



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İYONİK POLİ(N-İZOPROPİLAKRİLAMİD)
KOPOLİMERLERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**Kim. Müh. Bestenur KURTULUŞ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Doç.Dr. Gülten GÜRDAĞ**

Şubat 2009

İSTANBUL

Bu çalışma 18/02/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Doç.Dr.Gülten GÜRDAĞ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr.Oğuz OKAY
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



Doç.Dr.Hasine KAŞGÖZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç.Dr.Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yard.Doç.Dr.Selva ÇAVUŞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T-2315 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca, bilgi ve deneyimi ile bana yol gösteren ve yardımcı olan çok değerli hocam Sayın Doç.Dr.Gülten GÜRDAĞ'a, gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı öğretim üyelerine ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımdaki yardımlarından dolayı Sayın Prof.Dr.Muzaffer YAŞAR, Sayın Araş.Gör.Dr.Solmaz AKMAZ ve Sayın Yard.Doç.Dr.Selva ÇAVUŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tez çalışmamdaki yardımlarından dolayı Sayın Prof.Dr. Osman ÖZKAN, Sayın Yard.Doç.Dr.Cem KAHRUMAN, Sayın Araş.Gör.A.Orkun KALPAKLI ve Sayın Araş.Gör.Mert ZORAĞA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tez çalışmamdaki yardımlarından dolayı Sayın Prof.Dr.Umur DRAMUR, Sayın Doç.Dr.Mehmet BİLGİN ve Sayın Araş.Gör.Selin ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim sırasında bilgi ve deneyimi ile bana yol gösteren ve manevi desteğini daima hissettiğim Sayın Prof.Dr.Bahri ÜLKÜSEVEN'e teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca daima yanımda olan, bana inanan ve beni destekleyen annem Sayın Dr.Bahriye ÜLKÜSEVEN'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ocak, 2009

Bestenur KURTULUŞ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xii

1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	2
2.1. POLİMER JELLER.....	3
2.2. HİDROJELLER.....	4
2.2.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması.....	4
2.2.1.1. Homopolimer Hidrojeller.....	4
2.2.1.2. Kopolimer Hidrojeller.....	4
2.2.1.3. İççe Geçmiş Ağ Yapıları (IPN).....	4
2.2.1.4. Non-iyonik Hidrojeller.....	5
2.2.1.5. İyonik Hidrojeller.....	6
2.2.1.5.1. Anyonik Hidrojeller.....	6
2.2.1.5.2. Katyonik Hidrojeller.....	7
2.2.1.5.3. Poliamfolitik Hidrojeller.....	8
2.2.2. Hidrojellerin Yapısal Özellikleri.....	8
2.2.3. Hidrojellerin Çapraz Bağlanması.....	9
2.2.3.1. Işıma Yolu ile Çapraz Bağlama.....	9
2.2.3.2. Kimyasal Reaksiyon ile Çapraz Bağlama.....	10
2.3. BU ÇALIŞMADA HİDROJELLERİN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN MONOMERLER VE ÖZELLİKLERİ.....	11
2.3.1. N-izopropilakrilamid (NIPAM).....	11
2.3.2. N,N-dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA).....	12
2.3.3. N,N-dimetilaminoetil metakrilat sülfat (DMAEMASA).....	13
2.4. HİDROJELLERİN ŞİŞME DAVRANIŞI.....	13

2.5. JELLERDE FAZ GEÇİŞİ.....	17
2.6. POLİELEKTROLİT JELLERDE ŞİŞMEYE ETKİ EDEN	
FAKTÖRLER.....	22
2.6.1. Nötralizasyon Derecesinin Etkisi.....	22
2.6.2. Çapraz Bağlayıcı Tipi ve Miktarının Etkisi.....	22
2.6.3. Polimerizasyon Reaksiyonunun Etkisi.....	24
2.6.3.1. Polimerizasyon Sıcaklığının Etkisi.....	24
2.6.3.2. Başlatıcı Konsantrasyonunun Etkisi.....	24
2.6.3.3. Polimerizasyon Ortamının Etkisi.....	25
2.6.4. Kurutma Prosesinin Etkisi.....	26
2.7. UYARIYA DUYARLI HİDROJELLER.....	27
2.7.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller.....	27
2.7.2. pH'a Duyarlı Hidrojeller.....	29
2.7.3. Uyarıya Duyarlı Diğer Hidrojeller.....	31
2.8. HİDROJELLERİN KULLANIM ALANLARI.....	32
2.8.1. Kontrollü İlaç Salım Sistemleri.....	32
2.8.2. Diş Hekimliği Uygulamaları.....	35
2.8.3. Hidrojellerin Diğer Kullanım Alanları.....	35
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	37
3.1. KİMYASAL MADDELER.....	37
3.2. CİHAZLAR.....	37
3.2.1. Su Banyosu.....	37
3.2.2. pH metre.....	37
3.2.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopu (FTIR).....	38
3.2.4. Dondurmalı Kurutucu (Freeze-Dryer).....	38
3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	38
3.2.6. Elementel Analiz Cihazı.....	38
3.3. YÖNTEMLER.....	38
3.3.1. N,N-dimetilaminoetil metakrilat sülfat (DMAEMASA)	
Monomerinin Hazırlanması.....	38
3.3.2. Hidrojellerin Hazırlanması.....	39
3.3.3. Şişme Denge Değerlerinin Belirlenmesi.....	40
3.3.4. Şişme Kinetiği Ölçümleri.....	41

3.3.5. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.....	42
3.3.6. SEM Analizleri.....	43
3.3.7. Hidrojel Hazırlama Bileşimleri.....	43
4. BULGULAR.....	46
4.1. JEL GÖRÜNTÜLERİ.....	46
4.2. SEM ANALİZLERİ.....	54
4.3. FTIR ANALİZLERİ	61
4.4. ELEMENTEL ANALİZ BULGULARI.....	69
4.5. ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİNİN SICAKLIK İLE DEĞİŞİMİ.....	71
4.6. ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİNİN pH İLE DEĞİŞİMİ.....	78
4.7. ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİNİN DMAEMA/DMAEMASA MİKTARLARI İLE DEĞİŞİMİ.....	82
4.8. KİNİTİK ŞİŞME ÖLÇÜMLERİ.....	88
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	94
6. KAYNAKLAR.....	98
7. ÖZGEÇMİŞ.....	108

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Polimerlerin su absorplaması.....	3
Şekil 2.2: IPN yapısı.....	5
Şekil 2.3: Nötral jel oluşturan bazı monomerler.....	6
Şekil 2.4: Anyonik jel oluşturan bazı monomerler.....	7
Şekil 2.5: Aminoetil metakrilat ve türevleri.....	7
Şekil 2.6: Jellerde çapraz bağlanma çeşitleri.....	8
Şekil 2.7: Çapraz bağlı DMAEMA ve AAm kopolimerinin hazırlanması.....	10
Şekil 2.8: N-izopropilakrilamid monomeri.....	11
Şekil 2.9: N,N-dimetilaminoetil metakrilat monomeri.....	12
Şekil 2.10: N,N-dimetilaminoetil metakrilat sülfat monomeri.....	13
Şekil 2.11: Sulu çözeltide uyarıya duyarlı assosiyasyon olayı.....	14
Şekil 2.12: Polimer zincirlerinin sulu ortamdaki farklı davranışları.	15
Şekil 2.13: Kuru jel örneğinin su içinde, şeklini koruyarak şişmiş hale gelmesi.....	16
Şekil 2.14: Poliamfolit yapılı jelin pH'a bağlı şişme davranışı.....	21
Şekil 2.15: Uyarıya duyarlı jellerde dış uyaran etkisiyle şişme.....	27
Şekil 2.16: pH'a duyarlı jellerde şişme. (a) anyonik jel, (b) katyonik jel.....	30
Şekil 2.17: Plazmadaki etken madde konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	33
Şekil 2.18: Hidrojel esaslı kontrollü ilaç salımı sistemlerinin hazırlanmasının şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.1: DMAEMASA monomerinin hazırlanma reaksiyonu.....	39
Şekil 3.2: Şişme kinetiği ölçüm sistemi.....	41
Şekil 4.1: Oda sıcaklığında şişmiş DESA30N70 kopolimeri.....	46
Şekil 4.2: Oda sıcaklığında şişmiş DESA40N60 kopolimeri.....	47
Şekil 4.3: Oda sıcaklığında şişmiş DESA50N50 kopolimeri.....	47

Şekil 4.4: Oda sıcaklığında şişmiş DESA60N40 kopolimeri.....	48
Şekil 4.5: Oda sıcaklığında şişmiş DESA30N70-2M kopolimeri.....	48
Şekil 4.6: Oda sıcaklığında şişmiş DESA40N60-2M kopolimeri.....	49
Şekil 4.7: Oda sıcaklığında şişmiş DESA50N50-2M kopolimeri.....	49
Şekil 4.8: Oda sıcaklığında şişmiş DESA60N40-2M kopolimeri.....	50
Şekil 4.9: Oda sıcaklığında şişmiş DE30N70-2M kopolimeri.....	50
Şekil 4.10: Oda sıcaklığında şişmiş DE40N60-2M kopolimeri.....	51
Şekil 4.11: Oda sıcaklığında şişmiş DE50N50-2M kopolimeri.....	51
Şekil 4.12: Oda sıcaklığında şişmiş DE60N40-2M kopolimeri.....	52
Şekil 4.13: Bekletme yapılmadan polimerize edilmiş DExNy-2M kopolimerleri.....	52
Şekil 4.14: DESA30N70 kopolimerinin SEM görüntüsü (x400).....	54
Şekil 4.15: DESA40N60 kopolimerinin SEM görüntüsü (x400).....	54
Şekil 4.16: DESA50N50 kopolimerinin SEM görüntüsü (x50).....	55
Şekil 4.17: DESA60N40 kopolimerinin SEM görüntüsü (x400).....	55
Şekil 4.18: DESA30N70-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x50).....	56
Şekil 4.19: DESA40N60-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x400).....	56
Şekil 4.20: DESA50N50-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x150).....	57
Şekil 4.21: DESA60N40-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x150).....	57
Şekil 4.22: DE30N70-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x50).....	58
Şekil 4.23: DE40N60-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x50).....	58
Şekil 4.24: DE50N50-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x50).....	59
Şekil 4.25: DE60N40-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x50).....	59
Şekil 4.26: % 0.5 NMBA varlığında hazırlanmış DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerine ait FTIR grafikleri.....	61
Şekil 4.27: % 2 NMBA varlığında hazırlanmış DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerine ait FTIR grafikleri.....	62

Şekil 4.28: % 2 NMBA varlığında hazırlanmış DMAEMA-NIPAM kopolimerlerine ait FTIR grafikleri.....	63
Şekil 4.29: DMAEMASA monomerine ait FTIR bantları.....	64
Şekil 4.30: Saf DMAEMA monomerine ait FTIR bantları.....	65
Şekil 4.31: Saf NIPAM monomerine ait FTIR bantları.....	66
Şekil 4.32: Molce % 0.5 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimleri.....	71
Şekil 4.33: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimleri.....	74
Şekil 4.34: Molce % 0.5 ve % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimleri.....	74
Şekil 4.35: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimleri.....	76
Şekil 4.36: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin 10°C – 40°C aralığında şişme denge değerlerinin değişimleri.....	77
Şekil 4.37: Molce % 0.5 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin 0.1 M iyonik şiddete sahip çeşitli pH'lardaki tampon çözeltilerde şişme denge değerleri.....	78
Şekil 4.38: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin 0.1 M iyonik şiddete sahip çeşitli pH'lardaki tampon çözeltilerde şişme denge değerleri.....	79
Şekil 4.39: Molce % 0.5 ve % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin 0.1 M iyonik şiddete sahip çeşitli pH'lardaki tampon çözeltilerde şişme denge değerleri.....	79
Şekil 4.40: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin 0.1 M iyonik şiddete sahip çeşitli pH'lardaki tampon çözeltilerde şişme denge değerleri.....	80
Şekil 4.41: P(DMAEMA-ko-NIPAM) polimerinin pH'a bağlı iyonizasyonu.....	81
Şekil 4.42: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin 0.1 M iyonik şiddete sahip çeşitli pH'lardaki tampon çözeltilerde şişme denge değerleri.....	82
Şekil 4.43: Molce % 0.5 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin çeşitli sıcaklıklarda DESA içeriği ile değişimi.....	83

Şekil 4.44: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin çeşitli sıcaklıklarda DESA içeriği ile değişimi.....	83
Şekil 4.45: % 0.5 ve % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerde, 10-40°C aralığında şişme denge değerlerinin DMAEMASA miktarına bağlı değişimleri.....	84
Şekil 4.46: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin çeşitli sıcaklıklarda DE içeriği ile değişimi.....	85
Şekil 4.47: % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerde, 10-40°C aralığında şişme denge değerlerinin DMAEMA/DMAEMASA miktarına bağlı değişimleri.....	85
Şekil 4.48: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin çeşitli pH'larda DMAEMA içeriği ile değişimi.....	86
Şekil 4.49: Molce % 0.5 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin çeşitli pH'larda DMAEMASA içeriği ile değişimi.....	87
Şekil 4.50: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin çeşitli pH'larda DMAEMASA içeriği ile değişimi.....	88
Şekil 4.51: Molce % 0.5 NMBA varlığında hazırlanan DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.....	89
Şekil 4.52: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanan DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.....	90
Şekil 4.53: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanan DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinin şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.....	90
Şekil 4.54: DE/DESA30N70 kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	91
Şekil 4.55: DE/DESA40N60 kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	92
Şekil 4.56: DE/DESA50N50 kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	92
Şekil 4.57: DE/DESA60N40 kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	93

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Hidrojel hazırlamada kullanılan kimyasal maddeler.....	11
Tablo 2.2: Çeşitli dış uyaranların etkisiyle, uyarıya duyarlı jellerden biyoaktif moleküllerin salımı.....	32
Tablo 3.1: Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	42
Tablo 3.2: Hidrojellerin Hazırlanmasında Kullanılan Maddeler.....	43
Tablo 3.3: Hidrojellerin Hazırlanmasında Kullanılan Besleme Bileşimleri ve Polimer Kodları.....	45
Tablo 4.1: Karakteristik bağlara ait FTIR bantlarının dalga sayıları.....	67
Tablo 4.2: DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin elementel analiz sonuçları.....	69
Tablo 4.3: Molce % 0.5 ve % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.....	72
Tablo 4.4: % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerde çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.....	73

ÖZET

İYONİK POLİ(N-İZOPROPİLAKRİLAMİD) KOPOLİMERLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada, N-izopropilakrilamid (NIPAM) ve N,N-dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA)/N,N-dimetilaminoetil metakrilat sülfat (DMAEMASA) monomerlerinden çapraz bağlı, katyonik NIPAM-DMAEMASA ve NIPAM-DMAEMA kopolimer jelleri hazırlanmıştır. İlk kez bu çalışmada hazırlanan yeni NIPAM-DMAEMASA kopolimer jellerinin özellikleri, modifiye edilmemiş DMAEMA kullanılarak hazırlanan NIPAM-DMAEMA jellerinin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Polimerizasyon reaksiyonları destile su içinde, amonyum persülfat (APS) başlatıcısı ve N,N,N',N'-tetrametiletilediamin hızlandırıcısı kullanılarak, 40°C'da gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlama vasıtası olarak toplam monomer konsantrasyonunun % 0.5 ve % 2'si kadar N,N'-metilen bis akrilamid (NMB) kullanılmış; toplam monomer konsantrasyonu ise 0.8 M olarak sabit tutulmuştur. Çalışmada, hazırlanan kopolimer jellerin şişme davranışının pH ve sıcaklık ile değişimi incelenmiştir. Bu amaçla jeller, çeşitli sıcaklıklarda (10-40°C), destile su içinde ve 20°C'da çeşitli pH değerlerine sahip (2.2, 2.8, 5.0, 7.0, 8.5 ve 10.0) tampon çözeltiler içinde 24 saat süre ile bekletilerek, şişme denge değerlerine ulaşmaları sağlanmış ve şişme denge değerleri gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Jellerin karakterizasyonunda elementel analiz ve FTIR spektroskopisine ilaveten, mikroskopik morfoloji incelemesi için taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır.

Çalışmada, poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM)'ın alt kritik çözelti sıcaklığının (LCST) üzerindeki bir sıcaklıkta, 40°C'da, saydam görünümlü NIPAM hidrojelleri elde edilmiştir. NIPAM-DMAEMASA kopolimerlerinde, DMAEMASA komonomeri ve çapraz bağlayıcı miktarının artması ile şişme denge değerlerinin azaldığı, buna karşılık şişme ortamının sıcaklığının artması ile şişmenin arttığı tespit edilmiştir. NIPAM-DMAEMA kopolimerlerinde DMAEMA miktarı ve sıcaklık ile şişme denge değerleri azalmış ve alt kritik çözelti sıcaklığı 20°C olarak tespit edilmiştir. DMAEMASA-NIPAM kopolimerleri 20°C'da, iyonik şiddeti 0.1 M olan tampon çözeltiler içinde, pH=5'de faz geçişi göstermiş iken; DMAEMA-NIPAM kopolimerleri ise asidik ve bazik pH'da maksimum, nötral ortamda ise minimum şişme sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler: N-izopropilakrilamid, N,N-dimetilaminoetil metakrilat, N,N-dimetilaminoetil metakrilat sülfat, hidrojel, şişme.

SUMMARY

THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF IONIC POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE) COPOLYMERS

In this thesis, a series of crosslinked, cationic copolymer gels, poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) [P(NIPAM-co-DMAEMA)] and poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N-dimethylaminoethyl methacrylate sulfate) [P(NIPAM-co-DMAEMASA)], were prepared from NIPAM and DMAEMA/DMAEMASA. The properties of NIPAM-DMAEMASA gel, which was prepared for the first time in this study, were compared with those of NIPAM-DMAEMA gels prepared from non-modified DMAEMA with acid. Polymerization reactions were performed by using ammonium persulphate (APS) as initiator and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) as accelerator in distilled water at 40°C. The amount of the crosslinker N,N'-methylene bis acrylamide (NMBA) was varied between 0.5 and 2 mol% with respect to the total monomer content. The variation of the equilibrium swelling values (ESV) of hydrogels with temperature was studied in distilled water at different temperatures. In order to determine the pH-dependent swelling of gels, they were immersed in buffer solutions with different pH values and constant ionic strength at 20°C for 24 h. Then, the ESVs were determined by gravimetric method.

Copolymer gels were characterized by elemental analysis and FTIR methods. In addition, microscopic morphology of the copolymers was investigated by SEM.

In this thesis, transparent NIPAM hydrogels were prepared at 40°C that is higher than the LCST of poly(N-isopropylacrylamide). The ESVs of NIPAM-DMAEMASA copolymers decreased with the increase in the contents of DMAEMASA and NMBA, but they increased with the temperature of swelling medium. The ESVs of NIPAM-DMAEMA copolymers decreased with the increase in DMAEMA content of polymer and the temperature of swelling medium. In addition, LCST of that copolymer was determined as 20°C. NIPAM-DMAEMASA gels displayed a phase transition at pH=5 in buffer solutions with ionic strength of 0.1 M at 20°C.

Keywords: N-isopropylacrylamide, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate sulfate, swelling, hydrogel.

1. GİRİŞ

Son yıllarda hem bilimsel hem de teknolojik açıdan önemi giderek artan hidrojeller, taşıdıkları hidrofilik gruplar nedeniyle suya ilgileri yüksek olan, ancak yapılarındaki çapraz bağlardan dolayı suda çözünmeyip şişebilen üç boyutlu polimerik yapılardır. Jeller basit olarak katı ve sıvı olmak üzere iki bileşenden meydana gelen, katı-sıvı arası özellik gösteren maddeler olarak da tanımlanabilir.

Çevremizde, günlük yaşamımızda kullandığımız bir çok malzeme hidrojel yapısındadır. Hidrojeller, gıda maddelerinde (jelatin veya nişasta jelleri), bazı ev ürünlerinde (aljinat jeller içeren hava temizleyicileri), kişisel bakım ürünlerinde (hijyenik pedler ve bebek bezleri), kimya ve biyokimya laboratuvarlarında (elektroforezde kullanılan agarose ve poliakrilamid jelleri) yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

2. GENEL KISIMLAR

Üç boyutlu yapısı bozulmaksızın, ağırlığının en az % 20'si oranında su absorplayabilen polimerik malzemeler “hidrojel” olarak tanımlanabilirler [2]. Su içeriğinin toplam jel ağırlığının (veya toplam jel hacminin) 1000 katına kadar ulaşabildiği hidrofilik polimerler ise “süperabsorban hidrojel” olarak tanımlanmaktadır [3]. Polimer zincirleri fiziksel ya da kimyasal çapraz bağlarla birarada tutulabilir.

Akıllı jeller, içerdikleri fonksiyonel gruplar sebebiyle pH, sıcaklık, iyonik şiddet, elektrik veya manyetik alan gibi fiziksel ve kimyasal dış uyaranlara karşı hızlı ve güçlü bir şekilde tepki gösterdikleri için son yıllarda giderek daha büyük önem kazanmaktadır [4]. Elektriksel alana duyarlı jeller yapay kas olarak kullanılmaktadır [5,6].

Hidrojeller bileşimlerine bağlı olarak çevrelerindeki fiziksel ve kimyasal uyaranlara tepki gösterebilmektedir. Örneğin, poli(N-izopropilakrilamid) jelleri termal bir faz geçişine uğrar. Şişmiş durumda bulunan jel, sıcaklık artışıyla, ~32°C'da, solvasyon ve hidrofobik kuvvetler arasındaki dengenin değişmesi sebebiyle daha yoğun ve kompakt bir yapıya dönüşür.

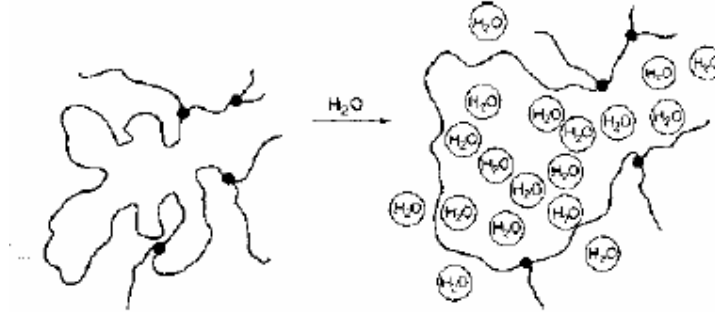
Başta kontrollü ilaç salım sistemleri olmak üzere [7], bir çok biyomedikal uygulamada [8] oldukça yaygın olarak kullanılan hidrojeller, diğer sentetik biyomalzemeler ile karşılaştırıldığında, yapının büyük kısmını suyun oluşturması nedeniyle yumuşaklık ve esneklik gibi özellikler ile canlı dokulara benzerlik göstermektedir [2]. Ayrıca bazı tarımsal uygulamalar [9] ile atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılması işlemlerinde de [10,11] hidrojel yapısındaki malzemelerden sıklıkla yararlanılmaktadır.

2.1. POLİMER JELLER

Sentetik polimerik hidrojel, üç boyutlu, kovalent ya da iyonik çapraz bağlı, şişebilen hidrofilik homopolimer ya da kopolimer yapılarıdır. İlk polimerik hidrojel yapısı 1954'te Çekoslovakya'da Wichterle ve Lim tarafından geliştirilmiştir [12]. Polimer, 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ve etilen dimetakrilat (EDMA) kopolimeri olup, kontakt lenslerin üretiminde kullanılabilecek bir malzeme olarak tasarlanmıştır. Ancak sentetik polimerik hidrojellerin ticari açıdan kullanımı 1960'larda önem kazanmıştır.

Polimerik hidrojel şebekeler çeşitli yöntemlerle sentezlenebilir. Bunlar arasında en yaygın yol vinil monomerlerin bifonksiyonel bir çapraz bağlayıcı ve çözücü varlığında serbest radikal polimerizasyonudur. Elde edilen polimer, katı-sıvı arası özellik göstermesi bakımından ilginçtir. Sıvı benzeri özellikler yapının % 80'inden fazlasını suyun oluşturmasından kaynaklanırken; polimerin çapraz bağlı oluşu, katı benzeri özellik göstermesine sebep olur.

Sulu ortamda orijinal şekillerini kaybetmeksizin kuru ağırlıklarının yaklaşık 20 katı su absorplayabilen polimerler süperabsorban olarak tanımlanmakla birlikte, kuru ağırlıklarının 1000 katına kadar su absorplayabilen süperabsorban polimerler de mevcuttur.



Şekil 2.1: Polimerlerin su absorplaması.

2.2. HİDROJELLER

2.2.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller monomer bileşimine göre, homopolimer ve kopolimer yapılar şeklinde sınıflanabilirler. Bunun yanında monomer veya polimerlerin kimyasal yapısı ve hidrojellerin hazırlanma şekli de sınıflamada önemli rol oynar. Hidrojeller, yük içeriğine göre; nötral, anyonik, katyonik veya amfolitik jeller şeklinde sınıflanmaktadırlar. Hidrojel, çapraz bağın yapısına göre fiziksel çapraz bağlı veya kimyasal (kovalent) çapraz bağlı; jelin hazırlanma şekline göre ise yarı içiçe geçmiş ağ yapılı (semi-IPN) ve tam içiçe geçmiş ağ yapılı (full-IPN) olarak sınıflanabildiği gibi, fiziksel yapılarına göre de amorf ve semi-kristalin şeklinde de sınıflanmaktadır.

2.2.1.1. Homopolimer Hidrojeller

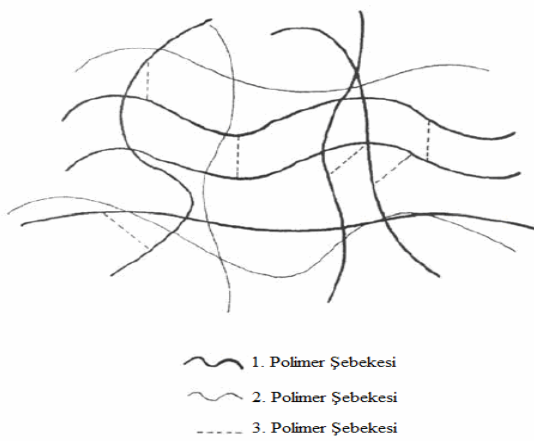
Tek tip monomer ünitesinden oluşan polimerik yapılardır. Çapraz bağlı homopolimer hidrojeller, düşük hızlı kontrollü ilaç salım sistemleri ve kontakt lenslerde geniş uygulama alanı bulmaktadır. Homopolimer jellerin önemli bir sınıfını oluşturan poli(hidroksialkil metakrilat)'lar (poli(3-hidroksipropil metakrilat)-PHEMA, poli(gliseril metakrilat)-PGMA [13], poli(2-hidroksietil metakrilat)-PHEMA [14]) üzerinde en çok araştırma yapılmış olan sentetik hidrojellerdir.

2.2.1.2. Kopolimer Hidrojeller

En az birinin hidrofilik yapıda olduğu iki farklı tip monomer ünitesinden oluşan; rastgele, ardışık veya blok tipte polimerik yapılardır. Kopolimer hidrojel şebekeleri, genellikle iyonik veya kovalent çapraz bağlı olup, suda çözünmezler. Hidrojeller, potansiyel uygulama alanları için gerekli özelliklere sahip komonomerlerden hazırlanabilirler.

2.2.1.3. İçiçe Geçmiş Ağ Yapıları (IPN)

Hidrojel malzemelerin önemli bir sınıfını oluşturan IPN'ler birbirinden bağımsız çapraz bağlı doğal ya da sentetik iki polimerin tek bir polimer şebekesi içinde yer alması ile meydana gelirler. Semi-IPN olarak tanımlanan hidrojellerde ise, polimer bileşenlerinden biri çapraz bağlı, diğeri ise düz zincirlidir.

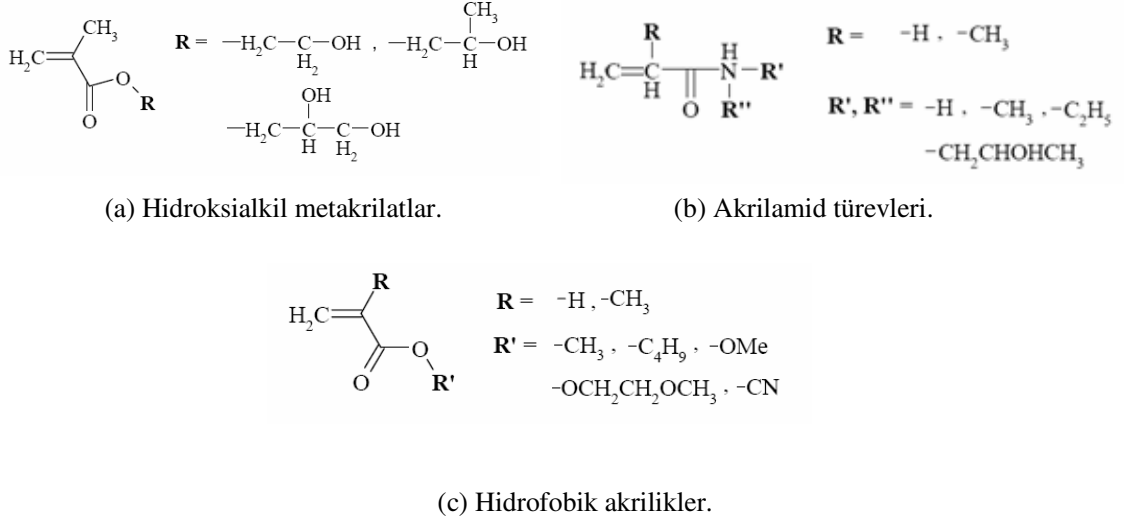


Şekil 2.2: IPN yapısı.

IPN yapıları jeller, eş anlı veya ardışık polimerizasyon ile hazırlanırlar. Park ve ark. [15] biri pH'a, diğeri sıcaklığa duyarlılık gösteren iki farklı monomerdan, hem pH hem de sıcaklığa duyarlılık gösteren IPN yapıları hidrojel sentezlemişlerdir. Bu iki bileşen arasında herhangi bir kimyasal bağ bulunmadığından her bir komponent kendi kimyasal özelliklerini göstermeye devam etmektedir [16]. IPN'lerin mekanik özellikleri, bileşenlerden birinin yüksek hidrofobik özellikte seçilmesiyle iyileştirilebilir. İçerdikleri monomerlere bağlı olarak, IPN'i oluşturan makromoleküler şebekelerden biri veya tamamı biyobozunur özellikte olabilir.

2.2.1.4. Non-İyonik Hidrojeller

Nötral hidrojeller olarak da tanımlanan non-iyonik hidrojeller, yapılarında herhangi bir yüklü grup taşımayan homopolimer veya kopolimer şebekelerdir. Nötral hidrojeller çeşitli polimerizasyon yöntemleriyle veya var olan bir polimerin modifikasyonu ile elde edilebilir. Nötral hidrojel şebekelerin şişme ve büzülmesi genellikle çevre sıcaklığının etkisiyle gerçekleşir. Nötral jel oluşturan bazı monomerler Şekil 2.3'de belirtilmiştir.



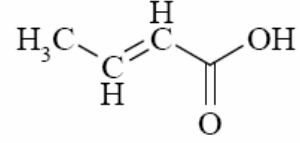
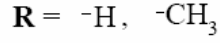
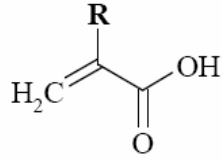
Şekil 2.3: Nötral jel oluşturan bazı monomerler.

2.2.1.5. İyonik Hidrojeller

Polielektrolitler olarak da tanımlanan iyonik polimerler, iyonik yük içeren monomerlerden hazırlanırlar. Yükler, jelin anyonik veya katyonik olarak tanımlanacak şekilde pozitif veya negatif olabileceği gibi; amfolitik jellerde olduğu gibi yapısında aynı anda hem pozitif, hem de negatif yükleri bulunduran jeller de mevcuttur. Polimer iskeletinde yüklü grupların bulunması, hidrojele biyomalzeme olarak da kullanılabilmesine imkan veren ve asılı grup özelliklerine bağlı uyarıya duyarlılık özellikleri kazandırır.

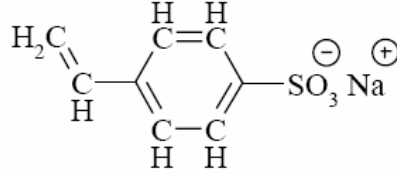
2.2.1.5.1. Anyonik Hidrojeller

Anyonik hidrojeller, ya negatif yüklü, asidik, diğer bir ifade ile anyonik monomerlerin çapraz bağlı homo/kopolimerleri ya da anyonik bir monomer ile nötral bir monomerin çapraz bağlı kopolimeri şeklindedirler. Bununla birlikte anyonik hidrojeller, mevcut bir non-iyonik hidrojelin, örneğin poli(hidroksialkil metakrilat)'lar, kısmi hidrolizi veya polielektrolit kompleksler durumunda ise, yapıda polianyon fazlasının bulunması ile de hazırlanabilirler [17]. Anyonik jel oluşturan bazı monomerler aşağıda belirtilmiştir.



(a) Akrilik asit türevleri.

(b) Krotonik asit.

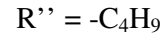
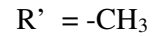
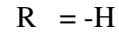
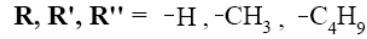
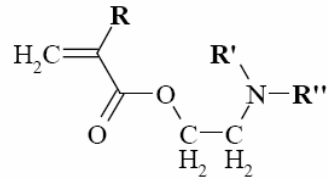


(c) sodyum stiren sülfonat.

Şekil 2.4: Anyonik jel oluşturan bazı monomerler.

2.2.1.5.2. Katyonik Hidrojeller

Pozitif yüklü, bazık, diğer bir ifadeyle katyonik monomerlerin çapraz bağlı homo/kopolimerleri ile katyonik ve nötral monomerlerin ağ yapılı kopolimerleri katyonik hidrojeller olarak adlandırılırlar. Katyonik hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler Şekil 2.5’de belirtilmiştir.



Şekil 2.5: Aminoetil metakrilat ve türevleri.

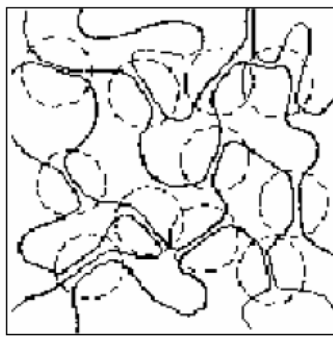
Anyonik hidrojellerde olduğu gibi, katyonik hidrojeller de mevcut bir non-iyonik hidrojinin kısmi hidroliziyle elde edilebilirler. Ayrıca polielektrolit kompleks oluşumu reaksiyonlarında, polikasyon fazlası kullanımı ile de elde edilebilirler. Anyonik jellerin polimer şebekesinde katyonik asılı grupların varlığı, yüksek pH’larda jelin büzülmesine, düşük pH’larda ise pozitif yüklü gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimlerin yarattığı itme kuvvetleri sonucu jelin şişmesine sebep olmaktadır.

2.2.1.5.3. Poliamfolitik Hidrojeller

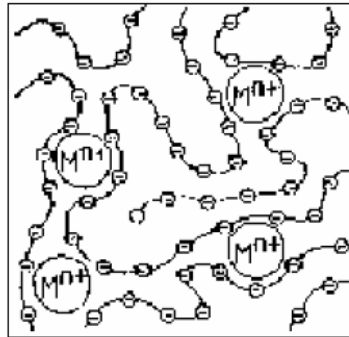
Poliamfolitik hidrojeller, yapılarında hem pozitif hem de negatif yüklü gruplar bulunduran polimerlerdir. Polimer zinciri boyunca iyonik bölgelerin bulunması, poliamfolitlerin özelliklerini etkiler. Zıt yüklü gruplar arasındaki Coulomb çekim kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası iyonik etkileşimler yaratır. Bu etkileşimler, Van der Waals kuvvetlerinden güçlü, kovalent bağlardan ise zayıftır. Bu tip jellerin net yükleri ve özellikleri, besleme karışımındaki monomer ve kopolimer bileşimine bağlıdır.

