



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**2, 3-DİMERKAPTOSÜKSİNİK ASİT UÇ GRUPLARINI  
İÇEREN AKRİLAMİD POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE  
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Kimyager Arzu BİRDAL  
Kimya Anabilim Dalı  
Fiziksel Kimya Programı**

**Danışman  
Doç. Dr. Cemal ÖZEROĞLU**

**Temmuz, 2008**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 17/07/2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından **Kimya** Anabilim Dalı, **Fiziksel Kimya** Programında, Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



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



**Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU**  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



**Doç. Dr. Gülten GÜRDAĞ**  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



**Doç. Dr. Gül HİSARLI**  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



**Y. Doç. Dr. Gönül KEÇELİ**  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Biriminin T-1800 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

“2, 3-dimerkaptosüksinik asit uç gruplarını içeren akrilamid polimerlerinin sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi” konulu yüksek lisans tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimleriyle bana destek olan tez danışman hocam Sayın Doç. Dr. Cemal ÖZEROĞLU’na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince her türlü laboratuvar imkanını sağlayan Fiziksel Kimya Anabilim Dalı’na ve bu bölümdeki tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan sevgili aileme, çalışma arkadaşlarıma ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi’ne teşekkürlerimi borç bilirim.

**Temmuz, 2008**

**Arzu BİRDAL**

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ .....	vi
TABLO LİSTESİ .....	viii
SEMBOL LİSTESİ .....	ix
ÖZET .....	x
SUMMARY .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL KISIMLAR .....	3
2.1. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER .....	3
2.1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması .....	3
2.1.1.1. Kaynaklarına Göre.....	3
2.1.1.2. Molekül Ağırlıklarına Göre .....	3
2.1.1.3. Organik yada Anorganik Yapıda Olmalarına Göre .....	4
2.1.1.4. Zincir Yapılarına Göre.....	4
2.1.1.5. Zincirlerin Fiziksel Biçimlerine Göre .....	5
2.1.1.6. Isıya Karşı Gösterdikleri Davranışa Göre.....	6
2.1.2- Polimerlerin Sentezi.....	6
2.1.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu .....	6
2.1.2.2. Katılma Polimerizasyonu .....	7
2.2. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU .....	9
2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Kinetiği.....	12
2.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Radikal Oluşturma Yöntemleri..	13

<b>2.3. REDOKS POLİMERİZASYONU</b> .....	13
<b>2.3.1. Redoks Sistemler</b> .....	14
<b>2.3.1.1. Peroksit Redoks Sistemler</b> .....	14
<b>2.3.1.2. Peroksidisülfat Redoks Sistemler</b> .....	15
<b>2.3.1.3. Peroksidifosfat Redoks Sistemler</b> .....	15
<b>2.3.1.4. <math>KMnO_4</math> Redoks Sistemi</b> .....	16
<b>2.3.1.5. <math>Ce(IV)</math> Redoks Sistemi</b> .....	17
<b>2.4. AKRİLAMİD MONOMERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER</b> .....	19
<b>2.4.1. Akrilamid Monomerinin Fiziksel Özellikleri</b> .....	20
<b>2.4.2. Akrilamid Monomerinin Kimyasal Özellikleri</b> .....	21
<b>2.5. AKRİLAMİDİN SULU ÇÖZELTİDE SERBEST RADİKAL</b>	
<b>POLİMERİZASYONU</b> .....	21
<b>2.5.1. Poliakrilamid Hakkında Genel Bilgiler</b> .....	23
<b>2.5.2. Poliakrilamidin Kullanım Alanları</b> .....	24
<b>2.6. MOLEKÜL AĞIRLIĞI</b> .....	24
<b>2.6.1. Molekül ağırlığı-Sayı ortalaması (<math>\bar{M}_n</math>)</b> .....	25
<b>2.6.2. Molekül Ağırlığı-Ağırlık Ortalaması (<math>\bar{M}_w</math>)</b> .....	25
<b>2.6.3. Molekül Ağırlığı-Viskozite Ortalaması (<math>\bar{M}_v</math>)</b> .....	25
<b>2.7. HİDROJELLER</b> .....	27
<b>2.7.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması</b> .....	28
<b>2.7.1.1. Bağlı Yan Grupların Yapısına Göre</b> .....	28
<b>2.7.1.2. Fiziksel Yapılarına Göre</b> .....	28
<b>2.7.1.3. Hazırlanma Yöntemlerine Göre</b> .....	28
<b>2.7.2. Hidrojellerin Sentezi</b> .....	28
<b>2.7.2.1. Işınlama ile Çapraz Bağlama</b> .....	29
<b>2.7.2.2. Kimyasal Reaksiyonlar ile Çapraz Bağlama</b> .....	29
<b>2.7.3. Jellerin Faz Geçişi</b> .....	29
<b>2.7.3.1. Van der Waals Etkileşimleri</b> .....	29
<b>2.7.3.2. Hidrojen Bağları</b> .....	30
<b>2.7.3.3. İyonik Etkileşimler</b> .....	30
<b>2.7.3.4. Hidrofobik Etkileşimler</b> .....	30
<b>2.7.4. Jellerin Şişme Davranışı</b> .....	31
<b>2.7.5. Uyarıya Duyarlı Jeller</b> .....	33

2.7.5.1. Sıcaklığa Duyarlı Jeller .....	33
2.7.5.2. pH'a Duyarlı Jeller .....	34
2.7.5.3. Manyetik Alana Duyarlı Jeller .....	34
2.7.5.4. Işığa Duyarlı Jeller .....	34
2.7.5.5. Elektriksel Alana Duyarlı Jeller .....	34
2.7.6. Hidrojellerin Kullanım Alanları .....	35
2.7.7. Jellerin Şişme Kinetiği .....	36
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>42</b>
<b>3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÖZELLİKLERİ .....</b>	<b>42</b>
<b>3.2. KULLANILAN ARAÇ VE CİHAZLAR.....</b>	<b>43</b>
3.2.1. Manyetik Karıştırıcı ve Isıtıcı .....	43
3.2.2. Reaksiyon Balonu ve Büret .....	43
3.2.3. UV-Visible Spektrometre .....	43
3.2.4. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR).....	43
3.2.5. Foton Korelasyon Spektrometresi.....	43
3.2.6. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi .....	44
<b>3.3. YÖNTEMLER .....</b>	<b>44</b>
3.3.1. Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O Çözeltisinin Hazırlanması .....	44
3.3.2. KMnO <sub>4</sub> Çözeltisinin Hazırlanması.....	44
3.3.3. Ce(IV)–2, 3-Dimerkaptosüksinik Asit Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu .....	44
3.3.4. KMnO <sub>4</sub> –2, 3-Dimerkaptosüksinik Asit Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu .....	45
3.3.5. Verim Hesabı .....	45
3.3.6. Viskozite Ölçümü .....	45
3.3.7. Ce(IV) –DMSA Başlatıcılı Akrilamid Hidrojellerinin Sentezi.....	46
3.3.8. Jellerin Şişme Davranışının İncelenmesi .....	47
3.3.9. Jellerin Şişme Kinetiğinin İncelenmesi .....	47
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>48</b>
<b>4.1. Ce(IV)-DMSA BAŞLATICILI AKRİLAMİD POLİMERİZASYONUNDA         İNCELENEN FİZİKOKİMYASAL FAKTÖRLER.....</b>	<b>48</b>
4.1.1. Başlatıcı Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi.....	48
4.1.2. Sıcaklık Etkisi .....	49

4.1.3. Asit Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi.....	50
4.1.4. Zaman Etkisi .....	51
4.2. $KMnO_4$ -DMSA BAŞLATICILI AKRİLAMİD POLİMERİZASYONUNDA İNCELENEN FİZİKOKİMYASAL FAKTÖRLER.....	51
4.2.1. Başlatıcı Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi.....	51
4.3. $Ce(IV)$ -DMSA BAŞLATICILI AKRİLAMİD POLİMERLERİNİN YAPILARININ İNCELENMESİ .....	52
4.3.1. UV/VIS Spektrometre ile Farklı Konsantrasyonda Başlatıcı İçeren Akrilamid Polimerlerinin İncelenmesi .....	52
4.3.2. FTIR Spektrometre Sonuçları .....	55
4.3.3. Farklı Konsantrasyonlarda Başlatıcı İçeren Akrilamid Polimerlerinin Partikül Büyüklüğü Dağılımının İncelenmesi .....	57
4.4. $KMnO_4$ -DMSA BAŞLATICILI AKRİLAMİD POLİMERLERİNİN YAPILARININ İNCELENMESİ .....	58
4.4.1. Atomik Absorbsiyon Metodu ile Polimerlerin Absorbladığı Mangan Miktarının Saptanması.....	58
4.5. AAm/NMBA ÇAPRAZ BAĞLI JELLERİN SENTEZİ VE ŞİŞME DAVRANIŞLARI.....	59
4.5.1. Monomer/Çapraz Bağlayıcı Mol Oranının Etkisi .....	59
4.5.2. Asit Konsantrasyonunun Etkisi.....	62
4.5.3. Başlatıcı Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi.....	65
4.6. JELLERİN ŞİŞME KİNETİĞİ .....	67
4.7. AKRİLAMİD-METİLENBİS(AKRİLAMİD) JELLERİN GÖRÜNÜMÜ..	69
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	71
KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ.....	78



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1	: Ce(IV)-DMSA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda monomer/başlatıcı mol oranının polimerizasyon verimine (○) ve polimerin molekül ağırlığına (▲) etkisi .....	48
Şekil 4.2	: Ce(IV)-DMSA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda sıcaklığın polimerizasyon verimine (○) ve polimerin molekül ağırlığına (▲) etkisi.....	49
Şekil 4.3	: Ce(IV)-DMSA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda asit konsantrasyonunun polimerizasyon verimine (○) ve polimerin molekül ağırlığına (▲) etkisi .....	50
Şekil 4.4	: KMnO <sub>4</sub> -DMSA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda . monomer/başlatıcı mol oranının polimerizasyon verimine (○) ve polimerin molekül ağırlığına (▲) etkisi .....	52
Şekil 4.5	: Farklı konsantrasyonlarda başlatıcı kullanılarak sentezlenen AAm polimerlerinin sulu çözeltilerinin (0.25g/100 mL) UV-Vis spektrumları $n_{AAm}/n_{Ce(IV)} = 20(1), 35(2), 50(3), 100(4), 250(5), 500(6)$ .....	53
Şekil 4.6	: Ce(IV)-DMSA akrilamid polimerizasyonunda monomer/başlatıcı mol oranı ile polimer çözeltilisinin (0.25g / 100 mL) 254 nm'deki absorbansı arasındaki ilişki.....	54
Şekil 4.7	: Akrilamid (AAm), 2, 3-dimerkaptosüksinik asit (DMSA) ve Ce(IV)-DMSA redoks sistemi kullanılarak sentezlenen poliakrilamidin (PAAm) FT-IR spektrumları .....	56
Şekil 4.8	: Farklı konsantrasyonlarda başlatıcı içeren poliakrilamidlerin sulu çözeltilerinin (0.25g/100 mL) partikül büyüklüğü dağılım eğrileri. $n_{AAm}/n_{Ce(IV)} = 20(1), 100(2), 250(3), 500(4)$ .....	57
Şekil 4.9	: Polimere bağlanan Mn(II) konsantrasyonu ve polimerizasyon reaksiyonunun başlangıcındaki permanganat konsantrasyonu arasındaki ilişki incelenmesi. ( $c_{polimer}=0.25g/100mL$ ).....	59
Şekil 4.10	: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$ ve $[H_2SO_4]=0.025$ mol/L olduğunda, farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin süreye bağlı şişme değerleri. $n_{AAm}/n_{NMBA} = 40(◆), 60(■), 80(▲), 100(×)$ .....	60
Şekil 4.11	: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=200$ ve $[H_2SO_4]=0.025$ mol/L olduğunda, farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin süreye bağlı şişme değerleri. $n_{AAm}/n_{NMBA}=20(◆), 40(■), 60(▲)$ .....	61
Şekil 4.12	: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=200$ ve $[H_2SO_4]=0.0125$ mol/L olduğunda, farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin süreye bağlı şişme değerleri. $n_{AAm}/n_{NMBA}=20(◆), 60(■), 80(▲), 150(×)$ .....	62

- Şekil 4.13** :  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$  olduğunda, aynı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin asit konsantrasyonu değişimi ile göstermiş olduğu süreye bağlı şişme değerleri.  $[H_2SO_4]=0.0125$  mol/L(♦), 0.025mol/L(□) .....63
- Şekil 4.14** :  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=200$  olduğunda, aynı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin konsantrasyonu değişimi ile göstermiş olduğu süreye bağlı şişme değerleri.  $[H_2SO_4]=0,0125$ mol/L(♦),0.025 mol/L(■), 0.05 mol /L(▲).....64
- Şekil 4.15** :  $n_{AAm}/n_{NMBA}=40$  ve  $[H_2SO_4]=0.025$  mol/L olduğunda farklı başlatıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jellerinin süreye bağlı şişme değerleri.  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$ (♦), 200(□) .....65
- Şekil 4.16** :  $n_{AAm}/n_{NMBA}=20$  ve  $[H_2SO_4]=0.0125$  mol/L olduğunda farklı başlatıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jellerinin süreye bağlı şişme değerleri.  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$ (♦), 200(□). .....66
- Şekil 4.17** :  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$  iken  $n_{AAm}/n_{NMBA}$  oranının, jellerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.  $n_{AAm}/n_{NMBA}=40$ (♦), 80(▲), 100(×) .....68
- Şekil 4.18** :  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=200$  iken  $n_{AAm}/n_{NMBA}$  oranının, jellerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi.  $n_{AAm}/n_{NMBA}=n_{AAm}/n_{NMBA}=20$ (♦), 60, 80(▲), 150(×) .....68
- Şekil 4.19** :  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=200$ ;  $[H_2SO_4]=0.0125$ ;  $n_{AAm}/n_{NMBA}=20, 40, 60$  ve 150 olan hidrojjelerin görünümü .....69
- Şekil 4.20** :  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=200$  ;  $n_{AAm}/n_{NMBA}=20$ ;  $[H_2SO_4]=0.025$  ve 0.05 mol/L olan hidrojjelerin görünümü .....70
- Şekil 4.21** :  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=200$  ;  $[H_2SO_4]=0.025$  ;  $n_{AAm}/n_{NMBA}=20$  ve 60 olan hidrojjelerin görünümü .....70

**TABLO LİSTESİ**

<b>Tablo 2.1</b>	: Akrilamid monomerinin fiziksel özellikleri .....	<b>20</b>
<b>Tablo 4.1</b>	: Ce(IV)-DMSA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda zamanın polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisi. ....	<b>51</b>
<b>Tablo 4.2</b>	: Ce(IV)-DMSA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda elde edilen polimerlerin absorpsiyon değerlerinin incelenmesi. ....	<b>54</b>
<b>Tablo 4.3</b>	: KMnO <sub>4</sub> -DMSA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda elde edilen polimerlerin Mangan absorpsiyonunun atomik absorpsiyon spektrometresi ile incelenmesi.....	<b>58</b>
<b>Tablo 4.4</b>	: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$ iken farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme kinetik parametreleri .....	<b>68</b>
<b>Tablo 4.5</b>	: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=200$ iken farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme kinetik parametreleri .....	<b>69</b>

## SEMBOL LİSTESİ

$k_d$	: Başlatıcının ayrışma hız sabiti
$k_i$	: Başlama basamağı hız sabiti
$k_p$	: Zincir büyümesi hız sabiti
$k_t$	: Zincir sonlanması hız sabiti
$k_{tr,m}$	: Monomer transfer hız sabiti
$k_{tr,s}$	: Çözücüye transfer hız sabiti
$k_{tr,p}$	: Polimere transfer hız sabiti
$k_{tr,i}$	: Başlatıcıya transfer hız sabiti
$k_b$	: Birleşme ile sonlanma hız sabiti
$k_o$	: Orantısız sonlanma hız sabiti
$f$	: Başlatıcı etkinliği
$\overline{M}_n$	: Molekül ağırlığı sayı ortalaması
$\overline{M}_w$	: Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
$\overline{M}_v$	: Molekül ağırlığı viskozite ortalaması
$t$	: Belirli hacimdeki çözeltinin kapiler viskoziteden akış süresi
$t_0$	: Saf çözücünün aynı viskozimetreden akış süresi
$\eta$	: Çözelti viskozitesi
$\eta_0$	: Saf çözücünün viskozitesi
$\eta_r$	: Bağlı viskozite
$\eta_{sp}$	: Özgül viskozite
$C$	: Konsantrasyon
$k$	: Huggins sabiti
$\Delta G$	: Serbest enerji terimi
$\Delta S$	: Entropi
$\Delta\mu_M$	: Şebeke zincirlerinin çözücü ile molar karışma serbest enerjisi
$\Delta\mu_1$	: Hareketli karşıt yüklü iyonlardan kaynaklanan osmotik basınç
$\Delta\mu_E$	: Elastik şişme
$X_1$	: Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşimi
$V_2$	: Şişmiş jeldeki polimer hacim fraksiyonu
$R$	: Gaz sabiti
$T$	: Mutlak sıcaklık
$m_0$	: Başlangıçtaki kuru jelin ağırlığı
$m_t$	: Hidrojelin anında gH <sub>2</sub> O/g polimer cinsinden şişme değeri
$m_d$	: Hidrojelin şişme denge değeri
$k$ ve $n$	: Şişme kinetik parametreleri

## ÖZET

### 2, 3-DİMERKAPTOSÜKSİNİK ASİT UÇ GRUPLARINI İÇEREN AKRİLAMİD POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Potasyum permanganat ve seryum tuzları, alkol, aldehit, karboksilli asitler ve amino asitler gibi indirgen maddeler varlığında etkili bir redoks sistemi oluştururlar.

Bu çalışmada düşük sıcaklıklarda Ce(IV) sülfat-2, 3-dimerkaptosüksinik asit ve  $KMnO_4$ -2, 3-dimerkaptosüksinik asit redoks başlatıcı sistemi kullanılarak sulu asidik ortamda akrilamidin serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirildi. Suda çözünen, 2,3-dimerkaptosüksinik asit uç gruplu akrilamid polimerleri elde edildi. Yapılan deneylerde, monomer/başlatıcı mol oranının ( $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}$ ), sülfürik asit konsantrasyonunun, sıcaklığın ve zamanın polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkileri incelendi.

Başlatıcı konsantrasyonu azaldıkça polimerizasyon veriminin düştüğü, polimerin molekül ağırlığının ise arttığı gözlemlendi. Reaksiyon sıcaklığının yükselmesi verimin düşmesine fakat molekül ağırlığında artışa neden oldu. Asit konsantrasyonunun artışı polimerizasyon veriminde artışa fakat polimerin molekül ağırlığında azalmaya yol açtı. Reaksiyon süresinin artması sonucu verimde artış gözlenmesine karşın polimerin molekül ağırlığında değişim olmadı.

Polimerizasyon reaksiyonunda Ce(IV) ve Mn(VII) iyonları Ce(III) ve Mn(II)'ye indirgenir. Bu iyonlar 2, 3-dimerkaptosüksinik asit uç gruplu polimer tarafından tutulurlar. Polimere bağlanan Ce(III) ve Mn(II) iyonlarının varlığı ve miktarı UV-Visible spektrometrik ve atomik absorpsiyon ölçümleriyle araştırıldı. Farklı başlatıcı konsantrasyonlarında sentezlenen akrilamid polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımı foton korelasyon spektrometresi ile incelendi. Akrilamid, 2, 3-dimerkaptosüksinik asit ve Ce(IV)-DMSA redoks sistemi ile sentezlenen poliakrilamidin yapısı FT-IR yöntemi ile analiz edildi.

N, N'-metilen bis(akrilamid) (NMBA) çapraz bağlayıcı ve Ce(IV)-DMSA redoks sistemi kullanılarak suda çözünmeyen fakat şişebilen akrilamid-metilen bis(akrilamid) jelleri sentezlendi. Sentezlenen akrilamid-N, N'-metilenbis(akrilamid) hidrojenlerinin saf sudaki şişme davranışları üzerine asit, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı gibi parametrelerin etkileri incelendi. Sabit monomer konsantrasyonunda sülfürik asit, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı konsantrasyonu düşürüldüğünde şişme denge değerlerinin yükseldiği gözlemlendi.

Çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun kinetik parametreler üzerine etkisi şişme-kinetik bağıntısı kullanılarak saptandı.

## SUMMARY

### THE SYNTHESIS OF THE ACRYLAMIDE POLYMERS WHICH CONTAIN 2,3-DIMERCAPTOSUCCINIC ACID END GROUPS AND INVESTIGATION OF THEIR PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

KMnO<sub>4</sub> and ceric salts form very effective redox systems in the presence of organic reducing agents such as alcohols, aldehydes and carboxylic acids.

In this work, by using 2, 3-dimercaptosuccinic acid-Ce(IV) and 2, 3-dimercaptosuccinic acid-KMnO<sub>4</sub> redox systems, the free radical polymerization of acrylamide monomer was performed in acid-aqueous medium at low temperatures. Water soluble polyacrylamides containing 2, 3-dimercaptosuccinic acid end groups were synthesized. In experimental studies, the effects of mole ratio of acrylamide to initiator ( $n_{\text{AAm}}/n_{\text{Ce(IV)}}$ ), concentration of sulfuric acid, temperature and time on the yield and molecular weight of polymer were investigated.

It was observed that, the decrease of initiator concentration resulted in a decrease in the yield but an increase in molecular weight of polymer. The increase of reaction temperature resulted in a decrease in the yield but an increase in molecular weight of polymer. The increase of acid concentration led to an increase in the yield, but decrease in molecular weight of polymer. With increasing of polymerization time, the molecular weight of polymer didn't change, but there was an increase in the yield.

Ce(IV) and Mn(VII) ions are reduced to Ce(III) and Mn(II) ions in the polymerization reactions. These ions can be absorbed by polymer containing DMSA end groups. The existence and amount of Ce(III) and Mn(II) ions bonded to polymer were examined by UV-visible spectrometric and atomic absorption measurements respectively. The particle size distributions of acrylamide polymers which were synthesized at different initiator concentrations ( $n_{\text{AAm}}/n_{\text{Ce(IV)}}=20, 100, 250, 500$ ), were investigated by photon correlation spectroscopy. The structures of the polyacrylamide, AAm and 2, 3-dimercaptosuccinic acid were examined by FT-IR spectrometry.

By using N,N'-methylene bis(acrylamide) as crosslinking agent and Ce(IV)-DMSA redox system, water-insoluble but water-swelling, acrylamide-N,N'-methylenebis(acrylamide) gels were synthesized. The effect of the parameters such as acid, initiator and crosslinker concentrations on the swelling behaviors of synthesized hydrogels in distilled water were examined. At a constant monomer concentration, swelling equilibrium ratios increased with a decrease in the sulfuric acid, initiator and crosslinker concentrations.

The effect of the crosslinker concentrations on the kinetic parameters were determined by using swelling-kinetic equations.

## 1.GİRİŞ

Serbest radikal polimerizasyonu endüstriye uygulama açısından en önemli polimerizasyon yöntemidir. Polimerizasyon, radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Serbest radikaller genellikle katalizör yada başlatıcı olarak adlandırılan maddelerin ısı, ışık, radyasyon ile homolitik parçalanmasıyla veya kimyasal yöntemler ile oluşur. Stiren, metilmetakrilat, vinil klorür, akrilik asit, akrilonitril, akrilamid ve akrilik esterleri gibi  $CH_2=CHX$  yapısındaki vinil monomerleri serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleşmeye uygundur [2, 4, 5].

Redoks başlatıcılar genelde suda çözünen ve oda sıcaklığı civarında indirgenme-yükseltgenme (redoks) tepkimeleriyle radikal üreten bileşiklerdir. Düşük sıcaklıklarda tiol, amino, hidroksi grubu içeren karboksilik ve dikarboksilik asitlerin  $Ce(IV)$  sülfat ve  $KMnO_4$  ile redoks reaksiyonu oluşturarak vinil gruplarını polimerize etmek mümkündür. Bu düşük sıcaklıkta polimerizasyon, endüstriyel uygulamalarda enerjiden tasarruf sağlanmasında avantajlar sağlamaktadır [6-15].

Bu çalışmada akrilamidin, sulu asidik ortamda,  $Ce(IV)$  sülfat-2, 3-dimerkaptosüksinik asit (DMSA) ve  $KMnO_4$ -2, 3-dimerkaptosüksinik asit redoks başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirildi ve 2, 3-dimerkaptosüksinik asit uç gruplu polimerler elde edildi. Asit konsantrasyonu, monomer/başlatıcı mol oranı, zaman ve sıcaklık gibi fizikokimyasal faktörlerin, polimerizasyon verimine ve elde edilen polimerin molekül ağırlığına etkisi incelendi. Sentezlenen polimerlerin özellikleri viskozimetrik, spektroskopik (atomik absorpsiyon, UV-Visible, FT-IR, foton korelasyon) ölçüm teknikleriyle araştırıldı.

2, 3-dimerkaptosüksinik asit uç gruplu akrilamid polimerleri, sulu çözeltilerden metal iyonlarının absorblanması ve polimer-metal-protein kompleksleri oluşturarak proteinlerin fizyolojik aktivitelerinin kontrol edilmesi açısından önemli uygulama

alanlarına sahiptir. 2, 3-dimerkaptosüksinik asit, insan beyninden ağır metal iyonlarını şelatlayarak uzaklaştırmada kullanılmaktadır. Dolayısıyla 2, 3-dimerkaptosüksinik asidi uç grup olarak içeren akrilamid polimerlerinin endüstriyel ve bilimsel araştırmalarda değişik uygulama alanları bulacağı açıktır.

Hidrojeller kimyasal yapıları gereği su absorblayabilme ve baskı altında suyu bünyelerinde tutabilme özelliğine sahiptirler. Yumuşaklık, elastikiyet ve sıvı tutma kapasiteleri onları üstün malzemeler yapmıştır [4, 24]. Akrilamid jelleri proteinlerin saflaştırılması amacıyla elektroforezde dolgu maddesi olarak kullanılabilir. Ayrıca tıp, gıda, ziraat ve birçok endüstri alanında hayati rol oynarlar [32-40].

Redoks başlatıcılı akrilamid polimerzasyonunda, sisteme çapraz bağlayıcı ilavesi ile suda çözünmeyen fakat belli miktarlarda su absorblayarak şişme davranışı gösteren akrilamid-metilenbis(akrilamid) jeli sentezlemek mümkündür. Bu jellerin sentezi ve özellikleri üzerine araştırmalar yapılmaktadır.

Çalışmanın devamında 2, 3-dimerkaptosüksinik asit-Ce(IV) redoks sistemi ile akrilamid polimerzasyonunda çapraz bağlayıcı (N, N'-metilen bisakrilamid) kullanılarak suda çözünmeyen, belli miktarda suyu absorblayabilen akrilamid-metilen bis(akrilamid) jelleri sentezlendi. Sentezlenen jellerin, başlatıcı konsantrasyonunun, asit konsantrasyonunun ve aynı asit konsantrasyonunda metilen bis(akrilamid) miktarının artışı ile şişme oranları değişimi incelendi. Ce(IV)-DMSA redoks sistemi kullanılarak sentezlenen, farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren jellerin şişme kinetiği incelendi.



## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Polimer, monomer denilen çok sayıda ufak molekülün birbirine kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı, büyük moleküllerdir. Polimer molekülü yerine polimer zinciri ya da moleküllerinin iriliğinden dolayı makromolekül kavramı da kullanılır.

Polimerler, günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullandığımız plastik, kauçuk, sentetik lif, boyalar, yapıştırıcılar gibi malzemelerin üretiminde kullanılan temel malzemelerdir. Başta kimya olmak üzere; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği alanlarında çalışanların ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür [1].

#### 2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerleri incelemek için sınıflandırmaları gerekir. Amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

##### 2.1.1.1. Kaynaklarına Göre

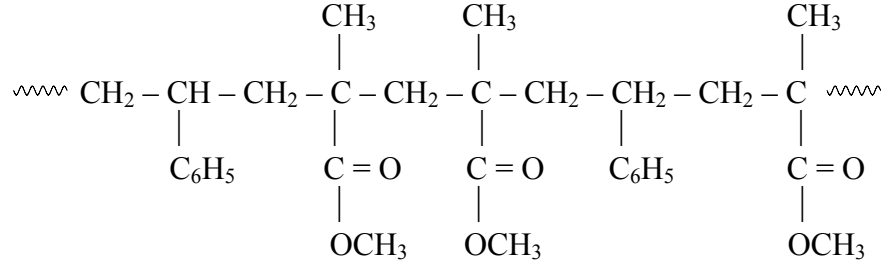
Polimerler kaynaklarına göre doğal ve sentetik olmak üzere iki sınıfta incelenebilirler. İpek, elyaf ve enzimler gibi proteinler, nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler ve nükleik asitler doğal polimerlerdir. Sentetik polimerler ise doğal polimerler kadar çeşitlidir ve doğal polimerlerin taklit edilmesiyle ortaya çıkmıştır. Kendi aralarında elyaflar, elastikler ve plastikler olarak üçe ayrılırlar.

##### 2.1.1.2. Molekül Ağırlıklarına Göre

Polimerizasyon reaksiyonları sırasında oluşan zincirlerin büyüklükleri, monomerlerin molekül yapıları, tepkime verme yolları, sentez şekilleri gibi birçok faktöre bağlıdır. Polimerleşme sonunda zincir yeterince büyümemişse ve kesin bir sınır olmamakla beraber molekül ağırlığı 10.000-20.000 den küçükse düşük polimer, daha yüksek molekül ağırlığına ulaşmışsa yüksek polimer adını alır.

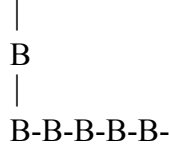


Örnek: Stiren ve metilmetakrilatın serbest radikal polimerizasyonu ile bir rastgele kopolimer elde edilir.



d) Graft kopolimerler: Kimyasal yapıları farklı iki polimer zincirinin, zincir sonları dışından bir yerden birbirine bağlanmasıyla oluşurlar.

