



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

130800

YÜKSEK LİSANS TEZİ

UYARIYA DUYARLI HİDROJELLER

Serkan EMİK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Gülten GÜRDAĞ

HAZİRAN 2003

İSTANBUL

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma, 14.07.2003 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında, Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Süleyman Tanyolaç



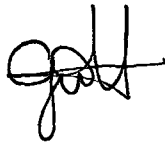
Prof. Dr. M. Ali Gürkaynak



Prof. Dr. Saadet Pabuccuoğlu



Doç. Dr. Ahmet Kaşgöz



Yard. Doç. Dr. Gülten Gürdağ

Danışman

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 1693/15082001

ÖNSÖZ

Bu tez ile sunulan çalışmada, sıcaklığa duyarlı N-izopropilakrilamid esaslı jeller sentezlenmiştir. Sentezlenen jellerin, sıcaklığa ve zamana göre şişme ve büzülme davranışları belirlenmiştir.

Tez çalışmalarım esnasında, bana her zaman destek olan, bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösterip beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Yard. Doç. Dr. Gülten Gürdağ'a teşekkürlerimi sunarım

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince, ilgi ve desteğini her zaman hissettiğim, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Saadet Pabuccuoğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmalarım esnasında katkılarını esirgemeyen emekli Hocamız Sayın Prof. Dr. Murat Orbay'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm Yüksek Lisan dönemim boyunca bana her zaman destek olan ve yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Ahmet Kaşgöz, Yard. Doç. Dr. Tuncer Yalçinyuva, Dr. Tülin Banu İyim, Dr. Işıl Acar, Dr. Hasine Kaşgöz, Ar. Gör. Ali Durmuş, Yrd. Doç. Gamze Güçlü ve Dr. Hüseyin Deligöz'e teşekkür ederim.

Üniversite ve yüksek lisans öğrenimim boyunca manevi desteğini her zaman hissettiğim Doç. Dr. Esin Evman'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm öğrenim hayatım boyunca hep yanımda olan ve beni destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER LİSTESİ	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ	X
ÖZET	XII
SUMMARY	XIII

I. GİRİŞ	1
I.1. HİDROJELLER.....	1
I.1.1. Genel Bilgi	1
I.1.2. Hidrojellerin eldesi ve yapısı	2
I.1.3. Jellerin Şişme Davranışı	6
I.1.4. Jellerin Faz Geçişi	10
I.1.4.1. Van der Waals Etkileşimleri	11
I.1.4.2. Hidrofobik Etkileşimler	11
I.1.4.3. Hidrojen Bağları	12
I.1.4.4. İyonik Etkileşimler	12
I.2. UYARIYA DUYARLI HİDROJELLER	13
I.2.1. Genel Bilgi	13
I.2.2. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller	13
I.2.2.1. Genel Bilgi	13
I.2.2.2. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojellerin Hazırlanması	19
I.2.2.3. LCST Ölçüm Yöntemleri	21
I.2.2.4. Çapraz Bağlar Arasındaki Ortalama Molekül Ağırlığı (M_c) Tayini.....	23
I.2.2.5. Çapraz Bağ Yoğunluğu Tayini	24
I.2.2.6. Kinetik Şişme Ölçümleri	26
I.2.2.7. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojellerin Kullanım Alanları	27
I.2.2.7.1. Ayırma Prosesleri.....	28

I.2.2.7.2. Biyolojik Uygulamalar	31
I.2.2.7.2.1. İlaç Taşınımı	31
I.2.2.7.2.2. Enzim Tutuklanması (İmmobilizasyonu)	32
I.2.3. pH'a Duyarlı Hidrojeller	33
I.2.4. Işığa Duyarlı Hidrojeller	34
I.2.5. Biyokimyasal Maddelere Duyarlı Hidrojeller	35
I.2.6. Diğer Uyarıya Duyarlı Hidrojeller	35
II. MALZEME VE YÖNTEM.....	36
II. 1. KİMYASAL MADDELER.....	36
II. 2. CİHAZLAR.....	36
II. 2. 1. Su Banyosu	36
II. 2. 2. DSC	36
II.2.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)	37
II.2.4. Kurutucu (Freeze-Dryer)	37
II.2.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	37
II. 3. YÖNTEMLER.....	38
II. 3. 1. NaAMPS Eldesi	38
II. 3. 2. Hidrojel Üretimi	38
II. 3. 3. LCST Ölçüm Yöntemi	39
II. 3. 4. Şişme Denge Değeri Ölçümleri	39
II. 3. 5. Şişme Kinetiği Ölçümleri	39
II. 3. 6. Büzülme Kinetiği Ölçümleri.....	39
II.3.7. SEM Analizleri	40
II.3.8. Hidrojel Hazırlama Bileşimleri.....	40
III. BULGULAR	43
III.1. Şişme Denge Değerleri	43
III.2. Hidrojellerin LCST Ölçümleri	54
III.3. Kinetik Şişme Ölçümleri.....	70
III.4. Kinetik Büzülme Ölçümleri	78
III.5. SEM Analizleri.....	86
III.6. FTIR Analizleri	94

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	99
V. KAYNAKLAR.....	103
VI. ÖZGEÇMİŞ	111



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil I.1. Hidrojel yapıları.....	4
Şekil I. 2. Polimer zincirlerinin çapraz bağlanması.....	5
Şekil I. 3. HEMA ve EGDM'in çapraz bağlanması.....	6
Şekil I. 4. Kuru ve kısmen şişmiş hidrojellerin şişme prosedürü.....	7
Şekil I. 5. Jellerin faz geçişini etkileyen dört ana etkileşim türü.....	11
Şekil I. 6. N-izopropilakrilamid monomeri.....	14
Şekil I. 7. Linear.pNIPAm'ın bulutlanma noktası ve DSC yöntemleri ile LCST değerinin belirlenmesi (polimer konsantrasyonu:0,4mg/ml).....	22
Şekil I. 8. Gerilim-Gerinin Ölçüm Cihazı.....	25
Şekil I. 9. Şişme kinetiği ölçüm sistemi.....	27
Şekil I. 10. Ayırma prosesleri için akış şeması.....	29
Şekil I. 11. pNIPAm jelleri ile ilaç salımı.....	32
Şekil I. 12. p(NIPAm-NaAMPS) jelinin değişik pH'lardaki şişme mekanizması.....	34
Şekil III. 1. Değişik miktarlarda çapraz bağlama vasıtası içeren pNIPAm'ın oda sıcaklığındaki şişme denge değerleri.....	49
Şekil III. 2. Hidrojellerin komonomer miktarına göre şişme denge değerlerinin değişimi.....	49
Şekil III. 3. Hidrojellerin NMBA miktarına göre şişme denge değerlerinin değişimi...	50
Şekil III. 4. p(NIPAm-GMA) kopolimerlerinin oda sıcaklığında şişme denge değerlerinin komonomer bileşimi ile değişimi.....	50
Şekil III. 5. p(NIPAm-NaAMPS-GMA) terpolimerlerinin, oda sıcaklığındaki şişme denge değerlerinin komonomer bileşimi ile değişimi.....	51
Şekil III. 6. %0.75 (mol) çapraz bağlama vasıtası ile hazırlanan kopolimerlerin değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.....	52
Şekil III. 7. %1 (mol) çapraz bağlama vasıtası ile hazırlanan kopolimerlerin değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.....	52
Şekil III. 8. %1.25 (mol) çapraz bağlama vasıtası ile hazırlanan kopolimerlerin değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.....	53
Şekil III. 9. Molce %1.5 oranında çapraz bağlama vasıtası ile hazırlanan terpolimerlerin şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....	53

Şekil III. 10. Molce %1 oranında çapraz bağlama vasıtası ile hazırlanan terpolimerlerin şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....	54
Şekil III. 11. p(NIPAm-AMPS)/0.75NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.....	54
Şekil III. 12. p(NIPAm-AMPS)/1NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.....	55
Şekil III. 13. p(NIPAm-AMPS)/1.25NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.....	56
Şekil III. 14. p(NIPAm-1AMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait DSC eğrileri.....	56
Şekil III. 15. p(NIPAm-2AMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait DSC eğrileri.....	57
Şekil III. 16. p(NIPAm-3AMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait DSC eğrileri.....	58
Şekil III. 17. p(NIPAm-NaAMPS)/0.75NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.....	58
Şekil III. 18. p(NIPAm-NaAMPS)/1NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.....	59
Şekil III. 19. p(NIPAm-NaAMPS)/1.25NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.....	60
Şekil III. 20. p(NIPAm-NaAMPS)/1.5NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.....	60
Şekil III. 21. p(NIPAm-1NaAMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1, 1.25 ve 1.5) ait DSC eğrileri.....	61
Şekil III. 22. p(NIPAm-2NaAMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1, 1.25 ve 1.5) ait DSC eğrileri.....	62
Şekil III. 23. p(NIPAm-3NaAMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1, 1.25 ve 1.5) ait DSC eğrileri.....	62
Şekil III. 24. p(NIPAm-GMA)/1NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.....	63
Şekil III. 25. 1GMA/1NMBA, 1NaAMPS/1NMBA ve 1NaAMPS/1GMA/1NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.....	64
Şekil III. 26. 2GMA/1NMBA, 2NaAMPS/1NMBA ve 2NaAMPS/2GMA/1NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.....	65
Şekil III. 27. 3GMA/1NMBA, 3NaAMPS/1NMBA ve 3NaAMPS/3GMA/1NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.....	65
Şekil III. 28. p(NIPAm-NaAMPS-GMA)/1NMBA terpolimerlerine ait DSC eğrileri.....	66
Şekil III. 29. p(NIPAm-NaAMPS-GMA)/1.5NMBA terpolimerlerine ait DSC eğrileri.....	66
Şekil III. 30. p(NIPAm- co-1NaAMPS-1GMA)/1.5NMBA ve p(NIPAm-1NaAMPS)/1.5 NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.....	68

Şekil III. 31. p(NIPAm- co-2NaAMPS-2GMA)/1.5NMBA ve p(NIPAm-2NaAMPS)/1.5 NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.	68
Şekil III. 32. p(NIPAm-3NaAMPS-3GMA)/1.5NMBA ve p(NIPAm-3NaAMPS)/1.5 NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.....	69
Şekil III. 33. p(NIPAm-NaAMPS)/0.75NMBA kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.	70
Şekil III. 34. p(NIPAm-NaAMPS)/1NMBA kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.	71
Şekil III. 35. p(NIPAm-NaAMPS)/1.25NMBA kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.	71
Şekil III. 36. p(NIPAm-AMPS)/0.75NMBA kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.	72
Şekil III. 37. p(NIPAm-AMPS)/1NMBA kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.	72
Şekil III. 38. p(NIPAm-AMPS)/1.25NMBA kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.	73
Şekil III. 39. p(NIPAm-1NaAMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.	73
Şekil III. 40. p(NIPAm-2NaAMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.	74
Şekil III. 41. p(NIPAm-3NaAMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.	74
Şekil III. 42. p(NIPAm-1AMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.	75
Şekil III. 43. p(NIPAm-2AMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.	76
Şekil III. 44. p(NIPAm-3AMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.	76
Şekil III. 45. p(NIPAm-NaAMPS-GMA)/1NMBA terpolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.	77
Şekil III. 46. p(NIPAm-NaAMPS-GMA)/1.5NMBA terpolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.	78
Şekil III. 47. p(NIPAm-NaAMPS)/0.75NMBA kopolimerlerinin 55°C'deki şişme	

denge değerlerinin zamanla değişimi.	79
Şekil III. 48. p(NIPAm-NaAMPS)/1NMBA kopolimerlerinin 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.	79
Şekil III. 49. p(NIPAm-1NaAMPS) kopolimerlerinin (%NMBA=0.75, 1, 1.25 ve 1.5) 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.	80
Şekil III. 50. p(NIPAm-2NaAMPS) kopolimerleriin (%NMBA=0.75, 1, 1.25 ve 1.5) 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.	80
Şekil III. 51. p(NIPAm-3NaAMPS) kopolimerlerinin (%NMBA=0.75, 1, 1.25 ve 1.5) 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.	81
Şekil III. 52. p(NIPAm-AMPS)/0.75NMBA kopolimerlerinin 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.	81
Şekil III. 53. p(NIPAm-AMPS)/1NMBA kopolimerlerinin 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.	82
Şekil III. 54. p(NIPAm-AMPS)/1.25NMBA kopolimerlerinin 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.	82
Şekil III. 55. p(NIPAm-1AMPS) kopolimerlerinin (%NMBA=0.75, 1 ve 1.25) 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.	83
Şekil III. 56. p(NIPAm-2AMPS) kopolimerlerinin (%NMBA=0.75, 1 ve 1.25) 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.	83
Şekil III. 57. p(NIPAm-3AMPS) kopolimerlerinin (%NMBA=0.75, 1 ve 1.25) 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.	84
Şekil III. 58. p(NIPAm-NaAMPS-GMA)/1NMBA terpolimerlerinin 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.	84
Şekil III. 59. p(NIPAm-NaAMPS-GMA)/1.5NMBA terpolimerlerinin 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.	85
Şekil III. 60. pNIPAm/1NMBA polimerinin 50X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.	87
Şekil III. 61. pNIPAm/1NMBA polimerinin 100X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	87
Şekil III. 62. p(NIPAm/3AMPS)1NMBA kopolimerinin 50X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	88
Şekil III. 63. p(NIPAm/3AMPS)1NMBA kopolimerinin 100X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	88

Şekil III. 64. p(NIPAm/3AMPS)1.25NMBA kopolimerinin 50X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	89
Şekil III. 65. p(NIPAm/3AMPS)1.25NMBA kopolimerinin 100X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	89
Şekil III. 66. p(NIPAm/3NaAMPS)0.75NMBA kopolimerinin 50X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	90
Şekil III. 67. p(NIPAm/3NaAMPS)0.75NMBA kopolimerinin 100X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	90
Şekil III. 68. p(NIPAm/3NaAMPS)1NMBA kopolimerinin 50X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	91
Şekil III. 69. p(NIPAm/3NaAMPS)1NMBA kopolimerinin 100X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	91
Şekil III. 70. p(NIPAm/3NaAMPS)1.25NMBA kopolimerinin 50X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	92
Şekil III. 71. p(NIPAm/3NaAMPS)1.25NMBA kopolimerinin 100X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	92
Şekil III. 72. p(NIPAm/3NaAMPS/3GMA)1NMBA terpolimerinin 50X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	93
Şekil III. 73. p(NIPAm/3NaAMPS/3GMA)1NMBA terpolimerinin 100X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.....	93
Şekil III. 74. Bazı hidrojellere ait FTIR eğrileri.	94
Şekil III. 75. Bazı hidrojellere ait FTIR eğrileri.	95

TABLO LİSTESİ

Tablo I.1. Sulu ortamda redoks tipi başlatıcı sistemleri	19
Tablo I.2. Bazı çalışmalardaki polimerizasyon ortamı, başlatıcı-hızlandırıcı sistemi ve çapraz bağlama vasıtaları.....	21
Tablo I.3. Ayırma proseslerinde kullanılan jellerin verimliliği	30
Tablo I.4. pNIPAm jelleri ile ilaç taşınımı prosesleri	31
Tablo II.1. Çapraz bağlı pNIPAm hazırlama bileşimi	40
Tablo II.2. Çapraz bağlı p(NIPAm-AMPS) kopolimerleri hazırlama bileşimi	41
Tablo II.3. Çapraz bağlı p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerleri hazırlama bileşimi.....	41
Tablo II.4. Çapraz bağlı p(NIPAm-GMA) kopolimerleri hazırlama bileşimi.....	42
Tablo II.5. Çapraz bağlı p(NIPAm-NaAMPS-GMA) terpolimerleri hazırlama bileşimi.....	42
Tablo III.1. Hidrojellerin oda sıcaklığındaki şişme denge değerleri	43
Tablo III.2. %0.75 oranında çapraz bağlama vasıtası (NMBA) içeren monomer karışımından hazırlanmış NIPAm/AMPS ve NIPAm/NaAMPS kopolimerlerinin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.....	44
Tablo III. 3. %1 oranında çapraz bağlama vasıtası (NMBA) içeren monomer karışımından hazırlanmış NIPAm/AMPS ve NIPAm/NaAMPS kopolimerlerinin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.....	46
Tablo III.4. %1.25 oranında çapraz bağlama vasıtası (NMBA) içeren monomer karışımından hazırlanmış NIPAm/AMPS ve NIPAm/NaAMPS kopolimerlerinin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.....	46
Tablo III.5. %1.5 oranında çapraz bağlama vasıtası (NMBA) içeren monomer karışımından hazırlanmış NIPAm/NaAMPS kopolimerlerinin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri	47
Tablo III.6. %1 oranında çapraz bağlama vasıtası (NMBA) içeren monomer karışımından hazırlanmış NIPAm/GMA kopolimerlerinin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri	47
Tablo III.7. %1 oranında çapraz bağlama vasıtası (NMBA) içeren monomer karışımından hazırlanmış NIPAm/NaAMPS/GMA terpolimerlerinin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.....	48

Tablo III.8. %1.5 oranında çapraz bağlama vasıtası (NMBA) içeren monomer karışımından hazırlanmış NIPAm/NaAMPS/GMA terpolimerlerinin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri	48
Tablo III.9. Karakteristik bağlara ait FTIR bantları	96



ÖZET

UYARIYA DUYARLI HİDROJELLER

Bu çalışmada sıcaklığa duyarlı hidrojeller elde etmek amacıyla, N-izopropilakrilamid (NIPAm) monomeri yanında 2-akrilamido-2-metilpropansulfonik asit (AMPS), 2-akrilamido-2-metilpropansulfonik asit sodyum tuzu (NaAMPS) ve glisidimetakrilat (GMA) komonomerleri ve N,N'-metilenbis akrilamid (NMBA) çapraz bağlama vasıtası kullanılmıştır. Polimerizasyon reaksiyonları molce %1, %2 ve %3 komonomer ve molce %0.75, %1 ve % 1.25 oranlarında çapraz bağlama vasıtası (NMBA) varlığında, +4°C'da, sulu çözeltide gerçekleştirilmiştir. Ayrıca molce birbirine eşit oranda NaAMPS ve GMA içeren xNIPAM/yNaAMPS/yGMA terpolimerleri de hazırlanmıştır. Hidrojellerin alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) değerleri, Differential Scanning Calorimetry (DSC) analizi ile belirlenmiş olup, farklı sıcaklıklardaki denge şişme değerleri ile şişme (oda sıcaklığında) ve büzülme (55°C'da) değerlerinin zamanla değişiminden yararlanarak zamana göre şişme ve büzülme davranışları belirlenmiştir.

Eşit miktarda NMBA (%mol) içeren hidrojellerde, polimerin yapısında bulunan hidrofilik AMPS veya NaAMPS komonomerlerinin miktarının artması ile oda sıcaklığındaki denge şişme değerlerinin arttığı ve sıcaklığa duyarlılık davranışının değiştiği, su salımının belli bir sıcaklıkta gerçekleşmeyip, bu sıcaklık aralığının genişlediği belirlenmiştir. Ayrıca aynı %komonomer miktarına sahip hidrojellerde, %NMBA miktarı arttıkça muhtemelen yapıdaki zincirler arası ortalama molekül ağırlığı (M_c) dağılımının çok geniş olması nedeniyle su salımının değişik sıcaklıklarda ve sürekli olarak gerçekleştiği ve yine %NMBA miktarının artması ile oda sıcaklığındaki denge şişme ve şişme hızı değerleri ile nihai şişme oranı değerlerinin azaldığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Sıcaklığa duyarlı hidrojeller, şişme oranı, LCST, şişme kinetiği.

SUMMARY

STIMULI SENSITIVE HYDROGELS

The aim of this work was to prepare thermosensitive hydrogels from monomers of N-isopropylacrylamide (NIPAm), 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS), 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid Na salt (NaAMPS) and glycidylmethacrylate (GMA) in presence of a crosslinking agent of N-methylenebisacrylamide (NMBA). Polymerization reactions were carried out at various comonomer concentrations i.e. 1 (mole)%, 2 (mole)%, 3 (mole)% and at various concentrations of crosslinking agent in aqueous solution at 4°C. In addition, xNIPAm/yNaAMPS/zGMA terpolymers containing equal molar amounts of NaAMPS and GMA were also prepared. Lower critical solution temperature (LCST) values of hydrogels were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). Equilibrium swelling ratios of NIPAm copolymers were determined both at room temperature and at different temperatures (5,30,40,50 °C). Swelling and deswelling behaviors of copolymers were studied by determining variation of swelling ratio or deswelling ratios copolymers with time.

In NIPAm/AMPS or NIPAm/NaAMPS copolymers, containing equal amounts of NMBA but different amounts of AMPS or NaAMPS, the increase in amount of hydrophilic comonomer AMPS or NaAMPS led to an increase in equilibrium swelling ratios of copolymers. It was also observed that when the hydrophilic comonomer content increased water release occurred not in a given temperature discontinuously on the contrary in a wide temperature range continuously. In hydrogels with constant and equal comonomer contents, the increase in NMBA content of copolymer were led to possibly a high molecular weight distribution and for that reason a continuous water release was observed. Increase in NMBA contents of copolymers decreased the values of equilibrium swelling ratios, swelling ratios and swelling rates.

Keywords: Thermosensitive Hydrogels, swelling ratio, swelling kinetic, LCST.

RESEARCHER'S SIGNATURE
DATE

I. GİRİŞ

Jeller her yerde karşılaşılan maddelerdir. Vücudumuzda birçok organ ya jel yapısındadır ya da yüzeyleri jelle kaplıdır. 1940'lı yıllardan beri endüstriyel amaçlı kullanımlar için bir çok sentetik jel geliştirilmiştir [1]. Jeller ayırma proseslerinde, ilaç salım sistemlerinde, çocuk bezlerinde süperabsorblayıcı, elektroforez yöntemlerinde moleküler elek, kontak lens ve yapay organ yapımında, inşaat sektöründe, yiyeceklerin depolanmasında nem tutucu olarak bir çok alanda kullanılmaktadır [1]. Kullanım alanlarının çok geniş olması jellere gösterilen ilginin son yıllarda da katlanarak artmasına neden olmuştur.

I.1. HİDROJELLER

I.1.1. Genel Bilgi

Hidrojeller ya da su içeren jeller, suda çözünmeyen hidrofilik polimerlerdir. Suda çözünmeyip şişebilen yani suyun büyük kısmını absorbe ederek yapıları içerisine alabilen, üç boyutlu şebekeler olan jeller, jelatin ve alginatlar gibi hem doğal hem de sentetik polimerleri kapsamaktadır. Suda bir denge hacmine kadar şişerler ancak şekillerini korurlar. Hidrofillik, $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-SO_3H$ vb. gibi hidrofil grupların; çözünmezlik ve şekil kararlılığı ise üç boyutlu ağ yapının varlığından kaynaklanmaktadır [2].

Hidrojellerin absorpladığı su miktarı oldukça fazladır, hatta süper absorblayıcı polimerlerde olduğu gibi kendi ağırlığının 1000 katına kadar ulaşabilirler. Jeller, yiyeceklerde kıvamlaştırıcı, ilaçlarda çözünürlük iyileştirici olarak veya kontrollü salım için özellikle ağızdan alınan ilacın çok çabuk diffüzenmemesini sağlamak için kullanılmaktadır. Bitkilere sürekli su sağlanmasında, teknik ve elektronik aletlerin korozyon ve kısa devre oluşumundan korunmasında hidrojellerden faydalanılmaktadır. Elektroforez ve kromatografide, jel yapısının diffüzyon özelliklerinden faydalanılmaktadır. Fotoğraf teknolojisinde, ışığı geçirebilmeleri ve ışığa hassas bileşikler bulundurabilmelerinden dolayı hidrojeller kullanılmaktadır [1].

Hidrojeller, yüklerine göre:

- Nötral
- Anyonik

- Katyonik
- Amfoterik

Mekanik ve yapısal karakterlerine göre:

- Afine
- Fantom (bileşik) yapılı

Hazırlama yöntemine göre:

- Homopolimer
- Kopolimer
- Multipolimer
- İç içe geçmiş ağ (Interpenetrating network: IPN) yapılı polimer

Fiziksel yapısına göre:

- Amorf,
- Yarı-kristal,
- Hidrojen-bağlı,
- Süper moleküler ağ,
- Hidrokolloidal yığın

olarak sınıflandırılmaktadırlar [3-5]. Diğer bir sınıflama ise “alışılmış” ve “uyarıya duyarlı” jeller şeklindedir [6].

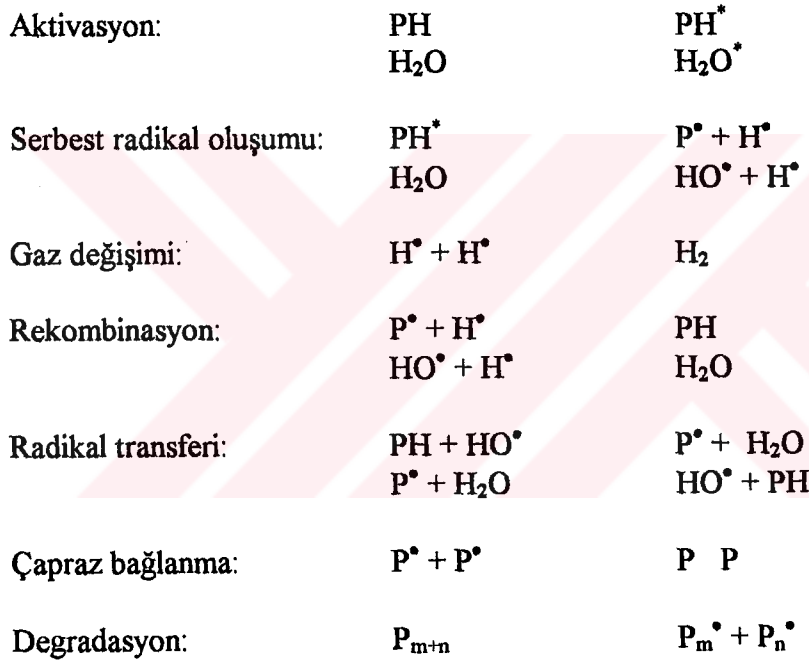
I.1.2. Hidrojellerin eldesi ve yapısı

Çapraz bağlı yapılar ikiden fazla fonksiyonel gruba sahip olan monomerlerden hazırlanırlar. Hidrojeller, monomerlerin primer veya sekonder bağlarla polimerik şebekeler halinde çapraz bağlanması suretiyle hazırlanmaktadır. Fiziksel olarak çapraz bağlı şebekelerde, şebeke yapısı ya Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan etkileşimlerle ya da hidrojen bağları, genellikle çok değerlikli metal katyonları ile oluşan sekonder bağlar vasıtası ile elde edilebilir. Bu durumda, “iyonotropik jel” olarak adlandırılmaktadır. Primer çapraz bağlı şebekeler ise, ya bifonksiyonel monomerler veya çok fonksiyonlu çapraz bağlama vasıtası kullanmak ya da reaktif uç gruplar içeren zincirsel polimerler kullanmak suretiyle hazırlanabilir. Uç gruplar özellikle biyopolimer şebekenin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Kullanılan çapraz bağlayıcının miktarı arttıkça hidrojellerin şişme özelliği azalmaktadır [6].

Hidrojellerin yapısı çok nadiren ideal yapıya uyar. Şekil I.1a kovalent bağlarla oluşmuş dört adet çapraz bağ içeren ideal bir makromoleküler yapıyı göstermektedir. Burada M_c çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığıdır. Bununla birlikte olası çok fonksiyonel bağların varlığı veya fiziksel moleküler dolaşıklık (I.1c), yarı sürekli bağlantı rolünü oynar. Şekil I.1d ve 1e molekülleri ideal olmayan hidrojellerin yapısına

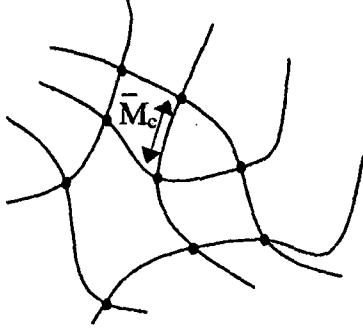
örnek olarak gösterilebilir. Bunlardan 1d'de reaksiyona girmemiş fonksiyonel uç, 1e'de ise zincir halkası oluşumu gösterilmiştir. Tüm bu farklılıklar, ağ yapılı bir polimerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerini etkilemektedir.

Çapraz bağlı hidrojeller, ışıma ile çapraz bağlanma veya kimyasal reaksiyonla çapraz bağlanma ile elde edilmektedir. Bir polimerin çapraz bağlanmasında γ -ışınları, X-ışınları veya UV-ışınları ya da elektron ışınları demeti kullanılabilir. Tipik bir zincir reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir. Burada, PH çapraz bağlanmamış polimer bir yapıyı, \cdot aktifleşmiş hali ve \cdot bir serbest radikali gösterir.

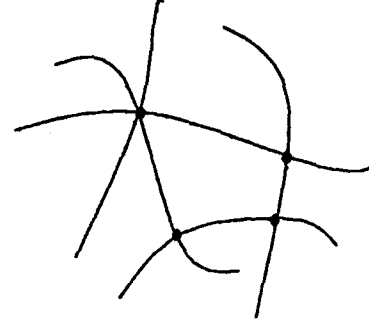


Polimer oluşumu esnasında meydana gelen bazı prosesler Şekil I.2'de görülmektedir. Kimyasal reaksiyonla çapraz bağlanma, bir veya daha fazla türde monomerle, az miktardaki birden fazla fonksiyonel grup içeren bir monomer arasındaki kopolimerizasyon/çapraz bağlanma reaksiyonudur. 2-hidroksietilmetakrilat'ın (HEMA) etilenglikoldimetakrilat (EGDM)'la çapraz bağlanması bu reaksiyona örnek olarak gösterilebilir. (Şekil I. 3)

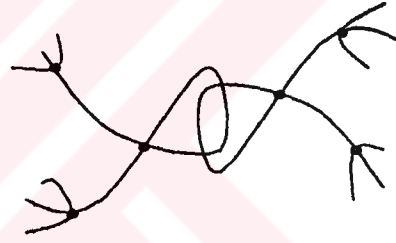
Kimyasal çapraz bağlanma en az iki fonksiyonel gruba sahip küçük molekül ağırlıklı bir çapraz bağ vasıtasının kullanımını gerektirir. Çapraz bağ vasıtası, sahip olduğu iki veya daha fazla fonksiyonel gruba, iki yüksek molekül ağırlıklı uzun zinciri birbirine bağlar.



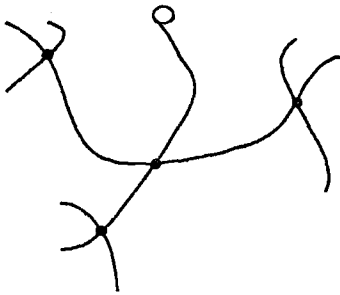
(a) İdeal makromoleküler ağ



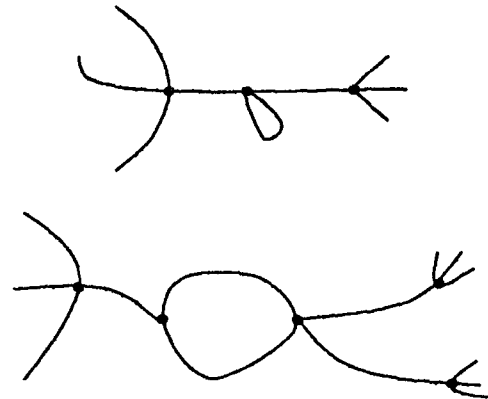
(b) Ağ ile çok fonksiyonel bağlantılar



(c) Fiziksel dolaşıklık

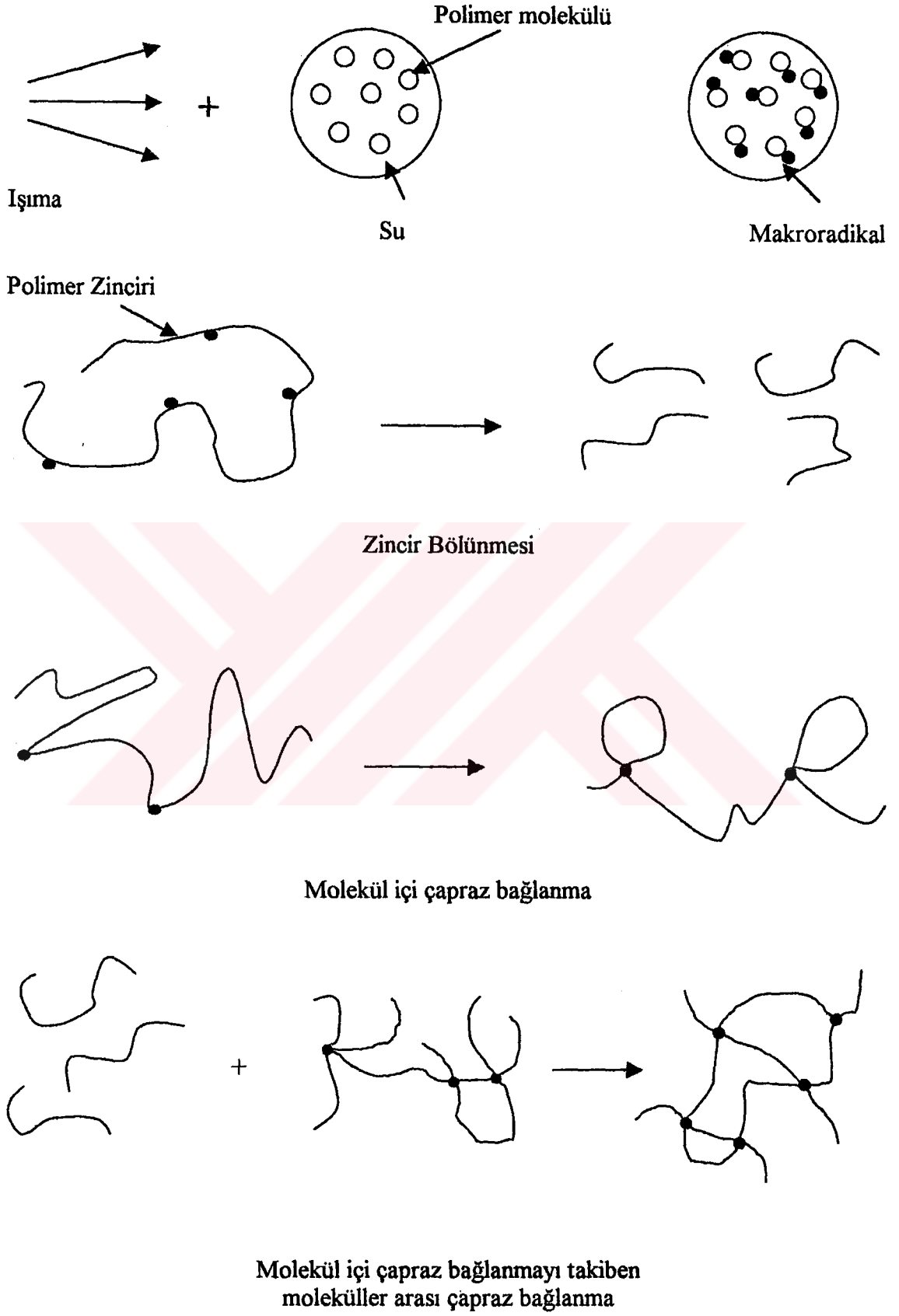


(d) Doymamış fonksiyonel uç

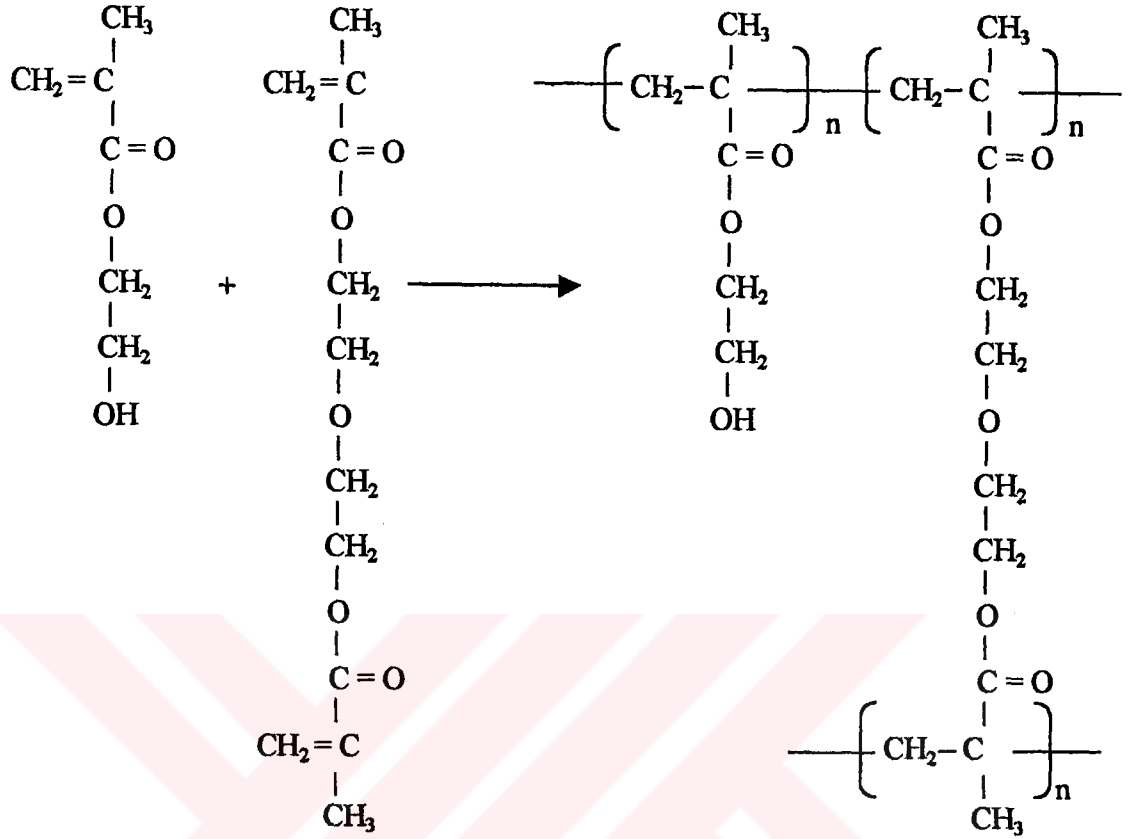


(e) Halkalar

Şekil I.1. Hidrojel yapıları.



Şekil I. 2. Polimer zincirlerinin çapraz bağlanması.

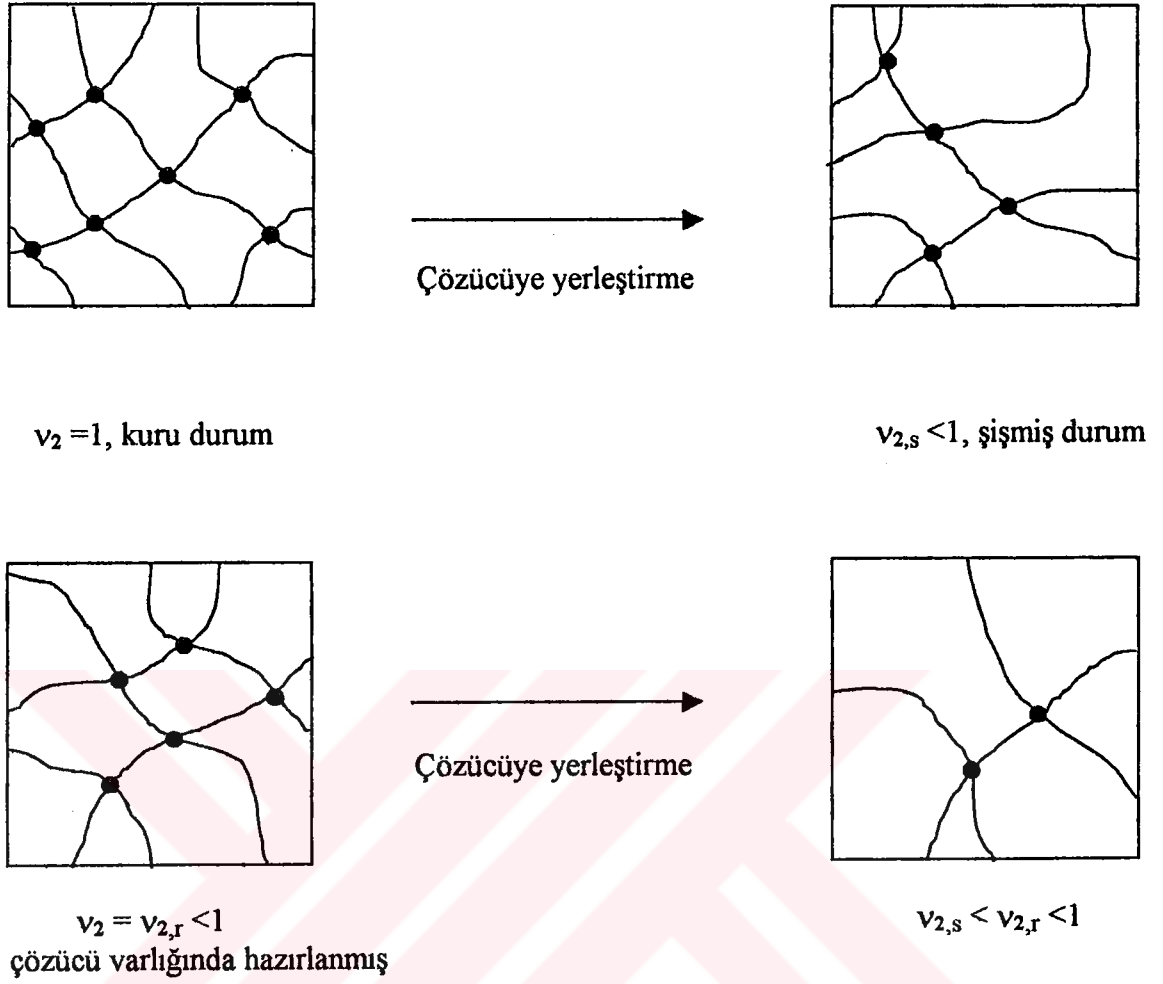


Şekil I. 3. HEMA ve EGDM'nin çapraz bağlanması.

I.1.3. Jellerin Şişme Davranışı

Su içindeki şişme davranışı hidrojelın fiziksel davranışının en önemli kısmıdır. Jeli şişmiş ağ yapıya dönüştürmek için su ile temasta bırakmak gereklidir. Şekil I.4'te şişmenin iki olası şekli görülmektedir.

Burada v_2 kuru polimer örneğinin hacim kesridir. Polimer hacim kesri; $v_{2,s}$; kuru polimer örneği hacminin, bir çözücünde şişmiş hacmine oranıdır. $v_{2,r}$ ise bir çözücü ortamında hazırlanan polimer örneğinin çapraz bağlanmadan sonra, ancak bir çözücünde şişmeden önceki hacim kesridir.



Şekil I. 4. Kuru ve kısmen şişmiş hidrojellerin şişme prosedürü.

Bir kuru hidrofilik ağ suya yerleştirildiğinde, iki ardışık bağlantı arasındaki zincirler (genişlemiş haldeler, Flory); başlangıçta karakteristik oran C_n den veya bağ uzunluğu, l , bağ açısı θ dan ve makromoleküler ana zincirin olası dönme açısı ϕ den hesaplanabilen uçtan uca uzaklığı, r_o 'ı göstermektedir. İlgili denklemler;

$$C_n = \frac{r_o^2}{nl^2} \quad (1)$$

$$r_o^2 = nl^2 \frac{[1 - \cos\theta]}{[1 + \cos\theta]} \frac{[1 + \cos\phi]}{[1 - \cos\phi]} \quad (2)$$

Her iki bağıntıda da n , C-C yapıları için bağ sayısıdır ve denklem 3'den hesaplanabilir. Burada M_r tekrar eden birimin molekül ağırlığıdır.

$$n = \frac{2 \overline{M}_c}{M_r} \quad (3)$$

Eğer bu ağ yapısı, su ile temasta bırakılırsa, makromoleküler zincirler nispeten iyi termodinamik uyumlulukları dolayısıyla, çözücü molekülleri ile etkileşir. Böylece ağ yapısı şişmiş hale gelir. Flory Huggins teorisi bu karışma prosesi ile ilgili termodinamik nicelikleri hesaplamak için kullanılabilir.