2.2.2. Hidrojellerin Yapısal Özellikleri

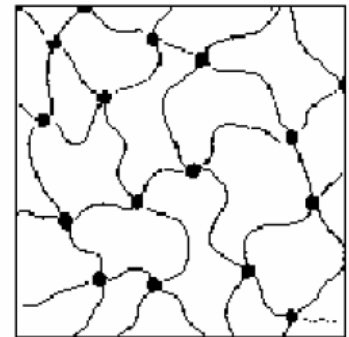
Zincir polimerizasyonunda çapraz bağlı yapılar, tek çifte bağlı monomerlerin birden fazla fonksiyonel gruba sahip olan monomerlerle polimerizasyonu ile hazırlanırlar. Jeller, monomerlerin primer veya sekonder bağlarla polimerik şebekeler halinde çapraz bağlanması suretiyle hazırlanmaktadır. Fiziksel olarak çapraz bağlı şebekelerde, şebeke yapısı ya Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan etkileşimlerle ya da hidrojen bağları, veya çok değerlikli metal katyonları ile oluşan sekonder bağlar vasıtası ile elde edilebilir. Bu durumda jel, “iyonotropik jel” olarak adlandırılmaktadır. Primer çapraz bağlı şebekeler ise, ya bifonksiyonel monomerler veya çapraz bağlama vasıtası kullanmak ya da reaktif uç gruplar içeren zincirsel polimerler kullanmak suretiyle hazırlanabilir. Uç gruplar özellikle biyopolimer şebekenin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Kullanılan çapraz bağlayıcının miktarı arttıkça hidrojellerin su absorplama kapasitesi azalmaktadır [18].



Fiziksel



İyonotropik



Kovalent

Şekil 2.6: Jellerde çapraz bağlanma çeşitleri.

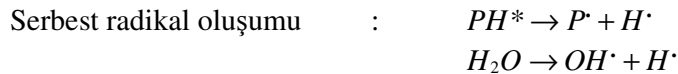
2.2.3. Hidrojellerin Çapraz Bağlanması

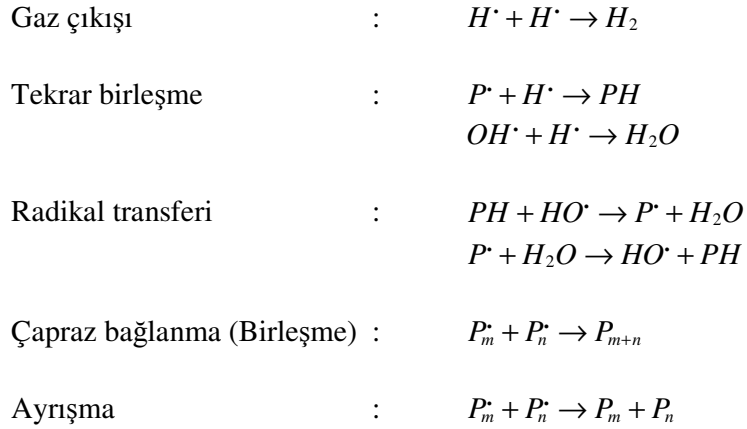
2.2.3.1. Işıma Yoluyla Çapraz Bağlama

Polimer jeller, polimerizasyon ve multifonksiyonel monomerler kullanarak paralel tek adımlı çapraz bağlama prosedürü veya reaktif gruplar taşıyan polimer moleküllerinin sentezinin ardından uygun bir çapraz bağlama vasıtası ile çapraz bağlamayı içeren çok basamaklı prosedürler ile hazırlanabilir.

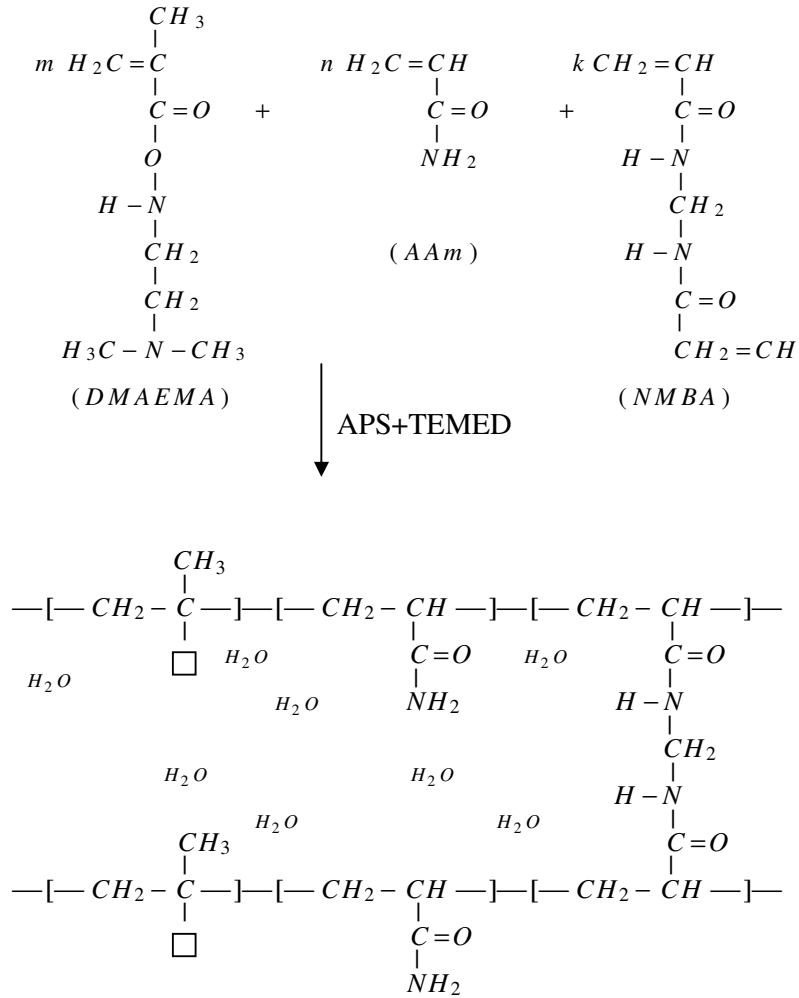
Işınlama ile jel üretiminde, katı polimerin, katı ya da çözelti içerisindeki monomerin ve polimerin sulu çözeltisinin ışınlaması gibi birkaç yol izlenebilir. İlk metod yani hidrofilik katı polimerin ışınlaması metodunun bazı sakıncaları vardır. Bu metod presleme veya eritme gibi özel örnek hazırlama işlemleri gerektirmekle birlikte, işlem sonunda homojen yapı elde etmek zordur. Yöntem göreceli olarak daha yüksek dozlarda radyasyon uygulanmasını gerektirir. Ayrıca ortamdaki tüm oksijenin uzaklaştırılamaması sonucu bazı istenmeyen yan reaksiyonlar söz konusu olabilir [19]. Daha yaygın bir yol, monomerlerin ışınlaması metodudur [20,21]. Bu metodda ilk adımda oluşan polimer zincirleri ikinci adımda çapraz bağlanır.

Işıma yoluyla jel sentezinde izlenebilecek diğer bir yol ise hazırlanan polimerin sulu çözeltisinin ışınlamasıdır. Bu tip bir sistem, monomer ya da çapraz bağlayıcı içermediğinden kontrolü ve üzerinde çalışılması oldukça kolaydır [22]. Ayrıca bu metodda yan reaksiyon oluşumu oldukça azdır. Bu şekilde sentezlenen hidrojeller ek bir saflaştırma işlemine gerek göstermeyecek oranda saf olarak elde edilebildiklerinden özellikle biyomedikal uygulamalar için kullanışlıdır. Elektron bombardımanı, X, UV veya gamma ışınlarıyla uyarılarak aktif hale getirilen polimer zincirlerinin çapraz bağlanması sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir. Burada, PH çapraz bağlanmamış polimer yapıyı, ^{*} aktifleşmiş hali ve [•] bir serbest radikali ifade etmektedir.





2.2.3.2. Kimyasal Reaksiyon İle Çapraz Bağlama



Şekil 2.7: Çapraz bağlı DMAEMA-AAM kopolimerinin hazırlanması.

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

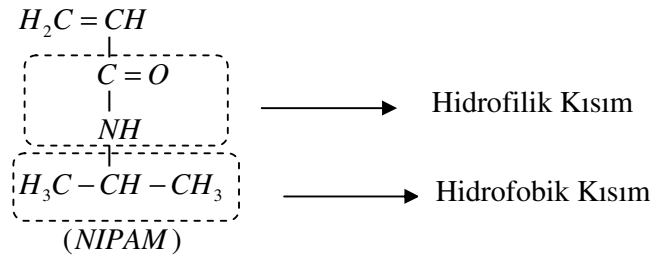
Şekil 2.7’de N,N-dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA) ve akrilamid (AAm) monomerlerinden N,N’-metilen bis akrilamid (NMBA) varlığında çapraz bağlı DMAEMA-AAm kopolimerinin hazırlanması reaksiyonu verilmiştir.

2.3. BU ÇALIŞMADA HİDROJELLERİN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN MONOMERLER VE ÖZELLİKLERİ

Tablo 2.1: Hidrojel hazırlamada kullanılan kimyasal maddeler.

Hidrojellerin Hazırlanmasında Kullanılan Maddeler	
Monomerler	N,N-Dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA) N,N-Dimetilaminoetil metakrilat sülfat (DMAEMASA) N-izopropil akrilamid (NIPAM)
Çapraz Bağlayıcı	N,N’-metilen bis akrilamid (NMBA)
Başlatıcı	Amonyum persülfat (APS)
Hızlandırıcı	N,N,N’,N’-tetrametiletilediamin (TEMED)
Polimerizasyon Ortamı	Destile su

2.3.1. N-izopropil akrilamid (NIPAM)

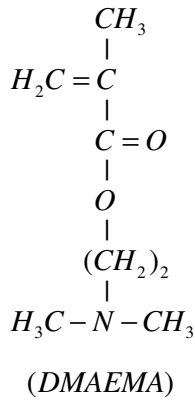


Şekil 2.8: N-izopropilakrilamid monomeri.

Bu çalışmada kullanılan monomerlerden biri olan N-izopropilakrilamid (NIPAM) yapısında hidrofilik karbonil ve amino grupları ile hidrofobik alkil grupları taşımaktadır.

Yapıdaki bu gruplar nedeniyle yaklaşık 32°C’da, su ile hidrofilik zincirler arası etkileşim ve zincirler arası elastik kuvvetin sıcaklıkla değişiminden kaynaklanan tersinir şişme-büzülme davranışı gösteren poli(N-izopropilakrilamid) polimerini (PNIPAM) verir [23]. Gutowska ve ark. sıcaklığa duyarlı PNIPAM polimeri ile heparinin kontrollü salımını gerçekleştirmişlerdir [24]. NIPAM polimerleri kontrollü ilaç salım sistemleri yanında, kromotografik ayırma proseslerinde [25] ayrıca makromoleküler çözeltilerden düşük molekül ağırlıklı çözünenlerin ve suyun ekstrakte edilmesi işlemlerinde [26] kullanılabilir.

2.3.2. N,N-dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA)

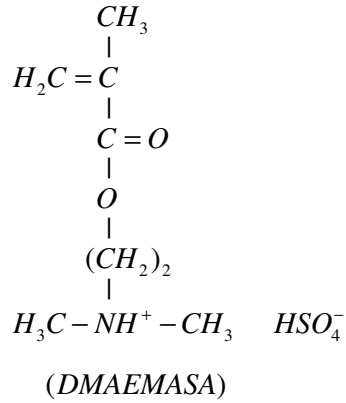


Şekil 2.9: N,N-dimetilaminoetil metakrilat monomeri.

Bu çalışmada kullanılan diğer bir monomer olan N,N-dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA), LCST değeri yaklaşık 50°C olan, sıcaklığa duyarlı polimer (PDMAEMA) verir [27]. Yapıda tersiyer amin gruplarının varlığı, polimerin aynı zamanda pH’a duyarlılık da göstermesine sebep olup geniş uygulama alanı yaratmaktadır. Sutani ve ark. [28], yaptıkları çalışmada DMAEMA’nın disosiasyon sabitini (pKa) 8.44 olarak tespit etmişlerdir. DMAEMA’nın tersiyer amin grupları zayıf bazik özellik gösterir ve düşük pH’larda pozitif yüklenerek hidrojelin şişmesine sebep olur. Zayıf bir katyonik polielektrolit olan DMAEMA, kontrollü ilaç salım sistemleri [29] ile gen terapisi çalışmalarında kullanılmaktadır. DNA’nın hücreye girişi zor olduğundan bir taşıyıcı sistem gerekmektedir. Bu sebeple DNA’nın hücre içerisine aktarılabilmesi amacıyla bazı viral taşıyıcılar geliştirilmiştir. Viral sistemler in-vitro ve in-vivo çalışmalarda etkili gen transferi sağlamalarına rağmen, bağışıklık sisteminin viral sistemlere tepki

göstermesi nedeniyle kullanılabilirlikleri sınırlıdır. Wetering ve ark. [30], viral sistemlere alternatif olarak, DMAEMA içeren, viral olmayan bir DNA taşıyıcı sistem geliştirmişlerdir.

2.3.3. N,N-dimetilaminoetil metakrilat sülfat (DMAEMASA)



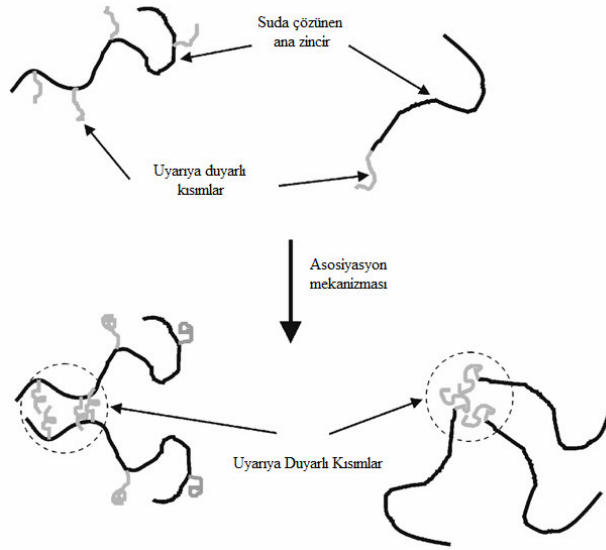
Şekil 2.10: N,N-dimetilaminoetil metakrilat sülfat monomeri.

Bu tez çalışmasında kullanılan diğer bir monomer olan N,N-dimetilaminoetil metakrilat sülfat (DMAEMASA), DMAEMA'nın sülfat asidi ile reaksiyonundan hazırlanan ve yine katyonik özellik gösteren bir kuaterner sülfat tuzudur [31]. DMAEMA'nın tersiyer amino gruplarının kuaternizasyonu, moleküldeki amino ve vinil grupları arasındaki mesafe sebebiyle vinil gruplarının reaktivitesini etkilememektedir [32]. Ayrıca bilindiği gibi, DMAEMA esaslı kuaternize polimerler anti-mantar ve anti-bakteriyel özellik gösterirler [33].

2.4. HİDROJELLERİN ŞİŞME DAVRANIŞI

“Assosiyasyonlu polimerler” olarak da adlandırılan fonksiyonel gruplara sahip suda çözünebilir makromoleküller, polimerlerin önemli ve ilginç bir sınıfıdır. Bu sınıf, çeşitli yapıda yüklü gruplar taşıyan polimerler (iyonomerler, polielektrolitler, poliamfolitler vs.) ile hidrojen bağı yapabilen gruplara sahip polimerleri içerir. Fonksiyonel grupların assosiyasyonu fiziksel bağların oluşumu ile gerçekleşir olur. Kimyasal kovalent bağlar ve fiziksel bağlar arasındaki fark, fiziksel bağların reversibl oluşudur. Bir tek non-kovalent etkileşim (>5 kcal/mol), kovalent bağ oluşumu ile

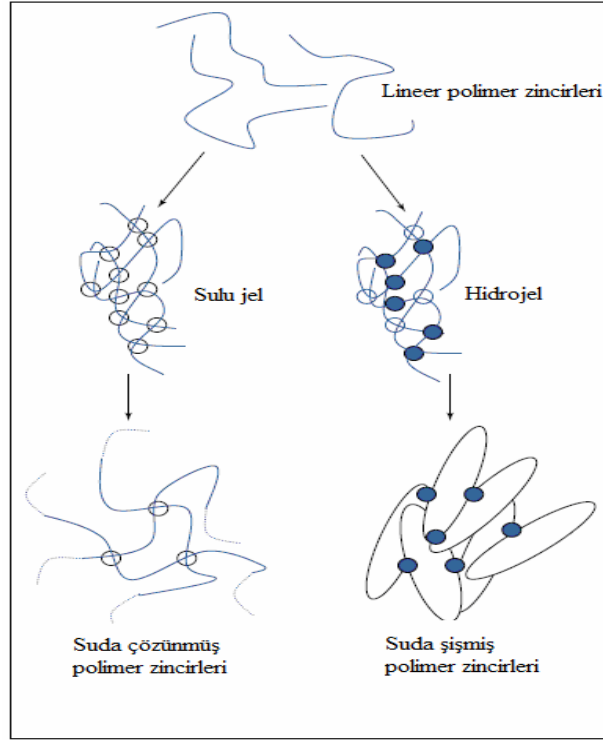
kıyaslandığında (90-100 kcal/mol) daha zayıftır. Ancak, kombine edildiklerinde kovalent olmayan etkileşimler oldukça güçlü olabilir [34]. İki tip fiziksel bağ tanımlamak mümkündür. Bunlardan ilki deneme süresinde oluşan ve parçalanana zayıf fiziksel bağlar; diğeri ise deney süresi boyunca stabil kalabilen, ancak çevre koşullarının değişmesi ile kırılan bağlardır. Bazı polimerler dış etkiler karşısında, örneğin sıcaklık değişimleri, pH, çözücü, iyon kompozisyonu, elektrik veya manyetik alan, ışık vs. ile faz geçişi gösterdiğinden “akıllı jeller” veya “uyarıya duyarlı jeller” olarak da adlandırılırlar.



Şekil 2.11: Sulu çözeltide uyarıya duyarlı assosiyasyon olayı.

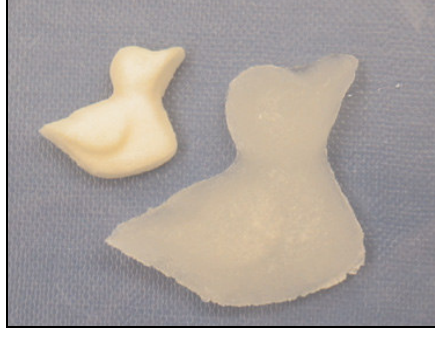
Tüm bu assosiyasyon olabilen sistemlerin en önemli özellikleri makroskopik özellikleridir (viskoelastiklik, şeffaflık, iletkenlik vs.) ve bu özellikler mikroskopik düzeyde polimer zincirlerinin yapısal modifikasyonları ve düzenlenmeleri ile kontrol edilebilir. Sulu polimer çözeltisinde uyarıya duyarlı assosiyasyon olayının basitleştirilmiş bir şeması Şekil 2.11’de verilmiştir.

Çözünürlük, düz zincirli polimerleri karakterize eden en önemli özelliklerden biridir. Benzer şekilde şişme de çapraz bağlı polimerlerin, diğeri bir ifade ile jellerin, en önemli karakteristik özelliklerindendir. Şekil 2.12’de jel ve hidrojel yapıları oluşturan polimer zincirlerinin sulu ortamdaki farklı davranışları gösterilmiştir. Dolu noktalar kovalent çapraz bağları, boş noktalar ise zincirlerin dolaşıklığından kaynaklanan çapraz bağlanmaları temsil etmektedir.



Şekil 2.12: Polimer zincirlerinin sulu ortamdaki farklı davranışları.

Çapraz bağlı hidrojeller için şişme prosesi, düz zincirli polimerlerin çözünme prosesi ile benzerdir. Hidrojellerde polimer zincirlerinin hidrofilik/hidrofobik karakteri ve çapraz bağ yoğunluğu şişme derecesini belirler. Düz zincirli polimerler sulu ortamda, bir koloidal partikül dispersiyonu haline gelir ya da kısaca çözünürken, dispers olabilen partiküllerin çapraz bağlanması ile meydana gelen hidrojeller şişer. Bir kimyasal hidrojel yapısında, tüm polimer zincirleri birbirlerine kovalent bağlar ile bağlanmış durumda olduğundan; hidrojel, boyutu önemli olmaksızın tek bir molekül gibi davranır. Bu sebepten hidrojeller için genel olarak polimerler için kullanılan “molekül ağırlığı” gibi tanımlayıcı ifadeler yerine “son derece büyük moleküller” veya “süpermakromoleküller” gibi ifadeler kullanılır. Hidrojellerin kendine has önemli ve ilginç özelliklerinden biri, şişme prosesi boyunca ve şişme prosesi sonunda, isotropik şişme sebebiyle orijinal biçimlerini (kuru jel halindeki biçim) koruyabilmeleridir. Şekil 2.13’de şişme prosesi boyunca jelin orijinal şeklinin korunduğu, buna karşılık jel boyutunda büyüme olduğu görülmektedir.



Şekil 2.13: Kuru jel örneğinin (solda) su içinde, şeklini koruyarak şişmiş hale (sağda) gelmesi.

Absorplayıcı polimerler noniyonik ve iyonik olmak üzere iki kısımda incelenebilirler. Noniyonik polimerler, sulu akışkanlarla karıştırıldıklarında oluşan enerjetik ve entropik etkileşimler nedeniyle su ve sulu akışkanları absorplar. Hidrofilik gruplar ile su molekülleri arasında oluşan hidrojen bağları, noniyonik jellerin su absorplama olayında temel etkindir. Buna ek olarak karışma sırasında artan sistem entropisi, yapıda çapraz bağlanma olmaması durumunda polimerin suda çözünmesine; çapraz bağların varlığında ise çözücü absorpsiyonu ile polimerin şişmesine sebep olur. Bir polimer network için şişme dengesi, ağ yapı içindeki çözücünün ağ yapı dışındaki çözücü ile termodinamik dengeye gelmesi ile sağlanabilir. Bu denge durumu, her iki fazdaki çözücünün kimyasal potansiyellerinin eşitliğini gerekli kılmaktadır [35].

$$\Delta\mu_i^s = \Delta\mu_i^g \quad (2.1)$$

μ : kimyasal potansiyel

g : jel

s : çözelti

Osmotik basınç (π) açısından (1) denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir; [36]

$$\pi = -\frac{\mu_i^s - \mu_i^g}{V_1} = 0 \quad (2.2)$$

Burada V_1 , çözücünün molar hacmidir.

Jel için, jelin içindeki ve dışındaki çözücünün kimyasal potansiyelleri arasındaki fark ($\Delta\mu$), jelin şişme ya da büzülme eğilimini ifade eder. $\Delta\mu \neq 0$ durumu jel için hacim

değişimine sebep olan bir itici güç oluşturur. Jelin içindeki ve dışındaki çözücünün kimyasal potansiyelleri arasındaki fark ($\Delta\mu$) sıfır oluncaya kadar jel içerisine çözücü girişi ya da çıkışı devam eder.

İyonik bir jelin şişmesinde üç parametre etkili olur; [37]

$$\pi = \pi_{mix} + \pi_{el} + \pi_{ion} \quad (2.3)$$

π_{mix} : Şebeke zincirlerinin çözücü ile karışma serbest enerjisi

π_{el} : Şebeke zincirlerinin elastik geri çekme kuvveti

π_{ion} : Jeldeki sabit yüklü iyonları çevreleyen hareketli zıt yüklü iyonlardan kaynaklanan iyonik şişme basıncı - jel içindeki net osmotik basınç.

π_{mix} ve π_{ion} jelin şişmesine pozitif etki yaparken, şebekenin elastik deformasyonundan kaynaklanan π_{el} terimi şişmeye negatif etki yapar [38].

Flory-Huggins teorisine göre ise π_{mix} aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$\pi_{mix} = -\frac{RT}{V_1} \left[\ln(1-v_2) + v_2 + \chi v_2^2 \right] \quad (2.4)$$

v_2 : Şişmiş jeldeki polimer hacim fraksiyonu

χ : Polimer-çözücü etkileşim parametresi

R : Gaz sabiti

T : Sıcaklık

2.5. JELLERDE FAZ GEÇİŞİ

Polimer jeller, şişmiş ve büzülmüş olmak üzere iki farklı fazda bulunabilirler. Jelin faz geçişi göstermesi polimer ile ortam arasındaki etkileşimin doğasına, örneğin polimer-polimer etkileşimi ve polimerin konfigürasyonuna önemli oranda bağlıdır .

Bir polimer jelde faz geçişi, polimer şebekesinin genişlemesine yol açan itme kuvveti ve şebekenin büzölmesine neden olan çekim kuvveti arasındaki dengenin değişiminden kaynaklanır [39]. Polimer şebekelerinin faz geçişinde dört tür moleküller arası kuvvet etkilidir. Bu kuvvetler;

- Van der Waals etkileşimleri,
- Hidrojen bağları,
- Hidrofobik etkileşimler ve
- Elektrostatik etkileşimlerdir.

Bu dört kuvvet etkisi ile polimer jel, sıcaklık, pH, çözücü bileşimi, iyonik şiddet, magnetik alan, elektrik akımı, ışık vs. gibi fiziksel veya kimyasal uyarıcıların etkisi altında tersinir bir şişme-büzölme davranışı gösterir [40].

Van der Waals etkileşimleri:

Bilindiği gibi Van der Waals etkileşimi, herhangi bir anda, bir atomun ya da bir molekülün çevresinde bulunan elektronik yük dağılımındaki değişiklidir. Diğer bir ifade ile hareket halindeki elektronik yüklerin çok kısa sürelerle atomda veya molekülde pozitif veya negatif yük merkezleri oluşturmasıdır. Bu yük merkezleri komşu moleküllerde de zayıf bir polarizasyona neden olur ve bu polarizasyon ile meydana gelen dipoller birbirlerini çekerler. Bu kuvvete “dispersiyon kuvveti” de denir.

Benzer şekilde ağ yapılı polimer zincirleri üzerinde bulunan asılı gruplar arasında da meydana gelebilen Van der Waals kuvvetleri, polimer zincirleri arasında bir çekim kuvveti oluşturur. Böylece jel büzölme eğilimi göstermeye başlar. Örneğin aseton-su karışımı içindeki kısmen hidrolizlenmiş poli(akrilamid), bu şekilde bir faz geçişi davranışı gösterir. Bu örnekte, suya polar olmayan bir çözücü olan aseton ilave edilmesi, ağ yapıyı oluşturan polimer zincirleri arasında çekim kuvvetleri oluşmasına, bu çekim kuvvetleri de jelin faz geçişi göstermesine sebep olmuştur.

Hidrojen bağları:

Hidrojen bağları, hidrojen atomunun elektronegatifliği yüksek bir atoma kovalent bağ ile bağlandıktan sonra, başka bir atom ile elektrostatik etkileşime girmesi ve bir tür köprü atomu haline gelmesiyle oluşmaktadır. Hidrojen atomu, flor, oksijen ve azot gibi

olarak belli oranlarda engellenen bu etkileşimin gerçekleşebilmesi için daha yüksek sıcaklıklar gerekli hale gelir, ki bu da polimerin LCST değerinin yükselmesi anlamına gelir. Bu nedenle NIPAM'da hidrofilik komonomerler LCST'yi artırır, hidrofobik komonomerler ise LCST'yi düşürür.

Elektrostatik etkileşimler:

Elektrostatik etkileşim, pozitif veya negatif yüklü atom ya da atom grupları arasındaki etkileşimdir. Elektrostatik etkileşimin meydana getirdiği elektrostatik kuvvet, Coulomb Kanunu ile aşağıda belirtildiği şekilde ifade edilir;

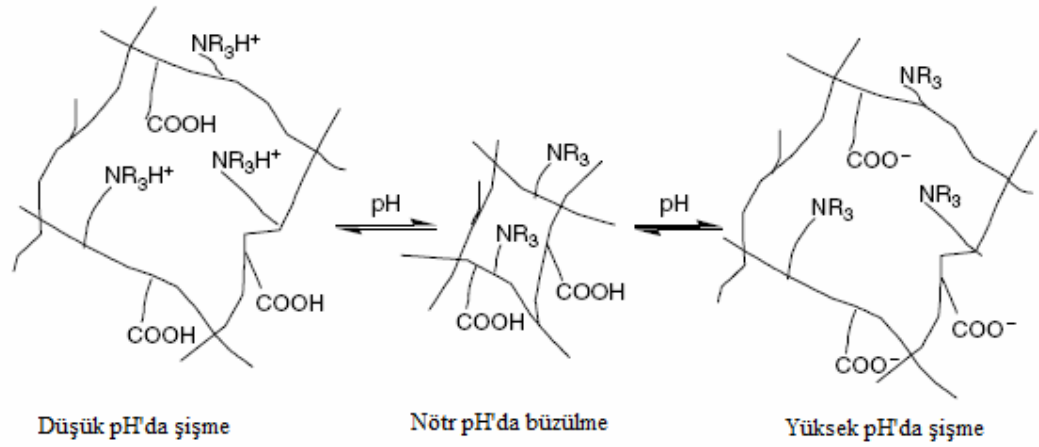
$$F = \frac{q^+ \cdot q^-}{4\pi\epsilon r^2} \quad (2.5)$$

Burada; q^+ ve q^- atom veya atom gruplarının yüklerini, r gruplar arasındaki mesafeyi ve ϵ ise ortamın dielektrik sabiti değerini ifade eder. Eşitlikte görüldüğü gibi Coulomb kuvveti yani elektrostatik kuvvet, dielektrik sabiti ile ters orantılıdır. Hidrofobik ortamlarda ortamın dielektrik sabitinin düşük olması sebebiyle elektrostatik etkileşimler daha kuvvetlidir. Ancak yüklü gruplar arasında polar maddelerin bulunması ortamın dielektrik sabitini yükselterek elektrostatik etkileşimlerin zayıflamasına sebep olur. Bu etkileşimler sonucu, aynı yüklü atom veya gruplar birbirlerini iterken, farklı yüklü atom veya gruplar birbirlerini çekerler.

Bu durum yüklü gruplar içeren polimer zincirleri ve bu zincirlerden oluşmuş polielektrolit jeller için de geçerlidir. Jeli meydana getiren ağ yapıdaki polimer zincirlerinin pozitif veya negatif yüklü grupları arasındaki itme kuvvetleri ağ yapıyı genişleterek jelin şişmesine sebep olur. Yine bir polielektrolit jel yapısında olan poliamfolit jeller, yapıyı oluşturan polimer zincirleri üzerinde hem anyonik hem de katyonik gruplar taşırlar. Hidrojel üzerindeki net yük, besleme çözeltisindeki monomer miktarlarının veya jelin içinde bulunduğu çözeltinin pH değerinin değiştirilmesi ile ayarlanabilir. Bu şekilde hazırlanan jel, katyonik, non-iyonik ve anyonik jellere özgü fiziksel ve kimyasal davranış gösterir [41].

Zhai ve ark., [41] nötr pH'larda büzülen, düşük ve yüksek pH'larda ise şişen poliamfolit yapıda poli[(dimetilaminoetil metakrilat)-co-(akrilik asit)] jellerini sentezlemiştir.

Hazırlanan bu jelde, nötral pH'da hem anyonik hem de katyonik gruplar iyonlaşmakta, böylece zincir üzerinde oluşan pozitif ve negatif yüklerin birbirini çekmesi sonucu jel büzülme-ktedir. Düşük ve yüksek pH'larda ise anyonik (yüksek pH'da iyonizasyon) ve katyonik (düşük pH'da iyonizasyon) gruplardan yalnızca biri iyonize olabildiğinden, zincir üzerinde oluşan aynı yüklü iyonlar birbirlerini iterek jelin şişmesini sağlamaktadır. Şekil 2.14'de poliamfolit yapı-lı jelde pH'a bağılı şişme davranışı görülmektedir.



Şekil 2.14: Poliamfolit yapı-lı jelin pH'a bağılı şişme davranışı.

Zhao ve ark. [42], herhangi bir kimyasal çapraz bağlayıcı kullanmaksızın, N,N-dimetilaminoetil metakrilat'ın akrilik asit (AAc) ile protonizasyonunun ardından oluşan iyonik kompleksin, akrilamid ile sulu çözeltide serbest radikal polimerizasyonundan fiziksel çapraz bağılı hidrojeller sentezlemişlerdir. Bu metodda iyonik çapraz bağlanma, DMAEMA-AAc karışımındaki proton transferi reaksiyonu ile sağlanmış olup, poliamfolit hidrojelde çapraz bağ dağılımı daha homojendir.

2.6. POLIELEKTROLIT JELLERDE ŞİŞMEYE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

En etkili su absorplayıcılar, dissosiyeye olabilen iyonik fonksiyonel gruplar içeren polielektrolit hidrojelldir. Polielektrolit jellerin;

- İyonik yükü,
- Hidrofilite,
- Nötralizasyon ve İyonizasyon derecesi,
- Çapraz bağ yoğunluğu

gibi yapısal özellikleri yanında, şişme ortamının;

- pH,
- Sıcaklık ve
- İyonik şiddet

gibi özellikleri de jelin şişme özelliklerini etkilemektedir.

2.6.1. Nötralizasyon Derecesinin Etkisi

Nötralizasyon derecesinin hidrojelldin şişme davranışlarına etkisinin incelendiği bir çalışmada [43], farklı nötralizasyon derecelerine sahip poli(sodyum akrilat) jeller hazırlanmıştır. Nötralizasyon derecesinin % 75’den % 95’e çıkmasıyla şişme denge değeri 262 gH₂O/gpolimer’den 434 gH₂O/gpolimer’e yükselmiş, nötralizasyon derecesi %100’e ulaştığında ise 213 gH₂O/gpolimer’e düşmüştür. Nötralizasyon derecesinin artması jeldeki karboksilat grubu miktarını, dolayısıyla sabit yük yoğunluğunu arttırmaktadır. Böylece polimer şebekede miktarı artan negatif yüklerden kaynaklanan itme kuvveti artmakta ve şişme denge değerinin artmasına neden olmaktadır.

2.6.2. Çapraz Bağlayıcı Tipi ve Miktarının Etkisi

Hidrojel hazırlamada kullanılan çapraz bağlayıcıların kimyasal özellikleri elde edilen jellerin şişme özelliklerini etkilemektedir.

Hidrojelldin hazırlanmasında, jelin suda çözünmesini engellemek ve/veya mekanik dayanımını arttırmak amacıyla kimyasal bir çapraz bağlama vasıtası kullanılmaktadır. Bu amaçla N,N’-metilen bis akrilamid (NMBA), glioksal bis diallilasetal (GLY) gibi suda çözünen veya 1,4-butandioldiakrilat (BDDA) gibi yağda çözünen bir kimyasal

kullanılabilir. Çapraz bağ oluşturunca olarak NMBA kullanımında jelin şişme denge değeri, BDDA kullanımına göre daha yüksektir [44]. Xue ve Hamley [45], çapraz bağlayıcı olarak GLY kullanımında jelin şişme denge değerinin NMBA kullanımına göre iki kat daha yüksek olduğunu, ayrıca LCST değerinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonundan bağımsız olduğunu bulmuşlardır. Lee ve Lin [46], poli(etilen glikol) dimetakrilat [P(EGDMA)], NMBA ve tetraetilen glikol diakrilat (TEGDA) çapraz bağlayıcıları ile NIPAM-poli(etilen glikol)metileter akrilat jelleri hazırlamışlardır. TEGDA molekülünde dört oksietilen ünitesi vardır. Bu üniteler daha fazla miktarda su molekülünün hidrojen bağı yapmasına olanak sağladığından, en yüksek su absorpsiyonu (23,55 gH₂O/gpolimer) TEGDA ile elde edilmiştir. Diğer taraftan NMBA'deki amido gruplarının suya ilgisi, EGDMA'daki ester gruplarının suya ilgisinden daha yüksek olmakla birlikte, polimerin her iki durumda hemen hemen aynı miktarda (7,02 gH₂O/gpolimer) su absorpladığı gözlenmiştir. Ayrıca TEGDA kullanımında iki ana zincir arası uzaklık, NMBA ve EGDMA kullanımına göre daha fazladır. Bu da TEGDA ile hazırlanan jel şebekesinde su absorpsiyonu için daha büyük alan bulacağı, dolayısıyla daha yüksek şişme denge değeri elde edilebileceği anlamına gelmektedir.

Bir jelin şişme değeri, iki çapraz bağlanma noktası arasındaki zincir uzunluğu veya bir başka deyişle monomer ünitesi sayısının bir fonksiyonudur. Belli miktar monomer içeren jelde, çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça, jelin şişme değeri azalır. Bromberg ve ark. [47], başlangıç monomer çözeltisindeki monomer konsantrasyonu/çapraz bağlayıcı konsantrasyonu oranı azaldıkça, çapraz bağlanma noktaları arası mesafenin azaldığını belirtmişlerdir. Takeoka ve Watanabe [48], farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları ile hazırlanan P(NIPAM) jellerinin şişme davranışlarını incelemişler ve çapraz bağlayıcı (NMBA) miktarının azalmasıyla, jellerin düşük sıcaklıktaki (15.8°C < LCST_{P(NIPAM)}) şişme denge değerlerinin arttığını gözlemişlerdir. PNIPAM'ın LCST değerinin üzerindeki sıcaklıklarda ise (49.0°C > LCST_{P(NIPAM)}) çapraz bağlayıcı miktarındaki değişimin şişme denge değerini etkilemediğini gözlemişlerdir.

