



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ORGANOJELLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE UYGULAMALARI**

Funda ÖZDEMİR

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

Danışman

Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ

Haziran, 2016

İSTANBUL

Bu çalışma 27/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak oy birliğiyle kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



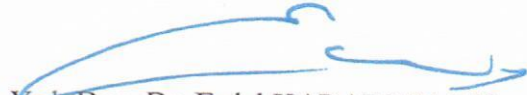
Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Süheyda PURA ERGİN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yrd. Doç. Dr. Erdal KARADURMUŞ
Hitit Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 49467 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve deneyimi ile bana yol gösteren ve sabırla yardımcı olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ’a gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı en içten dileklerle sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Proses ve Reaktör Anabilim Dalı Öğretim Üyeleri ve yardımcılarına teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı Doktora Öğrencisi Melike YILDIRAN’a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi’ne teşekkürü borç bilirim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana göstermiş oldukları destek ve anlayış için “Canapa Kağıtçılık Gıda ve Makine Dış Tic. Ltd. Şti.” Sayın Özer YILMAZ’a ve Canapa Kağıtçılık çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca desteklerini her zaman hissettiğim daima yanımda olan ve beni destekleyen değerli annem Şerif ÖZDEMİR’e, değerli babam Veyis ÖZDEMİR’e ve değerli abim Gökhan ÖZDEMİR’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2016

Funda ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ.....	xii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiv
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. JELLER.....	3
2.2. JELLERİN SINIFLANDIRILMASI	6
2.2.1. Uyarıya Duyarlı Jeller	6
2.2.1.1. Sıcaklığa Duyarlı Jeller	6
2.2.1.2. pH'a Duyarlı Jeller.....	8
2.2.1.3. Çözücüye Duyarlı jeller	9
2.3. GÖZENEKLİ JELLER	14
2.4. ORGANOJELLER	15
2.5. İLAÇ SALIM SİSTEMLERİNE GÖRE ORGANOJEL TÜRLERİ.....	18
2.5.1. Lesitin Organojeller	18
2.5.2. In-situ L-alanin Türevli Organojeller	18
2.5.3. Poli (etilen) Organojeller	19
2.5.4. Sorbitan Monostearat Organojeller	19
2.5.5. Eudragit Organojeller	19
2.5.6. Supramoleküler Organojeller.....	19
2.5.7. Pluronik Lesitin Organojeller (PLO).....	20
2.5.8. Jelatin Esaslı Organojel Mikro Emisyon Stabilizesi	20
2.6. JELLERİN ŞİŞMESİNDE ETKİLİ PARAMETRELER	20
2.7. JELLERİN DİFÜZYON MEKANİZMASI VE ŞİŞME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ.....	24

2.8. JELLERİN AĞ YAPI ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ	27
3. MALZEME VE YÖNTEM	30
3.1. KİMYASAL MADDELER.....	30
3.1.2. Jel Sentezinde Kullanılan Maddeler ve Kimyasal Yapıları	30
3.1.2.1. Dodesil Metakrilat (DDMA).....	30
3.1.2.2. 2-Dietilaminoetil metakrilat (DEAEMA)	30
3.1.2.3. Metakrilamid (MAAm)	31
3.1.2.4. Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA).....	31
3.1.2.5. Azobisizobutironitril (AIBN)	31
3.1.2.6. Etanol	31
3.1.2.7. Poli(etilen glikol) molekül ağırlığı 600 (PEG-600).....	31
3.1.3. Azobisizobutironitril kristanlendirilmesinde kullanılan kimyasal	32
3.1.3.1. Metanol.....	32
3.2. YÖNTEMLER	32
3.2.1. Jel sentezi.....	32
3.2.1.1. PDDMA, P(DDMA-ko-MAAm), P(DDMA-ko-DEAEMA) jellerinin sentezi	32
3.2.1.2. PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm-PEG600), P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin sentezi.....	34
3.2.2. %Jelleşme Değerinin Belirlenmesi	36
3.2.3. Jellerin Şişme Denge Değerlerinin (ESV) Belirlenmesi	36
3.2.3.1. Jellerin Farklı Çözücülerde Şişme Denge Değerlerinin Belirlenmesi... 36	
3.2.4. Jellerin Farklı Çözücülerde Çözünürlük Parametresi Değerlerinin Belirlenmesi	38
3.2.5. Jellerin Ağ Yapı Özelliklerinin Karakterizasyonu	38
3.2.6. Jellerin Gözenek Hacimlerinin (Ç) Belirlenmesi	38
3.2.7. Kuru Jel Yoğunluğunun Belirlenmesi	39
3.2.8. Jellerin Şişme Kinetiği ve Difüzyon Mekanizması Türünün Belirlenmesi ... 39	
3.2.9. Jellerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	40
3.2.10. Jellerin Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Analizi (FTIR).....	40
3.2.11. Jellerin Termal Gravimetrik (TGA) Analizi	41
3.2.12. Jellerin X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)	41
4. BULGULAR.....	42
4.1. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jelleri	42

4.1.1. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-koMAAm-PEG600) Jellerine Ait Resimler.....	42
4.1.2. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) VE P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) % Jelleşme Değerlerinin Belirlenmesi.....	43
4.1.3. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Farklı Çözücülerde Şişme Denge Değerleri.....	44
4.1.4. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Çözünürlük Parametresi.....	46
4.1.5. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri	51
4.1.5.1. PDDMA Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri	51
4.1.5.2 PDDMA-PEG600 Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri.....	54
4.1.5.3. P(DDMA-ko-MAAm) Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri.....	57
4.1.5.4. P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri.....	60
4.1.6. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Ağ Yapı Özelliklerinin Belirlenmesi.....	63
4.1.7. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Gözenek Hacmi Değerleri.....	66
4.1.8. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Kuru Jel Yoğunlukları	66
4.1.9. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Difüzyon Mekanizması Türlerinin Belirlenmesi...	67
4.1.9.1. PDDMA, PDDMA-PEG600 Jellerinin %60 Öncesi Difüzyon Mekanizması	67
4.1.9.2. PDDMA, PDDMA-PEG600 Jellerinin %60 Sonrası Difüzyon Mekanizması	67
4.1.9.3. PDDMA ve PDDMA-PEG600 Jellerinin Şişme Oran Sabiti (τ), Birinci ve İkinci Mertebe Kinetik Mekanizması	68
4.1.9.4. P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAAm-PEG600)Jellerinin %60 Öncesi Difüzyon Mekanizması.....	74
4.1.9.5. P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAAm-PEG600)Jellerinin %60 Sonrası Difüzyon Mekanizması	74
4.1.9.6. P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Şişme Oran Sabiti (τ), Birinci ve İkinci Mertebe Kinetik Mekanizması	75

4.1.10. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları	81
4.1.10.1. PDDMA ve PDDMA-PEG600 Jellerinin SEM Görüntüleri ve İncelenmesi	81
4.1.10.2. P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin SEM Görüntüleri ve İncelenmesi	83
4.1.11. PPDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Analizi (FTIR)	84
4.1.12. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-koMAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları	86
4.1.13. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin X-Ray Şaşıllımı (XRD) Sonuçları	89
4.2. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jelleri	92
4.2.1. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Organojellerine Ait Resimler	92
4.2.2. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) %Jelleşme Değerinin Belirlenmesi	93
4.2.3. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Farklı Çözücülerde Şişme Denge Değerleri	93
4.2.4. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Çözünürlük Parametresi	95
4.2.5. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri	99
4.2.5.1. PDDMA Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri	99
4.2.5.2. PDDMA-PEG600 Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri	100
4.2.5.3. P(DDMA-ko-DEAEMA) Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri	100
4.2.5.4. P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri	104
4.2.6. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Ağ Yapı Özelliklerinin Belirlenmesi	107
4.2.7. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Gözenek Hacmi Değerleri	109
4.2.8. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Kuru Jel Yoğunlukları	110

4.2.9. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Difüzyon Mekanizması Türlerinin Belirlenmesi	110
4.2.9.1. PDDMA ve PDDMA-PEG600 Jellerinin %60 Öncesi Difüzyon Mekanizması	110
4.2.9.2. PDDMA ve PDDMA-PEG600 Jellerinin %60 Sonrası Difüzyon Mekanizması	111
4.2.9.3. PDDMA ve PDDMA-PEG600 Jellerinin Şişme Oran Sabiti (τ), Birinci ve İkinci Mertebe Kinetik Mekanizması.....	111
4.2.9.4. P(DDMA-ko-DEAEMA) P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin %60 Öncesi Difüzyon Mekanizması.....	112
4.2.9.5. P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin %60 Sonrası Difüzyon Mekanizması.....	113
4.2.9.6. P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Oran Sabiti (τ), Birinci ve İkinci Mertebe Kinetik Mekanizması.....	115
4.2.10. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları	122
4.2.10.1. PDDMA ve PDDMA-PEG600 Jellerinin SEM Görüntüleri ve İncelenmesi.....	122
4.2.10.2. P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin SEM Görüntüleri ve İncelenmesi	123
4.2.11. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Analizi (FTIR).....	125
4.2.12. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları ...	126
4.2.13 PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin X-Ray Şaçılımı (XRD) Sonuçları	128
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	130
5.1. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) JELLERİ İÇİN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	130
5.2. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) JELLERİ İÇİN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	133
KAYNAKLAR.....	137
ÖZGEÇMİŞ	145

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1: Çapraz bağlı jellerin sentez prosesi.....	33
Şekil 3.2: Çapraz bağlı gözenekli organojel sentez prosesi.	35
Şekil 4.1: sentezlenen PDDMA ve PDDMA-PEG600 homopolimerlerinin sentez sonrası resimleri.....	42
Şekil 4.2: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) kopolimerlerinin sentez sonrası resimleri.	43
Şekil 4.3: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin farklı çözücülerde şişme denge değerlerinin çözünürlük parametresiyle değişimi ve çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri.	47
Şekil 4.4: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin farklı çözücülerde şişme denge değerlerinin çözünürlük parametresiyle değişimi ve çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri.	47
Şekil 4.5: PDDMA jelinin $[ES^{-1} \cdot \ln(ES_{maks}/ES)]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrileri (Regresyon katsayısı: 0.83; Çözünürlük Parametresi _{PDDMA} :8.30 (cal/cm ³) ^{0.5}).	48
Şekil 4.6: PDDMA-PEG600 jelinin $[ES^{-1} \cdot \ln(ES_{maks}/ES)]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrileri (Regresyon katsayısı: 0.83; Çözünürlük Parametresi _{PDDMA-PEG600} :8.64 (cal/cm ³) ^{0.5}).	49
Şekil 4.7: P(DDMA-ko-MAAm) jelinin $[ES^{-1} \cdot \ln(ES_{maks}/ES)]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrileri (Regresyon katsayısı: 0.70; Çözünürlük Parametresi _{P(DDMA-ko-MAAm)} :8.37 (cal/cm ³) ^{0.5}).	49
Şekil 4.8: P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin $[ES^{-1} \cdot \ln(ES_{maks}/ES)]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrileri (Regresyon katsayısı: 0.64; Çözünürlük Parametresi _{P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)} :8.71 (cal/cm ³) ^{0.5}).	50
Şekil 4.9: PDDMA jelinin kuru (a) ve etanol çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	51
Şekil 4.10: PDDMA jelinin kuru (a) ve propil asetat çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	52
Şekil 4.11: PDDMA jelinin kuru (a) ve dipropil eter çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	52
Şekil 4.12: PDDMA jelinin kuru (a) ve limonen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	53

Şekil 4.13: PDDMA jelinin kuru (a) ve benzen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	53
Şekil 4.14: PDDMA jelinin kuru (a) ve toluen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	54
Şekil 4.15: PDDMA-PEG600 jelinin kuru (a) ve etanol çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	54
Şekil 4.16: PDDMA-PEG600 jelinin kuru (a) ve propil asetat çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	55
Şekil 4.17: PDDMA-PEG600 jelinin kuru (a) ve dipropil eter çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	55
Şekil 4.18: PDDMA-PEG600 jelinin kuru (a) ve limonen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	56
Şekil 4.19: PDDMA-PEG600 jelinin kuru (a) ve toluen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	56
Şekil 4.20: PDDMA-PEG600 jelinin kuru (a) ve benzen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	57
Şekil 4.21: P(DDMA-ko-MAAm) jelinin kuru (a) ve etanol çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	57
Şekil 4.22: P(DDMA-ko-MAAm) jelinin kuru (a) ve propil asetat çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	58
Şekil 4.23: P(DDMA-ko-MAAm) jelinin kuru (a) ve dipropil eter çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	58
Şekil 4.24: P(DDMA-ko-MAAm) jelinin kuru (a) ve limonen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	59
Şekil 4.25: P(DDMA-ko-MAAm) jelinin kuru (a) ve benzen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	59
Şekil 4.26: P(DDMA-ko-MAAm) jelinin kuru (a) ve toluen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	60
Şekil 4.27: P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin kuru ve etanol çözücüsü içinde şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	60
Şekil 4.28: P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin kuru (a) ve propil asetat çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	61
Şekil 4.29: P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin kuru (a) ve dipropil eter çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	61
Şekil 4.30: P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin kuru (a) ve limonen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	62

Şekil 4.31: P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin kuru (a) ve tolüen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	62
Şekil 4.32: P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin kuru (a) ve benzen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	63
Şekil 4.33: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin benzen ve tolüen çözücülerinde belirli zaman aralıklarında ölçülen şişme değerleri.	68
Şekil 4.34: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin benzen ve tolüen çözücülerindeki $\ln(M_e/(M_e-M_t)) - t$ eğrileri.	69
Şekil 4.35: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin tolüen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrileri.	70
Şekil 4.36: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin benzen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrileri.	72
Şekil 4.37: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin benzen ve tolüen çözücülerinde belirli zaman aralıklarında ölçülen şişme değerleri.	75
Şekil 4.38: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin benzen ve tolüen çözücülerindeki $\ln(M_e/(M_e-M_t)) - t$ eğrileri.	76
Şekil 4.39: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin tolüen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrileri.	77
Şekil 4.40: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin benzen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrileri.	79
Şekil 4.41: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin SEM görüntüsü.	82
Şekil 4.42: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin SEM görüntüsü.	83
Şekil 4.43: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin FT-IR spektrumları.	85
Şekil 4.44: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin termal bozunma eğrileri.	87
Şekil 4.45: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin termal bozunma eğrileri.	88
Şekil 4.46: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin XRD grafikleri.	90
Şekil 4.47: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin XRD grafikleri.	91
Şekil 4.48: P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) kopolimerlerinin sentez sonrası resimleri.	92
Şekil 4.49: P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin farklı çözücülerde şişme denge değerlerinin çözünürlük parametresiyle değişimi ve çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri.	96

Şekil 4.50: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin $[ES^{-1} \cdot \ln(ES_{maks}/ES)]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrileri (Regresyon katsayısı: 0.82; Çözünürlük Parametresi _{P(DDMA-ko-DEAEMA)} :7.98 (cal/cm ³) ^{0.5}).....	97
Şekil 4.51: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin $[ES^{-1} \cdot \ln(ES_{maks}/ES)]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrileri (Regresyon katsayısı: 0.78; Çözünürlük Parametresi _{P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)} :8.34 (cal/cm ³) ^{0.5}).....	98
Şekil 4.52: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin kuru (a) ve etanol çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	100
Şekil 4.53: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin kuru (a) ve propil asetat çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	101
Şekil 4.54: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin kuru (a) ve dipropil eter çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	101
Şekil 4.55: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin kuru (a) ve limonen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	102
Şekil 4.56: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin kuru (a) ve toluen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	102
Şekil 4.57: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin kuru (a) ve benzen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	103
Şekil 4.58: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin kuru (a) ve etanol çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	104
Şekil 4.59: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin kuru (a) ve propil asetat çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	104
Şekil 4.60: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin kuru (a) ve dipropil eter çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	105
Şekil 4.61: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin kuru (a) ve limonen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	105
Şekil 4.62: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin kuru (a) ve toluen çözücüsü içinde şişme (b) denge değerine ulaşmış resimleri.	106
Şekil 4.63: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin kuru (a) ve benzen çözücüsü içinde şişme denge değerine ulaşmış resimleri.	106
Şekil 4.64: P(DDMA-ko-DEAEMA)'nın benzen ve toluen çözücülerinde $\ln(M_t/M_e) - \ln(t)$ eğrileri.	112
Şekil 4.65: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin toluen ve benzen çözücülerindeki $\ln(1 - M_t/M_e) - t$ eğrileri.	114
Şekil 4.66: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin benzen ve toluen çözücülerinde belirli zaman aralıklarında ölçülen şişme değerleri.	115
Şekil 4.67: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin benzen ve toluen çözücülerindeki $\ln(M_e/(M_e - M_t)) - t$ eğrileri.	116

Şekil 4.68: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin benzen ve toluen çözücülerindeki $\ln(M_e/(M_e-M_t)) - t$ eğrileri.	117
Şekil 4.69: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin toluen ve benzen çözücülerindeki $t/M_t - t$ eğrileri.	118
Şekil 4.70: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin toluen ve benzen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrileri.	120
Şekil 4.71: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin SEM görüntüsü.....	123
Şekil 4.72: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin FT-IR spektrumları.	125
Şekil 4.73: P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) organojellerinin termal bozunma eğrileri.	127
Şekil 4.74: P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin XRD grafikleri.	129

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Polimer jellerin sınıflandırılması (Osada ve diğ., 2004).	4
Tablo 2.2: Farklı çözücüler için çözünürlük parametresi (δ).....	13
Tablo 2.3: n sabitine göre difüzyon türü (Li ve Cui, 2008).	25
Tablo 3.1: PDDMA, P(DDMA-ko-MAAm) jellerin besleme bileşimi.	33
Tablo 3.2: PDDMA, P(DDMA-ko-DEAEMA) jellerin besleme bileşimi.	34
Tablo 3.3: PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerin besleme bileşimi.	35
Tablo 3.4: PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerin besleme bileşimi.	36
Tablo 3.5: Jel şişme denge değerinin tayin edilmesinde kullanılan çözücüler.	37
Tablo 4.1: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin % Jelleşme Değerleri.	44
Tablo 4.2: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin ortam sıcaklığında farklı çözücülerde şişme denge değerleri ve çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri.	45
Tablo 4.3: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerine göre teorik ve deneysel hacim kesri değişimleri.	64
Tablo 4.4: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin χ , M_c ve V_e değerleri.....	65
Tablo 4.5: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerin gözenek hacim değerleri.	66
Tablo 4.6: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin kuru jel yoğunlukları.	67
Tablo 4.7: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin toluen çözücüsündeki zamana bağlı şişme oran sabiti değerleri (τ).....	71
Tablo 4.8: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin benzen çözücüsündeki şişme oran sabiti değerleri (τ).	73
Tablo 4.9: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin toluen çözücüsündeki zamana bağlı şişme oran sabiti değerleri (τ).....	78

Tablo 4.10: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin benzen çözücüsündeki zamana bağlı şişme oran sabiti değerleri (τ).....	80
Tablo 4.11: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin % jelleşme değerleri.....	93
Tablo 4.12: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin ortam sıcaklığında farklı çözücülerde şişme denge değerleri ve çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri.	94
Tablo 4.13: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerine göre teorik ve deneysel hacim kesri değişimleri.	107
Tablo 4.14: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin χ , M_c ve V_e değerleri.	108
Tablo 4.15: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerin gözenek hacim değerleri.	109
Tablo 4.16: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin kuru jel yoğunlukları.....	110
Tablo 4.17: P(DDMA-ko-DEAEMA)'nın difüzyon mekanizması parametreleri.	112
Tablo 4.18: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin toluen ve benzen çözücülerindeki k_2 , A ve R^2 değerleri.	114
Tablo 4.19: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin toluen ve benzen çözücülerindeki zamana bağlı şişme oran sabiti değerleri (τ).....	119
Tablo 4.20: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin toluen ve benzen çözücülerindeki zamana bağlı şişme oran sabiti değerleri (τ).	121

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler

Açıklama

D	: Dielektrik sabiti
D_{loc}	: Polimer ağı etrafındaki yerel dielektrik sabiti
D_{sol}	: Saf çözücü dielektrik sabiti
F	: Şişme sabiti
M_t	: Polimer matrisi içinde t zamanında difüzlenen çözücü miktarı
M_∞	: Denge durumunda polimer matrisi içinde difüzlenmiş maksimum çözücü miktarı
t	: Şişme zamanı
k	: Karakteristik şişme sabiti
n	: Çözücünün jeldeki difüzyon kuvvetini gösteren sabit
W_s	: Denge durumunda şişmiş organojel ağırlığı (g)
W_d	: Kuru polimerik jelin ağırlığı (g)

Kısaltmalar

Açıklama

DDMA	: Dodesil metakrilat
DEAEMA	: 2-Dietilaminoetil metakrilat
AIBN	: Azobisisobutironitril
EGDMA	: Etilen Glikol Dimetakrilat
MAAm	: Metaktilamid
PDDMA	: Poli(Dodesil metakrilat)
P(DDMA-ko-MAAm)	: Poli(Dodesil metakrilat-ko-metakrilamid)
P(DDMA-ko-DEAEMA)	: Poli(Dodesil metakrilat-ko-dietilaminoetil metakrilat)
PNIPA	: Poli(N-izopropil akrilamid)
FT-IR	: Frouier Transform Infrared Spektroskopisi
DSC	: Diferansiyel Tarama Kalorimetre
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
ESV	: Şişme denge değeri
LAM	: L-alanin metil
PLO	: Pluronik lesitin organojeller

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORGANOJELLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

Funda ÖZDEMİR

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ

Jeller çapraz bağlı polimer ağın şişme ortamında kullanılan çözücü türüne göre sınıflandırılabilir. Yüksek miktarda su absorplayan jeller hidrojel olarak adlandırılırken, organik çözücüde içinde şişen jeller için organojel ifadesi kullanılmaktadır. Benzen ve toluen gibi çözücüler absorplama özelliğine sahip organojeller özellikle çevresel nedenlerden dolayı önem taşımaktadır.

Bu çalışma kapsamında, poli(dodesil metakrilat-ko-metakrilamid) (P(DDMA-ko-MAAm), poli(dodesil metakrilat-ko-metakrilamid-poli(etilen glikol)) (P(DDMA-ko-MAAm-PEG600), poli(dodesil metakrilat-ko-2-dietilaminoetil metakrilat) (P(DDMA-ko-DEAEMA) ve poli(dodesil metakrilat-ko-2-dietilaminoetil metakrilat-poli(etilen glikol)) (P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) kopolimer jelleri etanol içinde molce %1 azobisisobutironitril (AIBN) başlatıcısı ve molce %1 etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcı kullanılarak serbest radikal çapraz bağlanma yöntemi ile 70 °C'da ve 24 saatte hazırlanmıştır. Çalışmada toplam başlangıç monomer konsantrasyonu 2 mol/L olarak sabit tutulmuştur. Dodesil metakrilat monomerinin homopolimer jelleri de (PDDMA ve PDDMA-PEG600) aynı şartlarda hazırlanmıştır.

Hazırlanan homopolimer ve kopolimer jellerin farklı çözücülerdeki şişme davranışı jellerin çözünürlük parametrelerini hesaplama amacı ile incelenmiştir. Şişme denge değerlerinin (ESV) belirlenmesinde gravimetrik yöntem kullanılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları taramalı elektron mikroskopu (SEM), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve X-Işını Kırınımı (XRD) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Jellere ait çözünürlük parametresi değerleri belirlenmiş ve ağ yapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, şişme kinetiği çalışmaları da yapılmış ve difüzyon mekanizması türü bulunmuştur. Jellerin farklı çözücülerdeki (n-hekzan, n-oktan, limonen, siklohekzan, izobütil metil keton, propil asetat, toluen, benzen, dibenzil eter, aseton, dimetil ftalat, dietilen glikol, metanol, 1,2-propandiol, etanol ve deiyonize su) şişme davranışı incelendiğinde, en yüksek şişme denge değerleri toluen ve benzen çözücülerinde elde edilmiştir ve hesaplanan çözünürlük parametresi değerleri bu sonucu doğrulamıştır. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm), P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin çözünürlük parametre değerleri sırasıyla 8.30, 8.64, 8.37, 8.71, 7.98 ve 8.34 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ olarak hesaplanmıştır. Jel yapısında PEG600 bulunmasının jellerin polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ), gözenek hacmi (ζ) ve çapraz bağlar arasındaki deneysel ortalama molekül kütlesini (M_c^D) etkilediği bulunmuştur. PEG600 içeren tüm jeller için bu değerler PEG600 içermeyen karşılıklarına göre daha yüksektir.

PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm), P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin benzen ve toluen çözücülerinde içinde şişme kinetiği incelenmiş ve ikinci mertebe kinetik mekanizmanın geçerli olduğu görülmüştür. P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin şişme denge değerinin %60 öncesi ve sonrası için benzen ve toluen çözücülerindeki şişme kinetiği incelenmiştir. P(DDMA-ko-DEAEMA) jeli %60 öncesi için Fickian şişme davranışı göstermiştir ve %60 sonrası kinetik davranış ile de uyumlu olduğu bulunmuştur. Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Tarafından Desteklenmiştir. Proje numarası:49467.

Haziran 2016, 163 Sayfa.

Anahtar kelimeler:Jeller, karakterizasyon, şişme kinetiği, ağ yapı, dodesil metakrilat.

SUMMARY

M. SC. THESIS

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS OF ORGANOGELES

Funda ÖZDEMİR

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Selva ÇAVUŞ

Gels can be classified according to the type of solvent used in the swelling medium of cross-linked polymer network. While the gels which is capable of absorbing high amounts of water are called hydrogels, organogel expression is used for the gels swollen in organic solvents. Gels have the property to absorb solvents such as benzene and toluene, which are especially important for environmental reasons.