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, $(\Delta\mu)_{top}$, ihtiyacına dönüşür. Bu terim kimyasal potansiyeldeki karışma, $(\Delta\mu)_{mix}$ ve elastik kuvvetlerin, $(\Delta\mu)_{el}$, etkilerini içerir. Böylece dengede denklem 4 yazılabilir.

$$(\Delta\mu)_{top} = (\Delta\mu)_{mix} + (\Delta\mu)_{el} \quad (4)$$

Eğer ağ anyonik ya da katyonik olarak yüklenmişse iyonik etkileşimlerden kaynaklanan $(\Delta\mu)_{iyon}$ ilave bir etki düşünülmalıdır. Bu durumda denklem 5 yazılabilir.

$$(\Delta\mu)_{top} = (\Delta\mu)_{mix} + (\Delta\mu)_{el} + (\Delta\mu)_{iyon} \quad (5)$$

Şişmiş bölgede iki ardışık çapraz bağ arasında bir uçtan diğer uca uzaklığın yeni değeri (r_s) , α zincir şişme oranı olduğu aşağıdaki ifadeyle verilir.

$$r_s = \alpha \cdot r_0 \quad (6)$$

Şişme hacim oranı, Q , şişmiş haldeki bir örneğin gerçek hacminin kuru hacmine bölümüyle ifade edilmektedir.

$$Q = v_{2s}^{-1} = \alpha^3 \quad (7)$$

Özellikle biomedikal uygulamalarda, bazı araştırmacılar, şişme denge davranışını tanımlamak için benzer parametreler kullanmayı tercih ederler. Bir başka tanımlama, şişmiş örnek ağırlığının kuru örnek ağırlığına oranı olan şişme oranı, q 'dur.

$$q = W_{ıslak} / W_{kuru} \quad (8)$$

Polimer jellerin şişmesi başlıca üç enerji terimi ile belirlenir,

1. Karışma sonucu serbest enerji değişimi:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (9)$$

Polimer ve çözücünün karışmaları esnasındaki entropi değişimi daima pozitifdir ve jeli şişmeye zorlar. Ancak entalpi değişimi genelde pozitifdir ve şişmeye karşı koyar.

2. Elastik deformasyon sonucu enerji değişimi:

$$\Delta G_e = \Delta H_e - T\Delta S_e \quad (10)$$

Jel şiştikçe polimer zincirlerinin olası zincir konformasyon sayısı azalır. Dolayısıyla entropi azalır ve jel şişmeye karşı koyar.

3. Elektrostatik etkileşme sonucu enerji değişimi:

$$\Delta G_1 = - T\Delta S_1 \quad (11)$$

Bu enerji terimi iyonların jel içi ve jel dışı konsantrasyon farkı nedeniyledir ve şişme yönündedir.

Bu eşitliklerde

ΔG : Serbest enerji değişimini,

ΔH : Entalpi değişimini,

ΔS : Entropi değişimini

T: Kelvin cinsinden sıcaklığı simgelemektedir.

Genellikle yüksek şişme gösteren hidrojeller, selüloz türevleri, poli(vinilalkol), poli(N-vinil-2-pirolidon), poliakrilatlar ve polietilenglikoldür. Orta ya da az şişen hidrojeller poli(2-hidroksietilmetakrilat) (pHEMA) ve türevleridir. Bununla beraber temelde hidrofilik bir monomerin kendinden daha fazla ya da daha az hidrofil monomerler ile kopolimerizasyonu ile elde edilen polimer istenilen şişme özelliklerine sahip olur.

Polimerlerin şişme davranışı, şişme denge derecesinin hidrojellerin çözünme difüzyon katsayısına etkisi dolayısıyla yüzey özellikleri, yüzey hareketliliği, optik özellikleri de etkiler.

Çapraz bağlı yapılar, çözücülerde çözünmez ancak şişebilirler. Polielektrolit olarak da bilinen yapılar, hidrofil gruplar içeren ve suda iyonlaşma özelliği olan monomerlerden hazırlanmaktadır. Bu tür çapraz bağlı polimer yapıları sadece su ile şişme özelliği gösterirken çapraz bağ yoğunluğu şişme oranını etkiler.

Şişme derecesini etkileyen bir diğer parametre de hidrofilliktir. Özellikle poliakrilamid hidrojeller yan grubun hidrofillik derecesine bağlı olarak suda oldukça fazla miktarda şişerler. Genelde hidrofillik, -OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H gibi suda çözünen

grupların varlığı ile artar. Düşük hidrofilitik gösteren polimerler suda şişebilir, artan hidrofilitik ile ise polimer suda çözünür hale geçebilmektedir.

Çapraz bağ yoğunluğu, çapraz bağlar arasında tekrarlanan ortalama monomer birimi sayısının ifadesidir. Çapraz bağ yoğunluğu düştükçe, potansiyel şişme kabiliyeti büyür ancak jelin deforme olabilirliği de o oranda yükselir. Polimer zincirleri arasındaki kovalent bağlarla oluşan sonsuz üç boyutlu ağ yapısı çapraz bağlanmanın en basit halidir.

I.1.4. Jellerin Faz Geçişi

1970'li yıllarda jellerin çevre şartlarındaki değişimlere cevap olarak şişmiş ve büzölmüş haller arasında ani bir faz geçişine uğrayabildikleri keşfedilmiştir [6].

Şişmiş ve çözönmüş iki farklı fazdan oluşan polimer jellerinde, sıcaklık, çözöcü bileşimi, pH, iyonik bileşim, elektrik akımı, ışık ve moleküller gibi fiziksel veya kimyasal uyarıcılara cevapta, fazlar arasında hem sürekli hem de süreksiz bir hacim geçişi olabilmektedir. Jelin faz geçişi göstermesi polimer ile ortam arasındaki etkileşimin doğası örneğinin polimer-polimer etkileşimi ve polimerin konfigürasyonuna önemli oranda bağlıdır .

Makromoleküllerin yapılarının ve spesifik fonksiyonlarının belirlenmesinde ve bunların yorumlanmasında, biyolojik yapıları üzerinde dört temel etkileşim önemli rol oynar.(Şekil I. 5). Bu etkileşimler;

- hidrojen bağları,
- hidrofobik etkileşimler,
- Van der Waals etkileşimleri ve
- iyonik etkileşimlerdir.

Jelin faz geçişi, polimerin şişmesi ile bunu karşılayan elastik kuvvetler arasında oluşan dengenin bir sonucudur. En önemli çekme kuvveti etkisi, polielektrolit jeller durumunda olduğu gibi zıt yüklü polimerler arasındaki elektrostatik etkileşimdir. Jele etki eden tüm bu ana kuvvetler faz geçişinin anlaşılmasında önemlidir [7-9].

<p>Van der Waals</p> <p>aseton-su karışımı içindeki pAAm jeli</p>	<p>Hidrofobik</p> <p>su içindeki pNIPAm jeli</p>
<p>Hidrogen Bağları</p> <p>su içindeki pAA/pAAm IPN</p>	<p>lyonik</p> <p>su içindeki "Katyonik/Anyonik" jel</p>

Şekil I. 5. Jellerin faz geçişini etkileyen dört ana etkileşim türü..

I.1.4.1. Van der Waals Etkileşimleri

Van der Waals etkileşimine 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. [10].

I.1.4.2. Hidrofobik Etkileşimler

Akrilamidin hidrofobik uç gruplarından daha hidrofobik uç gruplara sahip N-izopropilakrilamid (NIPAm) ile çalışan Hirokawa ve Tanaka [11], aseton-su karışımı yerine saf suda da faz geçişine uğrayan poli(N-izopropilakrilamid), (pNIPAm), jelini bulmuşlardır.

Jelin düşük sıcaklıkta şişmesi ve yüksek sıcaklıkta büzülmesinin nedeni Van der Waals etkileşimlerinin sebep olduğu faz geçişi olmayıp, jel ve su arasındaki hidrofobik etkileşimdir. pNIPAm ve benzeri hidrojenlerin suda şişmesinin nedeni su ile yaptıkları hidrojen bağlarıdır [12]. 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 [13]. Hidrofobik etki olarak da adlandırılan bu ikinci oluşum [14,15] karışma ile birlikte entropinin azalmasıyla ($-\Delta S$) sonuçlanır. Sıcaklığın yükselmesiyle, polimerin polar grupları ile su molekülleri arasında ekzotermik hidrojen bağları oluşumundan daha baskın olan entropi, büzülme için itici güç olur. Serbest enerji teriminin (ΔG), pozitif olması sonucu pNIPAm 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.

I.1.4.3. Hidrojen Bağları

Poliakrilik asit (pAA) veya kısmen nötrale 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 [16,17].

Okana ve ark. [18-21] hidrofobik etkileşimler sonucu UCST davranışı gösteren bir jel sentezlemişlerdir. Jel, her biri iç içe geçmiş iki farklı ağ yapı içeren polimer ağ yapısında (IPN) olup, pAA ve pAAm'den oluşmaktadır. Jel, suda düşük sıcaklıklarda büzülürken, sıcaklığın yükselmesiyle şişmektedir. 30°C'de net bir şekilde gerçekleşen hacim değişimi için asıl etkinin hidrojen bağları olduğunu ve iki polimer arasındaki doğal ikili etkileşimin sonucu olan fermuar “zipper” etkisi [18] olduğunu belirtmektedir.

I.1.4.4. İyonik Etkileşimler

Hem katyonik hem de anyonik grup içeren polimerler, poliamfolitler olarak adlandırılmaktadır. Bu polimerler hem pozitif hem de negatif yüklenebilirler. Aralarındaki mesafe az olduğunda birbirlerini iterler ancak mesafe arttıkça birbirlerini çekmeye başlarlar [1] Myoga ve Katayama [1] nötr pH'da büzülen, düşük ve yüksek pH'larda şişen bir poliamfolitik jel sentezlemişlerdir. Bu durum, nötr pH'larda hem anyonların hem de katyonların iyonlaşp, iyonize olmuş uç grupların birbirlerini iterek jelin büzülmesine neden olması ile açıklanmaktadır. Düşük ve yüksek pH'larda ise

sadece bir cins iyon grubu diğer cins iyonlaşmadan kalırken, iyonlaşır ve birbirini itecek (birbiri ile etkileşecek) aynı yüklü grupların oluşmasına bağlı olarak jel şişer. Hacim değişimi dereceli ve sürekli olur.

I.2. UYARIYA DUYARLI HİDROJELLER

I.2.1. Genel Bilgi

Uyarıya duyarlı polimerler ve hidrojeller, mikro yapılarında hidrofilitikten hidrofobluğa ani ve tersinir geçiş yapabilirler. Bu değişimler çevresel faktörlerin küçük değişimlere uğramasıyla gerçekleşir. Ancak polimer veya hidrojeldeki değişim, çözelti içinde çökelme veya hidrojel boyutunun küçülerek absorpladığı suyu dışarı salması makroskopik boyuttadır. Bu makroskopik değişimler tersinirdir ve dış etki kalktığında, polimer önceki durumuna geri döner. Bu değişime neden olan etkiler değişiklik gösterse de; pH değişimi, zıt yüklü diğer bir polimerin eklenmesi, elektrik alan etkisi, sıcaklık ve/veya iyonik kuvvet değişimine bağlı olarak hidrojen bağları etkilerinin değişimi olabilir [22].

Bu tersinir değişim, belli bir uyarıcı aralığında yavaş yavaş olabildiği gibi, belli bir uyarıcı değerinde ani/keskin bir değişim şeklinde gözlenebilmektedir. Bu olay termodinamik olarak hacimsel faz geçişi “volume phase transition” (VPT) olarak adlandırılmaktadır.

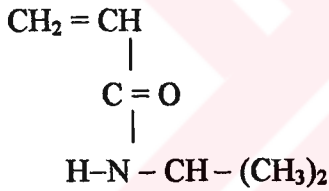
I.2.2. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller

I.2.2.1. Genel Bilgi

Uyarıcının sıcaklık olduğu sıcaklığa duyarlı jeller durumunda hacimsel faz geçişinin gerçekleştiği sıcaklık, hacimsel faz geçişi sıcaklığı “volume phase transition temperature” (VPTT) veya alt kritik çözelti sıcaklığı “lower critical solution temperature” (LCST) olarak adlandırılmaktadır.

Sıcaklığa duyarlı jellerin hazırlanmasında en çok kullanılan ve üzerinde inceleme yapılan monomer NIPAm'dır. LCST veya VPTT değeri 32°C olan pNIPAm'ın sıcaklığa duyarlılığı, polimerin önemli ölçüde hidrofobik özelliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır [23]. pNIPAm 32°C'nin altında, örneğin oda sıcaklığında yüksek bir su miktarı, suyunkine yakın bir kırılma indisi sergilemekte ve zincir sonlarında da az miktarda yüklü grup bulundurmaktadır. Ancak sıcaklığın LCST değerinin üzerine çıkarılmasıyla hacimde 10 kattan fazla azalma görülür. Yüklü grupların yoğunluğu ve suya göre kırılma indisi artar [24]. Pelton ve Chibante'nin [25] 1986'da sıcaklığa duyarlı pNIPAm ile ilgili ilk çalışmasından sonra, bu konuda çok sayıda çalışma yapılmıştır.

NIPAm sıcaklığa duyarlı hidrojellerin temel yapı taşı olan bir monomerdir. AAm'e benzer yapısı nedeniyle (Şekil I.6) bir çok özelliği AAm'e benzer. Sulu ortamlarda hızlı bir şekilde serbest radikal polimerizasyonuna uğrayarak, AAm'e benzer şekilde yüksek molekül ağırlıklı polimerler oluşturur. pNIPAm'ın LCST değeri makromolekülün mikro yapısına göre 30-35°C arasında değişiklik göstermektedir [23].



Şekil I. 6. N-izopropilakrilamid monomeri.

pNIPAm mikrojellerinin hazırlanmasında, jelin düşük sıcaklıklarda suda çözünmesini önlemek için, N,N'metilendiakrilamid (NMBA), glioksalsbisdiiallisetal (GLY) gibi bir çapraz bağ vasıtası kullanılmalıdır. Çapraz bağ oluşturucu olarak GLY kullanımının, jelin şişme denge değerini NMBA kullanımına oranla iki kat arttırdığı bilinmektedir. [26]. pNIPAm jelinin düşük olan su absorpsiyonunu arttırmak için, hidrojel, NIPAm ve çapraz bağlayıcı monomerleri ile birlikte, AAm, AA gibi suda çözünen üçüncü bir monomer varlığında hazırlanabilir [26-28]. Kullanılan üçüncü monomerin miktarı oluşan polimerin hazırlanma sıcaklığında suda çözünmeyeceği ve sıcaklığa duyarlılığın fazla azalmayacağı oranda olmalıdır. Örneğin AA durumunda bu oran en çok %10 değerindedir [24].

Diğer çalışmalarda ise üçüncü monomer olarak, metakrilik asit (MAA), 2-akrilamido 2-metilpropansulfonik asit (AMPS), sodyum metakrilat (MAANa) [26], HEMA [29], N-hidroksimetilakrilamid (NHMA) [30] kullanılmıştır. NIPAm'ın çeşitli monomerlerle oluşturduğu blok kopolimerlerin LCST değeri, pNIPAm'ınki ile hemen hemen aynıdır. NIPAm'ın hidrofilik monomerlerle oluşturduğu kopolimerlerin LCST'si ise

pNIPAm'inkinden yüksek [31,32], hidrofobik monomerlerle oluşturduğu kopolimerininki ise düşüktür [28,33,34].

İyonik monomerler LCST değerini değiştirdiği gibi hacimsel faz geçişi mekanizmasını da oldukça etkilemektedir. Bazı araştırma sonuçları yüklü monomerlerin faz geçişinin sürekli olmasına neden olduğunu gösterirken [35] diğer bazıları da faz geçişinin sürekli değil ani olduğunu göstermektedir [35].

Sıcaklığa duyarlı diğer bir monomer N-izopropilmetakrilamid (NIPMAm)'dir. Ancak polimerizasyon süresi NIPAm'dan 5 kat daha uzundur. Bunun nedeni olarak da NMBA'in NIPAm'la daha hızlı reaksiyona girmesi gösterilmektedir.[24] NIPMAm, NIPAm'dan farklı olarak fazlardan bir metil grubu içerdiğinden, polimerin LCST değerinin pNIPAm'dinkinden daha düşük olması beklenirken, literatürde belirtildiği üzere, pNIPAm'den daha yüksek bir VPTT değerine (39-47°C) sahiptir Optik yoğunluk ölçümlerine göre bu değer 45°C'dir [24].

Lowe ve ark.[36] N-etilakrilamid esaslı, LCST değeri 78°C olan sıcaklığa duyarlı hidrojel hazırlamışlardır. Jelin faz geçişinin pNIPAm'a göre daha yavaş olduğu belirtilmiştir.

p(N,N-dimetilaminoetil metakrilat) (pDMAEMA) ~50 °C'de LCST özelliği göstermektedir [37,38]. Cho ve ark. [39] NMBA ile çapraz bağlanmış pDMAEMA'nın LCST noktasının hidrofobik bir monomer olan NMBA miktarına bağlı olarak ~40 °C'de faz geçişi sergilediğini belirtmişlerdir. p(DMAEMA-AAm) durumunda ise, kopolimerdeki AA m miktarının artmasıyla LCST noktasında düşüş gözlenmiştir. Bu düşüşün nedeni olarak AA m'deki amid grupları ile DMAEMA'daki N,N-dimetilaminoetil grupları arasında H bağlarının oluşumu ile N,N-dimetilaminoetil gruplarının su ile temasının kesilerek hidrofobik bir etkileşimin oluşumu gösterilmiştir.

pNIPAm'ın bir izomeri olan p(N-vinilizobutiramid), 40°C civarında bir LCST göstermektedir [40].

Sugiyama [41], sıcaklığa duyarlılık göstermeyen N-2-hidroksipropilmetakrilamid (HPMA) monomerinin, belirli oranda alkil metakrilatlarla oluşturduğu kopolimerlerinin sıcaklık değişimine tepki verdiğini bulmuştur. Neradoviç ve ark, [42] NIPAm ve 2-hidroksimetakrilat monolaktat (HEMA-monolaktat) monomerlerinden hazırlanan kopolimerde HEMA-monolaktat miktarının artması ile LCST değerinin azaldığı;

kopolimerdeki laktat gruplarının hidrolizi ile elde edilen p(NIPAm-HEMA)'nın hidrofiliğinin artması nedeniyle LCST noktasının yükseldiğini gözlemiştir.

Wada ve ark. [43], NIPAm'ın, N-3-dimetilaminopropilakrilamid ve sodyum-2-akrilamido-2-metilpropansulfonat (NaAMPS) ile kopolimerizasyonu ile sıcaklığa duyarlı kopolimer jeller elde etmişlerdir.

Yuk ve ark. [38], LCST değerleri sırasıyla 50° ve 80°C olan poli(N,N-dimetilaminoetil metakrilat) (pDMAEMA) ve poli etilakrilamid (pEAAM) polimerlerinin monomerlerinden, N,N-dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA) ile etilakrilamid (EAAM) arasındaki hidrojen bağı nedeniyle sağlanan hidrofilik yapının artışından dolayı, LCST'si 54°C olan p(DMAEMA-EAAM) kopolimerini hazırladıklarını belirtmişlerdir.

Osada ve ark. [44], (-) yüklü bir polielektrolit jel olan pAMPS'in katyonik yüzey aktif maddeyi adsorplaması ile kuvvetli hidrofobik özellik kazandığını ve böylece sıcaklığa duyarlı davranış gösterdiğini belirtmiştir. Alvarez-Lorenzo ve ark. [45], NIPAm ve MAA monomerlerinden Ca⁺⁺ iyonu varlığında ve yokluğunda hazırladıkları, sırasıyla imprinted ve non-imprinted sıcaklığa duyarlı jellerin, çok değerlikli metal iyonlarını adsorplama ve bırakma özelliklerini karşılaştırmış ve birden fazla değerlikli metal iyonları ile fiziksel çapraz bağ oluşturulmasının, iyon tutulması/bırakılması için pratik bir yol olduğunu belirtmişlerdir.

Su tutma/bırakma olayı difüzyon kontrollü olduğu için, jelin boyutu cevap hızını etkilemektedir. Çoğu çapraz bağlı polimer için 10⁻⁷-10⁻⁶ cm²/s değerinde olan difüzyon katsayısını 100 katı kadar arttırmak kolay olmadığından, jel boyutunun küçültülmesi çabuk cevap için en iyi çözümdür [32]. Sıcaklığa duyarlı hidrojellerde jelin mikrojel olması durumunda sıcaklığın yükseltilmesiyle büzülme saniyeler içinde gerçekleşirken, jelin makrojel olması durumunda bu süre daha uzundur. Sürenin uzaması ise sıcaklıkla büzülen dış yüzeyin iç taraftan gelen suyun geçişini engellemesinden kaynaklanmaktadır [46].

Zhang ve ark. [46], 48 °C'de , çözelti polimerizasyonu metodu ile hızlı cevap verebilen p(NIPAm-MMA) makroporöz bir hidrojel sentezlemişlerdir. Polimerizasyon sıcaklığı LCST sıcaklığının üzerinde tutularak, reaksiyon esnasında oluşan polimer zincirleri fazla büyümeden büzülerek reaksiyon ortamından ayrılmış ve makroporöz yapılar elde edilmiştir. Hidrojelin makroporöz yapıda olması hızlı şişme-büzülme yeteneğine sahip olmasına neden olmuştur. Hidrojellerde, büzülme sonrası jel içinde kalan su miktarı, MMA miktarı arttıkça artış göstermiştir. Bu olayın nedeni olarak, hidrofobik MMA

gruplarının jel yüzeyinde hızla kalın bir tabaka oluşturarak su salımını engellemesi gösterilmiştir.

Bir jelin hem şişme derecesi hem de LCST değeri polimeri oluşturan monomerlerin hidrofobik/hidrofilik yapısı ve miktarları dışında, monomerdeki yan gruplardan da etkilenmektedir. Seker ve Bellis [47], yüksek karbon sayılı, zincirsel ve dallanmış (metil, etil, izopropil, n-propil) alkil grubu içeren N-sübstütie akrilamid hidrojenlerinin kimyasal yapısı ve şişme davranışı arasındaki bağıntıyı incelemiş ve LCST değerini etkileyen diğer bir parametrenin dinamik hacim olduğunu belirtmiştir.

Normal pNIPAm hidrojeninin sıcaklığa cevap verme hızının düşük olması bir çok uygulama için engel oluşturmaktadır. Zhang ve Zhuo [48] pNIPAm'ı (-10)-(-40)°C'da soğutmak suretiyle makromoleküler yapının düzgünlüğünü artırarak, cevap hızını arttırmışlar ve daha hızlı bir su bırakma sağlamışlardır. İkinci bir çalışmalarında [49] ise polimerizasyon ortamı olarak (v:v) 1:1 su-aseton karışımında çalışarak hızlı cevap verebilen pNIPAm hidrojenleri elde etmişlerdir.

Kabra ve Gehrke [50], NIPAm'ın polimerizasyonunu önce pNIPAm'ın LCST değerinin altındaki bir sıcaklıkta başlatıp, jellenmenin başlamasıyla sıcaklığı LCST değerinin üzerine çıkararak, sütümsü lateks yapısında, opak, poröz ve hızlı cevap verebilen pNIPAm jelleri elde etmişlerdir. Bu yöntemle elde edilen diğer bir hızlı cevap veren sıcaklığa duyarlı hidrojel de poli(vinilmetileter)'dir [50].

Kishi ve ark. [51] başlatıcı olarak γ -ışınları kullanarak elde ettikleri pNIPAm jellerinin, konvansiyonel hazırlama yöntemleriyle elde edilen pNIPAm jellerine göre sıcaklığa daha duyarlı olduklarını belirtmişlerdir.

Ortamda çözülmüş tuzların varlığı pNIPAm'ın şişmesini düşürmektedir. pNIPAm'a göre daha fazla şişebilen p(NIPAm-AA) hidrojenleri bile ortamda tuz bulunduğunda daha az şişmektedir. Xue ve ark. [52] sıcaklığa duyarlılığı kaybetmeden, tuzlu ortamlarda tersinir iyi bir şişme özelliği sağlayabilmek için NIPAm ile zwitteriyonik bir monomer olan 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpiridinyumbetain (SPV)'i çapraz bağlı bir polimer oluşturmak için reaksiyona sokmuş ve elde edilen hidrojenin KCl ve KSCN tuzları varlığında iyi bir şişme gösterdiğini belirtmişlerdir. Çalışmada, sıcaklığa duyarlılığı koruyabilmek için maksimum %50 oranında SPV kullanılabileceği de belirtilmiştir. Benzer şekilde, Lee ve Yeh [53], NIPAm ve N,N'-dimetil (akrilamido propil) amonyum propan sulfonat (DMAAPS)'dan hazırlanan ve sıcaklığa duyarlı zwitteriyonik bir hidrojen olan p(NIPAm-DMAAPS)'daki DMAAPS oranının %12'nin

üzerine çıkması ile kopolimerin anti-polielektrolit davranış sergilediğini, yani tuz çözeltilerinde saf sudakinden daha fazla su absorpladığını görmüştür.

pNIPAm lineer polimerleri ve makrojelleri, alkol-su karışımları içinde “cononsolvency” olarak adlandırılan ilginç faz davranışları göstermektedir [54-56]. Sulu çözeltiye hacmen %55 metanol eklenmesi hacimsel faz geçişinin 0°C civarında gerçekleşmesine neden olmaktadır. Daha yüksek metanol konsantrasyonu ise polimerin suda gösterdiği faz geçişinin daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesine neden olmaktadır. Winnik ve ark. [54] bu faz davranışının metanolün polimer zincirlerinde seçimli adsorpsiyonundan kaynaklandığını göstermişlerdir.

Akashi ve ark. [57], N-vinil formamid(NVF) ve N-vinilizobutiramid(NVIBA)’den hazırlanan p(NVF-NVIBA) kopolimerinin seçimli hidrolizi yani kopolimerin sadece bir bileşeninde amino gruplarının yaratılması ile LCST değerinde artış sağlamışlardır.

Chen ve ark. [58], pH’a duyarlı poliakrilik asit (pAA) üzerine, sıcaklığa duyarlı NIPAm oligomerlerini graft ederek hem sıcaklığa hem de pH’a duyarlı jeller elde etmişlerdir. Kopolimerin AA bileşiminin molce %10’dan fazla olması durumunda ise, sıcaklığa duyarlılıkta azalma gözlenmiştir [59].

Bokias ve ark. [60] hem LCST hem de UCST değerine sahip p(NIPAm-AA) random kopolimerlerini hazırlamıştır. Kopolimerde NIPAm’ın mol fraksiyonu; (x), 0-0,29 arasında değiştirilmiş ve pH=3’te değişik konsantrasyondaki tuz çözeltilerinde kopolimerlerin faz geçişi incelenmiştir. x=0,1 durumunda kopolimer AA homopolimeri gibi davranarak UCST davranışı, x=0,29 durumunda ise NIPAm homopolimeri gibi davranarak LCST davranışı göstermiştir. x=0,17 durumunda ise kopolimer, 0,15M konsantrasyonunda bile, hem LCST hem de UCST davranışı göstermiştir. Araştırmacılar bu davranışın, zincirler arası hidrojen bağları, hidrofobik karakter, polimer hidratasyonu ve elektrostatik etkiler arasındaki bir denge sonucu oluştuğunu düşünmektedir.

Tanaka ve ark. [61], pNIPAm jeli içeren ortama dimetilsulfoksit (DMSO) katılmasıyla önemli bir detay olan “re-entrant faz geçişi” gerçekleştiğini belirtmişlerdir. LCST değerinin altında sabit bir sıcaklıkta, DMSO’in hacim fraksiyonunun artmasıyla jel önce büzülür ve DMSO miktarının daha artması sonucu tekrar şişer. Tanaka ve ark. bu olayın polimer segmentleri arasındaki temastan kaynaklanan serbest enerji değişiminin bir sonucu olduğunu belirtmiştir. (İki çözücünün birbirleri ile olan etkileşimleri hızla artar ve bu da polimer-polimer etkileşimine neden olarak büzölmeye neden olur.) Bu olay

suda çözünen polimere nonsolvent eklenmesine benzer. Aynı etki ortama dioksan eklendiğinde ve metanol-su karışımlarında da görülmektedir [62-64].

Badiger ve ark.[65] ortamda %1 oranında yüzey aktif bir madde (sodyum dodesil sülfat) bulunması durumunda pNIPAm'ın LCST değerinin düştüğünü belirtmişlerdir. Hirotsu ve ark. [63], pNIPAm içeren sulu ortama pAAM ilavesi sonucunda, pNIPAm'ın büzüldüğünü ve olayın "dışsal osmotik etki"den kaynaklandığını belirtmişlerdir. Geniş pAAM zincirleri pNIPAm jelinin şişmiş bir durumda bulunmalarını engellemektedir.

I.2.2.2. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojellerin Hazırlanması

pNIPAm, organik çözücülerde serbest radikal başlatıcı sistemi; sulu ortamda redoks başlatıcı sistemi gibi bir çok teknikle hazırlanmaktadır [23].

Organik çözücülü ortamda serbest radikal başlatıcı sistemleri ile çalışıldığında, çalışma sıcaklıkları 50-75°C arasında olup, gerçekleşen reaksiyonlar tipik serbest radikal zincir polimerizasyonu reaksiyonlarıdır [23].

NIPAm'ın polimerizasyonunda, başlatıcı olarak amonyumpersulfat (APS) veya potasyumpersulfat (KPS) gibi redoks tipi başlatıcılar ve hızlandırıcı olarak da N,N,N',N'-tetrametiletilediamin (TEMED) veya potasyumbisülfid (KBS) kullanılmaktadır. Tablo I.1'de bazı başlatıcı ve hızlandırıcı çiftleri verilmektedir. Çoğu zaman ortamı sabit bir pH'da tutmak için tamponlar kullanılır. Birçok çalışmada, ortamda tampon bulunması durumunda LCST'nin değişiklikler göstermesine neden olan yüksek polidisperslik değerlerine sahip polimerlerin oluştuğu gözlenmiştir [23].

Tablo I.1. Sulu ortamda redoks tipi başlatıcı sistemleri

Başlatıcı	Hızlandırıcı	Referans
APS	Sodyum metabisülfid	46,80
APS	TEMED	53,67, 80, 104-107

Tamponların NIPAm'ın polimerizasyonuna etkisi ilk olarak 1957 yılında Wooten ve ark. tarafından incelenmiştir [66]. Başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak APS-KBS kullanıldığında pH=6,5'de maksimum polimerizasyon hızına ulaşılırken, pH=3'de polimerizasyonun gerçekleşmediği gözlenmiştir.

Polimerizasyon sıcaklığı da pNIPAm hidrojellerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Rathjen ve ark [67] +4°C'de hazırlanan pNIPAm jellerinin tamamen şeffaf, 20°C'de hazırlanan jellerin ise opak olduklarını ve opaklığın jelin homojen olmamasından kaynaklandığının belirtmişlerdir. Yapıdaki homojen olmayan kısımların fiziksel özelliklerin örneğin elastik modülün düşmesine ve LCST değerinin azalmasına neden olduğu belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca TEMED'in KBS' den daha iyi bir hızlandırıcı olduğu da tespit edilmiştir.

İyonik bir başlatıcı kullanılması ile çok değişik bir pNIPAm elde edilmektedir. 1959 yılında Shields ve Coover [23] "metal alkil/geçiş metali halit katalizörü" kullanarak kristalin pNIPAm elde etmişlerdir. Kristalin pNIPAm, amorf pNIPAm için iyi birer çözücü olan su ve diğer polar çözücüler içinde çözünmez. Kristalin pNIPAm'ın yoğunluğu ve erime noktası, amorf pNIPAm'ın yoğunluğu ve camsı geçiş sıcaklığından (T_g) yüksektir. Bunun nedeni olarak polimerizasyonun azot grubu üzerinden yürümesi gösterilmektedir.

Çapraz bağlı pNIPAm hidrojelleri bir çapraz bağlama vasıtası varlığında, lineer polimer hazırlama yöntemleri ile üretilmektedir. Tablo I.2'de bazı çalışmalarda kullanılan polimerizasyon ortamı, başlatıcı-hızlandırıcı sistemi ve çapraz bağlama vasıtaları verilmiştir. Yapısının NIPAm'a benzemesi, pAAM jellerinin üretiminde de çokça kullanılması ve suda çözünürlüğü nedeniyle, NMBA en çok kullanılan çapraz bağlama vasıtasıdır. Ayrıca en çok kullanılan başlatıcı ve polimerizasyon ortamı sırasıyla redoks tipi başlatıcılar ve sudur.

Tablo I.2. Bazı çalışmalardaki polimerizasyon ortamı, başlatıcı-hızlandırıcı sistemi ve çapraz bağlama vasıtaları.

Başlatıcı sistemi	Polimerizasyon ortamı	Çapraz bağlama vasıtası	Referans
APS/TEMED	Su	NMBA	67,80,104,106
APS/TEMED	Su:Dioksan	NMBA	105
APS/TEMED	Su:Dioksan	GLY	26,107

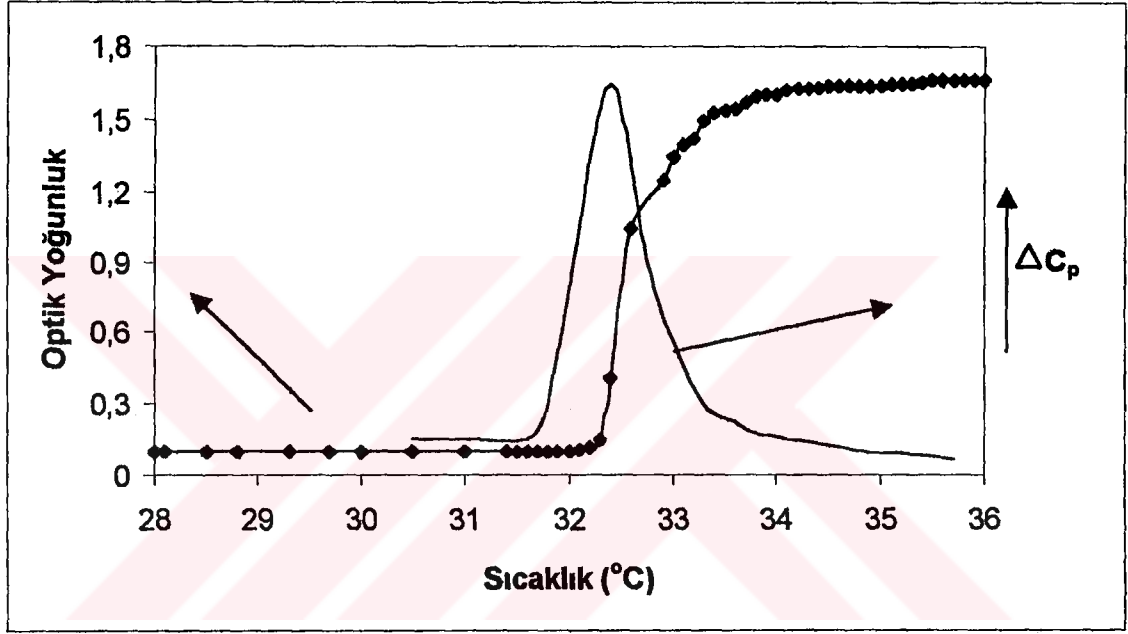
I.2.2.3. LCST Ölçüm Yöntemleri

Bir polimerin herhangi bir ortamdaki davranışı, polimerin yapısındaki segmentler ve çevre molekülleri arasındaki benzer ve zıt etkileşimler tarafından belirlenmektedir. [23] pNIPAm polimerleri zincirsel polimer veya çapraz bağlı olmalarına göre LCST değerinin altındaki sıcaklıklarda sırasıyla suda çözünür veya şişerler. Ancak sıcaklığın LCST değerinin üzerine çıkarılmasıyla Bölüm I.1.4.2’de anlatıldığı gibi hidrofobik etkileşimler yüzünden düz zincirli veya çapraz bağlı polimer durumlarında sırasıyla çökme veya büzülme gerçekleşir.

Zincirsel polimerler için, ilk defa 1968 yılında Heskins ve Guillet [23] tarafından “bulutlanma noktası” (cloud point:CP) metodu, olarak adlandırılan basit bir LCST ölçüm yöntemi geliştirilmiştir. Çokça kullanılan bu yöntemde standart bir UV-VIS spektrofotometresi ile 500nm veya 600nm dalga boylarında çalışılmaktadır. Dalga boylarından yararlanarak çöken partiküllerin minimum boyutları belirlenir. pNIPAm’ın zincirsel homopolimerleri için dalga boyunun herhangi bir etkisi yokken, sisteme herhangi bir katkının ilavesi sonucu çöken yığın boyutunun çalışılan dalga boyuna eş veya daha küçük olması ve bu durumda da ölçüm alınamayıp, bu yöntemle LCST belirleyememe durumu söz konusudur [23]. Buna rağmen bulutlanma noktası metodu LCST belirlemek için en basit ve en çok kullanılan yöntemdir. Isıtma hızları genelde 1°C/dak’dır ve sonuçlar, çözeltinin çok seyreltik olmadığı durumda konsantrasyona bağlı değildir [23]. Şekil I.7’de tipik bir bulutlanma noktası eğrisi verilmiştir.

Bulutlanma noktası tayininde polimerin ortalama molekül ağırlığının bulutlanma noktası eğrilerine etkisi vardır. Örneğin, ortalama molekül ağırlığı 10700 olan pNIPAm’ın, ortalama molekül ağırlıkları daha yüksek olan pNIPAm örneklerine göre daha belirgin bir bulutlanma noktası eğrisi vardır [23].

Hem zincirsel hem de jel yapıdaki polimerlerin LCST noktalarını bulmak için kullanılan bir yöntem de "Differential Scanning Calorimetry" (DSC) metodudur. İlk olarak Heskins ve Guillet [23] tarafından yapılan çalışmada ısıtma esnasında LCST noktasına gelindiğinde endotermik bir pik gözlenmiştir. DSC çalışmalarında genellikle $\leq 30^\circ\text{C/saat}$ 'lik ısıtma rejimlerinde çalışılmaktadır [23]. DSC çalışmalarında polimerin sayısal ortalama molekül ağırlığının (M_n) büyük etkisi vardır. M_n değeri arttıkça LCST değeri düşer [23].



Şekil I. 7. Lineer pNIPAm'ın bulutlanma noktası ve DSC yöntemleri ile LCST değerinin belirlenmesi (polimer konsantrasyonu:0,4mg/ml).

Çapraz bağlı hidrojellerin LCST değerlerinin belirlenmesinde ilk ve hala en çok kullanılan yöntem mikroskop ile hacim değişiminin incelenmesidir [23]. Bu yöntem alternatif olarak paslanmaz çelik yüzeylere damlatılmış veya süzgeç kağıdı ile kurutulmuş jel örneklerinin tartılması ile ağırlık değişiminin incelenmesi gösterilmiştir. Ancak bu yöntem güvenilir sonuçlar vermeyebilir [23].

Diğer bir yöntem ise jellerin, ölçülü silindirik kaplara konup, bir ısıtıcı banyoya daldırılması ve cathetometre denilen ve kolondaki çok küçük yükseklik değişimlerini algılayabilen cihazla kolondaki yüksekliğin ölçülmesidir [23].

Jelin mikrondan küçük kürecikler olması durumunda, “dinamik ışık saçılımı”, “Dynamic Light Scattering” (DLS) yöntemi ile boyutsal değişimler incelenebilmektedir. Ancak jel küreciklerin yüzeyinde homojen olmayan kısımların bulunması kaçınılmazdır ve bu da birkaç değişik geçişin saptanmasına neden olur [23].

Prausnitz ve ark. [68], Florry-Huggins teorisine bağlı bir yarı-empirik formül geliştirerek pNIPAm makrojellerinin LCST değerlerini hesaplamışlardır. Modelin bazı parametreleri lineer pNIPAm çözeltilerinden deneysel olarak bulunmuştur. Hesaplanan LCST değeri, lineer pNIPAm’ın LCST değerinden 1°C kadar daha yüksek bulunmuştur.

I.2.2.4. Çapraz Bağlar Arasındaki Ortalama Molekül Ağırlığı (M_c) Tayini

Hidrojeller üzerine yapılan diğer bir çalışma türü de kurutulmuş jel örneklerinin camsı geçiş sıcaklıklarını (T_g), DSC yöntemiyle belirleyerek ampirik bir denklem olan 12 denklemi [69] yardımı ile jeldeki çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığının, (M_c) tespitidir.

$$M_c = \frac{3,9 \times 10^4}{(T_g - T_{g0})} \quad (12)$$

Burada T_g : Çapraz bağlı polimerin camsı geçiş sıcaklığı

T_{g0} : Çapraz bağlı olmayan ve çapraz bağlı polimerle aynı şartlarda hazırlanan düz zincirli polimerin camsı geçiş sıcaklığıdır.

Rasgele bir monomer dizilişine sahip herhangi bir kopolimer için camsı geçiş sıcaklığı (T_g) iki homopolimerin T_g değerleri ile bunların kopolimerdeki ağırlık oranlarına bağlı olarak 13 denklemi [69] ile hesaplanabilir.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (13)$$

Burada T_{g1} ve T_{g2} ; iki homopolimerin camsı geçiş sıcaklıkları, w_1 ve w_2 polimerlerin kopolimer içerisindeki ağırlık oranlarıdır.

1.2.2.5. Çapraz Bağ Yoğunluğu Tayini

Lineer bir polimer, çapraz bağlandığında çapraz bağ yoğunluğu, polimerin çapraz bağlanma öncesi sayısal ortalama molekül ağırlığı (M_n) ve çapraz bağlar arasındaki sayısal ortalama molekül ağırlığı (M_c) ile matematiksel bir denklem ile hesaplanabilir.

$$\rho_x = [1/v M_c] [1 - 2M_c / M_n] \quad (14)$$

Burada, v ; polimerin spesifik hacmidir. $[1 - 2M_c / M_n]$ bir düzeltme faktörü olup, ideal networkler için 1'e eşittir. Ancak bu eşitliği kopolimerizasyon / çapraz bağlanma reaksiyonları ile üretilen yapılar için uygulamak zordur. Çünkü bu durumdaki çoğu yapı için M_n 'i hesaplamak zordur ve bir çok durum için ise M_n , M_c 'den oldukça büyüktür. Bu yüzden 14 denklemi basitleştirilerek;

$$\rho_x = 1/v M_c = 1/V_m Z \quad (15)$$

elde edilir.

Burada Z , çapraz bağlar arasındaki polimerizasyon derecesidir.

Bir polimer networkü dış bir kuvvete maruz kaldığında, elastik biçim değiştirme davranışı gösterir. Bu davranışa dayanarak,

$$\tau = F / A_o = G (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (16)$$

eşitliği yazılabilir. Burada τ :stress, F :uygulanan kuvvet, A_o :(Deforme olmamış) şişmiş polimerin başlangıç alanı, G :kesme modülü, λ : L/L_o , L :örneğin gerinim altındaki uzunluğu, L_o :(Deforme olmamış) başlangıç uzunluğu.

Düşük gerinimlerde, gerilim ile $(\lambda - \lambda^{-2})$ değerleri arasında çizilecek grafik oldukça düz bir doğru vermektedir. Bu doğrunun eğimi ise kesme modülünü (G) vermektedir. Bu durumda çapraz bağ yoğunluğu;

$$\rho_x' = G / (v_2^{1/3} RT) \quad (17)$$

ρ_x' : Şişmiş jel için çapraz bağ yoğunluğu

v_2 : Jelin spesifik hacmi [$1/d_{jel}$ (cm^3/g)]

d_{jel} : Jelin yoğunluğu

Burada hesaplanan çapraz bağ yoğunluğu şişmiş polimer içindir. Ancak çapraz bağ yoğunluğu kuru polimer için verilen bir terim olduğundan bulunan bu değer,

$$\rho_x = \rho_x' / v_2 \quad (18)$$

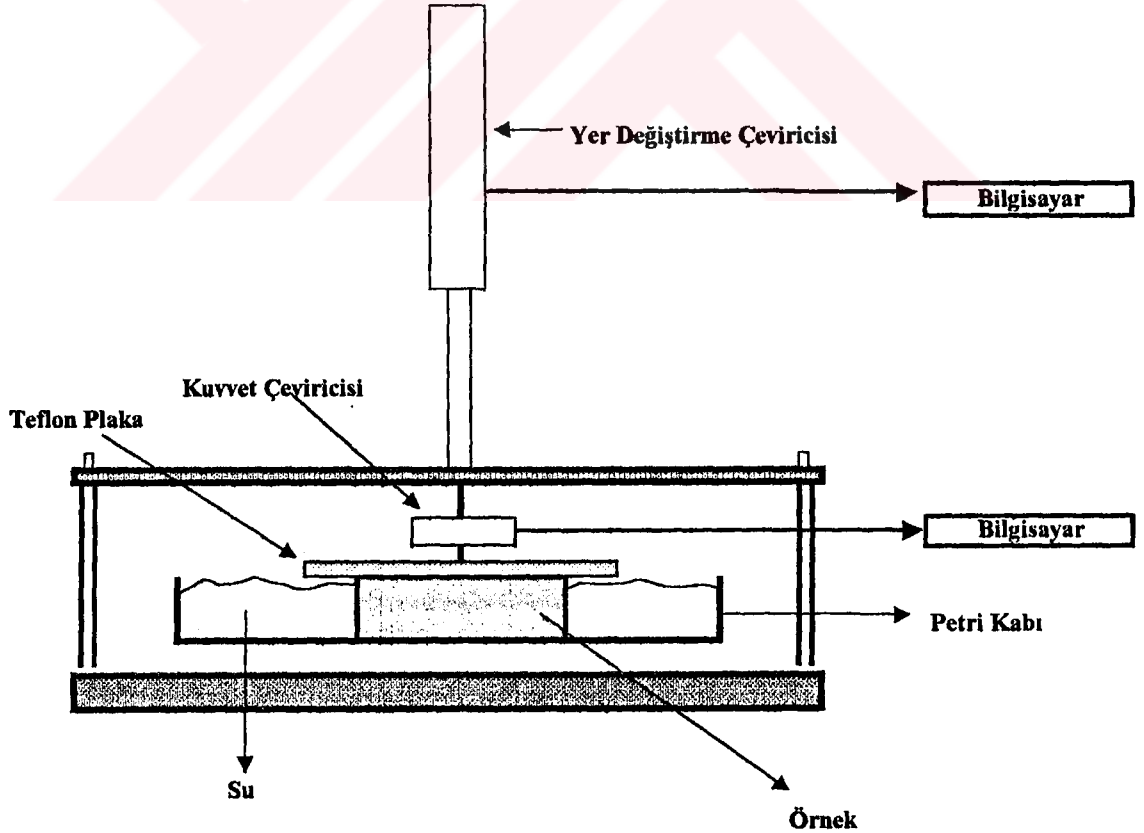
eşitliği ile kuru polimer için hesaplanır.