Kavaklı ve ark. [49], molce % 0.1, % 0.5 ve % 1.0 oranında çapraz bağlayıcı (EGDMA) varlığında hazırladıkları PDMAEMA jellerinde, pH'a bağlı en yüksek şişme değerinin molce % 0.1 EGDMA varlığında hazırlanan jelde gözlemlendiğini, çapraz bağlayıcı

miktarının artmasının şişme denge değerlerini (Q) azalttığını ve en düşük Q değerinin ise, % 1.0 EGDMA varlığında hazırlanan jelde gözlemlendiğini belirtmişlerdir. Aynı çalışmada çapraz bağlayıcı miktarındaki artış ile pH'a bağlı faz geçişleri arasındaki hacim azalmasının da düştüğü belirtilmiştir.

Cho ve ark. [27], 0.9, 1.8 ve 3.9 mmol çapraz bağlayıcı (NMBA) varlığında hazırladıkları PDMAEMA jellerinde, NMBA miktarının artması ile destile su içindeki şişme denge değerlerinin azaldığını ve jelin LCST değerinin düştüğünü tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, polimerin hidrofobik karakterindeki artışın LCST değerini düşüreceğini belirterek, LCST'deki düşüşün, jel yapısındaki artan NMBA miktarının, jele hidrofobik katkı sağlamış olmasından kaynaklandığı belirtmişlerdir.

2.6.3. Polimerizasyon Reaksiyonunun Etkisi

2.6.3.1. Polimerizasyon Sıcaklığının Etkisi

Radyasyon polimerizasyonu ile hazırlanan P(NIPAM) jellerinde, polimerizasyon sıcaklığının jellerin şişme davranışına etkisi incelenmiş ve [50] 50°C'da hazırlanan jellerin, LCST'nin altında (0°C) hazırlanan jellere göre daha yüksek şişme denge değerlerine ulaştıkları gözlenmiştir. Ancak 0°C'da hazırlanan jellerde, 32-35°C aralığında şişme denge değerinde belirgin bir azalma gözlenirken, 50°C'da hazırlanan jellerde belirgin bir LCST davranışı gözlenmemekte ve şişme denge değerleri sürekli azalmaktadır. Çalışmada, bu durumun, LCST değerinin üzerindeki bir sıcaklıkta hazırlanan jellerdeki heterojen yapıdan kaynaklandığı vurgulanmaktadır. Lee ve Yen, [51] PNIPAM'ın LCST değerinin altındaki sıcaklıklarda (5, 15 ve 25°C'da) deiyonize suda hazırladıkları P(NIPAM) jellerinin şişme denge değerlerinin polimerizasyon sıcaklığı ile arttığını gözlemişlerdir.

2.6.3.2. Başlatıcı Konsantrasyonunun Etkisi

Serbest radikal çözültü polimerizasyonu ile hazırlanan N-izopropilakrilamid-itakonik asit (NIPAM-IA) ve N-izopropilakrilamid-dimetilitakonat (NIPAM-DMI)

kopolimerlerinde, başlatıcı (potasyum persülfat) konsantrasyonunun jelin cevap hızı ve şişme miktarı üzerine etkisi incelenmiş [52] ve cevap hızının, düşük miktar ($1,5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) başlatıcı kullanımında yüksek miktar ($3 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) başlatıcı kullanımına göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Buna karşılık, düşük miktar başlatıcı kullanımında şişme değeri yüksek ($V/V_0 = 1.45$) iken, yüksek miktarda başlatıcı kullanımında bu değerin 0.145 civarında olduğu, yani başlatıcı miktarının artması ile şişme değerlerinin azaldığı belirtilmiştir.

2.6.3.3. Polimerizasyon Ortamının Etkisi

Polimerizasyon ortamını oluşturan çözücü veya çözücü karışımının büyük çaplı bileşenlerden oluşması, jelin büyük çaplı gözeneklere sahip olmasına sebep olmaktadır. Bu durum jelin absorplama kapasitesini ve hızını yükseltmekle birlikte, mekanik dayanımını azaltır. Ancak, şişme davranışı sadece polimerizasyon ortamını oluşturan bileşenlerin yapısal özelliklerine değil, monomer, polimer ve çözücünün çözünme ve karışma özelliklerine de bağlıdır.

LCST değerinin aşağısında aseton, etanol, deiyonize su gibi farklı polimerizasyon ortamlarında hazırlanan P(NIPAM) jellerinde [51], polimerizasyon ortamındaki etanol ve asetonun, jellerin daha büyük gözenek çaplarına, dolayısıyla daha yüksek şişme denge değerlerine sahip olmasına yol açtığı tespit edilmiştir.

Zhang ve diğ. [53], aseton-su karışımında sentezlenen PNIPAM jellerinin özelliklerini incelemişlerdir. Bu yolla sentezlenen jeller, oda sıcaklığında yüksek miktarda su absorplamakta, sıcaklık dış uyaranına karşı saf su içerisinde hazırlanan jellere göre daha hızlı tepki vermektedir. Araştırmacılar aseton-su karışımı içindeki reaksiyon boyunca, polimer zincirlerinin oldukça genişlemiş durumda bulunduğunu ve reaksiyon sonunda oda sıcaklığında yüksek şişme denge değerine sahip ($20\text{-}60 \text{ gg}^{-1}$) jel elde edildiğini belirtmişlerdir.

2.6.4. Kurutma Prosesinin Etkisi

Polimerizasyon sıcaklığı, çözücü bileşimi, başlatıcı, çapraz bağlayıcı, komonomer yapıları ve miktarları gibi faktörlerin yanısıra, polimerizasyon reaksiyonunu takiben uygulanan kurutma işlemleri de jellerin şişme özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir [3]. Hidrojellerin yüzey morfolojisi, su tutma kapasitesi ve şişme hızı gibi şişme davranışları üzerinde etkilidir. Gözenekliliği yüksek jellerde, şişme hızı ve su tutma kapasitesi daha yüksektir.

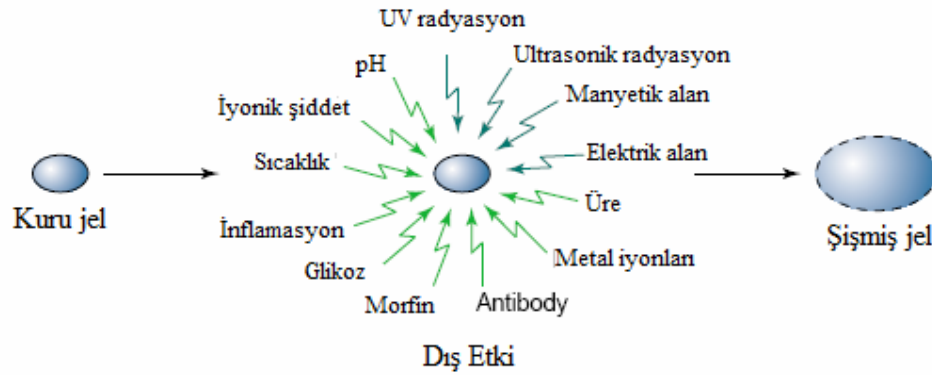
Destile suda saflaştırma ve sol fraksiyonun uzaklaştırılması işleminin ardından şişme denge değerine ulaşmış jellerin, atmosferik basınç veya vakumda kurutulması işlemleri sırasında, polimerizasyon esnasında oluşan gözenekli yapının, belli oranda çökmeye uğradığı bilinmektedir. Gözeneklerdeki bu çökme, jelin şişme denge değerini negatif yönde etkilemektedir. Bunu önlemek amacıyla, hazırlanan jeller, polimerizasyon reaksiyonunun hemen ardından veya saflaştırma işleminin ardından, aseton, etanol vs. gibi bir non-solvent içerisinde dehidrate edilir. Hidrojel çözmeyen çözücü içerisine konulduğunda, çözücü ve polimer zincirleri arasında zayıf hidrojen bağlarının oluşumu ile su bırakma prosesi başlar. Bu durum her bir su ve çözücü molekülünün şebeke içerisindeki hareketini kolaylaştırarak, iyonik jelin çözmeyen çözücü içerisinde hızla büzülmesine sebep olur [54]. Tam dehidrasyonun ardından, polimer ve gözeneklerin heterojen kombinasyonu sebebiyle, katı, beyaz renkli, gözenekli, kırılgan, gevrek bir yapı elde edilir. Dehidrasyonun ardından dehidrasyon vasıtası olarak kullanılan non-solvent, polimerden kısa bir kurutma işlemi ile kolayca uzaklaştırılır.

Zhang ve ark. [55], aseton veya etanol ile dehidrasyonun ardından kurutulmuş nişasta-g-poli(Akrilik asit-co-Sodyum akrilat) jellerinin şişme özelliklerini, doğrudan kurutulmuş jellerin özellikleri ile karşılaştırmışlardır. Sonuçlar, dehidrasyonu takiben kurutulan jellerin, geleneksel yöntemle kurutulan jellere göre %30-60 daha yüksek şişme denge değerlerine sahip olduğunu, en yüksek şişme denge değerine ise etanol ile dehidrasyonun ardından kurutulan jellerde ulaşıldığını göstermiştir. Doğrudan kurutmaya elde edilen jeller daha sıkı ve gözeneksiz bir yapıya sahip olduğundan, polimer şebekesine giren su miktarı sınırlıdır. Çözücü ile dehidrasyonun ardından

kurutulan jellerde ise büyük ölçüde korunan gözenekli yapı, su moleküllerinin polimer şebekesi ile temas alanını arttırmış ve böylece şişme denge değerini yükseltmiştir.

2.7. UYARIYA DUYARLI JELLER

Akıllı jeller olarak da tanımlanan uyarıya duyarlı jeller, taşıdıkları monomer ünitelerinin özelliklerine bağlı olarak, pH, sıcaklık, iyonik şiddet, elektrik ya da manyetik alan, UV radyasyon veya bazı organik maddeler gibi çok çeşitli dış uyarılara tersinir şekilde tepki gösterirler. Bu tepki, şişme ya da büzülme şeklinde bir fiziksel tepkidir.



Şekil 2.15: Uyarıya duyarlı jellerde dış uyarı etkisiyle şişme.

Bu tersinir değişim, belli bir uyarıcı aralığında yavaş yavaş olabildiği gibi, belli bir uyarıcı değerinde ani/keskin bir değişim şeklinde de gözlenebilmektedir [9]. Bu olay termodinamik olarak hacimsel faz geçişi (volume phase transition: VPT) olarak adlandırılmaktadır.

2.7.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller

Dış uyarının sıcaklık olduğu sıcaklığa duyarlı jeller durumunda hacimsel faz geçişinin gerçekleştiği sıcaklık, hacimsel faz geçişi sıcaklığı (volume phase transition temperature: VPTT) veya alt kritik çözelti sıcaklığı (lower critical solution temperature: LCST) olarak adlandırılmaktadır. Çapraz bağlı polimer bu değer altında şişmiş,

üzerinde ise büzülmüş halde bulunmaktadır. Bazı sıcaklığa duyarlı polimerler ise, soğutma ile faz ayrılması davranışı gösterirler. Bu üst kritik çözelti sıcaklığı (upper critical solution temperature: UCST) davranışı, polimer karışımını oluşturan komponentlerden bir veya birden fazlasının düşük molekül ağırlıklı oligomerlerden oluşmasından kaynaklanmaktadır [56,57]. Aoki ve ark. [58], poli(akrilamid) (PAAm) ve poli(akrilik asit) (PAAc)'den, düşük sıcaklıkta hidrojen bağları ile polimerler arası komplekslerin oluşumu sebebiyle düşük absorpsiyon yapan, yüksek sıcaklıkta ise bu komplekslerin bozunması ile yüksek absorpsiyon yapan IPN yapılı polimerler geliştirmişlerdir.

Sıcaklığa duyarlı polimer oluşturan monomerler içinde en önemli sınıfı alkil akrilamidler oluşturmaktadır. Bu sınıfa dahil olan N-izopropilakrilamid, sıcaklığa duyarlı polimer hazırlamada en çok kullanılmış ve üzerinde en çok araştırma yapılmış monomerdir. PNIPAM, LCST değeri olan $\sim 32^{\circ}\text{C}$ 'da tersinir bir faz geçişi davranışı gösterir [59,7]. NIPAM içerdiği hidrofilik karbonil ve amino grupları ile hidrofobik alkil grupları nedeniyle, yaklaşık 32°C 'da, su ile hidrofilik zincirler arası etkileşim ve zincirler arası elastik kuvvetin sıcaklıkla değişiminden kaynaklanan tersinir şişme-büzülme davranışı gösteren polimer (PNIPAM) oluşturur [23].

Sıcaklığa duyarlı polimerlerin LCST değerleri, yapıya hidrofobik bir monomerin dahil edilmesiyle düşürülebileceği gibi, hidrofilik bir iyonik monomer ilavesi ile yükseltilerek, polimere aynı zamanda pH duyarlılığı da kazandırılabilir [60,61].

NIPAM ve akrilik asit (AAc) monomerlerinden hazırlanan jellerde, molce % 5'e kadar olan AAc kullanımlarında, kopolimerin LCST değerinin $\sim 50^{\circ}\text{C}$ 'a yükseldiği [62], iyonik bileşen miktarının molce % 10'a ulaşması ile ise LCST'nin $\sim 70^{\circ}\text{C}$ 'a kadar yükseldiği, daha yüksek miktarda AAc kullanımı ile ise LCST davranışının kaybolduğu gözlenmiştir [63].

Pagonis ve Bokias [64], NIPAM monomerinin LCST davranışı ile N,N-dimetilakrilamid (DMAM) monomerinin UCST davranışı özelliklerini birlikte taşıyan bir kopolimer sentezlemişlerdir.

Zhang ve ark. [65], 48°C’da, NIPAM ve metil metakrilat’dan çözelti polimerizasyonu ile mikroporöz P(NIPAM-ko-MMA) hidrojellerini sentezlemişlerdir. Polimerizasyon sıcaklığının, LCST değerinin üzerinde tutulması, reaksiyon esnasında oluşan polimer zincirlerinin fazla büyümeden büzülerek reaksiyon ortamından ayrılmasını ve makroporöz yapılar elde edilmesini sağlamıştır. Hidrojin makroporöz yapıda olması, hızlı şişme-büzülme yeteneğine sahip olmasına neden olmuştur.

Cho ve ark. [27], hazırladıkları (DMAEMA-ko-AAm) kopolimer jellerinin sıcaklığa bağlı şişme davranışlarını incelemiş ve hidrofilik bir monomer olan akrilamid miktarının artması ile polimerin LCST değerinin düştüğünü gözlemişlerdir. Araştırmacılar, bu durumun, polimerdeki AAm miktarının artması ile amid ve N,N’-dimetilamino grupları arasında oluşan hidrojen bağlarının, polimerin hidrofobik karakterini güçlendirmiş olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Aynı çalışmada, DMAEMA ve etilakrilamid (EAAM) monomerlerinden hazırlanan diğer bir grup jel olan (DMAEMA-ko-EAAM) jellerinde ise, EAAM miktarının molce % 0’dan % 20’ye artışı ile, polimerin LCST değerinin 50°C’dan 80°C’a yükseldiği, molce % 50 EAAM içeriğinde ise, polimerin incelenen sıcaklık aralığında (20°C-90°C) LCST davranışı göstermediği tespit edilmiştir.

2.7.2. pH’a Duyarlı Hidrojeller

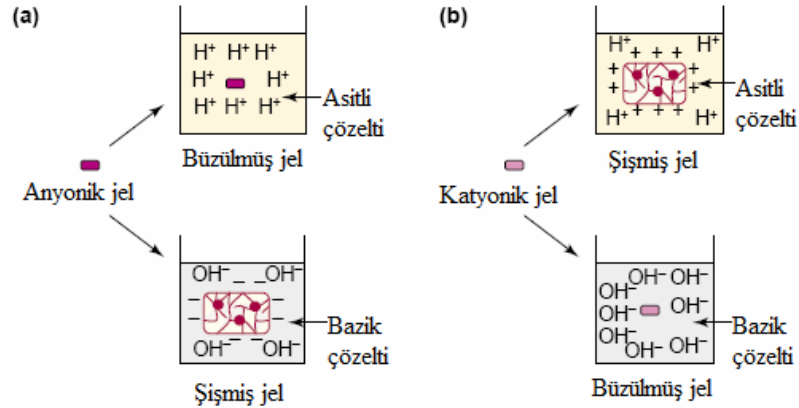
Yapısında iyonize olabilen gruplar içeren uyarıya duyarlı polimerler, pH dış uyarısına cevap vererek faz geçişi göstermektedir. Katyonik uyarıya duyarlı polimerler düşük pH değerlerinde şişmiş, yüksek pH değerlerinde ise büzülmüş halde bulunmaktadır. Anyonik uyarıya duyarlı polimerler ise yüksek pH değerlerinde fazla miktarda su absorblayarak şişmiş, asidik pH’larda büzülmüş halde bulunmaktadır.

Uyarıya duyarlı polimerlerin bir diğer önemli grubu olan pH’a duyarlı hidrojeller, yapılarında karboksilik asit veya birincil amin gibi zayıf asidik veya bazik asılı gruplar, veya sülfonik asit ya da kuaterner amonyum tuzları gibi kuvvetli asit veya bazlar bulundurmaktadırlar. Bu gruplar sayesinde ortamın pH’ındaki bir değişim ile jelin iyonizasyonunun değişmesi sonucu jelin özellikleri değişmektedir [66].

Zayıf polielektrolitler olarak da adlandırılan iyonize olabilen gruplar içeren pH'a duyarlı polimerlerde, uygun pH'a sahip sulu ortamda, iyonizasyon sonucu jelde sabit bir elektriksel yük (negatif veya pozitif) oluşur ve aynı yüklü bu zincirlerin birbirini itmesi sonucunda ağ yapıya çözücü girişi artarak, yapı şişer [67]. Poli(dimetilaminoetilmetakrilat) (PDMAEMA) için pK_a değeri 7.0-7.8 aralığındadır [68,69].

Anyonik polielektrolitler yüksek pH değerlerinde maksimum absorpsiyon yaparken, [7] katyonik polielektrolitler düşük pH değerlerinde maksimum miktarda çözücü absorplarlar [70].

Yapılarında hem pozitif hem de negatif yüklü gruplar bulunduran poliamfolit jeller ise, hem düşük hem de yüksek pH değerlerinde fazla miktarda çözücü (su) absorplarlar, yapıdaki anyonik ve katyonik yük miktarlarının eşit olduğu bir pH değerinde (izoelektrik nokta) minimum miktarda su absorplarlar [41,71].



Şekil 2.16: pH'a duyarlı jellerde şişme. (a) anyonik jel, (b) katyonik jel.

Hidrojen verici ve hidrojen alıcı fonksiyonel gruplara sahip monomerlerden oluşan polimerler ve polimer karışımları, hidrojen bağlı tersinir kompleksler oluşturabilirler. Bokias ve ark. [72], proton verici karboksil gruplarına sahip AAC ve proton alıcı amid gruplarına sahip NIPAM monomerlerinden hazırladıkları polimerde, pH = 4'ün altında,

sulu çözeltide polimer zincirleri arasındaki kompleks oluşumunu, potansiyometrik ve viskometrik yöntemlerle incelemişlerdir.

Mujumdar ve Siegel [73], molce % 2, 5, 10 ve 20 DMAEMA besleme bileşimlerinde hazırladıkları NIPAM-DMAEMA nanokompozit jellerde, molce % 2 ve % 5 DMAEMA kullanımlarında, polimerde pH'a bağlı bir faz geçişi gözlenmediğini belirtmişlerdir. Molce % 10 ve % 20 DMAEMA kullanımlarında ise, DMAEMA'nın düşük pH değerlerinde iyonize durumda olması sebebiyle, düşük pH değerlerinde yüksek miktar şişme ve pH'ın artması ile, belirgin bir faz geçişi gözlenmiştir. Molce % 10 DMAEMA ile hazırlanan jel pH = 8'de ani bir faz geçişi gösterirken, DMAEMA miktarının molce % 10'dan % 20'ye artması ile faz geçişinin gözlemlendiği pH daha alkali bir bölgeye; pH ~ 8.7-8.9 aralığına kaymıştır. İlaveten, molce % 20 DMAEMA ile hazırlanan jellerde şişme değerinin, % 10 DMAEMA ile hazırlanan jellere göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

2.7.3. Uyarıya Duyarlı Diğer Hidrojeller

Üzerinde araştırma yapılan uyarıya duyarlı diğer hidrojel grubunu, bir elektrik alan etkisi altında şekil veya yön değiştirebilen ve yapay kasların geliştirilmesi gibi biyomekanik alanlarda kullanım alanı bulan, elektriksel alana duyarlı jeller oluşturmaktadır. El-Hag Ali ve ark. [74], γ -radyasyonu ile elektro-aktif akrilik asit- vinil sülfonik asit (AAc-VS) kopolimer jellerini sentezlemiş ve, bu anyonik jellerin uygulanan elektrik alan etkisi ile anoda yönlendiklerini gözlemişlerdir.

Frimpong ve ark. [75], demir oksit (Fe_3O_4) nanopartikülleri kullanarak hazırladıkları, sıcaklık ve manyetik alana duyarlı PNIPAM jellerinde, yapıda nanopartikül varlığı ve miktarının şişme denge değerleri üzerinde etkisinin bulunmadığını belirtmişlerdir.

Kontrollü insülin salımında kullanılan birçok polimere glukoz duyarlılığı, yapıya fenil boronik asit (PBA) fonksiyonel gruplarının eklenmesi ile sağlanmaktadır [76,77].

2.8. HIDROJELLERİN KULLANIM ALANLARI

2.8.1. Kontrollü İlaç Salım Sistemleri

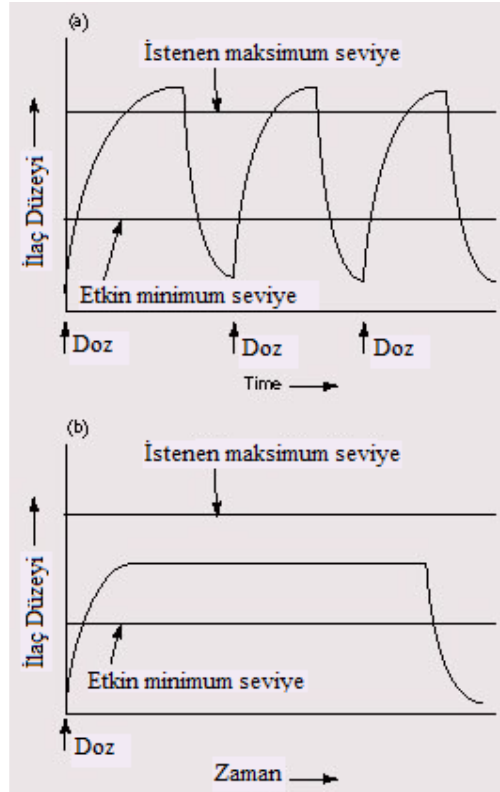
Hidrojeller canlı dokuya olan benzerlikleri, biyouyumlulukları ve toksik etki göstermemeleri sebebiyle ilaç salımı proseslerinin geliştirilmesi için kullanılabilecek mükemmel biyomalzemelerdir. Kontrollü ilaç salım sistemleri başta tıp alanında olmak üzere, kozmetik ve tarımsal uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Tablo 2.2’de hidrojel esaslı farklı ilaç salım sistemleri ve bu sistemlerin farklı dış uyaranlar etkisindeki ilaç salım mekanizmaları özetlenmiştir [78].

Tablo 2.2: Çeşitli dış uyaranların etkisiyle, uyarıya duyarlı jellerden biyoaktif moleküllerin salımı.

Dış Uyaran	Hidrojel Tipi	İlaç Salım Mekanizması
pH	Asidik-Bazik hidrojel	pH değişimi-şişme-ilaç salımı
İyonik şiddet	İyonik hidrojel	İyonik şiddet değişimi-jel içindeki iyon konsantrasyonunun değişimi-şişme değerinin değişimi-ilaç salımı
Kimyasal maddeler	Elektron yakalayan gruplara sahip hidrojeller	Elektron verici kimyasal varlığı-yüklü grupların oluşması-şişme değerinin değişimi-ilaç salımı
Manyetik alan	Manyetik tanecik taşıyan hidrojeller	Manyetik alan uygulanması-jel içindeki gözeneklerin değişimi-şişme değerinin değişimi-ilaç salımı
Sıcaklık	Sıcaklığa duyarlı hidrojeller	Sıcaklık değişimi-polimer--polimer ve polimer-su etkileşimlerinin değişimi-şişme değerinin değişimi-ilaç salımı
Elektrik alan	Polielektrolit hidrojeller	Elektriksel alan uygulanması-membranın +/- yüklenmesi-yüklü ilacın elektroforezi-şişme değerinin değişimi-ilaç salımı

Uygulanan birçok tedavideki alışılmış dozaj şekli, plazmadaki ilaç miktarını etkin şekilde tutabilmek için ilacın sık alınmasını gerektirmektedir. Şekil 2.17’de gösterildiği gibi, ilaç alışılmış dozaj şekli ile alındıktan bir süre sonra etken maddenin plazma konsantrasyonu seviyesi yükselmeye başlar ve üç dört saat gibi kısa bir süre sonra

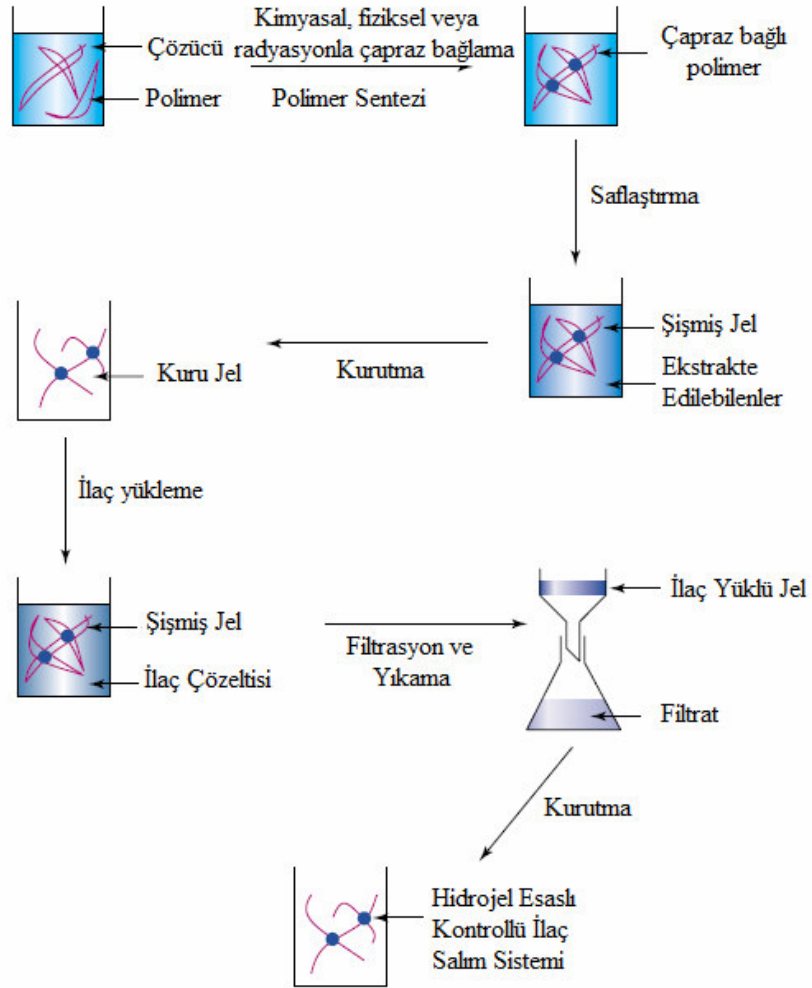
düşer. Bu süre sonunda yeni bir doz alınarak plazmadaki etken madde düzeyi etkin seviyede tutulur. Ancak bu tedavi süresince, etken maddenin plazma düzeyi toksik seviyeye çıkabilir veya etkisiz seviyeye düşebilir. Oysa kontrollü salım sistemlerinde belli bir doz alındıktan sonra plazmadaki etken madde düzeyi istenen süre sabit kalmakta, böylece oldukça düşük dozlarla başarılı bir tedavi gerçekleştirilebilmektedir [79].



Şekil 2.17: Plazmadaki etken madde konsantrasyonunun zamanla değişimi.

Kontrollü insülin salımında kullanılabilecek glikoza duyarlı polimerik sistemlerin tasarımında, katyonik polimerlerden yararlanılmaktadır. Poli(N,N'-dietilaminoetil metakrilat) (PDEAEM) gibi katyonik polimerler, insülin ve oksijen varlığında kandaki glukoz ile reaksiyona girerek glukonik asit oluşturan glukoz oksidaz enzimi ile yüklenirler. Glukonik asidin jel sisteminin pH'ını düşürmesi, PDEAEM'in iyonizasyonuna, dolayısıyla jel membranın şişmesine sebep olur. Jel membranlar, şişmiş halde büzülmüş haldekine oranla daha yüksek ilaç salımı gerçekleştirirler [80]. Kronoterapötik maddeler ve salımın bağırsakta gerçekleşmesi istenen ilaçlar için gecikmeli salım sistemleri tercih edilmektedir. Wu ve Brazel [14], yüzey çapraz bağlı

PHEMA hidrojel­leri ile proxyphilline'in gecikmeli salımını gerçekleştirecek bir sistem sentezlemiştir.



Şekil 2.18: Hidrojel esaslı kontrollü ilaç salım sistemlerinin hazırlanmasının şematik gösterimi.

Hidrojel esaslı ilaç salım sistemlerinin hazırlanma basamakları genel olarak Şekil 2.18'de verilmiştir.

2.8.2. Diş Hekimliği Uygulamaları

İyonik hidrojeller, özellikle nanojel formunda, diş hekimliği uygulamalarında kullanılmaktadır [81]. Diş yapısı, içerisinde fibröz protein ve sıvı fazdan oluşan biyohidrojel ile dolu mikrokanallardan oluşmaktadır. Jel ağı, organik kollajen matris ve dentin tübüllerinin duvarlarındaki hidroksiapatit kristallerine bağlı durumdadır. Bu kanallardaki sıvının hidrostatik basınç sebebiyle hareket etmesi dişte ağrıya sebep olur.

Diş üzerindeki mikroorganizmalar, karbonhidratları fermente ederek laktik asit oluşturur ve ortam pH'sını düşürürler. Asidik ortam ise hidroksiapatitin çözünmesine ve mikrokanallardaki geçirgenliğin artmasına sebep olur. Bu ise mikroorganizmaların dişe nüfuz etmesini kolaylaştırır. Bakteriyel toksinlerin dişe nüfuz etmesi, iltahabi reaksiyonlar ile dişte ağrı ve duyarlılığa sebep olur. Bu anlamda diş çürüklerinin önlenbilmesine yönelik yöntem ve malzemelerin geliştirilmesi önemlidir. Çapraz bağlı poliakrilik asit (PAAc) nanojeller, nötral pH değerlerinde dahi küçük çapları sayesinde mikrokanallara rahatlıkla diffüze edilebilirler. Aynı zamanda, çok değerlikli metal katyonları ile zincirler arası çapraz bağlanmalar gerçekleştirebilmeleri, bu polimerlerin mikrokanallarda stabil ve hızlı oluşan jel dolgu malzemesi oluşturabilmelerini sağlar [82].

2.8.3. Hidrojellerin Diğer Kullanım Alanları

Poli(vinil alkol) (PVA) hidrojeller, implantasyon amacıyla kullanılan en yaygın hidrojellerdir. [83] Hidrojeller ayrıca, göğüs implantları, kafatası defektleri ve bundan kaynaklanan burun ve çene defektlerinin tedavisi ve timpanoplasti gibi bazı özel implant uygulamalarında da kullanılabilmektedir [82].

Plastik cerrahide, kozmetik defektlerin dolgu ve tedavisinde kollajen-PVA gibi bazı hibrit hidrojel malzemeler kullanılabilmektedir [84]. Bu uygulamaların en önemli dezavantajı kollajenin hızlı rezorpsiyonudur.

Bu tez çalışmasında, yukarıda açıklanan literatür bulguları ve aynı alanda yapılan yüksek lisans tezlerinden elde edilen bilgilerden yararlanılarak, NIPAM ve DMAEMA monomerlerinden hem sıcaklığa hem de pH'a duyarlı katyonik polimerler sentez edilmiştir. Daha önce yapılan yüksek lisans tezlerinden birinde [85,86] NIPAM ve 2-akrilamido metil propan sülfonik asit (AASO_3H) veya NIPAM ve 2-akrilamido metil propan sülfonik asit sodyum tuzu (AASO_3Na) monomerlerinden değişik komonomer besleme bileşiminde, çapraz bağlı $\text{P(NIPAM-ko-AASO}_3\text{H)}$ ve $\text{P(NIPAM-ko-AASO}_3\text{Na)}$ kopolimerleri hazırlanmıştır. Söz konusu yüksek lisans tezinde, besleme bileşimindeki komonomer miktarı ve türü (AASO_3H veya AASO_3Na) ile çapraz bağlayıcı miktarının kopolimerin şişme davranışına etkisi incelenmiştir. Deneysel

veriler, P(NIPAM-ko- AASO₃Na) kopolimerinin şişme denge değerinin, kopolimerdeki AASO₃Na monomerinin tuz formunda oluşu nedeniyle tamamen iyonize olabilmesinden dolayı, P(NIPAM-ko-AASO₃H) polimerininkinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Benzer bir karşılaştırma yapmak amacıyla, bu çalışmada iyonik bir bileşen olarak katyonik bir monomer olan DMAEMA ve DMAEMA'ın sülfat asidi ile reaksiyonu ile elde edilen kuaterner sülfat tuzu olan DMAEMASA kullanılarak aynı hazırlama koşullarında çapraz bağlı P(NIPAM-ko-DMAEMA) ve P(NIPAM-ko-DMAEMASA) kopolimerleri hazırlanmış ve şişme denge değerleri ve şişme hızlarının karşılaştırılması amaçlanmıştır. DMAEMASA monomeri kuaterner azot grubu içerdiğinden dolayı hem kendisi hem de polimeri antibakteriyel özelliklere sahiptir. Literatürde, P(NIPAM-ko-DMAEMA) polimerine ilişkin yayınlar [29,32,33] olmasına rağmen, P(NIPAM-ko-DMAEMASA) ilk kez bu çalışmada sentez edilen yeni bir polimerdir. Dolayısıyla, P(NIPAM-ko-DMAEMASA)'ın pH ve sıcaklığa bağlı şişme davranışı ve şişme değerlerinin zamanla değişimi de ilk kez bu çalışmada incelenmiştir.

Yine literatür verilerinden ve daha önce yapılan yüksek lisans tezlerinden [39,87-89] uyarıya duyarlı polimerlerde iyonik bileşen varlığının ve polimerin hazırlanması sırasında gözenek oluşturuucu madde kullanımının yüksek şişme denge değerli polimer oluşumuna yol açtığı bilinmektedir. Bu tür polimerlerde yüksek su absorpsiyonuna ilaveten uyarıya yüksek cevap hızı da istenen özelliklerden biridir. Bu da polimerin hazırlanması sırasında bir gözenek oluşturuucu kullanımı ile gözenekli yapıda bir polimerin hazırlanması ile veya hazırlanan hidrojelın kurutulması sırasında uygun yöntemler kullanarak gözeneklerin çökmesinin önlenmesi ile mümkündür. Bu amaçla, saflaştırılmış hidrojellerin kurutulması alışılmış yöntemlerden farklı olarak önce aseton içinde 24 saat süre ile dehidrasyon ve ardından, önce oda sıcaklığında daha sonra etüvde 40°C'da kurutma şeklinde gerçekleştirilerek, hem geleneksel yöntemle kurutulmuş jellerden daha fazla su absorplayan jel elde edilmiş hem de kurutmaya harcanan zaman azalmıştır. Yapılan ön denemelerde, oda sıcaklığında kurutulmuş ve önce asetonla dehidrasyonun ardından kurutulmuş jellerin şişme denge değerleri karşılaştırıldığında, aseton ile dehidrasyonun % 30-50 oranında daha yüksek su absorpsiyonuna yol açtığı görülmüştür.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Hidrojel sentezinde kullanılan N,N-dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA) Merck ürünü olup $\geq \% 99$ saflıktadır ve doğrudan kullanılmıştır. N-izopropilakrilamid (NIPAM) ve N,N'-metilen bis akrilamid (NMBA) sentez saflığında Merck ürünleri olup, doğrudan kullanılmışlardır. H_2SO_4 , Merck ürünü olup su içindeki $\% 98$ 'lik çözeltisi halinde ($d=1.84 \text{ g/cm}^3$) kullanılmıştır. Başlatıcı olarak kullanılan amonyum persülfat (APS), Riedel-de Haen ürünü olup sudaki $\% 4.5$ 'lik çözeltisi halinde ve hızlandırıcı olarak kullanılan N,N,N',N'-tetrametilendiamin (TEMED) Serva ürünü olup doğrudan kullanılmıştır. Tampon çözeltilerin hazırlanmasında Merck ürünleri olan potasyum hidrojen ftalat, potasyum dihidrojen fosfat, HCl ($\% 37$ 'lik sulu çözeltisi), Riedel-de Haen ürünleri olan sodyum bikarbonat, sodyum klorür ve JT. Baker ürünü olan sodyum hidroksit doğrudan kullanılmışlardır. Polimerizasyon ve şişme denemeleri ile tampon çözeltilerin hazırlanmasında destile su kullanılmıştır.

