

**İKİ BASAMAKLI POLİMERİZASYON YÖNTEMİYLE  
MAKROGÖZENEKLİ POLİ[2-(DİETİLAMİNO)ETİLMETAKRİLAT-KO-  
N,N-DİMETİLAKRİLAMİT] HİDROJELLERİNİN HAZIRLANMASI VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Sıla KÜÇÜKTEPE**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2006  
ANKARA**

Sıla KÜÇÜKTEPE tarafından hazırlanan İKİ BASAMAKLI POLİMERİZASYON TEKNİĞİYLE MAKROGÖZENEKLI POLİ[2-(DİETİLAMİNO)ETİLMETAKRİLAT-KO-N,N-DİMETİLAKRİLAMİT] HİDROJELLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA  
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Senay TAŞÇIOĞLU



Üye : Doç. Dr. Nursel PEKEL



Üye : Doç. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY



Üye : Doç. Dr. Nursel DİLSİZ



Üye : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

**İKİ BASAMAKLI POLİMERİZASYON YÖNTEMİYLE MAKROGÖZENEKLİ  
POLİ[2-(DİETİLAMİNO)ETİLMETAKRİLAT-KO-  
N,N-DİMETİLAKRİLAMİT] HİDROJELLERİNİN HAZIRLANMASI VE  
KARAKTERİZASYONU  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**SILA KÜÇÜKTEPE**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ocak 2006**

**ÖZET**

Sıcaklık duyarlı poli[2-(Dietilamino)etilmetakrilat-ko-N,N-Dimetilakrilamit] P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojelleri, 2-(Dietilamino)etilmetakrilat (DEEMA) ve N,N-Dimetilakrilamit (DMAm) monomerleri ile N,N'-metilen(bis)akrilamit (MBAAm) çapraz bağlayıcısı, amonyum persülfat (APS) başlatıcı ve N,N,N',N'-tetrametiletildiamin (TEMED), aktive edici sistemi varlığında etanolde serbest radikal kopolimerleşme reaksiyonu ile üç farklı kimyasal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. İki basamaklı polimerizasyon yönteminde ilk basamak 18 °C'de çeşitli süreler için gerçekleştirilmiş ardından jeller polimerleşmenin tamamlanması için sabit süre -22 °C'de bekletilmiştir. Bu yöntemle sentezlenen jeller "kriojel" olarak adlandırılmaktadır. Aynı bileşimde oda sıcaklığında hazırlanan jeller polimerleşmenin tamamlanması için 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Üçüncü metotta hidrojeller gözenek oluşturucu (NaHCO<sub>3</sub>) varlığında sentezlenmiştir. Bunlar süper gözeneklidirler ve non-iyonik yapıdadırlar. Sentezlenen bu jellerin şişme kinetiklerinden şişme oranları ayrıca yoğunlukları ve gözenek hacimleri ölçülerek karakterizasyonları yapılmıştır. Bulunan denge şişme oranları

kullanılarak, tüm hidrojeller için çapraz bağlar arası molekül kütlesi ( $\overline{M}_c$ ), polimer-çözücü etkileşim parametresi ( $\chi$ ) ve etkin çapraz bağ yoğunluğu ( $v_{eD}$ ) hesaplanmıştır. Üç farklı yöntemle hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin saf su içerisindeki şişme oranları sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Ayrıca P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin 50 °C' de saf sudaki büzülme davranışları incelenmiş ve hidrojel yapısındaki DEEMA monomerinin mol yüzdesindeki artışla büzülme oranlarının arttığı belirlenmiştir. Diğer yandan, sıcaklık duyarlı tüm P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin gözenek yapıları taramalı elektron mikroskobu kullanılarak aydınlatılmıştır.

Tüm bu çalışmalar en yüksek şişme oranına, en geniş gözenek hacmine, en düşük yoğunluğa sahip hidrojellerin süper gözenekli P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojelleri olduğunu göstermiştir.

**Bilim Kodu** : 201.1.117  
**Anahtar Kelimeler** : Makro ve süper gözenekli jeller, Kriojel, Ağ yapı parametreleri  
**Sayfa Adedi** : 94  
**Tez Yöneticisi** : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MACROPOROUS POLY  
[2-(DIETHYLAMINO)ETHYLMETHACRYLATE-CO-N,N-  
DIMETHYLACRYLAMIDE) HYDROGELS BY TWO STEP  
POLYMERIZATION METHOD  
(M.Sc. Thesis)**

**Sıla KÜÇÜKTEPE**

**GAZI UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
January 2006**

**ABSTRACT**

Temperature sensitive poly[2-(diethylamino)ethylmethacrylate-co-N,N-dimethylacrylamide], P(DEEMA-co-DMAm), hydrogels have been synthesized via three different chemical method by free-radical crosslinking copolymerization of 2-(diethylamino)ethylmethacrylate (DEEMA) and N,N-dimethylacrylamide (DMAm) in ethanol by using N,N'-methylene(bis)acrylamide (MBAAm) as crosslinker, ammonium persulfate (APS) as an initiator and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) as an activator. In two step procedure, the initial polymerization was conducted for various times at 18<sup>0</sup>C, this step was being followed by polymerization for one fixed time at -22<sup>0</sup>C . These materials termed "cryogels" were prepared by two step polymerization. The second type of hydrogel was prepared via conventional method (25<sup>0</sup>C for 24h). Third type of hydrogel which are non-ionic super porous hydrogels, was synthesized with the addition of pore-forming agent(NaHCO<sub>3</sub>). The synthesized hydrogels were characterized with the determination of the swelling ratio, dry gel density and mesh size measurements. The average molecular mass between crosslinks ( $\overline{M}_c$ ), polymer-solvent interaction parameter ( $\chi$ )

and effective crosslinking density ( $v_{eD}$ ) were calculated from the equilibrium swelling ratio values. The swelling ratios of hydrogels prepared by three different chemical method P(DEEMA-co-DMAm) were examined in pure water as a function of temperature. In addition, the deswelling behaviour of P(DEEMA-ko-DMAm) was observed in pure water at 50 °C. It was designated that when the content of hydrophobic component (DEEMA) in hydrogel increased, deswelling ratio also increased. On the other hand, porous structure of thermally sensitive P(DEEMA-co-DMAm) hydrogels were also investigated by using scanning electron microscopy.

All results show that; super porous P(DEEMA-ko-DMAm) hydrogels have higher swelling ratio, looser mesh size and lower dry gel density.

Science Code : 201.1.117  
Key Words : Macroporous gels, Cryogels, Superporous gels,  
Network parameters.  
Page Number : 94  
Supervisor : Assoc. Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA

## TEŞEKKÜR

Üniversitede lisans yıllarımdan bugüne dek bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin hazırlanmasında K120470-31 no' lu proje kapsamında buldukları katkılar sebebiyle Devlet Planlama Teşkilatı' na teşekkür ederim.

Bu çalışmanın bu hale gelmesini üstün sabır, anlayış ve desteklerine borçlu olduğum, yaşamım boyunca beni her konuda destekleyen, her zaman moral kaynağım olan canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince gece gündüz demeden yardımına koşan, ilgi ve desteğini eksik etmeyen her şeyimizi paylaştığımız sevgili arkadaşım Eylem TURAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan tüm laboratuvar arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Ve beraber başladığımız yolda beni hiç yalnız bırakmayan canım dostum Demet İZOL her zaman yanımda olduğun, beni hep desteklediğin, benimle beraber gülüp ağladığın için teşekkürler.

**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROJELLER.....	5
2.1. Hidrojellerin Duyarlılığı.....	5
2.2. Gözenekli Hidrojeller.....	6
2.2.1. Gözenekli hidrojel hazırlama teknikleri.....	8
2.3. Süper Gözenekli Hidrojeller.....	14
2.4. Çapraz Bağlanma.....	16
2.5. Hidrojellerde Suyun Konumu.....	17
2.6. Hidrojellerin Şişmeleri.....	19
2.7. Jellerde Faz Geçişleri ve Temel Etkileşimler.....	21
2.8. Hidrojellerin Şişme Davranışı ve Difüzyon Türü.....	22
3. ÇAPRAZ BAĞLAYICILAR VE ÇAPRAZ BAĞ YOĞUNLUĞU.....	25
4. HİDROJEN BAĞ ETKİSİ.....	26
5. DENEYSEL KISIM.....	27
5.1. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	27

	<b>Sayfa</b>
5.2. Hidrojellerin Hazırlanması.....	29
5.2.1. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin sentezi.....	29
5.2.2. Non-iyonik süper gözenekli P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin sentezi.....	30
5.3. Yararlanılan Yöntemler.....	31
5.3.1. % Jelleşmenin belirlenmesi.....	31
5.3.2. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin ağ yapı özelliklerinin belirlenmesi.....	31
5.3.3. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin şişme oranlarının belirlenmesi.....	32
5.3.4. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin difüzyon parametrelerinin belirlenmesi.....	33
5.3.5. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin sentez türüne bağlı $\bar{M}_c$ ve $v_e$ değerlerinin belirlenmesi.....	33
5.3.6. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin gözenek hacmi değerlerinin belirlenmesi.....	35
5.3.7. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerine sıcaklık etkisinin incelenmesi.....	36
5.3.8. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin büzülme davranışlarının belirlenmesi.....	37
5.3.9. Kuru jel yoğunluğunun hesaplanması.....	37
5.4. Mikroskopik İnceleme.....	38
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	39
6.1. P(DEEMA-ko-DMAm) Hidrojellerinin Sentezi.....	39
6.2. % Jelleşmenin Belirlenmesi.....	42
6.2.1. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin ağ yapı karakterizasyonu.....	42

	<b>Sayfa</b>
6.3. P(DEEMA-ko-DMAM) Hidrojellerinin Saf Su İçerisindeki Şişme Kinetiği.....	44
6.3.1. P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinin difüzyon parametreleri.....	53
6.3.2. P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinin $\bar{M}_c$ ve $\nu_e$ değerleri.....	58
6.3.3. P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinin gözenek hacmi değerleri.....	63
6.4. P(DEEMA-ko-DMAM) Hidrojellerinin Şişme Davranışına Sıcaklık Etkisi.....	65
6.5. P(DEEMA-ko-DMAM) Hidrojellerinin 50 °C' de Saf Su İçerisindeki Büzülme Kinetikleri.....	71
6.6. Kuru Jel Yoğunlukları.....	77
6.7. Mikroskopik İnceleme.....	79
7. SONUÇLAR.....	82
KAYNAKLAR.....	87
ÖZGEÇMİŞ.....	94

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.1. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin difüzyon parametrelerinin hidrojellerin sentez türü ile değişimi.....	57
Çizelge 6.2. Üç farklı kimyasal yöntem kullanılarak sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin $\chi$ , $\bar{M}_c$ ve $\nu_e$ değerleri .....	59
Çizelge 6.3. Üç farklı kimyasal yöntem kullanılarak sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin gözenek hacmi değerleri.....	64
Çizelge 6.4. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin yoğunluklarının hidrojel türü ile değişimi .....	77

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Makro ve mikro ölçekli faz ayrımının şematik gösterimi . . . . .	12
Şekil 2.2. Kimyasal ve fiziksel çapraz bağlı jellerin şematik gösterimi . . . . .	17
Şekil 2.3. Polimere etki eden kauçuk-elastiklik kuvvetleri . . . . .	20
Şekil 2.4. Polimer jeli üzerinde etkili olan polimer-polimer ilgisi kuvvetleri . . . . .	21
Şekil 6.1. APS ile TEMED reaksiyonu sonucunda oluşan ortaklanmamış tek elektron içeren aktif TEMED molekülünün monomere katılması sonu oluşan radikal . . . . .	40
Şekil 6.2. Kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin olası reaksiyon mekanizması . . . . .	41
Şekil 6.3. NJ, 18S0 ve gözenek tekniği ile hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin $v_{2r}$ değerlerinin DMAm monomerinin mol yüzdesi ile değişimi . . . . .	43
Şekil 6.4. 18S15, 18S30, 18S45 P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin kinetik şişme eğrileri . . . . .	45
Şekil 6.5. 18S0, NJ ve gözenek oluşturucu kullanılarak hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin kinetik şişme eğrileri . . . . .	49
Şekil 6.6. 18S15, 18S30, 18S45 P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin lnF-lnI eğrileri . . . . .	54
Şekil 6.7. 18S0, NJ ve gözenek oluşturucu kullanılarak hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin lnF-lnI eğrileri . . . . .	55
Şekil 6.8. Serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonunda halkalaşma ve çoklu çapraz bağlanma reaksiyonlarının şematik gösterimi . . . . .	63
Şekil 6.9. 18S15, 18S30, 18S45 P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi . . . . .	67

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 6.10. 18S0, NJ ve gözenek oluşturucu kullanılarak hazırlanan P(DEEMA-ko-DMDm) hidrojellerinin denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi .....	68
Şekil 6.11. 18S15, 18S30, 18S45 P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerine ait büzülme kinetikleri.....	72
Şekil 6.12. 18S0, NJ ve gözenek oluşturucu kullanılarak hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerine ait büzülme kinetikleri.....	73
Şekil 6.13. 18S15, 18S30, 18S45 P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerine ait büzülme oranları.....	74
Şekil 6.14. 18S0, NJ ve gözenek oluşturucu kullanılarak hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerine ait büzülme oranları .....	75

**RESİMLERİN LİSTESİ**

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 6.1. Üç farklı kimyasal yöntemle hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin SEM görüntüleri.....	79
Resim 6.2. Üç farklı kimyasal yöntemle hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin SEM görüntüleri.....	80

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$m_m$	Monomerin veya monomerlerin kütlesi
$m_\zeta$	Çapraz bağlayıcının kütlesi
$m_h$	Hidrojin kuru kütlesi
$m_F$	Sentez sonrası jel kütlesi
$m_{kuru}$	Kuru jel kütlesi
$M_1$	DEEMA mol kütlesi
$M_2$	DMAm mol kütlesi
$f_1$	DEEMA mol kesri
$f_2$	DMAm mol kesri
$C_0$	Monomerlerin başlangıç derişimi
$V_r$	Tekrarlanan birimlerin molar hacmi
$X$	Polimer – çözücü etkileşim parametresi
$V_{2m}$	Denge şişme değerine ulaşmış hidrojelde polimerin hacim kesri
$q_v$	Denge şişme oranı
$\bar{V}$	Polimerin spesifik hacmi ( $1/\rho$ )
$\phi$	Fonksiyonalite (Phantom Network modeli için $\phi = 4$ )

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$C_n$	Flory karakteristik sabiti (6,7)
$l$	Karbon-karbon bağ uzunluğu (1,54 Å)
$M_r$	Monomerik birimlerin molekül kütlesi
$X_1$	DEEMA mol kesri
$X_2$	DMAm mol kesri
$\rho_{pol}$	Polimerin yoğunluğu

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>DEEMA</b>	2-(Dietilamino)etilmetakrilat
<b>DMAm</b>	N,N-Dimetilakrilamit
<b>P(DEEMA-ko-DMAm)</b>	Poli[2-(Dietilamino)etilmetakrilat-ko-N,N- Dimetilakrilamit]
<b>MBAAm</b>	N,N'-metilenbisakrilamit
<b>APS</b>	Amonyumpersülfat
<b>TEMED</b>	N,N,N',N'-tetrametiletildiamin
<b>ŞO</b>	Şişme Oranı
<b>mL</b>	mililitre
<b>°C</b>	santigrat
<b>Å</b>	angstron

## 1.GİRİŞ

Endüstriyel malzemeler genellikle metal, seramik ya da polimerlerden yapılırlar. Ancak sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle son yıllarda polimerlerin kullanımı giderek artmaktadır. Polimerler “monomer” adı verilen küçük moleküllerin ardarda dizilmesiyle oluşan uzun zincirli yapılardır. Sıvı ortamda şişebilen çapraz bağlı polimerler jel olarak adlandırılır. Eğer çözücü su ise jel hidrojel adını alır. Polimer ağı sıvıyı içinde tutan matriks olarak davranır. Jel içindeki sıvı da bazı çözünen moleküllerin serbest difüzyonuna izin verir. Polimer jelleri ilaç salınım sistemlerinde, biyoteknolojide ayırma operasyonlarında, tarımsal ürünlerin işlenmesinde, sensörlerde ve aktivatörlerde kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca suyu absorplayıp içlerinde hapsetme, oksijen ve diğer küçük moleküllü besleyici maddelerin aralarından geçmesine izin verme özelliklerinden dolayı yapay doku olarak da kullanılırlar (1). Bu tür uygulamalarda hidrojin dıştan gelen uyarılara hızlı cevap vermesi gerekir. Jellerin tepki hızını arttırmak için birçok teknik denenmiştir. Bunlardan bazıları;

1. Mikrometre ( $\mu\text{m}$ ) boyutlu jel parçacıklarının eldesi (2): Tepki hızı jel boyutunun karesiyle ters orantılı olduğundan (3) küçük boyuttaki jeller dıştan gelen uyarılara büyük boyuttakilere göre daha çabuk tepki verirler.
2. Asılı zincirlere sahip jeller (4,5): Aşı kopolimerleşme yöntemi kullanılarak tarak tipi hidrojjeller sentezlenir. Bu durumda jel yapısında uzun asılı zincirler bulunur ve bu zincirler dıştan gelen uyarılara kolaylıkla tepki gösterirler.
3. Makro gözenekler oluşturmak: Difüzyon prosesine göre jelin hacim değişim hızı, ağ yapı tarafından absorplanan veya desorplanan çözücü miktarına bağlıdır. Bu işlem yavaş bir işlemdir ve kritik nokta yakınlarında iyice yavaşlar. Eğer ağ gözenekli yapıdaysa absorpsiyon veya

desorpsiyon gözenekler arası iletim yoluyla gerçekleşir. Buda çözücü difüzyonunun gözenekli olmayan hidrojellere göre daha kolay olması anlamına gelmektedir. Sonuç olarak, gözenekli hidrojellerde difüzyon prosesi gözeneksiz olanlara göre daha hızlıdır.

Oğuz Okay ve arkadaşları -22 ve 25<sup>0</sup> C arasında çeşitli sıcaklıklarda makro gözenekli iyonik hidrojeller hazırlamış ve farklı sıcaklıklarda sentezlenen bu hidrojellerin değişen gözenek morfolojisinin şişme davranışı üzerine etkisini incelemişlerdir (6).

Ian W. Hamley ve arkadaşları donma polimerleşmesi yöntemiyle hidrofobik modifiyeli poli(N-izopropilakrilamit) hidrojellerini hazırlamışlar ve iki basamaklı polimerleşme yöntemiyle sentezlenen bu hidrojellerin geleneksel metotla hazırlanmış aynı tip hidrojellerden daha hızlı şişme ve büzülme davranışı gösterdiklerini belirtmişlerdir (7).

Benzer şekilde Malcolm B. Huglin ve arkadaşları iki basamaklı polimerleşme yöntemiyle poli(N-izopropilakrilamit) kriojellerinin gravimetrik olarak ölçülmüş şişme/büzülme oranlarının aynı tip geleneksel metotla hazırlanmış hidrojellerden daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir (8).

Oğuz Okay ve arkadaşları iyonik poli(akrilamit) hidrojellerinin ve kriojellerinin şişme ve büzülme kinetikleri üzerine bir araştırma yapmışlar ve kriojellerin şişme oranlarının hidrojellerden daha düşük olmasına karşın değişen çözücü sistemlerinde gösterdikleri hacim değişim oranının hidrojellerden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır (9).

4. Süper gözenekli hidrojeller (SPH) ve SPH kompozitleri hazırlamak: Süper absorban polimer olarak da adlandırılan hidrojeller (suda şişebilen jeller) üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça artmıştır. Hidrojellerin çok geniş bir uygulama alanı bulması araştırmacıların bu konu üzerinde yoğunlaşmalarına sebep olmuştur. Hidrojeller çevre mühendisliğinde,

biyoteknoloji ve biyomühendislik alanlarında, ziraatte, kimya mühendisliğinde geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Kınam Park ve arkadaşları gözenek oluşturucu  $\text{NaHCO}_3$  varlığında süper gözenekli hidrojeller sentezlemişler ve bu hidrojellerin dıştan gelen uyarılara geleneksel metotla hazırlanmış hidrojellerden binlerce kat hızlı tepki verdiklerini belirtmişlerdir (10).

Jia-Ming Chern ve arkadaşları gözenek oluşturucu olarak  $\text{NaHCO}_3$  ve karboksimetilselüloz kullanmışlar ve böylece non-iyonik, anyonik ve katyonik yapılarda poli(N-izopropilakrilamit) hidrojellerini sentezleyerek bunların şişme davranışlarını incelemişlerdir (11).

Bu çalışmada; sıcaklık duyarlı poli[2-(Dietilamino)etilmetakrilat-ko-N,N-Dimetilakrilamit] P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojelleri, toplam hacim 1ml olacak şekilde çeşitli oranlarda DEEMA ve DMAM monomerleri varlığında, sabit miktarda N,N'-metilenbisakrilamit (MBAAM) çapraz bağlayıcısı ile amonyum persülfat (APS) - N,N,N',N'-tetrametiletildiamin (TEMED) başlatıcı sistemi kullanılarak etanol içerisinde serbest radikal polimerleşme tepkimesi ile üç farklı yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Bunlar;

1. Polimerleşmenin tamamlanması için jellerin oda sıcaklığında 24 saat bekletildiği geleneksel metot,
2. Önce jellerin sabit sıcaklıktaki ( $18^{\circ}\text{C}$ ) su banyosunda sırasıyla 0-15-30-45 dakika tutulup daha sonra ikinci adım için sıcaklığı  $-22^{\circ}\text{C}$  olan banyoda 8 saat bekletildiği iki basamaklı polimerleşme metodu,
3. Gözenek oluşturucu olarak 0,5 mL  $\text{NaHCO}_3$  stok çözeltisinin kullanıldığı gözenek tekniğidir.

Üç farklı kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin şişme oranlarının zamanla değişimi incelenerek, difüzyon türü bulunmuştur. Her bir jelin gözenek hacmi hesaplanmış ve artan gözenek hacminin şişme oranı üzerindeki etkisi tartışılmıştır.

Bu hidrojellerin farklı sıcaklıklardaki denge şişme oranları kullanılarak ağ yapı karakterizasyonu için gerekli olan çapraz bağlar arası mol kütlesi ( $\bar{M}_c$ ) ve polimer-çözücü etkileşim parametresi ( $\chi$ ) belirlenmiştir.

5–60 °C sıcaklık aralığında; saf su içerisinde farklı yöntemlerle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin denge şişme oranları ve faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir.

P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin 50 °C'deki büzülme kinetikleri çalışılmış ve büzülme oranları tespit edilmiştir. Belirlenen büzülme oranı değerlerinin hidrojin yapısındaki DEEMA monomerinin artışı ile ilişkisi belirlenmiştir.

Farklı kimyasal yöntemlerle sentezlenen jellerin kuru haldeki yoğunlukları bir piknometre yardımıyla bulunmuştur. Gözeneklilikle yoğunluk arasındaki ilişki tespit edilmiştir.

Polimer hidrojellerinin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafları çekilerek morfolojileri aydınlatılmıştır. Bu fotoğraflardan elde edilen görüntülerle yoğunluk-gözeneklilik arasındaki ilişkinin birbirini destekler nitelikte olduğu bulunmuştur.

## 2. HİDROJELLER

Jeller sıvı bir karışım içinde şişmiş çapraz bağlı ağ yapılı polimerlerdir (12). Hidrojel ise üç boyutlu yapıdaki bir çeşit hidrofilik polimerdir. Eğer bir hidrojel suya atılırsa çözünmez, şişer. Bir hidrojelin şişme hacmi ve şişme oranı hidrojelin kendisine, -ağ yapının esnekliğine, polimer zinciri içerisindeki fonksiyonel grupların (-OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H) varlığına, çapraz bağlayıcı miktarına, polimerin gözenekliliğine- ve kendini çevreleyen ortam koşullarına -çözelti sıcaklığı, pH, iyonik güç, iyonların cinsi ve hatta bir elektrik alanının varlığına- bağlıdır (13,14).

Hidrojellerin şişme oranı gibi fiziksel karakteristikleri aynı zamanda çekici ve itici iyonik etkileşimler arasındaki dengeye ve çözücünün uzlaştırma etkisine de bağlıdır (15).

### 2.1. Hidrojellerin Duyarlılığı

Hidrojellerin en önemli özelliklerinden birisi sulu ortamda şişebilmesidir. Fakat sadece şişme ve büzülme davranışı, hidrojellerle ilgilenmek için yeterli değildir.

Son zamanlarda birçok araştırmacı hidrojellere bazı fonksiyonlu gruplar takarak bir sinyale cevap verebilen (şişen, büzülen, bozulan) yeni hidrojeller hazırlanmıştır. Takılan fonksiyonel gruplarla birlikte bu hidrojeller, akıllı jeller olarak adlandırılmaktadır.

Jel sentezinde kullanılan monomerden, yapılarına bağlı olarak belirli çevresel uyarılara cevap verebilen akıllı jel sentezleri yapılmaktadır. Süper emici hidrojeller bu amaçla yapılmış akıllı birer polimerdirler. Süper emici hidrojeller hidrojel yapısında gözenek oluşturmak suretiyle hazırlanabileceği gibi jele asılı gruplar takılarak veya jel boyutları düşürülerek de hazırlanabilir.

En iyi bilinen akıllı jeller, çevre koşullarındaki küçük değişikliklere ani tepkiler verebilen jellerdir. Bu sebepten dolayı bu tür jeller çevre duyarlı jeller olarak da bilinmektedir. Çevre duyarlı jellerin eşsiz özelliklerinden birisi de şişme oranlarını, çok keskin bir şekilde çevrelerindeki küçük değişikliklere tepki olarak değiştirmeleridir. Akıllı yani çevre duyarlı jeller;

- Elektrik ve manyetik duyarlı,
- pH duyarlı,
- Işık duyarlı,
- Sıcaklık duyarlı
- Çözücü duyarlı olmak üzere 5 sınıfa ayrılabilir.

Akıllı polimerler jellerin, çevreden gelen uyarılara karşı gösterdikleri tepkiler ;

- Şekilsel
- Mekaniksel
- Yüzey enerjisi
- Faz değişimi
- Elektriksel alan
- Reaksiyon hızı
- Çökme hızı
- Moleküler düzenlenme şeklinde sıralanabilir (16).

## **2. 2. Gözenekli Hidrojeller**

Uyarıcı duyarlı jeller küçük çevresel değişimlere ani hacim değişimleriyle cevap verirken, geleneksel jeller bu değişimlere çok küçük tepkiler gösterirler. Yani geleneksel jellerin şişme ve büzülme oranları sınırlıdır. İlaç dağıtım sistemlerinde, biyoteknoloji operasyonlarında, tarımsal ürünlerin işlemlerinde, ayırma proseslerinde, sensörlerde, aktivatörlerde vb. uygulamalarda kullanılacak olan hidrojellerin hızlı cevap yeteneğine sahip olması

gerekmektedir. Son yıllarda hidrojellerin şişme ve büzülme oranlarını arttırabilmek için pek çok metot geliştirilmiştir. Bunlardan en sık kullanılanı jel üzerinde çeşitli yöntemlerle gözenek oluşturulmasıdır.

Difüzyon prosesine göre jelin hacim değişim hızı, ağ yapı tarafından absorplanan veya desorplanan çözücü miktarına bağlıdır. Bu işlem yavaş bir işlemdir ve kritik nokta yakınlarında iyice yavaşlar. Eğer ağ gözenekli yapıdaysa absorpsiyon veya desorpsiyon gözenekler arası iletim yoluyla gerçekleşir. Buda çözücü difüzyonunun gözenekli olmayan hidrojellere göre daha kolay olması anlamına gelmektedir. Sonuç olarak, gözenekli hidrojellerde difüzyon prosesi gözeneksiz olanlara göre daha hızlıdır.

Örnek yapısında oluşturulan gözeneklerin kesri, boyutu ve morfolojisi kullanılan çözücünün miktarına; polimerin, monomerlerin ve çözücünün çözünürlük parametresine, polimerin çapraz bağlanma yoğunluğuna ve polimerleşme prosesini etkileyen diğer faktörlere bağlıdır.

Gözenekli hidrojeller; süper emici akıllı polimerler olarak düşünülürler ve genel olarak üç sınıfa ayrılırlar. Bunlar:

- 1) Mikro gözenekli hidrojeller: Gözenek boyutu 10-100 nm arasında olan hidrojellerdir.
- 2) Makro gözenekli hidrojeller: Gözenek boyutu 100 nm'den 10 µm'ye kadar olan hidrojeller bu sınıfa girer.
- 3) Süper gözenekli hidrojeller: Gözenek boyutu 100 µm ve daha üstünde olan hidrojellerdir.

### 2.2.1. Gözenekli hidrojel hazırlama teknikleri

Hidrojeller klasik kimyasal yollarla sentezlenebilirler. Bu çok fonksiyonlu monomerlerin paralel çapraz bağlanması ve polimerleşmesi ile tek basamaklı olarak gerçekleşir.

Kütle polimerleşmesi tekniğiyle, çözücü kullanılmaksızın monomerlerin homojen hidrojel yapmak üzere polimerleşmesiyle camsı, saydam ve sert polimer matrisi (hidrojel) üretilir. Bu suya daldırıldığında, camsı yapıdaki matris şişer ve yumuşak, bükülebilir bir hal alır. Bu durum su ve bazı düşük molekül ağırlıklı çözeltilerin transferine izin vermesine rağmen böyle bir şişmiş polimer matrisi (hidrojel) gözeneksizmiş gibi düşünülür. Polimer zincirleri arasındaki gözenekler, sadece kütle transferi için uygun olan yerlerde bulunur ve boyutları birkaç nanometre kadardır. Bu nedenle su veya diğer çözücülerin transferi saf difüzyonal mekanizma tarafından gerçekleştirilir. Bu durumda absorpsiyon sınırlıdır. Elde edilen homojen hidrojeller difüzyonal karakteristiklerin sınırlı olması gereken kontrollü ilaç salınım alanlarında kullanılmaktadır.

Hidrojellerin absorpladığı çözücü miktarını arttırabilmek ve buna bağlı olarak kullanım alanlarını yaygınlaştırmak amacıyla hidrojellerin yapısında gözenekler oluşturulmuştur.

