



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GÖZENEKLİ, İYONİK SÜPER ABSORBAN POLİMER  
JELLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**Kim.Müh. Ayşegül GÖKALP  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman  
Doç.Dr. Gülten GÜRDAĞ**

**Haziran, 2009**

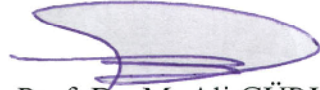
**İSTANBUL**

Bu çalışma 15/07/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



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



Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Cemal ÖZEROĞLU  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Y.Doç. Dr. Selva Çavuş  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

## 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 başta Sayın Yrd.Doç.Dr. Ali Durmuş ve Sayın Araş. Gör. Serkan Emik olmak üzere tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

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

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

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana göstermiş oldukları destek ve anlayış için "Kozmo Kimya San. Dış Tic. Ltd. Şti." Sayın Yılmaz Şayir ve tüm Kozmo Kimya çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca her zaman bana yardımcı olan bilgilerini her zaman benimle paylaşan sevgili arkadaşım Bestenur Kurtuluş'a teşekkürlerimi sunarım.

Yoğun çalışma dönemimde desteklerini her zaman hissettiğim her zaman yanımda olan ve bu zorlu dönemde bana moral veren çok sevgili arkadaşlarım Rabiye Pepe, Gülçin Yılmaz ve Yasemin Dinç'e teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca daima yanımda olan ve beni destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Haziran, 2009**

**Ayşegül GÖKALP**

# İÇİNDEKİLER

|                                                                                                                 |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                                                                                      | i    |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                                                | ii   |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                                                              | v    |
| TABLO LİSTESİ.....                                                                                              | x    |
| ÖZET.....                                                                                                       | xi   |
| SUMMARY.....                                                                                                    | xiii |
| 1. GİRİŞ.....                                                                                                   | 1    |
| 2. GENEL KISIMLAR .....                                                                                         | 2    |
| 2.1. HİDROJELLER.....                                                                                           | 2    |
| 2.1.1. Genel Bilgi.....                                                                                         | 2    |
| 2.1.2. Hidrojellerin Yapısı ve Hazırlanma Yöntemleri.....                                                       | 2    |
| 2.1.2.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Hazırlanması .....                                               | 2    |
| 2.1.2.2. Yüksek Enerjili Işıklar ile Başlatılan Radikalik Zincir Polimerleşmesi ile Hidrojel Hazırlanması ..... | 4    |
| 2.1.3. Hidrojellerin Sınıflandırılması.....                                                                     | 5    |
| 2.1.3.1. Hazırlama Yöntemine Göre .....                                                                         | 5    |
| 2.1.3.2. İçerdikleri Yan Gruplara Göre .....                                                                    | 5    |
| 2.1.3.3. Fiziksel Yapılarına Göre .....                                                                         | 5    |
| 2.1.3.4. Çapraz Bağlanma Durumlarına Göre .....                                                                 | 5    |
| 2.1.3.5. Kaynaklarına Göre.....                                                                                 | 5    |
| 2.1.3.6. Kimyasal Kararlılıklarına Göre.....                                                                    | 6    |
| 2.2. HİDROJELLERDE FAZ GEÇİŞİ .....                                                                             | 6    |
| 2.3. HİDROJELLERİN ŞİŞME DAVRANIŞLARI.....                                                                      | 7    |
| 2.4. UYARIYA DUYARLI HİDROJELLER .....                                                                          | 8    |
| 2.4.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller .....                                                                      | 9    |
| 2.4.2. pH'a Duyarlı Hidrojeller .....                                                                           | 10   |

|                                                                                                   |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2.5. BU ÇALIŞMADA HİDROJELLERİN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN MONOMERLER VE ÖZELLİKLERİ .....</b> | <b>12</b> |
| 2.5.1. N,N-Dimetilakrilamid .....                                                                 | 13        |
| 2.5.2. N,N-(dimetilaminoetil) metakrilat sülfat (DMAEMASA).....                                   | 14        |
| <b>2.6. GÖZENEKLİ HİDROJELLER .....</b>                                                           | <b>14</b> |
| 2.6.1. Gözenekli Hidrojellerin Sentez Metotları.....                                              | 15        |
| <b>2.7. SÜPERGÖZENEKLİ HİDROJELLER .....</b>                                                      | <b>17</b> |
| 2.7.1. Süpergözenekli Hidrojellerin Temel Özellikleri .....                                       | 18        |
| 2.7.2. Süpergözenekli Hidrojellerin Sentezini Etkileyen Faktörler .....                           | 21        |
| 2.7.3. Süperabsorban Polimer (SAP) ve Süpergözenekli Hidrojel (SPH)'lerin Karşılaştırılması.....  | 25        |
| 2.7.4. Yeni Nesil Süpergözenekli Hidrojeller .....                                                | 27        |
| 2.7.4.1. Birinci Nesil SPH'ler: Geleneksel SPH'ler .....                                          | 27        |
| 2.7.4.2. İkinci Nesil SPH'ler: SPH Kompozitler .....                                              | 27        |
| 2.7.4.3. Üçüncü Nesil SPH'ler: SPH Hibridler .....                                                | 28        |
| <b>2.8. HİDROJELLERİN KULLANIM ALANLARI .....</b>                                                 | <b>29</b> |
| <b>2.9. SÜPERGÖZENEKLİ HİDROJELLERİN KULLANIM ALANLARI.....</b>                                   | <b>31</b> |
| <b>2.10. GÖZENEK OLUŞTURUCU KULLANILARAK ELDE EDİLEN GÖZENEKLİ HİDROJELLER .....</b>              | <b>32</b> |
| <b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>                                                                  | <b>35</b> |
| 3.1. KİMYASAL MADDELER .....                                                                      | 35        |
| 3.2. CİHAZLAR .....                                                                               | 35        |
| 3.2.1. Su Banyosu.....                                                                            | 35        |
| 3.2.2. pH Metre.....                                                                              | 35        |
| 3.2.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopu (FTIR) .....                                       | 36        |
| 3.2.4. Dondurmalı Kurutucu (Freeze-Dryer) .....                                                   | 36        |
| 3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....                                                   | 36        |
| 3.2.6. Elementel Analiz Cihazı .....                                                              | 36        |
| 3.2.7 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) .....                                               | 36        |
| 3.3. YÖNTEMLER.....                                                                               | 37        |
| 3.3.1. 2-(dimetilamino) etil metakrilat sülfat (DMAEMASA) Monomerinin Hazırlanması.....           | 37        |

|                                                                      |            |
|----------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.3.2. Hidrojellerin Hazırlanması .....                              | 37         |
| 3.3.3. Şişme Denge Değerlerinin Belirlenmesi .....                   | 38         |
| 3.3.4. Şişme Kinetiği Ölçümleri.....                                 | 39         |
| 3.3.5. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması .....                        | 40         |
| 3.3.6. SEM Analizleri .....                                          | 41         |
| 3.3.7. Camsi Geçiş Sıcaklığı (Tg) belirlenmesi.....                  | 41         |
| 3.3.8. Hidrojel Hazırlama Bileşimleri.....                           | 41         |
| <b>4. BULGULAR.....</b>                                              | <b>45</b>  |
| 4.1. JEL GÖRÜNTÜLERİ .....                                           | 45         |
| 4.2. SEM ANALİZLERİ.....                                             | 50         |
| 4.3. FTIR ANALİZLERİ.....                                            | 58         |
| 4.4. ELEMENTEL ANALİZ BULGULARI.....                                 | 68         |
| 4.5. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DSC) ANALİZLERİ .            | 71         |
| 4.6. ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİNİN SICAKLIK İLE DEĞİŞİMİ.....             | 71         |
| 4.6.1 Destile Su İçerisindeki Şişme Denge Değerlerinin DMAEMASA..... |            |
| Miktarı ile Değişmesi .....                                          | 79         |
| 4.7. ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİNİN pH İLE DEĞİŞİMİ.....                   | 93         |
| 4.8. KİNİTİK ŞİŞME ÖLÇÜMLERİ.....                                    | 100        |
| <b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>                                     | <b>104</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                                | <b>107</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                 | <b>114</b> |

## ŞEKİL LİSTESİ

|            |                                                                                                                             |    |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1  | : Jel yapı oluşumu.....                                                                                                     | 2  |
| Şekil 2.2  | : Çapraz bağlı DMAEMA-AAm kopolimerinin hazırlanması.....                                                                   | 3  |
| Şekil 2.3  | : pH'a duyarlı jellerde şişme. (a) anyonik jel, (b) katyonik jel.....                                                       | 11 |
| Şekil 2.4  | : N,N-dimetilakrilamid monomer.....                                                                                         | 13 |
| Şekil 2.5  | : N,N-(dimetilaminoetil) metakrilat sülfat monomeri.....                                                                    | 14 |
| Şekil 2.6  | : Jel ve köpük oluşumunun göreceli kinetiği.....                                                                            | 16 |
| Şekil 2.7  | : SPH'in su içinde tamamen sismesi (~ 30 saniye).....                                                                       | 19 |
| Şekil 2.8  | : Elastik özellikteki süpergözenekli hidrojel.....                                                                          | 20 |
| Şekil 2.9  | : Farklı süpergözenekli hidrojellerin yapısal, şişme ve mekanik.....<br>özellikleri.....                                    | 29 |
| Şekil 3.1  | : DMAEMASA monomerinin hazırlanma reaksiyonu.....                                                                           | 37 |
| Şekil 3.2  | : Şişme Kinetiği Ölçüm Sistemi.....                                                                                         | 39 |
| Şekil 4.1  | : Gözenek oluşturmaz %1 NMBA ile hazırlanmış şişmiş.....<br>DMAEMASA homopolimer ve kopolimerleri.....                      | 45 |
| Şekil 4.2  | : Gözenek oluşturmaz %2 NMBA ile hazırlanmış şişmiş.....<br>DMAEMASA homopolimeri ve kopolimerleri.....                     | 45 |
| Şekil 4.3  | : %5 sukroz varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış şişmiş.....<br>DMAEMASA homopolimeri ve kopolimerleri.....                   | 46 |
| Şekil 4.4  | : %10 PEG varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış şişmiş.....<br>DMAEMASA homopolimeri ve kopolimerleri.....                     | 46 |
| Şekil 4.5  | : %10 NaHCO <sub>3</sub> varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış şişmiş.....<br>DMAEMASA homopolimeri ve kopolimerleri.....      | 47 |
| Şekil 4.6  | : %10 SUC varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış şişmiş.....<br>DMAEMASA homopolimeri ve kopolimerleri.....                     | 47 |
| Şekil 4.7  | : %5 NaHCO <sub>3</sub> varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış cam tüpteki.....<br>DMAEMASA homopolimeri ve kopolimerleri.....  | 48 |
| Şekil 4.8  | : %10 NaHCO <sub>3</sub> varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış cam tüpteki.....<br>DMAEMASA homopolimeri ve kopolimerleri..... | 48 |
| Şekil 4.9  | : %10 SUC varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış 100 DESA<br>homopolimeri.....                                                  | 49 |
| Şekil 4.10 | : %10 PEG varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış 80 DESA<br>kopolimeri.....                                                     | 49 |
| Şekil 4.11 | : 60 DESA kopolimerinin SEM görüntüsü (×100).....                                                                           | 50 |
| Şekil 4.12 | : 60 DESA 5PEG kopolimerine ait SEM görüntüsü (×200).....                                                                   | 51 |
| Şekil 4.13 | : 60 DESA 10PEG kopolimerine ait SEM görüntüsü (×200).....                                                                  | 51 |
| Şekil 4.14 | : 60 DESA 10NaHCO <sub>3</sub> kopolimerine ait SEM görüntüsü (×200).....                                                   | 51 |
| Şekil 4.15 | : 60 DESA 10SUC kopolimerine ait SEM görüntüsü (×200).....                                                                  | 52 |
| Şekil 4.16 | : 80 DESA kopolimerine ait SEM görüntüsü (×100).....                                                                        | 52 |
| Şekil 4.17 | : 80 DESA 5SUC kopolimerine ait SEM görüntüsü (×200).....                                                                   | 53 |
| Şekil 4.18 | : 80 DESA 10 SUC kopolimerine ait SEM görüntüsü (×200).....                                                                 | 53 |

|                   |                                                                                                                                                                                |    |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.19</b> | : 80 DESA 10NaHCO <sub>3</sub> kopolimerine ait SEM görüntüsü (×200).....                                                                                                      | 54 |
| <b>Şekil 4.20</b> | : 80 DESA 10PEG kopolimerine ait SEM görüntüsü (×35).....                                                                                                                      | 54 |
| <b>Şekil 4.21</b> | : 100 DESA hopolimerine ait SEM görüntüsü (×200).....                                                                                                                          | 55 |
| <b>Şekil 4.22</b> | : 100 DESA 5NaHCO <sub>3</sub> hopolimerine ait SEM görüntüsü (×200).....                                                                                                      | 55 |
| <b>Şekil 4.23</b> | : 100 DESA 10NAHCO <sub>3</sub> hopolimerine ait SEM görüntüsü (×100).....                                                                                                     | 56 |
| <b>Şekil 4.24</b> | : 100 DESA 5PEG hopolimerine ait SEM görüntüsü (×200).....                                                                                                                     | 56 |
| <b>Şekil 4.25</b> | : 100 DESA 10PEG hopolimerine ait SEM görüntüsü (×200).....                                                                                                                    | 57 |
| <b>Şekil 4.26</b> | : 100 DESA 10SUC hopolimerine ait SEM görüntüsü (×200).....                                                                                                                    | 57 |
| <b>Şekil 4.27</b> | : DMAEMASA monomerine ait FTIR bantları.....                                                                                                                                   | 58 |
| <b>Şekil 4.28</b> | : 60 DESA, 80 DESA ve 100 DESA'ya ait FTIR spektrumları.....                                                                                                                   | 59 |
| <b>Şekil 4.29</b> | : 100 DESA ve 100 DESA 2B homopolimerlerine ait FTIR spektrumları.....                                                                                                         | 61 |
| <b>Şekil 4.30</b> | : 80 DESA ve 80 DESA 2B homopolimerlerine ait FTIR spektrumları.....                                                                                                           | 62 |
| <b>Şekil 4.31</b> | : 60 DESA ve 60 DESA 2B homopolimerlerine ait FTIR spektrumları.....                                                                                                           | 62 |
| <b>Şekil 4.32</b> | : 100 DESA homopolimeri ve %5 gözenek oluşturuucu varlığında hazırlanan 100 DESA homopolimerlerine ait FTIR spektrumları.....                                                  | 63 |
| <b>Şekil 4.33</b> | : 100 DESA homopolimeri ve %10 gözenek oluşturuucu varlığında hazırlanan 100 DESA homopolimerlerine ait FTIR spektrumları.....                                                 | 64 |
| <b>Şekil 4.34</b> | : 80 DESA komopolimeri ve %5 gözenek oluşturuucu varlığında hazırlanan 80 DESA komopolimerlerine ait FTIR spektrumları.....                                                    | 65 |
| <b>Şekil 4.35</b> | : 80 DESA komopolimeri ve %10 gözenek oluşturuucu varlığında hazırlanan 80 DESA komopolimerlerine ait FTIR spektrumları.....                                                   | 65 |
| <b>Şekil 4.36</b> | : 60 DESA komopolimeri ve %5 gözenek oluşturuucu varlığında hazırlanan 60 DESA komopolimerlerine ait FTIR spektrumları.....                                                    | 66 |
| <b>Şekil 4.37</b> | : 60 DESA komopolimeri ve %10 gözenek oluşturuucu varlığında hazırlanan 60 DESA komopolimerlerine ait FTIR spektrumları.....                                                   | 66 |
| <b>Şekil 4.38</b> | : 100 DESA homopolimeri ile 80 DESA ve 60 DESA kopolimerlerine ait DSC eğrileri.....                                                                                           | 75 |
| <b>Şekil 4.39</b> | : %5 ve %10 gözenek oluşturuucu varlığında hazırlanmış 60 DESA kopolimerine ait DSC eğrileri.....                                                                              | 77 |
| <b>Şekil 4.40</b> | : %5 ve %10 gözenek oluşturuucu varlığında hazırlanmış 80 DESA kopolimerine ait DSC eğrileri.....                                                                              | 77 |
| <b>Şekil 4.41</b> | : %5 ve %10 gözenek oluşturuucu varlığında hazırlanmış 100 DESA hopolimerine ait DSC eğrileri.....                                                                             | 78 |
| <b>Şekil 4.42</b> | : %5 gözenek oluşturuucu varlığında ve gözenek oluşturuucu kullanılmadan hazırlanmış 100 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....        | 80 |
| <b>Şekil 4.43</b> | : %10 gözenek oluşturuucu varlığında ve gözenek oluşturuucu kullanılmadan hazırlanmış 100 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....       | 80 |
| <b>Şekil 4.44</b> | : %5 ve %10 gözenek oluşturuucu varlığında ve gözenek oluşturuucu kullanılmadan hazırlanmış 100 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi..... | 81 |
| <b>Şekil 4.45</b> | : %5 gözenek oluşturuucu varlığında ve gözenek oluşturuucu kullanılmadan hazırlanmış 80 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....         | 84 |

|                   |                                                                                                                                                                                  |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Şekil 4.46</b> | : %10 gözenek oluşturuıcı varlığında ve gözenek oluşturuıcı kullanılmadan hazırlanmış 80 DESA homopolimerlerine ait şişme değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....84              |
| <b>Şekil 4.47</b> | : %5 ve %10 gözenek oluşturuıcı varlığında ve gözenek oluşturuıcı kullanılmadan hazırlanmış 80 DESA homopolimerlerine ait şişme denge. değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....85 |
| <b>Şekil 4.48</b> | : %5 gözenek oluşturuıcı varlığında ve gözenek oluşturuıcı kullanılmadan hazırlanmış 60 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....86         |
| <b>Şekil 4.49</b> | : %10 gözenek oluşturuıcı varlığında ve gözenek oluşturuıcı kullanılmadan hazırlanmış 60 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....86        |
| <b>Şekil 4.50</b> | : %5 ve %10 gözenek oluşturuıcı varlığında ve gözenek oluşturuıcı kullanılmadan hazırlanmış 60 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....87  |
| <b>Şekil 4.51</b> | : %1 ve %2 oranında NMBA kullanılarak hazırlanmış 100 DESA homopolimeri ile 80 ve 60 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....88              |
| <b>Şekil 4.52</b> | : %5 SUC kullanılarak hazırlanmış 100 DESA homopolimer ile 80 ve 60 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....89                               |
| <b>Şekil 4.53</b> | : %10 SUC kullanılarak hazırlanmış 100 DESA homopolimer ile 80 ve 60 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....90                              |
| <b>Şekil 4.54</b> | : %5 PEG kullanılarak hazırlanmış 100 DESA homopolimer ile 80 ve 60 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....91                               |
| <b>Şekil 4.55</b> | : %10 PEG kullanılarak hazırlanmış 100 DESA homopolimer ile 80 ve 60 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....91                              |
| <b>Şekil 4.56</b> | : %5 NaHCO <sub>3</sub> kullanılarak hazırlanmış 100 DESA homopolimer ile 80 ve 60 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....92                |
| <b>Şekil 4.57</b> | : %10 NaHCO <sub>3</sub> kullanılarak hazırlanmış 100 DESA homopolimer ile 80 ve 60 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....92               |
| <b>Şekil 4.58</b> | : %5 ve %10 gözenek oluşturuıcı varlığında ve gözenek oluşturuıcı kullanılmadan hazırlanmış 100 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin pH ile değişimi.....94       |
| <b>Şekil 4.59</b> | : %5 ve %10 gözenek oluşturuıcı varlığında ve gözenek oluşturuıcı kullanılmadan hazırlanmış 80 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin pH ile değişim.....95         |
| <b>Şekil 4.60</b> | : %5 ve %10 gözenek oluşturuıcı varlığında ve gözenek oluşturuıcı kullanılmadan hazırlanmış 60 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....96  |
| <b>Şekil 4.61</b> | : %5 ve %10 PEG varlığında hazırlanmış DMAEMASA-DMAm kopolimerleri ve DMAEMASA homopolimerine ait şişme denge değerlerinin pH ile değişimi.....97                                |

|                   |                                                                                                                                                                                    |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Şekil 4.62</b> | : %5 ve %10 SUC varlığında hazırlanmış DMAEMASA-DMAm.....<br>komopolimerleri ve DMAEMASA homopolimerine ait şişme denge.....<br>değerlerinin pH ile değişimi.....98                |
| <b>Şekil 4.63</b> | : %5 ve %10 NaHCO <sub>3</sub> varlığında hazırlanmış DMAEMASA-DMAm.....<br>komopolimerleri ve DMAEMASA homopolimerine ait şişme denge.....<br>değerlerinin pH ile değişimi.....99 |
| <b>Şekil 4.64</b> | : 100 DESA homopolimeri ile 60 ve 80 DESA kopolimerlerine ait.....<br>şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.....100                                                            |
| <b>Şekil 4.65</b> | : %10 NaHCO <sub>3</sub> varlığında hazırlanmış 100 DESA homopolimeri ile 60<br>ve 80 DESA kopolimerlerine ai şişme denge değerlerinin zamanla<br>değişimi.....101                 |
| <b>Şekil 4.66</b> | : %5 ve %10 NaHCO <sub>3</sub> varlığında hazırlanmış 60 DESA kopolimerlerine<br>ai şişme denge değerlerinin zamanla değişimi.....102                                              |
| <b>Şekil 4.67</b> | : %10 SUC, %10 PEG ve %10 NaHCO <sub>3</sub> varlığında hazırlanmış .....<br>100 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin zamanla.....<br>değişimi.....103              |

## TABLO LİSTESİ

|                  |                                                                                                    |    |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1</b> | : pH'a duyarlı bazı poliasitler ve polibazlar .....                                                | 12 |
| <b>Tablo 2.2</b> | : Hidrojel hazırlamada kullanılan kimyasal maddeler .....                                          | 12 |
| <b>Tablo 2.3</b> | : Gözenekli hidrojellerin gözenek çap aralıkları .....                                             | 15 |
| <b>Tablo 2.4</b> | : Süperabsorban polimerler (SAP) ve Süpergözenekli hidrojellerin (SPH) genel özellikleri.....      | 26 |
| <b>Tablo 3.1</b> | : Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Maddeler .....                                    | 40 |
| <b>Tablo 3.2</b> | : Hidrojellerin Hazırlanmasında Kullanılan Maddeler.....                                           | 41 |
| <b>Tablo 3.3</b> | : Hidrojellerin Hazırlanmasında Kullanılan Besleme Bileşimleri ve Polimer Kodları .....            | 43 |
| <b>Tablo 4.1</b> | : DMAEMASA homopolimeri ve DMAEMASA-DMAm kopolimerlerinin elementel analiz sonuçları .....         | 68 |
| <b>Tablo 4.2</b> | : Gözeneksiz ve gözenekli DMAEMASA homopolimer ve kopolimerlerinin S içeriği ve Tg değerleri ..... | 74 |

## ÖZET

### GÖZENEKLİ, İYONİK SÜPER ABSORBAN POLİMER JELLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

N,N-(dimetilamino)etil metakrilat sülfat (DMAEMASA) ve N,N-dimetilakrilamid (DMAm) monomerlerinden çapraz bağlı poli(N,N-(dimetilamino)etil metakrilat sülfat) (PDMAEMASA veya 100 DESA) homopolimeri ve poli(N,N-(dimetilamino)etil metakrilat sülfat-ko-N,N-dimetilakrilamid) (P(DMAEMASA-ko-DMAm)) kopolimerleri ilk kez bu çalışmada hazırlanmıştır. Gerek homopolimer gerekse kopolimer jeller, uyarıya duyarlılıklarını arttırmak için ağırlıkça % 5 ve %10 oranında sukroz (SUC), poli(etilen glikol) 2000 (PEG) ve sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) varlığında hazırlanarak gözenekli yapıya sahip olmaları sağlanmıştır.

Polimerizasyon reaksiyonları, başlatıcı olarak toplam monomer miktarının molce %1 oranında amonyum persülfat (APS), hızlandırıcı olarak APS miktarına eşit ağırlıkta N,N,N',N'-tetrametilendiamin (TEMED) ve çapraz bağlayıcı olarak toplam monomer miktarının molce %1'i oranında N,N'-metilen bis akrilamid (NMBA) kullanarak, sulu çözeltide, 40°C'da 24 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Başlangıç toplam monomer konsantrasyonu 1 M olarak sabit tutulmuştur. DMAEMASA-DMAm kopolimerlerinin hazırlanmasında besleme bileşimindeki DMAm komonomeri miktarı molce %20 ve %40 oranında alınarak sırasıyla 80 DESA ve 60 DESA kopolimerleri hazırlanmıştır. Elde edilen jellerin destile su içinde 20, 30, 40 ve 60°C'daki şişme denge değerleri (Q) ile sabit iyonik şiddete ( $I=0.1\text{M}$ ) ve değişik pH değerlerine (pH=2.2, 3.0, 5.0, 7.0 ve 10.0) sahip tampon çözeltiler içinde 20°C'daki şişme denge değerleri belirlenerek, ilk kez bu çalışmada hazırlanan DMAEMASA homopolimer ve DMAEMASA-DMAm kopolimerlerinin sıcaklığa ve pH'a bağlı şişme davranışı ve şişme değerlerinin zamanla değişimi incelenmiştir. İlaveten polimerlerin gözenek oluşturu varlığında ve yokluğunda hazırlanması ile gözenek oluşturu miktarı ve tipinin şişme davranışı üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Polimerlerin yapısal ve termal karakterizasyonu elementel analiz, FTIR, DSC ve SEM yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Elementel analiz sonuçları DMAEMASA monomerinin homopolimer ve kopolimerde teorik değerlerin yaklaşık % 70'i oranında bulunduğunu göstermiştir. Bu sonuç, homopolimer ve kopolimer yapılarında sırasıyla DMAEMASA ve DMAEMASA-DMAm'in yanında DMAEMA'nın varlığına işaret etmektedir. Homopolimerin camı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) değeri 168.4°C olarak tespit edilmiş olup, yapıya DMAm'in girmesi ile 80 DESA ve 60 DESA kopolimerlerinin  $T_g$  değerlerinin, sırasıyla 154.6 ve 147.8°C'a düştüğü görülmüştür. Gözenek oluşturu kullanımı homopolimerde  $T_g$  değerlerini  $\text{NaHCO}_3$ , PEG, SUC sırasında azaltırken; 80 DESA ve 60 DESA kopolimerlerinde  $\text{NaHCO}_3$  ve PEG  $T_g$  değerleri üzerinde pek etki yapmazken, sukroz yaklaşık 7°C'lık düşmeye neden olmuştur.

Destile su içindeki şişme değerleri monomer beslemesindeki DMAEMASA miktarının artışı ile azalmış ve en düşük Q değeri gözeneksiz homopolimerde tespit edilmiştir. Destile sudaki şişme denge değerlerinin sıcaklıkla ve gözenek oluşturu kullanımı ve

miktarının artışı ile arttığı belirlenmiştir. Şişme denge değerleri üzerinde en büyük pozitif etkiyi  $\text{NaHCO}_3$  gösterirken, PEG ve SUC yakın performans sergilemiştir.

Gözenekli ve gözeneksiz homopolimer ve kopolimerlerin tampon çözeltiler içindeki şişme değerleri  $\text{pH}=5$ 'de minimum göstermiş olup, asidik ve bazik  $\text{pH}$ 'larda, düşük  $\text{pH}$ 'da daha fazla olmak üzere yüksek  $Q$  değerleri gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: N,N-(dimetilamino)etil metakrilat sülfat, N,N-dimetilakrilamid, sukroz, poli(etilen glikol) 2000, sodyum bikarbonat, gözenekli jel.

## SUMMARY

### THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POROUS AND IONIC SUPER ABSORBENT POLYMER GELS

In this thesis, crosslinked poly(N,N-(dimethylamino)ethyl methacrylate sulfate) (PDMAEMASA or 100 DESA) homopolymer and poly(N,N-(dimethylamino)ethyl methacrylate sulfate-co-N,N-dimethylacrylamide) (P(DMAEMASA-co-DMAm)) copolymers were prepared from N,N-(dimethylamino)ethyl methacrylate sulfate (DMAEMASA) ve N,N-dimethylacrylamide (DMAm) monomers for the first time. Both homopolymer and copolymer gels were also prepared in the presence of 5 wt. % 10 wt. % sucrose (SUC), poly(ethylene glycol) 2000 (PEG) ve sodium bicarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ ) in order to increase the stimuli-responsive properties. Thus, these gels have gained porous structure. Polymerization reactions were performed in aqueous solution, at 40°C in 24 hours by using ammonium persulphate (APS) (1mol % of the total monomer content) as initiator; N,N,N',N'-tetramethylenediamine (TEMED) (same weight of APS) as accelerator; and N,N'-methylene bis acrylamide (NMBA) (1 mol % of total monomer content) as crosslinker. The initial total monomer content was kept constant at 1 M. In the preparation of DMAEMASA-DMAm copolymers, the content of DMAm in monomer feed was 20 and 40 mol % for 80 DESA and 60 DESA copolymers, respectively.

Swelling behavior of DMAEMASA homopolymer and DMAEMASA-DMAm copolymer, prepared for the first time in this work, as a function of time and pH of swelling medium were investigated by determining their equilibrium swelling values (ESV) in distilled water at 20, 30, 40, and 60°C and in buffer solutions at constant ionic strength (0.1 M) with various pH's at 20°C for 24 h. In addition, the polymers were prepared in the presence of pore-foaming agents, so that the effect of pore-forming agents on their swelling behavior was studied. The structural and thermal characterization of polymers were performed by elemental analysis, FTIR, DSC and SEM methods.

Elemental analysis results showed that DMAEMASA content in both homopolymer and copolymer was nearly the same, and it was 70% of theoretical value. This result shows the presence of DMAEMA units in addition to DMAEMASA and DMAEMASA-DMAm in homopolymer and copolymer, respectively. Glass transition temperature ( $T_g$ ) of homopolymer was determined to be 168.4°C. With the introduction of DMAm into the polymer structure,  $T_g$  values of 80 DESA and 60 DESA copolymers decreased to 154.6 and 147.8°C, respectively. While the use of pore-forming agent during the polymerization of 80 DESA and 60 DESA copolymers decreased the  $T_g$  values in the order of  $\text{NaHCO}_3$ , PEG, SUC;  $\text{NaHCO}_3$  and PEG had nearly no effect on  $T_g$  values these polymers, but sucrose led to approximately 7°C decrease in  $T_g$  of same polymers. Equilibrium swelling values of polymers in distilled water decreased with DMAEMASA content in monomer feed and the lowest ESV is belong to non-porous homopolymer. ESV's of homopolymer and copolymers increased with temperature, the use of pore-forming agent during the polymerization, and the amount of pore-former. While  $\text{NaHCO}_3$  had the highest positive effect on the ESV's of polymers, the performances of PEG and SUC were nearly same.

ESV's of both porous and non-porous homopolymer and copolymers displayed a minimum at pH=5. In acidic and basic medium, higher ESV'S were observed, especially ESV's in low pH-region were higher than those in basic medium.

Key Words: N,N-(dimethylamino)ethyl methacrylate sulfate, N,N-dimethylacrylamide, sucrose, poly(ethylene glycol) 2000, sodium bicarbonate, porous gel.

## 1. GİRİŞ

Hidrojel, üç boyutlu yapıya sahip bir çeşit hidrofilik polimerdir. Sulu bir ortama koyulduğunda çözünmez aksine yüksek oranda su absorblar ve şişer. Şişmiş jel hacmi ve şişme değeri hidrojin yapısına, çevresel etkenlere, sıcaklığa, pH'a, iyonik şiddete, iyon cinsine ve hatta olabilecek bir elektrik veya manyetik alana bile bağlıdır [1].

Hirojeller çocuk bezleri, kişisel bakım ürünleri, kontrollü ilaç salım sistemleri, kontak lens, enzim immobilizasyonu, uyarıya duyarlı polimerler gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar [2].

Hidrojellerin şişme özellikleri ağ yapının esnekliğine, polimer zincirleri içerisindeki fonksiyonel hidrofilik grupların varlığına, çapraz bağlanma oranına ve polimerin gözenekliliğine bağlıdır. Hidrojellerin şişme değeri de dahil olmak üzere fiziksel karakteristikleri, itici ve çekici iyonik etkileşimler arasındaki dengeye ve çözücü ortam etkilerine bağlıdır [3]. Geleneksel hidrojeller katı kristal yapıları ve elastik olmayan polimer zincirlerinden dolayı çok yavaş şişmektedirler. Bu yavaş şişme özelliklerinden dolayı birçok kullanım alanları olmasına rağmen, bir çok durumda hızlı şişme özelliğine sahip polimerler tercih edilmektedir. Bu nedenle çok hızlı su absorpsiyon özelliğine sahip süpergözenekli hidrojeller (SPHs) ve SPH kompozitler üretilmiştir [4].

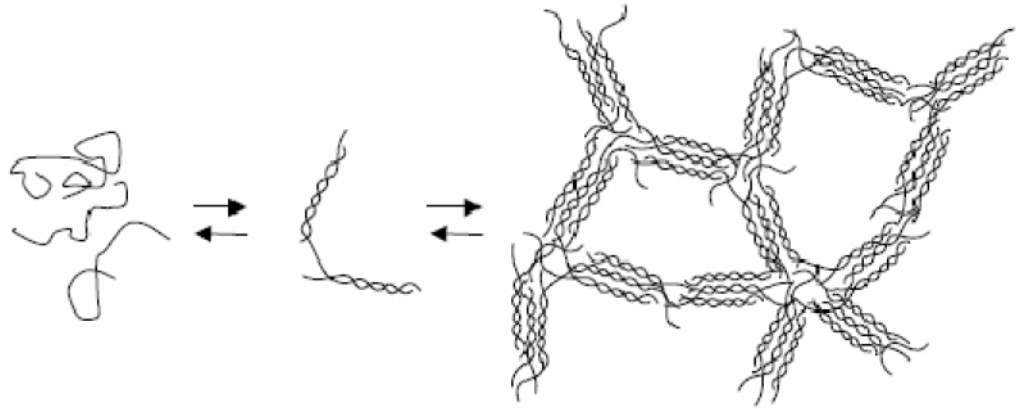
Bu çalışmada ilk olarak, çapraz bağlı, gözenekli dimetil aminoetil metakrilat sülfat (DMAEMASA) homopolimeri ve 2-(dimetilaminoetil) metakrilat sülfat- dimetil akrilamid (DMAEMASA-DMAm) kopolimeri sentez edilmiş ve şişme değerleri geleneksel yöntemle elde edilenlerle kıyaslanmıştır.

## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. HİDROJELLER

#### 2.1.1. Genel Bilgi

Hidrojeller, su ile şişebilen, üç boyutlu, çapraz bağlı hidrofilik maddelerdir [5]. Kendi kuru ağırlıklarının birkaç yüz katı kadar su absorblayabilen hidrojellerin bir kısmı kimyasal yapılarına bağlı olarak sıcaklık, pH, elektrik ve manyetik alan gibi dış uyarılara karşı faz geçişi şeklinde cevap vermektedir. Hidrojellerin bu özellikleri, onların başta tıp, kimya ve tarım olmak üzere pek çok alanda kullanımlarına olanak sağlamış ve özellikle son yıllarda yoğun araştırma konusu olmalarına neden olmuştur [6].



Şekil 2.1: Jel yapı oluşumu

#### 2.1.2. Hidrojellerin Yapısı ve Hazırlanma Yöntemleri

Hidrojellerin hazırlanması kimyasal başlatıcılı serbest radikal polimerleşmesi ile veya yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesi ile gerçekleştirilir [7].

##### 2.1.2.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Hazırlanması

Bir veya daha fazla türde monomerin çapraz bağlanma reaktifi ile reaksiyonundan sağlanır [8]. Kullanılan çapraz bağlama reaktifinin miktarının fazla olması çapraz bağ yoğunluğunun yüksek olmasına yol açar. Bu da şişme değerlerini azaltır.

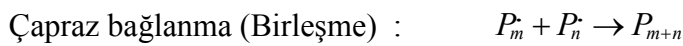
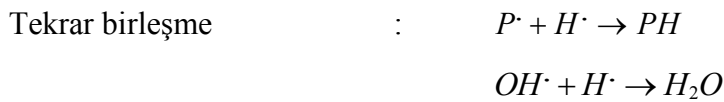
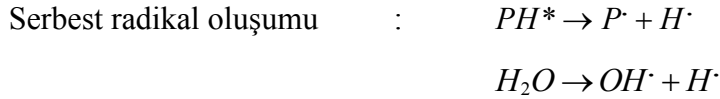


Şekil 2.2: Çapraz bağlı DMAEMA-AAm kopolimerinin hazırlanması.

Şekil 2.2’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.

### 2.1.2.2. Yüksek Enerjili Işıklar ile Başlatılan Radikalik Zincir Polimerleşmesi ile Hidrojel Hazırlanması

Yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesinde, uyarılma  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  ışınları, elektronlar, protonlar ve nötronlar gibi hızlandırılmış taneciklerin etkisi ile yapılır ve özellikleri itibari ile fotokimyasal polimerleşmeye benzer. Bu yöntemin üstünlükleri, polimerleşmenin katı, sıvı, gaz fazlarından istenen fazda yapılabilmesi ve başka yöntemlerle polimerleştirilmesi zor olan monomerlerin kolayca polimerleştirilebilmesidir [9]. 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.



### 2.1.3. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Polimerik hidrojeller, hazırlama yöntemlerine, iyonik yüklerine, fiziksel yapılarına ve çapraz bağlanma durumlarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler [10].

#### 2.1.3.1. Hazırlama Yöntemine Göre

- Homopolimer hidrojeller
- Kopolimer hidrojeller
- Çoklu polimer hidrojeller
- IPN (iç içe geçmiş ağ yapılı) hidrojeller

#### 2.1.3.2. İçerdikleri Yan Gruplara Göre

- Nötral (iyonik olmayan) hidrojeller
- İyonik hidrojeller
  - Anyonik hidrojeller
  - Katyonik hidrojeller
  - Poliamfolitik hidrojeller

#### 2.1.3.3. Fiziksel Yapılarına Göre

- Amorf hidrojeller
- Yarı - kristalin hidrojeller
- Hidrojen bağlı hidrojeller

#### 2.1.3.4. Çapraz Bağlanma Durumlarına Göre

- Fiziksel çapraz bağlı hidrojeller
- Kimyasal çapraz bağlı hidrojeller

#### 2.1.3.5. Kaynaklarına Göre

- Doğal hidrojeller
- Sentetik hidrojeller

### 2.1.3.6. Kimyasal Kararlılıklarına Göre

- Biyolojik olarak bozunabilen hidrojel
- Biyolojik olarak bozunmayan hidrojel

## 2.2. HİDROJELLERDE FAZ GEÇİŞİ

Makromoleküllerin yapısını ve spesifik fonksiyonlarını belirlemekte önemli rol oynayan dört tane moleküler etkileşim bulunmaktadır. Bunlar; Van der Waals , hidrofobik, hidrojen bağ ve elektrostatik etkileşimlerdir. Jel, bir makroskopik molekül olabilir. Bu nedenle, jelin büyüklüğü moleküler etkileşimdeki değişikliğe duyarlıdır. Bu yüzden de, jelin dış kaynaklı sıcaklık, pH, çözücü kompozisyonu gibi fonksiyonlara bağlı olan boyutunun ölçülmesiyle polimer zincirinin yerel çevresini incelemek mümkündür. Polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasıyla elde edilen jeller, moleküler etkileşimlerin incelenmesi adına çok uygun sistem olmaktadır [11].

**Van der Waals Etkileşimleri:** Kısmen hidrolize edilmiş poliakrilamid jeli su/aseton karışımında faz geçisi göstermektedir. Polimer-polimer ilgisi Van der Waals etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Aseton, apolar zayıf çözücü, suya katılarak polimerler arasındaki çekici etkileşimin artmasını sağlayarak faz geçisinin gerçekleşmesine neden olur. Geçis ayrıca sıcaklığın değiştirilmesiyle de gözlemlenebilir. Bunun için çözücü karışımının geçis başlangıcı sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta olması gerekir. Jel yüksek sıcaklıkta şişerken düşük sıcaklıkta büzülür [12].

**Hidrofobik Etkileşimler:** Saf suda hacim faz geçisi gösteren jelle çalışabilmek için, daha hidrofobik yan gruplara sahip N-izopropilakrilamid kullanılmıştır. Artan sıcaklıkta yaklaşık olarak 33.2 °C de jelin çökerek geçiş yaptığı gözlemlenmiştir. Jellerin düşük sıcaklıkta şişme, yüksek sıcaklıkta büzülme eğilimi göstermesi ilginçtir. Bu sıcaklığa bağlı değişikliğin nedeni polimer ağı ve su arasındaki hidrofilik etkileşimlerdir. Yüksek sıcaklıkta polimer ağı büzülür ve daha düzenli hale girer [13].

**Hidrojen Bağı:** Hidrojen bağı etkileşimiyle hacim faz geçisini, birbirinden bağımsız iki ağın birbirine karışmasıyla oluşan iç içe geçmiş polimerik ağlar (IPN) üzerinden açıklayabiliriz. Örneğin, bir bileşeni poli(akrilik asit) bir diğer bileşeni poli(akrilamid)

olan ağlar [14]. Okano ve ark. [15], düşük sıcaklıkta su içinde büzülen ve sıcaklık arttıkça hacmi artan jeli bulmuş ve dizayn edip geliştirmişlerdir. 30°C’ de keskin ama devam eden hacim değişikliği görülmektedir. Bu araştırmacılar, ana etkileşimin hidrojen bağı olduğunu söylemişler iki polimer arasındaki mevcut doğal kooperatif etkileşimlerin olduğunu vurgulamışlardır.

**Elektrostatik Etkileşim** : Hem anyonik hem katyonik gruplar içeren polimerlere poliamfolitler denir. Bu polimerler, pozitif veya negatif yüklü olup, kısa mesafelerde birbirlerini iterlerken uzun mesafelerde birbirlerini çekerler. Katayama ve ark. [16], nötr pH’larda büzülen, yüksek ve düşük pH’larda ise şişen jeller elde etmişlerdir. Nötr pH’larda katyonların ve anyonların her ikisi de iyonize olup birbirlerini çekerler ve böylece jel büzülür. Düşük ve yüksek pH’larda ise iyonize olan gruplardan bir tanesi nötralize olurken, diğeri iyonize olur ve böylece jel şişer. Hacim geçişi kademeli ve sürekli dir.

### 2.3. HİDROJELLERİN ŞİŞME DAVRANIŞLARI

Kuru bir jel su absorblamaya başladığında jel matris içine giren su molekülleri, en polar hidrofilik grupları hidrate eder ve bu su primer bağı su olarak adlandırılır. Polar gruplar hidrate oldukça ağ yapı şişer ve su molekülleri ile de etkileşen hidrofobik gruplar açıktaki kalır. Hidrofobik olarak bağı bu su, sekonder bağı su olarak da adlandırılır. Primer ve sekonder bağı su, çoğunlukla toplam bağı su olarak adlandırılır. Polar ve hidrofobik gruplar bağı su molekülleri ile etkileştikten sonra, jel yapı network zincirlerinin sonsuz seyreltikliğe olan ozmotik itici kuvveti yüzünden ilave su absorblar. Bu ilave şişme, elastik ağ yapı geri çekme kuvveti ve yol açan fiziksel veya kovalent çapraz bağlar tarafından engellenir. Böylece hidrojel bir denge şişme değerine ulaşır. Toplam bağı sudan başka absorblanan ilave su, serbest su veya kütle suyu (free water or bulk water) olarak adlandırılır ve network zincirleri arasındaki boşluğu ve/veya boşlukları, makrogözenekler ve daha büyük gözeneklerin merkezi boşluğu doldurduğu varsayılmaktadır. Network şiştikçe, network zincirleri veya çapraz bağlar bozunabilirse jel, jel bileşimine bağı bir hızda bozunmaya ve çözünmeye başlar [17].

