T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

N,N'-METİLEN BİSAKRİLAMİT VARLIĞINDA AKRİLAMİT-2-HİDROKSİETİL METAKRİLAT VE AKRİLAMİT-N-İZOPROPİLAKRİLAMİT HİDROJELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Maksat ISLAMKULOV

DANIŞMAN
Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

İSTANBUL-2021

Bu çalışma, 7.01.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLUI(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. Mehmet R.B. MAHRAMANLIOĞLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

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

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca maddi ve manevi her türlü desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübesiyle bana yol gösteren çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU'na en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışması sırasında yardımlarını esirgemeyen Kimya ve Kimya Mühendisliği bölümleri öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak tüm hayatım boyunca her zaman bana destek olan, benim en iyi şekilde yetişmem ve eğitim görmem için sonsuz emek veren, yüksek lisans öğrenimim süresince de maddi ve manevi yardımlarıyla en büyük destekçilerim olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ocak 2021 Maksat ISLAMKULOV

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xiv**
SUMMARY ..... **xvi**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER 3
2.2. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI 4
2.2.1. Yapısına göre polimerler 4
2.2.2. Polimer zinciri yapılarına göre polimerler 5
2.2.2.1. Homopolimerler *5*
2.2.2.2. Kopolimerler *6*
2.2.3. Kaynaklarına Göre Polimerler 7
2.2.4. Polimerlerin sentezi 8
2.2.4.1. Basamaklı (kondensasyon) polimerizasyonu *8*
2.2.4.2. Katılma (zincir) polimerizasyonu *9*
2.3. RADİKALİK KATILMA POLİMERİZASYONU 9
2.3.1. Redoks başlatıcı sistemler 12
2.3.1.1. Ce(IV) Redoks sistemi *12*
2.3.2. İyonik polimerizasyon 13
2.3.3. Koordinasyon polimerzasyon 14
2.3.4. Yapısına göre polimerlerin sınıflandırılması 15
2.3.4.1. Termoplastik Polimerler *15*
2.3.4.2. Elastomerler *15*
2.3.5. Polimerizasyon Teknikleri 16
2.4. HİDROJELLER 16
2.4.1. Hidrojellerin sınıflandırılması 18

2.4.2. Çapraz Bağ Durumuna Göre Hidrojeller 20
2.4.3. Çevre parametrelerine karşı duyarlı hidrojeller: 20
2.4.4. Hidrojel Sentezinde Kullanılan Monomerler 21
2.4.4.1. Akrilamit Monomerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 21
2.4.4.2. N-izopropilakrilamit Monomeri Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 21
2.4.4.3. HEMA Monomeri Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 21
3. MALZEME VE YÖNTEM 22
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 22
3.2. KULLANILAN ARAÇLAR VE CİHAZLAR 25
3.3. YÖNTEMLER 26
3.3.1. $Ce(SO_4)_2$ $4H_2O$ Çözeltisinin Hazırlanışı 26
3.3.2. Ce(IV)-MSA başlatıcılı AAm-NIPA-MBAAm hidrojelinin hazırlanması 26
3.3.3. Ce(IV)-MSA başlatıcılı AAm-HEMA-MBAAm hidrojelinin sentezi 27
3.3.4. Ce(IV)-MSA başlatıcılı AAm-MBAAm hidrojelinin sentezi 28
3.3.5. Ce(IV)-MSA başlatıcılı AAm-NIPA-HEMA-MBAAm hidrojelinin sentezi 29
3.3.6. Ce(IV) stok çözeltisinin eklenmesi 30
3.3.7. Sentezlenen jellerin kurutulması 30
3.3.8. Jellerin şişme davranışın incelenmesi 30
3.3.9. Şişme kinetiğinin hesaplamaları 31
4. BULGULAR 33
4.1. HİDROJELLERİN ŞİŞME KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ 33
4.1.1. Farklı Miktarlarda MBAAm İçeren AAm-MBAAm Hidrojelinin Şişme Davranışları 33
4.1.1.1. AAm hidrojellerinin oda sıcaklığındaki şişme davranışları 34
4.1.1.2. AAm-MBAAm hidrojellerinin farklı sıcaklıklarda saf sudaki şişme davranışı 37
4.1.1.3. Akrilamit hidrojellerinin farklı tuz konsantrasyonlarında şişme davranışı 41
4.1.2. NIPA ve AAm varlığında farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonun hidrojellerin şişme davranışı üzerine etkisi 44
4.1.2.1. AAm-NIPA hidrojellerinin oda sıcaklığında şişme karakterizasyonunun incelenmesi 45
4.1.2.2. AAm-NIPA hidrojellerinin farklı sıcaklıklardaki şişme değerlerinin incelenmesi 48
4.1.2.3. AAm-NIPA hidrojellerinin NaCl tuz çözeltisindeki şişme davranışı 52

4.1.3. Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarda AAm-HEMA hidrojellerinin şişme davranışının incelenmesi 57
4.1.3.1. AAm-HEMA hidrojellerinin şişme parametreleri üzerine çapraz bağlayıcı miktarının etkisi.....*58*
4.1.3.2. Sentezlenen AAm-HEMA hidrojellerinin farklı sıcaklıklardaki şişme davranışları.....*61*
4.1.3.3. AAm-HEMA hidrojellerinin tuz çözeltisindeki davranışı.....*64*
4.1.4. AAm, NIPA ve HEMA monomerlerinin farklı MBAAm çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarda sentezlenen hidrojellerin şişme davranışının incelenmesi 69
4.1.4.1. Oda sıcaklığında AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin şişme davranışları.....*69*
4.1.4.2. AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin farklı sıcaklıktaki şişme özellikleri.....*73*
4.1.4.3. AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin tuz çözeltilerindeki davranışı.....*75*
4.2. TGA ANALİZİ 78
4.3. FT-IR ANALİZİ 83
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 85
KAYNAKLAR.....90
ÖZGEÇMİŞ 95

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2-1: Monomerlerin polimerizasyonu ile polimer molekülünün oluşumu. 3

Şekil 2-2: Yapısına göre polimerler [William ve diğ, 2015]. 4

Şekil 3-1: Ce(IV)-MSA başlatıcılı AAm-NIPA-MBAAm hidrojeli sentez reaksiyonu. 27

Şekil 3-2: Ce(IV)-MSA başlatıcılı AAm-HEMA-MBAAm hidrojeli sentez reaksiyonu 28

Şekil 3-3: Ce(IV)-MSA başlatıcılı AAm-MBAAm hidrojeli sentez reaksiyonu 29

Şekil 4-1: Farklı MBAAm çapraz bağlayıcı miktarlarında sentezlenen AAm hidrojelleri 34

Şekil 4-2: Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren AAm-MBAAm hidrojellerin zamana bağlı şişme değerleri. Akrilamit miktarı 0.075 mol olarak sabit tutuldu. 34

Şekil 4-3: Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-MBAAm jellerin şişme kinetik eğrileri. n_{AAm} = 0,075 mol. 36

Şekil 4-4: AAm ve farklı miktarlarda MBAAm varlığında sentezlenen AAm-MBAAm hidrojellerin 30 ^{0}C sıcaklıkta zamana bağlı şişme değerleri. n_{AAm} = 0,075 mol. 38

Şekil 4-5: Farklı miktarlarda MBAAm içeren AAm-MBAAm 40 ^{0}C sıcaklıkta saf sudaki zamana bağlı şişme değerleri. n_{AAm} = 0,075 mol. 39

Şekil 4-6: Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezi yapılan AAm-MBAAm jellerin 50 ^{0}C sıcaklıkta zamana göre şişme değerlerinin değişimi. 40

Şekil 4-7: n_{AAm} = 0,075 mol akrilamit ve farklı oranlarda metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin oda sıcaklığında 0,05M tuz çözeltisinde zamanla şişme değerlerinin incelenmesi. 42

Şekil 4-8: n_{AAm} = 0,075 mol akrilamit monomeri ve farklı miktarlarla çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin oda sıcaklığında 0,10 M tuz çözeltisinde zamana bağlı şişme değerleri. 43

Şekil 4-9: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol alınarak ve n_T/n_{MBAAm}=25, 50, 100, 50, 1000 (soldan sağa doğru) olan hidrojellerin jelleştikten sonrakı görüntüsü. 45

Şekil 4-10: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol monomer varlığında farklı miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin zamana bağlı olarak şişme değerleri. 46

Şekil 4-11: Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-NIPA-MBAAm jellerinin şişme kinetik eğrileri. 47

Şekil 4-12: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol varlığında farklı miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin 30 ^{0}C sıcaklıkta zamana göre şişme değerleri. 49

Şekil 4-13: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol monomerleri ve farklı miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin sabit 40 ^{0}C sıcaklıkta zamana göre şişme değerleri. 50

Şekil 4-14: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol ve farklı oranlarda metilen biakrilamit çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin 50 ^{0}C sıcaklıkta zamana bağlı şişme eğrisi. 51

Şekil 4-15: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol varlığında farklı miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin oda sıcaklığında 0,05 M NaCl sulu tuz çözeltisinde zamana bağlı şişme değerleri. 53

Şekil 4-16: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol monomerleri, faklı oranlarda MBAAm çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen hidrojellerin oda sıcaklığında 0,10M NaCl sulu tuz çözeltisinde zamana bağlı şişme eğrileri. 54

Şekil 4-17: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol varlığında, soldan daga doğru n_T/n_{MBAAm}=2 bin, 4 bin, 8 bin, 20 bin olan hidrojellerin jelleşip 1 hafta saf suda bekletildikten sonraki görüntüsü. 55

Şekil 4-18: n_{AAm} = 0,060 mol, n_{NIPA}=0,015 mol akrilamit monomeri ve düşük miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcısı varlığında sentezlenen hidrojellerin zamana bağlı şişme değerleri. 56

Şekil 4-19: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. Çapraz bağlayıcı oranı soldan daga doğru n_T/n_{MBAAm}=25, 50, 100, 250, 1000 olan hidrojellerin jelleştikten sonraki görüntüsü. 57

Şekil 4-20: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. Farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ilave edilerek sentezi yapılan AAm-HEMA hidrojellerinin çapraz bağlayıcı oranının değişmesiyle şişme davranışına etkisi. 58

Şekil 4-21: Farklı miktarda MBAA içeren AAm-HEMA hidrojellerinin şişme kinetik değerleri. 60

Şekil 4-22: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. Farklı miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-HEMA hidrojellerinin 30 ^{0}C sıcaklıktaki şişme değerleri. 61

Şekil 4-23: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. AAm-HEMA hidrojellerinin sabit 40 ^{0}C sıcaklıkta çapraz bağlayıcı oranının şişme davranışı üzerine etkisi. 62

Şekil 4-24: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. 50 ^{0}C sıcaklıkta farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ilave edilerek sentezi yapılan AAm-HEMA hidrojellerinin şişme değerleri. 63

Şekil 4-25: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. Farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-HEMA hidrojellerinin 0,05 M NaCl çözeltisinde zamana bağlı şişme değerleri. 65

Şekil 4-26: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. Farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-HEMA hidrojellerinin 0,10 M NaCl çözeltisinde zamana bağlı şişme değerleri. 66

Şekil 4-27: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. Düşük miktarlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-HEMA hidrojellerinin oda sıcaklığında saf sudaki şişme değerleri. 68

Şekil 4-28: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol varlığında farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ilave edilerek sentezi yapılan AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin çapraz bağlayıcı oranının değişmesiyle şişme davranışına etkisi. 70

Şekil 4-29: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol varlığında farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ilave edilerek sentezi yapılan AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin şişme hız grafiği. 72

Şekil 4-30: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol varlığında farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ilave edilerek sentezi yapılan AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin çapraz bağlayıcı oranının değişmesiyle 50 ^{0}C sıcaklıkta şişme davranışına etkisi. 74

Şekil 4-31: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol varlığında farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ilave edilerek sentezi yapılan AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin çapraz bağlayıcı oranının değişmesiyle oda sıcaklığında 0,05M NaCl çözeltisinde şişme davranışına etkisi. 76

Şekil 4-32: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol ve farklı oranlarda MBAAm varlığında sentezlenen AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin oda sıcaklığında 0,10 M NaCl çözeltisinde şişme davranışına etkisi. 77

Şekil 4-33: n_{AAm}/n_{MBAAm} oranı 100 ve 1000 olduğunda sentezlenen AAm hidrojellerin sıcaklıkla kütle kaybı yüzdesinin eğrisi. 79

Şekil 4-34: n_T/n_{MBAAm} oranı 100 ve 1000 olduğunda sentezlenen AAm-NIPA hidrojellerin sıcaklıkla ağırlık kaybı yüzdesinin eğrisi. 80

Şekil 4-35: n_T/n_{MBAAm} oranı 100 ve 1000 olarak sentezi yapılan AAm-HEMA hidrojellerin sıcaklıkla ağırlık kaybı yüzdesinin eğrisi. 81

Şekil 4-36: n_T/n_{MBAAm} oranı 100 olan AAm-HEMA, AAm ve AAm-NIPA hidrojellerin sıcaklığın artmasıyla ağırlık kaybı yüzdesinin eğrisi. 82

Şekil 4-37: Monomer miktarına %1 oranda MBAAm çapraz bağlayıcı içeren AAm-MBAAm, AAm-NIPA-MBAAm ve AAm-HEMA-MBAAm hidrojellerinin FT-IR analiz sonuçları. 83

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4-1: : n_{AAm} = 0,075 mol AAm alındığında ve farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içermesi durumunda sentezlenen jellerin denge şişme değerlerine n_{AAm}/n_{MBAAm} oranının etkisi. 35

Tablo 4-2: Farklı miktarlarda MBAAm içeren AAm-MBAAm şişme kinetik sabitleri. 37

Tablo 4-3: AAm ve farklı miktarlarda MBAAm içeren AAm-MBAAm farklı sıcaklıklardaki denge şişme değerleri. 40

Tablo 4-4: n_{AAm} = 0,075 mol. n_{AAm}/n_{MBAAm} oranı 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 olan hidrojellerin oda sıcaklığında saf suda, 0,05 M ve 0,10 M tuz çözeltilerinde denge şişme değerleri. 43

Tablo 4-5: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 varlığında sentezlenen hidrojellerin farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içermesi jellerin denge şişme değerlerinin üzerinde etkisi. 46

Tablo 4-6: Farklı miktarda MBAA içeren AAm-NIPA hidrojellerinin şişme kinetiği sabitleri. 48

Tablo 4-7: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol ve farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren AAm-NIPA hidrojellerinin farklı sıcaklıklardaki denge şişme değerleri. 51

Tablo 4-8: n_{AAm} = 0,06 mol, n_{NIPA}= 0,015mol. n_{AAm}/n_{MBAAm} oranı 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 olan hidrojellerin oda sıcaklığında saf suda, 0,05 M NaCl ve 0,10 M NaCl tuz çözeltilerinde 1 g jelin maksimum absorbladığı su miktarı. 54

Tablo 4-9: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 monomerlerinin polimerizasyonu sonucu sentezlenen hidrojellerin farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içermesi jellerin denge şişme değerlerinin üzerinde etkisi. 59

Tablo 4-10: Farklı miktarda MBAA içeren AAm-HEMA hidrojellerinin şişme kinetiği sabitleri. 60

Tablo 4-11: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol ve farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren AAm-HEMA hidrojellerinin 30 ^{0}C, 40 ^{0}C, 50 ^{0}C ve oda sıcaklıklarındaki farklı sıcaklıklardaki denge şişme değerleri. 63

Tablo 4-12: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. n_T/n_{MBAAm} oranı 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 olan hidrojellerin 0,05M ve 0,10M NaCl çözeltisindeki denge şişme değerleri. 66

Tablo 4-13: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol, monomerlerinin polimerizasyonu sonucu sentezlenen hidrojellerin farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içermesi jellerin denge şişme değerlerinin üzerinde etkisi. 70

Tablo 4-14: Farklı miktarda MBAA içeren AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin şişme kinetiği sabitleri. 72

Tablo 4-15: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol ve farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin farklı sıcaklıklardaki denge şişme değerleri. 74

Tablo 4-16: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol ve farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin 0,05 M ve 0,10 M NaCl çözeltisindeki ve saf sudaki denge şişme değerleri. 77

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

S_t : t anındaki 1 g kuru jelin tuttuğu su miktarı (g H_2O/g kuru jel)
Seq : Dengedeki 1 g kuru jelin tuttuğu su miktarı (g H2O/g jel)
t : Şişme süresi (h)
m_0 : Kuru jel kütlesi (g)
m_t : t anındaki şişmiş jel kütlesi (g)
m_{eq} : Denge durunundaki şişmiş jel kütlesi (g)
k : Jelin şişme kinetiği parametresi
n : Jelin şişme kinetiği üstel parametresi

Kısaltmalar **Açıklama**

AAm : Akrilamit
NIPA : N-izopropilakrilamit
HEMA : Hidroksi etil metakrilat
MSA : Merkaptusüksinik
$EDTANa_4$: Etilendiamintetraasetik asit tetrasodyum tuzu
MBAAm : N,N' metilen bisakrilamit
PNIPAM : Poli(N-izopropilakrilamit)
PHEMA : Poli(2-hidroksietil metakrilat)
CAN : Seryum amonyum nitrat
CAS : Seryum amonyum sülfat
CS : Seryum sülfat

ÖZET

N,N'-METİLEN BİSAKRİLAMİT VARLIĞINDA AKRİLAMİT-2-HİDROKSİETİL METAKRİLAT VE AKRİLAMİT-N-İZOPROPİLAKRİLAMİT HİDROJELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maksat ISLAMKULOV

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU

Serbest radikaller ile başlatılan polimerizasyonda termal başlatıcılar, fotobaşlatıcılar ve redoks başlatıcılar polimer ve kopolimer sentezinde kullanılmaktadır. Redoks başlatıcı sistemler kullanarak düşük sıcaklıklarda vinil monomerlerin polimerizasyonu ya da kopolimerizasyonu mümkündür. Bu polimerizasyon yöntemi endüstriyel uygulamalarda kullanım alanları bulmaktadır ve üretim sırasında enerji tasarrufunda avantajlar sağlamaktadır. .

Yapılarında –COOH, -NH_2, -SO_3H, -SH gibi fonksiyonel içeren ve hidrojeller olarak adlandırılan çapraz bağlı polimer ya da kopolimerler değişik çevre ortamlarında şişme ve büzülme özellikleri gösterirler. Bu hidrojeller moleküler yapılarına ve sıcaklık, pH, elektrik alan, çözücü bileşimi ve tuz konsantrasyonu gibi çevre değişimlerine göre şişebilir ya da büzülebilir ve kontrollü ilaç salımı, çocuk bezleri ve sulu ya da atık çözeltilerden toksik metal iyonları ya da boyar maddelerin adsorpsiyonu gibi endüstriyel uygulamalar ve bilimsel araştırmalarda kullanım alanları bulmaktadır.

Bu çalışmada, merkaptosüksinik asit (MSA)-seryum sülfat (Ce(IV)) redoks başlatıcı sistemi kullanarak akrilamit (AAm)-N,N'-metilen bisakrilamit (MBAAm), akrilamit (AAm)-N-izopropilakrilamit (NIPA)-N,N'-metilen bisakrilamit (MBAAm), akrilamit (AAm)-2-hidroksietil metakrilat (HEMA)-N,N'-metilen bisakrilamit (MBAAm) ve akrilamit (AAm)-N-

izopropilakrilamit (NIPA)-2-hidroksietil metakrilat (HEMA)-N,N'-metilen bisakrilamit (MBAAm) hidrojelleri etilendiamin tetraesetik asit tetrasodyum tuzu ($EDTANa_4$) varlığında sentezlendi. Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında(n_T/n_{MBAAm}=25, 50, 100, 250, 500 ve 1000) sentezlenen AAm-MBAAm, AAm-NIPA-MBAAm, AAm-HEMA-MBAAm ve AAm-NIPA-HEMA-MBAAm hidrojellerin kütleleri farklı sıcaklıklarda (T=24, 30, 40 ve 50°C) saf sudaki ve oda sıcaklığında T=24 °C tuz çözeltilerindeki (C_{NaCl}= 0,05 ve 0,10 mol/L) izlenerek bu jellerin şişme oranları zamana bağlı olarak ölçüldü ve denge şişme oranları saptandı. Oda sıcaklığında saf sudaki zamana bağlı olarak elde edilen şişme değerleri kullanılarak şişme hız parametreleri (k ve n değerleri) hesaplandı. $EDTANa_4$ varlığında Ce(IV)-MSA redoks başlatıcı sistemi kullanılarak sentezlenen AAm-MBAAm, AAm-NIPA-MBAAm ve AAm-HEMA-MBAA hidrojellerinin yapısal ve termal özellikleri termal gravimetrik analiz (TGA) ve Fourier Transform Infrared spektroskopisi **(**FT-IR) ölçümleri ile analiz edildi.

Ocak 2021, 112 sayfa.

Anahtar kelimeler: Akrilamit, 2-hidroksietil metakrilat, N-izopropilakrilamit, N,N'-metilen bisakrilamit, redoks başlatıcılar, hidrojel sentezi, şişme ve denge şişme oranları

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROGELS OF ACRYLAMIDE-2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE AND ACRYLAMIDE-N-ISOPROPYLACRYLAMIDE IN THE PRESENCE OF N,N'-METHYLENE BISACRYLAMIDE

M.Sc. THESIS

Maksat ISLAMKULOV

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU

In polymerization initiated with free radicals, thermal initiators, photoinitiators and redox initiators have been used in the synthesis of polymers and copolymers. By using redox initiator systems, polymerization and copolymerization of vinyl monomers at low temperatures are possible. This polymerization method finds areas of use in industrial applications and provides advantages in saving energy during production.

Crosslinked polymers or copolymers containing hydrophilic functional groups such –COOH, $-NH_2$, $-SO_3H$, -SH in their structures and called as hydrogels exhibit swelling and shrinking properties in various environmental mediums. These hydrogels can swell or shrink according to their molecular structures and environmental changes such as temperature, pH, electrical field, solvent composition and salt concentration and find usage areas in industrial applications and scientific investigations such as controlled drug release, diapers, adsorption of toxic metal ions or dyestuffs from aqueous or waste solutions.

In this study, by using the redox initiator system of mercaptosuccinic acid (MSA)-cerium sulfate (Ce(IV)), acrylamide (AAm)-N,N'-methylene bisacrylamide (MBAAm), acrylamide

(AAm)-N-isopropylacrylamide (NIPA)-N,N'-methylene bisacrylamide (MBAAm), acrylamide (AAm)-2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)-N,N'-methylene bisacrylamide (MBAAm) and acrylamide (AAm)-N-isopropylacrylamide (NIPA)-2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)-N,N'-methylene bisacrylamide (MBAAm) hydrogels were synthesized. By monitoring the weights of AAm-MBAAm, AAm-NIPA-MBAAm, AAm-HEMA-MBAAm ve AAm-NIPA-HEMA-MBAAm hydrogels synthesized at different crosslinker concentration (n_T/n_{MBAAm}=25, 50, 100, 250, 500 and 1000) in distilled water at different temperatures (T=24, 30, 40 and 50°C) and in salt solutions (C_{NaCl}= 0,05 and 0,10 mol/L) at room temperature (T=24 °C), the swelling ratios were recorded as depending on time and their equilibrium swelling ratios were determined. By using the obtained swelling values of hydrogels as depending on time in distilled water at room temperature, swelling rate parameters (k and n values) were calculated. Structural and thermal properties of AAm-MBAAm, AAm-NIPA-MBAAm ve AAm-HEMA-MBAA synthesized by using MSA-Ce(IV) redox initiator system in the presence of $EDTANa_4$ were analyzed by the measurements of thermal gravimetric analysis (TGA) and Fourier Transform Infrared spectrometer (FT-IR).

January 2021, 112. pages.

Keywords: Acrylamide, N-isopropylacrylamide, 2-hydroxyethyl methacrylate, N,N'-methylene bisacrylamide, redox initiator, hydrogel synthesis, swelling and equilibrium swelling ratios

1. GİRİŞ

Kullanım alanları gün geçtikçe artan monomer birimlerinden oluşan, organik kimyanın bir parçası olan polimer biliminin kökeni, kimyagerlerin kolloidal özelliklere sahip birçok maddenin özelliklerinin moleküler boyutlarıyla bağlantılı olduğunu tespit ettikleri XIX. yüzyılın sonlarına kadar dayanır. Bunların ve tercihen kendi çalışmalarının bir sonucu olarak Hermann Staudinger (1881–1965) 1920'lerin başlarında doğal kauçuk, selüloz ve proteinler gibi maddelerin yanı sıra birden fazla reaksiyonlarla elde edilen birçok sentetik reçinenin büyük moleküllerden oluştuğu sonucuna vardı ve bu tür büyük moleküllerden oluşan yapılara "makromoleküller" terimini önerdi. Staudinger, bu tür makromoleküllerin, küçük moleküllerin fiziksel birleşimleriyle değil, normal kimyasal bağlanma kuvvetleriyle birbirine bağlanan küçük tekrarlanan birimlerinden oluştuğunu ileri sürdü. Bu hipotez o zaman için açıklayıcı görülmedi ve bu nedenle kimyacılar ve fizikçiler arasındaki 1930'ların sonlarına kadar birçok akademik tartışmanın konusu haline gelmişti. 1953'te Staudinger, makromoleküler kimya alanındaki keşiflerinden dolayı Nobel kimya ödülünü aldı [Braun ve diğ. 2013].

Çapraz bağlanmış üç boyutlu ağ yapılı polimerler, uygun bir çözücüde belirli süre bekletildiklerinde şişmeye başlar. Bu şekilde şişebilen polimerik yapılar jel adını almaktadır. Genel bir tanımlama da, içerisine çözücü alarak şişebilme yeteneğine sahip çapraz bağlı ağ yapılı, homopolimer ya da kopolimerler hidrojel olarak adlandırılmaktadır. Kütlesinin en az % 20'si kadar su alabilen hidrojeller ise kserojel olarak tanımlanmaktadır [Karadağ ve diğ. 2005, Rabek 1980, Huglin ve diğ. 1986, Lemma ve diğ. 2006].

Çok farklı kullanım alanlarına sahip hidrojeller, su içerisinde bekletildiklerinde büyük miktarlarda suyu bünyesine alabilen polimerik maddelerdir. Hidrojeller yüksek oranda su tutma yeteneklerinden ötürü adsorpsiyon için oldukça uygundurlar. Bu sebeple su saflaştırma, ağır metal/boyarmadde uzaklaştırılması, iyon değişimi ve kromatografik uygulamalar, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atıklardan suyun uzaklaştırılması gibi uygulamalarda hidrojellerden yararlanılmaktadır. Özellikle ağır metal veya boyarmadde içerikli endüstriyel atık suların bu tip kirletici türlerden arındırılması amacı ile çok sayıda çalışma yapılmıştır. Boyarmaddeler, kağıt, deri, plastik, kozmetik, mürekkep, gıda ve özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Yine sularda kirlenmeye neden olan radyoaktif atıkların yer altında ve denizlerin

derinliklerinde saklandıkları depolardan sızarak ya da bir takım kazalar sonucu atmosfere karışan, çevre sularında ve denizlerde doğal olarak bulunan radyasyonun içme ve kullanma sularına karışması ile canlılar için tehdit oluşturan bir kirlilik söz konusudur [Karadağ ve diğ. 2002, Rodriguez ve diğ. 2003].

Suda çözünen düşük molekül ağırlıklı akrilamit polimerleri, polimer-protein ve polimer-metal-protein komplekslerinin elde edilmesinde ve bunlara ilave olarak atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Seryum sülfat tuzlarının kullanılmasıyla akrilamit-metilen bis(akrilamit) jellerinin sentezi ve bu jellerin özellikleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır [Özeroğlu ve Özduğancı 2012].

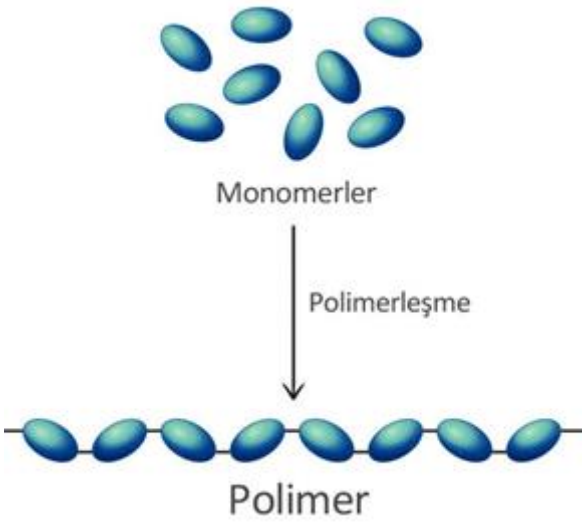
Son yıllarda akıllı malzeme ve nanomalzeme özellikleri alanlarında bir yeni gelişmeler meydana gelmiştir. Kimyasal yapıların çeşitliliği, molekül mimarisinin ve morfolojinin hassas kontrolü ile birlikte, yüksek teknoloji ve biyolojik uygulamalarda polimerlerin sayısız kullanım alanları oluşmuştur. Doğal, sentetik ve biyo-hibrid hidrofilik polimerlerin biyomalzeme olarak ve ilaç salınımında kullanılması büyük ilgi görmektedir. Yeni biyomalzemelerin gelişimi ve tıp alanındaki uygulamaları çok sayıda hastalığın tedavisini önemli ölçüde gelişmeler sağlanmıştır [Peppas ve diğ. 2006].

Bu çalışmada, etilendiamin tetraesetik asit tetrasodyum tuzu ($EDTANa_4$) varlığında ve merkaptusüksinik asit (MSA)-seryum sülfat tetrahidrat (Ce(IV)) redoks başlatıcı sistemi kullanarak çapraz bağlayıcı içeren akrilamit (AAm), akrilamit (AAm)-N-izopropilakrilamit (NIPA), akrilamit (AAm)-2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ve akrilamit (AAm)-N-izopropilakrilamit (NIPA)-2-hidroksietil metakrilat (HEMA) hidrojelleri sentezlendi. Hidrojel sentezinde çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilen bis(akrilamit) (MBAAm) kullanıldı. Farklı çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen hidrojellerin saf sudaki ve tuz çözeltilerindeki zamana bağlı şişme davranışları incelenerek denge şişme değerleri saptandı. Saf su ve oda sıcaklığındaki zamana bağlı olarak elde edilen şişme verileri kullanılarak şişme hızı parametreleri hesaplandı. Sentezlenen AAm-MBAAm, AAm-NIPA-MBAAm ve AAm-HEMA-MBAAm hidrojellerinin yapı ve termal özellikleri TGA ve FT-IR ölçümleri ile araştırıldı.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Polimer yunanca kökenli “poli” çok ve “meros” birim veya parça anlamına gelen “polimer” yani çoklu birim anlamına gelmektedir. Monomer molekülleri kovalent bağlarla birbirine bağlandığında 2 monomerden oluşuyorsa dimer, 3 monomerden oluşursa trimer, birkaç monomerden oluşuyorsa oligomer ve çok sayıda monomerin bir birine kovalent bağlarla bağlanarak bir zincir oluşturuyorsa polimer olarak adlandırılır. Çok sayıda monomerlerden polimer oluşmasını sağlayan reaksiyonlara polimerzasyon reaksiyonu denir. Polimer moleküllerine büyük olduklarından dolayı makromolekül isimlendirilmesi de yapılmaktadır. Bir polimerdeki monomerlerin sayısına polimerzasyon derecesi denir. Bir polimerde yüzlerce, binlerce monomer birimleri bulunabilir. Günümüzde polimerler çağdaş yaşamım her aşamasında yaygın olarak kullanılan mol kütlesi yüksek makromoleküllerdir [M. Saçak, 2018].



Şekil 2-1: Monomerlerin polimerizasyonu ile polimer molekülünün oluşumu[1].

Şekil 2-1’de monomer moleküllerinin polimerizasyon reaksiyonu sonucu monomerler bir biri arasında kovalent bağ yaparak polimer molekülüne dönüşümünün şeması basit olarak

[1] https://www.lafsozluk.com/2016/12/polimer-nedir-polimerlesme-ne-demektir.html, [Ziyaret Tarihi:22 Aralık 2020]

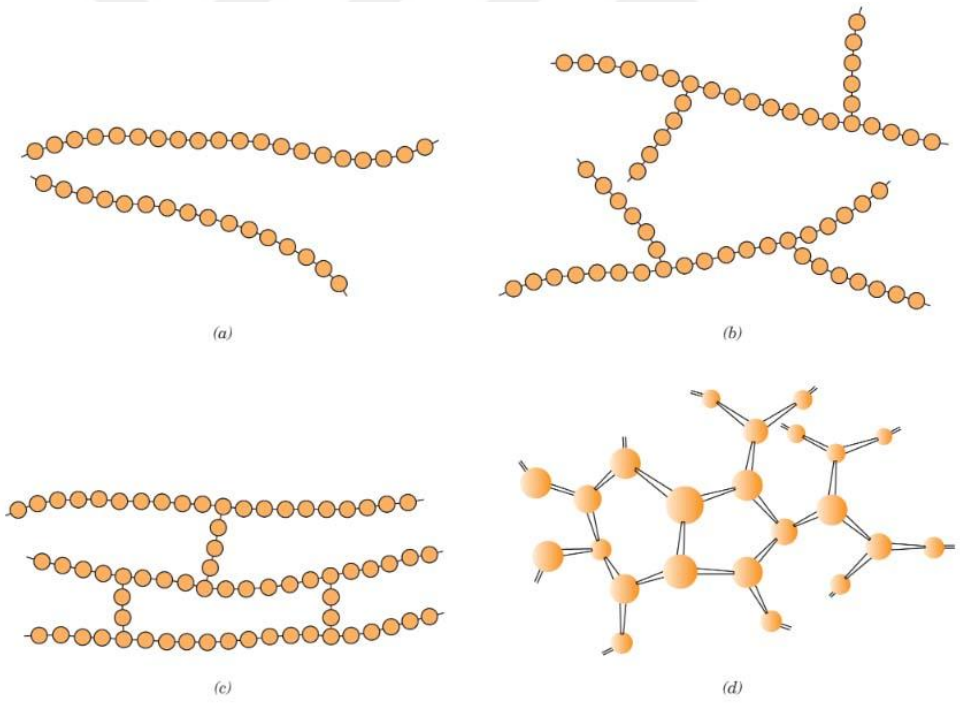
verilmiştir. Polimerleşme aynı tür monomerlerden veya farklı tür monomerlerin birleşmesiyle meydana gelebilir. Polimerizasyon tepkimesinin gerçekleşebilmesi için monomerin aktive edilebilen bir çifte bağa veya birden fazla fonksiyonel gruplara ihtiyaç vardır.