3.2. CİHAZLAR

3.2.1. Su Banyosu

Tüm polimerizasyon reaksiyonları ve belirli sıcaklıklardaki şişme denge değerlerinin belirlenmesi denemeleri $(-20) - (+100) ^\circ C$ arasında $\pm 0,01 ^\circ C$ hassasiyetle çalışan, Grant LTD 6G marka su banyosu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. pH Metre

Polimerlerin pH'a bağlı şişme davranışlarının belirlenmesinde kullanılmak üzere hazırlanan tampon çözeltilerin pH değerleri, Thermo marka Orion 720A+ model pH metre ile ölçülmüştür.

3.2.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopu (FTIR)

Kuru polimer jellerin FTIR analizleri, Perkin-Elmer marka Spectrum One model Fourier Transform Infrared Spektroskopu ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Dondurmalı Kurutucu (Freeze-Dryer)

Elde edilen ürünlerin taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntülerini alabilmek için bazı hidrojel örnekleri -22°C 'da dondurularak, Armfield marka SB4 model kurutucu ile vakumda kurutulmuştur.

3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Polimer jellerin SEM görüntüleri, Jeol marka JSM-5600 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir.

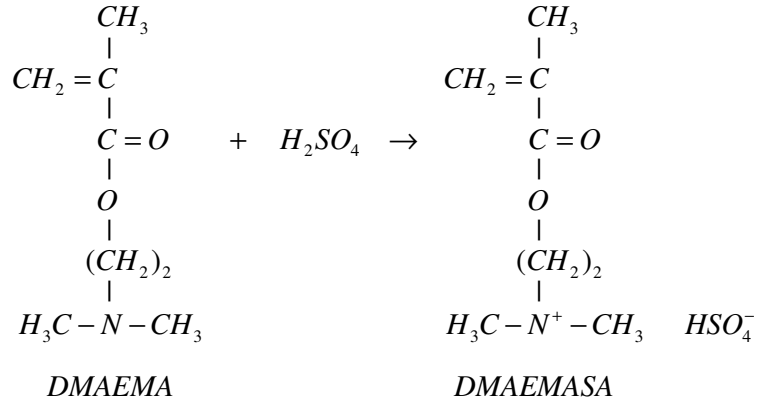
3.2.6. Elementel Analiz Cihazı

Hazırlanan NIPAM-DMAEMASA kopolimerleri ile DMAEMASA monomerinin elementel analizi, İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı'nda bulunan Thermo Finnigan marka Flash EA 1112 model elementel analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.3. YÖNTEMLER

3.3.1. N,N-dimetilaminoetil metakrilat sülfat (DMAEMASA) Monomerinin Hazırlanması

Polimerizasyonda kullanılacak deney tüpü içindeki gerekli miktardaki DMAEMASA monomeri, % 98'lik H_2SO_4 'nin tuz-buz banyosu içindeki DMAEMA monomerine, karışımın sıcaklığı 15°C 'ı geçmeyecek şekilde molce 1:1 oranında damla damla ilavesi ile hazırlanmıştır [90]. DMAEMA monomerinden DMAEMASA monomerinin hazırlanması reaksiyonu Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. DMAEMASA monomerinin hazırlanma reaksiyonu.

Reaksiyon sonunda elde edilen bir kuaterner sülfat tuzu olan DMAEMASA, oda sıcaklığında etanol ve asetonda çözünen, beyaz renkli bir katıdır. Bu şekilde elde edilen DMAEMASA monomeri bir saflaştırma işlemine tabi tutulmaksızın, üzerine destile su ve diğer kimyasalların ilavesi ile polimerizasyona sokulmuştur.

3.3.2. Hidrojellerin Hazırlanması

Monomerler (DMAEMA veya DMAEMASA ve NIPAM) ve çapraz bağlayıcı NMBA'nın her bir örnek için hesaplanan gerekli miktarları 1.3 cm çaplı cam tüplere konularak gerekli miktar su ilavesi yapılmış ve manyetik bir karıştırıcı yardımıyla 15 dakika karıştırılarak çözünmeleri sağlanmıştır. Maddelerin tamamen çözünmeleri ve homojen bir şekilde karışmaları sağlandıktan sonra ağzı tıpa ile kapatılan tüplerden giriş ve çıkış olmak üzere iki enjektör iğnesi yardımıyla 15 dakika süreyle azot gazı geçirilmiştir. Bu işlemin ardından, tüp içerisindeki çözeltiye, başlatıcı olarak kullanılan APS'in % 4.5'lik çözeltisi ve hızlandırıcı olarak kullanılan TEMED'in gerekli miktarları ilave edilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Polimerizasyon reaksiyonunun tamamlanması için örnekler 40°C'daki su banyosunda 24 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda cam tüpler kırılarak örnekler jel şeklinde elde edilmiştir. Elde edilen jeller bir jilet yardımı ile ~ 1cm'lik silindirik parçalara ayrılarak bol miktar destile su içerisinde bir hafta süre ile bekletilmiştir. Bu süre içerisinde jellerin içinde bulunduğu destile su günde iki kez değiştirilmiş, böylece hem jellerin şişme denge

değerine ulaşmaları, hem de sol fraksiyon adı verilen suda çözünen lineer polimerlerin ve reaksiyona girmemiş monomerlerin uzaklaşması sağlanmıştır.

Ön denemeler sırasında DMAEMA-NIPAM kopolimerleri, NIPAM'ın LCST değeri olan $\sim 32^{\circ}\text{C}$ 'ın üzerinde olan bir sıcaklık değerinde (40°C) polimerize edilmiş ve reaksiyon sonunda bekleneceği üzere opak görünümlü jel elde edilmiştir. İlk kez bu çalışmada, ön denemeler sırasında DMAEMA ve NIPAM monomerlerinin karıştırılıp oda sıcaklığında ~ 3 saat bekletilmesinin ardından başlatılan polimerizasyonun saydam jel oluşumuna sebep olduğu tespit edildiğinden, yukarıda anlatılan polimer sentezinde, sadece DMAEMA-NIPAM kopolimeri için, DMAEMASA-NIPAM kopolimerinden farklı olarak, saydam görünümlü hidrojel elde edebilmek amacıyla, suda çözülmüş DMAEMA ve NIPAM monomerleri ile NMBA çapraz bağlayıcısı içeren reaksiyon karışımı oda sıcaklığında (25°C) 3 saat bekletildikten sonra polimerizasyon başlatılmıştır. DMAEMASA-NIPAM kopolimerini hazırlamada ise bekletmeye gerek kalmadan, PNIPAM'ın LCST değerinin üzerindeki bir sıcaklık olan 40°C 'da, literatür bilgilerinin aksine saydam görünümlü bir jel elde edilmiştir. Buna dayanarak, polimerizasyondan önceki bekletme süresinde değişiklik yapmak suretiyle, yüksek sıcaklıkta daha yüksek miktarda NIPAM içeren saydam NIPAM jeli elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Ön denemeler sırasında, doğrudan kurutulan ve aseton ile dehidrasyon ardından kurutulan jellerin şişme denge değerleri karşılaştırılmış ve asetonda dehidrasyon ardından kurutulan jellerin diğer jellere oranla % 30-50 daha yüksek Q değerlerine sahip oldukları gözlenmiştir. Bu sebeple, polimerizasyondan sonra destile su içinde bekletilerek sol fraksiyonları uzaklaştırılmış ve saflaştırılmış olan jeller, kurutma işlemi öncesinde saf aseton içerisinde 24 saat bekletilerek dehidrate olmaları sağlanmıştır. Bu süre sonunda aseton içerisinde alınan jeller, önce oda sıcaklığında, ardından etüvde 40°C 'da kurutulmuştur.

3.3.3. Şişme Denge Değerlerinin Belirlenmesi

Jellerin şişme denge değerleri, hem destile su içinde 10, 20, 30 ve 40°C 'da; hem de çeşitli pH değerlerinde (2.2, 2.8, 5.0, 7.0, 8.5 ve 10.0) sabit iyonik şiddetteki ($I=0.1\text{ M}$)

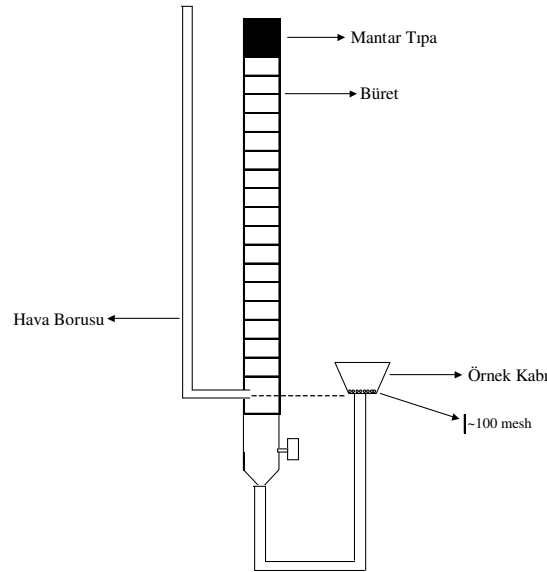
tampon çözeltiler içinde, 20°C’da gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Bu amaçla, belli bir tartımdaki kuru jel (W_{kuru}), belirli sıcaklıktaki destile su veya sabit iyonik şiddete sahip çeşitli pH’lardaki tampon çözeltiler içinde 20°C’da 24 saat süre ile bekletilerek şişme dengesine ulaşması sağlanmıştır. Bu sürenin sonunda, şişmiş jel parçaları fazla yüzey suları bir süzgeç kağıdı ile alınarak tartılmış ($W_{\text{şişmiş}}$) ve şişme denge değerleri, Q ($\text{g H}_2\text{O/g polimer}$), aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme Denge Değeri (Q)} (\text{g H}_2\text{O/g}_{\text{polimer}}) = (W_{\text{şişmiş}} - W_{\text{kuru}}) / (W_{\text{kuru}}) \quad (3.1)$$

3.3.4. Şişme Kinetiği Ölçümleri

Hidrojellerin şişme kinetiği ölçümleri, Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilen düzenek yardımıyla gerçekleştirilmiştir [91].

Bu sistemde bir büretin yan tarafına bir havalandırma borusu yerleştirildikten sonra büretin içine su doldurulup, üst tarafı bir mantar tıpa ile kapatılır. Örnek kabı bir hortum yardımıyla büret musluğuna bağlandıktan sonra belli tartımdaki kuru numune elek üzerine yerleştirilir. Kinetik ölçümlere geçilmeden önce dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, örnek kabının suya temas eden yüzeyi ile havalandırma borusunun bürete monte edilmiş ağzının aynı seviyede olmasıdır.



Şekil 3.2: Şişme Kinetiği Ölçüm Sistemi.

Bu ayarlama yapıldıktan sonra sistemde havalandırma borusu ağzı ile örnek kabı tabanı bir U borusu gibi davranır. Jelin su absorplaması nedeniyle absorplanan su hacmine eşit miktardaki hava havalandırma borusundan kabarcıklar şeklinde bürete girer ve büretteki su seviyesinde absorplanan su miktarı kadar azalma gözlenir. Ölçümler, şişme dengesine ulaşılan kadar sürdürülür. Dengeye ulaşıldığında sisteme hava girişi durur. Büretteki su seviyesinin zamanla değişimi incelenerek, M_t ve M_∞ değerleri belirlenir. Burada M_t ; polimerin belirli bir t anındaki g H₂O/g polimer cinsinden şişme değeri, M_∞ ; hidrojinin şişme denge değeridir. M_t ve M_∞ değerleri yardımıyla zamana karşı çizilen grafiklerle şişme kinetiği hesaplamaları yapılır.

3.3.5. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Kuru jel örneklerinin belirli pH'lardaki şişme denge değerleri, hazırlanan tampon çözeltiler [92] içinde 20°C'da tayin edilmiştir. Jelin içinde bulunduğu çözeltinin iyonik şiddeti, jelin şişme denge değeri üzerinde kuvvetle etkili olduğundan, hazırlanan tüm tampon çözeltilerin aynı iyonik şiddete sahip olmalarına dikkat edilmiş ve iyonik şiddet ayarlamaları NaCl kullanılarak yapılmıştır. İyonik şiddet aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$I = \frac{1}{2} \times (M_i \cdot C_i^2) \quad (3.2)$$

Formülde, M_i : molar iyon konsantrasyonu ve C_i : iyon yüküdür.

Tablo 3.1: Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Tampon Çözeltinin pH değeri	Çözelti Hazırlamada Kullanılan Kimyasal Maddeler
2.2	Potasyum hidrojen ftalat (C ₈ H ₅ O ₄ K) – Hidroklorik asit (HCl)
2.8	Potasyum hidrojen ftalat (C ₈ H ₅ O ₄ K) –Hidroklorik asit (HCl)
5.0	Potasyum hidrojen ftalat (C ₈ H ₅ O ₄ K) – Sodyum hidroksit (NaOH)
7.0	Potasyum dihidrojen fosfat (KH ₂ PO ₄)–Sodyum hidroksit (NaOH)
8.5	Dietanolamin (C ₄ H ₁₁ NO ₂) – Hidroklorik asit (HCl)
10.0	Sodyum bikarbonat (NaHCO ₃) – Sodyum hidroksit (NaOH)

Çeşitli pH değerlerindeki tampon çözeltilerin hazırlanmasında [92], Tablo 3.1’de belirtilen kimyasal maddeler kullanılmıştır.

3.3.6. SEM Analizleri

Destile su içerisinde bir hafta süre ile bekletilerek saflaştırılmış ve şişme denge değerine ulaşması sağlanmış jellerden alınan numuneler, -22°C ’da dondurulmuş, ardından dondurmalı kurutucuda vakum altında (-45°C ve 0.2 mbar) kurutulmuştur. Kuru örnekler, SEM görüntülerinin alınmasından önce altın ile kaplanmış ve örneklerin x50, x150 ve x400 büyütmeli SEM görüntüleri elde edilmiştir.

3.3.7. Hidrojel Hazırlama Bileşimleri

Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler ile monomer besleme bileşimleri ve polimer kodları, sırasıyla Tablo 3.2 ve Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.2: Hidrojellerin Hazırlanmasında Kullanılan Maddeler.

Kimyasal Türü	Kimyasal Madde Adı
Monomerler	Dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA)
	Dimetilaminoetil metakrilat sülfat (DMAEMASA)
	N-izopropilakrilamid (NIPAM)
Çapraz bağlayıcı	N,N’-metilen bis akrilamid (NMBA)
Başlatıcı	Amonyum persülfat (APS), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Hızlandırıcı	N,N,N’,N’-tetrametilendiamin (TEMED)
Polimerizasyon ortamı	Destile su

Hidrojeller, Bölüm 3.3.2’de açıklanan yöntemle hazırlanmıştır. Tüm denemelerde toplam monomer konsantrasyonu (NIPAM+DMAEMA veya NIPAM+DMAEMASA) 0.8 M olarak sabit tutulmuştur. NMBA, NIPAM-DMAEMASA kopolimerlerinde toplam monomer miktarının molce % 0.5 ve % 2’si, NIPAM-DMAEMA kopolimerlerinde ise, aynı şartlarda toplam monomer miktarına göre molce % 0.5 NMBA ile ancak viskoz bir sıvı elde edilip jel elde edilemediğinden, molce % 2’si kadar kullanılmıştır. Her iki kopolimerin besleme bileşiminde, APS; toplam monomer

miktarının molce % 1 ve % 2'si, TEMED ise APS ağırlığının $\frac{1}{2}$ ve $\frac{1}{4}$ 'ü miktarlarında kullanılmıştır. NIPAM-DMAEMA ve NIPAM-DMAEMASA kopolimerlerinin hazırlanmasında kullanılan NIPAM/DMAEMA veya NIPAM/DMAEMASA molar oranları sırasıyla 70:30, 60:40, 50:50 ve 40:60 şeklindedir.

Tablo 3.3: Hidrojellerin Hazırlanmasında Kullanılan Besleme Bileşimleri ve Polimer Kodları.

Polimer kodu	BESLEME					NMBA ^b (% mol)	APS ^c (% mol)	TEMED
	DMAEMA	NIPAM	DMAEMA	NIPAM	H ₂ SO ₄ ^a			
	(% mol)	(% mol)	(ml)	(g)	(mol)			
DESA30N70	30	70	0.57	0.8938	0.00337	0.5	1	M _{APS} /2
DESA40N60	40	60	0.76	0.7661	0.00449	0.5	1	M _{APS} /2
DESA50N50	50	50	0.95	0.6384	0.00562	0.5	1	M _{APS} /2
DESA60N40	60	40	1.14	0.5107	0.00674	0.5	1	M _{APS} /2
DE30N70-2M	30	70	0.57	0.8938	0	2.0	2	M _{APS} /4
DE40N60-2M	40	60	0.76	0.7661	0	2.0	2	M _{APS} /4
DE50N50-2M	50	50	0.95	0.6384	0	2.0	2	M _{APS} /4
DE60N40-2M	60	40	1.14	0.5107	0	2.0	2	M _{APS} /4
DESA30N70-2M	30	70	0.57	0.8938	0.00337	2.0	2	M _{APS} /4
DESA40N60-2M	40	60	0.76	0.7661	0.00449	2.0	2	M _{APS} /4
DESA50N50-2M	50	50	0.95	0.6384	0.00562	2.0	2	M _{APS} /4
DESA60N40-2M	60	40	1.14	0.5107	0.00674	2.0	2	M _{APS} /4

a: mol H₂SO₄ = mol DMAEMA

b, c: NMBA ve APS, toplam monomer miktarının mol %'si şeklinde kullanılmıştır.

M_{APS}: APS ağırlığı (g).

4. BULGULAR

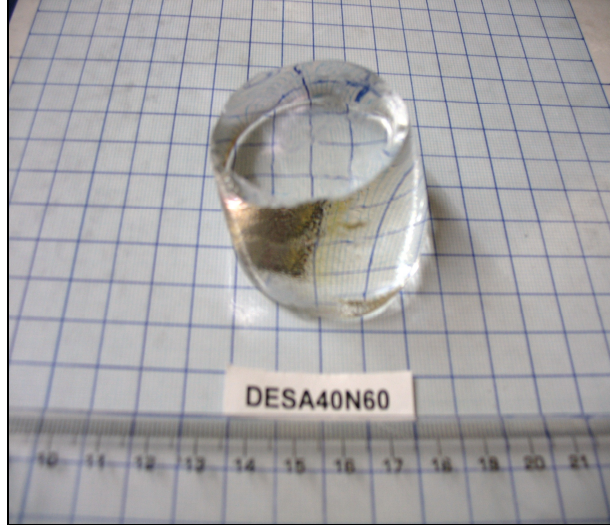
Bu tez ile sunulan yüksek lisans çalışmasında, DMAEMASA-NIPAM ve DMAEMA-NIPAM kopolimer jelleri hazırlanmış ve hazırlanan jellerin, şişme denge değerlerinin (Q), komonomer türü ve miktarı, çapraz bağlayıcı miktarı, pH ve sıcaklık ile değişimleri incelenmiştir. Ayrıca kopolimerlerin kimyasal ve morfolojik özellikleri de SEM, FTIR ve elementel analiz yöntemleri ile incelenmiştir. Bu analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir.

4.1. JEL GÖRÜNTÜLERİ

Şekil 4.1-4.13’de hazırlanan kopolimer jellere ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 4.1: Oda sıcaklığında şişmiş DESA30N70 kopolimeri.



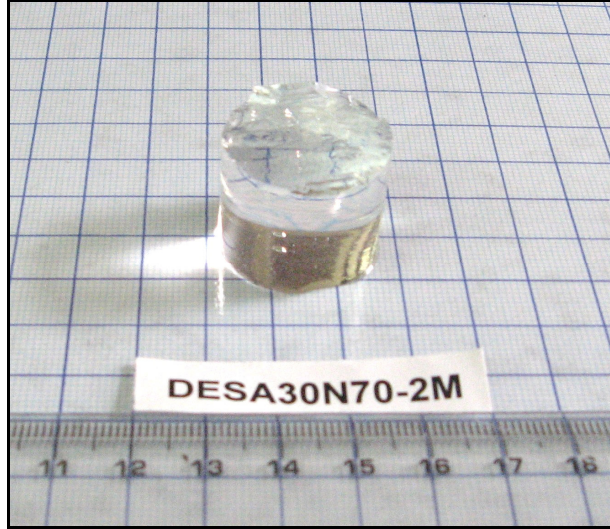
Şekil 4.2: Oda sıcaklığında şişmiş DESA40N60 kopolimeri.



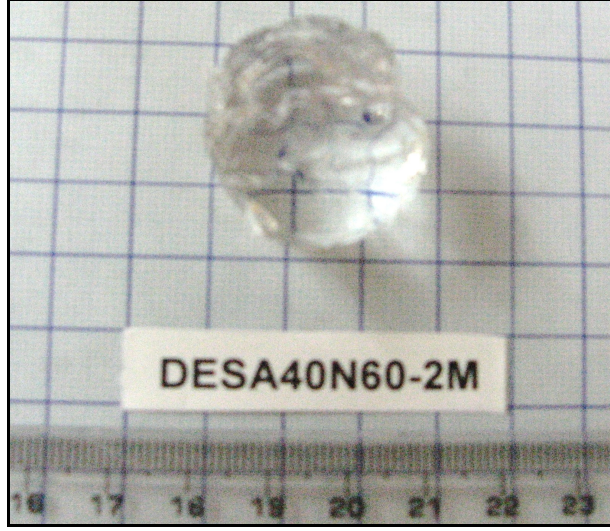
Şekil 4.3: Oda sıcaklığında şişmiş DESA50N50 kopolimeri.



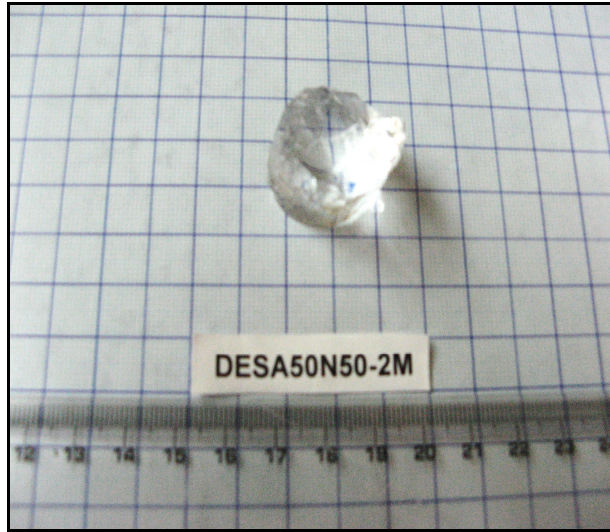
Şekil 4.4: Oda sıcaklığında şişmiş DESA60N40 kopolimeri.



Şekil 4.5: Oda sıcaklığında şişmiş DESA30N70-2M kopolimeri.



Şekil 4.6: Oda sıcaklığında şişmiş DESA40N60-2M kopolimeri.



Şekil 4.7: Oda sıcaklığında şişmiş DESA50N50-2M kopolimeri.



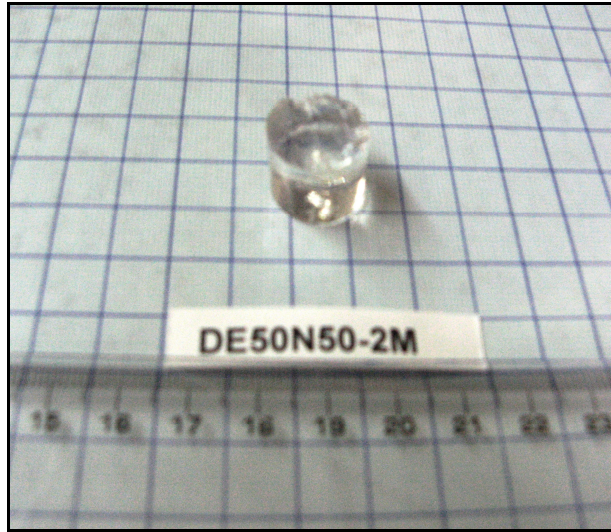
Şekil 4.8: Oda sıcaklığında şişmiş DESA60N40-2M kopolimeri.



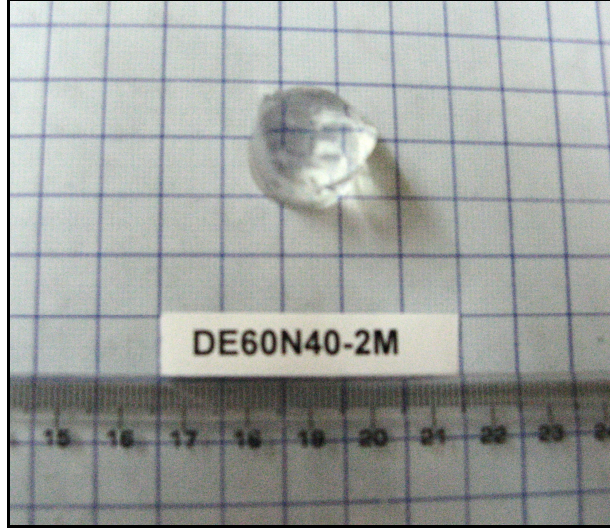
Şekil 4.9: Oda sıcaklığında şişmiş DE30N70-2M kopolimeri.



Şekil 4.10: Oda sıcaklığında şişmiş DE40N60-2M kopolimeri.



Şekil 4.11: Oda sıcaklığında şişmiş DE50N50-2M kopolimeri.



Şekil 4.12: Oda sıcaklığında şişmiş DE60N40-2M kopolimeri.



Şekil 4.13: Bekletme yapılmadan polimerize edilmiş DExNy-2M kopolimerleri.

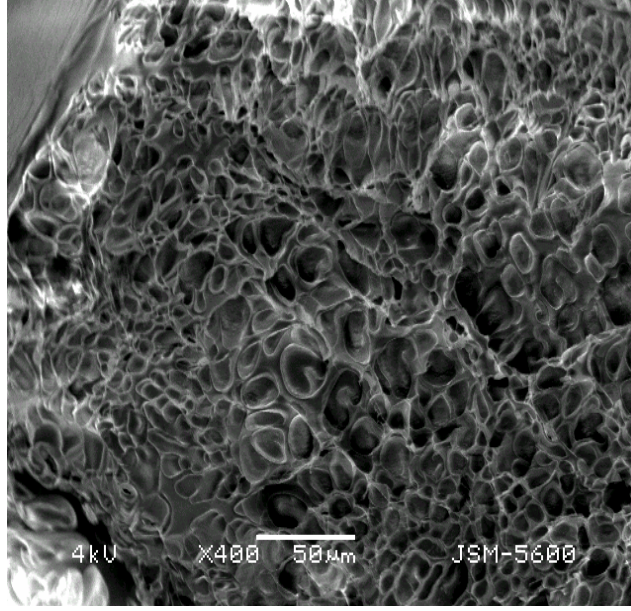
Şekil 4.1-12’de % 0.5 ve % 2 NMBA varlığında hazırlanmış şişmiş DMAEMASA-NIPAM ve % 2 NMBA varlığında hazırlanmış, şişmiş DMAEMA-NIPAM jellerinin fotoğrafları verilmiştir. Molce % 70 gibi yüksek NIPAM miktarları ile çalışılmış olmasına rağmen oldukça saydam görünümlü jel elde edilmiştir. Düşük miktarda (molce % 0.5) çapraz bağlayıcı varlığında, kuvvetli katyonik polielektrolit olan DMAEMASA monomeri ile hazırlanan DESAxNy-0.5M kopolimerlerinde, çalışmada hazırlanan diğer kopolimerlere oranla en yüksek şişme değerinin elde edildiği görülmektedir.

Molce % 2 çapraz bağlayıcı varlığında hazırlanmış olan her iki grup jel tamamen saydam olup, çapraz bağ yoğunlukları yüksek, buna bağlı olarak Mc değerleri düşüktür. Bu ise jel şebekesi içerisinde çözücü girişi için daha az alan bulunacağı anlamına geldiğinden DESAxNy-2M kopolimerlerinde şişme miktarı, düşük çapraz bağlı jellere göre daha düşüktür. DMAEMA monomeri kullanılarak hazırlanan DExNy-2M kopolimerlerinde ise, zayıf katyonik monomer DMAEMA ve yüksek NMBA miktarı sebebiyle şişme miktarı en düşüktür.

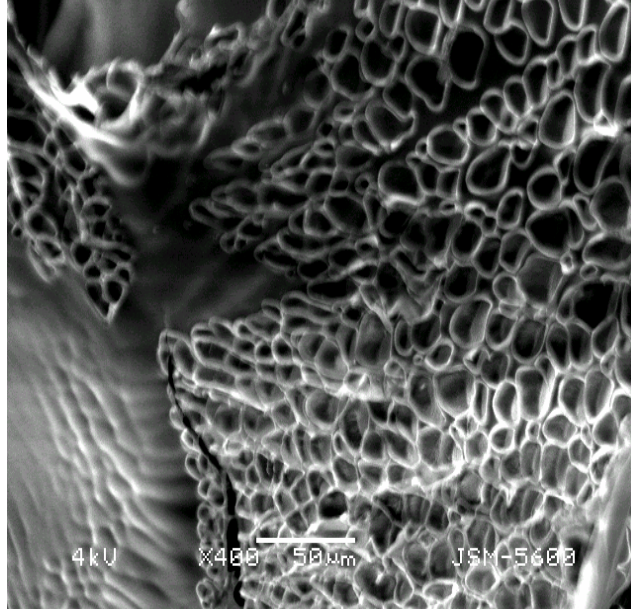
Şekil 4.13’de, ön denemeler sırasında, monomer çözeltisinin bir bekletme işlemine tabi tutulmaksızın polimerize edilmesi ile hazırlanan, opak görünümlü DExNy-2M kopolimerleri görülmektedir. Bu kopolimerlerde, polimerizasyon sıcaklığının 40°C olduğu gözönünde bulundurulduğunda, NIPAM içeriğinin artması ile kopolimerlerin daha opak bir görünüme sahip olmaları beklenen bir sonuçtur.

4.2. SEM ANALİZLERİ

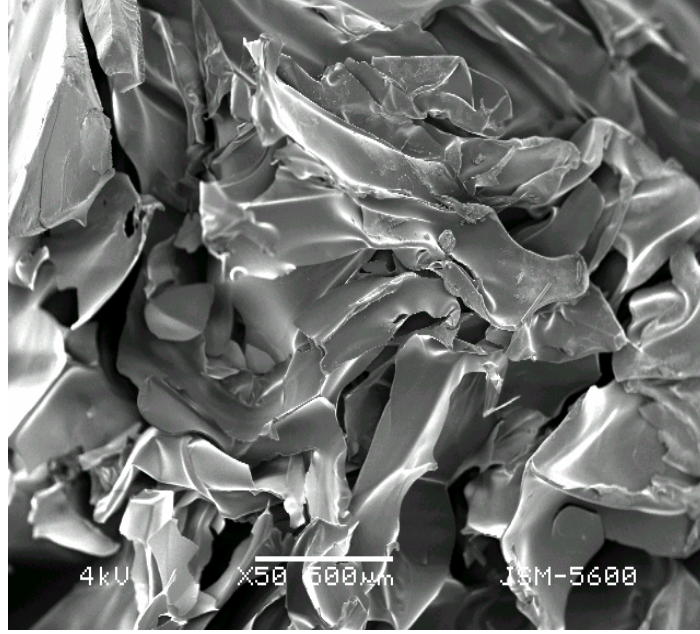
Şekil 4.14 - 4.25’de hazırlanan hidrojellere ait SEM görüntüleri verilmiştir.



