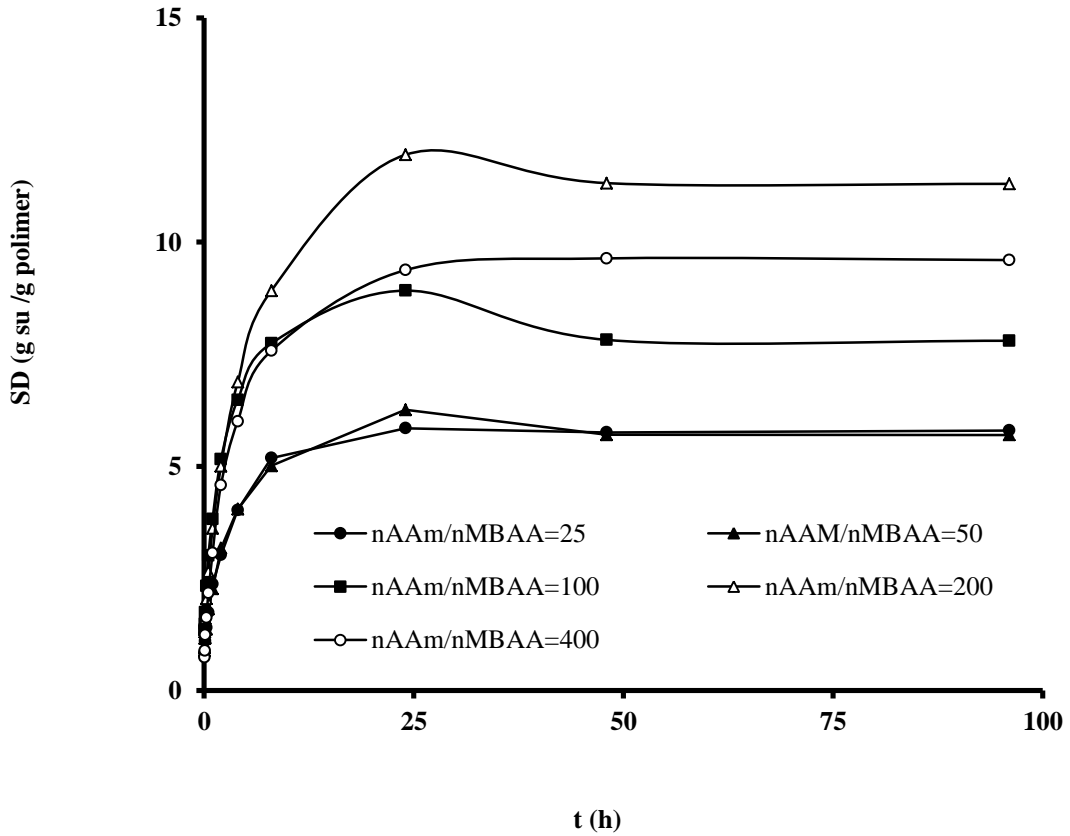
Tablo 4.11: $n_{MBAA}=8.75 \times 10^{-4}$ mol, $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol iken farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojelilerin şişme kinetik parametreleri.

n_{AAm}/n_{LiMA}	$-\ln k$	k	n	R^2
19.00	2.3641	0.094	0.676	0.995
9.00	2.9044	0.055	0.654	0.994
4.00	2.0588	0.128	0.828	0.997
1.50	1.8135	0.163	0.869	0.999
0.67	1.6184	0.198	0.828	0.993

Tablo 4.8 - 4.11' de görüldüğü gibi polimerik yapıya LiMA ilavesiyle AAm/LiMA kopolimerlerinde n değerleri 0.5-1 aralığındadır. Bu durumda hidrojelilerin difüzyon türü non-fickian difüzyon sınıfına dahildir. Yani hidrojelilerin şişmesi sırasında difüzyonun ve durulmanın aynı anda etkin olduğu söylenebilir.

4.1.3. Çapraz Bağlayıcı Konsantrasyonunun Şişme Davranışına Etkisi

Ce(IV)-PA redoks başlatıcı sistemi kullanılarak, çapraz bağlayıcı N,N'-metilenbisakrilamid alınarak AAm/LiMA hidrojelleri sentezlendi. Sentezlenen hidrojellerde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı kullanılarak jellerin şişme davranışları incelendi. Polimerizasyon oda sıcaklığında gerçekleşti. Toplam monomer miktarı 0.175 mol olarak sabit bir değerde tutuldu. Monomer/çapraz bağlayıcı oranları 25, 50, 100, 200 ve 400 olan beş hidrojelin şişme davranışları incelendi. Tablo 4.12 – 4.17' de polimerlerin şişme denge değerleri verildi.



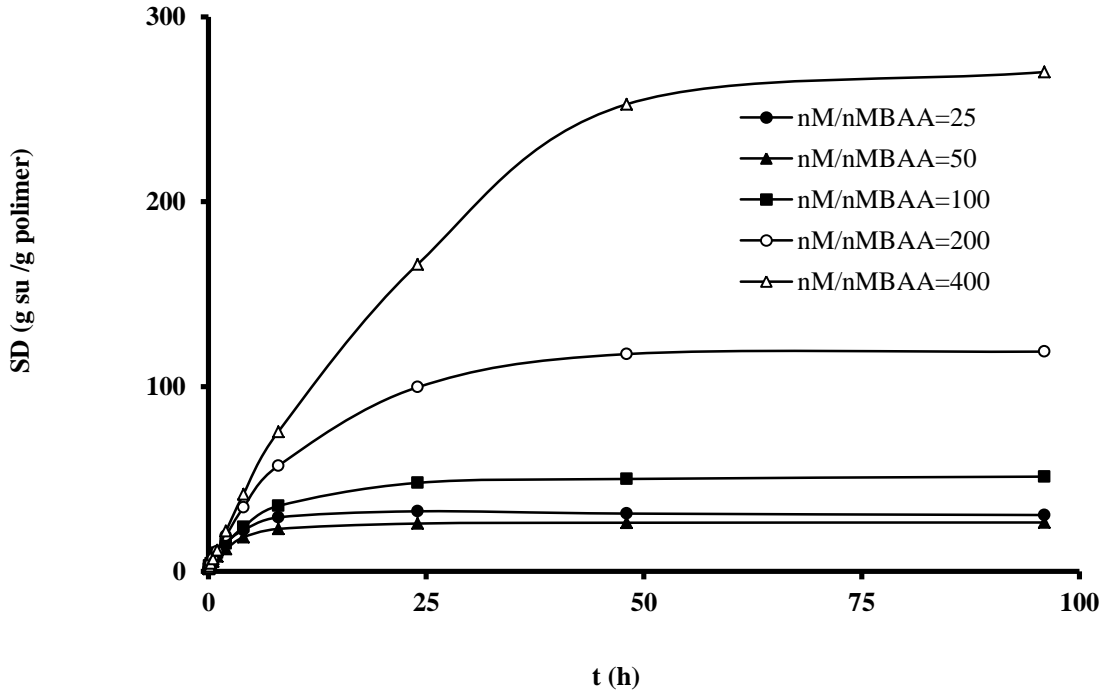
Şekil 4.12: $n_{AAm}=0.175$ mol, $n_{LiMA}=0$ iken farklı miktarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.12: $n_{AAm}=0.175$ mol, $n_{LiMA}=0$ iken farklı miktarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	n_{AAm}/n_{MBAA}	SDD
			($g_{su} / g_{polimer}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	5.8
0.5400	3.500×10^{-3}	50	5.7
0.2700	1.750×10^{-3}	100	7.8
0.1350	8.750×10^{-4}	200	11.3
0.0675	4.375×10^{-4}	400	9.6

LiMA içermeyen ve farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren akrilamid hidrojelleri sentezlendi. Çalışmada akrilamid miktarı 0.175 mol alındı. Sentezlenen jellerin saf sudaki şişme eğrileri ve denge şişme verileri Şekil 4.12 ve Tablo 4.12' de verilmektedir. Şekil 4.12 ve Tablo 4.12' de görüldüğü gibi çapraz bağlayıcı miktarının azalması ile jellerin zamana bağlı olarak elde edilen şişme değerlerinde genel olarak artış gözlemlendi. n_{AAm}/n_{MBAA} mol oranı 25 iken jelin şişme denge değeri $5.8 g_{su} / g_{polimer}$ değerinden, mol oranının 400' e çıkması ile şişme denge değerinin $9.6 g_{su} / g_{polimer}$ değerine yükseldiği gözlemlendi.

Polimerizasyon reaksiyonunda akrilamid miktarı 0.1663 mol, LiMA miktarı ise 8.75×10^{-4} mol alınarak farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ($n_{LiMA+AAm} / n_{MBAA} = 25, 50, 100, 200$ ve 400 oranlarında) içeren AAm-LiMA kopolimerleri Ce(IV)-PA başlatıcı sistemi kullanılarak oda sıcaklığında sentezlendi. Elde edilen jellerin distile sudaki zamana bağlı şişme eğrileri Şekil 4.13 ve şişme denge değerleri Tablo 4.13' de verildi.



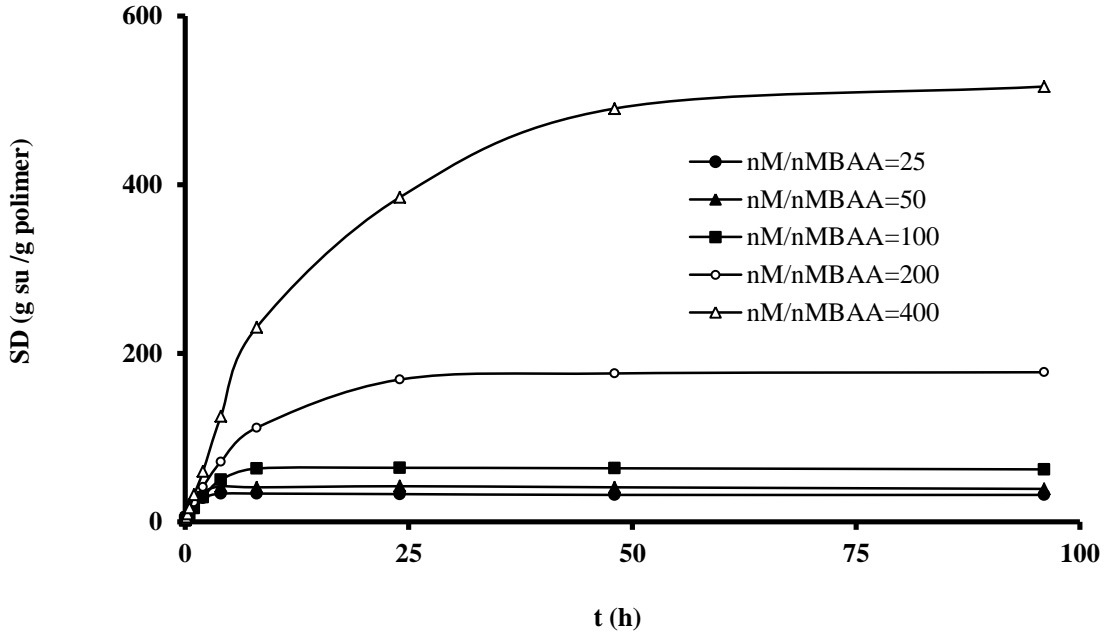
Şekil 4.13: $n_{AAm}=0.1663$ mol; $n_{LiMA}=0.00875$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=19.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.13: $n_{AAm}=0.1663$ mol; $n_{LiMA}=0.00875$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=19.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$	SDD
			($g_{su} / g_{polimer}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	30.5
0.5400	3.500×10^{-3}	50	26.5
0.2700	1.750×10^{-3}	100	51.3
0.1350	8.750×10^{-4}	200	118.9
0.0675	4.375×10^{-4}	400	270.2

Tablo 4.13' den görüldüğü gibi sentezlenen hidrojelilerin $n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$ oranının 25' den 400' e çıkmasıyla şişme denge değeri $30.5 g_{su} / g_{polimer}$ değerinden $270.2 g_{su} / g_{polimer}$ değerine çıktığı gözlemlendi.

Polimerizasyon reaksiyonunda AAm miktarı 0.14 mol ve LiMA miktarı 0.035 mol alınarak farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ($n_{\text{LiMA+AAm}}/n_{\text{MBAA}} = 25, 50, 100, 200$ ve 400 oranlarında) içeren AAm-LiMA kopolimerleri Ce(IV)-PA başlatıcı sistemi kullanılarak sentezlendi. Elde edilen jellerin distile sudaki şişme eğrileri Şekil 4.14' de ve şişme denge değerleri ise Tablo 4.14' de verildi.



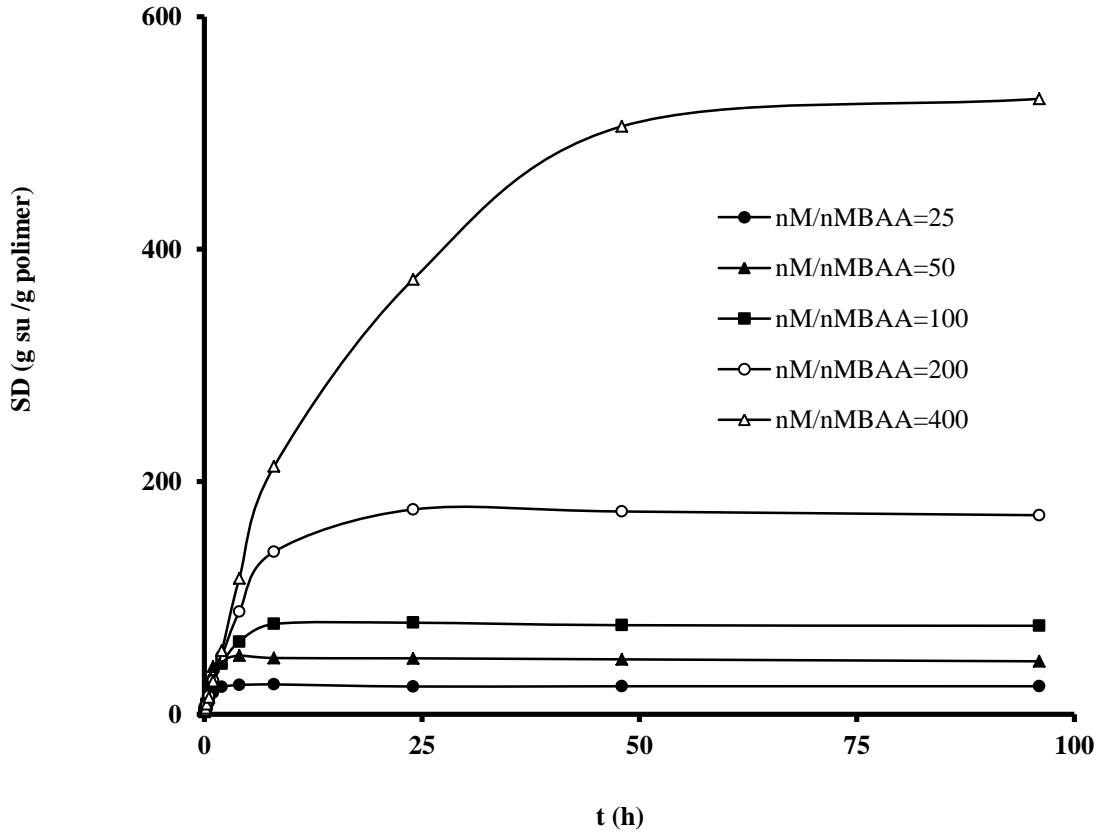
Şekil 4.14: $n_{\text{AAm}}=0.14$ mol; $n_{\text{LiMA}}=0.035$ mol; $n_{\text{M}}=n_{\text{LiMA+AAm}}=0.175$ mol; $n_{\text{AAm}}/n_{\text{LiMA}}=4.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojjellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.14: $n_{\text{AAm}}=0.14$ mol; $n_{\text{LiMA}}=0.035$ mol; $n_{\text{LiMA+AAm}}=0.175$ mol; $n_{\text{AAm}}/n_{\text{LiMA}}=4.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojjellerin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$n_{\text{LiMA+AAm}}/n_{\text{MBAA}}$	SDD
			($g_{\text{su}}/g_{\text{polimer}}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	32.0
0.5400	3.500×10^{-3}	50	39.1
0.2700	1.750×10^{-3}	100	62.3
0.1350	8.750×10^{-4}	200	177.5
0.0675	4.375×10^{-4}	400	516.5

Tablo 4.14' den görüldüğü gibi kopolimerlerin $n_{\text{LiMA+AAm}}/n_{\text{MBAA}}$ mol oranının 25' den 400 değerine artmasıyla şişme denge değeri $32.0 \text{ g}_{\text{su}}/\text{g}_{\text{polimer}}$ değerinden $516.5 \text{ g}_{\text{su}}/\text{g}_{\text{polimer}}$ değerine çıktığı gözlemlendi.

