



T.C
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**1,4 – DİTİYOERİTRİTOL VARLIĞINDA AKRİLAMİDİN OKSİDATİF
POLİMERİZASYONU**

Ece TÜRKERİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU

Kimya Anabilim Dalı
Fiziksel Kimya Programı

İSTANBUL-2019

**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**1,4 – DİTİYOERİTRİTOL VARLIĞINDA AKRİLAMİDİN OKSİDATİF
POLİMERİZASYONU**

Ece TÜRKERİ

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU**

**Kimya Anabilim Dalı
Fiziksel Kimya Programı**

İSTANBUL-2019

2601090375 Öğrenci numaralı Ece TÜRKERİ tarafından hazırlanan bu çalışma 19/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Fiziksel Kimya programında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU
Danışman
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülten ATUN
ÜYE
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Orhan GÜNEY
ÜYE
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 13129 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve deneyimleri ile bana destek olan çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU'na en içten dileklerimle teşekkür ederim.

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

Tüm hayatım boyunca yanımda olan ve yüksek lisans öğrenim süresince maddi ve manevi desteğini hiç bırakmayan aileme ve eşim Salih Süha AKAN'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Ece TÜRKERİ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

1,4 – DİTİYOERİTRİTOL VARLIĞINDA AKRİLAMİDİN OKSİDATİF POLİMERİZASYONU

Ece TÜRKERİ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU

Ce (IV) ve KMnO_4 'ın her biri alkol, aldehit, amino asitler ve karboksilli asitler gibi indirgen maddeler ile birlikte etkili bir redoks sistemi oluşturur.

Bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda sulu asidik ortamda, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -1,4-ditiyoeritritol redoks başlatıcı sistemi ve KMnO_4 -1,4-ditiyoeritritol redoks başlatıcılı sistemi kullanılarak akrilamidin serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirildi. Suda çözünebilen 1,4-ditiyoeritritol uç gruplu akrilamid polimerleri sentezlendi. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -1,4-ditiyoeritritol redoks başlatıcılı sistem için monomer/başlatıcı mol oranının ($n_{\text{AAm}}/n_{\text{Ce(IV)}}$), sıcaklığın ve zamanın polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisi incelendi. 1,4-ditiyoeritritol- KMnO_4 redoks başlatıcılı sistem için, monomer/başlatıcı mol oranındaki ($n_{\text{AAm}}/n_{\text{KMnO}_4}$) değişimin etkisi incelendi.

Başlatıcı konsantrasyonundaki azalmanın polimerizasyon veriminde azalmaya neden olduğu ancak molekül ağırlığında artmaya neden olduğu tespit edildi. Ayrıca, reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesinin molekül ağırlığında artışa neden olduğu bunun yanında polimerizasyon veriminde azalmaya neden olduğu tespit edildi. Polimerizasyon süresinin arttırılmasında verimde artış gözlenmiş ancak molekül ağırlığında değişiklik saptanmamıştır.

1,4-ditiyoeritritol-Ce(SO₄)₂ redoks başlatıcılı sistemlerde farklı monomer /başlatıcı mol oranındaki(n_{AAM}/n_{Ce(IV)}) değişiminekarşılık gelen akrilamid polimer çözeltilerinin Foton Korelasyon Spektroskopisi il partikül boyut dağılımı ve floresans ölçümleri incelendi. Akrilamid (AAM), 1,4-ditiyoeritritol (DTE) ve Ce(IV)-DTE redoks sistemi ile sentezlenen akrilamid polimerlerinin (PAAM) yapı analizi FT-IR spektroskopisi ölçümleri ile yapıldı.

KMnO₄-DTE redoks sistemi kullanılarak sentezlenen ve farklı miktarlarda başlatıcı içeren akrilamid polimerlerinin absorbladığı mangan miktarını tayin etmek amacıyla Atomik Absorbsiyon Spektrometresi ile incelendi.

Ce(IV) – DTE redoks sistemi ile suda şişebilen ancak suda çözünmeyen akrilamid-N,N'-metilen bis(akrilamid) hidrojelleri sentezlendi. Monomer/çapraz bağlayıcı mol oranındaki değişim ve başlatıcı konsantrasyonundaki değişimin etkisi incelendi. Çapraz bağlayıcı oranı azaltıldığında dengedeki şişme değerinin yükseldiği tespit edildi.

Mayıs 2019 , 91 sayfa.

Anahtar kelimeler: 1,4-ditiyoeritritol, seryum(IV) sülfat, redox başlatıcı, akrilamid polymer, hidrojel, şişme kinetiği

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

[OXIDATIVE POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN PRESENCE OF 1,4-DITHIOERYTHRITOL]

Ece TÜRKERİ

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU

Each of Ce (IV) and KMnO_4 creates an efficient redox system in conjunction with reductive substances such as alcohol, aldehyde, amino acids and carboxylic acids.

In this study, free-radical polymerization of acrylamide was performed by using both of 1,4 - dithioerythritol- KMnO_4 redox initiator system and 1,4-dithioerythritol- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ redox initiator system in acidic medium at different temperatures. 1,4-dithioerythritol terminated acrylamide polymers, which are water soluble were synthesized. Influences of monomer/initiator molar ratio ($n_{\text{AAm}}/n_{\text{Ce(IV)}}$), temperature and time on both of polymerization yield and polymer molecular weight was investigated for 1,4-dithioerythritol- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ redox initiator system. For 1,4-dithioerythritol- KMnO_4 redox initiator system, influence of change in monomer/initiator molar ratio ($n_{\text{AAm}}/n_{\text{KMnO}_4}$) was investigated.

It is determined that decrease in initiator concentration caused decrease in polymerization yield but increase in polymer molecular weight. Besides, it is determined that increase in reaction temperature caused increase in polymer molecular weight but decrease in polymerization yield. Increasing polymerization time lead to increase in yield but no change in polymer molecular weight.

In 1,4-dithioerythritol- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ redox initiator system, both of particle size distribution via Photon Correlation Spectroscopy and floredance measurements of acrylamide polymer solutions in responce to change in monomer/initiator molar ratios ($n_{\text{AAm}}/n_{\text{Ce(IV)}}$) was investigated. Structure analysis of acrylamide polymers (PAAm), 1,4-dithioerythritol(DTE) and Ce(IV)-DTE redox systems was performed via FT-IR spectroscopic measurements.

Amount of mangan, which is absorbed by acrylamide polymers synthesized in different initiator concentrations by KMnO_4 -DTE redox system was determined by Atomic Absorption Spectroscopy.

Water-swellaable but non-water-soluble N,N'-methylene bis(acrylamide)-acrylamide hydrogels were synthesized by using Ce(IV)-DTE redox system. The influences of change in monomer/crosslinker molar ratio and change in initiator concentration were investigated. The equilibrium swelling ratio increased when the crosslinker ratio was decreased.

Mayıs 2019,91 pages.

Keywords: 1,4-dithioerythritol, cerium(IV) sulfate, redox initiator, acrylamide polymer, hydrogel, swelling kinetic

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	İV
ÖZET.....	V
İÇİNDEKİLER	İX
TABLolar LİSTESİ.....	Xİİİ
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	XİV
GRAFİKLER LİSTESİ.....	XV
BÖLÜM 1 : GİRİŞ.....	1
1.1.Polimerler Hakkında Genel Bilgiler	1
1.1.1.Polimerlerin Sınıflandırılması.....	1
1.1.1.1 Kaynaklarına Göre	2
1.1.1.2. Yapısına Göre	2
1.1.1.2.1. Lineer Polimer.....	2
1.1.1.2.2. Dallanmış polimerler.....	3
1.1.1.2.3. Çapraz Bağlı Polimerler.....	3
1.1.1.2.4. Moleküler Kuvvetlerine Göre	3
1.1.1.2.5. Elastomerler	3
1.1.1.2.6. Elyaf lar.....	3
1.1.1.2.7. Termoplastikler	4
1.1.1.2.8. Sıcaklıkla Sertleşen Polimerler	4
1.1.2. Polimerlerin Sentezlenmesi.....	4
1.1.2.1. Katılma Polimerizasyonu.....	4
1.1.2.2. Kondensasyon Polimerizasyonu	6
1.1.2.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	6
1.1.2.3.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Kinetiği	10
1.1.2.3.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Radikal Oluşturma Yöntemleri ..	11
1.1.3. Redoks Polimerizasyonu.....	12
1.1.3.1. Redoks Sistemler.....	12
1.1.3.2. Peroksit Redoks Sistemler	12
1.1.3.3. Peroksidisülfat Redoks Sistemler.....	13

1.1.3.4. Peroksidifosfat Redoks Sistemleri	14
1.1.3.5. $KMnO_4$ Redoks Sistemi	14
1.1.3.6. Ce(IV) Redoks Sistemi	15
1.1.4. Akrilamid Monomeri Hakkında Genel Bilgiler	17
1.1.4.1. Akrilamidin Fiziksel Özellikleri	17
1.1.4.2. Akrilamidin Kimyasal Özelliği	18
1.1.5. Akrilamid Monomerinin Sulu Çözeltide Serbest Radikal Polimerizasyonu	18
1.1.5.1. Poliakrilamid Hakkında Genel Bilgiler.....	20
1.1.5.2. Poliakrilamidin Kullanım Alanı.....	21
1.1.6. Molekül Ağırlığı	22
1.1.6.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması.....	22
1.1.6.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması	22
1.1.6.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması.....	23
1.1.7. Hidrojeller	25
1.1.7.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması	25
1.1.7.1.1. Bağlı Yan Grupların Yapısına Göre Sınıflandırma.....	25
1.1.7.1.2. Fiziksel Yapılarına Göre Sınıflandırma	25
1.1.7.1.3. Hazırlanma Yöntemlerine Göre	26
1.1.7.2. Hidrojellerin Sentezlenmesi	26
1.1.7.2.1. Kimyasal Reaksiyonlar İle Çapraz Bağlanarak Oluşan Hidrojel Sentezi.....	26
1.1.7.2.2. Işınlanma İle Çapraz Bağlanarak Oluşan Hidrojel Sentezi.....	26
1.1.7.3. Jellerin Faz Geçişi.....	26
1.1.7.3.1. Van Der Waals Etkileşimleri	27
1.1.7.3.2. Hidrojen Bağları.....	27
1.1.7.3.3. İyonik Etkileşimler.....	27
1.1.7.3.4. Hidrofobik Etkileşimler	28
1.1.7.4. Hidrojellerin Şişmesi.....	28
1.1.7.5. Akıllı Polimerler	29
1.1.7.5.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller	29
1.1.7.5.2. pH'a Duyarlı Hidrojeller	30
1.1.7.5.3. Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller	31
1.1.7.5.4. Işığa Duyarlı Hidrojeller	31
1.1.7.5.5. Elektriksel Alana Duyarlı Hidrojeller	31

1.1.7.6. Hidrojellerde Şişme Karakterizasyonu	32
1.1.7.6.1. Dinamik Şişme Çalışmaları	32
1.1.7.6.2. Denge su İçeriği	32
1.1.7.6.3. Şişme Kinetiği ve Difüzyon Türünün Belirlenmesi.....	33
1.1.7.7. Hidrojellerin Kullanım Alanları.....	33
BÖLÜM 2 : MALZEME VE YÖNTEM.....	36
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri	36
2.1.1. Akrilamid	36
2.1.2. Seryum (IV) Sülfat Tetrahidrat	36
2.1.3. Potasyum Permanganat	36
2.1.4. 1,4 Ditiyoeritritol	36
2.1.5. N,N'-Metilenbis(akrilamid) (NMBA)	36
2.1.6. Aseton	37
2.1.7. Sülfürik Asit.....	37
2.2. Kullanılan Araçlar ve Cihazlar	37
2.2.1 Manyetik Karıştırıcı ve Isıtıcı	37
2.2.2. Büret ve Reaksiyon Balonu.....	37
2.2.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR).....	37
2.2.4. UV-Visible Spektrometre	37
2.2.5. Foton Kolerasyon Spektrometresi.....	38
2.2.6. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi.....	38
2.3. Yöntemler.....	38
2.3.1. Ce(SO ₄) ₂ . 4H ₂ O Çözeltisinin Hazırlanması	38
2.3.2. KMnO ₄ Çözeltisinin Hazırlanması	38
2.3.3. Ce(IV)-1,4 Ditiyoeritritol Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu	38
2.3.4. KMnO ₄ -1,4 Ditiyoeritritol Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu.....	39
2.3.5. Verim Hesabı	39
2.3.6. Vizkozite Ölçümü	40
2.3.7. Ce(IV)-DTE Başlatıcılı Akrilamid Jellerinin Sentezlenmesi.....	40
2.3.8. Jellerin Şişme Davranışlarının İncelenmesi.....	41
2.3.9. Jellerin Şişme Kinetiğinin İncelenmesi.....	42
BÖLÜM 3 : BULGULAR.....	43

3.1. Ce(IV)-DTE Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonunda İncelenen Fizikokimyasal Faktörler	43
3.1.1. Başlatıcı Konsantrasyonu Değişikliğindeki Etkiler	43
3.1.2. Sıcaklık Değişimindeki Etki	44
3.1.3. Zamanda Değişikliğin Etkisi.....	45
3.2. Ce(IV)-DTE Başlatıcılı Akrilamid Polimerlerinin Yapılarının İncelenmesi..	46
3.2.1. Farklı Miktarlarda Başlatıcı Kullanarak Sentezlenen Akrilamid Polimerlerinin Sulu Çözeltilerinin Floresans Ölçümleri.....	46
3.2.2. Farklı Konsantrasyonlarda Başlatıcı İçeren Akrilamid Polimerlerinin Partikül Büyüklüğü Dağılımının İncelenmesi.....	48
3.2.3. FT-IR Spektrometre Ölçüm Sonuçları	50
3.2.4. Farklı Konsantrasyonlarda Başlatıcı İçeren Akrilamid Polimerlerinin UV/VIS Spektrometre ile İncelenmesi	52
3.3. KMnO ₄ - DTE Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonunda İncelenen Fizikokimyasal Faktörler	55
3.3.1. Başlatıcı (KMnO ₄) Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi	55
3.4. KMnO ₄ - DTE Başlatıcılı Akrilamid Polimerlerinin Yapılarının İncelenmesi	55
3.4.1. Atomik Absorbsiyon Metodu ile Polimerlerin Absorpladığı Mangan Miktarlarının Saptanması	55
3.5. AAm/NMBA Çapraz Bağlı Jellerin Sentezi ve Şişme Davranışları.....	57
3.5.1. Monomer/Çapraz Bağlayıcı Mol Oranının Etkisi	57
3.5.2. Başlatıcı Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi.....	58
3.6. Jellerin Şişme Kinetiği	59
3.7. Metilen Bisakrilamid – Akrilamid Jellerinin Görüntüsü	62
BÖLÜM 4 : TARTIŞMA VE SONUÇ	63
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ.....	75

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1-1: Akrilamidin fiziksel özellikleri	17
Tablo 3-1: Ce(IV)-DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda polimerizasyon süresinin polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisi.	46
Tablo 3-2: Farklı $n_{\text{AAm/Ce(IV)}}$ oranlarında sentezlenen AAm polimerlerinin sulu çözeltilerinin (0.25 g/100 mL) partikül büyüklüğü özellikler.....	49
Tablo 3-3: Ce(IV)-DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda farklı miktarlarda başlatıcı kullanarak sentezlenen polimer çözeltilerinin absorpsiyon değerlerinin incelenmesi.....	54
Tablo 3-4: KMnO_4 -DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda AAm/ KMnO_4 mol oranının polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisi.	55
Tablo 3-5: KMnO_4 – DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda elde edilen polimerlerin M(II) absorpsiyonun atomik absorpsiyon spektrometresi ile incelenmesi.....	56
Tablo 3-6: $n_{\text{AAm}/n_{\text{Ce(IV)}}}=100$ iken farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelatin şişme kinetik parametreleri	60
Tablo 3-7: $n_{\text{AAm}/n_{\text{Ce(IV)}}}=100$ iken farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelatin şişme kinetik parametreleri	61

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1-1: Polimerlerin sınıflandırma sistemleri	2
Şekil 1-2: Yaygın olarak kullanılan monomerler ve monomerlerden oluşan polimerler	5
Şekil 3-1: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$; $[H_2SO_4]=0.1$ mol/L; $n_{AAm}/n_{NMBA}= 10$ (B), 25(A) olan hidrojellerin görünümü.....	62

GRAFİKLER LİSTESİ

Grafik 3-1: Ce(IV)-DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda AAm/Ce(IV) mol oranının polimerizasyon verimine (▲) ve polimerin molekül ağırlığına (●) etkisi. .	43
Grafik 3-2: Ce(IV)-DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda sıcaklığın polimerizasyon verimine (●) ve polimerin molekül ağırlığına (▲) etkisi.....	44
Grafik 3-3: Ce(IV)-DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda polimerizasyon süresinin polimerizasyon verimine (▲) ve polimerin molekül ağırlığına (■) etkisi.	45
Grafik 3-4: Farklı konsantrasyonlarda başlatıcı kullanılarak sentezlenen akrilamid (AAm) polimerlerinin sulu çözeltilerinin (0.25 g / 100 mL) floresans spektrumları.	47
Grafik 3-5: Ce(IV)-DTE başlatıcılı AAm polimerizasyon reaksiyondaki AAm/Ce(IV) mol oranları ile sentezlenen polimerlerin çözeltisinin (0.25 g polimer/100 mL çözelti) 350 nm' deki floresans şiddeti değerleri arasındaki ilişki..	48
Grafik 3-6 : Farklı konsantrasyonlarda başlatıcı kullanılarak sentezlenen AAm polimerlerinin sulu çözeltilerinin (0.25 g / 100 mL) Zetasizer Nano ZS ile ölçülen partikül dağılımı eğrileri.	49
Grafik 3-7: Polimerizasyon reaksiyonundaki başlatıcı konsantrasyonu ile sentezlenen polimerlerin ortalama çapı arasındaki ilgi.....	50
Grafik 3-8: Akrilamid (AAm), ditiyoeritritol (DTE) ve ditiyoeritritol (DTE) uç gruplarını içeren poliakrilamidin (PAAm) FT-IR spektrumları	52
Grafik 3-9: Farklı konsantrasyonlarda başlatıcı kullanılarak sentezlenen AAm polimerlerinin sulu çözeltilerinin (0.25 g / 100 mL) UV / VIS spektrumları.	53
Grafik 3-10: Ce(IV)-DTE başlatıcılı AAm polimerizasyonunda, farklı miktarlarda başlatıcı kullanılarak sentezlenen polimer sulu çözeltileri (0.25 g polimer/100 mL) için $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}$ oranları ve 252 nm' deki absorban değerleri arasındaki ilişki	54
Grafik 3-11: Polimere bağlanan Mn(II) konsantrasyonu ve polimerizasyon reaksiyonu başlangıcındaki n_{AAm}/n_{KMnO4} arasındaki ilişkinin incelenmesi.	56
Grafik 3-12: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$ ve $[H_2SO_4]=0.1$ mol/L olduğunda farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin süreye bağlı şişme değerleri.....	57
Grafik 3-13: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$ ve $[H_2SO_4]=0.1$ mol/L olduğunda farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin süreye bağlı şişme değerleri.....	58

Grafik 3-14: $n_{\text{AAm}}/n_{\text{NMBA}}=10$ ve $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1$ mol/L olduğunda farklı başlatıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jellerinin süreye bağlı şişme değerleri....	59
Grafik 3-15: $n_{\text{AAm}}/n_{\text{Ce(IV)}}=100$ iken $n_{\text{AAm}}/n_{\text{NMBA}}$ oranının, jellerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi	60
Grafik 3-16: $n_{\text{AAm}}/n_{\text{Ce(IV)}}=100$ iken $n_{\text{AAm}}/n_{\text{NMBA}}$ oranının, jellerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi	61

BÖLÜM 1 : GİRİŞ

1.1.Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

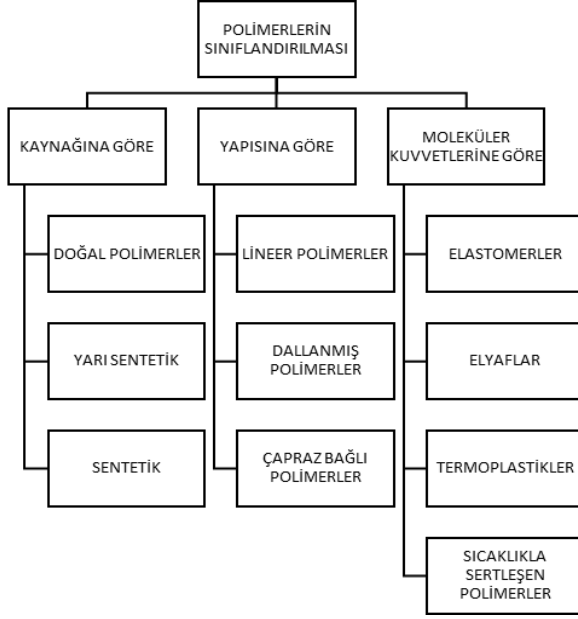
Polimerler, monomer denilen tekrarlayan birimlerin birbirlerine kovalent bağ ile bağlanarak oluşturdukları yüksek moleküler ağırlığa sahip büyük moleküllerdir. Polimerlerin oluşmasını sağlayan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimer molekülleri için moleküllerin büyüklüğünden dolayı polimer zinciri ya da makromolekül terimleri de kullanılmaktadır.

Polimerler hayatın başlangıcından beri DNA, RNA ve proteinler gibi canlı hayatında kritik roller oynayan doğal formlarda yeryüzünde bulunmaktadır. Günümüzün polimer endüstrisinin kökenleri 19. yüzyılda belirli doğal polimerlerin modifikasyonlarını ilgilendiren önemli keşiflerin gerçekleştirilmesi ile başlar. Thomas Hancock 1820 yılında doğal kauçuğu sıvılaştırarak, çeşitli katkıların kauçuk içinde homojenize edilmesini ve biçimlendirme işlemini kolaylaştırmıştır. Charles Goodyear doğal kauçuğu sülfür ile ısıtarak elastik özelliklerini iyileştirerek yapışkanlığını gidermiştir.

Polimer günümüzde hemen hemen her alanda kullanılmakta olup, plastik, sentetik, boyalar, kauçuk gibi malzemelerin üretiminde yer almaktadır. Multi-disipliner alanlarda önemi gitgide artmaktadır (Chanda, 2018).

1.1.1.Polimerlerin Sınıflandırılması

Günümüzde kullandığımız çoğu nesne polimer kaynaklıdır. Bu sebeple polimerleri incelemeye başlamak için öncelikle sınıflandırmak gerekir. Polimerler çeşitliliklerinden dolayı aşağıda belirtildiği gibi çoklu sınıflandırma sistemlerine gerek duyar.



Şekil 1-1: Polimerlerin sınıflandırma sistemleri

1.1.1.1 Kaynaklarına Göre

Polimerler kaynaklarına göre doğal, sentetik ve yarı-sentetik polimerler olmak üzere 3 sınıfa ayrılırlar. Doğal polimerler bitki ve hayvan kaynaklıdır. Kauçuk, selüloz ve protein gibi örnekleri mevcuttur. Biyopolimer olarak adlandırılan biyolojik olarak parçalanabilir olan polimerler de mevcuttur. İnsanlar tarafından laboratuvarında doğal polimerleri taklit edilmesi ile hazırlanan polimerlere sentetik polimerler denir. Plastik ve PVC bu gruba girer. Yarı sentetik polimerler doğal kaynaklardan kimyasal ve fiziksel işlemler ile türetilir. Örnek olarak rayon ve terilen bu gruba girer.

1.1.1.2. Yapısına Göre

1.1.1.2.1. Lineer Polimer

Bu polimerlerde, monomerler uzun ve düz bir zincir oluşturacak şekilde birbirlerine bağlıdır. Bu zincirlerin yan zincirleri bulunmaz. Birçok alanda kullanım alanları bulmakta olan bu polimerler genellikle elektrik kabloların ve hortumların yapımında kullanılırlar. Polimerler yapı birimlerine göre farklı erime noktalarına farklı yoğunluklara sahiptir.

1.1.1.2.2. Dallanmış polimerler

Farklı yan zincirlere sahip uzun düz zincir yapısındadırlar. Molekülleri düzensiz yapıda olduğundan dolayı düşük yoğunluğa ve düşük erime noktalarına sahiptirler.

1.1.1.2.3. Çapraz Bağlı Polimerler

Farklı zincirlerin birbirleri ile kovalent bağ ile bağlanması sonucu oluşurlar. Birim hacimdeki bağlantı noktası sayısına çapraz bağ derecesi denilmektedir. Ağ yapılarından dolayı sert, rijit ve kırılabilir özelliktedirler. Çapraz bağlı polimerler birbirine kovalent bağlı uzun zincirlerinden oluştukları için çözücülerde çözünmezler. Fakat kimyasal yapılarına bağlı olarak çözücülerini absorblayabilirler.

1.1.1.2.4. Moleküler Kuvvetlerine Göre

Moleküler kuvvetler, bir molekül içindeki atomları bir arada tutan kuvvetlerdir. Polimer molekülünde kovalent bağlar atomları birbirine bağlarlar. Moleküller arası kuvvetler ise polimer moleküllerinin birbirine bağlanmasını sağlarlar. Dayanıklılık, sertlik ve elastiklik gibi polimerlerin mekanik özellikleri Van-der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları gibi moleküller arası kuvvetlere dayanır.

