



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**pH'A DUYARLI KİTOSAN JELLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Kimya Müh. Gökçen YENİCİ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman
Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ

Mayıs, 2012

İSTANBUL



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**pH'A DUYARLI KİTOSAN JELLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Kimya Müh. Gökçen YENİCİ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı

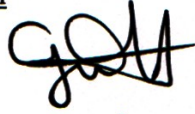
Danışman
Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ

Mayıs, 2012

İSTANBUL

Bu çalışma 12/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



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



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



Prof. Dr. Hasine KAŞGÖZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Deniz DEĞER ULUTAŞ
İstanbul Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 17134 ve TÜBİTAK'ın 110M444 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübesiyle bana yol gösteren çok değerli danışman hocam Prof Dr. Gülten GÜRDAĞ'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Dielektrik analiz ölçümleri ve yorumlarındaki yardımlarından dolayı Sayın Ar. Gör. Koray GÜRKAN'a teşekkür ederim.

DSC analizlerindeki yardımlarından dolayı Sayın Ar. Gör. Dr. Serkan Emik'e teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteklerinin yanında, çalışmalarım sırasında yardımlarını da esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Kimya Yüksek Mühendisi İpek ALBAYRAK'a, Kimya Yüksek Mühendisi Zehra ÖZBAŞ'a, Dr. Kimyager Shokat SARMAD'a, Yüksek Kimyager Nazlı SÖKMEN BEDEL'e, Kimya Mühendisi arkadaşlarım Seda BEKİN, Emine ESEN ve Canan ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans öğrenimim süresince de maddi ve manevi yardımlarıyla en büyük destekçimlerim olan babam ve annem Adem - Kadriye YENİCİ'ye ve kardeşlerim Tuğçen YENİCİ ve Neslihan YENİCİ'ye sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Mayıs, 2012

Gökçen YENİCİ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. HİDROJELLER.....	3
2.1.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması	4
2.1.1.1. Hazırlanma Yöntemine Göre	4
2.1.1.2. İçerdikleri Yan Gruplara Göre	4
2.1.1.3. Fiziksel Yapılarına Göre	5
2.1.1.4. Çapraz Bağlanma Durumlarına Göre	5
2.1.1.5. Kaynaklarına Göre	5
2.1.1.6. Kimyasal Kararlılıklarına Göre.....	5
2.1.1.7. Su İçeriklerine Göre.....	5
2.1.2. Hidrojellerin Hazırlanış Yöntemleri.....	6
2.1.3. Hidrojellerde Suyun Konumu	7
2.1.4. Hidrojellerin Şişmesi.....	8
2.1.5. Hidrojellerin Kullanım Yerleri.....	9
2.2. AKILLI POLİMERLER.....	12
2.2.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller	12
2.2.2. pH' a Duyarlı Hidrojeller	13
2.2.3. Elektrik Alana Duyarlı Hidrojeller	15
2.3. İÇ İÇE GEÇMİŞ POLİMER AĞ YAPILAR (INTERPENETRATING NETWORKS, IPN)	16
2.3.1. Karakterizasyon Metotları.....	18
2.3.2. Kullanım Alanları.....	18

2.4. DİELEKTRİK ÖZELLİKLER	18
2.5. CS-DME yarı-IPN JEL filmLERİNin HAZIRLANMASINDA KULLANILAN BİYOPOLİMERİN VE MONOMERİN ÖZELLİKLERİ	21
2.5.1. Kitosan	21
2.5.1.1 Kitinden Kitosan Eldesi	23
2.5.1.2. Kitosan'ın Özellikleri	24
2.5.2. N,N-Dimetilaminoetil Metakrilat (DME) ve poli(N,N-Dimetilaminoetil Metakrilat) (PDME)	25
3. MALZEME VE YÖNTEM	28
3.1. KİMYASAL MADDELER	28
3.2. CİHAZLAR	28
3.3. YÖNTEMLER	30
3.3.1. Kitosanın Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığının Belirlenmesi	30
3.3.2. Kitosanın Deasetilasyon Derecesinin Tayini	32
3.3.2.1. İndikatör ile Asit-Baz Titrasyonu Yöntemi ile DD Tayini	33
3.3.2.2. Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi ile DD tayini	33
3.3.2.3. Elementel Analiz Yöntemi ile DD Tayini	34
3.3.2.4. FTIR Yöntemi ile DD Tayini	35
3.3.3. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Sentezi	36
3.3.4. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi	38
3.3.5. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin X-Işını Kırınım (XRD) Analizi	38
3.3.6. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Yöntemi ile Termal Analizi	38
3.3.7. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Şişme Davranışının Belirlenmesi	39
3.3.8. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Dielektrik Özellik Analizleri	40
4. BULGULAR	44
4.1. KİTOSAN'IN VİSKOZİTE ORTALAMA MOLEKÜL AĞIRLIĞININ BELİRLENMESİ	44
4.2. KİTOSAN'IN DEASETİLASYON DERECEİNİN (DD) HESAPLANMASI	46
4.2.1. İndikatör ile Asit-Baz Titrasyonu Yöntemi ile DD Tayini	46
4.2.2. Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi ile DD tayini	46
4.2.3. Elementel Analiz Yöntemi ile DD Tayini	47
4.2.4. FTIR Yöntemi ile DD Tayini	47
4.3. CS-DME YARI-IPN JEL FILMLERİNİN SENTEZİ	50

4.4. CS-DME YARI-IPN JEL FİMLERİNİN FOURIER TRANSFORM INFRARED SPEKTROSKOPİSİ (FTIR) ANALİZİ.....	52
4.5. CS-DME YARI-IPN JEL FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM (XRD) ANALİZLERİ..	60
4.6. CS-DME YARI-IPN JEL FİMLERİNİN DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRİ YÖNTEMİ İLE TERMAL ANALİZİ.....	63
4.7. YARI-IPN JEL FİMLERİNİN ŞİŞME DAVRANIŞININ BELİRLENMESİ	68
4.7.1. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Destile Sudaki Şişme Davranışı	68
4.7.2. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Şişme Davranışının pH ile Değişimi.....	69
4.7.3. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Şişme Değerleri Üzerinde Nötralizasyonun/ Saflaştırmanın Etkisi	72
4.8. CS-DME YARI-IPN JEL FİMLERİNİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ	75
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	80
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ.....	98

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Hidrojelin şematik olarak gösterimi	3
Şekil 2.2 Hidrojellerin içindeki dört temel moleküler etkileşimin sistematik olarak gösterilmesi (Duran, 2000).....	4
Şekil 2.3 Şişmiş bir hidrojelde suyun bulunma çeşitleri.....	7
Şekil 2.4 Sulu ortamda farklı davranış gösteren polimer zincirlerinin jel ve hidrojel oluşturması (Gupta ve diğ., 2002).....	9
Şekil 2.5 pH' a duyarlı anyonik ve katyonik hidrojellerin şişmesi (Gupta ve diğ., 2002)	14
Şekil 2.6 İç içe geçmiş ağ yapı (IPN)	17
Şekil 2.7 IPN tipi hidrojellerin türleri	17
Şekil 2.8 Kutuplu moleküllerin (a) elektrik alan yokluğundaki hali, (b) elektrik alan uygulandıktan sonraki hali (İşiker, 2007)	19
Şekil 2.9 Kitosan'ın kimyasal yapısı (Goycoolea ve diğ., 2007).	21
Şekil 2.10 %75 deasetilasyon dereceli kitosanin kimyasal yapısı (Chen ve diğ., 2007).21	
Şekil 2.11 Kitinden kitosan eldesi (Singla ve Chawla, 2001).	23
Şekil 2.12 N, N-Dimetilaminoetil metakrilat (DME)'ın açık formülü.....	25
Şekil 3.1 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin hazırlanma şeması.	37
Şekil 3.2 Dielektrik ölçümlerinde kullanılan bakır kaplı elektrodlar, yarı IPN jel (dikdörtgen) film, ölçüm düzeneği, nem-sıcaklık ölçer ve LCR metre	41
Şekil 4.1 Farklı konsantrasyondaki düşük viskoziteli CS çözeltilerinin η_{red} ve η_{inh} değerlerinin konsantrasyon ile değişimi.....	45
Şekil 4.2 CS'ın HCl'deki çözeltisinin NaOH ile potansiyometrik titrasyonunda NaOH sarfiyatı ile pH'ın değişimi	46
Şekil 4.3 Toz CS'a ait FTIR spektrumu.....	47
Şekil 4.4 Toz CS'a ait FTIR spektrumu.....	48
Şekil 4.5 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin görüntüleri.	50
Şekil 4.6 0.24 M DME başlangıç konsantrasyonunda hazırlanmış, saflaştırılmış ve saflaştırılmamış CS-DME filmlerinin görüntüleri.	51
Şekil 4.7 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin kalınlıklarının beslemedeki DME konsantrasyonu ile değişimi.....	52

Şekil 4.8 Kitosan (CS)'ın açık formülü	52
Şekil 4.9 N,N-dimetilaminoetilmetakrilat (DME)'ın açık formülü	53
Şekil 4.10 Asetik asitte çözünmüş kitosan CS (chitosonium asetat)'ın (CS film) açık formülü (Quijada-Garrido ve diğ., 2007)	53
Şekil 4.11 Kitosanın asetik asitte çözünmesi ile CS film (chitosonium asetat) oluşumu (Wang ve diğ., 2007)	53
Şekil 4.12 Toz CS ve CS filmin (chitosonium asetat) KBr tablet yöntemi ile alınmış FTIR spektrumları	54
Şekil 4.13 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin ve CS-filminin KBr tablet yöntemi ile alınmış FTIR spektrumları	57
Şekil 4.14 Toz CS ve toz haline getirilmiş film CS'ın X-Işını kırınım desenleri	61
Şekil 4.15 Toz haline getirilmiş CS film ve CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin X-ışını kırınım desenleri	61
Şekil 4.16 Toz haline getirilmiş CS, CS-0.21 ve CS-DME-0.21 filmlerinin X-ışını kırınım desenleri	63
Şekil 4.17 Toz ve film CS'ın DSC eğrileri	66
Şekil 4.18 CS-DME yarı-IPN jel filmlerin DSC eğrileri	67
Şekil 4.19 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin destile su içindeki şişme denge değerlerinin beslemedeki DME konsantrasyonu ile değişimi	68
Şekil 4.20 CS-DME jel filmlerinin şişme denge değerlerinin DME konsantrasyonu ve pH ile değişimi.	69
Şekil 4.21 Nötralize edilmiş/yıkanmış (WA) ve nötralize edilmemiş/yıkanmamış CS-DME-0.06 filminin Q değerlerinin pH ile değişimi	72
Şekil 4.22 Nötralize edilmiş/yıkanmış (WA) ve nötralize edilmemiş/yıkanmamış CS-DME-0.12 filminin Q değerlerinin pH ile değişimi	73
Şekil 4.23 Nötralize edilmiş/yıkanmış (WA) ve nötralize edilmemiş/yıkanmamış CS-DME-0.18 filminin Q değerlerinin pH ile değişimi	74
Şekil 4.24 Nötralize edilmiş /yıkanmış (WA) ve nötralize edilmemiş/yıkanmamış CS-DME filmlerinin pH=2.2 (■, □) ve pH=10 (▲, Δ)'daki Q değerleri	74
Şekil 4.25 CS-DME yarı-IPN filmlerinin bağıl dielektrik sabiti (ϵ') değerlerinin frekans ile değişimi	76
Şekil 4.26 CS-DME yarı-IPN filmlerinin dielektrik kayıp (ϵ'') değerlerinin frekans ile değişimi	77

Şekil 4.27 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin M' değerlerinin frekans ile değişimi	77
Şekil 4.28 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin M'' değerlerinin frekans ile değişimi	78

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 pH'a duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan başlıca monomerler..	14
Tablo 3.1 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin besleme bileşimi, polimer kodları ve son işlem şartları	38
Tablo 3.2 Tampon çözeltilerin içeriği (Perrin ve Dempsey, 1973) ve iyonik şiddet değerleri.....	40
Tablo 4.1 Kitosan çözeltilerinin ve çözücünün 30°C'daki akma süresi ve viskozite değerleri.....	44
Tablo 4.2 CS'ın farklı yöntemlerle belirlenen deasetilasyon dereceleri	49
Tablo 4.3 CS filmi ve CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin kalınlıkları	51
Tablo 4.4 CS film ve toz CS'ın KBr tablet yöntemi ile alınmış FTIR spektrumları.....	56
Tablo 4.5 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin FTIR spektrumlarındaki karakteristik bantlar ve dalga sayıları	59
Tablo 4.6 Orijinal toz CS ve toz haline getirilmiş film CS'ın 2θ değerleri	61
Tablo 4.7 CS film ve CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin 2θ değerleri	62
Tablo 4.8 Toz ve Film CS'ın termal geçiş değerleri.....	66
Tablo 4.9 CS Film ve CS-DME Yarı-IPN jel filmlerin termal geçiş değerleri.....	67
Tablo 4.10 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin destile su içindeki şişme denge değerleri.....	69
Tablo 4.11 CS-DME yarı IPN jel filmlerinin destile su ve tampon çözeltilerdeki şişme denge değerleri (Q)	70

SEMBOL LİSTESİ

η_{rel}	: Relatif viskozite
η_{sp}	: Spesifik viskozite
η_{inh}	: Inherent viskozite
η_{red}	: İndirgenmiş viskozite
$[\eta]$	: İntrinsik viskozite
Q	: Şişme denge değeri
ϵ	: Karmaşık dielektrik sayısı
ϵ'	: Bağlı elektrik sabiti
ϵ''	: Dielektrik kayıp
D	: Dielektrik kayıp faktörü
M*	: Elektrik modülü
R	: Elektriksel kayıp
C	: Depolanan elektriksel yük
d	: Film kalınlığı
ϵ_0	: Havanın dielektrik sabiti
σ	: İletkenlik
DD	: Deasetilasyon Derecesi
CS	: Kitosan
TE	: N,N,N',N'-Tetrametiletildiamin
DME	: N,N-Dimetilaminoetil Metakrilat

ÖZET

pH'A DUYARLI KİTOSAN JELLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada, kitosan (CS) doğal polimeri ve N,N-dimetilaminoetil metakrilat (DME) monomerinden, oda sıcaklığında CS-DME yarı-IPN jel filmleri hazırlanmıştır. CS-DME yarı-IPN jel filmleri, CS'ın % 2 (v/v)'lik asetik asitteki % 1 (w/v)'lik çözeltisindeki 0.06, 0.12, 0.18 ve 0.21 M konsantrasyonlarındaki DME monomerinin, N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA) çapraz bağlayıcısı, amonyum persülfat (APS) başlatıcısı, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TE) hızlandırıcısı varlığında polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. NMBA çapraz bağlayıcısı ve APS başlatıcısı, DME monomerinin sırasıyla molce % 1'i ve %3'ü miktarında kullanılırken, hızlandırıcı TEMED, başlatıcı APS ile eşit ağırlıkta kullanılmıştır.

CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin, destile su ve sabit iyonik şiddetteki ($I=0.08$ M) değişik pH değerlerine (pH=2.2, 4.1, 7.0 ve 10.0) sahip tampon çözeltiler içinde, 25°C' daki şişme denge değerleri (Q) belirlenerek, CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin şişme davranışının pH'a bağlılığı ve DME konsantrasyonunun şişme denge değerleri üzerine etkisi incelenmiştir. CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin yapısal, morfolojik ve termal karakterizasyonu; FTIR, XRD ve DSC yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin dielektrik özellikleri, dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp (ϵ''), elektrik modülünün gerçel (M') ve sanal kısımları (M'') değerlerinin belirlenmesi ile aydınlatılmıştır.

CS-DME yarı-IPN jel filmlerinde, beslemedeki DME konsantrasyonunun artması ile destile sudaki şişme denge değerlerinin arttığı gözlenmiştir. pH'a bağlı şişme davranışının incelenmesinde, maksimum şişmenin pH'ı 2.2 olan tampon çözeltide gözlemlendiği, pH'ın 4.1'e artması ile şişme denge değerlerinin azaldığı, pH=4.1'deki şişme denge değerlerinin pH=7 ve 10'daki değerlerle hemen hemen aynı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca tampon çözeltiler içindeki şişme denge değerlerinin DME konsantrasyonundan bağımsız olduğu da belirlenmiştir. CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin hem dielektrik sabiti hem de dielektrik kayıp değerlerinin frekansın artması ile azaldığı görülmüştür. CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı CS filminkinden daha yüksek olarak bulunduğu, yarı IPN yapıda CS gibi katyonik bir polimer olan DME homopolimerinin varlığının elektrik depolama yeteneğini arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, N,N-dimetilaminoetil metakrilat, hidrojel, yarı IPN, şişme, dielektrik özellik.

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF pH-SENSITIVE CHITOSAN GELS

In this study, CS-DME semi-IPN gel films have been synthesized from chitosan (CS) natural polymer and N,N-dimethylaminoethyl methacrylate (DME) monomer at room temperature. The semi-IPN gel films were prepared by the polymerization of DME monomer at 0.06, 0.12, 0.18 ve 0.21 M concentrations in the 1 w/v % solution of CS in 2 v/v % aqueous acetic acid solution in the presence of N,N'-methylenebisacrylamide (NMBA) as crosslinker, ammonium persulfate (APS) as initiator, and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TE) of APS as accelerator. While NMBA and APS were used in the amounts of 1 mol % and 3 mol % of DME monomer content in the feed, resepectively, TE was used in the equal weight of APS.

pH-dependent swelling behavior of CS-DME semi-IPN gel films and the effects of DME concentration on the equilibrium swelling values (Q) have been investigated by determining their Q values in both distilled water and buffer solutions with various pH's such as 2.2, 4.1, 7.0 and 10.0 at constant ionic strength ($I = 0.08$ M) at 25°C. The structural, morphological and thermal characterization of CS-DME semi-IPN gel films have been performed by FTIR, XRD and DSC methods. Dielectric characterization of CS-DME semi-IPN gel films was also performed by determining their dielectric permittivity (ϵ'), dielectric loss (ϵ''), and the real (M') and imaginary (M'') parts of electric modulus.

It has been found that the Q values of CS-DME semi-IPN gel films in distilled water increased with the increase in the concentrations of DME monomer in feed. In the investigation of the dependency of swelling on pH, it was observed that maximum amount of swelling took place in the buffer solution with pH = 2.2, and the Q values decreased with the increase in solution pH to 4.1. In addition, the Q values at pH = 4.1 were found to be nearly the same with those at pH = 7 and 10, and Q values in buffer solutions were independent on the concentration of DME in feed. It was observed that both the dielectric constant (dielectric permittivity) and the dielectric loss values decreased with the increase in frequency. It was concluded that the presence of DME homopolymer, which is a cationic polymer like CS, increased the electric-storage ability of semi IPN gel film since the values of dielectric constant and dielectric loss of CS-DME gel films were found to be higher than those of CS film.

Keywords: Chitosan, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, hydrogel, semi-IPN, swelling, dielectric property.

1. GİRİŞ

Çok sayıda monomer birimlerin bir araya gelmesiyle polimer zincirleri elde edilir. Polimerler düz zincirli olabileceği gibi dallanmış yapıda olabilir. Dallanmış yapılar polimer ana zincirine bağlanmış yan dalların başka ana zincire bağlanmasıyla çapraz bağlı polimerler oluşur (Nguyen ve West, 2002). Hidrojeller, suda çözünmeden şişebilen, çapraz bağlı hidrofilik polimerik yapılardır (Bayramov ve diğ., 2008; Bryne ve diğ., 2002). Şişmiş jel hacmi ve şişme değeri, hidrojel yapısına, çevresel etkenlere, sıcaklığa, pH' a, iyonik şiddete, iyon cinsine ve elektrik veya manyetik alana bağlıdır (Chern ve diğ., 2004). Hidrojeller, kimyasal (kovalent veya iyonik) veya fiziksel çapraz bağların (kristalitesi) varlığı nedeniyle çözünmez yapıdadırlar. Hidrojellerin üç boyutlu yapısı, kimyasal bağlar ya da iyonik etkileşim, hidrojen bağı, fiziksel etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler gibi kohezyon kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir (Duran, 2000). Belirli bir düzene sahip olduklarından elastik yapıdadırlar. Uzun süre deforme edilmeye çalışılsa da eski haline geri dönerler (Gupta ve diğ., 2002).

Hidrojeller, yüksek biyouyumluluklarından ve düşük yüzey gerilimlerinden dolayı insan dokusuna benzer yapıda olmaları sayesinde de tercih edilmektedirler. Hidrojeller, fiziksel özelliklerinden dolayı diğer sentetik biyomalzemelerden daha fazla canlı dokuya benzerler (Taşdelen ve diğ., 2005; Elvira ve diğ., 2002). Hidrojeller, biyouyumlulukları, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri nedeniyle tıp alanında pek çok uygulama alanı bulmuştur (Taşdelen ve diğ., 2005; Elvira ve diğ., 2002). Kontak lens, biyosensörler için membran, yapay kalp, kas ve deri malzemeleri, kontrollü ilaç salım sistemleri ve enzim immobilizasyonları için destek malzeme olarak kullanımları bu uygulamalardan bazılarıdır (Arslan ve diğ., 2000).

Çeşitli uygulamalarda kullanılacak polimerlerin, gerçek sistemlere benzer olarak dış ortamdan gelebilecek uyarılara cevap verebilecek özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla hazırlanan ve dış ortamdan gelen herhangi bir uyarı

sonucunda yapısal değişime uğrayarak tersinir fiziksel veya kimyasal özellikler gösteren polimerlere “uyarıya duyarlı polimerler ya da akıllı polimerler” adı verilmektedir (Kim ve diğ., 2004).

Çapraz bağlı iki ayrı sentetik veya doğal polimerin fiziksel olarak birleşerek iç içe geçmesiyle oluşan ağ yapılı polimerler Interpenetrating Polymer Network (IPN) tipi hidrojel olarak tanımlanırlar. Bu yapılardan en az biri diğ erinin varlığında sentezlenir ve/veya çapraz bağlanır (Zhang ve Peppas, 2000). Yarı IPN tipi hidrojellerde ise polimerlerden biri çapraz bağ içerirken diğ eri doğrusal yapıdadır (Agnihotri ve Aminabhavi, 2006; Liu ve diğ., 2009; Alvarez-Lorenzo ve diğ., 2005). Bu tür hidrojellerde misafir polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapının içinde çapraz bağlı veya düz zincirli olarak yer alabilirler.

Kitosan; kitinin kısmi deasetilasyonu ile türetilmiş, biyolojik olarak parçalanabilen bir polisakkarittir. Kitosan genellikle biyobozunurluk, biyouyumluluk, yüksek nontoksosite, hemostatik, bakteriyostatik, fungistatik, antikanserojen ve antikolesteremik gibi uygun biyolojik özelliklerinden dolayı farmasötik ve medikal alanlarda kullanılır (Gan ve Wang, 2007).

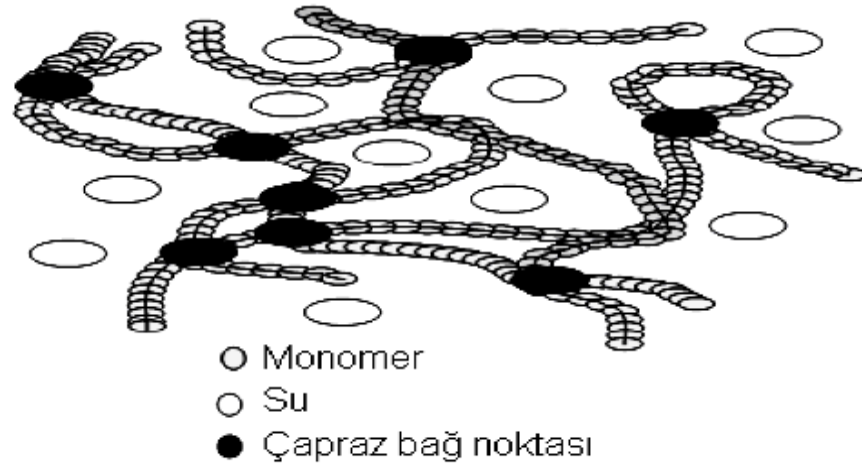
Tez çalışmasında değişik oranlarda kitosan (CS) ve N,N-dimetilaminoetil metakrilat (DME) içeren yarı IPN tipi hidrojellerin hazırlanması ve bu hidrojellerin şişme davranışlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA), kimyasal başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) ve hızlandırıcı olarak da N,N,N',N'-tetrametiletilediamin (TE) kullanılmıştır. Kullanılan kitosanın molekül ağırlığı viskozite yöntemi; deasetilasyon derecesi ise elementel analiz, FTIR, potansiyometrik ve indikatör titrasyonu yöntemleri ile belirlenmiştir.

Bu çalışmada N,N-dimetilaminoetil metakrilat, kitosanın sulu asetik asitteki çözeltisi içinde, N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı varlığında polimerize edilmiştir. Oluşan CS-DME yarı-IPN jelleri FTIR, XRD ve DSC yöntemleri ile karakterize edilmiştir. CS-DME yarı-IPN jellerinin şişme denge değerleri üzerinde, monomer konsantrasyonu ve ortam pH'nın etkisi incelenmiştir. Sentezlenen yarı-IPN jel filmlerinin dielektrik özellikleri de incelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

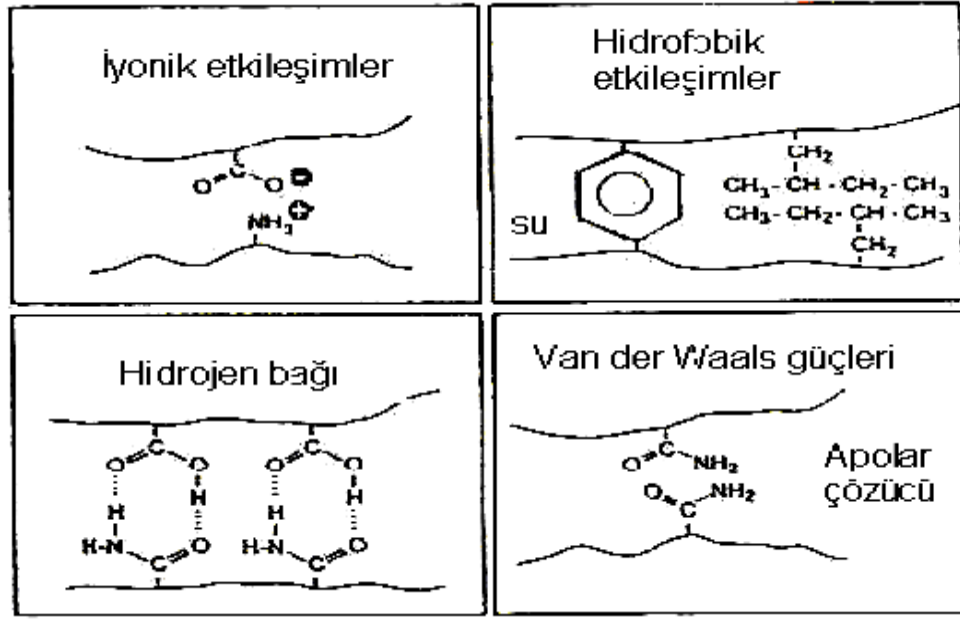
2.1.HİDROJELLER

Hidrojeller, su içerisinde çözünmeden şişebilme özelliğine sahip, çapraz bağlı, üç boyutlu ağ yapılı polimerlerdir (Gupta ve diğ., 2002). Su içeriği kendi kütlesinin %100'ünden fazla olan hidrojellere de süper absorbant denilir (Mahdavinia ve diğ., 2004). Hidrojellere ait genel bir şematik gösterim Şekil 2.1' de sunulmuştur.



Şekil 2.1 Hidrojelin şematik olarak gösterimi

Hidrojellerin üç boyutlu yapısı kimyasal bağlar ya da iyonik etkileşim, hidrojen bağı, fiziksel etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler gibi kohezyon kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir. Bu etkileşimler Şekil 2.2' de sunulmuştur (Duran, 2000). Hidrofobik etkileşimler, fiziksel çapraz bağ benzeri etkileşimler olduğundan jelin şişme davranışını doğrudan etkilemektedir. Fiziksel çapraz bağlı jellerin dış çevre değişimine fazlaca duyarlı oldukları bilinmektedir (Duran, 2000).



Şekil 2.2 Hidrojellerin içindeki dört temel moleküler etkileşimin sistematik olarak gösterilmesi (Duran, 2000)

Hidrojeller, yapılarında çok fazla miktarda su bulundurmaları, yumuşak ve esnek yapıları gibi taşıdıkları bir çok fiziksel özellikler açısından canlı dokularla karşılaştırıldıklarında büyük bir benzerlik göstermektedirler (Taşdelen ve diğ., 2005).

2.1.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Polimerik hidrojeller, hazırlanma yöntemlerine, iyonik yüklerine, fiziksel yapılarına ve çapraz bağlanma durumlarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırma şematik olarak gösterilmiş ve önemli hidrojel türlerinden bazıları alt başlıklar halinde açıklanmıştır.

2.1.1.1. Hazırlanma Yöntemine Göre

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

2.1.1.2. İçerdikleri Yan Gruplara Göre

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

- Katyonik hidrojel
- Poliamfolitik hidrojel

2.1.1.3. Fiziksel Yapılarına Göre

- Amorf hidrojel
- Yarı - kristalin hidrojel
- Hidrojen bağlı hidrojel

2.1.1.4. Çapraz Bağlanma Durumlarına Göre

- Fiziksel çapraz bağlı hidrojel
- Kimyasal çapraz bağlı hidrojel

2.1.1.5. Kaynaklarına Göre

- Doğal hidrojel
- Sentetik hidrojel

2.1.1.6. Kimyasal Kararlılıklarına Göre

- Biyolojik olarak bozunabilen hidrojel
- Biyolojik olarak bozunmayan hidrojel

2.1.1.7. Su İçeriklerine Göre

- Düşük şişme dereceli (20-50 %)
- Orta şişme dereceli (50-90 %)
- Yüksek şişme dereceli (90-99,5 %)
- Süper-absorban (>99,5 %)

Homopolimer hidrojel, tek bir hidrofilik monomerin, kopolimer hidrojel ise iki tür monomerin çapraz bağlanması ile oluşan hidrojeldir. İki veya daha fazla tür monomerden oluşan hidrojel çoklu polimer hidrojel olarak adlandırılır. İç-içe geçmiş ağ yapılı polimer olarak tanımlanan IPN hidrojel ise çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak karışması ile oluşurlar (Şahiner ve diğ., 1998).

İyonik olmayan hidrojel, yapılarında yüklü gruplar bulundurmeyen homopolimerik veya kopolimerik nötr hidrojeldir. Çözücünün osmotik basıncı yan zincirin gerilme enerjisi ile dengelendiği zaman denge değerine kadar şişerler. Bu hidrojelatin şişme ve büzülme durumları genellikle çevre sıcaklığındaki değişimin bir sonucu olarak meydana

gelir (Ostroha ve diğ., 2004). Polielektrolitler olarak da bilinen iyonik hidrojel, iyonik yüklü monomerlerden hazırlanırlar. Bu hidrojel monomer yüklerinin pozitif ya da negatif olmasına göre katyonik veya anyonik hidrojel olarak adlandırılırlar. Ayrıca pozitif ve negatif yüklerin her ikisinin de bir arada bulunduğu poliamfolitik hidrojel mevcuttur (Sutani ve diğ., 2002; English ve diğ., 1998).

2.1.2. Hidrojellerin Hazırlanış Yöntemleri

Hidrojel hazırlanması kimyasal başlatıcılı serbest radikal polimerleşmesi ile veya yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesi ile gerçekleştirilir (Hennink ve Van Nostrum, 2002).