Polimerizasyon reaksiyonunda akrilamid miktarı 0.105 mol, LiMA miktarı ise 0.07 mol alınarak farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ($n_{\text{LiMA+AAm}}/n_{\text{MBAA}} = 25, 50, 100, 200$ ve 400 oranlarında) içeren AAm-LiMA kopolimerleri Ce(IV)-PA başlatıcı sistemi kullanılarak oda sıcaklığında sentezlendi. Elde edilen jellerin distile sudaki zamana bağlı şişme eğrileri Şekil 4.15 ve şişme denge değerleri Tablo 4.15' de verildi.



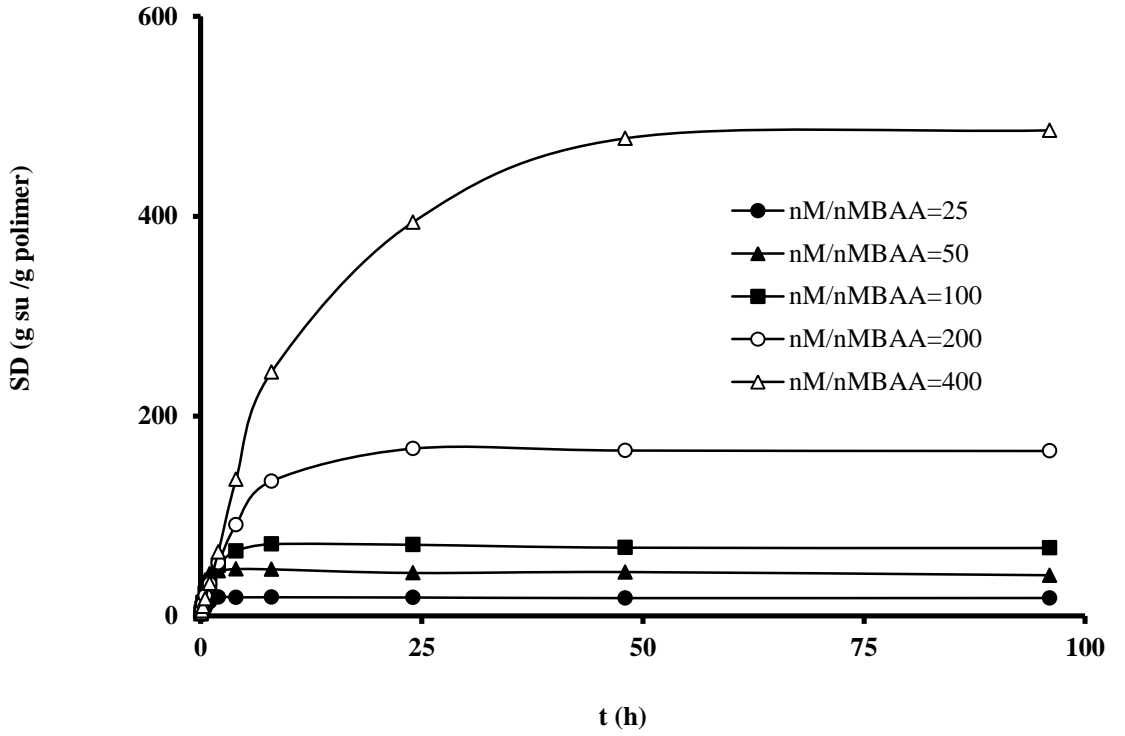
Şekil 4.15: $n_{\text{AAm}}=0.105$ mol; $n_{\text{LiMA}}=0.07$ mol; $n_{\text{M}}=n_{\text{LiMA+AAm}}=0.175$ mol; $n_{\text{AAm}}/n_{\text{LiMA}}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojjellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.15: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$	SDD
			($g_{su}/g_{polimer}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	24.0
0.5400	3.500×10^{-3}	50	45.5
0.2700	1.750×10^{-3}	100	76.0
0.1350	8.750×10^{-4}	200	171.2
0.0675	4.375×10^{-4}	400	529.5

Tablo 4.15' den görüldüğü gibi sentezlenen hidrojenlerin $n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$ mol oranının 25' den 400 değerine çıkmasıyla şişme denge değeri $24.0 g_{su}/g_{polimer}$ değerinden $529.5 g_{su}/g_{polimer}$ değerine çıktığı gözlemlendi.

Polimerizasyon reaksiyonunda AAm miktarı 0.07 mol, LiMA miktarı ise 0.105 mol alınarak farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ($n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA} = 25, 50, 100, 200$ ve 400 oranlarında) içeren AAm-LiMA kopolimerleri Ce(IV)-PA başlatıcı sistemi kullanılarak oda sıcaklığında sentezlendi. Elde edilen jellerin distile sudaki zamana bağlı şişme eğrileri Şekil 4.16 ve şişme denge değerleri Tablo 4.16' de verildi.



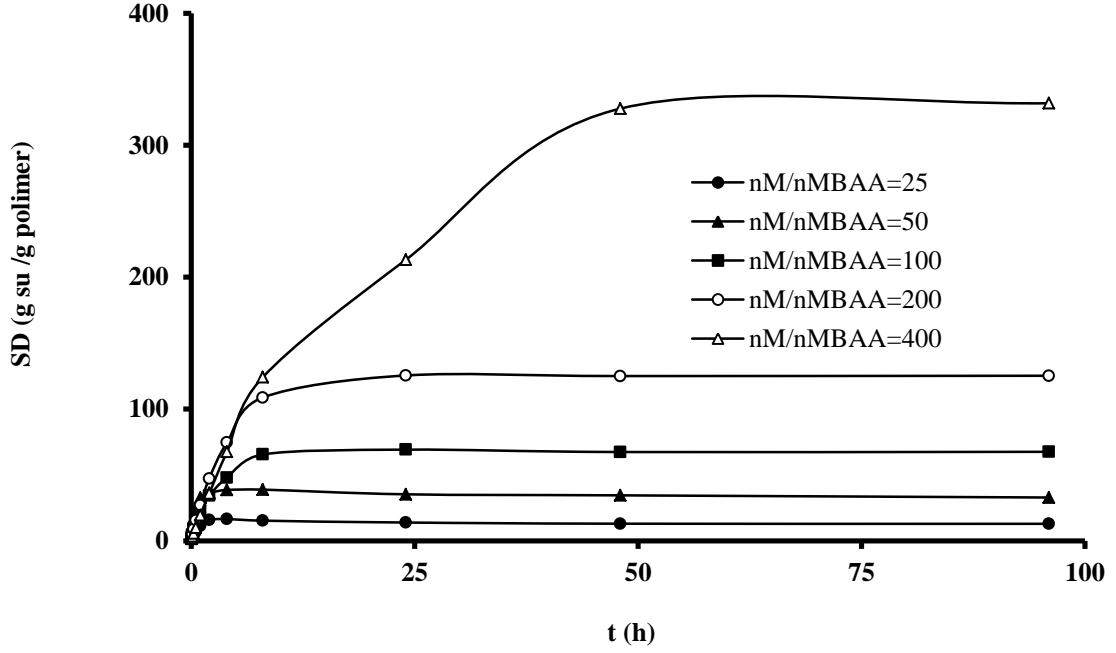
Şekil 4.16: $n_{AAm}=0.07$ mol; $n_{LiMA}=0.105$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=0.67$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.16: $n_{AAm}=0.07$ mol; $n_{LiMA}=0.105$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=0.67$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$	SDD
			($g_{su} / g_{polimer}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	18.0
0.5400	3.500×10^{-3}	50	40.8
0.2700	1.750×10^{-3}	100	68.0
0.1350	8.750×10^{-4}	200	165.1
0.0675	4.375×10^{-4}	400	486.0

Tablo 4.16' den görüldüğü gibi sentezlenen hidrojellerin $n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$ mol oranının 25' den 400 değerine çıkması ile şişme denge değeri $18.0 g_{su} / g_{polimer}$ değerinden $486.0 g_{su} / g_{polimer}$ değerine çıktığı gözlemlendi.

Polimerizasyon reaksiyonunda AAm miktarı 0.035 mol, LiMA miktarı ise 0.14 mol alınarak farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ($n_{\text{LiMA}+\text{AAm}}/n_{\text{MBAA}} = 25, 50, 100, 200$ ve 400 oranlarında) içeren AAm-LiMA kopolimerleri Ce(IV)-PA başlatıcı sistemi kullanılarak oda sıcaklığında sentezlendi. Elde edilen jellerin distile sudaki zamana bağlı şişme eğrileri Şekil 4.17 ve şişme denge değerleri Tablo 4.17’ de verildi.



Şekil 4.17: $n_{\text{AAm}}=0.035$ mol; $n_{\text{LiMA}}=0.14$ mol; $n_{\text{M}}=n_{\text{LiMA}+\text{AAm}}=0.175$ mol; $n_{\text{AAm}}/n_{\text{LiMA}}=0.25$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojjelerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.17: $n_{\text{AAm}}=0.035$ mol; $n_{\text{LiMA}}=0.14$ mol; $n_{\text{LiMA}+\text{AAm}}=0.175$ mol; $n_{\text{AAm}}/n_{\text{LiMA}}=0.25$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojjelerin şişme denge değerleri.

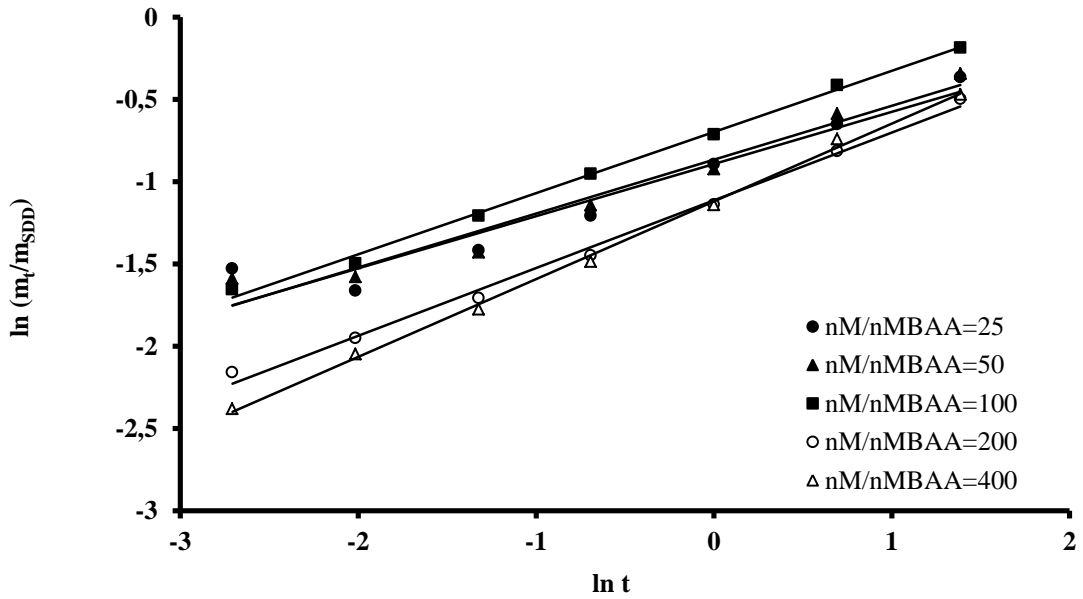
MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$n_{\text{LiMA}+\text{AAm}}/n_{\text{MBAA}}$	SDD
			($g_{\text{su}}/g_{\text{polimer}}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	13.0
0.5400	3.500×10^{-3}	50	32.9
0.2700	1.750×10^{-3}	100	67.6
0.1350	8.750×10^{-4}	200	125.2
0.0675	4.375×10^{-4}	400	331.8

Tablo 4.17' den görüldüğü gibi sentezlenen hidrojelilerin $n_{\text{LiMA}+\text{AAm}}/n_{\text{MBAA}}$ mol oranının 25' den 400 değerine çıkması ile şişme denge değeri $13.0 \text{ g}_{\text{su}}/\text{g}_{\text{polimer}}$ değerinden $331.8 \text{ g}_{\text{su}}/\text{g}_{\text{polimer}}$ değerine çıktığı gözlemlendi.

Şekil 4.12 - 4.17' den görüleceği üzere monomer konsantrasyonu sabit tutulduğunda çapraz bağlayıcı miktarının artması ile denge şişme değerlerinde azalma meydana geldi. Çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça jel içerisindeki çapraz bağ yoğunluğu artar ve kopolimer zincirleri arasındaki boşluk azalır. Bu yüzden ağ yapısı daha fazla genişleyemez, suyun girmesi zorlaşır ve jellerin absorbladığı su miktarı azalır.

4.1.4. Çapraz Bağlı AAm/LiMA Hidrojellerinin Difüzyon Mekanizmasının Belirlenmesi

Farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren Ce(IV)-PA redoks başlatıcılı AAm/LiMA kopolimer jellerinin şişme kinetiği incelendi. Aynı polimerizasyon sıcaklığı ve polimerizasyon süresinde, sabit monomer konsantrasyonunda $n_{(\text{LiMA}+\text{AAm})}/n_{\text{MBAA}} = 25, 50, 100, 200$ ve 400 olan beş hidrojinin şişme hızları incelendi. Hidrojellerin zamana karşı şişme değerlerinin Eşitlik 3.3 de yerine konularak çizilmesi ile elde edilen grafiğin eğiminden n difüzyon üsteli ve kesim noktasından k sabiti bulundu. Elde edilen bu değerler Tablo 4.18 – 4.23' de verildi.

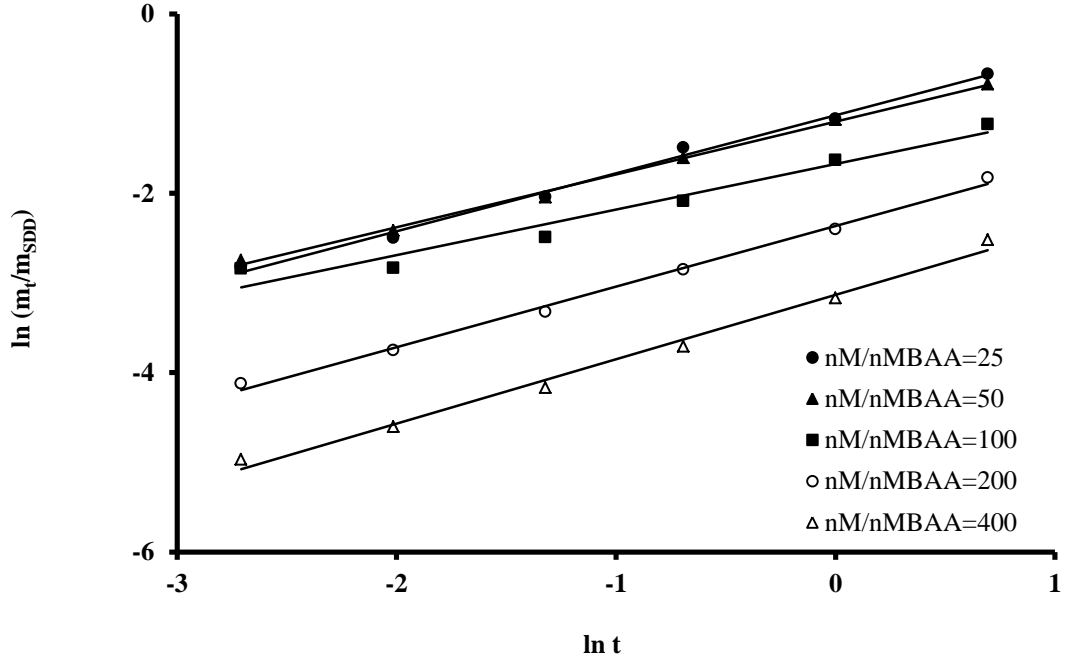


Şekil 4.18: $n_{\text{M}}=n_{\text{AAm}}=0.175$ mol; $n_{\text{LiMA}}=0$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.