1.1.1.2.5. Elastomerler

Doğada elastik olan kaçuk benzeri katı polimerlere elastomerler denir. Bu elastomerik polimerlerde, polimer zincirleri birbirlerine en zayıf moleküller arası kuvvetler ile bağlıdırlar. Bu zayıf kuvvetler polimerin gerginleştirilmesine imkan verir. Gerginleşmeyi sağlayan stres ortadan kaldırıldığında polimer zincirleri arasında bulunan az miktardaki çapraz bağ polimerin orijinal şekline geri dönmesini sağlar.

1.1.1.2.6. Elyaf

Bu sınıf polimerler, iplik benzeri yapıdadırlar ve kolaylıkla dokunabilirler. Zincirler arasında daha az elastikiyet ve yüksek kopma mukavemeti sağlayan

hidrojen bağları veya dipol-dipol etkileşimleri gibi güçlü moleküller arası kuvvetler bulunur. Elyafaların kesin ve yüksek erime noktaları vardır.

1.1.1.2.7. Termoplastikler

Termoplastik polimerlerde polimer zincilerini Van-der Waals kuvvetleri gibi molekülleri arası kuvvetler bir arada tutar. Bu polimerler ısıtıldıklarında yumuşarlar ve soğutulduklarında sertleşirler. Herhangi bir çapraz bağ içermezler ve ısıtıldıklarında kolayca şekil verilirler.

1.1.1.2.8. Sıcaklıkla Sertleşen Polimerler

Bu polimerler doğada yarı akışkan ve düşük molekül kütlesine sahiptirler. Isıtıldıklarında polimer zincirleri arasında çapraz bağlanmalar meydana gelerek sert ve erimez bir yapı oluştururlar.

1.1.2. Polimerlerin Sentezlenmesi

Carothers'in sınıflandırmasına istinaden sentetik polimerik maddeler kondenzasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu ile meydana gelirler. Polimerizasyon kinetiklerine göre ise basamak ve zincir polimerizasyonu olarak da ikiye ayrılır (Charles ve Carraher, 2003, ss. 660-679).

1.1.2.1. Katılma Polimerizasyonu

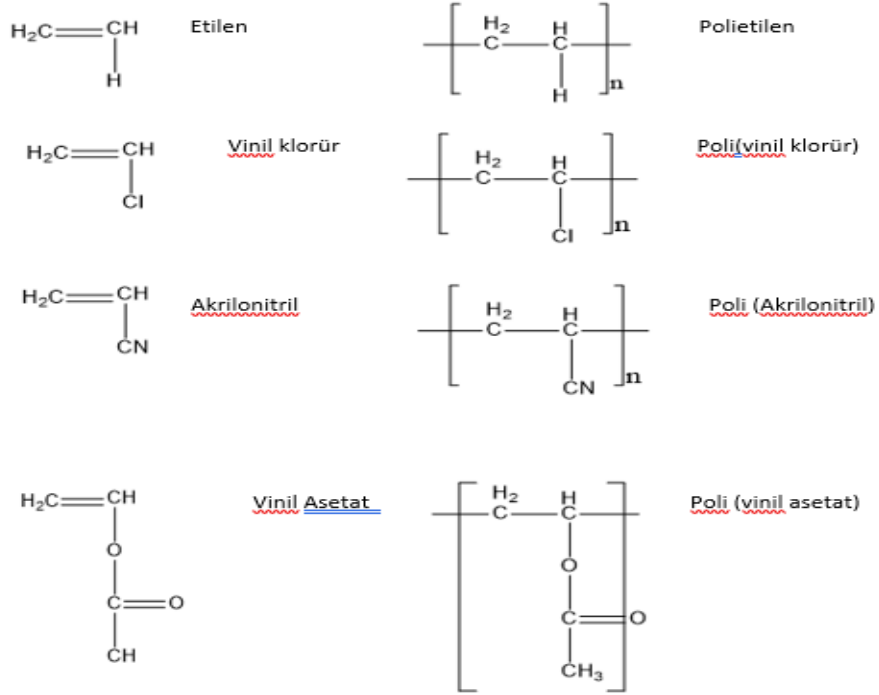
Bu tip polimerler çift ya da üçlü bağ içeren monomer moleküllerinin ardışık olarak eklenerek zincir oluşturmaları ile meydana gelirler. Bu proseste su veya alkol gibi yan ürünler meydana gelmez.

Katılma polimerleri her zaman kendi monomerleri ile aynı empirik formüle sahiptirler.

Ortamda bir monomer varlığında aktif yapılar olan katalizör veya başlatıcı bir bileşik ile zincir polimerizasyon reaksiyonu başlar. Aktif yapılar ile monomerin çift bağı açılır ve monomere bağlanır. Bu şekilde yeni bir aktif merkez meydana gelir. Yine bir monomer katılması ile aktif merkezlerin oluşması sağlanır. Her defasında

aktif merkez daha fazla monomer taşır. Aktif merkezlere monomer molekülleri hızlı ve ardı ardına katılırlar. Bu şekilde büyük polimer zinciri oluşur.

Aktif merkez zincir taşıyıcı bir iyon ya da çiftleşmemiş elektronu bulunan serbest radikal denilen bir etkende olabilir. Serbest radikaller kullanılarak bir katılma polimerizasyonu başlatılırsa, bu yöntem serbest radikal polimerizasyonu denir. Katılma polimerizasyonu iyonik karakterdeki aktif merkez kullanılarak yapılırsa iyonik katılma polimerizasyonu denilir ve aktif merkezin yapısının anyon veya kation olmasına bağlı olarak anyonik ve kationik katılma polimerizasyonu olarak incelenir. Katılma polimerizasyonlarında yaygın olarak kullanılan monomerler ve oluşan polimerleri aşağıda gösterilmektedir (Charles ve Carraher, 2003, ss. 660-679).



Şekil 1-2: Yaygın olarak kullanılan monomerler ve monomerlerden oluşan polimerler

Katılma polimerizasyonlarında ilk başlarda yüksek mol ağırlıklı polimer meydana gelir. Polimerizasyon süresince yüksek mol ağırlıklı polimer ve reaksiyona girmemiş monomerler bulunur. Tepkimenin ilerlemesi ile monomerlerin polimere dönüşümü artar ancak polimerin molekül ağırlığı artmaz.

1.1.2.2. Kondensasyon Polimerizasyonu

Basamaklı polimerizasyonunun ekonomide önemli yeri vardır. Basamaklı polimerizasyon sonucu oluşan büyük moleküler iki ya da daha fazla fonksiyonel gruplardan içeren moleküllerin reaksiyonlarından meydana gelirler. İki monomerin birleşmesi sonucu, su, alkol veya amonyum gibi ufak moleküller oluşur.

Kondensasyon, üretan oluşumu, ester değişimi, Diers-Alder katılması, aromatik nüleofilik yerdeğiştirme tepkimeler ile basamaklı polimerler sentezlenebilmektedir. Ancak kondensasyon polimerizasyonu ile basamaklı polimerlerin sentezlenmesi laboratuvar sentezlerinde ve ticari üretimlerde daha uygulanabilir bir yöntem olduğundan dolayı, basamaklı polimerizasyonu için kondensasyon polimerizasyonu kavramı kullanılmaktadır.

İki molekül tepkimeye girerek dimer oluştururlar. Bu dimerler başka dimerlerle reaksiyona girmesi sonucu tetramer meydana getiriler veya dimerler monomerler ile reaksiyona girerek trimer meydana getirirler. Polimerleşme süresince ortamda her büyüklükte polimer zincirleri bulunmaktadır. Gerçekleşen zincir büyümesi sırasıyla ve yavaş gerçekleşmektedir. Polimerizasyon reaksiyonları sonucunda polimerin molekül ağırlığı artmakta ve yüksek mol kütleli polimer polimerizasyon reaksiyonunun sonlarında doğru meydana gelir. Üç veya dört fonksiyonlu grupları olan moleküllerin polimerizasyona katılması ile dallanmış polimerler oluşabilmektedir.

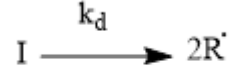
Etilen glikol ile adipik asit bifonksiyonel moleküllerin arasında kondensasyon polimerizasyonu oluşarak poliester sentezi meydana gelir. Oluşan polimer molekülü yüksek molekül ağırlıklı lineer bir polimerdir. Poliüretanlar, polieterler, poliamitler, üreformaldehitler gibi polimerler kondensasyon polimerizasyonu ile meydana gelirler.

1.1.2.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Elektriksel olarak nötral çiftleşmemiş elektron içeren serbest radikaller ile başlatılan polimerizasyonlardır. Radikaller ile polimerizasyon başlar ve radikaller ile zincir büyümesi gerçekleşir. Serbest radikal polimerizasyonu ile vinil, metil, vinil asetat, etilen gibi doymamış bağlar içeren monomerler polimerleştirilir.

Başlama, ilerleme ve sonlanma olmak üzere 3 aşamada serbest radikal polimerleşmesi gerçekleşir.

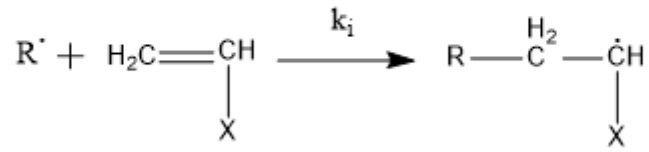
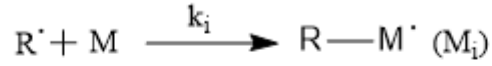
1) Başlama: Başlatıcı radikal vermek üzere ayrılır.



I : Başlatıcı

k_d : reaksiyonu hız sabiti

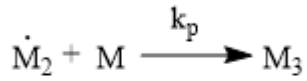
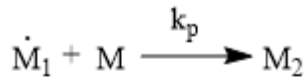
Başlatıcı homolitik ayrışarak bir çift radikal meydana gelir. Monomer, oluşan R^{\bullet} radikale katılarak M_i zincir başlatıcı radikali oluşur.

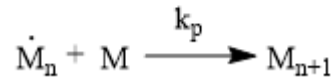


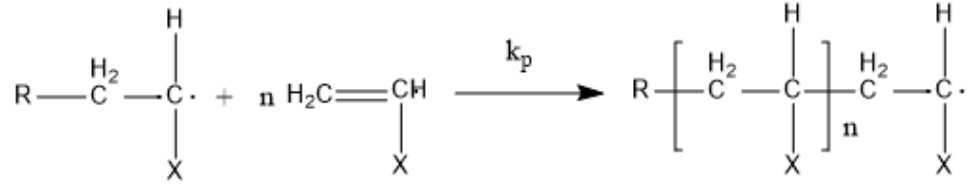
M: Monomer molekülü

k_i : hız sabiti

2) İlerleme: Oluşan zincir radikali, monomer moleküllerinin katılımı ile büyür.







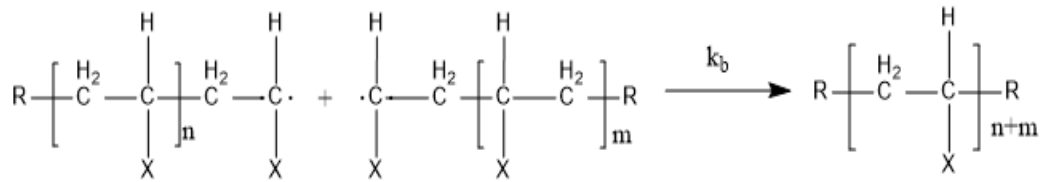
k_p : ilerleme reaksiyonun hız sabiti

Bu aşamada reaksiyona binlerce monomer zincire katılabilir ve böylelikle zincir büyür. İlerleme reaksiyonu yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşur ve çok büyük hızla devam eder.

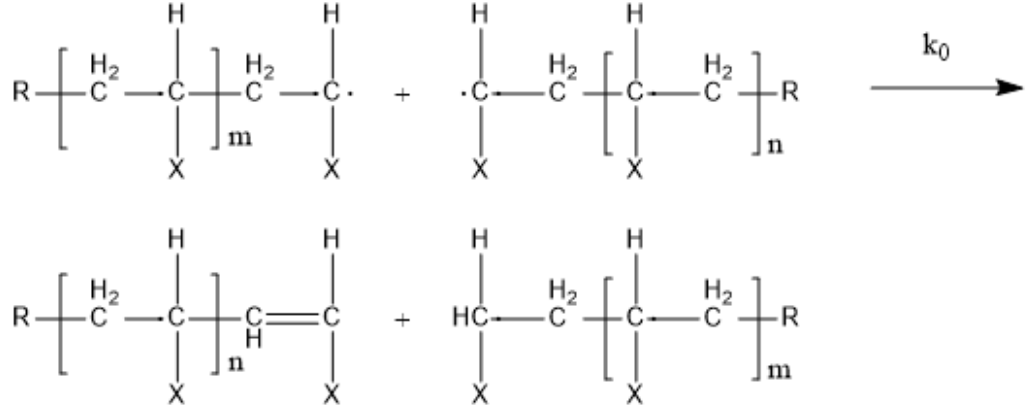
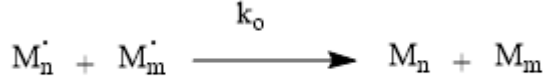
3) Sonlanma: Aktif radikaller, aktifliklerini çeşitli şekillerde reaksiyona girerek kaybederler ve polimerleşme durur. Radikallerin karşılıklı reaksiyona girme olasılığı radikal sayısının fazla olmasına bağlı olarak arttığından zincirin kısa olmasına neden olur. Uzun zincirli polimerler radikal konsantrasyonunun düşük olması ile gerçekleşir. Farklı şekillerde polimerizasyonun sonlanması gerçekleşebilir (Allen ve Bevington, 1989).

a) Polimerizasyon iki aktif zincirin birbiri ile etkileşimi sonucu sonlanabilir. Bu durum iki şekilde gerçekleşir:

1- Birleşme ile sonlanma: Aktif iki zincir birleşerek kendilerinden daha uzun bir zincir oluştururlar.



2- Orantısız sonlanma: Aktif iki zincirlerden biri diğerine bir hidrojen atomu transfer eder. İki polimer zinciri de ilk uzunlukları değişmez. Zincirlerden biri doymuş, diğerinde doymamış son grupları olan ölü polimerler oluşur. Çoğalan radikallerde büyümenin sona ermesine ölü polimer denilir. Sonlanma hız sabiti değeri, ilerleme reaksiyonu hız sabiti değerinden büyüktür.



k_b : birleşme ile sonlanma hız sabiti

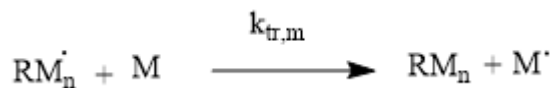
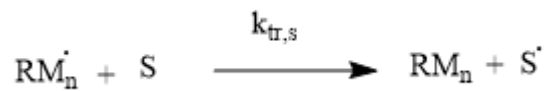
k_0 : orantısız sonlanma hız sabiti

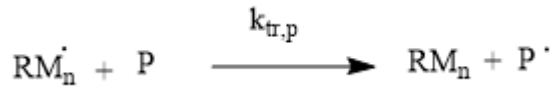
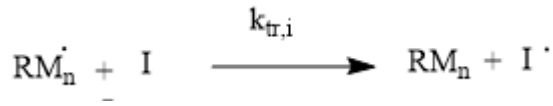
b) Başlatıcı radikaliyle aktif büyüyen bir zincirin reaksiyona girmesi ile sonlanma gerçekleşebilir.



c) Safsızlıklarla sonlanma: Ortamda bulunan önleyici, geciktirici gibi safsızlıklarla oluşan radikallerin reaksiyona girmesi sonucu sonlanma meydana gelebilir.

d) Zincir transferi: Transfer reaksiyonlarının sonucu, yeni radikaller oluşurken zincirin büyümesi durur. Oluşan yeni radikaller yeterince aktif ise yeni bir zincir oluşmaya başlar. Transfer reaksiyonları çözücüye, monomere, başlatıcıya, polimere veya polimerin molekül ağırlığının ayarlanması için ortama katılan maddelere olan transferlerdir. İlgili reaksiyon denklemleri aşağıdaki gibidir.





M: Monomer

I: Başlatıcı

P: Polimer

k_{tr} : zincir transferi reaksiyon hız sabiti

Transfer başlatıcıya ise verimin düşmesine neden olur. Transfer polimer zincirine ise zincirin uzunluğu değişmez fakat dallanma meydana gelir.

1.1.2.3.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Kinetiği

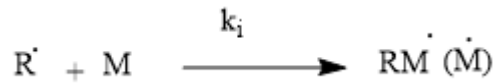
Radikal oluşumu reaksiyon kinetiği;

$$R_i = d[R^{\cdot}]/dt = -2(d[I]/dt) = 2f \cdot k_d \cdot [I]$$

[I] : Başlatıcı konsantrasyonu

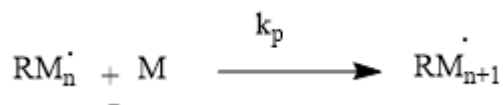
f: Başlatıcı etkinliği

Başlama basamağı için;



$$R_i = k_i \cdot [R^{\cdot}] \cdot [M]$$

İlerleme basamağı için;



$$R_p = -d[M]/dt = k_p \cdot [M] \cdot [M^{\cdot}]$$

Sonlanma basamağı için;

$$R_t = -d[M^*]/dt = k_t \cdot [M^*]^2$$

k_t : Birleşme ve orantısız sonlanma ile gerçekleşen sonlanma reaksiyonlarının hız sabitleri toplamı

Serbest radikal derişimi polimerizasyon reaksiyonunun başlangıcında başlatıcı hızla bozunduğu için fazladır. Radikaller sonlanma reaksiyonlarında harcanır. R_i radikal oluşum hızı ve R_t radikal yok olma hızı radikal polimerizasyon reaksiyonlarının kararlı durumunda eşitliği söz konusudur. Bu durumda;

$$2f \cdot k_d \cdot [I] = k_t \cdot [M^*]^2$$

söz konusudur. Oluşan denklemden M^* çekildiğinde

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

elde edilir ve bu denkleme büyüme hızı eklendiğinde;

$$R_p = k_p [M] [M^*] = k_p \left(\frac{2f k_d}{k_t} \right)^{1/2} I^{1/2} \cdot [M]$$

Denklemini oluştur. Büyüme hızı, başlatıcı konsantrasyonun $[I]^{1/2}$ 'nci kuvvetine ve monomer konsantrasyonunun $[M]$ 1. Kuvvetine bağlıdır (Allen ve Bevington, 1989; Tsuruta, 2001).

1.1.2.3.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Radikal Oluşturma Yöntemleri

Başlatıcı ya da katalizör denilen maddelerin ışık, radyasyon, ısı ile homolitik parçalanması veya kimyasal yöntemler ile serbest radikaller oluşur. Monomerlerle reaksiyona giren bu radikaller aktif merkez oluşturmak üzere bir süre kararlı olurlar. Aşağıdaki tepkimeler ile radikal oluşumu sağlanır.

- Redoks tepkimeler ile radikal oluşumu

- Isıl bozunma ile radikal oluşumu
- Görünür bölge ve UV ışınları ile fotokimyasal yöntemlerle radikal oluşumu
- γ veya x yüksek enerjili ışınlar ile radikal oluşumu
- Elektrokimyasal yöntem ile radikal oluşumu

1.1.3. Redoks Polimerizasyonu

İlk olarak Almanya'da 1937 yılında keşfedilmiş ve 1945 yılında Amerika'da, 1946 yılında İngiltere'de olmak üzere sulu ve emülsiyon polimerizasyonundaki indüksiyon periyodunun oksidan başlatıcısına bir indirgen madde ekleyerek uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Genel olarak suda çözünen ve oda sıcaklığı koşullarında indirgenme/yükseltgenme tepkimeleri ile radikal üreten bileşiklerdir. Redoks başlatıcılar genel olarak indirgen madde hızlandırıcı veya aktive edici, katalizör ya da başlatıcı madde olarak okside ediciler olarak bilinmektedir.

Redoks polimerizasyon reaksiyonları kısa indüklenme periyodlarına sahipken, düşük enerji aktifleşmesine sahiptir. Bu durum polimerizasyon reaksiyonlarının düşük sıcaklıklarda ve dallanmış yapıda polimerlerin sentezlenmesini mümkün kılar. Redoks polimerizasyon reaksiyonlarında ara ürün olarak oluşan geçici radikaller deneysel kanıt oluşturur ve bu reaksiyonların mekanizmalarına ışık tutar. Ayrıca uç grup olarak radikallerin tanımlanmasını sağlar (Charles ve Carraher, 2003, ss. 660-679).

1.1.3.1. Redoks Sistemler

Radikaller indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları sonucu oluşarak polimer reaksiyonunun başlatır. Çok geniş sıcaklık aralığında ve düşük sıcaklıklarda bile bu tür başlatıcılar radikal oluşumunu gerçekleştirebilir.

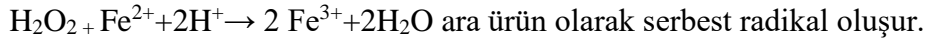
1.1.3.2. Peroksit Redoks Sistemler

Vinil monomerlerin polimerizasyonunda organik peroksitler (Kümen hidroperoksit, benzoil peroksit v.b.) ve inorganik peroksitler (H_2O_2) yaygın şekilde kullanılmaktadırlar.

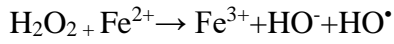
Hidrojen Peroksit Sistemler; H₂O₂ suda çözünebilen en basit peroksittir. Fe²⁺-H₂O₂ içeren klasik redoks çifti, akrilonitril, metilakriliat ve metilmetakrilat polimerizasyonunda kullanılmış olan Fenton ayıracıdır. Kinetik analizlerden hidroksil radikallerinin polimerizasyon başlatıcıları oldukları tespit edilmiştir. Başka metalik iyonlarda H₂O₂ ile indirgeyici madde olarak kullanılabilir. Başka

H₂O₂ ve Fe²⁺'in reaksiyonu;

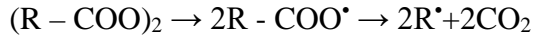
a) Fe²⁺ fazlasında



b) H₂O₂'ye karşılık gelen Fe(II) iyonu peroksit daha fazla olduğu zaman daha az oksitlenir.



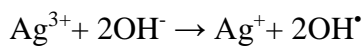
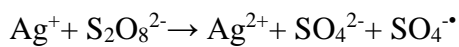
Benzoil peroksit sistemler; Benzoil peroksit hem susuz hem de sulu ortam polimerizasyonunda kullanılan en etkili organik peroksittir ve termal parçalanma reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



1.1.3.3. Peroksidisülfat Redoks Sistemler

Hidrazin, hidroksilamin, hidrojen Sülfid, tioller, kükürdün çeşitli oksiasit tuzları gibi indirgenler, polihidrik fenoller, Fe, Ag, Cu, Ti gibi metal katyonlar ve ferrisiyanid ve kobalt kompleksleri gibi kompleks iyonlar gibi maddelerle peroksidisülfatlar birleşerek güçlü redoks başlatıcıları meydana getirirler.

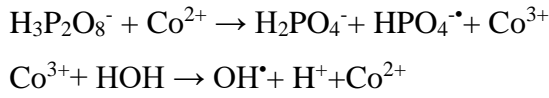
K₂S₂O₈ – Ag⁺ redoks sistemi;



1.1.3.4. Peroksidifosfat Redoks Sistemleri

Vinili polimerleşmesi için yeni bir başlatıcı olarak peroksidifosfat geliştirilmiştir. Akrilonitril ve metil metakrilatın polimerleştirilmesi için Ag^+ , V^{5+} , Co^{2+} asitlerle birlikte peroksidifosfat redoks sistemi meydana getirilmiştir (Saraç, 1999, ss. 1149-1204; Misra ve Bajpai, 1982, ss. 61-131).

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



1.1.3.5. $KMnO_4$ Redoks Sistemi

$KMnO_4$ ile birlikte malik, laktik, tartarik, sitrik, glikolik, pirüvik asit gibi hidroksi asitler ya da organik asitler akrilamid ve diğer vinil monomerlerin polimerizasyonunda redoks çifti olarak kullanılabilirler. Akrilamidin sulu polimerizasyonu $KMnO_4$ – hidroksi asit reaksiyonu ile başlatıldığında öncelikle permanganat monomer ile reaksiyona girer ya da reaktif olan Mn^{3+} üreterek asitte çözünür ve mangandioksit üretir. Meydana gelen Mn^{4+} ya da Mn^{3+} iyonları asit ile reaksiyona girerek polimerizasyonu başlatan aktif serbest radikalleri üretir (Palit, ve Konar, 1962, ss. 609-615 ; Saraç, 1999, ss. 1149-1204).



Bu çalışmada akrilamidin, sulu asidik ortamda, $KMnO_4$ – 1,4 ditiyoeritritol (DTE) redoks başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve DTE uç gruplu polimerler elde edilmiştir.