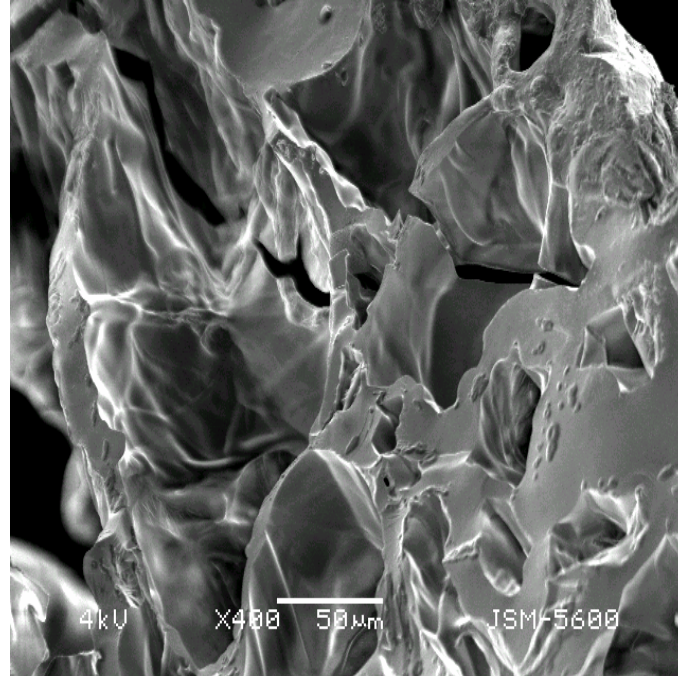
Şekil 4.14: DESA30N70 kopolimerinin SEM görüntüsü. (x400)



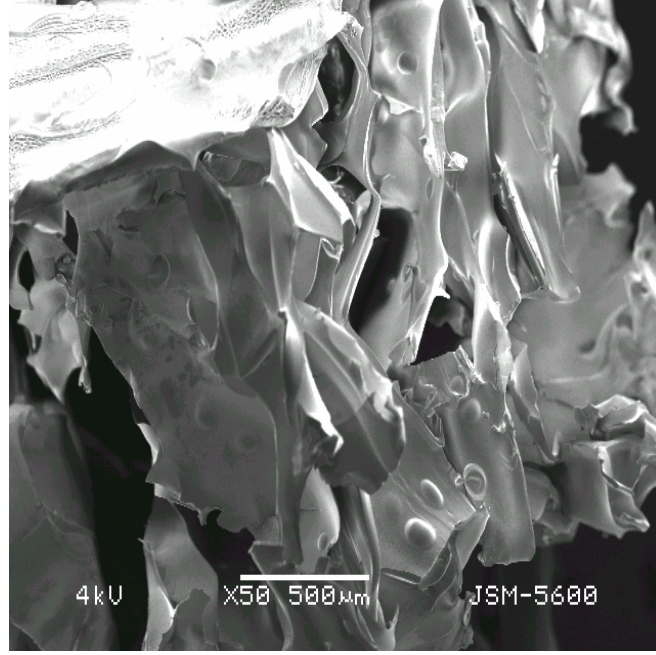
Şekil 4.15: DESA40N60 kopolimerinin SEM görüntüsü (x400)



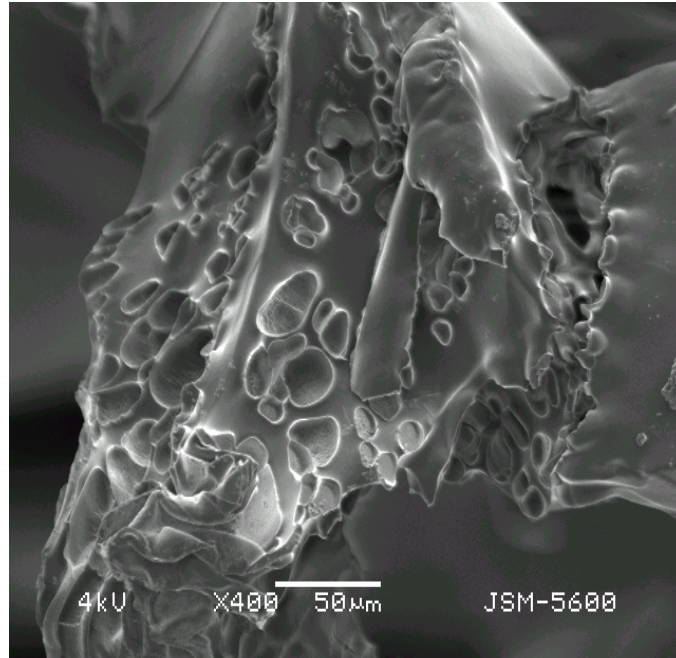
Şekil 4.16: DESA50N50 kopolimerinin SEM görüntüsü (x50)



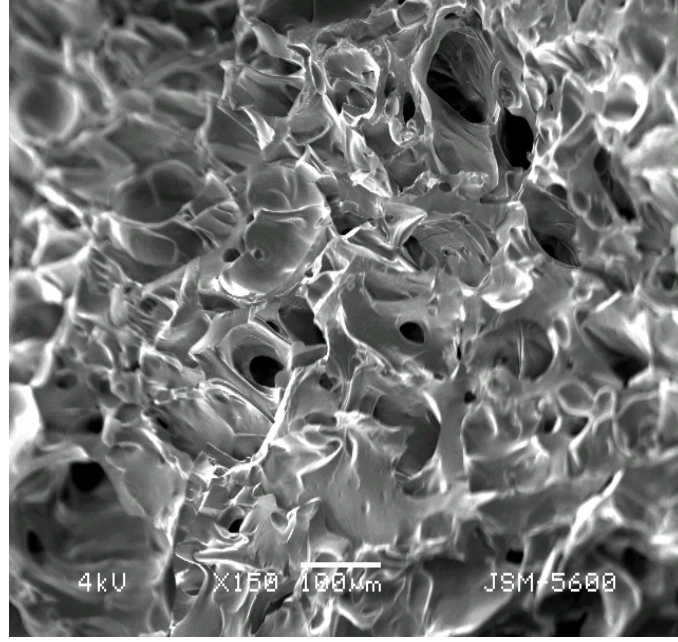
Şekil 4.17: DESA60N40 kopolimerinin SEM görüntüsü (x400)



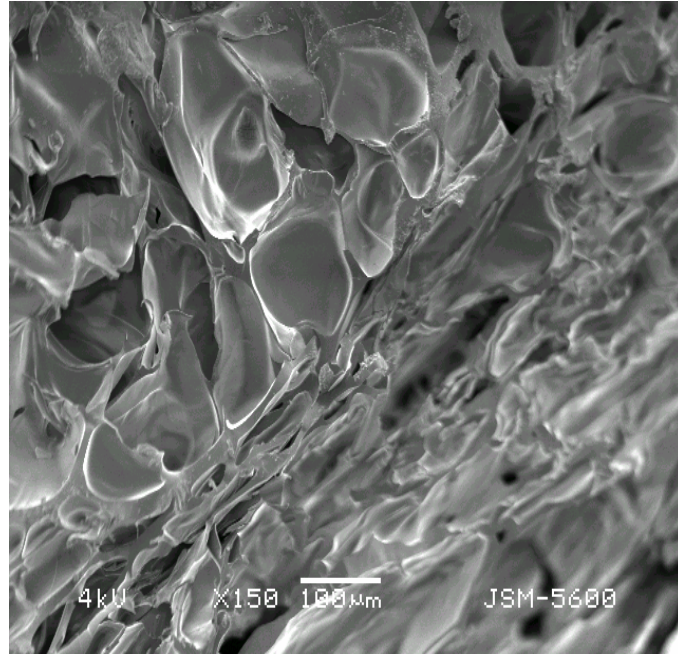
Şekil 4.18: DESA30N70-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x50)



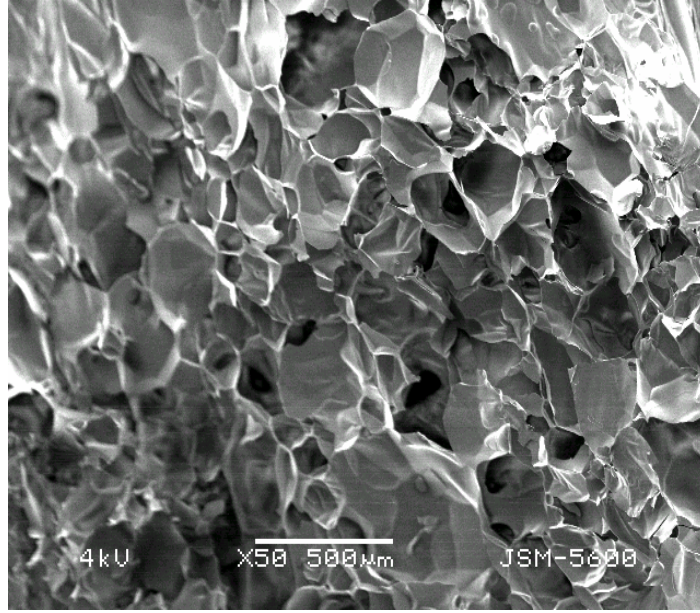
Şekil 4.19: DESA40N60-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x400)



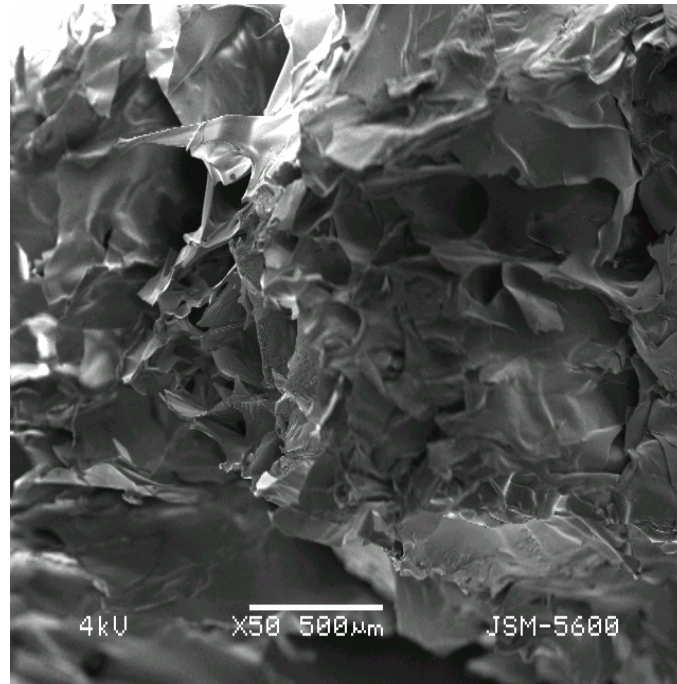
Şekil 4.20: DESA50N50-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x150)



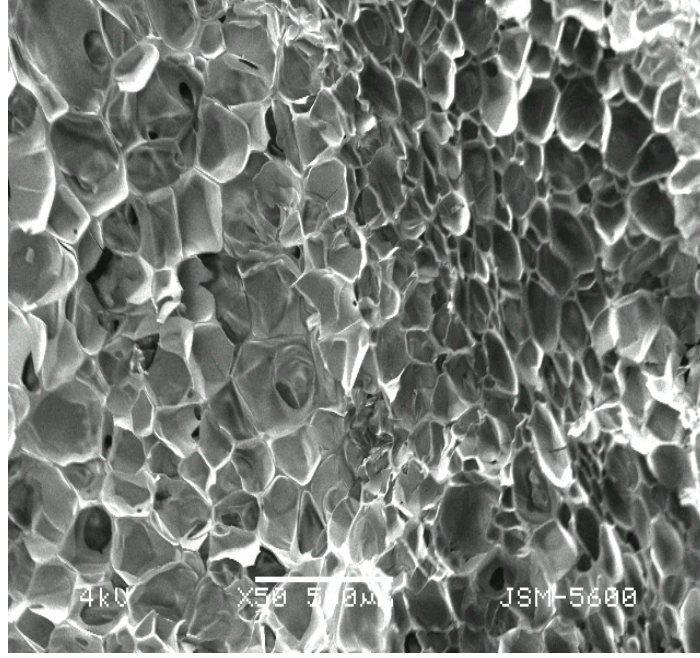
Şekil 4.21: DESA60N40-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x150)



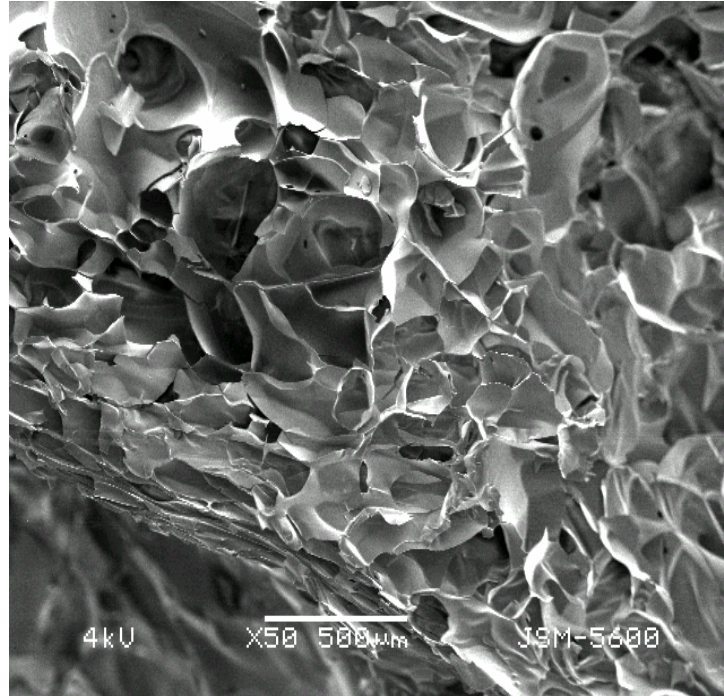
Şekil 4.22: DE30N70-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x50)



Şekil 4.23: DE40N60-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x50)



Şekil 4.24: DE50N50-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x50)



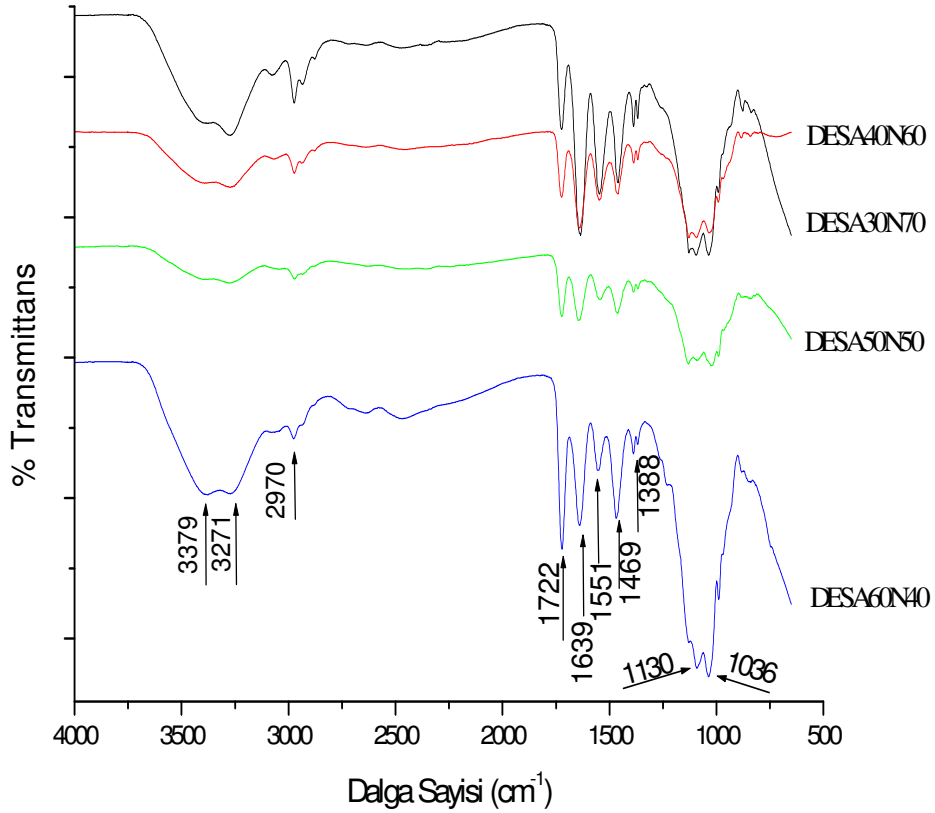
Şekil 4.25: DE60N40-2M kopolimerinin SEM görüntüsü (x50)

Şekil 4.14-4.17'deki SEM görüntüleri incelendiğinde, % 0.5 NMBA içeren DESA30N70 ve DESA40N60 polimerlerinin, DESA50N50 ve DESA60N40 polimerlerine göre kapalı gözenekli hücreler içeriği ve daha gözenekli yapıda oldukları görülmektedir.

Tüm görüntüler (Şekil 4.14-4.25) incelendiğinde, hem DMAEMASA-NIPAM hem de DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinin oldukça homojen dağılımlı ve yaklaşık eşit büyüklükte gözenekler içerdiği ve SEM görüntüleri arasında belirgin fark olmadığı tespit edilmiştir.

4.3. FTIR ANALİZLERİ

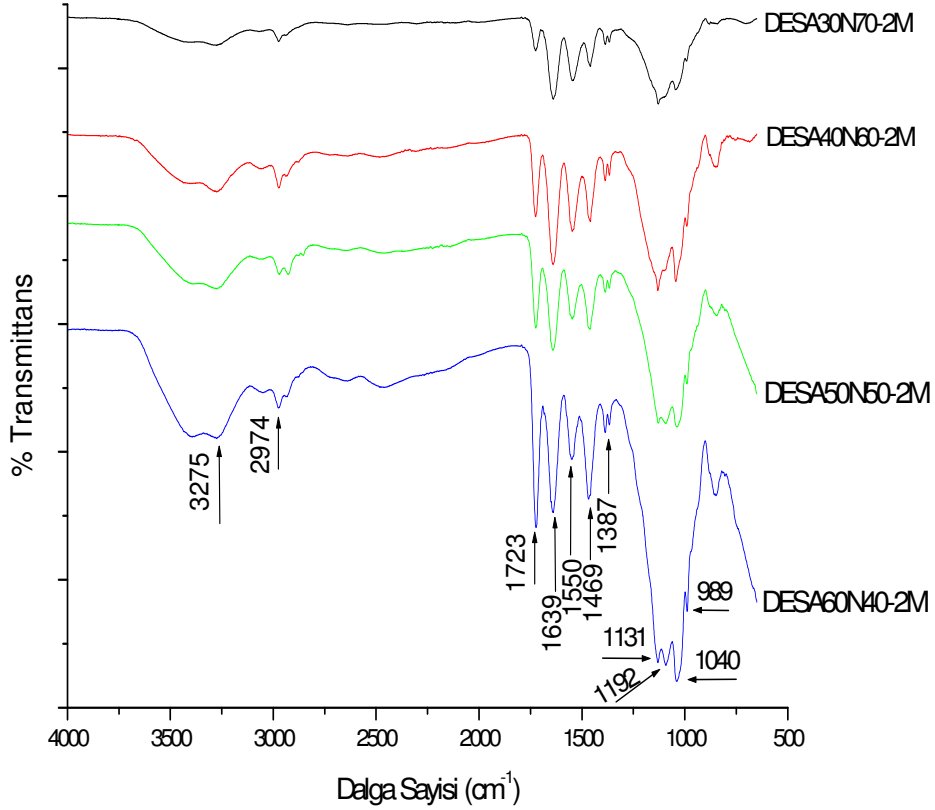
Şekil 4.26-4.30'da, bu çalışmada hazırlanan DMAEMASA-NIPAM ve DMAEMA-NIPAM kopolimerlerine ait FTIR bantları ve Tablo 4.1'de karakteristik bantlara ait dalga sayıları verilmiştir.



Şekil 4.26: % 0.5 NMBA varlığında hazırlanmış DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerine ait FTIR grafikleri.

N-H gerilme bölgesinde ($3000-3500\text{ cm}^{-1}$) (Şekil 4.26) daha yüksek dalga sayısındaki bant şiddeti, DESA miktarının artması ile artmıştır. Saf NIPAM'ın spektrumunda (Şekil 4.31) yaklaşık 3300 cm^{-1} 'de keskin ve tek bir bant olarak görülen N-H gerilme bandı, hidrojen bağlı yapıda olduğunda genellikle çift bant olarak görülmektedir [93]. Ayrıca hidrojen bağlı N-H bandı, daha yüksek frekansta; serbest N-H bandı ise, daha düşük frekansta görülmektedir [93]. Yüksek frekanstaki, N-H bandının şiddetinin artması, bu bağın hidrojen bağlı olduğunu ve DMAEMASA miktarının artması ile bu bağ şiddetinin

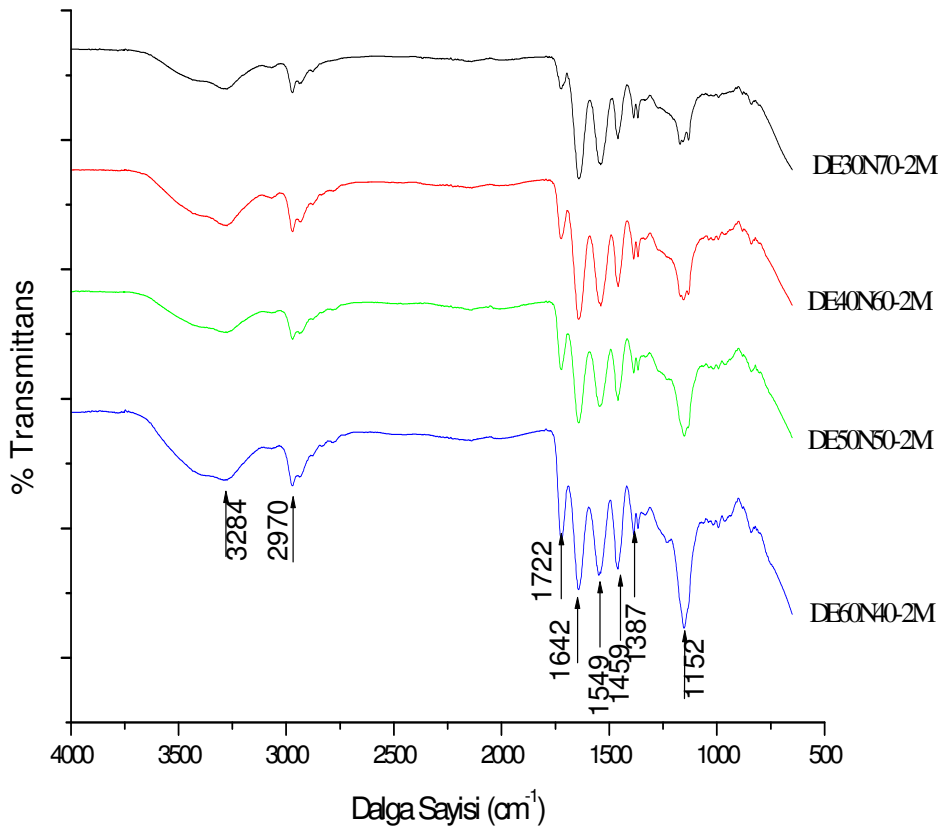
artması hidrojen bağı oluşumunun DMAEMASA miktarı ile arttığını göstermektedir. İlâveten, kopolimerlerin şişme denge değerlerinin DMAEMASA miktarı ile azalması, polimer zincirleri arasında DMAEMASA'dan kaynaklanan hidrojen bağı yapının varlığının bir başka göstergesidir.



Şekil 4.27: % 2 NMBA varlığında hazırlanmış DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerine ait FTIR grafikleri.

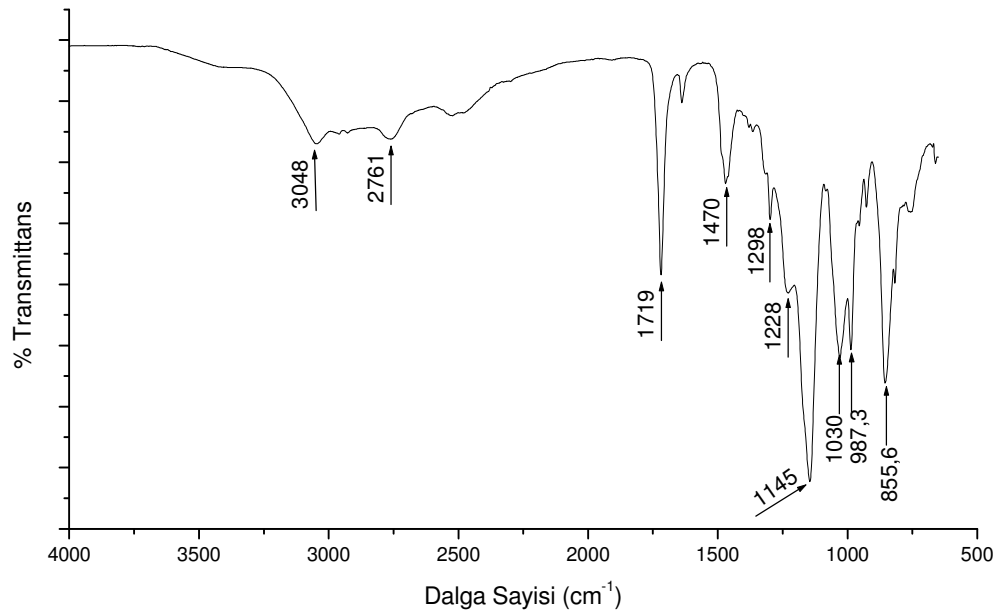
Yine bekleneneği gibi DESA miktarının % 30'dan % 60'a artması, NIPAM miktarının da % 70'den % 40'a azalması ile 1723 cm^{-1} 'deki ester karboniline ait C=O gerilme bandının şiddeti [94,95,96] artıp, NIPAM'da 1639 cm^{-1} 'deki karbonil grubuna ait C=O gerilme (amid 1) bandının şiddeti [4,97,98,99,100] nispeten azalmıştır (Şekil 4.26, 4.27). DMAEMASA miktarının artıp NIPAM miktarının azalması ile NIPAM'da 1550 cm^{-1} 'de görülen N-H eğilme (amid 2) bandının [4,98,99,10] şiddeti bekleneneği gibi azalmıştır (Şekil 4.26, 4.27). Fakat aynı azalma NIPAM-DMAEMA kopolimerlerinde beklenenin aksine gözlenmemiştir (Şekil 4.28). İlâveten 1469 cm^{-1} 'deki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$

gruplarındaki asimetrik C-H düzlem içi eğilmesi [95] ile C-N gerilmesi (amid 3) [4] bantlarına ait olan bant şiddeti DMAEMASA miktarının artması ile göreceli olarak artmış ve 1639 cm^{-1} 'deki amid karbonili (amid 1) bandının şiddetine yaklaşmıştır (Şekil 4.26, 4.27). $900\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığındaki çoklu IR bandının, DMAEMASA'daki HSO_4^- anyonundaki simetrik SO_2 gerilmesine atfedilen 1040 cm^{-1} 'deki [101] (% 0.5 NMBA içeren NIPAM-DMAEMASA kopolimerlerinde 1036 cm^{-1}) kısmının şiddeti bekleneneği gibi DMAEMASA miktarının artması ile artmıştır (Şekil 4.26, 4.27). Ayrıca bu bölgedeki çoklu bandın şiddeti, DMAEMASA miktarı ile bütün olarak artmış ve ester karbonili ve amid karbonili bantlarının yaklaşık iki katı bir şiddete ulaşmıştır. Bu bölgede görülen çoklu bantta, SO_2 bandı dışındaki diğer bantlar, C-N gerilmesi ile C-O-C yapısındaki simetrik C-O gerilmesine atfedilebilir [95,93].

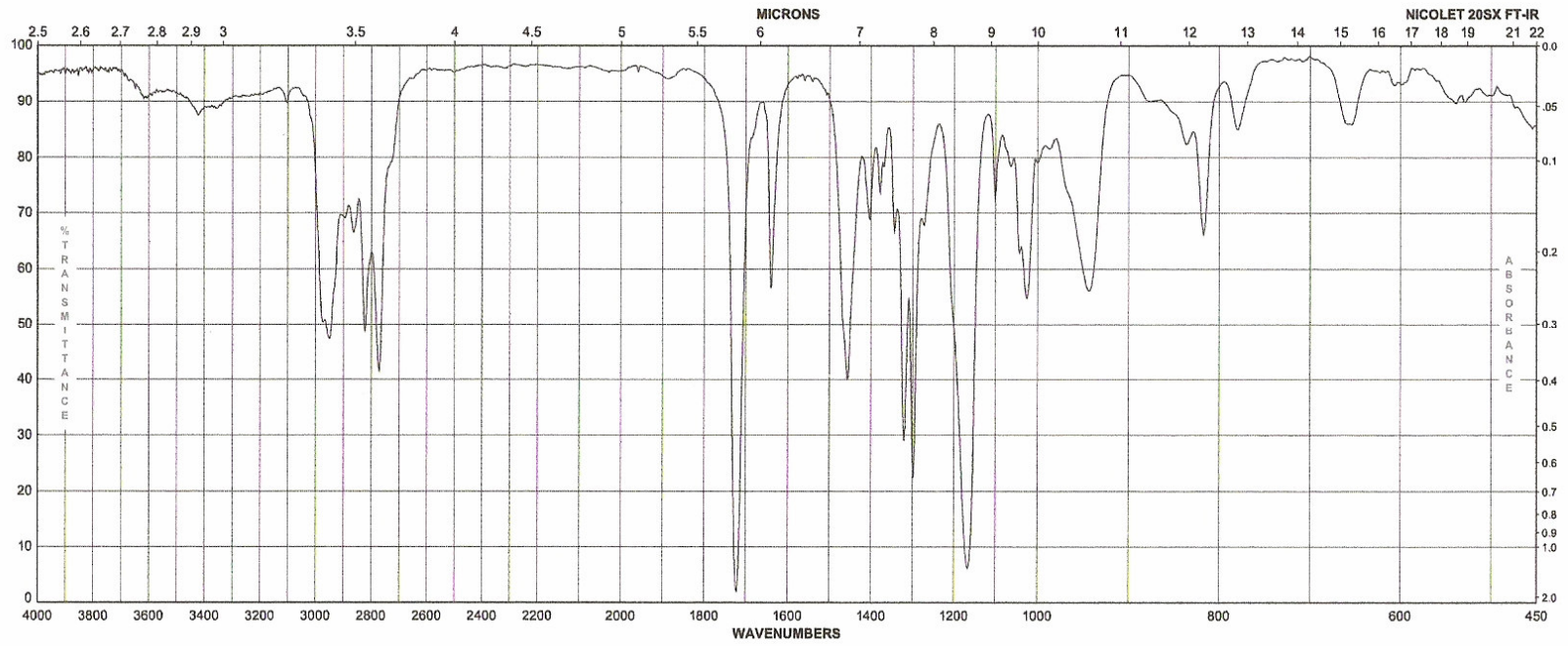


Şekil 4.28: % 2 NMBA varlığında hazırlanmış DMAEMA-NIPAM kopolimerlerine ait FTIR grafikleri.

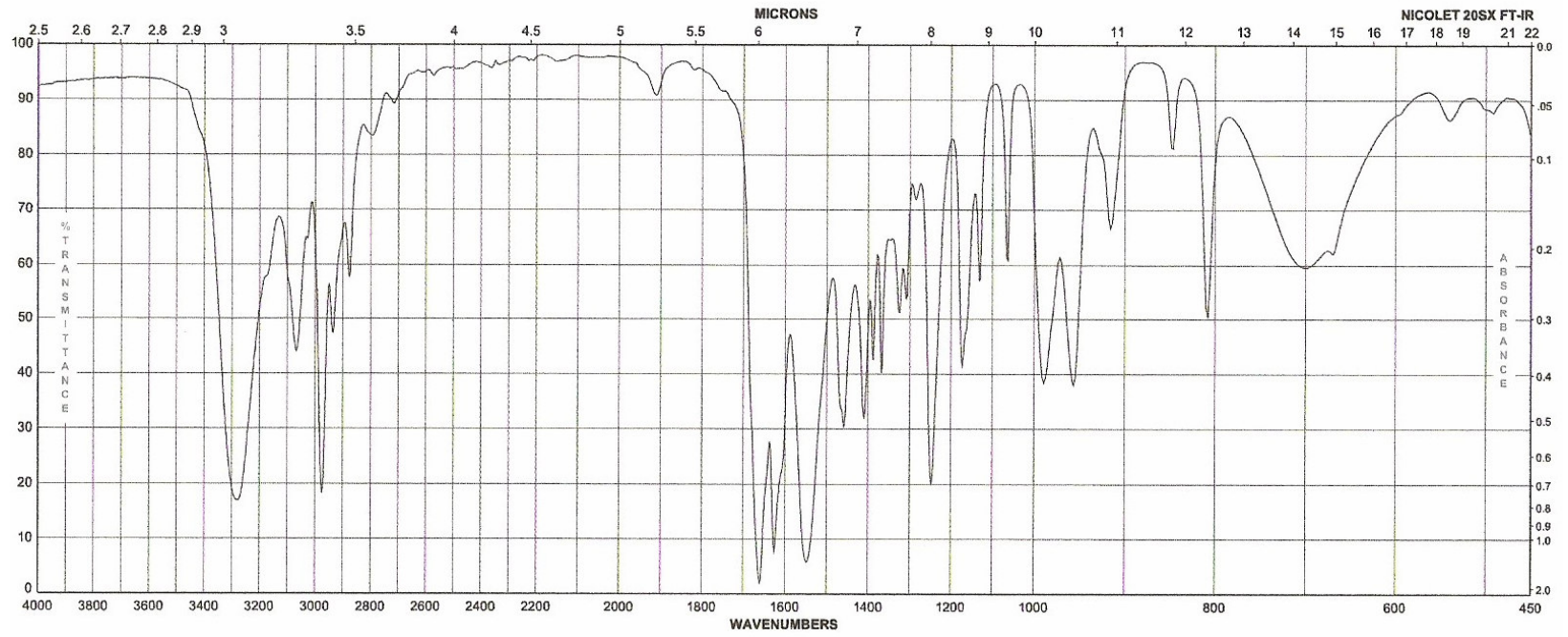
DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinde, DMAEMA miktarı arttıkça DMAEMA'daki ester karbonili (C=O) bandının (1722 cm^{-1}) [94,95,96] ve başlıca esterlerdeki C-O-C yapısındaki C-O simetrik gerilme [95] ve hem NIPAM hem de DMAEMA'daki C-N-C yapısındaki C-N gerilmesine [93] atfedilebilecek 1152 cm^{-1} 'deki bandın şiddeti artmıştır. DMAEMA miktarı ile 1152 cm^{-1} 'deki bandın şiddetinin artması yanında, saf DMAEMA'da olduğu gibi (Şekil 4.29) tek ve keskin bir pik haline dönüşmüştür.



Şekil 4.29: DMAEMASA monomerine ait FTIR bantları.



Şekil 4.30: Saf DMAEMA monomerine ait FTIR bantları.



Şekil 4.31: Saf NIPAM monomerine ait FTIR bantları.

Tablo 4.1: Karakteristik bağlara ait FTIR bantlarının dalga sayıları.

[illegible]

Tablo 4.1: Karakteristik bağlara ait FTIR bantlarının dalga sayıları (devam).

$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HN} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array} $											
-CH(CH ₃) ₂	1386-1388			1630	1385-1370				1375-1365	1385-1365	
-C=O (amid I)	1649				1646				1650	1650	
-N-H (amid II)	1559				1541				1545	1550	
-C-N (amid III)	1420-1405										
-CH ₂ , C-H gerilmesi					2926				2875		
-N-H gerilmesi									3100		
-N-H eğilmesi							1550				1540
-CH ₃ as. deformasyon									1490-1475	1460	
H bağlı sek.amid NH'ı										1030	
Molekül içi/arası H-bağlı											3500-3000
-NH, -NH ₂											
R-SO ₂ -OH,											
SO ₂ asimetrik gerilme											1250-1160
SO ₂ simetrik gerilme											1080-1000
H ₂ SO ₄ , -OH							2946				

4.4. ELEMENTEL ANALİZ BULGULARI

Tablo 4.2’de molce % 0.5 ve % 2 NMBA varlığında hazırlanmış DMAEMASA-NIPAM kopolimerleri ile DMAEMASA monomerinin İ.Ü. İleri Analizler Laboratuvarı’nda yapılan elementel analizlerine ait sonular verilmiştir.

Tablo 4.2: DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin elementel analiz sonuçları.

Polimer Kodu	C miktarı (%)			H miktarı (%)			N miktarı (%)			S miktarı (%)		
	Teorik	Deneysel	A.D.*	Teorik	Deneysel	A.D.*	Teorik	Deneysel	A.D.*	Teorik	Deneysel	A.D.*
DESA30N70	50.60	47.21	93.3	8.19	9.77	119.3	8.95	8.13	90.8	6.14	3.84	62.5
DESA30N70-2M	50.60	47.64	94.1	8.19	9.82	119.9	8.95	8.42	94.1	6.14	3.29	53.6
DESA40N60	47.86	44.76	93.5	7.86	9.28	118.1	8.21	7.61	92.7	7.51	3.81	50.7
DESA40N60-2M	47.86	46.37	96.9	7.86	9.81	124.8	8.21	8.09	98.5	7.51	3.93	52.3
DESA50N50	45.50	43.26	95.1	7.58	9.15	120.7	7.58	7.16	94.4	8.67	4.78	55.1
DESA50N50-2M	45.50	44.04	96.8	7.58	9.27	122.3	7.58	7.50	98.9	8.67	4.87	56.2
DESA60N40	43.48	42.00	96.6	7.35	9.63	131.0	7.04	6.78	96.3	9.66	5.48	56.7
DESA60N40-2M	43.48	42.85	98.6	7.35	8.93	121.5	7.04	7.08	100.6	9.66	4.87	50.4
DMAEMASA	37.61	37.27	99.1	6.66	6.32	94.9	5.48	5.89	107.5	12.54	10.45	83.3

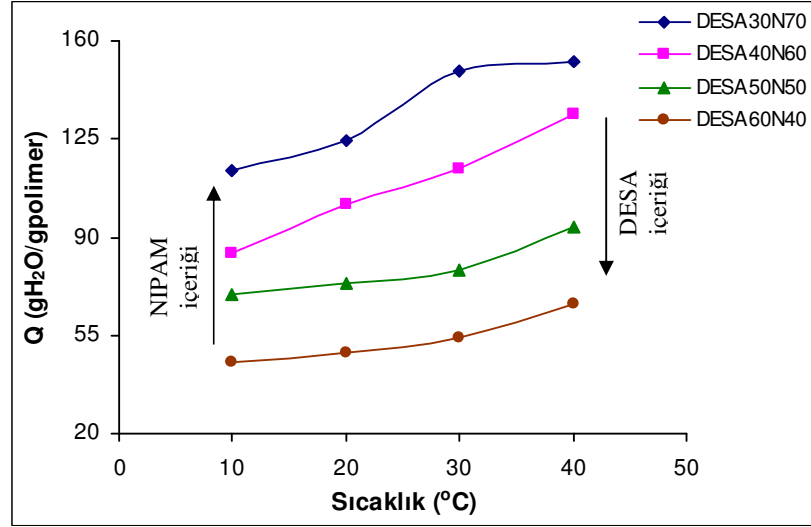
*: A.D. = Analiz Doğruluğu = (Deneysel/Teorik)x100

Elementel analiz sonuçları, DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerindeki DMAEMASA monomeri miktarının teorik değerin, ortalama % 55'i, yani yaklaşık yarısı kadar olduğunu göstermektedir. Saf DMAEMA monomerinden DMAEMASA monomeri hazırlanmasında, elementel analiz ile bulunan S miktarı gözönüne alındığında dönüşüm % 83.33 olarak tespit edilmiştir.

DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinde, analiz ile bulunan DMAEMASA miktarının teorik değerin yaklaşık yarısı (ort. % 55) oluşu; bu monomerin hazırlanmasından sonra bir saflaştırma işleminin yapılmaması; C ve N analizi sonuçlarının teorik değerden çok az sapma göstermesi, yapıda DMAEMASA dışında DMAEMA'nın da mevcut ve P(NIPAM-ko-DMAEMASA)'ın NIPAM, DMAEMASA ve DMAEMA içeren bir terpolimer olduğunu göstermektedir.