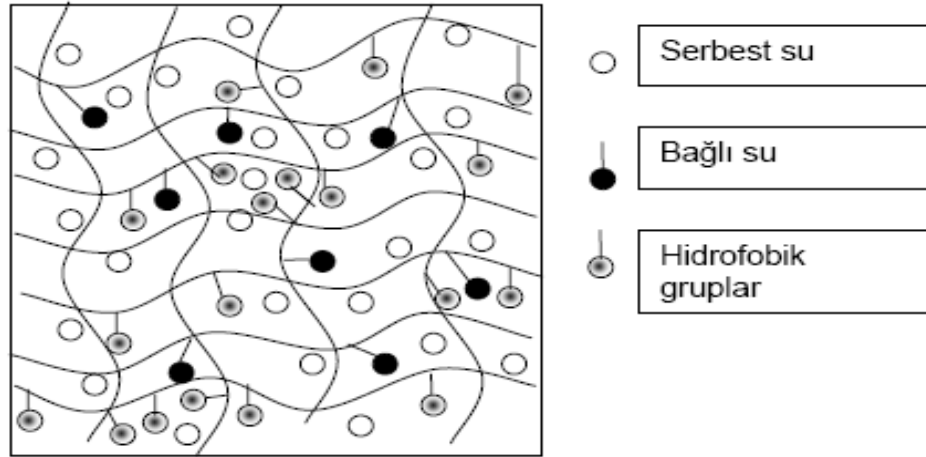
Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanması, doğrusal veya dallanmış homopolimer ya da kopolimerin az miktarda çapraz bağlayıcı kullanılarak doğrudan çapraz bağlanması ile gerçekleştirilir (Peppas ve Mikos, 1986). Bu tepkime çözelti içinde (genellikle biyomedikal uygulamalar için sulu çözelti) süspansiyon polimerizasyonu ile yürütülür. Çapraz bağlayıcı olarak, hidroksil grubu ile birlikte iki ya da daha fazla fonksiyonel grup içeren maddeler kullanılır. En çok kullanılan çapraz bağlayıcılara glutaraldehit, formaldehit ve asetaldehit gibi aldehitler, maleik asit, okzalik asit, dimetilüre, poliakrolein, diizosiyanatlar, divinilsülfat, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), etilenbisakrilamid, 1,3-butandiol diakrilat, N,N'-metilenbisakrilamid olarak verilebilir. Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanmasında başlatıcı olarak anyonik veya radikalik başlatıcıların her ikisi de kullanılabilir. En yaygın kullanılan başlatıcılar, azobisisobutyronitril (AIBN) ile benzoil ya da kumil peroksit gibi peroksitlerdir (Duran, 2000). Kimyasal yolla hidrojel hazırlanması dört basamakta oluşur: başlama, zincir büyümesi, çapraz bağlanma, birleşme veya bölünme ile sonlanma. İlk önce çapraz bağlayıcı varlığında birbirine kimyasal olarak bağlanan monomerler polimerleri oluşturur ve daha sonra monomerlerin bazılarının çapraz bağlayıcı ile yer değiştirip polimer zincirlerinin birbirine bağlanmasıyla da hidrojel oluşur (Basan, 2001).

Yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesinde, uyarılma α , β ve γ 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 (Basan, 2001). İyonlaştırıcı radyasyon, elektron yayınlı ışınım ile γ yayınımlı gibi suda ve havada basit molekülleri iyonlaştıracak kadar yeterli enerji taşıyan elektromagnetik ışınlardır (Wu ve diğ. 1992).

2.1.3. Hidrojellerde Suyun Konumu

Bir jelin hidrojel olabilmesi için yapısında $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-COOR$ gibi polar ve hidrofilik fonksiyonel grupları içermesi gerekir. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağlarını oluştururlar. Bağlı duruma geçen su ile çevrilen hidrofilik gruplardan dolayı jelin hacmi ve kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Bir jeldeki hidrofilik grupların fazlalığı şişmeyi daha da artırır. Şişmiş bir hidrojelde Şekil 2.3' te gösterildiği gibi üç tür su bulunmaktadır: Bağlı su, ara yüzey suyu ve serbest su (Ayman ve diğ. 1994).



Şekil 2.3 Şişmiş bir hidrojelde suyun bulunma çeşitleri

- Bağlı su: Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.
- Ara yüzey suyu: Polimerin hidrofobik grubu çevresinde toplanan sudur. Bağlı su gibi sıkıca bağlı değildir.
- Serbest ya da kütle suyu: Polimerin gözeneklerini dolduran bu su normal su gibi davranır ve polimerle etkileşmez.

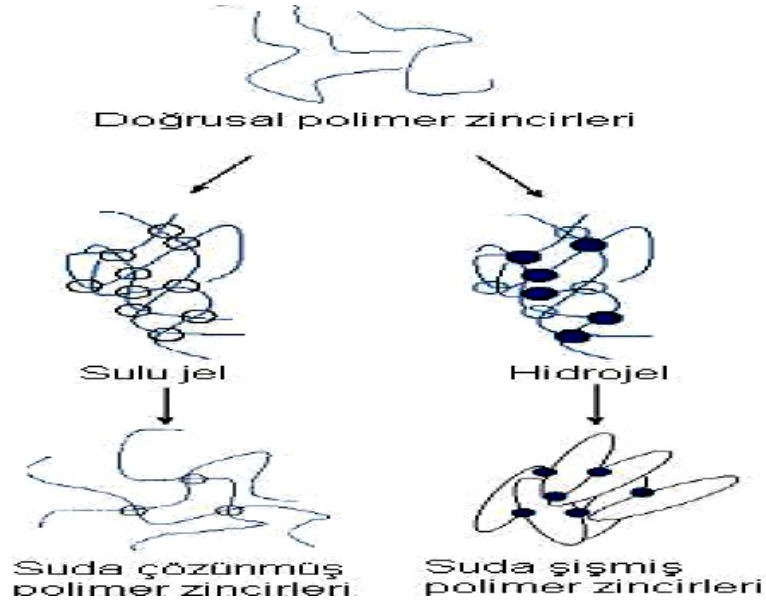
Hidrojellerde su içeriği çok yüksek değerlere ulaşırsa mekanik özelliklerde performans düşüklüğü görülür. Bu mekanik özelliklerin kimyasal ve fiziksel çapraz bağlanmaların artırılması ile iyileştirilebileceği öne sürülmüştür (Şahiner ve diğ., 1998).

2.1.4. Hidrojellerin Şişmesi

Şişme, polimer yapısındaki belirli bir hacmin ani değişimidir. Şişme küçük moleküllü bir sıvının polimer yapısında bir değişim ile birlikte bir polimer tarafından absorplanması sürecidir. Çözücü molekülleri yapısal boşluklara girerken polimerin süper moleküler yapılarının arasını zorla açar. Buna yapılar arası şişme denir. Eğer çözücü molekülleri yapıların içine girerse, makromoleküller zorla açılır. Buna da yapı içi şişme denir. Çözücü içeriği artarken, polimer yapısı yavaş yavaş birbirinden ayrılır ve çözelti içinde çözücü bulunan bir polimerik ağ yapı meydana gelir (Basan, 2001).

Düz zincirli polimerler bir çözelti içinde çözünürler. Düz zincirli bir polimerin çözünmesinde gözlenen temel özellik, polimer ve çözücü moleküllerinin büyüklük bakımından birbirlerinden binlerce kez farklı olmaları ve bu nedenle farklı hareketliliğe sahip olmalarıdır. Küçük moleküllü bir sıvının hareketliliği çok yüksek, makromoleküllerin hareketliliği ise tersine çok düşüktür. Bu yüzden büyük moleküller bir çözücü fazına geçmekte zorlanırlar ve bir polimer çözünmeden önce içine çok miktarda sıvı alarak şişer. Eğer polimer kimyasal bağlardan meydana gelen bir ağ yapıya sahipse, polimerin ısısal bozunma sıcaklığının altındaki herhangi bir sıcaklıkta zincirler birbirinden ayrılamaz. Bu nedenle, çapraz bağlı polimerler doğal olarak çözünmez ama jel oluşturarak şişebilirler. Bir polimerin şişmesi ve çözünmesi arasındaki fark aşağıdaki Şekil 2.4' te gösterilmiştir (Gupta ve diğ., 2002)

Şişme, polimerik ağ yapılarının karakteristik bir özelliğidir. Çapraz bağlanma miktarına bağlı olarak polimerik ağlar çözünmeden çok yüksek miktarda sıvı absorplayabilirler. Bir polimerik jelin şişme yeteneğini içerdiği fonksiyonel grupların birbiriyle ve çözücüyle etkileşimi belirlemektedir. Zincirler arası itme ve çekme, kovalent olmayan elektrostatik, hidrofobik, Van der Waals ve hidrojen bağından etkilenmektedir. Hidrofobik etkileşimler bu tür fiziksel çapraz bağ benzeri etkileşimlerdir ve bu da jelin şişme davranışını etkilemektedir (Kim ve diğ., 2003).



Şekil 2.4 Sulu ortamda farklı davranış gösteren polimer zincirlerinin jel ve hidrojel oluşturması (Gupta ve diğ., 2002)

(●) kovalent çapraz bağlar (○) polimer zincirleri arasındaki karışıklıkla oluşan gerçek olmayan çapraz bağlar

2.1.5. Hidrojellerin Kullanım Yerleri

Hidrojeller; iyonik şiddet, elektromagnetik ışıma, pH ve sıcaklık gibi dış çevre koşullarındaki değişimlere hacimlerini yüzlerce kat arttırıp azaltarak kontrollü bir şekilde cevap verebilmeleri sayesinde biyomedikal, farmasötik, teknoloji ve tarımsal alanda geniş kullanım alanları bulmuştur (Taşdelen ve diğ., 2005; Hoffman, 2002).

Son yıllarda hidrojellerin, güç üretiminde kullanılması fikri üzerinde de ısrarla durulmaktadır. Hidrojellerin bulunduğu asidik ortamın pH' ı değiştirilerek genleşme veya büzülme olayı sağlanmış ve böylelikle ilk "kemo mekanik sistem" geliştirilmiştir ve bu sistemlerle, kimyasal enerjinin doğrudan mekanik işe çevrimi (kemo mekanik sistem) mümkün olmuştur. "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 (Gümüşderelioğlu ve Kesgin, 2001).

Hidrojeller yüksek oranda su tutucu olmaları ile peğete, çocuk bezi gibi temizlik ürünlerinin yapımında (Wu ve diğ., 1992), gübrelerin ve tarım ilaçlarının denetimli salımlarında (Qiu ve Park, 2001) ve hastane atıklarından suda çözülebilen ya da hidrojele uyumlu olarak soğurulabileceği bazı fizyolojik (kan ve üre vb.) sıvıların soğurulmasında da kullanılırlar (Shibana ve diğ., 1987).

Akrilamid/maleik asit hidrojelleri de sulu çözeltilerden bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmaktadır (Saraydin ve diğ., 1995). Ayrıca bu hidrojeller ve akrilamid/itakonik asit hidrojelleri sulu çözeltideki bazı bazik boyaların adsorpsiyonunda ve tekstil endüstrisinin önemli çevresel problemlerinden biri olan çözme işleminde de kullanılırlar (Duran, 2000). Hidrojellerin biyomalzeme olarak kullanımlarındaki avantajları aşağıdaki gibi verilebilir (Uysal, 2001):

- Hidrojeller suda çözünen maddeler için geçirgen olduklarından atık monomerler, başlatıcılar, katalizörler, stabilizatörler ve diğer safsızlıklar yapıdan kolaylıkla ayrılabilir.
- Hidrojeller, vücut sıvılarına karşı az ya da çok geçirgen olduklarından, besin, oksijen gibi yararlı maddelerin geçişine engel oluşturmazlar.
- Hidrojeller yumuşaktır. Hidrojel implant etrafında oluşan doku ve kapsül (tabaka) ince ve dayanıklıdır, kalınlaşma eğilimi yoktur. Hidrojellerin çevredeki dokularla sürtünmesi azdır. Bu, özellikle fazla miktarda su içeren hidrojeller için geçerlidir. Hidrojeller şişerek sadece hacimlerini arttırmazlar, ayrıca absorpladıkları su, plastikleştirici gibi davrandığından daha yumuşak olurlar. Bu özellikten, hidrojellerin proses edilmesi sürecinde veya implant yerleştirilmesinde yararlanılabilir.
- Hidrojeller, mukoza zarı ve dokulara düşük yapışma gösterirler.
- Kuru hidrojeller, bazı yollarla, belli miktarda su absorplayabilirler. Bu özellik, aşırı miktardaki vücut sıvılarının atılmasında kullanılmaktadır.

- Şişmiş hidrojellerdeki suyun bir kısmı, polimer yapıda belli büyüklükteki moleküller (özellikle ilaçlar) için difüzyon yolları sağlar. Aynı zamanda polimerik yapı, sahip olduğu örgü nedeniyle büyük moleküller, hücreler ve bakteriler için bariyer gibi davranmaktadır.

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. (Gümüşderelioğlu ve Kesgin 2001).

Hidrojellerin, dikiş işlemleri için kaplama uygulamaları, elektrot, elektroforez hücre ve yapay organ yapımı, kornea, doğuştan gelen kemik hastalıklarının tedavisi gibi uygulama alanları vardır. Ayrıca homojen materyal olarak; kulak zarı tıkaçı, sentetik kıkırdak, safra ve yemek borusu yapımı gibi biyotıp alanlarında, biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik, gıda endüstrisi ve denetimli salım teknolojisinde kullanılırlar (Qiu ve Park, 2001).

PVA yaygın olarak fitik tedavilerinde, kalp-damar ve plastik cerrahide “Ivalon” ismi ile kullanılmaktadır. PVA-heparin hidrojelleri hemodiyaliz membran olarak kullanılırlar. PVA/PAA’ nın ise yapay kas, sensör, kemomekanik sistemler ve ilaç salım sistemlerinde kullanım alanları mevcuttur (Jianqi ve Lixia, 2002). PNIPA-PAA hidrojelleri de “Jel el” olarak adlandırılan ve sıcaklık değişimi ile çeşitli nesnelerin tutulması amacıyla kullanılan bir tür cımbızdır. Laboratuvar cımbızlarının yaklaşık milyonda biri boyutunda olan bu jel tutucular sulu çözeltilerden göremeyeceğimiz kadar küçük nesneleri almak için son derece uygun aletlerdir (Gümüşderelioğlu ve Kesgin, 2001).

2.2. AKILLI POLİMERLER

Çeşitli uygulamalarda kullanılacak polimerlerin, gerçek sistemlere benzer olarak dış ortamdan gelebilecek uyarılara cevap verebilecek özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla hazırlanan ve dış ortamdan gelen her hangi bir uyarı sonucunda yapısal değişime uğrayarak tersinir fiziksel veya kimyasal özellikler gösteren polimerlere “uyarıya duyarlı polimerler ya da akıllı polimerler” adı verilmektedir (Kim ve diğ., 2004). Polimerlerden üretilen uyarıya duyarlı hidrojeller uyarı türüne göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler:

- Sıcaklığa duyarlı hidrojeller
- pH’ a duyarlı hidrojeller
- Elektrik alana duyarlı hidrojeller
- Işığa duyarlı hidrojeller
- Manyetik alana duyarlı hidrojeller

2.2.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller

Sıcaklık jellerin faz davranışını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller ilaç salımı araştırmalarında çevreye duyarlı polimer sistemlerinin en çok çalışılan sınıfıdır. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller, sıcaklığa duyarlı çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak da yapılabilir. 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 (Qiu ve Park, 2001).

Sıcaklığa duyarlı hidrojellerde; polimer sistemini oluşturan bileşenlerden en az biri çözücü ortamında (genelde su) sıcaklığa bağlı bir çözünürlüğe sahip olmalıdır. Sudaki şişme derecesinde 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 ulaşıncı polimerde faz değişimi olur ve faz geçişinin gerçekleştiği bu en düşük sıcaklığa “Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı, AKÇS” (Lower Critical

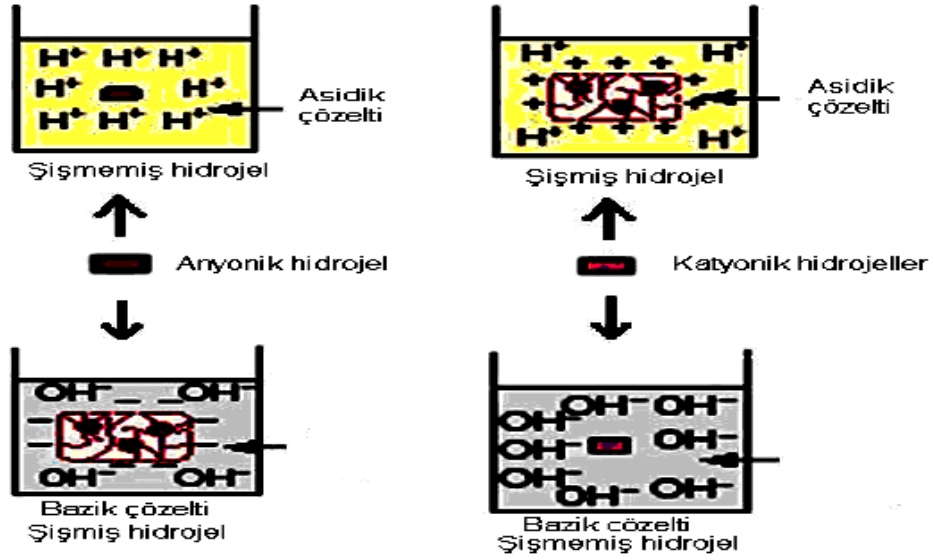
Solution Temperature, LCST) ve en yüksek sıcaklığa ise “Üst Kritik Çözelti Sıcaklığı, ÜKÇS” (Upper Critical Solution Temperature, UCST) denir (Bromberg ve Ron, 1998).

Birçok polimerin suda çözünürlüğü sıcaklığın artmasıyla artar. AKÇS’ nı gösteren polimerlerin, sıcaklık arttıkça suda çözünürlükleri azalır. Bu özelliğe sahip polimerlerden yapılmış hidrojellerde sıcaklığın AKÇS’ nın üstüne artmasıyla hidrojeller büzülürler. Bu tür şişme davranışı ters veya negatif sıcaklık-bağımlılığı olarak bilinir. Düşük sıcaklıklarda, polimer zincirinin hidrofilik halkaları arasındaki hidrojen bağı ve su molekülleri suda çözünmeyi iyileştirmeye yardımcı olur. Sıcaklık artarken, hidrofobik halkalar arasındaki hidrofobik etkileşimler; hidrojen bağları zayıflarken hidrofobik etkileşimler kuvvetlenir. Kesin sonuç hidrofobik etkileşimlerle polimerler arası zincir ayrışmasından ötürü hidrojellerin büzülmesidir (Qiu ve Park, 2001).

2.2.2. pH’ a Duyarlı Hidrojeller

Eğer bir jel iyonlaşabilen grup içeriyorsa pH’ a duyarlı bir jel olarak adlandırılır, çünkü iyonlaşma pH tarafından belirlenir (Shibana ve diğ., 1987). pH’ a duyarlı hidrojeller, pH değişimine karşı iyonlaşmayı ve bu sebeple jelin özelliklerini değiştiren karboksilik asit ve primer aminler gibi asılı (pendant) asidik veya bazik gruplar veya sülfonik asit ve kuarterner amonyum tuzları gibi güçlü asit ve bazları içerirler (Qiu ve Park, 2001). Uygun pH ve iyonik şiddetli sulu ortamda, asılı gruplar iyonlaşır ve polimer ağda sabit yükler ortaya çıkmaya başlar. Böylece elektrostatik itici güç oluşturarak, hidrojin şişmesine veya büzülmesine neden olur. Bunun sonucunda da ilaç salımını kontrol eder (Gupta ve diğ., 2002).

Bununla birlikte, polielektrolitlerde iyonlaşma diğer bitişik iyonlaşmış gruplarla kurulan elektrostatik etkiler daha zordur (Qiu ve Park, 2001). Anyonik hidrojellerin asılı grupları, polimerik ağın pK_a ’ sının altında iyonlaşmaz, üstünde iyonlaşır. İyonların varlığı yüksek osmotik şişme gücü yüzünden polimer pK_a ’ sının üstündeki pH’ da hidrojin şişmesine yol açar. Katyonik hidrojeller için ise tam tersi olur, polimerik ağın pK_a ’ sından daha düşük pH’ da şişme söz konusudur. İyonik hidrojellerin; asidik ve bazik ortamlardaki şişmeleri Şekil 2.5’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 pH' a duyarlı anyonik ve kasyonik hidrojellerin şişmesi (Gupta ve diğ., 2002)

En çok çalışılmış pH' a duyarlı hidrojeller poli(akrilikasit), poli(metakrilikasit), poli(diethylaminoethylmetakrilat) ve poli(dimetilaminoethylmetakrilat) içerir (Gupta ve diğ., 2002).

Tablo 2.1' de pH' a duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan başlıca monomerler verilmiştir (Asıl, 2006).

Tablo 2.1 pH'a duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan başlıca monomerler

Polimerin Türü	Monomer	pH' a duyarlı grup
Anyonik	Akrilik asit, Metakrilik asit	- COOH
	Sodyumstirensülfonat	- SO ₃ Na ⁺
	Sülfoksietilmetakrilat	-SO ₃ H ⁺
Kasyonik	Aminoetilmetakrilat	-NH ₂
	N,N'-dimetilaminoetilmetakrilat	-N(CH ₃) ₂
	N,N'-diethylaminometakrilat	-N(CH ₂ CH ₃) ₂
	Vinilbenziltrimetilamonyumklorür	-N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻
	Vinilpiridin	-N(CH=CH ₂)

2.2.3. Elektrik Alana Duyarlı Hidrojeller

Elektrik akımına duyarlı hidrojeller genellikle polielektrolitlerden yapılırlar (pH' a duyarlı hidrojeller). Elektrik alana duyarlı hidrojeller, uygulanan bir elektrik alanının varlığında büzülme veya şişmeye uğrar. Bazen, hidrojeller bir tarafta şişme diğer tarafta büzülme gösterir, bu da hidrojellerin büzülmesine yol açar. Hidrojel şeklinin değişimi (şişme, büzülme, eğilme/bükülme) birkaç şarta bağlıdır. Hidrojel yüzeyi elektrot ile temasta olduğunda hidrojele elektrik alan uygulamanın sonucu, hidrojin elektroda dokunmaksızın suya (veya su-aseton karışımı) konduğu sistemin cevabından farklı olabilir. Sulu faz elektrolit içerdiğinde sonuç yine farklı olacaktır. Hem anot hem katot elektrotları ile temasta olan kısmen hidrolizlenmiş poli(akrilamid) hidrojelleri, jelden geçen elektrik akımındaki çok küçük değişimlerle hacim büzülmesine uğrar. Hidrojellerin bu tür durumlarda tuz içermemesi gereklidir. Elektrik alan uygulandığında, hidrate H^+ iyonları katoda doğru göç eder ve bu anot tarafından su kaybına yol açar. Aynı anda negatif yüklü akrilik asit gruplarının anot yüzeyine doğru elektrostatik olarak çekilmesi jel eksenini boyunca çoğunlukla anot tarafında uniaxial stres yaratır. Bu iki eş anlamlı olay, anot tarafında hidrojin büzülmesine yol açar (Gümüşderelioğlu ve Kesgin, 2001).

Osada ve Gong (1998) büzülme prosesini tanımlamak için kapiler modeli önermiştir. Bu teorik analize göre, büzülme verimi, ağıdaki yük yoğunluğu ile ters orantılıdır ve şişme derecesinin artması ile artar. Bu teorik analiz aynı zamanda sadece jel boyunca transfer edilen yük miktarına bağlı olarak jelin büzülme hızını tahmin eder. Bu tahminler deneysel gözlemlerle uyuşur. Polimer jellerdeki suyun ve hidrate olmuş iyonların elektrokinetik proseslerinin hükmettiği elektriksel kuvvetin jelin büzülmesine sebep olması bu tahminleri ispatlar.

Sodyum akrilik asit/akrilamid kopolimerinden oluşan bir hidrojel elektrotlara dokunmaksızın elektrik alan etkisi altında sulu çözeltiye (su-aseton karışımı) yerleştirildiğinde, hidrojin deformasyon şekli elektrolit konsantrasyonuna bağlıdır. Elektrolit yokluğunda veya düşük elektrolit konsantrasyonunda elektrik alan uygulanması hidrojin büzülmesine yol açar. Bu, Na^+ un katot elektroduna göç etmesi nedeniyle olur, polimer zincirindeki karboksil gruplarında $-COO^- Na^+$ dan $-COOH$ a

değişme olur. Şişme, hidrojinin anota bakan tarafında daha çok görülür. Çözeltide yüksek konsantrasyonda elektrolit varlığında, hidrojele, hidrojelden katoda göç edenden daha fazla Na^+ girer. N-dodesil piridinyum klorür gibi katyonik bir yüzey aktif madde sulu çözeltiye eklenirse, hidrojinin katot tarafında şişme meydana gelir. Bu, pozitif yüklü yüzey aktif madde moleküllerinin hidrojinin anota bakan tarafında negatif yüklü polimer zincirleriyle bir kompleks oluşturmak üzere katoda doğru göç etmesinden kaynaklanır.

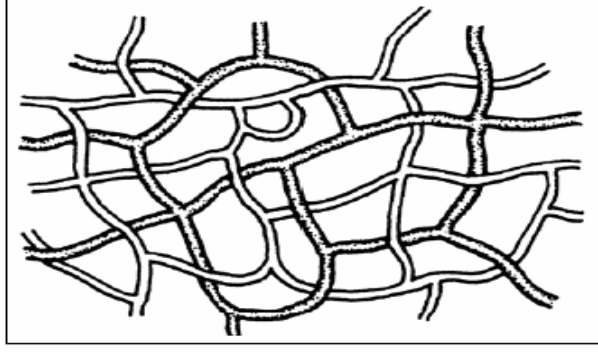
Tuz içermeyen suya konan mikroküre şeklindeki hidrojel partiküllerine, bir elektrik alan uygulandığında, elektroosmoz (suyun göç etmesi) ve elektroforez (yüklü iyonların göç etmesi) (hidrojelden katoda) nedeniyle büzülme olur. Bu özellik, on-off elektrik alan ile modüle edilmiş ilaç salımı için kullanılmıştır. Elektrik alana duyarlı hidrojellerin cevabı deney şartlarına bağlıdır (Gümüşderelioğlu ve Kesgin, 2001).

Kim ve diğ. (2005), çapraz bağlı kitosan ve polianilin'den hazırlanan yarı IPN hidrojellerinin elektrik iletkenliklerini incelemişlerdir. Yarı IPN hidrojellerinin elektrik iletkenliklerinin, pH=1'den küçük olduğunda polianilin içeriğinin artması ile arttığını bulmuşlardır.

Hong ve diğ. (2009), kitosan süspansiyonlarının elektrik alana duyarlılığının, ortam yağlarına etkisini incelemişlerdir. Bütün yağ ortamları için akış geriliminin ve akış viskozitesinin elektrik alan şiddeti ve partikül konsantrasyonu ile arttığını bulmuşlardır.

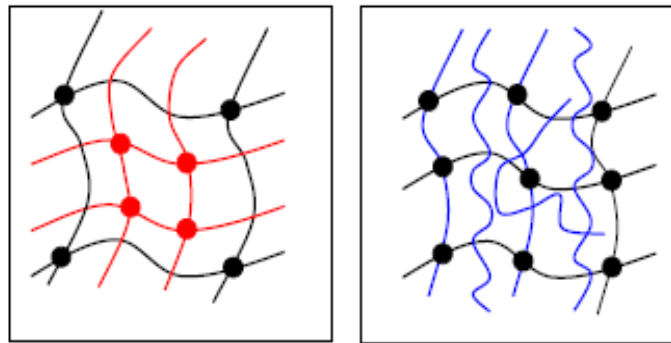
2.3. İÇ İÇE GEÇMİŞ POLİMER AĞ YAPILAR (INTERPENETRATING NETWORKS, IPN)

İlk kez Millar (1960) tarafından ortaya atılan iç içe geçmiş ağ yapı (interpenetrating network, IPN) en basit tanımıyla, doğal veya sentetik iki bileşenden en az bir bileşenin diğerinin varlığında çapraz bağlandığı yapılardır. IPN oluşumu, polimerik bileşenlerin birbiriyle uyumunu arttırmak için mükemmel bir yoldur. Bir IPN, belirli bir uygulamada makromoleküler yapıdaki benzerine göre daha üstün performans gösterir. Şekil 2.6' da iç içe geçmiş bir ağ yapının açık görünümü verilmiştir.



Şekil 2.6 İç içe geçmiş ağ yapısı (IPN)

Çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesi ile oluşur. Bu yapılardan en az biri diğerinin varlığında sentezlenir ve/veya çapraz bağlanır (Zhang ve Peppas, 2000). IPN' yi oluşturan iki polimerik örgünün birbiriyle uyumlu olması IPN oluşumunu artırır, faz ayrımını engeller. Ayrıca IPN' yi oluşturan polimerler arasında kimyasal bağ bulunmadığından her iki bileşen de kendi özelliklerini korur ve aranan şartlara sahip bir yapı oluşumunu sağlayabilir (Park ve diğ., 1993). IPN yapısında hidrofobik ikinci bir polimerin kullanımı hidrojel mekanik dayanıklılığını artırır (Park ve diğ., 1993). Yarı IPN tipi hidrojellerde polimerlerden biri çapraz bağ içerirken diğeri içermez (Alvarez-Lorenzo ve diğ., 2005; Park ve diğ., 1993). Bu tür hidrojellerde misafir polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapının içinde kovalent bağlı veya kovalent bağırsız olarak yer alabilir. Kitosan ve türevleri gibi polisakkaritler, poli(vinilalkol) (PVA), poli(etilenoksit) (PEO), poli(metakrilikasit) (PMAA), PNIPA gibi polimerlerden IPN ve yarı IPN hidrojelleri elde edilebilir (Zhang ve Peppas, 2002). Şematik bir gösterim Şekil 2.7' de sunulmuştur.



TAM-IPN

YARI-IPN

- 1' inci polimerin çapraz bağlanma noktaları
- 2' inci polimerin çapraz bağlanma noktaları

Şekil 2.7 IPN tipi hidrojellerin türleri

2.3.1. Karakterizasyon Metotları

IPN' lerin karakteristik özelliklerini belirlemek amacıyla, çeşitli analitik teknikler kullanılmaktadır. Bu ağ yapılı materyallerin tam olarak karakterize edilebilmeleri için, genellikle kimyasal, mekanik ve mikroskopik yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlar; statik ve dinamik mekanik analiz, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), kızılötesi spektroskopi (IR), elektron mikroskobu, X-ışınları ve nötron saçılması gibi polimerik malzemeler için kullanılan geleneksel metotlardır (Sperling, 1985).

Elektron mikroskobu, IPN' lerin mikro yapılarının incelenmesinde yaygın olarak kullanılan metotlardan biridir (Michaud ve Camberlin, 1988). Transmisyon elektron mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu (TEM ve SEM), ağ yapılı sistemlerde çoklu-fazın boyut ve şekillerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. TEM' in temel kısıtlaması, bu yöntemin yalnızca karbon-karbon çift bağına sahip malzemelere uygulanabilmesidir (Sperling, 1985).

2.3.2. Kullanım Alanları

Daha üstün özelliklere sahip malzeme elde etmek üzere farklı yapıda ve özellikteki malzeme karışımlarından yararlanılmaktadır. IPN' ler bu amaç üzerine hazırlanmış malzemelerden biridir. Bu sayede IPN' lerin gerilme kuvveti, darbe direnci, ısısal direnç, işlenme kolaylığı, kimyasal direnç gibi özellikleri arttırılır (Klempner ve Berkowski, 1986).

2.4. DİELEKTRİK ÖZELLİKLER

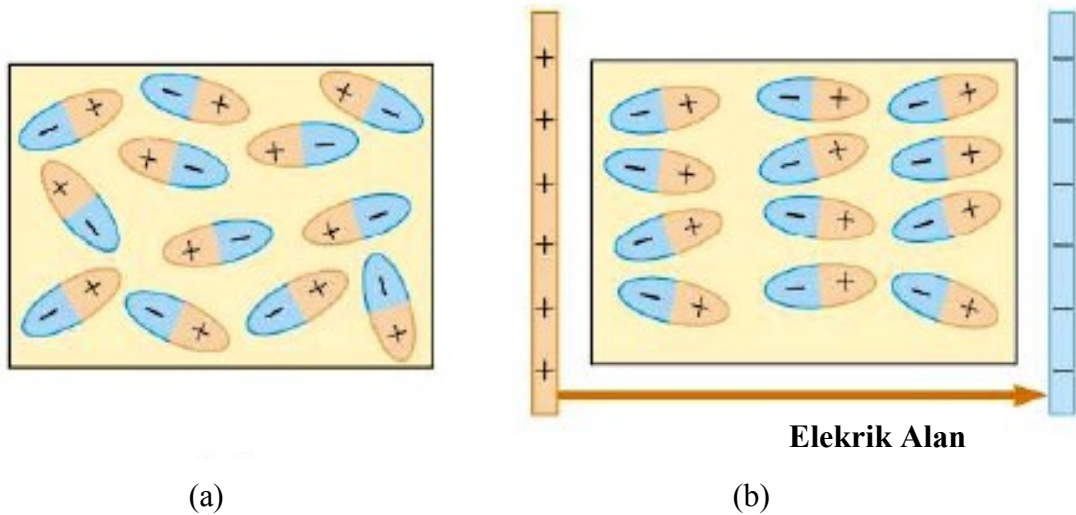
Polimerlerin dielektrik özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar 1958 yılında başlamıştır. Polimerlerin elektrik endüstrisinde kullanımları, moleküler hareketlilik ve relaksasyon süreleri ile ilgili dielektrik özelliklerin incelenmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır (Smyth, 1955).