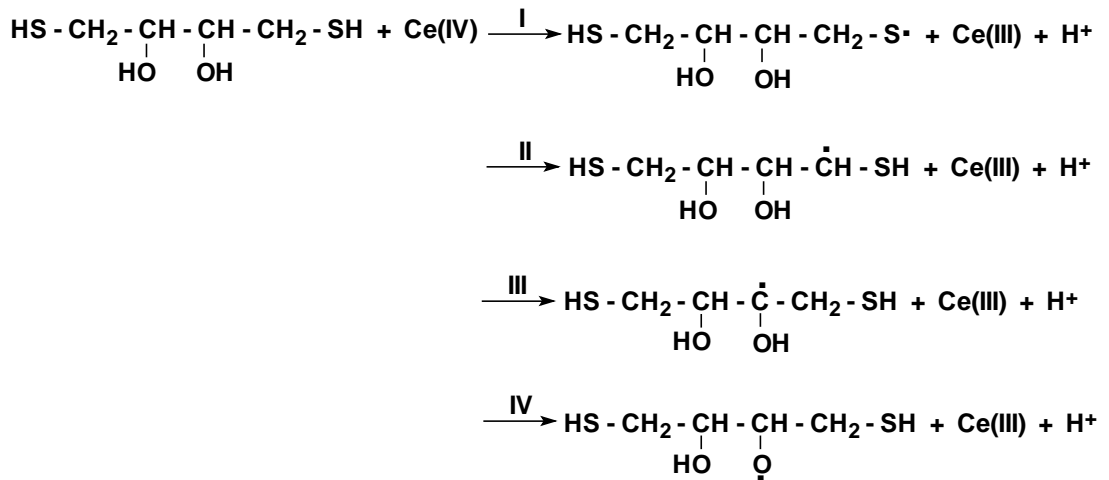
Erbil ve diğ. (Erbil ve Hekimoğlu ve Saraç, 1999, ss. 7409-7415) kelat oluşturucu dietilentriamin pentaasetik asit ve nitrilotriasetik asit maddeleri ile $KMnO_4$ 'ın oluşturduğu redoks çiftlerinin sulu ortamda akrilamid, metil metakrilat ve akrilonitril monomerlerinin polimerizasyonunu incelemişlerdir.

Misra ve Bajpai (Misra ve Bajpai, 1982, ss. 61-131) akrilamidin sulu ortamda $KMnO_4$ – laktik asit redoks çifti ile polimerizasyonu üstüne çalışmışlardır ve bu mekanizmada en hızlı radikal oluşumunun gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

1.1.3.6. Ce(IV) Redoks Sistemi

Vinil monomerlerin polimerizasyonunda seryum iyonu tek başına veya indirgeyici maddeler (aldehitler, alkoller, karboksilli asitler, amino asitler, hidroksiasitler gibi) ile birlikte kullanılabilir (Özeroğlu ve Kurtoğlu, 2001, ss. 1053-1059).

Bu çalışmada akrilamidin, sulu asidik ortamda, Ce(IV) sülfat - 1,4 ditiyoeritritol (DTE) redoks başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve DTE uç gruplu polimerler elde edilmiştir. Serbest radikal oluşturan mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir.



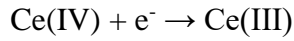
Düşük S-H bağ enerjisi nedeniyle, DTE radikalinin I nolu reaksiyonda oluşumu çok daha yüksek olasılıklıdır (Özeroğlu ve Sezgin S, 2007, ss. 1053-1059; Pramanick ve Chatterjee, 1980, ss. 311-319).

Seryum tuzları: Seryum (IV) en çok kullanılan oksidasyon aracıdır ($E^0_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}} = 1.61 \text{ V}$). Sulu çözeltide Ce(OH)_2^{2+} ve Ce(OH)_3^+ iyonlarını vererek yükü büyük olduğundan dolayı hidrolize olur. Çözeltileri asitli ortamda hazırlanır

çünkü nötral veya zayıf asitli çözeltilerde hidrolize olur. Ce(IV), oksalik asit demir tuzları, halojen asitleri, sülfürik asit, asit çözeltisindeki hidrojen peroksit ile kolaylıkla indirgenir. Asit çözeltileri içinde, kurşun dioksit ile bazikleştirilmiş çözeltilerde, gümüş katalizli amonyum persülfat çözeltilerinde seryum tuzları, hipokloritlerle ve alkali permanganat ile oksitlenir. Anyona bağlı olarak seryum tuzları 1,87 – 1,28 V redoks potansiyeline sahiptir.

Ce (IV) sülfat'ın pahallı olması hidroliz olması ve kompleks oluşturması gibi dezavantajları vardır. Ancak iyi yükseltgen olan çözeltilerinin bazı avantajları şunlardır:

- a) Oldukça kararlı çözeltiler olup, uzun zaman asidik çözeltilerde beklese dahi bozunmamaktadır. Kısa zamanda kaynatılabilirken, konsantrasyonunda önemli bir değişiklik meydana gelmez.
- b) İndirgen madde tayininde yüksek derişimlerdeki HCl çözeltileri kullanılabilir.
- c) Büret ya da volümetrik cihazlarda 0,1 N Ce (IV) sülfat çözeltilerinin okunmasında yanlışlığa neden olmayacak kadar sarı renklidir. Renksiz ortamda çalışılması Ce(IV) iyonu renksiz olduğundan dolayı kolaylık sağlar.
- d) Ce(IV) sülfatın mol ağırlığı eşdeğer ağırlığına eşittir. Bu şekilde Ce(IV) sülfatın indirgen maddelerle reaksiyonu bir elektron alışverişi ile meydana geldiği bilinmektedir.



- e) Ce(IV) konsantrasyonundaki değişimin, Ce(III) iyonlarının renksiz olduğundan dolayı kolaylıkla izlenmesini sağlar.
- f) Bir çok madde ile nötralize edilebilir. Örneğin arsenik asit, sodyum oksalat, saf demir, susuz potasyum siyanür gibi.
- g) Ortamın bileşimi değiştirilerek oksidasyon gücü ayarlanabilir çünkü redoks potansiyeli ortamdaki asidin tür ve konsantrasyonuna bağlıdır (Mark ve Othmer, 1979; Apak, 1997).

1.1.4. Akrlamid Monomeri Hakkında Genel Bilgiler

Akrlamid ($\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$) beyaz solid katı kristal görünümdeki, molekül ağırlığı 71.08 g/mol olan bir maddedir. Akrlamid, ilk olarak Moureo tarafından 1893 senesinde üretilmiş ve ticari üretimi 1954 senesinde başlamıştır. Akrlamid endüstriyel açıdan önemli ve özellikleri en iyi bilinen monomerdır.

1.1.4.1. Akrlamidin Fiziksel Özellikleri

Akrlamid kolay işlenebilen, katı halde, stabilitesini inhibitör olmadan da koruyan bir maddedir. Serbest başlatıcılarla kolayca polimerleşebilmesi nedeniyle bilimsel araştırmalarda tercih edilen ve ticari olarak temin edilen bir maddedir. Akrlamid monomerinin sahip olduğu önemli fiziksel özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 1-1: Akrlamidin fiziksel özellikleri

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

1.1.4.2. Akrilamidin Kimyasal Özelliği

Akrilamidin relatif merkezleri yapısında bulunan çift bağ ve amid grubudur. Akrilamidin amid fonksiyonel grubunda meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

- 1-Hidroliz olarak akrilik asit meydana gelir.
- 2- Akrilonitrilin dehidratasyon sonucu oluşur.
- 3-Hidroliz olarak akrilik esterler meydana gelir.
- 4-Bazik ortamda aldehitlerle kondenzasyondan alkoller meydana gelir.

Akrilamidin çift bağında oluşan reaksiyonlar; merkaptanlara, aminlere, amonyağa, hidroksi bileşiklerine, bisülfat iyonuna katılma reaksiyonlarıdır (Snell ve Hilton, 1967; Considine, 1974.)

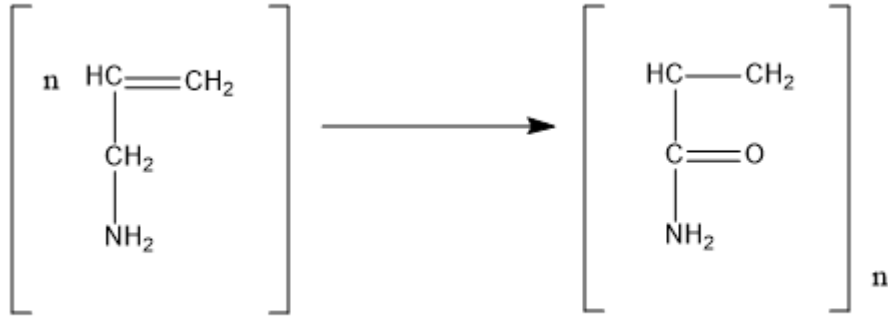
1.1.5. Akrilamid Monomerinin Sulu Çözeltide Serbest Radikal

Polimerizasyonu

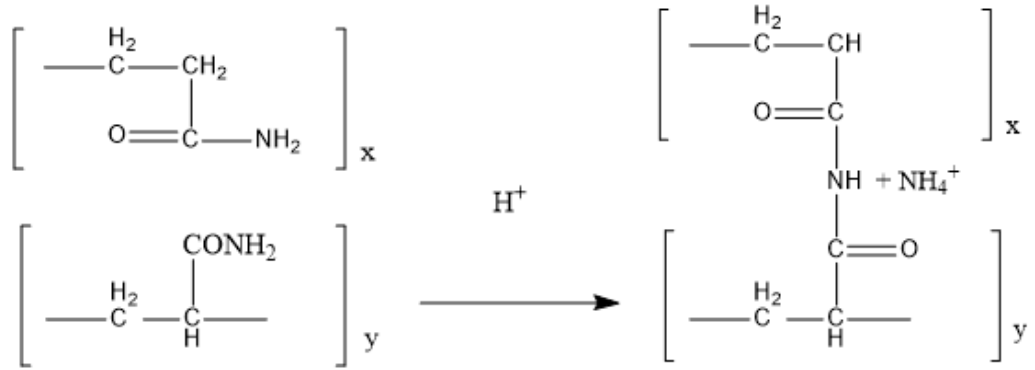
Polimerizasyon işleminde tüm radikal kaynakları, redoks çiftleri dahil olmak üzere, akrilamid kolay polimerize olduğundan dolayı rahatlıkla kullanılabilir. Serbest radikal varlığında akrilamid hızlı ve yüksek polimerik ürünler meydana getiren bir monomerdur. Başlatıcı olarak peroksitler, persülfatlar, azo bileşikler fotokimyasal sistemler, redoks çiftleri, X ışınları kullanılarak akrilamidin serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirilebilir.

Serbest radikal polimerizasyonuna sulu çözeltideki vinil polimerizasyonu uygun olduğundan, genel olarak sulu çözeltideki polimerizasyon kullanılır. Polimerizasyon sonucu elde edilen sulu çözeltideki polimer aseton veya metanolde çöktürülür. Çözünmeyen ürünler sıcaklığın 100°C üzerinde gerçekeştiği polimerizasyonlarla elde edilir. Çöktürülen polimer süzülerek ortamdaki ayrıştırılır ve düşük sıcaklıkta kurutulur ve muhafaza edilir. Akrilamidin çözünmediği organik çözücüler varlığında da çözelti polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilebilir. Bu şekilde gerçekeşen polimerizasyonda polimerler kısa zamanda çöker ve kurutma işlemi ortadan kalkar. Ancak sonuğa düşük moleköl ağırlıklı polimer elde edilmesinden dolayı bu yöntem çok tercih edilmemektedir.

Polimerizasyon reaksiyonunun en basit denklemi aşağıdaki gibidir.



Oluşan polimer suda çözünen polimerdir. Yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresine ve derişik çözeltilerde gerçekleşen polimerizasyon sonucu suda çözünmeyen ürünler oluşabilir.



25°C'de Başlama, ilerleme ve sonlama aşamalarıyla gerçekleşen serbest radikal polimerizasyonu hız sabitleri aşağıdaki gibidir.

$k_p = 1,80 \cdot 10^4 \text{ lt. mol}^{-1} \cdot \text{sn}^{-1}$ zincir büyümesi

$k_t = 1,45 \cdot 10^7 \text{ lt. mol}^{-1} \cdot \text{sn}^{-1}$ zincir sonlanması

$k_{tm} = 2,2 \cdot 10^{-1} \text{ lt. mol}^{-1} \cdot \text{sn}^{-1}$ monomere transfer için

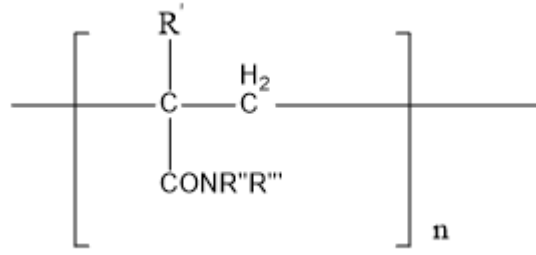
k_p / k_t sonucu düşüktür olmasından k_t 'nin de küçük olduğu anlaşılmaktadır. Sonuç olarak az başlatıcı konsantrasyonlarda bile akrilamid monomerinin diğer monomerlerden daha kolay polimerize olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan

polimerizasyonun hızlı gerçekleştiği, zincir boyunun uzun olduğu ve molekül ağırlığının oldukça yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

Polimerin molekül ağırlığı, polimerizasyonda monomer, başlatıcı veya elektrolit konsantrasyonun, polimerizasyon sıcaklığının değiştirilmesi ile ayarlanabilmektedir. Merkaptanlar, vanadyum iyonları ve demir, alkoller, organik tuzlar ve diğer transfer maddeler ile molekül ağırlığı ayarlanabilmektedir. Organik tuzların bazıları ile de bu ayarlama çok etkili olmaktadır (Snell ve Hilton, 1967; Collinson ve Oainton ve McNaughton, 1957, ss. 489-498).

1.1.5.1. Poliakrilamid Hakkında Genel Bilgiler

Akrilamid ve türevlerinin genel formülü aşağıdaki gibidir.



Temiz jeller, yumuşak zamklar ve sert plastikler monomerlerden sentezlenen polimerler içinde yer almaktadır. Düşük sıcaklıkta eriyen ve daha kolay çözünen polimerlerin molekül ağırlığı düşük olan polimerlerdir. Pirollerin veya polietilen oksid türevlerinin birleşmesi ile filmler belli bir dereceye kadar plastikleşebilirler.

Kimyasal iyileştirmeler veya kopolimerizasyon ile daha iyi sonuçlar elde edilebilir.

Katı poliakrilamid sert ve camsı madde olup, higroskopiktir ve iyonik karakterlerin artmasıyla nem absorpsiyon hızı artar. Diğer polielektrolitlerle poliakrilamidler karşılaştırıldığında termal stabilitesi yüksektir. Yüksek sıcaklıkta uzun süre ısıtıldığında bozunur. Kuru poliakrilamide uygulanan kurutma ve öğütme şekline bağlı olarak pul, boncuk, granül vb. gibi çeşitli yapılar elde edilebilir.

Poliakrilamid yüksek molekül ağırlıklıdır. Asetik, laktik, akrilik ve klorlanmış asetik asitler gibi bazı asitler, etilen glikol, gliserol gibi hidroksi bileşikleri, formamid gibi azot bileşikleri ve erimiş üre hariç hiçbir organik çözücünde poliakrilamid çözünmez ancak suda geniş konsantrasyon aralığında çözünebilmektedir. Elektriksel ve mekanik özellikleri suda çözüldüğünden dolayı fazla aydınlatılamamıştır.

Poliakrilamidin molekül ağırlığı artmasıyla sulu çözeltisinin viskozitesi artar, sıcaklığın artmasıyla azalır. Elektrolit ve hidrojen iyonu konsantrasyonundan sulu çözeltisindeki viskozitesi pek etkilenmemektedir. Homopolimer çözeltisinde poliakrilamidin viskozitesi pH'a bağlı değildir. Ancak hidroliz olmuş çözeltilerinde pH'a bağlıdır.

Kimyasal reaksiyonlar sonucu poliakrilamidler iyonik türevlerini verirler ve yapılarında bulunan alifatik amid grubuna ait genel reaksiyonlar meydana gelir (Snell ve Hilton, 1967; Considine, 1974).

1.1.5.2. Poliakrilamidin Kullanım Alanı

Genellikle poliakrilamidler zehirli değildir. Ancak poliakrilamid reaksiyonunda reaksiyona girmeyen monomer miktarı zehir etkisi gösterebilecek miktarda olması farklı sonuçlara neden olabilmektedir. Toksik etki göstermeyen %0.2'den daha az akrilamid içeren poliakrilamid gıda ambalajlamada kullanılabilir.

Maden cevheri proseslerinde, traş kremi, saç spreylere, ham yağ işleme proseslerinde, fotoğraf filmlerinde, organik kimyasal üretiminde, baskı pastası yapımında, kağıt yapımında, deri sanayinde, süspansiyon yapımında yer almaktadır.

Poliakrilamid, en yaygın ve en önemli, sentetik olarak üretilen flokülantlardandır. Sulu süspansiyonda gravitasyon kuvvetini arttırarak çökmeden askıda duran taneciklerin bir araya gelmesini sağlayıp çökmelerine neden olur. Bu şekilde askıda kalan katı tanecik miktarı en aza indirgenir. Çok seyreltik çözeltileri bu özelliğinden dolayı kullanılmaktadır. Metal tanecikleri, su arıtma işlemlerinde,

maden filizlerinde ve endüstriyel atıkların incelenmesinde yaygın bir kullanım alanı bulunmaktadır (Sabah ve Cengiz, 2004, ss. 133-140).

1.1.6. Molekül Ağırlığı

Molekül ağırlığı bakımından polimerik maddelerde makromolekül zincirleri heterojen ya da polidispers yapıdadır. Polimerin, en yüksek saflıkta bile hazırlanmasına rağmen çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin karışımından meydana gelmiş olup, ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Polimerinlerin ortalama molekül ağırlığını belirleyebilmek için bazı fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Ancak kullanılan yöntemlerin hepsi aynı sonucu vermez. Yöntemlerden en önemli olanları;

- Molekül ağırlığı sayı ortalaması (\bar{M}_n)
- Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması (\bar{M}_w)
- Molekül ağırlığı viskozite ortalaması (\bar{M}_v)

1.1.6.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması

Kolligraf özelliklerin; kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), Donma noktası alçalması (kriyoskopi) osmatik basınç, buhar basıncı düşmesi ölçülmesi gibi yöntemlerle elde edilir. M_i polimer örneğindeki bütün moleküllerin toplam ağırlığı olup, n_i bütün moleküllerin sayısına bölünerek, \bar{M}_n elde edilir. Molekül ağırlığı sayı ortalaması;

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum x_i \cdot M_i = M_0 \sum i x_i = 1 / \sum \left(\frac{w_i}{M_i} \right)$$

bağlantısı ile elde edilir. w_i = moleküllerin % miktarıdır.

1.1.6.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması

Büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan ışık saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımla elde edilen yöntemlerdir. Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması;

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \sum w_i M_i$$

bağlantısı ile elde edilir.

1.1.6.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması

Bir çözücünü içinde polimer çözüldüğünde viskozitesi artar. Viskozitenin artışı ölçülerek polimerin molekül ağırlığı tespit edilebilir. Sıvıların akmaya gösterdiği dirence viskozite denir. Molekül ağırlığı viskozite ortalaması;

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

α , bir sabittir. Molekül ağırlığı ile ağırlık ortalaması arasındaki fark ile viskozite ortalaması $\alpha=1$ için eşittir. Genel olarak, $\alpha= 0.5 - 0.9$ arasında değerler kullanıldığından, $\bar{M}_v < \bar{M}_w$ olur.

Çözeltinin yoğunluğunun çözücünün yoğunluğuna eşit olduğu varsayılan seyreltik çözeltiler için;

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0$$

bağlantısı ile çözeltilere ait bağıl (relative) viskozitesi bulunur.

η_r : bağıl viskozite

η : çözeltinin viskozitesi

η_0 : saf çözücünün viskozitesi

t: hacmi belli olan çözeltinin kapiler viskozimetreden akış süresi

t_0 : saf çözücünün kapiler viskozimetreden akış süresi

Yukarıdaki denklemden görüldüğü gibi bir çözeltinin viskozimetreden akış süresi sabit sıcaklıkta kronometre ile ölçülür. Aynı sıcaklıkta saf suyun viskozimetreden akış süresine bölüldüğünde, çözeltinin bağıl viskozimetresi hesaplanabilir.

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

η_{sp} : özgül (spesifik) viskozite

η_{sp} / C yani özgül viskozitenin konsantrasyona oranı indirgenmiş viskozitedir. Huggins eşitliği; intrinstik viskozite ile indirgenmiş viskozite arasındaki bağıntıların en bilinenidir.

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

k: Huggins sabiti

C: konsantrasyon (g/dl çözelti)

Yukarıdaki denkleme göre intrinstik viskozitesi

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

denkleme ile bulunur. Polimerin molekül ağırlığı ile moleküler boyutları intrinstik viskozitesi ile orantılıdır.

Bir çözelti içinde farklı molekül ağırlıklarda polimer örneklerinin intrinstik viskoziteleri ölçülerek, molekül ağırlıklarının logaritmaları ile intrinstik viskozitelerin logaritmaları arasında bir grafik çizilip, bir doğru elde edilir. Elde edilen doğrunun kesim noktası log K, eğimi ise α olur. Bu şekilde Mark-Houwink bağıntısı elde edilir.

$$[\eta] = K M^\alpha$$

K ve α sabitleri, belli bir polimer-çözücü sistemi için belli bir sıcaklıkta yapılan deneyler ile saptanabilir. Saptanan sabitler ile polimerin intrinstik viskozitesi ölçülerek molekül ağırlığı saptanabilir. A sabiti genel olarak 0.5 – 0.9 arasında değerler alarak hem polimere, hem de çözücüye bağlı olduğu görülmektedir (Kwaambwa ve Goodwin ve Hughes ve Reynolds, 2007, ss. 14-19; Saçak, 2002).

1.1.7. Hidrojeller

Çapraz bağlı, üç boyutlu ve su varlığında şişebilen polimer yapılara hidrojeller denir. Fiziksel (Van Der Waals ya da hidrojen bağları) veya kimyasal etkileşimler sonucu çağraz bağlı yapılar meydana gelir. Uygun bir çözeltide çağraz bağlayıcının içinde monomer birimleri ile çapraz bağlanma polimerizasyonu ile kovalent bağlı jeller sentezlenir. Çapraz bağ nedeniyle su içinde konulduklarında suyu absorblar ve suda çözümezler. Bu şekilde hidrojellerin ağ yapıları şişer ve bir süre sonra denge hacmine varırlar.

Yapılarında bulunan hidrofilik fonksiyonel grupları ile suya karşı yüksek derecede ilgilidirler. Hidrofilik fonksiyonel gruplar su ile etkileşime geçerek hidrojen bağlarını meydana getirirler. Jelin hacmi ve kütlesi, su ile çevrilen hidrofilik gruplar sayesinde artar. Şişmenin artışı, hidrofilik grupların miktarına bağlıdır.

1.1.7.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması

1.1.7.1.1. Bağlı Yan Grupların Yapısına Göre Sınıflandırma

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

1.1.7.1.2. Fiziksel Yapılarına Göre Sınıflandırma

- a) Süper Moleküler Yapılar
- b) Hidrokolloidal Yapılar
- c) Amorf Hidrojeller: Gelişigüzel şekilde oluşmuş makromolekül zincirleri.
- d) Hidrojen Bağlı Yapılar: Üç boyutlu hidrojen bağları içeren yapılar.
- e) Yarıkristalin Hidrojeller: Yoğunlukla makromolekül zincirleri düzenli olduğu yapılar.

1.1.7.1.3. Hazırlanma Yöntemlerine Göre

- a) Kopolimer Hidrojeller: Çapraz bağlana iki monomerden meydana gelir.
- b) Çoklu Polimer Hidrojeller: Komonomer reaksiyonun iki veya daha fazla sayıda olmasıyla meydana gelir.
- c) IPN (interpenetrating polymer networks): İç içe geçen çapraz bağlı iki polimer örgüden oluşan yapılardır.
- d) Homopolimer Hidrojeller: Çapraz bağlanan hidrofilik monomerlerden oluşur.

Ayrıca makro gözenekli, mikro gözenekli veya gözeneksiz yapılar olarak da hidrojeller sınıflandırılırlar (Lowman ve Dziubla, 2002, ss. 490-503).

1.1.7.2. Hidrojellerin Sentezlenmesi

Hidrojellerin sentezlenmesi için birçok yöntem mevcuttur. Işınlanma ve kimyasal reaksiyon yöntemleri en çok tercih edilen yöntemlerdir.

1.1.7.2.1. Kimyasal Reaksiyonlar İle Çapraz Bağlanarak Oluşan Hidrojel Sentezi

Çapraz bağlama reaktifi ile bir veya daha fazla tür monomerin reaksiyonu ile hidrojeller sentezlenir.