Within the scope of this study, poly(dodecyl methacrylate-co-methacrylamide) (P(DDMA-co-MAAm), poly(dodecyl methacrylate-co-methacrylamide-poly(ethylene glycol) (P(DDMA-co-MAAm-PEG600), poly(dodecyl methacrylate-co-2-diethylaminoethyl methacrylate) P(DDMA-co-DEAEMA) and poly(dodecyl methacrylate-co-2-diethylaminoethyl methacrylate- poly(ethylene glycol) (P(DDMA-co-DEAEMA-PEG600) copolymer gels were prepared in ethanol by free radical cross-linking polymerization method at 70 °C for 24 h by using 1 mol % of azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator and 1 mol % of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as crosslinker. Total initial monomer concentration was kept constant at 2 mol/L. Homopolymer gels of dodecyl methacrylate (PDDMA ve PDDMA-PEG600) were also prepared at the same conditions.

Swelling behaviors of the prepared homopolymer and copolymer gels were investigated in different solvents with the aim of calculating the solubility parameters of gels. The gravimetric method was used to determine the Equilibrium Swelling Values (ESV) of the gels. Characterization studies were performed using Scanning Electron Microscopy

(SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and X-Ray Diffraction (XRD) techniques.

Solubility parameter values of the gels were determined and characterization of the network structure was carried out. In addition, swelling kinetics studies were also made, and the type of diffusion mechanism was found.

When the swelling behavior of gels in different solvents (n-hexane, n-octane, limonene, cyclohexane, isobutyl methyl ketone, benzyl alcohol, propyl acetate, toluene, benzene, dibenzyl ether, acetone, dimethyl phthalate, diethylene glycol, methanol, 1,2-propanediol, ethanol, and deionized water) was investigated, the highest value of ESV was obtained for benzene and toluene solvents and calculated solubility parameters confirmed this result. The solubility parameter values of PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-co-MAAm), P(DDMA-co-MAAm-PEG600) P(DDMA-co-DEAEMA) ve P(DDMA-co-DEAEMA-PEG600) gels were calculated as 8.30, 8.64, 8.37, 8.71, 7.98 ve 8.34 (cal/cm³)^{0.5}, respectively. It was found that presence of PEG600 in the gel structure affected the polymer-solvent interaction parameters (χ), mesh size (ζ), and experimental average molecular mass between the cross-links (M_c^D) of gels. These values for the gels containing PEG600 is higher than that of the conterpart gels without PEG600.

Swelling kinetics of PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-co-MAAm), P(DDMA-co-MAAm-PEG600) P(DDMA-co-DEAEMA) ve P(DDMA-co-DEAEMA-PEG600) gels were investigated in benzene and toluene and it was seen that second order kinetic mechanism is valid. The swelling kinetics of P(DDMA-ko-DEAEMA) gel was investigated in benzene and toluene solvents for before and after 60% of the equilibrium swelling value. P(DDMA-ko-DEAEMA) gel showed Fickian swelling behavior before 60% of ESV, and also it was found to be consistent with the kinetic behavior after 60%. This work was supported by Scientific Research Project Coordination Unit of Istanbul University. Project number: 49467.

June 2016, 163 Pages.

Keywords:Gels, characterization, swelling kinetics, network structure, dodecyl methacrylate.

1. GİRİŞ

Polimer jeller, yüksek miktarda polar/polar olmayan çözücü absorplayan yumuşak ve çapraz bağlı yapılardır. Bu jeller kimyasal yapısına bağlı olarak kuru jel ağırlıklarınının birkaç katı çözücü absorplayabilir. Jellerin hidrofobikliğinin iyi, çözücü absorplama kapasitesinin hızlı ve tekrar kullanılabilir olması bu jellerin farklı endüstri kuruluşlarında absorbent olarak kullanılmasını sağlamıştır (Dutta, 2013). Birçok polimer, suya dökülen petrolü absorplama yaygın olarak kullanılır. Bunlar arasından alkil akrilat ve aromatik polimerler; hidrofobik, elastik ağ jel yapısında olması nedeniyle çevresel alanda çok ilgi görmüştür (Zhou ve Cho, 2002).

Biyolojik sıvı ya da su absorplayan hidrofilik polimerik ağlara hidrojel denir. Hidrojeller; çevresel uyarılara karşı elastik, dokuları taklit edebilme, şişme ve şişmeme gibi özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalar için önemlidir (Pandey ve diğ., 2014). Hidrojeller; sıcaklık, elektriksel alan, kimyasallar ve iyonik güç gibi çevresel şartlarda meydana gelen değişimlere karşı hacim değişimi göstererek cevap veren malzemelerdir. Polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlayıcılar nedeniyle jeller, şişme ortamında çözünmeden su/solventti yüksek miktarda absorplar. Özellikle son 20 yıldır pH ve sıcaklığa duyarlı hidrojel çalışmaları artmıştır. Kontrollü ilaç salım sistemleri, doku mühendisliği, yapay kas üretimi, tarım, ağır metal iyonlarının temizlenmesi ve sensör gibi uygulama alanları için çevreye duyarlı jellerin araştırılması çok önemli bir faktördür (Çavuş, 2010).

Petrol; enerji, gıda ve kimyasal endüstrisinde yaygın olarak kullanılan önemli bir kaynaktır. Petroldeki kontrolsüz uygulamalar ciddi kirliliğe, çevresel problemlere yol açmakta ve insan sağlığına büyük zararlar vermektedir. Petrol kirliliği sorunu ciddiyeti, petrol arama ve üretim faaliyetlerinin genişletilmesinin yanı sıra dünyadaki endüstriyel büyüme ile de çakişmaktadır. Günümüzde petrol kirliliği kamuoyunda önde gelen çevre sorunlarından biridir. Petrol kirliliğinin giderilmesinde kullanılan bazı teknikler (kimyasal koagülasyon, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon gibi) geliştirilmesine rahmen

ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin pahalı olması nedeniyle kullanılamamıştır. Bu nedenle su ile karışan petrolün sudan uzaklaştırılması için uygun maliyetli ve çevre dostu bir yöntem son derece arzu edilir hale gelmiştir (Chen ve diğ., 2015). Petrol absorpsiyonu için geliştirilmiş polimerler olmasına rağmen bu polimerlerin sentezi için çok az kaynak bulunmaktadır. Genelde suya dökülen petrolü absorplamak için polipropilen, polietilen, poliüretan köpük gibi çeşitli polimerler kullanılır. Bu polimerlerin petrol tutma ve hidrofobik özelliklerinden dolayı dökülen petrolün absorplanmasında sıklıkla kullanılırlar. Alkil akrilat ve aromatik polimerler hidrofobik ve elastik ağ jel yapıları oluşturması nedeniyle çevresel çalışmalarda çok fazla ilgi görmüştür (Atta ve diğ., 2006; Abdel-Azim, 2009). Çeşitli uzun-zincirli alkil akrilat ile stiren monomerinden kopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Akrilat monomerindeki uzun-zincirli alkil gruplarının genellikle hidrofobik malzemeler olduğu bilinmektedir (Abdel-Azim, 2009).

Pratik uygulamalar için şişme kapasitesi ve oranının yüksek olması önemlidir. Absorpsiyon mekanizması ve reaksiyonu hakkında bilgiler sağlamasından nedeniyle absorpsiyon, kinetik çalışmalar için çok önemli bir durumdur. Su arıtma (sudan petrol ve organik çözücülerin uzaklaştırılması) ya da çevre temizleme prosesi uygulamalarında kinetik çalışmalar, çözücü absorplama oranı ile açıklanır ve absorplama prosesi kinetik çalışmaları anlamaya yardımcı olur (Dutta ve diğ., 2013).

2. GENEL KISIMLAR

2.1. JELLER

Jeller, katıya benzeyen yumuşak malzemelerdir(Osada ve diğ., 2004). Jeller; çapraz bağlanmalarına göre fiziksel ya da kimyasal, polimer ağın şişme ortamına göre hidrojel ya da organojel, kaynaklarına göre doğal ya da sentetik gibi çeşitli şekilde sınıflandırılmıştır. Yüksek miktarda çözücü absorplayan jel çapraz bağlıdır ve çözücü türüne bağlı olarak farklı şekillerde adlandırılmaktadır. Organik çözücülerde şişen jeller “organojel”, yağlı çözücülerde şişen jeller “liojel”, suda şişen jeller “hidrojel” çözücü içermeyen, kuru polimerik ağ yapılı jeller ise “kserojel” olarak adlandırılmaktadır ve Tablo 2.1 jeller çözücü türüne, polimer bileşenine, bağ yapısına göre sınıflandırılmıştır (Osada ve diğ., 2004). Bu özellikler aşağıda yer alan etkenlerle ilişkilidir (Katime ve diğ.,1996).

- ❖ Hidrofilik karakter, suda çözünen fonksiyonel gruplara (-OH, -COOH, SO₃H, -CONH₂, -CONH) bağlıdır.
- ❖ Polimer ağ yapısı mevcudiyeti, onun çözünmezliğini göstermektedir.
- ❖ Hidrofilik monomer, düşük çapraz bağlayıcı yoğunluğu yumuşaklık ve elastisiteyi tanımlamaktadır.

Tablo 2.1: Polimer jellerin sınıflandırılması (Osada ve diğ., 2004).

Polimerler	Şişme Ortamı	<i>Katı-sıvı</i>	Hidrojel	Su
			Organojel	Organik çözücü
			Liojel	Yağlı çözücüler
			Alkojel	Alkol
	Katı-gaz		Kserojel	Hava
			Aerojel	
	Katı-katı		Polimer-polimer jel	
			Jel-reçine	
	Doğal jel		Protein jel	
			Polisakkarit jel	
	Sentetik jel		Organik polimer jel	
			İnorganik jel	
	Hibrit jel		Polisakkarit ve sentetik polimer	
			Protein ve sentetik polimer	
Çapraz bağlanma	Kovalent bağlanma			
	Moleküler etkileşim		Coulomb etkileşim	
			Hidrojen bağlanma	
			Düzenli bağlanma	

Jeller, polar ya da polar olmayan çözücülerini absorplayan hidrofilik veya hidrofobik ağ yapılarıdır. Kimyasal yapılarına bağlı olarak hidrofilik jeller su, hidrofobik jeller ise

organik çözücü ve petrolü kuru jel ağırlıklarının birkaç katı absorplayabilirler (Dutta ve diğ., 2011).

Polimer jel ağları esnek, çapraz bağlı zincirlerdir ve fiziksel ya da kimyasal işlemlerle elde edilebilirler. Çapraz bağlar kovalent bağlanmış ise kimyasal gel, çapraz bağlar hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri ya da hidrofobik ve iyonik etkileşimler gibi zayıf kuvvetler ile bağlanmışsa fiziksel jel olarak tanımlanır (Osada ve diğ., 2004).

Jeller; çapraz bağlı hidrofilik polimer jeller hidrojel, çapraz bağlı hidrofobik jeller organojel olarak ikiye ayrılabilir. Hidrojeller üç boyutlu, suda çözünmez, yüksek molekül ağırlıklı ve kuru jel ağırlığının birkaç katı su absorplayan yapılardır. Hidrofilik süperabsorbent polimerler ve hidrojel ağları organik çözücü absorplama için uygun değildir (Roy ve diğ., 2014).

Jeller, çapraz bağlı yapıda olmaları nedeniyle polar ve polar olmayan çözücülerde çözünmezler ve termal olarak da kararlıdır. Jelin, hacim değişimi gibi fiziksel özellikleri çözücü içinde şişme davranışı göstermesiyle değişir. Bu jeller, kendi kendine çapraz bağlanmış ya da etilen glikol dimetakrilat, gluteraldehit gibi çapraz bağlayıcı ajanlar çok düşük oranlarda kullanılarak polimerizasyonu gerçekleştirilir (Dutta ve diğ., 2013).

Hidrojeller; üç boyutlu, çapraz bağlı hidrofilik homopolimer ya da kopolimer yapılardır ve hidrojinin yapısında bulunan çapraz bağlar kovalent veya iyonik bağlar ile oluşturulabilir (Sheikh ve diğ., 2010). Hidrojeller, kimyasal olarak kararlı veya fiziksel olarak tersinir olabilir. İyonik ya da moleküler dolanma, hidrojen bağlanma, hidrofobik etkileşimler gibi ikincil kuvvetlerin etkisiyle hidrojeller heterojen (tersinir) olabilir (Dragan, 2014).

Organojeller, düşük molekül ağırlıklı ya da polimerik malzemelerden meydana gelebilir. Polimerik organojeller fiziksel ve kimyasal organojel olarak sınıflandırılmıştır. Kimyasal polimerik organojeller, organik çözücü absorplayan üç boyutlu makromoleküler yapılardır (Kabiri ve diğ., 2011).

Son dönemde kimya, biyoteknoloji ve farmosötik dahil olmak üzere çok geniş alanda organojeller araştırılmaktadır. Organojeller organik sıvıları üç boyutlu ağ yapısında immobilize eden sistemlerdir (Yang, 2008).

2-etilheksil akrilat, lauril akrilat, lauril metakrilat ve stearyl akrilat gibi uzun zincirli alkil akrilat monomerleriyle birlikte stiren monomerinin kopolimerizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Akrilat monomeriyle birlikte uzun zincirli alkil gruplarına sahip malzemelerin hidrofobik özellik taşıdığı bilinmektedir. Hidrofobik uzun zincirli alkil grupları şişme karakteri üzerinde etkilidir (Atta ve diğ., 2006).

2.2. JELLERİN SINIFLANDIRILMASI

2.2.1. Uyariya Duyarlı Jeller

Akıllı polimerler olarak da adlandırılan uyariya duyarlı polimerlerin dış uyaranlara karşı faz geçişleri çeşitli alanlarda araştırılmaktadır. Dış uyaran durdurulduğunda ya da başka bir uygulama olduğunda faz geçiş özelliği tersinir olmalıdır. Sıcaklık, pH, iyonik güç, ışık ya da fotokimyasal süreçler gibi birçok uyaran bulunmaktadır. Özellikle birçok çalışmada fizyolojik ortamda pH ve sıcaklığa duyarlı malzemelerin dizayn edilmesine odaklanılmıştır (Fournier ve diğ., 2007). Makromoleküler bileşimi, fonksiyonları ve topolojisi iyi tanımlanmış duyarlı polimer yapılar, akıllı malzemeler olarak adlandırılır (Becer ve diğ., 2008). Çevreye duyarlı polimerlerle ilgili son çalışmalardan pH, sıcaklık ya da diğer çevresel girdiler dikkate alınarak polimer davranışları düzenlenmiştir. Termodinamik geçişlerde polimer yapısı kontrolü ve şişme davranışını tetiklemek için pH ve sıcaklığa duyarlı malzemeleri kullanılır (Stoltz ve Brazel, 2003). Suda çözünür polimerler ve sıcaklık, pH, iyonik güç, çözücüler ya da çözücü bileşenleri gibi dış uyaranlara hassas ya da duyarlı hidrojellerin birçok teknolojik alanda uygulama araştırmaları yapılmaktadır (Pagonis ve Bokias, 2007).

2.2.1.1. Sıcaklığa Duyarlı Jeller

Isıya duyarlı polimerler; ilaç salım sistemi, enzim ve hücre immobilizasyonu, algılayıcılar, membranlarla birlikte biokatalist geçirgenliği gibi birçok uygulama için araştırılmıştır (Korytkowska-Walach ve diğ., 2007). Akıllı malzemeler, çevresel değişimler ya da dış uyaranlara tepki verirler. Aynı zamanda organik bileşikler

polimerik yapılarda faz geçiş sıcaklığı üzerinde çözünür halden çözünmez hale geçerler. Bu olay polimer zinciriyle su molekülleri arasındaki hidrojen bağına dayanır ve alt kritik çözelti sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature) (LCST) olarak tanımlanır. Polimerler LCST değeri ile ani ve hidrofilik hidrofobik tersinir davranış sergiler (Becer ve diğ., 2008). Polimerler termal olarak uyarıldığında ağ yapıları, şişme davranışları, geçirgenlik ya da mekanik gçleri tersinir olarak değişir (Korytkowska-Walach ve diğ., 2007). Akrilamidli ve bazı metakrilatlı malzemeler sulu özeltelerde LCST davranışına sergilemektedir. Polimer ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerinden dolayı LCST değeri altında polimer zincirleri suda özünür (Fournier ve diğ., 2007).

Polimer karışımı, üst kritik çözelti sıcaklığı (Upper Critical Solution Temperature) (UCST), alt kritik çözelti sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature) (LCST) ve UCST-LCST kombinasyonları dahil olmak çeşitli davranışlar sergileyebilir. Kapalı dng ya da karışabilir faz ayrımı diyagramlarında oluğu gibi UCST ve LCST'nin her ikisi mevcut ise orta bölgede karışmayan faz ayrımı meydana gelebilir ve basınç ya da bileşenin molekül ağırlığı değişimleri UCST ve LCST'nin sıcaklık aralığı değişimini etkiler. UCST ve LCST davranışlarını birlikte sergileyen polimerlerin faz diyagramı “kum saati” olarak tanımlanmıştır. Bu davranışı sergileyen polimerlerin basınç ya da molekül ağırlığı değişimleri kullanılarak kum saati faz diyagramı oluşturulabilir. Polimer karışımının hacim değişimi UCST de pozitif LCST de negatif sıcaklığa bağlılık gösterir (Clark ve Lipson, 2012).

Kombisyonel entropi karışımının moleküller arası etkileşime katkısının az olması nedeniyle ihmal edilir ve yüksek moleküler ağırlıklı polimer karışımlarında karışabilirlik dikkate alınır. Polimer karışımlarındaki karışabilirlik spesifik etkileşimlerle LCST davranışına neden olabilir. Öte yandan UCST türü karışabilirlik sadece dispersiyon kuvvetinin hakim karışabilirlik etkileşimlerinin çok düşük olduğu sistemlerde oluşur. Ayrıca kimyasal yapı olarak birbirine benzer homopolimerlerin bazı rastgele kopolimer karışımlarında UCST türü karışabilirlik gözlemlenmiştir. Rastgele kopolimer karışımlarında uygun bir kombinasyon ile moleküler arası etkileşimler ayarlanabilir. Böyle bir özellikle rastgele kopolimerlerin karışabilirliği kontrol edilebilir (Sato ve diğ., 1998).

Isıya duyarlı polimerlerin, sıcaklık transferi kopolimerlerin hidrofilik/hidrofobik bileşimine bağlı olarak ayarlanabilir. N-izopropilakrilamid (NIPAAm) polimer sınıfı içinde en çok araştırılan polimerdir ve LCST değeri 32°C civarındır (Stoltz ve Brazel, 2003). Bununla birlikte poli(N-izopropilakrilamid) P(NIPAAm)'in faz geçiş sıcaklığı vücut sıcaklığına yakındır (Becer ve diğ., 2008).

Akrilamidler, alkilaminoetil metakrilatlar gibi hidrofilik ve hidrofobik gruplu polimerler yapıları ısı hassasiyet gösterir (Stoltz ve Brazel, 2003). Amid gruplu polimer (N-poliakrilamidler), eter gruplu polimerler [poli(vinil metil eter), blok kopolimerler etilen ve propilen oksit], hidroksil gruplu polimerler [selüloz türevleri, poli(vinil alkol), poli(hidroksil akrilat)] LCST davranışı sergilemektedirler (Korytkowska-Walach ve diğ., 2007).

LCST değerinin altında polimer hidrofilik davranış sergiler ve suda çözünür ya da şişer LCST değeri üzerinde sulu çözelti içinde konsantre hidrofobik bir kütle halinde faz ayrımı gerçekleşir. Sıcaklık duyarlılığı; polimer bileşime, polimer molekülündeki N-izopropilakrilamid (NIPAAm) gibi ısı duyarlı gruplara bağlıdır (Stoltz ve Brazel, 2003). LCST değerinde hidrofilik/hidrofobik denge önemli rol oynar ve hidrofobik komonomer eklendiğinde LCST değeri azalırken hidrofilik kopolimer eklendiğinde LCST değeri artmaktadır. Bu nedenle polimerdeki monomer bileşimiyle LCST değeri ayarlanabilir (Fournier ve diğ., 2007). Metakrilik asit gibi hidrofilik komonomerin LCST değeri bütül metakrilat gibi hidrofobik komonomerin LCST değerinden daha yüksektir (Stoltz ve Brazel, 2003).

2.2.1.2. pH'a Duyarlı Jeller

pH'a duyarlı hidrojeller karboksilik asit, sülfonik asit, primer aminler gibi pendant asit ya da amonyum tuzu gibi bazik gruplar içerir. pH'a duyarlı jellerde iyon değişimine bağlı olarak pH değişimi olur. Poli(N,N-dimetilakrilamid) suda çözünen, biyouyumlu ve hidrofilik polimerdir. Bu özellikleri nedeniyle polimer destekli protein sentezi, iki fazlı katalizörler ve ilaç salım kontrolü dahil olmak üzere birçok biomedikal uygulamada kullanılır (Bennour ve Louzri, 2014).

Polielektrolit hidrojenlerin şiştiği belli pH aralığında, iyonize olabilen zayıf asidik ve bazik gruplar taşımasından dolayı özellikle ilgilenilmiştir. Polielektrolit hidrojenler iyonizasyon nedeniyle hacim değişikliğine maruz kalırlar. Yük, iyonize olabilen grupların pKa değeri, çapraz bağlayıcı yoğunluğu, konsantrasyon, hidrofiliklik ve iyonlaşma derecesi gibi birçok yapısal faktör polielektrolit hidrojenlerin şişme oranını etkiler. Buna ek olarak pH, çözücü bileşimi ve iyonik şiddet şişme karakterini etkilemektedir (Çaykara ve Ayçiçek, 2005).

pH'a duyarlı hidrojenler akrilik ya da metakrilik asitler ya da amonyum tuzu gibi iyonize polielektrolitlerin polimerik ve kopolimerik sistemlerine dayanmaktadır (Vázquez ve diğ., 1995).

İnsan vücudu fonksiyonları önemli olması nedeniyle fizyolojik ortam pH'sı çok hassas kontrol edilmelidir. Mide-bağırsak sistemi boyunca pH değişir, mide pH'sı 2-4 arasında asidik, bağırsak sistemine doğru gidildikçe nötr ya da bazik pH olarak değişir. İnsan vücudundaki farklı pH değerleri ilaç gibi küçük moleküllerin seçici absorpsiyonunda önemli rol oynar (Díez-Peña ve diğ., 2002).

Poli(N,N-dimetilakrilamid) iyonik olmadığı için şişme ortamı pH değişimlerinden etkilenmez ve sulu çözelti içinde poli(N,N-dimetilakrilamid) iyonlaşabilen bir grubu sahip değildir. Ana zincir içinde maleik asit gruplarının tanımlanmasıyla şişme ortamı pH değişimlerinden etkilenir hale getirilebilir. Hidrojenler asidik ortamda düşük ve bazik ortamda daha yüksek şişme davranışı sergilerler. Sulu ortamda pH değişimlerine cevap olarak karboksil grupları proton alır ya da verir (Bennour ve Louzri, 2014).

2.2.1.3. Çözücüye Duyarlı jeller

Polimer jeller yüksek miktarda polar/polar olmayan çözücü absorplayan yumuşak ve çapraz bağlı yapılardır. Bu jeller kimyasal yapısına bağlı olarak kuru jel ağırlıklarının birkaç katı çözücü absorplayabilir. Jellerin hidrofobikliğinin iyi, çözücü absorplama kapasitesinin hızlı ve tekrar kullanılabilir olması bu jellerin farklı endüstri kuruluşlarında absorbent olarak kullanılmasını sağlamıştır (Dutta, 2013). Jeller polar ya da polar olmayan çözücüleri absorplayan hidrofilik veya hidrofobik ağ yapılarıdır.

Kimyasal yapılarına bağlı olarak hidrofilik jeller su, hidrofobik jeller ise organik çözücü ve petrolü kuru jel ağırlıklarının birkaç katı absorplayabilirler (Dutta ve diğ., 2011).

Jeller katıya benzeyen yumuşak malzemelerdir (Osada ve diğ., 2004). Yüksek miktarda çözücü absorplayan jel çapraz bağlıdır ve çözücü türüne bağlı olarak farklı şekillerde adlandırılmaktadır. Organik çözücülerde şişen jeller “organojel”, yağlı çözücülerde şişen jeller “liojel”, suda şişen jeller “hidrojel” çözücü içermeyen, kuru polimerik ağ yapılı jeller ise “kserojel” olarak adlandırılmaktadır (Osada ve diğ., 2004). Bu özellikler aşağıda yer alan etkenlerle ilişkilidir (Katime ve diğ., 1996).

- ❖ Hidrofilik karakter, suda çözünen fonksiyonel gruplara (-OH, -COOH, SO₃H, -CONH₂, -CONH) bağlıdır.
- ❖ Polimer ağ yapısı mevcudiyeti, onun çözünmezliğini göstermektedir.
- ❖ Hidrofilik monomer, düşük çapraz bağlayıcı yoğunluğu yumuşaklık ve elastisiteyi tanımlamaktadır.

Çeşitli şekil ve formlarda hazırlanan hidrojel, tipik biyolojik süreçlerde inert, bozunmaya karşı direçli, metabolitlere geçirgen ve vücut tarafından adsorbe edilemez. Biomedikal hidrojellerin termodinamik özelliklerini tanımlamak için polimerin çözünürlük parametresini ve şişme davranışını belirlemek gerekir. Çözünürlük parametresi polimerin termodinamik özelliğine dayanır ve geniş ölçüde polimerin çözücü içinde karışabilirliği öngörüsü kullanılır. Çözünürlük parametresi polimerlerin şişme verilerinden elde edilebilir. Gee metodu sıklıkla çapraz bağlı polimerlerin çözünürlük parametresinde kullanılır. Çözünürlük parametresi olarak bilinen ve değişkene bağlı olarak çeşitli çözücülerde maksimum şişme için kullanılır. Çözücü maksimum şişmeye ulaştığında çözücü ve polimerin çözünürlük parametresinin aynı olduğu varsayılır (Çaykara ve diğ., 2002).

Polimer ağın doğal yapısına, polimer çözücü bileşimine ve çapraz bağlanma derecesine bağlı olarak polimer ağları şişme davranışı gösterir. Bu şişme sürecinde polimer esnekliğiyle birlikte polimer-çözücü uyumlu olmalıdır. Böylece iyonik ağ yapıları şişme süreçlerine katılır (Khare ve Peppas, 1994).

