

OCAK 2019

Yüksek Lisans - Kimya

YASİN ESEN

GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2-(DİETİLAMİNO)ETİL AKRİLAT'IN HİDROJELLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

KİMYA
YÜKSEK LİSANS

YASİN ESEN
OCAK 2019

**2-(Dietilamino)etil Akrilat'ın Hidrojellerinin Sentezi,
Karakterizasyonu ve Katalitik Özelliklerinin Araştırılması**

Gaziantep Üniversitesi

Kimya

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Hidayet MAZI

YASİN ESEN

Ocak 2019



© 2018 [Yasin ESEN]

T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Tezin Adı: 2-(Dietilamino)etil Akrilat'ın Hidrojellerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve
Katalitik Özelliklerinin Araştırılması

Öğrencinin, Adı Soyadı: Yasin ESEN

Tez Savunma Tarihi: 04.01.2019

Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Ahmet Necmeddin YAZICI
FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylıyorum.

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ
Enstitü ABD Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Hidayet MAZI
Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:

İmzası

Doç. Dr. Yusuf NUR

.....

Doç. Dr. Ayşegül İYİDOĞAN

.....

Doç.Dr. Hidayet MAZI

.....

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

Yasin ESEN



Çok kıymetli aileme.....

ABSTRACT
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF
CATALYTIC PROPERTIES OF HYDROGELS OF
2-(DIETHYLAMINO)ETHYL ACRYLATE

ESEN, Yasin

M.Sc. in Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hidayet MAZI

January 2019

78 pages

In this study, both homopolymer and copolymer hydrogels with 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) of 2-(diethylamino) ethyl acrylate (DEAEA) were synthesized for using as catalyst instead of triethyl amine (TEA). Both hydrogels were synthesized using ammonium persulfate (APS) as the initiator and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as crosslinker at 70°C. The structure of hydrogels were clarified by FTIR method and thermal behavior was determined by thermogravimetric analysis (TGA) method. In addition, swelling behavior of hydrogel in water was investigated and kinetic parameters were calculated. The catalytic properties of hydrogels were investigated in comparison with TEA in the urethane formation reaction by bulk and heterogeneous solution polymerization techniques. In catalytic studies performed by bulk polymerization technique, the effect of hydrogel content and particle size on catalytic properties were investigated. In the studies, the highest temperature reached in the reaction, the volume of the product formed, the duration and yield of the reaction were followed. The kinetics of the urethane formation reaction was studied by heterogeneous solution polymerization and both the order and the rate constant of the reaction were determined. As a result of the study, it was understood that both hydrogels could be used as heterogeneous catalyst in urethane formation reaction and hydrogels were more effective than TEA in some parametres.

Keywords: 2-(diethyl amino) ethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, triethylamine, hydrogel, catalyst

ÖZET
2-(DİETİLAMİNO)ETİL AKRİLAT'IN HİDROJELLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

ESEN, Yasin

Yüksek Lisans Tezi, Kimya

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Hidayet MAZI

Ocak 2019

78 sayfa

Bu çalışmada, trietil amin (TEA)'in yerine katalizör olarak kullanılmak üzere 2-(dietilamino)etil akrilat (DEAEA)'ın hem homopolimer hem de 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ile kopolimer hidrojel sentezlenmiştir. Her iki hidrojelde başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS), çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) kullanılarak 70°C'de sentezlenmiştir. Hidrojellerin yapısı FTIR yöntemi ile aydınlatılmış, termal davranışları ise termogravimetrik analiz (TGA) yöntemiyle belirlenmiştir. Ayrıca hidrojin sudaki şişme davranışı da incelenmiş ve kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Hidrojellerin katalitik özellikleri üretan oluşum tepkimesinde, yığın ve heterojen çözelti polimerizasyonu teknikleriyle TEA ile karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Yığın polimerizasyonu tekniğiyle yapılan katalitik çalışmalarda, katalitik özelliklere hidrojel miktarı ve tanecik boyutunun etkisi araştırılmıştır. Çalışmalarda, tepkimeye ulaşılan en yüksek sıcaklık, oluşan ürünün hacmi, tepkimenin süresi ve verimi takip edilmiştir. Heterojen çözelti polimerizasyonu tekniğiyle de üretan oluşum tepkimesinin kinetiği çalışılmış ve tepkimenin derecesi ile hız sabiti belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda her iki hidrojin de üretan oluşum tepkimesinde heterojen katalizör olarak kullanılabileceği, hidrojinlerin bazı parametrelerde TEA'den daha etkin olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: 2-(dietil amino)etil akrilat, 2-hidroksietil metakrilat, trietilamin, hidrojel, katalizör.

TEŞEKKÜR

Lisanüstü eğitimim süresince tezimin planlanıp yürütülmesinde büyük özveri ve titizlikle yanımda olan, hiçbir bilgi, deneyim ve güler yüzlülüğünü esirgemeyen çok değerli tez danışman hocam Doç. Dr. Hidayet MAZI'ya,

Lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca bana bilgi, deneyim ve her konuda yardımcı olan Gaziantep Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim elemanlarına,

Tez çalışmalarım boyunca gerektiğinde bana yardım eden çok değerli arkadaşlarım, Bahar SÜRMEĻİHİNDİ, Durdu İLGÜN, Orhun HAKKOYMAZ ve Süheyla AYYILDIZ'a

Tezimin hazırlanması sırasında beni cesaretlendiren ve sürekli manevi destek veren dostlarım Süleyman Mustafa TÜRKMEN, Mustafa KILINÇ ve Ayvaz Tugrul ASLAN'a

Son olarak sevgisini, desteğini ve güvenini her zaman yanımda hissettiğim sevgili babam İbrahim ESEN, annem Sibel ESEN, ablam Necmiye DEMİRTAŐ ve eniştem Samet DEMİRTAŐ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ABSTRACT	vi
ÖZET	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
TABLolar LİSTESİ	xv
SEMBOLLER/KISALTMALAR LİSTESİ	xvi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimer Malzemelerin Tarihi.....	3
2.2. Polimerlerin Tanımlanması.....	4
2.3. Polimerlerin Monomer İçeriklerine Göre Tanımlanması.....	4
2.4. Kopolimerizasyon Çeşitleri.....	6
2.5. Polimerlerin Sentezlenme Yöntemleri.....	7
2.5.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon.....	7
2.5.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu.....	8
2.6. Polimerlerin Morfolojisi.....	11
2.7. Polimerlerde Zincir Düzeni.....	12
2.8. Polimer Yapılı Jeller.....	13
2.9. Hidrojeller.....	13

2.9.1. Hazırlama Yöntemine Göre Hidrojeller.....	15
2.9.2. İyonik Yüklerine Göre Hidrojeller.....	16
2.9.3. Çapraz Bağlanma Durumlarına Göre Hidrojeller.....	16
2.10. Hidrojellerde Şişme Kinetiği.....	17
2.11. Difüzyon Türü ve Fick Yasaları.....	18
2.12. Katalizör.....	19
2.12.1. Katalizörün Özellikleri.....	20
2.12.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması.....	21
2.13. 2-Hidroksietil Metakrilat.....	23
2.14. 2-(Dietil Amino)Etil Akrilat.....	24
2.15. Literatür Çalışmaları.....	24
BÖLÜM 3.....	30
MATERYAL VE METODLAR.....	30
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar.....	30
3.2. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] Hidrojelinin Sentezi.....	32
3.3. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] Hidrojelinin Sentezi.....	34
3.4. Hidrojellerin Karakterizasyonu.....	35
3.4.1. FTIR Analizi.....	36
3.4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	36
3.4.3. Şişme Testleri.....	36
3.4.4. Katalitik Aktivite Çalışmaları.....	36
BÖLÜM 4.....	38
BULGULAR VE TARTIŞMA.....	38
4.1. FTIR Analiz Sonuçları.....	38
4.2. TGA (Termogravimetrik analiz) Sonuçları.....	43

4.3. Hidrojellerin Şişme Karakterizasyonu.....	46
4.4. Difüzyon Türünün Belirlenmesi.....	49
4.5. Katalitik Aktivite Çalışmaları.....	50
4.5.1. Yığın Polimerizasyonu.....	51
4.5.1.1. Hidrojel Miktarı Optimizasyonu.....	51
4.5.1.2. Tanecik Boyutu Optimizasyonu.....	59
4.5.2. Çözelti Polimerizasyonu.....	63
BÖLÜM 5.....	69
SONUÇLAR.....	69
KAYNAKLAR.....	72

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Polivinil klorür (PVC)'ün polimerizasyon mekanizması.....	4
Şekil 2.2. Monomer dizilimlerine göre kopolimer çeşitleri.....	6
Şekil 2.3. Etilen glikolün polimerleşme tepkimesi	7
Şekil 2.4. Poli(etilen tereftalat)'ın (PET) oluşum tepkimesi.....	8
Şekil 2.5. Zincir polimerizasyonun 3 aşaması: (a)Başlama (b)Büyüme (c)-(d) Sonlanma.....	9
Şekil 2.6. Anyonik polimerizasyon zinciri.....	10
Şekil 2.7. Katyonik polimerizasyon zinciri	10
Şekil 2.8. Polimerin zincir görüntüsü (a)kristalin (b)amorft (c)yarı-kristalin.....	11
Şekil 2.9. Polimerde zincir düzeni (a) düz zincirli (b) dallanmış zincirli (c) çapraz bağlı	12
Şekil 2.10. Hidrojellerin şematik görüntüsü.....	14
Şekil 2.11. IPN (iç içe geçmiş) hidrojellerin zincir yapısı.....	15
Şekil 2.12. Katalizörün tepkimenin aktivasyon enerjisine etkisi.....	20
Şekil 2.13. Heterojen katalizörlerle yürüyen bir tepkimenin döngüsü.....	23
Şekil 2.14. 2-Hidroksietil metakrilatın yapısı.....	23
Şekil 2.15. 2-(Dietil amino)etil akrilatın yapısı.....	24
Şekil 3.1. Poli(2-(dietilamino)etil akrilat hidrojelinin sentez mekanizması.....	33
Şekil 3.2. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] kopolimerinin sentez mekanizması.....	35
Şekil 4.1. 2-(dietilamino)etil akrilat monomerinin FTIR spektrumu.....	39
Şekil 4.2. 2-hidroksietil metakrilat monomerinin FTIR spektrumu	40
Şekil 4.3.2-(dietilamino)etil akrilat monomeri ile poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları.....	41
Şekil 4.4. DEAEA, HEMA monomerleri ile poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları.....	42

Şekil 4.5. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin kuru hava ve azot atmosferinde 10°C/dak ısıtma hızıyla çekilmiş termogramları.....	44
Şekil 4.6. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin kuru hava ve azot atmosferinde 10°C/dak ısıtma hızıyla çekilmiş termogramları	44
Şekil 4.7. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] ve Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojellerinin kuru hava atmosferinde 10°C/dak ısıtma hızıyla çekilen karşılaştırmalı termogramları.....	45
Şekil 4.8. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] ve Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojellerinin azot atmosferinde 10°C/dak ısıtma hızıyla çekilen karşılaştırmalı termogramları.....	45
Şekil 4.9. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojellerinin su içerisindeki şişme davranışı.....	46
Şekil 4.10. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] kopolimerinin su içerisindeki şişme davranışı.....	47
Şekil 4.11. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin şişme kinetiği eğrisi.....	48
Şekil 4.12. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] kopolimerinin şişme kinetiği eğrisi.....	48
Şekil 4.13. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin difüzyon davranışı.....	49
Şekil 4.14. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] kopolimerinin difüzyon davranışı.....	50
Şekil 4.15. Poliüretanların sentez tepkimesi.....	51
Şekil 4.16. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin kullanıldığı tepkimelerde kullanılan jel miktarına bağlı olarak tepkime süresinin değişimi.....	53
Şekil 4.17. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin kullanıldığı tepkimelerde kullanılan jel miktarına bağlı olarak tepkime süresinin değişimi.....	53
Şekil 4.18. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] ile Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojellerinin kullanıldığı tepkimelerin sürelerinin kullanıldığı jel miktarıyla değişimi.....	54
Şekil 4.19. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojeli kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerde elde edilen ürünlerin hacimlerinin tepkimede kullanılan jel yüzdesine bağlı olarak değişimi.....	55

Şekil 4.20. Poli[2-hidroksietil metakrilat- <i>co</i> -2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojeli kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerde elde edilen ürünlerin hacimlerinin tepkimede kullanılan jel yüzdesine bağlı olarak değişimi.....	55
Şekil 4.21. Farklı hidrojeller kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerde elde edilen ürünlerin hacimlerinin jel miktarıyla değişimi.....	56
Şekil 4.22. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojeli kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerde tepkime verimlerinin tepkimede kullanılan jel yüzdesine bağlı olarak değişimi.....	57
Şekil 4.23. Poli[2-hidroksietil metakrilat- <i>co</i> -2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojeli kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerde tepkime veriminin tepkimede kullanılan jel yüzdesine bağlı olarak değişimi.....	58
Şekil 4.24. Farklı hidrojeller kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerde tepkime veriminin jel miktarıyla değişimi.....	58
Şekil 4.25. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] ve Poli[2-hidroksietil metakrilat- <i>co</i> -2- (dietilamino)etil akrilat] hidrojellerinin tanecik boyutuna bağlı olarak tepkime sürelerinin karşılaştırılması.....	61
Şekil 4.26. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] ve Poli[2-hidroksietil metakrilat- <i>co</i> - 2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojellerinin değişen tanecik boyutuna bağlı olarak elde edilen ürün hacmi.....	62
Şekil 4.27. Tepkime veriminin kullanılan Poli [2-(dietilamino)etil akrilat] ve Poli[2-hidroksietil metakrilat- <i>co</i> -2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojellerinin tanecik boyutuyla değişimi.....	63
Şekil 4.28. Katalizörsüz gerçekleştirilen üretan oluşum tepkimesinde –OH gerilme bandının absorbansının zamanla değişimi.....	64
Şekil 4.29. TEA katalizörlüğünde gerçekleştirilen üretan oluşum tepkimesinde –OH gerilme bandının absorbansının zamanla değişimi.....	64
Şekil 4.30. P(DEAEA) katalizörlüğünde gerçekleştirilen üretan oluşum tepkimesinde –OH gerilme bandının absorbansının zamanla değişimi...65	65
Şekil 4.31. P(HEMA- <i>co</i> -DEAEA) katalizörlüğünde gerçekleştirilen üretan oluşum tepkimesinde –OH gerilme bandının absorbansının zamanla değişimi.....	65
Şekil 4.32. Katalizörsüz gerçekleştirilen üretan oluşum tepkimesi için çizilen 2° tepkime kinetiği grafiği.....	66

Şekil 4.33. TEA katalizörlüğünde gerçekleştirilen ürethan oluşum tepkimesi için 2° tepkime kinetiği grafiği.....	67
Şekil 4.34. P(DEAEA) katalizörlüğünde gerçekleştirilen ürethan oluşum tepkimesi için 1° tepkime kinetiği grafiği.....	67
Şekil 4.35. P(HEMA-co- DEAEA) katalizörlüğünde gerçekleştirilen ürethan oluşum tepkimesi için 1° tepkime kinetiği grafiği.....	68



TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Aynı veya farklı monomerlerin hız sabitleri.....	5
Tablo 3.1. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	30
Tablo 3.2. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] (P(DEAEA)) homopolimer (H) hidrojelinin sentezinde kullanılan kimyasalların miktarı.....	32
Tablo 3.3. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] (P(HEMA-co-DEAEA)) kopolimerinin (C) sentezinde kullanılan kimyasallar.....	34
Tablo 4.1. Hidrojellerin şişme kinetiği grafiklerinden hesaplanan kinetik parametreler.....	48
Tablo 4.2. Hidrojeller için difüzyon eğrilerinden elde edilen difüzyon parametreleri.....	50
Tablo 4.3. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin katalitik çalışmalarından elde edilen veriler.....	52
Tablo 4.4. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin katalitik çalışmalarından elde edilen veriler.....	52
Tablo 4.5. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin tanecik boyutunun optimizasyon çalışmalarının ölçüm sonuçları.....	60
Tablo 4.6. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin tanecik boyutunun optimizasyonu çalışmalarının ölçüm sonuçları.....	60
Tablo 4.7. Tepkime kinetiği grafiklerinden elde edilen reaksiyon derecesi ve hız sabiti değerleri.....	68

SEMBOLLER/KISALTMALAR LİSTESİ

1. Semboller

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
g	Gram
dak	Dakika
cm^3	Santimetre küp
s	Saniye
mL	Mililitre
μL	Mikrolitre
μm	Mikrometre
S_{maks}	Denge anındaki şişme oranı
m_t	t anındaki şişen jelin kütlesi
m_0	Başlangıçtaki kuru jelin kütlesi
%S	Şişme yüzdesi
S	t anındaki şişme oranı
k_S	Şişme hız sabiti
F	Şişme kesri
M_t	Hidrojinin t anındaki absorpladığı su miktarı (g)
M_0	Hidrojinin dengede absorpladığı su miktarı (g)
k	Hidrojinin ağ yapısına bağlı fick sabiti
n	Difüzyon üsteli
R_{gev}	Gevşeme hızı
R_{dif}	Difüzyon hızı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_{maks}	Tepkimede ulaşılan en yüksek sıcaklık

2. Kısaltmalar

DEAEA	2-(Dietilamino)etil akrilat
HEMA	2-Hidroksietil metakrilat
EGDMA	Etilen glikol dimetakrilat
TEA	Trietilamin
APS	Amonyum persülfat
PÜ	Poliüretan
IPN	İç içe geçmiş ağ
DEG	Dietilen glikol
MDI	Difenilmetan 4,4'-diizosiyonat
P(DEAEA)	Poli(2-(dietilamino)etil akrilat
P(HEMA- <i>co</i> -DEAEA)	Poli(2-hidroksietil metakrilat- <i>co</i> -2-(dietilamino)etil akrilat)
TGA	Termogravimetrik analiz
FTIR	Fourier tranform infrared

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimerler; monomer olarak adlandırılan küçük moleküllerin birbirlerine kovalent bağlar ile bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. İnsanlık tarihi kadar eski olan polimer malzemeler insan vücudunda, doğada ve kimyasal yöntemlerle sentezlenerek elde edilmektedir [1]. Yapılarındaki monomer birimlerinin türü, dizilimi ve sayısı değiştirilerek birbirinden farklı özelliklere sahip birçok polimer malzemesi üretilebilir. Polimerlerin hafif, kolay işlenebilir, yüksek kimyasal ve korozyon direncine sahip olması gibi birçok üstün özellikleri endüstriyel alanda geniş yer tutmasına sebep olmuştur [2].

Özellikle son yıllarda polimerik malzeme gruplarından olan hidrojeller üzerine çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Hidrojeller yapılarında çok yüksek oranda su tutma özelliğine sahip çapraz bağlı maddelerdir [3]. İnsan vücudundaki uyumu ile biyomateryal tasarımlarında [4], ilaç salınım sistemlerinde [5], kontakt lens yapımında [6] ve doku mühendisliğinde uygulanmaktadır [7]. Ayrıca yeni çalışmalar içerisinde gıda malzemelerinin antioksidanını sağlayacak ambalaj üretiminde çok önemli sonuçlar elde edilmiştir [8]. Çevre kirliliğini önlemek için atık sularda lignin bazlı hidrojellerin kirliliği ve temiz suyu ayırt etmedeki çalışmaları da literatürde mevcuttur [9].

Katalizörler, kimya sanayisinde üretim verimliliği ve tasarrufu açısından çok büyük bir öneme sahiptir. Endüstriyel üretim reaksiyonlarının birçok aşamasında katalizör kullanılmaktadır. Genel olarak katalizörler kimyasal tepkimeleri başlatan ve hızını artıran aynı zamanda reaksiyon sonucunda harcanmadan elde edilen maddelerdir [10]. Fakat birçok katalizör kimyasal tepkime sonunda deformasyona uğramaktadır. Bu sebepten dolayı katalizörlerin en önemli özelliği olan kullanım ömrünün uzatılması birçok bilim insanı tarafından çalışılan ve geliştirilen bir alan haline gelmiştir. Heterojen katalizör sistemlerinin tepkime ortamıyla farklı fazda bulunması onların geri kazanımı açısından çok büyük bir avantaj sağlamaktadır [11]. Endüstride en fazla kullanılan katalizörlerden biri de trietil amin (TEA). TEA'nın en büyük

dezavantajları homojen olduğu için ortamdan uzaklaştırılmaması ve tekrar kullanımı söz konusu olmadığı için maliyeti artırmasıdır.

2-(Dietilamino)etil akrilat (DEAEA) monomeri TEA gibi tersiyer amino grubuna sahip, doymamış karboksilik asit türevidir. Ayrıca kopolimer sentezlerinde, kopolimer yapısına temel özelliklerini veren önemli akrilik bir monomerdır. DEAEA ile oluşturulan kopolimerler, endüstride boya yapımı, yapıştırıcı ve kaplama alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [12].

Bu çalışmada, TEA'e muadil olabilecek bir katalizör sentezlenmesi ve katalitik özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, yapısı TEA'e benzeyen 2-(dietilamino)etil akrilat'ın homopolimer ve 2-hidroksietil metakrilat ile kopolimer hidrojellerinin sentezlenmesi, karakterize edilmesi ve bu hidrojellerin katalitik etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer Malzemelerin Tarihi

Polimerler, çok eski yıllardan günümüze kadar insanların çeşitli amaçlar için kullandığı kimyasal malzemelerdir. Sentetik polimerlerin endüstriyel olarak üretimine başlanmadan önce doğal polimer olarak adlandırdığımız selüloz, nişasta ve kauçuğun özsuyu (lateks) insanlar tarafından polimer malzemeler olarak tanımı yapılamasa da birçok malzeme yapımında bu maddelerden faydalanılmıştır [13]. Doğal polimerlerin işlenme zorluğu ve mekanik özelliklerinin yetersiz olması polimer kimya biliminin doğuşuna zemin hazırlamıştır. Zamanla doğal polimerler geliştirilerek sentetik ve yarı sentetik polimerler üretilmiştir [14].

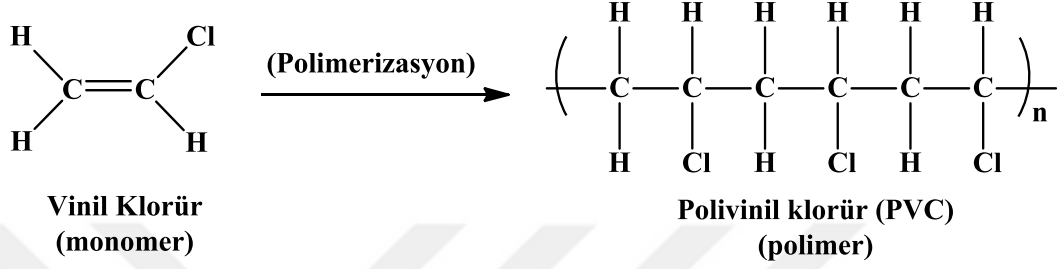
Yarı-sentetik polimer olarak ilk örnek Charles Goodyear tarafından 1839 yılında kauçuğa kükürt ilavesi ile elde etmiş olduğu vulkanize kauçuğu gösterebiliriz. 1847 yılında İsviçreli bilim adamı J.Jakob Berzelius tarafından gliserin ve tartarik asitten poliester üretilmiştir. Tamamen sentetik ürün olan fenol formaldehit reçineleri Amerikalı bilim adamı L.H. Baekeland tarafından 1907’de üretilmiş, daha sonra 1917’de Alman kimyacılar tarafından dimetil bütadien’den suni kauçuğun üretimi gerçekleştirilmiştir.

1920 yılına kadar birçok polimerik maddeler sentezlenmiş fakat bu maddelerin yapıları aydınlatılmamıştı. Alman kimyacı H.Staudinger, yaptığı çalışmalar ve incelemeler sonucunda, polimerlerin zincir şeklinde büyük moleküller olduğunu ve bu moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlandığını gözlemlemiştir. Staudinger’in bu buluşuyla polimer kimyası biliminde büyük gelişmelere imza atılmıştır [14,15].

Günümüzde polimerik malzemelerin geniş kullanım alanlarına sahip olmasının nedenleri, ekonomik olmaları, hafif olmaları ve istenilen özelliklerde sentezlenebilmeleridir [16].

2.2. Polimerlerin Tanımlanması

Birbirine kovalent bağlarla bağlanıp uzun zincirli makromoleküller oluşturabilen küçük moleküllere monomer denir. Polimerler ise bu monomerlerin yine birbirine kovalent bağlanmasıyla oluşan makromoleküllerdir. Monomerlerin polimere dönüşümü sırasında gerçekleşen kimyasal işlemlerin tümü polimerizasyon (polimerleşme) olarak adlandırılır [16].



Şekil 2.1. Vinil klorür'ün polimerleşme tepkimesi

2.3. Polimerlerin Monomer İçeriklerine Göre Tanımlanması

Polimerlerin sentezinde tek çeşit monomer kullanılabileceği gibi birden fazla çeşit monomer de kullanılabilir. Tek çeşit monomer kullanılarak sentezlenen polimerlere *homopolimer*, en az iki farklı monomer kullanılarak sentezlenen polimerlere de *kopolimer* adı verilmektedir. Homopolimerlere örnek olarak polietilen, polipropilen, poli(vinil klorür) kopolimerlere de örnek olarak poli(maleik anhidrit-co-metilvinil eter) verilebilir.

Kopolimer sentezi ticari olarak en fazla çalışma alanına sahiptir. Çünkü monomerlerin çeşitliliği ve göreceli miktarlarının oynanmasıyla hemen hemen sınırsız sayıda farklı polimerlerin üretimi sağlanmaktadır [17]. Farklı monomerlerin kullanımı polimere yeni özellikler kazandırabilir veya yeni özellikte bir polimerin oluşumunu sağlayabilmektedir [16].

Kopolimer sentezinde reaksiyon hızının hesaplanabilmesi için monomerlerin reaktiflik oranları göz önünde bulundurulmalıdır. Polimerizasyon ortamında birbirinden farklı M_1 ve M_2 monomerlerinin oluşturduğu $\bullet M_1$ ve $\bullet M_2$ radikalleri oluştuğunda **Tablo 2.1**'deki reaksiyonlar gerçekleşebilir.

Tablo 2.1. Aynı ve farklı monomerlerin hız sabitleri

Tepkime	Hız Denklemi
$\bullet M_1 + M_1 \xrightarrow{k_{11}} M_1 - M_1 \bullet$	$r_{11} = k_{11} [\bullet M_1] [M_1]$
$\bullet M_1 + M_2 \xrightarrow{k_{12}} M_1 - M_2 \bullet$	$r_{12} = k_{12} [\bullet M_1] [M_2]$
$\bullet M_2 + M_1 \xrightarrow{k_{21}} M_2 - M_1 \bullet$	$r_{21} = k_{21} [\bullet M_2] [M_1]$
$\bullet M_2 + M_2 \xrightarrow{k_{22}} M_2 - M_2 \bullet$	$r_{22} = k_{22} [\bullet M_2] [M_2]$

k: radikallerin oluştuğu tepkimelerin hız sabitleridir (k_{11} ve k_{12} kendi kendine büyüme için hız sabitleri, k_{12} ve k_{21} ise karşılıklı büyüme için hız sabitleri). Monomer reaktivlik oranları r_1 ve r_2 **Eşitlik 2.1** yardımıyla hesaplanabilir.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{ve} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.1)$$

r_1 ve r_2 parametreleri M_1 ve M_2 monomerlerinin reaktivlik oranlarını göstermektedir. Kullanılan monomerlerin reaktivlik oranları birbirinden farklı olacağından bu iki değer de farklı olacağını söyleyebiliriz. Bu oranlar göreceli olarak monomerlerin homopolimerize veya kopolimerize olma eğilimlerini göstermektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda $r_1 > 1$ ise M_1 homopolimerleşmeyi, $r_1 < 1$ ise kopolimerleşmeyi tercih eder [18].

Kopolimerler, zincirindeki monomerlerin dizilimine göre dört gruba ayrılır (**Şekil 2.2**). Zinciri 2 farklı X ve Y monomerlerinin oluşturduğunu varsayarsak;

-X-Y-Y-Y-X-Y-X-X-Y-X-	Rastgele (gelişigüzel) kopolimer
-X-Y-X-Y-X-Y-X-Y-X-Y-	Ardışık (sıralı) kopolimer
-X-X-X-Y-Y-Y-Y-X-X-X-	Blok kopolimer
-X-X-X-X-X-X-X-X-X-X-	Aşılı kopolimer
$\begin{array}{c} \\ \text{Y} \\ \\ \text{Y} \\ \\ \text{Y} \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ \text{Y} \\ \\ \text{Y} \\ \\ \text{Y} \end{array}$	

Şekil 2.2. Monomer dizilimine göre kopolimer çeşitleri

Kopolimer zincir düzeninde X ve Y monomerlerinin dağınık bir şekilde sıralanmasıyla oluşan kopolimerler rastgele (gelişigüzel), belirli bir düzen içerisinde ard arda sıralanarak oluşturulduğunda ardışık (sıralı), yine X monomerinden oluşmuş polimer bloklarının Y monomerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlanmasıyla meydana gelen kopolimerlere blok kopolimerler ve X monomerinden oluşturulmuş polimer zincirine Y monomerinden oluşan oligomer zincirinin aşılmasıyla oluşturulmuş dallanmış kopolimerlere ise aşılı kopolimerler denilmektedir.

2.4. Kopolimerizasyon Çeşitleri

Kopolimerizasyonda, büyümekte olan zincirlerin aktif uçları Tablo 2.1’de gösterildiği gibi bazı durumlarda aynı olan monomeri, bazı durumlarda ise farklı olan monomeri yapılarına katma eğiliminde olurlar. Buna ve monomer reaktivlik oranlarına bağlı olarak ideal, seçenekli ve blok kopolimerizasyon olmak üzere farklı kopolimerizasyon çeşitleri söz konusu olmaktadır.

❖ *İdeal Kopolimerizasyon*

$r_1 \cdot r_2 = 1$ olması durumunda, büyümekte olan $\bullet M_1$ ve $\bullet M_2$ radikallerinin diğer monomerlerden herhangi birini zincire eklemek için aynı ilgiyi göstermeleri ve ideal kopolimerizasyon olması söz konusudur.