Hidrojellerin şişme özellikleri networkün elastikliği  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-CONH_2$ ,  $-SO_3H$  gibi hidrofobik fonksiyonel grupların varlığı, çapraz bağlanma derecesi ve polimerin gözenekliliği ile bağlantılıdır. İlaveten hidrojellerin şişme oranları dahil fiziksel karakteristikleri, çekme ve itme, iyonik etkileşimleri arasındaki denge ve çözücü araçlı etkilere de bağlıdır. Polimer zincirlerinde rijit kristalin yapı ve düşük elastiklik yüzünden, alışılmış hidrojeller çok yavaş bir şekilde şişerler ve karşılık gelen absorpsiyon süresi birkaç saatten günlere varan sürede olmak üzere uzundur. Böylece yavaş şişme bazı uygulamalar için yararlı olmasına rağmen, polimerin hızlı şişmesinin istendiği birçok durum vardır. Bu nedenle çok hızlı su absorblayan ve şişen yeni jenerasyon hidrojeller geliştirilmiştir. Bu polimerlerin hızlı şişmesi yukarıda bahsedilen faktörlerden başka birbiri ile bağlantılı açık hücreli gözeneklerin kapiler ıslanması ile de bağlantılıdır. Bu tür polimerlerin şişme oranı %100'ü aşar. Bu tür polimerlerin sentezi sırasında birbiri ile bağlantılı çok sayıda gözenek tarafından geniş bir içi yüzey oluşturulur; bu nedenle su, kapiler çekim kuvvetleri ile gözenekler içinde hızla absorblanır ve böylece bu polimerler maximum hacimlerine çok hızlı bir şekilde şişerler [18].

#### **2.4. UYARIYA DUYARLI HİDROJELLER**

Uyarıya duyarlı hidrojeller, dış ortamdaki küçük değişikliklere cevap alarak şişen veya büzülen hidrojellerdir. Suyun hidrojinin içine ve dışına difüzyonu yavaş bir proses olduğundan şişme veya büzülme derecesi fazla olabilir iken; bu değişimlerin kinetiği yavaştır. Hızlı cevap elde etmek için jel boyutuna bağlı olmaksızın son derece hızlı şişen veya büzülen süpergözenekli hidrojeller sentez edilmiştir [19]. Uyarıya duyarlı jeller, dış ortam şartlarına, boyutlarına bağlı olarak saatten güne varan mertebelerde cevap verirler. Cevap süresi hidrojel boyutlarını küçülterek kısaltılabilir. Absorblanan suyun difüzyon yolunu minimize etmek için çoğu kez partikül veya çubuk çapı; membran tabakalarının kalınlığı çok küçük değerlere düşürülür. Bu sistemlerin şekil ve boyut bağlılığı, özellikle büyük yapılara ihtiyaç duyulduğunda kullanımlarını kısıtlar.

Hızlı cevap veren hidrojel sistemlerine alternatif bir yaklaşım; tarak tipi polimerleri hazırlamaktır. Hidrofobik pendant gruplara sahip tarak tipi polimerlerin alışılmış

hidrojellerden çok daha hızlı bir şekilde büzüldüğü bilinmektedir. Bununla birlikte, büzülme hızındaki artış, şişme hızındaki artış ile bağlantılı değildir [19].

Polimerlerden üretilen uyarı-cevap polimerleri uyarı türüne göre aşağıdaki şekilde adlandırılabilirler.

- Sıcaklığa duyarlı hidrojeller
- pH'a duyarlı hidrojeller
- Elektrik alanına duyarlı hidrojeller
- Işığa duyarlı hidrojeller
- Manyetik alana duyarlı hidrojeller

#### **2.4.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller**

Sıcaklık jellerin faz davranışını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller ilaç araştırmalarında uyarıya duyarlı polimer sistemlerinin en çok çalışılan sınıfıdır [20]. Sıcaklık değişimi ile hidrofilik ve hidrofobik gruplar arasındaki dengenin değişmesiyle hidrojelleri oluşturan hidrofilik ve hidrofobik grupların su ile etkileşimi sıcaklığa bağlı olarak hacim-faz değişmelerine sebep olmaktadır. Bu hidrojellerin genel özelliği; metil, etil ve propil grupları gibi hidrofobik grupların varlığıdır [21].

Sıcaklıkla şişen hidrojeller akrilamid (AAm), akrilik asit (AA) ve metakrilik asit (MAA) gibi hidrofilik monomerler kullanılarak da elde edilirler. Bunun yanı sıra, sıcaklık artışıyla büzülen hidrojeller N-metilakrilamid (MAm), N,N-dimetilakrilamid (DMAm) gibi monomerler kullanılarak da sentezlenebilir [22].

Sıcaklığa duyarlı hidrojellerde; polimer sistemini oluşturan bileşenlerden en az biri çözücü ortamında (genelde su) sıcaklığa bağlı bir çözünürlüğe sahip olmalıdır. Sudaki şişme derecesinde sıcaklık ile belirgin bir değişiklik gösteren sıcaklığa duyarlı bir hidrojel elde etmek için, bu jeli oluşturan bileşenlerin belli bir sıcaklığın altında veya üstünde çözünmez olmaları gerekir. Bu sıcaklıkta görülen hacim değişimi polimer zincirinin bileşenlerine ve hidrojelin iyonizasyon derecesine bağlı olarak geri dönüşümlüdür. Sıcaklık kritik bir değere ulaştınca polimerde faz değişimi olur ve

polimeri çözen bu en düşük sıcaklığa “Alt Kritik Çözünme Sıcaklığı, AKÇS” (Lower Critical Solution Temperature, LCST) ve en yüksek çözücü sıcaklığına ise “Üst Kritik Çözelti Sıcaklığı, ÜKÇS” (Upper Critical Solution Temperature, UCST) denir [23].

İlaç salımı uygulamalarında kullanılan polimerler AKÇS değerinin altında çözünürler. AKÇS değeri, sıcaklığa duyarlı ve yan zincirlerinde iyonize gruplar olan polimerlerde pH’a da bağlıdır. Ayrıca polimerin hidrofilik/hidrofobik dengesi de AKÇS değerini etkiler [24]. Birçok polimerin suda çözünürlüğü sıcaklık artmasıyla artar. AKÇS gösteren polimerlerin sıcaklık arttıkça suda çözünürlükleri azalır. Bu özelliğe sahip polimerlerden yapılmış hidrojel AKÇS’ nın üstünde sıcaklık artmasıyla büzülürler. Bu tür şişme davranışı negatif sıcaklık-bağımlılığı olarak bilinir. Düşük sıcaklıklarda, polimer zincirinin hidrofilik kısımları arasındaki hidrojen bağı ve su molekülleri suda çözünmeyi iyileştirmeye yardımcı olur. Sıcaklık artışı ile hidrojen bağları zayıflarken hidrofobik kısımlar arasındaki hidrofobik etkileşimler kuvvetlenir. Sonuç, hidrofobik etkileşimlerle polimerler arası zincir ayrışmasından ötürü hidrojellerin büzülmesidir [21].

#### 2.4.2. 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 [25].

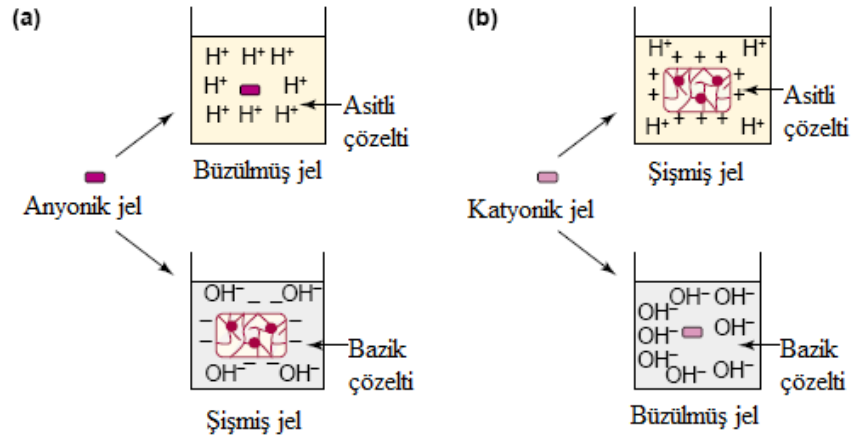
Uyarıya duyarlı polimerlerin bir diğer önemli grubu olan pH’a duyarlı hidrojel, yapılarında karboksilik asit veya birincil amin gibi zayıf asidik veya bazik asılı gruplar, veya sülfonik asit ya da kuaterner amonyum tuzları gibi kuvvetli asit veya bazlar bulundurmaktadırlar. Bu gruplar sayesinde ortamın pH’ındaki bir değişim ile jelin iyonizasyonunun değişmesi sonucu jelin özellikleri değişmektedir [25].

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 [26].

Anyonik polielektrolitler yüksek pH değerlerinde maksimum absorpsiyon yaparken, katyonik polielektrolitler düşük pH değerlerinde maksimum miktarda çözücü absorplarlar [27].

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 [28].



Şekil 2.3: pH'a duyarlı jellerde şişme. (a) anyonik jel, (b) katyonik jel.

En çok çalışılmış pH-duyarlı hidrojeller poli(akrilik asit) (PAA), poli(diethylaminoethylmetakrilat) (PDEAEMA), poli(metakrilik asit) (PMAA) ve poli(dimetilaminoethylmetakrilat) (DMAEMA) içerir. Tablo 2.1 de ise pH'a duyarlı en çok kullanılan poliasitler ve polibazlar verilmiştir [29,30].

Tablo 2.1. pH'a duyarlı bazı poliasitler ve polibazlar

|             |                                              |
|-------------|----------------------------------------------|
| Poliasitler | Poli(akrilik asit) (PAA)                     |
|             | Poli(metakrilik asit) (PMAA)                 |
|             | Poli(2-etilakrilik asit) (PEAA)              |
|             | Poli(2-propil akrilik asit) (PPAA)           |
| Polibazlar  | Poli(dimetil aminoetil metakrilat) (PDMAEMA) |
|             | Poli(dietil aminoetil metakrilat) (PDEAEMA)  |
|             | Poli(vinil pirolidon) (PVP)                  |
|             | Poli(vinil imidazol) (PVI)                   |

Kaipu Zhang ve ark. [31] metakrilik asit (MAA) ve akrilonitril (AN) monomerlerini kullanarak serbest radikal kopolimerizasyon yöntemiyle pH'a duyarlı hidrojel elde etmişlerdir. P(MAA-co-AN) hidrojelinin pH'a duyarlı şişme özelliği göstermesi karboksilik asit gruplarının oluşumu ve dağılmasına bağlanmıştır. Düşük pH değerlerinde tampon çözeltide karboksilik asit grupları iyonize olamazlar ve bu nedenle de jel yapısı iyi şişmez. Yüksek pH değerlerinde bu karboksilik asit grupları iyonlaşır. Bunun sonucu olarak hidrojen bağlarının kırılması ve elektriksel itmeden dolayı yüksek pH değerlerinde jel yapı yüksek şişme değeri gösterir.

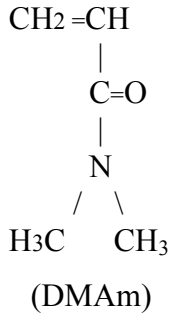
## 2.5. BU ÇALIŞMADA HİDROJELLERİN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN MONOMERLER VE ÖZELLİKLERİ

Tablo 2.2: Hidrojel hazırlamada kullanılan kimyasal maddeler.

| Hidrojellerin Hazırlanmasında Kullanılan Maddeler |                                                                                    |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Monomerler                                        | N,N-(dimetilaminoetil) metakrilat sülfat (DMAEMASA)<br>N,N-dimetilakrilamid (DMAm) |
| Çapraz Bağlayıcı                                  | N,N-metilen bis akrilamid (NMBA)                                                   |
| Başlatıcı                                         | Amonyum persülfat (APS)                                                            |
| Hızlandırıcı                                      | N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED)                                           |

|                       |                                                                                          |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Gözenek Oluşturucular | Sodyum Bikarbonat (NaHCO <sub>3</sub> )<br>Poli(etilenglikol) 2000 (PEG)<br>Sukroz (SUC) |
| Polimerizasyon Ortamı | Destile Su                                                                               |

### 2.5.1. N,N-Dimetilakrilamid

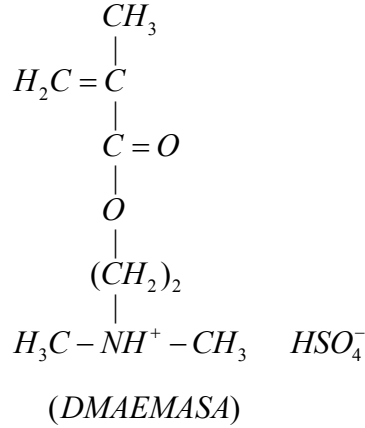


Şekil 2.4: N,N-dimetilakrilamid monomer

N,N-dimetilakrilamid monomeri, oda sıcaklığında sıvı halde olan ve suda çok kolay çözünen bir monomerdır. Molekül ağırlığı 99,13 g/mol, yoğunluğu 0,962 g/ml ve kaynama noktası 81°C'dir. Poli(dimetilakrilamid) (PDMAm) 2 metil grubuna sahiptir, hidrojen bağı oluşturma yeteneği yoktur ve 0-100°C arasında LCST davranışı göstermemektedir [32].

El Ejmi ve Huglin [33], DMAm ve 2-metoksietilakrilat (MOEA)'ın düz zincirli kopolimerlerini hazırlayarak reaktivite oranlarını  $r_{\text{DMAM}}=1.11$  ve  $r_{\text{MOEA}}=0,63$  olarak hesaplamışlardır. PDMAm ve PMOEA homopolimerlerinin Tg değerleri sırasıyla 395K ve 242K olarak ölçmüşlerdir. Bilindiği gibi PDMAm, suda LCST değeri gözlenmeyen bazik , tersiyer amid grubu içeren proton alıcı özellikte bir polimerdir. DMAm-MOEA kopolimerinin LCST değeri kopolimerdeki MOEA içeriğinin molce % 91,1'den %38,6'ya düşmesi ile 9°C'den 80°C'ye arttığı gözlenmiştir.

### 2.5.2. N,N-(dimetilaminoetil) metakrilat sülfat (DMAEMASA)



Şekil 2.5: 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 [34]. DMAEMA'nın tersiyer amino gruplarının kuaternizasyonu, moleküldeki amino ve vinil grupları arasındaki mesafe sebebiyle vinil gruplarının reaktivitesini etkilememektedir [35]. Ayrıca bilindiği gibi, DMAEMA esaslı kuaternize polimerler anti-mantar ve anti-bakteriyel özellik gösterirler [36].

## 2.6. GÖZENEKLİ HİDROJELLER

Uyarıya duyarlı jeller, küçük çevresel değişimlere ani hacim değişimleriyle cevap verirken, geleneksel jeller bu değişimlere çok küçük tepkiler gösterirler. Yani geleneksel jellerin şişme ve büzülme oranları sınırlıdır. İlaç dağıtım sistemlerinde, biyoteknoloji operasyonlarında, tarımsal ürünlerin işlemlerinde, ayırma proseslerinde, sensörlerde, aktivatörlerde vb. uygulamalarda kullanılacak olan hidrojellerin hızlı cevap yeteneğine sahip olması gerekmektedir. Son yıllarda hidrojellerin şişme ve büzülme oranlarını arttırabilmek için pek çok metot geliştirilmiştir. Bunlardan en sık kullanılanı jel üzerinde çeşitli yöntemlerle gözenek oluşturulmasıdır [37,38]. Kuru hidrojelde oluşturulan bu gözenekler kapiler kanalların açılmasına yol açar. Açık kanallara sahip kuru hidrojel yapısı sulu ortama koyulduğunda, kapiler etki ile su bu açık kanallardan ilerler ve bu da hidrojelin daha hızlı şişmesine olanak sağlar [3].

Gözenekli hidrojel, henüz yeni olan, aktif bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Günümüzde, doku mühendisliğini kapsayan araştırma eğilimleri, gözenekli hidrojel, gündeme getirmiştir [39,40]. Tablo 2.3’de bu hidrojellerin ve süpergözenekli bir hidrojin standart gözenek çap aralığı verilmektedir.

Tablo 2.3: Gözenekli hidrojellerin gözenek çap aralıkları

| Hidrojel        | Gözenek Boyutu |
|-----------------|----------------|
| Mikro Gözenekli | 10-100 nm      |
| Mezo Gözenekli  | 100-1000 nm    |
| Makro Gözenekli | 1-10 $\mu$ m   |
| Süper Gözenekli | 10-100 $\mu$ m |

### 2.6.1. Gözenekli Hidrojellerin Sentez Metotları

Gözenek oluşturmak için kullanılan belli başlı teknikler şunlardır:

**Gözenek tekniği:** Gözenek tekniğinde, gözenekli hidrojel, sukroz, polietilenglikol veya sodyum klorür gibi suda çözünebilen gözenek oluşturucular varlığında hazırlanır. Bu şekilde elde edilen hidrojel daha sonra suyla yıkanmak suretiyle gözenekli yapı oluşur. Gözenek tekniği ile elde edilen hidrojellerin gözenek boyutları kullanılan gözenek oluşturucunun boyutuna bağlıdır [3].

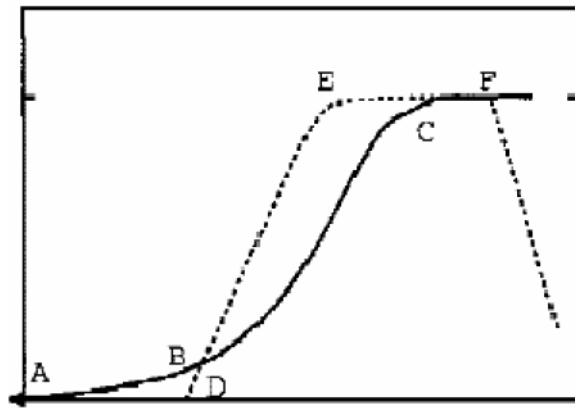
**Dondurma - eritme tekniği:** Polimer ağı donmuş halde oluşuyorsa suyun kendisi gözenek oluşturucu olarak kullanılabilir. Monomerler sulu kristaller etrafında donmuş durumda polimerleştirilebilir. Su, elde edilen makro gözenekli hidrojin eritilmesiyle ortamdan uzaklaştırılır [41].

**Dondurarak kurutma tekniği:** Polimer ağı sulu çözelti içerisinde oluşturulduğu zaman buz kristalleri gözenek oluşturucu gibi davranır. Tüm sistem bu buz kristallerinin süblimleşerek gözenekli matrisi terk etmesini sağlamak amacı ile dondurularak kurutulabilir. Dondurarak kurutma tekniği sodyum aljinat gibi suda çözünebilen polimerlerden gözenekli hidrojel hazırlamak için kullanılır. Bu yöntemle gözenekli

hidrojel hazırlarken diğer gözenek oluşturuıcı olarak tuzun kullanılması yöntemin etkinliğini artırır [41].

**Faz ayrımı metodu:** Çözelti polimerleşmesinde, monomerler hem monomerler hem de polimerler için iyi olan bir çözücü içinde karıştırılır. Eğer çözücü, oluşan polimer için uygun değilse ağ oluşumu sırasında faz ayrımı gerçekleşir. Bunun sonucunda heterojen yapıda gözenekli hidrojel oluşur [12,14]. Faz ayrımı metodunun çok fazla kullanılmamasının sebebi, çok limitli sayıda gözenekli hidrojellerin ( HEMA ve NIPAM gibi) hazırlanabilmesi ve oluşan gözenekli yapının çok zor kontrol edilmesidir [3].

**Köpük metodu:** Gözenekli hidrojel hazırlamanın alternatif bir yolu da; vinil monomerlerinin çapraz bağlanma reaksiyonu sırasında, gaz baloncuklarının oluşturulması ve bunların yapı içerisinde hapsedilmesidir. Bu yöntem, gaz köpükleştirme tekniği olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemle, gözenek boyutu birkaç yüz mikrometre olan hidrojeller hazırlanabilmektedir. Bu sayede; hidrojel boyutu ne olursa olsun hidrojelin herhangi bir bölgesi suyla temas ettiği anda, çok kısa bir süre içerisinde hidrojel orijinal boyutunun çok üst mertebelerine ulaşır. Bu yöntemde en yaygın olarak sodyum bikarbonat gözenek oluşturuıcı olarak kullanılmaktadır [3].



Şekil 2.6: Jel ve köpük oluşumunun göreceli kinetiği

Köpük metodu ile gözenek oluşturulurken, köpük oluşma zamanı ve polimerizasyon prosesleri çok önemlidir. Şekil 2.6'da süpergözenekli hidrojel hazırlamadaki jel ve

köpük oluşumunun göreceli kinetiği verilmiştir. APS/TEMED ikilisi başlatıcı olarak kullanıldığı zaman polimerizasyon hızı pH bağımlı olur. Başlatıcı için uygun pH 7-8 civarındadır. Bu pH altında, başlatıcı ilavesinden sonra polimerizasyon hızla gerçekleşir ve jelleşme genelde 1-2 dakika içerisinde başlar. Eğer köpükleme çok erken başlarsa veya polimerizasyon çok yavaş ilerlerse köpük yükselir ve jelleşmeden önce çöker. Sonuç zayıf gözenekli veya gözeneksiz hidrojel oluşumu olur. Eğer köpükleşme çok geç başlarsa, çözelti gaz baloncuklarını dağıtabilecek kadar viskoz olur. Bu da gözenek oluşumuna neden olur fakat homojen olmayan hidrojel oluşturur. Homojen süpergözenekli hidrojel elde etmek için köpükleme ajan ilavesinin zamanı ve jelleşme kademesi çok dikkatli kontrol edilmelidir. Polimerizasyonun başlangıcında (A noktası)  $\text{NaHCO}_3$  dışındaki bütün hammaddeler karıştırılmıştır. Asit varlığı pH'ı asidik seviyeye indirmiştir (pH 5-6). APS'den TEMED katalize serbest radikal oluşumu engellenmiştir çünkü TEMED bu pH altında protonlanmıştır. Bu da çok yavaş polimerizasyona neden olmuştur (A-B). D noktasında  $\text{NaHCO}_3$  monomer çözeltisine ilave edilmiştir ve asitle reaksiyonu sonucunda köpükleme prosesi başlamıştır (D-E) bu arada çözeltinin pH'ını 7-8'e yükseltmiştir çünkü yeterli miktarda  $\text{NaHCO}_3$  kullanılmıştır. Bu pH'da, TEMED (kendi serbest-basit formunda) APS'den serbest radikal oluşumunu katalizleyebilmiş ve hızlanmış polimerizasyonu başlatabilmiştir. Sonuç olarak polimerizasyon hızla ilerlemiş (B-C) ve çözelti C noktasında jelleşmiştir. Bu da gaz baloncuklarının ve gaz kanallarının polimer matrisi içinde hapsolmasına neden olmuştur. Burda  $\text{NaHCO}_3$  polimerizasyon için tetikleyici gibi davranmış ve köpükleme ve polimerizasyon paralel olarak devam edebilmiştir. Bu nedenle hiçbir özel zaman kontrolüne gerek kalmamıştır. Köpük, uygun köpük stabilizatörü varlığında maksimum yüksekliğinde (E-F) kalmıştır. F noktasından sonra jelleşme olmasaydı köpük çökebilirdi. Akrilat monomerleri APS/TEMED redox ikilisi ile nispeten hızlı polimerize ( $\text{NaHCO}_3$  ilavesinden sonra birkaç dakika içinde) olmuşlar ve köpük jelleşme başlayana kadar stabil kalmıştır [3].

## 2.7. SÜPERGÖZENEKLİ HİDROJELLER

Hidrofilik polimerlerin zayıf çapraz bağlanmasıyla süperabsorban polimer hidrojelleri oluşur. Makro gözenekli hidrojeller ve hidrojel köpükler boyutları sadece birkaç mikrometre olan gözenekler içerirken, süpergözenekli hidrojeller çok daha büyük boyutlarda gözenekler içerir. Ayrıca süpergözenekli hidrojellerin gözenek boyutları ve

köpük hacimleri kullanılan köpürtücü madde ve yüzey aktif madde miktarları değiştirilerek kolaylıkla kontrol altına alınabilir. Makro gözenekli yapılarda ise gözenek boyutu kontrol edilemez [42].

Süperabsorban polimerler kendi ağırlıklarından yüzlerce kat fazla miktardaki sulu çözeltiyi absorplama özelliğine sahiptirler. Süpergözenekli hidrojel, çok büyük gözenek boyutları, yüksek gözenek hacimleri ve geniş spesifik yüzey alanlarıyla karakterize edilirler. Fiziksel ve kimyasal tepkilere karşı ani hacim değişimi gösterirler. Fiziksel uyarılar; sıcaklık, manyetik alan, elektrik alan, çözücü bileşimi, ışık, basınç ve sesi kapsarken kimyasal veya biyokimyasal uyarılar; pH, iyonlar ve bazı molekülleri (glikoz, üre vs.) içermektedir [42].

### 2.7.1. Süpergözenekli Hidrojellerin Temel Özellikleri

Hidrojel kuru haldeyken genellikle saydamdırlar ve su içinde şişmeleri uzun zaman alır. Yavaş şişme, yoğun polimer zincirlerinin içerisine suyun yavaş bir biçimde difüzyonundan kaynaklanır. Bazı uygulamalarda yavaş şişme özelliğine sahip hidrojel kullanımı avantajlıyken, kuru hidrojel çok hızlı bir biçimde şişmelerinin istendiği uygulamalar da mevcuttur. Bu tür uygulamalarda şişme, saatler yerine dakikalar içerisinde gerçekleşir. Hidrojel mikron boyutunda çok küçük parçacıklar olarak hazırlanması ile difüzyon yolu çok kısalmakta ve şişme dakikalar içerisinde tamamlanmaktadır. Ancak; bazı uygulamalarda kullanılmak üzere, boyutuna ve biçimine bağlı olmaksızın, çok kısa sürede şişebilen kuru hidrojel hazırlamak için yeni yaklaşımlara ihtiyaç duyulmuştur.

Camsı haldeki kuru hidrojel içerisine suyun difüzyonunu hızlandırmak için en iyi yol; hidrojel yapısı boyunca kapiler kanalları oluşturacak birbirine bağlı gözenekler meydana getirmektir. Böylece; camsı tabaka boyunca gerçekleşen suyun difüzyonu yerine, kapiler etkiyle açık kanallar boyunca suyun akışı sağlanır. Bu şekildeki bir yapının hazırlanmasının en basit yolu ise; gaz köpükleştirme tekniğidir [4].

**Uyarıya cevap:** Pek çok uygulama için çevresel değişikliklere karşı ticari sulu jeller (hidrojel), çok yavaş bir biçimde yanıt (şişme veya büzülme şeklinde)

vermektedirler. Süpergözenekli hidrojel teknolojisi; büyüklükleri ne olursa olsun, bir dakika gibi kısa bir sürede çevresel değişikliklere karşı boyutlarını değiştirebilen hidrojel sistemlerin hazırlanmasına izin vermektedir. Süpergözenekli hidrojeller herhangi bir kalıpta sentezlenebilir ve böylece istenilen şekle sahip üç boyutlu yapı kolaylıkla hazırlanabilir. Şekil 2.7’de, gaz köpükleştirme tekniği ile hazırlanmış dinozor şeklindeki bir süpergözenekli hidrojin, 30 saniyeden daha kısa sürede şişmesini tamamladığı görülmektedir [43].

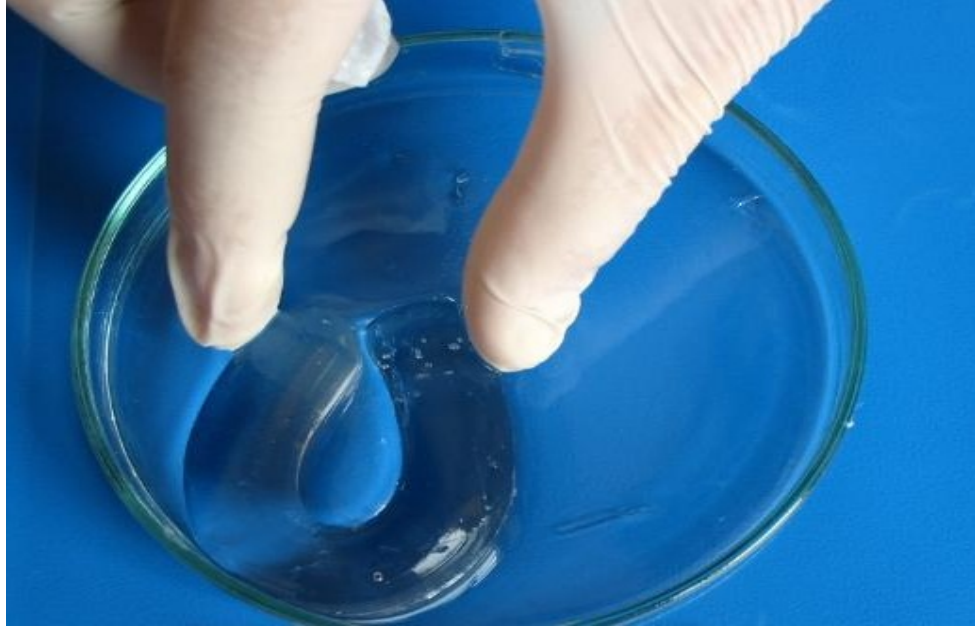


Şekil 2.7: SPH’in su içinde tamamen sismesi (~ 30 saniye)

**Yüksek şişme oranı:** Süpergözenekli hidrojeller sadece hızlı değil, aynı zamanda çok büyük boyutlara şişmektedirler. Şişme oranı (şişmiş hidrojel ağırlığı/kuru hidrojel ağırlığı) birkaç yüz kadar büyük olabilir. Tamamen şişmiş bir hidrojin mekanik dayanımını iyileştirmek için şişme oranı, çapraz bağlanma yoğunluğunun arttırılmasıyla 100’den daha küçük değerlere düşürülebilir. Arttırılmış mekanik özellik, süpergözenekli hidrojel kompozitlerin ve/veya elastik süpergözenekli hidrojellerin hazırlanmasıyla da elde edilebilir [43].

**Elastiklik:** Süpergözenekli hidrojeller büyüklükleri ne olursa olsun bir dakikadan daha kısa sürede su içerisinde şişerler. şişmiş süpergözenekli bir hidrojin ağırlığının %90’ından fazlası su olduğundan SPH’ler mekanik yönden zayıftırlar. Ayrıca; süpergözenekli bir hidrojel şişmiş formda, katı ağırlık bazında toplam ağırlığın yalnızca %1’ini oluşturmaya rağmen, şişme prosesi boyunca anlamlı bir genleşme kuvveti oluşturur. Ayrıca, yüksek elastiklik özelliği süpergözenekli hidrojelleri, mekanik

yönden daha dirençli materyallere dönüştürmektedir. Elastik SPH'ler, oral kontrollü salım formülasyonlarından doku mühendisliği uygulamalarına kadar çeşitli uygulama alanları için idealdir [43].



Şekil 2.8: Elastik özellikteki süpergözenekli hidrojel (bu çalışma)

**Sol-jel faz geçiş özelliği:** Sol-jel faz geçiş sistemlerinin; eczacılık, biyomedikal gibi pek çok alanda uygulaması bulunmaktadır. Akina Inc., yaygın olarak bulunan selüloz esaslı yeni sıcaklığa duyarlı polimerler geliştirmiştir. Bu sıcaklığa duyarlı faz-geçisli hidrojeller, uyarıya duyarlı ilaç salım sistemlerinden ticari ürünlere kadar geniş bir alanda yüksek derecede ilgi çekici materyallerdir [43].

**Uyarıya duyarlılık:** Pek çok sistemde olduğu gibi SPH'lerin de çevredeki değişimlere (pH, sıcaklık, iyonik kuvvet, manyetik alan gibi) karşı duyarlı formları hazırlanabilmektedir. Örneğin; pH-duyarlı ve hızlı sisebilen poli(akrilamid-ko-akrilik asit), poli(AAm-ko-AA), SPH'ler sentezlenmiştir. Bu polimerler, yapısındaki karboksil gruplarının varlığına bağlı olarak çevresel pH değişimlerine karşı şişerek ya da büzülerek cevap verirler. pH=1.2 ortamında şiştikten sonra pH=7.5 ortamına transfer edilen poli(AAm-ko-AA) SPH'lerin, benzer boyutlardaki gözeneksiz hidrojellere göre, yüksek mertebelerde daha hızlı şiştikleri belirlenmiştir. Takibinde, şişen bu SPH'lerin pH=7.5 ortamından pH=1.2 ortamına alındıklarında yaklaşık bir dakika içinde

büzüldükleri gözlenmiştir. Çeşitli pH değerlerine sahip tampon çözeltilerde şişen SPH'lerin gözenek çapları, CryoSEM çalışmalarıyla tespit edilmiş ve pH 2'den 4'e arttığında gözenek çapının yaklaşık olarak aynı kaldığı, ancak pH 4'ten 7.4'e yükseldiğinde gözenek çapının önemli derecede arttığı belirlenmiştir. Akrilik asitin  $pK_a$ 'sı yaklaşık 4.5 olduğundan bu beklenen bir durumdur. Poli(N-izopropilakrilamid-ko-akrilamid) SPH'ler ise, sıcaklığa duyarlı ve hızlı şişme karakteristiklerine sahip polimerlerdir. Bu SPH'ler, 10<sup>0</sup>C ve 45<sup>0</sup>C'daki tampon çözeltileri arasında dönüşümlü olarak yer değiştirdiklerinde, hızlı şişme ve büzülme kinetiği göstermişlerdir. Bu tip hidrojel, diğer çeşit hidrojellerden farklı olarak, çevredeki değişimlere karşı hızlı biçimde yanıt vermektedirler [44].

### 2.7.2. Süpergözenekli Hidrojellerin Sentezini Etkileyen Faktörler

Süpergözenekli hidrojel ve geleneksel hidrojel hazırlanma metotlarındaki temel farklılıklar, monomer çözeltilerine köpükleştirici ajanların ve köpük stabilizatörlerinin eklenmesidir. Köpük stabilizatörleri, üretilen gaz baloncuklarını stabilize ederek polimerizasyon boyunca birbirine bağlı gözeneklerin oluşmasını sağlayan yüzey aktif maddelerdir. SPH'lerin gözenek çapları, çoğunlukla gaz köpükleşme miktarıyla tespit edilir. Homojen süpergözenekli hidrojel hazırlanması amacıyla, köpükleşme ile polimerizasyon prosesleri eş zamanlı olarak gerçekleşmelidir [44].

Süpergözenekli bir hidrojel yüzeyindeki gözeneklerin oluşumu, polimerizasyon kabının yüzeyinden etkilenmektedir. Polimerizasyon kapları, değişen polarite ve iyonik bileşime sahip çeşitli silan molekülleriyle modifiye edildiğinde hidrofilik yüzeyler gözeneksiz yüzeyler oluştururken, hidrofobik yüzeyler gözenekli yüzey yapıları oluşturur. Gaz baloncukları, polimerizasyon kabının hidrofilik yüzeyinde kapanma eğilimi göstermektedir. Ancak, açıkça gözlenen yüzey morfoloji farklılıklarına rağmen, çeşitli polimerizasyon kaplarında üretilen süpergözenekli hidrojelde büyük bir farklılık kaydedilmemiştir. Bu durum, gaz oluşumu eksenini boyunca birbirine bağlı gözeneklerin oluşumuyla açıklanabilir [45].

Gözenek boyutu dağılımı etkileyen en etkin parametreler, monomer ve başlatıcı konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve özellikle gözenek oluşturucunun tipidir. Çözücü etkileri çoğu araştırmacı tarafından incelenmiş fakat çoğu kez birbirinin zıddı yorumlar yapmışlardır. Bazı çalışmalarda gözenek oluşturucunun mol ağırlığının etkisi incelenmiştir. Fakat daha yaygın olarak çözünürlüğü veya bir polimeri şişirme yeteneğinin gözenek oluşumunda ana rolü oynadığı göz önüne alınmaktadır [46].

Süpergözenekli hidrojellerin özelliklerine kurutma prosesi de katkıda bulunur. Kurutma boyunca kapalı ya da parçalanmış gözenek yapısı oluşmadığı zaman şişme kinetiği ve şişme oranı korunmaktadır. Organik çözücüyle kurutma ve dondurarak kurutma gibi metotlar, direkt hava ile kurutma yönteminden daha iyi sonuçlar vermektedir. Sonuçta, küçük boyutlarda süpergözenekli hidrojeller hazırlanmak istendiğinde dahi, uygun koşullar altında homojen ve birbirine bağlı gözenek yapısı elde edilebilir [18].

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 içerisinde 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. 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 [47].

Zhang ve ark. [48], 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.

Monomer karışımının bileşimindeki değişimler sadece gözenek boyutunda değişikliklere neden olur. Polimerizasyon karışımında gözenek oluşturuıcı miktarındaki artış gözenek hacmini de artırır. Bununla birlikte bu artış, polimerin mekanik özelliklerine (rijitliğine) zarar verir. Bu yüzden, sabit kimyasal bileşimdeki, sadece gözenek boyutu dağılımı değişen gözenekli malzemelerin hazırlanmasında sadece gözenek oluşturuıcunun tipi ve reaksiyon hızı çok yararlı araçlardır [49].

Gözenekli yapıların hazırlanmasında üç tip gözenek oluşturuıcı karışımı kullanılabilir: polimer zincirlerini solvate eden çözücüler; non-solventler ve lineer (düz zincirli) polimerler. Sıvı monomerlerin polimerize edildiği çoğu tipik polimerizasyonların aksine, hem AAm hem de NMBA kristalindir. Bu, polimerizasyonun yavaş olduğu sıcaklıkta her iki monomeri istenilen miktarda çözebilen polar çözücülerin porogen (gözenek oluşturuıcı) olarak kullanımını sınırlar. AAm birçok çözücüde iyi çözünürken; NMBA'nın polar çözücülerdeki çözünürlüğü düşüktür. Örneğin NMBA'nın sudaki çözünürlüğü sadece %0.8'dir. Çeşitli çözücüler arasında 50°C'de NMBA için en iyi çözücü DMSO'dur. Bununla birlikte AAm-NMBA (7:3) karışımının bu çözücüdeki polimerizasyonu, çapı 100 nm'den daha az, küçük gözenekli bir monolith verir. Bu nedenle, DMSO'nun polimerin erken faz ayrılmasına uğramasını sağlayan çözücülerle karışımları test edilmiştir. Uzun alkil zincirli bileşikler; polimerizasyon reaksiyonlarında gözenekli malzemelerin oluşumuna yol açan faz ayrılmasını hızlandırma özelliklerinden dolayı yardımcı gözenek oluşturuıcı (coporogen) olarak özellikle önemlidirler. Polimerizasyon karışımında kısa zincirli alkoller kullanıldığında, çok sayıda clustered (demet/küme halindeki) mikroglobüllerin oluşumunun sonucu olarak, gözenek boyutu küçük kalır. Bununla birlikte istenilen mikrometre aralığındaki monolitler, 6-8 C atomlu yüksek alifatik alkol içeren karışımlardan kolayca elde edilmektedir. Bu yüksek alkoller ayrı kümelerle ayrılmış büyük mikroglobüllerin oluşumunu uygun kılan termodinamik

şartları sağlarlar. Alkolün alkil grubunun uzunluğu (C sayısı) daha fazla arttığında, gözenek boyutu tekrar azalır ve daha büyük, daha yoğun düzenlenmiş karnıbahar gibi kümeler oluşur. Alkolün alkil zincirinin uzunluğunun poröz özellikler üzerindeki etkisi, yüksek alkol içeren sistemlerde hem monomerlerin hem de polimerin çözünürlüğündeki eşanlı azalma ile açıklanabilir. Methanol veya etanol gibi alkoller kullanıldığında, polimer zincirleri faz ayrılmasından önce karışımında daha uzun süre çözünmüş halde kalır. Ayrılmış çekirdeklerin içindeki polarite, çevreleyen çözeltinin polaritesinden çok farklı olmadığından, monomerler çekirdekler üzerinde seçimli/tercihli adsorblanmaya zorlanmaz ve polimerizasyon bireysel kalan çekirdeklerin oluşumu ile ilerler. Sonuç olarak çok sayıda bireysel çekirdek kalan monomerler için yarışır. Bu da çok sayıda mikroglobül oluşumuna yol açar. Bu mikroglobüller, agregasyon yaparak makroporöz yapıyı oluşturur. Aksine, polimerin olduğu yüksek alkol içeren sistemde çözünürlüğünün azalması polimerizasyonun erken kademesinde faz ayrılmasına (çekirdeklenme) yol açar. Alkil zinciri ne kadar uzun olursa, polimere kıyasla porojenin polaritesindeki fark daha fazla olur ve faz ayrılması daha erken olur. DMSO ile şişmiş, ayrılmış çekirdekler monomerleri, daha az polar alkol içeren çevreleyen sıvı polimerizasyon karışımından ekstrakte eder. Çünkü monomerler çekirdekler içerisinde daha polar ortamı (çevreyi) tercih ederler. Genişlemiş çekirdekler, yeni çökmüş zincirleri çeker ve boyutları daha da artar. Sonuç olarak hem büyük mikroglobüller hem de büyük gözenekler oluşur. Gözenek oluşturucu alkolün alkil grubu uzunluğunun daha ileri artışı, oluşan çok sayıda küçük çekirdeğin daha erken faz ayrılmasına yol açar. Bu çekirdekler tamamen birleşmeden/kaynaşmadan agregate olurlar. Karnıbahar gibi iç morfolojisi oluşumu alkolün sistemde toplam molar konsantrasyonundaki azalma ve daha yüksek alkol kullanımından kaynaklanan vizkozitedeki artış ile bağlantılı olabilir. Polimerizasyon sırasında faz ayrılmasını indükleyen termodinamik şartlar, monomer ve porojen içeren polimer karışımlarının bileşimine bağlıdır. En azından iki porojen ile çözücü içeren karışım istenilen gözenek boyutuna sahip poröz polimerler verdiğinden ko-porojen miktarı ve tipi, poröz özellikleri etkiler [49].

**Polimerik Gözenek Oluşturucuların Etkisi:** Polimerik gözenek oluşturucuların kullanımı, spesifik uygulamalar için makroporöz malzemelerin dizaynında gözeneklilik özellikleri üzerinde daha hassas kontrol imkanı sağlar. Örneğin PEG gibi sentetik polimerlerin ilavesi hafif çapraz bağlı PAAm jellerinde çok büyük gözenek oluşumuna

yol açan lateral (yanlanma) zincir agregasyonuna neden olur. Düşük molekül ağırlıklı PEG kullanımı, 100 nm'den daha büyük gözenekli monolith'ler oluşturmaz. 460 nm çaplı en büyük gözenekler PEG 8000 ile elde edilmiştir. Daha yüksek molekül ağırlıklı PEG'ler ise sadece daha küçük gözenekli monolith oluşumunu sağlamıştır. Bunun aksine küçük molekül ağırlıklı PEG 725, 1200 nm'den daha büyük gözenekli monolith oluşumunu sağlamıştır [49].

**Çapraz Bağlayıcı Monomer Miktarının Etkisi:** Sulu ortamda fazla şişmeyen rijit, hidrofilik monolith'ler elde etmek için çapraz bağlanma derecesi yüksek olmalıdır. Bununla birlikte, çapraz bağlayıcı miktarındaki artış daha büyük yüzey alanlı ve daha küçük gözenek boyutlu gözenekli malzeme oluşumuna yol açar. Bu durum, özellikle, klasik sulu süspansiyonlarda polimerize edilen monomerler için gözlenmektedir [49].

### **2.7.3. Süperabsorban Polimer (SAP) ve Süpergözenekli Hidrojel (SPH)'lerin Karşılaştırılması**

SAP'ler, SPH gibi çok kısa bir zaman aralığında yüksek miktarda suyu absorplama yeteneğine sahip, yapısal olarak çapraz bağlı hidrofilik polimerlerdir. Orijinal hacimlerinin 10-1000 katı kadar su absorblayabilirler. Hazırlanma boyunca kullanılan materyallere ve üretim prosesine bağlı olarak, SAP'lerin şişme oranı dakikalarla saatler arasında değişmektedir. Hızlı şişme SAP örneklerin küçük boyutta olmalarına dayanmaktadır. Diğer yandan SPH'lerin şişme kinetiği son ürünün boyutu göz ardı edilmeksizin daima hızlıdır. Gözenekli hidrojel, dondurarak-kurutma (freeze-drying), gözeneklendirme (porogenation), mikroemülsiyon oluşumu ve faz ayrımı gibi teknikler kullanılarak hazırlanabilirler. Ayrıca, SAP ve SPH'ler, bikarbonat bileşiklerinin asidik ortamda çözülmesi ilkesine dayanan gaz köpükleştirme tekniği ile de hazırlanırlar [4].