Monomerlerin dizilimi -A-A-A-A-A-A-A-A- şeklindedir.



#### 2.1.1.5. Zincirlerin Fiziksel Biçimlerine Göre

Polimerler ister homopolimer ister kopolimer olsun zincir biçimlerine göre lineer, dallanmış ve çapraz bağlı olarak da tanımlanırlar.

a) Lineer polimerler: Ana zincirleri üzerinde dallanma olmayan yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere denir. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir.

b) Dallanmış polimerler: Bazı polimerlerin ana zincirlerine kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanırlar. Bu tip polimerlere dallanmış polimer denir. Graft kopolimer bunlara örnektir.

c) Çapraz bağlı polimerler: Polimer ana zincirine bağlanmış yan dalların farklı ana zincire kovalent bağlarla bağlanması sonucu çapraz bağlı polimerler oluşur. Çapraz bağ sayısının fazla olması ağ yapılı polimer yapısına yol açar. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmezler. Çapraz bağlanma derecesine göre çözücülerde şişerler.

### 2.1.1.6. Isıya Karşı Gösterdikleri Davranışa Göre

Polimerler ısıya karşı gösterdikleri davranışa göre termoplastik ve termosett olarak iki sınıfta incelenirler. Termoplastikler, ısı ile eritilip yeniden şekillendirilebilen polimerlerdir. Bu polimerlerin zincirleri doğrusal yada dallanmış yapıdadır. Termoset polimerler ısıtıldıklarında erimeyen, yeniden şekillendirilemeyen polimerlerdir. Yoğun çapraz bağlar içerirler [1, 2].

### 2.1.2. Polimerlerin Sentezi

Monomerlerin polimere dönüştürülmesi işlemine polimerizasyon denir. Sentetik polimerlerin eldesi için değişik kimyasal tepkimelerden faydalanılır. Carothers'in yaptığı sınıflandırmaya göre, bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından ikiye ayrılır.

- 1- Kondensasyon polimerizasyonu
- 2- Katılma polimerizasyonu

#### 2.1.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Ekonomide önemli bir yeri olan basamaklı polimerizasyonda, iki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren moleküller reaksiyona girerek daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyona giren maddelerin yapısına göre su, amonyak, karbondioksit, hidrojen klorür, metanol vb. küçük moleküller ayrılırlar.

Basamaklı polimerleri kondenzasyon, ester değişimi, üretan oluşumu, Diels-Alder katılması, aromatik nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri ile de sentezlemek olasıdır. Kondenzasyon tepkimeleri basamaklı polimerlerin laboratuarda sentezine ve ticari üretimine en uygun tepkime olduğundan çoğu kez basamaklı polimerizasyon yerine kondenzasyon polimerizasyonu kavramı kullanılır.

Polimerizasyonda önce iki molekül tepkimeye girerek dimer oluşturur. Oluşan dimerler başka dimerle reaksiyona girerek tetramer oluşturabilir veya monomerle tepkimeye girerek trimer oluşturabilir. Polimerizasyon süresince ortamda her büyüklükte polimer zinciri vardır. Bu şekilde gerçekleşen zincir büyümesi adım adım ve yavaştır. Polimerizasyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli artar ve yüksek mol kütleli polimer ancak polimerizasyon sonlarına doğru elde edilir. Polimerizasyon ortamına üç

yada dört fonksiyonlu grubu bulunan moleküllerin katılmasıyla dallanmış polimerlerin ve ağların oluşabileceği görülür.

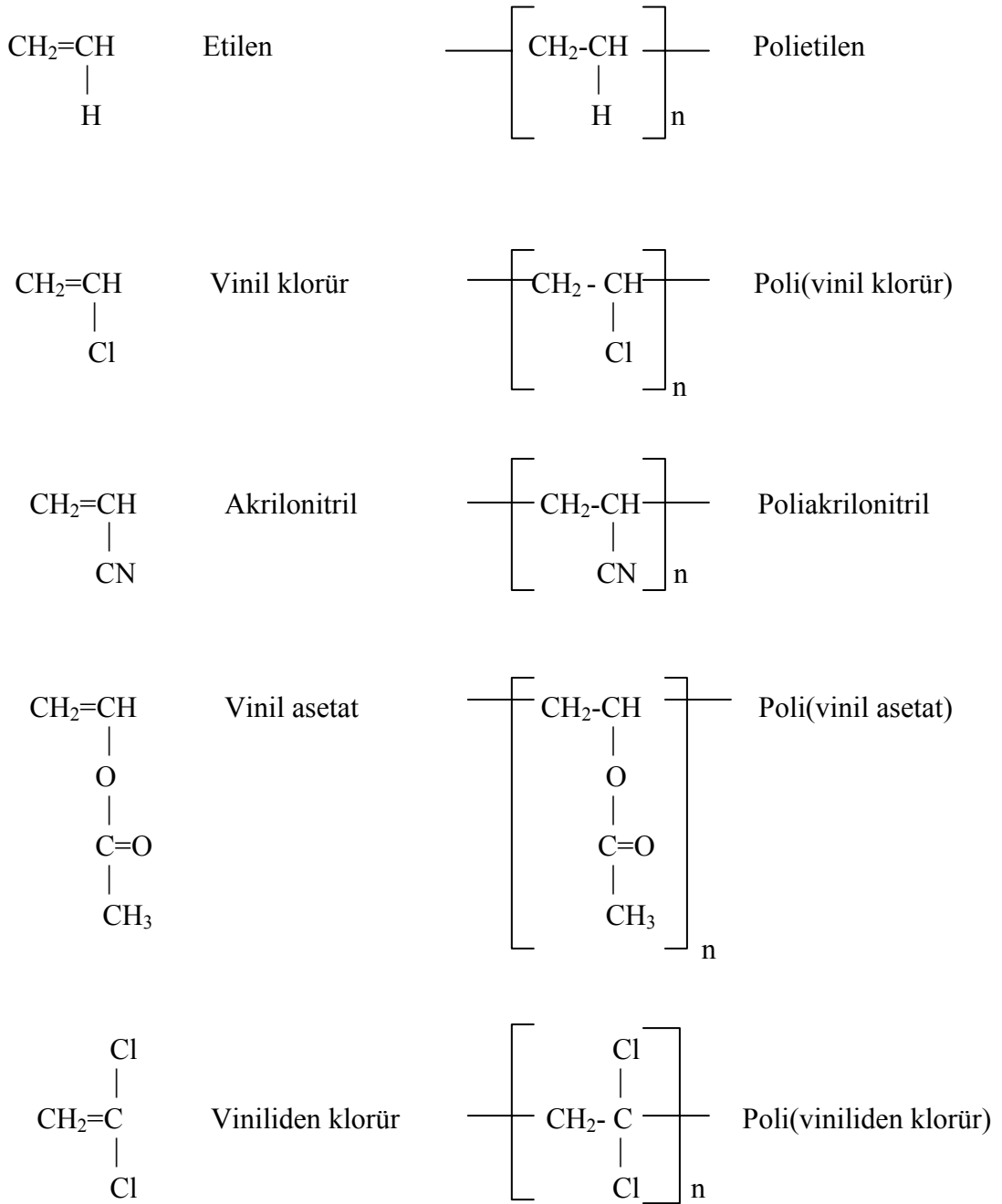
Örneğin etilen glikol ile adipik asit gibi bifonksiyonel maddelerin kondenzasyona uğraması durumunda karboksil ve hidroksil gruplarının reaksiyon vermesi ile yüksek molekül ağırlıklı lineer bir polimer molekülü oluşur. Etilen glikol (diol) ile adipik asit (diasit) arasında kondenzasyon reaksiyonu ile bir poliester sentezi oluşur. Poliesterler, poliamitler, poliimitler, poliüretanlar, polieterler, fenol-formaldehit ve üre-formaldehit gibi reçineler kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenen bazı polimerlerdir [3] .

#### 2.1.2.2. Katılma Polimerizasyonu

Doymamış bağlar taşıyan alkenler, aldehytler, asetilenler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşirler. Özellikle vinil ( $H_2C=CHR$ ) ve viniliden ( $H_2C=CRR$  veya  $H_2C=CRR'$ ) bileşikleri bu yöntemeye yatkındır.

Doymamış monomerlerin tepkimesi tipik bir zincir tepkimesidir. Bir zincir polimerizasyonu reaksiyonunun başlayabilmesi için ortamda monomer varlığında, başlatıcı yada katalizör denilen bileşiklerden oluşan aktif yapılar bulunmalıdır. Aktif tanecikler monomerin çift bağını açar ve monomere bağlanır. Bu durumda yeni bir aktif merkez oluşur ve aynı şekilde monomer katarak yeni aktif merkezler oluşturur. Oluşan her aktif merkez bir öncekinden fazla monomer taşır. Monomer molekülleri bu aktif merkezlere ardı ardına ve hızla katılırlar. Böylece polimer zinciri büyür.

Zincir polimerizasyonunda, aktif merkez yani zincir taşıyıcı bir iyon olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Katılma polimerizasyonu serbest radikallerden yararlanılarak başlatılırsa serbest radikal polimerizasyonu adını alır. İyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden reaksiyon başlatılırsa iyonik katılma polimerizasyonu adını alır. Bu polimerizasyon türü aktif merkezin yapısına göre anyonik ve katyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir. Aşağıda yaygın olarak kullanılan bazı katılma polimerleri ve sentezlendikleri monomerler gösterilmiştir.



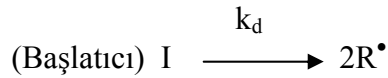
Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol ağırlıklı polimer oluşur. Tepkime süresince de ortamda yüksek mol ağırlıklı polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Zamanın ilerlemesiyle monomerin polimere dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez [3, 4].

## 2.2. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU

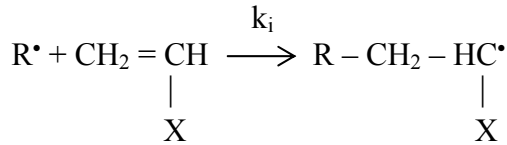
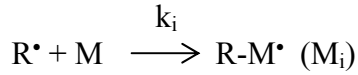
Çiftleşmemiş elektron içeren elektriksel olarak nötral serbest radikallerle başlatılan polimerizasyondur. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. 1930'lu yıllarda önem kazanmaya başlayan bu polimerizasyon yöntemiyle, doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür, metil metakrilat, vinil asetat gibi monomerler polimerleşirler.

Serbest radikal polimerleşmesi başlama, ilerleme, sonlanma olmak üzere üç aşamada gerçekleşir [4]:

1) Başlama: Bu aşamada iki reaksiyon meydana gelir. İlk olarak başlatıcı radikal vermek üzere parçalanır.

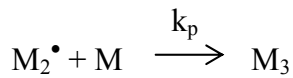
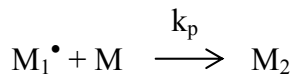


reaksiyonda, başlatıcının homolitik ayrışması ile bir çift radikal meydana gelir. Burada  $k_d$  başlatıcının ayrışma reaksiyonunun hız sabitidir. Daha sonra monomer, oluşan  $\text{R}^\bullet$  radikaline katılır böylece zincir başlatıcı  $\text{M}_i$  radikali oluşur.

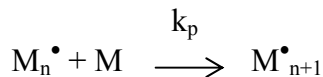


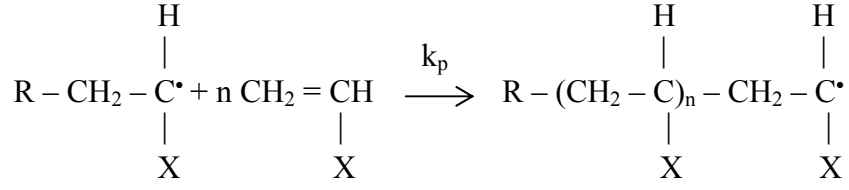
Burada M bir monomer molekülünü,  $k_i$  ise başlama basamağının hız sabitini gösterir.

2) İlerleme: Başlama basamağında meydana gelen zincir radikali, monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Zincir büyümesi:



-----



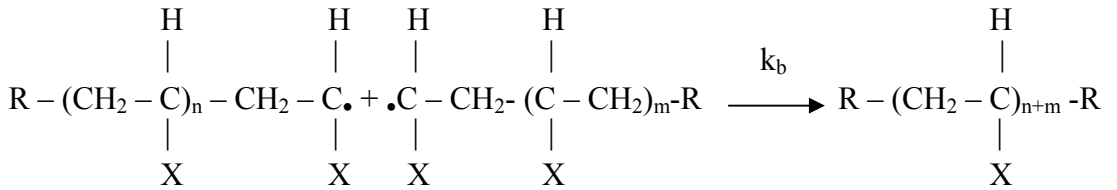
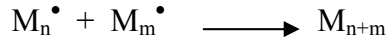


reaksiyon denklemleri ile gösterilebilir. Burada  $k_p$  ilerleme reaksiyonunun hız sabitidir. İlerleme reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer zincire katılabilir ve zincir büyür. Zincirin büyümesine ve yüksek molekül ağırlıklı polimerin oluşmasına yol açan ilerleme reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler.

3) Sonlanma: Çok aktif olan radikaller, çeşitli şekillerde tepkimeye girerek aktifliklerini kaybederler. Böylece polimerleşme durur. Radikal sayısı fazla olduğu zaman, radikalın karşılıklı tepkimeye girme olasılığı da fazla olduğu için zincir kısa olur. Radikal konsantrasyonunun düşük olması uzun zincirli polimer elde edilmesini sağlar. Polimerizasyon reaksiyonunun sonlanması farklı şekillerde olabilir.

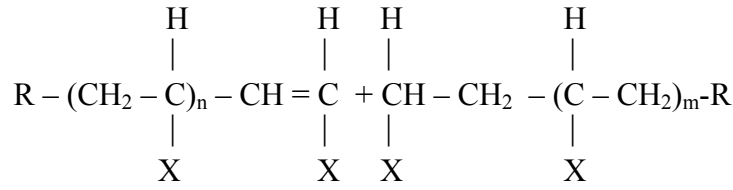
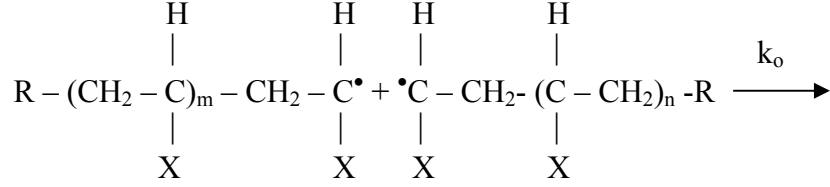
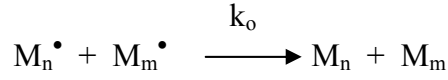
▪ İki aktif zincirin birbiri ile etkileşmesi ile polimerizasyon sonlanır. Bu iki şekilde gerçekleşebilir.

a) Birleşme ile sonlanma: İki aktif zincir birleşir ve kendilerinden daha uzun bir zincir oluşur.



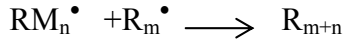
b) Orantısız sonlanma: İki aktif zincir arasında birinden diğerine bir hidrojen atomu transfer edilir. Bu tür tepkimede meydana gelen iki polimer zinciri ilk boylarını korurlar. Bu zincirlerden birinde doymuş, ötekende ise doymamış son gruplar bulunan ölü polimerler elde edilir. Ölü polimer terimi, çoğalan radikalde büyümenin sona erdiğini belirtir. Sonlanma hız sabitlerinin değerleri, ilerleme reaksiyonlarından çok daha büyüktür.





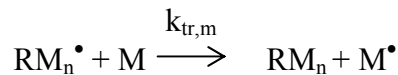
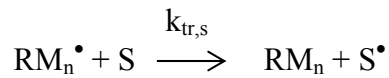
Burada  $k_b$  ve  $k_o$  karşılıklı olarak, birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma reaksiyonlarının hız sabitlerini gösterir.

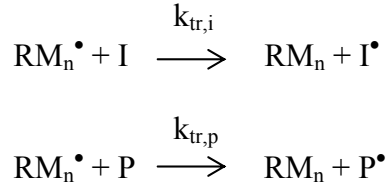
▪ Bir aktif büyüyen zincirin başlatıcı radikaliyle tepkimeye girmesi ile sonlanma olabilir.



▪ Safsızlıklarla sonlanma: Oluşan radikallerin ortamda bulunan önleyici, geciktirici gibi safsızlıklarla tepkimeye girmesi sonucu sonlanma olabilir.

▪ Zincir Transferi: Transfer tepkimelerinde bir zincirin büyümesi durur, fakat aynı zamanda yeni radikaller oluşur. Radikaller eğer yeterince aktif ise yeni bir zincir oluşumu başlar. Bu sebeple zincir transferleri adını alırlar. Bu reaksiyonlar çözücüye, monomere, başlatıcıya, polimere yada polimerizasyon sırasında oluşan polimerin molekül ağırlığını ayarlamak için ortama katılan maddelere olan transfer reaksiyonlarıdır. Zincir transferi ile ilgili reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.





Bu bağıntılarda, S, M, I, P sırası ile çözücü, monomer, başlatıcı ve polimer moleküllerini,  $k_{tr}$  ise zincir transferi reaksiyonu hız sabitini gösterir. Başlatıcıya olan transfer verimin düşmesine sebep olur. Polimer zincirine olan transferler zincir uzunluğunu etkilemez fakat dallanmaya sebep olur.

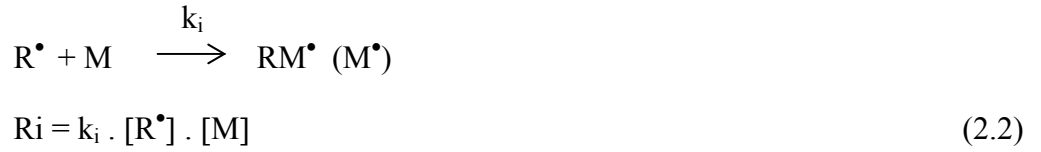
### 2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Kinetiği

Serbest radikal polimerizasyonunda radikal oluşumu için;

$$R_i = d [R^\bullet] / dt = -2 (d [I] / dt) = 2f \cdot k_d \cdot [I] \quad (2.1)$$

hız ifadesi yazılır.  $[I]$  başlatıcı konsantrasyonudur.  $f$  ise başlatıcı etkinliğini ifade eder.

Başlama adımı için:



İlerleme adımı için;



Sonlanma adımı için;

$$R_t = -d [M^\bullet] / dt = k_t \cdot [M^\bullet]^2 \quad (2.4)$$

Burada  $k_t$  birleşme ve orantısız sonlanma ile gerçekleşen sonlanma reaksiyonlarının hız sabitleri toplamıdır. Polimerizasyonun başlangıcında başlatıcı hızla bozunduğu için ortamda serbest radikal derişimi fazladır. Sonlanma tepkimelerinde ise radikaller harcanır. Radikal polimerizasyonunun kararlı durumunda radikal oluşum hızı  $R_i$  ile yok olma hızı  $R_t$ 'nin eşitliği söz konusudur, bu durumda  $R_i=R_t$  ve

$$2f \cdot k_d \cdot [I] = k_t \cdot [M^\bullet]^2 \quad (2.5)$$

yazılabilir. Bu denklemden  $M^\bullet$  çekildiğinde

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

ifadesi elde edilir, bu ifade büyüme hız denkleminde yerine konduğunda;

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

olduğu görülür. Denklemden de anlaşılacağı gibi büyüme hızı, monomer konsantrasyonunun  $[M]$  1. kuvvetine ve başlatıcı konsantrasyonunun  $[I]$   $1/2$ 'nci kuvvetine bağlıdır [2, 4, 5].

### 2.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Radikal Oluşturma Yöntemleri

Serbest radikaller genellikle katalizör yada başlatıcı olarak adlandırılan maddelerin ısı, ışık, radyasyon ile homolitik parçalanmasıyla veya kimyasal yöntemler ile oluşur. Oluşan radikaller monomerle reaksiyona girerek aktif merkez verecek kadar bir süre kararlı olmalıdır. Radikal oluşumu aşağıdaki tepkimelerle sağlanır [4].

- Isıl bozunma ile radikal oluşumu.
- Fotokimyasal yöntem ile radikal oluşumu (Görünür bölge ve UV ışınları ile).
- Redoks tepkimeleri ile radikal oluşumu
- Yüksek enerjili ışınlar ile radikal oluşumu ( $\gamma$ - veya x- ışınları ile)
- Elektrokimyasal yöntem ile radikal oluşumu

### 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. Redoks başlatıcılar genelde suda çözünen ve oda sıcaklığı yakınlarında indirgenme-yükseltgenme (redoks) tepkimeleri ile radikal üreten bileşiklerdir. Genellikle okside edici madde katalizör ya da başlatıcı, indirgen madde hızlandırıcı ya da aktive edici olarak bilinir.

Redoks polimerizasyonu çok kısa indüklenme periyoduna rağmen, nispeten düşük enerji aktifleşmesine sahiptir (termal başlatma için 30 kcal / mol enerji gerektirirken, redoks başlatmak için 10-20 kcal/mol enerji gerekir). Bu olay polimerizasyonun düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine olanak sağlar. Böylece reaksiyon kinetiğini ve polimerin özelliklerini değiştirebilen yan reaksiyonların olasılığı azalır. Polimerizasyon esnasında redoks reaksiyonunda üretilen geçici radikal ara ürün deneysel kanıtı gösterir ve redoks reaksiyonlarının mekanizmalarına ışık tutar, polimerin uç grubu olarak bu radikallerin tanınmasını mümkün kılar [6] .

### 2.3.1. Redoks Sistemler

İndirgeme ve yükseltgeme reaksiyonları sonucu oluşan radikaller polimerleşmeyi başlatır. Bu tür başlatıcıların kullanıldığında çok geniş sıcaklık aralıklarında hatta düşük sıcaklıklarda dahi radikal oluşumunu gerçekleştirebilir.

#### 2.3.1.1. Peroksit Redoks Sistemler

İnorganik peroksitler ( $H_2O_2$ ) ve organik peroksitler (Benzoil peroksit, kümen hidroperoksit, v.b.) vinil monomerlerin polimerizasyonunda yaygın şekilde kullanılırlar.

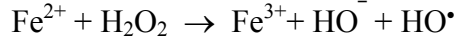
*Hidrojenperoksit Sistemler:* En basit suda çözünebilir peroksit  $H_2O_2$ ' dir ve bu maddeyi içeren klasik redoks çifti Baxendale ve diğ. tarafından metilakrilat, metilmetakrilat ve akrilonitrilin polimerizasyonunda kullanılmış olan Fenton ayırıcısıdır ( $Fe^{2+} / H_2O_2$  ). Hidroksil radikallerinin gerçekte polimerizasyon başlatıcıları oldukları kinetik analizlerden anlaşılmıştır.  $H_2O_2$  ile indirgeyici madde olarak başka metalik iyonlarda kullanılabilir.

$Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$ 'nin reaksiyonu;

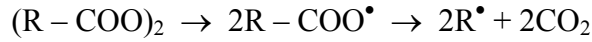
a)  $Fe^{2+}$  fazlasında;



b) Peroksit fazla olduğu zaman  $H_2O_2$ 'ye karşılık gelen Fe(II) iyonu daha az oksitlenir.  $H_2O_2$ ; su ve  $O_2$ 'ye parçalanır.  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$  arasındaki reaksiyonlar,



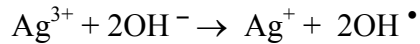
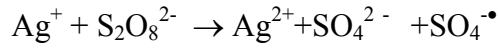
*Benzoil peroksit sistemleri:* Hem sulu hem de susuz ortam polimerizasyonunda en etkili kullanılan organik peroksit benzoil peroksittir.



### 2.3.1.2. Peroksidisülfat Redoks Sistemleri

Peroksidisülfatlar; Fe, Ag, Cu, Ti gibi metal katyonlar, ferrisiyanid ve kobalt kompleksleri gibi kompleks iyonlar, hidrazin, hidroksilamin, hidrojen sülfid, tioller, kükürdün çeşitli oksiasit tuzları gibi indirgenler ve polihidrik fenoller gibi maddelerle birleşerek güçlü redoks başlatıcıları oluştururlar.

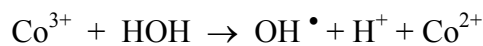
$Ag^+$  -  $K_2S_2O_8$  redoks sistemi;



### 2.3.1.3. Peroksidifosfat Redoks Sistemleri

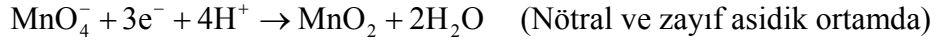
Suda çözülebilen peroksidifosfat vinil polimerleşmesi için yeni bir başlatıcı olarak geliştirilmiştir.  $Ag^+$ ,  $V^{5+}$ ,  $Co^{2+}$  asitlerle birlikte peroksidifosfat, akrilonitril ve metil metakrilatın polimerleştirilmesi için bir redoks sistemi oluşturmuştur [6, 7].

$Co^{2+}$  -  $H_3P_2O_8^-$  redoks sistemi;

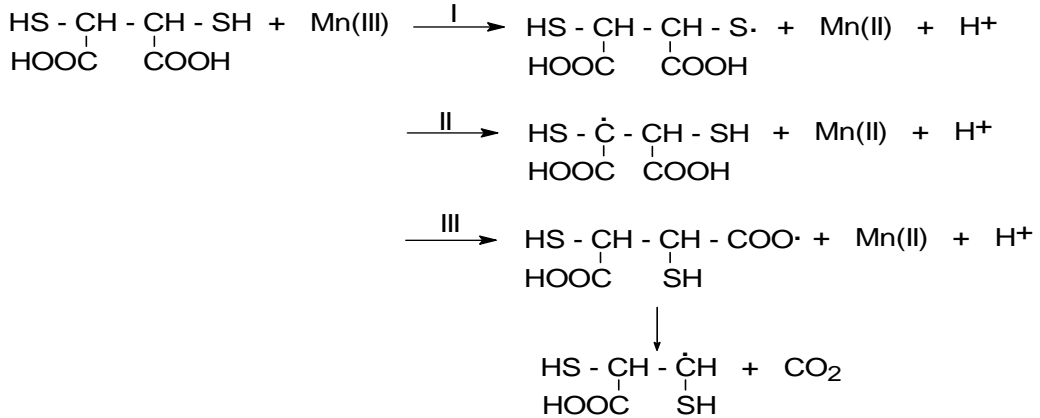


### 2.3.1.4 $KMnO_4$ Redoks Sistemi

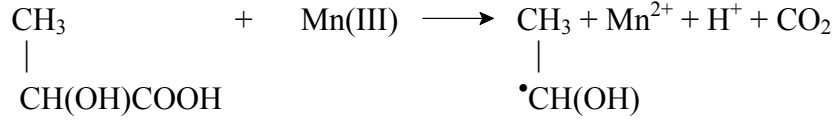
Akrilamid ve diğer vinil monomerlerin polimerizasyonu için  $KMnO_4$  ile birlikte tartarik, malik, sitrik, laktik, glkolik, pirüvik asit gibi hidroksi asitler yada organik asitler redoks çifti olarak kullanılabilir.  $KMnO_4$ -hidroksi asit reaksiyonuyla başlatılan akrilamid sulu polimerizasyonunda, permanganat öncelikle mangandioksit üretmek üzere monomer ile reaksiyona girer ya da oldukça reaktif olan  $Mn^{3+}$  üreterek asitte çözünür. Oluşan  $Mn^{4+}$  ya da  $Mn^{3+}$  iyonları polimerizasyonu başlatabilen aktif serbest radikalleri üretmek üzere asit ile reaksiyona girer [6-9].



Bu çalışmada akrilamidin, sulu asidik ortamda,  $KMnO_4$ -2, 3-dimerkaptosüksinik asit (DMSA) redoks başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve DMSA uç gruplu polimerler elde edilmiştir. Serbest radikal oluşumu mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir.



Misra ve Bajpai [7] sulu ortamda  $KMnO_4$ -laktik asit redoks çifti ile akrilamid polimerizasyonu üzerine çalışmışlardır. En hızlı radikal oluşumunun bu mekanizma ile olduğu belirtilmiştir.

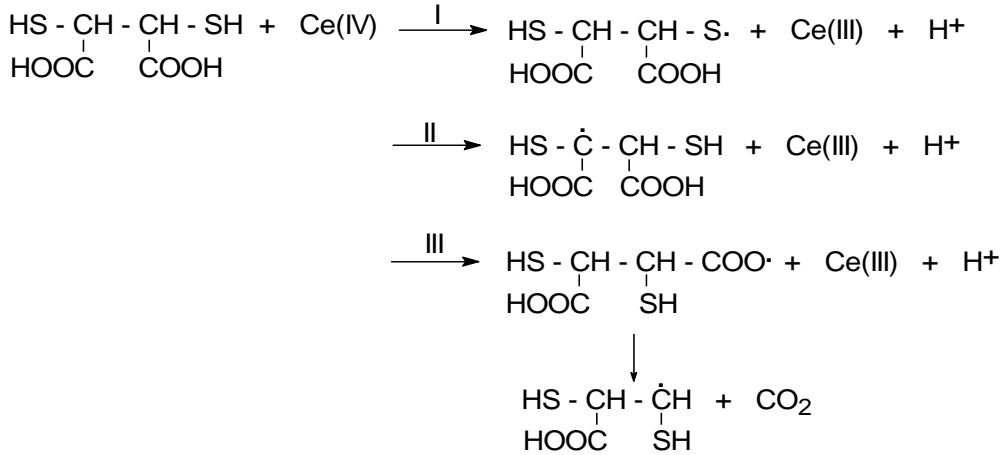


Erbil ve diğ. [10]  $\text{KMnO}_4$  ile birlikte dietilentriamin pentaasetik asit ve nitrilotriasetik asit gibi kelat oluşturuucu maddelerin oluşturduğu redoks çiftleri ile sulu ortamda akrilamid, akrilonitril, metil metakrilat gibi vinil monomerlerin polimerizasyonunu incelemiştir.