Şişme gücünün çözücü gücüyle ilişkili olduğu bilinmektedir ve Hildebrand çözünürlük parametresiyle δ şişme gücü ifade edilmiştir. Hildebrand'a göre çözünürlük parametresi, çözülmüş maddenin çözünürlük parametresi verilen $\delta_{\text{çözücü}}$ ile sıvının çözünürlük parametresi verilen $\delta_{\text{sıvı}}$ 'nın maksimum şişme değerinde $(\delta_{\text{çözücü}} - \delta_{\text{sıvı}})^2$ sıfır olmasına dayanır. Gee'de buna benzer ilişki göstermiştir. Gee'nin Hildebrand'tan farkı polimer ile çözücü arasında çözünürlük parametresi kurmuştur ve maksimum şişme değerinde $(\delta_{\text{polimer}} - \delta_{\text{çözücü}})^2$ sıfır olmasına dayanır, polimerin çözünürlük parametresi δ_{polimer} olarak ifade edilir.

Hildebrand kohezif enerji yoğunluğuna dikkat çekmiştir ve entropi faktörü önemli değilken kohezif enerji yoğunluğu bileşimin karşılıklı çözünürlüğünün tahmini için iyi bir kriterdir. Hildebrand'a göre çözünürlük parametresi (2.1) numaralı eşitlikteki gibidir.

$$\delta^2 = \Delta E / V \quad (2.1)$$

ΔE : Bileşimin iç enerjisi

V : bileşimin molar hacmi

Entropi faktörü önemli olmasa bile tüm çözünen-çözücü sistemleri bu gözlemi genişletmek için çalışmışlardır. Evrensel uygulamalar için üç boyutlu sistemlerin çözünürlük parametrelerini anlayabilmeye neden olmuştur ve (2.2) numaralı eşitlik ile toplam çözünürlük parametresi açıklanmıştır (Errede, 1986).

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2.2)$$

δ_d : Dispersiyon kuvveti

δ_p : Polar kuvvetler

δ_h : Hidrojen bağları

Gee; çapraz bağlı polimerlerin çözünürlük parametresi δ_{polimer} ile çözücünün çözünürlük parametresinin $\delta_{\text{çözücü}}$ ortak çözünürlük gereksinimini, polimer ve çözücünün çözünürlük parametresi birbirinden çok farklı olmadığı durumlarda açıklayabilmektedir.

Çapraz bağlı polimerlerde çözücüdeki maksimum şişme, $\delta_{\text{polimer}} = \delta_{\text{çözücü}}$ olduğu zaman meydana gelmektedir. Gee metodu (2.4) numaralı denklem ile temsil edilmiştir (Çaykara ve diğ., 2002).

Polimerik jellerin çeşitli çözücülerde şişme denge değerleri Çaykara (2002) tarafından (2.3) numaralı denklem yardımıyla hesaplanmıştır ve hidrojelilerin yoğunluğu piknometre ile ölçülmüştür.

$$ES = 1 + (W_s/W_d - 1) \rho_{\text{polimer}} / \rho_{\text{çözücü}} \quad (2.3)$$

ES: Jelin çözücü içinde şişme denge değeri

W_s : Şişmiş jelin ağırlığı

W_d : Kuru jelin ağırlığı

ρ_{polimer} : Polimerin yoğunluğu

$\rho_{\text{çözücü}}$: Çözücü yoğunluğu

$$ES/ES_{\text{maks}} = \exp[-\alpha \cdot ES \cdot (\delta_{\text{çözücü}} - \delta_{\text{polimer}})^2] \quad (2.4)$$

ES= Jelin çözücü içinde şişme denge değeri

ES_{maks} = Jelin çözücü içinde maksimum şişme denge değeri

α : sabit

(2.4) numaralı denklem düzenlendiğinde (2.5) numaralı denklem elde edilir.

$$[ES^{-1} \cdot \ln(ES_{\text{maks}}/ES)]^{1/2} = |\alpha^{1/2} (\delta_{\text{çözücü}} - \delta_{\text{polimer}})| \quad (2.5)$$

Grafik yöntemi kullanılarak, x eksenini çözücülerin çözünürlük parametrelerini, y eksenini ise $[ES^{-1} \cdot \ln(ES_{\text{maks}}/ES)]^{1/2}$ yerleştirildiğinde, horizontal ekseninin eğimi ve kesim noktasından yararlanılarak α ve δ_{polimer} değerleri bulunabilmektedir (Çaykara, 2002).

Tez çalışması kapsamında kullanılan çözücülerin çözünürlük parametreleri Tablo 2.2’de verilmiştir (Errede, 1986; Hansen, 1967).

Tablo 2.2: Farklı çözücüler için çözünürlük parametresi (δ).

Çözücü Türü	Çözünürlük Parametresi (cal/cm^3) ^{0.5}	Kaynak
n-hekzan	7,24	Hansen, 1967
n-oktan	7,6	Skeist, 1990
Limonen	8	Tanzi ve diğ., 2012
Siklohekzan	8,18	Hansen, 1967
izobütilmetil keton	8,6	Hansen, 1967
Proril asetat	8,7	Sharma ve Szycher, 1991
Toluen	8,9	Hansen, 1967
Benzen	9,2	Hansen, 1967
Dibenzil eter	10	Brydson, 1999
Aseton	9,7	Skeist, 1990
Dimetil ftalat	10,7	Brydson, 1999
Etanol	12,92	Hansen, 1967
Dietilen glikol	14,6	Hansen, 1967
Metanol	14,9	Hansen, 1967
1,2-propandiol	16,8	Barton, 1991
Su	23,5	Hansen, 1967

2.3. GÖZENEKLİ JELLER

Çevreye duyarlı hidrojel­ler çevresel değişimlere karşı yanıt verebilmektedir. pH, iyonik güç, sıcaklık, elektrik ya da magnetik alan değişimleri hidrojel­lerin şişme davranışının, ağ yapılarının, geçirgenlik ya da mekanik güçlerinin değişmesine neden olur.

Camsı kuru hidrojel matrisinin suyu yavaş difü­z­le­me­sin­den do­layı kuru hidrojele yüklenen ilaç molekülü yavaş serbest bırakılır ve yavaş şişme davranışını geliştirmek için araştırmalar yapılmıştır. Gözenekli hidrojel oluşumu kuru hidrojel şişme davranışını hızlandıran en önemli metotlardandır. Hidrojel­lerde­ki gözenekler kılcal kanallara bağlanmıştır ve kanallar açılabilir yapıda olmalıdır. Kuru hidrojel­lerle bir­lik­te açılan kanallar suyun camsı matrise difüzlenmesinden dolayı çok hızlı şişer. Yavaş şişen hidrojel­ler birçok uygulamada kullanılmaktadır fakat hızlı şişme davranışı gösteren jeller bazı uygulamalar için çok önemlidir. Park ve çalışma arkadaşları kuru poli(vinil piro­li­don) (PVP) hidrojel­lerinin bir saatten az sürede mideden boşaltıldığını bildirmiştir. Tamamen şişmiş PVP hidrojel­ler köpek midesinde 60 saate kadar muhafaza edilmiştir. PVP hidrojel­lerin midede uzun süre muhafaza edilebilmesi için çok hızlı şişmesi gerekmektedir (Lee ve Yeh, 2006).

Poli(N-izopropil akrilamid), (PNIPA) hidrojel birçok uygulama için kritik rol oynamaktadır ve yapay kas ya da aç-kapa anahtar sistemleri vb. için geleneksel hidrojel­ler talepleri karşılayamamaktadır. Bu nedenle çeşitli yöntemler kullanılarak hidrojel­ler geliştirilmelidir. Kaneko ve arkadaşları tarak-tipi graftlı PNIPA hidrojel hazırlamışlardır. Hazırlanan hidrojel daha yüksek sıcaklıkta (hacim faz geçiş sıcaklığı üzerinde) hızlı bü­z­ül­me oranı göstermiştir. Kabra ve Gehrke faz-ayırma tekniğini kullanarak sıcaklık değişimine hızlı yanıt veren PNIPA hidrojel­lerini sentezlemişlerdir. Xue ve arkadaşları iki-adımlı polimerizasyon yöntemini kullanarak hızlı cevap veren PNIPA hidrojel­lerini sentezlemişlerdir. İlk polimerizasyon 20 °C'te ikinci polimerizasyon ise -28 °C'te gerçekleştirilmektedir. Zhang ve Zhuo siloksan bağlar kullanarak soğuk polimerizasyon ve çapraz bağlanma ile PNIPA hidrojel­lerin geliştirilebileceğini rapor etmişlerdir. Ek olarak aseton, 1,4-dioksan, sakkaroz, silika parçacıkları, inorganik tuzlar, hidroksilpropil selüloz, çeşitli moleküler ağırlıktaki poli

(etilen glikol) (PEG) gibi birçok inert seyrelticilerde makro gözenekli PNIPA hidrojel hazırlanması için önerilmiştir (Çaykara ve diğ., 2007).

Hidrojin su tutma miktarı ve karakteri absorpsiyon ve difüzyon ile belirlenir. Özellikle ortalama gözenek büyüklüğü, gözenek boyut dağılımı ve gözenek bağlantıları çözücünün hidrojele nüfuz etmesi için önemli faktörlerdir. Bu faktörlerinde sırasıyla en etkili olanları hidrojin bileşimi ve ağların çapraz bağ yoğunluğudur. Çözünün boyutu ve şekli, nispi hidrofilik ve hidrofobik karakteri ve su molekülünün kullanılabilirliği çözücü moleküllerinin hidratlaması için önemli faktörlerdir (Lee ve Chiu, 2003).

2.4. ORGANOJELLER

Birçok polimerik sistem mekanik ve fiziksel özellikleri değiştirerek çevresel uyarılara yanıt verebilme özelliğine sahiptir. Biyomedikal ve tarımsal uygulamalarda dahil olmak üzere birçok uygulamada kullanılan polimerik jeller çevresel uyarılara cevap verebilme karakteristiği göstermiştir. Polimerler, biyomedikal ve farmakolojik alanlarda (kişisel bakım, çocuk bezi ürünleri vb.) kullanılmaktadır ve süper absorban polimer jeller birçok üründe önemli bir bileşendir. Hidrojeller; ağ yapılı, çapraz bağlı, suda çözünmeyen ve suda şişme davranışı gösteren malzemelerdir. Bununla birlikte, organojeller su yerine çözücüde (benzen, toluen vb.) şişme davranışı gösteren çapraz bağlı yapılardır. (Rivas-Orta ve diğ., 2010).

İyi bir mekanik performans ile hızlı yanıt verebilme özelliği bulunan jeller birçok uygulama alanı için son derece önemlidir. Jellerin ağ yapısında verimli bir enerji dağılım mekanizmasının olmaması jel yapısının kırılmasına neden olur. Jelleri daha dayanıklı kılabilmek için çift ağı jeller, topolojik jeller de dahil olmak üzere çapraz bağlayıcı nanopartikül kil (nanokompozit hidrojeller) ve mikroküre kompozit hidrojel gibi yapılarda bulunmaktadır. Bu tür jeller daha dayanıklı olmasına rağmen birçok uygulamada jellerin dış uyarılara karşı cevap verme hızının daha yavaş olduğu anlaşılmıştır. Jellerin dış uyarılara karşı yanıt verebilme hızını arttırabilmek için gözenekli ağ yapısı oluşturulmaktadır. Gözenekli jellerde, çözücü absorpsiyonu ya da desorpsiyonu konveksiyon yolu ile gözeneklerde gerçekleşir bu nedenle gözenekli

jellerde difüzyon süreci gözeneksiz jellere göre daha hızlı olur. Yapılan çalışmada çok hızlı tepki veren özelliğe sahip organojellerin hazırlanması açıklanmıştır. Organojelin başlangıç malzemesi, doğrusal poliizobütilen olan butil kauçuk olarakta bilinen ve az miktarda doymamış grup (izopren birimleri) ihtiva eden yapılarıdır (Ceylan ve Okay, 2007).

Petrol kirliliği ile mücadelede yaygın olarak etkisi çok hızlı etkili olan sorbanlar (sorbents) kullanılır. Petrol ve petrol ürünlerinin hemen yayılmasını engellemek için kullanılan en hızlı teknik, sorbentler yardımıyla su yüzeyinde ince tabakalar halinde petrolün toplanması işlemidir. Absorpsiyon, adsorpsiyon (ya da her iki mekanizma birlikte) petrolün uzaklaştırılması için kullanılır. Sorbentlerin petrol sızıntılarını temizleyebilmeleri için oleofobik ya da hidrofobik özellikte olması gerekir (Farang ve El-Saeed, 2008).

Tanker ve yük gemilerini kapsayan kazalar büyük miktarda ham petrolün çevreye yayılmasına neden olabilir ve bu durum önemli ölçüde dar ve yoğun deniz yolu trafiği boyunca da artmaktadır. Bu nedenle denize dökülen petrol ve petrol ürünlerinin temizlenmesi son yıllarda karşılaşılan önemli çevre sorunlarından biridir (Karakutuk ve Okay, 2010). Benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen gibi ucucu aromatik bileşikler iç ve dış hava kirleticilerinin ana bileşenleri olarak bilinmektedir. Aromatik hidrokarbonlar insan sağlığı üzerinde toksik, mutajenik veya kanserojenik bir özellik gösterme potansiyeline sahiptir (Laokiat ve diğ., 2012). Diğer önemli bir zararlı ise polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAHs)dır ve iki ya da daha fazla aromatik halka içeren organik bileşiklerin çevreye yayılmasıdır. Kanserogen ve etkili mutagen (mutagen: genetik mutasyona sebep olan madde) olarak bilinen PAHs çeşitli biyolojik prosesleri etkilemektedir. Tipik bir ham petrol 0.2-7% PAH içerir ve atık suda dahil olmak üzere sulu ortam, endüstriyel prosesler, atmosferik bozunmalar ve biyolojik sentezler PAHs kaynaklarıdır. Sudaki petrol ve PAHs'ı uzaklaştırmada kullanılan sorbentler en etkili teknik olarak kabul edilir. Petrol sızıntısı temizlemek için kullanılan ideal bir sorbent malzemenin özellikleri şunlardır; hidrofobik, yüksek absorplama kapasitesili, su yüzeyinde durabilen (yüzen), zamanla absorplayabilen, sulu ortama dayanıklı, tekrar kullanılabilir ya da biyobozunur olmalıdır (Ceylan ve diğ., 2009). Denize dökülen petrolü

absorplama kullanılan birçok polimer türü vardır. Yüksek miktarda petrol absorplama ve hidrofobik özellikleri bulunan polipropilen, polietilen ve poliüretan köpük en yaygın kullanılan polimerdir. Hidrofobik ve esnek ağırlı jel-tipi yapılı alkilakrilat ve aromatik polimerler çevresel alandaki çalışmalar için çok ilgi çekmiştir (Atta ve diğ., 2007; Abdel-Azim ve diğ., 2009). Denize dökülen petrol ve bazı çevresel atıklar absorplamak için absorbentler kullanılmıştır. Absorbentler hidrofobik ve çapraz bağlı polimerik ağ yapılarıdır. Bunların içinden alkilakrilat ve aromatik polimerler polar olmayan yan zincire sahip olması nedeniyle bilimsel ve uygulamalı araştırma gruplarında daha fazla ilgi görmüştür (Zhou ve Cho, 2003). Son zamanlarda butil kauçuk (PIB) esaslı makrogözenekli organojeller ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. PIB az miktarda doymamış grup içeren (izopren birimleri) doğrusal bir poliizobütilendir. Hazırlanmış olan makrogözenekli jellerin kısa bir süre içinde organik çözücülerini absorbe edebileceği gösterilmiştir. Çapraz bağlı PIB organojeli, kriyojelleştirme tekniği ile kükürt monoklorür (S_2Cl_2) çapraz bağlayıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Bu teknik deniz buzundaki (içinde tuz miktarı değişebilen, sabit veya hareket halinde donmuş deniz suyu) tuzun deniz suyundan az olması ilkesine dayanır (Karakutuk ve Okay, 2010).

Kimyasal su kirliliği ve petrol sızıntısı kazaları özellikle Meksika Körfezi sondaj platformunda ve Çin'deki Dalian Bay boru hattı patlamasında ciddi hasarlara sebep olmuş bu nedenle uluslararası alanda dikkat çekmiştir. İstatistiklere göre, 2009 yılında Çin'in petrol ithalatı deniz taşımacılığı 199 milyon tona ulaşmıştır. Toplam petrol taşımacılığının ise 96%'sının gemi taşımacılığıyla yapıldığı açıklanmıştır. 2009 yılında 5 kez meydana gelen petrol sızıntısı kazaları 50 tondan fazla petrol kaybına neden olmuştur. Petrol sızıntısı nedeniyle oluşan kirleticiler ise su ve ekolojik çevre açısından ciddi tehditlere neden olmuştur. Petrol ve kimyasal taşımacılığında yoğun ve karmaşık deniz trafiğinin tehlikeli olması nedeniyle su kirliliği riski artmaktadır. Suyu dökülen ham petrolün suda çözünür aromatik türevleri deniz organizmaları için büyük tehdit oluşturmaktadır. Geleneksel petrol absorplayıcı malzemelerin yavaş ve verimsiz absorptasyonu nedeniyle sınırlamaları vardır. Petrol absorplayıcı malzemelerin düşük maliyetli ve kolay hazırlanabilme gibi avantajları olmasına rağmen özelliklerinin değiştirilmesi zordur. Bildiğimiz gibi petrol emici reçinelerin, hidrofobik ve elastik ağırlı

jel tipi yapıları daha baskındır. Bu nedenle aromatik polimerlerden apolar bir yan zinciri bulunan alkil akrilatlar ilgi konusudur. Tamamen kimyasal çapraz bağlanma yapısından kaynaklanan geri dönüşüm zor olması, daha küçük özel alanlarda kullanılması ve belirli bir morfoloji yapısı özelliklerinden dolayı daha fazla uygulama alanını engellenmiştir (Zhao ve diğ., 2012).

Organojeller ayrıca farmasotik, kozmetik ve gıda gibi birçok uygulamada kullanım potansiyeli bulunmaktadır. Çeşitli araştırma ekipleri; organojellerin, ilaç salım sistemi ve petrol sızıntısı temizlemede kullanıldığını belirtilmiştir (Rivas-Orta ve diğ., 2010). Organojeller ilaç salım sistemine göre sınıflandırılmıştır.

2.5. İLAÇ SALIM SİSTEMLERİNE GÖRE ORGANOJEL TÜRLERİ

Organojel türleri, ilaç salım sistemleri dikkate alınarakta sınıflandırılmıştır.

2.5.1. Lesitin Organojeller

Lesitin organojeller en büyük taşıyıcı sistem potansiyeline sahip yapılar olarak ortaya çıkmıştır. Organojel matrisinin temeli lesitin gibi yüzeyi aktif bir maddenin dıştan ya da sürekli fazda polar olmayan organik çözücü ve polar ajandan oluşmasına dayanır. Lesitin organojel çok az su ya da gliserol, etilen glikol, formamit gibi polar maddelerin susuz çözeltilerine lesitin ilave edilmesiyle oluşturulmaktadır. Lesitin organojeller hidrofilik ve hidrofobik ilaç moleküllerinin taşınmasında kullanılmaktadır. Hidrofobik ilaçlar yağ fazında çözünmezken hidrofilik moleküller su da çözünmez aynı zamanda organik çözücüde lesitin jelleşmeye neden olmaktadır (Pawar ve diğ., 2014; Mujavar ve diğ., 2014; Jha, 2013).

2.5.2. In-situ L-alanin Türevli Organojeller

Organik çözücüler, soya fasulyesi yağı ve orta zincirli trigliseridlerde N-lauril, L-alanin metil esterinin farmolojik olarak jelle uygun olduğu bulunmuştur. Normalde sistem oda sıcaklığında jel halindedir. Ancak etanol eklendiğinde jelleştirici molekülündeki hidrojen bağları parçalanır ve jelleştirici çözücü arasındaki jelasyon engellenir. Etanol organik çözücü içindeki L-alanin metil (LAM) çözeltilisine eklendiğinde bu karışım oda sıcaklığında sol faz olarak kalabilir. Sol faz (soya fasulyesi yağı içinde 20%LAM, 14%ethanol) 37 °C’de fosfat tampon tuzuna yerleştirilmiştir iki dakika sonra hidrofilik

ethanol sulu tampon çözeltisini difüzleyerek opak jele dönüşür ve jelleştirici-jelleştirici hidrojen bağları oluşur (Pawar ve diğ., 2014; Mujavar ve diğ., 2014; Jha, 2013).

2.5.3. Poli (etilen) Organojeller

İlaç salım uygulamaları için poli organojellerden yalnızca iki sistem test edilmiştir. Poli organojellerin duyarlılığının az, tahriş edici özelliğinin olmadığı gösterilmiştir. 326 hasta spectrocine içeren poli organojelle tedavi edilmiştir ve spectrocine içeren vazelin tedavisiyle karşılaştırılmıştır. Antibiyotik merhemlerin iltihabı temizlenmesi ve etkisini göstermesi 3-5 gün sürerken poli organojeller daha hızlı etki göstermektedir (Pawar ve diğ., 2014; Mujavar ve diğ., 2014; Jha, 2013).

2.5.4. Sorbitan Monostearat Organojeller

Jelleştirici türü olarak sorbitan monostearat ve sorbitan monopalmitattır. Bu jelleştirici türünde iyonik olmayan hidrofobik moleküller yüzeyde aktiftir ve isopropil miristat, bitki yağları gibi çeşitli çözücüler yüzeyde immobilize edebilir (Pawar ve diğ., 2014). Bu türde ısı olarak tersinir jeller hazırlanabilmektedir. Su banyosu içine konulan jelleştirici-sıvı karışımı sıcaklığın artmasıyla dispersiyon sıcaklığın düşmesiyle süspansiyon olur bu durum da ısı tersinir jeller olarak tanımlanır. Sıcaklık düşürüldüğünde çözücü ile jelleştirici molekülleri arasındaki çekim azalır (Mujavar ve diğ., 2014; Jha, 2013).

2.5.5. Eudragit Organojeller

Eudragit organojeller, Eudragit ve gliserol, propilen glikol, sıvı polietilen glikol gibi polihidrik alkollerin karışımıdır. Jelin yoğunluğu penetrometreyle açıklanır. Eudragit konsantrasyonunun artmasıyla jelin viskozitesinin arttığı bulunmuştur (Pawar ve diğ., 2014; Mujavar ve diğ., 2014; Jha, 2013).

2.5.6. Supramoleküler Organojeller

Düşük moleküler kütleli jelleştiriciler ondokuzuncu yüzyılda keşfedilmesine rağmen supramoleküler malzemelerin yapısını araştırmak yirminci yüzyıla kadar ihmal edilmiştir (Pawar ve diğ., 2014; Jha, 2013). Kataliz, ayırma gibi çeşitli uygulamalarda

kullanılmak üzere yeni inorganik süper yapıli jeller hazırlanmıştır. Sıvı kristaller tarafından dinamik olarak hareket edebilen jeller sentezlenmiştir. Kriyonejik yakıt jeller, petrol geri kazanımı ve ilaç salım uygulamaları için supramoleküler jeller önemli olabilir (Pawar ve diğ., 2014; Mujavar ve diğ., 2014; Jha, 2013).

2.5.7. Pluronik Lesitin Organojeller (PLO)

PLO soya lesitin esaslı organojellerdir ve isopropil palmitat ya da isopropil miristattan oluşmaktadır. Koruyucu madde gibi davranan PLO'nun iki fazında sorbik asit olabilir ya da olmayabilir. Deri tarafından çok hızlı absorbe edilen jel opak, kokusuz ve sarı rekte oluşur. PLO'da lesitin organojeller gibi dolaşmış tübüler ters misel yapılardan oluşur. Bu yapılar geçici üç boyutlu yapı formundadır. Deriyi en az tahriş eden PLO'lar bulunmuştur (Pawar ve diğ., 2014).

2.5.8. Jelatin Esaslı Organojel Mikro Emisyon Stabilizesi

Jelatin proteindir ve çeşitli gıda maddelerindeki sulu faz fazlasını yapılandırma ajanı olarak kullanılmaktadır. Konsantre jelatin çözelti sıcaklığı 40 °C üzerinde bir sıcaklığa ısıtılır sonra sıcaklık 35 °C'de düşürülür bu işlemlerden sonra jel oluşur. Çözelti sıcaklığının üzerinde jelatin sadece su-içinde-yağ mikro emisyonun sulu fazı jelleşecektir (Pawar ve diğ., 2014).

2.6. JELLERİN ŞİŞMESİNDE ETKİLİ PARAMETRELER

Sıcaklık, pH, çözücü özelliği, elektrik ya da magnetik alan dahil olmak üzere çevresel etkilere bağıli olarak jellerin yapısı ve fiziksel özellikleri değişmektedir. Jel matrislerine bağıli olarak uyaran aralığında sürekli yada aralıklı bir hacim değişimi meydana gelir (Caykara ve diğ., 2006). Polimer jeller doğal yapısı gereği su ya da tampon çözeltiyle birlikte orta düzey pH da şişme (hacim değişimi) davranışı gösterebilir. Jellerin şişme kinetik ve derecesinde pH duyarlılığın ölçmek buna ilaveten alana özgü ilaç verme uygulamaları için kontrol stratejileri ve difüzyon mekanizmasını anlamada önemli bir faktördür (Zafar ve diğ., 2008).

Sulu ortamda polielektrolit jellerin sıcaklık, pH, yük yoğunluğu, karşı-iyon türleri, çözücü bileşimleri gibi çeşitli uyaranlara karşı hacim faz geçişini incelemişler ve hacim faz geçişinde yüklü polimer jellerin jel kuvvetinin ana çekicisinin hidrofobik

etkileşimler olduğunu düşünmüşlerdir. İyonomer çoklu (iyon-küme) çöküş oluşumu için gerekli bu oluşumda polimer yükü ve karşı-iyon arasında iyon çifti dipol-dipol çekimin ana itici gücüdür. Karşı-iyon bağlanma ya da derecesi jel çöküş yükü için önemli bir faktördür. Sulu bir organik çözücüye daldırılan jelin karşı-iyon bağlanma derecesi değişir. Bazı çalışmalarda karşı-iyon derecesini arttırmak için sulu organik ko-çözücü kullanılarak dielektrik sabiti (D) düşürülmüştür. Karşı-iyon ve çözücü etkilerine bağlı olarak tam ya da kısmen kuaternize poli(4-vinil pridin) ve alkali metal poli(akrilat) jellerinin su/organik çözücü içindeki şişme davranışları incelemişler ve jel çöküşü için karşı-iyon etkilerinin önemli olduğunu saptamışlardır. Bu etkiler ise aşağıdaki koşullara bağlıdır(Yusumoto ve diğ., 2004):

- ❖ Polimer ağı etrafındaki yerel dielektrik sabiti (D_{loc});
- ❖ Saf çözücü dielektrik sabiti (D_{sol});
- ❖ Hidrofiliklik (hidrofobisite) arasında poliiyon;
- ❖ Polimer yüklü grupların elektron çifti alış ve elektron çifti veriş özellikleri olmalıdır.