2.2.POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI

Polimerlerin doğadaki yerinin önemi ve çeşitliliğinin çok olması nedeniyle oluşumuna, yapısına, kaynağına, sentezine, bağ yapılarına, zincir uzunluğuna ve başka birçok özelliklerine göre sınıflama yapılmaktadır.

2.2.1. Yapısına göre polimerler

Yapılarına göre polimerler doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı ve ağ yapıda olabilirler. Şekil 2-2'de polimerlerin yapılarının şeması verilmiştir.



Şekil 2-2: Yapısına göre polimerler [William ve diğ, 2015].

(a) Doğrusal polimerler: Ana zincirini oluşturan tekrarlanan birimlerin yan yana kovalent bağlandığı ve düz bir zincir oluşturan polimerlerlere doğrusal (lineer) polimerler denir. Doğrusal polimerlerin ana zincirine kovalent bağlarla başka bir zincir bağlanmamıştır. Örneğin, polivinil klorit, polietilen, naylon 6 ve 66), polistiren, vb. doğrusal polimerlerdir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek yeni

şekil verilebilirler. Bu polimerler yapı birimlerine göre farklı yoğunluklara ve farklı erime noktalarına sahiptirler. Birçok alanda kullanılan bu polimerler çoğunlukla plastik borular, elektrik kabloları gibi birçok malzeme imalatında kullanılır.

(b) Dallanmış polimerler: Polimeri oluşturan ana zincire kimyasal yapısı aynı olan zincirin yan bağlanmaların olmasıyla oluşur. Polimer zincirindeki yan dalların uzunlukları birbirinden farklı olabilirler. Dallanmış polimerlerin fiziksel özellikleri doğrusal yapılarına benzerdir ve yoğunluğu doğrusal yapılarına oranla daha düşüktür.

(c) Çapraz bağlı polimerler: Polimerlerin ana zincirlerinin bir biriyle farklı uzunluklardaki zincir parçalarıyla kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşur. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmezler. Kimyasal yapılarına bağlı olarak çözücüleri absorblayabilirler.

(d) Ağ yapıda polimerler: Çaprazlı polimerler ağ yapıdadırlar ve bağ sayısının çok fazla olması sonucunda oluşan polimerlere ağ yapılı polimerler denir [Öztekin, 2016, Saçak, 2018].

2.2.2. Polimer zinciri yapılarına göre polimerler

Polimerler yapılarına göre,

- ✓ Homopolimerler
- ✓ Kopolimerler

olarak sınıflandırılırlar.

2.2.2.1.Homopolimerler

Tek tür monomerlerlerden oluşan polimerlerdir. Homopolimerlere örnek olarak polietilen verilebilir. Eğer monomer birimine A ile gösterilirse,

—— A – A – A – A – A – A – A – A – A – A – A – A – A – A ——

şeklindeki bir zincire homopolimer denir.

2.2.2.2.Kopolimerler

İki ya da daha fazla farklı tür kimyasal yapıya sahip monomerlerden oluşan polimere kopolimer denir. Akrilonitril ve stiren monomerlerinin polimerizasyonu ile sentezlenen stiren-akrionitril kopolimerini örnek verilebilir. Kopolimerler, istenilen fiziksel veya kimyasal özelliklere sahip polimer tasarlama ve sentezleme imkanı sunar. Örneğin, bir polimer kırılgan ve sert, diğeri ise yumşak ve esnek yapıya sahiplerse, bu iki polimeri oluşturan monomerleri istenilen özellikte olacak şekilde uygun oranda beraber kullanarak bir kopolimer sentezlenebilir [Koç, 1993].

İki tür monomer içeren bir kopolimerin polimerleşme mekanizması ve polimerleşme yöntemi polimer zincirinin diziliş şeklini etkileyebilir. Eğer monomer birimleri A ve B ile gösterilirse, rastgele, ard arda veya bloklar halinde zincirler oluşabilir [İpek, 2014]

Rastgele kopolimer: A ve B monomer birimleri gelişigüzel dizilmiştir. Yapısında düzenli bir sıralama yoktur. Bu yapı en çok görülen yapıdır.

——A – B – A – A – B – A – B – B – B – A – A – B – B – B ——

Ard arda kopolimer: A ve B monomer birimleri ard arda olacak şekilde düzenli aşağıdaki gibi dizilmişlerdir.

—— A – B – A – B – A – B – A – B – A – B – A – B – A – B ——

A ve B monomer birimlerinin eşit miktardaki dağılımları söz konusudur. A ve B monomerleri ardışık geldiğinden dimerik yapıya benzeyen tekrarlanan birimlere sahip homopolimerler gibi davranmaktadır [Koç, 1993].

Blok kopolimeri: A ve B monomer birimleri ayrı ayrı kendileri polimerizasyon reaksiyonuna girdiğinde A monomer birimleriinden oluşan liner zincir yapı ile B monomer birimlerinden oluşan liner zincir yanını uçlarının kovalent bağlanarak oluşturduğu polimer zincirine blok kpolimeri denir. İki bloklu kopolimerde zincirin iki kısım olur. Birinci kısmı A monomer bloğu ve diğer kısmı ise B monomer bloğundan meydana gelir. Bu zincire tekrar A monomerinden oluşan blok bağlanırsa üç bloklu kopolimer oluşur.

İki bloklu kopolimer;

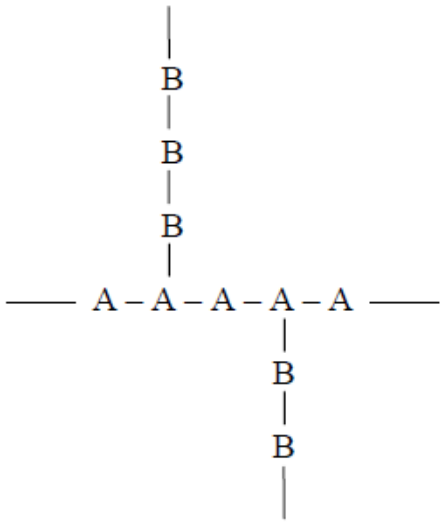
—— A – A – A – A – A – A – A – B – B – B – B – B – B – B – B ——

Üç bloklu kopolimer;

—— A – A – A – A – B – B – B – B ——— B – B – A – A – A – A ——

Blok sayıları arttırılabilir. Blok kopolimerleri genellikle kendini oluşturan homopolimerlerin ara özelliklerine sahiptir.

Aşı (graft) kopolimeri: Kimyasal yapıları farklı A monomer biriminden oluşan polimer zincire B monomer biriminden oluşan polimer zincirler yan grup zincirler olarak bağlanırsa oluşan polimerik yapılara aşı kopolimerler denir. Aşılanma noktaları bir ya da birden fazla olabilir.



Aşı kopolimerleri blok kopolimerleri gibi kendini oluşturan homopolimerlerin her ikisinin de özelliklerini taşır [İpek, 2014].

2.2.3. Kaynaklarına Göre Polimerler

Kaynaklarına göre polimerler üçe ayrılır;

- Doğal,
- Sentetik
- Yarı sentetik

Doğal polimerler insan, bitki, hayvan kaynaklı ve doğada kendiliğinden oluşan cansız polimerlerdir. DNA, RNA, proteinler, nişasta ve selüloz doğal polimerlere örnektir. Sentetik

polimerler laboratuvar ortamında veya sanayide polimerizasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen polimerlerdir. Yarı sentetik polimerler ise, doğal polimerler kullanılarak sentezlenen polimerik yapılardır.

2.2.4. Polimerlerin sentezi

Polimerlerin sentezin kondensasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu olmak üzere ikiye ayrılır.

2.2.4.1.Basamaklı (kondensasyon) polimerizasyonu

Basamaklı polimerimerizasyon adım adım ilerleyen ve fonksiyonel gruplarının olduğu monomerler arasında gerçekleşir. İlk başta iki monomer reaksiyona girerek bir dimer oluşturur. Dimerin diğer bir monomer ile etkileşmesi sonucu trimer veya dimer başka bir dimer ile etkileşerek tetramer meydana getirir. Zincir bu şekilde uzamaya devam eder. Polimerizasyon sürecinde ortamda çeşitli uzunluklarda zincirler bulunur ve bunlar birbiri ile reaksiyona girebilirler. Polimerlerin molekül ağırlıkları bu şekilde yavaş yavaş artmaya devam eder ve polimerizasyon sonuna doğru yüksek mol kütleli polimer meydana gelir. Yüksek mol ağırlığına ulaşması için uzun zaman gerekir. Basamaklı polimerler kondensasyon, Diels-Alder katılması, Friedel-Crafts reaksiyonları gibi organik reaksiyonlarla sentezlenebilmektedir. Bu reaksiyonların içinde basamaklı polimer elde edilmesi için en uygun olanı kondensasyon reaksiyonudur. Bu nedenden dolayı basamaklı polimerizasyona kondensasyon polimerizasyonu da denilmektedir [Saçak, 2018].

Kondensasyon polimerizasyonun kondensasyon reaksiyonları sonucunda gerçekleşen polimerizasyon sürecidir. Kondensasyon reaksiyonu, -OH, -COOH, -NH_2, -COCl ve –NCO gibi fonksiyonel grupları içeren iki veya daha fazla molekülün ya da monomerin, genellikle küçük moleküller açığa çıkararak esterleşme, amidleşme, üretanlaşma vb. reaksiyonlardır. Yan ürün olarak genellikle H_2O, HCl, gibi küçük moleküller açığa çıkabilir. Kondensasyon reaksiyonları ard arda ilerleyerek polimer zinciri oluşturur ve buna polikondensasyon denir [Tekin, 2007].

Kaprolaktamdan naylon-6'nın elde edilmesi bir halka açılması reaksiyonu olup herhangi bir yan ürün vermeyerek ilerleyen polimerizasyondur. Bu tür reaksiyonlar kondensasyon tepkimesi olmadıkları halde basamaklı polimerizasyon bölümüne girerler. Polimer

zincirlerinin bölünerek yeniden düzenlenmesi, yeni bağlar kurarak farklı zincirler oluşmasına yol açan bazı ara değişim reaksiyonlarda basamaklı polimerizasyon bölümüde incelenebilirler [Baysal, 1981].

2.2.4.2.Katılma (zincir) polimerizasyonu

Sıcaklık, ışık ve katalizörlerin etkisi sonucu monomer moleküllerinde bulunan bir vinil monomerinin çifte bağının açılarak birbirine bağlanması ya da halkalı bileşiklerin açılarak birbirine kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan polimerizasyon reaksiyonlarına katılma polimerizasyonu denir. Katılma polimerizasyonunda kondensasyondan farklı olarak monomerler doğrudan polimer zincirine katılırlar ve oluşan zincirin uçlarına bağlanarak zincir uzamaya devam eder ve bu işlem yüksek hızda gerçekleşir. Zincir uzayarak devam eder ve ortamda bulunan başka bir aktif merkez zincire bağlanarak reaksiyon sonlanır. Monomer birimlerinin çifte bağının bulunduğu kısımdan bağlanır. Benzer şekilde karbon-oksijen çift bağ içeren, karbon-karbon üçlü bağ içeren bileşiklerde de aynı mekanizma söz konusudur. Örnek olarak formaldehit polimerizasyonu sonucu poliformaldehit oluşumunu verebiliriz [Tsuruta, 2001].

Polimerizasyonda kullanılan zincir taşıyıcı serbest radikal ise, serbest radikal katılma poliimerizasyonu, eğer anyon veya katyon ise, iyonik katılma polimerizasyonu denir. Katılma polimerizasyonunda başlatıcı olarak çoğunlukla azo bileşikleri ve peroksitler tercih edilmektedir. Bu bileşikler ısıyla parçalanırlar ve polimerizasyonu başlatacak olan serbest radikalleri oluşturur. Ayrıca redoks başlatıcı sistemler de polimerizasyonu başlatmak için sık kullanılan yöntemlerden biridir [Soydan ve diğ. 2013].

Katılma polimerizasyonu iyonik, koordinasyon ve radikalik katılma polimerizasyonu olarak sınıflandırılabilir.

2.3.RADİKALİK KATILMA POLİMERİZASYONU

Radikalik katılma polimerizasyonu, özelikleri günümüzde iyi bilinen, başlama, büyüme ve sonlanma adımlarından oluşan polimerizasyon yöntemidir. İlk kez 1937 yılında Paul Flory katılma polimerizasyonunun başlama, büyüme ve sonlanma adımlarından oluştuğunu ileri

sürmüştür. Serbest radikal reaksiyonları, reaksiyon karışımında radikal oluşması için bir başlatma basamağı gerektirir.

Polimerzasyonu başlatmak için genellikle serbest radikal üreten kimyasal bileşikler kullanılmaktadır. Serbest radikalleri üretmek için kullanılan kimyasal maddelerden (azo bileşikler, organik peroksitler, redoks başlatıcılar) ve fiziksel faktörlerden (ısı, ışık, yüksek enerjili ışınlar ve elektrokimyasal yöntem) yararlanılmaktadır [Sarac, 1999 ve Saçak, 2018].

Genellikle seryum tuzları başlatılan vinil polimerizasyon için, hem seryum iyonlar hem de serbest radikaller başlatma sürecine katılırken, polimerleşmenin sonlanması zincir radikallerinin ve seryum iyonlarının etkileşimi veya büyüyen zincir radikallerinin karşılıklı kombinasyonu ile gerçekleşir.

Serbest radikal polimerzasyonu başlama, ilerleme ve sonlanma aşamalarından oluşmaktadır.

Başlama: Başlama reaksiyonu için azo bileşikleri, peroksitler gibi termal, redoks yada foto başlatıcılar (I) kullanılarak radikaller ($R^{\cdot}$) üretilir.

$$I \xrightarrow{k_d} 2R\bullet$$

Burada k_d başlatıcının ayrışma reaksiyonunun hız sabitidir. Daha sonra monomer, oluşan R• radikaline katılır böylece zincir başlatıcı M_i radikali oluşur.

$$R\bullet + M \xrightarrow{k_i} R\text{-}M\bullet\ (M_i)$$

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

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

$$M_1\bullet + M \xrightarrow{k_p} M_2$$

$$M_2\bullet + M \xrightarrow{k_p} M_3$$

$$M_n\bullet + M \xrightarrow{k_p} M\bullet_{n+1}$$

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

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

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

a) Birleşme ile sonlanma: İki aktif zincir birleşerek daha uzun bir zincir oluşur.

$$M_n\bullet + M_m\bullet \xrightarrow{k_b} M_{n+m}$$

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

$$M_n\bullet + M_m\bullet \xrightarrow{k_o} M_n + M_m$$

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

Zincir Transferi: Transfer reaksiyonunda bir zincirin büyümesinin durması ile birlikte yeni radikaller oluşur. Oluşan radikaller eğer yeterince aktif ise yeni bir zincir oluşumu başlayabilir. Transfer reaksiyonlar çözücüye, monomere, başlatıcıya, polimere ya da polimerizasyon sırasında oluşan polimerin molekül ağırlığını ayarlamak için ortama katılan maddelere olan reaksiyonlarıdır. Zincir transferi ile ilgili reaksiyon bağıntıları aşağıda verilmiştir.

$RM_n\bullet + S \xrightarrow{k_{tr,s}} RM_n + S\bullet$

$RM_n\bullet + M \xrightarrow{k_{tr,m}} RM_n + M\bullet$

$RM_n\bullet + I \xrightarrow{k_{tr,i}} RM_n + I\bullet$

$RM_n\bullet + P \xrightarrow{k_{tr,p}} RM_n + P\bullet$

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

2.3.1. Redoks başlatıcı sistemler

1980 yılları itibarıyla, dünya çapında plastik olarak kullanılan sentetik polimerlerin toplam üretiminin yaklaşık % 50'si serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Yaklaşık 100 yıldır teknik polimerizasyon işlemlerindeki peroksilat bileşikleri 60 yıllık redoks sistemlerine ve azo başlatıcılara ek olarak en önemli rolü oynamıştır.

Redoks başlatıcılar çok kısa indüksiyon süresinin yanı sıra, polimerizasyonu başlatma için gerekli aktivasyon enerjisi termal başlatma için 30-40 kkal/mol iken redoks başlatma yöntemi kullanıldığında 10-20 kkal/mol dür. Redoks başlatıcılar sayesinde oda sıcaklığı civarında (0-50 ^oC) indirgenme-yükseltgenme tepkimeleriyle yüksek verimde yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilebilir [Göktaş, 2020, Sarac, 1999, Misra ve diğ. 1982].

2.3.1.1.Ce(IV) Redoks sistemi

Ce(IV) iyonu, birçok organik bileşiğin oksidasyonu için, Ce(IV) amonyum nitrat (CAN), Ce(IV) amonyum sülfat (CAS), Ce(IV) sülfat (CS) ve seryumlu perklorat formunda kullanılan ve bu reaksiyonların mekanizması iyi bilinmektedir. Ce(IV) ile birlikte indirgeyici ajanlar alkoller, aldehitler, asitler ve farklı monomerlere sahip aminler [Saraç, 1999, Misra ve diğ. 1980] reaksiyonu sonucunda Ce(IV) iyonu bir elektron alışverişi yaparak monomerlerin

polimerleşmesini mümkün kılan radikalleri oluştururlar [Şenkal, 1991, Özeroğlu ve diğ. 2009, 1012 ve 2018].

Ce(IV) başlatıcı sisteminin bazı avantajları vardır.

a) Permanganat iyonlarının aksine Ce(IV) iyonları yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır ve uzun süre dayanabilme özelliğine sahiptir,
b) Ce(IV) indirgenmesi sonucu renksiz Ce(III) iyonlarına dönüşürler ve renksiz ortamda çalışma kolaylığı sağlar,

Bu tür avantajları ile beraber hidroliz olması ($[Ce(OH)]^{+3}$, $[Ce(OH)_2]^{+2}$), kompleks vermesi ($[Ce(SO_4)_3]^{-2}$, $[Ce(NO_3)_6]^{-2}$, $[CeCl_6]^{-2}$) ve pahalı olması gibi dezavantajlarıda bulunmaktadır. Seryum iyonu bağıl konsantrasyonları hidrojen iyonunun, ilgili anyon konsantrasyon ve iyonik kuvvetin fonksiyonu olarak bulunan sulu çözeltilerde sülfat, nitrat ve hidroksil grubu gibi anyonlarla kompleksler oluşturur.

Ce(IV) kolaylıkla hidrolize olduğundan, asitli çözeltiler kullanılır. Bizim çalışmamızda sülfürik asit ile Ce(IV) çözeltisi hazırlanmıştır. Sülfürik asit Ce(IV) iyonunu hidrolize olmasını önlemektedir.

Ce(IV) asidik çözeltilerde ışığa karşı hassastır. Özellikle perklorik asitle asitlendirilen çözeltilerde daha hassastır. Sülfürik asitli çözeltilerde uzun süre normalitesini muhafaza eder [Gündüz, 1996].

2.3.2. İyonik polimerizasyon

Zincir polimerizasyonu iyonik yollarla da ilerleyebilir ve iyonik yöntemde polimerizasyon oldukça seçimlidir. Katılma polimerizasyonunda başlatıcılar katyonik veya anyonik ise, iyonik polimerizasyon olarak adlandırılır. Radikal polimerizasyonda serbest radikaller monomerin çifte bağı ile etkileşerek çifte bağın açılması ile polimerizasyon başlar. İyonik polimerizasyonda ise monomerlerin bazılarının katyonik, bazılarının ise anyonik olması monomer yapısının kutuplu hale gelerek rezonans yapı görülür. Katyonların veya anyonların oluşumu için uyaran madde veya katalizör katılımı ile gerçekleşir. Monomer yapısı –OR, -R gibi elektron verici grupların varlığı monomerin çifte bağında karbonyum oluşumuna sebep olur, eğer monomer yapısı $–NO_2$, -COOR, -CN gibi elektron çekici grupların varlığı monomerin çifte bağında karbanyom oluşumunu sağlar. Polimerizasyon sırasında, polimer

zincirini taşıyıcılar karbonyum iyonları ise, bu tür polimerizasyonlara katyonik polimerizasyon, ya da zincir taşıyıcı olarak karbanyon'lar ise anyonik polimerizasyon denir. İyonik polimerizasyonda reaksiyonun başlama ve sondanma aşamaları çeşitli yollarla olur. Sonlanma aşaması radikal polimerizasyonunun tersine büyümekte olan polimer zincirlerinin aynı yükte olan bir başka zincirle reaksiyona girmesi beklenmez veya görülmez [Baysal, 1981, Soydan ve diğ., 2013].

2.3.3. Koordinasyon polimerzasyon

CH_2=CHR yapısındaki bir vinil monomeri, -R yan gruplarının diziliş şekline bağlı olarak; sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik yapıda polimerler verir. Günümüz bilgileriyle polimer zincirindeki monomer birimlerinin diziliş geometrilerini kontrol etmek olasıdır. Polimerimerizasyon sırasında monomer birimlerinin polimer zincirine istenilen geometride yerleşmesi için yönlendirebiliriz. Karl Ziegler ve Giulia Natta etilenin, bir geçiş metali bileşiği ile kuvvetli bir elektropozitif metalden türetilmiş bir metal alkil karışımının etkisi altında düşük basınçta polimerize olabileceğini keşfetmesi, tamamen yeni bir kataliz alanı açtı [Cossee, 1964]. Ziegler-Natta katalizörleri gibi uygun katalizörler kullanarak stereospesifik polimerler olarak adlandırılan bu tür polimerleri, koordinasyon polimerizasyonu sentezinde etkili yöntemdir. Polietilen ve polipropilen üretiminde geniş çapta kullanılan Ziegler-Natta katalizörleri polimerin dallanmış yapısının olmaması zincirler arası etkileşim ve kristalliğinin artarak mekanik özelliklerinin iyileşmesinden dolayı tercih edilmektedir. $TiCl_4$, $TiCl_3$, VCl_4, $TiBr_4$ gibi geçiş metali bileşiği katalizörlere "katalizör", $(C_2H_5)_3Al$, $(C_2H_5)_3AlCl$ gibi organometalik bileşiklere "kokatalizör" olarak tanımlanır. Bazı durumlarda Ziegler-Natta katalizörleri polimerizasyonda anyonik veya katyonik başlatıcı olarak işlev görebilmektedir.

Koordinasyon polimerizasyonunun en önemli özelliği polimer zincirinde bulunan monomer birimlerinin dizilişi taktisitesi belli olan izotaktik veya sindiyotaktik yapılarda, monomer birimlerinin aynı geometride polimer zincirine bağlanmış olmalarıdır. İyonik polimerizasyon yöntemiyle de (özellikle anyonik katalizörler kullanılarak) sterospesifik polimer elde etmek mümkündür. Koordinasyon polimerizasyonunun ilerleyişine göre koordinasyonun yalnızca geçiş metali ile monomer arasında olduğu düşünülen monometaik mekanizma ve

koordinasyona iki metalinde katıldığı varsayılan bimetalik mekanizma olmak üzere iki mekanizma önerilmiştir [Saçak, 2018].

2.3.4. Yapısına göre polimerlerin sınıflandırılması

2.3.4.1.Termoplastik Polimerler

Isıtıldığında yumşak ve bükülebilir hale gelen, daha fazla ısıtıldığında ise eriyen, ve kimyasal yapısı aynı kalan, soğutulduğunda ise tekrar katı bir duruma dönen polimer formuna termoplastik polimerler denir. Isıtma ve soğutma işlemi tekrarlanabilir ve eritilerek şekil verilerek kullanılabilir. Termoplastik polimer malzemelerin kullanım alanları ve tüketimi oldukça fazladır. Termoplastik malzemeler plastik tüketiminin yaklaşık %80'ini oluşturur. En yaygın kullanılanları polietilen (PE), yüksek yğunluklu polietilen (HDPE), alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), liner alçak yoğunluklu polietilen, polivinil klorür (PVC), polipropilen (PP) vb. [Adeniyi ve diğ., 2016].

2.3.4.2.Elastomerler

Elastomerler, çevre sıcaklığının altında bir camsı geçiş sıcaklığa sahiptirler. Bununla birlikte, termoplastiklerin aksine, çapraz bağlı elastomerlerin en belirgin özelliği neredeyse tamamen geri dönüşümlü elastik olmalarıdır. Bazı çapraz bağlı elastomerler orijinal uzunluklarının yedi katına kadar uzayabilir ve daha sonra başlangıç uzunluklarına geri dönebilme özelliğine sahiptirler.

Moleküler düzeyde, bu tersinir esneklik, bu malzemelerdeki polimer zincirlerinin yüksek derecede hareketliliğe sahip olmasını gerektirir. Bu nedenle elastomerler, düşük camsı geçiş sıcaklıklarına sahip amorf malzemelerdir. Malzemenin bu sıcaklıklarda akmasını önlemek için polimer zincirlerinin çapraz bağlanması gerekir. Bununla birlikte, çapraz bağlama yoğunluğu, zincirlerin hareketliliğinin ciddi şekilde kısıtlanacağı kadar yüksek olmamalıdır. Bu nedenle elastomerler, geniş ağ yapılı, çapraz bağlı makromoleküler malzemelerdir ve lineer veya dallı termoplastiklerden ayırt edilir. Elastomerler çapraz bağları nedeniyle eriyemezler ve yüksek sıcaklığa maruz kalırlarsa erimeden ayrışırlar [Koltzenburg ve diğ. 2017].

2.3.5. Polimerizasyon Teknikleri

Polimerizasyon reaksiyonları laboratuvar koşullarında ya da endüstriyel amaçlar için farklı koşullarda yapılmaktadır. Başlangıçta karışımın homojen veya heterojen oluşuna göre polimerizasyon sistemleri homojen polimerizasyon ve heterojen polimerizasyon olarak ayrılırlar. Bazı sistemler başlangıçta homojen davrenırken reaksiyon ilerledikçe heterojen sisteme dönüşebilirler. Polimerizasyon yöntemleri genellikle aşağıdaki şekilde sınıflanırlar.

a) Kütle (blok) polimerizasyonu
b) Çözelti polimerizasyonu
c) Süspansiyon polimerizasyonu
d) Çökelti polimerizasyonu
e) Gaz-fazı polimerizasyonu
f) Katı-hal polimerizasyonu
g) Emülsiyon polimerizasyonu

2.4.HİDROJELLER

Hidrojeller üç boyutlu, çapraz bağlı, hidrofilik yapıda, suyun dispersiyon ortamı olduğu polimer jellerinin ağıdır. Çapraz bağlı hidrojeller, hidrofilik (yani suyu seven) gruplarının olması nedeniyle büyük miktarda su emebilen, ancak çözünmeyen ve üç boyutlu şekillerini koruyabilen polimerler ağlarıdır. Diğer bir tanımla, polimer yapısı içinde suyu tutma ve dolayısıyla şişme özelliği gösteren polimerik malzemelerdir [Ahmed, 2015]. Polimer ağı, bir su molekülünün boyutundan çok daha büyük olan ~ 10 nm'lik bir ağ boyutuna sahiptir ve hidrojeldeki su moleküllerinin sıvı su halindeki kimyasal ve fiziksel özelliklerini muhafaza etmiş olur [Yang ve diğ., 2018]. Hücreler ve proteinler genellikle hidrojellerin vücut sıvılarıyla temas ettiğinde hidrojellerin düşük ara yüzey serbest enerjisinden dolayı hidrojel yüzeylerine yapışma eğilimi gösterirler [Abraham ve diğ. 2005].

Hidrojeller son 50 yılda geniş uygulama alanıyla araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Büyük çaplı kullanım alanlarının yanı sıra ucuz ve birçoğunun çevre dostu olmaları bu alana merak uyandıran nedenlerin başında gelmektedir [Bai, 2018].

Yüksek su tutma özelliği ve esnek olması nedeniyle doğal dokulara benzerlik göstermektedir. İnsan ve hayvan dokuları temel olarak hidrojeller ve hidrojellere benzer yapılardan, yani su ile şişmiş polimer ağlardan oluşur. Hidrojellerin benzersiz özellik ve fonksiyonları bu alanda çeşitli biyouyumlu yapılar ve cihazlar geliştirmek için yoğun çaba harcanmıştır. Örneğin, mikro akışkanlarda akış kontrolü için hidrojel valfleri, uyarıcılara duyarlı hidrojeller tarafından aktif hale getirilmiş uyarlanabilir mikro-gazlar, hidrojel parçacıklarından elde edilebilir kolloidal kristaller, hidrojelle harekete geçirilmiş nanoyapılar tarafından değiştirilen karmaşık mikro-tabakalar, hidrojel bazlı yüzeylere dokunma ve kendinden yürüyen yapılar bulunur. Sağlık alanında daha önce görülmemiş miktarda insan vücudu ile entegre olduğu için biyouyumlu malzeme olarak kullanılabilen hidrojeller insan dokuları ile benzer fizyolojik ve mekanik özelliklere sahiptir [Lin ve diğ. 2016].

Genel olarak, bu tür hidrojeller, göz ve vasküler protezler, ilaç salınım sistemleri, yumuşak doku replasmanı (yerine kullanılabilen) ve yapay doku iskeleleri gibi çok çeşitli biyomedikal uygulamalarda geniş çaplı ve faydalı kullanımları ile kabul görülen iyi biyouyumluluk gösteren maddelerdir. Hücreler ve proteinler genellikle hidrojellerin vücut sıvılarıyla temas ettiğinde hidrojellerin düşük arayüzey serbest enerjisinden dolayı hidrojel yüzeylerine yapışma eğilimi gösterirler [Abraham ve diğ. 2005].

Hidrojellerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar:

- ✓ Doku mühendisliğinde iskeleler. İskele olarak kullanıldığında, hidrojeller dokuyu onarmak için insan hücreleri içine alabilir. Hücrelerin 3B mikro-ortamını taklit ederler,
- ✓ Çevreye duyarlı hidrojeller. Akıllı hidrojeller olarak bilinen bu hidrojeller, pH, sıcaklık veya metabolit konsantrasyonundaki değişiklikleri algılama ve böyle bir değişiklik sonucunda yüklerini serbest bırakma yeteneğine sahiptir,
- ✓ Hastalıkların tedavisi için ilaç taşıyıcı olarak veya rejeneratif amaçlı veya doku mühendisliği için hücre taşıyıcı olarak kullanılabilen enjekte edilebilir hidrojeller.
- ✓ Sürekli salımlı ilaç dağıtım sistemleri. İyonik kuvvet, pH ve sıcaklık, ilacın salınımını kontrol etmek için tetikleyici bir faktör olarak,
- ✓ Nekrotik ve fibrotik dokuların emilimini, geri çekilmesini ve debride edilmesini sağlamak,

- ✓ Glikoz veya antijenler gibi spesifik moleküllere cevap veren hidrojeller, biyosensörler olarak ve DDS'de,
- ✓ Tek kullanımlık çocuk bezlerinde idrarı emmek amaçlı,
- ✓ Kontakt lensler (silikon hidrojeller, poliakrilamitler, polymacon),
- ✓ Çapraz bağlı polimerlerden (polietilen oksit, polyAMPS ve polivinilpirrolidon) oluşan hidrojeller kullanan EEG ve EKG tıbbi elektrotları,
- ✓ Su jeli patlayıcıları,
- ✓ Rektal ilaç teslimi ve teşhisi,
- ✓ Kuantum noktalarının kapsüllenmesi,
- ✓ Meme implantları,
- ✓ Kurak alanlarda toprak nemini tutmak için granüller,
- ✓ Yanık veya iyileştirilmesi zor yaraların iyileşmesi için pansumanlar. Yara jelleri nemli bir ortamın oluşturulmasına veya korunmasına yardımcı olmak için,
- ✓ Topikal ilaç salınım rezervuarlar; İyontoforez ile verilen özellikle iyonik ilaçlar
- ✓ İlaç salınım sistemlerinin muko-yapışkan özelliklerini test etmek için kullanılacak hayvan mukozası dokularını taklit eden malzemeler

ve benzeri birçok alanlarda geniş çapta kullanılmaktadır[2].

Çevre parametrelerine duyarlı hidrojeller tarafından sunulan avantaj, pH, sıcaklık, ışık, elektrik/manyetik alan ve spesifik moleküler tanıma gibi dış uyaranlar altında hacimlerini değiştirme ve tersine çevrilebilme yeteneğine sahip olmalarıdır [Hu ve diğ., 2017]. Bu çalışmada sıcaklık arttıkça şişme değerleri artan ve sıcaklık arttıkça azalan hidrojellerin şişme davranışları incelenmiştir. Ayrıca farklı çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlediğimi hidrejellerin şişme davranışındaki değişimlerde incelenmiştir.

2.4.1. Hidrojellerin sınıflandırılması

Hidrojeller çapraz bağ durumuna, bağlı yan gruplara, fiziksel yayapılarına, kaynaklarına, hazırlanma yöntemlerine ve kimyasal kararlılıklarına göre sınıflandırılırlar [Çetin, 2012].

Çapraz Bağ Durumuna Göre Hidrojeller

- Fiziksel

[2]en.wikipedia.org/wiki/Hydrogel, [Ziyaret Tarihi: 22 Aralık 2020].

- Kimyasal

Bağlı Yan Gruplara Göre Hirojeller

- Anyonik (negatif yüklü) hidrojeller
- Katyonik (pozitif yüklü)hidrojeller
- Amfoterik hidrojeller
- İyonik olmayan (nötral) hidrojeller

Fiziksel Yayapılarına Göre Hidrojeller

- Amorf
- Yarı kristal
- Hidrojen bağlı

Kaynaklarına Göre Hidrojeller

- Sentetik hidrojeller
- Yarı sentetik hidrojeller
- Doğal hidrojeller

Hazırlanma Yöntemlerine Göre Hidrojeller

- Homopolimer hidrojeller
- Kopolimer Hidrojeller
- Çoklu polimer hidrojeller
- IPN (interpenetrating networs) iç içe geçmiş ağ yalılı hidrojeller

Kimyasal Kararlılıklarına Göre Hidrojeller

- Biyobozunur hidrojeller
- Biyobozunur olmayan hidrojeller

Hidrojeller pH'a duyarlı, sıcaklığa duyarlı, ışığa duyarlı, elektrik/manyetik alana duyarlı, spesifik moleküler tanıma, vb gibi ortam koşullarına duyarlıklık açısından da sınıflandırılabilirler [Sun ve diğ. 2015].

