



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI ÇAPRAZ BAĞLAYICILARLA HAZIRLANMIŞ
POLİAKRİLAMİT VE
POLİ(2-HİDROKSİETİL METAKRİLAT)
HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Meziyet ÇETİK ERKOL
Kimya Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: **04.05.2010**

Tez Danışmanı:
Yrd. Doç. Dr. Sema EKİCİ

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Meziyet ÇETİK ERKOL tarafından Yrd. Doç. Dr. Sema EKİCİ yönetiminde hazırlanan “FARKLI ÇAPRAZ BAĞLAYICILARLA HAZIRLANMIŞ POLİAKRİLAMİT VE POLİ(2-HİDROKSİETİL METAKRİLAT) HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir

Yard. Doç. Dr. Sema EKİCİ

Yönetici

Doç. Dr. Esin SOYDUGAN

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi:

Prof. Dr. Ahmet ERDEM

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Meziyet ÇETİK ERKOL

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konumu belirleyen, çalışmalarımın yönlendirilmesinde ve bu aşamaya gelmesinde ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilimsel bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım yüksek lisans tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Sema EKİCİ' ye ve Türkiye Cumhuriyetini kurarak, bizleri çağdaş düzeye taşıyan, sahip olduğumuz tüm hak ve hürriyetimizi borçlu olduğumuz, bana bu bilimsel çalışmayı yapma olanağını sağlayan ulu önder ATATÜRK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans eğitimimden bu yana bilimsel bilgi ve deneyimleriyle bilimsel bakış açımı genişleten burada ismini tek tek veremediğim çok değerli hocalarıma, tez çalışmalarım süresince her türlü desteği sunan Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü'nün tüm personeline, tüm eğitim hayatım boyunca üzerimde emeği geçen gerek bilimsel gerek manevi kimliğimin oluşmasında katkısı olan tüm öğretmenlerim adına ilkokul öğretmenim Şadiye MERİÇ' e, çalışmalarımın her aşamasında üzerimden yardımını ve manevi desteğini esirgemeyen eşim Kemal ERKOL ve çalışma arkadaşım yüksek lisans öğrencisi Gamze GÜNTEKİN' e, yardımları ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan bütün çalışma arkadaşlarıma, çok teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca her konuda sonsuz desteğini hissettiğim tüm aileme teşekkürü burada bir borç bilirim.

Meziyet ÇETİK ERKOL

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
AAm	Akrilamid
AA	Akrilik asit
APS	Amonyum persülfat
BAC	N,N'-bisakriliksistamin
BisGMA	Bisfenol A glisidilmetakrilat
BSA	Bovine serum albumin
CMA	Kalsiyum metakrilat
D	Difüzyon katsayısı
DATD	N,N'-dialiltartardiamid
DEAEMA	2-(dietilamino)etil metakrilat
DEX	Dekstran
DHEBA	N,N'(1,2-dihidroksietilen) bisakrilamid
DVB	Divinilbenzen
DVS	Divinilsülfon
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DSİ	Denge sıvı içeriği
ECH	Epiklorhidrin
EGDA	Etilen glikoldiakrilat
EGDMA	Etilenglikoldimetakrilat
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
GMA	Glisidil metakrilat
GLU	Glutaraldehit
HDDMA	Hekzandioldimetakrilat
HEMA	2-hidroksi etil metakrilat
HKSA	8-hidroksi 7-iyodokinolin 5-sülfonik asit
IA	İtakonik asit
IPN	İç içe geçmiş ağ yapılı polimer
k	Ağ yapı parametresi
KPS	Potasyum persülfat

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
k_s	Şişme hız sabiti
m	Kütle
n	Difüzyon üsteli
NIPA	N-izopropilakrilamid
NKT	Nikotinamid
NVP	N-vinilpirolidon
P	Hidrojelde gözeneklilik oranı
PAAm	Poliakrilamid
PB	Polibütadien
PDXL	Poli(1,3-dioksolan)
PEGDA	Polietilen glikol diakrilat
PEGMMA	PEG monometakrilat
PHA	Polihidroksamik asit
PHEMA	Poli 2-hidroksietil metakrilat
Q	Hacimce şişme oranı
r_0	Şişme başlangıç hızı
S	Şişme derecesi
SPMA	3-sulfopropil metakrilat potasyum tuzu
SPV	1-(3-sülfopropil)-2-vinil-piridinyum-betain
t	Zaman
TAE	2, 2, 2-triakriloksimetil etanol
TAP	1, 1, 1-triakriloksimetil propan
TEGDMA	Trietilenglikol dimetakrilat
TEMED	N,N,N',N'-tetrametiletilediamin
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur
UV	Mor ötesi (ultraviyole) spektroskopisi
VPBA	4-vinilfenil boronik asit
VFc	Vinilferrosen
MBA	N',N'- metilen bis akrilamid
KSCN	Potasyum tiyosiyanat

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
ζ	Hidrojin gözenek büyüklüğü
δ	Çözünürlük parametresi
N	Tekrarlanan birim sayısı
\bar{M}_c	Çapraz bağlar arası mol kütlesi
\bar{M}_n	Sayica ortalama mol kütlesi
\bar{M}_w	Kütlece ortalama mol kütlesi
\bar{M}_v	Viskozite ortalama mol kütlesi
\bar{M}_z	Z-ortalama mol kütlesi
ρ	Yoğunluk
V_{2m}	Dengedeki şişmiş jelin hacim kesri
V_{2r}	Sentez sonrası jelin hacim kesri
χ	Polimer-çözücü etkileşim parametresi
\emptyset	Çapraz bağlı dalların sayısı

ÖZET

FARKLI ÇAPRAZ BAĞLAYICILARLA HAZIRLANMIŞ POLİ(AKRİLAMİD) VE POLİ(2-HİDROKSİETİL METAKRİLAT) HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Meziyet ÇETİK ERKOL

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sema EKİCİ

04 .05 . 2010, 109

Bu çalışmada çapraz bağlı poli(akrilamid) (PAAm) ve poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) hidrojellerinin hazırlanması ve karakterize edilmesi amaçlandı. PAAm ve PHEMA hidrojelleri akrilamid ve 2-hidroksietil metakrilat monomerlerinin radikalik polimerleşme tepkimesi ile hazırlandı. Çapraz bağlı PAAm ve PHEMA hidrojellerinin sentezinde N,N'-metilenbisakrilamid (MBA), glutaraldehit (GLU), epiklorhidrin (ECH), divinilsülfon (DVS), N,N'-Dialliltartardiamit (DATD) ve trietilenglikoldimetakrilat (TEGDMA) çapraz bağlayıcı olarak ; amonyumpersülfat (APS), N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED) redoks başlatıcısı ve hızlandırıcısı olarak kullanıldı. Çapraz bağlı hidrojellerin yapısı Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ile karakterize edildi. Bu hidrojellerin dinamik şişme deneyleri deiyonize suda çalışıldı ve çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesi ($\overline{M_c}$), gözenek büyüklüğü (ζ), çapraz bağ yoğunluğu (q), şişmiş jelin hacim kesri(v_s) ve porozite (P) gibi ağ yapı parametreleri hesaplandı. Gee metoduna göre hidrojellerin çözünürlük parametreleri belirlendi. Aynı metod ile sentezlenen PAAm hidrojellerinin denge şişme değeri (%S_d), $\overline{M_c}$, ζ ve P parametreleri; PHEMA hidrojellerininkinden çok daha yüksek bulundu. Ayrıca ; çapraz bağlı hidrojellerle bovine serum albumin (BSA), dekstran (DEX), nikotinamid (NAD) ve 8-hidroksiiyodokinolin (HKSA) gibi biyoetkin tür çözeltilerinde yapılan şişme deneyleri;

bu moleküllerin hidrojellere adsorblandığını göstermiştir. Sonuç olarak; çapraz bağlı PAAm and PHEMA hidrojellerinin tarım, biyotıp ve biyoteknoloji alanlarındaki çalışmalarda kullanımı önerilebilir.

Anahtar sözcükler: Hidrojel, çapraz bağlayıcı, ağ yapı, şişme, karakterizasyon.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(ACRYLAMIDE) AND POLY(2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE) HYDROGELS PREPARED WITH DIFFERENT CROSSLINKERS

Meziyet ÇETİK ERKOL

Çanakkale Onsekiz Mart University
Graduate School of Science and Engineering
Chair for Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Asist. Prof. Sema EKİCİ

04 .05 .2010, 109

In this study, it was aimed that preparing and characterization of crosslinked poly(acrylamide) (PAAm) and poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) hydrogels. PAAm and PHEMA hydrogels were obtained with the reaction of acrylamide and 2-hydroxyethyl methacrylate monomers by using radical polymerization. N,N'-methylenebis acrylamide (MBA), glutaraldehyde (GLU), triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), divinylsulfone (DVS), N,N'-Diallyl L-tartardiamide (DATD), epichlorohydrin (ECH) as crosslinkers, and N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine (TEMED) and ammonium persulphate (APS) as redox initiator system were used to obtain crosslinked PAAm and PHEMA. The structure of the crosslinked hydrogels was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). Dynamic swelling experiments of these hydrogels studied in deionize water and network parameters of hydrogels such as average molecular weight between crosslinks ($\overline{M_c}$), pore size (ζ), crosslink density (q), volume fraction of swelled gel (v_s), and porosity (P) were calculated. Solubility parameters (δ) of hydrogels were determined according to Gee method. The swelling ratios ($\%S_d$), $\overline{M_c}$, ζ , P parameters of PAAm- hydrogels were much higher than PHEMA- hydrogels prepared via the same method. Also, swelling studies of crosslinked hydrogels in the bioactive species solutions such as bovine serum albumine (BSA), dextrane (DEX), nicotinamide (NAD) and 8-hydroxyiodokinoline (HKSA) was demonstrated that these molecules were adsorbed to the hydrogels. As a result, crosslinked PAAm and PHEMA hydrogels could

thus be promising candidates for formulation in agriculture, biomedicine and biotechnology areas.

Keywords: Hydrogel, crosslinkers, network, swelling, characterisation.

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	x
BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....	1
1.1. Teorik Bilgiler.....	3
1.1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	3
1.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	4
1.1.3. Polimerleşme Tepkimeleri.....	6
1.1.3.1. Basamak Polimerleşmesi.....	7
1.1.3.2. Katılma (Zincir) Polimerleşmesi.....	8
1.1.3.2.1. Serbest Radikalik Katılma Polimerizasyonu.....	9
1.1.3.2.2. İyonik Ve Koordinasyon Kompleks Polimerleşmesi.....	11
1.1.3.3. Plazma Polimerleşmesi.....	12
1.1.4. Çapraz Bağlanma Ve Çapraz Bağlı Polimerler.....	12
1.1.4.1. Polimer Jellerin Özellikleri.....	16
1.1.4.1.1.Sentezlenme Yöntemine Göre Jellerin Sınıflandırılması.....	16
1.1.4.1.1.1.Kimyasal Jeller.....	17
1.1.4.1.1.1.1.Kondenzasyon Polimerleşme Tepkimesi İle Çapraz	
Bağlanma.....	17
1.1.4.1.1.1.2.Radikalik Başlatıcılar Kullanılarak	
Gerçekleştirilen Çapraz Bağlanma.....	18
1.1.4.1.1.1.3.Yüksek Enerjili Işınm (Radyasyon)	
İle Çapraz Bağlanma.....	18

1.1.4.1.1.4.Foto polimerleşme(Işık etkisi ile Polimerleşme)	
İle Çapraz Bağlanma.....	19
1.1.4.1.1.5. Plazma ile çapraz bağlanma.....	19
1.1.4.1.2.Fiziksel jeller.....	19
1.1.4.1.2.1.Hidrojen Bağlarıyla Çapraz Bağlanma.....	20
1.1.4.1.2.2.İyonik bağlarla çapraz bağlanma.....	20
1.1.4.1.2.3.Koordinasyon bağlarıyla çapraz bağlanma.....	21
1.1.4.1.2.4.Helix oluşumuyla çapraz bağlanma	21
1.1.4.1.2.5. Hidrofobik etkileşimlerle çapraz bağlanma.....	22
1.2. HİDROJEL.....	23
1.2.1. Hidrojel Çeşitleri.....	23
1.2.1.1. Hidrojellerde Şişme Davranışı ve Difüzyon Türü.....	24
1.2.2. Hidrojellerde Ağ Yapı Parametreleri' nin Bulunması.....	26
1.2.3. Polimerlerde Çözünürlük ve Çözünürlük Parametresi.....	29
1.2.4.Hidrojellerin Kullanım Alanları.....	31
BÖLÜM 2– ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	35
2.1. Çapraz Bağlı PoliAkrilamid(PAAm) Ve Poli(2-hidroksietil metakrilat)	
(PHEMA) Hidrojelleri İle Yapılan Çalışmalar.....	35
2.2.Çapraz Bağlı HEMA Hidrojelleri İle Yapılan Çalışmalar.....	45
2.3.Çözünürlük parametresi ile ilgili yapılan çalışmalar.....	49
BÖLÜM 3 MATERYAL VE YÖNTEM.....	51
3.1. Materyal.....	51
3.1.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	51
3.2. Çapraz Bağlı PAAm Ve PHEMA Hidrojellerin Sentezlenmesi	51
3.3. Çapraz Bağlı PAAm Ve PHEMA Hidrojellerin Karakterizasyonu.....	53
3.3.1. Spektroskopik Analiz	53
3.3.2. Şişme Deneyleri	53
3.3.2.1. Dinamik Şişme Deneyleri.....	54
3.3.3. Ağ Yapı Parametrelerinin Hesaplanması.....	54
3.3.4. Çözünürlük Parametrelerinin Hesaplanması.....	54
3.3.5. Biyoaktif Türlerin Hidrojeller Tarafından Tutuklanması.....	54
BÖLÜM 4 - ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	56
4.1. Çapraz bağlı PAAm Ve PHEMA Hidrojellerinin Hazırlanması	56
4.2. Çapraz bağlı PAAm Ve PHEMA Hidrojellerinin Karakterizasyonu.....	56

4.2.1 Spektroskopik Analiz.....	56
4.3. Şişme Çalışmaları.....	78
4.3.1. Dinamik Şişme Çalışmaları.....	78
4.4. PAAm Ve PHEMA Hidrojellerinin Ağ Yapı Parametrelerinin Hesaplanması.....	84
4.5. PAAm Ve PHEMA Hidrojellerinin Çözünürlük Parametrelerinin Bulunması.....	85
4.6. Hidrojellerin Biyoaktif Tür Çözeltileri İçindeki Şişme Davranışlarının İncelenmesi.....	96
BÖLÜM 5- SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	101
KAYNAKLAR.....	103
Çizelgeler.....	I
Şekiller.....	II
Özgeçmiş.....	VII

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimer en basit tanımıyla çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli başka bir ifadeyle yüksek molekül kütleli bileşiklerdir (Pişkin, 1987).

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerler oldukça önemlidir (Saçak, 2006).

Üç boyutta çapraz bağlı ve yapılarına su alarak şişme özelliği gösteren ağ yapılı polimerler *hidrojel* olarak adlandırılır (Wichterle, 1964; Peppas, 1986).Çapraz bağlı ağ yapıdaki hidrojeller; tıp, biyoteknoloji, çevre ve tarım gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Hidrojeller polimer iskeleti boyunca spesifik fonksiyonel gruplarından dolayı fiziksel şartlara çok hassastırlar. Bu jellerin şişme ve büzülme davranışları pH, sıcaklık ve iyonik şiddete bağlıdır. Hidrojeller, çeşitli çevre koşullarında (pH, sıcaklık, çözelti derişimi, çözücü, ışık, UV radyasyonu, elektrik alan değişimi, manyetik alan değişimi) şişerek yada büzüşerek tepki verirler. pH' a bağlı olarak şişme yada büzülme davranışının gözlendiği hidrojeller iyonik ağ yapıdadır. Bu iyonik ağ şeklindeki yapılar; zincirlerine takılı asidik ya da bazik gruplar içerirler. Uygun pH ve iyonik güce sahip sulu ortamda bu gruplar iyonlaşarak jelde sabit bir elektriksek yük (negatif yada pozitif yük) oluştururlar ve bu elektrostatik kuvvetlerin birbirini itmesi sonucunda ağ yapıya çözücü (su) girişi artarak yapı şişer.

Hidrojeller; fiziksel dayanıklılığını arttırmak ve farklı uygulama alanlarında kullanılmak amacıyla çeşitli yöntemler veya farklı çapraz bağlayıcılar (N, N'-metilenbisakrilamid, divinil sülfon gibi iki fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar) kullanılarak çapraz bağlanabilirler. Çapraz bağ yoğunluğu hidrojel esnekliğinde önemli bir rol oynar. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça hidrojelin şişme kabiliyeti azalır ve gözenekler küçülür. Hidrojel böyle durumlarda daha gözenekli bir yapıya sahiptir. Çapraz bağlı polimerlerde gözenek büyüklüğünün denetlenmesinde çapraz bağlayıcılar farklı derişimde kullanılabilir. Bir çapraz bağ olmaksızın polimerlerin çapraz bağlanma

tepkimesinde (örneğin yüksek enerjili ışınımlarla yapılan çapraz bağlanma tepkimeleri) enerji kaynağının dozu artırılarak gözeneklerin küçülmesi de sağlanabilmektedir.

PAAm ve PHEMA hidrojelleri silindirik geometride hazırlanmış olup, fiziksel olarak PAAm hidrojellerinin şeffaf, PHEMA hidrojellerinin ise opak görünümde olduğu gözlenmiştir.

Sentezlenen çapraz bağlı PAAm ve PHEMA hidrojellerinin spektroskopik incelemeleri FT-IR analizleri ile yapılmıştır. PAAm ve PHEMA hidrojellerinin şişme davranışları deiyonize suda yapılan dinamik ve denge şişme çalışmaları ile irdelenmiştir. Piknometrik yöntemle çapraz bağlı jellerin yoğunlukları hesaplanmıştır. Piknometrik yöntemle yoğunlukları belirlenen hidrojellerin ağ yapı parametreleri hesaplanarak, çapraz bağlayıcı türünün hidrojellerin ağ yapı parametrelerine olan etkisi araştırılmıştır.

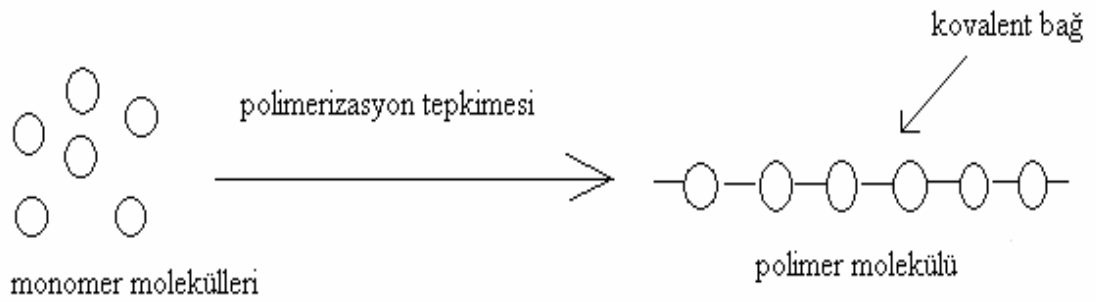
PAAm ve PHEMA hidrojellerinin polaritesi farklı çözücülerdeki şişme davranışının incelenmesi ve çözünürlük parametrelerinin belirlenmesi amacıyla hekzan, tetrahidrofur (THF), benzen, aseton, 1-bütanol, 2-propanol, anilin, etanol, metanol gibi çözücülerde denge şişme çalışmaları yapılmıştır.

Hazırlanan hidrojellerin uygulama alanı bulabilmek amacı ile biyoetkin tür içeren çözeltilerdeki denge şişme davranışları incelenmiştir. Bu amaçla farklı molekül büyüklüğüne ve farklı yapıya sahip, nikotinamid (NAD, vitamin), sığır serumu albumini (BSA, protein), 8-hidroksi 7-iyodokinolin 5-sülfonik asit (HKSA, ilaç etken maddesi) ve dekstran (DEX, polisakkarit) gibi biyoetkin maddeler kullanılmıştır.

1.1. Teorik Bilgiler

1.1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Monomer; birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poli- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer moleküllerine dönüşürler (Saçak, 2006).



Şekil 1.1.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer zincirinin oluşumunun gösterimi.

Bu makro moleküllerin varlığı ilk olarak 20.yüzyılda Hermann Staudinger tarafından öne sürülmüş ve geçen 80 yıl içinde polimer günlük yaşamımızın hemen her safhasında kullanılır hale gelmiştir. Polimerlerdeki fonksiyonel grupların uygun kimyasal düzenlenmesi ile farklı özelliğe ve kullanım alanına sahip yeni polimerler elde edilebilmektedir. Bu özellik polimerlerin kullanım alanını büyük ölçüde genişletmektedir.

Çapraz bağlayıcılar kullanılarak üretilen polimerler günümüzde sanayi ve biyolojik uygulamalarda çok büyük bir yer kaplamaktadır. Hayvansal ve bitkisel maddelerin çoğu temelde polimerik yapıdadır. Günümüzde polimerlere yaşamın hemen her aşamasında sıkça rastlanmaktadır. Dayanıklılıklarından dolayı malzeme teknolojisinde, vücuda çabuk adapte olmalarından dolayı da biyolojik uygulamalarda fazlasıyla kullanılmaktadır. Önceleri gündelik eşya yapımında ya da endüstride çok temel uygulamalarda kullanılan polimerler, bugün uzay teknolojisindeki araştırmalardan, biyotıp alanında yapay organ yapımına, tarım alanında gübrelerin denetimli salımlarında kullanımlarından, kontakt lens yapımına kadar değişen çok geniş bir aralık içinde kullanılmaktadır.

Doğada lif halinde bulunan yün, doğal ipek, pamuk ve keten türü polimerler giyim amacıyla insanlar tarafından ilk çağlardan bu yana kullanılmaktadır. Doğadaki en bol polimer olan selüloz (ağaçlar, bitkiler) insanların kullandığı ilk polimerler arasındadır (Saçak, 2006, s. 58).Proteinler, nişasta, selüloz, doğal kauçuk, reçine v.b bileşikler doğal kaynaklı polimerlere örnektir. Sentetik polimerlere örnek olarak; plastikler, fiberler, elastomerler ve yapıştırıcılar verilebilir. İlk geliştirilen polimerlerden biri olan naylon suni ipeğe benzer; elbise, halat ve yelken yapımında kullanılır. Flor içeren polimer Teflon (politetrafloroetilen) yapışmayan tavalarda ve fırın tepsilerinde kullanılır. Polivinil klorür (PVC) gıda ambalajlarında, hortumlarda ve yer döşemelerinde kullanılır. Bütün olarak polimer endüstrisi büyük bir endüstridir (Petrucci, 2002).

Polimer zincirini oluşturan monomerlerin özellikleri ve zincirlerin birbirleriyle olan etkileşimleri polimerik malzemenin özelliklerini belirlemektedir. Polimerlerin fiziksel özellikleri mol kütleleri ile ilişkilidir. Bu nedenle polimerlerden beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir mol kütlelerine sahip olmaları gerekir. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse bu tip polimerler *oligomer* olarak adlandırılır.

Polimerlerin bu kadar geniş kullanım alanına sahip olmalarının nedeni ;

- Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından
- Ekonomik olarak elde edilmelerinden kaynaklanır.

Polimerlerin özellikleri genel olarak şu şekilde sıralanabilir ;

- Hafiftirler
- Korozyona dayanıklıdırlar
- Yalıtıkandırlar
- Yüksek sıcaklıklarda kullanım için uygun değillerdir
- Hem halkalı hem de çift bağlı yapılar polimerleşir

1.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler kimyasal yapılarına göre organik polimerler ve inorganik polimerler şeklinde sınıflandırılabilirler. Organik polimerler; organik moleküllerden oluşup zincir yapılarına göre karbon zincirli ve heterozincirli olarak ikiye ayrılırlar. Organik polimerler doğal olabildiği gibi sentetik te olabilirler. Organik polimerlere örnek olarak protein, selüloz, polietilen, poliamit, doğal kauçuk verilebilir. İnorganik polimerler ise metal ve ametallerden oluşan polimerlerdir. Polidiklorofosfonitil, bornitrür, silikon inorganik polimerlere örnektir.

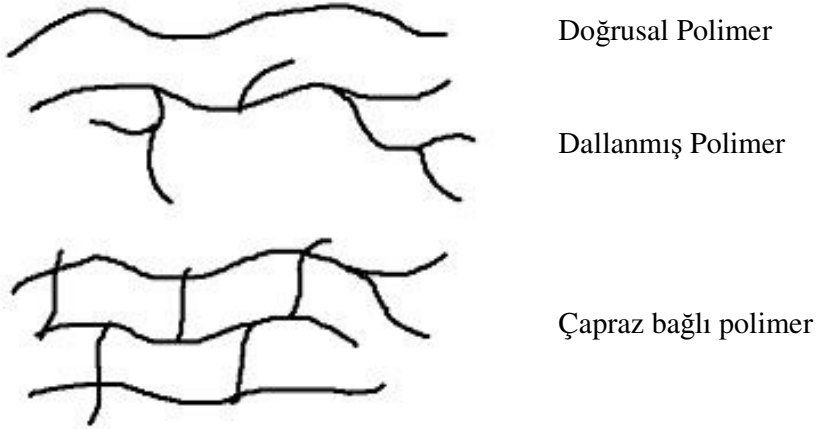
Polimerler mol kütlelerine göre küçük mol kütleli, orta mol kütleli, yüksek mol kütleli ve sonsuz mol kütleli polimerler şeklinde sınıflandırılabilirler.

Polimerler elde edildiği kaynağa göre doğal, sentetik ve yarı-sentetik polimerler şeklinde sınıflandırılabilir. Doğal polimerler, doğada canlıların bünyelerinde oluşan polimerlerdir. Üzerimize giydiğimiz eşyalardan pek çoğu yün, pamuklu (selüloz) doğal polimerik maddelerden veya suni yollarla elde edilmiş olan poliester, poliakrilonitril (yapay ipek) gibi pek çok polimerik üründen oluşur.

Polimerler zincir şekline göre düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olmak üzere üç gruba ayrılabilir.(Şekil 1.1.2.1)

Polimerler yapılarına göre homopolimer, kopolimer şeklinde sınıflandırılabilirler. Homopolimerler tek tür monomerden oluşurken, kopolimerler iki farklı tür monomerden oluşur.

Polimerler mekanik özelliklerine göre; akışkan polimerler, yüksek elastik ya da kauçuğumsu polimerler ve katı polimerler olarak sınıflandırılır. Akışkan polimerlere örnek olarak düşük mol kütleli poliizobütülen, yüksek elastik ya da kauçuğumsu polimerlere örnek olarak polistiren, polivinilalkol ve son olarak katı polimerlere de örnek olarak poliakrilamid verilebilir.



Şekil 1.1.2.1. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir şekilleri.

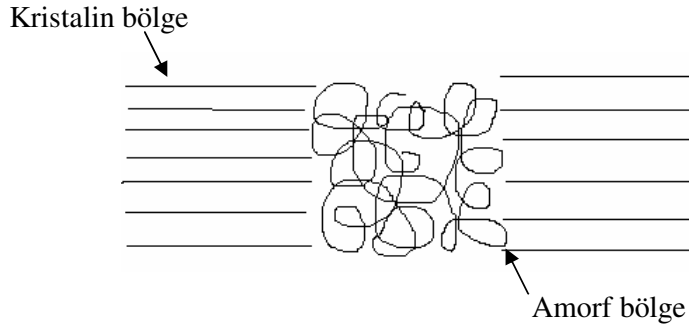
Polimerler sentez yöntemlerine göre de sınıflandırılabilirler. En az iki fonksiyonel grup içeren monomerlerden küçük bir monomerin ayrılmasıyla oluşan poliesterler, poliüretanlar; kondenzasyon polimerleşmesi yöntemiyle sentezlenirken, ısı, ışık, başlatıcı yardımıyla radikal türler oluşturularak elde edilen vinil polimerleri katılma (zincir) polimerleşmesi yöntemiyle sentezlenir.

Polimerler ısısal davranışlarına göre iki grup altında incelenirler.

- termoplastikler
- termosetler

Termoplastikler uzun zincirler şeklinde uzanan doğrusal ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimerik sistemlerdir. Isıtıldıklarında önce yumuşarlar sonra erirler. Isıtılarak kalıpta şekillendirilirler. Termosetler ise yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemlerdir. Isıtıldığında şekilleri değişmez. Yüksek sıcaklıklarda kovalent bağların bozunmasıyla parçalanırlar. Termosetlere örnek olarak bakalit verilebilir.

Polimerler polimer şeklinin düzenlenmesine göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin polimer zincirleri rastgele dağılmış ise amorf polimerler, polimer zinciri düzgün geometrik bir yapıya sahip ise kristalin polimerler meydana gelir. Kristalin yapı polimere sertlik kazandırır. Bir polimerde amorf ve kristalin polimerler bir arada bulunabilir (Şekil 2.2.2). Böyle polimerlere *yarı kristalin polimerler* denir.



Şekil 1.1.2.2. Yarı kristalin polimer örneği

1.1.3. Polimerleşme Tepkimeleri

Bir kimyasal tepkimenin sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olabilmesi için Gibbs serbest enerjisinin azalması gerekir. Serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimleri arasındaki ilişki;

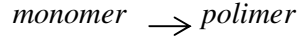
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikte ΔG üç şekilde negatif olabilir;

- Entalpi değişimi azalmalı (ΔH negatif; ısı salan) entropi artmalıdır (ΔS pozitif). Entalpi değişimi artıyorsa (ΔH pozitif; ısı alan) entropi; $T\Delta S > \Delta H$ olacak şekilde artmalıdır (ΔS pozitif).
- Entropi azalıyorsa (ΔS negatif) iç enerji de; $\Delta H > T\Delta S$ olacak şekilde azalmalıdır (ΔH negatif; ısı salan).

Polimerlerin oluşumu ancak üçüncü mekanizmayla açıklanabilir. Çünkü uzun polimer zincirlerinin oluşumu ile gelişi güzel dağılmış monomerler düzenli bir durumda bulunur.

Dolayısıyla,



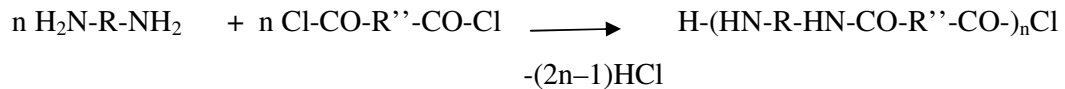
Yönünde entropide bir azalma söz konusudur (ΔS negatif). Bu durumda polimerleşmenin olabilmesi için sistem yüksek enerjili durumdan düşük enerjili duruma geçmelidir. Başka bir anlatımla tüm polimerleşme tepkimeleri ısı salandır(Pişkin, 1987)

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

1.1.3.1. Basamak Polimerleşmesi

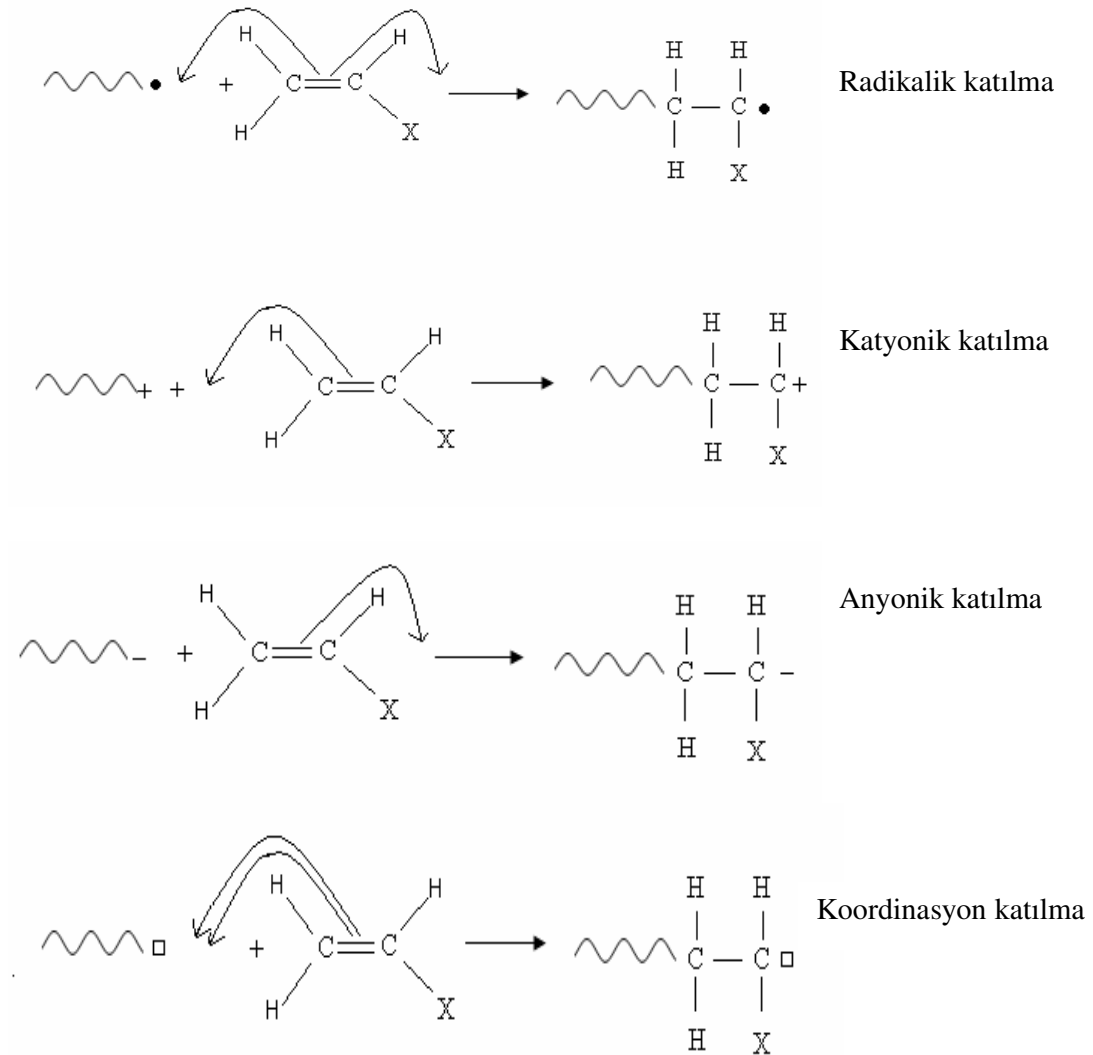
Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin küçük bir molekül çıkararak tepkimeye girmesiyle elde edilir. –OH, –COOH, –NH₂, vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme ve amidleşme gibi tepkimelerle genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂ gibi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

Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve Naylon 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerleşme tepkimeleri de genellikle bu grup içinde değerlendirilir. (Pişkin, 1987). Kondenzasyon tepkimelerine bir başka örnek, diaminler ile dikarboksilik asitklorürler arasında HCl ayrılması sonucu ilerleyen poliamit sentezidir. (Saçak, 2006). Polietilen tereftalat, polibütülen tereftalat, Nylon 66, Nylon 11, fenolplastlar, resoller, novolaklar, fenolik laminantlar, aminoplastlar ve poliüretanlar da örnek olarak verilebilir (Akovalı, 1984).



1.1.3.2. Zincir (Katılma) Polimerleşmesi

Zincir polimerleşmesinde monomerler doğrudan birbirlerine katılarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir polimerleşmesi; serbest radikaller, iyonlar (katyon ve anyon) ya da koordinasyon karmaşık sistemler üzerinden yürüyebilir. Bir vinil monomeri ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizması Şekil 1.1.3.2.1 de gösterilmiştir (Campbell, 1994).



Şekil 1.1.3.2.1. Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları.

Basamaklı bir polimerleşmede, zincir polimerleşmesinden farklı olarak, oluşan tüm tepkimelerin mekanizması aynıdır. Ancak bu tepkimeler değişik türdeki moleküller arasında oluşur. (Akovalı, 1984)

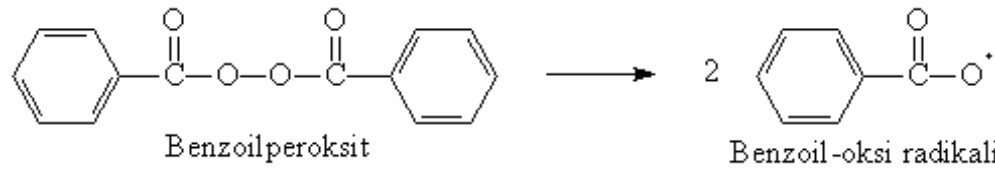
1.1.3.2.1.Serbest Radikalik Katılma Polimerleşmesi

Serbest bir elektron taşıyan kimyasal türlere radikal adı verilir. Serbest radikalik katılma polimerleşmesi; radikallerle yürütülen zincir polimerleşmesidir ve başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamakta gerçekleşir. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler.

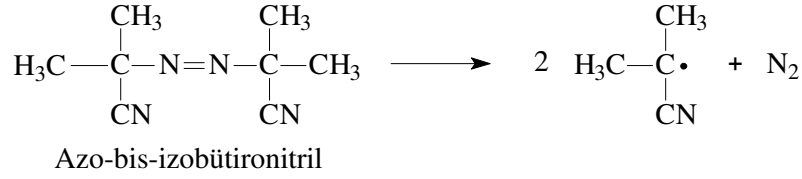
Radikal zincir polimerleşmesinde aktif merkezler; kararlı serbest radikallerin veya kolaylıkla parçalanarak serbest radikaller oluşturan bileşiklerin ortama konması veya herhangi bir şekilde monomerdeki π -bağının homolitik olarak kırılması yolu ile oluşturulur (Ekberov, 1995).

Katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgiler 1920 lerde Staudinger tarafından verilmiş olup 1937’de Flory radikalik polimerizasyonun küçük moleküllü maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediğini öne sürmüştür (Saçak, 2006).

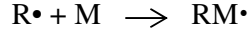
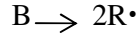
Başlama basamağında monomer molekülleri; kimyasal (başlatıcılar) ya da fiziksel (UV, yüksek enerjili ışınlar, ısı, ışık, ses dalgaları gibi) yollarla etkinleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Bu amaçla izlenen en yaygın yöntem; sisteme dışarıdan kimyasal başlatıcıların eklenmesidir. Başlatıcılar; ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan maddelerdir. İnorganik ya da organik peroksitler (hidrojen peroksit, benzoil peroksit, amonyum persülfat vb.), diazo bileşikleri (azobisizobutironitril, trifenil azo benzen vb.) ve redoks başlatıcılar (alkil ya da aril peroksit ya da hidroperoksitler ile yükseltgenebilen metal iyonları) başlatıcı olarak kullanılmaktadır. En çok kullanılan başlatıcılar, organik peroksitler ile azo bileşikleridir. Bunlardan azo-bis-izobutironitril ve benzoil peroksit en fazla kullanılanlarıdır (Akovalı, 1984). Benzoil peroksit iyi bir başlatıcıdır ve benzen, toluen gibi çözücülerde hazırlanan çözeltileri 70–80°C dolayına ısıtıldığında aşağıdaki tepkimeyle parçalanarak yeterli sayıda benzoiloksi radikali üretir (Saçak, 2005).



Azobisizobutironitril aşağıdaki tepkime ile bir mol azot molekülü ve iki mol siyanopropil radikaline parçalanır. Azo bileşiklerinin bozunma sıcaklıkları düşük, kullanım sıcaklığı aralığı da geniştir. Bu nedenle yaygın kullanılan başlatıcılardır (Saçak, 2006).

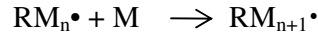
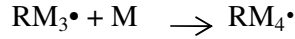
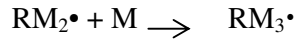
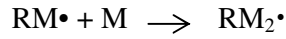


Başlama basamağı tepkimeleri;

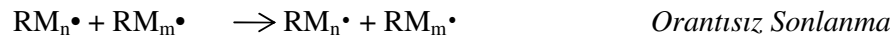


Biçiminde gösterilebilir. B; başlatıcıyı, R•; radikali, M; monomeri ve RM•; monomer radikalini göstermektedir.

Büyüme basamağında, monomer radikaline çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerler katılır ve polimer zinciri hızla büyür. Polimerleşmede büyüme basamağı başlama basamağında oluşan ilk polimerik $M_1\cdot$ radikalinin monomer katarak zincirin uzamasıdır (Akovalı, 1984).



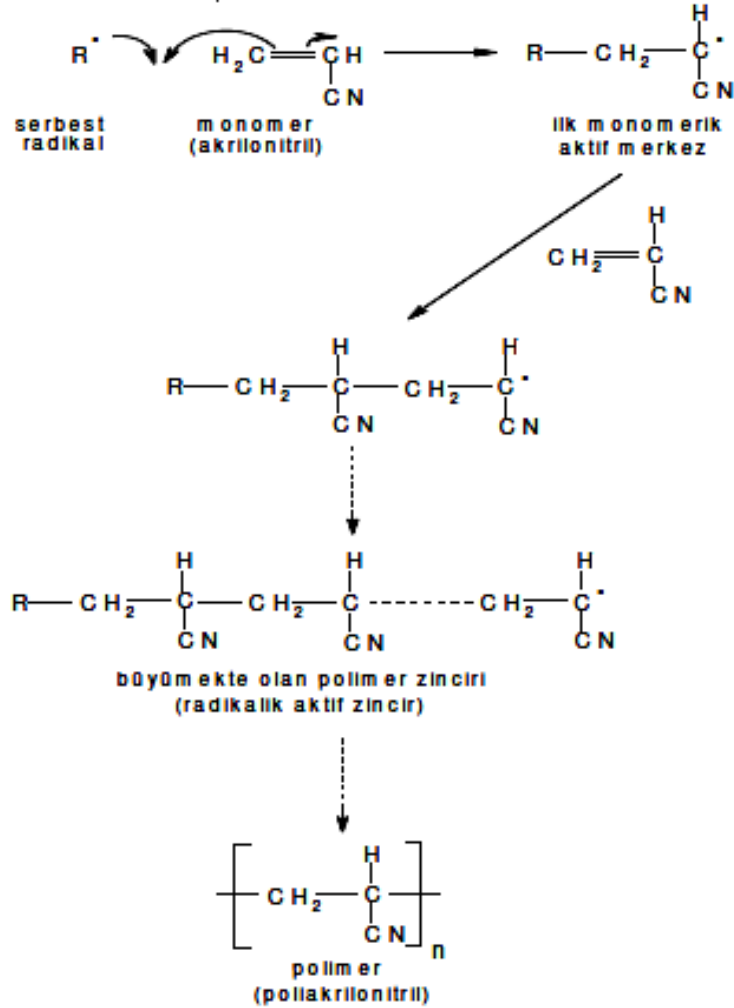
Sonlanma basamağı, büyüyen polimer zincirinin etkinliğini yitirerek ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma; birleşmeyle ya da orantısız olabilir;



Radikaller bimolekül tepkime ile sonlanırlar. Çünkü radikallerin radikal karakterinin giderilmesi ortaklanmamış elektronlarının başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu bakımdan sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir.

Akrilonitril monomerlerinden radikalik polimerleşme tepkimesine göre poliakrilonitril, polimer zincirlerinin oluşumu Şekil 1.1.3.2.1 de gösterilmiştir. Zincir polimerizasyonu ile üretilen önemli ürünler arasında polietilen, polipropilen, polistiren, poli(metil metakrilat), poli(vinil klorür) ve politetrafluoroetilen gibi plastikler; poliizopren,

polikloropren, polibütadien, stiren ve akrilonitrille polibütadien kopolimerleri gibi elastomerler; viniliden klorür ve akrilonitril kopolimerlerine dayanan fiberler sayılabilir (Beşergil, 2003).



Şekil 1.1.3.2.2. Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi.

1.1.3.2.2. İyonik ve Koordinasyon Kompleks Polimerleşmesi

Zincir polimerleşmesi serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyon ve katyonlar) ve koordinasyon karmaşık yapıcı maddeler üzerinden de yürüyebilir. Bir monomerin hangi iyonik mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, vinil monomerindeki yan gruba bağlıdır. Yan grup elektron çekici ise polimerleşme; anyonik, elektron itici ise; katyonik mekanizma üzerinden yürür.

İyonik polimerleşme de serbest radikal polimerleşmesi gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamakları üzerinden yürür. İyonik polimerleşmeyi başlatmak üzere bazik ya da asidik başlatıcılar kullanılır.