SAP ve SPH'lerin her ikisi de gözenekli yapıya sahip olmalarına rağmen, Tablo 2.4'de karşılaştırmalı olarak gösterildiği gibi aralarında farklılıklar söz konusudur. SPH'ler kuru durumdaki boyutlarına rağmen su ile temas ettikleri anda hızla şişerler. SAP partiküllerin ilk ıslanması SPH hidrojelere göre daha yavaştır ve hızlı şişme SAP partikülün küçük boyutta olmasına bağlıdır. Eğer SAP'lar büyük boyutta oluşturulursa, şişme küçük parçacıklarda olduğu gibi hızlı olmayacaktır [4].

Tablo 2.4: Süperabsorban polimerler (SAP) ve Süpergözenekli hidrojenlerin (SPH) genel özellikleri.

|                                  | SAP                                                                               | SPH                                                                                                                 |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Çoğunlukla kullanılan monomerler | Akrilamid, akrilik asit, akrilik asidin sodyum ve potastum akrilat içeren tuzları | Akrilamid, akrilik asit, 2-hidroksi etil metakrilat sodyum ve sülfopropil akrilatları içeren akrilik asit esterleri |
| Sentez metodu                    | Kütle, çözelti, invers süspansiyon polimerizasyonu                                | Genellikle çözelti polimerizasyonu                                                                                  |
| Başlatıcı sistem                 | Termal, redoks                                                                    | Genelde redoks                                                                                                      |
| Gözenek yapısı                   | Yarı açık hücrelere rastgele kapalı                                               | Birbirine bağlı açık kanallar                                                                                       |
| Son ürün                         | Partikül                                                                          | Partikül, tabaka, film<br>Silindir içerikli her şekil                                                               |
| Suyu absorblama mekanizması      | Difüzyon (yüksek)<br>kapiler (düşük)                                              | Difüzyon (düşük)<br>kapiler (yüksek)                                                                                |
| Boyuta bağlı şişme               | Boyuta bağlı                                                                      | Boyuta bağlı değil                                                                                                  |
| Absorbe olan suyun tipi          | Çoğunlukla bağlı                                                                  | Çoğunlukla serbest                                                                                                  |
| Serbest şişme kapasitesi         | Çok yüksek                                                                        | Çok yüksek                                                                                                          |
| Basınç altında tutulan su        | Yüksek                                                                            | Düşük                                                                                                               |
| Uygulamaları                     | Yüksek şişme gerektiren ortamlarda                                                | Boyuta bağlı hızlı ve yüksek şişme gerektiren ortamlarda                                                            |
| Etkileştiği ortam                | Su, tuz, kan, üre                                                                 | Gastrik sıvı, bağırsak sıvısı                                                                                       |

#### 2.7.4. Yeni Nesil Süpergözenekli Hidrojeller

Süpergözenekli hidrojellerin çok büyük boyutlarda dahi suyu çok hızlı absorblayabilen doğaları SPH'leri, gastrointestinal (GI, mide-bağırsak) sistemlerdeki gelişmelerde kullanışlı yapmaktadır. Ancak, belirli uygulamalar için yüksek mekanik dayanıma sahip materyallere ihtiyaç duyulduğunda, SPH'ler tamamen şişmiş durumda mekanik yönden çok zayıf olmalarından dolayı bu gereksinimi karşılayamamaktadırlar. SPH'ler farklı özelliklere sahip 3 nesile ayrılırlar. Bunlardan birinci nesil (geleneksel) SPH'ler; hızlı şişme, yüksek şişme oranı ve zayıf mekanik özellikleriyle karakterize edilirler. İkinci nesil SPH'ler olan SPH kompozitler (SPHC); hızlı şişme, orta derecede şişme oranı ve gelişmiş mekanik özellikleriyle değerlendirilirler. Üçüncü nesil SPH hibridler (SPHH) ise; sahip oldukları elastik özellikleriyle pek çok eczacılık ve biyomedikal uygulamalarda olduğu gibi GI cihazların geliştirilmesinde de oldukça kullanışlı olabilirler [4].

##### 2.7.4.1. Birinci Nesil SPH'ler: Geleneksel SPH'ler

Geleneksel SPH'lerin sentezi için en yaygın kullanılan monomerler, yüksek derecede hidrofilik olan akrilamid, akrilik asit ve sülfopropil akrilat tuzlarıdır. Kuru SPH'ler sert ve kırılındırırlar, fakat polimerlerin hidrofilik doğaları sayesinde, bu sert yapılar yumuşak ve esnek yapılara dönüşürler.

Geleneksel SPH'ler, bükme ve çekme streslerine karşı kırılındırırlar. Çok küçük basınçlar altında bile yapıları kolaylıkla parçalanır. Birinci nesil SPH'lerin zayıf mekanik özellikleri, ikinci nesil SPH'lerin geliştirilmesine neden olmuştur [4].

##### 2.7.4.2. İkinci Nesil SPH'ler: SPH Kompozitler

SPH kompozitleri hazırlamak için kompozit ajanlar kullanılır. Bu ajanlar, sentez sonucu oluşan polimer zincirleri arasında fiziksel çapraz bağlı bölgeler olarak rol oynamaktadırlar. Kompozit bir ajan, çapraz bağlı ve su emici hidrofilik bir polimerdir ve suyu absorblayabilen bu yapısı ile monomer çözeltisini, çapraz bağlayıcı ajanı, başlatıcıyı ve sentez sonucu reaksiyona girmeden kalan bileşenleri absorblayabilir. SPH kompozit materyallerde kompozit ajan varlığı, geleneksel SPH'lere göre SPH kompozitlere gelişmiş mekanik özellikler sağlamaktadır, ancak SPH kompozitler hala

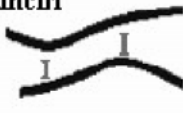
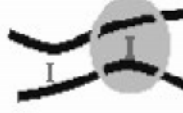
kırılgandır ve belirli stres altında parçalanırlar . Son yıllarda, ikinci nesil SPH'ler olan SPH kompozit materyaller, oral yolla alınan bağırsağa yönelik ilaç salım uygulamaları için ilgi çekici bir araştırma alanı oluşturmaktadır [4].

#### 2.7.4.3. Üçüncü Nesil SPH'ler: SPH Hibridler

Çok yüksek mekanik ya da elastik özelliklere sahip SPH'leri sentezlemek için, SPH hibridleri temel alan üçüncü nesil SPH'ler geliştirilmiştir. SPH kompozitlerden farklı olarak SPH hibridler, SPH oluşumu sırasında çapraz bağlanabilen hibrid bir ajanın eklenmesiyle hazırlanırlar. Bu hibrid ajan, kimyasal veya fiziksel çapraz bağlanma süresince ikinci bir çapraz bağlı yapıyı oluşturabilen suda çözünen ya da suda dağılan bir polimerdir. İkinci ağ yapı olduğu zaman tüm sistem, iç içe geçmiş polimerik ağ yapıları (IPN) benzer bir yapı oluşturur. Bu çeşit bir mekanizma, iç içe geçmiş ağ yapı oluşumuna benzer bir durum sergilemektedir.

Sodyum aljinat, pektin, kitosan gibi sentetik hidrofilik polimerler, hibrid ajanlara verilebilecek örneklerdendir. Sodyum aljinat varlığında akrilamid bazlı SPH sentezinin ardından aljinat zincirlerinin kalsiyum iyonlarıyla çapraz bağlanması sonucu SPH hibrid bir yapı elde edilir [4].

Suda şişmiş SPH hibrid yapılar; gerilme, sıkıştırma, bükme ve çevirme gibi çeşitli streslere karşı direnç gösterebilmektedirler. Yeni nesil SPH'lerin genel yapıları, şişme ve mekanik özellikleri Sekil 2.8'da verilmektedir [4].

|               | Polimer yapısı                                                                                                                | Şişme özellikleri                                                                  | Mekanik özellikleri                                                                 |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Birinci nesil | <b>Polimer zinciri</b><br><b>Çapraz bağ</b>  |  |  |
| İkinci nesil  | <b>Kompozit Yapı</b>                         |  |  |
| Üçüncü nesil  | <b>IPN (hybrid) Yapı</b>                     |  |  |

Sekil 2.9: Farklı süpergözenekli hidrojellerin yapısal, şişme ve mekanik özellikleri.

## 2.8. HİDROJELLERİN KULLANIM ALANLARI

Bazı hidrojeller; iyonik şiddet, elektromagnetik ışıma, pH ve sıcaklık gibi dış çevre koşullarındaki değişimlere hacimlerini yüzlerce kat artıp azaltarak kontrollü bir şekilde cevap verebilmeleri sayesinde ilaç, biyomedikal, farmasötik, teknoloji ve tarımsal alanda geniş kullanım alanları bulmuştur [50,51,17].

Son yıllarda hidrojellerin, güç üretiminde kullanılması fikri üzerinde de ısrarla durulmaktadır. Hidrojellerin bulunduğu ortamın pH'ı değiştirilerek genleşme veya büzüşme olayı sağlanmış ve böylelikle ilk “kemo mekanik sistem” geliştirilmiştir ve bu sistemlerle, kimyasal enerjinin doğrudan mekanik işe çevrimi (kemo mekanik sistem) mümkün olmuştur. Bu tür sistemler güç elde etmek için kullanılan konvansiyonel cihazların kullanımının sınırlı veya zor olduğu yerlerde örneğin denizaltında, uzayda veya insan vücudunda kullanılabilmektedir [52].

“Smart jel” adıyla 1996 yılında piyasaya sürülen ticari jel, oda sıcaklığında yumuşak ve esnek olup, vücut ısısına maruz bırakıldığında katılaştıran bir yapıdır. Bu jel, ayakkabıların (özellikle patenlerin) içine yerleştirilerek, ayağa gerekli desteği ve konforu sağlamak amacıyla kullanılmaktadır [53].

Hidrojeller yüksek oranda su tutucu olmaları ile peçete, çocuk bezi gibi temizlik ürünlerinin yapımında kullanılmaktadırlar [42].

Hidrojellerin biyomalzeme olarak ilk uygulaması kontak lensler olmuştur. Mekanik kararlılığının iyi oluşu, yüksek oksijen geçirgenliği ve uygun kırılma indisine sahip oluşları, kontak lenslerde kullanımlarının temel nedenidir. PHEMA ve kopolimerleri yumuşak kontak lens yapımında kullanılmaktadır [54]. Suda şişmiş HEMA-etilenglikolmetakrilat kopolimeri de yumuşak kontak lens olarak kullanılmaktadır [52]. Tedavi amaçlı göz damlaları da hidrojellerin bir başka kullanım alanıdır. Göz damlaları gözyaşı tarafından seyreltilerek kısa sürede akar. Bu alanda kullanılan hidrojel göze sıvı ürün olarak düşmesine rağmen, gözdeki sıcaklığa maruz kaldığında daha viskoz bir hale gelir. Kaymaya karşı duyarlılığından dolayı da göz her kırılışında sıvı hale gelir ve jelin bütün göze eşit miktarda yayılmasını sağlar. Bu yöntem benzer şekilde burun spreyleri için de kullanılabilir. Özellikle insülin gibi ilaçların bu tür bir sistemden burun yoluyla salımı konusunda çalışmalar yapılmakta ve böylece enjeksiyon yönteminin yerini alabileceği düşünülmektedir [53].

Günümüzde biyoteknolojik alanda üzerinde en çok durulan konulardan biri hidrojellerin enzim ve hücre immobilizasyonunda taşıyıcı olarak kullanımına yönelik çalışmalardır [48]. Fiziksel enzim hapsetme yöntemi için kullanılan çapraz bağlı poliakrilamid bunlar için iyi bir örnektir. Normal yada kimyasal olarak modifiye edilmiş kalsiyum aljinat hidrojel de bu tür materyallere bir diğer örneği oluşturmaktadır. Hidrojellerin kontrollü ilaç salımı için taşıyıcı olarak kullanıldığı çeşitli uygulamalarda geliştirilmiştir [55]. Bu tür sistemlerde hidrojin, uyarıcı büyüklüğü ile orantılı şişme-büzüşme cevabı, salım sisteminden ilaç çıkış hızının ayarlanması amacıyla kullanılmaktadır. Kontrollü ilaç salım alanındaki en güç ama en ilginç problem kendi kendine ayarlanan (öz ayarlı) insülin salım sistemleridir. Kendi kendine ayarlanan insülin salım sistemleri, gliko algılama kabiliyeti ve otomatik kesme mekanizması gerektirirler [21].

Araştırmacılar, ilaçları veya diğer biyomolekülleri elektriksel alandaki değişime bağlı olarak salacak hidrojelleri de geliştirmişlerdir. Örneğin zayıf çapraz bağlı polielektrolit hidrojellerden oluşan sisteme elektrik akımı verildiğinde insülinin dışarı difüzlenmesine

izin vermekte, fakat akım kesildiğinde akışı derhal durdurmaktadır. Bu hidrojel vücuda implante edilebilen ve hareketli kısmı olmayan insülin pompasının temelini oluşturmaktadır [41].

Bir başka kullanım alanı ise yanık tedavisidir. Hidrojeller, esnek olmaları, dayanıklılıkları, antijenik olmamaları, su buharı ve metabolitleri geçirebilmelerinden dolayı bu sahada kullanım alanı bulmuşlardır. O<sub>2</sub> ve su bazlı ilaç geçişine izin veren poliüretan membran destekli hidrojeller yapışkan olmayan yanık sargıları olarak kullanılmaktadırlar. Yanık tedavisinde kullanılan bir başka hidrojel sargı ise, şeffaf olup yaradan rahatlıkla temizlenebilen, yaraya yapışmayan alginat sargılardır [56]. Metilselüloz hidrojelleri, cilt testlerinde alerjen salımı için kullanılırlar. Test alerjenleri hidrojel içine salınır böylece cildin tahriş olma olasılığı düşer.

PVA yaygın olarak fitik tedavilerinde, kalp-damar ve plastik cerrahide kullanılmaktadır. PVA-heparin hidrojelleri hemodiyaliz membran olarak kullanılırlar. PVA/PAA'nın ise yapay kas, sensör, kemomekanik sistemler ve ilaç salım sistemlerinde kullanım alanları mevcuttur [57].

## **2.9. SÜPERGÖZENEKLİ HİDROJELLERİN KULLANIM ALANLARI**

Süpergözenekli hidrojeller, yüksek şişme hızında su absorblama özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadırlar. Bu anlamda en önemli kullanım yerlerinden birisi de çocuk bezleridir [58].

Shalaby ve ark. [59], ağızdan alınan ilaç yüklü hidrojinin hızlı bir biçimde şişerek yeterli büyüklüğe ulaşması ve midenin on iki parmak bağırsağına açılan kısmından geçemeyerek, ilaç salımının uzun süre içinde gerçekleşmesinin sağlanması amacıyla çalışmalar yapmışlardır. Hızlı şişmenin başlangıçtaki amacı, 20 dakika içerisinde maksimum şişmeye ulaşmaktır. Çünkü su mide içerisinde 30 dakika boyunca kalabilir. Polivinilpirolidon (PVP) süpergözenekli hidrojeller kullanılarak yapılan hayvan deneylerinde, hidrojinin mide içinde 24 saatten fazla kalabildiği ve etkin ilaç salımının sağlandığı görülmüştür.

Kilo kontrolü sağlamada, süpergözenekli hidrojel kullanılarak, karın boşluğunda anlamlı bir alan kaplanır ve böylece diğer besinler için yer azaltılmış olur. Bu şekilde istah bastırılmış olur. Elastik süpergözenekli jeller bu uygulama için idealdir. Ek olarak, daha kolay uygulamalar için partikül halindeki gözenekli hidrojel jelatin kapsüllere yerleştirilebilirler [43].

Ağız yoluyla ilaç alımı için hidrojel tablet olarak kullanımlarında, ilacı dağılma doğasına bağlı olarak, ağız yoluyla alınan tablet şekilleri değişik parçalanma hızları gerektirirler. Akina'nın Hydro Tab teknolojisi ile süpergözenekli hidrojel partiküllerden, tabletlerin dağılma hızlarını kontrol etmek için yararlanılmaktadır. Hydro Tab Teknolojisi tabletlerin parçalanma zamanlarını 20 saniyeden birkaç saate kadar kontrol etme olanağı sağlamıştır. Uzun zamanda parçalanmayan tabletler için 12 saat ilaç salımına olanak sağlayan geleneksel tablet metodları kullanılabilir [43].

Farmasötik dışı kullanımlarında, süpergözenekli hidrojellerden ayrıca su sızıntılarını önlemek için basit araçların geliştirilmesinde de yararlanılabilir. Suyu duyarlı malzemelerin etrafındaki su sıçramalarını önlemek için de kullanılabilirler. Süpergözenekli hidrojel, şekillerini ve renklerini çok hızlı bir şekilde değiştirebilen oyuncakların yapımı içinde çok yararlıdır [43].

## **2.10. GÖZENEK OLUŞTURUCU KULLANILARAK ELDE EDİLEN GÖZENEKLİ JELLER**

Kabiri ve ark. [58],  $\text{NaHCO}_3$  kullanarak gözenekli süperabsorban jel elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu jelin, gözenek oluşturucu kullanılmadan elde edilenlere oranla %111-131 daha fazla şişme hızına sahip olduğunu görmüşlerdir. Bu çalışmada,  $\text{NaHCO}_3$  gözenek oluşturucu olarak kullanıldığı zaman  $\text{NaHCO}_3$ 'ün polimerizasyon ortamına katılma zamanının çok önemli olduğundan bahsetmişlerdir. Eğer  $\text{NaHCO}_3$  ekleme ve jelleşme arasındaki zaman kısa olursa gözenek oluşturucunun viskoz çözelti içinde tam olarak dağılmadığını ve homojen olmayan gözenekli hidrojel elde edildiğini belirtmişlerdir. Bunun tersi olarak bikarbonat ekleme ve de jelleşme arasındaki süre uzun olursa  $\text{CO}_2$  gazı polimerizasyon ortamından kolaylıkla uzaklaşacağı için gözenek az ve ya hiç oluşmayabileceğini söylemişlerdir.

Wen Fu Lee ve ark. [60], N-izopropilakrilamid (NIPAM) ve 2,2,3,3,4,4,5,5-oktofloropentil metakrilat (OFPMA) monomerlerini kullanarak sıcaklık duyarlı gözenekli kopolimer jeller elde etmişlerdir. Bu çalışmalarında organik gözenek oluşturunca olarak PEG 8000 ve inorganik gözenek oluşturunca olarak da kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) kullanmışlardır. İnorganik gözenek oluşturunca kullanılarak elde edilen jellerin organik gözenek oluşturunca kullanılarak elde edilenlere göre denge şişme değerine daha çabuk ulaştığını görmüşlerdir.

Jian Tao Zhang ve ark. [61], makrogözenekli sıcaklığa duyarlı poli N-izopropilakrilamid hidrojelleri elde etmişlerdir. Polimerizasyon ortamı olarak sulu sukroz çözeltisi kullanmışlardır. Destile su yerine, sukroz çözeltisi kullanılarak elde edilen jellerin, makrogözenekli yapıya sahip olduklarını ve bundan dolayı da LCST sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek şişme değerleri gösterdiklerini görmüşlerdir. Elde edilen jellerin heterojen yapıda olduklarını görmüşlerdir. Bunun da nedenini polimerizasyon sırasındaki faz ayrımına bağlamışlardır. Hidrofilik/hidrofobik dengesinin bozulmasıyla PNIPA zincirleri yüksek konsantrasyondaki sukroz çözeltisinde çözülemediğini ve katı PNIPA hücrelerinin faz ayrımına neden olduğunu belirtmişlerdir. Polimerizasyon ve çapraz bağlanma prosesleri ile birlikte faz ayrımı daha da büyüdüğünü ve gözenekli hidrojel oluşumuna neden olduğunu söylemişlerdir. Polimerizasyon ortamına sukroz ilave edilmesinin, sadece faz ayrımını etkilediğini, hidrojin kimyasal yapısında herhangi bir değişikliğe neden olmadığını söylemişlerdir. Kullanılan sukroz miktarı arttıkça daha gözenekli yapıların oluştuğunu gözlemlemişlerdir.

W.F Lee ve ark. [62], NIPAM'dan molce %7 oranında anyonik veya katyonik bir monomer ile NMBA ile çapraz bağlı polimer eldesinde gözenek oluşturunca olarak değişik molekül ağırlıklarında PEG (PEG 2K, PEG 8K, PEG 20K) kullanmışlar ve PEG'in molekül ağırlığının artması ile daha büyük boyutlu gözenekler içeren jel elde etmişlerdir. Sonuç olarak bu jeller daha fazla bağlı olmayan (serbest su) içerdiğinden ilaç salım oranı artmıştır.

Tuncer Çaykara ve ark. [63], gözenek oluşturuıcı olarak  $\text{NaHCO}_3$  kullanarak, değişik DMAM oranlarında, sıcaklığa duyarlı poli[(2-dietilamino metakrilat)-ko-(N,N-dimetilakrilamid)] hidrojellerini sentezlemişlerdir. DMAM oranı arttıkça denge şişme değerlerinin arttığını görmüşlerdir. Bunun nedenini amit türevi monomerlerin içerdikleri hidrofilik gruplar sebebiyle düşük sıcaklıklarda su ile hidrojen bağı yapmalarına bağlamışlar ve bu bağlanmalar sonucunda polimerin su içinde şiştiğini belirtmişlerdir. Hidrojellerde gözenek oluşturuıcı olarak kullandıkları  $\text{NaHCO}_3$ , jel yapısında hem fazla hem de geniş hacimde gözenekler oluşturmıştır. Gözenek hacmindeki ve miktarındaki artış, suyun yapı içine difüzyonunu hızlandırmış ve hidrojin şişme oranlarında artışa neden olmuştur.

Lee ve Lin [64], gözenekli NIPAM-PEGMEA jellerini hazırlarken gözenek oluşturuıcı olarak değişik mol ağırlığında (200-20000) PEG'ler kullanmış ve jellerin yüzey alanı ve gözenek hacimlerinin kullanılan PEG'in mol ağırlığının artışı ile arttığını tespit etmişlerdir. Jelin su absorsiyon değerleri de gözenek oluşturuıcı olarak kullanılan PEG'in mol ağırlığının 200'den 20000'e artması ile 8,94 g/g'dan 20,08 g/g'a artmıştır. İlâveten şişme kinetiği çalışmalarında, su difüzyonunun non-Fickian mekanizma ile gerçekteştiği ( $n=0,71-0,75$ ) ve PEG'in mol ağırlığının artması ile  $n$  değerlerinin 0,71'den 0,75'e arttığını belirlenmiştir. Yine aynı çalışmada jelin birkaç organik maddeyi değişik sıcaklıklarda geçirgenliği incelenmiş ve kafein geçirgenliğinin 15,25 ve 40°C'daki sıcaklıklarda  $27.19.10^{-6}$  cm/s,  $15.56.10^{-6}$  cm/s ve  $6.42.10^{-6}$  cm/s şeklinde azaldığını ve sıcaklık artışı ile jelin büzülmesi nedeniyle gözeneklerin küçüldüğü ve buna bağlı olarak geçirgenliğin düştüğü ifade edilmiştir.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. KİMYASAL MADDELER

Hidrojel sentezinde kullanılan 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA) (Merck ürünü,  $\geq$  %99 saflıkta), N,N-dimetilakrilamid (DMAm) (Fluka ürünü, % 98 saflıkta), N,N'-metilen bis akrilamid (NMBA) (sentez saflığında Merck ürünü) doğrudan kullanılmışlardır.  $H_2SO_4$ , Merck ürünü olup %98'lik sulu çözeltisi halinde ( $d=1.84$  g/cm<sup>3</sup>) kullanılmıştır. Başlatıcı olarak kullanılan amonyum persülfat (APS), Riedel-de Haën ürünü olup sudaki 4,5g/100ml'lik çözeltisi hazırlanarak, ve hızlandırıcı olarak kullanılan N,N,N',N'-tetrametilendiamin (TEMED) Serva ürünü olup doğrudan kullanılmıştır. Gözenek oluşturuç olarak kullanılan sodyum bikarbonat ( $NaHCO_3$ ) Riedel-de Haën, sucrose (SUC) Carlo Erba ve poli(etilenglikol) 2000 (PEG) Merck ürünleri olup doğrudan kullanılmışlardır. Tampon çözeltilerin hazırlanmasında Merck ürünleri olan potasyum hidrojen ftalat, potasyum dihidrojen fosfat, HCl (% 37'lik sulu çözeltisi), Riedel-de Haën 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 ( $-50$ ) – ( $+200$ ) °C arasında  $\pm 0,01$  °C hassasiyetle çalışan, PolyScience 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 şişmiş hidrojel örnekleri -22°C’da dondurularak, Armfield marka SB4 model kurutucu ile vakumda (-45°C ve 0.2 mbar) 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**

Gözenek oluşturuu varlığında ve gözenek oluşturuu kullanılmadan hazırlanan DMAM-DMAEMASA kopolimerleri ile DMAEMASA homopolimerinin elementel analizi, İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı’nda bulunan Thermo Finnigan marka Flash EA 1112 model elementel analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

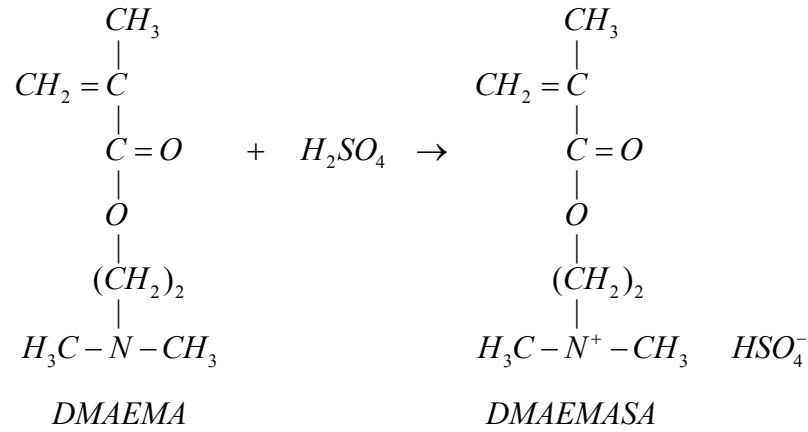
### **3.2.7 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)**

Hidrojellerin camsı geçiş sıcaklık (T<sub>g</sub>) değerlerinin belirlenmesi SETARAM marka SETSOFT 131 DSC cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz –150 ile 600 °C’ler arasında izotermal ve izotermal olmayan şartlarda ısı analiz yapabilmektedir.

### 3.3. YÖNTEMLER

#### 3.3.1. 2-(dimetilamino) etil metakrilat sülfat (DMAEMASA) Monomerinin Hazırlanması

Polimerizasyonda kullanılacak DMAEMASA monomeri, % 98'lik  $H_2SO_4$ 'nin tuz-buz banyosuna daldırılmış deney tüpü içinde bulunan DMAEMA monomerine, karışımın sıcaklığı  $15^\circ C$ 'ı geçmeyecek şekilde molce 1:1 oranında damla damla ilavesi ile hazırlanmıştır [65]. 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 deney tüpü içinde elde edilen DMAEMASA monomeri bir saflaştırma işlemine tabi tutulmaksızın, üzerine destile su ve diğer kimyasalların (komonomer, başlatıcı/hızlandırıcı, çapraz bağlayıcı ve gözenek oluşturu) ilavesi ile polimerize edilmiştir.

#### 3.3.2. Hidrojellerin Hazırlanması

Daha önceden 1.3cm çapında ve 13mm uzunluğunda cam tüplerde hazırlanan DMAEMASA'nın üzerine DMAM monomeri ve çapraz bağlayıcı NMBA'nın her bir örnek için hesaplanan gerekli miktarları konularak gerekli miktarda su ilavesi yapılmış

ve manyetik bir karıştırıcı yardımıyla 15 dakika karıştırılarak çözünmeleri sağlanmıştır. Maddelerin tamamen çözünmeleri ve homojen bir şekilde karışmaları sağlandıktan sonra belli miktarda gözenek oluşturuucu ilavesi yapılmış ve tekrar homojen bir şekilde karışmaları sağlanmıştır. 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 çözeltisi (4.5g/100ml) ve hızlandırıcı olarak kullanılan TEMED'in gerekli miktarları ilave edilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Polimerizasyon sırasında toplam monomer konsantrasyonu 1 M olarak sabit tutulmuş olup; polimerizasyon şartları ve monomer, gözenek oluşturuucu, başlatıcı, hızlandırıcı, çapraz bağlayıcı miktarları Tablo 3.3'de verilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonunun tamamlanması için örnekler 40°C'daki su banyosunda 24 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda cam tüpler kırılarak, örnekler, silindirik 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.

Hidrojellerin hazırlanması sırasında gözenek oluşturuucu olarak kullanılan sukroz ve poli(etilenglikol) 2000 yukarıda bahsedilen sırada ilave edilmiş olmasına rağmen; sodyum bikarbonat, azot gazı geçirildikten ve başlatıcı-hızlandırıcı ilavesinden sonra karışıma ilave edilmiştir. Bunun nedeni de oluşan CO<sub>2</sub> gazının polimerizasyon ortamından uzaklaşmasının önlenmek istenmesidir.

### 3.3.3. Şişme Denge Değerlerinin Belirlenmesi

Jellerin şişme denge değerleri, hem destile su içinde 20, 30, 40 ve 60°C'da; hem de çeşitli pH değerlerinde (2.2, 3.0, 5.0, 7.0 ve 10.0) sabit iyonik şiddetteki (I=0.1 M) tampon çözeltiler içinde, 20°C'da, gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Bu amaçla, belli bir tartımdaki kuru jelin ( $W_{kuru}$ ), 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

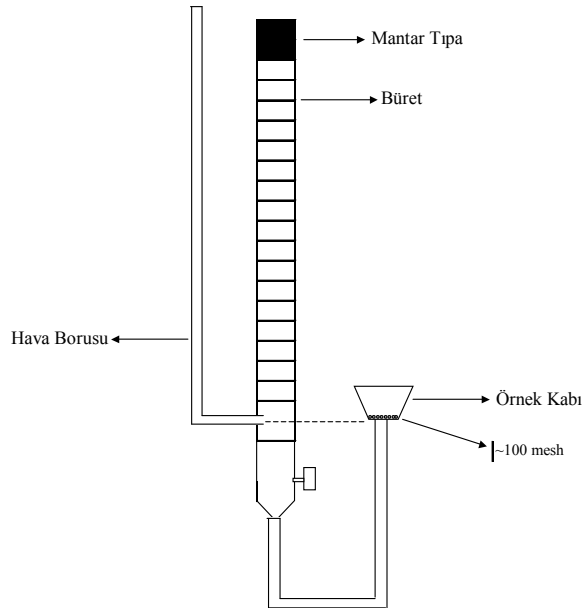
yüzey suları bir süzgeç kağıdı ile alınarak tartılmış ( $W_{\text{şişmiş}}$ ) ve şişme denge değerleri ( $Q$ ), aşağıdaki eşitlik yardımıyla ( $\text{g H}_2\text{O/g polimer}$ ) cinsinden hesaplanmıştır.

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

### 3.3.4. Şişme Kinetiği Ölçümleri

Hidrojellerin şişme kinetiği ölçümleri, Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilen düzenek yardımıyla gerçekleştirilmiştir [66].

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 absorptasyonu nedeniyle absorptlanan 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  $M_\infty$  değerleri belirlenir. Burada  $M_t$ ; polimerin belirli bir t anındaki g H<sub>2</sub>O/g polimer cinsinden şişme değeri,  $M_\infty$ ; hidrojinin şişme denge değeridir.  $M_t$  ve  $M_\infty$  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 [67] 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 (0.1M) 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 <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> K) – Hidroklorik asit (HCl)  |
| 3.0                         | Potasyum hidrojen ftalat (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> K) – Hidroklorik asit (HCl)  |
| 5.0                         | Potasyum hidrojen ftalat (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> K) – Sodyum hidroksit (NaOH) |
| 7.0                         | Potasyum dihidrojen fosfat (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) – Sodyum hidroksit (NaOH)             |
| 10.0                        | Sodyum bikarbonat (NaHCO <sub>3</sub> ) – Sodyum hidroksit (NaOH)                                   |

Çeşitli pH değerlerindeki tampon çözeltilerin hazırlanmasında [67], 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,  $-22^{\circ}\text{C}$ 'da dondurulmuş, ardından dondurmali kurutucuda vakum altında ( $-45^{\circ}\text{C}$  ve 0.2 mbar) kurutulmuştur. Kuru örnekler, SEM görüntülerinin alınmasından önce altın ile kaplanmış ve örneklerin x35, x100 ve x200 büyütme SEM görüntüleri elde edilmiştir.

### 3.3.7. Camsi Geçiş Sıcaklığı ( $T_g$ ) belirlenmesi

Yaklaşık 20mg ağırlığındaki iyice öğütülmüş kuru jel numuneleri, azot atmosferi altında, sıcaklık  $25^{\circ}\text{C}$ 'den başlayarak  $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  hızla  $250^{\circ}\text{C}$ 'ye yükseltilmiş ve yine  $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  hızla düşürülmek suretiyle elde edilen ısı akışı-sıcaklık grafiğinden jelle ait  $T_g$  sıcaklıkları belirlenmiştir.

### 3.3.8. 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            | 2-(dimetilamino) etil metakrilat sülfat (DMAEMASA)<br>Dimetilakrilamit (DMAm)       |
| 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)                                                |
| Gözenek oluşturucular | Poli(etilenglikol) 2000 (PEG), sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ), sukroz (SUC) |
| Polimerizasyon ortamı | Destile su                                                                          |

Hidrojeller, Bölüm 3.3.2'de açıklanan yöntemle hazırlanmıştır. Tüm denemelerde başlangıç toplam monomer konsantrasyonu (DMAm+DMAEMASA veya DMAEMASA) 1 M olarak sabit tutulmuştur. NMBA, gözenek oluşturucusuz

hidrojellerde molce %1 ve %2 oranında, gözenek oluşturuıcı kullanılan tüm jellerde molce %1 oranında kullanılmıştır. Her iki kopolimerin besleme bileşiminde; APS, toplam monomer miktarının molce % 1’; TEMED ise APS ağırlığına eşit miktarda kullanılmıştır. Gözenek oluşturuıcı olarak kullanılan sodyum bikarbonat, PEG ve sukroz toplam monomer miktarının ağırlıkça %5 ve %10’u olacak şekilde kullanılmıştır. DMAm-DMAEMASA kopolimerlerinin hazırlanmasında DMAm-DMAEMASA oranı 40-60, 20-80 olacak şekilde hazırlanmıştır. Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler ile monomer besleme bileşimleri ve polimer kodları, sırasıyla Tablo 3.2 ve Tablo 3.3’de verilmiştir.

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

| <b>BESLEME</b>              |                          |                        |                        |                      |                                                          |                                                    |                                    |                                   |                  |
|-----------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| <b>Polimer Kodu</b>         | <b>DMAEMA<br/>(%mol)</b> | <b>DMAm<br/>(%mol)</b> | <b>DMAEMA<br/>(ml)</b> | <b>DMAm<br/>(ml)</b> | <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>a</sup><br/>(mol)</b> | <b>Gözenek<br/>Oluşturucu<sup>b</sup><br/>(%g)</b> | <b>NMBA<sup>c</sup><br/>(%mol)</b> | <b>APS<sup>d</sup><br/>(%mol)</b> | <b>TEMED</b>     |
| 60DESA                      | 60                       | 40                     | 1,52                   | 0,62                 | 0,009                                                    | -                                                  | 1                                  | 1                                 | M <sub>APS</sub> |
| 60DESA 2B                   | 60                       | 40                     | 1,52                   | 0,62                 | 0,009                                                    | -                                                  | 2                                  | 1                                 | M <sub>APS</sub> |
| 60DESA 5SUC                 | 60                       | 40                     | 1,52                   | 0,62                 | 0,009                                                    | 5                                                  | 1                                  | 1                                 | M <sub>APS</sub> |
| 60DESA 10SUC                | 60                       | 40                     | 1,52                   | 0,62                 | 0,009                                                    | 10                                                 | 1                                  | 1                                 | M <sub>APS</sub> |
| 60DESA 5PEG                 | 60                       | 40                     | 1,52                   | 0,62                 | 0,009                                                    | 5                                                  | 1                                  | 1                                 | M <sub>APS</sub> |
| 60DESA 10PEG                | 60                       | 40                     | 1,52                   | 0,62                 | 0,009                                                    | 10                                                 | 1                                  | 1                                 | M <sub>APS</sub> |
| 60DESA 5NaHCO <sub>3</sub>  | 60                       | 40                     | 1,52                   | 0,62                 | 0,009                                                    | 5                                                  | 1                                  | 1                                 | M <sub>APS</sub> |
| 60DESA 10NaHCO <sub>3</sub> | 60                       | 40                     | 1,52                   | 0,62                 | 0,009                                                    | 10                                                 | 1                                  | 1                                 | M <sub>APS</sub> |
| 80DESA                      | 80                       | 20                     | 2.03                   | 0,31                 | 0,012                                                    | -                                                  | 1                                  | 1                                 | M <sub>APS</sub> |
| 80DESA 2B                   | 80                       | 20                     | 2.03                   | 0,31                 | 0,012                                                    | -                                                  | 2                                  | 1                                 | M <sub>APS</sub> |
| 80DESA 5SUC                 | 80                       | 20                     | 2.03                   | 0,31                 | 0,012                                                    | 5                                                  | 1                                  | 1                                 | M <sub>APS</sub> |
| 80DESA 10SUC                | 80                       | 20                     | 2.03                   | 0,31                 | 0,012                                                    | 10                                                 | 1                                  | 1                                 | M <sub>APS</sub> |
| 80DESA 5PEG                 | 80                       | 20                     | 2.03                   | 0,31                 | 0,012                                                    | 5                                                  | 1                                  | 1                                 | M <sub>APS</sub> |
| 80DESA 10PEG                | 80                       | 20                     | 2.03                   | 0,31                 | 0,012                                                    | 10                                                 | 1                                  | 1                                 | M <sub>APS</sub> |

|                              |     |    |      |      |       |    |   |   |                  |
|------------------------------|-----|----|------|------|-------|----|---|---|------------------|
| 80DESA 5NaHCO <sub>3</sub>   | 80  | 20 | 2.03 | 0,31 | 0,012 | 5  | 1 | 1 | M <sub>APS</sub> |
| 80DESA 10NaHCO <sub>3</sub>  | 80  | 20 | 2.03 | 0,31 | 0,012 | 10 | 1 | 1 | M <sub>APS</sub> |
| 100DESA                      | 100 | -  | 2,54 | -    | 0,015 | -  | 1 | 1 | M <sub>APS</sub> |
| 100DESA 2B                   | 100 | -  | 2,54 | -    | 0,015 | -  | 2 | 1 | M <sub>APS</sub> |
| 100DESA 5SUC                 | 100 | -  | 2,54 | -    | 0,015 | 5  | 1 | 1 | M <sub>APS</sub> |
| 100DESA 10SUC                | 100 | -  | 2,54 | -    | 0,015 | 10 | 1 | 1 | M <sub>APS</sub> |
| 100DESA 5PEG                 | 100 | -  | 2,54 | -    | 0,015 | 5  | 1 | 1 | M <sub>APS</sub> |
| 100DESA 10PEG                | 100 | -  | 2,54 | -    | 0,015 | 10 | 1 | 1 | M <sub>APS</sub> |
| 100DESA 5NaHCO <sub>3</sub>  | 100 | -  | 2,54 | -    | 0,015 | 5  | 1 | 1 | M <sub>APS</sub> |
| 100DESA 10NaHCO <sub>3</sub> | 100 | -  | 2,54 | -    | 0,015 | 10 | 1 | 1 | M <sub>APS</sub> |

a: mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = mol DMAEMA

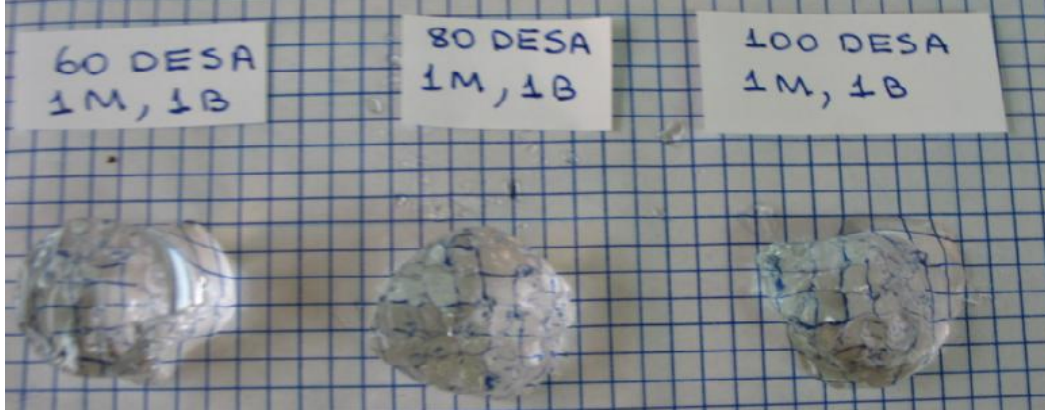
b: Gözenek oluşturu, toplam monomer miktarının g %si olarak kullanılmıştır

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

M<sub>APS</sub>: APS ağırlığı (g).