❖ *Seçenekli Kopolimerizasyon*

$r_1 \approx r_2 \approx 0$ ve $r_1.r_2 \approx 0$ ise büyümekte olan $\bullet M_1$ ve $\bullet M_2$ radikali diğer monomerleri zincire ekleme eğilimdedir. Bu şekilde M_1 ve M_2 monomerleri zincire seçenekli olarak yerleşir. Bu tür kopolimerizasyona seçenekli kopolimerizasyon adı verilmektedir.

❖ *Blok Kopolimerizasyon*

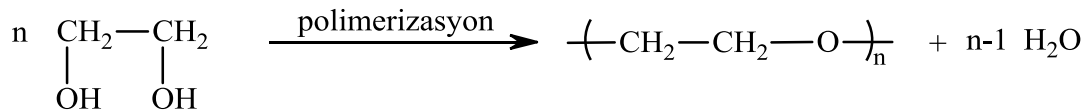
$r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ durumunda ise blok kopolimerizasyon meydana gelmektedir. Kopolimerlerin büyük çoğunluğunun reaktiflik oranları $0 < r_1.r_2 < 1$ arasında çıkmaktadır. $r_1.r_2$ değeri sıfıra yaklaştıkça seçenekli, bire yaklaştıkça ideal kopolimerizasyon oluşturma eğilimdedirler [19].

2.5. Polimerlerin Sentezlenme Yöntemleri

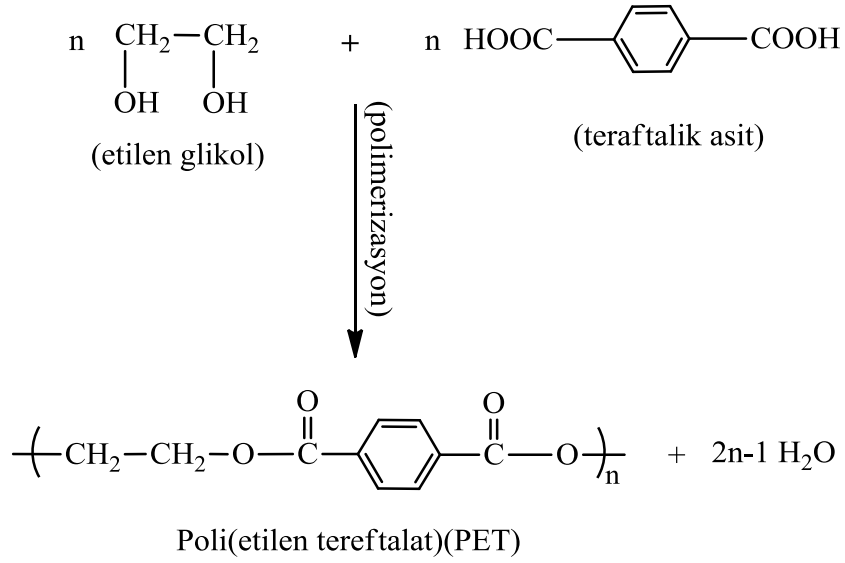
Polimerler, kullanılan monomerlerin kimyasal yapılarına bağlı olarak iki farklı şekilde sentezlenebilmektedirler. Bunlar, basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon ve katılma (zincir) polimerizasyonudur.

2.5.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon

Kondenzasyon polimerizasyonu, birden fazla monomer türünü içerebilen, aşamalı şekilde gerçekleşen molekül içi kimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla polimerlerin oluşumunu kapsamaktadır. Bu polimerizasyon yönteminin kullanılabilmesi için monomerlerin farklı karbon atomlarına bağlı en az iki fonksiyonel grup (OH, Cl, Br, COOH, NH₂) taşıması gerekir. Bu grupların kimyasal tepkimesi ve küçük bir molekülün (H₂O, HCl vb.) açığa çıkması sonucu polimerleşme gerçekleşir. Basamaklı polimerizasyona örnek olarak poli(etilen glikol) (Şekil 2.3) ve poli(etilen teraftalat)'ın (Şekil 2.4) polimerleşmesi verilebilir.



Şekil 2.3. Etilen glikolün polimerleşme tepkimesi

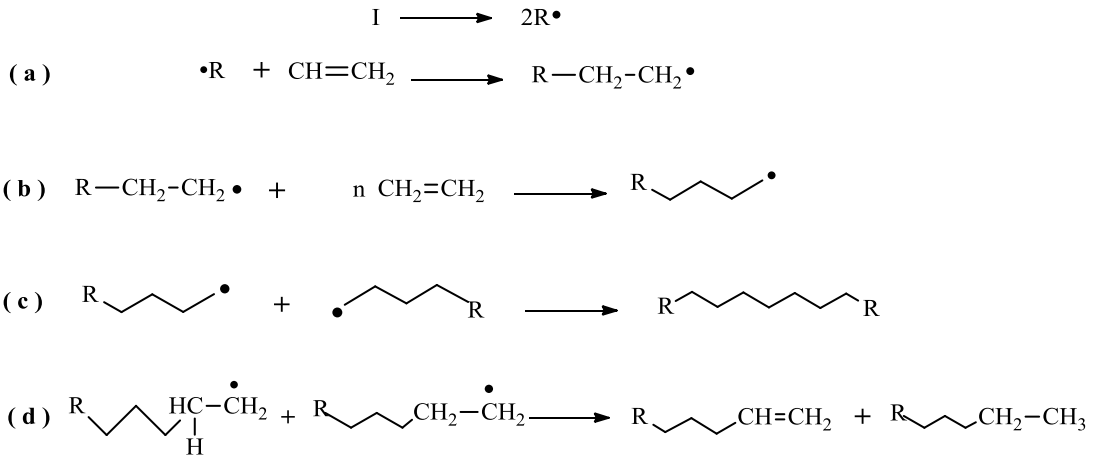


Şekil 2.4. Poli(etilen tereftalat)'ın (PET) oluşum tepkimesi

Poliamidler, poliesterler, poliüretanlar ve polisülfürler basamaklı polimerizasyon yöntemiyle elde edilebilir. Basamaklı polimerizasyonda reaksiyon, kademeli olarak fonksiyonel grupları arasında sırasıyla dimer, trimer, tetramer ve polimer moleküllerine kadar ilerler [15].

2.5.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu, monomer birimlerinin doğrusal bir makromolekül oluşturmak üzere zincire benzeyen şekilde birer birer bağlandığı bir işlemdir. Bu polimerizasyonda başlama büyüme ve sonlanma olmak üzere 3 farklı basamak söz konusudur (**Şekil 2.5**).



Şekil 2.5. Zincir polimerizasyonunun 3 aşaması:(a) Başlama, (b) Büyüme, (c)-(d) Sonlanma

Başlama basamağında, bir başlatıcı tür ile monomer birimi arasındaki bir reaksiyon vasıtasıyla büyüme kapasitesine sahip bir aktif merkez oluşur. Büyüme, bu aktif zincir molekülüne monomer birimlerinin eklenmesiyle polimer zincirinin doğrusal büyümesini içerir [20]. Sonlanma ise 2 farklı şekilde gerçekleşebilir. Birincisi, iki polimer zincirinin aktif uçlarından birleşerek daha uzun bir polimer zinciri vermeleri şeklinde ilerleyen zincir sonlanma basamağıdır. Diğer bir sonlanmada ise bir polimer zinciri sonundan diğerine hidrojen atomu veya küçük bir başka grup aktarılır ve polimer zincirleri ilk büyüklüklerini korurlar [16].

Zincir polimerizasyonu, kullanılan başlatıcının türü ve buna bağlı olarak başlama ve büyüme basamaklarındaki aktif uçların özelliğine göre radikalik veya iyonik polimerizasyon adını almaktadır.

2.5.2.1. Radikalik Polimerizasyon

Bu tür polimerizasyonlarda başlatıcı olarak kolaylıkla serbest radikal oluşturabilen peroksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcılar ve fotobaslatıcılar kullanılmaktadır. Polimerleşme Şekil 2.5'te görüldüğü gibi başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamakta gerçekleşmektedir.

2.5.2.2. İyonik Polimerizasyon

Katılma polimerizasyonunun bir türü olan iyonik polimerizasyon artı ve eksi yüklü aktif uçların birbirine bağlanmasıyla oluşur. Radikal polimerizasyon gibi başlama,

büyüme ve sonlanma basamakları mevcuttur [19]. Bu tip polimerizasyonlarda katalizör farklı fazda bulunduğu için heterojen sistemlerden oluşur ve katalizörler apolar çözücülerde aktivite göstermektedir. İyonik polimerizasyonlarda aktif merkez molekülleri iyonik yüklere sahip olduğu için radikal polimerizasyonuna göre daha hızlı ilerler ve daha seçicidir. Aktif merkezin yüküne göre iki ayrı şekilde gruplandırılır. Aktif merkez artı yüke sahip ise katyonik katılma, eksi ise anyonik katılma polimerizasyonları olarak tanımlanmaktadır [19,21].

- ***Anyonik Katılma Polimerizasyonu***

Anyonik polimerizasyonda zincir büyümesini sağlayan aktif uçlar eksi yüklerden oluşmaktadır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Anyonik polimerizasyon zinciri

Polimerizasyon çoğunlukla karbanyonlar üzerinden yürütülür. Karbanyonların kararlılığını arttıran gruplara sahip monomerlerin anyonik polimerizasyondaki hızı çok yüksektir. Zincir büyümesi monomerler tükenene kadar devam eder. Etil akrilatlar, metilakrilamit, stiren, vinil asetat gibi elektron çekici gruplara sahip monomerler anyonik polimerizasyon yöntemi ile polimerleşir [19,22].

- ***Katyonik Katılma Polimerizasyonu***

Katyonik polimerizasyonda anyonik polimerizasyon yöntemi gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından oluşur. Burada zincir büyümesi aktif uçlardaki artı yükler (Şekil 2.7) aracılığıyla oluşturulmaktadır.

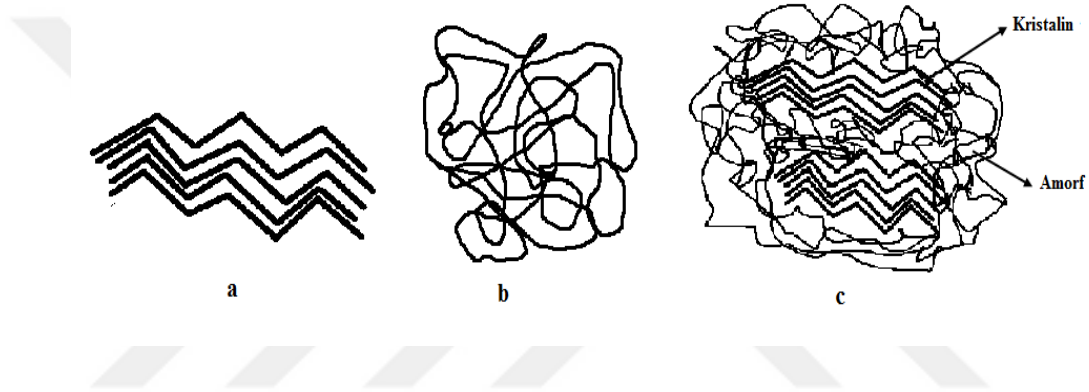


Şekil 2.7. Katyonik polimerizasyon zinciri

Polimerizasyon karbonyum iyonları ile yürütülür. İzobütilen, alkil vinil eter, N-vinil karbazol, formaldehit gibi elektron verici gruplara sahip monomerler katyonik polimerizasyon yöntemi ile polimerleşir [22].

2.6. Polimerlerin Morfolojisi

Polimer morfolojisi polimer zincirinin yapısını nitelendirmektedir. Polimerler katı, sıvı veya sıvı çözeltisi halinde bulunur. Polimerlerin yapısında amorf, kristalin veya ikisinin de bir arada bulunduğu yarı-kristal dediğimiz bölgeler bulunur (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Polimerin zincir görüntüsü (a) kristalin (b) amorf (c) yarı-kristalin

Amorf yapı polimerlerin, zincir yapısı gelişigüzel bir şekilde birbirine içerisine dağılmasıyla oluşmuştur. Kristalin yapıda ise zincirler belli bir geometride düzenli bir şekilde dizilmiştir. Polimerler, yüksek molekül ağırlıklarına sahip olduklarından dolayı %100 kristalin polimerin olması çok zordur [15].

Kristalin yapı yüksek olan polimerler belli bir erime sıcaklığına sahiptir. Kristallenme arttıkça moleküllerin hareketliliği azalarak, madde daha rijit bir özellik göstermektedir. Kristallenme polimerlere sertlik, termal ve mekanik dayanıklılık gibi özellikler kazandırır. Aynı zamanda çözünürlük, difüzyon, geçirgenlik ve plastikleştirici özelliklerinde azaltma gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

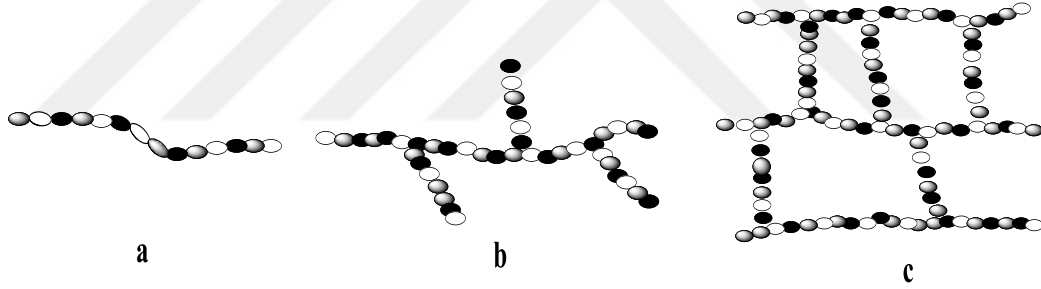
Amorf yapı polimer zincirleri sürekli olarak dönme ve bükülme hareketleri yapar. Bu hareketlilik camsı geçiş sıcaklığı (T_g) adı verilen belli bir sıcaklık ile sınırlandırılır. Amorf polimer, camsı geçiş sıcaklığının altında enerjisi düşük olduğu için sert ve

kırılgan bir yapı sergiler. Bu değerin üzerine çıktığında ise polimer yumuşar ve kauçuğumsu özellik kazanır [15,22].

Yarı-kristalin polimerlerin zincir yapısında genellikle amorf fazın içerisine gömülmüş kristal bölgeler mevcuttur. Camsı geçiş sıcaklığının altında amorf polimerler gibi kırılgan özellik sergiler [23]. Camsı geçiş sıcaklığının üzerine çıkıldığında ise kristalin özellikleri artar ve esnek termoplastik özellik kazanırlar. Erime sıcaklığına kadar bu özelliklerini korur ve bu sıcaklığın üzerinde kristalin yapısı bozularak viskoz bir sıvı faza geçerler [15].

2.7. Polimerlerde Zincir Düzeni

Polimerlerde molekül düzeni yerine zincir kavramını kullanmak daha doğru olur. Monomerleri bir zincir halkası olarak düşünürsek bu halkaların birbirine bağlanmasıyla oluşan uzun zincirlerle polimer oluşur. Bu zincirlerin şekillerine göre (Şekil 2.9) de polimerleri sınıflandırmak mümkündür [16].



Şekil 2.9. Polimerlerde zincir düzeni (a) düz zincirli (b) dallanmış zincir (c) çapraz bağlı zincir

Ana zincir üzerinde yan grubun olmadığı tek bir zincir yapısının bulunduğu polimerlere düz zincirli polimerler denir (Şekil 2.9.a). Ana zincir kovalent bağlarla başka bir zincire bağlanmamıştır. Bu zincir şekilleriyle oluşturulan polimerler uygun çözücülerde çözünebilir. Isıtılarak tekrar tekrar şekillendirilebilirler.

Ana zincire yan zincirlerin bağlanmasıyla oluşan polimerlere ise dallanmış zincirli polimerler denir (Şekil 2.9.b). Bu yan zincirler ana zincirin kimyasal yapısıyla özdeş ve ana zincire kovalent bağlarla bağlanmıştır. Yan zincir uzunlukları birbirlerinden farklı olabilir. Dallanmış zincir yapısına ait polimerlerin özellikleri genellikle ana

zincirin özelliklerini taşımaktadır. Dallanmış zincirli polimerlerin kristallenme eğilimleri yan dallardan dolayı düşüktür.

Çapraz bağlı polimerlerde birden fazla ana zincirin birbirine yan zincirlerle bağlanması sonucu oluşur. Zincir yapısı ağ görünümündedir (**Şekil 2.9.c**). Çapraz bağ ortama polimer oluşmadan veya polimer oluşuktan sonra eklenebilir. Bu polimerler uygun çözücülerde çözünmez, şişme davranışı gösterirler. Çapraz bağın yoğunluğu arttıkça çözücüdeki şişme davranışları azalır. Sadece ilk üretildiklerinde istenildiği gibi şekillendirilebilirler [15].

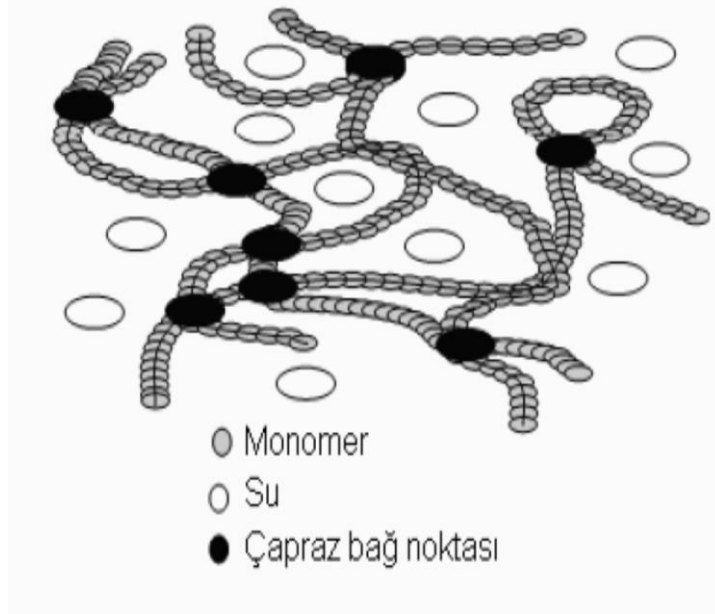
2.8. Polimer Yapılı Jeller

Jeller, gerek termal gerekse hacimsel faz geçişi ve yüksek miktarda çözücü absorplayabilme özelliği nedeniyle başta tıp, ilaç, gıda, kimya, tarım ve çok sayıda biyoteknolojik uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır [24]. En genel tanımı ile jel katı ile sıvı arasında bir madde formudur. Sıvı kısım jelin esnek olmasını sağlarken, ağ yapısı denilen katı kısım ise içine hapsediği suyun akmasını engeller ve jelin şeklini oluşturur. Polimerik jellerin en karakteristik özelliği suda veya çözücü içerisinde şişmesidir [25]. Yapısına su dışında bir çözücü alabilen ve ağ yapılı, çapraz bağlı polimerler kserojel olarak adlandırılır [26].

Son yıllarda özellikle nanomalzeme bilimi alanında büyük rağbet gören bir diğer önemli jel ise arojellerdir. Aerojel, içerisindeki sıvı kısmın hava ile değiştirilmiş olan silikon tabanlı katı maddelerdir. Milyonlarca ufak delikten oluşan yüzeyi süngeri andırır. Jel %99,8 havadan oluştuğu için çok hafif bir malzemedir. En büyük avantajı hafif ve yalıtkanlığının çok iyi olmasıdır [27]. Yapısında su tutma özelliğine sahip jellere ise hidrojeller denmektedir. Hidrojeller diğer iki jele göre daha geniş bir uygulama alanına sahiptir.

2.9. Hidrojeller

Suda çözünmeyip, yapısında çok fazla miktarlarda su hapsedebilen üç boyutlu ağ yapısına sahip jelleri hidrojel olarak tanımlayabiliriz (**Şekil 2.10**).



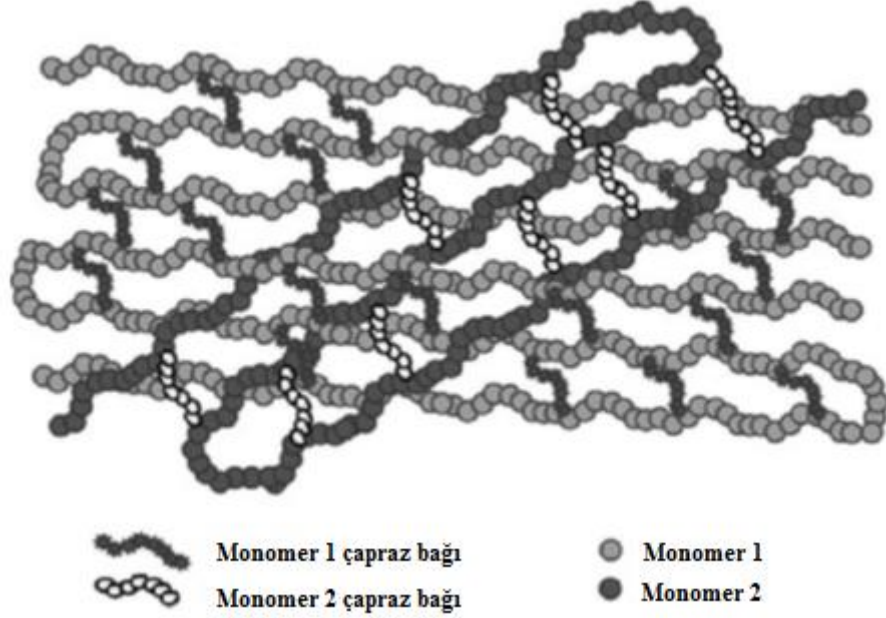
Şekil 2.10. Hidrojellerin şematik görüntüsü [28]

Hidrojellerin suyu emebilme yeteneği, polimerik omurgaya bağlı hidrofilik fonksiyonel gruplardan kaynaklanırken, çözünmeye karşı göstermiş olduğu direnç ana polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlardan kaynaklanır. Kullanılan polimerin özelliklerine ve aynı zamanda çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak, bir denge içindeki bu tür yapılar çeşitli miktarlarda su içerebilir; tipik olarak şişmiş haldeyken, bir hidrojel içindeki suyun kütle fraksiyonu, polimerin kütle fraksiyonundan daha fazladır [29].

Hidrojeller de polimerler gibi birçok farklı özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Genel olarak hidrojeller doğal ve sentetik polimerlerden hazırlanır. Doğal hidrojeller biyoyoumluluk ve biyobozunabilirlik gibi özelliklerinden dolayı kök hücre kültürü ve düzenlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar genellikle deniz yosunu, kahverengi algler, bakteri kültürü, polisakkaritler ve proteinler (kollajen, jelatin ve fibrin) gibi doğal kaynaklardan elde edilirler. Son yirmi yıl boyunca doğal hidrojeller yavaş yavaş yerini, uzun kullanım ömrüne, yüksek su emme kapasitesine ve yüksek jel mukavemetine sahip olan sentetik hidrojellere bırakmıştır. Sentetik hidrojeller genellikle ayrışabilirlik ve işlevsellik kazandıracak şekilde modifiye edilebilen iyi tanımlanmış yapılara sahiptir. Ayrıca, keskin ve güçlü sıcaklık dalgalanmalarında da kararlıdır [30].

2.9.1. Hazırlama Yöntemine Göre Hidrojeller

Hazırlama yöntemlerine göre hidrojelleri dört gruba ayırabiliriz. Tek tür hidrofilik monomerlerin birbirlerine çapraz bağlanmasıyla oluşturulan, suda şişme davranışı gösterebilen yapılara homopolimer yapılı hidrojel denir. Ağ yapısında iki farklı monomer bulunduran ve bu monomerlerden en az birinin hidrofilik özellik göstermesiyle oluşturulan çapraz bağlı, suda şişme davranışı gösterebilen yapılara kopolimer yapılı hidrojel denir. Yine ağ yapısında üç veya daha fazla tür monomer bulunduran çapraz bağlı hidrofilik özellik gösteren yapılara çoklu polimer hidrojelleri denir. Bir diğer hazırlama yöntemi olan IPN (iç içe geçmiş ağ) hidrojeller üç boyutlu ağ yapısında birbirine çapraz bağlı iki veya daha fazla polimerin fiziksel bağlanmasıyla oluşan yapılardır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. IPN (İç içe geçmiş) hidrojellerin zincir yapısı

Yarı-IPN hidrojelleri ise polimerlerden birinin ağ yapısı içerisine diğer polimerin ağ yapısının girmesiyle oluşur. Bu polimerlerden biri çapraz bağlı iken diğeri çapraz bağlı değildir. İki polimerik bileşen arasında kimyasal bir bağlanma olmadığı için, her bir bileşen kendi özelliğini koruyabilirken, her bir ağın oranı bağımsız olarak değiştirilebilmekte ve böylece iki makromolekül bileşeninin özelliklerinin istenen kombinasyonları elde edilebilmektedir. Hidrojelin mekanik gücü, IPN'deki nispeten hidrofobik ikinci polimer kullanılarak geliştirilebilir [31].

2.9.2. İyonik Yüklerine Göre Hidrojeller

İyonik yüklerin hidrojel ağ yapısına etkisi jelin şişmesi ve büzüşmesi ile kendini gösterir. İyonik yüklü monomerlerle hazırlanan hidrojeller polielektrolit jeller olarak da isimlendirilirler. Yapılarında pozitif yük taşıyan hidrojellere katyonik, negatif yük taşıyan hidrojellere anyonik ve her iki yükü yapısında bulunduran jellere ise poliamfolitik hidrojeller denir.

İyonik hidrojeller ağ yapılarında asidik ve bazik gruplar içerir. Uygun pH ve iyonik şiddetteki sulu ortamda bu gruplar iyonize olur ve jelde sabit yükler oluşur. Bu yüklerin elektrostatik itme kuvvetlerinin sonucunda ağ yapı içerisine daha çok çözücü girebilir ve şişme kapasiteleri artar. Asit grupları içeren iyonik hidrojellerde şişme bazik ortamda artarken, bazik gruplar içeren hidrojellerde şişme asidik ortamlarda artar [30,31].

İyonik olmayan hidrojeller genellikle nötr hidrojeller olarak adlandırılan yapısında herhangi bir yüklü grup taşımayan homopolimerik veya kopolimerik ağlardır. Çeşitli polimerizasyon teknikleriyle hazırlanabilirler. Çözücünün ozmotik basıncı ile zincirlerin gerilme enerjileri dengelendiği zaman şişme durur. Ortamın sıcaklığının değişmesi ile şişme ve büzüşme hareketleri gösterirler. İyonik olmayan hidrojellere örnek olarak suda çözünebilir polietilen glikol ve poli(*N*-izopropilakrilamid) polimerleri örnek olarak gösterilebilir [32].

2.9.3. Çapraz Bağlanma Durumlarına Göre Hidrojeller

Ağ yapısının oluşmasını sağlayan çapraz bağlar iki gruba ayrılır. Bunlar fiziksel ve kimyasal çapraz bağlanmadır. Fiziksel çapraz bağlanmalar zayıf etkileşimler ile çapraz bağlanan hidrojelleri içerir. Bu etkileşimler iyonik çekimler, hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağı gibi ikincil kuvvetler olabilir (fiziksel etkileşim). Fiziksel hidrojellerde sekonder etkileşimler ortadan kalktığında jeli oluşturan düğüm noktaları bozulur. Bu nedenle fiziksel çapraz bağlı hidrojeller tersinir sistemlerdir [33].

Kimyasal çapraz bağlı hidrojeller ise çapraz bağların birbirine kuvvetli etkileşimlerle (kovalent bağ) bağlanmasıyla oluşur. Zincirler birbirine kovalent bağlar ile bağlı olduğu için ısıtılma ve pH'nın değiştirilmesi ile hidrojinin üç boyutlu ağ yapısında bozulma olmaz. Bu nedenle kimyasal çapraz bağlı hidrojeller tersinmez sistemlerdir [32,33].

2.10. Hidrojellerde Şişme Kinetiği

Hidrojeller ya da su içeren jeller, yapısındaki çapraz bağlar sayesinde suda çözünmez ve yapısında bulundurduğu hidrofilik gruplar sayesinde de kendi ağırlığının yüzlerce katı daha ağır suyu bünyelerinde tutmaktadırlar. Hidrojellerin absorbladıkları maksimum su miktarının ölçüsüne şişme değeri denilmektedir [28].

Hidrojinin sudaki şişme kinetiğinin belirlenebilmesi için; miktarı bilinen suyun içerisine hidrojel daldırılır ve belli aralıklarla sudan çıkarılıp, üzerindeki su kurulanır ve sonra tartımı alınır. Bu işlem hidrojel sabit tartıma gelinceye kadar devam eder. Denge durumuna gelen şişmiş jel en yüksek şişme değerine sahiptir. Hidrojellerin şişme değerleri, kuru hidrojinin ağırlığı temel alınarak **Eşitlik 2.2**'ye göre hesaplanmaktadır.

$$\%Şişme = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2.2)$$

Eşitlikte;

m_t = t anındaki şişen jelin kütlesi

m_0 = başlangıçtaki kuru jelin kütlesi

Hidrojellerin şişme kinetiği ve difüzyon türünün bulunması için şişme eğrilerinin oluşturulması gerekmektedir. Şişme eğrileri su ortamındaki jelin yapısına su alarak kütlesindeki ve hacmindeki yükselmenin izlenmesiyle ortaya çıkmaktadır. Schott'un ikinci derece eşitliğini (**Eşitlik 2.3**) kullanarak kinetik analizinin matematiksel sonuçlarına ulaşabiliriz [13].

$$\frac{ds}{dt} = k_s (S_{maks} - s)^2 \quad (2.3)$$

Denkleme göre k_s şişme hız sabitini, S_{maks} denge durumundaki şişme derecesini ifade etmektedir. Başlangıçtaki sınır şartları; $t=0$, $S=0$ ve $t=t$, $S=S$ kullanılarak integral alınırsa **Eşitlik 4**'ü elde ederiz [14].

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad (2.4)$$

Yukarıdaki eşitliğe göre;

A: $1/(S_{maks}^2 \cdot k_s)$ başlangıç şişme hızının tersidir.