Tablo 4.18: $n_{AAm}=0.175$ mol; $n_{LiMA}=0$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme kinetik parametreleri.

n_{AAm}/n_{MBAA}	$-\ln k$	k	n	R^2
25	0.8927	0.410	0.317	0.932
50	0.8671	0.420	0.327	0.959
100	0.6989	0.497	0.372	0.997
200	1.1143	0.328	0.412	0.994
400	1.1202	0.326	0.472	0.998

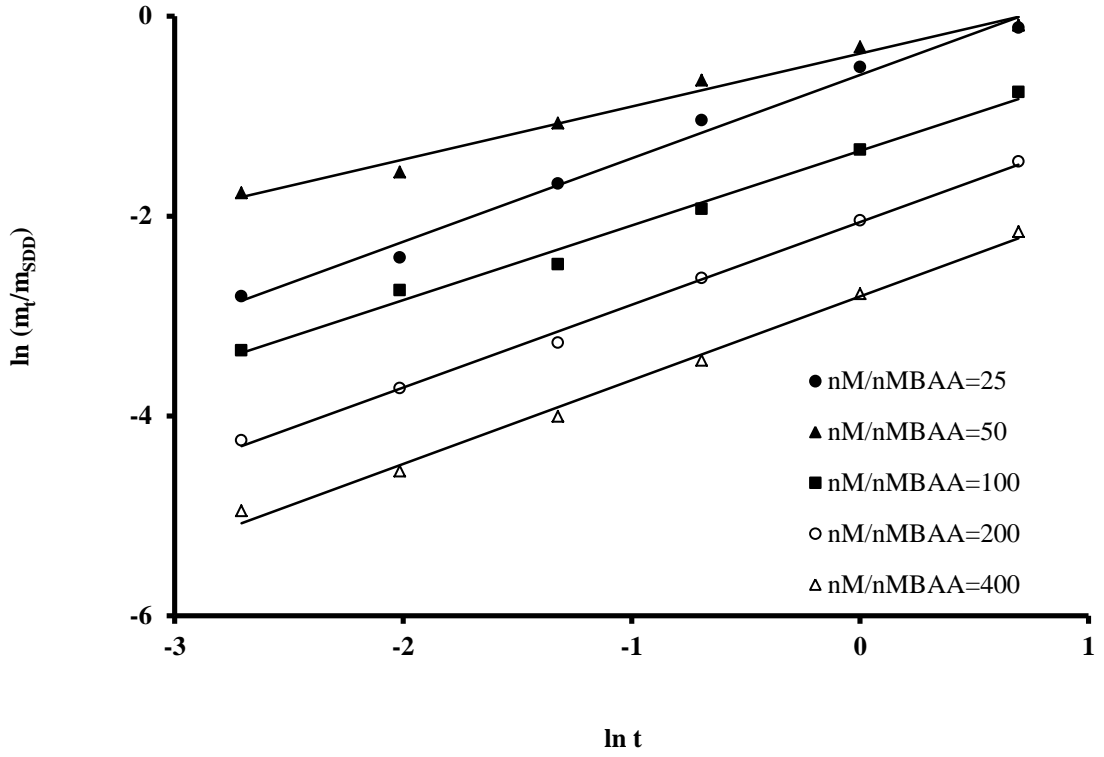
Tablo 4.18 incelendiğinde LiMA içermeyen hidrojelinin n değerlerinin 0.317 – 0.472 değerleri arasında değiştiği görülmektedir. Burada çapraz bağ yoğunluğu azaldıkça n değerleri artmaktadır. Bu olay çapraz bağlayıcı miktarının azalması ile jellerin distile sudaki şişme hızının daha da hızlı olduğunu göstermektedir ve dolayısıyla jellerin şişme mekanizmasının Pseudo-Fickian türüne ait olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Yani polimer içerisine suyun difüzyon hızı, polimerin durulma (salım) hızına göre oldukça yavaştır (Çaykara ve diğ., 2006). Bu durumda hidrojelinin su içindeki şişme veya büzülme davranışını yavaş adım olan, suyun hidrojel içerisine difüzyon hızı belirler.



Şekil 4.19: $n_{AAm}=0.1663$ mol; $n_{LiMA}=0.00875$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=19.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.

Tablo 4.19: $n_{AAm}=0.1663$ mol; $n_{LiMA}=0.00875$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=19.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.

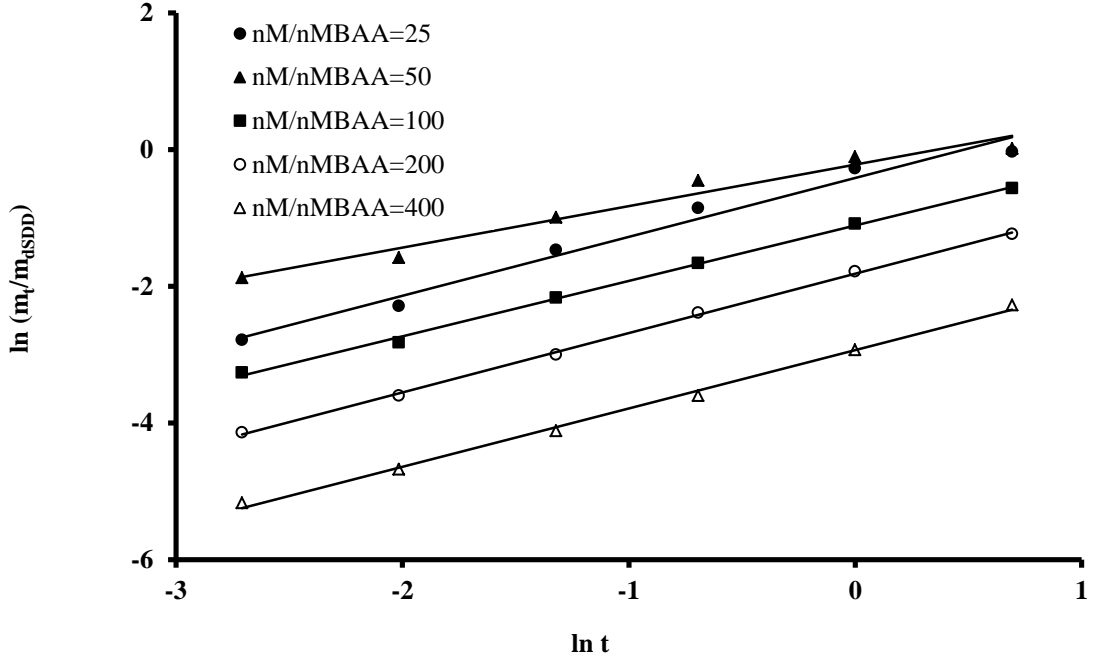
$n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$	$-\ln k$	k	n	R^2
25	1.1298	0.323	0.647	0.994
50	1.2004	0.301	0.589	0.997
100	1.6711	0.188	0.509	0.955
200	2.3641	0.094	0.676	0.995
400	3.1312	0.044	0.719	0.991



Şekil 4.20: $n_{AAm}=0.14$ mol; $n_{LiMA}=0.035$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=4.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.

Tablo 4.20: $n_{AAm}=0.14$ mol; $n_{LiMA}=0.035$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=4.00$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme kinetik parametreleri.

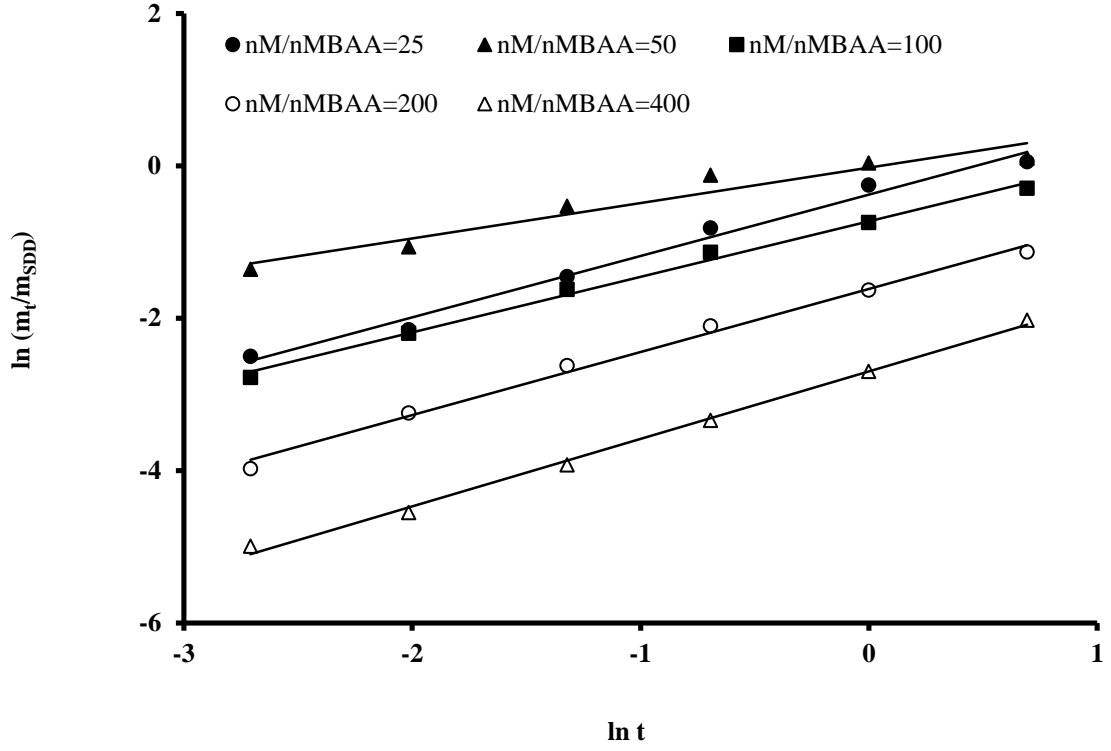
$n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$	$-\ln k$	k	n	R^2
25	0.5871	0.556	0.834	0.990
50	0.3725	0.689	0.531	0.984
100	1.3467	0.260	0.747	0.990
200	2.0588	0.128	0.828	0.997
400	2.8043	0.061	0.838	0.994



Şekil 4.21: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.

Tablo 4.21: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme kinetik parametreleri.

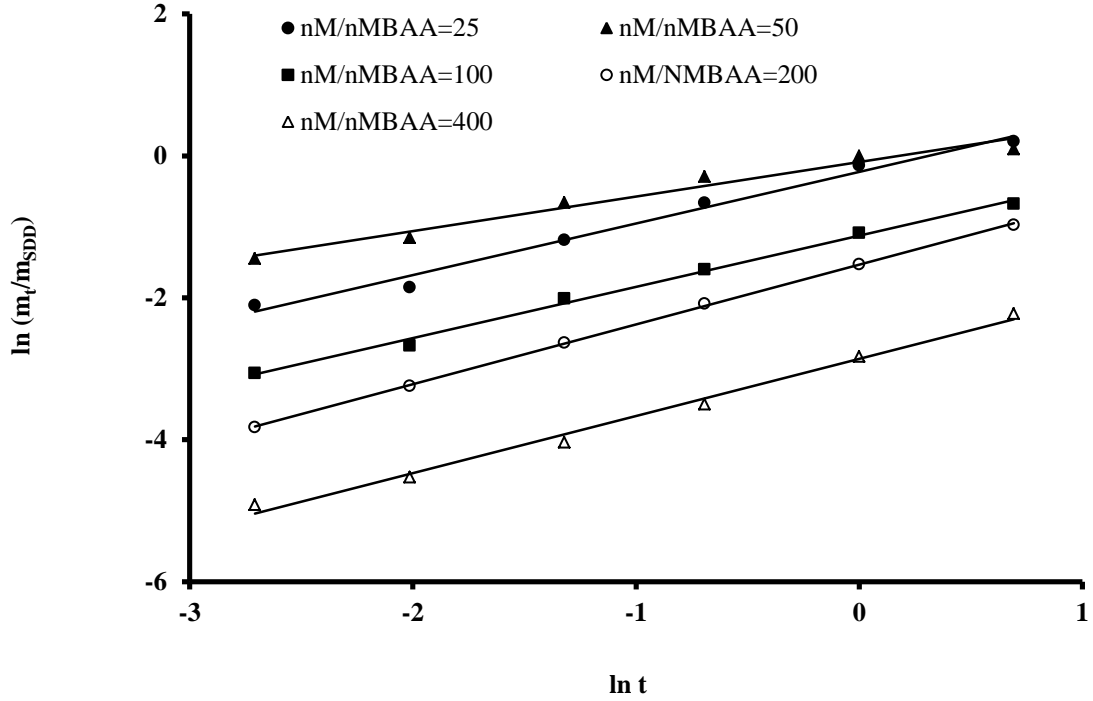
$n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$	$-\ln k$	k	n	R^2
25	0.4133	0.661	0.863	0.981
50	0.2175	0.805	0.608	0.967
100	1.1085	0.330	0.812	0.998
200	1.8135	0.163	0.869	0.999
400	2.9339	0.053	0.854	0.997



Şekil 4.22: $n_{AAm}=0.07$ mol; $n_{LiMA}=0.105$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=0.67$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.

Tablo 4.22: $n_{AAm}=0.07$ mol; $n_{LiMA}=0.105$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=0.67$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme kinetik parametreleri.

$n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$	$-\ln k$	k	n	R^2
25	0.3769	0.686	0.806	0.986
50	0.0240	0.976	0.464	0.936
100	0.7296	0.482	0.729	0.994
200	1.6184	0.198	0.828	0.993
400	2.6986	0.067	0.886	0.996



Şekil 4.23: $n_{AAm}=0.035$ mol; $n_{LiMA}=0.14$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=0.25$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.

Tablo 4.23: $n_{AAm}=0.035$ mol; $n_{LiMA}=0.14$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=0.25$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme kinetik parametreleri.

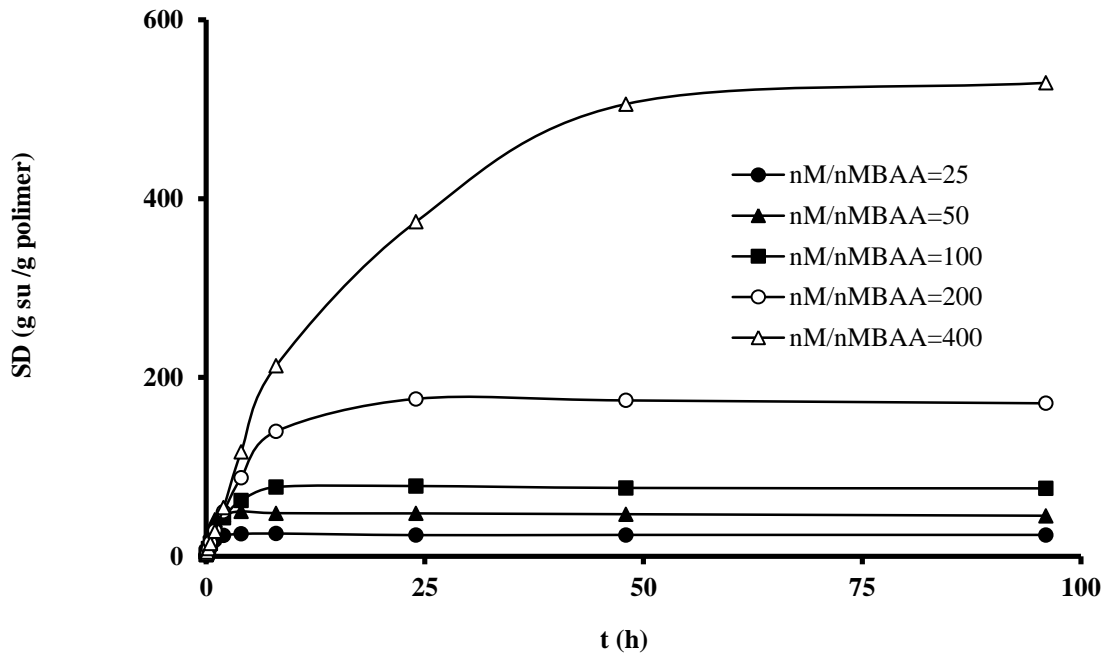
$n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$	$-\ln k$	k	n	R^2
25	0.2252	0.798	0.727	0.988
50	0.0869	0.917	0.487	0.969
100	1.1240	0.325	0.722	0.996
200	1.5322	0.216	0.842	1.000
400	2.8595	0.057	0.806	0.992

Şekil 4.19 - 4.23 incelendiğinde yapıya LiMA komonomerinin girmesiyle n difüzyon üsteli değerlerinin 0.464 – 0.886 arasında değiştiği belirlenmiştir, dolayısıyla sistemin difüzyon mekanizmasının non-Fickian olduğu saptanmıştır. Bu difüzyon türünde kalıcı difüzyon hızı ve polimer durulma hızı karşılaştırılabilir durumdadır. Su moleküllerinin

polimer matrisi içerisine difüzyonu süresince bu iki parametre birbirleriyle yarışmaktadır. Buna göre hidrojelın şişme veya büzülme davranışını bu iki parametre birden belirler (Hamshary, 2007). Benzer bir çalışmada, MBAA çapraz bağlayıcısı varlığında akrilamid ile sodyum akrilatın değişen oranlarında hidrojeller sentezlenmiş ve şişme kinetiği belirlenmiştir. Çalışmada poli(akrilamid-ko-sodyumakrilat) kopolimer jellerinin difüzyon mekanizması non-fickian olarak bulunmuştur (Öztop ve diğ., 2003).