Teorik çapraz bağ yoğunluğu ise;

$\rho = C.f / 2$ (19)
eşitliği ile hesaplanır. Burada C; polimer kütlesi içerisindeki çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, f, çapraz bağlayıcının fonksiyonalitesidir.

Hidrojellerde elastik modül bulma çalışmaları ilk defa 1987 yılında Huglin ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir [70]. Sistemin esası hidrojel örneklerinin basınç altındaki boyutsal değişimlerine dayalıdır. Böylece gerilim-gerinim verileri bulunarak elastik modül hesaplanmaktadır.

1989 yılında Gehrke ve ark. [71] Huglin ve ark.[70] tarafından geliştirilen sistemi geliştirerek Şekil I.8'de şematik olarak gösterilen dijital sistemi oluşturmuşlardır. Böyle bir sistemde jel örnekleri sabit sıcaklıktaki su dolu petri kabına yerleştirildikten sonra, sistem jel üzerine sabit bir baskı yapacak şekilde aşağı indirilir. Uygulanan kuvvet kuvvet çeviricisi (transducer) ile, yer değiştirme ise yer değiştirme çeviricisi ile belirlenerek bilgisayara gönderilir. Jelin dengeye gelmesinden sonra sistem bir miktar daha aşağı indirilir. Gerilim-gerinim verilerinin elde edilmesiyle çizilen grafikten ve 16-18 nolu eşitliklerden yararlanılarak elastik modül ve çapraz bağ yoğunluğu hesaplanır.



Şekil I. 8. Gerilim-Gerinim Ölçüm Cihazı

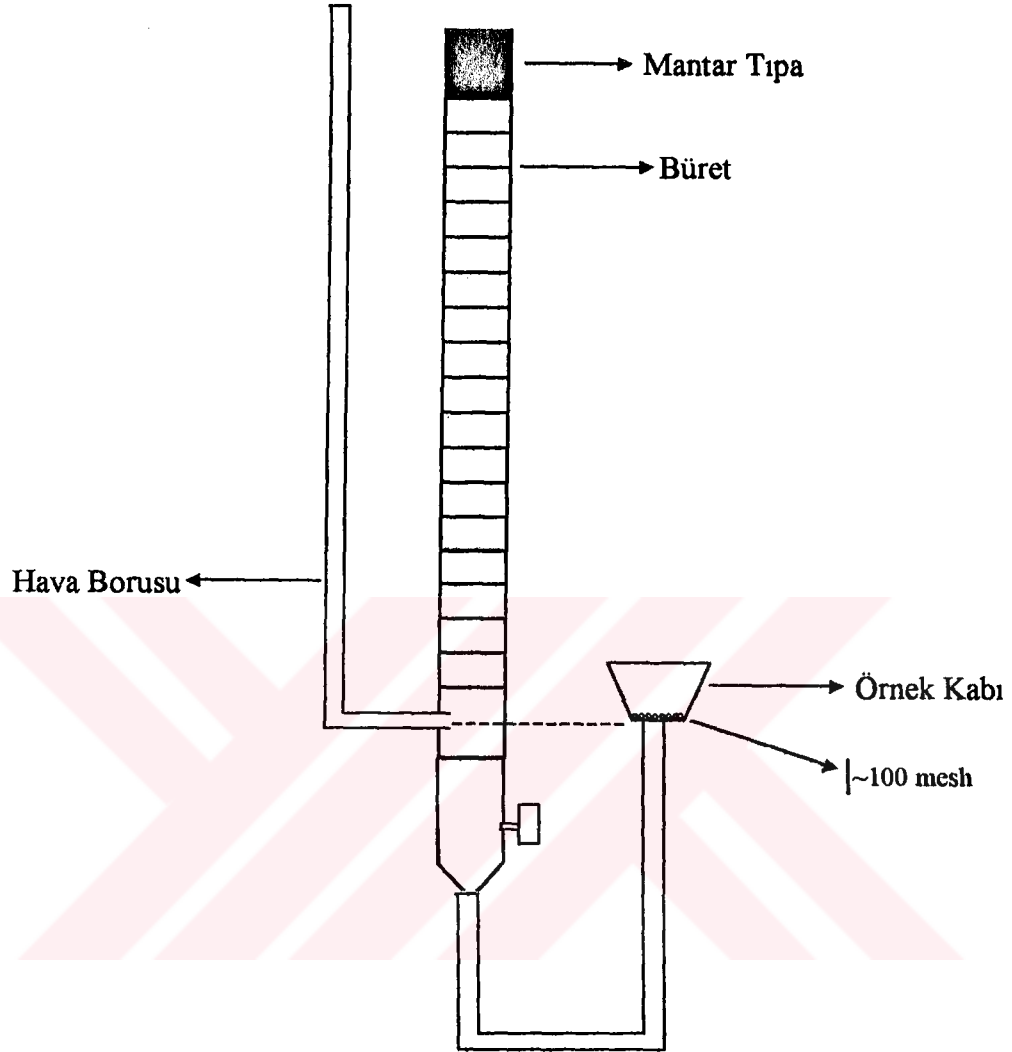
Iza ve ark. [72] sıcaklığa duyarlı çapraz bağlı poli(etilenglikol) hidrojellerine, ilaç hammaddesi olan asetobutolol klorhidratın difüzyonunun çapraz bağ yoğunluğu ile ilişkisi üzerine çalışmışlardır. Çalışmada elastik modül ölçümleri ile jellerin çapraz bağ yoğunlukları tayin edilmiş ve çapraz bağ yoğunluğu düşük olan jellerde difüzyonun çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan jellere göre daha hızlı olduğu belirlenmiştir.

Muniz ve ark. [73] pNIPAm ve çapraz bağlı pAAm içeren yarı-IPN yapıda hidrojellerin şişme ve elastik modül özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada pNIPAm'ın miktarının artmasına bağlı olarak yarı-IPN yapının çapraz bağlı pAAm'e göre şişme oranının düşük ancak daha yüksek elastik modül değerine sahip olduğu belirtilmiştir. Araştırmacılar, 25°C'de pNIPAm zincirlerinin şişmiş jelin hacim fraksiyonunu arttırdığını ve 32°C ve üzerindeki sıcaklıklarda (pNIPAm'ın LCST değeri), büzölmüş pNIPAm zincirlerinin mekanik özelliklerini geliştirdiğini belirtmişlerdir.

Ikehata ve ark [74] değişik tür ve konsantrasyondaki tuz çözeltilerinde şişirilmiş pNIPAm'ın elastik modül ölçümleri üzerinde çalışmışlar ve tuz cinsi ve miktarının elastik modül üzerinde bir etkisinin olmadığını sadece pNIPAm'ın şişme denge değerini etkilediğini belirtmişlerdir.

I.2.2.6. Kinetik Şişme Ölçümleri

Hidrojellerin kinetik şişme ölçümleri Şekil I.9'da şematik olarak gösterilen [75] bir düzeneğe ile belirlenebilir. Bu sistemde bir bütetin yan tarafına bir havalandırma borusu monte edildikten sonra bütetin içi su doldurulup, üst tarafı bir mantar tıpa ile kapatılır. Bütet musluğuna bir hortum yardımıyla örnek kabı monte edilir. Örnek kabının su yüzeyi ile temas eden kısmı 100 meshlik bir elek ile kaplıdır. Kinetik ölçümlere geçilmeden önce dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, örnek kabının suya temas eden yüzeyi ile havalandırma borusunun bütete monte edilmiş ağzının aynı seviyede olmasıdır. Bu ayarlama yapıldıktan sonra sistemde havalandırma borusu ağzı ile örnek kabı tabanı bir U borusu gibi davranır. Örnek kabı tabanına belirli miktarda kuru hidrojel örneği konduğunda, hidrojin su çekmesine (şişmesine) bağlı olarak bu seviye bozulacağından, havalandırma borusundan hava, kabarcıklar şeklinde bütet içerisine geçer ve jelin absorpladığı su miktarına eşdeğere miktarda bütette su seviyesinde azalma görülür. Ölçümler, hidrojel şişme denge seviyesine ulaşana kadar sürdürülür, dengeye ulaşıldığında sisteme hava girişi durur. Bütetteki su seviyesi zamana karşı incelenerek, M_t ve M_∞ değerleri belirlenir. Burada M_t ; belirli bir t anındaki gH₂O/g polimer cinsinden şişme değeri, M_∞ ; hidrojin şişme denge değeridir. M_t ve M_∞ değerleri yardımıyla zamana karşı çizilen grafiklerle şişme kinetiği hesaplamaları yapılabilir [75].



Şekil I. 9. Şişme kinetiği ölçüm sistemi.

L2.2.7. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojellerin Kullanım Alanları

Boyutlarındaki değişimlerden yararlanarak sıcaklığa duyarlı jeller bir çok türdeki maddelerin bir ortamdan uzaklaştırılmasına imkan verir. Bu yüzden termal anahtar kontrolü ile bir çözeltideki çözünen maddelerin seçimli uzaklaştırılması ve salımında kullanılabilirler.

I.2.2.7.1. Ayırma Prosesleri

Cussler ve ark. [76-78] pNIPAm'ın uygulama alanları üzerine birçok araştırma yapmışlardır. Şekil I.10'da bir ayırma prosesi şematik olarak gösterilmektedir.

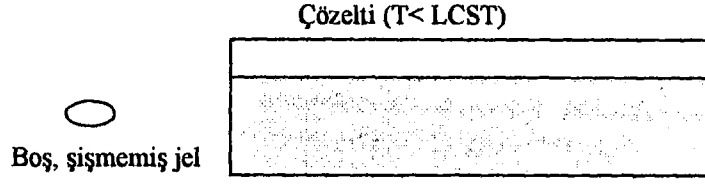
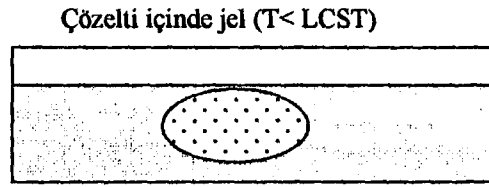
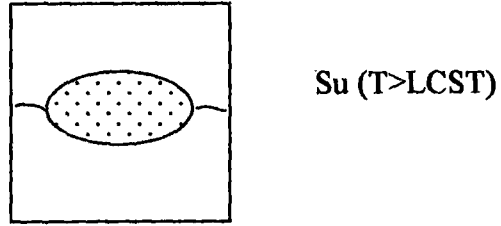
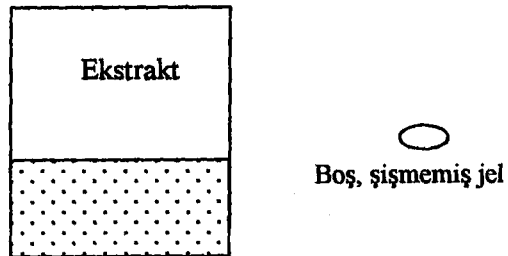
Bir jel birden çok maddenin çözünmüş olduğu bir sulu çözeltiye yerleştirildiğinde (Adım1, 2), makromolekül gibi büyük moleküller sterik engellemeden dolayı jel içine nüfuz edemezlerken küçük moleküller ağ yapının içine kolayca girerler. Ve jel belli bir süre sonunda çözelti içerisinden çıkarıldığında (Adım 3), çözeltide büyük moleküllerin konsantrasyonu artmış olur. Bu prosesin verimliliği;

$$\frac{[\text{Konsantrasyondaki göreceli artış}] \times [\text{Artılmış ürün hacmi}]}{[\text{Başlangıç hacmi}]} \quad (21)$$

şeklinde yazılabilir.

Buna göre, eğer hacmi yarıya inip, konsantrasyon da başlangıca göre iki kat daha fazla olursa, prosesin verimliliği %100'dür. Ancak başlangıçtaki ve sonraki konsantrasyon birbirine eşitse, verimlilik %0'dır.

Ayrıca küçük moleküllerin (veya suyun) geri kazanılması isteniyorsa, jel ılık bir çözeltiye (LCST değeri üzerinde) konarak jelin büzülmesiyle bu moleküllerin geri kazanılması sağlanır (Adım 4-5). Bu iki adım ayrıca diğer proseslerde de jelin geri kazanılması için yapılır. Geri kazanılan jel defalarca kullanılabilir. Sıcaklığa duyarlı hidrojellerin ayırma proseslerinde kullanılmasındaki en büyük avantaj da bu basit geri kazanım yöntemidir. Cussler ve ark. bu sistemi boyuta seçimli ekstraksiyon çözücüsü "size selective extraction solvent" olarak adlandırmışlardır.

Adım 1**Adım 2****Adım 3****Adım 4****Adım 5**

Şekil I. 10. Ayırma prosesleri için akış şeması

Tablo I.3'de pNIPAm jellerinin ayırma proseslerinde kullanılmasına birkaç örnek verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi ayırma verimliliği çözünen maddelerin molekül ağırlıklarına bağlıdır. Jeller basit filtrelerdir ve çapraz bağ yoğunluğu arttıkça ayırma verimi de artmaktadır. Cussler ve ark. [76-78] soya proteininden düşük molekül ağırlıklı maddeleri ayırmak için protein ekstraktı ile kuru jel parçacıklarını karıştırıp, 5-10 °C'de şişme tamamlanana kadar bekletip, daha sonra jeli ortamdan alarak %80 verimlilikle artırılmış ürünlerdeki protein miktarını %90'a çıkartmışlardır. Çözünabilen karbonhidratlar, mineraller ve diğer maddeler jelin ılık suyla yıkanmasıyla uzaklaştırılmış ve böylece jel de rejenere edilmiştir.

Tablo I.3. Ayırma proseslerinde kullanılan jellerin verimliliği.

Çözünen madde	Molekül Ağırlığı	Jel verimliliği (%)
Üre	60	2
B-12 Vitamini	1355	32
p(etilen oksit) glikol	400	10
	3400	30
	8000	56
	18500	80
	600000	96

Vaidya ve ark. [79], NIPAm'ın %2 oranında AA, MA, AMPS ve itakonik asit içeren kopolimerlerini, yumurta akında bulunan ve endüstriyel bir enzim olan lizozimi ayırmada kullanmışlar ve %85'den daha yüksek ayırma verimi elde etmişlerdir.

Cai ve ark. [80] LCST sıcaklıkları sırasıyla 36°C ve 34°C olan p(NIPAm-AA) ve p(NIPAm-hidroksipropilmetakrilat) hidrojjellerinin, kağıt hamurundan lignini ayırmada yüksek proses verimliliği gösterdiklerini belirtmişlerdir.

I.2.2.7.2. Biyolojik Uygulamalar

I.2.2.7.2.1. İlaç Taşınımı

pNIPAm jellerinin değişik şişme davranışlarından faydalanılarak, jel içine emdirilmiş çözülmüş biyomoleküller jelin büzülmesiyle dışarı salınır. İlaç taşınımı 4 temel proses ile gerçekleşmektedir [81]. Bunlar Tablo I.4 ve Şekil I.11'de şematik olarak açıklanmıştır. Bunlardan 1. ve 3. prosesler Fick yasasına göre difüzyon kontrollü salım olaylarıdır. 2. proste salım, büzülen jelin oluşturduğu basınçla gerçekleşir. 4. proste salım büzülmüş jel içerisinden gerçekleşmeyip jel sadece şişmiş durumdayken gerçekleşir.

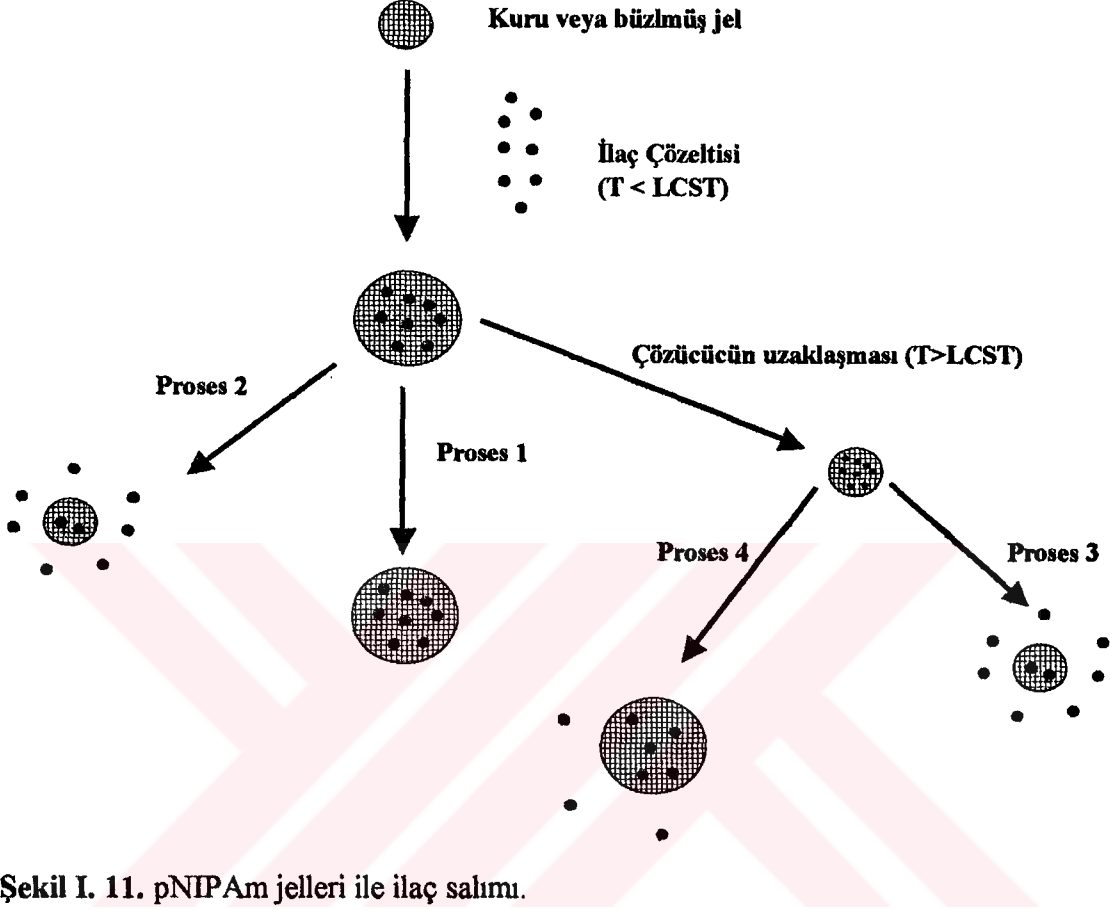
Hoffman ve ark. [82,83], B12 vitamini, miyogloblin veya metilen mavisi maddelerinin taşınımı için pNIPAm hidrojelleri hazırlamışlardır. 2. proseye göre gerçekleştiği belirtilen ilaç salımında, büzülmüş pNIPAm jeli bir gün boyunca +4°C'de biyomolekül çözeltisinde bekletilmiş, jel 50°C'deki ($T > LCST$) bir çözeltiye yerleştirilerek ilaç salımı UV-spektroskopisi ile incelenmiştir. Salım mekanizmasının, ilk olarak hızlı bir büzülme ile salım ve arkasından birinci salıma göre çok daha yavaş olan difüzyon ile salım olmak üzere iki adımda gerçekleştiği belirtilmiştir. Araştırmacıların hipotezine göre, büzülme ilacın hidrostatik olarak jel dışına pompalanmasını sağlamaktadır. Ancak büzülmenin gerçekleşmesiyle, jel yüzeyi ile çözelti arasında kalın bir tabaka oluşur. Böylece jel yüzeyindeki gözenekler kapanmaya başlar ve bu da salımı giderek yavaşlatır.

Tablo I.4. pNIPAm jelleri ile ilaç taşınımı prosesleri

Proses	Yükleme	Salım Sıcaklığı
1	$T < LCST$	$T < LCST$
2	$T < LCST$	$T > LCST$
3	Kuru Jel	$T > LCST$
4	Kuru Jel	$T < LCST$

Okano ve Bae [84], Hoffman ve grubunun [82,83] iddiasının aksine LCST değerinden düşük sıcaklıklarda salım yapan pNIPAm jelleri sentezlemişlerdir. İlaç salımının 4. proseye göre yani kuru jelle ilaç çözeltisinin emdirilmesinden sonra salımın LCST altındaki sıcaklıklarda şişmiş jel içerisinden gerçekleştiği belirtilmiştir. Salım LCST üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmemektedir. Bunun nedeninin indometacin gibi hidrofobik ilaçların kullanılması ve jel büzülüp gözenekler kapandığında hidrofobik

biomolekülün jel içerisinde kalma isteği olduğu belirtilmiştir. Buna bağlı olarak ilaç sadece gözenekler açıkken difüzelebilmektedir.



Şekil I. 11. pNIPAm jelleri ile ilaç salımı.

I.2.2.7.2.2. Enzim Tutuklanması (İmmobilizasyonu)

Son yıllarda sıcaklığa duyarlı hidrojeller ile enzimler üzerine çalışmalar oldukça artmıştır. Shirya ve ark. [85], pNIPAm mikrojelleri üzerine aşıl原因an tripsin ve peroksidaz enzimlerinin, sıcaklığın LCST değerinin üzerine çıkarılmasıyla aktivitelerinin durduğunu belirtmişlerdir. Bu olay enzimlerin yüzey tabakaları arasında sıkışması ile açıklanmaktadır.

Hoffman ve ark. [86], NIPAm'ın N-akrilooksisüksinimid (NASI) ile kopolimerize ederek, yapıdaki NASI gruplarına molce %0,00015 oranında asparaginase enzimini graft ederek, bu enzimin aktivitesini incelemişlerdir. Enzim aktivitesi, sıcaklığın artmasıyla artmış ancak LCST sıcaklığına erişildiğinde birden durmuştur.

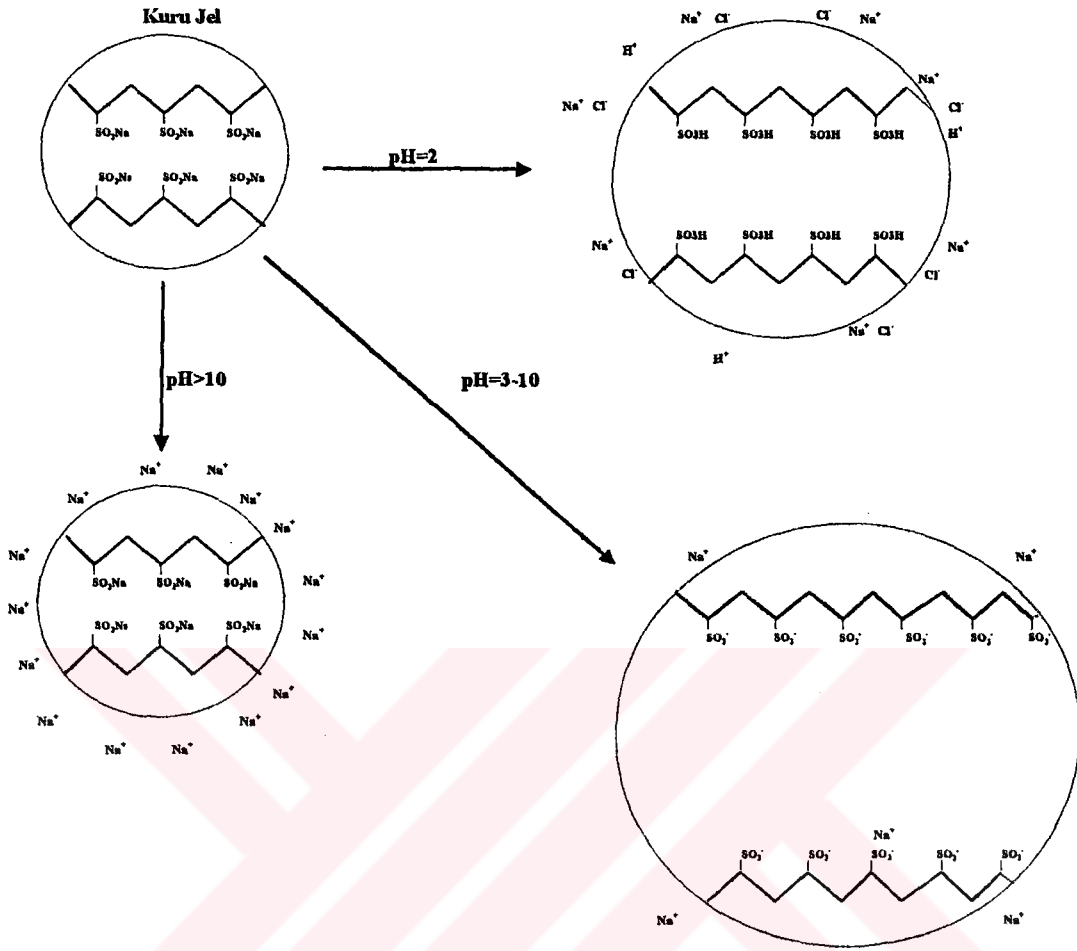
Hoffman ve ark. [87], diğerk bir çalışmada LCST'si 37-40°C aralığında olan p(NIPAm-AAm) hidrojelleri sentezleyerek β -galactosidase enzimini fiziksel olarak tutuklamayı başarmışlardır. Serbest enzim maksimum aktiviteyi 50°C'de gösterirken, hidrojel ile tutuklandığında tüm aktivitesi durmuştur.

I.2.3. pH'a Duyarlı Hidrojeller

pH'a duyarlı hidrojeller yapılarında karboksilik asit veya birincil amin gibi pendant asidik veya bazik gruplar, veya sulfonik asit veya kuarterner amonyum tuzları gibi kuvvetli asit veya bazlar bulundurmaktadırlar. Bu gruplar sayesinde ortamın pH'ındaki bir değişme sonucu jelin iyonizasyonunun değişmesi sonucu jelin özellikleri değişmektedir [88]. İlk olarak 1955 yılında akrilik ve metakrilik asit esaslı hidrojellerin, ortamın pH'ının değişmesi sonucu şişme denge değerlerinin değiştiği gözlenmiştir [88].

pH'a duyarlı hidrojellerde dış ortam pH'sının değişmesiyle şişme özellikleri değişir. Asidik grup içeren hidrojellerde pH'nın artmasıyla, bazik grup içerenlerde ise pH'nın azalmasıyla şişme denge değeri artar.

Lee ve ark.[89], hem sıcaklığa hem de pH'ya duyarlı p(NIPAm-NaAMPS) hidrojelleri sentezlemişlerdir. Hidrojelin sıcaklığa duyarlılığının NIPAm'dan kaynaklandığı ve pH=10'a kadar ortamın pH'sının artmasıyla LCST değerinin altındaki sıcaklıklarda jelin şişme denge değerinin arttığı belirtilmiştir. Düşük pH'larda örneğin pH=3'te NaAMPS gruplarındaki Na⁺ iyonları iyonlaşarak sulfonat gruplarından ayrılıp jelin dışına diffzlenerek H⁺ iyonlarıyla yer değiştirmektedirler. Düşük pH'larda, polimer zincirlerindeki yüklü grup sayısı jelin deiyonize su içinde olması durumunda içerdiği yüklü grup sayısından daha azdır ki bu da jelin yüksek miktarda şişmesine engel olmaktadır. pH'nın yükselmesiyle Na⁺ iyonları ile H⁺ iyonlarının yer değiştirmesi azalır ve böylece polimer üzerindeki yüklü grup miktarı artar, bu da jelin şişme denge değerini arttırır. Yüksek pH'larda örneğin pH=10'da ortamdaki yüksek Na⁺ iyonu konsantrasyonundan dolayı jeldeki Na⁺ iyonları sulfonat gruplarından ayrılamaz(tuzun perdeleme etkisi), ve bu yüzden jelin şişme denge değeri hızla düşer. Bu olay şematik olarak şekil I.12'de açıklanmaktadır.



Şekil I. 12. p(NIPAm-NaAMPS) jelinin değişik pH'lardaki şişme mekanizması.

I.2.4. Işığa Duyarlı Hidrojeller

Mamada ve ark. [90], NIPAm ve ışığa duyarlı bir monomer olan Bis(4-dimetilaminofenil)-4-vinil-fenil-metan-leulasiyanid'den sentezledikleri komonomerlerin UV ışınlarına duyarlı olduklarını belirtmişlerdir. Kopolimerin UV ışınları olmayan ortamlarda sıcaklığa duyarlı bir jel olarak sıcaklığın yükseltilmesiyle faz geçişine uğradığı, ancak UV ışınlarının varlığında LCST değerinin üzerinde sıcaklıklarda dahi faz geçişi göstermediği ancak ışık kaynağının uzaklaştırılması ile jelin faz geçişine uğradığı belirtilmiştir.

Tanaka ve grubu [91] ise NIPAm ve klorofilin monomerlerinden görünür ışığa duyarlı hidrojeller sentezlediklerini belirtmişlerdir. Işık varlığında jelin LCST değerinin ışık şiddetinin artmasıyla giderek azaldığı gözlenmiştir.

I.2.5. Biyokimyasal Maddelere Duyarlı Hidrojeller

Tanaka ve ark. [92], içerisinde concanavalin A (Con A) enziminin tutuklandığı çapraz bağlı pNIPAm jellerinin sakkaridlere, sodyum dekstran sülfat(SDS) ve α -metil-D-mannopiranosid'e (MP) duyarlı olduğunu bildirmişlerdir. Sabit sıcaklıktaki DSS çözeltilerinde hidrojel 5 kat şişebilirken jelin MP çözeltisine konması ile ani bir faz geçişi görülmüştür.

I.2.6. Diğer Uyarıya Duyarlı Hidrojeller

Üzerinde araştırma yapılan diğer uyarıya duyarlı hidrojeller

- Çözücüye Duyarlı Hidrojeller
- Elektriksel Alana Duyarlı Hidrojeller
- Gerilime Duyarlı Hidrojeller

şeklinde sınıflandırılabilir [92].

II. MALZEME VE YÖNTEM

II. 1. KİMYASAL MADDELER

Denemelerde kullanılan NIPAm monomeri Aldrich ürünü olup %97 saflıktadır ve polimerizasyon reaksiyonlarından önce saf toluenden kristallendirme yöntemi ile saflaştırılmıştır. N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA) ve 2-akrilamido 2-metil propan sulfonik asit (AMPS) ve NaOH Merck ürünü ve sentez saflığında olup doğrudan kullanılmıştır. Glisidilmetakrilat (GMA) 10mmHg'da -80°C 'de destilasyon ile saflaştırılarak kullanılmıştır. Polimerizasyon deneylerinde bidestile, diğer denemelerde ise destile su kullanılmıştır. Başlatıcı potasyumpersulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ve hızlandırıcı potasyumbisülfid (KHSO_3) Merck ürünü ve sentez saflığında olup doğrudan kullanılmıştır.

II. 2. CİHAZLAR

II. 2. 1. Su Banyosu

Tüm reaksiyonlarda polimerizasyon sıcaklığı ve şişme denge değeri belirlenmesi denemelerinde ortam sıcaklığı $-20 \sim +100^{\circ}\text{C}$ arasında $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle çalışan Grant LTD 6G marka su banyosu kullanılarak sabit tutulmuştur.

II. 2. 2. DSC

Hidrojellerin LCST değerlerinin belirlenmesi SETARAM marka DSC 131 cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz -150 ile 600°C 'ler arasında izotermal ve izotermal olmayan şartlarda ısıl analiz yapabilmektedir.

II.2.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Elde edilen ürünlerin FTIR analizleri, "Digilab marka, Excalibur - FTS 3000MX model Fourier Transform Infrared Spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir.

II.2.4. Kurutucu (Freeze-Dryer)

Elde edilen ürünlerin SEM analizleri gerçekleştirebilmek için bazı hidrojel örnekleri "Armfield SB4 marka" kurutucu ile vakumda dondurularak kurutulmuştur.

II.2.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Elde edilen ürünlerin SEM analizleri "Jeol 5600 marka" taramalı elektron mikroskopu (JSM-5600) ile incelenmiştir.

II. 3. YÖNTEMLER

II. 3. 1. NaAMPS Eldesi

NaAMPS monomeri, katı AMPS ile eşdeğer molar miktarda 1N NaOH çözeltisinin reaksiyona sokulması ile oluşan NaAMPS'nin, sulu çözeltiden kristalizasyonu ile elde edilmiştir [89].

II. 3. 2. Hidrojel Üretimi

Çapraz bağlı hidrojeller aşağıda açıklandığı şekilde hazırlanmıştır:

12x10 mm boyutundaki cam tüplere monomerler (NIPAm ve AMPS veya NaAMPS), çapraz bağlama vasıtası (NMBA) ve bidestile su konarak manyetik karıştırıcı ile 15 dakika karıştırılarak tüm maddelerin çözünmesi sağlanmıştır. Ardından tüplerin ağızları kauçuk tıplar ile kapatılmış, çözelti içerisindeki çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak amacıyla giriş ve çıkış olmak üzere iki enjektör iğnesi kullanılarak 30 dakika boyunca monomer çözeltisinden azot gazı geçirilmiştir. Oksijeni giderilmiş çözeltiler +4°C'deki su banyosuna konup 15 dakika sonra da bir enjektör yardımıyla başlatıcı-hızlandırıcı sistemi ($K_2S_2O_8$, $KHSO_3$) ilave edilerek polimerizasyon başlatılmış ve reaksiyonun tamamlanması için 24 saat bekletilmiştir. Bu sürenin tamamlanmasından sonra cam tüpler kırılarak elde edilen hidrojeller bir behere alınarak bol miktarda destile su eklenmiş ve 4 gün boyunca günde iki kez su değiştirilmiştir. Böylece hem reaksiyona girmemiş monomerler uzaklaştırılmış hem de hidrojellerin oda sıcaklığında şişme denge değerlerine ulaşması sağlanmıştır.

Polimerizasyon denemeleri +4°C'de, 24 saat süre içinde gerçekleştirilmiştir. 10 °C'ın altındaki sıcaklıklarda homojen ve saydam ürünler elde edilirken daha yüksek polimerizasyon sıcaklıklarında homojenliği az olan opak ürünlerin elde edilmesi nedeniyle [67], polimerizasyon sıcaklığı +4°C olarak belirlenmiştir. Bu durum ön denemelerde de gözlenmiştir. +20°C'de gerçekleştirilen polimerizasyonlar sonucu Rathjen ve ark.larının da belirttiği gibi [67] tamamen opak ürünler elde edilirken, +4°C'de gerçekleştirilen polimerizasyonlar sonucu tamamen saydam ürünler elde edilmiştir.

II. 3. 3. LCST Ölçüm Yöntemi

Hidrojellerin LCST değerleri DSC yöntemi ile belirlenmiştir. DSC analizleri belirli miktardaki şişmiş polimerler ile referans krozede destile su kullanılarak, 0,5°C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde DSC eğrisinde, LCST noktasında endotermik pik gözlenmektedir

II. 3. 4. Şişme Denge Değeri Ölçümleri

Şişme denge değerleri belirli sıcaklıktaki destile su içerisine belirli miktarda kuru polimerin konup, 24 saat sonra şişmiş polimerin yüzey suyunun süzgeç kağıdı ile alınmasından sonra tartılması ile belirlenmiştir. Şişme denge değerleri, $q = W_{\text{ıslak}} / W_{\text{kuru}}$ formülü ile gH₂O/g polimer cinsinden bulunmuştur.

II. 3. 5. Şişme Kinetiği Ölçümleri

Hidrojellerin kinetik şişme ölçümleri Bölüm I.2.2.6 Şekil I.11'de şematik olarak gösterilen düzenek ile yapılmıştır. Belirli miktarda toz edilmiş kuru hidrojel örneğinin, örnek kabına konmasında sonra, bürettedeki su seviyesi zaman bağlı olarak gözlenerek, absorplanan su miktarının zamanla değişimi belirlenmiştir.

II. 3. 6. Büzülme Kinetiği Ölçümleri

Büzülme kinetiği ölçümleri, şişme denge değerinde olan şişmiş jel örneklerinin belirli miktarlarının 55 °C'de su banyosunda bekletilerek, jeldeki ağırlık kaybının zamana karşı incelenmesi ile belirlenmiştir.

II.3.7. SEM Analizleri

SEM analizleri için suda şişmiş bazı örnekler -5°C 'de dondurulup ardından vakum altında ($0.2\text{ mbar}, -46^{\circ}\text{C}$) 15 saat kurutulularak hazırlanmışlardır. Analizler 50 ve 100 büyütme ile gerçekleştirilmiş ve örneklerin dijital olarak görüntüleri alınmıştır.

II.3.8. Hidrojel Hazırlama Bileşimleri

Tüm hidrojeller Bölüm II.3.2'de açıklanan yöntemle hazırlanmıştır. Tüm denemelerde NIPAm miktarı 0,5g alınmıştır. Ayrıca toplam monomer konsantrasyonu (NIPAm+AMPS/NaAMPS) 1M olacak şekilde sabit tutularak, başlatıcı ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) miktarı toplam monomer miktarına göre molce %1, hızlandırıcı (KHSO_3) ise başlatıcı miktarı ile eşit ağırlıkta olacak şekilde 4,5g/100 ml'lik çözeltilerinden eklenmişlerdir. Komonomer ve çapraz bağlayıcı miktarları her deneme için değişik oranlardadır ve miktarları Tablo II.1-5'de verilmiştir.

Tablo II.1. Çapraz bağlı pNIPAm hazırlama bileşimi.

Deney No	NIPAm	NMBA	NMBA	Polimer Kodu
	%mol	%mol		
1	100	0,75	0,0051	pNIPAm/0,75NMBA
2	100	1	0,0068	pNIPAm/1NMBA
3	100	1,25	0,0085	pNIPAm/1,25NMBA

Tablo II.2. Çapraz bağlı p(NIPAm-AMPS) kopolimerleri hazırlama bileşimi.

Deney No	NIPAm	AMPS	NMBA	AMPS	NMBA	Polimer Kodu
	%mol	%mol	%mol	g	g	
4	99	1	0,75	0,0092	0,052	1AMPS/0,75NMBA
5	98	2	0,75	0,0187	0,0052	2AMPS/0,75NMBA
6	97	3	0,75	0,0283	0,0053	3AMPS/0,75NMBA
7	99	1	1	0,0092	0,0069	1AMPS/1NMBA
8	98	2	1	0,0187	0,0069	2AMPS/1NMBA
9	97	3	1	0,0283	0,0070	3AMPS/1NMBA
10	99	1	1,25	0,0092	0,0086	1AMPS/1,25NMBA
11	98	2	1,25	0,0187	0,0087	2AMPS/1,25NMBA
12	97	3	1,25	0,0283	0,0088	3AMPS/1,25NMBA

Tablo II.3. Çapraz bağlı p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerleri hazırlama bileşimi.

Deney No	NIPAm	NaAMPS	NMBA	NaAMPS	NMBA	Polimer Kodu
	%mol	%mol	%mol	g	g	
13	99	1	0,75	0,0102	0,052	1NaAMPS/0,75NMBA
14	98	2	0,75	0,0207	0,0052	2NaAMPS/0,75NMBA
15	97	3	0,75	0,0313	0,0053	3NaAMPS/0,75NMBA
16	99	1	1	0,0102	0,0069	1NaAMPS/1NMBA
17	98	2	1	0,0207	0,0069	2NaAMPS/1NMBA
18	97	3	1	0,0313	0,0070	3NaAMPS/1NMBA
19	99	1	1,25	0,0102	0,0086	1NaAMPS/1,25NMBA
20	98	2	1,25	0,0207	0,0087	2NaAMPS/1,25NMBA
21	97	3	1,25	0,0313	0,0088	3NaAMPS/1,25NMBA
22	99	1	1,5	0,0102	0,0103	1NaAMPS/1,5NMBA
23	98	2	1,5	0,0207	0,0104	2NaAMPS/1,5NMBA
24	97	3	1,5	0,0313	0,0105	3NaAMPS/1,5NMBA

Tablo II.4. Çapraz bağlı p(NIPAm-GMA) kopolimerleri hazırlama bileşimi.

Deneysel No	NIPAm	GMA	NMBA	GMA	NMBA	Polimer Kodu
	%mol	%mol	%mol	g	g	
25	99	1	1	0,0063	0,0069	1GMA/1NMBA
26	98	2	1	0,0128	0,0069	2GMA/1NMBA
27	97	3	1	0,0194	0,0070	3GMA/1NMBA
28	95	5	1	0,0330	0,0072	5GMA/1NMBA
29	92,5	7,5	1	0,0509	0,0074	7,5GMA/1NMBA

Tablo II.5. Çapraz bağlı p(NIPAm-NaAMPS-GMA) terpolimerleri hazırlama bileşimi.

Deneysel No	NIPAm	NaAMPS	GMA	NMBA	NaAMPS	GMA	NMBA	Polimer Kodu
	%mol	%mol	%mol	%mol	g	g	g	
30	98	1	1	1	0,0103	0,0064	0,0070	1NaAMPS-1GMA/1NMBA
31	96	2	2	1	0,0211	0,0131	0,0071	2NaAMPS-2GMA/1NMBA
32	94	3	3	1	0,0323	0,0200	0,0072	3NaAMPS-3GMA/1NMBA
33	90	5	5	1	0,0563	0,0349	0,0076	5NaAMPS-5GMA/1NMBA
34	85	7,5	7,5	1	0,0894	0,0554	0,0080	7,5NaAMPS-7,5GMA/1NMBA
35	98	1	1	1,5	0,0102	0,0064	0,0104	1NaAMPS-1GMA/1,5NMBA
36	96	2	2	1,5	0,0207	0,0131	0,0106	2NaAMPS-2GMA/1,5NMBA
37	94	3	3	1,5	0,0313	0,0200	0,0109	3NaAMPS-3GMA/1,5NMBA
38	90	5	5	1,5	0,0563	0,0349	0,0114	5NaAMPS-5GMA/1,5NMBA
39	85	7,5	7,5	1,5	0,0894	0,0554	0,0120	7,5NaAMPS-7,5GMA/1,5NMBA

III. BULGULAR

III.1. Şişme Denge Değerleri

Hidrojellerin oda sıcaklığındaki şişme denge değerleri Tablo III.1'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo III.1. Hidrojellerin oda sıcaklığındaki şişme denge değerleri.

NIPAm + % mol Komonomer	Şişme Denge Değeri (g H ₂ O / g kopolimer)			
	NMBA (% mol)			
	0.75	1.00	1.25	1.50
—	54	43	38	33
AMPS				
1	106	80	50	--
2	200	156	95	--
3	230	180	124	--
NaAMPS				
1	165	120	79	65
2	304	224	150	105
3	360	270	175	134
GMA				
1	--	35	--	--
2	--	30	--	--
3	--	29	--	--
5	--	28	--	--
7.5	--	28	--	--
NaAMPS GMA				
1 1	--	51	--	45
2 2	--	90	--	81
3 3	--	140	--	118
5 5	--	200	--	130
7.5 7.5	--	317	--	194

pNIPAm'ın hazırlanmasında kullanılan çapraz bağlayıcı miktarının %0.75'den %1.5'e çıkması ile şişme denge değerinde 54 gH₂O/g kopolimer değerinden 33 gH₂O/g kopolimer değerine yaklaşık %38'lik bir azalma gözlenmiştir. p(NIPAm-AMPS) kopolimerinde ise AMPS komonomerinin molce %1 ve %3 oranlarında ilavesi ile şişme denge değerlerinde pNIPAm'inkilere oranla iki çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda (%0.75 ve %1) 4.2 katı, molce %1.25 NMBA içeren kopolimerde ise 3.3 katı artış görülmüştür. Aynı eğilim p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerleri için de %0.75 ve %1 NMBA içeren kopolimerlerde ~6.5 katı artış, molce %1.25 ve %1.5 NMBA içeren kopolimerlerde ise sırasıyla ~4.6 ve ~2 kat artış şeklinde gözlenmiştir. Verilen değerlerden anlaşılacağı gibi p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerlerinin şişme denge değerleri NaAMPS'nin iyonizasyonunun AMPS'ye oranla daha fazla oluşu nedeniyle p(NIPAm-AMPS) kopolimerlerinininkilerden daha fazladır. p(NIPAm-AMPS) ve p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerlerinde oda sıcaklığında en yüksek şişme denge değerleri molce %0.75 NMBA varlığında hazırlanan kopolimerlere ait olup bunlar sırasıyla 230 ve 367 gH₂O/g kopolimer değerlerindedir. Gerek AMPS gerekse NaAMPS içeren pNIPAm kopolimerlerinde komonomer oranının molce %1'den %3'e çıkması ile şişme denge değerlerinin 2 katına arttığı belirlenmiştir. p(NIPAm-GMA) kopolimerinin şişme denge değerlerinin pNIPAm'inkinden ~%20 oranında daha düşük olması nedeniyle, bu komonomerle diğer çapraz bağlayıcı oranlarında çalışılmamıştır. Eşit mol oranlarında NaAMPS ve GMA içeren p(NIPAm-NaAMPS-GMA) terpolimerlerinin şişme denge değerlerinde de pNIPAm'a oranla NaAMPS'den dolayı artış gözlenmiştir. Bu artış molce %1 NMBA içeren 7.5NaAMPS/7.5GMA terpolimeri için 7.3 , %1.5 NMBA içeren aynı terpolimer için 4,3 katı şeklinde gözlenmiştir. Eşit molar oranda NaAMPS ve GMA içeren terpolimerde NMBA miktarının %1'den %1.5'e artması şişme denge değerlerinde %10 ile %40 arasında bir azalmaya yol açmıştır. Şişme denge değeri nispeten düşük olan 1-3NaAMPS/1-3GMA terpolimerlerinde bu azalma %10 değerinde iken şişme denge değerleri yüksek olan molce %5 ve %7.5'er oranlarında komonomer ile hazırlanan terpolimerlerde ise %40 oranında olmuştur.