Gözenek oluşturmak için kullanılan belli başlı teknikler şunlardır:

- 1) Gözenek tekniği: Suda çözünerek dağılmış gözenek oluşturucuların varlığında hazırlanan hidrojeller gözenekli yapıdadırlar. Bu gözenek oluşturucu birimler çapraz bağlı ağ yapı oluştuktan sonra suyla yıkanmak suretiyle ortamdaki uzaklaştırılırlar. Sonuçta makro gözenekli matris elde edilir.

Monomer çözeltisi, çapraz bağlayıcı, gözenek oluşturucu ve başlatıcı

↓ Polimerleşme

Gözenek oluşturucu içeren çapraz bağlı polimer ağı

↓ Gözenek oluşturucunun giderilmesi

Makro gözenekli matris

Bu teknikle hazırlanan hidrojellerin gözenek boyutu, gözenek oluşturan birimlerin boyutuna bağlıdır. Gözenek oluşturucunun boyutu 40 nm' nin altında olursa mekanik özellikler üzerindeki negatif etki minimuma indirilmiş olmasına rağmen mekanik güç önemli ölçüde azalır. Daha geniş gözenek yapısının gerekli olduğu pek çok durumda mikropartiküler parçacıklar kullanılabilir. Gözenek oluşturucu olarak mikron boyutunda laktoz, dekstrin, sodyum klorür, ve polietilen oksitleri (PEO) kullanılabilir. Geniş gözeneklere sahip hidrojeller oldukça zayıf yapıdadırlar (17,18).

2) Dondurma - eritme tekniği: Polimer ağı donmuş halde oluşuyorsa suyun kendisi gözenek oluşturucu olarak kullanılabilir. Monomerler sulu kristaller etrafında donmuş durumda polimerleştirilebilir. Su, elde edilen makro gözenekli hidrojelin eritilmesiyle ortamdan uzaklaştırılır (19).

Monomer çözeltisi, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve sulu çözücü

↓ Hızlı soğutma

DONDURMA

Buz kristalleri ve katılmış monomerler

↓ UV polimerleşmesi ve ortama dönüş

ERİTME

Makro gözenekli matris

- 3) Dondurarak kurutma tekniği : Polimer ağı sulu çözeltilerinde oluşturulduğu zaman buz kristalleri gözenek oluşturucu gibi davranır. Tüm sistem bu buz kristallerinin süblimleşerek gözenekli matrisi terk etmesini sağlamak amacı ile dondurularak kurutulabilir. Dondurarak kurutma tekniği sodyum aljinat gibi suda çözünebilir polimerlerden gözenekli hidrojel hazırlamak için kullanılır. Bu yöntemle gözenekli hidrojel hazırlarken diğer gözenek oluşturucu olarak tuzun kullanılması yöntemin etkinliğini artırır.
- 4) Çift faz tekniği: Su içerisinde yağ emülsiyon sisteminin polimerleşmesinde gözenek oluşturucu olarak susuz çözeltiler kullanılabilir. Bu durumda suda çözünebilir monomerler ve çapraz bağlayıcı su fazı içerisinde yer alır. Yağ fazı ise uçucu organik bir çözücüdür. Sürekli su fazı polimerleştirilir ve ardından yağ fazı buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Sonuçta gözenekli bir yapı elde edilir.
- 5) Faz ayrımı tekniği : Çözelti polimerleşmesinde, monomerler hem monomerler hem de polimerler için iyi olan bir çözücü içinde karıştırılır. Eğer çözücü, oluşan polimer için uygun değilse ağ oluşumu sırasında faz ayrımı gerçekleşir. Bunun sonucunda heterojen yapıda gözenekli hidrojel oluşur (20-23).

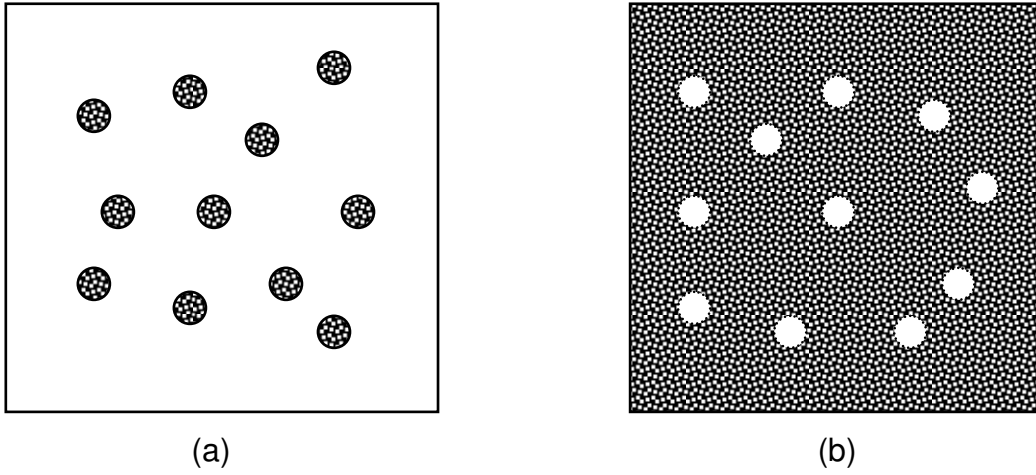
Makro gözenekli bir ağ yapının oluşması için çapraz bağlanma prosesi boyunca bir faz ayrımı olmalıdır. Bu faz ayrımı kullanılan çözücünün nitelikleri değiştirilerek gerçekleştirilebilir. Polimer çözeltilerine kötü çözücü eklenerek, ortamdan iyi çözücüye uzaklaştırılarak veya ortamın sıcaklığı değiştirilerek çözücünün kalitesini düşürülebilir. Pek çok polimer çözeltisi sıcaklığın değiştirilmesiyle tersinir jel formuna dönüşür.

Alt kritik çözünme sıcaklığına sahip polimerler için su uygun bir çözücü değildir. Sıcaklık alt kritik çözünme sıcaklığının üstüne çıkarıldığı zaman faz ayrımı gerçekleşir. Bu yöntemi kullanarak poli(*N*-izopropilakril amit),

poli (metiletiler) vb. polimerlerin gözenekli hidrojellerini hazırlamak mümkündür.

Ayrılan fazlar ilave çapraz bağların oluşumu ile sabitlenir. Sentez parametrelerine bağlı olarak faz ayrımı makro ve mikro ölçekli olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilir. Bu iki tür faz ayrımı Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir.

- Makro ölçekli faz ayırım tekniği: Jel faz ayrımı için kritik olan noktada büzülür (veya çöker) ve mikroküre halini alır. Sıvı faz ise sürekli faz olarak reaksiyon ortamında kalır. Reaksiyon süresince yeni mikroküreler oluşmaya devam eder. Bu oluşum, polimerlerin sıvı fazdan başarılı şekilde ayrılmasının bir sonucudur. Mikrokürelerin yığılması ile iki sürekli faz içeren makro gözenekli ağ yapı meydana gelir.
- Mikro ölçekli faz ayırım tekniği: Bu yöntemin ilkinden farkı faz ayrımının reaksiyon ortamında dispersiyon oluşumu sonucu gerçekleşmesidir. Sıvı faz jel oluşum prosesi boyunca jel içinde küçük damlacıklara ayrılır ve süreksiz fazı oluşturur. Jelin hacmindeki değişiminin oldukça yavaş olması örneğin başlangıçta sabit hacimde kalmasını sağlar. Polimerleşme ve çapraz bağlanma reaksiyonları sonucu dağılmış damlacıklar jel fazı içinde sabitlenir. Sonuçta heterojen yapıda gözenekli bir ağ oluşur.



Şekil 2.1. Kopolimerleşme süresince gerçekleşen faz ayrımının şematik gösterimi. a) makro ölçekli ve b) mikro ölçekli. Beyaz alan: sıvı faz. Taralı alan: jel fazı.

Faz ayırım tekniğinin bazı dezavantajları vardır :

- Bu yöntemle hazırlanan hidrojellerin gözenek boyutu sadece birkaç mikrometredir.
- Gözenek oluşumu kontrollü olarak gerçekleştirilememektedir.
- Elde edilen hidrojelin gözenekliliği düşüktür. Yani gözenekler arasındaki mesafe fazladır. Bu durum onların birbirleriyle olan bağlantısının kopuk olmasına sebep olur.
- Tekniğin en önemli dezavantajı, hazırlanabilecek gözenekli hidrojel tipinin sınırlı olmasıdır.

6) Yüzeyde bağlanma tekniği: Tek haldeki hidrojel partikülleri çapraz bağlı makro yapıyı oluşturmak üzere yüzey çapraz bağlanması gerçekleştirilebilir. Böylece hidrojel partikülleri arasında gözenekler meydana gelir.

Böyle çoklu makroyapılar; çapraz bağlayıcı, su ve hidrofilik organik çözücü (örn: izopropanol) içeren bir çözelti ile hidrojel parçacıklarının (birkaç yüz mikrometre boyutlu) karıştırılması sonucu elde edilirler.

Gözenekler hidrojel parçacıkları arasındadırlar ve boyutları da hidrojel parçacıklarınıninkinden daha küçüktür.

Yöntemin uygulanabilirliği sınırlıdır. Bunun sebebi absorban parçacıkların yüzeylerinde kimyasal olarak aktif fonksiyonel gruplar içermek zorunda olmalarıdır.

- 7) İki basamaklı polimerleşme tekniği: Adından da anlaşılacağı gibi polimerleşmenin iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirildiği bir yöntemdir. İkinci basamak çözücünün donma noktası altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bu yöntemle sentezlenen jeller *kriojel* olarak adlandırılırlar. Kriojellerin yoğunlukları içerdikleri gözenekler sebebiyle geleneksel metotla hazırlanmış jellerden daha düşüktür.

Kriojeller için çözücünün donma noktası altındaki sıcaklıklarda oluşan (Donmuş Polimerleşme Tekniği), gözenekli ve düşük yoğunluklu jellerdir denilmektedir.

Gözenekli yapıda hidrojel hazırlamak amacıyla,

- Köpük tekniği (24),
- Soğuk polimerleşme tekniği (25),
- Soğukta işleme tekniği (26) ve
- Radyasyon tekniği (27) de denenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Hidrojellerin çevresel uyarılara verdikleri tepkileri ve tepki hızlarını arttırmak amacıyla hidrojel üzerinde gözenek oluşturma dışında geliştirilmiş başka yöntemler de vardır. Bunlar:

- ❖ Mikrometre boyutundaki jel parçacıklarının eldesi (2): Bilindiği gibi tepki hızı, jel boyutunun karesiyle ters orantılıdır (3). Yani küçük boyuttaki jeller, dıştan gelen uyarılara büyük boyuttaki jellere göre daha çabuk tepki

verirler. Bu amaçla jeller; mikroküreler, ince fiberler, filmler ve membranlar şeklinde hazırlanmıştır. Ancak bunların kullanımları sırasında birtakım sıkıntılar oluşmaktadır.

- ❖ Asılı zincire sahip jellerin eldesi (4,5): Aşı kopolimerleşme yöntemi kullanılarak tarak tipi hidrojeller sentezlenebilir. Bunlar serbest uçlu yan zincirler içerirler ki bu serbest uçlar jelin dıştan gelen uyarılara karşı tepki hızını arttırlar.

### **2.3. Süper Gözenekli Hidrojeller**

Hidrofilik polimerlerin zayıf çapraz bağlanmasıyla süper absorban polimer hidrojelleri oluşur. Makro gözenekli hidrojeller ve hidrojel köpükler boyutları sadece birkaç mikrometre olan gözenekler içerirken, süper gözenekli hidrojeller çok daha büyük boyutlarda gözenekler içerir. Ayrıca süper gözenekli hidrojellerin gözenek boyutları ve köpük hacimleri kullanılan köpürtücü madde ve sürfaktant miktarları değiştirilerek kolaylıkla kontrol altına alınabilir. Makro gözenekli yapılarda ise gözenek boyutu kontrol edilemez.

Bunlar kendi ağırlıklarından yüzlerce kat fazla miktardaki sulu çözeltiyi absorplama özelliğine sahiptirler. Süper gözenekli hidrojeller, çok büyük gözenek boyutları, yüksek gözenek hacimleri ve geniş spesifik yüzey alanlarıyla karakterize edilirler. Fiziksel ve kimyasal tepkilere karşı ani hacim değişimi gösterirler. Fiziksel uyarılar; sıcaklık, manyetik alan, elektrik alan, çözücü bileşimi, ışık, basınç ve sesi kapsarken kimyasal veya biyokimyasal uyarılar; pH, iyonlar ve moleküler tanınma sonuçlarını içerirler (28).

İlk olarak Amerika'da tarımda su tutucu birimler olarak ortaya çıkan süper absorban hidrojeller daha sonra 1970'lerde Japonya'da kişisel bakım ürünlerinde ve hijyenik ürünlerde [ bebek bezi, sağlıkla ilgili peçeteler, cerrahi tamponlar vb.] kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Bu amaçla kullanılan

hidrojellerin zehirsiz olması gerekir ve aynı zamanda da basınç altında emdiği suyu bırakmamalıdır (28).

Hızlı şişme gösteren bu tip hidrojeller, gastirit önleyici aletlerin dizaynında oldukça yararlıdır (29). Gastiritin önlenmesi için; bir dahaki kuvvetli gastirit tutulmasına karşı hidrojeller şişmek zorundadır (16).

Süper gözenekli hidrojeller, ayrıca iyileştirici cerrahlıkta kullanılırlar. Burada süper gözenekli hidrojeller boşlukları doldurur ve gözenek yapısında yeni doku gelişimine yol açarlar (30).

Bunların dışında; sağlık ürünlerinde, medikal alanda ve ilaçlarda bu jellerin geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır (29,30).

Son yıllarda Park tarafından geliştirilen süper gözenekli bir hidrojel kontrollü ilaç salınımında kullanılmaya başlanmıştır (24). Daha sonra pek çok araştırmacı diğer ilaç salınım sistemlerinde kullanılmak üzere bu tip hidrojeller oluşturmuşlardır (31).

Süper absorban polimer jelleri;

- Yüksek şişme kapasitesine sahip olmalı, istenildiğinde absorpladığı suyu geri verebilmeli,
- Oldukça hızlı şişebilmeli,
- Şişmiş halde yüksek mekanik dayanım göstermeli
- Zehirsiz bir yapıya sahip olmalıdır.

Uygulamada bir hidrojel için tüm bu şartları aynı anda sağlayabilmek zordur (28). Örneğin çapraz bağlanma derecesinin artmasıyla jelin dayanıklılığı artmakta ancak su absorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Bundan dolayı çeşitli araştırma gruplarının çalışmaları değişik özellikler ve etkiler arasında daha iyi bir uzlaşmanın bulunması konusunda yoğunlaşmıştır (28,32).

Geleneksel hidrojeller süper absorban polimer hidrojellerine göre daha düşük şişme oranı ve şişme hızına sahiptir. Bunların maksimum şişme kapasitesine ulaşmaları uzun zaman alır.

#### **2. 4. Çapraz Bağlanma**

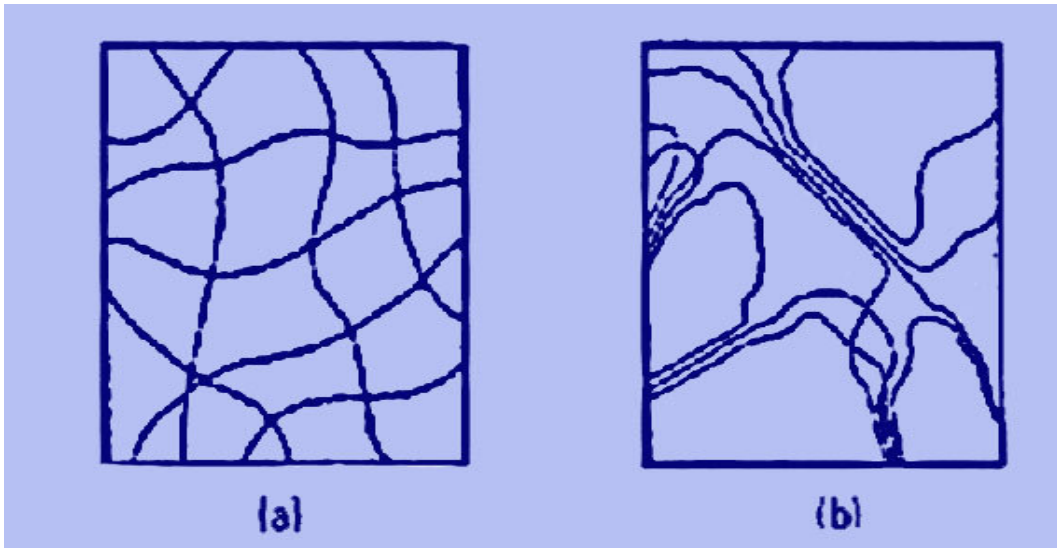
Homo ya da kopolimerik zincirler, doğrusal, dallanmış ve az ya da çok çapraz bağlı durumda bulunabilirler. Çapraz bağ, bulunduğu ana zincire benzer türde ya da kullanılan çapraz bağlayıcı nedeni ile farklı türde olabilir. Doğrusal ve dallanmış polimerler zincir yapılarına bağlı olarak polar ya da apolar çözücülerde çözünürler. Oysa çapraz bağlı polimerlerde zincirler, birbirlerine güçlü kovalent bağlarla bağlandıklarından çözücülerde çözünmezler (33).

Çapraz bağlı ya da ağ yapılı polimerler, monomerlerden ayrı olarak çapraz bağlayıcı maddelerle birlikte, kimyasal olarak ya da iyonlaştırıcı ışınlar kullanılarak; kütle, çözelti, süspansiyon, emülsiyon, gaz fazı, plazma polimerleşmesi tepkimeleriyle oluşturulabilir (34).

Çapraz bağlı polimerik maddeler, uygun bir çözücüde bir süre bekletildiğinde şişme özelliği gösterir. Böyle şişebilen çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler jel olarak tanımlanır (35). Jel oluşumu, jelleşme noktası olarak bilinen bir dönüşüm değerinden sonra ortaya çıkar.

Jel yapıları kimyasal ve fiziksel çapraz bağlı olmak üzere ikiye ayrılır. Kimyasal çapraz bağlı jellerde, zincirler arasında kovalent bağlar bulunmaktadır. Kovalent bağlar olmadığında moleküller kolayca kırılabilirler. Bu tip jeller su içinde yada diğer organik çözücülerde çözünmezler. Fiziksel çapraz bağlı jeller, moleküller arasında ikincil bağ kuvvetleri (Van der Waals kuvvetleri) ile oluşan, yüksek oranda yönlendirilmiş zincir kısımları içeren hidrofilik yapılardır. Kimyasal çapraz bağlı jellere benzemeyen bu jeller, ikincil bağ kuvvetlerinin yenilmesiyle suda yada diğer çözücülerde çözünürler ve ısı

etkisiyle eriyebilirler. Fiziksel bağlanmaya sebep olan bazı moleküller arası kuvvetler London (dispersiyon) kuvvetleri, kalıcı dipoller, hidrojen bağları ve iyonik etkileşimlerdir. Bu kuvvetler yapıda birikmiş haldedir ve fiziksel bağlarla yapının yönlenmesine büyük ölçüde katkıda bulunurlar. Bu sözde bağlar, bu tür jellerde kristalin halde bulunan polimer kısımlarını tutarlar (36,37). Kimyasal ve fiziksel çapraz bağlı jeller Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Çapraz bağlı jellerin şematik gösterimi a) kimyasal ve b) fiziksel (36).

Sıcaklık ya da çözücünün değişmesiyle kimyasal jellerde bir yapısal değişiklik olmamasına karşın fiziksel jeller bu etkilerle homojen bir çözelti oluşturur ve başlangıç koşullarına dönüldüğünde yeniden jelleşir (36,37).

## 2.5. Hidrojellerde Suyun Konumu

Bir jelin hidrojel olabilmesi için yapısında, -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -COOR vb. gibi polar ve su sever fonksiyonel grupları içermesi gerekir (38). Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar. Bağlı duruma geçen suyla çevrilen, su sever gruplardan jelin hacmi ve kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Bir jelde ki su sever grupların fazlalığı şişmeyi daha da artırır.

Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır (39);

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

Bir şişmiş hidrojelin yüzeyi çok farklı davranış gösterir. Bu yüzey bölgesi; yüksek zincir hareketliliği, derişim gradienti, heterojen zincir uzunlukları, dipolar özellik ve değişik su yapısı ile karakterize edilir. Bu özellikler hidrojel yüzeylerinin analizini ve karakterizasyonu zorlaştırır.

Bu ilkeler;

- Su yapısı ve sistemdeki kimyasal bileşenlerin etkileri gibi çevresel etkilere karşı yanıt vererek hidrojel zincirleri hareketlenir.
- İyonlar, küçük mol kütleli organik bileşikler ve proteinler, jel içinde çözeltide bir derişim gradiyenti oluştururlar.
- Serbest su, polimer zincirine, polimer moleküllerine bağlanır ve buz benzeri bir yapı oluşturur. Su yapısı sistemdeki polimer zincirleri ya da diğer moleküller etkisiyle değişebilir (39).

## 2.6. Hidrojellerin Şişmeleri

Şişme, polimerik ağ yapılarının karakteristik bir özelliğidir. Çapraz bağlanma miktarına bağlı olarak polimerik ağlar çözünmeden çok yüksek miktarda sıvı absorplayabilirler. Şişme, normal bir polimer çözeltisindeki lineer polimer

zincirleri ile çözücü karışımı arasındaki etkileşim ile gerçekleşen bir olgudur. Bu yüzden, çözücü yardımı ile polimerlerin hacminin artması polimerin entropisinde de bir artışa neden olur (40).

Polimer ağ örgüsünün genişlemesini ya da çökmesini etkileyen kuvvetler üç grupta toplanabilir (41).

- Kauçuk elastiklik
- Polimer- polimer ilgisi
- Hidrojen-iyon basıncı

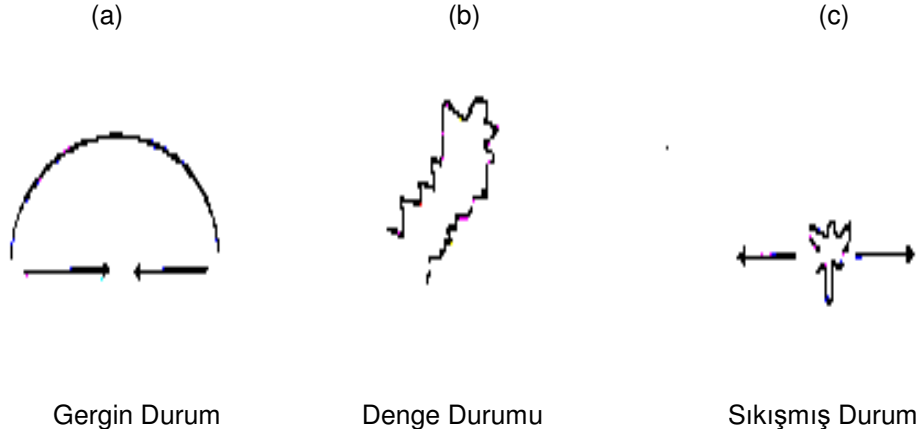
Jel üzerine etki eden basınç bu üç etkinin sonucu olarak ortaya çıkar. Bu toplam basınca ozmotik basınç denilmektedir. Jelin ozmotik basıncı onun şişmesini veya büzülmesini belirler.

*Kauçuk Elastiklik*; Jelin “kauçuk elastiklik” özelliği, jeli oluşturan polimer zincirlerinin elastikliğinden ileri gelmektedir. Tek bir polimer zinciri göz önüne alınırsa bu zincir ve bu zinciri oluşturan parçalar (segmentler) ısısal enerji nedeni ile sürekli hareket halindedir. Zincirin iki ucu sabit olarak tutulduğunda ve zincir arası uzaklık çok fazla ise (Şekil 2.3.a) ısısal enerji sonucu oluşan kuvvetler zincir uçlarını birbirine yaklaştırmaya yöneliktir.

Buna karşılık zincir uçları birbirine çok yakın olacak şekilde tutulursa segment hareketleri zincir uçları arası uzaklığı açmaya yönelik olacaktır (Şekil 2.3.c). Bu kauçuk elastisite kuvvetleri sonucu, polimer zinciri, etkileyen kuvveti sınırlamak için büzülür veya genişler. Zincir denge konumunda iken zincire etki eden kuvvet sıfıra eşit olur (Şekil 2.3.b ). Jeli oluşturan polimer zincirleri tek tek ayrı zincirler halinde olmayıp hepsi birbirine çapraz bağlarla bağlıdırlar. Ancak çapraz bağlanma noktalarını zincir ucu olarak varsayarak jeli etkileyen kauçuk elastisite kuvveti şu şekilde çıkarılabilir. Şişmiş durumdaki polimer jeli içindeki polimer zincirleri gergin halde olduklarından

jelin kauçuk elastikliği onu sıkıştırmaya yönelik bir kuvvet uygular. Aksine jel büzölmüş (çökmüş) halde ise kauçuk elastik kuvveti jeli şişirmeye çalışır.

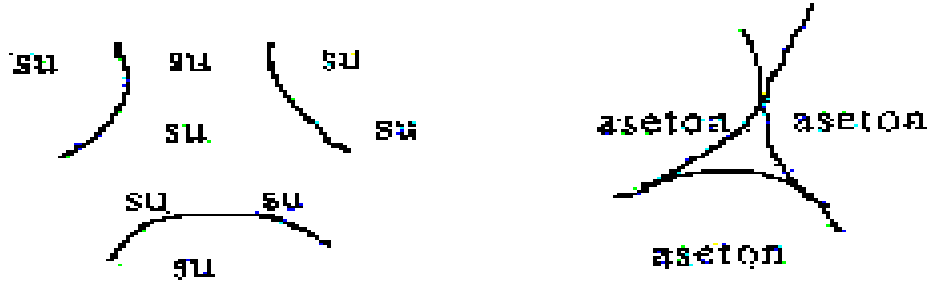
### Kauçuk Elastiklik



Şekil 2.3. Polimere etki eden kauçuk - elastiklik kuvvetleri a) Gergin Durum b) Denge Durumu c) Sıkışmış Durum (1,39).

*Polimer-polimer ilgisi*; Jelin üzerinde rol oynayan ikinci önemli kuvvettir, polimer zincirleri ile çözücü arasındaki karşılıklı etkileşimdir. Bu etkileşimler moleküllerin özelliklerine bağlı olarak çekici ya da itici olabilir. Karşılıklı etkileşimin çekici olduğu yerde polimer kendisinin toplam enerjisini, kendi çevresini çözücü molekülleriyle sararak azaltabilir. Karşılıklı etkileşimin itici olduğu yerde çözücü dışlanır. Poli(akrilamit) PAAM jellerini gözönüne aldığımızda, su PAAM için iyi bir çözücüdür. Dolayısıyla bir PAAM zincirinin suya karşı affinitesi diğer zincirlere göre affinitesinden çok daha fazladır. Bunun sonucu olarak PAAM jelini oluşturan zincirler su ile etrafını kaplayarak diğer zincirlerden kaçarlar. Buna karşılık metanol veya aseton gibi kötü çözücüler içinde zincirler arası affinite daha fazla olduğundan PAAM jeli çözücüyü dışlayarak hacmini küçültür (Şekil 2.4).

Polimer-polimer ilgisi



Şekil 2.4. Polimer jeli üzerinde etkili olan polimer-polimer ilgisi kuvvetleri (12,41).

*Hidrojen-iyon basıncı*; Jelin ozmotik basıncını belirleyen son kuvvet hidrojen iyonu basıncıdır. Hidrojen-iyon basıncı, polimer ağ örgüsünün iyonizasyonu ile ilgilidir. Ağ yapı içindeki karşı iyonların derişiminin, dışarıdan yüksek olması sonucu zincir daha da genişler. Polimer jeli içinde hareketli karşı iyonlar gaz molekülleri gibi serbestçe hareket ederek ilave bir basınç yaratırlar. Polimer jeli çözücü içinde termodinamik dengeye ulaştığında tüm bu kuvvetler birbirini dengeler. Yani bu kuvvetlerin toplamı sifıra eşit olur (42,43).

## 2.7. Jellerde Faz Geçişleri ve Temel Etkileşimler

Dört temel etkileşim makromoleküllerin spesifik fonksiyonları ve yapılarının belirlenmesinde temel rol oynamaktadır. Bunlar, Van der Waals etkileşimleri, hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşimlerdir. Sıcaklık bağımlılığı, büyüklük ve sulu çevredeki davranış bu dört kuvvetin büyüklüğü ile ilgilidir. Jellerin hacim faz ayrımları, itici kuvvetler arasındaki dengenin bir sonucu olarak ortaya çıkar. En itici kuvvet, polimer zincirlerindeki aynı yüklü polimer zincirleri arasındaki elektrostatik etkileşim kuvvetleridir. Ancak faz ayrımı, Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler, zıt yüklerin iyon-iyon etkileşimi ve hidrojen bağlarının tümünün

dahil olduğu bir olaydır. Bunlar arasında Van der Waals etkileşimi spesifik olmayan bir kuvvettir. İki atom arasında 3-4 Å uzaklık olduğunda bu kuvvetler etkin olmaya başlarlar. Van der Waals etkileşimleri, zaman ile bir atomun etrafındaki elektronik yüklerin dağılımının değişimine dayanır. Diğer bir deyişle, her durumda atomlar etrafındaki yüklerin dağılımı kusursuz bir simetriye sahip değildir. Komşu atomlar etrafındaki benzer asimetric elektron dağılımları birbirlerini etkiler. Sonuç olarak atom çiftleri birbirleri ile etkileşirler ve aralarındaki uzaklığı kapatırlar. Jellerde bu durumda büzülme davranışı olur. Van der Waals etkileşiminin enerjisi hidrojen ve elektrostatik bağlardan daha zayıftır (44).

## 2.8. Hidrojellerin Şişme Davranışı ve Difüzyon Türü

Jellerin karakterizasyonu için en temel yöntemlerden biriside şişme davranışının bulunmasıdır. Denge şişme değerleri, şişme kinetiği ile çözücü difüzyonunun bilinmesi, hidrojelin karakterizasyonu ve endüstriyel kullanımı için çok önemlidir.