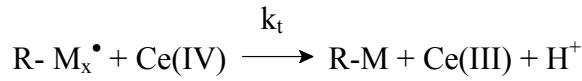
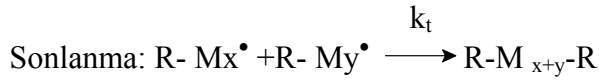
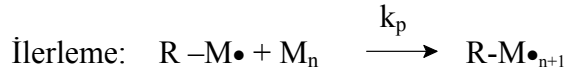
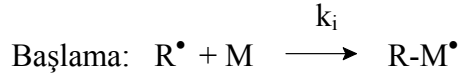
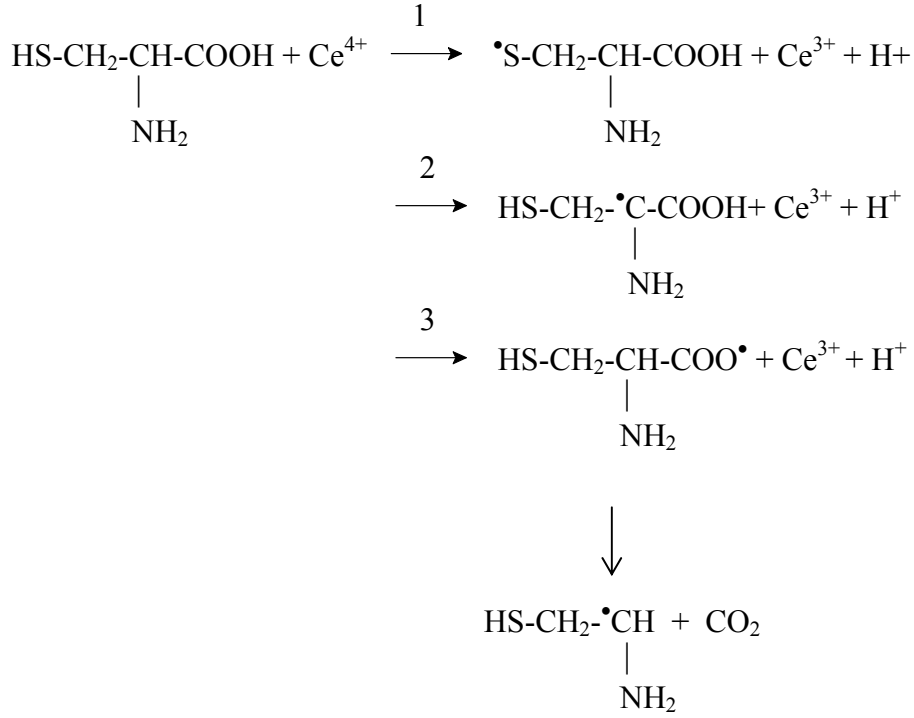
### 2.3.1.5. Ce(IV) Redoks Sistemi

Seryum iyonu tek başına veya aldehytler, alkoller, karboksilli asitler, hidroksi asitler ve amino asitler gibi indirgeyici maddeler ile birlikte vinil monomerlerin polimerizasyonunda kullanılabilir [10-15].

Bu çalışmada akrilamidin, sulu asidik ortamda, Ce(IV) sülfat-2, 3-dimerkaptosüksinik asit (DMSA) redoks başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve DMSA uç gruplu polimerler elde edilmiştir. Serbest radikal oluşumu mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir.



Özeroğlu ve Kurtoğlu'nun [15] yaptığı çalışmada,  $\text{Ce}^{4+}$ -R-(+)-sistein redoks çifti ile sulu asidik ortamda akrilamid polimerizasyonunu incelenmiş ve serbest radikal oluşumu için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir.



### *Seryum tuzları hakkında genel bilgi*

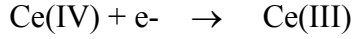
En çok kullanılan oksidasyon araçlarından birisi Seryum(IV)'tür ( $E^0_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}=1.61 \text{ V}$ ). Yükü büyük olduğundan sulu çözeltilerde kuvvetle hidroliz olurlar ve  $\text{Ce(OH)}_2^{2+}$  ve  $\text{Ce(OH)}_3^{3+}$  iyonlarını verirler. Nötral veya zayıf asitli çözeltilerde hidroliz olduğundan çözeltileri asitli ortamda hazırlanır. Halojen asitleri, oksalik asit demir tuzları, sülfürik asit, asit çözeltilisindeki 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. Ce(IV) tuzları anyona bağlı olarak 1,87-1,28 V arası bir redoks potansiyeline sahiptir.

Kompleks oluşturması, hidroliz ve pahalı olması gibi dezavantajları yanında birçok üstün özellikler vardır. İyi bir yükseltgen olan seryum(IV) sülfat çözeltilerinin bazı avantajları hakkında şunlar söylenebilir:

- 1- 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.
- 2- Yüksek derişimlerdeki HCl çözeltilerinde indirgen madde tayinlerinde kullanılabilir.
- 3- 0,1 N Ce(IV) sülfat çözeltileri büret ya da diğer volumetrik cihazlarda okuma yanlışlıklarına neden olmayacak oranda sarı renge sahiptir. Ayrıca Ce(III) iyonu renksiz olduğundan, renksiz ortam çalışma kolaylığı sağlar.
- 4- İndirgen maddelerle Ce(IV) sülfatın reaksiyonunun bir elektron alışverişi ile oluştuğu bilinmektedir. Bu nedenle Ce(IV) sülfatın eşdeğer ağırlığı mol ağırlığına eşittir. Bu da işlem yaparken kolaylık sağlar.



- 5- Ce(III) iyonları renksizdir. Bu yüzden Ce(IV) konsantrasyonlarındaki değişim kolaylıkla izlenir.
- 6- Arsenik asit, sodyum oksalat, saf demir ya da susuz potasyum ferro siyanür gibi birçok madde ile kolaylıkla nötralize edilebilir.
- 7- Redoks potansiyeli ortamdaki asidin tür ve konsantrasyonuna bağlı olduğundan dolayı oksidasyon gücü ortamın bileşimi değiştirilerek ayarlanabilir [16, 17].

#### **2.4. AKRİLAMİD MONOMERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER**

Molekül ağırlığı 71.08 g/mol olan beyaz solid kristal görünümündeki akrilamid ( $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ ), ilk olarak 1893'te Moureo tarafından üretilmiş, ticari olarak üretimi ise 1954 yılında başlamıştır. Akrilamid özellikleri en iyi bilinen ve endüstriyel açıdan önemli olan bir monomerdır.

### 2.4.1. Akrilamid Monomerinin Fiziksel Özellikleri

Akrilamid katı halde olması, kolay işlenebilmesi, inhibitör olmadan da stabilitesini koruyabilmesi ve ticari olarak temin edilebilen serbest radikal başlatıcılarla kolayca polimerleşebilmesi sebebiyle bilimsel araştırmalarda oldukça fazla tercih edilen maddelerden biridir. Tablo 2.1’de akrilamid monomerinin önemli fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.1: Akrilamid monomerinin fiziksel özellikleri

Özellik	Değer
Molekül Ağırlığı	71.08
Erime Noktası, °C	84.5 ±0.3
Yoğunluk g/ml, 30 °C	1.122
Buhar Basıncı	
25 °C	0.007 mm Hg
40 °C	0.033 mm Hg
50 °C	0.07 mm Hg
Kırılma İndisi	
$n_x$	1.460
$n_y$	1.550 ± 0.003
$n_z$	1.581 ± 0.003
Çözünürlük g/100 ml çözücü	30 °C
Aseton	63.1
Benzen	0.346
Kloroform	2.66
1,2-dikloreten	1.50
Etil asetat	12.6
Dimetil formamid	119
Dimetil sülfoksit	124
Dioksan	30
Etanol	86.2
n-heptan	0.0068
Metanol	155
Su	215.5
Karbon tetraklorür	0.038

### 2.4.2. Akrlamid Monomerinin Kimyasal Özellikleri

Yapısındaki amid grubu ve çift bağı akrilamidin reaktif merkezleridir. Amid fonksiyonel grubunda gerçekleşen reaksiyonlar şunlardır:

- 1- Hidrolize uğrayarak akrilik asit oluşturur.
- 2- Dehidratasyon ile akrilonitril oluşturur.
- 3- Hidrolize uğrayarak akrilik esterleri oluşturur.
- 4- Bazik şartlarda aldehitlerle kondenzasyonundan alkoller oluşur.

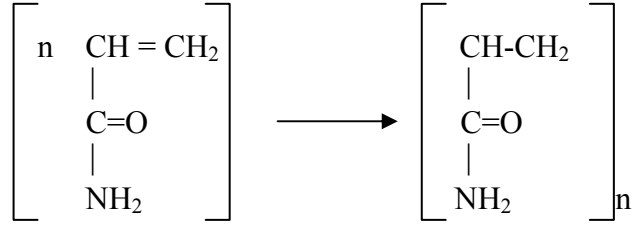
Akrilamidin çift bağında gerçekleşen reaksiyonlar ise; aminlere, merkaptanlara, hidroksi bileşiklerine, amonyağa, bisülfid iyonuna vb. katılma reaksiyonlarıdır [18, 19] .

### 2.5. AKRİLAMİDİN SULU ÇÖZELTİDE SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU

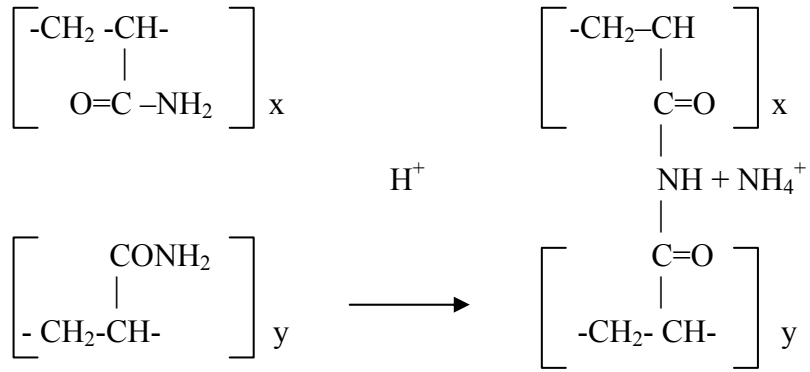
Akrilamid kolay polimerize olan bir monomer olduğundan, polimerizasyon işleminde redoks çiftleri dahil olmak üzere tüm radikal kaynakları rahatlıkla kullanılabilir. Akrilamid, serbest radikaller varlığında oldukça hızlı ve yüksek molekül ağırlıklı polimerik ürünler verebilen bir monomerdur. Akrilamidin serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak peroksitler, persülfatlar, azo bileşikleri, redoks çiftleri, fotokimyasal sistemler ve X-ışınları kullanılabilir.

Sulu çözeltideki vinil polimerizasyonu, esas olarak serbest radikal polimerizasyonuna çok uygun olduğundan genellikle sulu çözeltideki polimerizasyon tercih edilir. Polimerizasyonda elde edilen polimerler, aseton veya metanol ile çöktürülür. Sıcaklığın 100°C'nin üzerinde tutulduğu reaksiyonlarda çözünmeyen ürünler elde edilebilir. Çökelti halinde ayrılan polimer süzülerek ortamdan uzaklaştırılır, düşük sıcaklıklarda kurutulmuş muhafaza edilir. Çözelti polimerizasyon reaksiyonları akrilamidin çözünmediği organik çözücüler varlığında da yapılabilir. Bu halde, polimer kısa sürede çöker ve kurutma problemi ortadan kalkar. Ancak elde edilen polimerler düşük molekül ağırlıklı olduğundan dolayı çok tercih edilen bir yöntem değildir.

En basit şekilde polimerizasyon reaksiyonunun denklemi aşağıdaki gibidir.



Ürün suda çözünen bir polimerdir, ancak derişik çözeltiler, yüksek sıcaklık veya çok uzun reaksiyon zamanına bağlı olarak suda çözünmeyen ürünler oluşturabilir.



Serbest radikal polimerizasyonunun başlama, ilerleme, sonlama aşamalarıyla gerçekleşen mekanizmasının hız sabitleri 25°C'de aşağıdaki gibi bulunmuştur.

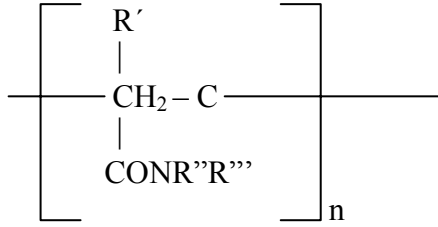
$$\begin{array}{ll} k_p = 1,80 \cdot 10^4 \text{ lt. mol}^{-1} \cdot \text{sn}^{-1} & \text{zincir büyümesi için} \\ k_t = 1,45 \cdot 10^7 \text{ lt. mol}^{-1} \cdot \text{sn}^{-1} & \text{zincir sonlaması için} \\ k_{tm} = 2,2 \cdot 10^{-1} \text{ lt. mol}^{-1} \cdot \text{sn}^{-1} & \text{monomere transfer için} \end{array}$$

$k_p/k_t$  oldukça düşüktür, bu da  $k_t$ 'nin oldukça küçük olduğu anlamına gelir ki, buradan monomer olarak akrilamid diğer monomerlerden daha az başlatıcı konsantrasyonlarında bile kolaylıkla polimerize olduğunu gösterir. Aynı zamanda bu oran polimerizasyonun oldukça hızlı, zincirin uzun, dolayısıyla moleküler ağırlığın oldukça yüksek olduğunu gösterir.

Polimerizasyon sonunda elde edilen polimerin molekül ağırlığı, monomer, başlatıcı ya da elektrolit konsantrasyonunun, polimerizasyon sıcaklığının değiştirilmesi ile ayarlanabilir. Molekül ağırlığı ayarı, merkaptanlar, demir ve vanadyum iyonları, organik tuzlar, alkoller ve diğer transfer maddeleri ile yapılabilir. Organik tuzlarından bazıları bu konuda oldukça etkilidir [18, 20] .

### 2.5.1. Poliakrilamid Hakkında Genel Bilgiler

Bütün dünyada geniş kullanım alanı bulan akrilamid ve türevleri aşağıdaki genel formülle ifade edilir.



Monomerlerden sentezlenen polimerler içinde temiz jeller, yumuşak zamklar, sert plastikler yer alır. Molekül ağırlığı düşük olan polimerler düşük sıcaklıkta erir ve daha kolay çözünürler. Filmler, pirollerin veya polietilen oksid türevlerinin birleşmesi ile bir dereceye kadar plastikleşebilirler, kopolimerizasyon ya da kimyasal iyileştirmelerle daha iyi sonuçlara ulaşılabilir.

Katı poliakrilamid sert ve camsı yapıdadır. Higroskopiktir ve nem absorpsiyon hızı iyonik karakterin artmasıyla artar. Poliakrilamid diğer polielektrolitlerle karşılaştırıldığında termal stabilitesi oldukça iyidir. Bununla beraber yüksek sıcaklıkta uzun süre ısıtılırsa bozunma meydana gelir. Kuru poliakrilamid uygulanan polimerizasyon tipi, kurutma ve öğütme şekline bağlı olarak (pul, granül, boncuk vb. gibi) çeşitli şekillerde elde edilebilirler.

Poliakrilamid yüksek molekül ağırlıklıdır bir polimerdir. Poliakrilamid bazı asitler (asetik, akrilik, laktik, klorlanmış asetik asitler), bazı hidroksi bileşikleri (etilen glikol, gliserol), bazı azot bileşikleri (formamid) ve erimiş üre hariç hiçbir organik çözücüde çözünmez, suda ise geniş bir konsantrasyon aralığında çözünme gösterirler. Suda çözüldükleri için elektriksel ve mekanik özellikleri fazla aydınlatılamamıştır.

Sulu çözeltilerinin viskozitesi, molekül ağırlığının artmasıyla artar, sıcaklığın artması ile azalır. Noniyonik poliakrilamidin sulu çözeltilerinde viskozite elektrolit ve hidrojen iyonu konsantrasyonundan nispeten etkilenmez. Poliakrilamidin homopolimer çözeltilerinde viskozite pH' a bağlı değildir, fakat hidroliz olmuş çözeltilerde aynı durum söz konusu değildir.

Poliakrilamidler kimyasal reaksiyonlarla iyonik türevlerine dönüşebilirler, Yapılarındaki alifatik amid grubunun genel reaksiyonlarının verirler [18, 19] .

### **2.5.2. Poliakrilamidin Kullanım Alanları**

Akrilamid polimerlerinin çoğu zehirli değildir. Ancak polimerik üründe reaksiyona girmeden kalan monomer miktarının zehir etkisi gösterebilecek dozda olması, farklı sonuçlara yol açar. % 0.2' den daha az akrilamid içeren poliakrilamid, toksik etki göstermeyeceğinden gıda ambalajlamada kullanılabilir.

Organik kimyasalların üretiminde, maden cevheri ve ham yağ işleme proseslerinde, traş kremi ve saç spreylерinde, fotoğraf filmleri ve poliester filmleri yapımında, matbaacılıkta baskı pastası yapımında, kağıt yapımında, süspansiyon yapımında, deri sanayiinde, diş hekimliğinde dolgu maddesi yapımında kullanılmaktadır [19].

Poliakrilamid, sentetik olarak elde edilen en önemli ve en yaygın flokülantlardan biridir. Sulu süspansiyonda çökmeden askıda duran tanecikleri bir araya getirip gravitasyon kuvvetini artırarak çökelmelerini sağlar, böylece ortamdaki askıda kalmış katı miktarı en aza indirilir. Bu özelliğinden dolayı, hızlı çökelmeye neden olan çok seyreltik çözeltileri kullanılır. Özellikle maden filizleri, metal tanecikleri, kanalizasyon ve endüstriyel atıkların inceleme ve değerlendirmesinde ve su arıtma işlemlerinde geniş bir kullanıma sahiptir [21] .

## **2.6. MOLEKÜL AĞIRLIĞI**

Polimerik maddelerde, makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından heterojen ya da polidispersdir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığı

söz konusudur. Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için ise çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin hepsi aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermez. En önemli ortalama molekül ağırlığı;

- Molekül ağırlığı sayı ortalaması ( $\bar{M}_n$ ),
- Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ( $\bar{M}_w$ ),
- Molekül ağırlığı viskozite ortalaması ( $\bar{M}_v$ )'dir.

### 2.6.1. Molekül Ağırlığı-Sayı Ortalaması ( $\bar{M}_n$ )

Donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir.  $\bar{M}_n$  bir polimer örneğinde bulunan bütün moleküllerin toplam  $M_i$  ağırlığını, bütün moleküllerin sayısına ( $n_i$ ) bölmekle bulunur. Bu tanımlamaya göre, molekül ağırlığı sayı ortalaması;

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i.M_i}{\sum n_i} = \sum x_i.M_i = M_0 \sum i.x_i = 1/\sum (w_i/M_i) \quad (2.8)$$

bağıntısı ile verilir.  $w_i$  : Moleküllerin % miktarıdır.

### 2.6.2. Molekül Ağırlığı- Ağırlık Ortalaması ( $\bar{M}_w$ )

Işık saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi, dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir. Molekül ağırlığı-ağırlık ortalaması;

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i.M_i^2}{\sum n_i.M_i} = \sum w_i.M_i \quad (2.9)$$

bağıntıları ile verilir.

### 2.6.3 Molekül Ağırlığı-Viskozite Ortalaması ( $\bar{M}_v$ )

İçinde polimer çözülmüş bir çözücünün viskozitesi artar. Bu artış ölçülerek, polimerin molekül ağırlığı hesaplanır. Viskozite, sıvıların akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Viskozite ölçümlerinden elde edilir ve aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$\bar{M}_v = \left[ \sum w_i M_i^\alpha \right]^{1/\alpha} = \frac{\left[ \sum n_i \cdot M_i^{\alpha+1} \right]^{1/\alpha}}{\left[ \sum n_i \cdot M_i \right]^{1/\alpha}} \quad (2.10)$$

Burada  $\alpha$ , bir sabiti gösterir. molekül ağırlığı – ağırlık ortalaması ile viskozite ortalaması  $\alpha=1$  için eşittir. Genellikle  $\alpha = 0.5 - 0.9$  arasında değerler aldığından,  $\bar{M}_v < \bar{M}_w$  olur.

Seyreltik çözeltilerde, çözeltinin yoğunluğunun çözücünün yoğunluğuna eşit olduğu varsayılarak;

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (2.11)$$

bağıntısı yardımı ile bir çözeltinin bağıl (relative) viskozitesi bulunabilir. Burada  $\eta_r$ , bağıl viskoziteyi;  $\eta$ , çözeltinin viskozitesini;  $\eta_0$ , saf çözücünün viskozitesini;  $t$ , belirli bir hacimdeki çözeltinin bir kapiler viskozimetreden akış süresini;  $t_0$ , saf çözücünün aynı viskozimetreden akış süresini göstermektedir.

Yukarıdaki eşitlikten görüldüğü gibi, sabit sıcaklıkta bir çözeltinin bir viskozimetreden akış süresi bir kronometre ile bulunur ve saf çözücünün aynı viskozimetreden, aynı sıcaklıktaki akış süresine bölünürse, çözeltinin bağıl viskozitesi bulunabilir.

$\eta_{sp}$ , özgül (spesifik) viskozite ise denklem (2.12) ile bulunur.

$$\eta_{sp} = \eta - \eta_0 / \eta_0 = \eta_r - 1 \quad (2.12)$$

Özgül viskozitenin konsantrasyona oranına,  $\eta_{sp} / C$  indirgenmiş viskozite denir. İndirgenmiş viskozite ile intrinstik viskozite arasındaki bağıntılardan en tanınmış Huggins eşitliğidir. Burada;  $k$ , Huggins sabitini;  $C$ , konsantrasyonu (g/dl çözelti) gösterir.

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k [\eta]^2 C \quad (2.13)$$



İntrinstik viskozite, yukarıdaki eşitliğe göre,

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{C} \right) \quad (2.14)$$

bağıntısı ile tanımlanır. Bir polimerin intrinsik viskozitesi, molekül ağırlığı ve moleküler boyutları ile orantılıdır.

Bir polimerin çeşitli molekül ağırlıklı örneklerinin belli bir çözücüdeki intrinsik viskoziteleri ölçülüp, bunların logaritmaları ile, molekül ağırlığının logaritmaları arasında bir grafik çizilirse, kesim noktası  $\log K$ , eğimi  $\alpha$  olan bir doğru elde edilir. Bu bağıntıya Mark-Houwink bağıntısı denilmektedir.

$$[\eta] = K M^\alpha \quad (2.15)$$

Bu şekilde belli bir sıcaklıkta belli bir polimer-çözücü sistemi için deneyler yapıp  $K$  ve  $\alpha$  sabitleri bir kez saptanırsa, daha sonra bu sabitler ile, polimerin intrinstik viskozitesi ölçülüp, molekül ağırlığı bulunabilir.  $\alpha$ 'nın hem çözücüye hem de polimere bağlı olduğu görülmüştür ve genellikle 0,5-0,9 arasında değerler alır [1, 22, 23].

## 2.7. HİDROJELLER

Hidrojeller, su varlığında şişebilen, üç boyutlu, çapraz bağlı polimerik yapılardır. Çapraz bağlı yapı, fiziksel (Van der Waals yada hidrojen bağları) etkileşimler veya kimyasal (kovalent) etkileşimler ile oluşturulur. Kovalent bağlı jeller, monomer üniteleri ve çapraz bağlayıcının uygun bir çözücü içerisinde çapraz bağlanma polimerizasyonu ile meydana gelirler. Hidrojeller, çapraz bağları nedeni ile suda çözünmezler ancak su içerisine konulduklarında suyu absorblarlar. Böylece ağ yapı şişer ve denge hacmine ulaşır.

Hidrojellerin yapılarında bulunan hidrofilik fonksiyonel gruplar sayesinde suya karşı ilgileri çok yüksektir. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağlarını oluştururlar. Bağlı duruma geçen su ile çevrilen hidrofilik gruplardan dolayı jelin hacmi ve kütlesi artar. Hidrofilik grupların fazlalığı şişmeyi daha da arttırır [24, 25].

### 2.7.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller farklı şekillerde sınıflandırılabilirler.

#### 2.7.1.1. Bağlı Yan Grupların Yapısına Göre

- a) Nötral hidrojeller
- b) Anyonik hidrojeller
- c) Katyonik hidrojeller
- d) Amfoterik hidrojeller

#### 2.7.1.2. Fiziksel Yapılarına Göre

- a) Amorf hidrojeller: Makromolekül zincirleri gelişigüzel yerleşmiştir.
- b) Yarıkristalin hidrojeller: Yapı içerisinde makromolekül zincirlerinin düzenli yerleştiği yoğun kısımları mevcuttur.
- c) Hidrojen bağlı yapılar: Hidrojen bağları ile oluşan üç boyutlu yapılardır.
- d) Süper moleküler yapılar
- e) Hidrokolloidal agregatlar

#### 2.7.1.3. Hazırlanma Yöntemlerine Göre

- a) Homopolimer hidrojeller: Tek bir hidrofilik monomerin çapraz bağlanmasıyla oluşmuş yapılardır.
- b) Kopolimer hidrojeller: İki monomerin çapraz bağlanmasıyla oluşurlar. Monomerlerden birinin hidrofilik yapıda olması gerekir.
- c) Çoklu polimer hidrojelleri: İki yada daha fazla sayıda komonomerin reaksiyonu ile oluşan yapılardır.
- d) IPN (interpenetrating polymer networks) : Çapraz bağlı iki polimerik örgünün içiçe geçmesiyle oluşan yapılardır.

Bunlara ek olarak hidrojeller yapısına bağlı olarak makro gözenekli, mikro gözenekli ya da gözeneksiz olarak sınıflandırılabilir [25].

### 2.7.2. Hidrojellerin Sentezi

Hidrojellerin hazırlanması için birçok yöntem uygulanmaktadır. En çok kullanılanları ışınlama ve kimyasal reaksiyonlarla çapraz bağlanmadır [24, 26, 27].

### 2.7.2.1. Işınlama ile Çapraz Bağlama

Polimer molekülü elektron bombardımanı, X, UV veya gama ışınları ile uyarılmış hale geçirilir. Uyarılarak aktif hale gelen polimer molekülünden radikaller oluşur. Çapraz bağlanma ise oluşan polimer molekülü radikallerin birleşmesi ile elde edilir.

### 2.7.2.2. Kimyasal Reaksiyonlar ile Çapraz Bağlama

Bir veya daha fazla türde monomerin çapraz bağlanma reaktifi ile reaksiyonundan sağlanır.

## 2.7.3. Jellerin Faz Geçişi

Şişmiş ve çözünmüş iki farklı fazda oluşan polimer jellerinde, sıcaklık, çözücü bileşimi, pH, iyonik bileşim, elektrik akımı, ışık ve moleküller gibi fiziksel veya kimyasal uyarıcılara cevapta, fazlar arasında hem sürekli hemde süresiz bir hacim geçişi olabilmektedir.

Jellerin faz geçişi, polimer şebekesinde genişlemede rol oynayan itici güçler ile şebekede büzölmeye yol açan çekici güçler arasındaki karşılıklı dengenin bir sonucudur. En etkin itme gücü, aynı tür polimer yükleri arasındaki elektrostatik etkileşimdir ki bu durum şebekeye iyonize olabilen grupların dahil edilmesi ile sağlanabilir. Çekici etkileşimler Van der Waals, hidrofobik etkileşim, zıt yüklü iyon-iyon ve hidrojen bağı olabilir. Başka bir deyişle bir polimerik jelin şişmeye cevabı, jel şebekesindeki fonksiyonel grupların itme ve çekme etkileşimleri ile ilişkilidir. Bu itme ve çekme kuvvetleri, dört adet kovalent olmayan etkileşimin bir kombinasyonundan oluşmaktadır (Van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağları, iyonik etkileşimler, hidrofobik etkileşimler). Bu etkileşimler, makromoleküllerin yapılarının ve spesifik fonksiyonlarının belirlenmesinde ve bunların yorumlanmasında, biyolojik yapıları üzerinde önemli rol oynar [28].

### 2.7.3.1. Van der Waals Etkileşimleri

Van der Waals etkileşimlerine örnek olarak poliakrilamid (PAAm) jeli verilebilir. Kısmen hidrolizlenmiş PAAm jeli, aseton-su karışımında faz geçişi göstermektedir. Bu geçiş polimer-polimer etkileşimi yani Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Faz geçişinin yeteri kadar büyük olabilmesi ve polimer-polimer etkileşiminin ortaya çıkması için suya, zayıf ve polar olmayan bir solventin örneğin

asetonun ilavesi yeterli olacaktır. Çözücü bileşimi yanında, sıcaklığın değiştirilmesiyle de faz geçişi gözlenir. Jel, yüksek sıcaklıkta büzülür ve düşük sıcaklıkta şişer.

#### 2.7.3.2. Hidrojen Bağları

Poliakrilik asit (PAA) veya kısmen nötralize edilmiş PAA, tuz çözeltilerinde düşük sıcaklıklarda faz ayrışmasına uğrar ancak sıcaklığın yükselmesiyle homojen bir çözelti oluşur. Homojen çözeltinin oluşmaya başladığı sıcaklık “üst kritik çözelti sıcaklığı”, “upper critical solution temperature” (UCST) olarak adlandırılır.

#### 2.7.3.3. İyonik Etkileşimler

Hem katyonik hem anyonik grup içeren polimerler, poliamfolitler olarak adlandırılır. Bu polimerler, pozitif veya negatif yüklü olup, kısa mesafelerde birbirlerini iterlerken uzun mesafelerde birbirlerini çekerler. Myoga ve Katayama [28], nötr pH’larda büzülen, yüksek ve düşük pH’larda ise şişen jeller elde etmişlerdir. Nötr pH’larda hem anyonlar hemde katyonlar iyonlaşır ve iyonize olan uç gruplar birbirini çekerler, bu da jelin büzülmesine sebep olur. Düşük ve yüksek pH’larda ise sadece bir cins iyon grubu diğer cins iyonlaşmadan kalırken, iyonlaşır ve birbirini itecek aynı yüklü grupların oluşmasına bağlı olarak jel şişer. Hacim değişimi dereceli ve sürekli olur.