1.1.7.2.2. Işınlanma İle Çapraz Bağlanarak Oluşan Hidrojel Sentezi

X, UV, gama ışınları ve elektron bombardımanı polimer uyarılmış hale getirilir ve bu şekilde polimer molekülünden radikaller meydana gelir. Radikallerin birleşmesi ile çapraz bağlanma oluşur (Graham, 1997; Müftüoğlu ve Yağcı, 2005, ss.73-78; Nagnash ve Massah ve Erfan, 2002, ss. 147-150).

1.1.7.3. Jellerin Faz Geçişi

Işık, moleküller, elektirik akımı, iyonik birleşim, sıcaklık, çözücü gibi fiziksel ve kimyasal uyaranlara karşı polimerin şişmiş ve çözünmüş iki farklı fazında hem sürekli hem de süreksiz hacim geçişi olabilir.

Polimer şebekesinin genişlemesine neden olan itici güçler ile büzülme neden olan çekici güçlerin dengesi jellerin faz geçişine neden olur. İyonize olabilen gruplar şebekeye dahil edimesi ile aynı tip polimer yükleri arasındaki elektrostatik etkileşim en etkin itme gücüdür. Van Der Waals, zıt yüklü iyon-iyon, hidrofobik etkileşim, hidrojen bağı çekici etkileşimler olabilir. Hidrojeldaki fonksiyonel grupların itme ve çekme etkileşimleri, polimerik jelin şişmeye cevabıdır. Dört kovalent olmayan etkileşimin bir kombinasyonu ile itme ve çekme kuvvetleri meydana gelir. Bu etkileşimler (Van Der Waals etkileşimi, hidrojen bağları, hidrofobik etkileşimler, iyonik etkileşimler) makromolekülerin spesifik fonksiyonlarının ve yapılarının belirlenmesi ile bunların yorumlanması ve ayrıca biyolojik yapıları için önemlidir (Harland ve Prud'homme, 1992).

1.1.7.3.1. Van Der Waals Etkileşimleri

Poliakrilamid (PAAm) jeli Van Der Waals etkileşimlerine örnek olabilir. Aseton-su karışımında kısmen hidrolizlenmiş PAAm jeli faz geçişi gerçekleştirir. Bu geçiş Van Der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelir. Polimer-polimer etkileşiminin meydana gelmesi ve faz geçişinin büyük olması için zayıf ve polar olmayan bir solvetin örnek olarak asetonun suya katılması ile olacaktır. Ayrıca faz geçişi sıcaklığın değiştirilmesi ile de gözlenir. Sıcaklık düştükçe jel şişer, yükseldikçe büzülür.

1.1.7.3.2. Hidrojen Bağları

Düşük sıcaklıklarda tuz çözeltilerin faz ayrışmasına uğrayan Poliakrilik asit (PAA) veya kısmen nötralize edilmiş PAA, sıcaklığın yükselmesi ile homojen çözelti haline gelir. Üst kritik çözelti sıcaklığı; homojen çözeltinin meydana geldiği sıcaklığa denir.

1.1.7.3.3. İyonik Etkileşimler

Poliamfolitler; hem anyonik hem de katyonik grup içeren polimerlere denir. Bunlar kısa mesafe aralıklarında birbirlerini iterken, uzun aralıklarda birbirlerini çekerler ve pozitif ya da negatif yüklü olurlar. Myoga ve Katayama [Harland ve Prud'homme, 1992] tarafından, yüksek ve düşük pH'larda şişen, nötral ortamda

büzülen jeller sentezlemişlerdir. yüksek ve düşük pH'larda, bir cins iyon grubu iyonlaşp diğer cins iyon grubu iyonlaşmadan kalıarak birbirin itecek olan aynı yüklü gruplardan dolayı jel şişer. Dereceli ve sürekli olarak hacim değişimi meydana gelir. Hem anyonlar hem de katyonlar nötral ortamda iyonlaşarak, iyonize olan uç grupların birbirini çekmesine neden olur. Bu şekilde jeller büzüşür.

1.1.7.3.4. Hidrofobik Etkileşimler

Saf suda, daha fazla miktarda yan grup içeren N-izopropilakrilamid kullanılarak, jelin hacim faz geçişi yapılması sağlanmıştır. 33.2 °C' ye kadar sıcaklığın yükseltilmesiyle jel çöküp geçiş yaptığı tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda jeller şişme eğilimi gösterirken düşük sıcaklıklarda ise büzülmeye uğrarlar. Jelde meydana gelen bu eğilimin nedeni sıcaklığa bağlı olarak polimer ağı ve su arasında oluşan hidrofobik etkidir. Sıcaklık yükseldikçe polimerin ağ yapısı büzülerek daha düzenli duruma gelmektedir. (Hirokawa and Tanaka, 1984, s. 6379).

1.1.7.4. Hidrojellerin Şişmesi

Polimer yapısının içerdęi belli miktardaki hacmin anlık değişimine şişme denir. (Özgündüz, H.İ., 2006,). Hidrojellerin şişmesi polimerin boşluk ve gözeneklerine küçük çözücü moleküllerin girerek polimer fazına dolması olayının yanında küçük moleküllu sıvının polimer yapısında değişikliğe neden olarak polimer tarafından soğurulmaya da denir. (Khare ve Peppas, 1993, ss. 1-35)

Polimer molekülleri büyük olduğundan dolayı şişme tek yönlü karışma ile meydana gelir. Şişmiş polimer, polimerde içinde küçük moleküllu olan sıvının çözeltisi olup, belirli bir süre içinde saf olan küçük moleküllu sıvı ile birlikte dir. Daha sonra polimer zincirleri birbirlerinden belirli miktarda uzaklaşır ve polimerin içine doğru çözücü moleküller ağır ağır difüzlenir. Böylece seyreltik bir çözelti tabaksı ve derişik bir çözelti tabakası bir araya gelir. Belirli bir zaman sonra bu tabakaların derişimleri eşitlenerek tek fazlı homojen bir çözelti oluşur. Sınırlı veya sınırsız şişme gerçekleşebilir. Kendiliğinden çözelti oluşan şişme, sınırsız şişme olup, bu duruma çözünme denir. (Özgündüz, 2006)

Hareketlilik açısından küçük moleküllerden oluşan sıvının yüksek, makromoleküllerin ise düşüktür. Bu duruma bağlı olarak çözücü fazına makromoleküllerin geçmesi zordur. Polimer içine çok fazla sıvı alarak çözünmeden önce şişer. Küçük molekülle sıvılar ile polimer etkileşmesine sınırlı şişme olup, polimerin çözünmesi, polimer tarafından sıvıları tutulma durumu sınırlandırıldığında gerçekleşmez. Bu şekilde polimer zincirlerinde ayrılma tam olarak gerçekleşmez. Saf halde küçük molekülle sıvı ile polimer içerisinde küçük molekülle sıvı çözeltisi olarak iki faz meydana gelir. Bu fazlar arasında gözle görülür denge durumunda bir ara yüzey olmaktadır. Polimer kimyasal bağ içeren bir ağ yapısında, ısısal bozunma sıcaklığı altında polimer zincirleri ayrılmazlar ve çapraz bağlı polimer, çözünmez ve jel oluşturarak şişebilir. Şişme olayı, karakteristik bir durumdur polimerik ağ yapıları için. Polimerik ağların yapısındaki çapraz bağlanma sıklığına bağlı olarak çok miktarda sıvıyı çözünmeden absorblayabilirler. Jelin yapısındaki fonksiyonel grupların birbiri ve çözücü ile etkileşimleri şişme yeteneğini değiştirir. Zincirlerdeki Vander Waals, kovalent olmayan hidrofobi, itme ve çekme, hidrojen bağları jelin şişmesini etkilemektedir. (Chung ve Zhang ve Yang ve Ma, 2001, ss. 6094-6099; Arndt ve Ayman, 1994; Seon Jeong Kim ve Chang Kee Lee ve Young Moo Lee ve Sun I. Kim, 2003, ss. 3032-3036)

1.1.7.5. Akıllı Polimerler

Polimerler, çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere dış ortamlardan uygulanan uyarılara cevap verecek özellikte olması beklenmektedir. Bunun için oluşturulan ve dış ortamdan uygulanan uyarı ile yapısında değişiklik meydana gelen fiziksel veya kimyasal değişiklik sonucu farklı özellikler gösteren polimerlere ‘uyarı-cevap polimerleri veya akıllı polimerler’ denilir. (Demirkol, 2006)

1.1.7.5.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller

Hidrojel için uyarıcının sıcaklık olduğu durumda hacim faz geçişinin meydana geldiği sıcaklığa hacim faz geçişi sıcaklığı ‘volume phase transition temperature’ (VPTT) ya da alt kritik çözelti sıcaklığı ‘lower critical solution temperature’ (LCST) denilmektedir. (Emik, 2003).

Metil, etil, propil gibi hidrofobik gruplar içeren hidrojel sıcaklığa duyarlı hidrojelldir. (Qui ve Park, 2001, ss. 321-339).

Sıcaklığa duyarlı hidrojellderde N-izopropilakrilamid (NIPAm) en sık kullanılan ve incelenen monomerdir. NIPAm yapısında hidrofilik –CONH grupları ve hidrofobik –CH(CH₃)₂ grupları bulundurur. Serbest radikal polimerizasyonu ile sulu ortamda hızla yüksek molekül ağırlıklı polimer meydana getirir. Oluşan polimerin LCST'si 32-34 °C arasında değiştiği belirlenmiştir (Zhang ve Zhuo, 2000, ss. 643-645). PNIPAm, LCST değeri vücut sıcaklığına yakın hidrojel özelliği gösterdiğinden dolayı kontrollü ilaç salınımında kullanılan bir polimerdir. (Schmaljohann, 2006, ss. 1655-1670)

LCST sıcaklıklarının, monomer kompozisyonunun farklılaştırması ile kontrol edilebilmesi sıcaklığa duyarlı hidrojel için önemli bir özelliktir. LCST'nin hidrofobik bir monomer katılımıyla azalması meydana gelirken (Xue ve Hamley, 2002, 3069-3077), hidrofilik monomer yükselmesine neden olur (Huglin ve Liu ve Velada, 1997, 5785-5791).

Sıcaklığa duyarlı hidrojellderde, jelin sahip olduğu boyut cevap hızını değiştirmektedir. Çapraz bağlı polimerlerde 10⁻⁷-10⁻⁶ cm²/s değerindeki difüzyon katsayısını 100 katına çıkarmak zor olduğundan jelin sahip olduğu boyutun azaltılması hızlı cevap vermesi için iyi bir yöntemdir (Emik, 2003). Sıcaklığa duyarlı bir hidrojel mikrojel boyutunda olması sıcaklığın artması ile büzülme kısa zamanda gerçekleşirken, makrojel boyutunda olması bu süreyi uzatır. Bunun nedeni, sıcaklığın artması ile makrojel büzülmesinde dış yüzeyinin iç taraftan gelen suyun geçişine engel olmasından dolayıdır (Zhang ve Zhuo, 2002, ss.643-645).

1.1.7.5.2. pH'a Duyarlı Hidrojelld

pH'a değerindeki değişim iyonik ağ içeren yapıların şişmesini veya büzülmesini sağlar. İyonik jellerde asidik ve bazik gruplar bulunmaktadır. İyonik jeller pH'a bağlı olarak proton alıp vererek iyonlaşır ve sabit bir elektriksel yük taşırlar. Bunun sonucunda meydana gelen elektrostatik kuvvetler birbirini iter ve jele suyun difüzyonu kolaylaşarak şişme meydana gelir. Poli akrilik asit (PAA) asidik

grup içeren anyonik bir hidrojeldir. Düşük pH'da iyonlaşmaz, yüksek pH'da iyonlaşarak negatif yük taşır. Bunun sonucu oluşan COO^- grupları birbirlerini iterler ve böylece hidrojelin ağ yapısını içine su geçişi olur. Hidrojel şişer. Poli(N,N'-diethylaminoethyl metakrilik) (PDEAEM) bazik grup içeren katyonik bir hidrojeldir. Düşük pH'da proton yüklenir. Meydana gelen artı yükler birbirini iter ve hidrojele su geçişi gerçekleşir. Böylece jel şişer. (Schmaljohann, 2006, ss. 1655-1670)

1.1.7.5.3. Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller

Manyetik alana duyarlı hidrojeller ferrojel olarak adlandırılırlar. Ferrojellerin oluşumunda özel bir monomer gerektirmez. Hidrojel çağraz bağlı yapı içermesi gerektirmektedir. Hidrojele katılan dolgu maddeleri ile manyetik özellik göstermektedir. Genellikle Fe_3O_4 dolgu maddesi katılır. En yaygın olarak kullanılan ferrojel polivinilalkol olup, Fe_3O_4 dolgu maddesi katılarak, kurutulması ile elde edilir. (Varga ve Filipcsei ve Szilagyi ve Zrinyi, 2005, ss. 123-134)

1.1.7.5.4. Işığa Duyarlı Hidrojeller

Işığa duyarlı hidrojeller UV ışınlarına veya görünür ışığa bırakıldıklarında şişer veya büzülürler. Gerçekleştirilen bir çalışmada bis (4-dimetilamino) fenil metil lökosiyanid molekülü polimeri ağ yapısına eklenerek hidrojel elde edilmiş ve jel UV ışınlarına bırakıldığında siyanid iyonları oluşmuştur. Oluşan iyonların birbirini itmesiyle jelde şişme meydana gelmiştir. UV ışınlarının etkisi geçtiğinde jelde büzülme gözlenmiştir (Qui ve Park, 2001, ss. 321-339).

1.1.7.5.5. Elektriksel Alana Duyarlı Hidrojeller

Elektriksel alana duyarlı hidrojeller ortamdaki elektrik alanına bağlı olarak şişme veya büzülme gösterirler. Bu tip hidrojeller kimyasal vanaların temelini oluşturur. Kontrollü ilaç salınımında da kullanılmaktadır. Bu hidrojeller elektrokimyasal uyarıları mekanik işleme dönüştürerek insan kas dokusu olarak da kullanılabilirler. Ayrıca farklı boyutta moleküller barından karışımların ayrılması içinde kullanılmaktadırlar. (Qui ve Park, 2001, ss. 321-339)

1.1.7.6. Hidrojellerde Şişme Karakterizasyonu

1.1.7.6.1. Dinamik Şişme Çalışmaları

Şişme özelliği olan ağ yapılı hidrojellerin karakterizasyonu için şişme kinetiği, difüzyon türü ve mekanizması incelenmelidir. İnceleme yapmak için ilk olarak şişme eğrileri elde edilmelidir. Polimerin kütlesi veya hacminin uygun bir çözücüde değişiminin zamana bağlı olarak izlenmesi ile şişme eğrileri elde edilir (Alexev ve Budtova ve Buyanov ve Emenko ve Frenkel, 1999, ss. 2975-2979; Dolbow ve Eljot ve Ji, 2004, ss. 3691-3704).

%SD (Şişme) denklemi aşağıdaki gibidir.

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

m_0 : başlangıçtaki kuru polimer kütlesi

m_t : t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesi

Şişmiş hidrojel, denge durumuna geldiğinde en büyük şişme değerine ulaşmış olur.

1.1.7.6.2. Denge su İçeriği

Hidrojeller çözücü ile dengeye geldiğinde denge şişme değeri;

$$SDD = (m_{SDD} - m_0) / m_0$$

denklemi ile hesaplanır.

m_{SDD} : dengede şişmiş hidrojinin kütlesi

m_0 : kuru hidrojel kütlesi (Saraydın ve Karadağ ve Işıkver ve Şahiner ve Güven, 2004, ss.421-433).

1.1.7.6.3. Şişme Kinetiği ve Difüzyon Türünün Belirlenmesi

Fick yasaları polimerik ve kopolimerik yapılarda şişme kinetiği ve difüzyon tipinin belirlenmesinde kullanılır. Polimerlerdeki şişme kinetiği, aşağıdaki denklem ile incelenir (Ende ve Peppas, 1996, ss. 673-685; Ende ve Peppas, 1997, ss. 47-56; Saraydın ve Karadağ ve Işıkver ve Şahiner ve Güven, 2004, ss.421-433).

$$F = m_t / m_{SDD} = kt^n$$

m_t : t süresinde jelin içerdiği çözücü kütlesi,

m_{SDD} : dengede olan jelin içerdiği çözücü kütlesi

n : çözücünün difüzyon tipini belirten difüzyon üstseli

k : Fick Sabiti; jelin ağ yapısına göre değişen sabit

F : Şişme kesri olarak tanımlanan jelin t süresinde aldığı çözücü miktarının jelin dengedeki çözücü miktarına oranı

Difüzyon tipinin saptanabilmesi için n parametresinin bilinmesi lazımdır. n 'nin belirlenmesi için jelin dengeye olmadığı durumda, çözücü kütlesinin %60'lık kısmının jele girmesi için harcanan zaman aralığında $\ln F - \ln t$ grafiği ile çizilecek doğrunun eğiminden saptanabilmektedir. Saptanan bu değerler ile difüzyon katsayısı hesaplanmasında kullanılır.

$$\ln F = \ln k + n \ln t$$

Hidrojellerde şişmeyi ayarlayan iki parametre; hidrojel çözücü sisteminin durulma hızı ve çözücünün difüzyon hızıdır. Bu iki parametreye bağlı olarak difüzyon tipi ve mekanizmaları sınıflandırılmaktadır (Peppas ve Mikos, 1986; Ende ve Peppas, 1996, ss. 673-685; Ende ve Peppas, 1997, ss. 47-56; Evren, 2012; Emik, 2003; Dalaran ve Emik ve Güçlü ve İyim ve Özgümüş, 2011, ss. 170-182).

1.1.7.7. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Hidrojeller, farmasötik, teknoloji, biyomedikal ve tarımsal alanlarda kullanılmaktadır. Bunun nedeni çevre koşullarındaki değişimlere (sıcaklık, pH,

iyonik şiddet, elektromagnetik ışımaya v.b.) kontrollü bir şekilde hacimlerinin artması veya azalması ile karşılık verebilme yeteneklerinden kaynaklanmaktadır.

Jel elektroforezi ve jel kromatografisinde kullanılarak molekülleri ayırma 'moleküler elek' olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel alanda seyreltik sulu çözeltilerden büyük moleküllerin ayrılması için kullanılan önemli bir malzemedir. (Asıl, 2006)

Hidrojeller büyük oranda su tutmalarından dolayı, çocuk bezi, peçete gibi temizlik malzemelerinin yapımlarında, gübrelerin ve tarım ilaçlarının kontrollü salınımlarında (İsmail, 1999), petrol ve yağ içeren sulu atıklardan suyun uzaklaştırılarak saflaştırma yöntemlerinde kullanılmaktadır (Asıl, 2006)

Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının bir kısmın akrilamid/metakrilik asit hidrojellerle absorpsiyonlama işleminde rol oynarlar. Akrilamid/metakrilik asit hidrojelleri ile akrilamid/itakonik asit hidrojelleri bazı bazik boyaların sulu çözeltilerden absorblanmasında rol oynarlar. Tekstilde çevre sorunlarından çözme işleminde rol oynarlar (Demirkol, 2006).

Hidrojeller yüksek oksijen geçirgenliği, mekanik kararlılık, uygun refraktif indis özelliği ile kontak lens olarak ilk biyomalzeme uygulamasıdır. Hidrojeller göz damlası olarak da tedavi amaçlı kullanım alanına sahiptirler.

Elektrot, elektroforez hücre, yapay organ, kornea, dikiş işlemlerinde kaplama uygulaması ve doğuştan kemik hastalıklarının tedavisinde hidrojeller kullanılmaktadırlar. Biyotıp, biyomühendislik, veterinerlik, eczacılık, gıda ve kontrollü salım tedavilerinde sentetik kıkırdak, yemek borusu yapımında ve kulak zarı tıkaçı yapımlarında kullanılmaktadırlar (Mahdavinia ve Pourjavadi ve Hosseinzadeh ve Zohuriaan, 2004, ss. 1399-1407; Qui ve Park, 2001, ss. 321-339).

Son zamanlarda hidrojellerin enzim ve hücre immobilizasyonunda taşıyıcı olarak biyoteknolojik olarak kullanılması en önem arz eden konulardandır. Çapraz bağ yapılı poliakrilamid fiziksel enzim tutuklama yönteminde kullanılmaktadır.

Hidrojellerin taşıyıcı olarak kullanımında insülin salınımı geliştirilmiş örneklerden biridir (Atillasoy, 2006).

Hidrojellerin dayanıklılık, su buharı ve metabolitleri geçirmeleri ve antijenik özelliklerinden dolayı yanık tedavilerinde kullanılmaktadırlar (Asıl, 2006).

BÖLÜM 2 : MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri

2.1.1. Akrilamid

$\text{CH}=\text{CHCONH}_2$ kimyasal formülüdür. MERK marka, %98 saflıktadır. Molekül ağırlığı 71.08 g/mol, erime noktası 84.5 C^0 'dir. Akrilamid su ve asetonda çözünebilen beyaz renkli kristaldir. Akrilamid polimeri suda oldukça çözünebilen polimerdir.

2.1.2. Seryum (IV) Sülfat Tetrahidrat

$[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ kimyasal formülüdür. MERK marka, %98 saflıktadır. Molekül ağırlığı 404.3 g/mol'dür. Sarı renkli, rombik kristal yapılıdır. Ce (IV), deneylerde saf su ve sülfat içinde çözümlenerek kullanılmıştır.

2.1.3. Potasyum Permanganat

KMnO_4 kimyasal formülüdür. MERK marka, %99 saflıktadır. Molekül ağırlığı 158.04 g/mol'dür. Koyu menekşe renkli kristaller halindedir. KMnO_4 , deneylerde saf su ve sülfat içinde çözümlenerek kullanılmıştır.

2.1.4. 1,4 Ditiyoeritritol

$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SH}$ kimyasal formülüdür. MERK marka, %99 saflıktadır. Molekül ağırlığı 154.25 g/mol'dür. Beyaz renkli toz halindedir.

2.1.5. N,N'-Metilenbis(akrilamid) (NMBA)

$\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$ kimyasal formülüdür. Molekül ağırlığı 154.17 g/mol'dür. Deneyde çapraz bağlayıcı olarak akrilamid-metilen bis(akrilamid) jellerini sentezlenmesinde kullanılmıştır.

2.1.6. Aseton

Polimer çöktürmek amacıyla kullanılmaktadır. Deneyde akrilamid polimerleri asetonda çöktürülerek elde edilmektedir. Deneyde kullanılan aseton piyasadan temin edilmiş teknik asetondur. Yaklaşık %95 – 98 saflıkta olup, kaynama noktası 56 °C'dir. Aseton deneyde destilasyon ile saflaştırılarak tekrar kullanılmaktadır.

2.1.7. Sülfürik Asit

H₂SO₄ kimyasal formülüdür. MERK markadır. % 98 saflıktadır. Yoğunluğu 1.84 g/ml'dir. Molekül ağırlığı 98.08 g/mol'dür.

2.2. Kullanılan Araçlar ve Cihazlar

2.2.1 Manyetik Karıştırıcı ve Isıtıcı

Yapılan deneyler, sıcak su banyosunda ve sıcaklığı ± 1 °C duyalıklı termostatla ayarlanabilen manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda gerçekleştirildi. Deneyde suda çözünmeyen komplekslerin çökmesini engellemek ve homojen madde dağılımını sağlamak amacıyla karıştırıcı hızı sabit tutulmuştur.

2.2.2. Büret ve Reaksiyon Balonu

Büret yardımıyla seryum(IV) ve permanganat çözeltileri ilavesi yapıldı. 250 ml hacimde 2 boyunlu balonda deneyler gerçekleştirilmiştir.

2.2.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Akrilamid, 1,4-ditiyoeritritol ve poliakrilamid fonksiyonel grupların belirlenmesi için yapılan FTIR analizleri ATI Unicam (Mattson 1000) marka fourier transform infrared spektroskopisi cihazı ile yapıldı. Numuneler hazırlanırken KBr disk metodu kullanıldı.

2.2.4. UV-Visible Spektrometre

Poliakrilamid çözeltilerinin spektrumları, PG T80+ UV/VIS Spektrometre ile ölçüldü.

2.2.5. Foton Kolerasyon Spektrometresi

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

2.2.6. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi

Analitik Jena Vario 6 Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometresi ile absorbans ölçümleri yapıldı. Slit aralığı 0,2 nm olup, mangan oyuk katot lambasının dalga boyu 279,5 nm'dir.

2.3. Yöntemler

2.3.1. Ce(SO₄)₂ . 4H₂O Çözeltisinin Hazırlanması

%98'lik H₂SO₄ çözeltisinden uygun miktarda behere alınır. Üzerine 18-20 ml oluncaya kadar destile su ilave edilir. Belirlenen miktarda Ce(IV) tuzu tartılarak hazırlanan sülfürik asitli çözeltide çözülür.

2.3.2. KMnO₄ Çözeltisinin Hazırlanması

%98'lik H₂SO₄ çözeltisinden uygun miktarda behere alınır. Üzerine 18-20 ml oluncaya kadar destile su ilave edilir. Belirlenen miktarda KMnO₄ tartılarak hazırlanan sülfürik asitli çözeltide çözülür. Karışım homojen olmalıdır.

2.3.3. Ce(IV)-1,4 Ditiyoeritritol Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu

Polimerizasyon işlemleri farklı pH, sıcaklık, süre ve başlatıcı konsantrasyonunun, molekül ağırlığına ve polimerizasyon verimine etkilerinin incelenmesi için toplamda 100 ml olacak şekilde 250 ml'lik reaksiyon balonunda gerçekleştirildi.