Tablo III.2. %0.75 oranında çapraz bağlama vasıtası (NMBA) içeren monomer karışımından hazırlanmış NIPAm/AMPS ve NIPAm/NaAMPS kopolimerlerinin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.

KOMONOMER		Şişme Denge Değeri (gH ₂ O/gPolimer)					% Su Kaybı
Cinsi	% mol	Sıcaklık (°C)					$\frac{Q_{20C}-Q_{50C}}{Q_{20C}} \times 100$
		5	20	30	40	50	
AMPS	1	139	106	100	72	4	96
	2	227	200	189	182	89	56
	3	241	230	228	219	207	10
NaAMPS	1	234	165	85	26	2	99
	2	336	304	286	258	106	65
	3	392	367	360	354	291	21

Tablo III.2-5'de molce %0.75, 1, 1.25 ve 1.5 oranında NMBA varlığında ve değişik komonomer (AMPS veya NaAMPS) oranlarında hazırlanan p(NIPAm-AMPS) ve p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerlerinin değişik sıcaklıklardaki (5, 20, 30, 40 ve 50°C) şişme denge değerleri gösterilmiştir.

Aynı oranda çapraz bağlayıcı içeren p(NIPAm-AMPS) ve p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerleri şişme denge değerleri açısından karşılaştırıldığında NaAMPS'deki $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ grubunun destile suda $-\text{SO}_3\text{H}$ grubuna göre daha fazla iyonize olması nedeniyle p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerlerinin şişme denge değerleri daha fazla olduğu görülmektedir (Tablo III. 1-2). Oda sıcaklığında en yüksek şişme denge değerine sahip polimerler molce %0.75 NMBA varlığında hazırlanan p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerleridir. Bunlardan çözeltilerdeki suyun uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere en uygun olanı maksimum miktarda su absorblayıp su bırakanıdır ki %1 NaAMPS içeren kopolimer bu amaçla uygundur, 165 g su absorblayıp 50°C'da 163 g'ını bırakmaktadır. %2 NaAMPS ile hazırlanan kopolimer de 304 g su absorblayıp 50°C'da $304-106=198$ g suyu bırakmaktadır. Şişmiş jelin 55°C'da alıkoyduğu su miktarının oldukça düşük olması (28g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ polimer), bu kopolimerin de aynı amaçla yani çözelti derişikleştirmede kullanılabilceğini göstermektedir (Şekil III.50).

Aynı komonomer oranında çapraz bağlayıcı miktarının artması ile şişme denge değerleri azalmaktadır. Çünkü M_c ve jelin elastikliği azalarak daha rijit bir yapı oluşmaktadır.

Molce %0.75 oranında NMBA varlığında hazırlanan p(NIPAm-AMPS) ve p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerlerinin şişme denge değerlerinin incelenen sıcaklıklar arasında 5°C'de maksimum değere sahip olduğu, büyük ölçüdeki su salımının 40-50°C arasında gerçekleştiği görülmüştür (Tablo III.2). %1 oranında AMPS veya NaAMPS içeren p(NIPAm-AMPS) ve p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerlerinin 50°C'de suyunu tamamen kaybettiği fakat komonomer miktarının artması durumunda her iki kopolimerin söz konusu sıcaklıkta oda sıcaklığında absorplamış olduğu suyun büyük kısmını bırakmadığı belirlenmiştir. p(NIPAm-2AMPS) ve p(NIPAm-2NaAMPS) kopolimerlerinde sıcaklığın 50°C'ye yükselmesi ile oda sıcaklığında absorplanan suyun sırasıyla %55 ve %65'inin bırakıldığı; komonomer miktarının %3'e çıkarılması elde edilen kopolimerlerde 50°C'de bırakılan su miktarı AMPS içeren kopolimerde %10, NaAMPS içeren kopolimerde ise %21 oranındadır. Buna göre molce %3 ve üzerinde AMPS ve NaAMPS ile hazırlanan pNIPAm kopolimerlerinin sıcaklığa duyarlılık özelliğinin ya az ya da hiç olmadığı söylenebilir.

Tablo III. 3. %1 oranında çapraz bağlama vasıtası (NMBA) içeren monomer karışımından hazırlanmış NIPAm/AMPS ve NIPAm/NaAMPS kopolimerlerinin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.

KOMONOMER		Şişme Denge Değeri (gH ₂ O/gPolimer)					% Su Kaybı
Cinsi	% mol	Sıcaklık (°C)					$\frac{Q_{20C}-Q_{50C}}{Q_{20C}} \times 100$
		5	20	30	40	50	
AMPS	1	116	80	60	12	1,4	98
	2	180	156	100	80	45	71
	3	210	180	128	101	62	66
NaAMPS	1	130	120	120	110	19	84
	2	300	240	240	230	50	79
	3	310	270	270	265	61	77

%1 oranında çapraz bağlama vasıtası varlığında hazırlanan p(NIPAm-AMPS) ve p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerlerinin (Tablo III.3) 5-50°C arasındaki şişme denge değerleri %0.75 NMBA varlığında hazırlanan kopolimerlerininkilerden bekleneceği gibi daha düşüktür. p(NIPAm-1AMPS) kopolimeri 50°C'de absorpladığı suyun hemen hemen tamamını, %2 ve %3 AMPS içeren kopolimerler ise sırasıyla %71 ve %66'sını bırakmışlardır. Molce %1, 2 ve 3 NaAMPS içeren kopolimerlerde ise oda sıcaklığında tutulan suyun ortalama %80'i gibi yüksek bir değeri salınmıştır. Buna göre %1 NMBA varlığında hazırlanan p(NIPAm-3AMPS) ve p(NIPAm-3NaAMPS) kopolimerleri sıcaklığa duyarlılık özelliklerine sahiptirler.

Tablo III.4. %1.25 oranında çapraz bağlama vasıtası (NMBA) içeren monomer karışımından hazırlanmış NIPAm/AMPS ve NIPAm/NaAMPS kopolimerlerinin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.

KOMONOMER		Şişme Denge Değeri (gH ₂ O/gPolimer)					% Su Kaybı
Cinsi	% mol	Sıcaklık (°C)					$\frac{Q_{20C}-Q_{50C}}{Q_{20C}} \times 100$
		5	20	30	40	50	
AMPS	1	62	50	42	12	3,3	93
	2	105	95	87	71	17	82
	3	141	124	123	118	86	31
NaAMPS	1	115	79	71	20	3,9	95
	2	157	150	143	135	20	87
	3	230	175	167	93	35	80

%1.25 NMBA varlığında hazırlanan p(NIPAm-AMPS) kopolimerleri 50°C'de, oda sıcaklığında absorplamış olduğu suyun %30'unu bırakırken, p(NIPAm-1NaAMPS)

kopolimeri 50°C'de oda sıcaklığında absorplamış olduğu suyun hemen hemen tamamını; %2 ve %3 NaAMPS ile hazırlananlar ise sırasıyla %82 ve %85'ini bırakmıştır. p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerleri ise %80'ini bırakmıştır. Bu durum AMPS kopolimerinde sıcaklığın artması ile şişmiş polimerin yüzeyinde kabuk oluşarak su salımının zorlaşmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo III.5. %1.5 oranında çapraz bağlama vasıtası (NMBA) içeren monomer karışımından hazırlanmış NIPAm/NaAMPS kopolimerlerinin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.

KOMONOMER		Şişme Denge Değeri (gH ₂ O/gPolimer)					% Su Kaybı
Cinsi	% mol	Sıcaklık (°C)					$\frac{Q_{20C}-Q_{50C}}{Q_{20C}} \times 100$
		5	20	30	40	50	
NaAMPS	1	69	65	62	46	2	97
	2	110	105	89	63	19	82
	3	135	134	132	100	20	85

Buna göre p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerlerinin hazırlanması sırasında kullanılan çapraz bağlayıcı miktarının %0.75'den %1.5'e artması şişme denge değerlerini azaltırken, 50°C'de bırakılan su miktarını %20'den %80'e arttırmıştır. Bu seri pNIPAm kopolimerleri içinde oda sıcaklığında en yüksek su absorpsiyonu p(NIPAm-3NaAMPS-0.75NMBA) kopolimerine ait olup, 50°C'de oda sıcaklığında absorpladığı suyun en yüksek miktarını (77gH₂O/gpolimer) bırakan kopolimer ise p(NIPAm-3NaAMPS-1NMBA)'dir. Dolayısı ile ayırma ve çözelti derişikleştirme gibi uygulamalar için kullanılabilir bir polimerdir.

Tablo III.6. %1 oranında çapraz bağlama vasıtası (NMBA) içeren monomer karışımından hazırlanmış NIPAm/GMA kopolimerlerinin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.

KOMONOMER		Şişme Denge Değeri (gH ₂ O/gPolimer)					% Su Kaybı
Cinsi	% mol	Sıcaklık (°C)					$\frac{Q_{20C}-Q_{50C}}{Q_{20C}} \times 100$
		5	20	30	40	50	
GMA	1	37	35	28	7	2	94
	2	35	30	27	8	2	93
	3	34	28	25	6	2	93
	5	34	28	24	3	1	96
	7.5	30	27	25	7	1	96

p(NIPAm-xGMA-1NMBA) kopolimerlerinde ise (Tablo III.6) büyük ölçüde su salımı 30-40°C arasında gerçekleşmekte ve kopolimer 50°C'de oda sıcaklığında absorplamış olduğu suyun ancak ~%6'sını alıkoymuş durumdadır. Ancak bu kopolimerlerin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri komonomerin (GMA) hidrofobik yapısı nedeniyle pNIPAm'inkilerden daha düşüktür. GMA, PNIPAm'ın sıcaklığa duyarlılığında ve bıraktığı su miktarında molce %7.5 oranına kadar herhangi bir değişikliğe yol açmamış ve kopolimer hidrofobik kuvvetlerin baskın gelmesi sonucu daha önce absorplamış olduğu suyun hemen hemen tamamını 50°C'da bırakmıştır.

Tablo III.7. %1 oranında çapraz bağlama vasıtası (NMBA) içeren monomer karışımından hazırlanmış NIPAm/NaAMPS/GMA terpolimerlerinin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.

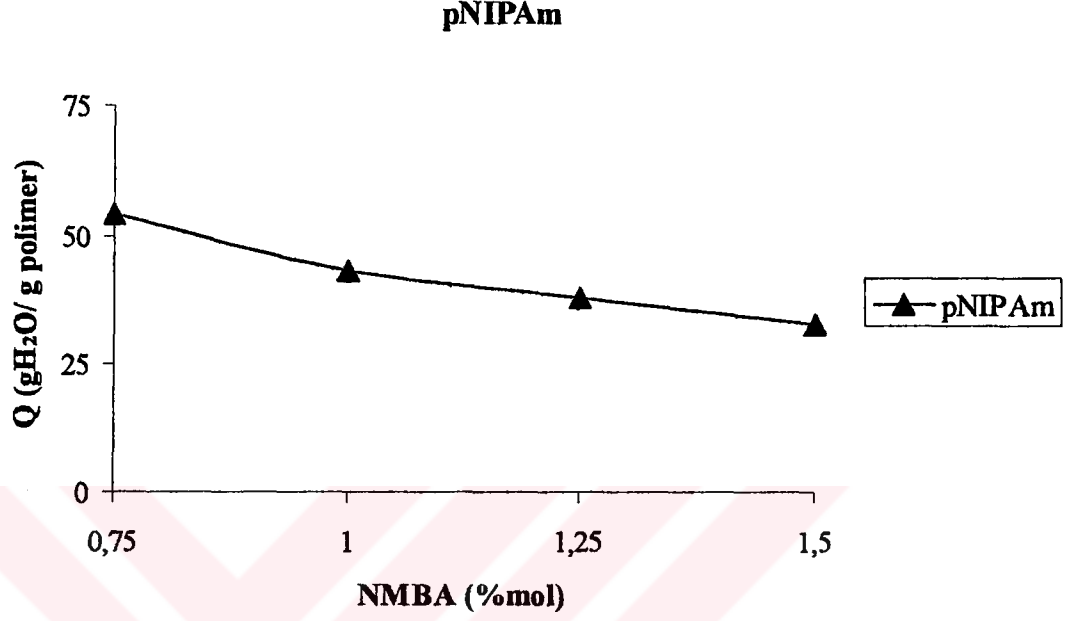
KOMONOMER		Şişme Denge Değeri (gH ₂ O/gPolimer)					% Su Kaybı
Cinsi	% mol	Sıcaklık (°C)					$\frac{Q_{20C}-Q_{50C}}{Q_{20C}} \times 100$
		5	20	30	40	50	
1	1	55	51	46	26	3	94
2	2	97	90	85	70	23	74
3	3	148	140	127	86	54	61
5	5	230	200	180	161	146	27
7.5	7.5	321	317	290	279	242	24

Tablo III.8. %1.5 oranında çapraz bağlama vasıtası (NMBA) içeren monomer karışımından hazırlanmış NIPAm/NaAMPS/GMA terpolimerlerinin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.

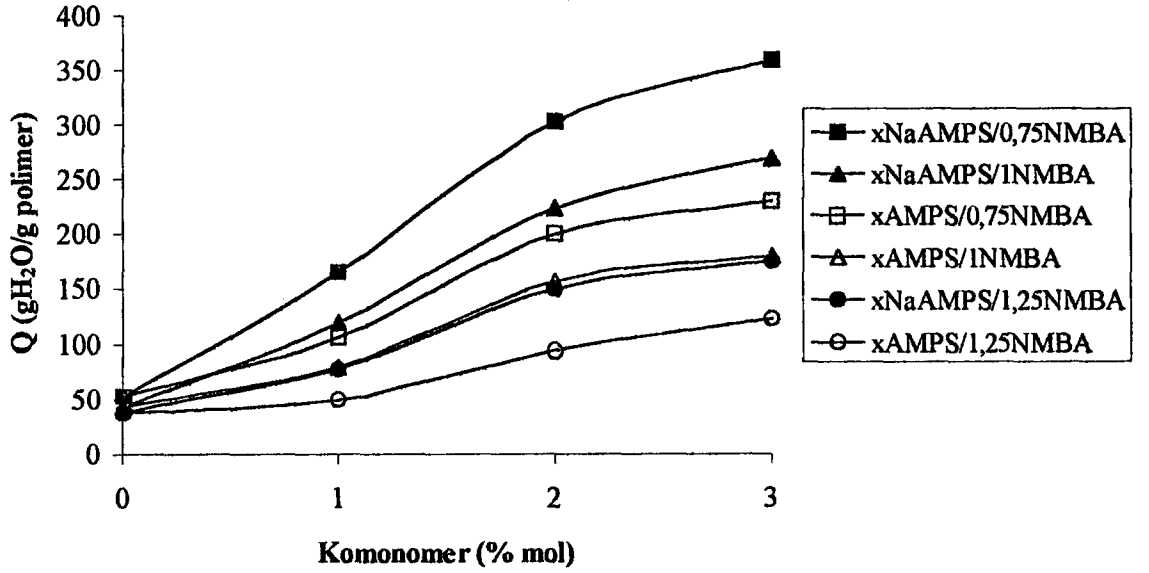
KOMONOMER		Şişme Denge Değeri (gH ₂ O/gPolimer)					% Su Kaybı
Cinsi	% mol	Sıcaklık (°C)					$\frac{Q_{20C}-Q_{50C}}{Q_{20C}} \times 100$
		5	20	30	40	50	
1	1	46	45	39	21	2	96
2	2	86	81	75	61	20	75
3	3	121	118	112	99	60	49
5	5	135	130	130	114	102	22
7.5	7.5	200	194	186	139	101	48

Molce eşit oranda NaAMPS ve GMA ve %1 NMBA (Tablo III.7) veya %1.5 NMBA (Tablo III.8) varlığında hazırlanan p(NIPAm-NaAMPS-GMA) terpolimerlerinde büyük oranda su kaybı 40-50°C arasında gerçekleşmekte ve minimum komonomer varlığında hazırlanan her iki terpolimer 50°C'de oda sıcaklığında absorpladığı suyun hemen hemen tamamını bırakmaktadır. Komonomer miktarının artması ile şişme denge değerlerinde

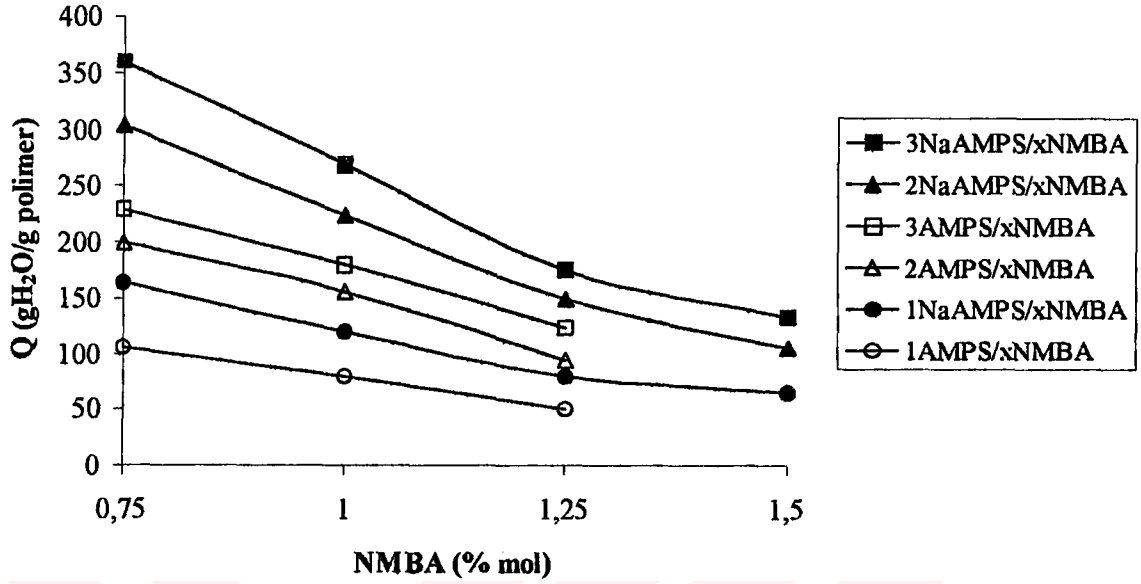
ve 50°C'de alı konan su miktarında özellikle %1NMBA için daha fazla artış görülmektedir.



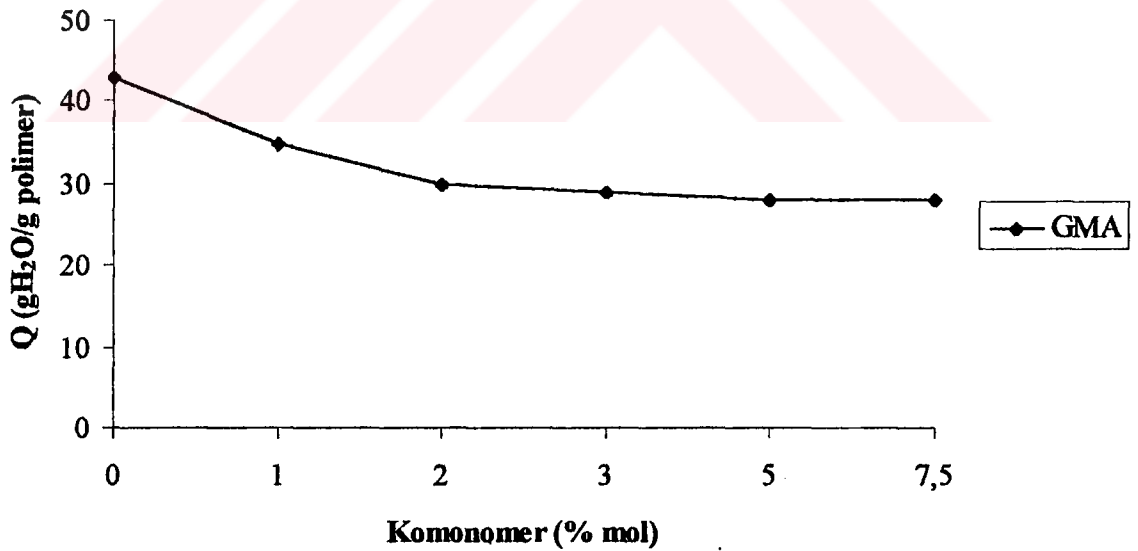
Şekil III. 1. Değişik miktarlarda çapraz bağlama vasıtası içeren pNIPAm'ın oda sıcaklığındaki şişme denge değerleri.



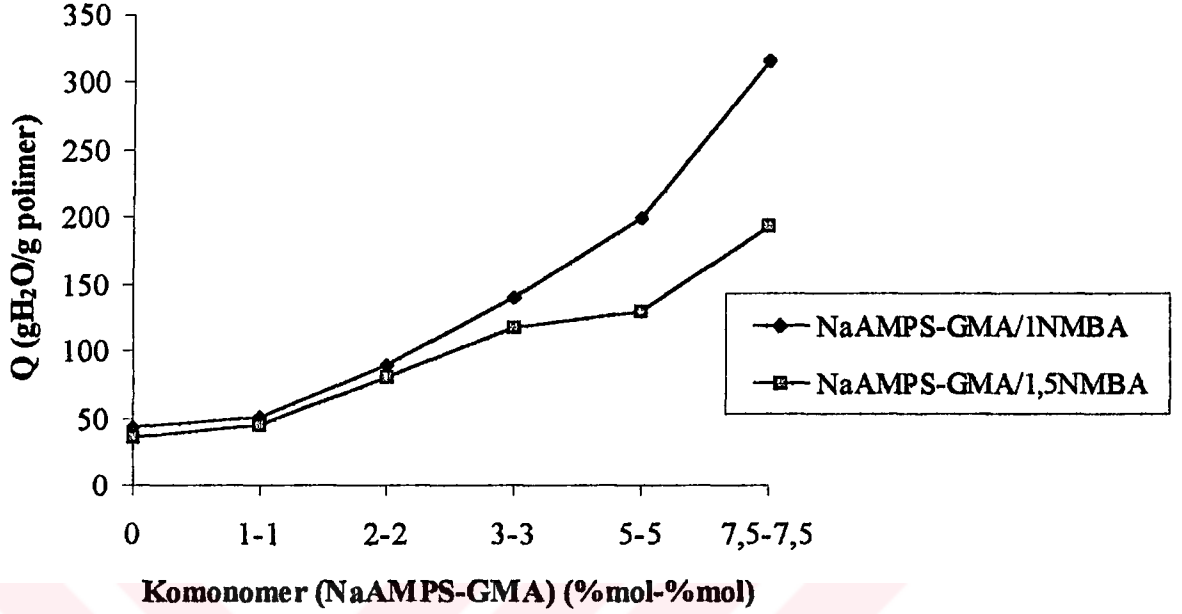
Şekil III. 2. Hidrojellerin komonomer miktarına göre şişme denge değerlerinin değişimi.



Şekil III. 3. Hidrojellerin NMBA miktarına göre şişme denge değerlerinin değişimi.



Şekil III. 4. p(NIPAm-GMA) kopolimerlerinin oda sıcaklığında şişme denge değerlerinin komonomer bileşimi ile değişimi.



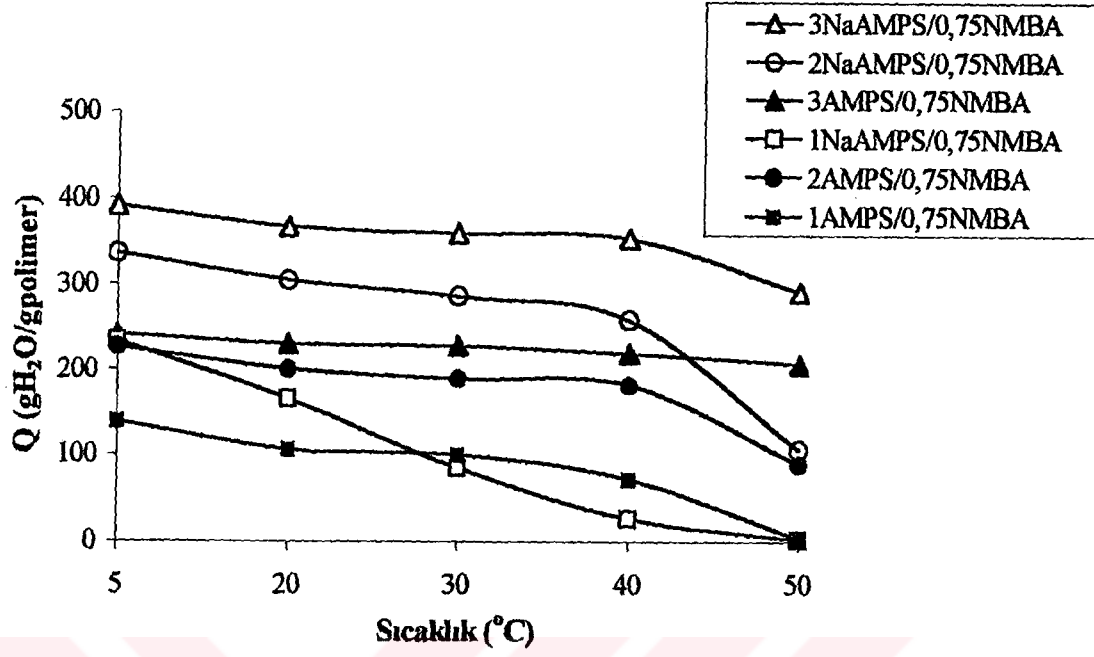
Şekil III. 5. p(NIPAm-NaAMPS-GMA) terpolimerlerinin, oda sıcaklığındaki şişme denge değerlerinin komonomer bileşimi ile değişimi.

Şekil III.1'de çapraz bağlı pNIPAm homopolimerinde çapraz bağlama vasıtası miktarının %0.75'ten %1.25'e artması ile şişme denge değerinin az da olsa azaldığı görülmektedir.

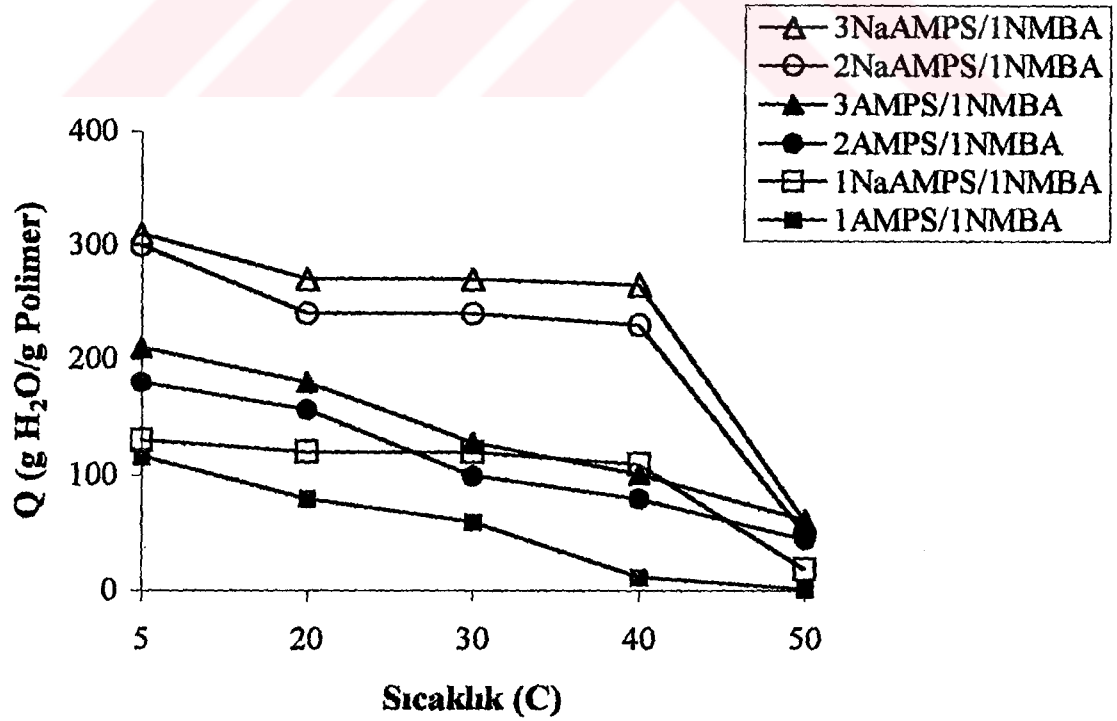
Şekil III.2-5'de %0.75-1.25-1.5 oranlarında NMBA varlığında hazırlanan p(NIPAm-AMPS), p(NIPAm-NaAMPS) ve p(NIPAm-GMA-NaAMPS) kopolimerlerinin şişme denge değerlerinin p(NIPAm-GMA) kopolimeri dışında komonomer miktarı ile arttığı görülmektedir. Aynı komonomer miktarına sahip kopolimerlerde çapraz bağlama vasıtası arttıkça, oda sıcaklığındaki şişme denge değerlerinin de azaldığı görülmektedir.

NMBA varlığında molce %1-3 NaAMPS ve %1-1 – 3-3 NaAMPS-GMA içeren p(NIPAm-NaAMPS) ve p(NIPAm-NaAMPS-GMA) kopolimerlerinin şişme denge değerleri incelendiğinde terpolimerin oda sıcaklığındaki şişme denge değerlerinin kopolimerin şişme denge değerinin (Tablo III.1) yaklaşık yarısı olduğu, ve GMA'nın hidrofobluğunun çok etkin olmadığı görülmektedir.

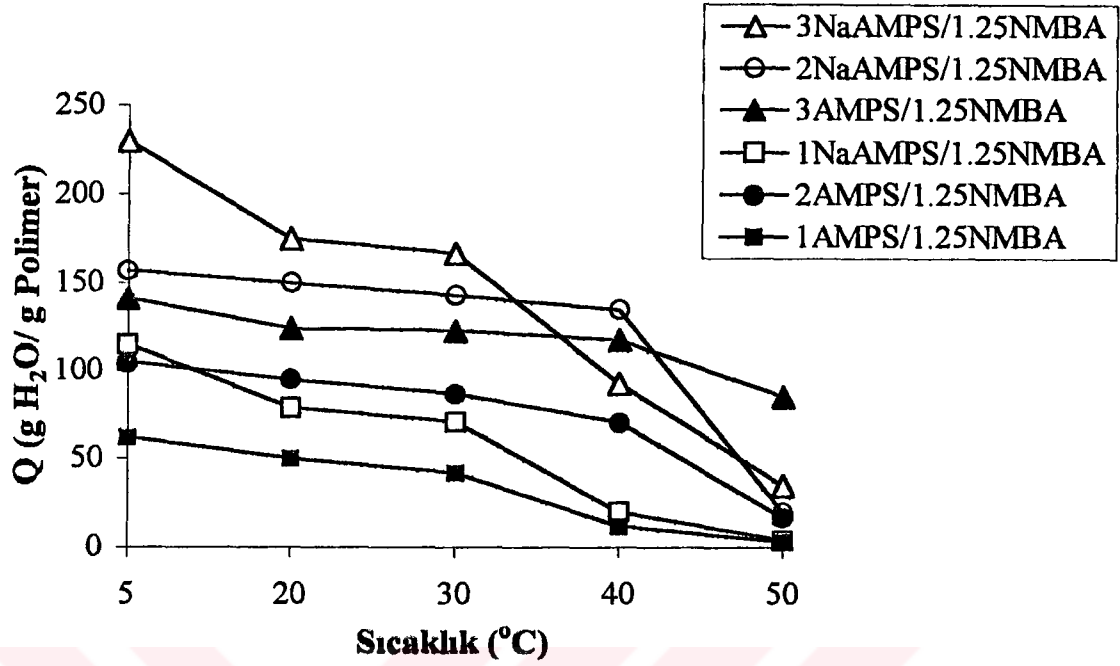
Tablo III.2-8'de verilen değerler Şekil III.6-10'da grafik olarak da gösterilmiştir.



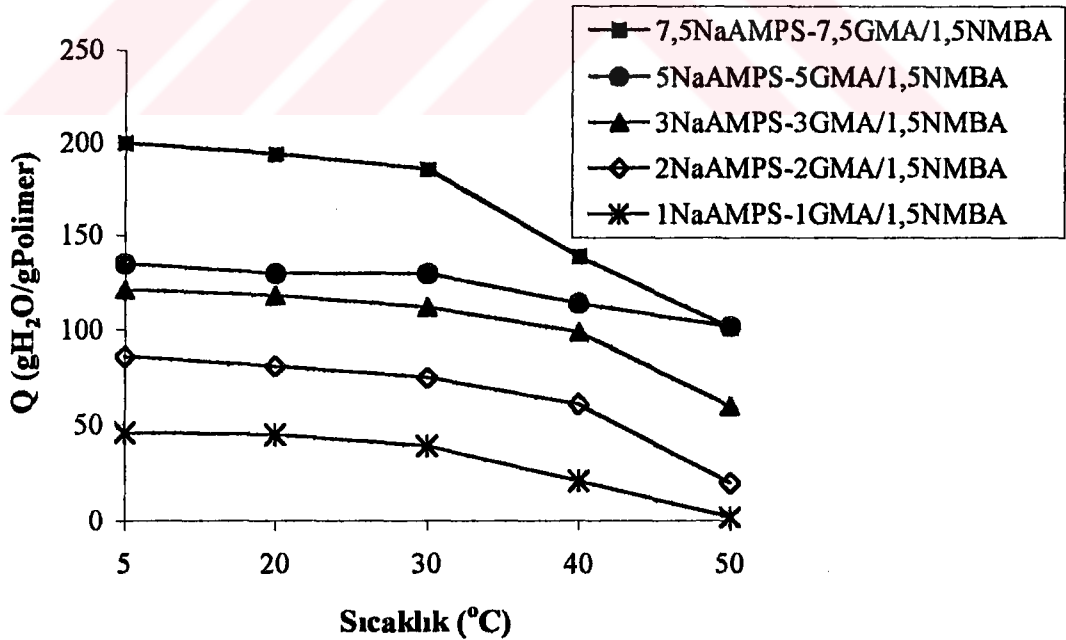
Şekil III. 6. %0.75 (mol) çapraz bağlama vasıtası ile hazırlanan kopolimerlerin değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.



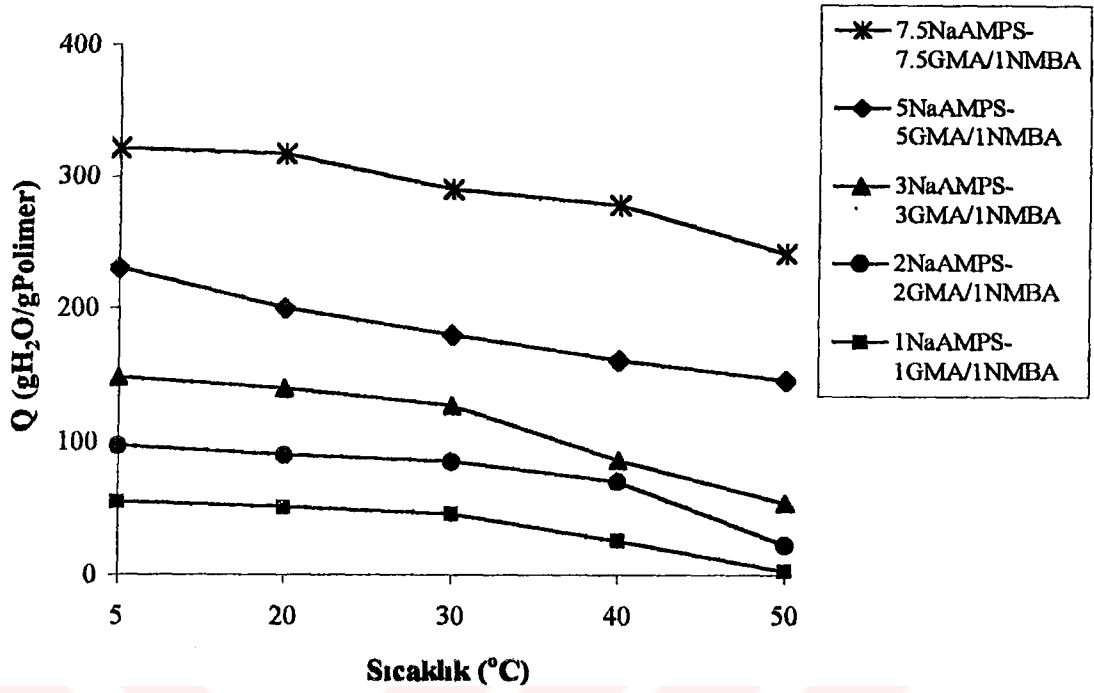
Şekil III. 7. %1 (mol) çapraz bağlama vasıtası ile hazırlanan kopolimerlerin değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.



Şekil III. 8. %1.25 (mol) çapraz bağlama vasıtası ile hazırlanan kopolimerlerin değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.



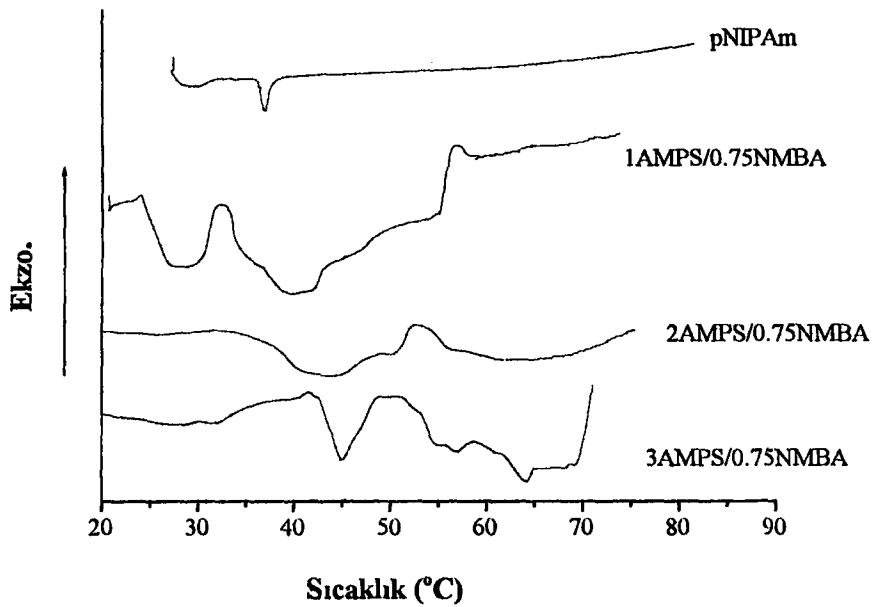
Şekil III. 9. Molce %1.5 oranında çapraz bağlama vasıtası ile hazırlanan terpolimerlerin şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.



Şekil III. 10. Molce %1 oranında çapraz bağlama vasıtası ile hazırlanan terpolimerlerin şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.

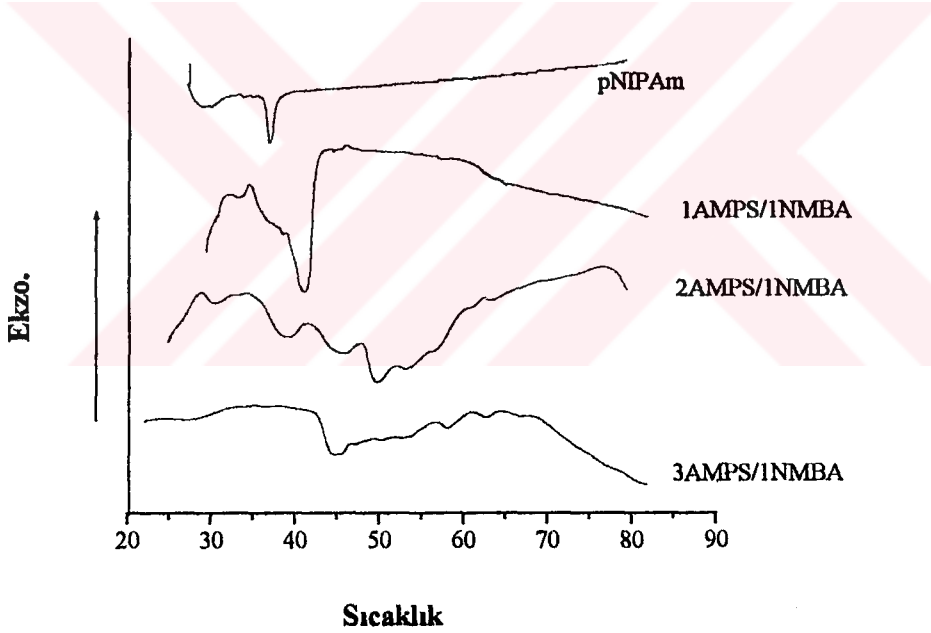
III.2. Hidrojellerin LCST Ölçümleri

Şekil III.11-32'de hidrojellere ait DSC eğrileri verilmiştir.

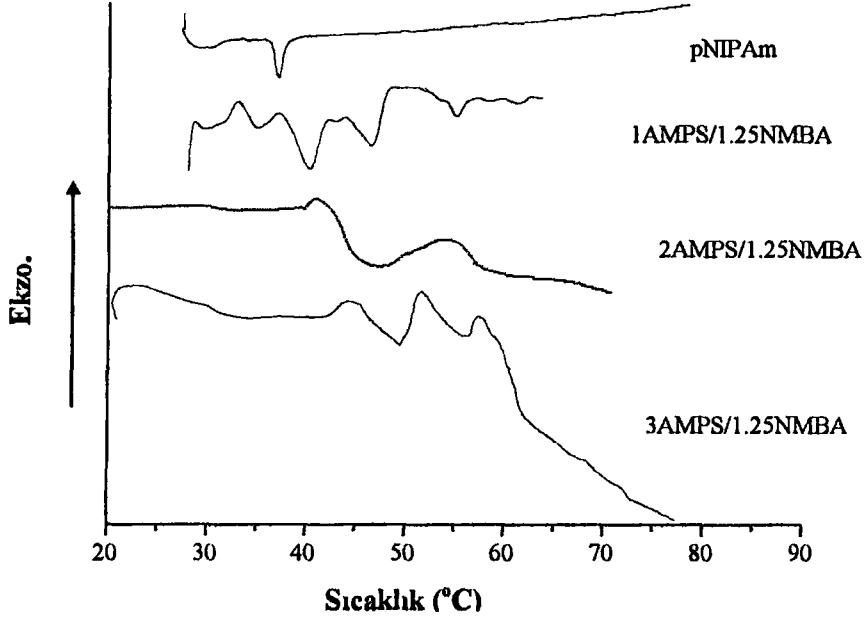


Şekil III. 11. p(NIPAm-AMPS)/0.75NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri..