## 4. BULGULAR

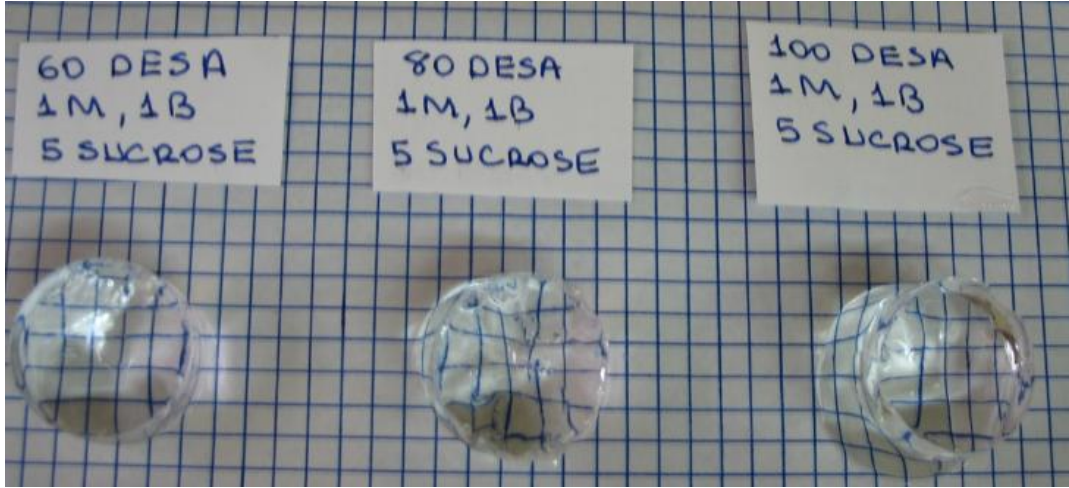
### 4.1. JEL GÖRÜNTÜLERİ



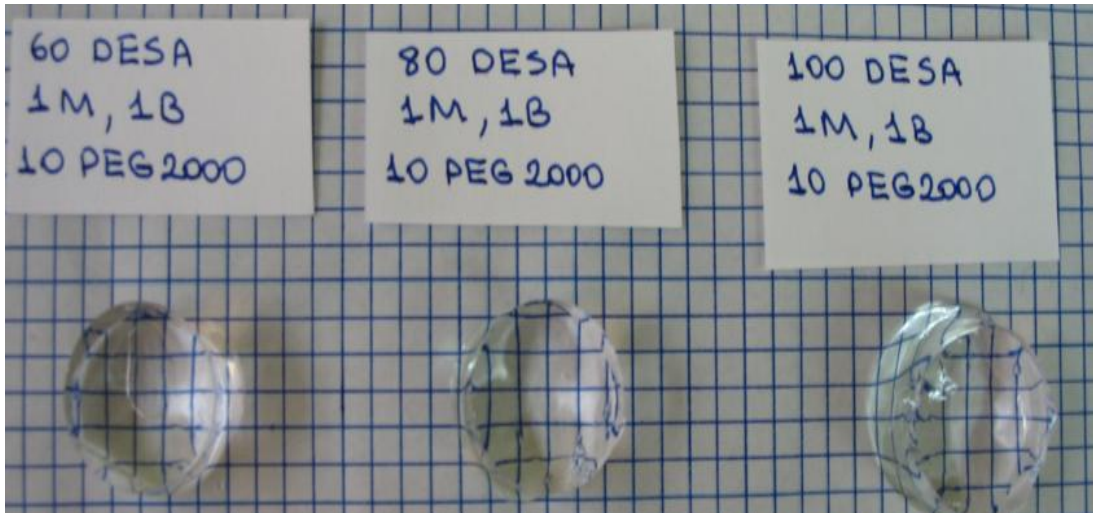
Şekil 4.1: Gözenek oluşturunusuz %1 NMBA ile hazırlanmış, şişmiş DMAEMASA homopolimeri ve kopolimerleri



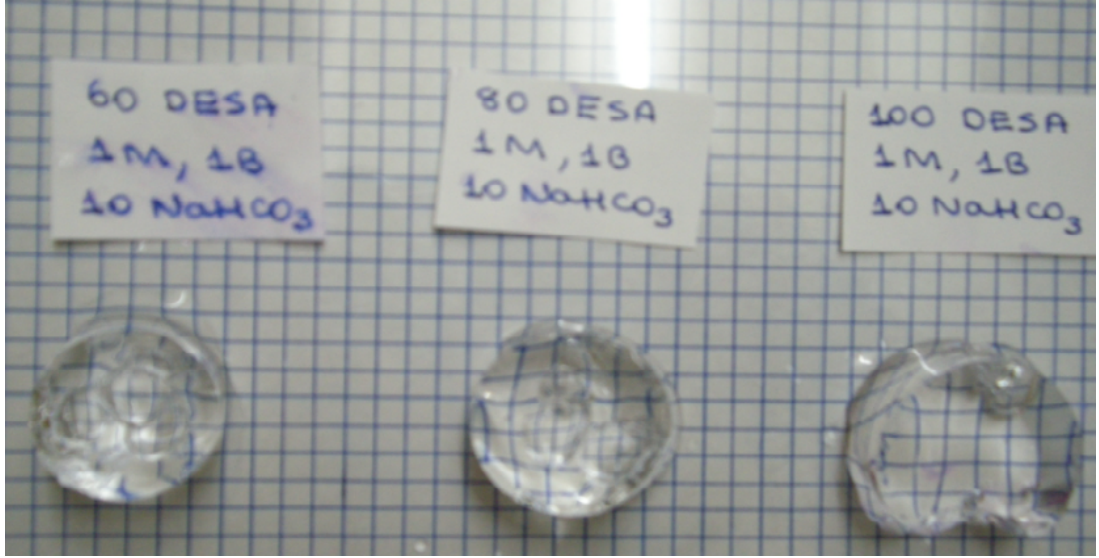
Şekil 4.2: Gözenek oluşturunusuz %2 NMBA ile hazırlanmış, şişmiş DMAEMASA homopolimeri ve kopolimerleri



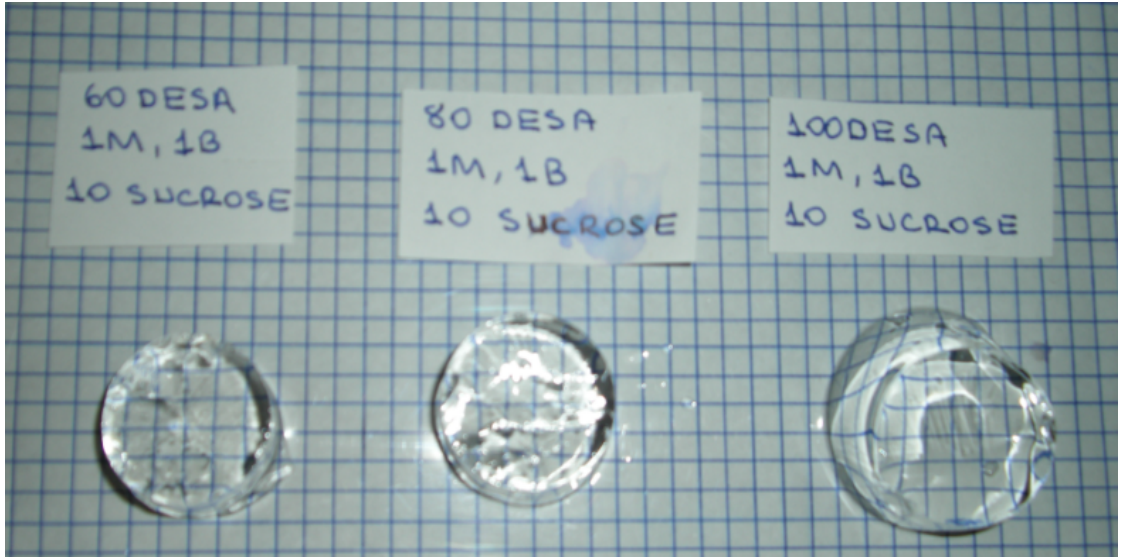
Şekil 4.3: %5 sukroz varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış, şişmiş DMAEMASA homopolimeri ve kopolimerleri



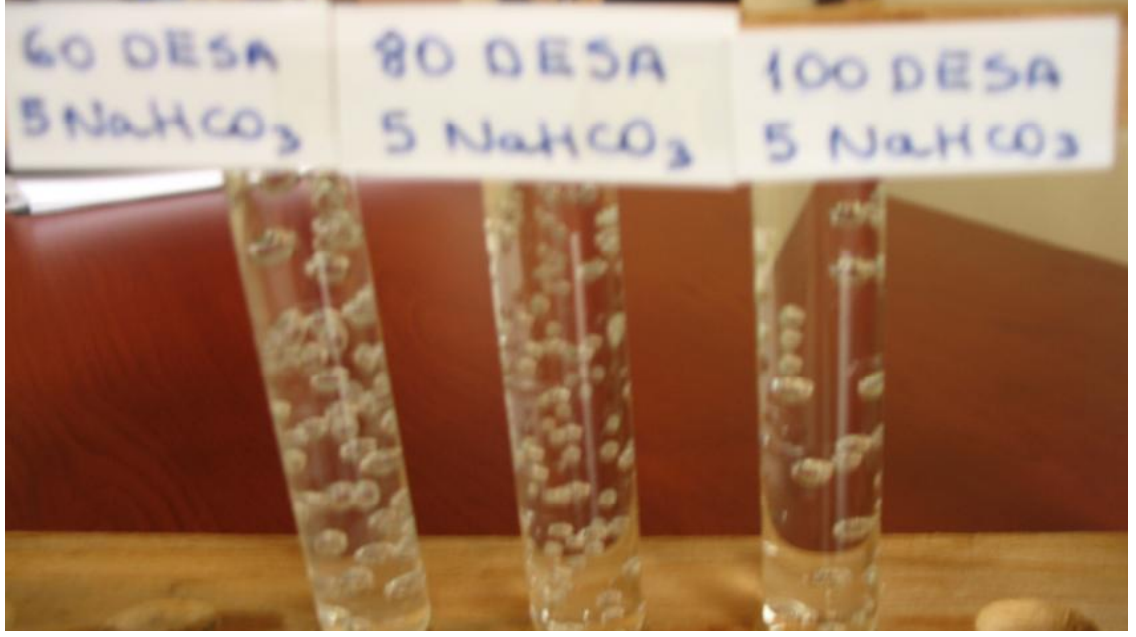
Şekil 4.4: %10 PEG varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış, şişmiş DMAEMASA homopolimeri ve kopolimerleri



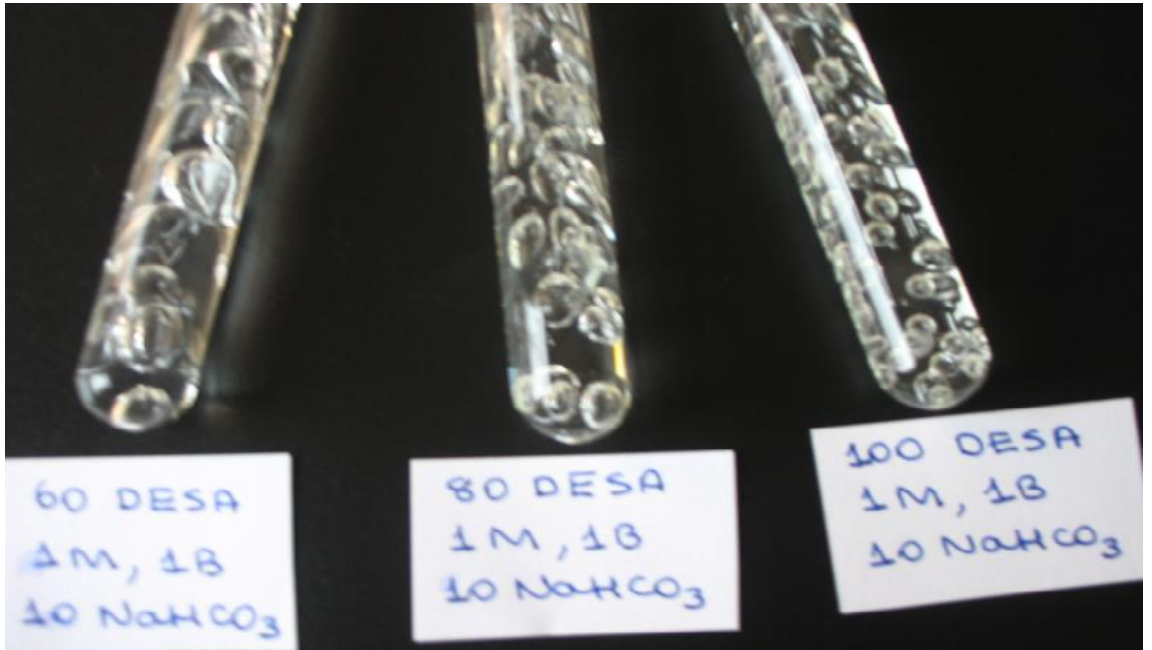
Şekil 4.5: %10  $\text{NaHCO}_3$  varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış, şişmiş DMAEMASA homopolimeri ve kopolimerleri



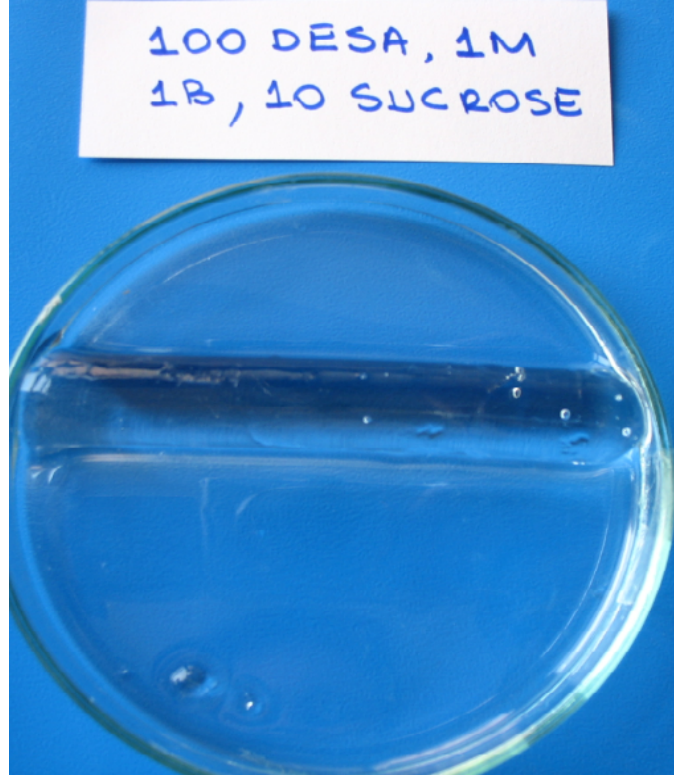
Şekil 4.6: %10 SUC varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış, şişmiş DMAEMASA homopolimeri ve kopolimerleri



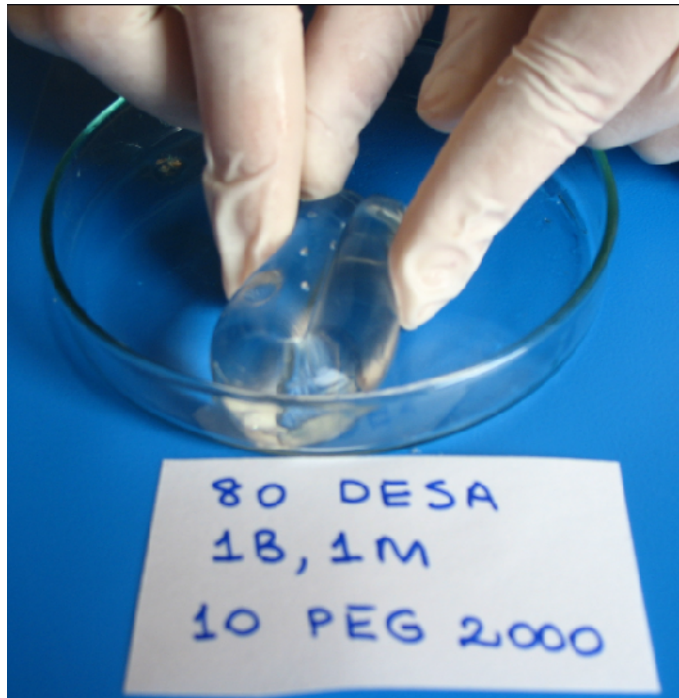
Şekil 4.7: %5  $\text{NaHCO}_3$  varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış, cam tüpteki DMAEMASA homopolimeri ve kopolimerleri



Şekil 4.8: %10  $\text{NaHCO}_3$  varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış, cam tüpteki DMAEMASA homopolimeri ve kopolimerleri



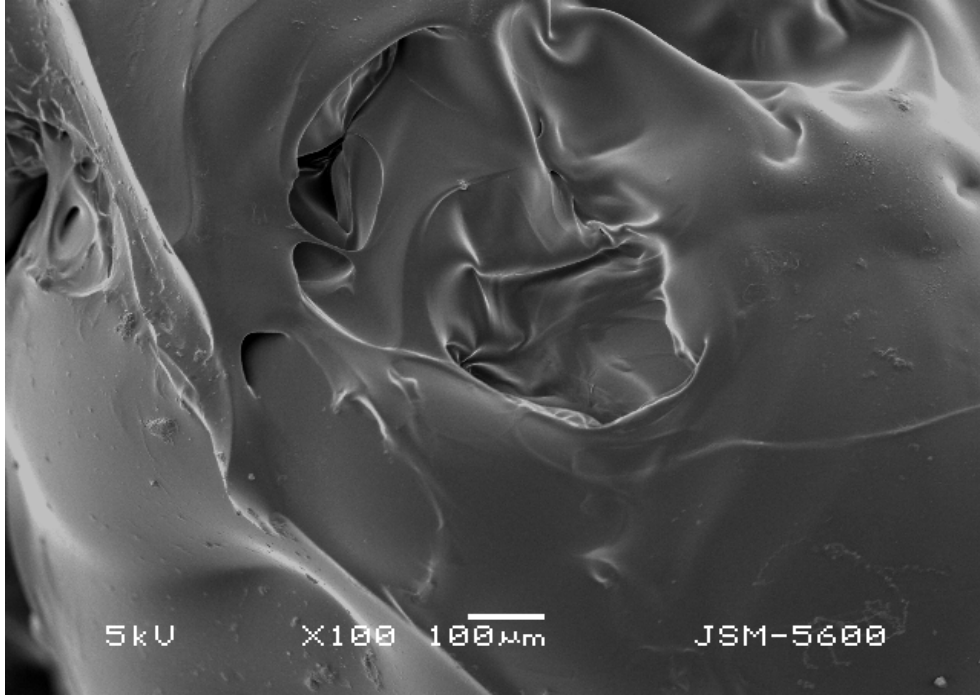
Şekil 4.9: %10 SUC varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış, 100 DESA homopolimeri



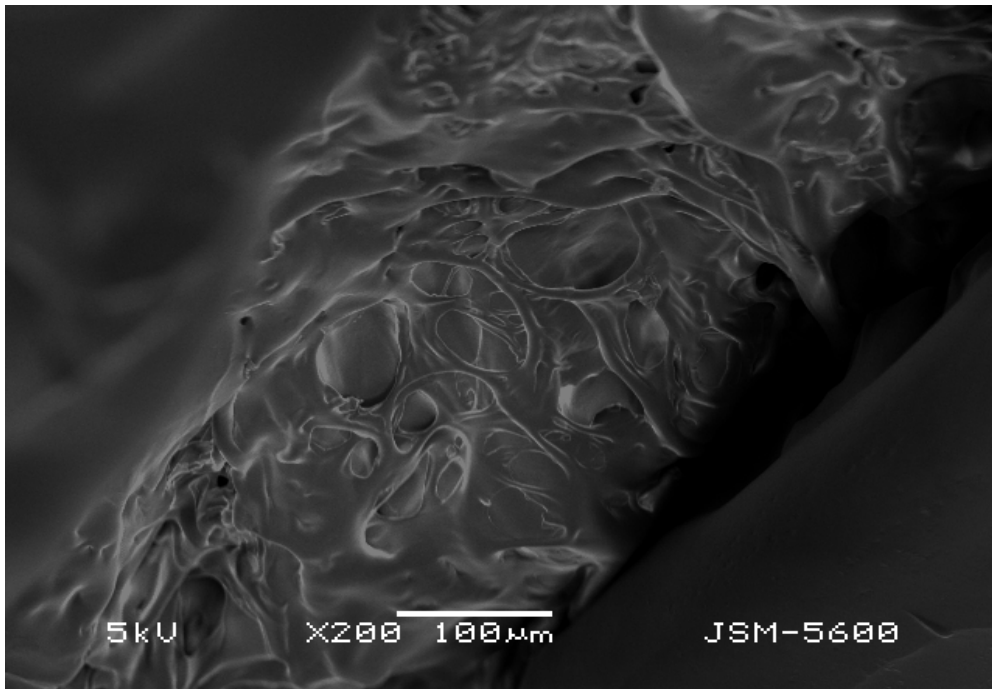
Şekil 4.10: %10 PEG varlığında %1 NMBA ile hazırlanmış, 80 DESA kopolimeri

#### 4.2. SEM ANALİZLERİ

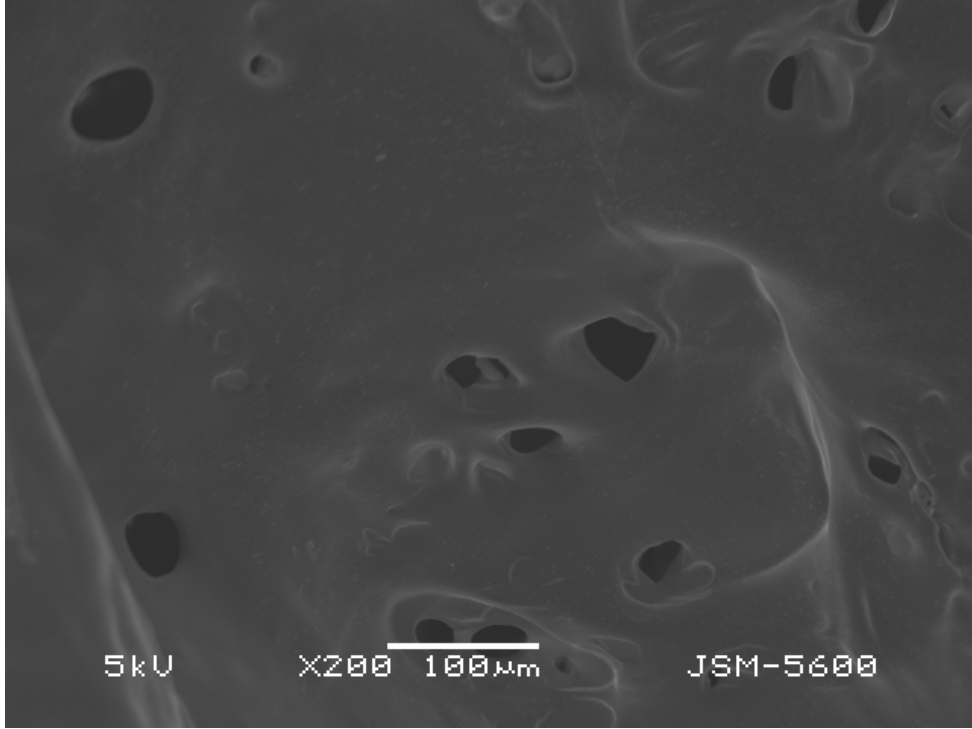
Şekil 4.11-4.26’da hidrojelere ait SEM görüntüleri verilmiştir.



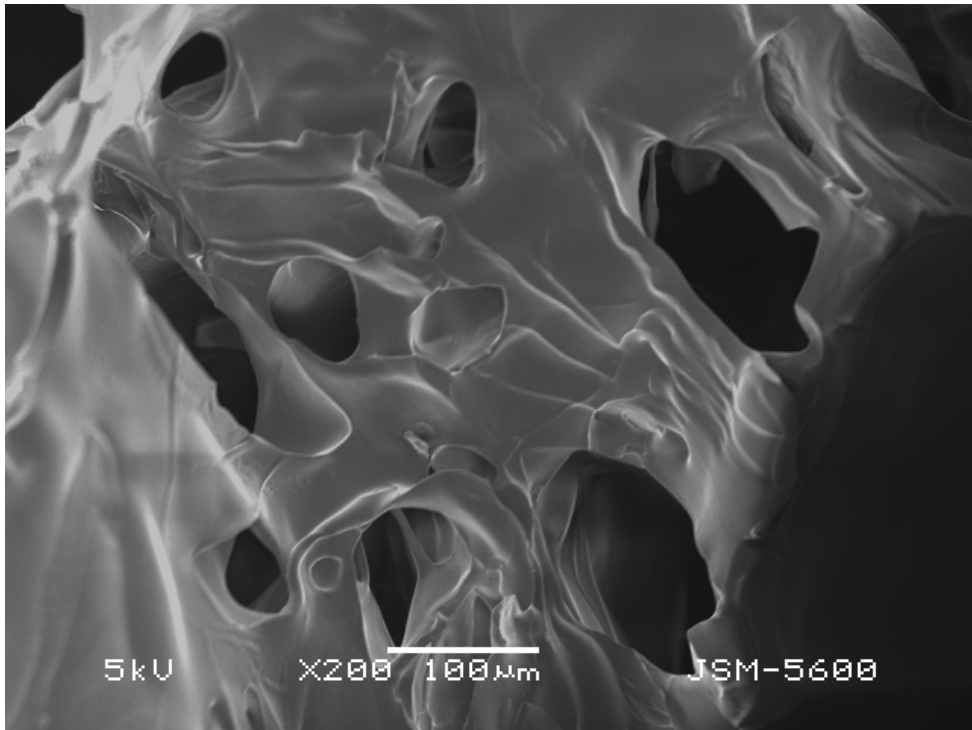
Şekil 4.11: 60 DESA kopolimerinin SEM görüntüsü (×100)



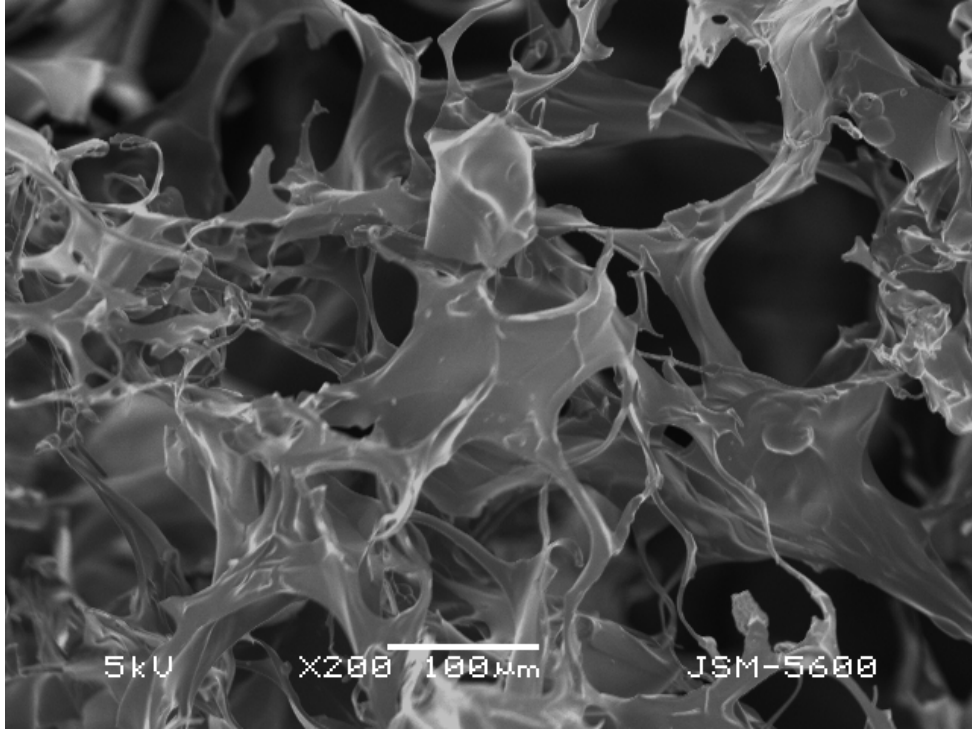
Şekil 4.12: 60 DESA 5 PEG kopolimerine ait SEM görüntüsü (×200)



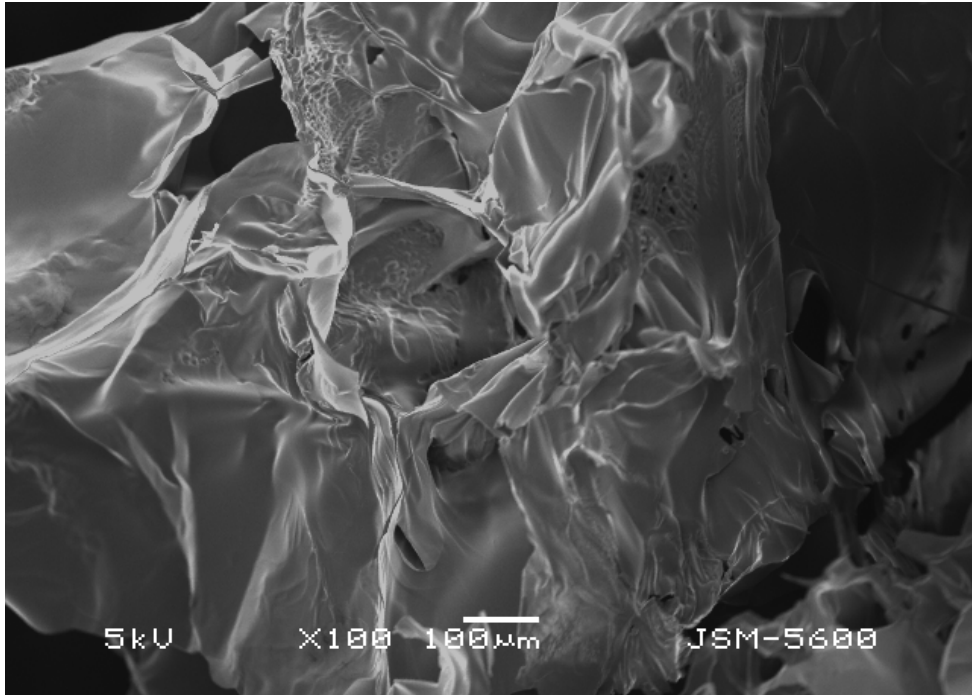
Şekil 4.13: 60 DESA 10 PEG kopolimerine ait SEM görüntüsü (×200)



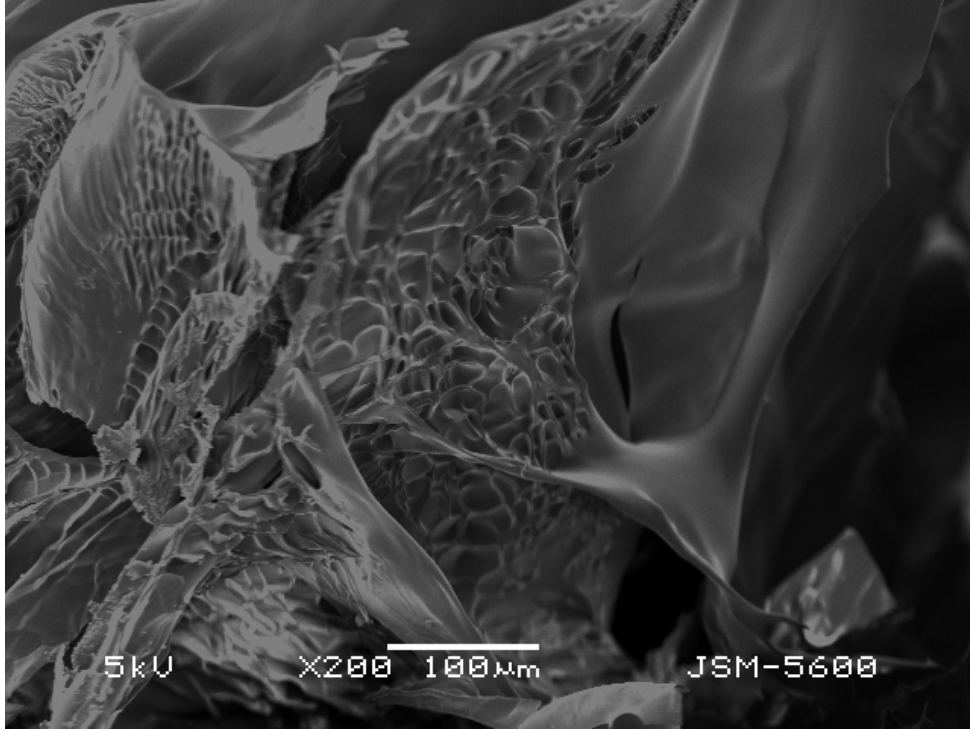
Şekil 4.14: 60 DESA 10 NaHCO<sub>3</sub> kopolimerine ait SEM görüntüsü (×200)



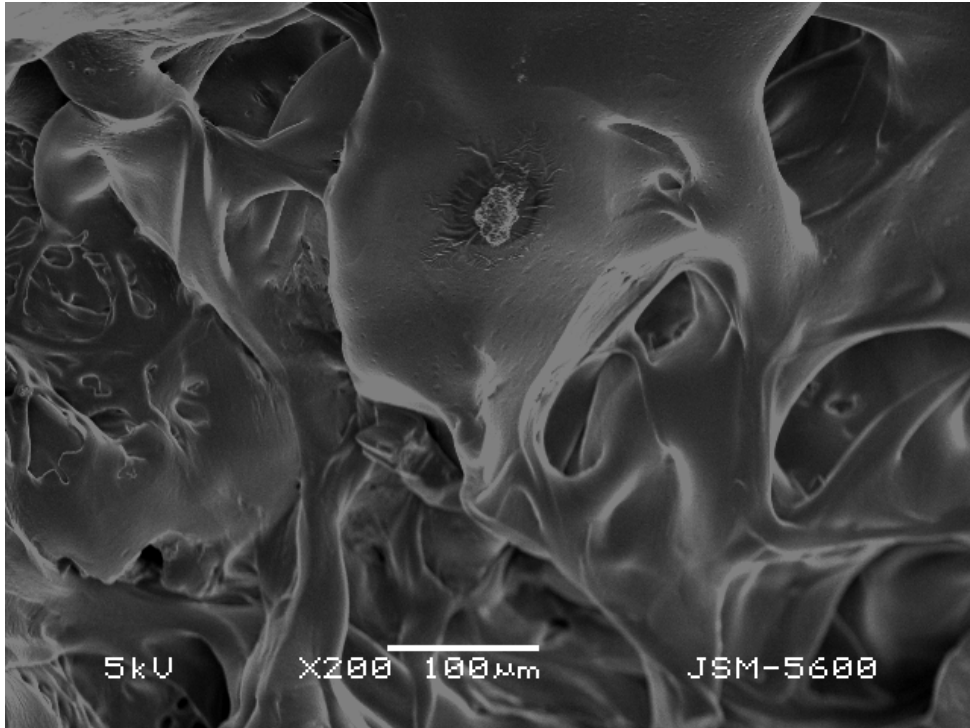
Şekil 4.15: 60 DESA 10 SUC kopolimerine ait SEM görüntüsü (×200)



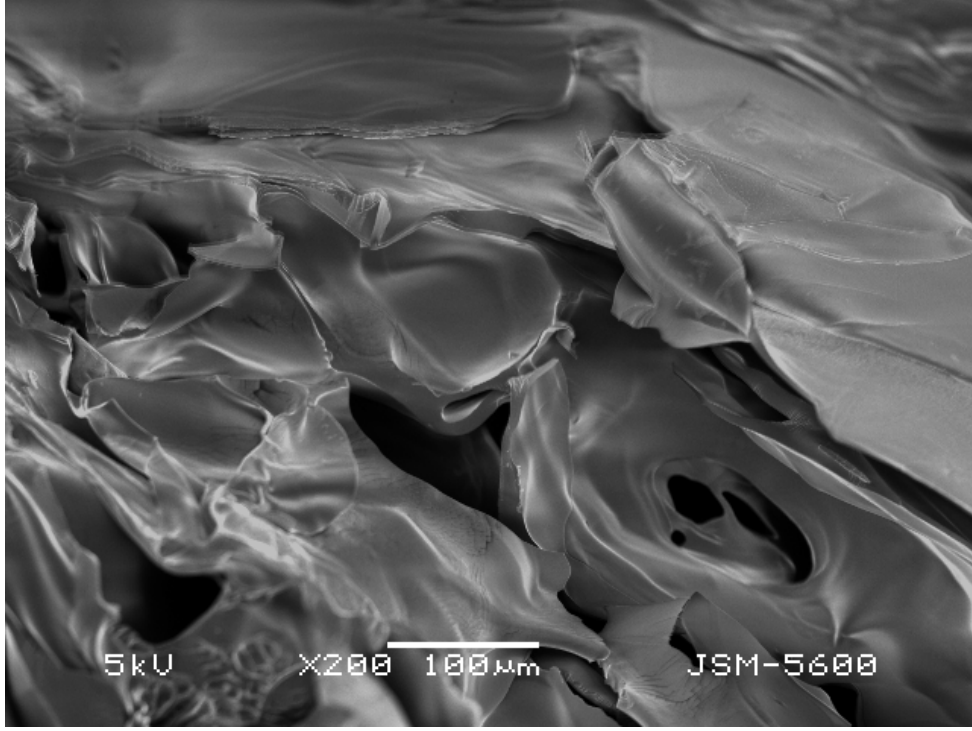
Şekil 4.16: 80 DESA kopolimerine ait SEM görüntüsü (×100)



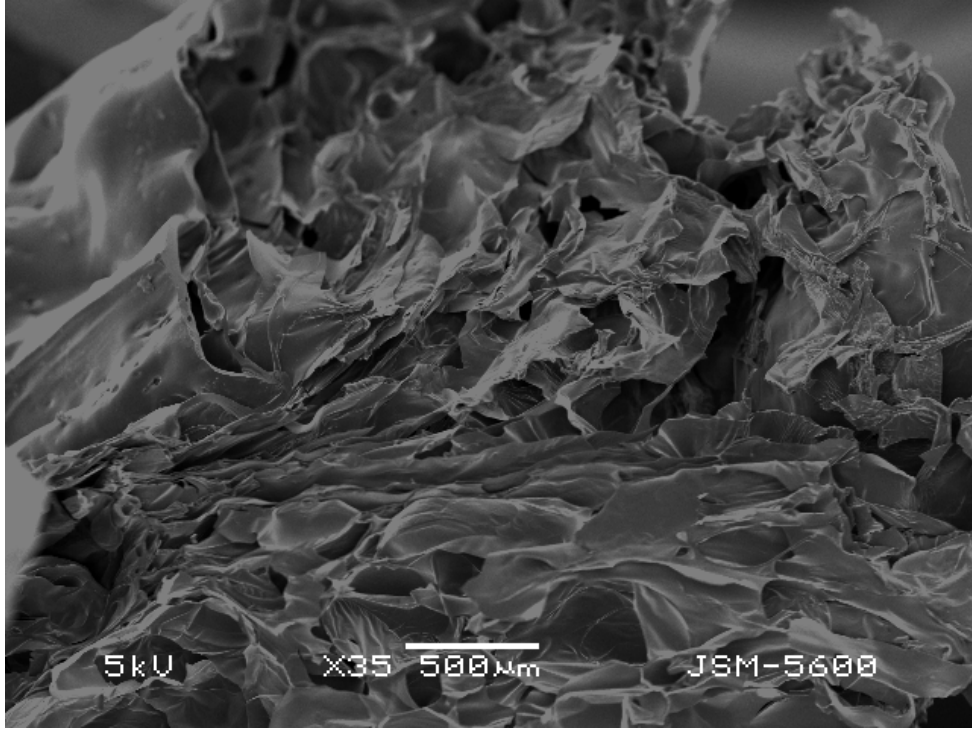
Şekil 4.17: 80 DESA 5 SUC kopolimerine ait SEM görüntüsü (×200)



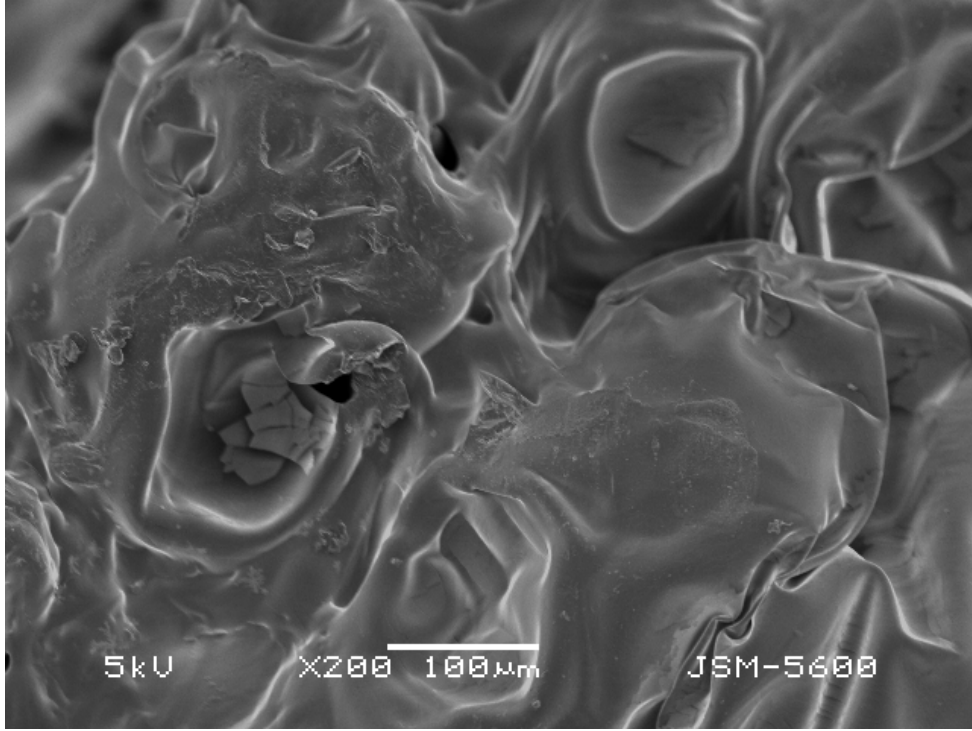
Şekil 4.18: 80 DESA 10 SUC kopolimerine ait SEM görüntüsü (×200)



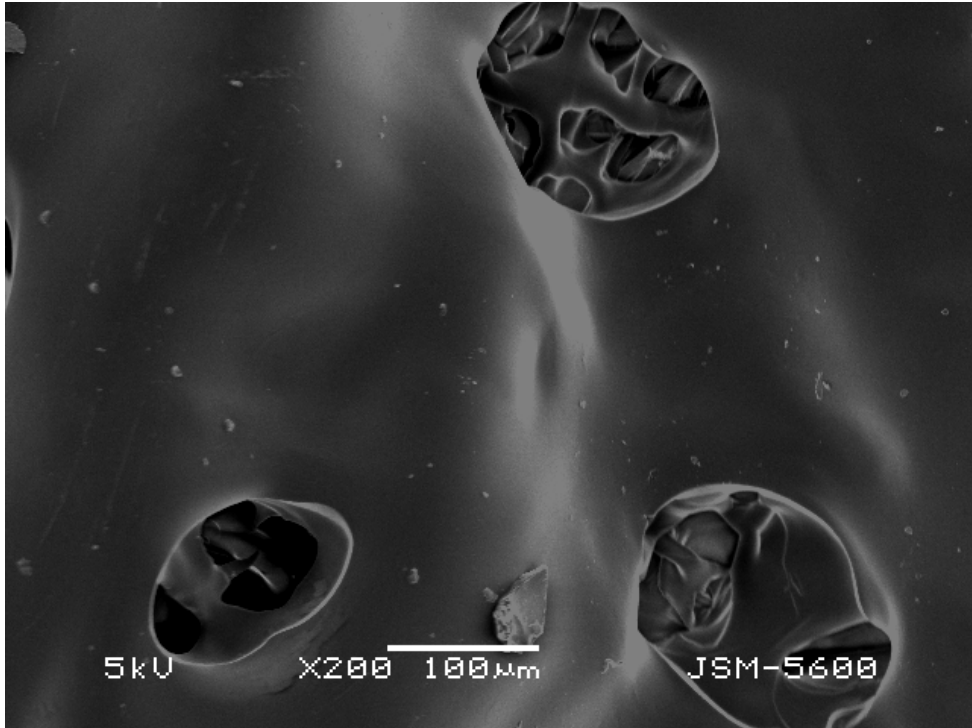
Şekil 4.19: 80 DESA 10 NaHCO<sub>3</sub> kopolimerine ait SEM görüntüsü (×200)



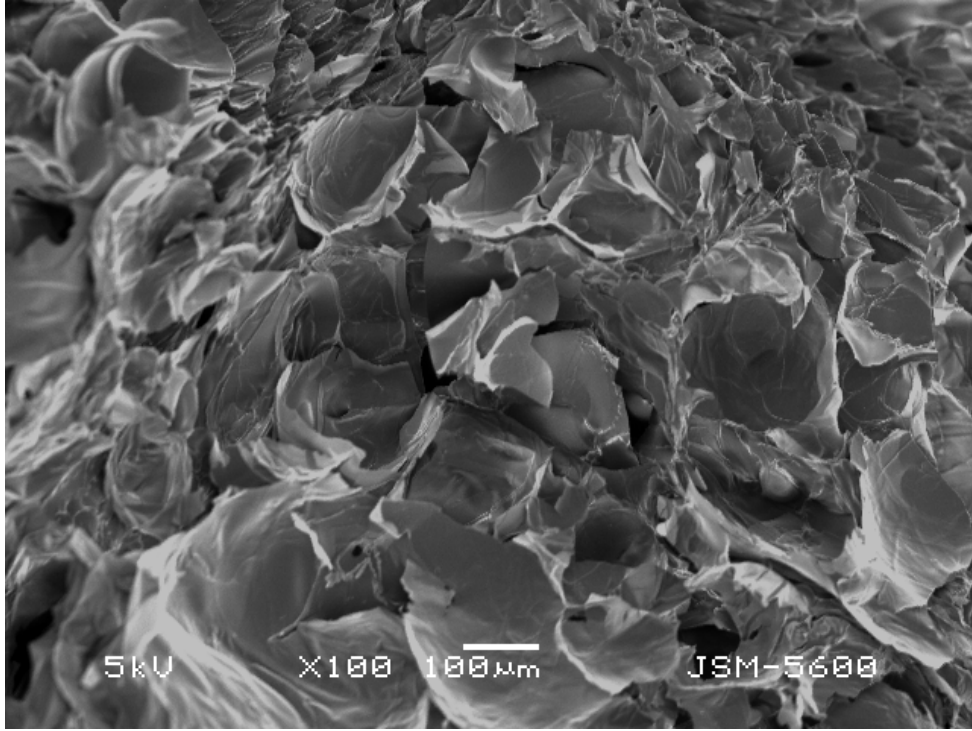
Şekil 4.20: 80 DESA 10 PEG kopolimerine ait SEM görüntüsü (×35)