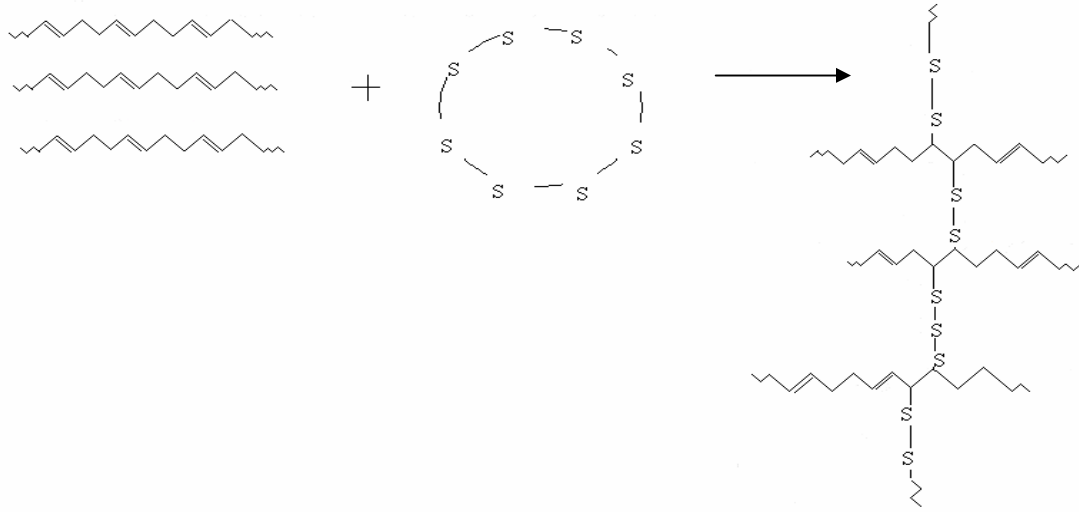
1.1.3.3. Plazma Polimerleşmesi

Su soğunumu ve metal iyonu adsorbsiyonu yüksek polimerik jeller sulu ortamda başlatılan plazma polimerleşmesi ile hazırlanabilir ve bu teknikle elde edilen polimerler yüksek mol kütesine sahiptir. Örneğin bir çapraz bağlayıcı yanında polimerleştirilen poli (2-akrilamit–2-metil-propansülfonikası) polimeri; kuru kütesinin 3000 katı kadar su soğurabilir ve aynı zamanda kobalt, krom gibi ağır metal iyonları ya da bentonit süspansiyonunu mükemmel adsorblama yeteneği vardır. Bunun yanı sıra monomer aktivitesi plazma polimerleşmesi tekniğinde yüksektir. Bu teknikle akrilik asit, metakrilik asit ve akrilamit polimerleşebilmektedir. Akrilonitril ve stiren ise polimerleşmeyen monomerlere örnektir.

İzosiyanat ($R-N=C=O$) grubu içeren polimerler diol ve diamin gibi bileşikler ile polikatılma tepkimesi vererek çaprazbağlı jeller oluşturabilirler ve bu polikatılma tepkimesi sonucu üretan ve üre bağları oluşur. Uygun çaprazbağlayıcılar seçildiğinde diğer fonksiyonel gruplarda bu yolla jel oluşturulabilir. Çapraz bağlamanın polimerleşme ile aynı zamanda yapıldığı yöntemler ile karşılaştırıldığında, bu çapraz bağlanma tekniği ile uniform ağ yapılı jeller hazırlanabilmektedir.

1.1.4. Çapraz Bağlanma ve Çapraz Bağlı Polimerler

1839 yılında Charles ve Nelson Good Year; birbirleri üzerinden kayabilen polimer zincirlerinin birbirlerine kükürt bağları ile bağlanabileceğini keşfettiler. Bu bağları çapraz bağ olarak tanımlayarak yumuşak bir malzemedan sert bir malzeme hazırladılar (Şekil 1.1.4.1) (Saçak, 2006). Yapışkan kauçuğu, az miktarda kükürtle ısıtarak (*vulkanizasyon işlemi*) kullanılabilir elastomere çevirmeyi başardı. (Saçak, 2006).



Şekil 1.1.4.1. Kauçuğun kükürtle vulkanizasyonu.

Çapraz bağlanma sayesinde polimer zincirlerinin düzenli ya da düzensiz olarak bir arada tutulması sağlanır (Şekil 1.1.4.2.). Homopolimerik ya da kopolimerik zincirler; az ya da çok çapraz bağlı durumda bulunabilirler. Polimer zincirlerinin çapraz bağlanması; sentez ortamında bir çapraz bağlayıcının bulunması ile yapılabildiği gibi, bir çapraz bağlayıcı kullanılmaksızın polimer zincirlerinin birbirlerine kimyasal ya da fiziksel bağlanarak gerçekleştirildiği tepkimelerle de sağlanabilmektedir. Çapraz bağ bulunduğu ana zincire benzer türde ya da kullanılan çapraz bağlayıcı nedeniyle farklı türde olabilir. Çapraz bağlayıcı reaktiflere imidoesterler, piridil disülfidler, arilazidler örnek verilebilir. Çapraz bağlayıcılar polimerin türüne göre farklılık göstermektedir (Çizelge 2.4.1.).

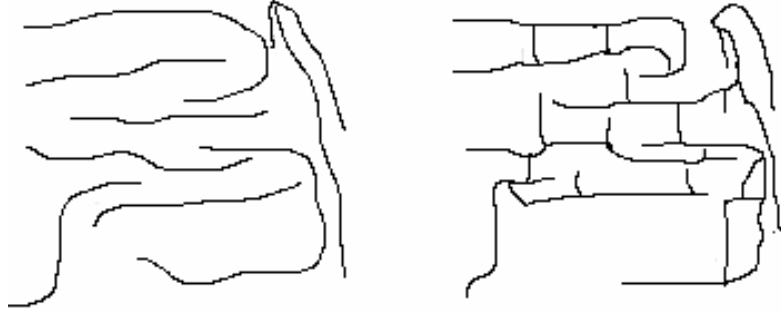
Çizelge 1.1.4.1. Polimerler ve çapraz bağlayıcıları

<i>Çapraz bağlayıcı</i>	<i>Polimer türü</i>
Amin bileşikleri	Halojen ve karboksilik grup içeren polimerler, esterler
Aziridin bileşikleri	Karboksil içerikli polimerler
Di veya polimetilol reçinesi	Nitril, merkpto, karboksil içeren polimerler
Halojen bileşikleri	Amin ve dien polimerleri
Di veya poliizosiyanat bileşikleri	OH, SH, NH ₂ , COOH içeren polimerler
Diol, poliöl ve bisfenol gibi alkoller	Selüloz klorosülfonat ve izosiyanat içeren polimerler
Diepoksi bileşiği	Karboksil, hidroksil, merkpto, klorosülfonat içeren polimerler

Polimerik yapının çözücü ile şişmiş haline *jel* denir (Pişkin 1987). Jel yapıları fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılır. Kimyasal jellerde zincirler kuvvetli kimyasal bağlarla bağlı iken fiziksel jellerde zincirler arası bağlar fiziksel kuvvetlerle oluşmaktadır. Sıcaklık ya da çözücünün değişmesiyle fiziksel jeller homojen bir çözelti oluştururken, kimyasal jellerde yapısal bir değişiklik olmaz (Eiselle, 1990). Sonsuz sayıda monomer içeren çapraz bağlı, ağ yapılı polimerlere *kserojel* denilmektedir.

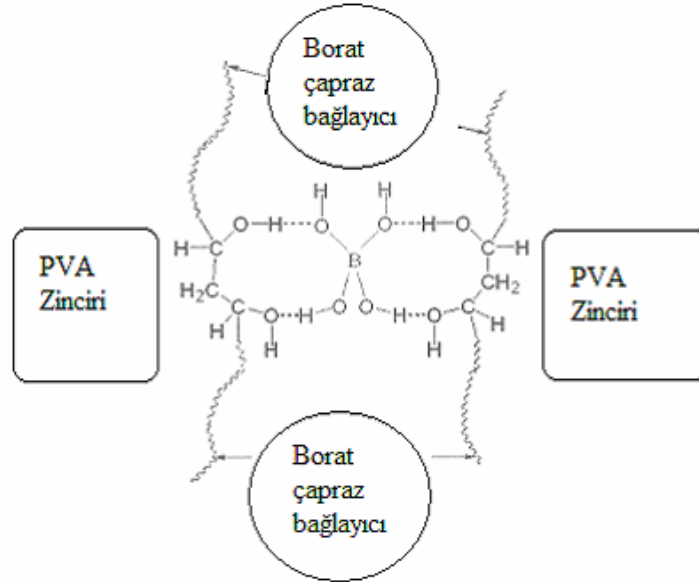
Doğrusal ya da dallanmış polimerler; zincir yapılarına göre polar ya da apolar çözücülerde çözünürler. Dallanmış polimerlerde her dal bir zincire ait iken çapraz bağlı polimerlerde dallar birden fazla zincire aittir ve bu zincirler birbirlerine güçlü kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu nedenle çapraz bağlı polimerler çözücülerinde çözünmezler ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler

Çapraz bağlı polimerler; saf olarak monomerlerden ya da çapraz bağlayıcılarla birlikte kimyasal veya fiziksel olarak kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerleşme süreçleri ile elde edilebilir (Eisele, 1990).



Şekil 1.1.4.2. Polimerlerde çapraz bağlanmanın tipik gösterimi.

Boratlarla birbirine bağlı PVA zincirleri çapraz bağlı polimerlere örnek olarak gösterilebilir (Şekil 1.1.4.3.).



Şekil 1.1.4.3. Çapraz bağlı borat- PVA polimeri.

Çapraz bağlar sayesinde suda çözünebilen PVA zincirleri; suyu tutabilen ancak suda çözünmeyen üç boyutlu bir yapı oluşturur (Baysal, 1994).

1.1.4.1. Polimer Jellerin Özellikleri

Jeller; polimer zincirleri ve çözücüler olmak üzere iki bileşenden oluşur. Ağ yapılı polimer çözücüyü sararak büyük miktarda çözücü içeren bir kap rolü oynar. Genellikle bu jeller ilk bakışta katı ve sıvıların her iki karakteristik özelliğini de gösterir. Çok iyi şişmiş bir jelde küçük çözücü moleküllerinin difüzyon katsayısı çok yüksektir ve bu nedenle jel sıvı gibi davranır. Öte yandan jellere güç uygulandığında şekilleri değiştirilebilir.

Polimerik jeller normal katı ve sıvılardan birtakım özellikleri ve davranışları nedeniyle farklılık gösterirler. Jelin özellikleri; genellikle jeli oluşturan ağ yapılı polimerin yapısal özelliklerine ve ağ yapısı arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Ağ yapılı polimerin hareketliliği çapraz bağlar tarafından kısıtlanır. Öte yandan jeller çok miktarda çözücü tarafından solvatize edildiğinde ise yüksek hareketliliğe sahiptir. Jellerin diğer bir özelliği de üç boyutlu davranabilen ve çok yüksek hareketlilik gösteren makromoleküler yapıda olmalarıdır. Jeller ayrıca içinde kimyasal tepkimelerin yürütüldüğü reaktörler olarak da kullanılabilirler.

Jellerin sınıflandırılması farklı şekillerde yapılabilmektedir.

- i. Üç boyutlu ağ yapısı dolduran sıvılara dayanan sınıflandırma,
- ii. Jel oluşturabilen polimerlere dayanan sınıflandırma,
- iii. Ağ yapılı polimerleri sentezleme yöntemine göre sınıflandırma.

1.1.4.1.1. Sentez Yöntemine Göre Jellerin Sınıflandırılması

Çapraz bağlanma türüne göre jeller; kimyasal bir tepkime sonucu oluşan *kimyasal jeller* ve hidrojen bağı ya da iyonik bağlanma ve polimer zincirlerinin fiziksel olarak dolaşmasının neden olduğu topaklanma sonucu oluşan *fiziksel jeller* olarak ikiye ayrılabilirler. Kimyasal jellerde zincirler kuvvetli kimyasal bağlarla bağlı iken, fiziksel jellerde zincirler arası bağlar fiziksel kuvvetlerle oluşmaktadır. Sıcaklık ya da çözücünün değişmesiyle fiziksel jeller homojen bir çözelti oluştururken, kimyasal jellerde yapısal bir değişiklik olmaz.

Genel olarak kimyasal bağlanma sonucu oluşturulan jeller çözünmez ve bu özellikleri nedeniyle de *tersinmez jeller* olarak adlandırılır. Öte yandan fiziksel jeller; sıcaklık, çözücü bileşimi ve ortam pH'ının değişimi gibi etkiler sayesinde tersinir davranış gösterirler ve bu özellikleri nedeniyle de *tersinir jeller* olarak adlandırılırlar. Pek çok doğal polimer bu gruba girer. Kimyasal bağlanma ile bir ağ yapısı oluşturulduğunda, polimer zincirleri dallanarak çapraz bağlanır ve bu şekilde çapraz bağlanma noktaları oluşur. Öte

yandan doğal içerikli fiziksel jellerdeki çapraz bağlanmada ise; polimer zincirleri mikro kristallerin oluşumu ile birbirine bağlanır.

1.1.4.1.1.1. Kimyasal Jeller

Kimyasal bağlanma ile ağ yapı oluşturulmasında çapraz bağlanma; polimerleşme tepkimesi ile aynı anda gerçekleştirilir ya da doğrusal polimer zincirleri oluşturulduktan sonra kimyasal bir tepkime aracılığıyla sağlanır. İkinci yöntemde; divinil bileşiklerinin bulunduğu ortamda gerçekleştirilen katılma polimerizasyonu (radikalik polimerleşme, anyonik polimerleşme, katyonik polimerleşme vb...) ya da çok fonksiyonlu bileşiklerin polikondenzasyonu ile çapraz bağlı yapıların oluşturulması gerçekleştirilmektedir. Zincir polimerleşme tepkimesinde genellikle radikalik polimerleşme tepkimelerinden yararlanır. Radikalik polimerleşme tepkimelerinde genellikle başlatıcılar kullanılmakta olup ışık, yüksek enerjili, ışıma ve plazmadan da yararlanır.

1.1.4.1.1.1.1. Kondenzasyon Polimerleşme Tepkimesi ile Çapraz Bağlanma

Bu yöntemde fonksiyonlu monomerler kullanılarak polikondenzasyon polimerleşmesinden yararlanarak jeller hazırlanır. Polikondenzasyon tepkimesinde polimerler genellikle moleküller ağ yapılar oluşturur ve mol kütleleri sonsuz olduğunda jeller oluşur. Örneğin; etilen glikol ve adipik asit gibi iki fonksiyonlu monomerlerin polimerleşme tepkimelerinde doğrusal polimerler oluşur. Bunun yanı sıra gliserin gibi üç fonksiyonlu monomerlerden daha çok fonksiyonel grup içeren birtakım monomerler kullanılarak da ağ yapılı jellerin oluşturulması mümkündür. Gliserin gibi üç fonksiyonlu bir molekül ve süksinik asit gibi iki fonksiyonlu bir molekül etkileştirildiğinde üç boyutlu ağ yapılı bir jel oluşur. Yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olması nedeniyle bu tür jeller alkid reçineleri (termoset reçineleri) olarak bilinir. Örneğin gliserin, laurik asit ve ftalik asitin tepkimesi sonucu oluşturulan jel; bir kalıplama malzemesi olarak kullanılmaz ancak kaplama işlemlerinde genellikle kullanılır. Şu ana kadar sözü edilen kondenzasyon tepkimelerinde ester bağlarının oluşumu söz konusudur. Ancak amit bağları oluşturularak da jellerin sentezi mümkün olabilmektedir. Örneğin; diamin bileşikleri ve trikarboksilik asitin kondenzasyon tepkimesi sonucu hazırlanan jel filmler; ters osmoz filmleri olarak kullanılmaktadır.

1.1.4.1.1.2. Radikalik Başlatıcılar ile Gerçekleştirilen Çapraz Bağlanma

Çözücü ortamında bulunan monomerin çapraz bağlayıcı ve başlatıcı yanında polimerleşmesi sonucu jellerin sentezi mümkün olabilmektedir. Vinil monomerlerinin divinil bileşikleri yanında polimerleştirilmesi bu duruma örnek olarak gösterilebilir. EGDMA ve MBA sık kullanılan çapraz bağlayıcılardır. Düşük sıcaklıklardaki polimerleşme tepkimelerinin başlatılmasında genellikle redox başlatıcılar kullanılır. Radikalik başlatıcılar için radikallerin oluşumunu sağlayan uygun bir sıcaklık değeri söz konusudur. Bu nedenle başlatıcılar; yüksek sıcaklık başlatıcısı, normal başlatıcı, düşük sıcaklık başlatıcısı (redox başlatıcı), çok düşük sıcaklık başlatıcısı gibi tanımlar alırlar ve jel sentezi koşullarına uygun başlatıcının seçimi çok önemlidir. Uniform ağ yapılı jeller hazırlanırken monomer ve çapraz bağlayıcının reaktivite oranlarının (r) yakın olmasına dikkat edilmelidir. Random (rastgele) polimerleri için kopolimer reaktivite oranları $r_1 = r_2 = 1$ olan monomerlerin seçimi idealdir. Öte yandan bu durumu sağlayan monomerleri bulmak o kadar da kolay değildir. Genellikle birbirine yakın reaktivite oranı değerlerine sahip bir monomer ve çapraz bağlayıcı çifti bulunabilmektedir. r değerlerinin birbirine eşit olması durumunda polimerleşme derecesi düşer. r_1 ve r_2 değerleri arasındaki fark arttıkça polimerleşme derecesi artar. r_1 ve r_2 değerleri arasındaki farkın büyük ya da küçük olması ise çapraz bağ yoğunluğu ve çapraz bağ dağılımını etkiler.

1.1.4.1.1.3. Yüksek Enerjili Işınm (Radyasyon) ile Çapraz Bağlanma

Radyasyon polimerleşmesinde girişimciliği yüksek ancak verimi düşük bir ışını ve girişimciliği düşük ancak verimi yüksek bir elektron çifti kullanılır. 2-hidroksietil metakrilat, vinilpirolidon ve akrilamid gibi hidrojelik monomerlerin yüksek enerjili ışınlarla polimerleştirilmesi mümkündür. Radyasyon polimerleşmesinin pek çok avantajı bulunur;

- ✓ Uniform bir jel oluşturmak için kimyasal başlatıcılara gerek yoktur,
- ✓ Biyoaktif türlerin etkinliklerinin kaybolmaması için düşük sıcaklıklarda polimerleşme mümkündür,
- ✓ Tekrarlanabilirliği yüksektir,
- ✓ Temiz jeller elde edilir,
- ✓ Ekonomiktir.

Bununla birlikte bu tür polimerleşmede monomer tipine bağlı olarak polimerleşme ya da zincirlerin çapraz bağlanması gerçekleşmeyebilir. Gama ışınları ile sulu ortamda doğal kauçuk, poliakrilat, polistiren, polietilen, poli(metil-vinil eter), polivinilalkolün çapraz

bağlanması mümkündür. Radyasyon ile su moleküllerinin ayrışarak radikalleri oluşturduğu ve oluşan bu radikalik polimer zincirlerinin birbirine bağlanarak çapraz bağlı yapıyı oluşturduğu düşünülmektedir. Radyasyon ile çapraz bağlanma; ışınlama koşulları (doz, ışınlama hızı, örnek miktarı, sıcaklık, basınç vs.) ve polimerin özelliklerinden (çoklu bağlar içermesi vs...) etkilenir.

1.1.4.1.1.4. Foto (ışık etkisi) Polimerleşme ile Çapraz Bağlanma

Işık kullanılarak gerçekleştirilen iki polimerleşme yöntemi bulunmaktadır. Birinci yöntemde; vinil monomerlerinin soğurum yaptığı dalga boyundaki ışık kullanılarak, bir çapraz bağlayıcı yanında monomerin polimerleşmesi söz konusudur. Foto başlatıcılar; UV ya da görünür bölge ışığı ile etkileşebilen radikaller oluşturan bileşikler olup, peroksitler ve azo bileşikleri bu gruba girer. İkinci yöntemde; foto başlatıcı ile ışığın etkileşimi söz konusudur. Işık kullanılarak jellerin oluşumu kütle(yığın) elde edilmesi açısından verimli değildir. Ancak tepkime düşük sıcaklıklarda ilerler. Bu nedenle ısı ile etkinlikleri değişebilen enzim gibi türlerin tutuklanmasında iyi bir polimerleşme türüdür.

Bu yöntem; büyük miktardaki çapraz bağlanmaya ve buna bağlı olarak da düşük şişme oranına sahip jellerin hazırlanması için uygundur. Bu teknikle hazırlanan suda çözünebilen polimerlere örnek olarak; kromik asit, bisazidler ve diazo reçineleri ile foto çapraz bağlı poli(N-vinil piroldon) ve poli(vinil alkol)-stiren bazolium tuzu gibi foto duyarlı polimerlerin dimerleşerek çapraz bağlı oluşturdukları yapılar verilebilir.

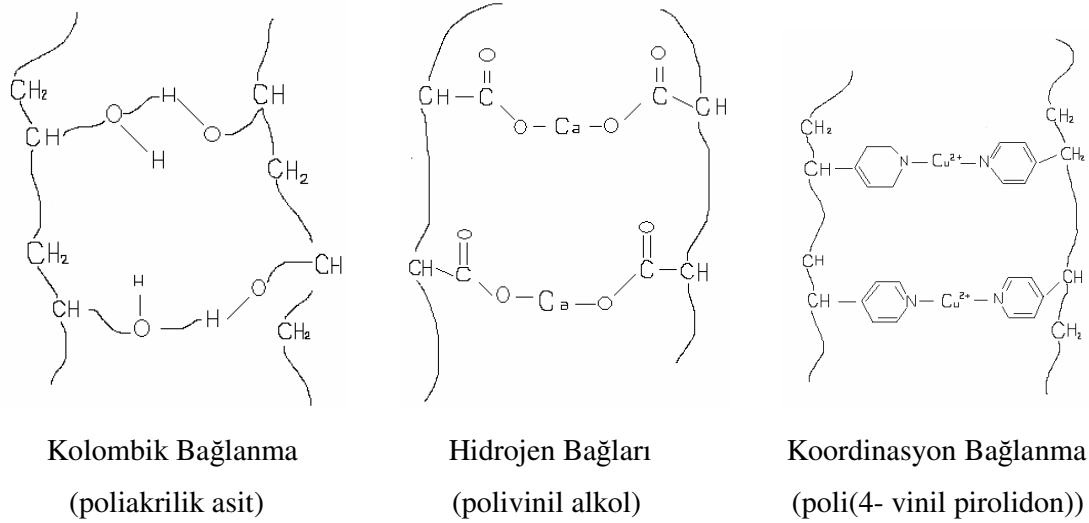
1.1.4.1.1.5. Plazma ile Çapraz Bağlanma

Polietilen, politetrafloretillen ve naylon gibi polimerlerin yüzeyleri ultra ses dalgaları ile uyarılmış inert bir gaz ile etkileştirilerek çapraz bağlanmaları sağlanabilmektedir. Bu yöntem kaplama işlemi olarak da bilinir ve çapraz bağ yoğunluğu yüksek, çözücü ilgisi düşük jellerin hazırlanması için uygundur. Ayrıca polimerik yüzeylere yapışkanlık özellik kazandırılması amacıyla da uygun bir çapraz bağlanma tekniğidir.

1.1.4.1.1.2. Fiziksel Jeller

Hidrojen bağı, iyonik bağ ya da şelat yapı oluşturularak polimer zincirlerinin fiziksel olarak çapraz bağlanması mümkündür (Şekil 1.1.4.1.1.2.1.). İkincil etkileşimler kullanılarak ağ yapılarının oluşumu sağlanabilmektedir. Ancak bu tip jeller ortamın pH, iyonik şiddet ve türü gibi değerlerinin değişmesi sonucu oluşan sol jel geçişleri nedeniyle kararsızdırlar. Sol jel geçişleri; tersinir olarak birbirlerine dönüşebilen sol ve jel durumlarını

göstermektedir ve sollar akıcı çözücülerdeki koloidal dispersiyonlardır. Agar ve jelatin sulu çözeltilerinin sıcaklığı düşürüldüğünde jel, sıcaklık tekrar arttırıldığında ise tekrar sol oluşur. Bu nedenle bu tür jeller; tersinir jeller olarak bilinmektedir.



Şekil 1.1.4.1.1.2.1. Fiziksel jellere örnekler.

1.1.4.1.1.2.1. Hidrojen Bağlarıyla Çapraz Bağlanma

Dondurarak kurutma tekniği (liyofilizasyon) kullanılarak polimer zincirleri arasında hidrojen bağları oluşturulduğunda mekanik ve su tutma özellikleri mükemmel olan jeller hazırlanabilmektedir. Bu jellerin oluşumuna örnek olarak; tümüyle sabunlaşmış polivinil alkolün liyofilizasyonu ile oluşturulan jeller gösterilebilir. Bundan başka polimetakrilik asit – polietilen glikol ya da poliakrilik asit - polivinil alkol çifti gibi iki farklı polimer arasında hidrojen bağları ile oluşan karmaşık yapılar şeklinde de jeller oluşabilmektedir.

1.1.4.1.1.2.2. İyonik Bağlarla Çapraz Bağlanma

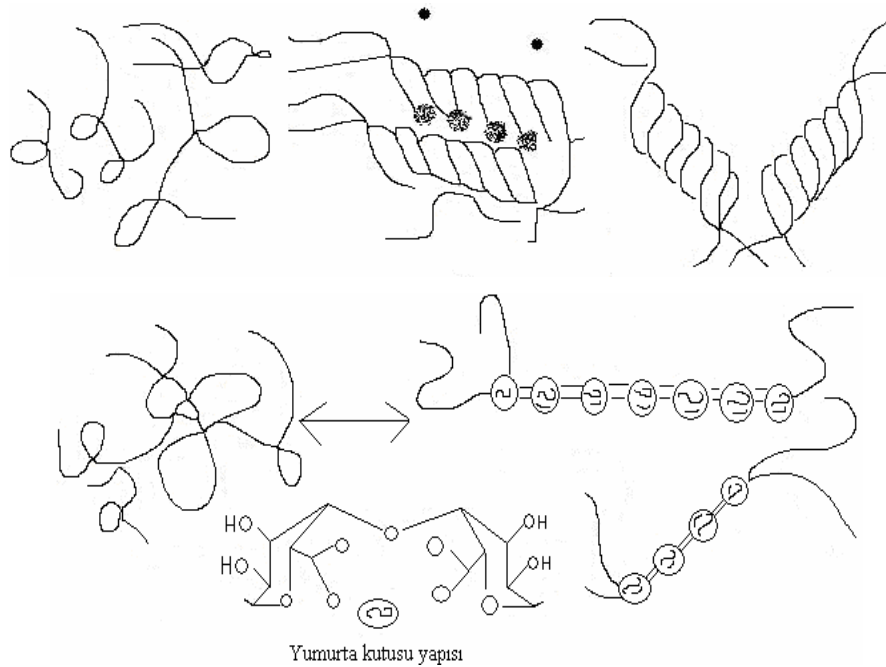
Zıt yüklere ait iki tür polielektrolit çözeltinin karıştırılması ile polielektrolit karmaşık bir jel oluşabilmektedir. Jel oluşumu; çözücü türüne, iyonik şiddete, pH ve polimer derişimine bağlıdır. Polielektrolit türlerin yük değişimleri ile bu parametrelerin optimize edilmesi sonucu jelin şişme derecesi ve dayanımı gibi özelliklerin istenilen duruma getirilmesi mümkündür. Polikasyon ve polianyon türlerin oranı 1:1 olduğunda nötral bir jel oluşur. Polielektrolit karmaşık jeller uygun bir oranda hazırlanmış su-organik çözücü-su üçlü karışımında çözünebildiği için bu tür jellerden kaplama işlemi ile filmlerin hazırlanabilmesi mümkündür.

1.1.4.1.1.2.3. Koordinasyon Bağlarıyla Çapraz Bağlanma

Poliakrilik asit gibi polikarboksilik asitler ya da polistiren sülfonik asit gibi kuvvetli asidik polimerlerin alkali toprak metal iyonları ile bağlanarak oluşturdukları jeller bu tip çapraz bağlanmaya örnek olarak gösterilebilir. Bu bağlanma; metal iyonları ile şelatlar arasındaki doğrudan bağlanmadan çok, hidrate olmuş su molekülleri aracılığıyla oluşur ve bağın kuvveti hidrat yapısının çapıyla ilişkilidir. Hidrasyon çapı küçüldükçe artan statik etkileşim nedeniyle jel oluşumu daha da kolaylaşır. Jelleşme; polimerin mol kütlesi, derişimi, çapraz bağlanma tepkimelerine neden olan çözelti türü ve tuzun derişimine de bağlıdır. Polimer derişimi düşük olduğunda ya da polimerleşme derecesi yeterince büyük olmadığında jel oluşmayabilir.

1.1.4.1.1.2.4. Heliks Oluşumuyla Çapraz Bağlanma

Agar, jelatin, agaros, arjinik asit ve karreganın jelleşmesine heliks oluşumlarının neden olduğu düşünülmektedir. Buradaki jelleşme; ısıyla sol-jel geçişinin neden olduğu jelleşmedir. Örneğin; uygun derişimde hazırlanmış jelatinin sulu çözeltisi soğutulduğunda çözelti viskozitesi artar ve 25 °C de sol-jel geçişinin başlaması ile jelleşme başlar. Bu jeldeki çapraz bağlanmaya; jelatindeki pirolin NH grubu ile komşu hidroksi pirolindeki peptidin CO grubu arasında oluşan hidrojen bağının neden olduğu ve yapının ısıl olarak kararlı, heliks jeli şeklinde olduğu düşünülmektedir. (Şekil 1.1.4.1.1.2.4)



Şekil 1.1.4.1.1.2.4 Helix oluşumunun gösterimi.

Polisakkarit yapısındaki arjinik asit; polielektrolit olup, iki üronik asidin blok kopolimerinde oluşmuş bir yapıdır ve üç adet yapı birimi vardır. Bu jel; iki polisakkarit zincirinin kalsiyum iyonları ile bağlanması sonucu oluşur ve oluşan yapı yumurta kutusunu andırır. Kırmızı deniz yosunundan elde edilen ve polisakkarit yapısında olan karreganın jelleşme mekanizmasında; önce polimer zincirleri arasında bağlar oluşur, daha sonra oluşan bu helix yapılar bükülerek çift helix yapıları oluşturur. İkili helix yapılar; K^+ gibi karşı iyonlar ile etkileşerek çapraz bağlı yapıyı oluşturur.

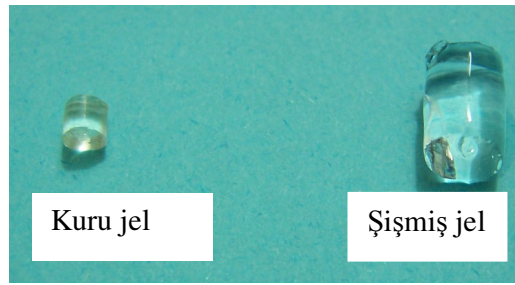
1.1.4.1.1.2.5. Hidrofobik Etkileşimlerle Çapraz Bağlanma

Yumurta ve serum albumini proteinlerinin jelleşmesinin hidrofobik yan zincirler aracılığıyla oluştuğu düşünülmektedir (Osado ve Yoshihito, 2001).

1.2. HİDROJEL

Üç boyutta çapraz bağlı ve yapılarına su alarak şişme eğilimi gösteren ağ yapılı polimerlere *hidrojel* denir.(Wichterle, 1964; Peppas,1986). Hidrojeller yapılarında kendi kütlelerinin en az %20'si kadar su alma yeteneğine sahiptirler.

Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincir ya da yan dallarında -OH,-NH₂, -SO₃, COOH ve -CONH₂ gibi hidrojen bağı oluşturabilme özelliğine sahip, su sever grupların bulunması gerekir. Bu gruplar nedeniyle bağı duruma geçen su jelin hacminin ve kütesinin artmasını sağlar ve jel şişmeye başlar. Jeldeki su sever grupların artmasıyla jelin şişmesi de artar. Kuru ve şişmiş haldeki jel Şekil 3.1 de gösterilmiştir.



Şekil 1.2.1.Kuru ve şişmiş jel gösterimi.

Hidrojeller polimer iskeleti boyunca spesifik fonksiyonel gruplarından dolayı fiziksel koşullara karşı duyarlıdır. Bu duyarlılık; hidrojellerin şişme ve büzülme davranışları olarak ortaya çıkar. Buldukları ortamın pH, sıcaklık, iyonik şiddet, manyetik alan, elektriksel iletkenlik gibi özelliklerinin değişimine bu şekilde yanıt verebilen hidrojeller *ışık, zeki, akıllı hidrojeller* olarak bilinir.(Ekici ve ark., 2006)

Hidrojellerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için spektroskopik ve ısıl özelliklerinin bulunması yanında şişme davranışı, şişme kinetiği ve ağ yapı özelliklerinin de araştırılması gerekir.

1.2.1.Hidrojel Çeşitleri

Hidrojeller dört ayrı grupta sınıflandırılabilir.

- Hopolimer hidrojeller; tek tipteki hidrofilik monomerlerin çapraz bağlanmasıyla oluşmuş yapılardır
- Kopolimer hidrojeller; iki farklı tipteki monomerlerin çapraz bağlanmasıyla oluşur. Monomerlerden en az birinin hidrofilik yapıda olması gerekir.

- IPN (iç içe geçmiş ağ yapılı) hidrojeller; en az iki tür hidrojelik polimer zincirlerinin üç boyutlu ağ yapı oluşturacak şekilde, tam ya da yarı çapraz bağlanması ile oluşan yapılardır.

1.2.1.1. Hidrojellerde Şişme Davranışı ve Difüzyon Türü

Çapraz bağlı ağ yapılı hidrojeller su ortamına konulduktan sonra, suyun yapıya girmesi ile jelde şişme başlar. Belirli bir süre sonra suyun jele girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum; en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur. Jel örneğinin içindeki suyun farklı şekillerde bulunduğu bilinmektedir. Ağ yapıya çok yakın olan ve ağ yapı ile kuvvetli etkileşimde bulunan çok düşük sıcaklıklarda bile dondurulamayan su, ancak -10 °C ve -20°C sıcaklık değerlerinde donabilen bağlı su (ara yüzey suyu)ve bu bağlı suyun özellikleri dışında kalan ve normal suyun özelliklerine sahip olan serbest su (serbest su ya da kütle suyu). Jelin bulunduğu ortamda çözücü bileşimlerinin değişimi ve elektriksel alan uygulanması jelde faz geçişlerine neden olabilmektedir.

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması da önemlidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri uygun çözücüye konulan polimerin kütledeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur. Kütlece şişme değeri (%S) aşağıdaki eşitlikle bulunur;

$$\% S = \frac{m_t - m_o}{m_o} \times 100$$

Eşitlikte m_0 ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, m_t ; t süre sonraki şişmiş polimer kütleleridir. Denge durumuna ulaşıldığında şişmiş polimer en büyük şişme değerine sahiptir.

Jelin dengedeki sıvı içeriği (%DSİ);

$$\% DSİ = \frac{m_d - m_o}{m_d} \times 100$$

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikte m_d ; polimerin dengedeki ıslak kütlelerini, m_0 ; kuru haldeki kütlelerini göstermektedir.

Şişme denemeleri sonucu oluşturulan şişme eğrileri bir hiperbole benzeyen polimerlerin şişme kinetiği ikinci dereceden varsayılır ve ;

$$\frac{dS}{dt} = k_{\text{ş}} (S_{\text{mak}} - S)^2$$

eşitliği uygulanır. Eşitlikte dS/dt ; şişme hızını, S_{mak} ; jelin maksimum şişme değerini, S ise; t anındaki şişme değerini göstermektedir.

Eşitliğin $t = 0$ için $S = 0$ ve $t = t_{\text{den}}$ için $S = S_{\text{mak}}$ sınır koşullarında integre edilmesiyle;

$$\frac{t}{s} = A + Bt$$

eşitliği elde edilir. Eşitlikte $A=1/S_{\text{mak}}^2$ $kş$; başlangıç hızının tersi, $B = 1/S_{\text{mak}}$ ise en büyük şişme değerinin tersi ve $kş$; şişme hız sabitini göstermektedir.

Polimerik yapıların şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği;

$$F = m_t / m_d = k t^n$$

eşitliği yardımıyla incelenmektedir. Bu eşitlikte m_t ; t anında jelin içerdiği çözücü kütlesi, m_d ; dengedeki jelin içerdiği çözücü kütlesi, n ; çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli, k ; jelin ağ yapısına bağlı olarak değişen bir sabiti göstermektedir. F , şişme kesri olarak tanımlanır.

Çözücünün difüzyon hızı ve polimer çözücü sisteminin durulma hızı polimerde şişmeyi denetleyen iki önemli parametredir. Difüzyon türü ve mekanizması bu parametrelere bağlı olarak şu şekilde sınıflandırılabilir.

- i. Fick tipi difüzyon (Durum I): Durulma hızının difüzyon hızından daha büyük olduğu ve denge şişme değerine kısa sürede ulaşıldığı difüzyon türüdür ($n < 0,5$).
- ii. Fick tipi olmayan ya da anormal tip difüzyon (Durum III): Şişme üzerinde difüzyon ve durulmanın aynı anda etkin olduğu difüzyon türüdür ($0,5 < n < 1$).
- iii. Süper durum II (Durum II): Difüzyon hızının durulma hızından daha büyük olduğu difüzyon türüdür ($n=1$).

Şişme kinetiğinin incelenmesinde önemli olan parametrelerden birisi de difüzyon katsayısıdır. Silindirik geometrideki yapılar için difüzyon katsayısı D ;

$$k = (D/\pi a^2)n$$

eşitliği yardımıyla bulunur. Eşitlikte a ; jelin yarıçapıdır.

Difüzyon türünün belirlenebilmesi için n parametresinin bilinmesi gerekir. Difüzyon üsteli n , şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve jele giren çözücü kütlesinin % 60 lık kesimini oluşturduğu ($F < 0.60$) ana dek geçen zaman aralığında $\ln F - \ln t$ doğrusunun eğiminden bulunabilmektedir. Bulunan bu değerler aynı zamanda difüzyon katsayısının hesaplanmasında da kullanılır.

1.2.2. Hidrojellerde Ağ Yapı Parametrelerinin Bulunması

Hidrojellerin ağ yapılarının karakterizasyonu; düzenli, düzensiz, az ya da çok çapraz bağlı ve kusurlu ağ yapı oluşması gibi olasılıklar nedeniyle oldukça karmaşık ve zor bir işlemdir. Ağ yapıdaki bu özelliklerden dolayı çapraz bağ yoğunluğu ve çapraz bağlar arası mol kütlelerinin yalnızca ortalama değerleri kuramsal ya da deneysel olarak bulunabilmektedir. Bu yöntemler;

- Şişme deneyleri
- Kimyasal yöntem
- Dinamik mekanik deneyler
- Elastik modül yöntemi
- Sürünme deneyleri
- Camsı geçiş sıcaklığının değişmesidir.

Polimerik ağ yapıların çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesinde en çok kullanılan kuramlar; denge şişme kuramı ve kauçuksal elastikiyet kuramıdır.

Ağ yapılı nötr polimerlerin şişmesine ilişkin denge şişme kuramına göre; bir çözücü içindeki ağ yapılı polimer, şişme potansiyeli ve elastiklik potansiyeli olarak tanımlanan polimer ile çözücü arasındaki etkileşimlere bağlı olarak belirli bir sınırdeğere (dengeye) kadar şişer. Şişme ve elastiklik potansiyeli, dengeye ulaşıldığında, birbirine zıt yönde ve eşit değerde olur.

Şişmiş bir ağ yapının molar serbest enerjisi, ΔG ;

$$\Delta G = \Delta G_m + \Delta G_e$$

şeklinde. Burada ΔG_m ; polimer ile çözücünün karışması sırasındaki serbest enerji değişimi, ΔG_e ; şişme süresince ağ yapının elastik enformasyonuna dayanan serbest enerji değişimidir.

Polimer ile termodinamik olarak iyi bir nötral çözücünün karışması sırasındaki entropi ve entalpideki değişim ise,

$$\Delta H_m = RT\chi v_s$$

$$\Delta S_m = -R \left[\ln(1 - v_s) + \left(1 - \frac{1}{v_s}\right) \right]$$

eşitlikleri ile verilir (Tager 1978). Bu eşitliklerde v_s ; şişmiş jeldeki polimerin hacim kesri, r ; jeldeki zincir sayısı, χ ; Flory – Huggins çözücü- polimer etkileşim parametresi, R ; ideal gaz sabiti, T ; mutlak sıcaklıktır.

Son iki eşitlik yardımıyla serbest karışma enerjisi, ΔG_m , bulunabilir.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m = RT \left[\ln(1 - v_s) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)v_s + \chi v_s^2 \right]$$

Bu eşitlik Flory –Huggins eşitliği olarak bilinmektedir. Zincir sayısı, $r \gg 1$ ise, bu eşitlikteki $1/r$ terimi ihmal edilebilir ve bu eşitlik şu şekle dönüşür:

$$\Delta G_m = RT [\ln(1-v_s) + v_s + \chi v_s^2]$$

Ağ örgüde depolanmış elastiklik enerjisi,

$$W = -T\Delta S_e = \frac{1}{2} NkT (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

ile verilir (Eiselle, 1990). Bu eşitlikte N; çapraz bağlı ağ örgünün birim hacmindeki zincir sayısını , λ ; genişleme katsayısını göstermektedir. İzotropik şişme için ($\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda$)

$$W = 1/2 NkT (3 \lambda^2 - 3) = 3/2 NkT (\lambda^2 - 1)$$

biçimini alır.

Şişmiş polimerin birim hacmi, hacim kesri türünden gösterilirse,

$$\lambda^3 = \frac{1}{v_s} \text{ ya da } \lambda = v_s^{-1/3} = (1 + n_1 V_1)^{1/3}$$

Ve bu eşitlik yukarıdaki eşitlikte yerine yazılırsa,

$$W = \frac{3}{2} NkT ((1 + n_1 V_1)^{1/3} - 1)$$

eşitliği bulunur.

Ağ örgüde depolanmış elastiklik enerjisinden kaynaklanan serbest enerji değişimi,

$$\Delta G_s = \frac{\partial W}{\partial n_1} = NkTV_1 v_s = \frac{dp}{Mc} RTV_1 v_s^{1/3}$$

olur. Burada dp; polimerin yoğunluğu , $\overline{M_c}$; çapraz bağlar arasındaki polimer zincirlerinin sayıca ortalama mol kütlesi, V_1 ; çözücünün molar hacmi, n_1 ; çözücünün mol sayısıdır.

Şişmiş bir ağ yapının molar serbest enerjisi , ΔG_m ve ΔG_e ' nin toplamından,

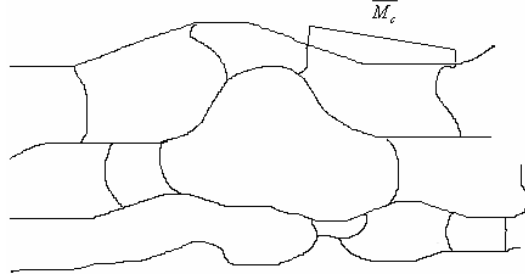
$$\Delta G = RT \left[\ln(1 - v_s) + v_s + \chi v_s^2 + \left(\frac{dpV_1}{Mc}\right)v_s^{1/3} \right]$$

bulunur. Şişme dengeye ulaştığında $\Delta G = 0$ olur ve bu eşitlik çapraz bağlar arası sayıca ortalama mol kütlesine göre düzenlenirse,

$$\overline{M_c} = -V_1 dp \frac{v_s^{1/3} - v_s / 2}{\ln(1 - v_s) + v_s + \chi v_s^2}$$

eşitliği bulunur. Çapraz bağın az veya çok olmasını karakterize eden sınır değer, “çapraz bağlar arasında kalan molekül zincirinin ortalama molekül kütlesi” ile verilir ve $\overline{M_c}$ ile

gösterilir (Şekil 3.2.1)(Akova, 1984). Bu eşitlik kullanılarak çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu için oldukça önemli ve çapraz bağ yoğunluğu ile doğrudan bağlantılı olan çapraz bağlar arası sayıca ortalama mol kütlesi bulunur. Bu parametre çapraz bağlı polimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerine önemli derecede etki eder (Saraydın ve diğ.2004).



Şekil 1.2.2.1. Çapraz bağlı bir polimerde \overline{M}_c nin gösterimi

Polimerin hacim kesri v_s ise,

$$v_s = Q^{-1} \quad Q = \frac{m_s / ds}{mp / dp}$$

eşitlikleri ile bulunur ve \overline{M}_c ' nin hesaplanmasında kullanılır.

Polimerik ağ yapıların çapraz bağ yoğunluğunun bilinmesi, bu maddelerin mekanik ve fiziksel özelliklerine etkisi ve pratik uygulamalardaki davranışlarından dolayı önemlidir.

Çapraz bağ yoğunluğu (q), çapraz bağlı birimlerin mol kesri olarak tanımlanır ve

$$q = M_0 / \overline{M}_c$$

eşitliğinden hesaplanır. Burada M_0 ; tekrarlanan birimin mol kütlesini, \overline{M}_c , çapraz bağlar arasında kalan molekül zincirinin ortalama molekül kütlesini gösterir (Saraydın ve ark., 2002). Polimerlerdeki çapraz bağlar arasında tekrarlanan birim sayısı (N);

$$N = \overline{M}_c / M_0$$

eşitliği ile hesaplanır.

Polimerik zincirin başlangıçtaki uçtan uca uzunluğu r_f ve şişmiş durumdaki uçtan uca uzunluğu r_0 ,

$$r_f = l\sqrt{N} \quad \text{ve} \quad r_0 = Cnr_f^2$$

eşitlikleri ile verilir. Bu bağıntıdaki l ; C-C arasındaki bağ uzunluğudur. C_n ise polimere özgü karakteristik bir sabittir.

