

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK ALANA DUYARLI POLİ N-İZOPROPİLAKRİLAMİD
HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE ŞİŞME-BÜZÜLME DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Bengisu KAYA

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayşe SARIMEŞELİ PAÇACI

HAZİRAN 2020

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK ALANA DUYARLI POLİ N-İZOPROPİLAKRİLAMİD
HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE ŞİŞME-BÜZÜLME DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bengisu KAYA

(36173617008)

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayşe SARIMEŞELİ PAÇACI

HAZİRAN 2020

TEŐEKKÜR VE ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimin sürecinde bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan çalışmam sırasında her türlü yardımı benden esirgemeyen kıymetli hocam Sn. Prof. Dr. Ayşe SARIMEŞELİ PAÇACI' ya

Tezimde ve deneysel çalışmalarım esnasında bilgilerini benden esirgemeyen kıymetli hocam Sn. Prof. Dr. Teymuraz ABBASOV' a

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarıyla bana yol gösteren kıymetli hocam Sn. Dr. Öğr. Üyesi Cihangir BOZTEPE' ye

Aile kavramını ve önemini bana aşıl原因, sevgisiyle yoluma ışık tutan, ömrünü bize adanmış annem' e, maddi ve manevi her konuda beni destekleyen babam' a, sevgileriyle her daim yanımda olan ablalarıma ve kardeşlerime,

Bu çalışmayı FYL-2019-1344 proje kodu ile maddi olarak destekleyen İnönü Üniversitesi BAP birimine

teőekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘Manyetik alana duyarlı poli N-izopropilakrilamid hidrojenlerinin sentezi ve şişme-büzülme davranışlarının incelenmesi’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hemde kaynakçada yönetime uygun biçimde gösterilenlerden olduğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Bengisu KAYA



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜRLER	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	viii
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	2
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Literatür Özeti	3
2.2. Manyetizma	9
2.2.1. Manyetik özellik gösteren maddeler	9
2.2.1.1. Manyetik alan	10
2.2.1.2. Elektromıknatıslar	11
2.3. Polimerler ve Genel Özellikleri	12
2.4. Polimerleşme (Polimerizasyon) Tepkimeleri	16
2.4.1. Basamak polimerleşme tepkimeleri	16
2.4.2. Zincir (Katılma) polimerleşme tepkimeleri	17
2.5. Polimerizasyon İşlemleri	20
2.5.1. Kütle (Yığın) polimerizasyonu	20
2.5.2. Çözelti polimerizasyonu	20
2.5.3. Süspansiyon polimerizasyonu	21
2.5.4. Emülsiyon polimerizasyonu	21
2.6. Çapraz Bağlanma	22
2.7. Hidrojeller	24
2.7.1. Hidrojellerin genel özellikleri	25
2.7.2. Hidrojellerin sınıflandırılması	26
2.7.3. Duyarlı hidrojeller	32
2.7.3.1. pH' a duyarlı hidrojeller	35
2.7.3.2. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller	36
2.7.3.3. Manyetik alana duyarlı hidrojeller	38
2.7.3.4. Elektrik alana duyarlı hidrojeller	39
2.7.3.5. Işığa duyarlı hidrojeller	40
2.7.4. Hidrojellerin sentezi	41
2.7.4.1. Kimyasal çapraz bağlanmayla hidrojellerin hazırlanması	42
2.7.4.2. Hidrojellerin yüksek enerjili ışınlarla hazırlanması	43
2.7.5. Hidrojellerde suyun konumu	44
2.7.6. Hidrojellerin şişme özellikleri	45
2.7.7. % Şişme oranlarının belirlenmesi	46
2.7.8. Hidrojellerin şişmesini etkileyen faktörler	46
2.8. Hidrojellerin Kullanım Alanları	47
3. MALZEME VE YÖNTEM	49
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri	49
3.2. Kullanılan Cihazlar	50
3.3. Polimerik Numunelerin Hazırlanması	50
3.3.1. PEG-300 içeren yarı-IPN yapılı poli (NIPA-ko-AMPS) hidrojellerin sentezi	50

3.3.2.PEG-4000 içeren yarı-IPN yapılı poli (NIPA-ko-AMPS) hidrojellerin sentezi	52
3.3.3. Poli (NIPA-AMPS) hidrojellerin sentezi	53
3.3.4. Polimer tozu sentezi	54
3.3.4.1. İç içe geçmiş ağ yapılı poli (NIPA-ko-AMPS) hidrojellerin sentezi	55
3.3.5. Sentezlenen hidrojellere manyetik özellik kazandırılması	57
3.3.6. Sentezlenen iç içe geçmiş ağ yapılı hidrojin pH ve sıcaklık etkisinin incelenmesi	59
3.3.7. Manyetik alanın şişme-büzülme üzerine etkisi	59
3.3.8. Sıcaklığın şişme-büzülme üzerine etkisi	60
3.3.9. pH ve sıcaklığın şişme-büzülme üzerine etkisi	60
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	61
4.1. Manyetik Alanın Şişme-Büzülme Üzerine Etkisi Sonuçları	61
4.2. Sıcaklığın Şişme-Büzülme Üzerine Etkisi Sonuçları	66
4.3. pH ve Sıcaklığın Şişme-Büzülme Üzerine Etkisi Sonuçları	68
4.4. SEM Analiz Görüntüleri	74
4.5. Poli (NIPAAm-AMPS) Örneğinin Mapping Sonuçları	76
4.6. Elementel (EDX) Analiz Sonuçları	78
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	80
6. KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Çapraz bağlanma yöntemi ile polimerik jellerin mekanizması	23
Çizelge 2.2. pH' a duyarlı hidrojellerde en yaygın kullanılan monomerler	36
Çizelge 2.3. Akrilamid türevli sıcaklık duyarlı hidrojeller	37
Çizelge 3.1. Hidrojelin sentezinde kullanılan kimyasallar	49
Çizelge 3.2. Farklı çapraz bağlayıcı oranına sahip M1 ve M2 yarı-IPN hidrojellerin kodlanması	51
Çizelge 3.3. Farklı çapraz bağlayıcı oranına sahip K1, K2 ve K3 yarı-IPN hidrojellerin kodlanması	53
Çizelge 3.4. Farklı polimer tozu oranına sahip NIPA1, NIPA2, NIPA3, NIPA4 ve NIPA 5 tam-IPN hidrojellerin kodlanması	57



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Mıknatıs kutupları ve aralarındaki itme – çekme kuvvetlerinin yönü	10
Şekil 2.2. Mıknatıs etrafındaki manyetik alanın demir partikülleri yardımıyla gösterimi	11
Şekil 2.3. Elektromıknatısın manyetik alanının sağ el kuralı ile gösterimi	12
Şekil 2.4. Monomer ve polimer gösterimi	13
Şekil 2.5. Polimerleşme tepkimesiyle monomer moleküllerin polimer molekülü oluşturması	13
Şekil 2.6. Hopolimer çeşitleri	15
Şekil 2.7. Kopolimer çeşitleri	16
Şekil 2.8. Kondenzasyon polimerinin oluşum mekanizması	17
Şekil 2.9. Vinil monomeri için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmalarının gösterimi	18
Şekil 2.10. Kimyasal hidrojel ve fiziksel hidrojellerin oluşumu	24
Şekil 2.11. Hidrojelin şematik olarak gösterimi	25
Şekil 2.12. Hidrojen molekülü bağları arasına su moleküllerinin emdirilmesi ...	26
Şekil 2.13. Hidrojellerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi	27
Şekil 2.14. IPN (interpenetrating networks) hidrojeller	29
Şekil 2.15. Semi-IPN yapısının şematik oluşumu	30
Şekil 2.16. pH' a duyarlı iyonik hidrojellerin şişme davranışı; a) Monomerinde bir tek iyonize grup bulunduran katyonik jel b) Monomerinde bir tek iyonize grup bulunan anyonik jel c) Monomerinde iki iyonize grubu bulunduran anyonik jel	31
Şekil 2.17. Dış uyarılara karşı hidrojelin gösterdiği tepki	33
Şekil 2.18. Hidrojel içerisindeki temel moleküler etkileşimlerin sistematik gösterimi	34
Şekil 2.19. pH' a duyarlı hidrojelin şişme davranışı gösterilmekte	35
Şekil 2.20. Sıcaklığın artmasıyla N-izopropilakrilamid jelin büzülme davranışı .	37
Şekil 2.21. Farklı magnetik alan altında PVA jelinin davranışı görülmekte	39
Şekil 2.22. Farklı elektrik alanlarındaki hidrojelin davranışı	40
Şekil 2.23. Çapraz bağlı polimerler eldesin de oluşabilecek üç farklı durum için şematik gösterimi (a) Bir katı polimerin çapraz bağlanmasının gösterimi (b) Çözelti haldeki bir polimerin çapraz bağlanmasının gösterimi (c) İki monomerin beraber kopolimerleşmesi ve çapraz bağlantısı (İki monomerden biri çapraz bağlayıcı olarak davranabilmektedir.)	42
Şekil 2.24. Çapraz bağlanma sırasında oluşan basamakların şematik Gösterimi a) düşük molekül ağırlıklı monomerlerle başlama gösterimi b) lineer büyüme ve dallanma gösterimi c) jelleşmiş fakat sonlanmamış ağ gösterimi d) polimerin sonlanmış halinin gösterimi	43
Şekil 2.25. Şişen bir hidrojelde bulunan su türleri	44
Şekil 2.26. Termodinamik açıdan iki ayrı çözücü ortamında hidrojellerin şişme davranışları	46
Şekil 3.1. a) Hidrojellere demir çözeltisinin emdirilme işlemi b) Demir çözeltisi emdirilmiş hidrojellerin indirgeme işlemi c) İçerisinde Fe^{2+} ve Fe^{3+} bulunan hidrojeller d) İndirgeme sonunda içerisinde Fe metali bulunan manyetik özellikteki hidrojeller	58
Şekil 3.2. Deneyler sırasında kullanılan manyetik alan cihazı	60

Şekil 4.1. Sentezlenen içerisinde % 1,25 çapraz bağlayıcı bulunan yarı-IPN hidrojelın manyetik alan altında şişme-büzülme davranışı	61
Şekil 4.2. Sentezlenen içerisinde % 1,5 çapraz bağlayıcı bulunan yarı-IPN hidrojelın manyetik alan altında şişme-büzülme davranışı	62
Şekil 4.3. Sentezlenen içerisinde % 10 polimer tozu bulunan tam-IPN hidrojelın manyetik alan altında şişme-büzülme davranışı	63
Şekil 4.4. Sentezlenen içerisinde % 20 polimer tozu bulunan tam-IPN hidrojelın manyetik alan altında şişme-büzülme davranışı	63
Şekil 4.5. Sentezlenen içerisinde % 30 polimer tozu bulunan tam-IPN hidrojelın manyetik alan altında şişme-büzülme davranışı	64
Şekil 4.6. Sentezlenen içerisinde % 40 polimer tozu bulunan tam-IPN hidrojelın manyetik alan altında şişme-büzülme davranışı	64
Şekil 4.7. Sentezlenen içerisinde % 50 polimer tozu bulunan tam-IPN hidrojelın manyetik alan altında şişme-büzülme davranışı	65
Şekil 4.8. Sentezlenen NIPA/AMPS ve NIPA4 hidrojellerin 45 °C' daki şişme-büzülme davranışları	66
Şekil 4.9. Sentezlenen ve içerisinde % 40 polimer tozu bulunan NIPA4 iç içe geçmiş ağ yapılı hidrojelın sabit pH ve değişen sıcaklıklarda şişme-büzülme davranışı	67
Şekil 4.10. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelın 20°C' de ve farklı pH' lar da şişme-büzülme davranışı ...	68
Şekil 4.11. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelın 25°C' de ve farklı pH' lar da şişme-büzülme davranışı ...	69
Şekil 4.12. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelın 30 °C' de ve farklı pH' lar da şişme-büzülme davranışı ...	69
Şekil 4.13. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelın 35 °C' de ve farklı pH' lar da şişme-büzülme davranışı ...	70
Şekil 4.14. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelın 40 °C' de ve farklı pH' lar da şişme-büzülme davranışı ...	70
Şekil 4.15. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelın 42 °C' de ve farklı pH' lar da şişme-büzülme davranışı ...	71
Şekil 4.16. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelın 45 °C' de ve farklı pH' lar da şişme-büzülme davranışı ...	71
Şekil 4.17. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelın 50 °C' de ve farklı pH' lar da şişme-büzülme davranışı ...	72
Şekil 4.18. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelın 55 °C' de ve farklı pH' lar da şişme-büzülme davranışı ...	72
Şekil 4.19. IPN hidrojel SEM görüntüleri a) Sentezlenen hidrojelden elde edilen yarığın görüntüsü b) Hidrojelden elde edilen yarığın yakın görüntüsü	75
Şekil 4.20. a) Mapping taraması yapılan görüntü b) Mapping taraması sonucu bütün iyonların olduğu görüntü c) Fe iyonlarının olduğu görüntü	77
Şekil 4.21. Elementel analiz sonuçları gösterilmiştir a) Elementel analizi için örnekten bir dairesel alan belirlenme görüntülenmesi b) Alınan örneğin elementel analizi sonucu iyon pikleri c) Elementel analiz sonucu tespit edilen iyonların ağırlıkça yüzdeleri	79

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

NIPA	: N-izopropilakrilamid
AMPS	: 2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit
PEG	: Poli (etilen glikol)
MBA	: Metilen bisakrimaid
TEMED	: <i>N,N,N',N'</i> Tetrametiletilediamin
APS	: Amonyum persülfat
pH	: Potansiyel hidrojen
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
EDX	: Elementel analiz
IPN	: İç içe geçmiş ağ yapılı hidrojel
AAm	: Akrlamid
IA	: İtakonik asit
AA	: Akrlilik asit
SA	: Sodyum akrilat
HEMA	: 2-hidrosetil metakrilat
ko	: Kopolimer
m_s	: Sulu ağırlık (gr)
m_k	: Kuru ağırlık (gr)
mT	: Mili tesla
B	: Başlatıcı
R *	: Radikal
M	: Monomer
RM *	: Monomer radikal
S	: Şişme değeri
PVA	: Poli (vinil alkol)
AIBN	: Azobisisobutironitril
Ma	: Molekül ağırlığı
FT-IR	: Fourier transform infrared spectroscopy
TGA	: Termogravimetrik analiz
VSM	: Titreşimli örnek manyetometrisi
CMC	: Karboksimetil selüloz
APTMS	: (3-aminopropil)-trimetoksisilan
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
PANI	: Polianiline
PVP	: Polivinilpyrolidone
CTAB	: Setiltrimetil amonyumbromür
RSM	: Cevap yüzey yöntemi
YSA	: Yapay sinir ağ
BIS	: <i>N,N'</i> -metilenbisakrilamid
T_{prep}	: Sentez sıcaklığı
LCST	: En düşük kritik çözelti sıcaklığı
NTBA	: N-ter-bütillakrilamid
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
MMA	: Metil metakrilat
EDS	: Enerji dispersif spektroskopisi
EPR	: Elektron paramanyetik rezonans spektroskopisi
XRD	: X-ışınları kırınımı yöntemi
v	: Hacim
NIPAAm	: N-izopropilakrilamid

NHMAAm	: N-hidroksimetilakrilamid
PNIPA	: Poli (N-izopropilakrilamid)
PAAm	: Poli (akrilamid)
BAAm	: Metilen bisakrilamid
PAAm/AMPS	: Poli (akrilamid) / 2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit
SEM/EDS	: Taramalı elektron mikroskopisi/Enerji dispersif spektroskopisi
P(HEMA)	: Poli (2-hidrosetil metakrilat)
EDS	: Enerji dispersif spektroskopisi
NIPA/AMPS	: N-izopropilakrilamid / 2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit
PNIPAAm	: Poli (N-izopropilakrilamid)
PAAm/PIA	: Poli (akrilamid) / Poli (İtakonik asit)
N	: North
S	: South
NIPAm	: N-izopropilakrilamid
NHMAA	: N-hidroksimetilakrilamid



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MANYETİK ALANA DUYARLI POLİ N-İZOPROPİLAKRİLAMİD HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE ŞİŞME-BÜZÜLME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Bengisu Kaya

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

86 + xi sayfa

2020

Danışman: Prof. Dr. Ayşe SARIMEŞELİ PAÇACI

Bu çalışmada, çapraz bağlı polimer sentezinde NIPA (N-izopropilakrilamid), yardımcı monomer olarak AMPS (2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit), çapraz bağlayıcı olarak MBA (N,N'-metilenbisakrilamid), katalizör olarak TEMED (N,N,N',N'-tetrametiletilediamin) ve başlatıcı olarak APS (Amonyum persülfat) kullanarak çapraz bağlı polimerler sentezlenmiştir. Çapraz bağlı polimerler çözelti ortamında serbest radikal polimerleşmesi ile hazırlanmışlardır. Çözelti olarak su kullanılmıştır. Yarı-IPN yapının elde edilmesi için poli(etilen glikol), tam-IPN yapının elde edilmesi için ise NIPA polimer tozu (%10, %20, %30, %40 ve %50) kullanılmıştır. Manyetik yarı-IPN ve tam-IPN hidrojenleri elde edebilmek için yarı-IPN ve tam-IPN hidrojenler demir (Fe^{2+} , Fe^{3+}) iyonlarıyla yüklenmiştir. Sentezlenen yarı-IPN ve tam-IPN hidrojenlerin manyetik alan altında şişme-büzülme davranışları incelenmiştir. Manyetik alan altında en iyi şişme-büzülme davranışı gösteren % 40 polimer tozu içeren hidrojen olmuştur. Ayrıca tam-IPN hidrojenlerden % 40 polimer tozu içeren hidrojenin farklı sıcaklık ve pH altında şişme-büzülme davranışı incelenmiştir. Tam-IPN (%40' lık) ve hidrojenin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi sahibi olabilmek için SEM fotoğrafları çekilmiştir. % 40 polimer tozu içeren hidrojen içerisindeki ağırlıkça % Fe iyonunu belirlemek için EDX (elementel analiz), Fe iyonlarının partiküller halde dağılımını gözlemlemek için Mapping taraması yapılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: N-izopropilakrilamid, 2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit, manyetik alan, hidrojenler.

ABSTRACT

MASTER THESIS

INVESTIGATION OF SYNTHESIS AND SWELLING-DESWELLING BEHAVIOR OF MAGNETIC FIELD SENSITIVE POLY N-ISOPROPYLACRYLAMID HYDROGELS

Bengisu KAYA

Inonu University
Institute of Science and Technology
Department of Chemical Engineering

86 + xi page

2020

Supervisor: Prof. Dr. Ayşe SARIMEŞELİ PAÇACI

In this study, NIPA (N-isopropylacrylamide), AMPS (2-acrylamido 2-methyl 1- propane sulfonic acid) as a co-monomer, MBA (N, N'-methylenebisacrylamide) as a catalyst, TEMED (N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine) and APS (Ammonium persulfate) as the initiator. Cross-linked polymers were synthesized using N, N', N'-tetramethylethylenediamine) and APS (Ammonium persulfate) as the initiator. Cross-linked polymers are prepared by free radical polymerization in solution medium. Water was used as a solution. Poly (ethylene glycol) was used to obtain the semi-IPN structure and NIPA polymer powder (10%, 20%, 30%, 40% and 50%) was used to obtain the full-IPN structure. Semi-IPN and full-IPN hydrogels were loaded with iron (Fe^{2+} , Fe^{3+}) ions to obtain magnetic semi-IPN and full-IPN hydrogels. Swelling-deswelling behaviours of synthesized semi-IPN and full-IPN hydrogels under magnetic field were investigated. It was a hydrogel containing 40% polymer powder that showed the best swelling-deswelling behavior under the magnetic field. In addition, the swelling-deswelling behavior of hydrogel containing 40% polymer powder from full-IPN hydrogels at different temperature and pH was investigated. In order to have an information on the surface porosity of full-IPN hydrogel (40%), SEM images were obtained. To determine the amount of percentage of Fe ions in the hydrogels containing 40% polymer powder EDX (elementary analysis) were performed. On the other hand to obtain the particle distribution of Fe ions, Mapping scan was carried out.

KEY WORDS: N-isopropylacrylamide, 2-acrylamido 2-methyl 1- propane sulfonic acid, magnetic field, hydrogels.

1.GİRİŞ

Hidrojeller son zamanlarda polimer bilimi içerisinde önem kazanmışlardır. Hidrojeller suda şişebilen jeller olup çapraz bağlı ya da aşırı dallanmış polimerlerdir. Hidrojeller ilk olarak kontak lens yapımında kullanılmışlardır. Daha sonrasında biyotıp, eczacılık, tarım, ilaç salınımı, gıda sektörü ve sağlık sektörü vb. çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Gün geçtikçe kullanımları artmakta olup akademisyenler ve sanayi sektörü yoğun ilgi göstermektedir. Hidrojellerin dikkat çeken malzemeler olmalarının asıl sebebi diğer malzemelere kıyasla çok daha iyi özelliklere sahip olmaları ve çevreden gelen çeşitli uyarılara şişerek veya büzülerek tepki vermeleridir. Bu çevresel uyarılara sıcaklık, pH, elektrik alan ve manyetik alan örnek verilebilir. İçerisinde manyetik (Fe_3O_4) nanopartiküller bulunduran hidrojeller biyoyumlulukları, hızlı cevap verebilmeleri ve dışarıdan uygulanan manyetik alana duyarlılıkları sebebiyle dikkat çekmektedirler. Manyetik hidrojeller biyoloji, eczacılık, tıp ve su arıtma vb. çeşitli alanlarda kullanılabilirler. Polimer matrisler içerisinde manyetik demir oksitlerin kullanımı 1970' lerde başlamıştır. Çalışmaların büyük bir kısmını tedavi edici ajanların spesifik salınımı, spesifik hücre bağlama ajanlarının izolasyonu ve enzim immobilizasyonu konuları kapsamıştır. Manyetik alana hassas hidrojeller kontrollü ilaç salınımında kullanılırken, tedavi edici içeriğin uzun bir periyotta salınımı amaçlanır. Sıradan salınım sistemlerinde meydana gelen toksik yan etkilerini minimuma indirerek sağlıklı doku ve hücreler için tedavi eden özelliğin fazlaşmasını sağlayan sistemlerdir. Manyetik taşıyıcılar ile biyoyumlu/biyoparçalanabilir polimer ve ilaç birleştirilerek manyetik amaçlı sistemler meydana gelir. İlaç bu şekilde vücudun istenilen bölgesine manyetik nanopartiküllerle taşınmaktadır. Hidrojel içerisine manyetik nanopartiküllerin eklenmesi sonucu meydana gelen malzeme benzersiz özelliklere sahip olur. En dikkat çekici yanı manyetik alana hassas hidrojel nanokompozitlerin uzaktan etkinleştirmeye cevap veriyor olabilmeleridir. Manyetik alana hassas olan jeller, nano büyüklükteki manyetik partiküllerin jelin içerisinde homojen olacak şekilde yayılması sonucunda elde edilir. Nano partiküller tek başlarına veya polimer ağ içinde paramanyetik davranış sergilerler. Manyetik alana maruz kalan jeller, kendileriyle bütünleşmiş olan bu nanopartiküllerle beraber hareket edip manyetik özellik sergilerler.

1.1. Tezin Amacı

Bu çalışmada, manyetik alan altında NIPA hidrojellerinin şişme-büzülme davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Manyetik alana duyarlı yarı-IPN ve tam-IPN (%10, %20, %30, %40 ve %50) hidrojeller laboratuarda sentezlenip, manyetik alan altında şişme-büzülme davranışları incelenmiştir. Manyetik alan altında en fazla şişme-büzülme davranışına sahip olan %40 NIPA polimer tozu içeren tam-IPN hidrojelin farklı pH ve sıcaklıklarda da şişme-büzülme davranışı incelemiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Literatür Özeti

Zhang ve Zhuo, araştırmalarında redoks sırasında karışık çözücü olarak su/akton (v/v; 1:1) kullanarak yeni bir poli(N-izopropilakrilamid) hidrojelini sentezlemişlerdir (polimerizasyon/çapraz bağlanma reaksiyonu). Gravimetrik olarak bu poli(N-izopropilakrilamid) hidrojelinin karakterizasyonunu ölçmüş ve durgunluk oranı normal poli(N-izopropilakrilamid) hidrojelinden daha hızlı gösterdiğini belirlemişlerdir (Zhang ve Zhuo, 1999).

Doğu, 300 g/mol moleköl ağırlıklı poli(etilen glikol)' ün (PEG), N-izopropilakrilamid (NIPA) ve N,N'-metilenbisakrilamid' in (BAAm) sulu çözeltilerinden serbest radikal çapraz bağlanma reaksiyonuyla meydana gelen poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPA) hidrojeller sentezlenmiştir. Hidrojel sentezi sırasında gözenek oluşturucu madde olarak PEG-300' ü tercih etmiştir. İki gruba ayırarak deneylerini yapmıştır. PEG-300 miktarını değiştirip, çapraz bağlayıcı içeriğini sabit tutup birinci grup denemesini yapmıştır. Jel sentez sıcaklığının (T_{prep}) hidrojellerin özellikleri üzerindeki etkisini PNIPA' nın en düşük kritik çözeltili sıcaklığı (LCST) değerinin üstünde ve altında yani farklı iki sıcaklıkta sentezleyerek incelemiştir. PEG/su karışımının PEG-300 içeriğini v/v' de sabitleyip çapraz bağlayıcı içeriğini geniş bir aralıkta değiştirip ikinci grup denemesini yapmıştır. Sentezlenen jeller 25°C ve 48°C' deki sıcaklık değişimine gösterdikleri tepki kadar şişme ve elastisite testleri ile de büzölme ve şişme kinetiklerini de ölçmüş karakterize etmiştir. Jel sentezi sırasında kullanılan PEG-300 miktarının artmasıyla veya çapraz bağlayıcı oranının azalmasıyla poli(N-izopropilakrilamid) hidrojellerinin denge şişme kapasitelerinin arttığını belirlemiştir. Şişmiş poli(N-izopropilakrilamid) hidrojellerinin suyun içinde 48°C' deki büzölme kinetiği PEG-300 miktarındaki artış ile arttığını belirlemiştir. Elde ettiği veriler porların ('su kanalları') hidrojellerin kabuk tabakasında oluştuğunu açıklamaktadır. Ayrıca 25°C' deki şişme hızı büzölmüş olan jellerin PEG-300 miktarının artmasıyla azalmaktadır. PEG-300 içeriğinin reaksiyon çözeltilisinde % 20 v/v' den düşük olduğu durumda, hidrojellerin şişme davranışını jel sentez sıcaklığının (T_{prep}) etkilediğini görmüştür. Farklı çapraz bağlayıcı içeriklerinde yapılan deneyler sonucunda çapraz bağlayıcı içeriğinin artmasıyla büzölme hızında azalma, şişme hızında artmaya sebep olduğunu belirlemiştir. Bunun nedeni PNIPA hidrojellerinin ağ büyüklüğündeki azalmadır (Doğu, 2004).

Tanrıverdi, NHMAAm, NIPAm, AA komonomerleri ve PEG-400, BIS' i çapraz bağlayıcı, TEMED' i hızlandırıcı, APS' yi başlatıcı sistemi olarak kullanıp sıcaklığa duyarlı hidrojeller sentezlemiştir. Komonomerlerin miktarlarını değiştirerek, jellerin şişme özelliklerindeki değişimlerini incelemiştir. Gravimetrik metotla sentezlenen jellerin safsu içinde 20°C' de şişme kinetikleri ile 80°C' deki büzülme kinetikleri ve farklı sıcaklıklardaki şişme davranışlarını belirlemiştir. Bu üç monomer kullanılarak elde edilen NIPAAm/AA/NHMAAm/PEG jellerin sentezinde kullanılan AA' nın NHMAAm' ye oranla şişme değerlerine çok daha fazla katkısı olduğunu tespit etmiştir. Şişme özelliklerinin tamamında PEG-400 kullanılmayan jellerin daha iyi sonuçlar verdiğini ve tüm jellerin sıcaklığa duyarlı olduklarını bulmuştur. FT-IR ve SEM kullanılarak sentezlenen jellerin yapılarını incelemiştir (Tanrıverdi, 2007).

Altay, NIPAAm, NTBA, AA ve NHMAA monomerleri ile BIS çapraz bağlayıcı ve başlatıcı olarak APS kullanıp sıcaklığa duyarlı hidrojeller sentezlemiştir. Jellerin şişme ve termal özelliklerindeki değişimleri monomerlerin miktarlarını değiştirerek incelemiştir. Gravimetrik metotla sentezlenen jellerin safsu içinde farklı sıcaklıklardaki şişme-büzülme davranışlarını belirlemiştir. Gravimetrik metotla ve DSC ile hidrojellerin LSCT değerlerini tespit etmiştir. NIPAAm/X/Y terpolimerlerinde; hidrofobik özellikteki NTBA, NHMAAm ve MMA genel olarak şişme değerlerini ve faz geçiş sıcaklıklarını azaltmıştır. Ancak hidrofilik özellikteki AA faz geçiş sıcaklıklarını ve şişme değerini arttırmıştır (Altay, 2010).

Boztepe, kimyasal çapraz bağlı polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve yüzey soğurum özelliklerini akrilamid monomeri (AAm) ve yardımcı monomer 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS)' yi kullanarak araştırmıştır. Serbest radikalik polimerleşme tepkimesiyle çapraz bağlı polimerleri sulu çözeltide hazırlamıştır. Bu tepkimede çapraz bağlayıcı MBA (N,N'-metilenbisakrilamit), hızlandırıcı TEMED (N,N,N',N'-tetrametilendiamin) ve başlatıcı olarak potasyum persülfatı kullanmıştır. FT-IR ile sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin yapısal karakterizasyonunu yapmıştır. 25°C' de dinamik şişme testlerini PAAm ve PAAm/AMPS polimerlerine uygulamıştır. Şişme çalışmaları verileri yardımıyla şişme kinetiği ile ilgili parametreleri hesaplamıştır. Boyar madde içeren çözeltiler kullanılarak çapraz bağlı polimerlerin adsorpsiyon özelliklerini araştırmıştır. Endüstride geniş uygulama alanına sahip metilen mavisini boyar madde olarak tercih etmiştir. Bu çalışmasında adsorpsiyon kinetiğini incelemiştir (Boztepe, 2010).

Yalçın ve Aroğuz, şişme-salım davranışlarını manyetik alan etkisinde manyetometre ile manyetik alana duyarlı jelatin hidrojeller hazırlanarak incelemiş, kalp ilacı aktif maddesi olan Enarafriil Maleat ilaç aktif maddesi üzerinde ilaç yükleme ve salım çalışmalarını yapmışlardır. Bu sebeple % 2' lik ve 70°C sıcaklıkta jelatin çözeltisi hazırlanmış, içersine % 6,8 mL akrilik asit ve % 1' lik amonyum persülfat çözeltisini eklemişlerdir. 50 mL safsuda Fe (III) / Fe (II) (5,4 g/2 g) tuzlarını belirli oranlarda çözmüş ve bu karışıma % 25' ilk amonyak çözeltisini ilave edilerek demir-nano partikülleri çöktürmüşlerdir. Hazırlanan akrilik asit-jelatin karışımına demir-nano partikülleri safsu ile yıkadıktan sonra eklemişlerdir. Ve bu karışım petri kaplarına aktarılarak ferrojelleri elde etmişlerdir. İki farklı sıcaklıkta (22°C ve 37°C) % 0,1' lik Enarafriil Maleat aktif madde çözeltisinde hazırlanan ferrojellerin manyetik alan altında şişme-salım yüzde değerlerini bulmuşlardır. Bu sonuçlar doğrultusunda karşılaştırma yaptıklarında hidrojelin yüzde şişme değeri 37°C ilaç çözeltisinde 10638 olarak bulurlarken 22°C' deki ilaç çözeltisinde 4108 olarak bulmuşlardır. Ek olarak aynı numunelerin ilaç salım değerleri 22°C' de manyetik alan etkisinde % 21,8 iken 37°C' de ve aynı koşullarda yüzde 19,5 olarak hesaplamışlardır (Yalçın ve Aroğuz, 2010).

Şimşek, poli (akrilamid) / aljinat ve poli (akrilamid-N-izopropil akrilamid) / aljinat manyetik hidrojel nanokompozitleri Fe₃O₄ nanoparçacıkları kullanılarak sentezlemiştir. Manyetik hidrojel nanokompozitler taramalı elektron mikroskopisi/enerji dispersif spektroskopisi (SEM/EDS), elektron paramanyetik rezonans spektroskopisi (EPR), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR), X-ışınları kırınımı yöntemi (XRD), termogravimetrik analiz (TGA) ve titreşimli örnek manyetometrisi (VSM) ile karakterize etmiştir. Manyetik hidrojel nanokompozitlerinin süperparamanyetik olduğu içindeki Fe₃O₄ parçacıkların boyutunun 16 nm olduğu ve spinel yapısının değişmediğini tespit etmiştir. Manyetik hidrojel nanokompozitlerine hapsetme yöntemiyle lakkaz enzimi immobilize etmiştir. pH, sıcaklık substrat değişimi ve depolama süresi serbest ve immobilize lakkazların aktifliğine etkileri incelenmiştir. İmmobilizasyon, lakkaz kararlılığını depolama süresini, sıcaklık ve pH yönünden arttırmıştır. Metilen Oranj bir boya olarak seçilip renginin giderilme yüzdelerini incelemiş; mediyatör varlığında ve immobilize lakkazlarla mediyatörsüz olmasında sırasıyla % 74 - % 72 ve % 43 - % 48 aralığında bulmuştur (Şimşek, 2011).

Giani ve arkadaşları, Karboksimetilselüloz (CMC) polimerinin çapraz bağlayıcı maddeleri olarak CoFe_2O_4 nanoparçacıkları içeren bir hibrit hidrojel, kontrollü ilaç salımı için bir sistem olarak test etmek amacıyla elde edilmiştir. NP'ler, yüzeyde-NH₂ grupları oluşturmak için (3 aminopropil) -trimetoksisilan (APTMS) ile işlevselleştirmişlerdir. Amino kaplamayı ölçmek için kızılötesi spektroskopi, XPS ve elektrokimyasal analizler yapmışlardır. Manyetik nanopartiküllerin varlığı, sistemi manyetik uyaranlı bir uygulama için uygun hale getirmiştir. Alternatif manyetik alanlarla yapılan ön çalışmalar, daha önce matrikse yüklenen ilaç benzeri moleküllerin salınımını göstermiştir (Giani vd., 2012).