#### 2.7.3.4. Hidrofobik Etkileşimler

Akrilamidden daha fazla hidrofobikliğe sahip olan uç grupla N-izopropilakrilamid (NIPAAm) ile çalışan Hirotsu ve diğ. [28], aseton-su karışımından daha fazla faz geçişine uğrayan sodyum akrilat N-izopropil akrilamid (NIPAAm) kopolimer jelini bulmuşlardır. Bu jel, faz geçişinin gözlemlendiği basit bir çözücü likit içinde çözücü karışımlarının aksine tektir. Nötralize edilmiş sodyum akrilatsız jel, 33 °C’de 8 kat süreksiz bir hacim değişikliğine uğrar. Sodyum akrilat konsantrasyonunun artması ile geçiş sıcaklığı yükselir ve hacim değişimi büyür.

Jelin düşük sıcaklıkta şişmesi ve yüksek sıcaklıkta büzülmesinin nedeni Van der Waals etkileşimlerinin sebep olduğu faz geçişi olmayıp, jel ve su arasındaki hidrofobik etkileşimdir. PNIPAAm ve benzeri hidrojellerin suda şişmesinin nedeni su ile yaptıkları hidrojen bağlarıdır. Su molekülleri şişmiş jeldeki polar olmayan merkezlerle hidrojen bağları oluşturamayıp yeni bir düzen oluşturmak zorunda kalırlar. Oluşan bu yeni yapının (clathrate-like) yapıda olduğu belirtilmektedir. Hidrofobik etki olarak da adlandırılan bu ikinci oluşum karışma ile birlikte entropinin azalmasıyla ( $-\Delta S$ )

sonuçlanır. Sıcaklığın yükselmesiyle, polimerin polar grupları ile su molekülleri arasında egzotermik hidrojen bağları oluşumundan daha baskın olan entropi, büzülme için itici güç olur. Serbest enerji teriminin ( $\Delta G$ ), pozitif olması sonucu PNIPAAm'ın durumunda olduğu gibi "lower critical solution temperature" (LCST) üzerindeki sıcaklıklarda polimer-su etkileşimlerinin yerini, polimer-polimer ve su-su etkileşimleri alması sonucu faz ayrışması gerçekleşir [24, 28].

#### 2.7.4. Jellerin Şişme Davranışı

Şişme, şişen malzemenin moleküllerinin dış ortamdaki sıvı moleküllerine karşı affinitesinden kaynaklanan bir difüzyon olayıdır. Absorblayıcı polimerler noniyonik ve iyonik polimerler olarak iki ana kısımda incelenebilir. İyonik hidrojellerin şişme dengesi üç ana kuvvetin dengesi tarafından belirlenmektedir.

- 1) Şebeke zincirlerinin çözücü ile molar karışma serbest enerjisi ( $\Delta\mu_m$ )
- 2) Hareketli karşıt yüklü iyonlardan kaynaklanan osmotik basınç ( $\Delta\mu_i$ : iyonik şişme)
- 3) Elastik şişme ( $\Delta\mu_E$ : geri çekme kuvveti ).

Noniyonik jellerde çapraz bağlı yapının geri çekme kuvveti termodinamik şişme kuvvetini dengelemektedir. Belli bir sıcaklık ve çözücüde iki kuvvet eşit olduğunda dengeye ulaşılmaktadır. Termodinamik olarak denge, sıfıra eşit olan kimyasal potansiyelin toplam değişimi ( $\Delta\mu$ )<sub>top.</sub>, ihtiyacına dönüşür. Bu terim kimyasal potansiyeldeki karışma ( $\Delta\mu_M$ ) ve elastik kuvvetlerin ( $\Delta\mu_E$ ) etkilerini içerir. Noniyonik jellerin şişmesinde  $\Delta\mu_i$  teriminin katkısı yoktur.

$$\Delta\mu = \Delta\mu_M + \Delta\mu_E \quad (2.16)$$

İyonik hidrojellerde 1 ve 2 no. lu kuvvetler hidrojelin şişmesini sağlarken, 3 no. lu kuvvet buna engel olur. Çapraz bağlı bir şebeke polimer-çözücü etkileşimleri ve spiral haldeki polimer zincirlerinin entropileri ile belirlenen termodinamik güçler arasındaki bir denge ile kontrol edilen şişme sınırına sahiptir. Şişme dengesi, seyrelme entropisi, seyrelme ısı ve ağ yapının entropisine bağlıdır. Belli bir polimer-çözücü sistemi için şişme dengesi, çapraz bağ yoğunluğunun fonksiyonudur.

Jelin içinde yaratılan osmotik basınç nedeniyle, jelin içindeki ve dışındaki suyun kimyasal potansiyelinde oluşan fark ( $\Delta\mu$ ), bu üç kuvvetin etkisi altındadır [29-31]:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_M + \Delta\mu_I + \Delta\mu_E \quad (2.17)$$

$\Delta\mu_M$ , polimer ve çözücünün etkileşimine bağlıdır. Bu bağıntı Flory-Huggins denklemi ile aşağıda gösterilmektedir [24].

$$\Delta\mu_M = RT[\ln(A - V_2) + V_2 + X_1 V_2^2] \text{ (Flory-Huggins)} \quad (2.18)$$

$X_1$ : Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşimi

$V_2$ : Şişmiş jeldeki polimer hacim fraksiyonu

R: Gaz sabiti

T: Mutlak sıcaklık

$\Delta\mu_M$  polimer ve çözücü arasındaki enerjetik affinite fonksiyonu olup, değeri,  $X_1$  parametresinin değeri ve işareti tarafından belirlenir. Hidrofilik jeller için,  $\Delta\mu_M$ , osmotik basınca pozitif katkıda bulunur.

$\Delta\mu_E$ , çapraz bağlar arasındaki polimer zincirinin geri çekme elastikliğini gösterir ve osmotik basınca her zaman negatif katkıda bulunur. Çapraz bağlanma derecesi bu parametre üzerinde etkilidir.

$\Delta\mu_I$  terimi, polimer zincirinde iyonik grupların varlığından kaynaklanan Donnan etkisi nedeniyle, molar serbest enerjiye iyonik katkıdır ve jelin içindeki ve dışındaki iyonik konsantrasyon farkından oluşmaktadır.  $\Delta\mu_I$ , jelin şişmesine her zaman pozitif katkıda bulunur ve dış çözeltinin pH'ından ve iyonik şiddetinden etkilenir [25, 29-31].

Polimerik iyonların varlığında, absorpsiyonun (şişmenin) artması kuvvetli iyon-dipol etkileşimlerinin sonucu olarak iyonların, non-iyonik fonksiyonel gruplardan daha güçlü bir şekilde solvate edilmesinden kaynaklanmaktadır. Polimer zincirindeki bu aynı cins iyonlar (negatif yüklü karboksilat ve sülfonat grupları ile pozitif yüklü kuarterner amonyum grupları gibi) birbirlerini iterler (Coulombik etkileşimler) ve polimer zincirini gererler. Sonuçta bu gerilmiş zincirler daha büyük bir solvate edilmiş hacim kaplarlar. Polimer için elektriksel nötrallite gerektiğinden, polimer zincirleri boyunca her bir yük

ters yüklü bir iyonla nötrale edilmektedir. Bu zıt yüklü iyonlar aynı zamanda güçlü bir şekilde solvate halledirler. Sonuçta polimer sisteminde zıt yüklü iyonların büyük miktarda bulunması şişme için büyük bir itici güç oluşturmaktadır [25].

### 2.7.5. Uyarıya Duyarlı Jeller

Dış çevrede meydana gelen pH, sıcaklık, iyonik şiddet, çözücü bileşimi, elektrik alan, manyetik alan vb. değişimlerine karşı şişme yada büzülme tepkisi verebilen hidrojellere akıllı jel (uyarı – cevap polimerleri, akıllı polimerler) denir [31, 32].

#### 2.7.5.1. Sıcaklığa Duyarlı Jeller

Bu tip hidrojeller, sıcaklığa bağlı olarak şişme yada büzülme davranışı gösterirler. Üzerinde çalışılan sıcaklığa duyarlı polimerlerden bazıları Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAAm), poli(vinilmetileter) (PVME), polietilen glikol (PEG) ve poli(N,N-dietilakrilamid)'dir.

Sıcaklığa duyarlı jellerde sıcaklık belli bir değerün üstüne çıktığında faz ayrımı meydana gelir ve jel büzülür. Bunun sebebi hidrofobik etkinin artması ve hidrojen bağlarının zayıflamasıdır. Bu sınır sıcaklık değerine en düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST, lower critical solution temperature) denir. Bununla beraber LCST'nin altında çapraz bağlı jelin suyla uyumluluğu artar ve şişme gözlenir. Bu durum su molekülleri ile hidrofilik gruplar arasındaki hidrojen bağlarının kuvvetlenmesi ile açıklanabilir.

Jelin LCST değeri hem polimerin hem de şişme ortamının kimyasal yapısına bağlıdır. Genel olarak jel yapısında hidrofil grupların artması ile, su absorpsiyonunun ve LCST değerinin arttığı, hidrofobik grupların artması ile su absorpsiyonunun ve LCST değerinin azaldığı görülmüştür.

En fazla kullanılan PNIPAAm sıcaklık artışı ile büzülme gösteren bir jeldir. Yapılan çalışmalarda çapraz bağlayıcı kullanarak sentezlenen poli(N-izopropilakrilamid)'in LCST değerinin 32-34 °C olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklığın altında jelin şiştiği, üstünde ise büzüldüğü gözlenmiştir. PNIPAAm, LCST değeri vücut sıcaklığına yakın olan bir hidrojel olduğu için özellikle kontrollü ilaç salımı sistemlerinde çokça tercih edilen bir malzemedir [33, 34].

#### 2.7.5.2. pH'a Duyarlı Jeller

İyonik ağ şeklindeki yapılar pH'a bağlı olarak şişme ya da büzülme davranışı gösterirler. İyonik jeller zincirlerine takılı asidik ve bazik gruplar içerirler. Ortamın pH'ına göre proton alıp vererek iyonlaşırlar ve jelde sabit bir elektriksel yük (negatif yada pozitif) oluştururlar. Oluşan elektrostatik kuvvetlerin birbirini itmesi ile jel yapısına su girişi kolaylaşır ve şişme gözlenir. Asidik grup taşıyan anyonik bir hidrojel olan poli(akrilik asit) (PAA) düşük pH'da iyonize olmaz, yüksek pH' da iyonlaşır ve negatif yüklenir. Meydana gelen  $\text{COO}^-$  grupları birbirini iter. Böylece ağ yapı içine su difüzyonu gerçekleşir ve hidrojel şişer. Bazik grup taşıyan katyonik bir hidrojel olan poli(N, N'-dietilaminoetil metakrilat) (PDEAEM) ise düşük pH' da protonlanır. Oluşan artı yükler birbirini iterek su difüzyonu sağlanır ve jelde şişme gözlenir [32, 34].

#### 2.7.5.3. Manyetik Alana Duyarlı Jeller

Bu sistemler mikro boncuklar kapsayan kopolimer ya da polimerlerden oluşur. En çok kopolimerlerden hazırlanabilirler, bununla birlikte en çok kullanılan kopolimer hidrofobik bir polimer olan poli(etilen-ko-vinil asetat)'tır. Vücut içerisine yerleştirilen ilaç salım sistemlerinde, yapay kas uygulamalarında, kimyasal tepkimeler için kimyasalları salan ve karıştıran sistemlerde kullanılabilir. Bu sistemlerin üç boyutlu yapılarına manyetik alan uygulanmadığında ilaç salımı gerçekleşmez. Bununla beraber bir manyetik alan uygulandığında mikro boncuklar titreşir ve gözenekler oluşur. Böylece ilaç bu gözeneklerden dışarı atılır. Manyetik alan kaldırıldığında jel tekrar eski haline döner ve ilaç salımı durur [25].

#### 2.7.5.4. Işığa Duyarlı Jeller

Görünür ışığa ya da UV ışınlarına maruz kaldığında şişme ve büzülme davranışı gösterirler. Yapılan bir çalışmada polimer ağ yapısının içine bis (4-dimetilamino) fenil metil lökosiyanid molekülü eklenerek hidrojel sentezlenmiştir. Jel UV ışınlarına maruz kaldığında siyanid iyonları meydana gelmiştir. İyonların birbirini itmesi sonucu şişme gözlenmiştir. Işık etkisi geçtikten sonra jel büzülmüştür [32].

#### 2.7.5.5. Elektriksel Alana Duyarlı Jeller

Uygulanan elektrik akımına göre şişme yada büzülme gösteren jellerdir. Elektriksel alan altında şişen büzülen jeller kimyasal vanaların temelini oluşturur. Bu özelliklerinden dolayı kontrollü ilaç salımında da kullanılabilirler. Elektrokimyasal uyarıları mekanik



işle çeviren akıllı hidrojeller insan kas dokusu işlevi de görebilirler. Bu sistemler değişik boyuttaki molekülleri içeren karışımların ayrılmasında da kullanılmaktadır [32].

### 2.7.6. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Çok yüksek absorpsiyon ve şişebilme yetenekleri ile kendi hacminin bin katı kadar su tutabilen jeller, çocuk bezleri yapımında, kişisel bakım ürünlerinin üretiminde, zirai uygulamalarda (su tutucu ajan ve yapay toprak olarak) sıkça kullanılırlar. Jeller, proteinlerin saflaştırılması için elektroforezde, ayırma proseslerinde, yapay organ ve biyomedikal malzeme yapımında, gıda sektöründe tercih edilen önemli malzemelerdir [4].

Hidrojeller ile sulu çözeltilerden metal absorpsiyonu üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Chauhan ve diğ. [35] yaptıkları çalışmada iki önemli biyopolimer olan dekstrin ve nişasta ile farklı akrilamid monomerleri (akrilamid ; N, izopropil akrilamid ; 2-akrilamido-2-metilpropansülfonik asit) ve N,N'-metilen bisakrilamid çapraz bağlayıcı kullanarak sentezledikleri hidrojellerle, sulu çözeltilerde  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ve  $Cr^{6+}$  absorpsiyonunun incelemişlerdir.

Hidrojeller tıbbi uygulamalar açısından sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle son yıllarda ilgi odağı durumundadırlar. Tıbbi uygulamalarda en yaygın kullanılan hidrojel, çapraz bağlı poli hidroksetil metakrilat (PHEMA)'dır. Sahip olduğu su içeriği nedeniyle, doğal dokulara büyük benzerlik gösterir. Normal biyolojik reaksiyonlarda inerttir. Bozunmaya dirençlidir, kolay sterilize edilebilir. HEMA monomerinin yanısıra akrilamid, N-vinil-2-pirolidon (NVP), metakrilik asit (MAA), metil metakrilat (MMA) ve maleik anhidrid (MAH) gibi monomerlerde tıp amaçlı hidrojel formülasyonlarında sıkça kullanılır. Yumuşak kontakt lens yapımında, biyoaktif proteinlerin ayrılması uygulamalarında tercih edilirler. Bunun yanında hidrojeller estetik cerrahide malzeme, yara iyileşmesinde biyoyapışkan madde olarak kullanıldığı gibi, yapay deri, yapay kas, yapay böbrek zarı, yapay tendon materyalleri, kateter, biyosensör yapımında da tercih edilirler [4, 36].

Son yıllardaki en önemli uygulamalarından biri ise kontrollü ilaç salım sistemleridir. Bu amaçla özellikle uyarıya duyarlı jellerden faydalınılır. Vücudun belirli bölgelerine ilaç

bırakabilen ve uzun süreli ilaç salım hızını kontrol edebilen bu sistem kısa zaman içinde kardiyoloji, oftalmoloji, endokrinoloji, onkoloji ve immünoloji üzere tıbbın her dalında etkili hale gelmiştir [32-34, 37]. Yan ve Tsuji [38] yaptıkları çalışmada polimerik miseller içeren sıcaklığa duyarlı PNIPAAm jeli sentezlemiş, model ilaç olarak askorbik asit kullanmış ve kontrollü salım sistemini incelemişlerdir. Wu ve diğ. [39] ise model ilaç olarak insülin kullanarak, N-[(2-hidroksi-3-trimetilamonyum) propil] kitosan klorid ve poli(etilenglikol) (PEG) ile sentezledikleri sıcaklığa duyarlı hidrojel ile kontrollü salım sistemleri üzerine çalışmışlardır. Hsiue ve diğ. [40] göziçi basıncı düşürmek amacıyla glokom hastalığında kullanılan Pilocarpine'nin kontrollü salımı için yapılan çalışmada, iki farklı çapraz bağlayıcı kullanarak (trimetilolpropan trimetakrilat (TMPTMA) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), toksik olmayan ve biyouyumlu poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) sentezlemişlerdir. Deneklerde yapılan deneyler sonucunda TMPTMA kullanılarak hazırlanan PHEMA taşıyıcı sistemin göziçi basıncı 24 saat sonunda istenen değere düşürdüğü ve bir süre daha etkisini koruduğu gözlenmiştir.

### 2.7.7. Jellerin Şişme Kinetiği

Jele su girişi difüzyon kontrollüdür. Su polimer ile temas ettiğinde, zincirler arasına girer ve onları ayırır. Suyun girişi ile önce şişmiş polimer kılıf oluşur daha sonra su bu kılıf boyunca ilerler. Absorbanlar şiştiği zaman meydana gelen difüzyon tipinin teşhis edilmesi ile şişme hızını belirleyen kademe bilinir, bu da absorpsiyonun daha hızlı olmasını sağlamak için önemlidir.

$$m_t/m_d = kt^n \quad (2.19)$$

$$\ln \frac{m_t}{m_d} = \ln k + n \ln t \quad (2.20)$$

$m_t$ : Hidrojelin t anında gH<sub>2</sub>O/g polimer cinsinden şişme değeri

$m_d$ : Hidrojelin şişme denge değeri

k ve n: Şişme kinetik parametreleri

ifadesinde, hidrojeller için n değeri 0.5 olduğunda Fickian, 0.5<n<1 olduğunda ise non-Fickian difüzyon tipinden sözedilir. Fickian difüzyon prosesinde, hidrate zincirlerin

gevşeme hızı, suyun jele difüzyon hızından daha hızlı olur ve absorpsiyon difüzyon kademesi tarafından belirlenir. Non-Fickian mekanizmada ise suyun jele difüzyon hızı, polimer matrisinin gevşemesinden daha hızlıdır. Bu sebeple Non-Fickian difüzyon prosesi, polimer matrisinin gevşeme hızı tarafından kontrol edilir. [24, 30, 41].

Polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan monomerlerin yapısı ve miktarı, başlatıcı konsantrasyonu, toplam monomer konsantrasyonu, çapraz bağlayıcının türü ve miktarı, reaksiyon sıcaklığı gibi faktörler, hidrojinin şişme davranışı üzerinde etkilidir. Bu kapsamda incelenen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Çaykara ve Akçakaya'nın çalışmasında [30] farklı konsantrasyonlarda itakonik asit (IA) içeren iyonik poli(N, N-dimetilakrilamid- ko-akrilamid) hidrojenleri, sulu çözeltide serbest radikal kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir, N, N-metilenbis(akrilamid) (NMBAAm) çapraz bağlayıcı; N,N,N',N'-tetrametildiamin (TEMED) aktivatör olarak ve amonyum persülfat (APS) başlatıcı olarak kullanılmıştır.

pH=2, 5 ve 9 olan tampon çözeltilerde jellerin şişme davranışları incelenmiştir. Jellerin, düşük pH değerlerinde daha az şiştiği, pH=9 da ise daha fazla miktarda su absorbladığı gözlenmiştir. pH= 2 ve 5'te karboksilik asit grupları iyonize olmayıp, COOH formundadır. Bunun yanında karboksilik asit ve amid grupları arasında kuvvetli hidrojen bağları mevcuttur. pH=9'da ise COOH grupları büyük oranda iyonlaşmış ve COO<sup>-</sup> yapısına dönmüşlerdir. Dolayısıyla gruplar arasındaki elektrostatik itme kuvveti jelin genişlemesine ve daha fazla su absorblamasına neden olmuştur.

Çalışmada MBAAm/DMAAm+AAM mol oranı 3.5/100 olarak sabitlenmiş, IA mol yüzdesi 0 ile 14.8 arasında çeşitli değerler almıştır. IA asit mol yüzdesi arttıkça iyonize grupların miktarının artması, IA gruplarının, AAM ve DMAAm gruplarından daha hidrofilik özellik göstermesi jelin bütün pH değerlerinde şişme değerlerini yükseltmiştir. Özellikle IA mol yüzdesi 12.3 ve 14.8 olduğunda jeldeki iyonize grupların sayısı çok arttığı için bütün pH değerlerinde denge şişme miktarı en yüksek değerlere ulaşmıştır. 2.5 mol% IA ilavesi bile şişme oranında ciddi artışa sebep olmuştur. Farklı konsantrasyonlarda IA içeren jellerin şişme kinetiği incelenmiş, şişme artışına sebep olan IA mol yüzdesi arttıkça kinetik şişme parametresi olan 'n' 0.5'den

büyük değerler almış ve absorpsiyonun zincirlerin gevşeme kademesi tarafından kontrol edildiği Non-Fickian difüzyon prosesi geçerli olduğu gözlenmiştir.

Protein bazlı, akrilik asit – kollajen süperabsorban hidrojel sulu ortamda serbest radikal başlatıcılı graft kopolimerizasyon metoduyla sentezlenmiştir [42]. Başlatıcı olarak potasyum persülfat (KPS), çapraz bağlayıcı olarak N, N' – metilen bisakrilamid (NMBAAm) kullanılmıştır. Monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı konsantrasyonlarının şişme kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Kollajen 1.33 g, AA 0.6 mol/L, KPS 5.3 mmol/L alınarak sabit tutulmuş ve NMBAAm konsantrasyonları değiştirilmiştir. Çapraz bağ konsantrasyonu arttıkça kopolimer zincirleri arasındaki boşluklar azalmış ve ağ yapıya su girişi zorlaşmıştır. Bu sebeple şişme kapasitesi azalmıştır. En yüksek şişme kapasitesi (347g/g), MBAAm konsantrasyonu 9.3 mmol/L olduğunda gözlenmiştir.

Monomer (AA) konsantrasyonu ile şişme davranışları arasındaki ilişki incelenmiştir. Bu amaçla AA konsantrasyonu 0.3 mol/L ve 1.6 mol/L arasında değiştirilmiştir. Şişme kapasitesinin belli bir değere kadar artış gösterdiği ve maksimum değere ulaştığı daha sonra azalma gösterdiği gözlenmiştir. Başlangıçta görülen artmanın sebebi hidrojin yüksek hidrofilik özellik kazanmasıyla açıklanmıştır. Daha sonraki azalma çeşitli sebeplere dayandırılmıştır. Bunlar: a- Viskozitenin artmasıyla zincir hareketlerinin kısıtlandığı, b- polimere zincir transferinin artması, c- homopolimerizasyon reaksiyonlarının artmasıdır.

Başlatıcı (KPS) konsantrasyonu ile şişme davranışları arasındaki ilişkinin incelenmesi için diğer madde miktarları sabit tutulmuş, KPS konsantrasyonları 0.53 mmol/L ve 19 mmol/L arasında değiştirilmiştir. Sonuç olarak KPS konsantrasyonu 2.6 mmol/L olduğunda maksimum şişme (920 g/g) gözlenmiştir. Şişme değeri ilk önce maksimum değerine ulaştıktan sonra düşme göstermiştir. Başlangıçtaki yüksek absorpsiyonun sebebi, KPS konsantrasyonunun artışı ile ana zincir üzerinde daha çok aktif merkez oluşması olarak belirtilmiştir. Konsantrasyon daha fazla arttırıldığında kendi kendine çapraz bağlanma reaksiyonları artmış, zincirler arasındaki boşluklar azalmıştır. Dolayısıyla su absorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir.

Zhao ve diğ.'nin [43] yaptığı çalışmada poliaspartik asit (PAsp) hidrojelinin pH'a duyarlılığı ve tuz çözeltilerindeki şişme davranışları incelenmiştir. PAsp hidrojelinin amfoterik özellik gösterdiği belirtilmiştir.  $pH \leq 3$  olduğunda karşıt iyonların perdeleme etkisi, ortamda bulunan  $-NH^{2+}$  ve  $-NH^{3+}$  grupları arasındaki etkili itme güçlerini engellediği için su absorpsiyonu çok düşüktür. Ayrıca anyonik karboksilat gruplarının protonlanmış olması da bu duruma yol açar. Amino asit monomerin (L-aspartik asit)  $pK_a$  değeri civarında (2.09-3.86) iyonizasyonun artması sonucu su absorpsiyonunda artış gözlenir. Polielektrolit jellerde gözlenenin aksine poliamfoter hidrojellerde nötrale yakın pH'larda ( $pH=6-8$ ) şişme de düşüş gözlenir. Çünkü asidik ve bazik grupların çoğu iyonize durumda değildir. Amin ve karboksilik asit grupları arasında kuvvetli H bağları mevcuttur.  $pH=10$  da iyonlaşan  $-COOH$  gruplarının sebep olduğu itme gücüyle şişmede tekrar bir artış gözlenir.  $pH>10$  da ise  $Na^+$  iyonlarının perdeleme etkisi ile jel büzülür.

Poliaspartik asit hidrojelinin çeşitli konsantrasyonlarda NaCl çözeltilerinde şişme davranışı incelenmiştir. Tuz çözeltilerinde saf suya göre daha az şiştiği ve tuz konsantrasyonunun artması ile şişmenin daha da azaldığı ve zamanla sabitlendiği görülmüştür. Dış ortamla ağ yapı içindeki osmotik basınç farkının azalması ve dış ortamdaki  $Na^+$  iyonlarının perdeleme etkisi şişmeyi azaltan faktörlerdir. Tuz çözeltilerindeki katyon yükü arttıkça çapraz bağ yoğunluğu da arttığı için şişme kapasitesi daha da azalmıştır.

Ni ve Zhu'nun [44] çalışmasında su-dioksan çözelti ortamında serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile monomer olarak N-izopropil akrilamid (NIPA), komonomer olarak sodyum akrilat (SA), N-terciyer-bütillakrilamid (NTBA) içeren sıcaklığa duyarlı poli(NIPA-ko-SA-ko-NTBA) hidrojelleri sentezlenmiştir. Benzoil peroksit başlatıcı olarak kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak tetra(etilen glikol) diakrilat (TEGD) seçilmiştir. Komonomer olarak kullanılan sodyum akrilat (SA) ve N-terciyer-bütillakrilamidin (NTBA) içerikleri değiştirilerek hidrojelinin şişme kapasitesi ve LCST değerleri değiştirilebilir. Çalışmada N-izopropil akrilamid (NIPA) homopolimerinin LCST değeri  $33.5^{\circ}C$  olarak belirlenmiş, SA ilave edildikçe bu değer  $43.0^{\circ}C$ 'ye kadar yükseldiği görülmüştür. Bu da SA'nın hidrofilik yapıda olması ile açıklanmıştır. Polimer yapıdaki N-terciyer-bütillakrilamid (NTBA) mol oranı

arttırıldıkça hem denge şişme oranının azaldığı hem de LCST değerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu durum hidrofobik tersiyer bütül gruplarının varlığı ile açıklanmıştır.

NIPA/SA/NTBA mol oranları (100/4/30) olarak sabitlenmiş ve TEGD mol yüzdesi 0.1 ile 1 arasında değiştirilmiştir. 0,1 mol% TEGD kullanıldığında şişme kapasitesi 20 °C'de 420 g/g'a ulaşmıştır. 40 °C'de ise şişme kapasitesi 18 g/g'a düşmüş, absorbladığı suyun %96 sını dışarı vererek büzüldüğü gözlenmiştir. Çapraz bağlayıcı mol oranları arttıkça beklenen şekilde şişme kapasitesinin giderek azaldığı gözlenmiş, buna karşın LCST değerini etkilemediği belirtilmiştir.

Gürdağ ve Çavuş [45], çapraz bağlı poli(2-(N,N-dimetilamino)etil metakrilat-ko-N-hidroksimetil akrilamid) (poli(DMAEMA-ko-NHMAAM)) kopolimerini 60 °C'de sulu çözeltide sentezlemiştir. Amonyum persülfat (APS) başlatıcı, N,N,N',N'-tetrametil etilendiamin (TEMED) hızlandırıcı, tetraetilenglikol diakrilat çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. İyonize olan bir monomer olan DMAEMA'nın homopolimerinin LCST değerininin 50 °C olduğu, non-iyonik bir monomer olan NHMAAM'nin homopolimerinin sıcaklığa duyarlı olmadığı belirtilmiştir. Poli(DMAEMA-ko-NHMAAM) kopolimerinin 40-90 °C sıcaklık aralığındaki şişme davranışı incelenmiş, kopolimer yapısındaki iyonik olan DMAEMA konsantrasyonu arttıkça jelin 50 °C'den itibaren şişme oranı artmaya başlamış ve DMAEMA ilave edilen jellerin sıcaklık yükseldikçe daha çok şiştiği yani negatif LCST davranışı gösterdiği gözlenmiştir. Kopolimer içinde DMAEMA konsantrasyonu %30 olduğunda sıcaklık artışı ile beraber şişmede büyük artış gözlenmiştir.