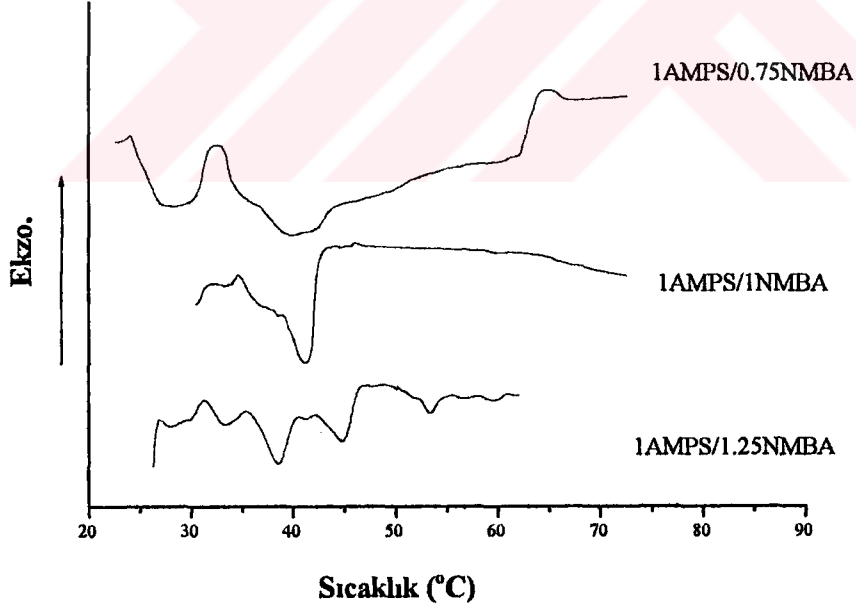
pNIPAm'ın LCST sıcaklığı 37 °C olarak belirlenmiştir. (Şekil III.11). Molce %0.75 NMBA varlığında molce %1-3 AMPS komonomeri ile hazırlanan p(NIPAm-AMPS) kopolimerlerine ait DSC eğrileri Şekil III.11'de verilmiştir. %1 AMPS ile hazırlanan kopolimerin DSC eğrisinde 24-33 ve 34-57°C arasında ikincisi çok daha yaygın iki endoterm görülmektedir. Bu kopolimerin şişme denge değerlerinin verildiği Tablo 2'den 50°C'da suyunu hemen hemen tamamen bıraktığı ve kopolimerin 1g'nun 4g su alıyduğu görülmektedir. Dolayısı ile bu iki geniş endoterm farklı Mc'ye sahip ünitelerin varlığını göstermektedir. AMPS oranının %2'ye çıkması ile kopolimerin alıkoyduğu su oranı oda sıcaklığındakinin %45 'i olarak bulunmuştur. DSC eğrisinde, %1'lik komonomer içeren polimerin DSC eğrisindeki muhtemelen daha yüksek Mc değerine sahip ünitelerden kaynaklanan birinci pik yok olmuş ve ikinci geniş pik daha dar olarak aynı aralıkta gözlenmiştir. %3 AMPS varlığında hazırlanan komonomer oda sıcaklığı ile 50°C arasında sadece büyük oranda 40-50°C arasında 7 g su bırakarak absorblanmış olduğu suyun yaklaşık % 90'ını alıkoymuştur. Bu nedenle DSC eğrisinde yaklaşık 45°C'da gözlenen endoterm üniform bir üniteye aittir ve keskindir. 50°C'ın üzerinde ise muhtemelen çapraz bağ yoğunluğu giderek artan (Mc azalıyor) ünitelerin su salımı gerçekleşmektedir.



Şekil III. 12. p(NIPAm-AMPS)/1NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri..



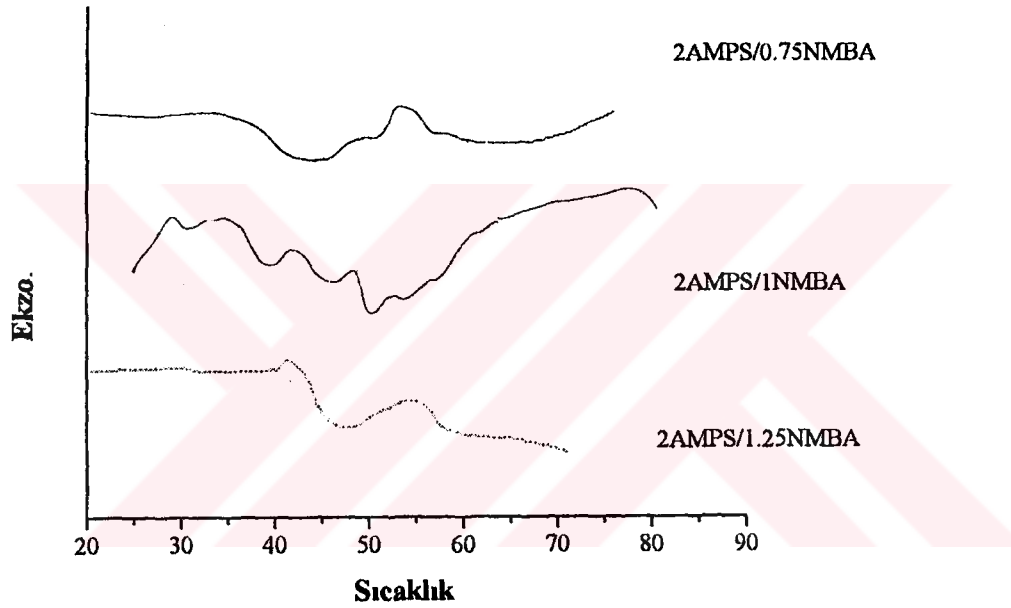
Şekil III. 13. p(NIPAm-AMPS)/1.25NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri..



Şekil III. 14. p(NIPAm-1AMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait DSC eğrileri.

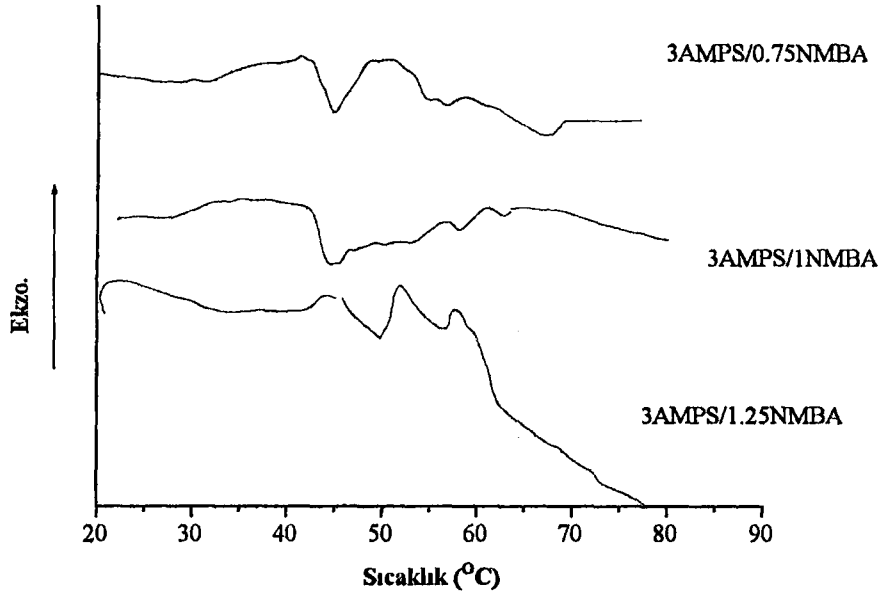
Sırasıyla %0.75, %1 ve %1.25 NMBA içeren 1AMPS/0.75NMBA, 1AMPS/1NMBA ve 1AMPS/1.25NMBA kopolimerlerinin DSC analizleri sonucunda da görüldüğü gibi (Şekil III.14) 1AMPS/0.75NMBA ve 1AMPS/1NMBA kopolimerlerinde $\sim 43^{\circ}\text{C}$ 'de görülen endoterm tepelerin, 1AMPS/1.25NMBA kopolimerinde görülmediği, bu

tepenin yerine daha düşük ve yüksek sıcaklıklarda birden fazla endotermilerin görüldüğü belirlenmiştir. Kopolimerdeki NMBA miktarı arttıkça, muhtemelen yapıdaki zincirler arası ortalama molekül ağırlığı (M_c) dağılımının çok geniş olması nedeniyle, su salımının değişik sıcaklıklarda ve sürekli olarak gerçekleştiği görülmektedir. Bilindiği gibi düşük M_c değerine sahip zincirler daha yüksek, uzun M_c değerine sahip zincirler ise daha düşük LCST değerlerine sahiptir [93-95] ve yapı içerisindeki çapraz bağ yoğunluğu arttıkça, oluşan karmaşık yapı içerisinde uzun ve kısa zincirlerin varlığı ve bunların farklı sıcaklıklarda su salımını gerçekleştirmesine bağlı olarak DSC eğrilerinde birden çok endoterm görülmeye başlanabilir [93-95].

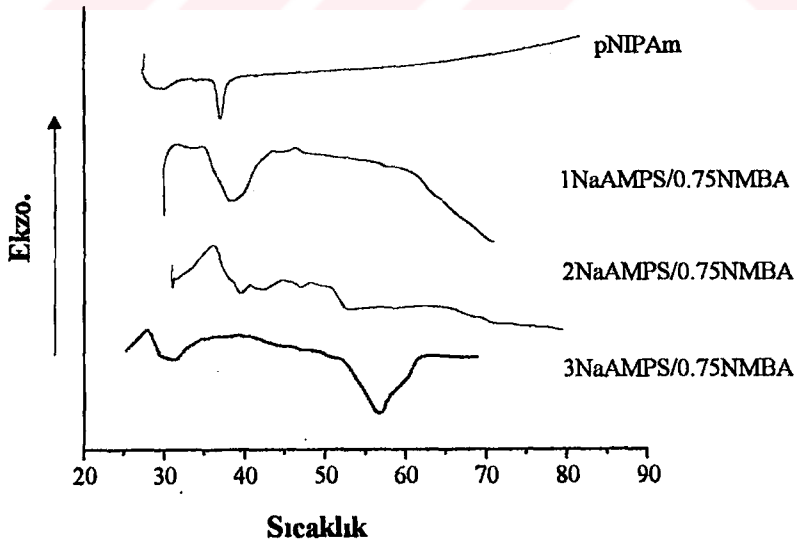


Şekil III. 15. p(NIPAm-2AMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait DSC eğrileri.

Şekil III.15'de NIPAm'ın %2 AMPS komonomeri ile kopolimerizasyonunda çapraz bağlayıcı NMBA miktarının LCST değerine ve oluşan jelde çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı M_c 'ye etkisi görülmektedir. Çapraz bağlayıcı miktarı 0.75 iken M_c 'nin yüksek olması nedeniyle daha düşük sıcaklıklarda polidispers yapıya ait iç içe girmiş endotermilerden oluşan yaygın bir endoterm görülmektedir. NMBA'nın %1'e çıkması ile daha heterojen bir yapının oluşması sonucu farklı M_c değerine sahip her üniteye ait 6 adet endoterm görülmektedir. Çapraz bağlayıcı oranının %1.25 olduğu durumda ise 40-55°C arasında muhtemelen daha homojen ve çapraz bağ yoğunluğu yüksek bir yapıdan kaynaklanan yaygın bir endoterm gözlenmektedir. Benzer davranış %3 AMPS komonomeri ile NIPAm'ın kopolimerizasyonunda Şekil III.16'da verilen DSC eğrilerinde gösterilmiştir.

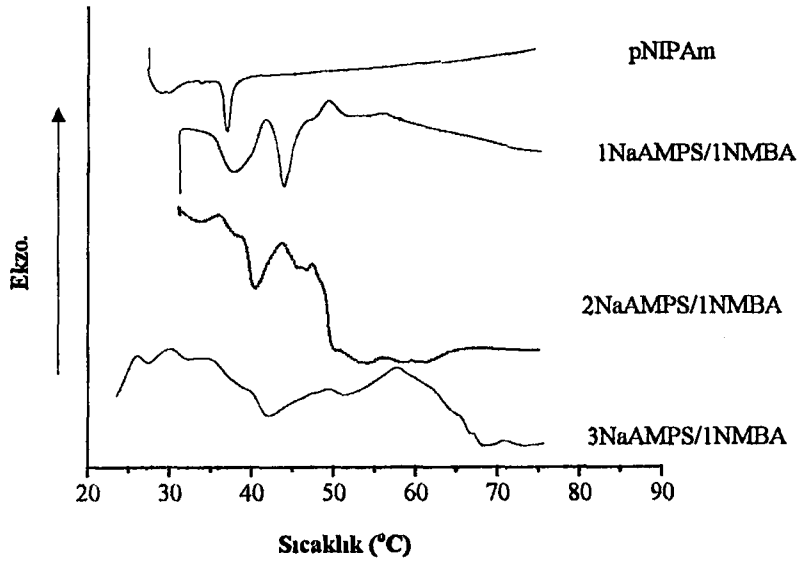


Şekil III. 16. p(NIPAm-3AMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait DSC eğrileri.



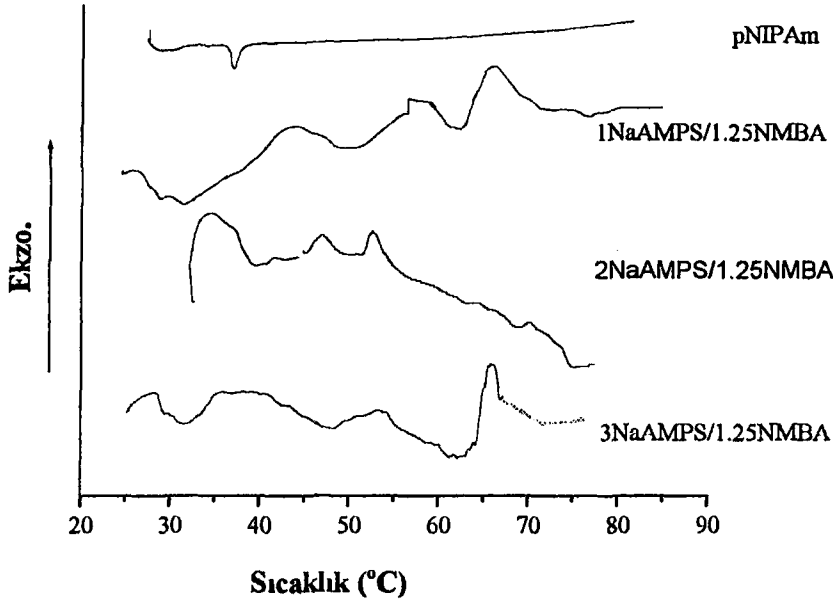
Şekil III. 17. p(NIPAm-NaAMPS)/0.75NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.

Şekil III.17'de hidrofilik komonomer NaAMPS miktarının %1'den %3'e çıkması ile LCST değerinin artışı görülmektedir.

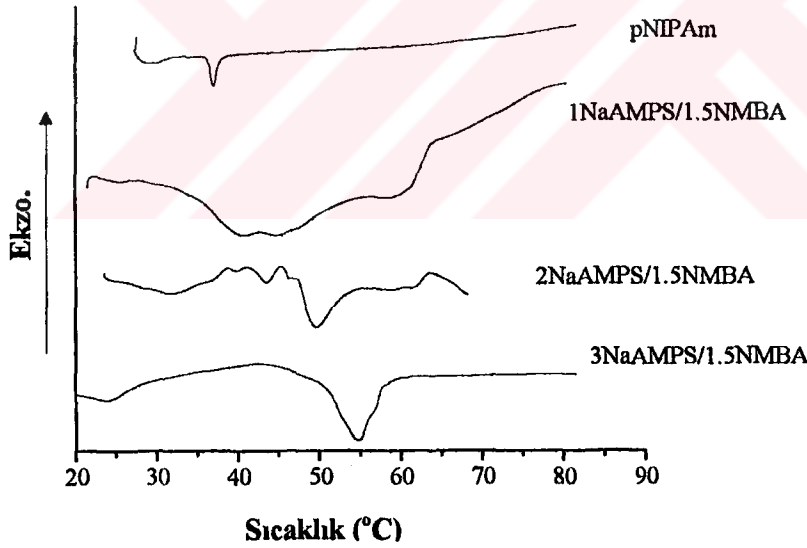


Şekil III. 18. p(NIPAm-NaAMPS)/1NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.

NIPAm monomerine molce %1 oranında NaAMPS monomeri ilave edilerek, molce %1 oranında çapraz bağlama vasıtası varlığında hazırlanan 1NaAMPS/1NMBA kopolimerinin LCST sıcaklığının incelenmesinde (Şekil III.18) pNIPAm'da 37 °C'daki keskin pikin yaygınlaştığı ve maksimumu ~ 44,5 °C olan ikinci bir endotermik pikin görüldüğü belirlenmiştir. Komonomer miktarının %2'ye çıkarılması ile bu iki pik, ikinci pik maksimumunun ~ 44,5 °C'a düşmesi ile girişim yapmışlardır. Kopolimerin hidrofilliğinin artması nedeniyle su salımının zorlaşması ve tamamlanmamış olması nedeniyle 45-50 °C arasında kademeli su salımına karşılık gelen diğer bir endotermik pik gözlenmiştir. Komonomer (NaAMPS) miktarının molce %3'e çıkması ile hazırlanan 3NaAMPS/1NMBA kopolimeri durumunda ise ~35-60°C aralığında büyük miktarda su salımına karşılık gelen yaygın bir endoterm görülmüştür. Aynı çapraz bağlayıcı oranında NaAMPS miktarının artması ile (%3) heterojenitenin artması ard arda girişim yapmış endotermiklerden oluşan yaygın endotermik ortaya çıkmasına yol açmaktadır.

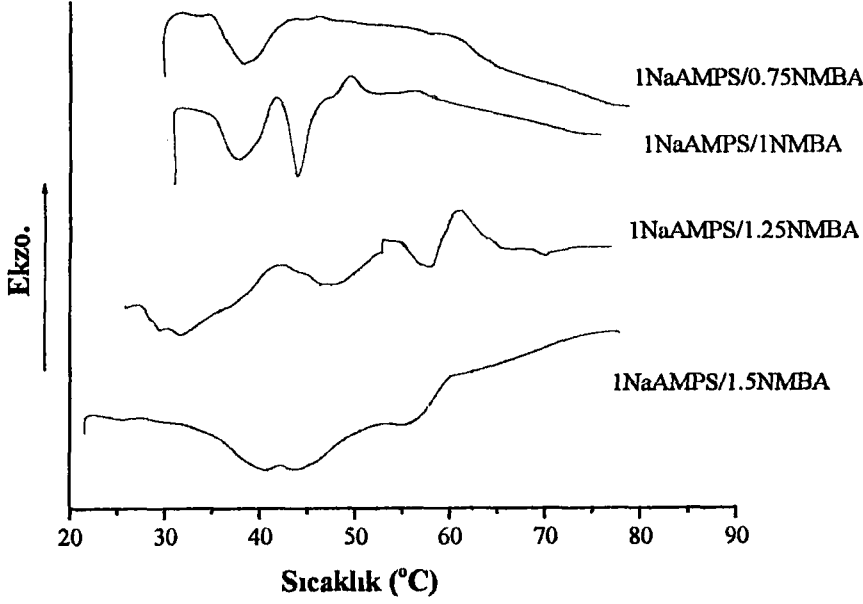


Şekil III. 19. p(NIPAm-NaAMPS)/1.25NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.



Şekil III. 20. p(NIPAm-NaAMPS)/1.5NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.

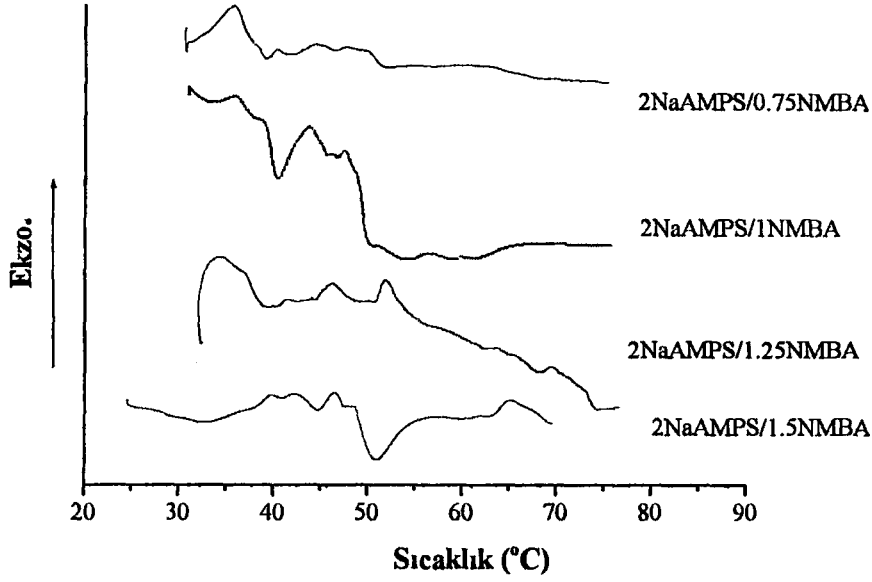
Şekil III.20'de aynı çapraz bağlayıcı oranında (%1.5) hazırlanan kopolimerin sıcaklığa duyarlılığında NaAMPS miktarının etkisi verilmiştir. %1 komonomer ile hazırlanan kopolimerin absorbladığı suyun hemen hemen tamamını bıraktığı Tablo 5'den görülmektedir. Bu kopolimere ait DSC eğrisinde 30-65°C arasında başlıca üç endotermiden tepe içeren yaygın bir endoterm görülmüşü örneğin birbirine yakın Mc değerlerine sahip olduğuna işaret etmektedir. NaAMPS miktarının %2'den 3'e artması ile yüksek şiddetteki endotermın daha yüksek sıcaklığa kayması muhtemelen hidrofillik artışından ve tek bir pikin varlığı ise polidisperslik indisinin düşük oluşundan kaynaklanmaktadır.



Şekil III. 21. p(NIPAm-1NaAMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1, 1.25 ve 1.5) ait DSC eğrileri.

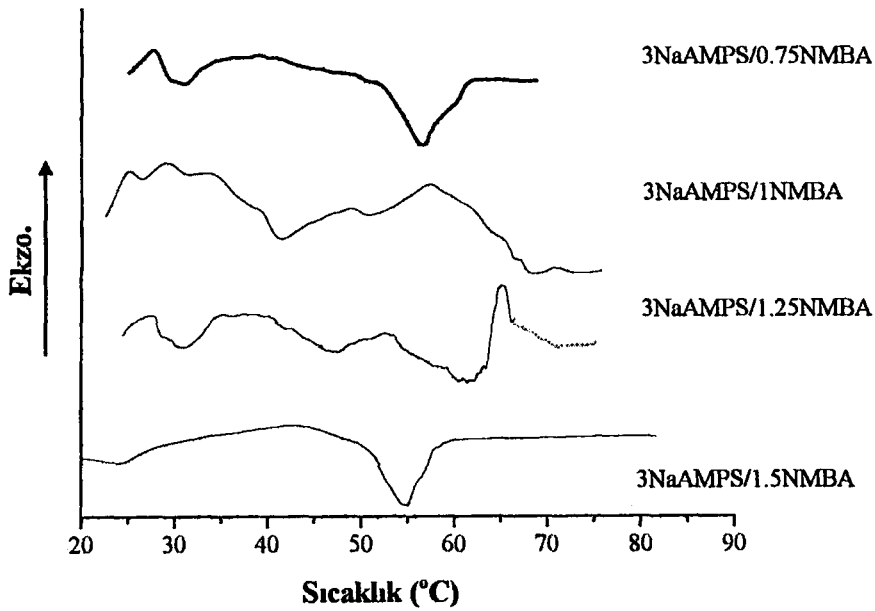
1NaAMPS/1.5NMBA ve 1NaAMPS/1NMBA kopolimerleri karşılaştırıldığında pNIPAm'da maksimumu 37°C'de olan pik 1NaAMPS/1NMBA kopolimerinde biraz daha şiddetli ve biraz daha geniş sıcaklık aralığında (34-44°C) görülürken, bunun hemen ardından ilkinde oranla daha keskin ve şiddetli ~43°C 'de maksimum veren iki pik gözlenmiştir. Bu iki pike ilaveten 50-60°C aralığında yaygın bir endotermin varlığı belirlenmiştir. Çapraz bağlama vasıtasının molce %1.5'a artması durumunda ilk iki şiddetli/belirgin pik ile 50-60°C aralığında görülen yaygın endotermin girişim yapmış olması sonucu ~32-62°C aralığında geniş ve yaygın bir endoterm görülmüştür.

Molce %1 NaAMPS içeren p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerleri molce %1 NMBA varlığında hazırlanan hariç absorbladıkları suyu 50°C'da hemen hemen tamamen bırakmaktadırlar (Şekil III.21). 0.75 NMBA'lı kopolimerde 34-44°C arasında görülen tek endoterm örneğin homojen veya monodispers olduğunu göstermektedir. NMBA'nın %1'e çıkması durumunda görülen ~43°C'da görülen keskin endotermiler ile ~50°C'dan itibaren görülen omuz farklı Mc'ye sahip ünitelerden; 1.25 NMBA durumunda ise 42-62°C arasında görülen ikincisi nispeten daha dar iki endoterm muhtemelen çapraz bağ yoğunluğu yüksek yani düşük Mc'li ürünlerden; %1.5 NMBA durumunda ise birbirine yakın Mc değerlerinden kaynaklanan ve 32-62°C arasında girişim yapmış endotermilerden oluşan yaygın bir endotermin ortaya çıkmasına yol açmıştır.

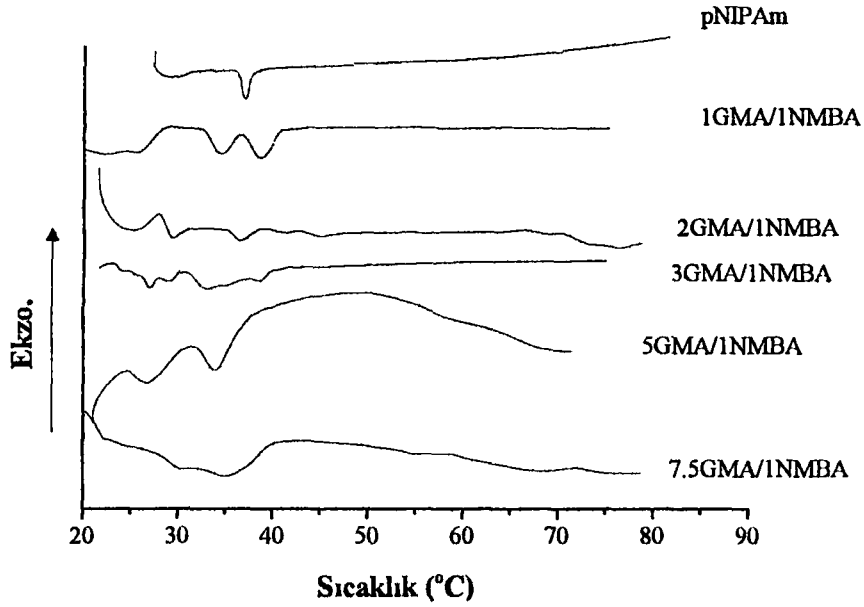


Şekil III. 22. p(NIPAm-2NaAMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1, 1.25 ve 1.5) ait DSC eğrileri.

2NaAMPS/1NMBA kopolimerinde birbiri ile girişim yapmış ve yakın aralıktaki endotermiler 2NaAMPS/1.5NMBA kopolimerinde daha uzak ve ~34, 44 ve 55°C'de maksimum veren üç belirgin endoterm şeklidir. Her üç endoterm de pNIPAm'ın LCST değeri olan 37°C'nin üzerindedir ve hidrofilik NaAMPS komonomeri varlığı nedeniyle LCST'deki bu yükselme beklenen bir değerdir. LCST'deki bu yükselme çapraz bağlayıcı miktarının artması sonucu düşük M_c 'ye sahip polidispers zincirlerden kaynaklanmaktadır.

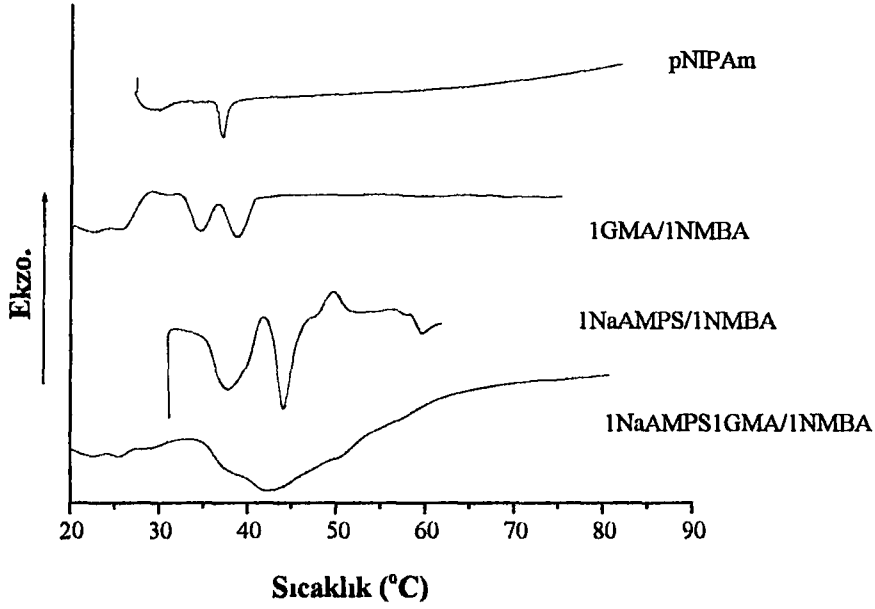


Şekil III. 23. p(NIPAm-3NaAMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1, 1.25 ve 1.5) ait DSC eğrileri.



Şekil III. 24. p(NIPAm-GMA)/1NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.

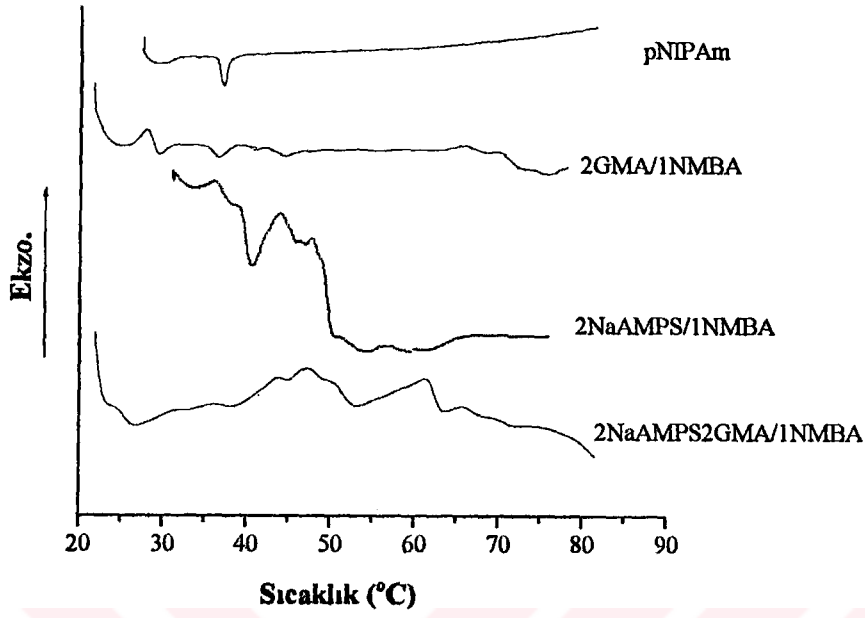
Şekil III.24'de hidrofobik GMA monomeri ile NIPAm'ın %1 NMBA varlığında kopolimerizasyonu ile elde edilen kopolimerlerin DSC eğrileri görülmektedir. 2GMA/1NMBA ve 5GMA/1NMBA kopolimerlerinin her ikisinde de su salımı pNIPAm'ın LCST değerinden daha düşük sıcaklıkta maksimuma sahip iki belirgin endotermik tepeye (~ 27 ve $\sim 34^\circ\text{C}$) karşılık gelmektedir. Monomerin hidrofobikliği nedeniyle PNIPAm'da 37°C 'da görülen endoterme ilaveten bundan daha düşük sıcaklıklarda da endotermiler görülmüştür. 7.5GMA/1NMBA kopolimerinde ise su salımı ~ 23 - 40°C arasında geniş bir endoterm ile gerçekleşmektedir. GMA komonomer miktarının oldukça yükselmesi oluşan yapıda polidispersliğin NaAMPS veya AMPS kopolimerlerindeki kadar olmasa da artmasına neden olmakta ve su salımının kademeli olarak gerçekleşmesine neden olmaktadır. Bununla birlikte GMA kopolimerleri absorpladıkları suyun hemen hemen tamamını bırakmaktadır (Tablo III.6).



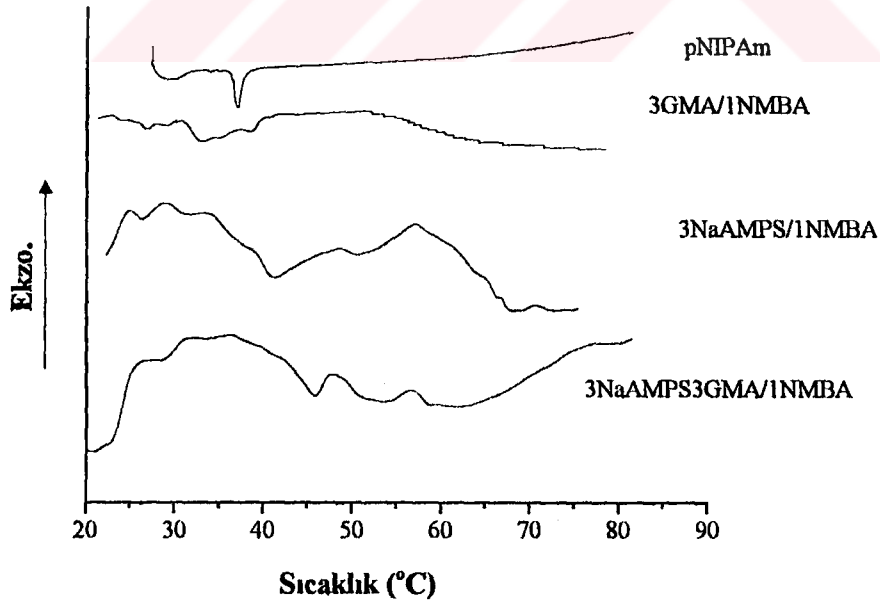
Şekil III. 25. 1GMA/1NMBA, 1NaAMPS/1NMBA ve 1NaAMPS/1GMA/1NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.

Şekil III.25’de hem p(NIPAm-GMA) hem de p(NIPAm-NaAMPS) kopolimerlerinde görülen iki keskin ve ayrı endoterm terpolimerin DSC eğrisinde 35-60°C arasında yaygın bir endoterm şeklinde gözlenmiştir.

1NaAMPS/1GMA/1NMBA terpolimerinde molce %1 GMA’nın varlığı, 1NaAMPS/1NMBA kopolimerinde görülen ilk iki şiddetli ve üçüncü yaygın pikin girişim yaparak ~35-60°C arasında yaygın ve tek bir tepe olarak ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu terpolimerde çapraz bağlama vasıtası miktarının %1.5’e çıkarılması ile polidispersliğin artması sonucu su salımının ~24-60°C arasında, ~30, 45 ve 50°C’lerde maksimumları olan ve girişim yapmış daha düşük şiddette bir endotermin görülmesine yol açmıştır (Şekil III.29).

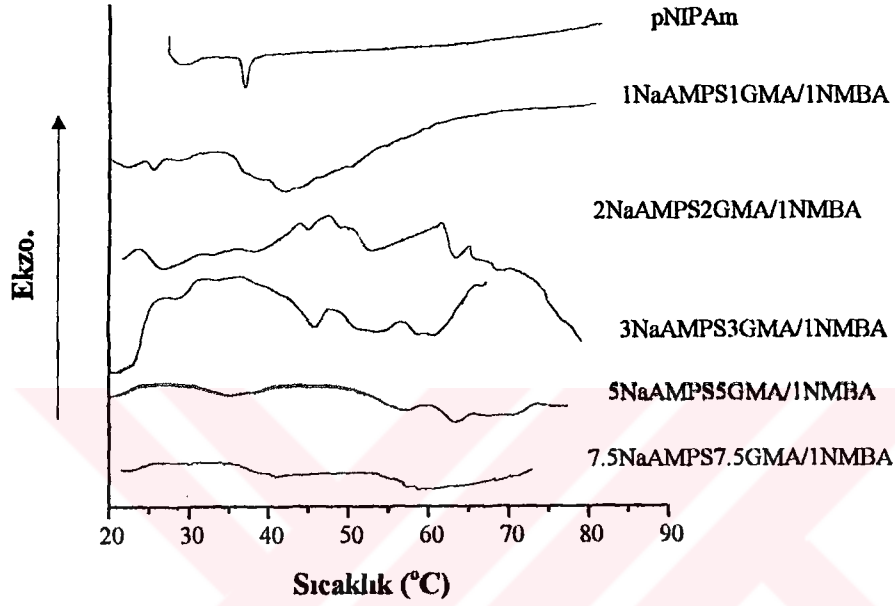


Şekil III. 26. 2GMA/1NMBA, 2NaAMPS/1NMBA ve 2NaAMPS/2GMA/1NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.

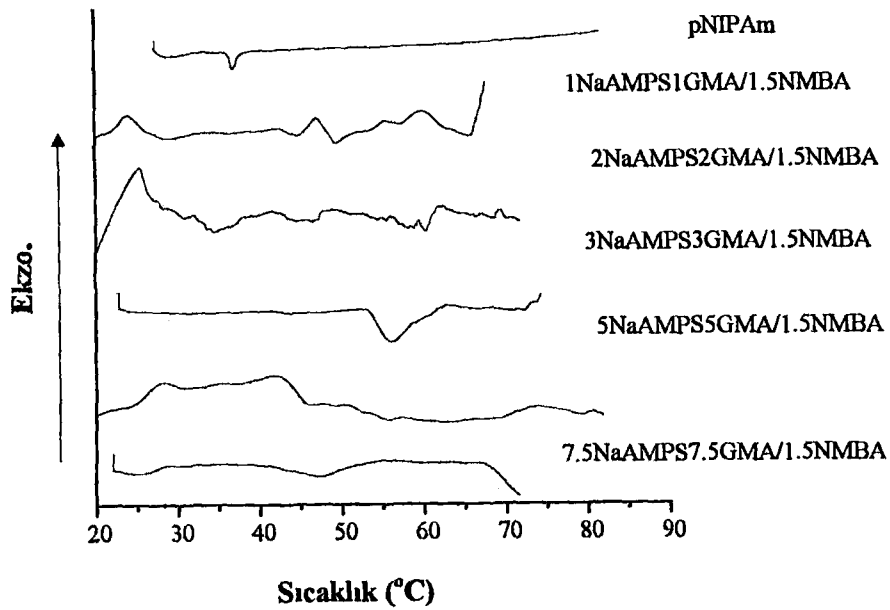


Şekil III. 27. 3GMA/1NMBA, 3NaAMPS/1NMBA ve 3NaAMPS/3GMA/1NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.

Şekil III.26-27’de verilen DSC eğrilerinde terpolimerin yapısındaki hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplardan dolayı pNIPAm’inkinden daha düşük ve yüksek sıcaklıklarda görülen endotermier aynı zamanda yüksek ve düşük Mc değerlerine sahip ağ yapısından da kaynaklanmaktadır. Bu nedenle bunların her biri ile ilgili ayrı ayrı yorum yapılmamıştır.



Şekil III. 28. p(NIPAm-NaAMPS-GMA)/1NMBA terpolimerlerine ait DSC eğrileri.

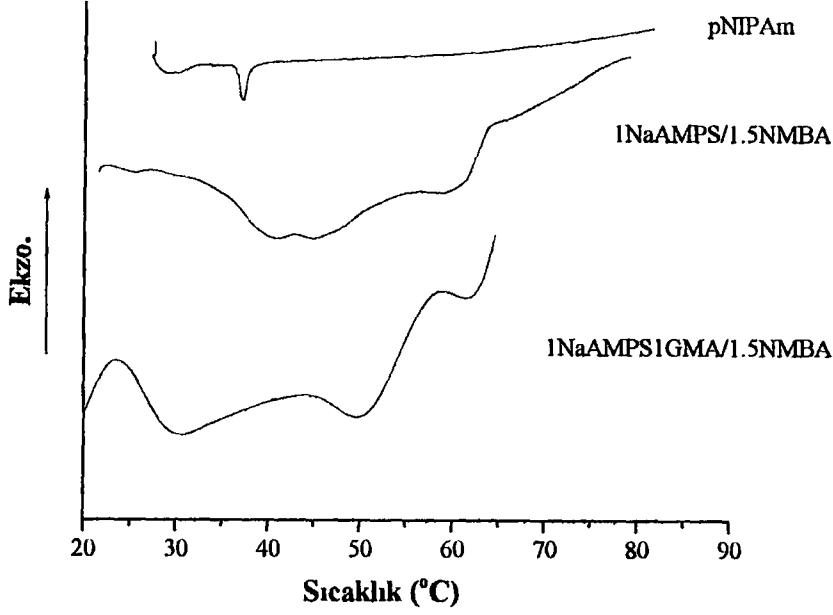


Şekil III. 29. p(NIPAm-NaAMPS-GMA)/1.5NMBA terpolimerlerine ait DSC eğrileri.

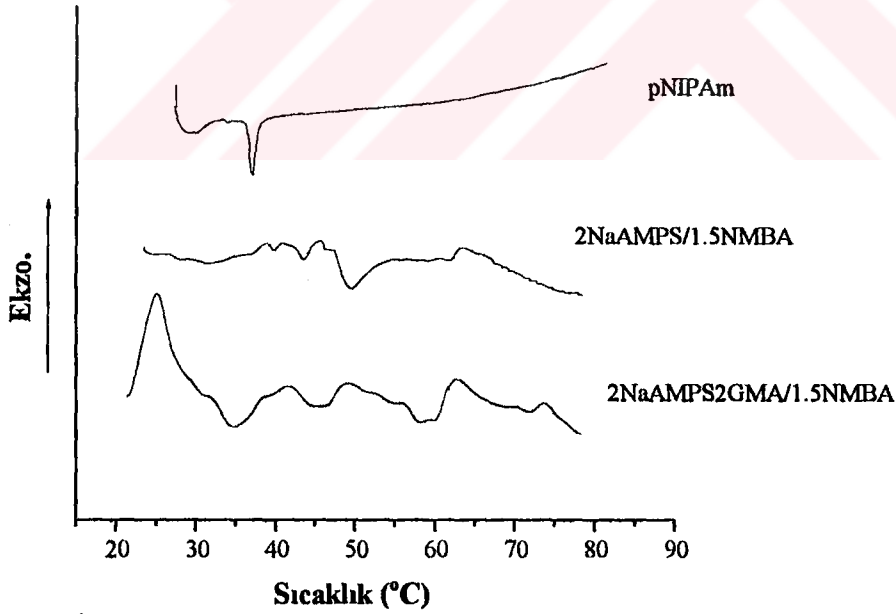
Komonomer NaAMPS ve GMA miktarlarının molce %1-7.5 arasında değiştiği ve %1 ve 1.5 oranında çapraz bağlama vasıtası içeren p(NIPAm-NaAMPS-GMA) terpolimerlerinin şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi Tablo III.7-8 ve Őekil III. 9-10'da verilmiştir. Gerek %1 gerekse %1.5 NMBA varlığında hazırlanan terpolimerlerde NaAMPS-GMA oranı 3-3'e kadar şişme denge değerleri birbirine yakın iken bu oranın 5-5 ve 7.5-7.5 olması durumunda dūřuk ve yūksək çapraz bağlı terpolimerlerin şişme denge değerleri arasındaki farkın arttığı gōrūlmektedir. Buna gōre molce %1 ve %1.5 NMBA durumunda çapraz bağlama vasıtası NaAMPS:GMA oranı 1-1 ile 3-3 arasında şişme denge değerlerine pek etki etmezken, bu oranın 3-3'ūn ūzerine çıkması ile çapraz bağlayıcı miktarının şişme denge değerler ūzerinde etkisi belirgin hale gelmektedir.

5-5 ve 7.5-7.5 NaAMPS:GMA/1.5NMBA terpolimerleri durumunda, dinamik řiřme eęrilerinden de gōrūleceęi gibi 20-50°C arasında çok fazla su salımının gerçekleřmemesi nedeniyle, buna karřılık gelen belli belirsiz endotermier DSC eęrilerinde de gōrūlmūřtur.

NIPAm monomerine molce %1 oranında çapraz bağlama vasıtası varlığında molce %1 NaAMPS ve molce %1 GMA komonomerlerinin ilavesi ile hazırlanan 1NaAMPS/1GMA/1NMBA terpolimerinin LCST sıcaklığı incelemesinde (Őekil III.28), ~35-55°C aralığında yaygın bir endotermin gōrūldūęi belirlenmiştir. Komonomerlerin miktarının %2'ye çıkarılması ile elde edilen 2NaAMPS/2GMA/1NMBA terpolimerinde ise, yapının giderek karmaşıklaşması ve buna bağlı olarak M_c dağılımının genişlemesi ile kademeli su salımına karşılık gelen ardışık endotermierin oluştuğu gōzlenmiřtir. Ayrıca hidrofilik NaAMPS'nin, hidrofobik GMA'dan muhtemelen daha baskın olmasına bağlı olarak su salımının giderek daha yūksək sıcaklıklarda gerçekleştiği gōzlenmiřtir. Yine benzer Őekilde komonomerlerin miktarlarının molce %3'e çıkarılmasıyla, su salımının daha yūksək sıcaklıklarda ve kademeli olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Komonomer miktarlarının %5 ve %7.5'a çıkarılmasıyla ~40-60°C'e arası gōrūlen kūuk endotermier dışında kayda değer bir su salımının gerçekleşmediği gōrūlmūřtur.



Şekil III. 30. p(NIPAm- co-1NaAMPS-1GMA)/1.5NMBA ve p(NIPAm-1NaAMPS)/1.5 NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.