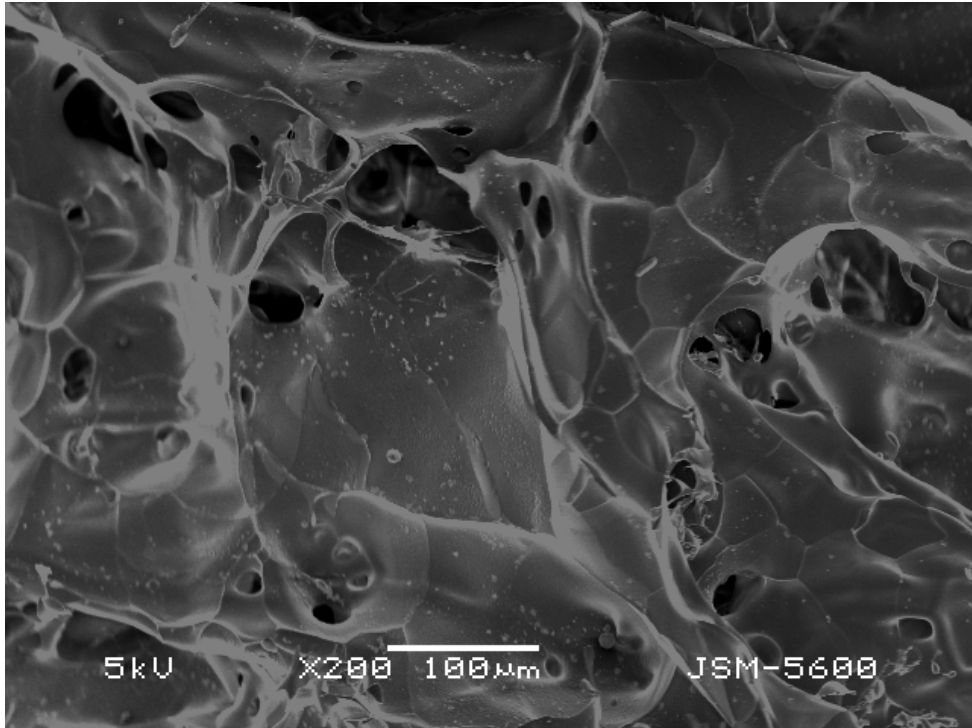
Şekil 4.21: 100 DESA hopolimerine ait SEM görüntüsü (×200)



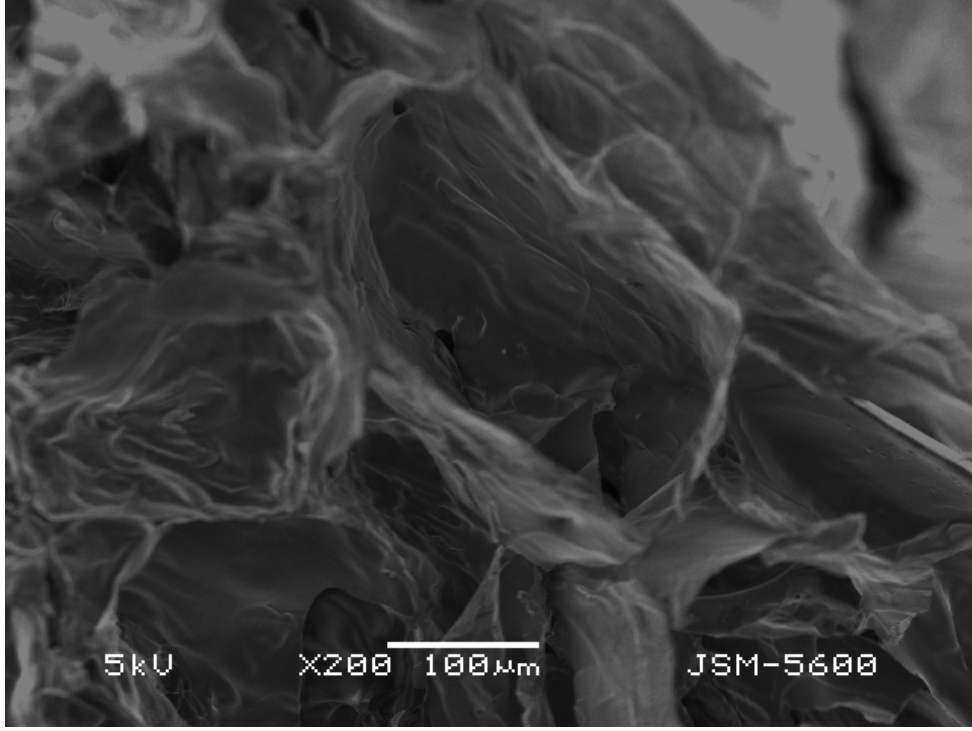
Şekil 4.22: 100 DESA 5NaHCO<sub>3</sub> hopolimerine ait SEM görüntüsü (×200)



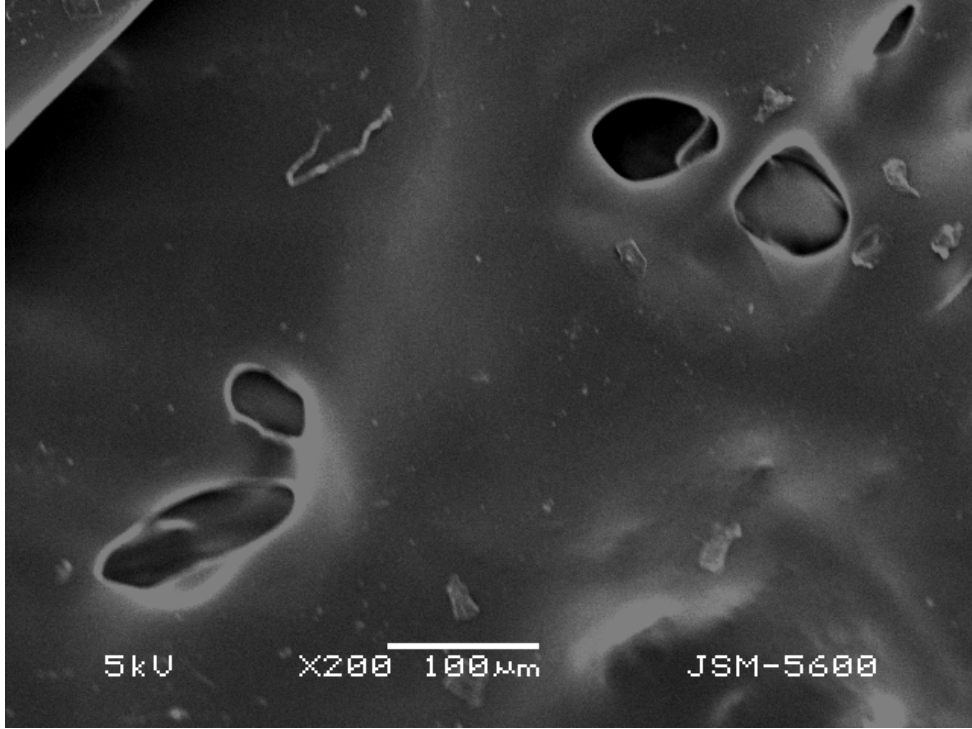
Şekil 4.23: 100 DESA 10 NaHCO<sub>3</sub> hopolimerine ait SEM görüntüsü (×100)



Şekil 4.24: 100 DESA 5 PEG hopolimerine ait SEM görüntüsü (×200)



Şekil 4.25: 100 DESA 10 PEG hopolimerine ait SEM görüntüsü (×200)

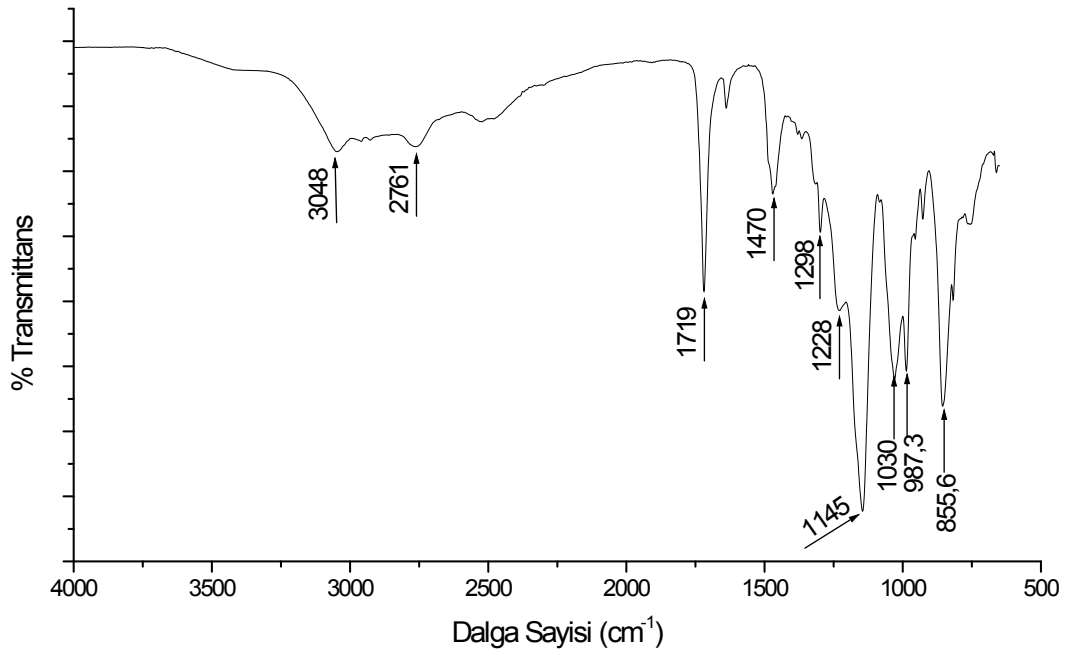


Şekil 4.26: 100 DESA 10 SUC hopolimerine ait SEM görüntüsü (×200)

Şekil 4.11-4.26 incelendiğinde gözenek oluşturu varlığında hazırlanmış DMAEMASA homopolimerleri ve de DMAEMASA-DMAm kopolimerlerinin gözenekli yapıda olduğu, gözenek oluşturu kullanılmadan hazırlanmış 60, 80 ve de 100 DESA hidrojellerinin ise gözenek içermediği görülmektedir.

### 4.3. FTIR ANALİZLERİ

Şekil 4.27’de DMAEMASA monomerine ait FTIR spektrumu verilmiştir.

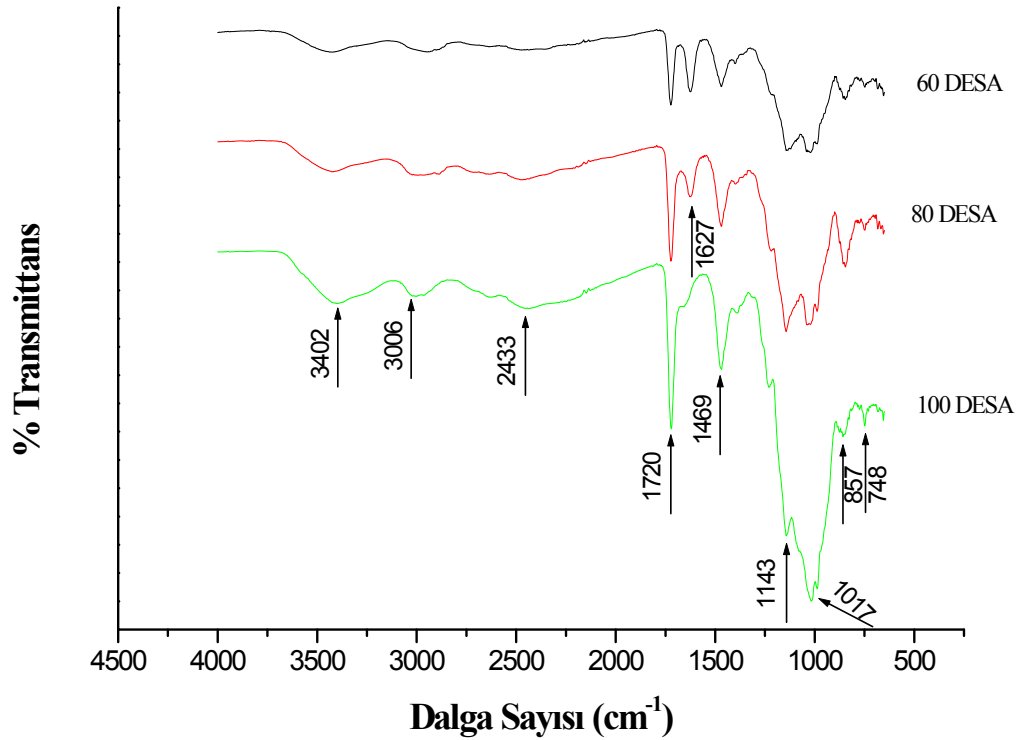


Şekil 4.27: DMAEMASA monomerine ait FTIR bantları

3048  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$  yapısındaki,  $\text{C}=\text{C}$  çifte bağındaki C-H gerilme titreşimini, 1719  $\text{cm}^{-1}$  ve 1470  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki düşük şiddetli bant da DMAEMASA monomerindeki  $\text{C}=\text{C}$  çifte bağının varlığını ( $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimi) göstermektedir. 2500  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen yaygın bant ise protonlanmış DMAEMA homopolimeri için 2300-2700  $\text{cm}^{-1}$  arasında görülen karakteristik  $\text{NR}_3\text{H}^+$  yapısına atfedilmektedir [68]. 1719  $\text{cm}^{-1}$ 'deki keskin bant DMAEMASA monomerindeki ester karboniline ( $\text{C}=\text{O}$ )'ne atfedilmektedir [69]. 1470  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant  $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_3$  gruplarındaki

asimetrik C-H düzlem içi eğilmesi [69] ile C-N gerilmesini göstermektedir [70,71]. DMAEMASA monomerinin FTIR spektrumunda  $1030\text{ cm}^{-1}$  ve  $1228\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen sırasıyla şiddetli/keskin ve zayıf bantlar  $\text{HSO}_4^-$  grubundaki simetrik ve asimetrik  $\text{SO}_2$  gerilmelerini göstermektedir [72,73].  $1145\text{ cm}^{-1}$ 'deki şiddetli ve  $1298\text{ cm}^{-1}$ 'deki zayıf bantlar sırasıyla C-O-C asimetrik ve C-O-C simetrik gerilmelerini göstermektedir [69,74].

Şekil 4.28'de DMAEMASA homopolimeri (100 DESA) ile %20 ve %40 oranlarında DMAM besleme bileşimlerinde hazırlanan DMAEMASA-DMAM kopolimerlerine (sırasıyla 80 DESA ve 60 DESA) ait FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.28: 60 DESA, 80 DESA VE 100 DESA'ya ait FTIR spektrumları

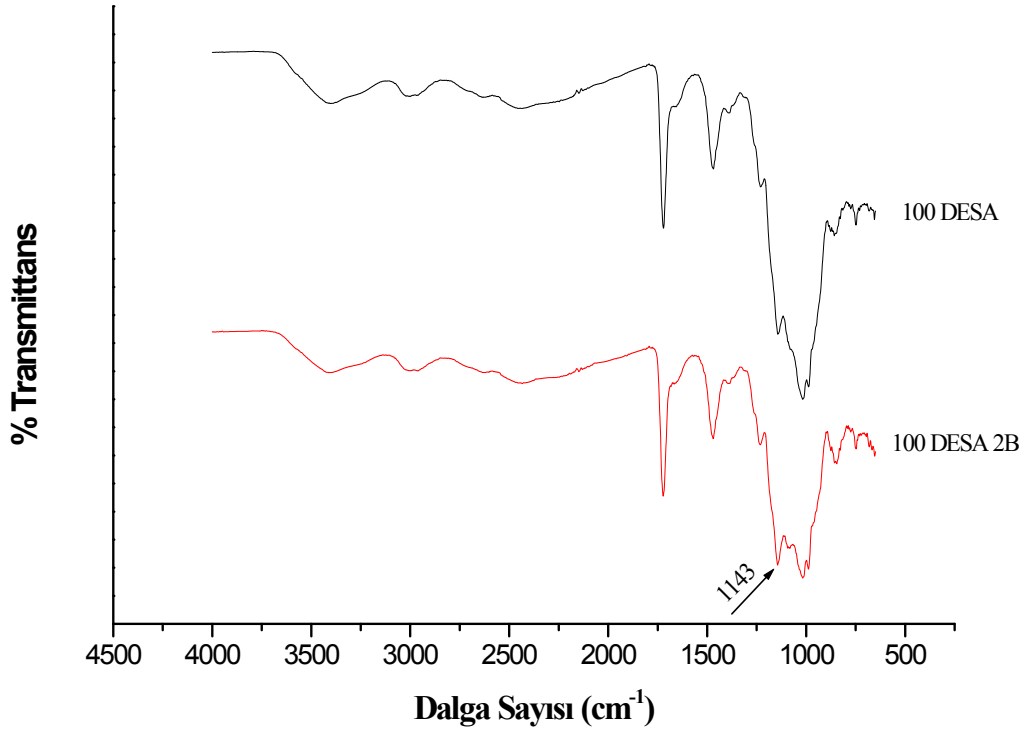
Şekil 4.28 incelendiğinde çapraz bağlı DMAEMASA homopolimerine ait FTIR spektrumunda  $2433\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen yaygın bandın DMAEMASA monomerinde de görülen  $\text{NR}_3\text{H}^+$  yapısına ait olduğu;  $3006\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş bandın  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2$  gruplarındaki C-H gerilme titreşiminden kaynaklandığı görülmektedir [68,69].

3402  $\text{cm}^{-1}$ 'deki yaygın bant ise  $\text{NR}_3\text{H}^+$  yapısındaki  $-\text{NH}$  ve  $\text{HSO}_4^-$ 'deki  $-\text{OH}$  gruplarına atfedilebilir [68,74]. 900-1250  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki çoklu bant  $\text{HSO}_4^-$ 'de ki, simetrik  $\text{SO}_2$  gerilmesi (1017  $\text{cm}^{-1}$ ) [73] ile asimetrik C-O-C gerilmesine (1143  $\text{cm}^{-1}$ ) kaynaklanmaktadır [69,74]. 1143  $\text{cm}^{-1}$  de görülen bant C-N-C yapısındaki C-N gerilme titreşimine de atfedilebilir [74,75].

DMAEMASA homopolimeri ve DMAEMASA-DMAm kopolimerlerine ait FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, DESA miktarının azalması ile  $\text{NR}_3\text{H}^+$  yapısına ait karakteristik bantın şiddetinin azalarak 60 DESA'da belirginliğini kaybettiği görülmüştür. 80 DESA ve 60 DESA kopolimerlerinin spektrumlarında sırasıyla 1627 ve 1623  $\text{cm}^{-1}$ 'de amid karbonili ( $\text{C}=\text{O}$ )'nden kaynaklanan gerilme titreşimine ait bandın ortaya çıktığı ve şiddetinin DMAm miktarının artışı ile 1470  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandın şiddetini aştığı görülmektedir. %20 ve %40 DMAm besleme bileşimlerindeki kopolimerlerin (sırasıyla 80 DESA ve 60 DESA) FTIR spektrumlarında amid karbonilinden kaynaklanan bandın 1627  $\text{cm}^{-1}$ 'den 1623  $\text{cm}^{-1}$ 'e kayması yapıda hidrojen bağlarının varlığını (DMAm'in  $\text{C}=\text{O}$  grubu ile DMAEMASA'daki  $-\text{OH}$  ve  $-\text{NH}$  grupları arasında) kanıtlamaktadır. Tersiyer amid polimerlerinin, hidroksil grubu içeren polimerler ile amiddeki karbonil grubu ( $\text{C}=\text{O}$ ) sayesinde hidrojen bağı yaptığı bilinmektedir. Bu tür etkileşimler FTIR analizlerinde karbonil bandının düşük frekansa kayması ile doğrulanmaktadır. Bununla birlikte hidrojen bağı yeteri kadar kuvvetli ise daha düşük frekansta yeni bir hidrojen bağı karbonil bandı ortaya çıkabilmektedir [76]. Homopolimer yapısından kopolimer yapısına gidildiğinde 1720  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve 1469  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen bant şiddetlerinde belirgin bir değişme olmaz iken; 900-1250  $\text{cm}^{-1}$  arasında görülen çoklu bandın yüksek frekanstaki (1143  $\text{cm}^{-1}$ ) kısmının şiddeti, kopolimerdeki DMAm miktarının artması ile artarak 60 DESA kopolimerinde 1023  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant şiddetine eşit şiddete ulaşmıştır. Aynı frekanstaki (1143  $\text{cm}^{-1}$ ) bantın şiddetindeki artış molce %1 ve %2 NMBA varlığında hazırlanmış 100 DESA ve 100 DESA 2B homopolimerlerinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılmasında da görülmektedir (Şekil 4.29).

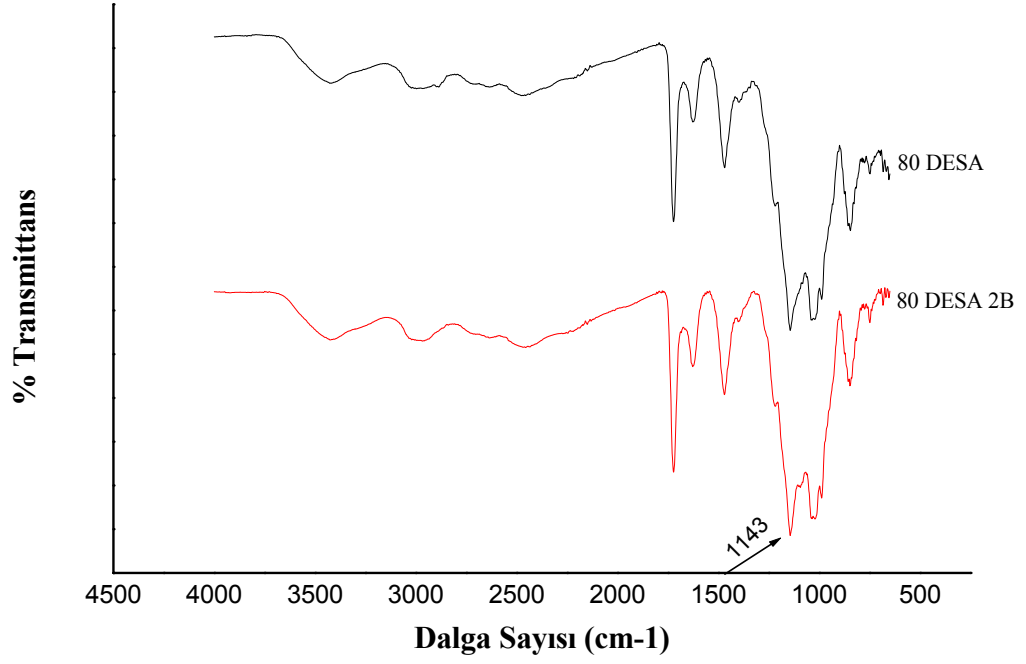
Şekil 4.29-4.31'de molce %1 ve %2 NMBA ile hazırlanan DMAEMASA homopolimer ve kopolimerlerinin FTIR spektrumları verilerek çapraz bağlayıcı miktarının etkisi gösterilmek istenmiştir. Polimerdeki çapraz bağlayıcı NMBA miktarının artması ile

daha önce C-N-C yapısındaki C-N gerilme titreşimine atfedilmiş olan  $1143\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant şiddeti bekleneneği gibi artmıştır.

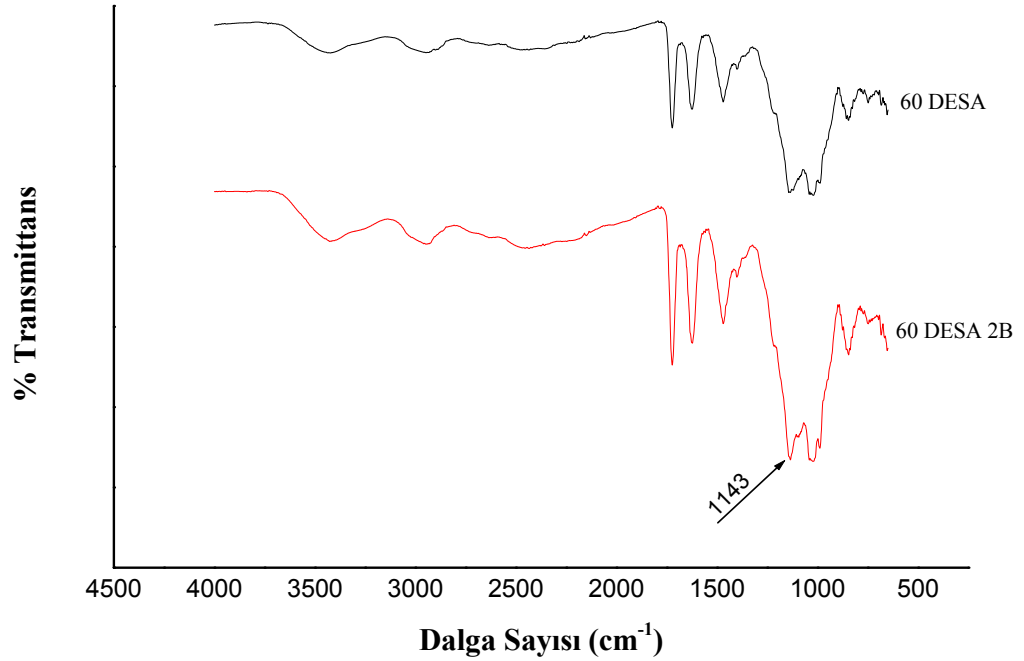


Şekil 4.29: 100 DESA ve 100 DESA 2B homopolimerlerine ait FTIR spektrumları

Kopolimer yapısındaki DMAM'ın varlığı nedeniyle C-N-C grubu miktarı homopolimere göre daha fazla arttığından dolayı molce %20 ve % 40 DMAM içeren kopolimerlerin FTIR spektrumları arasında çapraz bağlayıcı miktarının artışı ile homopolimerdeki gibi  $1143\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant şiddetinde belirgin değişiklik görülmemektedir (Şekil 4.29-4.31). Bunun nedeni, NMBA'e göre daha fazla miktardaki DMAM'ın kopolimer yapısına girmesi ile  $1143\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant şiddeti  $1040\text{ cm}^{-1}$ 'deki simetrik  $\text{SO}_2$  bandının şiddeti ile aynı şiddete ulaştığından nispeten az miktardaki çapraz bağlayıcıdan gelen C-N-C grubunun  $1143\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-N gerilme bandına etkisinin olmayışdır.

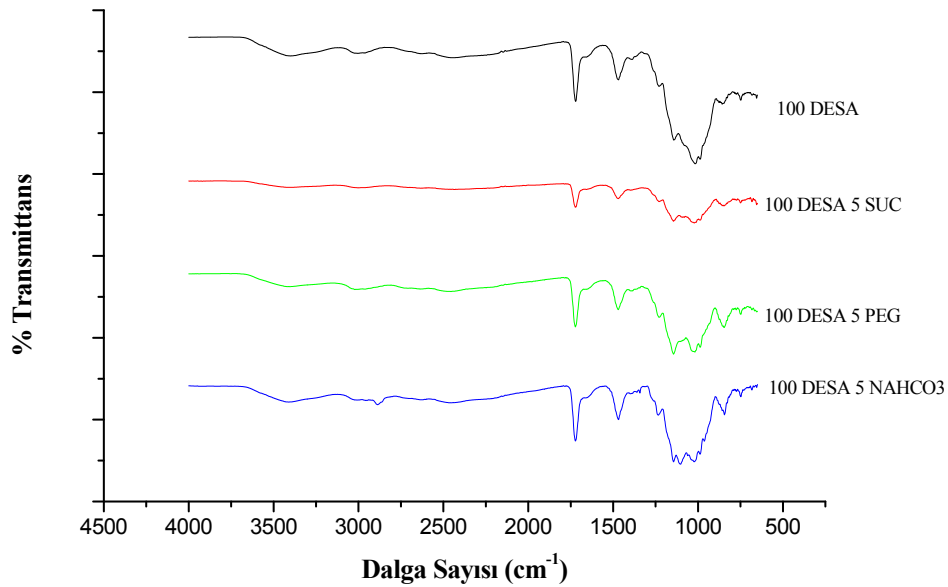


Şekil 4.30: 80 DESA ve 80 DESA 2B homopolimerlerine ait FTIR spektrumları

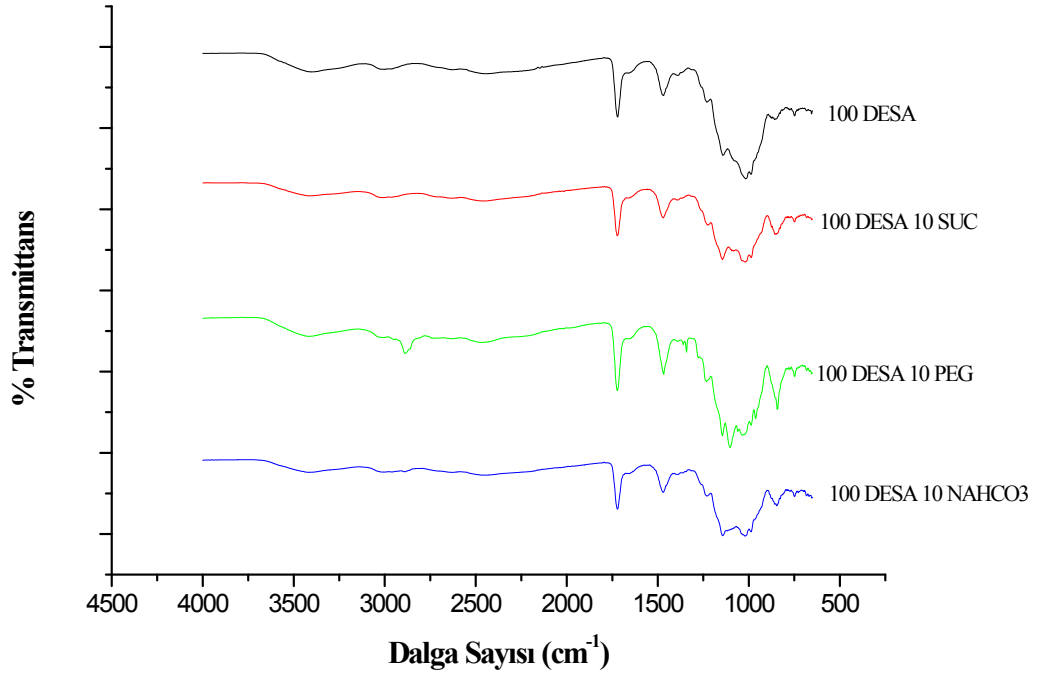


Şekil 4.31: 60 DESA ve 60 DESA 2B homopolimerlerine ait FTIR spektrumları

Ağırlıkça %5 ve %10 oranında gözenek oluşturuıcı varlığında hazırlanan çapraz bağlı DMAEMASA homopolimerlerinin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'de verilmiştir. Her iki şekildeki FTIR spektrumları incelendiğinde gözenek oluşturuıcı varlığında, gözenek oluşturuıcı türüne ve miktarına bağlı olmaksızın 1143  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant şiddetinin simetrik  $\text{SO}_2$  bandı şiddeti ile eşitlendiği görülmektedir. Farklı olarak, sadece ağırlıkça %10 PEG kullanıldığında, 1102  $\text{cm}^{-1}$ 'de, %5  $\text{NaHCO}_3$  kullanıldığında 1103  $\text{cm}^{-1}$ 'de diğer bantlardan biraz daha şiddetli bir bant görülmektedir. Demirel ve ark. [76], gözenek oluşturuıcı olarak hidroksi propil selüloz (HPC) ve PEG kullanarak akrilamid kopolimerini hazırlamıştır. PEG varlığında ve yokluğunda hazırlanan akrilamid kopolimerlerinin FTIR spektrumlarının farkı alındığında fark spektrumunda 1096  $\text{cm}^{-1}$ 'de (C-O gerilme titreşimi: PEG'de) bant olmayışı PEG'in kopolimer yapısına girmediğinin kanıtı olarak gösterilmiştir. Buna göre ağırlıkça %5 PEG kullanıldığında aynı dalga sayısında C-O bandının gözlemlenmemesi ancak PEG miktarının artması ile 1102  $\text{cm}^{-1}$ 'de bant görülmesi saflaştırma sırasında sorun olduğunu göstermektedir. Çünkü bir çok çalışmada PEG'in inert madde olarak etki ettiği ve yapıya katılmadığı belirtilmektedir [77,78]. %5  $\text{NaHCO}_3$  kullanımında 1103  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan bandın safsızlık olduğu düşünülmektedir. (safsızlık bantları gösterilecek)

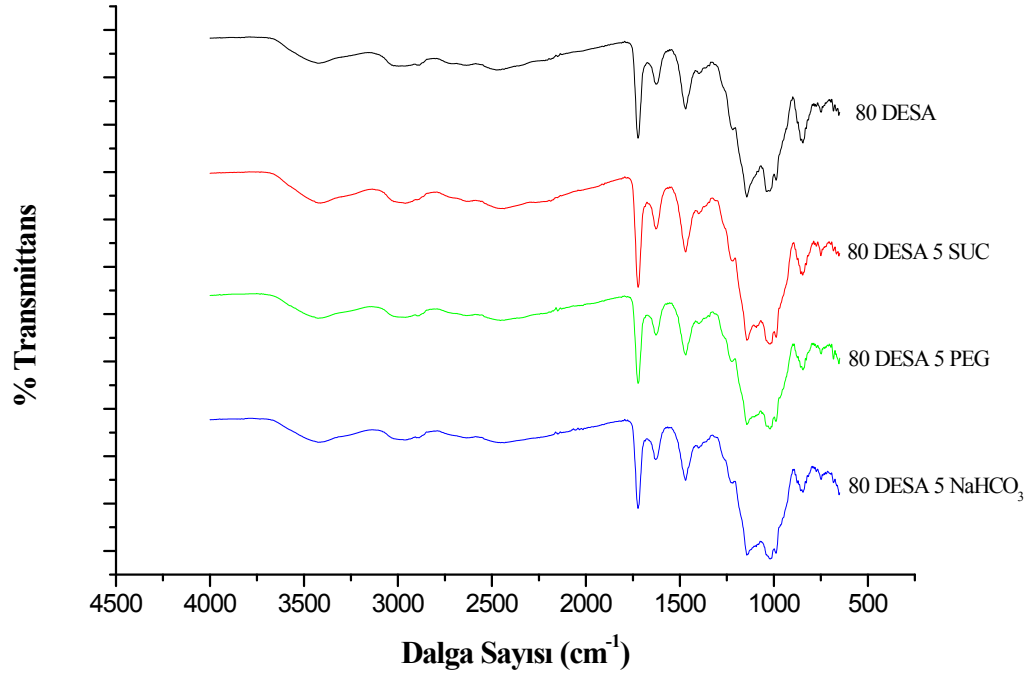


Şekil 4.32: 100 DESA homopolimeri ve % 5 gözenek oluşturuıcı varlığında hazırlanan 100 DESA homopolimerlerine ait FTIR spektrumları

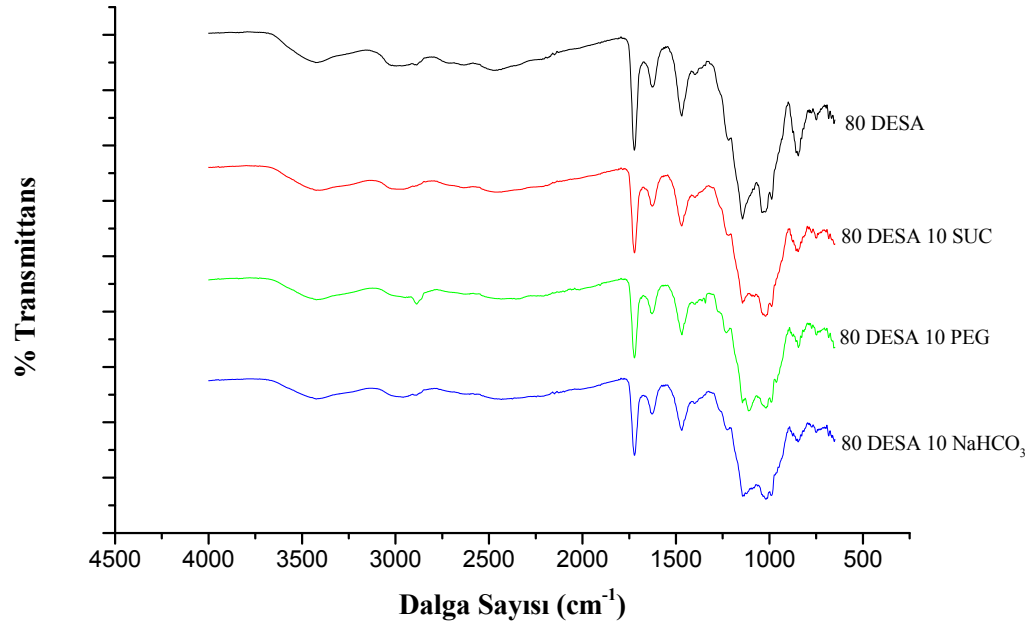


Şekil 4.33: 100 DESA homopolimeri ve % 10 gözenek oluşturuucu varlığında hazırlanan 100 DESA homopolimerlerine ait FTIR spektrumları

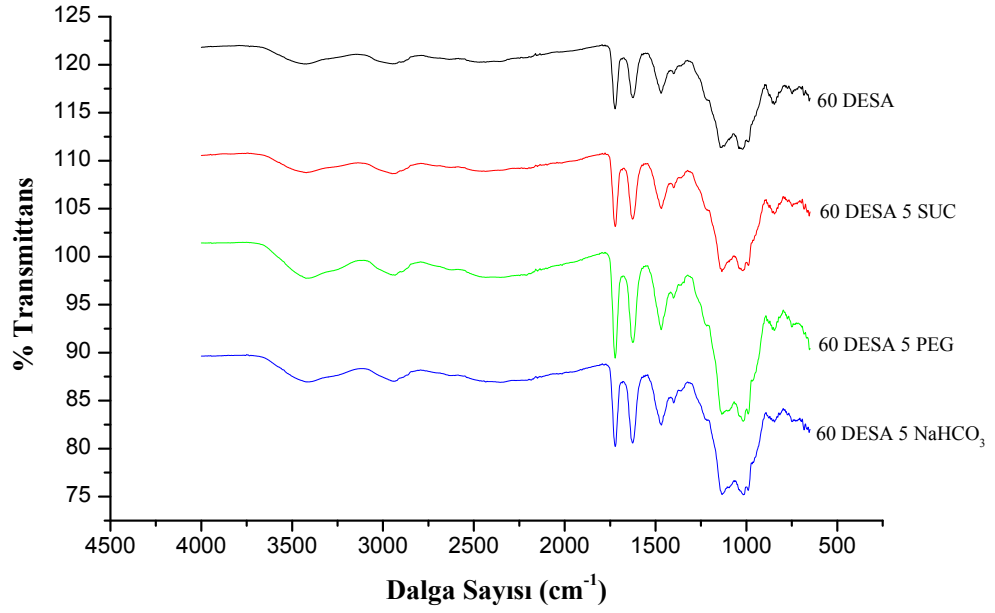
Gözenek oluşturuucu yokluğu ve varlığında hazırlanan molce %80 DMAEMASA ve %20 DMAm besleme bileşimli kopolimerlerin FTIR spektrumları Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’de verilmiştir. %5 gözenek oluşturuucu varlığında hazırlanan kopolimerlerin FTIR spektrumları ile gözenek oluşturuucusuz hazırlanmış kopolimerlerin FTIR spektrumları arasında belirgin fark yoktur (Şekil 4.34-4.35) 900-1250  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde de farklanma görülmemektedir. %10 gözenek oluşturuucu kullanımında ise, PEG için diğerlerinden farklı olarak 1102  $\text{cm}^{-1}$ ’de diğerlerinden farklı olarak C-O grubuna atfedilen bir bant görülmektedir. Aynı durum (PEG’den kaynaklanan C-O bandı) %10 gözenek oluşturuucu varlığında hazırlanmış 60 DESA 10 PEG kopolimerinin FTIR spektrumunda da görülmektedir (Şekil 4.36-4.37).



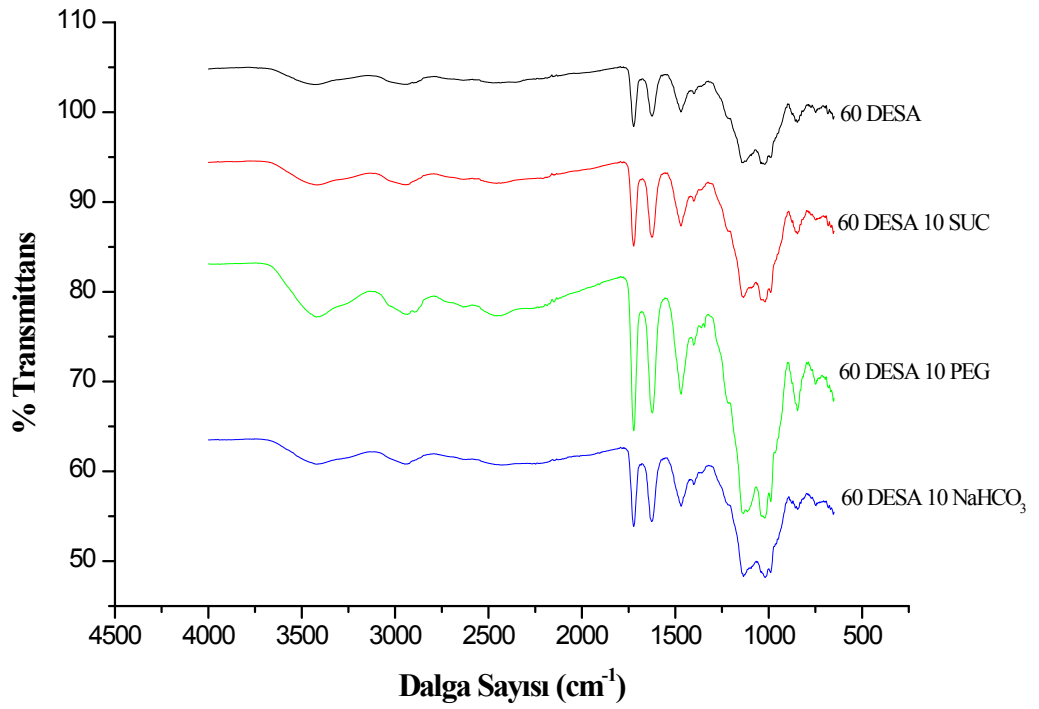
Şekil 4.34: 80 DESA komopolimeri ve % 5 gözenek oluşturuıcı varlığında hazırlanan 80 DESA komopolimerlerine ait FTIR spektrumları



Şekil 4.35: 80 DESA komopolimeri ve % 10 gözenek oluşturuıcı varlığında hazırlanan 80 DESA komopolimerlerine ait FTIR spektrumları



Şekil 4.36: 60 DESA komopolimeri ve % 5 gözenek oluşturucu varlığında hazırlanan 60 DESA komopolimerlerine ait FTIR spektrumları



Şekil 4.37: 60 DESA komopolimeri ve % 10 gözenek oluşturucu varlığında hazırlanan 60 DESA komopolimerlerine ait FTIR spektrumları

Buna göre özetlenecek olursa PEG, sukroz ve  $\text{NaHCO}_3$ 'ın kopolimer yapısına girmediği; %5 PEG durumunda C-O bandının görülmeyip, PEG miktarının artması ile bandın ortaya çıkması, çapraz bağlı kopolimerden sol fraksiyonunun uzaklaştırılması bir başka deyişle saflaştırma sırasında sorun olduğunu düşündürmektedir.

#### 4.4. ELEMENTEL ANALİZ BULGULARI

Tablo 4.1’de molce % 1 NMBA ile gözenek oluşturuu varlığında ve gözenek oluşturuu kullanılmadan hazırlanmış DMAEMASA-DMAm kopolimerleri ile DMAEMASA homopolimerinin İ.Ü. İleri Analizler Laboratuvarı’nda yapılan elementel analizlerine ait sonuçlar verilmiştir.