Durmaz Sezgingil ve Okay'ın [46] çalışmasında hidrofobik özellik gösteren poliizobütülen (PIB) jelleri, oda sıcaklığında (20±1°C) toluen içerisinde çözülmüş bütül kauçuğuna değişik oranlarda sülfürmonoklorür (S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) çapraz bağlayıcısının ilave edilmesiyle, çözelti polimerizasyonu yöntemiyle birkaç saatle birkaç gün arasında değişen reaksiyon sürelerinde sentezlenmiştir. Değişik S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ve bütül kauçuğu konsantrasyonlarında sentezlenen PIB jelleri toluen içerisinde şişirilmiştir. Polimer konsantrasyonu %5 v/w olarak sabit tutulan jellerin ağırlıkça şişme oranlarının, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça azaldığı gözlenmiştir. PIB jellerinde yapılan kükürt analizinde çapraz bağlayıcı (S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) konsantrasyonu arttıkça ağ yapısı içinde çapraz

bağlanma noktalarındaki sülfür atom sayısı artmış dolayısıyla ağ yapısı içindeki çapraz bağ yoğunluğu artmıştır. Buna bağlı olarak jelin absorbladığı su miktarı azalmıştır.

Aynı çalışmada çapraz bağlayıcı oranı sabit tutulup bütül kauçuğu konsantrasyonu arttırıldığında da jelin şişme oranının azaldığı gözlenmiş, bütül kauçuğun konsantrasyonu  $c \leq 3\%$  w/v olduğunda jel oluşumu gözlenmemiştir.  $4\%$  w/v olduğunda şişme oranı  $49 \pm 8$  ve  $10\%$  w/v olduğunda  $20.3 \pm 0.5$  olduğu gözlenmiştir.

Xue ve diğ.'nin [47] yaptığı çalışmada su-dioksan (1:1 (v/v)) çözelti ortamında serbest radikal kopolimerizasyonu yöntemi ile sıcaklığa duyarlı olan, çapraz bağlı (N-izopropilakrilamid-ko-akrilik asit) hidrojelini sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS), hızlandırıcı olarak tetrametiletilen diamin (TEMED), çapraz bağlayıcı olarak glioksal bis(diallilasetal) (GLY) ve N, N'-metilen bisakrilamid (NMBAAm) kullanılmıştır. İki çapraz bağlayıcının LCST'ye olan etkileri incelenmiştir. Bütün madde konsantrasyonları sabit tutularak, iki farklı çapraz bağlayıcı kullanılarak jeller sentezlenmiştir. En fazla tercih edilen çapraz bağlayıcı olan NMBAAm kullanılarak sentezlenen (N-izopropilakrilamid-ko-akrilik asit) jellerin LCST değerinin  $35-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  arasında olduğu, GLY kullanılarak sentezlenen (N-izopropilakrilamid-ko-akrilik asit) jellerin LCST değerinin  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  civarında olduğu gözlenmiştir. GLY'nin hidrofobik yapısından dolayı sentezlenen jellerde hidrofobik özellik artmıştır. Bu sebeple LCST değerlerinin düştüğü gözlenmiştir.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÖZELLİKLERİ

Seryum (IV) sülfat tetrahidrat:  $[Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O]$  formülüne sahiptir. % 98 saflıkta Merck ürünüdür. Sarı renkli, rombik kristal yapılıdır, molekül ağırlığı 404.3 g/mol'dür. Deneyleerde Ce(IV) çözeltileri sülfürik asit ve saf su içinde çözümlendürülerek hazırlandı.

Potasyum permanganat:  $KMnO_4$ , % 99 saflıkta Merck ürünüdür. Koyu menekşe renkli katı kristaller şeklindedir. Molekül ağırlığı 158.04 g/mol'dür. Deneyleerde  $KMnO_4$  çözeltileri sülfürik asit ve saf su içinde çözümlendürülerek hazırlandı.

mezo-2,3-dimerkaptosüksinik asit:  $HOOCCH(SH)CH(SH)COOH$  formülüne sahip Fluka ürünüdür. Molekül ağırlığı 182.22 g/mol'dür.

Akrilamid:  $CH_2=CHCONH_2$  formülüne sahip olan akrilamid %98 Merck saflığındadır. Su ve aseton da çözümlenebilen beyaz renkli kristaller halindedir. Moleküler ağırlığı 71.08 g/mol dür. Erime noktası  $84.5\ ^\circ C$ 'dir. Akrilamid polimerleri suda çok çözümlenir. Polimerlerin çöktürülmesi için aseton kullanılmıştır.

N,N'-Metilenbis(akrilamid) (NMBA):  $CH_2=CHCONHCH_2NHCOCH=CH_2$  formülüne sahiptir. Akrilamid-metilen bis(akrilamid) jellerini sentezlemek amacıyla çapraz bağlayıcı madde olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 154.17 g/mol'dür.

Aseton: Akrilamid polimerlerinin aseton da çözümlenmemesinden yararlanılarak polimer çöktürmek için kullanılan aseton piyasadan temin edilen teknik aseton dur. Yaklaşık %95-98 saflıkta olup, kaynama noktası  $56\ ^\circ C$  olan bu madde destilasyonla saflaştırılarak yeniden kullanıldı.



Sülfirik asit ( $H_2SO_4$ ): % 98 saflıkta Merck ürünüdür. Yoğunluğu 1.84 g/ml'dir, molekül ağırlığı 98.08 g/mol'dür.

## **3.2. KULLANILAN ARAÇLAR VE CİHAZLAR**

### **3.2.1. Manyetik Karıştırıcı ve Isıtıcı**

Deneyle, sıcak su banyosu içerisinde ve sıcaklığı termostatla  $\pm 1$  °C duyarlılıkla ayarlanabilen manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı üzerinde yapıldı. Deneyle süresince, başlatıcıların indirgen maddelerle verebileceği suda çözünmeyen komplekslerin çökmesini önlemek ve homojen madde dağılımını sağlamak amacıyla karıştırıcı hızı sabit tutulmuştur.

### **3.2.2. Reaksiyon Balonu ve Büret**

Deneyle 2 boyunlu 250 ml hacminde bir balonda gerçekleştirildi. Seryum(IV) ve permanganat çözeltileri ortama ilave edilirken bir büret kullanıldı.

### **3.2.3. UV-Visible Spektrometre**

Poliakrilamid çözeltilerinin spektrumları, tek ışın demetli spektrofotometre olan JASCO V-530 UV/VIS Spektrometre ile ölçüldü.

### **3.2.4. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)**

Akrilamid, 2,3-dimerkaptosüksinik asit ve poliakrilamiddeki fonksiyonel grupların belirlenmesi için yapılan FTIR analizleri ATI Unicam(Mattson 1000) marka fourier transform infrared spektroskopisi cihazı ile gerçekleştirildi. Numuneler hazırlanırken KBr disk metodu kullanıldı.

### **3.2.5. Foton Korelasyon Spektrometresi**

Polimerlerin partikül büyüklüğü dağılımını saptamak için Zetasizer Nano ZS kullanıldı. Cihaz 4.0 mV He-Ne lazer ile donatılmıştır. Ölçümler, 633 nm dalga boyunda 25 °C'de alındı.

### 3.2.6. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi

Absorbans ölçümleri için Analitik Jena Vario 6 Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometresi kullanıldı. Mangan oyuk katot lambasının dalga boyu 279,5 nm, slit aralığı 0,2 nm'dir.

## 3.3. YÖNTEMLER

### 3.3.1. Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O Çözeltisini Hazırlanması

% 98'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden uygun miktarda behere alınır. Üzerine 18-20 ml oluncaya kadar destile su ilave edilir. Belirli miktarda Ce(IV) tuzu tartılarak hazırlanan sülfürik asitli çözeltide çözülür.

### 3.3.2. KMnO<sub>4</sub> Çözeltisinin Hazırlanması

%98'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden belirli miktarda behere alınır ve 18-20 ml oluncaya kadar destile su ilave edilir. Uygun miktarda tartılan KMnO<sub>4</sub>, sülfürik asit çözeltisine eklenir. Karışımın homojen olmasına dikkat edilir.

### 3.3.3. Ce(IV)–2, 3–dimerkaptosüksinik Asit Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu

Polimerizasyon işlemi farklı sıcaklık, süre, asit konsantrasyonu ve başlatıcı konsantrasyonunun, molekül ağırlığına ve polimerizasyon verimine etkilerini incelemek üzere toplam hacim 100 mL olacak şekilde 250 mL'lik reaksiyon balonunda gerçekleştirildi.

Önceden hesaplanmış olan miktarlarda akrilamid ve 2,3-dimerkaptosüksinik asit tartıldı. Bilinen miktarda saf su ile çözüldü. Bu karışım magnetik karıştırıcılı reaksiyon balonuna aktarılarak su banyosuna yerleştirildi.

Hazırlanmış olan Ce(IV) çözeltisi bir büret yardımıyla reaksiyon balonuna eklendi ve reaksiyon süresi başlatıldı. Belli bir zaman sonra reaksiyon durduruldu. Akrilamid monomeri suda çözünen polimerler verdiği için polimer çözeltisi hacminin yaklaşık 7-8 katı olacak şekilde asetonda çöktürüldü ve polimer ayrıldı. Oluşan polimer süzüldü ve küçük parçalara ayrılarak oda sıcaklığında kurutuldu. Verim hesabı gravimetrik olarak yapıldı.

### 3.3.4. KMnO<sub>4</sub>-2, 3-dimerkaptosüksinik Asit Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu

Polimerizasyon farklı başlatıcı konsantrasyonlarında polimerizasyon süresi 1 saat, reaksiyon sıcaklığı ise 30 °C iken toplam hacim 100 mL olacak şekilde 250 mL'lik reaksiyon balonunda gerçekleştirildi.

Önceden hesaplanmış olan miktarlarda akrilamid ve 2,3-dimerkaptosüksinik asit tartıldı. Belirlenen miktarlarda saf su ile çözüldü. Bu karışım magnetik karıştırıcılı reaksiyon balonuna aktarılarak termostatlı su banyosuna konuldu.

KMnO<sub>4</sub> çözeltisi bir büret yardımıyla reaksiyon balonuna eklendi ve reaksiyon süresi başlatıldı.

Belli bir zaman sonra reaksiyon durduruldu. Akrilamid monomeri suda çözünen polimerler verdiği için polimer çözeltisi hacminin yaklaşık 7-8 katı olacak şekilde asetonda çöktürüldü, çöken polimerler süzülerek alındı. Küçük parçalara ayrılarak oda sıcaklığında kurutuldu. Verim hesabı gravimetrik olarak yapıldı.

### 3.3.5. Verim Hesabı

Polimerizasyon reaksiyonunun verimi gravimetrik olarak aşağıdaki formül uygulanarak hesaplandı.

$$\%Verim = \frac{\text{Elde Edilen Polimerin Ağırlığı (g)}}{\text{Kullanılan Monomerin Ağırlığı (g)}} \times 100 \quad (3.1)$$

### 3.3.6. Viskozite Ölçümü

Viskozimetrik ölçümler için Ubbelohde viskozimetresi kullanıldı. Ölçümlere başlamadan önce 30 °C'de saf suyun akma süresi (t<sub>0</sub>) belirlendi. Daha sonra polimerlerin 0.5 g/dL konsantrasyonundaki çözeltileri hazırlandı, her polimer çözeltisinden eşit hacimde alınarak viskozimetreye aktarıldı, 30 °C'de akış süreleri (t<sub>c</sub>) belirlendi.

$$\eta_r = t_\phi/t_0 \quad (3.2)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3.3)$$

Bulunan  $\eta_r$  ve  $\eta_{sp}$  değerlerinin aşağıda verilen tek nokta bağıntısında yerine konulmasıyla intrinsik viskozite değerleri, intrinsik viskozitelerin Mark-Houwink bağıntısında yerine konulması ile de molekül ağırlıkları hesaplandı. [10, 13-15, 22, 23]

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} + 3\ln\eta_r}{4C} \quad (3.4)$$

$$[\eta] = K M^\alpha \quad (3.5)$$

$$K = 6.8 \times 10^{-4}$$

$$\alpha = 0.66$$

### 3.3.7. Ce(IV)-DMSA Başlatıcılı Akrilamid Jellerinin Sentezi

Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, asit konsantrasyonu, ve başlatıcı konsantrasyonunun jellerin şişme oranı üzerine etkisini incelemek amacıyla yapılan, Ce(IV)-DMSA başlatıcılı kopolimerizasyon reaksiyonları sulu asidik ortamda, toplam hacim 100 mL olacak şekilde 250 mL'lik reaksiyon balonunda gerçekleştirildi.

Önceden hesaplanmış olan miktarlarda akrilamid ve N,N-metilen bis(akrilamid) (NMBA), ve DMSA tartıldı. Bilinen miktarlarda saf su ile çözüldü. Karışımın homojen olmasına dikkat edildi. Bu karışım magnetik karıştırıcılı reaksiyon balonuna aktararak su banyosuna konuldu.

Asidik ortamda hazırlanan Ce(IV) çözeltisi bir büret yardımıyla damla damla reaksiyon balonuna ilave edildi ve reaksiyon süresi başlatıldı.

30 dakika sonra reaksiyon durduruldu ve balondaki henüz jelleşmeyen çözelti 3 cm çapında 100 ml'lik tüplere aktarıldı. Jelleşmesi için oda sıcaklığında bekletildi. Tüpler kırılarak silindir halindeki jeller oda sıcaklığında bir hafta kurumaya bırakıldı. Reaksiyon esnasında jelleşenler saat camına alındı ve oda sıcaklığında bir hafta kurumaya bırakıldı. Jeller kurudukça küçük parçalara ayrıldı.

### 3.3.8. Jellerin Şişme Davranışının İncelenmesi

Jellerin şişme davranışları ağırlıkça incelendi. Jellerin şişme denge değerleri kuru ve şişmiş örnekler için hesaplandı. Jeller, şişme deneylerine başlamadan önce, 1 gün süreyle saf suda bekletildi ve dekante edildi. Daha sonra belli miktarda kuru örnek, oda sıcaklığında bir süre destile suda bekletildi, sonra tartıldı ve hesaplandı. Şişmiş örneklerin şişme denge değerleri, oda sıcaklığındaki destile suda bekletilerek şişen jellerin şişme denge değerleri hesaplandı. Hesaplamalarda aşağıdaki formül kullanıldı. [42, 44, 45]

$$\text{Şişme Değeri (g H}_2\text{O/g polimer)} = \frac{m_t - m_o}{m_o} \quad (3.6)$$

$$\text{Şişme Denge Değeri (g H}_2\text{O/g polimer)} = \frac{m_d - m_o}{m_o} \quad (3.7)$$

$m_o$  : Başlangıçtaki kuru jelin ağırlığı

$m_t$  : t zamanındaki şişmiş jelin ağırlığı

$m_d$  : Denge halinde şişmiş jelin ağırlığı

### 3.3.9. Jellerin Şişme Kinetiğinin İncelenmesi

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  $m_d$  değerleri yardımıyla, zamana karşı çizilen grafiklerle şişme kinetiği hesapları yapıldı. [30, 41]

$$m_t / m_d = kt^n \quad (3.8)$$

$$\ln \frac{m_t}{m_d} = \ln k + n \ln t \quad (3.9)$$

$m_t$  : Hidrojelin anında g H<sub>2</sub>O/g polimer cinsinden şişme değeri

$m_d$  : Hidrojelin şişme denge değeri

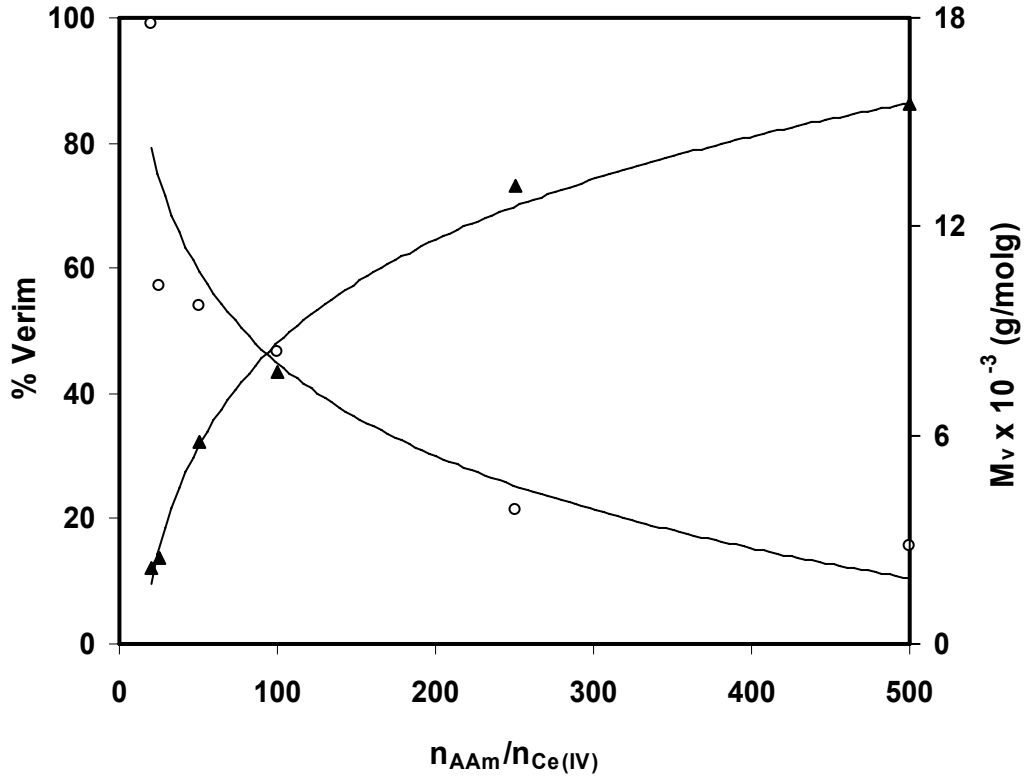
k ve n: Şişme kinetik parametreleri

## 4. BULGULAR

### 4.1. Ce(IV)-DMSA BAŞLATICILI AKRİLAMİD POLİMERİZASYONUNDA İNCELENEN FİZİKOKİMYASAL FAKTÖRLER

#### 4.1.1. Başlatıcı Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi

30 °C reaksiyon sıcaklığında 1 saat süreyle gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarında Ce(IV) molar konsantrasyonu değişiminin ( $1.4 \times 10^{-3} \sim 35 \times 10^{-3}$  mol/L) polimerizasyon verimi ve polimerin molekül ağırlığına etkisi incelendi. Akrilamid/seryum mol oranının artması sonucu polimerin molekül ağırlığı yükselirken, polimerizasyon veriminde azalma gözlemlendi (Şekil 4.1).

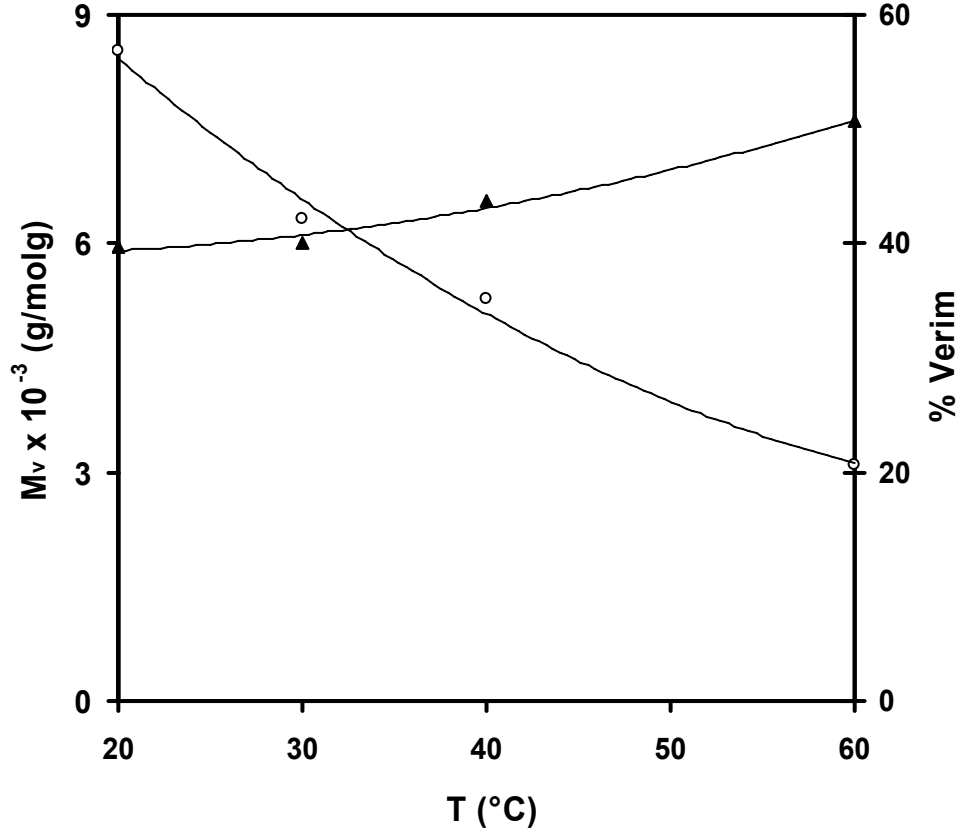


Şekil 4.1: Ce(IV)-DMSA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda monomer/başlatıcı mol oranının polimerizasyon verimine (○) ve polimerin molekül ağırlığına (▲) etkisi.  
 $t=1$  saat;  $T=30$  °C;  $[H_2SO_4]=0.05$  mol/L;  $[AAm]=0.7$  mol/L;  $2n_{Ce(IV)} = n_{DMSA}$

AAm/Ce(IV) mol oranı azaldığında yani başlatıcı konsantrasyonu arttığında oluşan aktif merkez sayısının artması ve polimer zincirlerini sonlandırması, yüzünden polimerin molekül ağırlığının azaldığı düşünülmektedir.

#### 4.1.2. Sıcaklık Etkisi

Ce(IV)-DMSA başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonunda sıcaklığın polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde, kullanılan madde konsantrasyonları sabit tutuldu (Şekil 4.2). Polimerizasyon reaksiyonları, 30 dakika süreyle farklı sıcaklıklarda (20 °C, 30 °C, 40 °C, 60 °C) gerçekleştirildi. Asit konsantrasyonu 0.05 mol/L, monomer konsantrasyonu 0.7 mol/L, monomer/başlatıcı oranı 100 olarak alındı.



Şekil 4.2: Ce(IV)-DMSA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda sıcaklığın polimerizasyon verimine (○) ve polimerin molekül ağırlığına (▲) etkisi.

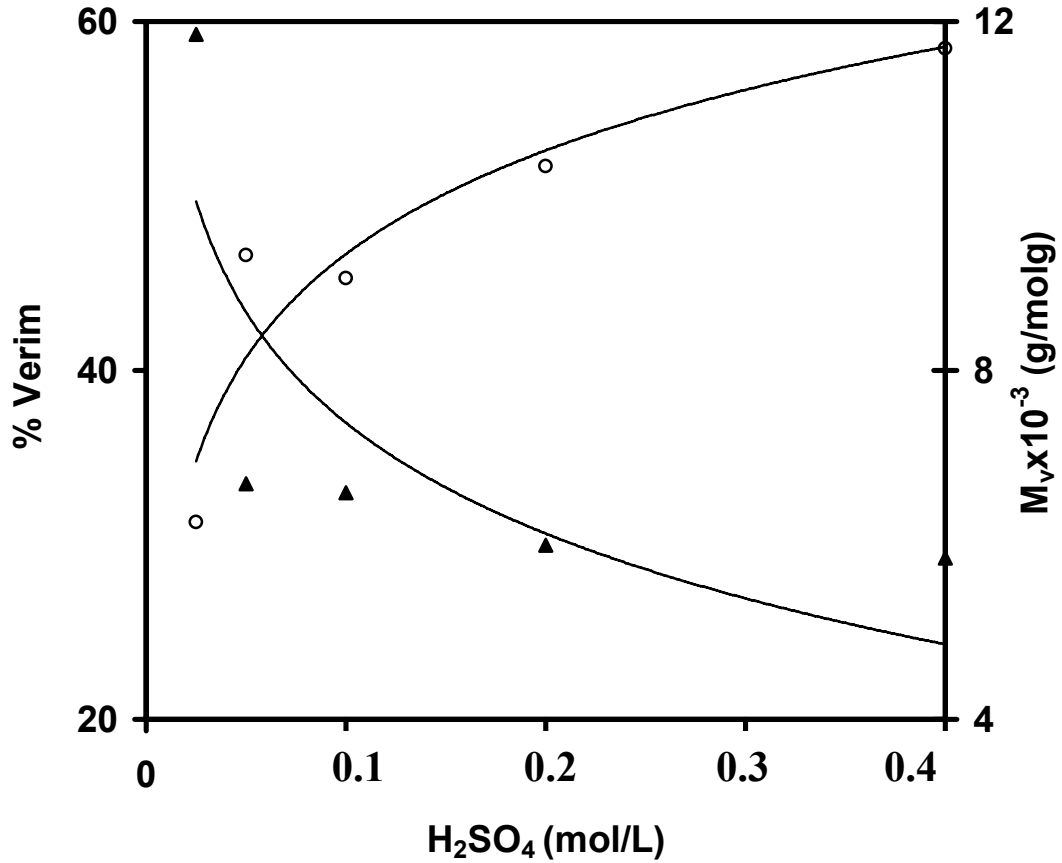
t=30 dk.; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=0.05 mol/L; [AAm]=0.7 mol/L; 2n<sub>Ce(IV)</sub>=n<sub>DMSA</sub>; n<sub>AAm</sub>/n<sub>Ce(IV)</sub>=100

Sıcaklık artışıyla polimerizasyon veriminin düştüğü, polimerlerin molekül ağırlığının ise arttığı gözlemlendi. Sıcaklık artışıyla oluşan etkin radikal konsantrasyonunun azaldığı, bu sebeple sentezlenen polimerlerin molekül ağırlığının arttığı düşünülmüştür.

#### 4.1.3. Asit Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi

30 °C reaksiyon sıcaklığında, asit konsantrasyonu  $[H_2SO_4] = (0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4)$  değiştirilerek 1 saat süreyle polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirildi. Asit konsantrasyonunun polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisi incelendi. Diğer madde konsantrasyonları ve deney koşulları sabit tutuldu.

Yüksek asit konsantrasyonlarında, polimerizasyon veriminde artış görülürken polimerin molekül ağırlığında azalma görüldü (Şekil 4.3).



Şekil 4.3: Ce(IV)-DMSA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda asit konsantrasyonunun polimerizasyon verimine (○) ve polimerin molekül ağırlığına (▲) etkisi.

T= 30 °C; t=1 saat; [AAm]=0.7 mol/L;  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$ ;  $2n_{Ce(IV)} = n_{DMSA}$



#### 4.1.4. Zaman Etkisi

Ce(IV)-DMSA başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonunda; reaksiyonlar 30 °C'de farklı sürelerde (10, 20, 30, 40 ve 60 dakika) gerçekleştirildi. Asit konsantrasyonu 0.2 mol/L, monomer konsantrasyonu 0.7 mol/L olarak alındı. Zamanın polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkilerini incelemek için yapılan deneylerde madde konsantrasyonları ve diğer deney koşulları sabit tutuldu. Reaksiyon süresinin artmasıyla polimerizasyon veriminde artış gözlemlendi. Molekül ağırlığında ise bir değişim gözlemlenmedi (Tablo 4.1).

Tablo 4.1: Ce(IV)-DMSA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda polimerizasyon süresinin polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisi.

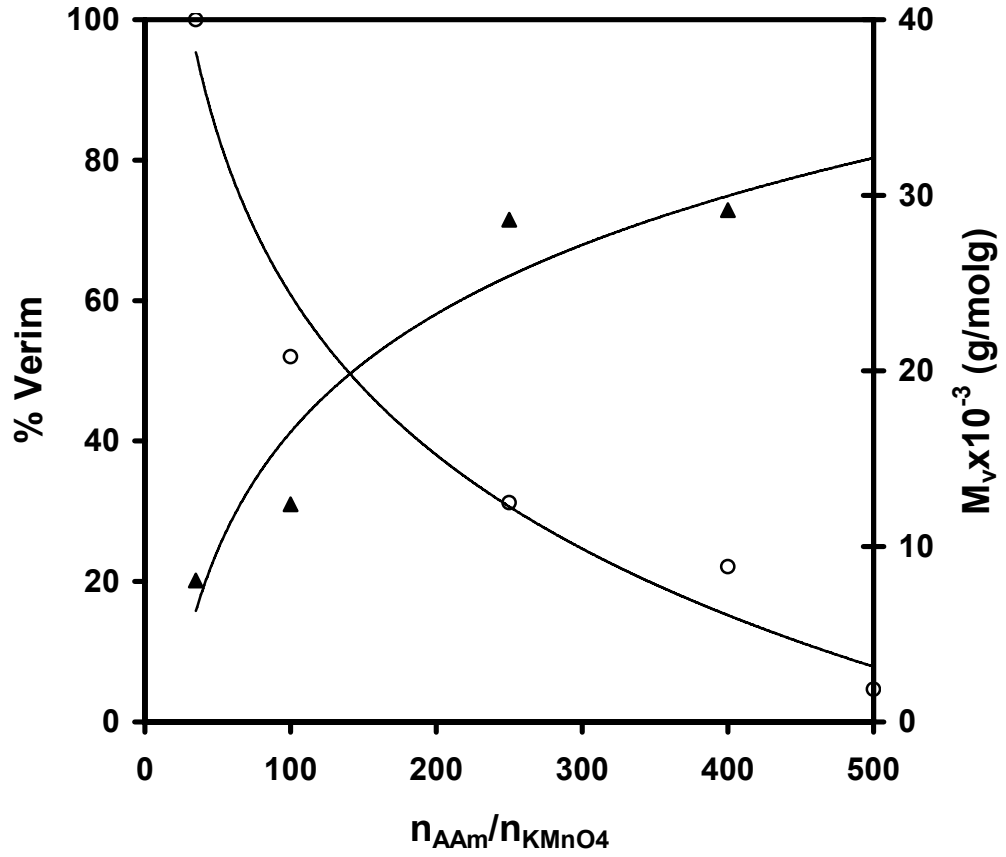
T= 30 °C; [AAm]=0.7 mol/L; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=0.2 mol/L; 2n<sub>Ce(IV)</sub> = n<sub>DMSA</sub>

n <sub>AAm</sub> /n <sub>Ce(IV)</sub>	Zaman (dk.)	Verim (%)	M <sub>v</sub> (g/molg)
100	10	42.50	7300
100	20	44.70	6750
100	30	44.50	6200
100	40	45.00	6450
100	60	51.70	6000

## 4.2. KMnO<sub>4</sub>-DMSA BAŞLATICILI AKRİLAMİD POLİMERİZASYONUNDA İNCELENEN FİZİKOKİMYASAL FAKTÖRLER

### 4.2.1. Başlatıcı Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi

Başlatıcı konsantrasyonu değiştirilerek (n<sub>AAm</sub>/n<sub>KMnO<sub>4</sub></sub>=35, 100, 250, 400, 500), 30 °C'de 1 saat süreyle akrilamid polimerleri sentezlendi. Sabit monomer konsantrasyonunda asit konsantrasyonu 0.2 mol/L, 2n<sub>KMnO<sub>4</sub></sub>=n<sub>DMSA</sub> olarak alındı. KMnO<sub>4</sub> konsantrasyonu değişiminin polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisi incelendi. Sabit monomer konsantrasyonunda monomer/başlatıcı mol oranının yükselmesiyle yani başlatıcı konsantrasyonu azaldıkça polimerizasyon veriminde azalma gözlemlenmiş buna karşın molekül ağırlığında artış görülmüştür. (Şekil 4.4).