Belirlenmiş miktarlarda akrilamid ve 1,4-ditiyoeritritol tartılarak saf suda çözünmesi sağlandı. İlgili karışım magnetik karıştırıcılı reaksiyon balonuna alınarak su banyosuna yerleştirildi.

Hazırlanan Ce(IV) çözeltisi bir büret yardımıyla reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon süresi başlatıldı. Belirlenen süre sonunda reaksiyon durduruldu. Akrilamid monomeri suda çözünen polimerler verdiği için polimer çözeltisi hacminin 7-8 katı olacak miktarda asetonda çöktürülerek, polimerler ayrıldı. Oluşan polimerler süzüldü ve küçük parçalara ayrılarak oda sıcaklığında kurutuldu. Verim hesabı gravimetrik olarak yapıldı.

2.3.4. KMnO₄-1,4 Ditiyoeritritol Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu

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

Belirlenmiş miktarlarda akrilamid ve 1,4-ditiyoeritritol tartıldı. Belirlenmiş miktarlarda saf su le çözüldü. İlgili karışımlar magnetik reaksiyon balonuna alınarak termostatlı su banyosuna konuldu.

KMnO₄ çözeltisi büret yardımıyla reaksiyon balonuna ilave edildi ve reaksiyon süresi başlatıldı.

Belirli bir zaman sonra reaksiyon durdurularak, akrilamid monomeri suda çözünen polimerler verdiği için hacminin 7-8 katı olacak miktarda asetonda çöktürüldü. Çöken polimerle süzüldü. Küçük parçalara ayrılarak oda sıcaklığında kurutuldu. Verim hesabı gravimetrik olarak yapıldı.

2.3.5. Verim Hesabı

Polimerizasyon reaksiyonunun verimi gravimetrik olarak aşağıdaki formül kullanılarak yapıldı.

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

2.3.6. Vizkozite Ölçümü

Ubbelohde vizkosizimetre kullanılarak ölçümler yapıldı. Ölçümlere başlamadan önce 30 °C'de saf suyun akma süresi (t_0) belirlendi. Daha sonra polimerin 0.5 g/dL konsantrasyonundaki çözeltileri hazırlandı, her polimer çözeltisinden eşit hacimde alınarak vizkosizimetreye aktarıldı, 30 °C'de akış süreleri (t_ζ) belirlendi.

$$\eta_r = t_\zeta / t_0$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

Bulunan η_r ve η_{sp} değerlerinin aşağıda verilen tek nokta bağlantısında yerine konulmasıyla intrinsik viskozite değerleri, intrinsik viskozitelerin Mark Houwink bağlantısında yerine konulması ile de molekül ağırlıkları hesaplandı (Erbil ve Hekimoğlu ve Saraç, 1999, ss. 7409-7415; Özeroğlu ve Erdoğan, 2005, ss. 705-720; Özeroğlu ve Kurtoğlu, 2001, ss.1053-1059; Kwaambwa ve Goodwin ve Hughes ve Reynolds, 2007, ss.14-19).

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

$$[\eta] = K M^\alpha$$

$$K = 6.8 \times 10^{-4}, \alpha=0.66$$

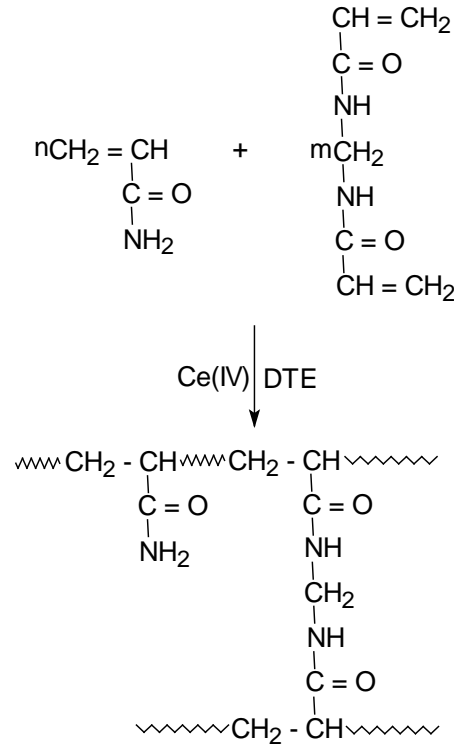
2.3.7. Ce(IV)-DTE Başlatıcılı Akrilamid Jellerinin Sentezlenmesi

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

Belirlenmiş miktarlarda akrilamid, 1,4-ditiyoeritritol (DTE) ve N,N'-metilen bis(akrilamid) (NMBA) tartıldı. Belirli miktarda saf su ile çözüldü. Karışım homojen

hale getirildi. Karışım magnetik karıştırıcılı reaksiyon balonundan su banyosuna aktarıldı.

Asidik ortamda hazırlanmış olan Ce(IV) çözeltisi büret ile damla damla reaksiyon balonunda bulunan karışıma ilave edildi ve reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon esnasında jelleşen jeller saat camına aktarıldı ve oda sıcaklığında bir hafta kurumaya bırakıldı. Jeller kurudukça parçalanarak ufaltıldı. DTE-Ce(IV) redoks çifti kullanılarak sentezlenen AAm-NMBA kopolimerinin kimyasal reaksiyon mekanizması aşağıda verilmiştir.



2.3.8. Jellerin Şişme Davranışlarının İncelenmesi

Ağırlığa bağlı olarak jellerin şişme davranışları incelenmiştir. Jellerdeki şişme dengeleri kuru örnekler ve şişmiş örnekler için hesaplanmıştır. Şişme deneyine başlamadan önce jeller 1 gün saf suda bekletildi. Dekante edildi. Belirli miktarlara kuru örnek oda sıcaklığında bir süre destile su içinde bekletildi. Tartıldı ve hesaplaması yapıldı. Şişmiş jel örneklerin şişme denge değerleri, oda sıcaklığında destile suda bekletilerek şişmiş jellerin denge değerleri hesaplandı. Hesaplama için aşağıdaki formüller kullanıldı (Pourjavadi ve Kurdtabar ve Mahdavinia ve

Hosseinzadeh, 2006, ss. 813-824; N₁ ve Zhu, 2004, ss. 1075-1080; Gürdağ ve Çavuş, 2006, ss. 878-883).

S_t : t anındaki 1 g kuru jelin absorpladığı su miktarı (g H₂O/g kuru jel)

$$S_t = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

S_{eq} : dengedeki 1 g kuru jelin absorpladığı su miktarı (g H₂O/g kuru jel)

$$S_{eq} = \frac{m_{eq} - m_0}{m_0}$$

m_0 : Başlangıçtaki kuru jellerin ağırlığı

m_t : t zamanındaki şişmiş jelin ağırlığı

m_{eq} : Denge halinde şişmiş jelin ağırlığı

2.3.9. Jellerin Şişme Kinetiğinin İncelenmesi

Farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı ile sentezlenen jellerin şişme kinetiği hesaplanırken aşağıdaki formüller kullanılmıştır. Jeller, şişme denge değerine ulaşıncaya kadar saf su içinde bekletildi. S_t ve S_{eq} değerleri yardımıyla, zamana karşı çizilen grafiklerde şişme kinetiği hesapları yapılmıştır.

$$\frac{S_t}{S_{eq}} = k t^n$$

$$\ln(S_t / S_{eq}) = \ln k + n \ln t$$

S_t : Hidrojellerin t anında g H₂O /g polimer cinsinden şişme değeri

S_{eq} : Hidrojellerin denge anında g H₂O /g polimer cinsinden şişme değeri

k ve n : Şişme kinetik parametreleri

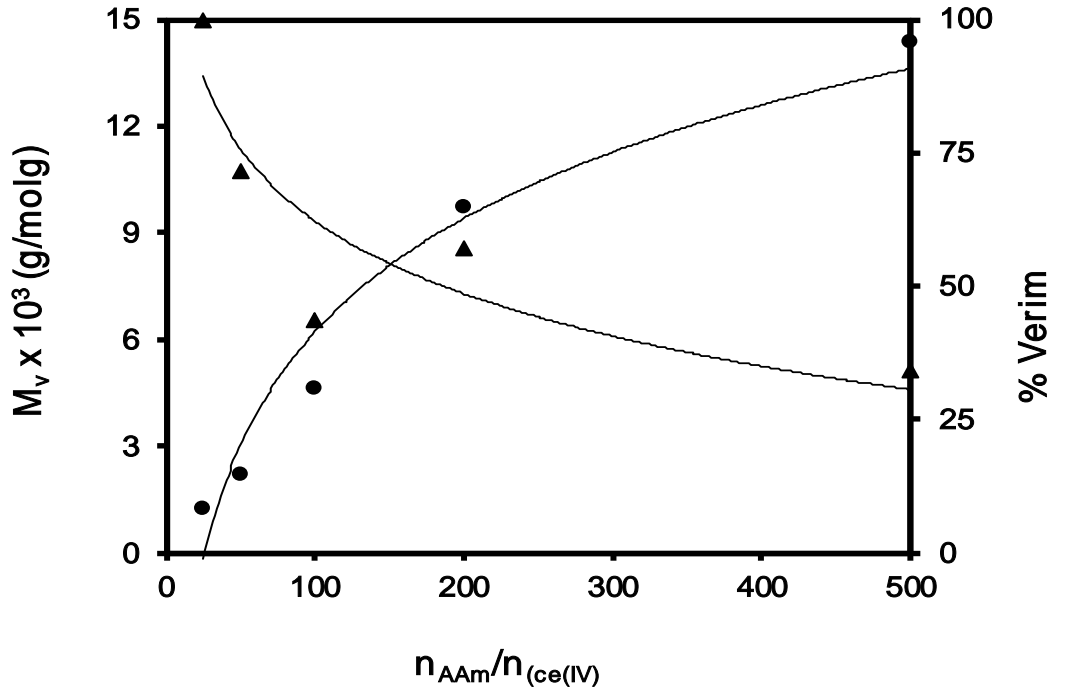
Jellerin şişme davranışları ve şişme kinetikleri daha önce yapılan benzer çalışmalarda da incelenmiştir. Meso-2,3-dimercaptosüksinik asit ve Ce(IV) redoks sistemi ile suda şişen akrilamid-N-N'-metilen bis(akrilamid) hidrojelleri sentezlenmiştir. (Özeroğlu ve Birdal, 2009).

BÖLÜM 3 : BULGULAR

3.1. Ce(IV)-DTE Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonunda İncelenen Fizikokimyasal Faktörler

3.1.1. Başlatıcı Konsantrasyonu Değişikliğindeki Etkiler

Seryum sulfat tetrahidrat (Ce(IV))-ditiyoeritritol(DTE) ($n_{\text{Ce(IV)}}/n_{\text{DTE}}=2$) başlatıcı sistemi kullanarak, sulu asidik çözeltilerdeki akrilamid polimerizasyonunda akrilamid (AAm) molar konsantrasyonu 0.7 mol/L, reaksiyon sıcaklığı 30 °C, reaksiyon süresi 1 saat ve H₂SO₄ konsantrasyonu 0.1 mol/L alınarak Ce(IV) konsantrasyonu değişiminin (2.8×10^{-3} — 1.4×10^{-4} mol/L) polimerizasyon verimi ve polimerin molekül ağırlığına etkisi incelendi. AAm/Ce(IV) mol oranının artması sonucu polimerin molekül ağırlığı yükselirken, polimerizasyon veriminde azalma gözlemlendi (Grafik 3-1).

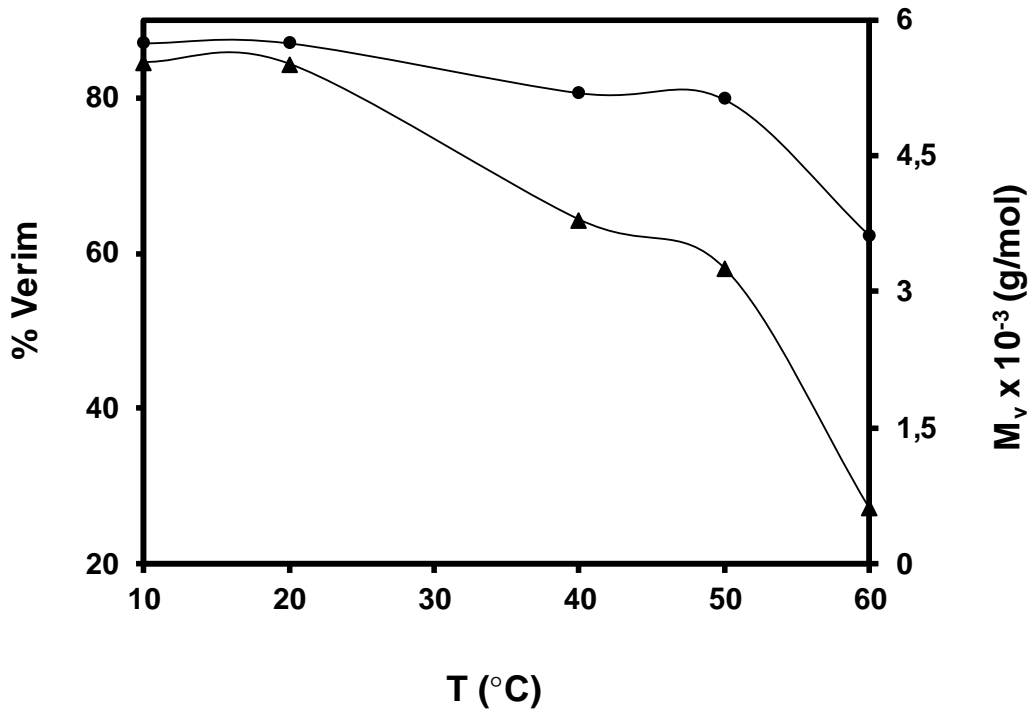


Grafik 3-1: Ce(IV)-DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda AAm/Ce(IV) mol oranının polimerizasyon verimine (▲) ve polimerin molekül ağırlığına (●) etkisi.
t=1 saat; T=30 °C; [H₂SO₄]=0.1 mol/L; [AAm]=0.7 mol/L; $n_{\text{Ce(IV)}}/n_{\text{DTE}}=2$

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

3.1.2. Sıcaklık Değişimindeki Etki

Akrilamidin sulu asidik ortamda Ce(IV)-DTE başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonunda sıcaklığın polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde, kullanılan madde konsantrasyonları sabit tutuldu. Ce(IV)-DTE başlatıcılı serbest radikal polimerizasyon reaksiyonları, 1 saat süreyle farklı sıcaklıklarda (10⁰C, 20⁰C, 40⁰C, 60⁰C) gerçekleştirildi (Grafik 3-2). Asit konsantrasyonu 0.2 mol/L, monomer konsantrasyonu 0.7 mol/L, AAm/Ce(IV) oranı 100 olarak alındı. Başlatıcı sistemdeki oksidan/reduktan (Ce(IV)/DTE) mol oranı 2 olarak sabit tutuldu.



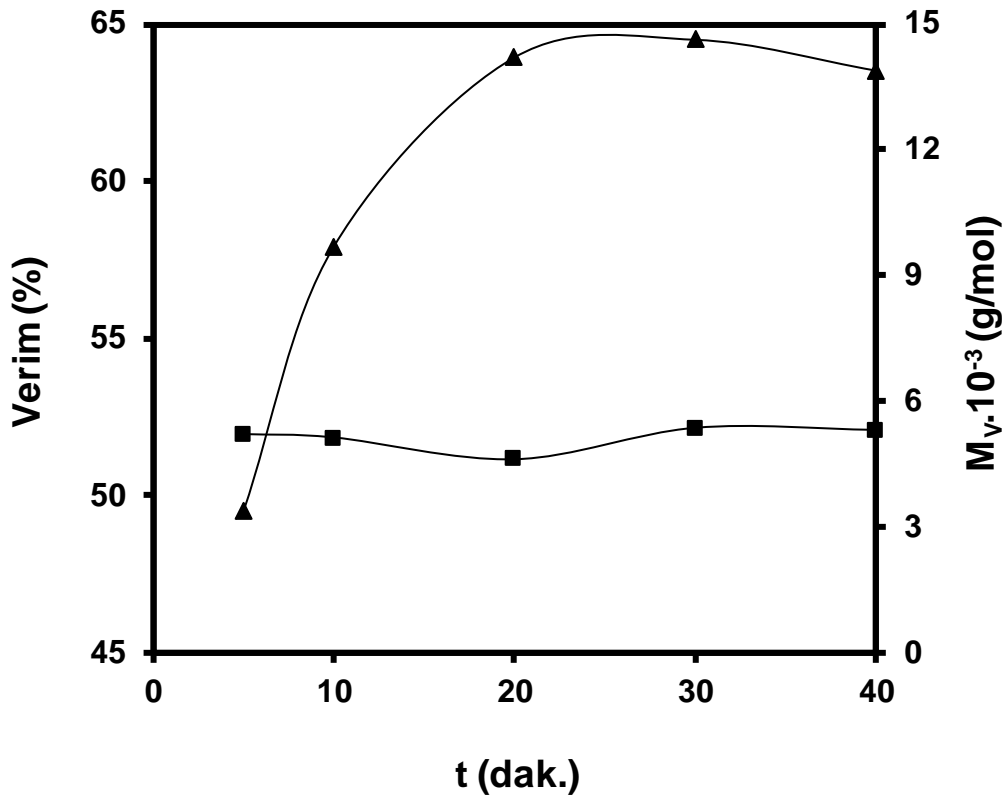
Grafik 3-2: Ce(IV)-DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda sıcaklığın polimerizasyon verimine (●) ve polimerin molekül ağırlığına (▲) etkisi.
t=1 saat; [H₂SO₄]=0.2 mol/L; [AAm]=0.7 mol/L; n_{Ce(IV)}/n_{DTE}=2; n_{AAm}/n_{Ce(IV)}= 100

Sıcaklık artışıyla polimerizasyon veriminin ve polimerin molekül ağırlığının azaldığı gözlemlendi. Sıcaklık artışıyla oluşan etkin radikal zincir merkezlerinin hızlı

sonlanmaya uğradığı ve bu nedenle polimerizasyon veriminin ve elde edilen polimerin molekül ağırlığının azaldığı şeklinde yorumlandı.

3.1.3. Zamanda Değişikliğin Etkisi

30 °C de Ce(IV)-DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda polimerizasyon sürelerindeki değişimin polimerizasyon verimine ve elde edilen polimerin molekül ağırlığına etkisi incelendiğinde; farklı sürelerde (5, 10, 20, 30 ve 40) polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirildi. Asit konsantrasyonu 0.1 mol/L, monomer konsantrasyonu 0.7 mol/L olarak alındı. Polimerizasyon reaksiyon süresinin artmasıyla polimerizasyon veriminde artış gözlemlendi (Grafik 3-3). Molekül ağırlığında ise bir değişim gözlemlenmedi (Tablo 3-1).



Grafik 3-3: Ce(IV)-DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda polimerizasyon süresinin polimerizasyon verimine (▲) ve polimerin molekül ağırlığına (■) etkisi.

t=1 saat; [H₂SO₄]=0.1 mol/L; [AAm]=0.7 mol/L; n_{Ce(IV)}/n_{DTE}=2; n_{AAm}/n_{Ce(IV)}= 100

Tablo 3-1: Ce(IV)-DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda polimerizasyon süresinin polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisi.

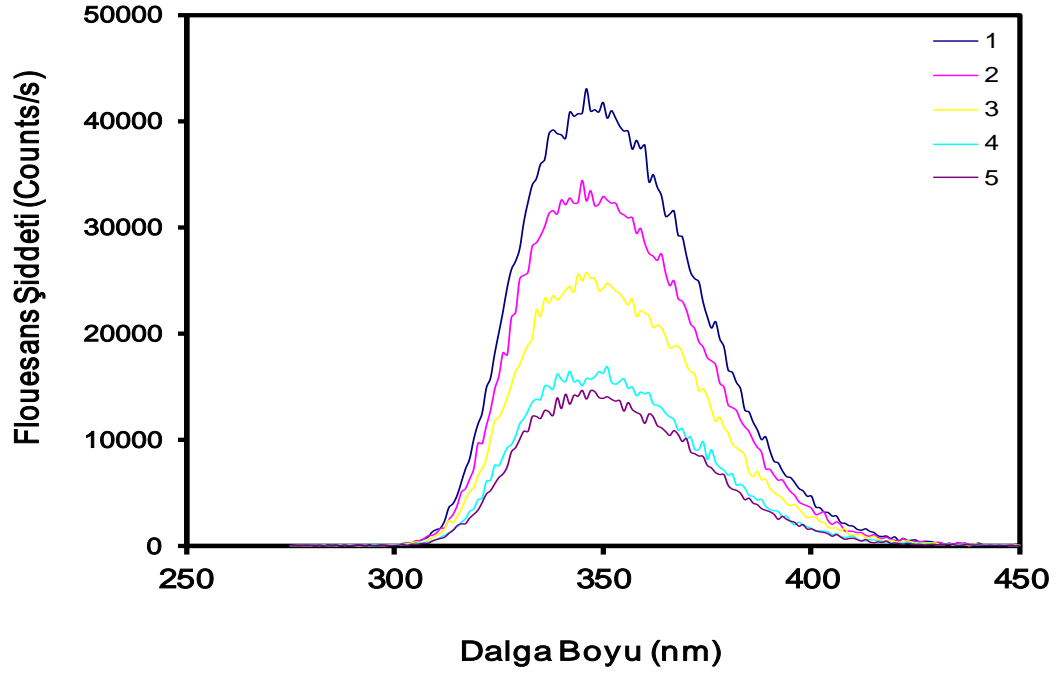
T= 30 °C; [AAm]=0.7 mol/L; [H₂SO₄]=0.1 mol/L; n_{Ce(IV)}/n_{DMSA}=2

n _{AAm} /n _{Ce(IV)}	Zaman (dk.)	Verim (%)	M _v (g/molg)
100	5	49.52	5200
100	10	57.94	5120
100	20	63.96	4600
100	30	64.52	5350
100	40	63.54	5300

3.2. Ce(IV)-DTE Başlatıcılı Akrilamid Polimerlerinin Yapılarının İncelenmesi

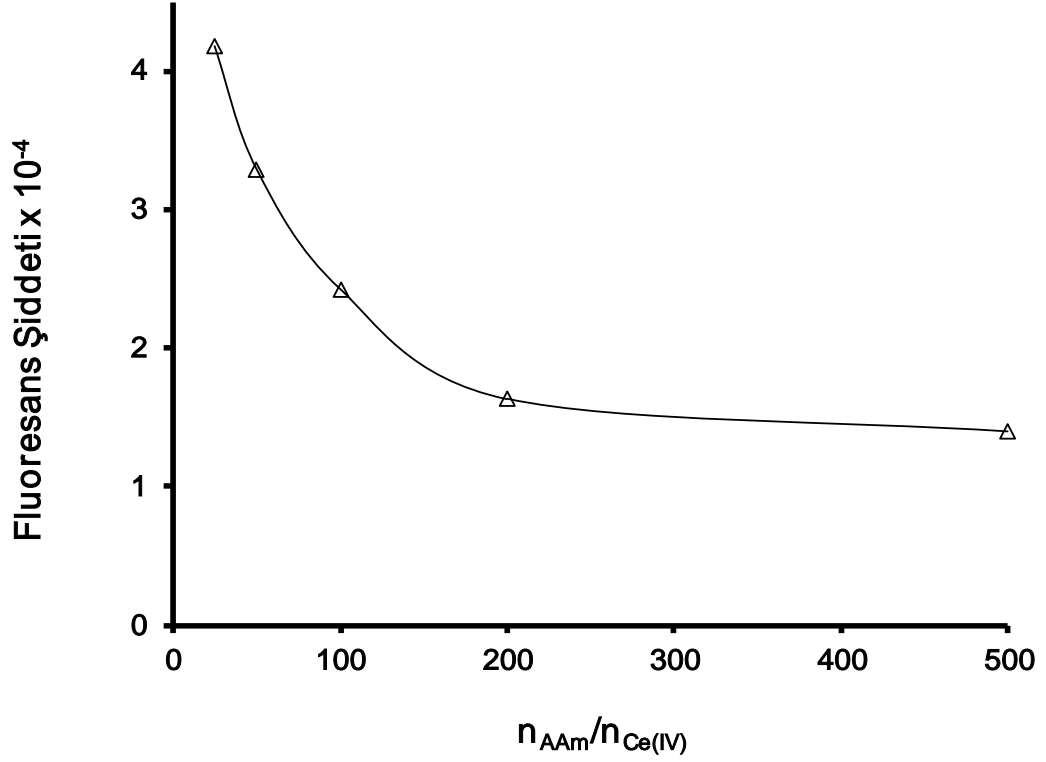
3.2.1. Farklı Miktarlarda Başlatıcı Kullanarak Sentezlenen Akrilamid Polimerlerinin Sulu Çözeltilerinin Floresans Ölçümleri

Homopoliakrilamid sulu çözeltisinin floresans spektrumu alındığında herhangi bir pik gözlenmemesine rağmen Ce(IV)-DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda elde edilen polimer çözeltilerinin floresans spektrumları alındığında 350 nm de pik gözlenmektedir. Bunun nedeni polimerizasyon reaksiyonunda oluşan Ce(III) iyonları polimer ile etkileştiği ve polimer tarafından absorblandığı için 350 nm civarında pik göstermektedir (Grafik 3-4) ve pik şiddeti çözeltideki Ce(III) miktarına bağlı değişmektedir.