Ağ örgülü yapılar için önemli diğer bir parametre de gözenek (mesh) büyüklüğü ve gözeneklilik oranı (porozite) dir. Mesh büyüklüğü (ζ);

$$\zeta = v_s^{-1/3} r_0$$

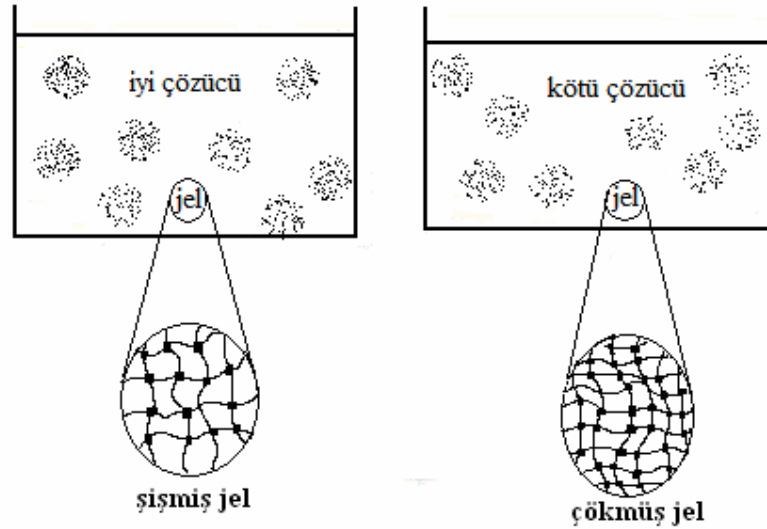
Porozite;

$$P = V_d / (1 - V_d) \times 100$$

eşitliğiyle hesaplanmaktadır (Saraydın ve ark., 2002).

1.2.3. Polimerlerde Çözünürlük ve Çözünürlük Parametrelerinin Hesaplanması

Benzer benzeri çözer ilkesi *çapraz bağlı polimer-çözücü sistemleri* için de geçerlidir. Çapraz bağlı bir polimer için iyi çözücü; polimerin en yüksek şişme değeri gösterdiği çözücüdür. Kuru haldeki polimer çözücüsüne konduğunda polimer zincirleri ile çözücü molekülleri arasındaki ikincil kuvvetlerin etkin hale geçmesi ile polimer zincirleri gevşemeye ve polimer şişmeye başlar (Şekil 2.3.1.).



Şekil 1.2.3.1. Polimerin iyi çözücü ve kötü çözücüdeki şişme durumu.

Polimer-çözücü uygunluğunu belirtmek için Hildebrand çözünürlük parametresi (δ) kullanılır. δ ; aşağıdaki formülle ifade edildiği gibi moleküller arası etkileşiminin bir ölçüsü olan kohesif enerji yoğunluğunun (KEY) kareköküne eşittir.

$$\delta = (\text{KEY})^{0.5} = (\Delta E_v / V_1)^{0.5}$$

Eşitlikte ΔE_v ; molar buharlaşma enerjisi, V_1 ; sıvının molar hacmidir. Çözünürlük parametresinin birimi genellikle $\delta(\text{cal/cm}^3)^{0.5}$ olarak kullanılır. KEY; sıvı halde molekülleri bir arada tutan moleküller arası kuvvetlerin gücünün bir ölçüsüdür (Pişkin, 1987). Bir polimerin en iyi çözücüsünün KEY değeri polimerin KEY değerine çok yakındır. Bu düşünce bir polimerin KEY değerini belirleme yönteminin temelidir. Bu yöntem çapraz bağlı bir polimerin farklı KEY değerlerine sahip sıvılarda şişme derecesinin ölçülmesini ve

$Q = f(\text{KEY}_{\text{çözücü}})$ grafiğinin çizilmesini ifade eder. Bu bağıntıya göre çizilen grafikte eğrinin maksimumuna karşılık gelen çözücünün KEY değeri polimerin KEY değerine eşit olarak alınır. Bu parametreleri hesaplamak için pek çok yöntemden yararlanılmaktadır (Basan, 2001).

Çözücü içerisinde bulunan polimerik jellerde şişme dengesi yoğun bir şekilde çalışılmıştır (Tobolsky ve Goebel 1970; Schild, 1992; Amiya ve Tanaka, 1987; Erdoğan ve ark., 2004).

İyi bir şişme durumunda çözücü ile polimerin çözünürlük parametreleri çok farklı olmamalıdır. Polimerin çözünürlük parametresi, çözücünün çözünürlük parametresine eşit olduğunda ($\delta_{\text{polimer}} = \delta_{\text{çözücü}}$) çapraz bağlı polimer çözücünde maksimum şişme gösterir. Küçük δ değerlerine sahip çözücüler apolar özelliktedir. Büyük δ değerlerine sahip çözücüler ise büyük dipol momente ya da hidrojen bağı oluşturabilme özelliğine sahiptirler.

Pek çok sıvı ve polimerler için kohesif enerji; polar grupların hidrojen bağı oluşturabilme yeteneği olarak düşünülebilir. Çözünürlük parametresi toplam kohesif enerji büyüklüğü ile ilişkilidir. Kohesif enerji etkileşim kuvvetleri türüne bağlı olarak üç kısma ayrılabilir;

$$E_{\text{KEY}} = E_d + E_p + E_h$$

Çözücünün üç boyutlu çözünürlük parametresi Hansen tarafından önerildiği gibi; polimer-çözücü ortamında oluşabilecek dispersiyon kuvvetleri (δ_d), polar kuvvetler(δ_p) ve hidrojen bağına (δ_h) bağlı olarak ;

$$\delta_{\text{çözücü}}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

eşitliği ile gösterilmektedir. Çözünürlük parametresi değerleri farklı çözücüler için hesaplanarak çizelgeler halinde sunulmuştur (Çizelge. 3.3.2.1).

Çözücüsünde beklenen çapraz bağlı polimerlerin çözünürlük parametresinin hesaplanabilmesi için farklı yöntemler kullanılmaktadır (Gee yöntemi, Grup katkı yöntemi). Gee yönteminde şu eşitlikten yararlanılmaktadır;

$$Q / Q_{\text{max}} = \exp [- \alpha Q (\delta_{\text{çözücü}} - \delta_{\text{polimer}})^2] \quad (1)$$

Burada Q şişme oranını, Q_{max} maksimum şişme oranını, $\delta_{\text{çözücü}}$ çözücünün çözünürlük parametresini, δ_{polimer} polimerin çözünürlük parametresini, α ise bir sabiti göstermektedir. 1 nolu denklem eşitliği yeniden düzenlenirse;

$$[Q^{-1} \ln (Q_{\text{max}} / Q)]^{1/2} = [\alpha^{1/2} (\delta_{\text{çözücü}} - \delta_{\text{polimer}})] \quad (2)$$

eşitliği elde edilir.

$\delta_{\text{çözücü}}$ değerine karşılık $[Q^{-1} \ln (Q_{\text{max}} / Q)]^{1/2}$ değerleri grafiğe alındığında grafiğin eğiminden $\alpha^{1/2}$ ve grafiğin kesiminden δ_{polimer} değerleri belirlenebilmektedir.

Çizelge. 1.2.3.1. Bazı çözücülerin üç boyutlu çözünürlük parametreleri (Şen ve Güven 1997)

Çözücü	$\delta_d / (\text{cal/cm})^{0,5}$	$\delta_p / (\text{cal/cm})^{0,5}$	$\delta_h / (\text{cal/cm})^{0,5}$	$\delta / (\text{cal/cm})^{0,5}$
Benzen	8,95	0,50	1,00	9,02
THF	8,22	2,80	3,90	9,52
Aseton	7,58	5,10	3,40	9,75
1-pentanol	7,80	2,20	6,82	10,57
1-propanol	7,75	3,30	8,50	11,97
Anilin	9,46	2,48	4,97	10,48
1-bütanol	7,81	2,80	7,70	11,32
Metanol	7,42	6,00	10,90	14,48
Etanol	7,73	4,30	9,50	12,98

1.2.4. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Polimerik jeller, temel ve teknolojik alanlarda önemli malzemeler olarak kullanılır. Hidrojeller olarak tanımlanan, kuru kütlelerinin birkaç yüz katı kadar su absorplayabilen ve hidrofilik şişme davranışı gösteren jellerin kimyasal yapılarına, kullanılan çözücüye, pH ve elektrik alan gibi dış uyarımlara bağlı olarak faz geçişi gösteren materyaller özelliğine sahip olmaları nedeniyle araştırmaları son kırk yıldır devam etmektedir. Hidrojellerin bu özellikleri, başta tıp, kimya ve tarım olmak üzere pek çok alanda kullanımlarına olanak sağlamış ve özellikle son yıllarda yoğun araştırma konusu olmalarına neden olmuştur. (Melekaslan ve Okay, 2004)

Süperabsorbent hidrojeller ilk kez A.B.D de zirai uygulamalarda su tutucu olarak kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Hacimlerinin bin misline dek su emebilen jeller yani süper absorbanlar ziraatte su tutucu (suyu yavaş yavaş emerek toprağın daha uzun süre ıslak kalması sağlanıyor) olarak kullanılmaktadır. Daha sonra yetmişli yılların ortalarında Japonya'da kişisel bakım ve hijyenik ürünleri olarak geliştirilmiştir. Bir süperabsorbent hidrojel için arzu edilen özellikler; yüksek şişme kapasitesi, yüksek şişme hızı ve iyi bir jel dayanımıdır. Süperabsorbent hidrojellerle ilgili yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğunda bu özelliklerden sadece birincisine (yüksek şişme kapasitesi) değinilmiştir.

Süperabsorbent hidrojenlerin termal kararlılıklarını ve jel dayanımını artırmaya yönelik çalışmalar sürdürülmektedir. Son yıllarda bir çözücü ile temas halinde olan hidrojenin şişme-çökme davranışları konusunda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Düşük toksisite ve yüksek biyouyumluluğa sahip hidrojenler biyomühendislikte taşıyıcı ve spesifik sorban olarak dikkat çekmektedir. “Akıllı jeller” veya “duyarlı jeller” olarak da adlandırılan bazı hidrojenler dıştan gelen bir uyarı ile (örneğin sıcaklık, pH, çözücü bileşimi gibi), aniden hacimlerini değiştirebilirler. Bu sistemlerde jel; bulunduğu ortamın sıcaklığındaki çok az bir değişim ile vücudun spesifik bir bölgesinde içindeki ilacı aniden veya yavaşça dışarıya salmaktadır. Bu şekilde ilaç ve diğer maddelerin kontrollü salım sistemlerinde destek materyali olarak kullanılmaktadır. Özellikle ilaçların pestisitlerin veya diğer biyoaktif ajanların kontrollü salınım sistemlerinde kullanılmaktadır. İlaç pestisit veya biyoaktif ajanların kontrollü salınım sistemlerinde genelde polimerik materyaller taşıyıcı içine birleştirilmiştir (Karadağ ve ark., 1998). İlaç salınımı sistemlerinde önemli olan, ilaçların gerekli organlara, istenilen dozlarda ve belli sürede verilmesidir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda hidrojel ağ yapısının çözücü ile etkileşmesi sonucu şişme ve büzülme davranışları da incelenmiştir. (Sezgingil ve Okay, 2005) Örneğin hidrojenler aşırı miktardaki vücut sıvılarının atılmasında kullanılmaktadır. Vücut sıvılarına karşı az ya da çok geçirgen olduklarından besinler, oksijen gibi yararlı maddelerin geçişine engel oluşturmazlar. Midedeki epitel hücreleri, son derece asidik olan mide öz suyundan jeller sayesinde korunurlar.

Hidrojenler kontakt lens üretiminde, çevresel uygulamalarda bazı etkenleri uzaklaştırmak için emici olarak, biyomühendislikte enzim kinetiğini sabitlemekte ve ayrıca ziraat böcek zehiri ve suni gübre yapımında kullanılmaktadır (Şahiner ve ark. 1998). Biyosensörler için membran, yapay kalp, yapay deri materyalleri ve kaplama maddesi olarak da kullanılmaktadır. pH-duyarlı polimerler ise mide için zararlı ilaçların bağırsakta salınması amacıyla kullanılmaktadır. Mide pH'ında ($pH < 2,0$) büzüşen jeller, bağırsaklarda ($pH > 7,0$) şişerek ilacı salırlar. Bunun tersi bir uygulamada ise düşük pH'da şişebilen polimerlerden tadı kötü ilaçların salımı gerçekleştirilebilmektedir. Ağızın nötral pH'ında ($pH = 7,0$) polimer düşük şişme derecesine sahiptir ve içerisindeki ilaç salınmaz. Midenin asidik ortamında pH düşer ve ilaç salınır. Elektrokimyasal uyarıları mekanik işe çeviren akıllı hidrojenler insan kas dokusu işlevi görebilir. Bu özellikten yararlanarak yapay kaslar yapılmaktadır. Yapay doku çalışmalarında hidrojenlerin önemi her geçen gün daha da artmaktadır. ABD'de kimyasal araştırmalar için ayrılan bütçenin üçte birinden fazlasını polimer kimyası oluşturur. (Pişkin, 1987)

Biyoteknolojide özellikle biyoaktif proteinlerin ayrılmasında hidrojellerden faydalanılmaktadır. Sıcaklığa duyarlı ya da diğer fiziksel koşullara duyarlı jellerin kullanımıyla ilaç molekülleri jel örgüsünde hapsedilebilir ve sıcaklıktaki değişime uygun olarak ortama salınabilir. Superabsorbent hidrojeller, çok yüksek absorpsiyon ve şişebilme yetenekleri ile kendi ağırlıklarının yüzlerce katı kadar su tutabilen gevşekçe çapraz bağlanmış hidrofilik polimerlerdir. Diğer bir önemli uygulaması ise şeker hastalığının tedavisinde kullanılan insülin salınımıdır. Protein ve peptit ilaçlar gibi büyük molekülü yapıların ağız yoluyla salımı henüz çözülememiş bir problemdir. Bu tür ilaçlar genelde enjeksiyon şeklinde kullanılırlar. Ağızdan kullanımın daha cazip ve uygun bir yol olacağının bilinmesine karşın çeşitli güçlükler söz konusudur. Jel; gözenekli zar(membran) şeklinde hazırlanır ve kenarlarındaki bir desteğe tutturulur. Elektrik akımı uygulayarak jel büzüşmesi veya şişmesi sağlanabilir. Jel büzüştüğünde zardaki gözenekler zorunlu olarak genişleyerek sıvıların ve çözülmüş moleküllerin zardan geçişine izin verirler. Jel şiştiği zaman gözenekler büzüşür ve akış durur. Akım orta değerlerde tutularak gözenek boyutu denetlenebilmektedir. Bu şekilde hangi akım değerlerinde hangi moleküllerin zardan geçebileceğinin belirlenmesi mümkün olmaktadır. Özellikle bu tür sistemler değişik boyuttaki molekülleri içeren karışımların ayrılmasında kullanılmaktadır. Zayıf çapraz bağlı polielektrolit jelden oluşan sisteme elektrik akımı verildiğinde jel; insülinin dışarı sızmasına izin vermektedir. Akım kesildiğinde ise akış durmaktadır. Aseton su karışımına batırılmış poliakrilamid jele yarım voltluk elektriksel alan uygulanmasıyla milimetreye uygulanan 5 voltluk elektrik akımı; jel partiküllerini büzer ve 1 mikron çapındaki partiküller 1 milisaniyede orijinal hacimlerinin % 4'üne büzüşürler. Bu hızlı cevap, jellerin; robotlar diğer mekanik aygıtlar veya insan protezlerinde kas olarak kullanılmasını sağlar. Günümüzde de sert metaryallerden hidrojeller gibi yumuşak metaryeller yönüne bir kayma söz konusudur. Geleceğin yumuşak-ıslak teknolojisinin temelini “akıllı jeller” oluşturacaktır.

Kan pıhtısı da; fibrinojen monomerinin enzimlerin yol açtığı bir seri tepkimeyle polimerleşmesi sonucu oluşan tipik biyolojik jellere dendir. Jellerin 1.dereceden faz geçişleri teorik olarak öngörülürken iyonik akrilamid esaslı jellerin çözücüler içinde deneysel olarak faz geçişi gösterdiği doğrulanmıştır (Tanaka, 1978). Bu tip geçişler; pH, çözücü bileşimi, sıcaklık gibi fiziksel ve kimyasal etkenlerin jelin hacmini ani değiştirmesiyle olmaktadır (Shibayama ve Tanaka, 1993). Çözelti polimerizasyonu ile çapraz bağlanarak sentezlenen jellerin yüksek şişme kapasiteleri vardır. Bu nedenle sulu çözeltilerden petrol türevli maddelerin ayrılması mümkün olabilmektedir (Sezgingil ve Okay, 2005).

Bu çalışmada altı farklı çapraz bağlayıcı kullanılarak PAAm-MBA, PAAm-DVS, PAAm-TEGDMA, PAAm-DATD, PAAm-GLU, PAAm-ECH, PHEMA-MBA, PHEMA-DVS, PHEMA-TEGDMA, PHEMA-DATD, PHEMA-GLU, PHEMA-ECH hidrojenleri sentezlenmiştir. Literatürde; belirtilen bileşime sahip çapraz bağlı PAAm ve PHEMA hidrojenlerinin karşılaştırılmasına ilişkin bir çalışma sunulmamıştır. Bu nedenle tez kapsamında elde edilen sonuçlar MBA, DVS, TEGDMA, DATD, GLU ve ECH çapraz bağlayıcıları ile hazırlanan PAAm ve PHEMA hidrojenlerinin farklı çözücü ve biyoetken madde çözeltilerindeki şişme davranışlarının birlikte değerlendirilmesi açısından yol gösterici niteliğindedir.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada poliakrilamid (PAAm) ve poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) hidrojellerinin farklı çapraz bağlayıcılarla hazırlanması, karakterize edilmesi ve karşılaştırmalı olarak irdelenmesi amaçlanmıştır. Kullanılan çapraz bağlayıcının türü; oluşturulan polimerlerin fiziksel ve kimyasal pek çok özelliğini etkilemekte ve uygulama alanlarının farklılaşmasına neden olmaktadır. Bu amaçla PAAm ve PHEMA hidrojelleri; akrilamid (AAm) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomerlerinin N, N'-metilenbisakrilamid (MBA), divinil sülfon (DVS), trietilenglikoldimetakrilat (TEGDMA), N,N'-diiallil-L-tartardiamid (DATD), glutaraldehit (GLU) ve epiklorhidrin (ECH) gibi farklı çapraz bağlayıcılarla çözeltide radikalik polimerleşme tepkimesine göre sentezlenmiştir. Oluşturulan PAAm ve PHEMA hidrojellerinde, çapraz bağlayıcı derişimi sabit tutulmuştur. Amonyum persülfat (APS) ve N,N,N',N'-tetrametiletilediamin (TEMED); redoks başlatıcısı ve hızlandırıcısı olarak kullanılmıştır.

2.1 Çapraz Bağlı PAAm ve PHEMA Hidrojelleri ile Yapılan Çalışmalar

Akrilamid, ilk kez 1893 yılında Almanya'da Christian Moureau tarafından kimyasal bir bileşik olarak bulunmuştur (Becalski ve ark., 2002). Ticari şekilde 1952–1954 yılları arasında kimyasal amaçlı olarak Almanya'da kullanılmış, gıda ve sulardaki önemi ise 2002 yılında İsveç Gıda Komisyonu tarafından ortaya konulmuştur (FDA 2004).

Akrilamid, günlük yaşamımızda kullandığımız birçok ürünün içerisinde farklı şekilde yer alan, monomerik ve polimerik olmak üzere iki formu bulunan, çok yönlü organik bir bileşiktir. Monomer halindeki akrilamid araştırma laboratuvarlarında jel hazırlanmasında, protein ayırma tekniklerinden biri olan elektroforez işleminde kullanılmaktadır. Poliakrilamidin macun, boya, kontak lens üretiminde, baraj, tünel ve kanalizasyonların yapımında kullanıldığı belirtilmiştir.

Akrilamid polimerinden su arıtma işlemlerinde katkı maddesi olarak, kâğıt üretiminde koyulaştırıcı madde olarak, organik kimyasalların üretiminde, maden cevheri ve ham yağ işlemlerinde de yararlanıldığı belirtilmiştir.(Törnqvist ve ark., 2002).Akrilamid monomeriyle aşağıda da örnekleri verildiği gibi laboratuvarında birçok çalışma yapılmıştır.

MBA; pek çok çapraz bağlı polimerin sentezlenmesinde çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. 1999 yılında yapılan bir çalışmada MBA, EGDMA ve DVB kullanılarak

çapraz bağlı PAAm hidrojel­leri oluşturulmuştur. Çeşitli derecelerde çapraz bağlanmış çapraz bağlı PAAm reçineleri hazırlanmıştır. (Mitra ve ark., 1999)

Duracher ve çalışma arkadaşları 2000 yılında, yığın polimerizasyon yöntemiyle kolloidal özellikteki poli(N-izopropilmetakrilamid) mikrojel lateks parçacıkları hazırlamıştır. Bu çalışmada çaprazbağlayıcı olarak MBA farklı derişim ve sıcaklıklarda, başlatıcı olarak KPS kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı derişiminin polimerleşme kinetiğine olan etkisini araştırmışlardır. (Duracher ve ark., 2000)

MBA ve EGDMA gibi farklı tip hidrofilik çapraz bağlayıcılar içeren çapraz bağlı PAAm hidrojellerinden polihidroksamik asit (PHA) hidrojel­leri sentezlenmiştir. Çapraz bağlayıcıların, hidrojellerin bazı fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. PHA hidrojellerinin distile edilmiş suda şişme parametreleri hesaplanmıştır. Hidrojellerin şişme davranışında PHA hidrojellerinin sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcıların yapısının etkili olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen bu hidrojellerin; sorbent, ağır metal iyonları veya boyalar için iyon değiştirici ve metal şelatlaştırıcı olarak kullanılabil­eceği ve çevre kimyası için önemli sorunlardan birisi kirli suların arıtılmasında etkili olabileceği sonucuna varılmıştır.(Işıkver ve ark., 2001)

2002 yılında Saraydın ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; farklı türde ve miktarlarda çapraz bağlayıcılar (MBA, EGDMA vb.) kullanılarak yüksek enerjili ışınım­la polimerleşme yöntemiyle PAAm jelleri sentezlenmiştir. Hazırlanan hidrojellerin fizyolojik vücut sıvılarına benzer olarak hazırlanmış izotonik (%0,89 NaCl) tampon çözeltilerde (pH 7,4 ve pH 1,1), protein, üre, glikoz çözeltileri ve damıtık suda şişme çalışmaları yapılmıştır. Hidrojellerin şişme değerlerinin; çapraz bağlayıcının miktarına, türüne ve sıvılara bağlı olarak değişt­iği gözlemlenmiştir (Saraydın ve ark., 2002).

Raju ise, AAm, kalsiyum akrilat ve potasyumakrilatı kullanarak süperabsorbent kopolimerler sentezlemiştir. Bu çalışmada başlatıcı olarak APS, çapraz bağlayıcı olarak ise MBA kullanmıştır. Başlatıcı, çapraz bağlayıcı ve monomer derişimi değiştirilerek sentezler tekrarlanmıştır. Süperabsorbent kopolimerlerin suda ve tuz çözeltilisinde şişme davranışı gösterdikleri belirlenmiştir (Raju, 2003).

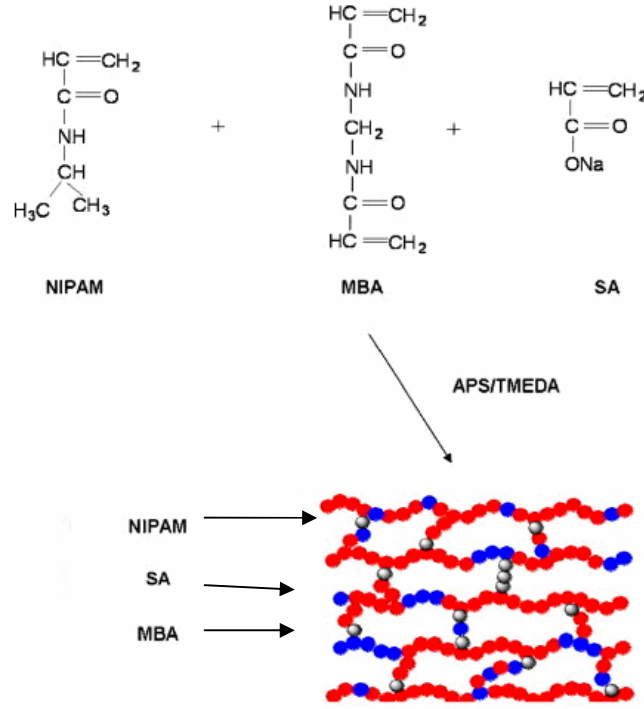
AAm-sodyum metakrilat (SA) kopolimeri ve polivinilalkol IPN hidrojellerinin sentezlendiği bir çalışmada çapraz bağlayıcı olarak MBA kullanılmıştır (Mohan, 2005). Başka bir çalışmada; AAm-SA kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonunun yanında optimum koşullarda şişme davranışı ve etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada geliştirilen IPN hidrojellerin, çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Mohan ve ark., 2005).

Chauhan ve çalışma arkadaşları tarafından EGDMA ve MBA olmak üzere iki farklı çapraz bağlayıcı kullanarak AAm ve 2-hidroksipropil metakrilat hidrojelleri sentezlenmiştir. Redoks çifti olarak APS ve TEMED'in kullanılmasıyla yapılan bu çalışmada; sentezlenen hidrojellerin çok değerlikli farklı metal iyonlarının zenginleştirilmesinde, etkin ve özel olarak ayrıştırılmasında ihtiyaca göre uyarlanabilir olduğu belirlenmiştir (Chauhan ve ark., 2006).

2006 yılında yapılan başka bir çalışmada; poli[(2-(diethylamino)etil metakrilat) – co-(N,N – dimetilakrilamid)] kserojelleri serbest radikalik çapraz bağlanma kopolimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak MBA, başlatıcı olarak APS, hızlandırıcı olarak TEMED kullanılmıştır. Hazırlanan bu kserojeller ile şişme çalışmaları yapılarak, şişme kinetiği incelenmiş, yoğunlukları ve ağ yapı parametreleri hesaplanmıştır (Çaykara ve ark., 2006, Çaykara ve ark., 2007).

Kızılay ve Okay'ın, 2006 yılında yaptıkları çalışmada; ışık saçınım tekniği kullanılmıştır. Bu çalışmada MBA çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. PAAm jellerinde monomer derişimi sabit tutularak, çapraz bağlayıcı derişimi değiştirilmiştir. Işık saçınım ölçümü sonuçlarından; polimer jellerinin, polimer çözeltilerinden daha fazla ışığı saçtığı belirlenmiştir (Kızılay ve Okay, 2006).

Mohan ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada MBA; poli(N-izopropilakrilamid-co-sodyum akrilat) kopolimerini çapraz bağlamak için kullanılmış, redoks çifti olarak APS ve TEMED seçilmiştir. 25 °C'de yapılan deneyde çapraz bağlayıcı oranı değiştirilerek serbest radikalik polimerizasyon yöntemi uygulanmıştır (Şekil 4.1). Şişme davranışları; farklı sıcaklık ve pH değerlerine sahip çözeltilerde gerçekleştirilmiş, şişme parametrelerine çapraz bağlayıcı derişiminin etkisi incelenmiştir (Mohan ve ark., 2007).



Şekil 2.1.1. Çapraz bağlı poli(NIPAM-SA) hidrojelinin hazırlanması .

Pooley ve çalışma arkadaşlarının 2008 yılında yapmış olduğu bir çalışmada ise N,N'-dimetilakrilamid (NNDMAAm) ile 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS); serbest radikalik polimerleşme yöntemiyle kopolimer olarak sentezlenmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak MBA kullanılmıştır. Bu çalışmada monomer ve çaprazbağlayıcı derişimi, ortam pH'ı ve sıcaklığı, tuz çözeltisinin ve çözücü polaritesinin tepkime parametrelerine olan etkisi incelenmiştir (Pooley ve ark., 2008).

Literatürde epiklorhidrin çapraz bağlı poliakrilamid hidrojelleriyle yapılan çalışmalar oldukça azdır. Çakmak'ın 1995 yılında yaptığı "Monomer aktive edilmiş foto serbest radikalik mekanizma ile başlatılan epiklorhidrin-metilmetakrilat (MMA) blok kopolimerlerinin sentezi" adlı çalışmasında, N,N'-diethyl-N,N'-bis(2-hidroksi etil) tiuram disülfid (DHTD) varlığında AAm monomerinin aktive edilmesiyle ECH polimerleştirilmiştir. ECH-MMA blok kopolimerleri elde edilmiştir (Çakmak, 1995).

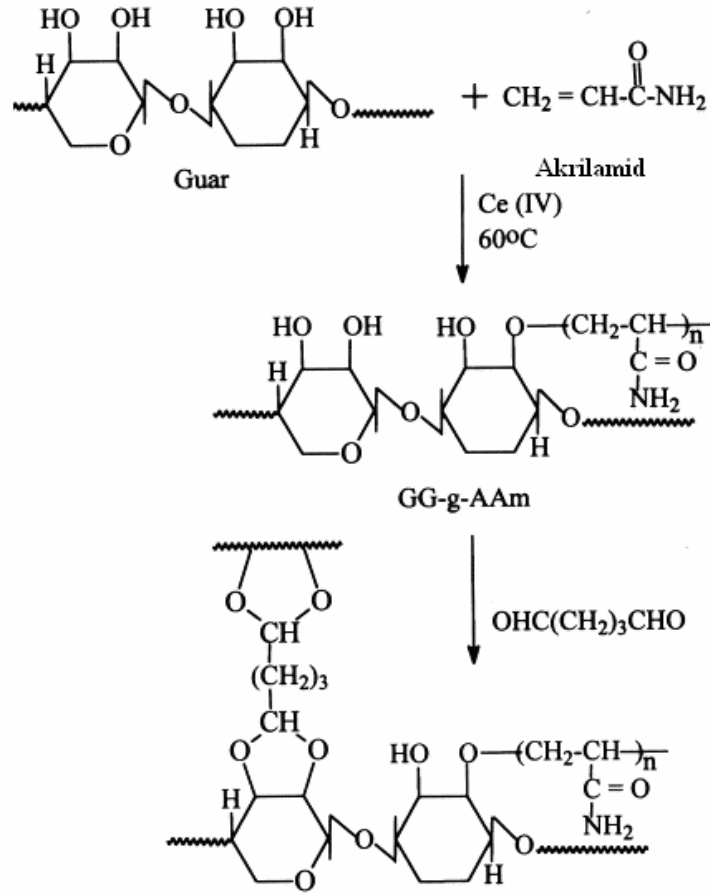
Akkaya ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları çalışmada olası enzim immobilizasyonu uygulamalarında kullanılmak üzere fonksiyonel polimerik destekler sentezlenmiştir. Fonksiyonel polimerler; monomer olarak metilmetakrilat, glisidimetakrilat, AAm, çapraz bağlayıcı olarak da MBA kullanılarak serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Kolestrol oksidaz (ChOx); kovalent bağlarla bu fonksiyonel desteklere ECH aracılığı ile bağlanmıştır (Akkaya ve ark., 2009).

1995 yılında Liang ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada çapraz bağlı polivinilalkol- poliakrilamid iç içe geçmiş ağ yapılı polimerleri (PVA-PAAM IPN), sıralı IPN tekniği ile sentezlenmiştir. GLU ve MBA sırasıyla PVA ile PAAM için çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. PVA-PAAM IPN membranları, PVA'nın sulu çözeltisine akrilamid monomeri, MBA ve KPS eklenerek hazırlanmıştır. Membranların suda ve etanol-su, asetik asit –su gibi karışımlarda şişme davranışları araştırılmıştır (Liang ve ark., 1995).

Soppirnath ve Aminabhavi'nin 2001 yılında yaptıkları çalışmada AAm ile kopolimerler (pAAm-g-GG) sentezlenmiştir (Şekil 4.2). GLU; sentezlenen bu kopolimerler için çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır (Soppirnath ve Aminabhavi 2002).

Kumbar ve çalışma arkadaşları 2003 yılında yaptıkları çalışmalarında; kitosan ve AAm'i kullanmışlardır. Polimerleşme radikalik olarak gerçekleştirilmiş, başlatıcı olarak KPS kullanılmıştır. PAAM-g-kitosan hidrojellerinde çapraz bağlayıcı olarak GLU üç farklı derişimde seçilmiş ve bu kopolimerlerin biyomateryal olarak kullanılabilirliği önerilmiştir (Kumbar ve ark., 2003).

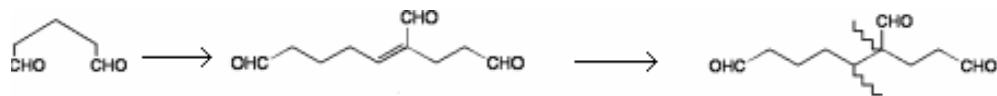
2004 yılında antibiyotik salımı için PAAM, poliN-vinil pirolidon ve kitosan içeren iç içe geçmiş üçlü polimerik ağ yapılı (IPN) sistemleri hazırlanmıştır. IPN hidrojeller; GLU, MBA çapraz bağlayıcıları ve diğer polimerlerin varlığında AAm monomerlerinin serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. IPN lerin gözenekli ağ yapılarını kontrol etmek için farklı derişimlerde GLU kullanılmıştır. 37 °C de, pH = 7,4 ve pH =1,1 tampon çözeltilerinde IPN lerin şişme çalışmaları yapılmıştır. IPN lere biyoaktif türler yüklenmiş ve bu türlerin salımının vücut sıcaklığındaki ortamın pH'ına ve polimerin çapraz bağlanma derecesine bağlı olduğu belirlenmiştir. Farklı çapraz bağlayıcı derişimlerine sahip kitosan içerikli IPN lerin mide ve bağırsak sistemleri için önerilebilecek ilaç salım sistemleri olabileceği vurgulanmıştır (Ekici ve ark., 2004).



Şekil 2.1.2 Çapraz bağlı PAAm-g-GG polimerinin oluşumu.

Alvarez-Lorenzo ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, IPN polimer olan poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPA) hidrojeli, serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiş ve GLU çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır (Lorenzo ve ark., 2004).

Üzüm ve çalışma arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada, serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile şişme ve boya adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere şişme değeri yüksek, GLU ve DVB ile çapraz bağlanmış, akrilamid-sodyumakrilat (AAm/Sa) hidrojeli sentezlenmiştir. GLU ve DVB'in çapraz bağlanma mekanizması sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 de gösterilmiştir (Üzüm ve ark., 2006)



Şekil 2.1.3 GLU'in çapraz bağlanma mekanizması.



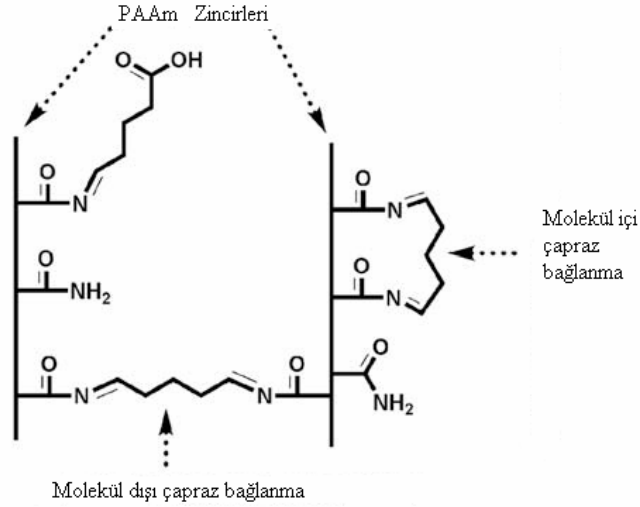
Şekil 2.1.4 DVB'in çapraz bağlanma mekanizması.

2006 yılında içiçe geçmiş ağ yapılı poli(akrilik asit-*co*-akrilamid)/*O*-karboksimetil kitosan içeren çok gözenekli hidrojeller sentezlenmiştir. Yin ve çalışma arkadaşları sentezlenen bu hidrojelleri çapraz bağlamak için GLU'ü kullanmışlardır. Çapraz bağlı bu IPN hidrojellerin gözenek büyüklüğü, şişme davranışları ve mekanik özellikleri incelenmiştir(Yin ve ark., 2007).

Üzüm ve çalışma arkadaşlarının 2007'de yaptıkları bir çalışmada; yüksek şişme değerine sahip akrilamid/sodyum akrilat hidrojelleri sentezlenmiş ve iki fonksiyonel gruba sahip GLU ve DVB ile, serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanarak sentez sırasında bu hidrojellerin çapraz bağlanması sağlanmıştır. Elde edilen bu çapraz bağlı hidrojellerin boya endüstrisinde kullanım alanı bulabileceği belirlenmiştir (Üzüm ve ark., 2007).

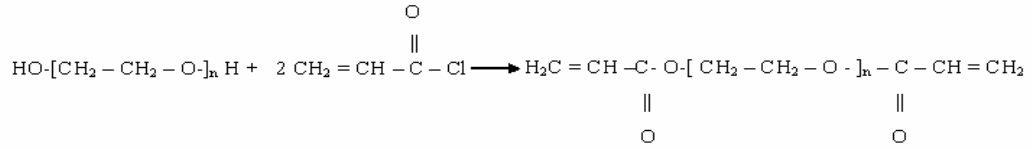
2007 yılında yapılan çalışmada yüksek mol kütleli PAAm polimeri ile düşük mol kütleli çapraz bağlayıcı GLU kullanılarak yeni tip kserojeller ve PAAm jelleri hazırlanmıştır. Redoks başlatıcı sisteminin kullanılmasıyla yapılan bu çalışmada jellerin ve kserojellerin şişme değerleri belirlenmiştir. Jellerin ve kserojellerin şişme davranışına; çapraz bağlayıcı derişimi ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır (Ivanov ve ark., 2007).

2009 yılında yapılan bir çalışmada ise Lu ve çalışma arkadaşları tarafından oda sıcaklığında PAAm jelleri hazırlanmıştır ve bu jeller GLU ile çapraz bağlanmıştır. (Şekil 5.1.3.1) Sentezledikleri kararlı PAAm hidrojellerinin biyomedikal ve endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Lu ve ark., 2009).

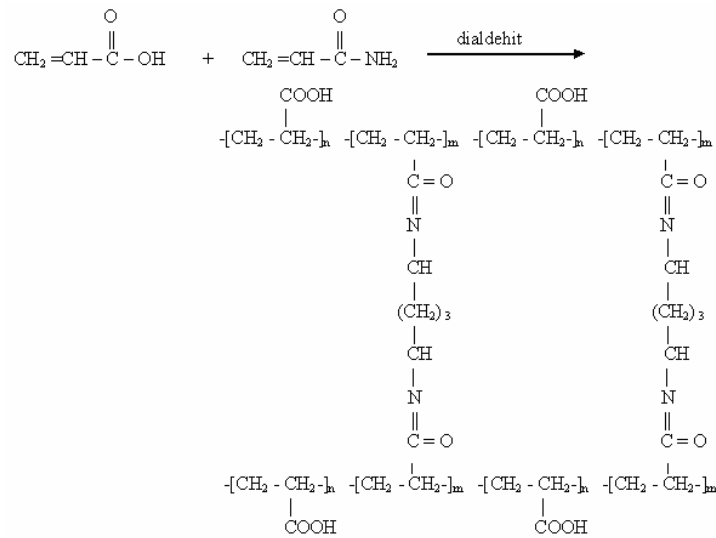


Şekil.2.1.5 PAAm ve GLU'in çapraz bağlanmasının mekanizması.

Xie ve çalışma arkadaşları tarafından 2009 yılında polietilen glikol diakrilat (PEGDA) sentezlenmiş ve çapraz bağlayıcı olarak kullanımı önerilmiştir (Şekil 4.5). Yine aynı çalışmada serbest radikalik polimerleşme yöntemi kullanılarak süperabsorbent poli(akrilasit-co-akrilamid) hidrojenleri sentezlenmiştir. Bu hidrojenlerin çapraz bağlanmasında GLU kullanılmıştır (Şekil 4.6 - 4.7). Sentezlenen bu kopolimerlerin damıtık su ve % 0,9 luk tuz çözeltisindeki şişme davranışları incelenmiştir (Xie ve ark., 2009).



Şekil 2.1.6 PEGDA sentezinin gösterimi



Şekil 2.1.7 GLU çapraz bağlı PAAM sentezinin mekanizması.

Jose ve Pillai tarafından 1996'da yapılan çalışmada; çapraz bağlayıcı(TEGDMA) oranı molce % 2–20 arasında kullanılmıştır. Etanollü ortamda 70 °C'de TEGDMA ile çapraz bağlı PAAm sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak KPS kullanılmıştır. Bu polimerik ligantların Cr(III), Mn(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) metal iyonları ile kompleks oluşumu incelenmiştir. Çapraz bağlayıcı derecesi ile metal iyonu adsorbsiyonu azalmış ve adsorbsiyon kapasitesinin Cu(II) > Cr(III) > Mn(II) > Fe(III) > Pb(II) > Cd(II) sırasında olduğu belirlenmiştir (Jose ve Pillai, 1996).

1997 yılında Koruthu ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada düşük mol kütleli esterler ile çapraz bağlı polimerik aminlerin tepkimesi izlenmiştir. MBA ve TEGDMA ile PAAm jelleri çapraz bağlanmıştır. MBA ve TEGDMA'a bağlı amino gruplarının reaktivitesi, çözücü karışımında bulunan benzoil glisin ve nitro fenil esterin verdiği aminoliz tepkimesi aracılığı ile takip edilmiştir (Koruthu ve ark., 1997).

Joseph ve çalışma arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılan “Çapraz bağlı PAAm jellerinin şişme ve çözünme dengesi” adlı çalışmada, PAAm'in TEGDMA, MBA, hekzandioldimetakrilat (HDDMA) ve DVB olmak üzere dört farklı çapraz bağlayıcı ile çapraz bağlanması sağlanmıştır. Tepkime; çözeltili polimerizasyonu yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu polimerler ile şişme çalışmaları yapılmıştır. Şişme çalışmaları verilerinden; çözünürlük parametresi ve kohesif enerji yoğunluğu değerleri belirlenmiştir. Flory-Rehner teorisinden yararlanılarak bu sistemler için çapraz bağlar arası mol kütlesi hesaplanmıştır (Joseph ve ark., 2004).

“Yapışkan sistemlerin hidrolitik kararlılığı” adlı makalede; metakrilatlar ile çalışmada yeni sentezlenen akrilik eter fosfonik asit bileşiği karşılaştırılmıştır. Sulu asidik ortamlarda çapraz bağlayıcı olarak MBA kullanılmış ve yeni sentezlenen monomerlerin dış yapıştırıcılarının raf ömrünü uzatmada alışlagelmiş metakrilatlara göre daha kullanışlı olabileceği sonucuna ulaşılmıştır (Salz ve ark., 2005)

DVS; çapraz bağlayıcı olarak polimerleşme tepkimelerinde yıllardır kullanılmaktadır. AAm ve türevi polimer zincirlerinin kenetlenmesinde yaygın kullanıma sahiptir. 1973 yılında Takaishi ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada AAm ve türevleri (metakrilamid, N-propilakrilamid vb.) serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle farklı çapraz bağlayıcılar kullanılarak (etilenglikoldiakrilat, DVB, DVS, MBA, vb.) sentezlenmiştir (Takaishi ve ark., 1973).

Jin'in 1974 yılında yaptığı çalışmada çapraz bağlı çeşitli termoplastik polimerlerde kullanılmak üzere AAm türevlerinden kopolimerler oluşturulmuştur. Çapraz bağlı

kopolimerlerin sentezinde serbest radikalik polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Başlatıcı olarak KPS, çapraz bağlayıcı olarak DVS kullanılmıştır (Jin ve ark., 1974).

Kleber ve çalışma arkadaşlarının 1975 yılında yaptıkları çalışmada AAm ve MBA'in çapraz bağlanması DVS kullanılmıştır. Elde edilen bu hidrojenlerin, tekstil materyali olarak boya adsorpsiyonu çalışmalarında uygulanabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Kleber ve ark., 1975).

1993 yılında Gehrke'nin yaptığı çalışmada DVS, poli(akrilamid-co-akrilik asit) P(AAm-co-AA) kopolimerini çapraz bağlamak için kullanılmıştır (Gehrke, 1993).

2008'da yapılan bir çalışmada; Hu ve çalışma arkadaşları tarafından oda sıcaklığında NIPA ile AAm'in kopolimerleşmesinde çapraz bağlayıcı olarak DVS yanında ECH, GLU kullanılmıştır. Bu kristalin hidrojenler; farklı derişim ve türlerde çapraz bağlayıcıların kullanılması ile elde edilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan NIPA-co-AAm kopolimerleri nanopartiküller olarak elde edilmiştir (Hu ve ark., 2008).

Sjostrom ve çalışma arkadaşlarının 2001 yılında yaptığı çalışmada N-izopropilakrilamid (NIPA) ve AAm, DVS ile çapraz bağlanmıştır (Sjostrom ve ark., 2001).

Gehrke'nin 2004 yılında yaptığı çalışmada; DVS ile çapraz bağlı selüloz eterler, poli(N-izopropilakrilamid) içeren jeller ve radyasyon çapraz bağlı poli(vinil metil eter) ile çalışılmıştır. Teorik ve deneysel şişme denge değerleri ve ağyapı difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Jellerdeki hidrofobik etkileşimler belirlenmiştir (Gehrke, 2004).

2009 yılında Li ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; disülfid temelli dimetakrilat ile 2-aminometil metakrilat'ın kopolimerizasyonunda DVS ve MBA çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Her bir çapraz bağlayıcıdan oluşturulan kopolimerler karşılaştırılmıştır (Li ve ark., 2009).