2.4.2. Çapraz Bağ Durumuna Göre Hidrojeller

Hidrojeller, çapraz bağ kavşaklarının kimyasal veya fiziksel doğasına bağlı olarak iki kategoriye ayrılabilir. Kimyasal olarak çapraz bağlı ağlar kalıcı (uzun süreli) bağlara sahiptirler. Fiziksel ağlar polimer zinciri dolanmalarından veya iyonik etkileşimler, hidrojen bağları veya hidrofobik etkileşimler gibi fiziksel etkileşimlerden kaynaklanan geçici bağlantılara sahiptir [Shen, 2005].

2.4.3. Çevre parametrelerine karşı duyarlı hidrojeller:

Uyaranlara duyarlı hidrojeller, ilaç salınımı, mikrolensler, sensörler ve yapay organlar da dahil olmak üzere biyomedikal uygulamalardaki potansiyelleri nedeniyle araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmüştür. Uyarıcıya duyarlı hidrojeller geliştirmek için stratejiler iyonik çapraz bağlama, supramoleküler etkileşim, geri dönüşümlü kimyasal dönüşüm ve konak-konuk etkileşimi içerir.

Yüksek mukavemet ve tokluğa sahip hassas hidrojeller geliştirmek için büyük bir zorluk olmaya devam etmektedir. Bununla birlikte, çoğu duyarlı hidrojeller genellikle kırılgan, zayıf ve bazıları kararsız, bu da uygulamalarını ciddi şekilde sınırlar. Yapılan birçok çalışmada birçok mekanizmanın, çift ağ hidrojelleri, nanokompozit hidrojeller ve makromoleküler mikrosferler kompozit hidrojeller de dahil olmak üzere sert ve mukavemeti yüksek olan hidrojeller sentezinde başarılı olduğu gösterilmiştir. Çok nadir durumlarda, sodyum akrilat ve akrilamit monomerlerinin polimerizasyonu için fiziksel çapraz bağlayıcı olarak sentetik kil kullanan nanokompozit hidrojeller, yüksek mukavemet, gerilebilirlik ve pH duyarlılığı göstermiştir [Sun ve diğ. 2015].

Sıcaklık, pH, UV veya görünür ışık radyasyonu, tuz konsantrasyonu, çözücü konsantrasyonuna ve elektrik alan gibi çevre uyarıcılara duyarlı hidrojeller akıllı malzemeler olarak akıllı malzeme yapımı, süperabsorban kompozitler, sensörler ve biyomedikal alanlar başta olmak üzere birçok alanda umut vericidir [Özeroğlu ve diğ. 2009].

2.4.4. Hidrojel Sentezinde Kullanılan Monomerler

2.4.4.1.Akrilamit Monomerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Akrilonitrilin asitle hidroliz olmasından sonra nötralizasyonu ve filtrasyonu sonucunda elde edilen, su ve diğer çözücülerde çözünen, beyaz kristal ve toz halindeki maddedir.

PAAm hidrojelleri neredeyse elastik bir yapıya sahip olmakla birlikte sentezlenmesi oldukça kolaydır. Su arıtma, yağı geri kazanma, ilaç, tarım ve son zamanlarda geliştirilen tıp cihazlarında kullanılır. Bu cihazların çoğu PAAm'nin esnekliği, gerilebilirliği ve su tutma özelliğinden yararlanır [Bai, 2018].

2.4.4.2.N-izopropilakrilamit Monomeri Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Sıcaklığa duyarlı olan N-izopropilakrilamit monomerini polimerleştirince çapraz bağlayıcı varlığında hidrojel oluşur ve bu hidrojeller sıcaklığa duyarlıdırlar. N-izopropilakrilamit sıcaklığa duyarlı hidrojeller sentezi ve imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır. PNIPAM hidrojelleri, fizyolojik sıcaklığa yakın olan düşük kritik çözelti kritik sıcaklıklarının (LCST) yakınlarında tersinir bir hacim faz geçişine uğradığı görülür. Bu özelliği nedeniyle, PNIPAM hidrojeli mikro-lens optik sistemler, mikroakışkan valfler, akıllı aktüatörler, yumuşak biyomimetik makineler ve ilaç salınım araçları gibi birçok uygulamalar için caziptir.

Ayrıca, uzun süreli hücre kültürü deneyleri, PNIPA hidrojellerinin çeşitli hücre tiplerine biyouyumlu olduğunu ve doku mühendisliği alanında potansiyel olarak kullanılabileceğini göstermiştir [Luo ve diğ. 2015].

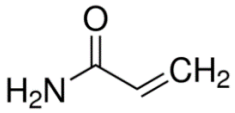
2.4.4.3.HEMA Monomeri Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Biyomedikal uygulamalarda en yaygın olarak çalışılan hidrojellerden biri, asidik veya alkali çözeltiler tarafından enzimatik olarak bozunmayan veya hidrolize edilmeyen bir termoset olan poli(2 hidroksietil metakrilat), PHEMA' dir [Abraham ve diğ. 2005].

3. MALZEME VE YÖNTEM

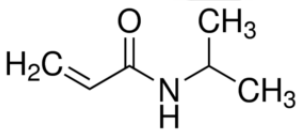
3.1.KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Akrilamit (AAm)



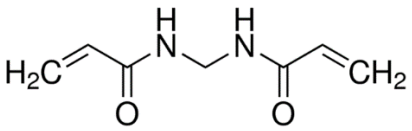
Molekül ağırlığı 71,08 g/mol, erimde noktası 84,5 derece olan ve %98 saflıkta Merck marka üründür. Akrilamit aseton ve suda çözünür ve toz halinde rengi beyaz kristal halindedir.

N-izopropilakrilamit (NIPA)



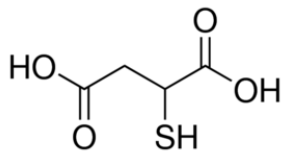
Molekül ağırlığı 113,16 g/mol, erime noktası 63 derece ve Sigma-Aldrich marka %99 saflıkta olan N-isoprpilakrilamit beyaz toz halindedir.

N,N' metilen bis(akrilamit) (MBAAm)



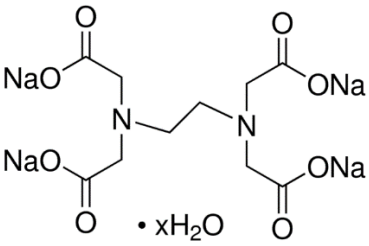
Merck marka, %99 saflıkta, Molekül ağırlığı 154,17 g/mol dür. Beyaz renkli toz halindedir.

Merkaptusüksinik asit (MSA):



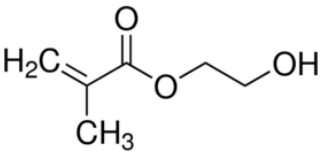
Tiyomalik asit olarak da bilinen merkaptosüksinik asit bir tiyol fonksiyonel grubu içeren dikarboksilik asittir. %99 saflıkta, molekül ağırlığı 150,15 g/mol beyaz toz halindedir.

Etilendiamintetraasetik asit tetrasodyum tuzu ($EDTANa_4$)



Molekül ağırlığı 380,17 g/mol, beyaz kristal haldedir.

2-hidroksietil metakrilat (HEMA)



Molekül ağırlığı 130,14 g/mol ve yoğunluğu 1,07 g/cm^3 olan %98 saflıkta Sigma-Aldrich marka renksiz viskoz sıvıdır.

Sülfürik asit

Kimyasal formülü H_2SO_4'dür. Markası Merck, %98 saflıkta, sıvı haldedir. Molekül ağırlığı 98,08 g/mol, yoğunluğu da 1,84 g/ml'dir.

Seryum (IV) sülfat tetrahidrat

Kimyasal formülü [$Ce(SO_4)_2$ $4H_2O$]'dir. Markası Merck, %98 saflıkta. Molekül ağırlığı 404,3 g/mol, sarı renkli ve rombik kristal yapılıdır.

Destile su

Kimyasal formülü H_2O. Molekül ağırlığı 18 g/mol dür.

Sodyum klorür

Kimyasal formülü HCl. Beyaz kristal yapıda ve molekül ağırlığı 58,5 g/mol dür.

3.2.KULLANILAN ARAÇLAR VE CİHAZLAR

Hassas terazi

Deneysel çalışmalarda Sartorious CP224S marka hassas terazi kullanıldı. Terazi ile maksimum 200 g ve minimum 0,0001 g hassasiyetle tartımlar yapılabilmektedir.

Manyetik Karıştırıcı

Yapılan deneyler Labart SH-5 marka, manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda yapıldı. Manyetik karıştırıcının karıştırma hızı ayarı ve ısı ayarı mevcuttur. Deneylerin homojen olabilmesi, reaksiyon hızını arttırmak ve suda çözünmeyen kompleks yapıların çökmesini engellemek amacıyla kullanılmıştır. Jel sentezinde jellerin özelliklerini birbiriyle mukayeselerini kıyaslayabilmek için manyetik karıştırıcının hızı ve ısı ayarı sabit tutulmuştur.

Büret

Büret hacmı 50 mL'dir. Büret yardımıyla seryum (IV) çözeltisi kontrollü olarak ilavesi yapıldı.

Etüv

Sentezlediğimiz jelleri kurutmak, şişme çalışırken istenilen sıcaklıkta sabit deney yapabilmek amacıyla markası Electromag M420P olan etüv kullanıldı. Etüv 20-250 ^{0}C sıcaklık aralığında sıcaklık ayarı yapılabilir.

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

FT-IR analizleri Thermo Scientific Nicolet 380 marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla toz haline getirilen ve kurutulan 3-4 mg polimer numunesi 300 mg KBr ile karıştırılarak palet haline getirildi ve FT-IR ölçümleri alındı.

Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

Termogravimetrik analizi uygun bir ortamda, kontrollü hızla ısıtılan maddenin kütlesindeki değişimleri elektronik hassas terazi ile ölçülür. Hazır jel örnekleri kurutulur ve toz haline gelene kadar öğütülür. Daha sonra 110°C' sabit sıcaklıkta etüvde 2 saat boyunca kurutularak numune hazırlanır. Numune platin kroze içine konulur ve TGA

cihazının terazisinde 10-20 mg tartılır. Jel örnekleri azot gazı altında 600°C sıcaklığa kadar ısıtılır. Jellerin kütlesindeki değişimler kaydedilir. Başlangıç kütlelerinin yüzdesi ile sıcaklık eğrisi çizilerek yorumlanır [Yakut, 2011].

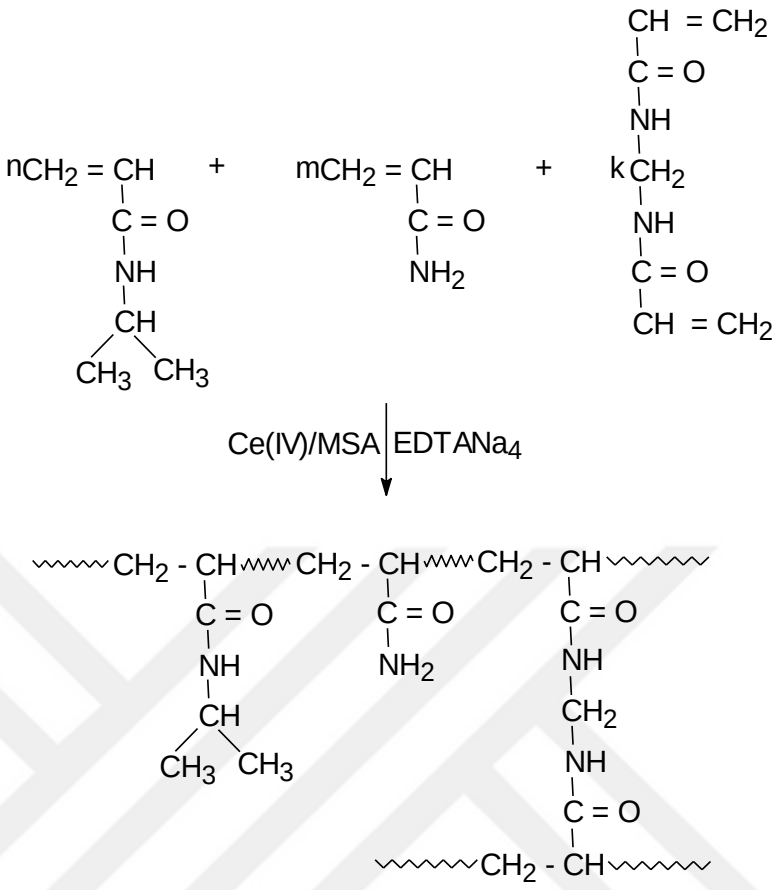
3.3.YÖNTEMLER

3.3.1. $Ce(SO_4)_2$ $4H_2O$ Çözeltisinin Hazırlanışı

Önce 0,7075g Ce (IV) tuzu beherde tartılır. %98'lik sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisinden 0,35 ml alınıp seryumun üstüne eklenir. Üzerine 30-35 ml destile su ilave edilir ve magnetik karıştırıcıda çözünene kadar (20 dk civarında) karıştırılır. Sonra çözeltimizi 50 ml'lik balonjojeye aktarıp çizgisine kadar saf su ilave edilir. Böylece seryum sülfat stok çözeltimiz hazır olmuş olur.

3.3.2. Ce(IV)-MSA başlatıcılı AAm-NIPA-MBAAm hidrojelinin hazırlanması

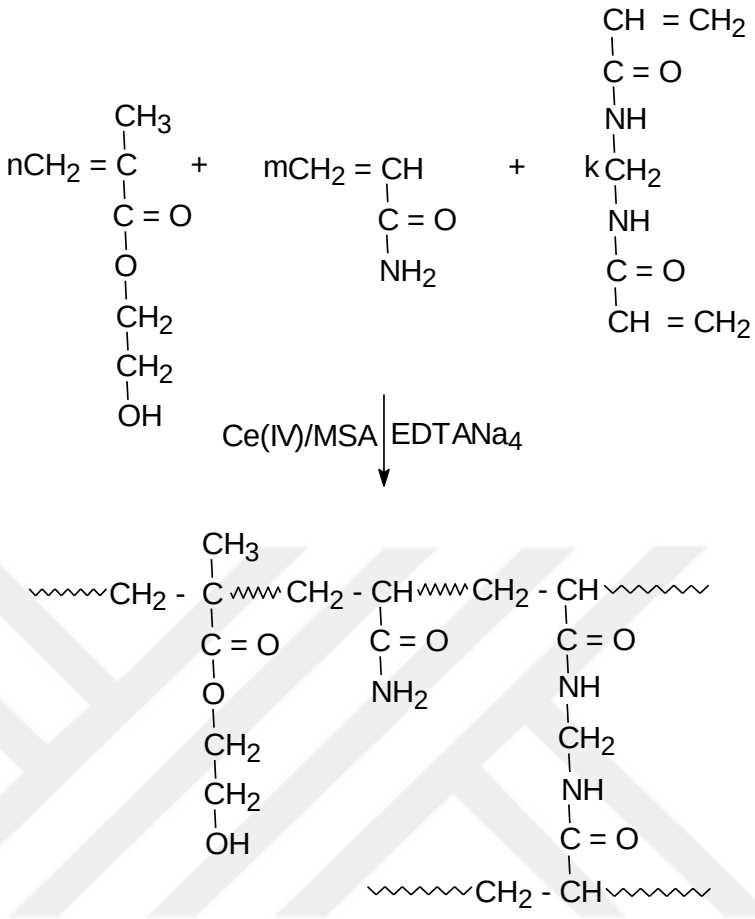
Örneklerin her biri için önceden belirlediğimiz miktarlarda akrilamit ve N-izopropil akrilamit hassas terazide tartılarak behere alındı. Üzerine önceden hesapladığımız miktarlarda N,N' metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcısı tartılarak ilave edildi. Daha sonra merkaptusüksinik asit ve etilendiamintetraasetik asit tetrasodyum tuzu belirlediğimiz miktarda hassas terazide tartılarak üzerine eklendi. Beherdeki maddelerin üzerine 50 ml saf su ekleyerek manyetik karıştırıcı üzerinde maddelerin çözünmesi sağlandı. Bu çözeltiye hazırlanan Ce(IV) stok çözeltisinden 2 mL ilave edilerek kopolimerizasyon başlatıldı ve AAm-NIPA-MBAAm hidrojelleri sentezlendi. Sentez reaksiyonu şeması Şekil 3.1 de verildi.



Şekil 3-1: Ce(IV)-MSA başlatıcılı AAm-NIPA-MBAAm hidrojeli sentez reaksiyonu.

3.3.3. Ce(IV)-MSA başlatıcılı AAm-HEMA-MBAAm hidrojelinin sentezi

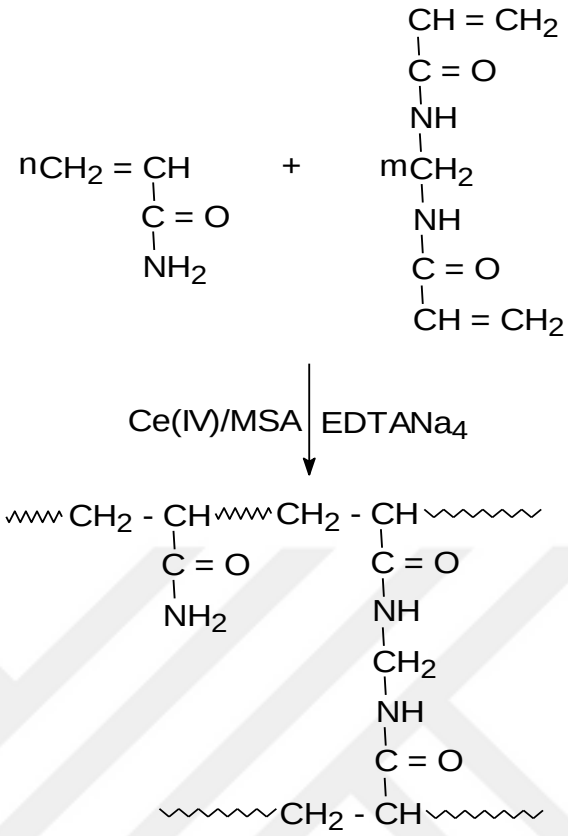
Her bir örnek için belirlediğimiz miktarlarda akrilamit ve 2-hidroksietil metakrilat hassas terazide tartılarak behere alındı ve üzerine önceden hesapladığımız miktarlarda N,N' metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcısı tartılarak ilave edildi. Serbest radikal oluşturan ve polimerizasyona yardımcı elaman olan merkaptusüksinik asit ve etilendiamintetraasetik asit tetrasodyum tuzu yine belirlediğimiz miktarda hassas terazide tartılarak üzerine eklendi. Beherdeki maddelerin üzerine 50 ml destile su ekleyerek karıştırıcı üzerinde maddeler çözünene kadar bekletildi. Bu çözeltiye hazırlanan Ce(IV) stok çözeltisinden 2 mL ilave edilerek AAm-HEMA-MBAAm kopolimerizasyonu başlatıldı ve AAm-HEMA-MBAAm hidrojelleri sentezlendi. Hidrojei sentez reaksiyonu şeması Şekil 3.2 de verildi.



Şekil 3-2: Ce(IV)-MSA başlatıcılı AAm-HEMA-MBAAm hidrojeli sentez reaksiyonu

3.3.4. Ce(IV)-MSA başlatıcılı AAm-MBAAm hidrojelinin sentezi

Örneklerin her biri için önceden belirlediğimiz miktarlarda akrilamit hassas terazide tartılarak behere alındı. Önceden hesaplanan miktarlarda N,N' metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcısı tartılarak ilave edildi. Daha sonra merkaptusüksinik asit ve etilendiamintetraasetik asit tetrasodyum tuzu yine belirlediğimiz miktarda hassas terazide tartılarak üzerine eklendi. Maddelerin üzerine 50 ml destile su koyarak magnetik karıştırıcı yardımıyla maddelerin çözünmesi sağlandı. Bu çözeltiye hazırlanan Ce(IV) stok çözeltisinden 2 mL ilave edilerek AAm-MBAAm hidrojeli sentez reaksiyonu başlatıldı ve AAm-MBAAm hidrojelleri sentezlendi. Hidrojel sentez reaksiyonu Şekil 3.3 de verildi.



Şekil 3-3: Ce(IV)-MSA başlatıcılı AAm-MBAAm hidrojeli sentez reaksiyonu

3.3.5. Ce(IV)-MSA başlatıcılı AAm-NIPA-HEMA-MBAAm hidrojelinin sentezi

Önceden belirlenen miktarlarda akrilamit, N-izopropilakrilamit ve 2-hidroksietil metakrilat hassas terazide tartılarak behere alındı. Üzerine berirlenen miktarlarda N,N' metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcısı tartılarak ilave edildi. Merkaptusüksinik asit, etilendiamintetraasetik asit tetrasodyum tuzu yine belirlediğimiz miktarda hassas terazide tartılarak üzerine eklendi ve maddelerin üzerine 50 ml saf su ekleyerek maddelerin çözünmesi için magnetik karıştırıcı üzerine konuldu. Her bir örnek için bu işlemler sırasıyla yapıldı. Bu çözeltiye önceden hazırlanan Ce(IV) stok çözeltisinden 2 mL ilave edilerek AAm-NIPA-HEMA-MBAAm kopolimerizasyonu sentez reaksiyonu başlatıldı ve AAm-NIPA-HEMA-MBAAm hidrojeli sentezlendi.

3.3.6. Ce(IV) stok çözeltisinin eklenmesi

Hazırlanan örneklerin her biri magnetik karıştırıcı üzerinde maddeler tamamen çözünene kadar (20 dk) karıştırıldıktan sonra büret yardımıyla 2 ml hazır Ce(IV) stok çözeltisi eklendi ve karıştırma işlemine devam edildi. Ce(IV) stok çözeltisi ilavesi yapıldıktan sonra saat tutularak 15 dk sonra karıştırıcı durduruldu. Bazı örnekler karıştırma sırasında jelleşti. Karıştırma sırasında jelleşmeyen örneklerde yine saat tutularak bekletildi. Jelleşmenin görüldüğü saatler kaydedildi.

3.3.7. Sentezlenen jellerin kurutulması

Hazır haldeki hidrojellerin her biri ayrı ayrı 2 lt'lik beherlere konularak üzerlerine beherin 1,8 lt göstergesine kadar saf su konuldu. 1 hafta boyunca belirli aralıklarla beherin suyu değiştirilerek bekletildi. Sentezi yapılan jel örneklerini saf suda bekletmemizin nedeni hem jellerin denge şişme değerlerine ulaşması, hem de sol fraksiyon dediğimiz suda çözünen doğrusal polimerleri, polimerizasyona katılmamış makromoleküller veya diğer molekülleri jelden arındırmaktır. Daha sonra bu jeller süzüldü ve küçük parçalara ayırarak saat camlarında oda sıcaklığında kurutuldu.

Oda sıcaklığında kurutulan jelleri kuruduktan sonra etüvde 60 ^{0}C'de 2 saat kurutarak, her biri numaralandırılmış saklama kaplarına alındı. Böylece jeller şişme karakterizasyonunda kullanmak üzere hazır hale getirilmiş oldu.

3.3.8. Jellerin şişme davranışın incelenmesi

Hidrojellerin en önemli özelliklerinden biri olan şişme davranışları absorpladıkları su miktarına bağlı olarak incelendi. Jel örneklerinin absorbladığı su miktarı gravimetrik yöntemle tayin edildi. Belirli miktarda kuru jel hassas terazide tartılarak behere alındı. Bu jeller destile suda bekletilerek önceden belirlediğimiz zaman aralıklarıyla kütlelerinin ölçümleri alınarak şişmesi gözlemlendi. Her ölçüm alındığında jel süzülür, hassas terazide tartılır ve daha sonra üzerlerine tekrar destile koyularak şişme süreci devam eder. Zamanla değişmeyen, sabit hale gelen kütle değerine ulaşıldığında, şişmenin dengeye geldiği varsayılır ve değer denge şişme değeri olarak kaydedilir. Jeller suya konulduğu andan itibaren saat tutularak 2 dk, 5 dk, 10 dk, 15 dk, 30 dk, 45 dk, 1saat, 1,5 saat, 2 saat, 4 saat, 8 saat, 24 saat, 32 saat, 48 saat, 72 saat ve 104'üncü saatte ölçümler alındı.

Jeller oda sıcaklığında ve farkı sıcaklıklarda şişme davranışları gözlemlendi. 30 ^{0}C, 40 ^{0}C ve 50 ^{0}C sıcaklıklarında yapılan deneyler etüv yardımıyla yapılmıştır. Ayrıca, 0,05 M ve 0,10 M konsantrasyonda NaCl tuz çözeltisindeki şişme davranışı incelendi. Zamana bağlı şişme davranışı ve denge şişme değerleri hesaplandı. Hesaplamalar için aşağıdaki bağıntılar kullanıldı.

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

S_t: t anındaki 1 g kuru jelin tuttuğu su miktarı (g H_2O/g kuru jel)

m_0 : kuru jel kütlesi (g)

m_t : t anındaki şişmiş jel kütlesi (g)

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

S_{eq}: dengedeki 1g jelin tuttuğu su miktarı (g H_2O/g kuru jel)

m_{eq}: jelin denge şişme kütlesi (g)

Jeller denge şişme değerlerine ulaşıncaya kadar hem distile suda farklı sıcaklıklarda, hem de farklı tuz çözeltilerinde bekletildi ve denge şişme değerleri kaydedildi.

3.3.9. Şişme kinetiğinin hesaplamaları

Farklı N,N'-metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarda sentezi yapılan jellerin şişme kinetiği grafiği çizilerek şişme kinetiği bulundu. Jellerin şişme kinetiği aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplandı.

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

bu bağıntıdan,

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

bağıntısı elde edildi.

m_{eq}: jelin denge şişme kütlesi (g)

S_{eq}: dengedeki 1 g kuru jelin tuttuğu su miktarı (g H_2O/g kuru jel)

Eğimi ve kesimi bulunarak k ve n sabitleri hesaplandı. Hidrojel oluşturan polimer sistemleri, hidrojellerin şişme davranışları hakkında literatürde benzer çalışmalar bulunmaktadır [Özeroğlu ve diğ. 2009, 2012 ve 2018].

4. BULGULAR

4.1. HİDROJELLERİN ŞİŞME KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ

Bu bölümde malzeme ve yöntem kısmında anlatılan deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular ve karakterizasyonları karşılaştırmalı yorumlar ile detaylı bir şekilde anlatılmaya çalışılmıştır.

Seryum sülfat tetrahidrat (Ce(IV))-merkaptosüksinik asit (MSA) başlatıcı sistemi kullanılarak, sulu çözeltilerde akrilamit, akrilamit - N-izopropilakrilamit, akrilamit - 2-hidroksietil metakrilat, akrilamit - N-izopropilakrilamit - 2-hidroksietil metakrilat hidrojelleri sentezlendi. N,N'-metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcısı olarak kullanarak oda sıcaklığında (yaklaşık 24 ^{0}C) hidrojeller sentezlendi. Kopolimerizasyon reaksiyonlarını başlatmak için oksidan olarak kullanılan Ce(IV) stok çözeltisinin eklenmesi ile başlayan bu sistemde merkaptüsüksinik asit molekülleri radikal oluşturarak polimerizasyon tepkimesinin başladığından bahsedebiliriz. Başlatıcı sistemi olan seryum sülfat stok çözeltisi asitik olduğundan dolayı nötr jel elde etmek amacı ile etilendiamintetraasidik asit tetrasodyum tuzu eklendi. Jelleşme reaksiyonu ekzotermik reaksiyon olduğundan reaksiyon başladıktan az bir süre sonra ısı verir ve jelleşme gerçekleşene kadar devam eder. Ortamdaki monomer birimlerinin miktarına farklı oranlarda metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcısı eklenerek sentezlenen hidrojellerin çözücü içinde şişme üzerindeki etkisi incelenmiştir. Zamana bağlı olarak şişme değerleri eğrileri ve şişme kinetik eğrileri çizilerek karşılaştırmalı yorumlandı.

4.1.1. Farklı Miktarlarda MBAAm İçeren AAm-MBAAm Hidrojelinin Şişme Davranışları

Ce(IV) redoks başlatıcı sistemi kullanılarak monomer birimi olarak AAm alınarak AAm-MBAAm hidrojelleri farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezlendi. Akrilamit miktarı 0,075 mol olarak sabit tutuldu. Reaksiyon kabındaki suda çözünen maddelerin üzerine belirlenen miktarda stok çözeltiyi koyduğumuz andan itibaren süre tutarak jalleşmenin ne kadar sürede gerçekleştiği not edildi. Sentezlediğimiz akrilamit jellerinde çapraz bağlayıcı miktarı çok olanları daha kısa sürede jelleştiği görüldü. n_{AAm}/n_{MBAAm} oranı 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 olan jeller 15 saniye ile 1 dakika arasında jelleşti.

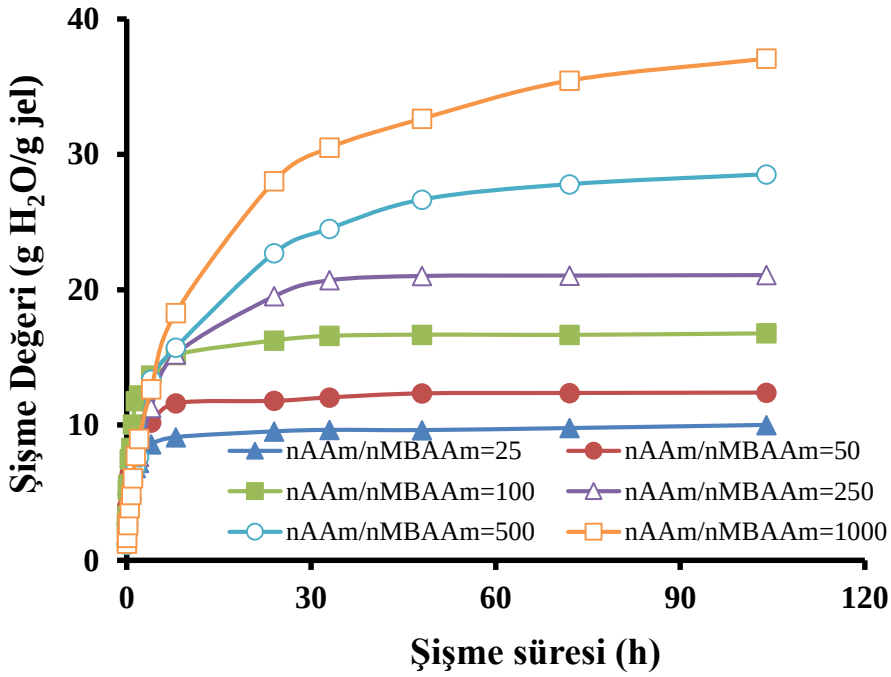


Şekil 4-1: Farklı MBAAm çapraz bağlayıcı miktarlarında sentezlenen AAm hidrojelleri

Şekil 4.1'de farklı miktarlarda metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen akrilamit homopolimer hidrojellerinin görüntüleri verilmiştir. Çapraz bağlayıcı miktarı fazla olan akrilamit hidrojellerinde bulanık, opak renkte jeller oluşurken, çapraz bağlayıcı miktarı düşük olarak sentezlenen akrilamit hidrojellerinde ise şeffaf, su içinde suyun rengini alan şekillerde jeller oluştu.

4.1.1.1.AAm hidrojellerinin oda sıcaklığındaki şişme davranışları

Jellerin oda sıcaklığında(24°C de) saf suda zamana bağlı şişme değerleri Şekil 4-2'de ve grafikten saptanan denge şişme değerleri Tablo 4-1 'de verildi.



Şekil 4-2: Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren AAm-MBAAm hidrojellerin zamana bağlı şişme değerleri. Akrilamit miktarı 0.075 mol olarak sabit tutuldu.

Farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen akrilamit jellerin zamana bağlı şişme değerleri eğrisi Şekil 4-2'de verilmiştir. Metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcı içeren akrilamit hidrojellerinin çapraz bağlayıcı miktarının absorplanan su miktarına etkisini.

Tablo 4-1: n_{AAm} = 0,075 mol AAm alındığında ve farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içermesi durumunda sentezlenen jellerin denge şişme değerlerine n_{AAm}/n_{MBAAm} oranının etkisi.

n_{AAm}/n_{MBAAm}	n_{MBAAm} (mol)	MBAAm(g)	Denge şişme değeri (S_{eq}), (g H_20/g jel)
25	$30x10^{-4}$	0,4672	**10,01**
50	$15x10^{-4}$	0,2336	**12,40**
100	$7,5x10^{-4}$	0,1168	**16,78**
250	$3x10^{-4}$	0,0467	**21,09**
500	$1,5x10^{-4}$	0,0234	**28,52**
1000	$0,75x10^{-4}$	0,0117	**37,07**

Şekil 4-2'de çapraz bağlayıcı miktarı yüksek olan hidrojellerin şişme değerlerinin de düşük olduğu görüldü. MBAAm miktarının yüksek olduğu jellerin dengeye ulaşması hızlı gerçekleşti. Hidrojellerin başlangıçta şişme değerleri zamana göre hızla artarken, daha sonra yavaşlayarak sabit bir değere, yani denge değerine ulaştığı görülmektedir. Bu değer, denge şişme değeri olarak tanımlanır. Tablo 4-1'de görüldüğü çapraz bağlayıcının monomere oranı n_{AAm}/n_{MBAAm} =25 iken bir gram jel denge şişme değerine ulaştığında 10,01 g su absorplarken, oran n_{AAm}/n_{MBAAm} =1000 olduğunda ise bu değer 37,07g'a yükseldiği gözlemlenmiştir. Sentezlenen akrilamit jellerinin hepsinde şişme değerleri ve denge şişme değerleri çapraz bağlayıcının azalmasıyla kademeli olarak arttığı gözlemlendi. Bunun nedeni de çapraz bağlayıcı miktarının azlığında ağ yapıda olan hidrojellerin gözeneklerin büyük olacağı ve içine daha fazla su alabileceği ile ilgilidir [Özeroğlu ve diğ. 2009, 2012 ve 2018].