B: $1/S_{maks}$ en yüksek şişme değerinin tersidir.

2.11. Difüzyon Türü ve Fick Yasaları

Hidrojellerin şişme davranışlarının aydınlatılması için, suyun hidrojele difüzyon hızının ve difüzyon türünün belirlenmesi gerekmektedir. Su moleküllerinin hidrojele absorpsiyonu 1. Fick yasasının, ağ yapılı şişebilen polimerlere uyarlanmış biçimi olan Fick difüzyon kanunu ile açıklanmaktadır. Hidrojellerin şişme davranışları genel olarak difüzyon kontrollü veya relaksasyon(gevşeme) kontrollü olur. Genellikle hidrojellerin difüzyon kinetiği **Eşitlik 2.5** ile ifade edilebilir.

$$F = \frac{M_t}{M_d} = kt^n \quad (2.5)$$

Bu eşitliğe göre;

F: Şişme kesri

M_t : jelin t anında absorpladığı suyun miktarı

M_d : jelin denge anında absorpladığı su miktarı

k: Fick sabiti

n: difüzyon mekanizmasını karakterize eden difüzyon üstelini göstermektedir.

Eşitlik 2.5, lineer şekilde **Eşitlik 2.6** gibi de ifade edilebilmektedir.

$$\ln F = \ln k + n \ln t \quad (2.6)$$

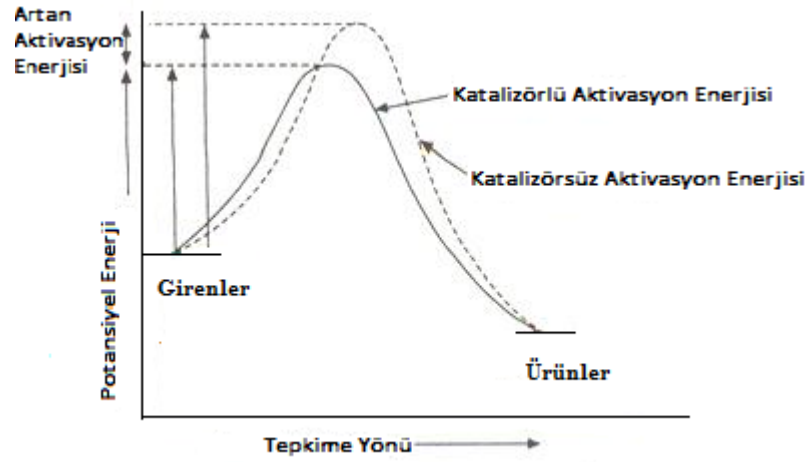
Bu eşitlikten faydalanılarak $\ln F$ ve $\ln t$ değerleri arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi (n) ve kesim noktasından ($\ln k$) kinetik parametreleri bulunur. Hidrojelin içerisine suyun girerek şişmesi durumunda jelin içerisindeki yapıların açılma hızı $R_{gevşeme}$, suyun hidrojin yapısına girme hızı ise $R_{difüzyon}$ olarak gösterilir. Bu iki hızla difüzyon mekanizmasını karakterize eden difüzyon üstelinin (n) alacağı değerlere göre, Fick tipi difüzyon, Fick olmayan tip difüzyon, süper durum difüzyonu olmak üzere üç farklı şekilde yorumlanır:

- $n \leq 0,5$ durumunda suyun hidrojele difüzyon hızı, polimer zincirinin gevşeme hızından düşüktür. Dolayısıyla buradaki difüzyon tipi ‘Fick tipi difüzyon olup’, şişme kontrollüdür. Yani Fick tipi difüzyonda hidrojin şişme hızını difüzyon hızı belirler.
- $0,5 < n < 1$ durumunda difüzyon mekanizması Fick olmayan tiptedir. Bu durumda ise suyun hidrojele difüzyon hızı, hidrojin yapısının gevşeme hızından daha büyüktür. Fick olmayan difüzyon tipinde hidrojin şişme hızını hidrojel yapısının gevşeme hızı belirler.
- n değerinin, $n \geq 1$ olması durumunda ise süper durum difüzyon tipini göstermektedir. Burada hidrojin şişme hızı üzerinde hem suyun hidrojele difüzyon hızı, hem de hidrojin yapısının gevşeme hızı ile aynı anda etki etmektedir [34,35].

2.12. Katalizör

Kimyasal reaksiyonların başlamasında etkili olan aktivasyon enerjisinin düşük olması reaksiyon hızının yüksek olmasını sağlar. Reaksiyonların hızlandırılması işlemi kataliz olarak adlandırılırken, bu hızlandırmayı sağlayan maddeler katalizör olarak adlandırılır [36]. Berzelius tarafından “kimyasal maddelerin afinitesini etkileyebilecek özel güçlere sahip olan madde” olarak ilk bilimsel tanımlanması yapılmıştır. Daha sonra W. Oswald “katalizör, reaksiyonların denge pozisyonunu etkilemeden reaksiyon hızını artıran maddedir” tanımını bugün de halen geçerliliğini korumaktadır [37].

Katalizörler tepkimelerin termodinamiğini etkilemezler. Yani kendiliğinden yürümeyen bir tepkimeyi yürür hale getirme gücü yoktur. Fakat kendiliğinden yürüyen tepkimelerin aktivasyon enerjilerini düşürerek tepkime hızını artırır (Şekil 2.12) [38].



Şekil 2.12. Katalizörün tepkimenin aktivasyon enerjisine etkisi

Teoride, ideal bir katalizör tükenmez, pratikte ise katalizörler bazı kimyasal değişimlere maruz kalır ve aktivitelerinde azalma (katalizör deaktivasyonu) gözlenmektedir. Bu nedenle katalizörler sürekli yenilenmeli veya değiştirilmelidir [38].

Katalizörler fiziksel olarak katı, sıvı veya gaz formunda bulunabilirken çoğu endüstriyel katalizörler genellikle katı veya sıvı formda kullanılır [37]. Ticari olarak üretilen tüm kimyasalların yaklaşık %90'ı, üretim proseslerinin bir aşamasında katalizörü kullanır [38].

Tipik bir kataliz tepkimesinde reaktiflerin katalizörün aktif yüzeyinde oluşturmuş olduğu tepkime ve daha sonra bu ürünün katalizör ile ayrılması diye söylenebilir. Bu nedenle kataliz tepkimelerini dönüşümlü süreçler olarak tanımlayabiliriz [37].

2.12.1. Katalizörün Özellikleri

Katalizörler, kimyasal özellikleri ve tepkime üzerindeki yaptığı farklılıklara göre değişik özellikte değerlendirilebilirler. Katalizörlerin tepkime hızı üzerindeki etkisini birçok parametreye bağlıdır. Bu parametreler, aktivite, seçicilik, bağlama gücü ve kararlılıktır.

Aktivite, reaksiyonların katalizör varlığında ne kadar hızlı ilerlediğinin bir ölçüsüdür. Aktivite ne kadar yüksek olursa verim o kadar yüksek olur ve ılımlı reaksiyon koşulları kullanılabilir.

Seçicilik, tepkimeye giren maddelerin katalizör varlığında oluşturduğu ürün verimliliğinin yüksek, yan ürün verimliliğinin düşük olması katalizörün seçicilik özelliği olarak tanımlanabilir. Seçicilik ne kadar yüksek olursa, ayırma, arıtma ve atık işlem maliyetleri de o kadar düşük olur ve gerekli olan reaktif miktarı o kadar düşük olur [39].

İyi bir katalizörün, reaktifleri kendi yüzeyine reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ancak ürünlerin yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf bağlayabilmesi gereklidir.

Katalizörün mekanik, kimyasal ve termal kararlılığı o katalizörün ömrünü belirler. Katalizör ömrünün yüksek olması verimliliği artırmaktadır. Aynı zamanda daha ekonomik olmasını sağlamaktadır.

Günümüzde hammaddelerin ve enerjinin verimli kullanımı büyük önem taşımaktadır ve mevcut süreçlerin yenilerini geliştirmekten ziyade optimize edilmesi tercih edilmektedir [37].

Yüksek kararlılığa sahip bir katalizörün kullanıldıkça ve rejenere edildikçe ömrü yavaş bir şekilde azalır. Katalizörün kullanım ömrünün uzun olması yüksek kararlılığa sahip olmasını gerektirir [36].

2.12.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Bugün üretilen sayısız katalizörler yapısı, bileşenleri, kullanım alanlarına göre farklı bir şekillerde gruplandırılabilirler. Katalizörler yaygın olarak heterojen, homojen ve biyokatalizörler olarak sınıflandırılmaktadır.

➤ Biyokatalizörler

Biyokatalizörler farklı doğal kaynaklara dayanmaktadır. Bunların arasında bitki ve hayvan kaynaklı bütün hücreler, hücre içermeyen özütler ve enzimler yer alır. Enzimler olarak bilinen doğal katalizörler canlı yaşamı için büyük öneme sahiptir. Solunum, sindirim ve hücre sentezi gibi yaşam fonksiyonlarının katalizlenmesi enzimler aracılığıyla sağlanır. Biyokatalizörler genellikle kimyasal katalizörlere göre daha yüksek verim sağlarlar. Halen hazırda bilinen biyokatalizörlerin sadece küçük bir kısmı ticari ölçekte kullanılmaktadır. Endüstride en fazla kullanıldığı alanlar, gıda, ilaç, tarım, kağıt hamuru, enerji üretimi ve madencilik alanlarıdır [37].

➤ **Homojen Katalizörler**

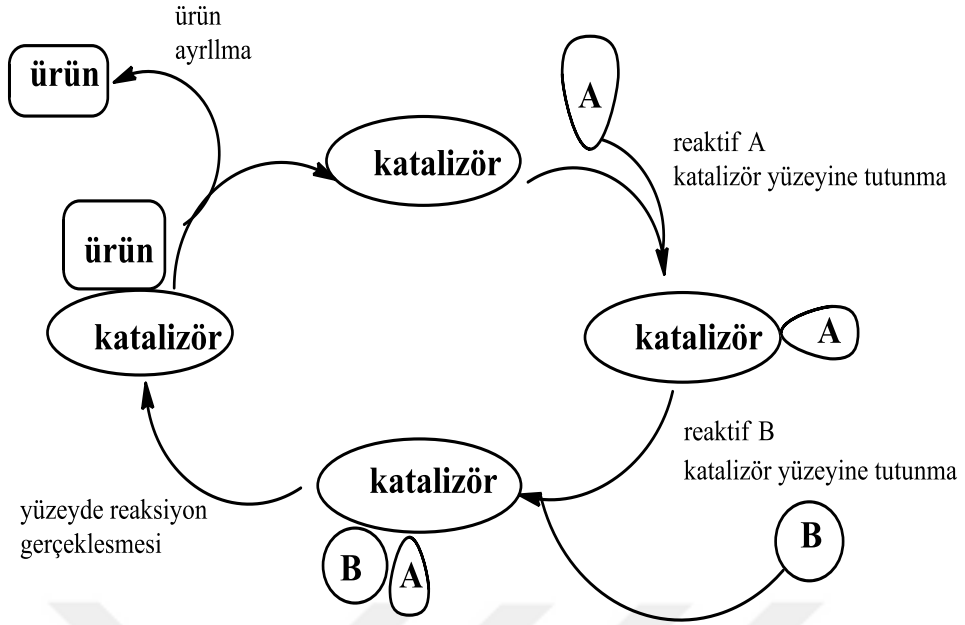
Homojen katalizörler reaksiyon ortamında bulunan tepkimeye giren maddeler ile aynı fazda bulunan katalizör sistemleridir. Genellikle sıvı fazda bulunurlar. Çözelti tepkimelerinde ürünlerin veya girenlerin içerisinde çözünmesi sağlanıp kullanılabilir [40] veya bu maddelerle karışabilen bir sıvı olmalıdır. Tepkime bir gaz tepkimesi ise yine reaksiyon ortamındaki gazlarla karışabilen bir gaz olması gerekmektedir [36].

Homojen katalizörlerin reaksiyonlardaki maddelerle aynı fazda bulunmasından dolayı etkileşim diğer katalizör gruplarına göre daha yüksektir. Bu durumun dezavantajı ise katalizörün ortamdaki ayrılma güçlüğü ve geri kazanımının zorluğudur [39,40].

➤ **Heterojen Katalizörler**

Endüstride üretim reaksiyonlarının çoğunda heterojen katalizör kullanılmaktadır. Heterojen katalizörlerin üretimdeki avantajlarından dolayı sürekli geliştirilme ve yeni tür katalizörlerin hazırlanması alanında yoğun bilimsel çalışmalar yapılmaktadır [40,41].

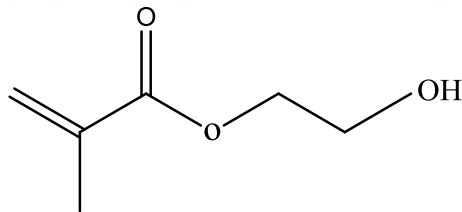
Heterojen katalizör, reaksiyon ortamından farklı fazda bulunan ve genellikle katı olan kataliz maddeleridir. Katalizörün yüzeyinde bulunan aktif uçlara girenlerin bağlanmasıyla reaksiyon yürür ve ürün oluşturulana kadar devam eder. Yüzeydeki bu etkileşim için katalizörün aktif uçlarının spesifik kimyasal özellikleri çok önemlidir. Bu kimyasallar katalizörün hem seçiciliği hem de aktivitesi hakkında bize bilgi verir. Katalizör, girenler ve ürünler arasında kimyasal etkileşim vardır. Bu etkileşim heterojen katalizörün yüzeyinde bir değişime sebep olabilir, fakat kimyasal yapısında bir değişime sebep olmamaktadırlar [41]. Endüstriyel üretimlerde çoğunlukla heterojen katalizörler katı olarak kullanılır. Sadece %5 ile %15 kadar sıvı veya gaz heterojen katalizör kullanılmaktadır [38]. **Şekil 2.13**'te heterojen katalizörlerle yürüyen bir tepkimenin basit bir döngüsü yer almaktadır.



Şekil 2.13. Heterojen katalizörlerle yürüyen bir tepkimenin döngüsü

2.13. 2-Hidroksietil Metakrilat

2-Hidroksietil metakrilat (HEMA) monomeri (**Şekil 2.14**) kolaylıkla polimerleşebilme özelliği sayesinde polimer endüstrisinde ve yeni materyallerin sentezinde komonomer olarak yaygın kullanım alanına sahiptir.

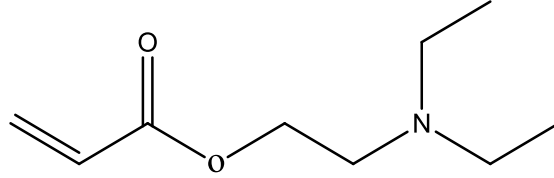


Şekil 2.14. 2-Hidroksietil metakrilatın yapısı

Yapısındaki hidrofilik gruplar sayesinde yüksek şişme kapasitesine sahip hidrojeller oluşturulabilir. Kimyasal maddelere karşı dirençli, şeffaf renkte ve çok yumuşak jel oluşturması en büyük avantajlarıdır [42]. Vücut dokularına uyumluluğu, ısıyla steril edilmesi, oksijen geçirgenliği, vücut tarafından emilmemesi sayesinde birçok organ implantlarının hazırlanmasında ve doku onarım cerrahisinde en çok kullanılan monomerlerdendir [43].

2.14. 2-(Dietil Amino)Etil Akrilat

2-(Dietilamino)etil akrilat (DEAEA) (Şekil 2.15) yapısında tersiyer amino grubu bulunduran doymamış karboksilik asit türevidir. Fiziksel özellikleri olarak şeffaf sarımtırak renkte, suyla karışabilen, amin benzeri kokusu olan kimyasaldır.



Şekil 2.15. 2-(Dietilamino)etil akrilatın yapısı

Akrilat kökenli monomerlerin çoğu katyonik özelliklere sahiptir. Birçok iyonik kopolimerizasyon işlemlerinde yardımcı monomer olarak kullanılmaktadır. Ticari olarak %80 sulu çözeltisi halinde satılmaktadır [44]. 2-(Dietilamino)etil akrilat monomeri maleik asit esterleri, vinil asetat, akrilonitril ve metakrilat gibi monomerlerle kolay kopolimer oluşturmaktadır. Bu kopolimerler boya kimyasallarının hazırlanmasında, yapıştırıcılarda, kaplama işlemlerinde kullanılır [12].

2.15. Literatür Çalışmaları

Hudecek vd. yaptıkları bir çalışmada poliüretan bazlı makro monomere vinil grubu bağlayarak çözünmeyen bir oligomer sentezleyip bu oligomeri düşük molekül ağırlığına sahip olan 2-hidroksietil metakrilat monomeriyle kopolimerize etmişlerdir. Elde edilen reaksiyon ürünü NMR ve türbidimetrik titrasyon yöntemleriyle analiz edilmiştir. Bu sonuçlar daha önce literatürde yer alan bilgilerle karşılaştırıldıklarında birbiri ile örtüşüğünü belirlemişlerdir [45].

Peppas vd. çalışmalarında çapraz bağlı poli(2-hidroksietil metakrilat) P(HEMA) polimerlerinin sentezini etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcısı yardımıyla gerçekleştirmiş ve elde edilen jellerin şişme kinetiklerini araştırmışlardır [46].

Branon-Peppas ve A. Peppas yayınladıkları çalışmada komonomer olarak 2-hidroksietil metakrilat kullanarak çeşitli akrilamid içeren bir seri hidrojel sentezlemiş

ve bu hidrojenlerin dinamik denge ve şişme kinetiklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak pH'a bağlı hidrojenlerin yapısına karboksilik grupların eklenmesi ile veya hidrofilik grupların artırılmasıyla şişme hareketliliğinde olumlu değişim olduğunu gözlemlemişlerdir [47].

Varma vd. üretilen metakrilat reçineleri hakkında yaptıkları çalışmada monomer olarak toluen-diizosiyanat (TDI), 1-bütanol(B) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) kullanarak yeni bir ürün sentezleyip karakterize etmişlerdir. Reaksiyon FTIR spektrumunu ile izlenmiş ve HEMA ile 1-bütanol'ün toluen-diizosiyanata 4. konumunda bulunan -NCO grubundan bağlandığı açıklanmıştır. Dinamik termogravimetrik analizleri yapılan ürünün 200°C kadar stabil olduğu ve 200-500°C de 2 aşamalı bir ayrışma gerçekleştiği tespit edilmiştir [48].

Harriani ve A. Peppas'ın 1995 yılında yayınladıkları makalede amin ve amonyum asılı gruplar içeren katyonik polimer ağlarının kontrollü salınım sistemlerindeki taşınma özellikleri incelenmiştir. Çalışmada katyonik kopolimer olarak poli[(diethylamino)etil akrilat-co-hidroksietil metakrilat], poli[(diethylamino)etil metakrilat-co-hidroksietil metakrilat], ve poli(metakrilaminopropil amonyum klorür-co-hidroksietil metakrilat) polimerlerini sentezlemişlerdir. Polimer ağlarındaki iyonlaşabilen grupların çoğaltılması polimerin hem şişme kapasitenin artmasını hem de gözeneklerinin daha geniş olmasını sağlamıştır. Bu sayede taşınım sisteminde olumlu sonuçlar elde edilmiştir [49].

Perova yapmış olduğu bir çalışmada, poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) homopolimer hidrojenlerini ultraviyole ışınlarının aracılığıyla sentezlemiş ve yapılarına aldıkları suyun yapısını FTIR metoduyla aydınlatmıştır. Elde edilen sonuçlara göre hidrojenin en fazla %38 oranında şişebildiğini ve jelin içindeki suyun iki çeşit olduğunu belirlemiştir. Bunların sıkı tutunmuş su ve daha gevşek tutunmuş su olduğunu FTIR yöntemiyle belirlemiştir [50].

Huang vd. 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada, Tetrametoksisilan (TMOS) /2-hidroksietil metakrilat (HEMA) hibrit jellerinin sentezini sol-jel katalizör yöntemini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Asit ve baz katalizörlerin jel sentezindeki katalitik etkisini araştırmışlardır. Sol-jel katalizör sentezinde sol(sıvı) kısım metanol, jel kısmı ise TMOS/HEMA içeren hibrit jelleri oluşturmaktadır. Asit katalizörü olarak hidroklorik asit (HCl), baz katalizörü olarak amonyum hidroksit (NH₄OH)

kullanmışlardır. TMOS/HEMA jeline asit katalizörü ile sentezlendiğinde jelin zincir yapısında silika ağı gözlemlenmiş, baz ile katalizlendiğinde koloidal silika partikülleri şeklinde molekül içerisinde dağılımı gözlemlenmiştir. Koloidal silika partiküllerinin P(HEMA) zincirlerinin termal direncini artırdığı tespit edilmiştir. Jelin sol (sıvı) kısmında bulunan metanol miktarının artırılmasıyla TMOS yapısından gelen silanollerin gelişiminin arttığı gözlenmektedir. P(HEMA) ile sentezlenen hibrit jellerin saydam bir görüntüye ve yüksek ışık geçirgenliğine sahip olduğu tespit edilmiştir [51].

Wang vd. 2008 yılında 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ve stiren (St) monomerlerini içeren bir dizi hidrojel sentezlemiş ve kinetik çalışmalarını yapmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre stirenin hidrofobik özelliğinden dolayı jel içerisindeki miktarı arttıkça S_{eq} (dengedeki su miktarı) değerinde bir azalma görülmüştür. Yine stirenin miktarının artması ΔH_m (polimer-su karışım entalpisi) ve termodinamik etkileşimlerin artmasına sebep olmuştur [52].

Levina vd. 2009 yılında yayınladıkları makalede üretilen üretiminde polimer katalizör kullanarak heterojenizasyon yoluyla tepkimenin hızını artırmayı hedeflemiştir. Üretilen tepkimesi olarak n-bütanolün ve fenilazofenil izosiyonat ile olan tepkimesini seçmişlerdir. Polimer katalizör sistemi olarak ise polietilen glikol (PEG)'un zincir uçlarına $Bu_3SnO(O)C$ bağlanarak aktivite ölçümleri alınmıştır. Sonuç olarak, çözücü içerisinde dağıtılarak reaksiyon ortamında denenilen katalizörün aktivitesinin daha fazla olduğunu tespit etmişleridir [53].

Tomic vd. 2009 yılında yayınladıkları çalışmada, kontrollü ilaç salınımında çok yaygın kullanılan poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) hidrojelinin özelliklerini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Bunun için son derece hidrofilik karakter sergileyen İtakonik asit (IA) ile serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle poli(2-hidroksietil metakrilat-co-İtakonik asit) (P(HEMA)/(IA)) kopolimerlerini sentezlemişlerdir. *In vitro* test koşullarında, kanla temas eden PHEMA ve P(HEMA/IA) hidrojellerinin hemolitik (kan yıkımı) etki oluşturmadığı kanıtlanmıştır. Sonuç olarak son derece hidrofilik karakter sergileyen itakonik asitin PHEMA hidrojellerine eklenmesiyle jelin şişmesi, hemo-uyumluluğu ve ilaç salınım özelliklerini önemli ölçüde geliştirdiğini belirtmişlerdir. Bu nedenle, bu çalışmada hazırlanan P (HEMA/IA) hidrojellerinin, cilt yoluyla (transdermal) ilaç ulaştırma ve yara iyileştirici sargılarla kontrollü ilaç salınım sistemlerinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir [54].

Lu vd. 2012 yılında yayınladıkları makalede, hidrofobik doymamış bağlar içeren 6-metil-1,2-heptadien-4-ol (MHDO) monomerinin toluen çözeltisinde homopolimerizasyonunu sağlamışlardır. Daha sonra homopolimerin üzerine kendisinden daha hidrofilik bir özellik gösteren 2-(diethylamino)etil akrilat'ı yan zincir olarak elektron transfer-yaşayan radikal polimerizasyon (SET-LRP) yöntemi ile aşlamışlardır. Sentezlemiş oldukları bu aşılı kopolimerin sulu ortamda toplanarak küresel tanecikler (misel) oluşturduğunu gözlemlemiştirler. Bu misellerin nanokompozit malzeme tasarımında potansiyel uygulama alanı bulabileceğini belirtmişlerdir [55].

Yang 2012 yılında yapmış olduğu çalışmada 2 farklı ürean üretim reaksiyonu gerçekleştirmiş, bu tepkimelerde katalizör olarak trietilamini kullanmış ve katalizörün tepkime hızına etkisini araştırmıştır. 1. ürean oluşum tepkimesinde 1,2-propandiol ve fenil izosiyonat; 2. ürean oluşum tepkimesinde ise 1,3-bütandiol ve fenil izosiyonat reaktif olarak seçilmiştir. Bu reaksiyonlar mekanizmadaki hidroksil gruplarının miktarı ölçülerek hız sabitleri belirlenmiştir. İki reaksiyonda da trietilamin katalizörünün kullanılmadığı durumlarda hız sabitlerinin aynı olduğu belirlenmiştir. TEA katalizör olarak reaksiyonlarda kullanıldığında hız sabitlerinin arttığı gözlemlenmiştir [56].

Mohammadi vd. 2013 yılında yaptıkları çalışmada bir aril aldehit ve malononitril bileşiklerini diklorometan çözücü sisteminde, trietilamin (TEA) katalizörü kullanarak 4-amino-3,5-disiyano-6-aril ftalat bileşiğini sentezlemişlerdir. TEA katalizörünün bu sentezdeki davranışına göre endüstriyel uygulamalarda ucuz, kolay elde edilebilen ve yüksek verim sağlayan bir katalizör olduğu öngörülmüştür [57].

Pace vd. 2014 yılında kronikleşmiş yaraların iyileşme süresince bakteriyel enfeksiyonun şiddetini arttıran, yara yüzeyindeki biyofilm tabaka oluşumunun iyileşme yörüngesindeki değişikliklerini izlemek için hızlı ve biyo-uyumlu pH sensörleri geliştirmeyi amaçlamışlardır. Sensör için optik özelliklere sahip olan gözenekli silikon (pSi) yüzeyi, pH'a duyarlı olan poli(diethylamino)etil akrilat (p(DEAEA)) ile polimer-spin kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Çalışmanın sonucu olarak (pSi)-p(DEAEA) yüzeyine farklı pH'larda su damlacıkları damlatılmış ve polimer kaplı yüzey alanın suyu sızdırmadığı tespit edilmiştir. Bu sensör, potansiyel olarak yara sargılarına dahil edilebilir ve çıplak gözle görülebilen bir renk değişimi

yoluyla bakteriyel enfeksiyonun bir sonucu olarak kronik yara sıvısının asitleştirilmesi hakkında rapor vermek için kullanılabilir [58].

Kholuiskaya vd. 2014 yılında yaptıkları çalışmada vanodil katalizörü olarak bilinen $VO(DMSO)_5(CIO_4)_2(I)$ kompleksini, çok yaygın kullanım alanına sahip olan poli(2-hidroksietil metakrilat) (P(HEMA)) hidrojelinin sentezindeki katalitik etkisini araştırmayı amaçlamışlardır. P(HEMA) hidrojelini seçmelerindeki temel sebeplerden birisi molekülünde bulundurduğu hidroksil gruplarından dolayı polar yapıdadır. Buda katalizörün monomer içerisinde çözünmesini sağlamaktadır. UV spektrometre ile monomer dönüşüm oranları belirlenen hidrojel için katalizör varlığında çok düşük sıcaklıklarda bile %99 oranında dönüşümü gözlenmiştir. Sonuç katalizörün bu reaksiyon için çok etkili olmasının kanıtıdır. Ayrıca katalizör kompleksi ile hazırlanan hidrojellerin çapraz bağ yoğunluğunun daha fazla olduğu tespit edilmiştir [59].

Karakuş 2015 yılında yayınladığı makalede maleik anhidrit içeren 5 farklı kopolimeri serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle sentezlemiştir. Daha sonra amin yapılı (-NH₂) ilaç etken maddeleri ile türevlendirerek oluşan konjugasyonların karakterizasyon ve biyolojik aktivite çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Bu konjugasyon oluşturulurken tepkime hızının artırılması için trietilamin (TEA) katalizör olarak kullanılmış ve katalizörün tepkime hızını oldukça artırdığı gözlenmiştir [60].

Kaya 2016 yılında yayınlamış olduğu makalede 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ile N-ftalimidometil metakrilat (PHMMA) monomerlerinin değişen oranları ile bir seri kopolimer sentezlemiş ve bunun karakterizasyon çalışmalarını yapmıştır. Monomer reaktivite oranları Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross denklemleri ile hesaplanmış ve kopolimer yapısında HEMA ünitelerinin çoğunlukta olduğu tespit edilmiştir. DSC sonuçlarından, kopolimerin yapısında HEMA monomerinin molar fraksiyonundaki artış ile T_g değerinin azaldığı, ftalimid gruplarının fazlalaştırılması ile de T_g değerinin arttığı görülmüştür. Ayrıca kopolimerlerin termal kararlılığının, kopolimerdeki HEMA birimlerinin sayısının azalmasıyla arttığını göstermektedir. Bu özelliği ile yapısında ftalimid grubu bulunduran metakrilat yapılı kopolimerler endüstriyel uygulamalarda kullanılmasının yararlı olacağı düşünülmektedir [61].

Passos vd. 2016 yılında poli(2-hidroksietil metakrilat) (p(HEMA))'ın hidrojellerinin sentezi, karakterizasyonu ve hücre canlılığı üzerine bir araştırma yapmışlardır. TGA analizinde, jellerin 738 K'e kadar kararlı kaldıkları, camsı geçiş sıcaklığının ise DSC

analizlerinden 375 K olduğu bulunmuştur. Farklı çözücülerdeki şişme deneylerinden ise en yüksek şişmenin %66 oranla etanol içerisinde olduğu gözlenmiştir. P(HEMA)'ın yoğun ve pürüzlü yüzeyi kuvvetli moleküler etkileşimlerin varlığını kanıtlamaktadır. Bu da çözücülere karşı güçlü direncinin olduğunu göstermektedir. Ayrıca hücre canlılığı için yapılan *in vitro* testlerinde hücrelerin hidrojele iyi yapıştığı ve proliferasyon(çoğalma) olmadığı gözlenmiştir. *In vitro* testlerinden alınan sonuçlara göre P(HEMA) hidrojelinin biyomedikal uygulamalar, doku mühendisliği ve rejeneratif tıp (kök hücre) için uygun malzemeler olduğu kanıtlanmıştır [62].