Spath ve Koblet'in 1977 yılında yaptıkları "DATD ile yüksek çapraz bağlanmış PAAm jeller ve jel matriksinden makromoleküllerin hızlı izolasyonu" adlı çalışmada, DATD ile çapraz bağlı PAAm jellerin, MBA ile çapraz bağlı jellerinin aksine periyodik asit tarafından kolayca çözülebilir olduğu belirlenmiştir (Anker, H.S.,1970). Bu şekilde elektroforetik olarak ayrılmış ve etiketlenmiş biyolojik materyalin etkili analizi mümkün kılınmıştır. MBA ve DATD ile çapraz bağlanmış PAAm jellerinin; proteinlerin elektroforetik ayrılmasında ortam olarak kullanımı karşılaştırılmıştır (Spath ve Koblet, 1977).

Young ve çalışma arkadaşları tarafından 1980 yılında yapılan çalışmada; akrilamid elektroforezinden yararlanılarak çalışılan örneklerdeki protein miktarının ölçümü incelenmiştir. Bu yöntem DATD ile çapraz bağlı PAAm jellerinin periyodik asitteki

çözünürlüğüne dayanmaktadır. Coomassie brilliant blue R-250 ile kompleksleştirilen protein molekülleri NaIO_4 ile parçalanmış jeller tarafından tutuklanmış ve çözültide kalan protein miktarı 560 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak belirlenmiştir (Young ve ark., 1980).

1981 yılında Gelfi ve Rigrathi tarafından yapılan “PAAm jellerin polimerizasyon kinetiğine farklı çapraz bağlayıcıların etkisi” adlı çalışmada PAAm jellerin polimerizasyon kinetiği incelenmiş ve MBA, N,N'-bisakriliksistamin (BAC), DATD, N,N'-(1,2-dihidroksietilen) bisakrilamid (DHEBA) ve etilen diakrilat (EDA) çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Jeller spektrofotometre kuvetinde polimerleştirilerek tepkime kinetiği 283 nm dalga boyunda izlenmiştir. Çapraz bağlayıcıların reaktivitelerinin $\text{Bis} \cong \text{DHEBA} > \text{EDA} \cong \text{BAC} \gg \text{DATD}$ sıralamasında olduğu belirlenmiştir. Çalışmada DATD (% C içeriği en yüksek) çapraz bağlayıcısının jel oluşumu için inhibitör olarak davrandığı belirlenmiştir. Bis ve DHEBA ile çapraz bağlı jellerin EDA ve BAC ile oluşturulan jellere göre daha kısa sürede polimerleştiği görülmüştür. (Gelfi ve Rigrathi, 1981)

2.2. Çapraz Bağlı PHEMA Hidrojelleri ile Yapılan Çalışmalar

PHEMA hidrojellerin ilk uygulaması; kontakt lensler olarak ortaya çıkar. Mekanik kararlılıklarının iyi oluşu, yüksek oksijen geçirgenliği ve uygun kırınım indisine sahip oluşları, kontakt lenslerde kullanılmalarının temel nedenidir. 1950'ler polimerize HEMA maddesinden yapılan hidrojel lenslerin (su içeren) girmesi ile çok önemli bir sürecin başlamasına sebep olmuştur. Bu ilk yumuşak lens; Prag'da Otto Wichterle, Daroslav Lim ve Maximillian Dreifus tarafından üretilmiştir. Bu lenslerin seri üretimine olanak tanıyan spin-cast makinesi 1966'da yine Wichterle'nin icadıdır (Güngör ve ark., 2004).

HEMA, ışık geçirgenliği, sertliği ve kararlılığı nedeniyle göziçi lensler ve yumuşak kontakt lenslerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yumuşak kontakt lensler, HEMA'nın az miktarda EGDMA ile çapraz bağlanmasıyla hazırlanırlar. Böylece çapraz bağlanma polimerin sulu ortamda şişmesini önler. Tıbbi uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan hidrojel, çaprazbağlı HEMA; sahip olduğu su içeriği nedeniyle, doğal dokulara büyük bir benzerlik gösterir. Normal biyolojik reaksiyonlarda inert'tir. Bozunmaya dirençlidir, vücut tarafından emilmez, ısıyla steril edilebilir, çok değişik şekil ve formlarda hazırlanabilir (Teichroeb ve ark., 2008).

2001 yılında yapılan “Polimerik jellerin suyu absorpsiyonu ve sentezi” adlı çalışmada PHEMA, potasyum metakrilat (KMA) ve kalsiyum metakrilatı (CMA) kullanarak AAm'e bağlı yeni süperabsorbent kopolimer serileri sentezlenmiştir. Başlatıcı

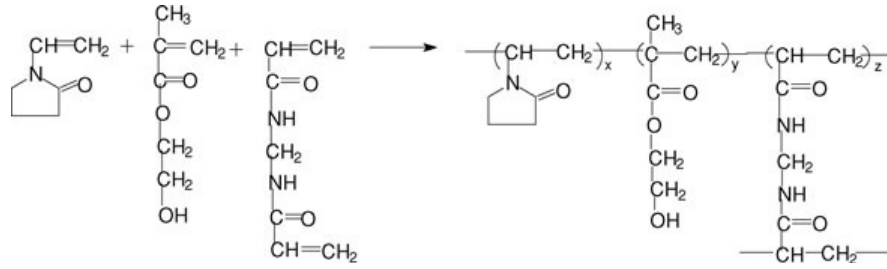
olarak APS, çapraz bağlayıcı olarak MBA kullanılmıştır. Ayrıca polimerizasyon üzerinde değişkenlerin (monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı derişimi) etkisi de çalışılmıştır. Deneysel sonuçlar, tuz çözeltilerinde ve suda daha iyi bir emiciliğe sahip olduğunu göstermiştir. Bu süperabsorbentler kullanılarak toprağın su emiciliği geliştirilmiştir ve yer fıstığı bitkisinin büyümesinde süperabsorbentlerin faydası incelenmiştir. Süperabsorbentlerin, kuraklığa meyilli alanlarda ve çöllerde, bahçivanlık ve tarım amacıyla suyu kontrol eden maddeler olarak denenebileceği sonucuna ulaşılmıştır (Raju ve ark., 2001, 2003).

Senel 2002 yılında yaptığı çalışmasında; nükleik asit karışımından RNA'nın izolasyonunda kullanılmak üzere HEMA ve 4-vinilfenilboronikasit'i (VPBA), kullanarak kopolimerler sentezlemiştir. KPS, TEMED redoks başlatıcı çiftidir ve (22 °C) oda sıcaklığında yürütülen kopolimerizasyonda MBA çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Poli(HEMA-co-VPBA) membranlarının, RNA-DNA karışımlarında RNA'nın zenginleştirilmesi için etkili şekilde kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır (Senel, 2003).

Wang ve çalışma arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan "HEMA ve dimetakrilat polimerik hidrojenlerin özellikleri üzerine çeşitli çapraz bağlayıcıların etkileri" adlı çalışmada; %90 HEMA ve %10 makromoleküler çapraz bağlayıcı (MBA, DVB, EDMA, 1, 1, 1-triakriloksümetil propan (TAP) ve 2, 2, 2-triakriloksümetil etanol (TAE)) içeren beş seri hidrojel, yığın kopolimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Çapraz bağlayıcı türünün şişme özellikleri üzerindeki etkileri çalışılmıştır. Sonuç olarak etkin çapraz bağ yoğunluğundaki artış ile su- polimer sisteminin termodinamik etkileşim parametresi incelenmiştir (Wang ve ark., 2005).

2007 yılında yapılan bir diğer çalışmada ise, Xue ve çalışma arkadaşları tarafından MBA ile çapraz bağlanmış HEMA ve zwitteriyonik monomer olan [1-(3-sülfopropil)-2-vinil-piridinyum-betain] (SPV)'in sulu çözeltisinden kimyasal başlatıcı yardımıyla serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle kopolimerik hidrojenler hazırlanmıştır. Hidrojenlerin sentezinde başlatıcı olarak KPS kullanılmış poli(SPV-co-HEMA) kserojelleri elde edilmiştir. Oda sıcaklığında suda ve KSCN'in sulu çözeltisinde şişme davranışları incelenmiştir (Xue ve ark., 2007).

Gao ve çalışma arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan çalışmada süspansiyon kopolimerizasyon yöntemiyle HEMA ve NVP monomerleri kullanılarak HEMA/NVP kopolimerleri sentezlenmiştir (Şema 4.2.1). Bu kopolimerler MBA ile çapraz bağlanarak HEMA / NVP / MBA hidrojenleri hazırlanmıştır (Gao ve ark., 2008).



Şema 2.2.1. HEMA / NVP kopolimerinin hazırlanması

2009 yılında Palapparambil ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise; redoks başlatıcı sistemi APS ve TEMED, çapraz bağlayıcı olarak MBA, aşırı kopolimerizasyon yöntemi ile hidrofilik, çapraz bağlı süper gözenekli PHEMA-co-PAA hidrojelleri, sentezlenmiştir. Suda ve tuz çözeltilerinde şişme davranışları incelenmiştir. Elde edilen bu süper hidrojellerin yüksek su absorpsiyon ve şişme kapasitesine sahip olduğundan dolayı çeşitli biyomedikal uygulamalar için uygun olduğu, tarım, ilaç ve eczacılık alanlarında kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır (Palapparambil, 2009).

Duncan ve çalışma arkadaşları 2001 yılında biyomedikal bir hidrojel olan PHEMA'ı GLU ile çapraz bağlı olarak sentezlemişler, PHEMA hidrojellerinin biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanımını önermişlerdir (Duncan ve ark., 2001).

Pujari ve arkadaşlarının 2006'da yaptıkları çalışmada; polipropilenin HEMA ile kaplanarak hidrofiliği artırılmış ve elde edilen membranın yüzeyine *Candida rugosa* lipazı (CRL) GLU kullanılarak çapraz bağlanmıştır. Bu şekilde membran yüzeyinin biyoyumluluğu ve kararlılığının artırılması sağlanmıştır (Pujari ve ark., 2006).

2009 yılında Yue ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sıralı IPN teknolojisi ve radikal kopolimerizasyon yöntemiyle mikro yapılı, pH'a duyarlı (p(AA-co-HEMA)/PVA) iç içe geçmiş ağ yapılı IPN hidrojel filmleri hazırlanmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak GLU, hızlandırıcı olarak TEMED, başlatıcı olarak APS kullanılmıştır. IPN filmlerinin karakterizasyonu ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Şişme kinetiği çalışılmıştır (Yue ve ark., 2009).

Himuro ve arkadaşları tarafından yine 2009 yılında yapılan bir çalışmada, amforemetrik biyosensörlerin üretimi için elektron transfer aracı olarak poli(vinilferrosen-co-2-hidroksietil metakrilat) (poli(VFc-co-HEMA)) hidrofilik kopolimeri sentezlenmiştir. Poli(VFc-co-HEMA) cam karbon elektroda immobilize edildiğinde fosfat tampon çözeltisinde (PBS) redoks akımı gözlenmiştir. Poli(VFc-co-HEMA) membranı üzerine glukoz oksidazın immobilizasyonu sağlanarak, glukoz sensörü yapılmaya çalışılmıştır. Bu sensörler; çapraz bağlayıcı olarak hem GLU hem de 1,6-hexamethylenediamine (HMDA)

kullanılmasıyla elde edilmiştir. HDMA'nın varlığında GLU hem glikoz oksidaz, hem HMDA ile kimyasal çapraz bağ oluşturmuştur. Böylece glikoz oksidaz poli(VFc-co-HEMA) membranı üzerinde etkin şekilde immobilize olmuştur (Himuro ve ark., 2009).

2009 yılında Singha ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada, PVOH'ün sulu çözeltisinde PHEMA ve PAA'in kopolimerleşmesi sağlanmıştır. Bu şekilde PVOH kimyasal olarak modifiye edilmeye çalışılmıştır. Tam iç içe geçmiş ağ yapılı jelleri oluşturmak için GLU kullanılmıştır (Singha ve ark., 2009).

2001 yılında Alvarez ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada epoksi aktive edilmiş jellerden ECH ile hazırlanmış çapraz bağlı polibütadien–hidroksietilmetakrilat (PB–HEMA) kopolimeri ve ECH kullanılarak epoksi aktive edilmiş jeller hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Albumin hazırlanan bu matrikse kovalent olarak bağlanmış ve bilirubinin kazanımı çalışmalarında kullanılmak amacıyla affinite kromatografisinde destek materyali olarak kullanımı önerilmiştir (Alvarez ve ark., 2001).

Tetala ve çalışma arkadaşları tarafından 2007 yılında karbohidrat monolitik boncuklar; lektinlerin affinite kromatografisi çalışmalarında kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Bu teknikte karbohidratlar, HEMA monomeri için fonksiyonel monomerler olarak kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak DATD ve piperazin diakrilamid (PDA, 1,4-bisakrilolil-piperazin) seçilmiştir. Bitki ekstraktları ya da serum örnekleri gibi ham karışımlardan şeker bağlayıcı toksinler elde edilmesi ve lektin zenginleştirilmesinde bu çalışmanın uygulanabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Tetala ve ark., 2007).

2000 yılında yapılan çalışmada; metakrilol klorür ve metakrilik anhidrit kullanılarak hiper dallanmış multimetakrilatlar sentezlenmiştir. Hazırlanan bu multimetakrilat yapılar akrilik asit, metakrilik asit, metil metakrilat, HEMA, TEGDMA ve bisfenol A glisidil dimetakrilat gibi monomerler ile karıştırılarak yeni polimerler elde edilmiştir. Yapılan çalışma, çok dallanmış multimetakrilat yapıların monomerler ile modifiye edilerek termoset olarak kullanılabilceğini göstermiştir (Wan ve ark., 2000).

Bodugoz ve çalışma arkadaşlarının 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada HEMA ve metakrilik asit kopolimerleri PEG içeren çapraz bağlayıcılarla hazırlanmıştır. Bu jellerin yapısı, karakteristik özellikleri çapraz bağlayıcının çeşidinin ve oranının etkisi araştırılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak TEGDMA kullanılması durumunda glukos bağlanmasının en yüksek olduğu bulunmuştur (Bodugoz ve ark., 2007).

2007 yılında yapılan başka bir çalışmada D-glikoz-PHEMA matriksi hazırlanmıştır. Farklı tipte ve çeşitli miktarlardaki çapraz bağlayıcılar ile moleküler baskılanmış polimerler (MIPs) sentezlenmiştir. Bu çalışmada artan zincir uzunluğu sırasına göre;

dietilenglikoldiakrilat (DEGDA), TEGDMA ve polipropilen glikoldimetakrilat (PPGDMA) çapraz bağlayıcıları kullanılmıştır. Bu örneklerin kuru ve suda şişmiş yapıları araştırılmıştır (Djourelou ve ark., 2007).

2.3. Çözünürlük Parametresi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

1997 yılında Şen ve Güven tarafından, şişme deneyleri ile saf poli(n-vinil2-pirolidon) (PVP) ve poli(N-vinil2-pirolidon / etilen glikol dimetakrilat) P(VP/ EGDMA) hidrojjellerinin çözünürlük parametreleri belirlenmiştir. Şişme deneyleri için çeşitli çözünürlük parametrelerine sahip yirmi farklı çözücüyle çalışılmıştır. Saf poli(N-vinil2-pirolidon) (PVP)' nin çözünürlük parametresinin $11,38 \mp 0,11$ olduğu belirlenmiştir (Şen ve Güven, 1997).

Tao ve arkadaşları tarafından 2000 yılında dispersiyon kopolimerizasyon yöntemiyle etanol-su ortamında hazırlanan AAm mikrosferlerinin ve stirenin morfolojisi araştırılmıştır. Stiren/AAm oranının, etanol-su oranının ve parçacık büyüklüğü üzerindeki stabilizer derişiminin etkisi çalışılmıştır. Sistemin başlangıç çözünürlük parametresi sürecin ana faktörü olmuştur. AAm komonomeri ve çapraz bağlayıcı (DVB); parçacık büyüklüğü dağılımında önemli bir rol oynamıştır (Tao ve ark., 2000).

2002 yılında Çaykara ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, farklı çözünürlük parametresine sahip çözücüler ile saf PHEMA ve poli(2-hidroksietil metakrilat/itakonik asit) [P(HEMA/IA)] hidrojjellerinin çözünürlük parametreleri şişme deneyleri ile belirlenmiştir. Poli(2-hidroksietil metakrilat/itakonik asit) [P(HEMA/IA)] hidrojjellerinde itakonik asit miktarı artışının çözünürlük parametresine olan etkisi araştırılmıştır. Bulunan değerler, Van Krevelen ve Hoy teorik eşitlikleri yardımıyla bulunan değerler ile karşılaştırılmıştır. İtakonik asidin hidrojjellerin çözünürlük parametresine etkisinin çok az olduğu belirlenmiştir (Çaykara ve ark., 2002).

2002 yılında yapılan diğer bir çalışmada ise sırasıyla N-izopropil akrilamid, AAm, AA ile poli(1,3-dioksolan) (pDXL) zeki hidrojjelleri sentezlenmiştir. Hidrojjellerin şişme davranışının; çözücünün ve hidrojjelin çözünürlük parametresine bağlı olduğu belirlenmiştir. Farklı çözünürlük parametresine sahip asidik çözeltilerde şişme deneyleri yapılmıştır (Du ve ark., 2002).

Horak ve arkadaşları tarafından etilen dimetakrilat çapraz bağlı, homojen yapılı, farklı şişme derecelerine ve gözenek yapısına sahip PHEMA; yığın polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Hazırlanan bu polimer örneğinin çözünürlük parametresi hesaplanmıştır (Horak ve ark., 2002).

Mandal ve çalışma arkadaşları tarafından 2002 yılında poliakrilonitril(PAN) ve altı farklı kopolimer [PAN-maleik anhidrit(Manh), PAN-HEMA, PAN-AA, PAN-metakrilik asit(MAa), PAN-metilmetakrilat(MMA), PAN-stiren(sty)] membranları emülsiyon polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. Bu sentezlenen kopolimerlerin çözünürlük parametreleri hesaplanmıştır (Mandal, 2002).

Propilen glikol, etilen glikol, etilen glikol monometileter veya etilen glikol dimetileterin sulu çözeltilerinde PHEMA sentezlenmiştir. Sentezlenen ağ yapıların şişme çalışmaları ve viskozite ölçümleri yapılmış, organik çözücüler ile çözünürlük parametresi hesaplanmıştır (Kwok, 2004).

Yang ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışmada, poliüretan ile dimetilol propanoik asit (DPA), çözelti polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. UV ışınması ile poliüretan N-izopropilakrilamid monomerine modifiye edilmiştir. Sentezlenen PU-DPA-NIPAAm hidrojelinin molekül kütlesi, molar hacmi, kohesif enerjisi, yoğunluğu ve çözünürlük parametresi hesaplanmıştır. PUDPANIPAAm'in biyomedikal materyal olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir (Yang ve ark., 2005).

Li ve çalışma arkadaşları tarafından 2005 yılında yaptıkları çalışmada AAm, katyonik komonomer 2-metilakriloksietil trimetil amonyum klorür (DMC) içeren kopolimerleri sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak potasyum sitrat çözeltisi, amonyumpersülfat ve sodyum sülfat kullanılmıştır. Katyonik polielektrot olan poli(akrilamid–2-metil akriloksietil trimetil amonyum klorür)[Poli(DMC-AM)] elde edilmiştir. DMC, AAm ve Poli(DMC-AM)'nin potasyum sitrat çözeltisinde çözünürlüğü araştırılmış, çözünürlük parametresi belirlenmiştir (Li ve ark., 2005).

2009 yılında iki aşamalı polimerizasyon yoluyla farklı çözücülerde hidrofobik polimer polidimetilsiloksan ve hidrofilik polimer (PVP) sentezlenmiştir. 1-propanol, 2-propanol, dietilenglikoleter, toluen, dietil karbonat, sikloheksan, n-hekzan çözücülerinde şişme deneyleri yapılmış ve çözünürlük parametreleri hesaplanmıştır (Hillerström ve ark., 2009).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

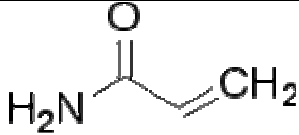
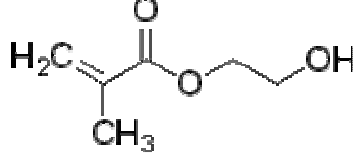

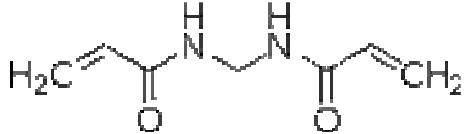
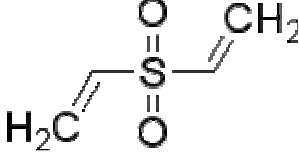
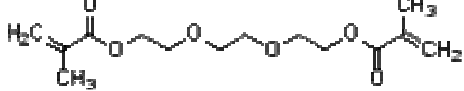
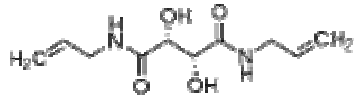

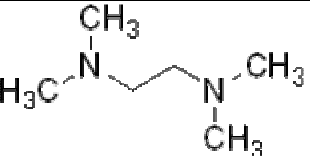
3.1.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

Hidrojellerin hazırlanmasında monomer olarak AAm (Fluka) ve HEMA (Fluka), çapraz bağlayıcı olarak MBA (Fluka), DVS (Fluka), TEGDMA (Fluka), DATD (Fluka), ECH (Aldrich) ve GLU (Merck, Schuchardt, % 25), başlatıcı olarak APS (Fluka), hızlandırıcı olarak TEMED (Fluka) kullanılmıştır. Metanol, etanol, aseton, n-hekzan, 2-propanol, 1-bütanol, anilin, aseton, THF, benzen çözücüleri Merck firmasından sağlanmıştır. Nikotinamid (NAD), Albumin Bovine Serum (BSA), 8-hidroksi 7-iyodokinolin 5-sülfonikasıit (HKSA) ve Dekstran (DEX) gibi biyoaktif tür içeren çözeltilerden yararlanılmıştır. Kullanılan kimyasal maddelerin formülleri Çizelge 3.1.1 de gösterilmiştir.

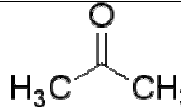
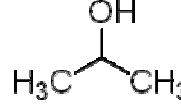


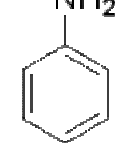
3.2. Çapraz Bağlı PAAm ve PHEMA Hidrojellerinin Sentezlenmesi

Bu çalışmada, çapraz bağlı PAAm ve PHEMA hidrojellerinin hazırlanmasında çok kısa sürede çapraz bağlı ağ yapı oluşturabilen AAm ve HEMA monomerleri kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcılar molce % 2,5 oranında kullanılmıştır. MBA (0,16g) önce 40 °C de 5ml suda çözülmüştür. Manyetik karıştırıcıda karıştırılan 2 ml AAm (3g) çözeltisi üzerine MBA çözeltisi eklenmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra başlatıcı olarak APS(%2, 4,8 ml) eklenmiştir. Pipetlemeden önce hızlandırıcı olarak TEMED(5µL) eklenmiş ve hemen ardından hazırlanan polimer karışımı hızla pipetlere doldurulmuştur. Jelleşen örnekler bir günün sonunda pipetlerden çıkarılmış ve 3–4 mm boyunda, silindirik şekilde kesilmiştir. Bu silindirik örnekler deiyonize suyla yıkandıktan sonra, önce havada sonra vakum etüvünde kurutulmuştur. Aynı işlem diğer çapraz bağlayıcılar (GLU 258 µL, ECH 216 µL, DVS 186 µL, DATD 0,625 g ve TEGDMA 471 µL) ile bağlanmış PAAm ve PHEMA hidrojelleri için de uygulanmıştır.

Çizelge 3.1.1.. Kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri

Kimyasal Maddenin Adı	Kimyasal Maddenin Formülü
Akrilamid (AAm)	
2-hidroksietilmetakrilat (HEMA)	
Glutaraldehit (GLU)	
N,N'-metilenbisakrilamid (MBA)	
Divinil sülfon (DVS)	
Trietilenglikoldimetakrilat (TEGDMA)	
N,N'-Diallil-L-tartardiamid	
Epiklorhidrin (ECH)	
Amonyum persülfat (APS)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
N,N,N',N'tetrametiletilendiamin(TEMED)	

Çizelge 3.1.2.. Kullanılan çözücüler ve formülleri

Kullanılan Çözücülerin Adı	Kullanılan Çözücülerin Formülü
Aseton	
2-Propanol	
Benzen	
Tetrahidrafuran(THF)	
Anilin	
Etanol	CH ₃ -CH ₂ -OH
Metanol	CH ₃ -OH
Hekzan	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃

3.3. Çapraz Bağlı PAAm ve PHEMA Hidrojellerinin Karakterizasyonu

3.3.1. Spektroskopik Analiz

Hazırlanan çapraz bağlı PAAm ve PHEMA hidrojellerinin spektroskopik analizi için Matson 1000 marka Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi (FT-IR) kullanılmıştır. MBA, GLU, DATD ve TEGDMA ile çapraz bağlı PAAm ve PHEMA jelleri öğütülerek KBr ile disk haline getirilmiştir. Örnekler vakum etüvünde kurutulduktan sonra 4000–400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında FT-IR spektrumları alınmıştır. Öğütülemeyen ECH, DVS ile çapraz bağlı PAAm hidrojellerinin spektrumları 4000-600 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ATR bağlantılı FT-IR cihazı ile alınmıştır.

3.3.2. Şişme Deneyleleri

Hazırlanan PAAm ve PHEMA hidrojellerine dinamik ve denge şişme deneyleri uygulanmıştır. Bu amaçla ±0,001 g duyarlılıkla tartım yapan “Precisa XB 220 A” markalı elektronik terazi ve “Nüve” markalı su banyosu kullanılmıştır.

3.3.2.1. Dinamik Şişme DeneYleri

Dinamik şişme çalışmaları, oda sıcaklığında (25°C) damıtık suda, denge şişme çalışmaları ise yine aynı sıcaklıkta metanol, etanol, aseton, n-hegzan, 2-propanol, 1-bütanol, anilin, aseton, THF, benzen çözücülerinde yapılmıştır. Kinetik şişme çalışmalarında içerisinde damıtık su bulunan beherlere önceden kütlesi tartılan kuru PAAm ve PHEMA hidrojelleri konmuş ve şişmeye bırakılmıştır. Jelin çözücüye konma anı $t = 0$ dk olarak belirlenmiş ve belirli zaman aralıklarında örneklerin yüzeyindeki su kurulandıktan sonra tartılmıştır. Zamanla değişmeyen kütle değeri elde edildiğinde, şişmenin dengeye geldiği varsayılarak deney sonlandırılmıştır. Denge şişme çalışmalarında sadece $t = t_d$ anındaki jellerin kütleleri ölçülmüştür.

3.3.3. Ağ Yapı Parametrelerinin Hesaplanması

Çapraz bağlayıcı türünün hazırlanan PAAm ve PHEMA hidrojellerinin ağ yapı parametrelerine olan etkisini araştırmak amacıyla; sentez sonrası, kuru ve hegzanda denge süresine kadar şişmiş hidrojellerin yoğunlukları belirlenmiştir. Bu amaçla piknometre ve apolar bir çözücü olan hegzan kullanılmıştır.

Hidrojellerin yoğunlukları (ρ_k);

$$\rho_k = \frac{(m_2 - m_1) \times \rho_L}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_1)}$$

eşitliği ile hesaplanmıştır. Eşitlikte m_1 ; piknometrenin kütlesini, m_2 ; piknometre ve hidrojelin kütlesini, m_3 ; piknometre, hidrojel ve hegzanın kütlesini, m_4 ; piknometre ve hegzanın kütlesini, ρ_k ; hidrojelin yoğunluğunu ve ρ_L ; hegzanın yoğunluğunu göstermektedir. Hesaplanan yoğunluk değerlerinden yararlanılarak hidrojellerin çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesi ($\overline{M_c}$), çapraz bağ yoğunluğu (q), porozite (P), gözenek büyüklüğü (ζ) gibi ağ yapı parametreleri hesaplanmıştır.

3.3.4. Çözünürlük Parametrelerinin Hesaplanması

Hazırlanan çapraz bağlı PAAm ve PHEMA hidrojellerinin çözünürlük parametrelerinin hesaplanması amacıyla hidrojellerin hacimce şişme oranları (Q);

$$Q = \frac{m_s / ds}{mp / dp}$$

eşitliği ile hesaplanmıştır. Eşitlikte m_s ; şişmiş haldeki hidrojelin kütlesini, m_p ; kuru haldeki hidrojelin kütlesini, d_s ; çözücü olarak kullanılan suyun yoğunluğunu, d_p ; hidrojelin

yoğunluğunu göstermektedir. Çözücü olarak aseton, 2-propanol, benzen, THF, anilin, etanol, metanol, ve hekzan kullanılmıştır.

3.3.5. Biyoaktif Türlerin Hidrojeller Tarafından Tutuklanması

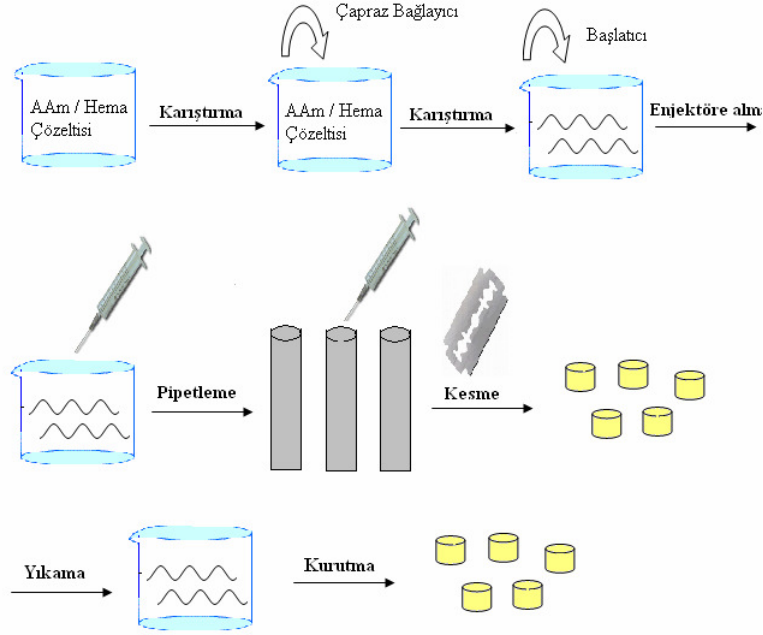
Hazırlanan PAAm ve PHEMA hidrojellerine biyotıp alanındaki çalışmalarda bir uygulama alanı bulabilmek ve öenerebilmek amacıyla nikotinamid (NAD), sığır serumu albumini (BSA), 8-hidroksi 7-iyodokinolin 5-sülfonik asit (HKSA) ve dekstran (DEX) sulu çözeltilerinde (100 ppm) denge şişme deneyleri yapılmıştır.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Çapraz Bağlı PAAm ve PHEMA Hidrojellerinin Hazırlanması

Bu çalışmanın ilk aşamasında altı farklı çapraz bağlayıcı kullanılarak PAAm ve PHEMA hidrojelleri hazırlanmıştır. Monomer (AAm ve HEMA) çözeltisine çapraz bağlayıcı (MBA, GLU, ECH, DVS, DATD ve TEGDMA) eklenip karıştırılmıştır. Oluşan bu homojen karışıma APS ilave edilerek polimerleşme; çözeltide radikalik katılma tepkimesi ile gerçekleştirilmiştir. Ardından hızlandırıcı olarak TEMED eklenerek karışım hızla plastik pipetlere doldurulmuştur. Jelleşen örnekler kesilmiş ve deiyonize suyla yıkanmıştır. Yıkanan jeller önce havada sonra vakum etüvünde kurutulmuştur. Hidrojellerin hazırlanması Şekil 4.1.de gösterilmiştir.



Şekil 4.1.1 PAAm ve PHEMA hidrojellerinin hazırlanması

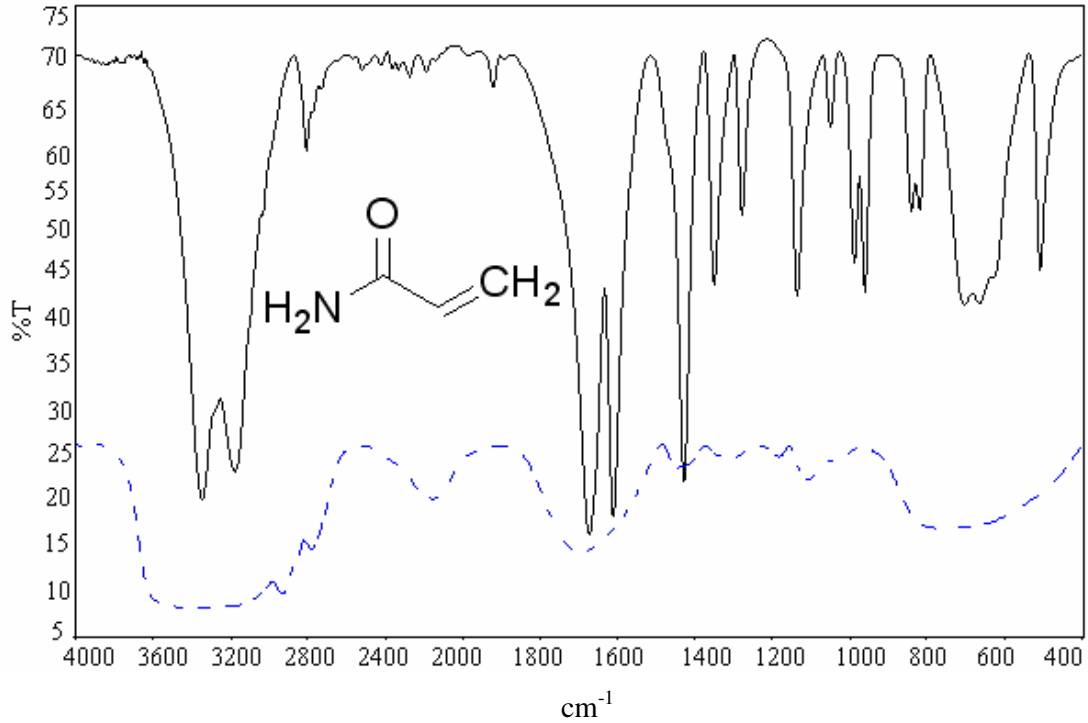
4.2. Çapraz Bağlı PAAm ve PHEMA Hidrojellerinin Karakterizasyonu

4.2.1. Spektroskopik Analiz

Hazırlanan hidrojellerin kimyasal yapılarını aydınlatabilmek amacıyla spektroskopik incelemeler; FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır. AAm ve HEMA monomerlerinin ve hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin spektrumları Şekil 4.2.1- 4.2.24 de sunulmuştur.

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

Şekil 4.2.1 de; AAm'in spektrumunda 3000–3600 cm^{-1} aralığındaki çift band; $-\text{NH}_2$ gerilme titreşimini gösteren karakteristik bandtır (Swarnalatha ve ark., 2008). 2870–2950 cm^{-1} deki pikler; vinilik C-H gerilme titreşimlerini (Skoog ve Leary 1992, Wan ve ark., 2007), 1673 cm^{-1} de gözlenen band; amid tipi (CONH_2) karbonil gerilme titreşimini (1.amit bandı) göstermektedir (Pourjavadi ve ark., 2007, Percot ve ark., 2000; Zhang ve Wang, 2007). 1608 cm^{-1} deki pik C=C gerilme titreşimini göstermektedir (Şölener, 2008). 1428 cm^{-1} deki band; amid grubuna ait C-N gerilim titreşimini (3.amit bandı) ve yine amid yapısındaki N-H düzlem içi bükülmesini göstermektedir (Kumbar ve Aminabhavi 2002, Swarnalatha ve ark., 2008).1300–1500 cm^{-1} deki bandlar; $-\text{CH}_2$ gerilme titreşimlerini, 1030–1230 cm^{-1} deki bandlar; alifatik C-N gerilme titreşimlerini göstermektedir (Tiwari ve Singh 2007; Saraydın, 1992). 705 cm^{-1} deki pik N-H düzlem içi eğilmesini, 400-850 cm^{-1} deki bandlar ise; C-H düzlem dışı eğilmesini göstermektedir (Skoog ve Leary, 1992).

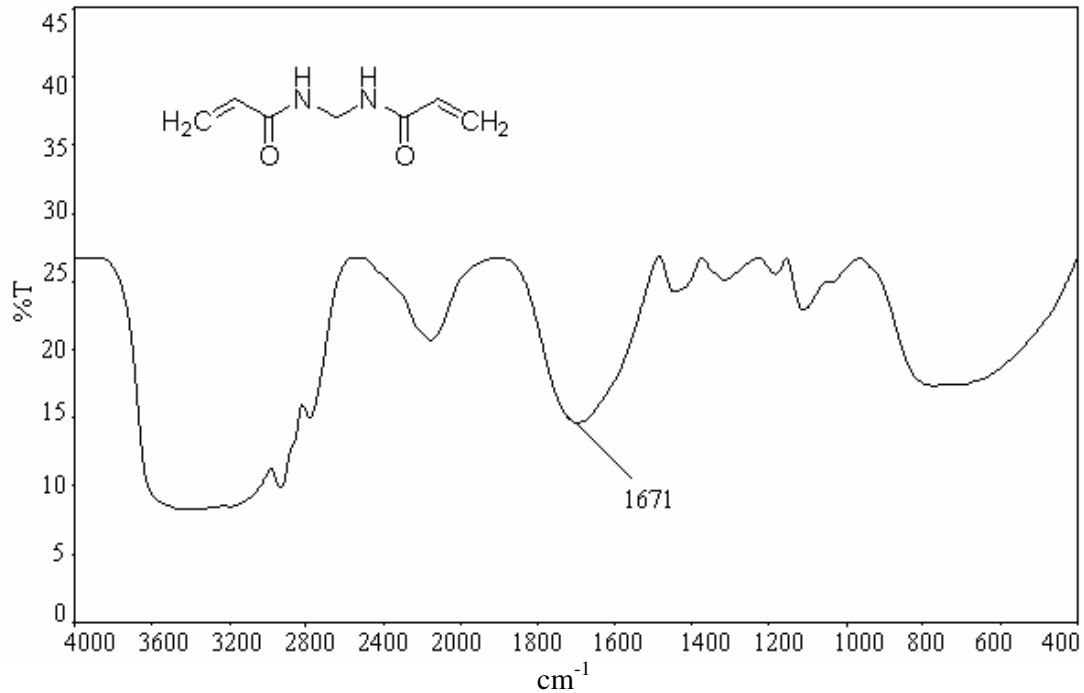


Şekil 4.2.1. —; AAm, ---; PAAm-MBA hidrojelinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı gösterimi

Şekil 4.2.1. de MBA ile çapraz bağlı PAAm'nin spektrumu; AAm monomerinin spektrumu ile karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur. Şekil 4.2.2 de ise MBA ile çapraz bağlı PAAm hidrojeline ait spektrum; daha ayrıntılı olarak gösterilmiştir. PAAm-MBA spektrumunda; AAm spektrumundaki piklerin yerini bandların aldığı görülmektedir. PAAm-MBA hidrojelinde; uzun polimer zincirlerinin oluşumu ve polimer zincirlerinin bir

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

çapraz bağlayıcı ile (MBA) bağlanması sonucu molekül içi ve moleküller arası etkileşimler artmış ve buna bağlı olarak da geniş bandlar oluşmuştur. Şekil 4.2.2 de; PAAm-MBA'in spektrumunda 3000–3600 cm^{-1} aralığındaki band; AAm yapısındaki $-\text{NH}_2$ gerilme titreşimini gösteren karakteristik band olup moleküller arası hidrojen bağları nedeniyle geniştir. AAm spektrumunda C=C ikili bağını gösteren 1608 cm^{-1} pikinin PAAm-MBA spektrumunda kaybolduğu görülmektedir. Bu durum; radikalik tepkime sonucu monomerdeki çift bağın açılarak polimer zincirine katıldığını desteklemektedir. Vinilik monomerlerin radikalik polimerleşme tepkimesi aracılığı ile polimerleşme çapraz bağlanma tepkimesinin mekanizması Şekil 4.2.25'te şematize edilmiştir.



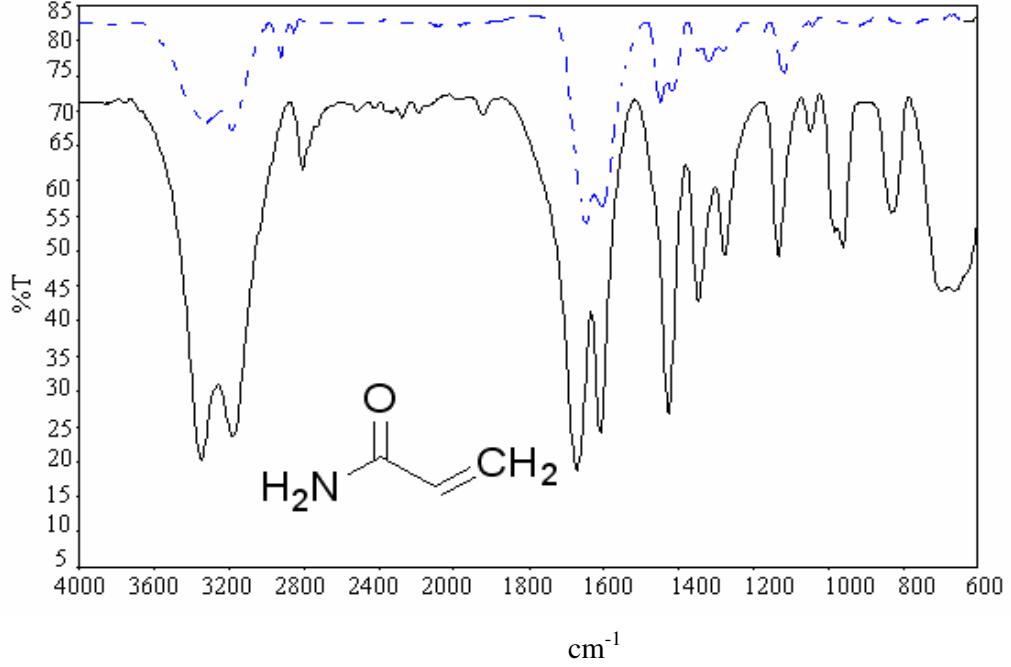
Şekil 4.2.2. PAAm-MBA hidrojelinin FT-IR spektrumunun ayrıntılı gösterimi

Şekil 4.2.4 de DVS ile çapraz bağlı PAAm hidrojeline ait spektrumunda; 1321 cm^{-1} deki pik SO_2 asimetrik gerilmesini, 1120 cm^{-1} deki pik SO_2 simetrik gerilmesini, 1040 cm^{-1} deki pik S=O gerilmesini göstermektedir (Pourjavadi ve Ghasemzadeh 2007). Ayrıca vinilik gruba ait piklerin şiddetindeki değişme ve çapraz bağlayıcıdaki SO_2 gruplarına ilişkin bantların görülmesi oluşturulan hidrojelde DVS'nin bulunduğunu göstermektedir. Her ikisinde vinilik olan akrilamid monomeri ve divinil sülfon çapraz bağlayıcısı arasındaki radikalik polimerleşme mekanizması Şekil 4.2.25 te gösterilmiştir.