4.1.5. Kopolimer Yapıdaki Katyon Türünün Şişme Davranışına Etkisi

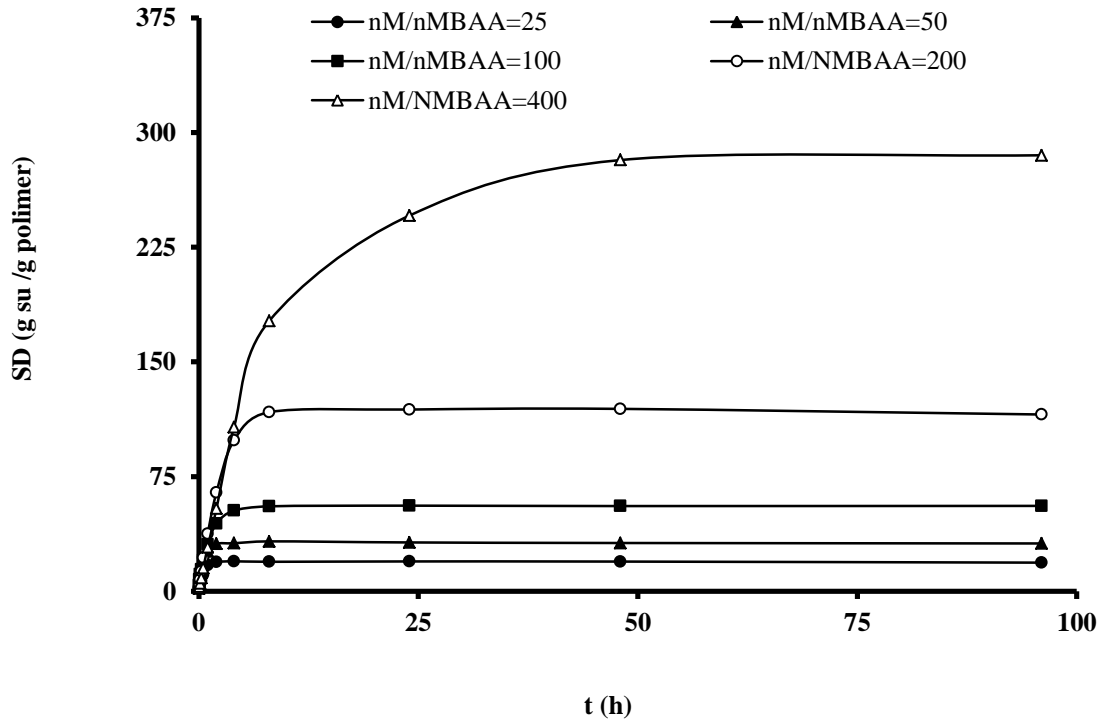
Ce(IV)-PA başlatıcılı redoks sisteminde çapraz bağlı AAm/LiMA kopolimerleri oda sıcaklığında sentezlenmiştir. Periyodik cetvelde lityum ile aynı grupta bulunan sodyum ve potasyum hidroksitlerinin metakrilik asit ile reaksiyonundan NaMA ve KMA sentezlenmiş ve çapraz bağlı AAm/NaMA ve AAm/KMA kopolimerleri hazırlanmıştır. Kopolimer yapıdaki katyon türünün şişme davranışına etkisini açıklamak için toplam monomer konsantrasyonu sabit tutularak, farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren kopolimerlerde, 0.07 mol LiMA, NaMA ve KMA komonomerleri kullanılmıştır. Tablo 4.24 – 4.26’ da elde edilen şişme denge değerleri Şekil 4.24 – 4.26’ da ise sentezlenen jellerin zamana bağlı şişme eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.24: $n_{AAM}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAM}=0.175$ mol; $n_{AAM}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.24: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.

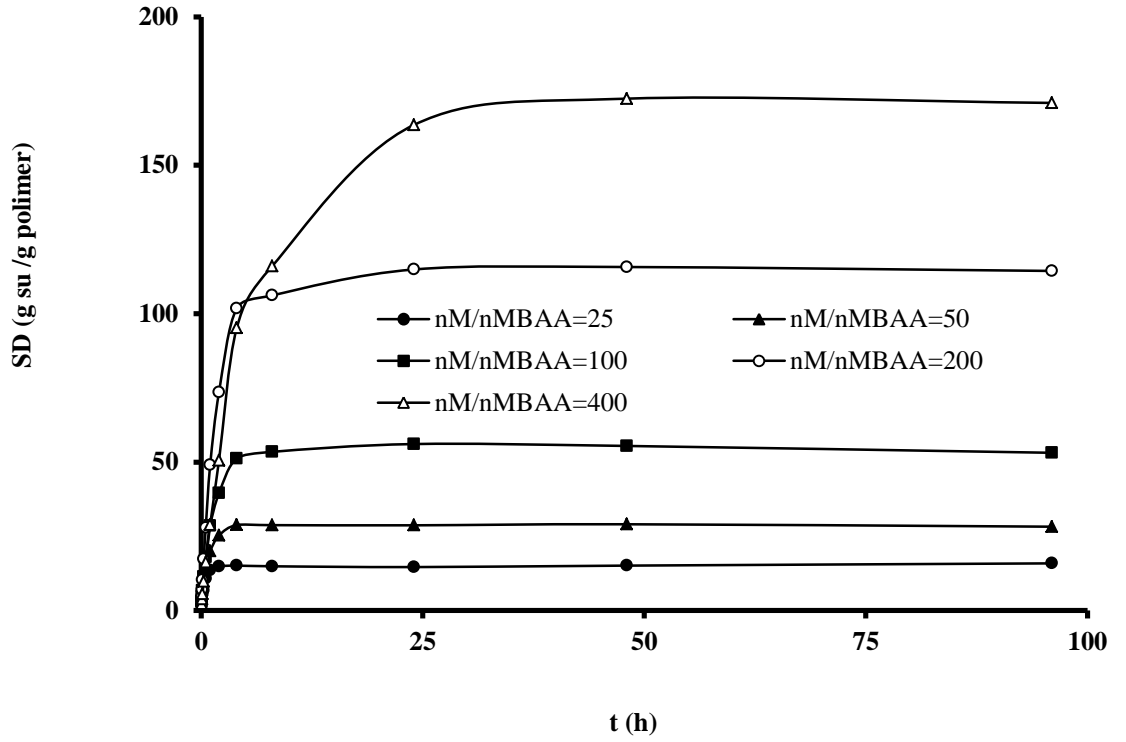
MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	SDD	
		$n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$	($g_{su}/g_{polimer}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	24.0
0.5400	3.500×10^{-3}	50	45.5
0.2700	1.750×10^{-3}	100	76.0
0.1350	8.750×10^{-4}	200	171.2
0.0675	4.375×10^{-4}	400	529.5



Şekil 4.25: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{NaMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{AAm}+n_{NaMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{NaMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.25: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{NaMA}=0.07$ mol; $n_{AAm+NaMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{NaMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	SDD	
		$n_{NaMA+AAm}/n_{MBAA}$	($g_{su}/g_{polimer}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	18.7
0.5400	3.500×10^{-3}	50	31.2
0.2700	1.750×10^{-3}	100	55.8
0.1350	8.750×10^{-4}	200	115.6
0.0675	4.375×10^{-4}	400	285.2



Şekil 4.26: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{KMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{AAm+KMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{KMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

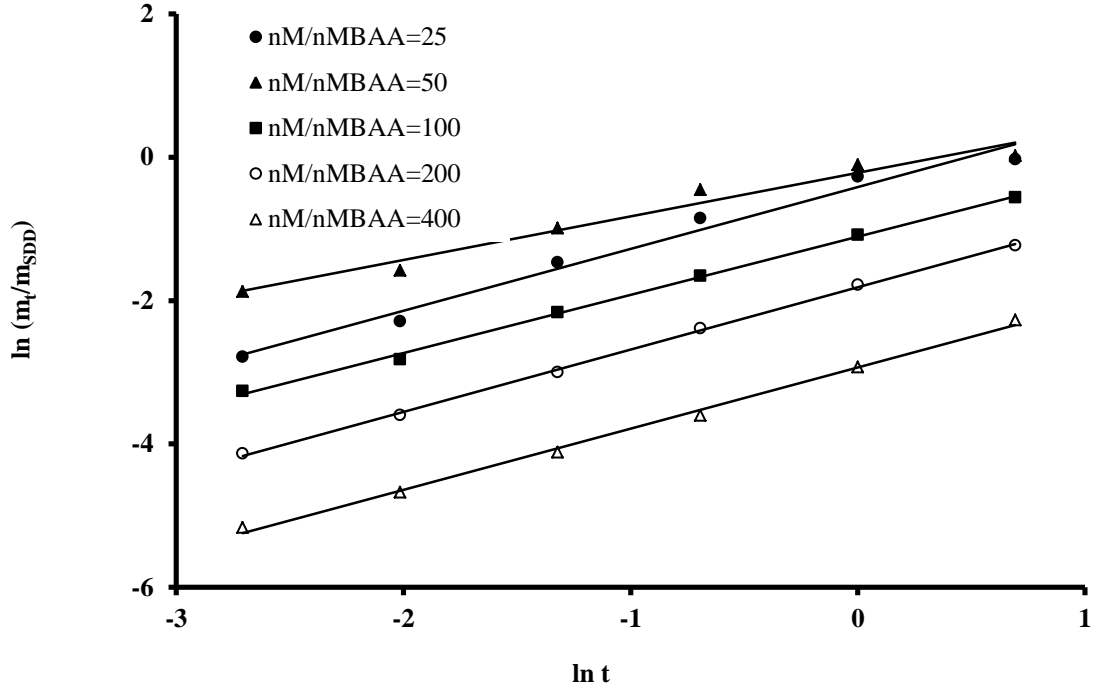
Tablo 4.26: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{KMA}=0.07$ mol; $n_{AAm+KMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{KMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$N_{KMA+AAm} / n_{MBAA}$	SDD
			($g_{su} / g_{polimer}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	15.7
0.5400	3.500×10^{-3}	50	28.3
0.2700	1.750×10^{-3}	100	53.2
0.1350	8.750×10^{-4}	200	114.4
0.0675	4.375×10^{-4}	400	171.0

Tablo 4.24 - 4.26 incelendiğinde toplam monomer konsantrasyonu sabit tutulduğunda (0.175 mol) ve monomer konsantrasyonları oranları 1.50 olduğunda LiMA içeren hidrojenin distile sudaki şişme denge değerlerinin NaMA ve KMA içeren hidrojele göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Kopolimer yapıdaki katyon grubunun iyonik çapları mukayese edildiğinde $Li < Na < K$ dur ve jellerin şişme denge değerleri $Li > Na > K$ dur. Dolayısıyla artan iyon çapları kopolimerik yapı içindeki H bağlarının oluşumunu engellemekte ve su absorpsiyon kabiliyetlerinin azalmasına neden olmaktadır.

4.1.6. Kopolimer Yapıdaki Katyon Türüne Göre Şişme Kinetiği

Farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren AAm-LiMA, AAm-NaMA ve AAm-KMA kopolimerleri Ce(IV)-PA redoks başlatıcı sistemi kullanılarak oda sıcaklığında sentezlendi ve sentezlenen jellerin distile sudaki difüzyon parametreleri Eşitlik 3.4 kullanılarak $\ln(m_t/m_{SDD})/t$ grafikleri çizilerek Şekil 4.27 - 4.29' da gösterildi. Şekil 4.27 - 4.29' daki doğruların eğimlerinden hesaplanan n değerleri ve kesimlerinden hesaplanan k değerleri Tablo 4.27 - 4.29' da sunuldu.



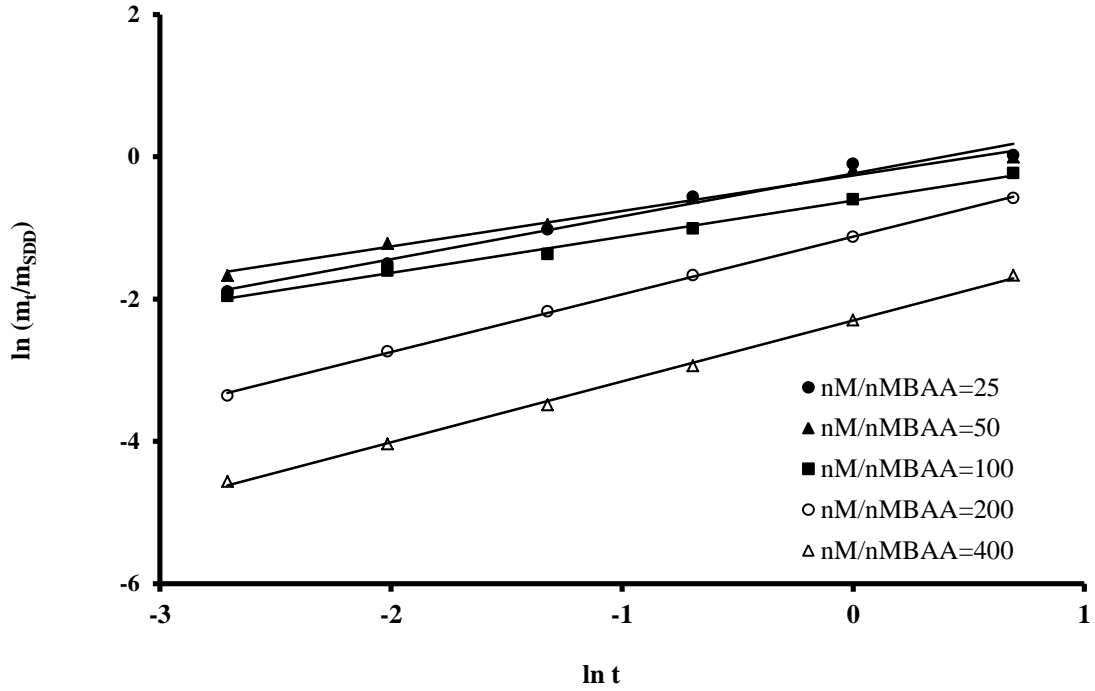
Şekil 4.27: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.

Tablo 4.27: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme kinetik parametreleri.

$n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$	$-\ln k$	k	n	R^2
25	0.4133	0.661	0.863	0.981
50	0.2175	0.805	0.608	0.967
100	1.1085	0.330	0.712	0.998
200	1.8135	0.163	0.869	0.999
400	2.9339	0.053	0.854	0.997

Tablo 4.27' de görüldüğü gibi AAm-LiMA kopolimer hidrojelilerinin tümünün difüzyon üsteli değerlerinin 0.608 - 0.869 arasında değişiyor olması hidrojelilerin non-fickian difüzyon mekanizması türünde şişme davranışı sergilediğini göstermektedir. Non-fickian difüzyon türünde kalıcı difüzyon hızı ve polimer durulma hızı karşılaştırılabilir

şekildedir. Su moleküllerinin polimer matrisi içerisine difüzyonu süresince bu iki parametre birbiri ile yarışır. Buna göre hidrojelın şişme veya büzülme davranışını bu iki parametre birden belirler.

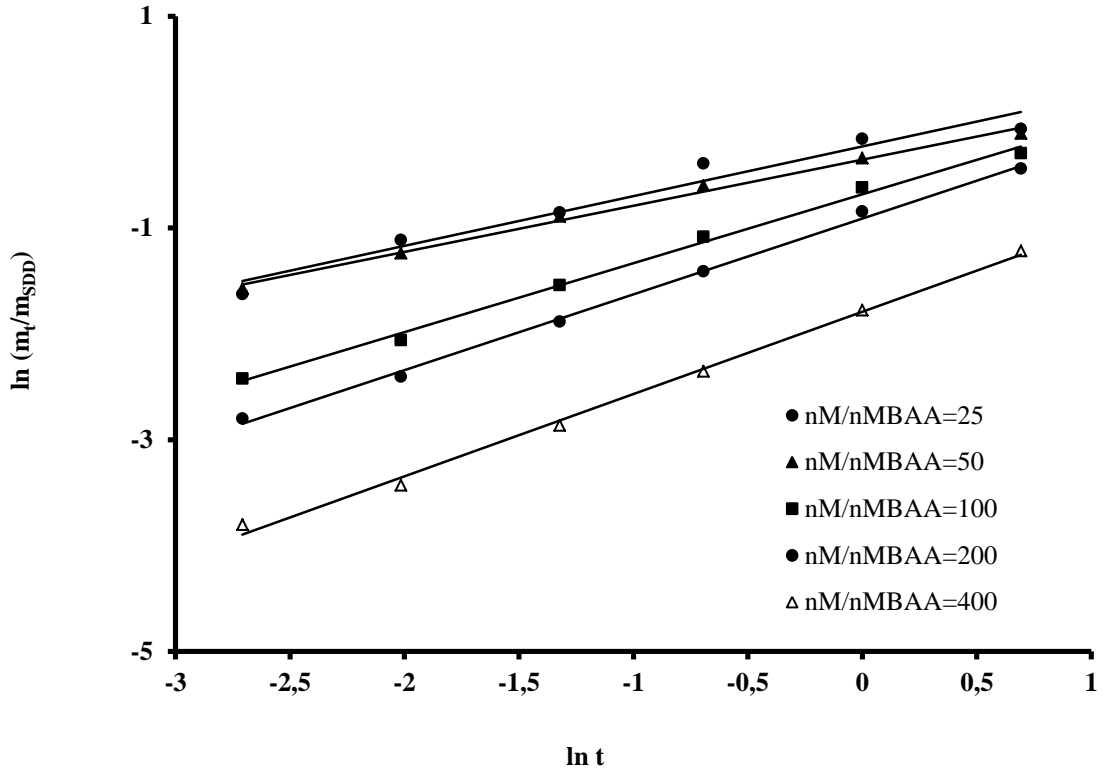


Şekil 4.28: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{NaMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{AAm}+n_{NaMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{NaMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.

Tablo 4.28: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{NaMA}=0.07$ mol; $n_{AAm}+n_{NaMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{NaMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme kinetik parametreleri.