Sıcaklık, çözücü bileşimi gibi dış koşullarda meydana gelen küçük değişimler hidrojellerde birinci derece faz geçişine neden olur. Polimer zincirleri arasındaki iyonik gruplar hidrojellerin hacim değişimlerinde önemli bir yere sahiptir. Polielektrolit jeller, elektrostatik etkileşimle polimer zincirini tanımlamadan sorumludur (Çaykara ve Doğmuş, 2004).

Jellerin petrol emme kapasitesi alkil substitüentlerin uzunluğuna, mikro yapıların gözenekliliğine ve jel ile petrol arasındaki van der Waals etkileşimlere bağlıdır. Gözenekli jeller Belayium gibi yüksek viskoziteye sahip ham petrolün kolayca absorplanmasını sağlar ve çapraz bağlanmayla gözeneklilik kontrol edilir (Abdel-Azim ve diğ., 2009).

Uzun yıllardır jelin şişme termodinamiği araştırılmaktadır. Tanaka ve arkadaşları tarafından poliakrilamid jellerin şişme/büzüşme davranışları rapor edilmesi ile 1970'lerin sonunda bu konuya ilgi artmıştır. Gerilme, sürüklenme kuvveti yanı sıra polimer ağ hareketi ile çözücü arasında dengenin oluştuğu varsayılır. Tanaka ve

arkadaşları termo-duyarlı iyonik jellerin sürekli olmayan sabit transfer, non-iyonik jellerin ise sürekli transfer sergilediğini göstermiştir. Aynı zamanda iyonik jellerin büzülme oranı malzemenin en küçük boyutunun karesine ters orantılı olduğunda bildirmiştir.

Flory-Rehner teorisi ile iyonik kısım içermeyen hidrojjellerin yapısı incelenebilir. Teoriye göre hidrojjelin şişme davranışı, karışımın termodinamik kuvveti ve polimer zincirlerinin reaktif kuvveti olmak üzere iki karşıt kuvvete dayanır. Gibbs serbest enerjisi bu durumları tanımlamak için (2.6) numaralı eşitlikten yararlanmıştır (Ganji ve diğ., 2010).

$$\Delta G_t = \Delta G_m + \Delta G_e \quad (2.6)$$

ΔG_t : Jelin toplam serbest enerji değişimi

ΔG_m : Karışımın serbest enerji değişimi

ΔG_e : Elastik serbest enerji değişimi

Çapraz bağlı nötral jelin iki çapraz bağı arasındaki moleküler ağırlığını belirleyebilmek için (2.7) numaralı denklemden yararlanılmıştır.

$$\frac{1}{\bar{M}_c} = \frac{2}{\bar{M}_n} - \frac{\frac{\bar{v}}{V_1} [\ln(1 - v_{2,s}) + v_{2,s} + \chi_1 v_{2,s}^2]}{(v_{2,s})^{1/3} - \frac{v_{2,s}}{2}} \quad (2.7)$$

$\bar{M}_n$: Polimer zinciri moleküler ağırlığı

v : Polimerin volumetrik hacmi

V_1 : Suyun molar hacmi

İyonik polimerlerin şişme dengesi, polimer zincirlerinin iyonizasyon derecesi ve çözücünün iyonik gücüne de bağlıdır. İyonik polimerlerin serbest enerji değişimi; şişme sırasında hacim değişikliğine karşılık gelen toplam serbest enerji değişimi (2.8) numaralı denklemdeki gibidir.

$$\Delta G_t = \Delta G_m + \Delta G_e + \Delta G_i \quad (2.8)$$

ΔG_t : Jelin toplam serbest enerji değişimi

ΔG_m : Karışımın serbest enerji değişimi

ΔG_e : Elastik serbest enerji değişimi

ΔG_i : Çözücü madde iyon karışımının serbest enerji değişimi

İyonik bir jel şişme basıncına tabi tutulur ve üç bileşenin toplamına karşılık gelen π (2.9) numaralı eşitlikteki gibidir. Denge durumu set noktası sıfıra eşit olduğunda elde edilir.

$$\pi = \pi_m + \pi_e + \pi_i = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial V} \right)_{T, ni} \quad (2.9)$$

π_m : Polimer çözücü karışımının molar serbest enerjisi

π_e : Çapraz bağlar arasındaki polimer zincirinin elastik geri çekme kuvveti

π_i : Jeldeki zıt yüklü iyonların basınç farkı

Flory-Huggins teorisine göre polimer çözeltisi osmatik basıncı π_m (2.10) numaralı denklemdeki gibidir.

$$\pi_m = - \frac{R.T}{V_1} \cdot [\ln(1-v) + v + \chi_1 \cdot v^2] \quad (2.10)$$

v : Polimer hacim fraksiyonu

V_1 : Çözücü molar hacmi

R : Gaz sabiti

T : Mutlak sıcaklık

Konfigürasyon içindeki şişme boyunca serbest enerji değişiminin π_e 'ye katkısı değerlendirilmiştir. Bir güç serisi olan ters Lagevin fonksiyonunun ΔG_e ile birlikte hacim ve genişliğinde değişiklik meydana gelir bu durumda izotropik şişme olarak varsayılır. π_e (2.11) numaralı denklemdeki gibidir.

$$\pi_e = -v_0 RT \left[\left(\frac{v}{v_0} \right)^{1/3} - \frac{1}{2} \left(\frac{v}{v_0} \right) \right] - v_0 RT \left[\frac{3}{5} \left(\frac{v_0}{v} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{n} \right) + \frac{99}{175} \left(\frac{v_0}{v} \right) \left(\frac{1}{n^2} \right) + \frac{513}{875} \left(\frac{v_0}{v} \right)^{5/3} \left(\frac{1}{n^3} \right) + \dots \right] \quad (2.11)$$

Jel içindeki mobil iyonlarla çözeltideki mobil iyonların farklı olması nedeniyle osmatik basınç meydana gelir ve (2.12) numaralı denklemdeki gibidir.

$$\pi_i = RT [\Phi \sum_i \bar{C}_i - \phi \sum_i C_i] \quad (2.12)$$

C_i : Çözelti içindeki mobil iyon konsantrasyonu

$\bar{C}_i$: Polimer içindeki mobil iyon konsantrasyonu

Φ ve ϕ : Osmatik katsayılar

2.7. JELLERİN DİFÜZYON MEKANİZMASI VE ŞİŞME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Polimerik sistemlerdeki şişme difüzyon mekanizması biomedikal, farmositik, çevre ve ziraat mühendisliği gibi birçok alanda kullanılması polimerlerin difüzyon mekanizmasının incelenmesine neden olmuştur (Bennour ve Louzri, 2014). Elektrostatik, van der Waals gibi moleküler arası etkileşimler çözücü moleküllerini jel zincirleri arası difüzleyerek jelin şişmesine sebep olmaktadır (Li ve Cui, 2008).

Jellerin difüzyon mekanizmasını şişme türüne göre belirleyebilmek için, başlangıç şişme değeri $M_t/M_e \leq 0.6$ olan değerleri alınarak (2.14) numaralı eşitlik ile bulunmaktadır (Li ve Cui, 2008; Çavuş ve Çakal, 2012; Bennour ve Louzri, 2014).

$$F = M_t/M_e = kt^n \quad (2.13)$$

$$\ln(M_t/M_e) = \ln k + n \cdot \ln t \quad (2.14)$$

F: Şişme kesri

M_t : Polimer matrisi içine t zamanında difüzlenen çözücü miktarı

M_e : Denge durumunda polimer matrisi içine difüzlenmiş maksimum çözücü miktarı

t: Şişme zamanı

k: Karakteristik jel sabiti

n: Transfer mekanizmasının difüzyon türünü gösteren sabit (difüzyon üsteli)

M_t ve M_e değerleri 2.14 eşitliğinde yerine konularak $\ln F$ ile $\ln t$ arasında çizilen grafiğin eğimi n sabitini, kesim noktası ise k karakteristik jel sabitini verir ve Tablo 2.3'te n değerlerine göre difüzyon mekanizmasının türü tanımlanmıştır (Li ve Cui, 2008).

Tablo 2.3: n sabitine göre difüzyon türü (Li ve Cui, 2008).

"n"	Maddenin Difüzyon Mekanizması Türü
$n \leq 0.5$	Fick ya da Durum I Difüzyon Mekanizması
$0.5 < n < 1$	Non-Fick ya da Anormal Difüzyon Mekanizması
$n \geq 1$	Durum II Difüzyon Mekanizması

$n \leq 0.5$ olduğu durum, çözücü difüzyonunun jeldeki zincirlerin gevşemesinden daha yavaş gerçekleştiği ve şişme oranının çözücü difüzyonuyla kontrol edildiği durumdur.

$0.5 < n < 1$ olduğu durum, Fick mekanizmasına göre gerilme ve gevşemedeki sapmaların daha belirgin olduğu durumdur.

$n \geq 1$ olduğu durum, çözücü difüzyonunun jeldeki zincirlerin gevşemesinden daha hızlı gerçekleştiği ve şişme oranının zincir gevşemesiyle kontrol edildiği durumdur (Li ve Cui, 2008).

60% sonrası absorpsiyon da daha iyi bir model elde edebilmek için; polimer ağlarındaki gevşeme ile polimere absorpsiyonun uzun periyotlar da etkili bir şekilde gerçekleştiği varsayılmıştır. 60% sonrası absorpsiyon için Berens-Hopfenberg diferansiyasyon denklemi (2.15) nolu denklemdeki gibi yazılabilir (El-Masry ve diğ., 2007; Dubey ve Bajpai, 2006).

$$(dM_t/dt) = -k_2(M_e - M_t) \quad (2.15)$$

(2.15) nolu denklemin intekra edilerek (2.16) nolu denklem elde edilir.

M_e : Denge durumunda polimer matrisi içine difüzlenmiş maksimum çözücü miktarı

M_t : t anında polimer matrisi içine difüzlenmiş çözücü miktarı

k_2 : Gevşeme oran sabiti

$$(M_t/M_e) = 1 - A \exp(-k_2 t) \quad (2.16)$$

A: sabit

$\ln(1 - M_t/M_e) - t$ verilerinden çizilen grafiğin eğimi A değerini kesim noktası da k_2 değerini vermektedir.

Pratik uygulamalar için şişme kapasitesi ve oranının yüksek olması önemlidir. Absorpsiyon mekanizması ve reaksiyonu hakkında bilgiler sağlamasından nedeniyle absorpsiyon, kinetik çalışmalar için çok önemli bir durumdur. Su arıtma (sudan petrol ve organik çözücülerin uzaklaştırılması) ya da çevre temizleme prosesi uygulamalarında kinetik çalışmalar, çözücü absorplama oranı ile açıklanır ve absorplama prosesi kinetik çalışmaları anlamaya yardımcı olur (Dutta ve diğ., 2013).

Polar/polar olmayan çözücü içine daldırılan kuru jelin farklı zaman aralıkların da (15 dak. 30 dak. 45 dak. 1 saat) tartımı alınarak kinetik hesaplamalar için jelin çözücü absorplama kapasitesi ölçülmüştür. Şişme kinetiği türü ve hesaplamaları için jelin şişme denge değerine kadar tartımı alınır. Birinci mertebe ve ikinci mertebe şişme kinetiği türleri bulunmaktadır. Birinci mertebe şişme kinetiği (2.18) nolu denklemdeki gibidir (Dutta ve diğ., 2013; Xu ve Xiao, 2011).

$$(d_{Mt}/dt)=K(M_e-M_t) \quad (2.17)$$

K: sabit

(2.17) nolu denklem intekra edilerek (2.18) nolu denklem elde edilir.

$$\ln(M_e/(M_e-M_t))=Kt \quad (2.18)$$

$\ln(M_e/(M_e-M_t)) - t$ grafiği çizildiğinde grafik doğrusal olursa birinci kademe kinetik olarak ifade ediliyor. Eğer grafik doğrusal olmasa kinetik türünün ikinci kademe kinetik türüne uyup uymadığı kontrol edilir ve ikinci kademe kinetik (2.19) nolu denklemdeki gibi ifade edilir.

$$(t/M_t)=(1/KM_e^2)+(t/M_e) \quad (2.19)$$

$(t/M_t) - t$ grafiği çizildiğinde doğrusal olursa ikinci kademe kinetik olarak ifade edilir. Şişme oranı (2.20) nolu denklem yardımı ile yapılır.

$$M_t=M_e(1-e^{-t/\tau}) \quad (2.20)$$

τ : Oran sabiti

τ şişme oranının bir ölçüsüdür ve yüksek şişme oranlarında τ değerleri düşüktür.

2.8. JELLERİN AĞ YAPI ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Elektrolit ve non-elektrolit türdeki jel yapılarının tanımlanmasında kullanılan en önemli parametrelerden biri ardışık olarak çapraz bağlı iki polimer zinciri arasındaki ortalama molekül kütlesi olan M_c parametresidir. Bu çapraz bağlar, kimyasal çapraz bağlanmalar, fiziksel dolanmalar, kristalin bölgeler ve polimer kompleksleri olabilir (Çaykara ve Ayçiçek, 2005).

Çakal ve Çavuş (2010) Flory-Rehner eşitliği Phantom modelini esas almışlar ve yapılan çalışmalarda hidrojellerin şişme denge değerlerini kullanarak $\bar{M}_c$ değerlerini deneysel yöntemle hesaplamışlardır.

$$\bar{M}_c^D = - [(1-2/\Phi) \cdot V_1 \cdot \rho_{pol} \cdot V_{2r}^{2/3} \cdot V_{2m}^{1/3}] / [\ln(1-V_{2m}) + V_{2m} + \chi \cdot V_{2m}^2] \quad (2.21)$$

V_1 : Çözücünün molar hacmi

V_{2r} : Jelin sentez sonrası teorik ve deneysel olarak hesaplanabilen hacim kesri

χ : Polimer-çözücü etkileşim parametresi

ρ_{pol} : Polimerin yoğunluğu

Φ : Çapraz bağlayıcının fonksiyonalitesi

V_{2m} : Denge şişme değerine ulaşmış jelin hacim kesri

Denklemdaki (2.15) bilinmeyenler, sırasıyla şekildeki gibi hesaplanabilmektedir.

Şişme denge değerine ulaşmış polimerin hacim kesri (V_{2m})

$$V_{2m} = (1/ESV) \quad (2.22)$$

ESV: Şişme denge değeri ($g_{\text{çözücü}}/g_{\text{polimer}}$)

Polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ)

$$\chi = (1/2) + (V_{2m} / \Phi) \quad (2.23)$$

Jelin sentez sonrası deneysel olarak hacim kesri (V_{2r})

$$q_F = M_F / M_{kuru} \quad (2.24)$$

M_F : Sentez sonrası jel kütlesi

M_{kuru} : Kuru jel kütlesi

$$V_{2r}^D = [1 + [(q_F - 1) \cdot \rho_{pol} / \rho_{\text{ç}}]]^{-1} \quad (2.25)$$

$\rho_{\text{ç}}$: Çözücünün yoğunluğu

Jelin sentez sonrası teorik olarak hacim kesri (V_{2r})

$$V_{2r}^T = C_o \cdot \bar{V}_r \quad (2.26)$$

Jelin kopolimer olma durumunda geçerli olan denklemdir.

$$\bar{V}_r = [(M_1 \cdot f_1) + (M_2 \cdot f_2)] / \rho_{pol} \quad (2.27)$$

M_1 ve M_2 : İki monomerin mol kütlesi

C_0 : Monomerlerin başlangıç derişimi

f_1 ve f_2 : Monomerlerin mol kesri

$\bar{V}_r$: Tekrarlanan birimlerin molar hacmi

Teorik olarak ortalama molekül kütlesi ($\bar{M}_c^T$)

$$\bar{M}_c^T = (\rho_{pol} \cdot \bar{V}_r) / 2 \cdot X \quad (2.28)$$

X: Çapraz bağlayıcının, monomer(ler)in toplam mol sayısına oranı

Polimer ağ yapılarının etkin çapraz bağ yoğunluğu teorik olarak (V_e^T) ve deneysel olarak (V_e^D) sırasıyla (2.23) ve (2.24) numaralı eşitlikler kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$V_e^T = \rho_{pol} / \bar{M}_c^T \quad (2.29)$$

$$V_e^D = \rho_{pol} / \bar{M}_c^D \quad (2.30)$$

3. MALZEME VE YÖNTEM

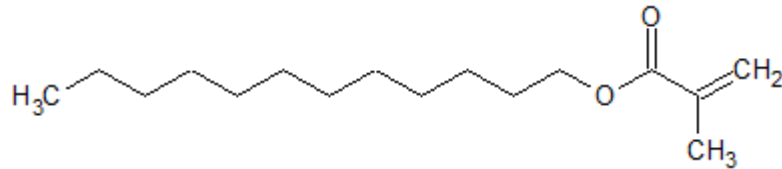
3.1. KİMYASAL MADDELER

Tez çalışma kapsamında kullanılan kimyasalların ve bu kimyasalların sağlandığı firmaların isimleri aşağıda verilmiştir. Kullanılan kimyasalların tümü, hiçbir işleme tabi tutulmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Sadece başlatıcı olarak kullanılan azobisisobutironitril (AIBN), üç defa metanolde kristallendirilip saflaştırıldıktan sonra 30 °C'deki vakum etüvünde kurutulup kullanılmıştır (Makhaeva ve diğ., 1996).

3.1.2. Jel Sentezinde Kullanılan Maddeler ve Kimyasal Yapıları

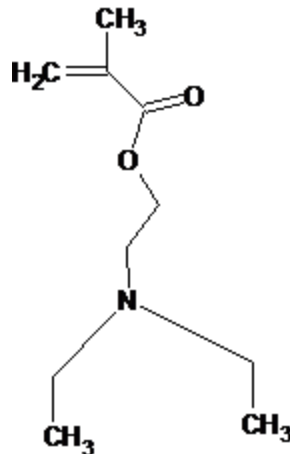
3.1.2.1. Dodesil Metakrilat (DDMA)

Merck, Schuchardt OHG, Almanya. Molekül ağırlığı: 254,52g/mol, %60-70 saflıkta, yoğunluğu: 0,873-0,875 g/ml (20-4 °C).



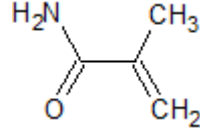
3.1.2.2. 2-Diethylaminoetil metakrilat (DEAEMA)

Aldrich, USA. Molekül ağırlığı 185,26 g/mol, yoğunluğu: 0,922 g/ml (25 °C).



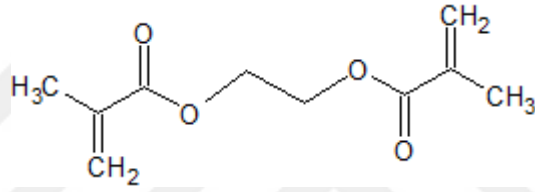
3.1.2.3. Metakrilamid (MAAm)

Merck, Schuchardt OHG, Almanya.



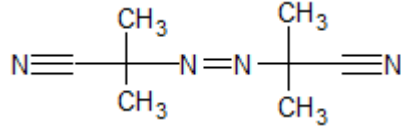
3.1.2.4. Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)

Merck, Beilstein, Almanya. Molekül ağırlığı: 198,22 g/mol, yoğunluğu: 1.051 g/ml (25 °C).



3.1.2.5. Azobisisobutironitril (AIBN)

Merck Darmstadt, Almanya. Molekül ağırlığı: 164,21 g/mol.



3.1.2.6. Etanol

Etanol renksiz ve yanıcı bir bileşiktir. Kimyasal formülü C₂H₅OH olarak ifade edilir. Yoğunluğu 0,812 g/cm³ ve kaynama noktası 78 °C'tir. Riedel-de-Haën, Sigma-Aldrich Laborchemikalein GmbH D-30926 seelze.

3.1.2.7. Poli(etilen glikol) molekül ağırlığı 600 (PEG-600)

Poli(etilen glikol)'ün kimyasal formülü HO(C₂H₄O)_nH olarak ifade edilir. Yoğunluğu 1.13 g/cm³ ve erime noktası 17-22 °C'dir. Merck Schuchardt OHQ 85662 Hohenbrunn, Germany.

3.1.3. Azobisisobutironitril kristanlendirilmesinde kullanılan kimyasal

3.1.3.1. Metanol

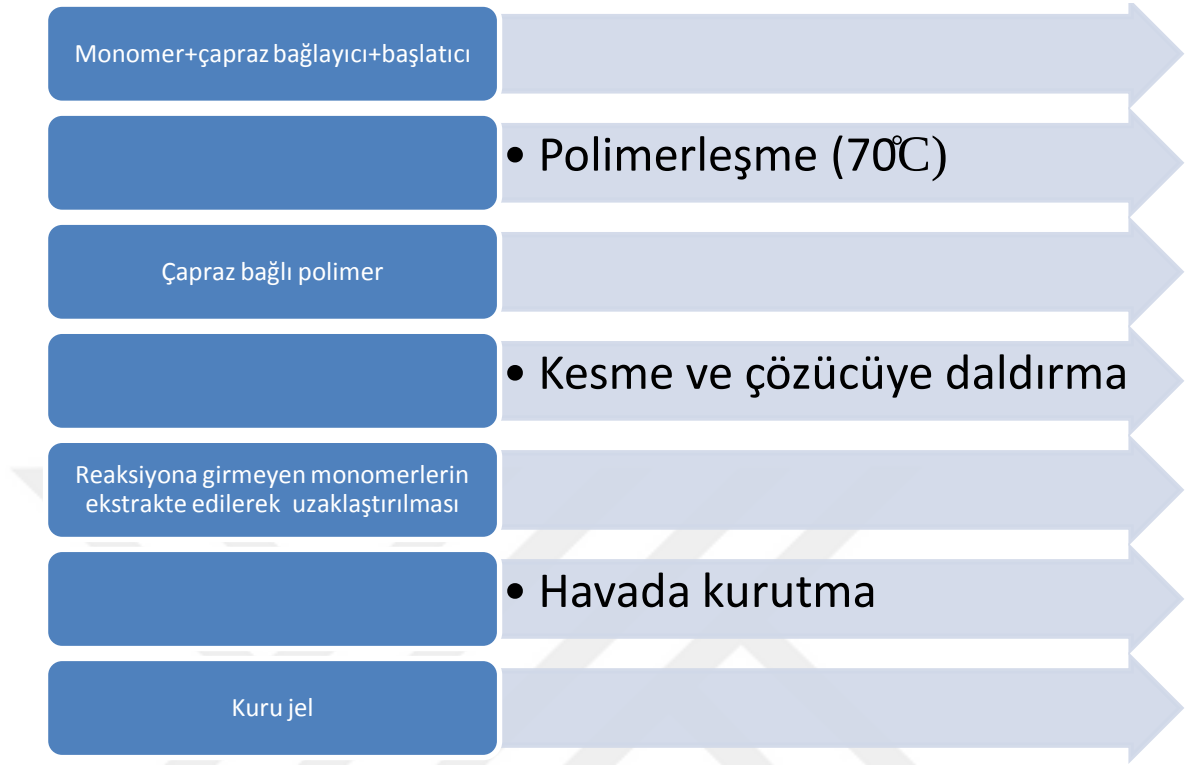
Merck, Darmstadt, Almanya.

3.2. YÖNTEMLER

3.2.1. Jel sentezi

3.2.1.1. PDDMA, P(DDMA-ko-MAAm), P(DDMA-ko-DEAEMA) jellerinin sentezi

Poli(dodesil metakrilat) (PDDMA), poli(dodesil metakrilat-ko-metakrilamid) P(DDMA-ko-MAAm) ve poli(dodesil metakrilat-ko-2-(dietilamino)etil metakrilat) P(DDMA-ko-DEAEMA) jelleri, serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile 1.3 çapında 15 cm uzunluğundaki tüplerde sentezlenmiştir. Etanol çözücüsü içinde etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcısı ile monomer karışımı 15 dakika süre ile azot gazı geçirildikten sonra, başlatıcı ilave edilerek manyetik karıştırma altında kimyasallar tamamen çözünene kadar karıştırılmıştır. Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu sıcaklık kontrolü su banyosunda 70 °C’de, 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, jelin şeklini bozmadan tüpler kırılmıştır. Elde edilen silindirik organojel 0.5-0.7 cm uzunluğunda düzgün parçalar halinde kesilmiştir. Kesilme işleminden sonra reaksiyona girmemiş monomerlerin ve safsızlıkların uzaklaştırılması için jeller etanol ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra jeller sabit ağırlığa gelene kadar havada kurutulmuştur. Jellerin sentez prosesi Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1: Çapraz bağlı jellerin sentez prosesi.

Tablo 3.1: PDDMA, P(DDMA-ko-MAAm) jellerin besleme bileşimi.

Jel Kodu	DDMA	MAAm	PEG600	AIBN	EGDMA	Toplam
P(DDMA _a -MAAm _b)	(%mol)	(%mol)	(%w)	(%mol)	(%mol)	Konsantrasyon (mol/L)
P(DDMA ₁₀₀ -MAAm ₀)	100	0	0	1	1	2
P(DDMA ₉₀ -MAAm ₁₀)	90	10	0	1	1	2

a: Beslemedeki DDMA miktarı (%mol)

b: Beslemedeki MAAm miktarı (%mol)

Toplam monomer konsantrasyonu 2 mol/L'dir. AIBN ve EGDMA toplam monomer konsantrasyonunun %1'dir.

Tablo 3.2: PDDMA, P(DDMA-ko-DEAEMA) jellerin besleme bileşimi.