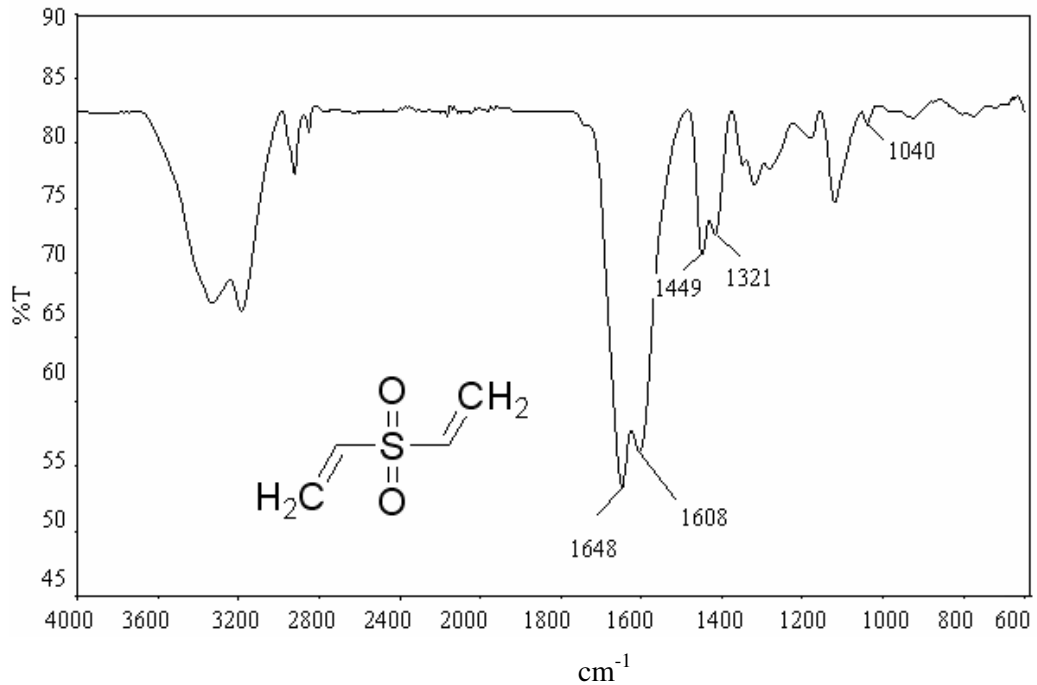
PAAm-TEGDMA spektrumunda (Şekil 4.2.6); 1724 cm^{-1} deki band; karakteristik akrilat grubuna ait ester karbonilinin gerilme titreşimini göstermektedir. 1317 cm^{-1} deki band, CH_3 eğilme titreşimini, 1127 cm^{-1} deki pik ester grubuna ait karakteristik C-O-C

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

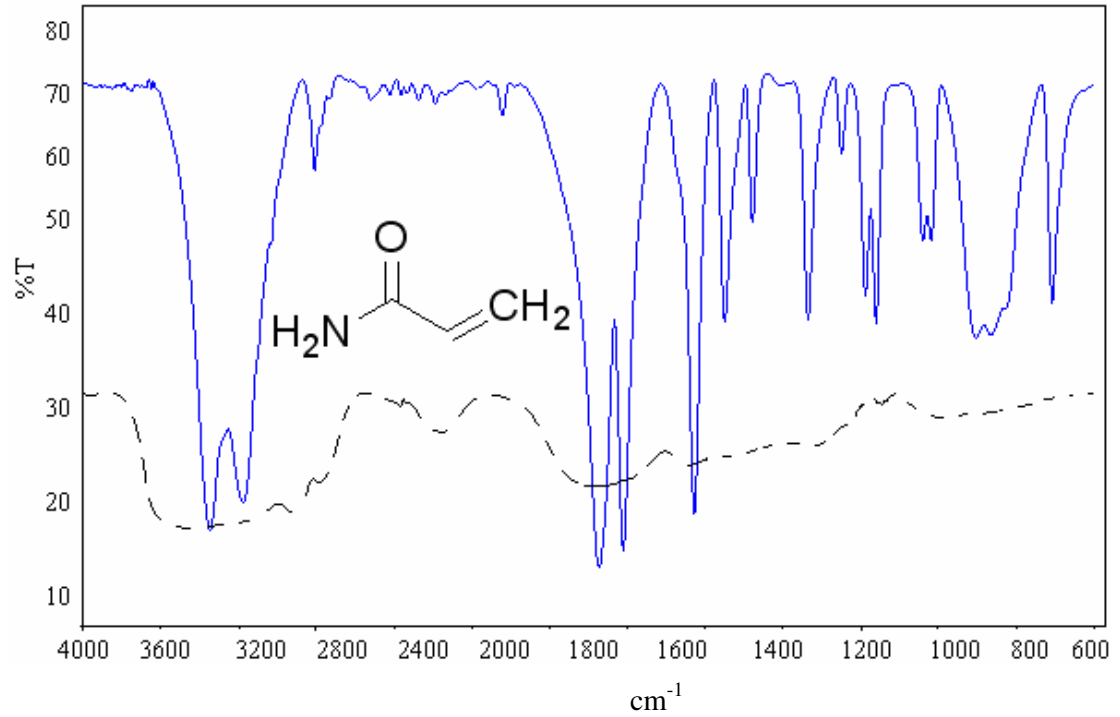
pikini göstermektedir. AAm spektrumunda C=C ikili bağı gösteren 1608 cm^{-1} pikinin PAAm-MBA spektrumunda kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.2.5). Bu durum; radikalik tepkime sonucu monomerdeki çift bağı açılarak polimer zincirine katıldığını desteklemektedir (Şekil 4.2.25).



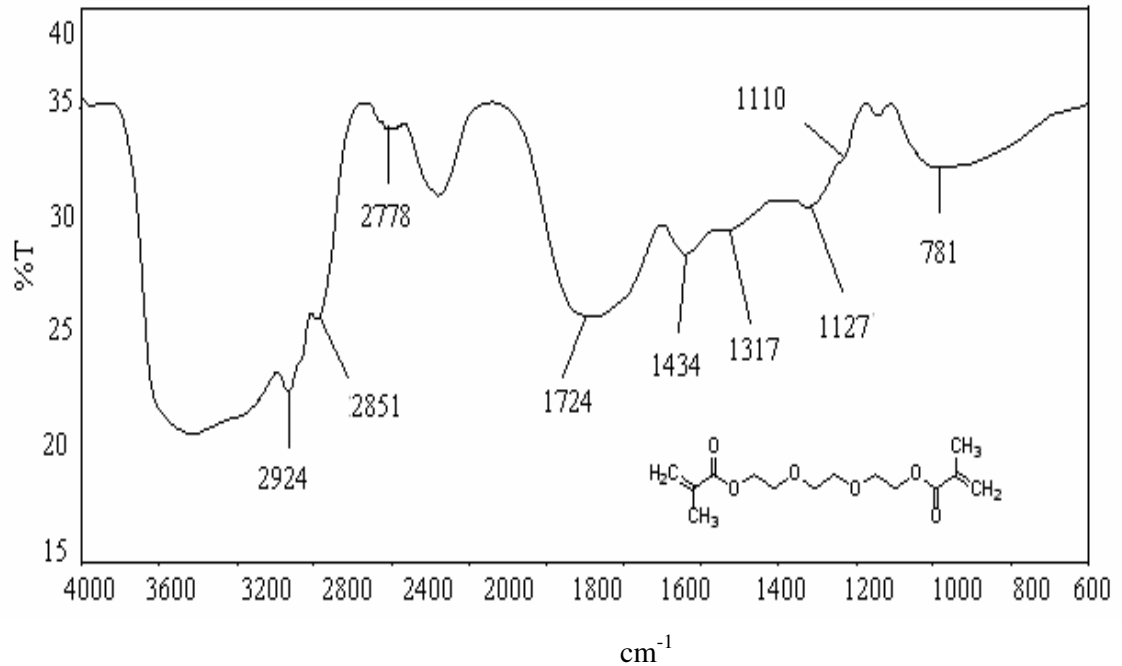
Şekil 4.2.3 — ; AAm, ----; PAAm - DVS hidrojelinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı gösterimi



Şekil 4.2.4. PAAm-DVS hidrojelinin ayrıntılı FT-IR spektrumunun gösterimi



Şekil 4.2.5.—; AAm, -----; PAAm –TEGDMA hidrojelinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı gösterimi

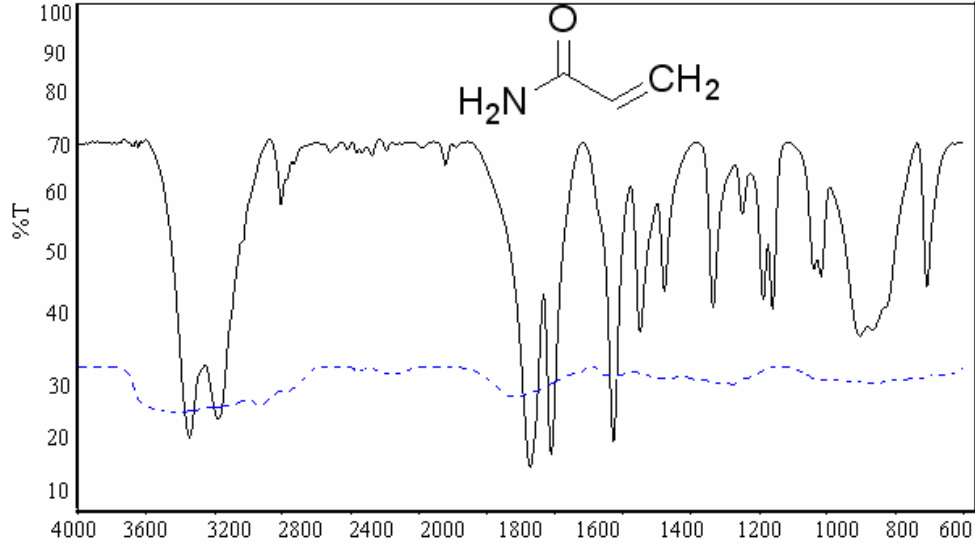


Şekil 4.2.6. PAAm- TEGDMA hidrojelinin ayrıntılı FT-IR spektrumunun gösterimi

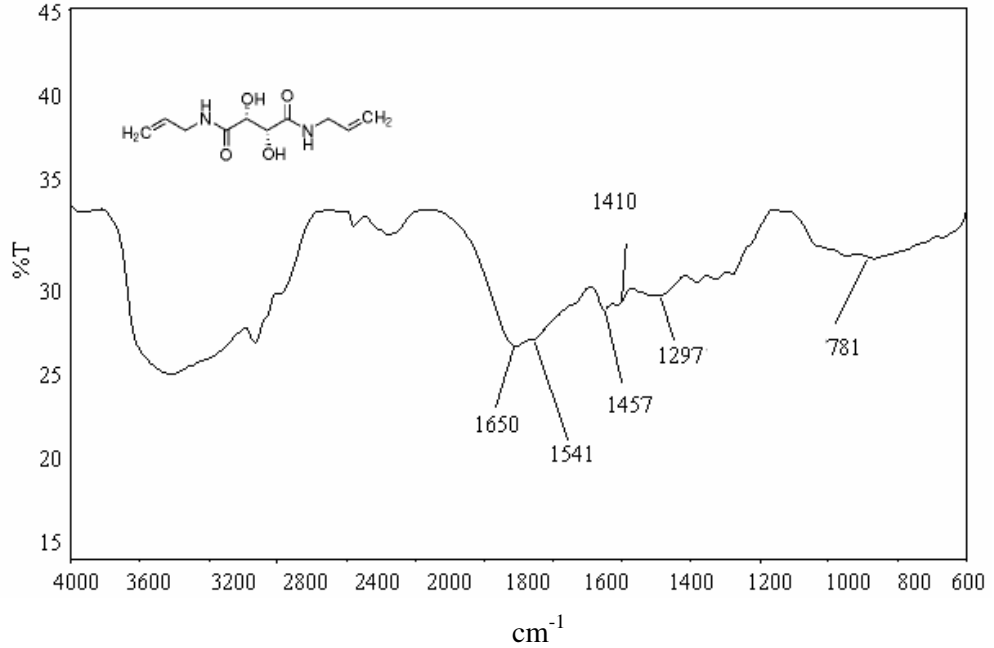
PAAm-DATD spektrumunda (Şekil 4.2.8); 1410 cm^{-1} deki band; OH gruplarını göstermektedir(Khoo ve ark., 2003). 1297 cm^{-1} deki band OH düzlem dışı eğilmesini

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

göstermektedir. AAm spektrumunda C=C ikili bağı gösteren 1608 cm^{-1} pikinin PAAm-MBA spektrumunda kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.2.7). Bu değişimler; yine radikalik tepkime sonucu monomerdeki çift bağı açılarak polimer zincirine katıldığını desteklemektedir (Şekil 4.2.25) Vinilik monomerlerin radikalik polimerleşme tepkimesi aracılığı ile polimerleşme çapraz bağlanma tepkimesinin mekanizması şekil 4.2.25 te şematize edilmiştir.



Şekil 4.2.7. —; AAm, ----; PAAm – DATD hidrojelinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı gösterimi



Şekil 4.2.8.PAAm- DATD hidrojelinin ayrıntılı FT-IR spektrumunun gösterimi.

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

PAAm-GLU spektrumunda (Şekil 4.2.18); 1653 cm^{-1} deki pik; akrilamidin amin grupları ile glutaraldehitin karbonil grupları arasında oluşan iminleşme tepkimesini (C=N) göstermektedir (Guan ve ark., 1996). Amitlerle aldehitler arasında oluşan iminleşme tepkimesi sonucu oluşan ürünün rengi genellikle koyu sarı - kahverengi arasında değişmektedir. PAAm-GLU hidrojelinin rengine de böyle bir değişim gözlenmiştir. Bu durum hazırlanan hidrojelde iminleşme tepkimesi oluştuğunu doğrulamaktadır (Şekil 4.2.27).

AAM monomerinin spektrumunda (Şekil 4.2.1); amit grubundaki C-N bağı gerilme titreşimini gösteren 1428 cm^{-1} pikinin şiddetinin PAAm-ECH spektrumunda azaldığı görülmektedir.

Ayrıca PAAm-ECH spektrumunda (Şekil 4.2.20) 1321 cm^{-1} , 1416 cm^{-1} ve 1451 cm^{-1} deki pikler ECH molekülündeki epoksit halkasının açılarak AAM monomerindeki amit grubunun azotu atomu arasında oluşan C-N bağı göstermektedir (El-Arnaouty ve ark., 1998) Bu bağlanma mekanizması Şekil 4.2.26 da şematize edilmiştir. PAAm radikalik zincirlerinin bağlanarak çapraz bağlı PAAm-ECH hidrojelinin oluştuğu söylenebilir. Çünkü ECH çapraz bağlayıcısının PAAm zincirlerini etkin olarak çapraz bağlamadığı şişme çalışmaları sonuçlarından da anlaşılmıştır.

Şekil 4.2.9 de HEMA'ya ait spektrumda; karakteristik $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında hidroksil grubuna ait geniş -OH bandı (Singh ve ark., 2007), 1715 cm^{-1} de ester karboniline ait C=O gerilme titreşimi gözlenmiştir (Ferreira ve ark., 2005). $2870\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ deki pikler; alifatik C-H gerilme titreşimine aittir (Mishra ve ark., 2008). $1350\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler $-\text{CH}_3$ eğilme titreşimini göstermektedir. $1160\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen pikler C-O-C simetrik gerilmesini gösterir. 1637 cm^{-1} de gözlenen pik C=C varlığını göstermektedir (Şöener, 2008).

PHEMA-MBA spektrumunda (Şekil 4.2.10); HEMA spektrumundaki piklerin yerini bandların aldığı görülmektedir. PHEMA-MBA hidrojelinde; uzun polimer zincirlerinin oluşumu ve polimer zincirlerinin bir çapraz bağlayıcı ile (MBA) bağlanması sonucu molekül içi ve moleküller arası etkileşimler artmış ve buna bağlı olarak ta geniş bandlar oluşmuştur. $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında akrilamid'e ait karakteristik N-H bandı, 2341 cm^{-1} bölgesindeki geniş band HEMA'in OH grubuna aittir (Raju ve ark., 2002). 1702 cm^{-1} de akrilat grubuna ait C=O bağı gerilme titreşimi gözlenmiştir. 1451 cm^{-1} deki band; amid grubuna ait karakteristik C-N gerilme titreşimini, göstermektedir (Chauhan ve ark., 2005). HEMA'in spektrumunda C=C ikili bağı gösteren 1638 cm^{-1} pikinin PAAm-MBA spektrumunda kaybolduğu görülmektedir. Bu durum; radikalik tepkime sonucu

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

monomerdeki çift bağı açılarak polimer zincirine katıldığını desteklemektedir. Vinilik monomerlerin radikalik polimerleşme tepkimesi aracılığı ile polimerleşme çapraz bağlanma tepkimesinin mekanizması Şekil 4.2.25 te şematize edilmiştir.

PHEMA-DVS spektrumunda (Şekil 4.2.12); 1057 cm^{-1} deki pik SO_2 simetrik gerilmesini, 618 cm^{-1} deki band, C-S gerilme titreşimini, 1074 cm^{-1} deki pik S=O gerilmesini, $700-900\text{ cm}^{-1}$ deki pikler S-O gerilmesine ait pikleri göstermektedir. HEMA'in spektrumunda C=C ikili bağı gösteren 1638 cm^{-1} pikinin PHEMA-DVS spektrumunda kaybolduğu görülmektedir. Bu durum; radikalik tepkime sonucu monomerdeki çift bağı açılarak polimer zincirine katıldığını desteklemektedir. Vinilik monomerlerin radikalik polimerleşme tepkimesi aracılığı ile polimerleşme çapraz bağlanma tepkimesinin mekanizması Şekil 4.2.25 te şematize edilmiştir.

PHEMA-TEGDMA spektrumunda (Şekil 4.2.14); 1152 cm^{-1} deki pik ester grubuna ait karakteristik C-O-C pikini, 1419 cm^{-1} deki pik CH_3 eğilme titreşimini göstermektedir(Wan ve ark., 2000). HEMA'in spektrumunda C=C ikili bağı gösteren 1638 cm^{-1} pikinin PHEMA-TEGDMA spektrumunun şiddetinde azalma vardır. Bu durum; radikalik tepkime sonucu monomerdeki çift bağı açılarak polimer zincirine katıldığını desteklemektedir. Vinilik monomerlerin radikalik polimerleşme tepkimesi aracılığı ile polimerleşme çapraz bağlanma tepkimesinin mekanizması Şekil 4.2.25 te şematize edilmiştir.

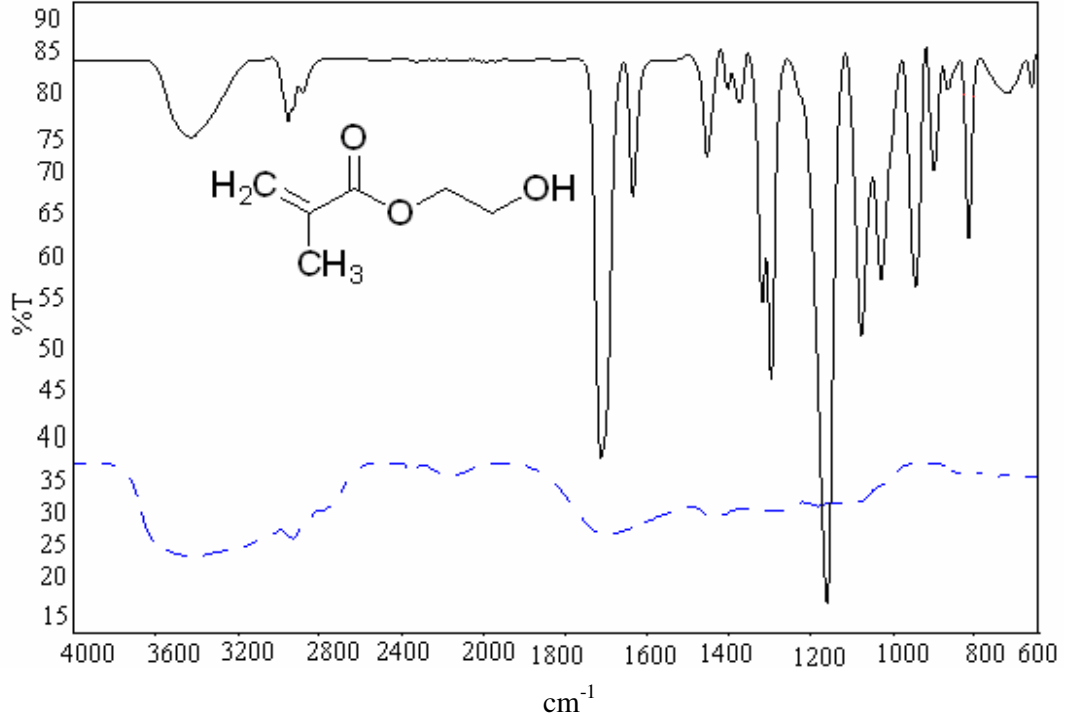
PHEMA-DATD spektrumunda (Şekil 4.2.16); 1650 cm^{-1} de ise çapraz bağlayıcıdan gelen amid karboniline ait gerilme titreşimi piki gözlenmiştir. 1535 cm^{-1} de amid grubuna ait N-H piki gözlenmiştir. 1272 cm^{-1} de O-H düzlem içi eğilmesi, 900 cm^{-1} de O-H düzlem dışı eğilmesi gözlenmektedir. HEMA'in spektrumunda C=C ikili bağı gösteren 1638 cm^{-1} pikinin PHEMA-DVS spektrumunda kaybolduğu görülmektedir. Bu durum; radikalik tepkime sonucu monomerdeki çift bağı açılarak polimer zincirine katıldığını desteklemektedir. Vinilik monomerlerin radikalik polimerleşme tepkimesi aracılığı ile polimerleşme çapraz bağlanma tepkimesinin mekanizması Şekil 4.2.25 te şematize edilmiştir.

PHEMA-GLU spektrumunda (Şekil 4.2.22); 1723 cm^{-1} ve 1158 cm^{-1} HEMA'in spektrumunda C=C ikili bağı gösteren 1638 cm^{-1} pikinin PHEMA-GLU spektrumunda kaybolduğu görülmektedir. $2400-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında glutaraldehite ait CH_2 bağı gerilme titreşimleri gözlenmektedir. Bu durum; radikalik tepkime sonucu monomerdeki çift bağı açılarak polimer zincirine katıldığını desteklemektedir. Vinilik monomerlerin radikalik

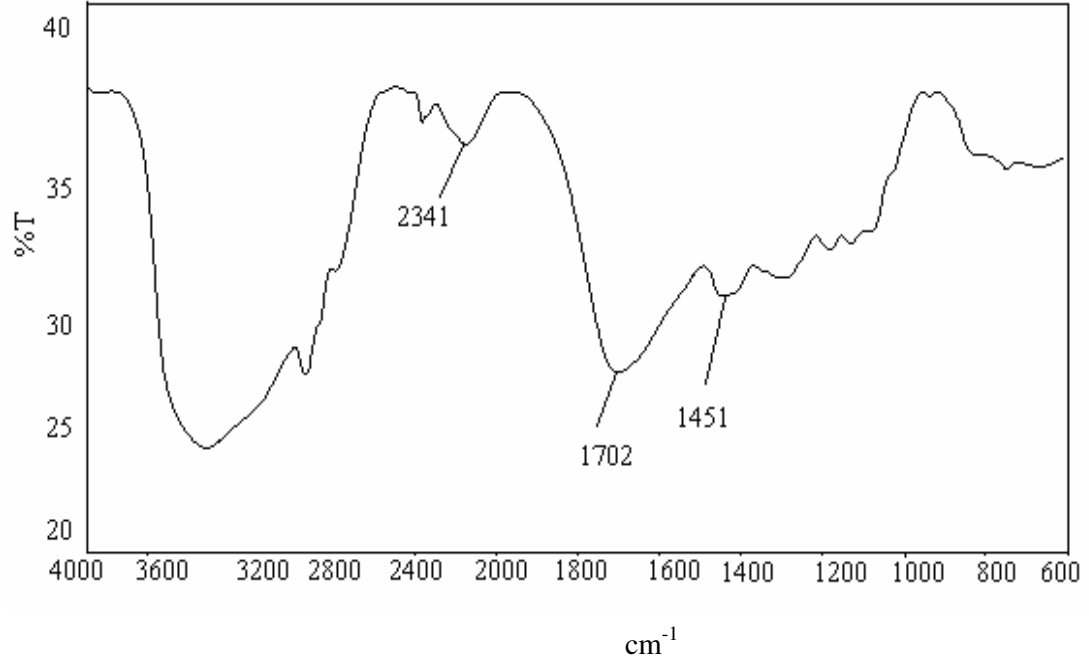
BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

polimerleşme tepkimesi aracılığı ile polimerleşme çapraz bağlanma tepkimesinin mekanizması şekil 4.2.30 da şematize edilmiştir.

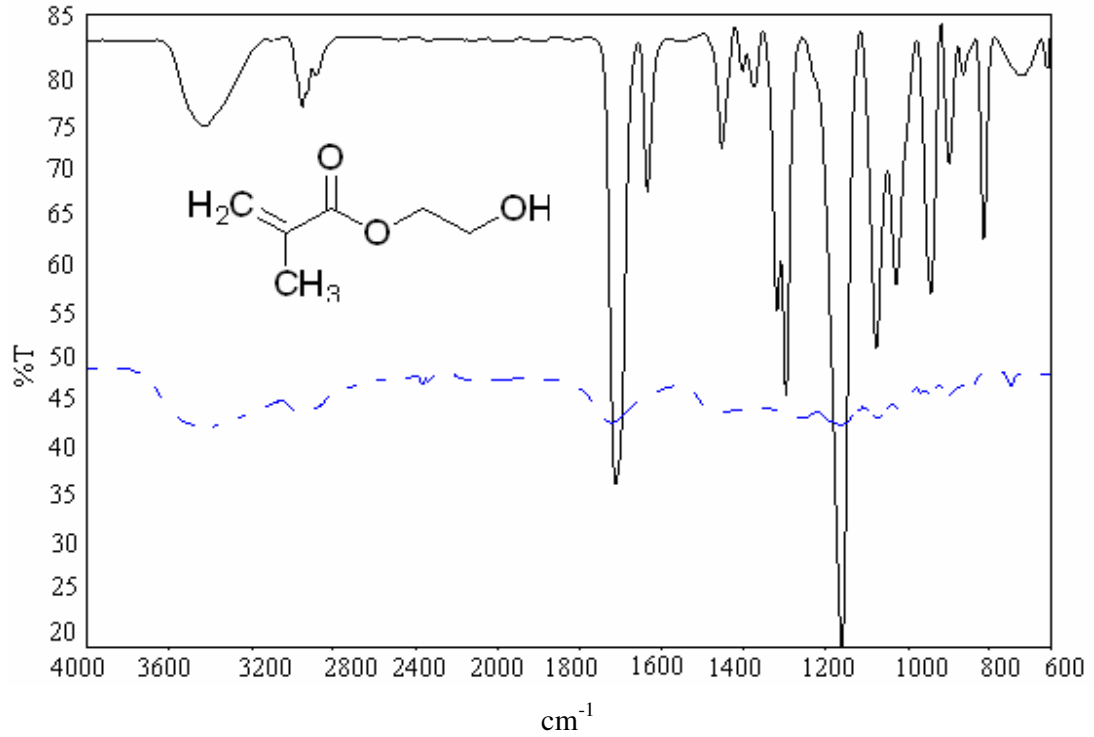
PHEMA-ECH spektrumunda (Şekil 4.2.24); 1319 cm^{-1} ve 1296 cm^{-1} pikleri ile 815 cm^{-1} piki alifatik etil grubunu göstermektedir. 1153 cm^{-1} deki pik C-O-C gerilim titreşimi, 1158 cm^{-1} de gözlenmektedir. ECH'e ait karakteristik 747 cm^{-1} deki pik C-Cl bağı göstermektedir. HEMA'in spektrumunda C=C ikili bağı gösteren 1638 cm^{-1} pikinin PHEMA-ECH spektrumunda kaybolduğu görülmektedir. Bu durum; radikalik tepkime sonucu monomerdeki çift bağı açılarak polimer zincirine katıldığını desteklemektedir. Vinilik monomerlerin radikalik polimerleşme tepkimesi aracılığı ile polimerleşme çapraz bağlanma tepkimesinin mekanizması şekil 4.2.29 da şematize edilmiştir. PHEMA radikalik zincirlerinin bağlanarak çapraz bağı PHEMA-ECH hidrojelinin oluştuğu söylenebilir.



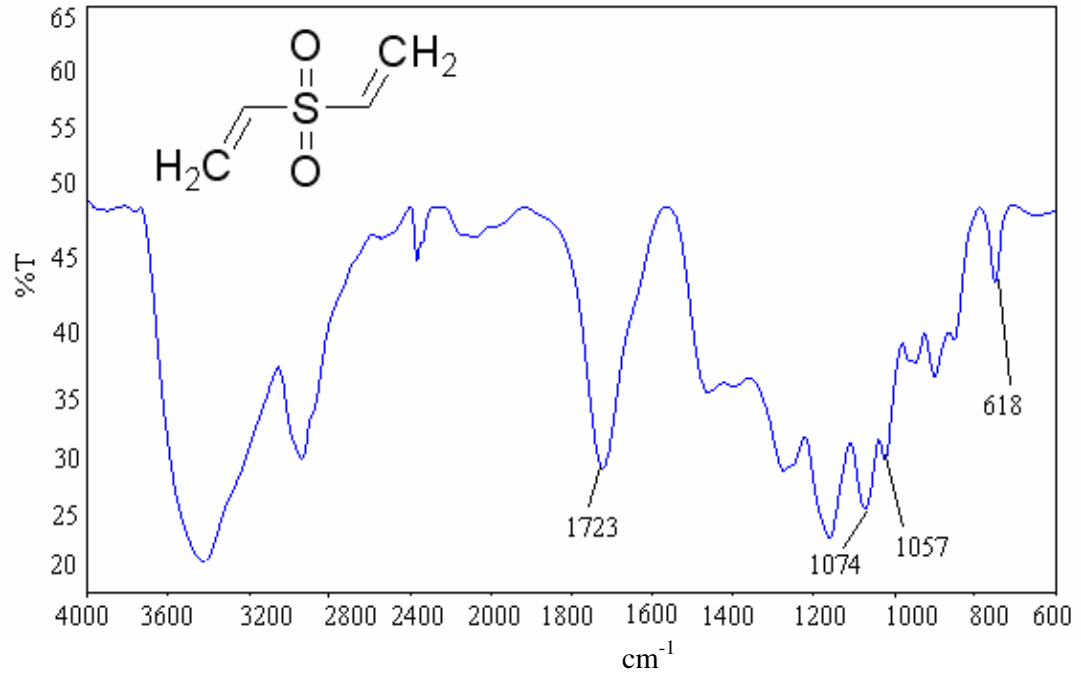
Şekil 4.2.9.— ; HEMA, -----; PHEMA –MBA hidrojelinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı gösterimi



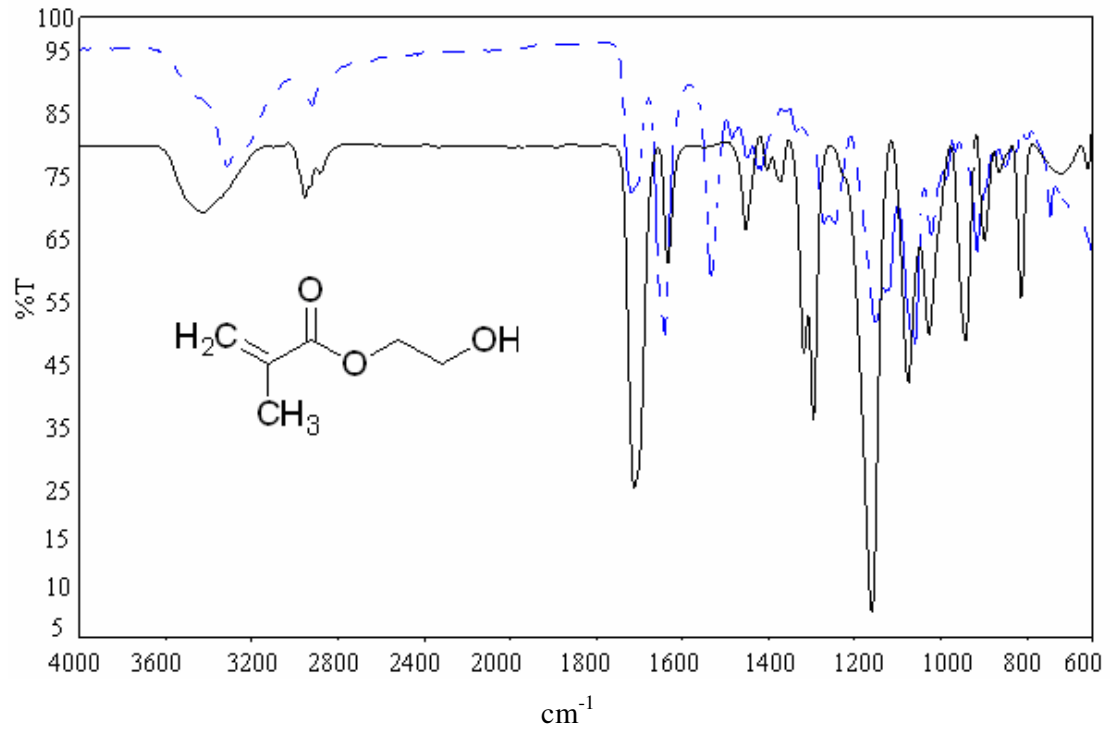
Şekil 4.2.10. PHEMA-MBA hidrojelinin ayrıntılı FT-IR spektrumunun gösterimi



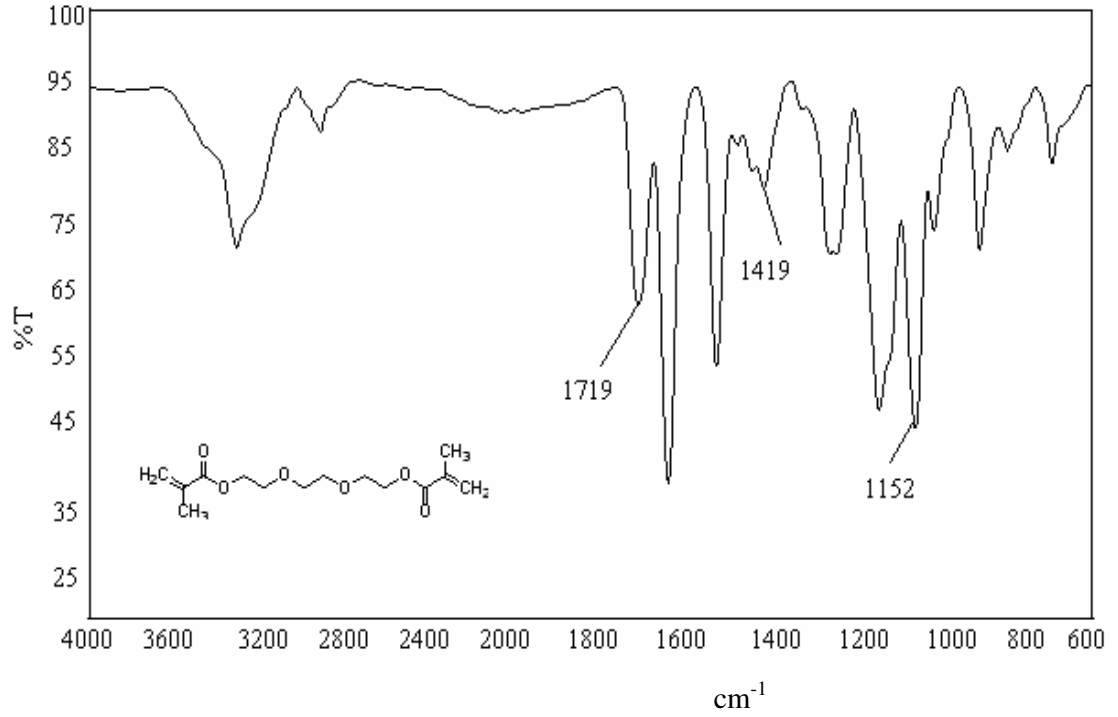
Şeki 4.2.11. —; HEMA, ----; PHEMA –DVS hidrojelinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı gösterimi



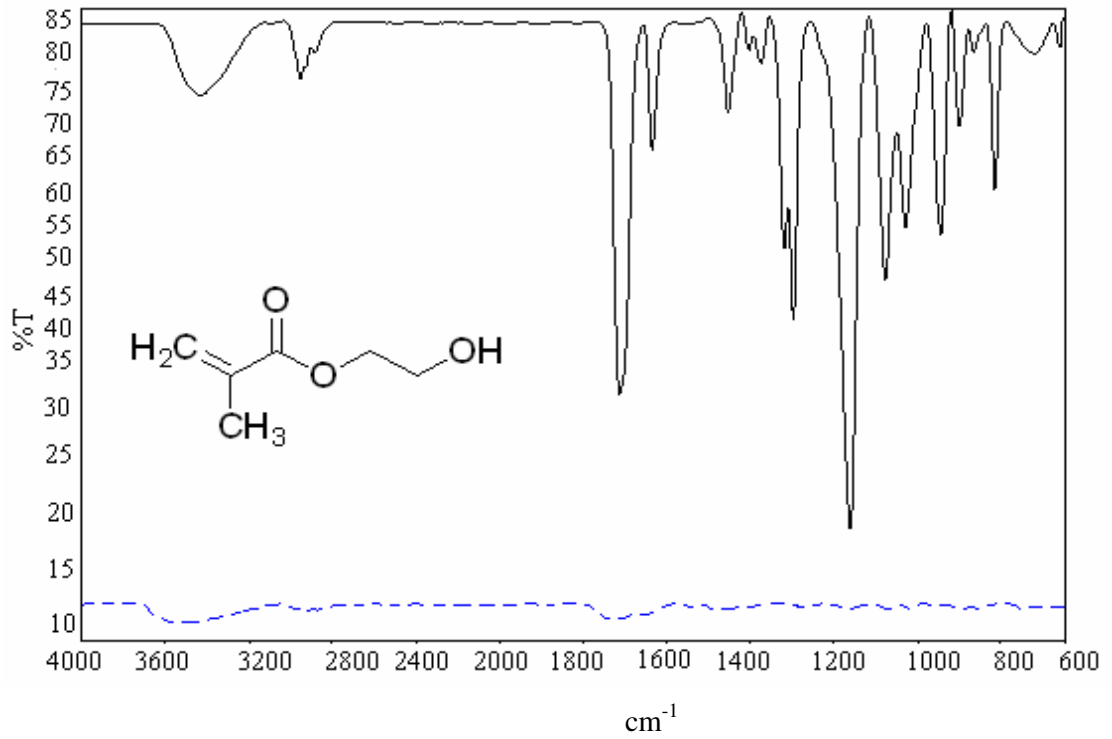
Şekil 4.2.12. PHEMA- DVS hidrojelinin ayrıntılı FT-IR spektrumunun gösterimi



Şekil 4.2.13. — ; HEMA, -----; PHEMA –TEGDMA hidrojelinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı gösterimi

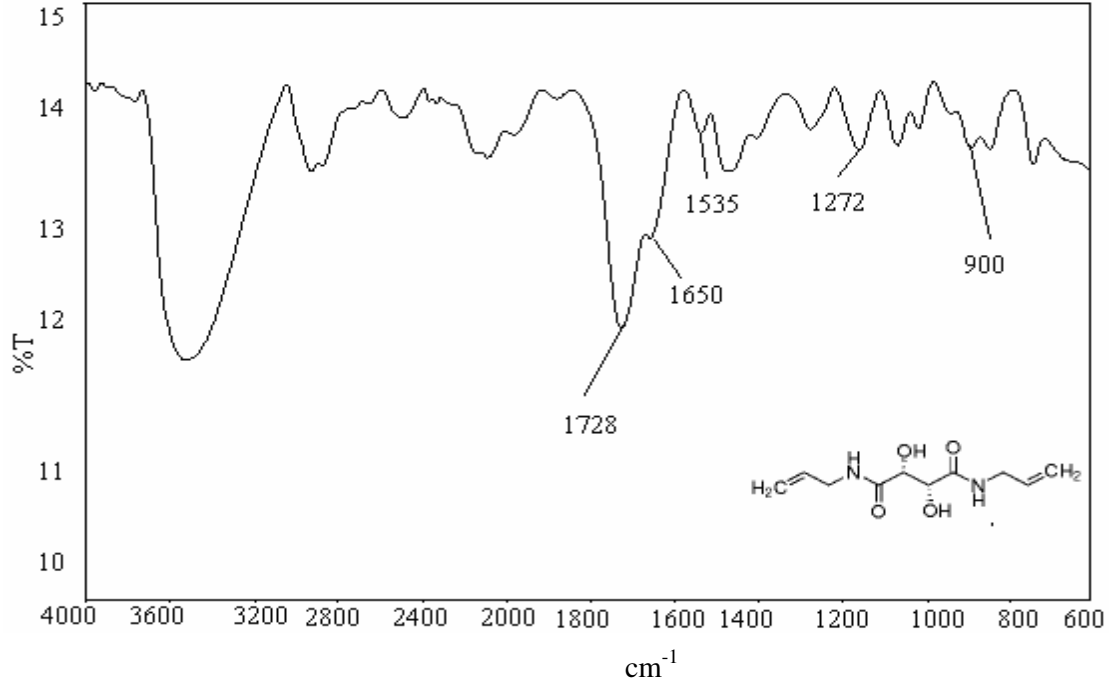


Şekil 4.2.14. PHEMA- TEGDMA hidrojelinin ayrıntılı FT-IR spektrumunun gösterimi



Şekil 4.2.15. — ; HEMA, -----; PHEMA –DATD hidrojelinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı gösterimi

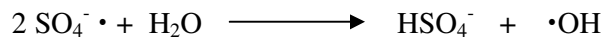
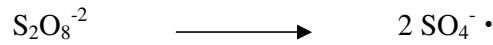
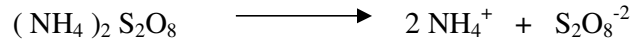
BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL



Şekil 4.2.16. PHEMA- DATD hidrojelinin ayrıntılı FT-IR spektrumunun gösterimi

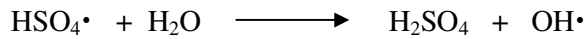
Alınan FT-IR spektrumlarından yola çıkılarak vinilik AAm ve HEMA monomerlerinin radikalik polimerleşme tepkimesi süreci Şekil 4.2.25 de gösterilmiştir.

Monomerlerin polimerleşmesinde, sulu ortamda başlatıcıdan serbest radikallerin oluşma basamağı;

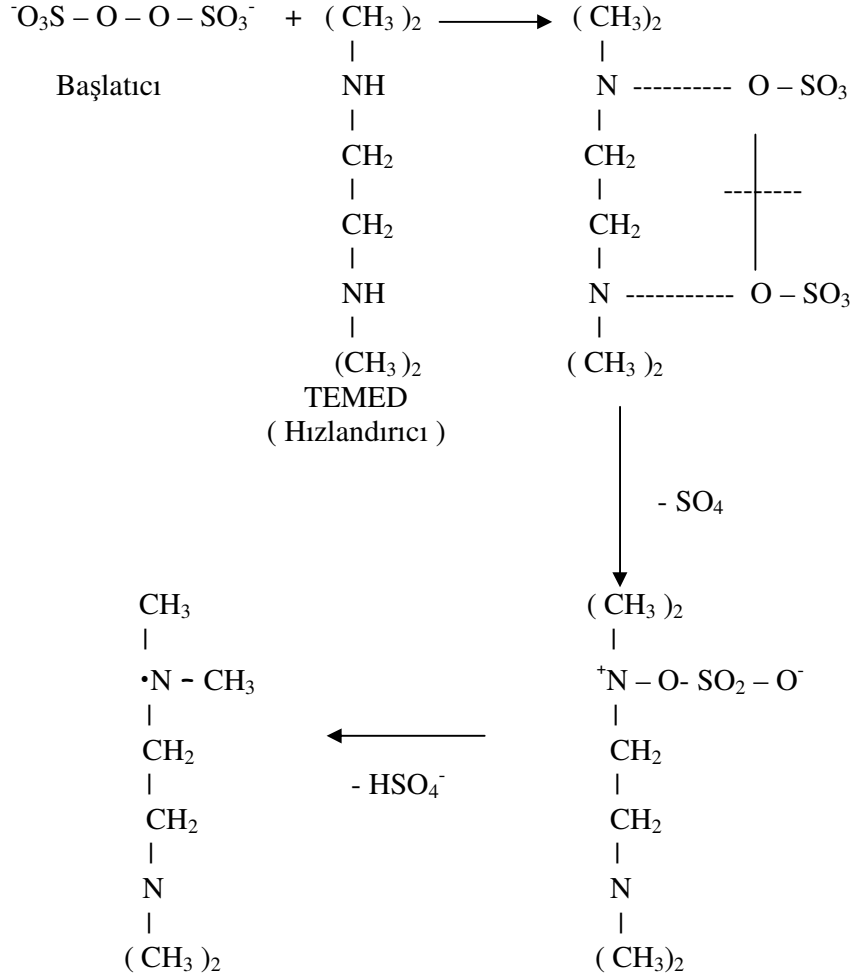


şeklindedir(Akova, 1984).

Başlatıcı ile hızlandırıcının etkileşmesi sonucu APS / TEMED (serbest radikal formu)'nun oluşma basamağı;



BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL



APS / TEMED
(Serbest Radikal Formu)

Şeklinde gösterilebilir.