Grafik 3-4: Farklı konsantrasyonlarda başlatıcı kullanılarak sentezlenen akrilamid (AAM) polimerlerinin sulu çözeltilerinin (0.25 g / 100 mL) floresans spektrumları. $n_{\text{AAm}} / n_{\text{Ce(IV)}} = 25(1), 50(2), 100(3), 200(4)$ ve $500(5)$. $t=1$ saat; $T=30$ °C; $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1$ mol/L; $[\text{AAm}]=0.7$ mol/L; $n_{\text{Ce(IV)}}/n_{\text{DTE}}=2$, Uyarma dalga boyu 290 nm.

Grafik 3-4'den görüldüğü gibi polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan seryum miktarının artmasıyla (AAm/Ce(IV) mol oranının azalmasıyla) 350 nm de gözlenen pik şiddetinde artış gözlenmektedir. Bunun nedeni polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan başlatıcı konsantrasyonu artışı ile polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan Ce(IV) iyonlarının miktarında artmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonu sonunda Ce(IV) iyonları Ce(III) iyonlarına indirgenmektedir. Polimerizasyon reaksiyonunda oluşan Ce(III) iyonları DTE uç gruplu polimer ile kompleks oluşturduğu için 350 nm deki pik şiddetide AAm/Ce(IV) mol oranının azalmasıyla artış göstermektedir (Grafik 3-5).

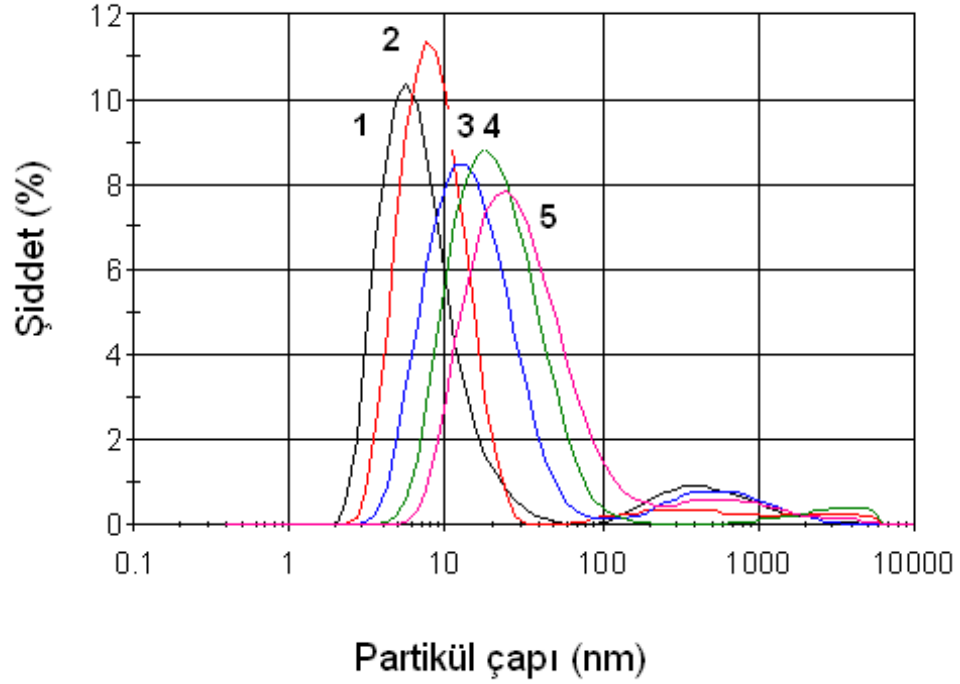


Grafik 3-5: Ce(IV)-DTE başlatıcılı AAm polimerizasyon reaksiyondaki AAm/Ce(IV) mol oranları ile sentezlenen polimerlerin çözeltisinin (0.25 g polimer/100 mL çözelti) 350 nm’deki floresans şiddeti değerleri arasındaki ilişki.

$t=1$ saat; $T=30$ °C; $[AAm]=0.7$ mol/L.; $[H_2SO_4]=0.1$ mol/L; $n_{Ce(IV)}/n_{DTE}=2$

3.2.2. Farklı Konsantrasyonlarda Başlatıcı İçeren Akrilamid Polimerlerinin Partikül Büyüklüğü Dağılımının İncelenmesi

Foton korelasyon spektroskopisi yöntemiyle, farklı konsantrasyonlarda başlatıcı içeren ($n_{AAm}/n_{Ce(IV)} = 25, 50, 100, 200$ ve 500 ; $n_{Ce(IV)}/n_{DTE}=2$) akrilamid polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımı incelendi. Polimerlerin sulu çözeltileri (0.25 g/100mL) hazırlandı. Partikül büyüklüğü dağılımı ölçümleri Zetasizer Nano ZS ile yapıldı. Çözeltilerdeki polimerlerin partikül büyüklüğü dağılımı eğrileri ve sonuçları sırasıyla Grafik 3-6 ve Tablo 3-2’de verilmektedir.



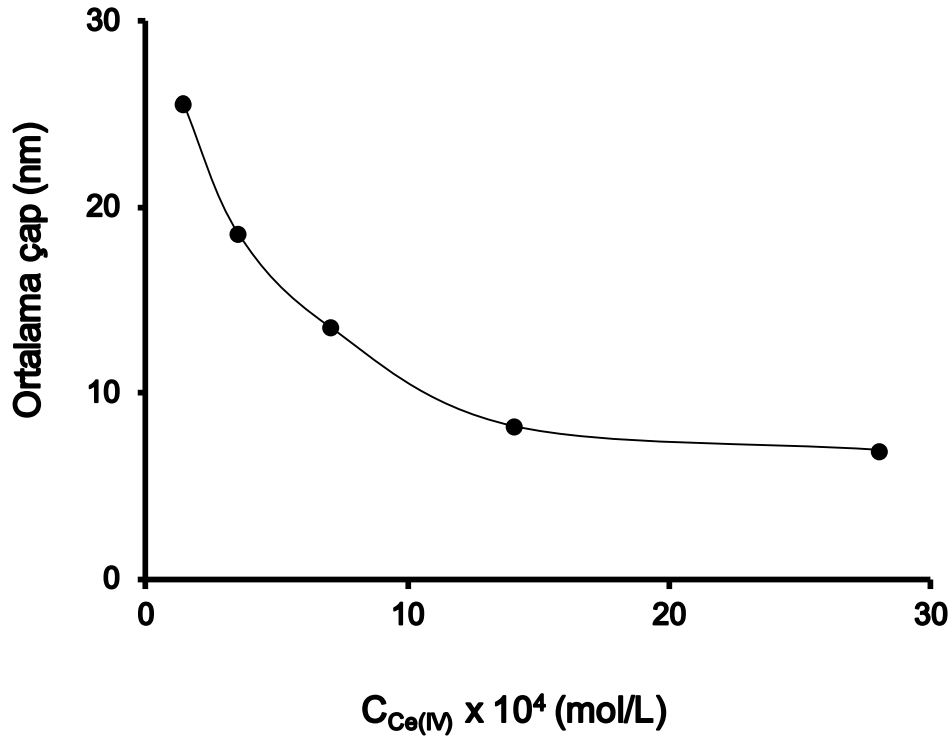
Grafik 3-6 : Farklı konsantrasyonlarda başlatıcı kullanılarak sentezlenen AAm polimerlerinin sulu çözeltilerinin (0.25 g / 100 mL) Zetasizer Nano ZS ile ölçülen partikül dağılımı eğrileri.
 $n_{AAm} / n_{Ce(IV)} = 25(1), 50(2), 100(3), 200(4)$ ve $500(5)$. $t=1$ saat; $T=30$ °C ; $[H_2SO_4]=0.1$ mol/L; $[AAm]=0.7$ mol/L;
 $n_{Ce(IV)}/n_{DTE}=2$.

Grafik 3-6 ve Tablo 3-2’den görüldüğü gibi polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan başlatıcı konsantrasyonunun azalmasıyla sentezlenen polimerlerin ortalama partikül büyüklüğünde artış gözlenmektedir. Daha az başlatıcı kullanarak polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildiğinde radikal başına düşen ortalama monomer miktarda artmakta ve bunun sonucunda daha yüksek molekül ağırlığına sahip olan polimerler sentezlenmektedir.

Tablo 3-2: Farklı $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}$ oranlarında sentezlenen AAm polimerlerinin sulu çözeltilerinin (0.25 g/100 mL) partikül büyüklüğü özellikler.
 Polimerizasyon reaksiyonu 1 saat; $T= 30$ °C; $[AAm]=0.7$ mol/L; $[H_2SO_4]=0.1$ mol/L; $n_{Ce(IV)}/n_{DTE}=2$

$n_{AAm}/n_{Ce(IV)}$	$Ce(IV) \times 10^4$ (mol/L)	Ortalama çap (nm)	Pik şiddeti	Pik alanı
25	28.0	6.93	7,70	88.6
50	14.0	8.22	9.09	92.3
100	7.0	13.55	16.78	90.3
200	3.5	18.58	24.91	96.5
500	1.4	25.59	36.77	92.1

Polimerizasyon reaksiyonundaki farklı başlatıcı konsantrasyonu ile sentezlenen polimerlerin ortalama çapı arasındaki ilgi grafik 3-7 gösterilmiştir. Grafik 3-7'den görüldüğü gibi polimerizasyon reaksiyonundaki başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla sentezlenen polimerin ortalama partikül çapı azalmaktadır.



Grafik 3-7: Polimerizasyon reaksiyonundaki başlatıcı konsantrasyonu ile sentezlenen polimerlerin ortalama çapı arasındaki ilgi.

3.2.3. FT-IR Spektrometre Ölçüm Sonuçları

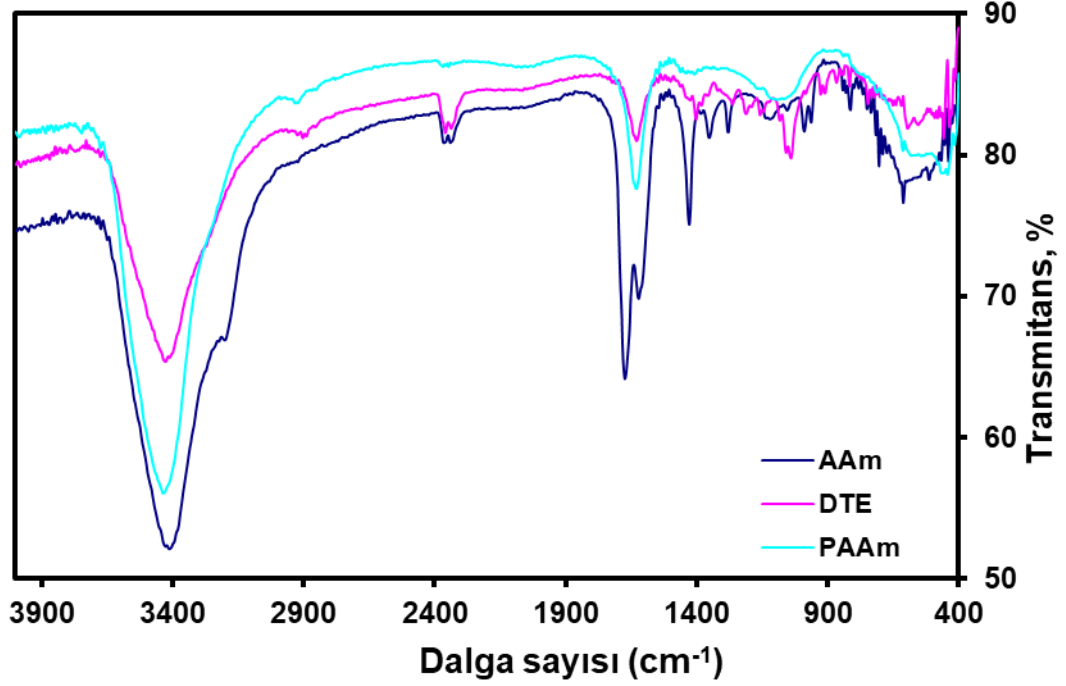
Organik bileşikler yapılarında fonksiyonel grupların bulunması durumunda bu fonksiyonel grupları tanımlamak için infrared (kırmızı ötesi) spektrumlarından yararlanılır. Bileşiklerin sulu çözeltileri içinden, flimlerinden yada katı halde KBr ile karışımlarından infraret radyasyonu ($25000 \text{ nm} \geq \lambda \geq 2500 \text{ nm}$) geçirildiği zaman gelen radyasyonun belli bir frekansının absorplandığı absorpsiyon frekansında yada dalga boyunda herhangi bir pikin görüldüğü yerdeki enerji örnek molekülün bir kısmının titreşim frekansına karşılık gelir. Bu amaçla akrilamid (AAm), ditiyoeritritol (DTE) ve Ce(IV) redoks sistemi ile sentezlenen akrilamid polimerlerinin (PAAm) yapı analizinin yapılması için FT-IR spektrumları ölçüldü. Ölçümler için ATI Unicam (Mattson 1000) FT-IR spektrometre kullanıldı.

Numuneler KBr disk metodu ile hazırlandı. Bu amaçla 7-8 mg numune ile 300 mg KBr homojen olacak şekilde karıştırılıp, paletler hazırlandı. Akrilamid (AAM), ditiyoeritritol (DTE) ve ditiyoeritritol (DTE) uç gruplarını içeren poliakrilamidin (PAAM) FT-IR spektrumları Grafik 3-8’de görülmektedir.

Akrilamid monomerinin spektrumunda yer alan 3410 cm^{-1} deki band NH gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmesini göstermekte iken, poliakrilamidde bu gerilme bandı 3430 cm^{-1} de görüldü. Akrilamid monomerinin FT-IR spektrumunda 1620 cm^{-1} de gözlenen pik $-\text{CH}=\text{CH}_2$ gruplarının varlığı olarak yorumlandı. 1620 cm^{-1} de gözlenen pik poliakrilamidin FT-IR spektrumunda gözlenmedi.

Akrilamidin ve ditiyoeritritol (DTE) FT-IR spektrumlarında 3410 cm^{-1} de gözlenen pik NH ve OH gerilmelerini göstermektedir. 1675 cm^{-1} de akrilamidin FT-IR spektrumunda görülen ve C=O gruplarına ait olan pik poliakrilamidde 1640 cm^{-1} de gözlenmektedir.

Ditiyoeritritol (DTE) FT-IR spektrumunda $550, 630, 745$ ve $912-927\text{ cm}^{-1}$ de görülen pikler ve DTE ve PAAM FT-IR spektrumlarında $2340-2360\text{ cm}^{-1}$ de görülen pikler -SH gruplarının titreşim bantlarına ait olabileceği şeklinde yorumlanmaktadır. $1040-1050, 1210$ ve 1400 cm^{-1} de görülen bantlar DTE içinde C-O-H grubunun C-O ve OH eğilmesini göstermektedir.

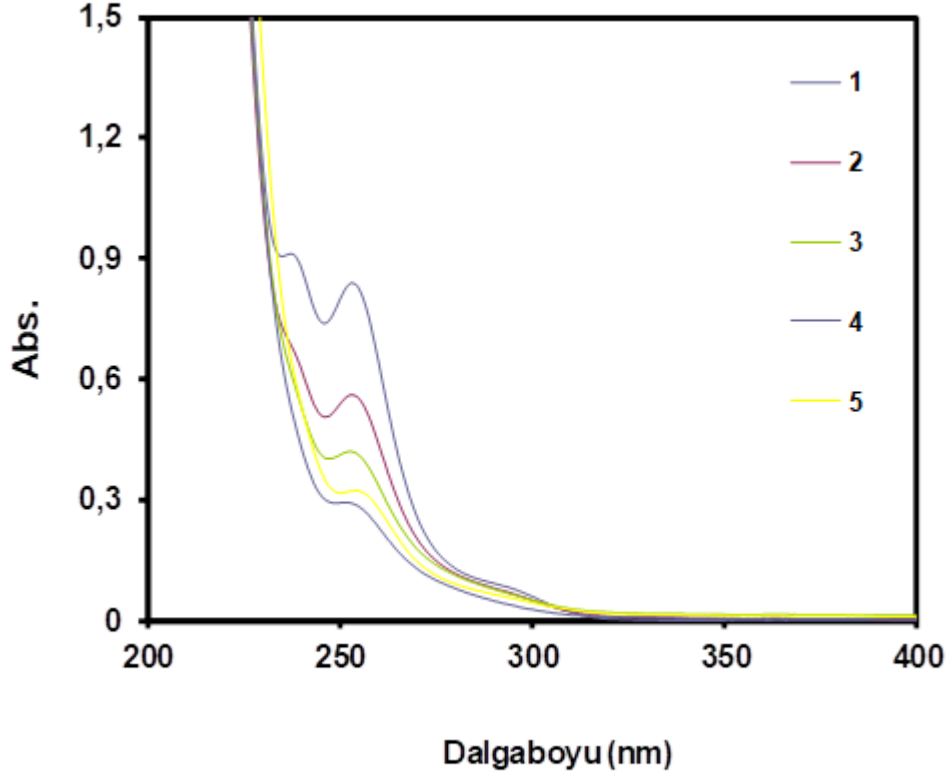


Grafik 3-8: Akrilamid (AAm), ditiyoeritritol (DTE) ve ditiyoeritritol (DTE) uç gruplarını içeren poliakrilamidin (PAAm) FT-IR spektrumları

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

Farklı monomer/başlatıcı mol oranlarında ($n_{AAm}/n_{Ce(IV)}$)=25, 50, 100, 200, 500 sentezlenen polimerlerin sulu çözeltilerinin (0.25 g/100mL) UV/VIS spektrumları Grafik 3-9' da verilmiştir.

Grafik 3-9' da görüldüğü gibi Ce(IV)-DTE başlatıcı sistemi kullanılarak sentezlenen akrilamid polimerlerinin sulu çözeltilerinin UV-Visible spektrumunda, 252 nm dalgaboyunda pik gözlenmektedir. Polimerizasyon reaksiyonları esnasında Ce(IV) iyonları Ce(III)'e indirgenir. İndirgenen Ce(III) ile ditiyoeritritol uç gruplarını içeren poliakrilamid arasındaki polimer-metal etkileşimi oluşmasından dolayı 252 nm'de pik oluşumu gözlenir. Bu pikler polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan başlatıcı konsantrasyonunun artışı ile (monomer/başlatıcı mol oranının azalmasıyla polimerin tuttuğu Ce(III) iyonu miktarının artmasından dolayı) 252 nm de pik şiddetinde artış gözlenmektedir.



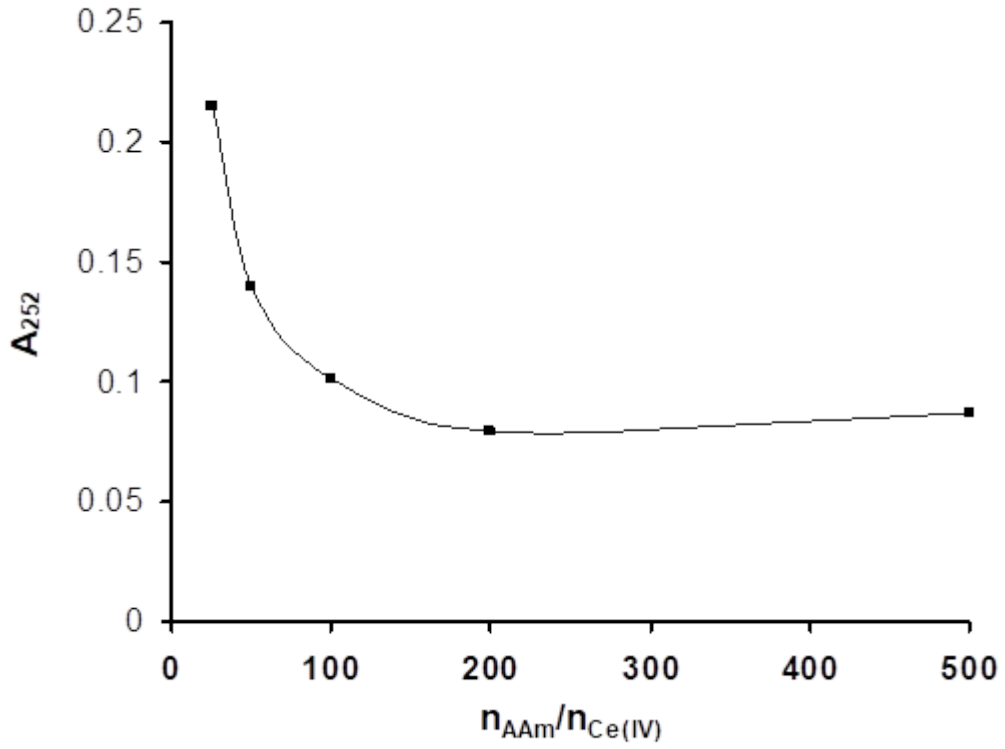
Grafik 3-9: Farklı konsantrasyonlarda başlatıcı kullanılarak sentezlenen AAm polimerlerinin sulu çözeltilerinin (0.25 g / 100 mL) UV / VIS spektrumları.

$n_{AAm} / n_{Ce(IV)} = 25(1), 50(2), 100(3), 200(4)$ ve $500(5)$. $t=1$ saat; $T=30$ °C; $[H_2SO_4]=0.1$ mol/L; $[AAm]=0.7$ mol/L; $n_{Ce(IV)}/n_{DTE}=2$

30 °C'de sentezlenen ve farklı miktarlarda başlatıcı ile polimerleştirilen ve DTE fonksiyonel uç grupları içeren akrilamid polimerlerinin (0.25 g/100 ml) sulu çözeltilerinin, polimer içindeki başlatıcı miktarına bağlı olarak UV-Visible spektrum eğrilerinden elde edilen 252 nm'deki absorbans değerleri Tablo 3-3 de verilmiştir. Bu olay polimerizasyon reaksiyonunda oluşan Ce(III) iyonları polimer tarafından absorbe edilerek tutulduğunu göstermektedir. Polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan başlatıcı konsantrasyonunun azalmasıyla polimerin tuttuğu metal miktarında azalma gösterdiği için 252 nm'deki absorbans değerleri de azalmaktadır (Grafik 3-10).

Tablo 3-3: Ce(IV)-DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda farklı miktarlarda başlatıcı kullanarak sentezlenen polimer çözeltilerinin absorbans değerlerinin incelenmesi
 $t=1$ saat; $T=30$ °C; $[AAm]=0.7$ mol/L; $[H_2SO_4]=0.1$ mol/L; $n_{Ce(IV)}/n_{DTE}=2$

$n_{AAm}/n_{Ce(IV)}$	Ce(IV)x10 ⁴ (mol/L)	Absorbans
25	28.00	0.215
50	14.00	0.140
100	7.00	0.101
200	3.50	0.079
500	1.40	0.087



Grafik 3-10: Ce(IV)-DTE başlatıcılı AAm polimerizasyonunda, farklı miktarlarda başlatıcı kullanarak sentezlenen polimer sulu çözeltileri (0.25 g polimer/100 mL) için $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}$ oranları ve 252 nm' deki absorbans değerleri arasındaki ilişki
 $t=1$ saat; $T=30$ °C; $[AAm]=0.7$ mol/L; $[H_2SO_4]=0.1$ mol/L; $n_{Ce(IV)}/n_{DTE}=2$

3.3. KMnO₄ - DTE Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonunda İncelenen Fizikokimyasal Faktörler

3.3.1. Başlatıcı (KMnO₄) Konsantrasyonudaki Değişimin Etkisi

KMnO₄-ditiyoeritritol(DTE) ($n_{Ce(IV)}/n_{DTE}=2$) başlatıcı sistemi kullanarak, sulu asidik çözeltilerdeki akrilamid polimerizasyonunda akrilamid (AAm) molar konsantrasyonu 0.7 mol/L, reaksiyon sıcaklığı 30 °C, reaksiyon süresi 1 saat ve H₂SO₄ konsantrasyonu 0.2 mol/L alınarak KMnO₄ konsantrasyonu değişiminin (2.8×10^{-3} - 3.5×10^{-4} mol/L) polimerizasyon verimi ve polimerin molekül ağırlığına etkisi incelendi. AAm/KMnO₄ mol oranının artması sonucu polimerin molekül ağırlığı yükselirken, polimerizasyon veriminde azalma gözlemlendi (Tablo 3-4).