Şişme kinetiğinin incelenmesi ve difüzyon türü ya da difüzyon mekanizmasının belirlenmesi için öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, çözücü ortamındaki jelin çözücü olarak kütledeki ya da hacmindeki artışlar zamanla izlenerek oluşturulur.

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur.

Kütlece şişme,  $\zeta O(k)$ ;

$$\zeta O_{(k)} = \frac{m_t - m_k}{m_k} \quad [2.1]$$

Burada  $m_k$ , başlangıçtaki kuru jel kütlesini  $m_t$  ise  $t$  süre sonra şişmiş jel kütlesini göstermektedir.

Jel yapılarının şişme kinetiği ise şişme eğrileri 2.2, 2.3 ve 2.4 bağıntılarından yararlanılarak incelenir.

$$F = kt^n \quad [2.2]$$

$$F = \frac{M_t}{M_{\max}} = kt^n \quad [2.3]$$

$$\ln \frac{M_t}{M_{\max}} = \ln F = \ln k + n \ln t \quad [2.4]$$

Bu eşitlikler sırasıyla, soğurma ve indirgenmiş soğurma eğrileri olarak adlandırılır (45). Bu eşitliklerde  $M_t$ ;  $t$  anında jelin içerdiği çözücü kütlesi,  $M_{\max}$ ; dengeye ulaşmış jelin içerdiği çözücü kütlesidir,  $n$ ; çözücünün jeldeki difüzyon türünü belirten bir üstel,  $k$ ; jelin ağ yapısı özelliğine bağlı olarak değişen sabittir.  $F$  ise jelin  $t$  anında soğurduğu çözücünün denge şişmesindeki çözücüye oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır (46).

Difüzyon ile ilgili temel kuram 1855'te Fick tarafından ileri sürülmüştür. Fick' in kendi adıyla anılan yasalar, polimerler ve çapraz bağlı yapılardaki şişme kinetiği ve difüzyon türü ve mekanizmasını açıklayan temel yasalardır (45). Fick yasası; derişim değişim hızı tarafından moleküllerin makroskobik taşınması olarak tanımlanır.

Polimerlerde şişmeyi denetleyen iki önemli etken vardır. Bunlar;

- Çözücünün difüzyon hızı,
- Polimer-çözücü sisteminin durulma hızıdır.

Difüzyon türü ve mekanizması bu iki etkene bağlı olarak adlandırılır. Eğer durulma hızı, difüzyon hızından daha fazla ve denge şişme değerine kısa sürede ulaşıyorsa difüzyon türü ya da mekanizması Fick tipi olarak bilinir.

Difüzyon türü ya da mekanizması  $n$  parametresi değerinin bilinmesiyle belirlenir. Bu parametrelerin bulunması için soğurma ve indirgenmiş soğurma eğrilerinin oluşturulması gerekir. Bu eğrilerde, şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve jelle dengede giren çözücü kütlesinin %60'lık kısmını oluşturduğu ( $F < 0.6$ ) zamana kadar geçen şişme süresi aralığında  $\ln t$ 'ye karşı  $\ln F$  eğrilerinden bulunan  $k$  ve  $n$  değerleri aşağıdaki 2.5 eşitliğinde yerine yazılarak çözücü difüzyon katsayıları ( $D$ ) belirlenmiştir.

$$D = (\pi r^2) (k/4)^{1/n} \quad [2.5]$$

$D$ ; jelin içerdiği çözücünün difüzyon parametresi,  $r$ ; kuru jelin yarıçapı  $n$ ; difüzyon üstelinin alacağı değerlere ve incelenen yapının geometrisine göre difüzyon türü ve mekanizması belirlenir.

- $n=0,5$ : Fick yasasına uygun çözücü difüzyonu. Polimere çözücü difüzyon mekanizması Fick yasasına uygundur. Bu durumda polimer jelinin çözücü içinde şişme veya büzülme prosesini çözücünün polimere difüzyon hızı belirler.
- $0,5 < n < 1$ : Fick yasasına uymayan anormal çözücü difüzyonu. Çözücü moleküllerinin polimer içinde difüzyonu sırasında polimer zincirleri çözücüyle etkileşerek konumlarını değiştirirler. Örneğin çökmüş durumda bir polimer ağ yapısı içindeki zincirler iyi bir çözücü ile etkileştiklerinde gerilirler. Buna karşılık şişmiş durumda bir ağ yapısı içindeki zincirler kötü bir çözücü içinde büzülürler. Polimer jelini oluşturan polimer zincirlerinin çözücü ile termodinamik etkileşimleri sonucu ortaya çıkan bu durum değiştirme prosesleri 'relaksasyon' (durulma) süresi denilen belirli bir

sürede gerçekleşir. Fick yasasına uymayan çözücü difüzyonu proseslerinde hem çözücü difüzyon hızı hem de polimer zincirlerinin relaksasyon (durulma) hızı difüzyon prosesini belirlemektedir.

- $n = 1$ : Durum 2 çözücü difüzyonu. Difüzyon prosesini sadece polimer zincirlerinin relaksasyon (durulma) hızı belirler. Yani zincirlerin durulma hızı çözücü difüzyonuna göre daha yavaş olup hız belirleyici basamaktır. Genellikle camsı durumdaki polimerlere kötü çözücülerin difüzyonu durum 2 mekanizması ile gerçekleşir.

### 3. ÇAPRAZ BAĞLAYICILAR VE ÇAPRAZ BAĞ YOĞUNLUĞU

Hidrojinin yapı ve esnekliği, jel içerisindeki çapraz bağlayıcı miktarına bağlıdır. Çapraz bağ yoğunluğu, iyonik olmayan jellerin mekanik özelliklerini ve hacim faz geçiş davranışlarını kontrol eden bir parametredir (47). Çapraz bağlayıcı, polimer ağ yapısına ve hacim geçiş davranışına etki etmektedir (33). Çapraz bağlayıcıların, hidrofilik özellikleri ve fonksiyonallikleri hidrojinin yapısını etkiler. 6 fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar 4 fonksiyonlu çapraz bağlayıcılara göre polimer ağ yapısını daha sıkı yaparlar. Bunun yanı sıra, bu çapraz bağlayıcılarla sentezlenmiş jellerin şişme davranışları ve hacim faz geçişleri farklılıklar gösterir (46,47). Hidrojel sentezinde, hidrofilik bir çapraz bağlayıcı kullanıldığı zaman hidrojel polar grupları nedeniyle su ile etkileşir (33). Hidrofilik çapraz bağlayıcıdaki polar grupların polariteleri arttıkça hidrojinin faz geçiş derecesi artar (33). Poli (*N*-izopropilakril amit)'deki MBAAm daha hidrofilik bir çapraz bağlayıcı ile yer değiştirirse hidrojinin şişme oranı artar (47,48). Genellikle çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça hidrojinin denge şişme oranı azalır (47,35). Çünkü hidrojel içindeki çapraz bağlanma noktaları artar ve suyun jel içine difüzyonu güçleşir. Formaldehit, asetaldehit, maleik asit, okzalik asit, dimetil üre, poliakrolein, divinilsülfat, diizosiyanatlar veya serum içeren redoks sistemleri çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır (38).

#### 4. HİDROJEN BAĞ ETKİSİ

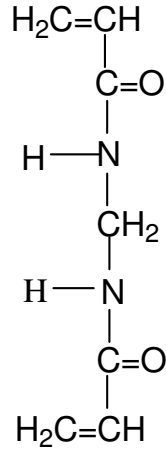
Hidrojen bağ etkisi; sudaki hidrojellerin hacim değişimlerine, başka bir ifadeyle faz geçişlerine, önemli ölçüde etki eder. Hidrofilik polimer zincirleri ile suyun oluşturduğu güçlü hidrojen bağları hidrojellerde hacim değişimlerine neden olur (49). Bazı hidrojellerin hacim değişim davranışlarının mekanizmaları; hidrojen bağının yeniden düzenlenmesiyle kısmen kontrol edilir.

Süreksiz faz geçiş olayı; 2-akrilamido-2-metilpropan-sülfonik asit/N-terciyer bütüakrilamit (AMPS/N-TBAAm) hidrojellerinde gözlenmiştir. AMPS/N-tBAAm hidrojellerinin sıcaklığa bağlı hidrofobikliği ve hidrojel-su sistemindeki hidrojen bağlarının değişikliğinden dolayı değişen hidrofilik-hidrofobik dengesine sebep olur (50). Hidrojen bağı hidrojelin büzülme durumuna yol açan daha hidrofobik özellik oluşturur. Bu; asidik ortamdaki poli(metakrilik asit -ko-metakriloksietil glikozit) (P(MAAc-ko-MAOEG) hidrojellerinde daha net gözlenmiştir (51).

Hidrojen bağı; kopolimer ağlarındaki MAAc içeriği ile artar. Su molekülleriyle karışan, moleküller arası hidrojen bağı; büzülmüş poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP) hidrojellerinin büzülmesinde önemli rol oynadığı bulunmuştur (52). Diğer yandan; hidrojen bağının bozulması, sistem hidrofilikliğini arttırabilir ve böylece şişme derecesi artar.

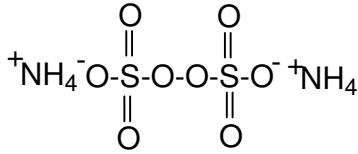
Hidrojeldeki suyun hidrojen bağı; kuvvetli hidrat katyonlarının varlığında kuvvetlenir, kuvvetli hidrat anyonlarının varlığında zayıflar (33). Hidrojeldeki bilinen hidrofobik gruplar; sudaki hidrojen bağını azaltır (53).





*N, N'*-metilenbisakrilamit  
(MBAAm)

Molekül Kütlesi: 154,2 g/ mol



Amonyum persülfat (APS)

Molekül Kütlesi: 228 g/ mol

Yoğunluğu: 1,98 g/ mol

Hidrojellerin sentezinde kullanılan stok çözeltiler aşağıda belirtilen şekilde hazırlanmıştır:

APS stok çözeltisi: 1,28 g APS saf suda çözüldükten sonra hacmi saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

TEMED stok çözeltisi: 9,60 mL TEMED etanolde çözüldükten sonra hacmi etanol ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

NaHCO<sub>3</sub> stok çözeltisi: 10 g NaHCO<sub>3</sub> suda çözüldükten sonra hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır.

Hidrojellerin kuru ve yaş kütleleri ±0,0001 g duyarlıkta Sartorius marka elektronik terazide tartılmıştır.

Hidrojellerin büzülme kinetiklerini ve şişme davranışlarına sıcaklık etkisini incelemek amacıyla sıcaklığı ±0,1<sup>0</sup>C duyarlıkta ayarlanabilen Thermo Haake marka termostatlı su banyosu kullanılmıştır.

Sentez yöntemine ve gözenek miktarına bağlı olarak değişen jel yoğunlukları bir piknometre ve çözücü olarak asetonun kullanılmasıyla belirlenmiştir.

SEM görüntüleri alınmadan önce P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin yüzeyi Emscope SC-500 kullanılarak altın kaplanmıştır. SEM görüntüleri ise Jeol JSM-6360LV markalı cihaz kullanılarak alınmıştır.

## **5.2 Hidrojellerin Hazırlanması**

### **5.2.1. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin sentezi**

P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojelleri; DEEMA ve DMAm monomerleri ile MBAAm çapraz bağlayıcının serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonuyla üç farklı yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Hidrojellerin sentezi için başlangıçta 1mL DEEMA ve 0 mL DMAm monomerleri alınmış daha sonra toplam hacmi korumak suretiyle monomerlerin miktarları değiştirilmiş ve sonuçta 1mL DMAm ve 0 mL DEEMA monomerleri olacak şekilde toplam 11 kompozisyon hazırlanmıştır. Bu kompozisyonlardan en iyi mekanik dayanım gösteren ve jelleşen 5 kompozisyon seçilmiştir. Toplam hacmi 1mL olacak şekilde çeşitli oranlarda alınan DEEMA ve DMAm monomerleri, 0,025g çapraz bağlayıcı (MBAAm), 1 mL başlatıcı (APS), 1,25 mL hızlandırıcı (TEMED) varlığında iki basamaklı polimerleşme metodu ve geleneksel metotla 3 mL etanol içerisinde gerçekleştirilmiştir. 4 mm çaplı PVC plastik pipetler içerisine alınan jellerin polimerleşmesi önce sabit sıcaklıktaki (18 °C) su banyosunda sırasıyla 0-15-30-45 min. için gerçekleştirilmiştir. Birinci adım tamamlandıktan sonra ikinci adım için pipetler sıcaklığı -22°C olan banyoda 8 saat bekletilmiştir. İkinci basamak 'DONMUŞ POLİMERLEŞME TEKNİĞİ' olarak adlandırılmaktadır. Geleneksel metotla aynı bileşimde oda sıcaklığında hazırlanan jeller polimerleşmenin tamamlanması için 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra plastik pipetlerden çıkarılan jeller polimerleşmeden kalan monomerlerin ve safsızlıkların uzaklaşması için 3 gün

saf su içerisinde bekletilmiştir. Bu jeller ~ 1 cm uzunluğunda kesilerek 50 °C 'da vakum etüvünde kurutulmuştur.

İki basamaklı polimerleşme metoduyla hazırlanan hidrojeller anlatımın akıcı olmasını sağlamak amacıyla bilimsel olarak adlandırılmıştır. Her bir örnek, polimerleşmenin birinci basamağındaki sıcaklık (°C) değeri ile yine birinci basamaktaki bekletme süresini (min.) içerecek şekilde kodlanmıştır. Buna göre polimerleşmenin ikinci basamağından önce yani;

- 18 °C'de bekletilmeden direk -22 °C'de sentezlenen jeller 18S0
- 18 °C'de 15 min. bekletilen jeller 18S15
- 18 °C'de 30 min. bekletilen jeller 18S30 ve son olarak
- 18 °C'de 45 min. bekletilen jeller 18S45 olarak kodlanmıştır.

Geleneksel metotla hazırlanan (25 °C' de 24 saat) hidrojeller için ise ileriki bölümlerde "Normal Jel" anlamındaki NJ kısaltması kullanılmıştır.

### **5.2.2. Non-iyonik süper gözenekli P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin sentezi**

Bu yöntemde hidrojel sentezi için toplam hacim 1 mL olacak şekilde çeşitli oranlarda DEEMA ve DMA monomerleri alınmış üzerine 0,025 g çapraz bağlayıcı (MBAAm) eklenerek 2,5 mL etanol içerisinde çözülmüştür. Daha sonra buz banyosuna konulan karışıma sürekli karıştırmak suretiyle 0,5 mL gözenek oluşturucu (NaHCO<sub>3</sub>), 1 mL APS, 1,25 mL TEMED stok çözeltilerinden eklenmiştir. Etanol-su çözücü karışımı içinde jelleşme başlar başlamaz karışım 4 mm çaplı PVC plastik pipetler içerisine alınmış ve 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Pipetlerden çıkartılan jeller ~ 1cm uzunluğunda kesilerek polimerleşmeden kalan monomerlerin uzaklaşması ve gözeneklerin oluşumu için 6M HCl çözeltisi içinde 3 gün bekletilmiştir. Gözenekler, HCl ile NaHCO<sub>3</sub>'ün reaksiyonu sonucu köpük oluşumu ve CO<sub>2</sub>

gazının açığa çıkması ile meydana gelmiştir. Bu jeller önce 3 gün oda sıcaklığında ardından 3 gün vakum etüvünde 50 °C' de kurutulmuştur.

### 5.3. Yararlanılan Yöntemler

#### 5.3.1. % Jelleşmenin belirlenmesi

Sabit miktar çapraz bağlayıcı (MBAAm) içeren P(DEEMA/DMAm) hidrojellerinin % jelleşme miktarları gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Bu amaçla aşağıda verilen eşitlik kullanılmıştır.

$$\% \text{ Jelleşme} = (m_h / m_m + m_ç) \times 100 \quad [5.1]$$

Eş. 5.1'de  $m_m$ ; monomerin veya monomerlerin kütlesini  $m_ç$ ; çapraz bağlayıcının kütlesini  $m_h$  ise hidrojinin kuru kütlesini ifade etmektedir.

#### 5.3.2. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin ağ yapı özelliklerinin belirlenmesi

Hidrojeller su içinde şişen çapraz bağlı ağ yapılı polimerlerdir. Hidrojellerin ağ yapı karakterizasyonunu yapabilmek için öncelikle, jelin sentez sonrası hacim kesri ( $v_{2r}$ ) belirlenmiştir.

Farklı yöntemlerle hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) kopolimerik hidrojellerin sentez sonrası hacim kesrinin ( $v_{2r}$ ) teorik ve deneysel değerleri Eş. 5.2 - 5.3 ve Eş. 5.4 - 5.5 kullanılarak belirlenmiştir (53).

Deneysel  $v_{2r}$  değerleri ;

$$v_{2r} = \left[ 1 + \frac{(q_F - 1)\rho_{polimer}}{\rho_{\text{çözücü}}} \right]^{-1} \quad [5.3]$$

$$q_F = \frac{m_F}{m_{kuru}} \quad [5.2]$$

Teorik  $v_{2r}$  değerleri ;

$$v_{2r} = 10^{-3} C_0 \bar{V}_r \quad [5.4]$$

$$\bar{V}_r = \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{\rho_{polimer}} \quad [5.5]$$

Yukarıdaki eşitliklerde geçen  $m_F$ ; sentez sonrası jel kütlelerini,  $m_{kuru}$ ; kuru jel kütlelerini,  $M_1$ ; DEEMA monomerinin mol kütlelerini,  $M_2$ ; DMAM monomerinin mol kütlelerini,  $f_1$ ; DEEMA monomerinin mol kesrini,  $f_2$ ; DMAM monomerinin mol kesrini ifade etmektedir.

$C_0$ ; monomerlerin başlangıç derişimi ve  $\bar{V}_r$ ; tekrarlanan birimlerin molar hacmi hesaplanarak teorik  $v_{2r}$  değerleri bulunmuştur.

### 5.3.3. P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinin şişme oranlarının belirlenmesi

Üç farklı yöntemle hazırlanmış P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinin kuru kütleleri tartılmış ve her biri oda sıcaklığında içerisinde saf su bulunan beherlere konularak şişmeye bırakılmıştır. Hidrojellerin saf su içerisine

konulma zamanı  $t=0$  dakika olarak alınmıştır. Belirli zaman aralıklarında beherlerden alınan hidrojel, yüzeyleri kurutularak tartılmış ve kütle ölçümlerinden hidrojellerin şişme kinetiği belirlenmiştir. Kurutulmuş jel örneklerinin kütleleri ( $m_k$ ) ve  $t$  anındaki jel kütleleri ( $m_t$ ) değerleri Eş. 2.1'de yerine yazılarak kütlece şişme oranları belirlenmiştir.

Dinamik olarak şişmesi incelenen hidrojellerin, belirli bir süre sonunda kütle değerlerinde bir değişme olmadığı görülmüş ve denge şişme değerlerine ulaştığı varsayılarak deney sonlandırılmıştır. Hidrojellerin denge şişme değerleri hesaplanmıştır.

#### **5.3.4. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin difüzyon parametrelerinin belirlenmesi**

Farklı kimyasal yöntemlerle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin yapısındaki çözücü difüzyon türünün belirlenmesi için kinetik şişme eğrilerinden yararlanılmıştır. Önce P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin kinetik şişme eğrilerinin başlangıç bölgelerindeki ( $F \leq 0,6$ )  $M_t$ ,  $M_t/M_{max}$  ve  $t$  değerleri bulunmuştur. Daha sonra bu değerler Eş. 2.4'de yerine konularak önce  $n$  ve  $k$  sonra  $D$  parametreleri bulunmuştur.

#### **5.3.5. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin sentez türüne bağlı $\bar{M}_c$ ve $\nu_e$ değerlerinin belirlenmesi**

Çapraz bağlar arası ortalama molekül kütlesi,  $\bar{M}_c$ , hidrojellerin ağ yapı karakterizasyonu için oldukça önemli parametrelerden birisidir ve ardışık bağlı iki polimer zinciri arasındaki ortalama molekül kütlesi olarak tanımlanır.

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu için  $\bar{M}_c$  belirlenmesi oldukça büyük önem taşır.  $\bar{M}_c$  değeri elastisite ölçümleri yapılarak belirlendiği gibi hidrojellerin bir çözücü içindeki denge şişme değerleri kullanılarak da belirlenebilir.

Önce bu hidrojeller için polimer – çözücü etkileşim parametresi  $\chi$  , Eş. 5.6 - 5.7 kullanılarak hesaplanmıştır (48).

$$\chi \cong \frac{1}{2} + \frac{v_{2m}}{3} \quad [5.6]$$

$$v_{2m} = \frac{1}{q_v} \quad [5.7]$$

Denge şişme değerine ulaşmış hidrojellerde polimerin hacim kesri ( $v_{2m}$ ); denge şişme oranının ( $q_v$ ) tersidir.

P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcının monomerlerin toplam mol sayısına oranı (X), polimerin yoğunluğu ( $\rho$ ) ve Eş. 5.5'de verilen tekrarlanan birimlerin molar hacmi ( $\bar{v}_r$ ) kullanılarak, hidrojellerin teorik  $\bar{M}_{cT}$  değerleri Eş. 5.8 ile hesaplanmıştır.

$$\bar{M}_{cT} = \frac{\bar{v}_r \rho_{pol}}{2X} \quad [5.8]$$

Üç farklı kimyasal yöntem ile hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin  $\bar{M}_{cD}$  değerleri, yüksek şişme özelliğine sahip iyonik olmayan jeller için "Phantom Network" modeli temel alınarak türetilmiş Eş. 5.9 kullanılarak belirlenmiştir (48).

$$\bar{M}_{cD} = -\frac{\left(1 - \frac{2}{\phi}\right) v_1 v_{2r}^{2/3} v_{2m}^{1/3}}{\bar{v} [\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi v_{2m}^2]} \quad [5.9]$$

$\phi$  ; fonksiyonalite olup Phantom Network modeli için  $\phi = 4$  olarak alınmıştır.

$\bar{V}$  ; polimerin spesifik hacmidir ve  $1/\rho$  ile ifade edilir.

Eş. 5.9 ile bulunan deneysel  $\bar{M}_{cD}$  değerleri, Eş. 5.10'da yerine konularak polimer ağlarının etkin çapraz bağ yoğunluğunun ( $v_{eD}$ ) deneysel değerleri bulunmuştur (48).

$$v_{eD} = \frac{\rho_{pol}}{M_{cD}} \quad [5.10]$$

Aynı şekilde Eş. 5.8 ile bulunan teorik  $\bar{M}_{cT}$  değerleri ise Eş. 5.11'de yerine konularak polimer ağlarının etkin çapraz bağ yoğunluğunun ( $v_{eT}$ ) teorik değerleri bulunmuştur.

$$v_{eT} = \frac{\rho_{pol}}{M_{cT}} \quad [5.11]$$

### 5.3.6. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin gözenek hacmi ( $\xi$ ) değerlerinin belirlenmesi

Hidrojellerin ağ yapı parametrelerinden birisi de gözenek hacmi,  $\xi$ , olup ağ yapı zincirleri arasındaki uzaklık olarak tanımlanır. Sentezlenen jellerin gözenek hacimleri aşağıdaki formülle verilir (54).

$$\xi = V_{2m}^{1/3} [C_n(2\bar{M}_{cD}/M_r)]^{1/2} \ell \quad [5.12]$$

$C_n$ ; Flory karakteristik sabiti olup değeri 6,7' dir.

Karbon-karbon bağ uzunluğu ( $\ell$ ) 1,54 Å olarak alınmıştır.

Monomerik birimlerin molekül kütlesi ( $M_r$ ); Eş. 5.13'deki formülle verilir.

$$M_r = X_1M_1+X_2M_2 \quad [5.13]$$

Burada  $X_1$ ; DEEMA monomerinin mol kesri,  $M_1$ ; DEEMA monomerinin molekül kütlesi,  $X_2$ ; DMAM monomerinin mol kesri ve  $M_2$ ; DMAM monomerinin molekül kütlesini göstermektedir.

### 5.3.7. P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerine sıcaklık etkisinin incelenmesi

Çeşitli yöntemlerle hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerin denge şişme oranlarının sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. Bu hidrojellerin her biri, içinde saf su bulunan 50 mL'lik cam şişeler içerisine konulmuş ve şişelerin kapakları kapatılmıştır. Hidrojeller, denge şişme değerlerine ulaşmaları için 4 gün oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra cam şişeler sıcaklığı  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  duyarlılıkta ayarlanabilen Thermo Haake marka termostatlı su banyosuna konulmuştur. Su banyosunun sıcaklığı  $5^\circ\text{C}$ 'ye sabit bir şekilde ayarlanarak 24 saat beklenmiştir. Bu sürenin sonunda  $5^\circ\text{C}$ 'de denge şişme değerine ulaşmış olan hidrojeller cam şişelerden bir spatül yardımıyla çıkarılmış, yüzeyleri kurulandıktan sonra tartılmıştır. Bu deney, her bir jel kompozisyonu için üç jel ile  $5-60^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında  $5^\circ\text{C}$ 'lik sıcaklık artışlarıyla ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Hidrojeller 24 saatte bir tartılmış ve denge şişme oranları ( $q_v$ ) Eş. 5.14 ve Eş. 5.15 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_v = \left[ 1 + \frac{(q_w - 1)\rho_{pol}}{\rho_{\text{çözücü}}} \right] \quad [5.14]$$

$$q_w = \frac{m_s}{m_k} \quad [5.15]$$

### 5.3.8. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin büzülme davranışlarının belirlenmesi

Hidrojellerin 50<sup>0</sup>C sabit sıcaklıktaki büzüşme davranışlarını incelemek amacıyla, jellerin kuru tartımları alındıktan sonra içerisinde saf su bulunan 50 mL' lik cam şişeler içerisinde konularak dengeye gelmesi için 4 gün sıcaklığı 10<sup>0</sup>C' ye sabit olarak ayarlanmış su banyosunda bekletilmiştir. 4. günün sonunda 10<sup>0</sup>C' de denge şişme değerine ulaşmış olan jeller cam şişelerden bir spatül yardımıyla alınıp, yüzeyleri kurulandıktan sonra tartılmıştır. Değerler kaydedildikten sonra jellerin bulunduğu cam şişeler 50<sup>0</sup>C' ye sabit olarak ayarlanmış su banyosuna alınmıştır. Önce 150 dakika boyunca 10 dakika arayla ardından 150 dakika boyunca 30 dakika arayla jeller tartılmıştır. Kurutulmuş jel örneklerinin kütleleri ( $m_k$ ) ve t anındaki jel kütleleri ( $m_t$ ) değerleri Eş. 2.1'de yerine yazılarak kütlece şişme oranları belirlenmiştir. İşlem 300 dakika sürmüştür ve her bir jel için 3 örnek kullanılmıştır.

### 5.3.9. Kuru jel yoğunluğunun hesaplanması

Kuru jel yoğunlukları bir piknometre yardımıyla ölçülmüştür. Çözücü olarak aseton kullanılmıştır. İşlem şu şekilde gerçekleştirilmiştir.

1. Kuru jelin kütlesi ölçülmüştür ( $m_k$ ).
2. Piknometre asetonla doldurulmuş ve kütlesi ölçülmüştür ( $m_1$ ).
3. Tamamen dolu piknometreye ağırlığı bilinen jel parçası atılmış ve tekrar tartım alınmıştır ( $m_2$ ).
4. Taşan çözücünün kütlesi bulunmuştur ( $m_2 - m_1$ ).
5. Asetonun yoğunluğu bilindiğinden buradan taşan çözücünün hacmi hesaplanmıştır ( $V_t$ ).
6. Taşan çözücün hacmi kuru jelin hacmine eşittir ilkesinden yola çıkılarak ( $V_t = V_k$ ) kuru jelin yoğunluğu hesaplanmıştır.

Hesaplama da kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$V_t = (m_2 - m_1) / \rho_{aseton} \quad [5.16]$$

$$\rho_{jel} = m_k / (V_t = V_k) \quad [5.17]$$

#### 5.4. Mikroskopik İnceleme

Kserojellerin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelendi. Bu amaçla hidrojeller saf su içine atılarak dengeye ulaşmaları beklendi. Gözeneklerin yapısını korumak amacıyla kserojeller freeze-drier'da kurutuldu ve sonra kırıldı. SEM görüntüleri alınmadan önce kserojellerin yüzeyi 3 dakika süreyle altın kaplandı. Ardından taramalı elektron mikroskobuyla fotoğrafları çekildi.