Bayraktar, çapraz bağlı polimer üretiminde yaygın olarak kullanılan akrilamid, AMPS (2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit)' yi yardımcı monomer olarak kullanarak çapraz bağlı polimerler sentezlemiştir. Poli (etilen glikol)' ü yarı-IPN yapımın elde edilmesi için tercih etmiştir. Yarı-IPN' ler ve hidrojeller çözelti ortamında serbest radikal polimerleşmesi ile hazırlanması için poli (etilen glikol) diakrilat ile poli (etilen glikol) dimetakrilat çapraz bağlayıcıları kullanmıştır. Manyetik hidrojeller ile yarı-IPN' ler hazırlamak için hidrojeller ve yarı-IPN' ler demir (Fe^{2+} , Fe^{3+}) iyonlarıyla yüklenmişlerdir. Kimyasal çapraz bağlı polimerlerin yapısal karakterizasyonları FT-IR' den yararlanılarak yapılmıştır. SEM fotoğrafları yarı-IPN' lerin ve hidrojellerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi sahibi olabilmek için çekilmiştir. 25 °C' de dinamik şişme testleri uygulanarak çapraz bağlı kopolimerlerin şişme özelliklerini araştırmayı amaçlamıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda şişme kinetiği ile difüzyon mekanizmasıyla alakalı parametreler hesaplamıştır. Model molekül olarak janus green B' yi çapraz bağlı kopolimerlerin soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla seçmiştir. Janus green B boyar maddesini sentezlenen yarı-IPN' lerin ve hidrojellerin sulu çözeltilerden yüksek oranda soğurdukları belirlenmiştir (Bayraktar, 2013).

Kurtan, birbirinden farklı dört tane manyetik hidrojel ile birbirinden farklı beş tane manyetik spinel nanokompozit sentezlemiş ve yapısal, morfolojik, spektroskopik, manyetik ve elektrik özelliklerini elde edilen ürünler üzerinde detaylı incelemiştir. Çapraz bağlı (poliakrilamid) hidrojelin içerisine $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 ve Fe_3O_4 metal nanopartikülleri hapsedilerek polimerik jele manyetik özellik kazandırmaya çalışmıştır. CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 ve Fe_3O_4 metal nanoparçacıkları jelin içerisinde sentezlenmiş, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ metal nanoparçacığı ise jelden ayrı sentezlenip sonradan jele katılmıştır. Spinel manyetik nanokompozit olarak Polietilenglikol(1000) CoFe_2O_4 (PEG- CoFe_2O_4), Polianiline- $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (PANI- $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), Polivinilpyrolidone- CoFe_2O_4 (PVP-

CoFe₂O₄), Setiltrimetilamonyumbromür-CoFe₂O₄ (CTAB-CoFe₂O₄) ve Polivinilpyrolidone-MnFe₂O₄ (PVP-MnFe₂O₄) sentezlenmiş ve spinel ferritlere farklı yöntemler yerinde polimerleşme, polimerik direk olarak aşılama veya CTAB gibi yüzey aktif madde kullanılarak stabilite kazandırılmış, aglomerasyonu önlenmiştir (Kurtan, 2013).

Bal ve arkadaşları, kriyojeller ile sodyum akrilat yapılı hidrojellerin denge şişme değeri, şişme kapasitesi ve kinetiği olmak üzere şişme davranışlarını, metilen mavisi kullanılarak boyar madde adsorpsiyonunu ve mekanik özelliklerini karşılaştırma yaparak incelemiştir. Doğrusal ile doğrusal olmayan yöntemler yardımıyla kinetik parametreler tespit edilmiştir. Buna ilaveten SEM (taramalı elektron mikroskobu) yardımıyla kriyojel ve hidrojellerin yüzey morfolojileri karakterize edilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen veriler karşılaştırılarak değerlendirilmiştir (Bal vd., 2014).

Barbaros ve arkadaşları, sentez esnasında sodyum aljinat mikrotaneleri içine manyetik aljinat taneleri ve süperparamanyetik demir oksit (Fe₃O₄) nanoparçacıkların entegre edilmesiyle sentezlemiştir. Elde edilen hali ile kurutulan numuneler, ilaç enkapsülasyon verimliliği ve su tutma kapasiteleri açısından analiz edilmiştir. Genellikle ameliyat sonrasında eklem iltihaplanması tedavisinde tercih edilen bir anti inflamatuvar ilaç (Sefazol), mikrokompozitlerin uyarılara hassaslık özelliklerini manyetik alan altında değerlendirilebilmesi için bu ilacı model olarak kullanmışlardır. Bu sebeple manyetik alan, pH ve sıcaklık vb. farklı ortam koşullarında ilaç salım kinetiklerini inceleyip, boş aljinat taneleriyle karşılaştırmışlardır (Barbaros vd., 2016).

Brahıma, serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile pH' a duyarlı AAc (Akrilik asit) komonomerin, sıcaklığa duyarlı NIPA (N-izopropilakrilamid) monomeriyle poli (NIPA-ko-AAc) mikroenjelleri sentezlemiştir. Cam tüpte sentezlenen IPN jelleri silindirik şekilde boyutlandırmıştır. Destile suda sentezlenen IPN hidrojellerin şişmesi ile yapılan incelemeler ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda jeldeki AAc miktarı arttıkça şişme derecesinde artmıştır. Ayrıca sıcaklık ve pH' ın etkileri denge durumunda şişmiş hidrojeller de araştırmıştır. Şişme yöntemiyle ilaç yüklemesi için, sentezlenmiş olan kuru IPN poli (NIPA-ko-AAc) hidrojel 200 ppm riboflavin çözeltisi içerisinde iki gün boyunca bekletmiştir. Değişik sıcaklık ve pH ortamlarında salım gerçekleşmiş ve 21,33 mg/g riboflavin hidrojinin matrisine absorplanan ilaç miktarı olarak bulunmuştur. Salımın sıcaklık ve pH' a bağlı olduğu ilaç salım deneylerinin neticesinde belirlemiştir. Cevap

yüzey yöntemi ile (RSM) ile MATLAB' a yapay sinir ağı (YSA) ve Design Expert-10 yazılımında (trial-version) merkezi kompozit tasarımı ile ilaç salım modellemesi yapılmış ve YSA' nın sonuçları en iyi performans olarak belirlenmiştir (Brahıma, 2016).

Reddy ve arkadaşı, hidrojellerin ayrılma bilimindeki ve ilaç verme uygulamalarındaki son gelişmelerini kapsamaktadır. Hidrojellerin üretimi için sentetik metodolojiler ve bunların yanıt verebilirliği (pH ve ısıl duyarlı) tartışılmıştır. Buna ek olarak, metal iyon giderimi ve antikanser ilaç salımı için potansiyel polimerik hidrojellere genel bakış, metal giderimindeki etkinliklerine dikkat ederek ve 5-flüorourasinin kontrollü salımına odaklanılmıştır (Reddy vd., 2016).

Doksöz ve Taşdelen, ters süspansiyon tekniğiyle sıcaklığa hassas poli(N-izopropilakrilamid) mikroküreleri hazırlanıp radyasyon yüzey modifikasyon yöntemi tercih ederek PNIPAAm mikrokürelerine sıcaklık ve pH' a hassas poli (N-izopropilakrilamid)-ko-poli(itakonik asit) (PNIPAAm-ko-IA) mikroküreler sentezlenmiştir. (Fe^{2+} , Fe^{3+}) çözeltisinde PNIPAAm-ko-IA mikrokürelerinde şişme sağlanmıştır. Örnek ilaç olarak anti kanser ilacı olan 5-Fluorourasil kullanılarak sentezlenen mikrokürelerin ilaç salım davranışları incelenmiştir (Doksöz ve Taşdelen, 2017).

2.2. Manyetizma

Kobalt, demir, nikel vb. metalleri çekme özelliği gösteren maddelere mıknatıs adı verilir. Mıknatıslar, Ege bölgesindeki Manisa şehri yakınlarındaki demir madenlerinde çalışan bazı insanların keşfi ile MÖ 800' lü yıllarda açığa çıkmıştır ve mıknatıslara magnesia adını vermişlerdir. Mıknatıslar doğal ve yapay mıknatıslar olmak üzere kendi arasında ikiye ayrılır. Demirin (Fe), oksijen (O₂) ile reaksiyonu sonucu oluşturduğu Fe₃O₄ bileşiklere doğal mıknatıslar denir. Kobalt, demir, nikel, alüminyum ve berilyum gibi malzemelerin alaşımlarının mıknatıslandırılması ile oluşan mıknatıslara ise yapay mıknatıslar denir. Manyetik alan, mıknatısın etkisinin görüldüğü alana denir (Kaya, 2019).

2.2.1. Manyetik özellik gösteren maddeler

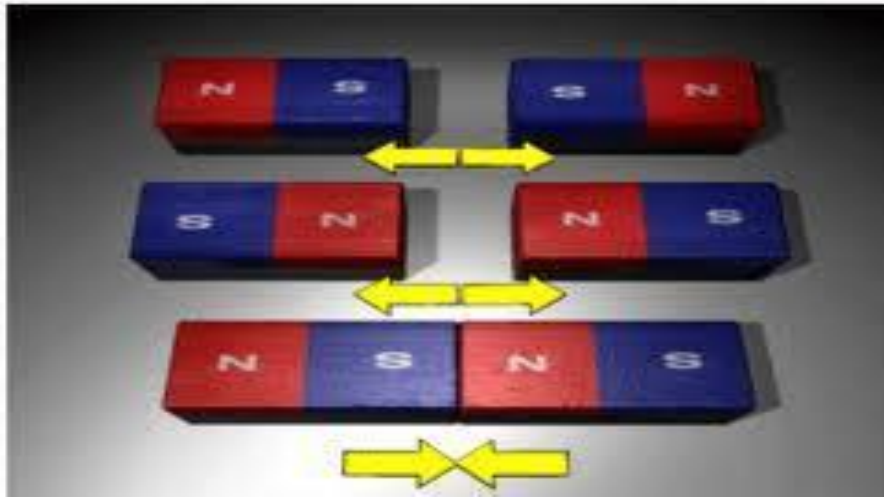
Manyetik maddeler, manyetik alandan etkilenen veya manyetik alanı etkileyen maddelere denir. Demir gibi manyetik özellik gösteren malzemeler kolay mıknatıslanabilir ancak mıknatıslanma etkisi uzaklaştırıldığında manyetik özelliklerini çabuk kaybederler. Kobalt ya da nikel gibi sert malzemeler ise daha zor mıknatıslanmalarına karşın mıknatıslık özelliklerini yumuşak malzemelere göre daha uzun süre muhafaza ederler. Nikel, kobalt ve alüminyum malzemelerin alaşımından yapılan yapay mıknatıslar mıknatıslanma özelliklerini hiç kaybetmezler. Manyetik malzemeler manyetiklik özelliklerine göre üç sınıfa ayrılırlar (Kaya, 2019).

a) Ferromanyetik maddeler: Ferromanyetik maddeler manyetik geçirgenlikleri 1' den çok büyük olan maddelerdir. Ferromanyetik maddelere manyetik alan etki ederse mıknatıslanırlar ve o bölgedeki manyetik alan şiddetini alırlar. Bu maddelere örnek olarak demir, nikel ve kobalt gibi maddeler verilebilir.

b) Paramanyetik maddeler: Paramanyetik maddeler manyetik geçirgenlikleri 1' den az büyük olan maddelerdir. Paramanyetik maddeler manyetik alan etkisinde çok az mıknatıslandığından buldukları bölgenin manyetik alan şiddetini azda olsa azaltırlar. Bu maddelere örnek olarak manganez ve alüminyum gibi maddeler verilebilir.

c) Diyamanyetik maddeler: Diyamanyetik maddeler manyetik geçirgenlikleri 1' den biraz küçük olan maddelerdir. Diyamanyetik maddelere manyetik alan etki ederse manyetik alana zıt yönde ve zayıf olarak mıknatıslandığından buldukları bölgenin manyetik alan şiddetini azaltırlar. Bu maddelere örnek olarak bakır, gümüş, bizmut ve karbon gibi malzemeler verilebilir.

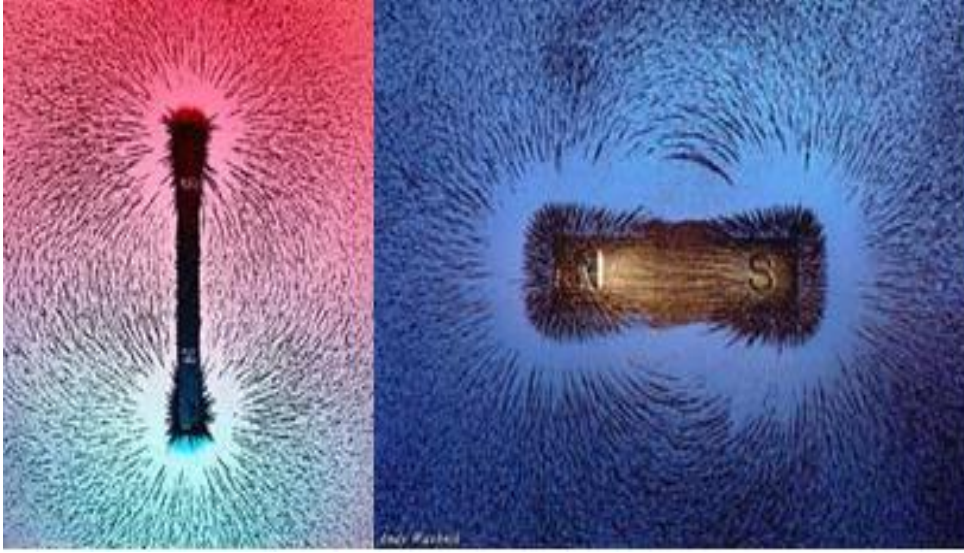
Mıknatısın manyetik özelliklerinin en yoğun olduğu bölgeler mıknatısın uç noktaları yani kutuplarıdır. Mıknatısların N (North) ve S (South) olmak üzere iki kutbu vardır. Bir mıknatıs ne kadar çok parçaya bölünürse bölünsün her bir parça yine iki kutuptan oluşur. İki mıknatıs birbirine yaklaştırıldığında aynı kutupların (N-N veya S-S) birbirini ittiği, zıt kutupların (N-S ya da S-N) birbirini çektiği görülür (Kaya, 2019). Şekil 2.1’ de farklı iki mıknatısın kutupları ile aralarındaki itme – çekme kuvvetlerinin yönü gösterilmiştir (Kaya, 2019).



Şekil 2.1. Mıknatıs kutupları ve aralarındaki itme – çekme kuvvetlerinin yönü

2.2.1.1. Manyetik alan

Manyetik alan, bir mıknatısın çevresinde oluşan manyetik özelliklerini gösterebildiği bölgeye denir. Bir mıknatısın etrafına demir partikülleri döküldüğünde partiküllerin, mıknatıs kutuplarında yoğun olmak üzere tüm çevresinde çizgiler meydana getirerek toplandığı için manyetik alanı görebiliriz. Manyetik alanın birimi Tesla (Weber / m²) dır. Bir mıknatıs etrafındaki manyetik alan Şekil 2.2’ de gösterilmektedir (Kaya, 2019).



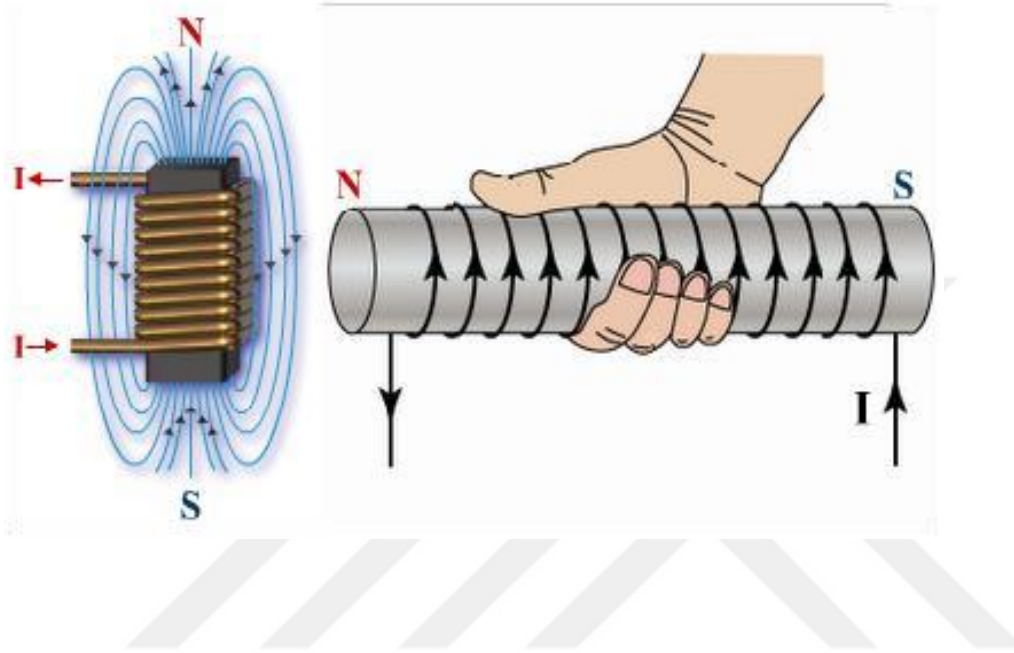
Şekil 2.2. Mıknatıs etrafındaki manyetik alanın demir partikülleri yardımıyla gösterimi

Manyetik kuvvet, demir partiküllerini bu şekilde yönlendirerek çizgiler halinde dizilmesini sağlayan ve belirli bölgelerde daha sık belirli bölgelerde ise daha seyrek olmasını sağlayan kuvvettir. Manyetik kuvvet çizgileri mıknatısın kutup bölgelerinde sık, orta noktalarında ise azdır. Bu sebeple mıknatısın çekme özelliği kutuplarda fazla, orta noktalarda ise azdır. Bu manyetik kuvvet çizgileri birbirlerini iterek birbirlerinden uzak durmaya çalışırlar dolayısıyla birbirlerini kesmezler. Her maddeyi etkilemese de her maddeden manyetik kuvvet çizgileri geçer. Ayrıca kuvvet çizgilerinin yönü mıknatısın dışında N kutbundan S kutbuna iken mıknatısın içinde S kutbundan N kutbuna doğrudur (Kaya, 2019).

2.2.1.2. Elektromıknatıslar

Manyetik alan, bir iletkenin akım geçirildiğinde iletkenin etrafında oluşmaktadır. İletkenlerin sarılmalarıyla açığa çıkan bobinler kullanılarak iletkenlerin akımın etkisi ile oluşturdukları manyetik alanları çoğaltmak ve etkili bir şekilde yararlanmak mümkündür. Bu sayede bir bobin ile aynı yükü taşıyan ve aynı uzunlukta bulunan düz bir telden daha büyük bir manyetik alan oluşur. İçerisinde yumuşak demir (nüve) bulunan bobinden elektrik akımı geçirildiğinde demir mıknatıslık özelliği gösterir ve buna elektromıknatıs adı verilir. Oluşan manyetik alan miktarı telin boyu ile doğru orantılı olduğundan iletken tel

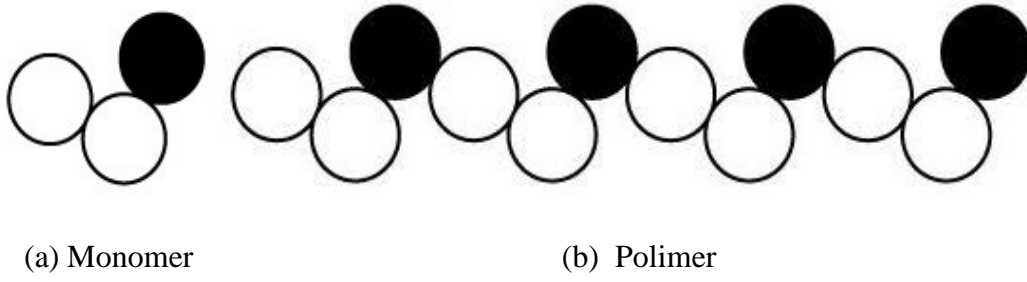
üst üste sarılarak birim alandaki manyetik alan şiddeti artırılır. Bir elektromıknatısta manyetik alanın yönü sağ el kuralına göre bulunmaktadır. Şekil 2.3’ de sağ elin dört parmağı akımın yönünü gösterecek şekilde tutulduğunda başparmağın manyetik alanın yönünde (N kutbunun) olacağı gösterilmektedir (Kaya, 2019).



Şekil 2.3. Elektromıknatısın manyetik alanının sağ el kuralı ile gösterimi

2.3. Polimerler ve Genel Özellikleri

Birden fazla farklı veya aynı atomik grupların kimyasal bağlarla, çok düzenli veya az düzenli bir biçimde oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı ve uzun zincirli bileşiklere ‘polimer’ denir. Bir polimer zincirinde binlerce hatta milyonlarca monomer bulunur (Altay, 2010). Polimerler birden fazla monomerin bir araya gelmesiyle oluşurlar ve yumuşak maddelerin büyük hatta önemli bir sınıfını oluşturmaktadırlar. (Kıraç, 2014). Şekil 2.4.’ de tipik bir monomer ve polimer gösterilmiştir (Karakuş, 2016).

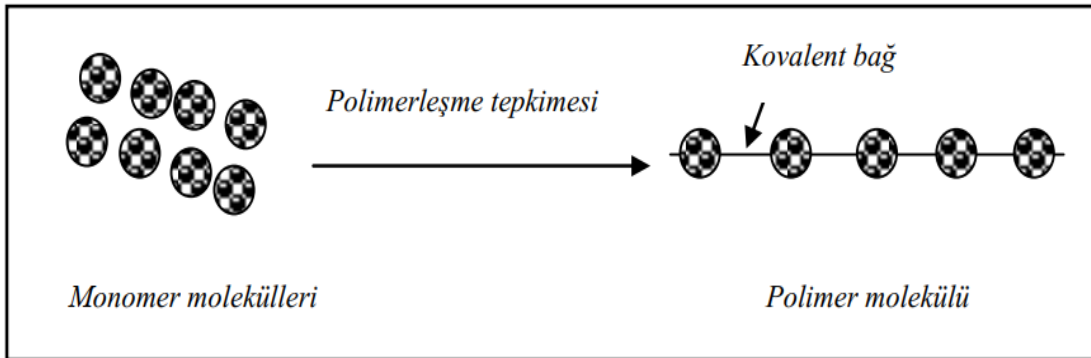


Şekil 2.4. Monomer ve polimer gösterimi

Polimerin genel özellikleri aşağıda belirtilmiştir (Bayraktar, 2013);

- Çok sayıda küçük moleküllerin bir araya gelmesiyle oluşan büyük moleküllerdir.
- Düz yada dallanmış yapılardır.
- Temel yapı taşlarını monomer olarak bilinen küçük moleküller oluşturur ve monomerler birbirlerine kovalent bağlar ile bağlıdırlar.

Şekil 2.5.' de basitçe belirtilen polimerleşme tepkimesi üzerinden birbirlerine bağlanarak polimer molekülünü oluştururlar (Bayraktar, 2013).



Şekil 2.5. Polimerleşme tepkimesiyle monomer moleküllerin polimer molekülü oluşturması

Tek tür monomerin tekrar etmesiyle oluşan polimerlere ‘homopolimerler’, iki tür monomerin tekrar etmesiyle oluşan polimerlere ise ‘kopolimerler’ denir (Tanrıverdi, 2007).

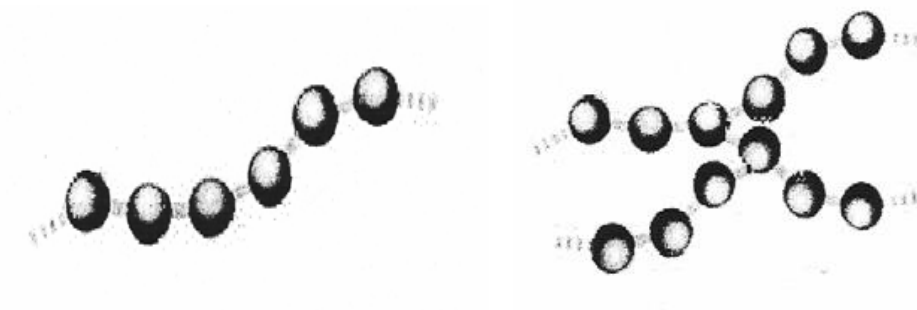
Homopolimerler kendi arasında üçe ayrılır (Hasgöl, 2013). Bunlar;

a-) Lineer (Doğrusal) homopolimerler: Ana zincirleri üstündeki atomlarda birtek yan grupların yer aldığı polimerlerdir. Lineer homopolimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirler bağlı değildir. Elverişli çözücülerde çözünen bu maddeler tekrar tekrar eritilip yeniden şekillenebilirler.

b-) Dallanmış homopolimerler: Ana zincirlerine kimyasal yapılarına benzer dal görünümünde farklı zincirlerin kovalent bağlarla bağlanması sonucu meydana gelmiş polimerlerdir. Yan dalları birbirinden değişik boyutlarda olabildiği gibi yan dallar üzerinde başka dallarda olabilir. Elverişli çözücülerde çözünen yapılardır.

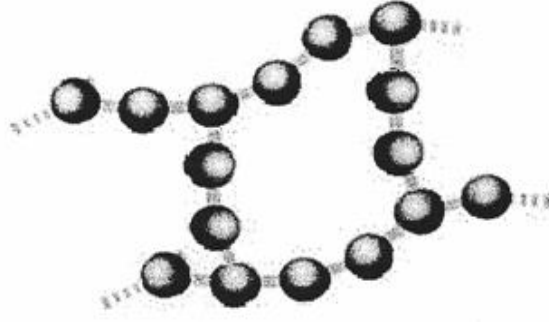
c-) Çapraz Bağlı Homopolimerler: Farklı uzunluklardaki zincir parçalarıyla farklı polimer zincirlerin birbirine kovalent bağlarla bağlanması sonucu meydana gelen polimerlerdir. Bu polimer tipinde çapraz bağ sayı miktarındaki fazlalık ağ yapılı polimer yapısına yol açmaktadır. Bu polimerler çözünmeyip uygun çözücülerin içerisinde şişebilirler. Çapraz bağ yoğunluğunun artması polimerin çözücüdeki şişme derecesini azaltır.

Homopolimer çeşitlerinin şematik gösterimi Şekil 2.6.’daki gibidir (Tanrıverdi, 2007).



(a) Lineer (doğrusal) homopolimerler

(b) Dallanmış homopolimerler



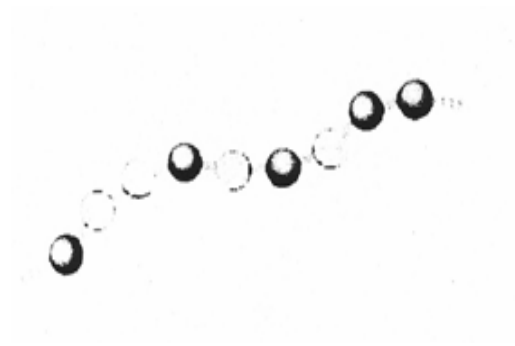
(c) Çapraz bağı homopolimerler

Şekil 2.6. Hopolimer çeşitleri

Kopolimerler kendi aralarında dörde ayrılır (Tanrıverdi, 2007). Bunlar;

- a-) Rastgele kopolimer:** İki ayrı tekrar ünitesinin molekülleri rastgele dizilmiştir.
- b-) Ardışık (Dönüşüm) kopolimer:** İki ayrı tekrar ünitesinin molekülleri dönüşümlü olarak sıralanmıştır.
- c-) Blok kopolimer:** Bir tekrar ünitesinin molekülleri blok halinde birbirine bağlı olup, bir zincire öteki monomerin zinciri bağlanmıştır.
- d-) Aşı (graft) kopolimer:** Bir polimerin uzun zincirine öteki monomerin zinciri bağlanmıştır.

Kopolimer çeşitlerinin şematik gösterimi Şekil 2.7.' deki gibidir (Tanrıverdi, 2007).



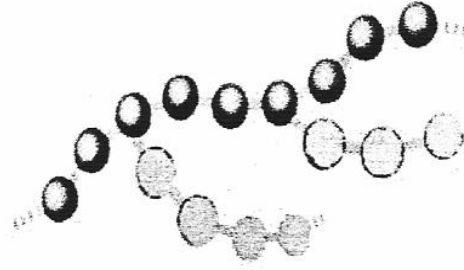
(a) Rastgele kopolimer



(b) Ardışık (dönüşüm) kopolimer



(c) Blok kopolimer



(d) Aşı (graft) kopolimer

Şekil 2.7. Kopolimer çeşitleri

2.4. Polimerleşme (Polimerizasyon) Tepkimeleri

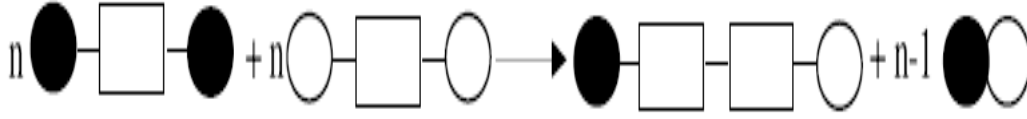
Çok fazla sayıda monomerden mol kütlesi yüksek polimerlerin oluşması işlemine ‘polimerleşme’ denir (Brahıma, 2016). Polimerleşme tepkimeleri, farklı kimyasal tepkimeler kullanılarak işleyiş mekanizmalarına göre aşağıda belirtildiği gibi ikiye ayrılırlar (Filik, 2017).

- Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerleşme Tepkimeleri
- Zincir (Katılma) Polimerleşme Tepkimeleri olarak sınıflandırılırlar.

2.4.1. Basamaklı polimerleşme tepkimeleri

Basamak polimerleri farklı ya da aynı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerden çoğunlukla küçük bir monomer çıkarılarak tepkimeye girmesi sonucu elde edilir. Fonksiyonel gruplardan ($-NH_2$, $-COOH$ ve $-OH$ gibi) en az iki tanesini taşıyan monomerler, amidleşme ile esterleşme vb. tepkimelerden çoğunlukla NH_3 , H_2O vb. küçük moleküllerin çıkarılmasıyla basamak polimerlerini meydana getirirler. Polikondenzasyon polimerleşme tepkimelerinin diğer adı basamaklı polimerleşme tepkimeleridir. Bunun sebebi bu polimerizasyonda ilk olarak monomerler birleşir ve dimerler oluşur. Daha sonra monomerler ile dimerler birleşerek trimerleri oluştururlar ve böylelikle aşama aşama meydana gelen polimerler zincir boyu uzarlar. Bu özelliği zincir polimerizasyonu arasındaki en mühim etkendir. Bu tepkimenin diğer bir özelliği ise tepkimelerin tersinir

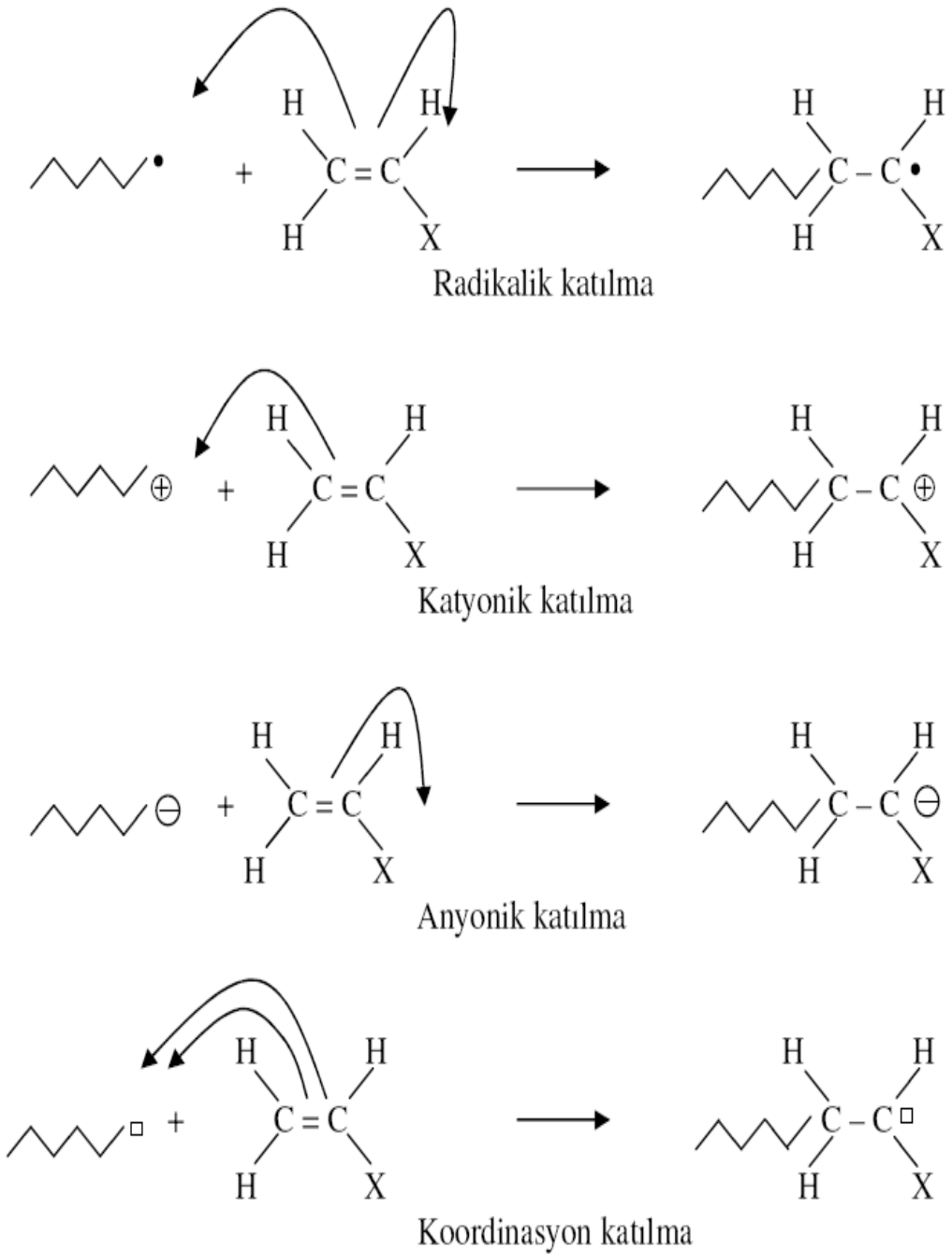
olmasıdır (Hasgöl, 2013). Kondenzasyon polimerlerin oluşum mekanizmasının gösterimi Şekil 2.8.' deki gibidir (Boztepe, 2010).



Şekil 2.8. Kondenzasyon polimerinin oluşum mekanizması

2.4.2. Zincir (Katılma) polimerleşme tepkimeleri

Bu polimerleşme tepkimesinde, polimer zincirine monomerler teker teker olmak üzere hızlı bir şekilde katılarak zincir büyür. Ancak polimerizasyonun gerçekleşme aşamalarında ortamda büyük zincirli birimler ve monomer kalıntısı olabilir bunun sebebi hızlı katılmadan dolayı kontrolsüz büyüme meydana gelmesidir. Bu polimerizasyonda zincir büyümesi aktif uçlar sayesinde gerçekleşmektedir ancak aktif uçlu iki zincirin birleşmesiyle ölü polimer zinciri de meydana gelebilir (Filik,2017). Bu polimerizasyon iyonik (katyonik ve anyonik) katılma, serbest radikalik katılma yada koordinasyon katılma polimerizasyonu olarak gerçekleşebilir. Radikal serbest bir elektron taşıyan kimyasal türlere denir. Radikallerle yürütülen katılma polimerleşmesine serbest radikal polimerleşmesi denir. Serbest radikal polimerleşmesi başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç aşamadan meydana gelmektedir (Bayraktar, 2013). Vinil monomeri için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizması Şekil 2.9.' da gösterildiği gibidir (Boztepe, 2010).