Jel Kodu	DDMA	DEAEMA	PEG600	AIBN	EGDMA	Toplam
P(DDMA _a -DEAEMA _c)	(%mol)	(%mol)	(%w)	(%mol)	(%mol)	Konsantrasyon (mol/L)
P(DDMA ₁₀₀ -DEAEMA ₀)	100	0	0	1	1	2
P(DDMA ₉₀ -DEAEMA ₁₀)	90	10	0	1	1	2

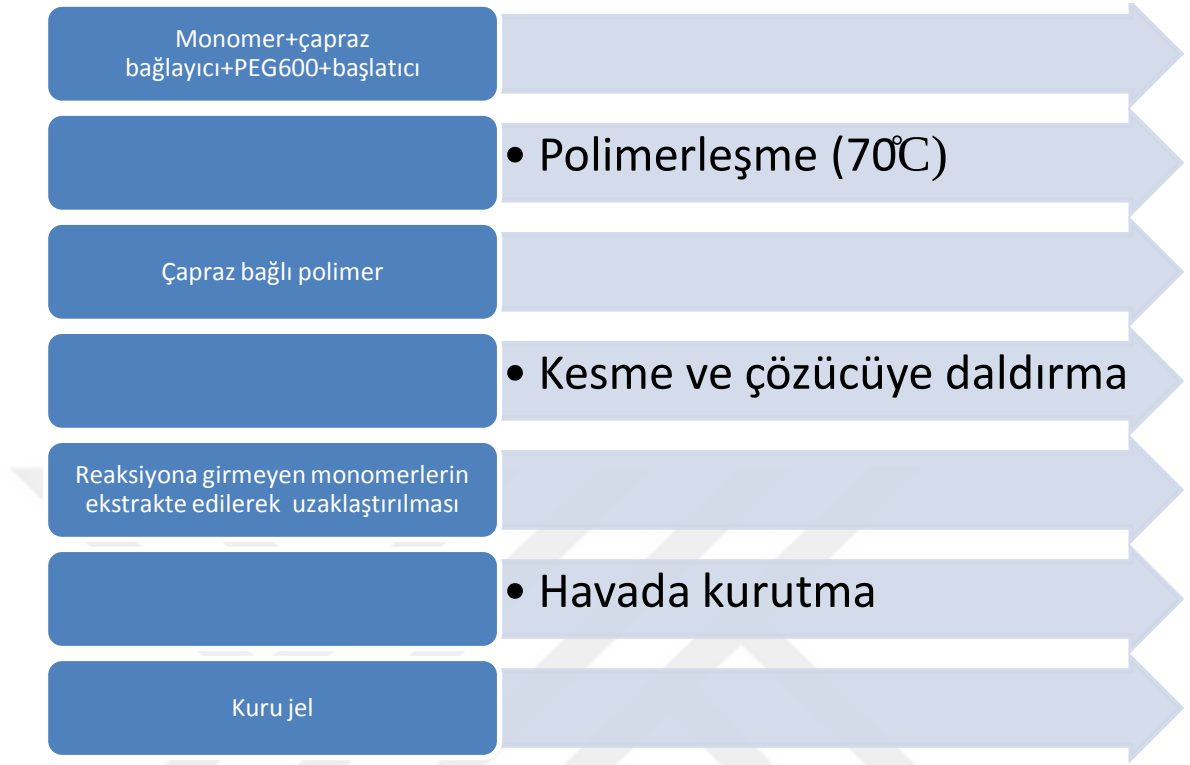
a: Beslemedeki DDMA miktarı (%mol)

c: Beslemedeki DEAEMA miktarı (%mol)

Toplam monomer konsantrasyonu 2 mol/L'dir. AIBN ve EGDMA toplam monomer konsantrasyonunun %1'dir.

3.2.1.2. PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm-PEG600), P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin sentezi

Poli(dodesil metakrilat-poli(etilen glikol 600)) (PDDMA-PEG600), poli(dodesil metakrilat-ko-metakrilamid-poli(etilen glikol 600)) P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) ve poli(dodesil metakrilat-ko-2-(dietilamino)etil metakrilat-poli(etilen glikol 600)) P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelleri, serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile 1.3 çapında 15 cm uzunluğundaki tüplerde sentezlenmiştir. Etanol çözücüsü içinde etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcısı ile monomer ve PEG600 karışımı 15 dakika süre ile azot gazı geçirildikten sonra, başlatıcı ilave edilerek manyetik karıştırma altında kimyasallar tamamen çözünene kadar karıştırılmıştır. Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu sıcaklık kontrolü su banyosunda 70 °C'de, 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, jelin şeklini bozmadan tüpler kırılmıştır. Elde edilen silindirik organojel 0.5-0.7 cm uzunluğunda düzgün parçalar halinde kesilmiştir. Kesilme işleminden sonra reaksiyona girmemiş monomerlerin ve safsızlıkların uzaklaştırılması için jeller etanol ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra jeller sabit ağırlığa gelene kadar havada kurutulmuştur. Gözenekli jellerin sentez prosesi Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2: Çapraz bağlı gözenekli organojel sentez prosesi.

Tablo 3.3: PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerin besleme bileşimi.

Jel Kodu	DDMA	MAAm	PEG600	AIBN	EGDMA	Toplam
P(DDMA _a -MAAm _b -PEG600 _d)	(%mol)	(%mol)	(%w)	(%mol)	(%mol)	Konsantrasyon (mol/L)
DDMA ₁₀₀ -MAAm ₀ -PEG600 ₁₀	100	0	10	1	1	2
DDMA ₉₀ -MAAm ₁₀ -PEG600 ₁₀	90	10	10	1	1	2

a: Beslemedeki DDMA miktarı (%mol)

b: Beslemedeki MAAm miktarı (%mol)

d: Beslemedeki PEG600 monomerlerin toplamının ağırlıkça miktarı (%w)

Toplam monomer konsantrasyonu 2 mol/L'dir. AIBN ve EGDMA toplam monomer konsantrasyonunun %1'dir.

Tablo 3.4: PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerin besleme bileşimi.

Jel Kodu	DDMA	DEAEMA	PEG600	AIBN	EDMA	Toplam
P(DDMA _a -DEAEMA _c -PEG600 _d)	(%mol)	(%mol)	(%w)	(%mol)	(%mol)	Konsantrasyon (mol/L)
DDMA ₁₀₀ -DEAEMA ₀ -PEG600 ₁₀	100	0	10	1	1	2
DDMA ₉₀ -DEAEMA ₁₀ -PEG600 ₁₀	90	10	10	1	1	2

a: Beslemedeki DDMA miktarı (%mol)

c: Beslemedeki DEAEMA miktarı (%mol)

d: Beslemedeki PEG600 monomerlerin toplamının ağırlıkça miktarı (%w)

Toplam monomer konsantrasyonu 2 mol/L'dir. AIBN ve EGDMA toplam monomer konsantrasyonunun %1'dir.

3.2.2. %Jelleşme Değerinin Belirlenmesi

(3.1) numaralı denkleme göre kuru polimerik jel ağırlığının, toplam monomer miktarına oranının 100 ile çarpımı %jelleşme değerini verir (Sheikh ve diğ., 2010; Çavuş ve Çakal, 2012).

$$\%Jelleşme = (W_d/W_t) \times 100 \quad (3.1)$$

W_d : Kuru polimerik jel ağırlığı

W_t : Toplam monomer miktarı

3.2.3. Jellerin Şişme Denge Değerlerinin (ESV) Belirlenmesi

3.2.3.1. Jellerin Farklı Çözücülerde Şişme Denge Değerlerinin Belirlenmesi

Jellerin farklı çözücülerdeki şişme denge değerlerini (Equilibrium Swelling Value, ESV) belirleyebilmek için ağırlıkları önceden belirlenmiş kuru jel örnekleri Tablo 3.5' de verilen çözücülerin içinde ortam sıcaklığında 24 saat süre ile bekletilmesi sonucu (3.2) numaralı gravimetrik yöntem denklemiyle tayin edilmiştir.

$$ESV(g_{\text{çözücü}}/g_{\text{polimer}}) = (W_s - W_d)/(W_d) \quad (3.2)$$

W_s : Denge durumunda şişmiş jelin ağırlığı (g)

W_d : Kuru polimerik jelin ağırlığı (g)

Tablo 3.5: Jel şişme denge değerinin tayin edilmesinde kullanılan çözücüler.

Kimyasal Adı	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Safılık (%)	Kimyasalın alındığı firma	Kimyasalın alındığı şehir-ülke
Propil Asetat	102.13	98%	Merck	Schuchardt-Almanya
İzobütilmetil keton		99%	Merck	Schuchardt-Almanya
Dietilen glikol	106.12	99%	Merck	Schuchardt-Almanya
Dibenzileter	198.27	98%	Merck	Schuchardt-Almanya
Limonen	136.24	94%	Merck	Schuchardt-Almanya
n-hekzan	86.18	99%	Merck	Darmstandt-Almanya
n-oktan	114.23	99%	Merck	Darmstandt-Almanya
Sikloheksan	84.16		Lachema	Neratovice-Çek Cumhuriyeti
Dimetil ftalat	194.19	99%	Merck	Schuchardt-Almanya
Toluen	92.14	99.9%	Merck	Darmstandt-Almanya
Benzen	78.11	99%	Sigma Aldrich	Spruce-Amerika Birleşik Devletleri
Aseton	58.08	99%	Lachema	Neratovice-Çek Cumhuriyeti
Etanol	46.068		Sigma Aldrich	Spruce-Amerika Birleşik Devletleri
Metanol	32.04	99.7%	Sigma Aldrich	Spruce-Amerika Birleşik Devletleri
1,2-propandiol	76.09	99%	Merck	Schuchardt-Almanya
Deiyonize su	18			

3.2.4. Jellerin Farklı Çözücülerde Çözünürlük Parametresi Değerlerinin Belirlenmesi

Jellerin sentez sonrası farklı çözücülerde çözünürlük parametresi değerleri (2.5) numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2.5. Jellerin Ağ Yapı Özelliklerinin Karakterizasyonu

PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-co-MAAm), P(DDMA-ko-MAAm-PEG600), P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerin sentez sonrası ağ yapı özelliklerini karakterizasyonu için teorik ve deneysel hacim kesri (2.25) ve (2.26) numaralı eşitlikler kullanılarak belirlenmiştir. Teorik ve deneysel etkin çapraz bağ yoğunluğu (V_e), polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ) ve iki polimer zinciri arasındaki ortalama molekül kütlesi ($\bar{M}_c$) değerleri sırasıyla (2.29), (2.30), (2.23) ve (2.28) numaralı eşitlikler yardımıyla belirlenmiştir.

3.2.6. Jellerin Gözenek Hacimlerinin (ζ) Belirlenmesi

EGDMA çapraz bağlayıcı ile senezlenen jellerin ağ yapı zincirleri arasındaki uzaklık (gözenek hacimleri) (3.3) ve (3.4) numaralı eşitlikler ile hesaplanmıştır (Çakal ve Çavuş, 2010; Thakur ve diğ., 2011).

$$\zeta = V_{2m}^{1/3} [C_n (2M_c^E / M_r)]^{1/2} \ell \quad (3.3)$$

ℓ : Karbon-karbon bağ uzunluğu

C_n : Flory karakteristik sabiti

M_r : Monomer birimlerinin molekül kütlesi

$$M_r = f_1 M_1 + f_2 M_2 \quad (3.4)$$

f_1 ve f_2 : Organojellerde kullanılan monomerlerin mol kesirleri

M_1 ve M_2 : Organojellerde kullanılan monomerlerin molekül kütlesi

3.2.7. Kuru Jel Yoğunluğunun Belirlenmesi

Piknometre yardımıyla kuru polimerik jellerin yoğunluğu ölçülmüştür. Çözücü olarak kuru polimerik jellerin içerisinde şişmediği bir çözücü olan deiyonize su kullanılmıştır. Yoğunluk belirlenirken ilk olarak kuru polimerik jelin kütlesi ölçülmüştür (m_k), daha sonra tamamı deiyonize suyla doldurulan piknometre kütlesi ölçülmüştür (m_1). Son olarak deiyonize suyla dolu olan piknometreye ağırlığı bilinen kuru jel atılarak kütlesi ölçülmüştür (m_2). (m_1-m_2)’den taşan deiyonize suyun kütlesi, kütlenin yoğunluğa oranıyla da taşan deiyonize suyun hacmi (V_t) bulunmuştur. Taşan deiyonize suyun hacmi kuru jelin hacmine (V_k) eşit olduğundan (Küçüktepe, 2006) kuru polimerik jelin kütlesinin kuru jelin hacmine oranıyla kuru jelin yoğunluğuna geçilmiştir. Kuru jelin yoğunluğu (3.6), (3.7) ve (3.8) numaralı eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$V_t = (m_1 - m_2) / \rho_{\text{deiyonize su}} \quad (3.6)$$

$\rho_{\text{deiyonize su}}$: Deiyonize suyun yoğunluğu

$$V_t = V_k \quad (3.7)$$

$$\rho_{\text{pol}} = m_k / V_k \quad (3.8)$$

ρ_{pol} : Kuru polimerik jelin yoğunluğu

3.2.8. Jellerin Şişme Kinetiği ve Difüzyon Mekanizması Türünün Belirlenmesi

PDDMA, P(DDMA-ko-MAAm), P(DDMA-ko-DEAEMA), PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jeller belirli zaman aralıklarında, benzen ve toluen çözeltisi içindeki şişme değerleri gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Jellerin yapısındaki çözücü difüzyon türünün belirlenmesi için kinetik şişme eğrilerinden yararlanılmıştır. Jellerin denge değerinin %60’a kadar olan kısmı çok hızlıdır ve 1 saatte denge değerine gelmiştir. Bu nedenle PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm), P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin %60 öncesi ve %60 sonrası şişme kinetiği hesaplanamamıştır. Jeller denge değerine gelene kadar çok kısa zaman aralıklarında

ölçülmüştür. P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin çözünürlüğü yavaş absorplaması nedeniyle denge şişme değerlerinin 60%'tan öncesi için hesaplaması (2.14) 60%'tan sonrası için hesaplaması ise (2.16) nolu denklemler yardımıyla yapılmıştır. Ayrıca jellerin şişme kinetiği türü (2.18) ve (2.19) nolu denklemler yardımıyla bulunmuştur.

%60 öncesi şişme kinetiğinin incelenmesinde önemli olan diğer parametre difüzyon katsayısıdır ve (3.9) nolu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Çavuş ve Çakal, 2012; Kipcak ve diğ., 2014).

$$D = \pi r^2 (k/4)^{1/n} \quad (3.9)$$

$\ln(M_t/M_e) - \ln t$ grafiğinden bulunan n (difüzyon üsteli) ve k (karakteristik jel sabiti) değerleri (3.9) nolu denklemde yerine konularak difüzyon katsayısı belirlenmektedir.

D: Jelin difüzyon parametresi

r: Kuru jelin yarıçapı

3.2.9. Jellerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Jellerin Taramalı Elektron Mikroskobu görüntülerini alabilmek için jeller sıvı azot yardımıyla kırılmıştır. DDMA esaslı organojellerin morfolojik yapıları SEM ile aydınlatılmıştır. Jellerin SEM fotoğrafları FEI Quanta FEG 450 marka cihaz ile alınmıştır. SEM görüntüleri alınmadan önce yüzeydeki iletimin düzgün alınabilmesi için örneklerin yüzeyi altın kaplanmış ve daha sonra taramalı elektron mikroskobuyla değişik büyütme oranlarında fotoğrafları çekilerek morfolojik yapıları aydınlatılmıştır.

3.2.10. Jellerin Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Analizi (FTIR)

Sentezlenen jel örneklerinin yapısal karakterizasyonları FTIR spektrumları alınarak gerçekleştirilmiştir. Kuru organojel örnekleri analizden önce vakum etüvünde bekletilmiştir. Daha sonra örnekler polimer/KBr oranı 1/99 olacak şekilde 200 bar basınç altında pellet haline getirilmiştir. Analizler Bruker Vertex 70 FT-IR Spectrometer markalı cihaz ile yapılmıştır ve örneklerin IR spektrumları analiz sonucu 3 taramanın ortalaması ile alınmıştır.

3.2.11. Jellerin Termal Gravimetrik (TGA) Analizi

Bu yöntem, mineral veya farklı kimyasal maddelerin belirli bir atmosferde, programlı olarak sıcaklığın arttırılması veya azaltılması sonucunda maddelerde meydana gelecek değişimlerin belirlenmesinde kullanılır. Sentezlenen polimerde meydana gelen ağırlık kaybı sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenir.

DTG-60 Simultaneous DTA-TGA Apparatus SHIMADZU marka termogravimetri cihazı ile TGA analizleri yapılmıştır. Yaklaşık 15 mg olarak tartılan örnekler alüminyum krozeeye yerleştirilmiştir. 30-550 °C sıcaklık aralığının da 10 °C/dakika ısıtma hızı ve azot atmosferinde 20mL/dakika akış hızı ile analiz edilmiştir.

3.2.12. Jellerin X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)

Bu analiz yöntemi maddelerin kristal yapılarının aydınlatılmasında kullanılan en yaygın yöntemdir. Tez çalışması kapsamında sentezlenen jeller düzgün diskler halinde kesilerek kurutulmuştur sonra, Rigaku D-max-2200/PC Marka cihaz ile 2°/dakika hızda 10-100° arasında $\lambda=1,540562$ olan cihazda taratılmıştır.

4. BULGULAR

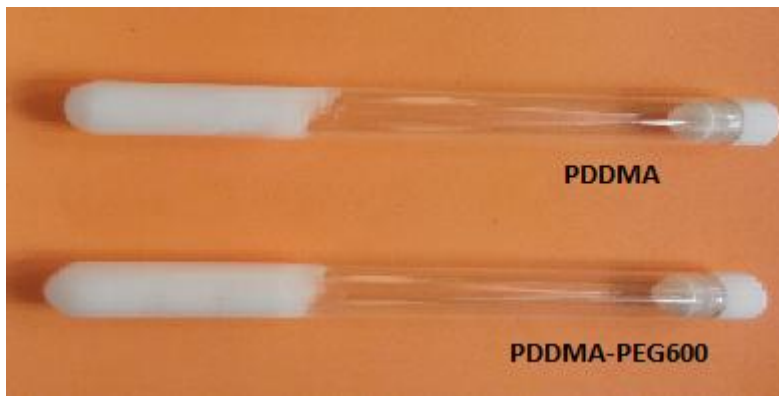
Bu bölümde, malzeme ve yöntem kısmında ayrıntılı bir şekilde anlatılan deneysel çalışmalardan elde edilen veriler bu bölümde ayrıntılı bir şekilde anlatılacaktır.

4.1. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jelleri

Polimerizasyon ortamı etanol olan, EGDMA çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen poli(dodesil metakrilat) PDDMA, poli(dodesil metakrilat-poli(etilen glikol 600)) PDDMA-PEG600, poli(dodesil metakrilat-ko-metakrilamid) P(DDMA-ko-MAAm) ve poli(dodesil metakrilat-ko-metakrilatmid-poli(etilen glikol 600)) P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerine ait deneysel sonuçlar ve yorumlar bu bölümde yer almaktadır.

4.1.1. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-koMAAm-PEG600) Jellerine Ait Resimler

Hazırlanan jellerin sentez sonrası resimleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de açıklamalarıyla birlikte verilmiştir.



Şekil 4.1: sentezlenen PDDMA ve PDDMA-PEG600 homopolimerlerinin sentez sonrası resimleri.

Polimerizasyon ortamı etanol olan ve EGDMA çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen PDDMA ve PDDMA-PEG600 homopolimerlerinin sentez sonrası resimleri Şekil 4.1 verilmiştir. Resimlerden homopolimerlerin opak bir görünüme sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) kopolimerlerinin sentez sonrası resimleri.

Polimerizasyon ortamı etanol olan ve EGDMA çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) kopolimerlerinin sentez sonrası resimleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Sentezlenen kopolimerler, homopolimerler gibi opak görünümde olduğu resimlerden görülmektedir.

4.1.2. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) VE P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) % Jelleşme Değerlerinin Belirlenmesi

(3.1) numaralı eşitlik yardımı ile % jelleşme değerleri hesaplanan jellerin % jelleşme değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin % Jelleşme Değerleri.

Jel Kodu	% Jelleşme
PDDMA	88
PDDMA-PEG600	83
P(DDMA-ko-MAAm)	87
P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)	79

Tablo 4.1'e göre PDDMA jelinin %jelleşme değerinin diğer jellere daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir.

4.1.3. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Farklı Çözücülerde Şişme Denge Değerleri

Jellerin farklı çözücülerde şişme denge değerleri (3.2) numaralı eşitlik yardımı ile belirlenmiştir. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin ortam sıcaklığı (20 °C) koşullarında şişme denge değerleri ve çözücülerin çözünürlük parametreleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin ortam sıcaklığında farklı çözücülerde şişme denge değerleri ve çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri.

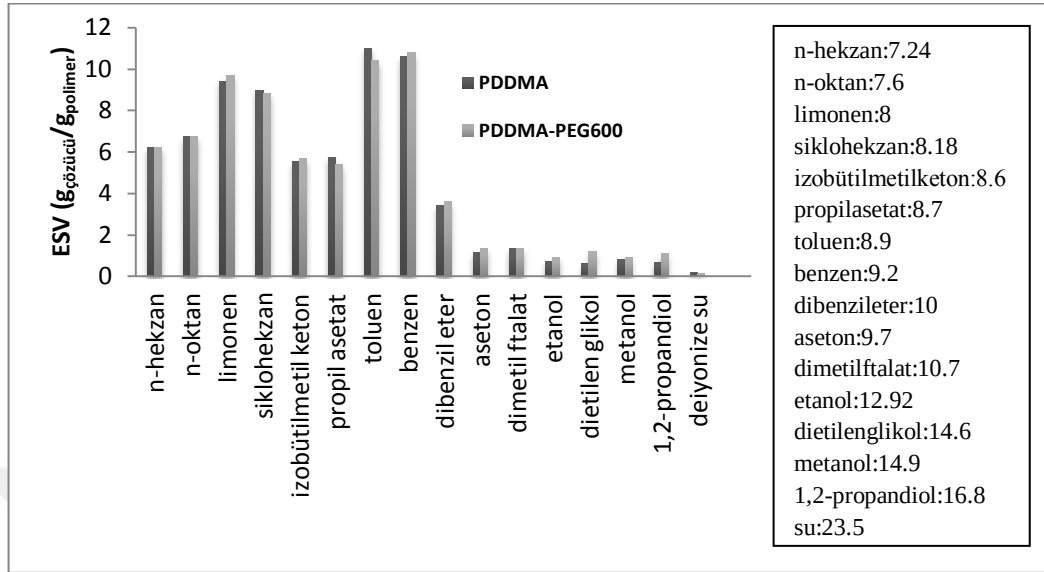
Kimyasal Adı	Çözücülerin çözünürlük parametresi ($\text{cal/cm}^3)^{0.5}$	ESV ($\text{g}_{\text{çözücü}}/\text{g}_{\text{polimer}}$) PDDMA	ESV ($\text{g}_{\text{çözücü}}/\text{g}_{\text{polimer}}$) PDDMA-PEG600	ESV ($\text{g}_{\text{çözücü}}/\text{g}_{\text{polimer}}$) P(DDMA-ko-MAAm)	ESV ($\text{g}_{\text{çözücü}}/\text{g}_{\text{polimer}}$) P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)
Propil Asetat	8,7	5,7	5,4	5,5	6,0
İzobütilmetil keton	8,6	5,5	5,7	5,7	6,4
Dietilen glikol	14,6	0,6	1,2	0,3	0,4
Dibenzileter	10	3,4	3,6	3,4	4,1
Limonen	8	9,4	9,7	8,5	10,2
n-hekzan	7,24	6,2	6,2	5,2	5,9
n-oktan	7,6	6,8	6,7	5,9	6,4
Sikloheksan	8,2	9,0	8,8	7,7	8,9
Dimetil ftalat	10,7	1,3	1,3	0,7	0,4
Toluen	8,9	11,1	10,4	11	12,2
Benzen	9,2	10,6	10,8	10,8	12,6
Aseton	9,7	1,1	1,3	1,3	1,5
Metanol	14,9	0,8	0,9	0,8	1,1
1,2-propandiol	16,8	0,7	1,1	0,4	0,6
Deiyonize su	23,5	0,2	0,1	0,3	0,3
Etanol	12,92	0,7	0,9	0,8	1,2

Tablo 4.2’de PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) karşılaştırıldığında özellikle benzen, toluen ve limonen çözücülerindeki ESV değerlerinin P(PDDMA-ko-MAAm-PEG600) daha yüksek

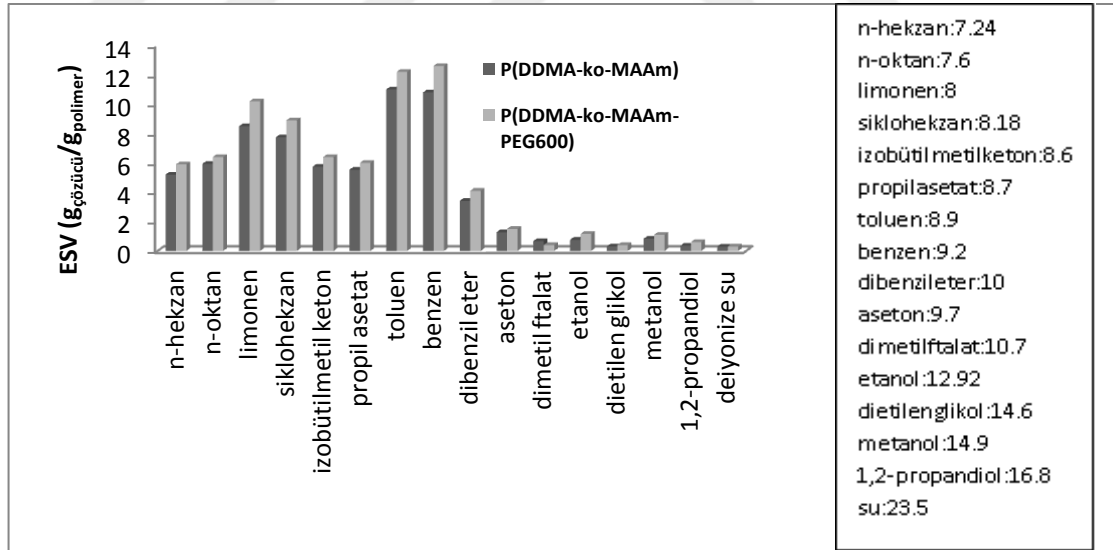
olduğu açıkça görülmektedir. Çözücülerin çözünürlük parametresi ile jellerin çözünürlük parametresi ESV değerleri Bölüm 4.1.4'te açıklanacaktır. Şeker kamışı posası selülozu-graft-polisterilmetakrilat (sugarcane bagasse cellulose-graft-polystearylmethacrylate) (SBC-g-PSMA) kopolimeri sentezlenmiş; benzen, mazot ve gaz yağında sorpsiyon (emme) kapasiteleri incelenmiştir. Reaksiyon süresi arttıkça, sorpsiyon kapasitesi maksimum olana kadar (SBC-g-PSMA için maksimum sorpsiyon 2 saat) armış daha sonra sorpsiyon kapasitesi çok az azalmış ve denge de kalmıştır. Sorpsiyon kapasitesindeki azalma, homopolimer ya da kopolimer oluşumunun yanı sıra reaksiyondaki viskozite artışının yüzey modifikasyonunda hidrofilik ya da hidrofobik değişimler meydana gelmesiyle de açıklanabilmektedir. Şeker kamışı posası selülozu (SBC) hidrofobik steril metakrilat (SMA) ile modifiye edilmiştir ve yüzeyi pürüzlü kopolimer sentezlenmiştir. SBC-g-PSMA kopolimeri hidrofobik ve oleofobik özelliklerinden dolayı düşük konsantrasyondaki endüstriyel yağlı atık suyu temizleyebilme potansiyeline sahip olduğu gösterilmiştir (Chen ve diğ., 2015).