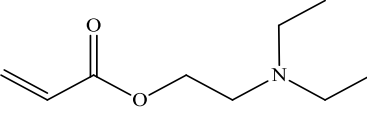
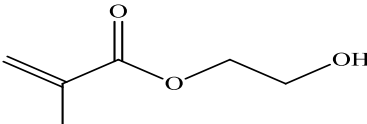
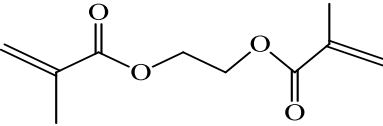
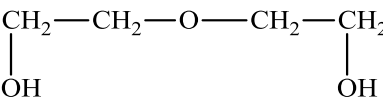
BÖLÜM 3

MATERYAL VE METODLAR

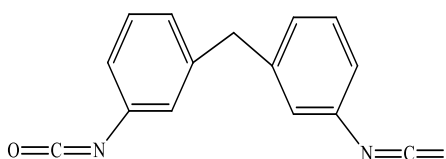
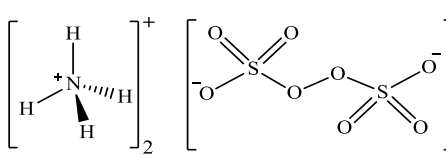
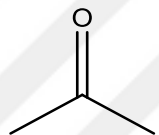
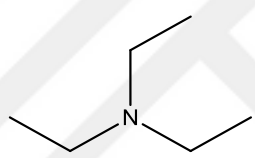
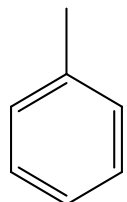
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada ; 2-(dietil amino)etil akrilat (%95), 2-hidroksietil metakrilat, Etilen glikol dimetakrilat (%98) Sigma Aldrich firmasından, trietilamin Merck firmasından, amonyum persulfat (%98) Riedel-de Haën firmasından, aseton ise Carlo Erba firmasından temin edilmiştir. **Tablo 3.1**'de kullanılan kimyasallar ve özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal kısaltması	Kapalı Formülü	Molekül Formülü	d (g/cm ³)	M _A (g/mol)
DEAEA	C ₉ H ₁₇ NO ₂		0,922	171,24
HEMA	C ₆ H ₁₀ O ₃		1,034	130,143
EGDMA	C ₁₀ H ₁₄ O ₄		1,05	198,22
DEG	C ₄ H ₁₀ O ₃		1,12	106,12

Tablo 3.1 (devami)

MDI	$C_{15}H_{10}N_2O_2$		1,23	250,25
APS	$(NH_4)_2S_2O_8$		1,98	228,18
Aseton	C_3H_6O		0,79	58,08
TEA	$C_6H_{15}N$		0,726	101,19
Toluen	C_7H_8		0,87	92,14

3.2. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] Hidrojelinin Sentezi

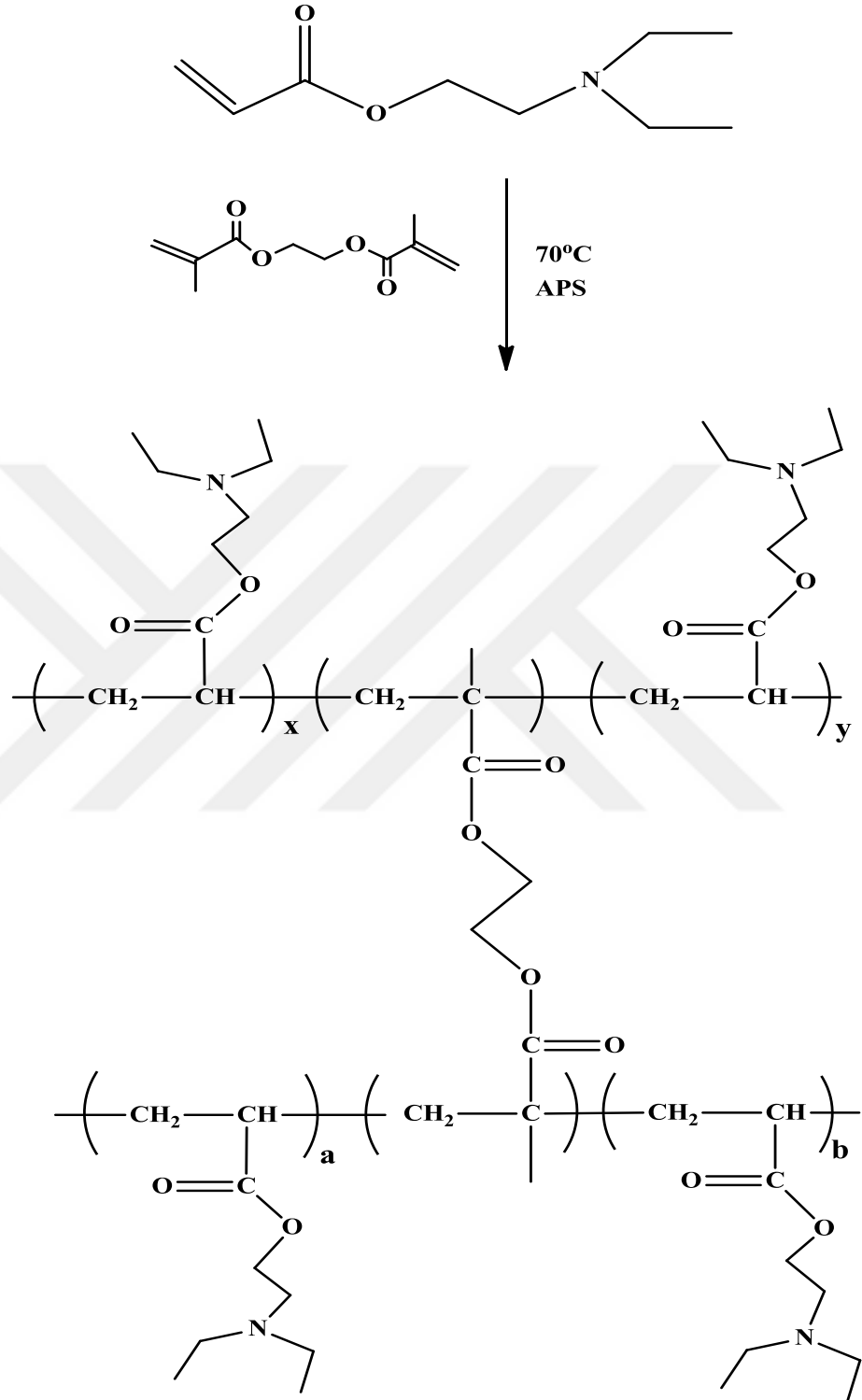
Çalışmada, uygun hidrojinin bulunabilmesi amacıyla monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı miktarı değiştirilerek farklı sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle başlatıcı için % 8'lik (kütle/hacim) APS çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra %1'lik (hacimce) EGDMA çözeltisi su/aseton (hacimce, 1/1) karışımında hazırlanmıştır. Polimerizasyon işlemleri 70°C'lik yağ banyosunda 25 mL'lik özel yapım sentez tüpleri içerisinde monomer olarak 2-(dietilamino)etil akrilat, çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) (%1), başlatıcı olarak amonyum persulfat (APS) (%8) ve çözücü sistemi olarak hacimce 1:1 oranında hazırlanmış aseton/su karışımı kullanılmıştır. Tüm bileşenler reaksiyon tüplerine konduktan sonra karışım azot gazından geçirilerek ağzı kapatılmış ve 70°C'lik yağ banyosuna yerleştirilmiştir. Aradan yarım saat geçtikten sonra jelin olduğu anlaşılmış ve reaksiyon tüplerinin yağ banyosundan uzaklaştırılmasıyla tepkime sonlandırılmıştır. Sentezlenen hidrojinler suda iyice yıkandıktan sonra 1 hafta boyunca vakumlu desikatörde kurutulmuştur. Sentez denemelerinde kullanılan kimyasalların miktarları **Tablo 3.2**'de gösterilmektedir.

Tablo 3.2. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] (P(DEAEA)) homopolimer (H) hidrojinin sentezinde kullanılan kimyasalların miktarları

Kimyasallar	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8
2-(dietilamino)etil akrilat (mL)	1	1	1	1	1	1	1	1
Etilen Glikol Dimetakrilat (EGDMA) (%1) (mL)	1	0,2	0,5	0,5	0,5	1	0,30	0,20
Amonyum Persulfat (APS) (%8) (mL)	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Aseton/Su (hacimce 1/1) karışımı (mL)	1,5	3	3	2	1	2	2	2

Farklı bileşimlerde hidrojinlerin hazırlanmasının nedeni katalitik çalışmalar için en uygun jeli belirlemektir. Burada temel amaç, şişebilen ve şişmiş halde kullanılırken kolay parçalanmayan bir jel elde etmektir. Sentezlenen hidrojinler fiziksel olarak analiz edildiğinde katalizör olarak kullanılmak için en uygun hidrojin H-3 ile gösterilen jelin olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle tüm şişme ve katalitik çalışmaları

H-3 jeli üzerinden gerçekleştirilmiştir. Hidrojelin sentez tepkimesi **Şekil 3.1**'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin sentez tepkimesi

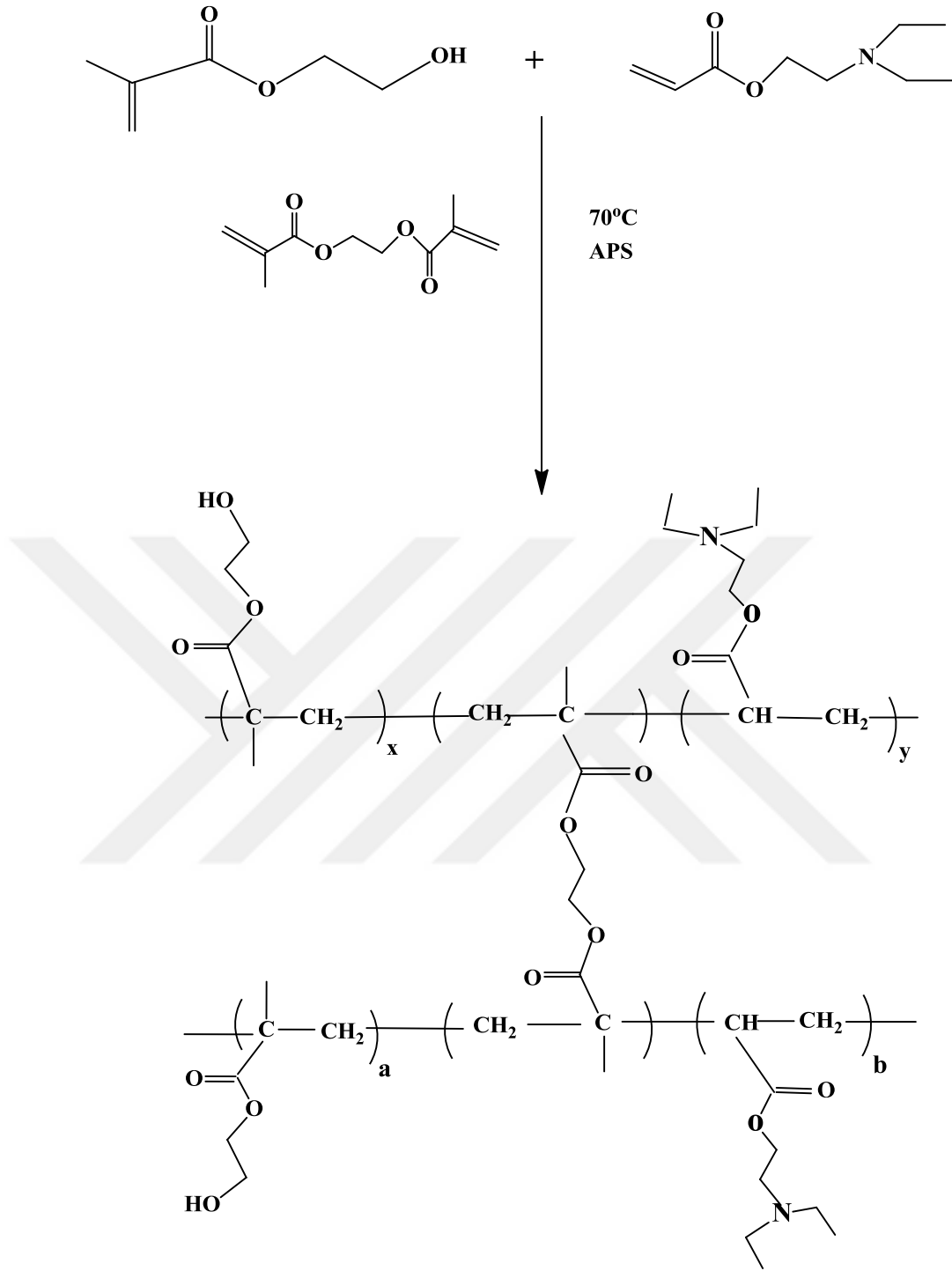
3.3. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] Hidrojelinin Sentezi

Bu çalışmada 2-(dietilamino)etil akrilat hidrojelinin katalitik özelliklerini geliştirmek amacıyla hidrofilik karakteri yüksek olan 2-hidroksietil metakrilat monomeri ile kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez aşamaları homopolimerle aynıdır. **Tablo 3.3'**de kopolimer sentezi için kullanılan kimyasalların miktarları gösterilmektedir.

Tablo 3.3. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] (P(HEMA-co-DEAEA)) kopolimerinin (C) sentezinde kullanılan kimyasallar.

KİMYASALLAR	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
2-Hidroksietil Metakrilat (HEMA)(mL)	1	1	1	1	1	1	1	1
2-(Dietil amino)etil Akrilat (DEAEA)(mL)	1	1	1	1	1	1	1	1
Etilen Glikol Dimetakrilat (EGDMA) (%1))(mL)	0,5	0,5	1	2	1	1	0,4	1
Amonyum Persülfat(APS) (% 8))(mL)	0,3	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Aseton/Su karışımı)(mL)	1,5	1,5	8	8	8	16	16	24

Burada da yapılan 8 adet sentez denemesinde katalizör olarak kullanılmak için en uygun kopolimerin C-5 ile gösterilen jelin olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle tüm şişme ve katalitik çalışmaları C-5 jeli üzerinden gerçekleştirilmiştir. Kopolimer hidrojellerin sentez tepkimesi **Şekil 3.2'**de verilmiştir.



Şekil 3.2. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] kopolimerinin sentez tepkimesi

3.4. Hidrojellerin Karakterizasyonu

Sentezlenen, P(DEAEA) ve P(HEMA-co-DEAEA) hidrojellerinin karakterizasyonu için aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır.

3.4.1. FTIR Analizi

Sentezlenen polimerlerin IR spektrumları Gaziantep Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, Perkin Elmer Spectrum One ATR model (4000-600 cm⁻¹) cihazıyla alındı. FTIR spektroskopisi ile hem homopolimerin hem de kopolimerin yapısı aydınlatıldı.

3.4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Hidrojellerin termal analizleri, Gaziantep Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Hitachi STA7300 model cihaz ile 10°C/dak ısıtma hızıyla hem kuru havada hem de azot ortamında gerçekleştirilmiştir.

3.4.3. Şişme Testleri

Hazırlanan hidrojelere 25°C'de dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kurutulan hidrojeller, 0,0001 g duyarlılıkta hassas terazi ile tartıldıktan sonra içi saf su ile dolu olan bir cam beherin içerisine atılmış ve süre tutulmuştur. Belli aralıklarla jel sudan çıkarılmış, dış yüzeyindeki su süzgeç kağıdıyla kurutulmuş, tartımı yapılmış ve tekrar suyun içine atılmıştır. Bu çalışmalar, şişmiş haldeki jelin kütlesi sabitlenene kadar sürdürülmüştür.

3.4.4. Katalitik Aktivite Çalışmaları

Sentezlenen, P(DEAEA) ve P(HEMA-co-DEAEA) hidrojellerinin katalitik ölçümleri üretilen oluşum tepkimesinde trietilamin (TEA) ile karşılaştırmalı olarak gerçekleştirilmiştir. Hidrojeller, ilk olarak reaksiyon ortamına kuru jel halinde eklenerek denemeler yapılmıştır. Buradan alınan sonuçların çok etkili olmamasından dolayı su içerisinde şişirilmiş ve yüzey aktif alanı genişletilerek tekrar denemeler yapılmıştır. Dolayısıyla hidrojellerin katalitik çalışmaları aşamasında, hidrojeller önce suda şişirilmiş ve reaksiyon ortamına şişmiş halde koyulmuştur. Katalitik çalışmalar iki farklı şekilde yapılmıştır. Bunlardan biri yığın polimerizasyonu diğeri ise heterojen çözelti polimerizasyonudur. Yığın polimerizasyonunda, 250 mL'lik cam beher içerisine öncelikle katalizör gerekliyse gerekli miktardaki katalizör eklendi. Daha sonra 1,5 g poliöl (diyetilen glikol) ile 1,5 g diizosiyanat (difenilmetan 4,4'-diizosiyanat) arka arkaya eklenip hızlı bir şekilde karıştırılarak tepkime süresi başlatıldı. Tepkime ortamına dijital bir termometre daldırılmak suretiyle tepkime

süresince her 15 saniyede bir sıcaklık kaydedildi. Sıcaklık en yüksek değere ulaşmış düşmeye başladıktan birkaç dakika sonra sıcaklık okuması durduruldu. Bu şekilde hem tepkimenin süresi hem de tepkimedeki sıcaklık değişimi takip edilmiş oldu. Tepkime sonlandıktan sonra da oluşan sert, katı poliüretanın hem hacmi hem de kütlesi ölçüldü. Tepkimenin % verimi **Eşitlik 3.1** yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Verim} = \frac{m_2 - m_1}{M} \times 100 \quad (3.1)$$

m_1 : Tepkimede kullanılan jel kütlesi (g)

m_2 : Oluşan ürünün kütlesi (g)

M: Tepkimede kullanılan monomerlerin toplam kütlesi (g)

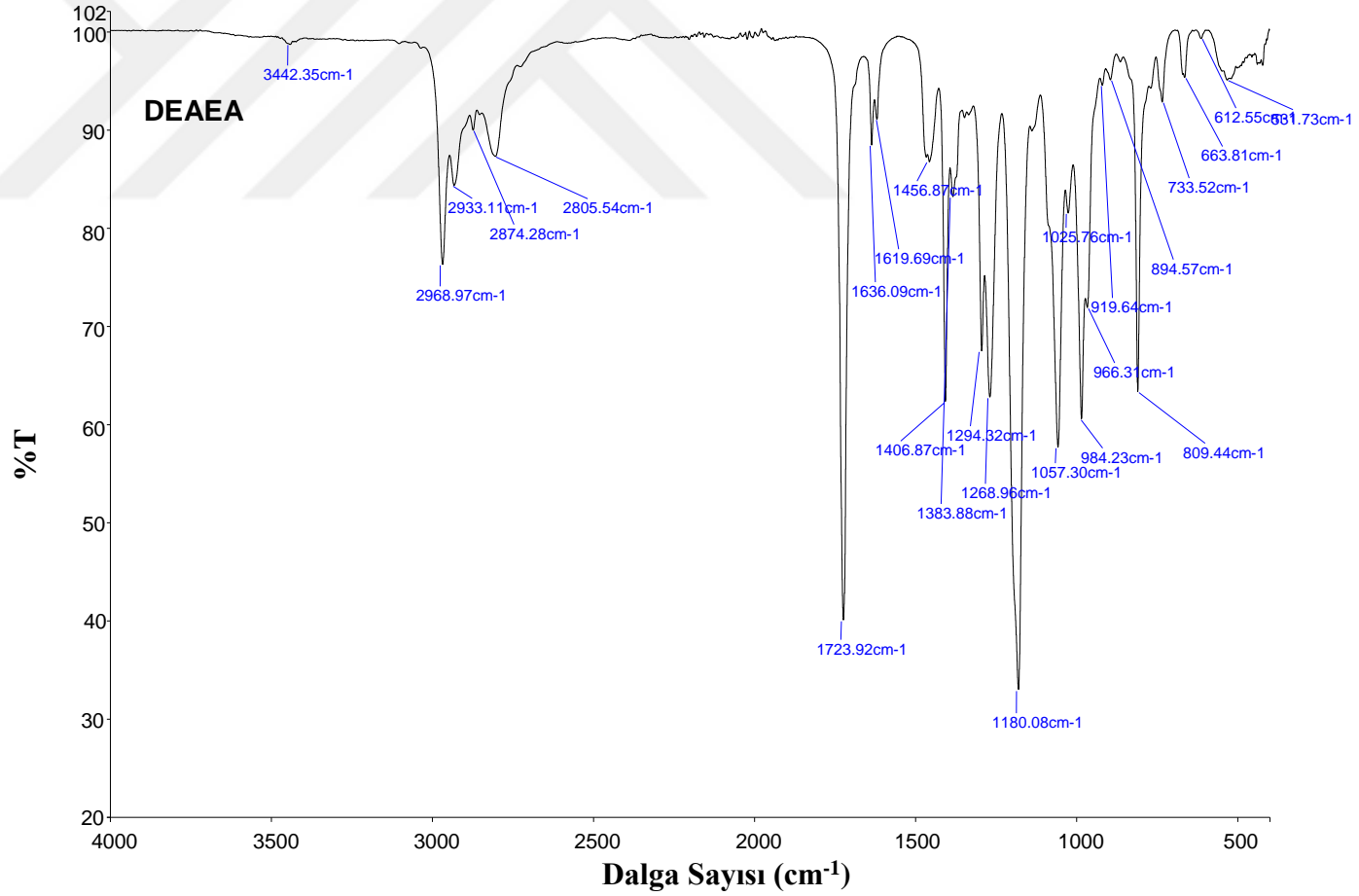
Heterojen çözelti polimerizasyonunda ise 100 mL'lik bir cam beher içerisine öncelikle 10 mL toluen ve gerekli ise katalizör eklendi. Daha sonra 0,5 g poliol ile 1,0 g diizosiyanat eklenip hızlıca karıştırıldı ve hemen FTIR spektrumu alındı. Bu arada tepkime süresi başlatıldı. Belli sürelerde tepkime karışımının FTIR spektrumları alınmaya devam edildi. Tepkime, polioldeki $3600-3100 \text{ cm}^{-1}$ arasında çıkan –OH gerilme bandının absorbansının değişimi şeklinde takip edilmiştir. –OH gerilme bandının absorbansının ölçülmesiyle derişime geçildi ve tepkime kinetiği çalışmaları yapıldı.

BÖLÜM 4

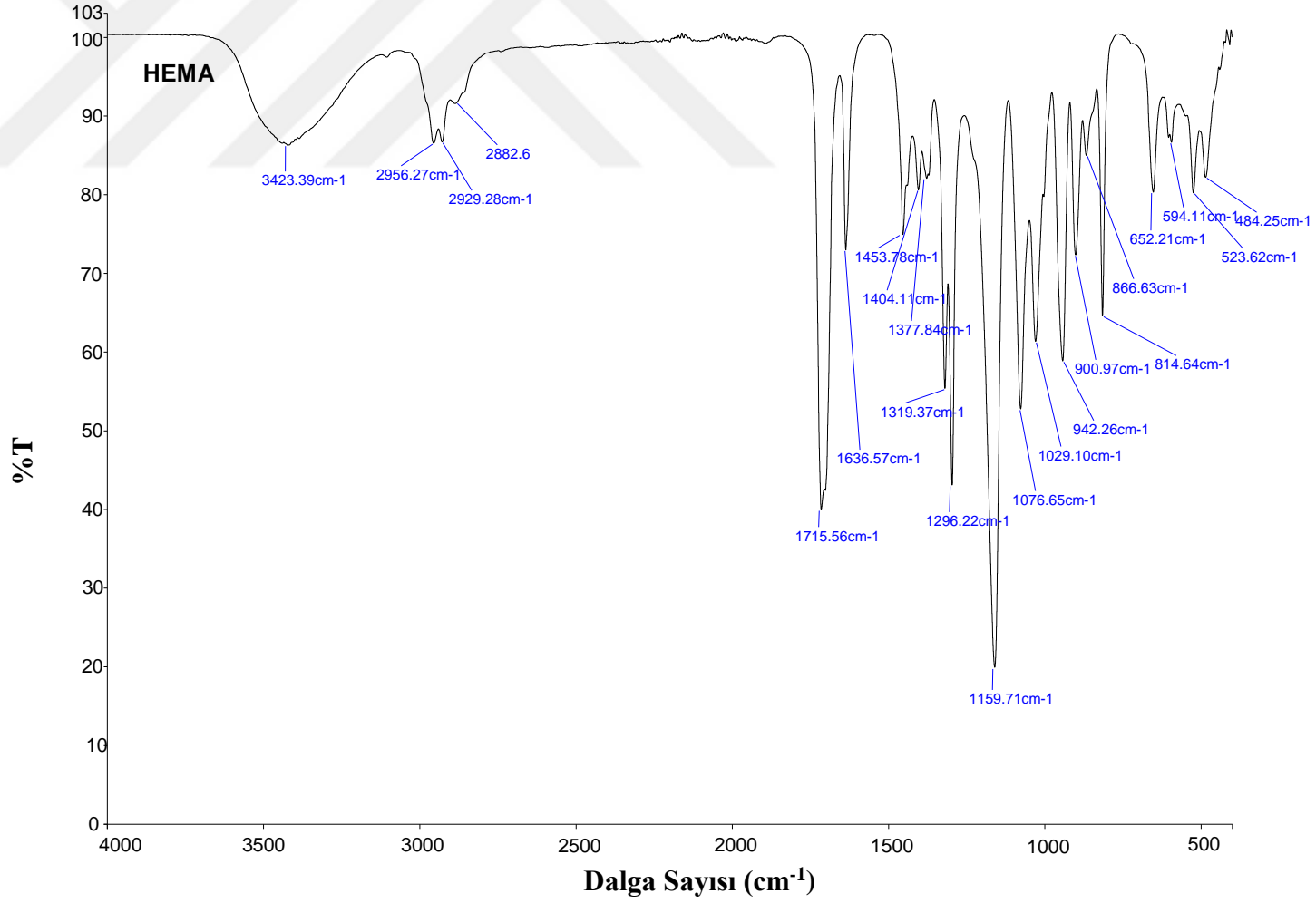
BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. FTIR Analiz Sonuçları

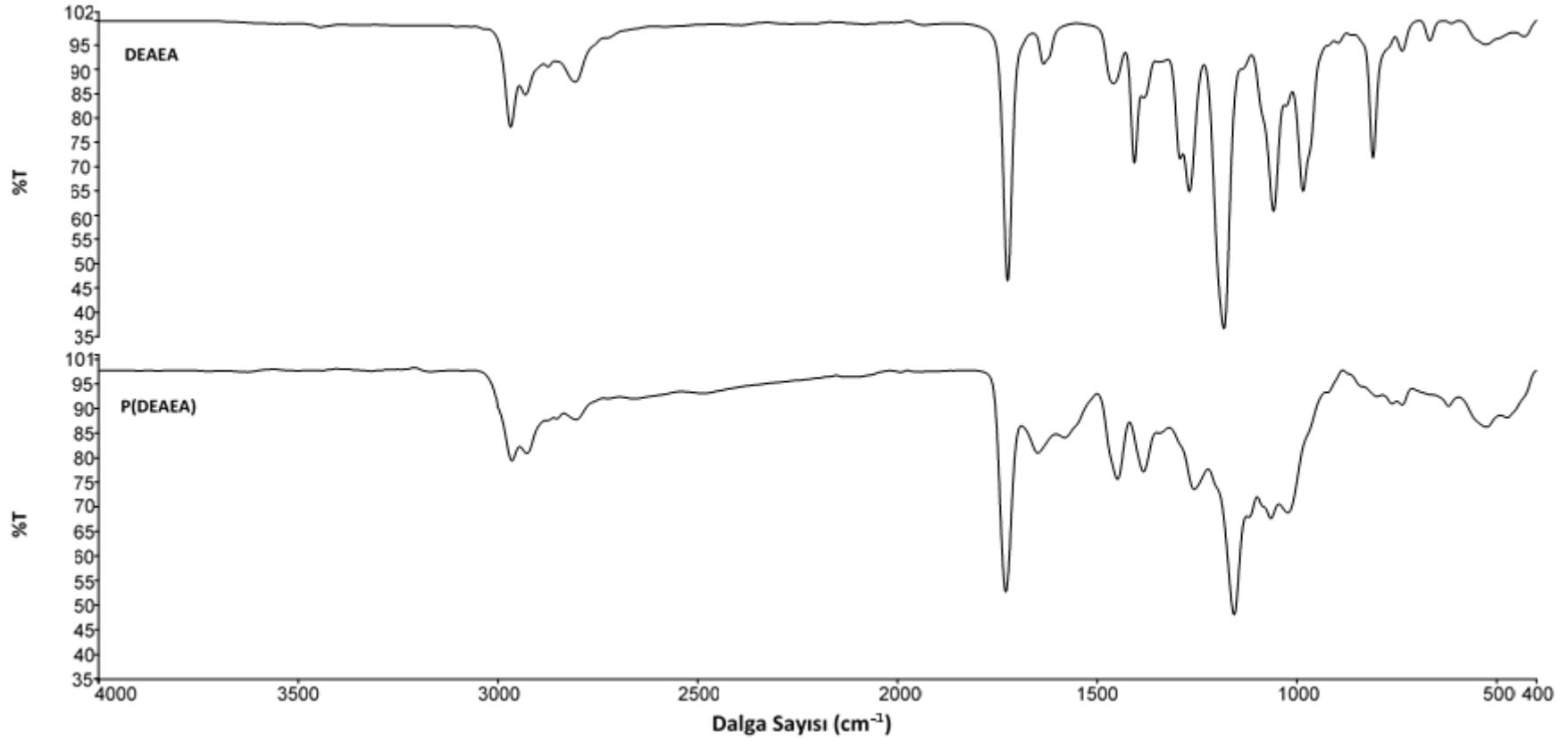
Infrared spektroskopisi kimyasalların aydınlatılması konusunda çok kullanışlı bir metottur. Bunun yanı sıra kantitatif tayin için de kullanılabilir. Özellikle kopolimer sentezlerinde monomere ait spesifik bantlar varsa bu bantlardan yararlanarak kopolimerlerin bileşimleri ve buna bağlı olarak monomer reaktivite oranları belirlenebilir. İnfrared spektroskopisi metodu ayrıca tepkime takibinde de kullanılabilir. Bunun için girenlerden birine veya ürüne özgü spesifik bir bant olması gerekir. Bu bandın absorbansının azalması, artışı veya yok olması ile tepkimenin kinetiği aydınlatılabilir. Bu çalışmada, IR spektroskopisi yöntemiyle sentezlenen polimer hidrojenlerin yapısı aydınlatıldı. Daha sonra, hidrojenlerin katalizör olarak kullanıldıkları tepkimenin kinetiği de bu yöntemle faydalanılarak aydınlatıldı. Hidrojel sentezinde kullanılan monomerlerin ayrı ayrı (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2) ve hidrojenleriyle karşılaştırmalı olarak (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4) çekilen $4000-650\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki spektrumları aşağıda verilmiştir.