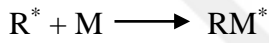


Şekil 2.9. Vinil monomeri için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmalarının gösterimi

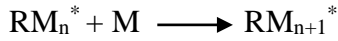
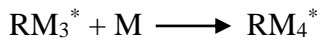
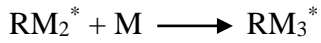
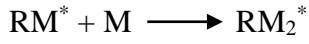
- : Ortaklanmamış elektron \longrightarrow : Elektron yoğunluğunun yönü
- : Bir elektron çifti için boşluğu ifade etmektedir.

Serbest radikallerden yararlanmak katılma polimerizasyonunu başlatma metodlarından birisidir. Serbest radikaller ortaklanmamış elektron bulunan bileşiklerdir. Kimyasal maddelerden yararlanılarak ya da fiziksel etkenler yardımıyla polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilmektedir. Bu sebeple uygulanan en sık yöntem, dışarıdan sisteme kimyasal başlatıcıların eklenmesidir. Isı ile başlatıcılar kolay bir şekilde parçalanarak radikal oluşturan maddelerdir. Başlatıcı olarak ise organik başlatıcılar (hidrojen peroksit, amonyum persülfat, benzoil peroksit gibi) veya inorganik başlatıcılar, redoks başlatıcılar (alkil peroksit, aril peroksit veya hidroperoksitlerle yükseltgenebilen metal iyonları) ve diazo bileşikleri (azobisisobutironitril, trifenil azo benzen gibi) kullanılabilmektedir (Boztepe, 2010).

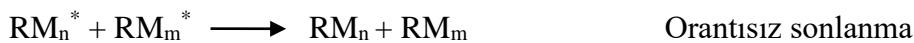
Başlama basamağı tepkimeleri (Bayraktar, 2013);



şeklinde ifade edilebilir. B; başlatıcı, R*; radikal, M; monomer son olarak RM*; ise monomer radikali temsil etmektedir. Büyüme basamağında çok fazla çarpışma olması sonucunda diğer monomerler monomer radikaline katılır, polimer zinciri hızla büyür;



Büyüyen polimer zincirinin etkinliğini kaybederek ölü polimer hali aldığı basamağa sonlanma basamağı denir. Bu basamak birleşmeyle veya orantısız gerçekleşebilir;



Zincir polimerleşmesi serbest radikaller üstünden olacağı gibi iyonlar (anyon-kasyon) veya koordinasyon kompleks yapıcı maddeler üstünden de yürüyebilmektedir. Hangi iyonik mekanizma üstünden monomerin polimerleştirileceği vinil monomerindeki

yan grupla alakalıdır. Yan grubun elektron çekici ya da itici olması polimerleşmenin hangi tür mekanizma üzerinden yürüdüğünü belirtir. Eğer elektron çekici ise polimerleşme anyonik, itici ise kolimerleşme katyonik mekanizma üzerinden yürümektedir. Serbest radikal polimerleşmesinde olduğu gibi iyonik polimerleşmede sonlanma basamaklarından meydana gelmektedir. İyonik polimerleşmeyi başlatmak için asidik veya bazik başlatıcılar kullanılmaktadır (Bayraktar, 2013).

2.5. Polimerizasyon İşlemleri

Polimerizasyon işlemleri kendi aralarında;

- Kütle (Yığın) Polimerizasyonu
- Çözelti Polimerizasyonu
- Süspansiyon Polimerizasyonu ve
- Emülsiyon Polimerizasyonu

olmak üzere dört gruba ayrılır (Boztepe, 2010).

2.5.1. Kütle (Yığın) polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonunda monomerin içerisine uygun bir başlatıcı ilave ettikten sonra, belirli bir basınç ve sıcaklıkta direk olarak polimerleştirilir. İşlemin en önemli özelliği oldukça saf polimerler elde edilmesidir. Kütle polimerizasyonunun sonunda elde edilen ürün, genellikle doğrudan kullanılır. Bu işlemin en büyük avantajı çok basit ve ekonomik olmasıdır. İşlemin en büyük dezavantajı ise polimerizasyon reaksiyon ısısının ortamdaki uzaklaştırmak zorunda oluşudur. Polikondenzasyon ürünlerinin elde edilmesi için kütle polimerizasyonu uygun bir yaklaşımdır (Boztepe, 2010).

2.5.2. Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu, kütle polimerizasyonunda açığa çıkan sıcaklık kontrol sorununu ortadan kaldıran bir polimerizasyondur. Çözelti polimerizasyonu seyreltici faz veya uygun çözücü içinde yürütülür. Sıcaklık kontrolüne çoğu kez monomerin kendisi bir seyreltici gibi davranarak yardımcı olur. Bu tip polimerizasyonda, çözücünün varlığından dolayı hem çözücüye zincir transferi nedeniyle ürün molekül ağırlığında önemli bir düşme görülür hemde polimerizasyon hızı yavaşlar. Ayrıca çözücünün ürünlerden ayrılması için yardımcı işlemler uygulanır bu da işletme yatırım maliyetlerini arttırır (Boztepe, 2010).

2.5.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Bu işlem günümüzde birçok polimerin yüksek kapasite üretiminde kullanılmaktadır. Günümüzde birçok doymamış monomer (stiren ve kopolimerleri, vinil asetat, akrilik ve metakrilik asitler, vinil klorür, klorotrifloroetilen, tetrafloroetilen, vinilidinklorür vs.) bu prosesle polimerleştirilmektedir. Bu işlemde uygun bir dağıtma ortamında monomer süspansiyon haline getirilir. Genellikle dağıtma ortamı sudur. Monomer damlacıkları içinde başlatıcı çözünmüştür. Süspansiyon devamlılığı ortam sürekli karıştırılarak sağlanır. Süspansiyonun stabilizesi dağıtma ortamında çözülen süspansiyon stabilizörleriyle desteklenir. Monomer damlacıklarının küresel polimer partikülleri haline dönüşmesi sisteme uygun bir sıcaklık programı uygulanarak sağlanır. Bu polimerizasyon işlemiyle 10 μ ' dan 10 mm' ye kadar değişik boy aralığı ve dağılımında polimer üretilebilmektedir. Süspansiyon prosesi anlaşılacağı üzere uygun bir ortam içerisinde yürütülen kütle polimerizasyonundan başka bir şey değildir. Her monomer damlacığı yeteri kadar başlatıcı içerir ve ısıtılınca diğerlerinden bağımsız olarak polimerleşir. Bu polimerizasyonda kütle polimerizasyonuna göre reaksiyon hızı yüksektir. Süspansiyon polimerizasyonunda sonlanma ve zincir transferi yavaş olmasından dolayı daha yüksek molekül ağırlıklarına ulaşılır. Kütle polimerizasyonuna göre en önemli avantajları, iyi karıştırılarak sıcaklık kontrolünün güzel olması ve düşük ortam viskozitesidir. Dezavantajları ise süzme, yıkama, kurutma gibi fabrikasyonu pahalı ve daha karmaşık hale getiren yardımcı işlemler içermesi, sürekli karıştırma gerektirmesi ve yüzeyine adsorbe olan stabilizörler ile diğer katkı maddeleri nedeniyle ürünün kirlenmesidir (Boztepe, 2010).

2.5.4. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu gibi genellikle sulu ortamda yürütülen bir işlemdir. Bu işlem mekanizması süspansiyon polimerizasyonundan çok farklı olup bu polimerizasyon, emülsiyon yapıcı maddelerinin oluşturduğu miseller içinde yürür. Dağıtma ortamındaki monomer damlacıklarından miseller içine difüzlener monomer molekülleri, dağıtma ortamında çözünmüş ve sıcaklığın arttırılmasıyla aktif hale geçmiş misel içine göç etmiş başlatıcı moleküllerinin etkisiyle polimerleşir. Monomer damlacıkları tamamen yok olana kadar polimerizasyon devam eder. Sonuç olarak ürün emülsiyon yapıcı maddeler tarafından yüzdürülen bir polimer lateksidir. Bu işlem için en önemli durum emülsiyon yapıcı madde öncelikle polimerizasyon için uygun miselleri oluşturmalıdır. Kritik misel konsantrasyonlarından daha aşağı konsantrasyonlarda emülsiyon yapıcı madde kullanıldığında polimerizasyon olmaz.

Burada kütle transferinin kontrol edilmesi bakımından sıcaklık ve karıştırma önemlidir. Emülsiyon yapıcı madde türü, ortama verilmiş biçimi ve konsantrasyonu, monomer/su oranını, uygulanan sıcaklık programı, kullanılan diğer katkı maddelerinin miktarlarını ve türlerini, başlatıcı türü ve konsantrasyonu hem oluşan polimerlerin molekül ağırlığını hem de ortalama çapını ve çap dağılımını etkiler. Emülsiyon polimerizasyonunun partikül çap dağılımı süspansiyon polimerizasyonuna göre çok daha dardır. Sıcaklık kontrolü emülsiyon polimerizasyonunda da önemlidir. Bu işlemde, emülsiyon yapıcı maddeler ve diğer katkı maddelerinden dolayı ürün daha kirlidir. Kuru polimer istendiğinde, uygulanacak olan ayırma işlemleri nedeniyle maliyet artar (Boztepe, 2010).

2.6. Çapraz Bağlanma

Kopolimerik veya homopolimerik zincirler, dallanmış, doğrusal ve az yada çok çapraz bağlı durumda olabilirler. Çapraz bağ bulunduğu ana zincirle aynı veya kullanılan çapraz bağlayıcı sebebiyle farklı yapıda olabilir. Polar ya da apolar çözücülerde dallanmış ve doğrusal polimerler zincir yapılarına bağlı olarak çözünürler. Çapraz bağlı polimerler ise çözücü içerisinde çözünmezler. Sebebi bu polimerlerde zincirlerin birbirlerine güçlü kovalent bağlarla bağlı olmalarıdır (Hasgül, 2013). İstenilirse çapraz bağlı kimyasallar kullanılarak çapraz bağlı polimerler sentezlenebilir (Filik, 2017). Bu polimerler uygun bir çözücüde bekletildiğinde şişme özelliği gösterirler (Hasgül, 2013). Çapraz bağlı polimerler sulu ortamda şişerlerse hidrojel adını alırlar (Filik, 2017). Jel yapıları çapraz bağ oluşumuna göre fiziksel ve kimyasal diye ikiye ayrılır (Boztepe, 2010). Polimerik jellerin çapraz bağlanma mekanizması Çizelge 2.1.' de belirtilmiştir (Hasgül, 2013).

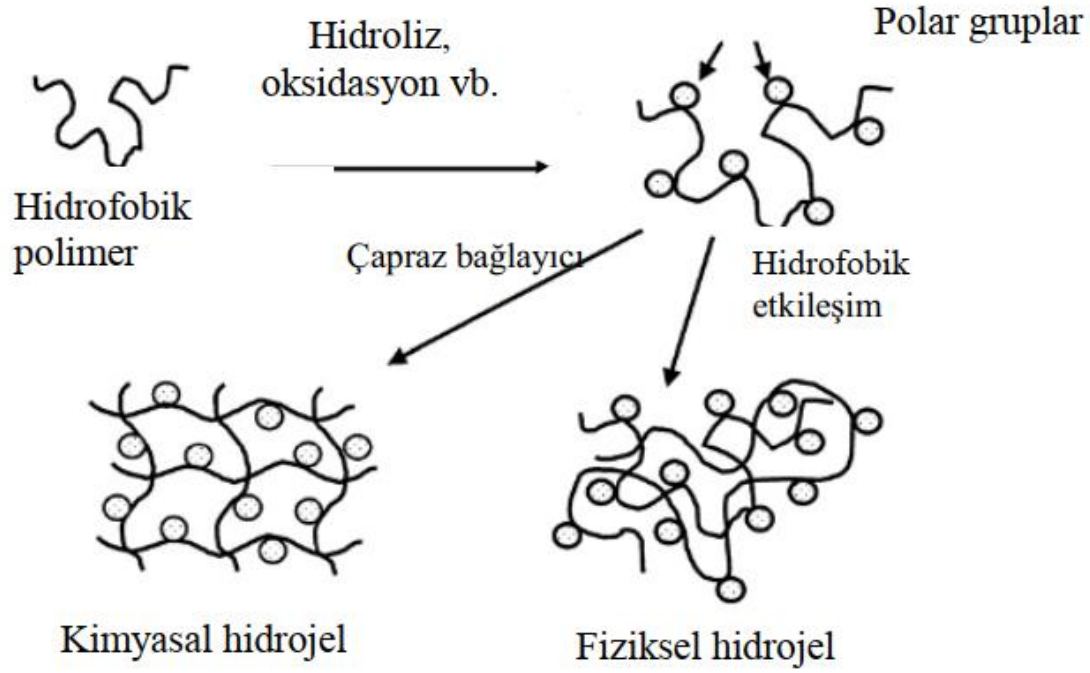
Çizelge 2.1. Çapraz bağlanma yöntemi ile polimerik jellerin mekanizması

Çapraz bağlanma mekanizması		
Polimer Jeller	Kimyasal jeller Polimerleşme sırasında	Kondenzasyon polimerizasyonu Serbest radikal polimerizasyonu Termal polimerizasyon Fotopolimerizasyon Radyasyon polimerizasyonu
	Polimerleşme sonrasında	Kimyasal çapraz bağlanma Fotoçapraz bağlanma Radyasyonla çapraz bağlanma
	Fiziksel jeller Polimerleşme sonrasında	Hidrojen bağı İyonik bağ Koordinasyon bağ oluşumu Heliks oluşumu Hidrofobik etkileşimler

Kimyasal jeller: Çapraz bağlanmanın zincirler arası kuvvetli kimyasal bağlarla gerçekleştiği jeller pH, sıcaklık veya çözücü bileşiminin değişmesiyle tekrar çözünmediklerinden tersinmez olarak isimlendirilirler (Boztepe, 2010). Kovalent (kimyasal) bağlar olmazsa moleküller kolayca kırılabilirler. Suyun ya da diğer organik çözücülerin içerisinde bu tip jeller çözünmezler (Hasgül, 2013). Çapraz bağlanma tepkimesi kimyasal jellerde meydana gelen polimer zincirlerin çapraz bağlayıcıyla kovalent bağlarla bağlanması şeklinde olabileceği gibi, çapraz bağlayıcı kullanılarak monomerden polimer meydana gelmesi esnasında çapraz bağlayıcının ana zincirde yer alması şeklinde de olabilir. Çapraz bağ dönüşümünü, çapraz bağlayıcılar hızlandırıp arttırlar. Çapraz bağlayıcı olarak çapraz bağlanma tepkimelerinde en sık kullanılanlar; trimetilol propantrimetakrilat ve trimetilol propantriakrilat gibi üç fonksiyonlu, 1,4 bütandiol dimetakrilat, etilen glikol dimetakrilat ve N,N'-metilenbisakrilamid gibi iki fonksiyonlu çapraz bağlayıcılardır (Boztepe, 2010).

Fiziksel jeller: Zincirlerin arasında bulunan hidrojen bağları, koordinasyon bağları, iyonik bağlar, hidrofobik etkileşimlerin veya heliks oluşumunun sebep olduğu çapraz bağlanmalar sonucunda yumak oluşumu veya polimer zincirleri arasındaki fiziksel dolaşıklıklarla

oluşan jellerdir. pH, sıcaklık veya çözücü bileşiminin değişmesiyle homojen bir çözelti meydana getirirler. Başlangıçtaki koşullara döndüğünde yeniden jelleşirler. Bu davranışları sebebiyle fiziksel jeller şeklinde isimlendirilebilirler (Boztepe, 2010). Aşağıda Şekil 2.10.' da kimyasal ve fiziksel hidrojellerin oluşumu gösterilmiştir (Hasgül, 2013).

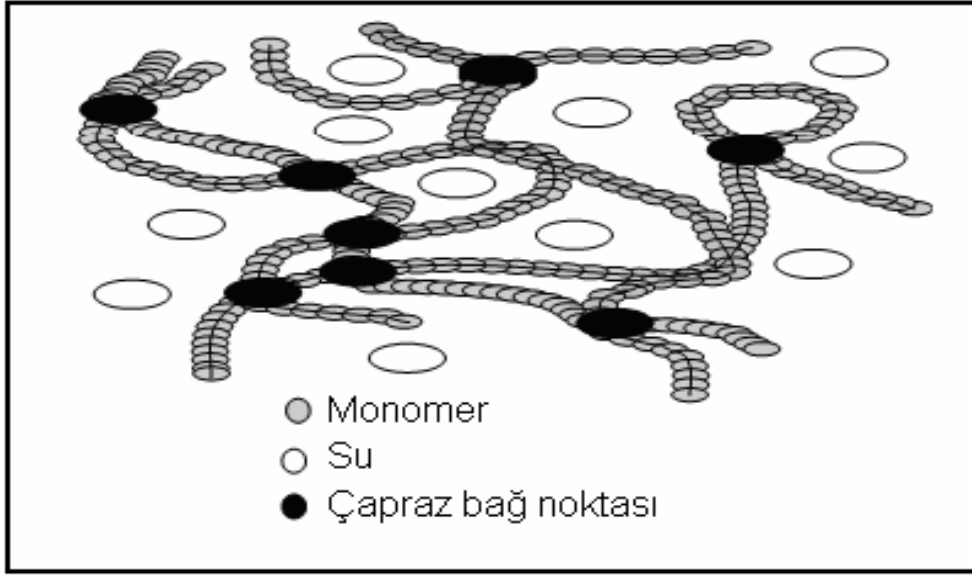


Şekil 2.10. Kimyasal hidrojel ve fiziksel hidrojellerin oluşumu

2.7. Hidrojeller

Sıvı molekülleri absorplayan çapraz bağlı polimerlere jel denir. Çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak polimerizasyon ortamı bir noktada jel görünümü almaktadır ve polimerizasyon karışımı jel noktası adı verilen bu noktada akıcılığını kaybeder, jelleşme gerçekleşir (Bolsu, 2012). Kuru ağırlıklarının % 10 ile 20 katı kadar suyu absorbe edebilen, polimerik ağ yapıları hidrojel denir. Kimyasal olarak kararlı olan jeller olduğu kadar biyobozunabilen ve elimine olabilen jellerde bulunmaktadır. Fiziksel jeller hidrojen bağı, iyonik veya hidrofobik kuvvetler vb. ikincil kuvvetlerle meydana gelen jellere denir. Kalıcı veya kimyasal jeller, kovalent-çapraz bağlı ağ yapıdaki hidrojelere denir. Suda çözünebilir mono ve multi fonksiyonel monomerlerin çapraz bağlanarak

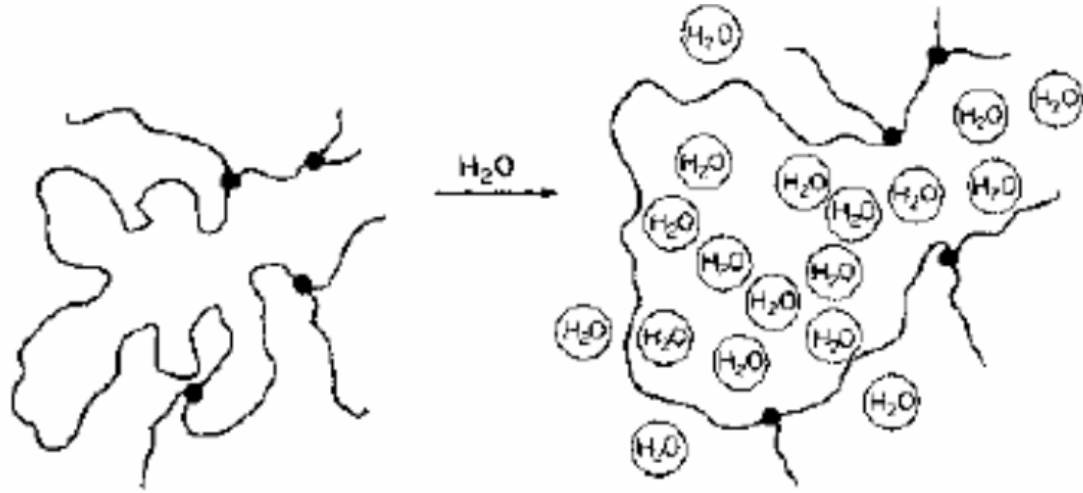
polimerleştirilmesi sonucu kimyasal hidrojeller sentezlenir (Biçer, 2014). Şekil 2.11.' de hidrojinin şematik gösterimi görülmektedir (Balta, 2015).



Şekil 2.11. Hidrojinin şematik olarak gösterimi

2.7.1. Hidrojellerin özellikleri

Hidrojel­ler üç boyutlu yapılar olup su varlığında geri dönüşümlü olarak şişme-büzülme davranışı sergilerler. Hidrojeller hidrof­il adı verilen suyu seven gruplar taşırlar. Bu gruplar ne kadar fazla olursa şişme oranı da o kadar yüksek olur (Filik, 2017). Hidrojeller üç boyutlu ağ yapılı olmalarından dolayı kendi kuru ağırlığının birkaç yüz katı suyu absorplayabilir. Hidrojeller su, biyolojik sıvı ve çözücü vb. sıvıları absorbe ederek hidrof­ilik şişme davranışı gösterirler (Karaca, 2007). Hidrojeller dış uyarılara karşı duyarlıdırlar. Hidrojeller oluşturulurken farklı ortam koşullarına göre kontrollü bir tepki verebilecek şekilde de sentezlenebilirler. Örnek olarak manyetik alan, sıcaklık, pH, iyonik güç, elektrik alan, çözücü vs. fiziksel ve kimyasal uyarılara göre hacim değişiklikleri olur. Şişmiş haldeki bir hidrojel bulunduğu ortamdaki suyun çoğunu bünyesine alarak hapsedmiştir (Filik, 2017). Şekil 2.12.' de hidrojen molek­ülü arasına su moleküllerinin emdirilmesi görülmektedir (Karaca, 2007).



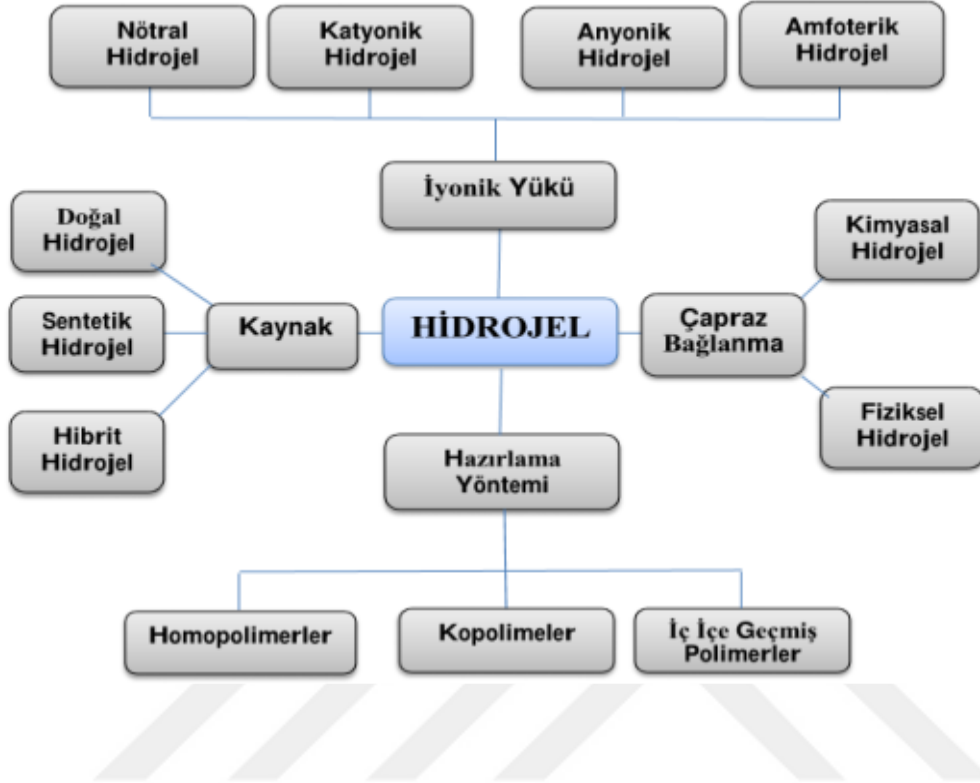
Şekil 2.12. Hidrojen molekülü bağları arasına su moleküllerinin emdirilmesi

2.7.2. Hidrojellerin sınıflandırılması

Polimerik hidrojelleri gerekli kriterleri göz önünde bulundurarak aşağıdaki gibi sınıflandırabilmemiz mümkündür (SOP, 2013).

- ❖ Hazırlama yöntemine göre; homopolimer hidrojeller, kopolimer hidrojeller, çoklu polimer hidrojeller ve IPN hidrojeller olmak üzere dört gruba ayrılır.
- ❖ İçerdikleri yan gruplara göre; iyonik olmayan (nötral) hidrojeller ve iyonik hidrojeller olmak üzere ikiye ayrılır. İyonik hidrojeller de anyonik, katyonik ve poliamfolitik hidrojeller olmak üzere üç gruba ayrılır.
- ❖ Fiziksel yapılarına göre; amorf hidrojeller, yarı-kristalin hidrojeller ve hidrojen bağlı hidrojeller olmak üzere üçe ayrılır.
- ❖ Çapraz bağlanma durumlarına göre; fiziksel çapraz bağlı hidrojeller ve kimyasal çapraz bağlı hidrojeller olmak üzere ikiye ayrılır.
- ❖ Kaynaklarına göre; doğal ve sentetik hidrojeller olmak üzere iki gruba ayrılır.
- ❖ Su içeriklerine göre; düşük şişme dereceli (% 20-50) hidrojeller, orta şişme dereceli (% 50-90) hidrojeller, yüksek şişme dereceli (% 90-99.5) hidrojeller ve süper-absorban (> % 99.5) hidrojeller olmak üzere dört gruba ayrılır.
- ❖ Kimyasal kararlılıklarına göre; biyolojik olarak bozunabilen hidrojeller ve biyolojik olarak bozunamayan hidrojeller olmak üzere ikiye ayrılır.

Hidrojellerin sınıflandırılmasını Şekil.2.13.' de şematik olarak gösterilmektedir (Koyuncu, 2018).



Şekil 2.13. Hidrojellerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi

- **Homopolimer hidrojeller**

Tek tip monomerlerden oluşturulan hidrojellerdir (Boyuneğmez, 2012). Poli (gliserin metakrilat) ve pHEMA gibi hidrojeller homopolimer hidrojellere örnek verilebilir (Sop, 2013). Bu polimerler, çapraz bağlanmış bir iskelet yapısına monomer ve polimerizasyon tekniğinin niteliğine bağlı olarak sahip olabilirler (Brahıma, 2016). Kontrollü ilaç salım aparatları ve yumuşak kontakt lens yapımı gibi uygulama alanları bulunmaktadır (Boyuneğmez, 2012).

- **Kopolimer hidrojel**

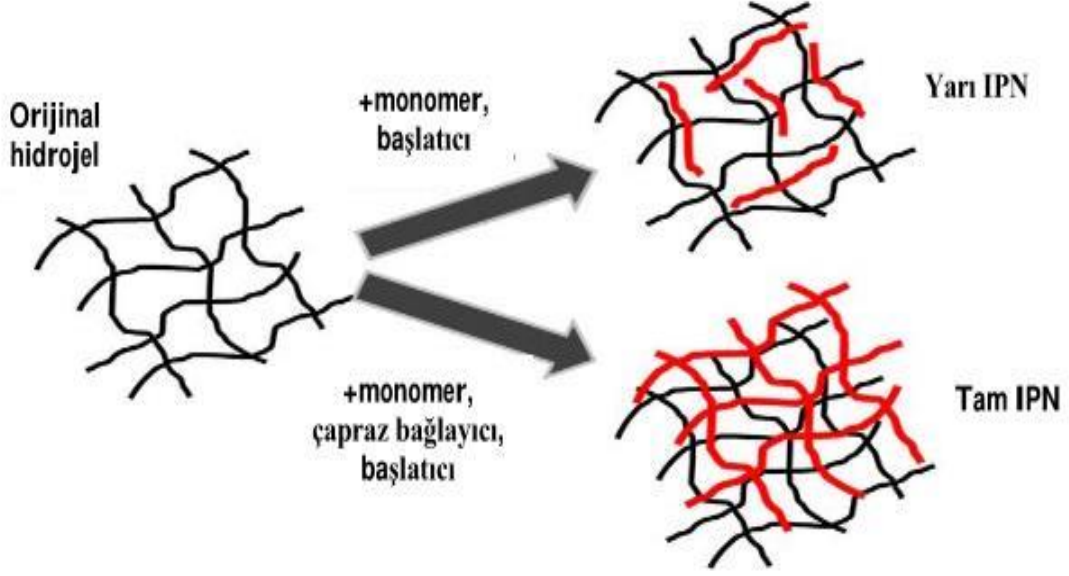
Monomerlerden biri hidrofilik yapıda olmak şartıyla iki komonomerin çapraz bağlanmasıyla hazırlanır (Hazer, 2008). Bu hidrojelerde iyonik veya kovalent olarak çapraz bağlanma gerçekleşebilir (Boyuneğmez, 2012). Kopolimer hidrojelere poli (AA-ko-IA) ve poli (AAM-ko-IA) hidrojelere örnek verilebilir (Özkahraman, 2009).

- **Çoklu polimer hidrojel**

Üç yada daha fazla monomerden oluşan yapılardır (Boyuneğmez, 2012). Bu tür hidrojelere örnek olarak hem sıcaklığa hem de pH' a duyarlı olan p(N-izopropilakrilamid-akrilik asit-2-hidrosetil metakrilat) [p(NIPAAm-AA-HEMA)] ve p(sodyum akrilat-N-izopropil akrilamid-akrilamid) [p(SA-NIPAAm-AAm)] hidrojelere verilebilir (Sop, 2013).

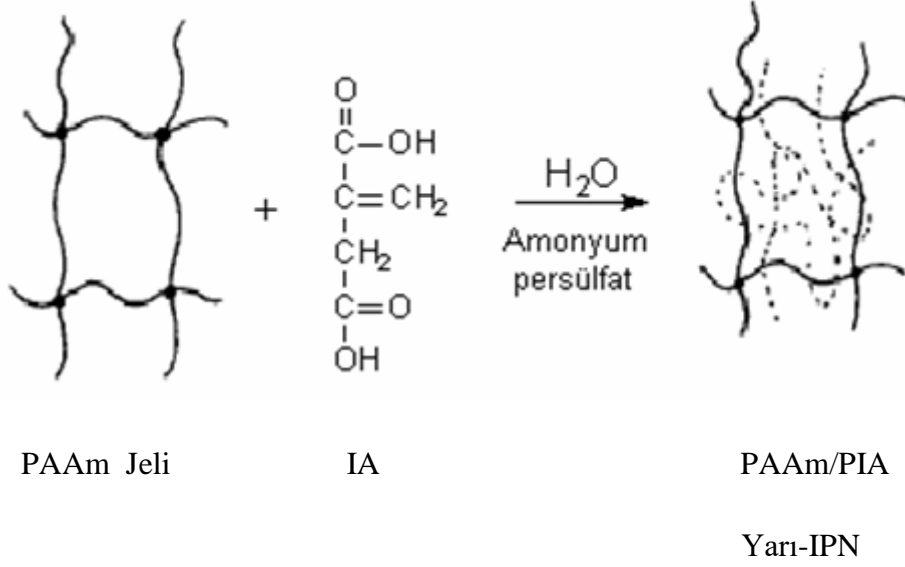
- **IPN (interpenetrating networks, iç içe geçmiş ağ yapılar) hidrojel**

Fiziksel olarak çapraz bağlı iki polimerik örgünün karşılaşmasıyla oluşurlar (Hazer, 2008). Bu yapılardan en az biri diğerinin varlığında sentezlenir ve çapraz bağlanır (Boyuneğmez, 2012). Bu ağsı form oluşurken ilk olarak bir polimer sentezlenir ve ardından diğer polimerik yapı bu yapıya çapraz bağlanır. Eğer üç boyutlu polimer ağ diğer bir ağın içerisine girerse “yarı-IPN” olarak isimlendirilir (Brahıma, 2016). IPN’ yi oluşturan iki polimerik örgünün birbiriyle uyum içinde olması faz oluşumuna engel olur ve IPN oluşumunu artırır (Sop, 2013). Ayrıca IPN’ yi meydana getiren polimerler arasında kimyasal bağ bulunmayışından bileşenin her ikisinde kendi özelliklerini korurlar ve aranan kriterlere sahip bir yapı oluşumunu sağlayabilir (Boyuneğmez, 2012). Yarı-IPN hidrojelde ise bir bileşen çapraz bağlı olmayan bir polimer iken diğer bileşen çapraz bağlı bir polimerdir (Çınar Koyuncu, 2018). Şekil 2.14’ de IPN hidrojel gösterilmektedir (Brahıma, 2016).



Şekil 2.14. IPN (interpenetrating networks) hidrojel

İleri polimer alanında birçok yeni ilaç uygulama sistemlerinin geliştirilmesine IPN yol açmıştır. Bu yapılar, basit (geleneksel) tek polimerlere göre daha üstün performans göstermektedir. Bu polimer sistemlerinin uygulamaları hızla önem kazanmaktadır (Brahıma, 2016). IPN yöntemi avantajlı olup segmentlerin kalıcı olarak birbirine geçmesi nedeniyle (*'permanent interlocking'*) meydana gelen termodinamik uyumsuzluğun üstesinden gelebilir ve faz ayrılmasını sınırlar (Brahıma, 2016). Poliakrilamid (PAAm) jeli ile itakonik asit' in amonyum persülfat başlatıcısı eşliğinde oluşturduğu PAAm/PIA yarı-IPN yapısı örnek verilebilir. Şekilde 2.15' de yarı-IPN yapısının şematik oluşumu gösterilmektedir (Özkahraman, 2009).

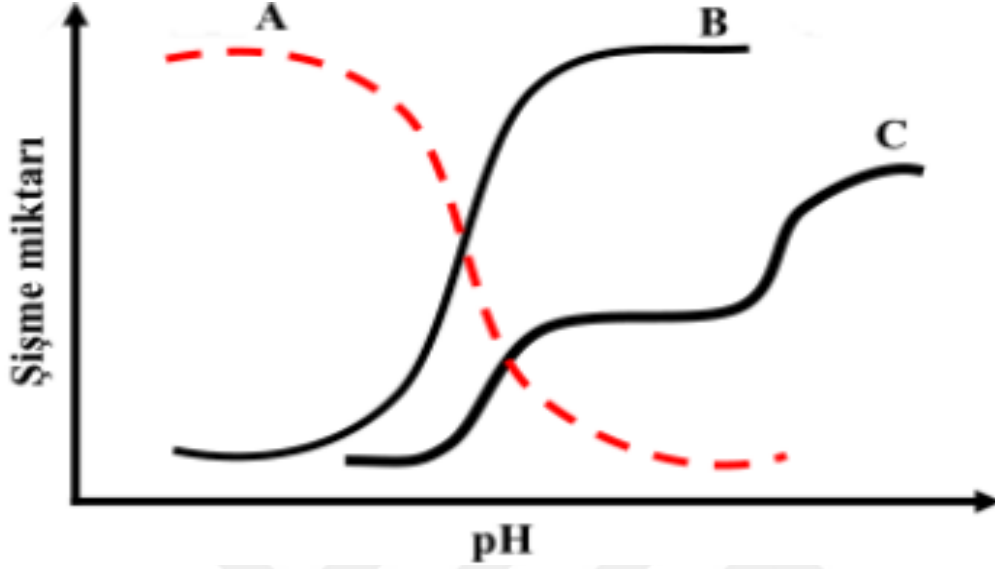


Şekil 2.15. Yarı-IPN yapısının şematik oluşumu

İyonik olmayan hidrojeller: Yüksüz hidrojeller olup 2-hidroksietilmetakrilat ve akrilamit türü gibi monomerlerden hazırlanır (Hazer, 2008). Yapılarında katyonik veya anyonik grup yer almadığından elektrolit varlığından etkilenmeyip kararlılıklarını korurlar (Brahıma, 2016). Çözücünün ozmotik basıncı yan zincirin gerilme enerjisi ile dengelendiği zaman denge değerine kadar şişerler (Sop, 2013). Bu gruba giren hidrojeller fonksiyonel gruplar taşımazlar bu sebeple şişme ortamı pH' a duyarlı değildir (Brahıma, 2016). Genellikle çevre sıcaklığındaki değişime şişme ve büzülme davranışları bağlıdır (Selen, 2015).