$n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$	$-\ln k$	k	n	R^2
25	0.2377	0.788	0.602	0.981
50	0.2655	0.767	0.499	0.989
100	0.6169	0.540	0.508	0.994
200	1.1234	0.325	0.811	0.999
400	2.3027	0.100	0.855	0.998

Tablo 4.28’ de AAm-NaMA hidrojenlerinde ise n difüzyon üsteli değerleri 0.499 – 0.855 değerleri arasında değişmekte, dolayısıyla hidrojenlerin non-fickian difüzyon mekanizması türünde şişme davranışı sergilediğini göstermektedir. Benzer bir çalışmada, MBAA çapraz bağlayıcısı varlığında akrilamid ile sodyum akrilatın değişen oranlarında hidrojenler sentezlenmiş ve şişme kinetikleri incelenmiştir. Çalışmada poli(akrilamid-ko-sodyumakrilat) kopolimer hidrojenlerinin difüzyon mekanizması türü de non-fickian olarak bulunmuştur (Öztop ve diğ., 2003).



Şekil 4.29: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{KMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{AAm+KMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{KMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.

Tablo 4.29: $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{KMA}=0.07$ mol; $n_{AAm+KMA} =0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{KMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.

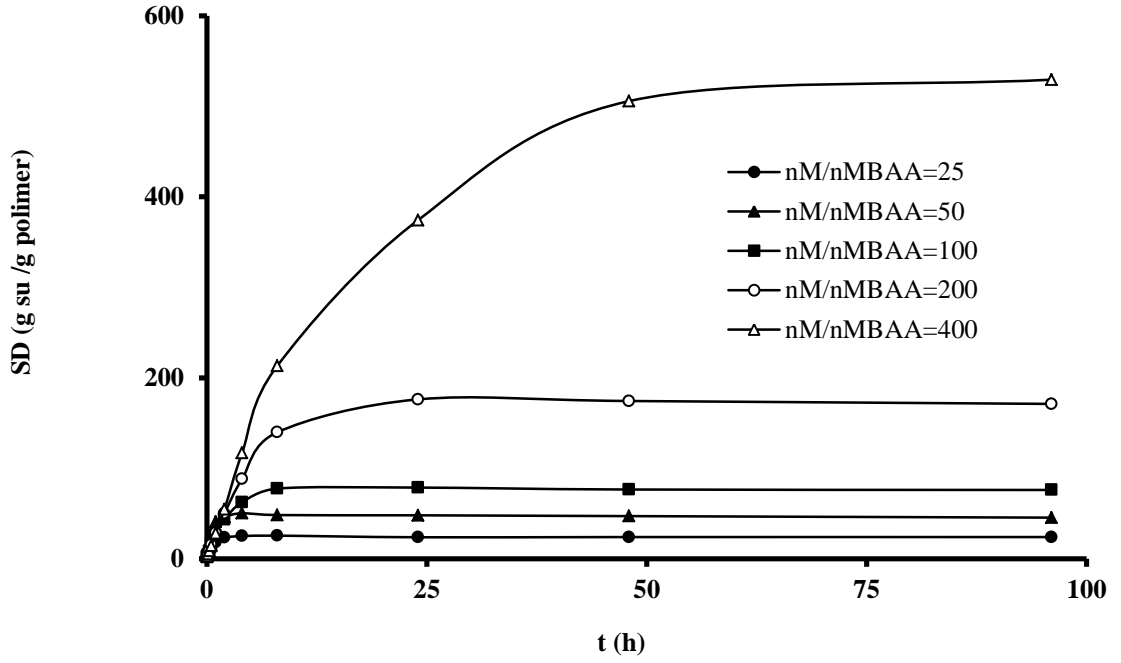
$n_{AAm+KMA}/n_{MBAA}$	$-\ln k$	k	n	R^2
25	0.2308	0.794	0.469	0.958
50	0.3554	0.701	0.435	0.994
100	0.6823	0.505	0.651	0.996
200	0.9116	0.402	0.716	0.997
400	1.7927	0.167	0.776	0.996

Tablo 4.29' dan görüldüğü üzere $n_{AAm+KMA}/n_{MBAA}$ oranı 25 ve 50 olan kopolimerik hidrojenlerin difüzyon üsteli değerleri sırasıyla 0.469 ve 0.435' tir. Dolayısıyla 0.5 ten küçük olan bu değerler yüksek miktarda çapraz bağlayıcı içeren AAm-KMA hidrojenlerinin Pseudo-Fickian difüzyon mekanizması türünde şişme davranışı sergilediğini göstermektedir. Diğer bir ifadeyle bu iki jel için suyun salımı baskındır.

$n_{AAm+KMA}/n_{MBAA}$ oranı 100, 200 ve 400 olan AAm-KMA hidrojenlerinin ise n difüzyon üsteli değerleri 0.651 – 0.776 arasında değişmektedir. Bu durumda bu üç hidrojenin ise non-fickian difüzyon mekanizması türünde şişme davranışı gösterdikleri anlaşılmaktadır.

4.1.7. Farklı Konsantrasyonlardaki Tuz Çözeltilerinin Şişme Davranışına Etkisi

AAm\LiMA polimerlerinin distile sudaki ve farklı konsantrasyonlardaki tuz çözeltilerinde su absorpsiyonları Şekil 4.30 - 4.33' de gösterildi. Örneklerin NaCl tuz çözeltilerindeki şişme değerleri distile sudaki şişme değerleri ile karşılaştırıldığında NaCl konsantrasyonunun artışı ile gözle görünür derecede azalmaktadır. Benzer sonuçlar Zhao ve arkadaşlarının yaptıkları iyonik hidrojenlerin şişmesi deneyinde de gözlenmektedir (Zhao ve diğ., 2003). Tablo 4.30 - 4.33' de farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin NaCl içindeki şişme denge değerleri verildi.

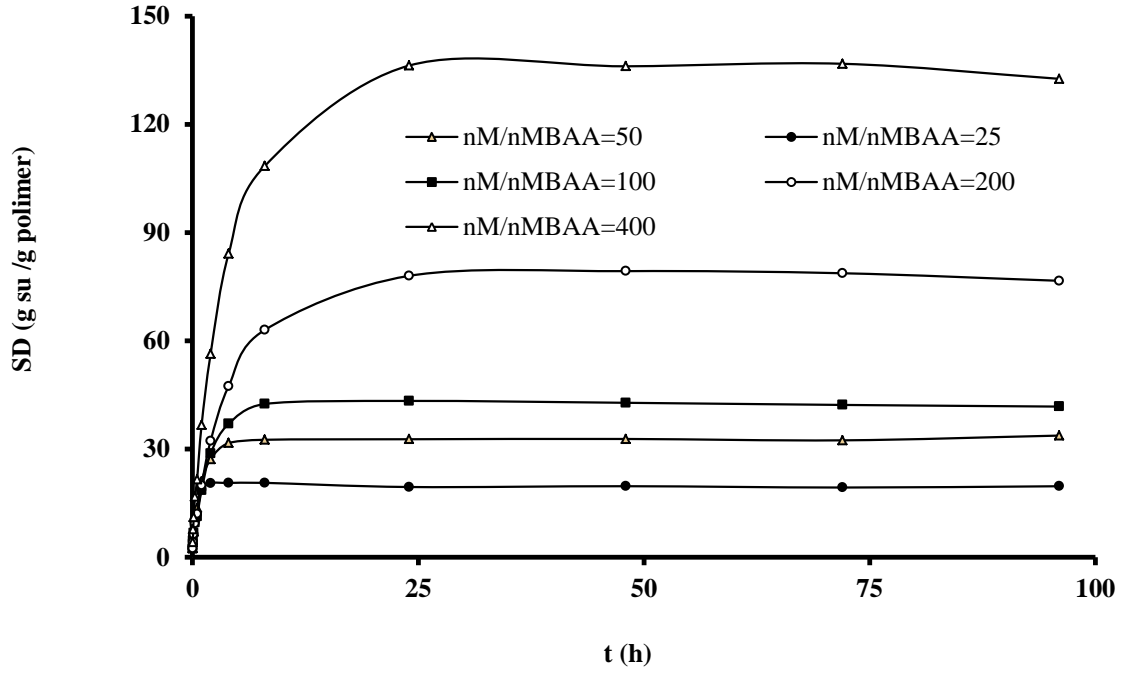


Şekil 4.30: $C_{NaCl}=0$; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.30: $C_{NaCl}=0$; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$	SDD
			($g_{su} / g_{polimer}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	24.0
0.5400	3.500×10^{-3}	50	45.5
0.2700	1.750×10^{-3}	100	76.0
0.1350	8.750×10^{-4}	200	171.2
0.0675	4.375×10^{-4}	400	529.5

Tablo 4.30'dan görüldüğü gibi şişme ortamında tuz bulunmadığında en yüksek şişme denge değeri $n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$ mol oranı 400 iken $529.5 g_{su} / g_{polimer}$ olarak bulundu.

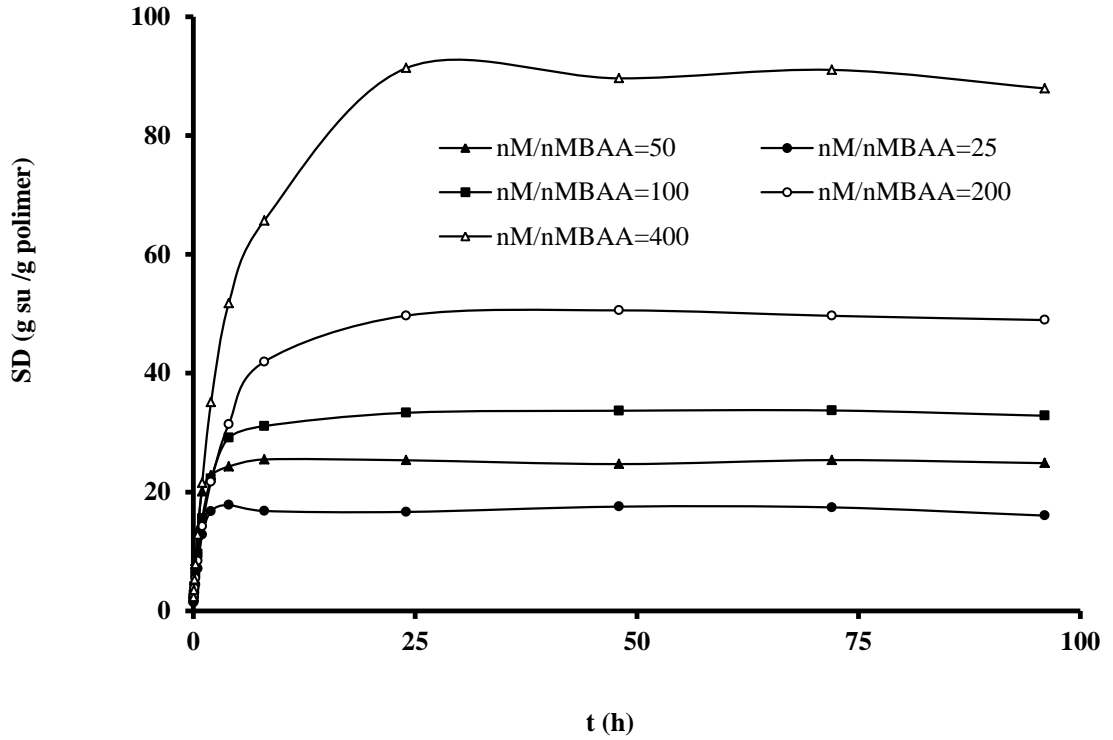


Şekil 4.31: $C_{NaCl}=0.02$ M; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.31: $C_{NaCl}=0.02$ M; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$	SDD
			($g_{su} / g_{polimer}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	19.7
0.5400	3.500×10^{-3}	50	33.8
0.2700	1.750×10^{-3}	100	41.8
0.1350	8.750×10^{-4}	200	76.6
0.0675	4.375×10^{-4}	400	132.6

Tablo 4.31 ve Şekil 4.31 incelendiğinde şişme ortamında 0.02 M NaCl bulunmasıyla $n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$ mol oranı 400 iken şişme denge değeri $132.6 g_{su} / g_{polimer}$ dir.

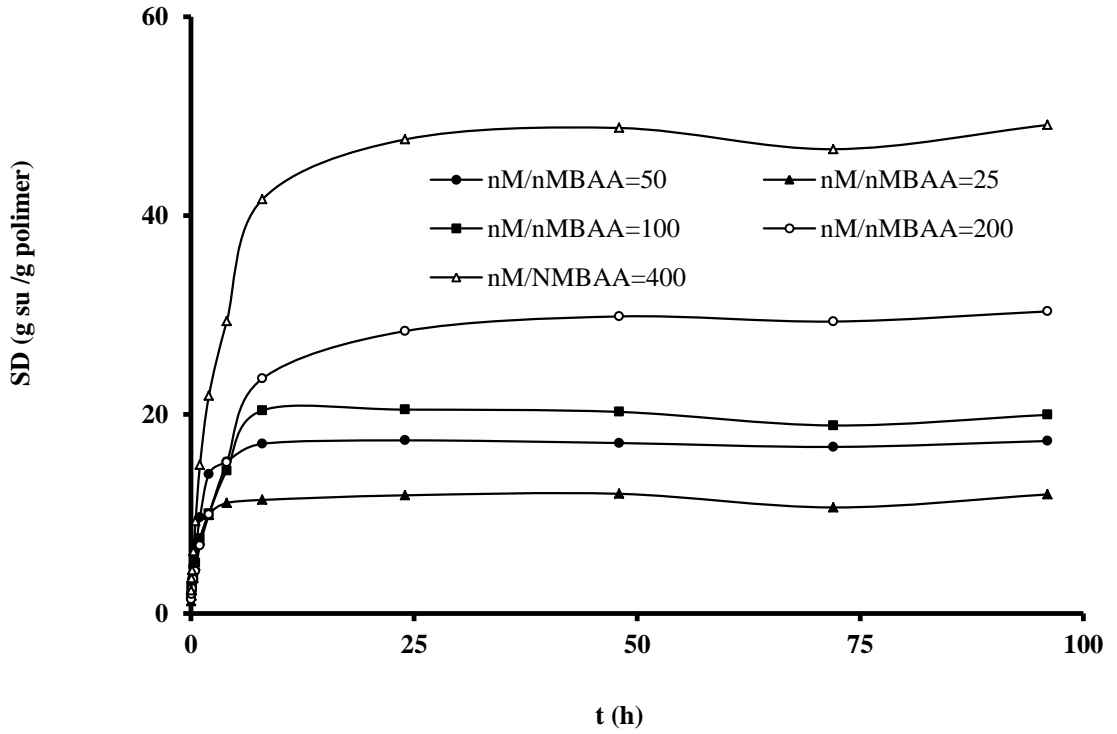


Şekil 4.32: $C_{NaCl}=0.05$ M; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.32: $C_{NaCl}=0.05$ M; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	SDD	
		$n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$	($g_{su} / g_{polimer}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	16.0
0.5400	3.500×10^{-3}	50	24.9
0.2700	1.750×10^{-3}	100	32.8
0.1350	8.750×10^{-4}	200	48.9
0.0675	4.375×10^{-4}	400	87.9

Tablo 4.32 ve Şekil 4.32’ de görüldüğü gibi şişme ortamında 0.05 M NaCl bulunmasıyla $n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$ mol oranı 400 iken şişme denge değeri $87.9 g_{su} / g_{polimer}$ ’ dir.



Şekil 4.33: $C_{NaCl}=0.20$ M; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.33: $C_{NaCl}=0.20$ M; $n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_{LiMA+AAm}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.

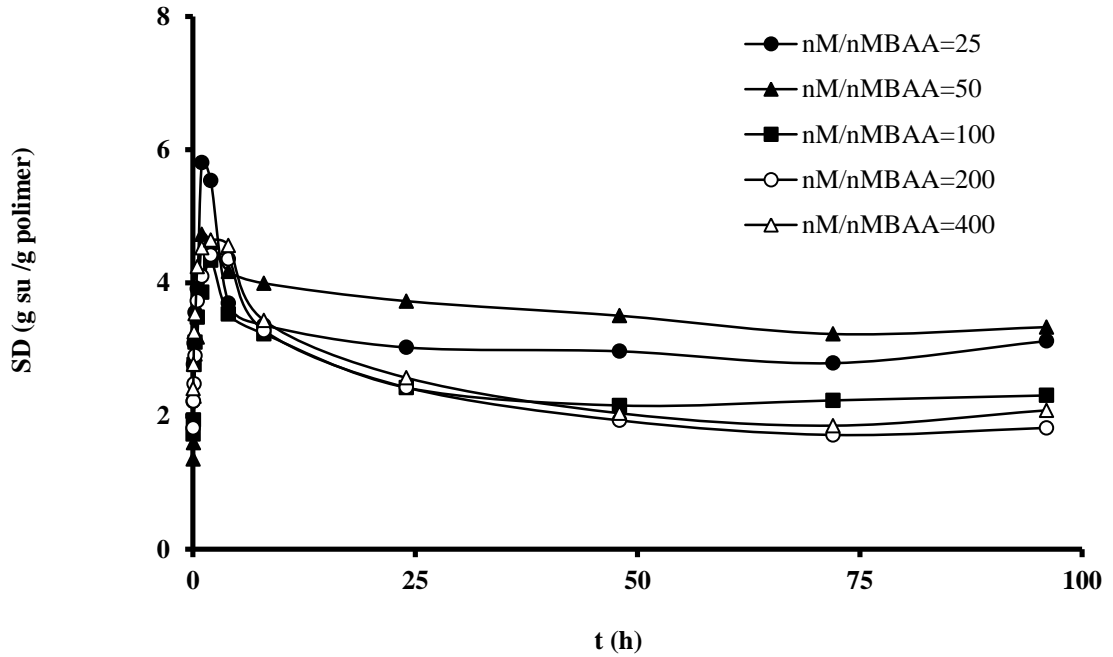
MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$	SDD
			($g_{su} / g_{polimer}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	12.0
0.5400	3.500×10^{-3}	50	17.3
0.2700	1.750×10^{-3}	100	20.0
0.1350	8.750×10^{-4}	200	30.4
0.0675	4.375×10^{-4}	400	49.1

Tablo 4.33 ve Şekil 4.33 incelendiğinde ise şişme ortamında 0.20 M NaCl bulunmasıyla $n_{LiMA+AAm}/n_{MBAA}$ mol oranı 400 iken şişme denge değeri $49.1 g_{su} / g_{polimer}$ ' dir.