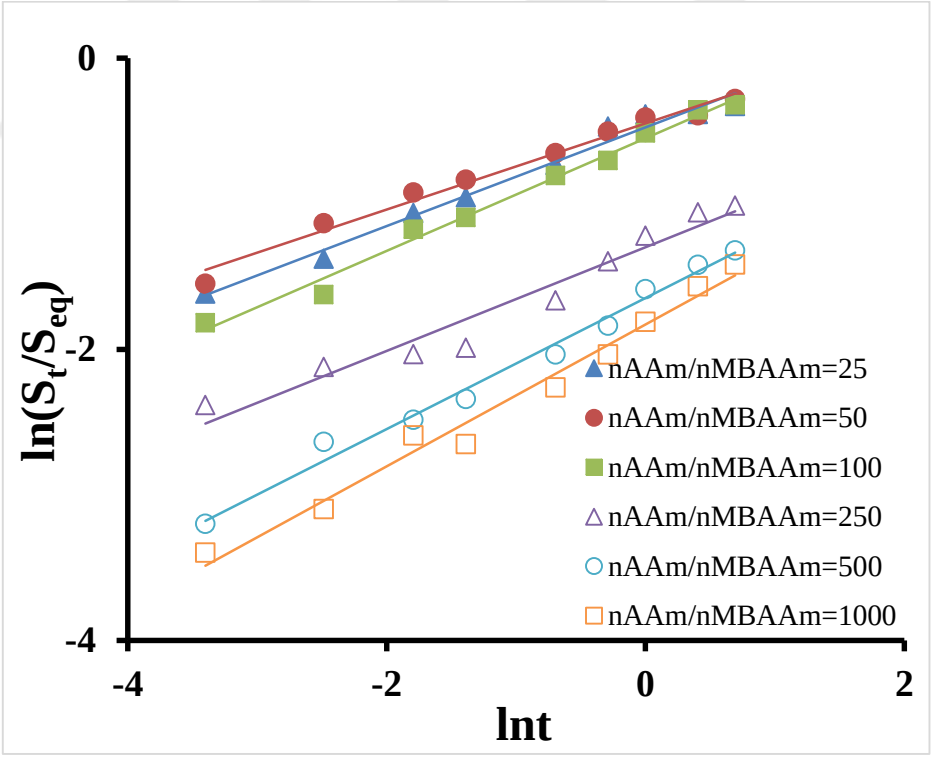
Sentezlenen hidrojellerin saf sudaki şişme difüzyon kinetiği aşağıda verilen difüzyon kinetik bağıntısı kullanarak incelendi [Ende ve diğ. 1997, Peppas ve diğ. 1983]

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

Farklı n_{AAm}/n_{MBAAm} oranlarda sentezlenen AAm-MBAAm şişme kinetiği yukarıda verilen şişme difüzyon bağıntısının aşağıda verilen logaritmik formu kullanılarak ln (S_t/S_{eq}) – lnt grafiği çizildi (Şekil 4-3) ve elde edilen doğruların korelasyon katsayıları, eğim ve kayım değerleri Tablo 4-2 de verildi.

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

Difüzyon üsteli n, difüzyon türünün belirlenmesinde kullanılan önemli bir parametredir. Tablo 4-2' de görüleceği gibi hazırlanan nAAm/nMBAAm oranı 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 olan çapraz bağlı AAm-MBAAm hidrojelleri için n değerleri 0.34 – 0.49 arasında olup çapraz bağlayıcı miktarının azalması ile giderek artmaktadır ve 0,5' ten küçüktür. Bu durumda AAm homopolimer jelinin şişme mekanizması Fickian tipi difüzyondur [İpek 2014]. Sonuç olarak çapraz bağlayıcı miktarının azalması ile n değerlerinin artması jelin başlangıç şişme hızını artırmaktadır.



Şekil 4-3: Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-MBAAm jellerin şişme kinetik eğrileri. n_{AAm} = 0,075 mol.

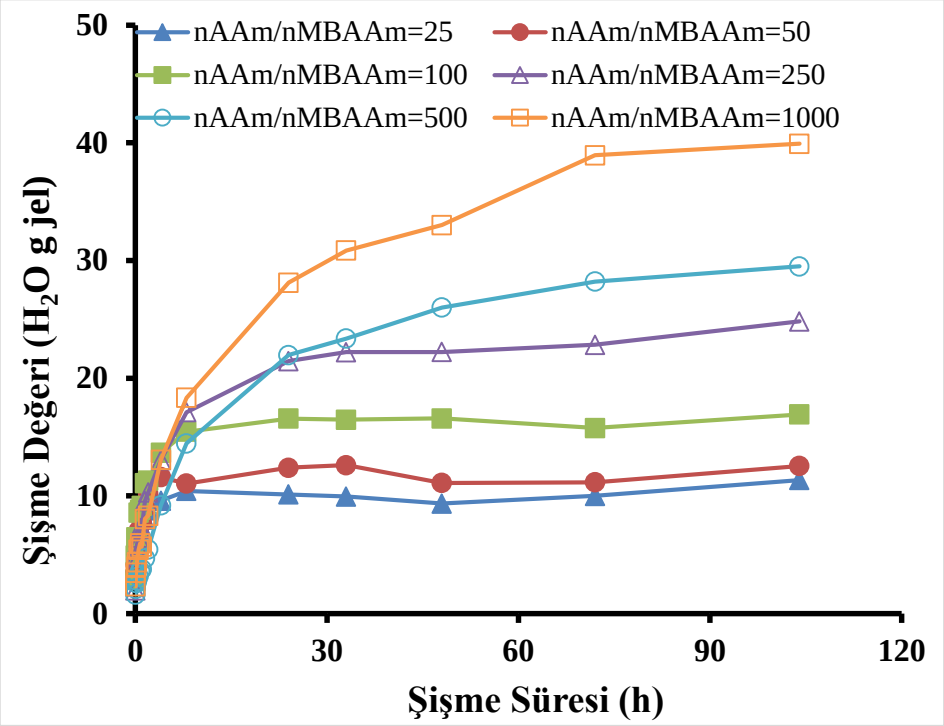
Akrilamit miktarı 0,075 mol ve farklı oranlarda metilen bisakrilamit içeren akrilamit hidrojellerinin şişme kinetik değerleri Şekil 4-3'de verilmiştir. Elde edilen değerlerden yararlanarak difüzyon kinetik bağıntısıyla eğim (n) ve diğer sabitler hesaplanarak Tablo 4-2'de verilmiştir.

Tablo 4-2: Farklı miktarlarda MBAAm içeren AAm-MBAAm şişme kinetik sabitleri.

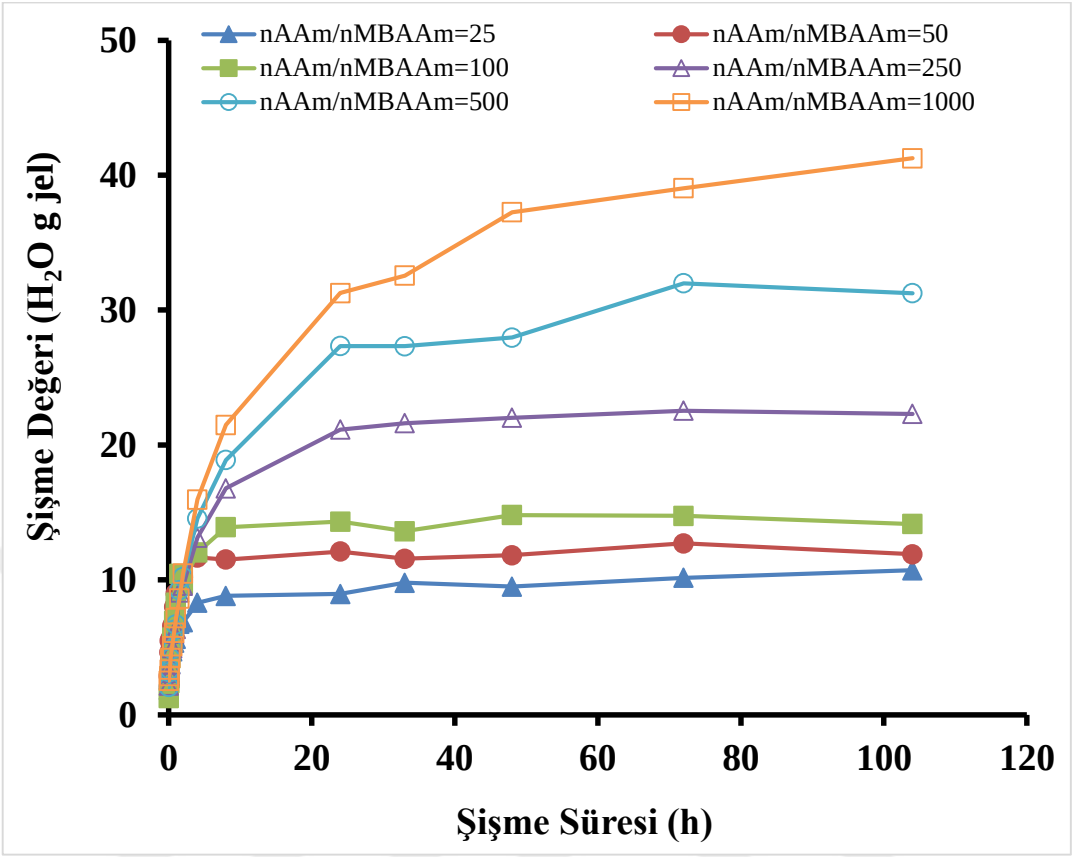
n_{AAm}/n_{MBAAm}	lnk	n	k	R^2
25	-0,48	0,34	0,62	0,98
50	-0,45	0,30	0,64	0,98
100	-0,55	0,39	0,58	0,99
250	-1,30	0,37	0,27	0,95
500	-1,65	0,45	0,19	0,99
1000	-1,83	0,49	0,19	0,98

4.1.1.2.AAm-MBAAm hidrojellerinin farklı sıcaklıklarda saf sudaki şişme davranışı

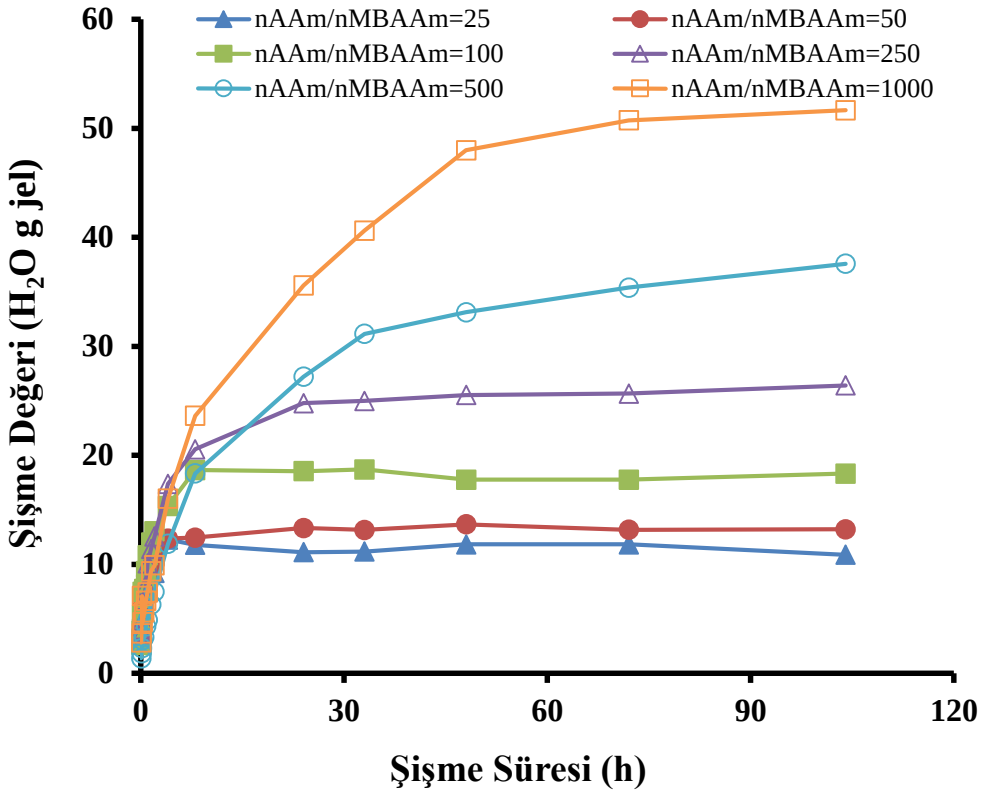
Farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren jellerin saf sudaki zamana bağlı olarak şişme değerleri 30 °C, 40 °C ve 50 °C'lerde de ölçüldü. Akrilamit hidrojelleri 30 ^{0}C sabit sıcaklıkta zamana göre şişme eğrileri Şekil 4-4, 40 ^{0}C sıcaklıktaki şişme eğreileri Şekil 4-5'de ve 50 ^{0}C sıcaklıktaki şişme eğrileri Şekil 4-6'de verilmiştir.



Şekil 4-4: AAm ve farklı miktarlarda MBAAm varlığında sentezlenen AAm-MBAAm hidrojellerin 30 ^{0}C sıcaklıkta zamana bağlı şişme değerleri. n_{AAm} = 0,075 mol.



Şekil 4-5: Farklı miktarlarda MBAAm içeren AAm-MBAAm 40 ^{0}C sıcaklıkta saf sudaki zamana bağlı şişme değerleri. n_{AAm} = 0,075 mol.



Şekil 4-6: Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezi yapılan AAm-MBAAm jellerin 50 ^{0}C sıcaklıkta zamana göre şişme değerlerinin değişimi.

Tablo 4-3: AAm ve farklı miktarlarda MBAAm içeren AAm-MBAAm farklı sıcaklıklardaki denge şişme değerleri.

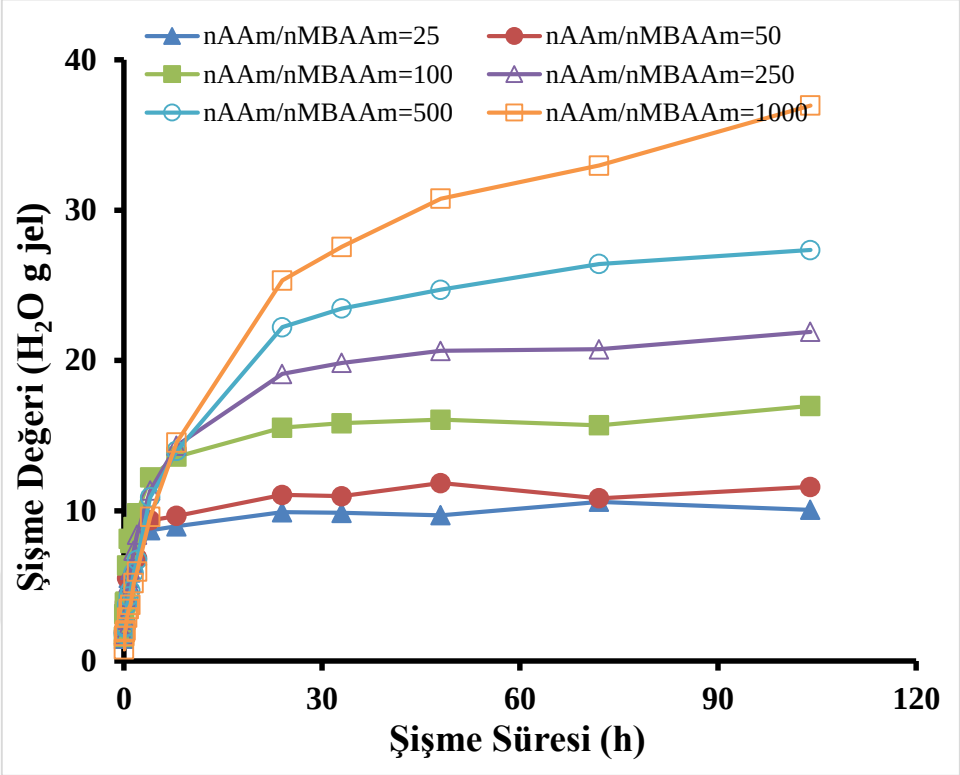
n_{AAm}/n_{MBAAm}	Denge şişme değerleri (g H_2O/g jel)			
	Oda sıcaklığında (24 ^{0}C)	30 ^{0}C	40 ^{0}C	50 ^{0}C
25	10,01	11,34	10,71	10,88
50	12,40	12,54	11,90	13,21
100	16,78	16,92	14,14	18,33
250	21,09	24,83	22,30	26,42
500	28,52	29,49	31,25	37,58
1000	37,07	39,93	41,25	51,66

Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında sentezlenen AAm-MBAAm hidrojellerin 30 ^{0}C (Şekil 4-4), 40 ^{0}C (Şekil 4-5)ve 50 ^{0}C (Şekil 4-6) sıcaklıklarda şişme davranışları gözlemlendi ve oda sıcaklığında yapılan şişme değerleriyle karşılaşacak olursak, metilen bisakrilamit miktarı az olan jellerde şişme değerlerinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görüldü. Tablo 4-3'te görüldüğü üzere çapraz bağlayıcı konsantrasyonu yüksek olan jellerde sıcaklık arttıkça denge şişme değeri artışı çok belirgin olmasa da, çapraz bağlayıcı miktarının az olduğu hidrojellerde denge şişme değerleri sıcaklığın artmasıyla belirgin bir şekilde arttığını söyleyebiliriz. Çapraz bağlayıcı miktarı yüksek olarak sentezlenen akrilamit hidrojellerinde sıcaklık artışı ile absorplanan su miktarı artışı düşük seviyede olduğu görülmüştür. Bunun nedeni de sıcaklık artışı polimer zincirini gevşetse de sık olan çapraz bağlayıcı gözenekli yapının arasına giren su miktarını çok fazla değiştirmediğini söyleyebilir.

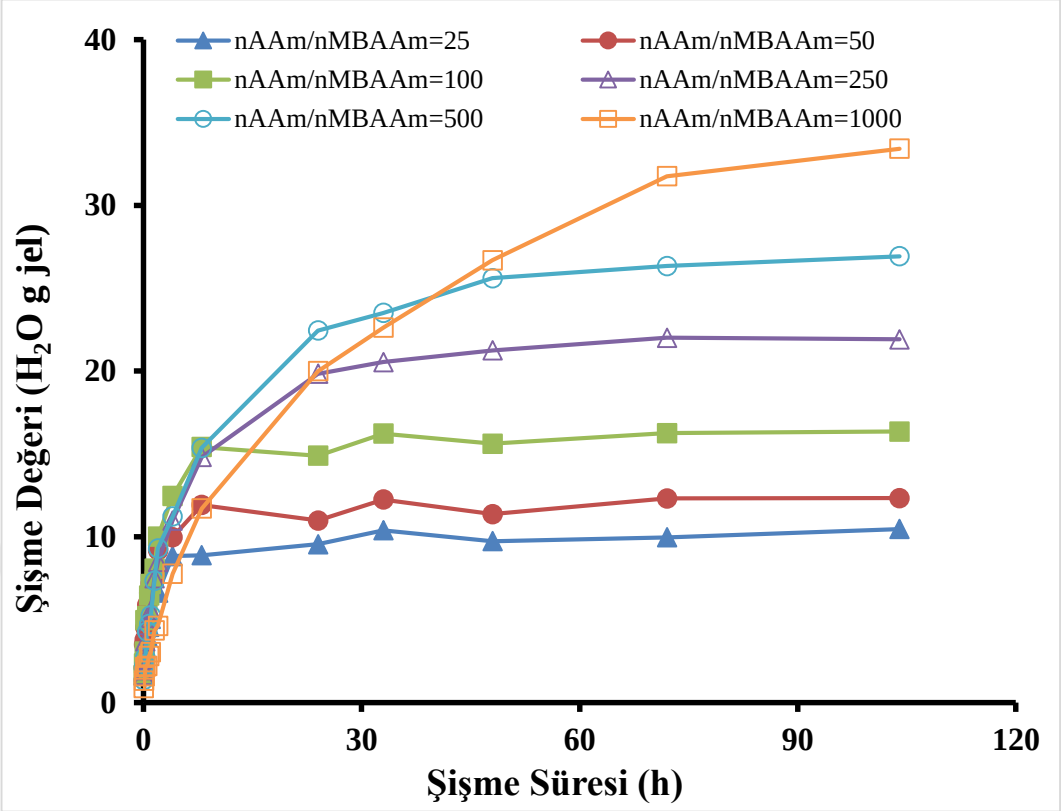
Örneğin; n_{AAm}/n_{MBAAm}=1000 olan jelin oda sıcaklığında dengeye gelen 1g'ı 37,07g su absorblarken, 30 ^{0}C'de bu değer 39,93g H_2O, 40 ^{0}C'de 41,25g H_2O ve 50 ^{0}C sıcaklıkta ise 51,66g H_2O olduğu görülmüştür.

4.1.1.3.Akrilamit hidrojellerinin farklı tuz konsantrasyonlarında şişme davranışı

Farklı MBAAm çapraz bağlayıcı konsntrasyonlarında sentezlenen akrilamit homopolimer hidrojellerinin farklı konsantrasyonlarda NaCl tuz çözeltisinde şişme karakterizasyonu incelendi. 0,05 M NaCl tuz çözeltisindeki şişme değerleri Şekil 4-7'da ve 0,10 M NaCl çözeltisindeki zamana bağlı şişme değerleri Şekil 4-8'de verilmiştir. NaCl tuz çözeltisindeki zamana bağlı şişme değerleri ve hidrojellerin dengeye geldikleri denge şişme değerleri saf sudaki değerlerle karşılaştırıldı ve yorumlandı.



Şekil 4-7: n_{AAm} = 0,075 mol akrilamit ve farklı oranlarda metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin oda sıcaklığında 0,05M tuz çözeltisinde zamanla şişme değerlerinin incelenmesi.



Şekil 4-8: n_{AAm} = 0,075 mol akrilamit monomeri ve farklı miktarlarla çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin oda sıcaklığında 0,10 M tuz çözeltisinde zamana bağlı şişme değerleri.

Tablo 4-4: n_{AAm} = 0,075 mol. n_{AAm}/n_{MBAAm} oranı 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 olan hidrojellerin oda sıcaklığında saf suda, 0,05 M ve 0,10 M tuz çözeltilerinde denge şişme değerleri.

n_{AAm}/n_{MBAAm}	Denge şişme değerleri (g H2O/g jel)		
	Saf su	0,05M NaCl	0,10M NaCl
25	10,01	10,06	10,47
50	12,40	11,59	12,33
100	16,78	16,98	16,35
250	21,09	21,91	21,91
500	28,52	27,35	26,92
1000	37,07	36,97	33,42

Ce(IV) redox başlatıcı sistemi kullanıldığı sistemde merkaptusüksinik asit radikal aktif merkez oluşturmasıyla akrilamit monomer birimlerinin polimerleşmesiyle, belirli olanlarda metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcısı eklenerek oda sıcaklığında sentezlenen akrilamit hidrojellerinin belirli tuz konsantrasyonda NaCl çözeltisinde şişme davranışı incelendi. Şekil 4-7'de 0,05 M NaCl çözeltide, Şekil 4-8'de ise 0,10 M NaCl çözeltisinde oda sıcaklığında şişme değerleri ve eğrileri verilmiştir. Saf sudaki zamana göre şişme değerleriyle karşılaştırdığımızda çapraz bağlayıcı miktarı az olan jellerde 1 g jelin absorbladığı su miktarı saf suya oranla daha az olduğu görülmüştür. 0,05 M ve 0,10 M çözeltideki denge şişme değerleri saf suda denge şişme değerleriyle karşılaştırılması Tablo 4-4'de verilmiştir. Burda bahsetmemiz gereken n_{AAm}/n_{MBAAm} oranı yüksek olan, yani çapraz bağlayıcı miktarı az olan jellerin denge şişme değerleri NaCl konsantrasyonu artmasıyla çok yüksek olmasa da azaldığı görüldü. Örneğin; n_{AAm}/n_{MBAAm}=1000 olan jelin 1g'ı saf suda 37,07, 0,05 M NaCl çözeltisinde 36,97 ve 0,10 M NaCl tuz çözeltisinde 33,42g çözücü absorbladığı görüldü.

4.1.2. NIPA ve AAm varlığında farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonun hidrojellerin şişme davranışı üzerine etkisi

Farklı konsantrasyonlarda metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcısı varlığında akrilamit - N-izopropilakrilamit kopolimerizasyonu sonucu AAm-NIPA hidrojeli sentezlendi. Akrilamit ile N-izopropilakrilamit oranı n_{AAm}/n_{NIPA} = 4 olarak alındı. Burda "nT" akrilamit ile N-izopropil akrilamitin toplam miktari mol cinsinden verilmiştir ve toplamı 0,075 mol'dur. AAm-NIPA hidrojellerinde N-izopropilakrilamit (0,015 mol), akrilamit (0,060 mol), merkaptusüksinik asit, etilendiamintetraasetik asit tetrasodyum tuzu ($EDTANa_4$) ve seryum (IV) sülfat redoks başlatıcı stok çözelti (2 mL) olarak sabit tutulmuştur. Farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı N,N' metilen bisakrilamit kullanılarak sentezi yapılan jellerin zamana bağlı olarak şişme davranışı üzerinde çapraz bağlayıcı etkisi incelenmiştir.

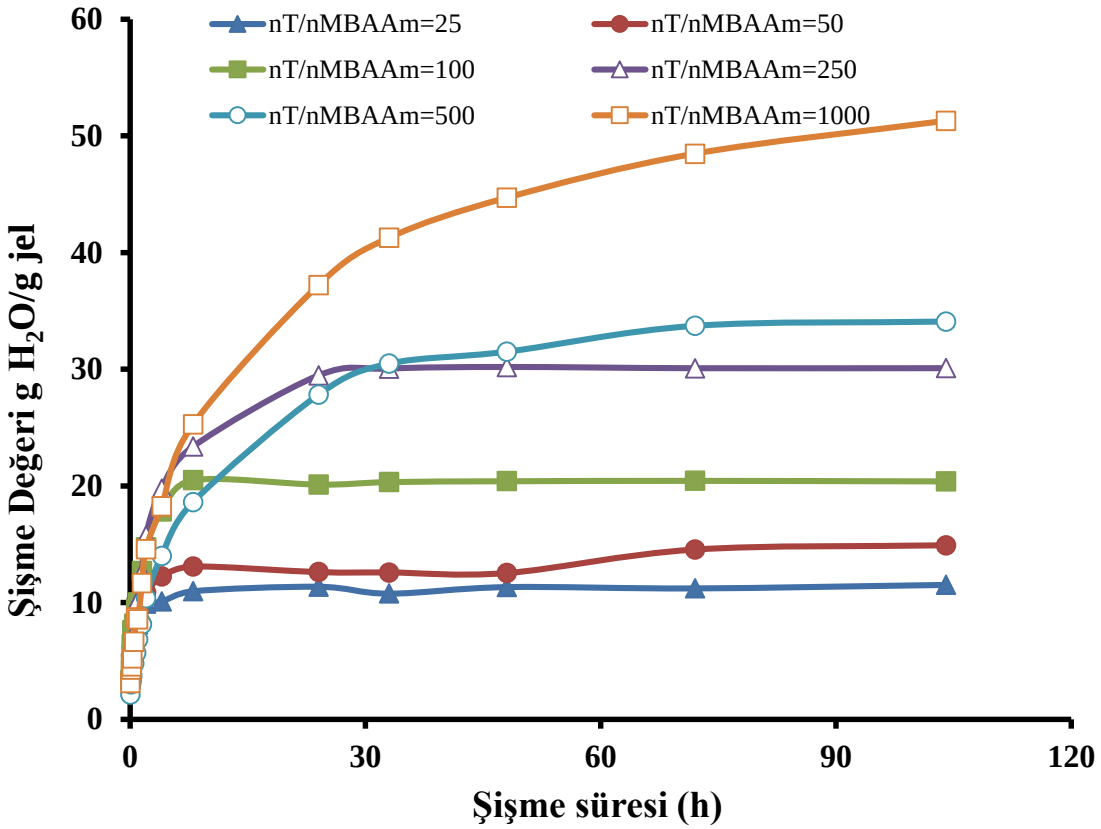


Şekil 4-9: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol alınarak ve n_T/n_{MBAAm}=25, 50, 100, 50, 1000 (soldan sağa doğru) olan hidrojellerin jelleştikten sonrakı görüntüsü.

Şekil 4-9'da AAm ve NIPA varlığında nT/nMBAAm çapraz bağlayıcı oranı sırasıyla 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 olarak ayarlanıp jel sentezi yapıldı. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu yüksek olduğunda bulanık jel oluşmaktadır. Çapraz bağlayıcı azaldıkça jellerin rengi daha şeffaflaşıyor ve esnekliği artıyor.

4.1.2.1.AAm-NIPA hidrojellerinin oda sıcaklığında şişme karakterizasyonunun incelenmesi

Sentezi yapılan jeller 60dk etüvde kurutulduktan sonra şişme karanterizasyonunun incelenmesi için 1g behere tartılır. Üzerine su eklenip belirlenen zaman arlıklarında su süzülerek jelin kütlesi ölçüldü ve değerler kaydedildi. Gereken hesaplamalar yapılarak şişme süresine bağlı şişme değeri grafiği Şekil 4-10'de verilmiştir.



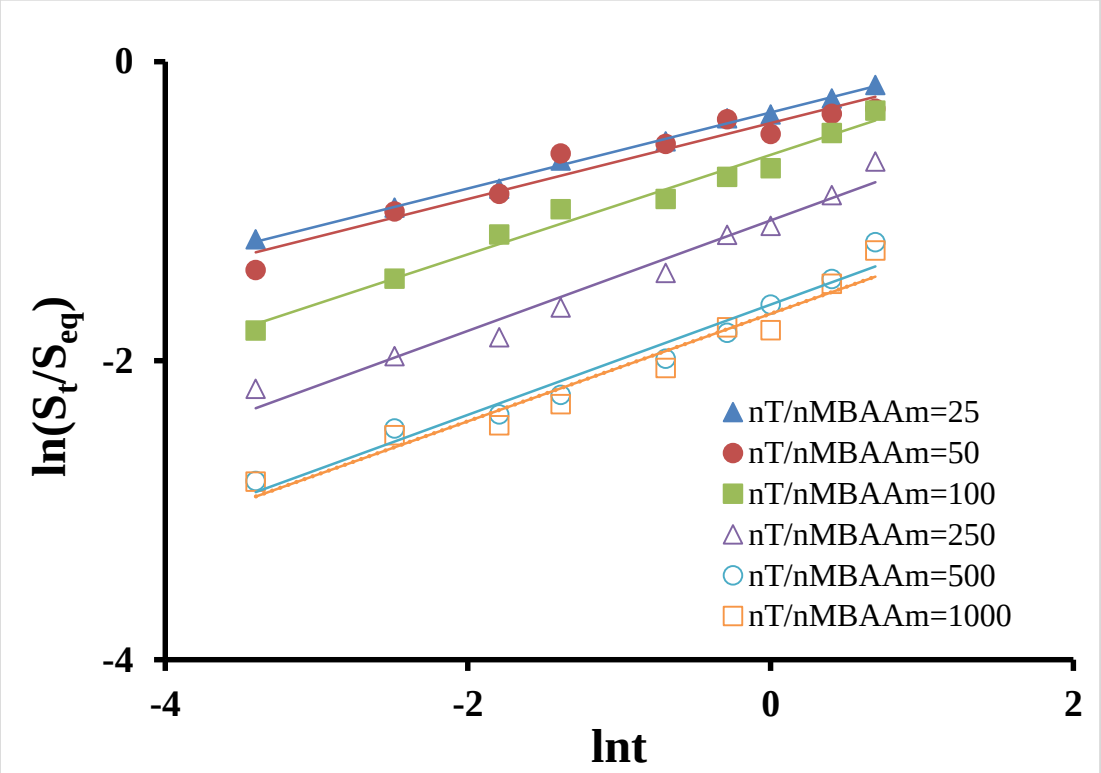
Şekil 4-10: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol monomer varlığında farklı miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin zamana bağlı olarak şişme değerleri.

Tablo 4-5: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 varlığında sentezlenen hidrojellerin farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içermesi jellerin denge şişme değerlerinin üzerinde etkisi.

n_T/n_{MBAAm}	$n_{MBAAm\ (mol)}$	MBAAm(g)	Denge şişme değeri (g H_2O/g jel)
25	$30x10^{-4}$	0,4672	**11,57**
50	$15x10^{-4}$	0,2336	**14,87**
100	$7,5x10^{-4}$	0,1168	**20,44**
250	$3x10^{-4}$	0,0467	**30,67**
500	$1,5x10^{-4}$	0,0234	**34,76**
1000	$0,75x10^{-4}$	0,0117	**51,55**

Şekil 4-10'da akrilamit-N-izopropilakrilamit (AAm-NIPA) hidrojellerinin şişme değerleri ve Tablo 4-5'de denge şişme değerleri verilmiştir. Buna göre çapraz bağlayıcı N,N' metilen bisakrilamit miktarı yüksek olarak sentezlenen hidrojellerin zamana bağlı şişme değerlerinin çapraz bağlayıcı miktarı düşük olan jellere nazaran daha az olduğu görülmüştür. Yani hidrojel sentezi sırasında eklenen çapraz bağlayıcı miktarı ile 1g jellerin "t" zamanda absorbladığı su miktarı arasında ters oranda bir ilişkiden bahsedebiliriz.

Benzer şekilde 1 g jelin maksimim absorbladığı su miktarı da çapraz bağlayıcı miktarına bağlıdır. MBAAm çapraz bağlayıcı miktarının az olduğu jellerin 1g'ının absorbladığı su miktarı çapraz bağlayıcı miktarının yüksek olduğu jellere oranla yüksek olduğu görülmiştir. nT/nMBAAm oranı 25 olarak sentezlenen jelin denge şişme değeri 11,57 g H_2O/g polimer, bu oran 1000 olduğunda ise 51,55 g H_2O/g polimer değerine ulaştığı görüldü.



Şekil 4-11: Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-NIPA-MBAAm jellerinin şişme kinetik eğrileri.

Sentezlenen AAm-NIPA hidrojellerinin saf suda şişme kinetiği difüzyon kinetik bağıntısı kullanılarak incelenmiştir ve Şekil 4-11'da lnt ile $\ln(S_t/S_{eq})$ değişim grafiği verilmiştir. Kinetik sabitleri bulunup Tablo 4-6'da verilmiştir.