4.1.4. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Çözünürlük Parametresi

PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin, tez çalışması kapsamında kullanılan çözücülerin çözünürlük parametresindeki şişme denge değerleri (ESV) sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Çözücülerin çözünürlük parametre değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.3: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin farklı çözücülerde şişme denge değerlerinin çözünürlük parametresiyle değişimi ve çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri.



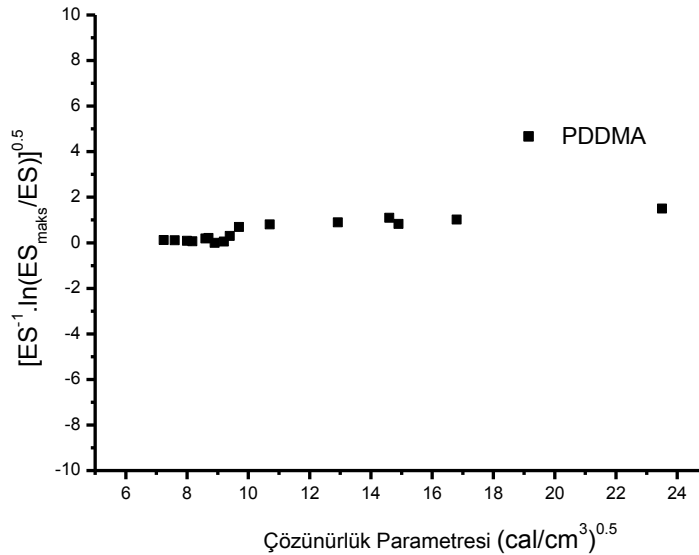
Şekil 4.4: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin farklı çözücülerde şişme denge değerlerinin çözünürlük parametresiyle değişimi ve çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri.

Polimer ağın doğal yapısına, polimer çözücü bileşimine ve çapraz bağlanma derecesine bağlı olarak polimer ağları şişme davranışı gösterir. Bu şişme sürecinde polimer

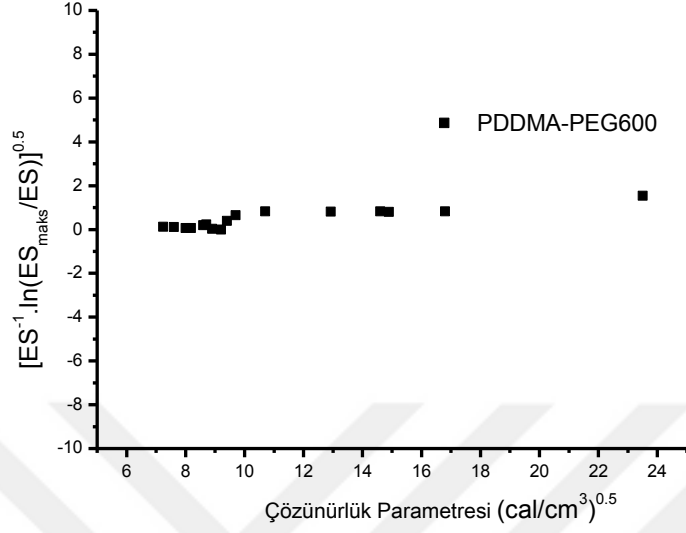
esnekliğiyle birlikte polimer-çözücü uyumlu olmalıdır. Böylece iyonik ağ yapıları şişme süreçlerine katılır (Khare ve Peppas, 1994).

Şişme gücünün çözücü gücüyle ilişkili olduğu bilinmektedir ve Hildebrand çözünürlük parametresiyle δ şişme gücü ifade edilmiştir. Hildebrand'a göre çözünürlük parametresi, çözülmüş maddenin çözünürlük parametresi verilen $\delta_{\text{çözücü}}$ ile sıvının çözünürlük parametresi verilen $\delta_{\text{sıvı}}$ 'nin maksimum şişme değerinde $(\delta_{\text{çözücü}} - \delta_{\text{sıvı}})^2$ sıfır olmasına dayanır. Gee'de buna benzer ilişki göstermiştir. Gee'nin Hildebrand'tan farkı polimer ile çözücü arasında çözünürlük parametresi kurmuştur ve maksimum şişme değerinde $(\delta_{\text{polimer}} - \delta_{\text{çözücü}})^2$ sıfır olmasına dayanır, polimerin çözünürlük parametresi δ_{polimer} olarak ifade edilir (Errede, 1986).

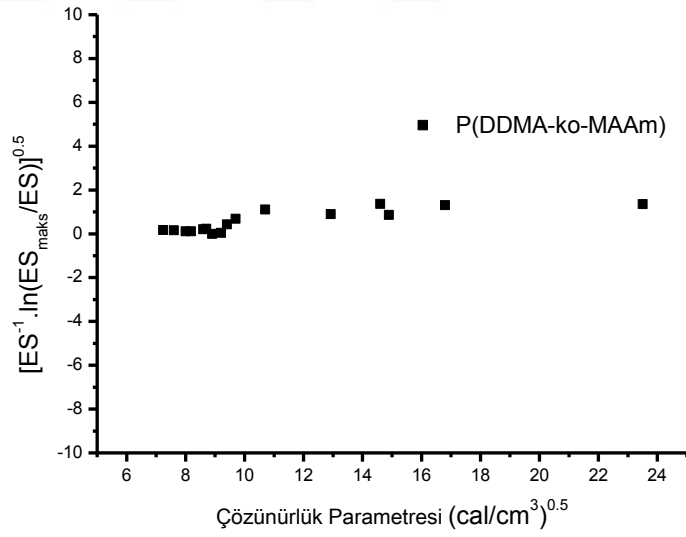
PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin $[\text{ES}^{-1} \cdot \ln(\text{ES}_{\text{maks}}/\text{ES})]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrileri sırasıyla Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.



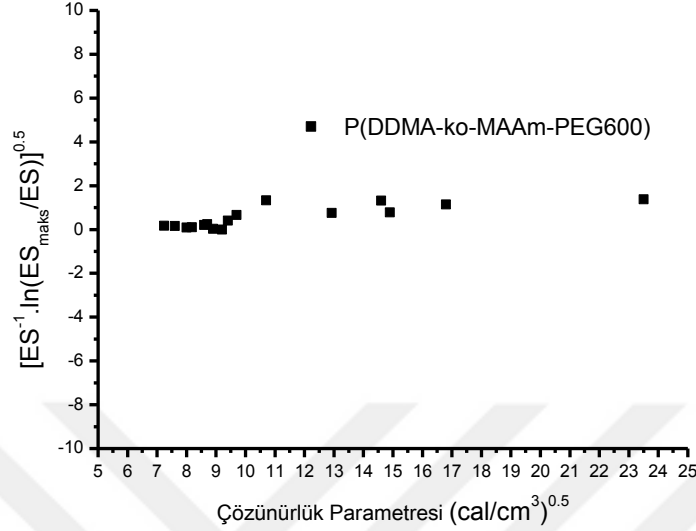
Şekil 4.5: PDDMA jelinin $[\text{ES}^{-1} \cdot \ln(\text{ES}_{\text{maks}}/\text{ES})]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrileri (Regresyon katsayısı: 0.83; Çözünürlük Parametresi_{PDDMA}: 8.30 (cal/cm³)^{0.5}).



Şekil 4.6: PDDMA-PEG600 jelinin $[ES^{-1}.\ln(ES_{maks}/ES)]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrileri (Regresyon katsayısı: 0.83; Çözünürlük Parametresi_{PDDMA-PEG600}:8.64 (cal/cm³)^{0.5}).



Şekil 4.7: P(DDMA-ko-MAAm) jelinin $[ES^{-1}.\ln(ES_{maks}/ES)]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrileri (Regresyon katsayısı: 0.70; Çözünürlük Parametresi_{P(DDMA-ko-MAAm)}:8.37 (cal/cm³)^{0.5}).



Şekil 4.8: P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin $[ES^{-1} \cdot \ln(ES_{maks}/ES)]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrileri (Regresyon katsayısı: 0.64; Çözünürlük Parametresi_{P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)}:8.71 (cal/cm³)^{0.5}).

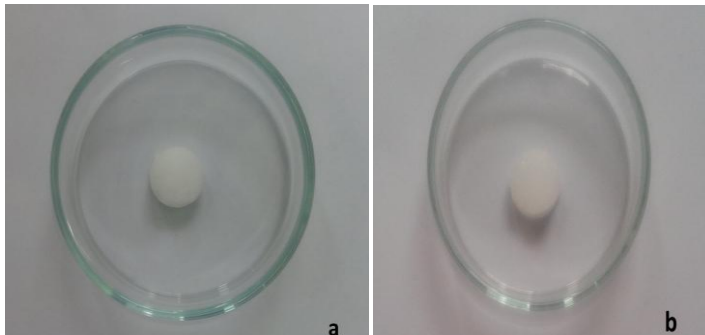
Tez çalışması kapsamında kullanılan çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Şişme ortamında; n-hekzan, n-oktan, limonen, siklohekzan, izobütilmetil keton, propil asetat, toluen, benzen, dibenzileter, aseton, dimetil ftalat, dietilen glikol, metanol, 1,2-propanediol, etanol ve su çözücülerini kullanılmıştır. Tablo 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’e göre PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin benzen, toluen, limonen ve siklohekzan çözücülerindeki şişme denge değerlerinin kullanılan diğer çözücülerden daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. PDDMA ve P(DDMA-ko-MAAm) jelleri en fazla şişmeyi çözünürlük parametresi 8.9 (cal/cm³)^{0.5} toluen de, PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelleri ise en fazla şişmeyi çözünürlük parametresi 9.2 (cal/cm³)^{0.5} benzen de göstermektedir. Çapraz bağlı polimerlerde çözücüdeki maksimum şişme, $\delta_{polimer} = \delta_{\text{çözücü}}$ olduğu zaman meydana gelmektedir (Çaykara ve diğ., 2002). Jellerin çözünürlük parametresi değerleri; Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’deki $[ES^{-1} \cdot \ln(ES_{maks}/ES)]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrilerinden (2.5) nolu eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır. Eğride jellerin şiştiği ve şişmediği tüm çözücüler kullanılmıştır. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-

MAAm-PEG600) jelleri için yapılan hesaplamalar sonucunda regresyon katsayıları sırasıyla 0.83, 0.83, 0.70 ve 0.64 olarak bulunmuştur. PDDMA ve P(DDMA-ko-MAAm) jellerinin çözünürlük parametreleri sırasıyla $8.30 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ ve $8.37 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler toluenin çözünürlük parametresi değerine yakındır. PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin çözünürlük parametreleri sırasıyla $8.64 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ ve $8.71 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler ise benzenin çözünürlük parametresi değerine yakındır. Serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile hazırlan poli(N-vinilkaprolaktam) (PVC) ve poli(N-vinilkaprolaktam-ko-itakonik asit) (P(VC-ko-IA)) jellerinin farklı çözücülerdeki (su, etanol, metanol, izopropil alkol, kloroform, toluen, aseton) çözünürlük parametresi ve şişme davranışları incelenmiştir. Jellerin, en fazla şişme davranışı sergilediği çözücünün çözünürlük parametresi ile jelin çözünürlük parametresi değerlerinin yakın olduğu anlaşılmıştır (Çavuş ve diğ., 2015).

4.1.5. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri

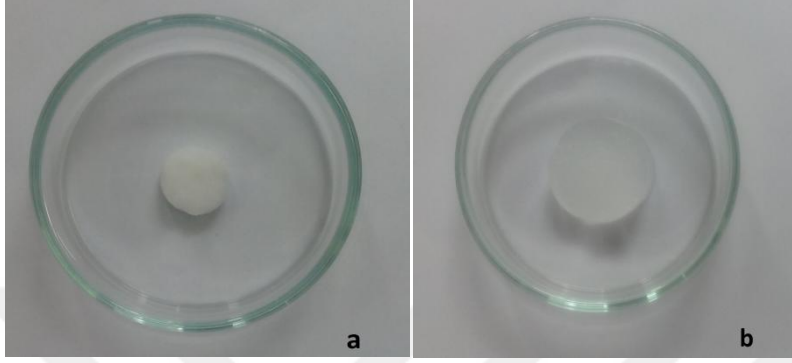
Polimerizasyon ortamı etanol olan EGDMA çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen jellerin farklı çözücülerdeki şişme davranışları resimlerle açıklanmıştır.

4.1.5.1. PDDMA Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri



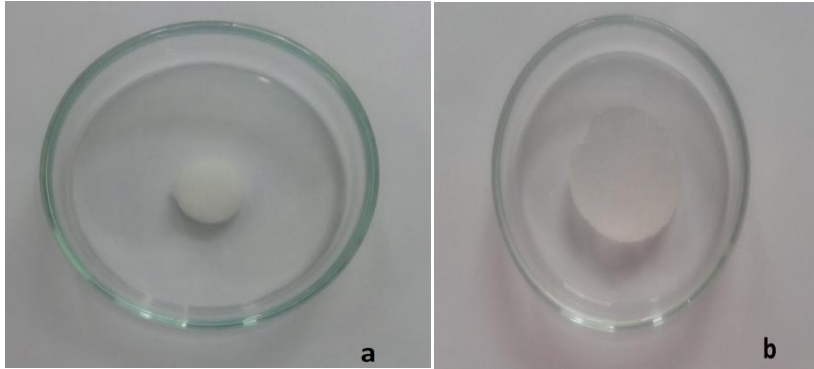
Şekil 4.9: PDDMA jelinin kuru (a) ve etanol çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

PDDMA jeli etanol çözücüsünde şişmediği Şekil 4.9'da açıkça görülmektedir.



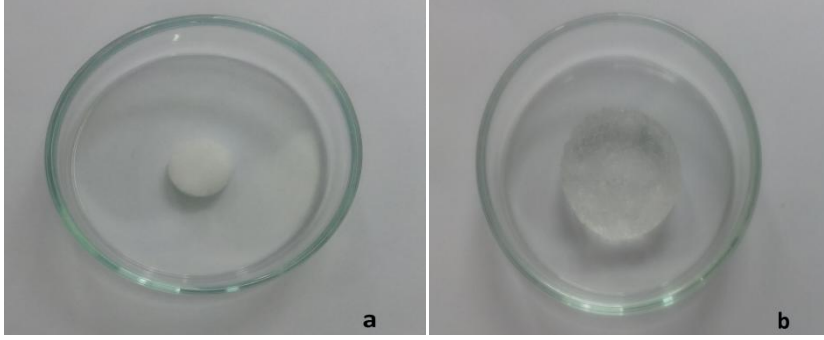
Şekil 4.10: PDDMA jelinin kuru (a) ve propil asetat çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

PDDMA jelinin propil asetat çözücüsünde şiştiği Şekil 4.10'da açıkça görülmektedir. Propil asetat çözücüsünde jelin şişme değeri etanolden daha iyidir.



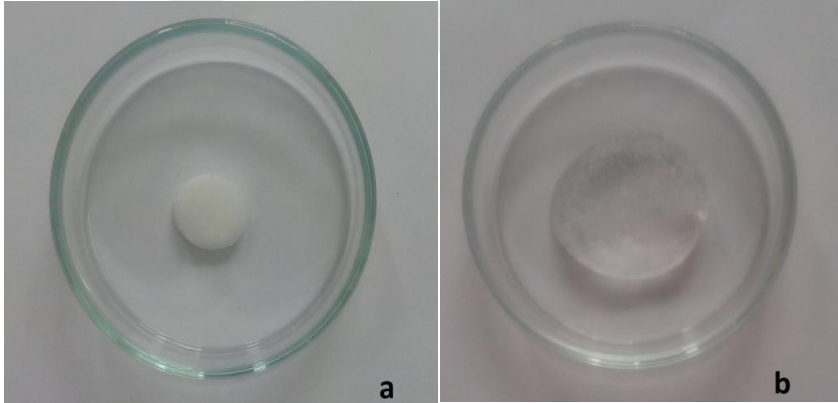
Şekil 4.11: PDDMA jelinin kuru (a) ve dipropil eter çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

PDDMA jelinin dipropil eter çözücüsünde şiştiği Şekil 4.11'de görülmektedir. Dipropil eter çözücüsünde şişme denge değeri propil asetat çözücüsünden daha yüksek olduğu görülmektedir.



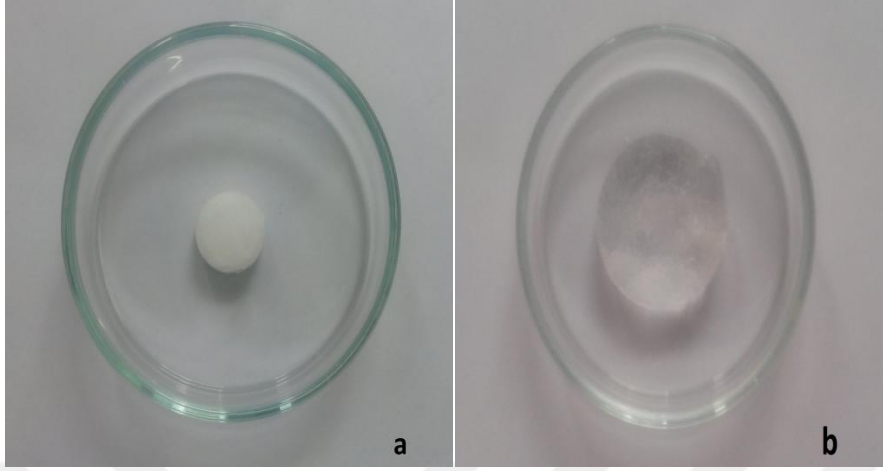
Şekil 4.12: PDDMA jelinin kuru (a) ve limonen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

PDDMA jelinin limonen çözücüsünde şiştiği Şekil 4.12’de açıkça görülmektedir. Limonen çözücüsündeki şişme denge değeri dipropil eter çözücüsünden daha yüksektir.



Şekil 4.13: PDDMA jelinin kuru (a) ve benzen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

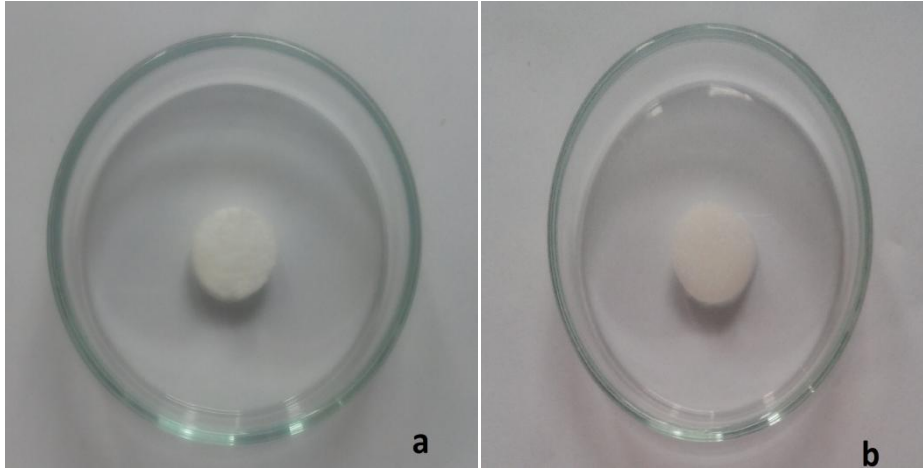
PDDMA jelinin benzen çözücüsünde şiştiği Şekil 4.13’te açıkça görülmektedir. Benzen çözücüsündeki şişme denge değeri limonen çözücüsünden daha yüksektir.



Şekil 4.14: PDDMA jelinin kuru (a) ve tolüen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

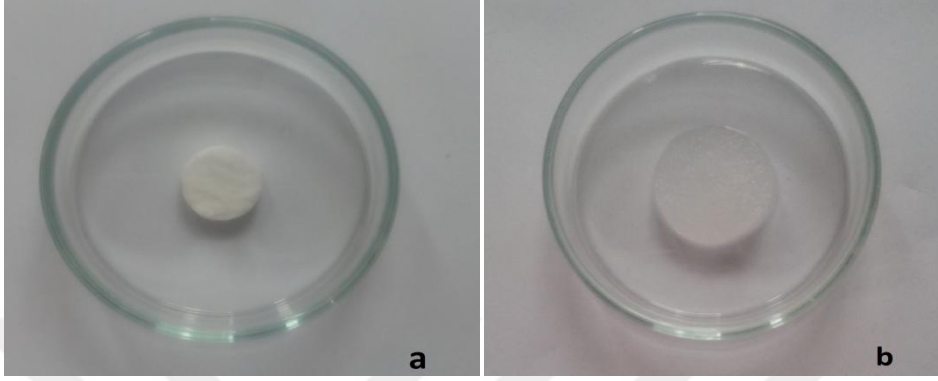
PDDMA jelinin tolüen çözücüsü içinde şiştiği Şekil 4.14'te açıkça görülmektedir. Tolüen çözücüsü içinde şişme denge değeri diğer çözücülerden daha yüksektir.

4.1.5.2 PDDMA-PEG600 Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri



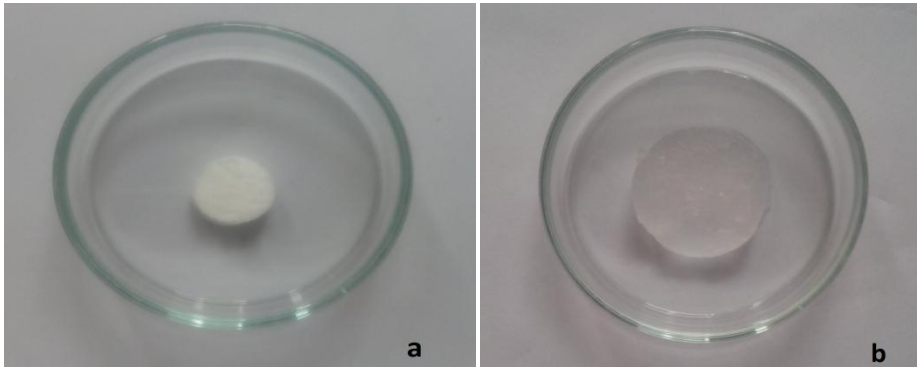
Şekil 4.15: PDDMA-PEG600 jelinin kuru (a) ve etanol çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

PDDMA-PEG600 jelinin etanol çözücüsü içinde şişmediği Şekil 4.15'te açıkça görülmektedir.



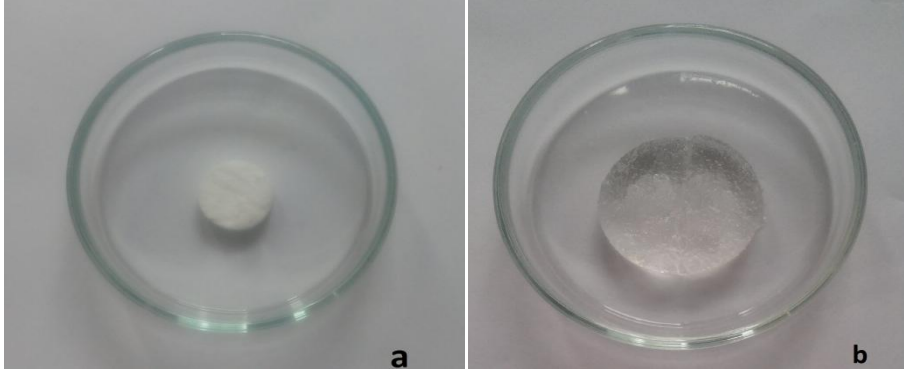
Şekil 4.16: PDDMA-PEG600 jelinin kuru (a) ve propil asetat çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

PDDMA-PEG600 jelinin propil asetat çözücüsünde şiştiği Şekil 4.16'da açıkça görülmektedir. Propil asetat çözücüsünde jelin şişme değeri etanol çözücüsünden daha iyidir.