Başlangıç monomer çözeltisi içerisinde DMAEMASA ve polimerizasyon ortamını oluşturan su molekülleri hidrojen bağlı bir kompleks oluşturur. Hazırlanan monomer üzerine su ilave edildiğinde, DMAEMASA'nın amino ve karbonil grupları su molekülü ile hidrojen bağları oluşturmak suretiyle, 1:1 mol oranında dokuz atomluk halka benzeri kümeler oluştururlar. Kopolimerdeki DMAEMASA monomeri miktarının teorik değerin yaklaşık yarısı oluşu bu monomerin suya olan yüksek ilgisine atfedilebilir [103].

4.5. ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİNİN SICAKLIK İLE DEĞİŞİMİ



Şekil 4.32: Molce % 0.5 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimleri.

% 0.5 NMBA içeren DMAEMASA-NIPAM kopolimerinin şişme denge değerleri sıcaklıkla artmakta, bir başka deyişle ters LCST veya UCST davranışı göstermektedir. Genelde bir kopolimerde iyonik komonomer miktarının artması, destile su içindeki şişme denge değerlerinin artmasına yol açar. İyonik bir jelin şişmesine etki eden parametreler, Flory-Huggins denklemi ile verilmiştir [35]:

$$\Delta\mu_{gel} = \Delta\mu_m + \Delta\mu_e + \Delta\mu_1 \quad (4.1)$$

$\Delta\mu_{gel}$: Hidrojelin toplam kimyasal potansiyeli

$\Delta\mu_m$: Toplam kimyasal potansiyele şebeke zincirlerinin çözücü ile karışma serbest enerjisi katkısı,

$\Delta\mu_e$: Toplam kimyasal potansiyele şebeke zincirlerinin elastik geri çekme kuvveti katkısı,

$\Delta\mu_1$: Toplam kimyasal potansiyele jeldeki sabit yüklü iyonları çevreleyen hareketli zıt yüklü iyonlardan kaynaklanan iyonik şişme basıncı katkısı - jel içindeki net osmotik basıncın etkisi.

İyonik olmayan bir polimer durumunda, Flory-Huggins denkleminde polimerde iyonik bileşenlerin varlığından kaynaklanan ve şişmeye pozitif etki eden bir parametre olan iyonik şişme basıncı ($\Delta\mu_1$) sıfır olduğundan, iyonik bir polimerin destile sudaki şişme değeri, non-iyonik bir polimerinkinden daha yüksek olur. Ancak, gerek % 0.5 gerekse % 2 NMBA varlığında hazırlanan DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinde iyonik bileşen DMAEMASA miktarının molce % 30'dan % 60'a artması ile şişme denge değerlerinin azaldığı görülmüştür (Tablo 4.3, Şekil 4.32-4.33).

Tablo 4.3: Molce % 0.5 ve % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.

Şişme Denge Değerleri (g H ₂ O/g polimer)												
Sıcaklık (°C)	DESA30N70	DESA30N70-2M	$\Delta\text{ŞDD}_{\text{NMBA} \times 100}$	DESA40N60	DESA40N60-2M	$\Delta\text{ŞDD}_{\text{NMBA} \times 100}$	DESA50N50	DESA50N50-2M	$\Delta\text{ŞDD}_{\text{NMBA} \times 100}$	DESA60N40	DESA60N40-2M	$\Delta\text{ŞDD}_{\text{NMBA} \times 100}$
10	113.66	42.82	62.33	84.20	39.60	52.97	69.28	33.23	52.03	45.50	26.50	41.76
20	124.48	45.90	63.13	101.50	42.20	58.42	73.40	35.39	51.78	49.10	27.30	44.40
30	148.99	49.80	66.57	114.20	39.42	65.48	78.50	32.9	58.09	53.84	24.88	53.79
40	152.53	48.85	67.97	133.97	42.35	68.39	93.74	35.18	62.47	66.54	24.84	62.67
$\Delta\text{ŞDD}_T(\%)$	34	14	—	59	7	—	35	6	—	46	-6	—

$\Delta\text{ŞDD}_T$: Sıcaklığın 10°C'dan 40°C'a artması ile kopolimerin şişme denge değeri % değişimi.

$[(Q_{40}-Q_{10})/Q_{10}] \times 100$

$\Delta\text{ŞDD}_{\text{NMBA}}$: Aynı monomer besleme bileşimi ile hazırlanmış kopolimerlerde, NMBA miktarının % 0.5'den % 2'ye artması ile şişme denge değeri % değişimi. $[(Q_{0.5 \text{ NMBA}}-Q_{2 \text{ NMBA}})/Q_{0.5 \text{ NMBA}}] \times 100$

Bu durum, kurutma sırasında ileri çapraz bağlanmaya yol açacak grupların bulunmayışı ve NIPAM'ın fazla hidrofil olmayışı gözönünde bulundurulduğunda, ancak DESAx-Ny ve DESAx-Ny-2M kopolimerlerinin hidrofilik gruplarının su ile hidrojen bağı yapmak yerine intermoleküler (polimer zincirleri arasında) hidrojen bağı yapması ile açıklanabilir. Molce % 0.5 NMBA içeren DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinde, sıcaklığın artması ile şişme denge değerleri artmaktadır. Bu artış çapraz bağlayıcı miktarının % 0.5'den % 2'ye artması ile azalmıştır (Şekil 4.32-4.33). İlaveten çapraz bağlayıcı miktarının artması, kopolimerlerin şişme denge değerlerinde bekleneceği gibi % 40 - 70'lik bir azalmaya yol açmıştır. (Tablo 4.3-4.4)

% 0.5 NMBA içeren DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin sıcaklığa bağlı şişme davranışları incelendiğinde (Tablo 4.3, Şekil 4.32), sıcaklığın 10°C'dan 40°C'ya artması ile DMAEMASA miktarlarının % 30'dan % 60'a % 10'luk artışları için, Q değerlerinde sırasıyla % 34, % 59, % 35 ve % 46'lık artış tespit edilmiştir. % 2 NMBA içeren DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinde ise sıcaklığın 10°C'dan 40°C'a artması ile DMAEMASA miktarının % 30'dan % 50'ye % 10'luk artışları için, Q değerlerinde sırasıyla % 14, % 7 ve % 6'lık bir artma, DMAEMASA'nın molce % 60 oranında kullanıldığı polimerde ise % 6'lık bir azalma tespit edilmiştir. (Şekil 4.32-4.33, Tablo 4.4)

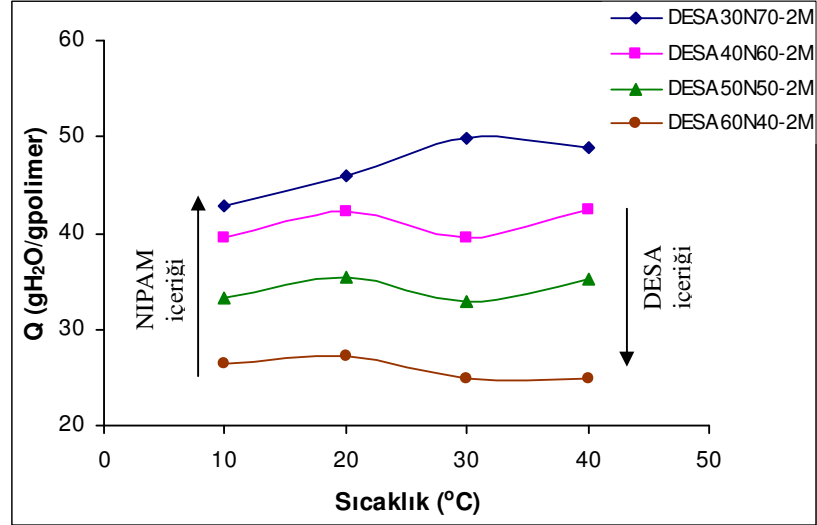
Tablo 4.4 : % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerde çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri.

Şişme Denge Değerleri (g H ₂ O/g polimer)												
Sıcaklık (°C)	DESA30N70-2M	DE30N70-2M	$\Delta\text{ŞDD}_{\text{DE-DESA}} \times 100$	DESA40N60-2M	DE40N60-2M	$\Delta\text{ŞDD}_{\text{DE-DESA}} \times 100$	DESA50N50-2M	DE50N50-2M	$\Delta\text{ŞDD}_{\text{DE-DESA}} \times 100$	DESA60N40-2M	DE60N40-2M	$\Delta\text{ŞDD}_{\text{DE-DESA}} \times 100$
10	42.82	12.51	70.78	39.60	9.8	72.25	33.23	8.83	73.43	26.50	9.11	65.62
20	45.90	8.29	81.94	42.20	6.71	84.09	35.39	5.89	83.36	27.30	6.36	76.70
30	49.80	9.02	81.89	39.42	6.52	83.46	32.9	6.39	80.58	24.88	6.97	71.98
40	48.85	7.6	84.44	42.35	6.31	85.10	35.18	6.10	82.66	24.84	6.56	73.59
$\Delta\text{ŞDD}_T(\%)$	14	-39	—	7	-36	—	5.9	-31	—	-6	-28	—

$\Delta\text{ŞDD}_{\text{DE-DESA}}$: Aynı miktar NMBA varlığında hazırlanmış jellerde, komonomere (DMAEMA veya DMAEMASA) bağlı şişme denge değeri % değişimi. $[(Q_{\text{DESA}} - Q_{\text{DE}})/Q_{\text{DESA}}] \times 100$

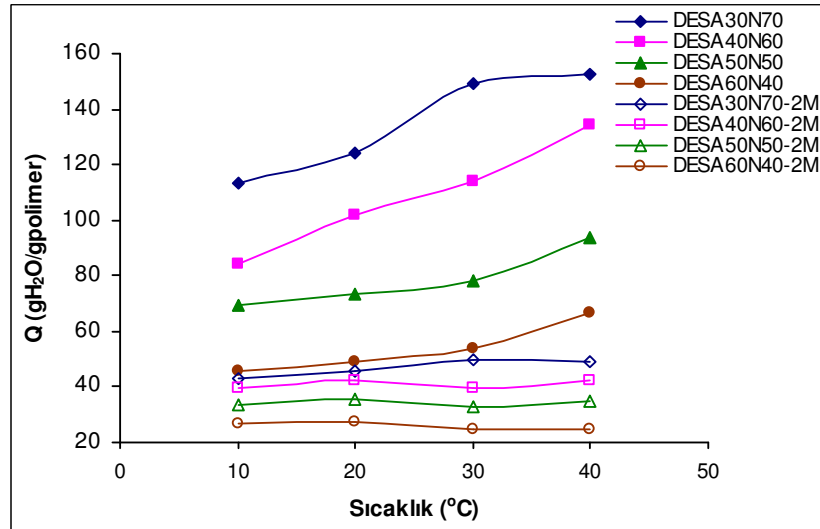
Buna karşılık, aynı miktar çapraz bağlayıcı içeren NIPAM-DMAEMA ve NIPAM-DMAEMASA kopolimerlerinin sıcaklığa bağlı şişme davranışları karşılaştırıldığında (Tablo 4.4, Şekil 4.36), LCST davranışı sergileyen NIPAM-DMAEMA kopolimerlerinde DMAEMA miktarındaki % 10'luk artışlar için, Q değerlerinde sıcaklığın 10°C'dan 40°C'a artması ile sırasıyla % 39, % 36, % 31 ve % 28'lik azalma tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi NIPAM miktarlarının azalması ile faz geçişi sırasındaki hacim azalması düşmüştür ve bu durum beklenen bir sonuç olmakla birlikte literatür bilgileri ile de [27,49] desteklenmektedir. Bu karşılaştırma, NIPAM'ın LCST davranışının, UCST davranışı sergileyen DMAEMASA monomeri tarafından

baskılandığı ve NIPAM-DMAEMASA kopolimerlerinin şişme davranışı üzerinde, eşit stokiometrik miktardan daha düşük DMAEMASA içeren kopolimerlerde bile, DMAEMASA'nın etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.33: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimleri.

Yüksek çapraz bağlayıcı içeren DESA_xN_y-2M kopolimerinde; NIPAM miktarının azalması ve DMAEMASA miktarının artması ile UCST davranışı, yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonu sebebiyle belirginliğini kaybetmiştir (Şekil 4.33).



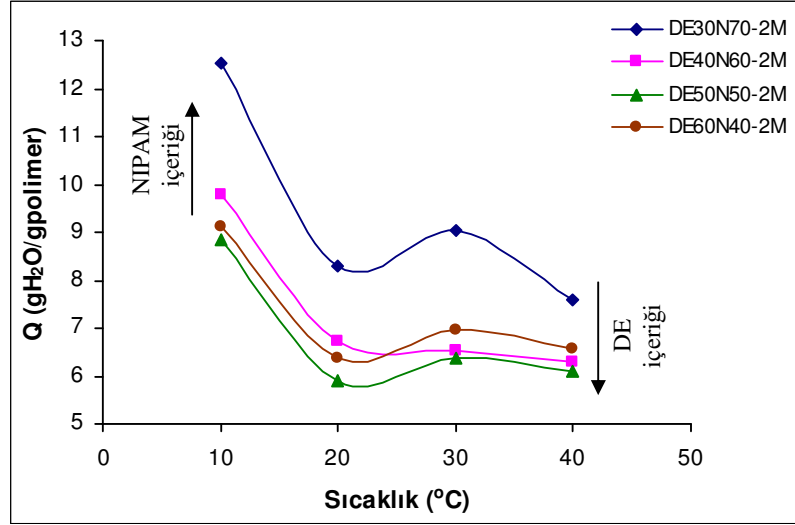
Şekil 4.34: Molce % 0.5 ve % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimleri.

Şekil 4.34’de, % 0.5 ve % 2 NMBA kullanılarak hazırlanan DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, çapraz bağlayıcı miktarının artması ile aynı monomer bileşimine sahip kopolimerlerin şişme denge değerleri bariz bir şekilde azalmıştır. Buna ek olarak, NMBA miktarının artışı ile şişme denge değerleri üzerinde sıcaklık ve bileşim etkilerinin de azaldığı görülmektedir.

DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinde (Şekil 4.35) ise, sıcaklığın 10°C’den 20°C’a artması ile destile su içindeki şişme denge değerlerinin belirgin bir şekilde azaldığı, 20°C ile 40°C arasında ise hemen hemen sabit kaldığı tespit edilmiştir. Buna göre DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinin LCST davranışı gösterdiği ve LCST değerlerinin, oluşan molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının hidrofobik karakteri güçlendirmesi sebebiyle [72], kullanılan her iki monomerin LCST değerinden daha düşük bir değer olan ~20°C olduğu söylenebilir. Nitekim Yoo ve ark. [104] NIPAM ve AAc monomerlerinden hazırlamış oldukları düz zincirli kopolimerin asitli ortamdaki bulutlanma noktasının, NIPAM homopolimerinin bulutlanma noktasından daha düşük olduğunu ve bu durumun NIPAM ve AAc üniteleri arasındaki hidrojen bağları oluşumundan kaynaklandığını belirtmişlerdir. DMAEMA-AAm kopolimerlerinin sıcaklığa bağlı şişme davranışlarının incelendiği diğer bir çalışmada ise [27], amid ve N,N-dimetilamino grupları arasında oluşan hidrojen bağlarının polimerin hidrofobik karakterini güçlendirmesi sebebiyle, polimerdeki AAm miktarının artmasının polimerin LCST değerini düşürdüğü belirtilmiştir.

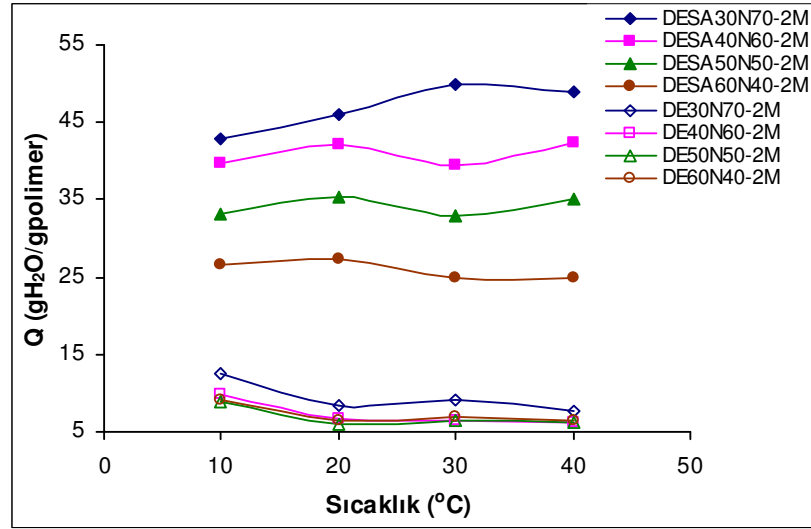
DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinde, % 30 DMAEMA içeren kopolimerin şişme denge değeri, diğer bileşimlerdeki kopolimerlerinkinden oldukça yüksektir (Şekil 4.35). Molce % 40-60 DMAEMA içeren üç kopolimerin (DE40N60-2M, DE50N50-2M, DE60N40-2M) şişme değerleri birbirine oldukça yakın olup, hemen hemen aynı değerdedir. Bu bulgu, molce % 2 NMBA kullanımında, molce % 30 DMAEMA’dan daha yüksek DMAEMA bileşimlerinde, DMAEMA miktarının şişme denge değerleri üzerinde etkili olmadığını göstermektedir. Daha önce de belirtildiği gibi, DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinin hazırlanmasında aynı monomer molar oranları için daha düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında jel elde edilemediği için, % 2 NMBA konsantrasyonunda çalışılmıştır. DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinde de

DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerindeki gibi çok belirgin olmamakla birlikte DMAEMA miktarının artması ile şişme denge değerlerinin azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.35: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimleri.

1 M başlangıç monomer konsantrasyonu ve % 1 ve 1.5 NMBA varlığında hazırlanmış NIPAM homopolimerlerinin destile su içindeki şişme denge değerleri, sırasıyla 43 ve 33 g H₂O/g polimer olarak bulunmuştur [85]. Bir başka çalışmada [88] ise aynı monomer başlangıç konsantrasyonunda, % 1 ve % 0.25 NMBA varlığında hazırlanan PNIPAM'ın destile sudaki Q değerleri sırasıyla 14 ve 27 g H₂O/g polimer; % 0.25 NMBA ve 0.5 M başlangıç monomer konsantrasyonunda hazırlanan PNIPAM'ın destile sudaki Q değeri 65 g H₂O/g polimer olarak belirlenmiştir. % 2 NMBA varlığında hazırlanmış farklı komonomer bileşimindeki DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinin ~ 5 - 13 g H₂O/g polimer olan şişme değerleri göz önüne alındığında, kopolimerde katyonik DMAEMA komonomeri varlığının şişme denge değerleri üzerinde pozitif değil tam tersi etki yaptığı görülmektedir. Bu da yine polimerde zincir içi ve /veya zincirler arası hidrojen bağlarının varlığı ile açıklanabilir.



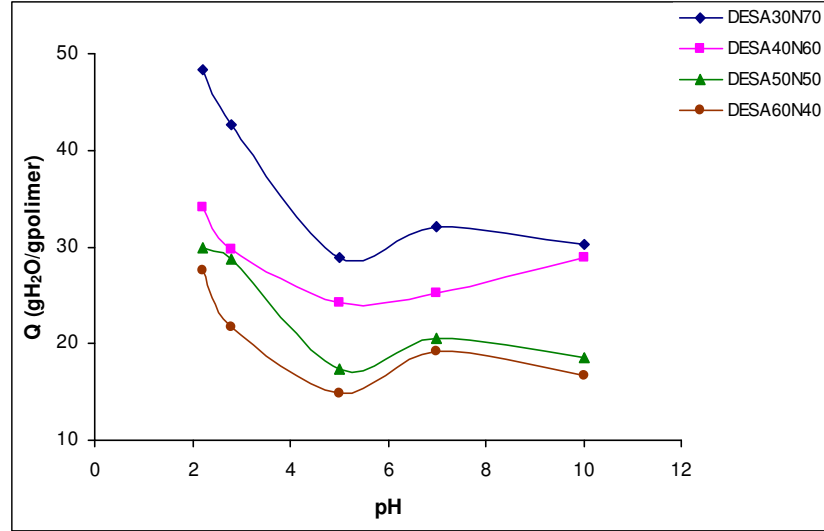
Şekil 4.36: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin 10°C – 40°C aralığında şişme denge değerlerinin değişimleri.

Aynı miktar çapraz bağlayıcı içeren DMAEMASA-NIPAM ve DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinin destile su içindeki şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi Şekil 4.36’da verilmiştir. Kuvvetli polielektrolit olan DMAEMASA-NIPAM kopolimeri, zayıf katyonik polielektrolit olan DMAEMA-NIPAM kopolimerinden bekleneceği gibi ortalama 5 kat daha yüksek şişme denge değerlerine sahiptir.

Bilindiği gibi, DMAEMA hem sıcaklığa hem de pH’a duyarlı polimer oluşturan ve pK_a değeri yaklaşık 7.5 olan bir monomerdur [105]. Zha ve ark. ise [106], 25°C’da PDMAEMA’nın pK_a değerini 5.7 olarak tespit etmişlerdir. Başka çalışmalarda, DMAEMA homopolimerinin faz geçiş sıcaklığı (LCST değeri) 52-54°C [29] ve faz geçiş pH’ı da 5.4 [56] olarak verilmiştir.

4.6. ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİNİN pH İLE DEĞİŞİMİ

Şekil 4.37’de molce % 0.5 NMBA içeren DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin 0.1 M iyonik şiddete sahip tampon çözeltilerde, 20°C’deki şişme denge değerlerinin şişme ortamının pH’ı ile değişimi verilmiştir.

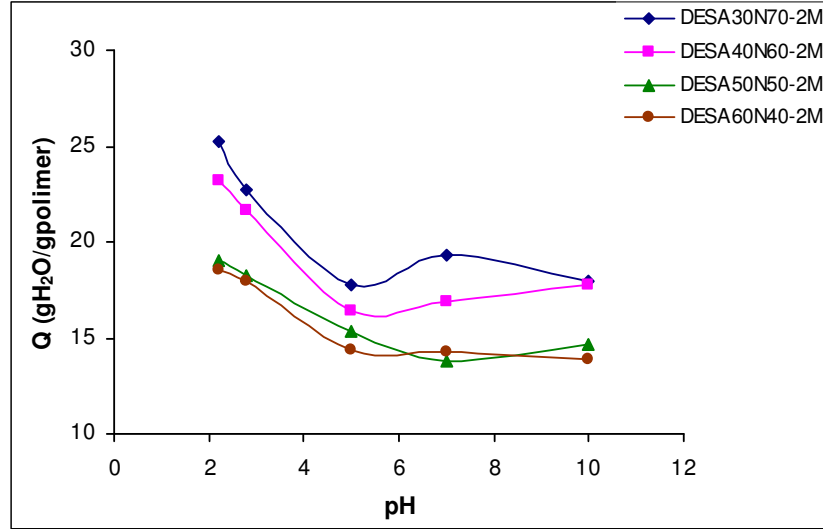


Şekil 4.37: Molce % 0.5 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin 0.1 M iyonik şiddete sahip çeşitli pH’lardaki tampon çözeltilerde şişme denge değerleri.

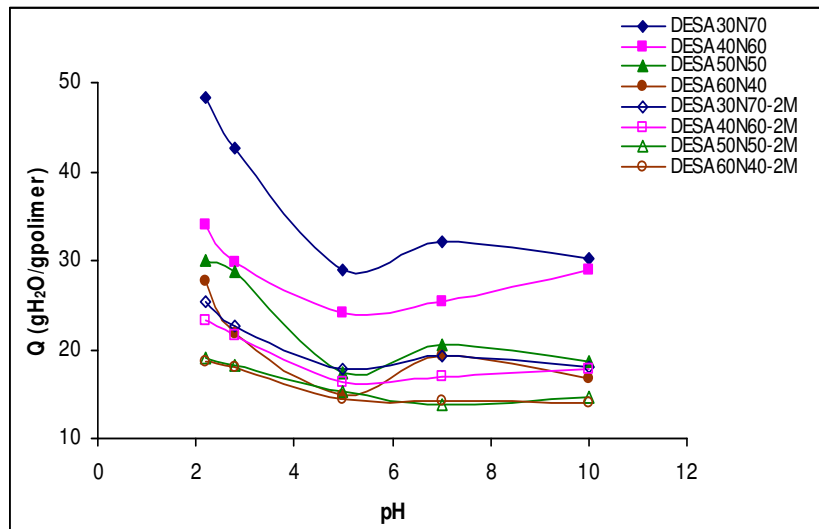
Tampon çözeltiler içindeki şişme denge değerlerinin de destile su içindekilerde olduğu gibi, DMAEMASA miktarının artması ile azaldığı belirlenmiştir. Kopolimer, katyonik yapıda olduğu için pH = 2.2’de maksimum şişme denge değerlerine sahiptir. pH’ın artması ile pH = 5.0’da bir minimum gözlenmiş olup, bu değer faz geçiş pH’ı olarak nitelenebilir. Şekil 4.37’ye göre, % 0.5 NMBA varlığında hazırlanan DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin faz geçiş pH’ının % 30-60 arasındaki DMAEMASA miktarları için DMAEMASA içeriği ile değişmediği söylenebilir.

Düşük pH değerlerindeki yüksek Q değerleri, polimerdeki DMAEMASA bileşeninin pozitif yüklü olmasından kaynaklanmaktadır. pH’ın artışı ile DMAEMASA bileşeninin iyonizasyonu azalır ve bunun sonucunda pozitif yüklü zincirlerin birbirlerini itmesinden kaynaklanan pozitif şişme katkısı yok olduğu için Q değerleri de azalır. Ortam pH’sındaki daha ileri artış ile Q değerlerinde hafif bir artış gözlenmektedir. DESAxNy-2M kopolimerlerinde çapraz bağ konsantrasyonu yüksek olduğu için Q değerleri

üzerinde bileşimin ve iyonize olabilen bileşenin etkisi azdır ve bu nedenle DESA50N50-2M ve DESA60N40-2M polimerlerinin Q değerleri hemen hemen aynıdır (Şekil 4.38). DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinde çapraz bağlayıcı miktarlarının artması ile şişme denge değerlerinin pH ile değişimi, düşük çapraz bağlayıcılı kopolimerlerinkine göre daha düşük Q değerlerinde aynı trendi izlemiştir (Şekil 4.38).

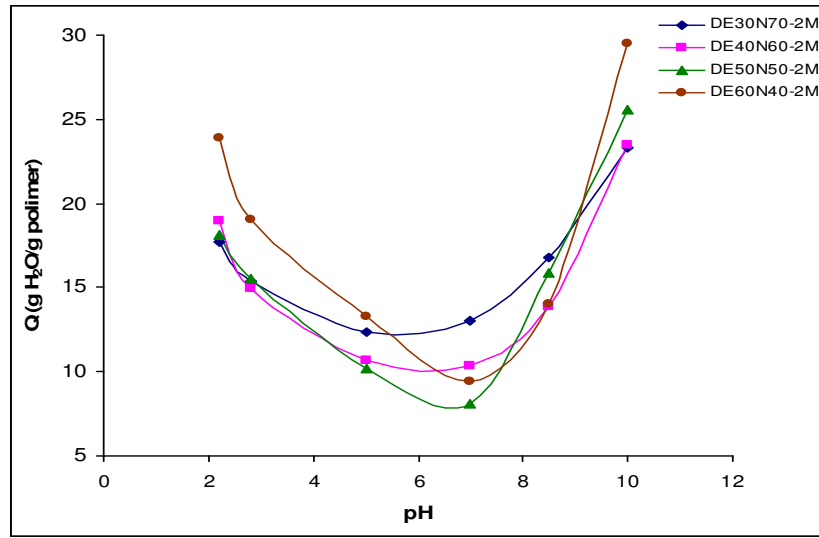


Şekil 4.38: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin 0.1 M iyonik şiddete sahip çeşitli pH'lardaki tampon çözeltilerde şişme denge değerleri.



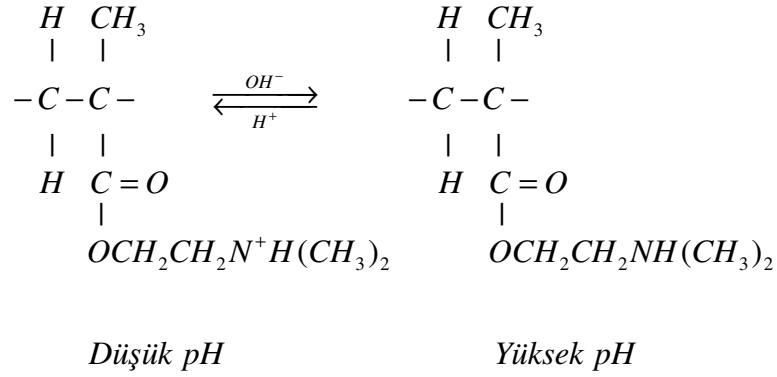
Şekil 4.39: Molce % 0.5 ve % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin 0.1 M iyonik şiddete sahip çeşitli pH'lardaki tampon çözeltilerde şişme denge değerleri.

Şekil 4.39’da molce % 0.5 ve % 2 oranlarında çapraz bağlayıcı içeren DESA_xNy kopolimerlerinin şişme denge değerlerinin pH ile değişimi karşılaştırmalı olarak verilmiş olup, çapraz bağlayıcı miktarının artmasının Q değerlerinde azalmaya yol açması açık bir şekilde görülmektedir. İlâveten, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip kopolimerlerde farklı kopolimer bileşimine sahip kopolimerlerin Q değerleri birbirine çok yakındır. Dolayısıyla yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda bileşimin, Q değerleri üzerindeki etkisi azalmaktadır.



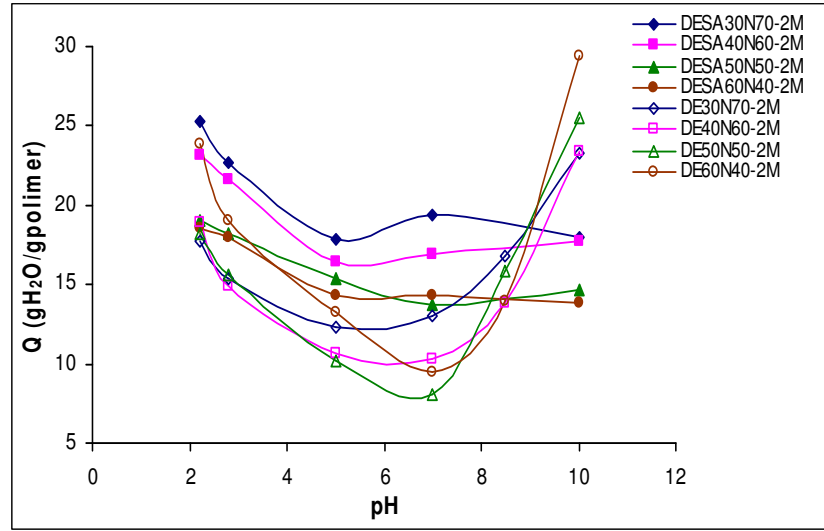
Şekil 4.40: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin 0.1 M iyonik şiddete sahip çeşitli pH'lardaki tampon çözeltilerde şişme denge değerleri.

DMAEMA monomeri, katyonik bir monomer olduğundan, asidik pH değerlerinde protonize (iyonize, pozitif yüklü) haldedir ve sırasıyla pH = 2.2 ve 2.8’de yüksek Q değerlerine sahiptir. pH’nın artması ile DMAEMA’nın iyonizasyon derecesinin azalmasından dolayı, kopolimerin Q değerleri azalır ve molce % 30 ve % 40 DMAEMA içeren DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinde pH = % 5.0’da, molce % 50 ve % 60 DMAEMA içeren DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinde ise pH = % 7.0’da, minimum gözlenir. Dikkat edileceği üzere, % 50 ve üzeri DMAEMA içeriklerinde pH’a bağlı faz geçişi, literatür bilgileri ile de uyumlu olarak [73], daha alkali bir bölgeye kaymıştır. DMAEMA-NIPAM kopolimerinin pH’a bağlı iyonizasyonu Şekil 4.41’de gösterilmiştir [107]. pH = 10.0’da en yüksek Q değerlerinin elde edilmesi de, kısmen, DMAEMA-NIPAM kopolimerinde iyonize olmamış halde (nötr pH’da) mevcut olan inter-/intra-moleküler hidrojen bağlarının yüksek pH’da oluşmayışına bağlanabilir (Şekil 4.40).



Şekil 4.41: P(DMAEMA-ko-NIPAM) polimerinin pH'a bağlı iyonizasyonu.

Şekil 4.42'de, NIPAM'ın molce % 2 NMBA çapraz bağlayıcısı varlığında DMAEMASA veya DMAEMA monomerleri ile polimerizasyonundan hazırlanmış DMAEMASA-NIPAM ve DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinin şişme denge değerlerinin (Q), şişme ortamının pH'ı ile değişimi karşılaştırmalı olarak verilmiştir. DMAEMA kopolimerlerinin Q değerleri pH = 7.0'a kadar, DMAEMASA kopolimerlerinininkinden daha düşüktür. DMAEMASA kopolimerlerinin Q değerleri pH = 5.0'dan sonra hemen hemen değişmez, sabit kalırken, DMAEMA kopolimerlerinin Q değerlerinde pH = 7'den sonra oldukça büyük bir artış görülmekte ve Q değerleri asidik ortamdaki DMAEMASA kopolimerlerinin Q değerlerinden daha yüksek değerler almaktadır. DMAEMASA kopolimerlerinin Q değerlerinin pH ile değişimi, literatür bilgileri ile uyumlu ve beklenen bir davranış olduğu halde; DMAEMA kopolimerinininki beklenmeyen bir davranıştır. NIPAM-DMAEMA kopolimerlerinde yüksek pH'da iyonize olabilecek bir fonksiyonel grup bulunmadığından ve Q değerlerinin beklenenden düşük oluşundan dolayı, nötr ve kısmen asidik pH'da mevcut molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının yüksek pH'da bozularak, polimer ve su molekülleri arasında hidrojen bağları oluşması ile açıklanabilir.



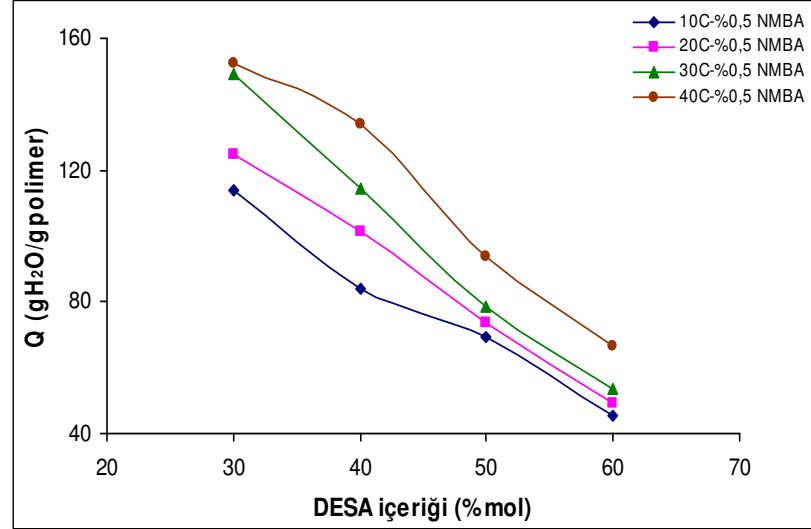
Şekil 4.42: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin 0.1 M iyonik şiddete sahip çeşitli pH'lardaki tampon çözeltilerde şişme denge değerleri.