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 6.1. P(DEEMA-ko-DMAm) Hidrojellerinin Sentezi

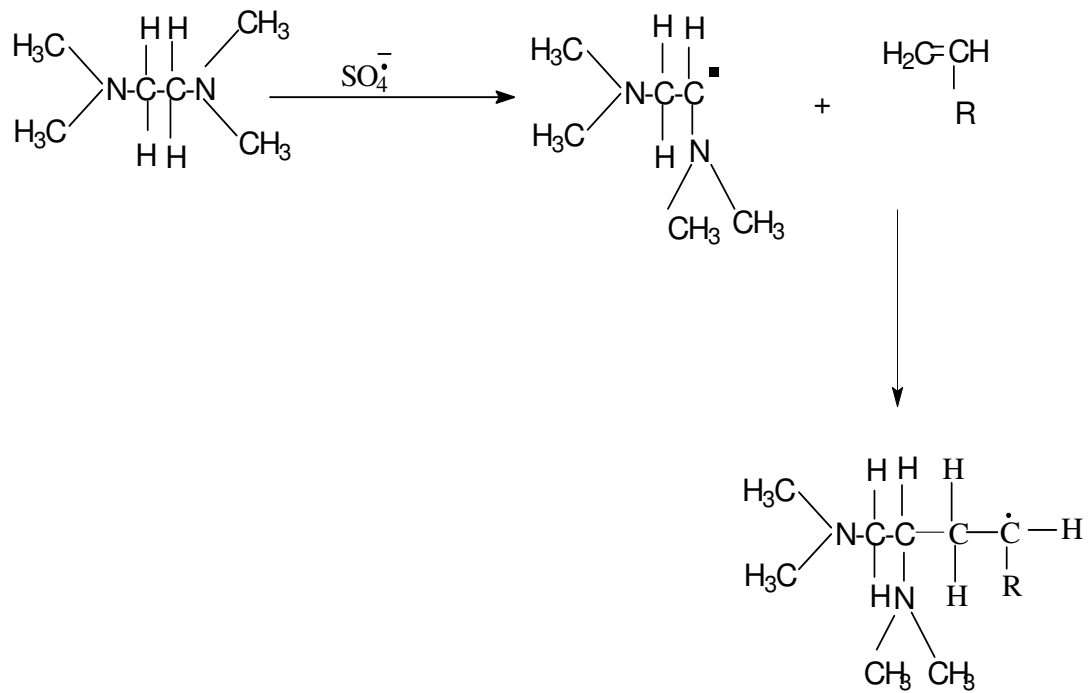
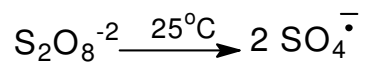
P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojelleri, toplam hacim 1 mL olacak şekilde çeşitli oranlarda alınan DEEMA ve DMAm monomerleriyle sabit miktarda MBAAm çapraz bağlayıcının, APS-TEMED başlatıcı sistemi kullanılarak etanol içerisinde serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonu ile üç farklı yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. İki basamaklı polimerleşme metodunda jeller önce sabit sıcaklıktaki (18 °C) su banyosunda sırasıyla 0-15-30-45 min. bekletilmiş, ardından sıcaklığı -22 °C olan banyoda 8 saat daha tutularak polimerleşme reaksiyonlarının sonlanması sağlanmıştır.

Aynı bileşimde oda sıcaklığında hazırlanan jeller polimerleşmenin tamamlanması için 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir.

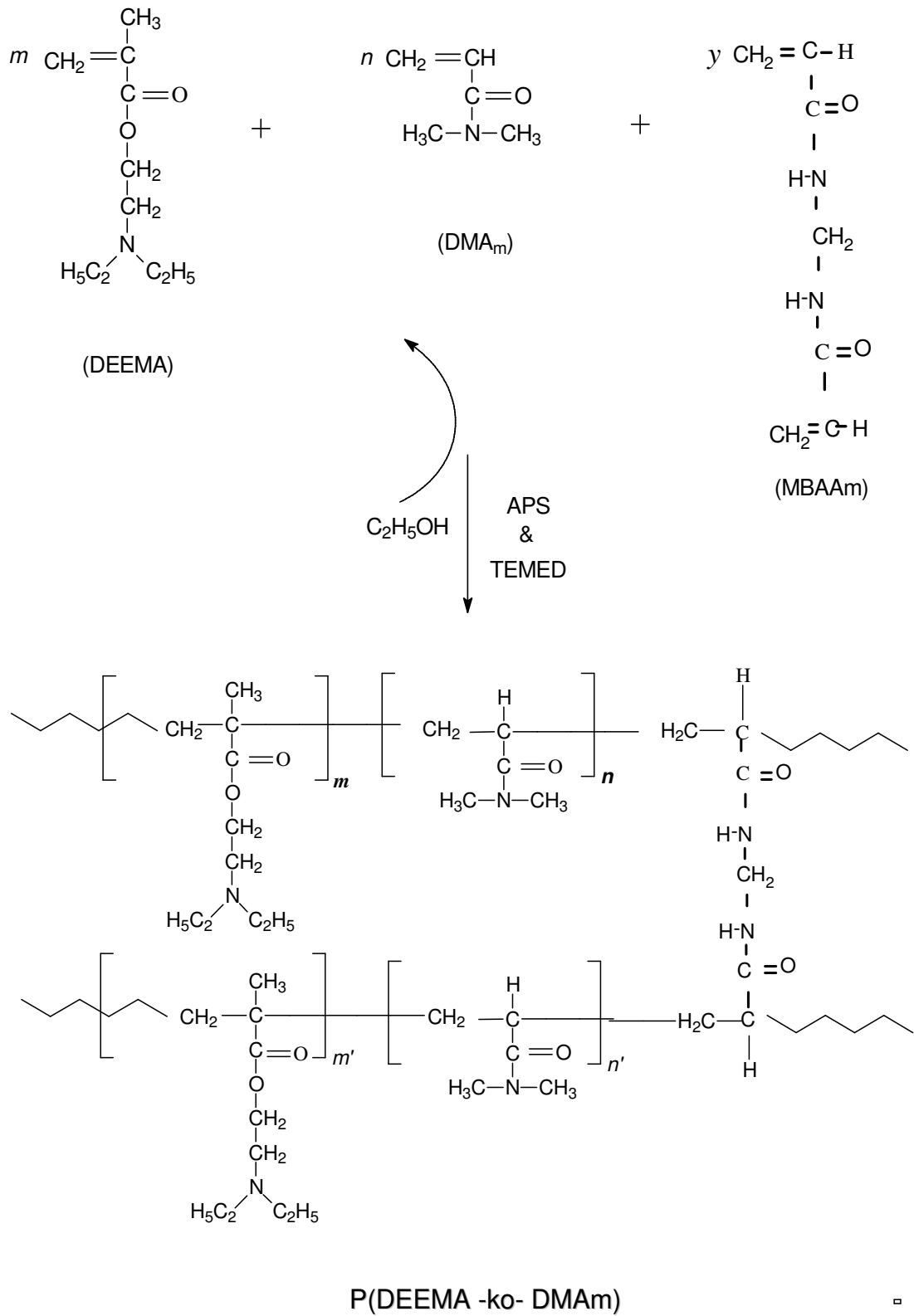
Üçüncü yöntemde jel yapısında gözenek oluşturmak amacıyla sabit hacimde NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Polimerizasyon reaksiyonu oda sıcaklığında 24 saatte gerçekleşmiştir.

Kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinde ilk önce Şekil 6.1'de olası reaksiyon mekanizması verilen APS ile TEMED reaksiyonunda,  $S_2O_8^{2-}$  anyonu 25 °C'de anyonik  $S\dot{O}_4^-$  radikalini oluşturmaktadır. Oluşan bu anyonik radikal TEMED molekülü ile etkileşerek ortaklanmamış bir elektron içeren aktif TEMED molekülünü oluşturabilir.

Oluşan aktif TEMED molekülünün monomerlerle reaksiyonu sonucunda P(DEEMA-ko-DMAm) kopolimer hidrojelleri oluşmaktadır. Olası reaksiyon mekanizması :



Şekil 6.1. APS ile TEMED reaksiyonu sonucunda oluşan ortaklanmamış tek elektron içeren aktif TEMED molekülünün monomere katılması sonucu oluşan radikal



Şekil 6.2. Kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojenlerinin olası reaksiyon mekanizması

## 6.2. % Jelleşmenin Belirlenmesi

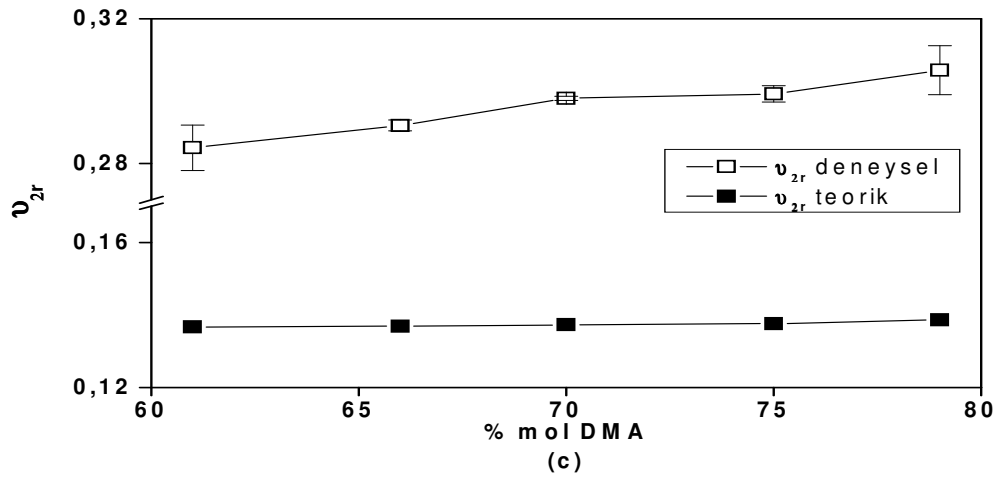
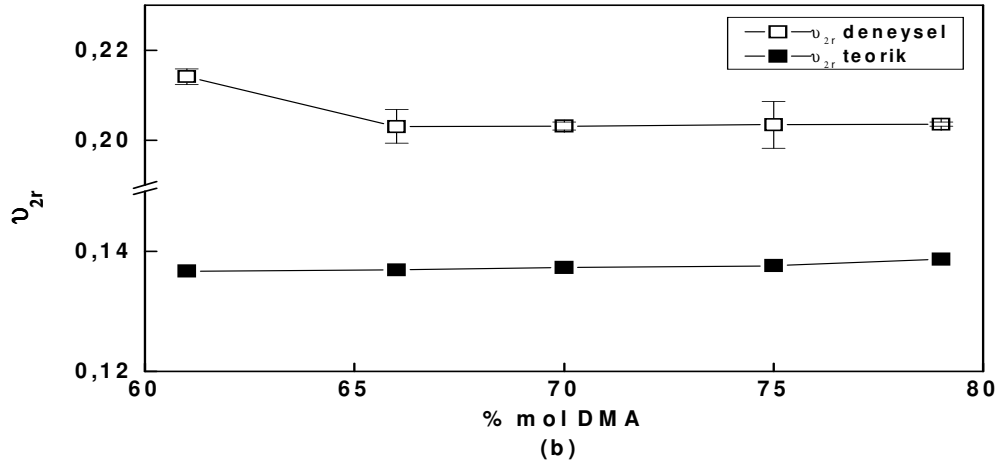
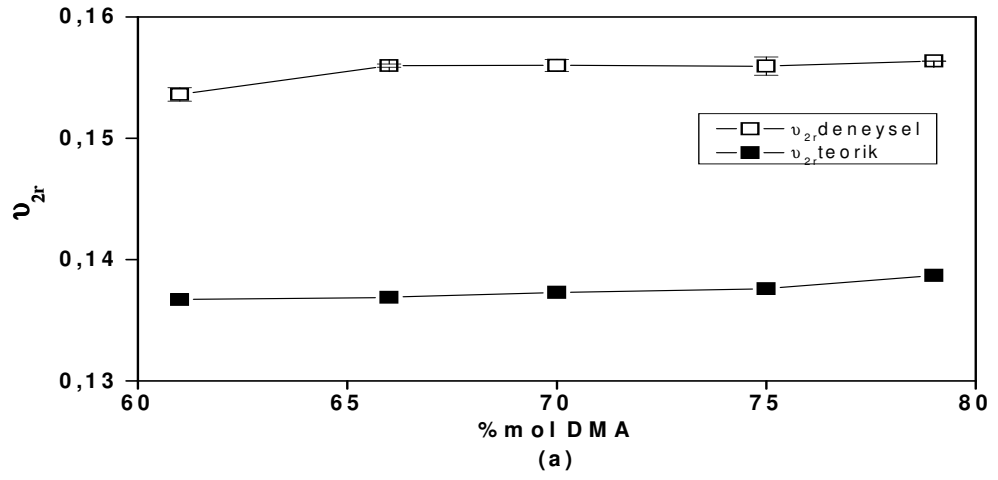
Üç farklı yöntem ile hazırlanan hidrojeller için gravimetrik olarak % jelleşme miktarları % 115-125 olarak belirlenmiştir. Bu durum jel içerisinde yaklaşık olarak % 15-25 oranında bağlı suyun kaldığını ve monomerin polimere dönüşümünün % 100'e yakın olduğunu göstermektedir.

PNIPA gibi akrilamid türü jeller, vakum altında aylarca kurutulsa dahi yapılarında yaklaşık % 10-30 oranında uzaklaştırılmadan kalan bağlı su içermektedirler (53) .

### 6.2.1. P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinin ağ yapı karakterizasyonu

Üç farklı kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinin sentez sonrası hacim kesri değerleri Eş. 5.2 - 5.3 - 5.4 - 5.5 kullanılarak belirlenmiştir.

DeneySEL ve teorik olarak hesaplanan  $v_{2r}$  değerlerinin kullanılan farklı sentez yöntemleri ile değişimi Şekil 6.3'de verilmiştir.



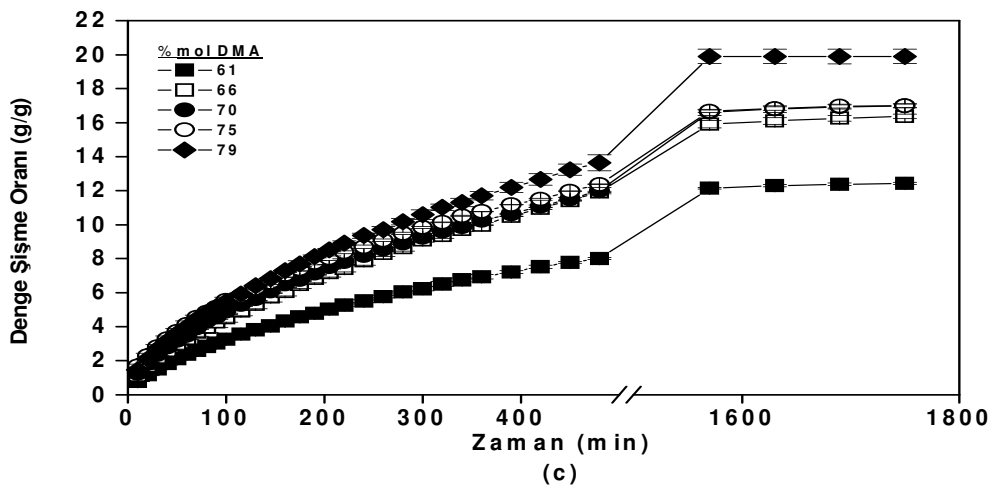
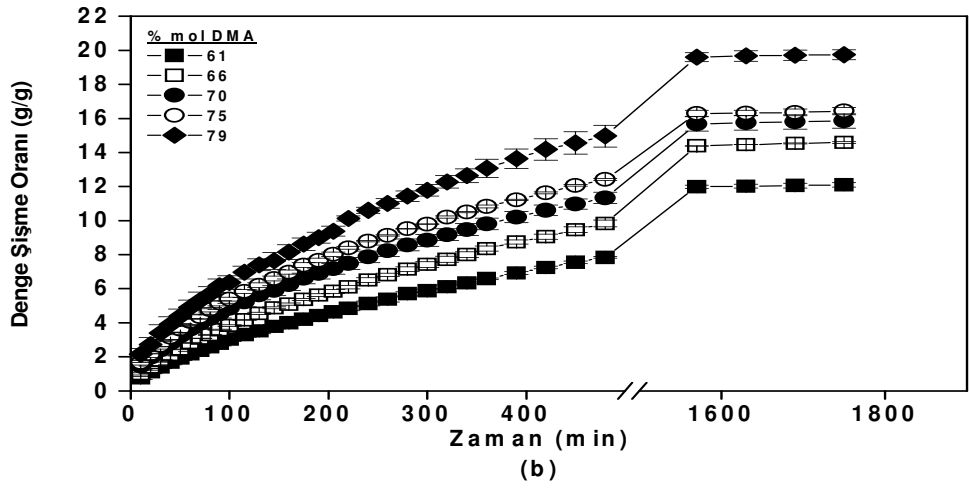
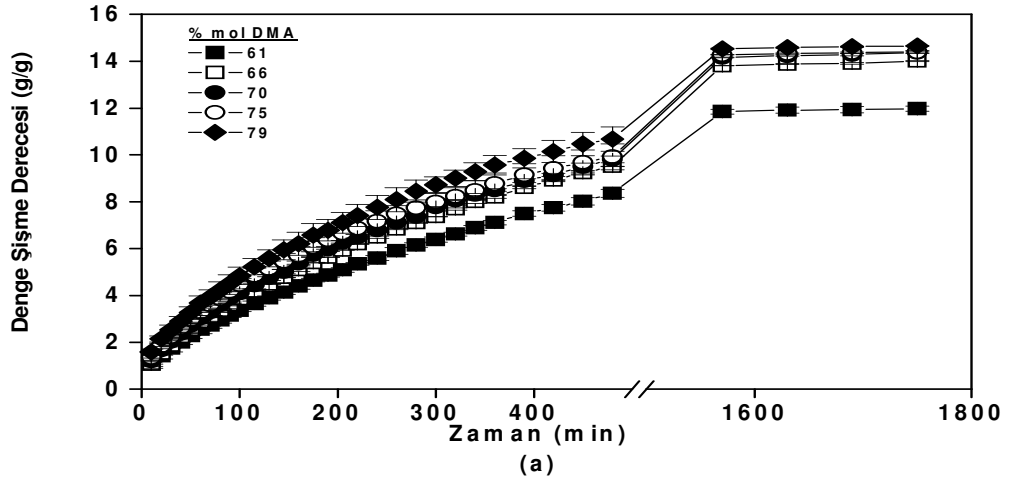
Şekil 6.3. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin  $v_{2r}$  değerlerinin DMAm' in mol yüzdesi ile değişimi a) NJ b) 18S0 ve c) Gözenek tekniği ile hazırlanan

Şekil 6.3'de görüldüğü gibi hidrojelin yapısındaki gözenek miktarı arttıkça  $v_{2r}$  değerleri artmıştır. Bu durum kuru jel kütlesiyle açıklanabilir. Gözenek miktarı arttıkça jel tarafından absorplanan çözücü daha zor uzaklaştırılmaktadır. Bunun sonucunda jeller kuru halde NJ' den daha fazla çözücü içermekte ve  $m_k$  değerleri artmaktadır. Jellerin kuru kütlelerinin artması deneysel  $v_{2r}$  değerlerinin de yüksek çıkmasına sebep olmuştur. Ayrıca deneysel  $v_{2r}$  değerleri teorik  $v_{2r}$  değerlerinden oldukça büyük çıkmıştır. Bu durum monomerlerin polimere dönüşümünün % 100'den büyük olmasının veya kurutulmuş hidrojelerde bir miktar bağlı suyun kalmasının sonucu olabilir. Daha önce belirtildiği gibi gravimetrik olarak belirlenen % jelleşme miktarı da % 100'den büyük çıkmıştır. Bu sonuçlar akrilamid türevi polimerlerin günlerce hatta aylarca vakum altında kurutulsalar dahi, daima %10-30 oranında uzaklaştırılmadan kalan bağlı su içerdiklerini göstermektedir (53). Bu sebeple ağ yapı parametrelerinin hesaplanmasında teorik  $v_{2r}$  değerleri kullanılmıştır.

### 6.3. P(DEEMA-ko-DMAM) Hidrojellerinin Saf Su İçerisindeki Şişme Kinetiği

Jellerin karakterizasyonu için en temel işlemlerden birisi de şişme davranışlarının belirlenmesidir. Denge şişme değerleri, şişme kinetiği ile çözücü difüzyonunun bilinmesi hidrojelin karakterizasyonu için çok önemlidir. Şişme kinetiğinin incelenmesi ve difüzyon türü ya da difüzyon mekanizmasının belirlenmesi için öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, çözücü ortamındaki jelin çözücü olarak kütlesindeki ya da hacmindeki artışların zamanla izlenmesiyle oluşturulur.

Sabit miktarda MBAAM çapraz bağlayıcısı varlığında üç farklı kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinin oda sıcaklığında saf su içerisindeki kütlece şişme oranları belirlenmiştir. Kurutulmuş jel örneklerinin kütleleri ( $m_k$ ) ve t anındaki jel kütleleri ( $m_t$ ) değerleri Eş. 2.1'de yerine yazılarak kütlece şişme oranları belirlenmiştir.



Şekil 6.4. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojjellerinin kinetik şişme eğrileri a) 18S15 b) 18S30 c) 18S45

Şekil 6.4 incelendiğinde, iki basamaklı polimerleşme tekniği ile sentezlenen 18S15, 18S30, 18S45 P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinin şişme oranları başlangıçta zamanla bir artış göstermekte, zaman ilerledikçe bu artış azalmakta ve en sonunda bu oran sabit bir değere ulaşmaktadır. Değişmeden kalan şişme oranı değerinde jelin şişmesinin dengeye ulaştığı varsayılmış ve bu değer denge şişme oranı olarak kabul edilmiştir.

18S15 P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerine ait kinetik şişme eğrisi incelendiğinde, DMA monomerinin mol yüzdesi % 61' den 79'a artarken, kopolimer hidrojellerinin denge şişme oranının yaklaşık 12'den 15'e arttığı görülmektedir. 240 dakikada %61, 66, 70, 75, 79 mol DMAM içeren hidrojellerin şişme oranları sırasıyla 5,6; 6,5; 6,8; 7,2; 7,8 iken, 480 dakikada şişme oranları sırasıyla 8,4; 9,5; 9,8; 9,9; 10,7 olarak gözlenmiştir. 1750 dakikanın sonunda ise % 61, 66, 70, 75, 79 mol DMA içeren hidrojellerin şişme oranları sırasıyla 11,97; 14; 14,38; 14,4; 14,65 olarak belirlenmiş ve bu değerler hidrojelin maksimum şişmeye ulaştığı denge şişme oranı olarak kabul edilmiştir.

18S30 P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerine ait kinetik şişme eğrisi incelendiğinde, DMAM miktarı % 61'den 79,0 mole artarken, kopolimer hidrojellerinin denge şişme oranının yaklaşık olarak 12,0'den 20'ye arttığı görülmektedir. 240 dakikada % 61, 66, 70, 75, 79 mol DMAM içeren hidrojellerin şişme oranları sırasıyla 5,1; 6,5; 7,9; 8,8; 10,6 iken, 480 dakikada şişme oranları sırasıyla 7,8; 9,8; 11,3; 12,4; 14,96 olarak gözlenmiştir. 1750 dakikanın sonunda ise % 61, 65, 70, 75, 79 mol DMAM içeren hidrojellerin şişme oranları sırasıyla 12,1; 14,6; 15,9; 16,4; 19,7 olarak belirlenmiş ve bu değerler hidrojelin maksimum şişmeye ulaştığı denge şişme oranı olarak kabul edilmiştir.

İki basamaklı polimerleşme metoduyla hazırlanan 18S45 P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerine ait kinetik şişme eğrisi incelendiğinde, DMAM miktarı % 61'den 79,0 mole artarken, kopolimer hidrojellerinin denge şişme oranının

yaklaşık 13'den 20'ye arttığı görülmektedir. 240 dakikada % 61, 66, 70, 75, 79 mol DMAm içeren hidrojellerin şişme oranları sırasıyla 5,5; 7,9; 8,2; 8,7; 9,3 iken, 480 dakikada şişme oranları sırasıyla 8,0; 11,9; 12,0; 12,4; 13,6 olarak gözlenmiştir. 1750 dakikanın sonunda ise % 61, 66, 70, 75, 79 mol DMAm içeren hidrojellerin şişme oranları sırasıyla 12,4; 16,4; 16,98; 17,0; 19,89 olarak belirlenmiş ve bu değerler hidrojelin maksimum şişmeye ulaştığı denge şişme oranı olarak belirlenmiştir.

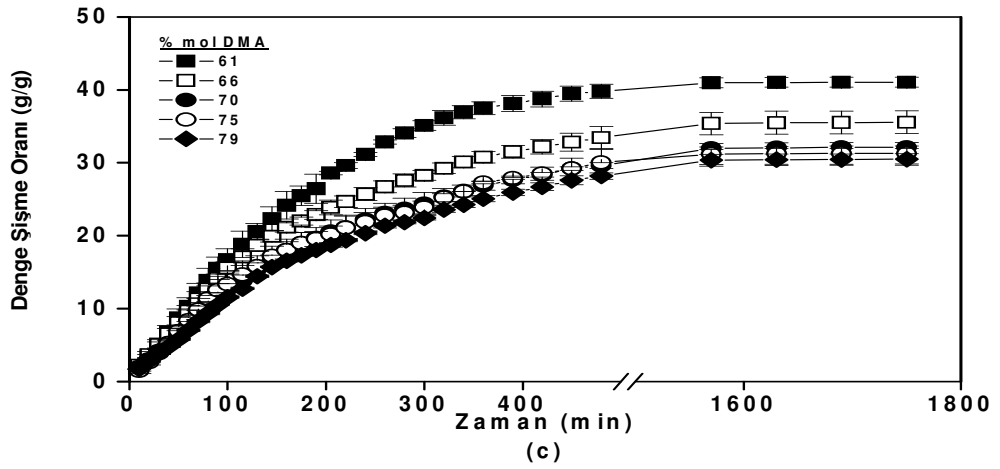
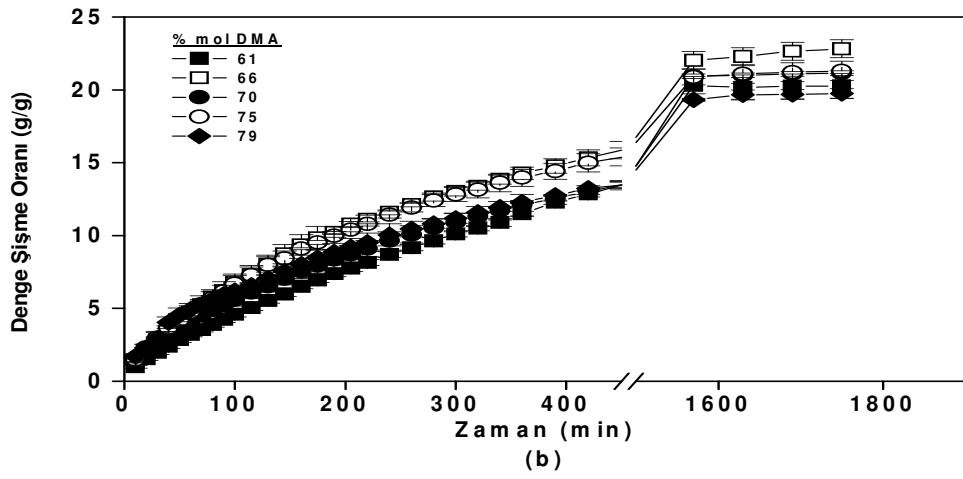
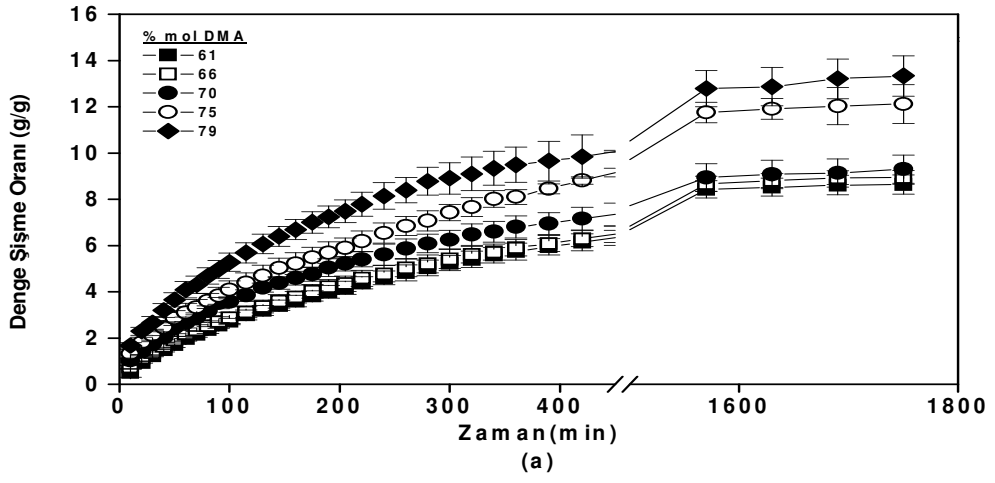
Sonuç olarak hazırlanan 18S15, 18S30, 18S45 P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin denge şişme oranları, hidrojel içerisindeki DMAm miktarının artışıyla artmıştır. Bunun nedeni, amit türü monomerlerin içerdikleri hidrofilik gruplar sebebiyle düşük sıcaklıklarda su ile hidrojen bağı yapmalarına bağlanabilir. Bu bağlanmalar sonucu polimer su içinde şişer. Kopolimer içerisindeki amit türü monomerin miktarındaki artış oda sıcaklığında su ile yapılan hidrojen bağlarının da artmasına sebep olmuş dolayısıyla şişme oranı yükselmiştir.

Reaksiyonlar ilerlerken, ortam sıcaklığı çözücünün donma noktası altındaki sıcaklıklara düşürüldüğünde polimerleşme ve çapraz bağlanma reaksiyonları sonucu heterojen yapıda bir ağ oluşur. Bu heterojen yapı donmuş reaksiyon sisteminde donmamış bölgelerin varlığıyla açıklanabilir (6). Hatta sıcaklık hacim donma sıcaklığının altına düşürüldüğü zaman, sulu çözeltilerdeki bir miktar su donmamış halde kalır. Donmamış halde kalan suyun miktarı sıcaklığa bağlı olduğu kadar çözelti içinde çözünen maddelerin cinsine ve miktarına da bağlıdır. Böyle reaksiyon sistemlerinde gerekli olan özellik monomerlerin ve başlatıcının donmuş yapının donmamış mikro bölgeleri içindeki derişimidir. Reaksiyonlar sadece donmamış bölgelerde ilerler ve böylece makro gözenekli polimer ağının oluşumu gerçekleşir (6). Böyle maddeler "kriojel" olarak adlandırılmaktadır. Kriojelleşme sistemlerinde ağ oluşumu süresince faz ayrımı gerçekleşmemesine rağmen reaksiyon sisteminin donmuş bölgeleri jelleşme boyunca kalıp görevi görür.

Polimerleşme reaksiyonları tamamlandıktan sonra tekrar atmosfer şartlarına döndüğünde bu bölgeler erir ve gözenekli yapı meydana gelir (6).