Sentezlenen hidrojelilerin Tablo 4.30 - 4.33 ve Şekil 4.30 – 4.33’ de görüldüğü gibi şişme denge değerlerinin artan NaCl konsantrasyonu ile azaldığı anlaşılmaktadır. Hidrojelin yapısı artan tuz konsantrasyonu ile sıkılaşıp daha az su absorbe ettiği düşünülmektedir (Feng ve Pelton, 2005). Artan tuz konsantrasyonu hidrojel içindeki H bağlarının oluşumunu engellemekte ve jeller daha az şişme göstermektedir.

4.1.8. AAm/ LiMA Hidrojellerinin Şişme Davranışının pH ile Değişimi

Toplam monomer miktarı 0.175 mol ve n_{AAm}/n_{LiMA} mol oranı 1.50 olarak hazırlanan AAm-LiMA hidrojelileri Ce(IV)-PA başlatıcı sistemi kullanılarak oda sıcaklığında sentezlendi ve kopolimerik jellerin çeşitli pH değerlerindeki (pH= 2.0, 3.0, 5.0, 6.3) şişme eğrileri Şekil 4.34 – 4.37 ve şişme denge değerleri Tablo 4.34 – 4.37’ de verildi. Bu denemelerde kullanılan çözeltilerin pH’ ı sodyum fosfat tamponu kullanılarak ayarlandı.

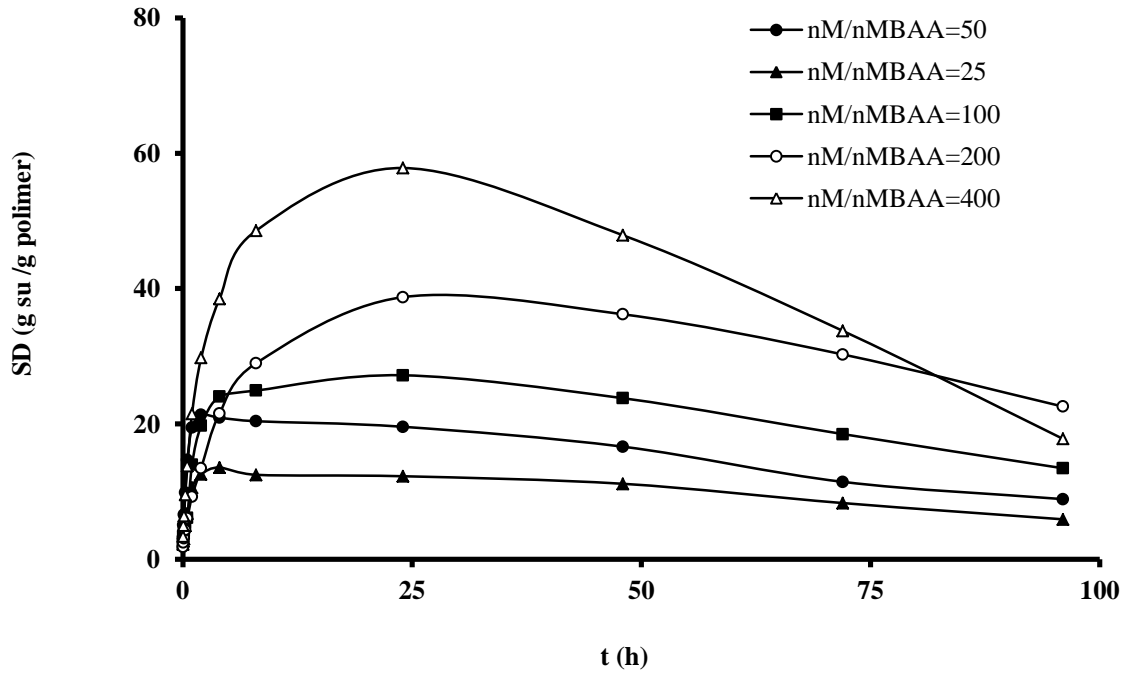


Şekil 4.34: pH=2.0 değerinde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme değerlerinin zamana bağlı değişimi.

Tablo 4.34: pH=2.0 değerinde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin Şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	SDD	
		$n_{AAm+LiMA}/n_{MBAA}$	($g_{su} / g_{polimer}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	3.3
0.5400	3.500×10^{-3}	50	3.1
0.2700	1.750×10^{-3}	100	2.3
0.1350	8.750×10^{-4}	200	1.8
0.0675	4.375×10^{-4}	400	2.1

$n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M = n_{AAm+LiMA} = 0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$

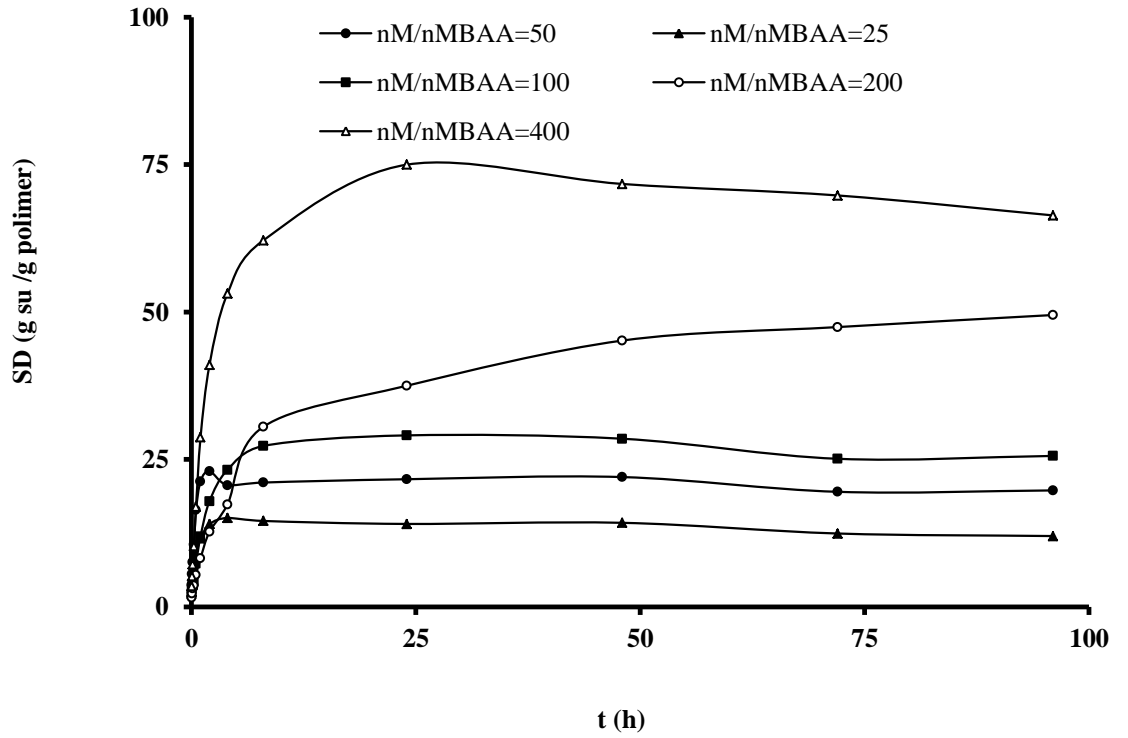


Şekil 4.35: pH=3.0 değerinde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin Şişme değerlerinin zamana bağlı değişimi.

Tablo 4.35: pH=3.0 değerinde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin Şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$n_{AAm+LiMA}/n_{MBAA}$	SDD
			($g_{su}/g_{polimer}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	5.9
0.5400	3.500×10^{-3}	50	8.9
0.2700	1.750×10^{-3}	100	13.5
0.1350	8.750×10^{-4}	200	22.6
0.0675	4.375×10^{-4}	400	17.8

$n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{AAm+LiMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$

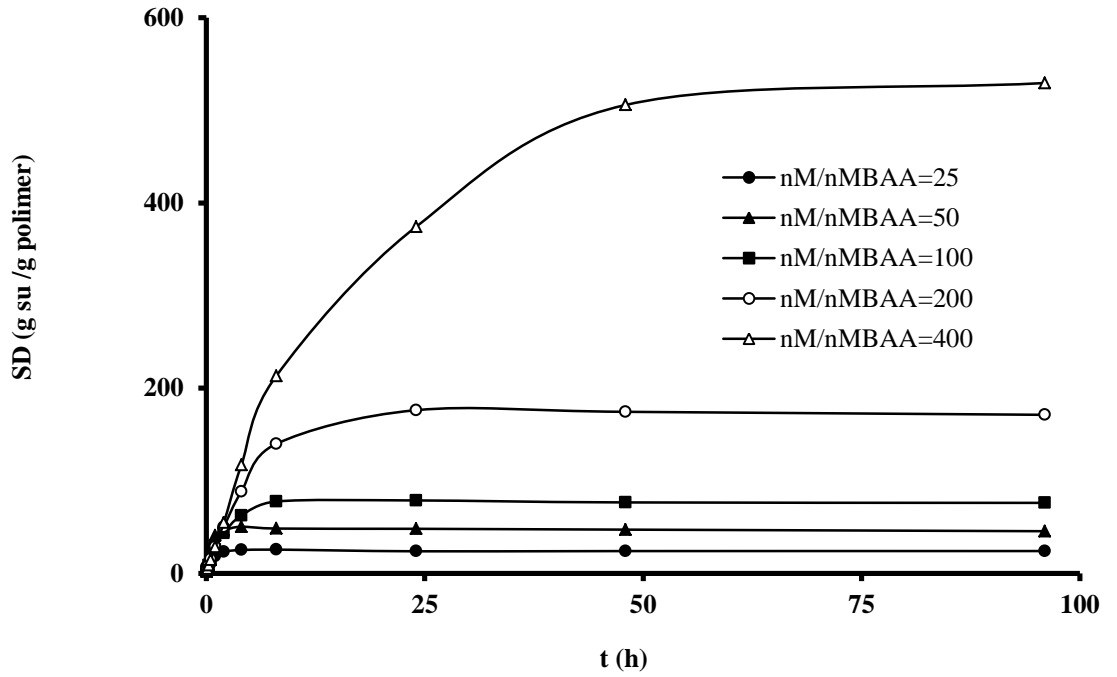


Şekil 4.36: pH=5.0 değerinde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin Şişme değerlerinin zamana bağlı değişimi.

Tablo 4.36: pH=5.0 değerinde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin Şişme değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$n_{AAm+LiMA}/n_{MBAA}$	SDD
			($g_{su} / g_{polimer}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	12.0
0.5400	3.500×10^{-3}	50	19.8
0.2700	1.750×10^{-3}	100	25.6
0.1350	8.750×10^{-4}	200	49.5
0.0675	4.375×10^{-4}	400	66.4

$n_{AAm}=0.105$ mol; $n_{LiMA}=0.07$ mol; $n_M=n_{AAm+LiMA}=0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{LiMA}=1.50$



Şekil 4.37: pH=6.3 değerinde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin Şişme değerlerinin zamana bağlı değişimi.

Tablo 4.37: pH=6.3 değerinde (saf suda) farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin Şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$n_{\text{AAm+LiMA}}/n_{\text{MBAA}}$	SDD
			($g_{\text{su}}/g_{\text{polimer}}$)
1.0800	7.000×10^{-3}	25	24.0
0.5400	3.500×10^{-3}	50	45.5
0.2700	1.750×10^{-3}	100	76.0
0.1350	8.750×10^{-4}	200	171.2
0.0675	4.375×10^{-4}	400	529.5

$$n_{\text{AAm}}=0.105 \text{ mol}; n_{\text{LiMA}}=0.07 \text{ mol}; n_{\text{M}}=n_{\text{AAm+LiMA}}=0.175 \text{ mol}; n_{\text{AAm}}/n_{\text{LiMA}}=1.50$$

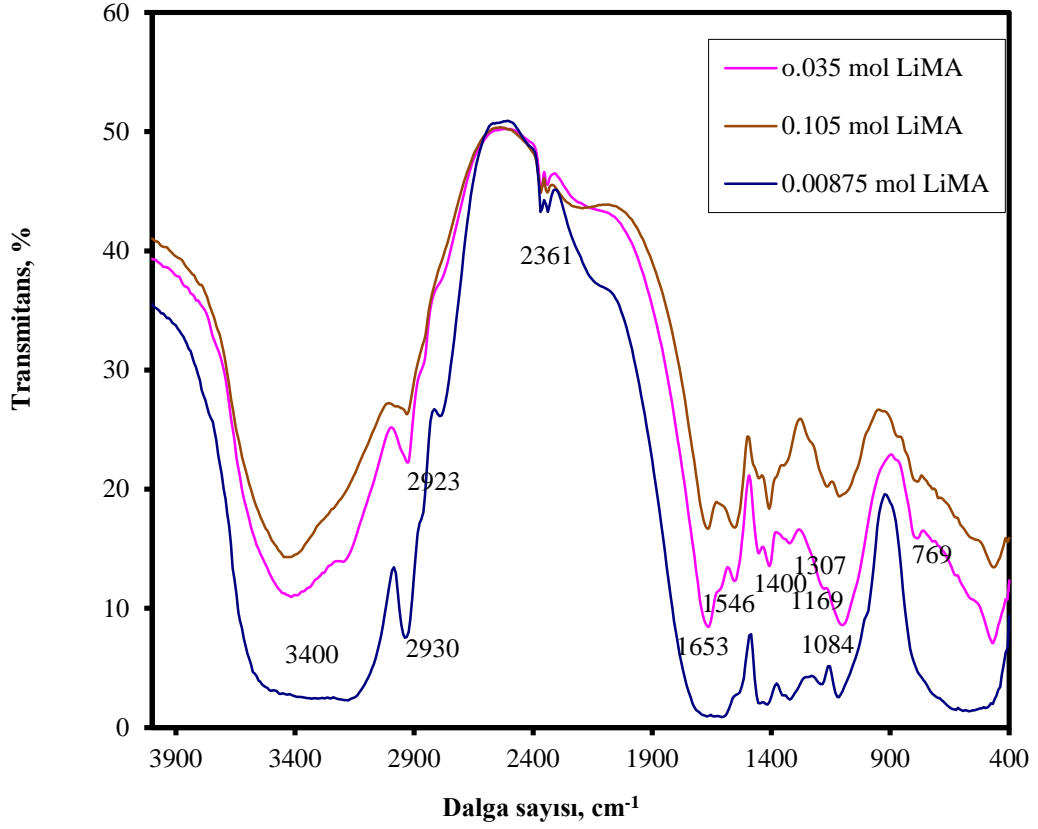
Şekil 4.34 – 4.37 incelendiğinde çözelti ortamının pH değeri arttıķa hidrojellerin Şişme değerinde de artma meydana geldi.

Yüksek pH değerlerinde AAm\LiMA polimerinin yapısında bulunan karboksilik asit grupları deprotoner olur ve negatif yüklü gruplar (COO^-) arasında itme sonucu zincirler açılır ve su molekülleri ortama girerek H bağları oluşturur, böylece jelin Şişmesi artar. Yapılan denemelerde pH= 6.3 değerinde yani distile suda yüksek Şişme değerleri elde edilmiŐir. Literatürde de ifade edildiği gibi düşük pH değerlerinde karboksilat anyonları protonlandığı için karboksilat anyonları arasındaki itme kaybolur ve Şişme kapasitesi düşer (Pourjavadi ve diğ., 2006). Şekil 4.34’ de görüldüğü gibi pH=2.0 değerinde Şişme değerleri en düşük düzeydedir.

Düşük pH değerlerinde daha fazla H^+ iyonlarının olması polimerdeki anyon-anyon itmesini engeller ve böylece Şişme kapasitesinin azalmasına yol açar (Kabiri ve diğ., 2009). Yüksek pH değerinde ise anyon-anyon itmesi ile Şişme kapasitesi artar.