İyonik hidrojeller: İyonik yüklü monomerlerden hazırlanan bu hidrojellere polielektrolitler de denilmektedir (Boyuneğmez, 2012). Bunlar, negatif yüklü gruplar içeren anyonik, pozitif yüklü gruplar içeren katyonik ve hem negatif hem de pozitif yüklü gruplar içeren amfoterik hidrojeller olarak üçe ayrılırlar (Brahıma, 2016). Ana zincirde yüklü grupların varlığı iyonik hidrojellerin uyarılara duyarlılığını artırır (Selen, 2015). İyonik ağ yapılarından dolayı pH' a bağlı şişme davranışı gösteren hidrojeller uygun ortama bırakıldıklarında şişerler. İyonik hidrojeller hem bazik hemde asidik gruplar içermekte olup uygun pH ve iyonik şiddetteki sulu ortamlarda bu gruplar iyonize olur, jelde sabit yükler meydana getirirler ve yüklü hale geçen polimer zincirleri arasında elektrostatik itme meydana gelir ve çözücü molekülleri zincirler arasına girerek şişmeye

neden olur (Brahıma, 2016). Şekil 2.16.' da pH' a bağılı olarak iyonik hidrojjelerin değişen şişme miktarı grafik olarak gösterilmiştir (Brahıma, 2016).



Şekil 2.16. pH' a duyarlı iyonik hidrojjelerin şişme davranışı; a) Monomerinde birtek iyonize grup bulunduran katyonik jel; b) Monomerinde birtek iyonize grup bulunan anyonik jel; c) Monomerinde iki iyonize grubu bulunduran amfoterik jel

Yukarıdaki grafikten de anlaşılacağı gibi monomerinde bir iyonize grup içeren katyonik jelin şişme miktarı, pH arttıkça azalır (A eğrisi). Monomerinde bir iyonize grup içeren anyonik şişme miktarı ise, pH arttıkça artar (B eğrisi). Son olarak monomerinde iki iyonize grup içeren anyonik jelin şişme miktarı, pH arttıkça kademeli olarak artar (C eğrisi) (Brahıma, 2016).

- **Anyonik hidrojjeler:** Bu jeller çoğunlukla negatif yüklü asidik yada anyonik monomerlerin homopolimerlerden veya bir anyonik monomer ile nötr monomerin kopolimerlerinden oluşurlar (Boyuneğmez, 2012). Anyonik hidrojjeler denge şişme davranışlarında dış ortam pH' ına bağılı ani değişmeler gösterirler (Boyuneğmez, 2012). Bu jeller sülfonik ($-SO_3H$) asit ya da karboksilik ($-COOH$) vb. gruplar bulunduran negatif yüklü hidrojjelerdir (Brahıma, 2016). Zayıf asidik gruplar içeren hidrojjeler (karboksilik asit gibi) asidik pH' da iyonize olmayan anyonik gruplar sebebiyle büzüşürken, bazik pH'

larda ise iyonize olan asidik gruplar arasındaki elektrostatik itme nedeniyle şişerler (Brahıma, 2016).

- **Katyonik hidrojeller:** Bu hidrojeller genellikle pozitif yüklü bazik veya katyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir katyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşur. Bu hidrojellerin hazırlanmasında sık kullanılan monomerlerden bazıları aminoetil metakrilat ve türevleri, 4-vinil piridindir (Boyuneğmez, 2012). Amin (NH_2) gibi bazik gruplar içeren pozitif yüklü hidrojeller olup katyonik hidrojellerde düşük pH ortamında iyonlaşma artar elektrostatik itme kuvvetlerinin de artması sonucu hidrojeller giderek hidrofilik hale gelir ve yüksek seviyelere kadar şişer (Brahıma, 2016).

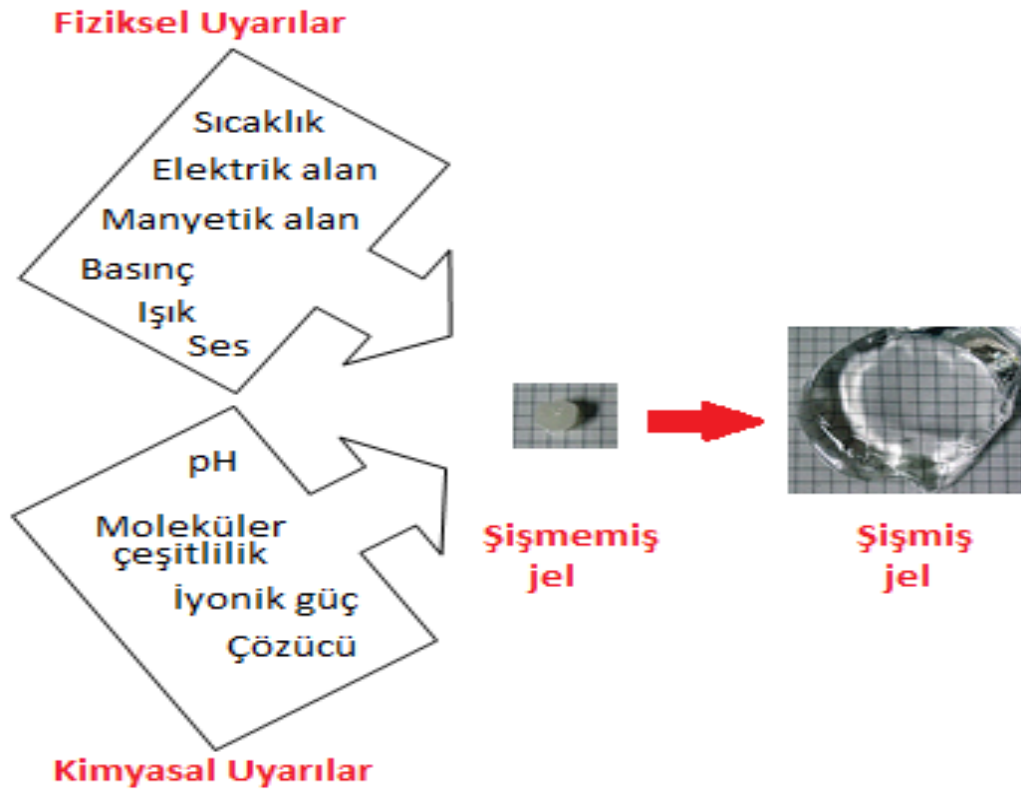
Amorf: Kristalimsi olmayan yapılara denir (Çınar Koyuncu, 2018). Makromolekül zincirleri dağınık yerleşmiş hidrojellerdir (Hazer, 2008). Dışarıdan bir kuvvet uygulandığında şekil değiştiren bu maddeler uygulanan kuvvet kaldırıldığında tekrar eski hallerine dönebilirler (Brahıma, 2016).

Yarıkristalin: Kristal ve amorf fazların kompleks bir karışımı olan yapılara denir (Çınar Koyuncu, 2018). Makromolekül zincirlerinin bir kısmının düzenli yerleştiği yoğun kısımlar içeren hidrojellerdir (Hazer, 2008).

Kristalin: Kristal yapıdır (Çınar Koyuncu, 2018).

2.7.3. Duyarlı hidrojeller

Bazı özel hidrojeller, içerdikleri organik maddeler sayesinde, taşıdıkları fonksiyonel gruplar sayesinde veya yapılarından kaynaklanarak bazı dış etkilere hacim değişikliği yaparak cevap verirler. Bu dış etkiler; manyetik alan, pH, sıcaklık, elektrik alan ve iyonik kuvvet gibi çok çeşitlidir. Çevresel etkilere hidrojeller maruz kaldığında ‘faz geçişi’ olarak adlandırılan belli bir noktadan sonra cevap verirler. Faz geçişi çok uzun süreli olduğu gibi anide olabilir (Dalaran, 2009). Dış uyarılara karşı hidrojelin gösterdiği tepki Şekil 2.17.’ de belirtilmiştir (Selen, 2015).



Şekil 2.17. Dış uyarılara karşı hidrojinin gösterdiği tepki

Hidrojellerin faz geçişinde dört temel kuvvet etkilidir;

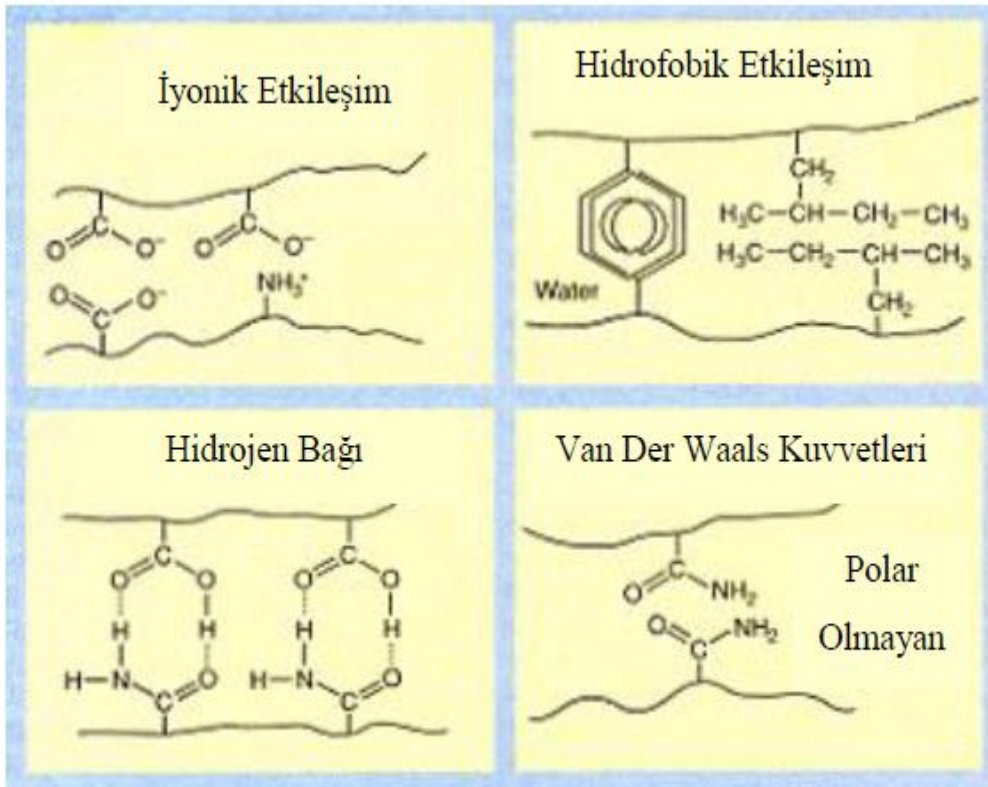
Hidrojen bağları: Hidrojinin hidrofil grupları ile su moleküllerinin yaptığı köprülere hidrojen bağları denir. Hidrojen bağları hidrojinin su absorplama kapasitesinde önemli bir role sahiptirler. Bir hidrojelde su absorpsiyonu, hidrofil grup sayısının artmasıyla artar. Sıcaklık arttıkça hidrojen bağları zayıflayıp kırılır. Belirli bir aşamanın sonrasında polimer-su etkileşimleri yerlerini polimer-polimer ile su-su etkileşimlerine bırakırlar. Böylelikle hidrojinin faz geçişine yardımcı olur (Dalaran, 2009).

Van der Waals etkileşimler: Bu etkileşimler kısa mesafeli olup büzülme yönüne olan polimer-polimer etkileşimlerdir. Üç başlıkta incelenen (dipol-dipol, dipol-uyarılmış dipol ve dispersiyon kuvvetleri) etkileşimlerdir. Kuru jelde bu kuvvetler polimer zincirleri arasında çözücü moleküllerinin difüzyonunu güçleştirir. Şişmiş bir hidrojel içerisindeki suyun dışarı atılmasına ve hidrojinin büzülmesine yardım eder. Bu sayede faz geçişine sebep olur (Dalaran, 2009).

Hidrofobik etkileşimler: Bilindiği üzere hidrofob gruplar suyu sevmeyip iten gruplardır. Bu gruplar polar olmayan gruplardır ve sıcaklığın artmasıyla birbirlerini çekerler. Bu nedenle büzülmenin olduğu yönde etki yaparlar. Su-hidrofil gruplar arası etkileşimlerine bu etkileşimler belirli bir sıcaklıkta baskın çıkar ve jel büzülmeye başlar. Hidrojellerin faz geçişinde büzülme yönünde itici güç olarak bu durum tanımlanmaktadır. Poli(N-izopropilakrilamid) gibi hidrojellerdeki sıcaklığa duyarlılığın başlıca sebebi hidrofobik etkileşimlerdir (Dalaran, 2009).

İyonik etkileşimler: Faz geçişi sırasında en zor etkiye sahip olan etkileşimlerdir. Hidrojeli meydana getiren monomerlerin üzerlerinde bulunan iyonize olabilen fonksiyonel gruplardan bu etkileşimler kaynaklanır. Aynı veya zıt yüklü iyonların iyonize durumda, itme ya da çekmesi sonucu, şişme ya da büzülmeye katkı sağlaması şeklinde tanımlanır. Ortam pH'ına duyarlılık şeklinde de açıklanabilir (Dalaran, 2009).

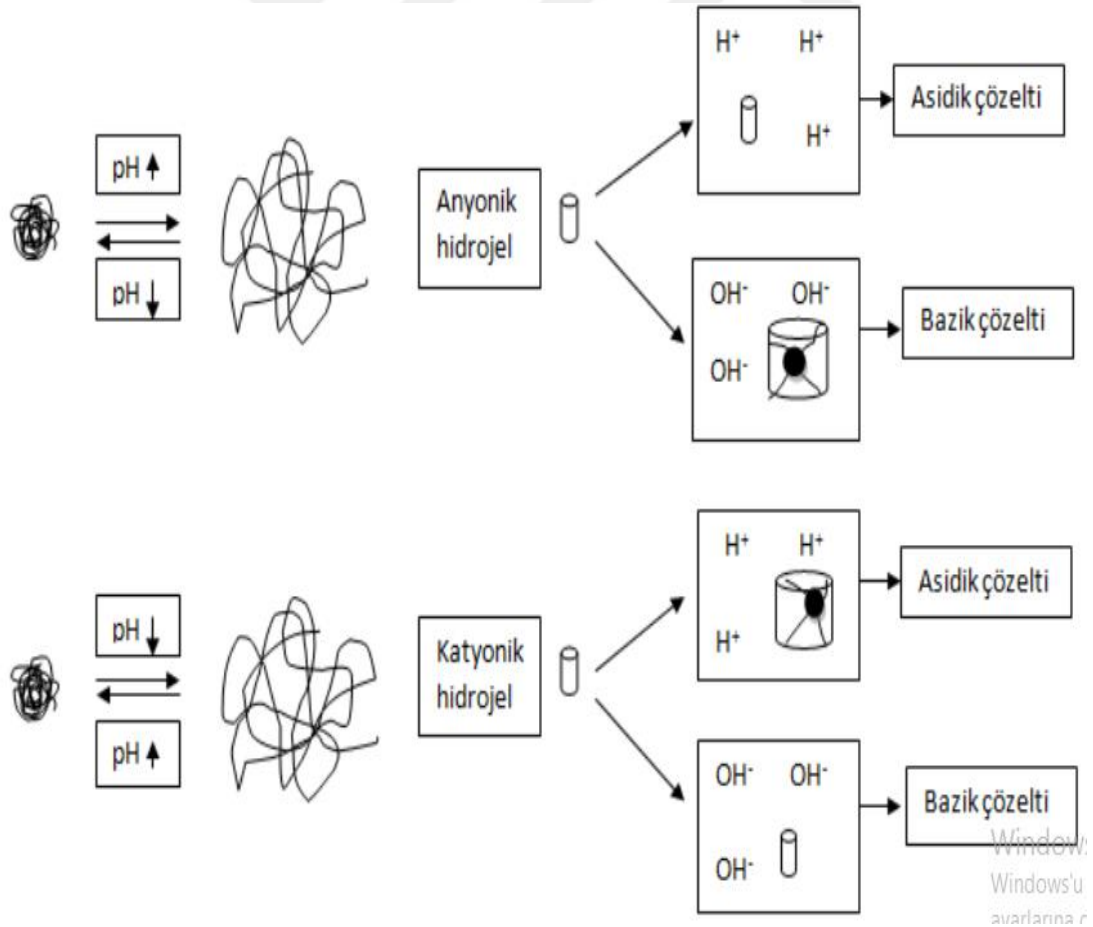
Hidrojinin içerisindeki temel moleküler etkileşimler Şekil 2.18. de gösterilmiştir (Evren, 2012).



Şekil 2.18. Hidrojelin içerisindeki temel moleküler etkileşimlerin sistematik gösterimi

2.7.3.1. pH' a duyarlı hidrojeller

Bu hidrojellerde, hidrojelin içinde bulunduğu çözeltinin pH' ına göre şişme ya da büzülme gerçekleşmektedir. Hidrojelde bulunan polimer zincirleri üzerinde bazik fonksiyonel gruplar (karboksil (-COOH) asidik ve amin (R_2N) gibi) bulunur. Bazik fonksiyonel gruplar hidrojelin içinde bulunduğu çözücü uygun pH değerine sahip ise iyonize olurlar ve hidrojelin ortama verdiği iyonlar sayesinde jel içerisinde osmotik basınç artar ve iyonlaşmayla beraber fonksiyonel gruplar aynı yükte olacaklarından jelin içinde pozitif ya da negatif elektriksel yük meydana gelir. Bu elektrostatik kuvvetlerin birbirini itmesi sonucu ve oluşan osmotik basınç sebebiyle jelin içine çözücü girişi artar, jel şişer. Ters yönde ortamın pH'ı değiştirildiğinde hidrojel iyonizasyona uğrar ve birbirini iten elektrostatik kuvvetler ortadan kalkar, büzülme meydana gelir (Uğur, 2018). Şekil 2.19.' da pH değişimine karşı pH' a duyarlı asidik bir hidrojelin gösterdiği tepki görülmektedir (Başkan, 2013).



Şekil 2.19. pH' a duyarlı hidrojelin şişme davranışı gösterilmekte

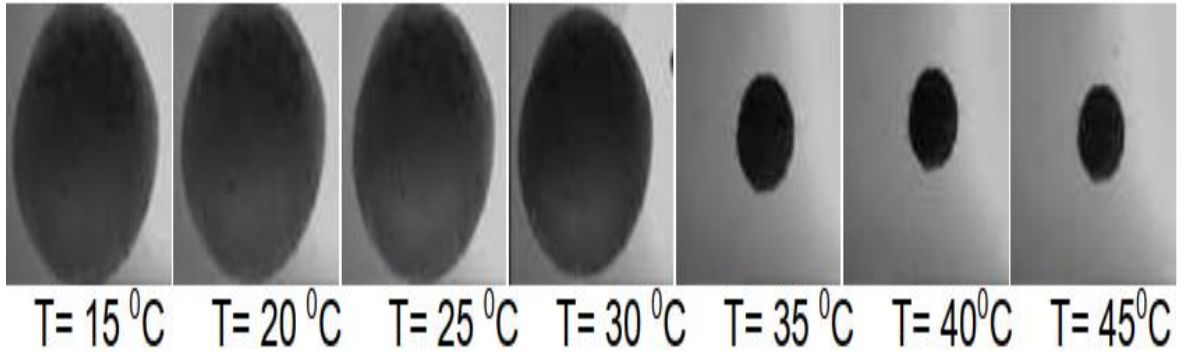
pH' a duyarlı hidrojellerde en sık kullanılan monomerler Çizelge 2.2.' de verilmektedir (Bolsu, 2012).

Çizelge 2.2. pH' a duyarlı hidrojellerde en yaygın kullanılan monomerler

Tür	Monomer	pH Duyarlı Birim
Asidik	Akrilik Asit	-COOH
	Metakrilik asit	-COOH
	Sodyum stiren sülfonat	-SO ₃ -Na ⁺
Bazik	Sülfksi etil metakrilat	-SO ₃ H
	Amino etil metakrilat	-NH ₂
	N,N-dimetilaminoetil metakrilat	-N(CH ₃) ₂
	N,N-dimetilaminoetil metakrilat	-N(CH ₂ CH ₃) ₂
	Vinilpidin	--N
	Vinilbenziltribenzin amonyum klorid	--N(CH ₃) ₃ +Cl

2.7.3.2. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller

Jellerin faz davranışını etkileyen diğer bir parametre ise sıcaklıktır. Bu hidrojellerde çözücü ortamında (genellikle bu ortam sudur) en az bir polimer bileşenin çözünürlüğü sıcaklığa bağlı olmalıdır (Balta, 2015). Sıcaklığa hassas polimerlerde en yaygın kullanılan polimer poli (N-izopropilakrilamid) dir. Sıcaklığa hassas olan polimerlerin ortak özellikleri yapılarında propil, metil ve etil gibi hidrofobik yapıların varlıklarıdır (Brahıma, 2016). Sıcaklığa duyarlı hidrojeller kritik çözelti sıcaklığının üzerinde ya da altında hacimsel olarak ani değişiklikler göstermektedir (Başkan, 2013). Sıcaklık artışına bağlı aşağıdaki Şekil 2.20.' de hacim değişiklikleri görülmektedir.



Şekil 2.20. Sıcaklığın artmasıyla N-izopropilakrilamid jelin büzülme davranışı

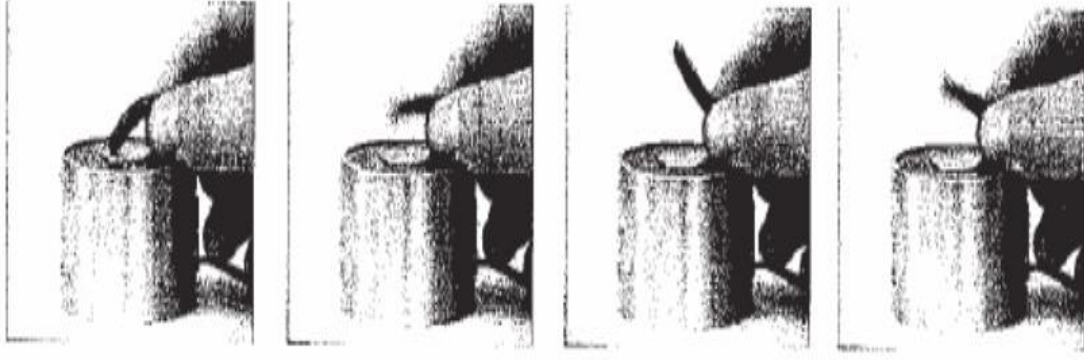
Sıcaklığa duyarlı hidrojellere polivinilmetileter ve poli-izopropilakrilamid örnek verilebilirler. Bunlar sıcaklığa bağlı şişebilen hidrojellerdir (Aydoğan, 2015). Çizelge 2.3’ de akrilamid türevli sıcaklığa duyarlı hidrojeller verilmiştir (Özdemir, 2007).

Çizelge 2.3. Akrilamid türevli sıcaklık duyarlı hidrojeller

Polimer	Kritik Sıcaklık (°C)
Poli (N-etil akril amid)	72.0
Poli (N-etil metakrilamid)	50.0
Poli (N-n propil akril amid)	21.5
Poli (N-n propil metakrilamid)	28.0
Poli (n-n izopropil akrilamid)	30.9
Poli (N-izopropilmetakrilamid)	44.0
Poli (N-siklopropilakrilamid)	45.5
Poli (N-siklopropilmetakrilamid)	59.0
Poli (N-metil-N-etilakrilamid)	56.0
Poli (N, N-dietilakrilamid)	32.0
Poli (N-metil-N-izopropilakrilamid)	22.3

2.7.3.3. Manyetik alana duyarlı hidrojel

Manyetik alana hassas jeller ferrojel olarak isimlendirilirler (Tanrıverdi, 2007). Bu jeller manyetik alan varlığında ısınırken manyetik alan kaldırıldığında soğuyup başlangıç hallerine geri dönerler. Çapraz bağlı jellerin içerisine koloidal haldeki manyetik parçacıkların yerleşmesiyle elde edilirler (Karaca, 2007). Manyetik alana duyarlı jellere ferrojel adı verilir (Brahıma, 2016). Diğer jellerde olduğu gibi özel bir monomer seçimi ferrojeller hazırlanırken olmaz. Ferrojellerde önemli olan jelin çapraz bağlı yapılar içermesidir (Tanrıverdi, 2007). Ferrojellerin içerisinde homojen olarak dağılmış nano boyutta manyetik partiküller bulunur (Brahıma, 2016). Fiziksel yapı içerisinde manyetik nanoparçacıklar gömülebilir ya da kimyasal olarak polimer zincirleri üzerinde bağlanabilir. Manyetik nano parçacık olarak magnetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), demir, kobalt ve nikel kullanılır (Yurdakul, 2016). Sonradan ilave edilen dolgu maddeleriyle jelle magnetik özellik kazandırılır. Çoğunlukla çözelti ortamında elde edilen Fe_3O_4 dolgu maddesi kullanılır (Tanrıverdi, 2007). Ferrojeller, manyetik alana ve elektrik alana duyarlıdır. Manyetik veya elektrik alanına jel bırakıldığında jelle şekil ve hareketlilik bakımından değişiklik görülür ve jel dış uyarıya tepki verir. Hidrojelin şeklini-hareketini manyetik alan yönlendirip kontrol edebilir (Brahıma, 2016). Hareketlilik, polimerin maruz bırakıldığı manyetik alanın şiddetine ve kullanılan polimer sisteminin yapısına bağlıdır (Yurdakul, 2016). Çevreden uygulanan bir manyetik alan sonucunda jeller şişme-büzülme ya da eğilme davranışı sergileyebilirler (Brahıma, 2016). Yüksek stabilite, süper manyetizma ve biyouyumluluğundan manyetik alana duyarlı hidrojelilerin çeşitli kullanım alanları vardır (Ekren, 2015). Manyetik alana duyarlı bu jeller, soğurum, manyetik ayırma, enzim immobilizasyonu yapay kas ve kontrollü ilaç salınımı vb. birçok uygulamalarda kullanılır (Brahıma, 2016). Manyetik alana altında hidrojel ısınır iken manyetik alandan kaldırıldığında soğur. Şekilde 2.21.' de manyetik alandan PVA hidrojelinin etkilenmesi gösterilmektedir (Altay, 2010).



Şekil 2.21. Farklı manyetik alan altında PVA jelinin davranışı görülmekte

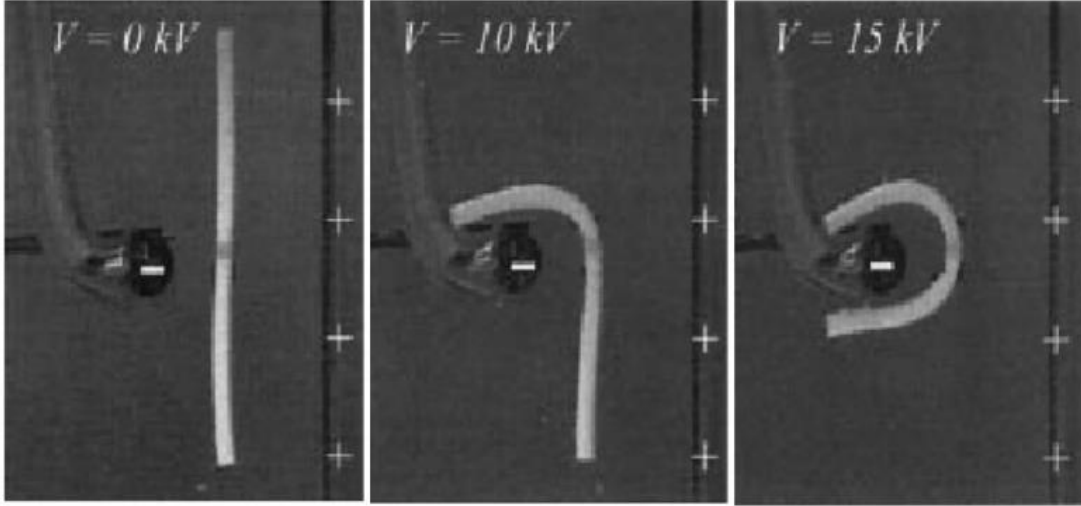
2.7.3.4. Elektrik alana duyarlı hidrojeller

Elektrik akımına hassas hidrojeller, pH' a hassas hidrojeller de olduğu gibi çoğunlukla polielektrolitlerle yapılırlar. Bu jeller elektrik alana maruz kaldığında şişer veya büzülürler (Brahıma, 2016). Jel şiştiğinde gözenekler büzülür ve akış durur. Elektrik akımı orta seviyelerde tutularak hidrojellerin gözenek boyutları kontrol altına alınabilir. Elektrik akımı verilerek çapraz bağı zayıf polielektrolit hidrojellerden dışarıya insülin salınımı yapılır. Poliakrilamid hidrojeli aseton-su karışımına batırıp yarım voltluk elektriksel alan uygulanırsa büzülür. Partiküller bir mili saniyede bir mikron çapından hacimlerinin % 4' üne büzülürler. Elektrik alana duyarlı jellerin hızlı cevap verebilmeleri robotlarda, mekanik aygıtlarda ya da insan protezlerinde kas olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Karaca, 2007).

Özel bir monomer seçimi elektrik alana duyarlı hidrojellerde de seçim olmaz. Fakat bu duyarlı jeller çoğunlukla IPN hidrojeli olarak hazırlanır (Tanrıverdi, 2007). Bir jelin elektrik alana duyarlılığını gözlemlemek için aşağıdaki basamaklar izlenir (Tanrıverdi, 2007);

- Öncelikle jel sentezlenir ve uygun koşullarda kurutulur.
- Uygun koşullarda kurutulan jel NaCl gibi bir elektrolit içerisinde şişirilir ve belirli boyutlarda kesilir.
- NaCl çözeltisi belirli derişimlerde petri kabına konulur. Aralarında belirli mesafe olan bir çift elektrot bu çözeltiliye yerleştirilir. Yerleştirilen çift elektrotun tam ortasına jel konur.
- Beyaz bir kağıt petri kabının altına konularak jelin yeri işaretlenerek belirlenir. Jelin anoda ya da katotta gittiği elektrik alan uygulanarak tespit edilir, sapma açısı

ölçülür. En sık kullanılan elektrik alana duyarlı IPN jelleri; kitosan/poli (allilamin), kitosan/poli(akrilonitril) ve poli(PVA)/poli(akrilikasit)dir (Tanrıverdi, 2007). Hidrojelin farklı voltajlardaki davranışları Şekil 2.22.' de gösterilmektedir (Tanrıverdi, 2007).



Şekil 2.22. Farklı elektrik alanlarındaki hidrojelin davranışı

2.7.3.5. Işığa duyarlı hidrojeller

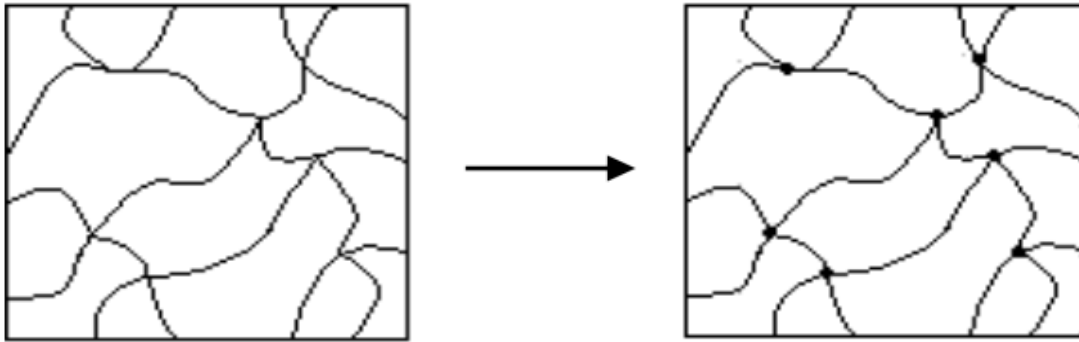
Bu hidrojeller ışık uyarıcısına anında tepki verebildikleri için çok küçük miktarlardaki sebestleşme olayını yüksek hassasiyet ve doğrulukta gerçekleştirirler (Özkahraman, 2009). Işığın anlık uyarı olarak kullanılabilmesi ve yüksek hassasiyetle belirli miktarda iletilebilmesinden ötürü fazlaca avantajlıdır (Yurdakul, 20016). Işığa duyarlı hidrojeller avantajlı oldukları gibi dezavantajlıdırlar. Örnek verecek olursak ışığa duyarlı hidrojel uyarıcının ani hareketi karşısında harekete verdiği cevap oldukça yavaştır. Polimerin ana zincirine kromoforlar kovalent olarak bağlanmadığı sürece şişme-büzülme işlemi sırasında yok olurlar (Özkahraman, 2009). Bu hidrojeller gözle alakalı ilaç salım cihazları ve görüntü birimleri uygulamalarında vardır. Ayrıca bellek cihazlarının geliştirilmesi, geçiçi ilaç serbestleşmeleri ve yapay kaslar içinde kullanılmaktadırlar (Evren, 2012).

2.7.4. Hidrojellerin Sentezi

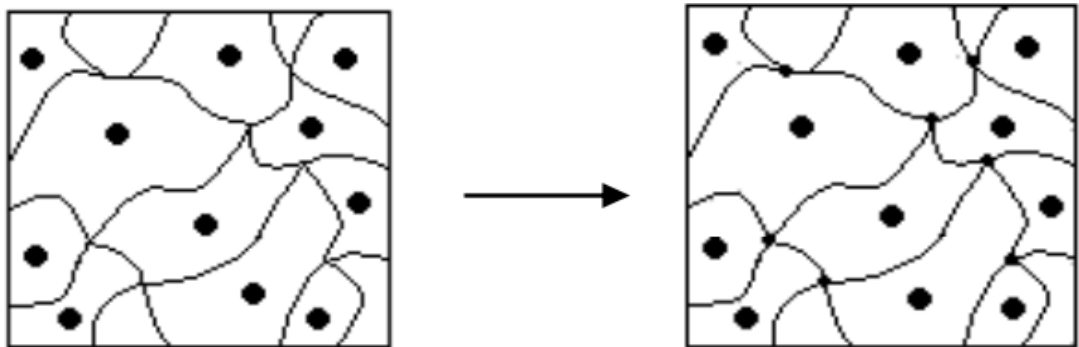
Polimerizasyon ve çok fonksiyonlu monomerlerin çapraz bağlanması gibi tek adımlı prosesler de dahil olmak üzere hidrojeller bir sürü klasik yöntemlerle sentezlenebilirler. Hatta reaktif grupları ve bunları çapraz bağlayan maddeleri ile birlikte çok adımlı polimerizasyon yöntemleriyle de hidrojeller sentezlenebilirler (Şenol, 2018). Şişmiş ve hidrofilik gruplar barındıran ağ yapılı polimerlerin eldesinde aşağıdaki yöntemler takip edilebilir (Ekren, 2015);

- ❖ Çözelti ya da katı halde bulunan, kopolimerin veya homopolimerin çapraz bağlanması daha sonra su, elverişli biyolojik bir sıvı yada çözücüde şişmeye bırakılması.
- ❖ Tek yada birden fazla, bir fonksiyonlu yada birden fazla fonksiyonlu monomerlerin beraber kopolimerleşme ve elverişli bir ortamda çapraz bağlanmasından sonra şişmeye bırakılması.