Şekil 4.4:  $KMnO_4$ -DMSA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda monomer/başlatıcı mol oranının polimerizasyon verimine (○) ve polimerin molekül ağırlığına (▲) etkisi.  
 $t=1$  saat;  $T=30$  °C;  $[H_2SO_4]=0.2$  mol/L;  $[AAM]=0.7$  mol/L;  $2n_{KMnO_4} = n_{DMSA}$

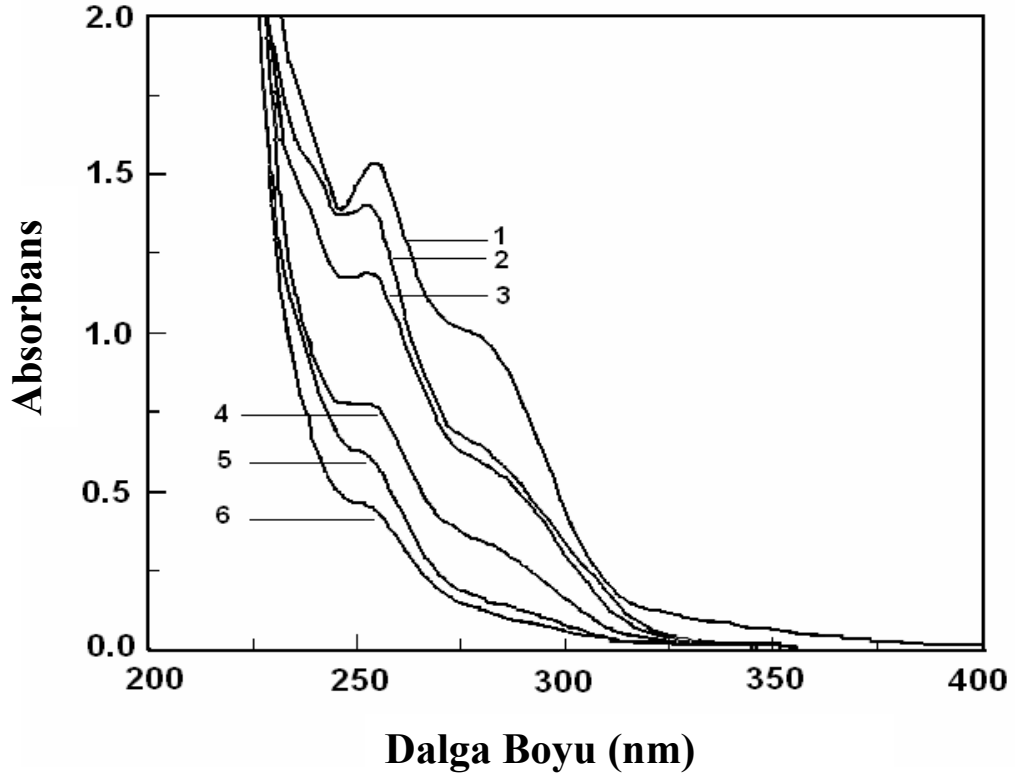
$n_{AAM}/n_{KMnO_4} = 500$  koşullarında sentezlenen polimerin verimi çok düşük olduğu için molekül ağırlığı hesaplanmadı.

### 4.3. $Ce(IV)$ -DMSA BAŞLATICILI AKRİLAMİD POLİMERLERİNİN YAPILARININ İNCELENMESİ

#### 4.3.1. UV/VIS Spektrometre ile Farklı Konsantrasyonlarda Başlatıcı İçeren Akrilamid Polimerlerinin İncelenmesi

1 saat süre ile,  $30$  °C' de sentezlenen ve farklı konsantrasyonlarda başlatıcı içeren ( $n_{AAM}/n_{Ce(IV)}=20, 35, 50, 100, 250, 500$ ) akrilamid polimerlerinin ( $0.25g/100mL$ ) sulu çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin spektrumları JASCO V-530 UV/VIS Spektrometre ile ölçüldü.

Başka yöntemle elde edilen akrilamid polimerinin sulu çözeltisinin UV-Visible spektrumu alındığında 254 nm dalgaboyunda pik göstermemesine rağmen, Ce(IV)-2, 3-dimerkaptosüksinik asit başlatıcı sistemi kullanılarak sentezlenen akrilamid polimerlerinin sulu çözeltilerinin UV-Visible spektrumunda, 254 nm dalgaboyunda pik gözlenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonları esnasında Ce(IV) iyonları Ce(III)'e indirgenir. İndirgenen Ce(III) ile 2, 3-dimerkaptosüksinik asit uç gruplarını içeren poliakrilamid arasındaki polimer-metal kompleksi oluşumundan dolayı 254 nm'de pik oluşumu gözlenir [13, 15]. Monomer/başlatıcı mol oranının azalmasıyla yani başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla polimerin tuttuğu Ce(III) iyonu miktarının artmasından dolayı 254 nm de pik şiddeti de artış göstermiştir. (Şekil 4.5).



Şekil 4.5: Farklı konsantrasyonlarda başlatıcı kullanılarak sentezlenen AAm polimerlerinin sulu çözeltilerinin (0.25 g / 100 mL) UV / VIS spektrumları.  $n_{AAm} / n_{Ce(IV)} = 20(1), 35(2), 50(3), 100(4), 250(5), 500(6)$ .

$t=1\text{saat}; T=30\text{ }^{\circ}\text{C}; [\text{H}_2\text{SO}_4]=0.05\text{ mol/L}; [\text{AAm}]=0.7\text{ mol/L}; 2n_{Ce(IV)}=n_{DMSA}$

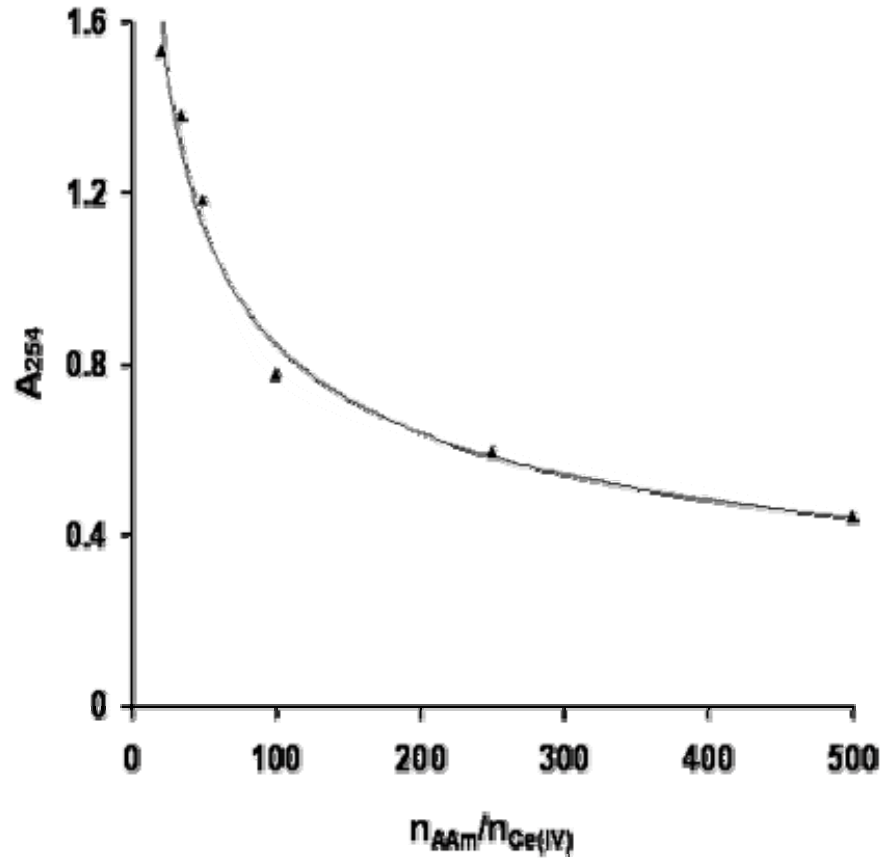
$30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sentezlenen ve farklı miktarlarda başlatıcı içeren DMSA uç gruplu akrilamid polimerlerinin (0.25 g/100 ml) sulu çözeltilerinin, polimer içindeki başlatıcı miktarına bağlı olarak UV-Visible spektrum eğrilerinden elde edilen 254 nm'deki absorbans

değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan başlatıcı konsantrasyonunun azalmasıyla polimer-metal kompleksi oluşumu da azaldığı yada polimerin tuttuğu metal miktarında azalma olduğu için 254 nm deki absorbands değerleri düşmüştür (Şekil 4.6)

Tablo 4.2: Ce(IV)-DMSA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda elde edilen polimerlerin absorbands değerlerinin incelenmesi.

$t=1$  saat;  $T=30$  °C;  $[AAm]=0.7$  mol/L.;  $[H_2SO_4]=0.05$  mol/L.;  $2n_{Ce(IV)} = n_{DMSA}$ .

$n_{AAm}/n_{Ce(IV)}$	Ce(IV)x10 <sup>3</sup> (mol/L)	Absorbans
20	35.00	1.53
35	20.00	1.38
50	14.00	1.18
100	7.00	0.77
250	2.80	0.59
500	1.40	0.44



Şekil 4.6: Ce(IV)-DMSA akrilamid polimerizasyonunda, monomer/başlatıcı mol oranı ile polimer çözeltisinin (0.25 g polimer/100 mL çözelti) 254 nm’deki absorbandsı arasındaki ilişki.

$t=1$  saat;  $T=30$  °C;  $[AAm]=0.7$  mol/L.;  $[H_2SO_4]=0.05$  mol/L.;  $2 n_{Ce(IV)} = n_{DMSA}$

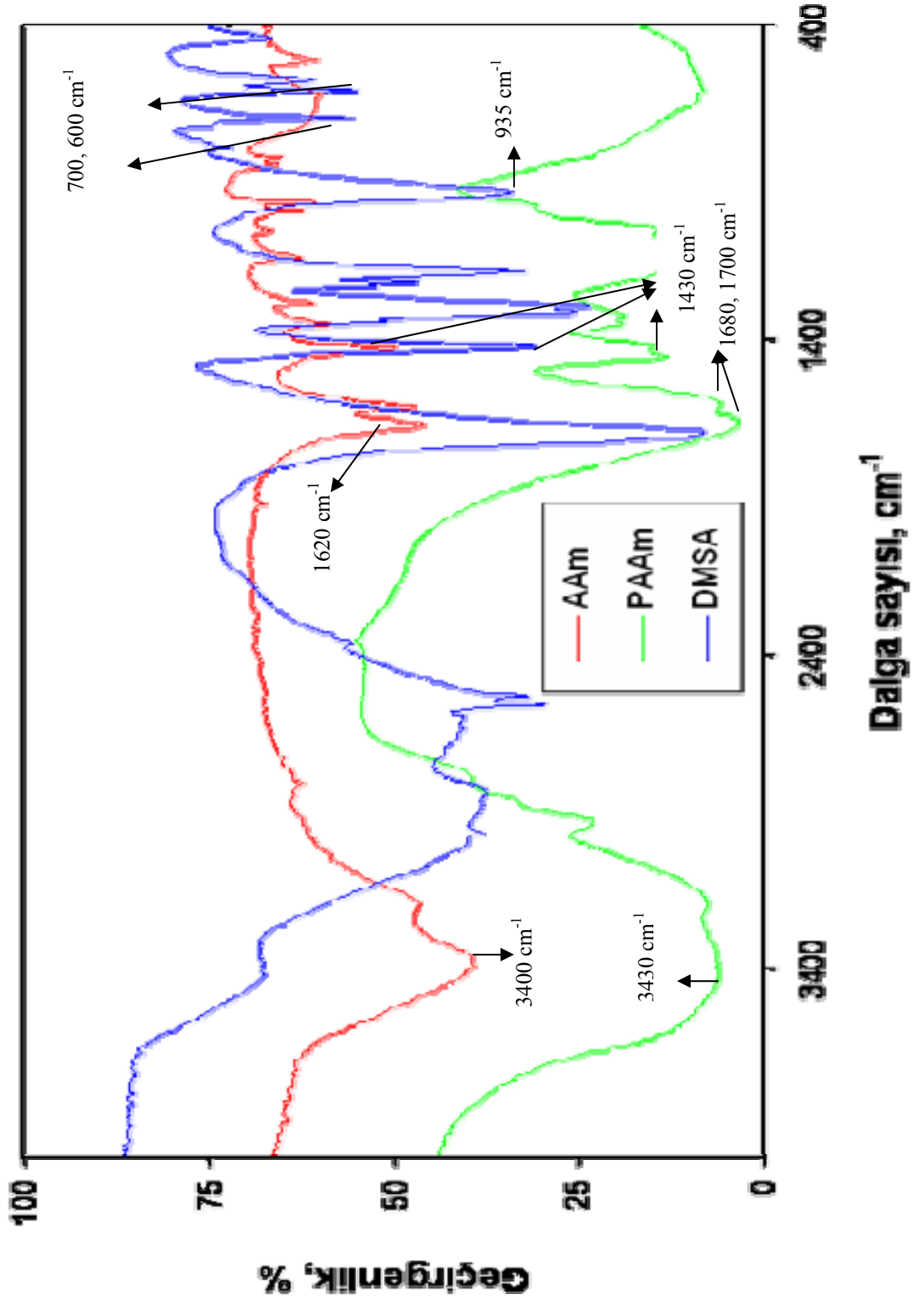
### 4.3.2. FT-IR Spektrometre Sonuçları

Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupların bulunması amacı ile infrared (kırmızı ötesi) spektrumlarından yararlanılır. Bu amaçla akrilamid (AAm), 2, 3-dimerkaptosüksinik asit (DMSA) ve Ce(IV)-DMSA redoks sistemi ile sentezlenen akrilamid polimerlerinin (PAAm) yapı analizinin yapılması için FT-IR spektrumları ölçüldü. Ölçümler için ATI Unicam (Mattson 1000) FT-IR spektrometre kullanıldı. Numuneler KBr disk metodu ile hazırlandı. Bu amaçla 7-8 mg numune ile 300 mg KBr homojen olacak şekilde karıştırılıp, paletler hazırlandı. Akrilamid (AAm), 2, 3-dimerkaptosüksinik asit (DMSA) ve 2, 3-dimerkaptosüksinik asit uç gruplarını içeren poliakrilamidin (PAAm) FT-IR spektrumları Şekil 4.7.'de görülmektedir.

Akrilamid monomerinin spektrumunda yer alan  $3400\text{ cm}^{-1}$  deki band NH gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmesini göstermiştir, poliakrilamidde bu gerilme bandı  $3430\text{ cm}^{-1}$  de görüldü. Akrilamid monomerinin FT-IR spektrumunda  $1620\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pik  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  gruplarının varlığı olarak yorumlandı. Bu pikler poliakrilamidde görülmemiştir.

Poliakrilamidin FT-IR spektrumunda  $1680$  ve  $1700\text{ cm}^{-1}$  de amid ve asit gruplarının karakteristik  $\text{C}=\text{O}$  titreşim bantları görüldü. Akrilamid, poliakrilamid ve 2,3-dimerkaptosüksinik asidin FT-IR spektrumu incelendiğinde  $1280$ ,  $1140$  ve  $1130\text{ cm}^{-1}$  de pikler görüldü. Bu pikler NH gerilme pikleri olabileceği gibi, DMSA yada DMSA uç gruplu poliakrilamiddeki OH eğilmesini gösteren pikler olabileceği şeklinde yorumlandı.

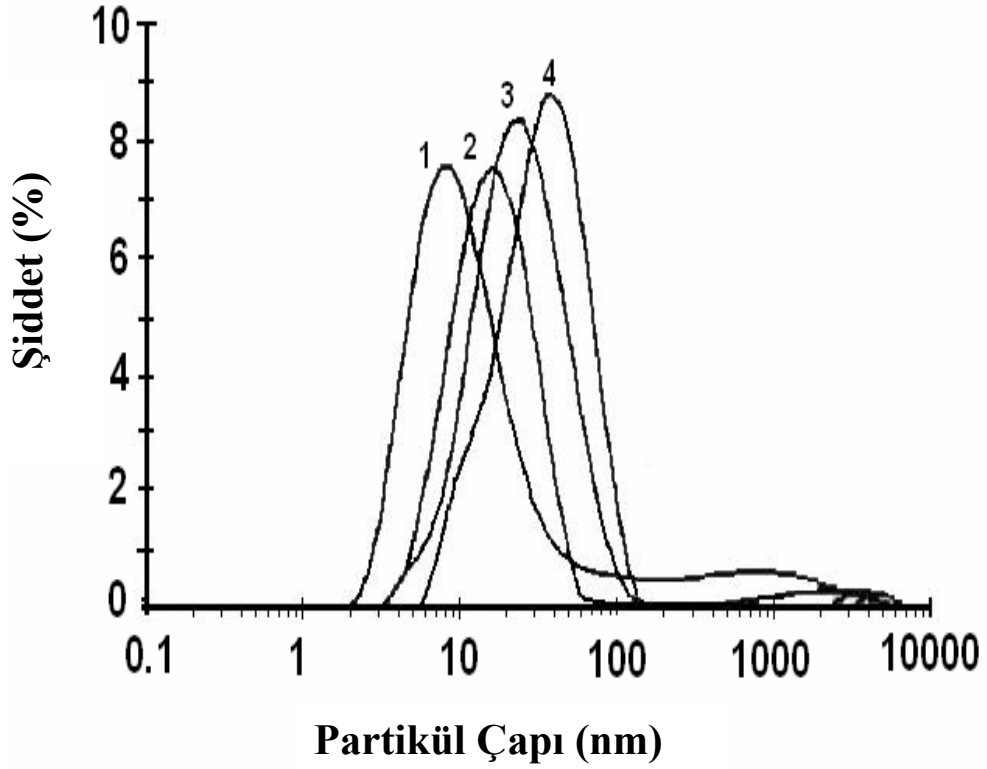
2,3-dimerkaptosüksinik asit'in FT-IR spektrumunda,  $600-700$ ,  $935$  ve  $2340-2600\text{ cm}^{-1}$  de görülen pikler -SH gruplarının titreşim bantını göstermiştir.  $1430\text{ cm}^{-1}$  de görülen bant DMSA içinde C-O-H grubunun C-O ve OH eğilmesini, akrilamid ve poliakrilamiddeki N-H gerilmesini göstermiştir [48].



Şekil 4.7: Akrilamid (AAm), 2, 3-dimerkaptosüksinik asit (DMSA) ve Ce(IV)-DMSA redoks sistemi kullanılarak sentezlenen poliakrilamidin (PAAm) FT-IR spektrumları

### 4.3.3. Farklı Konsantrasyonlarda Başlatıcı İçeren Akrilamid Polimerlerinin Partikül Büyüklüğü Dağılımının İncelenmesi

Foton korelasyon spektroskopisi yöntemiyle, farklı konsantrasyonlarda başlatıcı içeren ( $n_{AAm}/n_{Ce(IV)} = 20, 100, 250, 500$ ;  $2n_{Ce(IV)}=n_{DMSA}$ ) akrilamid polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımı incelendi. Polimerlerin sulu çözeltileri (0.25 g/100mL) hazırlandı. Partikül büyüklüğü dağılımı ölçümleri Zetasizer Nano ZS ile yapıldı. Çözeltilerdeki polimerlerin partikül büyüklüğü dağılımı eğrileri Şekil 4.8’de görülmektedir.



Şekil 4.8: Farklı konsantrasyonlarda başlatıcı içeren poliakrilamidlerin sulu çözeltilerinin (0.25g/100 mL) partikül büyüklüğü dağılım eğrileri. 20(1), 100(2), 250(3), 500(4).

$t=1$  saat;  $T=30$  °C;  $[AAm]=0.7$  mol/L.;  $[H_2SO_4]=0.05$  mol/L.;  $2n_{Ce(IV)}=n_{DMSA}$ .

Şekil 4.8’den görüldüğü gibi polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan başlatıcı konsantrasyonunun azalmasıyla ortalama partikül büyüklüğü artış göstermiştir. Daha az başlatıcı içeren, dolayısıyla molekül ağırlığı daha fazla olan polimerlerin daha büyük partiküllü olduğu gözlenmiştir.

#### 4.4. KMnO<sub>4</sub>-DMSA BAŞLATICILI AKRİLAMİD POLİMERLERİNİN YAPILARININ İNCELENMESİ

##### 4.4.1. Atomik Absorbsiyon Metodu ile Polimerlerin Absorbladığı Mangana Miktarlarının Saptanması

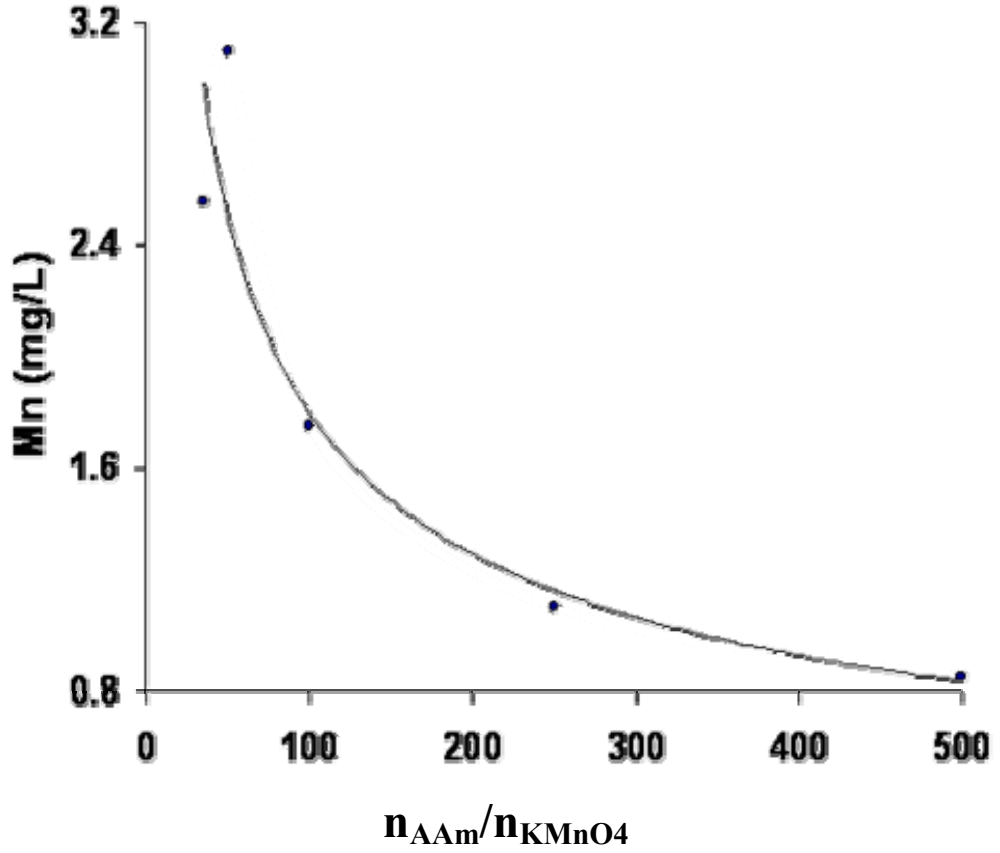
KMnO<sub>4</sub>-DMSA redoks sistemi kullanılarak sentezlenen ve farklı miktarlarda başlatıcı içeren ( $n_{AAm}/n_{KMnO_4}=35, 50, 100, 250, 500$ ) akrilamid polimerlerinin absorbladığı mangana miktarını tayin etmek amacıyla polimerlerin sulu çözeltileri (0.25g/100mL) hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerdeki mangana tayini Analitik Jena Vario 6 Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometresi kullanılarak yapıldı.

Tablo 4.3: KMnO<sub>4</sub> – DMSA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda elde edilen polimerlerin Mangana absorpsiyonun atomik absorpsiyon spektrometresi ile incelenmesi.  
t=1 saat; T= 30 °C; [AAm]=0.7 mol/L; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=0.2 mol/L;  $2n_{KMnO_4}=n_{DMSA}$

$n_{AAm}/n_{KMnO_4}$	KMnO <sub>4</sub> x10 <sup>3</sup> (mol/L)	Mn (mg/L)
35	20.00	2.56
50	14.00	3.10
100	7.00	1.75
250	2.80	1.10
500	1.40	0.85

Permanganat ile vinil monomerlerinin etkileşimi sonucu mangandioksit, asitte çözüldüğünde reaktifliği yüksek olan Mn(III) iyonlarını verir. Polimerizasyon reaksiyonunda oluşan Mn(IV) yada Mn(III) iyonları Mn(II) iyonlarına indirgenir. Polimerizasyon reaksiyonu sonunda oluşan Mn(II) türleri polimer tarafından absorblanır [13, 15]. Polimer içindeki KMnO<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak polimerin absorbladığı Mn(II) miktarı değerleri Tablo 4.3 de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi  $n_{AAm}/n_{KMnO_4}$  oranının azalmasıyla yani polimerizasyon reaksiyonundaki KMnO<sub>4</sub> konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon sonunda polimere bağlanan Mn(II) miktarı da artış göstermiştir (Şekil 4.9).





Şekil 4.9: Polimere bağlanan Mn(II) konsantrasyonu ve polimerizasyon reaksiyonunun başlangıcındaki permanganat konsantrasyonu arasındaki ilişkinin incelenmesi.