Tablo 4.1: DMAEMASA homopolimeri ve DMAEMASA-DMAm 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.* |
| 60DESA                      | 42,56         | 43,74    | 102,77 | 6,87          | 7,82     | 113,8 | 7,37          | 7,68     | 104,2 | 9,91          | 6,65     | 67,1  |
| 60DESA 5SUC                 | 42,56         | 44,93    | 105,56 | 6,87          | 8,03     | 116,9 | 7,37          | 7,75     | 105,2 | 9,91          | 5,69     | 57,4  |
| 60DESA 10SUC                | 42,56         | 44,86    | 105,4  | 6,87          | 8,00     | 116,4 | 7,37          | 7,70     | 104,4 | 9,91          | 5,22     | 52,7  |
| 60DESA 5PEG                 | 42,56         | 42,78    | 100,5  | 6,87          | 7,74     | 112,7 | 7,37          | 7,27     | 98,6  | 9,91          | 5,08     | 51,3  |
| 60DESA 10PEG                | 42,56         | 44,60    | 104,79 | 6,87          | 8,07     | 117,5 | 7,37          | 7,63     | 103,5 | 9,91          | 5,73     | 57,8  |
| 60DESA 5NaHCO <sub>3</sub>  | 42,56         | 45,13    | 106,04 | 6,87          | 8,05     | 117,2 | 7,37          | 7,56     | 102,6 | 9,91          | 5,04     | 50,9  |
| 60DESA 10NaHCO <sub>3</sub> | 42,56         | 45,13    | 106,04 | 6,87          | 8,17     | 118,9 | 7,37          | 7,87     | 106,8 | 9,91          | 4,92     | 49,6  |
| 80DESA                      | 37,61         | 41,49    | 110,3  | 6,54          | 7,60     | 116,2 | 6,35          | 6,85     | 107,9 | 11,4          | 8,5      | 74,6  |
| 80DESA 5SUC                 | 37,61         | 42,22    | 112,3  | 6,54          | 7,76     | 118,7 | 6,35          | 6,83     | 107,6 | 11,4          | 7,25     | 63,6  |

|                              |       |       |       |      |      |       |      |      |       |       |       |      |
|------------------------------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|
| 80DESA 10SUC                 | 37.61 | 42.30 | 112,5 | 6.54 | 7.71 | 117,9 | 6.35 | 6.82 | 107,4 | 11.4  | 7.41  | 65   |
| 80DESA 5PEG                  | 37.61 | 42.60 | 113,3 | 6.54 | 7.78 | 119   | 6.35 | 6.94 | 109,3 | 11.4  | 7.08  | 62,1 |
| 80DESA 10PEG                 | 37.61 | 42.62 | 113,3 | 6.54 | 7.89 | 120,6 | 6.35 | 6.85 | 107,9 | 11.4  | 6.74  | 59   |
| 80DESA 5NaHCO <sub>3</sub>   | 37.61 | 42.25 | 112,3 | 6.54 | 7.92 | 121,1 | 6.35 | 8.87 | 139,7 | 11.4  | 6.50  | 57   |
| 80DESA 10NaHCO <sub>3</sub>  | 37.61 | 42.46 | 112,9 | 6.54 | 7.86 | 120,2 | 6.35 | 6.91 | 108,8 | 11.4  | 6.52  | 57,2 |
| 100DESA                      | 37.86 | 41.18 | 108,8 | 6.30 | 7.56 | 120   | 5.58 | 6.45 | 115,6 | 12.51 | 8.42  | 67,3 |
| 100DESA 5SUC                 | 37.86 | 40.56 | 107,1 | 6.30 | 7.57 | 120,2 | 5.58 | 6.30 | 112,9 | 12.51 | 8.78  | 70,2 |
| 100DESA 10SUC                | 37.86 | 41.03 | 108,4 | 6.30 | 7.51 | 119,2 | 5.58 | 6.31 | 113,1 | 12.51 | 8.84  | 70,7 |
| 100DESA 5PEG                 | 37.86 | 39.92 | 105,4 | 6.30 | 7.39 | 117,3 | 5.58 | 6.27 | 112,4 | 12.51 | 10.09 | 80,7 |
| 100DESA 10PEG                | 37.86 | 41.16 | 108,7 | 6.30 | 7.67 | 121,7 | 5.58 | 6.32 | 113,3 | 12.51 | 8.37  | 66,9 |
| 100DESA 5NaHCO <sub>3</sub>  | 37.86 | 40.63 | 107,3 | 6.30 | 7.68 | 121,9 | 5.58 | 6.39 | 114,5 | 12.51 | 7.63  | 61   |
| 100DESA 10NaHCO <sub>3</sub> | 37.86 | 39.93 | 105,5 | 6.30 | 7.47 | 118,6 | 5.58 | 6.29 | 112,7 | 12.51 | 7.28  | 58,2 |

\*:A.D.=Analiz Doğruluğu=(Deneysel/Teorik)×100

Elementel analiz sonuçları, DMAEMASA-DMAm kopolimerlerindeki ve DMAEMASA homopolimerindeki DMAEMASA monomeri miktarının teorik değerin, ortalama % 70'i, kadar olduğunu göstermektedir.

DMAEMASA-DMAm kopolimerlerinde ve DMAEMASA homopolimerinde, analiz ile bulunan DMAEMASA miktarının teorik değerin yaklaşık % 70 oluşu; bu monomerin hazırlanmasından sonra bir saflaştırma işleminin yapılmaması; C ve N analizi sonuçlarının birbiri ile uyumlu oluşu,, yapıda DMAEMASA dışında DMAEMA'nın da mevcut ve P(DMAm-ko-DMAEMASA)'ın DMAm, DMAEMASA ve DMAEMA içeren bir terpolimer olduğunu homopolimerin de hem DMAEMASA hem de DMAm içerdiğini göstermektedir.

DMAEMASA homopolimerinde  $\text{NaHCO}_3$  varlığında yapılan polimerizasyonda elde edilen homopolimerin S %'leri 100 DESA'ya göre ortalama %7.5 civarında daha düşük, sukroz ve PEG'de de %5'lik PEG hariç 100 DESA ile fark olmadığı görülmektedir. Homopolimerde DMAEMASA %'si 100 DESA'da en fazla , PEG ve sukroz arasında fark olmamakla birlikte destile sudaki ve tampon çözeltideki Q değeri gözenek oluşturuıcı miktarı ile artıyor. Bu da gözenek oluşturuıcunun etkisini göstermektedir.  $\text{NaHCO}_3$ 'de ise nötralizasyon nedeni ile S %'leri ve kopolimerdeki DMAEMASA %'si daha düşük, bu nedenle Q değerleri daha fazladır. Ancak  $\text{NaHCO}_3$  miktarının artması ile Q değerlerindeki artış  $\text{NaHCO}_3$ 'ün gözenek oluşturuıcı etkisini göstermektedir. 80 ve 60 DESA'da  $\text{NaHCO}_3$  kullanıldığında S yüzdelerinde eşit azalma vardır.  $\text{NaHCO}_3$ 'ün miktarı kopolimerdeki DMAEMASA'yı etkilemiyor; ancak  $\text{NaHCO}_3$  miktarı arttığında tampon çözeltideki ve destile sudaki Q değerleri bariz bir şekilde artmıştır. Bu da gözenek oluşturuıcunun etkisini göstermektedir.

Molce %0,5 ve %2 NMBA çapraz bağlayıcısı varlığında %60 DMAEMASA ve %40 NIPAM içeren monomer karışımından hazırlanan DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerindeki deneysel S %'lerinin teorik S %'lerine oranı (A.D) sırasıyla %56.7 ve %50.4'tür [47]. Bu çalışmada molce %1 NMBA kullanılarak DMAEMASA(%60 mol) ve DMAm (%40 mol) monomerlerinden gözenek oluşturuıcısız hazırlanan kopolimeri için A. D. değeri 67,1 iken sukroz, poli(etilen glikol) ve sodyum bikarbonat kullanılarak hazırlanan kopolimerlerde S için ortalama A. D. değeri 53.3'tür. Dolayısı

ile gözenek oluşturuucu varlığında hazırlanan 60 DESA kopolimeri ile bir önceki yüksek lisans çalışmasında hazırlanan DESA60N40 kopolimerlerinin polimerizasyonlarına  $r_1$  ve  $r_2$  oranlarının birbirine yakın/hemen hemen aynı olduğu söylenebilir.

#### 4.5. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DSC) ANALİZLERİ

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemi, örnek ve referans madde arasında zaman veya sıcaklığın fonksiyonu olarak sıfır sıcaklık farkı oluşturmak için gerekli enerjiyi kaydeden bir tekniktir. Bu yöntemde örnek ve referans madde, kontrollü bir hızda ısıtılan veya soğutulan bir ortamda eşdeğer sıcaklık şartlarına maruz bırakılır.

DSC eğrileri, sabit bir ısıtma hızında zaman veya sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilir. Isı akışı-sıcaklık grafiğinde baseline'daki kayma örneğin ısı kapasitesindeki değişmeden kaynaklanmaktadır. DSC analizinde kullanılan temel denklem;

$$\Delta T = q \cdot C_p / K \quad (4.1)$$

Yukarıdaki denklemde  $\Delta T$ : örnek ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı,  $q$ : ısıtma hızı,  $C_p$ : ısı kapasitesi (sabit basınçta) ve  $K$ : kullanılan cihazın kalibrasyon faktörüdür.

DSC, polimer geçişlerine ait entalpiyi ölçmek için kullanılabilir. Eğri ve baseline arasındaki pik alanı, örnekteki entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) ile orantılıdır. Bu entalpi değişimi, aşağıdaki denklem yardımıyla pik alanından ( $A$ ) hesaplanabilir [79].

$$\Delta H \cdot m = K \cdot A \quad (4.2)$$

Yukarıdaki denklemde  $m$ : polimer örneğinin kütlesi,  $K$ : ölçümlerde kullanılan cihaza ait kalibrasyon katsayısı ve  $A$ : pik alanıdır.

Bir polimer camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ )'na ısıtıldığında tek bağlar etrafındaki moleküler dönme önemli ölçüde kolaylaşır.

Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörlerden biri polimerin mikro yapısıdır. Polimer iskeleti ve bağlı yan zincirler veya dallar gibi askı grupların varlığı, molekülün ana

zincirdeki primer bağların etrafında dönmesi için gerekli enerjiyi artırır ve böylece sterik engelleme yaratır. Örneğin polipropilen (PP)'in Tg'si 5°C iken, polietilen (PE)'in Tg'si -20°C'dir. Her iki polimerin Tg'lerinin birbirinden farklı oluşu, PP'de metil grubunun varlığına atfedilmektedir. PP'deki yan grup, polimer zincirinin serbest dönmesini engeller. PE ise bu tür engelleyici bir yan grup içermeyen daha esnek bir ana şebekeye (iskelete) sahiptir [79].

Zincir esnekliği de Tg'yi etkiler ve ana zincirdeki primer bağların etrafında dönme kolaylığı ile belirlenir. Ana zincirde fenil grupları gibi rijit yapıların varlığı Tg'yi artırır. Polimerde hidrojen bağları gibi moleküler arası bağların varlığı Tg değerlerini artırır. Çapraz bağlanma, serbest hacmi azaltır ve bu nedenle Tg'yi yükseltir.

Molekül ağırlığı da Tg'yi belirlemede göz önüne alınması gereken bir faktördür. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hareket kolaylığı, düşük molekül ağırlıklı malzemelerinkine göre daha azdır. Molekül ağırlığı 3000 olan polistiren(PS)'nin Tg'si 43°C iken, 300000 molekül ağırlıklı PS'nin Tg'si 99°C'dir [79].

Plastikleştirici varlığı polimerlerin Tg'sini önemli ölçüde etkiler. Plastikleştiriciler temelde polimer molekülleri arasında boşluk oluşturunca olarak etki eder ve sekonder bağlanmayı bozarlar.

Bir polimerin camsı geçiş sıcaklığı DSC kullanarak belirlenebilir ve Tg sıcaklığında baseline'da endotermik bir kayma gözlenir. Bu tür bir değişim, malzemede artan moleküler hareketler yüzünden ısı kapasitesindeki artıştan kaynaklanır. Tg değeri DSC çalışmasında kullanılan ısıtma ve soğutma hızlarına büyük ölçüde bağlıdır [79].

Amorf polimerlerde, kimyasal yapı, molekül ağırlığı, çapraz bağlanma ve plastikleştiricilerin camsı geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkileri iki yaklaşımla açıklanmaktadır. İlk yaklaşım konformasyonel değişimlerin meydana gelme kolaylığını modifiye eden moleküler esneklikteki değişimleri göz önüne alır. İkinci yaklaşım ise bütün bu parametrelerin camsı geçiş sıcaklığında kritik bir değere ulaştığı varsayılan serbest hacim miktarı üzerine etkilerini dikkate alır.

Eter bağı gibi esnek gruplar ana zincirde esnekliğini iyileştirir ve camsı geçiş sıcaklığını azaltır; esnek olmayan gruplar ise ters etki yaparak Tg'yi arttırır. Esnek yan grupların uzunluğunun artması Tg'yi azaltır [80].

Benzer ana zincir bileşimine sahip polimerlerde yan gruplardaki peş peşe  $-CH_2$  ve  $-CH_3$  gruplarının sayısı arttıkça Tg önemli ölçüde azalır. Camsı geçiş sıcaklığı ana zincir polaritesi ile artar ve ana zincir hareketliliğindeki azalma moleküler arası kuvvetlerdeki artıştan kaynaklanmaktadır.

Ana zincirin uzunluğu yani molekül ağırlığı, moleküler hareketlerin kısıtlandığı camsı halde, polimerlerin dinamik ve mekanik özelliklerini etkilemez. Fakat camsı geçiş sıcaklığı, çok düşük molekül ağırlıklarında, zincir ucu sayısının artmasından kaynaklanan ilave serbest hacmin sonucu olarak, azalır [80].

P(DMAEMA) üç adet muhtemel proton alıcı yere sahiptir: C=O oksijeni, eter oksijeni ve N atomlarıdır [81].

Sayısal ortalama mol ağırlığı 14130 ve polidisperslik indisi 1.1 olan DMAEMA homopolimerinin Tg sıcaklığı  $14^{\circ}C$  olarak verilmiştir [81]. Fitz Gerald ve ark. [82] ile Abdellaoui ve Djadoun [83], ise PDMAEMA'nın camsı geçiş sıcaklığını  $19^{\circ}C$  olarak belirtmişlerdir.

DMAEMA homopolimeri zayıf bazik özelliktedir. Sulu çözeltisinde hidrofilik özellik gösterir [84]. Sudaki üst çözünürlük sıcaklığı polimerizasyon derecesine bağlı olarak  $32-53^{\circ}C$  arasında değişir.

Yazıcı ve ark. [84], ise sayısal ortalama molekül ağırlığı 17.200 g/mol, polidisperslik indisi 1.1 olan DMAEMA homopolimerinin Tg değerini  $59.5^{\circ}C$  olarak belirtmişlerdir.

Tablo 4.2'de gözeneksiz ve gözenekli çapraz bağlı DMAEMASA homopolimeri ve DMAEMASA-DMAM kopolimerlerine ait Tg değerleri verilmiştir.

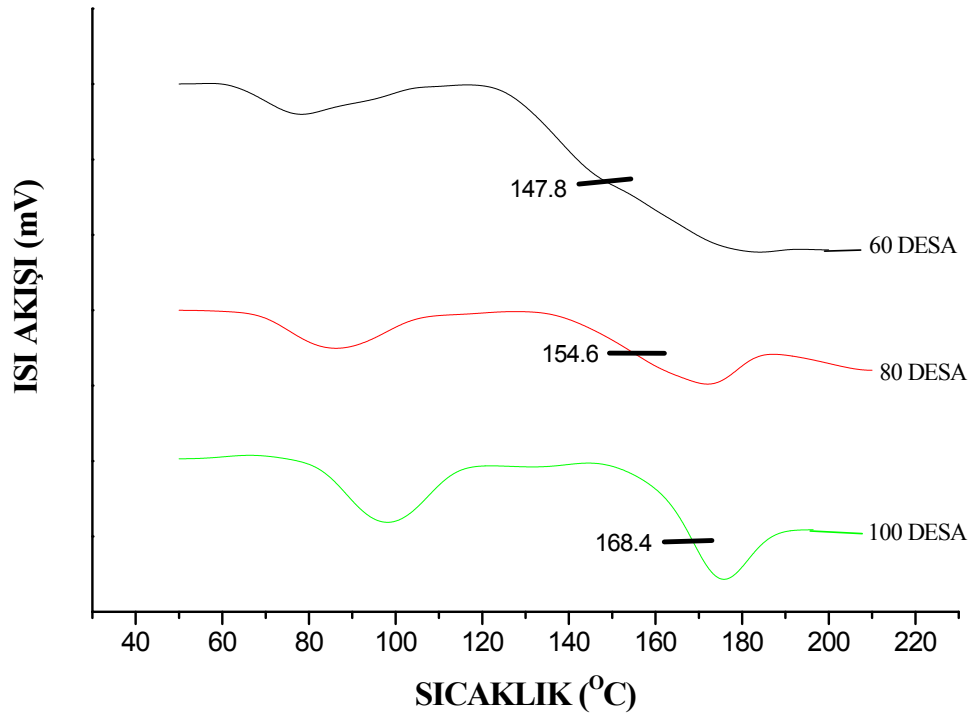
Yapılan literatür araştırmasında DMAEMASA homopolimeri veya DMAEMASA-DMAm kopolimerlerine ait herhangi bir DSC çalışması ve Tg değeri bulunamamıştır. Ancak düz zincirli DMAEMA homopolimerine ait Tg değerlerinin 20°C [85], 14°C [81], 19°C [82,83], ve 12°C [86], olarak verildiği görülmüştür. DMAm homopolimerine ait Tg değerleri 122.4°C [87], ve 118°C [76], olarak verilmiştir. Yukarıdaki çalışmalarda verilen Tg sıcaklıkları lineer polimerlere ait değerlerdir.

Tablo 4.2: Gözeneksiz ve gözenekli DMAEMASA homopolimer ve kopolimerlerinin S içeriği ve Tg değerleri

| <b>Polimer Kodu</b>   | <b>% S</b> | <b>Tg<br/>(°C)</b> |
|-----------------------|------------|--------------------|
| 100 DESA              | 67.3       | <b>168.4</b>       |
| 5 NAHCO <sub>3</sub>  | 61.2       | <b>161.8</b>       |
| 5 PEG                 | 80.7       | <b>160.2</b>       |
| 5 SUC                 | 70.2       | <b>156.3</b>       |
| 10 NAHCO <sub>3</sub> | 58.2       | <b>165.1</b>       |
| 10 PEG                | 66.9       | <b>167.3</b>       |
| 10 SUC                | 70.7       | <b>158.5</b>       |
| 80 DESA               | 74.6       | <b>154.6</b>       |
| 5 NAHCO <sub>3</sub>  | 57.0       | <b>156.5</b>       |
| 5 PEG                 | 62.1       | <b>153.3</b>       |
| 5 SUC                 | 63.6       | <b>146.8</b>       |
| 10 NAHCO <sub>3</sub> | 57.2       | <b>155.7</b>       |
| 10 PEG                | 59.0       | <b>156.6</b>       |
| 10 SUC                | 65.0       | <b>148.5</b>       |

|                       |      |              |
|-----------------------|------|--------------|
| 60 DESA               | 67.1 | <b>147.8</b> |
| 5 NAHCO <sub>3</sub>  | 50.9 | <b>148.2</b> |
| 5 PEG                 | 51.3 | <b>149.0</b> |
| 5 SUC                 | 57.4 | <b>148.5</b> |
| 10 NAHCO <sub>3</sub> | 49.6 | <b>145.7</b> |
| 10 PEG                | 57.8 | <b>147.2</b> |
| 10 SUC                | 52.7 | <b>140.8</b> |

Şekil 4.38’de verilen Tg değerleri incelendiğinde çapraz bağlı DMAEMASA homopolimerinin Tg değerinin 168.4°C olduğu ve polimer yapısına DMAM’ın girmesi ve miktarının artması ile Tg değerlerinin azaldığı görülmektedir.



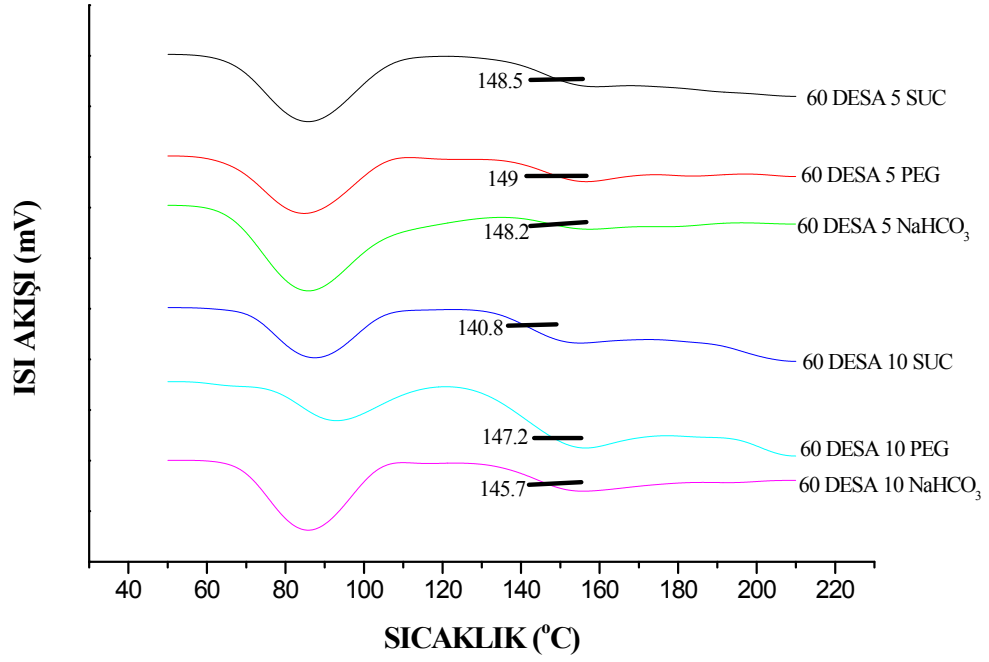
Şekil 4.38: 100 DESA homopolimeri ile 80 DESA ve 60 DESA kopolimerlerine ait DSC eğrileri

Literatürde düz zincirli PDMAEMA homopolimerinin Tg değerinin 19-20°C olarak verilmesine karşılık çapraz bağlı PDMAEMASA homopolimerinin (100 DESA) Tg değerinin 168.4°C gibi yüksek bir değer olarak bulunmasının nedenleri şu şekilde açıklanabilir.

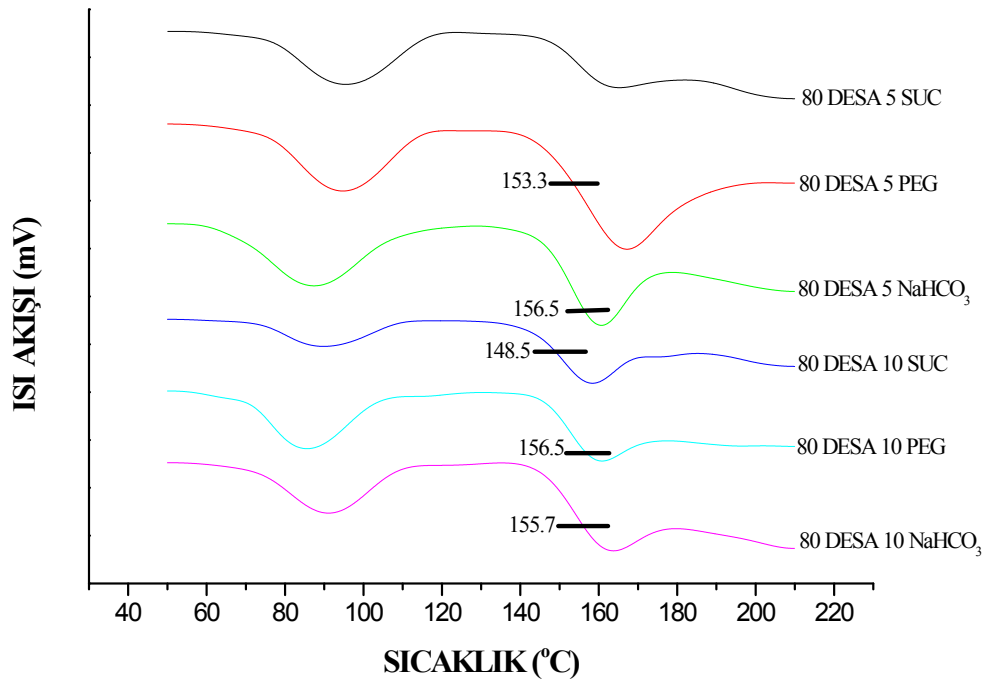
1. Bu çalışmada kullanılan hazırlanan DMAEMASA polimeri çapraz bağlıdır. Çapraz bağ varlığı serbest hacmi azalttığı için Tg değeri yüksektir [85].
2. PDMAEMA homopolimerinde C=O oksijeni ile hidrojen bağı yapacak hidrojen atomu yok iken; PDMAEMA kopolimerinde N atomuna bağlı hidrojen atomu vardır. Dolayısı ile zincirler arası hidrojen bağlarının varlığı moleküler esnekliği veya ana zincir hareketliliğini azalttığı için Tg'yi artırır.
3. Ek olarak DMAEMASA homopolimerinin iyonik yapısının yüksek Tg değerlerine yol açtığı söylenebilir.

Gözenek oluşturunusuz hazırlanmış 100 DESA homopolimeri ile 80 DESA ve 60 DESA kopolimerlerinin Tg değerlerinin sırasıyla 168.4, 154.6 ve 147.8°C şeklinde olduğu ve polimer yapısına homopolimerinin Tg'si ortalama 120°C olan DMAM monomerinin girmesi ve miktarının artışı ile kopolimerin Tg'si bekleneceği gibi azalmıştır.

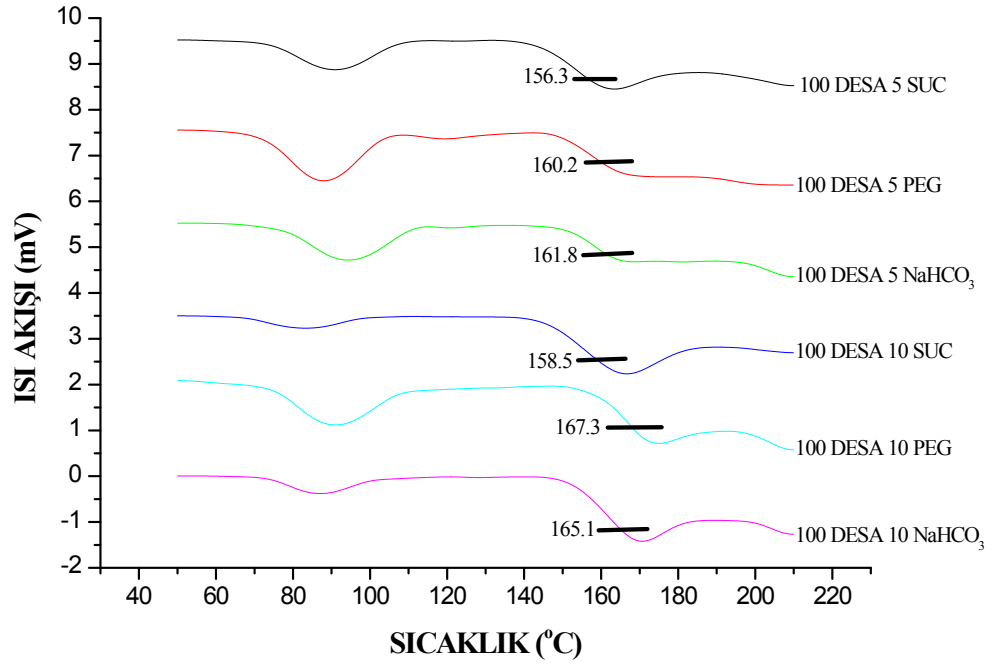
Tablo 4.2 ve Şekil 4.38-4.41'de verilen Tg ve kopolimerdeki S %'si değerleri incelendiğinde en yüksek Tg'nin gözenek oluşturunusuz hazırlanmış 100 DESA polimerine ait olduğu; gerek %5 gerekse %10 gözenek oluşturunu varlığında hazırlanmış homopolimerin Tg değerlerinin NaHCO<sub>3</sub>>PEG>SUC sırasında azaldığı; %10 gözenek oluşturunu varlığında hazırlanmış eşdeğerlerinininkinden birkaç °C daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.39: %5 ve %10 gözenek oluşturu varlığında hazırlanmış 60 DESA kopolimerine ait DSC eğrileri



Şekil 4.40: %5 ve %10 gözenek oluşturu varlığında hazırlanmış 80 DESA kopolimerine ait DSC eğrileri



Şekil 4.41: %5 ve %10 gözenek oluşturucu varlığında hazırlanmış 100 DESA hopolimerine ait DSC eğrileri

Gözenek oluşturucu varlığında daha düşük camısı geçiş sıcaklık değerlerinin elde edilmesi gözenekli yapının zincir hareketliliğini kolaylaştırması ve serbest hacmi arttırması ile açıklanabilir. İlaveten gözenekli homopolimerde S %'si ile T<sub>g</sub> değerleri arasında bir ilişki olmadığı görülmektedir. 80 DESA kopolimeri için de S %'si ve T<sub>g</sub> değerleri arasında homopolimerdekine benzer bulgular sözkonusudur. S içeriği veya DMAEMASA içeriğinden ziyade gözenek oluşturucu türünün daha etkin olduğu ve sukrozun T<sub>g</sub> değerlerini NaHCO<sub>3</sub> ve PEG'e göre daha çok düşürdüğü görülmektedir. 60 DESA kopolimerinde %5 gözenek oluşturucu kullanımı ile T<sub>g</sub> hemen hemen değişmez iken, gözenek oluşturucu miktarının iki kat artışı ile T<sub>g</sub> değerleri bekleneceği gibi birkaç % düşmüştür.

Sonuç olarak tablo 4.2'de ve Şekil 4.38-4.41'de verilen değerler incelenecek olursa polimer yapısına DMAm'in girmesi ve miktarının artması ile T<sub>g</sub> değerlerinin düştüğü bariz bir şekilde görülmektedir.

#### 4.6. ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİNİN SICAKLIK İLE DEĞİŞİMİ

% 1 NMBA içeren DMAEMASA-DMAm kopolimerlerinin ve DMAEMASA homopolimerinin 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 [88].

$$\Delta\mu_{gel} = \Delta\mu_m + \Delta\mu_e + \Delta\mu_i \quad (4.3)$$

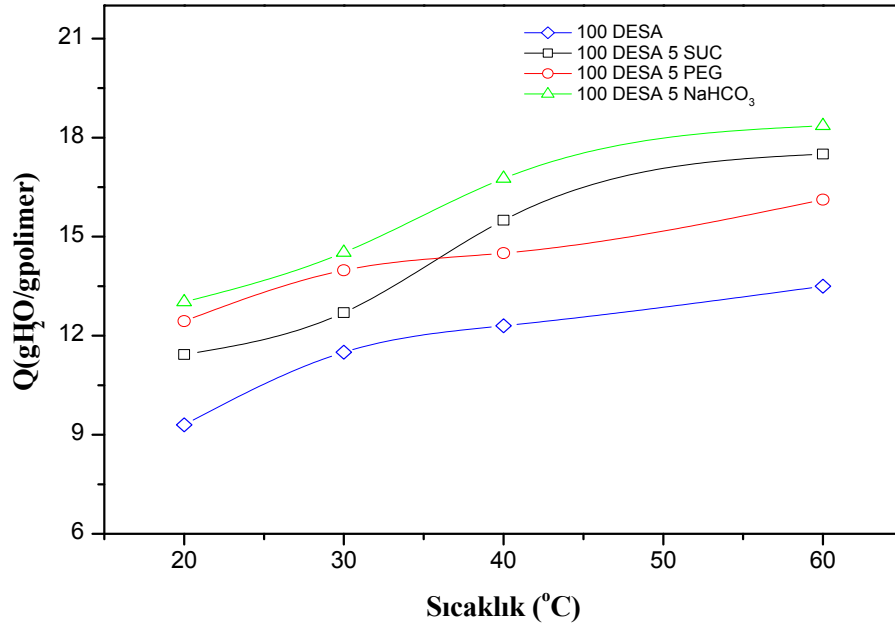
$\Delta\mu_{gel}$  : Hidrojelin toplam kimyasal potansiyeli

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

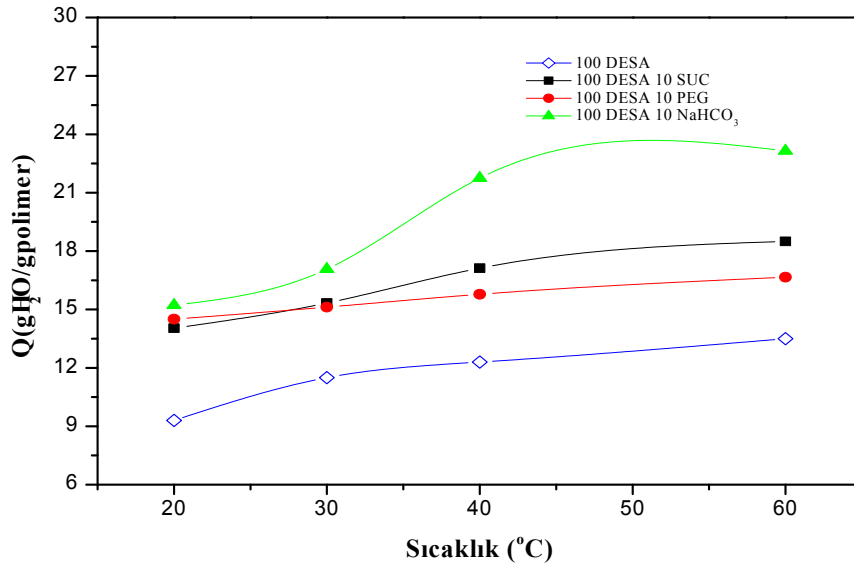
$\Delta\mu_e$  : Toplam kimyasal potansiyele şebeke zincirlerinin elastik geri çekme kuvveti katkısı,

$\Delta\mu_i$  : 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 ( $\Delta\mu_i$ ) sıfır olduğundan, iyonik bir polimerin destile sudaki şişme değeri, non-iyonik bir polimerinkinden daha yüksek olur. Ancak, bu çalışmada % 1 NMBA varlığında hazırlanan DMAEMASA-DMAm kopolimerlerinde ve de DMAEMASA homopolimerinde iyonik bileşen DMAEMASA miktarının molce % 60'dan % 100'e artması ile şişme denge değerlerinin azaldığı görülmüştür.

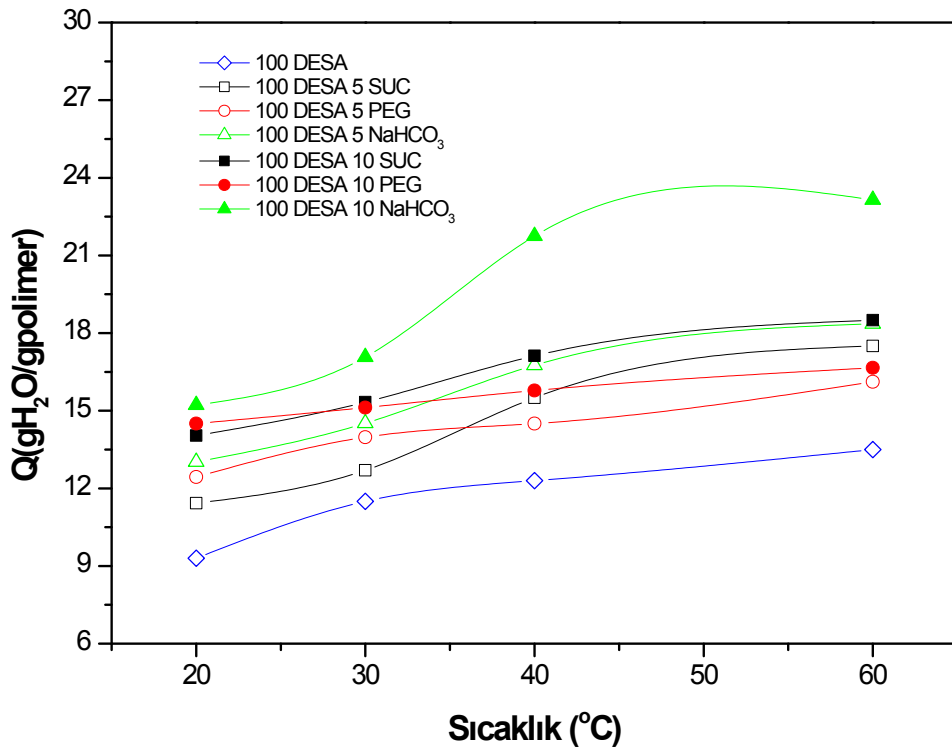


Şekil 4.42: %5 gözenek oluşturuucu varlığında ve gözenek oluşturuucu kullanılmadan hazırlanmış 100 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.43: %10 gözenek oluşturuucu varlığında ve gözenek oluşturuucu kullanılmadan hazırlanmış 100 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.42-4.43’de monomer karışımına ağırlıkça %5 ve %10 gözenek oluşturuıcı ilavesi ile hazırlanan çapraz bağı DMAEMASA homopolimeri ve DMAEMASA-DMAm kopolimerlerinin destile su içerisindeki Q değerlerinin sıcaklık ile değişimi verilmiştir. Şekil 4.44’de ise gözenek oluşturuıcı miktarının ve tipinin şişme değerleri üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla şekil 4.42 ve 4.43’de verilen değerler toplu olarak verilmiştir.



Şekil 4.44: %5 ve %10 gözenek oluşturuıcı varlığında ve gözenek oluşturuıcı kullanılmadan hazırlanmış 100 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi

DMAEMASA homopolimerlerinin destile su içerisindeki Q değerleri sıcaklığın 20°C’den 60°C’ye artması ile 9,3 gH<sub>2</sub>O/gpolimer’den 13,5 gH<sub>2</sub>O/gpolimer’e artarak yaklaşık %45’lik bir artış göstermiştir. Nitekim benzer bir artış DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinde de gözlenmiştir. % 0,5 ve % 2 NMBA varlığında hazırlanan

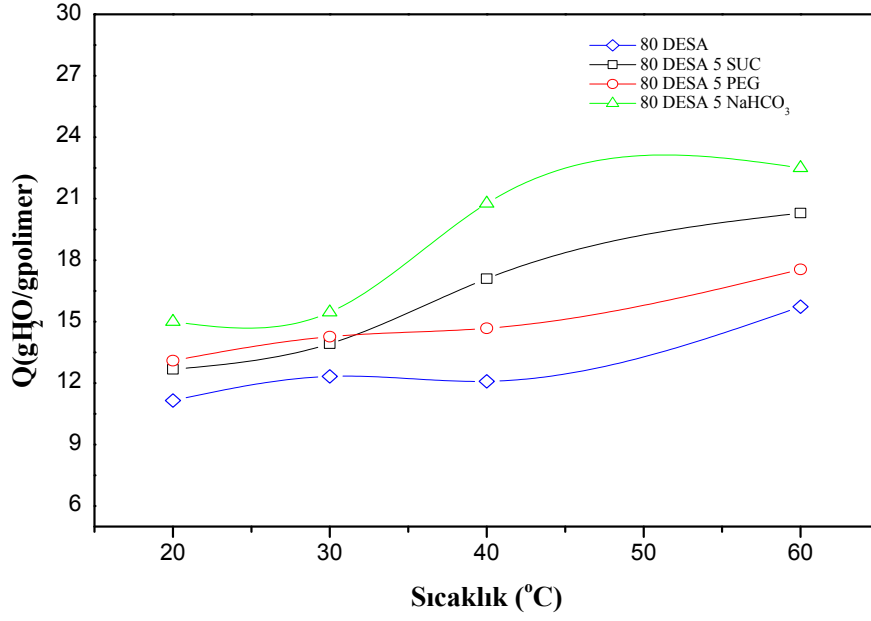
DESA60N40 ve DESA60N40-2M kopolimerlerinde sıcaklığın 10°C'den 40°C'ye artması ile Q değerinde sırasıyla %46 artış ve %6'lık azalma kaydedilmiştir. Bu çalışmada hazırlanan homopolimerin molce % 1 çapraz bağlayıcı varlığında hazırlandığı ve NIPAM ile DMAm monomerlerinin kimyasal yapılarının benzer oluşu göz önüne alındığında Q değerinde 20-60°C arasında %45'lik artış bir önceki çalışma ile uyumlu ve beklenen bir değerdir. Her ne kadar DMAEMA'nın hem pH'a hem de sıcaklığa duyarlı bir polimer verdiği ve LCST değerinin 52-54°C [89], olduğu ifade edilmiş olmakla birlikte, DMAEMASA monomeri bu özelliğe sahip değildir. İlavenen Pogonis ve Bokias [90], hazırladıkları NIPAM-DMAm kopolimerinin NIPAM'a özgü LCST ve DMAm'den kaynaklanan UCST davranışı özellikleri taşıdığını ifade etmişlerdir.

Bilindiği gibi polimerlerin çözünürlüğü sıcaklıkla artar ve çapraz bağlı DMAEMASA homopolimerinin sıcaklık artışı ile daha fazla su absorblaması beklenen bir olaydır. Homopolimerde %5 oranında gözenek oluşturucu kullanımı ile Şekil 26'dan de görüleceği gibi şişme denge değerleri bariz bir şekilde artmıştır. En büyük artış NaHCO<sub>3</sub> kullanımında gözlenmiş olup; PEG ve sukrozun Q değerleri üzerine etkisi hemen hemen aynıdır. Gözenek oluşturucu varlığında hazırlanan homopolimerin Q değerleri de sıcaklık ile gözenek oluşturucusuz homopolimerin Q değerleri ile aynı eğilimi izleyerek artmıştır. Gözenek oluşturucusuz olarak hazırlanan homopolimerin S %'si 67; %5 oranında sodyum bikarbonat, sukroz ve poli(etilen glikol) varlığında hazırlanan homopolimerlerin S içerikleri sırasıyla %61, %70.2 ve %80.7 şeklindedir (Tablo 4.1). Şişme değerleri üzerinde gözenek oluşturucuların etkisini ihmal edip sadece homopolimerdeki DMAEMASA içeriğini göz önüne alsak NaHCO<sub>3</sub> durumunda S içeriği %61 olup DMAEMASA'nın içeriği daha azdır ve Q değerlerinin yüksek olması beklenebilir (DMAEMASA içeriği arttıkça gerek destile su gerekse tampon çözelti içindeki Q değerleri azalmaktadır). Sukroz ve PEG'de ise S %si ve dolayısı ile homopolimerdeki DMAEMASA içeriğinin daha fazla olması ve buna bağlı olarak Q değerlerinin gözenek oluşturucusuz homopolimerdekinden daha düşük olması beklenir. Ancak Şekil 4.42'de tam tersi durum görülmekte olup; gözenek oluşturucu kullanımının etkisi açık bir şekilde görülmektedir.

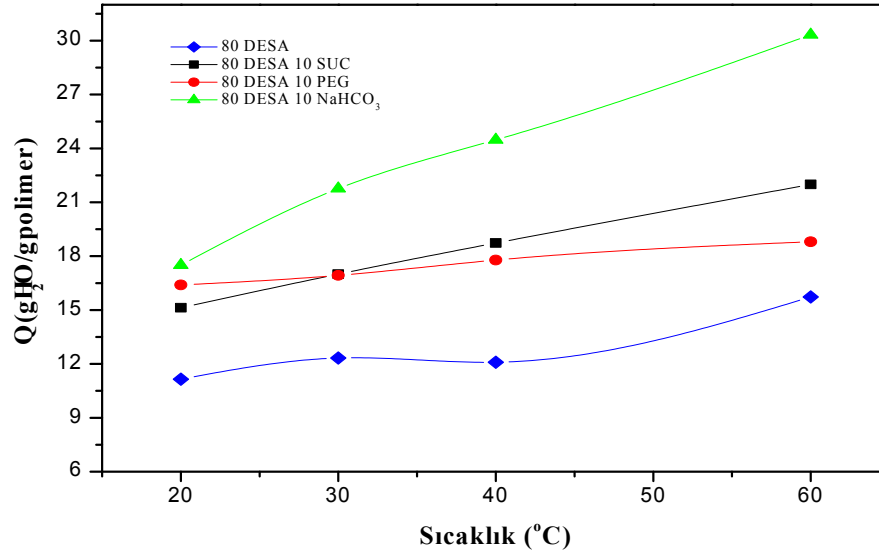
Şekil 4.44’de hem %5 hem de %10 gözenek oluşturucu kullanılarak elde edilen homopolimer ve kopolimerlerin şişme denge değerleri gösterilmiştir. % 5 gözenek oluşturucu kullanımında olduğu gibi % 10 gözenek oluşturucu varlığında hazırlanan homopolimerin Q değerleri sıcaklığın 20°C’den 60°C’ye artışı ile artmış ve en yüksek değer NaHCO<sub>3</sub> için kaydedilmiştir (Şekil 4.44) Q değerlerindeki artış her üç gözenek oluşturucu için 30°C’a kadar aynı artış eğilimini izlemiş ve 30°C’dan sonra eğrilerin eğimi NaHCO<sub>3</sub>, sukroz ve PEG sırasında artış göstermiştir.