R (radikalik türler); OH^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{CH}_3 - \dot{\text{N}}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_2 - \text{N} - (\text{CH}_3)_2$

R₁ (vinilik monomerler);

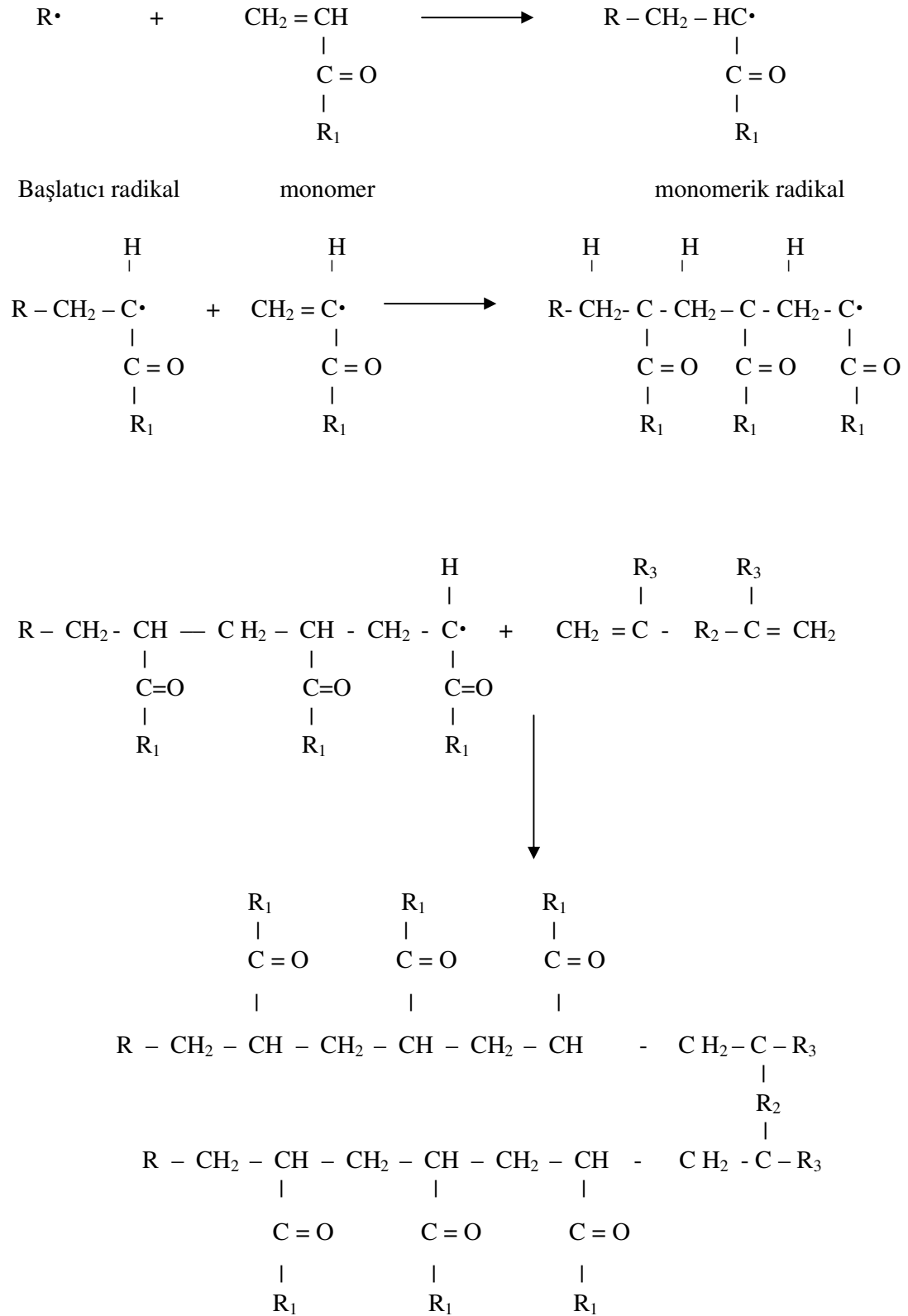
- NH_2 (AAm)
- $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (HEMA)

R₂ (çapraz bağlayıcılar);

- | | | | |
|---|----------|---------------|----------|
| • $-\text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) -$ | (MBA) | H | (MBA) |
| • $-\text{O} = \text{S} = \text{O} -$ | (DVS) | H | (DVS) |
| • $-\text{C}(\text{O}) - \text{O} - ((\text{CH}_2)_2)_3 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) -$ | (TEGDMA) | CH_3 | (TEGDMA) |
| • $-\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - (\text{CH}(\text{OH}))_2 - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2 -$ | (DATD) | H | (DATD) |

şeklinde ifade edilmiştir.

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL



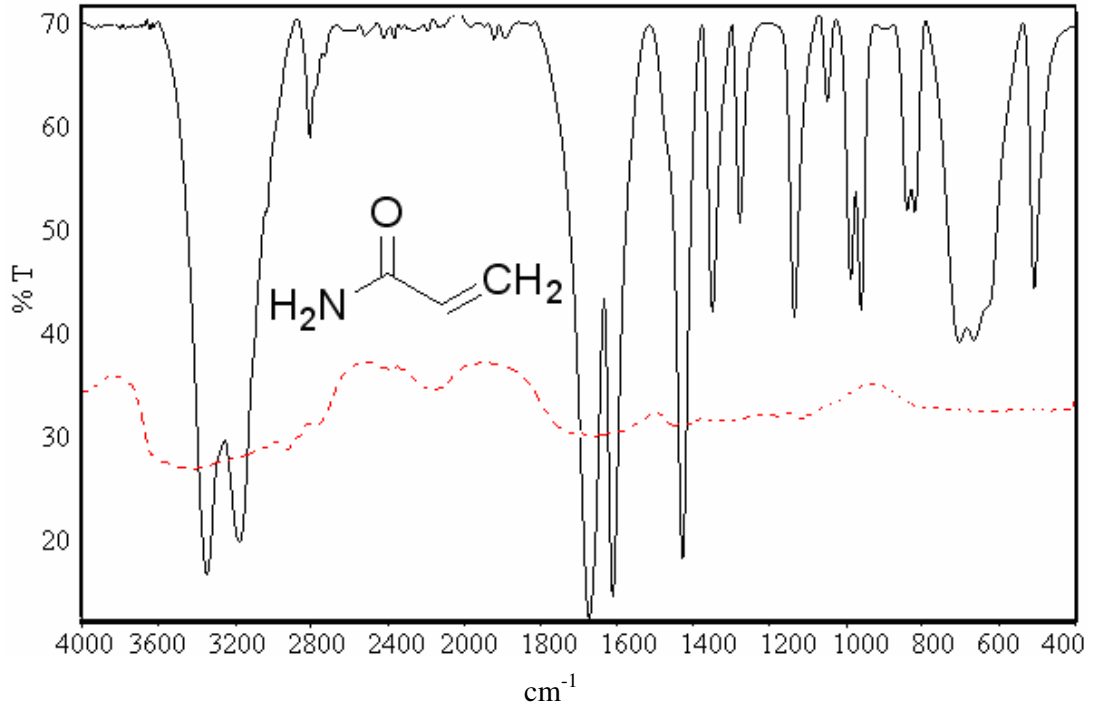
Şekil 4.2.25. AAm ve HEMA vinilik monomerleri ve vinilik çapraz bağlayıcılar kullanılarak PAAm ve PHEMA hidrojellerinin oluşumu mekanizması

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

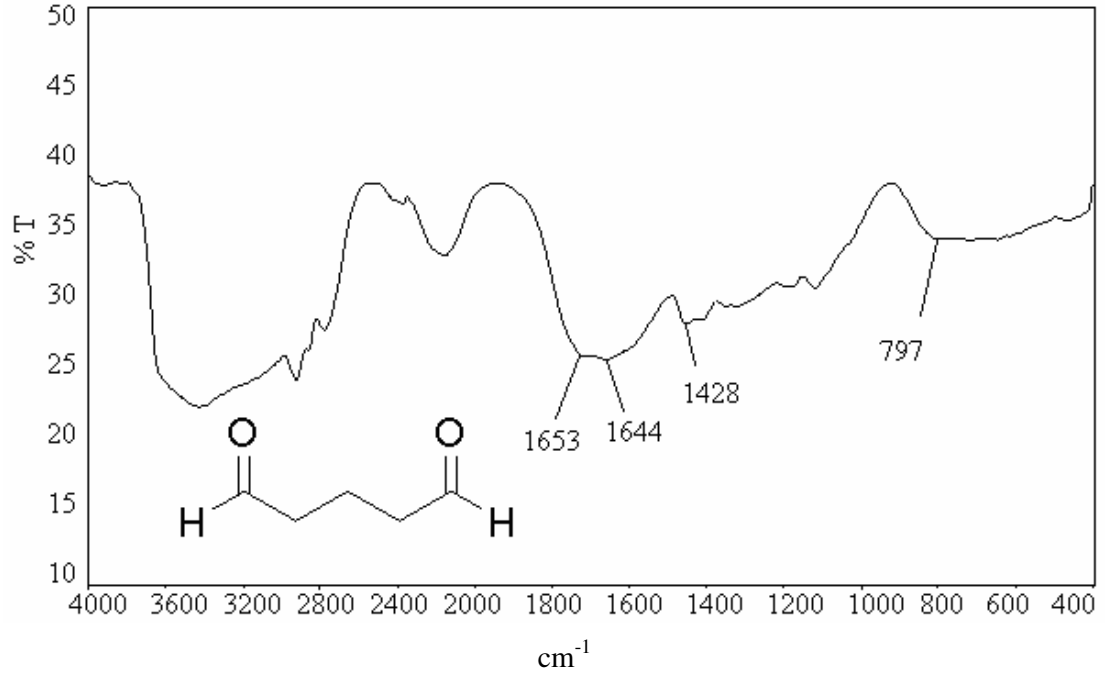
Vinilik yapıların mekanizması bu şekilde açıklanırken, monomerlerin epiklorhidrin ve gutaraldehit ile çapraz bağlanmasına yönelik farklı mekanizmalar önerilmiş ve şekil 4.2.27 ve 4.2.28 de gösterilmiştir.

Hazırlanan PAAm jelleri saydam, PHEMA jelleri opak görünümde ve bütün jeller silindirik yapıda elde edilmiştir. PAAm-GLU hidrojelindeki sarımsı renk; içerdiği akrilamidin glutaraldehit ile çapraz bağlanması sırasında meydana gelen imin bağından kaynaklanmıştır. PAAm-GLU çapraz bağlanma mekanizması Şekil 4.2.28 de gösterilmiştir. Ayrıca GLU, formaldehit'e benzer şekilde sulu çözeltisinde çift moleküllü yapıda bulunmaktadır(Kiernan, 2007). GLU'in sulu ortamda çift moleküllü yapıda bulunma mekanizması Şekil 4.2.27de gösterilmiştir. Kurutulmuş PAAm jelleri camsı görünümde ve çok sert olmasına rağmen suda şiştikten sonra oldukça yumuşak bir hal almıştır. PHEMA jelleri ise kuru halde oldukça sert ve opak görünümde iken şişme sonrasında daha yumuşak bir hal almış ve opak görünümünü korumuştur. Bütün jeller silindirik yapılarını kuru ve şişmiş halde korumuştur. Şişme sonrasında kopma veya parçalanma olmamıştır.

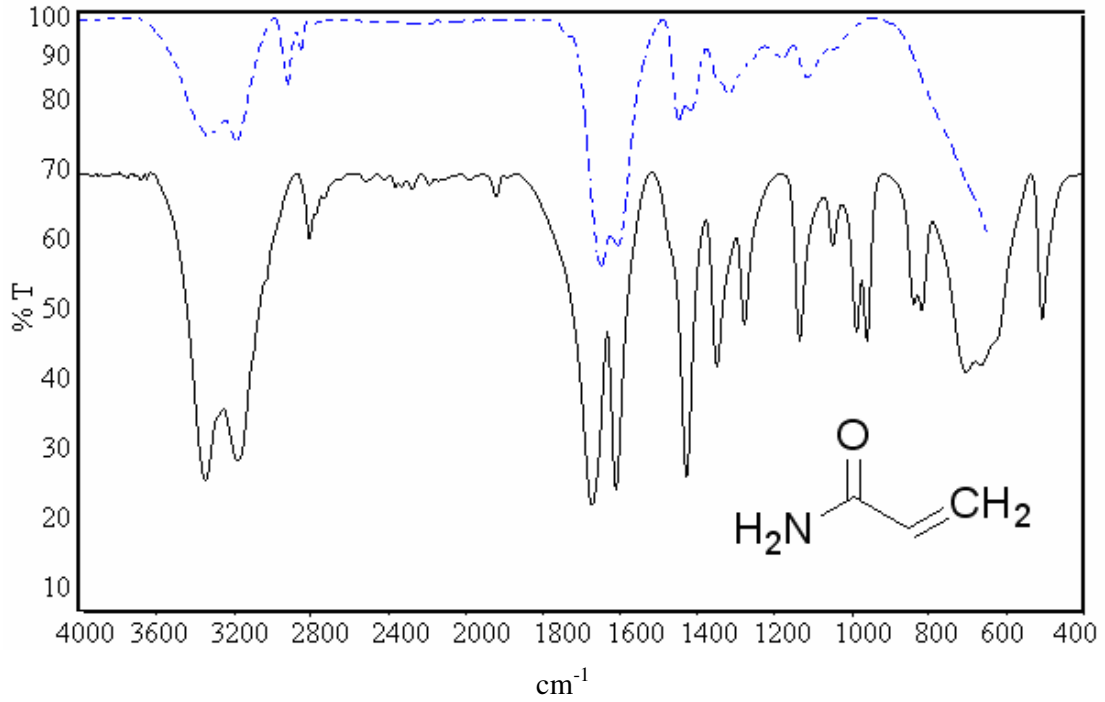
Hazırlanan jeller suda şişme özelliği gösterdiğinden ve yapısına % 20 den fazla su alabildiğinden; hidrojel olarak tanımlanabilir.



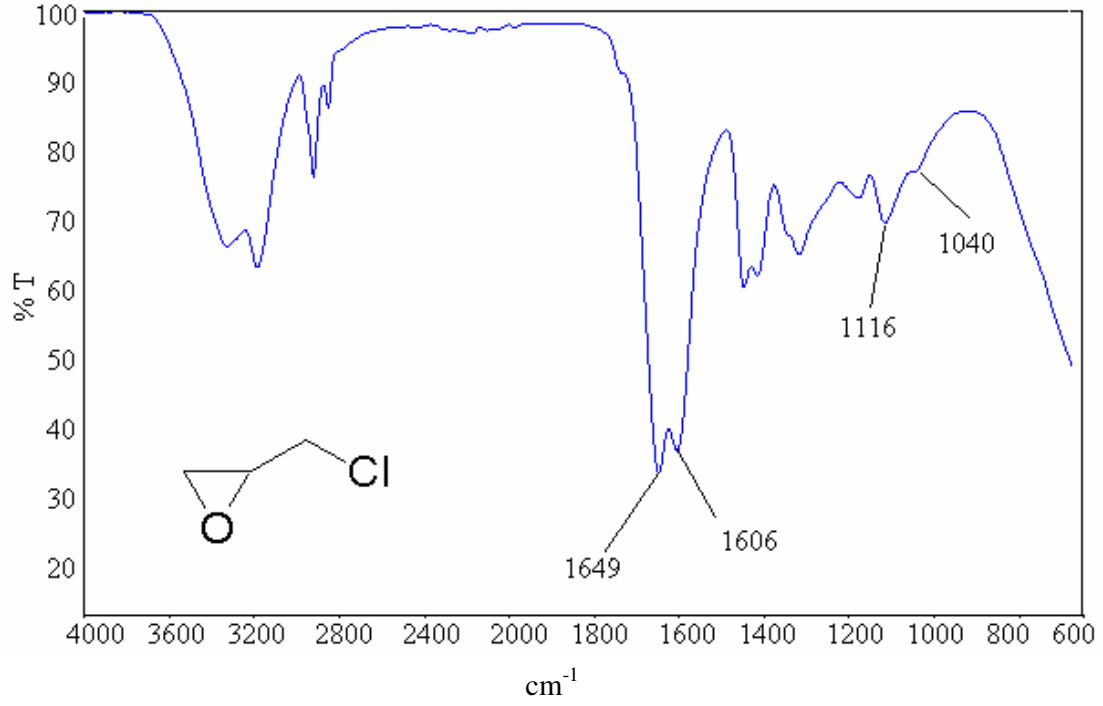
Şekil 4.2.17. — ; AAm, ----; PAAm –GLU hidrojelinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı gösterimi



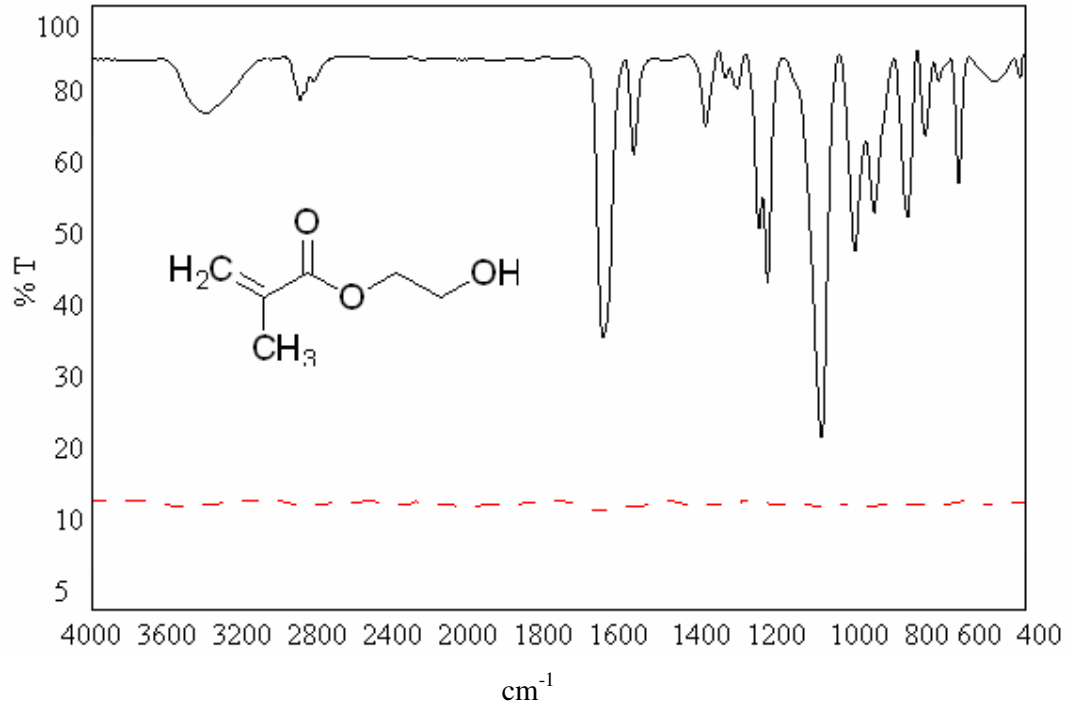
Şekil 4.2.18. PAAm-GLU hidrojelinin ayrıntılı FT-IR spektrumunun gösterimi



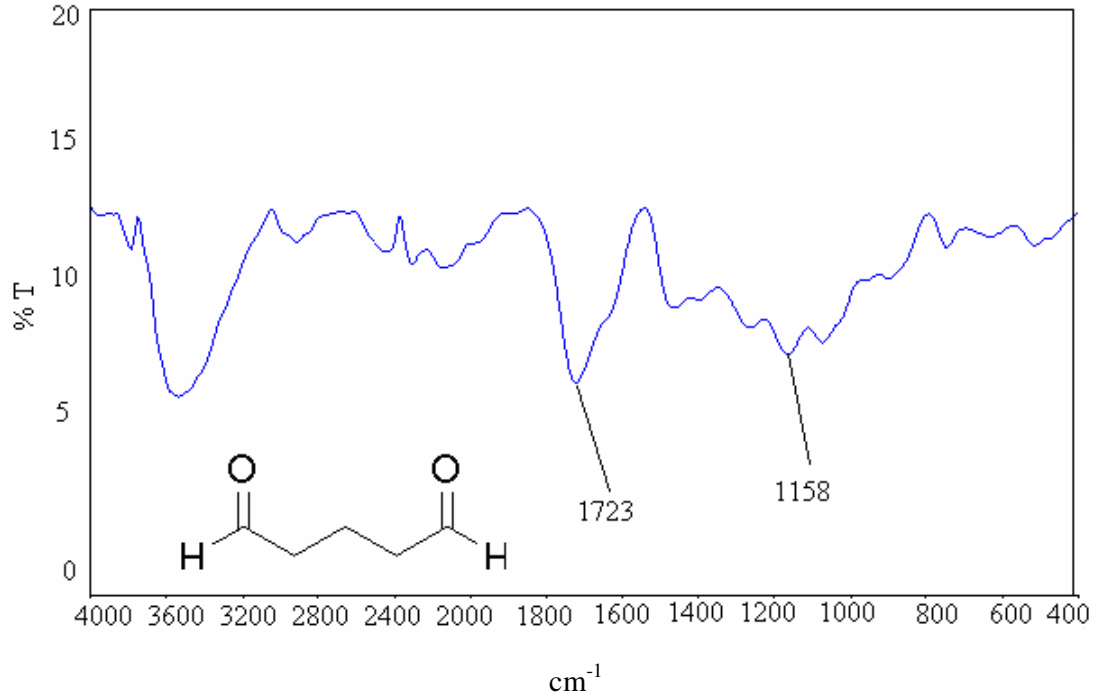
Şekil 4.2.19. — ; AAm, ----; PAAm –ECH hidrojelinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı gösterimi



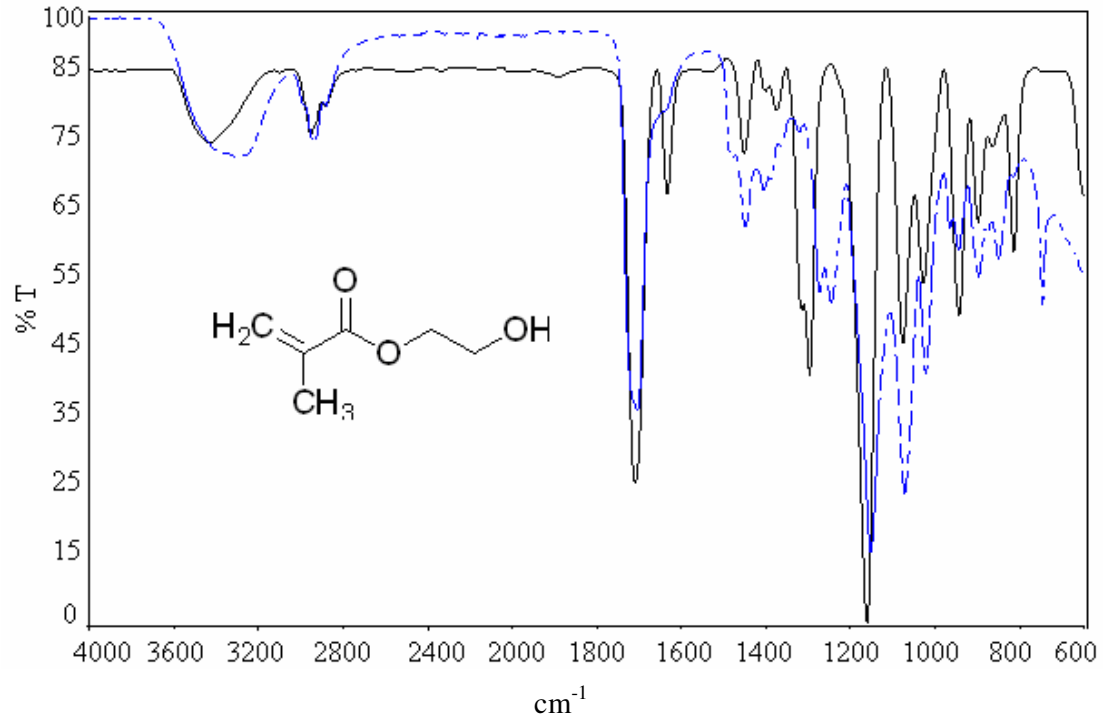
Şekil 4.2.20. PAAm- ECH hidrojelinin ayrıntılı FT-IR spektrumunun gösterimi



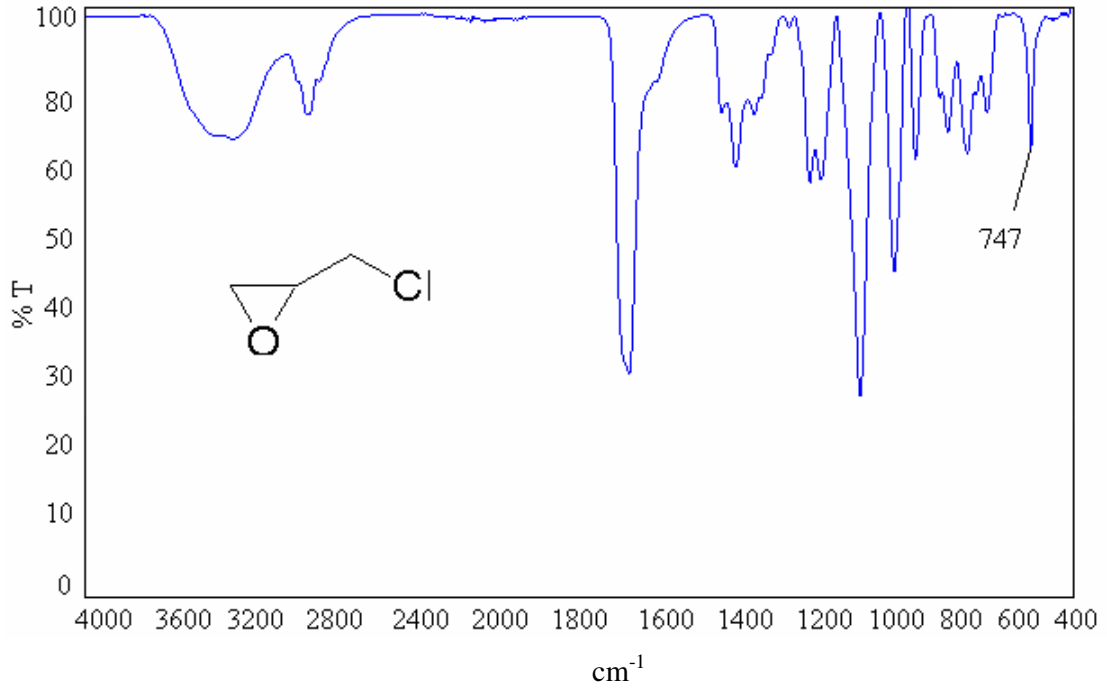
Şekil 4.2.21. —; HEMA, ----; PHEMA –GLU hidrojelinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı gösterimi



Şekil 4.2.22. PHEMA- GLU hidrojelinin ayrıntılı FT-IR spektrumunun gösterimi

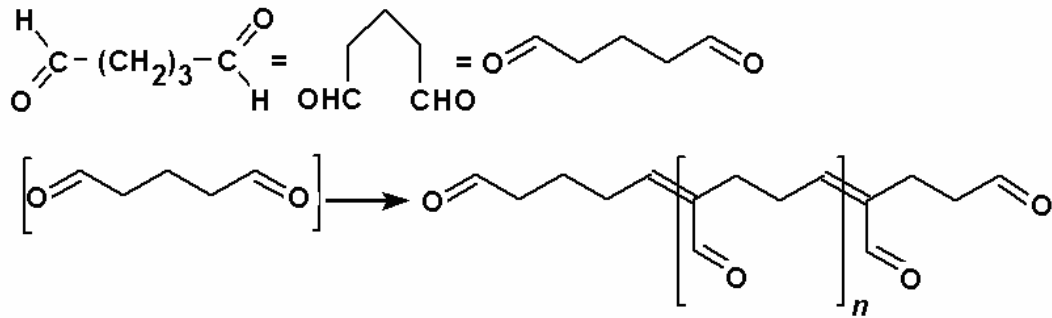


4.2.23. — ; HEMA, -----; PHEMA –ECH hidrojelinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı gösterimi



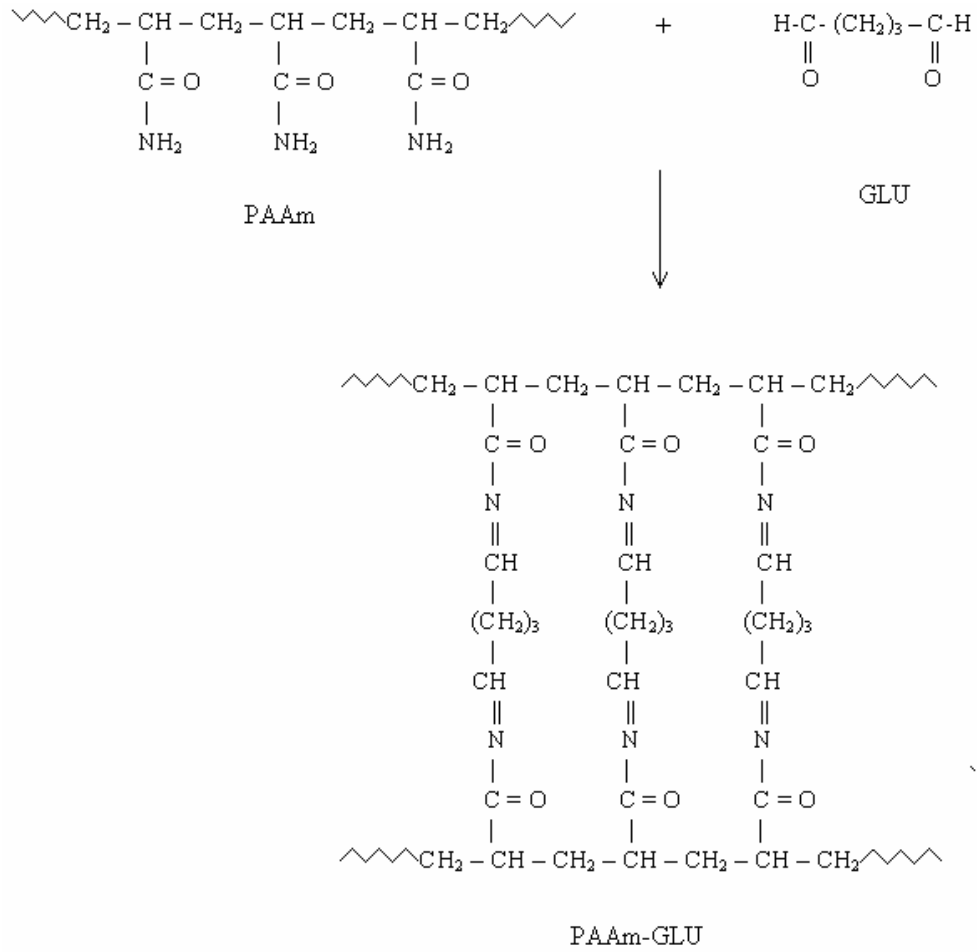
Şekil 4.2.24. PHEMA- ECH hidrojelinin ayrıntılı FT-IR spektrumunun gösterimi

Hazırlanan hidrojellerin FTIR spektrumlarında gözlenen bandlar; monomerlerin polimerleştirilmesi sonucu oluşan PAAm ve PHEMA hidrojellerine ait karakteristik bandlardır. FT-IR analizlerinden kullanılan çapraz bağlayıcıların PAAm ve PHEMA hidrojellerini polimerleşme tepkimesi sırasında çapraz bağladığı ve bu şekilde çapraz bağlı PAAm ve PHEMA hidrojellerinin oluştuğu söylenebilir.

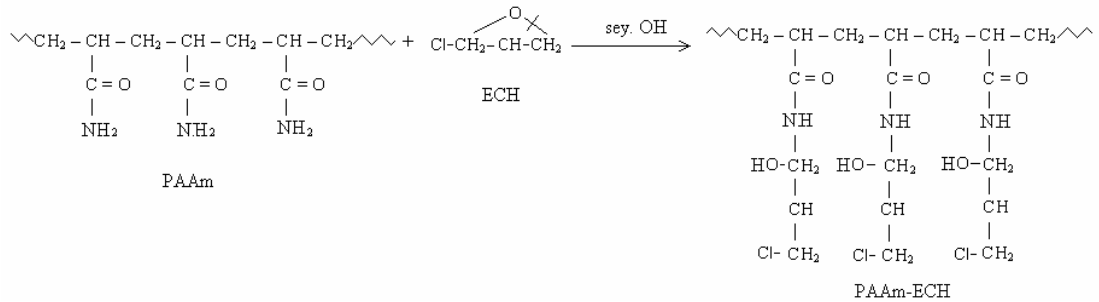


Şekil 4.2.26. GLU 'in sulu ortamda çiftmoleküler yapıda bulunma mekanizması.

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

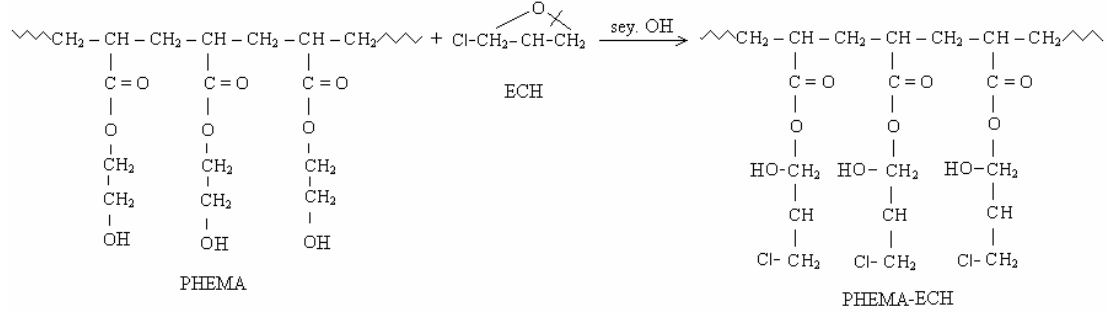


Şekil 4.2.27. PAAm-GLU ‘in çapraz bağlanma mekanizması.

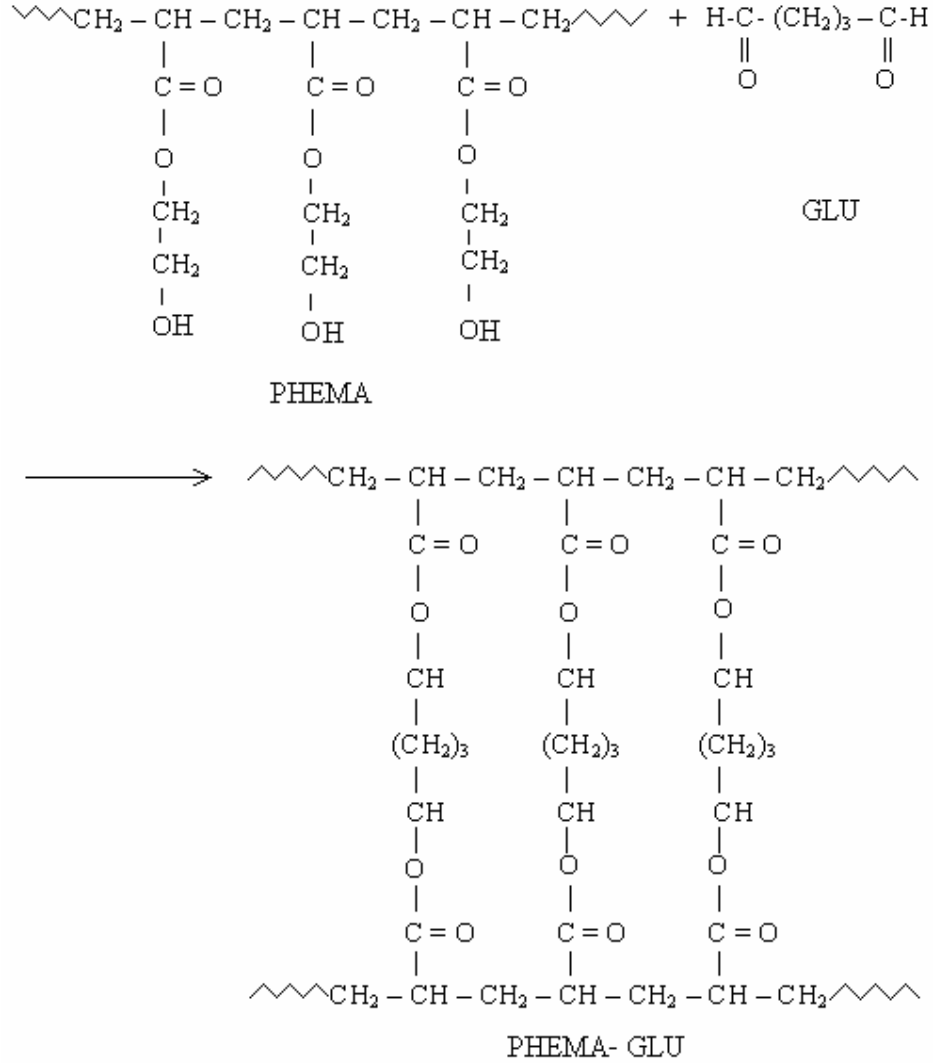


Şekil 4.2.28. PAAm-ECH’in çapraz bağlanma mekanizması

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL



Şekil 4.2.29. PHEMA-ECH'in çapraz bağlanma mekanizması



Şekil 4.2.30. PHEMA-GLU'in çapraz bağlanma mekanizması

4.3. Şişme Çalışmaları

Polimerlerin çözücü ortamında şişmeleri; çözücünün ve polimerin kimyasal yapısına bağlıdır. Çözücü ve polimerin kimyasal yapılarının birbirine benzemesi; polimer-polimer ve çözücü-çözücü molekülleri arasındaki etkileşim kuvvetlerinin, polimer-çözücü

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

molekülleri arasındaki etkileşim kuvvetlerine yakın olması anlamına gelmektedir.(Saçak, 1998)

Hazırlanan hidrojellerin; en büyük şişme değeri (%S), denge sıvı içeriği (% DSİ), şişme hız sabiti (k_s), şişme başlangıç hızı (r_0), kinetik parametreleri ve ağ yapı parametresi (k), difüzyon üsteli (n), difüzyon katsayısı (D) parametrelerinin bulunması amacıyla dinamik şişme çalışmaları yapılmıştır.

4.3.1. Dinamik Şişme Çalışmaları

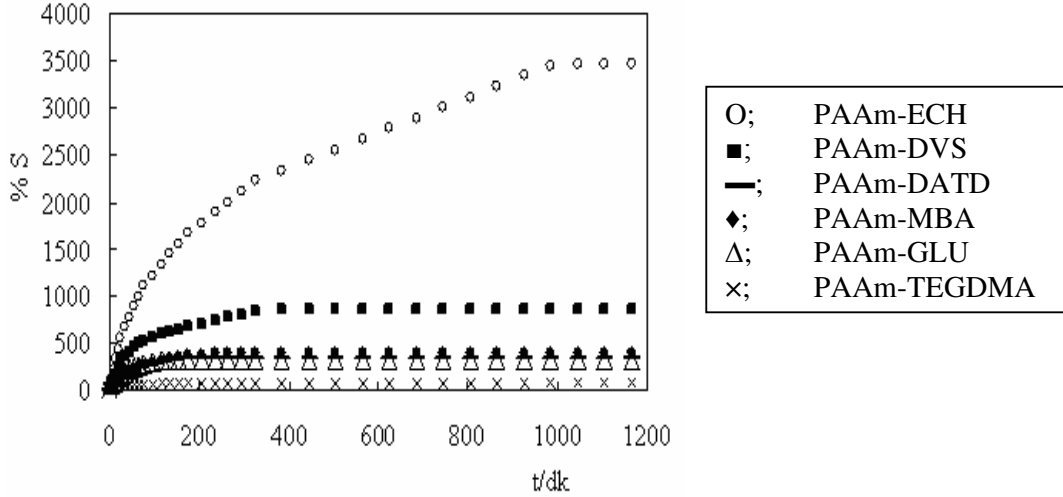
Polimerler sıvılarla temas ettiğinde gerçek çözünme veya jel oluşumu gözlenir. Polimer zincirleri arasında yalnızca ikincil kuvvetlerin etkin olduğu bir polimer, bir çözücü içine konduğu zaman küçük çözücü molekülleri polimer içine difüze olur ve polimeri şişirir. Bu durumda polimerik yapı, çözücüyle etkileşme şiddetine bağlı olarak belli miktarda çözücü absorbe eder. Çözücünün iyi olması durumunda şişme çok daha hızlı ve daha fazladır. Şişmiş durumdaki yapıda çözücü molekülleri arasına çözücü girmiş ve yapı solvatize olmuştur. Ancak bazı bölgelerde polimer zincirleri ikincil kuvvetlerle birbirine bağlı asosiye durumdadır. Çözücünün iyi olması durumunda asosiye çok az, buna karşılık şişme çok fazladır.

PAAm ve PHEMA hidrojellerinin deiyonize suda yapılan kinetik şişme çalışmaları sonucu kütlece şişme derecesi (%S);

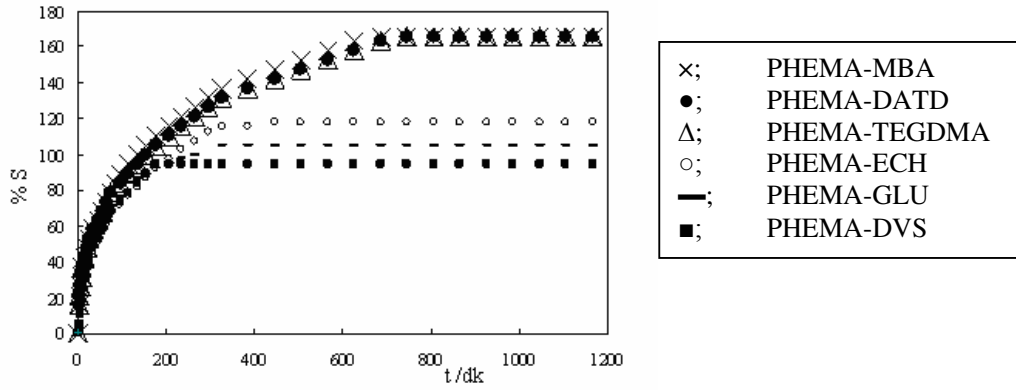
$$\% S = \frac{m_t - m_o}{m_o} \times 100 \quad (1)$$

eşitliğine göre hesaplanmıştır.

Hazırlanan jellerin şişme kinetiğinin incelenmesi amacıyla şişme eğrileri oluşturulmuş ve Şekil 4.3.1- 4.3.6 da gösterilmiştir.



Şekil 4.3.1. PAAm hidrojellerinin damıtık sudaki şişme grafikleri

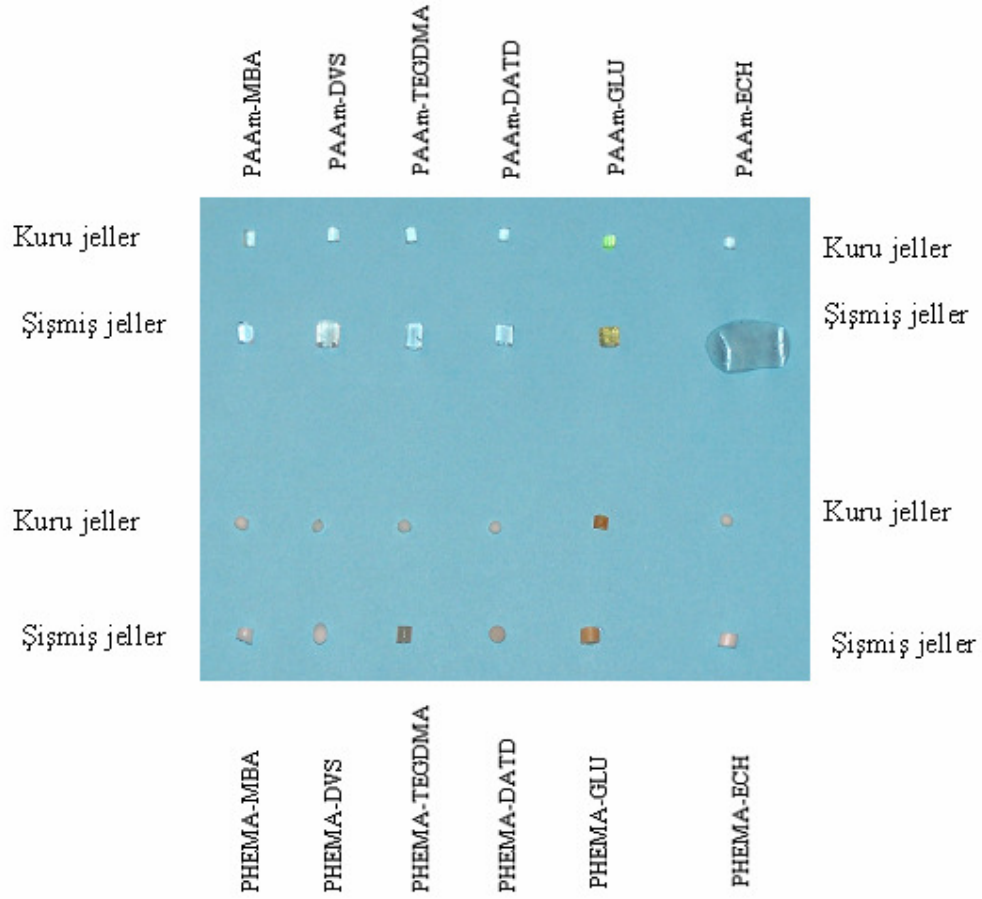


Şekil 4.3.2. PHEMA hidrojellerinin damıtık sudaki şişme grafikleri

Hazırlanan çapraz bağlı PAAm ve PHEMA hidrojellerinin Şekil 4.3.1 ve Şekil 4.3.2 deki şişme grafiklerinden jellerin %S_d değerinin başlangıçta büyük bir hızla arttığı ve daha sonra yavaşlayarak sabit bir denge değerine ulaştığı görülmektedir. Bu değer, denge şişme değeri(%S_d) olarak tanımlanmaktadır. Şekil 4.3.1 ve Şekil 4.3.2 deki PAAm ve PHEMA hidrojellerinin şişme grafiklerinden elde edilen %S_d değerleri Çizelge 4.3.1 de verilmiştir.

Sentezlenen çapraz bağlı hidrojellerin kuru ve deiyonize suda şişmiş haldeki görüntüleri Şekil 4.3.7 de gösterilmiştir.