Malzemeye, dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse “dielektrik” olarak sınıflandırılır. Dielektrik sabiti, bir dış elektrik alanın etkisi altında malzemede ne kadar enerji saklandığını ve dielektrik kayıp ise malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Malzemenin dielektrik sabiti, iki

elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır (İyibakanlar ve Oktay, 2007).

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alanın etkisi ile, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimini sağlarlar ve bu nedenle kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir (İyibakanlar ve Oktay, 2007).

Levhalar arasına konan dielektrik malzemenin kutuplu moleküllerden oluştuğu kabul edilirse malzeme içindeki dipoller (kutuplu moleküller) elektrik alanı yokluğunda şekil 2.8 (a)'daki gibi rastgele düzenlenir. Plakalar arasında elektrik alanı oluşturulunca, dipoller üzerine döndürme kuvveti etki eder ve dipoller alan yönünde düzenlenmeye zorlanır (Şekil 2.8 (b)). Yani dielektrik malzeme kutuplanır. Dipollerin yönelimleri uygulanan elektrik alanının büyüklüğüne bağlıdır. Dielektrik malzemenin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı azaltılırsa dipollerin yönelimi artar.



Şekil 2.8 Kutuplu moleküllerin (a) elektrik alan yokluğundaki hali, (b) elektrik alan uygulandıktan sonraki hali (İşiker, 2007)

Materyallerin dielektrik özellikleri yani elektromanyetik dalgalara karşı nasıl cevap vereceği permitivite ile ifade edilmektedir. Permitivite kompleks bir sayı olup, gerçel kısmına dielektrik sabiti (ϵ') ve sanal kısmına ise dielektrik kayıp (ϵ'') denmektedir. Dielektrik sabiti (ϵ'), materyalin elektrik enerjisinin ne kadarını depolayabileceğini gösterir. Dielektrik kayıp (ϵ'') ise maddenin rezistanslık özelliğini yani enerjinin ne kadarını absorbe edebildiğini gösterir (Uslu ve Certel, 2006).

Dielektrik relaksasyon, moleküllerin içyapılarına ve dielektriğin moleküllerinin yapısına veya moleküler düzenine bağlı olarak yönelme polarizasyonu ile ilişkilidir. Relaksasyon zamanı, dielektrikte bulunan moleküllerin hareketinin ölçüsüdür. Relaksasyon zamanı, elektrik alanın bir periyot içinde değişim yapması sonucunda, o periyot içinde dipolün yönelme yapması için geçen süre olarak da tanımlanabilir. (İyibakanlar ve Oktay, 2007)

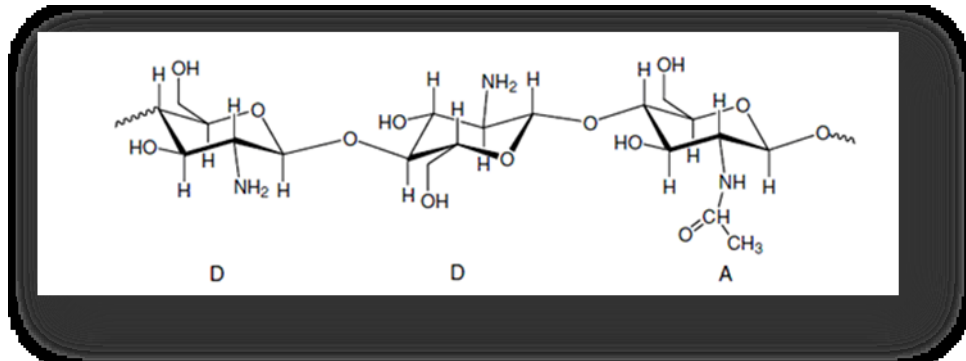
Lima ve diğ. (2006), kollajen-kitosan filmlerinin fizikokimyasal ve dielektrik özelliklerini incelemiş ve kitosan varlığının kollajen filmlerin termal stabilitesini arttırdığını ve en yüksek iletkenliğin kollajen filmlerinkine kıyasla polikatyonik yapısı nedeniyle kitosan tarafından sergilendiğini göstermiştir.

Abou-Aiad ve diğ. (2006), CS'ın poli(vinil alkol) (PVA) ve poli(vinil pirolidon) (PVP) ile oluşturduğu %20, %50 ve %80 CS içeren CS-PVA ve CS-PVP harmanlarının dielektrik davranışını 30-110 °C arasında 102-106 Hz arasında incelemiştir. ϵ (geçirgenliğin) artan frekans ile azaldığını; sıcaklığın artması ile de arttığını tespit etmişlerdir. Tek başına CS'ın iletkenliğinin aynı frekans aralığında ve 30-190 oC arasında PVP'unkinden daha yüksek olduğu, sıcaklığın artması ile iyonik hareketliliğin artışından dolayı arttığı tespit edilmiştir.

2.5. CS-DME YARI-IPN JEL FİLMLERİNİN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN BİYOPOLİMERİN VE MONOMERİN ÖZELLİKLERİ

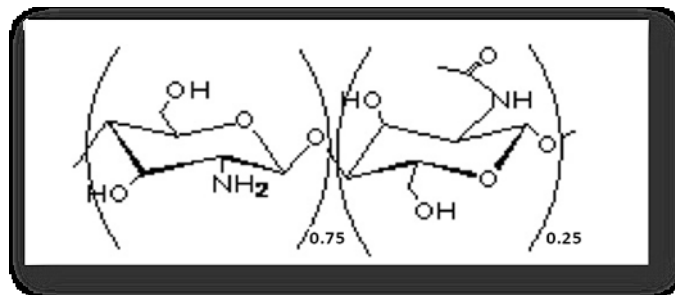
2.5.1. Kitosan

Kabuklu deniz ürünlerinden elde edilen tipik polisakkaritler olan kitin ve kitosan, biyolojik ve fizikokimyasal bakımdan ayırt edici özelliklere sahiptir. D-glukozamin ve N-asetil-D-glukozamin oranı tarafından belirlenen deasetilasyon derecesi (DD) değerine göre biyopolimer, kitin ve kitosan olarak adlandırılır. Yapısal olarak kitosan, kitin'in kısmi deasetilasyon ile elde edilen, D-glukozamin ve N-asetil-D-glukozamin'den oluşan düz zincirli bir kopolimerdir. Açık formülü Şekil 2.9'da verilen kitosan (CS) biyouyumluluk, zehirsiz (non-toksik) oluşu, biyoyapışabilirlik, mükemmel film oluşturma özelliği, biyolojik olarak bozunabilirlik, antibakteriyel etkisi, mükemmel işlenebilirlik ve mekanik özellikleri nedeniyle biyomedikal malzeme olarak kullanılmaktadır (Goycoolea ve diğ., 2007). Şekil 2.10'da ise deasetilasyon derecesi %95 olan kitosanın kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.9 Kitosan'ın kimyasal yapısı (Goycoolea ve diğ., 2007).

(D : 2-amino-2-deoksi-β-D-glukoz; A: 2-asetamido-2-deoksi-β-D-glukoz; D>>A).



Şekil 2.10 %75 deasetilasyon dereceli kitosanın kimyasal yapısı (Chen ve diğ., 2007).

Doğal kitin'in deasetilasyonu ile elde edilen kitosanda, poli[β -(1-4)-2-asetamido-2-deoksi-dglukopiranoz], zincir boyunca serbest amino grupları bulunur ve geniş bir fizyolojik pH aralığında katyonik olarak yüklü halde bulunur. Kitosanda amin ve hidroksil fonksiyonel gruplarının varlığı, seyreltik asit çözeltilerinde çözünmesini sağlar. Kitosan, kuvvetli bir alkali çözeltisinde kitin'in asetamido gruplarının kısmi deasetilasyonu ile hazırlanır. Kitosanın çözünürlük, biyobozunurluk, reaktivite ve yüzeyde adsorblama gibi özellikleri polimer zincirinin protonlanabilen serbest amino gruplarının miktarına bağlıdır (Wan Ngah ve diğ., 2005). Bu yüzden asetillenmiş ve asetillenmemiş glukozamin birimlerinin birbirine oranı olan deasetilasyon derecesi (DD) önemlidir.

Son yıllarda hidrojel hazırlamak amacıyla, en bol bulunan doğal polisakkaritler üzerine aşılama yöntemi üzerine odaklanılmıştır. Kitosan hidrojelleri, fiziksel (iyonik çapraz bağlanma, hidrojen köprüsü bağları ile çapraz bağlanma veya hidrofobik asosiasyon) veya kimyasal (kovalent) çapraz bağlanma ile elde edilebilir. Son zamanlarda, alkali kitinden hazırlanan fiziksel kitosan hidrojellerinin oluşumu, LCST davranışını tanımlayan hidrofobik asosiasyonun baskın olduğu faz ayrılması prosesinin bir sonucudur. Alkali kitin'in LCST değeri yaklaşık 30°C'dir (Goycoolea ve diğ., 2007).

Amino grupları (pK_a 6.2-7.0) asidik ortamda tamamen protonlanır ve kitosani, 6.2'den küçük pK_a 'lı ortamlarda çözünmüş hale getirir. Kitosan; su, organik çözücüler ve sulu bazlarda çözünmez. Ancak asetik, nitrik, hidroklorik, perklorik, fosforik vs. gibi asitlerde karıştırarak çözünür (Alvarenga ve diğ., 2010).

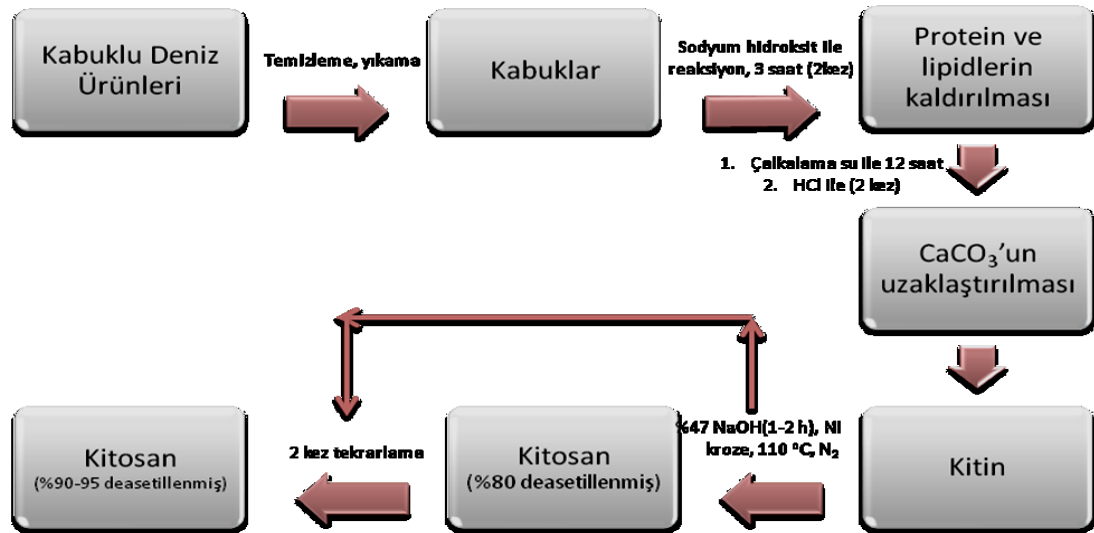
Kitosan zincirinde çok sayıda amin ($-NH_2$) grubunun varlığı, sadece çok az sayıda amin grubu içeren kitin ile karşılaştırıldığında, kitosan'ın adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olmasını sağlar. Kitosan, yapısındaki hidroksil ve amin grupları yüzünden kimyasal olarak modifiye edilebilir. Kitosani hem fiziksel, hem de kimyasal olarak modifiye etmek için çeşitli yöntemler kullanılabilir. Fiziksel değişiklikler adsorpsiyon özelliklerini iyileştirebilir. Jel yapının oluşumu gözenekli ağ yapı nedeniyle adsorbanın (kitosanın) kristalinitesini azaltır. Geniş bir yelpazedeki kimyasal modifikasyon ile kitosanın metal iyonu adsorblama veya şelat oluşturma özellikleri geliştirilebilir. Kimyasal modifikasyon ile kitosan esaslı adsorbanın asidik ortamdaki kimyasal

kararlılığı arttırılabilir, çoğu mineral asitler ve organik asitlerdeki çözünürlüğü azalır. Ayrıca biyokimyasal ve mikrobiyolojik bozunmaya karşı direnci de arttırılmış olur. Biyosorbentin kimyasal kararlılığını arttırmak için çapraz bağlamanın asidik ortamda yapılması önemlidir. Çapraz bağlanma kitosanın adsorpsiyon kapasitesini azaltmasına rağmen; asit, alkali ve kimyasallara karşı direncini artırır.

2.5.1.1 Kitinden Kitosan Eldesi

Kabuklu deniz hayvanlarından kitosan üretimi süreci kronolojik olarak aşağıdaki dört adımdan oluşmaktadır:

1. Deproteinizasyon
2. Demineralizasyon
3. Dekolorizasyon (renk giderme)
4. Deasetilasyon



Şekil 2.11 Kitinden kitosan eldesi (Singla ve Chawla, 2001).

Yengeç ve karides konserve endüstrisinin atık ürünleri olan kitin ve kitosan doğal kaynaklı biyopolimerlerdir. Ticari kitosan, sentetik ürün ile karşılaştırıldığında nispeten yüksek miktarda azot (% 6.89) içerir ve bu durum büyük önem taşımaktadır. Kabuklu deniz ürünlerinde özellikle protein ve yüksek konsantrasyonlarda kalsiyum karbonat bulunur. Kalsiyum karbonat'ın uzaklaştırılması ile elde edilen kitin, % 40'lık sodyum hidroksit ile 120°C'da, 1-3 saat boyunca deasetile edildiğinde % 70 deasetilasyon derece (DD)'li kitosan elde edilir (Dutta ve diğ., 2004).

CS eldesinde alkali deasetilasyon, homojen veya heterojen olarak gerçekleştirilebilir. Homojen deasetilasyonda, sıcaklık heterojen prostesten daha düşüktür, ancak reaksiyon süresi uzundur; örneğin günler gibi. Heterojen deasetilasyonda, % 40 – 50’lik NaOH çözeltisi (suda) ile 100 veya 150°C’da nispeten kısa reaksiyon sürelerinde çalışılır (Dash ve diğ., 2011).

2.5.1.2. Kitosan’ın Özellikleri

Düz zincirli bir poliamin olan kitosan, reaktif amino ve hidroksil grupları içermektedir ve bir çok geçiş metal iyonları ile şelat oluşturmaktadır. Doğal bir polimer olan CS, biyoyumlu, normal vücut bileşenleri için biyobozunur ve non-toksik özelliktedir. Memeli ve mikrobiyal hücrelerine bağlanma özelliği ve rejeneratif bağ dışeti dokusu üzerine etkisi vardır. Kemik oluşumundan sorumlu osteoblast oluşumunu hızlandırır. Homeostatik, fungustatik, sperm öldürücü, antitümör, antikolesteremik, merkezi sinir sistemini yatıştırıcı özellikler de sergilemektedir (Chen ve diğ., 2007; Dutta ve diğ., 2004).

Selüloz, dekstrin, pektin, aljinik asit, agar, agaroz gibi çoğu doğal olarak oluşan polisakkaritler doğal olarak asidiklerdir. Oysa kitin ve kitosan, yüksek bazik karakterli polisakkaritlerdir. Kitin ve kitosana özgü özellikler, çeşitli ortamlarda çözünürlük, viskozite, polielektrolit davranış, polioksi tuz oluşumu, film oluşturma yeteneği, metallerle şelat oluşturma, optik ve yapısal özelliklerdir. Gerçi kitindeki β (1-4)-anhydroglucosid bağı selülozda da mevcuttur. Ama selüloz, kitin ve kitosan’ın karakteristik özelliklerini sergilemez. Kitin yüksek hidrofobisitesi nedeniyle suda ve çoğu organik çözücülerde çözünmez. Heksafloroizopropanol, hekzafloroaseton ve başına % 5 lityum klorür (LiCl) içeren mineral asitler ve dimetilasetamid (DMAC) sulu çözeltileri ile birlikte kloroalkollerde çözünür (Dutta ve diğ., 2004).

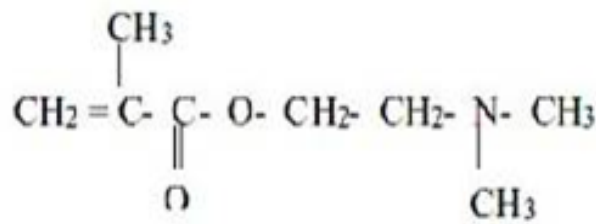
Kitosan tipik amin reaksiyonlarına katılır ki, bunlardan N-açilleme ve Schiff reaksiyonu en önemli olanlarıdır. Kitosan glukanları hafif şartlar altında kolayca elde edilebilmesine rağmen, selüloz glukanların elde edilmesi zordur.

Yüksek molekül ağırlığı ve düz zincirli bir yapıda olması nedeniyle kitosan, asidik ortamda mükemmel bir viskozite arttırıcı olarak etki eder. Kitosan çözeltisinde kitosan

konsantrasyonunun artışı ile viskozite artar; sıcaklık ve deasetilasyon derecesinin artması ile azalır. Kitosan, alkali ve nötr pH değerlerinde çözünmez. Asidik ortamda, polimerin amino grupları protonlanır ve sonuç olarak pozitif yüklü, çözünebilir bir polisakkarit haline gelir (RNH_3^+). pH 4.0'de tüm amino grupları protonlanır (NH_3^+), ve pH= 7 ve 9'da protonlanma derecesi azalır ve sırasıyla % 24 ve % 0.3'e düşer (Bonina ve diğ., 2004). Ancak, deasetilasyon derecesine bağlı olarak kitosan tuzları (glutamat, klorür, vs.) suda çözünür. Düşük deasetilasyon dereceli (% 40) kitosanın sadece pH=9'da çözündüğü, yaklaşık % 85 deasetilasyon dereceli kitosanın ise pH=6.5'e kadar çözünmediği tespit edilmiştir. Çözünürlük de çözeltiye tuz ilavesinden büyük ölçüde etkilenmektedir. İyonik şiddet arttığında, çözünürlük de azalır. Kitosan, çözelti içinde pozitif yüklü glukozamin gruplarının birbirini itmesinden dolayı uzatılmış bir konformasyonda bulunur. Çözeltiye bir elektrolit eklenmesi, zincirler arasındaki itme kuvvetlerinin etkisini azaltır ve molekülün daha rastgele, bir bobin gibi, bir konformasyonda bulunmasına neden olur. Bu nedenle yüksek elektrolit konsantrasyonu, kitosanın çökmesine neden olur.

2.5.2. N,N-Dimetilaminoetil Metakrilat (DME) ve poli(N,N-Dimetilaminoetil Metakrilat) (PDME)

N,N-Dimetilaminoetil metakrilat (DME) monomeri, oda sıcaklığında sıvı halde olan ve suda çok kolay çözünen bir monomerdur. Molekül ağırlığı 157.22 g/mol, yoğunluğu 0.93 g/mL, erime ve kaynama noktaları sırasıyla -30°C ve 186°C'dir.



Şekil 2.12 N, N-Dimetilaminoetil metakrilat (DME)'in açık formülü

pH'a duyarlı hidrojeller, malzeme biliminden biyomedikal mühendisliğine kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Biyouyumlu uygulamalarda potansiyel kullanım vaad etmeleri nedeniyle, son yıllarda bu jellere olan ilgi katlanarak artmaktadır (Orakdöğen, 2011; Gupta ve diğ., 2002). Poli(N,N-Dimetilaminoetil metakrilat) (PDME) esaslı jeller ilaç

salım sistemleri (Ziaie ve diğ., 2004; Traitel ve diğ., 2000), destek taşıyıcılar (Wakebayashi ve diğ., 2004) ve gen transfer ajanları (Hinrichs ve diğ., 1999; Cherng ve diğ., 1996) olarak büyük ilgi görmektedir.

PDME hem pH'a hem de sıcaklığa duyarlı katyonik bir polielektrolittir. (Emileh ve diğ., 2007; Orakdöğen, 2011). PDME, pH'a duyarlı bir polibazdır ve yan zincirlerinde amin grupları içermektedir. Bu nedenle; son yıllarda PDME jellerinin pH'a duyarlılığı üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır. DME'daki tersiyer amin grupları zayıf bazdır ve asidik koşullarda proton almakta ve bazik koşullarda da bu protonu serbest bırakmaktadır (Orakdöğen, 2011). DME'in hem hidrofilik hem de bazik hidrofobik grup içermesi, PDME'in hem pH'a hem de sıcaklığa duyarlılık göstermesini sağlamaktadır (Orakdöğen, 2011). PDME hidrojenleri, dış ortam koşullarındaki küçük sıcaklık değişimlerine yanıt olarak, kontrollü hacim değişiklikleri göstermektedir (Orakdöğen, 2011). Pradny ve diğ. (1985), PDME'in pKa değerini 7.6 civarında bulmuşlardır. Sutani ve diğ. (2002) ile Orakdöğen (2011), PDME'in pKa'sını 8.44 civarı olarak tespit etmiştir. Han ve diğ., (2003) PDME homopolimerinin faz geçiş pH'ını yaklaşık 9 olarak belirlemiş ve DME'in hidroksipropil metakrilat gibi hidrofobik komonomer ile kopolimerizasyonu ile bu değerini düşüğünü gözlemiştir. pH'a duyarlı hidrojenler, ilgili polielektrolitin pKa'sına çok yakın bir değerde faz geçişine uğramaktadır (Emileh ve diğ., 2007; Orakdöğen, 2011). Çapraz bağlayıcı ajanın miktarı ve yapısına bağlı olarak PDME'in sulu ortamda faz geçişi 38-50°C arası gibi geniş bir aralıkta gerçekleşmektedir. (Emileh ve diğ., 2007; Cho ve diğ., 1997; Orakdöğen, 2011).

Rikkou ve diğ. (2010) atom transfer radikalik polimerizasyonu (ATRP) ile amfilik kopolimer jellerin sentezinde, hidrofilik monomer olarak DME, hidrofobik monomer olarak metil metakrilat ve hidrofobik çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) kullanmışlardır. Tüm jellerin tetrahidrofuran içerisindeki şişme değerinin destile sudaki şişmeden daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. İlaveten, şişme değerlerinin, pH'ın düşmesi ve jellerin DME içeriğinin artmasıyla arttığı belirlenmiştir.

Emileh ve diğ., (2007), pH'a ve sıcaklığa duyarlı PDME ve değişik miktarda bütül metakrilat (BMA) içeren poli((N,N-dimetil amino) etil metakrilat-co-bütül metakrilat)

hidrojellerinin sentez ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Şişme ölçümlerini 0,1 M iyonik şiddetli, pH'ı 3-9 aralığındaki tampon çözeltiler içerisinde yapmışlar ve pH arttıkça Q değerinin düştüğünü belirlemişlerdir.

Zayıf polielektrolitlerin faz geçiş sıcaklığı, çözücü bileşimine (pH, iyonik şiddet v.s.) de duyarlıdır (Emileh ve diğ., 2007; Cho ve diğ., 1997). DME'n üzerindeki tersiyer amin grupları zayıf bazdır ve böylece oda sıcaklığında, pH asidik bölgeye doğru azaldığında polimerin tersiyer amin yan grupları protonlanır ve ağdaki yük yoğunluğunun artması PDME'n şişmesine neden olur (Emileh ve diğ., 2007; Orakdoğan, 2011). Şişme ortamının pH'ındaki değişiklikler, ağ yapılı polimerin iyonizasyon derecesinin, polimer zincirleri arasındaki etkileşimlerin veya çözücü ve polimer zincirleri arasındaki etkileşimlerin değişmesine neden olur (Orakdoğan, 2011).

Singh ve diğ. (1997), ^{60}Co irradiasyon metodunu kullanarak kitosana DME aşılamışlar; çözücü bileşimi, monomer konsantrasyonu, doz hızı ve toplam dozun grafting üzerine etkisini araştırmışlardır. Yüzde graftingın monomer konsantrasyonu ile arttığını, graft yüzdesinin artması ile çekme dayanımı, kristalinite ve şişme derecesi düştüğünü belirlemişlerdir.

Guo ve diğ. (2007), karboksimetil kitosan (CMCS), PDME ve çapraz bağlayıcı olarak NMBA kullanarak pH- ve sıcaklığa bağlı yarı-IPN jel hazırlamışlar, sentezledikleri yarı-IPN jelin; izoelektrik noktada (IEP) en çok büzüldüğünü, pH'ın IEP'den sapmasıyla şiştiğini gözlemlemişler ve bu jelin ilaç salımı için iyi bir pH- ve sıcaklık duyarlılığına sahip olduğunu belirlemişlerdir. CMCS-PDME yarı-IPN jellerinin şişme değerlerinin yarı-IPN jelde CMCS miktarının artması ile azaldığını belirlemişlerdir.

Yapılan kaynak taramasında bulunan çalışmaların büyük kısmında DME, CS üzerine aşılanmış; birinde de karboksimetil kitosan(CMCS)-poli(N,N-(dimetil amino)etil metakrilat)(PDME) (CMCS-PDME) semi-IPN jeli sentezlenmiştir (Guo ve diğ., 2007). Bu çalışmadaki gibi sadece CS ve DME'dan CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin hazırlanması, şişme ve dielektrik özellikleri belirlenmesine ilişkin bir çalışmaya rastlanmamıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Kitosan (CS): Sigma (50494), düşük viskoziteli

Sodyum klorür (NaCl): Riedel-De Haën (13423), ekstra saf

Asetik asit (AAc): Riedel-De Haën, glasiyel

Hidroklorik asit (HCl): Merck (100314)

Sodyum hidroksit (NaOH): JT Baker (0405)

2- Dimetilaminoetil metakrilat (DME): Merck (840083)

N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA): Sigma (248614) (1g NMBA/50mL % 2(v/v) sulu AAc çözeltisi)

Amonyum persülfat (APS): Riedel-De Haën (11222) (2,25g APS/50 mL Destile su)

N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TE): Serva (35925) (Seyreltilmemiş veya destile su ile ¼ seyreltilmiş)

Potasyum hidrojen ftalat (KHC₈H₄O₄): Merck (104874)

Potasyum dihidrojen fosfat (KH₂PO₄): Merck (104873)

Sodyum bikarbonat (NaHCO₃): Merck (106329)

Destile Su

3.2. CİHAZLAR

Manyetik karıştırıcı: Yarı-IPN jel filmlerin ve homojen karışımların hazırlanmasında Velp Arex, Velp Arex2, IKA C-MAG HS7, WiseStir Multi Hotplate Stirrer SMHS-6, Selecta Multimatic-9S manyetik ısıtıcı-karıştırıcıları kullanılmıştır.

Hassas tartı: Yapılan denemelerde Radwag AS/220/C/2 hassas tartısı kullanılmıştır.

Etüv: Petri kabına dökülen CS çözeltisinin veya CS-DME polimerizasyon karışımının kurutulması ve polimerleştirilmesi için WiseWen marka Oven gravity/Natural Flow Type WON-105 model etüv kullanılmıştır.

Destile su cihazı: Denemelerde kullanılan destile su, Optic Ivymen System Distiller AC-LB cihazı ile elde edilmiştir.

Vakum etüvü: Analizi yapılacak jel film ve toz kimyasallar Selecta marka Vaciotem-T model ve WiseVen marka Precise WOV-30 model vakum etüvünde kurutulmuştur.

Su banyosu: Hopolimer jellerinin tüpte sentezinde ve yarı-IPN jel filmlerinin belirli sıcaklıklardaki şişme denge değerlerinin belirlenmesinde $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ hassasiyetli Polyscience marka su banyosu kullanılmıştır.

pH metre: Belli pH'a sahip tampon çözeltilerin pH'ları Thermo Orion Marka 3-Star pH metre ile ölçülmüştür.

Ubbelohde viskozimetresi: SA'ın viskozite ortalama molekül ağırlığının tayininde, NaCl'ün destile sudaki 0.1 M çözeltisi ile SA'ın bu çözeltide farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin 25°C 'daki akma süreleri, Cannon marka 1B E541 tipinde, ASTM D446'ya göre kalibre edilmiş ve viskozite sabiti $0.04754 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ (cSt/s) olan Ubbelohde viskozimetresi ile belirlenmiştir.

X-Işını kırınım (XRD) cihazı: SA ve CS filmleri ile SA- veya CS- esaslı yarı-IPN jel filmlerin karakterizasyonunda, İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı (İAL)'nda bulunan Rigaku marka D/Max-2200/PC model X-Işını kırınım cihazı kullanılmıştır.

Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) cihazı: Jel filmlerin FTIR analizleri, İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı (İAL)'nda bulunan Perkin-Elmer marka Precisely Spectrum One model Fourier Transform Infrared Spektroskopisi cihazı ile KBr tablet ve ATR yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Dijital mikrometre: Yarı-IPN jel filmlerin kalınlıkları, "a" marka bir dijital mikrometre (ölçüm aralığı 0-25 mm, hassasiyeti 0.001 mm) yardımıyla ölçülmüştür.

Güç kaynağı: Yarı-IPN jel filmlerin dielektrik sabitlerinin ölçülmesinde GwInstek marka GPS 3030DD DC güç kaynağı kullanılmıştır.

Ampermetre: Yarı-IPN filmlerin dielektrik sabitlerinin ölçülmesinde Brymen marka BM 525 dijital multimetre kullanılmıştır.

LCR metre: Yarı-IPN filmlerin dielektrik ölçümlerinde GwInstek marka LCR-819 LCR metre kullanılmıştır.

Osiloskop: Yarı-IPN filmlerin dielektrik ölçümlerinde Gould marka 200Ms/sec 100 MHz osiloskop kullanılmıştır.

DSC: CS ve SA esaslı yarı IPN jel filmler ile CS ve SA filmlerin termal analizleri Setaram marka DSC131 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.3. YÖNTEMLER

3.3.1. Kitosanın Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığının Belirlenmesi

Kitosan yüksek molekül ağırlıklı bir biyopolimer olup, molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesi elde edildiği kaynağa ve yöntemlere bağlı olarak değişmektedir.

Çoğu yazar (Kasaai ve diğ., 2000 ; Tsaih ve Chen, 1999 ; Ziani ve diğ., 2008) polisakkaritlerin molekül ağırlığının belirlenmesinin

- Geniş molekül ağırlığı dağılımı,
- Polidisperslik etkileri,
- İdeal şartlardan termodinamik sapmalar,
- Yapısal çeşitlilik,
- Kuvvetli moleküller arası etkileşimler, nedeniyle zor olduğunu ifade etmiştir.

Viskozite yöntemi, molekül ağırlığını belirlemenin en hızlı ve basit yoludur. Bununla birlikte hesaplama yöntemi sadece çözücü sistemi (iyonik şiddet, pH ve sıcaklığa değil); polimere yani CS için DD'ne de bağlıdır (Ziani ve diğ., 2008). % 60.9 DD'li CS'ın (% 1'lik çözeltisi)'nin 25°C' deki viskozitesi 880 cps; % 96 DD'li CS'ın 307 cps olarak bulunmuştur. Bu nedenle düşük DD'li CS'ın molekül ağırlığının % 96' lik DD'li CS'ından daha fazla olduğunu ve bu nedenle filmin çekme dayanımı ve uzamasının daha fazla olduğu belirtilmiştir (Ziani ve diğ., 2008).

0.3 M NaCl içeren 0.83 M asetik asit (AAc) içerisinde CS çözülerek farklı konsantrasyonlarda CS çözeltileri elde edilir. Bu farklı konsantrasyonlardaki CS çözeltilerinin ve şahit çözeltinin, 30°C'de Ubbelohde viskozimetresinde ile akma süreleri tespit edilir (Kasaai, 2008 (a)).