Polimerleşmenin birinci basamağında 18 °C'de 15-30-45 dakika süresince komonomerler çapraz bağlı ağ yapıya dönüşümlerini tamamlayamamıştır. İlk basamaktan sonra hareketli çözücü molekülleri gözenekli jel içine difüzlenmiş ve ağın -22 °C'de donmadan önce genişlemesine yol açmıştır. Donma polimerleşmesi süresince çözücü gözenek oluşturucu olarak davranmakta (55), böylece oluşan ağ yapı gözenekler içermektedir. Reaksiyonlar tamamlanıp tekrar atmosfer şartlarına döndüğünde jelin erimesiyle gözenekli ağ meydana gelmektedir. Bu yapılar taramalı elektron mikroskobu ile aydınlatılmıştır.

İki basamaklı polimerleşme tekniğinde polimerleşmenin ilk basamağındaki bekletme süresinin değişmesi polimerlerin denge şişme oranlarının da değişmesine sebep olmuştur. Şekil 6.4. incelendiğinde %70 mol DMAm monomeri içeren 18S15, 18S30, 18S45 kopolimerlerinin 240 dakikadaki şişme oranları sırasıyla 6,8; 7,9; 8,2 iken 480 dakikada şişme oranları sırasıyla 9,8; 11,3; 12,0 olarak bulunmuştur. 1750 dakikanın sonunda ise %70 mol DMAm içeren 18S15, 18S30, 18S45 kopolimerlerinin denge şişme oranları sırasıyla 14,38; 15,9; 16,98 'dir. Örnekten de görüldüğü gibi polimerleşmenin ilk adımındaki bekletme süresinin artması şişme oranlarının da artmasına sebep olmuştur. Polimerleşmenin ilk basamağında komonomerlerin çapraz bağlı ağ yapıya dönüşümü en çok 18S45 hidrojellerinde en az ise 18S15 hidrojellerinde gerçekleşmiştir. Yüksek dönüşümlerde polimerin yüzey tabakası polimerleşmenin birinci basamağı boyunca şekillenmektedir. Böylece donma polimerleşmesinden önce çözücü ağ yapı içine difüzlenememekte ve yapı içinde bulunan çözücü yeteri kadar gözenek oluşturamamaktadır (8). Bu sebepten ilk basamakta bekletme süresi en uzun olan 18S45 kriojellerinin gözenek miktarı en azdır. Bunu 18S30 kriojelleri izlemiştir. En çok gözenek ise 18S15 kriojellerinde oluşmuştur. Bu sıralama SEM fotoğraflarıyla desteklenmiştir.



Şekil 6.5. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojenlerinin kinetik şişme eğrileri a) 18S0 b) NJ ve c) Gözenek oluşturucu kullanılarak hazırlanan

Şekil 6.5 incelendiğinde, 18S0 hidrojel ile geleneksel metot kullanılarak ve gözenek oluşturucu varlığında sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin şişme oranları başlangıçta zamanla bir artış göstermekte, zaman ilerledikçe bu artış azalmakta ve en sonunda bu oran sabit bir değere ulaşmaktadır. Değişmeden kalan şişme oranı değerinde jelin şişmesinin dengeye ulaştığı varsayılmış ve bu değer denge şişme oranı olarak kabul edilmiştir.

18S0 P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerine ait kinetik şişme eğrisi incelendiğinde tıpkı diğer iki basamaklı yöntemlerle sentezlenen hidrojellerde olduğu gibi DMA monomerinin mol yüzdesi artarken, kopolimer hidrojellerinin denge şişme oranlarının da arttığı görülmektedir. DMAm monomerinin mol yüzdesi %61,0'dan %79,0'a artarken kopolimer hidrojellerinin denge şişme oranı 8,6'dan 13,3'e artmaktadır. 240 dakikada %61, 66, 70, 75, 79 mol DMAm içeren hidrojellerin şişme oranları sırasıyla 4,6; 4,8; 5,6; 6,5; 8,1 iken, 480 dakikada şişme oranları sırasıyla 6,5; 6,7; 7,6; 9,5; 10,3 olarak gözlenmiştir. 1750 dakikanın sonunda ise % 61, 66, 70, 75, 79 mol DMAm içeren hidrojellerin şişme oranları sırasıyla 8,6; 8,95; 9,3; 12,12; 13,3 olarak belirlenmiş ve bu değerler hidrojelin maksimum şişmeye ulaştığı denge şişme oranı olarak kabul edilmiştir.

18S0 hidrojellerinin denge şişme oranları, hidrojel içerisindeki DMAm miktarının artışıyla artmıştır. Bu durum, amit türü monomerlerin içerdikleri hidrofilik gruplar sebebiyle düşük sıcaklıklarda su ile hidrojen bağı yapmalarının bir sonucu olabilir. Bu bağlanmalar sonucu polimer su içinde şişer. Kopolimer içerisindeki amit türü monomerin miktarındaki artış oda sıcaklığında su ile yapılan hidrojen bağlarının da artmasına sebep olmuş dolayısıyla şişme oranı yükselmiştir.

Şekil 6.5 incelendiğinde %70 mol DMAm monomeri içeren NJ ve 18S0 hidrojellerinin 240 dakikadaki şişme oranları sırasıyla 9,63; 5,6 iken 480 dakikada şişme oranları sırasıyla 14 ve 7,6 olarak bulunmuştur. 1750

dakikanın sonunda ise NJ ve 18S0 hidrojellerine ait denge şişme oranları sırasıyla 21,14; 9,3'dür. Yani geleneksel yöntemle oda sıcaklığında (25 °C) sentezlenen hidrojellerin şişme oranları iki basamaklı polimerizasyon tekniği ile -22 °C'de sentezlenen 18S0 hidrojellerinin şişme oranlarından daha yüksek bulunmuştur. Heterojen yapıların gözenekliliği ve şişme oranı arasındaki ilişkiye göre (20,56,57) sentez sıcaklığının artışıyla gözeneklilik azalmakta ve daha tekdüze yapılar meydana gelmektedir. Beklendiği gibi (58,59), hem şişme oranı hem de denge şişme derecesi sentez sıcaklığının artışıyla artmaktadır. O. Okay ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada; monomer olarak 2-Akrilamit-2-metilpropan sülfonik asidin (AMPS) sodyum tuzu, çapraz bağlayıcı olarak da *N,N'*-metilenbisakrilamit (MBAAm) kullanılarak ve bir seri güçlü polielektrolit özellikte hidrojel hazırlanmıştır. Jeller -22 ve 25 °C arasında çeşitli sıcaklıklarda sentezlenerek şişme özellikleri incelenmiştir.  $T_{\text{sentez}} \geq -8$  °C olduğunda hidrojel yüksek şişme oranına sahipken,  $T_{\text{sentez}} < -8$  °C olduğunda ise şişme oranları yaklaşık 10 kat düşüş göstermiştir (6).

Tüm kriojeller su içerisinde NJ'den daha az şişmektedir. Bu davranış kriojellerin çözücünün donma noktası altındaki sıcaklıklarda oluşumundan kaynaklanmaktadır. Böylece polimerleşme ve çapraz bağlanma reaksiyonları -22 °C'de sadece donmamış mikrokürelerde gerçekleşmektedir. Bu bölgeler içerisinde yüksek derişimde monomer ve çapraz bağlayıcı bulunur (60). Yani reaksiyon mikro küreleri içerisindeki gerçek monomer derişimi başlangıçtaki monomer derişiminden daha yüksektir. Örneğin, -18 °C'de buzun %20 donmamış su içerdiği farzedilirse (6), gerçek monomer derişimi 15 w/v olmaktadır. Monomer derişimindeki artış polimer zincirlerinin dolaşmasına sebep olmakta bu nedenle derişik çözelti içerisinde oluşan ağ yapı, seyreltik çözelti içerisinde oluşan ağ yapıdan daha düşük şişme göstermektedir (61). Sonuç olarak kriojellerin denge şişme kapasiteleri, hidrojelinkinden daha düşük olmaktadır.

Sentez sıcaklığının artışı ile gözenek miktarı azaltmaktadır (20,56,57). Bu durumda gözenek miktarı 18S0>18S15>18S30>18S45>NJ şeklindedir. Şişme dereceleri ve denge şişme oranları artan sentez sıcaklığı ile arttığından (58,59) şişme oranları NJ>18S45>18S30>18S15>18S0 şeklinde sıralanabilir.

Süper gözenekli P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerine ait kinetik şişme eğrisi incelendiğinde iki basamaklı yöntemlerle sentezlenen hidrojellerin tersine DMAm monomerinin mol yüzdesi artarken, kopolimer hidrojellerinin denge şişme oranları azalmaktadır. Bu durum DMAm monomerinin artması sonucu yapı içindeki gözenek hacminin azalmasına bağlanabilir. DMAm monomerinin mol yüzdesi %61,0'dan %79,0'a artarken kopolimer hidrojellerinin denge şişme oranı 41' den 30,5'e azalmaktadır. 240 dakikada %61, 66, 70, 75, 79 mol DMAm içeren hidrojellerin şişme oranları sırasıyla 31,12; 25,72; 22,20; 21,89; 20,34 iken, 480 dakikada şişme oranları sırasıyla 39,8; 33,45; 29,62; 30,04; 28,19 olarak gözlenmiştir. 1750 dakikanın sonunda ise % 61, 66, 70, 75, 79 mol DMAm içeren hidrojellerin şişme oranları sırasıyla 41,06; 35,57; 32,13; 31,3; 30,47 olarak belirlenmiş ve bu değerler hidrojinin maksimum şişmeye ulaştığı denge şişme oranı olarak kabul edilmiştir.

En yüksek denge şişme oranına sahip hidrojeller kinetik şişme eğrilerinden de görüldüğü gibi NaHCO<sub>3</sub> varlığında hazırlanan süper gözenekli hidrojeller olmuştur.

Şekil 6.5. incelendiğinde %70 mol DMAm monomeri içeren üç tip kopolimerin 240 dakikadaki şişme oranları sırasıyla 5,6; 9,63; 22,20 iken 480 dakikada şişme oranları sırasıyla 7,6; 14,0; 29,62 olarak bulunmuştur. 1750 dakikanın sonunda ise %70 mol DMAm içeren 18S0 hidrojelini ile geleneksel metot ve gözenek tekniği kullanılarak hazırlanan kopolimerlerin denge şişme oranları sırasıyla 9,3; 21,14; 32,13'dür. Örnekten de görüldüğü gibi gözenek tekniği ile hazırlanan hidrojellerin şişme değerleri oldukça yüksek bulunmuştur. Şekil

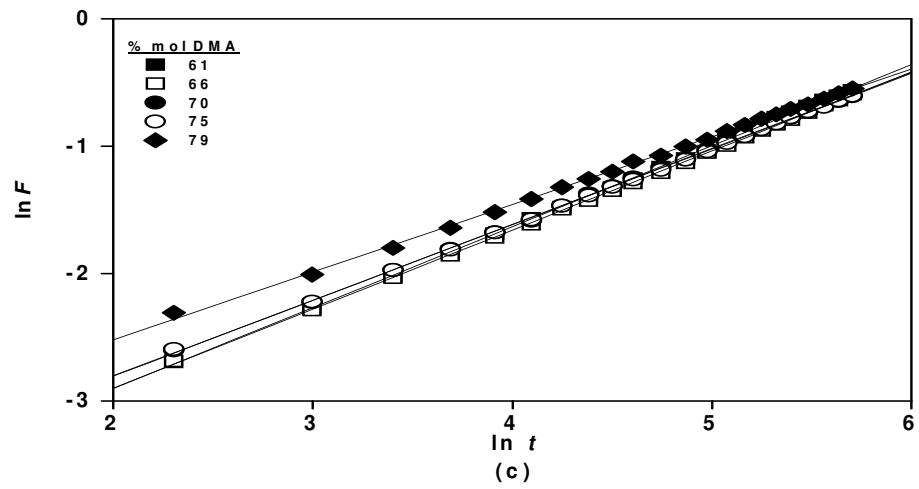
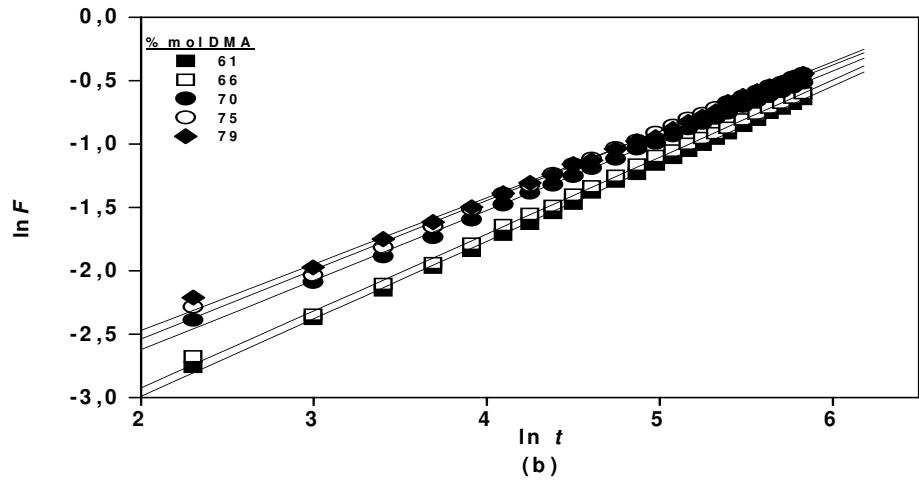
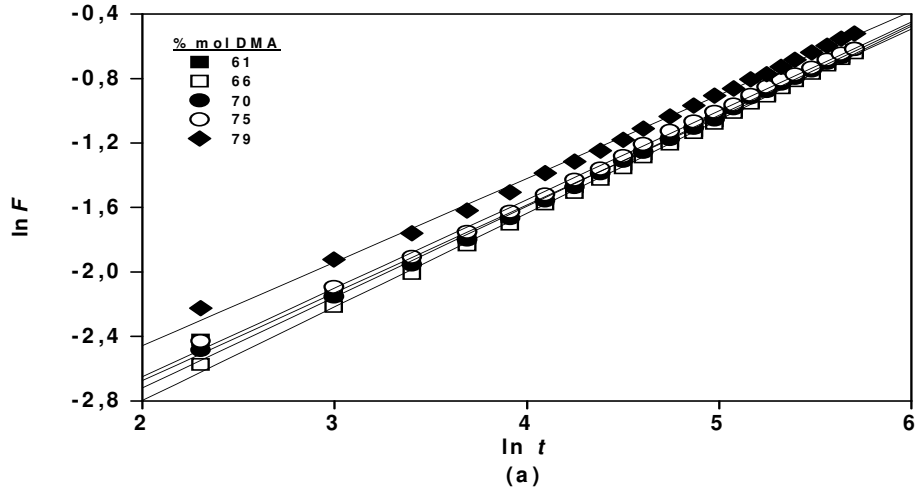
6.4. ve Şekil 6.5 beraber incelendiğinde de bu durumun değişmediği görülmüştür.

Ayrıca bu hidrojellerin denge şişme değerine ulaşmaları diğer tip hidrojellerden daha kısa sürede gerçekleşmektedir. %70 mol DMAm içeren 18S0 hidrojeli ile geleneksel metot ve gözenek tekniği kullanılarak hazırlanan kopolimerlerin 480 dakikada şişme oranları sırasıyla 7,6; 14,0; 29,62 iken 1570 dakikada şişme oranları sırasıyla 8,93; 20,93; 31,97 olarak bulunmuştur. 1750 dakikanın sonunda ise bu üç farklı tip hidrojel için denge şişme oranları sırasıyla 9,31; 21,14; 32,13'dür. Hidrojellerin 480. dakikadan 1750. dakikaya kadar şişmeleri sırasıyla %22,5; %51 ve %8,5 olarak bulunmuştur. Bu değerler bize gözenek tekniği ile hazırlanan hidrojellerin suyu daha kısa sürede absorplayarak dengeye ulaştıklarını göstermiştir. Şekil 6.4 ve Şekil 6.5 beraber incelendiğinde de bu durumun değişmediği görülmüştür.

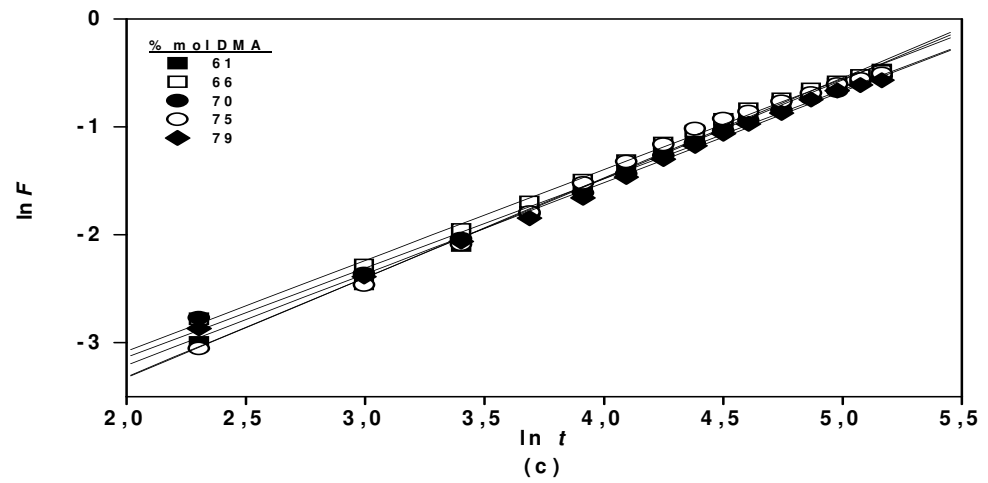
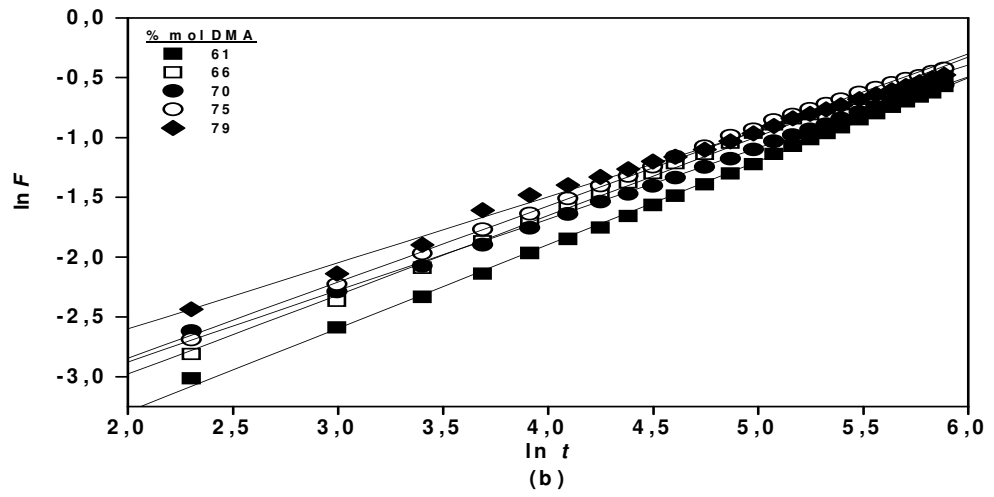
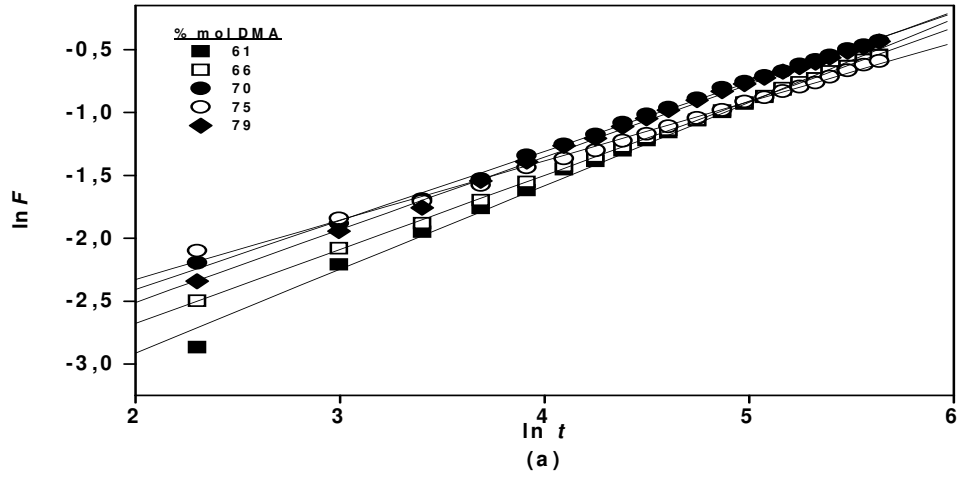
Sonuçta P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerin sentezinde gözenek oluşturucu olarak kullanılan  $\text{NaHCO}_3$  jel yapısında hem fazla sayıda hem de geniş hacimde gözenekler oluşturmuştur. Çizelge 6.3. incelendiğinde en geniş gözenek hacmine, SEM fotoğrafları incelendiğinde de miktar olarak en fazla gözeneğe bu hidrojellerde rastlanmaktadır. Gözenek hacmindeki ve miktarındaki artış suyun yapı içine difüzyonunu hızlandırmış böylece bu hidrojellerin şişme oranları da artış göstermiştir.

### **6.3.1. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin difüzyon parametreleri**

Kinetik şişme eğrilerinden faydalanılarak ve Eş. 2.2 - 2.3 - 2.4 kullanılarak  $\ln F - \ln t$  grafiği oluşturulmuştur. Şekil 6.6 ve Şekil 6.7'de farklı yöntemlerle hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin  $\ln F - \ln t$  eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 6.6. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin  $\ln F - \ln t$  eğrileri a) 18S15 b) 18S30 c) 18S45



Şekil 6.7. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin  $\ln F - \ln t$  eğrileri a) 18S0 b) NJ c) Gözenek oluşturucu kullanılarak hazırlanan

Şekil 6.6 ve Şekil 6.7'de farklı yöntemlerle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinin  $\ln F - \ln t$  eğrilerinin kesim noktasından  $k$  ve eğimlerinden  $n$  difüzyon üsteli değerleri bulunmuştur.  $\ln F - \ln t$  eğrilerinden bulunan  $k$  ve  $n$  değerleri Eş. 2.5'de yerine konularak  $D$  difüzyon katsayıları belirlenmiştir. Bulunan  $k$ ,  $n$  ve  $D$  değerleri Çizelge 6.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojenlerinin difüzyon parametrelerinin hidrojenlerin sentez türü ile değişimi

Hidrojel Türü	% mol DMA	$k \times 10^2$	n	$D \times 10^7 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
	61	0,92	0,698	1,48
	66	1,35	0,663	1,67
NJ	70	1,72	0,595	0,94
	75	1,63	0,636	1,56
	79	2,46	0,552	0,88
	61	2,31	0,546	0,69
	66	1,91	0,581	0,88
18S15	70	2,13	0,564	0,81
	75	2,35	0,550	0,77
	79	3,03	0,519	0,71
	61	1,48	0,611	0,91
	66	1,60	0,607	0,98
18S30	70	2,42	0,550	0,81
	75	2,65	0,546	0,89
	79	2,97	0,523	0,74
	61	1,54	0,636	1,33
	66	1,59	0,621	1,13
18S45	70	1,84	0,596	1,00
	75	1,85	0,596	1,00
	79	2,78	0,531	0,72
	61	1,44	0,533	0,65
	66	2,12	0,528	0,52
18S0	70	2,90	0,509	0,47
	75	3,81	0,501	0,40
	79	2,56	0,511	0,49
	61	0,58	0,917	10,0
	66	0,86	0,841	8,41
NaHCO <sub>3</sub> 'li	70	0,83	0,827	7,12
	75	0,56	0,927	10,4
	79	0,75	0,845	7,4

Çizelge 6.1’de görüldüğü gibi P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojelinin  $n$  difüzyon üsteli sentez yönteminin değişmesiyle değişmektedir. Bu değer; gözenek oluşturucu kullanılarak hazırlanan hidrojelerde en büyüktür. Diğer jeller için sıralama NJ>18S45>18S30>18S15>18S0 şeklindedir.  $n$  difüzyon üsteli değerinin  $0,5 < n < 1$  aralığında olması, difüzyon türünün Fick tipi olmayan ya da anormal çözücü difüzyon sınıfına girdiğini göstermektedir. Bu durumda hidrojellere suyun difüzyonunu, hem suyun difüzyon hızı hem de polimer zincirlerinin “durulma” (relaksasyon) hızı belirler.

Farklı kimyasal yöntemlerle hazırlanan hidrojellerin  $D$  difüzyon katsayılarının da farklı olduğu görülmüştür.  $D$  difüzyon katsayıları;  $\text{NaHCO}_3$  kullanılarak gözenek oluşturulan süper gözenekli hidrojelerde en büyük değere sahiptir. Diğer hidrojellerin difüzyon parametreleri NJ>18S45>18S30>18S15>18S0 şeklinde sıralanmaktadır.

$D$  difüzyon katsayıları için elde edilen sıralama hem kinetik şişme eğrileri kullanılarak belirlenen şişme oranları için yapılan sıralama ile hem de Çizelge 6.3.’de gözenek hacmi için oluşturulan sıralama ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Gözenek hacmi arttıkça suyun jel içerisine difüzyonu kolaylaşmış ve şişme oranları artmıştır. Dolayısıyla difüzyon katsayısı da artmıştır.

### 6.3.2. P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinin $\overline{M}_c$ ve $\nu_e$ değerleri

Eş. 5.6 - 5.7 - 5.8 ve Eş. 5.9 - 5.10 - 5.11 kullanılarak bulunan  $\chi$ , deneysel ve teorik  $\nu_e$  değerleri ile deneysel ve teorik  $\overline{M}_c$  değerleri, Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Üç farklı kimyasal yöntem kullanılarak sentezlenen P(DEEMA-ko DMAm) hidrojellerinin  $\chi$ ,  $\bar{M}_c$  ve  $\nu_e$  değerleri

Hidrojel Türü	% mol DMA	$\chi$	$\bar{M}_{cD}$ g/mol	$\bar{M}_{cT}$ g/mol	$\nu_{eD} \times 10^6$ mol/cm <sup>3</sup>	$\nu_{eT} \times 10^4$ mol/cm <sup>3</sup>
	61	0,511	2575000	2900	0,43	3,79
	66	0,510	3900000	2900	0,29	3,79
NJ	70	0,511	3000000	2915	0,37	3,78
	75	0,511	3000000	2920	0,36	3,76
	79	0,511	2500000	2950	0,46	3,73
	61	0,518	450000	2375	2,02	3,79
	66	0,516	750000	2375	1,21	3,79
18S15	70	0,515	815000	2380	1,10	3,78
	75	0,515	820000	2390	1,09	3,76
	79	0,515	875000	2400	1,03	3,73
	61	0,518	470000	2480	2,04	3,79
	66	0,515	850000	2480	1,10	3,79
18S30	70	0,514	1150000	2490	0,83	3,78
	75	0,513	1300000	2500	0,74	3,76
	79	0,511	2400000	2550	0,40	3,73
	61	0,517	500000	2770	2,09	3,79
	66	0,514	1250000	2770	0,84	3,79
18S45	70	0,513	1420000	2780	0,74	3,78
	75	0,513	1430000	2790	0,74	3,76
	79	0,511	2450000	2800	0,43	3,73
	61	0,524	160000	2240	5,38	3,79
	66	0,523	180000	2240	4,81	3,79
18S0	70	0,522	200000	2250	4,24	3,78
	75	0,518	470000	2260	1,83	3,76
	79	0,516	640000	2280	1,33	3,73
	61	0,506	29850000	1980	0,025	3,79
	66	0,507	18100000	1985	0,042	3,79
NaHCO <sub>3</sub> 'lı	70	0,507	13000000	2000	0,059	3,78
	75	0,507	11500000	1980	0,065	3,76
	79	0,508	11000000	1995	0,071	3,73

Çizelge 6.2 incelendiğinde, polimer – çözücü etkileşim parametresi  $\chi$ 'ın farklı kimyasal yöntemlerle sentezlenen hidrojellerde farklılık gösterdiği görülmektedir. Polimer – çözücü etkileşim parametresi  $\chi$  gözenek tekniği ile hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinde en küçük değere sahiptir. Yapı içindeki DMAM miktarının artışı şişmeyi azaltmış böylece  $\chi$ 'ın değeri artmıştır. İki basamaklı polimerleşme ile sentezlenen hidrojellerde ise DMAM monomerinin miktarındaki artış şişmeyi attırdığından  $\chi$ 'ın değeri azalmıştır. Diğer hidrojeller için  $\chi$ 'ın değeri 18S0>18S15>18S30>18S45>NJ şeklinde sıralanmaktadır. Görüldüğü gibi, şişme oranı yükseldikçe polimer – çözücü etkileşim parametresi  $\chi$ 'ın değeri düşmektedir. Bu durum çözücünün yapı içine difüzyon hızıyla açıklanabilir. Denge şişme oranına daha çabuk ulaşan hidrojellerdeki polimer zincirleri çözücü ile daha az etkileşmiş olabilirler. Teorik  $V_e$  değerlerinin farklı yöntemlerle sentezlenen tüm P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojelleri için aynı olduğu görülmüştür. Bu durum P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinin sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcının monomerlerin toplam mol sayısına oranı (X) ve tekrarlanan birimlerin molar hacmi ( $\bar{v}_r$ )'nin tüm hidrojeller için aynı olmasının bir sonucudur. Teorik  $\bar{M}_c$  değerleri ise polimerlerin yoğunluğu ( $\rho$ ) değiştiği için değişmektedir. Polimerlerin yoğunlukları yapılarındaki gözenek miktarı ile değişmektedir (8). Yoğunluğun azalmasıyla teorik  $\bar{M}_c$  değerleri de azalmaktadır.

Deneysel olarak bulunan  $V_e$  (polimer ağlarının etkin çapraz bağ yoğunluğu) süper gözenekli P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinde hidrojel yapısındaki DMAM monomerinin artışı ile artmaktadır. Kinetik şişme eğrileri incelendiğinde yapıda artan DMAM miktarı ile şişme kapasitelerinin ve denge şişme oranlarının düştüğü görülmektedir. Etkin çapraz bağ yoğunluğundaki artış şişme oranlarının azalmasına sebep olmuştur (62). İki basamaklı polimerleşme metoduyla hazırlanan hidrojellerde ise DMAM miktarının artışı şişme kapasitesini ve denge şişme oranını arttırmıştır. Bu nedenle deneysel

olarak bulunan  $V_e$  (polimer ağlarının etkin çapraz bağ yoğunluğu) DMAm artışı ile azalma göstermiştir.