Tablo 3-4: KMnO₄-DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda AAm/KMnO₄ mol oranının polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisi.
t=1 saat; T=30 °C; [H₂SO₄]=0.1 mol/L; [AAm]=0.7 mol/L; $n_{Ce(IV)}/n_{DTE}=2$

$n_{AAm}/n_{Ce(IV)}$	% Verim	$M_v \times 10^{-3}$ (g/mol)
25	57.82	3.30
50	44.49	8.90
100	35.92	7.65
200	26.32	19.00

3.4. KMnO₄ - DTE Başlatıcılı Akrilamid Polimerlerinin Yapılarının İncelenmesi

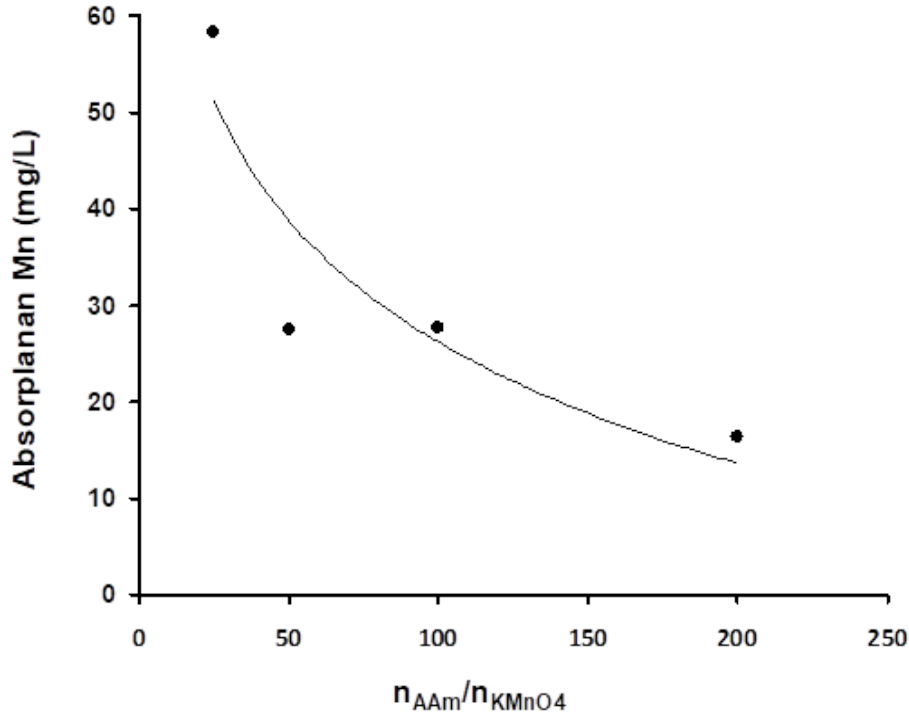
3.4.1. Atomik Absorbsiyon Metodu ile Polimerlerin Absorpladığı Mangan Miktarlarının Saptanması

KMnO₄-DTE redoks sistemi kullanılarak sentezlenen ve farklı miktarlarda başlatıcı içeren ($n_{AAm}/n_{KMnO_4}=25, 50, 100$ ve 200) akrilamid polimerlerinin absorpladığı mangan miktarını tayin etmek amacıyla polimerlerin sulu çözeltileri (0.25g/100mL) hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerdeki mangan tayini Analitik Jena Vario 6 Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometresi kullanılarak yapıldı.

Tablo 3-5: KMnO_4 – DTE başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda elde edilen polimerlerin Mn(II) absorpsiyonunun atomik absorpsiyon spektrometresi ile incelenmesi.
 $t=1$ saat; $T= 30$ °C; $[\text{AAm}]=0.7$ mol/L; $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1$ mol/L; $n_{\text{KMnO}_4/\text{DTE}}=2$

$n_{\text{AAm}}/n_{\text{KMnO}_4}$	$\text{KMnO}_4 \times 10^3$ (mol/L)	Mn (mg/L)
25	28.00	58.29
50	14.00	27.25
100	7.00	27.72
200	3.50	36.27

Permanganat ile vinil monomerlerinin etkileşimi sonucu mangandioksit, asitte çözüldüğünde reaktifliği yüksek olan Mn(IV) yada Mn(III) iyonlarını verir. Polimerizasyon reaksiyonunda oluşan Mn(IV) yada Mn(III) iyonları Mn(II) iyonlarına indirgenir. Polimerizasyon reaksiyonu sonunda oluşan Mn(II) türleri polimer tarafından absorblanır. Polimer içindeki KMnO_4 konsantrasyonuna bağlı olarak polimerin absorbladığı Mn(II) miktarı değerleri Tablo 3-5 de verildi. Grafik 3-11'da verilen grafikte görüldüğü gibi $n_{\text{AAm}}/n_{\text{KMnO}_4}$ oranının azalmasıyla yani polimerizasyon reaksiyonundaki KMnO_4 konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon sonunda polimere bağlanan Mn(II) miktarı da artış göstermiştir.

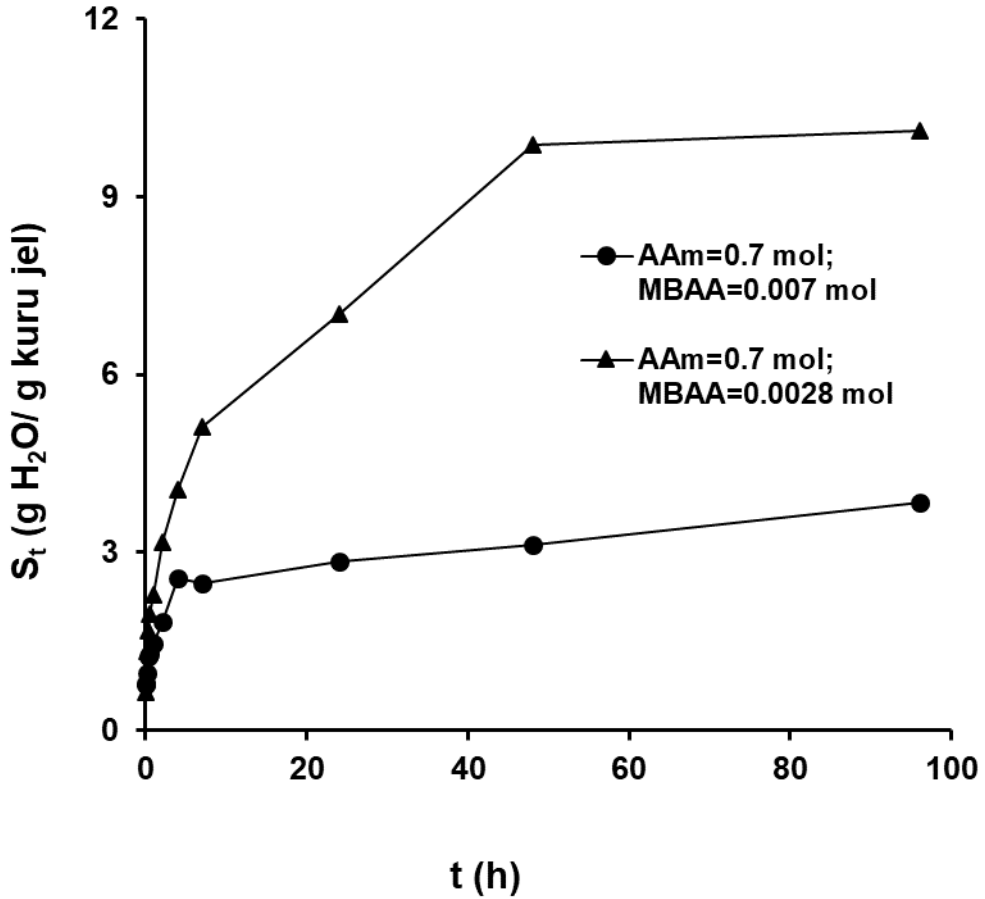


Grafik 3-11: Polimere bağlanan Mn(II) konsantrasyonu ve polimerizasyon reaksiyonu başlangıcındaki $n_{\text{AAm}}/n_{\text{KMnO}_4}$ arasındaki ilişkinin incelenmesi.
 $T=30$ °C; $[\text{AAm}]=0.7$ mol/L; $n_{\text{KMnO}_4/\text{DTE}}=2$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1$ mol/L; $C_{\text{polimer}}=0.25$ g/100 mL

3.5. AAm/NMBA Çapraz Bağlı Jellerin Sentezi ve Şişme Davranışları

3.5.1. Monomer/Çapraz Bağlayıcı Mol Oranının Etkisi

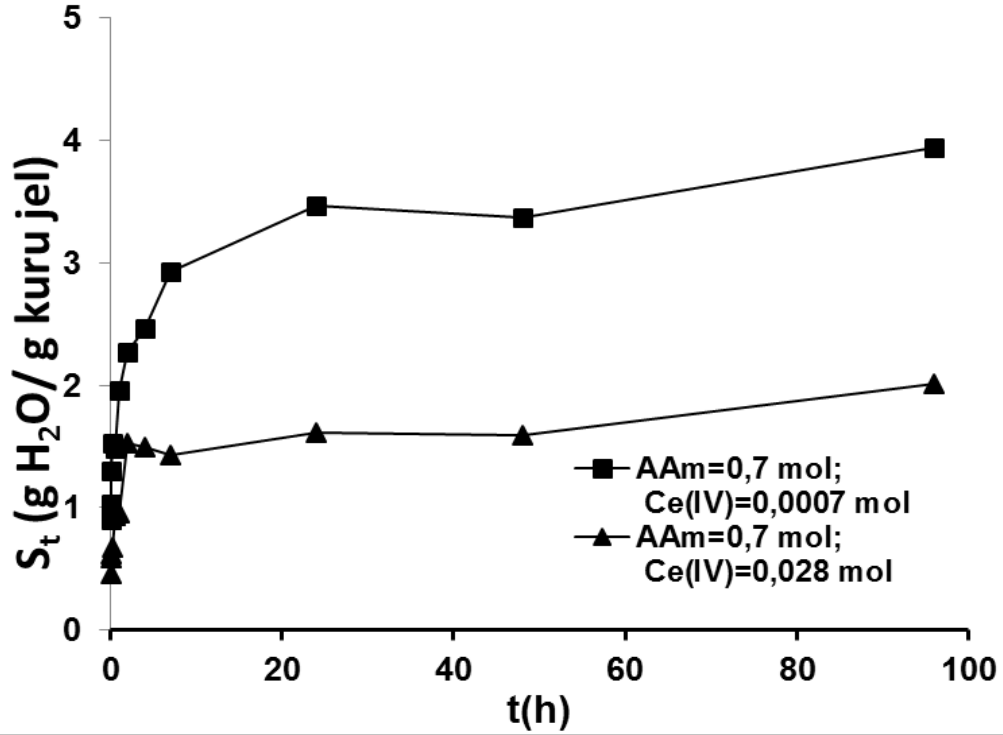
Ce(IV)-DTE redoks sistemine, çapraz bağlayıcı N,N'-metilen bisakrilamid ilavesi ile akrilamid hidrojelleri sentezlendi. Farklı oranda çapraz bağlayıcı kullanılarak sentezlenen hidrojellerin şişme oranları incelendi. Polimerizasyon süresi 60 dk, reaksiyon sıcaklığı 30 °C olarak sabit tutuldu. Monomer konsantrasyonu 0.7 mol/L, AAm/Ce(IV) mol oranı 100 ve asit konsantrasyonu 0.1 mol/L olarak sabit tutuldu. AAm/NMBA oranı 10 ve 25 olan 2 hidrojelin şişme oranları incelendi. En çok su absorplayan hidrojelin AAm/NMBA=25 mol oranına sahip olduğu ve denge şişme değeri 10.11 g H₂O/g polimer su absorpladığı gözlemlendi. (Grafik 3-12)



Grafik 3-12: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$ ve $[H_2SO_4]=0.1$ mol/L olduğunda farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin süreye bağlı şişme değerleri.

$n_{AAm}/n_{NMBA}= 10(\bullet), 25(\blacktriangle)$. $[AAm]=0.7$ mol/L; $T=30^\circ C$; $t=60$ dk; $n_{Ce(IV)}=3n_{DTE}$

Polimerizasyon süresi 60 dk, reaksiyon sıcaklığı 30 °C olarak sabit tutuldu. Monomer konsantrasyonu 0.7 mol/L, AAm/Ce(IV) mol oranı 100 ve asit konsantrasyonu 0.1 mol/L olarak sabit tutuldu. AAm/NMBA mol oranı 10 ve 2.5 olan 2 hidrojin şişme oranları incelendi. En çok su absorplayan hidrojin AAm/NMBA=10 mol oranına sahip olduğu ve denge şişme değeri 3,9 g H₂O/g polimer su absorpladığı, AAm/NMBA=2.5 mol oranına sahip olan hidrojin denge şişme değeri 2.0 g H₂O/g polimer su absorpladığı tespit edilmiştir. (Grafik 3.13)

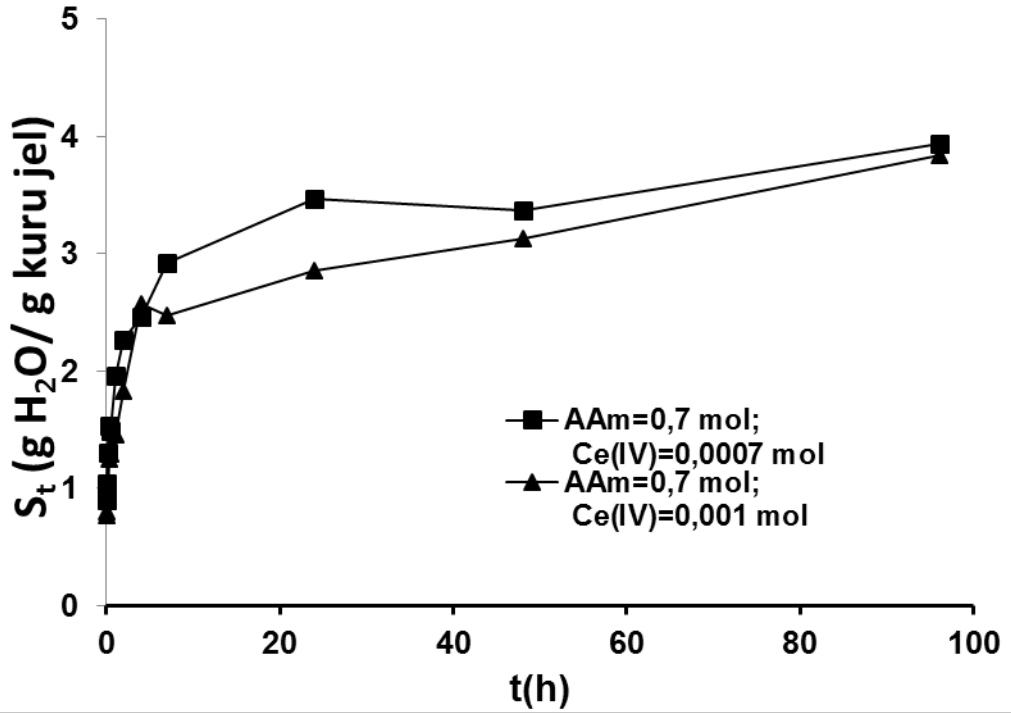


Grafik 3-13: nAAm/nCe(IV)=100 ve [H₂SO₄]=0.1 mol/L olduğunda farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin süreye bağlı şişme değerleri.

n_{AAm}/n_{NMBA}= 10(■), 2.5(▲); [AAm]=0.7 mol/L; T=30°C; t=60 dk; n_{Ce(IV)}=2n_{DTE}

3.5.2. Başlatıcı Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi

Ce(IV) konsantrasyonundaki değişimin meydana getirdiği hidrojellerdeki denge şişme değerlerine etkisi incelenmek üzere; AAm/NMBA çapraz bağlı hidrojenleri sentezlenirken reaksiyon sıcaklığı 30°C, reaksiyon süresi 30 dk, monomer konsantrasyonu 0.7 mol/L ve AAm/NMBA oranı 10, asit konsantrasyonu 0.1 mol/L olarak sabit tutuldu. AAm/Ce(IV) mol oranı 100 iken sentezlenen hidrojin denge şişme değeri 3,94 g H₂O/g polimer, AAm/Ce(IV) mol oranı 70 iken sentezlenen hidrojin denge şişme değeri 3,84 g H₂O/g polimerdir. (Grafik 3-14)

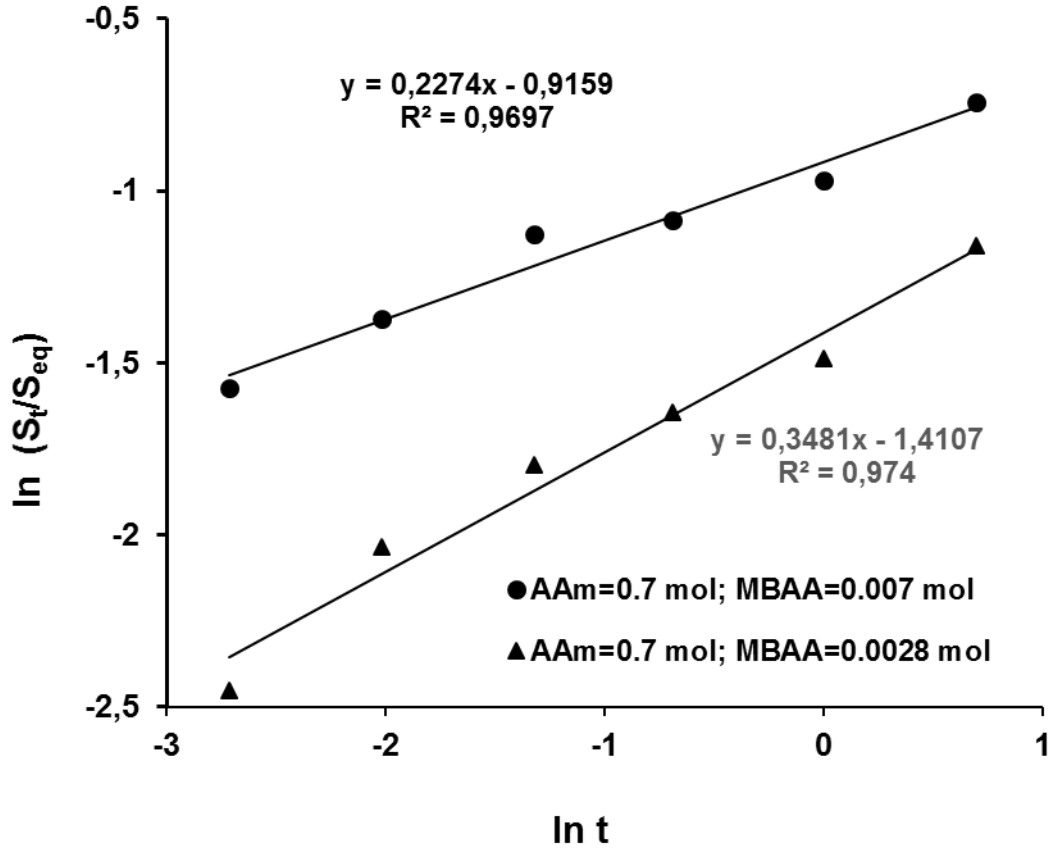


Grafik 3-14: $n_{AAm}/n_{NMBA}=10$ ve $[H_2SO_4]=0.1$ mol/L olduğunda farklı başlatıcı konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jellerinin süreye bağlı şişme değerleri $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$ (■), 70 (▲); $[AAm]=0.7$ mol/L; $T=30^\circ C$; $t=60$ dk

Sabit monomer konsantrasyonunda farklı monomer/başlatıcı mol oranında sentezlenen jellerin su absorpsiyonunda farklılık yaratmadığı gözlemlenmiştir.

3.6. Jellerin Şişme Kinetiği

Ce(IV)-DTE redoks başlatıcılı, farklı oranda çağraz bağlayıcı kullanılarak sentezlenen hidrojellerin şişme kinetikleri incelendi. Polimerizasyon süresi 60 dk, reaksiyon sıcaklığı $30^\circ C$ olarak sabit tutuldu. Monomer konsantrasyonu 0.7 mol/L, AAm/Ce(IV) mol oranı 100 ve asit konsantrasyonu 0.1 mol/L olarak sabit tutuldu. AAm/NMBA oranı 10 ve 25 olan 2 hidrojelin şişme hızları incelendi (Grafik 3-15). k ve n hız sabit değerleri Tablo 3-6'de verildi.

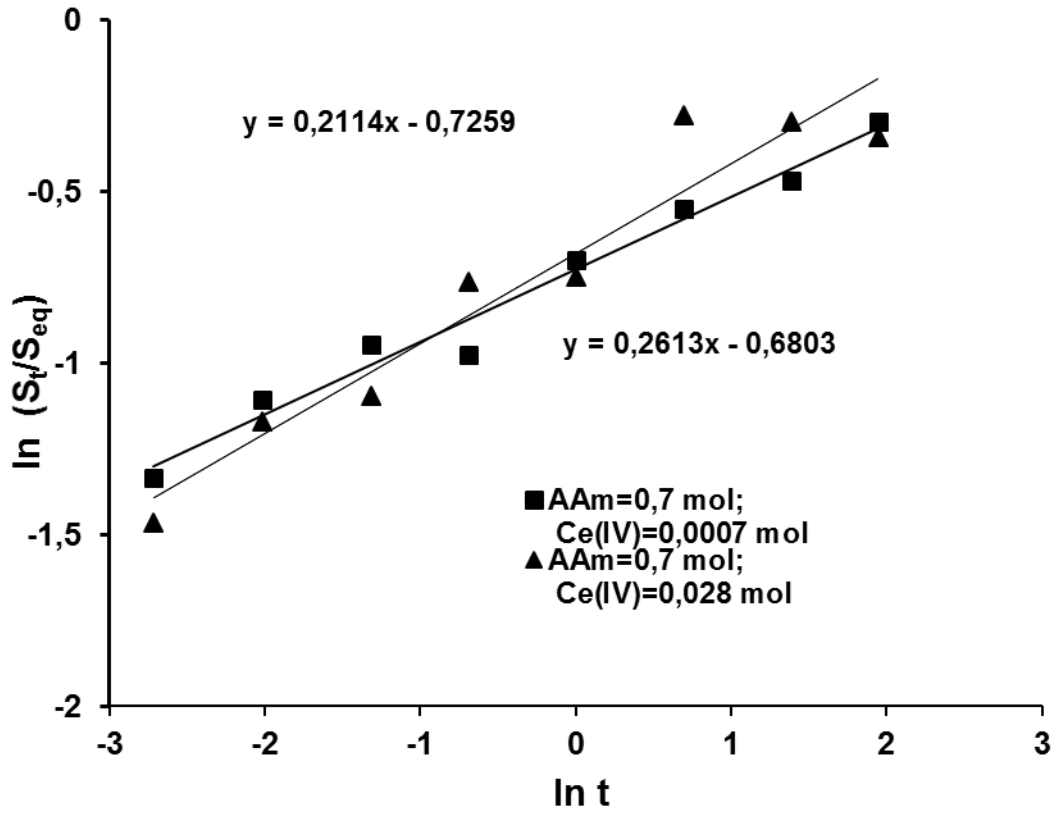


Grafik 3-15: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$ iken n_{AAm}/n_{NMBA} oranının, jellerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi
 $n_{AAm}/n_{NMBA} = 10(\bullet), 25(\blacktriangle)$ [AAm]=0.7 mol/L; T=30°C; t=60 dk; $n_{Ce(IV)}=3n_{DTE}$

Tablo 3-6: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$ iken farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri
 [AAm]=0.7 mol/L; T=30°C; t=60 dk; $n_{Ce(IV)}=3n_{DTE}$

n_{AAm}/n_{NMBA}	k	n
10	0.400	0.227
25	0.244	0.348

AAm/NMBA oranı 10 ve 25 olan iki hidrojin sentezinde AAm/Ce(IV) mol oranı 100 ve asit konsantrasyonu 0.1 mol/L olarak sabit tutuldu. (Grafik 3-16) Diğer reaksiyon koşulları aynı olup, k ve n hız sabitleri Tablo 3-7’de verilmiştir.