CS'ın uygun bir çözücüdeki çözeltisi ve saf çözücünün akma süreleri ile aşağıdaki bağıntılardan hesaplanan viskozite değerlerinden faydalanarak intrinsik viskozite ve molekül ağırlığı değerleri hesaplanmaktadır.

$$\text{Relatif viskozite: } \eta_{\text{rel}} = \frac{t}{t_{\text{çözücü}}} \quad (3.1)$$

$$\text{Spesifik viskozite: } \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{C} \quad (3.2)$$

$$\text{Inherent (logaritmik) viskozite: } \eta_{inh} = \frac{\ln \eta}{C} \quad (3.3)$$

$$\text{İndirgenmiş Viskozite: } \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (3.4)$$

Burada, C: Kitosan çözeltisinin konsantrasyonu (g/dL, %)

$$[\eta] = \frac{\eta_{inh}}{C} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (3.5)$$

η_{inh} ve η_{red} değerlerinin aynı grafik üzerinde çizimi sonucu, iki doğrunun $C=0$ 'da y eksenini kestiği nokta intrinsik viskozite $[\eta]$ değerini vermektedir. Burada intrinsik viskozite, indirgenmiş viskozite & konsantrasyon veya logaritmik viskozite & konsantrasyon grafiklerindeki doğruların sıfır kitosan konsantrasyonuna ekstrapolasyonu ile elde edilmiştir. (Elibol, 2008)

İntrinsik viskozite - molekül ağırlığı ilişkisi Mark-Houwink eşitliği ile verilmektedir.

$$\eta = K \cdot M^a \quad (3.6)$$

Burada, K ve a: çözünen madde ve çözücü ikilisine ve sıcaklığa bağlı sabit değerler olup; 30°C'da ve CS polimeri ve 0.83 M CH₃COOH/0.3 M NaCl çözücüsü için; K=1,464.10⁻⁴ ve a=0,885 olarak alınmıştır (Kasaai, 2008 (a)).

Zhang ve diğ. (2006) %60'ın üzerindeki DD tayini için 0.2 M CH₃COOH/0.1 M CH₃COONa çözücü sistemi içinde 30°C'da CS'ın viskozite molekül ağırlığının tayininde kullanılan Mark-Houwink sabitlerini K=1.64.10⁻³⁰xDD¹⁴ ve a=-1.02xDD +1.82 şeklinde belirtmiştir.

Gupta ve diğ. (2006), CS-asetik asit polimer-çözücü çifti için 25°C'daki K ve a sabitlerini sırasıyla $1.81 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ve 0.93 olarak belirtmiştir.

3.3.2. Kitosanın Deasetilasyon Derecesinin Tayini

Deasetilasyon prosesi, kitindeki asetil gruplarının uzaklaştırılarak yerlerini amino gruplarına bırakmaları işlemidir. Deasetilasyon derecesi (DD), tüm fizikokimyasal özellikler üzerinde etkili olduğundan kullanım alanını da doğrudan belirleyen oldukça önemli bir parametredir. Yüzde olarak ifade edilen DD, 100 monomerde mevcut D-glikozamin ünitelerinin ortalama sayısını ifade etmektedir (Baskar ve Kumar, 2009). DD, ayrıca biyobozunurluğu ve immünolojik aktiviteyi de etkilemektedir (Elibol, 2008).

İlaveten, DD polisakkaritdeki serbest amino grubu miktarı hakkında bilgi verir ve CS ile kitin arasında ayırım yapmak için kullanılır. Genellikle %75 ve üzeri DD'li kitin, CS olarak adlandırılmaktadır. CS'ın birçok özelliği DD'ne bağlı olduğundan ve bu da CS'ın kaynağı, elde ediliş ve saflaştırma metodlarına bağlı olduğundan kullanım öncesi DD'nin tayini önemlidir. Ancak kitosan için DD değeri, elde edildiği kaynak ve hazırlama metoduna bağlı olarak %56 ile %99 arasında değişebilmektedir (Khan ve diğ., 2002). Khan ve diğ. (2002) CS'ın DD'ni çeşitli yöntemlerle (HBr titrimetri, IR spektroskopisi, FD (first derivative) UV spektrofotometrisi) belirlemiş ve kullanılan analitik yöntemin DD üzerine önemli etkisinin olduğunu ve DD verildiğinde, kullanılan yöntemin de belirtilmesi gerektiğini ifade etmişlerdir. NMR spektroskopisi, DD'nin doğrudan tayinine izin veren en güçlü mutlak tekniklerden biridir (Zhang ve diğ., 2005).

DD, sadece CS'ın özelliklerini kontrol etmekle kalmaz; aynı zamanda uygun bir çapraz bağlayıcı varlığında, çapraz bağlanma derecesini de etkiler (Gupta ve Jebrail, 2006). Örneğin sıcaklık veya NaOH çözeltisinin konsantrasyonundaki artış, kitin'den asetil gruplarının uzaklaşmasını kolaylaştırır ve deasetilasyon şartlarına (süre, sıcaklık ve NaOH çözeltisinin konsantrasyonu) bağlı olarak farklı özellikte (DD'li) ve bu nedenle farklı uygulama alanlarına sahip kitosan elde edilir. Bu nedenle kullanım ve film oluşturma kademesinden önce CS'ın DD'ni belirleyerek karakterize etmek gereklidir (Baskar ve Kumar, 2009). Kitosanda protonlanabilen amino gruplarının miktarı,

biyomalzeme işleme kontrolü kadar, moleküler asosiasyon/disosiasyon mekanizmalarının anlaşılması için son derece önemli bir parametredir (Baskar ve Kumar, 2009).

Rinaudo ve diğ. (1999) kitosanın protonasyon derecesinin aynı zamanda kitosanı çözmede kullanılan asidin pKa değerine bağlı olduğunu bulmuşlardır.

3.3.2.1. İndikatör ile Asit-Baz Titrasyonu Yöntemi ile DD Tayini

Bu metotta, 0.2 g kitosan 15 ml 0.1M HCl içinde çözülüş ve 2-3 damla %0,1' lik ksilenol oranj çözeltisi eklendikten sonra 0.1M NaOH ile titre edilmiştir. Titrasyona, çözeltinin rengi sarıdan menekşe rengine değişinceye kadar devam edilmiştir. DD, aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır. (Milosavljevic ve diğ., 2010)

$$NH_2(\%) = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{W} \cdot 0.016 \quad (3.7)$$

$$DD(\%) = \frac{100 \cdot NH_2(\%)}{16 + NH_2(\%)} \quad (3.8)$$

Burada:

C₁: HCl konsantrasyonu (M),

C₂: NaOH konsantrasyonu (M)

V₁: HCl hacmi (15.10⁻³ L)

V₂: NaOH hacmi (L)

W: Örnek miktarı (g)

0.016: 1 ml 0.1M HCl'e eşit NH₂ miktarı (g)

3.3.2.2. Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi ile DD tayini

Jiang ve diğ. (2003), potansiyometrik yöntemle DD tayininde, CS'ın pH > 6.0 olan ortamlarda çözeltiden çöktüğünü ve çökmenin, çözeltideki CS konsantrasyonunu azalttığını; çöken CS'ın elektrod yüzeyini kaplayabileceğini ve elektrodun hassasiyetini kaybedeceğini, bu nedenle titrasyonun pH=6'yı aşmadan sonlandırılması gerektiğini belirtmiştir.

Bu metotta, 0.2 g kitosan 15 ml 0.1M HCl içinde çözülmüş ve çözeltiye pH-metre (Thermo Orion 3-Star) elektrodu daldırılarak, 0.1 M NaOH ile titre edilmiştir. Eklenen her 0,5 ml NaOH'dan sonra pH değerleri kaydedilmiştir. Titrasyon eğrisindeki denge noktasından NaOH sarfıyatı görülmüştür. (Milosavljevic ve diğ., 2010)

Alvarenga ve diğ. (2010) CS'ın DD'ni kondüktometrik titrasyon ile aşağıdaki denklem yardımıyla belirlemiştir.

$$\%DD = \frac{[baz] \cdot (V_2 - V_1) \cdot 161}{m} \quad (3.9)$$

[baz]: NaOH çözeltisinin konsantrasyonu (mol·L⁻¹)

V₁ : HCl aşırısı için kullanılan NaOH hacmi-1. Sıçrama noktası (ml)

V₂: Protone CS için gereken NaOH hacmi-2. Sıçrama noktası (ml)

161: monomerin (C₆H₁₁O₄N) molekül ağırlığı

m: CS'ın ağırlığı (g)

3.3.2.3. Elementel Analiz Yöntemi ile DD Tayini

Baskar ve Kumar (2009), CS filmlerin hazırlanması, özellikleri ve şişme davranışı üzerinde deasetilasyon süresinin etkisini incelemiş ve DD'nin 2 saatten daha fazla deasetilasyon süresi ile önemli ölçüde değişmediğini ve elementel analiz ile bulunan DD değerlerinin FT-IR yöntemi ile bulunandan daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

Yen ve diğ.(2009) yengeç kabuklarının deasetilasyonu ile elde ettikleri üründe N miktarı, % 7 ve üzerinde olan ürünleri, CS olarak kabul etmişlerdir.

Deasetilasyon derecesi, elementel analiz yöntemi ile,

$$DD(\%) = \left(\frac{\text{Deasetilasyon derecesi}}{\text{Deasetilasyon derecesi}} \right) \quad (3.10)$$

denklemleri ile hesaplanmaktadır (Milosavljevic ve diğ, 2010).

Dong ve diğ. (2001) ise DD'ni elementel analiz değerlerini kullanarak aşağıdaki denklemlerle hesaplamıştır.

$$N_{obs}/C_{obs} = 14 / (96 - 24 \times DD) \quad (3.11)$$

Yukarıdaki bağıntıda N_{obs} ve C_{obs} değerleri elementel analiz ile bulunan N ve C % değerlerini göstermektedir. Bu bağıntı, Kasaai ve diğ. (2000), Milosavljevic ve diğ. (2010) 'nin kullandığı denklem ile uyumlu sonuç vermektedir.

3.3.2.4. FTIR Yöntemi ile DD Tayini

IR spektroskopisi ile DD tayini, diğer yöntemlere göre hızlıdır ve CS'in sulu ortamda çözünmesini gerektirmez. Üstelik örnek hazırlama, kullanılan cihaz ve şartlar örnek analizini etkiler. A_{3450} bandını iç standart olarak seçmek, hidroksil bandının şiddeti üzerinde adsorblanan suyun etkisinden dolayı hataya yol açmaktadır. CS yapı olarak oldukça higroskopik bir maddedir ve CS'in nem adsorblama özelliği DD'nin artması ile azalmaktadır. Buna göre yüksek DD'li CS, düşük DD'li CS'dan daha az nem adsorblamaktadır (Khan ve diğ., 2002).

Kitosan oldukça higroskopik bir madde olduğundan, FTIR spektrumunda nemin etkisini tamamen yok etmek çok güçtür. Bu nedenle, Dong ve diğ. (2001) 1640 cm^{-1} bandının nemden etkilendiğini ve mümkünse 1560 cm^{-1} bandının probe band olarak kullanılması gerektiğini ileri sürmüştür. 1560 cm^{-1} bandının şiddeti deasetilasyon ile azalmakta ve $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ bandının şiddetinin artması yüzünden yüksek DD'li örneklerde çok zayıf olmaktadır. 1560 cm^{-1} bandı, 1655 cm^{-1} bandından daha hızlı yok olmaktadır. Bu nedenle çok yüksek DD'li örneklerde, 1655 cm^{-1} bandının probe band olarak kullanılması daha uygundur (Dong ve diğ., 2001).

DD, 1655 ve 3450 cm^{-1} 'deki amid I ($\nu_{\text{C=O}}$) ve $-\text{OH}$ gerilme titreşimi (ν_{OH}) bantlarının absorbanslarının oranından yararlanarak aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır (Baskar ve Kumar, 2009).

$$DD = 97.67 - \left(26.486 \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \quad (3.12)$$

Burada:

A_{1655} = N-asetil grubundaki amid I ($\nu_{\text{C=O}}$) bandının ($\sim 1655 \text{ cm}^{-1}$) absorbans değeri

A_{3450} = Hidroksil grubundan kaynaklanan O-H gerilme titreşimi bandının ($\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$) absorbans değeri

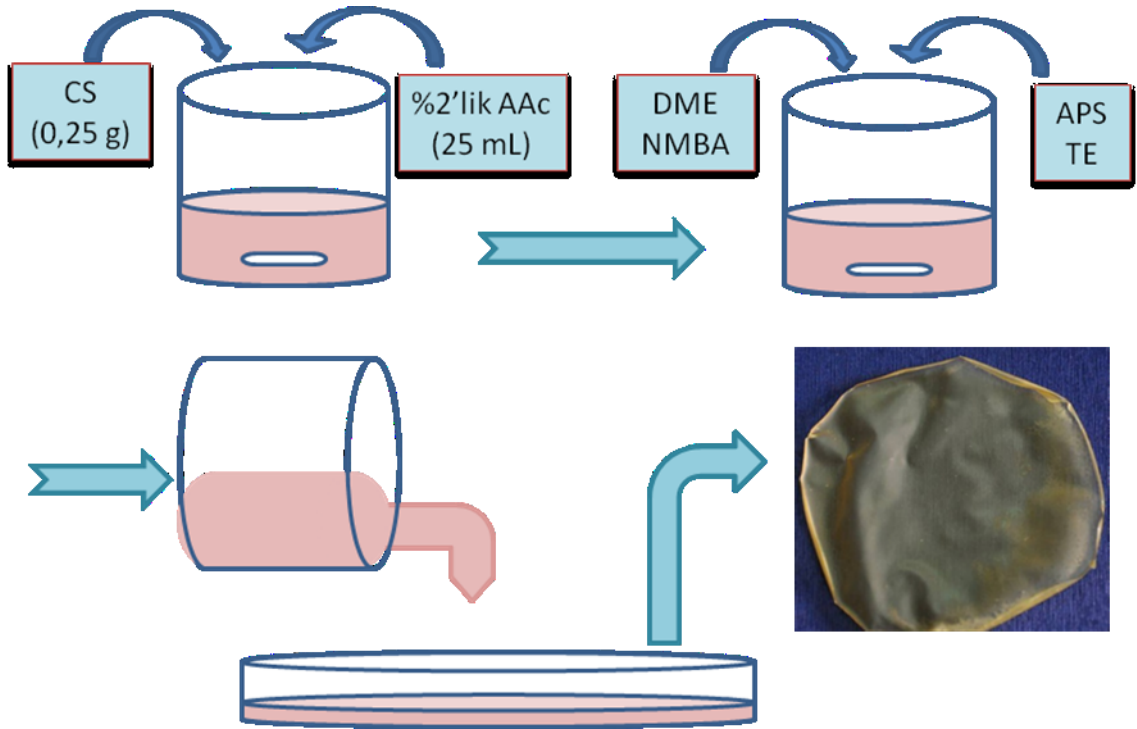
3.3.3. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Sentezi

CS-DME yarı-IPN jel filmleri aşağıda açıklanan yöntemle hazırlanmıştır:

Kitosan (CS) (0.25 g) 100 ml' lik behere konulur ve üzerine toplam hacim 25 ml olacak şekilde hesaplanan miktarda % 2 (v/v)'lik sulu asetik asit çözeltisi ilave edilerek, oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ve manyet ile karıştırılarak çözülür. Daha sonra gerekli miktarda çapraz bağlayıcı (NMBA) ilave edilip karıştırılarak çözülür. NMBA, tamamen çözünmesini sağlamak ve CS çözeltisinin viskoz olması nedeniyle kısmen çözünme vb.yi engellemek amacıyla asetik asitteki çözeltisi, (1g NMBA/50mL %2 (v/v) asetik asit çözeltisi) halinde kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı homojen olarak dağıldıktan sonra, çözeltilere, gerekli miktarda DME monomeri konulup, karıştırılmıştır. Bu işlemin ardından, beher içerisindeki çözeltiye, önce başlatıcı olarak APS'in sulu çözeltisi (2.25g APS/50 mL destile su) ve daha sonra hızlandırıcı olarak kullanılan TE'in (% 25'lik (v/v) çözeltisi) gerekli miktarları ilave edilip karıştırılarak polimerizasyon reaksiyonları başlatılmıştır. Kullanılan hızlandırıcı (TE) miktarı (g), APS ağırlığına (g) eşit olarak alınmıştır. Bu şekilde elde edilen saydam ve homojen karışım, 9.5 cm çapındaki cam petri kaplarına aktarılmış ve polimerizasyonun oda sıcaklığında devam etmesi sağlanmıştır. Daha sonra yarı IPN jel filmler önce oda

sıcaklığında, daha sonra vakum etüvünde (35°C) kurutulmuş ve kilitli poşetlerde saklanmıştır.

Diğer bir grup denemede CS-DME jel filmleri, CS'ın nötralizasyonu ve filmin saflaştırılması amacıyla 0.1 M NaOH çözeltisinde oda sıcaklığında 2-3 saat bekletilmiş ve ardından NaOH kalıntısının kalıp kalmadığı fenoftalein çözeltisi ile kontrol edilerek destile su ile yıkanmıştır. Nötralize edilip yıkanmış (saflaştırılmış) filmler CS-DME-WA (Tablo 3.1) şeklinde adlandırılmıştır. Kodunun sonunda WA eki olmayan filmler, nötralize edilmemiş ve dolayısı ile yıkanmamış filmleri göstermektedir. Nitekim Tablo 3.1'de yıkama/nötralizasyon sütündeki +, nötralizasyon/yıkama işlemin yapıldığını, - ise yapılmadığını göstermektedir. İyice yıkanan yarı IPN jel filmler önce oda sıcaklığında, daha sonra vakum etüvünde (35°C) kurutulmuş ve kilitli poşetlerde saklanmıştır.



Şekil 3.1 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin hazırlanma şeması.

Tablo 3.1 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin besleme bileşimi, polimer kodları ve son işlem şartları

POLİMER KODU	[CS] ^a (% w/v)	[DME] ^b (mol/L)	[NMBA] ^c (% mol)	[APS] ^d (% mol)	TE (g)	YIKAMA/ NÖTRALİZASYON
CS (=CS film)	1	-	-	-	-	-
CS-DME-0.06	1	0.06	1	3	W _{APS}	-
CS-DME-0.06WA	1	0.06	1	3	W _{APS}	+
CS-DME-0.12	1	0.12	1	3	W _{APS}	-
CS-DME-0.12WA	1	0.12	1	3	W _{APS}	+
CS-DME-0.18	1	0.18	1	3	W _{APS}	-
CS-DME-0.18WA	1	0.18	1	3	W _{APS}	+
CS-DME-0.21	1	0.21	1	3	W _{APS}	-
CS-DME-0.21WA	1	0.21	1	3	W _{APS}	+
CS-0.21 *	1	-	-	3	W _{APS}	-

a: yarı IPN filmin hazırlandığı % 2 (v/v)'lik asetik asit çözeltisinde çözünmüş CS miktarı (% w/v); **b:** yarı IPN filmin hazırlandığı CS çözeltisindeki DME'in molar konsantrasyonu; **c:** DME'in molce %1'i; **d:** DME'in molce %3'ü; W_{APS}: APS ağırlığını (g) göstermektedir. TE, APS ile eşit ağırlıkta kullanılmıştır. *: XRD karakterizasyonları için hazırlanmıştır.

3.3.4. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Jel filmlerin FTIR analizleri, İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı (İAL)'nda bulunan Perkin-Elmer marka Precisely Spectrum One model Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi cihazı ile KBr tablet yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.5. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

CS ile CS- esaslı yarı-IPN jel filmlerin karakterizasyonunda, İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı (İAL)'nda bulunan Rigaku marka D/Max-2200/PC model X-Işını kırınım cihazı kullanılmıştır

3.3.6. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Yöntemi ile Termal Analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetri 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 eğrideki kayma örneğin ısı kapasitesindeki değişmeden kaynaklanmaktadır.

Bir polimer, camsı geçiş sıcaklığı(T_g)'na ısıtıldığında tek bağlar etrafındaki moleküler dönme önemli ölçüde kolaylaşır. Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörlerden biri polimerin yapısıdır. Polimer iskeleti ve bağlı yan zincirler veya dallar gibi askı gruplarının varlığı, molekülün ana zincirdeki primer bağların etrafında dönebilmesi için gerekli enerjiyi artırır ve böylece sterik engelleme yaratır. Bir polimerin camsı geçiş sıcaklığı DSC yöntemi ile belirlenebilir. T_g sıcaklığında ısı akışı-sıcaklık eğrisinde endotermik bir kayma gözlenmektedir. Bu tür bir değişim, malzemede artan moleküler hareketler yüzünden ısı kapasitesindeki artıştan kaynaklanmaktadır. T_g değeri, DSC çalışmasında kullanılan ısıtma hızına da bağlıdır (Stuart, 2002). Yarı kristalin yapısı ve kuvvetli hidrojen bağları nedeniyle CS'ın T_g 'sinin DSC yöntemi ile tespiti zordur (Chen ve diğ., 2007).

CS, CS film ve CS esaslı yarı IPN jel filmlerin termal analizleri Setaram marka DSC131 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 10-20 mg ağırlığındaki havanda iyice öğütülmüş ve vakum etüvünde kurutulmuş kuru jel film örnekleri 10 °C/dak. ısıtma hızı ile azot atmosferinde (35-40mL/dak) 30°C'dan 350°C'a ısıtılmış ve yine 10 °C/dak. ısıtma hızı ile soğutulmuştur. Baseline, örnek yerine boş krözenin ve referans krözenin, 10°C/dak. ısıtma hızı ile azot atmosferinde (35-40 mL/dak) 30°C'dan 350°C'a ısıtılması ve yine 10°C/dak. hızla soğutulması ile çekilmiştir. Elde edilen ısı akışı-sıcaklık grafiklerinden jellere ait T_g sıcaklıkları belirlenememiş, ancak bozunma sıcaklıkları belirlenebilmiştir.

3.3.7. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Şişme Davranışının Belirlenmesi

CS-DME jel filmlerinin şişme davranışını belirlemek için şişme denge değerleri hem destile suda hem de belli pH'a sahip sabit iyonik şiddetteki ($I = 0.08 \text{ M}$) tampon çözeltiler içerisinde belirlenmiştir. Çözeltiler, Perrin ve Dempsey, (1973)'deki tablolarda verilen bileşimlere göre hesaplanmış ve pH değerleri ölçülerek teorik ve deneysel değerlerin uygunluğu kontrol edilmiştir. Hazırlama tablosunda verilen teorik değer ile pH metre ile ölçülen deneysel değer arasında uyumsuzluk tespit edilmemiştir. Şişme denge değerlerinde iyonik şiddet değerlerinin farklılığından kaynaklanan hatayı

yok etmek için, tampon çözeltilerin iyonik şiddeti, pH'ı 2.2, 4.1 ve 10 olan çözeltilere NaCl iavesi ile 0.08 M olarak sabit tutulmuştur.

Tablo 3.2 Tampon çözeltilerin içeriği (Perrin ve Dempsey, 1973) ve iyonik şiddet değerleri

pH	TAMPON ÇÖZELTİ İÇERİĞİ*	İyonik Şiddet [I]
2.2	50 mL 0.1M Potasyum Hidrojen Ftalat (C ₈ H ₅ O ₄ K) + 49.5 mL 0.1M HCl	0.08
4.1	50 mL 0.1M Potasyum Hidrojen Ftalat (C ₈ H ₅ O ₄ K) + 1.3 mL 0.1M NaOH	0.08
7	50 mL 0.1M KH ₂ PO ₄ + 29.1 mL 0.1M NaOH	0.08
10	50 mL 0.05M NaHCO ₃ + 10.7 mL 0.1M NaOH	0.08

* Toplam hacim destile su ile 100 mL'e tamamlanmıştır.

Jel filmlerin şişme denge değerleri, gravimetrik yöntemle tayin edilmiştir. Bu amaçla, belirli miktardaki kuru örnek, 2.3 cm çapındaki ve 15 cm boyundaki cam tüplere konulmuş ve üzerlerine (40 mL) değişik pH'daki tampon çözelti (pH=2.2, 4.1, 7 ve 10) veya destile su ilave edilerek, bir sirkülasyonlu su banyosunda, 25°C'da 24 saat bekletilmiş ve tartılmıştır. CS-DME jel filmlerinin şişme denge değerleri (Q) denklem 3.19 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$Q: gH_2O/g_{polimer} = (W_{islak} - W_{kuru}) / W_{kuru} \quad (3.13)$$

Ölçümler, aynı DME konsantrasyonunda hazırlanmış üç ayrı film kullanılarak yapılmış ve üç değer ortalaması verilmiştir.

3.3.8. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Dielektrik Özellik Analizleri

Yarı-IPN jel filmlerin dielektrik sabitlerinin ölçülmesinde GwInstek marka GPS 3030DD DC güç kaynağı ve Brymen marka BM 525 dijital multimetre, dielektrik ölçümlerinde GwInstek marka LCR-819 LCR metre ve Gould marka 200Ms/sec 100 MHz osiloskop kullanılmıştır.

Yarı-IPN jel filmlerin kalınlıkları, “a” marka bir dijital mikrometre (ölçüm aralığı 0-25 mm, hassasiyeti 0.001 mm) yardımıyla ölçülmüştür. LCR metre ve ölçüm düzeneği Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 Dielektrik ölçümlerinde kullanılan bakır kaplı elektrodlar, yarı IPN jel (dikdörtgen) film, ölçüm düzeneği, nem-sıcaklık ölçer ve LCR metre

Hazırlanan CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin elektriksel yüklenebilme (dielektrik) özellikleri oda sıcaklığında, % 30 nem değerinde ve farklı frekanslarda (12 Hz-100 kHz) ölçülmüştür.

İyonik bir filmin elektriksel yüklenebilme özelliğini dielektrik katsayısı belirlemektedir. En genel haliyle karmaşık dielektrik katsayısı;

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (3.14)$$

bağıntısı ile ifade edilmektedir. Eşitliğin gerçel kısmı ϵ' filmde depolanan elektriksel yükü göstermektedir ve bu parametre, filmin bağıl dielektrik sabitidir. ϵ'' ise filmde harcanan elektriksel enerjiyi gösterir ve dielektrik kayıp olarak isimlendirilmektedir. Dielektrik kaybın bağıl dielektrik sabitine oranı ya da yukarıdaki eşitliğin açısı, dielektrik kayıp faktörü (D) olarak adlandırılmaktadır.

$$D = \tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.15)$$

Dielektrik ölçümlerinde, iletkenlik mekanizmasının analizi için elektrik modülü de analiz edilebilmektedir. Elektrik modülü (M^*) dielektrik katsayısının tersidir ve aşağıdaki bağıntı ile ifade edilmektedir;

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{\epsilon'}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} + j \frac{\epsilon''}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} = M' + j M'' \quad (3.16)$$

Filmin elektrisel devre modeli birbirine paralel direnç (R) ve kondansatör (C) olarak seçildiğinde, R elektriksel kaybı, C ise depolanan elektriksel yükü temsil etmektedir. Dolayısıyla C ve D değerleri ölçüldüğünde, filmin bağıl dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp (ϵ'') ve elektrik modülü (M^*) kolaylıkla hesaplanabilir.

Bu ölçümleri yapabilmek amacıyla, filmler, bakır kaplı 2 cm x 3 cm boyutlarında iki adet plaka arasına sıkıştırılmış ve oluşan kapasite yapısının C ve D değerleri 12 Hz-100 kHz aralığında bir LCR metre (*GW-Instek LCR819*) ile ölçülmüştür. Adsorblanan nemin dielektrik özelliğe yanıtıcı etkisini engellemek amacıyla ölçümler, filmler ölçümden hemen önce en az 12 saat vakumda tutulduktan sonra yapılmıştır.

$$C = \epsilon' \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3.17)$$

$$\epsilon'' = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (3.18)$$

Yukarıdaki eşitlikte C; LCR metre ile ölçülen kapasite, d; mikrometre ile ölçülen film kalınlığı, ϵ_0 ; havanın dielektrik sabiti (8.854×10^{-12} F/m) ve A plakaların yüzey alanıdır (6 cm^2). Hesaplanan bu değer ve LCR metre ile ölçülen diğer değer D ile dielektrik kayıp (ϵ'') aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$\epsilon' = D \cdot \epsilon \quad (3.19)$$

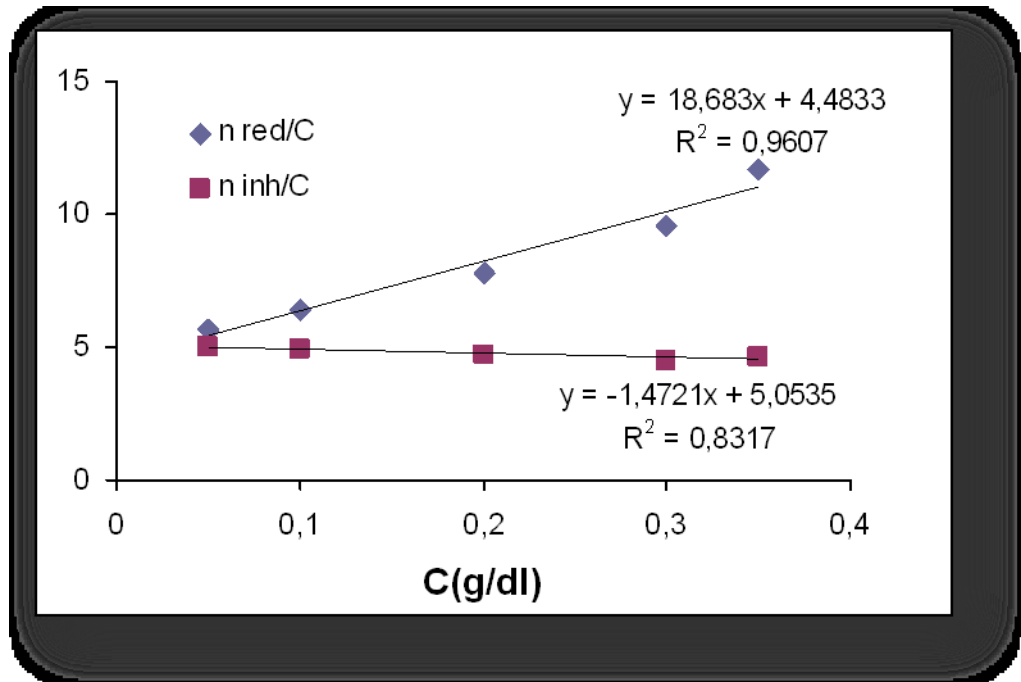
4. BULGULAR

4.1. KİTOSAN'IN VİSKOZİTE ORTALAMA MOLEKÜL AĞIRLIĞININ BELİRLENMESİ

Kitosanın, asetik asit ve sodyum klorür içerisinde belirli konsantrasyondaki çözeltileri hazırlanarak Bölüm 3’de anlatıldığı gibi akma süresi ölçümleri ile intrinsik viskozite tayini yapılarak viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplanmıştır. Elde edilen değerler, Tablo 4.1’de verilmiş ve Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 Kitosan çözeltilerinin ve çözücünün 30°C’deki akma süresi ve viskozite değerleri

	C (g/dl)	t_{ort.} (sn)	η_{sp} [(t-t₀)/t₀]	η_{red} (η_{sp}/C)	η_{rel} [t/t₀]	η_{inh} [(ln η_{rel})/C]
	0.00	20.30				
KİTOSAN (Sigma 50494)	0.05	26.04	0.28	5.66	1.28	4.98
	0.10	33.33	0.64	6.42	1.64	4.96
	0.20	51.96	1.56	7.80	2.56	4.70
	0.30	78.49	2.87	9.56	3.87	4.51
	0.35	103.14	4.08	11.66	5.08	4.64



Şekil 4.1 Farklı konsantrasyondaki düşük viskoziteli CS çözeltilerinin η_{red} ve η_{inh} değerlerinin konsantrasyon ile değişimi

Örneklerin η_{sp} değerleri, 0.3 M NaCl içeren asetik asit çözeltisi (0.83 M) yani 0.83 M CH_3COOH /0.3 M NaCl çözücüsü için akma süresi $t_0 = 20.3$ saniye ölçülerek hesaplanmıştır.

$$\eta = (4.4833 + 5.0535)/2 = 4.7684$$

Bu değer Denklem 3.6'da yerine konulunca,

$$\bar{M}_w = 125.674 \text{ g/mol}$$

Bu çalışmada kullanılan Sigma ürünü, düşük viskoziteli CS'n viskozite ortalama molekül ağırlığı, $\bar{M}_w \cong 125.700 \text{ g/mol}$ olarak belirlenmiştir.