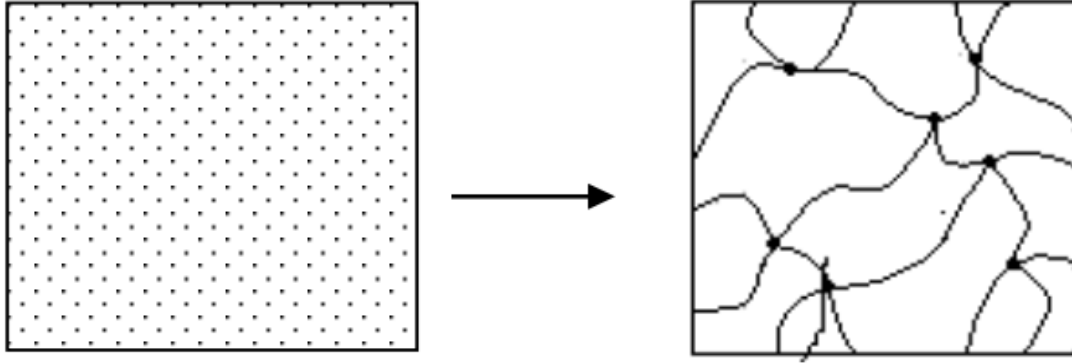
Bu oluşum Şekil 2.23.' de gösterilmiştir (Yurdakul, 2016).



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.23. Çapraz bağlı polimerler eldesin de oluşabilecek üç farklı durum için şematik gösterimi.

- (a) Bir katı polimerin çapraz bağlanmasının gösterimi
- (b) Çözelti haldeki bir polimerin çapraz bağlanmasının gösterimi
- (c) İki monomerin beraber kopolimerleşmesi ve çapraz bağlantısı
(İki monomerden biri çapraz bağlayıcı olarak davranabilmektedir.)

2.7.4.1. Kimyasal çapraz bağlanmayla hidrojellerin hazırlanması

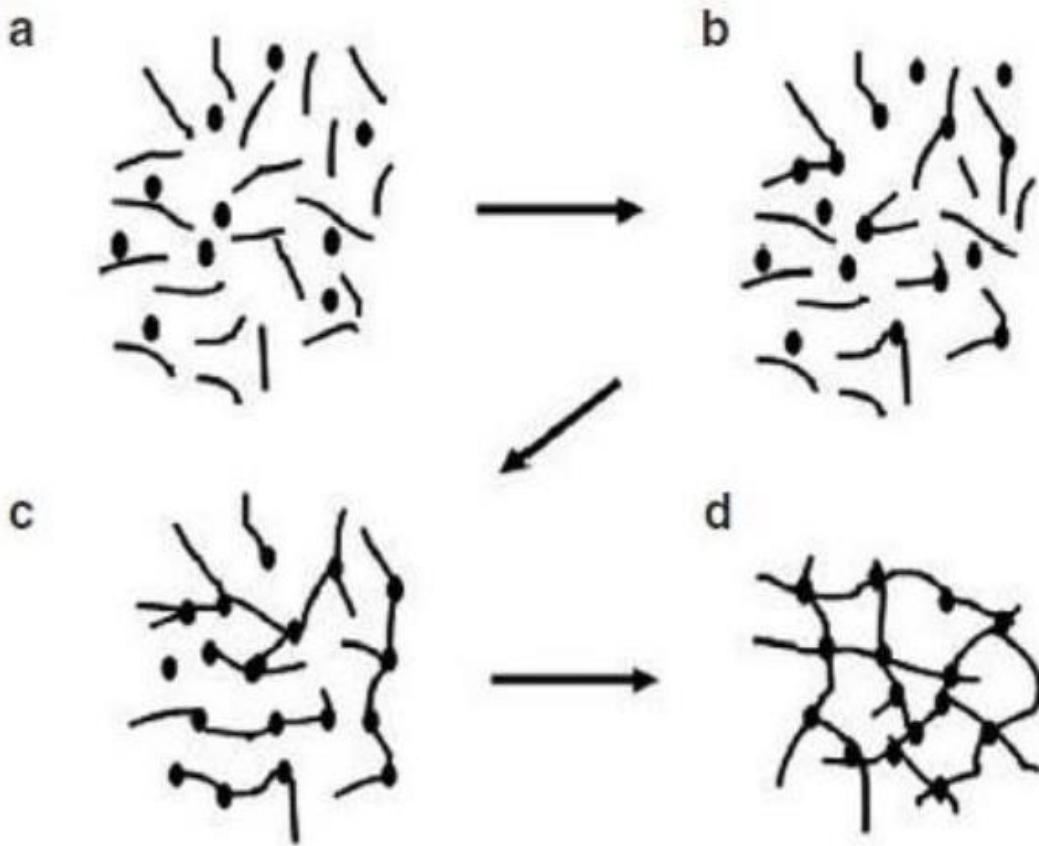
En az iki fonksiyonel gruba sahip bir çapraz bağlayıcının kimyasal çapraz bağlanma için kullanılması gerekmektedir (Sop, 2013). Doğrusal ya da dallanmış, homopolimer ya da kopolimerlerin yeterince çapraz bağlayıcı eklenmesiyle doğrudan çapraz bağlanma sonucu kimyasal yolla hidrojeller elde edilir. Radikalik ve anyonik başlatıcıların her ikisini de hidrojellerin kimyasal çapraz bağlayıcıyla elde edilmesinde kullanılabilir. En yaygın kullanılan başlatıcılar kumil peroksit ya da benzoil benzeri peroksitler ve AIBN (Azobisizobutironitril) dır (Şenol, 2018).

Hidrojeller kimyasal olarak dört basamakta gerçekleşmektedir (Şenol, 2018). Bunlar;

- Başlama
- Zincir büyümesi
- Çapraz bağlanma
- Birleşme ya da bölünmedir.

İlk olarak çapraz bağlayıcıların varlığında monomerlerin kimyasal olarak birbirlerine bağlanmasıdır. Böylelikle polimerler elde edilir. Sonra bazı monomerler çapraz bağlayıcıyla yer değiştirerek polimer zincirlerinin birbirlerine bağlanmasını sağlarlar ve hidrojeller elde edilir. Bu çapraz bağlanma yönteminde en yaygın kullanılan çapraz

bağlayıcılar etilen glikol dimetilakrilat, formaldehit ve gluteraldehitdir. Kimyasal çapraz bağlama yönteminde sıkça tercih edilen başlatıcılar ise peroksitler (potasyum persülfat, amonyum persülfat, benzoil peroksit gibi) dir (Şenol, 2018). Şekil 2.24.' de hidrojelilerin oluşum aşamaları şematik olarak verilmiştir (Sop, 2013).



Şekil 2.24. Çapraz bağlanma sırasında oluşan basamakların şematik gösterimi

- düşük molekül ağırlıklı monomerlerle başlama gösterimi
- lineer büyüme ve dallanma gösterimi
- jelleşmiş fakat sonlanmamış ağ gösterimi
- polimerin sonlanmış halinin gösterimi

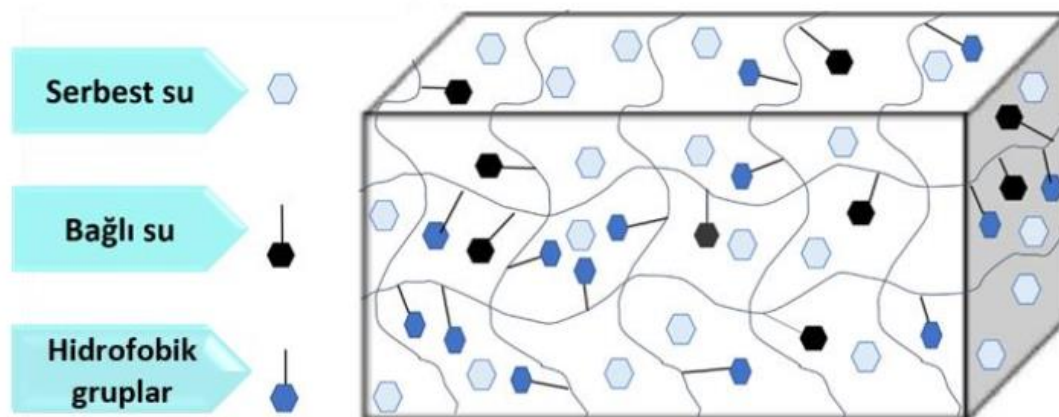
2.7.4.2. Hidrojelin yüksek enerjili ışınlarla hazırlanması

Radikal zincir polimerleşmesi yüksek enerjili ışınlarla başlatılır, hızlandırılmış taneciklerin (elektronlar, nötronlar, protonlar ve α , β , γ ışınları vb.) etkisiyle uyarılma yapılır ve özellikleri itibariyle fotokimyasal polimerleşmeye benzerler. Katı, sıvı, gaz fazlarından hangi faz istenilirse istenilsin polimerleşmenin yapılabilmesi ve farklı

metotlarla polimerleştirilmesi güç olan monomerlerin basitce polimerleştirilmesi bu metotun avantajlarıdır. Selüloz türevleri poli (vinil alkol), poliakrilatlar, poli (etilen glikol) ve poli (N-vinil-2-pirolidon) genellikle fazlaca şişme gösteren hidrojellerdir. Orta veya az şişen hidrojeller PHEMA ve türevleridir. Ayrıca temelde hidrofilik bir monomerin kendisinden daha fazla veya daha az hidrofil monomerlerle kopolimerizasyonundan istenilen şişme özellikleri elde edilebilir. Hidrofillik şişme kabiliyetini etkileyen diğer bir parametredir. Özellikle de poliakrilamid hidrojeller, yan grubun hidrofilik gücüne bağlı olarak suda fazlaca miktarda şişerler. Hidrofillik çoğunlukla -OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H gibi suda çözünen grupların varlığıyla artmaktadır. Düşük hidrofillikliğe sahip polimerler suda şişebilirken, yüksek hidrofillikliğe sahip polimerler suda çözünür halde olabilirler (Altay, 2010).

2.7.5. Hidrojellerde suyun konumu

Hidrojinin oluşabilmesi için jelin içerisinde polar (-OH, -COOH, -NH₂, -COOR, vb.) ile hidrofilik fonksiyonel grupların bulunması gerekmektedir (Shahırdavarpanah, 2015). Polar ve hidrofilik fonksiyonel gruplar su ile etkileşime geçerek hidrojen bağlarını meydana getirirler (Akalin, 2011). Bağlı durumda olan su moleküllerinin varlığıyla hidrofilik fonksiyonel grupların çevresinde kütle artışına bağlı bir büyüme meydana gelir (Ekren, 2015). Hidrofilik grupların fazlalığı jelin şişmesini daha fazla artırır (Hasgül, 2013). Şekil 2.25' de görüldüğü üzere şişen bir hidrojelde üç farklı su bulunur (Shahırdavarpanah, 2015).



Şekil 2.25. Şişen bir hidrojelde bulunan su türleri

Her zaman ilk meydana gelen bağıl sudur daha sonra ara yüzey suyu ve en son ise serbest sudur (Sop, 2013).

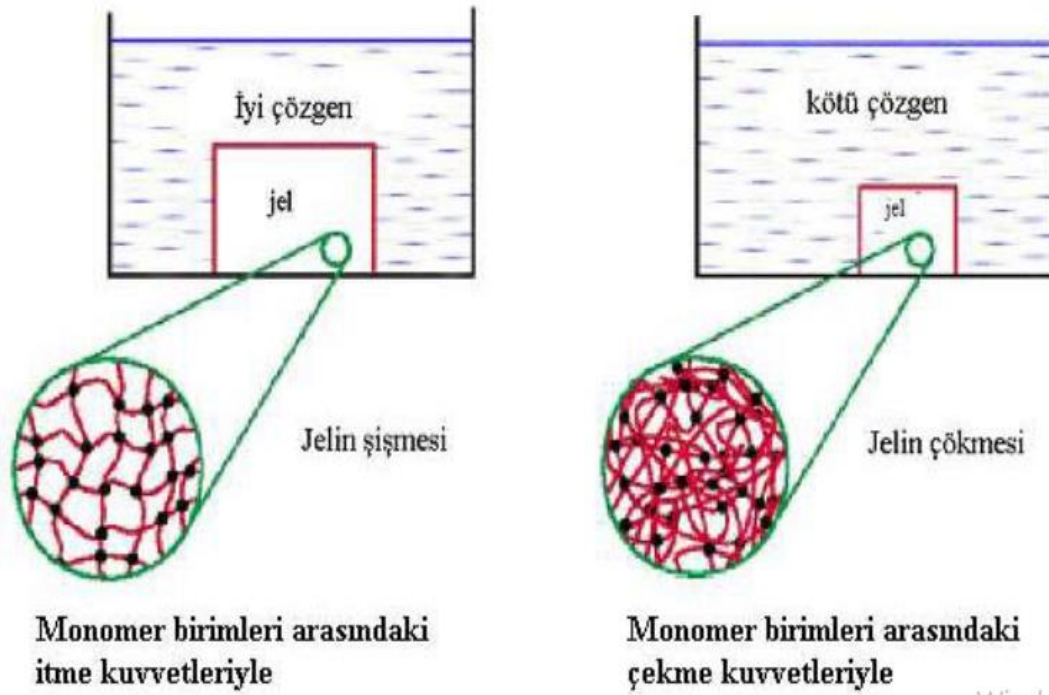
. **Bağıl su:** Polimerin polar gruplarıyla hidrojen bağı yapan suya denir (Sop, 2013).

. **Ara yüzey suyu:** Polimerdeki hidrofilik grubun etrafında toplanan suya denir (Sop, 2013).

. **Serbest veya Kütle suyu:** Polimerlerle etkileşmeyip polimerlerin gözeneklerini dolduran suya denir (Sop, 2013).

2.7.6. Hidrojellerin şişme özellikleri

Küçük molekülü bir sıvının, polimer yapısında bir değişimle beraber bir polimer tarafından soğurulması prosesine şişme denilmektedir. Çözücü molekülleri polimerin süper moleküler yapılarının arasını yapısal boşluklara girerken zorla açar ve bu olaya yapılar arası şişme adı verilir (Hasgül, 2013). Bu moleküller (çözücü molekülleri) yapıların içine nüfus ederse, büyük moleküller güçlkle açılır ve buna da yapı içi şişme adı verilir. Çözücünün içeriği artarken, yavaş yavaş polimer yapısı birbirinden ayrılır ve çözücünün içerisinde çözücü bulunan hareketli bir polimerik ağ yapı oluşur. Polimer moleküllerinin çok büyük olması sebebiyle şişme tek yönlü karışmadır (Akalm, 2011). Küçük molekülü bir sıvının polimerdeki çözeltisi olan şişmiş polimer, saf haldeki küçük molekülü sıvı tabakası ile belli bir süre için birlikte bulunur. Çözücü molekülleri polimer zincirleri yeterli miktarda birbirlerinden uzaklaştıkları zaman içinde yavaş yavaş difüzyonla başlarlar (Tanrıverdi, 2007). Orada daha derişik bir çözelti tabakası ile daha seyreltik bir çözelti tabakası bir arada bulunur. Biraz süre geçince bu iki tabakanın derişimleri aynı olur ve tek fazlı homojen bir sisteme dönüşürler. Şişme sınırlı ya da sınırsız olabilir. Kendiliğinden çözücüye dönüşen şişmeye sınırsız şişme denir. Polimerin çözünmesinde görülen esas özellik karışan bileşen moleküllerinin büyüklük açısından binlerce kez farklı olmasıyla bu nedenle farklı hareketliliğe sahip olması denilebilir (Hasgül, 2013). Mikro moleküller yapıya sahip bir sıvının hareketliliği makromoleküller yapının aksine fazladır. Bu sebeple büyük moleküller çözücü fazına geçmekte zorlanırlar ve çözünmeyen polimer, içerisine çok miktarda sıvıyı alarak şişer. Polimerik ağlar çözünmeden yüksek miktarlarda sıvı çapraz bağlanma miktarına bağılı olarak absorplayabilirler. Hidrojellerin avantajlı özelliklerinden biri termodinamik olarak uyumlu çözücülerin içerisine bırakıldıklarında kuvvetli şişme yetenekleridir. Hidrojellerin termodinamik açıdan iki ayrı yapıdaki çözücülerdeki şişme davranışları Şekil 2.26.' da gösterilmiştir (Sop, 2013).



Şekil 2.26. Termodinamik açıdan iki ayrı çözücü ortamında hidrojellerin şişme davranışları

2.7.7. % Şişme oranlarının belirlenmesi

Şiştikten sonraki sulu ağırlığından (m_s) kuru haldeki ağırlıkların (m_k) çıkarılması ve sulu haldeki ağırlıklarına bölünmesiyle hidrojellerin yüzde şişme oranları belirlenir ve aşağıdaki ifade edildiği gibi formülize edilir (Hazer, 2008).

$$\% \text{ Şişme Oranı} = \frac{m_s - m_k}{m_s} * 100$$

2.7.8. Hidrojellerin şişmesini etkileyen faktörler

Hidrojellerin şişmesini üç farklı unsur etkiler (Brahıma, 2016). Bunlar ;

a-) Hidrojelin çapraz bağlanma oranı

Hidrojelin şişmesinde en fazla etkisi olan unsurların başında çapraz bağlanma oranı gelmektedir. Çapraz bağlanma maddesinin mol sayısının, monomerik tekrarlayan birimlerin mol sayısına oranı şeklinde ifade edilir. Çapraz bağlanma oranı ne kadar fazla olursa açığa çıkan hidrojelin yapısı da o kadar sık olacaktır. Polimer zincirinin hareketliliğini bu durum engellemekte, bu sebeple şişme oranı düşmektedir (Brahıma, 2016).

b-) Hidrojelin kimyasal yapısı

Hidrojellerin şişme oranını kimyasal yapı da etkileyebilmektedir. Hidrofilik grupları daha fazla bulunduran hidrojeller, hidrofobik grup içeren hidrojellere göre daha yüksek şişme derecesine sahip olurlar. Kısacası hidrofobik gruplar içeren hidrojeller, hidrofilik gruplar içeren hidrojellere göre daha az şişerler bunun sebebi hidrofobik grupların varlığında suda bazı durumlarda bu tür hidrojellerin çökmesidir (Brahma, 2016).

c-) Uyarıcılar

Spesifik bir uyarıcı, çevreye duyarlı hidrojellerde şişme derecesini etkileyebilmektedir. Örneğin pH' a yada sıcaklığa duyarlı hidrojellerin şişmesini pH yada sıcaklık değişimleri etkileyebilir (Brahma, 2016).

2.8. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Oksijen geçirgenliklerinin iyi olması, mekanik kararlılıklarının yüksek olması, hacimlerini katbe kat büyütüp küçülterek kontrollü bir şekilde cevap verebiliyor olmaları, su tutma kapasitelerinin fazla olması, esnek bir yapıya sahip olmaları, su buharı ve metabolitleri geçiriyor olmaları, antijenik olmamaları ve modifiye edilerek istenilen özellikte elde edilebilmeleri sebebiyle kullanım alanları oldukça fazladır (Altay, 2010). Elektromagnetik ışımaya, pH, sıcaklık, iyonik şiddet vb. dış çevre koşullarında hidrojellerdeki değişimler, hacimlerini katbe kat büyütüp küçülterek kontrollü bir şekilde cevap verebiliyor olmaları sebebiyle geniş kullanım alanlarına sahiptirler (Tanrıverdi, 2007). Bunlardan bazıları (Altay, 2010);

- . Çocuk bezi, peçete vb. temizlik malzemelerinin elde edilmesinde,
- . Tarım ilaçlarının ve gübrelerin kontrollü salınımlarında,
- . Büyük moleküllerin seyreltik sulu çözeltilerden ayrılması işleminde,
- . Moleküller elek olarak moleküller ayırma işlemlerinde,
- . Endüstride petrol, yağ içeriğine sahip sulu atıklardan saflaştırma ve suyun uzaklaştırılması işlemlerinde,
- . Biyomalzeme olarak kontak lenslerde,
- . Göz damlalarında tedavi amaçlı kullanılmakta,
- . Bazı ağır metal iyonların akrilamid/metakrilik asit hidrojellerin sulu çözeltilerinden adsorpsiyonunda,
- . Hastane atıklarından, hidrojele uyumlu olarak soğurabileceği veya suda çözünebilir kan gibi fizyolojik sıvıların soğurumunda,
- . Sulu çözelti içerisindeki bazı bazik boyaların adsorpsiyonunda,

- . Tekstil endüstrisinde çevre sorunlarının başında gelen çözüme işleminde,
- . Yanık tedavisinde,
- . Taşıyıcı olarak kontrollü ilaç salınımında,
- . Taşıyıcı olarak hücre, enzim immobilizasyonunda,
- . Doğuştan var olan kemik hastalığı tedavisinde,
- . Elektroforez hücre, elektrot ve yapay organ yapımında,
- . Dikiş işlemleri için kaplama yöntemlerinde,
- . Kornea yapımında,
- . Homojen gereç olarak yemek borusu yapımı, kulak zarı tıkaçı ve sentetik kıkırdak vb. tıp alanında, eczacılık, biyomühendislik, gıda endüstri, kontrollü ilaç salınımında ve veterinerlik alanlarında da hidrojeller kullanılmaktadır.



3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu kısımda deneyler sırasında kullanılan kimyasallar ve özellikleri bahsedilmiştir. Deney yapılırken kullanılan cihaz ve aletlere de yer verilmektedir.

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

Polimerik yapıları sentezlerken monomer olarak NIPA (Aldrich, Almanya), yardımcı monomer olarak AMPS (Aldrich, Almanya), çapraz bağlayıcı MBA (Sigma-Aldrich, Almanya), hızlandırıcı olarak TEMED (Sigma, Almanya), başlatıcısı olarak APS (Merck, Amerika), PEG-300 (Carl Roth, Almanya), manyetik özellik kazandırılmasında $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba Reagents, Fransa), FeCl_3 (Merck, Amerika) indirgenme işleminde amonyum hidroksit (Baker Analyzed, İngiltere), pH ayarlanırken HCl (Aldrich, Almanya) ve NaOH (Merck, Amerika) tercih edilmiştir. Kullanılan kimsalların yapısal ve kimyasal formülleri ile molekül ağırlıkları (Ma) aşağıdaki Çizelge 3.1.' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hidrojelin sentezinde kullanılan kimyasallar

Bileşen	Kısaltma	Kimyasal Formül	Ma g/mol
N-izopropilakrilamid	(NIPA)	$(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONHCH}(\text{CH}_3)_2)$	113,16
Metilen bisakrilamid	(MBA)	$(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH})_2\text{CH}_2$	154,2
2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit	(AMPS)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	207,25
<i>N,N,N',N'</i> Tetrametiletildiamin	(TEMED)	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	116,2
Amonyum persülfat	(APS)	$(\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8)$	228,20
Polietilenglikol	(PEG)	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{NOH}$	
Demir (II) sülfat heptahidrat	_____	$(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$	278,05
Demir (III) klorür	_____	(FeCl_3)	162,5
Amonyum hidroksit	_____	NH_4OH	17,03
Hidroklorik asit	_____	HCl	36,46
Sodyum hidroksit	_____	NaOH	39,9971

3.2. Kullanılan Cihazlar

- Etüv FN 500
- Hassas terazi SARTORIUS GC 1603 S-0CE
- Ultrasonik banyo BANDELIN SONOREX
- Saf su cihazı
- Sıcak su banyosu Nüve ST 30
- pH metre METLER TOLEDO S220
- Isıtıcı manyetik karıştırıcı (3' lü dijital) DAIHAN SCİENTİFİC
- Vorteks NM 110
- Otomatik pipetler
- Manyetik alan cihazı
- Gauss metre LAKESHORE 410

3.3. Polimerik Numunelerin Hazırlanması

3.3.1. PEG-300 içeren yarı-IPN yapılı poli (NIPA-ko-AMPS) hidrojellerin sentezi

Polimerizasyon işlemi cam tüpte gerçekleştirilmiştir. Manyetik alana duyarlı hidrojel olan poli (NIPA-ko-AMPS) serbest radikal polimerleşmesiyle yaklaşık 10 °C sıcaklıkta sentezlenmiştir. Bir beher içerisine buz ile su konularak sıcaklığı 10 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Cam bir tüpe 1 adet magnet konulduktan sonra 1 gr NIPA (N-izopropilakrilamid) monomeri, NIPA' nın molce % 6' sı (0,11 gr) kadar yardımcı monomer olan AMPS (2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit) ve NIPA' nın ağırlıkça % 2' si (0,02 ml) kadar da kopolimer PEG-300 (poli (etilen glikol)) ilave edilip 5 ml distile suda eklenerek tüpün ağzı kapatılıp hazırlanan beher (buzlu su) içerisine bırakılarak manyetik karıştırıcıya konulmuş ve manyetik karıştırıcıda 800 rpm' de homojen olana kadar karıştırılmıştır. Diğer taraftan MBA (N,N'-metilenbisakrilamid), TEMED (N,N,N',N' Tetrametiletildiamin) ve APS (amonyum persülfat) stok çözeltileri hazırlanmıştır. MBA stok çözeltisi için cam bir tüpe 0,20 gr MBA ve 8 ml distile su konulup ultra sonik banyo yardımıyla homojen hale getirilmiştir. TEMED stok çözeltisi için cam bir tüpe 0,60 ml TEMED ve 4 ml distile su konulup ultrasonik banyo yardımıyla

homojen hale getirilmiştir. Son olarak APS stok çözeltisi için cam bir tüpe 0,20 gr APS ve 4 ml distile su konulup ultra sonik banyo yardımıyla homojen hale getirilmiştir. Bu sırada manyetik karıştırıcı üzerindeki tüp (NIPA, AMPS ve PEG-300 bulunan) homojen hale geldikten sonra hazırlanan stok çözeltilerden önce içerisine 0,722 ml çapraz bağlayıcı (toplam monomerin molce % 1,25' i kadar MBA) daha sonra içerisine 0,218 ml hızlandırıcı (toplam monomerin molce % 3' ü kadar TEMED) ilave edilip ağzı kapatılmış ve biraz daha manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra manyetik karıştırıcı üzerindeki beherin (buzlu su) içerisindeki bu tüpün ağzı açılıp 5 dk boyunca azot gazına maruz bırakılmıştır. Ardından 1,28 ml başlatıcı (toplam monomerin molce % 3' ü kadar APS) eklenip hava ile temas ettirilmeden ağzı kapatılmıştır ve tüp vorteks de yaklaşık 10-15 sn tutulup iyice karıştırılmış ve daha sonra manyetik karıştırıcı üzerindeki behere (buzlu su olan) konulup ağzı açılmış ve 1 dk kadar azot gazına maruz bırakılmıştır. Ardından hava ile temas ettirilmeden tüpün ağzı kapatılmış. APS eklendikten yaklaşık 30-60 sn sonra jelleşme meydana gelmiştir. Ağzı kapalı cam tüp oda koşullarında buzlu su içeren (10 °C) beherin içerisinde 1 gün boyunca bekletilmiştir. Yıkama işlemi için cam tüp kırılıp jel çıkarılmış ve eşit olacak şekilde 7 dilim haline getirilip boyutlandırılmış ve distile su içeren bir beherin içerisinde 2 saatte bir suyu değiştirilerek 5 yıkama yapılmış ve tekrar suyu değiştirilerek 1 gün boyunca beherin içerisinde bekletilmiştir. Ardından manyetik özellik kazandırmak için manyetik demir tuzu çözeltisi hazırlanmıştır.

Sentezlenen bu hidrojel M1 olarak kodlanmış ve bu şekilde farklı çapraz bağlayıcı oranıyla M2 hidrojel de sentezlenmiştir. Çizelge 3.2.' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Farklı çapraz bağlayıcı oranına sahip M1 ve M2 yarı-IPN hidrojellerin tablosal gösterimi

Numunelerin Kodları		
Bileşenler	M1	M2
NIPA (gr)	1	1
PEG-300 (ml)	0,02	0,02
AMPS (gr)	0,11	0,11
MBA (mL)	0,722	0,867
TEMED (mL)	0,218	0,218
APS (mL)	1,28	1,28

3.3.2. PEG-4000 içeren yarı-IPN yapıli poli (NIPA-ko-AMPS) hidrojjellerin sentezi

Polimerizasyon işlemleri cam tüpe gerçekleştirilmiştir. Manyetik alana duyarlı hidrojel olan poli (NIPA-ko-AMPS) serbest radikal polimerleşmesiyle yaklaşık 10 °C sıcaklıkta sentezlenmiştir. Bir beher içerisine buz ile su konularak sıcaklığı 10 °C olacak şekilde de ayarlanmıştır. Cam bir tüpe 1 adet magnet konulduktan sonra 2 gr NIPA (N-izopropilakrilamid) monomeri, NIPA' nın molce % 5' si (0,183 gr) kadar yardımcı monomer olan AMPS (2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit) ve NIPA' nın ağırlıkça % 5' si (0,1 gr) kadar da kopolimer PEG-4000 (poli (etilen glikol)) ilave edilip 3 ml distile suda eklenerek tüpün ağzı kapatılıp hazırlanan beher (buzlu su) içerisine bırakılarak manyetik karıştırıcıya konulmuştur. Manyetik karıştırıcıda 800 rpm' de homojen olana kadar karıştırılmıştır. Diğer taraftan MBA (N,N'-metilenbisakrilamid), TEMED (N,N,N',N' Tetrametiletilediamin) ve APS (amonyum persülfat) stok çözeltileri hazırlanmıştır. MBA stok çözeltisi için cam bir tüpe 0,15 gr MBA ve 6 ml distile su konulup ultrasonik banyo yardımıyla homojen hale getirilmiştir. TEMED stok çözeltisi için cam bir tüpe 0,30 ml TEMED ve 2 ml distile su konulup ultra sonik banyo yardımıyla homojen hale getirilmiştir. Son olarak APS stok çözeltisi için cam bir tüpe 0,30 gr APS ve 6 ml distile su konulup ultra sonik banyo yardımıyla homojen hale getirilmiştir. Bu sırada manyetik karıştırıcı üzerindeki tüp (NIPA, AMPS ve PEG-4000 bulunan) homojen hale geldikten sonra hazırlanan stok çözeltilerden önce içerisine 0,57 ml çapraz bağlayıcı (toplam monomerin molce % 1' i kadar MBA) daha sonra içerisine 0,43 ml hızlandırıcı (toplam monomerin molce % 3' ü kadar TEMED) ilave edilip ağzı kapatılmış ve biraz daha manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra manyetik karıştırıcı üzerindeki beherin (buzlu su) içerisindeki bu tüpün ağzı açılıp 5 dk boyunca azot gazına maruz bırakılmıştır. Ardından 2,54 ml başlatıcı (toplam monomerin molce % 3' ü kadar APS) eklenip hava ile temas ettirilmeden ağzı kapatılmıştır ve tüp vorteks de yaklaşık 10-15 sn tutulup iyice karıştırılmış ve daha sonra manyetik karıştırıcı üzerindeki beher (buzlu su olan) konulup ağzı açılmış ve 1 dk kadar azot gazına maruz bırakılmıştır. Ardından hava ile temas ettirilmeden tüpün ağzı kapatılmıştır. APS eklendikten yaklaşık 15 sn sonra jelleşme meydana gelmiştir. Ağzı kapalı cam tüp oda koşullarında buzlu su içeren (10 °C) beherin içerisinde 1 gün boyunca bekletilmiştir. Yıkama işlemi için cam tüp kırılıp jel çıkarılmış ve eşit olacak şekilde 8 dilim haline getirilip boyutlandırılmış ve distile su içeren bir beherin içerisinde 2 saatte bir suyu değiştirilerek 5 yıkama yapılmış ve tekrar suyu değiştirilerek 1 gün boyunca beherin içerisinde bekletilmiştir. Ardından manyetik özellik kazandırmak için manyetik demir tuzu çözeltisi hazırlanmıştır.

Sentezlenen bu hidrojel, K1 kodlu hidrojel olup bu şekilde farklı çapraz bağlayıcı oranlarıyla K2 ve K3 hidrojelleri de sentezlendi. Çizelge 3.3.' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Farklı çapraz bağlayıcı oranına sahip K1, K2 ve K3 yarı-IPN hidrojellerin tablosal gösterimi

Numunelerin Kodları			
Bileşenler	K1	K2	K3
NIPA (gr)	2	2	2
PEG-4000 (gr)	0,1	0,1	0,1
AMPS (gr)	0,183	0,183	0,183
MBA (mL)	0,57	0,855	1,14
TEMED (mL)	0,43	0,43	0,43
APS (mL)	2,54	2,54	2,54

Sentezlenen K1 kodlu hidrojel istenilen sertlikte olmayıp oldukça yumuşak bir yapıya sahip olduğu için tercih edilmemiştir. Sentezlenen K2 kodlu hidrojel istenilen sertlikte olup manyetik özellik kazandırıldıktan sonra 60 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Bu kuruyan manyetik özellik kazandırılmış hidrojel bir gün boyunca distile su içerisinde şişmeye bırakılmış ve bir günün sonunda şişen hidrojel de parçalanma meydana gelmiştir. Bu sebeple K2 kodlu hidrojel tercih edilmemiştir. Sentezlenen K3 kodlu hidrojel istenilen sertlikte olmayıp daha sert bir yapıya sahip olduğu için tercih edilmemiştir.