Deneysel olarak bulunan  $V_e$  (polimer ağlarının etkin çapraz bağ yoğunluğu) değerlerinin 18S0 hidrojenlerinde en yüksek, gözenek oluşturucu  $\text{NaHCO}_3$  varlığında hazırlanan hidrojenlerde ise en düşük olduğu görülmüştür. Etkin çapraz bağ yoğunluğu genel olarak  $18S0 > 18S15 > 18S30 > 18S45 > \text{NJ} > \text{NaHCO}_3$ 'lı şeklinde artış göstermektedir.

Bu durum iki basamaklı polimerleşme ile sentezlenen kriojellerin çözücünün donma noktası altındaki sıcaklıklarda oluşumundan kaynaklanmaktadır. Böylece polimerleşme ve çapraz bağlanma reaksiyonları  $-22^\circ\text{C}$ 'de sadece donmamış mikrokürelerde gerçekleşmektedir. Bu bölgeler içerisinde yüksek derişimde monomer ve çapraz bağlayıcı bulunur (59).  $18^\circ\text{C}$ 'de bekletme süresinin artması  $-22^\circ\text{C}$ 'de donmamış mikrokürelerdeki monomer ve çapraz bağlayıcı derişiminin azalmasına sebep olur. Böylece etkin çapraz bağ yoğunluğu azalır.

Çapraz bağ yoğunluğunun artması şişme kapasitesini düşürmektedir (62). Kinetik şişme eğrileri incelendiğinde denge şişme oranlarının yukarıdaki sıralamanın tersi şeklinde arttığı görülmektedir. Yani,  $\text{NaHCO}_3$ 'lı  $\text{NJ} > 18S45 > 18S30 > 18S15 > 18S0$ 'dır.

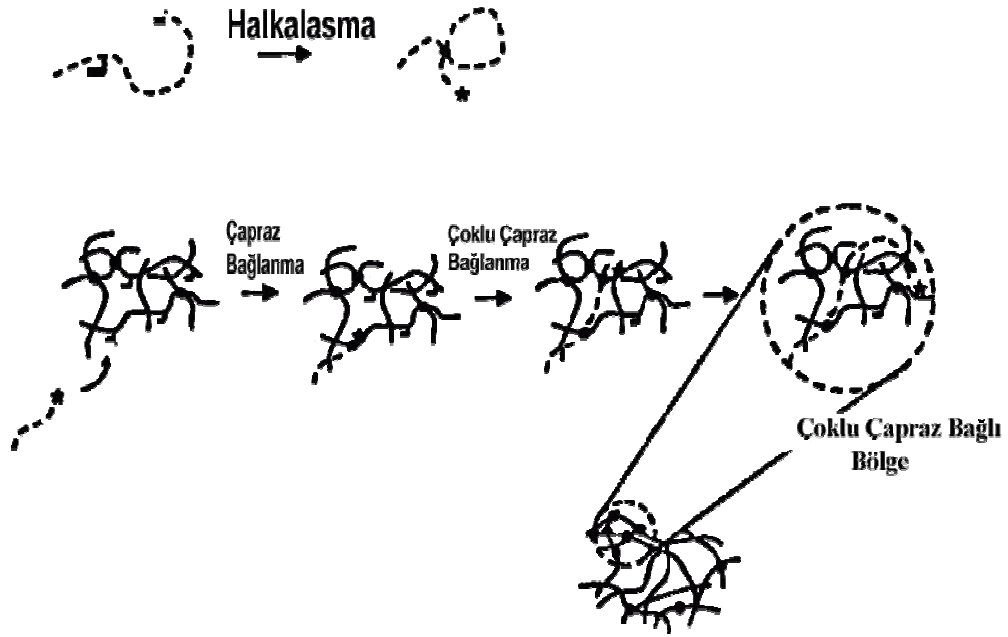
Deneysel  $\overline{M}_{cD}$  değerleri süper gözenekli P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojenlerinde DMAm monomerinin mol yüzdesinin artmasıyla azalmış iki basamaklı polimerleşme yöntemiyle hazırlanan 18S0, 18S15, 18S30, 18S45 hidrojenlerinde ise DMAm monomerinin artışı ile artmıştır.

Deneysel  $\overline{M}_{cD}$  değerleri çizelgeden de görüleceği gibi deneysel  $V_e$  değerlerinin artışı ile azalma göstermiştir. Bu durumda çapraz bağlar

arası ortalama molekül kütlesinin deneysel değerleri  $\text{NaHCO}_3$ 'lü  $18\text{S}45$   $>18\text{S}30$   $>18\text{S}15$   $>18\text{S}0$  şeklindedir.

Çizelge 6.2.'den de görülebileceği gibi üç farklı kimyasal yöntem ile sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojelere için bulunan teorik  $\overline{M}_{cT}$  deneysel  $\overline{M}_{cD}$  değerleri arasındaki fark, çapraz bağlayıcının kopolimerleşme reaksiyonu sırasında yapıya tamamen katılmamasının bir sonucu olabilir. Çapraz bağlayıcı kendi içerisinde halkalaşma reaksiyonuna girmiş ve yıkama esnasında ortamdan uzaklaşmış olabilir (63).

O. Okay ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada; sıcaklık duyarlı iyonik olmayan PNIPA jellerinin, teorik ve deneysel çapraz bağlar arası ortalama molekül kütleleri arasında % 70 – 85 oranında fark çıkmaktadır. Bu fark çapraz bağlayıcının veriminin düşük olması ve çapraz bağlayıcı MBAAm'in büyük bir olasılıkla kopolimerleşme reaksiyonu sırasında; halka oluşumu veya çoklu çapraz bağlanma reaksiyonlarına girmiş olmasıyla açıklanmıştır (64). Ayrıca jel hazırlanması sırasında ortamın yüksek derecede seyreltik olması ve monomer reaktivite oranının, çapraz bağlayıcının reaktivite oranından büyük olması da çapraz bağlayıcının verimsiz kullanılmasının bir sonucu olabilir (64).



Şekil 6.8. Serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonunda halkalaşma ve çoklu çapraz bağlanma reaksiyonlarının şematik gösterimi (65).

Hidrojelın yapısı ve elastisitesi çapraz bağlayıcının özelliğine bağlı olduğu kadar çapraz bağ yoğunluğuna da bağlıdır. Çapraz bağ yoğunluğu, iyonik olmayan jellerin mekanik özelliklerinin ve denge hacim geçiş davranışlarının belirlenmesi için oldukça önemli bir parametredir (47). Hidrojellerin bir çözücü içindeki şişme davranışları yalnızca polimerin özelliğine ve şişme ortamına bağlı değildir. Bunların yanı sıra çapraz bağ yoğunluğuna da bağlıdır (66).

### 6.3.3. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin gözenek hacmi ( $\xi$ ) değerleri

Eş. 5.12 ve Eş. 5.13 kullanılarak farklı kimyasal yöntemlerle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin ağ yapı zincirleri arasındaki uzaklıklar yani gözenek hacmi değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Üç farklı kimyasal yöntem kullanılarak sentezlenen P(DEEMA-ko DMAm) hidrojellerinin gözenek hacmi ( $\xi$ ) değerleri

Hidrojel Türü	% mol DMA	$\xi$ (Å)
	61	2281,37
	66	2956,32
NJ	70	2569,69
	75	2613,40
	79	2356,38
	61	766,61
	66	1051,19
18S15	70	1120,37
	75	1140,69
	79	1197,11
	61	796,30
	66	1147,80
18S30	70	1388,25
	75	1513,61
	79	2195,90
	61	835,76
	66	1454,24
18S45	70	1590,02
	75	1619,56
	79	2245,94
	61	410,65
	66	446,57
18S0	70	482,68
	75	807,55
	79	978,75
	61	8549,54
	66	6556,85
NaHCO <sub>3</sub> 'lı	70	5521,25
	75	4950,3
	79	4942,87

Çizelge 6.3 incelendiğinde süper gözenekli P(DEEMA-ko-DMA) hidrojellerinin gözenek hacimlerinin yapı içindeki DMAm monomerinin artan mol yüzdesi ile azaldığı görülmektedir. İki basamaklı polimerleşme yöntemiyle sentezlenen 18S0, 18S15, 18S30, 18S45 hidrojellerinin gözenek hacimleri ise DMAm monomerinin artan mol yüzdesi ile artmaktadır. Gözenek hacimlerindeki artış hidrojellerin hem şişme kapasitelerinin hem de denge şişme oranlarının yükselmesine sebep olmuştur. Bu ifade kinetik şişme eğrileri eğrilerinden elde edilen sonuçlarla birebir örtüşmektedir.

Farklı yöntemlerle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMA) hidrojellerinin ağ yapı zincirleri arasındaki uzaklıklarında birbirinden farklı olduğu görülmüştür. En büyük gözenek hacmi değerlerine gözenek oluşturucu olarak  $\text{NaHCO}_3$ 'ün kullanıldığı hidrojellerde rastlanmaktadır. Diğer hidrojeller için sıralama  $\text{NJ} > 18\text{S}45 > 18\text{S}30 > 18\text{S}15 > 18\text{S}0$  şeklinde olmaktadır.

#### **6.4. P(DEEMA-ko-DMAm) Hidrojellerinin Şişme Davranışlarına Sıcaklık Etkisi**

Sıcaklık duyarlı hidrojeller, sıcaklığa bağlı bir hacim faz geçişi göstermektedirler. Hacim faz geçişi, hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşimlerin arasındaki dengenin değişmesi sonucu ortaya çıkmaktadır (67).

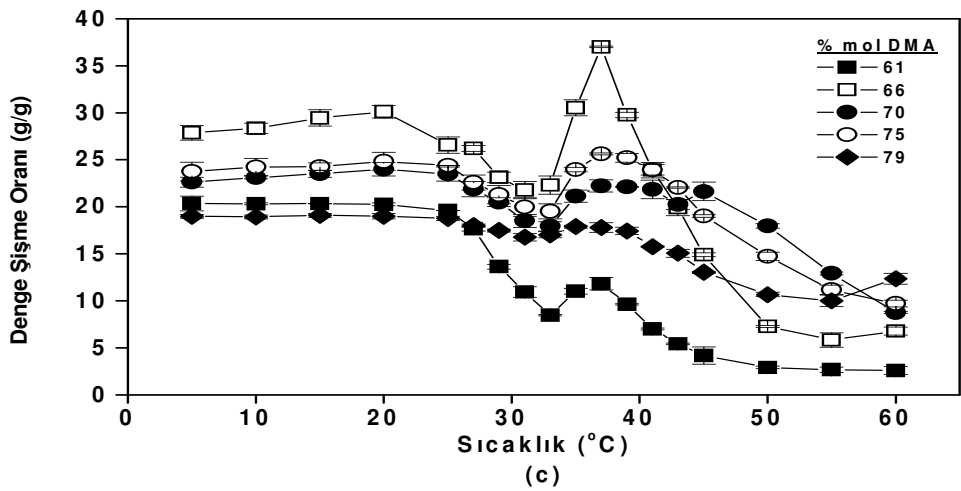
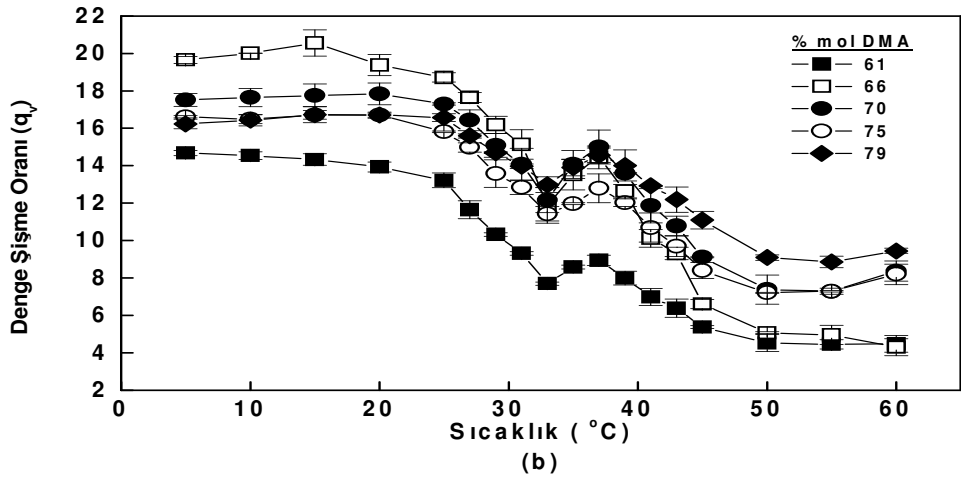
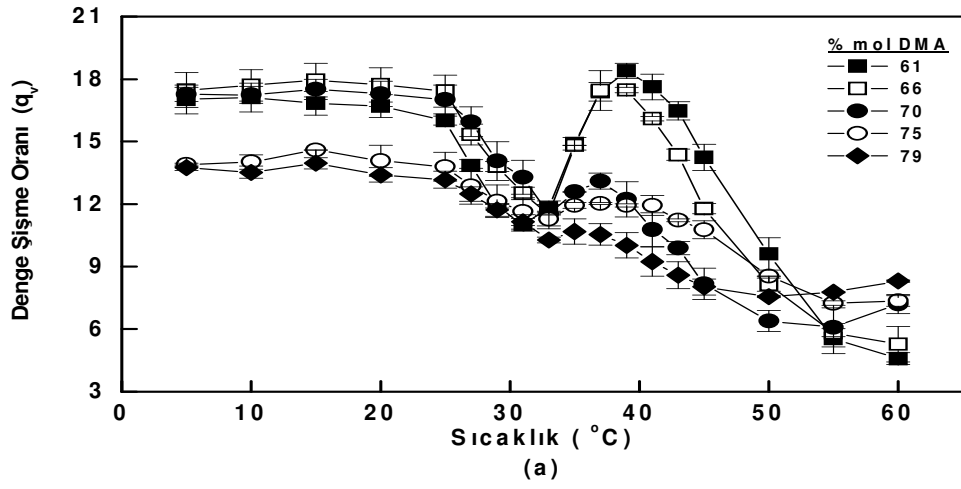
Düşük sıcaklıklarda, su ve polimerin hidrofilik grupları (amit grupları) arasındaki hidrojen bağları polimerin suda şişmesine sebep olur. Sıcaklık artışıyla yan gruplar arasındaki hidrofobik etkileşimler güçlenirken, hidrojen bağları zayıflar. Alt kritik çözünme sıcaklığının (AKÇS) üstündeki sıcaklıklarda hidrofobik gruplar arasındaki etkileşimler baskın hale gelir ve polimerler büzülme davranışı gösterirler (68). En iyi bilinen sıcaklık duyarlı polimer poli(N-izopropilakrilamit) (PNIPA)'tir. PNIPA hidrojelini yaklaşık  $32\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir faz geçişi veya AKÇS gösterir (69). PNIPA hidrojelini sulu çözeltide AKÇS civarında çok küçük sıcaklık değişimlerine hızlı ve tersinir hidrasyon-dehidrasyon değişimleriyle cevap verir. Bu sıcaklığın altında hidrojel şişmiş,

hidratlaşmış ve hidrofildir. Oysa AKÇS'nin üstündeki sıcaklıklarda hidrojel dehidratize olmuş, büzölmüş ve ağ yapıdaki hidrofilik/hidrofobik etkileşimleri arasındaki dengenin bozulması nedeniyle hidrofobik karakterdedir (8). PNIPA hidrojel bu sıcaklık duyarlılığı nedeniyle, ilaç salımı, enzimlerin immobilizasyonu gibi çok çeşitli uygulama alanları bulabilmektedir (70).

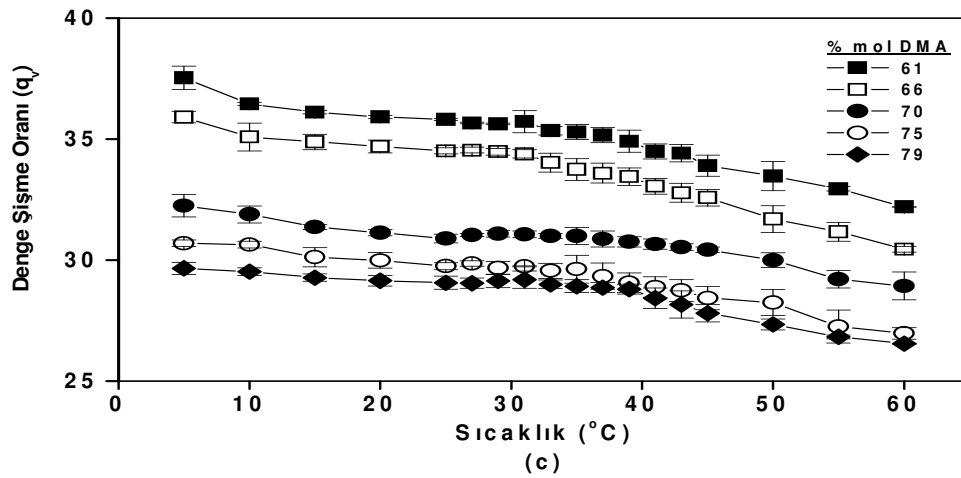
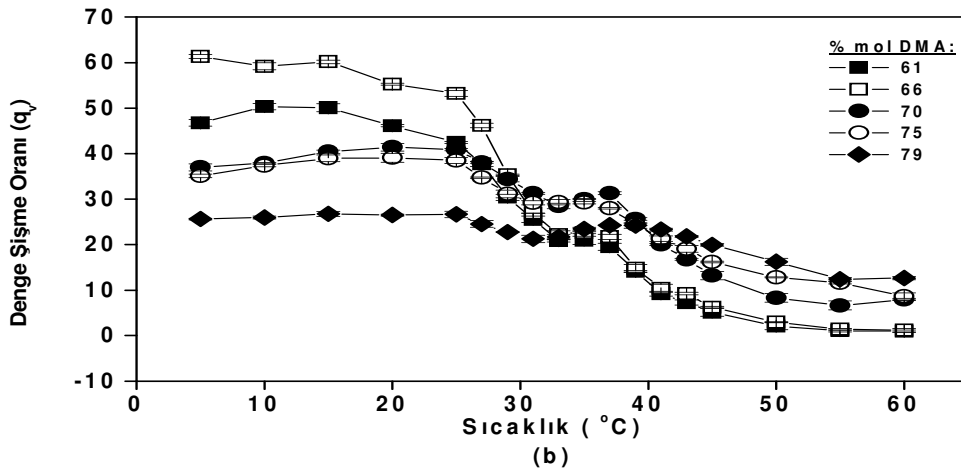
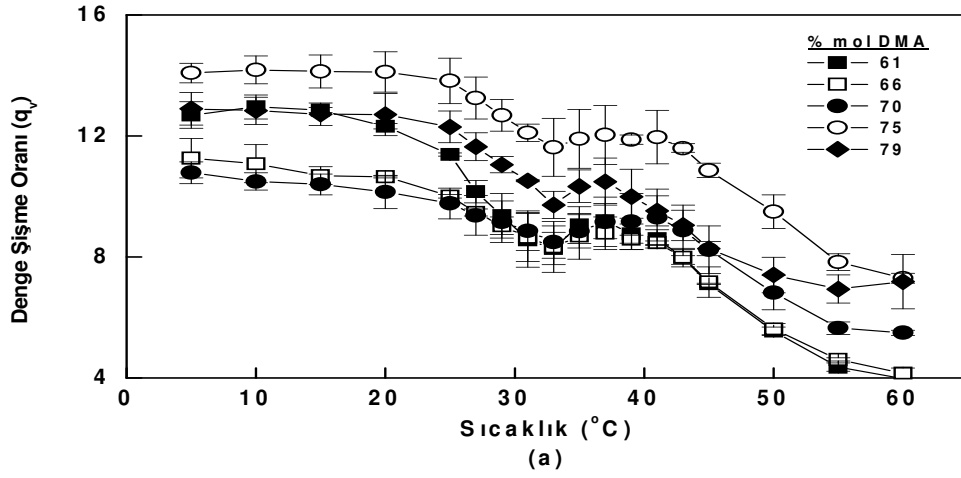
Üst kritik çözünme sıcaklığına sahip bir polimer için yukarıda bahsettiğimiz durumların tam tersi söz konusudur. Yani ÜKÇS'nin üstündeki sıcaklıklarda hidrojel şişmiş durumda olup hidrofildir. ÜKÇS'nin altındaki sıcaklıklarda ise dehidratize olarak büzölmüş ve hidrofobik yapıya geçmiştir. ÜKÇS'na sahip polimerlerin sayısı oldukça sınırlıdır.

Sıcaklık duyarlı P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin her bir sıcaklık için denge şişme oranları hesaplanmıştır. Bunun için 5.14 ve 5.15 eşitliklerinden faydalanılmıştır.

Sıcaklık duyarlı P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin sentez türüne bağlı denge şişme oranları sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da verilmiştir.



Şekil 6.9. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojenlerinin denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi a) 18S15 b) 18S30 c) 18S45



Şekil 6.10. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi a) 18SO b) NJ c) Gözenek oluşturucu kullanılarak hazırlanan

Şekil 6.9 incelendiğinde, iki basamaklı yöntem ile sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin AKÇS'na sahip olduğu gözlenmektedir.

18S15, 18S30, 18S45 hidrojellerine ait sıcaklık eğrileri incelendiğinde, hidrojellerin büyük bir kısmının biri 27-28 °C diğeri 37-38 °C civarlarında olmak üzere iki süreksiz faz geçişi gösterdiği görülmüştür. İlk faz geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda jeller, yapılarındaki hidrofilik gruplar ile su arasındaki hidrojen bağlarından dolayı şişme davranışı gösterirler. Sıcaklık ilk faz geçiş sıcaklığının üstüne çıktığında, hidrojeller bir miktar dehidratize olarak büzölmüşlerdir. İlk faz geçiş sıcaklığından sonra ikinci faz geçiş sıcaklığından önce hidrojellerin hidrofiliği bir miktar artar. İkinci faz geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda ise hidrojeller artık tamamen çökmüş duruma geçerler. 18S15, 18S45'e ait sıcaklık grafiklerindeki hidrojellerden üç tanesinin dönüşümlü (reentrant) faz geçişi gösterdikleri belirlenmiştir. Bunlar ilk faz geçişini diğerleriyle aynı sıcaklıkta gerçekleştirmişler ancak dönüşümlü faz geçiş sıcaklığından önce hidrofilik grupların su ile oluşturdukları yoğun hidrojen bağları sebebiyle aşırı şişme davranışı göstermişlerdir. Dönüşümlü faz geçiş sıcaklığı yaklaşık 42-43 °C civarlarındadır. Bu sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda jeller çökmüş durumdadır. DMA'in mol %' sinin 61,0'den 79,0'a artmasıyla denge şişme oranlarında düzenli bir artış gözlenmemiştir.

Şekil 6.10'daki 18S0 hidrojellerinin ve geleneksel metot kullanılarak sentezlenmiş hidrojellerin sıcaklık eğrileri incelendiğinde benzer bir durumla karşılaşılmıştır. 27-28 °C ve 37-38 °C civarlarında iki süreksiz hacim faz geçişinden söz edilebilir. Benzer şekilde her iki faz geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda polimer zincirindeki hidrofilik segmentler ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağları P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin şişmesine sebep olur. Ancak ilk ve ikinci faz geçiş sıcaklığından önceki şişme miktarları birbirinden oldukça farklıdır. İkinci faz geçiş sıcaklığından sonra jeller hidrofob etkileşimlerin güçlenmesi sebebiyle büzölür (71). Bu grafiklerde de DMA'in mol %' sinin 61,0'den 79,0'a artmasıyla denge şişme oranlarında düzenli bir artış gözlenmemiştir.

Bu durum kriojellerin kuruması esnasında gözenek yapısının çökmesi ile açıklanabilir. Çünkü, jeldeki çapraz bağ yoğunluğu oldukça düşüktür. Düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip gözenekli ağ yapı kararsızdır bu sebepten gözenekler jel içinde çökmüş duruma geçer (20). Sonuç olarak; kriojellerin mikroküreleri içindeki polimerik alanlar bir araya gelir ve çeşitli boyutlarda, düzensiz yapılar oluştururlar (9). Kriojeller yapılarındaki bu düzensiz alanlar sebebiyle değişen çevre uyarılarına belli bir düzende tepki verememiş olabilirler.

Çevresel uyarılara bir hidrojinin toplam moleküler düzenlenmesi cevap verir. Bu düzenlenme, jelin bütününde gerçekleşen heterojen etkileşimlerden ileri gelen çoklu bölgesel düzenlenmelerin bir sonucudur. Herhangi bir proses boyunca belirli bir faktörün etkisi altında (sıcaklık, kalıp vs.) hidrojel toplam enerjisi en düşük olacak şekilde moleküler düzenlenmeyi başarır. Bu düzen çapraz bağların oluşumuyla sabitlenir (72,73,74). İki basamaklı polimerleşme tekniğinde 18 °C'deki bekletme süresinin değiştirilmesi hidrojeller içerisindeki moleküler düzenlenmenin değişmesine neden olmuş olabilir. Çünkü hidrojeller farklı süreler sıcaklık faktörünün etkisi altında kalmaktadırlar. Moleküler düzenlenmenin değişmesi hidrojinin morfolojisini, gözenek yapısını ve gözenekliliğini etkilemiş olabilir. Bunun sonucu olarak bazı hidrojeller çift faz geçişi bazıları da dönüşümlü (reentrant) faz geçişi sergilemiş olabilirler.

Gözenek oluşturucu NaHCO<sub>3</sub> varlığında hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerine ait sıcaklık eğrileri incelendiğinde ise, sıcaklık 5 °C'den 60 °C'ye arttırıldığında hidrojeller şişmiş yapıdan büzülmüş yapıya geçiş göstermişlerdir. Hidrojellerin artan sıcaklıkla sürekli bir faz geçişi gösterdiği belirlenmiştir. Hidrojel yapısındaki geniş hacimli gözenekler, hidrofob gruplar arasındaki etkileşimin hidrojen bağlarına baskın hale geçişine engel teşkil etmiş olabilir. Bunun sonucunda faz geçişi süreklilik kazanmıştır. Hidrojellerin yapısındaki DMAM mol %'sinin 61'den 79'a artmasıyla denge şişme oranı % 21 azalmıştır. Bu durum hidrojinin yapısındaki DMAM

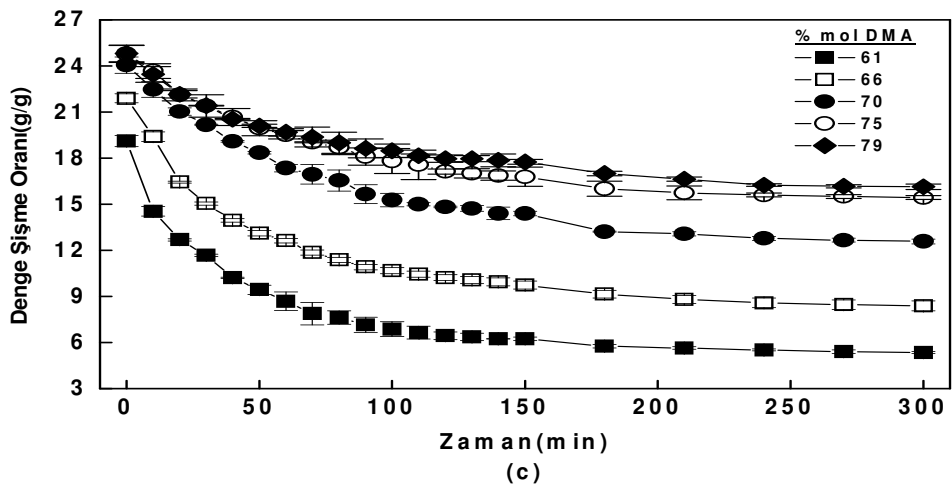
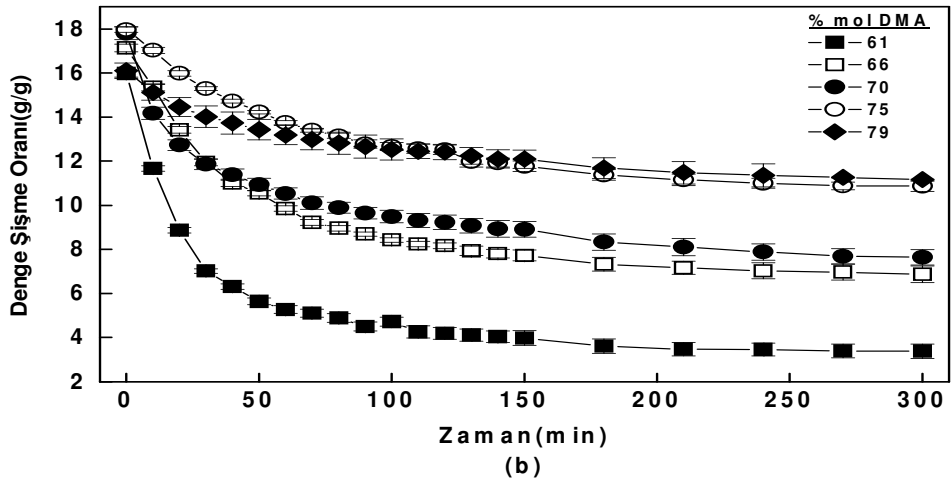
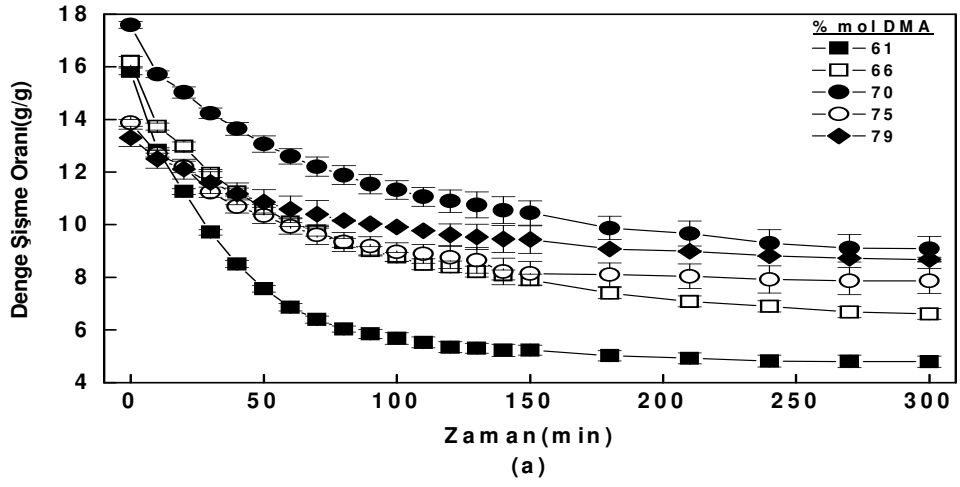
miktarının artması sonucu gözenek hacminin azalmasından kaynaklanmış olabilir.