Grafik 3-16: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$ iken n_{AAm}/n_{NMBA} oranının, jellerin saf suda şişme hızına etkisinin incelenmesi

$n_{AAm}/n_{NMBA}= 10(\blacksquare), 2.5(\blacktriangle)$ $[AAm]=0.7 \text{ mol/L}; T=30^\circ\text{C}; t=60 \text{ dk}; n_{Ce(IV)}=2n_{DTE}$

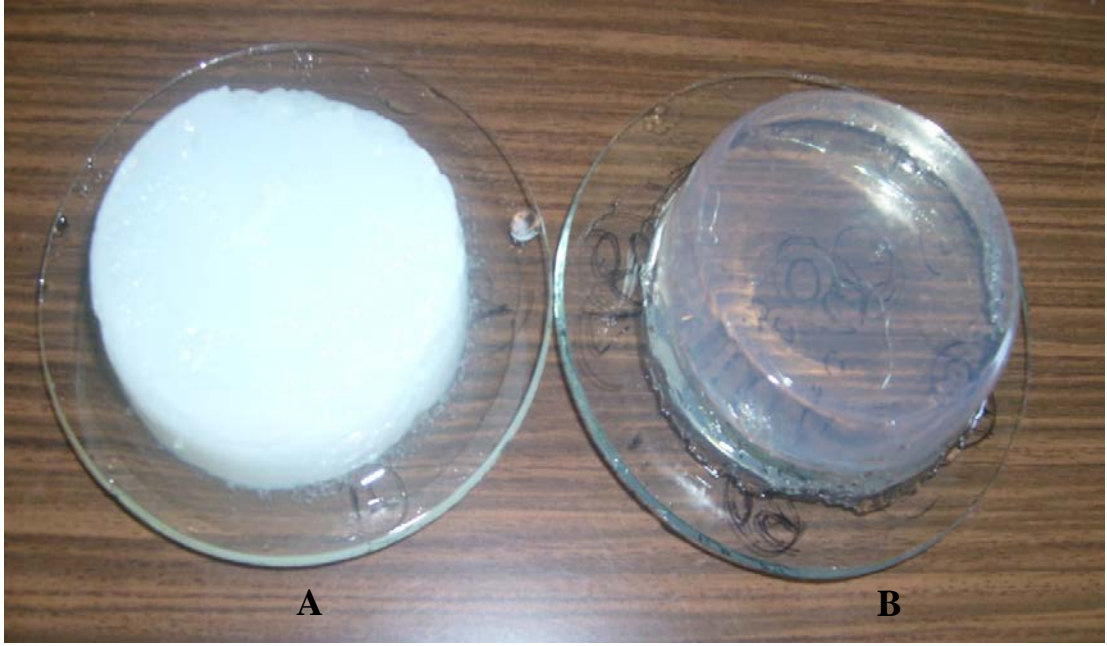
Tablo 3-7: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$ iken farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojjellerin şişme kinetik parametreleri

$[AAm]=0.7 \text{ mol/L}; T=30^\circ\text{C}; t=60 \text{ dk}; n_{Ce(IV)}=2n_{DTE}$

n_{AAm}/n_{NMBA}	k	n
10	0.484	0.211
2.5	0.506	0.261

Grafik sonuçları değerlendirildiğinde çapraz bağ yoğunluğu arttıkça bulunan n değerlerinde küçüldüğü gözlemlenmiştir. Bulunan n değerleri 0.5'ten küçüktür. Bu durum jellerin şişme mekanizmasının Fickian difüzyon tipine uyduğunu göstermektedir (Çaykara ve Akçakaya, 2006, ss. 1437-1445; Emik ve Gürdağ, 2006, ss. 428-438).

3.7. Metilen Bisakrilamid – Akrlamid Jellerinin Görüntüsü



Şekil 3-1: $n_{AAM}/n_{Ce(IV)}=100$; $[H_2SO_4]=0.1$ mol/L; $n_{AAM}/n_{NMBA}= 10$ (B), 25(A) olan hidrojenlerin görünümü.

Şekil 3-1’de farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren P(AAm-MBAA) hidrojenleri fotoğraflanmıştır. Yüksek konsantrasyonda çapraz bağlayıcı içeren ‘A’ ile belirtilen hidrojel düşük konsantrasyonda çapraz bağlayıcı içeren ‘B’ hidrojeline göre daha opak görünmektedir. ‘B’ hidrojin görünümü transparandır. Bu sonuçlar göstermektedir ki düşük konsantrasyonda çapraz bağ içeren hidrojenler daha yüksek konsantrasyonda çapraz bağ içeren hidrojenlere göre daha iyi şişme özelliği gösterirler. Çok opak hidrojenlerin şişme olayının tanımlamak için, sistemde faz ayrımı olduğu varsayılır ve AAm bazlı hidrojenler durumunda sulu ortamdaki polimerizasyon boyunca zincirler arasında birbirine dolanma ile bu durum açıklanır. (Kuru ve Orakdogen ve Okay, 2007, ss. 2913-2921)

BÖLÜM 4 : TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada Ce(IV)-ditiyoeritritol (DTE) ve KMnO_4 -1,4-ditiyoeritritol (DTE) başlatıcılı akrilamidin serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ce(IV)-1,4-ditiyoeritritol redoks sistemi ve N,N'-Metilen bisakrilamid (AAM) çapraz bağlayıcı kullanılarak akrilamid-N,N'-metilen bis(akrilamid) jelleri sentezlendi. Tüm bu çalışmalar sonucunda tespit edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sunulmuştur.

Seryum (IV) sülfat sulu asidik çözeltide oldukça kararlı bir maddedir. Ce(IV) konsantrasyonu 2.8×10^{-3} mol/L olduğunda polimerizasyon verimi en yüksek değerde bulunmuştur. Ce(IV) konsantrasyonu $1,4 \times 10^{-4}$ iken bile polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve polimer madde elde edildi. Başlatıcı olarak kullanılan Seryum (IV) konsantrasyonunun polimerizasyon veriminde etkisini incelemek amacıyla yapılan deney sonucunda akrilamid monomer konsantrasyonu sabit tutulmuş ve Ce(IV) konsantrasyonu arttırıldıkça polimerizasyon verimininde arttığı görüldü.

Yapılan deneylerde başlatıcı olarak kullanılan KMnO_4 'ün konsantrasyonundaki artış ile polimerizasyon veriminin arttığı bulundu.

Oluşan polimerlerin molekül ağırlıklarına bakıldığında, Ce(IV) ve KMnO_4 başlatıcı konsantrasyonlarında artış ile polimerlerin molekül ağırlıklarında azalma tespit edilmiştir. Ce(IV) ve KMnO_4 konsantrasyonlarında artışın daha fazla aktif merkez yarattığı ve meydana gelen aktif merkezlerin polimer zincirini sonlandırdığı ve bunun sonucunda radikal başına düşen monomer sayısının azalmaya neden olduğu düşünülmektedir. Monomer sayısındaki azalma ile molekül ağırlığı azalmaktadır.

Ce(IV) – DTE başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonu farklı sıcaklıklarda (10°C , 20°C , 40°C , 60°C) incelendi. Sıcaklık arttırıldıkça oluşan reaksiyonlarda monomerin polimere dönüşüm yüzdesi azaldığı tespit edilmiştir. 20°C 'de verim %84,3 iken, 60°C 'de verim %27,1'e düştüğü gözlemlendi. Sıcaklık artışıyla oluşan etkin radikal zincir merkezlerinin hızlı sonlanmaya uğradığı ve bu nedenle polimerizasyon veriminin ve elde edilen polimerin molekül ağırlığının azaldığı şeklinde yorumlandı (Birdal, 2008).

Polimerizasyon reaksiyon sürelerinde yapılan değişiklik deneylerinde verimde artma gözlemlenmiştir ancak oluşan polimerlerin moleköl ağırlıklarında etkin bir değişim tespit edildi.

Ce(IV)-DTE redoks sisteminde farklı miktarlarda başlatıcı kullanarak sentezlenen akrilamid polimerlerinin sulu çözeltilerinin floresans ölçümleri incelendi. Ce(IV)-DTE redoks sistemi kullanılarak sentezlenen poliakrilamidin floresansa ölçümlerinde polimere bağlanan ya da serbest halde tutulan Ce(III) iyonları varlığından dolayı 350 nm’de pik gözlemlendi. Ce(IV) konsantrasyonu arttıkça ortamdaki Ce(III) konsantrasyonunda arttı ve buna bağlı olarak polimere daha fazla Ce(III) bağlanmasına neden oldu. Bu sebeple Ce(IV) konsantrasyonu arttıkça pik şiddeti de artış gözlemlendi (Özeroğlu ve Erdoğan, 2005, ss. 705-720).

Foton korelasyon spektroskopisi yöntemiyle, farklı konsantrasyonlarda başlatıcı içeren akrilamid polimerlerinin partiköl büyüklüğü dağılımı incelendi. Başlatıcı konsantrasyonunun azalmasıyla sentezlenen polimerlerin ortalama partiköl büyüklüğünde artış gözlemlendi. Daha az başlatıcı kullanarak polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildiğinde radikal başına düşen ortalama monomer miktarda artış olmaktadır. Bunun sonucunda daha yüksek moleköl ağırlığına sahip olan polimerler elde edilmektedir. Polimerizasyon reaksiyonundaki başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla sentezlenen polimerin ortalama partiköl çapı azalmaktadır.

Akrilamid (AAm), 1,4-ditiyoeritritol (DTE) ve Ce(IV) redoks sistemi ile sentezlenen akrilamid polimerlerinin (PAAm) yapı analizinin yapılması için FT-IR spektrumları ölçüldü. Akrilamid monomerinin FT-IR spektrumunda 1620 cm^{-1} de gözlenen pik $-\text{CH}=\text{CH}_2$ gruplarının varlığı olarak yorumlanmış olup, bu pik poliakrilamidin FT-IR spektrumunda gözlenmemiştir. Akrilamidin ve ditiyoeritritol (DTE) FT-IR spektrumlarında 3410 cm^{-1} de gözlenen pik NH ve OH gerilmelerini göstermekte olup, 1675 cm^{-1} de akrilamidin FT-IR spektrumunda görülen ve C=O gruplarına ait olan pik poliakrilamidde 1640 cm^{-1} de gözlenmektedir. Ditiyoeritritol (DTE) FT-IR spektrumunda 550, 630, 745 ve $912-927\text{ cm}^{-1}$ de görülen pikler ve DTE ve PAAm FT-IR spektrumlarında $2340-2360\text{ cm}^{-1}$ de görülen pikler -SH gruplarının titreşim bantlarına ait olabileceği şeklinde yorumlandı. 1040-1050, 1210

ve 1400 cm^{-1} de görülen bantlar DTE içinde C-O-H grubunun C-O ve OH eğilmesini göstermektedir (Erbil ve Hekimoğlu ve Saraç, 1999, ss. 7409-7415).

Ce(IV)-DTE başlatıcılı polimerizasyon reaksiyonunda Ce(IV)'ün indirgenmesi sonucu oluşan Ce(III)'ün varlığı ve polimer etkileşimi UV-Visible spektrometre ile incelendi. Poliakrilamidin spektrumunda, 252 nm dalgaboyunda pik gözlenmektedir. İndirgenen Ce(III) ile ditiyoeritritol uç gruplarını içeren poliakrilamid arasındaki polimer-metal etkileşimi oluşmasından dolayı 252 nm'de pik oluşumu gözlenir. Monomer/başlatıcı mol oranının azalmasıyla polimerin tuttuğu Ce(III) iyonu miktarının artmasından dolayı Bu pikler polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan başlatıcı konsantrasyonunun artışı ile 252 nm de pik şiddetinde artış gözlenmektedir.

KMnO₄-DTE redoks sistemi kullanılarak sentezlenen ve farklı miktarlarda başlatıcı içeren akrilamid polimerlerinin absorbladığı mangan miktarını tayin etmek amacıyla polimerlerin sulu çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerdeki mangan tayini Atomik Absorbsiyon Spektrometresi ile yapılmıştır. Polimerizasyon reaksiyonundaki KMnO₄ konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon sonunda polimere bağlanan Mn(II) miktarı da artış gösterdi (Özeroğlu ve Erdoğan, 2005, ss. 705-720).

Ce(IV)-DTE redoks çifti ve çapraz bağlayıcı (NMBA) kullanılarak akrilamid-metilen (bis)akrilamid hidrojelleri sentezlendi ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ve başlatıcı konsantrasyonunun jelin şişme davranışları üzerine etkileri incelendi. Yapılan denemelerde çapraz bağ konsantrasyonu arttıkça jelin su absorblama kapasitesinin azaldığı tespit edildi. Çapraz bağ konsantrasyonunda artışla polimerin ağ yapısındaki zincirlerin arasındaki boşluklar azaldı ve daha az miktarda su absorblandı. Başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla da oluşa polimer jellerin denge şişme değerlerinin azaldığı tespit edildi.

Ce(IV)-DTE redoks çifti ve çapraz bağlayıcı (NMBA) kullanılarak akrilamid-metilen (bis)akrilamid hidrojellerin sentezinde, farklı konsantrasyonlarda NMBA eklenerek oluşan hidrojellerin şişme kinetiği incelendi ve kinetik parametreleri hesaplandı. Yapılan denemelerde çapraz bağlayıcı konsantrasyonundaki artışla, n değerinin küçüldüğü tespit edildi. $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=100$, $[H_2SO_4]=0.01\text{ mol/L}$ olan

hidrojellerde sabit AAm konsantrasyonunda, $n_{AAm}/n_{NMBA}=10$ iken $n=0.227$, $n_{AAm}/n_{NMBA}=25$ iken $n=0.348$ bulunmuştur. Bu parametreler incelendiğinde sentezlenen hidrojellerin “n”değerlerinin 0.5’ten küçük olduğu, difüzyon prosesinin Fickian difüzyon mekanizmasına uyduğu gözlemlendi. (Çaykara ve Akçakaya, 2006, ss.1437-1445; Emik ve Gürdağ, 2006, ss.428-438, Özeroğlu ve İpek, 2018, ss.3305-3314)

KAYNAKLAR

Alexev, V. ve Budtova, T. ve Buyanov, A. ve Emenko, G. ve Frenkel, S. (1999). Swelling-induced Changes of Polyelectrolyte Gels. *Polymer*, 40, 2975-2979.

Allen, S.G. ve Bevington, J. (1989). *Comprehensive polymer science: Chain polymerization Part 1, volume 3. Specialty polymers, polymer processing, volume 7*, Pergamon Press. Great Britain.

Apak, R. (1997) *Temel analitik kimya*, İ.Ü. Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, 975-404-372-8.

Arndt, K.F. ve Ayman, M. (1994). New Crosslinkers to Synthesize pH and Temperature-sensitive Ionic Hydrogels. *Macromolecules*, 14, 671-674.

Asıl, D. (2006). *Kitosan - Poliakrilik Asit - Polisitronik Asit İçeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Flukanozol Salım Davranışlarının İncelenmesi*. Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Atilasoy, P. (2006). *Yük Boşalımı Tekniğiyle Hazırlanan Akıllı Jel Materyallerinin Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Birdal, Z. (2008). *2, 3-Dimerkaptosükinik Asit Uç Gruplarını İçeren Akrilamid Polimerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Charles, E. ve Carraher, J. (2003). International Journal of Mathematical Education in Science and Technology, *Polymer Chemistry*, Sixth Edition. 49(5), 660-679.

Chanda, M. (2018). Introduction to Polymer Science and Chemistry. *Introduction to Polymer Science and Chemistry*.

Chung, T.S. ve Zhang, X.Z. ve Yang, Y.Y. ve Ma, K.X. (2001) Preparation and Characterization of Response Macroporous Poly(N-isopropyl acrylamide) Hydrogels. *Langmuir*, 17, 6094-6099.

Collinson, E. ve Oainton, F. ve McNaughton, G. (1957) The polymerization of acrylamide in aqueous solution. *Trans. Faraday Soc.* Vol. 53, 489-498

Considine, D.M. (1974) *Chemical and process technology encyclopedia*. Mc Graw-Hill Book Company, USA, 0-07-012423-X.

Çaykara, T. ve Akçakaya, İ. (2006). Synthesis and network structure of ionic poly (N,N-dimethylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: Comparison of swelling degree with theory. *European Polymer Journal*, 42, 1437-1445.

Dalaran, M. ve Emik, S. ve Güçlü, G. ve İyim, T.B. ve Özgümüş, S. (2011). Study on a Novel Polyampholyte Nanocomposite Superabsorbent Hydrogels: Synthesis, Characterization and Investigation of Removal of Indigo Carmine from Aqueous Solution. *Desalination*, 279, 170–182.

Demirkol, N. (2006). *Kitosan-Poliakrilamid-Polisitronik Asit İçeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Lipaz Salın Davranışları*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

Dolbow, J. ve Eljot, F. ve Ji, H. (2004). Chemically Induce Swelling of Hydrogels; Synthesis and Characteristics. *Polymer*, 41, 3693-3704.

Emik, S. (2003). *Uyarıya duyarlı hidrojeller*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Emik S. ve Gürdağ, G. (2006). Synthesis and swelling behaviour of thermosensitive Poly(N-isopropyl acrylamide-co-sodium-2-acrylamido-2-methyl propane sulfonate) and Poly(N-isopropyl acrylamide-co-sodium-2-acrylamido-2-methyl propane sulfonate-co-glycidyl methacrylate) hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 428-438.

Ende, M.T. ve Peppas, N.A. (1997). Transport of Ionizable Drugs and Proteins in Crosslinked Poly(acrylic acid) and Poly(acrylic acid) –co-2-hydroxyethyl methacrylate) Hydrogels II. Diffusion and Release Studies. *Journal of Controlled Release*, 48, 47-56.

Ende, M.T. ve Peppas, N.A. (1996). Transport of Ionizable Drugs and Proteins in Crosslinked Poly(acrylic acid) and Poly(acrylic acid) –co-2-hydroxyethyl methacrylate) Hydrogels I. Polymer Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 673-685.

Erbil, C. ve Hekimoğlu, E. ve Saraç, A.S. (1999) Interpretation of the chain structures of PMMAs, PANs and PAAs obtained by using Ce(IV) and KMnO₄ in combination with NTA and DTPA as initiator systems by FTIR spectroscopic analysis, *Polymer*, 40, 7409-7415.

Evren, M. (2012). *N-Vinil 2-Pirolidon Esaslı Kopolimerik Hidrojeller ile Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Gürdağ, G. ve Çavuş, S. (2006). Synthesis and swelling behaviour of poly (2-dimethylaminoethyl methacrylate-co-N-hydroxymethyl acrylamide) hydrogels. *Polymers for Advanced Technologies*, 17, 878-883.

Graham, A.T., (1997) *Modern superabsorbent polymer technology*. John Wiley&Sons Inc., New York, 0-471-19411-5.

Harland, R.S. ve Prud'homme, R.K. (1992) Polyelectrolyte gels, properties, preparation and applications. *American Chemical Society*, Washington, 08412-2176-6.

Hirokawa, Y. and Tanaka, T. (1984) Volume Phase Transition in a Nonionic Gel. *Journal of Chemical Physics*, 81, 6379

Huglin, M.B. ve Liu, Y. ve Velada, J.L. (1997). Thermoreversible Swelling Behaviour of Hydrogels Based on N-isopropylacrylamide with Acidic Comonomers, *Polymer*, 38, 5785-5791.

İsmail, O. (1999). *Akrilik Asit Esaslı Süper Absorban Jellerle İlgili Çalışmalar*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Khare, A.R. ve Peppas, N.A. (1993) Preparation, Structure and Diffusional Behavior of Hydrogel in Controlled Release, *Advanced Drug Deliver Review*. 11, 1-35.

Kim, S.J. ve Lee, C.K. ve Lee, Y.M. ve Kim S.I. (2003). Preparation and characterization of Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)/poly(ethylenoxide) Semi-Interpenetrating Polymer Networks. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 3032-3036.

Kwaambwa, H.M. ve Goodwin, J.W. ve Hughes, R.W. ve Reynolds, P.A. (2007) Viscosity, molecular weight and concentration relationships at 298 K of low molecular weight cis-polyisoprene in a good solvent. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 294, 14-19.

Kuru E. A. ve Orakdogan N. ve Okay O. (2007) Preparation of homogeneous polyacrylamide hydrogels by free radical crosslinking polymerization. *European Polymer Journal*, 43, 2913–2921.

Lowman, A. M. ve T.D. Dziubla (2002) *Encyclopedia of Smart Materials Gels*. Drexel University, Philadelphia, 490 – 503

Mahdavinia, G.R. ve Pourjavadi, A. ve Hosseinzadeh, H. ve Zohuriaan, M.J. (2004). Modified Chitosan 4. Superabsorbent Hydrogels from Poly(Acrylic acid-coacrylamide) Grafted Chitosan with Salt- and pH-Responsiveness Properties. *European Polymer Journal*, 40, 1399-1407.

Mark, H. ve Othmer, D. (1979) *Encyclopedia of chemical technology 3. ed., volume 5*, John Wiley & Sons Inc., New York, 0-471-02041-9.

Misra, G.S. ve Bajpai, U.D.N. (1982) Redox polymerization. *Progress Polymer Science*, 8, 61-131

Müftüoğlu, A. E. ve Yağcı, Y. (2005) Fotopolimerizasyon yöntemiyle çaprazbağlı ve aşırı kopolimerler hazırlanması. *İ.T.Ü. Dergisi/c Fen Bilimleri*, 3(1), 73-78.

Naghash, H. J. ve Massah, A. ve Erfan, A. (2002) Free-radical crosslinking copolymerization of acrylamide and N, N'-methylenebis acrylamide by used Ce(IV)/polyethylene glycol and Ce(IV)/diethylmalonate redox initiator systems. *European Polymer Journal*, 38, 147-150.

Ni, C. Ve Zhu, X. (2004). Synthesis and swelling behaviour of thermosensitive hydrogels based on N-substituted acrylamides and sodium acrylate. *European Polymer Journal*, 40, 1075-1080.

Özeroglu, C. ve Birdal, A. (2009). Swelling properties of acrylamide-N, N'-methylene bis (acrylamide) hydrogels synthesized by using meso-2, 3-dimercaptosuccinic acid-cerium (IV) redox couple. *Express Polym Lett*, 3, 168-176.

Özeroğlu, C. ve Erdoğan, S. (2005). Oxidative polymerization of acrylamide in the presence of thioglycolic acid. *Central European Journal of Chemistry*, 3(4), 705-720.

Özeroğlu, C. ve Kurtoğlu, A.E. (2001) The synthesis and characterization of acrylamide polymer containing R-(+)-cysteine end groups. *European Polymer Journal*, 37, 1053-1059.

Özeroğlu, C. ve İpek, N. (2018) Penicillamine–cerium(IV) initiator system for synthesis of hydrogel containing lithium methacrylate ionic groups *Advances in Polymer Technology*, 37(8), 3305-3314.

Özeroğlu C. ve Sezgin S. (2007) Polymerization of Acrylamide Initiated with Ce(IV)- and KMnO₄ –Mercaptosuccinic Acid Redox Systems in Acid-Aqueous Medium. *Express Polymer Letters*, 1(3), 132-141

Özgündüz, H.İ. (2006) *Akrilik Asit- Akrilamid- Poli(vinil alkol) İçeren Yarı-IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Lipaz Salım Davranışları*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Palit, S.R. ve Konar, R.S. (1962) Permanganate-H₂C₂O₄ as an initiator in aqueous media: (I) The initiating radical and general features. *Journal of Polymer Science*, 57, 609-615.

Peppas, N.A. ve Mikos, G. (1986). Preparation Methods and Structure of Hydrogels, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, vol:1, Fundamentals, CRC Press, Florida.

Pourjavadi, A. ve KurdtabaR, M. ve MahdavinıA, G.R. ve Hosseinzadeh, H. (2006). Synthesis and superswelling behaviour of a novel protein based superabsorbent hydrogel. *Polymer Bulletin*, 57, 813-824.

Pramanick D. ve Chatterjee A.K. (1980). Mechanistic study on ceric-thiourea-initiated polymerization of methyl methacrylate in acid aqueous medium from end group analysis. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18, 311-319.

Qui, Y. ve Park, K. (2001). Environment-Sensitive Hydrogels for Drug Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53, 321-339.

Sabah, E. ve Cengiz, İ. (2004) Poliakrilamidlerin iyonik gruplarının kömür hazırlama tesisi atıklarının çökeltme davranışına etkisi. *Türkiye 14. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı*. 2-4 Haziran Zonguldak,133-140.

Saçak, M., 2002, *Polimer kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 975-8640-27-5.

Saraç, A.S., (1999) Redox polymerization. *Polymer Science*, 24, 1149-1204.

Saraydın, D. ve Karadağ, E. ve Işıkver, Y. ve Şahiner, N. ve Güven, O. (2004). The Influence of Preparation Methods on the Swelling and Network Properties of Acrylamide Hydrogels with Crosslinkers. *Journal of Macromolecular Science, Part; A-Pure and Applied Chemistry*, A41(4), 421- 433

Schmaljohann, D. (2006). Thermo- and pH-Responsive Polymer in Drug Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58, 1655-1670.

Snell, F.D. ve Hilton, C.L. (1967) *Encyclopedia of industrial chemical analysis, volume 4*. John Wiley&Sons Inc., New York.

Tsuruta, T. (2001). *Polimer kimyası*, Seç Yayınevi, İstanbul, 975-7670316.

Xue, W. ve Hamley, I.W. (2002). Thermoreversible Swelling Behaviour of Hydrogels Based on N-isopropylacrylamide with a Hydrophobic Comonomer. *Polymer*, 43, 3069-3077.

Varga, Z. ve Filipcsei, G. ve Szilagyı, A. ve Zrinyi, M. (2005). Electric and Magnetic Field Structured Smart Composites. *Macromolecular Symposia*, 227(1), 123-134.

Zhang, X.Z. ve Zhuo, R.X. (2002). Synthesis and Properties of Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide-co-methyl methacrylate) Hydrogel with Rapid Response. *Materials Letters*, 52, 5-9.

Zhang, X.Z. ve Zhuo, R.X. (2000). Novel Synthesis of Temperature-Sensitive Poly (N-isopropylacrylamide) Hydrogel with Fast Deswelling Rate. *European Polymer Journal*, 36, 643-645.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Ece TÜRKERİ
Doğum Yeri	Ankara
Doğum Tarihi	03.08.1985
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	+905452880008
E-Posta Adresi	eceakan54@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	2008

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Anabilim Dalı Adı
Programı	Fiziksel Kimya Programı

Makale ve Bildiriler	
Türkeri E. ve Özeroğlu C., 2011, 1,4-Ditiyoteritrol Varlığında Akrilamidin Oksidatif Polimerizasyonu, 23. Ulusal Kimya Kongresi, 27 Haziran-2 Temmuz, Erzurum	