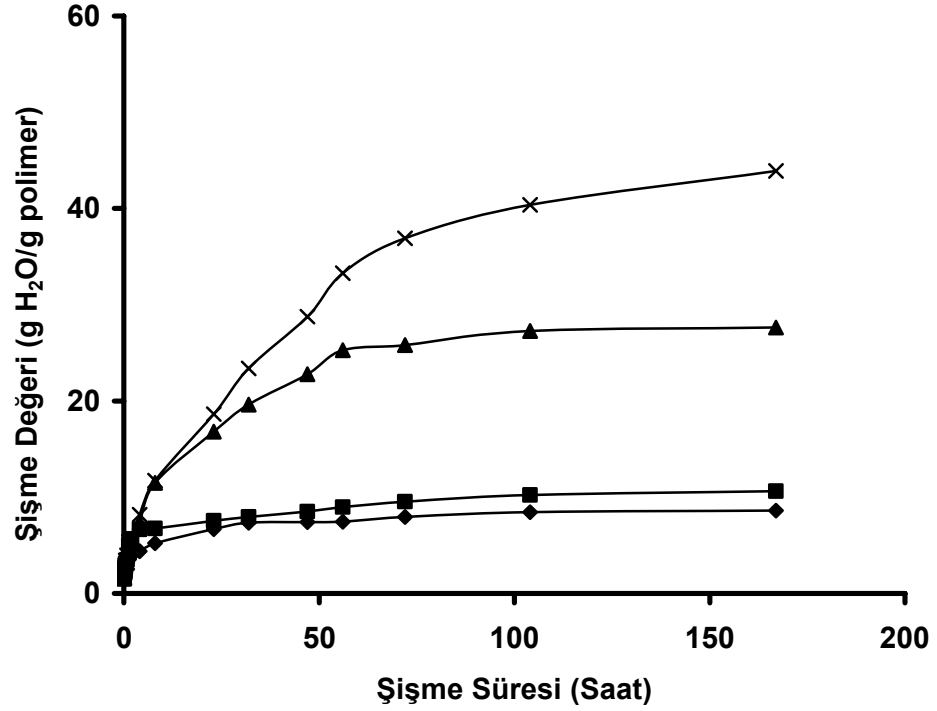
$T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $[AAm]=0.7\text{ mol/L}$ ;  $2n_{KMnO4} = n_{DMSA}$ ;  $[H_2SO_4]=0.2\text{ mol/L}$   $c_{polimer}=0.25\text{g}/100\text{ mL}$

#### 4.5. AAm/NMBA ÇAPRAZ BAĞLI JELLERİN SENTEZİ VE ŞİŞME DAVRANIŞLARI

##### 4.5.1. Monomer/Çapraz Bağlayıcı Mol Oranının Etkisi

Ce(IV)-DMSA redoks sistemine, çapraz bağlayıcı N, N'-metilen bis(akrilamid) ilavesi ile AAm hidrojjelleri sentezlendi. Sentezlenen hidrojjelerde farklı oranda çapraz bağlayıcı miktarı kullanılarak jellerin şişme oranları incelendi. Polimerizasyon reaksiyon sıcaklığı  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , polimerizasyon süresi 30 dakika olarak alındı. Monomer konsantrasyonu  $0.7\text{ mol/L}$ ., AAm/Ce(IV) mol oranı 100 ve asit konsantrasyonu  $0.025\text{ mol/L}$  olarak sabit tutuldu. Monomer/çapraz bağlayıcı oranı 40, 60, 80 ve 100 olan dört hidrojjelin şişme oranları incelendi. En çok su absorblayan hidrojjelin AAm/NMBA=100

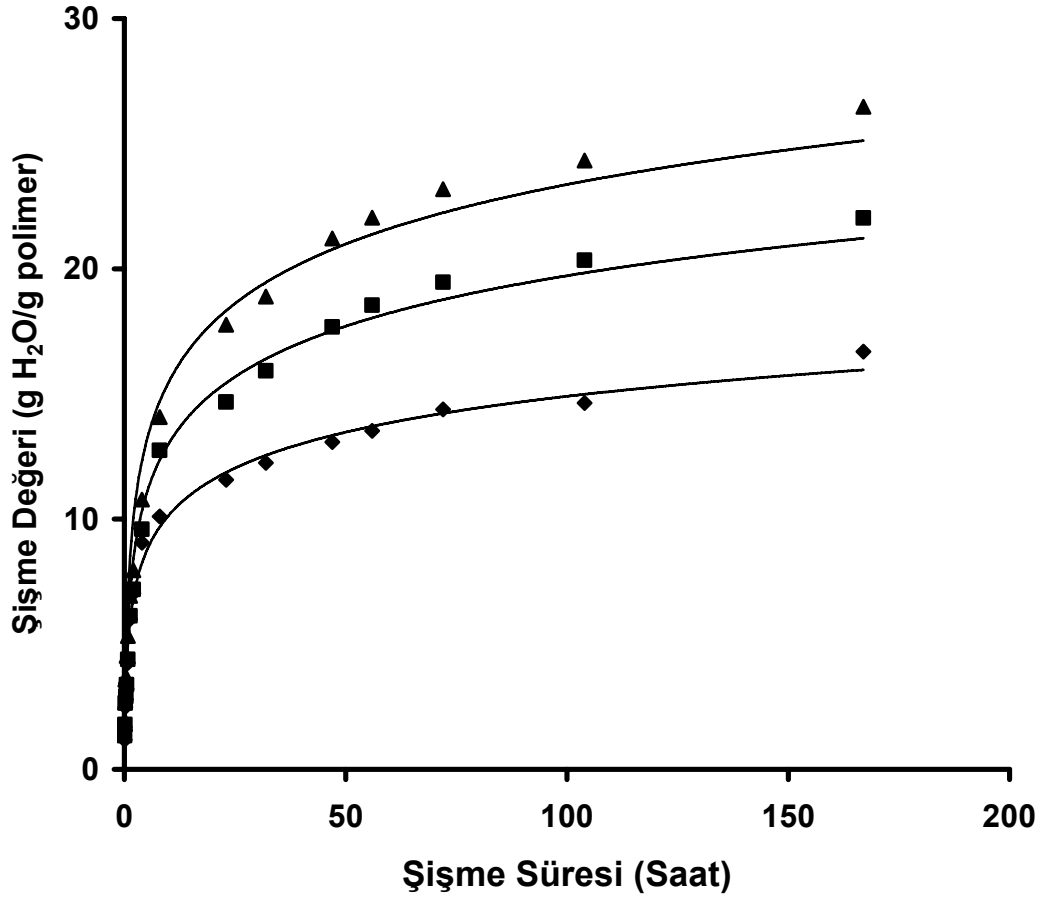
mol oranına sahip olan hidrojel olduğu gözlemlendi. AAm/NMBA mol oranı 40 iken denge şişme değeri 8.59 g H<sub>2</sub>O/ g polimer, AAm/NMBA mol oranı 60 iken 10.61 g H<sub>2</sub>O/ g polimer, AAm/NMBA mol oranı 80 iken 27.62 g H<sub>2</sub>O/ g polimer, AAm/NMBA mol oranı 100 iken 43.91 g H<sub>2</sub>O/ g polimer su absorbladığı gözlemlendi (Şekil 4.10)



Şekil 4.10:  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$  ve  $[H_2SO_4]=0.025$  mol/L olduğunda farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin süreye bağlı şişme değerleri.

$n_{AAm}/n_{NMBA}=40(\blacklozenge)$ ,  $60(\blacksquare)$ ,  $80(\blacktriangle)$ ,  $100(\times)$   
 $[AAm]=0.7$  mol/L;  $T=30$  °C;  $t=30$  dk.;  $2n_{Ce(IV)} = n_{DMSA}$

Polimerizasyon reaksiyonunda monomer/başlatıcı oranı mol oranı 200 olduğunda asit konsantrasyonu 0.025 mol/L olarak sabit tutuldu. Aynı polimerizasyon sıcaklığı ve polimerizasyon süresinde, monomer/çapraz bağlayıcı mol oranı 20, 40, 60 olan üç hidrojel sentezlendi. Bu hidrojellerin denge şişme değerleri incelendiğinde en çok su absorblayan hidrojin AAm/NMBA=60 mol oranına sahip hidrojel olduğu gözlemlendi. AAm/NMBA mol oranı 20 iken denge şişme değeri 16.69 g H<sub>2</sub>O/ g polimer, AAm/NMBA mol oranı 40 iken 22.03 g H<sub>2</sub>O/ g polimer, AAm/NMBA mol oranı 60 iken 26.47 g H<sub>2</sub>O/ g polimer su absorbladığı gözlemlendi (Şekil 4.11)

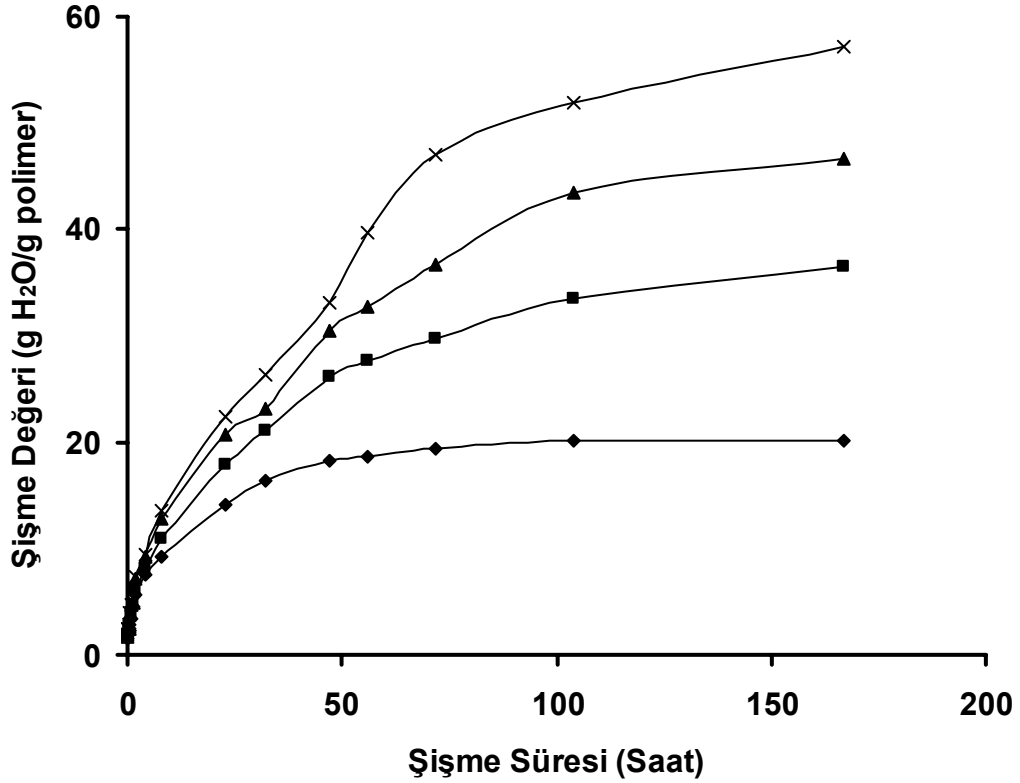


Şekil 4.11:  $n_{\text{AAm}}/n_{\text{Ce(IV)}}=200$  ve  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.025$  mol/L., olduğunda farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin süreye bağlı şişme değerleri.

$$n_{\text{AAm}}/n_{\text{NMBA}} = 20(\diamond), 40(\blacksquare), 60(\blacktriangle)$$

$[\text{AAm}]=0.7$  mol/L.;  $T=30$  °C;  $t=30$  dk.;  $2n_{\text{Ce(IV)}} = n_{\text{DMSA}}$

Akrilamid-metilen bis(akrilamid) jelleri sentezlenirken monomer/başlatıcı mol oranı 200, asit konsantrasyonu 0.0125 mol/L olacak şekilde sabit tutuldu. Aynı polimerizasyon sıcaklığı ve polimerizasyon süresinde, monomer/çapraz bağlayıcı mol oranı 20, 60, 80 ve 150 olan dört hidrojel sentezlendi. Bu hidrojellerin denge şişme değerleri incelendiğinde yapısına en çok su alan hidrojin AAm/NMBA=150 mol oranına sahip hidrojel olduğu gözlemlendi. AAm/NMBA mol oranı 20 iken denge şişme değeri 20.17 g H<sub>2</sub>O/ g polimer, AAm/NMBA mol oranı 60 iken 36.41 g H<sub>2</sub>O/ g polimer, AAm/NMBA mol oranı 80 iken 46.68 g H<sub>2</sub>O/ g polimer, AAm/NMBA mol oranı 150 iken 57.18 g H<sub>2</sub>O/ g polimer su absorbladığı gözlemlendi (Şekil 4.12)



Şekil 4.12:  $n_{AAM}/n_{Ce(IV)}=200$  ve  $[H_2SO_4]=0.0125$  mol/L., olduğunda farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin süreye bağlı şişme değerleri.

$$n_{AAM}/n_{NMBA} = 20(\diamond), 60(\blacksquare), 80(\blacktriangle), 150(\times)$$

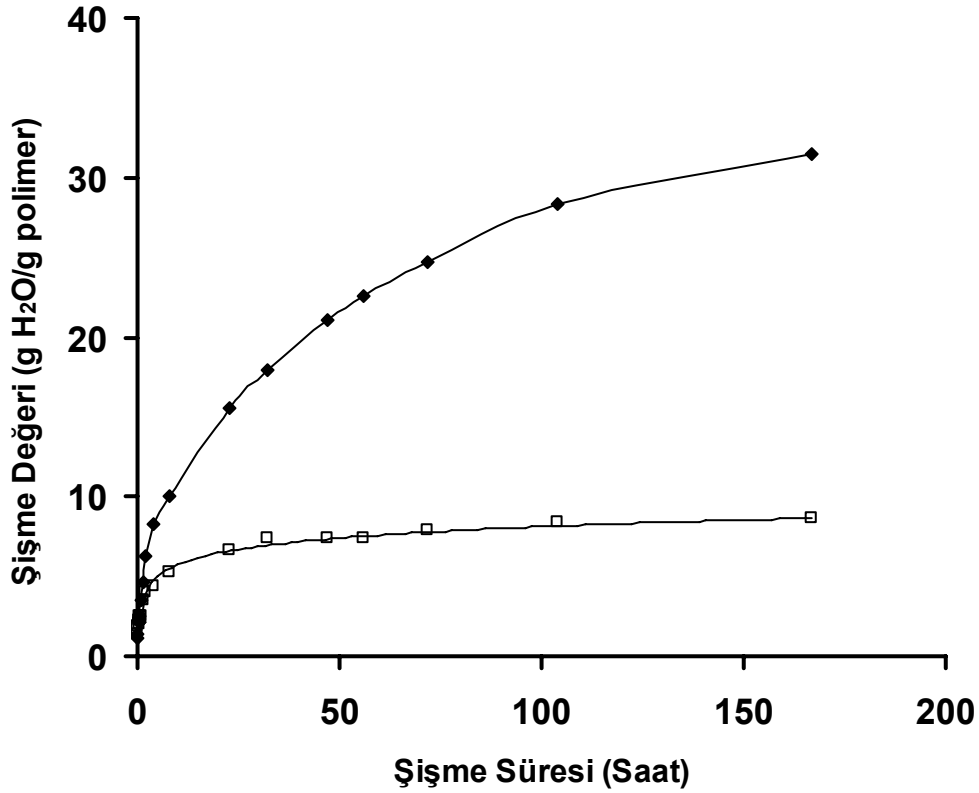
$$[AAM]=0.7 \text{ mol/L}; T=30 \text{ }^\circ\text{C}; t=30 \text{ dk.}; 2n_{Ce(IV)} = n_{DMSA}$$

Şekillerde görüldüğü gibi monomer konsantrasyonu sabit tutulduğunda  $n_{AAM}/n_{MBAA}$  oranının azalması ile jellerin sentezlenmesi sırasında kullanılan çapraz bağlayıcı (NMBA) konsantrasyonu da giderek artmıştır. Jellerin yapısında daha fazla çapraz bağlayıcı bulunması denge şişme değerlerinde azalmaya sebep olmuştur. Çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça jellerin yapısındaki çapraz bağ yoğunluğu artar ve kopolimer zincirleri arasındaki boşluklar azalır. Bu yüzden ağ yapısı fazla genişleyemez, suyun girmesi zorlaşır ve jellerin absorbladığı su miktarı azalır. Benzer sonuçlar başka çalışmalarda da gözlenmiştir [42, 44, 46].

#### 4.5.2. Asit Konsantrasyonunun Etkisi

AAM/NMBA çapraz bağlı hidrojelere, farklı asit konsantrasyonlarında sentezlenerek, şişme oranı üzerine etkisi incelendi. Polimerizasyon reaksiyon süresi 30 dakika,

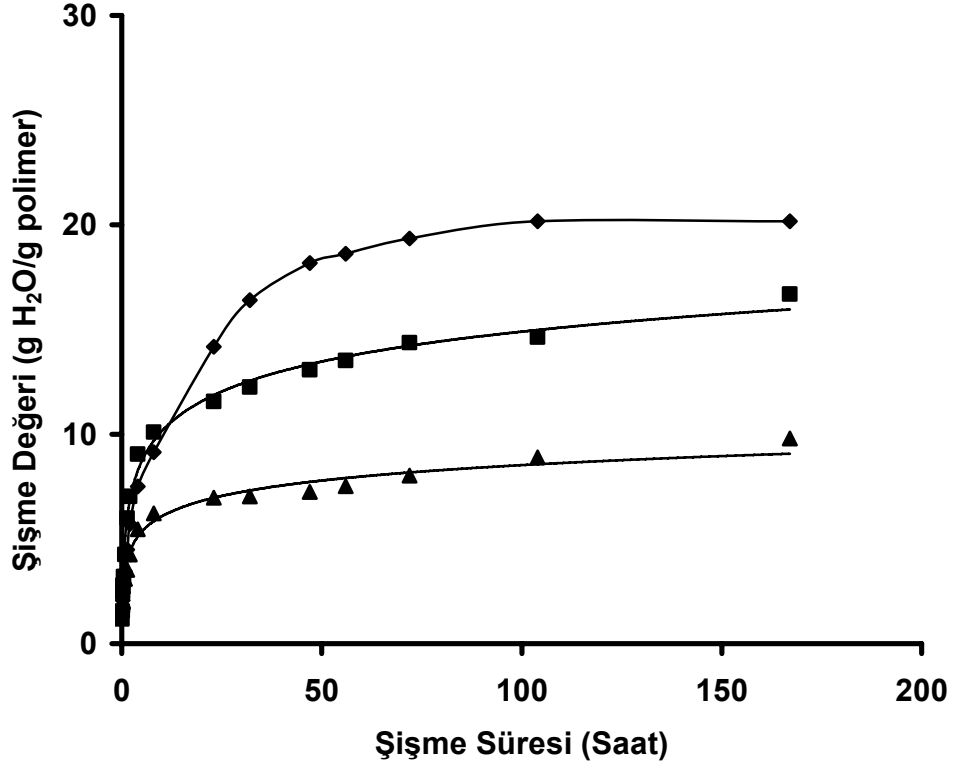
polimerizasyon sıcaklığı 30 °C, monomer konsantrasyonu 0.7 mol/L. ve AAm/Ce(IV) mol oranı 100 iken reaksiyonlar gerçekleştirildi. AAm/NMBA mol oranı 40 iken farklı asit konsantrasyonu içeren hidrojelilerin şişme davranışı incelendiğinde şu sonuçlar elde edildi: 0.0125 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile sentezlenen AAm jelinin denge şişme değeri 31.53 g H<sub>2</sub>O/g polimer, 0.025 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile sentezlenen AAm jelinin denge şişme değeri 8,59 g H<sub>2</sub>O/g polimerdir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13:  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)} = 100$  olduğunda aynı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin asit konsantrasyonu değişimi ile göstermiş olduğu süreye bağlı şişme değerleri.  $[H_2SO_4] = 0.0125$  mol/L (◆),  $0.025$  mol/L (□)  
 $[AAm] = 0.7$  mol/L;  $T = 30$  °C;  $t = 30$  dk.;  $n_{AAm}/n_{NMBA} = 40$ ,  $2n_{Ce(IV)} = n_{DMSA}$

Asit konsantrasyonunun, hidrojelilerin şişme davranışı üzerine olan etkilerini incelemek için yapılan deneylerde, monomer/başlatıcı mol oranı 200, AAm/NMBA mol oranı 20 olacak şekilde sabit tutuldu. Diğer reaksiyon şartları değiştirilmedi. Farklı asit konsantrasyonlarında sentezlenen üç hidrojelinin şişme davranışı incelendiğinde şu sonuçlar elde edildi: 0.0125 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile sentezlenen AAm jelinin denge şişme değeri

20.17 g H<sub>2</sub>O /g polimer, 0.025 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile sentezlenen AAm jelinin denge şişme değeri 16.69 g H<sub>2</sub>O /g polimer, 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile sentezlenen AAm jelinin denge şişme değeri ise 9.8 g H<sub>2</sub>O /g polimerdir (Şekil 4.14).

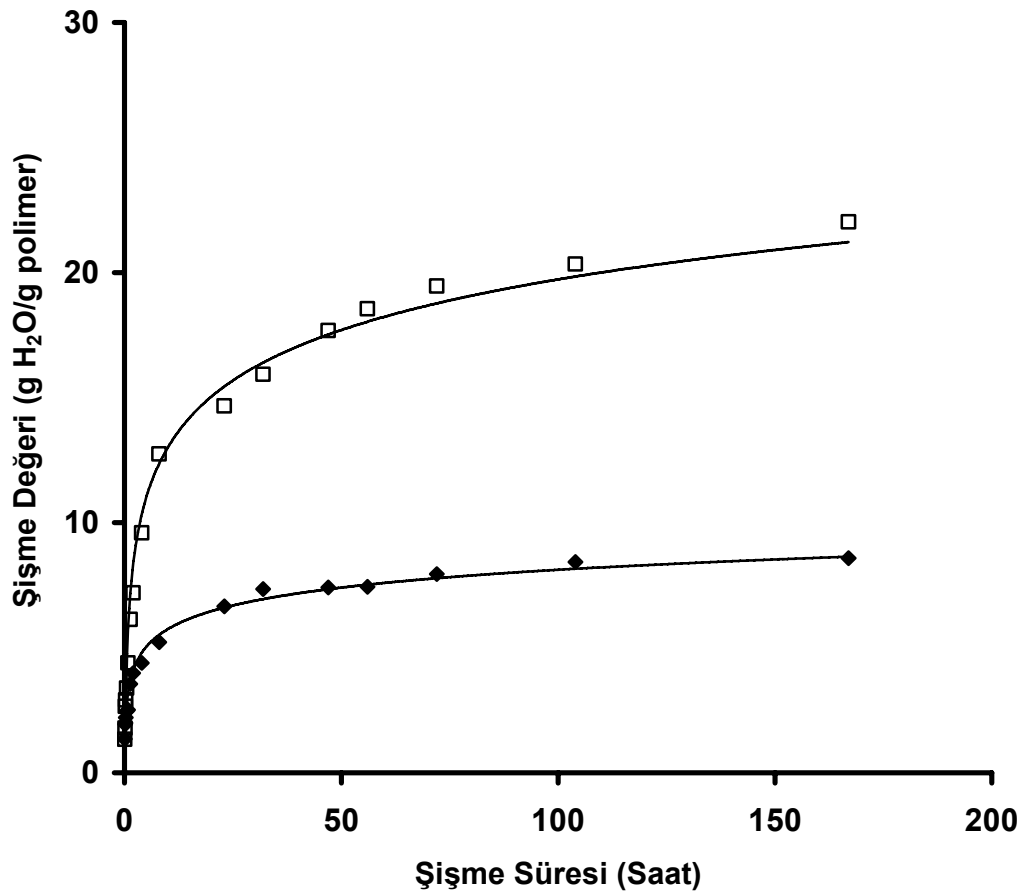


Şekil 4.14:  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=200$  olduğunda aynı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin asit konsantrasyonu değişimi ile göstermiş olduğu süreye bağlı şişme değerleri.  $[H_2SO_4]=0,0125\text{mol/L}(\blacklozenge)$ ,  $0,025\text{ mol/L}(\blacksquare)$ ,  $0,05\text{ mol/L}(\blacktriangle)$   
 $[AAm]=0,7\text{ mol/L}$ ;  $T=30\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t=30\text{ dk}$ ,  $n_{AAm}/n_{NMBA}=20$ ,  $2n_{Ce(IV)} = n_{DMSA}$

Reaksiyon ortamındaki asit konsantrasyonunun azalmasıyla hidrojellerin denge şişme değerlerinin arttığı gözlemlendi. Asit konsantrasyonu arttıkça sayfa 22'deki reaksiyonda görüldüğü gibi, amid grupları arasındaki etkileşimin arttığı düşünülmüştür. Bu sebeple asit konsantrasyonu arttıkça artan bağ yoğunluğundan dolayı yapı içindeki boşluklar azalmıştır, zincirler birbirlerine daha çok yaklaşmıştır ve suyun absorpsiyonu zorlaşmıştır. Bu sebeple asit konsantrasyonu arttıkça jellerin yapılarına aldıkları su miktarı azalmıştır. Benzer sonuçlar başka çalışmalarda da gözlenmiştir [30].

#### 4.5.3. Başlatıcı Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi

Başlatıcı (Ce(IV)) konsantrasyonundaki değişimin hidrojelin denge şişme değerleri üzerine olan etkisini incelemek için yapılan deneylerde AAm/NMBA çapraz bağlı hidrojelere sentezlenirken reaksiyon sıcaklığı 30 °C, reaksiyon süresi 30 dakika, monomer konsantrasyonu 0.7 mol/L. alındı ve AAm/NMBA oranı 40, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu da 0.025 mol/L olarak sabit tutuldu. AAm/Ce(IV) mol oranı 100 iken sentezlenen hidrojelin denge şişme değeri 8.59 g H<sub>2</sub>O/g polimer, AAm/Ce(IV) mol oranı 200 olan hidrojelin denge şişme değeri 22.03 g H<sub>2</sub>O/g polimerdir. (Şekil 4.15).

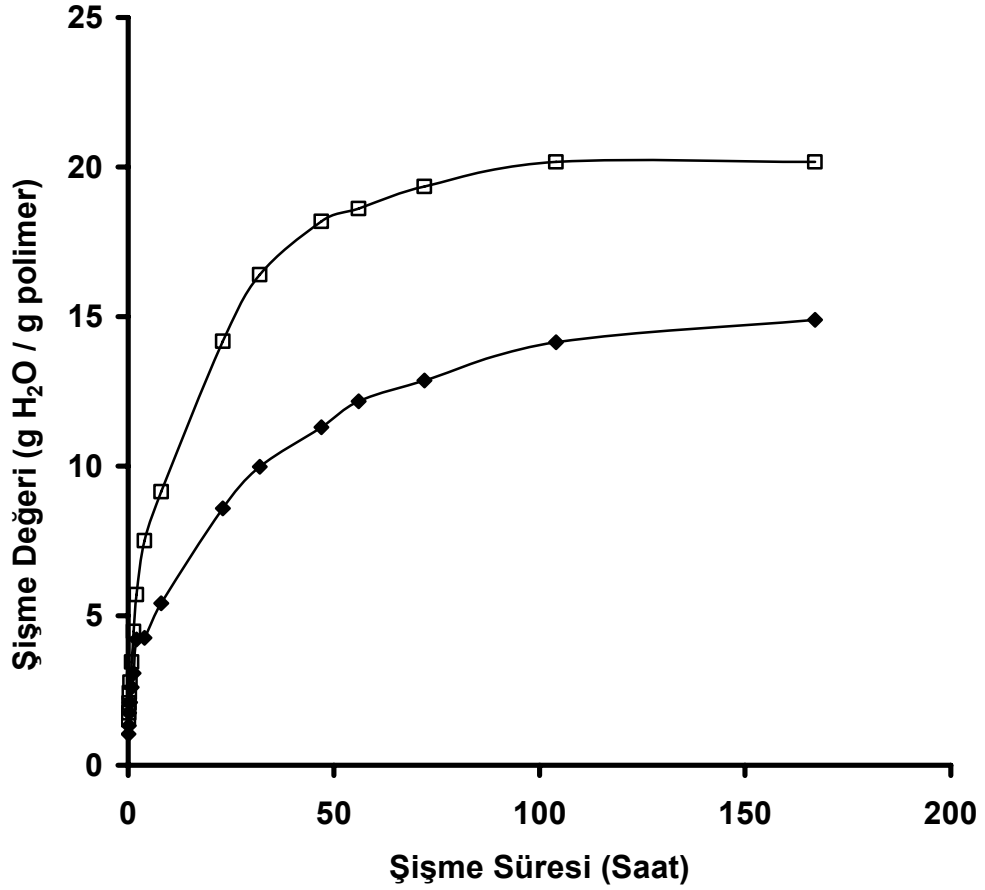


Şekil 4.15 :  $n_{AAm}/n_{NMBA}=40$  ve  $[H_2SO_4]=0.025$  mol/L olduğunda farklı başlatıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jellerinin süreye bağlı şişme değerleri.

$n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$  (◆),  $200$  (□)  
 $[AAm]=0.7$  mol/L;  $T=30$  °C;  $t=30$  dk.;  $2n_{Ce(IV)} = n_{DMSA}$

AAm/NMBA oranı 20, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu da 0.0125 mol/L olarak sabit tutulduğunda ve diğer reaksiyon koşulları aynı olduğunda ise AAm/Ce(IV) mol oranı 100 iken sentezlenen hidrojelin denge şişme değeri 14.89 g H<sub>2</sub>O/g polimer,

AAm/Ce(IV) mol oranı 200 olacak şekilde sentezlenen hidrojelin denge şişme değerinin 20.17 g H<sub>2</sub>O/g polimer olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16 :  $n_{AAm}/n_{NMBA}=20$  ve  $[H_2SO_4]=0.0125$  mol/L olduğunda farklı başlatıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jellerinin süreye bağlı şişme değerleri.

$$\frac{n_{AAm}}{n_{Ce(IV)}} = 100 (\blacklozenge), 200 (\square)$$

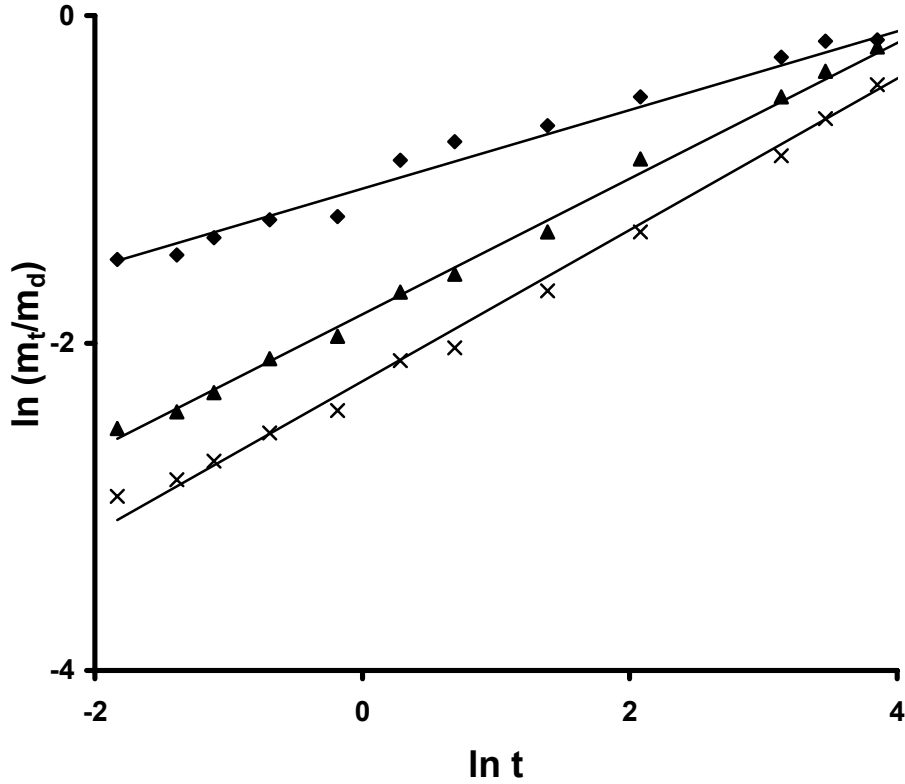
$[AAm]=0.7$  mol/L;  $T=30$  °C;  $t=30$  dk.;  $2n_{Ce(IV)} = n_{DMSA}$

Sabit monomer konsantrasyonunda monomer/başlatıcı mol oranının azalması ile Ce(IV) içeriği artmaktadır. Reaksiyon esnasında kullanılan Ce(IV) konsantrasyonunun artmasıyla jellerin daha az su absorbladığı gözlemlendi. Başlatıcı konsantrasyonu arttıkça reaksiyon esnasında Ce(IV)'ün indirgenmesiyle oluşan Ce(III) iyonları artmıştır. Ce(III)'ün iyonik etkileşime girdiği, bu etkileşimden dolayı zincirlerin birbirine yaklaştığı ve jelin yapısındaki boşlukların daralması sebebiyle, su girişinin azaldığı düşünülmüştür. Benzer sonuçlar başka çalışmalarda da gözlenmiştir [42].