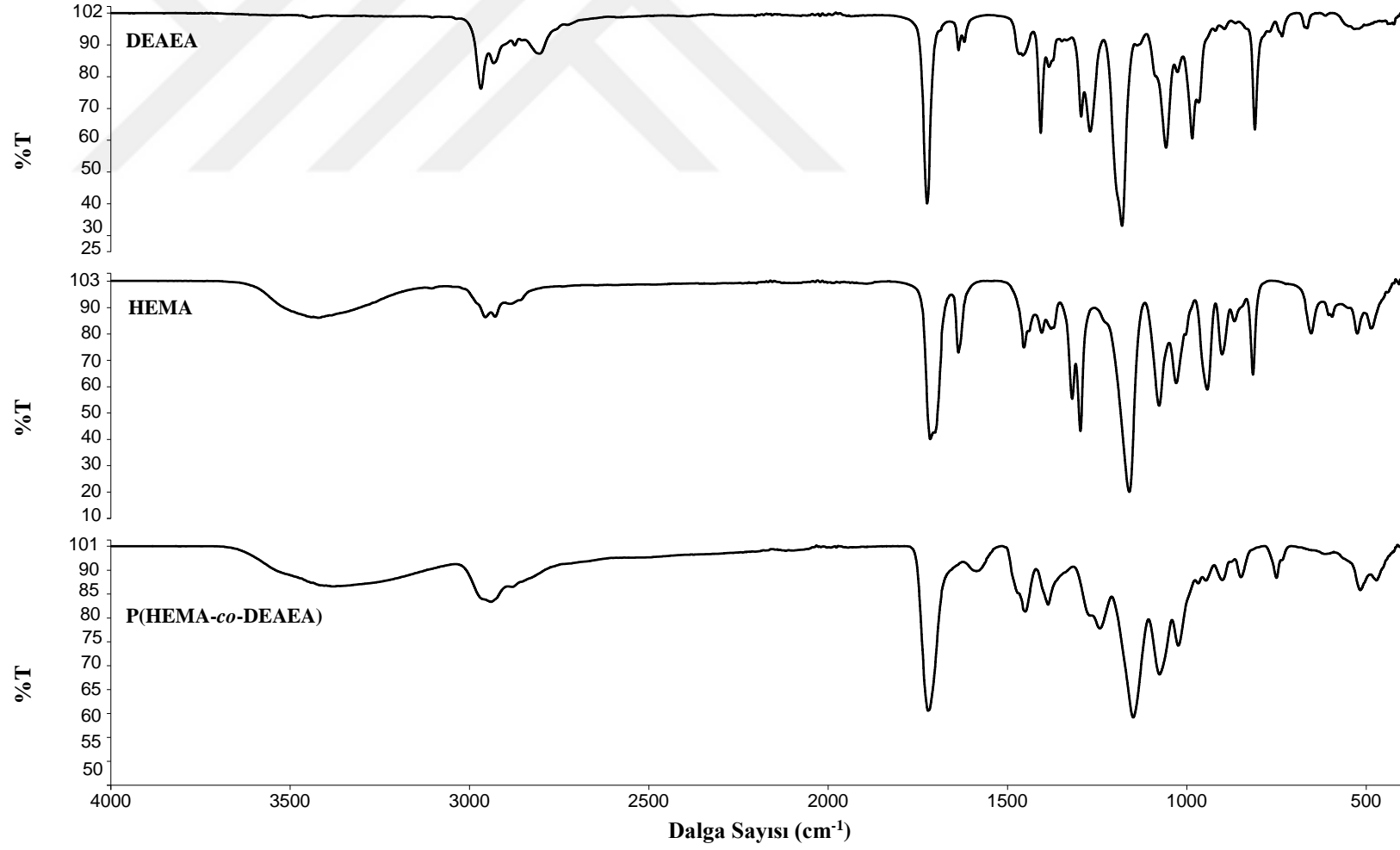
Şekil 4.1. 2-(dietilamino)etil akrilat monomerinin FTIR spektrumu



Şekil 4.2. 2-hidroksietil metakrilat monomerinin FTIR spektrumu



Şekil 4.3. 2-(dietilamino)etil akrilat monomeri ile poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları

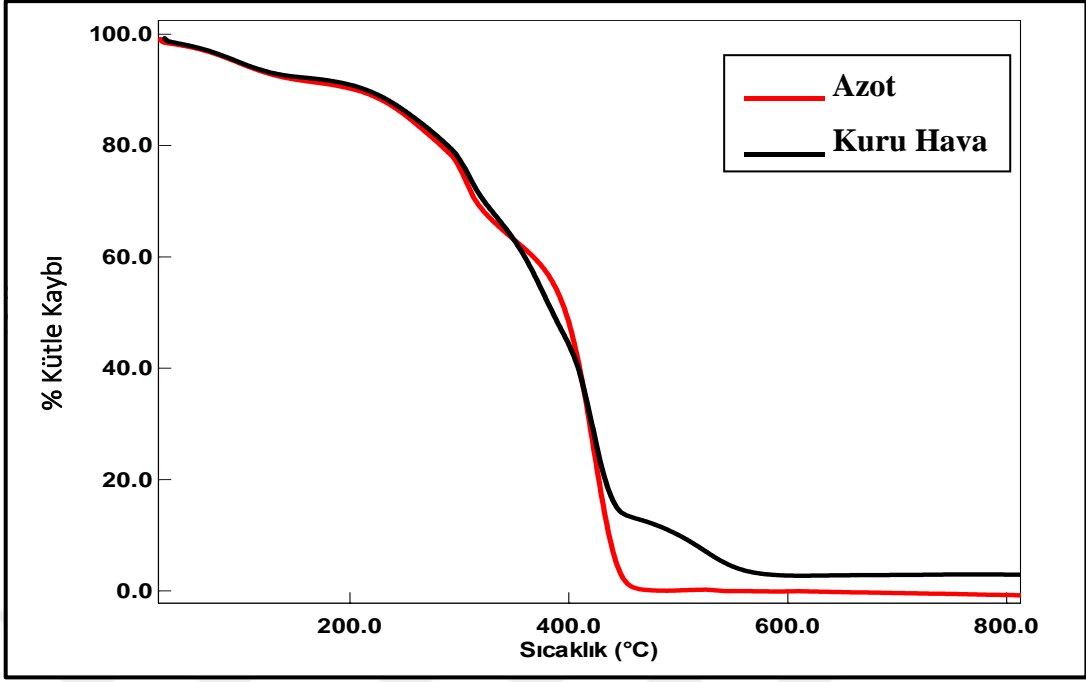


Şekil 4.4. DEAEA, HEMA monomerleri ile P(HEMA-co-DEAEA) hidrojelinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları

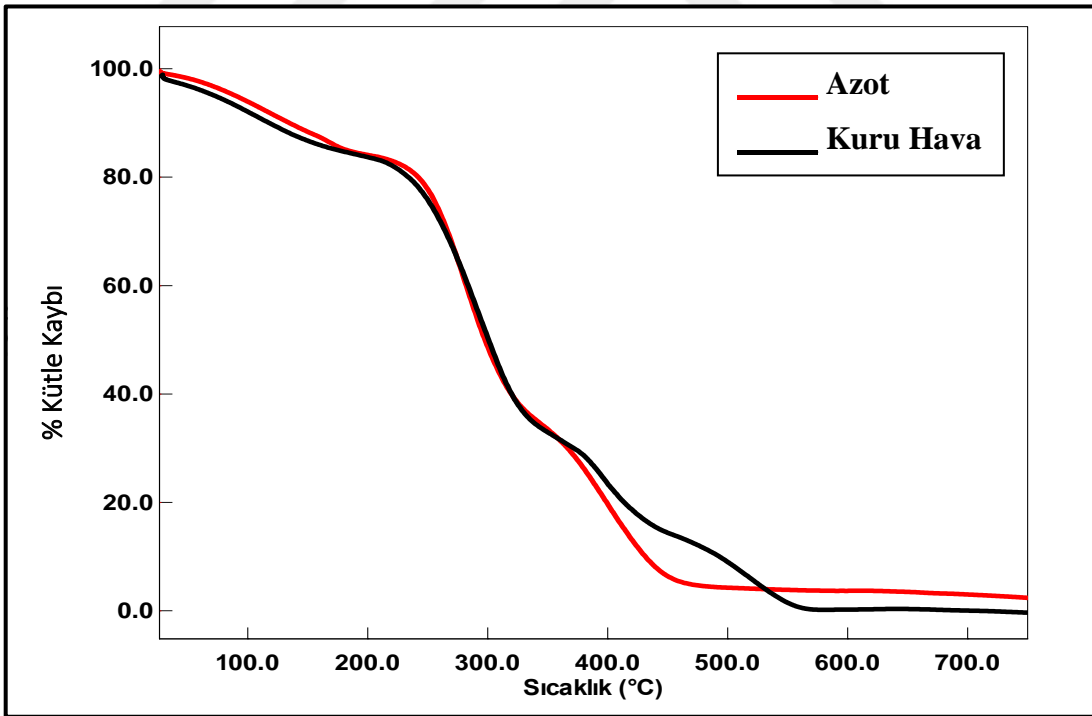
Şekil 4.1’de DEAEA monomerine ait spektrumda 3000 cm^{-1} üzerinde herhangi bir band gözlenmemektedir. 3000 cm^{-1} civarında C-H gerilme bandı, 1720 cm^{-1} ’de C=O gerilme bandı, 1210 cm^{-1} ’de C-O gerilme bandı belirgindir. Şekil 4.2’de HEMA monomerinin spektrumunda $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ aralığında –OH gerilme bandı, 3000 cm^{-1} ’de C-H gerilme bandı, 1705 cm^{-1} ’de C=O gerilme bandı ve 1190 cm^{-1} ’de C-O gerilme bandı belirgindir. Şekil 4.3’teki karşılaştırmalı spektrumda monomer ve polimere ait spektrumların aynı olduğu görülmektedir. Sadece polimerin spektrumunda bandların birbiriyle örtüştüğü ve dolayısıyla daha az band gözlendiği dikkati çekmektedir. Bu durum, polimerik zincirlerde molekül hareketliliğinin azalması ve titreşim band sayısının azalması şeklinde açıklanabilir [63]. Şekil 4.4’te ise monomerlerin spektrumları ile kopolimer hidrojelin spektrumu karşılaştırıldığında, kopolimerin spektrumunda 3400 cm^{-1} ’de O-H gerilme bandının gözlenmesi yapıda HEMA’nın olduğunu göstermektedir. Ancak polimerdeki O-H gerilme bandının absorbansı monomere oranla daha düşük olduğundan dolayı polimerin yapısında başka bir monomerin daha bulunduğunu işaret etmektedir. 3000 cm^{-1} ’deki C-H gerilme bandının absorbansı her iki monomerin absorbansının ortalaması şeklindedir. 1730 cm^{-1} ’deki C=O gerilme bandı da her iki monomerin C=O gerilme bantlarının birleşmiş halidir [64,65]. Bu sonuçlardan, kopolimerin yapısında hem HEMA hem de DEAEA monomerlerinin varlığı anlaşılmaktadır.

4.2. TGA (Termogravimetrik analiz) Sonuçları

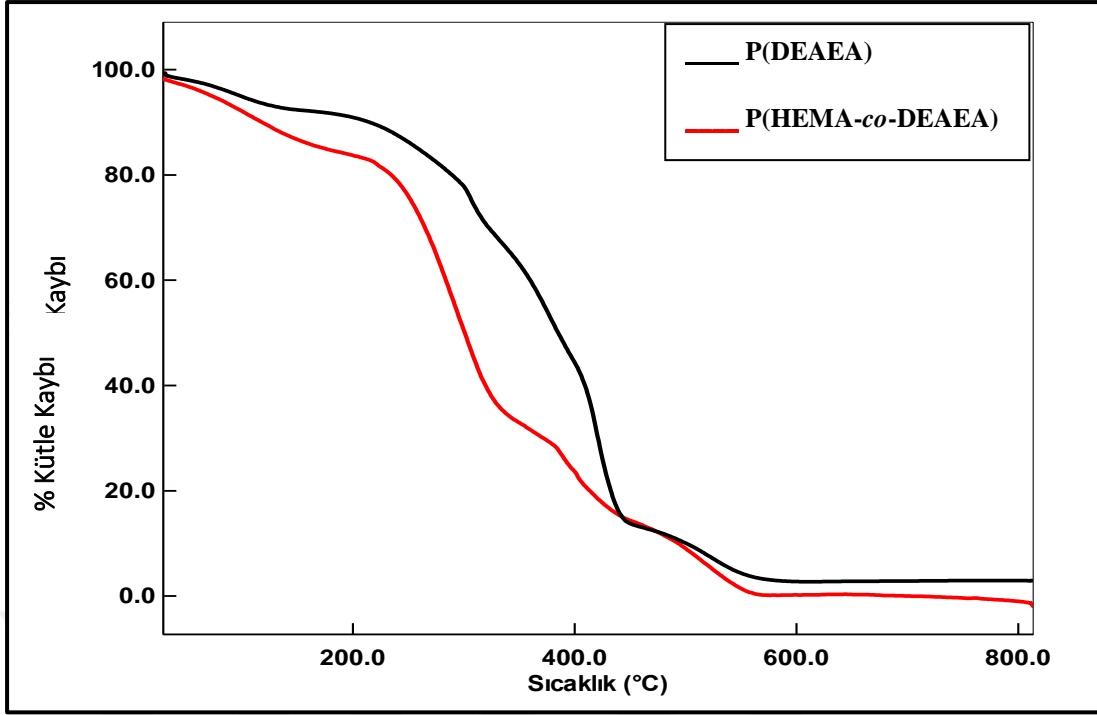
Termogravimetri, genel olarak malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı veya değişiminin yorumlanmasıyla belirlenir. TGA analizinde numune sabit ısıtma hızında ve belirlenen atmosferde ısıtılır. Kütledeki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilir. Kütlelerin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiği TG eğrisidir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütledeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin termal kararlılığının göstergesidir. TGA’dan alınan verilerle aynı monomerden elde edilmiş polimerler ailesinin bağıl termal kararlılıklarının değerlendirilmesinde ve polimer-polimer veya polimer-katkı maddesi etkileşimlerinin irdelenmesinde kullanılabilir [66]. Termal davranış ve kararlılığının belirlenmesi amacıyla P(DEAEA) ve P(HEMA-co-DEAEA) hidrojellerinin kuru hava ve azot atmosferinde çekilmiş termogramları sırasıyla **Şekil 4.5** ve **Şekil 4.6**’da, karşılaştırmalı grafikleri ise **Şekil 4.7** ve **Şekil 4.8**’de gösterilmiştir.



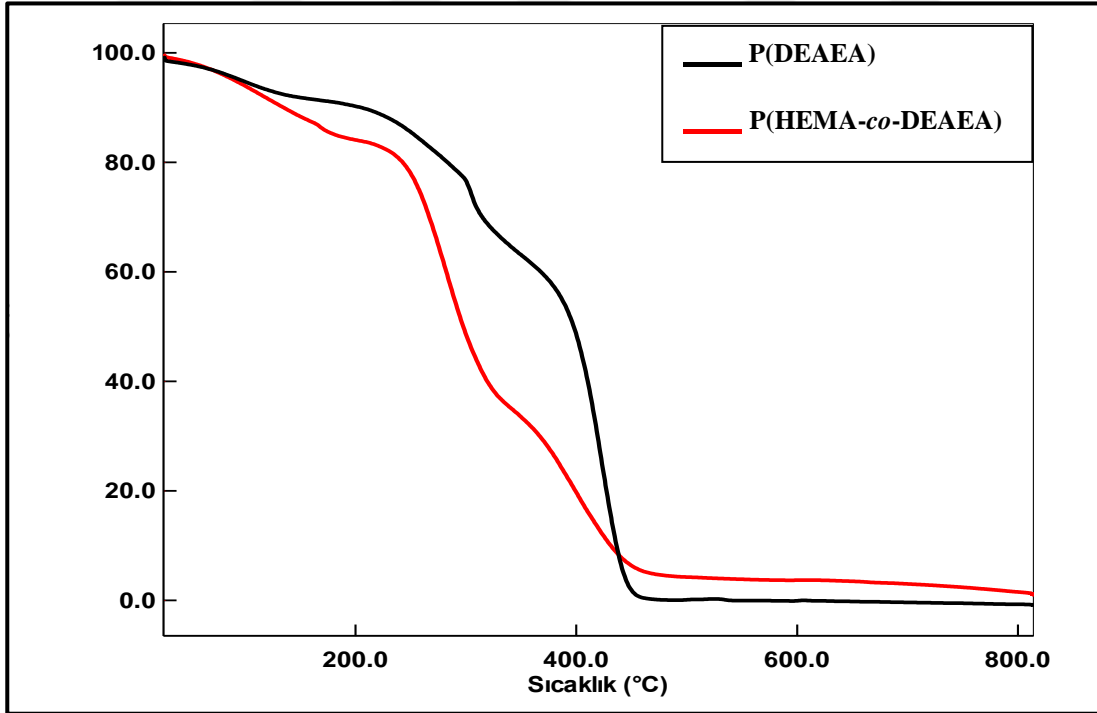
Şekil 4.5. Poli[2-(diethylamino)etil akrilat] hidrojelinin kuru hava ve azot atmosferinde, 10°C/dak ısıtma hızıyla çekilmiş termogramları



Şekil 4.6. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(diethylamino)etil akrilat] hidrojelinin kuru hava ve azot atmosferinde, 10°C/dak ısıtma hızıyla çekilmiş termogramları



Şekil 4.7. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] ve poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojenlerinin kuru hava atmosferinde, 10°C/dak. ısıtma hızıyla çekilen karşılaştırmalı termogramları

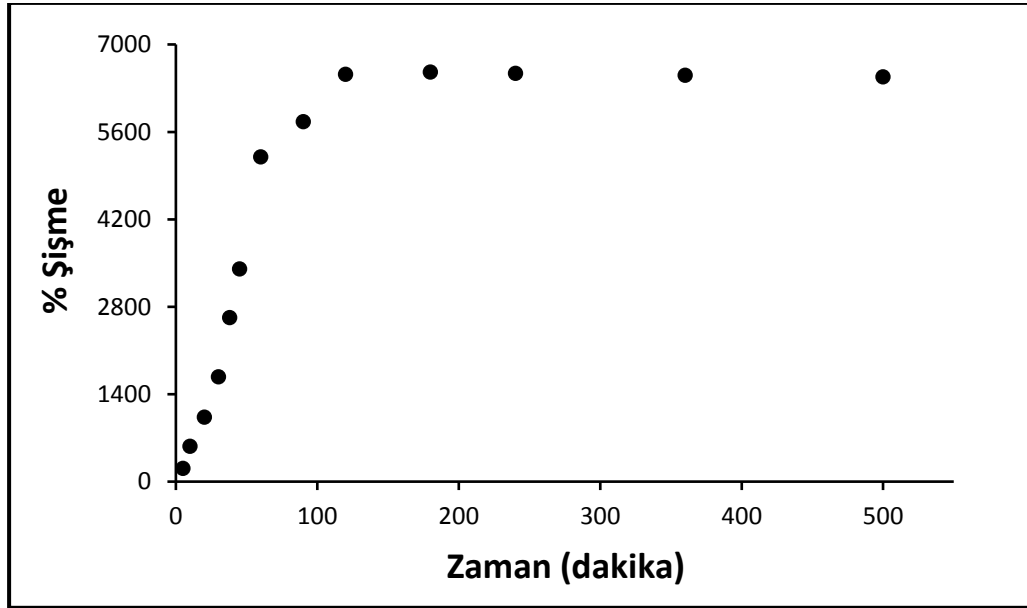


Şekil 4.8. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] ve poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojenlerinin azot atmosferinde, 10°C/dak. ısıtma hızıyla çekilen karşılaştırmalı termogramları

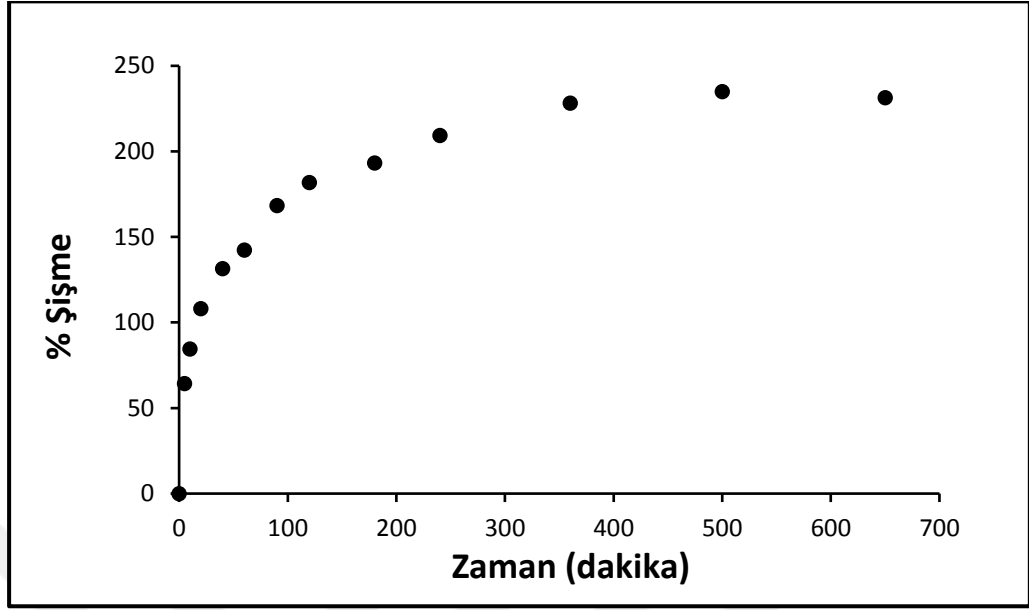
Şekil 4.5'teki karşılaştırmalı termogram incelendiğinde P(DEAEA)'ın azot ortamında 2 basamaklı, kuru hava atmosferinde ise 3 basamaklı bir bozunma davranışı sergilediği anlaşılmaktadır. Şekil 4.6'daki P(HEMA-co-DEAEA) hidrojeline ait termogram incelendiğinde, kuru hava atmosferinde 2 basamaklı ve azot atmosferinde 4 basamaklı bir bozunma söz konusudur. Her iki hidrojin bozunmaya başladıkları sıcaklıkların ortamdan etkilenmediği de anlaşılmaktadır. Bozunma sıcaklıkları birbirlerine çok yakın olduğu için iki ortam şartlarının termal kararlılığı etkilemediği anlaşılmıştır. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'den iki hidrojin termal kararlılıkları karşılaştırıldığında ise P(HEMA-co-DEAEA)'ın P(DEAEA)'a göre daha kararlı olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, kopolimer hidrojellerdeki -OH gruplarının yarattığı H-bağları ve bu sayede güçlenen molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerdir. Dikkati çeken bir başka nokta ise, P(HEMA-co-DEAEA)'ın içindeki suyu iki aşamada bırakması ve suyun tamamının uzaklaşmasının 200°C civarında tamamlanmasıdır. Bu da, literatürdeki poli(HEMA) hidrojellerindeki iki farklı suyun varlığını desteklemektedir [50].

4.3. Hidrojellerin Şişme Karakterizasyonu

Hidrojellerin şişme davranışı ve kinetiğini incelemek için şişme testleri yapılmış ve Eşitlik 2.2 yardımıyla hesaplanan şişme yüzdeleri zamana bağlı olarak Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'de verilmiştir.



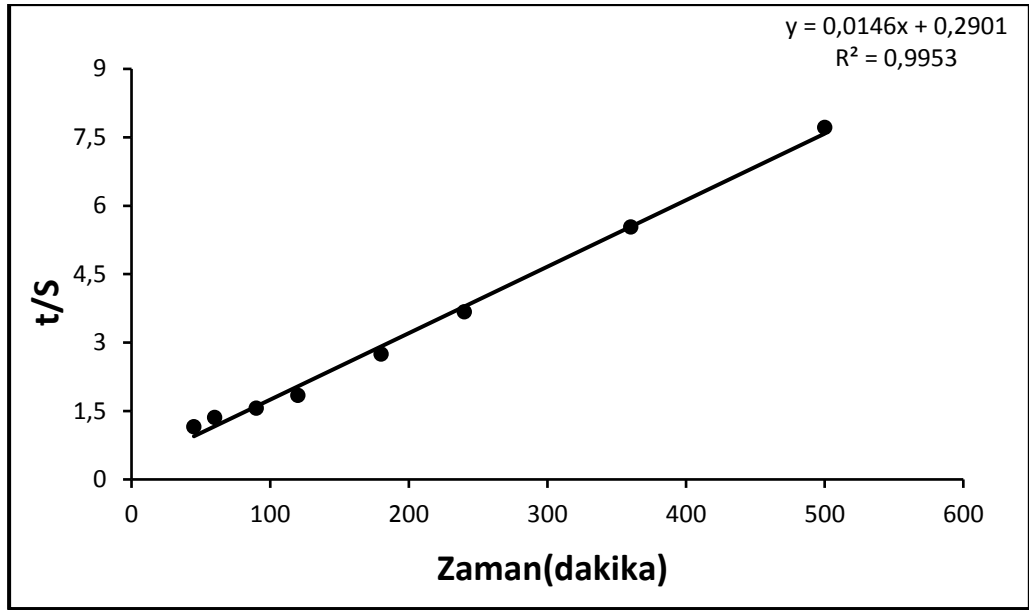
Şekil 4.9. Poli[2(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin su içerisindeki şişme davranışı



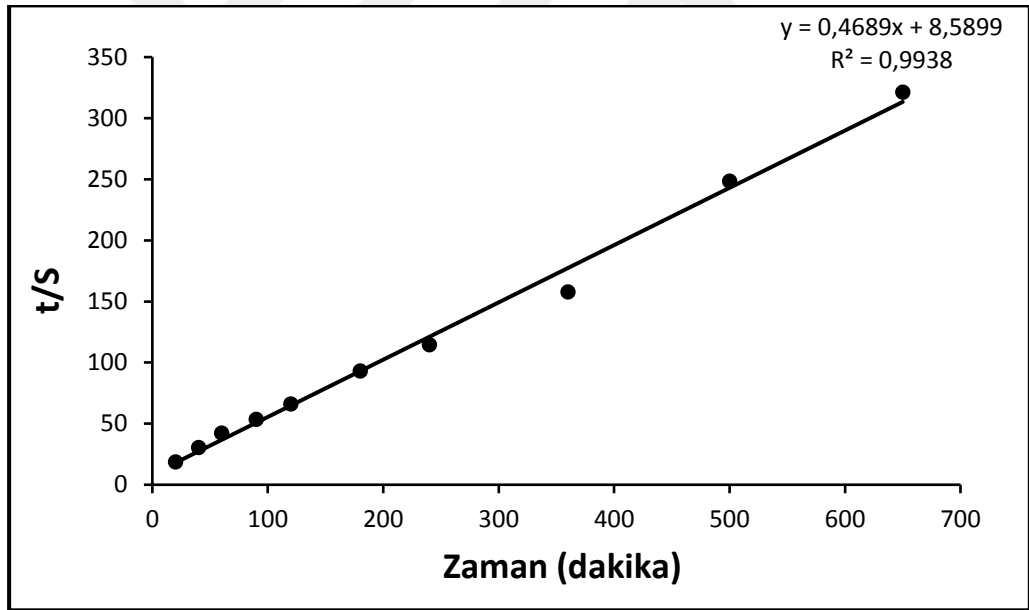
Şekil 4.10. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(diethylamino)etil akrilat] kopolimerinin su içerisindeki şişme davranışı.

Şekil 4.9 ve 4.10 incelendiğinde P(DEAEA) hidrojellerinin denge durumunda yaklaşık 65 kat, P(HEMA-co-DEAEA) ise 2,5 kat civarında şiştiği görülmektedir. Aslında polimerlerin yapılarına bakıldığında yapısında HEMA monomerini barındıran P(HEMA-co-DEAEA) hidrojellerinin P(DEAEA) hidrojellerine oranla daha hidrofilik olması ve yapısına suyu daha fazla çekip daha fazla şişmesi beklenir. Ancak HEMA'nın yapıya girmesi polimer zincirleri arasındaki H-bağının oluşumuna sebep olmuş ve hidrojellerin suya olan ilgisini daha da azaltmıştır. Buna hidrofilik monomerin hidrofobik etki oluşturması denmektedir. Buna benzer bir durumun akrilamid hidrojellerinde de rastlandığı literatürde yer almaktadır [67]. Ayrıca, P(DEAEA) hidrojelleri yaklaşık 120 dakikada dengeye ulaşırken P(HEMA-co-DEAEA) hidrojelleri 700 dakika gibi uzun bir sürede dengeye ulaşabilmektedir.