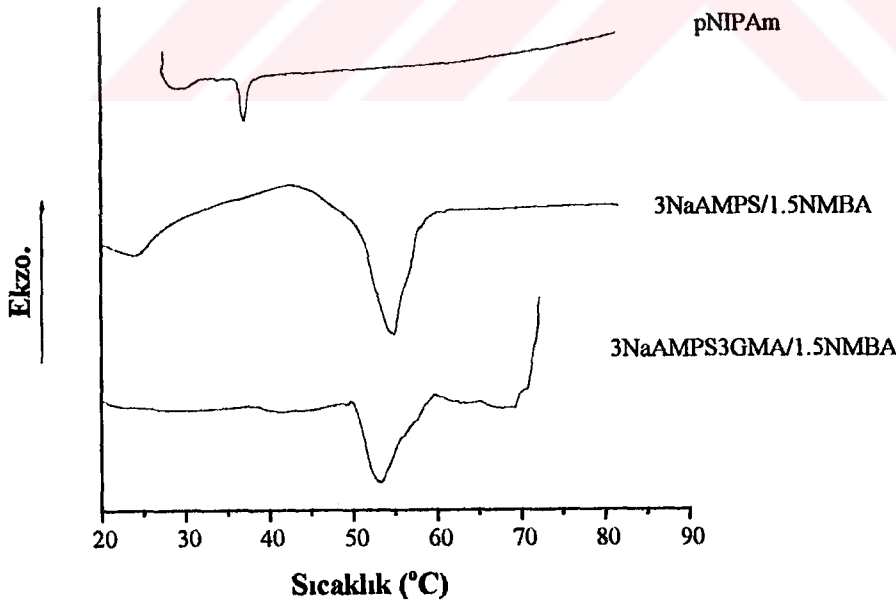


Şekil III. 31. p(NIPAm- co-2NaAMPS-2GMA)/1.5NMBA ve p(NIPAm-2NaAMPS)/1.5 NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.

Gerek 1NaAMPS/1.5NMBA gerekse 1NaAMPS/1GMA/1.5NMBA kopolimerlerinin 50°C'da alıkoydukları su miktarı 2 g su/g kopolimerdir. (Tablo III.5 ve Tablo III.8). buna karşılık bu polimerlerin DSC eğrilerinde (Şekil III.30) terpolimerin su salımının, kopolimerinkine oranla daha düşük sıcaklıkta (~25°C) başladığı ve hemen hemen aynı değerde (~65°C) sonlandığı görülmektedir. Terpolimerlerde su salımının daha düşük

sıcaklıkta başlaması ve geniş bir aralıkta gerçekleşmesi hidrofobik GMA'nın varlığı ve terpolimerin daha polidispers oluşundan kaynaklanmaktadır.

2NaAMPS/2GMA/1.5NMBA terpolimerinde (Şekil III.31) GMA komonomerinin varlığı su salımının hem pNIPAm hem de 2NaAMPS/1.5NMBA'ya oranla daha düşük sıcaklıkta $\sim 27^{\circ}\text{C}$ 'de başlamasına yol açmıştır. Bu kopolimerde su salımı başlıca üç sıcaklık aralığında ($\sim 27-37^{\circ}\text{C}$, $\sim 42-48^{\circ}\text{C}$ ve $\sim 56-63^{\circ}\text{C}$) görülen kendi içinde girişim yapmış üç yaygın endotermik tepeye karşılık gelmektedir. Su salımının birbirini izleyen endotermik tepeler şeklinde gerçekleşmesi, yapının artan değişik türdeki komonomerler ve çapraz bağlanma ile oluşan farklı zincir uzunluklarına bağlı olarak giderek daha polidispers bir yapıya dönüşmesi ve/veya GMA'ca zengin zincirlerin daha düşük sıcaklıklarda su salımına başlaması ile açıklanabilir. GMA komonomerinin varlığı jelin iyonizasyon derecesini de düşürerek GMA içermeyen 2NaAMPS/1.5NMBA kopolimerine göre daha düşük şişme denge değeri sergilemesine de neden olmaktadır. Ayrıca terpolimer, 2NaAMPS/1.5NMBA kopolimerine göre daha polidispers bir yapıya sahip olduğundan bu kopolimere oranla daha geniş bir sıcaklık aralığında su salımı gerçekleştirmektedir.



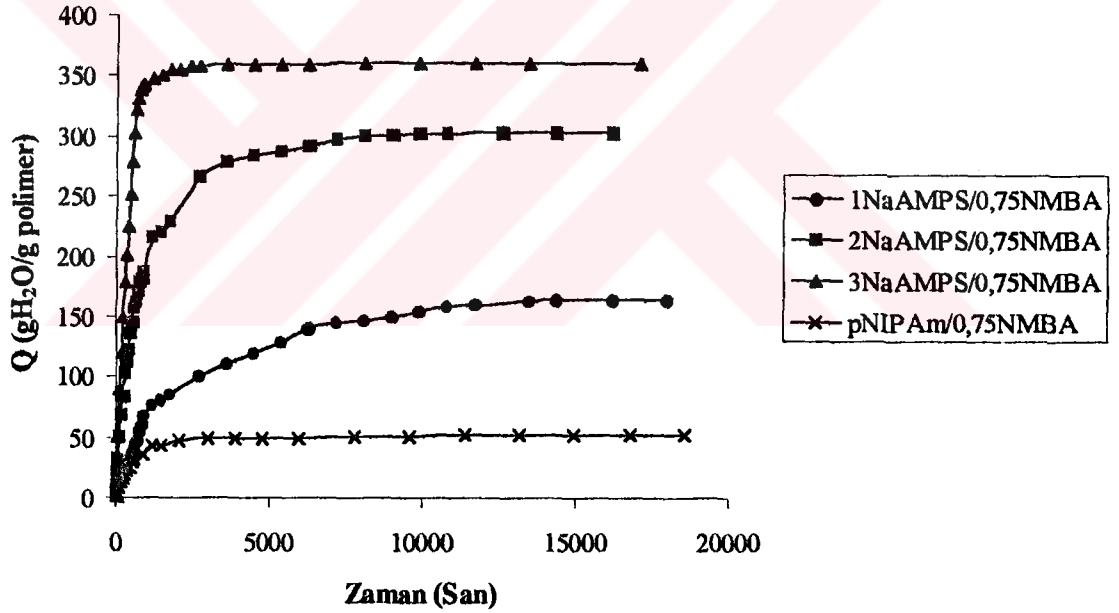
Şekil III. 32. p(NIPAm-3NaAMPS-3GMA)/1.5NMBA ve p(NIPAm-3NaAMPS)/1.5NMBA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.

3NaAMPS/1.5NMBA kopolimerinin LCST değeri $\sim 55^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıktaki endotermik pik çok şiddetlidir ve beklendiği gibi pNIPAm'ın LCST değerinin üzerindedir. 3NaAMPS/3GMA/1.5NMBA terpolimerinde su salımı ise $\sim 49-$

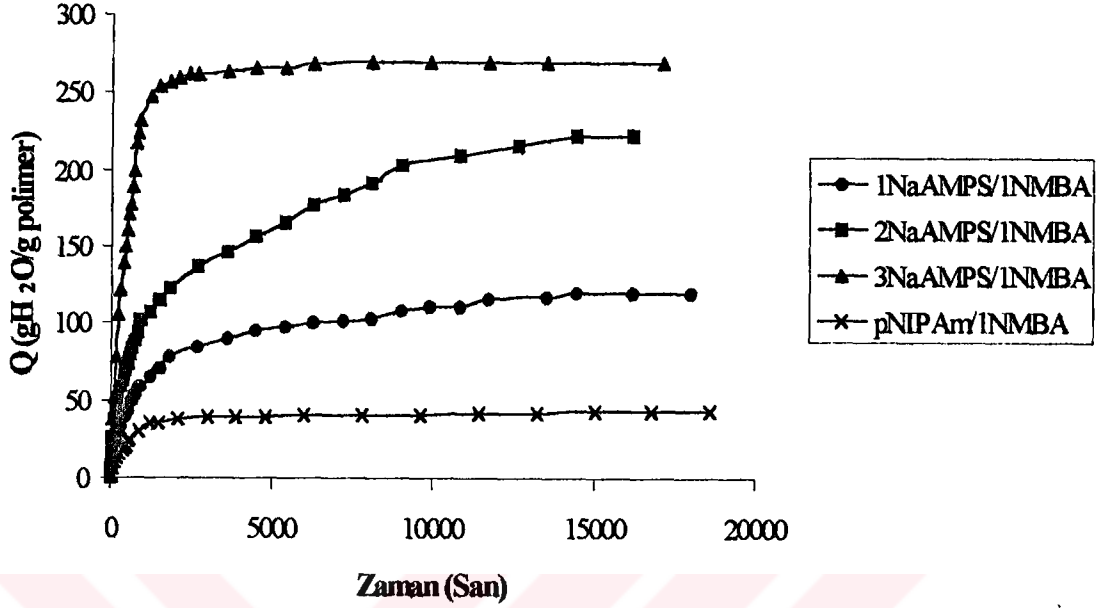
60°C arasında ~53°C'de maksimum endoterm karşılık gelmektedir. Bu polimerde GMA'nın varlığı LCST sıcaklığını etkilememiştir, aksine NaAMPS'nin varlığı 50°C'de bırakılan su miktarının azalmasına yol açmıştır. Bilindiği gibi DSC eğrisinde tek bir pikin varlığı pikin genişliğine göre örneğin homojen yani büyük ölçüde monodispers olduğunu göstermektedir. 3NaAMPS/1.5NMBA ve 3NaAMPS/3GMA/1.5NMBA kopolimer ve terpolimerlerinin DSC eğrilerinde aynı aralıkta ve yaklaşık aynı şiddette bir endoterm görülmekle birlikte kopolimerin 50°C'de oda sıcaklığında absorplamış olduğu suyun %85'ini (Tablo III.5) terpolimerin ise %27'sini (Tablo III.8) bıraktığı göz önüne alındığında kopolimerin monodispers olduğu; terpolimerin ise bıraktığı su miktarının azlığı nedeniyle sıcaklığa duyarlılığının düşük olduğu söylenebilir.

III.3. Kinetik Şişme Ölçümleri

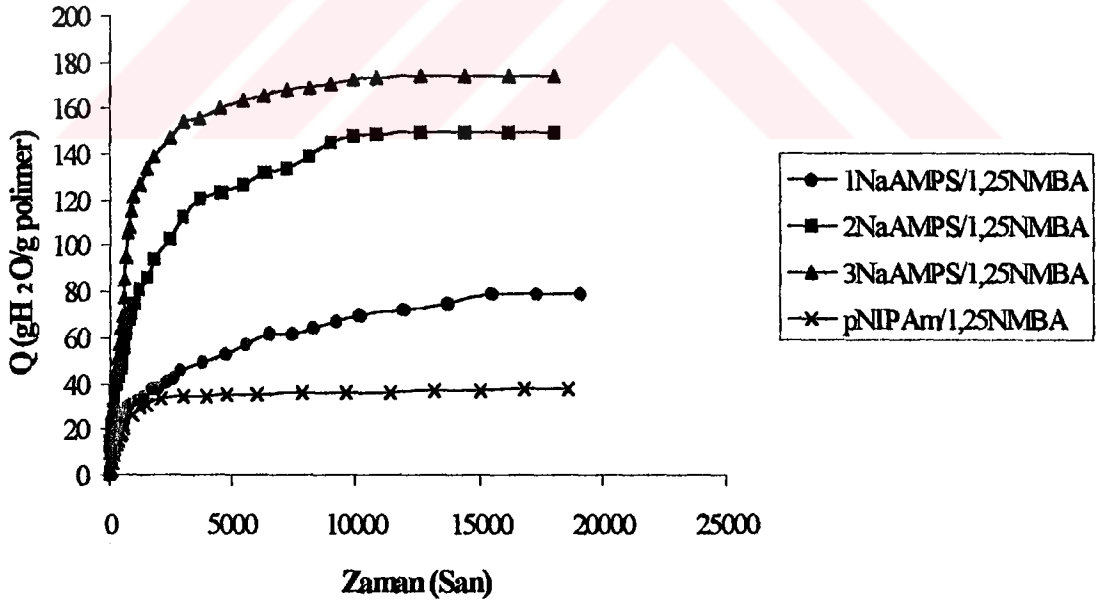
Hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi Şekil III. 33-46'da gösterilmiştir.



Şekil III. 33. p(NIPAm-NaAMPS)/0.75NMBA kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.



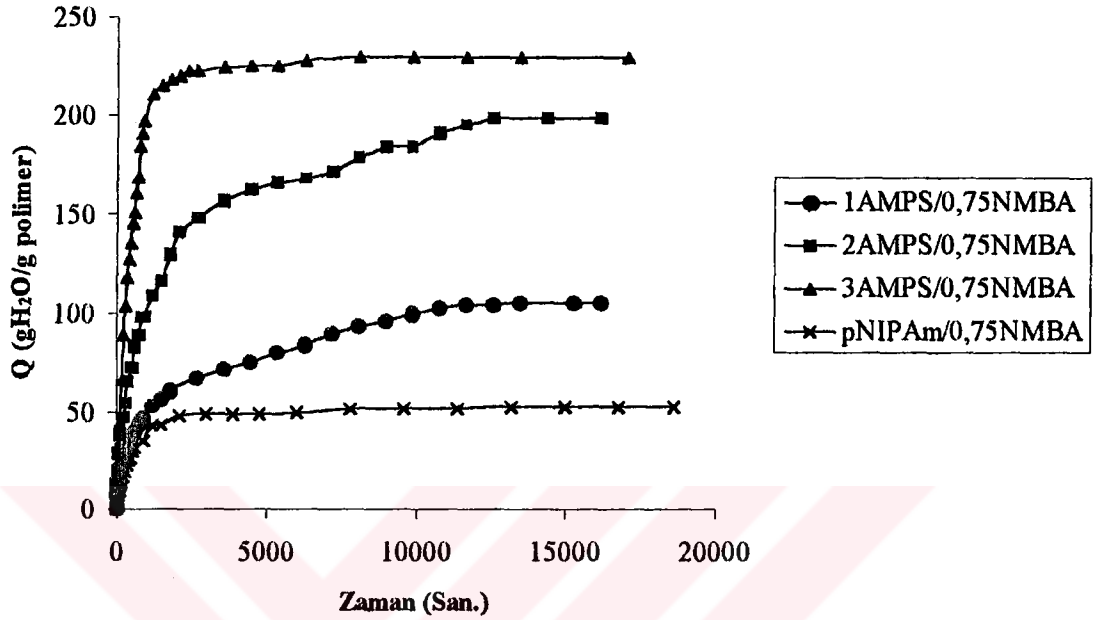
Şekil III. 34. p(NIPAm-NaAMPS)/1NMBA kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.



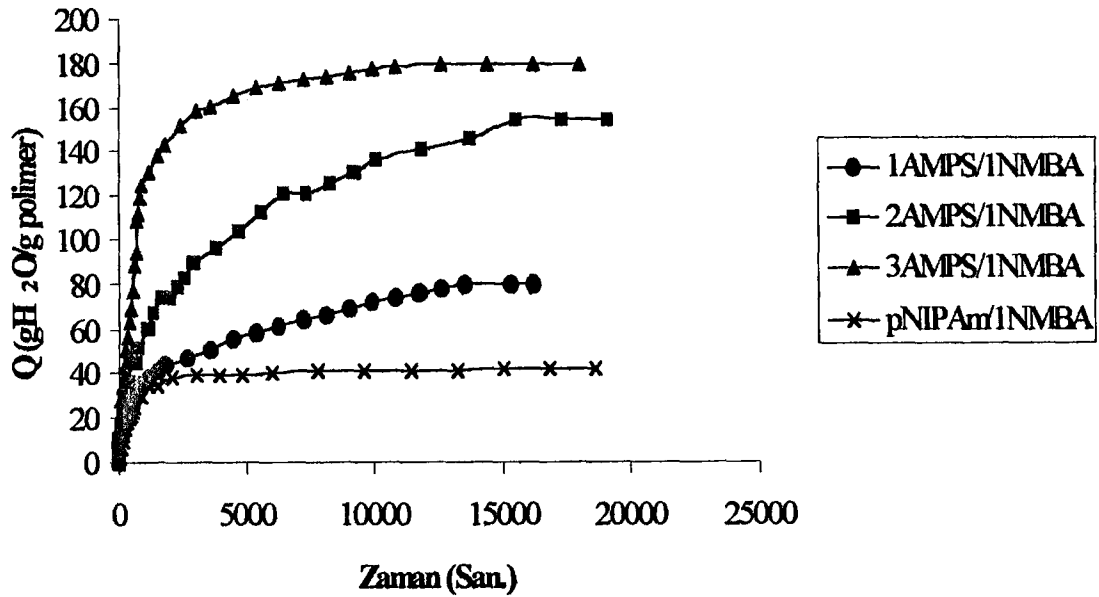
Şekil III. 35. p(NIPAm-NaAMPS)/1.25NMBA kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Şekil III.33-35'de değişik çapraz bağlayıcı (%0.75, 1 ve 1.25 NMBA) varlığında hazırlanan p(NIPAm-NaAMPS) jellerinde su absorpsiyonu hızının komonomer (NaAMPS) miktarı ile değişimi görülmektedir. Her üç şekilde de gerek maksimum su absorpsiyonu gerekse su absorpsiyonu hızları (dQ/dt) açısından %2 ve 3 NaAMPS ile

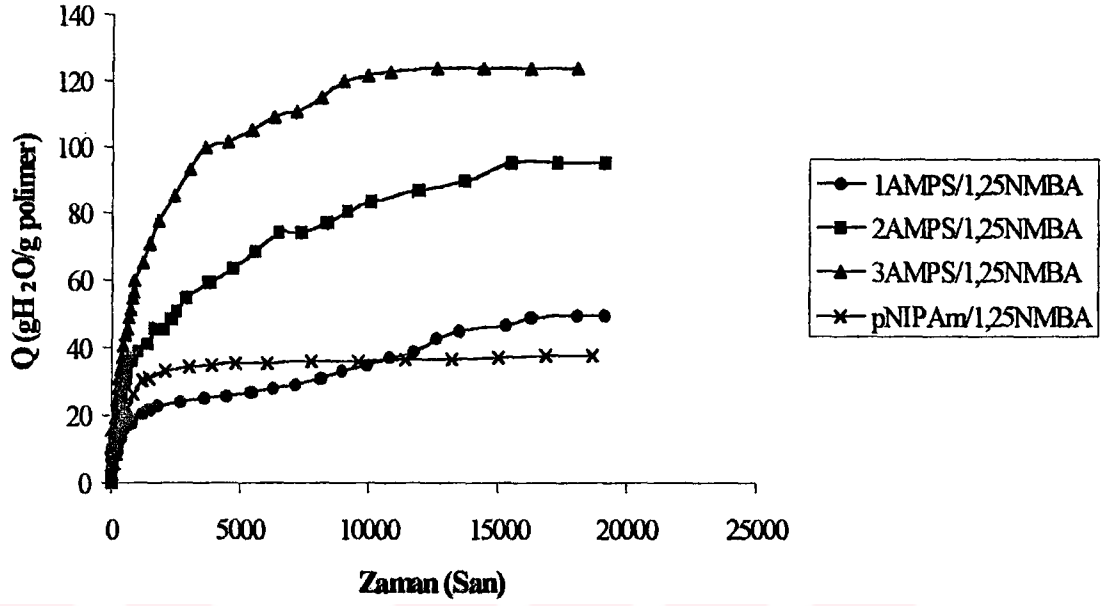
hazırlanan jellerin birbirine yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir. Her üç çapraz bağlayıcı oranında maksimum su absorpsiyonu ve şişme hızı %3 NaAMPS içeren monomer karışımı ile hazırlanan polimere aittir.



Şekil III. 36. p(NIPAm-AMPS)/0.75NMBA kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.

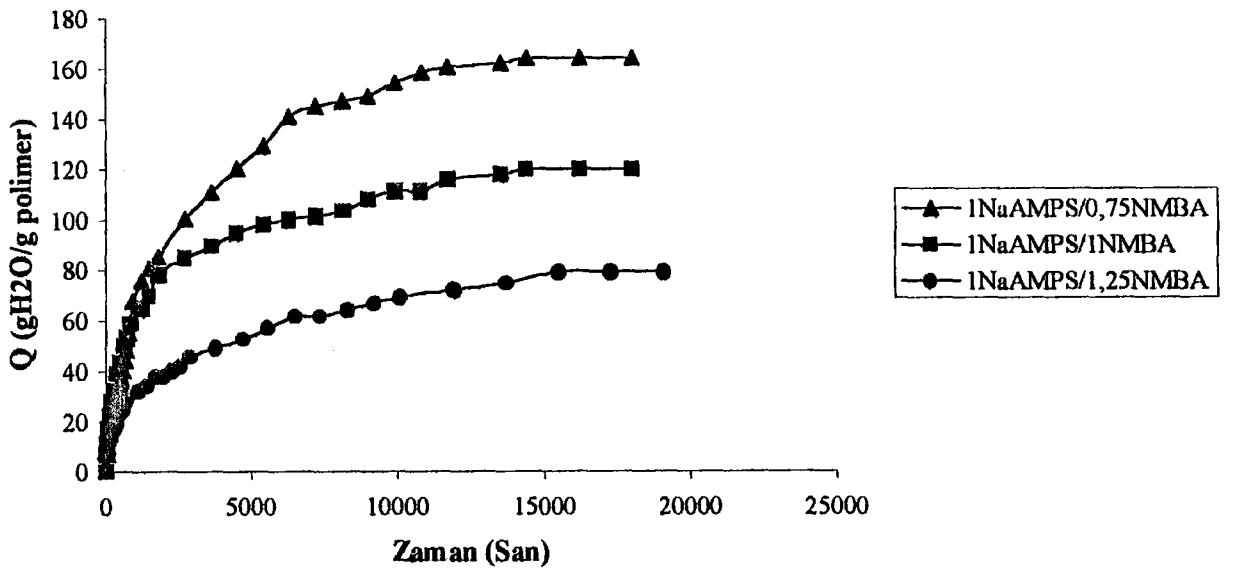


Şekil III. 37. p(NIPAm-AMPS)/1NMBA kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.

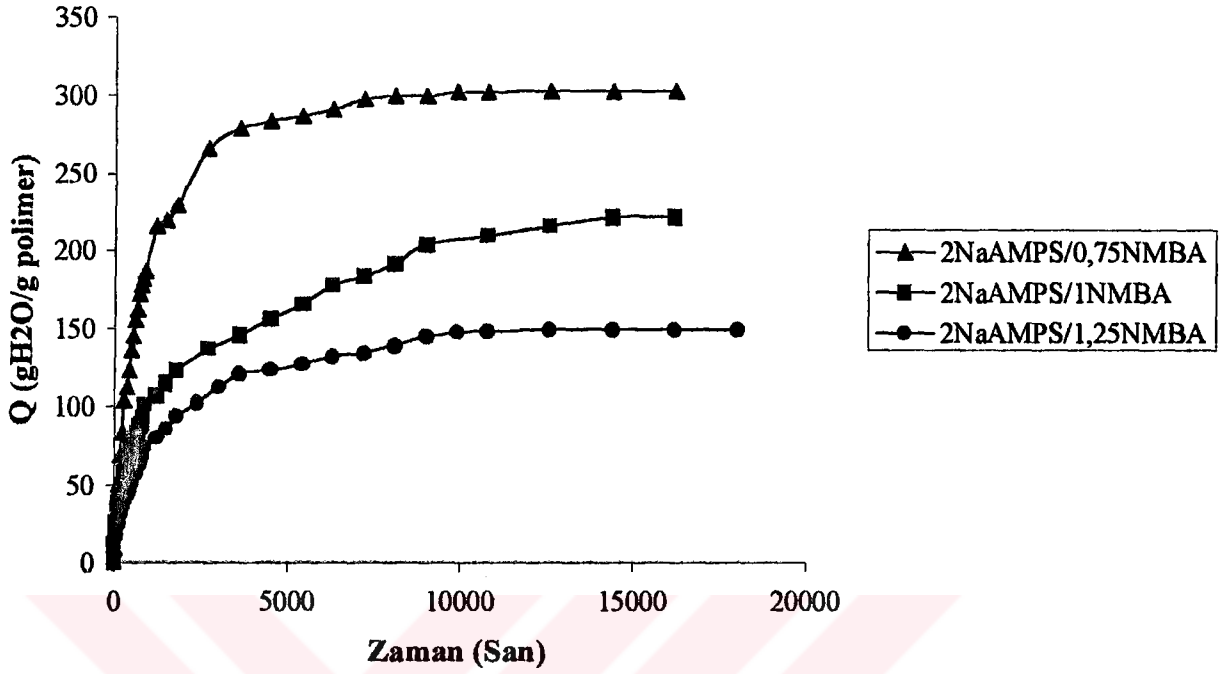


Şekil III. 38. p(NIPAm-AMPS)/1.25NMBA kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.

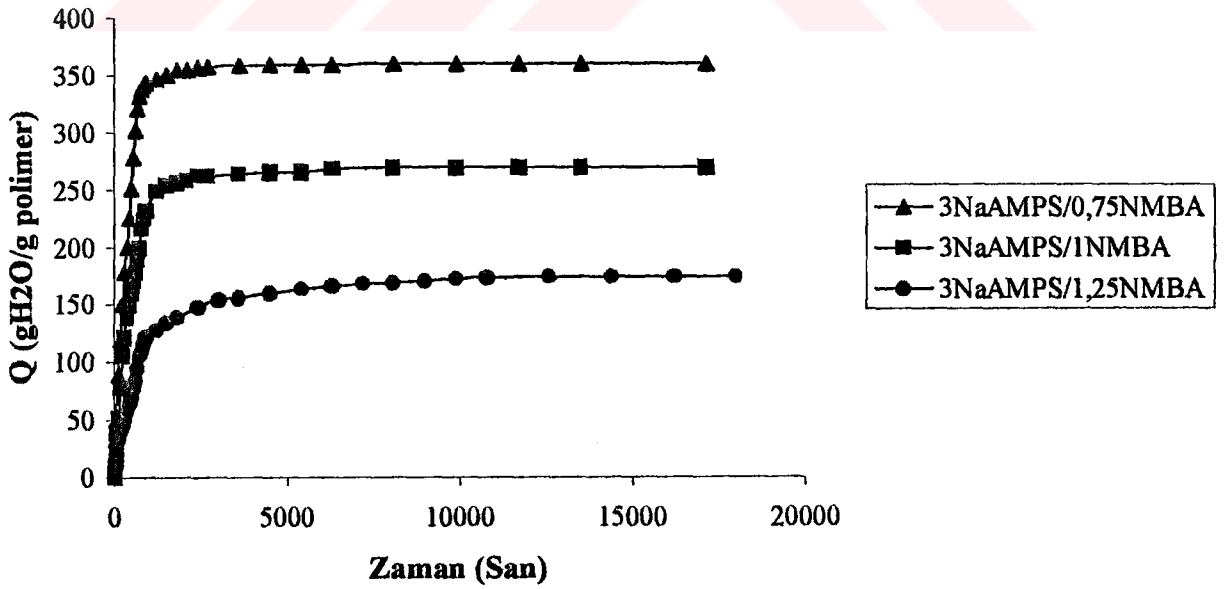
Şekil III.36-38'de AMPS ile hazırlanan kopolimerlerin şişme hızı verilerinin komonomer oranı ile değişimleri verilmiştir. p(NIPAm-NaAMPS) jellerinde olduğu gibi p(NIPAm-AMPS) jellerinde de %2 ve 3 AMPS ile hazırlananlar yakın maksimum su absorpsiyonu ve şişme hızı değerlerine sahiptir. Çapraz bağlayıcı oranının %0.75'den %1.25'e artması ile özellikle %1.25 NMBA durumunda şişme hızlarındaki azalma bariz bir şekilde görülmektedir (Şekil III.39-41).



Şekil III. 39. p(NIPAm-1NaAMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.

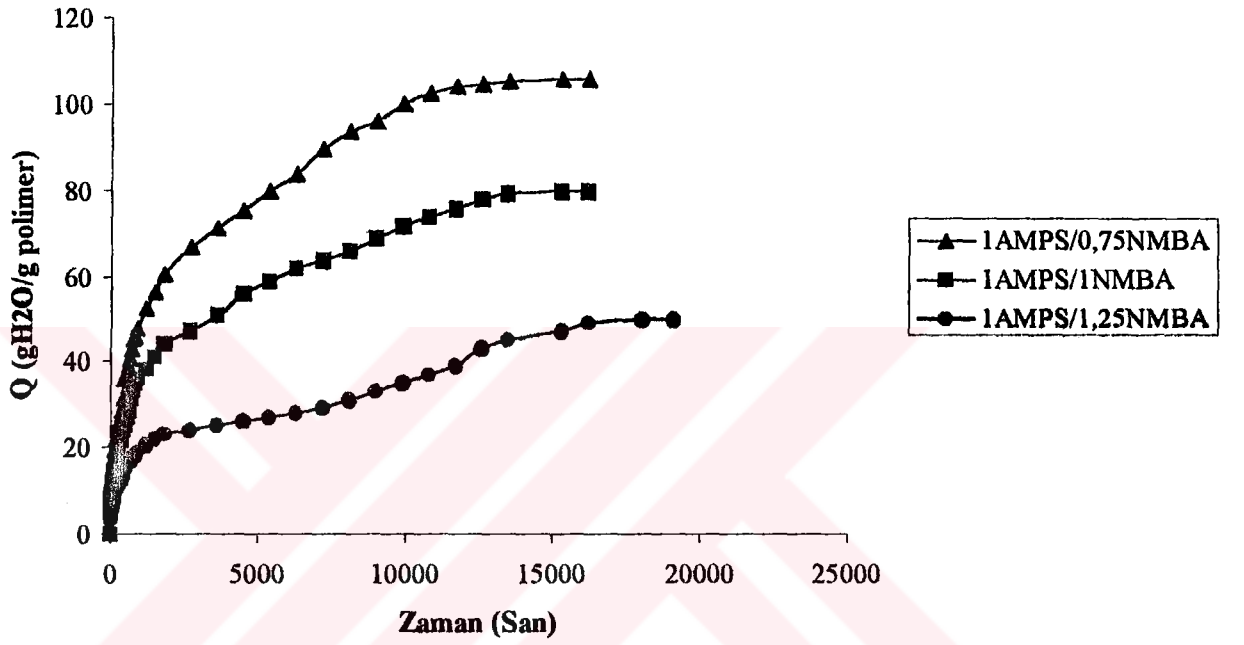


Şekil III. 40. p(NIPAm-2NaAMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.

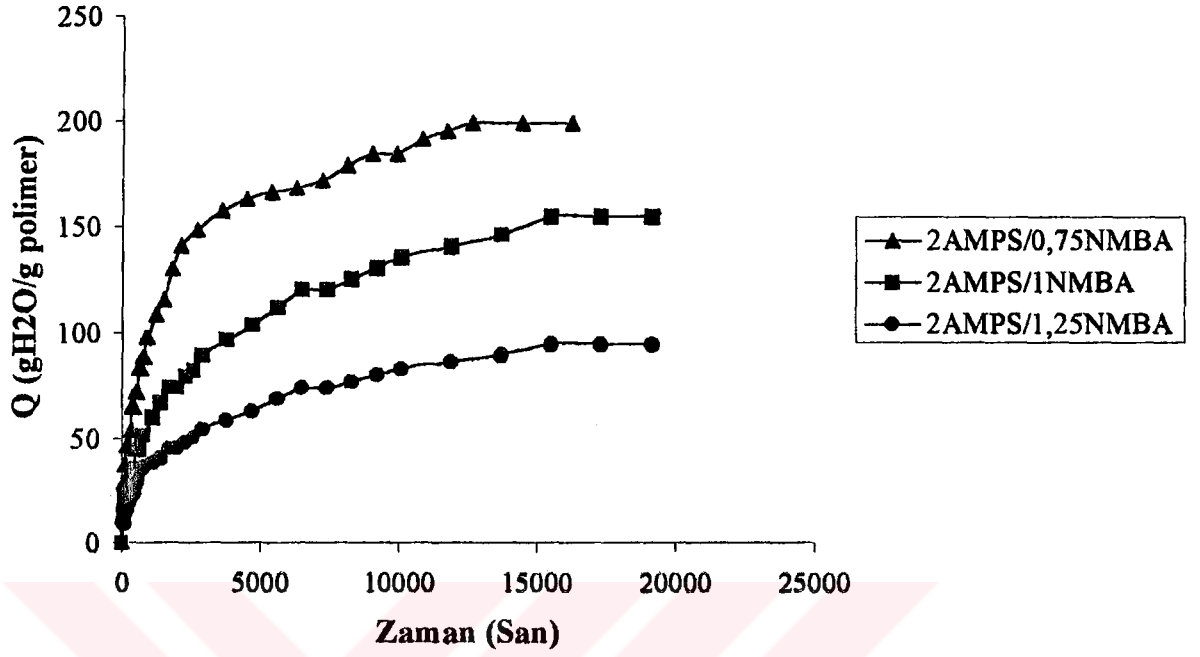


Şekil III. 41. p(NIPAm-3NaAMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.

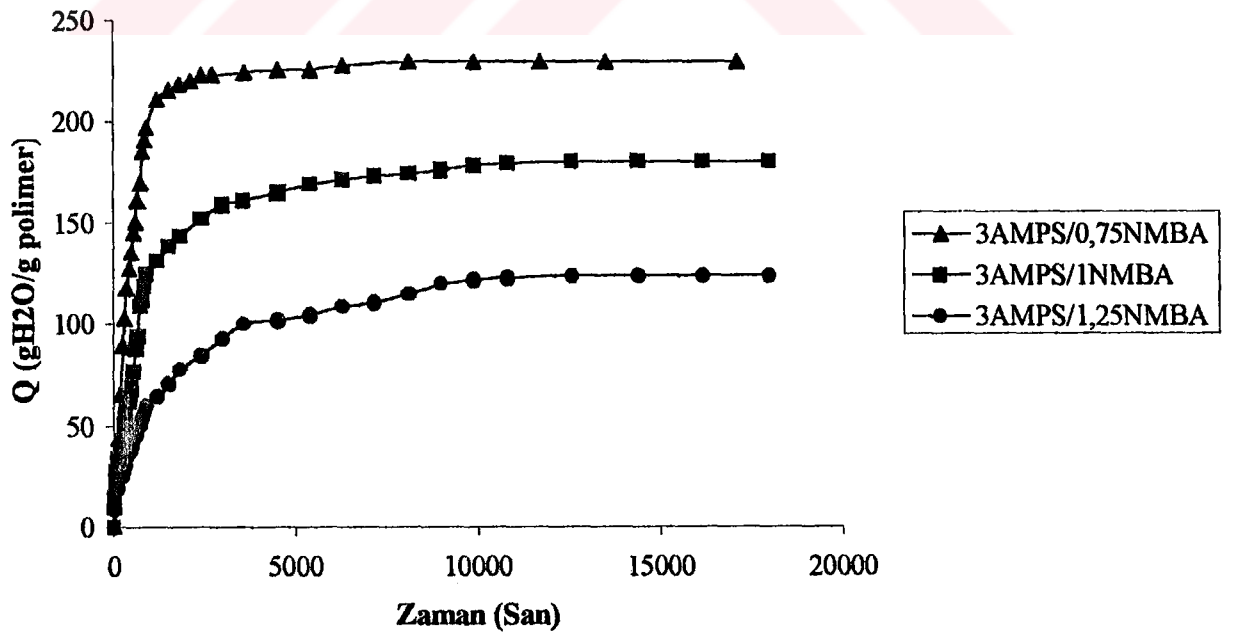
Şekil III.39-41'de aynı NaAMPS oranı fakat farklı çapraz bağlayıcı oranında hazırlanan p(NIPAm-NaAMPS) jellerinin su absorpsiyonu değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Bu şekillerden iyonize olabilen hidrofilik NaAMPS komonomeri oranının %3 olması durumunda hazırlanan p(NIPAm-3NaAMPS) jellerinde NMBA oranı maksimum olduğunda bile yaklaşık 40 dakikada şişme denge değerine ulaştığı ve bu jellerin minimum sürede şiştiği; NaAMPS oranının azalması (Şekil III.39-40) ile daha uzun sürede denge değerlerine ulaşıldığı açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil III. 42. p(NIPAm-1AMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.



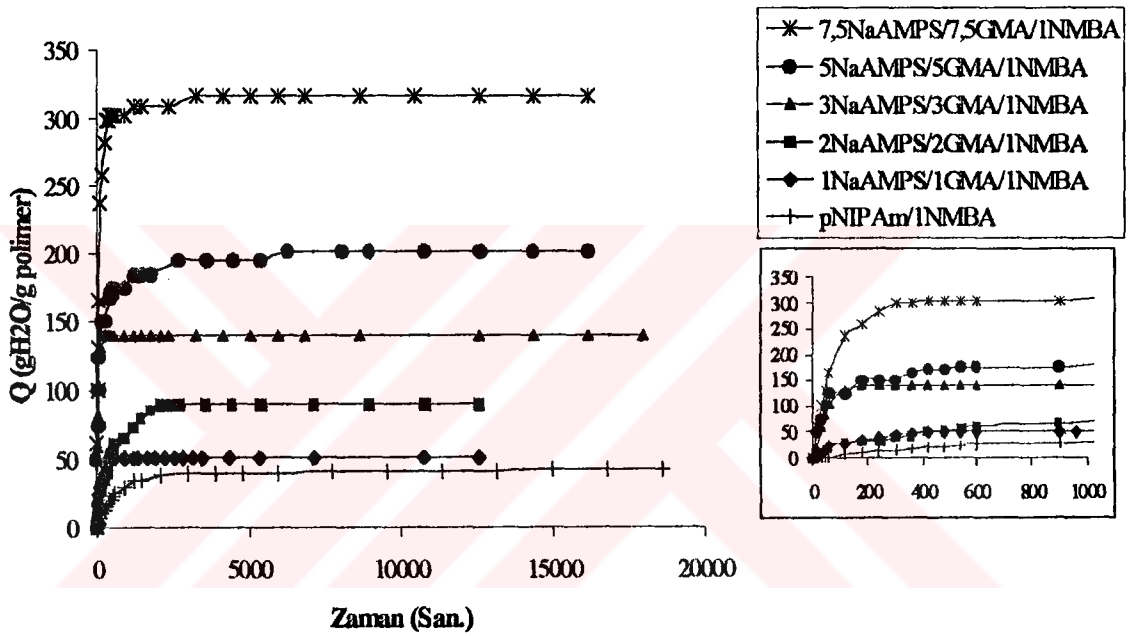
Şekil III. 43. p(NIPAm-2AMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.



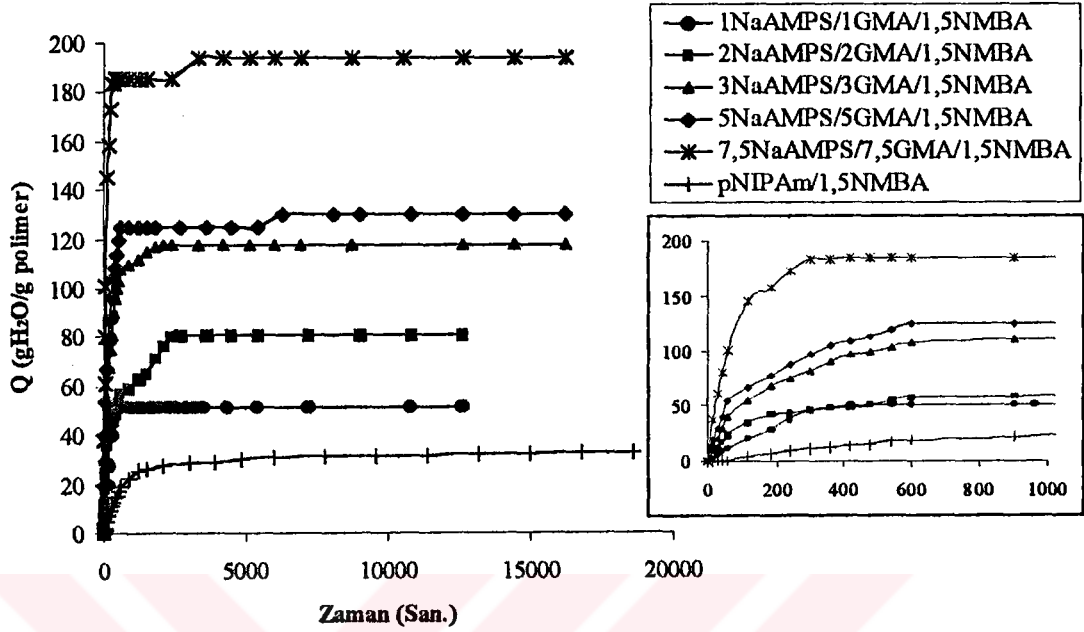
Şekil III. 44. p(NIPAm-3AMPS) kopolimerlerine (NMBA=%0.75, 1 ve 1.25) ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Şekil III.42-44'de , Şekil III.39-41'de verilen polimerlerin komonomer olarak AMPS ile hazırlanan eşdeğerlerinin şişme değerlerinin zamanla değişimi üzerinde NMBA oranının etkisi görülmektedir. AMPS oranının artması ile jeller daha hızlı su absorblamaktadırlar. %1 ve 2 AMPS'li jeller NMBA miktarının artması ile daha uzun sürede şişme denge değerine ulaşırken 3 AMPS'de bu süre nispeten daha azdır.

AMPS ile hazırlanan polimerlerin şişme veya su absorpsiyonu hızları, $[dQ/dt (g_{su}/g_{kopolimer} / sn)]$ NaAMPS'li eşdeğerlerinden linear bölgedeki şişme değerlerinin az olması nedeniyle daha düşüktür.



Şekil III. 45. p(NIPAm-NaAMPS-GMA)/1NMBA terpolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.

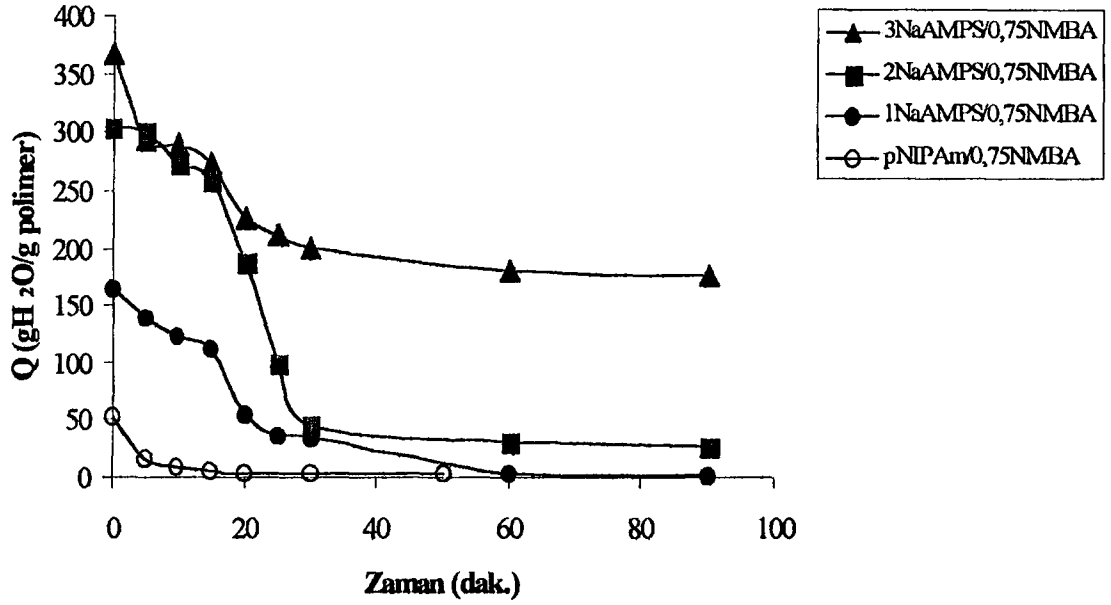


Şekil III. 46. p(NIPAm-NaAMPS-GMA)/1.5NMBA terpolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.