### **6.5. P(DEEMA-ko-DMAm) Hidrojellerinin 50 °C'de Saf Su İçerisindeki Büzülme Kinetikleri**

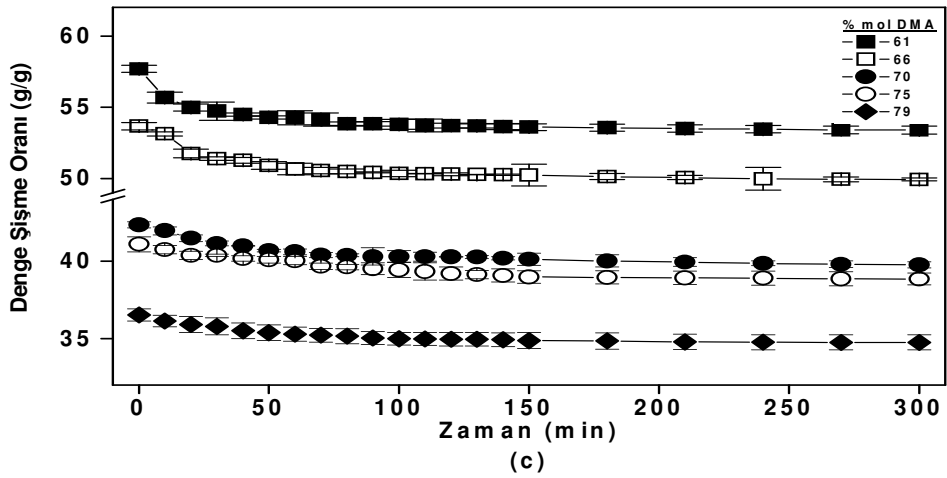
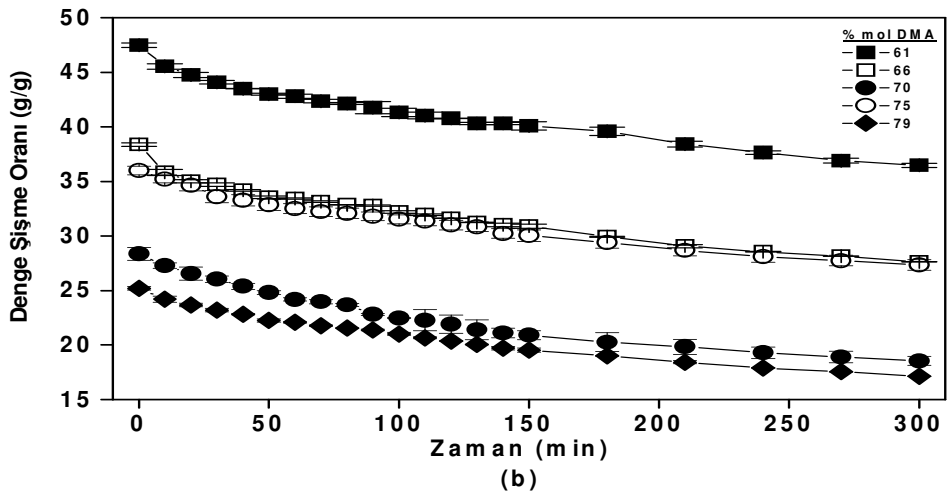
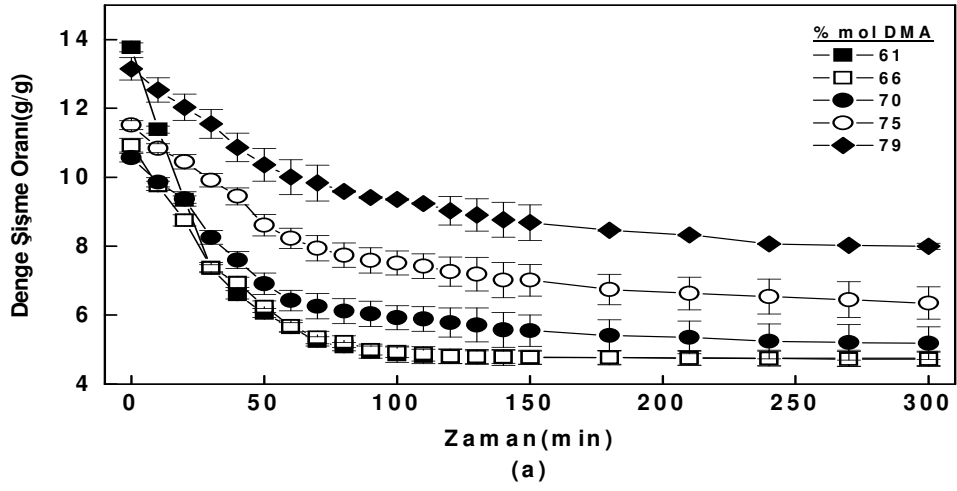
Alt kritik çözünme sıcaklığına sahip jellerde büzülme, yüksek sıcaklıklarda su-amit arasındaki hidrojen bağının zayıflaması ve buna eş zamanlı olarak hidrofobik etkileşimin artması sonucu oluşur. Bu değişim zincir üzerindeki hidrofobik grupların bir araya toplanmasına sebep olur (75).

Üç farklı kimyasal yöntem kullanılarak hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin büzülme kinetik eğrileri 50 °C'deki saf su banyosunda önce 150 dakika boyunca 10 dakikalık zaman aralıklarında ardından 150 dakika boyunca 30 dakikalık zaman aralıklarında büzülme oranlarının belirlenmesiyle oluşturulmuştur. Jeller, dengeye gelmesi için 4 gün sıcaklığı 10 °C'ye sabit olarak ayarlanmış su banyosunda bekletilmiştir. 4. günün sonunda 10 °C'de denge şişme değerine ulaşmış olan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojelleri 10 °C'den 50 °C'ye aktarıldıklarında artan hidrofobik etkileşimler sebebiyle dehidratize olarak büzölmüşlerdir. Hidrojel yapısındaki hidrofobik grup içeriğinin artması büzölme oranlarının da artmasına sebep olmuştur. Tamamen büzölen hidrojellerin 10 °C'de tekrar şişmesi, büzölmesi kadar kısa sürede gerçekleşmemektedir. Bu durum; jellerinin sıcaklıkla büzölmesi sırasında jelin dış kısmında polimerce zengin camsı bir tabakanın oluşması ve bu tabakanın yapı içindeki suyun dışarı difüzlenmesini veya yapı içine suyun difüzlenmesini engellediği şeklinde açıklanabilir (76).

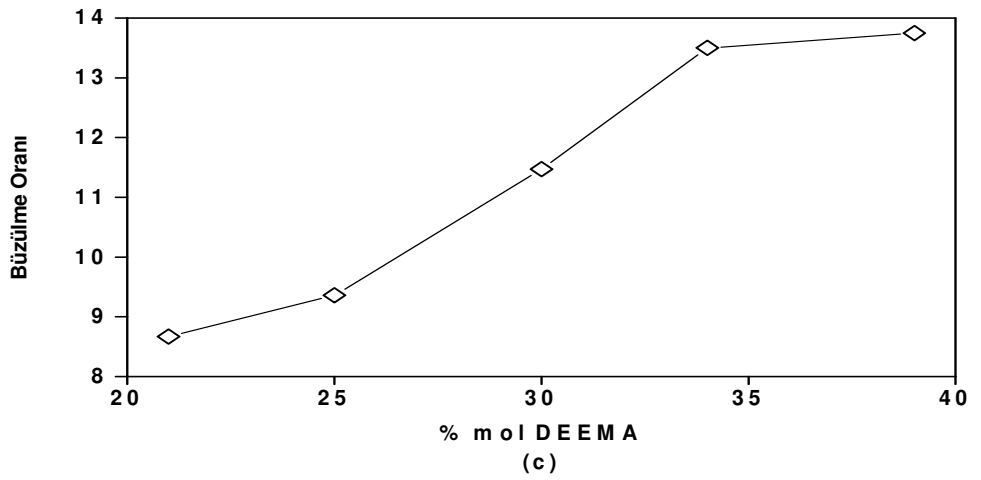
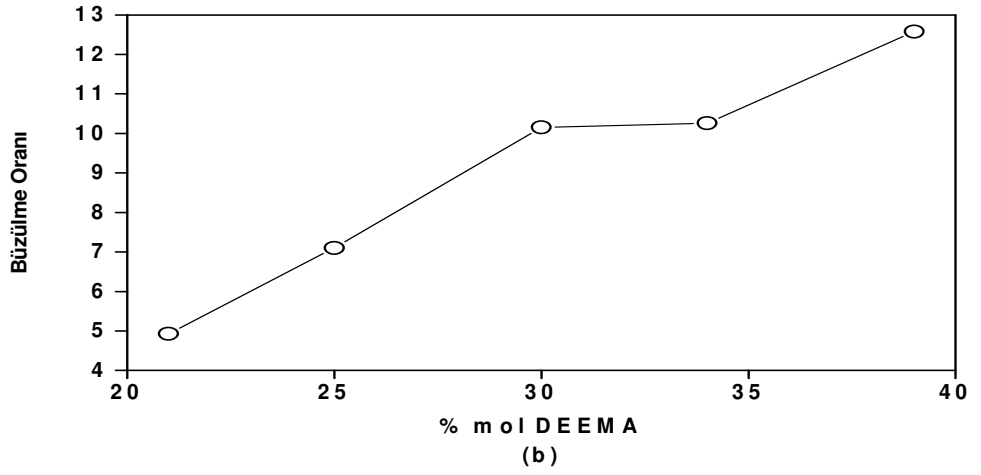
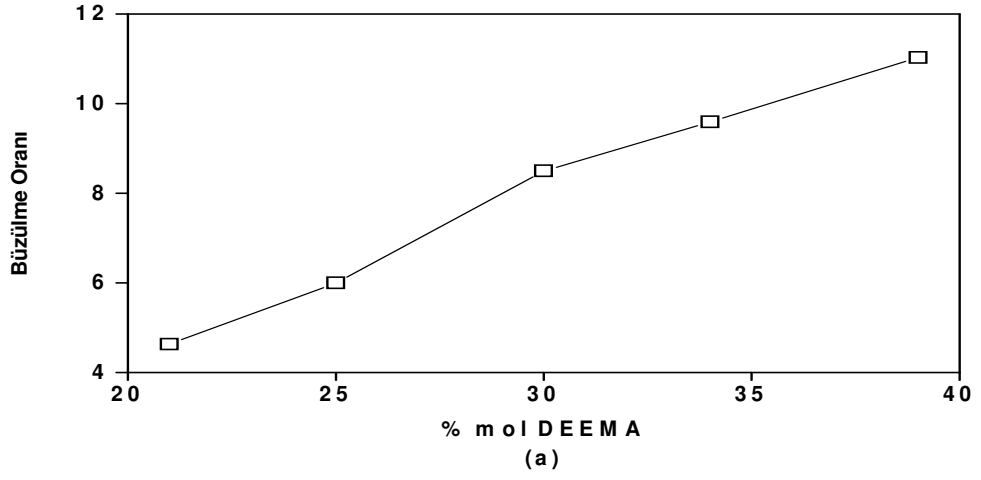
Üç farklı yöntemle hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin 10 ve 50 °C'deki şişme oranları bulunmuş ve büzölme kinetik eğrileri oluşturulmuştur. Üç farklı kimyasal yöntemle hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin 50 °C'deki büzölme kinetikleri Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de verilmiştir.



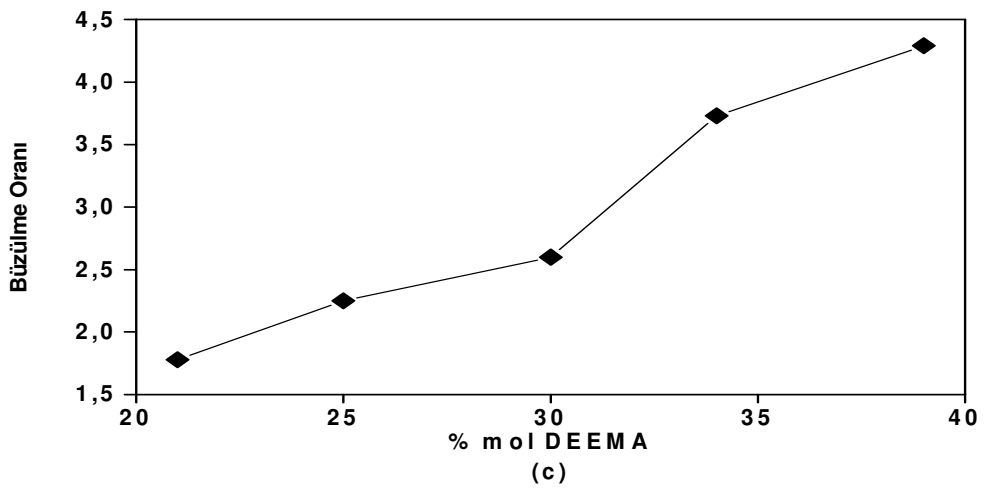
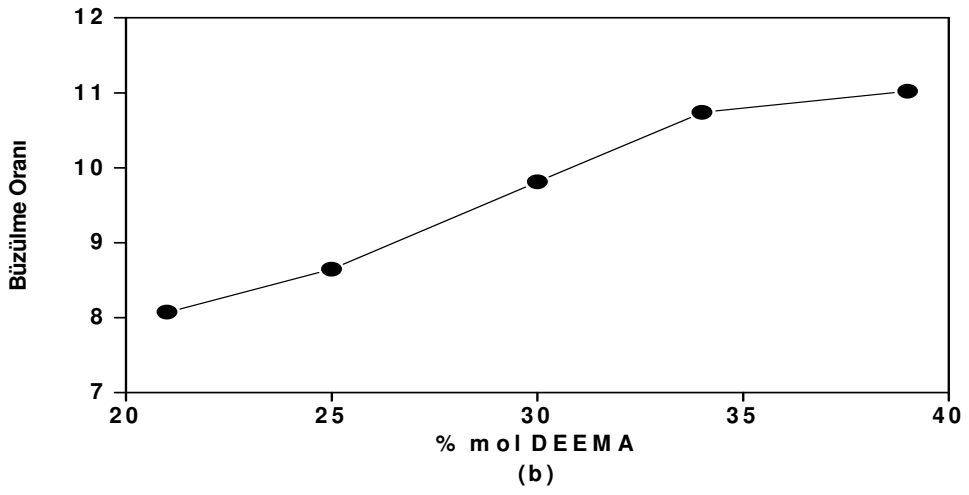
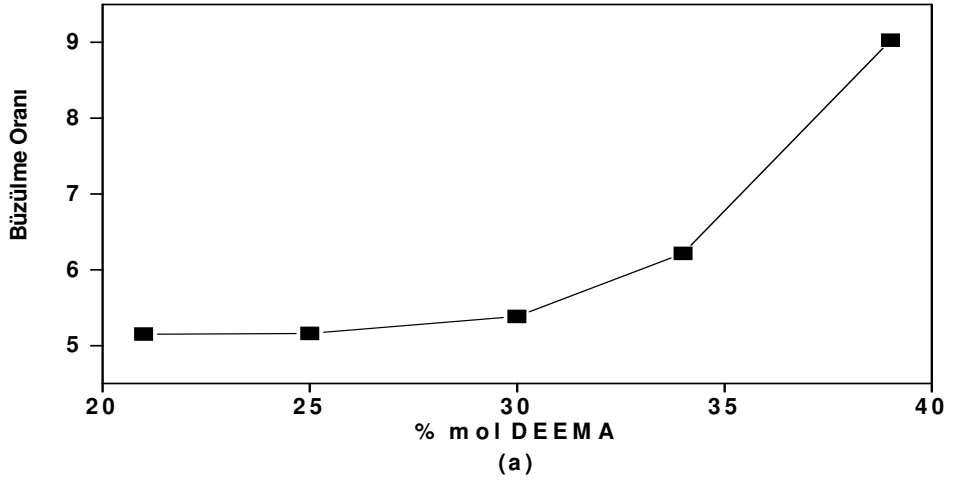
Şekil 6.11. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerine ait büzülme kinetikleri a) 18S15 b) 18S30 c) 18S45



Şekil 6.12. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerine ait büzülme kinetikleri a) 18S0 b) NJ c) Gözenek oluşturucu kullanılarak hazırlanan



Şekil 6.13. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerine ait büzülme oranları a) 18S15 b) 18S30 c) 18S45



Şekil 6.14. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerine ait büzülme oranları a) 18S0 b) NJ c) Gözenek oluşturucu kullanılarak hazırlanan

Şekil 6.11 - 6.12 incelendiğinde; 10 °C'den 50 °C'ye aktarılan hidrojellerin dehidratize olarak büzüldükleri görülmektedir. Ancak büzülme oranları farklı kimyasal yöntemlerle sentezlenmiş tüm P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojelleri için farklıdır.

Tüm hidrojellerin 10 °C'deki denge şişme değerlerinden 50 °C'ye aktarıldıktan 300 dakika sonra ulaştıkları şişme değerleri çıkarılarak büzülme oranları hesaplanmıştır. Bulunan büzülme oranı değerleri DEEMA monomerinin artan mol yüzdesine karşı grafiğe alınmıştır. (Şekil 6.13 - 6.14)

Şekil 6.13 - 6.14 incelendiğinde hidrojel yapısındaki hidrofobik monomer birimlerinin (DEEMA) miktarının artan mol yüzdesi ile büzülme oranlarının arttığı görülmektedir.

18S15, 18S30, 18S45, 18S0 krijojellerinde ve geleneksel metotla hazırlanmış hidrojellerde DEEMA, 50 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta hidrofilik karakterdeki DMAm' in engellemelerine karşın bir araya gelerek jelin büzülme davranışı sergilemesine sebep olmuştur. Hidrofobik gruplar arasındaki etkileşim; 18S15, 18S30, 18S45, 18S0 ve NJ'in denge şişme oranlarını sırasıyla %69,7; 78,8; 72; 65,6; 35' e kadar azaltmıştır. Süper gözenekli hidrojellerde ise denge şişme oranı en çok % 7,45 azalmaktadır. Bu durum hidrofobik etkileşimlerin hidrojen bağlarına baskın hale geçemediğini, hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşimler arasındaki dengenin neredeyse değişmediğini göstermektedir. Geniş hacimdeki gözenekler kolay boşalamadığından hidrofobik yan grupların bir araya gelmesini dolayısıyla büzülmeyi engellemiş olabilir.

Tamamen büzülen hidrojellerin 10 °C'de tekrar şişmesi, büzülmesi kadar kısa sürede gerçekleşmemektedir. Bu durum, P(DEEMA-ko-DMAm) jellerinde sıcaklıkla büzülme sırasında jelin dış kısmında polimerce zengin camsı bir tabakanın oluştuğu ve bu tabakanın iç kısımlardaki suyun dışarı difüzyonunu veya suyun jel içine difüzyonunu engellediği şeklinde

açıklanabilir (76). Bu camsı tabakanın oluşumunu veya oluşan bu tabakanın difüzyonunu engellemesine yönelik hazırlanan makro gözenekli 18S0, 18S15, 18S30, 18S45 kriojellerinde ve süper gözenekli hidrojellerde de benzer bir durum gözlenmiştir. Bunun sebebi yapı içindeki hidrofobik karakterli DEEMA monomerinin büyük olmasına bağlanabilir. Yüksek sıcaklıklarda biraraya toplanan büyük hidrofobik yan gruplar arasındaki etkileşimi yenmek için büyük bir enerji gerekir (10).

### 6.6. Kuru Jel Yoğunlukları

Üç farklı yöntemle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin her birinin yoğunluğu içerdikleri gözenek miktarları aynı olmadığından değişiklik göstermiştir.

Eş. 5.15 ve Eş. 5.16 kullanılarak jellerin her birinin yoğunlukları hesaplanmıştır. Bulunan değerler Çizelge 6.4'de verilmiştir.

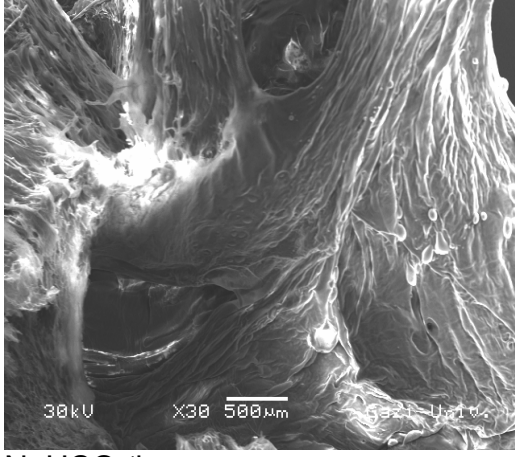
Çizelge 6.4. P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin yoğunluklarının hidrojel türü ile değişimi

Hidrojel Türü	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
NJ	1,10±0,05
18S45	0,97±0,03
18S30	0,94±0,03
18S15	0,90±0,03
18S0	0,85±0,02
NaHCO <sub>3</sub> 'lü	0,75±0,02

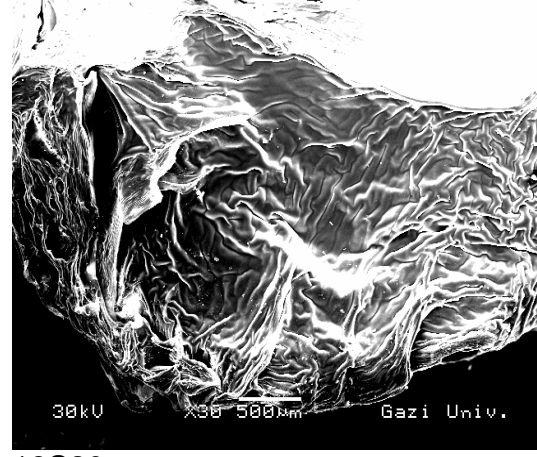
Farklı kimyasal yöntemlerle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin yoğunlukları da birbirinden farklı bulunmuştur. Gözeneklilikle yoğunluk ters orantılıdır (8). Bu durumda gözeneklilik 18S0>18S15>18S30>18S45>NJ

şeklindedir. Gözenek oluşturucu  $\text{NaHCO}_3$  varlığında hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin yoğunluğu gözenek oluşturucu kullanılmadan hazırlanan diğer hidrojellerden daha küçük bulunmuştur. Yani en çok gözenek bu hidrojellerdedir. Bunun sebebi gözeneklerin hidrojel yapısında bulunan  $\text{NaHCO}_3$ 'dan  $\text{CO}_2$ 'in uzaklaşması sonucu oluşmuş olmasıdır (11). Bu şekilde oluşturulan gözenekler hidrojin su absorplama kapasitesini de oldukça yükseltmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde de jellerin sahip oldukları gözeneklerin miktarı yukarıdaki açıklamalara uyum göstermektedir.

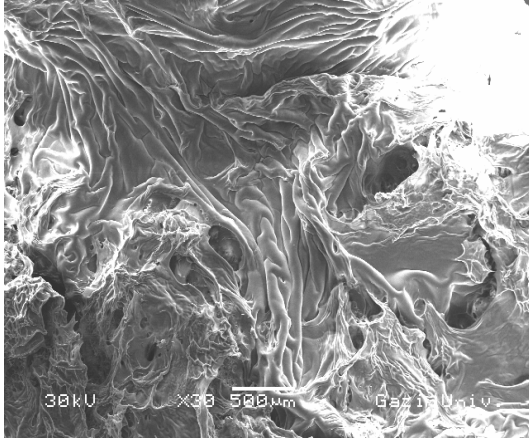
## 6.7. Mikroskobik İnceleme



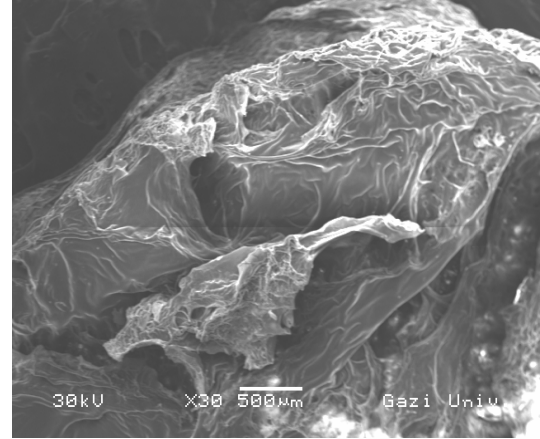
NaHCO<sub>3</sub>'li



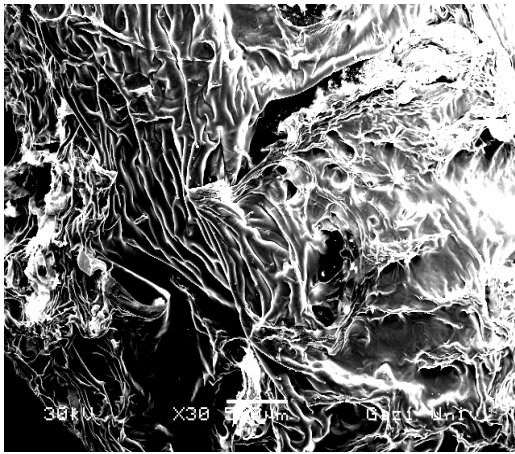
18S30



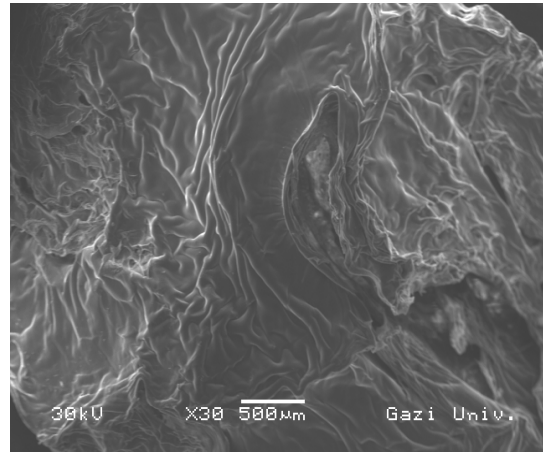
18S0



18S45

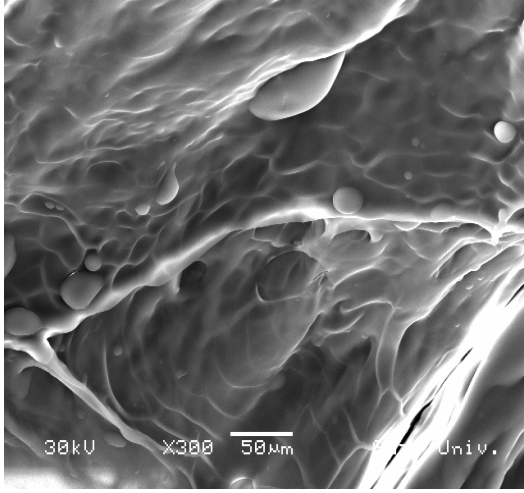
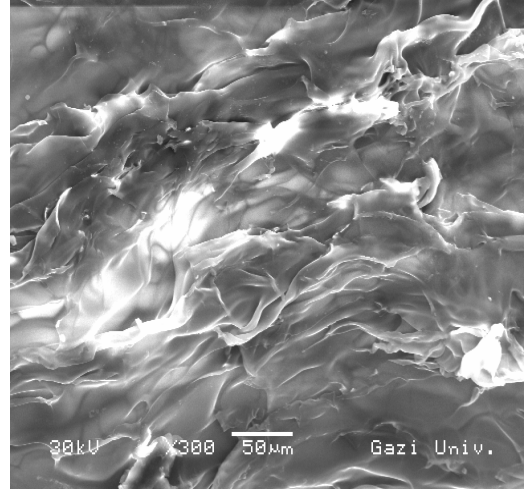


18S15

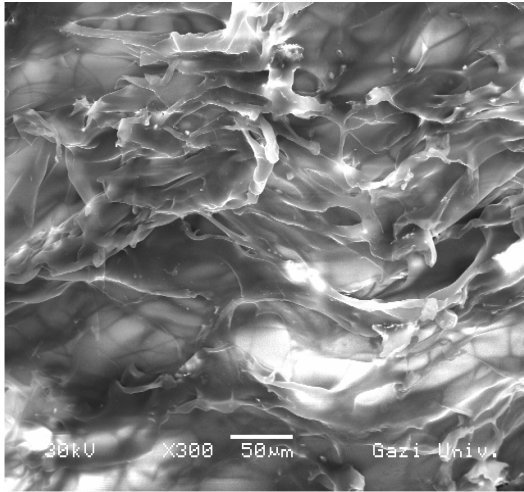


NJ

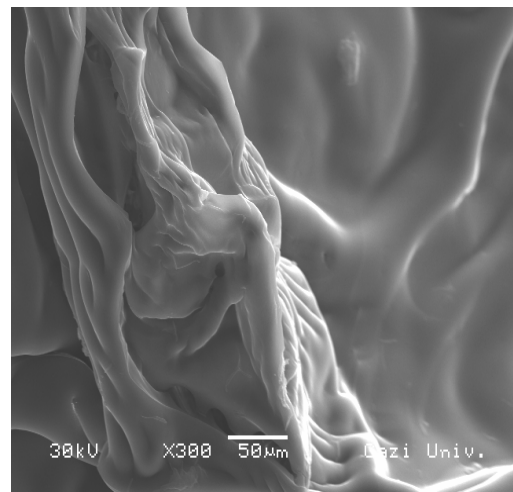
Resim 6.1. Üç farklı kimyasal yöntemle hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinin SEM görüntüleri

NaHCO<sub>3</sub>'li

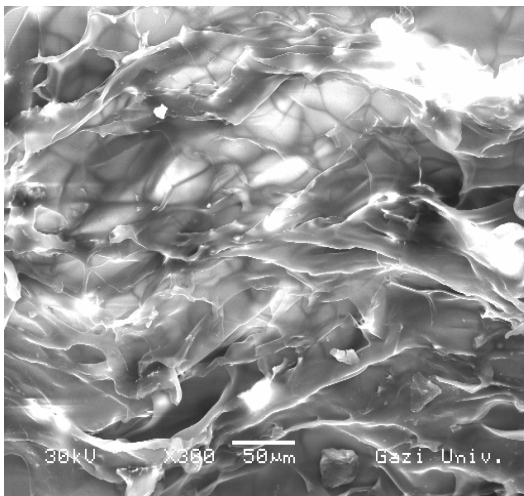
18S30



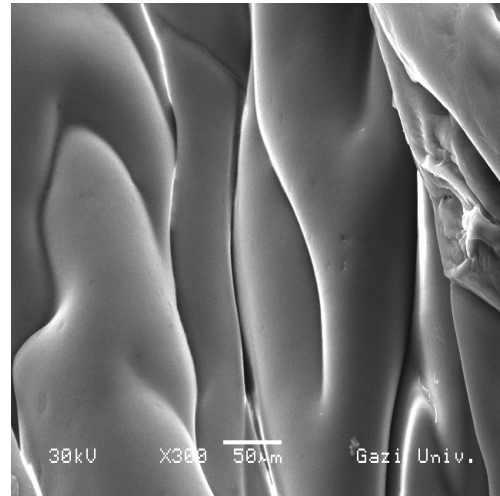
18S0



18S45



18S15



NJ

Resim 6.2. Üç farklı kimyasal yöntemle hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin SEM görüntüleri

Resim 6.1 ve 6.2'de üç farklı yöntemle hazırlanmış 6 tip hidrojelin taramalı elektron mikroskopuyla çekilmiş fotoğrafları görülmektedir. Resim 6.1 - 6.2 incelendiğinde  $\text{NaHCO}_3$  varlığında hazırlanan hidrojellerin oldukça fazla sayıda ve geniş hacimde gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. İki basamaklı polimerleşme ile hazırlanmış tüm kriojellerin süreksiz ve gözenekli bir yapıya, geleneksel metotla hazırlanmış hidrojellerin ise daha tekdüze ve sürekli bir morfolojiye sahip oldukları görülmüştür.