Şişme testleri sonuçlarından kinetik parametreler S_{maks} ve k_s 'in bulunması için Eşitlik 2.4'ten hesaplanan verilerle **Şekil 4.11** ve **Şekil 4.12** grafikleri çizilmiştir. Grafiklerden elde edilen değerler ile deneysel olarak elde edilen S_{maks} değerleri **Tablo 4.1**'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Poli [2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin şişme kinetiği eğrisi



Şekil 4.12. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] kopolimerinin şişme kinetiği eğrisi

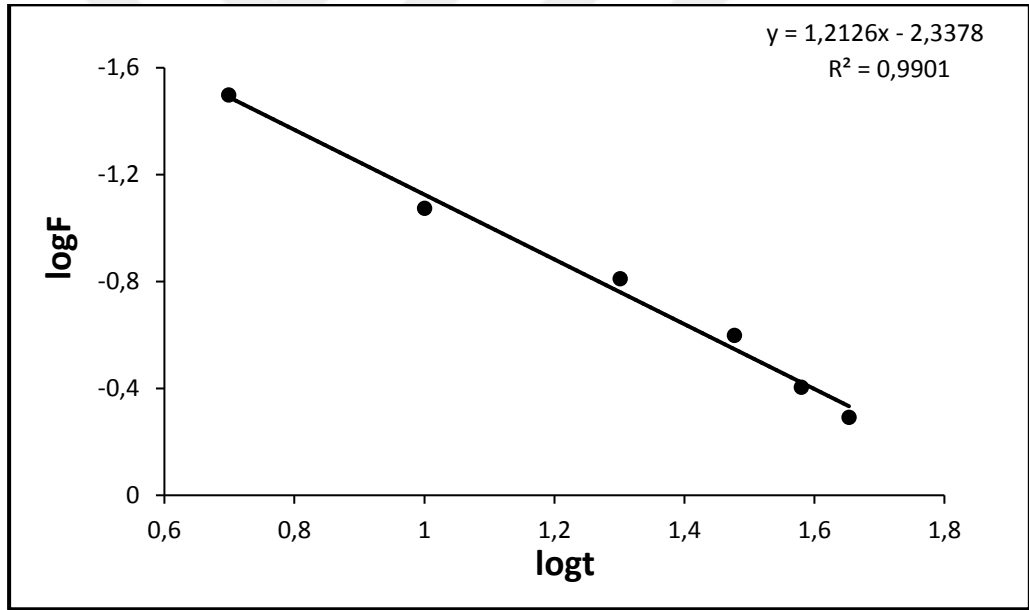
Tablo 4.1. Hidrojellerin şişme kinetiği grafiklerinden hesaplanan kinetik parametreler

Hidrojel	S_{maks} (hesaplanan)	S_{maks} (deneysel)	k_s
P(HEMA-co-DEAEA)	2,13	2,35	0,025
P(DEAEA)	68,49	65,57	0,000735

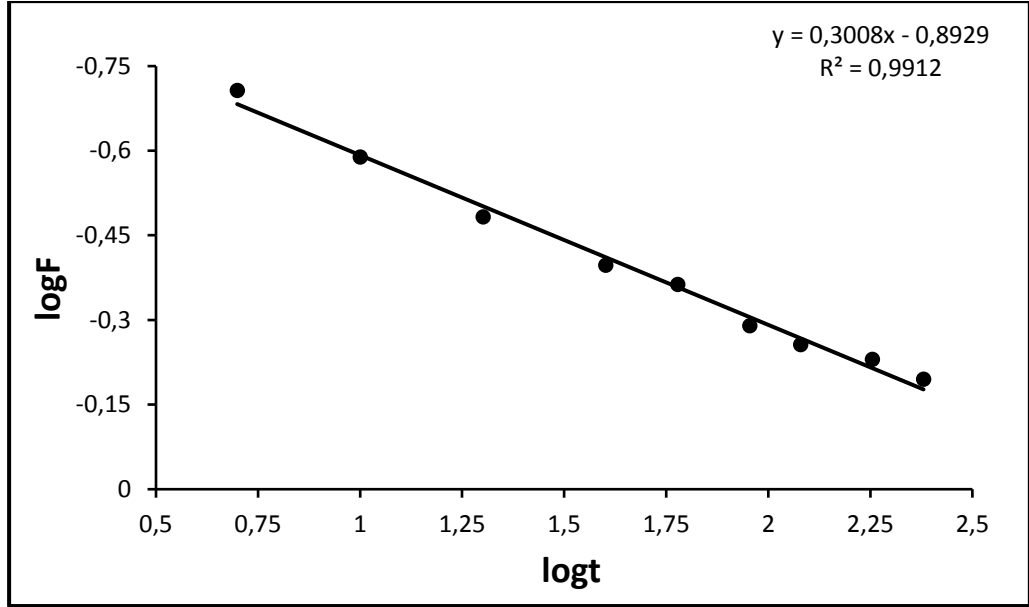
Şekil 4.11, 4.12 ve Tablo 4.1'e bakıldığında, her iki grafikte de yüksek korelasyon katsayısı elde edildiği ve S_{maks} (hesaplanan) ile S_{maks} (deneysel) değerlerinin birbirleriyle uyduğu görülmektedir.

4.4. Difüzyon Türünün Belirlenmesi

Hidrojel yapılarının şişme davranışlarının ve difüzyon türünün aydınlatılmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Yapılarında yüksek oranda su tutabilen hidrojellerin şişme kinetiği, Eşitlik 2.5 ve Eşitlik 2.6'da verilen temel formüller ile incelenmektedir. Bu amaçla hazırlanan hidrojellerde su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 2.6 yardımıyla $\log F$ – $\log t$ grafikleri çizilir, eğimden difüzyon üsteli “n”, ekstrapolasyonla da difüzyon sabiti “k” bulunur. Her iki hidrojel için çizilen $\log F$ – $\log t$ grafikleri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de, hesaplanan parametreler ise Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Poli[2(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin difüzyon davranışı



Şekil 4.14. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] kopolimerinin difüzyon davranışı

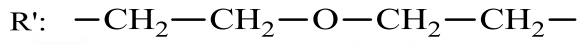
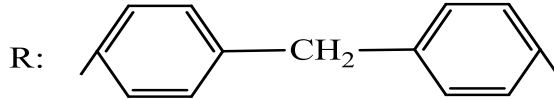
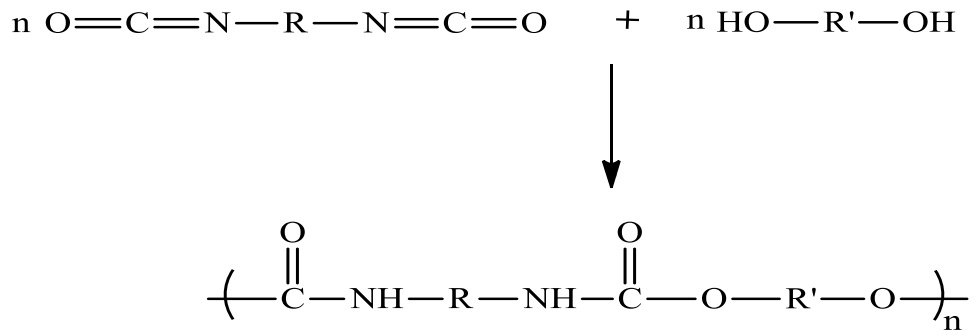
Tablo 4.2. Hidrojeller için difüzyon eğrilerinden elde edilen difüzyon parametreleri

Hidrojel	n	k	Difüzyon Türü
P(DEAEA)	1,2126	0,0046	Süper durum
P(HEMA-co-DEAEA)	0,3008	0,1270	Fick tipi

Şekil 4.13 ve 4.14 ile Tablo 4.2 incelendiğinde yine grafiklerde yüksek korelasyon katsayısı elde edildiği görülmektedir. Elde edilen n ve k değerlerine bakıldığında P(DEAEA) hidrojellerinin yüksek bir n değerine ($n=1,2126$) sahip olduğu ve suyun hidrojelin içine çok hızlı bir şekilde difüzlendiği anlaşılmaktadır. P(HEMA-co-DEAEA) hidrojellerinin ise düşük bir n değerine ($n=0,3008$) sahip olduğu ve difüzyonun yavaş yani Fick tipinde olduğu anlaşılmıştır.

4.5. Katalitik Aktivite Çalışmaları

Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] ve Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojellerinin üretilen reaksiyonlarında (Şekil 4.15) katalitik aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda, yığın polimerizasyonu ve çözelti polimerizasyonu teknikleri kullanılmıştır. Kullanılan hidrojelin miktarı ve tanecik boyutunun optimizasyonu yığın polimerizasyonu ile, tepkime kinetiği ise çözelti polimerizasyonu ile gerçekleştirildi.



Şekil 4.15. Poliüretanların sentez tepkimesi

4.5.1. Yığın Polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonu tekniğinde üretan oluşurken köpürür ve sert-kabarmış bir ürün oluşur. Bu ürün, binaların izolasyonunda ve ayakkabı tabanı üretiminde kullanılmaktadır. Bu nedenle üründe ulaşılan hacim önem taşımaktadır. Hacim ne kadar büyük olursa kullanılacak hammadde miktarı o derece azalmaktadır. Çalışmada, tüm deneyler 25°C'de başlatılmış, tepkimelerin süresi, tepkimelerde ulaşılan en yüksek sıcaklık, T_{maks} , % Verim ve elde edilen ürünün hacmi ölçülmüştür. Tepkimelerde kullanılan hidrojel miktarının ve tanecik boyutunun optimizasyonu ayrı ayrı çalışılmıştır.

4.5.1.1. Hidrojel Miktarı Optimizasyonu

Tepkimelerde kullanılan hidrojel miktarının tepkime parametrelerini nasıl etkilediğini anlamak için 2 – 120 mg arasında değişen miktarlarda ve 1 mm çapında jellerin kullanıldığı bir dizi çalışmalar yapılmıştır. P(DEAEA) için elde edilen deneysel veriler Tablo 4.3'te, P(HEMA-co-DEAEA) için elde edilen veriler ise Tablo 4.4'te verilmiştir.

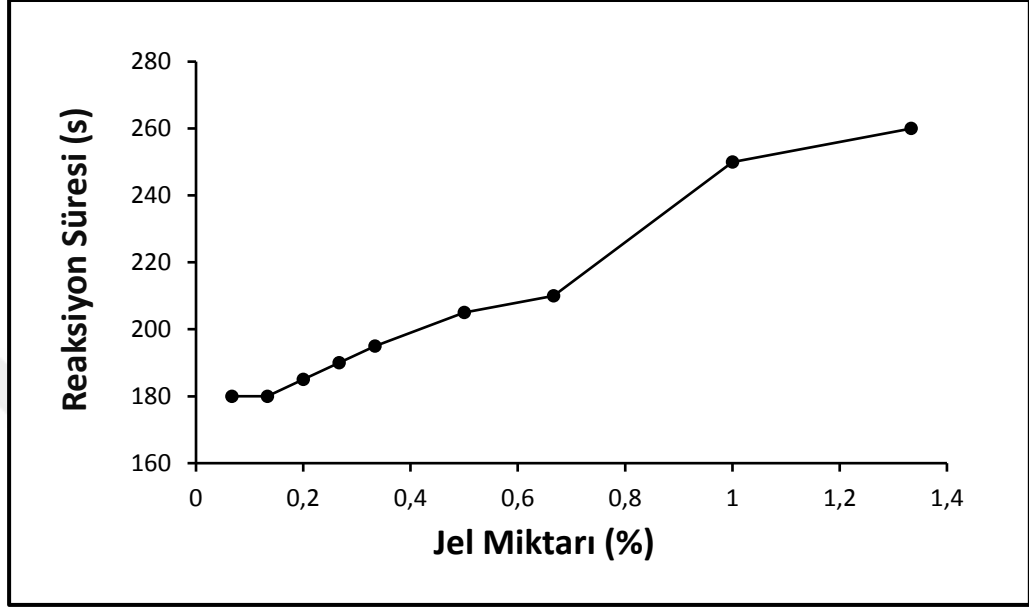
Tablo 4.3. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin katalitik çalışmalarından elde edilen veriler

P(DEAEA) miktarı (mg)	Tepkime Süresi (s)	Ürünün Hacmi (mL)	Kütlece % P(DEAEA)	% Verim	T_{maks} (°C)
2	180	39	0,066	92,27	50,5
4	180	55	0,133	92,40	47,0
6	185	61	0,200	92,56	43,5
8	190	61	0,266	93,40	44,2
10	200	63	0,333	94,00	42,2
15	205	57	0,500	88,96	42,2
20	210	35	0,666	89,00	33,4
30	250	28	1,000	88,70	31,4
40	260	27	1,333	88,90	33,2

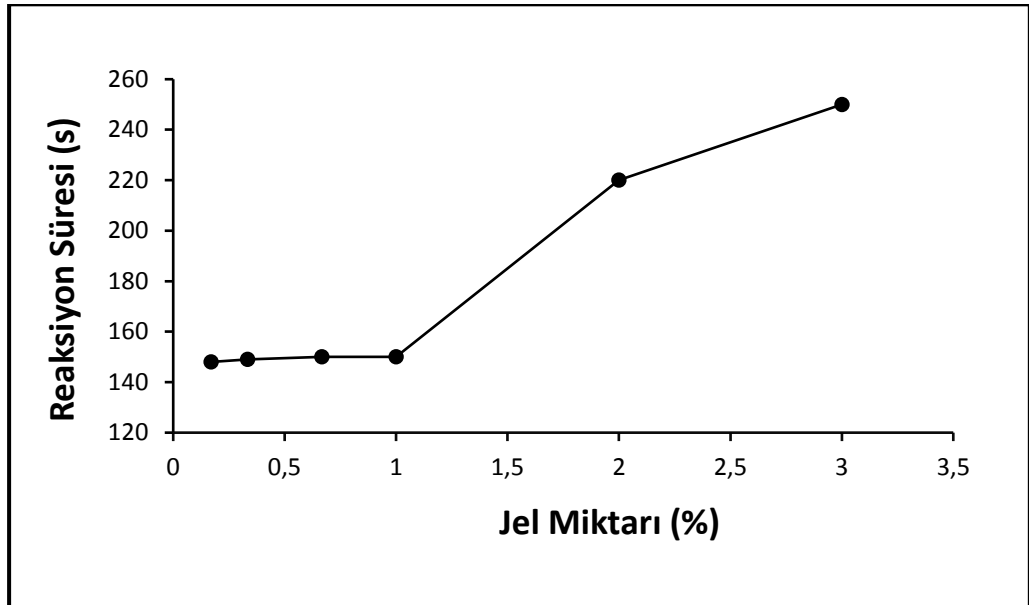
Tablo 4.4. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin katalitik çalışmalarından elde edilen veriler

P(HEMA-co-DEAEA) miktarı (mg)	Tepkime Süresi (s)	Ürünün Hacmi (mL)	Kütlece % P(HEMA-co-DEAEA)	% Verim	T_{maks} (°C)
10	148	25	0,17	87,00	49,2
20	149	36	0,33	89,00	49,8
30	150	50	0,66	90,66	50,4
60	150	56	1,00	92,66	43,6
90	220	41	2,00	92,66	44,0
120	250	39	3,00	92,60	39,4

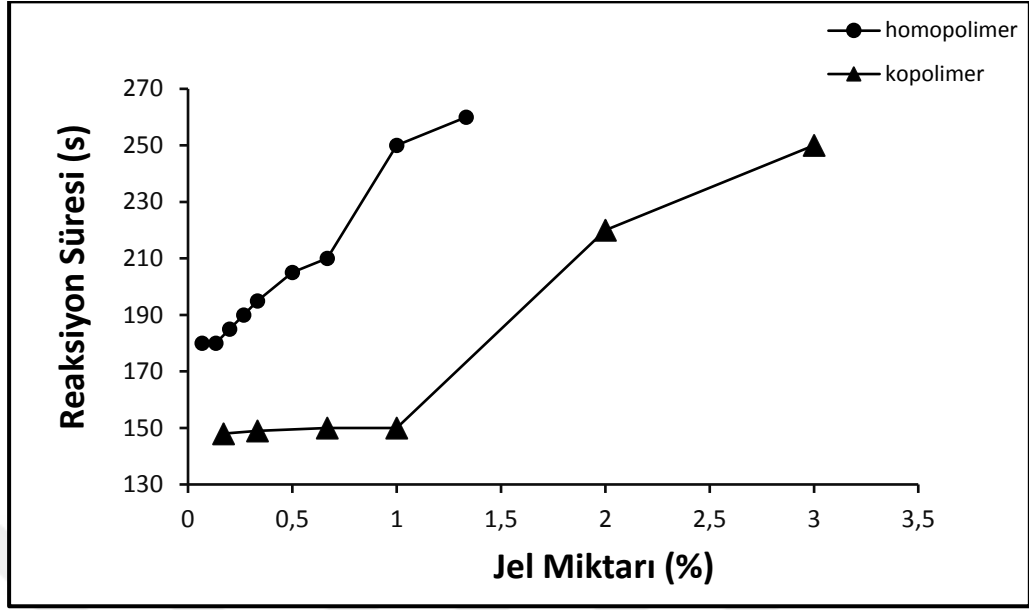
1,5 g poliöl, 1,5 g diizosiyanat ve farklı miktarlarda (%0,066 - %3,00 arası) hidrojel kullanarak yapılan deneylerin sürelerinin jel miktarına bağlı olarak grafikleri **Şekil 4.16 - 4.18**'te verilmiştir.



Şekil 4.16. Poli[2-(diethylamino)etil akrilat] hidrojelinin kullanıldığı tepkimelerde kullanılan jel miktarına bağlı olarak tepkime süresinin değişimi.



Şekil 4.17. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(diethylamino)etil akrilat] hidrojelinin kullanıldığı tepkimelerde kullanılan jel miktarına bağlı olarak tepkime süresinin değişimi.

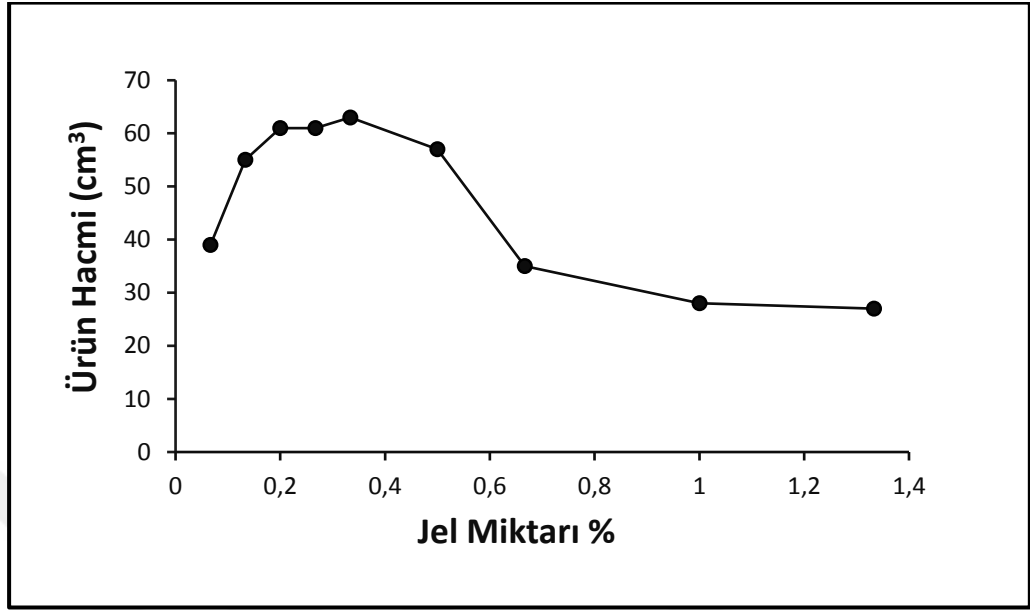


Şekil 4.18. Poli [2-(diethylamino)etil akrilat] ile Poli [2-hidroksietil metakrilat-co-2-(diethylamino)etil akrilat] hidrojellerinin kullanıldığı tepkimelerin sürelerinin kullanılan jel miktarıyla değişimi.

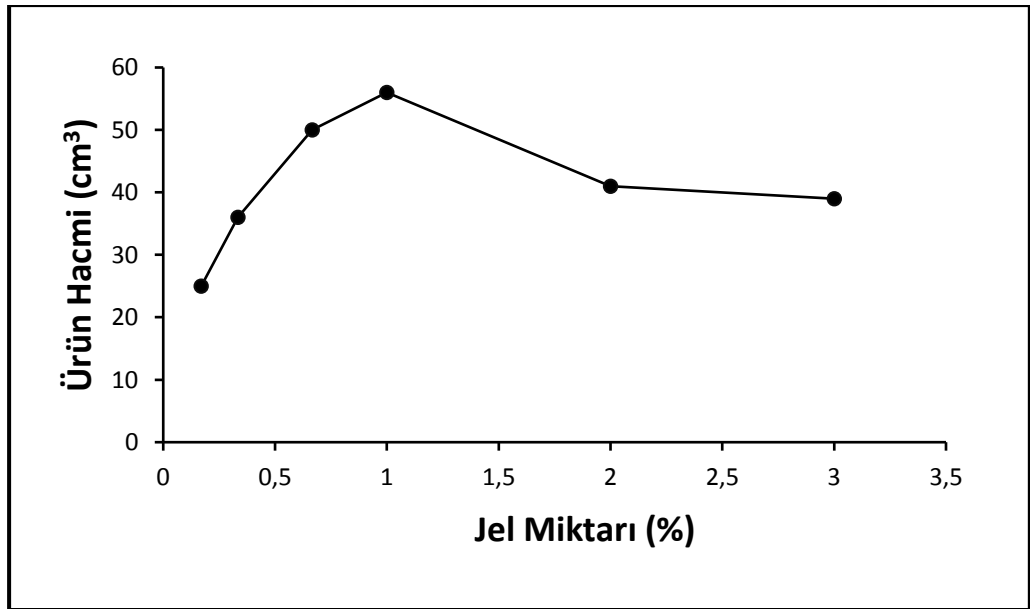
Şekil 4.16 – 4.18’den anlaşılacağı üzere, P(DEAEA) hidrojellerinin kullanıldığı tepkimelerde %0,066 ile %1,333 arasında jel kullanılmış ve tepkime süresi 180 saniyeden başlayıp sürekli artarak en son 260 s’ye ulaşmıştır. Ancak P(HEMA-co-DEAEA) hidrojellerinin kullanıldığı tepkimelerde jel miktarı %0,17 ile %3,00 arasında değiştirilmiş ve reaksiyon süresi 148 – 250 s arasında değişmiştir. Burada, kullanılan jel miktarı %1’e ulaşana kadar tepkime süresi pek değişmemekte, ancak bu değer üzerinde sürekli bir artışa geçmektedir. Aynı koşullarda katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen üretilen tepkimesinin süresi ortalama 240 s ve % 2,00 TEA kullanılarak gerçekleştirilen tepkimenin süresi ortalama 125 s olarak bulunmuştur. TEA’in daha az miktarlarda kullanıldığı tepkimelerin süresi (%0,5 için 230 s, %1,0 için 210 s) çok az değiştiği için etkili olan en düşük değer olan %2,00 kullanılmıştır. Burada dikkati çeken bir başka nokta ise kullanılan TEA miktarı arttıkça tepkime süresi kısalmışken, kullanılan hidrojel miktarı arttıkça tepkime süresinin uzamasıdır.

Tepkimelerde kullanılan jel miktarına bağlı olarak elde edilen ürünlerin hacimleri de ölçülmüştür. P(DEAEA) ve P(HEMA-co-DEAEA) kullanılarak gerçekleştirilen

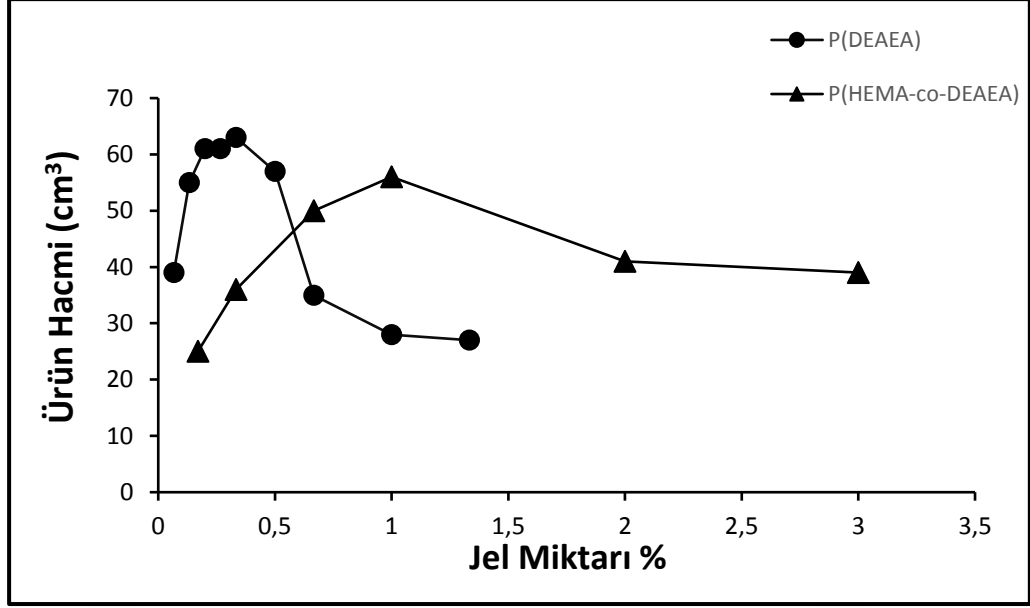
tepkimelerde elde edilen ürünlerin hacimlerinin kullanılan jel miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 4.19 – 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.19. Poli [2(dietilamino)etil akrilat] hidrojelini kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerde elde edilen ürünlerin hacimlerinin tepkimede kullanılan jel yüzdesine bağlı olarak değişimi



Şekil 4.20. Poli [2-hidroksietil metakrilat-co-2-(diethylamino)etil akrilat] hidrojelini kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerde elde edilen ürünlerin hacimlerinin tepkimede kullanılan jel yüzdesine bağlı olarak değişimi



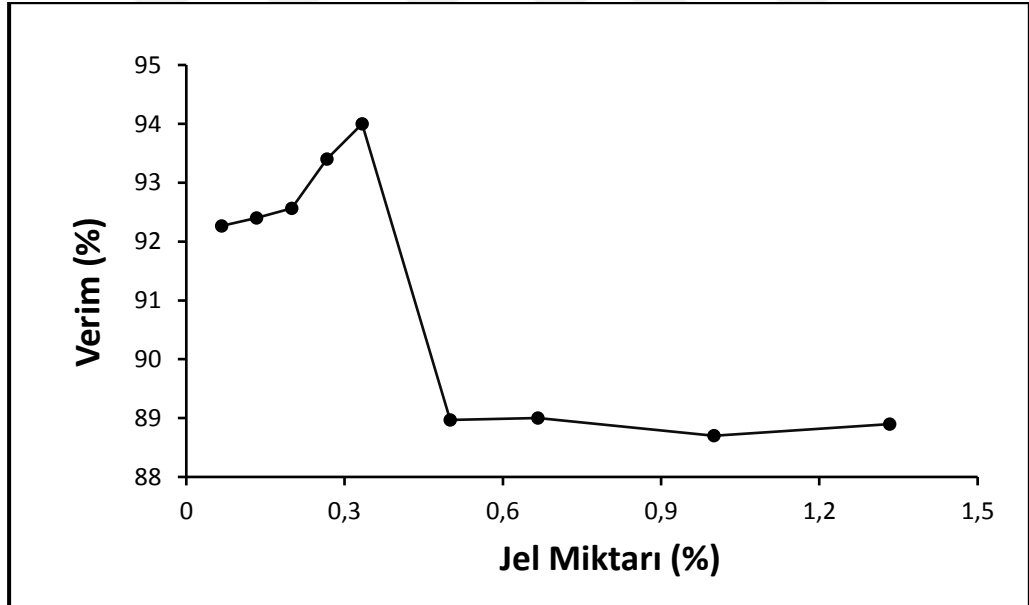
Şekil 4.21. Farklı hidrojeller kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerde elde edilen ürünlerin hacimlerinin jel miktarıyla değişimi

Ürünlerin hacimlerinin karşılaştırılması amacıyla hidrojellerle elde edilen ürünlerin yanı sıra, katalizörsüz gerçekleştirilen tepkime ve TEA katalizörlüğünde gerçekleştirilen tepkimenin de ürünün hacmi ölçülmüştür. TEA ile yapılan tepkimenin ürünün hacmi ortalama 36 cm^3 , katalizörsüz tepkimenin ise 20 cm^3 olarak ölçülmüştür. Şekil 4.18'deki sonuçlara bakıldığında, P(DEAEA) hidrojellerinin deneylerinde elde edilen en düşük hacmin 39 cm^3 olduğu ve bu değer en düşük hidrojel miktarı (%0,066) kullanılan deneyde elde edildiği görülmektedir. Kullanılan jel miktarı %0,33 olduğunda en yüksek hacim (63 cm^3) elde edilmiş ve daha yüksek miktarda jel kullanıldığında hacim azalmaya başlamıştır. %1,00 jel kullanıldığında hacim 28 cm^3 'e kadar inmiştir. Buradan yola çıkarak en yüksek hacim elde etmek için optimum P(DEAEA) miktarı %0,33 olarak belirlenmiştir. Bu değerdeki hacim TEA ile elde edilen hacmin neredeyse iki katı civarında olmaktadır. Dolayısıyla P(DEAEA) için, yüksek hacim elde etmek isteniyorsa, TEA'den çok daha etkili bir katalizör olduğu söylenebilir.