3.3.3. Poli (NIPA-AMPS) hidrojinin sentezi

Polimerizasyon işlemi cam tüpte gerçekleştirilmiştir. İlk olarak NIPA, AMPS serbest radikal polimerleşmesiyle yaklaşık 10 °C sıcaklıkta sentezlenmiştir. Bir beher içerisine buz ile su konularak sıcaklığı 10 °C aralığında ayarlanmıştır. Cam bir tüpe 1 adet magnet konulduktan sonra 0,2 gr NIPA (N-izopropilakrilamid) monomeri, NIPA' nın molce % 2' sı (0,0073 gr) kadar yardımcı monomer olan AMPS (2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit) ve 2 ml distile suda eklenerek tüpün ağzı kapatılıp hazırlanan beher (buzlu su) içerisine bırakılarak manyetik karıştırıcıya konulmuştur. Manyetik karıştırıcıda

800 rpm' de homojen olana kadar karıştırılmıştır. Diğer taraftan MBA (N,N'-metilenbisakrilamid), TEMED (N,N,N',N' Tetrametiletilediamin) ve APS (amonyum persülfat) stok çözeltileri hazırlanmıştır. MBA stok çözeltisi için cam bir tüpe 0,15 gr MBA ve 6 ml distile su konulup ultra sonik banyo yardımıyla homojen hale getirilmiştir. TEMED stok çözeltisi için cam bir tüpe 0,30 ml TEMED ve 2 ml distile su konulup ultra sonik banyo yardımıyla homojen hale getirilmiştir. Son olarak APS stok çözeltisi için cam bir tüpe 0,15 gr APS ve 3 ml distile su konulup ultra sonik banyo yardımıyla homojen hale getirilmiştir. Bu sırada manyetik karıştırıcı üzerindeki tüp (NIPA ve AMPS) homojen hale geldikten sonra hazırlanan stok çözeltilerden önce içerisine 0,139 ml çapraz bağlayıcı (toplam monomerin molce % 1' i kadar MBA) daha sonra içerisine 0,0418 ml hızlandırıcı (toplam monomerin molce % 3' ü kadar TEMED) ilave edilip ağzı kapatılmış ve biraz daha manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra manyetik karıştırıcı üzerindeki beherin (buzlu su) içerisindeki bu tüpün ağzı açılıp 5 dk boyunca azot gazına maruz bırakılmıştır. Ardından 0,246 ml başlatıcı (toplam monomerin molce % 3' ü kadar APS) eklenip hava ile temas ettirilmeden ağzı kapatılmıştır ve tüp vorteks de yaklaşık 10-15 sn tutulup iyice karıştırılmış ve daha sonra manyetik karıştırıcı üzerindeki behere (buzlu su olan) konulup ağzı açılmış ve 1 dk kadar azot gazına maruz bırakılmıştır. Ardından hava ile temas ettirilmeden tüpün ağzı kapatılmış. APS eklendikten yaklaşık 1 dk sonra jelleşme meydana gelmiştir. Ağzı kapalı cam tüp oda koşullarında buzlu su içeren (10 °C) beherin içerisinde 1 gün boyunca bekletilmiştir. Yıkama işlemi için cam tüp kırılıp jel çıkarılmış ve eşit olacak şekilde 5-6 dilim haline getirilip boyutlandırılmış ve distile su içeren bir beherin içerisinde 2 saatte bir suyu değiştirilerek 5 yıkama yapılmış ve tekrar suyu değiştirilerek 1 gün boyunca beherin içerisinde bekletilmiştir. Ardından manyetik özellik kazandırmak için manyetik demir tuzu çözeltisi hazırlanmıştır.

3.3.4. Polimer tozu sentezi

Polimerizasyon işlemi cam tüpte gerçekleştirilmiştir. İlk olarak poli (NIPA/AMPS) serbest radikal polimerleşmesiyle yaklaşık 10 °C sıcaklıkta sentezlenmiştir. Bir beher içerisine buz ile su konularak sıcaklığı 10 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Cam bir tüpe 1 adet magnet konulduktan sonra 3 gr NIPA (N-izopropilakrilamid) monomeri, NIPA' nın molce % 2' sı (0,11 gr) kadar yardımcı monomer olan AMPS (2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit) ve 14 ml distile suda eklenerek tüpün ağzı kapatılıp hazırlanan beher (buzlu su) içerisine bırakılarak manyetik karıştırıcıya konulmuştur. Manyetik karıştırıcıda 800 rpm' de homojen olana kadar karıştırılmıştır. Diğer taraftan MBA (N,N'-metilenbisakrilamid), TEMED (N,N,N',N' Tetrametiletilediamin) ve APS (amonyum

persülfat) stok çözeltileri hazırlanmıştır. MBA stok çözeltisi için cam bir tüpe 0,10 gr MBA ve 4 ml distile su konulup ultra sonik banyo yardımıyla homojen hale getirilmiştir. TEMED stok çözeltisi için cam bir tüpe 0,30 ml TEMED ve 2 ml distile su konulup ultra sonik banyo yardımıyla homojen hale getirilmiştir. Son olarak APS stok çözeltisi için cam bir tüpe 0,20 gr APS ve 4 ml distile su konulup ultra sonik banyo yardımıyla homojen hale getirilmiştir. Bu sırada manyetik karıştırıcı üzerindeki tüp (NIPA/AMPS bulunan) homojen hale geldikten sonra hazırlanan stok çözeltilerden önce içerisine 1,668 ml çapraz bağlayıcı (toplam monomerin molce % 1' i kadar MBA) daha sonra içerisine 0,628 ml hızlandırıcı (toplam monomerin molce % 3' ü kadar TEMED) ilave edilip ağzı kapatılmış ve biraz daha manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra manyetik karıştırıcı üzerindeki beherin (buzlu su) içerisindeki bu tüpün ağzı açılıp 5 dk boyunca azot gazına maruz bırakılmıştır. Ardından 3,702 ml başlatıcı (toplam monomerin molce % 3' ü kadar APS) eklenip hava ile temas ettirilmeden ağzı kapatılmıştır ve tüp vorteks de yaklaşık 10-15 sn tutulup iyice karıştırılmış ve daha sonra manyetik karıştırıcı üzerindeki behere (buzlu su olan) konulup ağzı açılmış ve 1 dk kadar azot gazına maruz bırakılmıştır. Ardından hava ile temas ettirilmeden tüpün ağzı kapatılmış. APS eklendikten yaklaşık 1 dk sonra jelleşme meydana gelmiştir. Ağzı kapalı cam tüp oda koşullarında buzlu su içeren (10 °C) beherin içerisinde 1 gün boyunca bekletilmiştir. Yıkama işlemi için cam tüp kırılıp jel çıkarılmış ve eşit olacak şekilde 5-6 dilim haline getirilip boyutlandırılmış ve distile su içeren bir beherin içerisinde 2 saatte bir suyu değiştirilerek 5 yıkama yapılmış ve tekrar suyu değiştirilerek 1 gün boyunca beherin içerisinde bekletilmiştir. 1 gün sonra beherin suyu süzölmüş ve beher içerisindeki jel 60 °C' daki etüvde kuruması için 1 gün boyunca bekletilmiştir. Daha sonra kuruyan bu jel havan yardımıyla öğütölerek toz haline getirilmiştir. Toz haline gelen bu polimeri kullanarak farklı oranlarda (%10,%20,%30,%40 ve %50) polimer tozu içeren hidrojeller sentezlenmiştir.

3.3.4.1. İç içe geçmiş ağ yapılı poli (NIPA-ko-AMPS) hidrojellerin sentezi

Polimerizasyon işlemi cam tüpte gerçekleştirilmiştir. İlk olarak NIPA, AMPS ve polimer tozu serbest radikal polimerleşmesiyle yaklaşık 10 °C sıcaklıkta sentezlenmiştir. Bir beher içerisine buz ile su konularak sıcaklığı 10 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Cam bir tüpe 1 adet magnet konulduktan sonra 0,5 gr NIPA (N-izopropilakrilamid) monomeri, NIPA' nın molce % 2' sı (0,0183 gr) kadar yardımcı monomer olan AMPS (2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit), 0,05 gr polimer tozu ve 9 ml distile suda eklenerek tüpün ağzı kapatılıp hazırlanan beher (buzlu su) içerisine bırakılarak manyetik karıştırıcıya konulmuştur. Manyetik karıştırıcıda 800 rpm' de homojen olana kadar karıştırılmıştır.

Diğer taraftan MBA (N,N'-metilenbisakrilamid), TEMED (N,N,N',N'-Tetrametiletilediamin) ve APS (amonyum persülfat) stok çözeltileri hazırlanmıştır. MBA stok çözeltisi için cam bir tüpe 0,10 gr MBA ve 4 ml distile su konulup ultra sonik banyo yardımıyla homojen hale getirilmiştir. TEMED stok çözeltisi için cam bir tüpe 0,30 ml TEMED ve 2 ml distile su konulup ultra sonik banyo yardımıyla homojen hale getirilmiştir. Son olarak APS stok çözeltisi için cam bir tüpe 0,20 gr APS ve 4 ml distile su konulup ultra sonik banyo yardımıyla homojen hale getirilmiştir. Bu sırada manyetik karıştırıcı üzerindeki tüp (NIPA,AMPS ve polimer tozu bulunan) homojen hale geldikten sonra hazırlanan stok çözeltilerden önce içerisine 0,278 ml çapraz bağlayıcı (toplam monomerin molce % 1' i kadar MBA) daha sonra içerisine 0,105 ml hızlandırıcı (toplam monomerin molce % 3' ü kadar TEMED) ilave edilip ağzı kapatılmış ve biraz daha manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra manyetik karıştırıcı üzerindeki beherin (buzlu su) içersindeki bu tüpün ağzı açılıp 5 dk boyunca azot gazına maruz bırakılmıştır. Ardından 0,617 ml başlatıcı (toplam monomerin molce % 3' ü kadar APS) eklenip hava ile temas ettirilmeden ağzı kapatılmıştır ve tüp vorteks de yaklaşık 10-15 sn tutulup iyice karıştırılmış ve daha sonra manyetik karıştırıcı üzerindeki behere (buzlu su olan) konulup ağzı açılmış ve 1 dk kadar azot gazına maruz bırakılmıştır. Ardından hava ile temas ettirilmeden tüpün ağzı kapatılmış. APS eklendikten yaklaşık 1 dk sonra jelleşme meydana gelmiştir. Ağzı kapalı cam tüp oda koşullarında buzlu su içeren (10 °C) beherin içersinde 1 gün boyunca bekletilmiştir. Yıkama işlemi için cam tüp kırılıp jel çıkarılmış ve eşit olacak şekilde 5-6 dilim haline getirilip boyutlandırılmış ve distile su içeren bir beherin içersinde 2 saatte bir suyu değiştirilerek 5 yıkama yapılmış ve tekrar suyu değiştirilerek 1 gün boyunca beherin içersinde bekletilmiştir. Ardından manyetik özellik kazandırmak için manyetik demir tuzu çözeltisi hazırlanmıştır.

Sentezlenen bu hidrojel NIPA1 olup bu şekilde farklı miktarlarla polimer tozu içeren NIPA2, NIPA3, NIPA4 ve NIPA5 hidrojelleri sentezlenmiştir. Çizelge 3.4. ' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Farklı polimer tozu oranına sahip NIPA1, NIPA2, NIPA3, NIPA4 ve NIPA 5 kodlu tam-IPN hidrojelilerin tablosal gösterimi

Numunelerin Kodu					
Bileşenler	NIPA 1	NIPA 2	NIPA 3	NIPA 4	NIPA 5
NIPA (gr)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Polimer Tozu (gr)	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
AMPS (gr)	0,0183	0,0183	0,0183	0,0183	0,0183
MBA (mL)	0,278	0,278	0,278	0,278	0,278
TEMED (mL)	0,105	0,105	0,105	0,105	0,105
APS (mL)	0,617	0,617	0,617	0,617	0,617

3.3.5. Sentezlenen hidrojelere manyetik özellik kazandırılması

Yukarıda sentezlenen hidrojelere manyetik özellik kazandırılması amacıyla her biri için ayrı ayrı olacak şekilde 0,112 M demir çözeltisinden (molar oranı $Fe^{2+}/Fe^{3+}=1:1,25$) 7 tane hazırlanmıştır. Hazırlanan bu beherlere sırasıyla sentezlenen jeller konulup beherler numaralandırılmıştır. Çapraz bağlı polimerler 1 gün boyunca oda koşullarında bu çözeltiler içerisinde şişmeye bırakılmıştır. Daha sonra hidrojelilerin 1 M NH_4OH çözeltileri ile etkileşimleri sağlanarak gözeneklerde bulunan Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları metalik Fe' ye indirgenmişlerdir. Böylece yapısında Fe bulunan manyetik özellikteki hidrojel elde edilmiştir. Şekil 3.1.' de içerisinde Fe bulunan manyetik özellikteki hidrojin elde edilişi gösterilmektedir.



(a)



(b)



(c)



(d)

- Şekil 3.1.** (a) Hidrojellere demir çözeltisinin emdirilme işlemi
(b) Demir çözeltisi emdirilmiş hidrojellerin indirgeme işlemi
(c) İçerisinde Fe^{2+} ve Fe^{3+} bulunan hidrojeller
(d) İndirgeme sonunda içerisinde Fe metali bulunan manyetik özellikteki hidrojeller

3.3.6. Sentezlenen iç içe geçmiş ağ yapılı hidrojelin pH ve sıcaklık etkisinin incelenmesi

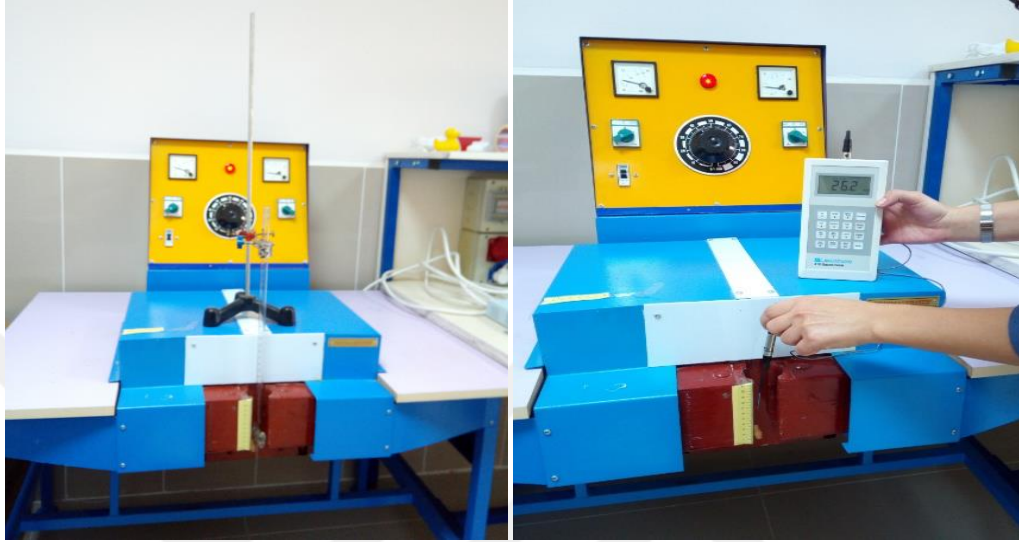
Bir beher içerisine 10 gr NaOH ve 50 ml distile su ilave edilmiştir. Beher içerisine magnet atılarak manyetik karıştırıcı üzerinde 200 rpm' de karışıp çözünmesi sağlanmıştır. Üç tane beher alınıp isimlendirilmiş, içlerine magnet atılmış ve her birine 200 ml distile su eklenmiştir. Daha sonra hazırlanan NaOH çözeltisinden sırayla beherlere ilave edilerek pH metre yardımıyla pH değerleri pH 9, pH 10 ve pH 11 olacak şekilde beherler ayarlanmıştır. pH 7 için bir behere 200 ml distile su konulmuştur. Daha sonra üç beher alınıp isimlendirilmiş, içlerine magnet atılmış her birine 200 ml distile su eklenmiş ve içerisine % 37' lik HCl' den ilave edilerek pH değerleri sırasıyla pH 3, pH 4 ve pH 5 olacak şekilde beherler ayarlanmıştır.

Bu yöntem her bir sıcaklık (20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ve 55 °C) için tekrar edildi. İlk olarak bu hazırlanan beherlere her birine birer tane olacak şekilde NIPA4 eklenmiş ve oda koşullarında (20°C) şişme-büzülme davranışları ilk 30 dk için her 10 dk da bir daha sonra her 15 dk da bir olacak şekilde beherlerden jeller çıkarılıp kurulanıp tartım yapılmış ve tartım sonuçları not edilmiştir. Daha sonra sıcak su banyosu yardımıyla her seferinde gerekli farklı bir sıcaklık olacak şekilde sıcaklıklar (25, 30, 35, 40, 45, 50 ve 55 °C) ayarlandı ve bu şekilde diğer sıcaklıklarda da şişme-büzülme davranışları incelenip not edilmiştir.

3.3.7. Manyetik alanın şişme-büzülme üzerine etkisi

Manyetikleştirilen hidrojeller 0,0001 g duyarlılıkla tartım yapabilen SARTORIUS GC 1603 S-0CE elektronik terazi yardımıyla tartılarak başlangıç ağırlığı not edilmiştir. 25 °C sabit sıcaklıkta, boş tüpün içerisine bırakılmıştır. Manyetik alan şiddetine maruz bırakılmadan önceki başlangıç anı $t=0$ olarak not edilmiş ve belirli zaman aralıklarında hidrojelin dış yüzeyindeki su kurulanarak aynı hassasiyetle tartılmış ve tartım sonuçları not edilmiştir. Bu işlem tüm hidrojeller için yapılmış büzülme davranışları sırasıyla not edilip gözlemlenmiştir. Manyetikleştirilen hidrojeller kurutulmuş ve 0,0001 g duyarlılıkla tartım yapabilen SARTORIUS GC 1603 S-0CE elektronik terazi yardımıyla tartılarak başlangıç ağırlığı not edilmiştir. 25 °C sabit sıcaklıkta, içerisinde safsu bulunan tüpe bırakılmıştır. Manyetik alan şiddetine maruz bırakılmadan önceki anı $t=0$ olarak not edilmiş ve belirli zaman aralıklarında hidrojelin dış yüzeyindeki su kurulanarak aynı hassasiyetle tartılmış ve tartım sonuçları not edilmiştir. Bu işlem tüm hidrojeller için yapılmış şişme davranışları sırasıyla not edilip gözlemlenmiştir.

Bir tek manyetik alan şiddetinde şişme-büzülme davranışına bakılmayıp, farklı manyetik alan şiddetlerinde şişme-büzülme davranışları gözlemlenmiştir. Şekil 3.2.' de kullanılan manyetik alan cihazı görülmektedir.



Şekil 3.2. Deneyler sırasında kullanılan manyetik alan cihazı

3.3.8. Sıcaklığın şişme-büzülme üzerine etkisi

NIPA4 kodlu hidrojel kullanılarak hidrojin sıcaklığa duyarlılığı incelenmiştir. Oda koşullarında safsu içerisinde bulunan dengede şişmiş olan hidrojin farklı sıcaklıklarda (20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ve 55 °C' de) büzülme davranışı gözlemlenmiştir.

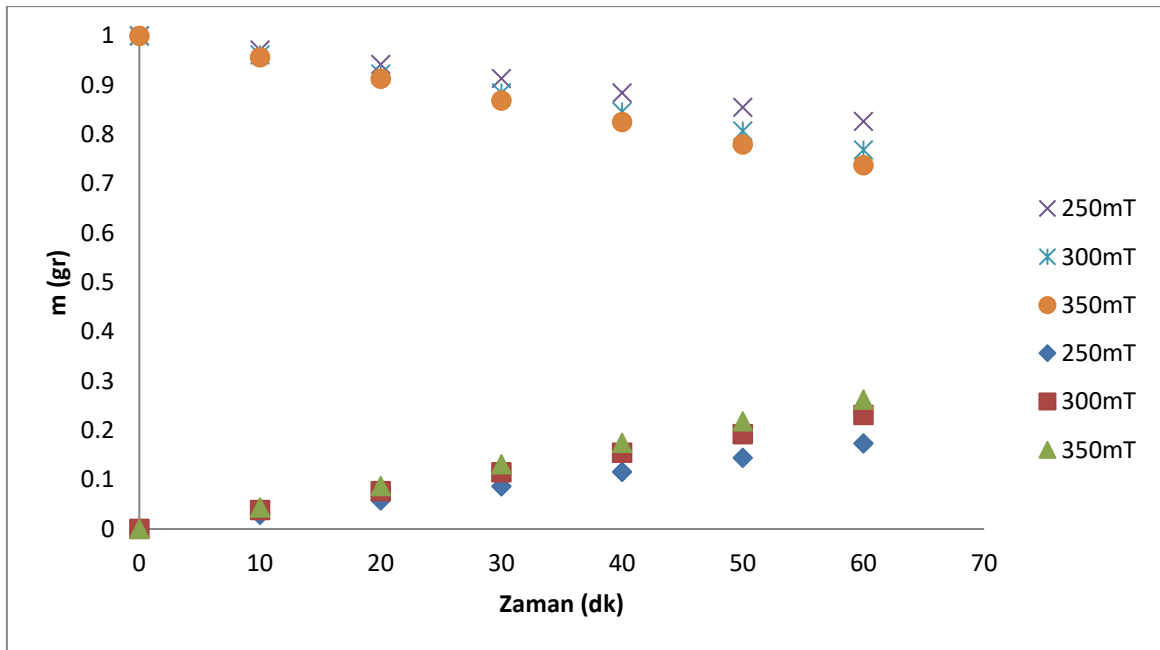
3.3.9. pH ve sıcaklığın şişme-büzülme üzerine etkisi

NIPA4 (poli(NIPA-ko-AMPS)) kodlu hidrojel kullanılarak sabit sıcaklıkta (oda koşullarında) ve pH 7'de dengede şişmiş halde bulunan IPN hidrojellerinin dinamik şişme büzülme davranışlarına sıcaklık ve pH'ın etkisini tespit etmek için farklı sıcaklık ve pH'lardaki çözelti içerisindeki jellerin zamanla, kütlelerindeki değişim not edilmiştir.

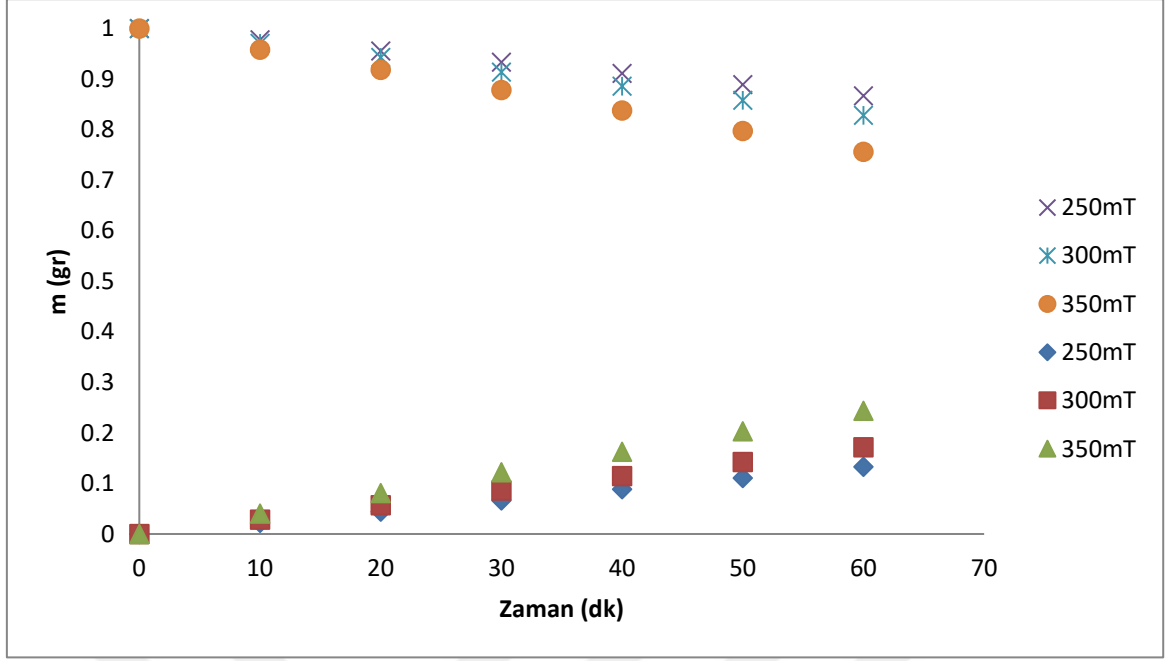
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Manyetik Alan Şişme-Büzülme Üzerine Etkisi Sonuçları

Sentezlenen yarı-IPN ve tam-IPN hidrojellerin oda sıcaklığında manyetik alan altında şişme ve büzülme davranışları incelenmiştir. Farklı manyetik alan şiddetlerinde sentezlenen her bir hidrojel için incelemeler yapılmıştır.

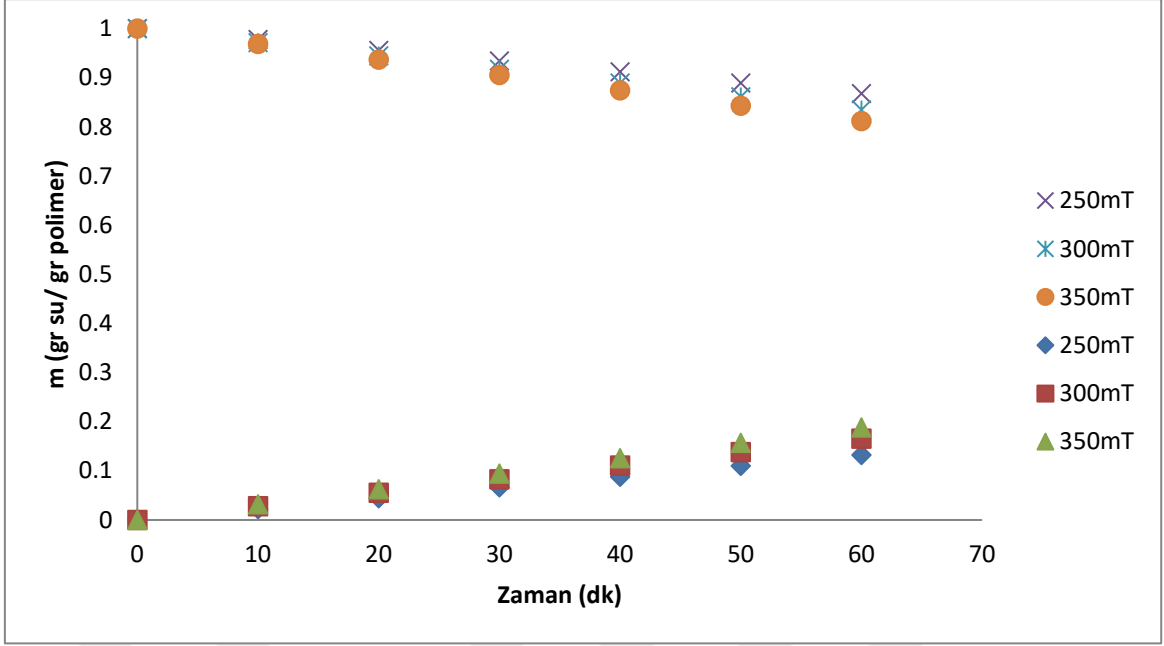


Şekil 4.1. Sentezlenen içerisinde % 1,25 çapraz bağlayıcı (MBA) bulunan yarı-IPN hidrojinin manyetik alan altında şişme-büzülme davranışı

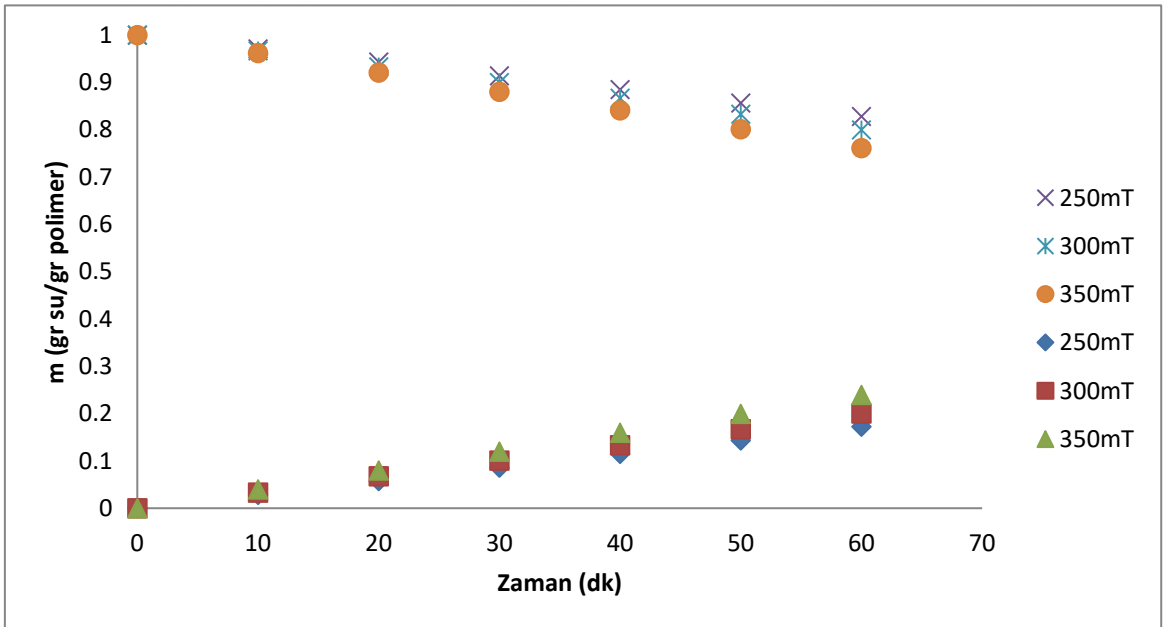


Şekil 4.2. Sentezlenen içerisinde % 1,5 çapraz bağlayıcı (MBA) bulunan yarı-IPN hidrojelinin manyetik alan altında şişme-büzülme davranışı

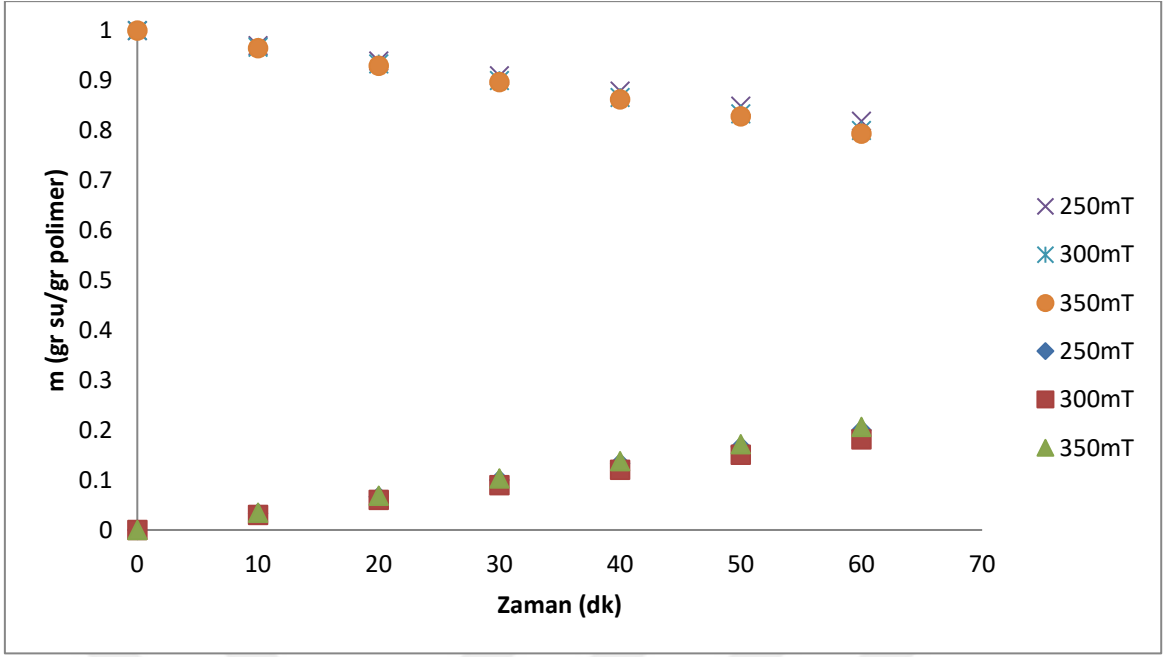
Yukarıda Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.' de manyetik alanın yarı-IPN yapılı hidrojeller üzerine etkisi (şişme-büzülme davranışı) grafiksel olarak verilmektedir. Bu grafikler doğrultusunda manyetik alan şiddeti arttıkça şişme-büzülme davranışlarında da artış meydana geldiği görülmektedir. İçerisinde % 1,25 MBA bulunan hidrojelde $t = 30$ dk' da 250, 300 ve 350 mt değerlerinde sırasıyla % 8.68, 11.56 ve 13.12 değerlerinde büzülme meydana gelirken, % 7.14, 10.6 ve 12 değerlerinde şişme meydana gelmektedir. İçerisinde % 1,5 MBA bulunan hidrojelini incelediğimizde ise $t = 30$ dk' da 250, 300 ve 350 mt değerlerinde sırasıyla % 6.63, 8.59 ve 12.13 değerlerinde büzülme meydana gelirken, % 5.41, 7.3 ve 11.04 değerlerinde şişme meydana gelmektedir. Bu iki hidrojelini birbirinden ayıran tek unsur çapraz bağ oranıdır. Yukarıdaki ifadelerde herhangi bir zaman da ve farklı manyetik alanlardaki iki hidrojelini % şişme-büzülme değerleri görülmektedir. Bu % şişme-büzülme değerleri sonucunda manyetik alan şiddeti arttıkça ve çapraz bağ oranı azaldıkça hidrojelde daha fazla şişme-büzülme meydana geldiği tespit edilmiştir.