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

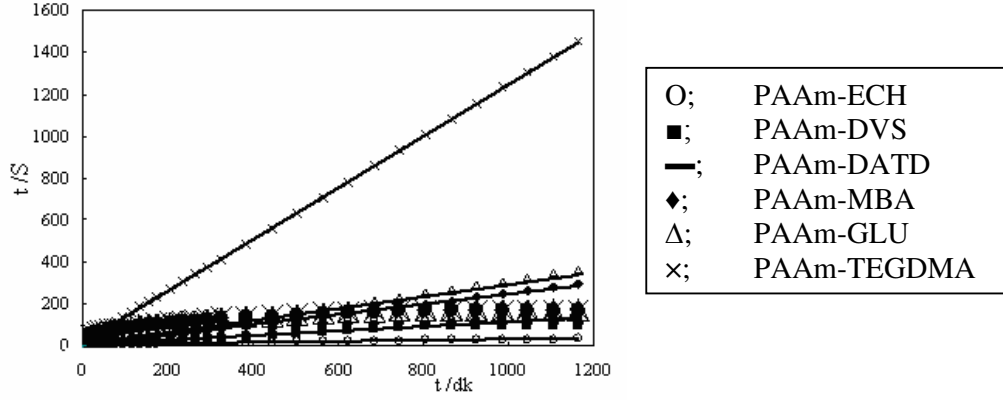


Şekil 4.3.7. Çapraz bağlı PAAm ve PHEMA hidrojellerinin kuru ve şişmiş halleri

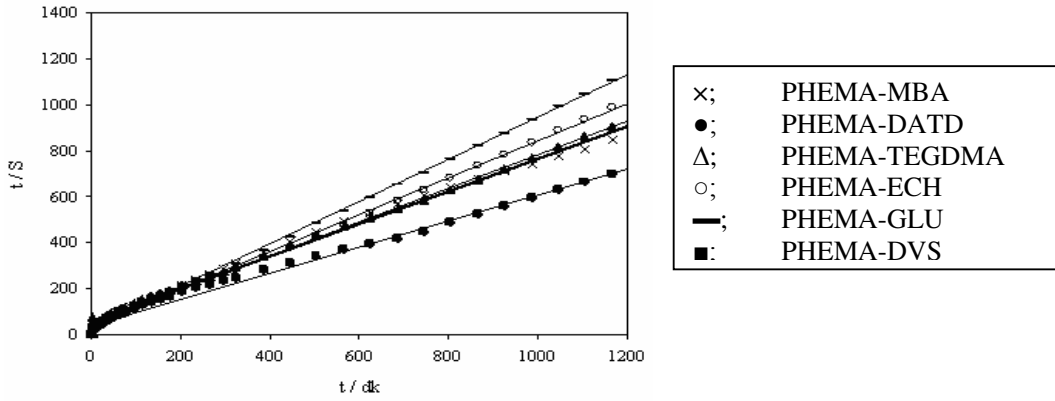
Hazırlanan hidrojellerin en büyük şişme değeri, şişme hız sabiti (k_s) ve şişme başlangıç hızı parametrelerini bulabilmek amacıyla;

$$\frac{t}{s} = A + Bt$$

eşitliğine göre $t/S - t$ grafikleri çizilmiş, Şekil 4.3.3 ve Şekil 4.3.4 de gösterilmiştir.



Şekil 4.3.3. PAAm hidrojellerinin t/ S-t grafiği



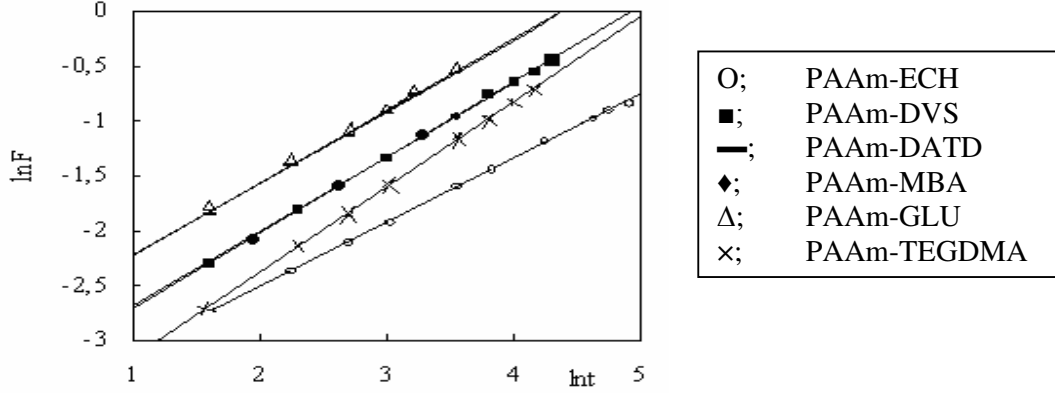
Şekil 4.3.4. PHEMA hidrojellerinin t/ S-t grafiği

Şekil 4.3.3 – 4.3.4 deki doğruların eğiminden hesaplanan S_{mak} , ve kesiminden hesaplanan k_s değerleri Çizelge 4.3.1 de sunulmuştur.

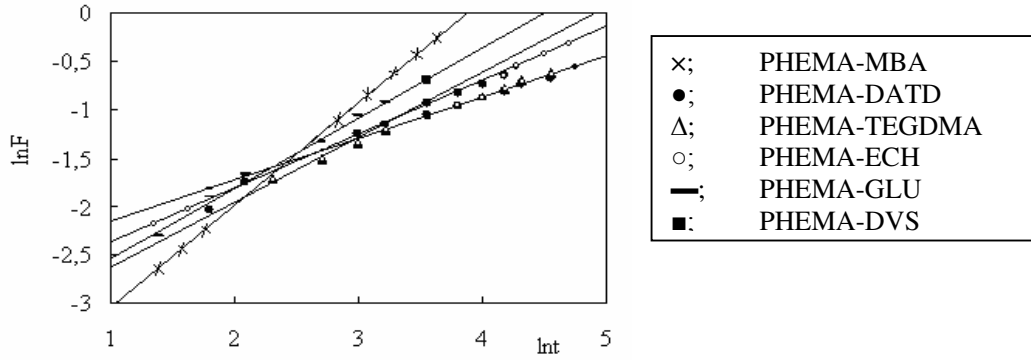
Hazırlanan hidrojellerin difüzyon parametrelerinin bulunması amacıyla;

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

eşitliğine göre $\ln F - \ln t$ grafikleri çizilmiştir, Şekil 4.3.5 ve Şekil 4.3.6. da gösterilmiştir.



Şekil 4.3.5. PHEMA hidrojellerinin lnF-lnt grafiği



Şekil 4.3.6. PAAm hidrojellerinin lnF-lnt grafiği

Şekil 4.3.5 - 4.3.6 daki doğruların eğimlerinden hesaplanan n değerleri ve kesimlerinden hesaplanan k değerleri Çizelge 4.3.1 de sunulmuştur.

Çizelge 4.3.1'den PAAm hidrojelleri için damıtık sudaki % S_d değerlerinin;

PAAm-ECH > *PAAm-DVS* > *PAAm-MBA* > *PAAm-GLU* > *PAAm-TEGDMA* > *PAAm-DATD*

sıralamasında olduğu görülmektedir. DATD çapraz bağlayıcısının PAAm zincirlerine diğer çapraz bağlayıcılara oranla daha aktif olarak çapraz bağladığı anlaşılmaktadır. Bu duruma bağlı olarak PAAm-DATD hidrojellerinin su tutma kapasitesi diğer hidrojellere göre daha küçük bulunmuştur. PAAm-ECH hidrojel için difüzyon üsteli (n) değerinin bire yakın olduğu görülmektedir. Bu durum PAAm-ECH hidrojellerinde çözücünün hidrojele difüzyon hızının durulma hızından daha büyük olduğu anlamını taşımaktadır. PAAm-DVS, PAAm-MBA, PAAm-GLU, PAAm-TEGDMA ve PAAm-DATD hidrojelleri için n değerlerinin $0,5 < n < 1$ sıralamasında olduğu belirlenmiştir. Buna göre sözü edilen hidrojellerdeki difüzyonun Fick tipi olmayan difüzyon türüne uyduğu anlaşılmıştır. Başka bir ifadeyle çözücünün jele difüzyonu hızıyla durulma hızı aynı anda etkindir.

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

Çizelge 4.3.1.Hidrojellerin damıtık sudaki şişme kinetiği ve difüzyon parametreleri

Par ametre	t_a / dk	% S_d	%DSİ	$k_f \times 10^3$	S_{mak}	k (s^{-n})	$D \times 10^4$ ($cm^2 s^{-1}$)	n
Hidro jelin Adı								
PAAm-ECH	235	3463	3472	0,12	34,9	47,4	610	0,90
PAAm-DVS	325	828	857	1,6	9,0	46,0	465	0,80
PAAm-MBA	135	400	414	1,9	4,2	37,7	412	0,75
PAAm-GLU	505	345	345	2,2	3,5	24,3	365	0,70
PAAm-TEGDMA	175	323	323	6,3	3,3	20,0	220	0,65
PAAm-DATD	1045	80	82	9,9	0,8	17,3	184	0,60
PHEMA-MBA	745	165	161	12,0	1,60	52,4	280	0,85
PHEMA-DATD	175	137	135	12,2	1,4	30,5	275	0,70
PHEMA-TEGDMA	745	128	125	12,9	1,3	24,5	250	0,60
PHEMA-ECH	1105	117	120	13,1	1,2	17,6	210	0,50
PHEMA-GLU	325	105	110	20,0	1,1	13,0	190	0,40
PHEMA-DVS	445	95	90	30,0	0,92	2,4	30	0,20

PHEMA hidro jelleri için damıtık sudaki % S_d değerlerinin ise;

PHEMA-MBA > PHEMA-TEGDMA > PHEMA-DATD > PHEMA-ECH > PHEMA-GLU > PHEMA-DVS sıralamasında olduğu görülmektedir. DVS çapraz bağlayıcısının PHEMA zincirlerine diğer çapraz bağlayıcılara oranla daha aktif olarak çapraz bağladığı anlaşılmaktadır. Bu duruma bağlı olarak PHEMA-DVS hidro jellerinin su tutma kapasitesi diğer hidro jellere göre daha küçük bulunmuştur. PHEMA-MBA hidro jellerinde çözücü difüzyonunun daha etkin olduğu n değerinden anlaşılmaktadır. PHEMA-TEGDMA, PHEMA-DATD ve PHEMA-ECH hidro jellerinde çözücü difüzyon hızı ve durulma hızlarının aynı etkinlikte olduğu belirlenmiştir. PHEMA-GLU ve PHEMA-DVS hidro jelleri için ise difüzyon türünün Fick tipi ($n < 0,5$) olduğu diğer bir deyimle durulma hızının difüzyon hızından daha büyük olduğu anlaşılmıştır.

PHEMA hidro jellerinin % S_d değerlerinin, PAAm hidro jellerinin % S_d değerlerine göre daha küçük olduğu görülmektedir. Başka bir ifadeyle her iki hidrojel için de aynı çapraz bağlayıcılar kullanılmasına karşın denge su içerikleri farklı bulunmuştur. Bu durum; HEMA monomerlerindeki metil grubunun indüktif etkisi ile açıklanabilir. Radikalik ortamda metil grupları; monomerlerin daha aktif hale gelerek çapraz bağlanmanın daha yoğun bir şekilde gerçekleşmesine neden olmuştur. Hidro jellerdeki $-OH$, $-NH_2$, $-CONH_2$ gibi yan gruplar su ve su gibi polar çözücü molekülleri ile hidrojen bağı yaparak jelin şişmesine neden olurlar. AAm monomerleri HEMA monomerlerine göre hidrojen bağı

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

yapabilme açısından daha etkin bir kimyasal çevreye sahip oldukları için daha çok miktarda su molekülünün jelde alıkonmasını sağlarlar. PAAm hidrojellerinin difüzyon üsteli değerlerinin PHEMA hidrojellerinin difüzyon üsteli değerlerinden daha büyük olması da bu durumu doğrulamaktadır.

PAAm ve PHEMA hidrojelleri için % S_d , % DSI ve S_{mak} parametrelerinin birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ağ yapı parametresi olan k değerlerinin ve difüzyon katsayısı (D) değerlerinin her oniki hidrojel için de çapraz bağlanma oranının artmasıyla azaldığı görülmektedir.

4.4. PAAm ve PHEMA Hidrojellerinin Ağ Yapı Parametrelerinin Hesaplanması

Hazırlanan PAAm ve PHEMA hidrojellerinin damıtık su içerisindeki denge şişme değerlerinden yararlanılarak çapraz bağlar arası mol kütlesi ($\overline{M_c}$), gözenek büyüklüğü (ζ), çapraz bağ yoğunluğu (q), şişmiş haldeki jelin hacim kesri (V_s), ve porozite (P) gibi ağ yapı parametreleri hesaplanarak Çizelge 4.4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.4.1. PAAm ve PHEMA hidrojellerin ağ yapı parametreleri

Hidrojel	$\overline{M_c}$	v_s	% S_d	ζ	% P	$q \times 10^4$	N
PAAm-ECH	58794	0,015	3472	30,88	98	1,34	744
PAAm-DVS	4983	0,081	857	2,74	92	158	63
PAAm-MBA	2941	0,137	414	0,84	87	268	37
PAAm-DATD	1806	0,135	402	0,92	88	437	23
PAAm-TEGDMA	1381	0,160	323	0,67	86	572	18
PAAm-GLU	626	0,205	345	0,46	82	1261	8
PHEMA-MBA	296	0,329	131	1,85	75	4391	2,3
PHEMA-DATD	163	0,398	105	1,32	71	7975	1,3
PHEMA-TEGDMA	124	0,429	100	1,11	69	10483	1,0
PHEMA-ECH	79	0,487	84	0,85	67	16455	0,6
PHEMA-GLU	55	0,541	71	0,66	64	23636	0,4
PHEMA-DVS	34	0,611	60	0,50	62	38235	0,3

PAAm ve PHEMA hidrojellerinde şişmiş halde çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesi değerlerinin ($\overline{M_c}$) azaldıkça, hidrojellerin ζ , % P, N değerlerinin azaldığı ve % S_d , q değerlerinin arttığı görülmektedir. Zincirler arası uzaklık arttıkça; jel yapısına daha çok

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

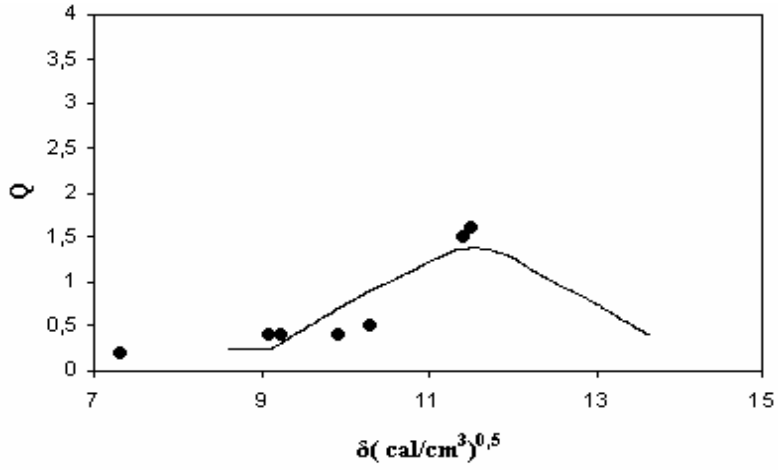
çözücü molekülü girecek ve jel daha çok şişecektir. Hidrojellerdeki gözenek büyüklüğü; (ζ) PAAm-ECH ve PHEMA-MBA hidrojelleri için en büyük bulunmuştur. Yine gözenek boyutunun azalması ile PAAm ve PHEMA hidrojellere çözücü difüzyonunun ve buna bağlı olarak da şişmenin azaldığı anlaşılmıştır. Çok şişmiş bir polimerdeki hacim kesri (v_s); az şişmiş bir polimerdeki hacim kesrine göre daha küçük olacaktır. Bu durumun; çalışmada hazırlanan PAAm- ve PHEMA- hidrojelleri için de sağlandığı Çizelge 4.4.1'den görülmektedir.

4.5. PAAm ve PHEMA Hidrojellerinin Çözünürlük Parametrelerinin Bulunması

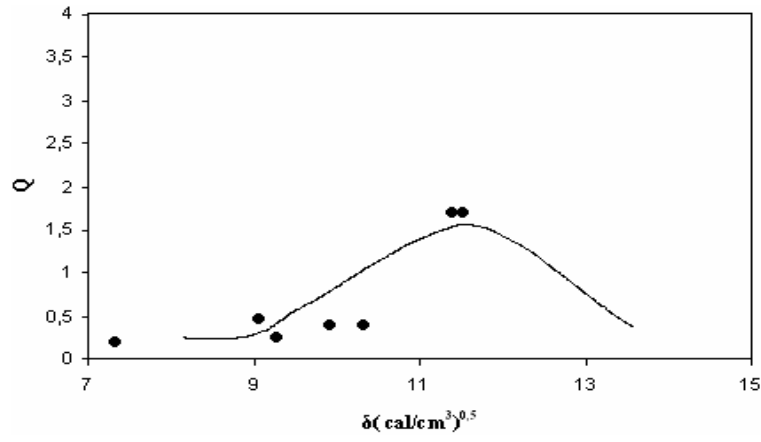
Silindirik şekilde hazırlanmış şeffaf PAAm ve opak PHEMA kesitleri damıtık suda, dokuz farklı çözücüde (hekzan, tetrahidrafuran (THF), benzen, aseton, 1-bütanol, 2-propanol, anilin, etanol ve metanol) on gün bekletilmiş ve denge şişme değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra her bir jel için hacimce şişme oranı (Q) belirlenmiştir. Çözücülerin çözünürlük parametresine ($\delta^{0,5}$) karşılık, jellerin hacimce şişme oranları Şekil 4.5.1 – 4.5.12 de grafiğe alınmıştır. Kullanılan çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri Çizelge 4.5.1. de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5.1. Kullanılan çözücülerin çözünürlük parametreleri

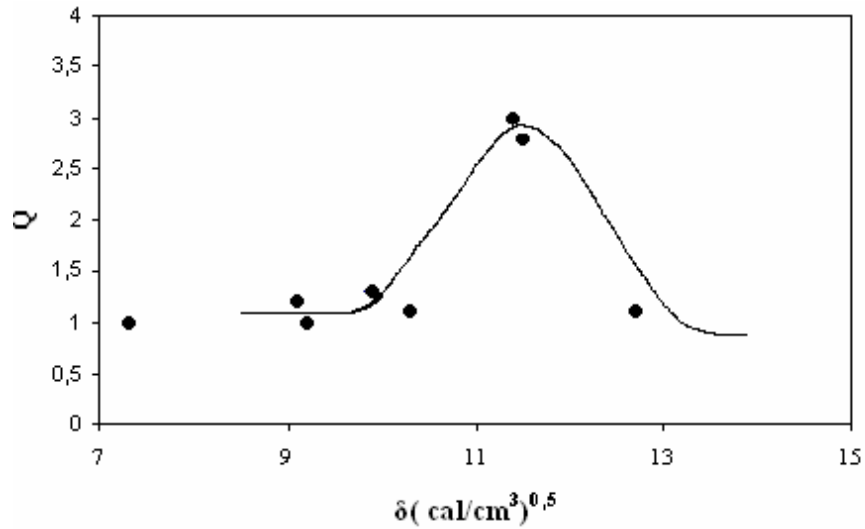
Çözücü	Çözünürlük Parametresi $\delta(\text{cal/cm})^{0,5}$
Hekzan	7,3
Tetrahidrafuran	9,1
Benzen	9,2
Aseton	9,9
1-Bütanol	11,4
2-Propanol	11,5
Anilin	11,8
Etanol	12,7
Metanol	14,5
Su	23,5



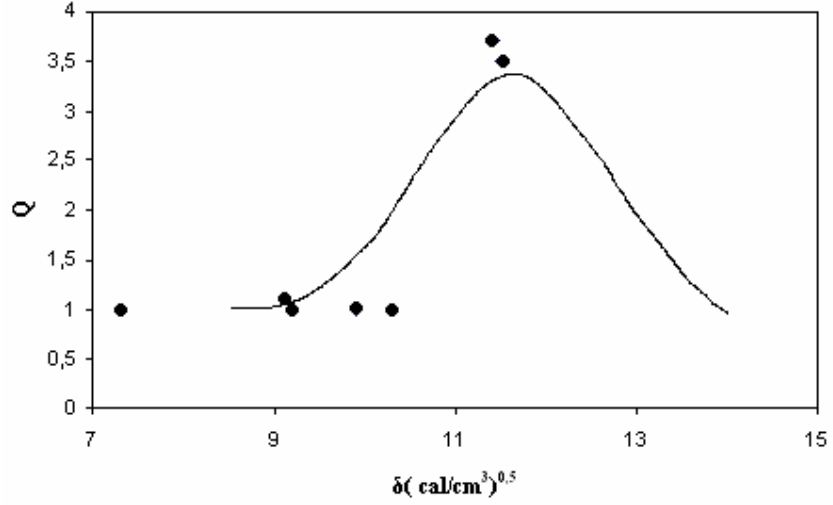
Şekil 4.5.1. PAAm-MBA hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0,5}$ değerlerinin gösterimi



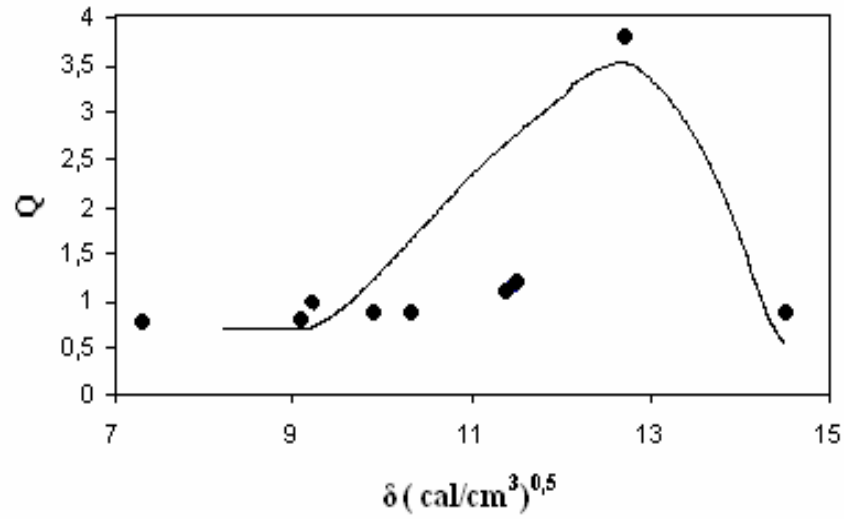
Şekil 4.5.2. PAAm- DVS hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0,5}$ değerlerinin gösterimi



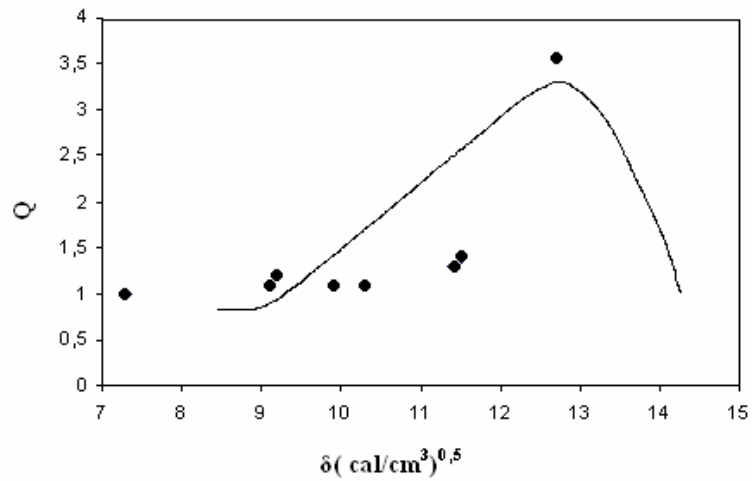
Şekil 4.5.3. PAAm- TEGDMA hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0,5}$ değerlerinin gösterimi



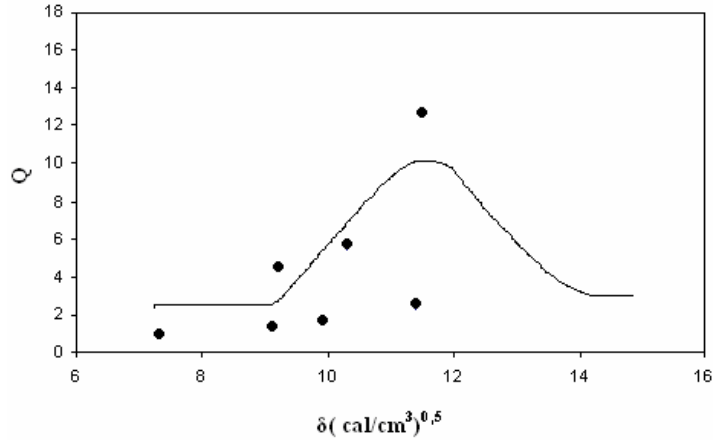
Şekil 4.5.4. PAAm- DATD hidrojelinin Q 'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



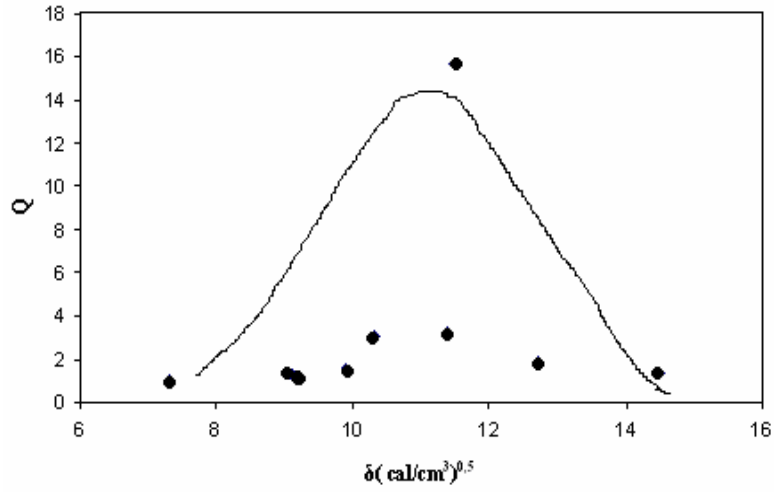
Şekil 4.5.5. PAAm- GLU hidrojelinin Q 'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



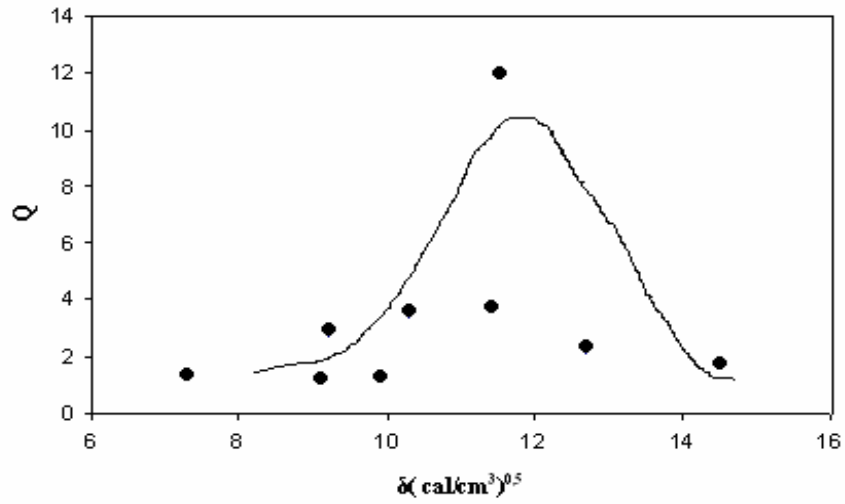
Şekil 4.5.6. AAm- ECH hidrojelinin Q 'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



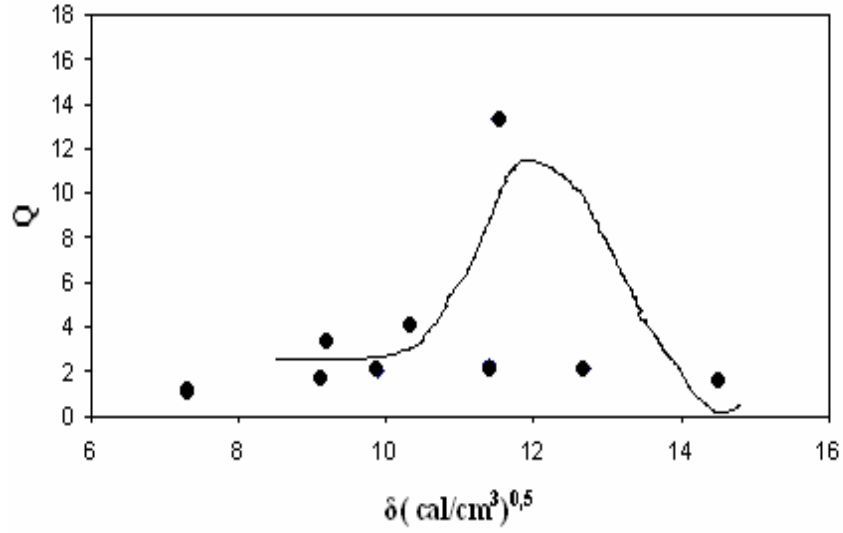
Şekil 4.5.7. PHEMA-MBA hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



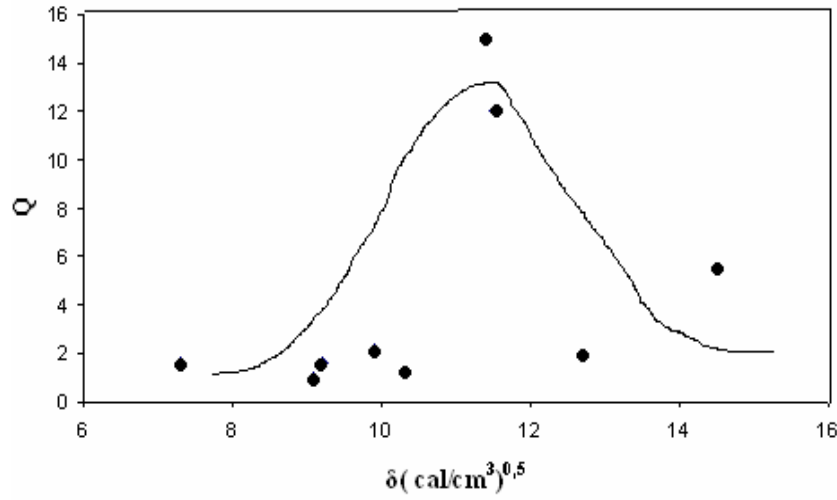
Şekil 4.5.8. PHEMA- DVS hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



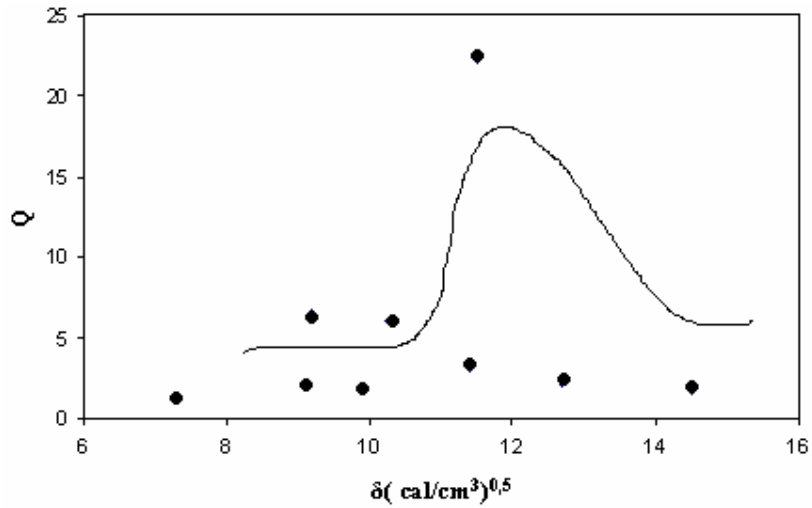
Şekil 4.5.9. PHEMA- TEGDMA hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



Şekil 4.5.10. PHEMA-GLU hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



Şekil 4.5.11. PHEMA- DATD hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



Şekil 4.5.12. PHEMA-ECH hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi

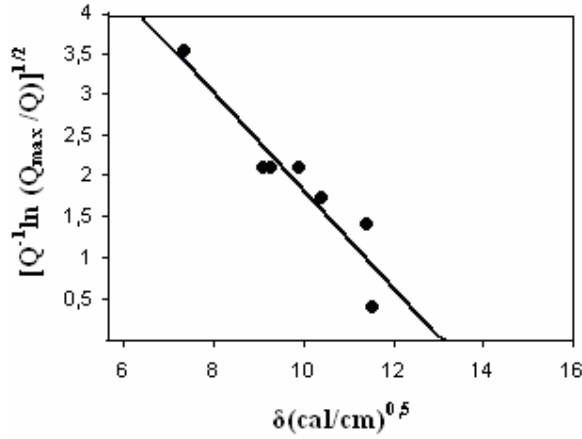
BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

Şekil 4.5.1-4.5.12 deki grafiklere Gee yöntemi uygulanarak sentezlenen hidrojelilerin çözünürlük parametreleri hesaplanmıştır.

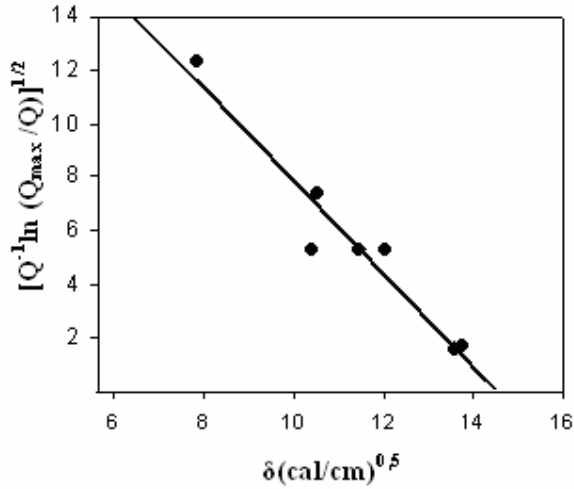
Gee yönteminde:

$$[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2} = [\alpha^{1/2} (\delta_{\text{çözücü}} - \delta_{\text{polimer}})] \quad (2)$$

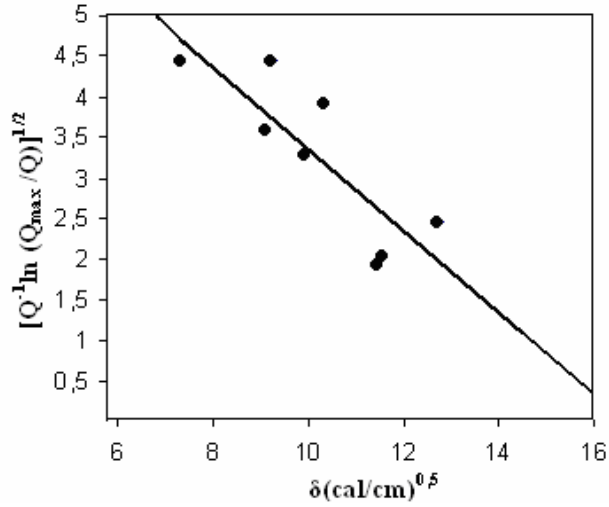
eşitliğinden yararlanılarak $\delta_{\text{çözücü}}$ değerlerine karşılık $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$ değerleri grafiğe geçirilir. Şekil 4.2.13 - 4.2.25’de bu çalışmada hazırlanan hidrojellerin δ_{polimer} değerlerini hesaplayabilmek amacıyla $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$ değerleri $\delta_{\text{çözücü}}$ değerlerine karşı grafiğe alınmıştır. Grafiklerin kesiminden hesaplanan δ_{polimer} değerleri Çizelge 4.5.2’de sunulmuştur.



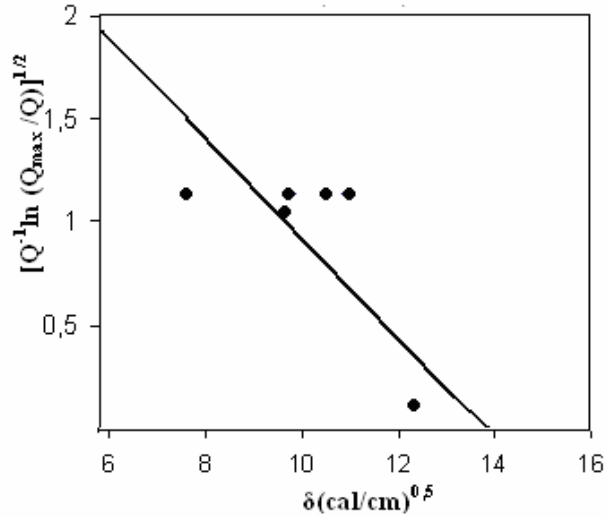
Şekil 4.5.13. PAAm-MBA hidrojelinin $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



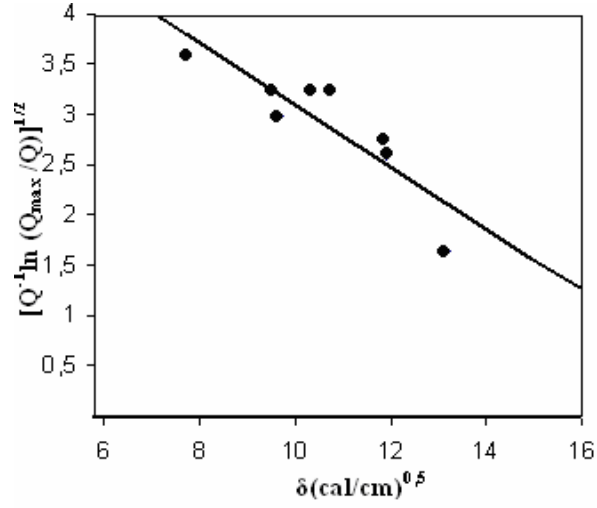
Şekil 4.5.14. PAAm-DVS hidrojelinin $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



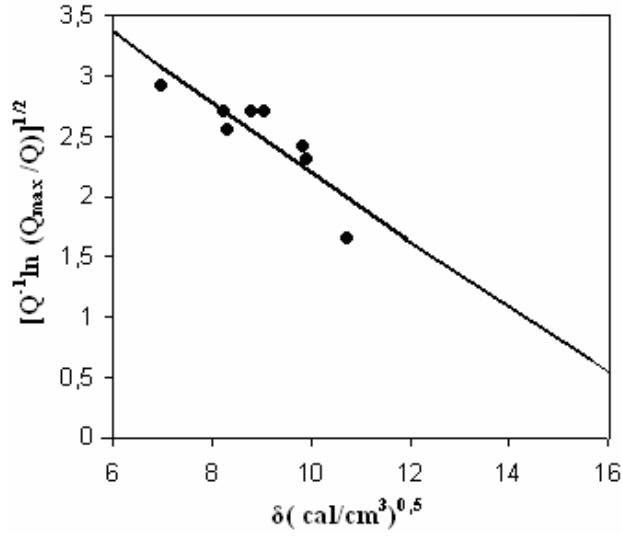
Şekil 4.5.15. PAAm-TEGDMA hidrojelinin $[Q^{-1} \ln(Q_{\max}/Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



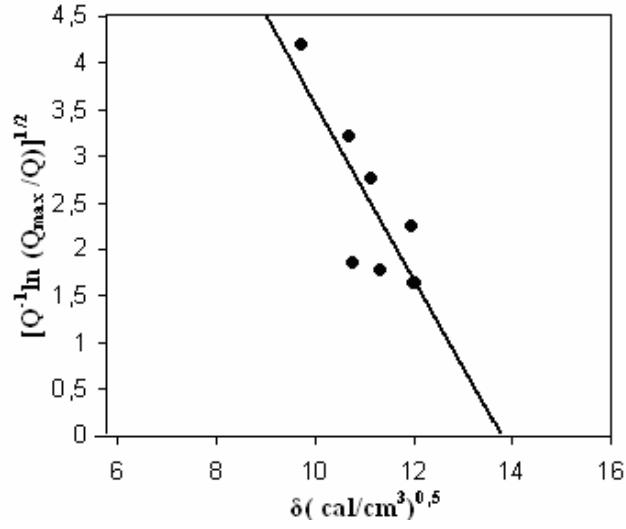
Şekil 4.5.16. PAAm-DATD hidrojelinin $[Q^{-1} \ln(Q_{\max}/Q)]^{1/2}$ 'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



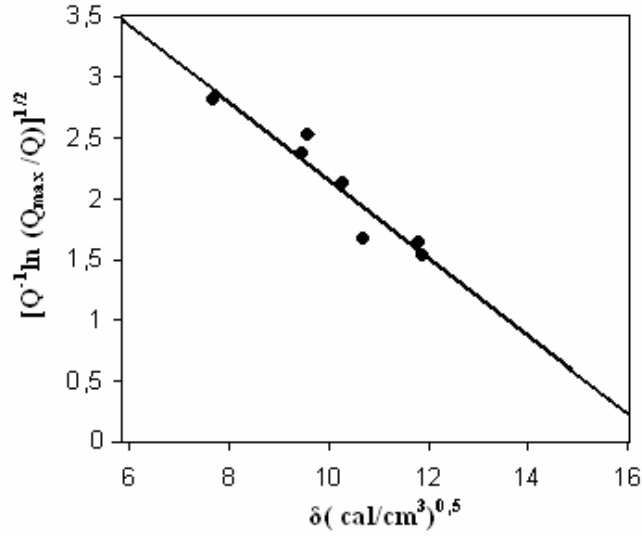
Şekil 4.5.17. PAAm-GLU hidrojelinin $[Q^{-1} \ln(Q_{\max}/Q)]^{1/2}$ 'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



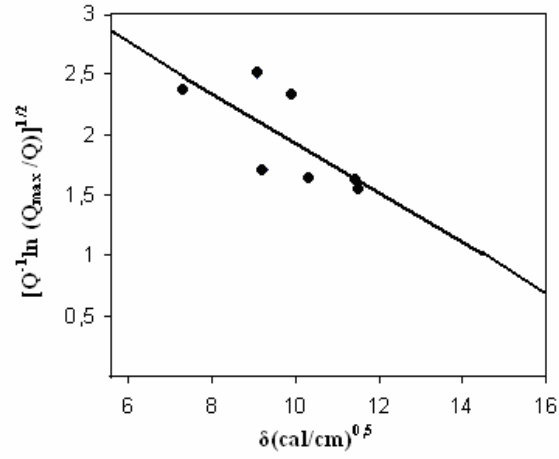
Şekil 4.5.18. PAAm-ECH hidrojelinin $[Q^{-1} \ln(Q_{\max}/Q)]^{1/2}$ 'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



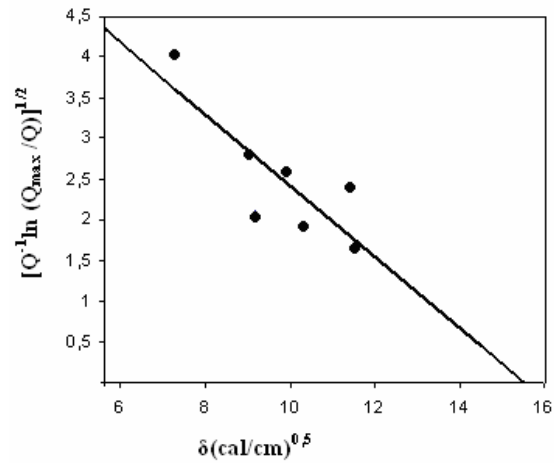
Şekil 4.5.19. PHEMA-MBA hidrojelinin $[Q^{-1} \ln(Q_{\max}/Q)]^{1/2}$ 'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



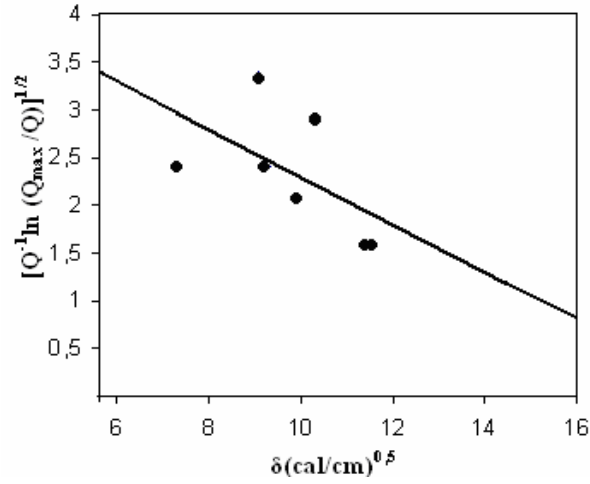
Şekil 4.5.20. PHEMA-DVS hidrojelinin $[Q^{-1} \ln(Q_{\max}/Q)]^{1/2}$ 'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



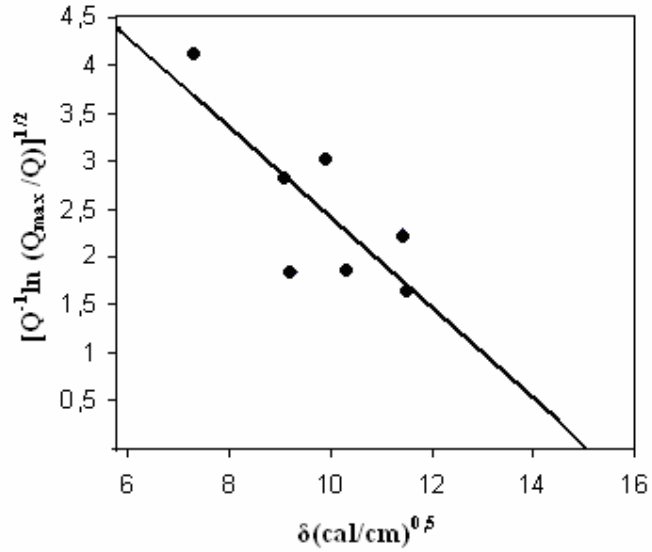
Şekil 4.5.21. PHEMA-TEGDMA hidrojelinin $[Q^{-1} \ln(Q_{\max}/Q)]^{1/2}$ 'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



Şekil 4.5.22. PHEMA-GLU hidrojelinin $[Q^{-1} \ln(Q_{\max}/Q)]^{1/2}$ 'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



Şekil 4.5.23. PHEMA-DATD hidrojelinin $[Q^{-1} \ln(Q_{\max}/Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi



Şekil 4.5.24. PHEMA-ECH hidrojelinin Q 'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

Çizelge 4.5.2. Hidrojellerin çözünürlük parametrelerinin gösterimi

Hidrojel	Çözünürlük parametresi $\delta(\text{cal/cm})^{0,5}$
PAAm-ECH	22,65
PAAm-GLU	20,33
PAAm-TEGDMA	16,80
PAAm- MBA	13,16
PAAm- DVS	12,20
PAAm-DATD	11,66
PHEMA-TEGDMA	20,00
PHEMA-DATD	19,20
PHMEA-DVS	17,66
PHEMA-GLU	15,22
PHEMA-ECH	15,21
PHEMA-MBA	15,00

Gee yöntemi ile PAAm-ECH hidrojellerinin ve PHEMA-TEGDMA hidrojellerinin en yüksek çözünürlük parametresine sahip olduğu belirlenmiştir.