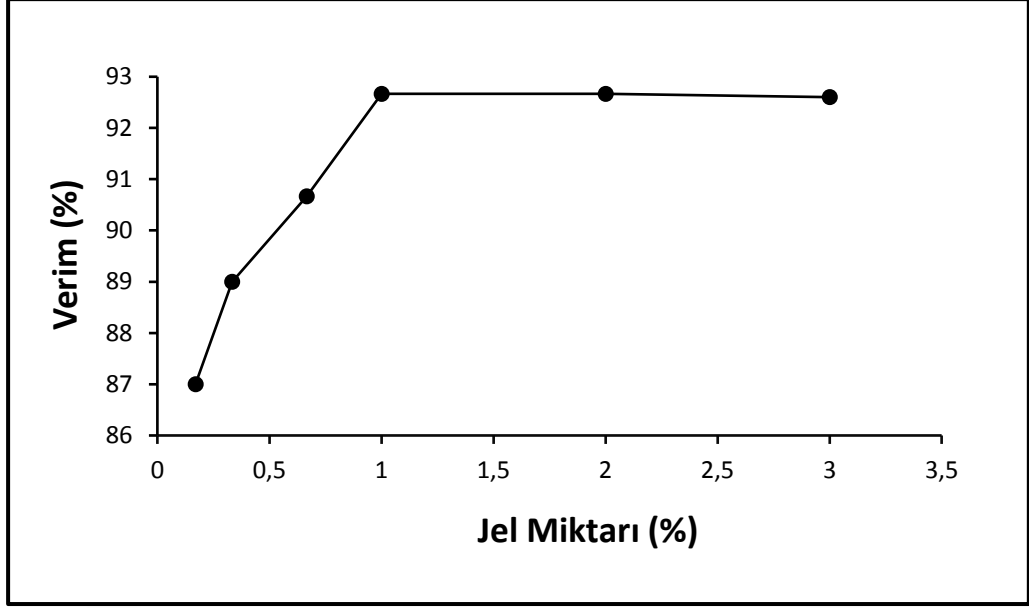
Şekil 4.20 incelendiğinde, P(HEMA-co-DEAEA) hidrojellerinin kullanıldığı deneylerde en düşük hidrojel miktarı (%0,17) kullanıldığında en düşük hacim (25 cm^3) elde edilmiş, daha yüksek hidrojel miktarları kullanıldığında bu hacim artmış ve en yüksek hacme (56 cm^3) hidrojel miktarının %1 olduğu durumda ulaşılmıştır. Hidrojel miktarının %1'in üzerinde kullanıldığı durumlarda elde edilen hacim biraz azalmış ve 40 cm^3 civarında sabitlenmiştir.

Şekil 4.21’de hidrojellerin kullanıldığı tepkimelerde elde edilen hacimler karşılaştırmalı olarak verilmiştir. İki jel karşılaştırıldığında, P(DEAEA) hidrojelleri daha az miktarda kullanılarak daha yüksek hacimler elde edilmektedir. Hidrojelin %0,667 ve daha düşük miktarlarda kullanılması durumunda her şekilde TEA’den daha yüksek hacimler elde edilmektedir. Ancak hidrojel miktarı çok dikkatli seçilmelidir. Çünkü yüksek miktarda kullanıldığında hacim çok düşük değerlere düşmektedir. Ancak P(HEMA-co-DEAEA) hidrojelleri kullanıldığında TEA ile aynı hacme ulaşabilmek için %0,333 veya daha fazla hidrojel kullanılması gerekir. Ancak bu değer üstündeki tüm değerlerde elde edilen hacim TEA’den daha yüksek olmaktadır. P(DEAEA) ile elde edilebilen en yüksek hacim 63 cm^3 olduğu halde, P(HEMA-co-DEAEA) ile en fazla 56 cm^3 hacme ulaşabilmektedir. Dolayısıyla, amaç yüksek hacim elde etmekse hem daha düşük miktarlarda kullanmanın yeterli olması hem de elde edilen hacmin daha yüksek olması nedeniyle P(DEAEA) hidrojeli daha üstün olarak görülmektedir.

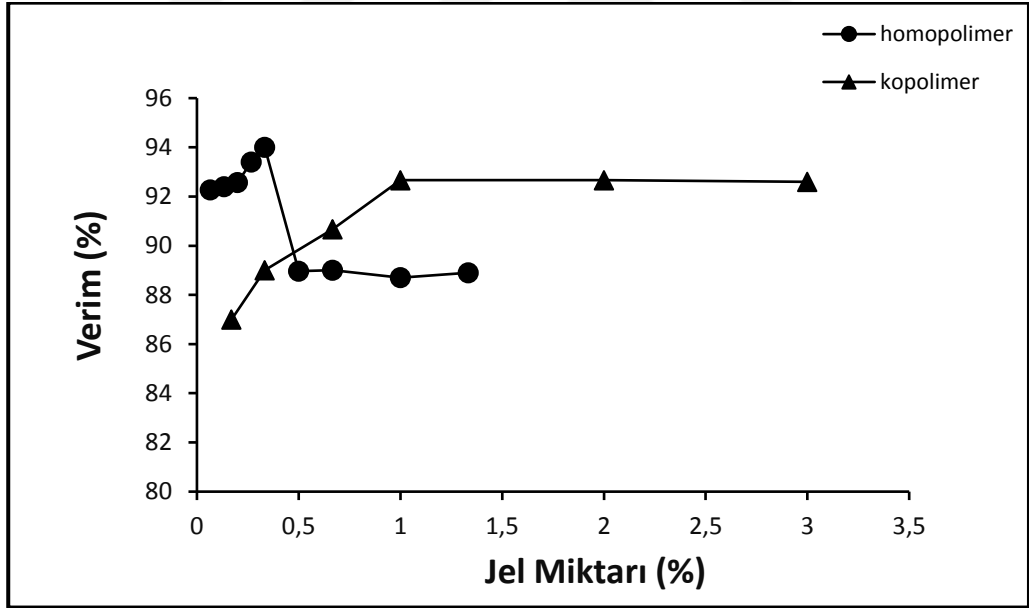
Hidrojeller kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerin verimleri kullanılan hidrojel miktarına bağlı olarak Şekil 4.22 – 4.24’de verilmiştir.



Şekil 4.22. Poli [2(dietilamino)etil akrilat] hidrojeli kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerde tepkime verimlerinin tepkimede kullanılan jel yüzdesine bağlı olarak değişimi



Şekil 4.23. Poli [2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelini kullanarak gerçekleştirilen tepkimelerde tepkime verimlerinin tepkimede kullanılan jel yüzdesine bağlı olarak değişimi



Şekil 4.24. Farklı hidrojeller kullanarak gerçekleştirilen tepkimelerde tepkime verimlerinin jel miktarıyla değişimi

Tepkimelerde katalizör kullanılmadan elde edilen verim %85, TEA kullanıldığında %91 olarak bulunmuştur. Şekil 4.22 – 4.24'deki sonuçlar incelendiğinde P(DEAEA) kullanıldığında verim %89 - %94 aralığında değişmiştir. Hidrojelin en az (%0,067) kullanıldığı tepkimede verim %92,3 olarak bulunmuş, kullanılan jel miktarı arttıkça

artmış ve jelin %0,333 olarak kullanıldığı tepkimede en yüksek değere (%94) ulaşmış ve bu değerden sonra düşmeye başlamıştır. Verimin artıp daha sonra azalması, hidrojin fazla şişmesi nedeniyle içine difüzlenen monomerlerin ürüne dönüştükten sonra ürünün hidrojin içinde hapsolması şeklinde açıklanabilir. P(DEAEA)'ın %0,5 kullanıldığı tepkimede %89'a gerilemiş ve bu değerinde sabitlenmiştir.

P(HEMA-co-DEAEA)'in kullanıldığı tepkimelerde farklı bir davranış söz konusudur. En düşük jel miktarı (%0,17) kullanıldığında verim %87 olarak bulunmuş ve jel miktarı arttıkça verim de artmıştır. Jelin %1,00 kullanılması halinde verim en yüksek değere (%92,7) ulaşmış ve bu değerinde sabitlenmiştir.

İki hidrojel karşılaştırıldığında, yine homopolimerin az kullanılması durumunda daha yüksek verim elde edilmesi nedeniyle P(DEAEA)'ın P(HEMA-co-DEAEA)'a göre daha üstün olduğu söylenebilir. Ayrıca, P(DEAEA)'ın %0,333 veya daha az miktarlarda, P(HEMA-co-DEAEA)'in ise %1,00 veya daha yüksek miktarlarda kullanılması durumunda TEA'den daha yüksek verimler elde edilmektedir.

4.5.1.2. Tanecik Boyutu Optimizasyonu

Kullanılan katalizörün tanecik boyutunun küçük yani aktif yüzey alanının büyük olması genellikle tepkimelerin hızını ve verimini artırmaktadır. Bu çalışmada da tepkimelerde kullanılan hidrojinlerin tanecik boyutunun tepkime parametrelerine etkisi araştırılmıştır. Bunun için, hidrojinlerden en yüksek hacim ve verimin alınmış olduğu miktarlar seçilmiştir. Dolayısıyla, poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojininden %0,33, poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojininden %1,00 derişimiyle 10 – 500 µm arasında değişen tanecik boyutlarıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunun için, sentezlenen hidrojinler vakumlu desikatörde 1 hafta boyunca kurutulmuştur. Daha sonra kurutulan hidrojinler öğütme makinasıyla öğütülmüş ve gözenek boyutu 10, 50, 100, 250, 400 ve 500 µm olan elek takımında elenerek istenilen tanecik boyutları elde edilmiştir. Elenen hidrojinler, suda şişirilerek şişmiş halde kullanılmış ve tanecik boyutu optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar **Tablo 4.5** ve **Tablo 4.6**'da verilmiştir.

Tablo 4.5. Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin tanecik boyutunun optimizasyonu çalışmalarının ölçüm sonuçları

Tanecik Boyutu (μm)	Tepkime Süresi (s)	Ürünün Hacmi (mL)	% Verim	T _{maks} (°C)
10	140,5	40,3	92,10	44,8
50	141	40,3	92,33	44,7
100	142	40	92,50	44,0
250	145	43	93,83	44,4
400	150	46	93,86	43,8
500	170	55	93,94	42,9

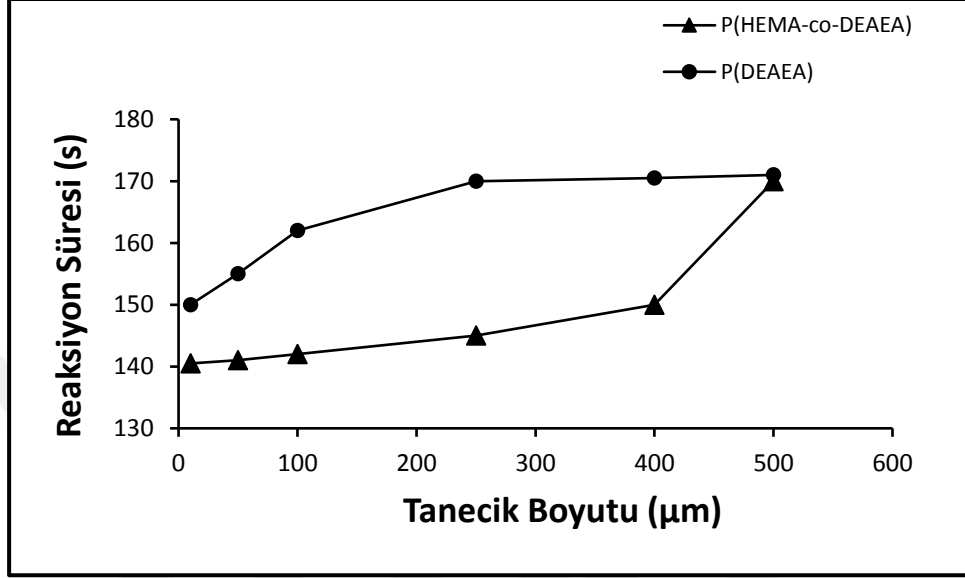
Tablo 4.6. Poli[2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojelinin tanecik boyutunun optimizasyonu çalışmalarının ölçüm sonuçları

Tanecik Boyutu (μm)	Tepkime Süresi (s)	Ürünün Hacmi (mL)	% Verim	T _{maks} (°C)
10	150	46,9	86	48,1
50	155	55,3	87,33	47,5
100	162	61,2	88,70	46,0
250	170	66,0	93,66	43,2
400	170,5	66,1	94,30	43,1
500	171	65,5	94,20	43,4

Tablo 4.5 ve 4.6’da yer alan sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, kullanılan hidrojellerin tanecik boyutu 500 μm ’den 10 μm ’ye doğru azaldıkça tepkime süresinde bir azalma ve buna bağlı olarak tepkimede ulaşılan en yüksek sıcaklıkta bir artış gözlenmektedir.

P(DEAEA) hidrojellerinde 4,7°C'lik, P(HEMA-co-DEAEA) hidrojellerinde ise 1,9°C'lik bir artış söz konusudur.

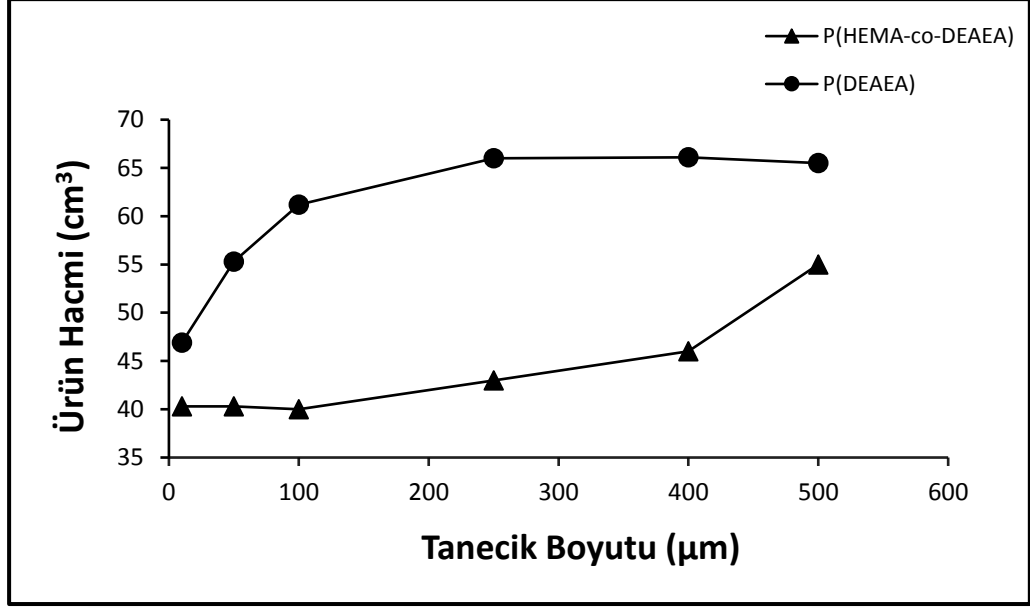
Tablo 4.5 ve 4.6'da yer alan veriler kullanılarak tanecik boyutunun tepkime süresine olan etkisini görebilmek için **Şekil 4.25** çizilmiştir.



Şekil 4.25. Poli [2-(Dietilamino)Etil Akrlilat] ve Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojellerinin tanecik boyutuna bağlı olarak tepkime sürelerinin karşılaştırılması

Şekil 4.25 incelendiğinde, her iki hidrojel için de tanecik boyutu azaldıkça tepkime sürelerinin azaldığı görülmektedir. Tanecik boyutunun 500 µm olduğu durumda her iki tepkimenin süresi yaklaşık aynı olmaktadır. Tanecik boyutu azaldıkça arada fark doğmakta ve P(DEAEA) hidrojellerinin tepkime süreleri genel olarak P(HEMA-co-DEAEA) hidrojellerinden daha kısa olmaktadır.

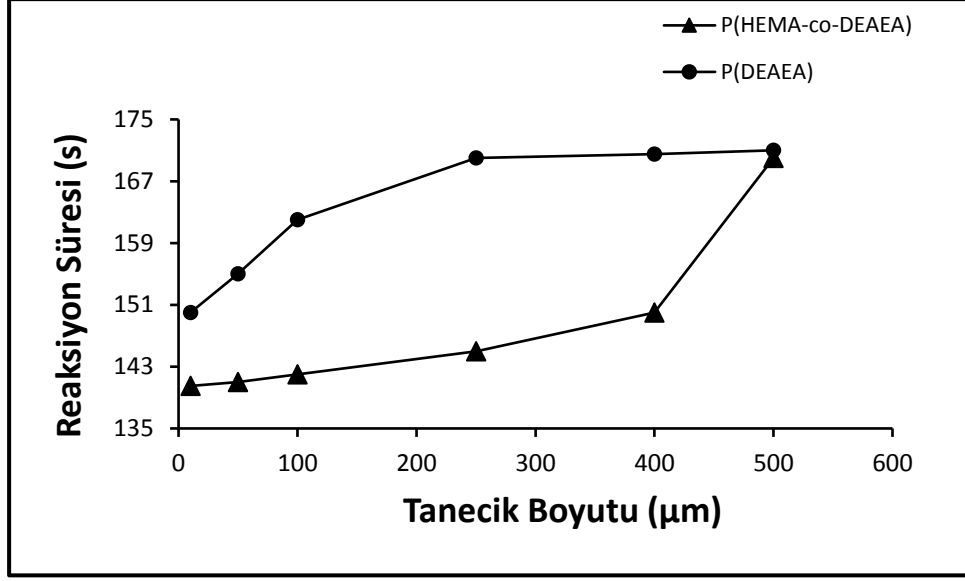
Tanecik boyutunun optimizasyonu çalışmalarında incelenen parametrelerden biri de oluşan ürünün hacmidir. Tanecik boyutunun oluşan ürün hacmine etkisi her iki jel için karşılaştırmalı olarak **Şekil 4.26**'da verilmiştir.



Şekil 4.26. Poli [2-(dietilamino)Etil Akrilat] ve Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojellerinin değişen tanecik boyutuna bağlı olarak elde edilen ürün hacmi

Şekil 4.26'dan, tanecik boyutu azaldıkça elde edilen hacmin genel olarak azaldığı anlaşılmaktadır. Tepkime süresi kısaldığı için ürün yeteri kadar şişmemektedir ve hacim düşük çıkmaktadır. P(DEAEA) hidrojellerinin hacimleri, 250 μm'ye kadar 66 cm³ civarında kalmakta, daha düşük tanecik boyutunda ise 47 cm³'e kadar düşmektedir. P(HEMA-co-DEAEA) hidrojellerinin hacimleri ise 500 μm'lik tanecik boyutunda 55 cm³ civarında çıkarken tanecik boyutu azaldıkça hızla düşmekte ve 100 μm civarında 40 cm³ civarında sabitlenmektedir.

Tanecik boyutunun etkilediği parametrelerden biri de tepkimenin verimidir. Tepkime veriminin kullanılan hidrojin tanecik boyutuyla değişimi **Şekil 4.27**'de verilmiştir.

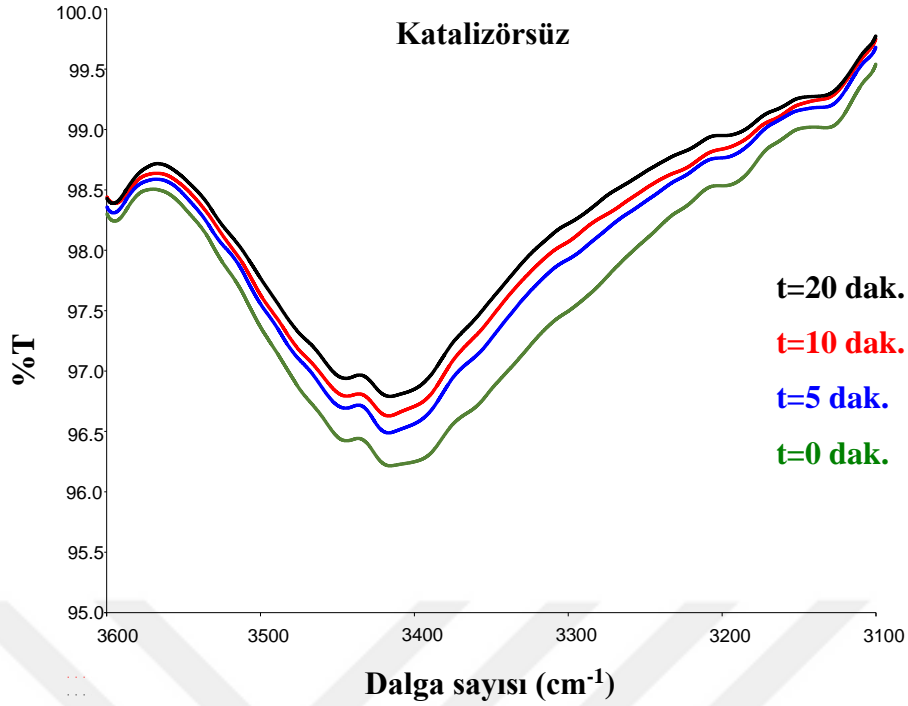


Şekil 4.27. Tepkime veriminin kullanılan Poli [2-(dietilamino)etil akrilat] ve Poli[2-hidroksietil metakrilat-co-2-(dietilamino)etil akrilat] hidrojenlerinin tanecik boyutuyla değişimi

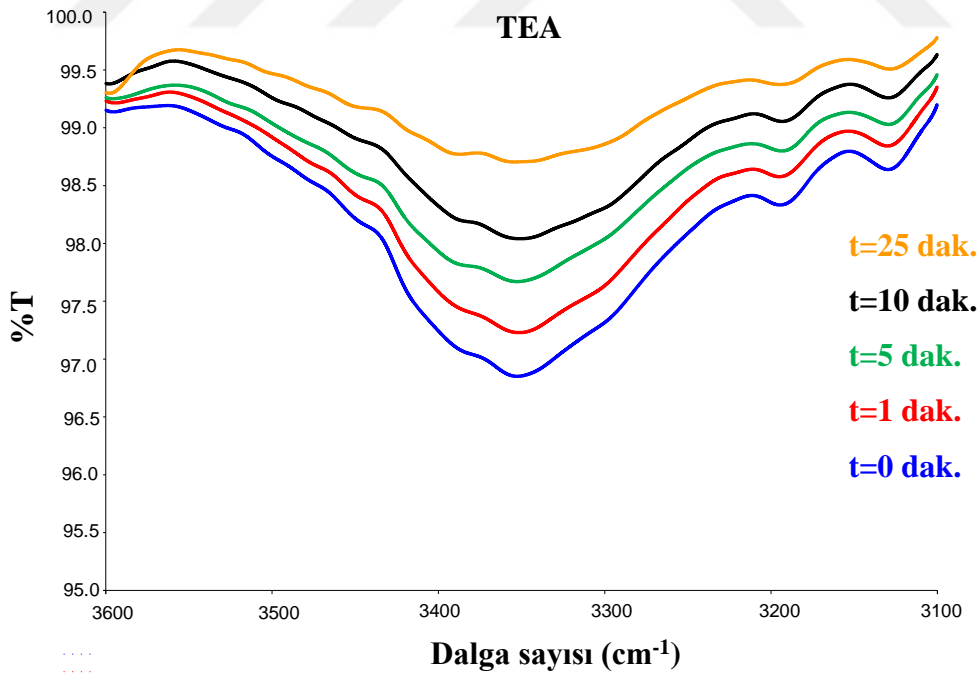
Şekil 4.27'ye bakıldığında, her iki jel için de tanecik boyutu 500 µm'den 250 µm'ye inene kadar tepkime verimi %94 civarında seyretmektedir. Tanecik boyutunun 250 µm'den daha düşük olduğu durumlarda her iki jelin de kullanıldığı tepkimelerin verimi düşmeye başlamıştır. Kullanılan en küçük tanecik boyutu olan 10 µm'de tepkime verimi, P(DEAEA) için %92, P(HEMA-co-DEAEA) için %86 olmaktadır. Dolayısıyla, buradan da P(DEAEA) hidrojenlerinin daha etkili olduğu anlaşılmaktadır.

4.5.2. Çözelti Polimerizasyonu

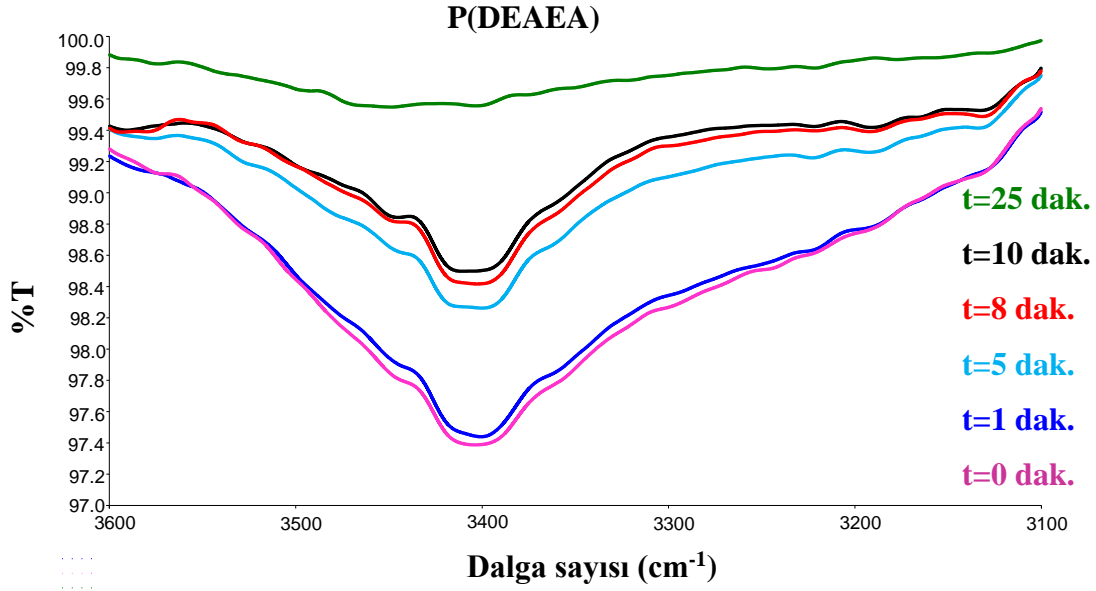
Katalitik çalışmalarda kullanılan ürean oluşum tepkimesinin derecesi “n” ve hız sabitinin “k” bulunması için FTIR spektroskopisi ile bir dizi çalışmalar yapılmış ve tepkimenin ilerleyişi poliolde 3600-3100 cm⁻¹ arasında çıkan –OH gerilme bandının absorbansının değişimiyle takip edilmiştir. Toluenin çözücü olarak kullanıldığı tepkimelerde tepkimenin en başında FTIR spektrumu çekilmiş ve belli sürelerde tepkime ortamından numune alınarak FTIR analizleri yapılmıştır. Tepkime ilerledikçe poliolün derişiminin azalması nedeniyle –OH gerilme bandının absorbansı da azalmaktadır. Hiçbir katalizörün kullanılmadığı, TEA'in (%2) katalizör olarak kullanıldığı ve hidrojenlerin (P(DEAEA)=%0,333 veya P(HEMA-co-DEAEA)=%1,00; tanecik boyutu=500 µm) katalizör olarak kullanıldığı tepkimelerin belli sürelerde alınan FTIR spektrumları **Şekil 4.28 – 4.31**'de verilmiştir.