4.2. FTIR ANALİZİ

Hazırlanan polimerik örneklerin kimyasal yapısını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FTIR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla artan LiMA içeriği ile meydana gelebilecek deęiŐikleri izlemek amacıyla farklı miktarlarda LiMA ($n_{\text{LiMA}}=0,00875 \text{ mol}$, $0,035 \text{ mol}$ ve 0.105 mol) içeren polimerik örnekler havanda öğütölüp toz haline getirildikten sonra KBr ile karıştırılarak FTIR spektrumları alındı. $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasındaki spektrumlar Şekil 4.38 - 4.40’da verildi.

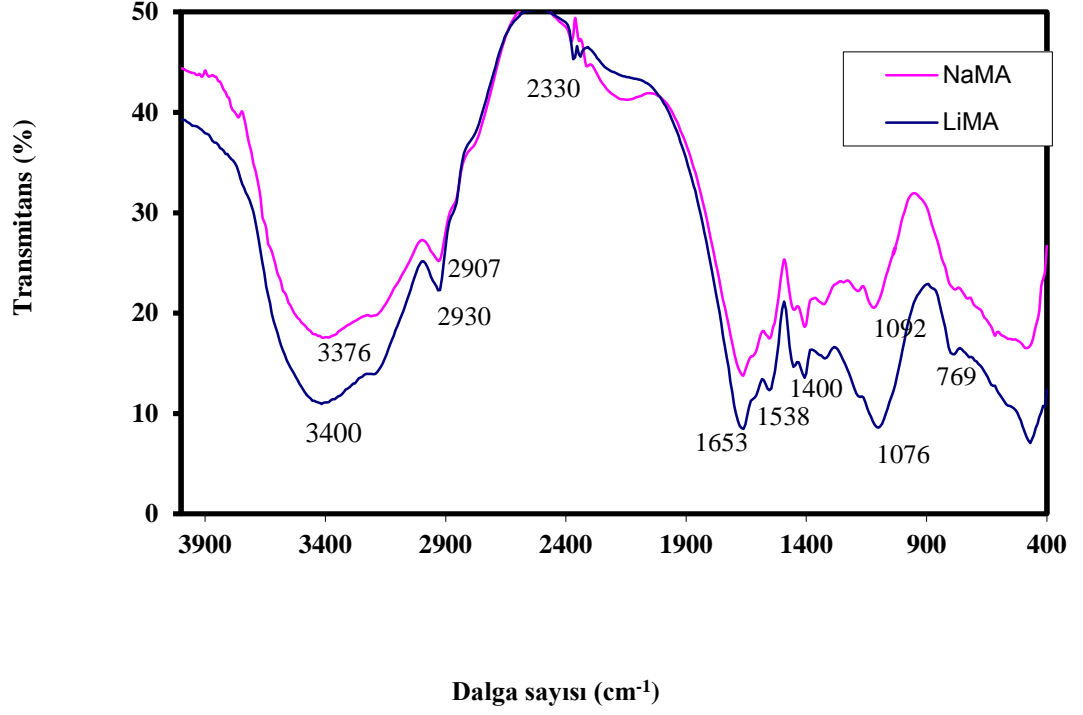


Şekil 4.38: Farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojelere ait FTIR spektrumu.

Elde edilen polimerlerin FTIR eğrilerinde $3500-3100\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında N-H ve O-H bağlarına ait gerilme bantları geniş bir bant aralığında girişim yapmış olarak moleküller arası hidrojen bağının varlığına atfedilmektedir (Hemant ve Shivakumar, 2010). 2923 ve 2930 cm^{-1} dalga sayılarında görülen pik ise alifatik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarındaki C-H gerilme titreşimidir (Zhang ve diğ., 2011).

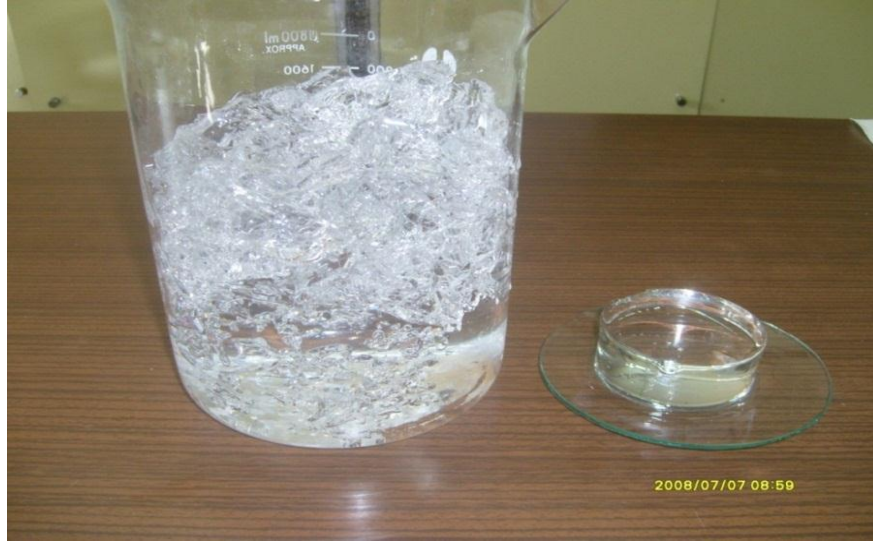
Polimer bileşimlerine bağlı olarak 1653 cm^{-1} dalga sayısında monomer ve çapraz bağlayıcının yapısında bulunan karboksil grubundan kaynaklanan (amid I bandı) C=O gerilim bandı, 1530 ve 1546 cm^{-1} aralığında ise NH_2 grubunun N-H düzlem içi eğilmesinden kaynaklanan pik (amid II bandı) ve 1400 cm^{-1} dalga sayısında akrilamidin yapısında bulunan C-N bandı görülmektedir.

Ayrıca Şekil 4.39’ da LiMA ve NaMA içeren hidrojelere ait FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.39: LiMA ve NaMA hidrojellerine ait FTIR spektrumu.

4.3. HİDROJELLERİN GÖRÜNÜMÜ



Şekil 4.40: $n_{\text{MBAA}} = 0.00875$ mol; $n_{\text{AAM}}/n_{\text{LiMA}} = 4$ olan polimerin şişmiş ve yeni jelleşmiş.



Şekil 4.41: $n_{\text{MBAA}} = 0.00875$ mol; $n_{\text{AAM}}/n_{\text{LiMA}} = 1.50$ olan polimerin şişmiş ve yeni jelleşmiş hali.



Şekil 4.42: Soldan sağa doğru: $n_{AAm} = 0.175$ mol; $n_{AAm}/n_{MBAA} = 25, 50, 100, 200$ olan hidrojellerin yeni jelleşmiş görüntüsü.

Şekil 4.42 incelendiğinde çapraz bağlayıcı miktarının azalmasıyla jellerin rengi opakdan saydamlığa geçiş göstermektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada Ce(IV)-PA başlatıcı sistemi kullanılarak N,N'-metilenbis(akrilamid) ile çapraz bağlı akrilamid polimerlerinin su absorblama yeteneğini arttırabilmek amacıyla, yardımcı monomer olarak hidrofilik gruplar içeren lityum metakrilat kullanılarak yeni akrilamid/lityum metakrilat kopolimerleri sentezlendi.

Ayrıca metakrilik asitin lityum ile aynı iyonik yüke sahip sodyum ve potasyum hidroksitle reaksiyonundan sodyum metakrilat ve potasyum metakrilat sentezlenerek akrilamid/sodyum metakrilat ve akrilamid/potasyum akrilat içerikli kopolimerlerinin su absorblama yetenekleri karşılaştırmalı olarak açıklandı.

Hazırlanan tüm çapraz bağlı kopolimerik sistemler düşük sıcaklıklarda suda şişme yeteneği gösterdikleri ve kütlelerinin %20'sinden fazla su absorbladıklarından dolayı hidrojel olarak adlandırılmıştır.

Aynı miktarda çapraz bağlayıcı içeren kopolimerik sistemlerde yapıya LiMA eklenmesiyle şişme değerlerinde artışlar gözlemlendi. Bunun nedeni belli bir noktaya kadar LiMA üzerinde bulunan hidrofilik gruplardan kaynaklanmaktadır.

Kimyasal çapraz bağlı AAm/LiMA kopolimerlerine su difüzyonunun karakterini araştırmak açısından önemli bir parametre olan difüzyon üsteli değerleri 0.487 – 0.886 arasında değişmektedir. Bu sonuç ile suyun kimyasal çapraz bağlı kopolimere difüzyonunun non-Fickian türde olduğunu söylemek mümkündür. Bu durumda suyun gözeneklere girme hızı ile geri salınım hızlarının eşit olduğu öne sürülebilir.

Kopolimerik yapıda LiMA olmadığı durumda çapraz bağlı AAm polimerinde ise difüzyon üsteli değerleri 0.326 – 0.497 arasında değişmektedir. Bu durumda suyun polimere difüzyonunun Pseudo-Fickian türde olduğu söylenebilir. Dolayısıyla polimerin denge şişme değerine kısa sürede ulaştığı sonucuna varılabilir.

Ce(IV)-PA başlatıcılı sistemde, MBAA çapraz bağlayıcısı kullanılarak elde edilen AAm/LiMA hidrojellerinde çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun jelin şişme

davranışları üzerine etkisi incelendi. Reaksiyon ortamında çapraz bağlayıcı konsantrasyonu artıkça jelin su absorblama kapasitesinin azaldığı sonucuna ulaşıldı. Bu artışla polimerik ağ yapısı içerisinde polimer zincirleri arasındaki boşluklar azalmış ve daha az miktarda su absorblanmıştır.

Aynı miktarda çapraz bağlayıcı içeren AAm/LiMA hidrojenlerinin farklı değerlerdeki pH tamponları içerisindeki şişme davranışları incelendiğinde yapıda anyonik monomerden kaynaklanan iyonize olabilen fonksiyonel grup bulunmasından dolayı pH yüksek derecede bağımlılık göstermektedir. $-COOLi$ gruplarının COO^- ya dönüşmesinden dolayı artan pH değeri ile denge şişme değerlerinde de artış gözlemlendi.

LiMA, NaMA ve KMA komonomerleri ile hazırlanan kopolimerik sistemlerin şişme değerleri karşılaştırıldığında en yüksek denge şişme değerinin LiMA içerikli kopolimere ait olduğu sonucuna varıldı. Bunun nedeni olarak artan iyon çapı ile birlikte polimerik yapı içerisindeki H bağlarının engellenmesi ve dolayısıyla su absorblama kabiliyetinin azalması olarak yorumlanabilir.

Çalışmamızda ayrıca kopolimerlerin farklı konsantrasyonlardaki tuz çözeltilerindeki şişme kabiliyetleri de incelendi. Buna göre tuz konsantrasyonunun artmasıyla şişme denge değerlerinde azalma meydana geldi. Artan tuz konsantrasyonu hidrojel yüzeyinde iyonik çapraz bağlanma meydana getirmekte ve su absorpsiyonunun azalması olarak yorumlanmaktadır.

Bu çalışmada hazırlanan kopolimerik sistemlerin kimyasal yapısını aydınlatmak için farklı miktarlarda LiMA içeren hidrojenlerin FTIR spektrumları alınarak yapısal analiz yapılmaya çalışıldı. Spektrumlarda dalga sayısı 1653 cm^{-1} civarında görülen band, monomer ve çapraz bağlayıcının yapısında bulunan $C=O$ gerilim bandı ve amid grubuna ait $-C=O$ karbonil gerilimi olabilir. $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında bulunan pik ise N-H ve O-H bağlarına ait gerilme bantları olarak yorumlanmıştır. $1530-1546\text{ cm}^{-1}$ aralığında NH_2 grubunun N-H düzlem içi eğilmesinden kaynaklanan pik (amid II bandı) ve 1400 cm^{-1} dalga sayısında monomer ve çapraz bağlayıcı yapısında bulunan C-N bandını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Al, E., 2008, *Nişasta Esaslı Nanokompozit Hidrojellerin Hazırlanması ve Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Alexev, V., Budtova, T., Buyanov, A., Emenko, G. and Frenkel, S., 1999, *Swelling-induced Changes of Polyelectrolyte Gels*, *Polymer*, 40, 2975-2979.
- Aras, S., 1998, *İyonlaşabilen Gruplar İçeren N-izopropilakrilamid Kopolimer Jellerinin Sentez ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Arı, A., 1998, *Sıcaklık ve pH Duyarlı Poli(vinil-eter) Hidrojellerin Sentezi ve Biyolojik Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Arndt, K.F. and Ayman, M., 1994, *New Crosslinkers to Synthesize pH and Temperature-sensitive Ionic Hydrogels*, *Macromolecules*, 14, 671-674.
- Asıl, D., 2006, *Kitosan - Poliakrilik Asit - Polisitronik Asit İçeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Flukanazol Salım Davranışlarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Atilasoy, P., 2006, *Yük Boşalımı Tekniğiyle Hazırlanan Akıllı Jel Materyallerinin Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bajpai, S.K. and Singh, S., 2006, *Analysis of Swelling Behavior of Poly(methacrylamide-co-methacrylic acid) Hydrogels and Effect of Synthesis Conditions on Water Uptake*, *Reactive & Functional Polymers*, 66, 431-440.
- Barati, A., Norouzi, H., Sharafaddinzadeh, S. and Davarnejad, R., 2010, *Swelling Kinetics Modeling of Cationic Methacrylamide-Based Hydrogels*, *World Applied Sciences Journal*, 11(11), 1336-1341.
- Baysal, B., 1981, *Polimer Kimyası*, Çağlayan Basımevi, Ankara.
- Berger, J., Reist, M., Mayer, J.M., Felt, O., Peppas, N.A. and Gurny, R., 2004, *Structure and Interactions in Covalently and Ionically Crosslinked Chitosan Hydrogels for Biomedical Applications*, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57, 19-34.
- Beşergil, B., 2003, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Billmeyer, F.W., 1984, *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons Inc., US.

- Byrme, M.E., Park, K. and Peppas, N.A., 2002, Molecular Imprinting Within Hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 149-161.
- Champ, S., Xue, W. and Huglin, M.B., 2000, Concentrating Aqueous Solutions of Water Soluble Polymers by Thermoreversible Swelling of Poly[(N-isopropylacrylamide)-co-(acrylic acid)] Hydrogels, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 931-940.
- Chung, T.S., Zhang, X.Z., Yang, Y.Y. and Ma, K.X., 2001, Preparation and Characterization of Response Macroporous Poly(N-isopropyl acrylamide) Hydrogels, *Langmuir*, 17, 6094-6099.
- Colombani, D., 1997, Chain-Growth Control in Free Radical Polymerization, *Progress in Polymer Science*, 22, 1649-1720.
- Çataltaş, İ., 1980, *Kimya Endüstrisinde Organik Prosesler 2*, İnkılap ve Aka Kitapevleri Koll. Şti., İstanbul
- Çaykara, T., Kiper, S. and Demirel, G., 2006, Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylamide) Hydrogels: Synthesis, Swelling and Interaction with Ionic Surfactants, *European Polymer Journal*, 42, 348-355.
- Dalaran, M., Emik, S., Güçlü, G., İyim, T.B. and Özgümüş, S., 2011, Study on a Novel Polyampholyte Nanocomposite Superabsorbent Hydrogels: Synthesis, Characterization and Investigation of Removal of Indigo Carmine from Aqueous Solution, *Desalination*, 279, 170-182.
- Demirkol, N., 2006, *Kitosan-Poliakrilamid-Polisitronik Asit İçeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Lipaz Salım Davranışları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dolbow, J., Eljot, F. and Ji, H., 2004, Chemically Induce Swelling of Hydrogels; Synthesis and Characteristics, *Polymer*, 41, 3693-3704.
- Edward, R.P., 1986, *Polymer Synthesis*, Hothing and weft Heidelberg.
- Emik, S., 2003, *Uyarıya duyarlı hidrojeller*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ende, M.T. and Peppas, N.A., 1996, Transport of Ionizable Drugs and Proteins in Crosslinked Poly(acrylic acid) and Poly(acrylic acid) –co-2-hydroxyethyl methacrylate) Hydrogels I. Polymer Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 673-685.
- Ende, M.T. and Peppas, N.A., 1997, Transport of Ionizable Drugs and Proteins in Crosslinked Poly(acrylic acid) and Poly(acrylic acid) –co-2-hydroxyethyl methacrylate) Hydrogels II. Diffusion and Release Studies, *Journal of Controlled Release*, 48,47-56.