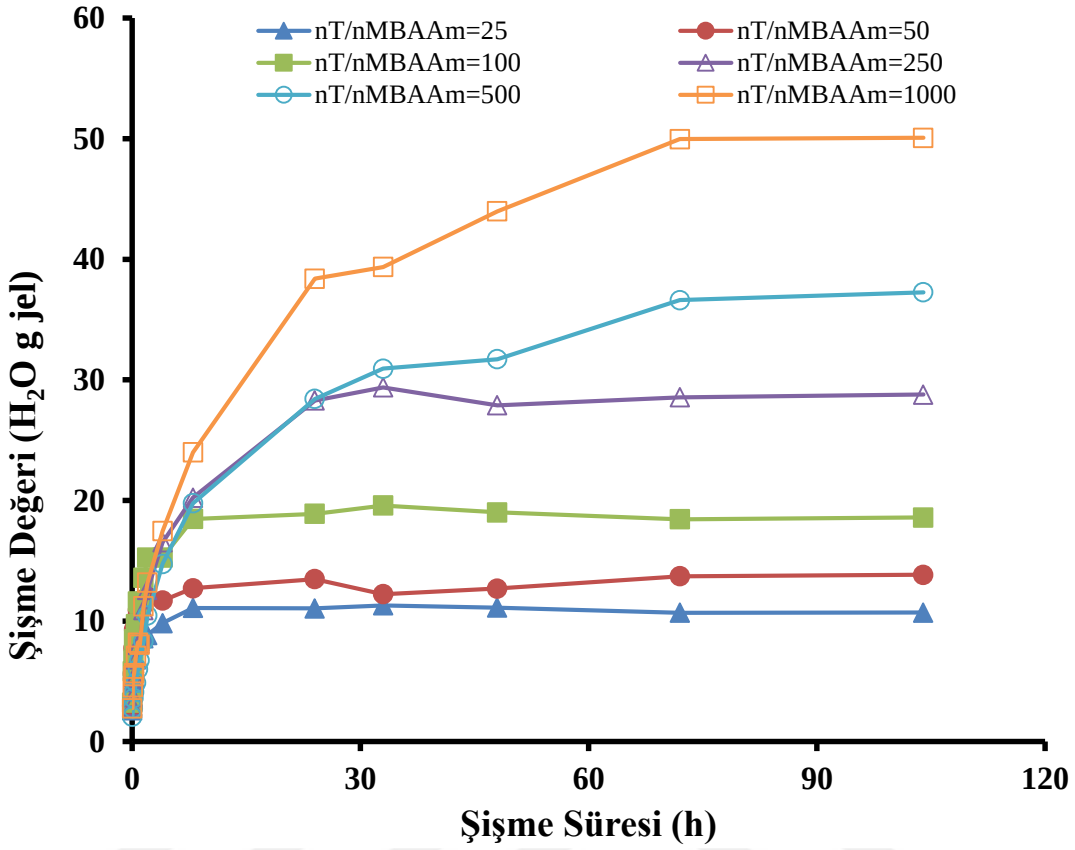
Tablo 4-6: Farklı miktarda MBAA içeren AAm-NIPA-MBAAm hidrojellerinin şişme kinetiği sabitleri.

n_T/n_{MBAAm}	lnk	n	k	R^2
25	-0,34	0,25	0,71	0,99
50	-0,41	0,25	0,66	0,94
100	-0,62	0,33	0,53	0,98
250	-1,06	0,37	0,34	0,97
500	-1,63	0,37	0,20	0,97
1000	-1,69	0,36	0,18	0,95

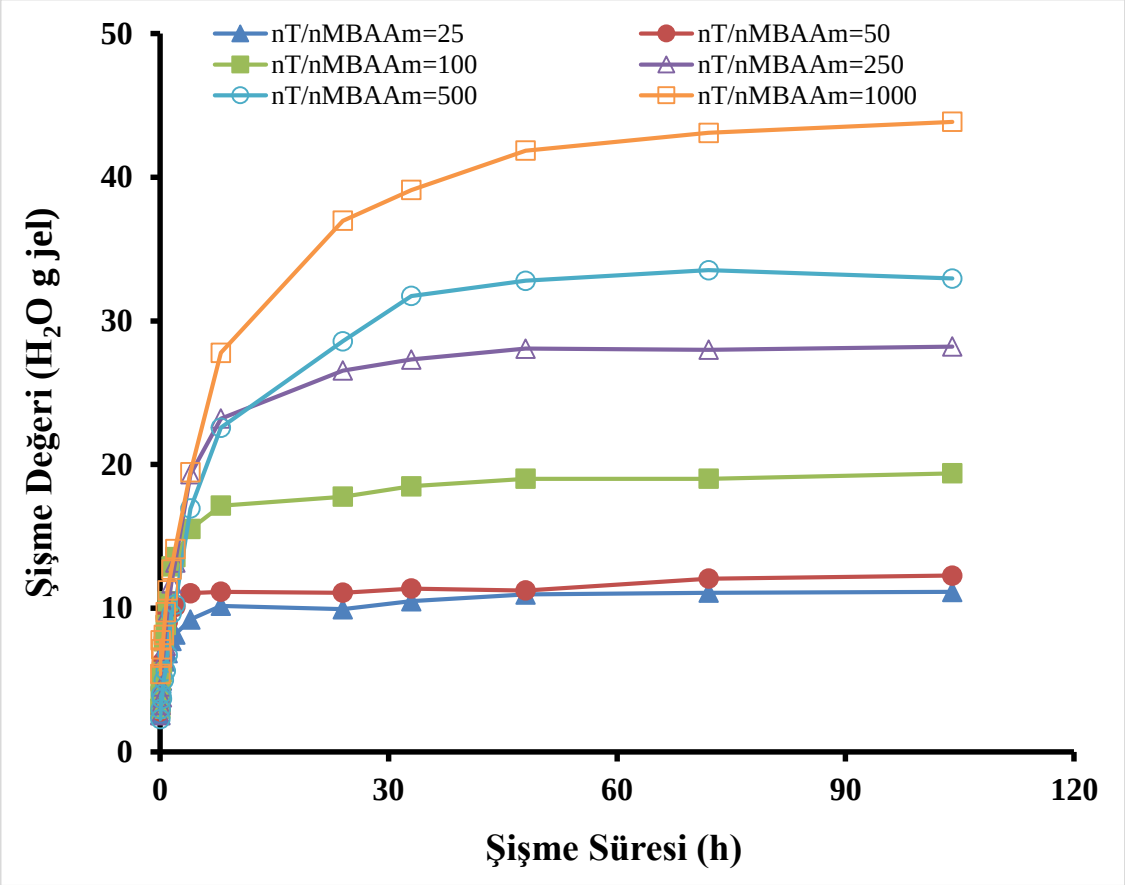
Tablo 4-6'da görüldüldüğü gibi çapraz bağlayıcı miktarının azalması ile n sabitinin değerinin 0,25'den 0,37'ye kadar arttığı, k sabitinin değerinin ise 0,71'den 0,18'e kadar düştüğü görülmüştür. n sabitinin 0,25 - 0,37 arasında değerler olması, 0,5'ten küçük olması şişme kinetiğinin Fickian difüzyonu olduğunu göstermektedir. Çapraz bağlayıcı miktarının düşmesi ile n sabiti değerinin artması jellerin başlangıç şişme hızının arttığını gösterir.

4.1.2.2.AAm-NIPA hidrojellerinin farklı sıcaklıklardaki şişme değerlerinin incelenmesi

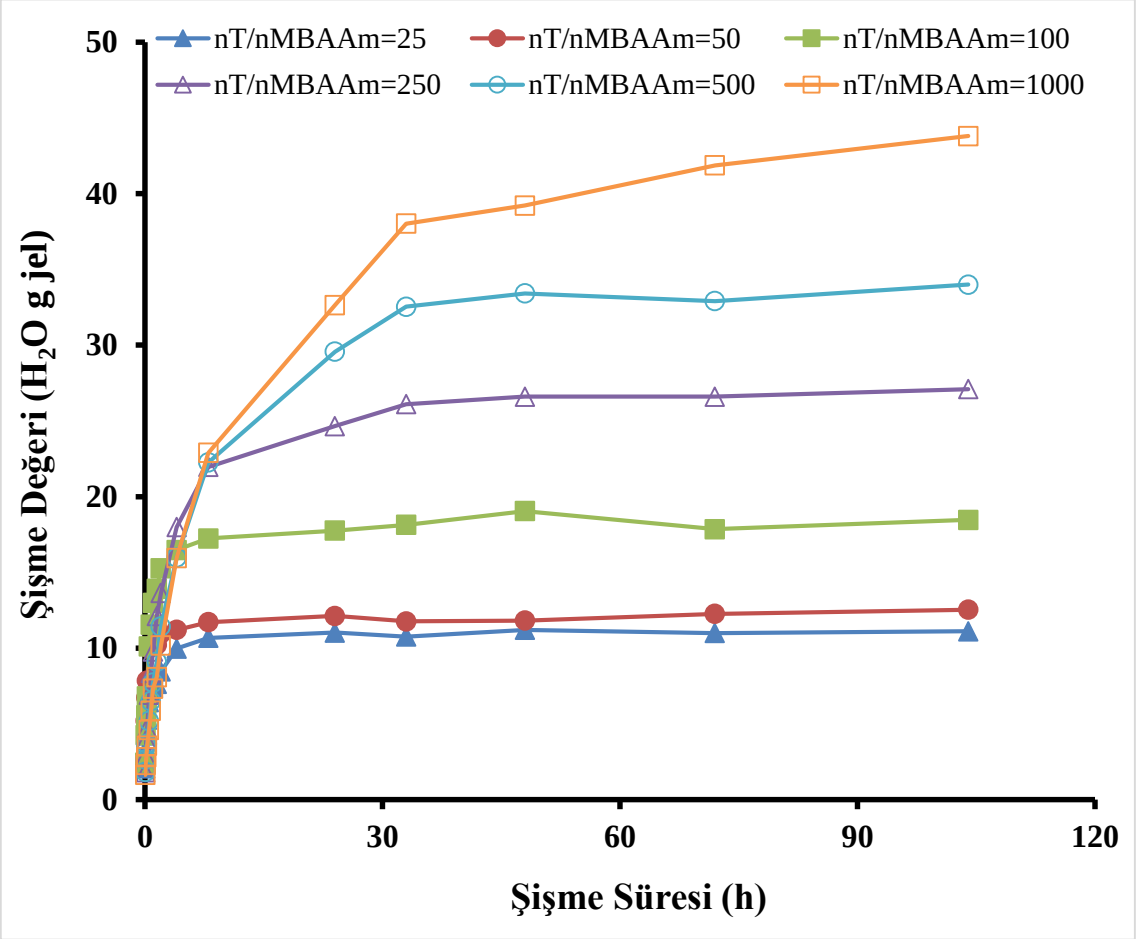
Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen jellerin oda sıcaklığında şişme değerlerine bakmıştık (Şekil 4-10). Şimdi aynı jellerin farklı sıcaklıklarda şişme davranışı inceleyeceğiz. AAm-NIPA hidrojellerinin şişme davranışı üzerine sıcaklığın etkisini incelek için 30 ^{0}C, 40 ^{0}C ve 50 ^{0}C sıcaklıklarda suyun despersiyonu altında zamana bağlı şişme değerleri kaydedilerek grafikler çizilmiştir. 30 ^{0}C'deki absorbladığı su miktarı Şekil 4-12'da, 40 ^{0}C'deki Şekil 4-13'de ve 50 ^{0}C sıcaklıkta zamana bağlı absorpladığı su miktarı Şekil 4-14'de verilmiştir. Bu sıcaklıklardaki şişme değerleri ile oda sıcaklığındaki şişme değerleri karşılaştırılarak yorumlanmışır.



Şekil 4-12: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol varlığında farklı miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin 30 ^{0}C sıcaklıkta zamana göre şişme değerleri.



Şekil 4-13: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol monomerleri ve farklı miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin sabit 40 ^{0}C sıcaklıkta zamana göre şişme değerleri.



Şekil 4-14: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol ve farklı oranlarda metilen biakrilamit çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin 50 ^{0}C sıcaklıkta zamana bağlı şişme eğrisi.

Tablo 4-7: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol ve farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren AAm-NIPA hidrojellerinin farklı sıcaklıklardaki denge şişme değerleri.

n_T/n_{MBAAm}	Denge şişme değerleri (g H_2O/g jel)			
	Oda sıcaklığında (24 ^{0}C)	30 ^{0}C	40 ^{0}C	50 ^{0}C
25	11,57	10,71	11,19	11,11
50	14,87	13,84	12,27	12,54
100	20,44	18,59	19,39	18,46
250	30,67	28,79	28,21	27,10
500	34,76	37,26	32,95	33,99
1000	51,55	50,07	43,86	43,80

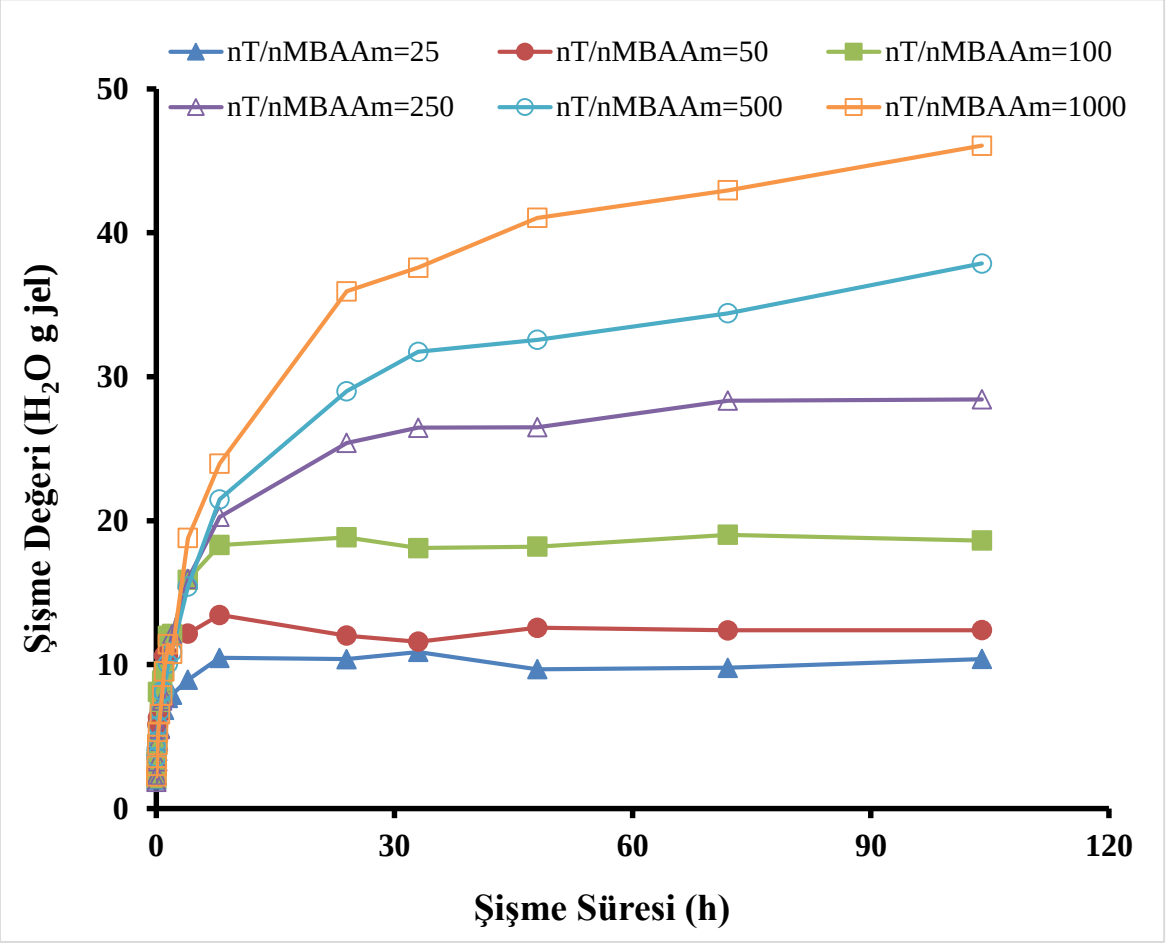
Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-NIPA jellerin 30 ^{0}C, 40 ^{0}C ve 50 ^{0}C sıcaklıklarda şişme değerleri oda sıcaklığında yapılan şişme değerleriyle farklılık göstermiştir. n_{AAm}/n_{MBAAm} oranı yüksek olan, yani MBAAm miktarı az olan jellerde şişme değerlerinin, MBAAm miktarı çok olan jellere oranla daha yüksek olduğu gözlemlendi. Yani sentezlediğimiz AAm-NIPA hidrojellerin 30 ^{0}C, 40 ^{0}C ve 50 ^{0}C sıcaklıklarda çapraz bağlayıcı miktarı ile denge şişme değeri arasında ters ilişkinin olduğu söylenebilir.

Tablo 4-7'de görüldüğü gibi MBAAm miktarı yüksek olan jellerde sıcaklığın artışı ile denge şişme değeri yaklaşık olarak aynı kalmış olsa da, az miktarda çapraz bağlayıcıya sahip hidrojellerin şişme değerleri sıcaklığın artmasıyla belirgin bir şekilde düştüğü görülmüştür. Özellikle 30 ^{0}C sıcaklıktaki şişme değerleri ve denge şişme değerleri, oda sıcaklığındaki (24 ^{0}C) şişme değerleri ve denge değerleriyle hemen hemen aynıdır. Sıcaklı 40 ^{0}C olduğunda ise durum tamamen farklıdır. AAm-NIPA jelleri Şekil 4-13'de görüldüğü gibi 40 ^{0}C sıcaklıkta belirgin bir şekilde şişme değerlerinde düşüş olduğu görülmüştür. Denge şişme değerleri de 40 ^{0}C'de düştüğü görüldü (Tablo 4-7). 50 ^{0}C sıcaklığındaki şişme değerleri ve denge şişme değerleri 40 ^{0}C'deki değerlerle yakın değerler olduğu görülmüştür. Örneğin; n_{AAm}/n_{MBAAm}=1000 olan jel oda sıcaklığında dengeye geldiğinde 51,55g H_2O/g jel absorblarken, bu değer 30 ^{0}C'de 50,07g H_2O/g jel, 40 ^{0}C'de 43,86g H_2O/g jel ve 50 ^{0}C'de ise 51,66g H_2O/g jel olduğu görüldü.

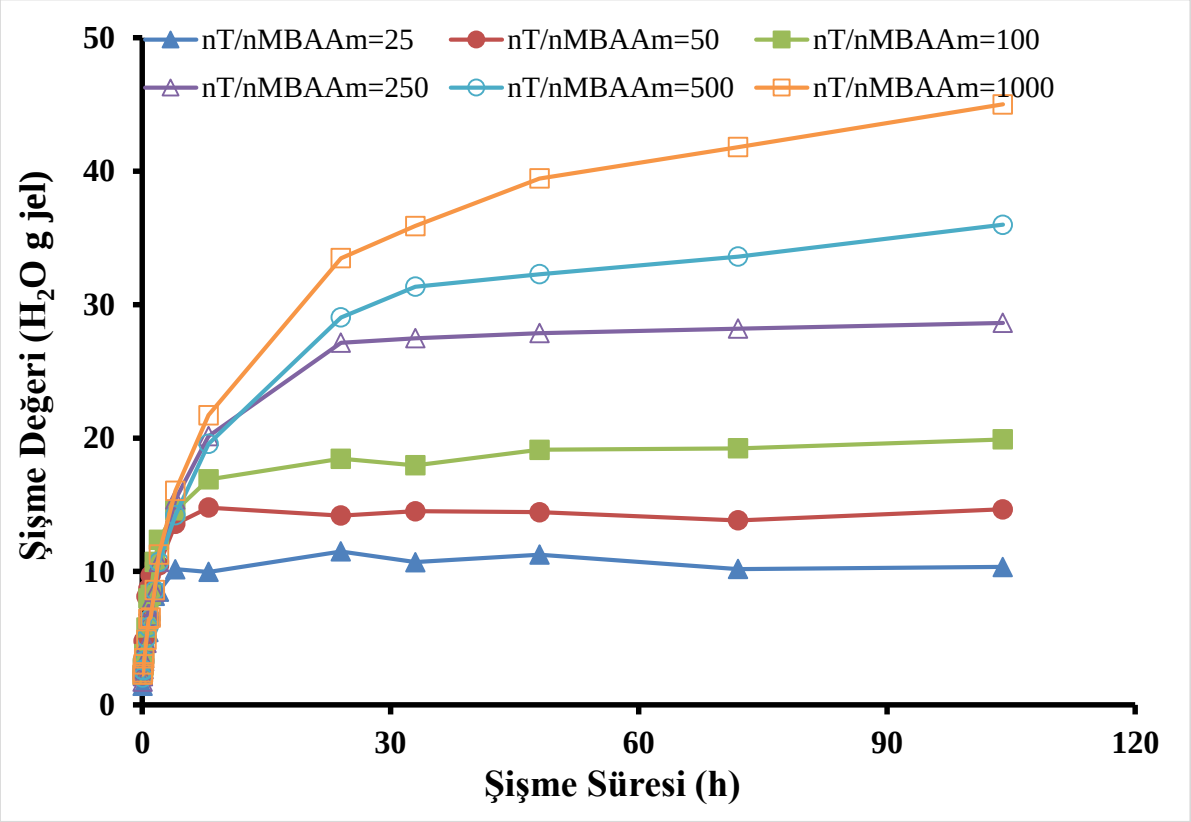
Özetle, sentezlediğimiz AAm-NIPA jelleri 30 ^{0}C ve 40 ^{0}C arasında bir kritik noktada şişme değerleri düşmeye başlıyor. Bunu nedeni akrilamit - N-izopropilakrilamit kopolimerinde N-izopropilakrilamit monomerinin sıcaklığa duyarlı olduğu ve bundan dolayı şişme değerlerinin 30 ^{0}C'de oda sıcaklığındaki değerlerle benzer sonuçlar verirken ve 40 ^{0}C' yapılan ölçümlerde şişme değerlerinde bir düşüş olduğu sonucuna varılmıştır.

4.1.2.3.AAm-NIPA hidrojellerinin NaCl tuz çözeltisindeki şişme davranışı

AAm-NIPA hidrojelleri 0,05 M ve 0,10 M NaCl tuz çözeltilerindeki şişme karakterizasyonu incelendi. Zamanla bağlı şişme değerleri ve dengeye geldiklerindeki maksimum şişme değerleri saf suda yapılan çaşışmamızdaki değerlerle karşılartırılarak yorumlandı.



Şekil 4-15: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol varlığında farklı miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin oda sıcaklığında 0,05 M NaCl sulu tuz çözeltisinde zamana bağlı şişme değerleri.



Şekil 4-16: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol monomerleri, faklı oranlarda MBAAm çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen hidrojellerin oda sıcaklığında 0,10M NaCl sulu tuz çözeltisinde zamana bağlı şişme eğrileri.

Tablo 4-8: n_{AAm} = 0,06 mol, n_{NIPA}= 0,015mol. n_{AAm}/n_{MBAAm} oranı 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 olan hidrojellerin oda sıcaklığında saf suda, 0,05 M NaCl ve 0,10 M NaCl çözeltilerinde 1 g jelin maksimum absorbladığı çözelti miktarı.

n_T/n_{MBAAm}	Denge şişme değerleri (g H_2O/g jel)		
	Saf su	0,05M NaCl	0,10M NaCl
25	11,57	10,40	10,34
50	14,87	12,39	14,66
100	20,44	18,63	19,90
250	30,67	28,43	28,63
500	34,76	37,87	35,98
1000	51,55	46,05	44,99

AAm-NIPA hidrojellerinin belirli tuz konsantrasyonlarda NaCl çözeltisinde şişme davranışı incelendi. Şekil 4-15'de 0,05 M NaCl çözeltide, Şekil 4-16'da ise 0,10 M NaCl çözeltisinde oda sıcaklığında şişme değerleri ve eğrileri verilmiştir. 0,05 M NaCl çözeltisindeki şişme değerleri saf sudaki zamanla şişme değerlerinden düşük olduğu görüldü. 0,10 M NaCl çözeltisindeki şişme değerleri daha da düşük gözlemlenmiştir. Denge şişme değerleri arasında da aynı ilişki görülmüştür. Tuz çözeltilerinde şişme değerlerinin ve dengeye geldikten sonraki maksimum şişme değerlerinin düşük gözlenmesinin nedeni tuzun su ile polimer zincirindeki hidrojenler ile hidrojen bağı oluşmasını engellemesidir. Tuz hidrojen bağı kırar ve daha az hidrojen bağı oluştuğundan jel daha düşük miktarda su absorbe eder.

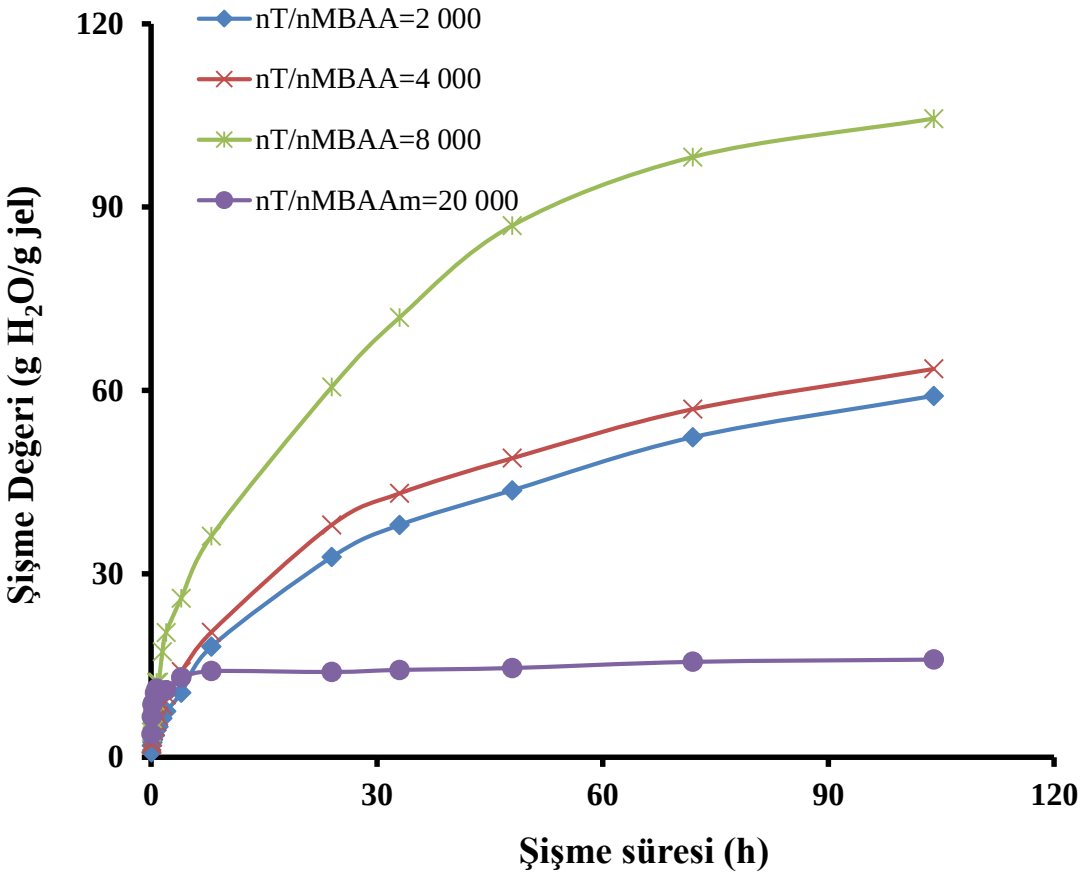
Düşük miktarlarda metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcısı varlığında akrilamit-N-izopropilakrilamit (AAm-NIPA) hidrojeli sentezi oda sıcaklığında yapıldı. n_{AAm}/n_{MBAAm} oranı 2 bin, 4 bin, 8 bin ve 20 bin olarak sentezlenen hidrojeller 20 dakika ile 30 dakika arasında jelleştiği görüldü. Çapraz bağlayıcı miktarının azalmasıyla çok daha şeffef, yumşak ve elastik yapıda jeller oluştu.



Şekil 4-17: n_{AAm}=0,06 mol, n_{NIPA}=0,015 mol varlığında, soldan daga doğru n_T/n_{MBAAm}=2 bin, 4 bin, 8 bin, 20 bin olan hidrojellerin jelleşip 1 hafta saf suda bekletildikten sonraki görüntüsü.

n_T/n_{MBAAm} oranını 8 bin olan jel yapışkan, renksiz, su içinde belli olmayan, çok elastik ve dolayısıyla koparmak veya bölmek zordur. Yumşak olduğundan dolayı üçboyutlu şeklini korumuyor. n_T/n_{MBAAm} oranını 20 bin yaptığımızda Şekil 4-17'de gördüğümüz gibi tam olarak

jel yapısı olmadığı, renksiz, yapışkan, eslastik olmayan ve birazda akışkana benzer bir yapıda olduğu görüldü.



Şekil 4-18: n_{AAm} = 0,060 mol, n_{NIPA}=0,015 mol akrilamit monomeri ve düşük miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcısı varlığında sentezlenen hidrojellerin zamana bağlı şişme değerleri.

Şekil 4-17'deki jellerin oda sıcaklığındaki denge şişme değerleri sırasıyla 70,02g H_2O/g jel, 72,31 g H_2O/g jel, 115,47 g H_2O/g jel ve 16,14 g H_2O/g jel'dir. Şekil 4-18'de görüldüğü gibi şişme değerleri çapraz bağlayıcı miktarı yüksek olan jellere oranla çok daha yüksek olmakla birlikte n_T/n_{MBAAm}=20 000 olan jelin şişme değerleri çok düşük olduğunu görmekteyiz. Ayrıca oran 20 bin iken jelin mekanik özellikleri de diğer jellerden farklıdır. Yani akışkan ve şeklini korumayan yapıya sahiptir. Bu sonuçlardan yola çıkarak n_T/n_{MBAAm} oranı arttırdıkça şişme değerleri artarak devam ediyor ve oran 8 bin'den yüksek maksimum bir noktadan sonra çapraz bağlayıcı aşırı az olduğundan dolayı homojen bir jelleşme görülmez.

4.1.3. Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarda AAm-HEMA hidrojellerinin şişme davranışının incelenmesi

Ce(IV) başlatıcı sistemi kullanılarak akrilamit - 2-hidroksietil metakrilat kopolimerizasyonu sonucu AAm-HEMA hidrojelleri sentezlendi. Akrilamit ile 2-hidroksietil metakrilat oranı n_{AAm}/n_{HEMA} = 4 olarak alındı. Burda "nT" 2-hidroksietil metakrilat ve akrilamit toplam miktarı mol cinsinden verilmiştir ve toplamı 0,075 mol'dur. AAm-HEMA hidrojellerinde 2-hidroksietil metakrilat 0,015 mol, akrilamit 0,060 mol, merkaptusüksinik asit, etilendiamintetraasetik asit tetrasodyum tuzu ($EDTANa_4$) sabit tutulmuştur. Farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı N,N' metilen bisakrilamit kullanılarak sentezi yapılan jellerin zamana bağlı olarak şişme davranışı üzerinde çapraz bağlayıcı etkisi incelenmiştir.

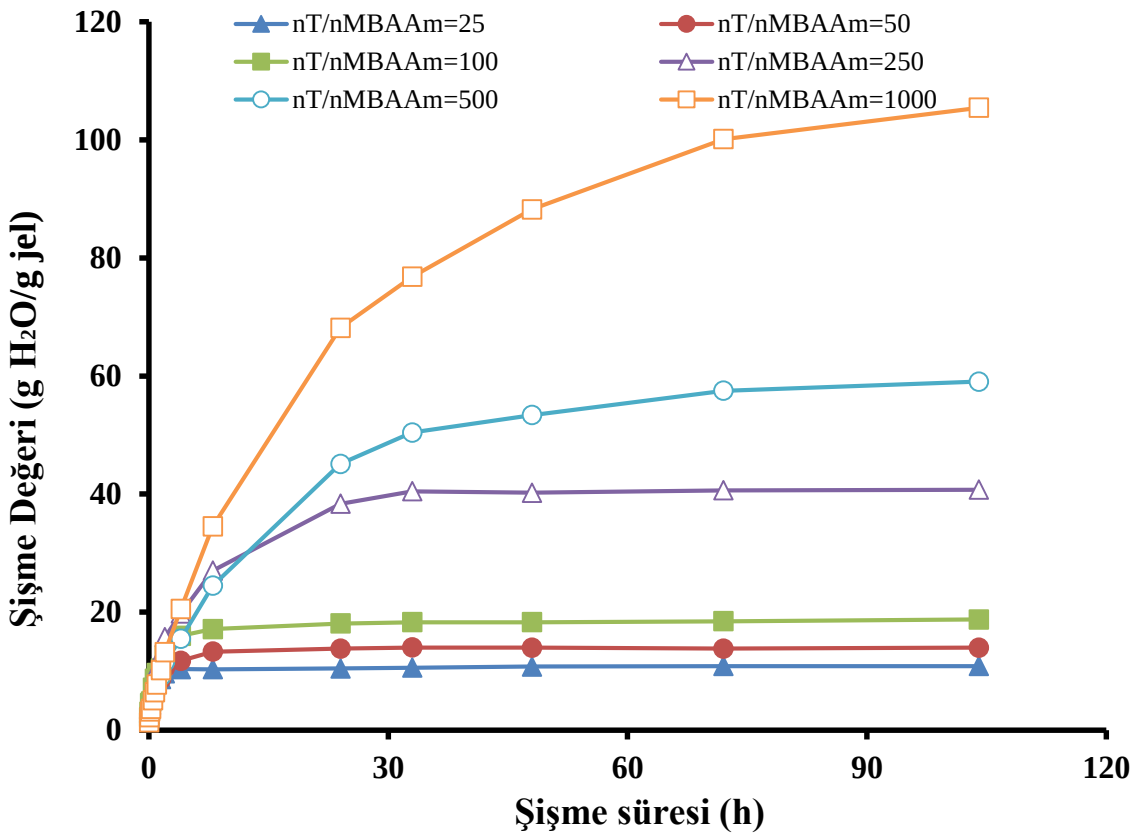


Şekil 4-19: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. Çapraz bağlayıcı oranı soldan daga doğru n_T/n_{MBAAm}=25, 50, 100, 250, 1000 olan hidrojellerin jelleştikten sonraki görüntüsü.