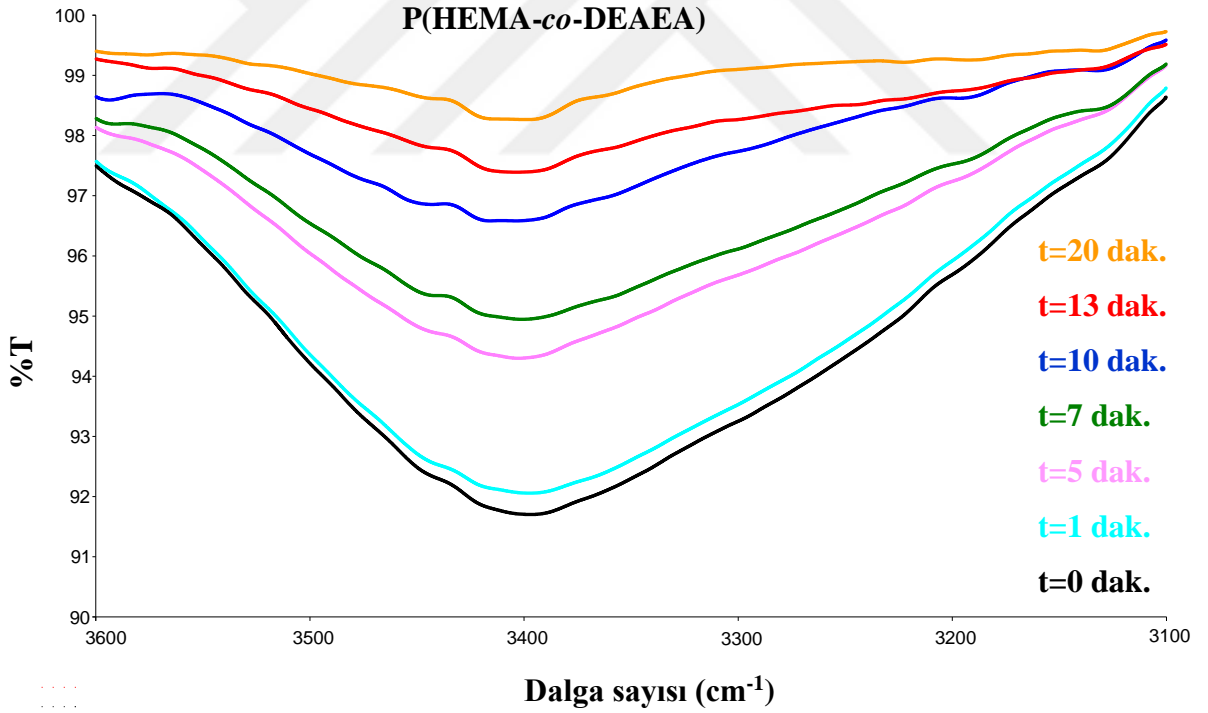
Şekil 4.28. Katalizörsüz gerçekleştirilen üretan oluşum tepkimesinde –OH gerilme bandının absorbansının zamanla değişimi



Şekil 4.29. TEA katalizörlüğünde gerçekleştirilen üretan oluşum tepkimesinde –OH gerilme bandının absorbansının zamanla değişimi



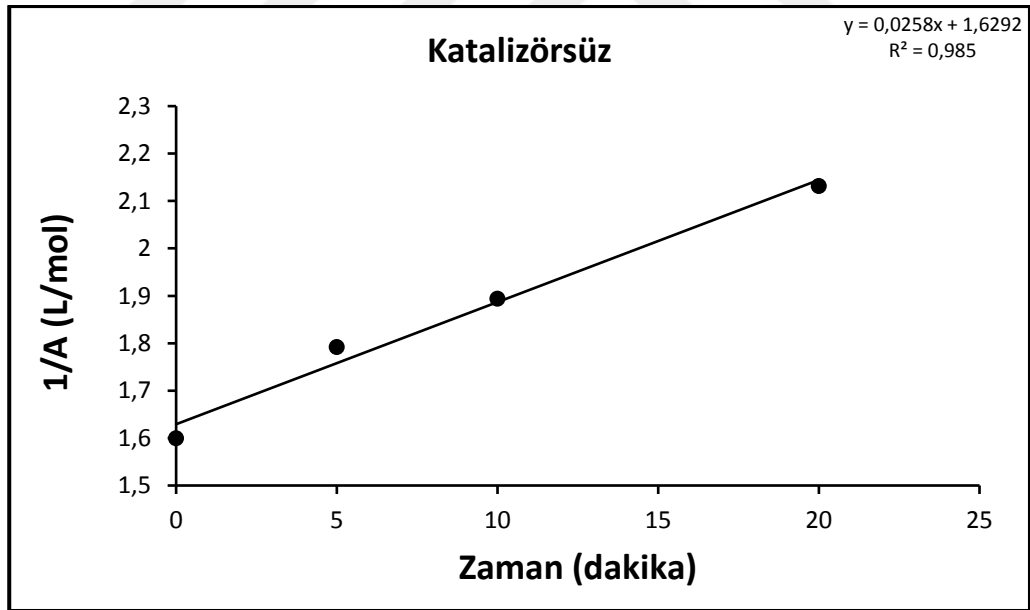
Şekil 4.30. P(DEAEA) katalizörlüğünde gerçekleştirilen üretan oluşum tepkimesinde –OH gerilme bandının absorbansının zamanla değişimi



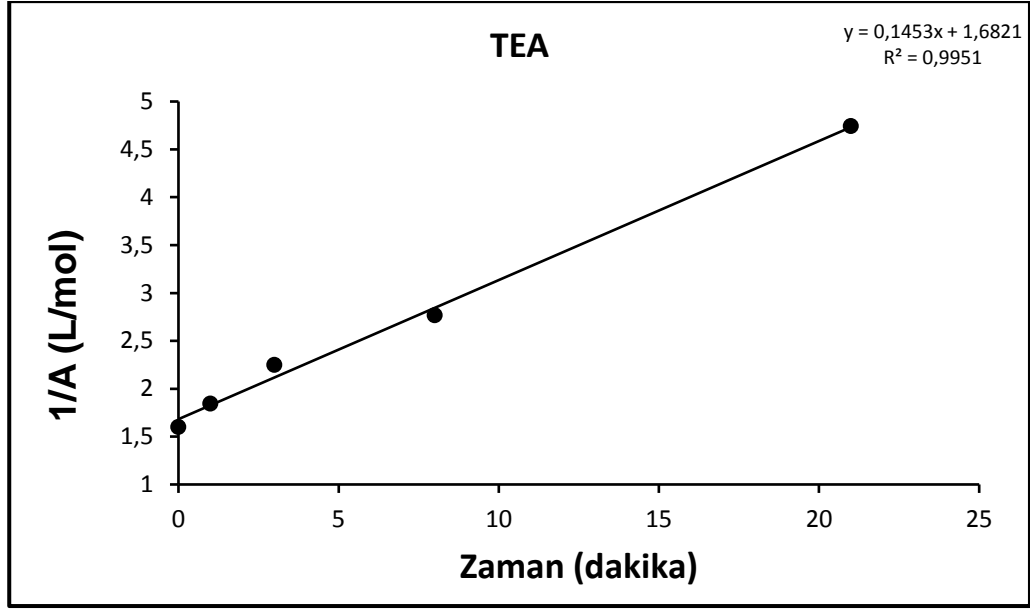
Şekil 4.31. P(HEMA-co-DEAEA) katalizörlüğünde gerçekleştirilen üretan oluşum tepkimesinde –OH gerilme bandının absorbansının zamanla değişimi

Şekil 4.28 – 4.31’den de görülebileceği gibi tepkimenin ilerleyişi FTIR spektroskopisi yöntemiyle kolaylıkla takip edilebilmektedir. 4 şekil birlikte değerlendirildiğinde, katalizörsüz gerçekleştirilen tepkime 20 dakika sonunda ancak %20 civarında ilerleyebilmiştir. TEA katalizörlüğünde gerçekleştirilen tepkime 25 dakika sonra %80, P(DEAEA) ile 25 dakikada %90, P(HEMA-co-DEAEA) ile 20 dakikada %95 oranında tamamlanmıştır. Buradan çıkarılan, çözelti polimerizasyonu tekniğiyle gerçekleştirilen tepkimelerde de her iki jel katalizör görevi görebilmektedir. Hatta, tepkimenin TEA katalizörlüğünde ilerlediğinden daha hızlı ilerlemesine sebep olmuşlardır. İki jel kendi aralarında kıyaslandığında, P(HEMA-co-DEAEA)’ın çözelti polimerizasyonunda P(DEAEA)’tan daha etkili olduğu anlaşılmaktadır.

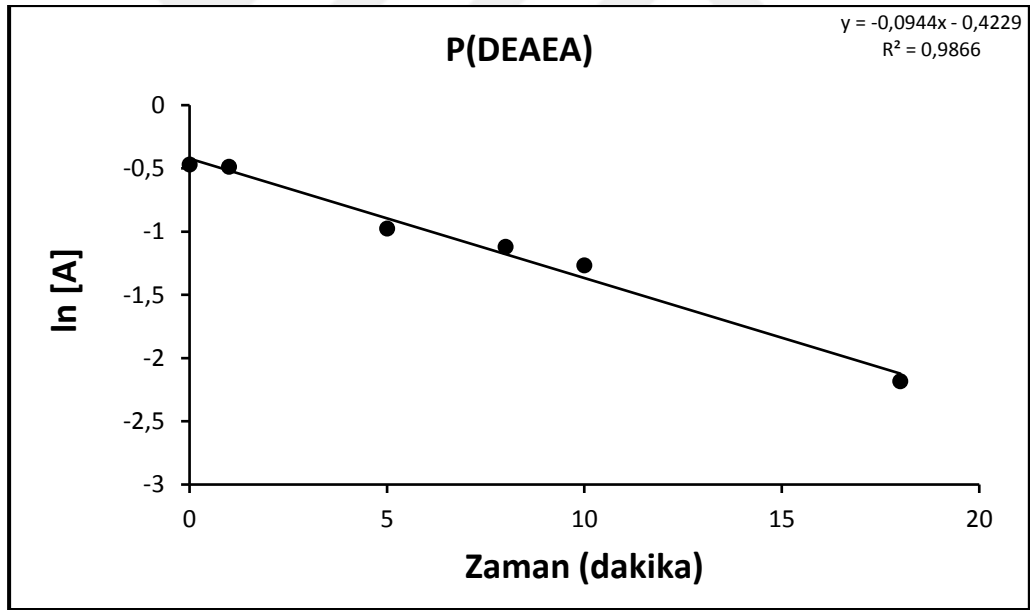
Üretan oluşum tepkimelerinin derecesi “n” ve hız sabitinin “k” bulunması için –OH gerilme bandının absorbansının alanı hesaplandı ve alandan yola çıkılarak zamana bağlı olarak tepkime ortamında kalan poliölün miktarı belirlendi. Tepkime kinetiği için çizilen grafikler Şekil 4.32 – 4.35’te, elde edilen “n” ve “k” değerleri ise **Tablo 4.7**’de verilmiştir.



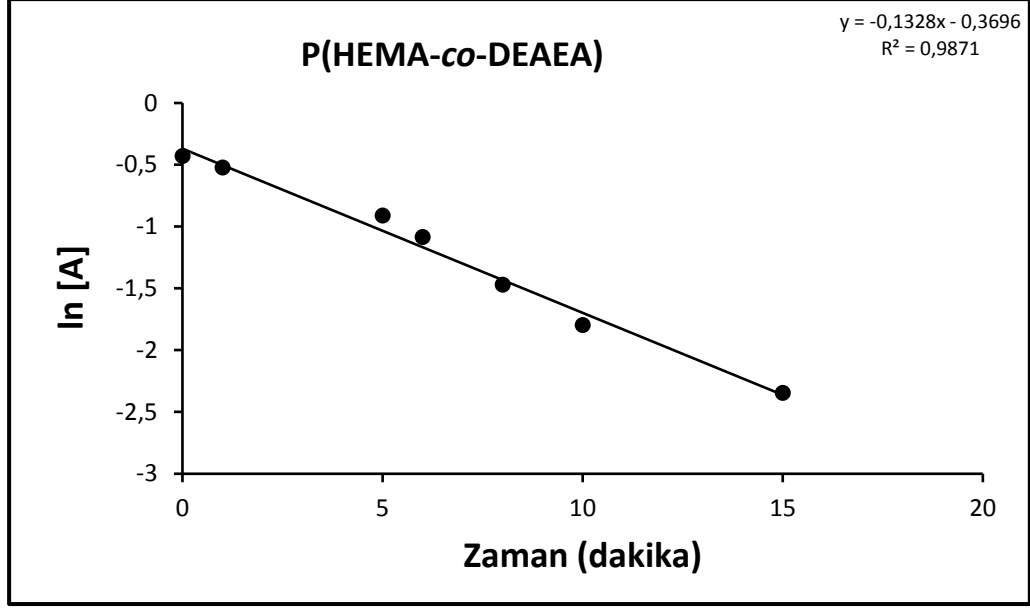
Şekil 4.32. Katalizörsüz gerçekleştirilen üretan oluşum tepkimesi için çizilen 2° tepkime kinetiği grafiği



Şekil 4.33. TEA katalizörlüğünde gerçekleştirilen üretan oluşum tepkimesi için 2° tepkime kinetiği grafiği



Şekil 4.34. P(DEAEA) katalizörlüğünde gerçekleştirilen üretan oluşum tepkimesi için 1° tepkime kinetiği grafiği



Şekil 4.35. P(HEMA-co-DEAEA) katalizörlüğünde gerçekleştirilen üretan oluşum tepkimesi için 1° tepkime kinetiği grafiği

Tablo 4.7. Tepkime kinetiği grafiklerinden elde edilen reaksiyon derecesi ve hız sabiti değerleri

Kullanılan Katalizör	n	k ($\times 10^{-2}$) (birimi)
-	2	2,58 (1/M.s)
TEA	2	14,53 (1/M.s)
P(DEAEA)	1	9,44 (1/s)
P(HEMA-co-DEAEA)	1	13,28 (1/s)

Şekil 4.32–4.35 incelendiğinde, katalizörsüz ve TEA katalizörlüğünde gerçekleştirilen üretan oluşum tepkimeleri toplamda 2. dereceden; P(DEAEA) ve P(HEMA-co-DEAEA) katalizörlüğünde gerçekleştirilen tepkimeler toplamda 1. dereceden çıkmıştır. Tablo 4.7’deki hız sabiti değerlerine bakıldığında, katalizörsüz gerçekleştirilen tepkimenin en düşük hız sabitine sahip olduğu, TEA’in ise en yüksek hız sabitine sahip olduğu görülmektedir. P(HEMA-co-DEAEA)’in kullanıldığı tepkimenin hız sabiti TEA’in hız sabitine çok yakın çıkmıştır. P(DEAEA)’ın kullanıldığı tepkimenin hız sabiti de katalizörsüz tepkimenin hız sabitinin 3 katından fazla çıkmıştır. Bu sonuçlardan da her iki jelin de üretan oluşum tepkimesinde katalizör olarak kullanılabilceği anlaşılmaktadır.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Bu çalışmada, 2-(diethyl amino)etil akrilat'ın hem homopolimer hem de 2-hidroksietil metakrilat ile kopolimer hidrojelleri sentezlenmiştir. Hidrojellerin yapıları FTIR ve TGA yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Daha sonra hidrojellerin şişme ve difüzyon davranışları ile karakteristikleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak, hidrojellerin üretan oluşum tepkimesindeki katalitik özellikleri TEA ile karşılaştırmalı olarak araştırılmış ve tepkimenin kinetik parametreleri belirlenmiştir.

FTIR yönteminde karakteristik piklerden yola çıkılarak hidrojellerin yapıları aydınlatılmış, P(HEMA-*co*-DEAEA)'in yapısında her iki monomerin varlığı anlaşılmıştır.

TGA analizlerinde, her iki hidrojinin azot ve kuru havadaki termogramları alınmıştır. P(DEAEA) hidrojeni için azot ortamında 2 basamakta bir bozunma gerçekleşirken, kuru hava ortamında 3 basamakta bir bozunma gözlenmektedir. P(HEMA-*co*-DEAEA) hidrojeni için ise kuru havada 2 basamakta bir bozunma gerçekleşirken, azot atmosferinde 4 basamakta bir bozunma olduğu ve bozunma sıcaklarının birbirine yakın olmasından dolayı termal kararlılığın ortamın atmosferinden etkilenmediği gözlenmiştir.

Hidrojellerin sudaki şişme kinetikleri incelendiğinde P(DEAEA) hidrojeni kendi kütlelerinin 60 katı kadar suyu yapısına hapsediği, difüzyon türünün ise süper durum olduğu bulunmuştur. Aynı testler P(HEMA-*co*-DEAEA) hidrojeni için de uygulanmış ve kütlelerinin 2,5 katı kadar suyu yapısına difüzleyerek Fick tipi bir difüzyonun gerçekleştiği anlaşılmıştır.

Sentezlenen hidrojellerin üretan oluşum tepkimesindeki katalitik etkileri TEA ile karşılaştırmalı olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda tepkime süresi, tepkimede ulaşılan en yüksek sıcaklık, elde edilen ürünün hacmi ve tepkimenin verimi belirlenmiştir. Her iki hidrojelde de jel miktarı arttıkça tepkime süresi artmaktadır.

P(DEAEA) hidrojenlerinde jel miktarı arttıkça ürünün hacmi artmakta, jel miktarının %0,333 olduğu durumda maksimuma ulaşmış sonra da azalmaya başlamaktadır. Tepkimenin verimi de aynı şekilde %0,333'e kadar artmakta ve daha yüksek jel miktarlarında azalarak %89 verimde sabitlenmektedir. P(HEMA-co-DEAEA) hidrojenlerinde de benzer bir durum söz konusudur. Hacim jel miktarı %1,00 olana kadar artmakta ve bu değerden sonra azalmaya başlamaktadır. Tepkimenin verimi ise yine jel miktarı %1,00 olana kadar artmakta, bu değerde %92,67 değerine ulaşmakta ve bu değerde sabitlenmektedir.

P(DEAEA) hidrojeninin yüksek şişme kapasitesine sahip olmasından dolayı burada çok az miktarlarda jel kullanılarak bile olumlu sonuçlar alınmıştır. Çalışmada optimum değerler tespit edilerek TEA katalizörünün sonuçları ile karşılaştırılmıştır. PU reaksiyonu için kullanılan monomerlerin kütlelerinin % 0,33'ü kadar jel kullanıldığında oluşan ürünün hem veriminde hemde haciminde en iyi değerler bulunmuştur. Bu değerler TEA katalizörü ile karşılaştırıldığında P(DEAEA) hidrojeninin ürünü daha da geliştirdiğini söylebiliriz. Yine reaksiyonun T_{maks} değerleri karşılaştırıldığında katalizör olarak jel kullanımının reaksiyon sıcaklığını düşürmesi, bu nedenle reaksiyon sürelerinde artmasına sebep olmuştur.

P(DEAEA) hidrojeninin tanecik boyutu çalışmasında, verim olarak en yüksek değeri 500 µm boyutundaki jellerin kullanıldığı PÜ ürününde görülmüştür. Köpüklerin hacimleri ölçüldüğünde en yüksek değeri 10 µm boyutundaki jeller ile yapılan çalışmada alınmıştır. Bu çalışmada da T_{maks} değerlerinin daha aşağı sıcaklıklara düştüğü gözlenmiştir.

P(HEMA-co-DEAEA) hidrojeninin şişme kapasitelerinin düşük olmasından dolayı reaksiyon ortamında jel miktarları artırılmıştır. PÜ reaksiyonunda monomerlerin % 1 kadar jel kullanıldığında ürün verimi ve hacminin optimum değere ulaştığı gözlenmektedir. TEA ile karşılaştırıldığında jelin ürün üzerinde daha olumlu sonuçlar verdiği yapılan denemelerle anlaşılmıştır. T_{maks} değerleri karşılaştırıldığında jel miktarının kullanımı reaksiyon sıcaklığını daha da düşürmüş ve reaksiyon süresinin uzamasına sebep olmaktadır.

P(HEMA-co-DEAEA) hidrojeninin tanecik boyutunun düşürülmesi çalışmalarında ise sonuçlar dahada geliştirilmiştir. Hem homopolimer hem kopolimer adına yapılan tüm

çalışmalardaki en yüksek verim (%94.6) elde edilmiştir. Hacim olarak optimum değer 100 µm olarak belirlenmiştir. T_{maks} değerlerindeki düşüş yine reaksiyon sürelerinin uzamasına neden olmuştur.

Sonuç olarak; sentezlenen P(DEAEA) ve P(HEMA-co-DEAEA) hidrojellerinin poliüretan üretim proseslerinde TEA yerine katalizör olarak kullanılabilceği anlaşılmıştır. Yapılan kıyaslamalara göre P(DEAEA) ve P(HEMA-co-DEAEA) hidrojellerinin poliüretan tepkimelerinde TEA'den çok daha az miktarlarda kullanılarak daha yüksek tepkime verimi ve ürün hacmi elde edilebileceği anlaşılmıştır. Ayrıca, her iki hidrojinin TEA'den daha etkili olduğu bulunmuştur. Literatürde katalizör olarak kullanılan polimerlere pek rastlanmadığı için, bu çalışmanın literatüre büyük katkı sağlayacağı, etki faktörü yüksek bir dergide yer bulabileceği ve endüstride uygulama alanı bulabileceği tartışılmaz bir gerçektir. Bundan sonraki çalışmalarda, sentezlenen hidrojellerin katalizör olarak tekrar kullanımının çalışılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Davis, F.J. (2004). Polymer Chemistry: A Practical Approach. New York:Oxford University.
- [2] Polimer Malzemelerin Bugünü ve Yarını. İstanbul Teknik Üniversitesi.
[http://web .itu.-edu.tr/okayo/Davetli_okay.pdf](http://web.itu.edu.tr/okayo/Davetli_okay.pdf). 28.08.2018.
- [3] Pal, K., Banthia, A. K., Majumdar D. K. (2009). Polymeric Hydrogels: Characterization and Biomedical Applications. *Designed Monomers and Polymers*, **12**, 197-220.
- [4] Sivashanmugan, A., Kumar, A. R., Priya, M. V., Shantikumar, V.N., Rangasamy, J. (2015). An overview of injectable polymeric hydrogels for tissue engineering. *European Polymer Journal*, **72**, 543-565.
- [5] Yegappan, R., Selvaprithiviraj, V., Amirthalingam,S., Rangasamy, J. (2018). Carrageenan based hydrogels for drug delivery, tissue engineering and wound healing. *Carbohydrate Polymers*, **198**, 385-400.
- [6] Cao, D., Zhang, Y., Cui, Z., Du, Y., Shi, Z. (2017). New strategy for design and fabrication of polymer hydrogel with tunable porosity as artificial corneal skirt. *Materials Science and Engineering*, **70**, 665-672.
- [7] Lia, Q., Liua, C., Wen, J., Wu, Y., Shan Y., Liaoa, J. (2017). The design, mechanism and biomedical application of self-healing hydrogels. *Chinese Chemical Letters*, **28**, 1857-874.
- [8] Chiarappa, G., Nobili M. D., Rojas, A. M., Abrami, M., Lapasin, R., Grassi,G., Ferreira, J.A., Gudino, E., Oliveira, P. D., Grassi, M. (2018). Mathematical modeling of l-(+)-ascorbic acid delivery from pectin films (packaging) to agar hydrogels (food). *Journal of Food Engineering*, **234**, 73-81.

- [9] Thakur, S., Govender, P. P., Mamo, M.A., Tamulevicius, S., Mishra, Y. K., Thakur, V. K. (2017). Progress in lignin hydrogels and nanocomposites for water purification: Future perspectives. *Vacuum*, **146**, 342-355.
- [10] Şenol, N. (2010). Doğal gazdan hidrojen üretimi için katalizör geliştirilmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [11] Iloukhanı, H., Azizian, S., Samadani, N. (2001). Hydrolysis of sucrose by heterogeneous catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. **72**, 239-244.
- [12] Jiang, P., Zhang, D., Li, Q., Lu, Y. (2006). A new catalytic transesterification for the synthesis of *N,N*-dimethylaminoethyl acrylate with organotin catalyst. *Catalysis Letters*, **110**, 101-106.
- [13] Polimer Malzemeler. <http://blog.aku.edu.tr/evcin/files/2016/06/1-polimer-malze-melere-giri%C5%9F.pdf>. 04.09.2018
- [14] Basan, S. (2001). Polimer Kimyası. Sivas: Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları.
- [15] Beşergil, B. (2003). Polimer Kimyası. Ankara: Gazi Kitapevi.
- [16] Saçak, M. (2012). Polimer Teknoloji. Ankara: Gazi Kitapevi.
- [17] Brady, J. E., Dürig, J., Shang, S. S. (2009). Developing Solid Oral Dosage Forms Pharmaceutical Theory & Practice. Chapter 7. U.S.A.
- [18] Poyraz, B. (2006). N-1,3- Tiyazol metakrilamit monomerlerinin sentezi ve glisidil metakrilatla kopolimerizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- [19] Baysal, B. (1981). Polimer Kimyası. Ankara: Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- [20] Callister, W. D. (2003). Materials Science and Engineering an Introduction. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [21] Furukawa, J. (1962). Ionic polymerization of polar monomers. *Polymer Journal*. **3**, 487-509.

- [22] Ogasawara, M., Yoshida, H., Hayashi, K. (1975). Sodium-benzophenone ketyl as an initiator of anionic polymerization of methyl methacrylate. *Polymer Journal*, **7**, 86-95.
- [23] Bozođlu, L. (2012). Blok kopolimer sentezi ve biyolojik uygulamaları. (Doktora Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [24] Mergen, Ö. B. (2012). UV tekniđi kullanılarak agarose biojellerin faz geçiřlerinin incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trakya.
- [25] Tanaka, T. (1981). Gels. *Scientific American*. **244**, 124-138.
- [26] Topaç, F. (2012). Maleik Asit, Nişasta ve Kaolin İçeren Akrilamid Esaslı Kompozit Hidrojellerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Yüzeye Sođurum Çalışmalarının Deđerlendirilmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- [27] Balkabak, D. (2009). Karbon aerogel üretimi ve karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [28] Tanrıverdi, F. (2007). Bazı hidrojellerin sentezi ve şişme özelliklerinin incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [29] Hoffman, A. S. (2012). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*. **64**, 18-23.
- [30] Swami, S. N. (2004). Radiation Synthesis of Polymeric Hydrogels for Swelling Controlled Drug Release Studies, Doctor Of Philosophy, University Of Western Sydney New South Wales, Australia.
- [31] Ahmed, E. A. (2015). Hydrogel: preparation, characterization and applications: A review, *Journal of Advanced Research*, **6**, 105-121.
- [32] Ostroha, J., Pong, M., Lowman, A., Dan, N. (2004). Controlling the collapse/swelling transition in charged hydrogels. *Biomaterials* **25**, 4345-4353.

- [33] Hoare, T. R., Kohane, D. S. (2008). Hydrogels in drug delivery: progress and challenges. *Polymer*, **49**, 1993-2007.
- [34] Aijaz, M. O., Haider, S., Al-Mubaddel, F. S., Khan, R., Haider, A., Alghyamah, A. A., Almasry, W. A., Khan, M. S. J., Javid, M., Rehman, W. U. (2017). Thermal, swelling and stability kinetics of chitosan based semi-interpenetrating network hydrogels. *Fibers and Polymers*. **18**, 611-618.
- [35] Bal, A., Özkahraman, B., Gök, M. K., Acar, I. (2014). Sodyum akrilat esaslı hidrojel ve kriyojellerin şişme, adsorpsiyon ve mekanik özelliklerinin incelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, **20**, 258-265.
- [36] Ay, B. (2011). Dikarboksilik asit grupları içeren geçiş metal komplekslerinin hidrotermal sentezi, UV etkileşimlerinin ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [37] Hagen, J. (2005). *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Second Edition. Germany: Wiley-VCH.
- [38] Gürel, Z. (2001). Katalizörlerin hazırlanması ve endüstrideki kullanışları. (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [39] Cavani, F., Trifiro, F. (1997). Classification of industrial catalysts and catalysis for the petrochemical industry. *Catalysis Today*, **34**, 269-279.
- [40] Tanaka, K. (1999). Catalysts working by self-activation applied. *Catalysis A: General*, **188**, 37-52.
- [41] Delmon, B. (2007). Preparation of heterogeneous catalysts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **90**, 49-65.
- [42] Altay, A. (2010). Tarımda su tutucu olarak kullanılan hidrojinin farklı KNO₃ çözeltilerindeki fiziksel özelliklerinin belirlenmesi. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, **3**, 49-51.
- [43] Güven, Ş. Y. (2014). Biyouyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, **2**, 303-311.

- [44] Dimethylaminoethyl acrylate https://en.wikipedia.org/wiki/Dimethylaminoethyl_acrylate03.12.2018.
- [45] Hudecek, S., Spevecek, J., Hudeckova, I., Mikesova J. (1980). Copolymerization of polyurethane macromer with 2-hydroxyethyl methacrylate: NMR kinetic study. *Polymer Bulletin*. **3**, 143-149.
- [46] Peppas, N. A., Moynihan, H. J., Lucht L. M. (1985). The structure of highly crosslinked poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. *Journal of Biomedical Materials Research*. **19**, 397-411.
- [47] Peppas L. B., Peppas, N. A. (1990). Dynamic and equilibrium swelling behaviour of pH-sensitive hydrogels containing 2-hydroxyethyl methacrylate. *Biomaterials*. **11**, 635-644.
- [48] Varma, I. K., Krishnan, P. S. G., Choudhary V. (1990). Synthesis and characterisation of urethane-methacrylates I. *Journal of Thermal Analysis*. **36**, 2611-2622.
- [49] Harrián, D. and Peppas N. (1995). Characterization, dynamic swelling behaviour and solute transport in cationic networks with applications to the development of swelling –controlled release systems. *Polymers*. **37**, 149-161.
- [50] Perova, T. S., Vij, J. K., Xu, H. (1996). Fourier transform infrared study of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) PHEMA, *Colloid and Polymer Science*. **275**, 323-332.
- [51] Huang, S., Chin, W., Yang, W. P. (2004). Viscosity, particle size distribution, and structural investigation of tetramethyloxysilane/2 hydroxyethyl methacrylate sols during the sol-gel process with acid and base catalysts. *Journal of Polymer Science*. **42**, 3476-3486.
- [52] Wang, J., Wu, W., Lin, Z. (2008). Kinetics and thermodynamics of the water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/styrene copolymer hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*. **109**, 3018-3023.

- [53] Levina, M. A., Ptitsyna, N. V., Khairullin, I. K., and Tiger, R. P. (2009). Heterogenization of tin-containing polymer catalysts as a method of increasing their activity in the urethane-formation reaction. *Polymer Science*. **51**, 423-426.
- [54] Tomic, S. L., Dimitrijevic, S. I., Marinkovic, A. D., Najman, S., Filipovic, J. M. (2009). Synthesis and characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate/itaconic acid) copolymeric hydrogels. *Polymer Bulletin*, **63**, 837-851.
- [55] Lu, G., Li, Y., Gao, H., Guo, H., Zheng, X., Huang, X. (2012). Synthesis of PMHDO-g-PDEAEA well-defined amphiphilic graft copolymer via successive living coordination polymerization and SET-LRP. *Journal of Polymer Science*. **51**, 1099-1106.
- [56] Yang, P. F. (2012). Catalytic effect of triethylamine on the urethane reaction of asymmetry diol. *Advanced Materials Research*. **472-475**, 1837-1840.
- [57] Mohammadi, B., Shafieey, M., Kazemi, H., Ramazani, A. (2013). Pseudo four-component and regioselective synthesis of 4-amino-3,5-dicyano-6-arylphthalates using triethylamine catalyst, *Chinese Chemical Letters*. **24**, 497-499.
- [58] Pace, S., Vasani, R. B., Zhao, W., Perrier, S., Voelcker, N. H. (2014). Photonic porous silicon as a pH sensor. *Nanoscale Research Letters*. **9**,420.
- [59] Kholuiskaya, S. N., Filatova, A. G., Dubrovsky, S. A. (2014). Study of the morphology of network material obtained by the catalytic polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate. *Journal of Surface Investigation*. **8**, 859-863.
- [60] Karakuş, G. (2015). Bazı maleik anhidrit içeren kopolimerlerin amin yapılı ilaç etken maddeleri ile türevlendirilmesi, yapısal karakterizasyonu ve biyolojik aktiviteleri, *Marmara Pharmaceutical Journal*. **19**, 121-125.
- [61] Kaya, E. (2016). 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA) ile N-ftalimidometil metakrilat (phmma)'ın serbest radikal kopolimerizasyonu: termal analiz çalışmaları ve monomer reaktivlik oranlarının belirlenmesi, *Journal of Anatolian Chemistry and Chemical Education Research*, **1**, 30-43.

- [62] Passos, M. F., Dias, D. R. C., Bastos, G., Munhoz, A. L. J., Benatti, A.C.B., Dias, C. G. B. T., Filho, R. M. (2016). pHEMA Hydrogels Synthesis, Kinetics And In Vitro Tests. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **125**, 361-368.
- [63] Fonksiyonel Grupların Tanımlanması. <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/makaleler-pdf-ii.html>. 03.12.2018.
- [64] Dobic, S. N. (2011). Hemocompatibility and swelling studies of poly(2-hidroxyethylmethacrylate-co-itaconicacid-co-poly(ethyleneglycol)dimethacrylate hydrogels. *Hemijaska Industrija Journal*, **6**, 675-685.
- [65] Ferruti P. (2004). PHEMA hydrogels obtained by a novel low-heat curing procedure with a potential for in-situ preparation. *Macromolecular Bioscience*, **4**, 591-600.
- [66] Skoog, D. A., Holler, F. A., Nieman, T. A. Çev. Editörleri, Kılıç, E., Yılmaz, H. Enstrümantal analiz ilkeleri. 6. Baskı. Bilim yayıncılık. 1998.
- [67] Li, H. (2009). Smart Hydrogels Modelling. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.