4.7. ŞIŞME DENGİ DEĞERLERİNİN DMAEMASA/DMAEMASA MİKTARI İLE DEĞİŞİMİ:

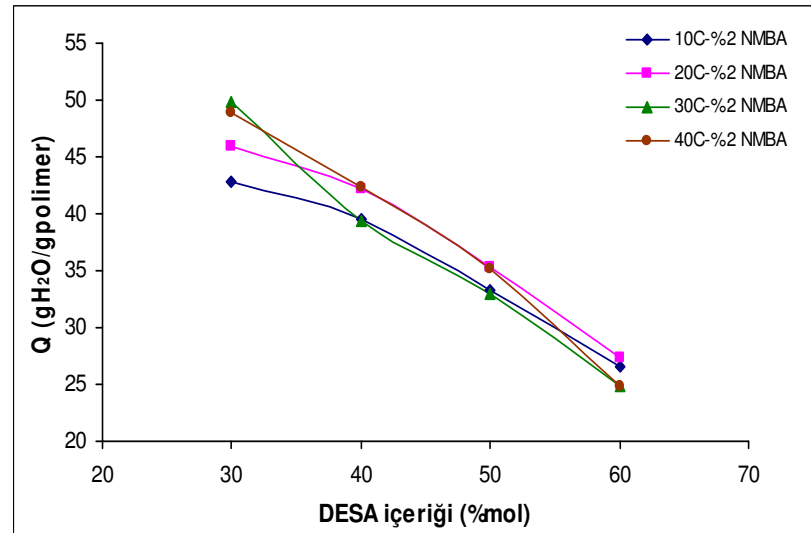
Şekil 4.43 ve 4.44'de, sırasıyla % 0.5 ve % 2 NMBA içeren DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin değişik sıcaklıklarda (10-40°C), destile su içindeki şişme denge değerlerinin kopolimerlerdeki DMAEMASA içeriği ile değişimi verilmiştir. Her iki çapraz bağlayıcı oranında DMAEMASA miktarı, molce % 30'dan % 60'a arttıkça Q değerlerinin lineer olarak azaldığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.45'de ise, şekil 4.43 ve 4.44'de verilen şişme denge değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun dört katına çıkması ile Q değerlerinin DMAEMASA miktarı ile düşmesi azalmıştır. Düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda, dört bileşim içinde en yüksek şişme, 40°C'da gözlenirken en düşük şişme 10°C'da gözlenmiş ve aynı bileşim için Q değerleri sıcaklıkla farklılaşırken; yüksek NMBA konsantrasyonunda sıcaklığa bağlı bu farklılaşma hemen hemen yok olmuştur. Q değerlerinin düşük NMBA konsantrasyonunda DMAEMASA miktarı ile azalması, molekül içi veya moleküller arası hidrojen bağlarının varlığının göstergesidir. Yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda, çapraz

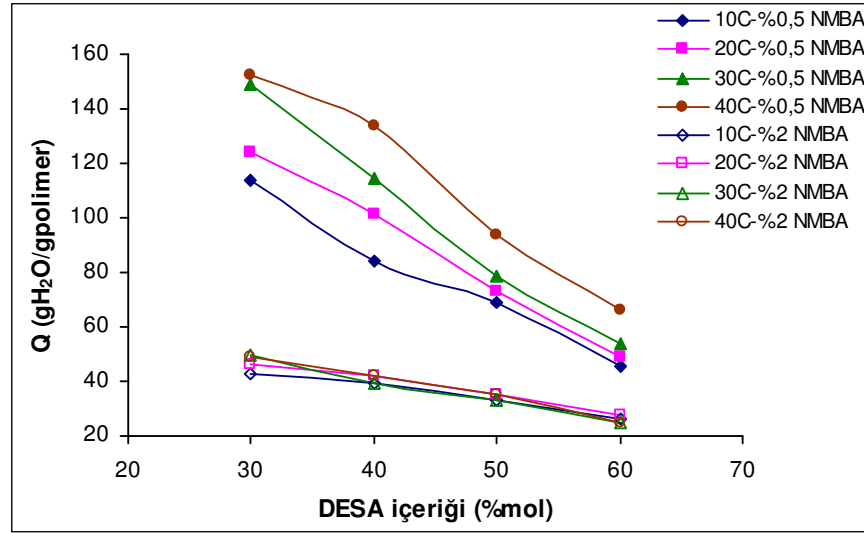
bağ yoğunluğu oldukça yüksek olduğundan, Q değerleri üzerinde zincir içi veya zincirler arası hidrojen bağları oluşumunun etkisi azalmıştır.



Şekil 4.43: Molce % 0.5 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin çeşitli sıcaklıklarda DESA içeriği ile değişimi (DESA30N70, DESA40N60, DESA50N50, DESA60N40)

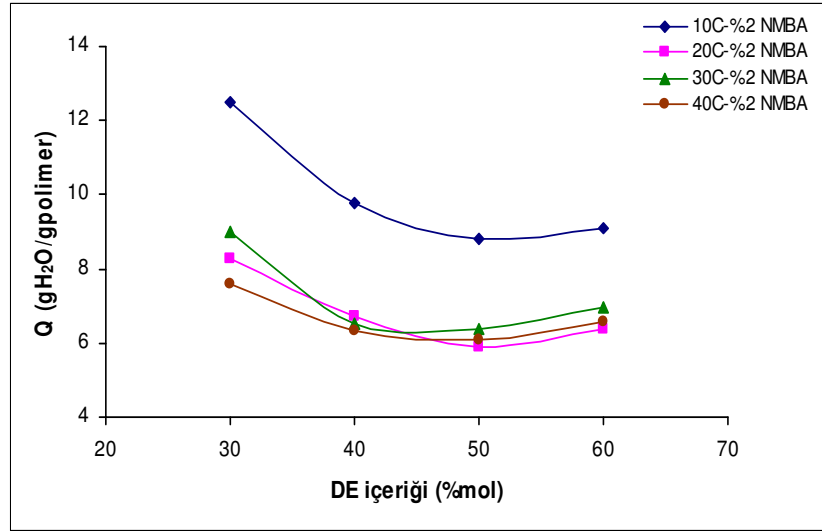


Şekil 4.44: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin çeşitli sıcaklıklarda DESA içeriği ile değişimi (DESA30N70-2M, DESA40N60-2M, DESA50N50-2M, DESA60N40-2M)

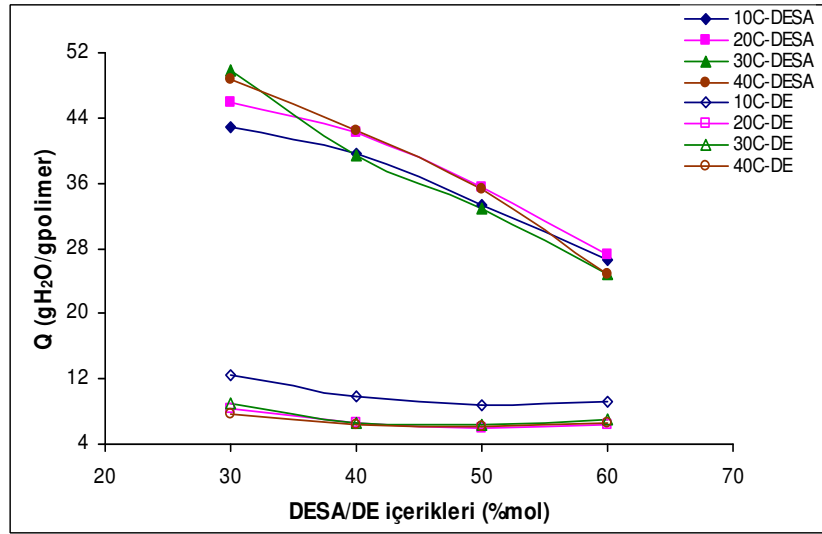


Şekil 4.45: % 0.5 ve % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerde, 10-40°C aralığında şişme denge değeriierinin DMAEMASA miktarına bağlı değışimleri.

Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinin farklı sıcaklıklardaki destile su içindeki şişme denge değeriierinin, kopolimer beslemesindeki DMAEMA içeriği ile değışimi Şekil 4.46'da verilmiştir. Farklı bileşimdeki DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinin 10°C'da, destile su içindeki Q değeriierleri bariz bir şekilde diğer sıcaklıklardakinden yüksektir. 10-30 °C'daki Q değeriierleri, DMAEMA içeriğinin % 30'dan % 40'a artması ile hızlı bir azalma göstermiş ve DMAEMA komonomeri içeriğindeki daha ileri bir artış ile hemen hemen sabit kalmıştır. 40 °C'deki şişme denge değeriierleri en düşük değeriierler olup, DMAEMA miktarı ile hemen hemen değışmemektedir.



Şekil 4.46: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin çeşitli sıcaklıklarda DE içeriği ile değişimi (DE30N70-2M, DE40N60-2M, DE50N50-2M, DE60N40-2M)

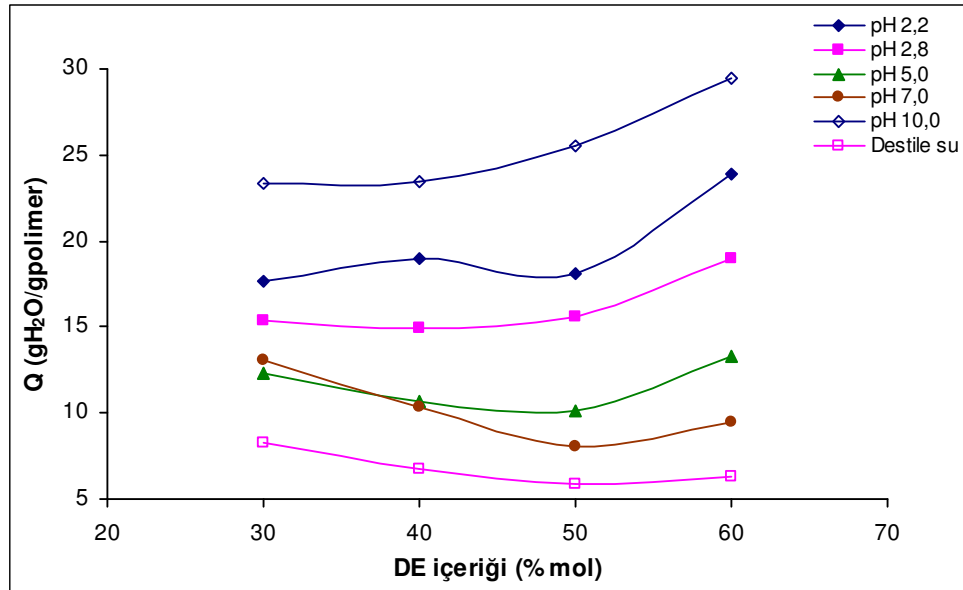


Şekil 4.47: % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerde, 10-40°C aralığında şişme denge değerlerinin DMAEMA/DMAEMASA miktarına bağlı değişimleri.

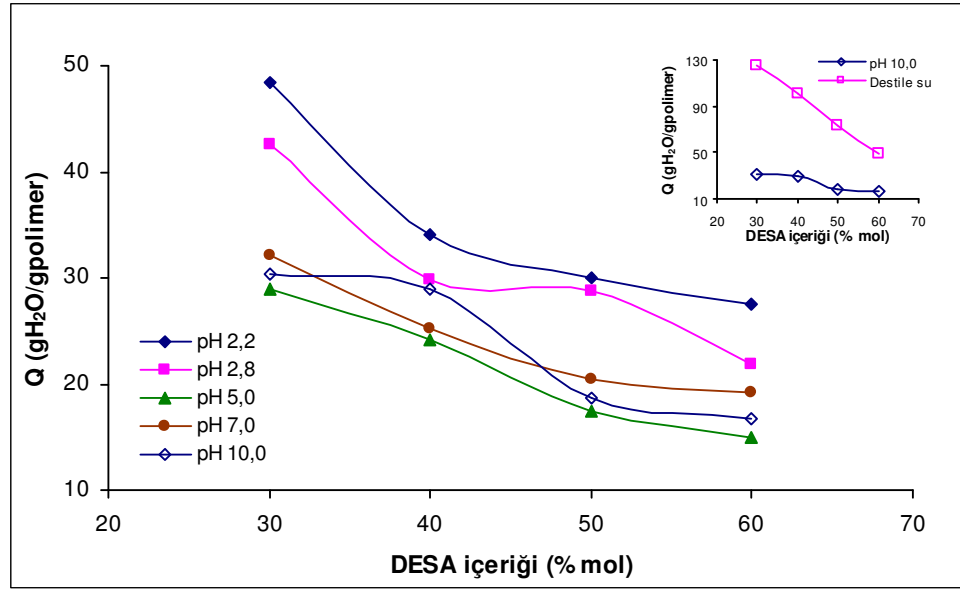
Şekil 4.47'de Şekil 4.44 ve Şekil 4.46'da verilen DMAEMASA ve DMAEMA kopolimerlerinin şişme denge değerlerinin monomer mol %'leri ile değişimi karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kuvvetli katyonik özellikte DMAEMASA monomeri kullanılarak hazırlanan kopolimerlerin, zayıf katyonik DMAEMA monomeri kullanılarak hazırlanmış kopolimerlere göre yaklaşık 5 kat daha yüksek şişme denge değerlerine sahip oldukları açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca DMAEMASA

kopolimerlerinde Q değerleri DMAEMASA miktarı ile çok belirgin bir şekilde azalırken; DMAEMA kopolimerlerinde bu azalma aynı oranda değildir.

Sabit monomer konsantrasyonunda, fakat farklı besleme bileşiminde hazırlanmış DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinin 20°C’da destile su ve 0.1 M iyonik şiddete, ancak farklı pH’lara sahip tampon çözeltiler içindeki şişme denge değerlerinin DMAEMA miktarı ile değişimi Şekil 4.48’de verilmiştir. Buna göre destile su içindeki şişme değerleri en düşük, pH = 10.0’daki değerler ise en yüksektir. DMAEMA monomeri katyonik bir monomer olduğundan, asidik pH değerlerinde protonize (iyonize, pozitif yüklü) haldedir ve sırasıyla pH = 2.2 ve 2.8’de yüksek Q değerlerine sahiptir. pH’nın artması ile DMAEMA’nın iyonizasyon derecesi ve bundan dolayı kopolimerin Q değerleri azalır ve pH = 5.0 ve 7.0’da minimum gözlenir. İyonik şiddeti sıfır olan destile su içindeki Q değerinin, iyonik şiddeti 0.1 M gibi oldukça yüksek bir değer olan tampon çözeltiler içine göre düşük oluşu, destile su içinde polimer-su yerine intermoleküler hidrojen bağlarının varlığına ve destile suyun ~ 6.5 gibi yüksek bir değerde olan pH’ı nedeniyle kopolimerin iyonize halde bulunmayışına atfedilebilir. pH = 10.0’daki maksimum Q değerleri ise, daha önce de belirtildiği gibi nötr pH’da ve kısmen asidik pH’da polimer zincirleri arasında mevcut olan hidrojen bağlarının bu pH’da , polimer ve su molekülleri arasında mevcut oluşu ile açıklanabilir.



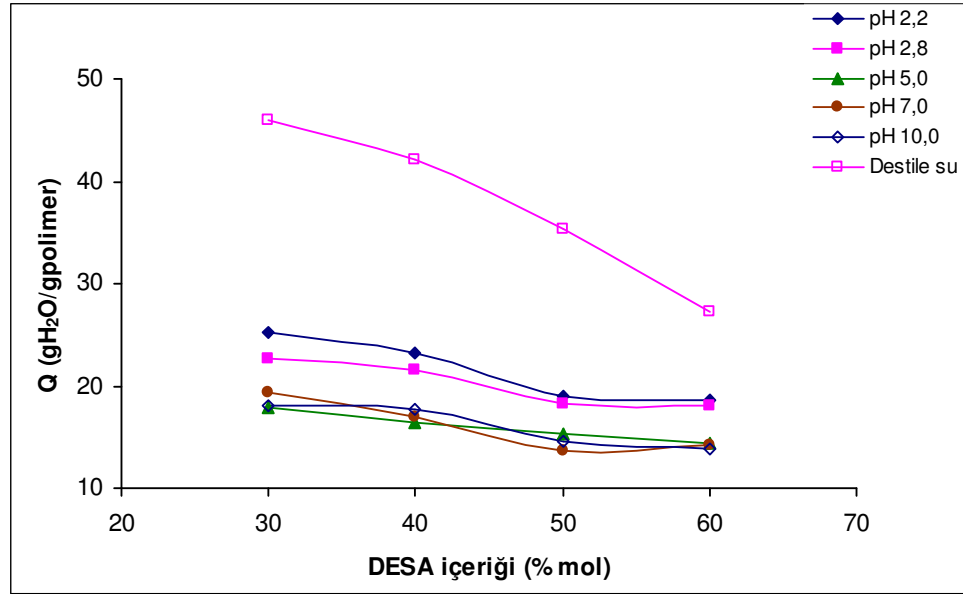
Şekil 4.48: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin çeşitli pH'larda DMAEMA içeriği ile değişimi.



Şekil 4.49: Molce % 0.5 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değerlerinin çeşitli pH'larda DMAEMASA içeriği ile değişimi.

Sabit monomer konsantrasyonunda ve farklı besleme bileşiminde hazırlanmış, molce % 0.5 NMBA içeren DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin, 20°C'da, destile su ve yine 20°C'da 0.1 M iyonik şiddete ancak farklı pH'lara sahip tampon çözeltiler içindeki şişme denge değerlerinin DMAEMASA miktarı ile değişimi Şekil 4.49'da verilmiştir. Buna göre, DExNy kopolimerlerinin aksine, DESAxNy kopolimerlerinin destile su içindeki şişme değerleri en yüksektir ve beklenen bir davranıştır. pH 2.2 ile pH 10.0 aralığındaki değişim incelendiğinde ise, katyonik polimerden bekleneceği üzere düşük pH değerlerinde (pH 2.2-2.8) yüksek su absorpsiyonları gözlenmiş olup, pH'ın daha ileri artışı ile pH = 5.0'da DMAEMA'nın faz geçişi göstermesine atfedilebilecek bir minimum gözlenmiştir.

Şekil 4.50'de ise sabit monomer konsantrasyonunda ve farklı besleme bileşiminde, molce % 2 NMBA ile hazırlanmış DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin 20°C'da destile su ve yine 20°C'da 0.1 M iyonik şiddete, ancak farklı pH'lara sahip çözeltiler içindeki şişme denge değerlerinin DMAEMASA miktarı ile değişimi verilmiştir. Buna göre DESAxNy-2M kopolimerleri Şekil 4.49'da verilen DESAxNy-0.5M kopolimerleri ile aynı absorpsiyon-DMAEMASA içeriği ilişkisini göstermekle birlikte, daha yüksek çapraz bağlayıcı içermeleri sebebiyle bu polimerlerin Q değerleri daha düşüktür.

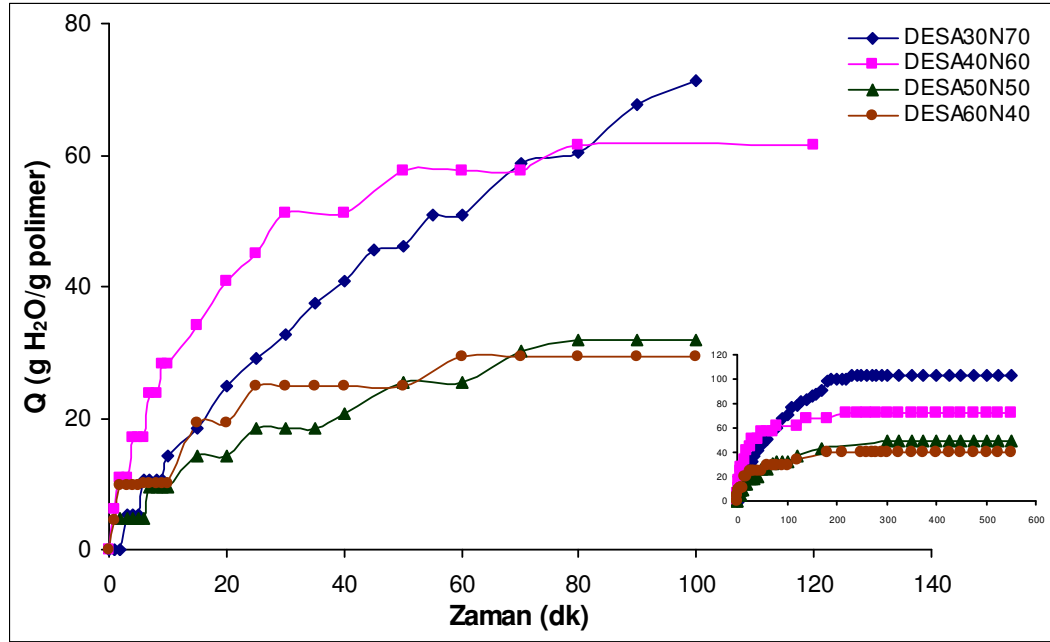


Şekil 4.50: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin şişme denge değeriinin çeşitli pH'larda DMAEMASA içeriği ile değışimi.

4.8. KINETİK ŞİŞME ÖLÇÜMLERİ

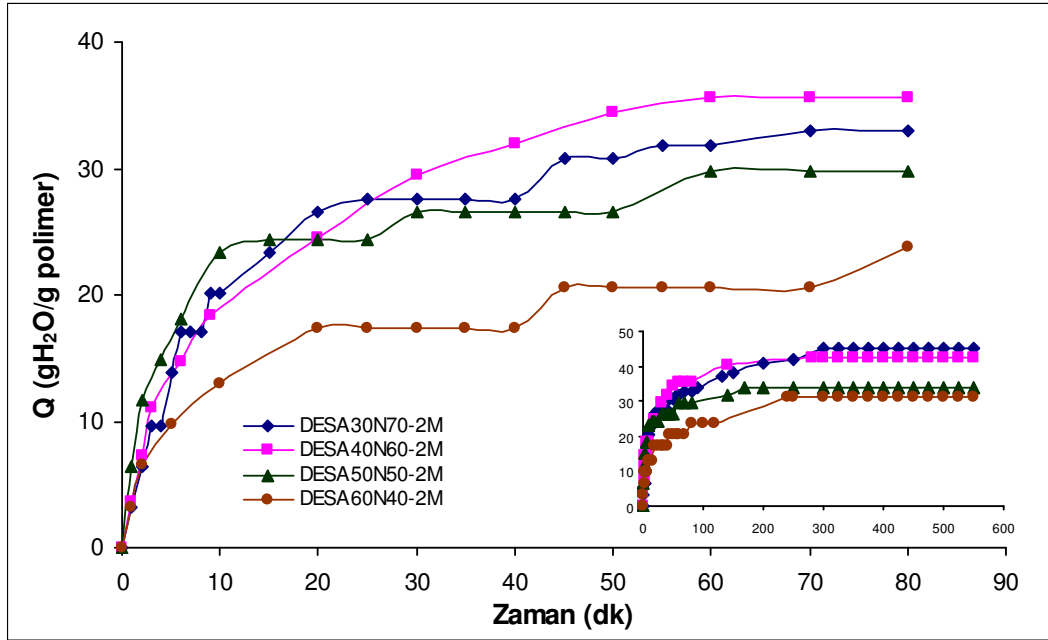
Bu çalışmada hazırlanan çapraz bağlı DMAEMASA-NIPAM ve DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinin şişme denge değeriinin zamanla değışimlerine ait grafikler Şekil 4.51-4.57'de verilmiştir.

Şekil 4.51'de molce % 0.5 NMBA ile hazırlanmış DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin su absorpsiyon hızlarının DMAEMASA miktarı ile değışimi verilmiştir. Besleme bileşiminde molce % 30 DESİA bulunan kopolimer maksimum su absorpsiyonuna sahipken, molce % 60 DESİA içeren kopolimer en düşük su absorpsiyonu gerçekleştirmiştir. Aynı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda hazırlanan bu kopolimerler için, molce % 40 DMAEMASA içeren kopolimer, molce % 30, % 50 ve % 60 DMAEMASA içeren kopolimerlere göre daha yüksek bir başlangıç şişme hızı sergilemiştir.

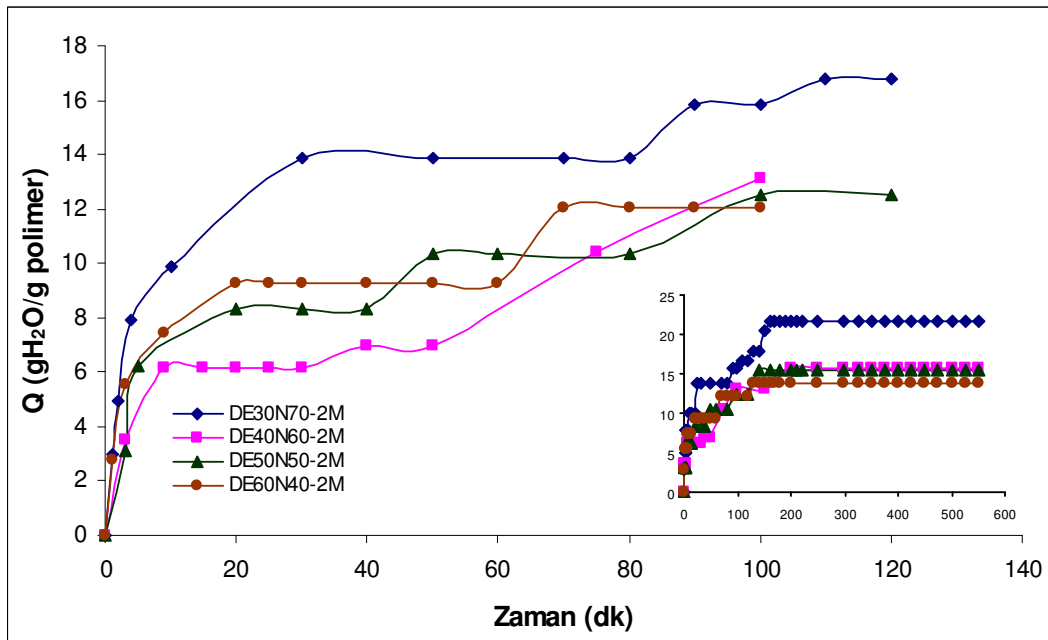


Şekil 4.51: Molce % 0.5 NMBA varlığında hazırlanan DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.

Şekil 4.52’de molce % 2 NMBA ile hazırlanmış DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin su absorpsiyon hızlarının DMAEMASA miktarı ile değişimi verilmiştir. Bu şekiller (Şekil 4.51-4.52) incelendiğinde, NMBA miktarındaki % 0.5’den % 2’ye artışın şişme denge değerlerini ve şişme dengesine ulaşma zamanını azalttığı görülmektedir. % 0.5 NMBA konsantrasyonunda % 30 ve % 40 DMAEMASA ile hazırlanan kopolimerlerin şişme değerleri arasındaki farkın yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda hemen hemen yok olduğu görülmektedir.



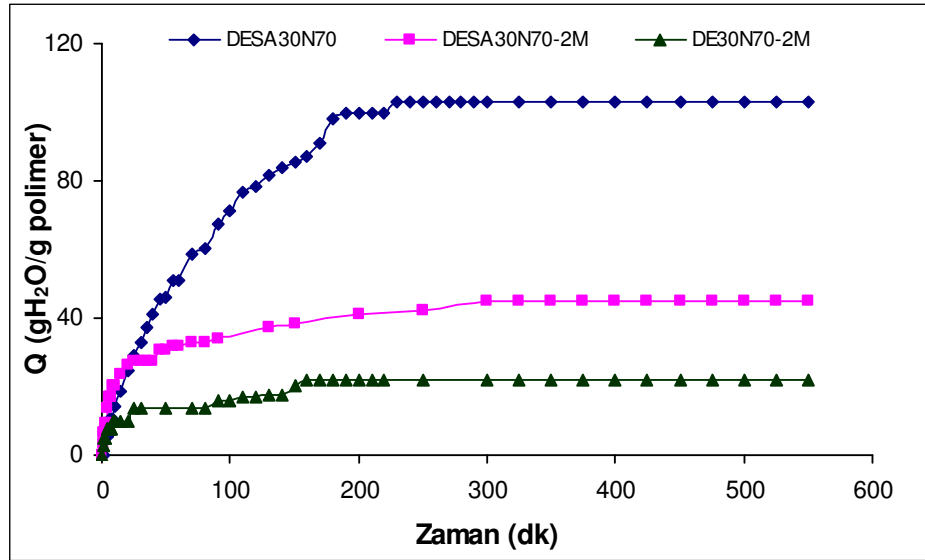
Şekil 4.52: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanan DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.



Şekil 4.53: Molce % 2 NMBA varlığında hazırlanan DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinin şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.

Şekil 4.53’de molce % 2 NMBA ile hazırlanmış DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinin su absorpsiyonu hızlarının DMAEMA miktarına bağlı olarak zamanla değişimi

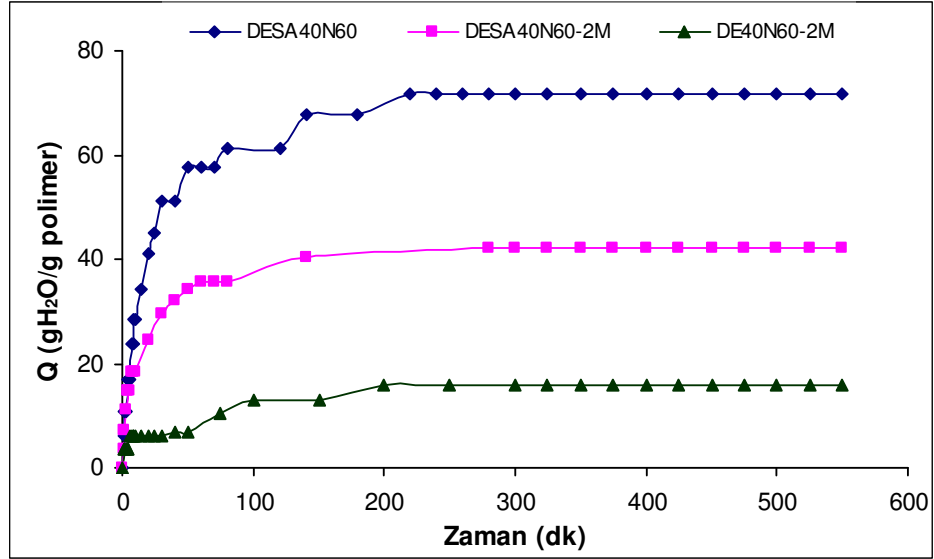
görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi, şişme denge değeri ve hızı en yüksek olan kopolimer, incelenen polimerler arasında DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinde olduğu gibi en düşük DMAEMA ve en yüksek NIPAM besleme bileşimi ile hazırlanmış olan kopolimerdir. Kopolimer hazırlamada besleme bileşimindeki DMAEMA miktarı arttıkça, şişme hızları ve şişme denge değerlerinin azalarak, % 40-60 DMAEMA içeren üç DMAEMA-NIPAM kopolimerinin oldukça yakın şişme denge değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. İlaveten aynı miktar çapraz bağlayıcı ve NIPAM içeren DMAEMA ve DMAEMASA kopolimerlerinde, DMAEMA'nın zayıf polielektrolit oluşu nedeniyle şişme denge değerlerinin, DMAEMASA kopolimerlerinininkinin yaklaşık yarısı olduğu belirlenmiştir.



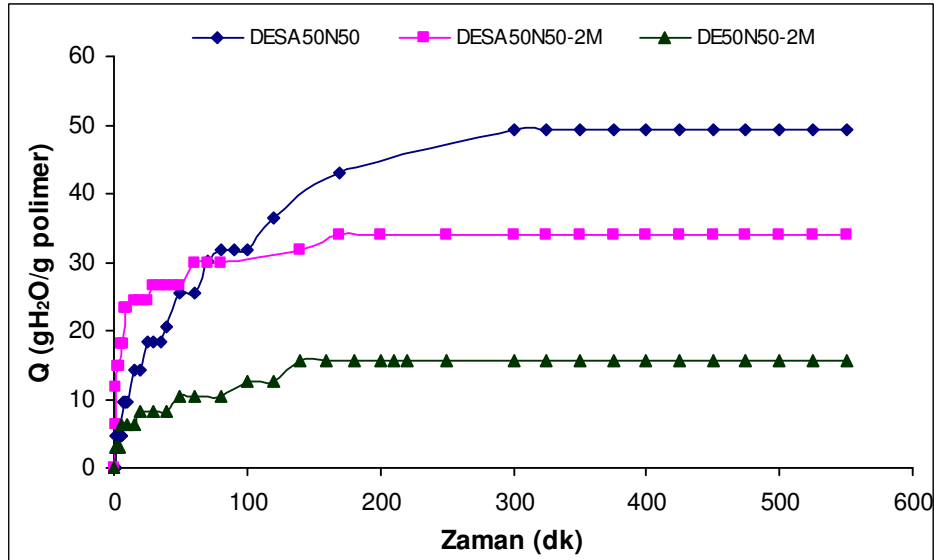
Şekil 4.54: DE/DESA30N70 kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Şekil 4.54-4.57'de, Şekil 4.51-4.53'de toplu olarak verilen DMAEMASA-NIPAM ve DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinin şişme kinetiği verileri, aynı NIPAM içeriğine sahip üç kopolimer için ayrı ayrı birer grafikte verilerek çapraz bağ yoğunluğu ve monomerin zayıf ya da kuvvetli polielektrolit oluşunun etkisi açık bir şekilde gösterilmiştir. Genel olarak bir polimerin çapraz bağ yoğunluğunun artmasının şişme denge değerlerini azalttığı buna karşılık şişme hızlarını arttırdığı bilinmektedir.

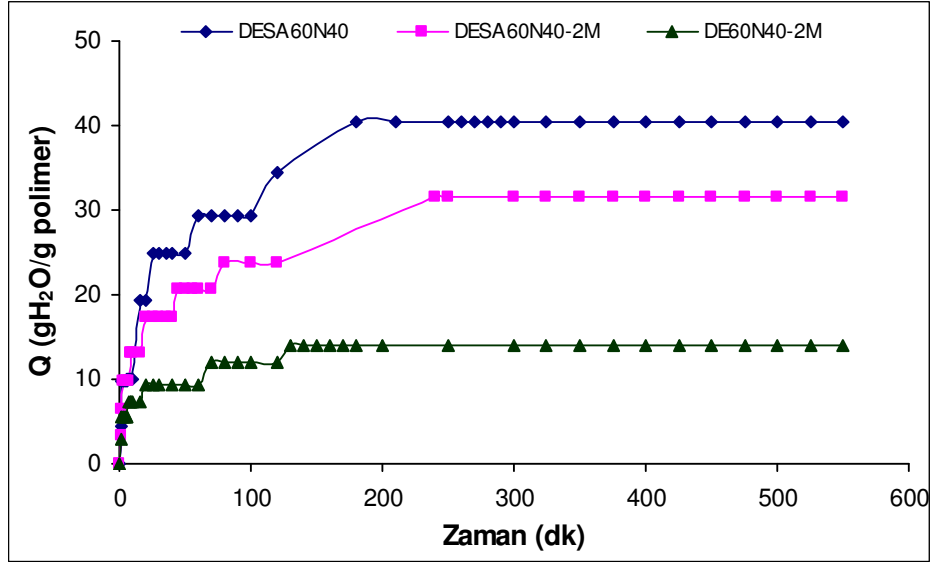
DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinde, çapraz bağlayıcı miktarının artışı ile şişme hızlarının artışı Şekil 4.54-4.57’de ayrı ayrı verilen şişme kinetiği grafiklerinde net olarak görülmektedir. Düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda Q değerleri yüksek olmakta ancak, şişme dengesine geç ulaşılmaktadır.



Şekil 4.55: DE/DESA40N60 kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.



Şekil 4.56: DE/DESA50N50 kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.



Şekil 4.57: DE/DESA60N40 kopolimerlerine ait şişme değerlerinin zamanla değişimi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Akrilamid’de azot atomuna bağlı hidrojen atomlarından birinin bir alkil grubu ile yer değiştirmesi ile elde edilen alkil akrilamid monomerlerinin çoğu, örneğin N-izopropilakrilamid, N,N-dietilakrilamid, N-tertiyerbutil akrilamid vb., sıcaklığa duyarlı polimer oluşturmaktadır. Bu tür polimerler sulu ortamda bulunduklarında, polimer ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağları sıcaklığın artması ile kırılır ve polimer-polimer arası hidrojen bağları oluşmaya başlar. Belli bir sıcaklık değerinde de polimer zincirleri arası hidrojen bağlarının oluşumu nedeniyle, suda çözünmüş haldeki lineer polimer zincirlerinin çökmesi/suda şişmiş çapraz bağlı polimerin büzülmesi nedeniyle hacim azalmasına bağlı bir faz ayrılması/geçiş gerçekleşir. Bu sıcaklığa “alt kritik çözelti sıcaklığı” (Lower Critical Solution Temperature:LCST) adı verilmektedir. Sıcaklık artışı ile çökme veya büzülme şeklinde faz geçiş gösteren polimerlerden üzerinde en çok inceleme yapılanı poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM)’dır. Sıcaklık artışı ile tersi davranış gösteren, yani artan su absorpsiyonu yapan polimerlerde gözlenen kritik sıcaklığa “üst kritik çözelti sıcaklığı” (Upper Critical Solution Temperature:UCST) adı verilmektedir. Uyarıya duyarlı polimerler için, diğer bir uyarı da şişme ortamının pH’sıdır ve zayıf asidik/bazik (iyonik) gruplar içeren polimerler pH’a bağlı şişme davranışı göstermektedir. Bu çalışmada da, sıcaklığa duyarlı NIPAM monomeri ile zayıf katyonik DMAEMA monomerinin sülfat asidi ile reaksiyonundan elde edilen kuvvetli katyonik DMAEMASA monomerinden, ilk kez bu çalışmada, farklı komonomer miktarlarında, bir seri yeni NIPAM-DMAEMASA kopolimeri ile, karşılaştırma amacıyla aynı koşullarda NIPAM-DMAEMA kopolimeri hazırlanmıştır. Elde edilen NIPAM-DMAEMASA ve NIPAM-DMAEMA kopolimerlerinin destile su içindeki şişme denge değerlerinin sıcaklık ve beslemedeki DMAEMASA/DMAEMA miktarı ile değişimi karşılaştırılmıştır. İlaveten her iki grup kopolimerin 20°C’da pH=2.2-10.0 aralığında sabit iyonik şiddetteki (1.0 M) tampon çözeltiler içinde pH’a bağlı şişme davranışı incelenmiştir. NIPAM-DMAEMASA kopolimerlerinde çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun sıcaklığa ve pH’a bağlı şişme davranışı üzerindeki etkisi de incelenmiştir.