Şekil 4-19'da farklı oranlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-HEMA hidrojellerinin görüntülerini görmekteyiz. n_T/n_{MBAAm}=25 olan jel çapraz bağlayıcı konsantrasyonu çok fazla olduğundan koyu renkli, kırılgan, elastik olmayan yapıda bir jel oluştu. Hidrojel sentezinde N,N'-metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcısı miktarı fazla olduğunda kırılgan yapıda görülürken, çapraz bağlayıcı miktarı azalmasıyla şeffaflaştığını, renginin açıldığını ve elastikliğimin arttığı görüldü.

4.1.3.1.AAm-HEMA hidrojellerinin şişme parametreleri üzerine çapraz bağlayıcı miktarının etkisi

Akrilamit ve 2-hidroksi etil metakrilat monomerleri varlığında sentezlenen jellerin şişme değerlerinin zamanla arttığı ve belli bir süre sonra sabitlendiği, yani denge değerine ulaştığı görülmüştür (Şekil 4-20). Çapraz bağlayıcı miktarı yüksek olan jellerin dengeye ulaşması kısa sürede olurken, çapraz bağlayıcısı az olan jellerin ise denge değerine ulaşması fazla süre aldığı gözlemlendi.



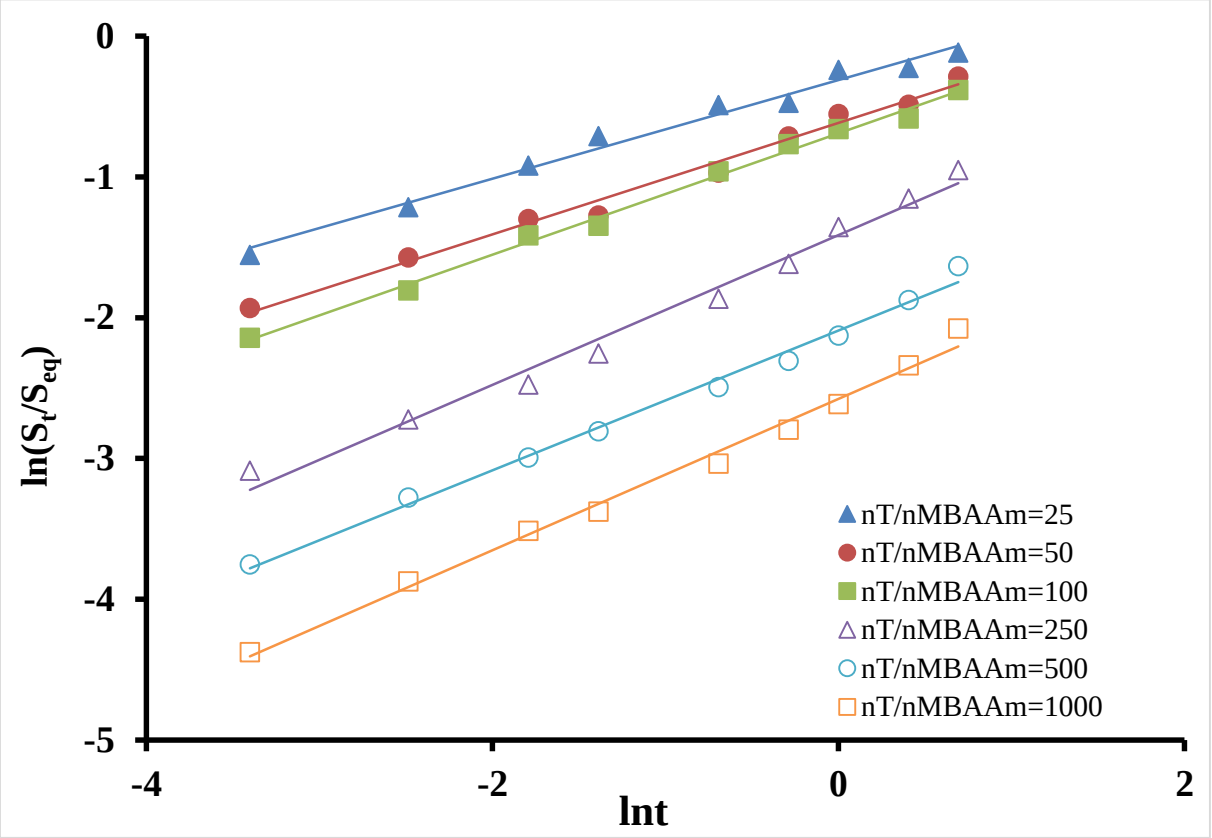
Şekil 4-20: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. Farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ilave edilerek sentezi yapılan AAm-HEMA hidrojellerinin çapraz bağlayıcı oranının değişmesiyle şişme davranışına etkisi.

Tablo 4-9: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 monomerlerinin polimerizasyonu sonucu sentezlenen hidrojellerin farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içermesi jellerin denge şişme değerlerinin üzerinde etkisi.

nT/n_{MBAAm}	$n_{MBAAm\ (mol)}$	MBAAm(g)	Denge şişme değeri (g H_20/g jel)
25	$30x10^{-4}$	0,4672	**10,84**
50	$15x10^{-4}$	0,2336	**13,97**
100	$7,5x10^{-4}$	0,1168	**18,74**
250	$3x10^{-4}$	0,0467	**40,73**
500	$1,5x10^{-4}$	0,0234	**59,04**
1000	$0,75x10^{-4}$	0,0117	**105,44**

Şekil 4-20'de akrilamit - 2-hidroksietil metakrilat (AAm-HEMA) hidrojellerinin zamanla şişme değerleri eğrisi, Tablo 4-9'da denge şişme değerleri verilmiştir. Buna göre çapraz bağlayıcı N,N' metilen bisakrilamit miktarı yüksek olarak sentezlenen hidrojellerin zamana bağlı şişme değerlerinin çapraz bağlayıcı miktarı düşük olan jellere göre daha az olduğu görülmüştür.

Benzer şekilde 1g jelin maksimim absorbladığı su miktarı da çapraz bağlayıcı miktarına bağlıdır. MBAAm çapraz bağlayıcı miktarının az olduğu jellerin 1g'ının absorbladığı su miktarı çapraz bağlayıcı miktarının yüksek olduğu jellere oranla yüksek olduğu görülmiştür. nT/nMBAAm oranı 25 olan jelin denge şişme değeri 11,57 g H_2O/g jel, bu oran 500 olduğunda 59,44g H_2O/g jel ve 1000 olduğunda ise 105,44 g H_2O/g jel değerine ulaştığı görüldü. Özellikle toplam monomerlerin çapraz bağlayıcıya oranı n_T/n_{MBAAm}=1000 olarak sentezlenen jel şişme değerlerinin açık bir farkla yükseldiği görüldü.



Şekil 4-21: Farklı miktarda MBAA içeren AAm-HEMA hidrojellerinin şişme kinetik değerleri.

Tablo 4-10: Farklı miktarda MBAA içeren AAm-HEMA hidrojellerinin şişme kinetiği sabitleri.

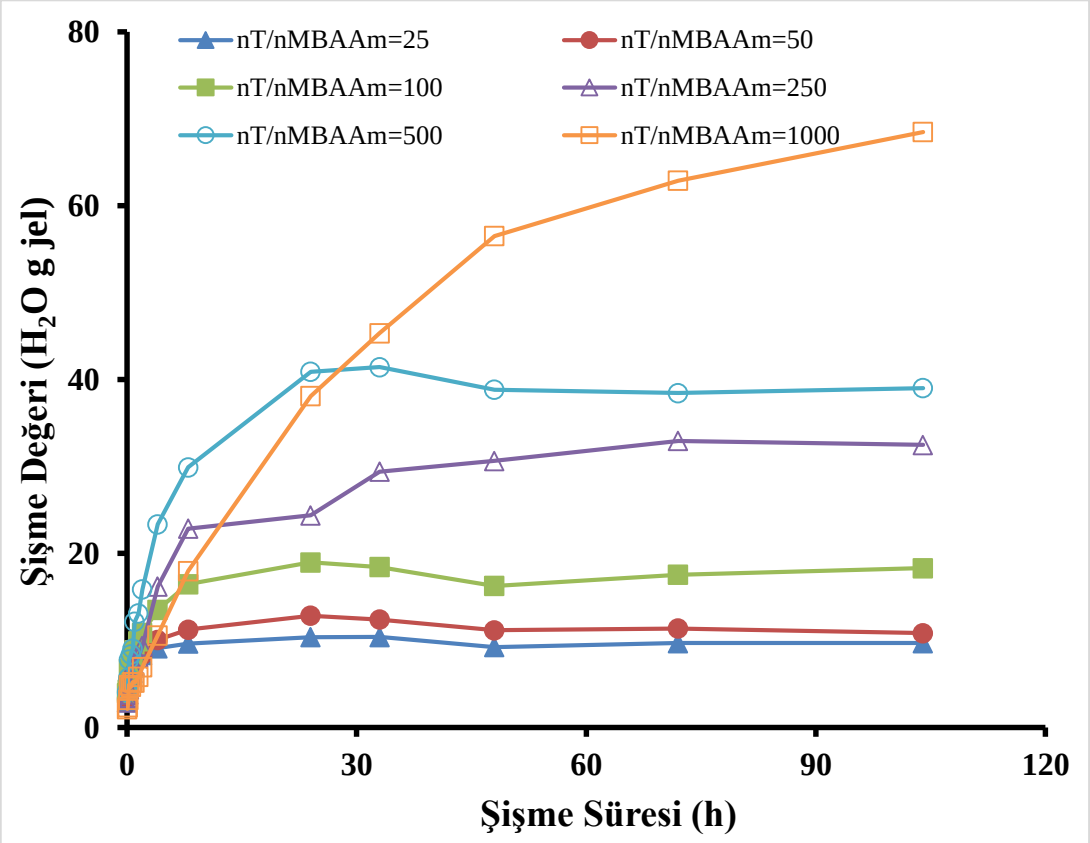
n_T/n_{MBAAm}	lnk	n	k	R^2
25	-0,31	0,35	0,73	0,98
50	-0,62	0,40	0,54	0,99
100	-0,69	0,43	0,51	0,99
250	-1,41	0,52	0,24	0,99
500	-2,09	0,50	0,12	0,99
1000	-2,58	0,53	0,07	0,99

Şekil 4-21'de farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında sentezlenen AAm-HEMA hidrojellerinin suda şişme difüzyon kinetiği difüzyon kinetik bağıntısı kullanılarak incelendi ve n ve k sabitleri, R^2 değerleri bulunarak Tablo 4-10'da verilmiştir. AAm-HEMA hidrojellerinde AAm ve AAm-NIPA hidrojellerinde olduğu gibi MBAAm çapraz bağlayıcı

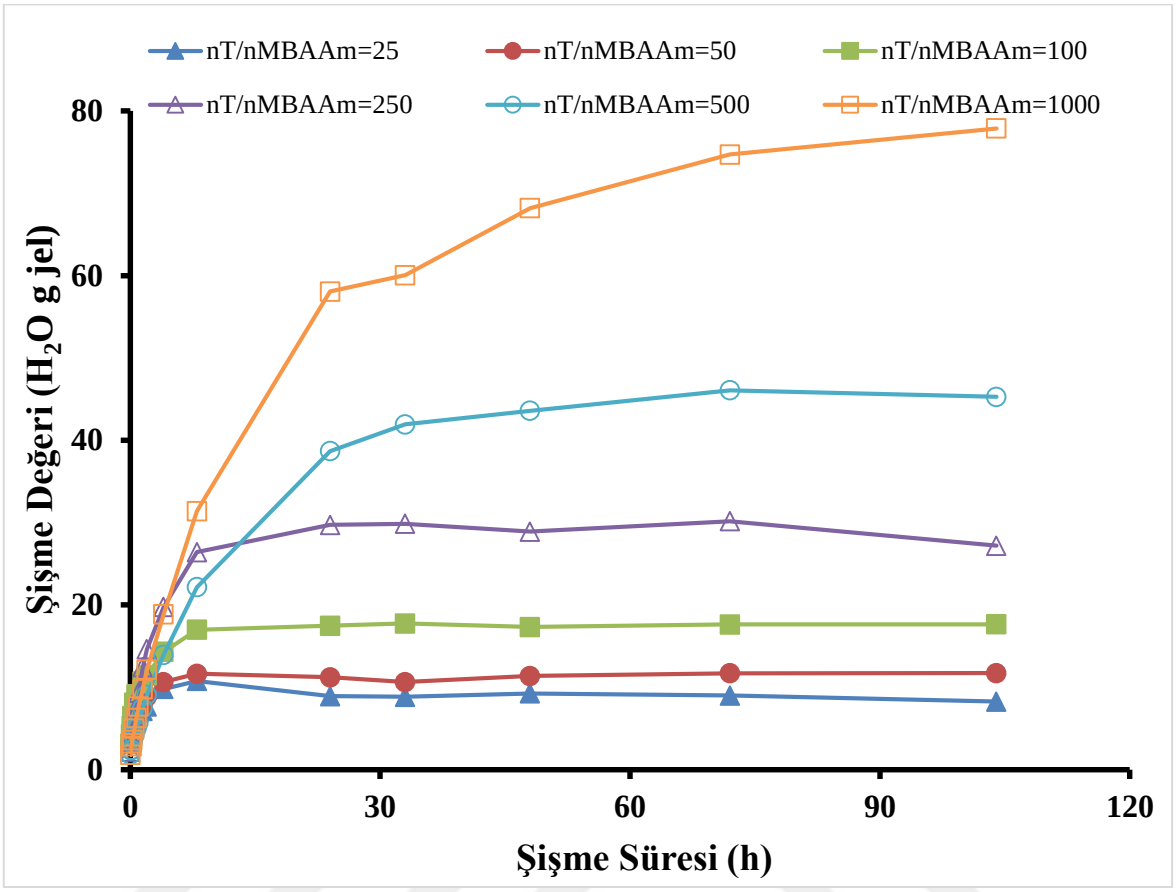
miktarı azaldıkça n sabiti değerleri 0,35'den 0,53'e doğru arttığı görüldü ve dolaısıyla metilen bis(akrilamit) çapraz bağlayıcısı miktarının azalmasıyla hidrojellerin başlangıçtaki şişme hızının arttığını gösterir. Ve ayrıca n değerleri 0,35-0,53 arasında olması Fickian tipi difüzyon olduğu kanıtıdır.

4.1.3.2.Sentezlenen AAm-HEMA hidrojellerinin farklı sıcaklıklardaki şişme davranışları

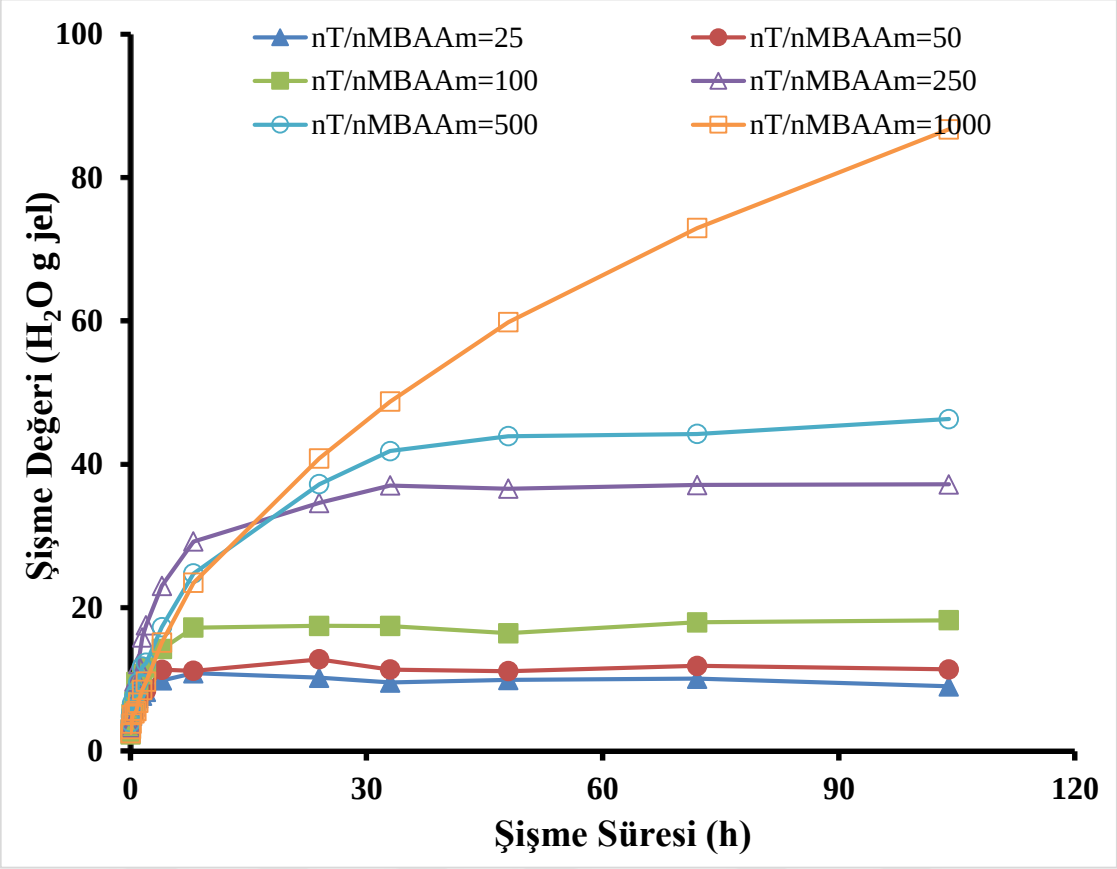
Farklı oranlarda metilen bis(akrilamit) çapraz bağlayıcı ekleyerek sentezlediğimiz AAm-HEMA hidrojelleri üzerine sıcaklığın etkisini anlayabilmek için 30 ^{0}C, 40 ^{0}C ve 50 ^{0}C sıcaklıklardaki şişme özelliklerine bakıldı.



Şekil 4-22: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. Farklı miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-HEMA hidrojellerinin 30 ^{0}C sıcaklıktaki şişme değerleri.



Şekil 4-23: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. AAm-HEMA hidrojellerinin sabit 40 ^{0}C sıcaklıkta çapraz bağlayıcı oranının şişme davranışı üzerine etkisi.



Şekil 4-24: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. 50 ^{0}C sıcaklıkta farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ilave edilerek sentezi yapılan AAm-HEMA hidrojellerinin şişme değerleri.

Tablo 4-11: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol ve farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren AAm-HEMA hidrojellerinin 30 ^{0}C, 40 ^{0}C, 50 ^{0}C ve oda sıcaklıklarındaki farklı sıcaklıklardaki denge şişme değerleri.

n_T/n_{MBAAm}	Denge şişme değerleri (g H_2O/g jel)			
	Oda sıcaklığında (24 ^{0}C)	30 ^{0}C	40 ^{0}C	50 ^{0}C
25	10,84	9,69	8,26	9,03
50	13,97	10,84	11,73	11,41
100	18,74	18,31	17,65	18,26
250	40,73	32,49	27,20	37,22
500	59,04	39,02	45,27	46,31
1000	105,44	70,49	79,89	90,73

AAm-HEMA hidrojellerin sabit 30 ^{0}C sıcaklıkta zamanla absorpladığı su miktarı Şekil 4-22'de, 40 ^{0}C'deki değerler Şekil 4-23 ve 50 ^{0}C'deki şişme değerleri Şekil 4-24'de verildi.

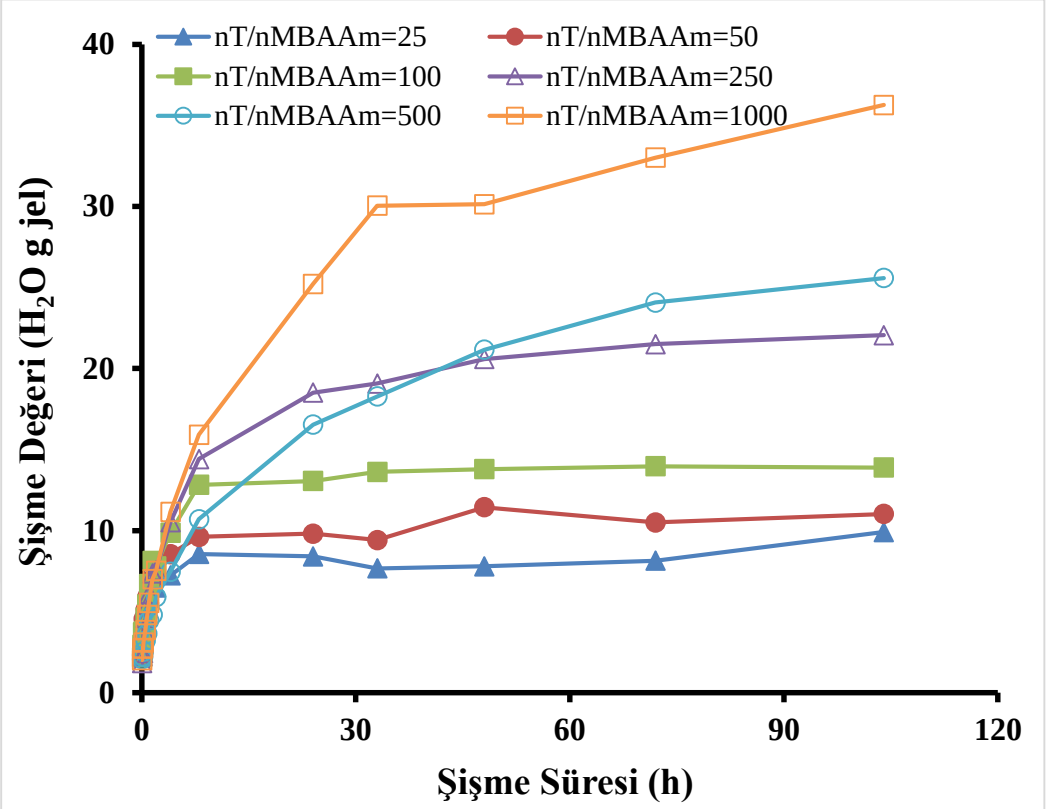
Ce(IV) başlatıcı sistemiyle oda sıcaklığında sentezlediğimiz AAm-HEMA jellerini 30 ^{0}C, 40 ^{0}C ve 50 ^{0}C sıcaklıklarda şişme değerleri oda sıcaklığında yapılan şişme değerleriyle bazı farklılıklar göstermiştir. AAm-HEMA hidrojelleri 30 ^{0}C ve 40 ^{0}C sıcaklıklarında yapılan şişme değerlerinde oda sıcaklığındaki değerlerden düşük olduğu, özellikle çapraz bağlayıcı miktarı az olan jellerde belirgin bir şekilde görüşmüştür. Çapraz bağlayıcı miktarı yüksek olan hidrojellerin farklı sıcaklıklardaki şişme değerlerinin bir birine yakın değerler olduğu görüldü. Şişme değerlerinde çok fazla değişikliğin olmamasının nedeni çapraz bağlayıcı konsantrasyonu yüksek olan polimerlerin düzensiz ağ yapılara sahip hidrojeller olmaları şeklinden yorumlandı.

50 ^{0}C'deki değerler ise yine oda sıcaklığı değerlerinden düşük ama 30 ^{0}C ve 40 ^{0}C sıcaklığındaki değerlerden daha yüksek olduğu görüldü. Denge şişme değerleri de Tablo 4-11'de görüldüğü gibi şişme zamana bağlı şişme değerlerine benzer sonuçların olduğu söylenebilir. Çünkü jellerin hemen hemen hepsi 104 saatte denge şişme değerlerine ulaşmış olduğundan, denge şişme değerleri içinde benzer yorum yapabiliriz.

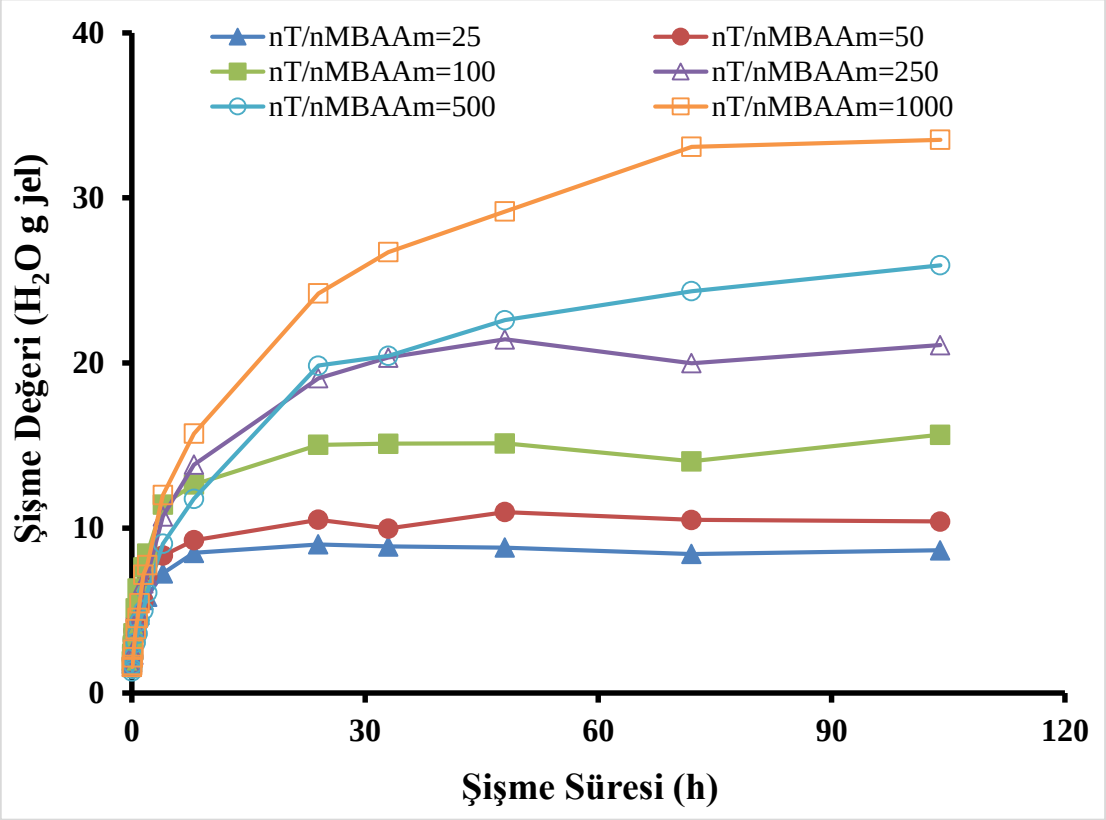
Ce(IV) redoks başlatıcı sistemde sentezlenen AAm-HEMA hidrojelleri sıcaklığa duyarlı olduğu ve sıcaklığın artması ile şişme değerlerinin düştüğü görüldü.

4.1.3.3.AAm-HEMA hidrojellerinin tuz çözeltisindeki davranışı

Oda sıcaklığında çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-HEMA hidrojellerinin NaCl tuz çözeltisindeki davranışlarını öğrenmek amacı ile 0,05M ve 0,10M NaCl çözelitilerindeki şişme özellikleri incelendi. Zamanla şişme değerleri kaydedilerek grafikleri çizildi. 0,05M tuz konsantrasyonundaki şişme grafiği Şekil 4-25 ve 0,10M konsantrasyondaki grafiği ise Şekil 4-26'da görmekteyiz. NaCl tuz çözeltilerindeki maksimum şişme değerleri de kaydedilerek Tablo 4-12'de saf sudaki maksimum şişme değerleri ile mukayese edildi.



Şekil 4-25: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. Farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-HEMA hidrojellerinin 0,05 M NaCl çözeltisinde zamana bağlı şişme değerleri.



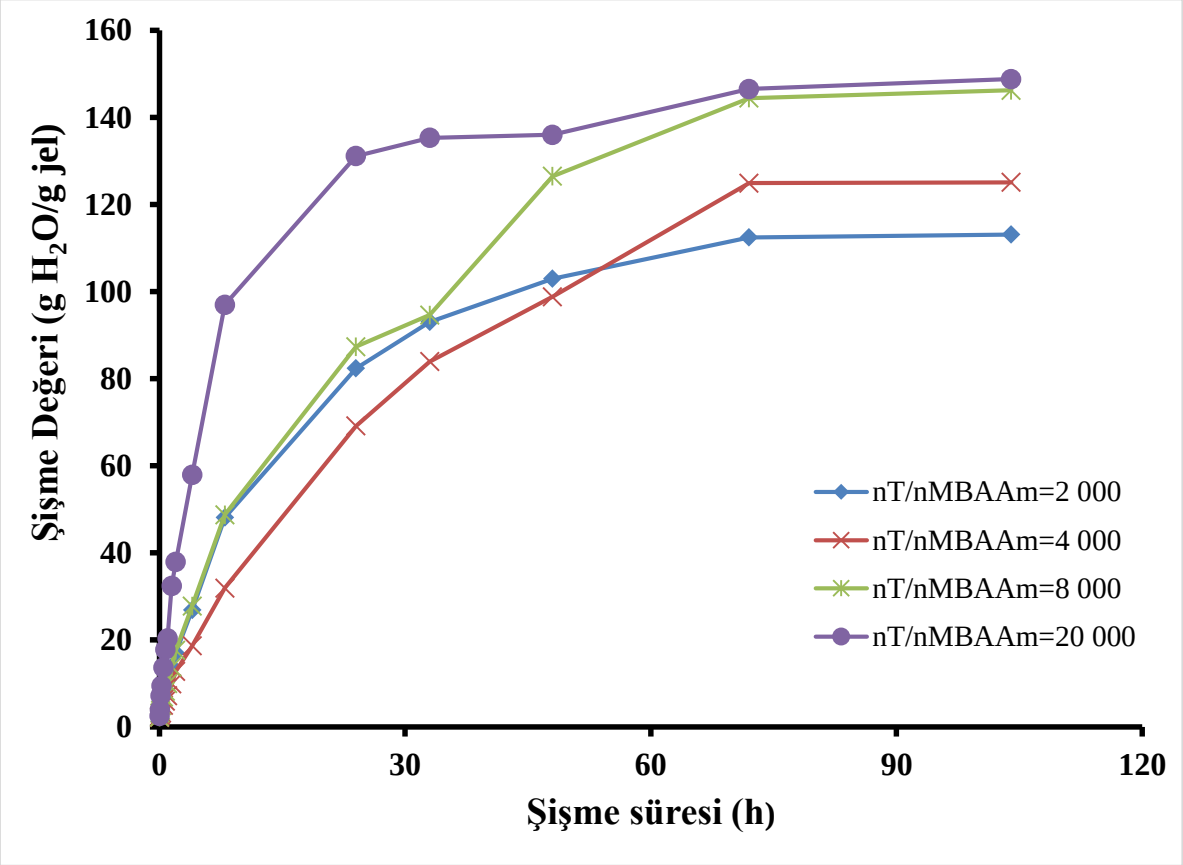
Şekil 4-26: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. Farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-HEMA hidrojellerinin 0,10 M NaCl çözeltisinde zamana bağlı şişme değerleri.

Tablo 4-12: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. nT/nMBAAm oranı 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 olan hidrojellerin 0,05M ve 0,10M NaCl çözeltisindeki denge şişme değerleri.

n_T/n_{MBAAm}	Denge şişme değerleri (g H_2O/g jel)		
	Saf su	0,05M NaCl	0,10M NaCl
25	10,84	9,91	8,65
50	13,97	11,03	10,40
100	18,74	13,90	15,65
250	40,73	22,05	21,08
500	59,04	25,58	25,92
1000	105,44	36,25	33,52

AAm-HEMA hidrojellerinin 0,05M ve 0,10M NaCl tuz çözeltisinde şişme davranışı incelendi. Şekil 4-25'de 0,05M NaCl çözeltide, Şekil 4-26'da ise 0,10M NaCl çözeltisinde oda sıcaklığında şişme değerleri ve eğrileri verilmiştir. 0,05M ve 0,10M NaCl çözeltisindeki şişme değerleri saf sudaki değerlerden çok düşük olduğu, NaCl konsantrasyonunu artında şişme değerleri daha da düştüğü gözlemlendi. Tuz konsantrasyonun artmasıyla hidrojelin içindeki hidrojen bağlarının oluşmasını engeller ve az şişme göstermektedir.

Düşük konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcısı varlığında akrilamit ve 2-hidroksietil metakrilat (AAm-HEMA) hidrojelleri sentezi oda sıcaklığında yapıldı. n_{AAm}/n_{MBAAm} oranı 2 bin, 4 bin, 8 bin ve 20 bin olarak sentezlenen hidrojeller 2-3 saat arasında jelleştiği görüldü. Çapraz bağlayıcı miktarının azalmasıyla çok daha şeffef, yumşak ve elastik yapıda jeller oluştu. Bu jellerde beyazımsı bir renk görüldü.



Şekil 4-27: n_{AAm}=0,06 mol, n_{HEMA}=0,015 mol. Düşük miktarlarda çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-HEMA hidrojellerinin oda sıcaklığında saf sudaki şişme değerleri.

Şekil 4-27'de zamana bağlı şişme değerleri verilen, düşük çapraz bağlayıcı miktarı varlığında sentezlenen AAm-HEMA hidrojellerinin oda sıcaklığındaki denge şişme değerleri sırasıyla 113,14g H_2O/g jel, 125,13 g H_2O/g jel, 146,26 g H_2O/g jel ve 148,82 g H_2O/g jel olduğu görülmüştür.