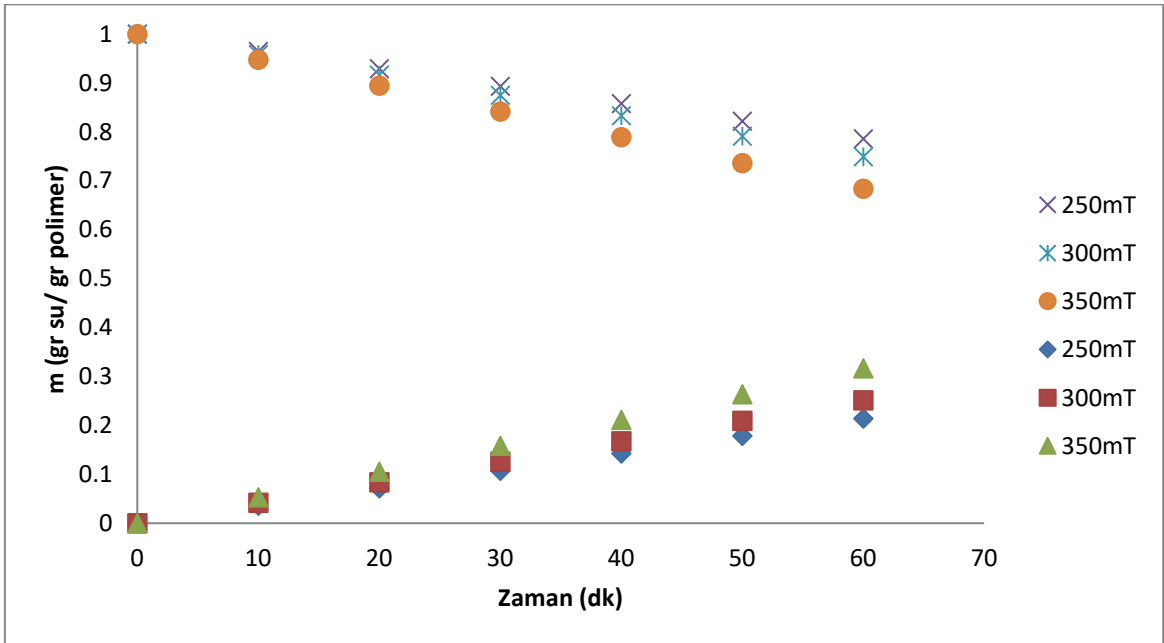
Şekil 4.3. Sentezlenen içerisinde % 10 polimer tozu bulunan tam-IPN hidrojelinin manyetik alan altında şişme-büzülme davranışı



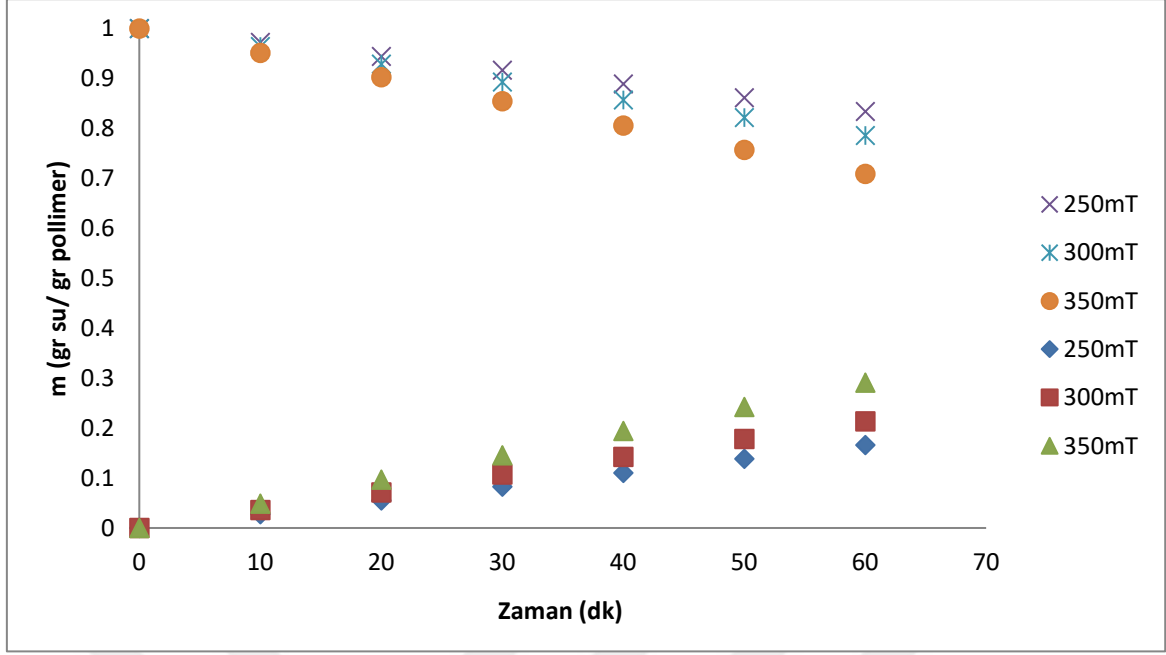
Şekil 4.4. Sentezlenen içerisinde % 20 polimer tozu bulunan tam-IPN hidrojelinin manyetik alan altında şişme-büzülme davranışı



Şekil 4.5. Sentezlenen içerisinde % 30 polimer tozu bulunan tam-IPN hidrojel için manyetik alan altında şişme-büzülme davranışı



Şekil 4.6. Sentezlenen içerisinde % 40 polimer tozu bulunan tam-IPN hidrojel için manyetik alan altında şişme-büzülme davranışı



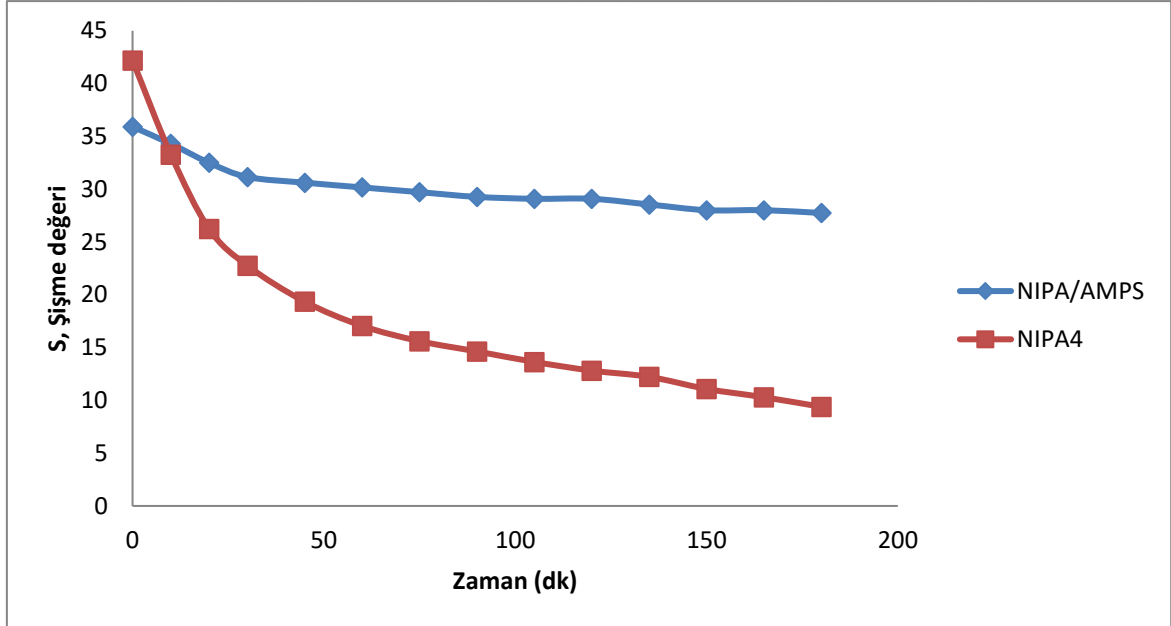
Şekil 4.7. Sentezlenen içerisinde % 50 polimer tozu bulunan tam-IPN hidrojel için manyetik alan altında şişme-büzülme davranışı

Yukarıda Şekil 4.3., Şekil 4.4., Şekil 4.5., Şekil 4.6. ve Şekil 4.7.' de manyetik alanın tam-IPN yapıları hidrojeller üzerine etkisi (şişme-büzülme davranışı) grafiksel olarak verilmektedir. Bu grafikler doğrultusunda manyetik alan şiddeti arttıkça şişme-büzülme davranışlarında da artış meydana geldiği görülmektedir. İçerisinde % 10 polimer tozu bulunan hidrojelde $t = 30$ dk' da 250, 300 ve 350 mT değerlerinde sırasıyla % 13.21, 16.56 ve 18.82 değerlerinde büzülme meydana gelirken, % 11.98, 15.25 ve 17.63 değerlerinde şişme meydana gelmektedir. İçerisinde % 20 polimer tozu bulunan hidrojelini incelediğimizde ise $t = 30$ dk' da 250, 300 ve 350 mT değerlerinde sırasıyla % 17.22, 19.98 ve 20.63 değerlerinde büzülme meydana gelirken, % 15.73, 18.33 ve 19.01 değerlerinde şişme meydana gelmektedir. İçerisinde % 30 polimer tozu bulunan hidrojelini incelediğimizde ise $t = 30$ dk' da 250, 300 ve 350 mT değerlerinde sırasıyla % 18.11, 20.04 ve 23.03 değerlerinde büzülme meydana gelirken, % 17.06, 18.52 ve 21.26 değerlerinde şişme meydana gelmektedir. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan hidrojelini incelediğimizde ise $t = 30$ dk' da 250, 300 ve 350 mT değerlerinde sırasıyla % 21.4, 25.1 ve 31.66 değerlerinde büzülme meydana gelirken, % 20, 23.87 ve 30.14 değerlerinde şişme meydana gelmektedir. İçerisinde % 50 polimer tozu bulunan hidrojelini incelediğimizde ise

t = 30 dk' da 250, 300 ve 350 mt değerlerinde sırasıyla % 16.58, 21.37 ve 29.1 değerlerinde büzülme meydana gelirken, % 15.4, 20.2 ve 27.95 değerlerinde şişme meydana gelmektedir. Bu beş hidrojel biribirinden ayıran tek unsur polimer tozu oranıdır. Yukarıdaki ifadelerde herhangi bir zaman da ve farklı manyetik alanlardaki beş hidrojin % şişme-büzülme değerleri görülmektedir. Bu % şişme-büzülme değerleri sonucunda manyetik alan şiddeti arttıkça daha fazla şişme-büzülme meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu % şişme-büzülme değerleri sonucunda polimer tozunun şişme-büzülme üzerindeki etkisi içerisinde % 40 polimer tozu içeren hidrojelde en fazla şişme-büzülme meydana geldiği görülmektedir. En uygun gözenek yapıya % 40 polimer tozu içeren hidrojel sahip olduğu için en fazla şişme-büzülme bu hidrojelde meydana gelmektedir. % 50 polimer tozu bulunan hidrojelde parçalanmalar meydana geldi.

4.2. Sıcaklığın Şişme-Büzülme Üzerine Etkisi Sonuçları

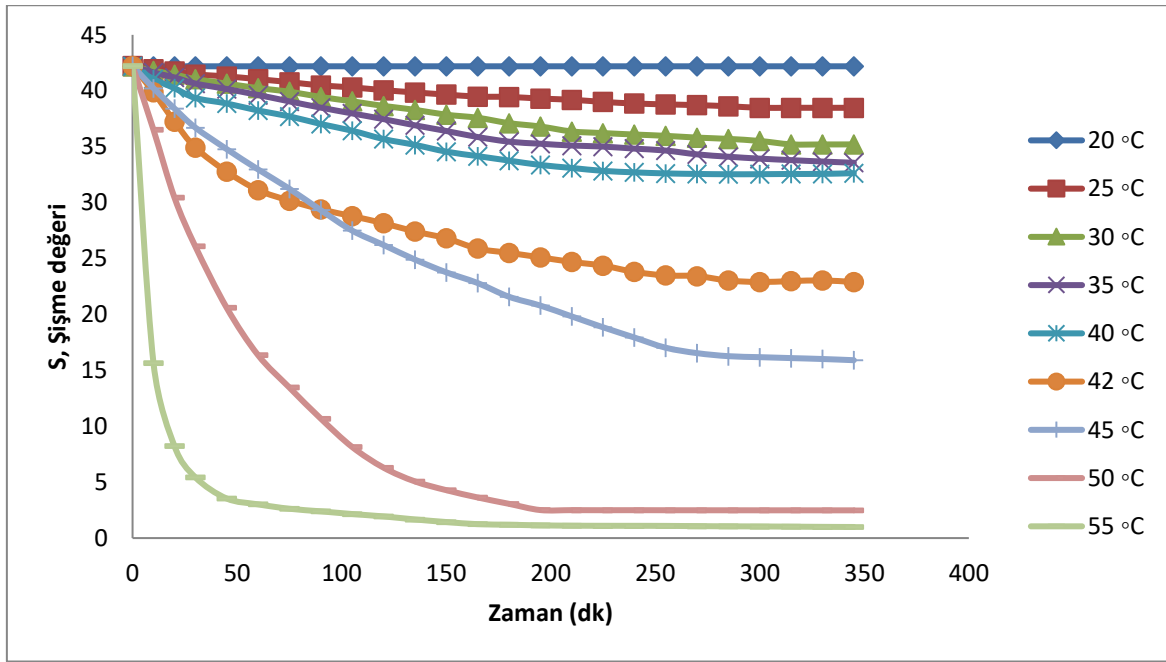
Sentezlenen NIPA/AMPS ve NIPA4 hidrojelere safsu içerisinde ayrı ayrı beherlere konularak 45°C' da şişme-büzülme davranışları incelenmiştir.



Şekil 4.8. Sentezlenen NIPA/AMPS ve NIPA4 hidrojelere 45 °C' daki şişme-büzülme davranışları

Sabit pH (pH7) ve sabit sıcaklığın (45 °C) etkisinde NIPA' nın şişme-büzülme davranışı incelenmiştir. Şişme-büzülme davranışı en fazla olan içerisinde polimer tozu bulunan NIPA4 hidrojel olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple NIPA4 hidrojel tercih edilmiştir.

Sentezlenen poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojellerden % 40 polimer tozu içeren hidrojin sabit pH da ve farklı sıcaklıklarda şişme-büzülme davranışları incelenmiştir. Poli(NIPA-ko-AMPS) IPN yapıdaki hidrojin sıcaklığa olan tepkisi tespit edilmiştir.



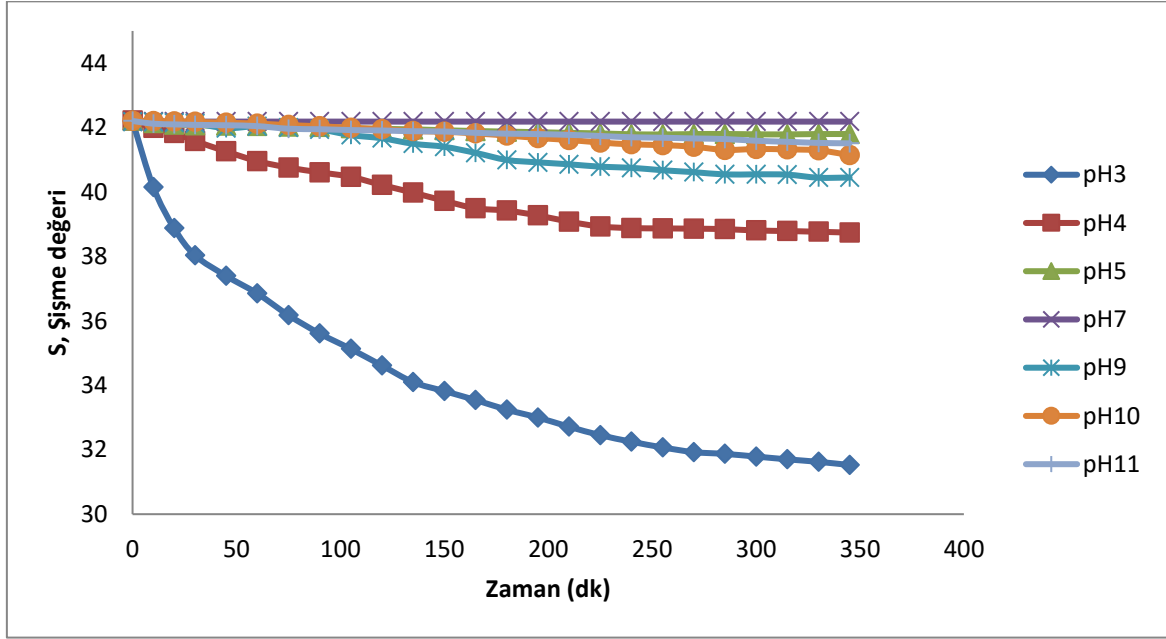
Şekil 4.9. Sentezlenen ve içerisinde % 40 polimer tozu bulunan NIPA4 iç içe geçmiş ağ yapılı hidrojin sabit pH (pH7) ve değişen sıcaklıklarda şişme-büzülme davranışı

Yukarıdaki şekilde NIPA4 örneğinin sıcaklık etkisinde zamana karşı büzülme değerleri görülmektedir. NIPA4 jelinin büzülme davranışına eğrilerde de görüldüğü gibi sıcaklığın net bir etkisi olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça jelde daha fazla büzülme meydana geldiği görülmektedir. İlk durumda denge anında şişme derecesi 42,2 gr su/ gr polimer şişme derecesine sahip iken 20, 25, 30, 35, 40, 42, 45, 50 ve 55 °C sıcaklıklarda sırasıyla 42.2, 38.48, 35.20, 33.56, 32.63, 22.90, 15.91, 2.48 ve 0.99 gr su/ gr polimer değerlerine düştüğü görülmüştür. NIPA' nın sıcaklığa olan hassasiyeti yapısında var olan

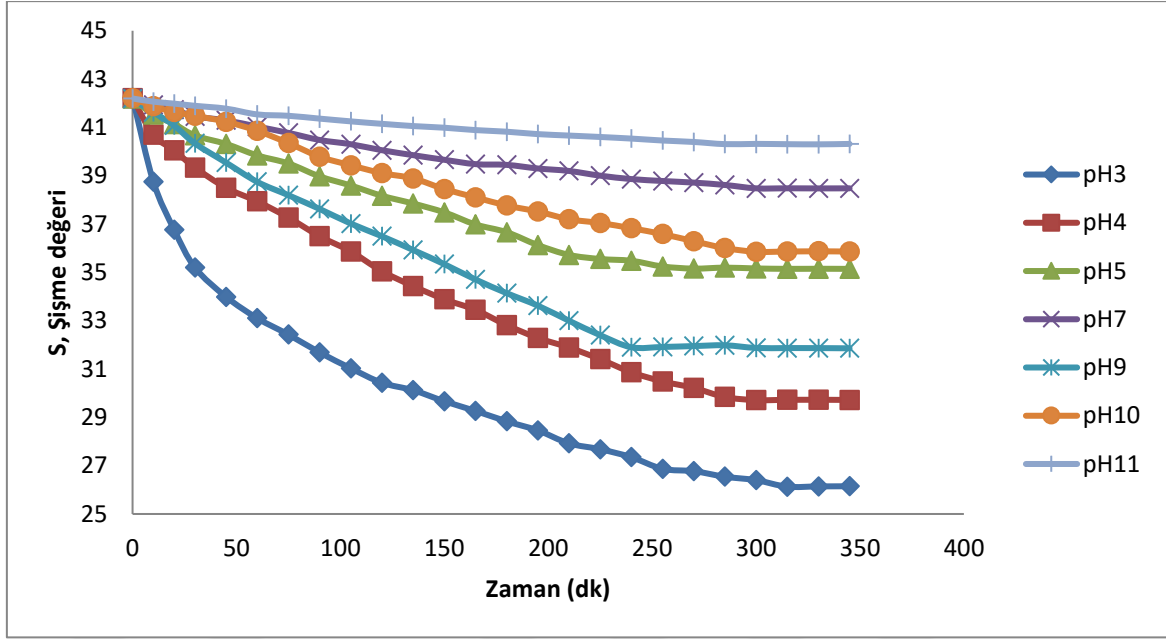
hidrofobik gruplardan kaynaklanmaktadır. Bu sebeple sıcaklığın artması NIPA' nın kritik sıcaklığına yaklaşması ve geçmesi hidrojelın büzülmesini de arttırmaktadır.

4.3. pH ve Sıcaklığın Şişme-Büzülme Üzerine Etkisi Sonuçları

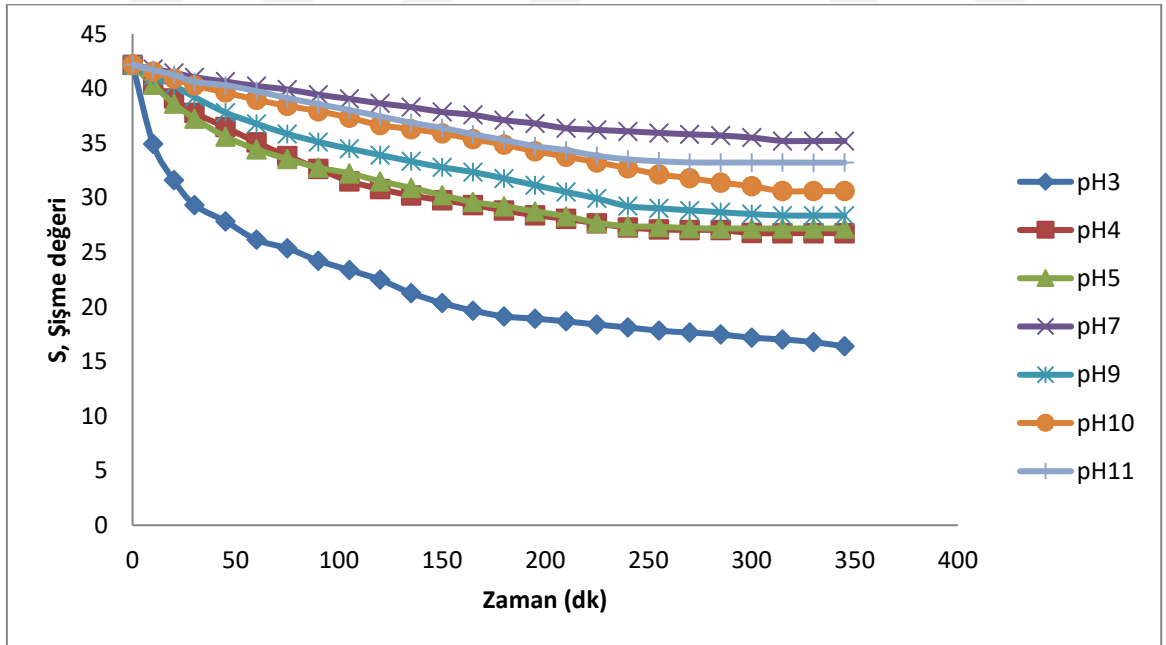
Sentezlenen poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojellerden % 40 polimer tozu içeren hidrojel farklı sıcaklıklarda ve pH' lar da şişme-büzülme davranışları incelenmiştir. poli(NIPA-ko-AMPS) IPN yapıdaki hidrojelın pH' a olan tepkisi tespit edilmiştir.



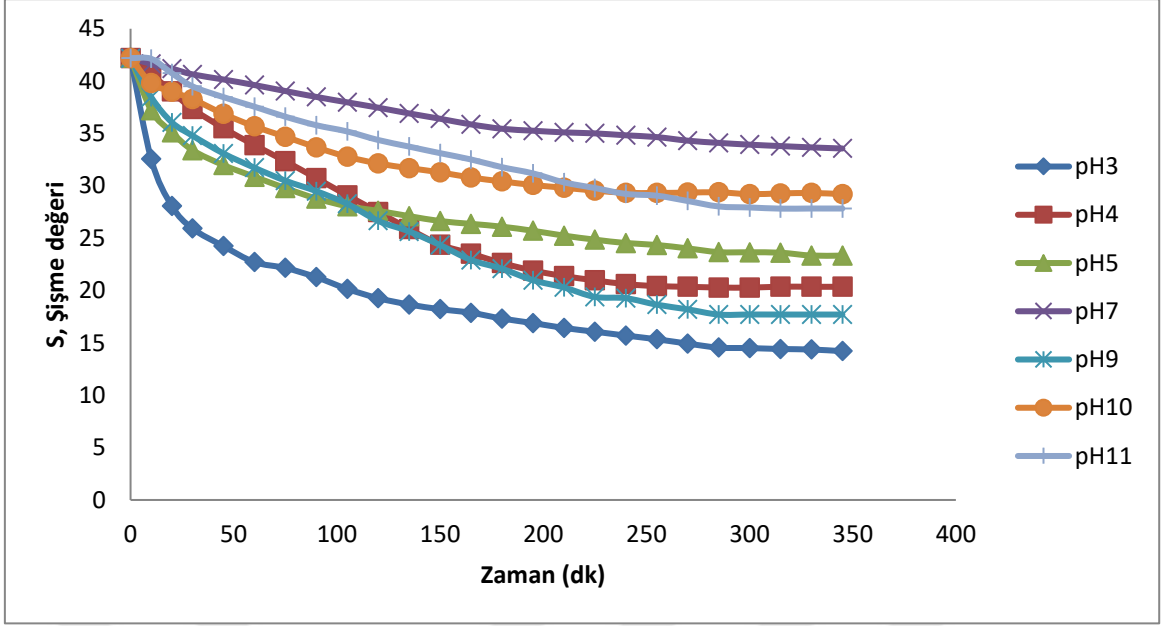
Şekil 4.10. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelın 20°C' de ve farklı pH' lar da şişme-büzülme davranışı



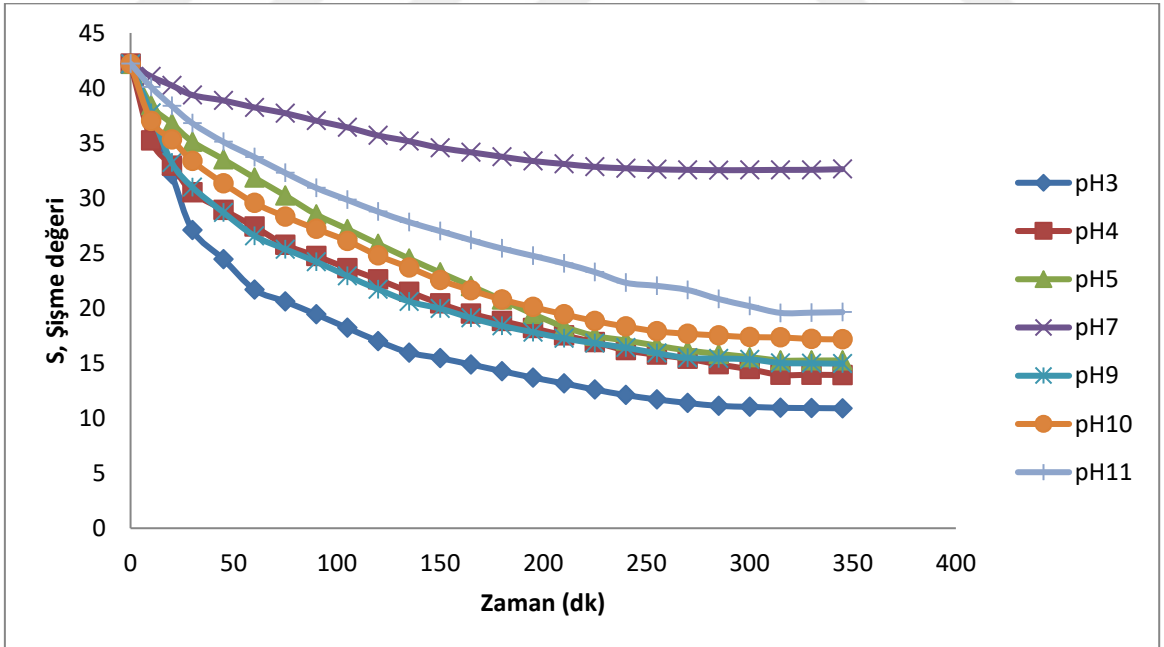
Şekil 4.11. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelinin 25°C’ de ve farklı pH’ lar da şişme-büzülme davranışı



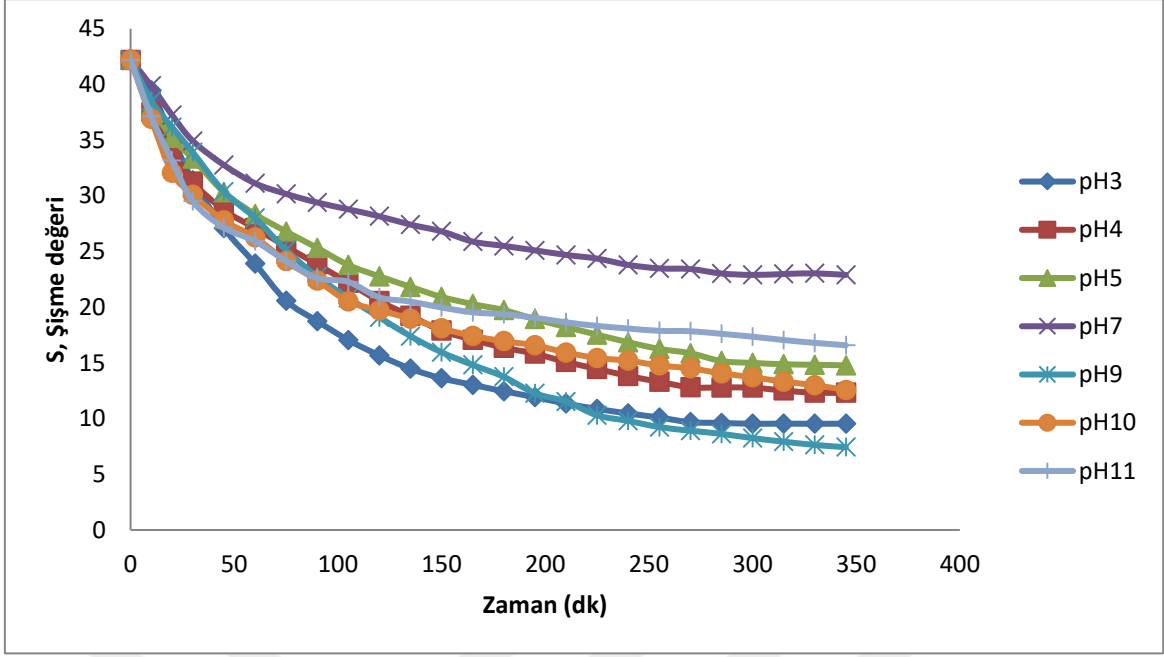
Şekil 4.12. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelinin 30°C’ de ve farklı pH’ lar da şişme-büzülme davranışı



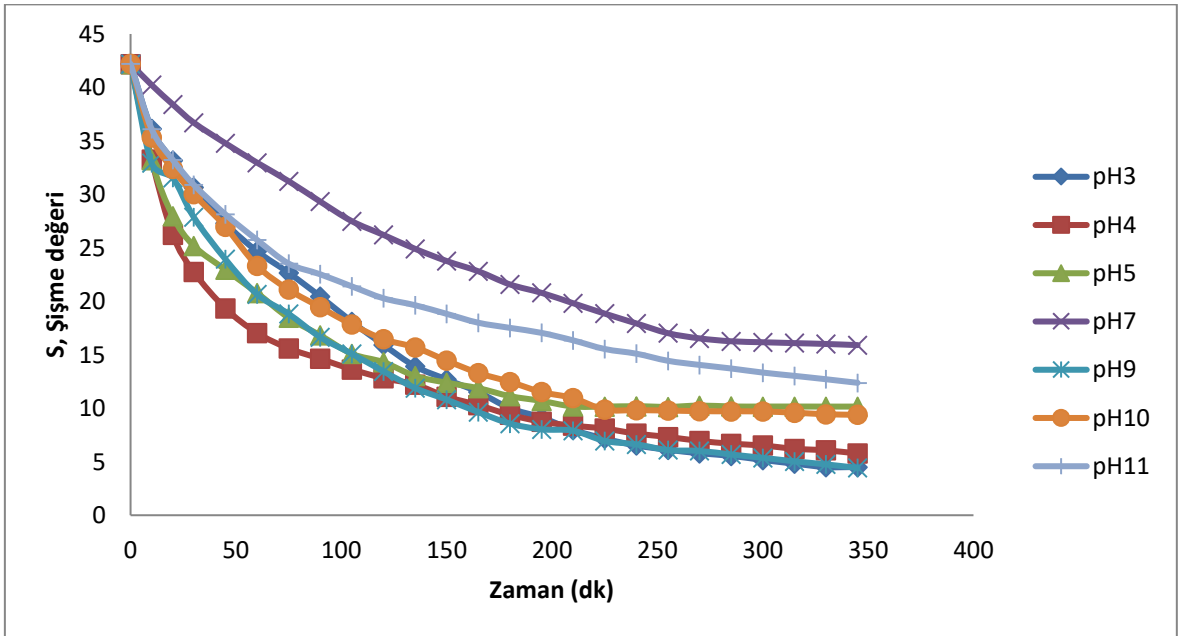
Şekil 4.13. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelinin 35 °C’ de ve farklı pH’ lar da şişme-büzülme davranışı



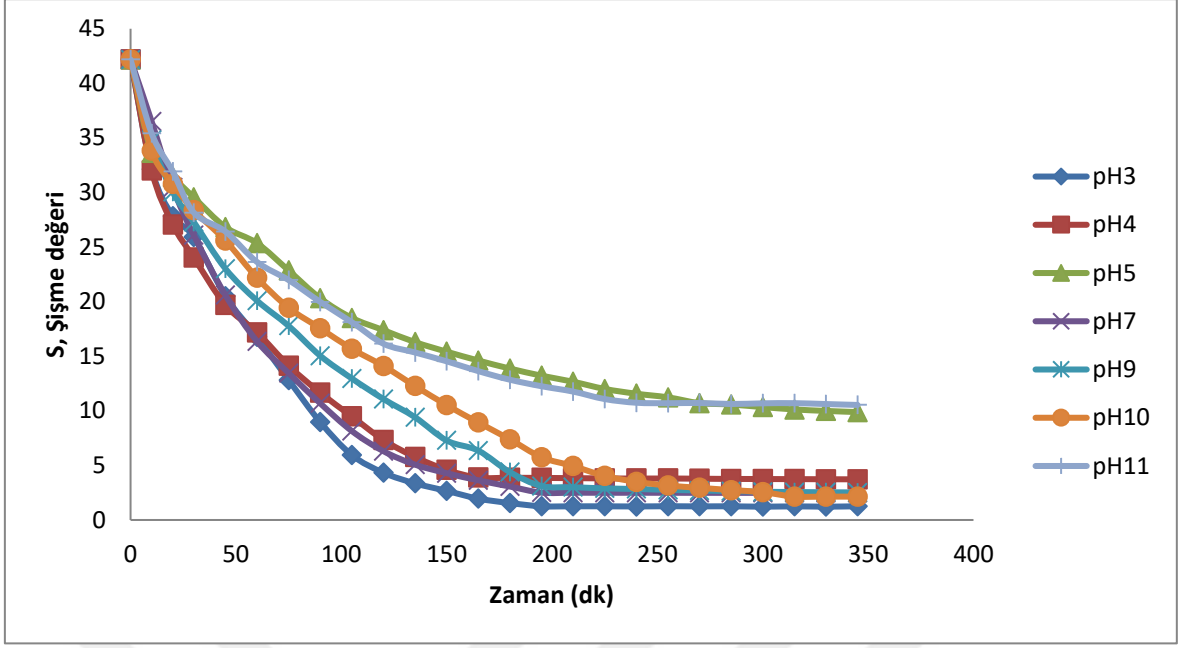
Şekil 4.14. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelinin 40 °C’ de ve farklı pH’ lar da şişme-büzülme davranışı



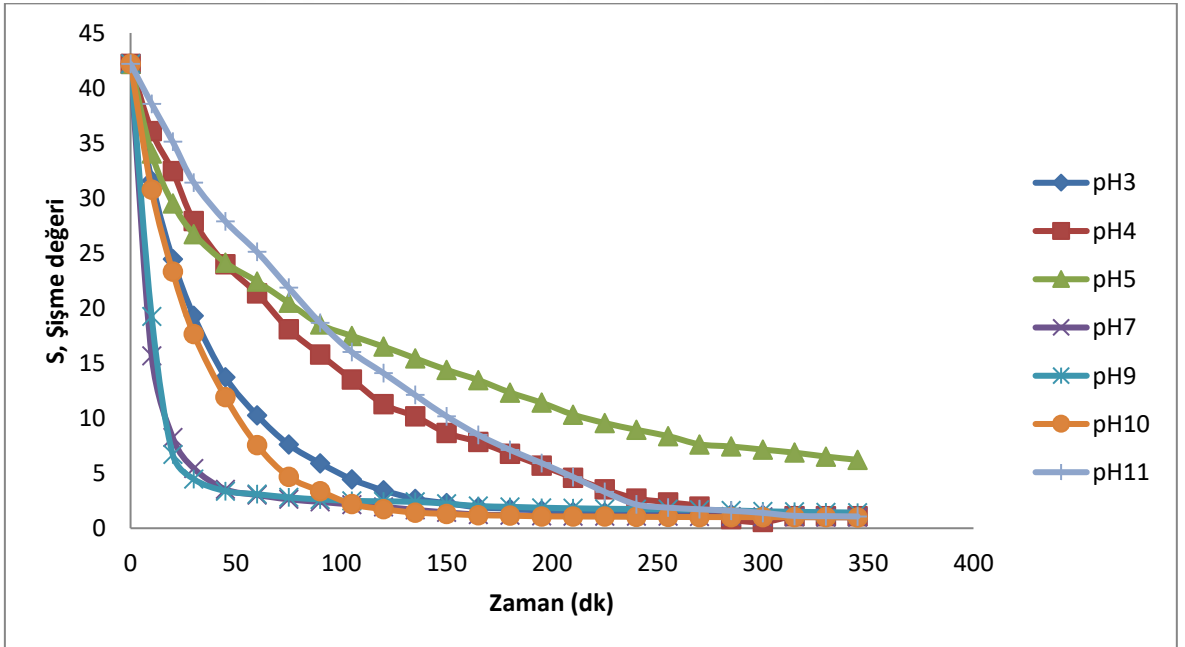
Şekil 4.15. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelinin 42 °C’ de ve farklı pH’ lar da şişme-büzülme davranışı