Çalışmada hazırlanan kopolimerlerin kimyasal yapıları, FTIR spektroskopisi ve elementel analiz, morfolojik yapıları SEM (taramalı elektron mikroskopisi) yöntemi ile

incelenmiştir. Polimerlerin hazırlandıktan hemen sonra hidrojel formunda, fotoğraf makinesi ile dijital görüntüleri alınarak opak/saydam olup olmadıkları tespit edilmiştir. Bilindiği gibi NIPAM homopolimeri ve yüksek miktarda NIPAM içeren kopolimerlerde, saydam bir jel elde etmek amacıyla PNIPAM'ın LCST değeri olan 32°C'ın altında çalışılmalıdır [23]. Daha yüksek sıcaklıklarda hazırlanan PNIPAM ve NIPAM kopolimerleri, polimer yapısındaki mikroheterojeniteden dolayı opak görünümde olmaktadır. Nitekim bundan önceki yüksek lisans tezlerinde PNIPAM ve NIPAM kopolimerleri aynı nedenle 5°C'da hazırlanmıştır [86,88]. Bu çalışmalarda, polimerizasyon sıcaklığı her ne kadar düşük olsa da, NIPAM homopolimeri saydam görünümlü olmakla birlikte, komonomer (özellikle hidrofobik komonomer) miktarının artışı ile birlikte, polimerizasyondan hemen sonra hidrojin görünümünde saydam, yarı saydam, opak şeklinde değişimler gözlenmiştir. Bu çalışmada DMAEMASA ve NIPAM'ın kopolimerizasyonunda ön denemelerde, optimum reaksiyon sıcaklığı 40°C olarak tespit edilmiş ve bu sıcaklıkta literatür bulgularının aksine molce % 70 NIPAM besleme konsantrasyonunda bile saydam görünümlü jel elde edilmiştir. Karşılaştırma jelleri olan DMAEMA-NIPAM kopolimerleri de aynı sıcaklıkta sentez edildiğinde, opak görünümde oldukları tespit edilmiştir. Ancak DMAEMA ve NIPAM içeren monomer çözeltisinin oda sıcaklığında (25°C) 3 saat bekletilip hemen ardından 40°C'da polimerize edilmesi ile, PNIPAM'ın LCST değerinin üzerindeki bir polimerizasyon sıcaklığında saydam görünümlü P(NIPAM-ko-DMAEMA) jelleri elde edilmiştir.

Opak görünümün, polimer yapıda heterojenite varlığına atfedildiği bilindiğinden, iki komonomer oda sıcaklığında bekletilmiş ve aralarında muhtemelen hidrojen bağları oluşumu nedeniyle, daha homojen yapı ve bu nedenle daha saydam görünümlü bir kopolimer elde edilmiştir.

Özet olarak bu çalışmada, ilk kez bu çalışmada hazırlanan yeni NIPAM-DMAEMASA kopolimerlerine ilaveten, PNIPAM'ın LCST değerinin üzerindeki bir sıcaklıkta (40°C'da), saydam görünümlü NIPAM kopolimerleri (NIPAM-DMAEMASA ve NIPAM-DMAEMA) sentez edilmiştir. Ayrıca literatür bulgularına dayanarak, kopolimerlerin şişme denge değerleri üzerine kurutma işleminin etkileri incelenmiştir. Aseton ile gerçekleştirilen 24 saatlik bir dehidrasyon işleminin ardından, oda sıcaklığında kurutulan jellerin, polimerde mevcut gözeneklerin kuruma sırasında

çökmesinin büyük ölçüde önlenmesi nedeniyle oda sıcaklığında doğrudan kurutulan jellere göre % 30-50 daha yüksek şişme denge değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Ön denemeler sırasında elde edilen bu bulgu sebebiyle, hazırlanan tüm jeller dehidrasyon işlemi uygulanarak kurutulmuştur.

DMAEMA monomerinin sülfat asidi ile reaksiyonundan elde edilen, DMAEMASA'nın ve kopolimerlerin elementel analizinden, kopolimerlerdeki DMAEMASA miktarının teorik değerin yaklaşık yarısı (ortalama % 55) olduğu ve DMAEMA kopolimerlerinde teorik değerin ~% 45'i kadar DMAEMA içerdiği yani, P(NIPAM-DMAEMASA-DMAEMA) şeklindeki terpolimer yapısının varlığı tespit edilmiştir. Hazırlanan DMAEMASA'nın kopolimerde beklenenden daha düşük bir değerde bulunması, DMAEMASA'nın suya yüksek ilgisi nedeniyle, polimerizasyon ortamında DMAEMASA'nın bir kısmının DMAEMA'a dönüşümüne atfedilebilir. DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin, destile su içinde, 10-40°C aralığındaki şişme denge değerleri (Q) incelendiğinde, hem % 0.5 hem de % 2 NMBA varlığında hazırlanmış kopolimerlerin Q değerlerinin DMAEMASA miktarının molce % 30'dan 60'a değişimi ile lineer olarak azaldığı görülmüştür. DMAEMA-NIPAM kopolimerlerinde ise, DMAEMA miktarının molce % 30'dan % 40'a artması ile Q değerleri lineer olarak azalmış, ancak, DMAEMA miktarının daha fazla artması ile hemen hemen sabit kalmışlardır.

DMAEMASA veya DMAEMA miktarlarındaki artışlar ile P(NIPAM-ko-DMAEMASA) ve P(NIPAM-ko-DMAEMA) kopolimerlerinin Q değerlerindeki azalma, molekül içi veya moleküller (polimer zincirleri) arası hidrojen bağlarının varlığına atfedilmiştir.

DMAEMASA kopolimerlerinde (DESA60N40-2M kopolimeri hariç), her iki çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sıcaklığın 10°C'dan 40°C'a artması ile destile su içindeki şişme denge değerlerinde artış kaydedilmiştir. Bu artışlar, düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda bekleneneği gibi daha fazla olmuştur. DESA30N70 kopolimerinin destile su içinde 10, 20, 30 ve 40°C'daki Q değerleri, DESA30N70-2M kopolimerinininkinin sırasıyla 2.65, 2.71, 2.99 ve 3.12 katıdır. DESA40N60 ve DESA40N60-2M kopolimerleri için aynı karşılaştırma değerleri, 2.13, 2.40, 2.90 ve

3.16 şeklindedir. % 50 ve % 60 DMAEMASA besleme bileşimli NIPAM-DMAEMASA polimerleri için de daha düşük değerlerde aynı trend sözkonusudur. NMBA miktarının % 0.5'den % 2'ye artması Q değerlerini ve Q değerlerinin sıcaklık ile değişiminde gözlenen ΔQ (ΔSDD_T) farkını da azaltmıştır. Düşük NMBA konsantrasyonunda hazırlanan NIPAM-DMAEMASA kopolimerlerinin Q değerlerinin sıcaklık ile değişimi verileri bu kopolimerlerin UCST davranışına sahip olduğunu göstermiştir. PNIPAM LCST davranışı gösteren bir polimerdir ve Q değerleri sıcaklık ile azalır. Ancak hazırlanan kopolimerlerde, bu özellik, UCST davranışı gösteren DMAEMASA monomeri tarafından baskılanmış, eşit stokiyometrik orandan daha düşük DMAEMASA içeren polimerlerde bile UCST davranışı gözlenmiştir. Daha yüksek miktarda çapraz bağlayıcı içeren DESA_xNy-2M kopolimerlerinde ise, polimerdeki yüksek NMBA miktarı sebebiyle UCST davranışı belirginliğini kaybetmiştir.

Aynı miktarda NIPAM ve % 2 NMBA içeren NIPAM-DMAEMA ve NIPAM-DMAEMASA kopolimerleri incelendiğinde, DMAEMA'a göre daha kuvvetli bir polielektrolit olan DMAEMASA'nın şişme denge değerleri üzerinde belirgin bir pozitif etki (20°C'da ortalama 5.5 katı) sağladığı gözlenmiştir. Buna karşılık DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinde, % DMAEMASA miktarının artışı ile denge şişme değerlerinde gözlenen azalma, kopolimerlerin hidrofilik gruplarının su ile hidrojen bağı yapmak yerine intermoleküler (polimer zincirleri arasında) hidrojen bağları oluşturması ile açıklanmıştır.

Bundan sonra yapılacak çalışmalarda, DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin sentezi sırasında DMAEMASA'nın polimerizasyon ortamı olan su içinde kısmen DMAEMA'a hidrolizi, asidik ortamda polimerizasyon ile önlenabilir. LCST sıcaklığının üzerinde, dolayısıyla daha düşük polimerizasyon süresinde saydam görünümlü NIPAM kopolimeri, komonomer çözeltisinin polimerizasyon öncesi bir süre bekletilerek aralarında hidrojen bağı oluşumunun sağlanması ile mümkün olabilecektir. Ayrıca DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinde, daha düşük miktarda DMAEMASA komonomeri kullanımı ile LCST davranışı gösteren bir NIPAM-DMAEMASA kopolimerinin elde edilebileceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. BULUT, H., DOYMAZ, M.Z., Blotlama Teknikleri ve Mikrobiyolojide Kullanımları, <http://web.inonu.edu.tr/~iozerol/rdurmaz/UygMolMikr/123.pdf> [Ziyaret Tarihi: 3 Eylül 2008].
2. GUPTA, P., VERMANI, K., GARG, S., 2002, Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery, *Drug Discovery Today*, 7 (10), 569-579.
3. OMİDİAN, H., ROCCA, J.G., PARK, K., 2005, Advances in Superporous Hydrogels, *Journal of Controlled Release*, 102, 3-12.
4. MOHAN, Y.M., PREMKUMAR, T., JOSEPH, D.K., GECKELER, K.E., 2007, Stimuly-responsive Poly(N-isopropylacrylamide-co-sodium acrylate) Hydrogels: A Swelling Study in Surfactant and Polymer Solutions, *Reactive & Functional Polymers*, 67, 844-858.
5. KIM, S.J., KIM, H., PARK, S.J., KIM, S., 2004, Shape Change Characteristics of Polymer Hydrogel Based on Poly(acrylic acid)/Poly(vinyl sulfonic acid) in Electric Fields, *Sensors and Actuators, A* 115, 146-150.
6. LAM, K.Y., LI, H., NG, T.Y., LUO, R., 2006, Modeling and Simulation of the Deformation of Multi-State Hydrogels Subjected to Electrical Stimuli, *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 30, 1011-1017.
7. OIU, Y., PARK, K., 2001, Environment-Sensitive Hydrogels for Drug Delivery *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53, 321-339.
8. CHEN, J.P., CHENG, T.H., 2006, Thermo-Responsive Chitosan-graft-poly(N-isopropylacrylamide) Injectable Hydrogel for Cultivation of Chondrocytes and Meniscus Cells, *Macromol. Biosci.*, 6, 1026-1039.
9. DINU, M.V., OZMEN, M.M., DRAGAN, OKAY, O., 2007, Freezing as a Path to Build Macroporous Structures: Superfast Responsive Polyacrylamide Hydrogels, *Polymer*, 48, 195-204.
10. RIVAS, B.L., VILLEGAS, S., RUF, B., 2006, Water-Insoluble Polymers Containing Amine, Sulfonic Acid and Carboxylic Acid Groups: Synthesis, Characterization and Metal-Ion-Retention Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 3266-3274.
11. RIVAS, B.L., MUNOZ, C., 2006, Separation of Metal Ions by Water-Insoluble Polymers Containing Sulfonic/Sulfonate Groups, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 4328-4333.
12. WICHTERLE, O., LIM, D., 1960, Hydrophilic Gels for Biological Use, *Nature*, 185, 117-118.

13. LEUNG, B.K., ROBINSON, G.B., 2003, The Structure of Crosslinked Poly(glyceryl methacrylate) Hydrogel Networks, *Journal of Applied Polymer Science*, 47 (7), 1207-1214.
14. WU, L., BRAZEL, C.S., 2008, Surface Crosslinking for Delayed Release of Proxiphylline from PHEMA Hydrogels, *International Journal of Pharmaceutics*, 349, 1-10.
15. PARK, K., SHALABY, W.S.W., PARK, H., 1993, Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery, Technomic publishing company Inc. Basel, 1-12, 35-36.
16. ZHANG, J., PEPPAS, N.A., 2002, Morphology of Poly(methacrylic acid)/Poly(N-isopropylacrylamide) Interpenetrating Polymeric Networks, *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.*, 13, 511-525.
17. RATNER, B.D., HOFFMAN, A.S., 1976, Hydrogels for Medical and Related Applications, *American Chemical Society Symposium Series*, 31, 1-29.
18. PEPPAS, N.A., 1987, Hydrogels in Medicine and Pharmacy, CRC Press., Boca Raton, Florida.
19. ROSIAK, J.M., ULANSKI, P., PAJEWSKI, L.A., YOSHII, F., MAKUUCHI, K., 1995, Radiation Formation of Hydrogels for Biomedical Purposes. Some Remarks and Comments, *Radiat. Phys. Chem.*, 46, 161-168.
20. ROSIAK, J. M., 1991, Hydrogel Dressings. In: Radiation Effects on Polymers, *ACS Symposium Series*, 475.
21. ROSIAK, J.M., 1994, Radiation Formation of Hydrogels, *J. Control. Release*, 31, 9-19.
22. KABANOV, V.Y., 1998, Preparation of Polymeric Biomaterials with the aid of Radiation-Chemical Methods, *Russ. Chem. Rev.*, 67, 783-816.
23. GIL, E.S., HUDSON, S.M., 2004, Stimuli-Responsive Polymers and Their Bioconjugates, *Progress in Polymer Science*, 29, 1173-1222.
24. GUTOWSKA, A., 1992, Heparin Release from Thermosensitive Hydrogels, *J. Control. Release*, 22, 95-104.
25. KANAZAWA, H., 2007, Thermally Responsive Chromatographic Materials Using Functional Polymers, *J. Sep. Sci.*, 30, 1646-1656.
26. FREITAS, R.F.S., CUSSLER, E.L., 1987, Temperature Sensitive Gels as Extraction Solvents, *Chemical Engineering Science*, 42 (1), 97-103.
27. CHO, S.H., JHON, M.S., YUK, S.H., 1999, Temperature-sensitive Swelling Behavior of Polymer Gel Composed of Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) and its Copolymers, *European Polymer Journal*, 35, 1841-1845.

28. SUTANI, K., KAETSU, I., UCHIDA, K., MATSUBARA, Y., 2002, Stimulus Responsive Drug Release from Polymer Gel: Controlled Release of Ionic Drug from Polyampholyte Gel, *Radiation Physics and Chemistry*, 64, 331-336.
29. YUK, S.H., CHO, S.H., LEE, S.H., 1997, pH/Temperature-Responsive Polymer Composed on Poly((N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate-co-ethylacrylamide), *Macromolecules*, 30, 6856-6859.
30. VAN DE WETERING, P., CHERNG, J.Y., TALSMA, H., CROMMELIN, D.J.A., HENNINK, W.E., 1998, 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate Based (co)polymers as Gene Transfer Agents, *J. Controlled Release*, 53, 145-153.
31. SHIRSHIN, K.V., KAZANTSEV, O.A., SIVOKHIN, A.P., KHOKHLOVA, T.A., 2007, Concentration Effects in Copolymerization of Sulfuric Acid Salt of N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate with Acrylonitrile and Acrylamide in Aqueous Solutions, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 80, 1404-1408.
32. SIDERIDOU-KARAYANNIDOU, I., SERETOUDI, G., 1998, Copolymers of N-Vinylcarbazole and Ethyl Iodide Quaternized Dimethylaminoethyl Methacrylate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1517-1521.
33. YANCHEVA, E., PANEVA, D., MAXIMOVA, V., MESPOUILLE, L., DUBOIS, P., MANOLOVA, N., RASHKOV, I., 2007, Polyelectrolyte Complexes Between (Cross-linked) N-Carboxyethylchitosan and(Quaternized) Poly[2-[dimethylamino)ethyl methacrylate]: Preparation, Characterization and Antibacterial Properties, *Biomacromolecules*, 8, 976-984.
34. DIMITROV, I., TRZEBICKA, B., MULLER, A.E.H., DWORAK, A., TSVETANOV, C.B., 2007, Thermosensitive Water-Soluble Copolymers with Doubly Responsive Reversibly Interacting Entities, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 1275-1343.
35. OKAY, O., SARIİŞİK, S.B., ZOR, S.D., 1998, Swelling Behavior of Anionic Acrylamide-Based Hydrogels in Aqueous Salt Solutions: Comparison of Experiment with Theory, *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 567-575.
36. BUCHHOLZ, F.L., GRAHAM, A.T., 1998, *Modern Superabsorbent Polymer Technology*, Wiley & Sons., USA, 169.
37. LI, H., WANG, X., WANG, Z., LAM, K.Y., 2005, Multiphysics Modelling of Volume Phase Transition of Ionic Hydrogels Responsive to Thermal Stimulus, *Macromol. Biosci.*, 5, 904-914.
38. SANNINO, A., ESPOSITO, A., NICOLAIS, L., DEL NOBILE, M.A., GIOVANE, A., BALESTRIERI, C., ESPOSITO, R., AGRETI, M., 2000, Cellulose Based Hydrogels as Body Water Retainers, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 11, 247-253.

39. KAÇMAZ, A., 2005, Sıcaklığa ve pH'a Duyarlı Poli(N-t-butilakrilamid) Kopolimerlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
40. OGAWA, K., NAKAYAMA, A., KOKUFUTA, E., 2003, Preparation and Characterization of Thermosensitive Polyampholite Nanogels, *Langmuir*, 19, 3178-3184.
41. ZHAİ, M., CHEN, Y., Yİ, M., HA, H., 2004, Swelling Behaviour of a New Kind of Polyampholite Hydrogel Composed of Dimethylaminoethyl methacrylate and Acrylic Acid, *Polym. Int.*, 53, 33-36.
42. ZHAO, Y., YANG, Y., YANG, X., XU, H., 2006, Preparation and pH-Sensitive Swelling Behavior of Physically Crosslinked Polyampholyte Gels, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 3857-3861.
43. LEE, W.F., HUANG, Y.L., 2001, Superabsorbent Polymeric Materials X: Effect of Degree of Neutralization on Swelling Behavior of Crosslinked Poly(Sodium Acrylate) in Aqueous Salt Solutions, *Journal of Polymer Research* 8 (1), 9-15.
44. KABİRİ, K., OMİDİAN, H., HASHEMİ, S.A., ZOHURİAAN-MEHR, M.J., 2005, Synthesis of Fast-swelling Superabsorbent Hydrogels: Effect of Crosslinker Type and Concentration on Porosity and Absorption rate, *European Polymer Journal*, 39(7), 1341-1348.
45. XUE, W., HAMLEY, I.W., 2002, Thermoreversible Swelling Behavior of Hydrogels Based on *N*-isopropylacrylamide with a Hydrophobic Comonomer, *Polymer*, 43(10), 3069-3077.
46. LEE, W.F., LİN, Y.H., 2006, Swelling Behavior and Drug Release of NIPAAm/PEGMEA Copolymeric Hydrogels with Different Crosslinkers, *J Mater Sci.*, 41, 7333-7340.
47. BROMBERG, L., GROSBERG, A.Y., MATSUO, E.S., SUZUKI, Y., TANAKA, T., 1997, Dependency of Swelling on the Length of Subchain in Poly(N,N-dimethylacrylamide)-Based Gels, *J. Chem. Phys.*, 106, 2906-2910.
48. TAKEOKA, Y., WATANABE, M., 2003, Tuning Structural Color Changes of Porous Thermosensitive Gels Through Quantitative Adjustment of the Cross-linker in Pre-Gel Solutions, *Langmuir*, 19, 9104-9106.
49. KAVAKLI AKKAŞ, P., YILMAZ, Z., ŞEN, M., 2007, Investigation of Heavy Metal Ion Adsorption Characteristics of Poly(N,N-Dimethylamino ethyl methacrylate) Hydrogels, *Seperation Science and Tecnology*, 42, 1245-1254.
50. ABD EL-MOHDY, H.L., SAFRANİ, A., 2008, Preparation of Fast Response Superabsorbent Hydrogels by Radiation Polymerization and Crosslinking of *N*-isopropylacrylamide in Solution, *Radiation Physics and Chemistry*, 77, 273-279.

51. LEE W.F., YEN, S.H., 2000, Thermoreversible Hydrogels. XII. Effect of the Polymerization Conditions on the Swelling Behavior of the N-isopropylacrylamide Gel, *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 1604-1622.
52. ERBİL, C., YILDIZ, Y., UYANIK, N., 2000, Effects of Synthesis-solvent Composition and Initiator Concentration on the Swelling Behavior of poly(N-isopropylacrylamide) P(NIPAAm), poly(NIPAAm-co-dimethylitaconate) and poly(NIPAAm-co-itaconic acid) Gels, *Polym Int.*, 49, 795-800.
53. ZHANG, X., ZHUO, R., YANG, Y., 2002, Using Mixed Solvent to Synthesize Temperature Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Gel with Rapid Dynamics Properties, *Biomaterials*, 23, 1313-1318.
54. ÇAYKARA, T., AKÇAKAYA, İ., 2007, Swelling Behaviors of Ionic Poly(N,N-dimethylacrylamide-co-acrylamide) Hydrogels in Various Media, *J. Appl. Polym. Sci.*, 104, 2140-2145.
55. ZHANG, J., WANG, L., WANG, A., 2006, Preparation and Swelling Behavior of Fast-Swelling Superabsorbent Hydrogels Based on Starch-g-Poly(acrylic acid-co-sodium acrylate), *Macromol. Mater. Eng.*, 291, 612-620.
56. BURILLO, G., BUCIO, E., ARENAS, E., LOPEZ, G.P., 2007, Temperature and pH-sensitive Swelling Behavior of Binary DMAEMA/4VP Grafts on Poly(propylene) Films, *Macromol. Mater. Eng.*, 292, 214-219.
57. PLAMPER, F.A., SCHMALZ, A., BALLAUFF, M., MÜLLER, A.H.E., 2007, Tuning the Thermosensitiveness of Weak Polyelectrolytes by pH and Light: Lower and Upper Critical-Solution Temperature of Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate), *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 14538-14539.
58. AOKI, T., KAWASHIMA, M., KATONO, H., SANUI, K., OGATA, N., OKANO, T., SAKURAI, Y., 1994, Temperature-Responsive Interpenetrating Polymer Networks Constructed with Poly(acrylic acid) and Poly(N,N-dimethylacrylamide), *Macromolecules*, 27, 947-952.
59. WANG, B., XU, X.D., WANG, Z.C., CHENG, S.X., ZHANG, X.Z., ZHUO, R.X., 2008, Synthesis and Properties of pH and Temperature Sensitive P(NIPAAm-co-DMAEMA) Hydrogels, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 64, 34-41.
60. LIU, Y., VELADA, J.L., HUGLIN, M.B., 1999, Thermoreversible Swelling Behaviour of Hydrogels Based on N-isopropylacrylamide with Sodium Acrylate and Sodium Methacrylate, *Polymer*, 40, 4299-4306.
61. XU, X.D., ZHANG, X.Z., CHENG, S.X., RHUO, R.X., KENNEDY, J.F., 2007, A Strategy to Introduce the pH Sensitivity to Temperature Sensitive PNIPAAm Hydrogels Without Weakening the Thermosensitivity, *Carbohydrate Polymers*, 68, 416-423.

62. SHIBAYAMA, M., TANAKA, T., 1995, Small-angle Neutron Scattering Study on Weakly Charged Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) Copolymer Solutions, *J. Chem. Phys.*, 102, 9392.
63. CHEN, G., HOFFMAN, A.S., 1995, Temperature-induced Phase Transition Behaviors of Random vs. Graft Copolymers of N-isopropylacrylamide and Acrylic Acid, *Macromolecular Rapid Commun.*, 16, 175-182.
64. PAGONIS, K., BOKIAS, G., 2007, Temperature- and solvent-sensitive hydrogels based on N-isopropylacrylamide and N,N-dimethylacrylamide, *Polymer Bulletin*, 58, 289-294.
65. ZHANG, X.-Z., ZHUO, R.-X., (2002), Synthesis and Properties of Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide-co-methyl methacrylate) Hydrogel, *Materials Letters*, 52, 5-9.
66. BRISTED, H., KOPECEK, J., 1992, pH Sensitive Gels, Polyelectrolyte Gels, ACS Symposium Series 480.
67. HE, C., KIM, S.W., LEE, D.S., 2008, In-situ Gelling Stimuli-sensitive Block Copolymer Hydrogels for Drug Delivery, *Journal of Controlled Release*, 127, 189-207.
68. BUTUN, V., ARMES, S.P., BILLINGHAM, N.C., 2001, Synthesis and Aqueous Solution Properties of Near-monodisperse Tertiary Amine Methacrylate Homopolymers and Diblock Copolymers, *Polymer*, 42, 5993-6008.
69. LOWE, A.B., McCORMICK, C.L., 2002, Synthesis and Solution Properties of Zwitterionic Polymers, *Chem. Rev.*, 102, 4177-4189.
70. ZHANG, Y., XU, L., YI, M., ZHAI, M., WANG, J., HA, H., 2006, Radiation Synthesis of Poly[(dimethylaminoethyl methacrylate)-co-(diallyl dimethyl ammonium chloride)] Hydrogels and its Application as a Carrier for Notoginsenoside Delivery, *European Polymer Journal*, 42, 2959-2967.
71. Nİ, H., KAWAGUCHI, H., ENDO, T., 2007, Preparation of Amphoteric Microgels of Poly(acrylamide/methacrylic acid/dimethylamino ethylene methacrylate) with a Novel pH-Volume Transition, *Macromolecules*, 40, 6370-6376.
72. BOKIAS, G., STAIKOS, G., ILIOPOULOS, I., 2000, Solution Properties and Phase Behaviour of Copolymers of Acrylic Acid with N-isopropylacrylamide: the Importance of the Interchain Hydrogen Bonding, *Polymer*, 41, 7399-7405.
73. MUJUMDAR, S.K., SIEGEL, R.A., 2008, Introduction of pH-Sensitivity into Mechanically Strong Nanoclay Composite Hydrogels Based on N-isopropylacrylamide, *Journal of Polymer Science Part A*, 46, 6630-6640.

74. EL-HAG ALİ, A., ABD EL-REHİM, H.A., HEGAZY, E.A., GHOBASHY, M.M., 2006, Synthesis and Electrical Properties of Acrylic acid/vinyl sulfonic acid Hydrogels Prepared by γ -irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 75, 1041-1046.
75. FRIMPONG, R.A., FRASER, S., HILT, J.Z., 2006, Synthesis and Temperature Response Analysis of Magnetic-hydrogel Nanocomposites, *J. Biomed Mater Res*, 80A, 1-6.
76. SENEL, S., CAMLI, S.T., TUNCEL, M., TUNCEL, A., 2002, Nucleotide Adsorption–Desorption Behaviour of Boronic Acid Functionalized Uniform-Porous Particles, *J. Chromatogr. B*, 769, 253-259.
77. ELMAS, B., ONUR, M.A., SENEL, S., TUNCEL, A., 2004, Thermosensitive N-isopropylacrylamide-vinylphenyl Boronic Acid Copolymer Latex Particles for Nucleotide Isolation, *Colloids Surf. A*, 232, 253-259.
78. SOPPIMATH, K.S., AMINABHAVI, T.M., DAVE, A.M., KUMBAR, S.G., RUDZINSKI, W.E., 2002, Stimulus-Responsive “Smart” Hydrogels as Novel Drug Delivery Systems, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 28 (8), 957-974.
79. BRANNON-PEPPAS, L., 1997, Polymers in Controlled Drug Delivery [online], *Medical Plastics and Biomaterials Magazine*, www.devicelink.com/mpb/archive/97/11/003.html [Ziyaret Tarihi: 26 Mayıs 2008].
80. QIU, Y., PARK, K., 2001, Environment-sensitive Hydrogels for Drug Delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53, 321-339.
81. LINDEN, L.A., 1999, Native and Synthetic Ionotropic Hydrogels for Use in Dental Care, *Chemistry Forum V - International Symposium, 19-21 April 1999 Warsaw, Poland*, p. 65.
82. ROSIAK, J.M., JANIK, I., KADLUBOWSKI, S., KOZICKI, M., KUJAWA, P., STASICA, P., ULANSKI, P., 2002, *Radiation Formation of Hydrogels for Biomedical Applications* [online], Institute of Radiation Chemistry, Technical University of Lodz Wroblewskiego, Lodz, Poland, http://www.mitr.p.lodz.pl/biomat/raport/book_indeks.html [Ziyaret Tarihi: 9 Eylül 2008]
83. NAKAMURA, T., UEDA, H., TSUDA, T., LI, Y-H., KIYOTANI, T., INOUE, M., MATSUMOTO, K., SEKINE, T., YU, L., HYON, S-H., SHIMIZU, Y., 2001, Long-term Implantation Test and Tumorigenicity of Polyvinyl alcohol Hydrogel Plates, *Journal of Biomedical Materials Research*, 56, 289-296.
84. GUISTI, P., LAZZERI, N., BARBANI, N., NARDUCCI, P., BONARETTI, A., PALLA, M., LELLI, L., 1993, Hydrogels of Poly(vinyl alcohol) and Collagen as New Bioartificial Materials, *J. Mater. Sci.*, 4, 538.

85. EMİK, S., GÜRDAĞ, G., 2006, Synthesis and Swelling Behavior of Thermosensitive Poly(N-isopropyl acrylamide-co-sodium-2-acrylamido-2-methyl propane sulfonate) and Poly(N-isopropylacrylamide-co-sodium-2-acrylamido-2-methyl propanesulfonate-co-glycidyl methacrylate) Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 428-438.
86. EMİK, S.E., 2003, Uyariya Duyarlı Hidrojeller, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
87. KAÇMAZ, A., GÜRDAĞ, G., 2006, Swelling Behavior of N-t-butylacrylamide Copolymer and Terpolymers, *Macromol. Symp.*, 239, 138-151.
88. ÖZ, G.M., 2005, Sıcaklığa Duyarlı Poli(N-izopropilakrilamid) Kopolimerlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
89. GÜRDAĞ, G., ÖZ, G.M., 2008, A Novel PolyN-isopropylacrylamide-co-N-hydroxymethyl acrylamide) Gel: Preparation in the Absence/Presence of a Pore-Forming Agent and Characterization, *Polym. Adv. Technol.*, DOI: 10.1002/pat.1254.
90. BUNE, YE.V., BARABANOVA, A.I., BOGACHEV, YU.S., GROMOV, V.F., 1996, Copolymerization of Acrylamide With Various Water-Soluble Monomers, *Eur. Polym. J.*, 33 (8), 1313-1323.
91. CASTEL, D., RICARD, A., AUDEBERT, R., 1990, Swelling of Anionic and Cationic Strach-Based Superabsorbents in Water and Saline Solution, *J.App.Polym.Sci.*, 39, 11-29.
92. PERRIN, D.D., DEMPSEY, B., 1973, *Buffers for pH and Metal Ion Control*, The Academic Publications, Canberra.
93. ERDİK, E., 1993, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, *Gazi Büro Kitabevi*, Ankara.
94. ELLIOTT, J., HAMERTON, I., HAY, J.N., SHAW, S.J., 2003, Synthesis and Characterization of Novel Methylmethacrylate-2-(dimethylamino)ethyl methacrylate Copolymer Salts Containing Polymerisable Anions, *Polymer*, 44, 3775-3784.
95. XU, L., ZHAI, M., HUANG, L., PENG, J., LI, J., WEI, G., 2008, Specific Stimuly-Responsive Antipolyelectrolyte Swelling of Amphiphilic Gel Based on Methacryloxyethyl Dimethyloctane Ammonium Bromide, *Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry*, 46, 473-480.
96. HEGAZY, E-S.A., ABD EL-AAL, S.E., ABOU TALEB, M.F., DESSOUKI, A.M., 2004, Radiation Synthesis and Characterization of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylic acid) and Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylamide) Hysrogels for Some Metal-Ion Seperation, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 2642-2652.

97. DING, X., FRIES, D., JUN, B., 2006, A Study of Hydrogel Thermal-Dynamics Fourier Transform Infrared Spectrometer, *Polymer*, 47, 4718-4725.
98. TIAN, P., WU, Q., LIAN, K., 2008, Preparation of Temperature- and pH-Sensitive, Stimuli-Responsive Poly(N-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) Nanoparticles, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 2226-2232.
99. ÇİMEN, E.K., RZAEV, Z.M.O., PİŞKİN, E., 2005, Bioengineering Functional copolymers: V. Synthesis, LCST and Thermal Behavior of Poly(N-isopropylacrylamide-co-p-vinylphenylboronic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 573-582.
100. KESİM, H., RZAEV, Z.M.O., DİNÇER, S., PİŞKİN, E., 2003, Functional Bioengineering Copolymers. II. Synthesis and Characterization of Amphiphilic Poly(N-isopropylacrylamide-co-maleic anhydride) and its Macrobranched Derivatives, *Polymer*, 44, 2897-2909.
101. BOZKURT, A., EKİNCİ, Ö., MEYER, W.H., 2003, Synthesis and Characterization of Proton-Conducting Copolymers on the Basis of Vinylpyrrolidone and Acrylamido Sulfonic Acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 3347-3353.
102. ROSA, F., BORDADO, J., CASQUILHO, M., 2003, Hydrosoluble Copolymers of Acrylamide-(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid). Synthesis and Characterization by Spectroscopy and Viscometry, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 192-198.
103. SUVEGH, K., DOMJAN, A., GYÖRGY, V., IVAN, B., VERTES, A., 1998, Free Volume and Swelling Dynamics of the Poly[(2-dimethylamino)ethyl methacrylate]-l-polyisobutylene Amphiphilic Network by Positron Annihilation Investigations, *Macromolecules*, 31, 7770-7775.
104. YOO, M.K., SUNG, Y.K., CHO, C.S., LEE, Y.M., 1997, Effect of Polymer Complex Formation on the Cloud-point of Poly (N-isopropyl acrylamide) (PNIPAAm) in the Poly (NIPAAm-co-acrylic acid): Polyelectrolyte Complex Between Poly(acrylic acid) and Poly(allylamine), *Polymer*, 38, 2759-2765.
105. VAN DE WETERING, P., MORET, E.E., SCHUURMANS-NIEUWENBROEK, N.M.E., STEENBERGEN, M.J., HENNINK, W.E., 1999, Structure-Activity Relationships of Water-Soluble Cationic Methacrylate/Methacrylamide Polymers for Nonviral Gene Delivery, *Bioconjugate Chem.*, 10, 589-597.
106. ZHA, L., HU, J., WANG, C., FU, S., LUO, M., 2002, The Effect of Polyelectrolyte on the Colloidal Properties of Poly(N-isopropylacrylamide-co-dimethylaminoethylmethacrylate) Microgel Latexes, *Colloid Polym. Sci.*, 280, 1116-1121.

107. GUO, J.T., LI, L., LI, X.Y., ZHU, J.L., 2005, Preparation and Characterization of Novel Cationic Copolymer Hydrogels with pH Sensitivity and Thermosensitivity, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 3602-3608.

7. ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Eskişehir’de doğdum. Orta öğrenimimi 1998-2002 yılları arasında Antalya Anadolu Lisesi’nde tamamladım. 2002 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde lisans öğrenimime başladım. 2006 yılında lisans öğrenimimi tamamladım ve aynı yıl İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Programı’nda Yüksek Lisans öğrenimime başladım. Halen bu anabilim dalındaki yüksek lisans tez çalışmalarına devam etmekteyim.

Ocak, 2009