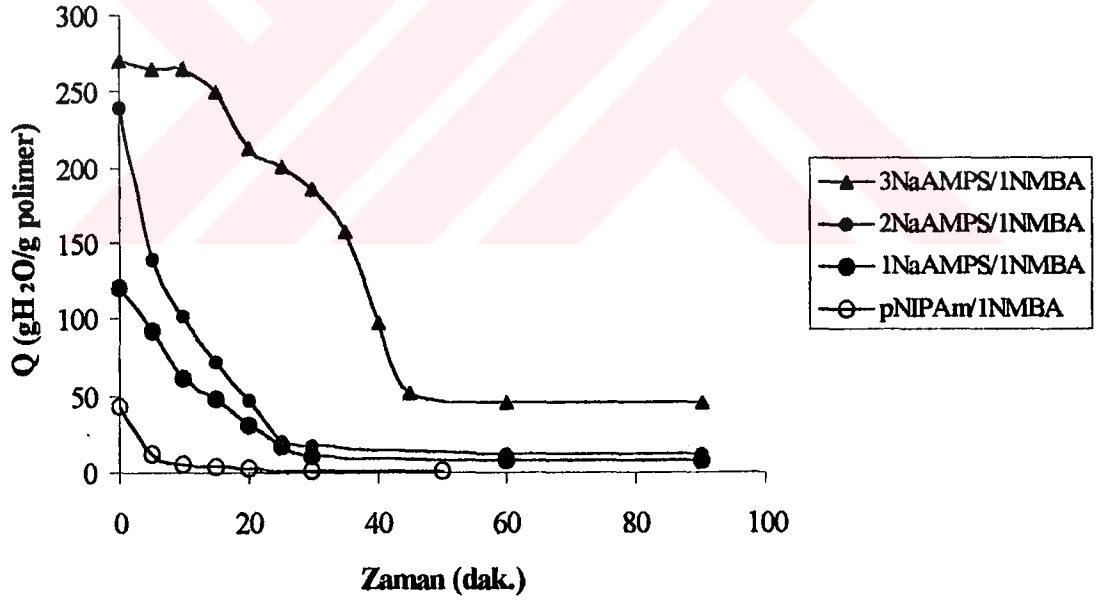
Şekil III.45-46'da değişik oranlarda (%1-1, %7.5-7.5) NaAMPS ve GMA içeren terpolimerlere ait şişme değerlerinin zamanla değişimlerine ait grafikler görülmektedir. GMA içeren terpolimerlerin şişme hızlarının çok hızlı olması dikkat çekici bir noktadır. %1.5 NMBA varlığında hazırlanan terpolimerlerin şişme denge değerlerine ulaşmaları 300 sn – 600 sn arasında değişmektedir (Şekil III.46). %1NMBA varlığında hazırlanan terpolimerlerinin ise ortalama dengeye gelme süresi ~300 sn'dir. Bu terpolimerlere eşdeğer, GMA içermeyen NAAMPS'li kopolimer durumunda ise %1 NMBA varlığında hazırlanan kopolimerlerin dengeye gelme süreleri 2NaAMPS/1NMBA kopolimeri hariç ~2000 sn'dir. NMBA besleme oranı %1.25'e çıkarıldığında ise kopolimerlerin dengeye gelme süreleri ~5000 sn'dir. Şekil III.70-83'de verilen bazı hidrojelere ait SEM fotoğraflarında terpolimer yapısındaki hidrojin süngerimsi bir yapıya sahip olduğu ve diğer hidrojellerden farklı olduğu görülmüştür. Buna göre besleme bileşiminde GMA'nın varlığı absorplanan su miktarını fazla değiştirmeksizin terpolimerlerin şişme hızını önemli ölçüde arttırmıştır. Bu farklılık Şekil III. 47-69'da verilen büzülme kinetiği çalışmalarında da etkisini göstermiştir.

III.4. Kinetik Büzülme Ölçümleri

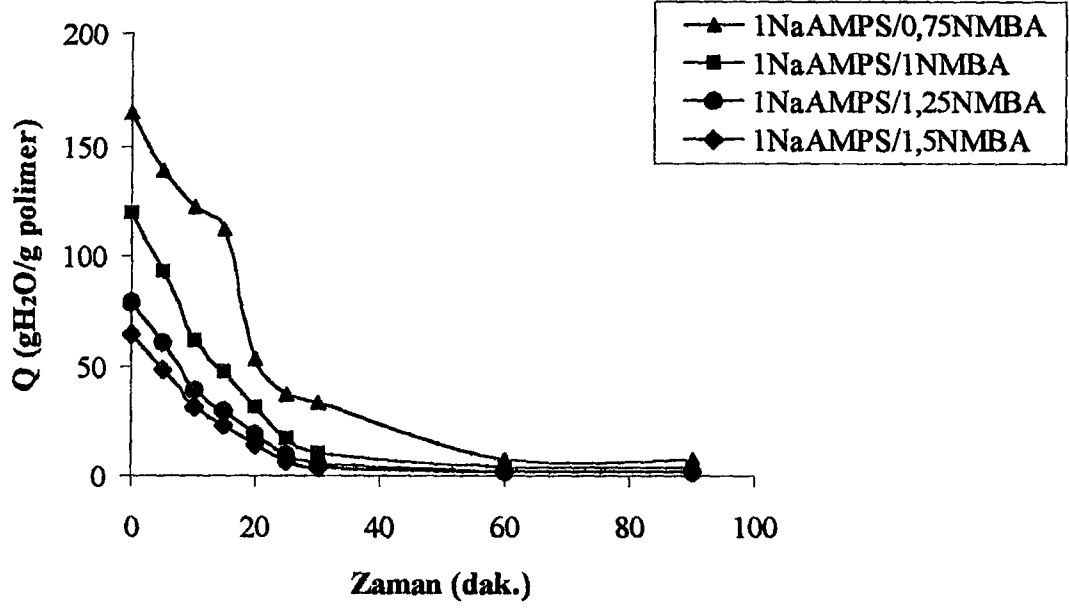
Hidrojellerin 55°C'deki şişme değerlerinin zamanla değişimi Şekil III.47-59'da gösterilmiştir.



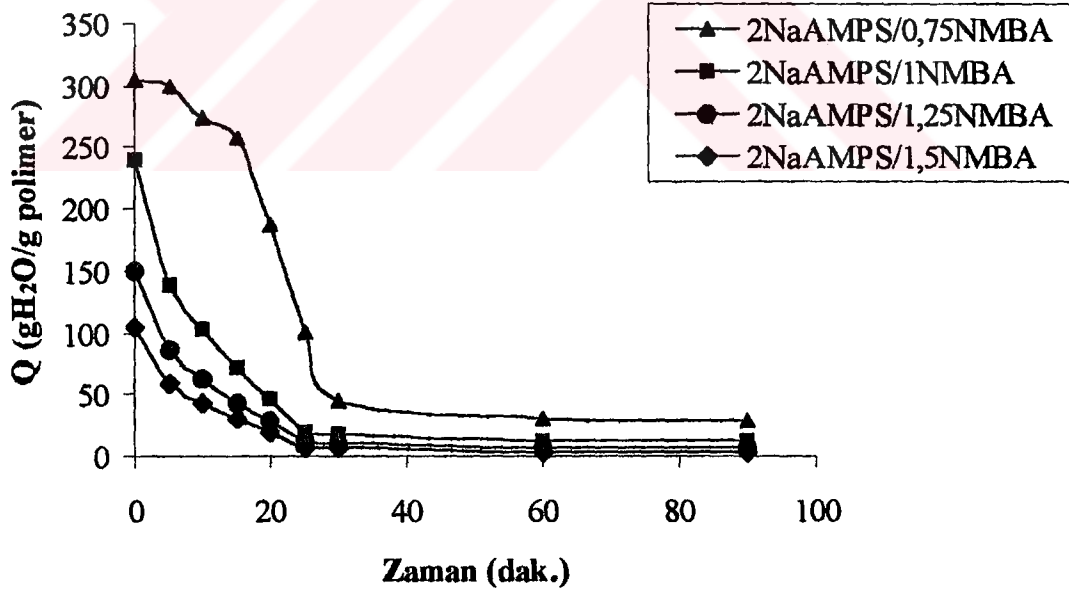
Şekil III. 47. p(NIPAm-NaAMPS)/0.75NMBA kopolimerlerinin 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.



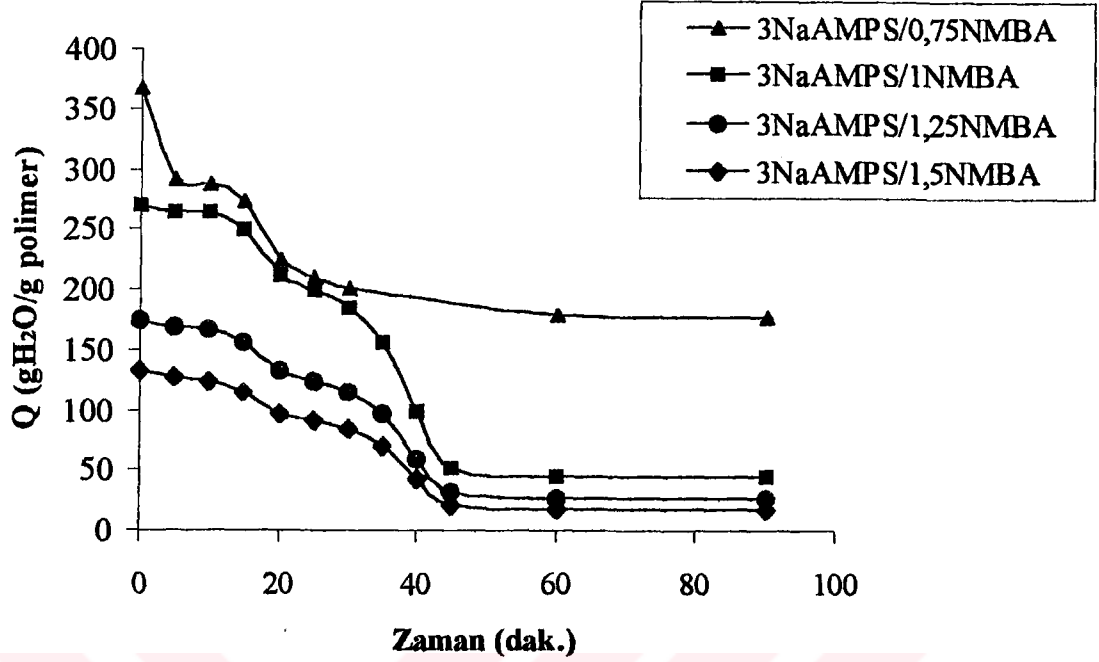
Şekil III. 48. p(NIPAm-NaAMPS)/1NMBA kopolimerlerinin 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.



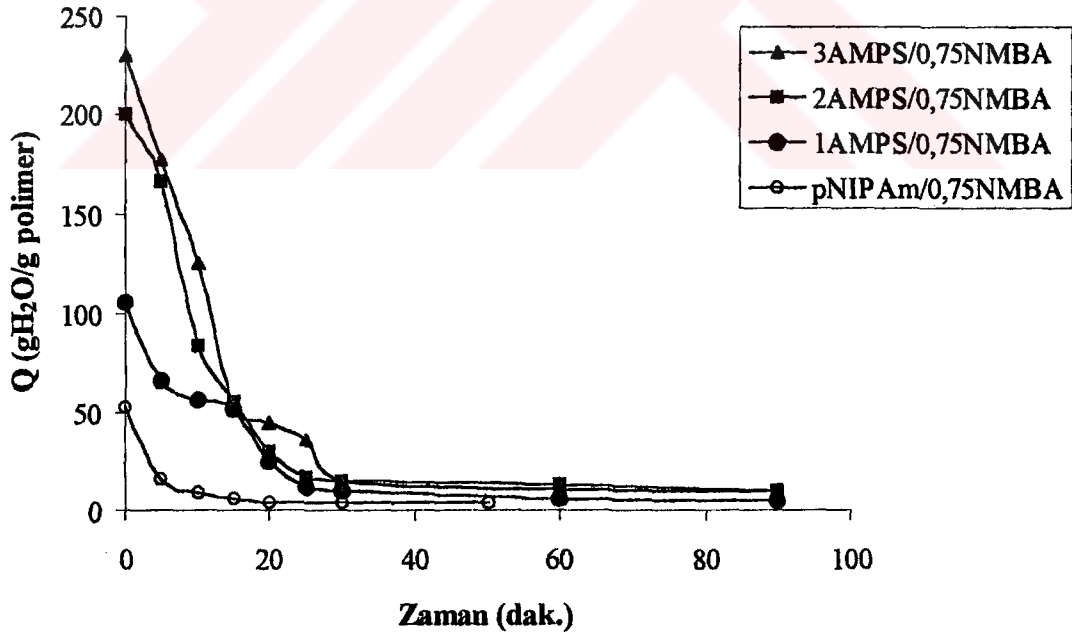
Şekil III. 49. p(NIPAm-1NaAMPS) kopolimerlerinin (%NMBA=0.75, 1, 1.25 ve 1.5) 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.



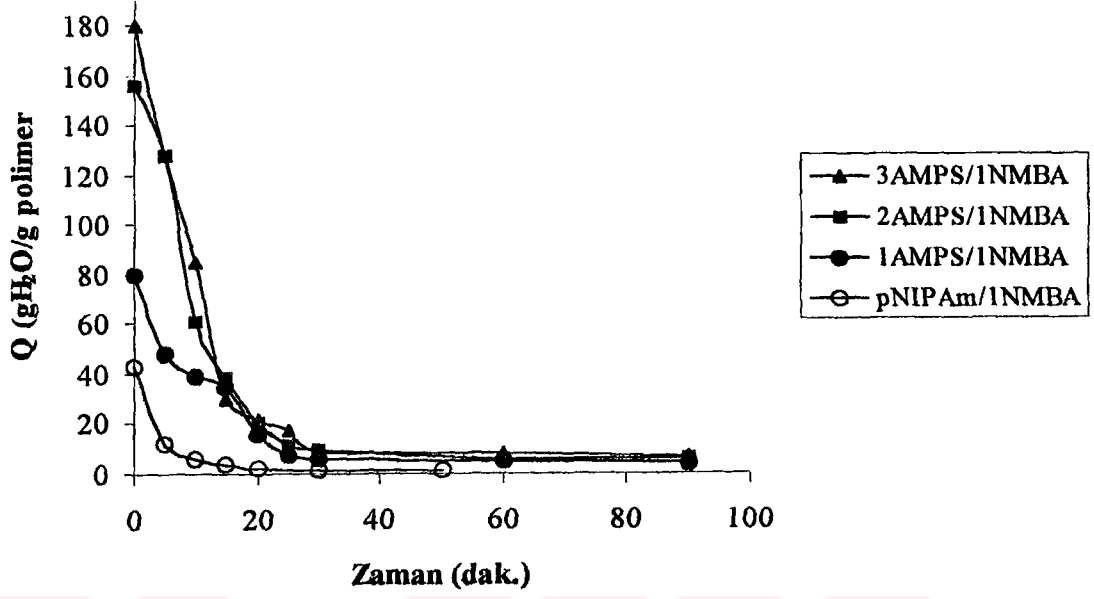
Şekil III. 50. p(NIPAm-2NaAMPS) kopolimerlerinin (%NMBA=0.75, 1, 1.25 ve 1.5) 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi. .



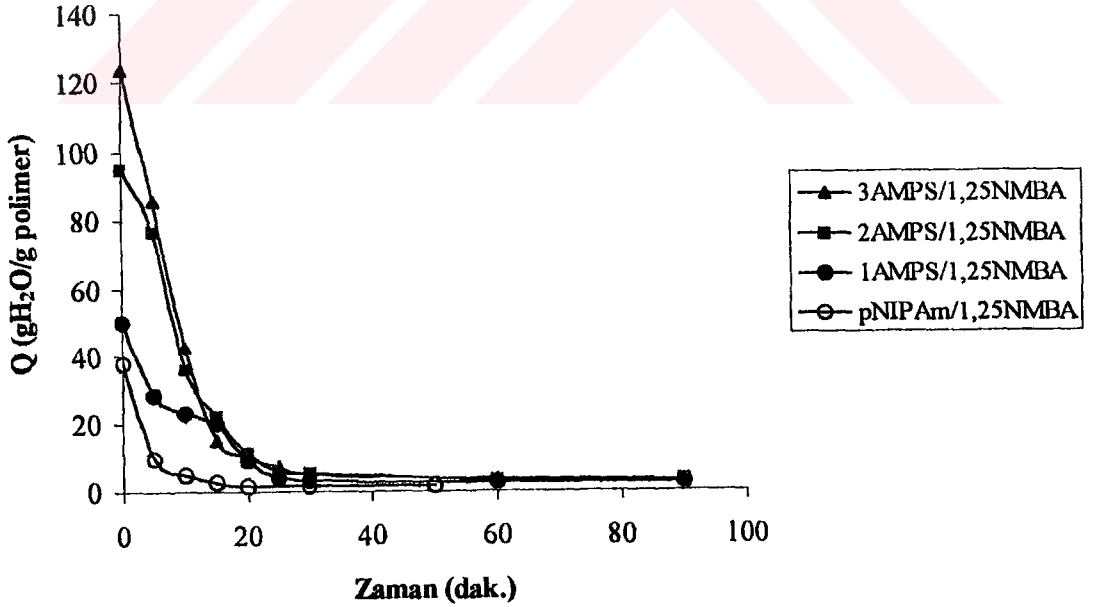
Şekil III. 51. p(NIPAm-3NaAMPS) kopolimerlerinin (%NMBA=0.75, 1, 1.25 ve 1.5) 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.



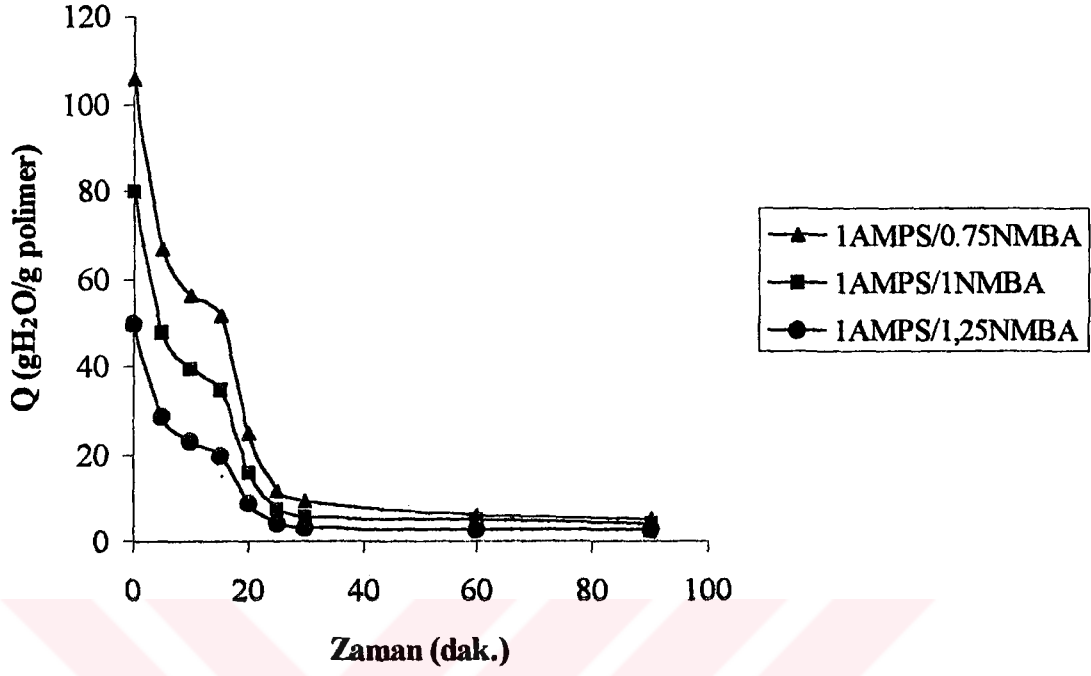
Şekil III. 52. p(NIPAm-AMPS)/0.75NMBA kopolimerlerinin 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.



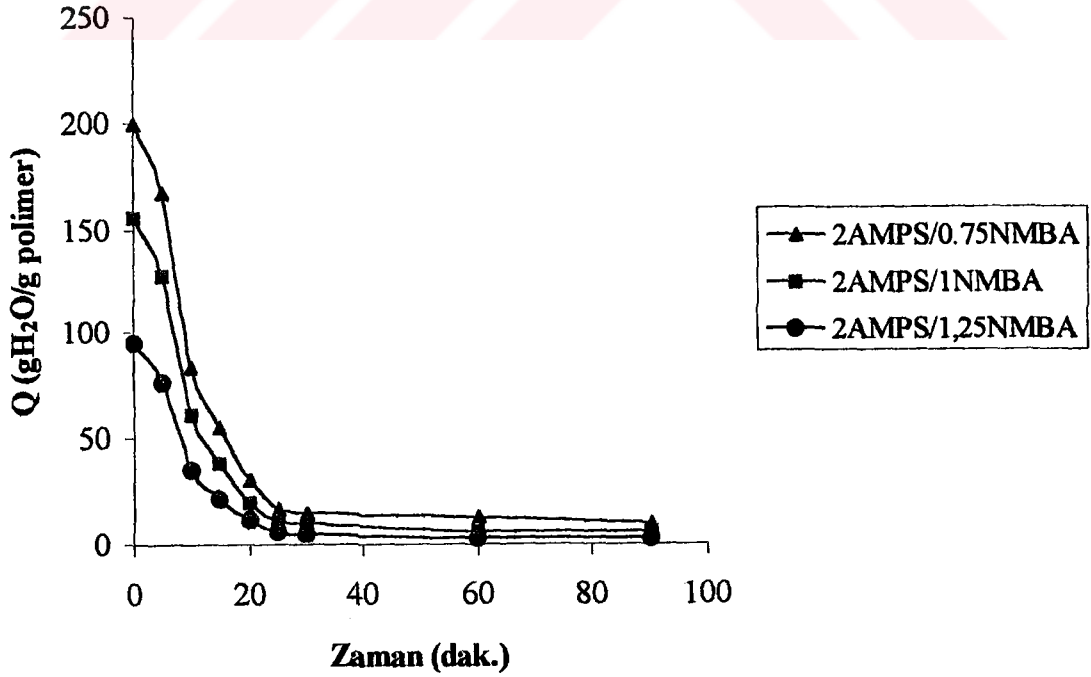
Şekil III. 53. p(NIPAm-AMPS)/1NMBA kopolimerlerinin 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.



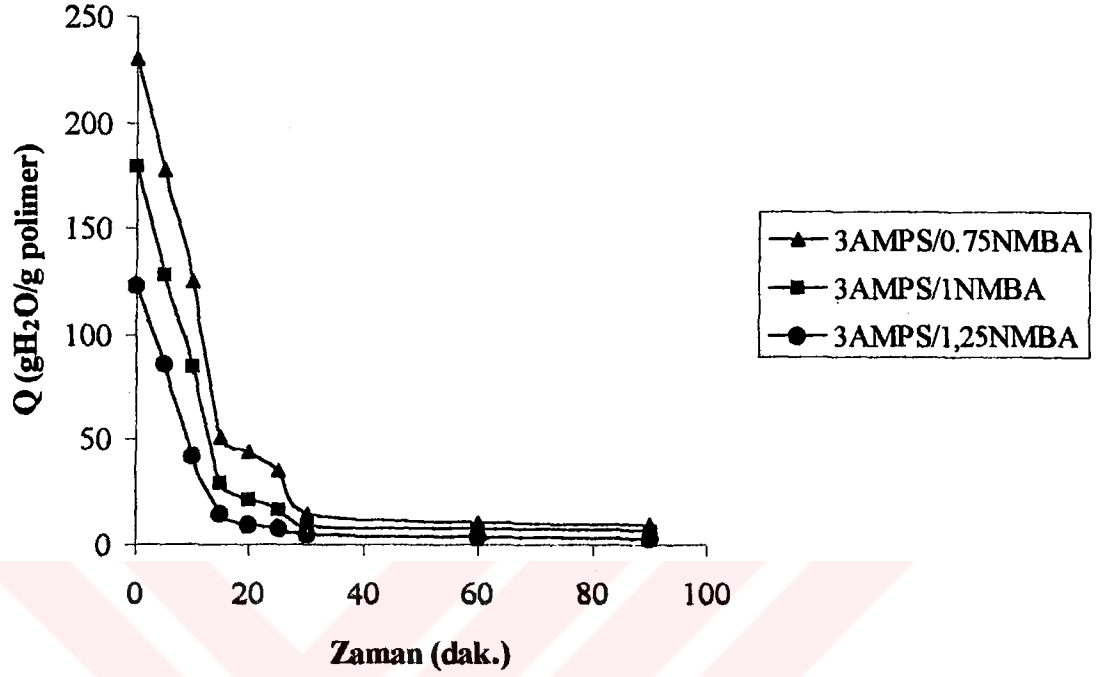
Şekil III. 54. p(NIPAm-AMPS)/1.25NMBA kopolimerlerinin 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.



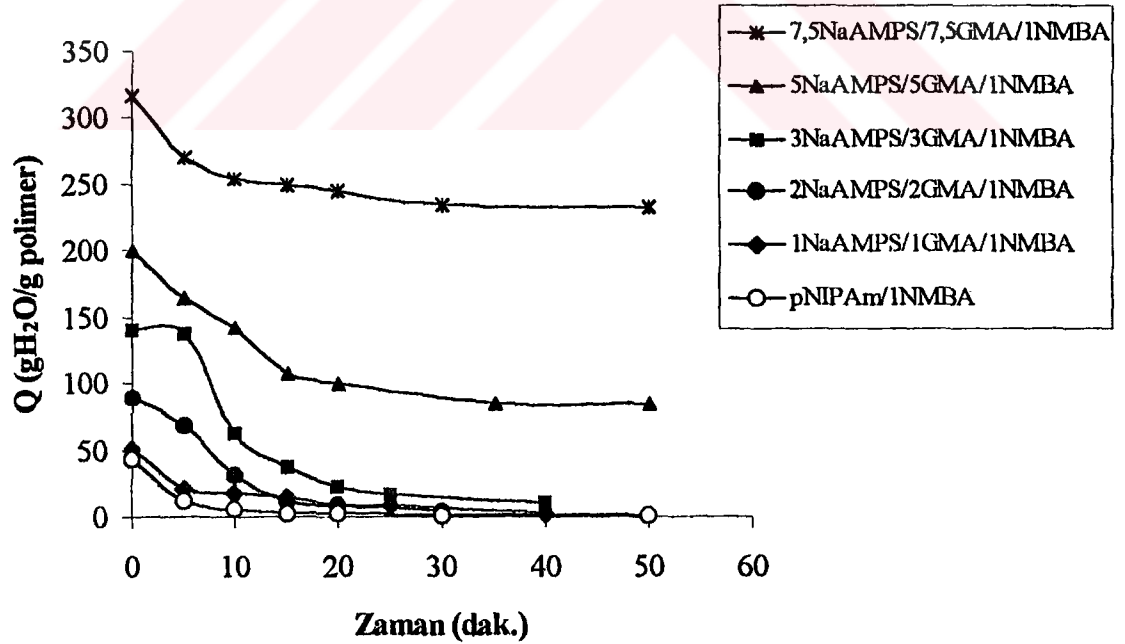
Şekil III. 55. p(NIPAm-1AMPS) kopolimerlerinin (%NMBA=0.75, 1 ve 1.25) 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.



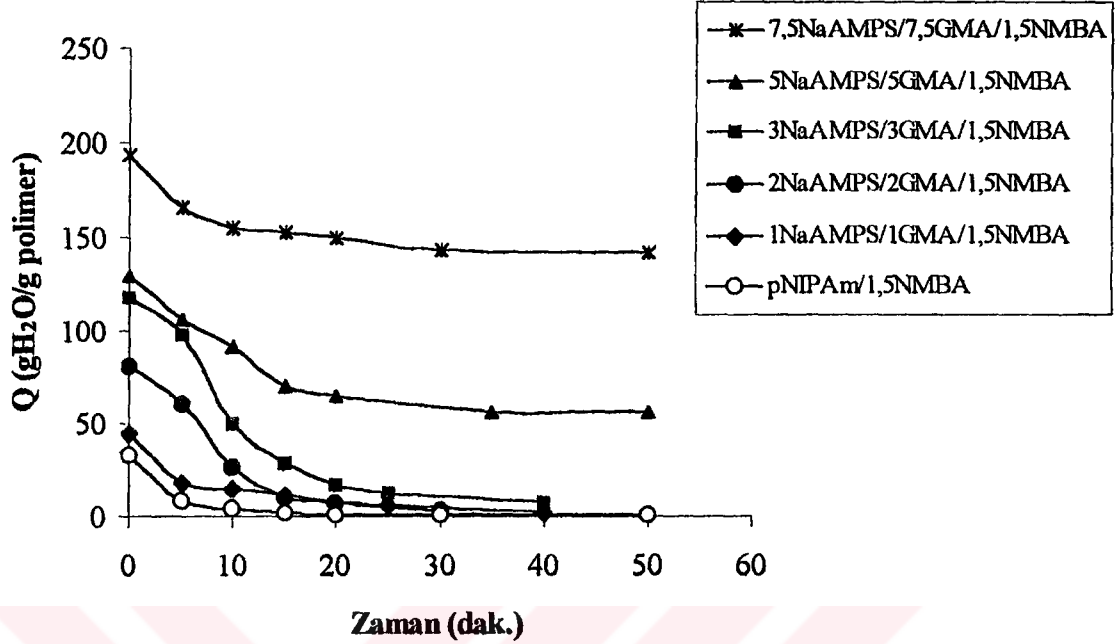
Şekil III. 56. p(NIPAm-2AMPS) kopolimerlerinin (%NMBA=0.75, 1 ve 1.25) 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.



Şekil III. 57. p(NIPAm-3AMPS) kopolimerlerinin (%NMBA=0.75, 1 ve 1.25) 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.



Şekil III. 58. p(NIPAm-NaAMPS-GMA)/1NMBA terpolimerlerinin 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.



Şekil III. 59. p(NIPAm-NaAMPS-GMA)/1.5NMBA terpolimerlerinin 55°C'deki şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.

Şekil III.47-59 incelendiğinde hidrojellerin hemen hemen tamamının 30 dakika içerisinde büzülme olayını tamamlayabildikleri görülmektedir. Şekil III. 47-57 incelendiğinde NaAMPS komonomeri kullanarak hazırlanan kopolimerlerin, AMPS komonomeri kullanılarak elde edilen kopolimerlere oranla yapılarına aldıkları suyun daha büyük bir kısmını hapsediği görülmektedir. NaAMPS'nin AMPS'ye oranla daha fazla iyonlaşabiliyor olması ve buna bağlı olarak daha hidrofilik bir hidrojel oluşumuna neden oluyor olması tutulan suyun yapıdan dışarıya salınmasını da güçleştirmekte ve alıkonan su miktarını arttırmaktadır. Yapının hidrofiliğini azaltıcı bir etkiyle yani GMA komonomerinin eklenerek terpolimer yapısında hidrojel elde edilmesi ile, 3NaAMPS/3GMA yapısındaki hidrojellerde alıkonan su miktarının azaldığı sıcaklığa duyarlılığın arttığı görülmektedir. Ancak hidrofilik monomer miktarı %5 veya %7.5'e çıkartıldığında aynı oranda GMA kullanımı dahi sıcaklığa duyarlılıktaki azalmayı engelleyememiştir. Bunun nedeni olarak NaAMPS komonomerinin oranının artması ile GMA komonomerine göre daha baskın bir rol oynamasının olduğu düşünülmektedir.

Çapraz bağlama vasıtası, NMBA, miktarının hidrojellerin büzülme davranışı üzerine etkisi ise iki yönlü olarak görülmektedir; grafikler incelendiğinde aynı komonomer miktarına sahip değişik oranda NMBA içeren hidrojellerde NMBA oranı arttıkça büzülme hızında da hafif bir artış gözlenmektedir. Ancak temel etki NMBA miktarı arttıkça hidrojel yapısı içerisinde alıkonan su miktarının azalması olarak görülmektedir.

Bu olay oluşan ağ yapıda, meydana gelen kafeslerin NMBA oranına bağlı olarak daralması ve daralan kafeslerin daha az miktarda su alıkoymasıyla açıklanabilir. Kafeslerin daha rijit ve dar olması hidrojellerin genişlemelerinde de yani şişme hızlarında da aksi bir etki göstererek şişme hızını az da olsa düşürmektedir. Büzülme esnasında geri çekme kuvveti olarak önemli bir rol oynayan çapraz bağlar NMBA miktarı arttıa daha fazla oluşacağından hem büzülme hızını arttırmakta hem de alıkonan su miktarını düşürmektedir.

III.5. SEM Analizleri

şekil III.60-73’de bazı hidrojellere ait SEM fotoğrafları verilmiştir.

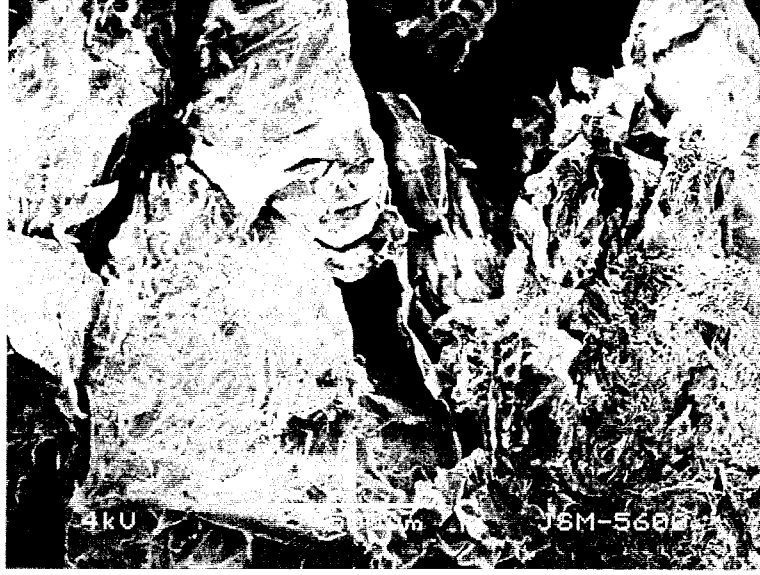
şekil 60-73’teki SEM fotoğrafları incelendiğinde pNIPAm/1NMBA hidrojelinin diğer hidrojel örneklere göre daha sürekli ve yığın bir yapıda olduğu görülmektedir. AMPS ve NaAMPS içeren hidrojeller incelendiğinde ise NaAMPS içeren hidrojellerin AMPS içeren hidrojellere oranla daha gözenekli ve hafif süngerimsi, AMPS içeren hidrojellerin ise NaAMPS içerenlere oranla daha sürekli ve yığın yapıda oldukları görülmektedir. Yapıda GMA’nın varlığı ise süngerimsi yapı oranını belirgin şekilde arttırmıştır (şekil III.72-73). Bu durum SEM görüntülerinin yanı sıra şişme ve büzülme hızlarının yüksekliliği ile de desteklenmektedir.



Şekil III. 60. pNIPAm/1NMBA polimerinin 50X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.



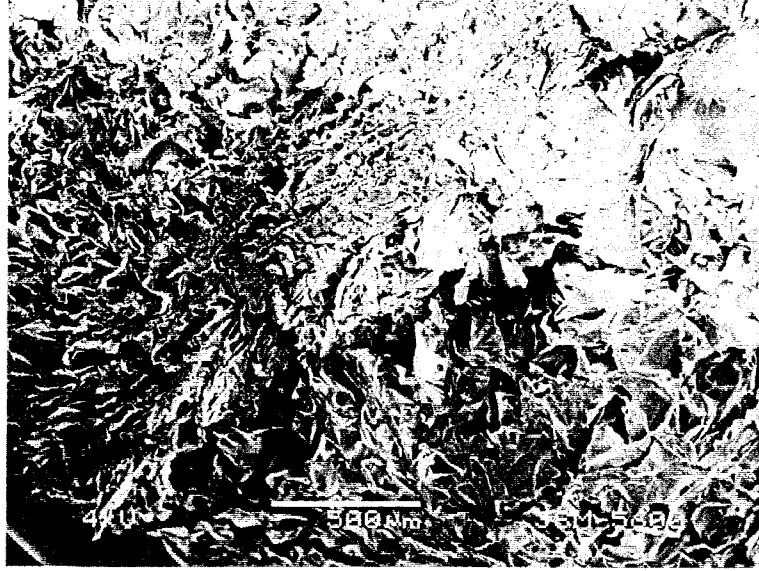
Şekil III. 61. pNIPAm/1NMBA polimerinin 100X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.



Şekil III. 62. p(NIPAm/3AMPS)1NMBA kopolimerinin 50X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.



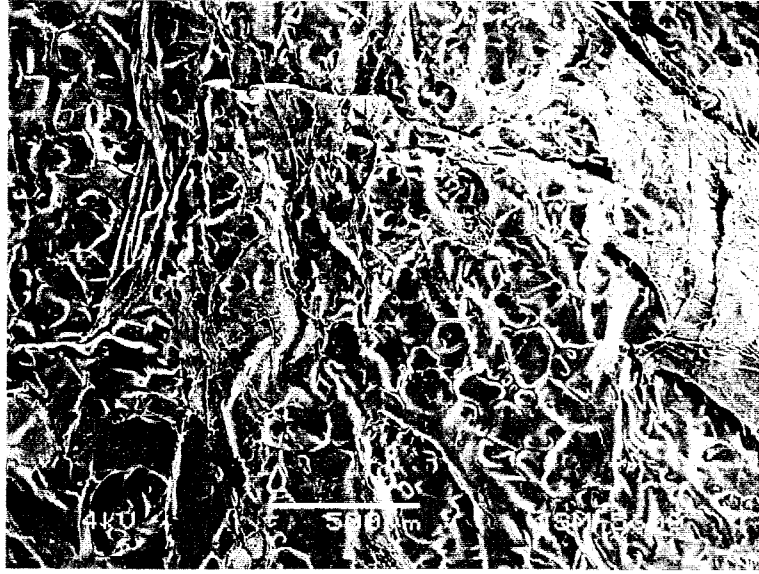
Şekil III. 63. p(NIPAm/3AMPS)1NMBA kopolimerinin 100X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.



Şekil III. 64. p(NIPAm/3AMPS)1.25NMBA kopolimerinin 50X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.



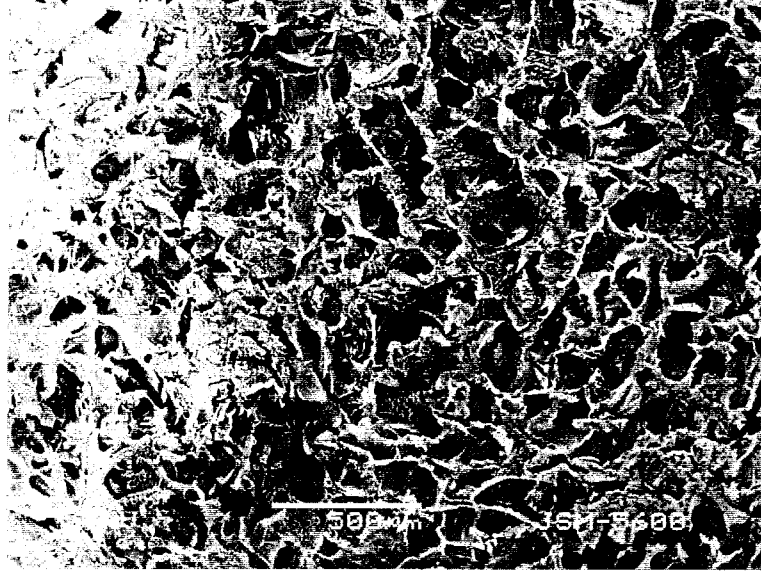
Şekil III. 65. p(NIPAm/3AMPS)1.25NMBA kopolimerinin 100X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.



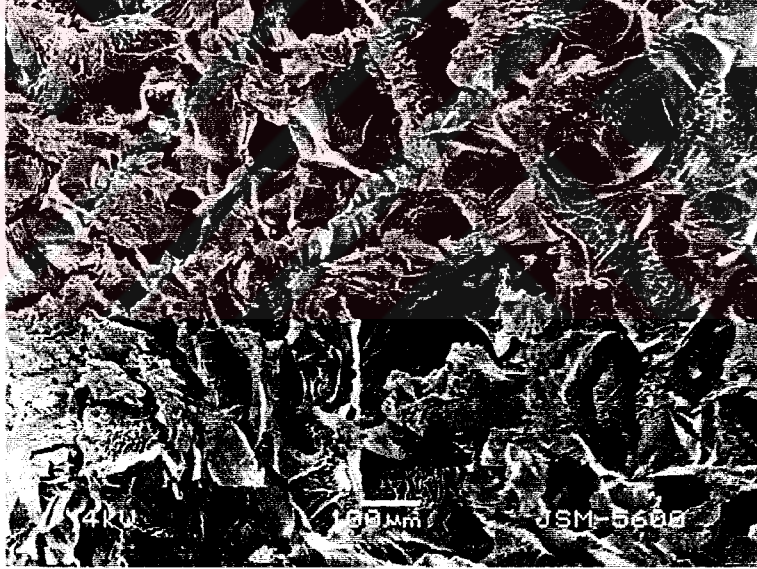
Şekil III. 66. p(NIPAm/3NaAMPS)0.75NMBA kopolimerinin 50X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.



Şekil III. 67. p(NIPAm/3NaAMPS)0.75NMBA kopolimerinin 100X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.



Şekil III. 68. p(NIPAm/3NaAMPS)1NMBA kopolimerinin 50X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.



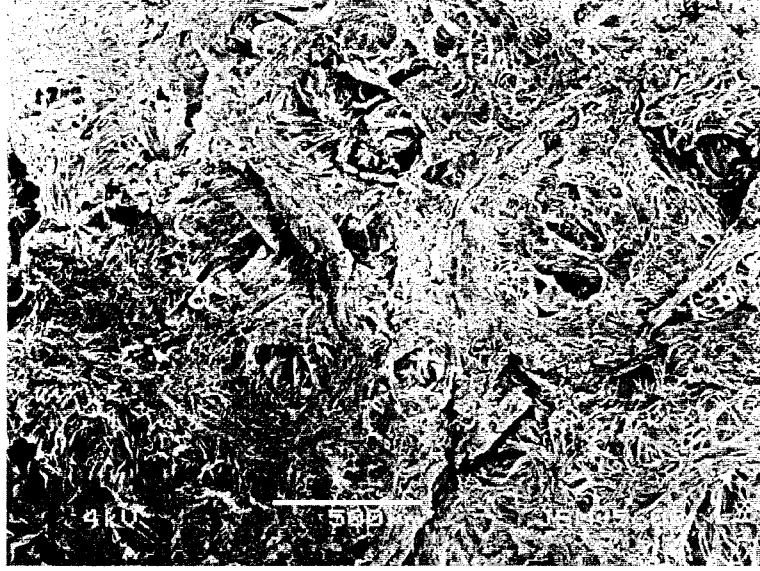
Şekil III. 69. p(NIPAm/3NaAMPS)1NMBA kopolimerinin 100X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü



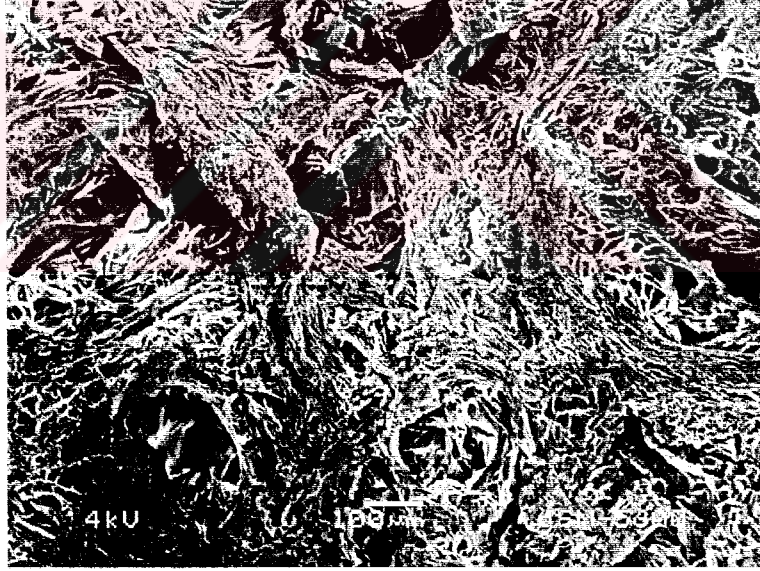
Şekil III. 70. p(NIPAm/3NaAMPS)1.25NMBA kopolimerinin 50X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.



Şekil III. 71. p(NIPAm/3NaAMPS)1.25NMBA kopolimerinin 100X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.