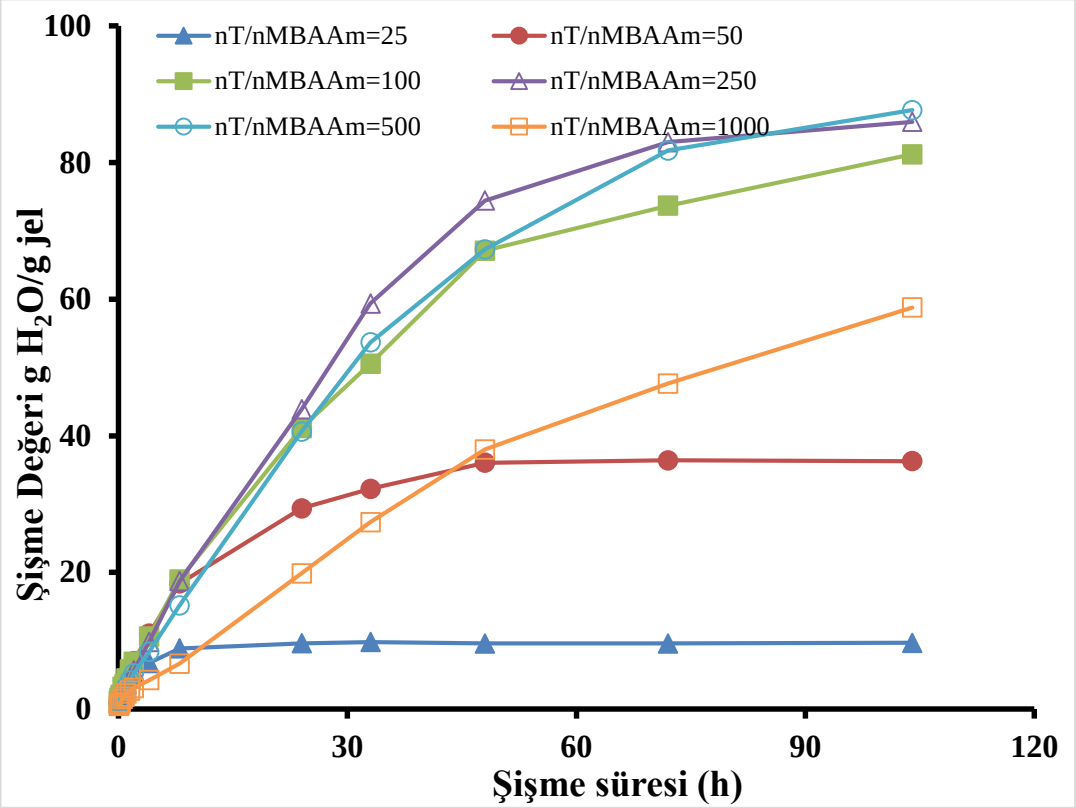
Şekil 4-27'de görüldüğü gibi şişme değerleri çapraz bağlayıcı miktarı yüksek olan jellerle kıyasladığımızda düşük miktarlarda MBAAm varlığında sentezlenen jeller çok daha yüksek su absorblama kapasitesine sahip olduğu görüldü. Ayrıca, AAm-NIPA ve AAm jellerinin tersine n_T/n_{MBAAm} oranı 20 bin iken jelin mekanik özellikleri de diğer jellerden benzerlik gösterdiği ve şişme değerleri de n_T/n_{MBAAm} = 8 bin olan jele çok yakın olduğu görülmüştür.

4.1.4. AAm, NIPA ve HEMA monomerlerinin farklı MBAAm çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarda sentezlenen hidrojellerin şişme davranışının incelenmesi

Ce(IV) başlatıcı sistemi kullanılarak N-izopropilakrilamit, 2-hidroksietil metakrilat ve akrilamit monomerleri kopolimerizasyonu sonucu AAm-NIPA-HEMA hidrojelleri sentezlendi. Akrilamit'in N-izopropilakrilamit ve 2-hidroksietil metakrilata oranı n_{AAm}/n_{NIPAm}= 3, n_{AAm}/n_{HEMA}= 3 olarak alındı. Toplam monomerlerin mol miktarı n_T= 0,075 mol olarak sabit tutuldu. AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinde N-izopropilakrilamit 0,015 mol, 2-hidroksietil metakrilat 0,015 mol, akrilamit 0,045 mol, merkaptusüksinik asit, etilendiamintetraasetik asit tetrasodyum tuzu ($EDTANa_4$) sabit tutulmuştur.

4.1.4.1.Oda sıcaklığında AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin şişme davranışları

Farklı n_T/n_{MBAAm} oranlarında N,N' metilen bisakrilamit kullanılarak sentezi yapılan jellerin zamana bağlı şişme davranışı üzerinde çapraz bağlayıcı etkisi incelenmiştir.



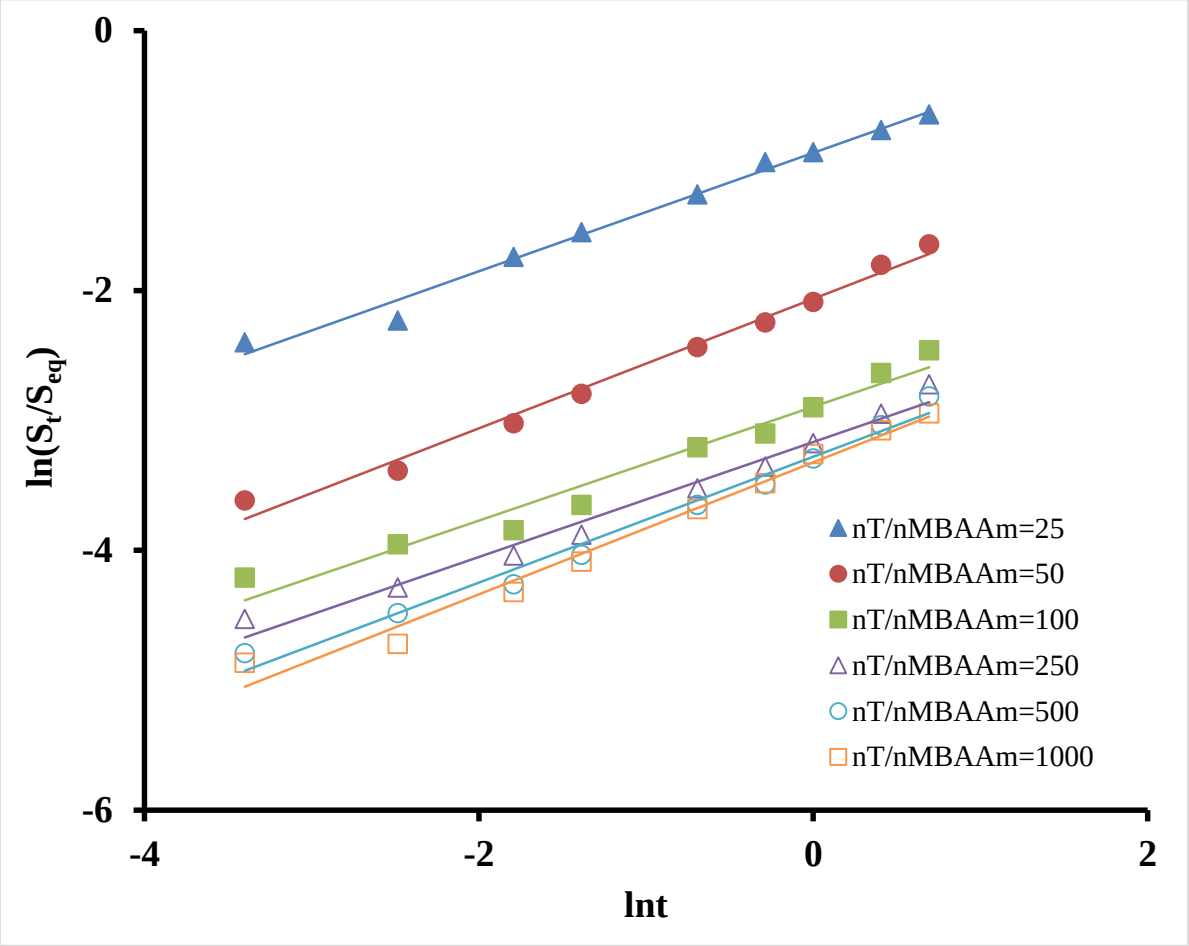
Şekil 4-28: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol varlığında farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ilave edilerek sentezi yapılan AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin çapraz bağlayıcı oranının değişmesiyle şişme davranışına etkisi.

Tablo 4-13: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol, monomerlerinin polimerizasyonu sonucu sentezlenen hidrojellerin farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içermesi jellerin denge şişme değerlerinin üzerinde etkisi.

n_T/n_{MBAAm}	n_{MBAAm} (mol)	MBAAm (g)	Denge şişme değeri (g H_20/g jel)
25	$30x10^{-4}$	0,4672	**9,70**
50	$15x10^{-4}$	0,2336	**36,29**
100	$7,5x10^{-4}$	0,1168	**81,20**
250	$3x10^{-4}$	0,0467	**85,97**
500	$1,5x10^{-4}$	0,0234	**87,67**
1000	$0,75x10^{-4}$	0,0117	**58,78**

Akrilamit - N-izopropilakrilamit - 2-hidroksietil metakrilat (AAm-NIPA-HEMA) hidrojellerinin şişme değerleri Şekil 4-28'de, jellerin dengeye geldiklerindeki maksimum şişme değerleri Tablo 4-13'de verilmiştir. Buna göre çapraz bağlayıcı N,N' metilen bisakrilamit miktarı yüksek olarak sentezlenen hidrojellerin zamana bağlı şişme değerlerinin çapraz bağlayıcı miktarı düşük olan jellere göre daha az olduğu görülmüştür. AAm-NIPA-HEMA kopolimer hidrojellerinde n_T/n_{MBAAm} oranı 500'e kadar MBAAm çapraz bağlayıcı miktarı azaldıkça şişme değerlerinde artış gözlenirken, bu oran 1000 olduğunda ise birden bir azalma görüldü. Bunun nedeni MBAAm çapraz bağlayıcının çok az miktarda olduğundan jelleşmenin iyi olmaması olarak yorumlandı. Çünkü n_T/n_{MBAAm} oranı 1000 olan AAm-NIPA-HEMA jelinde jelleşmenin sağlıklı olmadığı, diğer jellere kıyasla farklı mekanik özellikleri olduğu, çok yumuşak ve akışkan olduğu görüldü.

n_T/n_{MBAAm} oranı 25-500 arasındaki AAm-NIPA-HEMA kopolimer hidrojelleri AAm, AAm-NIPA ve AAm-HEMA hidrojellerinden daha fazla miktarda su absorpladığı ve bunun nedenide kopolimer hidrojellerlerde monomer türünün fazla olması hidrojelin hidrofilik özelliğinin artmasına neden olmaktadır.



Şekil 4-29: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol varlığında farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ilave edilerek sentezi yapılan AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin şişme hız grafiği.

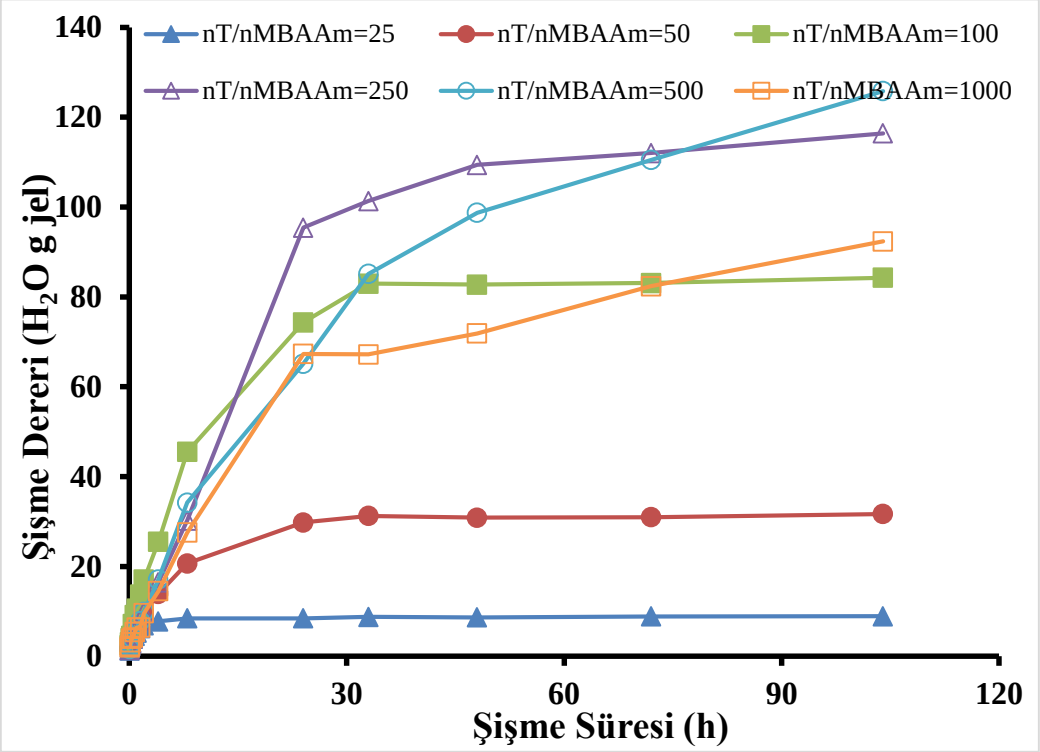
Tablo 4-14: Farklı miktarda MBAA içeren AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin şişme kinetiği sabitleri.

n_T/n_{MBAAm}	lnk	n	k	R^2
25	-0,94	0,45	0,391	0,99
50	-2,07	0,49	0,126	0,99
100	-2,89	0,44	0,056	0,96
250	-3,17	0,44	0,042	0,98
500	-3,28	0,48	0,038	0,98
1000	-3,32	0,50	0,036	0,98

Sentezlediğimiz AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin suda şişme difüzyon kinetiği difüzyon kinetik bağıntısı kullanılarak incelendi ve Şekil 4-29'da verilmiştir. Difüzyon kinetik bağıntısındaki sabitler bulunarak kaydedildi (Tablo 4-14). AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinde MBAAm çapraz bağlayıcı miktarı azalması ile n sabiti değerleri 0,45'den 0,50'e doğru arttığı görüldü. n değerleri 0,45-0,50 arasında olmasından dolayı Fickian tipi difüzyon olduğunu söyleyebiliriz. Bağıntıdaki n sabitinin değeri difüzyon hızını, yani şişme hızını verir. AAm-NIPA-HEMA hidrojellerindeki başlangıç şişme hızları sentezlediğimiz diğer hidrojellerden farklı olarak birbirine yakın değerler olsa da, dengeye geldiklerindeki şişme değerleri diğer hidrojeller gibi MBAAm çapraz bağlayıcının miktarının değişmesi ile şişme değerleri çok farklılık göstermektedir.

4.1.4.2.AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin farklı sıcaklıktaki şişme özellikleri

Oda sıcaklığında, metilen bis(akrilamit) varlığında sentezlenen AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin şişme davranışları üzerine sıcaklığın etkisini öğrenmek amacı ile 50 ^{0}C sıcaklıklardaki şişme değerlerine bakıldı. Oda sıcaklığındaki parametrelerle karşılaştırıldı.



Şekil 4-30: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol varlığında farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ilave edilerek sentezi yapılan AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin çapraz bağlayıcı oranının değişmesiyle 50 ^{0}C sıcaklıkta şişme davranışına etkisi.

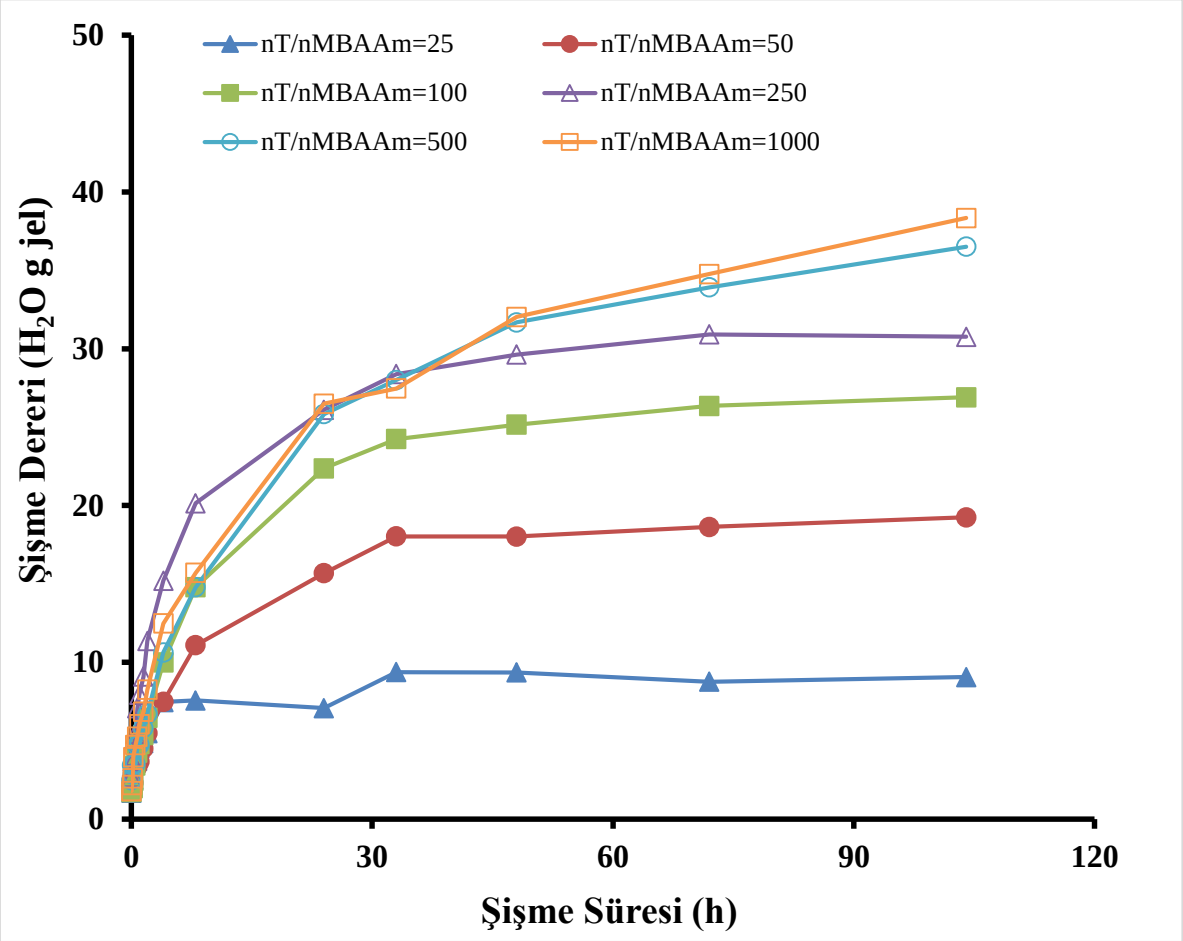
Tablo 4-15: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol ve farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin farklı sıcaklıklardaki denge şişme değerleri.

n_T/n_{MBAAm}	Denge şişme değerleri (g H_2O/g jel)	
	Oda sıcaklığında (24 ^{0}C)	50 ^{0}C
25	9,70	8,92
50	36,29	31,67
100	81,20	84,25
250	85,97	116,40
500	87,67	125,81
1000	58,78	92,35

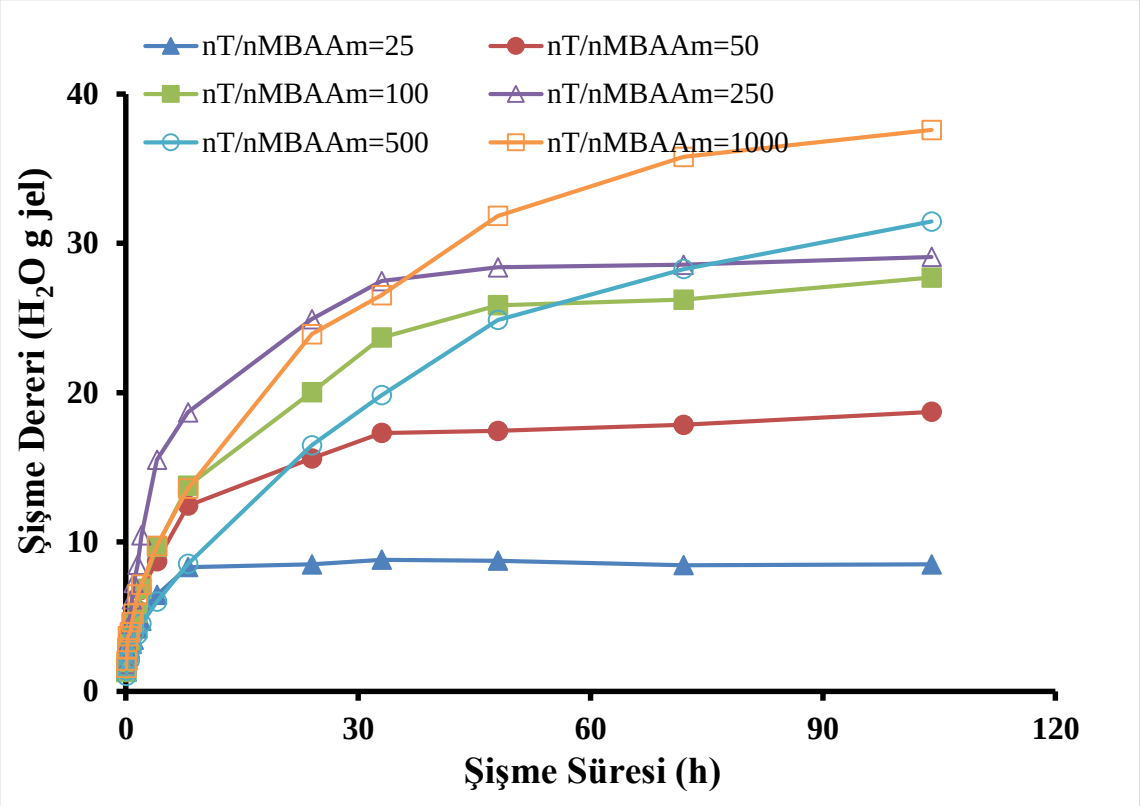
Sentezlediğimiz AAm-NIPA-HEMA hidrojellerin 50 ^{0}C sıcaklıktaki şişme eğrilerini Şekil 4-30'da ve maksimum şişme değerlerini de Tablo 4-15'te görmekteyiz. n_T/n_{MBAAm} oranı 25 ile 50 olarak sentezlenen jellerde sıcaklığın artmasıyla şişme değerlerinde az bir düşme olduğu görüldü. Bunun nedeni de çapraz bağlayıcı miktarı yüksek olan jellerin ağ yapısı düzensiz olmasıyla ilişkilendirilmiştir. MBAAm konsantrasyonu düşük olan hidrojellerin şişme değerlerini oda sıcaklığında yapılan şişme değerleriyle karşılaştırdığımızda açık ara farkla oda sıcaklığındaki değerlere göre 50 ^{0}C'deki değerlerin yüksek olduğu görülmüştür.

4.1.4.3.AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin tuz çözeltilerindeki davranışı

Sentezlenen AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin farklı tuz konsantrasyonlarındaki şişme davranışlarını anlamak amacı ile 0,05 M ve 0,10 M NaCl tuz çözeltilerinde şişme değerleri ölçüldü ve kaydedildi. AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin oda sıcaklığındaki şişme değerleri ile karşılaştırılarak yorumlandı.



Şekil 4-31: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol varlığında farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ilave edilerek sentezi yapılan AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin çapraz bağlayıcı oranının değişmesiyle oda sıcaklığında 0,05M NaCl çözeltisinde şişme davranışına etkisi.



Şekil 4-32: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol ve farklı oranlarda MBAAm varlığında sentezlenen AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin oda sıcaklığında 0,10 M NaCl çözeltisinde şişme davranışına etkisi.

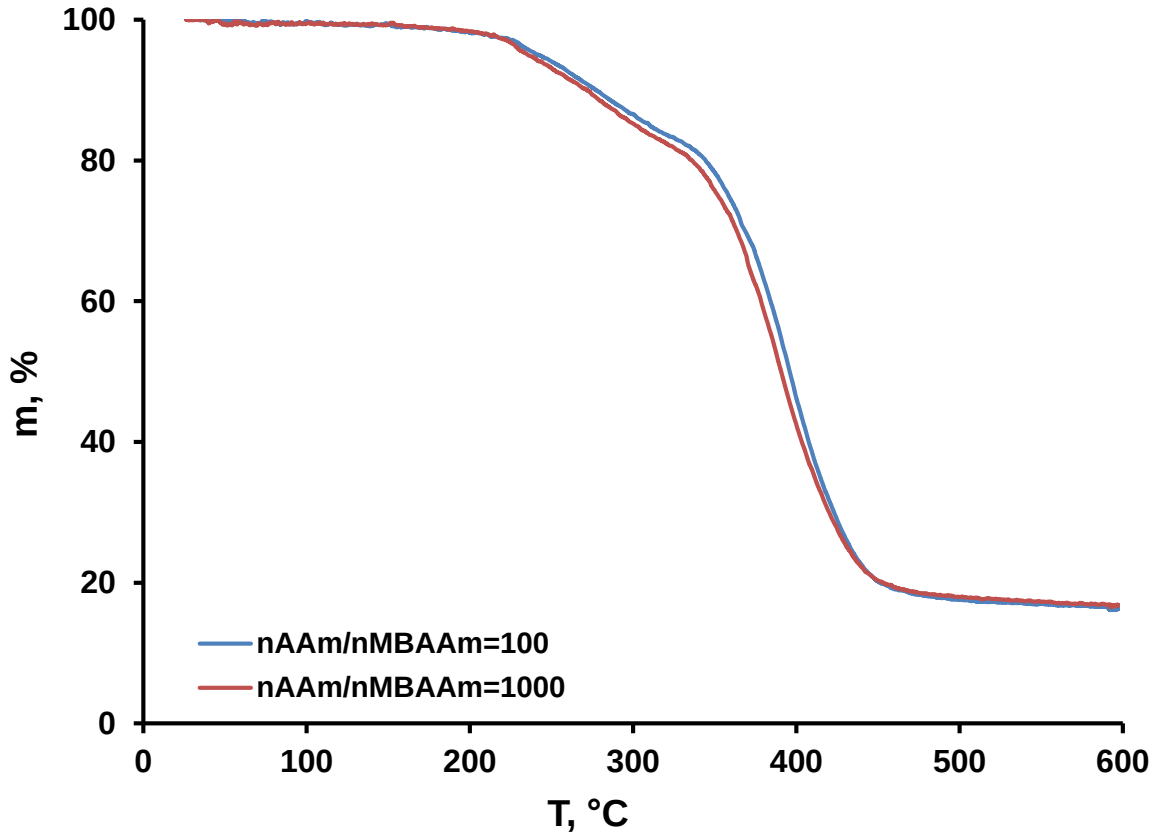
Tablo 4-16: n_{AAm}=0,045 mol, n_{HEMA}=0,015 mol, n_{NIPA}=0,015 mol ve farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin 0,05 M ve 0,10 M NaCl çözeltisindeki ve saf sudaki denge şişme değerleri.

n_T/n_{MBAAm}	Denge şişme değerleri (g H_2O/g jel)		
	Saf su	0,05M NaCl	0,10M NaCl
25	9,70	9,06	8,49
50	36,29	19,25	18,72
100	81,20	26,90	27,71
250	85,97	30,76	29,09
500	87,67	36,51	31,46
1000	58,78	39,34	37,60

Ce(IV) başlatıcı sistemi kullanılarak sentezlenen AAm-NIPA-HEMA hidrojellerinin 0,05 M ve 0,10 M NaCl tuz çözeltisinde şişme davranışları gravimetrik olarak incelenmiştir. Şekil 4-31'de 0,05 M NaCl çözeltide, Şekil 4-32'de ise 0,10 M NaCl çözeltisinde oda sıcaklığında zamana bağlı şişme değerleri ve eğrileri verilmiştir. AAm, AAm-NIPA ve AAm-HEMA hidrojellerine benzer bir şekilde AAm-NIPA-HEMA jelleri de saf sudaki şişme değerlerine göre NaCl tuz çözeltilerindeki değerler daha az olduğu görüldü. Hidrojellerin dengeye geldikleri denge şişme değerlerinde de Tablo 4-16'da görüldüğü gibi tuz konsantrasyonunun artması ile maksimum şişme değerlerinin düştüğü sonucuna varıldı. Sentezlediğimiz 6 farklı AAm-NIPA-HEMA jellerinin tamamının benzer şekilde tuz konsantrasyonu arttıkça zamana bağlı şişme değerleri ve denge şişme değerleri azaldığından yola çıkarak, AAm-NIPA-HEMA hidrojelleri tuz çözeltilerinde absorbladığı çözelti miktarı saf suya oranla düşük olduğu yorumu yapılmıştır.

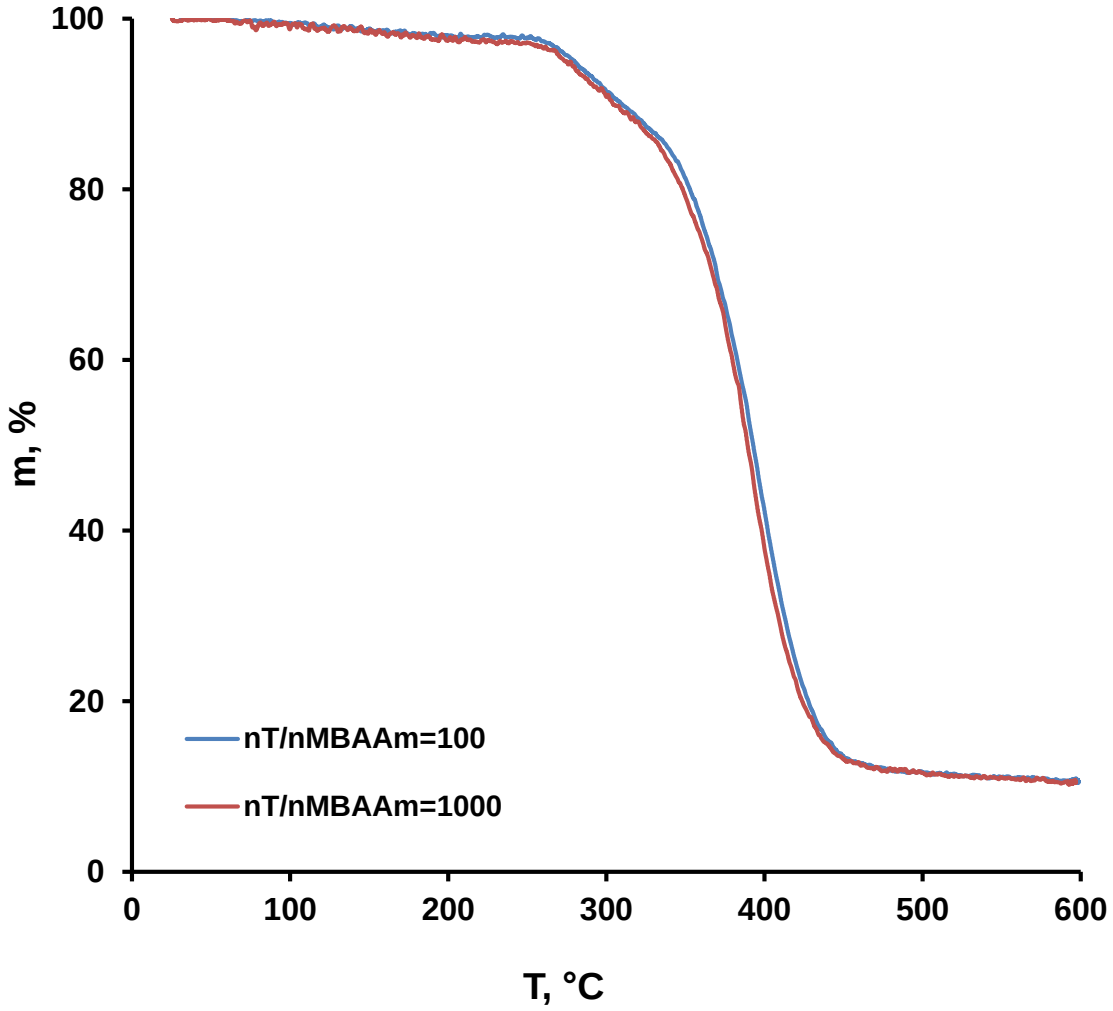
4.2.TGA ANALİZİ

Oda sıcaklığında sentezlenen, suda çözünmeyen toz haldeki AAm, AAm-NIPA ve AAm-HEMA hidrojellerin termogravimetrik analizi yüzde olarak ağırlık kaybının sıcaklıkla değişimi 0-600 ^{0}C arasında incelenmiştir.



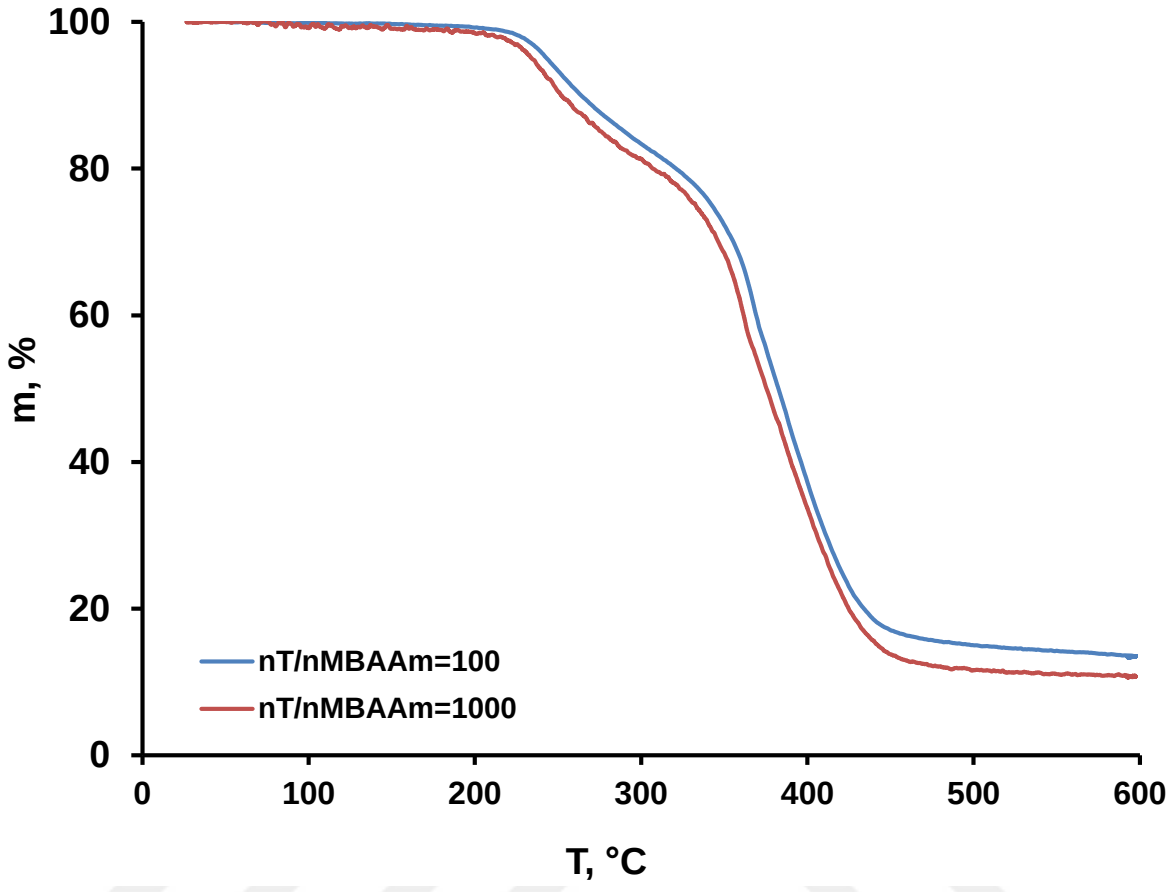
Şekil 4-33: n_{AAm}/n_{MBAAm} oranı 100 ve 1000 olduğunda sentezlenen AAm hidrojellerin sıcaklıkla kütle kaybı yüzdesinin eğrisi.