#### 4.6. JELLERİN ŞİŞME KİNETİĞİ

Farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren Ce(IV)-DMSA redoks başlatıcılı akrilamid-metilen bis(akrilamid) jellerinin şişme kinetiği incelendi. Aynı polimerizasyon sıcaklığı ve polimerizasyon süresinde, sabit monomer konsantrasyonunda, monomer/başlatıcı mol oranı 100 ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu 0.025 mol/L olacak şekilde, n<sub>AAM</sub>/n<sub>NMBA</sub> oranı 40, 80, 100 olarak sentezlenen üç hidrojelın şişme hızları incelendi (Şekil 4.17). Hız sabitleri olan k ve n değerleri Tablo 4.4'te verildi.



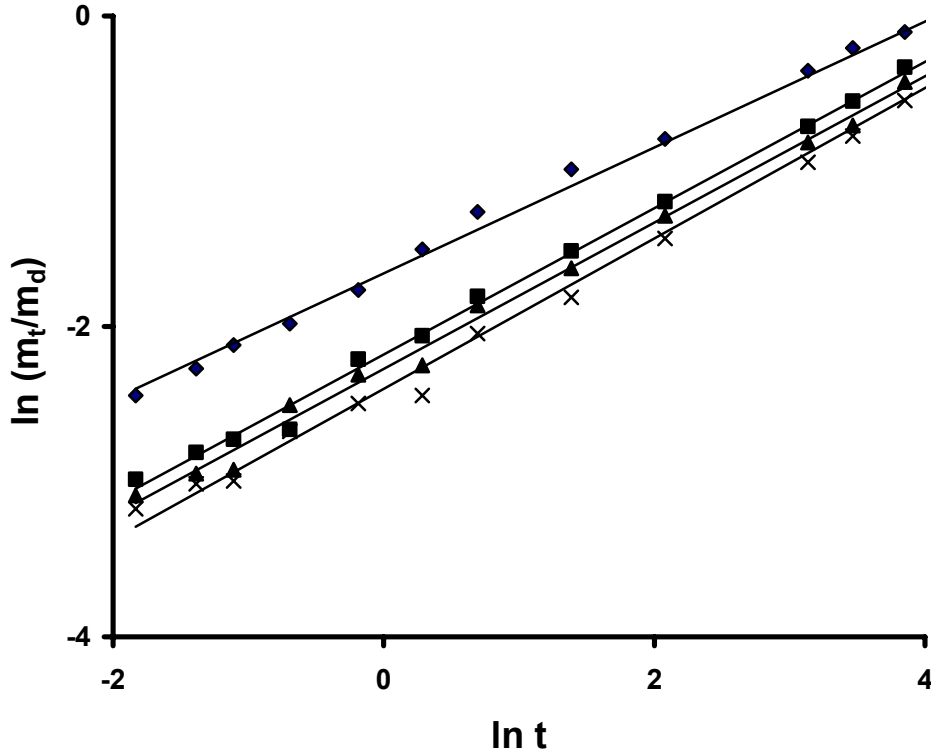
Şekil 4.17: n<sub>AAM</sub>/n<sub>Ce(IV)</sub>=100 iken n<sub>AAM</sub>/n<sub>NMBA</sub> oranının, jellerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi n<sub>AAM</sub>/n<sub>NMBA</sub>= 40(◆), 80(▲), 100(×)  
[AAM]=0.7 mol/L; T=30 °C; t=30 dk.; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=0.025 mol/L; 2n<sub>Ce(IV)</sub>= n<sub>DMSA</sub>

Tablo 4.4:  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$  iken farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri

[AAm]=0.7 mol/L; T=30 °C; t=30 dk.; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=0.025 mol/L;  $2n_{Ce(IV)} = n_{DMSA}$

$n_{AAm}/n_{NMBA}$	k	n
40	0.3478	0.2402
80	0.1614	0.4147
100	0.1071	0.4623

Şişme hızları incelenen (Şekil 4.18),  $n_{AAm}/n_{NMBA}$  oranı 20, 60, 80 ve 150 olan dört hidrojenin sentezinde monomer/başlatıcı mol oranı 200, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu 0.0125 mol/L olarak sabit tutuldu. Diğer reaksiyon koşulları değiştirilmedi. Hız sabitleri olan k ve n değerleri Tablo 4.5'te verildi.



Şekil 4.18:  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=200$  iken  $n_{AAm}/n_{NMBA}$  oranının, jellerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi  $n_{AAm}/n_{NMBA}=20(\blacklozenge)$ ,  $60(\blacksquare)$ ,  $80(\blacktriangle)$ ,  $150(\times)$

[AAm]=0.7 mol/L; T=30 °C; t=30 dk.; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=0.0125 mol/L;  $2n_{Ce(IV)} = n_{DMSA}$

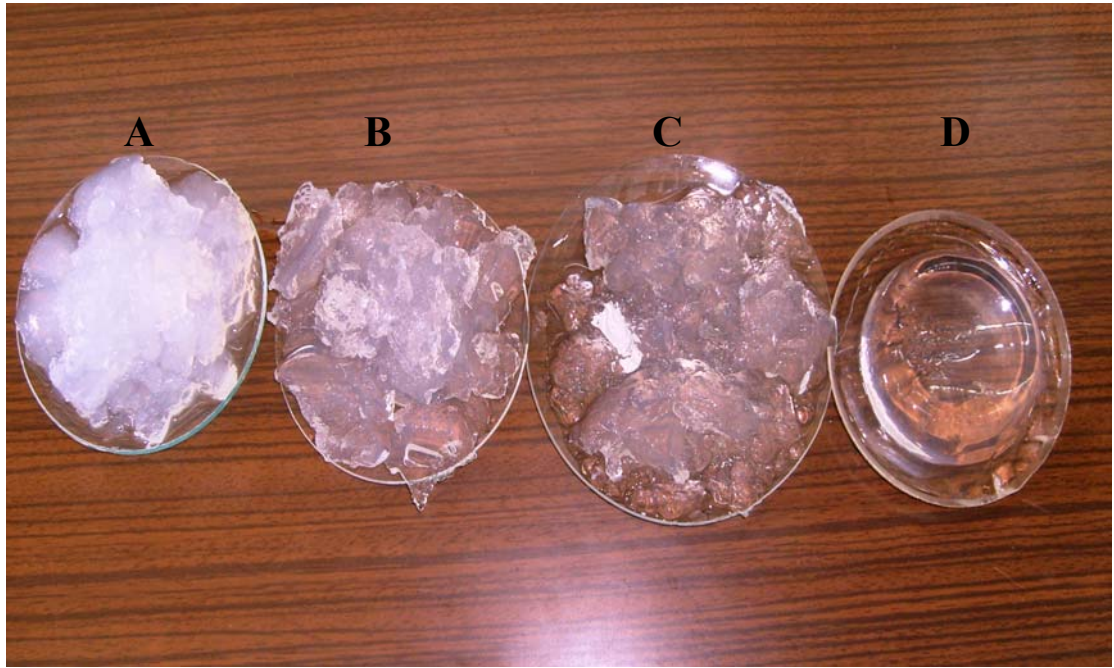
Tablo 4.5:  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=200$  iken farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme kinetik parametreleri.

$[AAm]=0.7$  mol/L;  $T=30$  °C;  $t=30$  dk.;  $[H_2SO_4]=0.0125$  mol/L;  $2n_{Ce(IV)} = n_{DMSA}$

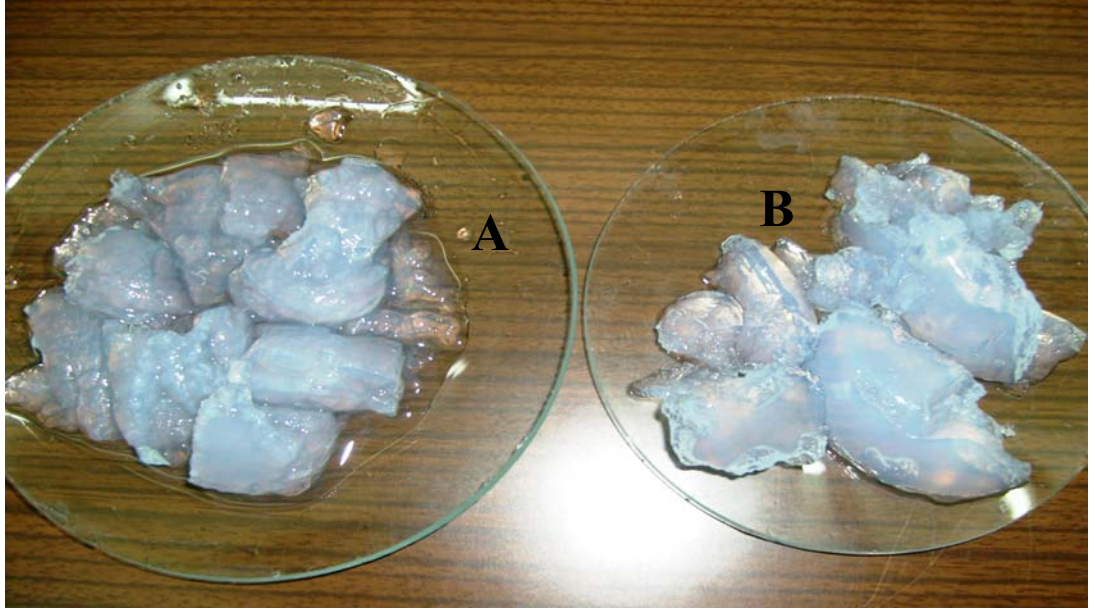
$n_{AAm}/n_{NMBA}$	$k$	$n$
20	0.1905	0.4055
60	0.1129	0.4713
80	0.1029	0.4716
150	0.0904	0.4848

Grafiklerin çizilmesi sonucu elde edilen  $n$  değerleri incelendiğinde çapraz bağ yoğunluğu arttıkça değerlerin küçüldüğü gözlenmiştir. “ $n$ ” değerlerinin 0.5’ten küçük olduğu dolayısıyla jelin şişme mekanizmasının Fickian difüzyon tipine uyduğu gözlemlendi [30, 41].

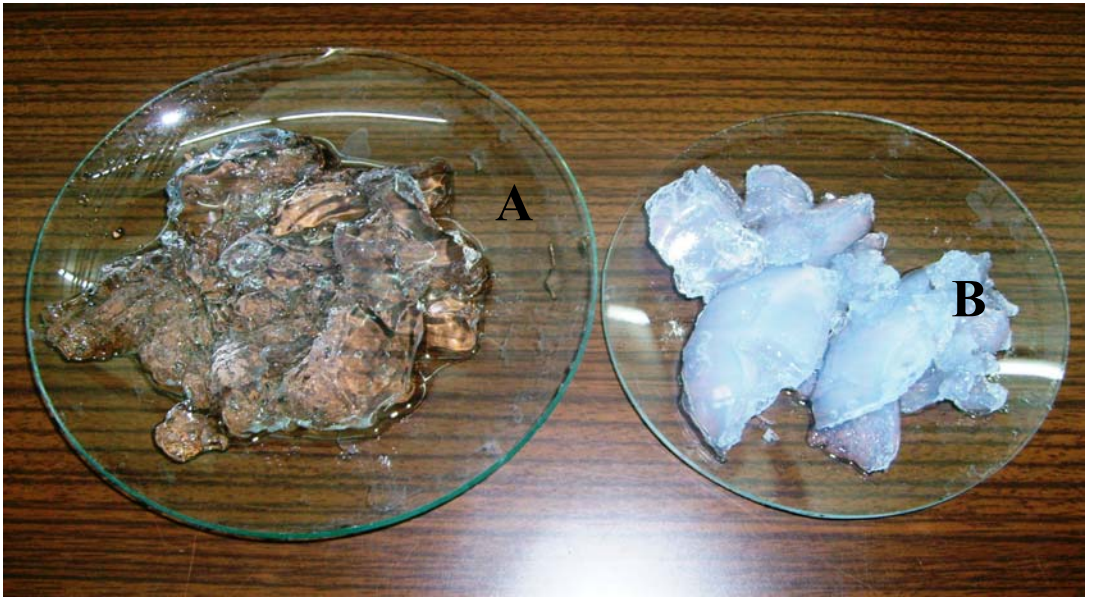
#### 4.7. AKRİLAMİD-METİLEN BİS(AKRİLAMİD) JELLERİNİN GÖRÜNÜMÜ



Şekil 4.19:  $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=200$ ;  $[H_2SO_4]=0.0125$ ;  $n_{AAm}/n_{NMBA}=20$  (A), 40 (B), 60 (C) ve 150 (D) olan hidrojellerin görünümü.



Şekil 4.20:  $n_{\text{AAm}}/n_{\text{Ce(IV)}}=200$ ;  $n_{\text{AAm}}/n_{\text{NMBA}}=20$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.025$  (A) ve  $0.05$  (B) mol/L olan hidrojenlerin görünümü.



Şekil 4.21:  $n_{\text{AAm}}/n_{\text{Ce(IV)}}=200$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.025$ ;  $n_{\text{AAm}}/n_{\text{NMBA}}=20$  (B) ve  $60$  (A) olan hidrojenlerin görünümü.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada akrilamidin, Ce(IV)-2, 3-dimerkaptosüksinik asit (DMSA) ve  $\text{KMnO}_4$ -2,3-dimerkaptosüksinik asit başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirildi. Ce(IV)-DMSA redoks sistemi ve N,N'-metilen bisakrilamid çapraz bağlayıcısı kullanılarak akrilamid-metilen bis(akrilamid) jelleri sentezlendi. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Sulu asidik çözeltide seryum(IV) sülfat kararlı bir maddedir. Başlatıcı olarak kullanılan Ce(IV) konsantrasyonu  $3.5 \times 10^{-2}$  mol/L iken polimerizasyon verimi en yüksek değere (%99.2) ulaştı. Ce(IV) =  $1.4 \times 10^{-3}$  mol/L konsantrasyon mertebesinde bile polimerizasyon reaksiyonu gerçekleşti ve polimer elde edildi. Seryum(IV) konsantrasyonunun polimer verimi üzerine etkisini incelemek için yapılan deneyler sonucunda monomer konsantrasyonu sabit tutulup Ce(IV) konsantrasyonu arttıkça verimin de arttığı görüldü.

$\text{KMnO}_4$ -DMSA ile yapılan deneylerde de başlatıcı olarak kullanılan  $\text{KMnO}_4$ 'ün konsantrasyonunun artışı ile verim arttı.  $\text{KMnO}_4$  konsantrasyonu  $2 \times 10^{-2}$  olduğunda verim %100'e ulaştı.

Polimerlerin molekül ağırlıkları incelendiğinde, Ce(IV) ve  $\text{KMnO}_4$ 'ün konsantrasyonlarının artmasıyla elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı azalmıştır. Başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla daha fazla aktif merkez oluştuğu ve oluşan aktif merkezlerin polimer zincirini sonlandırması, radikal başına düşen monomer sayısının azalması sebebiyle molekül ağırlığının azaldığı düşünülmektedir.

Ce(IV)-DMSA başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonu farklı sıcaklıklarda (20 °C, 30 °C, 40 °C, 60 °C) gerçekleştirildi. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça monomerin polimere dönüşüm yüzdesi azaldı. 20 °C'de verim %56.8 iken, 60 °C'de %20.5'e düştüğü gözlemlendi. Buna karşın sıcaklığın artışıyla polimerin molekül ağırlığında bir artış

gözlendi. Sıcaklık artışı ile oluşan etkin aktif merkez sayısının azaldığı, buna bağlı olarak molekül ağırlığının arttığı düşünülmektedir.

Sülfürik asit konsantrasyonu ile verim arasındaki ilişkiyi incelemek için yapılan deneyler sonucunda asit konsantrasyonu arttıkça verimin de arttığı gözlendi. Konsantrasyon artışı ile polimerin molekül ağırlığının azaldığı gözlendi.

Polimerizasyon reaksiyonlarında sürenin arttırılmasıyla verimde artış gözlenmiş, polimerin molekül ağırlığında ise önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Sentezlenen polimerlerin özellikleri spektrometrik yöntemlerle araştırıldı. Ce(IV)-DMSA başlatıcılı polimerizasyon reaksiyonunda Ce(IV)'ün indirgenmesi sonucu oluşan Ce(III)'ün varlığı ve polimer ile etkileşimi UV-Vis spektrometreyle incelendi. Başka yöntemle sentezlenen poliakrilamid çözeltisinin UV spektrumlarında 254 nm'de pik görülmedi. Ce(IV)-DMSA redoks sistemi kullanılarak sentezlenen poliakrilamidin UV spektrumlarında ise polimere bağlanan ya da serbest halde tutulan Ce(III) iyonları varlığından dolayı 254 nm'de pik gözlendi. Ce(IV) konsantrasyonu yükseldikçe ortamdaki Ce(III) konsantrasyonunda arttı, buna bağlı olarak polimere daha fazla Ce(III) bağlandı. Bu sebeple Ce(IV) konsantrasyonu arttıkça pik şiddeti de artış gösterdi.

AAm, DMSA ve DMSA uç gruplu PAAm'nin karakterizasyonunu incelemek için FT-IR spektrumlarından faydalanıldı. Akrilamidin FT-IR spektrumunda  $1620\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pik poliakrilamidin FT-IR spektrumunda gözlenmedi. Bu pikin akrilamidde bulunan  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  grubundan dolayı olduğu yorumlandı.

Foton korelasyon spektrometresi ile farklı konsantrasyonlarda Ce(IV) içeren polimerlerin partikül büyüklüğü dağılımı incelendi. Daha az oranda Ce(IV) başlatıcı içeren ve molekül ağırlığı daha fazla olan polimerlerin daha büyük partiküllü olduğu gözlendi.

Atomik absorpsiyon spektrometresi ile farklı konsantrasyonlarda  $\text{KMnO}_4$  içeren akrilamid polimerlerin absorbladığı Mn(II) miktarı saptandı.  $\text{KMnO}_4$ -DMSA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonu sonucu Mn(VII)'indirgenmesiyle oluşan Mn(II) iyonları

polimer tarafından absorblanır. Yapılan ölçümler sonucunda,  $\text{KMnO}_4$  konsantrasyonunun artışı ile  $\text{Mn(II)}$  oluşumunun da arttığı, bu sebeple, polimerin absorbladığı  $\text{Mn(II)}$  miktarının da arttığı görüldü.

$\text{Ce(IV)}$ -DMSA redoks çifti ve çapraz bağlayıcı (NMBA) kullanılarak akrilamid-metilen (bis)akrilamid hidrojelleri sentezlendi ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, asit konsantrasyonu ve başlatıcı konsantrasyonunun jelin şişme davranışları üzerine etkileri incelendi. Reaksiyon ortamında çapraz bağ konsantrasyonu arttıkça jelin su absorblama kapasitesinin azaldığı görüldü. Çünkü bu artışla ağ yapı içinde polimer zincirleri arasındaki boşluklar azaldı ve daha az miktarda su absorblandı. Aynı şekilde asit konsantrasyonu ve başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla da jelin denge şişme değerlerinin düştüğü gözlemlendi.

Farklı konsantrasyonlarda NMBA içeren hidrojellerin şişme kinetiği incelendi ve kinetik parametreleri hesaplandı. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça,  $n$  değerinin küçüldüğü görüldü.  $n_{\text{AAm}}/n_{\text{Ce(IV)}}=200$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.0125$  mol/L olan hidrojellerde sabit AAm konsantrasyonunda,  $n_{\text{AAm}}/n_{\text{NMBA}}=20$  iken  $n=0.4055$ ,  $n_{\text{AAm}}/n_{\text{NMBA}}=150$  iken  $n=0.4848$  bulunmuştur. Bu parametreler incelendiğinde sentezlenen hidrojellerin “ $n$ ”değerlerinin 0.5’ten küçük olduğu, difüzyon prosesinin Fickian difüzyon mekanizmasına uyduğu gözlemlendi.



## KAYNAKLAR

- [1] SAÇAK, M., 2002, *Polimer kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 975-8640-27-5.
- [2] AKAR, A., 1982, *Polimer kimyasına giriş*, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi yayınları, İstanbul.
- [3] McKETTA, J., CUNNINGHAM, W., 1992, *Encyclopedia of chemical processing and design, volume 39*, Marcel Dekker Inc., New York, 0-8247-2489-5.
- [4] ALLEN, S.G., BEVINGTON, J., 1989, *Comprehensive polymer science: Chain polymerization Part 1, volume 3; Specialty polymers, polymer processing, volume 7*, Pergamon Press, Great Britain, 0-08-032515-7.
- [5] TSURUTA, T., 2001, *Polimer kimyası*, Seç Yayınevi, İstanbul, 975-7670316.
- [6] SARAÇ, A.S., 1999, Redox polymerization, *Polymer Science*, 24, 1149-1204.
- [7] MISRA, G.S., BAJPAI, U.D.N., 1982, Redox polymerization, *Progress Polymer Science*, 8, 61-131
- [8] PALİT, S.R., KONAR, R.S., 1964, Permanganate-oxalic acid as an initiator of acrylonitrile polymerization in aqueous media:(III) Kinetics degree of polymerization, *Journal of Polymer Science Part A*, 2(4), 1731-1748.
- [9] PALİT, S.R., KONAR, R.S., 1962, Permanganate-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an initiator in aqueous media: (I) The initiating radical and general features, *Journal of Polymer Science*, 57, 609-615.
- [10] ERBİL, C., HEKİMOĞLU, E., SARAÇ, A.S., 1999, Interpretation of the chain structures of PMMAs, PANs and PAAs obtained by using Ce(IV) and KMnO<sub>4</sub> in combination with NTA and DTPA as initiator systems by FTIR spectroscopic analysis, *Polymer*, 40, 7409-7415.
- [11] ÖZEROĞLU, C., YALÇINYUVA, T., 2004, Oxidative polymerization of methyl methacrylate in acid-aqueous medium, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43(3), 731-743.
- [12] PRAMANICK, D., CHATTARJE, A.K., 1980, Mechanistic studies on ceric-thiourea-initiated polymerization of methyl methacrylate in acid-aqueous media from end group analysis, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18, 311-319.



- [13] ÖZEROĞLU, C., ERDOĞAN, S., 2005, Oxidative polymerization of acrylamide in the presence of thioglycolic acid, *Central European Journal of Chemistry*, 3(4), 705-720
- [14] ERBİL, C., CİN, C., SOYDAN, A.B., SARAÇ, A.S., 1993, Polyaminocarboxylic acids-Ce(IV) redox systems as an initiator in acrylamide polymerization, *Journal Appl. Polymer Science*, 47, 1643-1648.
- [15] ÖZEROĞLU, C., KURTOĞLU, A.E., 2001, The synthesis and characterization of acrylamide polymer containing R-(+)-cysteine end groups, *European Polymer Journal*, 37, 1053-1059.
- [16] MARK, H., OTHMER, D., 1979, *Encyclopedia of chemical technology 3. ed., volume 5*, John Wiley & Sons Inc., New York, 0-471-02041-9.
- [17] APAK, R., 1997, *Temel analitik kimya*, İ.Ü. Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, 975-404-372-8.
- [18] SNELL, F.D., HILTON, C.L., 1967, *Encyclopedia of industrial chemical analysis, volume 4*, John Wiley&Sons Inc., New York.
- [19] CONSIDINE, D.M., 1974, *Chemical and process technology encyclopedia*, Mc Graw-Hill Book Company, USA, 0-07-012423-X.
- [20] COLLINSON, E., OANTON, F., McNAUGHTON, G., 1957, The polymerization of acrylamide in aqueous solution, *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 53, 489-498.
- [21] SABAH, E., CENGİZ, İ., 2004, Poliakrilamidlerin iyonik gruplarının kömür hazırlama tesisi atıklarının çökeltme davranışına etkisi, *Türkiye 14. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, 2-4 Haziran Zonguldak*, 133-140.
- [22] KWAAMBWA, H.M., GOODWIN, J.W., HUGHES, R.W., REYNOLDS, P.A., 2007, Viscosity, molecular weight and concentration relationships at 298 K of low molecular weight cis-polyisoprene in a good solvent, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 294, 14-19.
- [23] CHEN, D., WANG, H., LU, L., WANG, X., 2006, A new approach to determination of Mark-Houwink parameters, *European Polymer Journal*, 36, 2639-2644.
- [24] BUCHHOLZ, F.L. (Editor), GRAHAM, A.T., 1997, *Modern superabsorbent polymer technology*, John Wiley&Sons Inc., New York, 0-471-19411-5.
- [25] LOWMAN, A. M., T.D. DZIUBLA, *Encyclopedia of Smart Materials Gels*, Drexel University, Philadelphia, 490 – 503.

- [26] MÜFTÜOĞLU, A. E., YAĞCI, Y., 2005, Fotopolimerizasyon yöntemiyle çaprazbağlı ve aşı kopolimerler hazırlanması, *İ.T.Ü. Dergisi/c Fen Bilimleri*, 3(1), 73-78.
- [27] NAGHASH, H. J., MASSAH, A., ERFAN, A., 2002, Free-radical crosslinking copolymerization of acrylamide and N, N'-methylenebis acrylamide by used Ce(IV)/polyethylene glycol and Ce(IV)/diethylmalonate redox initiator systems, *European Polymer Journal*, 38, 147-150.
- [28] HARLAND, R.S., PRUD'HOMME, R.K., 1992, Polyelectrolyte gels, properties, preparation and applications, *American Chemical Society*, Washington, 08412-2176-6
- [29] DURMAZ, S., OKAY, O., 2000, Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based hydrogels: synthesis and characterization *Polymer*, 41, 3693-3704.
- [30] ÇAYKARA, T., AKÇAKAYA, İ., 2006, Synthesis and network structure of ionic poly(N,N-dimethylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: Comparison of swelling degree with theory, *European Polymer Journal*, 42, 1437-1445.
- [31] MOLLOY, P.J., SMITH, M.J., COWLING, M.J., 2000, The effects of salinity and temperature on the behaviour of polyacrylamide gels, *Materials and Design*, 21, 169-174.
- [32] QUI, Y., PARK, K., 2001, Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53, 321-339.
- [33] GALAEV, I.Y., MATTIASSON, B., 1999, Smart Polymers And What They Could Do In Biotechnology And Medicine, *TIBTECH*, 17, 335-34.
- [34] SCHMALJOHANN, D., 2006, Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58, 1655-1670.
- [35] CHAUHAN, G.S., SINGH, B., SHARMA R.K., VERMA, M., JASWAL, S.C., SHARMA, R., 2006, Use of biopolymers and acrylamide-based hydrogels for sorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  ions from their aqueous solutions, *Desalination*, 197, 75-81.
- [36] GÜMÜŞDERELİOĞLU, M., AYHAN, H., 2002, Tıbbın geleceği: Biyomalzemeler, *Bilim Teknik Dergisi Eki: Yeni Ufuklara, Biyomalzemeler*, 416, 8.
- [37] JEONG, B., CHOI, Y.K., BAE, Y.H., ZENTNER, G., KIM, S.W., 1999, New biodegradable polymers for injectable drug delivery systems, *Journal of Controlled Release*, 62, 109-114

- [38] YAN, H., TSUJII, K., 2005, Potential application of poly(N-isopropylacrylamide) gel containing polymeric micelles to drug delivery systems, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 46, 142-146.
- [39] WU, J., WEI, W., WANG, L., SU, Z., MA, G., 2007, A thermosensitive hydrogel based on quaternized chitosan and poly(ethylene glycol) for nasal drug delivery system, *Biomaterials*, 28, 2220-2232.
- [40] HSIUE, G., GUU, J., CHENG, C., 2001, Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) film as a drug delivery system for pilocarpine, *Biomaterials*, 22, 1763-1769.
- [41] EMİK S., GÜRDAĞ, G., 2006, Synthesis and swelling behaviour of thermosensitive Poly(N-isopropyl acrylamide-co-sodium-2-acrylamido-2-methyl propane sulfonate) and Poly(N-isopropyl acrylamide-co-sodium-2-acrylamido-2-methyl propane sulfonate-co-glycidyl methacrylate) hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 428-438.
- [42] POURJAVADI, A., KURDTABAR, M., MAHDAVINIA, G.R., HOSSEINZADEH, H., 2006, Synthesis and superswelling behaviour of a novel protein based superabsorbent hydrogel, *Polymer Bulletin*, 57, 813-824.
- [43] ZHAO, Y., SU, H., FANG, L., TAN, T., 2005, Superabsorbent hydrogels from poly(aspartic acid) with salt-temperature- and pH-responsiveness properties, *Polymer*, 46, 5368-5376.
- [44] NI, C., ZHU, X., 2004, Synthesis and swelling behaviour of thermosensitive hydrogels based on N-substituted acrylamides and sodium acrylate, *European Polymer Journal*, 40, 1075-1080.
- [45] GÜRDAĞ, G., ÇAVUŞ, S., 2006, Synthesis and swelling behaviour of poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate-co-N-hydroxymethyl acrylamide) hydrogels, *Polymers for Advanced Technologies*, 17, 878-883.
- [46] DURMAZ SEZGİNGİL, S., OKAY, O., 2005, Çözelti içinde çapraz bağlanabilen poli(izobütilen) esaslı jeller, *İTÜ dergisi/c Fen bilimleri*, 3(1), 51-58.
- [47] XUE, W., CHAMP, S., HUGLIN, M., 2001, New superabsorbent thermoreversible hydrogels, 42, 2247-2250.
- [48] YUSUFOĞLU, A., ÇELİK, H., HASDEMİR, B., 2001, *Deneysel organik kimya*, İ.Ü. Basımevi Müdürlüğü, İSTANBUL, 975-404-620-4

## **ÖZGEÇMİŞ**

1982 yılında İstanbul’ da doğdum. 2000 yılında Kemal Hasođlu Y. D. A. Lisesi, 2005 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun oldum. 2006 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fiziksel Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitime başladım, řu an eğitime devam etmekteyim.