Şekil 4.16. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelinin 45 °C’ de ve farklı pH’ lar da şişme-büzülme davranışı



Şekil 4.17. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelinin 50 °C’ de ve farklı pH’ lar da şişme-büzülme davranışı



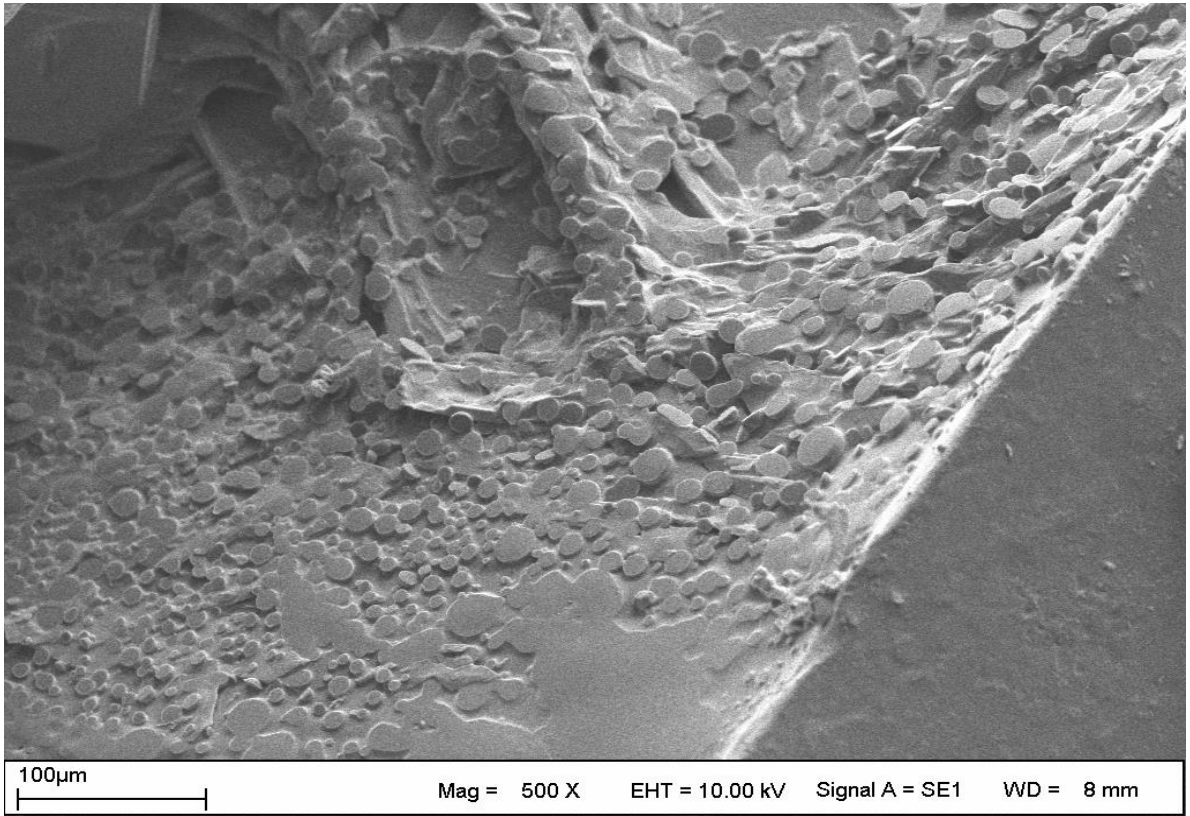
Şekil 4.18. İçerisinde % 40 polimer tozu bulunan poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojelinin 55 °C’ de ve farklı pH’ lar da şişme-büzülme davranışı

Yukarıdaki grafikler incelendiğinde şişme değerlerinin pH' da oldukça farklı olduğu görülmektedir. Çoğunlukla pH değeri en önemli parametredir. Absorplanan bu poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojel tarafından su miktarı hızlı bir şekilde azalmakta ve dengeye gelmektedir. Su absorpsiyonundaki iyonik hidrojel poli (NIPA-ko-AMPS) için yukarıdaki şekil 4.10' daki grafiği inceleyip 20 °C' deki hidrojel göz önüne aldığımız zaman örneğin pH3' de 2 saat içerisinde hidrojelde % 18' lik bir azalma, pH5' de ise 2 saat içerisinde hidrojelde % 0.61' lik bir azalma söz konusudur. Bunun sebebi pH' a bağlı davranış sergilemesinden kaynaklanmaktadır. Sülfonik asitlerin (SO_3H^+) iyonizasyonundan dolayı asidik bölgede pH' a duyarlı davranış sergilemektedir. Asidik grupların iyonizasyonundan kaynaklı asidik ortamda pH3 ile pH7 (pH3, pH4, pH5 ve pH7) arasında pH bağlı bir davranış sergilemektedir. Bu davranışın pH' a duyarlı olmasının nedeni AMPS' nin yapısında bulunan sülfonik asit (SO_3^-) gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu sülfonik asit grupları pH' ın (pH7' den pH3' e gidildikçe) azalmasıyla iyonizasyonları azalmakta ve buna bağlı olarak şişme kapasiteleri de azalmakta, büzülme kapasitelerini arttırmaktadır. Fakat pH arttıkça iyonizasyon artacak ve aynı yüklü segmentler birbirlerini iteceklerdir. Bu sebeple su absorpsiyonu meydana gelmekte buda şişme kapasitelerini arttırmaktadır. Yukarıdaki şekil 4.10' daki grafiği inceleyip 20 °C' deki hidrojel göz önüne aldığımız zaman örneğin pH9' da 2 saat içerisinde hidrojelde % 1,20' lik bir azalma, pH11' de ise 2 saat içerisinde hidrojelde % 0,70' lik bir büzülmede azalış söz konusudur. Bazik bölgede ortamın hidroksil (OH^-) iyon derişimi (pH7' den pH11' e gittikçe daha da) artmaktadır. Ortamda hidroksil (OH^-) grubu derişimi arttığı için zıt yükler içeri girmekte ve daha fazla iyonizasyonu sağlamaktadır. Diğer bir ifade ile yapıya giren difüze olan aynı yükler (hidroksil iyonları) birbirlerini ittikleri için şişme değerlerinde artış meydana gelmekte ve büzülme ise azalmaktadır. pH ve sıcaklığın her ikisinde etkisi yukarıdaki grafikler incelendiğinde görülmektedir. poli(NIPA-ko-AMPS) IPN hidrojellerin, pH' ın sabit olduğu ve sıcaklığın arttığı durumda büzülme hızında artma, dengedeki şişme değerlerinde azalma görülür. Bu iki etkinin birleşmesi şişmiş haldeki hidrojel hacim ve kütesin de daha fazla etkiye sahip olur. Yukarıdaki şekil 4.18' deki grafiği inceleyip 55 °C' deki hidrojel göz önüne aldığımız zaman pH3' de 2 saat sonunda % 91,85 büzülme meydana gelirken, pH5' de % 60,88 büzülme meydana gelmektedir. pH9' da 2 saat sonunda % 94,21 büzülme meydana gelirken, pH11' de % 66,59 büzülme meydana gelmektedir. Bu halde hidrojel sisteminde yer alan ve sıcaklığa hassas segment olan poli(NIPA), sıcaklığın artış göstermesiyle büzülmekte, Poli(AMPS) segmentleri pH'a hassas olup iyonlaşabilen gruplar taşırlar ve

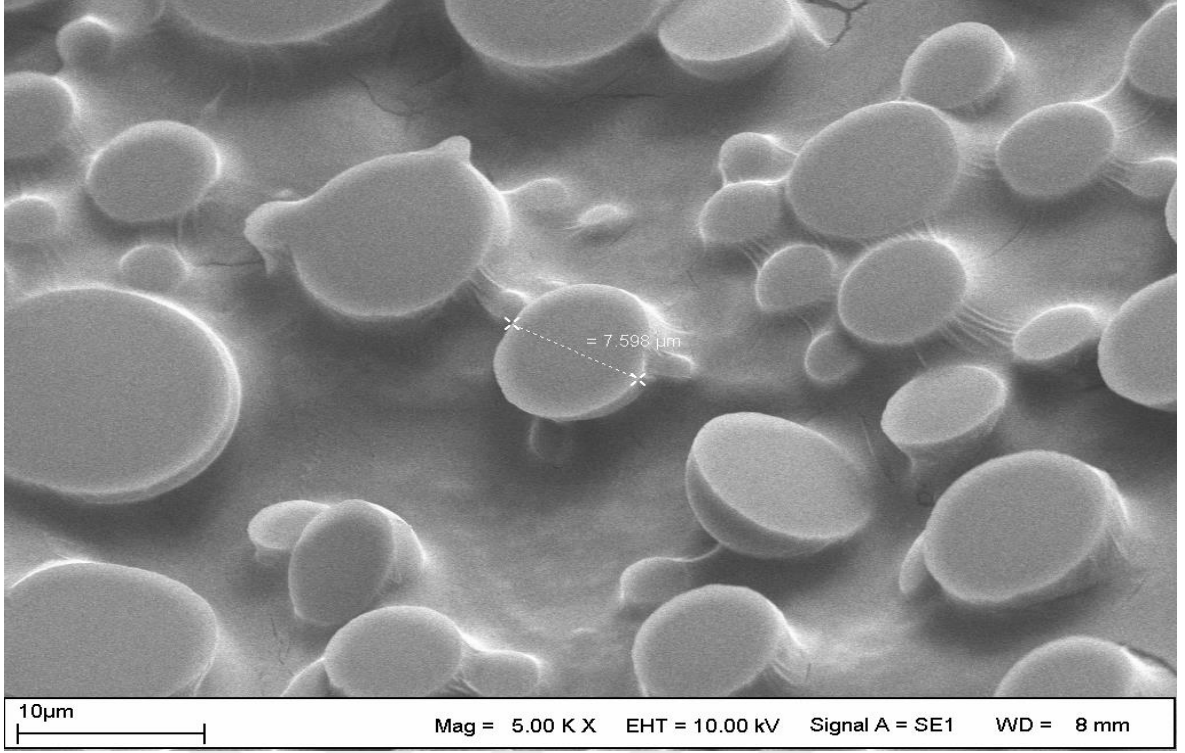
poli (AMPS) segmentleri pH azaldıkça büzülürler. Elde edilen IPN yapılı poli(NIPA-ko-AMPS) hidrojeli pH' a ve sıcaklığa hassas olması başta ilaç salınımı olmak üzere çeşitli kullanım alanlarında tercih edilebilir.

4.4. SEM Analiz Görüntüleri

IPN yapılı hidrojelin SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.19.' da SEM görüntüleri görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.19. IPN hidrojel SEM görüntüleri.

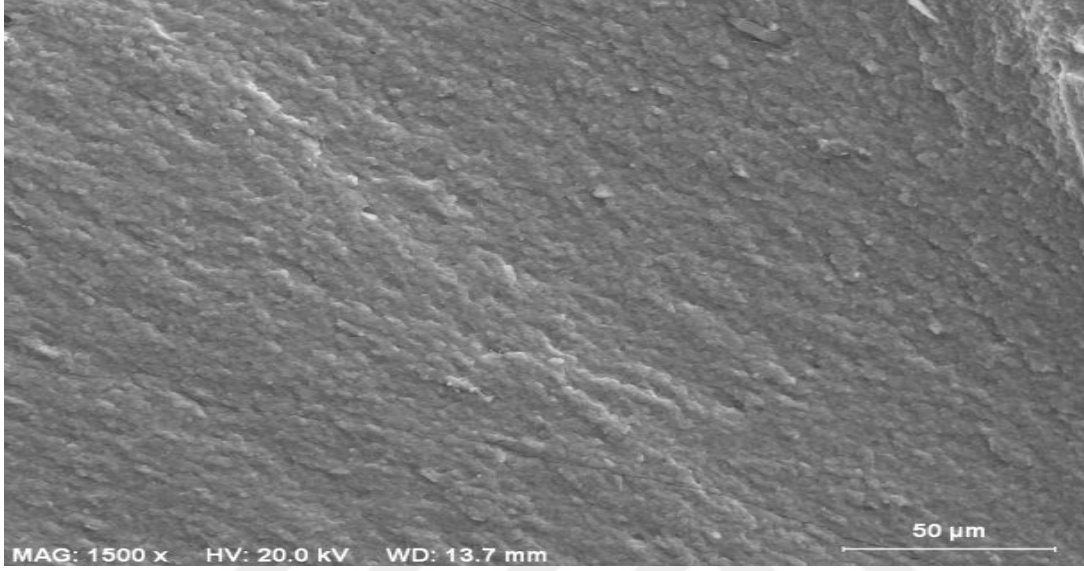
(a) Sentezlenen hidrojelden elde edilen yarığın görüntüsü

(b) Hidrojelden elde edilen yarığın yakın görüntüsü. Bu görüntüde polimer içerisinde gömülü halde olan polimer tozunun görünümü görülmektedir.

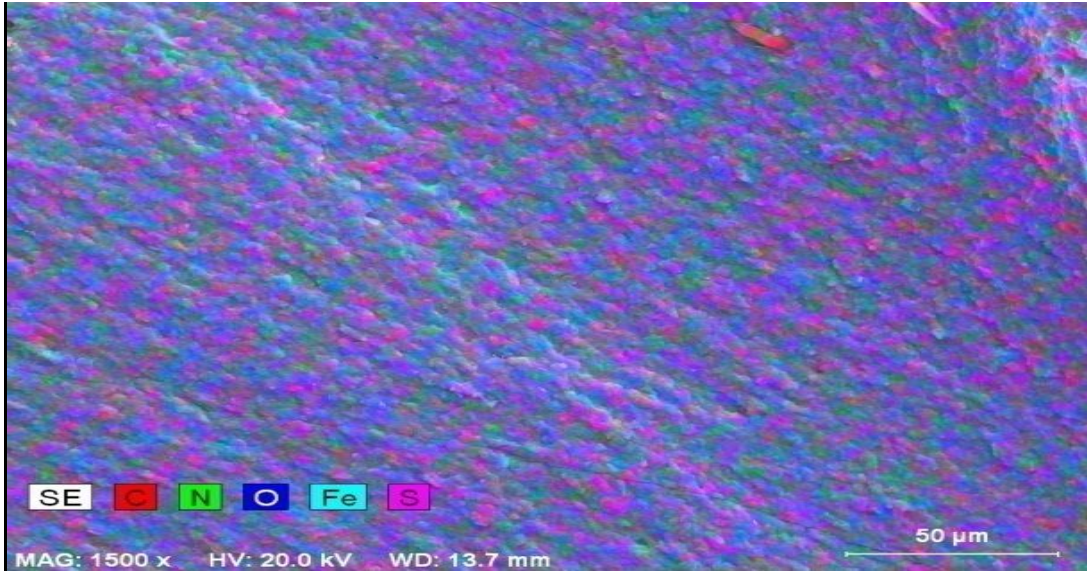
SEM görüntülerinde, mikrojellerin boyutları yaklaşık 1-20 μm aralığında değiştiği görülmektedir.

4.5. Poli(NIPAAm-AMPS) Örneğinin Mapping Sonuçları

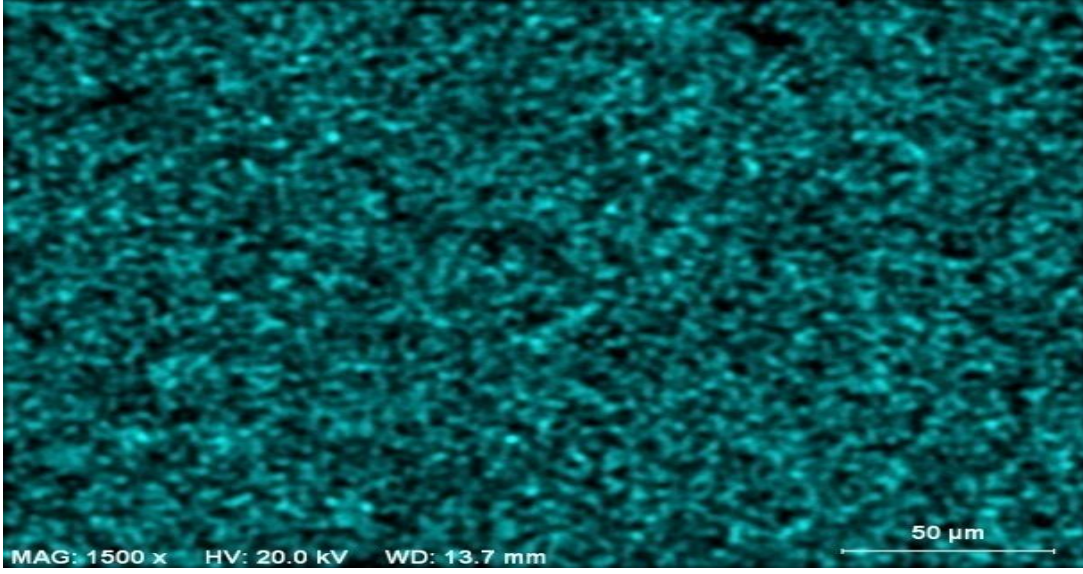
IPN yapılı poli(NIPAAm-AMPS) örneğinin mapping sonuçları Şekil 4.20.' de görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.20. (a) Mapping taraması yapılan görüntü

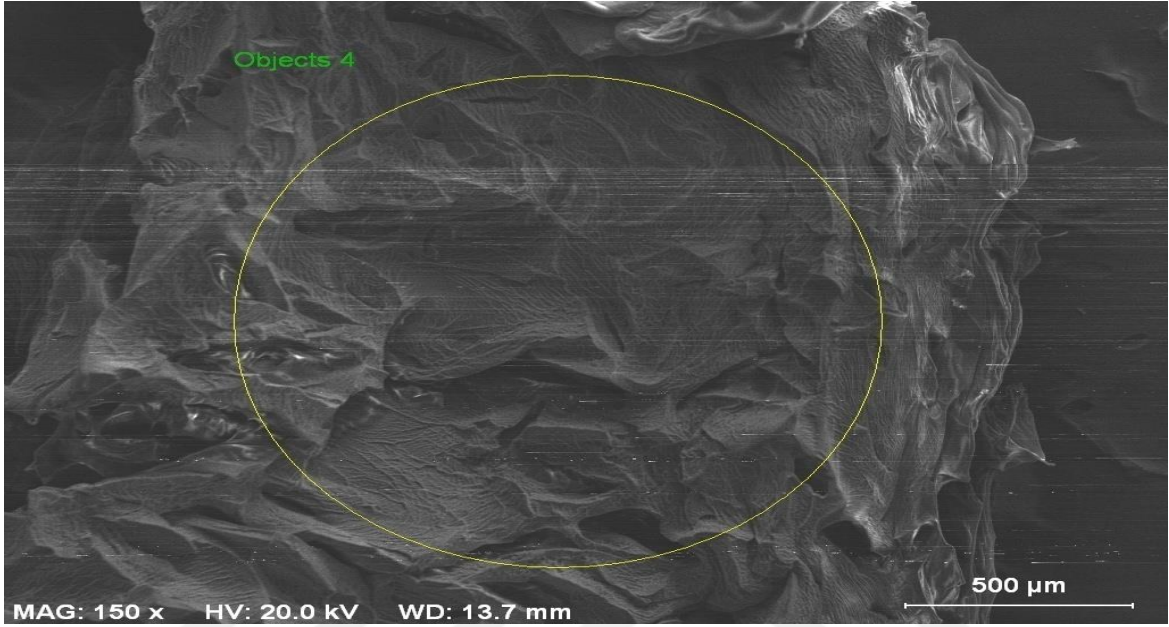
(b) Mapping taraması sonucu bütün iyonların olduğu görüntü

(c) Fe iyonlarının olduğu görüntü

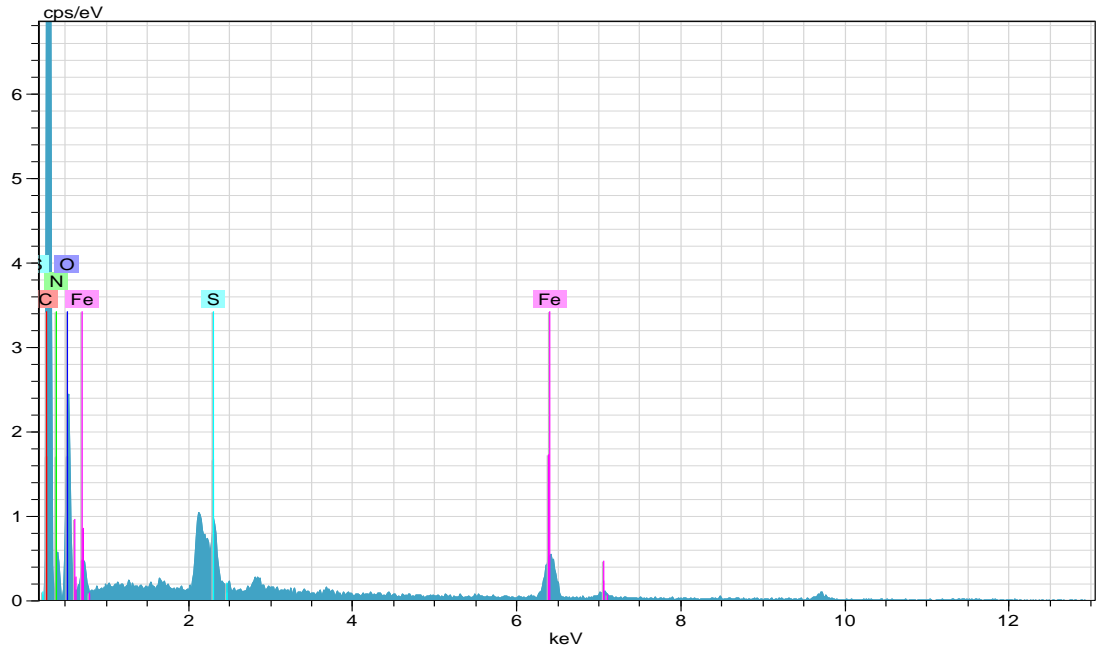
Yukarıdaki görüntüde Fe iyonları partiküller halinde olup homojen bir görünüme sahiptir ve topaklanma meydana gelmemiştir.

4.6. Elementel (EDX) Analiz

Sentezlenen tam-IPN yapıdaki NIPA4 hidrojelinin elementel analiz sonuçları Şekil 4.21.'de görülmektedir.



(a)



(b)

El AN	Seriesunn. C	norm. C	C Atom. C	Error	
		[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	[%]
C 6	K-series	46.12	46.12	54.61	14.7
N 7	K-series	14.96	14.96	15.19	5.9
Fe 26	K-series	5.26	5.26	1.34	0.2
S 16	K-series	2.38	2.38	1.05	0.1
O 8	K-series	31.29	31.29	27.81	10.6
Total		100	100	100	

(c)

Şekil 4.21. Elementel analiz (EDX) sonuçları gösterilmiştir

- (a) Elementel analizi için örnekten bir dairesel alan belirlenme görüntülenmesi
- (b) Alınan örneğin elementel analizi sonucu iyon pikleri
- (c) Elementel analiz sonucu tespit edilen iyonların ağırlıkça yüzdeleri

Yapılan elementel analiz sonucunda ağırlıkça % 5,26 Fe iyonu görülmektedir. 100 gr polimerde yaklaşık olarak 5,26 gr Fe₃O₄ bulunmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Bu tez çalışmasında NIPA ve içerisinde fazlaca hidrofilik grup bulunduran AMPS monomerlerinden serbest radikal polimerizasyonu metoduyla çapraz bağlı PNIPAAm ve NIPA/AMPS polimerleri sentezlenmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak MBA tercih edilmiştir.
- Yapılarında MBA ve AMPS bulunan yarı-IPN ve tam-IPN hidrojellerin manyetik alan altında şişme-büzülme davranışları incelenmiştir.
- Tam-IPN yapılu hidrojellerden % 40 polimer tozu içeren hidrojelde manyetik alan altında en yüksek şişme-büzülme davranışı meydana gelmiştir.
- Yarı-IPN hidrojinin yapısında % 1,25 (MBA) çapraz bağlayıcı bulunduran hidrojinin manyetik alan altındaki şişme-büzülme davranışı, % 1,5 (MBA) çapraz bağlayıcı bulunduran hidrojinin manyetik alan altındaki şişme-büzülme davranışına göre daha fazla olmuştur.
- Yarı-IPN hidrojinin yapısında MBA çapraz bağlayıcının oranı arttıkça uygulanan manyetik alan sonunda şişme-büzülmede azalma meydana gelmiştir.
- Tam-IPN hidrojellerden % 40 polimer tozu bulunduran hidrojinin farklı pH' larda ve farklı ortam sıcaklıklarının da şişme-büzülme davranışları incelenmiştir.
- Yarı-IPN ve tam-IPN hidrojelere uygulanan manyetik alan şiddeti arttıkça büzülme ve şişme davranışlarında artış gözlemlenmiştir. Hidrojeller manyetik şiddeti arttıkça daha hızlı büzülme davranışında bulunmuşlardır. Şişme davranışında ise manyetik alan şiddeti arttıkça hidrojeller de daha hızlı şişmenin meydana geldiği gözlemlenmiştir.
- Sentezlenen % 40 polimer tozu içeren tam-IPN hidrojelde sabit pH da sıcaklık arttıkça büzülmede artmış. Yine aynı hidrojelde sabit sıcaklıkta asidik kısımda pH azaldıkça şişme kapasiteleri azalmaktadır. Bu hidrojelde pH ve sıcaklığın her ikisinin de etki ettiği durumda ise sıcaklığın artmasıyla ve pH' ın azalmasıyla büzülme artmıştır.
- % 40 polimer tozu içeren tam-IPN hidrojelde taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.
- IPN yapılu poli(NIPAAm-AMPS) hidrojinin yapısındaki iyonlarının tespiti ve görünümü için Mapping kullanılmıştır.

- % 40 polimer tozu içeren tam-IPN hidrojelde Elementel (EDX) Analiz kullanılmıştır.
- Bu tezde kullanılan yöntemle elde edilen sonuçlar hidrojellerin başta ilaç salınım yöntemi olmak üzere çeşitli kullanım alanlarında kullanılabileceğini ve ilerideki çalışmalara yol göstereceğini ummaktayız.



6. KAYNAKLAR

Akalın G. O. (2011). *Jelatin hidrojellerinin sentezlenmesi, şişme/bozunma davranışlarının incelenmesi ve uygun immobilize lipaz-jelatin hidrojel sisteminin oluşturulması*. Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi, ANKARA.

Altay A. (2010). *Hidrofobik grup içeren poli(N-izopropilakrilamid) hidrojellerin sentezi ve bunların faz-geçiş (LCST) sıcaklıklarının incelenmesi*. Yüksek Lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, KONYA.

Aydoğan S. (2015). *Kontrollü ilaç salım sistemleri için polimer kompozit malzemelerin geliştirilmesi, karakterizasyonu ve uygulaması*. Yüksek Lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, İSTANBUL.

Bal A., Özkahraman B., Gök m. K., Acar I. (2014). *Sodyum akrilat esaslı hidrojel ve kriyojellerin şişme, adsorpsiyon ve mekanik özelliklerinin incelenmesi*. Pamukkale Üniv. Müh. Bilim Derg. **20(7)**, 258-265.

Balta N. (2015). *Akrilik esaslı, iç içe geçmiş ağ yapılı polimerlerin (IPN) sentezi ve uygulamaları*. Yüksek Lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, İSTANBUL.

Barbaros S., Tecim T., Genç R. (2016). *Magnetic nanoparticle embedded stimuli responsive hydrogels as anti-inflammatory drug carriers*. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi **52** 31-39.

Başkan T. (2013). *Sıcaklık ve pH'ya duyarlı poliakrilik asit/ pluronik iç içe geçmiş ağ yapıların sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İSTANBUL.

Bayraktar İ. (2013). *Manyetik hidrojellerin sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, AYDIN.

Biçer T. (2014). *Manyetik nanopartikül içeren biyoparçalanabilen ilaç salınım sistemlerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans tezi, Marmara Üniversitesi, İSTANBUL.

Bolsu S. E. (2012). *Terpolimer bazlı, sıcaklık ve pH-duyarlı hidrojellerin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans tezi. Cumhuriyet Üniversitesi. SİVAS.

Boyuneğmez Z. (2012). *Ağır metal gideriminde anyonik polimerik hidrojellerin kullanımının incelenmesi*. Yüksek Lisans tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR.

- Boztepe C. (2010). *Çapraz bağlı anyonik poliakrilamid hidrojenlerinin sentezi, karakterizasyonu ve boyar madde ile etkileşimlerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR.
- Brahıma S. (2016). *pH ve sıvıklığa duyarlı hidrojenlerinin sentezlenmesi ve ilaç salım davranışlarının modellenmesi*. Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, MALATYA.
- Çınar Koyuncu R. M. (2018). *Egzama tedavisinde kullanılmak üzere üretilen hidrojenlerinin karakterizasyonu*. Yüksek Lisans tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi. İSTANBUL.
- Dalaran M. (2009). *Akrilik monomer esaslı nanokompozit hidrojenlerinin elde edilmesi ve uygulamaları*. Yüksek Lisans tezi. İstanbul Üniversitesi. İSTANBUL.
- Doğu Y. (2004). *Hızlı cevap verebilen poli (n-izopropilakrilamid) hidrojenlerinin sentez ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. İSTANBUL.
- Doksöz D., Taşdelen B. (2017). *Manyetik özelliklere sahip sıcaklık ve pH' a duyarlı mikrokürelerin sentezi ve ilaç salım davranışlarının incelenmesi*. 2017 Electric Electronics, Computer Science, Biomedical Engineerings Meeting (EBBT), 1-3.
- Ekren H. (2015). *Boyarmadde soğurumu için çapraz bağlı terpolimer sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, AYDIN.
- Evren M. (2012). *N-vinil 2-pirolidon esaslı kopolimerik hidrojenler ile sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans tezi. İstanbul Üniversitesi. İSTANBUL.
- Filik T. (2017). *Aşırı dallanmış poli(akrilik asit-ko-3-hidroksipropiyonat) hidrojenlerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans tezi, Ordu Üniversitesi, ORDU.
- Giani G., Fedi S., Barbucci R. (2012). *Hybrid magnetic hydrogel: a potential system for controlled drug delivery by means of alternating magnetic fields*. Polymers **4** 1157-1169.
- Hasgöl B. (2013). *Karragenan katkılı yeni polimer/kil kompozit hidrojenlerinin sentezi, karakterizasyonu ve potansiyel soğurum kapasitelerinin araştırılması*. Yüksek Lisans tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, AYDIN.
- Hazer O. (2008). *Yeni şelat yapıcı reçine sentezleri ve uranyum zenginleştirilmesinde uygulanması*. Doktora tezi. Erciyes Üniversitesi. KAYSERİ.
- Karaca N. (2007). *Fotobaşlatılmış polimerizasyon yöntemiyle hidrojenlerinin hazırlanması ve mekanik özelliklerinin saptanması*. Yüksek Lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İSTANBUL.
- Karakuş B. H. (2016). *Manyetik biyofonksiyonel nano kompozitlerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve uygulamaları*. Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İSTANBUL.

- Kaya E. (2019). *Manyetoreolojik akışkanların sentezi ve reolojik özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans tezi. İnönü Üniversitesi. MALATYA.
- Kıraç E. (2014). *Yumuşak maddelerden elektrostatik korelasyonların incelenmesi*. Yüksek Lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İSTANBUL.
- Kurtan Ü. (2013). *Manyetik hidrojel ve ıspanyel nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans tezi. Fatih Üniversitesi. İSTANBUL.
- Özdemir Ü. (2007). *Çevre duyarlı hidrojellerin şişme kinetiğinin yapay sinir ağları ile modellenmesi*. Yüksek Lisans tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, SİVAS.
- Özkahraman B. (2009). *Sıcaklığa duyarlı kopolimerik hidrojel ile sulardan boyar madde ve ağır metal uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, İSTANBUL.
- Reddy N. S., Rao K. S. V. K. (2016). *Polymeric hydrogels: recent advances in toxic metal ion removal and anticancer drug delivery applications*. Indian Journal of Advances in Chemical Science **4(2)** 214-234.
- Selen F. (2015). *UV ışıkla çapraz bağlanma derecesi değişebilen hidrojellerin sentezi ve çeşitli özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans tezi. Yalova Üniversitesi. YALOVA.
- Shahırdavarpanah S. (2015). *Antimikrobiyal ajan salan hidrojel bazlı doku genişleticilerin geliştirilmesi*. Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi, ANKARA.
- Sop E. S. (2013). *Doku genişletme amaçlı hidrojel sentezi, karakterizasyonu ve şişme kinetiği*. Yüksek Lisans tezi. Hacettepe Üniversitesi. ANKARA.
- Şenol E. (2018). *Hidrojellere emdirilmiş hidrofıl sıvılar içeren yüzeylerin buz tutmama özellikleri*. Yüksek Lisans tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, GEBZE.
- Şimşek Ş. R. (2011). *Manyetik hidrojel nanokompozitlerine lakkaz immobilizasyonu ve metil oranjin renginin giderilmesi*. Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi, ANKARA.
- Tanrıverdi F. (2007). *Bazı hidrojellerin sentezi ve şişme özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, KONYA.
- Uğur H. (2018). *Metakrilik asit esaslı hidrojellerin elde edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans tezi, İstanbul Üniversitesi. İSTANBUL.
- Yalçın A., Aroğuz A. Z. (2010). *Manyetik alana duyarlı hidrojellerde ilaç salım profilleri*. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, 24. Ulusal Kimya Kongresi.
- Yurdakul E. (2016). *Süper soğurucu yarı-IPN hidrojellerin sentezi, karakterizasyonu ve boyarmadde soğurum özelliklerinin araştırılması*. Yüksek Lisans tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, AYDIN.

Zhang X., Zhuo R. (1999). *Novel synthesis of temperature-sensitive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel with fast deswelling rate.* European Polymer Journal **36(2000)** 643-645.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Bengisu KAYA

Doğum Yeri ve Tarihi: MALATYA/1994

Adres: İnönü Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, MALATYA

E-Posta: ky.bengi@gmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği (2014-2017)