4.6. Hidrojellerin Biyoaktif Tür Çözeltileri İçindeki Şişme Davranışının İncelenmesi

Biyoetkin moleküller, peptid, protein, polisakkarit ve nükleotid yapısında olabilen, canlıların yapısında doğal olarak bulunan ve işlevleri nedeniyle etkin ilaç molekülleri olarak kullanılan maddelerdir. Biyoteknoloji ürünü olan biyoetkin maddeler; rekombinant DNA teknolojisiyle üretilen peptid ve protein yapısındaki moleküller, biyolojik küçük moleküller ve nükleotitler şeklinde sınıflandırılabilir (Öner, 2002).

Biyoaktif tür çözeltisi olarak Nikotinamid(NAD), Albumin Bovine Serum(BSA), 8-hidroksi 7-iyodokinolin 5-sülfonik asit (HKSA) ve dekstran (DEX) çözeltileri kullanılmıştır (Şekil 4.6.1.).

B vitaminleri ailesinden niasinin iki temel formundan biri olan NAD, aynı zamanda vitamin B₃ ve vitamin PP olarak adlandırılır. Organizmada birçok biyolojik reaksiyonun gerçekleşmesi için kullanılan NAD, enerji üretiminde kolesterol ve stereol sentezinde, sinyal transdüksiyonunda, genom bütünlüğünün sağlanmasında önemli görevleri olup antioksidan etkiye sahiptir. İn vitro çalışmalarında, membranlarda, süperoksit ve hidroksil radikallerini, lipid peroksidasyonunu, protein oksidasyonunu inhibe ettiği bulunmuştur.

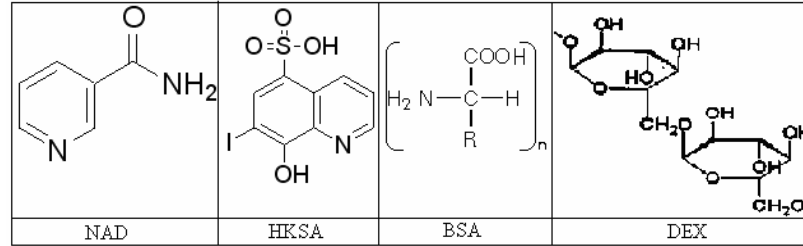
BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

BSA; sığır serumu albumini olup, denetimli ilaç salım sistemlerinde protein türü etkin türlerin salımı çalışmalarında model protein maddesi olarak yaygın kullanıma sahiptir. Ayrıca kromatografik ve diğer ayırma yöntemlerinde proteinlerin saflaştırılması ve ayrılması çalışmalarında, çeşitli sayıdaki mikroorganizmaların ve doku hücrelerinin yetiştirilmesinde ortam zenginleştirme amacıyla kullanılmaktadır (Gonzales ve ark. 2003).

DEX, kan kaybına bağlı şokta plazma hacmini genişletmekte introvenöz infüzyon şeklinde kullanılan düşük mol kütleli bir polisakkarittir.

Bağırsak lümenindeki ve dokulardaki amiplere karşı etkin, kalın bağırsak iltihabında kullanılan HKSA, içerdiği fenol grubu nedeniyle iyi bir harici(topik) antiseptik ilaç olmakla beraber hem ticari hem bilimsel açıdan önemli bir bileşiktir.

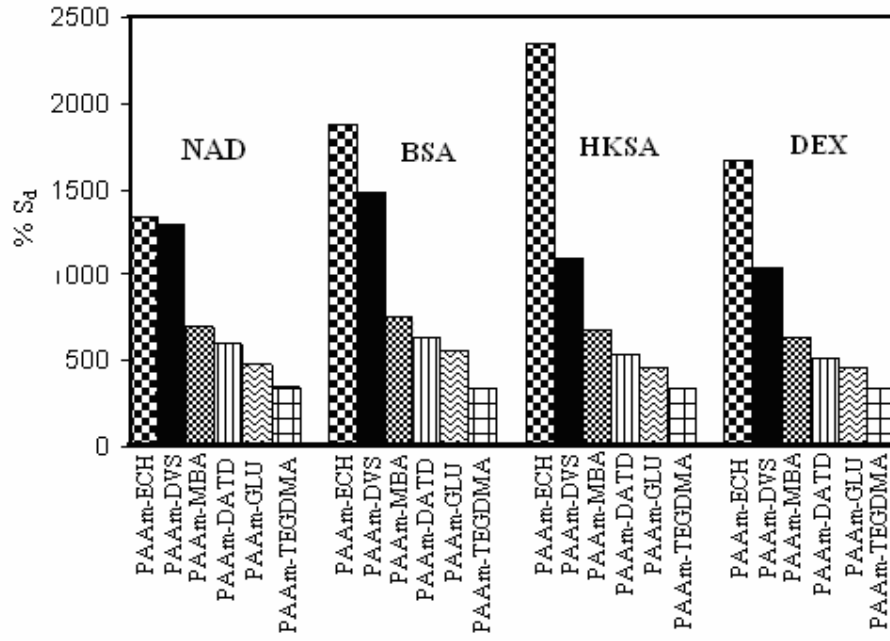
Silindirik şekilde hazırlanmış şeffaf PAAM ve opak PHEMA jelleri biyoaktif tür çözeltilerinde (Nikotinamid (NAD), Albumin Bovine Serum (BSA), 8-hidroksi 7-iyodokinolin 5-sülfonik asit (HKSA) ve dekstran (DEX)) on gün bekletilmiş ve denge şişme değerleri alınmıştır ve her bir jel için hacimce şişme oranı belirlenmiştir. Jellerin bu biyoaktif çözeltilerde % S_d değerleri şekil 4.6.2 ve 4.6.3 de gösterilmiştir.



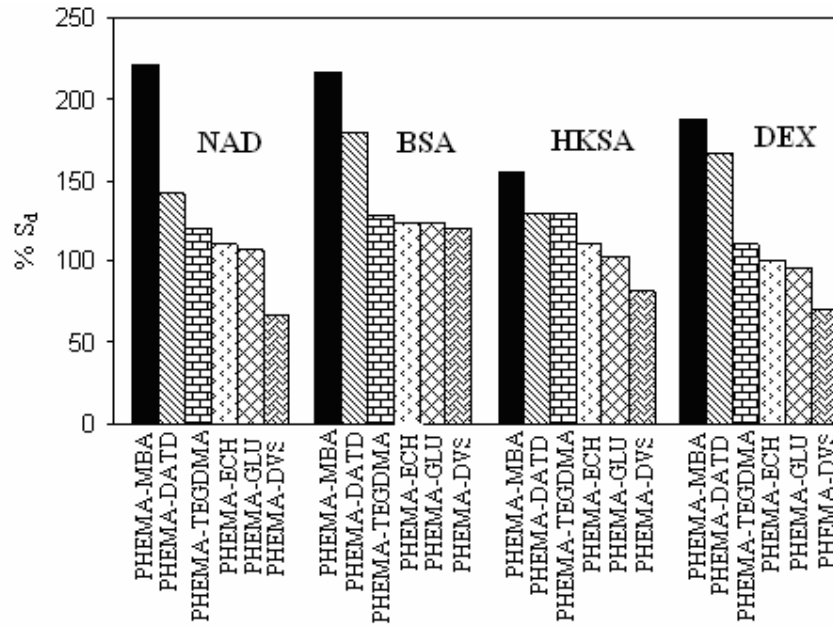
Şekil 4.6.1.NAD, HKSA, DEX ve BSA'in kimyasal yapıları

Albumin Bovine Serum (BSA); birçok çeşit aminoasidin bir araya gelmesiyle oluşan protein bir yapıdır. Bu nedenle bir aminosit genel formülü ile ifade edilebilir.

Hidrojellerin Nikotinamid (NAD), Albumin Bovine Serum (BSA), 8-hidroksi 7-iyodokinolin 5-sülfonik asit (HKSA) ve dekstran (DEX) çözeltilerindeki denge şişme değerleri Çizelge 4.6.1. de verilmiştir.



Şekil 4.6.2. PAAm hidrojenlerinin biyoaktif tür çözeltileri içindeki % S_d değerleri



Şekil 4.6.3. PHEMA hidrojenlerinin biyoaktif tür çözeltilerindeki % S_d değerleri

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

Çizelge 4.6.1. PAAm ve PHEMA hidrojellerinin biyoaktif tür çözeltilerindeki denge şişme değerleri

Hidrojinin Adı	%S_d			
	NAD	BSA	HKSA	DEX
PAAm-ECH	1339	1880	2348	1666
PAAm-DVS	1300	1480	1092	1037
PAAm-MBA	700	752	681	633
PAAm-DATD	596	632	540	518
PAAm-GLU	485	560	459	455
PAAm-TEGDMA	350	340	340	333
PHEMA-MBA	235	224	229	211
PHEMA-DATD	225	220	181	170
PHEMA-TEGDMA	221	216	155	168
PHEMA- ECH	142	128	133	167
PHEMA-GLU	121	120	129	166
PHEMA- DVS	107	108	111	100

Çizelge 4.6.1 den PAAm ve PHEMA hidrojel serilerinin NAD, BSA, HKSA ve DEX çözeltilerindeki denge şişme değerleri biyoaktif tür açısından ayrı ayrı değerlendirildiğinde;

PAAm-ECH>PAAm-DVS>PAAm-MBA>PAAm-GLU>PAAm-DATD>PAAm-TEGDMA

ve

PHEMA-MBA>PHEMA-DATD>PHEMA-TEGDMA>PHEMA-ECH>PHEMA-GLU>PHEMA-DVS sıralamasında olduğu görülmektedir. Bu sıralama; hidrojellerin deiyonize sudaki şişme derecesi sıralaması ile aynıdır. Bu durum çalışmada kullanılan biyoetkin türlerin hidrojelere şişme mekanizması üzerinden geçtiğini göstermektedir.

Bundan başka; farklı çapraz bağlayıcılarla hazırlanmış her bir PAAm ve PHEMA hidrojinin NAD, HKSA, BSA ve DEX çözeltilerindeki denge şişme değerleri sıralamasının farklı olduğu görülmektedir. Örneğin PAAm-ECH hidrojeli için bu sıralama;

$$\%S_d(\text{HKSA}) > \%S_d(\text{BSA}) > \%S_d(\text{DEX}) > \%S_d(\text{NAD})$$

iken, PAAm-DATD hidrojeli için;

$$\%S_d(\text{BSA}) > \%S_d(\text{NAD}) > \%S_d(\text{HKSA}) > \%S_d(\text{DEX})$$

şeklindedir. Bu durum; jelle, çözünen türlerin şişme sırasında difüzyonunun sadece gözenek büyüklüğü ile sınırlı olmadığını göstermektedir. Çünkü; birer ilaç etken maddesi

BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Meziyet ÇETİK ERKOL

olan NAD ve HKSA; molekül kütlesi ve büyüklüğü bakımından BSA (protein) ve DEX (polisakkarit) moleküllerinden daha küçüktür. Çalışmada biyaaktif tür olarak kullanılan BSA, DEX, NAD ve HKSA moleküllerinin; kimyasal doğası farklı olan çapraz bağlayıcılarla az ya da çok miktarda etkileşerek bir bağlanma oluştuğu ve bu nedenle de yüksek mol kütlesine sahip olan BSA ya da DEX çözeltilerindeki denge şişme değerlerinin NAD ve HKSA çözeltilerindeki denge şişme değerlerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

BÖLÜM 5**SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Bu tez çalışmasında; farklı çapraz bağlayıcılar kullanılarak hazırlanan PAAm içerikli (PAAm-ECH, PAAm-DVS, PAAm-MBA, PAAm-GLU, PAAm-DATD, PAAm-TEGDMA) ve PHEMA içerikli (PHEMA-MBA, PHEMA-DATD, PHEMA-TEGDMA, PHEMA-ECH, PHEMA-GLU, PHEMA-DVS) hidrojellerinin karakterizasyonu ve uygulama alanına yönelik yapılan çalışma sonucu şu değerlendirmeler elde edilmiştir:

- Sentezlenen PAAm ve PHEMA hidrojelleri fiziksel olarak değerlendirildiğinde; PAAm hidrojellerinin şeffaf, PHEMA hidrojellerinin ise opak görünümde olduğu gözlemlendi. Kuru halde PAAm ve PHEMA hidrojellerinin oldukça sert ve mekaniksel açıdan dayanıklı olduğu, deiyonize su ve biyoetkin tür çözeltilerinde şişmiş halde iken yumuşadığı ve parçalanmadığı, silindirik geometride kesitlerin kolaylıkla alındığı görüldü.
- Sentezlenen PAAm- ve PHEMA- hidrojellerinin IR spektrumlarından; vinilik çift bağlar içeren MBA, DVS, TEGDMA ve DATD çapraz bağlayıcılarının radikalik olarak polimer zincirlerini çapraz bağladığı anlaşılmıştır. PAAm zincirlerinin glutaraldehit ile hem radikalik hem de iminleşme tepkimesi aracılığı ile, PHEMA zincirlerinin ise glutaraldehit ile radikalik olarak çapraz bağlandığı belirlenmiştir. Epiklorhidrin ile PAAm ve PHEMA zincirlerinin çapraz bağlanma mekanizmasının ise; epoksit halkasının açılarak oluştuğu tahmin edilmiştir.
- Hidrojellerin şişme kinetiği çalışmalarından; PHEMA hidrojellerine göre daha hidrofilik yapıda olan PAAm hidrojellerinin daha yüksek %S_d değerleri gösterdiği belirlenmiştir. PAAm hidrojelleri için PAAm-ECH ve PHEMA hidrojelleri için de PHEMA-MBA örneklerinin daha fazla şiştikleri gözlemlenmiştir.
- Şişme difüzyonu hesaplamaları sonucu k ağ yapı parametreleri ile %S_d değerlerinin uyumlu olduğu, başka bir deyişle; çapraz bağlanma arttıkça k değerlerinin azaldığı anlaşılmıştır.
- n difüzyon üsteli değerlerinden PAAm- hidrojellerine su molekülleri difüzyonunun Fick tipi olmayan, PHEMA- hidrojellerine ise Fick tipi ve Fick tipi olmayan difüzyon türüne uyduğu anlaşılmıştır.
- PAAm- ve PHEMA- hidrojellerinin ağ yapı parametreleri denge şişme çalışmalarından yararlanılarak hesaplanmıştır. Çapraz bağlar arası sayıca ortalama mol kütlelerinin ($\overline{M_c}$) artması ile gözenek büyüklüğü (ζ), gözeneklilik (%P)

değerlerinin arttığı, şişmiş polimerdeki hacim kesri (v_s) değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. $\overline{M_c}$ değerleri; PAAm-ECH hidrojel için 58794 g mol^{-1} , PHEMA-MBA hidrojel için 296 mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

- Gee yöntemi ile belirlenen çözünürlük parametrelerinin PAAm-ECH ve PHEMA-TEGDMA hidrojelleri için en büyük olduğu bulunmuştur.
- Sentezlenen PAAm ve PHEMA hidrojellerinin nikotinamid (NAD), bovine serum albumin (BSA), 8-hidroksi 7-iyodokinolin 5-sülfonik asit (HKSA) ve dekstran (DEX) gibi biyoetken tür çözeltilerindeki şişme davranışlarının incelenmesi amacıyla denge şişme deneyleri yapıldı. Aynı polimerin farklı çapraz bağlayıcılar ile hazırlanan hidrojel serisinde; her bir biyoetken tür çözeltisindeki $\%S_d$ değerlerinin, hidrojellerin deiyonize sudaki $\%S_d$ değerleri sıralaması ile aynı olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra; farklı kimyasal doğaya sahip NAD, HKSA BSA ve DEX moleküllerinin PAAm ve PHEMA polimer zincirlerini çapraz bağlamak amacı ile kullanılan MBA, GLU, TEGDMA, DVS, DATD ve ECH molekülleri ile fiziksel ya da kimyasal etkileşimde buldukları $\%S_d$ değerlerinin karşılaştırılması sonucu anlaşılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre; tez çalışması kapsamında hazırlanan *PAAm ve PHEMA temelli oniki farklı hidrojel*; su ve fizyolojik sıvıların farklı oranlarda adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun amaçlandığı çalışmalarda, ilaç etken maddesi, protein ve polisakkaritler gibi biyoetken türlerin tutuklanması ve salımı çalışmalarında kullanılabileceği belirlenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak; sentezlenen hidrojellerin tarım, çevre, biyotıp ve biyoteknoloji gibi alanlarda uygulanabileceği önerilebilir.

KAYNAKLAR

- Alkan M., Bayrakçeken S., Gürses A., ve Demir Y., *Deneysel Kimya*, Kültür ve Eğitim vakfı yayınları, 1997, Erzurum, 38
- Alvarez C., Strumia M., Bertorello H., 2001. "Synthesis and characterization of a biospecific adsorbent containing bovine serum albumin as a ligand and its use for bilirubin retention." *J. Biochem. Biophys. Methods* 49, 649–656
- Akkaya B., Şahin F., Demirel G., ve Tümtürk H., 2009. "Functional polymeric supports for immobilization of cholesterol oxidase". *Biochemical Engineering Journal* 43; 333–337
- Akovağlı G., 1984. Temel ve Uygulamalı Polimer. *A.Ü.F.F. Basımevi*, Ankara.
- Basan S., 2001. Polimer Kimyası. *Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları*, Sivas.
- Baysal B., 1994. *Ortadoğu Teknik Üniversitesi Polimer Kimyası* (2.baskı).
- Becalski, A.; Lau, B .P-Y.; Lewis, D .; Seaman, S. Acrylamide in foods: occurrence and sources. *116th AOAC International Meeting*, September 22-26, 2002, Los Angeles, California.
- Beşergil B., 2003. Polimer Kimyası. *Gazi Kitabevi*. Ankara.
- Bodugoz H., Güven O., Peppas N. A., 2007. "Glucose Recognition Capabilities of Hydroxyethyl Methacrylate-Based Hydrogels Containing Poly(ethylene glycol) Chains." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 432–441.
- Campbell I. M., 1994, *Introduction to Syntetic Polymers*, Oxford University Pres, New York.
- Chauhan G.S., Chauhan S., Chauhan K., Sen U., 2006. "Synthesis and Characterization of Acrylamide and 2-Hydroxylpropyl Methacrylate Hydrogels for Specialty Applications." *Journal of Applied Polymer Science*, 99; 3040–3049
- Çakmak İ., 1995. "Synthesis of Epichlorohydrin-Methyl Methacrylate Block Copolymers via Activated Monomer-to-Photo Initiated Free Radical Mechanism." *Journal Of Macromolecular Science-Pure And Applied Chemistry*, A 32; 167-173.
- Çaykara T., Özyürek C., Kantoğlu Ö., Güven O., 2002. "Influence of Gel Composition on the Solubility Parameter of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-itaconic acid) Hydrogels." *Journal of Polymer Science* 40, 1995–2003.
- Çaykara T., Küçüktepe S., Turan E., 2007. "Swelling characteristics of thermosensitive poly[(2-diethylaminoethylmethacrylate) – co- (N,N-dimethylacrylamide)] porous hydrogels." *Polymer International*, 56; 532-537.
- Çaykara T., Küçüktepe S., Turan E., 2006. "Thermosensitive poly[(2-diethylaminoethylmethacrylate) – co- (N, N-dimethylacrylamide)] Cryogels Prepared

- by a Two-Step Polymerization Method.” *Macromolecular Materials and Engineering*, 291; 1278-1286.
- Du J., Xiaobin Ding, Zhaohui Zheng and Yuxing Peng, 2002. “Synthesis and degradation of intelligent hydrogels containing polyacetal segments.” *European Polymer Journal* 38 / 5; 1033-1037.
- Dujourelou N., Ateş Z., Güven O., Misheva M., Suzuki T., 2007. “Positron annihilation lifetime spectroscopy of molecularly imprinted hydroxyethyl methacrylate based polymers.” *Polymer* 48, 2692–2699.
- Duncan A.C., Boughner D., Campbell G., Wan W.K., 2001. “Preparation and characterization of a poly (2-hydroxyethylmethacrylate) biomedical hydrogel.” *European Polymer Journal* 37; 1821-1826.
- Duracher D., Elaissari A., Pichot C., 2000. “Effect of a cross-linking agent on the synthesis and colloidal properties of poly (N-isopropylmethacrylamide) microgel latexes”. *Macromol. Symp.* 150; 305–311
- Ekici S., Isikver Y., Saraydin D., 2006. “Poly(acrylamide-sepiolite) composite hydrogels: Preparation, swelling and dye adsorption properties.” *Polymer Bulletin*, 57, 2; 231-241.
- Ekici S., Saraydin D., 2004. “Synthesis, characterization and evaluation of IPN hydrogels for antibiotic release.” *Drug Delivery*, 11, 6; 381-388.
- Eiselle U., 1990. *Introduction to Polymer Physics*.
- Ekberov H.O., ve Basan S., 1995. Polimer Kimyası Laboratuvarı. *Cumhuriyet Üni. Yayınları*. 194 s.
- Erdoğan M. ve Pekcan Ö., 2004. “İyi çözücü içerisinde kopolimer jellerinin şişmesi; zaman ayrımlı floresans çalışma.” *İtü dergisi*, 2, 1, 99-108.
- Fire Retardant Crosslinked Copolymers. Jung II Jin, Irvington, N.Y., assignor to Stauffer Chemical Company, Westport, Conn. No Drawing. Original application Oct. 28, 1970, Ser. No. 84,871, now Patent No. 3, 726, 839, dated Apr. 10, 1973. Divided and this application Sept. 21, 1972, Ser. No. 291,128.
- Food and drug Administration, 2004
- Gao B., Yang Y., Wang J.,Zhang Y., 2008. “Preparation and Adsorption Characteristic of Polymeric Microsphere with Strong Adsorbability for Creatinine.” *Biochem Molecular Toxicology*. 22, 3; 166–174.
- Gehrke S. H., 2006. “Synthesis, equilibrium swelling, kinetics, permeability and applications of environmentally responsive gels.” *Advances in Polymer Science*, 81-144.

- Gehrke S. H., 1993. *Advances in Polymer Science*, Springer.
- Gelfi C., Righetti G. P., 1981. "Polymerization kinetics of polyacrylamide gels I. Effect of different cross-linkers." *Department of Biochemistry*, University of Milano.
- Gonzales E., Alarcan M., Aristizabal P., Parra C., 2003. "BSA: A Coberge Alborithm." *İntelligent robot and systems*. (1679-1684)
- Guan Y. L., Shao L., Yao K. D., 1996. State of water in the pH- sensitive chitosan polyether semi-IPN hydrogel, *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 393-400.
- Güngör U.İ., Erkan D., 2004. "Kontakt Lensler: Materyallerin Fiziksel Özellikleri ve Çeşitleri." *O.M.Ü. Tıp Dergisi*. 21(4): 195–200.
- Himuro Y., Takai M., Ishihara K., 2009. "Poly(vinylferrocene-co-2-hydroxyethyl methacrylate) mediator as immobilized enzyme membrane for the fabrication of amperometric glucose sensor." *Sensors and Actuators B* 136; 122-127.
- Hu Z., Lu X., Gao J., Cai T., Huang G., Zhou B., 2008. "Synthesis, Uses And Compositions Of Crystal Hydrogels." *Us* 7.347.988 B2
- Isikver Y., Saraydın D., Sahiner N., 2001. "Poly(hydroxamic acid) hydrogels from poly(acrylamide):preparation and characterization." *Polymer Bulletin* 47; 71–79
- İsmail, O. ve Kuyulu, A. , Akrilik asit esaslı süper absorban kopolimerlerin sentezi ve bahçe bitkilerine uygulanması, *YTÜD* 2003/3, İstanbul, 33-40.
- Ivanov V.R., Lozinsky I.V., Noh K.S., Han S.S., Lyoo S.W., 2007. "Preparation and Characterization of Polyacrylamide Cryogels Produced from a High-Molecular-Weight Precursor. I. Influence of the Reaction Temperature and Concentration of the Crosslinking Agent." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 1470–1475
- Jose L., Pillai R.N., 1996. "Transition Metal Complexes of Polymeric Amino Ligands Derived from Triethyleneglycol Dimethacrylate Crosslinked Polyacrylamides." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 60, 1855–1865.
- Joseph M., Mathew T., Chen Y., Kuriakose S., 2004. "Equilibrium swelling and solvation studies on crosslinked polyacrylamides." *Polymer International*, 53, 6; 794–801.
- Justin G., Elie G.A., 2009. "Characterization of Electroconductive Blends of Poly(HEMA-co-PEGMA-co-HMMA-co-SPMA) and Poly(Py-co-PyBA)." *Biomacromolecules* 10, 2539–2549.
- Karadağ E, Saraydin D, Guven O., 1998. "Removal of some cationic dyes from aqueous solutions by acrylamide/itaconic acid hydrogels." *Water Air And Soil Pollution*. 106 / 3–4; 369–378

- Kleber R., Smerz O., Trapp G., 1975. "Vat Or Reactive Dyes Or Mixtures There Of And Acrylamide Or Methylene Bis Acrylamide In Alkaline Crosslinking End Dyeing." 3, 873, 265.
- Koruthu D.P., Madhusudanan P.M., Pillai V.N.R., 1997. "A three-dimensional phase boundary model for diffusion processes involved in reactions of crosslinked polymeric amines with low molecular weight esters." *Proceedings Of The Indian Academy Of Sciences-Chemical Sciences*, 109, 1; 39–48.
- Kumbar S.G., Aminabhavi T.M., 2003. "Synthesis and characterization of modified chitosan microspheres: Effect of the grafting ratio on the controlled release of nifedipine through microspheres." *Journal Of Applied Polymer Science*, 89, 11; 2940–2949.
- Li Y., Armes P. S., 2009. "Synthesis of Model Primary Amine-Based Branched Copolymers by Pseudo-Living Radical Copolymerization and Post-polymerization Coupling of Homopolymers." *Macromolecules*, 42, 939–945.
- Liang L., Ruckenstein E., 1995. "Polyvinyl Alcohol-Polyacrylamide Interpenetrating Polymer Network Membranes And Their Pervaporation Characteristics For Ethanol-Water Mixtures." *Journal Of Membrane Science*, 106/1–2; 167-182.
- Liu S., Weaver J.V.M., Save M., Armes S.P., 2002. "Synthesis of pH-Responsive Shell Cross-Linked Micelles and Their Use as Nanoreactors for the Preparation of Gold Nanoparticles." *Langmuir* 18, 8350–8357.
- Lorenzo C., Concheiro A., Dubovik S. A., Grinberg V. N., Burova V. T., 2004. "Temperature-sensitive chitosan-poly(N-isopropylacrylamide) interpenetrated networks with enhanced loading capacity and controlled release properties." *Journal of Controlled Release* 102, 629–641.
- Lu P., Hsieh You-Lo, 2009. "Organic compatible polyacrylamide hydrogel fibers." *Polymer* 50; 3670–3679.
- Melekaslan D., Okay O., 2004. "Kuvvetli anyonik hidrojellerin polimer çözeltileri içindeki şişme davranışı." *itüdergisi/c fen bilimleri* 2,1; 61-71.
- Mitra S.S., Sreekumar K., 1999. "Reactivity of polyacrylamide-supported polyhalide anions: effect of macromolecular structure and cross-linking". *Designed Monomers And Polymers*, 2, 2; 153–163
- Mohan M.Y., Murthy K.S.P., Sreeramulu J., Raju K.M., 2005. "Swelling Behavior of Semi-Interpenetrating Polymer Network Hydrogels Composed of Poly(Vinyl Alcohol)

- and Poly(Acrylamide-co-Sodium Methacrylate).” *Journal of Applied Polymer Science*, 98; 302–314
- Mohan M.Y., Premkumar T., Joseph D.K., Geckeler K.E., 2007. “Stimuli-responsive poly(N-isopropylacrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels:A swelling study in surfactant and polymer solutions.” *Reactive & Functional Polymers* 67; 844–858
- Osado ve Yoshihito, *Gels Handbook the Fundamentals* 2001 Elsevier inc.
- Öner F., 2002.*Biyomalzemeler, biyoetkin moleküller ve kontrollü salım, Bilim ve Teknik Biyomalzemeler Eki*, 416.
- Palapparambil S.G., Debajyoti R., Prafulla K.S.,2009. “Characteristics of xanthan gum-based biodegradable superporous hydrogel.” *International Journal of Biological Macromolecules* 45, 364–371.
- Peppas N.A., Mikos, A.G., 1986. *Hydrogels in medicine and pharmacy*.
- Petrucci H. R., Harwood S. W., ve Herring F. G., 2002. Genel Kimya İlkeler ve Modern Uygulamalar 1. *Palme Yayıncılık*. Ankara. 575 s.
- Pişkin E., 1987. Polimer Teknolojisine Giriş. *İnkılap Kitabevi*. İstanbul.
- Pooley S.A., Rivas B.L., Carcamo A.L., Pizarro G.D.C., 2008. “*Journal Of The Chilean Chemical Society*.” 53, 2;1483–1489
- Pujari N.S., Vaidya B.K., Bagalkote S., Ponrathnam S., Nene S., 2006. “Poly(urethane methacrylate-co-glycidyl methacrylate)-supported-polypropylene biphasic membrane for lipase immobilization.” *Journal of Membrane Science* 285; 395–403.
- Raju M.P., Raju K.M., 2001. “Synthesis and Water Absorbency of Crosslinked Superabsorbent Polymers.” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, 1795–1801.
- Raju M.P., Raju K.M., 2003. “Synthesis and Water Absorbency of Superabsorbent Copolymers.” *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 8: 245–253.
- Saçak M., 1998. Polimer Kimyasına Giriş, Ankara Üniversitesi Yayınları No:50, Ankara
- Saçak M., 2006. Polimer Kimyası, *Gazi Kitabevi*, Ankara
- Saçak M., 2005. Polimer Teknolojisi, *Gazi Kitabevi*, Ankara.
- Sahiner N, Saraydin D, Karadağ E, et al., 1998. “Swelling and dye adsorption properties of radiation induced N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile hydrogels.” *Polymer Bulletin*, 41/3; 371–378
- Salz U., Zimmermann J., Zeuner F., Mozner N., 2005. “Hydrolytic stability of self-etching adhesive systems.” *Journal Of Adhesive Dentistry*, 7, 2; 107–116.
- Sangamesh G. K., Tejraj M. A., 2002. “Preparation and Characterization of Interpenetrating Network Beads of Poly(vinyl alcohol)-grafted-Poly(acrylamide) with

- Sodium Alginate and Their Controlled Release Characteristics for Cypermethrin Pesticide.” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 84, 552–560.
- Saraydın D., Işıkver Y., Karadağ E., Sahiner N., Güven O., 2002. “ In vitro dynamic swelling behaviors of radiation synthesized polyacrylamide with crosslinkers in the simulated physiological body fluids.” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 187; 340–344.
- Senel S., 2003. “Boronic acid carrying (2-hydroxyethylmethacrylate)-based membranes for isolation of RNA.” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 219; 17 /23
- Sezgingil S., Okay O., 2005. “Çözelti içinde çapraz bağlanabilen poli(izobutilen) esaslı jeller.” *İtü dergisi*, 3/1, 53–55.
- Singha N.R., Kar S., Ray S.K., 2009. “Synthesis of Novel Polymeric Membrane for Separation of MTBE-Methanol by Pervaporation.” *Separation Science and Technology*, 44: 1970–1990.
- Sjostrom J., L Piculell - Langmuir, 2001.
- Skoog D. A., Leary J. J., 1992. *Principles of Instrumental Analysis*, 4. ed., Saunders College Publishing, Florida, US.
- Soppirnath K.S., Aminabhavi M.T., 2002. “*European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*.” 53; 87–98.
- Spath P.J., Koblet H., 1977. “Properties of SDS—polyacrylamide gels highly cross-linked with *N,N'*-diallyltartardiamide and the rapid isolation of macromolecules from the gel matrix .” *Institute of Medical Microbiology, Friedbühlstr.* 513010 Berne, Switzerland.
- Şen M, Güven O, 1997. “Determination of solubility parameter of Poly (N-Vinyl 2-Pyrrolidon / Ethylene Glycol Dimetacrilate) Gels by Swelling Measurements.” *Journal of polymer science*. 36, 213–219.
- Takaishi S., Tokyo and Akira Kato, Yokohama, Japan, assignors to Hydron Chemical Co., Ltd., Tokyo, and Kansai Paint Co., Osaka, Japan Filed Feb. 12, 1971, Ser. No. 114,887 Claims priority, application Japan, Feb. 19, 1970, 45.13.759.
- Tager A., 1978. *Physical chemistry of polymers*, 2. ed., Mir Publ., Moscow, 613-620.
- Teichroeb, Jonathan H., Forrest, James A., Ngai, Valentina, Martin, James W., Jones, Lyndon, Medley, John, 2008. “*Imaging Protein Deposits on Contact Lens Materials*.” *Optometry And Vision Science*. 85, 12; 1151–1164.
- Tetala K. R. K., Chen B., Visser G.M., Beek A.T., 2007. “Single step synthesis of carbohydrate monolithic capillary columns for affinity chromatography of lectins.” *J. Sep. Sci.* 30, 2828 – 2835.

- Tornqvist M, Fred C, Haglung J, Helleberg H, Paulsson B, Rydberg P. 2002. Protein adducts: Quantitative and qualitative aspects of their formation, analysis and applications. *J.Chromatogr. B.*, 85: 172-180.
- Üzüm B., Kundakçı S., Durukan B., Karadağ E., 2007. "Swelling and Dye Sorption Studies of AAm/SA Hydrogels Crosslinked by Glutaraldehyde and Divinylbenzene." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 105, 2646–2654.
- Wan O., Schrick R. S., Culbertson M. B., 2000. "Methacryloyl Derivatized Hyperbranched Polyester. 1. Synthesis, Characterization, And Copolymerization." *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 37: 11, 1301 — 1315.
- Wang J.Q., Wu W.H., 2005. "Effect of various crosslinkers on properties of 2-hydroxyethyl methacrylate/E-51-dimethacrylate polymeric hydrogels." *Acta Polymerica Sinica*. 6; 868–873.
- Wichterle, O., 1964. *Encyclopedia of polymer science and technology*.
- Xie J., Liu X., Liang J., Luo Y., 2009. "Swelling Properties of Superabsorbent Poly(acrylic acid-co-acrylamide) with Different Crosslinkers." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 112, 602–608.
- Xue W., Huglin M.B., Liao B., Timothy G.J. Jones, 2007. "Swelling behaviour of crosslinked hydrogels based on (2-hydroxyethyl methacrylate) with a zwitterionic comonomer (1-3-sulfopropyl-2-vinyl-pyridinium-betaine). *European Polymer Journal* 43 (2007) 915–927.
- Yagci B., Ayfer B., Albayrak Z. A., Avcı D., 2006. "Synthesis and Photopolymerizations of New Crosslinkers for Dental Applications." *Macromolecular Materials and Engineering*." 291, 336–344.
- Yener Kızılay M. Okay O., 2006. "Statik ışık saçınım tekniği ile poliakrilamid jellerinde inhomojenitenin incelenmesi." 4,1; 50–60.
- Yin L. Fei L., Cui F., Tang C., Yin C., 2007. "Superporous hydrogels containing poly(acrylic acid-co-acrylamide)/O-carboxymethyl chitosan interpenetrating polymer Networks." *Biomaterials* 28, 1258–1266.
- Young B. R. Orcutt M., Blauwiekel P. B., 1980. Department of Food Science and Human Nutrition, Michigan State University, East Lansing, Michigan 48824, USA.
- Yue Y. Shang X., Wang P., 2009. "Fabrication and characterization of microstructured and pH sensitive interpenetrating networks hydrogel films and application in drug delivery field." *European Polymer Journal* 45, 309–315.

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 1.1.4.1	Polimerler ve çapraz bağlayıcıları	11
Çizelge 1.2.3.1	Farklı çözücülerin üç boyutlu çözünürlük parametreleri	31
Çizelge 3.1.1	Kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri	52
Çizelge 3.1.2	Kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri	53
Çizelge 4.3.1	Hidrojellerin damıtık sudaki şişme ve difüzyon parametreleri	83
Çizelge 4.4.1	PAAm ve PHEMA hidrojellerinin ağ yapı parametreleri	84
Çizelge 4.5.1	Kullanılan çözücülerin çözünürlük parametreleri	85
Çizelge 4.5.2	Hidrojellerin çözünürlük parametrelerinin gösterimi	96
Çizelge 4.6.1	PAAm ve PHEMA hidrojellerinin biyoaktif tür çözeltilerindeki denge şişme değerleri	99

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1.1.1.	Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer molekülünün oluşumu	3
Şekil 1.1.2.1	Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir şekilleri	5
Şekil 1.1.2.2	Yarı kristalin polimer örneği	6
Şekil 1.1..3.2.1	Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları	8
Şekil 1.1.3.2.2	Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi	11
Şekil 1.1.4.1	Kauçuğun kükürtle vulkanizasyonu	13
Şekil 1.1.4.2	Polimerlerde çapraz bağlanmanın tipik gösterimi	15
Şekil 1.1.4.3	Çapraz bağlı borat-PVA polimeri	15
Şekil 1.1.4.1.1.2.1	Fiziksel jellere örnekler	20
Şekil 1.1.4.1.1.2.2	Helix oluşumunun gösterimi	21
Şekil 1.2.1	Kuru ve şişmiş jel gösterimi	23
Şekil 1.2.2.1	Çapraz bağlı bir polimerde Mc'nin gösterimi	28
Şekil 1.2.3.1	Polimerin iyi ve kötü çözücüdeki şişme durumu	29
Şekil 2.1.1.	Çapraz bağlı Poli (NIPAM-SA) hidrodeline hazırlanması	38
Şekil 2.1.2	Çapraz bağlı PAAM-g-GG polimerinin oluşumu	40
Şekil 2.1.3	Gluteraldehit'in çapraz bağlanma mekanizması	40
Şekil 2.1.4	Divinil benzenin çapraz bağlanma mekanizması	41
Şekil 2.1.5	PAAM ve Gluteraldehitin çapraz bağlanma mekanizması	42
Şekil 2.1.6	PEGDA sentezinin gösterimi	42
Şekil 2.1.7	GLU çapraz bağlı PAAM sentezinin mekanizması	42
Şekil 2.2.1	HEMA / NVP kopolimerinin hazırlanması	47
Şekil 4.1.1	PAAM-ve PHEMA hidrojenlerinin hazırlanması	56
Şekil 4.2.1	PAAM-MBA hidrojeninin FT-IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi	57
Şekil 4.2.2	PAAM-MBA hidrojeninin FT-IR spektrumunun ayrıntılı gösterimi	57
Şekil 4.2.3	PAAM-DVS hidrojeninin FT-IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi	59

Şekil 4.2.4	PAAm-DVS hidrojelinin FT-IR spektrumunun ayrıntılı gösterimi	59
Şekil 4.2.5	PAAm-TEGDMA hidrojelinin FT-IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi	60
Şekil 4.2.6	PAAm-TEGDMA hidrojelinin FT-IR spektrumunun ayrıntılı gösterimi	60
Şekil 4.2.7	PAAm-DATD hidrojelinin FT-IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi	61
Şekil 4.2.8	PAAm-DATD hidrojelinin FT-IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi	61
Şekil 4.2.9	PHEMA-MBA hidrojelinin FT-IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi	64
Şekil 4.2.10	PHEMA-MBA hidrojelinin FT-IR spektrumunun ayrıntılı gösterimi	65
Şekil 4.2.11	PHEMA-DVS hidrojelinin FT-IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi	65
Şekil 4.2.12	PHEMA-DVS hidrojelinin FT-IR spektrumunun ayrıntılı gösterimi	66
Şekil 4.2.13	PHEMA-TEGDMA hidrojelinin FT-IR spektrumunun Karşılaştırmalı gösterimi	66
Şekil 4.2.14	PHEMA-TEGDMA hidrojelinin FT-IR spektrumunun ayrıntılı gösterimi	67
Şekil 4.2.15	PHEMA-DATD hidrojelinin FT-IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi	68
Şekil 4.2.16	PHEMA-DATD hidrojelinin FT-IR spektrumunun ayrıntılı gösterimi	68
Şekil 4.2.17	PAAm-GLU hidrojelinin FT-IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi	71
Şekil 4.2.18	PAAm-GLU hidrojelinin FT-IR spektrumunun ayrıntılı gösterimi	72
Şekil 4.2.19	PAAm-ECH hidrojelinin FT-IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi	72
Şekil 4.2.20	PAAm-ECH hidrojelinin FT-IR spektrumunun ayrıntılı gösterimi	73

Şekil 4.2.21	PHEMA-GLU hidrojelinin FT-IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi	73
Şekil 4.2.22	PHEMA-GLU hidrojelinin FT-IR spektrumunun ayrıntılı gösterimi	74
Şekil 4.2.23	PHEMA-ECH hidrojelinin FT-IR spektrumunun karşılaştırmalı gösterimi	74
Şekil 4.2.24	PHEMA-ECH hidrojelinin FT-IR spektrumunun ayrıntılı gösterimi	75
Şekil 4.2.25	AAM ve HEMA vinilik monomerleri ve vinilik çapraz bağlayıcılar kullanılarak PAAM ve PHEMA hidrojellerinin oluşumu mekanizması	70
Şekil 4.2.26	GLU 'in sulu ortamda çiftmoleküler yapıda bulunma mekanizması	75
Şekil 4.2.27	PAAM-GLU 'in çapraz bağlanma mekanizması.	76
Şekil 4.2.28	PAAM-ECH'in çapraz bağlanma mekanizması	76
Şekil 4.2.29	PHEMA-ECH'in çapraz bağlanma mekanizması	77
Şekil 4.2.30	PAAM-GLU'in çapraz bağlanma mekanizması	77
Şekil 4.3.1	PAAM hidrojellerinin damıtık sudaki % S-t grafiği	79
Şekil 4.3.2	PHEMA hidrojellerinin damıtık sudaki % S-t grafiği	79
Şekil 4.3.3	PAAM hidrojellerinin t/S grafiği	81
Şekil 4.3.4	PHEMA hidrojellerinin t/S grafiği	81
Şekil 4.3.5	PAAM hidrojellerinin lnF-lnt grafiği	82
Şekil 4.3.6	PHEMA hidrojellerinin lnF-lnt grafiği	82
Şekil 4.3.7	Çapraz bağlı PAAM hidrojellerinin kuru ve şişmiş halleri	80
Şekil 4.3.8	Çapraz bağlı PHEMA hidrojellerinin kuru ve şişmiş halleri	73
Şekil 4.5.1.	PAAM-MBA hidrojelinin hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	86
Şekil 4.5.2.	PAAM-DVS hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	86
Şekil 4.5.3	PAAM-TEGDMA hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	86
Şekil 4.5.4.	PAAM-DATD hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	87
Şekil 4.5.5.	PAAM-GLU hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	87

Şekil 4.5.6.	PAAm-ECH hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	87
Şekil 4.5.7.	PHEMA-MBA hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	88
Şekil 4.5.8.	PHEMA-DVS hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	88
Şekil 4.5.9.	PHEMA-TEGDMA hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	88
Şekil 4.5.10.	PHEMA-DATD hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	89
Şekil 4.5.11.	PHEMA-GLU hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	89
Şekil 4.5.12	PHEMA-ECH hidrojelinin Q'a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	89
Şekil 4.5.13	PAAm-MBA hidrojelinin $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	90
Şekil 4.5.14	PAAm-DVS hidrojelinin $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	90
Şekil 4.5.15	PAAm-TEGDMA hidrojelinin $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	91
Şekil 4.5.16	PAAm-DATD hidrojelinin $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	91
Şekil 4.5.17	PAAm-GLU hidrojelinin $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	92
Şekil 4.5.18	PAAm-ECH hidrojelinin $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	92
Şekil 4.5.19	PAAm-MBA hidrojelinin $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	93
Şekil 4.5.20	PAAm-MBA hidrojelinin $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	93
Şekil 4.5.21	PAAm-MBA hidrojelinin $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	94
Şekil 4.5.22	PAAm-MBA hidrojelinin $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	94

Şekil 4.5.23	PAAm-MBA hidrojelinin $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	95
Şekil 4.5.24	PAAm-MBA hidrojelinin $[Q^{-1} \ln (Q_{\max} / Q)]^{1/2}$, a karşılık $\delta^{0.5}$ değerlerinin gösterimi	95
Şekil 4.6.1	NAD, HKSA, DEX ve BSA'in kimyasal yapıları	97
Şekil 4.6.2	PAAm hidrojellerinin biyoaktif tür çözeltileri içindeki % S_d değerleri	98
Şekil 4.6.3	PHEMA hidrojellerinin biyoaktif tür çözeltileri içindeki % S_d değerleri	98

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Meziyet ÇETİK ERKOL

Doğum Yeri: Uşak

Doğum Tarihi: 24.07.1984

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

İLETİŞİM

E- posta Adresi: boreas24@gmail.com