4.2. KİTOSAN'IN DEASETİLASYON DERECEİNİN (DD) HESAPLANMASI

4.2.1. İndikatör ile Asit-Baz Titrasyonu Yöntemi ile DD Tayini

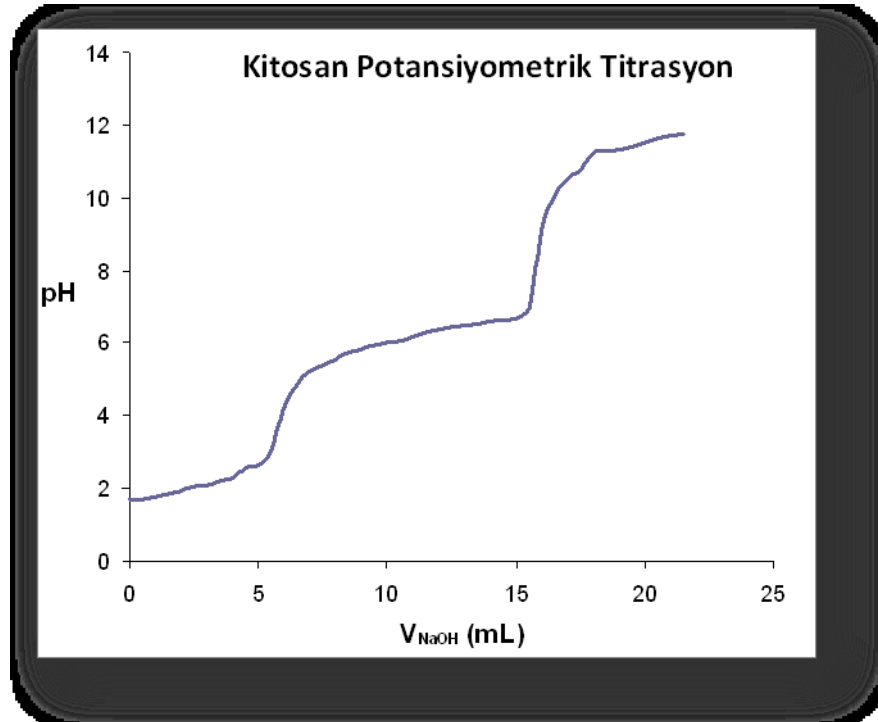
Tespit edilen NaOH sarfiyatı = $V_2 = 7,1 \text{ mL}$ ($7,1 \cdot 10^{-3} \text{ L}$)'dir.

$V_1(\text{HCl hacmi}) = 15 \text{ mL}$ idi.

Bu değerler Denklem 3.7 ve 3.8'de yerlerine konarak, deneysel verilerden DD, % 67,65 olarak hesaplanmıştır.

4.2.2. Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi ile DD tayini

Kitosan'ın 0.1 M HCl'deki çözeltisinin 0.1 M NaOH ile potansiyometrik titrasyonunda NaOH sarfiyatı ile pH'ın değişimi Şekil 4.2'de verilmiş olup, V_1 (HCl aşırısının titre edilmesi için harcanan 0.1 M NaOH hacmi) = 6,58 mL, V_2 (protone kitosan'ın nötralizasyonu için harcanan 0.1 M NaOH hacmi) = 16,38 mL olarak tespit edilmiştir. Örnek ağırlığı ve bu değerlerin Denklem 3.9'da yerine konması ile CS'nin DD(%) potansiyometrik yöntemle 79.0 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.2 CS'nin HCl'deki çözeltisinin NaOH ile potansiyometrik titrasyonunda NaOH sarfiyatı ile pH'ın değişimi

4.2.3. Elementel Analiz Yöntemi ile DD Tayini

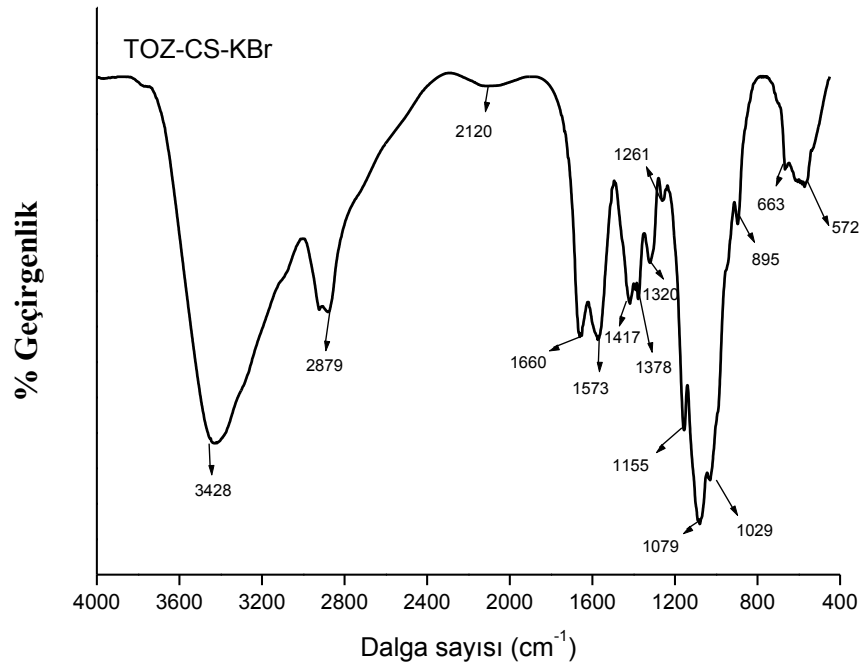
Toz kitosan'ın elementel analizi İleri Analizler Laboratuvarında Thermo Finnigan Flash EA 1112 cihazı ile gerçekleştirilmiş ve $C(\%) = 42,35$ ve $N(\%) = 7,62$ olarak bulunmuştur.

C ve N yüzdelерinin Denklem 3.10'da yerine konması ile $DD(\%) = 75.9$ olarak hesaplanmıştır.

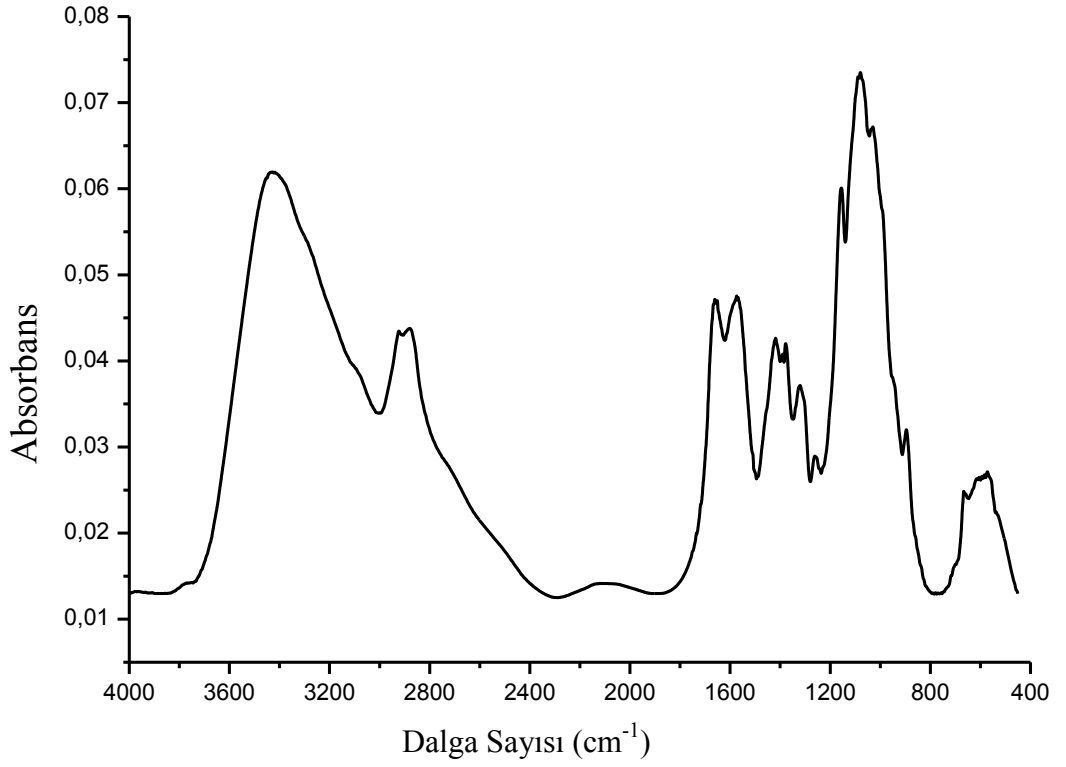
Bu değerlerin sırasıyla, 7.62 ve 42.35, Denklem 3.11'de yerine konması ile $DD(\%) = 75.8$ olarak hesaplanmaktadır ve Milosavljevic ve diğ. (2010)'nin kullandığı denklem ile uyumlu sonuç vermektedir.

4.2.4. FTIR Yöntemi ile DD Tayini

Toz CS'ın KBr tablet yöntemi ile alınan FTIR spektrumu Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 Toz CS'a ait FTIR spektrumu



Şekil 4.4 Toz CS'a ait FTIR spektrumu

CS'ın FTIR spektrumunda A_{1655} ve A_{3450} değerleri sırasıyla 0,046795 ve 0,061269 olarak tespit edilmiştir. Bu değerlerin Denklem 3.12'de yerlerine konması ile

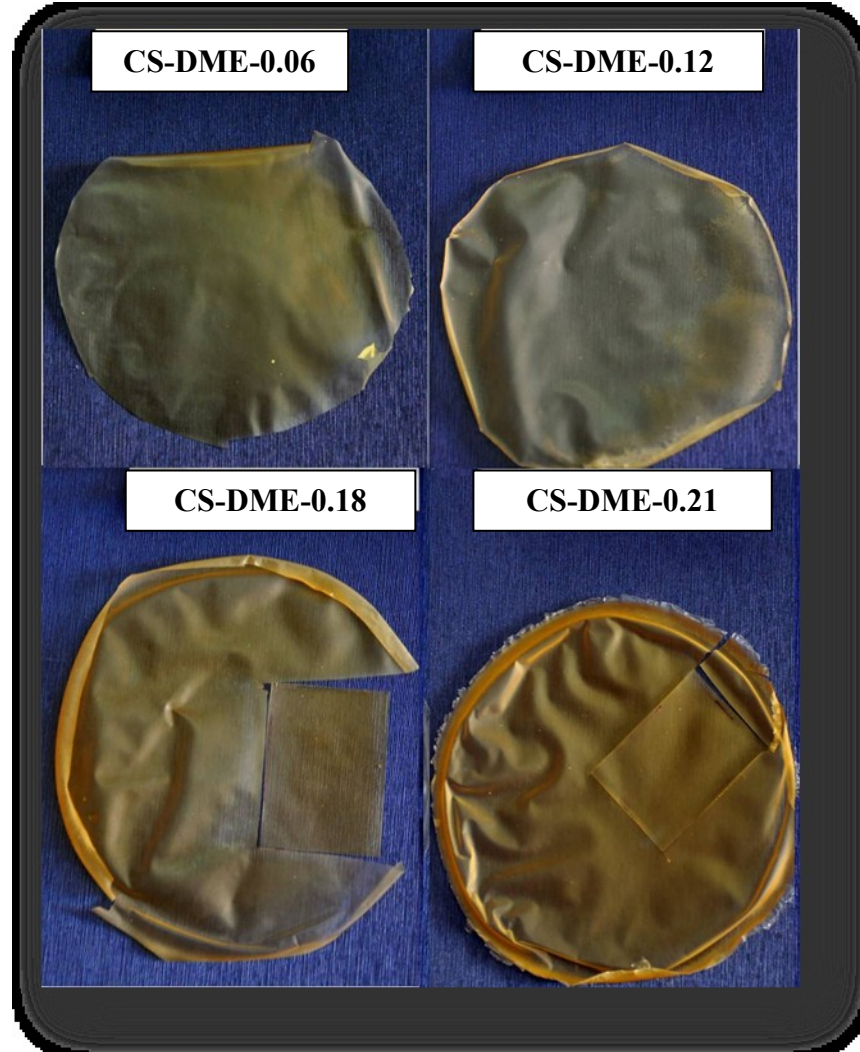
$DD(\%) = 77.4$ olarak belirlenmiştir.

Proje kapsamında kullanılan Sigma (50494) ürünü düşük viskoziteli CS (20°C' de 1 %' lik asetik asid çözeltisinde viskozite <200 mPa.s) için farklı yöntemler kullanılarak elde edilen deasetilasyon dereceleri Tablo 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4.2 CS'ın farklı yöntemlerle belirlenen deasetilasyon dereceleri

Yöntem	DD (%)	Referans
Elemental analiz	75.9	Milosavljevic ve diğ., 2010
Elemental analiz	75.8	Dong ve diğ., 2001
FTIR	77.4	Baskar ve Kumar, 2009
Potansiyometrik metod	79.0	Alvarenga ve diğ., 2010
Asit-Baz titrasyonu	67.7	Milosavljevic ve diğ., 2010

4.3. CS-DME YARI-IPN JEL FILMLERİNİN SENTEZİ



Şekil 4.5 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin görüntüleri.

Ön denemeler sırasında, 0.21 M'dan daha yüksek DME başlangıç monomer konsantrasyonlarında polimerizasyon sırasında buruşma gözlenmiş ve düzgün yüzeyli CS-DME jel filmi elde edilemediğinden, en yüksek 0.21 M DME konsantrasyonunda çalışılmıştır. 0.24 M başlangıç DME konsantrasyonunda hazırlanan CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin optik görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi tüm filmler saydam, renk ve kalınlık açısından homojen görünümlüdür ve petri kabından tek parça olarak alınabilmektedir.



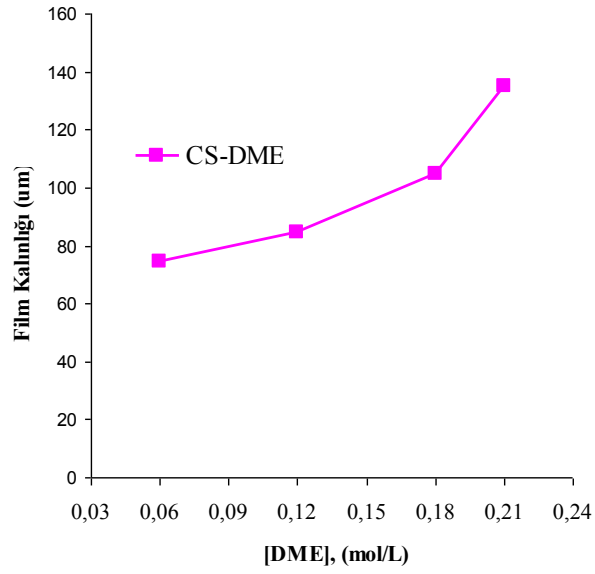
Şekil 4.6 0.24 M DME başlangıç konsantrasyonunda hazırlanmış, saflaştırılmış ve saflaştırılmamış CS-DME filmlerinin görüntüleri.

Sentezlenen CS filmlerinin kalınlığı, Tablo 4.3’ ten de görüleceği gibi, çözeltideki monomer miktarının artması ile artmıştır. Şekil 4.7’ den de görüldüğü gibi beslemedeki monomer miktarının artması ile film kalınlıkları artmakta ve kalınlık, 70-150 μm arasında değişmektedir.

Tablo 4.3 CS filmi ve CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin kalınlıkları

FİLM KODU	FİLM KALINLIĞI (mm)*
CS	0.037±0.003
CS-DME-0.06	0.074±0.005
CS-DME-0.12	0.084±0.006
CS-DME-0.18	0.105±0.005
CS-DME-0.21	0.135±0.016

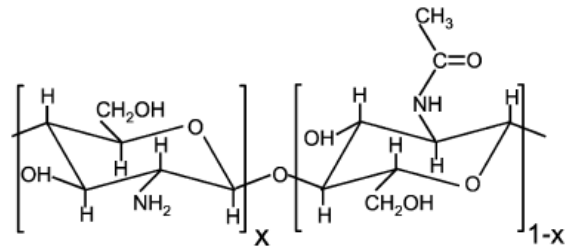
*: Film kalınlıkları, “a” marka, ölçüm aralığı 0-25 mm ve hassasiyeti 0.001 mm olan kalibre edilmiş bir dijital mikrometre ile aynı bileşimdeki 4 ayrı film kullanılarak ve her bir filmin değişik noktalarından 3 ölçüm alınarak ölçülmüş ve ortalama değer verilmiştir.



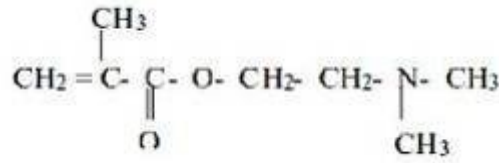
Şekil 4.7 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin kalınlıklarının beslemedeki DME konsantrasyonu ile değişimi

4.4. CS-DME YARI-IPN JEL FİLMLERİNİN FOURIER TRANSFORM INFRARED SPEKTROSKOPİSİ (FTIR) ANALİZİ

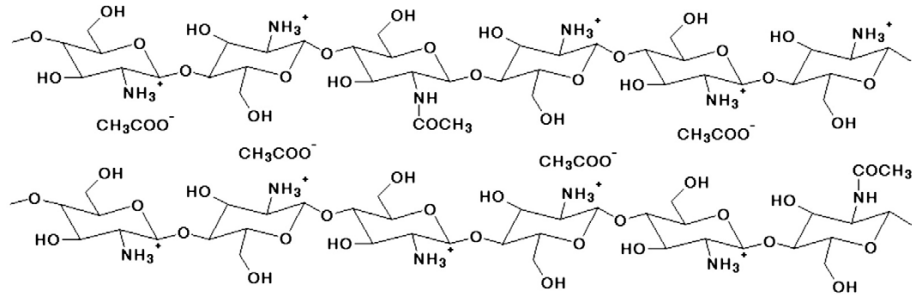
CS-DME yarı-IPN jel filmlerinde kullanılan kitosan (CS), N,N-dimetilaminoetil metakrilat (DME)'in ve CS'ın asetik asitte çözünmesi sonucu oluşan CS film (chitosonium asetat)'ın açık kimyasal formülleri Şekil 4.8-10'da verilmiştir. Şekil 4.8'de görüleceği gibi CS'ın yapısında fonksiyonel grup olarak amino (-NH₂), metilol (-CH₂OH), hidroksil (-OH) ve N-asetil (-NH-CO-CH₃) grupları mevcuttur. CS'ın formülündeki x ve 1-x, sırasıyla, deasetillenmiş ve deasetillenmemiş ünitelerin sayısını göstermektedir ve deasetilasyon derecesine (DD) bağlıdır.



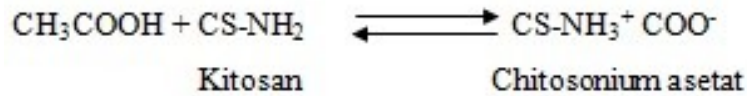
Şekil 4.8 Kitosan (CS)'ın açık formülü



Şekil 4.9 N,N-dimetilaminoetilmetakrilat (DME)'in açık formülü

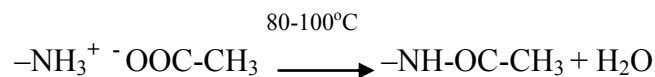


Şekil 4.10 Asetik asitte çözünmüş kitosan CS (chitosonium asetat)'ın (CS film) açık formülü (Quijada-Garrido ve diğ., 2007)



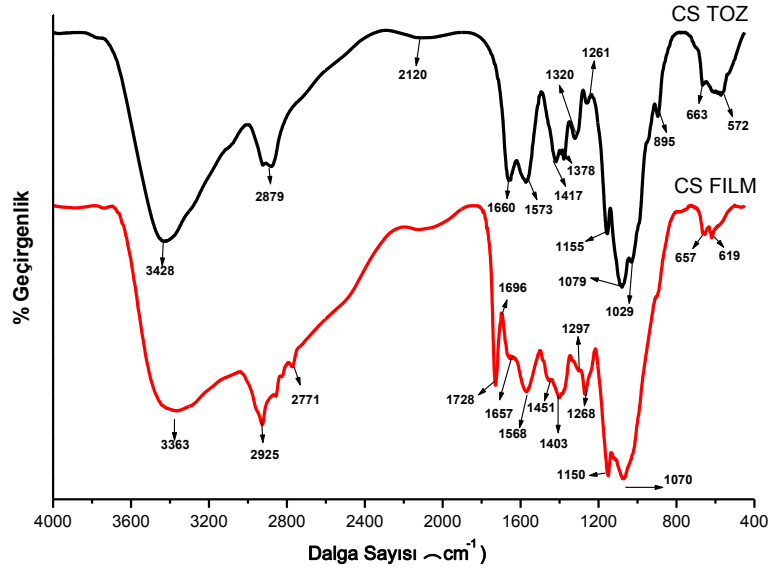
Şekil 4.11 Kitosanın asetik asitte çözünmesi ile CS film (chitosonium asetat) oluşumu (Wang ve diğ., 2007)

Bilindiği gibi CS, suda çözünmemekte, ancak sulu asetik asit çözeltisinde, yapısındaki serbest $-\text{NH}_2$ gruplarının $-\text{NH}_3^+ \text{COO}^-$ yapısına dönüşmesi ile chitosonium asetat şeklinde çözünmektedir (Quijada-Garrido ve diğ., 2007). Chitosonium asetat yapısı ve bu yapının oluşumuna ait denklem sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmiştir. CS'nin asetik asitte çözünmesi sırasında, asetik asidin N-asetil ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$) gruplarına etki etmediği, sadece $-\text{NH}_2$ grupları ile reaksiyon verdiği belirtilmiştir (Kasaai, 2008; Wang ve diğ., 2007). Bu yapının, ısıtıldığında $80-100^\circ\text{C}$ arasında su kaybı ile kitin'e dönüştüğü de belirtilmiştir (Quijada-Garrido ve diğ., 2007).



Hazırlanan yarı IPN jel filmlerinde CS, amino gruplarının protone halde olduğu, nötralize edilmemiş, yani chitosonium acetate ($-\text{NH}_3^+ \text{COO}^-$) formundadır. CS ve CS film arasındaki farkı göstermek amacıyla orijinal toz CS ve toz CS'nin asetik

asitteki çözeltisinin petri kabında, oda sıcaklığında, kurutulması ile elde edilen CS filmin (chitosonium asetat) KBr tablet yöntemi ile alınmış FTIR spektrumları Şekil 4.12 ve karakteristik bant dalga sayıları Tablo 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.12 Toz CS ve CS filmin (chitosonium asetat) KBr tablet yöntemi ile alınmış FTIR spektrumları

Toz CS'ın KBr tablet yöntemi ile alınmış FTIR spektrumunda, Tablo 4.4'te de belirtildiği gibi başlıca 3428, 2879, 1660, 1573, 1417, 1378, 1320, 1261, 1155, 1079, 1029 ve 895 cm^{-1} 'de bant görülmektedir. Bunlardan 3428 cm^{-1} bandı, O-H ve N-H gerilme titreşimine atfedilmektedir (Zheng ve Wang., 2010; Monvisade ve Siriphannon, 2009; Kasaai, 2008; Abdelrazek ve diğ., 2010). 2879 cm^{-1} 'deki bant, C-H gerilme titreşimi bandıdır (Monvisade ve Siriphannon, 2009). 1660 ve 1573 cm^{-1} 'de ise, sırasıyla, amid I ($\nu_{\text{C=O}}$) ve amid II (N-H eğilme: N-asetil gruplarındaki) ve $-\text{NH}_2$ gruplarındaki N-H eğilme titreşimi bantları görülmektedir (Abdelrazek ve diğ., 2010, Zheng ve Wang , 2010; Harish ve diğ., 2002; Kasaai, 2008). Toz CS'da, serbest amin gruplarındaki ($-\text{NH}_2$) N-H eğilme titreşiminin 1596 / 1599 cm^{-1} 'de ortaya çıktığı belirtilmiştir (Rueda ve diğ., 1999; Mallika ve diğ., 2006). Bu pikin şiddetinin fazla oluşu ise deasetilasyon derecesinin yüksekliğine yani fazla miktarda serbest $-\text{NH}_2$ grubunun varlığına bağlanmıştır (Mallika ve diğ., 2006). 1319 cm^{-1} 'deki bant amid III (C-N) bandıdır (Zheng ve Wang, 2010; Kasaai, 2008). 1076 ve 1032 cm^{-1} 'deki bantlar,

sakkarit yapıdaki C-O bağlarından kaynaklanmaktadır ve sırasıyla CS'ın 6.C'una (C-6, primer OH) ve 3.C'una (C-3, sekonder OH) bağlı hidroksil gruplarındaki C-O gerilme titreşimine atfedilmektedirler (Zheng ve Wang, 2010; Kasaai, 2008). 1155, 1076 ve 1032 cm^{-1} 'deki bantlar, sakkarit yapı için karakteristik bantlardır (Mallika ve diğ., 2006). 1076 cm^{-1} 'deki bant, simetrik C-O-C gerilmesine; 1155 cm^{-1} 'deki bant ise asimetrik C-O-C gerilmesine atfedilmektedir (Zheng ve Wang, 2010; Kasaai, 2008; Monvisade ve Siriphannon, 2009). 1419 cm^{-1} 'deki bant, CH_2 eğilme titreşimi bandıdır (Harish ve diğ., 2002). 1380 cm^{-1} 'deki bant ise, C-H eğilme titreşimi ve C- CH_3 deformasyonuna atfedilmektedir (Harish ve diğ., 2002).

Toz CS ve film CS (chitosonium asetat)'ın FTIR spektrumları karşılaştırıldığında bazı bantların dalga sayılarındaki kaymalara ilaveten görülen başlıca farklar aşağıda özetlenmiştir:

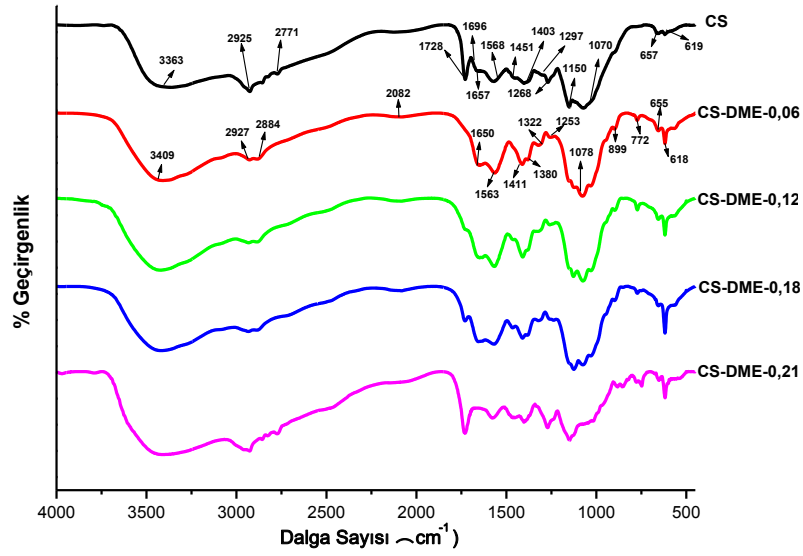
Toz CS'ın spektrumunda 3428 cm^{-1} 'deki girişim yapmış O-H ve N-H bantlarının film CS'ın spektrumunda 3363 cm^{-1} kayması ve nispeten daha geniş bir şekilde ortaya çıkması film CS'da hidrojen bağlarının varlığını göstermektedir (Zheng ve Wang, 2010). Ayrıca 3500 cm^{-1} civarında keskin bir bandın olmaması, serbest -OH gruplarının bulunmadığının yani CS'daki hidroksil gruplarının hidrojen bağlı olduğunun göstergesidir (Harish ve diğ., 2002). İlaveten filmin FTIR spektrumunda C-H gerilme titreşimi bandı daha yüksek dalga sayısına kaymış ve şiddeti O-H ve N-H bantlarınınkinden daha fazla olarak 2925 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu bulgu, film CS'ın chitosonium asetat yapısında olduğunu ve $-\text{NH}_3^+ - \text{OOC}-\text{CH}_3$ grubu içerdiğini göstermektedir. Toz CS'da 1573 cm^{-1} 'de görülen N-H eğilme bandının film CS'da 1568 cm^{-1} 'e kayması ve şiddetinin artması film CS'da protone amin grubunun ($-\text{NH}_3^+$) varlığına atfedilebilir (Monvisade ve Siriphannon, 2009). Toz CS'da 1660 cm^{-1} 'deki N-asetil gruplarındaki karbonil (amid I : $\nu_{\text{C=O}}$) grubundan kaynaklanan amid I bandının şiddeti film CS'da azalmış ve 1657 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. İlaveten film CS'ın spektrumunda 1728 cm^{-1} 'de chitosonium asetat yapısındaki ester karbonilinden kaynaklanan yeni bir bant ortaya çıkmıştır. Toz CS'da 1155 cm^{-1} 'deki bant, film CS'da 1150 cm^{-1} 'e kaymış ve şiddeti 1070 cm^{-1} bandı ile eşit şiddete artmıştır. Toz CS'ın spektrumunda 1029 cm^{-1} 'de görülen bant 1079 cm^{-1} bandı ile birleşerek belirginliğini

kaybetmiş ve 1079 cm^{-1} bandı 1070 cm^{-1} 'e kaymıştır. Yine toz CS'da 895 cm^{-1} görülen ve sakkarit yapıya atfedilen bandın belirginliği CS filmin spektrumunda kaybolmuştur.

Toz ve film CS'ın FTIR spektrumları arasındaki bu farklar, film ve toz CS'ın aynı yapıda olmadığını, CS'ın sulu asetik asitte çözülmesi ile chitosonium asetat yapısının elde edildiğini ve CS'daki serbest -NH_2 gruplarının film CS'da $\text{-NH}_3^+ \text{ } ^-\text{OOC-CH}_3$ şeklinde bulunduğunu göstermektedir.

Tablo 4.4 CS film ve toz CS'ın KBr tablet yöntemi ile alınmış FTIR spektrumları

Karakteristik FTIR bantları ve dalga sayıları (cm^{-1})										
Polimer Kodları	$\nu_{\text{O-H}}$ $\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$ geril. titreş.	Amide		CH_2 N-H eğilme Eğilme	sim. def. CH_3 $\delta_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-N}}$ amide III	sakkarit		
			I $\nu_{\text{C=O}}$	Amide II N-H eğilme				iskelet titreşimi C-O-C	$\nu_{\text{C-O}}$	sakkarit yapı $\nu_{\text{C-O}}$ C-O-C
			1728							
CS film	3363	2925	1657	1568	1451	1403	1297	1268	1150	1070
						1417				1079
CS toz	3428	2879	1660	1573	-	1378	1320	1155	1029	895



Şekil 4.13 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin ve CS-filminin KBr tablet yöntemi ile alınmış FTIR spektrumları

CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin ve CS filmin havanda öğütülüp toz haline getirilmesinden sonra KBr yöntemi ile alınan FTIR spektrumları ve karakteristik bantlara ait dalga sayıları Şekil 4.13 ve Tablo 4.5'te verilmiştir. Film CS'ın spektrumunda, 3363 cm^{-1} 'deki, $\nu_{\text{O-H}}$ ve $\nu_{\text{N-H}}$ için karakteristik (Milosavljevic ve diğ., 2010; Hemant ve Shivakumar, 2010; Rani ve diğ., 2011; Felinto ve diğ., 2007) olan bandın geniş oluşu, moleküllerarası hidrojen bağının varlığına atfedilmektedir (Hemant ve Shivakumar, 2010). 2925 cm^{-1} 'deki bant, alifatik C-H gerilme titreşimine atfedilmektedir (Rani ve diğ., 2011; Felinto ve diğ., 2007, Milosavljevic ve diğ., 2010; Zhang ve diğ., 2011). 1728 cm^{-1} ve 1657 cm^{-1} 'deki bantlar daha önce açıklandığı gibi sırasıyla chitosonium asetat ve N-asetil glikoz yapılarındaki karbonil ($\nu_{\text{C=O}}$) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Hemant ve Shivakumar, 2010). 1568 cm^{-1} 'deki band, amid II (N-H düzlem içi eğilme) bandı olarak bilinmektedir (Başer ve diğ., 2011; Lee ve diğ., 1999; Guo ve diğ., 2007). 1403 cm^{-1} 'deki band ise, CH_3 gruplarındaki simetrik C-H deformasyonuna ($\delta_{\text{C-H}}$) atfedilmektedir (Milosavljevic ve diğ., 2010; Rani ve diğ., 2011). 1322 cm^{-1} 'deki pik ($\delta_{\text{N-H}}$) ve $\nu_{\text{C-N}}$ gerilme (amid III) titreşimine atfedilmektedir (Felinto ve diğ., 2007; Milosavljevic ve diğ., 2010). 1150 cm^{-1} 'deki band, sakkarit yapıya (Rani ve diğ., 2011; Milosavljevic ve diğ., 2010; Balau ve diğ., 2004); 1070 cm^{-1}

¹'deki band ise, C-O gerilme titreşimine atfedilmektedir (Milosavljevic ve diğ., 2010; Felinto ve diğ., 2007).