Gözenek oluşturucu miktarının % 5’ten % 10’a çıkması ile polimerdeki S %’leri NaHCO<sub>3</sub> için sırasıyla 61 ve 58’dir. S’lerinde büyük değişiklik yok iken destile su içindeki Q değerleri birbirinden bariz bir şekilde farklıdır. Bu da NaHCO<sub>3</sub>’ün gözenek oluşturucu etkisinden kaynaklanmaktadır. Sukroz miktarının iki kat artışı ile polimerdeki S içeriğinin %70.2 ve %70.7 şeklinde değişmediği ancak Q değerlerinin sukroz miktarı ile NaHCO<sub>3</sub> kadar olmasa da arttığı görülmektedir (Şekil 4.44). Sukrozunkine benzer durum PEG için de söz konusudur.

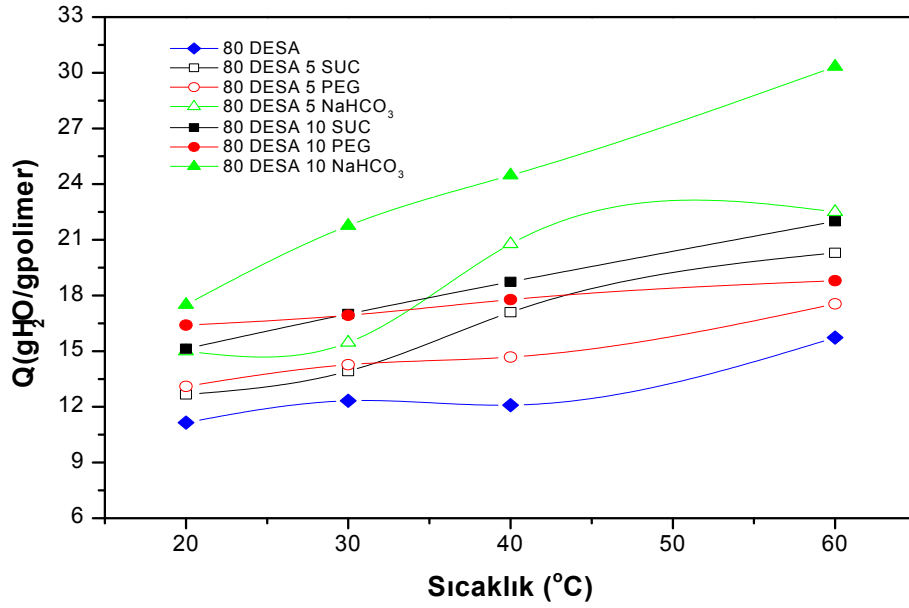
Şekil 4.45-4.47’de molce %20 DMAm ve %80 DMAEMASA içeren monomer karışımından gözenek oluşturucu yokluğunda ve varlığında hazırlanan DMAEMASA-DMAm kopolimerinin şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi verilmiştir.



Şekil 4.45: %5 gözenek oluşturu varlığında ve gözenek oluşturu kullanılmadan hazırlanmış 80 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi



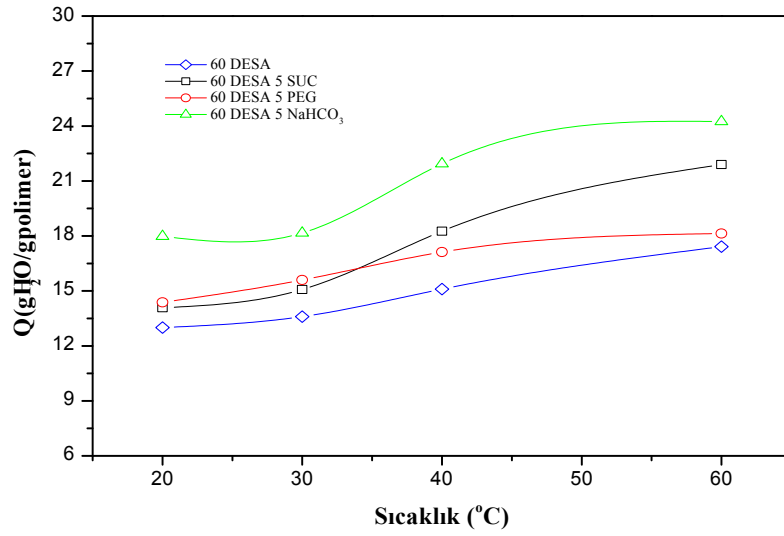
Şekil 4.46: %10 gözenek oluşturu varlığında ve gözenek oluşturu kullanılmadan hazırlanmış 80 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi



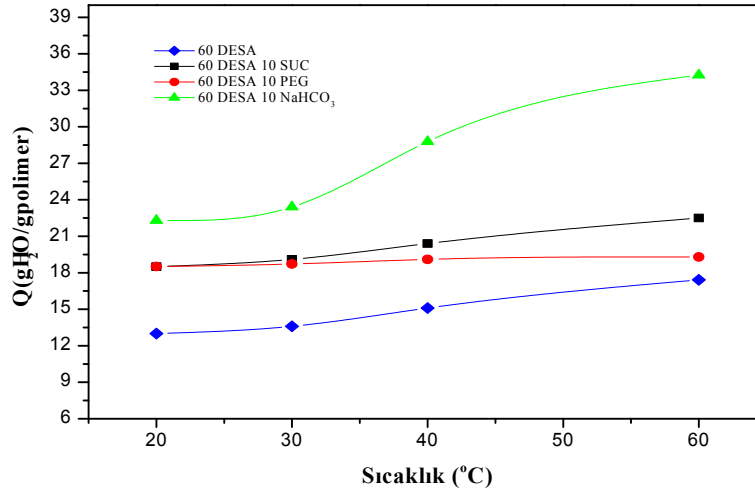
Şekil 4.47: %5 ve %10 gözenek oluşturuıcı varlığında ve gözenek oluşturuıcı kullanılmadan hazırlanmış 80 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi

Gözenek oluşturuıcı yokluğunda hazırlanan kopolimerin şişme değerleri en düşük değerler olup sıcaklık 20°C'den 60°C'ye arttığında yaklaşık %40 lık artış göstermektedir. Gözenek oluşturuıcı varlığında hazırlanan kopolimerlerin Q değerleri de sıcaklık ile artmakta olup en fazla artış %10 NaHCO<sub>3</sub> için gözlemlenmiştir (Şekil 4.45-4.46) PEG ve sukrozun etkinliği her iki konsantrasyonda da 30°C'a yakın olup bu sıcaklıktan sonra her iki gözenek oluşturuıcunun etkinliği belirgin şekilde farklıdır. Gözenek oluşturuıcusuz hazırlanan 80 DESA kopolimerinin S içeriği % 74.6 olup; %5 ve %10 NaHCO<sub>3</sub> için sırasıyla %57 ve %57.2'dir. Sukroz için bu değerler %63.6 ve %65 ve PEG için %62.1 ve %59 şeklindedir. Dolayısı ile gözenek oluşturuıcı miktarının artışı NaHCO<sub>3</sub> ve sukrozda kopolimerin S dolayısı ile DMAEMASA içeriğini hiç değiştirmemiş iken; PEG'de ise sadece %3'lük azalma olmuştur. 80 DESA kopolimerinde gözenek oluşturuıcı miktarının artması ile S içeriği değişmez iken, şişme denge değerlerinde bariz artışların kaydedilmesi gözenek oluşturuıcıların etkinliğini göstermektedir. Buna göre bu çalışmada kullanılan gözenek oluşturuıcıları Q değerleri üzerindeki etkilerine göre NaHCO<sub>3</sub>>SUC>PEG şeklinde sıralayabiliriz.

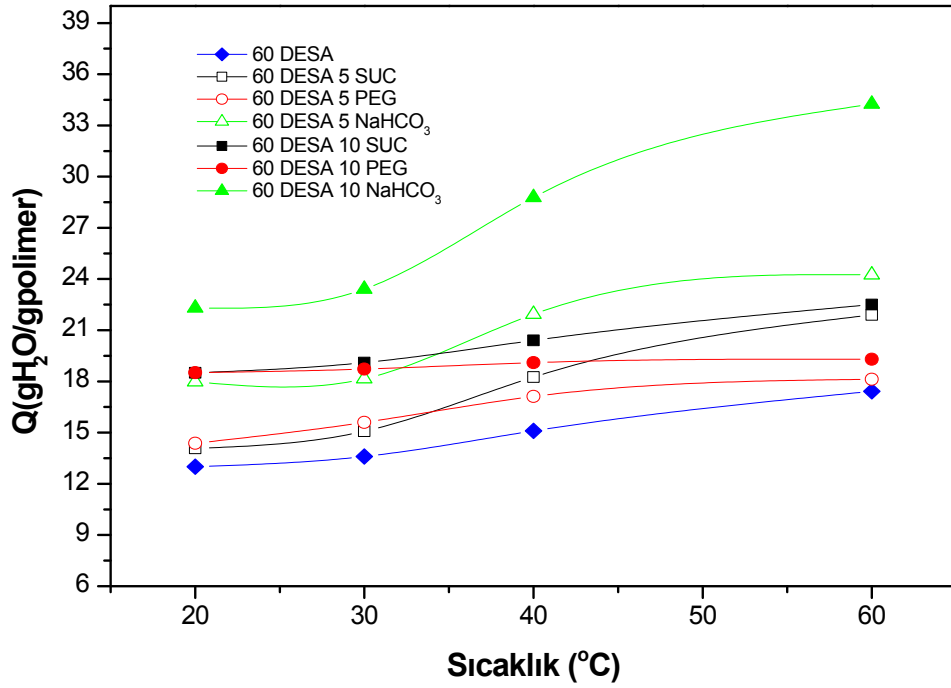
%40 DMAm içeren çapraz bağlı 60 DESA kopolimerinin sıcaklığa bağlı şişme denge değerleri üzerinde gözenek oluşturuç türünün ve miktarının etkisi Şekil 4.48-4.50’de verilmiştir.



Şekil 4.48: %5 gözenek oluşturuç varlığında ve gözenek oluşturuç kullanılmadan hazırlanmış 60 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.49: %10 gözenek oluşturuç varlığında ve gözenek oluşturuç kullanılmadan hazırlanmış 60 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi



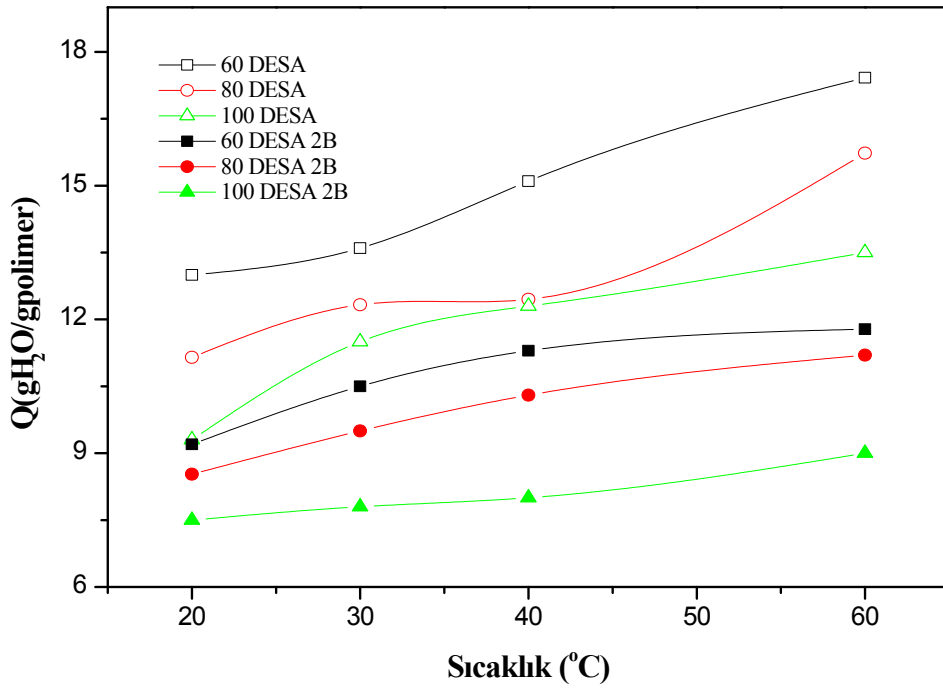
Şekil 4.50: %5 ve %10 gözenek oluşturu varlığında ve gözenek oluşturu kullanılmadan hazırlanmış 60 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi

Q değerleri 20-30°C arasında hemen hemen aynı iken, 30°C'dan sonra sıcaklığın artması ile yüksek bir artış göstermektedir. Sukroz ve PEG'in performansları 30-40°C'a kadar yakın iken, bu sıcaklıktan sonra sukroz lehine farklılaşmıştır.

Gözenek oluşturu kullanılmayan 60 DESA homopolimerinin S içeriği %67.1 iken; %5 ve %10 NaHCO<sub>3</sub> varlığında hazırlanan homopolimerin S içerikleri sırasıyla %50.9 ve %49.6'dır. Yani NaHCO<sub>3</sub> kullanımı homopolimerdeki S içeriğini bir başka deyişle DMAEMASA miktarını azaltmakla birlikte NaHCO<sub>3</sub> miktarının iki kat artışının etkisi olmamıştır. Her ne kadar homopolimerde %5 NaHCO<sub>3</sub> kullanımı ile Q değerlerinin artışı DMAEMASA içeriğinin azalmasına bağlanabilirse de, aynı DMAEMASA içeriğine sahip %10 NaHCO<sub>3</sub> ile hazırlanan homopolimerin daha yüksek Q değerleri, NaHCO<sub>3</sub>'ün gözenek oluşturu ve elde edilen gözenekli yapının suyun difüzyonunu kolaylaştırıcı etkisinden kaynaklanmaktadır.

Sukroz ve PEG miktarlarının iki katına çıkması ile hazırlanan kopolimerin S içerikleri sırasıyla %57.4, %52.7 ve %51.3, %57.8 şeklindedir. Her ikisinin de artması ile Q değerleri  $\text{NaHCO}_3$ 'teki kadar olmamakla birlikte artış göstermiştir.

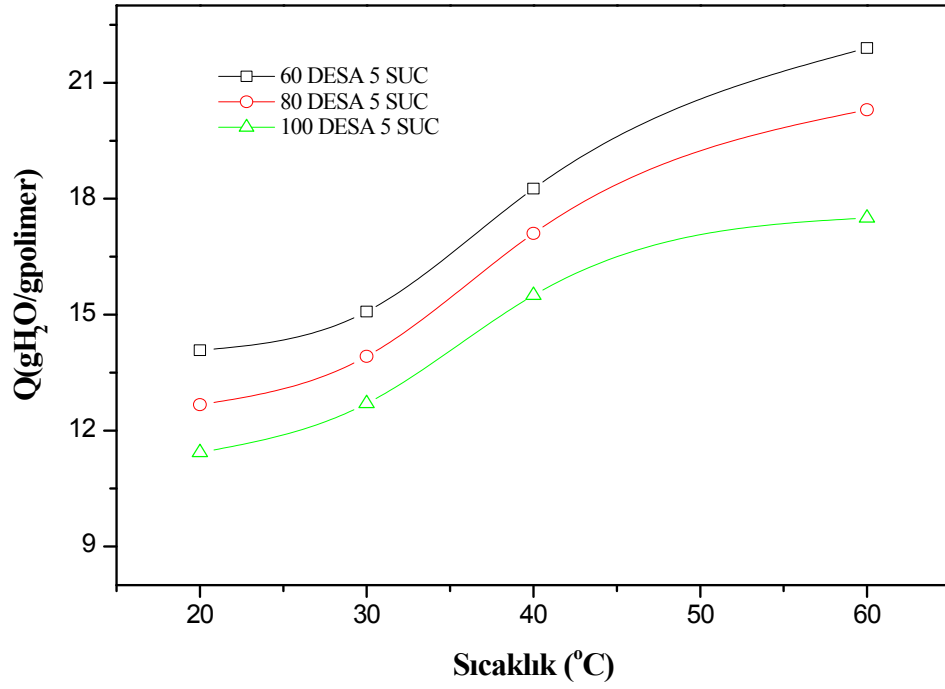
#### 4.6.1 DESTİLE SU İÇERİSİNDEKİ ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİNİN DMAEMASA MİKTARI İLE DEĞİŞMESİ



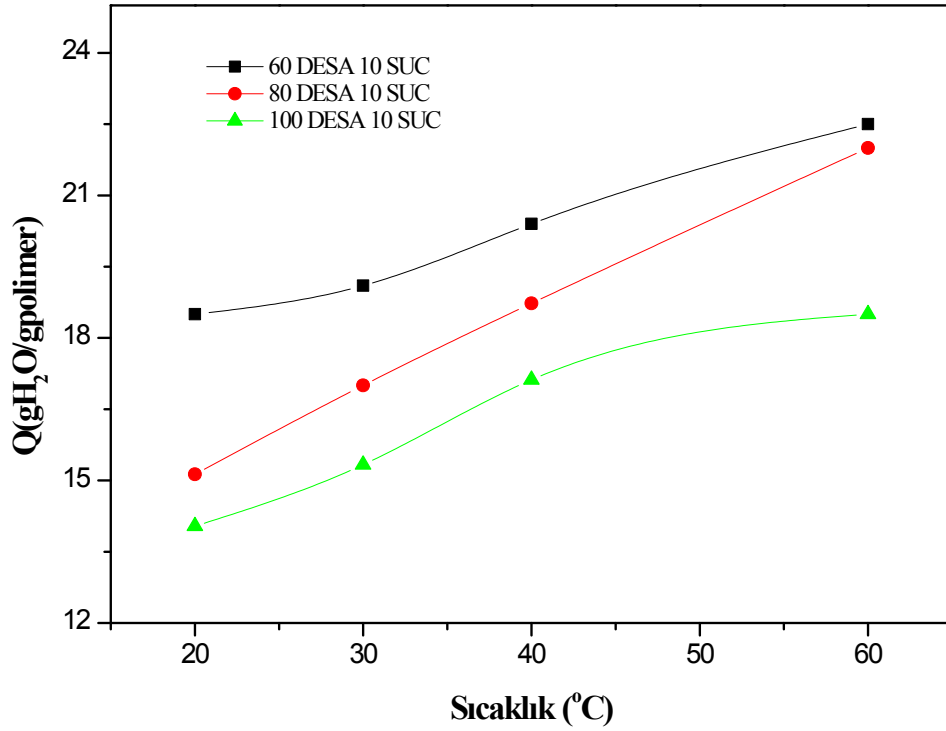
Şekil 4.51: %1 ve %2 oranında NMBA kullanılarak hazırlanmış 100 DESA homopolimeri ile 80 ve 60 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.51’de %1 ve %2 oranında NMBA çapraz bağlayıcısı kullanılarak hazırlanmış DMAEMASA homopolimeri ve DMAEMASA-DMAm kopolimerlerinin destile su içinde çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri verilmiştir. Homopolimer ve kopolimerlerdeki DMAEMASA oranı ve çapraz bağlayıcı oranı arttıkça şişme denge değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir.

Şekil 4.52-4.57’de ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında sukroz, poli(etilenglikol) 2000 ve sodyum bikarbonat gözenek oluşturucuları varlığında hazırlanmış DMAEMASA homopolimeri ve DMAEMASA-DMAm kopolimerlerinin destile su içinde çeşitli sıcaklıklardaki şişme denge değerleri verilmiştir.

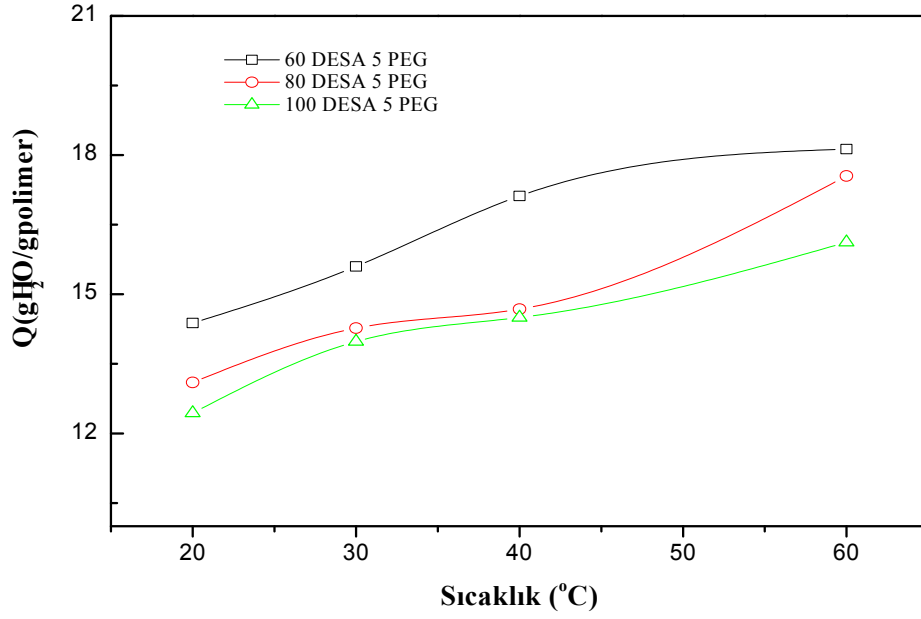


Şekil 4.52: %5 SUC kullanılarak hazırlanmış 100 DESA homopolimer ile 80 ve 60 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi

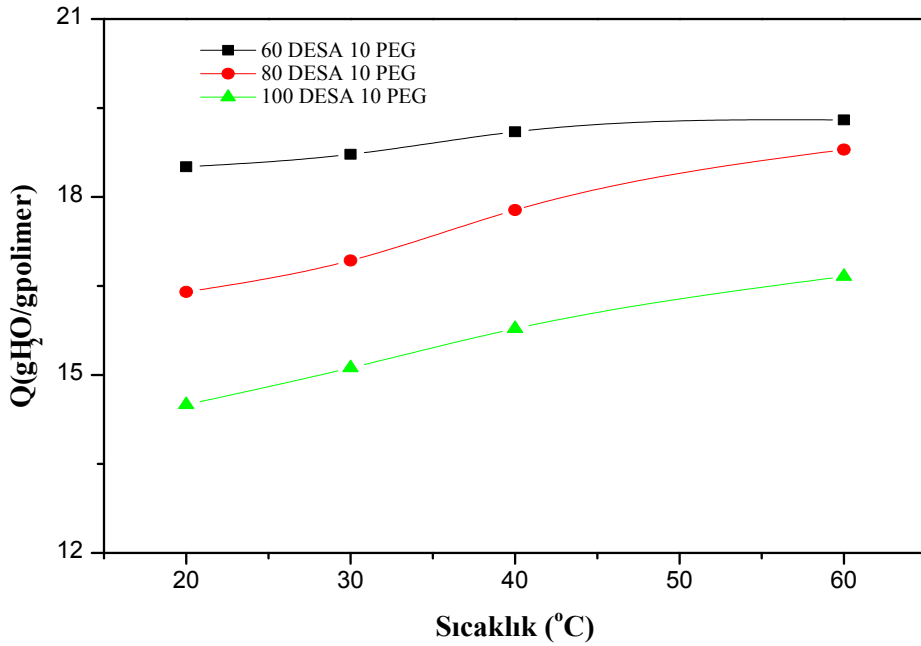


Şekil 4.53: %10 SUC kullanılarak hazırlanmış 100 DESA homopolimer ile 80 ve 60 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi

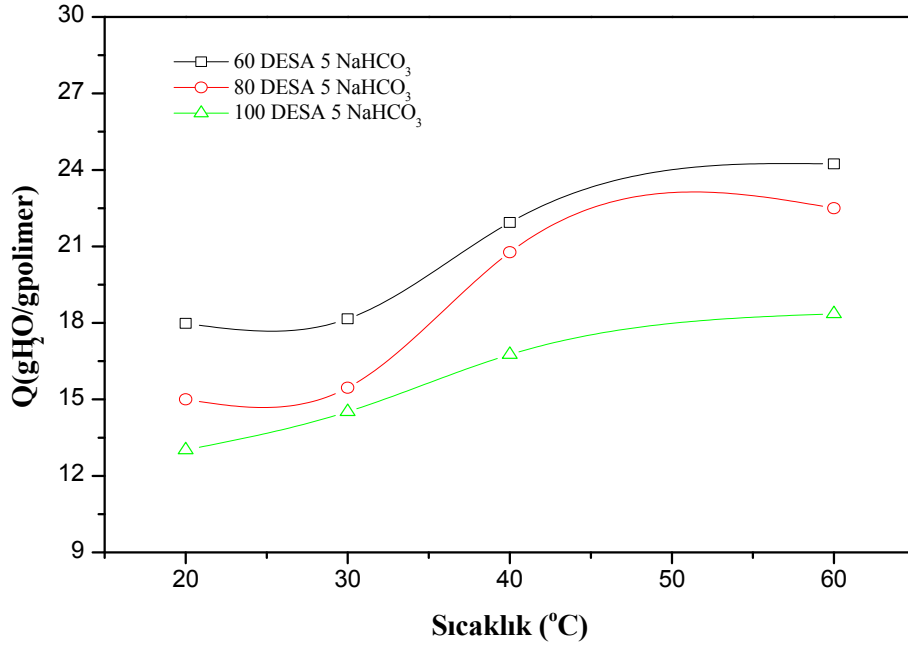
Şekil 4.52 ve 4.53’de verilen ve sukroz varlığında hazırlanan gözenekli jellerin Q değerleri incelendiğinde, DMAEMASA oranı %100’den %60’a azalması ve sıcaklık artışı ile şişme denge değerlerinin arttığı görülmektedir. En düşük şişme denge değerleri gözenekli homopolimere, en yüksek şişme denge değerleri ise %40 DMAM içeren besleme bileşimindeki gözenekli kopolimere aittir. Şekil 4.54-4.57’de verilen ve gözenek oluşturuğu olarak PEG ve  $\text{NaHCO}_3$ ’ın kullanıldığı polimerler için de aynı durum söz konusudur.



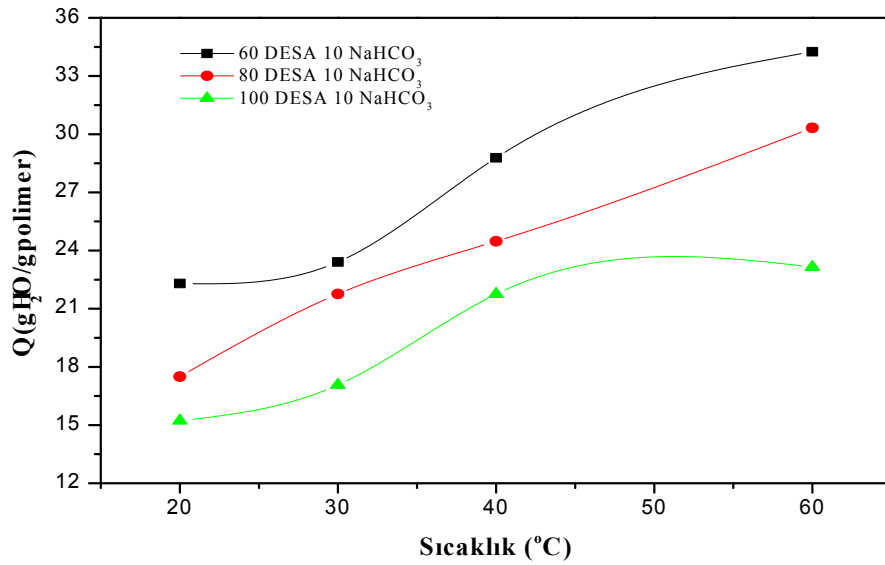
Şekil 4.54: %5 PEG kullanılarak hazırlanmış 100 DESA homopolimer ile 80 ve 60 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.55: %10 PEG kullanılarak hazırlanmış 100 DESA homopolimer ile 80 ve 60 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.56: %5 NaHCO<sub>3</sub> kullanılarak hazırlanmış 100 DESA homopolimer ile 80 ve 60 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.57: %10 NaHCO<sub>3</sub> kullanılarak hazırlanmış 100 DESA homopolimer ile 80 ve 60 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi

Gözenekli homopolimerin gözenekli kopolimer eşdeğerlerinden daha düşük şişme denge değerlerine sahip olması polimer-su yerine zincirler arası hidrojen bağlarının varlığına atfedilebilir. Yapıya DMAm'ın girmesi ile hidrojen bağı oluşma olasılığı azaldığından ve DMAm'ın hidrofilik yapısı nedeniyle Q değerleri artmaktadır.

#### 4.7. ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİNİN pH İLE DEĞİŞİMİ

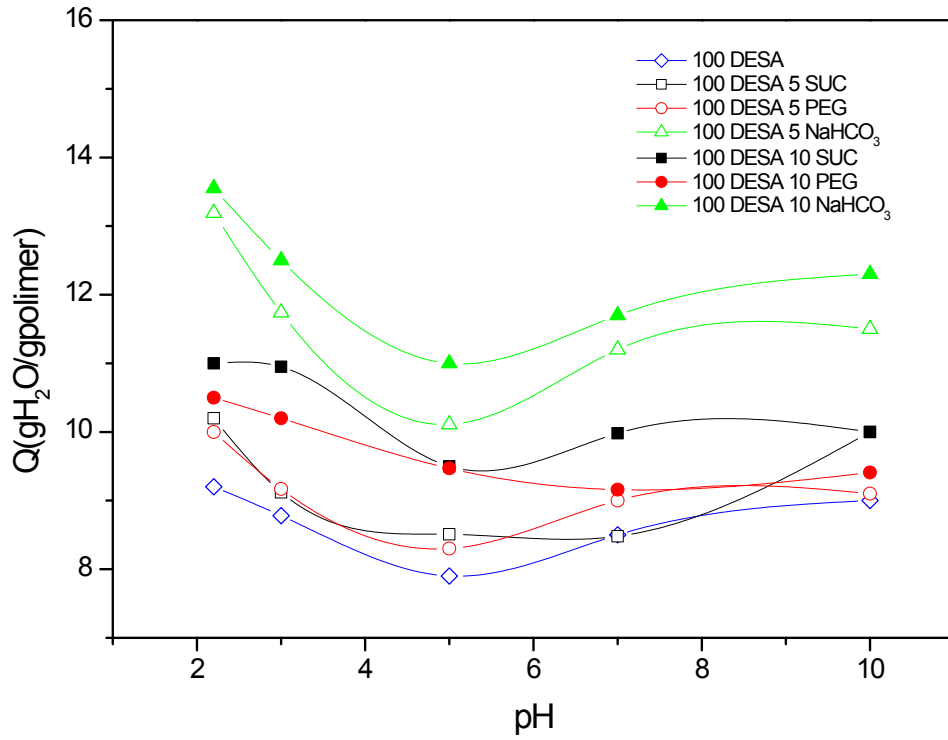
Şekil 4.58-4.63'de gözenek oluşturuu yokluğunda ve monomer besleme karışımının ağırlıkça %5'i ve %10'u oranında sukroz, poli(etilenglikol) 2000 ve sodium bikarbonat varlığında hazırlanan çapraz bağı DMAEMASA homopolimeri ve DMAEMASA-DMAm kopolimerlerinin 0.1 M iyonik şiddete sahip tampon çözeltilerde, 20°C'daki şişme denge değerlerinin şişme ortamının pH'ı ile değişimi verilmiştir.

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.

Van de Wetering ve ark. [91], DMAEMA'nın ortalama pKa değerini (dimetilaminoetil gruplarının %50'sinin protone olduğu pH) 8.4, değişik molekül ağırlıklarındaki PDMAEMA'nın pKa değerlerinin ise 7.8-7.4 arasında olduğunu kaydetmiştir. F. A. Plamper ve ark. [92], ise zayıf bir polielektrolit olan PDMAEMA'nın pKa değerini yaklaşık 6 olarak yayınlamışlardır. Polimerin yüksek pH'da hemen hemen iyonik yük içermediğini (pH=9'da nötralizasyon derecesi %2'den azdır); düşük pH'da PDMAEMA'nın protonasyon ile iyonik yük taşımaya başladığı ve bunun da suda çözünürlüğü iyileştirdiğini belirtmişlerdir.

DMAEMASA monomeri literatürde şimdiye kadar iki çalışmada [34,65] belirtilmiş olup bu çalışmalarda DMAEMASA'nın akrilamid (AM) ve akrilonitril (AN) ile düz zincirli kopolimerleri hazırlanmıştır.

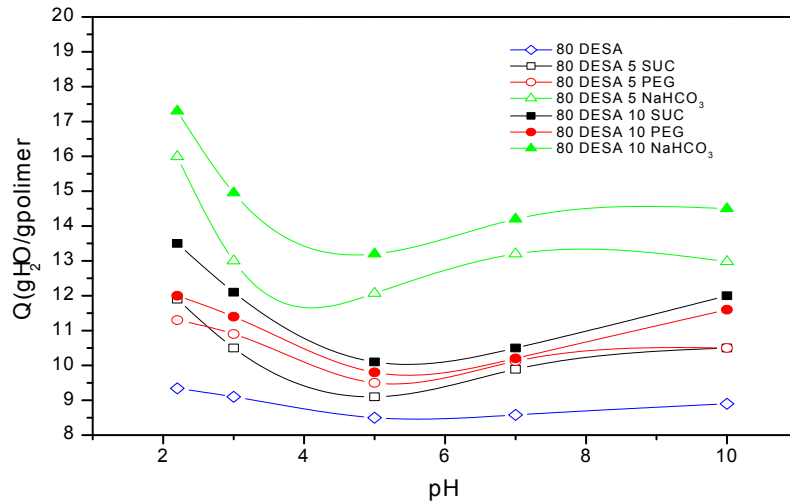
DMAEMASA'dan çapraz bağlı polimer sentezi ilk kez bir önceki yüksek lisans çalışmasında [47], DMAEMASA-NIPAM jeli hazırlayarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen jelin pH ve sıcaklığa bağlı şişme davranışı da incelenmiştir. DMAEMASA-DMAm jeli de ilk kez bu çalışmada sentez edilen yeni bir polimerdir.



Şekil 4.58: %5 ve %10 gözenek oluşturmaları varlığında ve gözenek oluşturmaları kullanılmadan hazırlanmış 100 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin pH ile değişimi

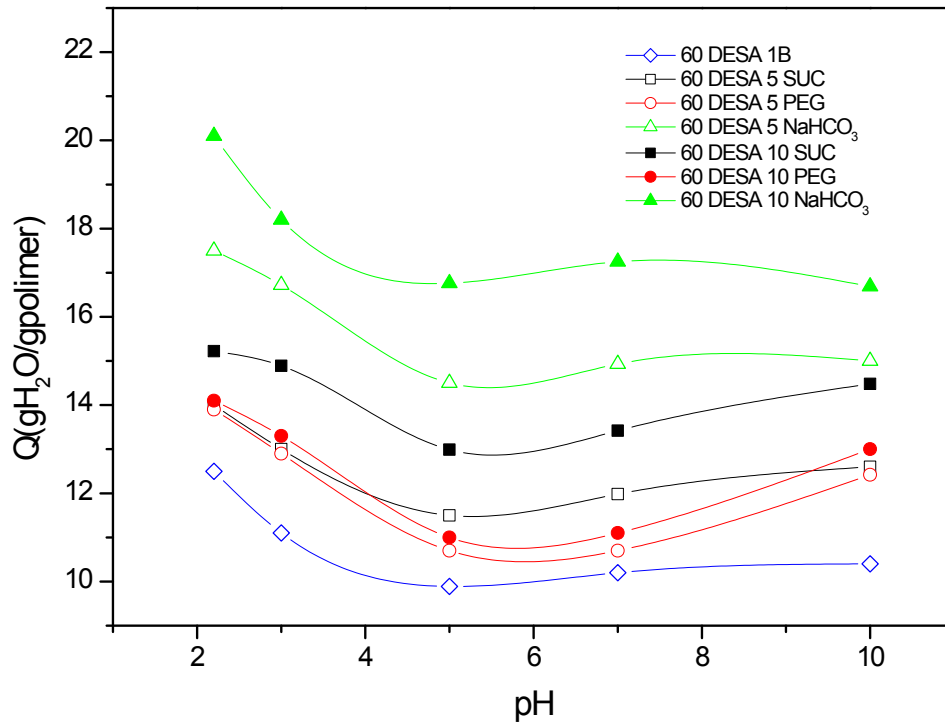
Şekil 4.58'de gözenek oluşturmaları kullanılmaksızın hazırlanan DMAEMASA homopolimerinin en düşük; %10 NaHCO<sub>3</sub> varlığında hazırlanan jelin ise en yüksek şişme denge değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Buna göre kullanılan gözenek oluşturmaları miktarının %5'ten %10'a artması ile şişme denge değerlerinin bariz bir şekilde arttığı; en etkin gözenek oluşturmalarının NaHCO<sub>3</sub> olduğu, PEG ve sukrozun Q değerlerini hemen hemen aynı oranda etkilediği görülmektedir. Q değerlerinin pH'a bağlı değişimi incelendiğinde hem gözenek oluşturmaları varlığında, hem de yokluğunda

hazırlanmış PDMAEMASA polimerlerinin pH=5’de minimum Q değerlerine sahip olduğu; düşük pH’da ve yüksek pH’da nispeten daha fazla su absorpsiyonu gösterdiği görülmektedir. Aynı şekildeki pH’a bağlı su absorpsiyonu çapraz bağlı DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinde de gözlenmiştir [47] ve pH=5’te minimum gözlenmiştir. pH’ın 2’den 5’e artması ile Q değerlerinde gözlenen minimum, polimerin protonasyonunun ( $H^+$  yüklenmesinin) azalması ve yok olmasına bağlanabilir. Katyonik polimerler asidik pH bölgesinde  $H^+$  ile yüklendikleri (protone oldukları) için yüksek; nötral ve bazik pH’da ise protonasyon ortadan kalktığı için nispeten daha düşük şişme sergilemektedir. Anyonik polimerlerde ise tam tersi Q-pH davranışı görülmektedir. Bir başka deyişle anyonik polimerler yüksek pH’da iyonize olduklarından yüksek su absorpsiyonu yaparlar. DMAEMA’nın monomer olarak hidrolizlenmeye eğilimi olduğu; ancak polimerizasyondan sonra 180°C ve pH=1 ve 7’de bile hidrolize oldukça [91], dayanıklı olduğu bilinmektedir. Ancak DMAEMASA’nın DMAEMA ve  $H_2SO_4$ ’den hazırlanması sırasında hidrolizlenebileceği düşünülse de kopolimerdeki N ve S % leri bu olasılığı ortadan kaldırmaktadır. P(DMAEMASA-ko-DMAm) polimerinde pH=5’den daha yüksek pH’larda Q değerlerinde görülen artış, pH 7 ve pH 10’da tampon çözelti hazırlamada kullanılan sodyum hidroksit’in DMAEMASA asılı grubu ile reaksiyonu sonucunda, DMAEMASA yapısının DMAEMA yapısına dönüşmesine bağlanabilir.



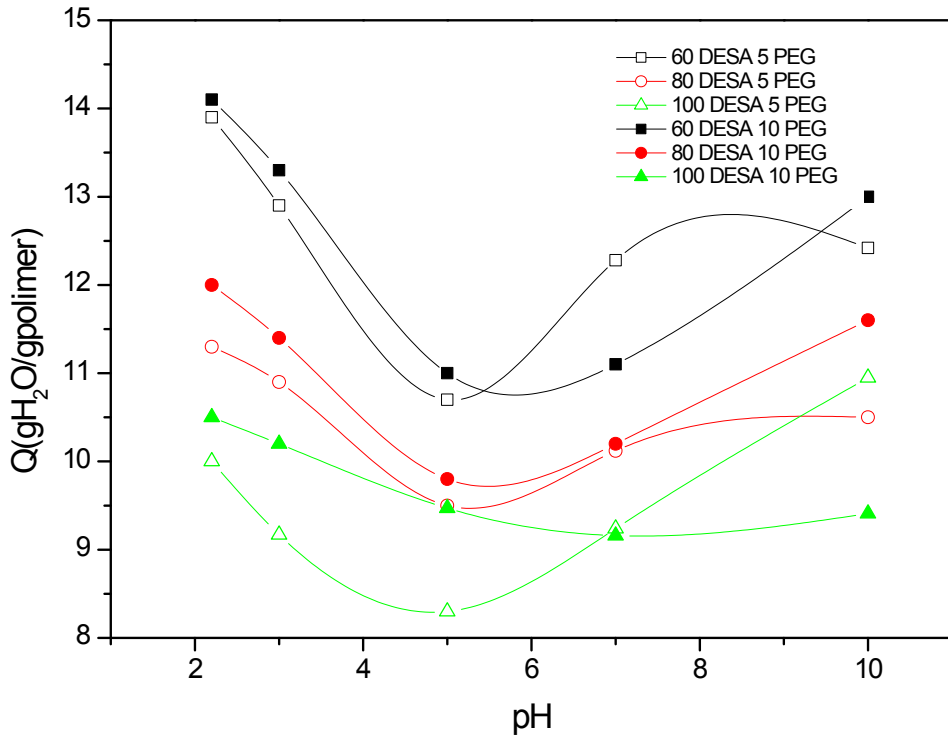
Şekil 4.59: %5 ve %10 gözenek oluşturu varlığında ve gözenek oluşturu kullanılmadan hazırlanmış 80 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin pH ile değişimi

Şekil 4.59'da molce % 20 DMAm içeren DMAEMASA-DMAm kopolimerlerinin (80 DESA kopolimeri) de asidik pH'de en yüksek su absorpsiyonunu gösterdiği; pH'ın artması ile Q değerlerinin azalarak pH=5'te minimum gözlendiği ve pH'ın daha ileri artması ile Q değerlerinin pH'deki Q değerlerinden daha düşük bir değere tekrar arttığı görülmektedir. Homopolimerde olduğu gibi gözenek oluşturucusuz hazırlanan kopolimerin en düşük; NaHCO<sub>3</sub> varlığında hazırlanan kopolimerin ise en yüksek Q değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. NaHCO<sub>3</sub> kullanımının ve miktarının diğer gözenek oluşturuculara göre açık bir şekilde üstün olduğu görülmektedir. NaHCO<sub>3</sub> miktarının 2 katına artması ile Q değerlerinde görülen artış sukrozun etkinliği ile aynı olup; PEG kullanımına göre daha fazladır. Bir başka deyişle PEG miktarının iki katına çıkması Q değerlerinde beklenen; NaHCO<sub>3</sub> ve sukroz artışı ile gözlenen iyileşmeyi göstermemiştir.



Şekil 4.60: %5 ve %10 gözenek oluşturucu varlığında ve gözenek oluşturucu kullanılmadan hazırlanmış 60 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin sıcaklık ile değişimi

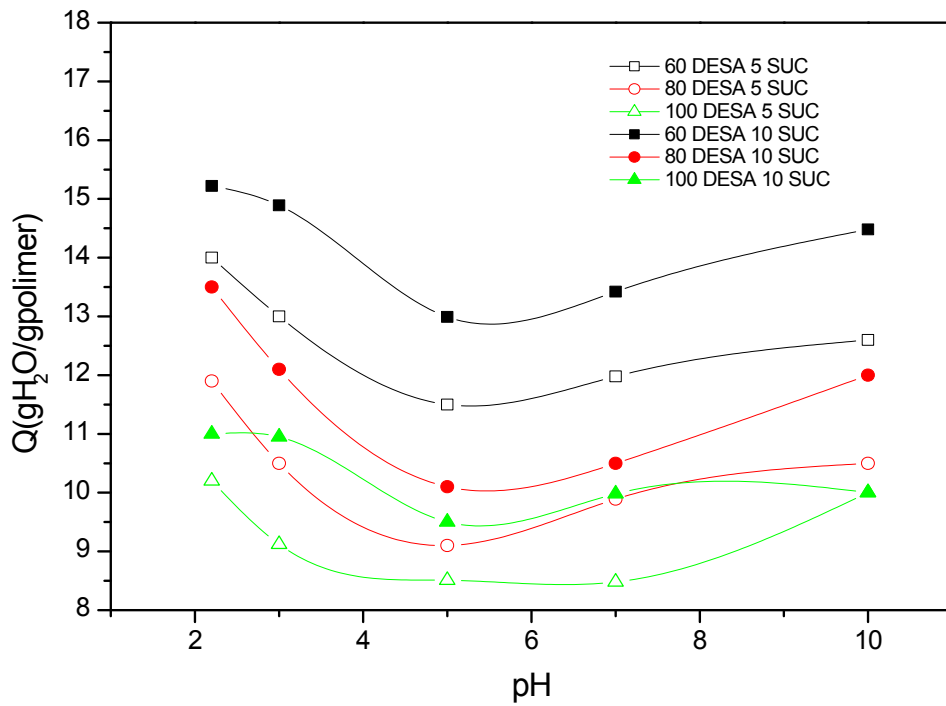
Molce % 40 DMAm içeren DMAEMASA-DMAm kopolimerlerinin şişme davranışının pH ile değişimi de %20 DMAm içeren kopolimerlerinki ile aynı olup (Şekil 4.60) gözenek oluşturuca olarak  $\text{NaHCO}_3$  yine en yüksek performansı göstermiş;  $\text{NaHCO}_3$  ve sukroz miktarlarının iki kat artışı ile Q değerlerinde eşdeğer artışlar görülmüş ve PEG miktarının iki kat artışı ile Q değerlerinde belirgin bir iyileşme olmadığı kaydedilmiştir. Şekil 4.58-4.60'da verilen Q değerleri incelendiğinde kopolimerde DMAm miktarının artışı ile pH=5'ten daha yüksek pH'larda gözlenen su absorpsiyonu artışlarının nispeten azaldığı görülecektir.