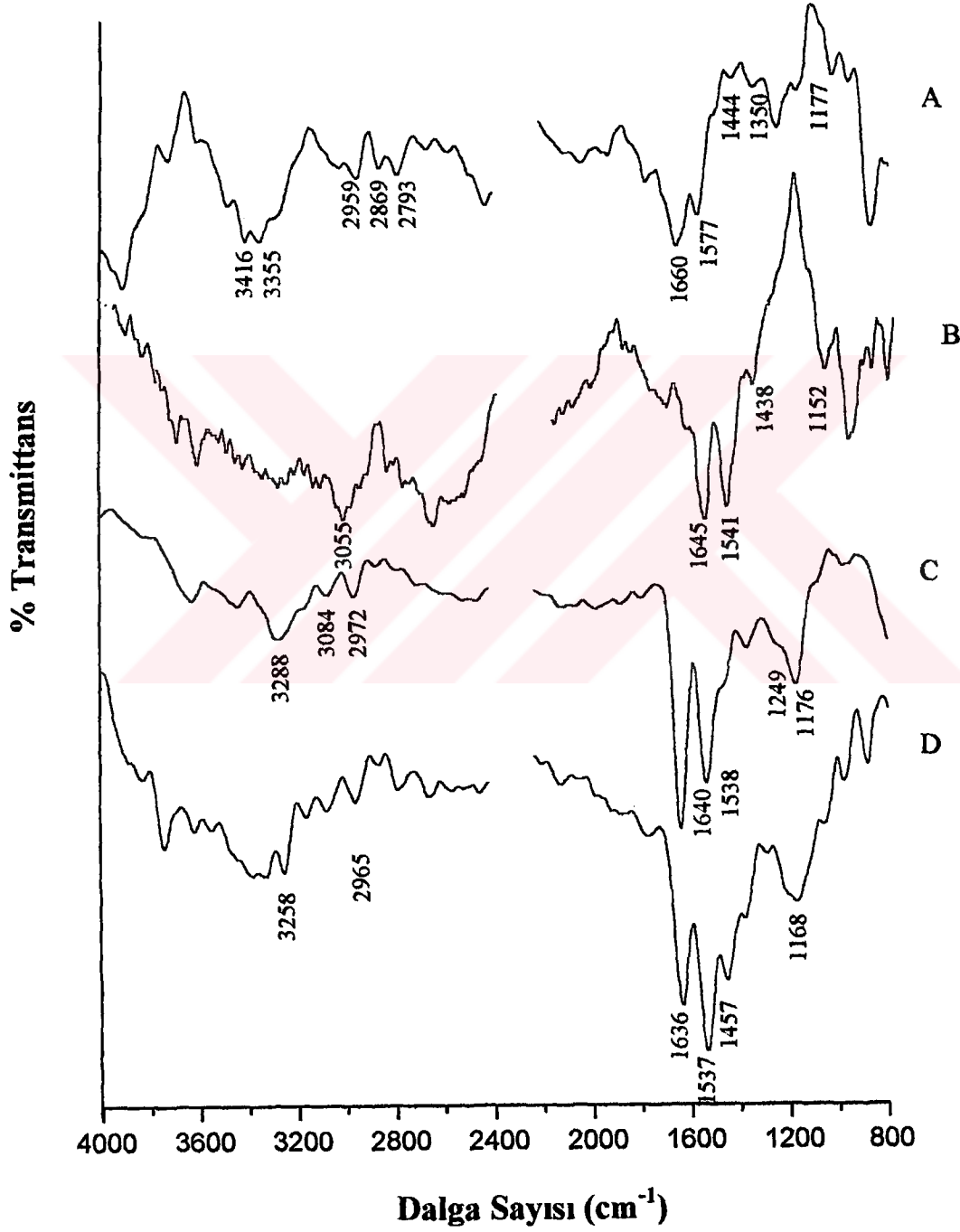
Şekil III. 72. p(NIPAm/3NaAMPS/3GMA)1NMBA terpolimerinin 50X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.



Şekil III. 73. p(NIPAm/3NaAMPS/3GMA)1NMBA terpolimerinin 100X büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsü.

III.6. FTIR Analizleri

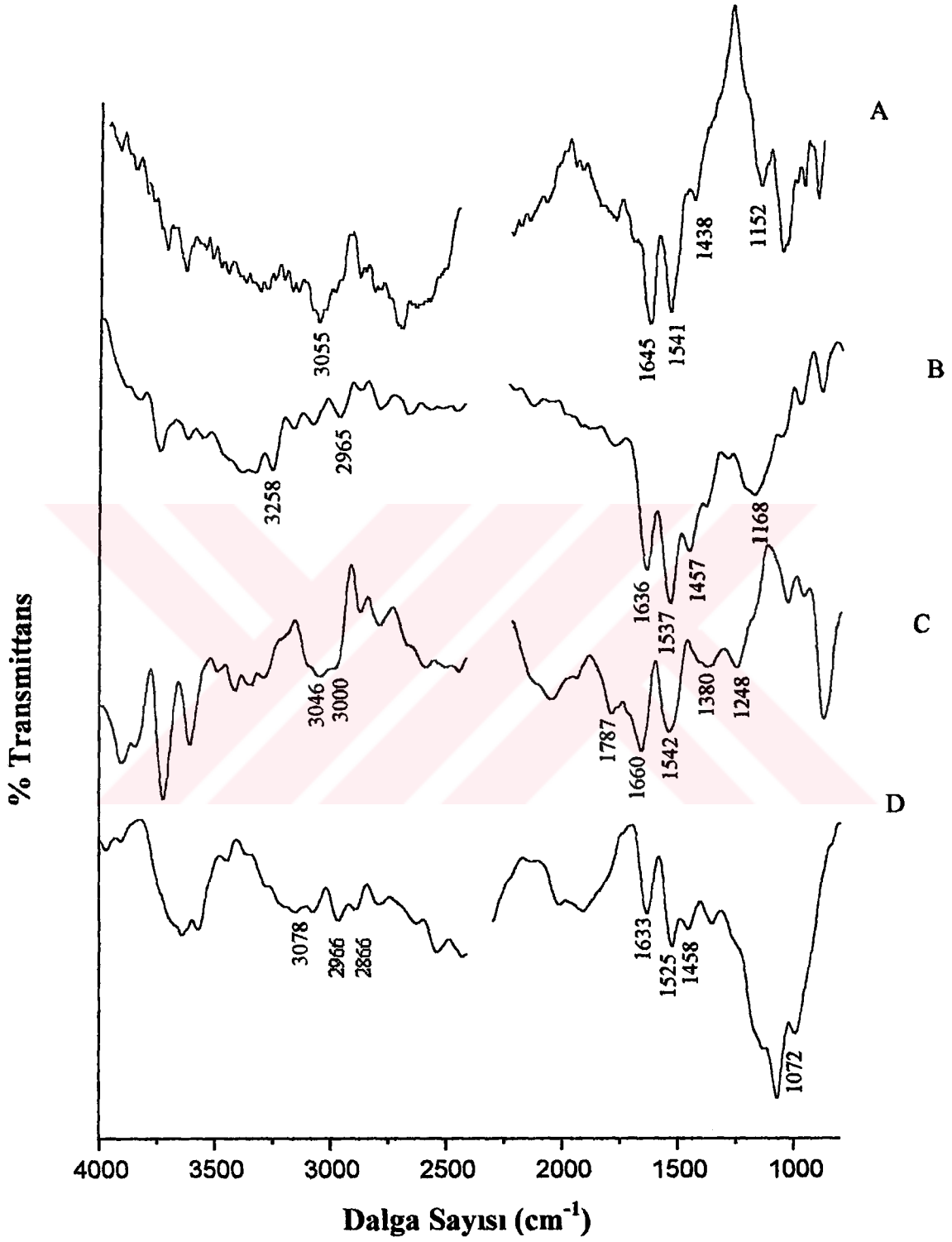
Bazı hidrojelere ait FTIR analizleri Şekil III.74-75'de verilmiştir.



Şekil III. 74. Bazı hidrojelere ait FTIR eğrileri.

A: Linear pNIPAm
C: 2AMPS/1NMBA

B: pNIPAm/1NMBA
D: 2NaAMPS/1NMBA



Şekil III. 75. Bazı hidrojellere ait FTIR eğrileri.

A: pNIPAm/1NMBA
C: 2GMA/1NMBA

B: 2NaAMPS/1NMBA
D: 2NaAMPS/2GMA/1NMBA

Tablo III.9. Karakteristik bağlara ait FTIR bantları

Karakteristik bağ			[96]	[97]	[98]	[99]	[100]
$\begin{array}{c} \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{NH} \end{array}$	C=O	Amid I	K: 1690 Ç: 1630	K: 1663*,1642 Ç: 1624*,1650	1650	1643	1640
	N-H	simetrik gerilme asimetrik gerilme	3550-3420 3450-3320		3400	3600-3200	
		H bağı gerilme	3200-3050				3310
		Amid II (eğilme)	K: 1640-1600 Ç: 1570-1530	K: 1540*,1510 Ç: 1562*	1547	1534	
	(C-N gerilmesi N-H eğilmesi)	Amid III	K: 1155-1172 Ç: 1173-1155				
$\text{HC}(\text{CH}_3)_2$	C-H	düzlem içi eğilme düzlem dışı eğilme	1385-1370** 1170-1145**			1389	
		asimetrik deformasyon simetrik deformasyon		1470-1458** 1366-1387**			1450
	-CH	gerilme				2976	
-CH ₂	C-H	gerilme				2986	
CH_3	C-H	asimetrik gerilme simetrik gerilme	2945 2840				2970

			[96]	[101]	[102]
$\text{SO}_2\text{-OH}$	SO_2	Asimetrik gerilme	1250-1160	1244*** 1194	1250-1150***
		Simetrik gerilme	1080-1000	1078*** 1042	1100-1000***
	-OH	gerilme		3000*** 2946	

			[96]	[103]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} \end{array}$	C-H	gerilme	3040-300	2997-2950
	CH ₂	gerilme	3050	
		Simetrik halka gerilme	1250	1244-1246
		Asimetrik halka gerilme	950-810	
		C-H eğilme	840-750	750-755
		C=O	1730	1730-1738
	C-O-C	1250-1044		

* : Hidrojen bağı ** : Çift bant *** : Monomerdeki bant
K: Katı örnek Ç: Çözelti

Yapılan FTIR analizleri sonucunda lineer pNIPAm da karakteristik bantlar olan amid I 1660cm^{-1} , amid II bandı 1577cm^{-1} , amid III bandı 1177cm^{-1} dalga boylarında net olarak görülmektedir (Şekil III.74). NIPAm'ın yapısındaki izopropil grubundaki C-H bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilmelere ait bantlar sırasıyla 1350 ve 1444cm^{-1} dalga boylarında görülmektedir. 2859 ve 2959cm^{-1} dalga boyundaki pikler ise metil grubundaki C-H titreşimlerine karşılık gelmektedir. 3355 ve 3416cm^{-1} dalga boylarındaki pikler ise sırasıyla N-H bağına ait simetrik ve asimetrik gerilmelerden kaynaklanmaktadır.

Benzer olarak çapraz bağlı pNIPAm/1NMBA yapısındaki polimerde amid I bandının 1645cm^{-1} , amid II bandının 1541cm^{-1} , amid III bandının 1152cm^{-1} dalga boylarına kaydığı belirlenmiştir. 3055cm^{-1} 'de görülen belirgin pikin hidrojen bağlı N-H gerilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [96]. Her iki yapıda da amid 1 ve amid 2 yapılarının H bağlı olduğu, bu yapıdan kaynaklanan piklerin dalga sayısından anlaşılmaktadır [97].

Molce %2 komonomer içeren çapraz bağlı 2AMPS/1NMBA kopolimeri durumunda (Şekil III.74) sırasıyla 1640 , 1538 ve 1176m^{-1} dalga boylarında görülen amid I, II ve III bantları dışında yapıya AMPS komonomerinin de katıldığını ispatlayacak sulfonik asit grubuna ait SO_2 asimetrik ($1250-1160\text{cm}^{-1}$) [92], (1194cm^{-1}) [101-102] ve asimetrik ($1080-100\text{cm}^{-1}$) [96], (1042cm^{-1}) [101-102] gerilmelerine ait bantlar amid III bölgesiyle çakıştığından net olarak görülememektedir. Ancak amid III bölgesindeki (1176cm^{-1}) bantın, lineer pNIPAm ve pNIPAm/1NMBA polimerlerine göre şiddetinin artmış olması komonomer yapıya girmiş olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca $\sim 3000\text{cm}^{-1}$ bölgesindeki bantlar $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}'$ 'daki asimetrik ve simetrik $-\text{CH}$ [96-100] ve AMPS'deki SO_3H grubundaki OH gerilmelerinden kaynaklanmaktadır [101-102]. Benzer olarak komonomer olarak NaAMPS kullanıldığında 1176cm^{-1} 'deki bantın şiddetinin azaldığı ve 1249cm^{-1} 'deki omuzun şiddetinin artmış olduğu, ayrıca $\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 'deki bantların şiddetinin azaldığı belirlenmiştir. Bu bölgede titreşim yapan $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarının $-\text{SO}_3\text{Na}$ formuna çevrilmiş olması bant şiddetinin azalmasına neden olmuştur.

Molce %2 komonomer içeren çapraz bağlı 2GMA/1NMBA kopolimeri durumunda (Şekil III.75, pNIPAm'dan kaynaklı amid I, II ve III bantları dışında yapıya GMA komonomerinin katıldığını ispatlayacak epoksit grubuna ait simetrik halka gerilmesine ait bant (1250cm^{-1}) [96], (1244cm^{-1}) [103], 1248cm^{-1} dalga boyunda belirlenmiştir. Ayrıca $3046-3000\text{cm}^{-1}$ bölgesindeki yaygın pik, izopropil grubundaki asimetrik ve simetrik $-\text{CH}$ ($3040-3000\text{cm}^{-1}$) [96], ($2997-2951\text{cm}^{-1}$) [96,103] ve gerilmelerine aittir. 1787cm^{-1} 'deki pikin epoksitlerde görünen $-\text{C}=\text{O}$ (1730cm^{-1}) [96,103] grubuna ait olduğu düşünülmüştür.

Yapıya molce %2NaAMPS komonomerinin katılmasıyla elde edilen 2NaAMPS/2GMA/1NMBA ter polimerinde ise muhtemelen amid III ve asimetrik halka gerilimleri ve $-SO_3H$ grubunu ait bantların girişim yapması dolayısıyla tek tek ayırt edici bantlar yerine $\sim 1200-1000$ bölgesinde geniş bir bant göze çarpmaktadır. Bu bandın şiddetinin yalnız NaAMPS ve yalnız GMA içeren polimerlerde bu kadar şiddetli olmayışı terpolimer yapısının oluştuğuna işaret etmektedir.



IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sıcaklığa duyarlı NIPAm/AMPS ve NIPAm/NaAMPS kopolimerlerinin şişme denge değerlerinin incelenmesinde, molce aynı %NMBA miktarına sahip kopolimerlerde bekleneceği gibi hidrofilik monomer (NaAMPS/AMPS) miktarı arttıkça şişme denge değerlerinde önemli miktarlarda artış gözlenmiştir.

Yine molce aynı %NMBA varlığında hazırlanan NIPAm/AMPS ve NIPAm/NaAMPS kopolimerlerinin DSC analizleri sonucunda, yapıdaki hidrofilik komonomer miktarı arttıkça, hidrojinin LCST noktasının yükseldiği, ve pNIPAm homopolimerinde 37°C’de görülen keskin pikin, büyük miktarda ve kademeli su salımı nedeniyle geniş bir sıcaklık aralığında birden fazla endotermilerden oluşan yaygın bir endoterm haline dönüştüğü gözlenmiştir.

Aynı komonomer oranında çapraz bağlayıcı miktarının artması sonucu polidispersliğin artmasından dolayı DSC eğrilerinde birden fazla endotermin görüldüğü, buna karşılık absorplanan su miktarının azaldığı ve % su kaybı değerlerinin arttığı gözlenmiştir.

NIPAm/GMA kopolimerlerinde GMA oranının artması ile genel olarak pNIPAm’inkinden daha düşük sıcaklıklarda iki endotermden oluşan faz geçişlerinin görüldüğü ve 7.5GMA oranında ise muhtemelen polidispersliği diğerlerine oranla daha düşük bir yapının oluşması sonucu bu iki endotermin diğerleri ile aynı sıcaklık aralığında girişim yapması sonucu yaygın bir endoterm gözlenmiştir.

NIPAm/NaAMPS/GMA terpolimerlerinde ise hidrofilik NaAMPS komonomerinin, özellikle yüksek komonomer oranlarında faz geçişi açısından, hidrofobik GMA komonomerinden daha baskın bir rol oynadığı, her iki komonomerin molce eşit % miktarlarının varlığında hazırlanan xNaAMPS/xGMA terpolimerlerinde ise NaAMPS miktarı arttıkça, şişme denge değerlerinin hızla arttığı, LCST değerlerinin yükseldiği gözlenmiştir. 5NaAMPS/5GMA ve 7.5NaAMPS/7.5GMA terpolimerlerinde sıcaklığa duyarlılıkta önemli ölçüde bir azalma görülmüş olup, yapılan DSC analizlerinde az miktarda su salımlarına karşılık gelen düşük şiddetli endotermiler dışında herhangi bir endoterm tepe görülmemiştir.

NIPAm/NaAMPS/GMA terpolimerlerinde çapraz bağlayıcı oranının %1’den %1.5’e artması ile maksimum şişme denge değerlerinde ~%35’lik bir azalma gözlenirken, polimerlerin 55°C’de %su kayıplarının ~%25’ten ~%50’ye arttığı görülmüştür.

Gerek lineer gerekse çapraz bağlı pNIPAm'ın LCST sıcaklığının DSC ile tayininde tek ve keskin pik gözlenmektedir. Bu süreksiz faz geçişi polimerin monodispers oluşundan kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada incelediğimiz polimerlerin LCST değerlerinin tayininde çoğu polimer için birden fazla endotermden oluşan geniş bir LCST aralığı; pek azının DSC eğrisinde de tek bir endoterm gözlenmiştir. DSC eğrisinde tek endoterm görülen polimerlerin 50°C'de bıraktıkları su miktarları incelendiğinde bunun çok az bir değer olduğu, dolayısı ile bu tek endotermin polimerin nispeten homojen bir monodispers fraksiyonunun su salımından kaynaklandığı düşünülmektedir. Birden fazla endotermden oluşan ve kademeli su salımına karşılık gelen sürekli faz geçişi ise yapının polidispers oluşundan ve nonodispers kısımlarının her birinin ayrı faz geçişi göstermesinden dolayı geniş bir sıcaklık aralığında birden fazla endoterm sahip olarak görülmüştür. Bilindiği gibi LCST sıcaklığı hem komonomerin yapısı (hidrofil/hidrofob) hem de çapraz bağ yoğunluğundan etkilenmektedir. Çapraz bağ yoğunluğunun düşük yani M_c 'nin büyük olması durumunda LCST değeri düşmekte; M_c 'nin azalması halinde ise LCST değeri artmaktadır. LCST'deki artış aynı zamanda polimerin hidrofilliğinin artışından da kaynaklanmaktadır. Bizim çalışmamızda incelenen polimerlerin LCST değerleri üzerinde yukarıda açıklanan değişkenlerin etkisi gözlenmiştir.

Molce aynı %komonomer miktarına sahip kopolimerlerde ise, NMBA miktarının artmasıyla hidrojellerin şişme denge değerlerinde bekleneceği gibi önemli derecede azalmalar görülmüştür. Yapılan DSC analizlerinde ise NMBA miktarının artmasına bağlı olarak, DSC eğrisinde birden çok endoterm tepelerin görülmesi, muhtemelen yapının NMBA miktarına bağlı olarak daha karmaşık hale gelmesi ve zincirler arası ortalama molekül ağırlığı (M_c) dağılımının giderek genişlemesi ile açıklanmıştır. Bilindiği gibi düşük molekül ağırlığına sahip zincirler daha yüksek, uzun molekül ağırlığına sahip zincirler ise daha düşük LCST değerlerine sahiptir [92]. Karmaşık yapı içerisinde muhtemelen uzun ve kısa zincirlerin varlığı ve bunların farklı sıcaklıklarda su salımının gerçekleştirmesine bağlı olarak NMBA miktarı arttıkça DSC eğrilerinde birden çok endotermin görülmesine neden olmuştur.

Molce %0.75 NMBA varlığında hazırlanan NIPAm/AMPS veya NIPAm/NaAMPS kopolimerlerinde hidrofilik komonomer miktarının artması ile 50°C'de bırakılan su miktarı sırasıyla %10 ve %21 gibi bir değere düşmüştür. %1-1.5 molar oranında çapraz bağlayıcı varlığında hazırlanan NIPAm/NaAMPS kopolimerleri ise 50°C'de absorplamış oldukları suyun ~%80'ini bırakmaktadır ve sıcaklığa duyarlılıkları NIPAm/AMPS kopolimerlerine göre daha yüksektir. NIPAm/GMA kopolimerleri, komonomer miktarından bağımsız olarak 50°C'de, oda sıcaklığında absorpladıkları suyun hemen hemen tamamen bırakmaktadır. Yapıya NaAMPS'nin girmesi ile hazırlanan NIPAm/NaAMPS/GMA terpolimerleri de molce %2-2 komonomer oranına kadar 50°C'de büyük miktarda su bırakmakta bu değerden sonra oda sıcaklığında absorpladıkları suyun büyük bir bölümünü alıkoymaktadırlar. Bu durum muhtemelen fazla miktarda NaAMPS varlığından dolayı zincirlerdeki anyonik grupların ($-SO_3^-$) birbirlerini itmesinden ve hidrofilik özelliğin baskın gelmesinden kaynaklanmaktadır.

Başlangıçta camı haldeki bir absorban ile temas eden su molekülleri zincirler arasına girmek, onları ayırmak ve şişmenin meydana gelebilmesi için zincirleri hareketli kılmak zorundadır. Proses bir kez başladı mı, kendiliğinden hızlanır ve su, kuru polimerin iç kısımlarına girer. Genelde su moleküllerinin absorpsiyonu Fick diffüzyon kanunu ile açıklanmaktadır. Bu konuya uyan malzemelerin absorpsiyon derecesi zamanın karekökü ile orantılıdır ($q_t/q_\infty = k \cdot t^{0.5}$, $n=0.5$). Bu durumda Case I sorpsiyonu veya Fickian diffüzyonunu; n 'in 0.5'ten büyük olması ise non-Fickian veya anomalous transport'u göstermektedir. Fakat bazı durumlarda absorplanan su miktarı zamanla doğrudan orantılı olur ($n=1$) ve bu durum Case II sorpsiyonu veya relaksasyon kontrollü sorpsiyon olarak bilinir. Case I sorpsiyonunda absorpsiyon hızı, diffüzyon hızı tarafından belirlenir, Case II sorpsiyonunda ise absorpsiyon hızı polimer ağ yapısının genişleme hızı tarafından belirlenir. Absorbanların şişmesi sırasında meydana gelen diffüzyon tipini belirleyerek hızı sınırlayan faktör belirlenir. Diffüzyon yakın zincir düzenlenmesi ve düşük zincir hareketliliği ile su ve polimer molekülleri arasındaki uygun olmayan etkileşimler tarafından sınırlanır. Genleşme ise zincirlerin çapraz bağlanması ve zincirlerin içindeki düşük hareketlilik tarafından engellenir.

Şişme kinetiği ölçümlerinde molce aynı %NMBA miktarına sahip kopolimerlerde hidrofilik komonomer (NaAMPS/AMPS) miktarı arttıkça hidrojelin şişme hızı artmıştır. Yapının hidrofilliğinin artmasının şişme hızını da arttırdığı gözlenmiştir.

Ayrıca molce aynı %komonomer miktarına sahip hidrojellerde ise NMBA miktarı arttıkça hidrojelin şişme hızı az da olsa azalmıştır. NMBA miktarına bağlı olarak muhtemelen çapraz bağ yoğunluğunun artması ile yapının giderek sık örgülü bir kafese dönüşmesine ve ağ yapının genişlemeye karşı direncinin artmasına bağlı olarak su alımının zorlaştığı düşünülmektedir.

Büzülme kinetiği ölçümlerinde yapıdaki hidrofilik grupların artması büzülme hızını düşürürken, su salımı tamamlandığında hidrojel içerisinde alıkonan su miktarını ise arttırmıştır. Bu olay özellikle 3NaAMPS kopolimerlerinde net olarak görülmektedir. 3AMPS kopolimerlerinde ise alıkonan su miktarının 3NaAMPS kopolimerlerine göre daha az oluşu NaAMPS monomerinin AMPS'ye oranla daha yüksek iyonizasyona sahip oluşu ve buna bağlı olarak sıcaklığa duyarlılıktaki azalmada daha etkin bir rol oynamasına bağlanmaktadır. 3NaAMPS/3GMA terpolimerlerinde ise bu durumun gözlenmemesi yapıya giren hidrofobik GMA monomerinin etkisi olarak açıklanabilir. Yapının hidrofilliğinin azalması büzülme davranışını da etkilemektedir.

Terpolimerlerde GMA komonomerinin etkisi şişme denge değerleri üzerine etkisi ve şişme ve büzülme hızları üzerine etkisi olarak iki şekilde incelenebilir. GMA komonomeri şişme denge değerleri üzerinde fazla etkili olamamıştır. %3-%3'e kadar komonomer içeren terpolimerlerde GMA'nın şişme denge değerleri üzerine etkisi az da olsa görülürken, komonomer miktarları %5 ve daha fazlasına çıkarıldığında NaAMPS

komonomeri daha etkin bir rol oynayarak hızla şişme denge değerlerini arttırmış ayrıca sıcaklığa duyarlılıkta büyük bir kayıp gözlenmiştir. 5NaAMPS/5GMA ve 7.5NaAMPS/7.5NaAMPS terpolimerlerinin sıcaklığa duyarlı hidrojeller olarak adlandırılmaları zordur. Çünkü absorpladıkları su miktarlarının hemen hemen %75'ini 50-55°C'lerde dahi alıkoymaktadırlar. Terpolimerlerde şişme denge değerleri üzerinde etkisi az olan GMA, şişme ve büzülme hızları üzerinde oldukça etkilidir. Yalnız NaAMPS içeren kopolimerlere oranla eşit miktarda NaAMPS ve GMA içeren terpolimerlerin şişme ve büzülme hızları oldukça fazladır. Yapılan SEM analizleri sonucu bu olayın yapının makroskopik olarak diğer polimerlere oranla çok değişik ve süngerimsi oluşundan kaynaklandığını göstermiştir. Su absorpsiyonu ve salımının bu yapıda daha kolay olması hidrojelin şişme ve büzülme esnasında hızını arttırmaktadır.

Şişme kinetiği ölçümlerinde bulunan "n" değerleri verilmemiş olmakla birlikte çalışmada incelenen polimerler non-Fickian şişme davranışı göstermektedir. Terpolimerlerde noniyonik GMA'nın varlığı poröz yapı oluşumu nedeniyle suyun difüzyonuna karşı direnci azaltarak absorpsiyon hızını arttırmıştır. Bu durum SEM analizlerinde gözlenen poröz yapı yanında GMA'nın varlığı nedeniyle daha yüksek zincir hareketliliği ve daha yüksek serbest hacmin bulunmasına atfedilebilir. GMA'nın terpolimerlerde poröz yapı oluşumu ve su absorpsiyonunu hızlandırması etkilerine ilaveten şişme denge değerlerinin NaAMPS miktarı ile orantılı olarak artmayışı polimerin birim miktarının iyonizasyon derecesinin azalmasına bağlanabilir.

V. KAYNAKLAR

1. TANAKA, T., (1992), "Phase Transitions of Gels", 1-21, "Polyelectrolyte Gels", ACS Symposium Series 480.
2. DE ROSSÌ, D.; KAJIWARA, K.; OSADA, Y.; YAMAUCHI, A.; (1991), "Polymer Gels" Plenum Press, New York.
3. PEPPAS, N.A., (1987), "Hydrogels in Medicine and Pharmacy", CRC Press. Boca Raton, Florida.
4. BRANNON, L.; PEPPAS, N.A. (1990), "Absorbent Polymer Technology", Elsevier, Amsterdam.
5. BUCHHOLZ, F.L.; GRAHAMÜ, A.T., (1998), "Modern Superabsorbent Technology", Wiley-VCH, New York.
6. PEPPAS, N.A., (1987), "Hydrogels in Medicine and Pharmacy", CRC Press. Boca Raton, Florida.
7. HİROKAWA, Y., TANAKA, T., MATSUO, S.E., (1984), "Volume Phase Transition in a Nonionic Gel", J. Chem. Phys., 85, 6379-6380.
8. HİROKAWA, Y., TANAKA, T., MATSUO, S.E., (1985), "Phase Transition of Positively Ionized Gels", Macromolecules, 18, 2782-2784.
9. TANAKA, T., (1986), "Kinetics of Phase Transition in Polymer Gels", Physica, 140A, 261-268.
10. TANAKA, T., FİLLMORE, D.J., SUN, S.T., NİSHİO, I., SWİSLOW, G., SHAH, A., (1980), "Phase Transition in Ionic Gels", Phys. Rev. Lett., 45, 1636-1639..
11. HİROTSU, S., HİROKAWA, Y., TANAKA, T., (1987), "Volume Phase Transition of Ionized N-isopropylacrylamide Gels", J. Chem. Phys., 87, 1392-1395.
12. WALKER, J.A., VAUSE, C.A., (1987), Sci.Am., 253, 98.
13. FRANKS, F., EAGLAND, D., (1985), CRC Crit. Rev. Biochem., 4, 165.
14. TANFORD, C., (1973), "The Hydrophobic Effect", 2nd Edn., J. Wiley and Sons, New York.
15. BEN-NAİM, A., (1980), "Hydrophobic Interactions", Plenum Press, New York.
16. IKEGAMI, A., IMAI, N., 1962, J. Polym. Sci., 56, 133.

17. BUSCALL, R., CORNER, T., 1982, *Eur. Polym. J.*, 18, 967.
18. OKANO, T., BAE, Y.H., KIM, S.W., (1992), "Modulated Control Release System", CRC Press.
19. OKANO, T., BAE, Y.H., JACOBS, H., KIM, S.W., (1990), "Thermally on-off Switching Polymers for Drug Permeation and Release", *J. Control. Rel.*, 11, 255-265.
20. BAE, Y.H., OKANO, T., KIM, S.W., (1988), "A new thermo-sensitive hydrogel: Interpenetrating polymer networks from N-acryloylpyrrolidine and poly(oxyethylene)", *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 9, 185-189.
21. BAE, Y.H., OKANO, T., KIM, S.W., (1989), "Insulin Permeation Through Thermosensitive Hydrogels", *J. Control. Rel.*, 9, 271-279.
22. KABRA, B.G., GEHRKE, S.H., SPONTAK, R.J., (1998), "Microporous Responsive HPC Gels 1. Synthesis and Microstructure", *Macromolecules*, 31, 2166-2173.
23. SCHILD, H.G., (1992), "Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application", *Prog. Polym. Sci.*, 17, 163-249.
24. PELTON, R., (2000), "Temperature-sensitive Aqueous Microgels", *Adv. Colloid Interface Sci.*, 85, 1-33.
25. PELTON, R.H., CHIBANTE, P., (1986), *Colloids Surf.*, 20, 247.
26. XUE, W., CHAMP, S., HUGLİN, M.B., (2001), "Thermoreversible Swelling Behaviour of Hydrogels Based on N-isopropylacrylamide with a Zwitterionic Comonomer", *Eur. Polymer J.*, 37, 869-875.
27. CHAMP, S., XUE, W., HUGLİN, M.B., (2001), "A Novel Semi-Automated Apparatus to Concentrate Aqueous Polymer Solutions with a Thermosensitive Hydrogel", *Polymer*, 42, 6439-6445.
28. MAKINO, K., AGATA, H., OHSHIMA, H., (2000), *J. Colloid Interface Sci.*, 230, 128.
29. SAMRA, B.K., GALAEV, I.Y., MATTIASSON, B., (2000), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 2364.
30. YILDIZ, B., IŞIK, B., KIŞ, M., (2001), "Synthesis of Thermoresponsive N-isopropylacrylamide-N-Hydroxymethylacrylamide Hydrogels by redox Polymerization", *Polymer*, 42, 2521-2529.

31. PETROVIĆ, S.C., ZHANG, W., CIŠKOWSKA, M., (2000), "Preparation and Characterization of Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels: Studies with Electroactive Probes", *Anal. Chem.*, 72, 3449-3454.
32. HIROSE, H., SHIBAYAMA, M., (1998), "Kinetics of Volume Phase Transition in Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) Gels", *Macromolecules*, 31, 5336-5432.
33. LIANG, L., RIEKE, P.C., LIU, J., FRYXELL, G.E., YOUNG, J.S., ENGELHARD, M.H., ALFORD, K.L., (2000), "Surfaces with Reversible Hydrophilic/Hydrophobic Characteristics on Cross-linked Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels" *Langmuir*, 16, 8016-8023.
34. KATAYAMA, S., (1992), *J. Phys. Chem.*, 96, 5209.
35. KRATZ, K., HELLWEG, T., EIMER, W., (2000), "Influence of Charge Density on the Swelling of Colloidal poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) microgels", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 170, 137-149.
36. LOWE, J.S., CHOWDHRY, B.Z., PARSONAGE, J., SNOWDEN, M.J., (1998), *Polymer*, 39, 1207.
37. CHO, S.H., JHON, M.S., YUK, S.H., LEE, H.B., (1997), *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 35;595.
38. YUK, S.H., CHO, S.H., LEE, S.H., (1997), *Macromolecules*, 30;6856.
39. CHO, S.H., JHON, M.S., YUK, S.H., (1999), "Temperature-Sensitive Swelling Behavior of Polymer Gel Composed of poly((N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) and Its Copolymers", *Eur. Polym. J.*, 35;1841.
40. SERIZAWA, T., CHEN, M.Q., AKASHI, M., (1998), *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 36, 2581-2587.
41. SUGIYAMA, K., MITSUNA, SHIRAIISHI, K., (1997), "Adsorption of Protein on the Surface of Thermosensitive Poly(Methyl Methacrylate) Microsphere Modified with the N-(2-Hydroxypropyl)methacrylamide and 2-(Methacryloyloxy)ethyl Phosphorylcholine Moieties", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 35, 3349-3357.
42. NERADOVIĆ, D., HINRICHS, W.L.J., KETTENES, J.J., HENNIK, W.E., (1999), "Poly(N-isopropylacrylamide) with Hydrolyzable Lactic Acid Ester Side

- Groups: A New Type of Thermosensitive Polymer”, *Macromol. Rapid Commun.*, 20, 577-581.
43. WADA, N., YAGI, Y., INOMATA, H., SATO, S., (1993), *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 31, 2647.
44. ISOGAI, N., GONG, J.P., OSADO, Y. (1996), “Thermosensitive Polymer Gel by Reversible Surfactant Binding” *Macromolecules*, 29, 6803-6806.
45. ALVAREZ-LORENZO, C., GUNEY, O., OYA, T., 2001, *J. Chem. Phys.*, 114;2812.
46. ZHANG, X.-Z., ZHUO, R.-X., (2002), Synthesis and Properties of Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide-co-methyl methacrylate) Hydrogel”, *Materials Letters*, 52, 5-9.
47. SEKER, F., ELLIS, A.B., (1998), *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 36, 2095.
48. ZHANG, X.-Z., ZHUO, R.-X., (1999), “A Novel Method to Prepare a Fast Responsive, Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogel”, *Macromol. Rapid Commun.*, 20, 229-231.
49. ZHANG, X.-Z., ZHUO, R.-X., (2000), “Novel Synthesis of Temperature-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel with Fast Deswelling Rate”, *Eur. Polym. J.*, 36, 643-645.
50. KABRA, B., GEHRKE, S.H., (1991), “Synthesis of Fast Response Poly(N-isopropylacrylamide) Gels”, *Polym. Commun.*, 32, 322-329.
51. KISHI, R., (1997), *Polym. Gels and Networks*, 145-151.
52. XUE, W., CHAMP, S., HUGLIN, M.B., (2001), *European Polym. J.*, 37, 869-875.
53. LEE, W.F., YEH, P.L., (1999), *J. Appl. Polym. Sci.*, 74;2170.
54. WINNIK, F.M., RINGSDORF, H., (1990), *Macromolecules*, 23, 2615-2616.
55. SCHILD, H.G., TIRRELL, D.A., (1991), *Macromolecules*, 24, 948-952.
56. WINNIK, F.M., OTTAVIANI, M.F., BOSSMANN, S.H., (1992), *Macromolecules*, 25, 6007-6017.
57. YAMAMOTO, SERIZAWA, K., MURAOKA, T.Y., AKASHI, M., 2000, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 38;3674.
58. CHEN, G., HOFFMAN, A.S., (1995), *Nature*, 49;373.
59. DONG, L.C., HOFFMAN, A.S., (1991), *J. Controlled Release*, 15;141.

60. BOKIAS, G., STAIKOS, G., ILIOPOULOS, I., (2000), "Solution Properties and Phase Behaviour of Copolymers of Acrylic Acid with N-isopropylacrylamide: The Importance of the Intrachain Hydrogen Bonding", *Polymer*, 41, 7399-7405.
61. AMIYA, T., HIROKAWA, Y., HIROSE, Y., LI Y., TANAKA, T., (1987), "Reentrant Phase Transition of N-isopropylacrylamide Gels in Mixed Solvents," *J. Chem. Phys.* 86:2375-2379.
62. OTAKE, K., INOMATO, H., KONNO, M., SAITO, S., (1990), "Thermal Analysis of the Volume Phase Transition with N-isopropylacrylamide Gels" *Macromolecules*, 23, 283-289.
63. HIRIOTSU, S., (1988), *J. Chem. Phys.*, 88, 427-435.
64. HIROSE, Y., AMIYA, T., HIROKAWA, Y., TANAKA, T., (1987), "Phase Transition of Submicron Gel Beads", *Macromolecules*, 20, 1342-1344.
65. BADIGER, M.V., HIROKAWA, Y., HIROSE, Y., TANAKA, T., (1991), *Macromolecules*, 24, 106-108.
66. WOOTEN, W.C., BLANTON, R.B., COOVER, H.W., (1957), *J. Polym. Sci.*, XXV, 403.
67. RATHJEN, C.M., PARK, C-H, GOODRICH, P.R., (1995), "Effect of Preparation Temperature on Some Properties of a Temperature-Sensitive Hydrogel", *Polym. Gels and Networks*, 3, 101-115.
68. HINO, T., PRAUSTNITZ, J.M., (1998) *Polymer*, 39, 3279-3283.
69. ENDE, M.T.A.M., PEPPAS N.A., (1996) "Transport of Ionizable Drugs and Proteins in Crosslinked Poly(acrylic acid) and Poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethylmethacrylate) Hydrogels. I. Polymer Characterization", *J. Appl. Polym. Sci.* , 59, 673-685.
70. DAVIS, T., HUGLIN, M. YIP, D.C.F., (1988) "Properties of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels crosslinked with ethyleneglycol dimethacrylate", *Polymer*, 29, 701-706.
71. HARSH, D.C., GEHRKE, S.H. (1990), "Characterization of Ionic Water Absorbent Polymers: Determination of Ionic Content and Effective Crosslink Density", *Absorbent Polymer Technology*, Lisa Brannon-Peppas, Elsevier, Amsterdam, 103-124.

72. IZA, M., VIORA, L., COUARAZE, G. (1998), "Hydrogels of poly (ethyleneglycol): mechanical chracterization and release of a model drug", *J.Controlled Release*, 52, 41-51.
73. MUNIZ, E.C., GEUSKENS, G. (2001) "Compressive Elastic Modulus of Polyacrylamide Hydrogels and Semi-IPNs with Poly(N-isopropylacrylamide)" *Macromolecules*, 34, 4480-4484.
74. IKEHATA, A., USHIKI, H.,(2002) "Effect of salt on the elastic modulus of poly(N-isopropylacrylamide) gels", *Polymer*, 43, 2089-2094.
75. CASTEL, D., RICARD, A., AUDEBERT,R.(1990) "Swelling of Anionic and Cationic Strach-Based Superabsorbents in Water and Saline Solution" *J.App.Polym.Sci.*, 39, 11-29.
76. FREITAS, R.F.S., CUSSLER, E.L., 1987, *Chem. Eng. Sci.*, 42;97.
77. FREITAS, R.F.S., CUSSLER, E.L., 1987, *Sep. Sci. Technol.*, 22;911.
78. JOHNSON, D.W., CUSSLER, E.L, TRANK, S.J., 1989, U.S. Pat.4,863,613.
79. VAIDYA, A.A., LELE, B.S., KULKARNI, M.G., MASHELKAR, R.A., (2001) "Thermoprecipitation of lysozyme from egg white using copolymers of N-isopropylacrylamide and acidicmonomers", *J. Biotechnology* 87, 95-107.
80. CAI, W., ANDERSON, E.C., GUPTA, R.B. (2001), "Separation of Lignin from Aqueous Mixtures by Ionic and Nonionic Temperature-Sensitive Hydrogels", *Ind. Eng. Res.*, 40, 2283-2288.
81. HOFFMAN, A.S., 1987, *J. Controlled Release*, 6;297
82. HOFFMAN, A.S., AFRASSIABI, A., DONG, L.C., 1986, *J.Controlled Release*, 11;255.
83. DONG, L.C., HOFFMAN, A.S., 1986, *J.Controlled Release*, 4;223.
84. BAE, Y.H., OKANO, T., HSU, R., KIM, S.W., (1987), "Thermo-sensitive Polymers as on-off Switches for Drug Release", *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 8, 481-485.
85. SHIROYA, T., TAMURA,N., YASUI, M., FUJIMOTO, K., KAWAGUCHI, H., (1995), *Colloids Surface B*, 4, 267-274.
86. AFRASSIABI, A., HOFFMAN, A.S., CADWELL, L.A., 1987, *J. Membr. Sci.*, 33;1191.

87. PARK, T.G., HOFFMAN, A.S., (1990), "Immobilization and Characterization of α -Galactosidase in Thermally Reversible Hydrogel Beads", *J. Biomed. Mater. Res.*, 24, 21-38,
88. BRIDSTED, H., KOPECEK, J. (1992), "pH Sensitive Gels", "Polyelectrolyte Gels", ACS Symposium Series 480.
89. LEE, W-F, YUAN, W-Y., (2000), "Thermoreversible Hydrogels X: Synthesis and Swelling Behaviour of the (N-isopropylacrylamide-co-Sodium 2-Acrylamido-2-methylpropyl Sulfonate) Copolymeric Hydrogels", *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 1760-1768.
90. MAMADA, A., TANAKA, T., KUNGWATCHAKUN, D., IRIE, M., (1990), "Photoinduced Phase Transition of Gels", *Macromolecules*, 23,1517-1519 .
91. SUZUKI, A., TANAKA, T., (1990), "Phase Transition in Polymer Gels Induced by Visible Light", *Nature*, 346:6282, 345-347.
92. TANAKA, T., (1992), "Phase Transitions of Gels", 1-21, "Polyelectrolyte Gels", ACS Symposium Series 480.
93. MATSUO, E.S., ORKISZ, M., SUN S.-T, Y., TANAKA, T., (1994) *Macromolecules* 27, 6791.
94. GEHRKE, S.H., (1993) "Synthesis, Equilibrium Swelling, Kinetics, Permeability and Applications of Environmentally Responsive Gels" *Adv Polym Sci* 81, 110.
95. ZHANG, X. Z., ZHANG J.-T., ZHUO, R.-X., CHU C.C., (2002) *Polymer* 43 4823-4827.
96. ERDIK, E., (1993) "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
97. KATSUMOTO, Y., TANAKA, T., SATO, H., OZAKI, Y. (2001) "Conformational Change of Poly(N-isopropylacrylamide) during the Coil-Globule Transition Investigated by Attenuated Total Reflection/Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Calculation", *J. Phys. Chem. A* .
98. BULMUŞ, V., PATIR, S., TUNCEL, S. A., PIŞKİN, E. (2002) "Conjugates of Poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) with Alanine Monopeptide, Dipeptide, and Tripeptide", *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 2012-2019.
99. PETROVIC, S.C., ZHANG, W., CISZKOWSKA, (2000) "Preparation and Characterization of Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic

- acid) Hydrogels: Studies with Electroactive Probes”, *Anal. Chem.*, 72, 3449-3454.
100. LIANG, L., RIEKE, P. C., LIU, J., FRYXELL, G. E., YOUNG, J. S., ENGELHARD, M.H., ALFORD, K.L., (2000) “Surfaces with Reversible Hydrophilic/Hydrophobic Characteristic on Cross-linked Poly (N-isopropylacrylamide) Hydrogels” *Langmuir*, 26, 8016-8023.
101. ROSA, F., BORDADO, J., CASQUILHO, M., (2002) “Hydrosoluble Copolymers of Acrylamide-(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid). Synthesis and Characterization by Spectroscopy and Viscometry” *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 192-198.
102. RAO, C.N.R. (1963) “Chemical Applications of Infrared Spectroscopy” Academic Press: New York.
103. KAYA, İ., İLTER, Z., ŞENOL, D., (2002) “Thermodynamic interactions and characterisation of poly[(glycidyl methacrylate-co-methyl,ethyl,butyl) methacrylate] by inverse gas chromatography” *Polymer*, 43, 6455-6463.
104. SHIBAYAMA, M., FUJIKAWA, Y., NOMURA, S. (1996) “Dynamic Light Scattering Study of Poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) Gels” *Macromolecules*, 29, 6535-6540.
105. XUE, W., HAMLEY, I.W., HUGLIN, M.B. (2002) “Rapid swelling and deswelling of thermoreversible hydrophobically modified poly (N-isopropyl acrylamide) hydrogels prepared by freezing polymerisation” *Polymer*, 43, 5181-5186.
106. MAKINO, K., HIYOSHI, J., OHSHIMA, H, (2000), “Kinetics of swelling and shrinking of poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels at different temperatures” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 19, 197-204.
107. XUE, W., CHAMP, S., HUGLIN, M.B. (2001), “Network and swelling parameters of chemically crosslinked thermoreversible hydrogels” *Polymer*, 42, 3665-3669.

VI. ÖZGEÇMİŞ

21.04.1977 yılında İstanbul'da doğdum. Lise öğrenimimi 1995 yılında Özel Mavi Haliç Lisesi'nde tamamladıktan sonra, aynı yıl İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde eğitimime devam ettim. 1999 yılında Yüksek Öğrenimimi bitirdikten sonra 1999-2000 yılları arasında Kobra Kauçuk A.Ş.'de Kalite Kontrol ve Araştırma Laboratuvarında çalıştım. 2000-Ocak döneminde İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans programına başladım. Temmuz 2000 - Aralık 2000 döneminde Selsan Ltd. Şti.'nde Satış Departmanında çalıştıktan sonra 22 Aralık 2000 tarihinde İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Araştırma Görevlisi olarak atandım. Halen bu görevime ve Yüksek Lisans tez çalışmalarına devam etmekteyim.