Literatürde, PDME'nin FTIR spektrumunda 2927 ve 2884 cm^{-1} 'de karakteristik C-H gerilme titreşimi bantlarının görüldüğü belirtilmektedir (Rani ve diğ., 2011; Felinto ve diğ., 2007; Milosavljevic ve diğ., 2010; Zhang ve diğ., 2011). 1650 cm^{-1} 'deki bandın C=O gerilme titreşimi (Felinto ve diğ., 2007; Lee ve diğ., 1999, Milosavljevic ve diğ., 2010; Singh ve Ray, 1997; Balau ve diğ., 2004), 1322 cm^{-1} deki bandın ise C-N gerilme titreşiminden kaynaklandığı belirtilmiştir (Felinto ve diğ., 2007). 1411 ve 1380 cm^{-1} deki bantların ise, dimetilamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) gruplarındaki C-H eğilme titreşimine atfedildiği belirtilmektedir (Başer ve diğ., 2011).

CS ve CS-DME filmlerinin FTIR spektrumlarında, yarı IPN yapı oluşumu ile meydana başlıca değişiklikler şu şekilde özetlenebilir:

CS filminde 3363 cm^{-1} 'deki hidrojen bağlı O-H ve N-H gerilme titreşimlerine atfedilen bant, yarı IPN yapıda PDME'nin varlığı ve miktarının artması ile daha yüksek dalga sayısına (sırasıyla 3409, 3419 ve 3417 cm^{-1}) kaymıştır. 2925 cm^{-1} 'deki C-H gerilme titreşimi bandının şiddeti, yarı IPN yapıya PDME'nin girmesi ile önce azalmış, ancak DME miktarının artması ile, örneğin CS-DME-0.21 jel filminin spektrumunda, 1148 cm^{-1} 'deki sakkarit yapıya ait bandın şiddetini aşmış ve O-H ve N-H gerilme titreşimi bandının şiddetine yaklaşmıştır. FTIR spektrumlarında, yarı IPN yapıda çapraz bağlı PDME varlığından kaynaklanan diğer bir önemli değişiklik de CS filmde 1728 cm^{-1} 'deki chitosonium asetat yapısındaki şiddetli karbonil gerilme titreşimi bandının düşük (0.06M) DME konsantrasyonunda kaybolması; DME konsantrasyonunun artması ile şiddetinin artarak 1729 cm^{-1} 'de ester karboniline atfedilen keskin $\nu_{\text{C=O}}$ bandının ortaya çıkmasıdır. DME konsantrasyonunun artması ile 1729 cm^{-1} 'deki ester karbonili bandının şiddeti artarken, CS'daki N-asetil gruplarından kaynaklanan 1657 cm^{-1} 'deki $\nu_{\text{C=O}}$ gerilme titreşimi bandı da CS-DME-0.21 jel filminin spektrumunda tamamen yok olmuştur. Bu durum DME konsantrasyonunun artması ile ester karbonili konsantrasyonunun artmasına bağlanabilir. Yarı IPN yapıya PDME girişi ile önce şiddet azalması/yok olma, ardından DME konsantrasyonunun artışı ile şiddet artışı, 1451 cm^{-1} deki C-H eğilme titreşimi ve 1268 cm^{-1} bantları için de söz konusudur. CS'da 619 cm^{-1}

de görülen ancak literatürde herhangi bir atıf yapılmayan bandın şiddetinin DME konsantrasyonu ile artışı bu bandın karbonil grubundan kaynaklanabileceğini göstermektedir.

1250-900 cm^{-1} aralığında sakkarit yapıdaki hidroksil gruplarından kaynaklanan ve C-O ve C-O-C bağları için karakteristik olan şiddetli bandın, 1070 ve 1030 cm^{-1} kısmının şiddetinin PDME miktarının artması ile belirgin bir şekilde azalması ve sadece 1148 cm^{-1} 'de keskin bir pikin görülmesi sakkarit yapıdaki hidroksil gruplarının hidrojen bağlı olduğunu ve CS ile PDME arasında moleküllerarası hidrojen bağlarının varlığına atfedilebilir. Tüm bu değişiklikler CS-DME yarı-IPN jel filmlerinde çapraz bağlı DME homopolimerinin varlığını göstermektedir.

Tablo 4.5 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin FTIR spektrumlarındaki karakteristik bantlar ve dalga sayıları

Polimer Kodları	Karakteristik FTIR bantları ve dalga sayıları (cm^{-1})									
	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	Amid I	Amid II	C-H ₂	sim. def.	$\nu_{\text{C-N}}$	sakkarit	sakkarit	
	$\nu_{\text{N-H}}$		$\nu_{\text{C=O}}$	N-H	eğilme	CH ₃	(Amid III)	iskelet	iskelet	
				eğilme		$\delta_{\text{C-H}}$	ve	titreşimi	titreşimi	
		2925	1728							
CS	3363	2771	1657	1568	1451	1403	1297	1268	1150	1070
		2927								1078
CS-DME-0.06	3409	2884	1650	1563	-	1411 1380	1322	1253		1031 899
										1074
CS-DME-0.12	3419	2932	1648	1567	-	1409	-	1259		1030 898
		2934	1729							1074
CS-DME-0.18	3419	2884	1656	1568	1465	1410 1382	1322	1237		1031 898
		2926								
CS-DME-0.21	3417	2773	1729	1573	1455	1402	-	1270	1148	- 881

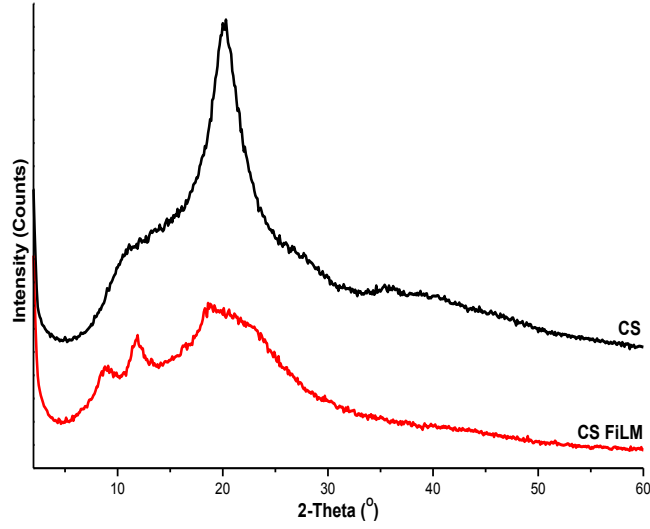
4.5. CS-DME YARI-IPN JEL FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM (XRD) ANALİZLERİ

CS, boyutları $a=0.824$ nm, $b=1.039$ nm ve $c=1.648$ nm olan ortorombik birim hücre yapısındadır. CS'ın X ışını kırınım deseninde yaklaşık $2\theta=10^\circ$ ve 20° 'de kristal formu I ve kristal formu II' ye atfedilen (Yuan ve diğ., 2008) iki adet karakteristik pik gözlenmektedir. Kitosanın $2\theta=10^\circ$ deki piki (010) ve (100) düzlemlerine ve $2\theta=20^\circ$ 'deki kırınım piki (020) ve (200) düzlemlerine atfedilmektedir (Yuan ve diğ., 2008). Lee ve diğ., (1999) ise CS'ın $2\theta = 10^\circ$ ve 20° 'de, sırasıyla, (001) ve (100) düzlemleri ile (101) ve (002) düzlemlerinin karışımına atfedilen tipik X-ışını kırınım pikleri verdiğini belirtmiştir.

Orijinal toz CS'ın ve havanda toz haline getirilmiş CS filminin X ışını kırınım desenleri ve karakteristik 2θ değerleri, sırasıyla, Şekil 4.14 ve Tablo 4.6'de verilmiştir Li ve diğ. (2005), CS filminin X-ışını kırınım deseninde $2\theta=8.5^\circ$ ve 11.7° 'de düşük şiddette iki pik ile $2\theta=15 - 35^\circ$ arasında nispeten daha şiddetli ve geniş bir pik verdiğini belirtmiştir. Li ve diğ. (2005)'nin çalışmasındakine benzer şekilde, tez kapsamında hazırlanan CS filminin (chitosonium asetat) X-ışını kırınım deseninde de $2\theta=8.7^\circ$ ve 11.8° 'de düşük şiddetli iki pik ile $2\theta=15-35^\circ$ arasında 18.9° 'de maksimum gösteren geniş ve daha şiddetli bir pik görülmektedir. Toz CS'ın XRD eğrisinde $2\theta=20.3^\circ$ 'deki pik, film CS'ın kırınım deseninde şiddeti azalarak 18.6° 'de ortaya çıkmıştır. İlaveten toz CS'da omuz olarak görünen yaklaşık 10° 'deki pik ise filmin kırınım deseninde omuz olarak değil, ancak sola kaymış olarak yaklaşık 11.9 ve 8.8° 'lerde iki belirgin pik olarak görülmektedir. Film CS'ın, piklerin daha belirgin ve daha düşük 2θ değerine kaymış olmaları nedeniyle, toz CS'a göre daha düzenli bir yapı sergilediği ve kristal tabakaları arasındaki mesafenin arttığı söylenebilir. Film CS'ın chitosonium asetat yapısında olduğu bilinmektedir (Wang ve diğ., 2007). Şekil 4.10'da verilen chitosonium asetat yapısı bu yorumu doğrulamaktadır. Şekil 4.14'te verilen kırınım desenlerindeki pik şiddetlerine dayanarak film CS'da kristal formu II yapısının azalıp, kristal formu I yapısının daha fazla olduğu da söylenebilir.

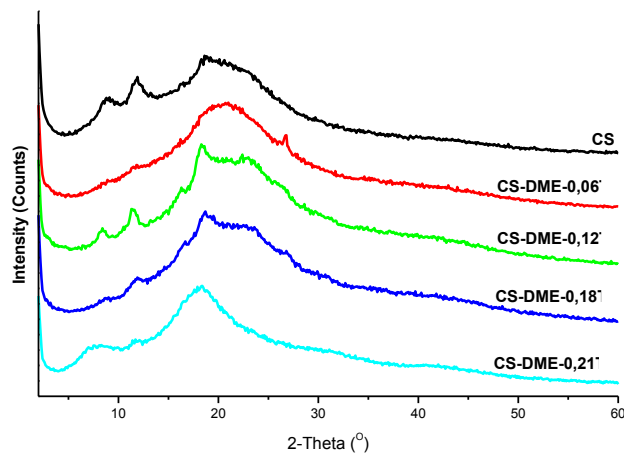
Tablo 4.6 Orijinal toz CS ve toz haline getirilmiş film CS'nin 2θ değerleri

Polimer	2 θ (°)		
CS Toz	20.29		
CS Film	8.80	11.88	18.62



Şekil 4.14 Toz CS ve toz haline getirilmiş film CS'nin X-Işını kırınım desenleri

Havanda öğütülerek toz haline getirilmiş CS film ve CS-DME yarı-IPN jel filmlerin X-Işını kırınım desenleri ve karakteristik 2θ değerleri sırasıyla Şekil 4.15 ve Tablo 4.7'de verilmiştir.

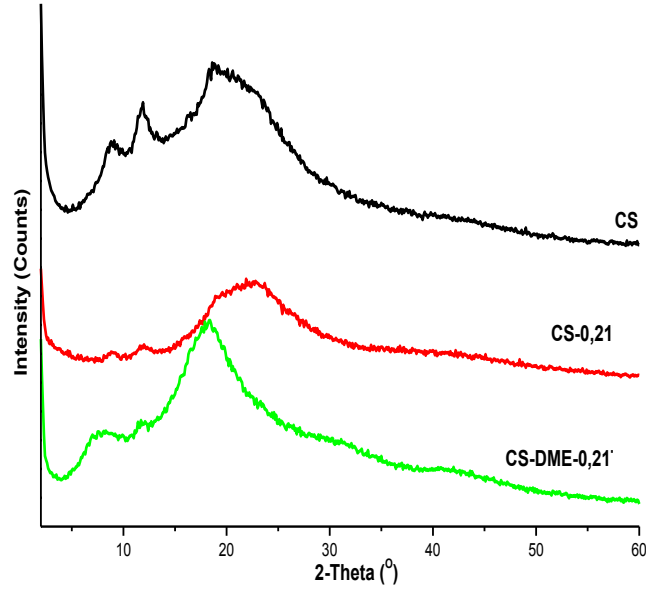


Şekil 4.15 Toz haline getirilmiş CS film ve CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin X-ışını kırınım desenleri

Tablo 4.7 CS film ve CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin 2 θ değerleri

Polimer	2 θ (°)				
CS	8.80	11.88		18.62	
CS-DME-0.06	8.94				26.75
CS-DME-0.12	8.39	11.33	16.28	18.29	22.36
CS-DME-0.18		11.89		18.69	
CS-DME-0.21	6.96	11.71		18.39	

Şekil 4.15'teki kırınım desenleri, yarı IPN jel filmi yapısında çapraz bağlı DME homopolimeri varlığı ile yaklaşık 9° ve 12°'deki kırınım piklerinin şiddetlerinin azalması ve omuz haline gelmesi, chitosonium asetat yapısının bozulduğunu ve yaklaşık 19°'deki pikin belirginleşmesi orijinal toz CS'daki gibi kristal formu II yapısının varlığını göstermektedir. Chitosonium asetat yapısının bozulması, FTIR verileri ile de desteklenmiştir. Bu yorumun doğruluğunu incelemek amacıyla, yarı IPN jel filmlerinin hazırlanmasındaki şartlarla aynı şartlarda, CS-DME-0.21 ile aynı bileşimde CS, APS ve TE içeren, fakat NBMA ve DME içermeyen, sadece asetik asitte çözünmüş CS, APS ve TE karışımından CS-0.21TE filmi elde edilmiş ve havanda öğütülüp toz haline getirilerek X-ışını kırınım deseni alınmıştır. CS-0.21TE filminin kırınım deseni, CS film ve CS-DME-0.21 filmlerinin kırınım desenleri ile karşılaştırılmış ve Şekil 4.16'da verilmiştir. APS-TE yokluğunda ve varlığında hazırlanan, sırasıyla, CS ve CS-0.21TE filmlerinin kırınım desenleri karşılaştırıldığında, piklerin tepe noktalarının değişmediği ancak nispeten kristalin yapıdan amorf yapıya gidişin söz konusu olduğu görülmektedir. Bu da TE'nin asidik ortamda protonasyonu ile CS'daki -NH₂ gruplarını protone eden asetik asit miktarının azalması nedeniyle chitosonium asetat yapısının oluşumunun azalmasına atfedilebilir. CS-DME-0.21'in kırınım deseni ise daha çok kristal formu II yapısının baskın olduğu orijinal/toz CS'ın kırınım desenine benzemektedir. CS-DME-0.21 filmindeki çapraz bağlı DME homopolimeri miktarının (polimerizasyonun %100 olduğu varsayıldığında) %71 olduğu göz önüne alındığında, X-ışını kırınım deseninde CS'a ait piklerden başka belirgin bir pikin gözlenmeyişi bu polimerin (DME homopolimerinin) amorf yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16 Toz haline getirilmiş CS, CS-0.21 ve CS-DME-0.21 filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.

4.6. CS-DME YARI-IPN JEL FİMLERİNİN DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRİ YÖNTEMİ İLE TERMAL ANALİZİ

CS'in T_g 'si, CS'in eldesinde kullanılan yöntem ve kaynak ile tayin yöntemine bağlı olarak geniş bir aralıkta değişmektedir. CS'in deasetilasyon derecesi, molekül ağırlığı, kristalinite derecesi gibi özellikler T_g değerini değiştirmektedir (Zhou ve diğ., 2011). Deasetilasyon derecesi arttıkça T_g değerinin de arttığı bulunmuştur (Bhat ve diğ., 2011; Sakurai ve diğ., 2000).

CS yarı kristalin yapıda bir polimer olmakla birlikte (Milosavljevic ve diğ., 2010; Chen ve diğ., 2007), kuvvetli molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları nedeniyle CS'in T_g değerini DSC yöntemi ile tespit etmek zordur (Nam ve Lee, 1997; Chen ve diğ., 2007). Bu, selüloz ve kitin türevi bir çok polisakkarit için alışılmış bir davranıştır. Kim ve diğ. (2002), CS ve (poli(allil amin))'-den oluşan IPN yapıda ikinci ısıtmaya ait DSC eğrisinde 40-200°C aralığında endotermik bir değişime karşılık gelen bir pik gözlememişlerdir. Bu durumu da, CS'da molekül içi ve moleküllerarası hidrojen bağlarının varlığından kaynaklanan rijit yapının DSC'de pik görülmesini engellediği şeklinde açıklamışlardır. Poli(allil amin)'in DSC eğrisinde 110.67°C'de çok kuvvetli bir endoterm gözlenirken, CS ve poli(allil amin)'den oluşan IPN yapıda CS'in varlığı

nedeniyle belirgin pik yerine belli belirsiz omuz görülmüştür. Bu nedenle IPN yapıdaki her bir bileşenin ve IPN yapının camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve relaksasyon davranışını inceleyebilmek için daha hassas bir yöntem olan dielektrik analiz (DEA) yöntemini kullanmışlardır. Sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümleri CS'ın T_g değerinin 180°C (Kim ve diğ., 2002) civarında olduğunu göstermiştir ki, bir başka çalışmada Nam ve Lee, (1997) de CS'ın T_g değerinin 150°C'ın yukarısında olduğu belirtilmiştir.

Dragan ve diğ. (2012) CS'ın T_g değerini DSC yöntemi ile 207°C olarak tespit etmiştir. Dong ve diğ. (2004) de CS'ın T_g değerini, dinamik mekanik termal analiz (DMTA) dahil dört farklı yöntemle 140-150°C olarak tespit etmiştir. Harish Prashanth ve diğ. (2002) farklı DD (deasetilasyon derecesi)'ne (%46, %56, %65) sahip CS'ın DSC yöntemi ile termal karakterizasyonunu gerçekleştirmiş ve ilk ısıtmaya ait DSC eğrilerinde başlıca 100°C'da başlayan ve maksimum veren bir endoterm ile %46 ve %56 DD'li CS için 250°C civarında başlayan ve 300°C civarında maksimum veren bir ekzoterm gözlemişlerdir. 140-150°C arasındaki endoterm, ilk ısıtma eğrisi olduğu için su kaybına; 300°C civarındaki ekzoterm ise CS'ın bozunmasına atfedilmiştir. İlâveten CS'ın DD'nin %65'e artması, bozunmaya ait tepe sıcaklığını 311°C'a arttırmıştır. Bu durum, DD %65 olan CS'ın kristalinite derecesinin muhtemelen daha yüksek oluşuna atfedilmiştir.

Bhat ve diğ. (2011) saf CS'ın T_g 'sini 149.1°C, Sakurai ve diğ. (2000) ise 203°C olarak tespit etmişlerdir. CS'ın 250°C' ın üzerinde termal olarak bozunmaya başladığı bilinmektedir (Bhat ve diğ., 2011).

Singh ve diğ. (1997) ^{60}Co irradiation metodunu kullanarak kitosana DME aşlamış ve çözücü bileşimi, monomer konsantrasyonu ve toplam dozun aşılama üzerine etkisini araştırmışlardır. Graft yüzdesinin artması ile çekme dayanımı, kristalinite ve şişme derecesinin düştüğünü, bununla birlikte aşı kopolimerlerin termal stabilitesinin arttığını tespit etmişlerdir. Graft örneklerdeki DME miktarının %12'den %54'e artması ile bozunma entalpisinin 120 J/g'tan 78,8 J/g'a düştüğü; ancak 250-350°C aralığında gerçekleşen bozunma sıcaklıklarında gözle görülür bir değişikliğin gözlenmediği belirlenmiştir.

Liang ve diğ. (2004) asetik asit çözeltisinde; başlatıcı olarak amonyum nitrat kullanarak CS üzerine DME aşılamış ve aşı kopolimerin termal stabilitesini incelemiştir. CS'ın başlangıç ağırlığının %50'sinin yaklaşık 290°C'de bozunduğunu tespit etmişlerdir. %50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık düşük graft %'li örnek için 293.36°C; yüksek graft %'li örnek için ise 296.82°C olarak bulunmuştur. Bu da; aşılama yüzdesinin artmasının, aşı ürünlerin termal stabilitesini iyileştirdiğinin göstergesidir. Aşı kopolimerinin bozunma sıcaklığının orjinal CS'ından yüksek olduğu, fakat aşı kopolimerlerin DSC eğrileri arasında belirgin bir değişme olmadığı belirlenmiştir.

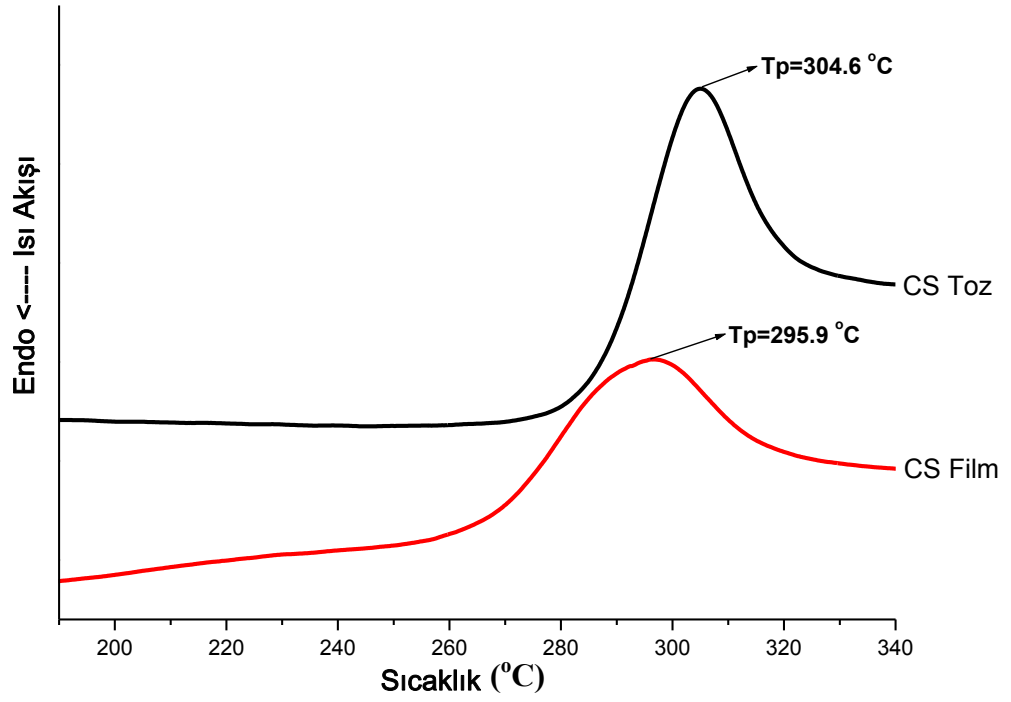
Guinesi ve Cavalheiro (2006) farklı N-asetilasyon dereceli CS örneklerini DSC yöntemi ile karakterize etmişler ve asetilasyon derecesinin azalmasıyla pik alanının (ΔH) azaldığını, Pik tepe sıcaklığı (T_p) değerlerinde büyük bir değişme olmadığını görmüşlerdir.

Kittur ve diğ. (2002), kitin, kitosan ve karboksimetil türevlerini DSC yöntemi ile karakterize etmişler, %DD arttıkça T_p değerinin düştüğünü ve ΔH 'nin arttığını gözlemlemişlerdir. DD=79 olan kitosan'ın örneğinin T_p değerini 314.1 °C ve bozunma entalpisinin 135,1 mJ/mg olduğunu bulmuşlardır.

Jiao ve diğ. (2011), DD= %90 olan kitosanın bozunmasının 206.7-339.6 °C arasında gerçekleştiğini bulmuşlardır.

Gill ve diğ. (2010), kitosanın T_g 'sini 203 °C, bozunma sıcaklığını da 310 °C olarak bulmuşlardır.

Toz haline getirilmiş CS film ve orijinal toz CS'ın DSC ile termal karakterizasyonu sonucu elde edilen DSC eğrisi Şekil 4.17'de ve bozunma sıcaklıkları Tablo 4.8'de gösterilmiştir. Şekil 4.17 ve Tablo 4.8, CS toz'un CS filme göre daha dar bir aralıkta bozunduğunu ve CS filmin termal stabilitesinin toz CS'a göre daha düşük olduğunu göstermektedir.



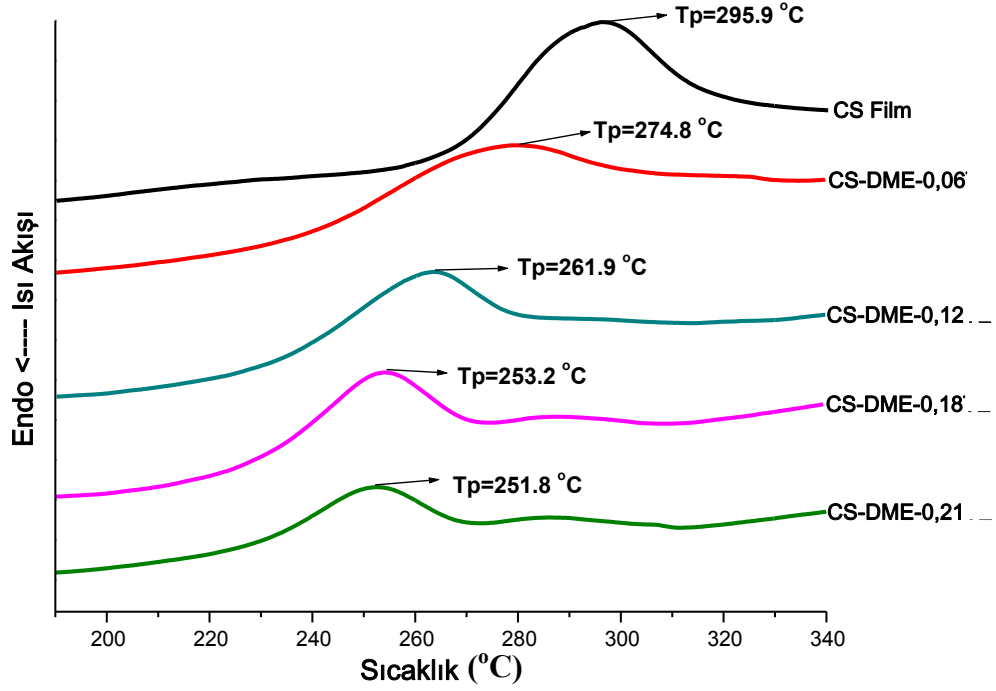
Şekil 4.17 Toz ve film CS'in DSC eğrileri

Tablo 4.8 Toz ve Film CS'in termal geçiş değerleri

FİLM KODU	EKZOTERM (°C)			
	To	Tp	Tc	ΔH (J/g)
CS Toz	287.8	304.6	322.4	-159.5
CS Film	269.4	295.9	318.4	-112.8

(To: Pik başlangıç sıcaklığı (°C), Tp: pik tepe sıcaklığı (°C), Tc: Pik bitiş sıcaklığı (°C), ΔH : entalpi (J/g))

CS film ve CS-DME yarı IPN jel filmlerinin DSC eğrileri ve bozunma sıcaklıkları Şekil 4.18 ve Tablo 4.9’da verilmiştir. CS-DME jel filmlerinin CS filmi gibi tek kademedede, ancak daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu ve pik tepe sıcaklıklarının DME miktarının 0.06M’dan 0.21 M’a artması ile 250-275°C arasında değiştiği görülmektedir.



Şekil 4.18 CS-DME yarı-IPN jel filmlerin DSC eğrileri

Tablo 4.9 CS Film ve CS-DME Yarı-IPN jel filmlerin termal geçiş değerleri

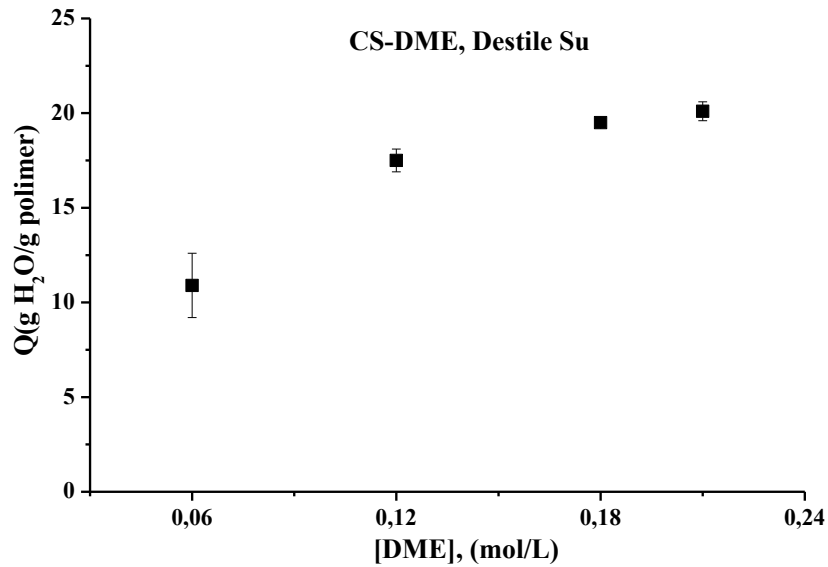
JEL KODU	ENDOTERM (°C)			
	To	Tp	Tc	ΔH (J/g)
CS Film	269.4	295.9	318.4	-112.8
CS-DME-0,06	240.9	274.8	303.1	-75.6
CS-DME-0,12	235.2	261.9	280.0	-50.3
CS-DME-0,18	230.5	253.2	270.7	-45.8
CS-DME-0,21	229.6	251.8	268.6	-41.4

(To: Pik başlangıç sıcaklığı (°C), Tp: pik tepe sıcaklığı (°C), Tc: Pik bitiş sıcaklığı (°C), ΔH: entalpi (J/g))

4.7. YARI-IPN JEL FİLMLERİNİN ŞİŞME DAVRANIŞININ BELİRLENMESİ

4.7.1. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Destile Sudaki Şişme Davranışı

CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin destile su içinde ve 25°C’da ölçülmüş şişme denge değerleri (Q) Şekil 4.19 ve Tablo 4.10’de verilmiştir. Ölçümler, aynı DME konsantrasyonunda hazırlanmış üç ayrı film kullanılarak yapılmış ve üç değer ortalama verilmiştir. CS-DME jel filmlerinin Q değerleri başlangıç monomer konsantrasyonunun artması ile 0.12 M’a kadar önce hızlı bir şekilde artmış, DME konsantrasyonunun 0.18 ve 0.21 M’a artması ile artış hızı yavaşlamış ve hemen hemen şişme dengesine ulaşılmıştır. CS-DME jel filmlerinde DME konsantrasyonunun 0.06 M’dan 0.21M’a artması ile toplam jel film içindeki çapraz bağlı DME homopolimeri (PDME) miktarı, polimerizasyonun %100 oranında gerçekleştiği varsayıldığında, sırasıyla % 46, % 62, % 69 ve % 71 olmaktadır. CS-DME jel filmlerinde beslemedeki DME miktarı ile Q değerlerinin artışı, yarı IPN yapının hidrofilliğinin artmasından kaynaklanabilir. Ancak Q değerlerinin yine de çok fazla artmıyışı CS ve çapraz bağlı DME homopolimeri (PDME) arasında hem zincirlerarası hidrojen bağlarının varlığına hem de destile suda protonasyonun olmayışına ya da çok az oluşuna atfedilebilir ki, FTIR spektrumları da hidrojen bağlarının varlığını doğrulamaktadır.