- English, A.E., Tanaka, T. and Edelman, E.R., 1998, Polymer and Solution Ion Shielding in Polyampholytic Hydrogels, *Polymer*, 39, 5893-5897.
- Evren, M., 2012, *N-Vinil 2-Pirolidon Esaslı Kopolimerik Hidrojeller ile Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Feng, X. and Pelton, R., 2007, Polyvinylamine Complex Hydrogel Swelling, *Macromolecules*, 40, 1624-1630.
- Gupta, P., Vermani, K. and Garg, S., 2002, Hydrogels: from Controlled Release to pH-Responsive Drug Delivery, *Drug Discovery Today*, 7(10), 569-579.
- Gümüşderelioğlu, M. and Topal, İ.U., 2005, Vinyl Ether/Acrylic Acid Terypolymer Hydrogels Synthesized by γ -Radiation: Characterization, Thermosensitivity and pH-Sensitivity, *Radiation Physics and Chemistry*, 73, 272-279.
- Hazer, B., 1993, Polimer Teknolojisi, K.T.Ü Basımevi, Trabzon, İstanbul Üniversitesi, <http://www.istanbul.edu.tr/merkezler/itl/CihazPowder.html>, [Erisim:16 Nisan 2012].
- Hemant, K. and Shivakumar, H., 2010, Development of Chitosan Acetate Films for Transdermal Delivery of Propranolol Hydrochloride, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 9, 197-203.
- Hennink, W.E. and van Nostrum, C.F., 2002, Novel Crosslinking Methods to Design Hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 13-36.
- Hirokawa, Y. and Tanaka, T., 1984, Volume Phase Transition in a Nonionic Gel, *Journal of Chemical Physics*, 81, 6379.
- Huglin, M.B., Liu, Y. and Velada, J.L., 1997, Thermoreversible Swelling Behaviour of Hydrogels Based on N-isopropylacrylamide with Acidic Comonomers, *Polymer*, 38, 5785-5791.
- Ilmain, F., Tanaka, T. and Kokufuta, E., 1991, Volume Transition in a Gel Driven by Hydrogen Bonding, *Nature*, 349, 400.
- İsmail, O., 1999, *Akrilik Asit Esaslı Süper Absorban Jellerle İlgili Çalışmalar*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Jeong, S., Park, S.J., Shin, M.S. and Kim, S.I., 2002, Characteristics of Electrical Responsive Chitosan/Polyallylamine Interpenetrating Polymer Network Hydrogel, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 2290-2295.
- Kabiri, K., Zohuriaan-Mehr, M.J., Mirzadeh, H. and Kheirabadi, M., 2009, Solvent-, Ion- and pH- Specific Swelling of Poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) Superabsorbing Gels, *Journal of Polymer Research*, 17, 203-212.

- Karadağ, E. and Saraydın, D., 2002b, Swelling Studies of Super Water Retainer Acrylamide/Crotonic Acid Hydrogels Crosslinked by Trimethylolpropane Triacrylate and 1,4-butanediol dimethacrylate, *Polymer Bulletin*, 48, 299-307.
- Karadağ, E. and Saraydın, D., 2002b, Swelling studies of Super Water Retainer Acrylamide/Crotonic Acid Hydrogels Crosslinked by Trimethylolpropane Triacrylate and 1,4-butanediol dimethacrylate, *Polymer Bulletin*, 48, 299-307.
- Karadağ, E. and Saraydın, D., 2002c, Swelling of Superabsorbent Acrylamide/Sodium Acrylate Hydrogels Prepared Using Multifunctional Crosslinkers, *Turkish Journal of Chemistry*, 26, 863-875.
- Karadağ, E. and Üzüm, Ö.B., 2005b, Sorption for Removing Lauths Violets in Aqueous Solutions by Chemically Crosslinked Poly(AAm-co-SA) Hydrogels, *Polymer Bulletin*, 53(5), 387-392.
- Karadağ, E., Saraydın, D. and Güven, O., 1995, Behaviors of Acrylamide/Itaconic Acid Hydrogels in uptake of Uranyl Ions from Aqueous Solution, *Separation Science & Technology*, 30 (20), 3747-3760.
- Karadağ, E., Saraydın, D. and Güven, O., 2001, Radiation Induced Superabsorbent Hydrogels, Acrylamide/Itaconic Acid Copolymers, *Macromolecular Materials and Engineering*, 286, 34-42.
- Karadağ, E., Üzüm, Ö.B. and Saraydın, D., 2002a, Swelling Equilibria and Dye Adsorption Studies of Chemically Crosslinked Superabsorbent Acrylamide/Maleic Acid Hydrogels, *European Polymer Journal*, 38, 2133-2141.
- Karadağ, E., Üzüm, Ö.B. and Saraydın, D., 2005a, Water uptake in Chemically Crosslinked Poly(acrylamide-co-crotonic acid) Hydrogels, *Materials and Design*, 26(4), 265-270.
- Karadağ, E., Üzüm, Ö.B., Saraydın, D. and Güven, O., 2006, Swelling Characterization of Gamma-Radiation Induced Crosslinked Acrylamide/Maleic Acid Hydrogels in Urea Solutions, *Materials & Design*, 27, 576-584.
- Katayama, S., Myoga, A. and Akahori, Y., 1992, Swelling Behaviour of Amphoteric Gel and The Volume Phase Transition, *Journal of Physical Chemistry*, 96, 4698-4701.
- Keleş, S., 2004, *Nişasta Graft Kopolimerlerinin Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Khare, A.R. and Peppas, N.A., 1993, Preparation, Structure and Diffusional Behavior of Hydrogel in Controlled Release, *Advanced Drug Deliver Review*, 11, 1-35.
- Kim, S.J., Lee, C.K., Lee, Y.M. and Kim S.I., 2003, Preparation and Characterization of Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)/poly(ethylenoxide) Semi-

- Interpenetrating Polymer Networks, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 3032-3036.
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, IV, 1998, 840-841.
- Köytepe, S. and Seçkin, T., 2006, Poliimit-Smektit Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, *Journal of Clay Science and Tecnology*, 1(1), 7-16.
- Küçük, İ., 2002, *İki Farklı Uyarıcıya Duyarlı Polimer Jellerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Lemma, F., Spizzirri, U.G., Puoci, F., Muzzalupo, R., Trombino, S., Cassano, R., Leta, S. and Picci, N., 2006, pH-sensitive Hydrogels Based on Bovine Serum Albumin for Oral Drug Delivery, *International Journal of Pharmaceutics*, 312, 151-157.
- Lorenzo, C.A., Concheiro, A., Dubovik, A.S., Grinberg, N.V., Burova, T.V., Grinberg, V.Y., 2005, Temperature-Sensitive Chitosan-Poly(N-isopropylacrylamide) Interpenetrated Networks with Enhanced Loading Capacity and Controlled Release Properties, *Journal of Controlled Release*, 102, 629- 641.
- Mahadevaiah, T.D., 2007, Polymerization Kinetics of Methylmethacrylate by Oxidation: Reduction System Using Cerium(IV)/Lactic Acid in Aqueous Medium, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 3498-505.
- Mahdavinia, G.R., Pourjavadi, A., Hosseinzadeh, H. and Zohuriaan, M.J., 2004, Modified Chitosan 4. Superabsorbent Hydrogels from Poly(Acrylic acid-coacrylamide) Grafted Chitosan with Salt- and pH-Responsiveness Properties, *European Polymer Journal*, 40, 1399-1407.
- Misra, G.S. and Bajpai, U.D.N., 1982, Redox Polymerization, *Progress Polymer Science*, 8, 61-131.
- Nichifor, M. and Zhu, X.X., 2003, Copolymers of N-alkylacrylamides and Styrene as New Thermosensitive Materials, *Polymer*, 44, 3053-3060.
- Odian, G., 1991, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons Inc., US.
- Okano, T., Bae, Y.H. and Kim, S.W., 1992, *Modulated Control Release System*, CRC Pres, New York.
- Orlov, Y., Xu, X. and Maurer, G., 2005, Swelling of Nonionic N-isopropylacrylamide Hydrogels in Aqueous Solutions of (Acetic Acid or Pyridine), *Fluid Phase Equilibra*, 238, 87-94.
- Osada, Y. and Khoklov, A.R., 2001, *Polymer Gels and Networks*, Marcel, Dekker Inc., New York.

- Ostroha, J., Pong, M., Lowman, A. and Dan, N., 2004, Controlling the Collapse/Swelling Transition in Charged Hydrogels, *Biomaterials*, 25, 4345-4353.
- Öz, N. and Akar A., 2000, Aminomethylene Phosphonic Acid – Ceric Ion Redox Systems For Aqueous Polymerization of Vinyl Monomers, *European Polymer Journal*, 36, 193-199.
- Özeroğlu, C. and Erdoğan, S., 2005, Oxidative Polymerization of Acrylamide in the Presence of Thioglycolic Acid, *Central European Journal of Chemistry*, 3(4), 705-720.
- Özeroğlu, C., Özduğancı, C., 2012, 3-Mercaptopropionic Acid-Ce(IV) Redox Couple For Preparing Cross-Linked Gels with Moderate Swelling Ratios, *Advances in Polymer Technology*, 32, E241-E248.
- Özgündüz, H.İ., 2006, *Akrilik Asit- Akrilamid- Poli(vinil alkol) İçeren Yarı-IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Lipaz Salım Davranışları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özkahraman, B., 2009, *Sıcaklığa Duyarlı Kopolimerik Hidrojeller ile Sulardan Boyar Madde ve Ağır Metal Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Öztop, H.N., Öztop, A.Y., Karadağ, E., Işıkver, Y. and Saraydın, D., 2003, Immobilization of *Saccharomyces Cerevisiae* on to Acrylamide-Sodium Acrylate Hydrogels for Production of Ethylalcohol, *Enzyme and Microbial Technology*, 32, 114-119.
- Pabuccuoğlu, S., 2010, *Polimer Nanokompozitler*, Ders Notları.
- Pelton, R., 2000, Temperature-Sensitive Aqueous Microgels, *Advances in Colloid and Interface Science*, 85, 1-33.
- Peppas, N.A. and Mikos, G., 1986, Preparation Methods and Structure of Hydrogels, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, vol:1, Fundamentals, CRC Press, Florida.
- Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H., 2000, Hydrogels in Pharmaceutical Formulations, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50, 27-46.
- Peppas, N.A., Franson, N.M, 1983, The Swelling Interface Number as a Criterion for Prediction of Diffusional Solute Release Mechanisms in Swellable Polymers, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 21, 983-997.
- Pişkin, E., 1987, *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkılap Kitapevi, İstanbul.
- Pişkin, E., 1999, *Polimerler 2*, İstanbul.

- Pourjavadi, A., Barzegar, S. and Mahdavinia, G.R., 2006, MBA-Crosslinked Na-Alg/CMC as a Smart Full-Polysaccharide Superabsorbent Hydrogels, *Carbohydrate Polymers*, 66, 386-395.
- Qiu, Y. and Park, K., 2001, Environment-Sensitive Hydrogels for Drug Delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53, 321-339.
- Rabek, J. F., 1980, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Reis, R.L. and Cohn, D., 2002, Polymer Based Systems on Tissue Engineering, *Replacement and Regeneration*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Rubinstein, M. and Colby, R.H., 2004, *Polymer Physics*, Oxford University Press, New York.
- Saçak M., 2002, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saçak M., 2005, *Polimer Teknolojisi*, Baran Ofset, Ankara.
- Saçak M., 2006, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saraç, A.S., 1999, Redox Polymerization, *Polymer Science*, 24, 1149.
- Saraydın, D., Karadağ, E. and Güven, O., 2000, Relationship Between the Swelling Process and the Releases of Water Soluble Agrochemicals from Radiation Crosslinked Acrylamide/Itaconic Acid Copolymers, *Polymer Bulletin*, 45, 287-294.
- Saraydın, D., Karadağ, E. and Güven, O., 2002, Incorporation of Malonic Acid into Acrylamide Hydrogel by Radiation Technique and Its Effect on Swelling Behaviours, *Journal of Materials Science*, 37(15), 3217-3223.
- Saraydın, D., Karadağ, E., Işıkver, Y., Şahiner, N. and Güven, O., 2004, The Influence of Preparation Methods on the Swelling and Network Properties of Acrylamide Hydrogels with Crosslinkers, *Journal of Macromolecular Science, Part; A-Pure and Applied Chemistry*, A41(4), 421- 433.
- Saraydın, D., Saraydın, S. U., Karadağ, E., Koptagel, E. and Güven, O., 2004, In vivo Biocompatibility of Radiation Crosslinked Acrylamide Copolymers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics*, 217, 281–292.
- Shibamaya, M., Tanaka, T., 1993, Responsive Gels: Volume Phase Transition I, Volume Phase Transition and Related Phenomena ok Polymer Gels, *Advances in Polymer Science*, 109, 1-62.
- Skoog, D.A. and Leary, J.J., 1992, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, USA.

- Sutani, K., Kaetsu, I., Uchida, K. and Matsubara, Y., 2002, Stimulus Responsive Drug Release from Polymer Gel. Controlled Release of Ionic Drug from Polyampholyte Gel, *Radiation Physics and Chemistry*, 64, 331-336.
- Swami, S.N., 2004, Radiation Synthesis of Polymeric Hydrogels for Swelling-Controlled Drug Release Studies, *Doctor of Philosophy*, University of Western Sydney New South Wales, Australia 188.
- Tanaka, T., Fillmore, D.J., Sun, S.T., Nishio, I., Swislow, G. and Shah, A., 1980, Phase Transition in Ionic Gels, *Physical Review Letters*, 45, 1636.
- Taşdelen, B., Kayaman, N., Güven, O. and Baysal, B.M., 2005, Anticancer Drug Release Poli(n-Isopropylacrylamide/Itatonic Acid) Copolymeric Hydrogels, *Radiation Physics and Chemistry*, 73, 340-345.
- Tsuruta, T., 1999, *Polimer Kimyası*, Seç Yayınları, İstanbul.
- Valles, E., Durando, D., Katime, I., Mendizabal, E. and Puig, J.E., 2000, Equilibrium Swelling and Mechanical Properties of Hydrogels of Acrylamide and Itaconic Acid or Its Esters, *Polymer Bulletin*, 44, 109-114.
- Vana, P., Christopher, B.K., Davis, P.T. and Matyjaszewski, K., 2004, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, New York, 11, 359-473.
- Varga, Z., Filipcsei, G., Szilagyi, A. and Zrinyi, M., 2005, Electric and Magnetic Field Structured Smart Composites, *Macromolecular Symposia*, 227(1), 123-134.
- Wang, M., Fang, Y. and Hu, D., 2001, Preparation and Properties of Chitosan-Poly(N-isopropylacrylamide) Full-IPN Hydrogels, *Reactive & Functional Polymers*, 48, 215-221.
- Xue, W. and Hamley, I.W., 2002, Thermoreversible Swelling Behaviour of Hydrogels Based on N-isopropylacrylamide with a Hydrophobic Comonomer, *Polymer*, 43, 3069-3077.
- Xue, W., Champ, S. and Huglin, M.B., 2001, Network and Swelling Parameters of Chemically Crosslinked Thermoreversible Hydrogels, *Polymer*, 42, 3665-3669.
- Xue, W., Champ, S. and Huglin, M.B., 2001, New Superabsorbent Thermoreversible Hydrogels, *Polymer*, 42, 2247-2250.
- Yıldız, B., 2001, *Sıcaklığa Duyarlı Hidrojellerin ve pH'a Duyarlı Hidrojellerin Hazırlanması ve Şişme Özelliklerinin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yıldız, B., Işık, B. and Kış, M., 2001, Synthesis of Thermoresponsive N-hydroxymethyl Acrylamide Hydrogels by Redox Polymerization, *Polymer*, 42, 2521-2529.
- Yılmaztürk, N.B., 1998, *Temperature and pH Responsive Hydrogels*, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Zhang, N., Liu, M., Shen, Y., Chen, J., Dai, L. and Gao, C., 2011, Preparation, Properties and Drug Release of Thermo-and pH-Sensitive Poly((2-dimethylamino)ethyl methacrylate)/ poly(N,N-diethylacrylamide) Semi-IPN Hydrogels, *J Mater Sci*, 46, 1523-1534.
- Zhang, X.Z. and Zhuo, R.X., 2000, Novel Synthesis of Temperature-Sensitive Poly (N-isopropylacrylamide) Hydrogel with Fast Deswelling Rate, *European Polymer Journal*, 36, 643-645.
- Zhang, X.Z. and Zhuo, R.X., 2000, Preparation of Fast-Responsive, Thermally Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Gel, *European Polymer Journal*, 36, 2301-2303.
- Zhang, X.Z. and Zhuo, R.X., 2002, Synthesis and Properties of Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide-co-methyl methacrylate) Hydrogel with Rapid Response, *Materials Letters*, 52, 5-9.
- Zhao, Y., Su, H.J., Fang, L., Tan, T.W., 2005, Superabsorbent Hydrogels from Poly(aspartic acid) with Salt-Temperature and pH-Responsiveness Properties, *Polymer*, 46, 5368-5376.

EKLER

ÖZGEÇMİŞ

Fotoğraf

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Necla İPEK
Uyruğu	TC.
Doğum tarihi, Yeri	1987, Gerze
Telefon	0535 579 95 77
E-mail	n-ipek1987@hotmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Anabilim Dalı / Fizikokimya Programı	
Lisans	İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü	
Lise	Bahçeşehir Atatürk Lisesi (YDA)	