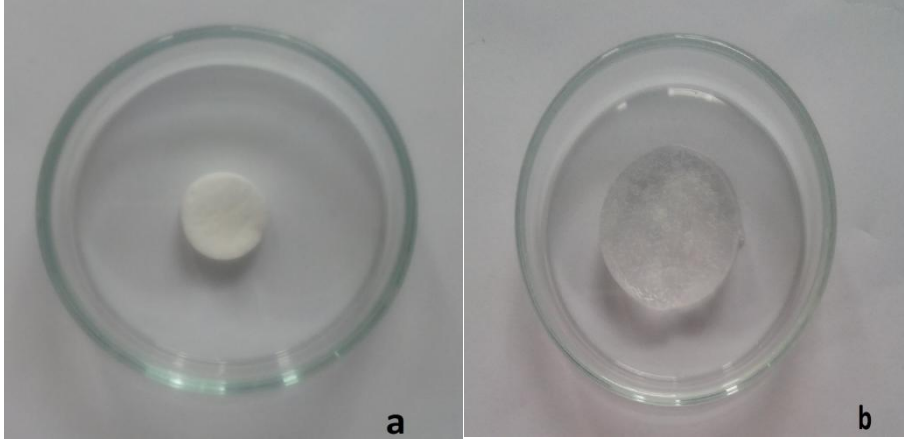
Şekil 4.17: PDDMA-PEG600 jelinin kuru (a) ve dipropil eter çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

PDDMA-PEG600 jeli dipropil eter çözücüsünde şiştiği Şekil 4.17'de açıkça görülmektedir. Dipropil eter çözücüsünde jelin şişme değeri propil asetat çözücüsünden daha iyidir.



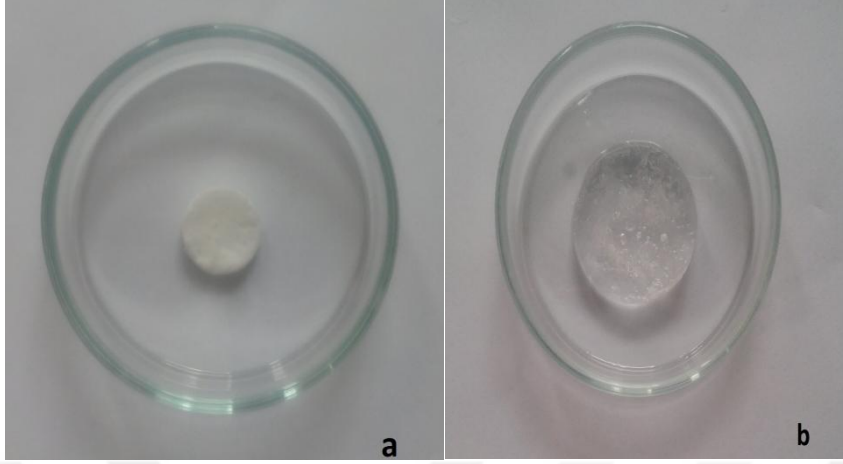
Şekil 4.18: PDDMA-PEG600 jelinin kuru (a) ve limonen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

PDDMA-PEG600 jeli limonen çözücüsünde şiştiği Şekil 4.18’de açıkça görülmektedir. Limonen çözücüsünde jelin şişme değeri dipropil eter çözücüsünden daha iyidir.



Şekil 4.19: PDDMA-PEG600 jelinin kuru (a) ve tolueen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

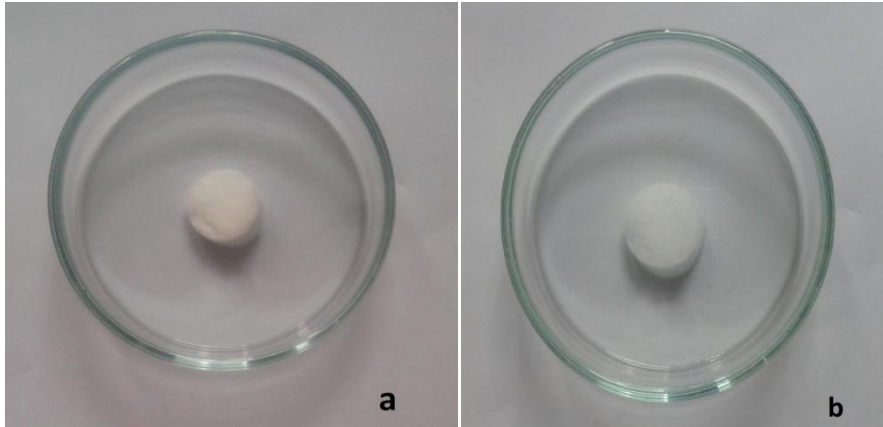
PDDMA-PEG600 jelinin tolueen çözücüsünde şiştiği Şekil 4.19’da açıkça görülmektedir. Tolueen çözücüsünde jelin şişme değeri limonen çözücüsünden daha iyidir.



Şekil 4.20: PDDMA-PEG600 jelinin kuru (a) ve benzen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

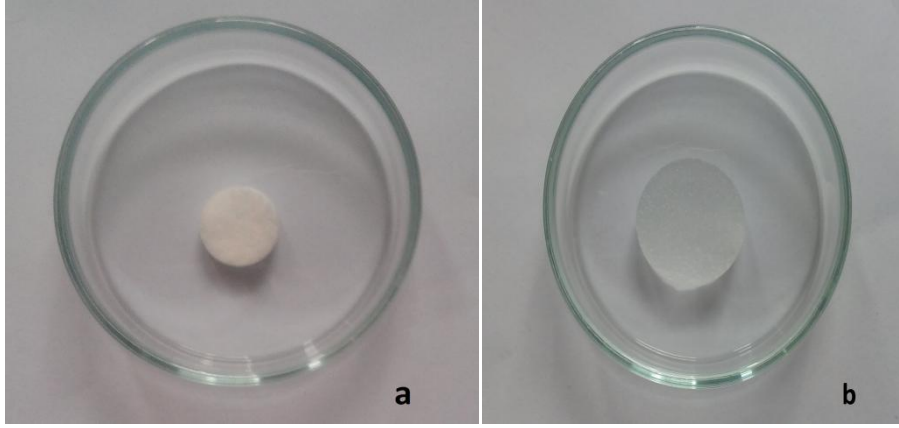
PDDMA-PEG600 jelinin benzen çözücüsünde şiştiği Şekil 4.19’da açıkça görülmektedir. Benzen çözücüsünde jelın şişme değeri toluen çözücüsünde daha iyidir.

4.1.5.3. *P(DDMA-ko-MAAm) Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri*



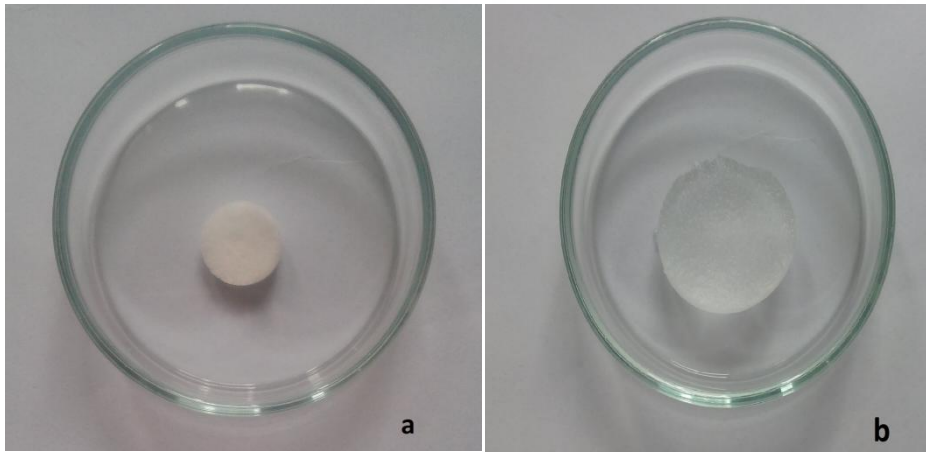
Şekil 4.21: P(DDMA-ko-MAAm) jelinin kuru (a) ve etanol çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-MAAm) jelinin etanol çözücüsü içinde şişmediği Şekil 4.21’de açıkça görülmektedir.



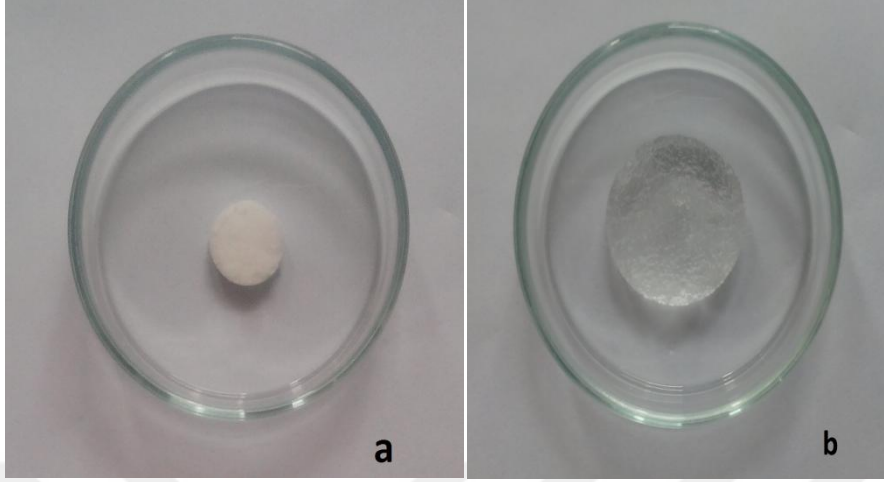
Şekil 4.22: P(DDMA-ko-MAAm) jelinin kuru (a) ve propil asetat çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-MAAm) jelinin propil asetat çözücüsünde şiştiği Şekil 4.22’de açıkça görülmektedir. Propil asetat çözücüsünde jelin şişme değeri etanol çözücüsünden daha iyidir.



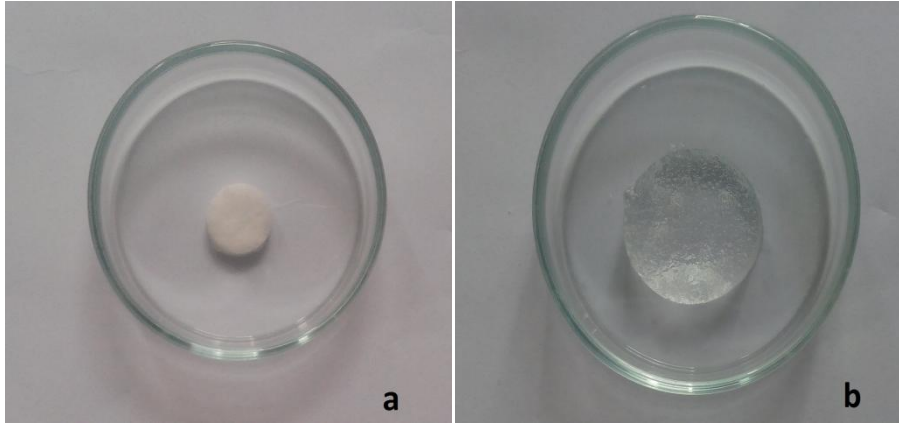
Şekil 4.23: P(DDMA-ko-MAAm) jelinin kuru (a) ve dipropil eter çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-MAAm) jelinin dipropil eter çözücüsünde şiştiği Şekil 4.23’te açıkça görülmektedir. Dipropil eter çözücüsünde jelin şişme değeri propil asetat çözücüsünden daha iyidir.



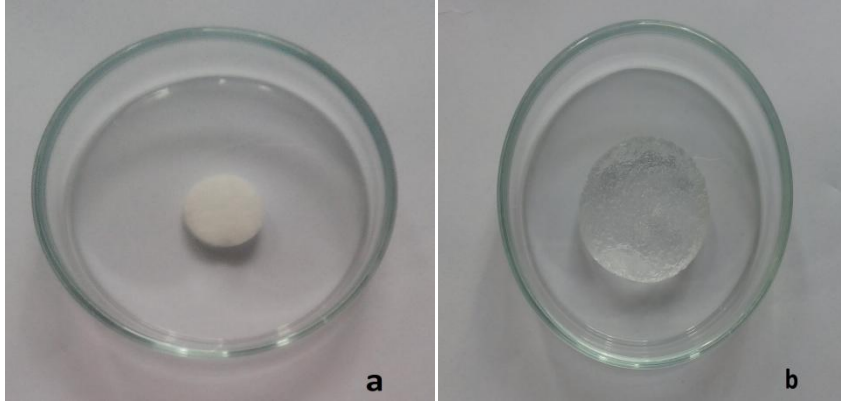
Şekil 4.24: P(DDMA-ko-MAAm) jelinin kuru (a) ve limonen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-MAAm) jelin limonen çözücüsünde şiştiği Şekil 4.24'te açıkça görülmektedir. Limonen çözücüsünde jelin şişme değeri dipropil eter çözücüsünden daha iyidir.



Şekil 4.25: P(DDMA-ko-MAAm) jelinin kuru (a) ve benzen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

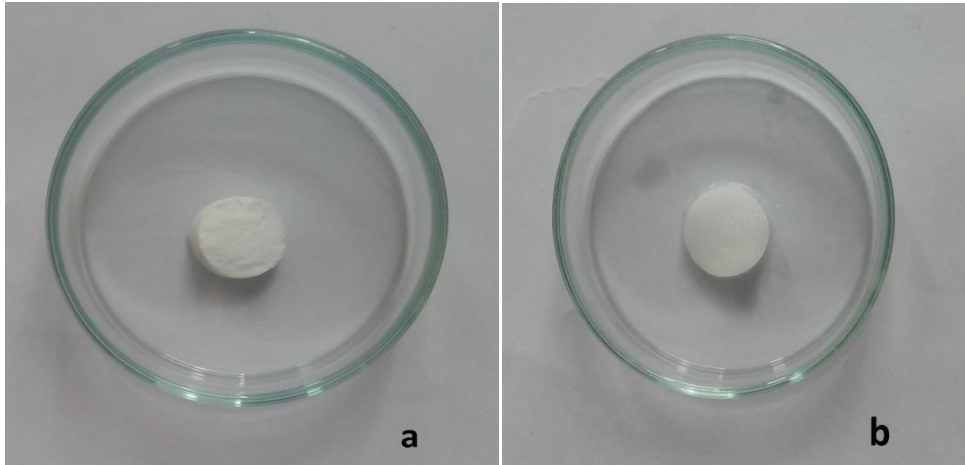
P(DDMA-ko-MAAm) jelinin benzen çözücüsünde şiştiği Şekil 4.25'te açıkça görülmektedir. Benzen çözücüsünde jelin şişme değeri limonen çözücüsünden daha iyidir.



Şekil 4.26: P(DDMA-ko-MAAm) jelinin kuru (a) ve toluen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

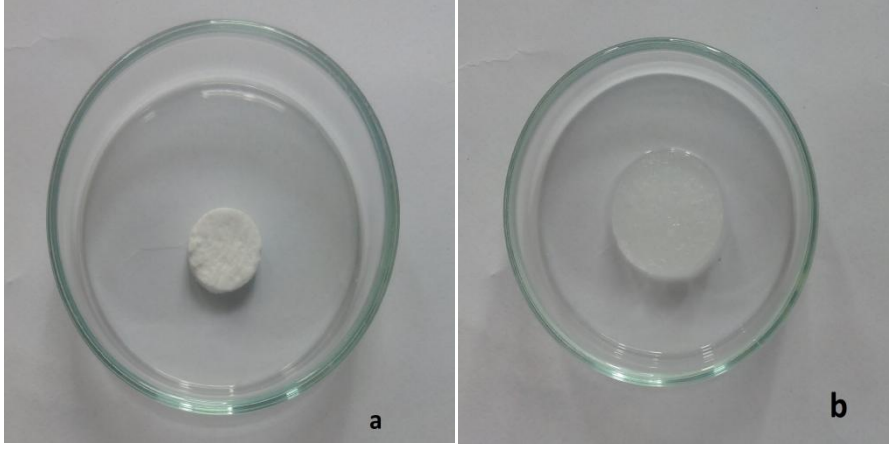
P(DDMA-ko-MAAm) jelinin toluen çözücüsünde şiştiği Şekil 4.26'da açıkça görülmektedir. Toluene çözücüsünde jelin şişme değeri benzen çözücüsünden daha iyidir.

4.1.5.4. P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri



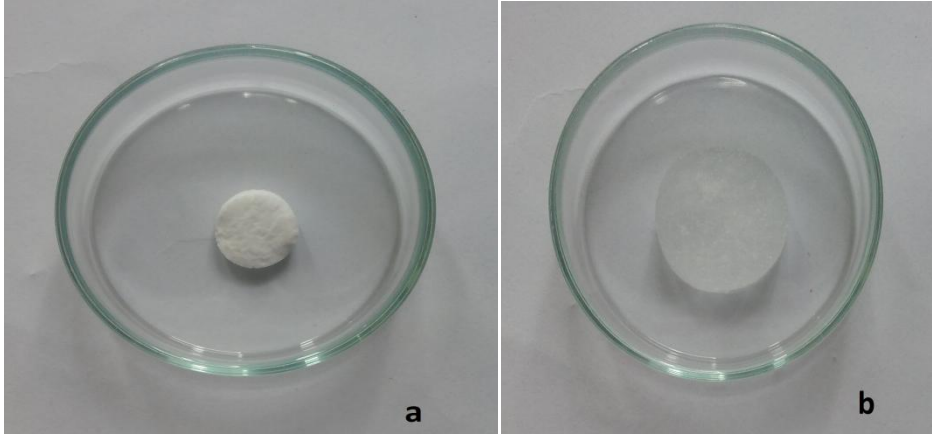
Şekil 4.27: P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin kuru ve etanol çözücüsü içinde şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin etanol çözücüsünde içinde şişmediği Şekil 4.27'de açıkça görülmektedir.



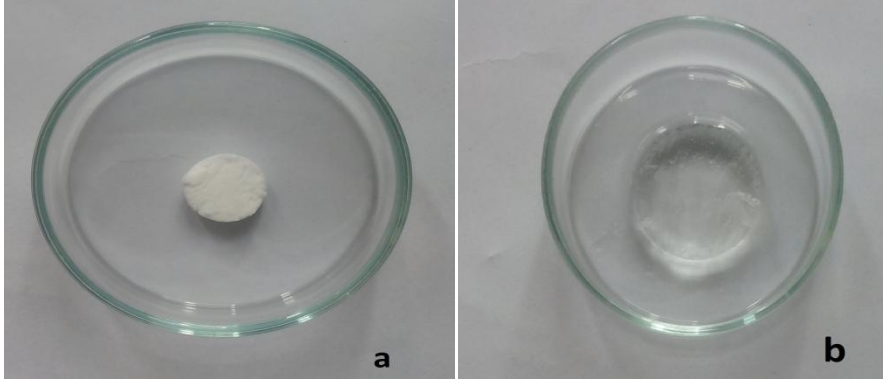
Şekil 4.28: P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin kuru (a) ve propil asetat çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin propil asetat çözücüsünde şiştiği Şekil 4.28’de açıkça görülmektedir. Propil asetat çözücüsünde jelin şişme değeri etanol çözücüsünden daha iyidir.



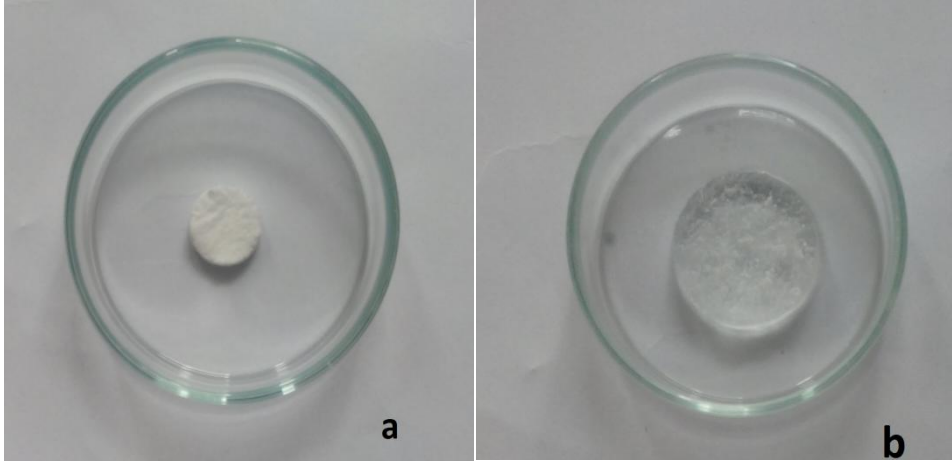
Şekil 4.29: P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin kuru (a) ve dipropil eter çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin dipropil eter çözücüsünde şiştiği şekil 4.29’da açıkça görülmektedir. Dipropil eter çözücüsünde jelin şişme denge değeri propil asetat çözücüsünden daha yüksektir.



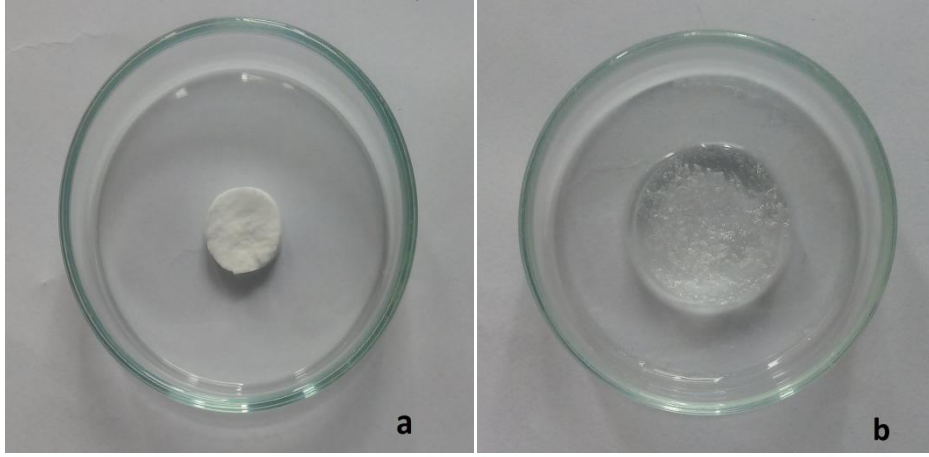
Şekil 4.30: P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin kuru (a) ve limonen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin limonen çözücüsünde şiştiği Şekil 4.30'da açıkça görülmektedir. Limonen çözücüsünde jelin şişme denge değeri dipropil eter çözücüsünden daha yüksektir.



Şekil 4.31: P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin kuru (a) ve toluen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin toluen çözücüsünde şiştiği Şekil 4.31'de açıkça görülmektedir. Toluene çözücüsünde jelin şişme denge değeri limonen çözücüsünden daha yüksektir.



Şekil 4.32: P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin kuru (a) ve benzen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin benzen çözücüsünde şiştiği Şekil 4.31’de açıkça görülmektedir. Benzen çözücüsünde jelin şişme denge değeri toluen çözücüsünden daha yüksektir.

4.1.6. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Ağ Yapı Özelliklerinin Belirlenmesi

PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600), jellerinin deneysel (V_{2r}^D) ve teorik (V_{2r}^T) hacim kesirleri (2.25) ve (2.26) numaralı eşitlikler ile belirlenmiştir. Tablo 4.3’te jellerin teorik ve deneysel hacim kesirleri görülmektedir.

Tablo 4.3: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerine göre teorik ve deneysel hacim kesri değişimleri.

Jel Kodu	Organojel Yoğunluğu (ρ)	V_{2r}^T	V_{2r}^D
PDDMA	2,13	0,239	0,347
PDDMA-PEG600	1,91	0,266	0,336
P(DDMA-ko-MAAm)	1,80	0,264	0,354
P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)	1,66	0,286	0,321

V_{2r}^T : Jelin sentez sonrası teorik hacim kesri değerleri

V_{2r}^D : Jelin sentez sonrası deneysel hacim kesri değerleri

ρ : Kuru organojel yoğunluğu

Tablo 4.3'te görüldüğü gibi PDDMA PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinde deneysel hacim kesri değerleri, teorik hacim kesri değerlerinden yüksektir. Sentezlenen jellerin % jelleşme değerleri yüksek olmamasına rahmen gözeneksiz organojellerin (PDDMA ve P(DDMA-ko-MAAm)) % jelleşme değerleri gözenekli organojellerden (PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)) daha yüksektir. Deneysel ve teorik hacim kesri değerleri üzerinde, sentezlenen jelin polimerizasyon verimi (% jelleşme) etkilidir. Jelin polimerizasyon verimi arttıkça, deneysel hacim kesri değeri teorik hacim kesri değerinden daha yüksek olur.

Sentezlenen PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerine ait polimer çözücü etkileşim parametresi (χ), teorik ve deneysel etkin çapraz bağ yoğunluğu (V_e^T , V_e^D) ve ardışık olan çapraz bağlı iki polimer zinciri arasındaki deneysel ve teorik ortalama molekül kütlesi ($\bar{M}_c^D$, $\bar{M}_c^T$) değerleri sırasıyla (2.23), (2.29), (2.30), (2.21) ve (2.28) nolu eşitlikler yardımıyla hesaplanmış ve Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin χ , $\bar{M}_c$ ve V_e değerleri.

Jel Kodu	χ	$\bar{M}_c^D$ (g/mol)	$\bar{M}_c^T$ (g/mol)	$V_e^D \times 10^6$ (mol/cm ³)	$V_e^T \times 10^4$ (mol/cm ³)
PDDMA	0,523	54166	6360	39,3	3,93
PDDMA-PEG600	0,532	76053	6360	25,1	3,0
P(DDMA-ko-MAAm)	0,523	35193	6526	51,1	2,76
P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)	0,527	111028	7112	14,9	2,33

Tablo 4.4'e göre; PDDMA ve PDDMA-PEG600 jelleri incelendiğinde gözeneksiz jelin (PDDMA) polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ) gözenekli jele göre (PDDMA-PEG600) daha düşüktür. χ değeri, şişme denge değerine (ESV) bağlı olarak değişmektedir. ESV değeri arttıkça, χ değeri azalır ve daha önceki çalışmalarla bu koşul doğrulanmıştır (Çakal ve Çavuş, 2010; Çakal, 2009). Gözenekli ve gözeneksiz jellerin ESV değerleri incelendiğinde jellerin ESV değerlerin yakın olduğu görülmüştür bu durum Tablo 4.4'te χ değerlerinin yakın olmasıyla sonucu doğrulamıştır.

Hazırlanan jellerin polimerik ağ yapılarının teorik etkin çapraz bağ yoğunluğu (V_e^T) incelendiğinde ise kopolimerlerin bileşimine bağlı olarak değiştiği Tablo 4.4'te açıkça görülmektedir. Bunun nedeni farklı bileşimlerin, tekrarlanan birimlerinin molar hacminin farklı olması ($\bar{V}_r$) ve çapraz bağlayıcı, monomer(ler)in toplam mol sayısına oranının (X) aynı olmamasıyla açıklanabilmektedir [(2.28) nolu denklem].