Şekil 4.61: %5 ve %10 PEG varlığında hazırlanmış DMAEMASA-DMAm kopolimerleri ve DMAEMASA homopolimerine ait şişme denge değerlerinin pH ile değişimi

Şekil 4.61'de ağırlıkça %5 ve %10 oranında PEG kullanılarak hazırlanan çapraz bağlı DMAEMASA-DMAm kopolimerleri ve DMAEMASA homopolimerinin pH'a bağlı şişme davranışının kopolimer içeriği ile değişimi görülmektedir. Buna göre kopolimerdeki DMAm içeriğinin artması ile Q değerlerinin arttığı açık bir şekilde

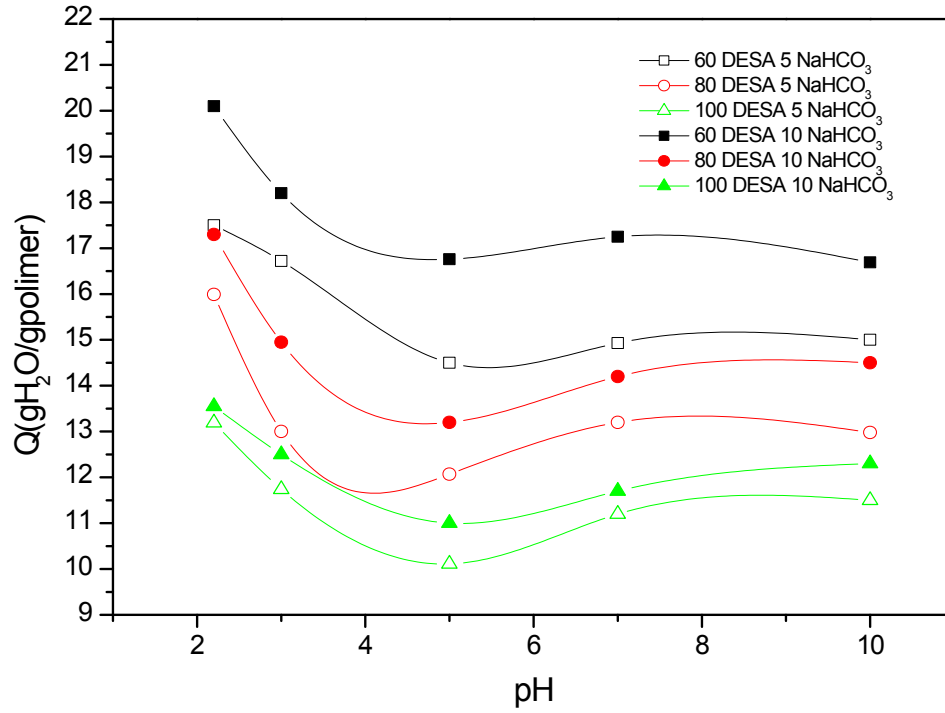
görülmektedir ve Bae ve ark. [92], bulgusu ile uyumludur. Nitekim DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinde de DMAEMASA miktarının artması ile şişme denge değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir [47]. Bu bulgu hidrojen bağlarının DMAM'ın C=O ve DMAEMASA'nın  $-NH^+$  grubu arasında olmasından ziyade DMAEMASA'nın ester karbonili ve  $-NH^+$  grupları arasında olduğunu düşündürmektedir [93].



Şekil 4.62: %5 ve %10 SUC varlığında hazırlanmış DMAEMASA-DMAM kopolimerleri ve DMAEMASA homopolimerine ait şişme denge değerlerinin pH ile değişimi

Gözenek oluşturuıcı olarak sukroz kullanıldığında gözenek oluşturuıcı miktarının 2 katına artışının hem her iki kopolimerin hem de homopolimerin Q değerlerinde aynı düzeyde artışlara yol açtığı Şekil 4.62'de açık bir şekilde görülmektedir.

Jian-Tao Zhang ve ark. [61], elde ettikleri gözenekli PNIPAM hidrojellerinin hazırlanmasında sukroz oranı arttıkça şişme değerlerinin de arttığını ifade etmişlerdir. Bu bulgu da bu tez çalışmasında kullanılan sukrozun etkisi ile uyumludur.



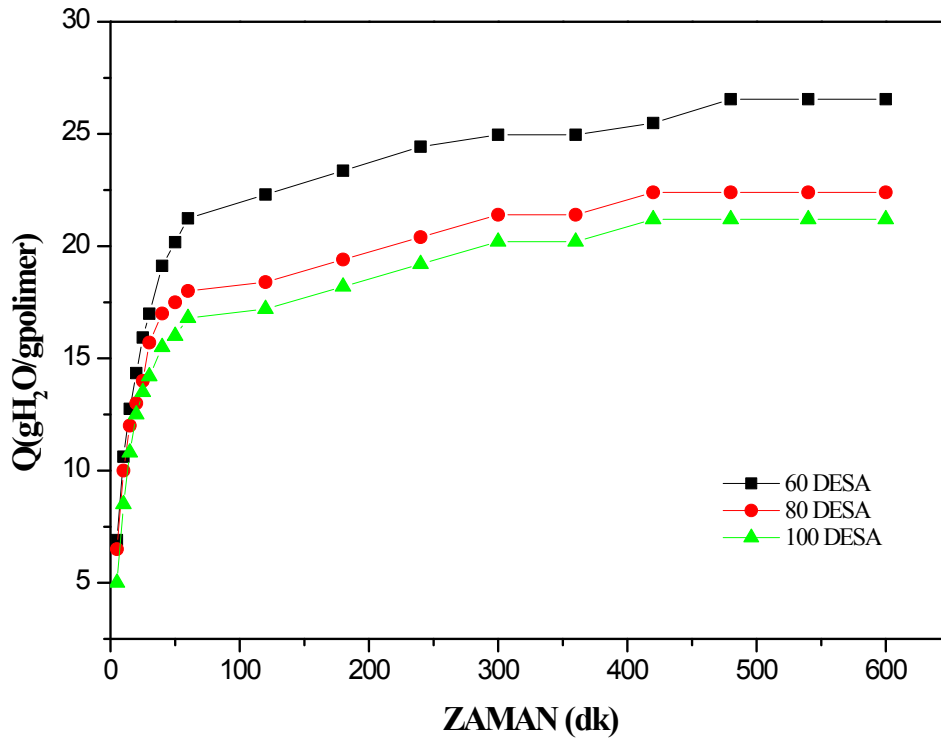
Şekil 4.63: %5 ve %10 NaHCO<sub>3</sub> varlığında hazırlanmış DMAEMASA-DMAm komopolimerleri ve DMAEMASA homopolimerine ait şişme denge değerlerinin pH ile değişimi

NaHCO<sub>3</sub> gözenek oluşturunca ile hazırlanan homopolimer ve kopolimerlerin tampon çözeltiler içindeki şişme değerleri ( Şekil 4.63) incelendiğinde, NaHCO<sub>3</sub> miktarının artışı ile en düşük su absorpsiyonu artışı homopolimerde meydana gelmiştir. Bilindiği gibi NaHCO<sub>3</sub> kullanımı ile gözenekli polimer hazırlanırken ; NaHCO<sub>3</sub> miktarı kadar, jelleşme hızı, başlatıcı, çapraz bağlayıcı ve monomer konsantrasyonu önemli parametrelerdir [3]. NaHCO<sub>3</sub>'ın CO<sub>2</sub> açığa çıkışı ile bozunması ve jelleşme süresinin optimum değerde olması, gözenekli yapı oluşumu için gereklidir. Jelleşme süresi uzun, CO<sub>2</sub> çıkışı kısa sürede gerçekleşirse, NaHCO<sub>3</sub> beklenen gözenekli yapı oluşumuna hizmet edemez. Nitekim Bune ve ark. [65], DMAEMASA'nın AM ile kopolimerizasyonunda monomer karışımında DMAEMASA içeriğinin molce %40 a kadar artması ile reaksiyon hızının yavaşladığını tespit etmişlerdir. Bu nedenle homopolimerde NaHCO<sub>3</sub> miktarının iki katına artması kopolimerlerin Q değerlerine göre gözlenen daha düşük artış, homopolimerizasyon hızının kopolimerizasyon hızına

göre daha düşük yani yavaş jellenmeye ve nispeten daha asidik olan ortamda  $\text{NaHCO}_3$ 'ın daha hızlı bozunması ile hızlı  $\text{CO}_2$  çıkışına atfedilebilir.

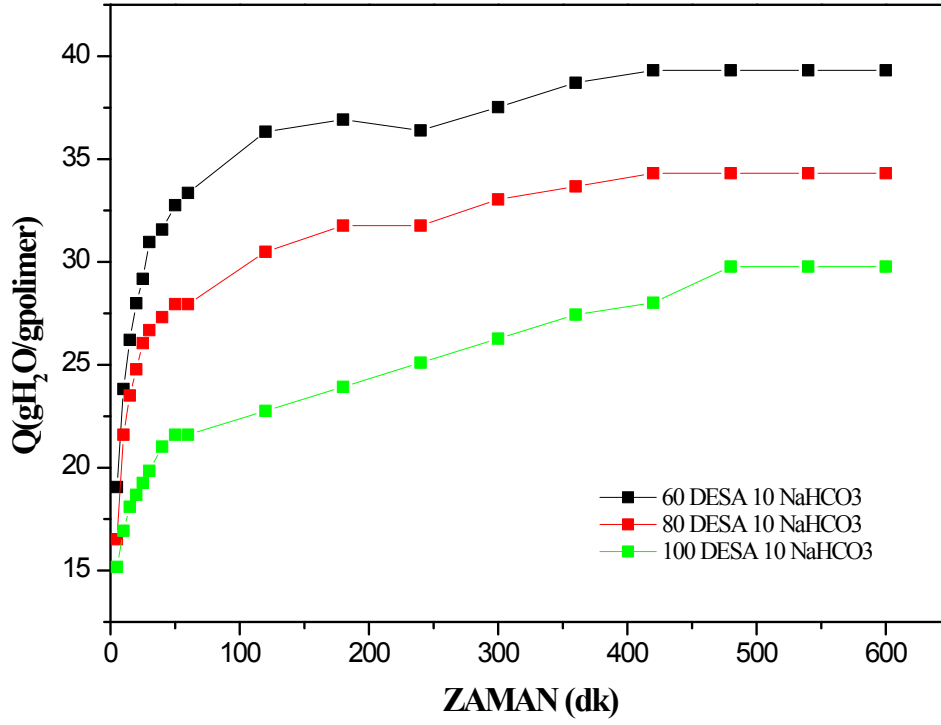
#### 4.8. KİNETİK ŞİŞME ÖLÇÜMLERİ

Bu çalışmada hazırlanan bazı çapraz bağlı DMAEMASA homopolimeri ve DMAEMASA-DMAM kopolimerlerinin şişme denge değerlerinin zamanla değişimlerine ait grafikler Şekil 4.64-4.67'de verilmiştir.



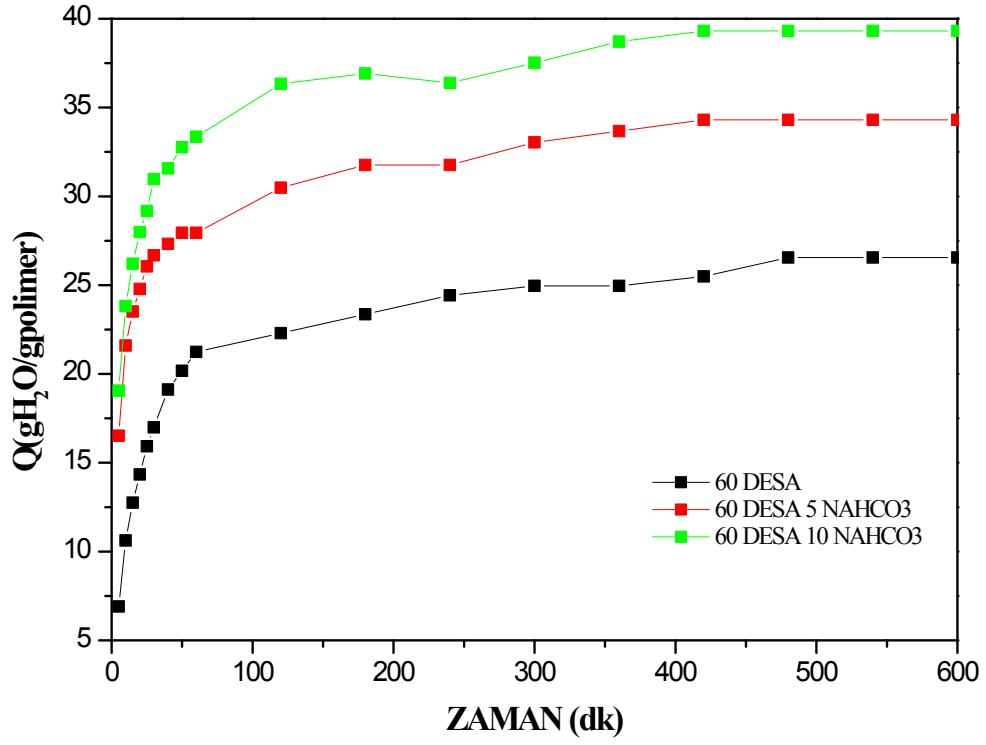
Şekil 4.64: 100 DESA homopolimeri ile 60 ve 80 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.64'de verilen 100 DESA homopolimer ile 60 ve 80 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin zamanla olan grafiği incelendiğinde DMAM oranı arttıkça başlangıç şişme hızlarının arttığı görülmektedir. Yine DMAM oranı arttıkça absorblanan su miktarının arttığı görülmektedir.



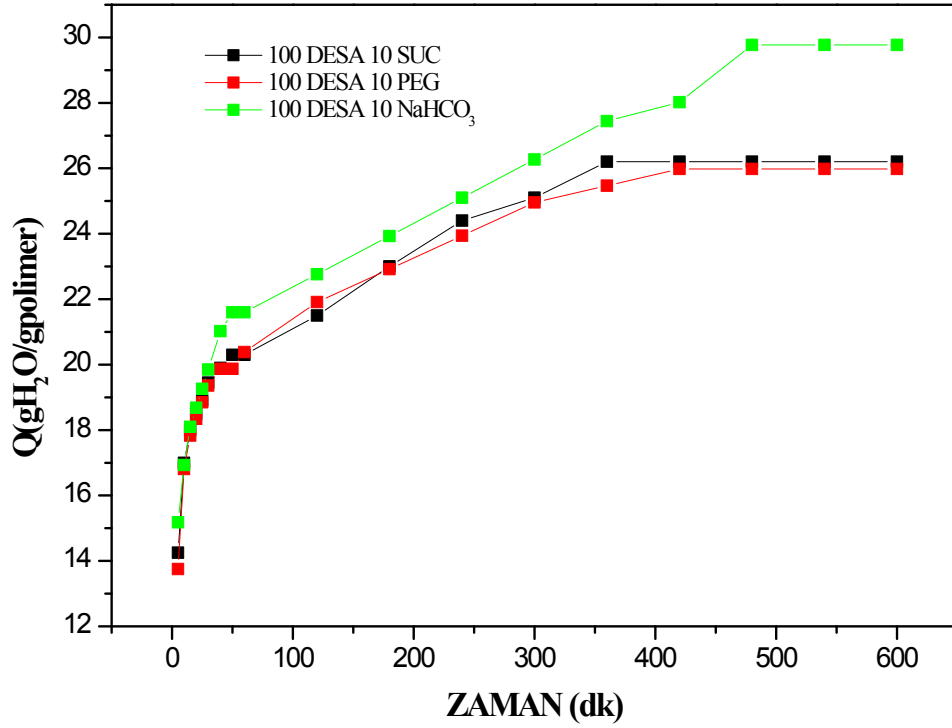
Şekil 4.65: %10 NaHCO<sub>3</sub> varlığında hazırlanmış 100 DESA homopolimeri ile 60 ve 80 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.65’de verilen 10 NaHCO<sub>3</sub> kullanılarak hazırlanmış 100 DESA homopolimer ile 60 ve 80 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin zamanla olan grafiğini inceleyecek olursak yine DMAM oranı arttıkça başlangıç şişme hızlarının arttığını görüyoruz. Şekil 4.64 ve Şekil 4.65 incelendiğinde gözenek oluşturucu kullanılarak elde edilen jellerin kullanılmadan elde edilenlere göre daha yüksek su absorpsiyonu gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.66: %5 ve %10  $\text{NaHCO}_3$  varlığında hazırlanmış 60 DESA kopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.66'yı incelediğimizde gözenek oluşturu varlığında hazırlanmış jellerin daha hızlı başlangıç şişme değerleri ve daha yüksek su absorpsiyonu gösterdiği görülmektedir. Gözenek oluşturu miktarının artması ile de yine başlangıç şişme hızının ve su absorpsiyonunun arttığı görülmektedir.



Şekil 4.67: %10 SUC, %10 PEG ve %10 NaHCO<sub>3</sub> varlığında hazırlanmış 100 DESA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.67’de verilen değişik gözenek oluşturucu kullanılarak hazırlanmış DMAEMASA homopolimerlerine ait şişme denge değerlerinin zamanla olan grafiklerini inceleyecek olursak, SUC ve PEG gözenek oluşturucularının hemen hemen aynı başlangıç şişme değerlerine sahip olduğunu görüyoruz. NaHCO<sub>3</sub> kullanımında ise bu değer nispeten arttığını görüyoruz. Yine bu grafiği incelediğimizde NaHCO<sub>3</sub> gözenek oluşturucusu kullanılarak elde edilen homopolimerin daha yüksek su absorpsiyonu gösterdiğini görüyoruz.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Uyarıya duyarlı polimerler, bir dış uyarana hacim faz geçişi şeklinde tepki vermektedir. Dış uyaranlar, sıcaklık, pH, manyetik alan, elektrik alan, iyonik şiddet, ışık, kimyasal madde (glikoz, kolesterol vs.) olabilir. Bu uyaran sıcaklık olduğunda, çözünmüş veya şişmiş polimer, alt kritik çözelti sıcaklığı denilen bir sıcaklıkta faz geçişi göstererek, çökmekte veya büzülmeğe. pH'a duyarlı polimerler ise yapısında iyonize olabilen gruplar içeren iyonik (zayıf anyonik veya zayıf katyonik) polimerlerdir. Uyarıya duyarlı polimerlerden sıcaklığa duyarlı olanlar, çeşitli ayırma ve derişikleştirme işlemlerinde; örneğin enzim ve proteinlerin saflaştırılmasında, çözücülerden su uzaklaştırılmasında; pH'a duyarlı olanlar kontrollü ilaç salımında, manyetik ve elektrik alana duyarlı olanlar ise yapay kas ve on-off vanaların yapımında kullanım alanı bulmaktadır. Bu amaçla kullanılan polimerler genelde fiziksel veya kimyasal olarak çapraz bağlanmış ağ yapıdadırlar. Bu tür bir polimerin uyarıya cevap vermesi yanında cevap hızı da kullanılabilirliğini etkileyen önemli bir parametredir. Cevap hızını arttırmak amacıyla ya jel boyutu küçültülür ya da gözenekli bir jel hazırlanır. Bazı uygulamalarda jel boyutunu küçültmek pek uygun olmadığından gözenekli bir polimer hazırlamak tercih edilmektedir. Gözenek oluşturucu olarak değişik molekül ağırlıklarında poli(etilen glikol) (PEG), sukroz, sodyum bikarbonat gibi maddeler ile çeşitli proses parametreleri (polimerizasyon ortamında bir çözücünün varlığı veya çözücü ile dehidrasyon yoluyla kurutma gibi) kullanılmaktadır.

Bu çalışmada da literatürde hem pH'a, hem de sıcaklığa duyarlı olduğu belirtilen DMAEMA monomerinin sülfat tuzu olan DMAEMASA hazırlanarak, N,N-(dimetilamino)etil metakrilat sülfat (DMAEMASA) ve N,N-dimetilakrilamid (DMAm) monomerlerinden çapraz bağlı poli(N,N-(dimetilamino)etil metakrilat sülfat) (PDMAEMASA veya 100 DESA) homopolimeri ve poli(N,N-(dimetilamino)etil metakrilat sülfat-ko-N,N-dimetilakrilamid) (P(DMAEMASA-ko-DMAm)) kopolimerleri ilk kez bu çalışmada hazırlanmıştır. Gerek homopolimer gerekse kopolimer jeller, ağırlıkça % 5 ve %10 oranında sukroz (SUC), poli(etilen glikol) 2000 (PEG) ve sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) varlığında hazırlanarak yapıdaki gözeneklerin şişme denge değerleri ve şişme hızına etkileri incelenmiştir.

FTIR ve DSC analizleri ile şişme denge değerleri, kopolimer yapısında DMAM'ın varlığını göstermiştir. Elementel analiz bulguları, DMAEMASA'nın hem homopolimer hem de kopolimer yapısında teorik değerin yaklaşık %70'i oranında mevcut olduğunu göstermiştir. Bu bulgu gerek homopolimerde, gerekse DMAEMASA'nın yanında DMAEMA'nın da bulunduğunu göstermektedir.

Literatür çalışmalarından gözenek oluşturuucu varlığında hazırlanan jellerin birbirleri ile bağlantılı açık gözenekler içerdiği ve bu tür jellerin su absorpsiyonunun kapiler etki ile gerçekleştiği ve absorpsiyonda suyun diffüzyonunun baskın olduğu mekanizma ile şişen gözeneksiz jellere göre daha hızlı ve çok şiştiği bilinmektedir. DMAEMASA homopolimerinin destile su içindeki şişme değerleri gözenek oluşturuucu kullanımı ile artmış ve şişme denge değerleri (Q) üzerinde en büyük etkiyi  $\text{NaHCO}_3$  gözenek oluşturuucusu göstermiştir. DMAEMASA homopolimeri literatür bulguları ile uyumlu olarak en düşük şişmeyi göstermiştir. Kopolimer yapısında DMAM'ın varlığı, hidrofilik yapısı nedeniyle Q değerlerini arttırmıştır. 100 DESA homopolimeri ile 80 DESA ve 60 DESA kopolimerlerinin Q değerleri arasında 100 DESA'nın en düşük Q değerlerine sahip olması, DMAEMASA'nın zincirlerarası hidrojen bağları yapması ile açıklanmıştır. Q değerlerinin sıcaklığa bağlılığı incelendiğinde 20-60°C arasında sıcaklıkla arttığı görülmüştür. PDMAEMA'nın yaklaşık 50°C'da faz geçişi gösterdiği bilinmekle birlikte, DMAEMASA homopolimeri ilk kez bu çalışmada hazırlanmış olup, bu polimerin faz geçişi ile ilgili literatürde bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bir önceki Yüksek Lisans tezinde DMAEMASA'nın NIPAM ile %0.5 ve %2 NMBA varlığında çapraz bağlı kopolimerleri hazırlanmış ve DMAEMASA-NIPAM kopolimerlerinin Q değerlerinin sıcaklık ile özellikle düşük çapraz bağlı polimerlerde, arttığı belirlenmiştir. Aynı davranış gerek gözenekli DMAEMASA homopolimerinde gerekse gözenekli ve gözeneksiz DMAEMASA-DMAM kopolimerlerinde de gözlenmiştir. Buna göre ilk kez bu çalışmada DMAEMASA'nın homopolimeri hazırlanarak LCST davranışı göstermediği; sıcaklıkla normal çözünme davranışı gösterdiği ve çapraz bağlı olduğundan çözünmeyip şiştiği belirlenmiştir.

Polimerlerin pH değeri 2-10 arasındaki tampon çözeltiler içindeki şişme denge değerleri incelendiğinde, pH=5'te minimum gözlenmiş olup; en yüksek şişme değerlerinin asidik ortamda, bazik ortamda asidik ortamdaki kadar olmasa da nötral pH'dakine göre yüksek

Q değerlerinin sergilendiği tespit edilmiştir. Q değerlerinin pH=5'e kadar azalarak minimum gözlenmesi DMAEMASA'nın protonasyonunun yok olması ve zincirlerarası hidrojen bağı yapı sergilemesi ile açıklanmıştır. Bazik bölgede Q değerlerinin artması tampon çözelti hazırlamada kullanılan NaOH'taki OH grupları ile reaksiyona girmesi sonucu H bağı olasılığının artması ile açıklanmıştır.

Homopolimerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) değeri 168.4°C olarak tespit edilmiş olup, yapıya DMAM'in girmesi ile 80 DESA ve 60 DESA kopolimerlerinin Tg değerlerinin, sırasıyla 154.6 ve 147.8°C'a düştüğü görülmüştür. Literatürde DMAM homopolimerinin Tg değeri yaklaşık 120°C, DMAEMA homopolimerinin Tg değeri ise ortalama 20°C olarak verilmiştir. Bu çalışmada sentez edilen DMAEMASA homopolimerinin 168°C gibi yüksek bir değer olarak bulunan Tg değeri polimerin çapraz bağı, zincirlerarası hidrojen bağı yapabilecek karbonil oksijeni ve azot atomuna bağı hidrojen atomu içermesi nedeniyle hidrojen bağları içermesi (şişme denge değerleri bunu doğrulamaktadır) ve iyonik yapılı olmasına bağlanmıştır. Kopolimer yapısına DMAM'in girmesi ve miktarının artması ile Tg değerindeki düşme DMAM'in karbonil oksijeni içermekle birlikte hidrojen bağı yapabilecek hidrojen atomu içermemesine ve moleküler hareketin kolaylığının ve esnekliğin artışı ile açıklanmıştır. Gözenek oluşturuucu kullanımı homopolimerde Tg değerlerini NaHCO<sub>3</sub> , PEG , SUC sırasında azaltırken; 80 DESA ve 60 DESA kopolimerlerinde NaHCO<sub>3</sub> ve PEG Tg değerleri üzerinde pek etki yapmazken, sukroz yaklaşık 7°C'lık düşmeye neden olmuştur. Gözenek oluşturuucu kullanımı ile Tg değerlerindeki azalma esnekliğin ve serbest hacmin artışına bağlanmıştır.

## 6. KAYNAKLAR

1. CHERN, J., LEE, W., HSIEH, M., 2004, Preparation and Swelling Characterization of Poly (n-isopropylacrylamide)-Based Porous Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 3651-3658.
2. HARLAND, R.S., PRUD'HOMME, R.K., 1992, *Polyelectrolyte Gels, Properties, Preparations and Applications*, American Chemical Society, Washington, 08412-2176-6.
3. CHEN, J., PARK, H., PARK, K., 1999, Synthesis of Superporous Hydrogels: Hydrogels with Fast Swelling and Superabsorbent Properties, *J. Biomed. Mater. Res.* 44, 53-62.
4. OMİDİAN, H., ROCCA, J.G., PARK, K., 2005, Advances in Superporous Hydrogels, *Journal of Controlled Release*, 102, 3-12.
5. ALLEN, S.G., AGGARWAL, S.L., 1989, *Comprehensive Polymer Science Volume 7*, Pergamon, Great Britain, 0-08-036211-7.
6. MELEKASLAN, D., OKAY, O., 2004, Swelling Behavior of Strongly Anionic Hydrogels in Polymer Solutions, *İtÜdergisi/c*, 1, 61-71.
7. HENNINK, W.E., VAN NOSTRUM, C.F., 2002, Novel Crosslinking Methods to Design Hydrogels, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 54, 13-36.
8. BRANNON, L., PEPPAS, N.A., 1990, *Absorbent Polymer Technology*, Elsevier, Amsterdam, 0444-88654-0.
9. BASAN, S., 2001, *Polimer kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas, 1-57.
10. DEMİRKOL, N., 2006, *Kitosan-Poliakrilamid-Polisittakonik Asit İçeren Yarı-IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Lipaz Salım Davranışları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
11. SHIBAMAYA, M., TANAKA, T., 1993, Responsive Gels: Volume Transition I, Volume Phase Transition and Related Phenomena of Polymer Gels", *Advances in Polymer Science*, 109, 1-62.
12. TANAKA, T., FILLMORE, D.J., SUN, S.T., NISHIO, I., SWISLOW, G., SHAH, A., 1980, Phase Transition in Ionic Gels, *Physical Review Letters*, 45, 1636.
13. HİROKAWA, Y., TANAKA, T., 1984, Volume Phase Transition in a Nonionic Gel, *Journal of Chemical Physics*, 81, 6379.
14. IIMAIN, F., TANAKA, T., KOKUFUTA, E., 1991, Volume Transition in a Gel Driven by Hydrogen Bonding, *Nature*, 349, 400.
15. OKANO, T., BAE, Y., H., Kim, S., W., 1992, *Modulated Control Release System*, CRC Pres, New York.

16. KATAYAMA, S., MYOGA, A., AKAHORI, Y., 1992, Swelling Behaviour of Amphoteric Gel and the Volume Phase Transition, *Journal of Physical Chemistry*, 96, 4698-4701.
17. HOFFMANN, A.S., 2002, Hydrogels for biomedical applications, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 54, 3-12.
18. DORKOOSH, F.A., BRUSSEE, J., VERHOEF, J.C., BORCHARD, G., RAFIEE-TEHRANI, M., JUNGINGER, H.E., 2000, Preparation and NMR characterization of superporous hydrogels (SPH) and SPH composites, *Polymer*, 41, 8213-8220.
19. GEMEINHART, R.A., CHEN, J., PARK, H., PARK, K., 2000, pH Sensitivity of Fast Responsive Superporous Hydrogels, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn*, 11, 1371-1380.
20. 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
21. QUI, Y., PARK, K., 2001, Environment-sensitive Hydrogels For Drug Delivery , *Adv. Drug Delive. Rev.*, 53, 321-339.
22. BULUT, M., 2005, *Makrogözenekli Poli(akrilamit) Hidrojellerinin Hazırlanması ve Farklı Ortamlardaki Şişme Davranışlarının İncelenmesi* , Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
23. BROMBERG, L.E., RON, E.S., 2003, Temperature-responsive Gels and Thermogelling Polymer Matrices for Protein and Peptide Delivery , *Medicine*, 39 (2), 19-24.
24. JEONG, B., KIM, S.W., BAE, Y.H., 2002, Thermosensitive Sol-Gel Reversible Hdrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 37-51.
25. BRISTED, H., KOPECEK, J., 1992, *pH Sensitive Gels, Polyelectrolyte Gels*, ACS Symposium Series 480.
26. HE, C., KIM, S.W., LEE, D.S., 2008, In-situ Gelling Stimuli-sensitive Block Copolymer Hydrogels for Drug Delivery, *Journal of Cotrolled Release*, 127, 189-207.
27. 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.
28. Nİ, H., KAWAGUCHI, H., ENDO, T., 2007, Preparatin of Amphoteric Microgels of Poly(acrylamide/methacrylic acid/dimethylamino ethylene methacrylate) with a Novel pH-Volume Transition, *Macromolecules*, 40, 6370-6376.
29. GİL, E.S., HUDSON, S.M., 2004, Stimuli-responsive Polymers and Their Bioconjugates, *Prog. Polym. Sci.*, 29, 1173-1222.

30. PHILIPPOVA, O.E., HOURDET, D., AUDEBERT, R., KHOKHLOV, A.R., 1997, pH Responsive Gels of Hydrophobically Modified Poly(acrylic acid), *Macromolecules*, 30, 8278-8285.
31. ZHANG, K., LUO, Y., LI, Z., 2007, Synthesis and Characterization of a pH and Ionic Strength-Responsive Hydrogel, *Soft Materials*, 5 (4), 183-195.
32. ORAKDÖĞEN, N., OKAY, O., 2006, Reentrant Conformation Transition in Poly(N,N-dimethylacrylamide) Hydrogels in Water-organic Solvent Mixtures, *Polymer*, 47, 561-568
33. EL-EJMI, A.S.S., HUGLIN, M.B., 1996, Characterization of N,N-Dimethylacrylamide/2-Methoxy-ethylacrylate Copolymers and Phase Behavior of Their Thermotropic Aqueous Solutions, *Polymer International*, 39, 113-119.
34. 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.
35. SIDERIDOU-KARAYANNIDOU, I., SERETOUDI, G., 1998, Copolymers of N-Vinylcarbazole and Ethyl Iodide Quaternized Dimethylaminoethyl Methacrylate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1517-1521.
36. 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.
37. OXELY, H., CORKNILL, P., FITTON, J., TIGHE, B., 1993, Macroporous Hydrogels for Biomedical Applications: Methodology and Morphology, *Biomaterials*, 14, 1064.
38. BADIGER, M., MCNEIL, M., GRAHAM, N., 1993, Porogens in the Preparation of Microporous Hydrogels Based on Poly(ethylene oxides), *Biomaterials*, 14, 1059.
39. BALDWIN, S.P., SALTZMAN, W.M., 1996, Polymers for tissue engineering, *Trends in Polymer Science*, 4, 177-182.
40. BALDWIN, S.P., SALTZMAN, W.M., 1998, Materials for Protein Delivery in Tissue Engineering, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 33, 71-86.
41. OXLEY, H., CORKHILL, P., FITTON, J., TIGHE, B., 1993, Incorporation and Release of Fluorescein Isothiocyanate-linked Dextran From a Bead-formed Macroporous Hydrophilic Matrix with Potential for Sustained Release, *Biomaterials*, 14, 16.
42. WU, S. X., HOFFMAN, S. A., YAGER, P., 1992, Synthesis and Characterization of Thermally Reversible Macroporous Poly (N-isopropylacrylamide) Hydrogels, *Journal of Polymer Science Part A*, 30, 2121-2129.
43. (<http://www.akinainc.com/aquagel.html>), [Ziyaret Tarihi: 21 Mart 2009].

44. GEMEINHART, R.A., GUO, C., 2004, Fast Swelling Hydrogel Systems, *CRC Press, Ch.*, 13, 245-257.
45. GEMEINHART, R.A., PARK, H., PARK, K., 2000, Pore Structure of Superporous Hydrogels, *Polym. Adv. Techol.*, 11, 617-625.
46. SCHELER, S., 2007, Synthesis of Macroporous Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 3121-3131.
47. KURTULUŞ, B., 2009, *İyonik Poli(N-İzopropilakrilamid) Kopolimerlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
48. 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.
49. XIE, S., SVEC, F., FRECHET, J.M.J., 1997, Preparation of Porous Hydrophilic Monoliths: Effect of the Polymerization Conditions on the Porous Properties of Poly(acrylamide-co-N,N'-methylenebisacrylamide) Monolithic Rods, *John Wiley & Sons, Inc.*, 14, 1013-1021 .
50. TAŞDELEN, B., KAYAMAN, N., GÜVEN, O., BAYSAL, B.M., 2005, Anticancer Drug Release Poli(N-isopropylacrylamide/itaconic acid) Copolymeric Hydrogels, *Radiat. Phys. Chem.*, 73, 340-345.
51. PEPPAS, N.A., BURES, P., LEOBANDUNG, W., ICHIKAWA, H., 2000, Hydrogels in Pharmaceutical formulations , *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 50, 27-46.
52. Arı, A., 1998, *Sıcaklık ve pH Duyarlı Poli(vinil eter) Hidrojellerinin Sentezi ve Biyolojik Karakterizasyonu* , Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
53. GÜMÜŞDERELİOĞLU, M., KESGİN, D., 2001, Akıllı polimerler, *Bilim ve Teknik*, 14, 52-55.
54. YILMAZTÜRK, N.B., 1998, *Temperature and pH Responsive Hydrogels*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
55. SHIBANA, T., HO, K., TOYAMA, S., 1987, Highly Water-absorbing Polymer , *Chemical Abstract*, 106, 33625t, 11.
56. CANOĞLU, S., YÜKSELOĞLU, M., 1999, Sağlık tekstilleri 1: Biyomedikal uygulamalarda kullanılan testler , *Marmara Üniversitesi Yayınları*, 14, 9-11.
57. JIANQI, F., LIXIA, G., 2002, PVA/PAA Thermo-crosslinking Hydrogels Fiber: Preparation and pH-Sensitive Properties in Electrolyte Solution, *Eur. Polym. J.*, 38, 1653-1658.
58. KABIRI, K., OMIDIAN, H., ZOHURIAAN-MEHR, M., J., 2003, Novel Approach to Highly Porous Superabsorbent Hydrogels: Synergistic effect of Porogens on Porosity and Swelling Rate, *Polym Int*, 52, 1158-1164.

59. SHALABY, W.S.W., BLEVINS, W.E., PARK, K., 1992, In Vitro Studies of Enzyme-digestible Hydrogels Oral Drug Delivery, *J. Controlled Rel.*, 19, 131-134.
60. LEE, W., YE, Y., 2006, Effect of Porosigen and Hydrophobic Monomer on the Fast Swelling-Deswelling Behaviors for the Porous Thermoreversible Copolymeric Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 3152-3160.
61. ZHANG, J.T., CHENG, S.X., HUANG, S.W., ZHUO, R.X., 2003, Temperature – Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels with Macroporous Structure and Fast Response Rate, *Macromol. Rapid Commun.*, 24, 447-451.
62. Lee, W., Chiu, R., 2002, Investigation of Charge effects on Drug Release Behavior for Ionic Thermosensitive Hydrogels, *Materials Science and Engineering C*, 20, 161-166.
63. ÇAYKARA, T., KÜÇÜKTEPE, S., TURAN, E., 2007, Swelling Characteristics of Thermo-Sensitive poly[(2-diethylaminoethyl metacrylate)-co-(N,N-dimethylacrylamide)] Porous Hydrogels, *Polym Int*, 56, 532-537.
64. LEE, W., LIN, Y., 2006, Effect of Porosigen on the Swelling Behavior and Drug Release of Porous N-Isopropylacrylamide/Poly(ethylene glycol) Monomethylether Acrylate Copolymeric Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 5490-5499.
65. 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.
66. 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.
67. PERRIN, D.D., DEMPSEY, B., 1973, *Buffers for pH and Metal Ion Control*, The Academic Publications, Canberra.
68. YILMAZ, Z., KAVAKLI, AKKAŞ, P., ŞEN, M., GÜVEN, O., 2006, Removal of Nitrite Ions from Aqueous Solutions by Poly(N,N-Dimethylamino Ethylmethacrylate) Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 6023-6027.
69. 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.
70. RIVAS, B.L., POOLEY, S.A., LUNA, M., GECKELER, K.E., 2001, Synthesis of Water-Soluble Polymers Containing Sulfonic Acid Amine Moieties for the Metal Ions Using Ultrafiltration, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 22-30.
71. RIVAS, B.L., Maureira, A., 2008, Poly(2-acrylamido glycolic acid-co-acryloyl morpholine) and poly(2-acylamide glycolic acid-co-acrylamide): Synthesis,

- Characterization and Retention Properties for environmentally Impacting Metal Ions, *European Polymer Journal*, 44, 523-533.
72. COŞKUN, R., SOYKAN, C., DELİBAŞ, A., 2006, Study of Free Radical Copolymerization of itaconic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid and Their Metal Chelates, *European Polymer Journal*, 42, 625-637.
  73. ZHANG, C., EASTEAL, A.J., 2007, Thermoanalytical, Spectroscopic and Morphological Study of Poly(ethylene glycol)/Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid-co-N-isopropylacrilamide) Semi-Interpenetrating Network Gels, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 1723-1731.
  74. ERDİK, E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
  75. BABU, V.R., HOSAMANI, K.M., AMINABHAVI, T.M., 2008, Preparation and in-vitro Release of Chlorothiazide Novel pH-Sensitive Chitosan-N,N'-dimethylacrylamide Semi-Interpenetrating Network Microspheres, *Carbohydrate Polymers*, 71, 208-217
  76. FANG, L., GOH, S.H., 2000, Miscible Chitosan/Tertiary Amide Polymer Blends, , *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 1785-1790.
  77. DEMİREL, BİRLİK, G., CAYKARA, T., DEMİRAY, M., GÜRÜ, M., 2009, Effect of Pore-Forming Agent Type on Swelling Properties of Macroporous Poly(N-[3-(dimethylaminopropyl)]-methacrylamide-co-acrylamide) Hydrogels, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 46, 58-64.
  78. ÖZ, G.M., 2005, *Sıcaklığa Duyarlı Poli(N-izopropilakrilamid) Kopolimerlerin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
  79. STUART, B., 2002, *Polymer Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, England, 047181363X
  80. WARD, I. M., SWEENEY, I., 2004, *The Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, England
  81. CHEN, S.C., KUO, S.W., LIAO, C.S., CHANG, F.C., 2008, Synthesis, Specific Integrations and pH –Sensitive Micellization Behavior of Poly[vinylphenol-b-2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] Diblock Copolymers, *Macromolecules*, 41, 8865-8876.
  82. FITZGERALD, P.A., AMALVY, J.I., ARMES, S.P., WANLESS, E.J., 2008, Film Forming Microgels for pH-Triggered Capture and Release, *Langmuir*, 24, 10228-10234.
  83. ABDELLAOUI, N., DJADOUN, S., 2005, Miscibility and Complexation Behavior in Poly(ethyl methacrylate)/Poly(styrene-co-methacrylic acid), Poly[2-(N,N-dimethylamino) ethyl methacrylate]/Poly(styrene-co-methacrylic acid), and Poly{styrene-co-[2-(N,N-dimethylamino) ethyl methacrylate]}/Poly(styrene-co-methacrylic acid) Systems, *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 658-664.

84. TOPALOĞLU, YAZICI, D., AŞKIN, A., BÜTÜN, V., 2008, Thermodynamic Interactions of Water-Soluble Homopolymers and Double-Hydrophilic Diblock Copolymer, *J. Chem. Thermodynamics*, 40, 353,361.
85. LIU, F., URBAN, M.W., 2009, New Thermal Transitions in Stimuli-Responsive Copolymer Films, *Macromolecules*, 42, 2161-2167.
86. TEOH, R.L., GUICE, K.B., LOO, Y.L., 2006, Atom transfer Radical Copolymerization of Hydroxyethyl Methacrylate and Dimethylaminoethyl Methacrylate in Polar Solvents, *Macromolecules*, 39, 8609-8615.
87. PARADA, L.G., CESTEROS, L.C., MEAURIO, E., KATIME, I., 1998, Miscibility in Blends of Poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol) with Poly(N,N-dimethylacrilamide), *Polymer*, 39 (5), 1019-1024.
88. 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.
89. 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
90. PAGONIS, K., BOKIAS, G., 2007, Temperature- and solvent-sensitive hydrogels based on N-isopropylacrylamide and N,N-dimethylacrylamide, *Polymer Bulletin*, 58, 289-294
91. VAN DE WETERING, P., ZUIDAM, N., J., VAN STEENBERGEN, M., J., VAN DER HOUWEN, O., A., G., J., UNDERBERG, W., J., M., HENNINK, W., E., 1998, A Mechanistic Study of the Hydrolytic Stability of Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate), *Macromolecules*, 31, 8063-8068
92. BAE, S.S, CHAKRABARTY, K., SEERY, T.A.P., WEISS, R.A., 1999, Thermoprocessible Hydrogels. I. Synthesis and Properties of Polyacrylamides with Perfluoroalkyl Side Chains, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, A36 (7&8), 931-948.
93. HADJ-HAMOU, A.S., DJADOUN, S., 2007, Interpolymer-Specific Interactions and Miscibility in Poly(styrene-co-acrylic acid)/Poly(styrene-co-N,N-dimethylacrylamide) Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 1011-1024.

## 7. ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Kadıköy’de doğdum. Orta öğrenimimi 1999-2002 yılları arasında İstanbul Maltepe Anadolu Lisesi’nde tamamladım. 2002 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde lisans öğrenimime başladım. 2006 yılında İstanbul Üniversitesi 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.

2006 yılında mezun olduktan sonra Kozmo Kimya Dış Tic. San. Ltd. Şti’de kalite kontrol mühendisi olarak işe başladım. Yine aynı firmada üretim planlama mühendisi olarak çalışmaya devam etmekteyim.