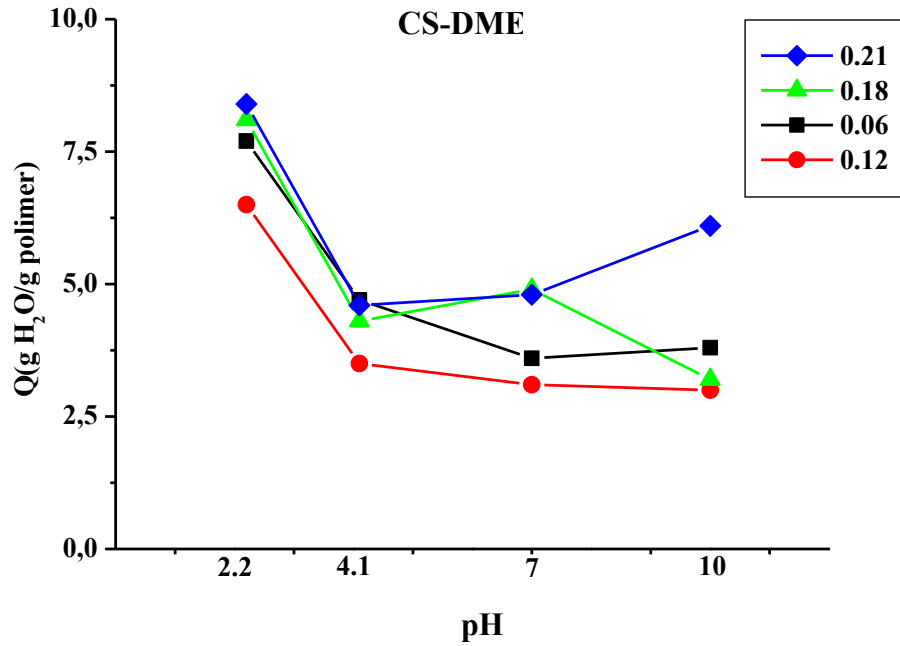
Şekil 4.19 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin destile su içindeki şişme denge değerlerinin beslemedeki DME konsantrasyonu ile değişimi

Tablo 4.10 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin destile su içindeki şişme denge değerleri.

POLİMER KODU	Q (g H ₂ O/g polimer)
CS-DME-0.06	10.9
CS-DME-0.12	17.5
CS-DME-0.18	19.5
CS-DME-0.21	20.1

4.7.2. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Şişme Davranışının pH ile Değişimi

CS-DME jel filmlerinin şişme denge değerlerinin pH ile değişiminin incelenmesinde Tablo 3.2’de verilen ve iyonik şiddeti [I], NaCl ilavesi ile 0.08 M olarak sabit tutulan tampon çözeltiler kullanılmıştır (Perrin ve Dempsey, 1973).



Şekil 4.20 CS-DME jel filmlerinin şişme denge değerlerinin DME konsantrasyonu ve pH ile değişimi.

(♦: CS-DME-0.21; ▲: CS-DME-0.18; ■: CS-DME-0.06; ●: CS-DME-0.12)

Tablo 4.11 CS-DME yarı IPN jel filmlerinin destile su ve tampon çözeltilerdeki şişme denge değerleri (Q)

POLİMER KODU	Q (g H ₂ O/g polimer)				Destile Su
	Şişme ortamının pH'ı				
	2.2	4.1	7	10	
CS-DME-0.06	7.7	4.7	3.6	3.8	10.9
CS-DME-0.12	6.5	3.5	3.1	3.0	17.5
CS-DME-0.18	8.1	4.3	4.9	3.2	19.5
CS-DME-0.21	8.4	4.6	4.8	6.1	20.1

CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin pH=2-10 aralığında 0.08 M iyonik şiddetteki tampon çözeltiler ile destile su içindeki şişme denge değerleri Şekil 4.20 ve Tablo 4.11'de verilmiştir. CS-DME jel filmlerinin sabit iyonik şiddetteki (0.08 M) pH=4.1, 7 ve 10 olan tampon çözeltiler içindeki Q değerlerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. pH=2.2 olan tampon çözeltideki Q değerleri ise diğer üç pH'daki Q değerlerinin yaklaşık 1.5-2 katı kadardır. Q değerlerinin pH=2.2 olan tampon çözeltide diğerlerine göre daha 1.5-2 kat yüksek oluşu, IPN jel filmlerinin asidik ortamda protone yapıda olmalarına bağlanabilir.

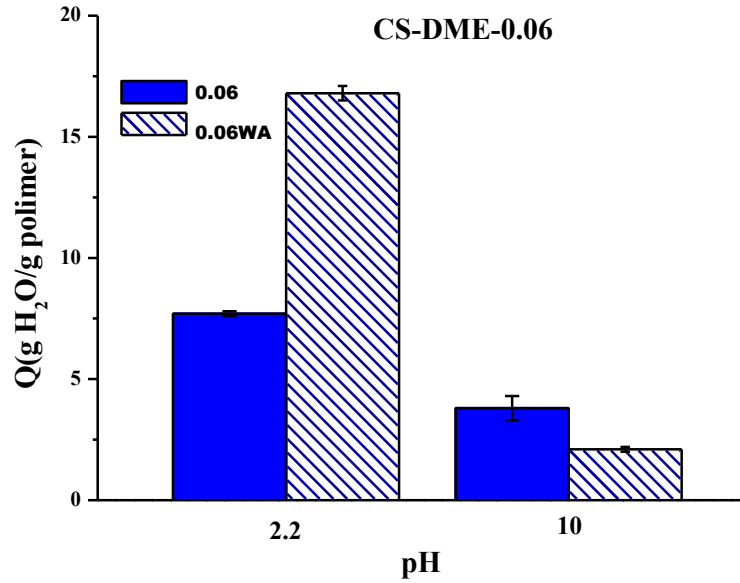
Bonina ve diğ., (2004) CS'ın pKa değerinin 6.5 olduğunu, pH=4'de CS'daki amino gruplarının hemen hemen tamamen protone halde olduğunu, pH=7 ve 9'da protonasyon derecesinin azaldığını ve sırasıyla %24 ve %0.3'e düştüğünü belirtmişlerdir. Gerek CS'ın, gerekse PDME'nin pKa değerinin 4.1'den büyük olmasına ve teorik olarak pH=4.1'de tamamen olmasa da pozitif yüklü olmalarının beklenmesine rağmen CS-DME jel filmlerinin pH=4.1'deki Q değerleri 2.2'dekinden epey düşük ve pH= 7 ve 10'daki değerlerle hemen hemen aynıdır. Aynı filmlerin pH=2.2'deki jel filmlerinin şişme değerlerinin de IPN yapıdaki iki polimerin de katyonik yapıda oluşu göz önüne alınırsa beklendiği kadar yüksek değildir. Ortamda protonasyon için gerekli H⁺ iyonları olduğu halde şişme değerlerinin düşük oluşu çapraz bağ gibi etki eden, CS ve çapraz bağlı DME homopolimeri arasında zincirlerarası veya yarı IPN'nin bileşenlerinin kendi zincirleri arasında hidrojen bağlarının varlığına atfedilebilir. Bu hidrojen bağlarının varlığı FTIR spektrumlarında serbest hidroksil gruplarına ait bandın olmayışı ile de doğrulanmıştır. CS'ın, literatürde de belirtildiği gibi, kısmen protone olduğu ve bu

çalışmada hazırlanan CS-DME jel filmlerinde en azından CS'in da protone olmasının beklendiği pH'ı 2.2 olan tampon çözelti ile yine CS'in deprotone olduğunun ifade edildiği pH'ı 7 ve 10 olan tampon çözeltilerdeki şişme değerleri arasında büyük farklanma gözlenmeyişinin, bu hidrojen bağlarının varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Proje kapsamında hazırlanan CS-DME jel filmlerinin destile sudaki Q değerleri pH=2.2'deki Q değerlerinin (0.06 DME konsantrasyonlu jel hariç) ortalama 2.5 katıdır, yani $Q_{d.s.}/Q_{2.2}=2.5$ 'tir. CS-DME-0.06 jel filmi için $Q_{d.s.}/Q_{2.2}$ değeri 1.4'tür. Genel olarak destile sudaki Q değerlerinin DME konsantrasyonunun artması ile arttığı, en yüksek şişme değerlerinin destile suda, daha sonra pH=2.2'de görüldüğü ve pH=4-10 aralığında en düşük şişme değerlerinin sergilendiği söylenebilir. Ancak destile sudakinden farklı olarak, tampon çözeltiler içindeki şişmede, her pH için şişme değerlerinin monomer konsantrasyonu ile belirgin bir değişiklik göstermediği de gözlenmiştir. Bu da yarı IPN yapının bileşenleri arasında zincirlerarası hidrojen bağlarının varlığına işaret etmektedir. pH'ı 7 olan tampon çözelti içindeki Q değerlerinin destile su içindeki değerlerden düşük oluşu, tampon çözeltinin iyonik şiddetinin daha yüksek olması nedeniyle jel filmin tampon çözeltideki şişme değerinin azalmasından kaynaklanmaktadır.

4.7.3. CS-DME Yarı-IPN Jel Filmlerinin Şişme Değerleri Üzerinde Nötralizasyonun/ Saflaştırmanın Etkisi

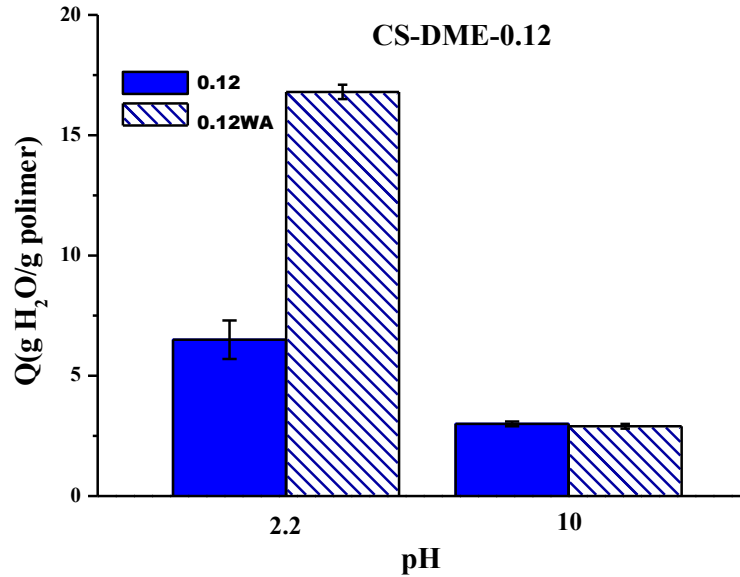
Nötralize edilmiş/yıkanmış (saflaştırılmış) ve saflaştırılmamış CS-DME jel filmlerinin pH'ı 2.2 ve 10 olan tampon çözeltiler içindeki ($I=0.08$) şişme denge değerleri Şekil 4.21-23'te verilmiştir.



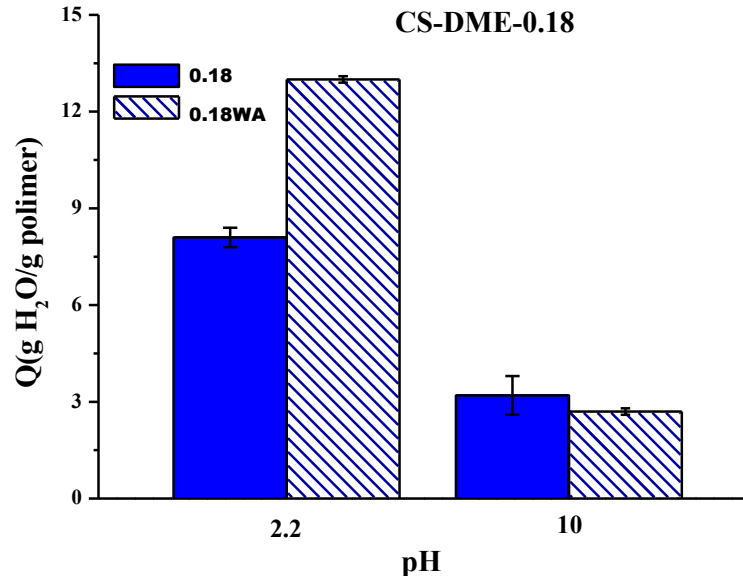
Şekil 4.21 Nötralize edilmiş/yıkanmış (WA) ve nötralize edilmemiş/yıkanmamış CS-DME-0.06 filminin Q değerlerinin pH ile değişimi.

Nötralize edilmiş/yıkanmış CS-DME-0.06WA'nın pH=2.2'deki Q değerinin nötralize edilmemiş CS-DME-0.06'ninkine göre daha yüksek, pH=10'da ise tersi olduğu görülmektedir (Şekil 4.21). Hem saflaştırılmış hem de saflaştırılmamış filmin asidik ortamdaki şişme denge değerleri kalevi ortamdakinden yüksektir. Asidik ve bazik ortamdaki şişme değerleri arasındaki fark nötralize film durumunda daha fazladır. Benzer gözlem, 0.12 ve 0.18 M DME konsantrasyonunda hazırlanmış nötralize ve non-nötralize CS-DME filmleri için de söz konusudur. Verilen üç konsantrasyon aralığında DME miktarı ile gerek nötralize edilmemiş, gerekse nötralize filmlerin şişme denge değerlerinin hemen hemen değişmemesi, ancak nötralizasyon işleminden sonra artış görülmesi, bu etkinin, yarı IPN yapının CS bileşeninden kaynaklandığını göstermektedir. Çünkü CS'ın sulu asetik asitte çözülmesi sırasında $-NH_2$ gruplarına asetat grupları bağlanarak chitosonium asetat yapısı oluşmaktadır (Wang ve diğ., 2007; Quijada-Garrido ve diğ., 2007). Bu nedenle nötralize edilmemiş filmdeki halihazırda protone durumdaki ve hidrojen bağlı chitosonium asetat zincirleri arasındaki itme

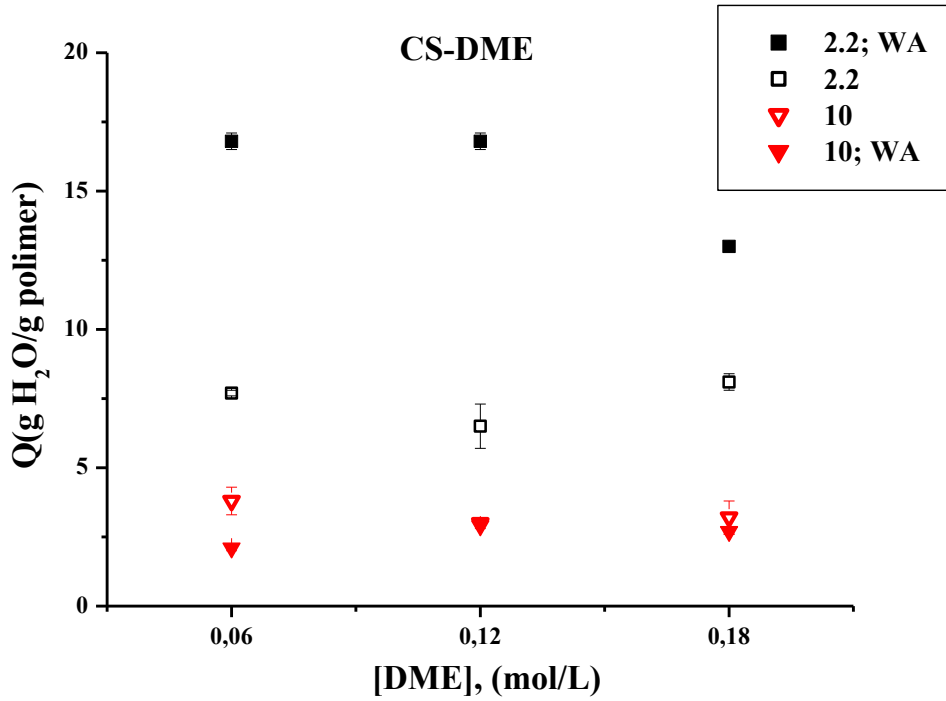
kuvvetlerinin asidik ortamda düşük ve sonuç olarak şişmesinin bu nedenle az olduğu düşünülmektedir. Benzer durum 2-Akrilamido-2-metil propil sülfonat (AMPS) jelleri için Lee ve diğ. (2000) tarafından gözlenmiştir. Ancak nötralizasyon sırasında chitosonium asetat grupları $-NH_2$ gruplarına dönüştüğünden zincirler arası hidrojen bağları kısmen yok olmakta, oluşan $-NH_2$ grupları asidik ortamda protone olmakta ve bu nedenle nötralize edilmiş ve nötralize edilmemiş filmlerin şişmesi arasında fark olmakta ve nötralizasyon işlemi ile şişme değerlerinde artış olmaktadır. Kalevi ortamda ise $-NH_2$ gruplarının protonasyonu söz konusu değildir. Şişme ortamındaki kalevi ile chitosonium asetat nötralize edilmekte ve serbest $-NH_2$ gruplarının oluştuğu düşünülmektedir. Normalde $-NH_2$ gruplarının şişmeye pozitif katkıda bulunması beklenir. Ancak bu $-NH_2$ gruplarının kuvvetli zincirlerarası hidrojen bağı yapması nedeniyle CS'ın suda çözünmediği bilinmektedir. Bu nedenle alkali ortamda şişme sırasında ortamdaki kalevi ile chitosonium asetatın nötralizasyonu sonucu oluşan $-NH_2$ grupları şişmeye katkı yapmamaktadır. Bu yüzden nötralize edilmiş ve edilmemiş filmlerin kalevi ortamdaki şişme değerleri arasında fark gözlenmemektedir. Bu durum CS-DME jellerinin asidik ortamda neden beklenenden daha düşük şişme sergilediğini; pH=4.1'deki şişme değerlerinin neden pH=7-10'daki değerlerle hemen hemen aynı olduğunu da açıklamaktadır.



Şekil 4.22 Nötralize edilmiş/yıkanmış (WA) ve nötralize edilmemiş/yıkanmamış CS-DME-0.12 filminin Q değerlerinin pH ile değişimi.



Şekil 4.23 Nötralize edilmiş/yıkanmış (WA) ve nötralize edilmemiş/yıkanmamış CS-DME-0.18 filminin Q değerlerinin pH ile değişimi.



Şekil 4.24 Nötralize edilmiş /yıkanmış (WA) ve nötralize edilmemiş/yıkanmamış CS-DME filmlerinin pH=2.2 (■, □) ve pH=10 (▲, Δ)'daki Q değerleri

Şekil 4.24'de pH değerini gösteren rakamın yanında WA kodunun bulunmaması yıkamanın yapılmadığını göstermektedir.

Sonuç olarak; nötrale edilmiş ve yıkanmış filmin asidik ortamdaki ($\text{pH}=2.2$) Q değerinin nötrale edilmemiş/yıkanmamış filmin Q değerinden daha fazla olduğu belirlenmiştir. Nötralizasyonun asidik ortamdaki şişmeye yukarıda açıklanan nedenle pozitif katkı sağladığı, ancak $\text{pH}=10$ 'daki şişmeye etkisinin olmadığı söylenebilir. Nötralizasyon sırasında kalevi içine konan filmler hemen kendiliğinden ince rulo halinde kıvrılmış veya kırışmıştır. Rulo haline gelen/kırışan filmlerde dielektrik ölçümleri yapabilmek üzere kurutmak için kağıt arasına koyup üzerine hafif ağırlık koyarak kurutma gibi değişik yollar denenmiş, ancak filmlerde üzerine konan ağırlıktan dolayı incelleme olmuş veya bütün/tek parça halinde kurutulamamıştır. Ayrıca filmlerin kalınlık homojenliği bozulmuştur. Dielektrik ölçümleri ile ilgili denemelerde film yüzeyinin çok düzgün olması önemlidir. Nötrale filmler daha kırılkan olduğundan dielektrik ölçümü için belli alana sahip filmin kesilmesi zorlaşmış, keserken kırılmıştır. Bütün bu nedenlerden dolayı nötralizasyonun önemi bilinmekle birlikte, dielektrik ölçümlerini düzgün yüzeyli, homojen filmlerle yapabilmek için nötralizasyondan vazgeçilmek zorunda kalınmıştır.

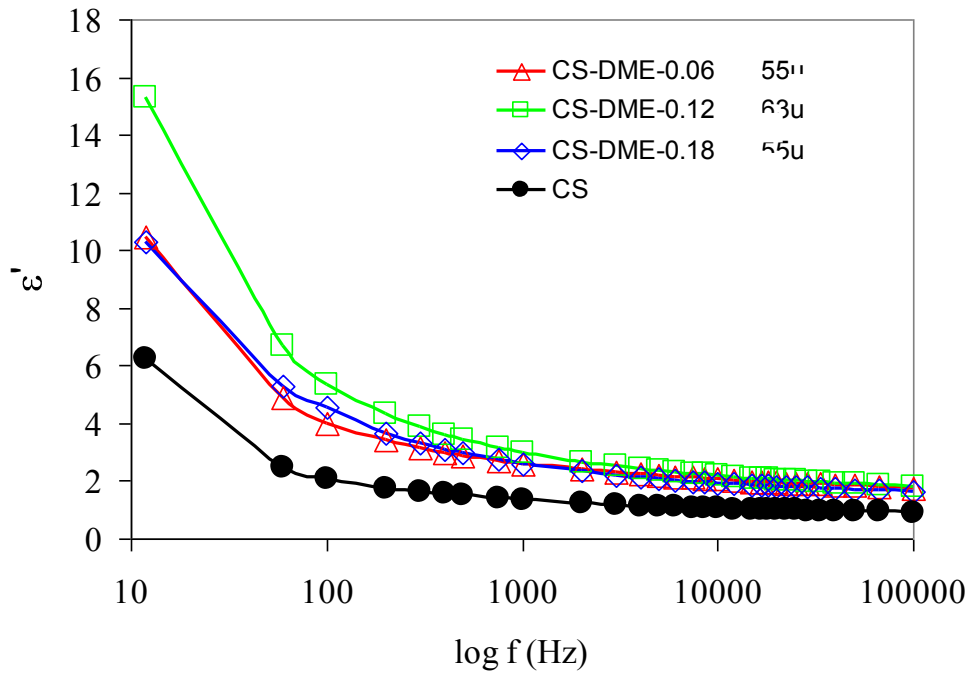
4.8. CS-DME YARI-IPN JEL FİMLERİNİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

Polimerlerin DC iletkenliği, elektriksel davranışlarını anlamak için önemli parametrelerden biridir. Farklı DME başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanan 3 adet CS-DME yarı-IPN jel filminin ve CS filminin değişken frekans ile ölçüm yoluyla elde edilen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri Şekil 4.25 ve 4.26'da verilmiştir. Tamamen kurutulmuş CS-DME-0.21 filmleri aşırı kırılkan olduklarından dielektrik ölçümleri yapılamamıştır.

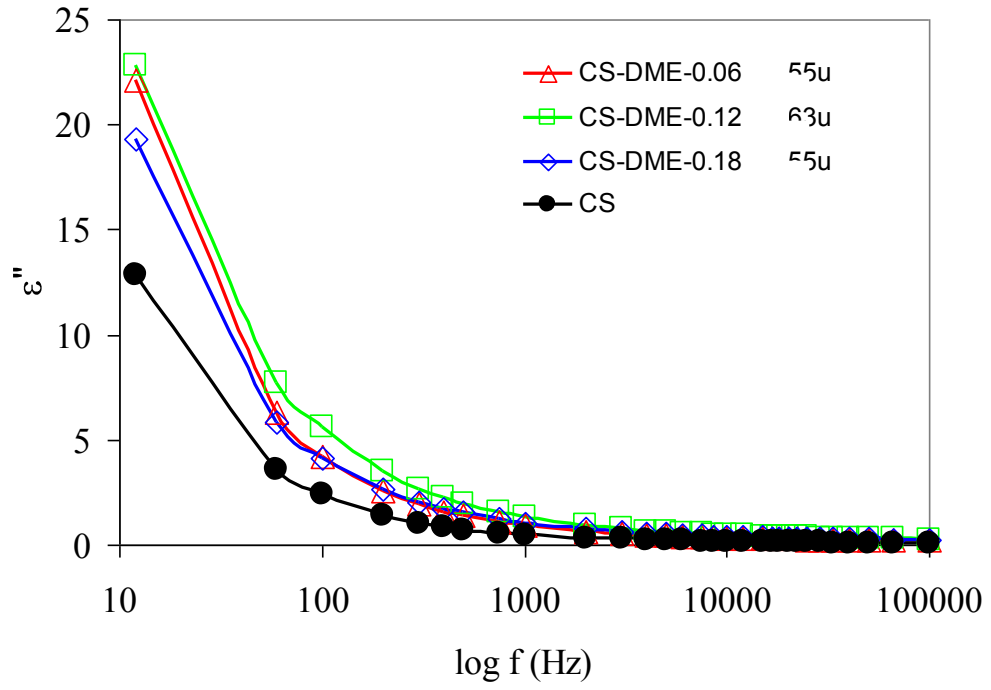
Bir malzemenin dielektrik sabiti, genellikle, moleküllerin polarizasyonundan dolayı ortaya çıkar ve polarize olabilirlikteki artışla birlikte artar (Jonhs ve Nakason, 2011). Şekil 4.25 ve 4.26'dan da görüleceği gibi, DC frekans değerlerinin artması ile hem CS filmin, hem de CS-DME yarı-IPN jel filmlerin dielektrik kayıpları ve dielektrik sabiti değerleri yani bu filmlerde biriken yük miktarı bir başka deyişle polarize olabilirlikleri bekleneceği gibi azalmıştır. Bu durum filmlerin yapısını oluşturan moleküllerin yüksek frekanslı değişken alana cevap veremediği şeklinde yorumlanabilir.

Genel olarak CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı, CS filmininkine göre daha yüksektir. Dolayısıyla CS-DME jel filmleri, CS filmine kıyasla, özellikle düşük frekanslarda, daha çok yüklenebilmektedir.

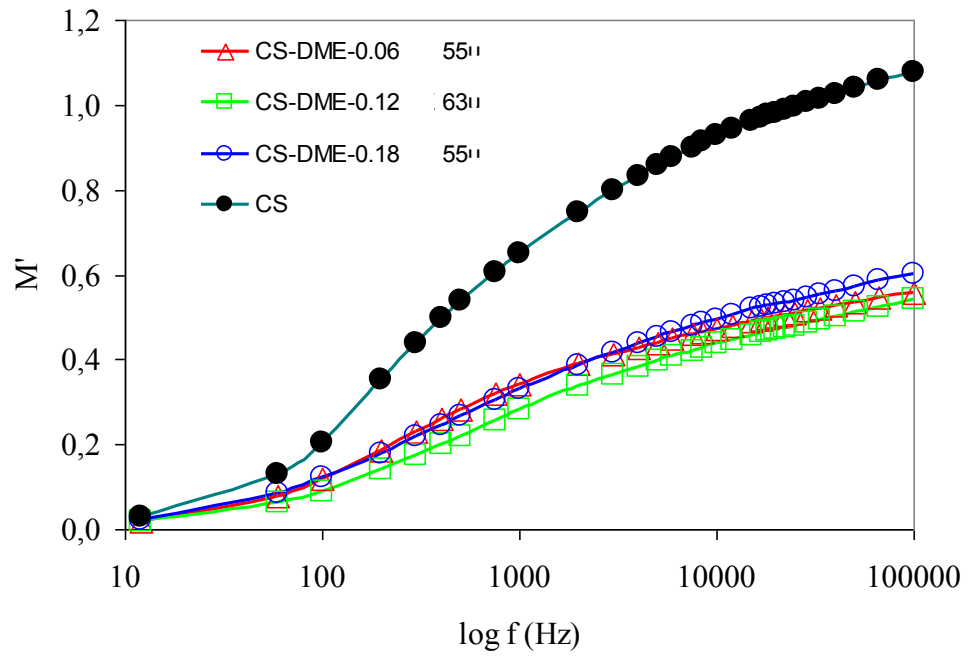
Ni ve Zhao (2007), çapraz bağırsız CS'ın, çok sayıda amin ($-NH_2$) grubu içermesine rağmen, polimer zincirleri arasındaki kuvvetli hidrojen bağları nedeniyle, en düşük geçirgenlik yani yük biriktirme değerine sahip olduğunu belirtmiştir. Daha yüksek dielektrik sabiti o maddenin daha fazla yük depolayabildiğini yani o malzemede yük birikiminin daha fazla olduğunu göstermektedir (Jang ve diğ., 2009). Bu durumda yarı-IPN jellerde biriken yük miktarı daha yüksek olarak görünmektedir.



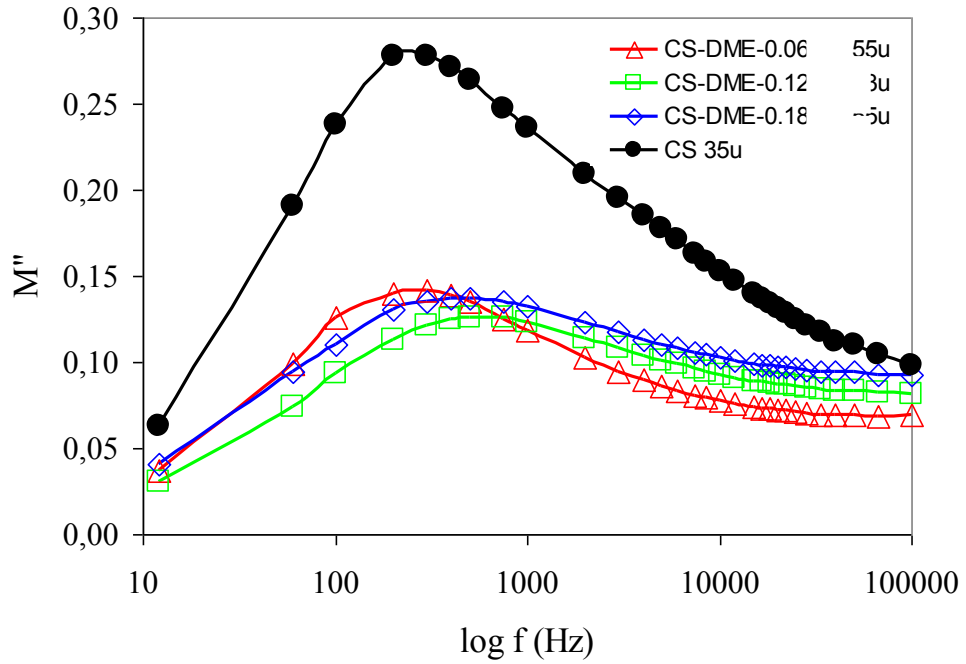
Şekil 4.25 CS-DME yarı-IPN filmlerinin bağıl dielektrik sabiti (ϵ') değerlerinin frekans ile değişimi



Şekil 4.26 CS-DME yarı-IPN filmlerinin dielektrik kayıp (ϵ'') değerlerinin frekans ile değişimi



Şekil 4.27 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin M' değerlerinin frekans ile değişimi



Şekil 4.28 CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin M'' değerlerinin frekans ile değişimi

Şekil 4.25-28'de film kodlarının sonundaki değerler mikron olarak film kalınlığını göstermektedir.

Analizi daha net görebilmek amacıyla ölçümlere ait elektrik modülü hesaplamaları ile elde edilen eğriler Şekil 4.27 ve 4.28'de verilmiştir. Elektrik modülünün gerçel kısmı (M'), düşük frekanslarda dielektrik sabitinin yüksek frekanslardaki değerinin tersine yaklaşmaktadır. Bu değer tüm filmler için aynı noktadır ve yine yüksek frekanslarda değişen elektrik alana cevabın çok az olduğunu göstermektedir. Şekil 4.27'deki egride yüksek frekanslardaki M' değeri, düşük frekanstaki dielektrik sabiti değerinin tersini gösterdiğinden CS-DME filmlerinin CS filmine göre daha çok yüklenebilir olduğu daha net görülmektedir. Bu durum filmlerin hazırlanma aşamasında yapılan monomer seçiminden de beklenmektedir. Bilindiği gibi CS, katyonik bir polimerdir ve düşük pH'larda (sulu ortamda) protone olarak pozitif yüklü hale gelmektedir. PDME de katyonik bir polielektrolittir ve CS gibi asidik ortamda protone olarak pozitif yüklenmektedir. Bu nedenle, CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin, CS filminden daha çok yüklenmesi beklenmektedir. Bulunan sonuçlar da bu beklentiye karşılık gelmektedir. Şekil

4.28’de M'' değerin belirl frekanslarda tepe yaptığı gör÷lmektedir. CS için 200 Hz civarında olan tepe, CS-DME filmlerinde 300 Hz civarına kaymıştır. Frekanstaki bu kayma CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin katyonik DME homopolimerinin varlığı nedeniyle, CS filmine göre iletkenliğinin arttığı, bu nedenle toplam direncin azalması sebebiyle daha düşük gevşeme (relaksasyon) zamanına sahip olduğu şeklinde yorumlanabilir. Yarı IPN jel filminin iletkenliğinin artması, yarı IPN yapıda PDME varlığından dolayı iyonik yük yoğunluğunun artışına atfedilebilir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, ve N,N-dimetilaminoetil metakrilat (DME) monomerinin kitosan (CS) doğal polimerinin % (v/v) 2'lik asetik asit çözeltisi içindeki % (w/v)1'lik çözeltisi içinde; amonyum persülfat (APS) başlatıcısı ve N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TE) hızlandırıcısı kullanılarak, N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA) çapraz bağlayıcısı varlığında oda sıcaklığında polimerizasyonu ile hazırlanan poli(N,N-dimetilaminoetil metakrilat)'tan (PDME) oluşan CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin, 25°C'daki destile su ve sabit iyonik şiddete (I= 0.08 M) sahip değişik pH değerlerindeki (pH=2.2, 4.1, 7.0 ve 10.0) tampon çözeltiler içindeki şişme denge değerleri ve dielektrik özellikleri incelenmiştir.