Gözeneklilik için  $\text{NaHCO}_3$ 'lü 18S0>18S15>18S30>18S45>NJ sıralaması yapılabilir. En çok gözeneğe sahip  $\text{NaHCO}_3$ 'lü hidrojellerin şişme oranları da oldukça yüksek bulunmuştur. Bunu NJ>18S45>18S30>18S15>18S0 jelleri izlemektedir. Burada gözeneklilik ile şişme oranları arasında ters bir ilişki olduğu söylenebilir. Bunun sebebi iki basamaklı polimerleşme tekniği ile hazırlanan kriojellerde donma polimerleşmesi süresince monomer derişiminin bu basamakta başlangıç derişiminden yüksek olması ile açıklanabilir. İkinci basamakta monomer derişiminin yüksek olması oluşan polimer zincirlerinin dolaşmasına sebep olmuş ve böylece şişme oranları düşmüştür (6). İlk basamakta bekletilmediğinden en yüksek monomer derişimine 18S0 kriojellerinde, ilk basamakta 45 dakika bekletildikten sonra ikinci basamağa alındığında en düşük monomer derişimine de 18S45 kriojellerinde rastlanmaktadır. Dolayısıyla en yüksek şişme 18S45, en düşük şişme 18S0 kriojellerinde gözlemlenmiştir.

## 7. SONUÇLAR

- ✓ P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojelleri; toplam hacim 1 ml olacak şekilde çeşitli oranlarda DEEMA ve DMAm monomerleri ile sabit miktarda MBAAm çapraz bağlayıcısının, APS-TEMED başlatıcı sistemi kullanılarak etanol içerisinde serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonu ile üç farklı yöntem kullanılarak sentezlenmiştir.
- ✓ Üç farklı kimyasal yöntem ile hazırlanan hidrojeller için gravimetrik olarak % jelleşme miktarları % 115-125 olarak belirlenmiştir. Bu durum jel içerisinde yaklaşık olarak % 10-30 oranında bağlı suyun kaldığını ve monomerin polimere dönüşümünün % 100'e yakın olduğunu göstermektedir.
- ✓ İki basamaklı polimerleşme ile sentezlenen 18S0, 18S15, 18S30, 18S45 hidrojellerinin şişme kapasiteleri ve denge şişme oranları DMAm monomerinin mol yüzdesinin artışı ile artmıştır.
- ✓ Süper gözenekli P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin denge şişme oranları ve şişme kapasiteleri ise DMAm monomerinin mol yüzdesinin artışı ile azalmıştır.
- ✓ Üç farklı kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin denge şişme oranları  $\text{NaHCO}_3$ ' lı >NJ> 18S45> 18S30> 18S15>18S0 şeklindedir.
- ✓ Geleneksel metotla sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin şişme kinetiği değerlendirmeleri sonucu; n difüzyon üsteli değerinin 0,698' den 0,552'ye değiştiği belirlenmiştir. İki basamaklı polimerleşme ile sentezlenen 18S0, 18S15, 18S30, 18S45 P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin, n difüzyon üsteli değerlerinin sırasıyla 0,533'den 0,501'e; 0,581'den 0,519'a; 0,611'den 0,523'e; 0,636'dan 531'e değiştiği ve

gözenek oluşturuucu  $\text{NaHCO}_3$  varlığında sentezlenen süper gözenekli P(DEEMA-ko-DMAm ) hidrojjellerinin, n difüzyon üsteli değęerlerinin 0,927'den 0,841'e değıştiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar, P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojjellerine su difüzyonunun Fick tipi olmayan ya da anormal difüzyon sınıfında olduğunu göstermiştir.

- ✓ Üç farklı kimyasal yöntem ile sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojjellerinin kinetik şişme eğrilerinden hidrojjellerin su absorplama kapasiteleri sentez türüne göre  $\text{NaHCO}_3$ 'lı >NJ> 18S45> 18S30> 18S15>18S0 şeklinde sıralanabilir.
- ✓ Kinetik şişme eğrilerinden elde edilen difüzyon katsayısı değęerleri  $\text{NaHCO}_3$ 'lı >NJ> 18S45> 18S30> 18S15>18S0 şeklinde sıralanabilir. Bu artış şişme oranları ile birebir uyumlu olup jel içine suyun difüzyonunun artması şişmenin arttırmasına sebep olmuştur.
- ✓ Polimer – çözücü etkileşim parametresi  $\chi$  gözenek tekniği ile hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojjellerinde en küçük değere sahiptir. Yapı içindeki DMAm miktarının artışı şişmeyi azaltmış böylece  $\chi$ 'ın değeri artmıştır. İki basamaklı polimerleşme ile sentezlenen hidrojjelerde ise DMAm monomerinin miktarındaki artış şişmeyi attırdığından  $\chi$ 'ın değeri azalmıştır. Diğer hidrojjeller için  $\chi$ 'ın değeri 18S0>18S15>18S30> 18S45>NJ şeklinde sıralanmaktadır. şişme oranı yükseldikçe polimer – çözücü etkileşim parametresi  $\chi$ 'ın değeri düşmektedir. Bu durum çözücünün yapı içine difüzlenme hızıyla açıklanabilir.
- ✓ Deneysel olarak bulunan  $V_e$  (polimer ağlarının etkin çapraz bağ yoğunluğu) süper gözenekli P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojjellerinde hidrojel yapısındaki DMAm monomerinin artışı ile artmaktadır. Kinetik şişme eğrileri incelendiğinde yapıda artan DMAm miktarı ile şişme kapasitelerinin ve denge şişme oranlarının düştüğu gőrölmektedir. Etkin

çapraz bağ yoğunluğundaki artış şişme oranlarının azalmasına sebep olmuştur. İki basamaklı polimerleşme metoduyla hazırlanan hidrojellerde ise DMAm miktarının artışı şişme kapasitesini ve denge şişme oranını arttırmıştır. Bu nedenle deneysel olarak bulunan  $V_e$  (polimer ağlarının etkin çapraz bağ yoğunluğu) DMAm artışı ile azalma göstermiştir.

- ✓ Çapraz bağlayıcı miktarı sabit olduğu halde etkin çapraz bağ yoğunluğunun değişmektedir. Bu duruma derişik çözeltiler içinde oluşan ağ yapıdaki fiziksel zincir takılmalarının sebep olduğu düşünülmektedir.
- ✓ Deneysel olarak bulunan  $V_e$  (etkin çapraz bağ yoğunluğu) sentez türüne göre genel olarak 18S0>18S15>18S30>18S45>NJ>NaHCO<sub>3</sub>'lı şeklinde artış göstermektedir.
- ✓ P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin ağ yapı zincirleri arasındaki uzaklıklar belirlenmiştir. Süper gözenekli P(DEEMA-ko-DMA) hidrojellerin gözenek hacimlerinin yapı içindeki DMAm monomerinin artan mol yüzdesi ile azaldığı görülmüştür. İki basamaklı polimerleşme yöntemiyle sentezlenen 18S0, 18S15, 18S30, 18S45 hidrojellerinin gözenek hacimleri ise DMAm monomerinin artan mol yüzdesi ile artmıştır. Gözenek hacimlerindeki artış hidrojellerin hem şişme kapasitelerinin hem de denge şişme oranlarının yükselmesine sebep olmuştur.
- ✓ Farklı yöntemlerle hazırlanan P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin ağ yapı zincirleri arasındaki uzaklıklar belirlenmiştir. Buna göre en büyük gözenek hacmine süper gözenekli hidrojellerde rastlanmıştır. Diğerleri için sıralama NJ>18S45>18S30>18S15>18S0 şeklindedir. Hidrojellerin gözenek hacmi şişme oranları ile uyum içinde olup gözenek hacminin artmasıyla şişme değerleri de artmıştır.

- ✓ Yapılan çalışmalardan elde edilen çapraz bağlar arası ortalama molekül kütlesi, etkin çapraz bağ yoğunluğu ve ağ yapı zincirleri arasındaki uzaklık değerleri birbirleriyle uyum içinde bulunmuştur.
- ✓ İki basamaklı polimerleşme tekniği kullanılarak hazırlanan makro gözenekli hidrojellerle geleneksel metot kullanılarak sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin AKÇS'na sahip olduğu gözlenmiştir.
- ✓ İki basamaklı polimerleşme tekniğiyle sentezlenen 18S0, 18S15, 18S30, 18S45 hidrojellerine ait sıcaklık eğrileri incelendiğinde, hidrojellerin büyük bir kısmının biri 27-28 °C diğeri 37-38 °C civarlarında olmak üzere iki süreksiz faz geçişi gösterdiği görülmüştür.
- ✓ 18S15, 18S45'e ait sıcaklık grafiklerindeki hidrojellerden üç tanesinin dönüşümlü (reentrant) faz geçişi gösterdikleri belirlenmiştir. Bunlar ilk faz geçişini diğerleriyle aynı sıcaklıkta gerçekleştirmişler ancak dönüşümlü faz geçiş sıcaklığından önce hidrofilik grupların su ile oluşturdukları yoğun hidrojen bağları sebebiyle aşırı şişme davranışı göstermişlerdir. Dönüşümlü faz geçiş sıcaklığının yaklaşık 42-43 °C civarlarında olduğu belirlenmiştir. Bu durum, hidrojellerin sentezleri süresince farklı süreler sıcaklık faktörünün etkisi altında kalmalarına bağlanmıştır.
- ✓ Geleneksel yöntemle sentezlenen hidrojellerinde iki basamaklı yöntemle sentezlenen hidrojellere benzer şekilde biri 27-28 °C diğeri 37-38 °C civarlarında olmak üzere iki süreksiz faz geçişi gösterdiği belirlenmiştir.
- ✓ Gözenek oluşturucu NaHCO<sub>3</sub> varlığında sentezlenen süper gözenekli P(DEEMA-ko-DMAm) hidrojellerinin 25-40 °C aralığında sürekli bir faz geçişi gösterdiği belirlenmiştir.
- ✓ Üç farklı kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAm) kopolimerik hidrojellerinin 50 °C'deki büzülme kinetikleri incelenmiş

hidrojellerin yapısındaki DEEMA hidrofobik birimlerinin miktarındaki artışla büzülme oranlarının da arttığı belirlenmiştir.

- ✓ Farklı kimyasal yöntemlerle sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojellerinin her birinin yoğunluğu bir piknometre yardımıyla bulunmuştur. Çözücü olarak yoğunluğu kesin olarak bilinen aseton kullanılmıştır. Hidrojellerin yoğunlukları NJ>18S45>18S30>18S15>18S0>NaHCO<sub>3</sub>'lı şeklindedir.
- ✓ Hidrojellerin morfolojilerini ve gözenek miktarlarını belirlemek amacıyla SEM fotoğrafları çekilmiştir. Fotoğraflar incelendiğinde hem en geniş hacimde hem de en çok sayıda gözeneğe süper gözenekli P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojeline rastlanmıştır. Diğerleri için sıralama 18S0>18S15>18S30>18S45>NJ şeklindedir. Gözeneklilik ile yoğunluk ters orantılı olduğundan gözenek miktarı için yapılan bu sıralama beklenen bir sonuçtur.
- ✓ Fazla miktar suyun kısa sürede absorplanması istenen durumlar için - tarımda su tutucu birimler olarak, bebek bezi, sağlıkla ilgili peçeteler, cerrahi tamponlar gibi hijyenik ürünlerde vs.- süper gözenekli P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojelleri önerilebilir.
- ✓ İki basamaklı polimerleşme metoduyla sentezlenen P(DEEMA-ko-DMAM) hidrojelleri ise yüksek mekanik dayanım göstermesi istenen pozisyonlar için önerilebilir.

## KAYNAKLAR

1. Li, Y., Hu, Z., Chen, Y., "Shape memory gels made by the modulated gel technology", ***Journal of Applied Polymer Science***, 63:1173 (1998).
2. Oh, KS., Oh, JS., Choi, HS., Bae, YC., "Effect of Cross-Linking Density on Swelling Behavior of NIPA Gel Particles", ***Macromolecules***, 31:7328 (1998).
3. Tanaka, T., Fillmore, DJ. , "Kinetics of swelling of gels", ***Journal of Chemical Physics***, 70:1214 (1979).
4. Yoshida, R., Uchida, K., Kaneko, Y., Sakai, K., Kikuchi, A., Sakurai, Y., Okano, T., "Comb-type grafted hydrogels with rapid deswelling response to temperature changes", ***Nature***, 374:240 (1995).
5. Kaneko, Y., Sakai, K., Kikuchi, A., Yoshida, R., Sakurai, Y., Okano, T. "Influence of Freely Mobile Grafted Chain Length on Dynamic Properties of Comb-Type Grafted Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels", ***Macromolecules***, 28:7717 (1995).
6. Özmen, M., Okay, O., "Superfast responsive ionic hydrogels with controllable pore size", ***Polymer***, 46:8119-8127 (2005).
7. Xue W., Hamley, I. W., Huglin, M. B. "Rapid swelling and deswelling of thermoreversible hydrophobically modified poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by freezing polymerisation", ***Polymer***, 43:5181-5186 (2002).
8. Xue, W., Champ, S., Huglin, M. B., Jones, T. G. J., "Rapid swelling and deswelling in cryogels of crosslinked poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid)", ***European Polymer Journal***, 40:467-476 (2004).
9. Ceylan, D., Özmen, M. M., Okay, O. " Swelling-Deswelling Kinetics of Ionic Poly(acrylamide) Hydrogels and Cryogels", ***Journal of Applied Polymer Science***, 99:319-325 (2006).
10. Chen, J. and Park, K., "Superporous hydrogels fast responsive hydrogel systems", ***Pure Apply Chemica***, 36: 917-930 (1999).
11. Chern, J. M., Lee, W. F., Hsieh, M. Y. "Preparation and Swelling Characterization of Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Porous Hydrogels", ***Journal of Applied Polymer Science***, 92:3651-3658 (2004).

12. Oğuz, O. and Sayıl, Ç., "Macroporous poly(*N*-isopropylacrylamide) networks:formation conditions", ***Polymer*** , 42:7639-7652 (2001).
13. Peppas, L. B., Peppas, N. A., "Dynamic and equilibrium swelling behaviour of pH-sensitive hydrogels containing 2-hydroxyethyl methacrylate", ***Biomaterials*** , 11:635 (1990).
14. Lee, W. F., Yuan, W. Y., "Thermoreversible hydrogels X: Synthesis and swelling behavior of the (N-isopropylacrylamide-co-sodium 2-acrylamido-2-methylpropyl sulfonate) copolymeric hydrogels", ***Journal of Applied Polymer Science***, 77:1760 (2000).
15. Barbieri, R., Quaglia, M., Deflini, M., Brosio, E., "Investigation of water dynamic behaviour in poly(HEMA) and poly(HEMA-co-DHPMA) hydrogels by proton T<sub>2</sub> relaxation time and self-diffusion coefficient n.m.r. measurements", ***Polymer***, 39:1059 (1998).
16. Tanaka, T., "Phase transition in polymer gels and a single polymer", ***Polymer***, 20:1404-1412 (1979).
17. Oxely, H., Corknill, P., Fitton, J., Tighe B., "Macroporous hydrogels for biomedical applications: methodology and morphology", ***Biomaterials***, 14:1064 (1993)
18. Badiger, M., Mcneil, M., Graham, N., "Porogens in the preparation of microporous hydrogels based on poly(ethylene oxides)", ***Biomaterials***, 14:1059 (1993)
19. Oxley, H., Corkhill, P., Fitton, J., Tighe, B., "Incorporation and release of fluorescein isothiocyanate-linked dextrans from a bead-formed macroporous hydrophilic matrix with potential for sustained release", ***Biomaterials***, 14:16 (1993).
20. Okay, O., "Macroporous Copolymer Science", ***Progress in Polymer Science***, 25: 711 (2000).
21. Okay, O., "Formation of Macroporous Styrene - Divinylbenzene Copolymer Networks: Theory versus Experiments ", ***Journal of Applied Polymer Science***, 74:2181 (1999).
22. Guyot, A., Bartholin, M., "Design and properties of polymers as materials for fine chemistry", ***Progress in Polymer Science***, 8:277 (1982).
23. Okay, O., "Phase Separation in Free-Radical Crosslinking Copolymerization: Formation of Heterogeneous Polymer Networks", ***Polymer***, 40:4117 (1999).

24. Chen, J., Park, K., Park, H., "Synthesis of superporous hydrogels: Hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties", ***Journal of Biomedical Materials Res.***, 44:53 (1999).
25. Zhang, XZ., Zhuo, RX., "Preparation of fast responsive, temperature-sensitive poly(N-isopropyl acrylamide) hydrogel", ***Macromolecular Chemical Physics***, 200:2602-5 (1999).
26. Zhang, XZ., Zhuo, RX., "A novel method to prepare a fast responsive, thermosensitive poly(N-isopropyl acrylamide) hydrogel", ***Macromolecular Rapid Commun***, 4:229-31 (1999).
27. Kishi, R., Hirasa, O., Ichijo, H., "Fast responsive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by  $\gamma$ -ray irradiation", ***Polymer Gels Networks***, 5:145 (1997).
28. Wu, S. X., Hoffman, S. A. and Yager, P., "Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly (n-isopropylacrylamide) hydrogels", ***Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry***, 30:2121-2129 (1992).
29. Shalaby, W.S.W., Blevins, W. E. and Park, K., "In vitro and in vivo studies of enzyme digestible hydrogels for oral drug delivery", ***Journal of Controlled Release***, 19:131-144 (1992).
30. Dauydov, A. B., Ershov, Y. A. and Khramov, G. L., "Polymeric hydrogel compounds and their application in restorative surgery in cases of portal hypertension", ***Medical Progress Through Technology***, 18:1-7 (1992).
31. Dorkoosh, FA., Brusee, J., Verhoef, JC., Borchard, G., Tehrani, MR., Junginger, HE., "Preparation and NMR characterization of superporous hydrogels (SPH) and SPH composites", ***Polymer***, 41:8213 (2000).
32. Miyota, T., Uragami, T., Nakamae, K., "Biomolecule-sensitive hydrogels", ***Advanced Drug Delivery Reviews***, 54:79 (2002).
33. Martens, P., Anseth, S. "Characterization of hydrogels formed from acrylate modified poly(vinyl alcohol) macromers", ***Polymer***, 41:7713 (2000).
34. Odian, G., "Principles of Polymerization", ***Wiley***, New York, 61545-61565 (1981).
35. Bajpai, A. K., Shrivastava, M., "Crosslinking polymer gels", ***Journal of Science Education and Technology***, 60:131 (2001).
36. Devine, M. D., Higginbotham, C. L., "The synthesis of a physically

- crosslinked NVP based hydrogel” , **Polymer**, 44:7851-7860 (2003).
37. Devine, M. D., Higginbotham, C. L., “Synthesis and characterisation of chemically crosslinked NVP based hydrogel” **European Polymer Journal**, 41:1272-1279 (2005).
  38. Peppas, N. A. and Mikos, A. G., “ Preparation methods and structure of hydrogels”, Peppas. N. A. , **Hydrogels in Medicine and Pharmacy**, CRC Pres, Florida , 1:2-19 (1986).
  39. Ratner, B. D, "Hydrogels in medicine and pharmacy", Peppas, N. A, **Hydrogels Surfaces**, CRC Press Florida, 1: 85-93 (1986).
  40. Tanaka, T., “Phase transition in polymer gels and a single polymer”, **Polymer**, 20:1404-1412 (1979).
  41. Tanaka, T., "Phase transition in polymer gels", **Scientific American**, 7:110 (1985).
  42. Flory, P. J., Rehner, Jr., "Swelling equilibria", **Journal of Chemical Physics** USA 11: 4521 (1943).
  43. Flory, P. J., Rehner, Jr., "Principles of polymer chemistry", **Cornel University**, Ithaca (1953).
  44. Akkan, U., “Polimer Jellerinde Kinetik Olarak Donmuş Yapıların İncelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, **Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** , Kocaeli, 26,27 (1997).
  45. Saraydın, D., “Akrilamid-maleik asit hidrojjellerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve bazı su kirleticilerin tutulmasında kullanımı”, Doktora Tezi , **Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** , Sivas, 3,4,12,13 (1992).
  46. Karadağ, E., Saraydın., D., “Swelling studies of water retainer acrylamide/crotonic acid hydrogels crosslinked by trimethylpropane triacrylate and 1,4-butanediol dimethacrylate”, **Polymer Bulletin**, 48:299-307 (2002).
  47. Wu, S., Li, H., Chen J., P., Lam, K., Y., “Modeling Investigation of Hydrogel Volume Transition”, **Macromolecular Theory and Simulations**, 13:13-29 (2004).
  48. Xue, W., Champ, S., Huglin, M., B., “Network and swelling parameters of chemically crosslinked thermoreversible hydrogels”, **Polymer**, 42:3665-3669 (2001).

49. Qu, X., Wirsén, A., Albertsson, A. C., "Novel pH-sensitive chitosan hydrogels swelling behavior and states of water" ,***Polymer***, 41: 4589 (2000).
50. Díez-Pena, E., Quijada-Garrido, Barrales-Rienda, J. M., "On the water swelling behaviour of poly(N-isopropylacrylamide) [P(N-iPAAm)], poly(methacrylic acid) [P(MAA)] their random copolymers and sequential interpenetrating polymer networks (IPNs)", ***Polymer***, 43:4341 (2002).
51. Kim, B., Peppas, N. A, "Effect of crosslinking level on the properties of poly(methacrylic acid-co-methacryloxyethyl glycozyt) hydrogels", ***Macromolecules***, 35:9545 (2002).
52. Muta, H., Ishida, K., Tamaki, EL, Satah, M., "An IR study on ion-specific and solvent-specific swelling of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) gel", ***Polymer***, 43 :103 (2002).
53. Holmberg, K., Jönsan, B., Kronbergı B., Lindmanı B., "Surfactants and polymers in aqueous solutions", Surfactans are amphiphilic, General comments on amphiphile self-assembly, Attractive polymer-surfactant Interactions depend on both polymer and surtactant, 2nd edition, ***John Wiley and Sons LTD. West Sussewi Sweden*** , 43 (2003).
54. Peppas, N. A, ed., Boca Raton, F. L., "Hydrogels in Medicine and Pharmacy", ***Hydrogels surfaces***, 1:48 (1986).
55. Oxley, HR., Corkhill, PH., Fitton, JH., Tighe, BJ., "Macroporous hydrogels for biomedical applications: methodology and morphology", ***Biomaterials***, 14:1064 (1993).
56. Okay, O., Gürün, C., "Formation and Structural Characteristics of Porous Ethylene Glycol Dimethacrylate Networks", ***Journal of Applied Polymer Science***, 46:412 (1992).
57. Okay, O., "Styrene-Divinylbenzene Copolymers VI. Porosity Formation in the Presence of Toluene-Cyclohexanol Mixtures as Inert Diluents", ***Angew Macromolecules Chemistry***, 157:1 (1988).
58. Kayaman, N., Kazan, D., Eraslan, A., Okay, O., Baysal, BM., "Structure and protein separation efficiency of poly(N-isopropylacrylamide) gels: Effect of synthesis conditions", ***Journal of Applied Polymer Science***, 67:805 (1998).
59. Sayıl, Ç., Okay, O., "The effect of preparation temperature on the swelling behavior of poly(N-isopropylacrylamide) gels", ***Polymer Bulletin***, 45:175 (2000).

60. Arvidsson, P., Piliieva, F. M., Lozinsky, V. I., Galaev, I. Y., Mattiasson, B., "Direct chromatographic capture of enzyme from crude homogenate using immobilized metal affinity chromatography on a continuous supermacroporous adsorbent", **Journal of Chromatography**, A986:275 (2003).
61. Gündoğan, N., Okay, O., Oppermann, W., "Swelling, elasticity and spatial inhomogeneity of poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels formed at various polymer concentrations", **Macromolecules Chemical Physics**, 205:814 (2004).
62. Kabiri, K., Omidian, H., Hashemi, M. J., Zohuriaan-Mehr., "Synthesis of fast-swelling superabsorbent hydrogels: effect of crosslinker type and concentration on porosity and absorption rate", **European Polymer Journal**, 39:1341-1348 (2003).
63. Muni G. A, Nomi J. K., Sarsengaliev, R. R., Nurkeevaı Z. S,Urkimbaeva, P. I. and Park, K., "Swelling behaviour of amphiphilic hydrogels of copolymers of the vinyl ether of ethylene glycoland vinyl isobutyl ether,and their interaction with cationic surfactant", **Colloid and Polymer Science** , 10:396-1044 (2004).
64. Okay, O., Naghash, H.J., Capek, I. "Free radical crosslinking copolymerization: effect of cyclization on diffusion-controlled termination at low conversion",**Polymer** , 36:2413-2419 (1995).
65. Kızılay Yener, M., Okay, O. " Effect of hdrolysis on spatial inhomogeneity in poly(acrylamide) gels of various crosslink densities ", **Polymer**, 44:5239-5250 (2003).
66. Xue, W., Huglin, M., B., Jones, T., G., J., "Swelling and network parameters of crosslinked thermoreversible hydrogels of poly(N-ethylacrylamide)", **European Polymer Journal**, 41:239-248 (2005).
67. Otake, K., Inomato, H., Konno, M., Saito, S., "Thermal analysis of the volume phase transition with N-isopropylacrylamide gels", **Macromolecules**, 23:283-289 (1990).
68. Liu, H., Y., Zhu, X., X., "Lower critical solution solution temperatures of N-substituted acrylamide copolymers in aqueous solutions", **Polymer**, 40:6985-6990 (1990).
69. Melekaslan, D. and Okay, O., "Temperature dependent swelling behavior of ionic poly(N-isopropylacrylamide) gels in PEG solutions", **Polymer Bulletin**, 49:181-188 (2002).
70. Zhang Zheng, X., Zhuo Xi, R., "Preparation of fast responsive,

- temperature-sensitive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel”, **Macromolecules Chemical Physics**, 200:2602-2605 (1999).
71. Save, N., S., Jassal, M., Agrawal, A., K., "Stimuli Sensitive Copolymer Poly(N-tert-butylacrylamide-ran-acrylamide): Synthesis and Characterization”, **Journal of Applied Polymer Science**, 95:672-680 (2005).
  72. Piletsky, S. A., Piletska, E. V., Karim, K., Freebairn, K. W., Legge, C. H., Turner, A. P. F., "Polymer Cookery: Influence of Polymerization Conditions on the Performance of Molecularly Imprinted Polymers”, **Macromolecules**, 35:7499-7504 (2002).
  73. (a) Pande, V. S., Grosberg, A. Y., Tanaka, T., "Phase Diagram of Heteropolymers with an Imprinted Conformation”, **Macromolecules**, 28:2218-2227 (1995). (b) Huang, Y., Szeleifer, I., Peppas, N. A., "A Molecular Theory of Polymer Gels”, **Macromolecules**, 35:1373-1380 (2002).
  74. Maritani, T., Alvarez- Lorenzo, C., "Conformational Imprinting Effect on Stimuli-Sensitive Gels Made with an "Imprinter" Monomer”, **Macromolecules**, 34:7796-7803 (2001).
  75. Heskins, M., Guillet, J. E., "Solution Properties of poly(N-isopropylacrylamide)”, **Journal of Macromol. Sci.-Chem.**, A2: 1441-1455 (1968).
  76. Kim, J., H., Lee, S., B., Kim, S., J., Lee, Y., M., "Rapid temperature/pH response of porous alginate-g-poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels”, **Polymer**, 43:7549-7558 (2002).

## **ÖZGEÇMİŞ**

Sıla KÜÇÜKTEPE, 1982 yılında Ankara'da doğdu. Lise öğrenimini 2000 yılında Ankara Anıttepe Lisesinde tamamladı ve 2004 yılında Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2004 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde yüksek lisansa başladı.