Şekil 4-33'de AAm hidrojellerin sıcaklığa bağlı yüzde olarak ağırlık kaybının eğrisi verilmiştir. Ağırlık kaybının üç evrede gerçekleştiği görülmüştür. İlk evrede 0 ve 220 ^{0}C arasında yaklaşık %3'lük ağırlık kaybı görülmüştür. Bunun nedeni de absorplanmış suyun uzaklaşması olarak yorumlandı. İkici ağırlık kaybı yaklaşık 230 ^{0}C'de başlayıp 340 ^{0}C arasında yaklaşık %15-20 ağırlık kaybı görülmüştür. Son aşama olan üçüncü aşamada 350-450 ^{0}C'ler arasında polimer zincirlerinin bozunmasından kaynaklanan ağırlık kaybı gerçekleşmiştir ve ağırlık kaybının çoğu bu aşamada gerçekleştiği görülmüştür. Genel olarak bakıldığında iki örnek de benzer bozunmanın olduğu görüldü. Çapraz bağlayıcı miktarı çok olan jelin maksimum ağırlık kaybının başladığı sıcaklık çok azda olsa yüksek olduğu görüldü. Akrilamit hidrojeli sıcaklık 450 ^{0}C'ye ulaştığında bozunma bitmiş ve geriye kütlece yaklaşık %18 kadar madde kalmıştır.



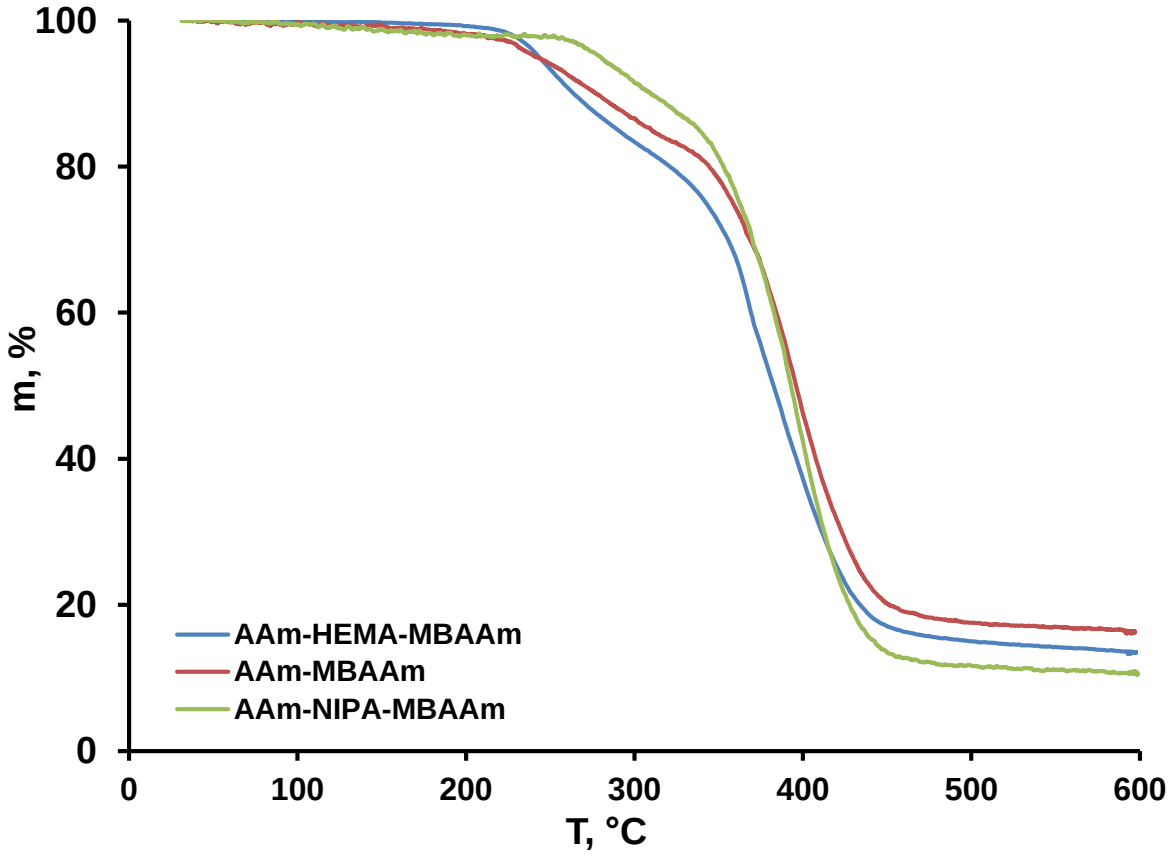
Şekil 4-34: n_T/n_{MBAAm} oranı 100 ve 1000 olduğunda sentezlenen AAm-NIPA hidrojellerin sıcaklıkla ağırlık kaybı yüzdesinin eğrisi.

Şekil 4-34'de AAm-NIPA hidrojellerin sıcaklığa bağlı ağırlık kaybının eğrisi verilmiştir. Her iki örnekte de ağırlık kaybı 260 ^{0}C civarlarında başlayıp 340 ^{0}C civarında maksimum ağırlık kaybının başladığı görüldü ve yaklaşın 470 ^{0}C'de bozunmanın sonlandığı görülmüştür. Her iki jelin benzer sıcaklıklarda bozunduğu ve değerlerin AAm hidrojellerine göre daha yakın olduğu görüldü. Çapraz bağlayıcı miktarının fazla olduğu jel maksimum ağırlık kaybının başladığı sıcaklık, az fark ile yüksek olduğu görüldü.



Şekil 4-35: n_T/n_{MBAAm} oranı 100 ve 1000 olarak sentezi yapılan AAm-HEMA hidrojellerin sıcaklıkla ağırlık kaybı yüzdesinin eğrisi.

Şekil 4-35'de AAm-HEMA hidrojellerin sıcaklığa bağlı yüzde olarak ağırlık kaybının eğrisi verilmiştir. Çapraz bağlayıcı oranı 100 ve 1000 olan hidrojellerin ağırlık kaybının başladığı sıcaklıklar sırasıyla 218 ^{0}C ve 226 ^{0}C olduğu görüldü. Her iki hidrojel de 480 ^{0}C civarında ağırlık kaybını sonlandığı görüldü. Diğer hidrojellerden farklı olarak AAm-HEMA hidrojellerinde kalan malzeme çapraz bağlayıcı az olan jelde %11 iken, çapraz bağlayıcı çok olan jelde %15 olduğu gözlendi.



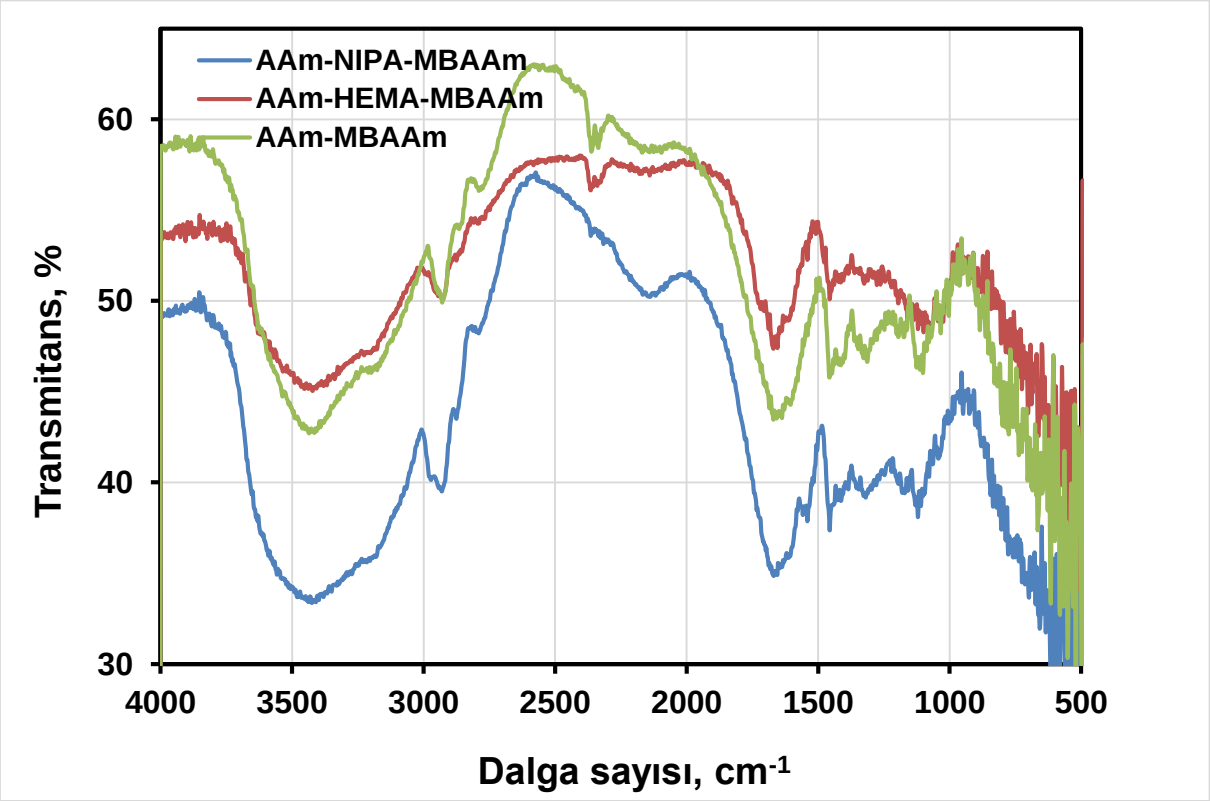
Şekil 4-36: n_T/n_{MBAAm} oranı 100 olan AAm-HEMA, AAm ve AAm-NIPA hidrojellerin sıcaklığın artmasıyla ağırlık kaybı yüzdesinin eğrisi.

AAm ve AAm-HEMA hidrojellerinin bozunmaya başladığı sıcaklıklar birbirine yakın, ancak AAm-NIPA hidrojelinin daha yüksek sıcaklıkta bozunmaya başladığı Şekil 4-36'te görülmüştür. AAm, AAm-NIPA ve AAm-HEMA hidrojelleri sıcaklığın yükselmesi ile oluşan ağırlık kaybından sonra geriye kalan madde miktarları yüzde olarak bir birinden farklılık göstermektedir. Geriye kalan madde miktarı kütlece yüzde olarak sırayla AAm hidrojeli, AAm-HEMA hidrojeli ve AAm-NIPA hidrojeli şeklinde çoktan aza doğru sıralanabilir.

4.3.FT-IR ANALİZİ

Sentezlenen polimerik jellerin kimyasal yapısını saptamak amacı ile spektroskopik incelemeler FTIR spektrometresi ile yapılmıştır. Polimerlerin yapılarında fonksiyonel grupların olması halinde infrared (kırmızı ötesi) spektrumları yardımı ile belirlenir.

Hazırlanan MBAAm çapraz bağlı AAm, AAm-NIPA ve AAm-HEMA hidrojellerinden birer örnek alınıp öğütlenerek KBr ile karıştırıldı. Eşit miktarda MBAAm çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin FT-IR analizi yapıldı. 3-4 mg hidrojel ve toz halideki 300 mg KBr ile karıştırıldı. Etüvde 110 ^{0}C sıcaklıkta kurutulduk sonra numuneler ölçüm için hazır hale gelen numuneler FT-IR ölçümleri yapıldı.



Şekil 4-37: Monomer miktarına %1 oranda MBAAm çapraz bağlayıcı içeren AAm-MBAAm, AAm-NIPA-MBAAm ve AAm-HEMA-MBAAm hidrojellerinin FT-IR analiz sonuçları.

n_{AAm}/n_{MBAAm}=100 olarak sentezlenen AAm-MBAAm, AAm-NIPA-MBAAm ve AAm-HEMA-MBAAm hidrojelinin FT-IR analizi Şekil 4-37'de verildi. AAm-MBAAm, AAm-NIPA-MBAAm ve AAm-HEMA-MBAAm hidrojellerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde

3435 cm^{-1} ve civarında görülen geniş absorpsiyon bandı N-H ve O-H bağlarına ait gerilme bantları olarak atfedildi [Hemant ve Shivakumar, 2010, Türkeri 2019]. Kopolimerlerdeki AAm, NIPA, HEMA ve MBAAm monomer birimlerinden dolayı jellerin FT-IR eğrilerinde görülmekte olan C-H ve CH_2 ya da CH_3 gruplarının simetrik veya asimetrik gerilme titreşimi nedeniyle 2930 cm^{-}' civarında pikler gözlemlendi [Özeroğlu ve Birdal, 2009, Özduğancı 2007].

Şekil 4-37'de verilen AAm-MBAAm ve AAm-NIPA-MBAAm hidrojellerinin FT-IR eğrileri analiz edildiğinde amit grubunun –C=O gerilmesi AAm-MBAAm kopolimerinde 1638 cm^{-1} de gözlenirken bu gruba karşılık gelen gerilme AAm-NIPA-MBAAm kopolimerinde 1668 cm^{-1} de gözlenmektedir. AAm-HEMA-MBAAm hidrojelinde 1730 cm^{-1} de gözlenen pik ester grubuna ait olan karbanil grubunun –C=O titreşimine atfetildi. AAm-MBAAm ve AAm-NIPA-MBAAm hidrojellerinin FT-IR eğrilerinde gözlenen amit grubunun C-N gerilmesine ait olan pik 1456 cm^{-1} de gözlenirken, AAm-HEMA-MBAAm kopolimeri FT-IR eğrisinde ester grubunun C-O-C bükülmesi olarak 1473 cm^{-1} de gözlenmektedir [Perova ve diğ., 1997, Özduğancı, 2007].

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada MSA-Ce(IV) redoks başlatıcı sistem kullanarak oda sıcaklığında farklı konsantrasyonlarda MBAAm çapraz bağlayıcısı içeren AAm-MBAAm, AAm-NIPA-MBAAm, AAm-HEMA-MBAAm ve AAm-NIPA-HEMA-MBAAm hidrojelleri sentezi ve karakterizasyonuna yönelik deneysel çalışmalar ve değerlendirmeler yapıldı.

Yüksek miktarda çapraz bağlayıcı kullanarak sentezlenen AAm-MBAAm, AAm-NIPA-MBAAm, AAm-HEMA-MBAAm ve AAm-NIPA-HEMA-MBAAm hidrojellerin renleri opak, sert ve kırılgan yapıya sahip olduğu görüldü. Çapraz bağlayıcı MBAAm miktarı düşük olan hidrojellerin ise yumuşak, şeffaf ve esnek yapıya sahip olduğu görüldü. Sentezlediğimiz hidrojellerin kuru halleri mekaniksel açıdan dayanıklı, sert yapıda olduğu ve ve hidrojeller suda çözünmediği, parçalanmadığı, şişme davranışı gösterdiği ve şişmiş halde iken esnekleştiği gözlendi.

Farklı miktarlarda metilen bisakrilamit varlığında sentezlenen AAm-MBAAm jellerinin saf sudaki zamana bağlı şişme davranışı incelendiğinde çapraz bağlayıcı miktarı yüksek olarak sentezlenen akrilamit jelleri daha az su absorblarken, jelin içerdiği çapraz bağlayıcısı düştükçe su absorblama kapasitesinin arttığı sonucuna varıldı.

nAAm/nMBAAm mol oranı 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 olan çapraz bağlı olarak sentezlenen AAm-MBAAm hidrojellerin şişme kinetiği incelendiğinde AAm-MBAAm hidrojelleri için şişme kinetik bağıntısındaki n değerleri 0.34 – 0.49 arasında olduğu saptandı. n değerinin 0,5 den küçük olması AAm-MBAAm jellerinin şişme mekanizmasının Fickian tip difüzyonuna uyduğunu göstermektedir.

Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında sentezlenen AAm-MBAAm hidrojellerin 24°C, 30 ^{0}C, 40 ^{0}C ve 50 ^{0}C sıcaklıklarda saf sudaki şişme davranışları incelendi. Elde edilen sonuçlar mukayese edildiğinde MBAAm miktarı düşük olan jellerde denge şişme değerlerinin sıcaklıkla daha yüksek miktarlarda değiştiği gözlendi. MBAAm miktarı yüksek olan AAm-MBAAm jellerinde ise sıcaklık artışı ile absorplanan su miktarı artışı düşük seviyede olduğu görüldü. Bunun nedeni yüksek oranda çapraz bağlayıcı içeren jellerin sıcaklık artışı ile

zincirler arasında daha az alçılma olmasından dolayı zincirler arasına giren su miktarının çok fazla artmadığı yorumu yapıldı.

N-izoprppilakrilamit (NIPA), akrilamit (AAm) ve farklı oranlarda MBAAm çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen AAm-NIPA-MBAAm hidrojellerinin saf sudaki şişme davranışları incelendiğinde hidrojellerdeki MBAAm miktarı azaldıkça su absorblama kapasitesinin arttığı, çapraz bağlayıcı miktarının absorblanan su miktarı ile ters bir orantılı olduğu görüldü. AAm-NIPA-MBAAm hidrojelleri ile AAm-MBAAm hidrojellerine mukayese edildiğinde AAm-NIPA-MBAAm daha fazla su tuttuğu gözlendi.

AAm-NIPA-MBAAm hidrojellerinin saf sudaki zamana bağlı olarak elde edilen şişme verileri kinetiği difüzyon kinetik bağıntısına uygulandığında çapraz bağlayıcı miktarının azalması ile kinetik bağıntıdaki n değerinin 0,25'den 0,37'ye kadar arttığı görüldü. n değerinin artması hidrojellerdeki başlangıç şişme hızının arttığını göstermektedir. n sabitinin 0,25 - 0,37 arasında ve 0,5'ten küçük olması AAm-NIPA-MBAAm hidrojelinin şişme kinetiğinin Fickian difüzyonu olduğunu göstermektedir.

Sentezlediğimiz AAm-NIPA-MBAAm hidrojellerin 24°C, 30 ^{0}C, 40 ^{0}C ve 50 ^{0}C sıcaklıklardaki saf sudaki şişme davranışları incelendiğinde hidrojellerin denge şişme değerlerinin sıcaklığa ve MBAAm miktarına duyarlı olduğu saptandı. Denge şişme değerlerinin sabit sıcaklıkta çapraz bağlayıcı miktarının azalması ile arttiği ve NIPA içeriğinden dolayı sabit MBAAm miktarında sıcaklık artışı ile azaldığı gözlendi.

Ce(IV)-MSA başlatıcı sistemi kullanılarak farklı miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcısı içeren AAm-HEMA-MBAAm hidrojelleri oda sıcaklığında sentezlendi ve saf sudaki şişme karakterizasyonu araştırıldı. AAm-HEMA-MBAAm hidrojellerinde çapraz bağlayıcı miktarının azalmasıyla denge şişme değerlerinde AAm-MBAAm ve AAm-NIPA-MBAAm hidrojellerinde olduğu gibi artışlar görüldü. Ancak düşük miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren AAm-HEMA-MBAAm hidrojellerinin absorpladığı su miktarının AAm-MBAAm ve AAm-NIPA-MBAAm hidrojellerinin absorpladığı su miktarına göre daha fazla olduğu saptandı. Bu sonuçlar 2-hidroksietil metakrilat monomerinin içeren hidrojellerin içerdiği OH fonksiyonel gruplardan dolayı su molekülleri ile daha fazla etkileşerek hidrojen bağlarının oluşumunu artırdığı şeklinde yorumlandı. Düşük oranlarda çapraz içeren sentezlenen AAm-MBAAm, AAm-NIPA-MBAAm ve AAm-HEMA-MBAAm hidrojellerin saf sudaki denge şişme

değerleri mukayese edildiğinde denge şişme değerleri sırlaması AAm-MBAAm<AAm-NIPA-MBAAm<AAm-HEMA-MBAAm şeklinde sıralandığı gözlendi.

Farklı çapraz bağlayıcı konsntrasyonlarında sentezlenen AAm-HEMA-MBAAm hidrojellerinin suda şişme difüzyon kinetiği difüzyon kinetik bağıntısı kullanılarak incelendi ve n ve k sabitleri, R^2 değerleri bulundu. AAm-HEMA-MBAAm hidrojellerinde AAm-MBAAm ve AAm-NIPA-MBAAm hidrojellerinde olduğu gibi MBAAm çapraz bağlayıcı miktarı azaldıkça, n değerleri arttığı ve 0,35-0,53 arasında olduğu saptandı.

Sentezlenen AAm-HEMA-MBAAm jellerinin saf sudaki şişme davranışları sıcaklığa ve zamana bağlı olarak incelendi. Farklı oranlarda MBAAm içeren AAm-HEMA-MBAAm hidrojellerinin sabit sıcaklıkta çapraz bağlayıcı miktarının azalması ile denge şişme değerlerinin artığı ve çapraz bağlayıcı miktarı sabit tutulduğunda sıcaklık artışı ile önce denge şişme değerlerinde azalma gösterdiği ve sıcaklık değerindeki daha fazla artış ile kısmi artış gösterdiği gözlendi. Sonuç olarak AAm-HEMA-MBAAm hidrojelleri sıcaklığa duyarlı hidrojeller olduğu saptandı.

Oda sıcaklığında MSA-Ce(IV) başlatıcı sistemi kullanılarak AAm-NIPA-HEMA-MBAAm hidrojelleri farklı miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenerek, şişme davranışları incelendi. Düşük çapraz bağlayıcı oranlarında AAm-NIPA-HEMA-MBAAm hidrojellerinin saf sudaki denge şişme değerleri AAm-MBAAm ve AAm-NIPA-MBAAm hidrojellerinin denge şişme değerlerinden daha yüksek değerlere sahip olduğu ve ancak AAm-HEMA-MBAAm hidrojellerine göre daha düşük miktarda su absorpladığı gözlendi

Sentezlenen AAm-NIPA-HEMA-MBAAm hidrojellerinin suda şişme difüzyon kinetiği difüzyon kinetik bağıntısı kullanılarak incelendi ve difüzyon kinetik bağıntısındaki sabitler bulunarak kaydedildi. AAm-NIPA-HEMA-MBAAm hidrojellerinde MBAAm çapraz bağlayıcı miktarı azalması ile n sabiti değerleri arttığı ve 0,45-0,50 arasında olduğu görüldü. n değerleri 0,45-0,50 arasında olmasından dolayı Fickian tip difüzyon mekanizmasına uyduğu sonucuna varıldı.

Sentezlenen AAm-MBAAm, AAm-NIPA-MBAAm, AAm-HEMA-MBAAm ve AAm-NIPA-HEMA-MBAAm hidrojelleri oda sıcaklığında 0,05 ve 0,10 M NaCl tuz konsantrasyonunda zamana bağlı şişme değerleri incelendi ve saf sudaki şişme değerleri ile karşılaştırıldı. MBAAm sabit tutulduğunda AAm-MBAAm hidrojelleri tuzlu suda absorbladığı su miktarı

saf sudaki miktardan düşük olduğu ve tuzlu sudaki tuz konsantrasyonu arttıkça denge şişme değerleri de düştüğü sonucuna ulaşıldı.

AAm, AAm-NIPA ve AAm-HEMA hidrojellerinin termogravimetrik (TGA) analizi yapıldı ve birbiriyle kıyaslanarak yorumlandı. Sıcaklığın artmasıyla oluşan ağırlık kaybından sonra geriye kalan madde miktarı kütlece yüzde olarak sırayla AAm hidrojeli, AAm-HEMA hidrojeli ve AAm-NIPA hidrojeli şeklinde çoktan aza doğru sıralandı.

AAm-MBAAm hidrojelinde ilk bozunma 230 ^{0}C civarlarında başlayarak, 350 ^{0}C sıcaklığa ulaştığında maksimum ağırlık kaybı başladığı ve yaklaşık 450 ^{0}C sıcaklığa ulaşıldığında tamamen bozunmuş olup, çapraz bağlayıcı miktarının TGA değerlerine hemen hemen etki etmediği görüldü.

AAm-NIPA-MBAAm hidrojellerin sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı 260 ^{0}C civarlarında başlayıp 340 ^{0}C civarında maksimum ağırlık kaybının başladığı görüldü ve 470 ^{0}C'de ise bozunmanın sonlandığı görüldü. Her iki jelin benzer sıcaklıklarda bozunduğu ve değerlerin AAm-MBAAm hidrojellerine göre daha yakın olduğu görüldü.

AAm-HEMA-MBAAm hidrojellerin sıcaklığa bağlı yüzde olarak ağırlık kaybının eğrisinde çapraz bağlayıcı oranı 100 ve 1000 olan hidrojellerin ağırlık kaybının başladığı sıcaklıklar sırasıyla 218 ^{0}C ve 226 ^{0}C olduğu görüldü. Her iki hidrojel de 480 ^{0}C civarında ağırlık kaybını sonlandığı görüldü. Maksimum bozunmanın başladığı pik 330 ^{0}C'lerde gözlendi.

n_{AAm}/n_{MBAAm}=100 alınarak sentezlenen AAm-MBAAm, AAm-NIPA-MBAAm ve AAm-HEMA-MBAAm hidrojellerinden birer örnek alınarak FT-IR analizi yapıldı ve FT-IR ölçüm sonuçları grafiği çizilerek pikler yorumlandı.

AAm-MBAAm, AAm-NIPA-MBAAm ve AAm-HEMA-MBAAm hidrojellerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde 3435 cm^{-1} ve civarında görülen geniş absorpsiyon bandı N-H ve O-H bağlarına ait gerilme bantları olarak atfedildi. Kopolimerlerdeki AAm, NIPA, HEMA ve MBAAm monomer birimlerinden dolayı bulunan, C-H ve CH_2 ya da CH_3 gruplarının simetrik veya asimetrik gerilme titreşimi nedeniyle 2930 cm^{-1} civarında gözlemlendi. AAm-MBAAm ve AAm-NIPA-MBAAm hidrojellerinin FT-IR eğrileri analiz edildiğinde amit grubunun –C=O gerilmesi AAm-MBAAm kopolimerinde 1638 cm^{-1} de gözlenirken bu gruba karşılık gelen gerilme AAm-NIPA-MBAAm kopolimerinde 1668 cm^{-1} de gözlenmektedir. AAm-

HEMA-MBAAm hidrojelinde 1730 cm^{-1} de gözlenen pik ester grubuna ait olan karbanil grubunun –C=O titreşimine atfetildi. AAm-MBAAm ve AAm-NIPA-MBAAm hidrojellerinin FT-IR eğrilerinde gözlenen amit grubunun C-N gerilmesine ait olan pik 1456 cm^{-1} de gözlenirken, AAm-HEMA-MBAAm kopolimeri FT-IR eğrisinde ester grubunun C-O-C bükülmesi olarak 1473 cm^{-1} de pik gözlenmektedir.

KAYNAKLAR

Abraham, S., Brahim, S., Ishihara, K., Elie A.G. 2005, Molecularly engineered p(HEMA)-based hydrogels for implant biochip biocompatibility, *Biomaterials*, 26, 4767–4778.

Adeniyi, A., Agboola, O., Sadiku, E.R. at al, 2016, *Thermoplastic-Thermoset Nanostructured Polymer Blends in the book "Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems"*, Elsevier Inc. USA, ISBN: 032-3394-086.

Ahmed, E.M. 2015, Hydrogel: preparation, characterization, and applications: A review, *Journal of Advanced Research,* 6, 105–121.

Bai, R. 2018, *Fatigue of Hydrogels*, Doctor of Philosophy, Harvard University.

Baysal, B. 1981, *Polimer Kimyası* (1. baskı), Çağlayan Basımevi, İstanbul.

Berger, J., Reist, M., Mayer, J., M., Felt, O., Peppas, N., A., and Gurny, R., 2004, Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57: 19-34.

Braun D., Cherdron H, Rehahn M, Ritter H, Voit B, 2013, *Polymer Synthesis: Theory and Practice, Fundamentals, Methods, Experiments* (5th Edition), Springer, Germany.

Cossee, P., 1964, Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α-olefins with Ziegler-Natta catalysts, *Journal of Catalysis*, 3(1), 80-88.

Çetin, G. 2012, *Polivinil Alkol Esaslı İç İçe Geçmiş Ağ Yapılı Polimerlerin Hazırlanması Ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

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

Göktaş, M. 2020, *Copolymer Synthesis with Redox Polymerization and Free Radical Polymerization Systems*, IntechOpen. London. http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.88088

Gündüz, T. 1996, *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*, Bilge Yayıncılık, Ankara.

Hemant, K. and Shivakumar, H., 2010, Development of chitosan acetate films for transdermal delivery of propanolol hydrochloride, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 9, 197-203.

Hu X., Wang Y., Zhang L. et al, 2017, Redox/pH dual stimuli-responsive degradable salecan-g-SS-Poly(IA-co-HEMA) hydrogel for release of doxorubicin, *Carbohydrate Polymers*, 155, 242–251.

Huglin, M., B., and Zakaria, M., B., 1986, Swelling properties of copolymeric hydrogels prepared by gamma irradiation, *Journal of Applied Polymer Science*, 31: 457-475.

Hydrogel, en.wikipedia.org/wiki/Hydrogel, Erişim tarihi: 23.10.2019

İpek, N. 2014, *Lityum Metakrilat İçeren İyonik Hidrojellerin Sentezi ve Karakterizasyonu,* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Lemma, F., Spizzirri, U., G., Puoci, F., Muzzalupo, R., Trombino, S., Cassano, R., Leta, S., and Picci, N., 2006, pH-sensitive hydrogels based on bovine serum albumin for oral drug delivery, *International Journal of Pharmaceutics*, 312: 151-157.

Karadağ, E., Üzüm, Ö. B., and Saraydın, D. 2002, Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. *European Polymer Journal*, 38: 2133-2141.

Karadağ, E., Üzüm, Ö. B., and Saraydın, D. 2005, Water uptake in chemically crosslinked poly(acrylamide-co-crotonic acid) hydrogels, *Materials and Design*, 26(4): 265-270.

Koç, A.Ö. 1993, *Grup Transfer Kopolimerizasyonu Yöntemi ile Hazırlanan Çeşitli Metakrilat Kopolimerlerinde Monomer Reaktiflik Oranları Hesabı,* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Koltzenburg, S., Maskos, M, Nuyken, O. 2017, *Polymer Chemistry*, Springer, Germany.

Lin, S., Yuk, H., Zhang, T et al, 2016, Stretchable hydrogel electronics and devices, *Advanced Materials*, 28, 4497–4505

Luo, R., and Chen, C. H. 2015, A one-step hydrothermal route to programmable stimuli-responsive hydrogels. *Chemical Communications,* 51(30), 6617-6620.

Misra, G.S. and Bajpai, U.D.N., 1982. Redox polymerization (Review*), Progress in Polymer Sci*ence, 8, 61-131.

Özduğancı, C. 2007, *3-merkaptopropionik Asit-Ce(IV) Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu Ve Akrilamid Jellerinin Sentezi,* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

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

Özeroğlu, C. and Özduğancı, C. 2012, 3-Merkaptopropionic Acid-Ce(IV) Redox Couple For Preparing Cross-linked Gels with Moderate Swelling Ratios. *Advances in Polymer Technology*, 32, E241-E248.

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

Öztekin F. 2016, *Hidrojellerin Şişme İşlemini Floresans Spektrometre İle İncelenmesi ve Bilgisayar Modellemesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Peppas, N.A., Franson, N.M. 1983, The Swelling Interface Number as a Criterion for Prediction of Diffusional Solute Release Mechanisms in Swellable Polymers, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 21, 983-997.

Peppas, N.A., Hilt, J.Z., Khademhosseini, A. and Langer, R. 2006, Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology, *Advanced Materials,* 18, 1345–1360.

Perova, T.S., Vij, J.K. and Xu, H. 1997, Fourier transform infrared study poly(2-hydroxyethyl methacrylate) PHEMA, *Colloid Polymer Science,* 275, 323-332.

Rabek, J. F. 1980, *Experimental Methods in Polymer Chemistry.* John Wiley & Sons Inc., New York.

Rodriguez, E. and Katime, I., 2003, Behavior of acrylic acid-itaconic acid hydrogels in swelling, shrinking and uptakes of some metal ions from aqueous solution, *Journal of Applied Polymer Science*., 90:530-536.

Saçak, M. 2018, *Polimer Kimyası* (8. baskı). Gazi Kitapevi, Ankara.

Saraç, A.S. 1999, Redox polymerization, *Progress in Polymer Science*, 24, 1149–1204

Shen, W. 2005, https://thesis.library.caltech.edu/1774/1/Chapter1.pdf,

Soydan, A.B. ve Aroğuz, A.Z. 2013, *Fizikokimya*, Der Yayınları, İstanbul.

Sun, Y., Liu, S., Du, G. et al, 2015, Multi-responsive and tough hydrogels based on triblock copolymer micelles as multi-functional macro-crosslinkers, *Royal Society of Chemistry,* 51, 8512—8515

Şenkal, B.F. 1991, *Naftalinin Seryum (IV) İle Oksidasyon Kinetiği Ve Mekanizması,* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Tekin, V.O. 2007, *Eş-anlı Polimerizasyon ile Kil Modifikasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Türkeri, E. 2019, *1,4 – Ditiyoeritritol Varlığında Akrilamidin Oksidatif Polimerizasyonu,* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Tsuruta, T. 1999, Mustafaev M. (Çeviri Editörü), *Polimer Kimyası*, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul

William D. Callister, Wiley, David G. Rethwisch, 2015, Genel K. (Çeviri Editörü), *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği* (8. baskı), Nobel Akademik Yayıcılık, Ankara.

Yakut, Ö. 2011, *Silikon köpük üretimi ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yang, C. and Suo, Z. 2018, Hydrogel ionotronics, *Nature Reviews Materials*, 3, 125–142. https://doi.org/10.1038/s41578-018-0018-7.