Toz ve film CS'ın FTIR analizi, film ve toz CS'ın aynı yapıda olmadığını, CS'ın sulu asetik asitte çözülmesi ile chitosonium asetat yapısının elde edildiğini ve CS'daki serbest $-NH_2$ gruplarının, film CS'da $-NH_3^+ - OOC-CH_3$ şeklinde bulunduğunu göstermiştir. CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin FTIR analizi, yarı-IPN yapıda DME homopolimerinin varlığını teyit etmiştir.

Toz ve film CS'ın XRD analizinden, film CS'ın, piklerin daha belirgin ve daha düşük 2θ değerine kaymış olmaları nedeniyle, toz CS'a göre daha düzenli bir yapı sergilediği ve film CS'da kristal tabakaları arasındaki mesafenin arttığı söylenebilir. CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin XRD analizi, yarı-IPN film yapısında çapraz bağlı DME homopolimerinin varlığı nedeniyle, yaklaşık 9° ve 12° 'deki kırınım piklerinin şiddetlerinin azalması ve omuz haline gelmesi, chitosonium asetat yapısının bozulduğunu ve yaklaşık 19° 'deki pikin belirginleşmesi ise orijinal toz CS'daki gibi kristal formu II yapısının varlığını göstermektedir. Yarı-IPN filmlerin X-ışını kırınım deseninde CS'a ait piklerden başka belirgin bir pikin gözlenmeyişi DME homopolimerinin de amorf yapıda olduğunu göstermiştir.

Toz ve film CS'ın DSC analizi, toz CS'ın film CS'a göre daha dar bir aralıkta bozulduğunu ve CS filmin termal stabilitesinin toz CS'a göre daha düşük olduğunu

açığa çıkarmıştır. CS-DME jel filmlerinin CS filmi gibi tek kademede, ancak daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu görülmüştür.

Yarı IPN jel filmlerinin destile sudaki şişme denge değerlerinin (Q), DME konsantrasyonunun artması ile arttığı gözlenmiştir. CS-DME jel filmlerinin Q değerleri başlangıç monomer konsantrasyonunun artması ile 0.12 M'a kadar önce hızlı bir şekilde artmış, ancak DME konsantrasyonunun 0.18 ve 0.21 M'a artması ile artış hızı yavaşlamıştır. CS-DME jel filmlerinde beslemedeki DME miktarı ile Q değerlerinin artışı, yarı IPN yapının hidrofilliğinin artmasına atfedilmiştir. Ancak Q değerlerinin yine de beklenildiği kadar/çok fazla artmayışı, CS ve çapraz bağlı DME homopolimeri (PDME) arasında hem zincirler arası hidrojen bağlarının varlığına, hem de destile suda protonasyonun olmayışına ya da çok az oluşuna atfedilebilir ki, FTIR spektrumları da bu zincirler arası hidrojen bağlarının varlığını doğrulamaktadır.

Yarı IPN jel filmlerinin sabit iyonik şiddete ($I = 0.08 \text{ M}$) sahip değişik pH değerlerindeki ($\text{pH}=2.2, 4.1, 7.0$ ve 10.0) tampon çözeltiler içindeki şişme denge değerlerinin, $\text{pH}'ı 4.1, 7$ ve 10 olan tampon çözeltiler içindeki Q değerleri ile hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. $\text{pH}'ı 2.2$ olan tampon çözeltideki Q değerleri ise diğer üç $\text{pH}'daki$ Q değerlerinin yaklaşık 1.5-2 katı kadardır. Q değerlerinin $\text{pH}'ı 2.2$ olan tampon çözeltide diğerlerine göre daha 1.5-2 kat yüksek oluşu, IPN jel filmlerinin asidik ortamda protone yapıda olmalarına bağlanabilir. Gerek CS'in, gerekse PDME'nin pK_a değerinin 4.1'den büyük olması ve teorik olarak $\text{pH}=4.1$ 'de tamamen olmasa da pozitif yüklü olmalarının beklenmesine rağmen, CS-DME jel filmlerinin $\text{pH}=4.1$ 'deki Q değerleri $\text{pH}=2.2$ 'dekinden epey düşük ve $\text{pH}= 7$ ve 10 'daki değerlerle hemen hemen aynıdır. Aynı filmlerin $\text{pH}'ı 2.2$ olan tampon çözeltideki şişme denge değerlerinin de IPN yapıdaki iki polimerin de katyonik yapıda oluşu göz önüne alınırsa, beklenildiği kadar yüksek değildir. Ortamda protonasyon için gerekli H^+ iyonları olduğu halde şişme değerlerinin düşük oluşu çapraz bağ gibi etki eden, CS ve çapraz bağlı DME homopolimeri arasında zincirlerarası veya yarı IPN'nin bileşenlerinin kendi zincirleri arasında hidrojen bağlarının varlığına atfedilmiştir. Bu hidrojen bağlarının varlığı FTIR spektrumlarında serbest hidroksil gruplarına ait bandın olmayışı ile de doğrulanmıştır.

Nötralize edilmiş ve yıkanmış filmin asidik ortamdaki ($\text{pH}=2.2$) Q değerinin nötralize edilmemiş/yıkanmamış filmin Q değerinden daha fazla olduğu belirlenmiştir. Nötralizasyonun asidik ortamdaki şişmeye pozitif katkı sağladığı, ancak $\text{pH}=10$ 'daki şişmeye etkisinin olmadığı söylenebilir.

Dielektrik analiz sonucunda, CS-DME yarı-IPN jel filmlerinin elektrik depolama yeteneğinin beklenildiği gibi CS filmininkinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

ABDELRAZEK, E.M., ELASHMAWI, I.S., LABEED, S., 2010, Chitosan filler effects on the experimental characterization, spectroscopic investigation and thermal studies of PVA/PVP blend films, *Physica B*, 405, 2021–2027.

ABOU-AIAD T.H.M., ABD-EL-NOUR K.N, HAKIM I.K., ELSABEE M.Z., 2006, Dielectric and interaction behavior of chitosan/polyvinyl alcohol and chitosan/polyvinyl pyrrolidone blends with some antimicrobial activities, *Polymer*, 47, 379–389.

AGNIHOTRI, S.A., AMINABHAVI, T.M., 2006, Novel interpenetrating network chitosan-poly(ethylene oxide-g-acrylamide) hydrogel microspheres for the controlled release of capecitabine, *International Journal of Pharmaceutics*, 324, 103-115.

ALVARENGA E. S., OLIVEIRA C. P., BELLATO C. R., 2010, An approach to understanding the deacetylation degree of chitosan, *Carbohydrate Polymers*, 80, 1155–1160

ALVAREZ-LORENZO, C., CONCEIRO, A., DUBOVİK, A.S., GRINBERG, N.V., BUROVA, T.V., GRINBERG, V.Y., 2005, Temperature-sensitive chitosan- poly(N-isopropylacrylamide) interpenetrated networks with enhanced loading capacity and controlled release properties, *Journal of Controlled Release*, 102, 629–641.

ARSLAN, F., TÜMTÜRK, H., ÇAYKARA, T., ŞEN, M., GÜVEN, O., 2000, The effect of gel composition on the adsorption of invertase on poly(acrylamide/maleic acide) hydrogels, *Food Chem.*, 70, 33-38.

ASIL, D., 2006, *Kitosan-Poliakrilik asit-Polisitrakonik asit içeren Yarı-IPN tipi hidrojelilerin şişme özellikleri ve Flukonazol salım davranışlarının incelenmesi*, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

AYMAN, M., ATTA K.F. ARNDT., 1994, New crosslinkers to synthesize pH and temperature-sensitive ionic hydrogels, *Macromolecules*, 14, 671-674.

BALAU, L., LISA, G., POPA, M.I., TURA, V., MELNIG, V., 2004, Physico-chemical properties of Chitosan films, *Central European Journal of Chemistry*, 2(4), 638–647.

BASAN, S., 2001, Polimer kimyası, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas, 28-36.

BASKAR D., KUMAR S. T. S.; 2009, Effect of deacetylation time on the preparation, properties and swelling behavior of chitosan films, *Carbohydrate Polymers*, 78, 767–772

BAŞER, B., BIRLIK-DEMIREL, G., CAYKARA, T., 2011, DNA Adsorption on Poly(N,N-dimethylacrylamide) Grafted Chitosan Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 1420–1425.

BAYRAMOV, D.F., SINGH, P., CLEARY, G.W., SIEGEL, R.A., CHALYKH, A.E., FELDSTEIN, M.M., 2008, Non-covalently crosslinked hydrogels displaying a unique combination of water-absorbing, elastic and adhesive properties, *Polym Int.*, 57, 785–790.

BHAT, A.H., BHAT, I.U.H., ABDUL KHALIL, H.P.S., MISHRA, R.K., DATT, M., BANTHIA, A.K., 2011, Development and Material Properties of Chitosan and Phosphomolybdic Acid-based Composites, *Journal of Composite Materials*, 45, 39-49.

BONINA, P., PETROVA, T.S., MANOLOVA, N., 2004, pH- sensitive hydrogels composed of chitosan and Polyacrylamide-preparation and properties, *Journal of Bioactive and compatible Polymers*, 19, 101-116.

BROMBERG, L.E., RON, E.S., 1998, Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 31, 197–221.

BRYNE, M.E., PARK, K., PEPPAS, N.A., 2002, Molecular imprinting within hydrogels, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 54, 149-161

CHEN, C.H., WANG, F.Y., MAO, C.F., YANG, C.H., 2007, Studies of Chitosan. I. Preparation and Characterization of Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Blend Films, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 1086–1092.

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.

CHERNG, J.Y., VAN DE, W.P., TALSMA, H., CROMMELIN, D.J., HENNINK, W.E., 1996, Effect of size and serum proteins on transfection efficiency of poly ((2-dimethylamino) ethylmethacrylate)-plasmid nanoparticles, *Pharm Res*, 13, 1038–1042.

CHO, S.H., JHON, M.S., YUK, S.H., LEE, H.B., 1997, Temperature-Induced Phase Transition of Poly(N,Ndimethylaminoethyl methacrylate-co-acrylamide), *J Poly Sci B Polym Phys*, 35, 595-598.

DASH M., CHIELLINI F., FERNANDEZ E. G., PIRAS A. M., CHIELLINI E., 2011, Statistical approach to the spectroscopic determination of the deacetylation degree of chitins and chitosans, *Carbohydrate Polymers*, 86, 65– 71.

DONG Y., XU C., WANG J., WANG M., WU Y., RUAN Y., 2001, Determination of degree of substitution for N-acylated chitosan using IR spectra, *Science in China (Series B)*, 44(2), 216-224.

DONG, Y., RUAN, Y., WANG, H., ZHAO, Y., BI, D., 2004, Studies on Glass Transition Temperature of Chitosan with Four Techniques, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1553–1558.

DRAGAN, E.S., PERJU, M.M. AND DINU, M.V., 2012, Preparation and characterization of IPN composite hydrogels based on polyacrylamide and chitosan and their interaction with ionic dyes, *Carbohydrate Polymers*, 88 (1), 270-281.

DURAN, S., 2000, *Synthesis and characterization of acrylamide acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes*, A Thesis of Master of Science, Hacettepe University.

DUTTA P.K., DUTTA J., TRIPATHI V. S., 2004, Chitin and chitosan: chemistry, properties and applications, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 63, 20-31.

ELIBOL M., 2008, *Kabuklu Katı Deniz Ürünleri Artıklarından Kitin, Kitosan ve Türevlerinin Üretimi*, Tübitak Projesi, Proje no:106M241.

ELVIRA, C., MANO, J.F., ROMAN, J.S., REIS, R.L., 2002, Starch-based biodegradable hydrogels with potential biomedical applications as drug delivery systems, *Biomaterials*, 23, 1955-1966.

EMILEH, A., VASHEGHANI-FARAHANI, E., IMANI, M., 2007, Swelling behavior, mechanical properties and network parameters of pH- and temperature-sensitive hydrogels of poly((2-dimethyl amino) ethyl methacrylate-co-butyl methacrylate), *European Polymer Journal*, 43, 1986-1995.

ENGLISH, A.E., TANAKA, T. AND EDELMAN, E.R., 1998, Polymer and solution ion shielding in polyampholytic hydrogels, *Polymer*, 39, 5893-5897.

FELINTO, M.C.F.C., PARRA, D.F., SILVA, C.C., ANGERAMI, J., OLIVEIRA, M.J.A., LUGAO, A.B., 2007, The swelling behavior of chitosan hydrogels membranes obtained by UV- and γ - radiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 265, 418-424.

GAN, Q., WANG, T., 2007, Chitosan nanoparticle as protein delivery carrier-Systematic examination of fabrication conditions for efficient loading and release, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 59 (1), 24-34.

GOYCOOLEA F. M., ARGÜELLES-MONAL W. M., LIZARDI J., PENICHE C., HERAS A., GALED G., DÍAZ E. I., 2007, Temperature and pH-sensitive chitosan hydrogels: DSC, rheological and swelling evidence of a volume phase transition, *Polymer Bulletin*, 58, 225–234.

GUINESI, L.S., CAVALHEIRO, E.T.G., The use of DSC curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples, 2006, *Thermochimica Acta*, 444, 128–133

GUO, B., YUAN, J., YAO, L., GAO, Q., 2007, Preparation and release profiles of pH/temperature-responsive carboxymethyl chitosan/P(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate) semi-IPN amphoteric hydrogel, *Colloid Polym Sci*, 285, 665–671.

GUPTA K. C., JEBRAIL F. H.; 2006, Effects of degree of deacetylation and cross-linking on physical characteristics, swelling and release behavior of chitosan microspheres, *Carbohydrate Polymers*, 66, 43–54.

GUPTA, P., VERMANI, K., GARG, S., 2002, Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery, *Drug Discovery Today*, 7, 569-579.

GÜMÜŞDERELİOĞLU, M., KESGIN, D., 2001, Akıllı polimerler, *Bilim ve Teknik, Tübitak*, 52-55.

HAN, M.H., KIM, J.W., KIM, J., KO, J.Y., MAGDA J.J., HAN I.S., 2003, Temperature-dependent transparency of poly(HPMA-co-DMA) hydrogels: effect of synthesis parameters, *Polymer*, 44, 4541-4546.

HARISH, P.K.V., KITTUR, F.S., THARANATHAN, R.N., 2002, Solid state structure of chitosan prepared under different N-deacetylating conditions, *Carbohydrate Polymers*, 50, 27-33.

HEMANT, K., SHIVAKUMAR, H., 2010, Development of chitosan acetate films for transdermal delivery of propranolol hydrochloride, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 9, 197-203.

HENNINK, W.E., VAN NOSTRUM, C.F., 2002, Novel crosslinking methods to design hydrogels, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 54, 13-36.

HINRICHS, W.L.J., SCHUURMANS-NIEUWENBROEK N.M., WETERING VAN DE P., HENNINK, W.E., 1999, Thermosensitive polymers as carriers for DNA delivery, *J Controlled Release*, 60, 249–259.

HOFFMAN, A.S., 2002, Hydrogels for biomedical applications, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 43, 3-12.

HONG, C.H., SUNG, J.H., CHOI, H.J., 2009, Effects of medium oil on electroresponsive characteristics of chitosan suspensions, *Colloid Polym. Sci.*, 287, 583–589.

İŞİKER, H., 2007, *Tahılların dielektrik katsayılarına bağlı olarak nem içeriğinin ölçülmesi ve silolarda tahıl seviyesinin belirlenmesi için system tasarlanması*, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

İYİBAKANLAR, G., OKTAY, A., 2007, Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, *Havacılık Ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, 3(1), 11-19.

JANG, S.D., KIM, J.H., ZHIJIANG, C., KIM, J., 2009, The effect of chitosan concentration on the electrical property of chitosan-blended cellulose electroactive paper, *Smart Mater. Struct.*, 18, 1-5.

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.

JIANG X., CHEN L., ZHONG W., 2003, A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan; *Carbohydrate Polymers*, 54, 457–463.

JIAO, T.F., ZHOU, J., ZHOU, J.X., GAO, L.H., XING, Y.Y., LI, X.H., 2011, Synthesis and Characterization of Chitosan-based Schiff Base Compounds with Aromatic Substituent Groups, *Iranian Polymer Journal*, 20 (2), 123-136.

JOHNS, J., NAKASON, C., 2011, Dielectric properties of natural rubber/chitosan blends: Effects of blend ratio and compatibilization, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 1816–1821.

KASAAI, M.R., 2008, A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy, *Carbohydrate Polymers*, 71, 497-508.

KASAAI M. R., ARUL J., CHARLET G., 2000, Intrinsic viscosity-molecular weight relationship for chitosan, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys*, 38, 2591-2598.

KASAAI M. R., 2008, (a), Calculation of viscometric constants, hydrodynamic volume, polymer–solvent interaction parameter, and expansion factor for three polysaccharides with different chain conformations, *Carbohydrate Research*, 343, 2266–2277.

KHAN, T. A., PEH, K. K., CH'NG, H. S., 2002, Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods, *J Pharm Pharmaceut Sci*, 5, 205-212.

KIM, S.J., LEE, C.K., LEE, M.L., KIM, S.I., 2003, Preparation and characterization of thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)/poly(ethylenoxide) semi-interpenetrating polymer networks, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 3032–3036.

KIM, S.J., PARK, G.J., SHIN, M-S., LEE, Y. H., KIM, N.G., KIM, K. I., 2002, Thermal Characteristics of IPNs Composed of Polyallylamine and Chitosan, *Journal of Applied Polymer Science*, 85 , 1956-1960.

KIM, S.J., PARK, S.J., KIM, S.I., 2004, Properties of smart hydrogels composed of polyacrylic acid/poly(vinyl sulfonic acid) responsive to external stimuli, *Smart Mater. Struct.*, 13, 317-322.

KIM, S.J., SHIN, S.R., SPINKS, G.M., KIM. I.Y., KIM. S.I., 2005, Synthesis and Characteristics of a Semi-Interpenetrating Polymer Network Based on Chitosan/Polyaniline under Different pH Conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 867–873.

KITTUR, F.S., HARISH, P.K.V., SANKAR, K.U., THARANATHAN, R.N., 2002, Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry, *Carbohydrate Polymers*, 49, 185-193.

KLEMPNER, D., BERKOWSKI, L., 1986, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 8, *Wiley-Interscience Publication*, New York, 279-341.

LEE, J.W., KIM, S.Y., KIM, S.S., LEE, Y.M., LEE, K.H., 1999, Synthesis and characteristics of interpenetrating polymer network hydrogel composed of chitosan and poly(acrylic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 113-120.

LEE, W.F., YUAN, W.Y., 2000, Thermoreversible Hydrogels X: Synthesis and swelling behaviour of the (N-isopropylacrylamide-co-Sodium 2-Acrylamido-2methylpropyl Sulfonate) Copolymeric Hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 1760-1768.

LI, M.C., LIU, C., XIN, M.H., ZHAO, H., 2005, Preparation and characterization of acylated chitosan, *Chemical Research in Chinese Universities*, 21, 114-116.

LIANG, J., NI, P., ZHANG, M., YU, Z., 2004, Graft Copolymerization of (Dimethylamino)Ethyl Methacrylate onto Chitosan Initiated by Ceric Ammonium Nitrate, *Journal Of Macromolecular Science, Part A—Pure and Applied Chemistry*, A41(6), 685–696.

LIMA C. G. A., OLIVEIRA R. S., FIGUEIR'O S. D., WEHMANN C. F., G'OES J. C., SOMBRA A. S. B., 2006, DC conductivity and dielectric permittivity of collagen–chitosan films, *Materials Chemistry and Physics*, 99, 284–288.

LIU, J., ZHENG, Y., WANG, W., WANG, A., 2009, Preparation and Swelling Properties of Semi-IPN Hydrogels Based on Chitosan-g-Poly(acrylic acid) and Phosphorylated Polyvinyl Alcohol, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 643-652.

MAHDAVINIA, G.R., POURJAVADI, A., HOSSEINZADEH, H., ZOHURIAAN, M.J., 2004, Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly(acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt- and pH- responsiveness properties, *European Polymer Journal*, 40, 1399-1407.

MALLIKA, P., HIMABINDU, A., SHAILAJA, D., 2006, Modification of Chitosan towards a Biomaterial with Improved Physico-Chemical Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 63–69.

MICHAUD, P., CAMBERLIN, Y., 1988, Interpenetrating polymer network from blocked isocyanates. Structure and properties of poly(urethane)-urea poly(vinyl) simultaneous interpenetrating networks, *Polymer Engineering and Science*, 28 (12), 775-784.

MILLAR, J.R., 1960, Interpenetrating polymer networks. Styrene-divinylbenzene copolymers with two and three interpenetrating networks, and their sulphonates, *J. Chem. Soc.*, 1311-1317.

MILOSAVLJEVIC, N.B., KLJAJEVIC, L.M., POPOVIC, I.G., FILIPOVIC, J.M., KRUSIC, M.T.K., 2010, Chitosan, itaconic acid and poly (vinyl alcohol) hybrid polymer networks of high degree of swelling and good mechanical strength, *Polymer International*, 59, 686-694.

MONVISADE, P., SIRIPHANNON, P., 2009, Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption, *Applied Clay Science*, 42, 427-431.

NAM, S.Y., LEE, Y.M., 1997, Pervaporation and properties of chitosan poly(acrylic acid) complex membranes, *Journal of Membrane Science*, 135, 161-171.

NGUYEN, K.T., WEST, J.L., 2002, Photopolymerizable Hydrogels for Tissue Engineering Applications, *Biomaterials*, 23, 4307-4314.

NI N., ZHAO K., 2007, Dielectric analysis of chitosan gel beads suspensions: Influence of low crosslinking agent concentration on the dielectric behavior, *Journal of Colloid and Interface Science*, 312, 256-264.

ORAKDÖĞEN, N., 2011, pH-responsive swelling behavior, elasticity and molecular characteristics of poly(N,Ndimethylaminoethyl methacrylate) gels at various initial monomer concentrations, *Polym. Bull.*, 67, 1347-1366.

OSADA, Y., GONG, J.P., 1998, Soft and materials: polimer gels, *Advanced Materials*, 10 (11), 827-837.

OSTROHA, J., PONG, M., LOWMAN, A., DAN, N., 2004, Controlling the collapse/swelling transition in charged hydrogels, *Biomaterials*, 25, 4345-4353.

PARK, K., SHALABLY, S.W.W., PARK, H., 1993, Biodegradable hydrogels for drug delivery, *Technomic Publishing Co. Inc.*, 1 (12), 35-66.

PEPPAS, N.A., MIKOS, A.G., 1986, Preparation methods and structure of hydrogels, *Hydrogels Med. and Pharm.*, 1, 1-25.

PERRIN, D.D., DEMPSEY, B., 1973, *Buffers for pH and Metal Ion Control*, The Academic Publications, Canberra.

PRADNY, M., SEVCIK, S., 1985, Precursors of hydrophilic polymers, 3a)The potentiometric behaviour of isotactic and atactic poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate) in water/ethanol solutions, *Makromol Chem*, 186, 111-121.

QIU, Y., PARK, K., 2001, Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 53, 321-339.

QUIJADA-GARRIDO, I., IGLESIAS-GONZÁLEZ, V., MAZÓN-RECHEDERRA, J.M, BARRALES-RIENDA, J.M., 2007, The role played by the interactions of small molecules with chitosan and their transition temperatures. Glass-forming liquids: 1,2,3-Propantriol (glycerol), *Carbohydrate Polymers*, 68, 173–186.

RANI, M., AGARWAL, A., NEGI, Y. S., 2011, Characterization and biodegradation studies for interpenetrating polymeric network (IPN) of chitosan-amino acid beads, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2, 71-84.

RIKKOU, M.D., KOLOKASI, M., MATYJASZEWSKI, K., PATRICKIOS, C.S., 2010, End-linked amphiphilic polymer conetworks: synthesis by sequential atom transfer radical polymerization and swelling characterization, *J Poly Sci A Polym Chem*, 48, 1878–1886.

RINAUDO, M., PAVLOV, G., DESBRIÈRES, J., 1999, Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan, *Polymer*, 40, 7029–7032.

RUEDA, D.R., SECALLA, T., BAYER, R.K., 1999, Differences in the interaction of water with starch and chitosan films as revealed by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry, *Carbohydrate Polymers*, 40, 49–56.

SAKURAI, K., MAEGAWA, T., TAKAHASHI, T., 2000, Glass Transition Temperature of Chitosan and Miscibility of Chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone) Blends, *Polymer*, 41, 7051-7056.

SARAYDIN, D., KARADAĞ, E., GÜVEN, O., 1995, Adsorption of some heavy metal ions in aqueous solutions by acrylamide/maleic acid hydrogels, *Sep. Sci. and Tech.*, 30 (17), 3291-3302.

SHIBANA, T., HO, K., TOYAMA, S., 1987, Highly water-absorbing polymer, *Chemical Abstract*, 106, 33625t, 11.

SINGH, D.K., RAY, A.R., 1997, Radiation-Induced Grafting of N,N*-Dimethylaminoethyl methacrylate onto Chitosan Films, *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 869–877.

SINGLA, A.K., CHAWLA, M., 2001, Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects-an update, *JPP*, 53, 1047-1067.

SMYTH, C.P., 1955, *Dielectric Behaviour and Structure*, Princeton University, ABD.

SPERLING, L.H., 1985, Recent advances in interpenetrating polymer networks, *Polymer Engineering and Science*, 25 (9), 517-520.

STUART, B., 2002, *Polymer Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, England, 047181363X

SUTANI, K., KAETSU, I., UCHIDA, K. AND MATSUBARA, Y., 2002, Stimulus responsive drug release from polymer gel-controlled release of ionic drug from polyampholyte gel, *Radiat. Phys. Chem.*, 64, 331-336

ŞAHİNER, N., SARAYDIN, D., KARADAG, E. VE GÜVEN, O., 1998, Swelling and dye adsorption properties of radiation induced n-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile hydrogels, *Polymer Bulletin*, 41, 371-378.

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.

TRAITTEL, T., COHEN, Y., KOST, J., 2000, Characterization of glucose-sensitive insulin release systems in simulated in vivo conditions, *Biomaterials*, 21, 1679–1687.

TSAIH, M.L., CHEN, R.H., 1999, Molecular weight determination of 83% degree of deacetylation chitosan with non-Gaussian and wide range distribution by high performance size exclusion chromatography and capillary viscometry, *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 1905-1913.

USLU M. K., CERTEL M., 2006, Dielektrik Isıtma ve Gıda İşlemede Kullanımı, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3, 61-69.

UYSAL, İ., 2001, *Poli(vinil eter) bazlı ampifilik hidrojellerin sentezi ve kontrollü ilaç salım uygulamaları*, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi.

WAKEBAYASHI, D., NISHIYAMA, N., ITAKA, K., MIYATA, K., YAMASAKI, Y., HARADA, A., 2004, Polyion complex micelles of pDNA with acetal-poly(ethylene glycol)-poly(2 (dimethylamino) ethyl methacrylate) block copolymer as the gene carrier system: physicochemical properties of micelles relevant to gene transfection efficacy, *Biomacromolecules*, 5, 2128–2136.

WAN NGAH, W.S., AB GHANI, S., KAMARI, A., 2005, Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads, *Bioresource Technology*, 96, 443–450.

WANG, N., CHEN, Y., KIM, J., 2007, Electroactive Paper Actuator Made with Chitosan-Cellulose Films: Effect of Acetic Acid, *Macromolecular Materials and Engineering*, 292, 748-753.

WU, S.X., HOFFMAN, S.A., YAGER, P., 1992, Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly(N-isopropyl acrylamide) hydrogels, *J. Polym. Sci. Part A, Pol. Chem.*, 30, 2121-2129.

YEN, M.T., YANG, J.H., MAU, L.L., 2009, Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells; *Carbohydrate Polymers*, 75, 15-21.

YUAN, H., QIAO, X., REN, J., 2008, Synthesis and Application of Chitosan-g-PLLA Copolymers, *Journal of Macromolecular Science w, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 45, 754–760.

ZHANG, Y., XUE, C., LI, Z., ZHANG, Y., FU, X., 2006, Preparation of half-deacetylated chitosan by forced penetration and its properties, *Carbohydrate Polymers*, 65, 229–234.

ZHANG, Y., XUE, C., XUE, Y., GAO, R., ZHANG, X., 2005, Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction; *Carbohydrate Research*, 340, 1914–1917.

ZHANG, J., PEPPAS, N.A., 2000, Synthesis and characterization of pH- and temperature-sensitive poly (methacrylic acid) /poly (N-isopropylacrylamide) interpenetrating polymeric networks, *Macromolecules*, 33, 102-107.

ZHANG, J., PEPPAS, N.A., 2002, Morphology of poly(methacrylic acid)/poly(N-isopropyl acrylamide) interpenetrating polymeric networks, *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*, 13, 511-525.

ZHANG, N., LIU, M., SHEN, Y., CHEN, J., DAI, L., GAO, C., 2011, Preparation, properties, and drug release of thermo- and pH-sensitive poly((2-dimethylamino)ethyl methacrylate)/ poly(N,N-diethylacrylamide) semi-IPN hydrogels, *J Mater Sci*, 46, 1523–1534.

ZHENG, Y., WANG, A., 2010, Enhanced Adsorption of Ammonium Using Hydrogel Composites Based on Chitosan and Halloysite), *Journal of Macromolecular Science R, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 47, 33–38.

ZHOU, Y., MA, G., SHI, S., YANG, D., NIE, J., 2011, Photopolymerized water-soluble chitosan-based hydrogel as potential use in tissue engineering, *International Journal of Biological Macromolecules*, 48, 408-413.

ZIAIE, B., BALDI, A., LEI, M., GU, Y., SIEGEL, R.A., 2004, Hard and soft micromachining for BioMEMS: review of techniques and examples of applications in microfluidics and drug delivery, *Adv Drug Deliv Rev*, 56, 145–172.

ZIANI, K., OSES, J., COMA, V., MATÉ, J. I., 2008, Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation, *LWT - Food Science and Technology*, 41, 2159-2165.

ÖZGEÇMİŞ

25.02.1986 yılında Edirne’da doğdum. İlköğrenimimi Kuleli İlköğretim Okulu (Kuleli Köyü, Babaeski/KIRKLARELİ) ve Havsa Cumhuriyet İlköğretim Okulu (Havsa/EDİRNE)’nda, orta okul ve lise eğitimimi Edirne Anadolu Lisesi’nde tamamladıktan sonra 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde lisans öğrenimime başladım. Lisans dönemi stajlarımı Yükseliş Kozmetik A.Ş ve Edirne Yağ Sanayi OLİN A.Ş.’de yaptım. 2009 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programı Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimime başladım. Yüksek Lisans çalışmam esnasında tez danışmanım Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ’ın yürütücülüğündeki 110M444 no’lu “*İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Biyopolimer Jellerin Elektrik Alana Duyarlılığının İncelenmesi*” adlı TÜBİTAK projesinde bursiyer olarak çalıştım. Tez çalışmalarımın bir bölümünü 16-21 Nisan 2012 tarihleri arasında Yunanistan’ın Corfu adasında düzenlenen *12. Eurasia Conference on Chemical Sciences*’ da poster olarak sundum.