Hazırlanan jellerin teorik $\bar{M}_c^T$ değerlerini (2.28) nolu denklem yardımıyla bulunmaktadır ve polimer yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir (Çakal ve Çavuş, 2010; Çaykara ve diğ., 2007). Tablo 4.4 incelendiğinde $\bar{M}_c^T$ değerleri kopolimerlerin bileşimine bağlı olarak farklılık göstermiştir. Tablo 4.6'ya göre kopolimer bileşimine bağlı olarak jellerin yoğunluklarının farklı olduğu açıkça görülmektedir.

Hazırlanan jellerin deneysel $\bar{M}_c^D$ değerlerini (2.21) nolu denklem yardımıyla bulunabilmektedir ve $\bar{M}_c^D$ değerleri; çözücü molar hacmi (V_1), χ , denge şişme değerlerine ulaşmış jelin hacim kesri (V_{2m}), çapraz bağlayıcı fonksiyonitesi (Φ) ve jelin

hacim kesrine (V_{2r}) bağlıdır. Tablo 4.4 incelendiğinde $\bar{M}_c^D$ değerleri gözenekli jellerde gözeneksiz jellere göre daha yüksektir.

4.1.7. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Gözenek Hacmi Değerleri

EGDMA çapraz bağlayıcı ile sentezlenen jellerin ağ yapı zincirleri arasındaki uzaklıklar (gözenek hacimleri) (3.3) ve (3.4) denklemler yardımıyla hesaplanmıştır. Tablo 4.5’de jellerin gözenek hacim değerleri verilmiştir.

Tablo 4.5: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerin gözenek hacim değerleri.

Jel Kodu	Gözenek Hacim (ζ)(Å)
PDDMA	36,86
PDDMA-PEG600	44,63
P(DDMA-ko-MAAm)	30,81
P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)	52,53

Tablo 4.5 incelendiğinde PDDMA ve P(DDMA-ko-MAAm) jellerin gözenek hacim değerleri PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerine göre daha düşüktür.

4.1.8. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Kuru Jel Yoğunlukları

Tez çalışması kapsamında sentezlenen PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin yoğunlukları (3.6) ve (3.8) numaralı eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır. Tablo 4.6’da jellerin kuru jel yoğunlukları verilmiştir.

Tablo 4.6: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin kuru jel yoğunlukları.

Jel Kodu	Kuru Jel Yoğunluğu
PDDMA	2.13
PDDMA-PEG600	1.91
P(DDMA-ko-MAAm)	1.80
P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)	1.66

Tablo 4.6 da PDDMA ve P(DDMA-ko-MAAm) gözeneksiz jellerin kuru jel yoğunlukları PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) gözenekli jellerin kuru jel yoğunluklarına göre daha yüksektir. PDDMA homopolimerinin kuru jel yoğunluğu en yüksekken P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) kopolimerin kuru jel yoğunluğu en düşüktür.

4.1.9. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Difüzyon Mekanizması Türlerinin Belirlenmesi

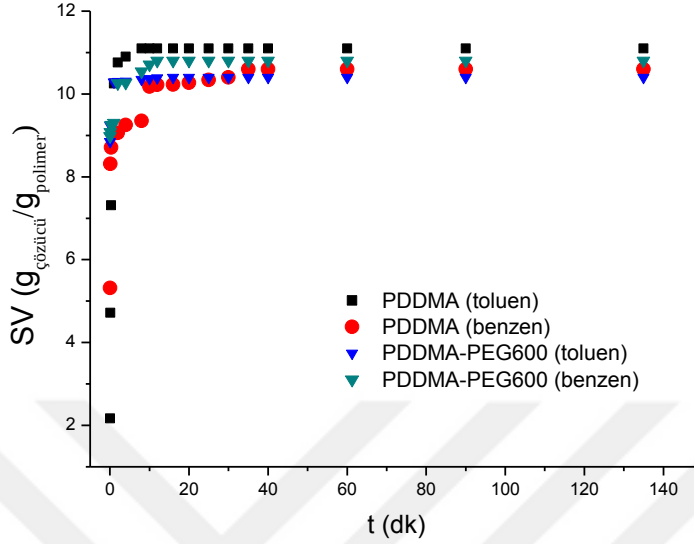
Homopolimer PDDMA, PDDMA-PEG600 ile kopolimer P(DDMA-ko-MAAm), P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin şişme denge değerleri (ESV) ve difüzyon mekanizması türleri benzen ve toluen içerisinde gravimetrik yöntemle jellerin şişme davranışı belirlenmiştir.

4.1.9.1. PDDMA, PDDMA-PEG600 Jellerinin %60 Öncesi Difüzyon Mekanizması

PDDMA ve PDDMA-PEG600 jelleri benzen ve toluen çözücülerini çok hızlı absorptlamasından dolayı %60 öncesi difüzyon mekanizmaları hesaplanamamıştır.

4.1.9.2. PDDMA, PDDMA-PEG600 Jellerinin %60 Sonrası Difüzyon Mekanizması

PDDMA ve PDDMA-PEG600 jelleri benzen ve toluen çözücülerini çok hızlı absorptlamasından dolayı %60 sonrası difüzyon mekanizmaları hesaplanamamıştır. Bu nedenle organojellerin benzen ve toluen çözücülerinde belirli zaman aralıklarında ölçülen şişme değerleri Şekil 4.33 verilmiştir.

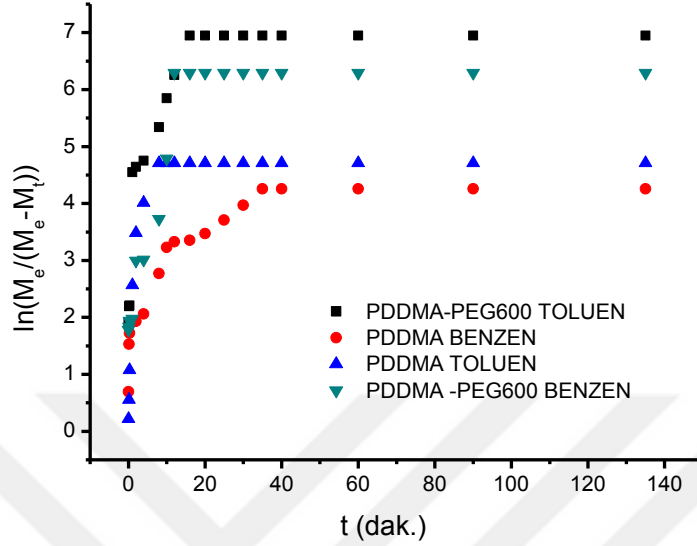


Şekil 4.33: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin benzen ve toluen çözücülerinde belirli zaman aralıklarında ölçülen şişme değerleri.

Şekil 4.33 incelendiğinde jellerin benzen ve toluen çözücülerinde çok hızlı şiştiği gözlemlenmiştir.

4.1.9.3. PDDMA ve PDDMA-PEG600 Jellerinin Şişme Oran Sabiti (τ), Birinci ve İkinci Mertebe Kinetik Mekanizması

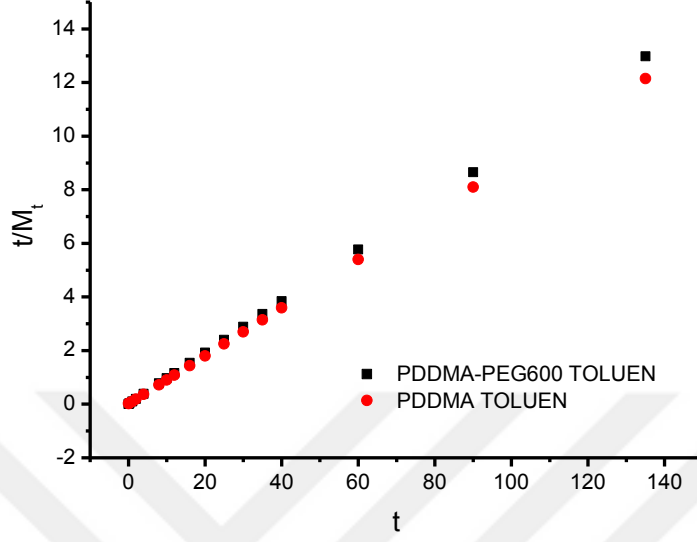
Benzen ve toluen çözücülerinde bekletilen PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin farklı zaman aralıklarında tartımları alınarak jellerin kinetik türleri belirlenmiştir. Birinci mertebe kinetik türü (2.18) nolu denklem yardımı ile bulunmaktadır. (2.18) nolu denklem yardımıyla çizilen grafik doğrusal ise jeller birinci mertebe kinetik türüne uymaktadır aksitaktirde jellerin ikinci mertebe kinetik türüne uyup uymadığına bakılır (Dutta ve diğ., 2013; Xu ve Xiao, 2011). Jellerin ikinci mertebe kinetik türü (2.19) nolu denklemde yardımıyla bulunur. PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin benzen ve toluen çözücülerindeki birinci mertebe kinetik eğrileri Şekil 4.34'teki gibidir.



Şekil 4.34: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin benzen ve tolueen çözücülerindeki $\ln(M_e/(M_e - M_t)) - t$ eğrileri.

Şekil 4.34 incelendiğinde eğrilerin doğrusal olmadığı görülmüştür. Bu nedenle PDDMA ve PDDMA-PEG600 jelleri birinci mertebe kinetik türüne uymamaktadır. PDDMA, PDDMA-PEG600 jellerinin tolueen ve benzen çözücülerindeki ikinci mertebe kinetik eğrileri sırasıyla Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'daki gibidir. Bununla birlikte jellerin tolueen ve benzen çözücülerindeki zamana bağlı şişme oran sabitleri (τ) sırasıyla Tablo 4.7 ve Tablo 4.8'deki gibidir.

Poli-9-oktadesenil akrilat-ko-heksen (PODAH1) ve poli-9-oktadesenil metakrilat-ko-heksen (PODMAH1) ile yapılan çalışmada şişme kinetiği incelenmiştir. Ortam sıcaklığında organik çözücülerde şişen PODMAH1 jelinin $\ln(M_e/(M_e - M_t))$ denklem yardımıyla birinci mertebe kinetik hesaplaması yapılmıştır ve $\ln(M_e/(M_e - M_t)) - t$ grafiği incelendiğinde birinci mertebe kinetik türüne uymadığı görülmüştür. Bu nedenle t/M_t denklem yardımıyla ikinci mertebe kinetik türü hesaplanmıştır ve $t/M_t - t$ grafiği çizildiğinde grafiğin düz bir şekilde olması nedeniyle PODMAH1 jelinin ikinci mertebe kinetik türüne uyduğu anlaşılmıştır (Dutta ve diğ., 2013).



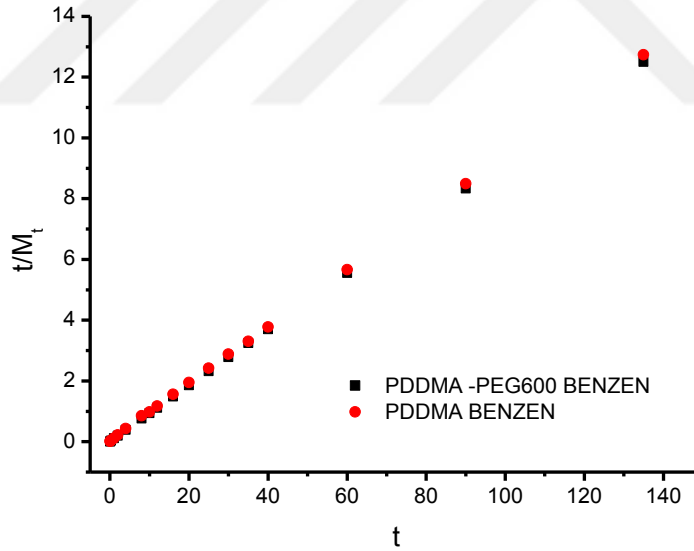
Şekil 4.35: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin tolüen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrileri.

Şekil 4.35 incelendiğinde PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin tolüen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrisi doğrusal olduğundan jeller ikinci mertebe kinetik türüne uymaktadır.

Tablo 4.7: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin toluen çözücüsündeki zamana bağlı şişme oran sabiti değerleri (τ).

Zaman (dak.)	PDDMA (τ)	PDDMA-PEG600 (τ)
0.05	0.22	0.03
0.13	0.23	0.06
0.3	0.28	0.14
1	0.39	0.19
2	0.57	0.43
4	0.99	0.84
8	1.43	1.7
12	-	2.15
16	-	2.84
20	-	-
25	-	-
30	-	-
35	-	-
40	-	-
90	-	-
135	-	-

Jellerin, şişme değerleri zamana bağlı olarak artmakta ve belli bir zaman sonunda dengeye gelerek artma davranışı sona ermektedir. Jeller çözücüye atıldığı zaman yüksek miktarda çözücü absorplamakta, zamanla absorpladığı çözücü miktarı azalmakta ve maksimum çözücü absorpladığı an jel şişme denge değerine ulaşmaktadır. Şişme denge değerine ulaşan jel bu andan itibaren daha fazla çözücüde absorplayamamaktadır. Tablo 4.7 incelendiğinde organojellerin şişme oran sabiti değerleri (τ) şişme değeriyle ters orantılı olarak değiştiği açıkça görülmektedir. Jeller çözücüye atıldığı an yüksek miktarda çözücü absorplar bu anda jelin şişme oran sabiti değeri düşükken denge değerine yaklaşan jel daha az çözücü absorplar bu anda ise jelin şişme oran sabiti değeri daha yüksektir (Dutta ve diğ., 2013).



Şekil 4.36: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin benzen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrileri.

Şekil 4.36 incelendiğinde PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin benzen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrisi doğrusal olduğundan jeller ikinci mertebe kinetik türüne uymaktadır.

Tablo 4.8: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin benzen çözücüsündeki şişme oran sabiti değerleri (τ).

Zaman (dak.)	PDDMA (τ)	PDDMA-PEG600 (τ)
0.05	0.07	0.03
0.13	0.08	0.07
0.3	0.17	0.15
1	0.51	0.51
2	1.03	0.67
4	1.93	1.33
8	3	2.14
12	3.7	2.46
16	4	3.31
20	4.57	4.14
25	5.94	-
30	6.3	-
35	8.74	-
40	-	-
90	-	-
135	-	-

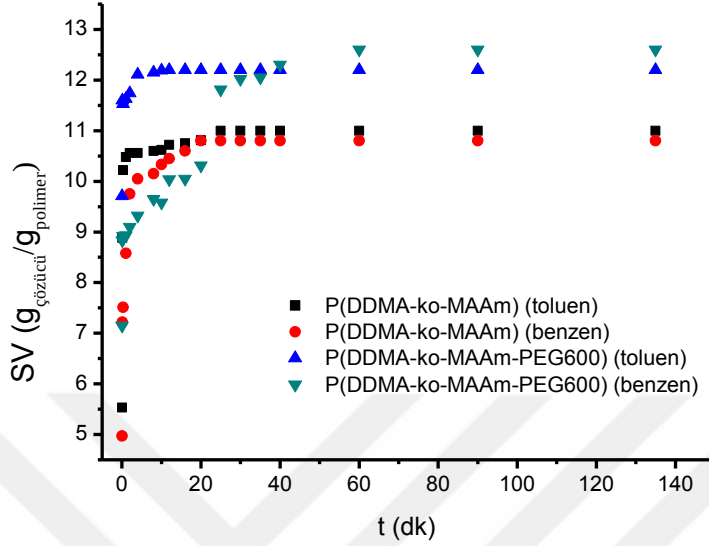
Jellerin, şişme değerleri zamana bağlı olarak artmakta ve belli bir zaman sonunda dengeye gelerek artma davranışı sona ermektedir. Jeller çözücüye atıldığı zaman yüksek miktarda çözücü absorplamakta, zamanla absorpladığı çözücü miktarı azalmakta ve maksimum çözücü absorpladığı an jel şişme denge değerine ulaşmaktadır. Şişme denge değerine ulaşan jel bu andan itibaren daha fazla çözücüde absorplayamamaktadır. Tablo 4.8 incelendiğinde jellerin şişme oran sabiti değerleri (τ) şişme değeriyle ters orantılı olarak değiştiği açıkça görülmektedir. Jeller çözücüye atıldığı an yüksek miktarda çözücü absorplar bu anda organojelin şişme oran sabiti değeri düşükken denge değerine yaklaşan jel daha az çözücü absorplar bu anda ise jelin şişme oran sabiti değeri daha yüksektir (Dutta ve diğ., 2013).

4.1.9.4. *P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAAm-PEG600)Jellerinin %60 Öncesi Difüzyon Mekanizması*

P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelleri benzen ve toluen çözücülerini çok hızlı absorplamasından dolayı %60 öncesi difüzyon mekanizmaları hesaplanamamıştır.

4.1.9.5. *P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAAm-PEG600)Jellerinin %60 Sonrası Difüzyon Mekanizması*

P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelleri benzen ve toluen çözücülerini çok hızlı absorplamasından dolayı %60 sonrası difüzyon mekanizmaları hesaplanamamıştır. Bu nedenle organojellerin benzen ve toluen çözücülerinde belirli zaman aralıklarında ölçülen şişme değerleri Şekil 4.37 verilmiştir.

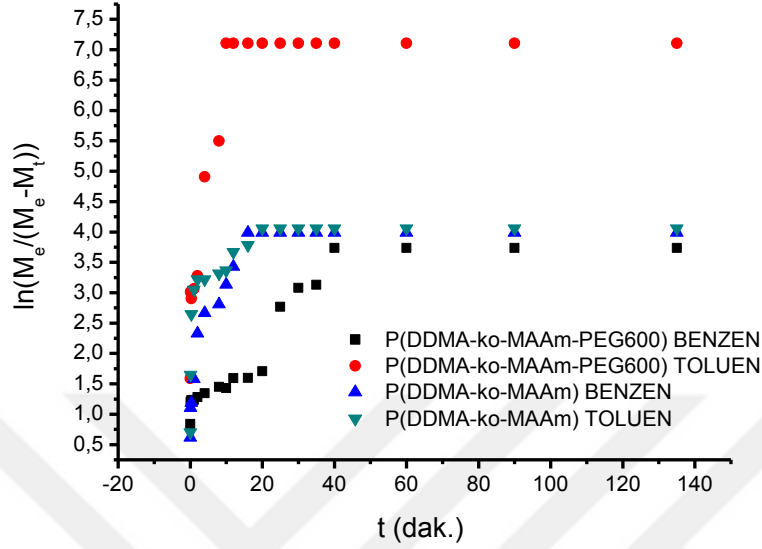


Şekil 4.37: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin benzen ve toluen çözücülerinde belirli zaman aralıklarında ölçülen şişme değerleri.

Şekil 4.37 incelendiğinde jellerin benzen ve toluen çözücülerinde çok hızlı şiştiği gözlemlenmiştir.

4.1.9.6. P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Şişme Oran Sabiti (τ), Birinci ve İkinci Mertebe Kinetik Mekanizması

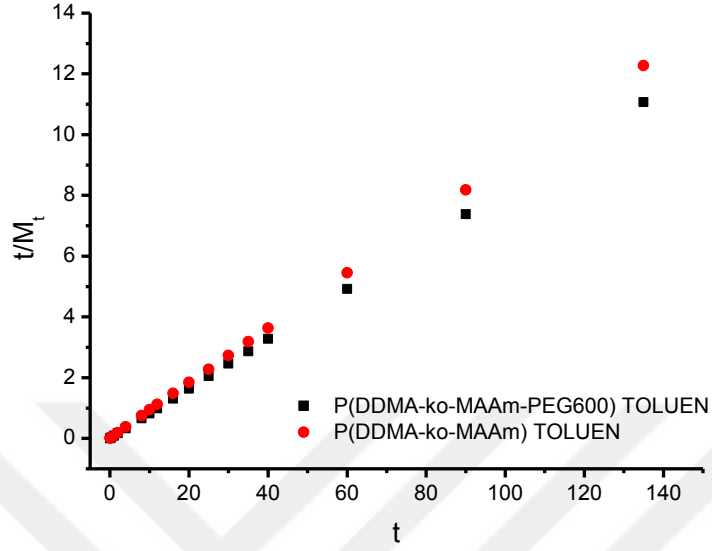
Benzen ve toluen çözücülerine bekletilen P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin farklı zaman aralıklarında tartımları alınarak jellerin kinetik türleri belirlenmiştir. Birinci mertebe kinetik türü (2.18) nolu denklem yardımı ile bulunmaktadır. (2.18) nolu denklem yardımıyla çizilen grafik doğrusal ise jeller birinci mertebe kinetik türüne uymaktadır aksitaktirde jellerin ikinci mertebe kinetik türüne uyup uymadığına bakılır (Dutta ve diğ., 2013; Xu ve Xiao, 2011). Jellerin ikinci mertebe kinetik türü (2.19) nolu denklemde yardımıyla bulunur. P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin benzen ve toluen çözücülerindeki birinci mertebe kinetik eğrileri Şekil 4.38'deki gibidir.



Şekil 4.38: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin benzen ve toluen çözücülerindeki $\ln(M_e/(M_e - M_t)) - t$ eğrileri.

Şekil 4.38 incelendiğinde eğrilerin doğrusal olmadığı görülmüştür. Bu nedenle P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelleri birinci mertebe kinetik türüne uymamaktadır. P(DDMA-ko-MAAm), P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin toluen ve benzen çözücülerindeki ikinci mertebe kinetik eğrileri sırasıyla Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'daki gibidir. Bununla birlikte organojellerin toluen ve benzen çözücülerindeki zamana bağlı şişme oran sabitleri (τ) sırasıyla Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'daki gibidir.

Poli-9-oktadesenil akrilat-ko-heksen (PODAH1) ve poli-9-oktadesenil metakrilat-ko-heksen (PODMAH1) ile yapılan çalışmada şişme kinetiği incelenmiştir. Ortam sıcaklığında organik çözücülerde şişen PODMAH1 jelinin $\ln(M_e/(M_e - M_t))$ denklem yardımıyla birince mertebe kinetik hesaplaması yapılmıştır ve $\ln(M_e/(M_e - M_t)) - t$ grafiği incelendiğinde birince mertebe kinetik türüne uymadığı görülmüştür. Bu nedenle t/M_t denklem yardımıyla ikinci mertebe kinetik türü hesaplanmıştır ve $t/M_t - t$ grafiği çizildiğinde grafiğin düz bir şekilde olması nedeniyle PODMAH1 jelinin ikinci mertebe kinetik türüne uyduğu anlaşılmıştır (Dutta ve diğ., 2013).



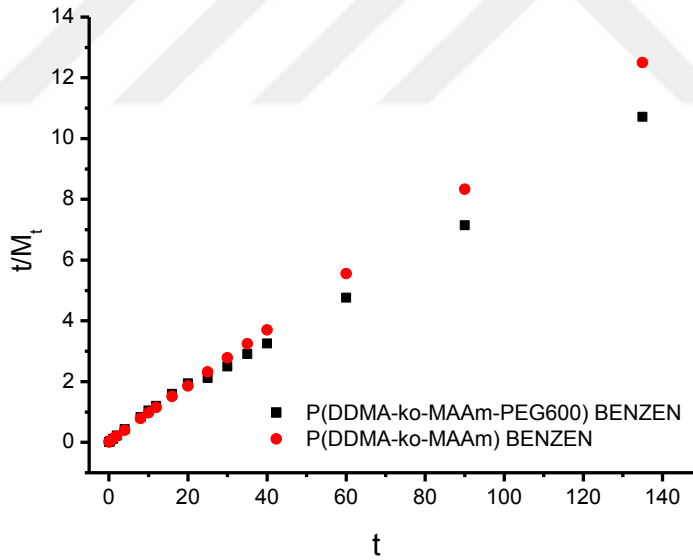
Şekil 4.39: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin tolüen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrileri.

Şekil 4.39 incelendiğinde P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin tolüen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrisi doğrusal olduğundan jeller ikinci mertebe kinetik türüne uymaktadır.

Tablo 4.9: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin toluen çözücüsündeki zamana bağlı şişme oran sabiti değerleri (τ).

Zaman (dak.)	P(DDMA-ko-MAAm) (τ)	P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) (τ)
0.05	0.07	0.03
0.13	0.08	0.04
0.3	0.11	0.1
1	0.31	0.33
2	0.65	0.61
4	0.71	0.81
8	1.82	1.45
12	2.95	1.55
16	3.24	-
20	4.21	-
25	4.91	-
30	5.77	-
35	-	-
40	-	-
90	-	-
135	-	-

Jellerin, şişme değerleri zamana bağlı olarak artmakta ve belli bir zaman sonunda dengeye gelerek artma davranışı sona ermektedir. Jeller çözücüye atıldığı zaman yüksek miktarda çözücü absorplamakta, zamanla absorpladığı çözücü miktarı azalmakta ve maksimum çözücü absorpladığı an jel şişme denge değerine ulaşmaktadır. Şişme denge değerine ulaşan jel bu andan itibaren daha fazla çözücüde absorplayamamaktadır. Tablo 4.9 incelendiğinde jellerin şişme oran sabiti değerleri (τ) şişme değeriyle ters orantılı olarak değiştiği açıkça görülmektedir. jeller çözücüye atıldığı an yüksek miktarda çözücü absorplar bu anda jelin şişme oran sabiti değeri düşükken denge değerine yaklaşan jel daha çözücü absorplar bu anda ise jelin şişme oran sabiti değeri daha yüksektir (Dutta ve diğ, 2013).



Şekil 4.40: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin benzen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrileri.

Şekil 4.40 incelendiğinde P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin toluen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrisi doğrusal olduğundan jeller ikinci mertebe kinetik türüne uymaktadır.

Tablo 4.10: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin benzen çözücüsündeki zamana bağlı şişme oran sabiti değerleri (τ).

Zaman (dak.)	P(DDMA-ko-MAAm) (τ)	P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) (τ)
0.05	0.08	0.06
0.13	0.12	0.11
0.3	0.25	0.24
1	0.63	0.81
2	0.86	1.56
4	1.5	2.97
8	2.84	5.52
12	3.2	6.99
16	4.58	7.51
20	5.85	8.99
25	6.45	9.34
30	-	10
35	-	11.1
40	-	11.15
90	-	12.16
135	-	-

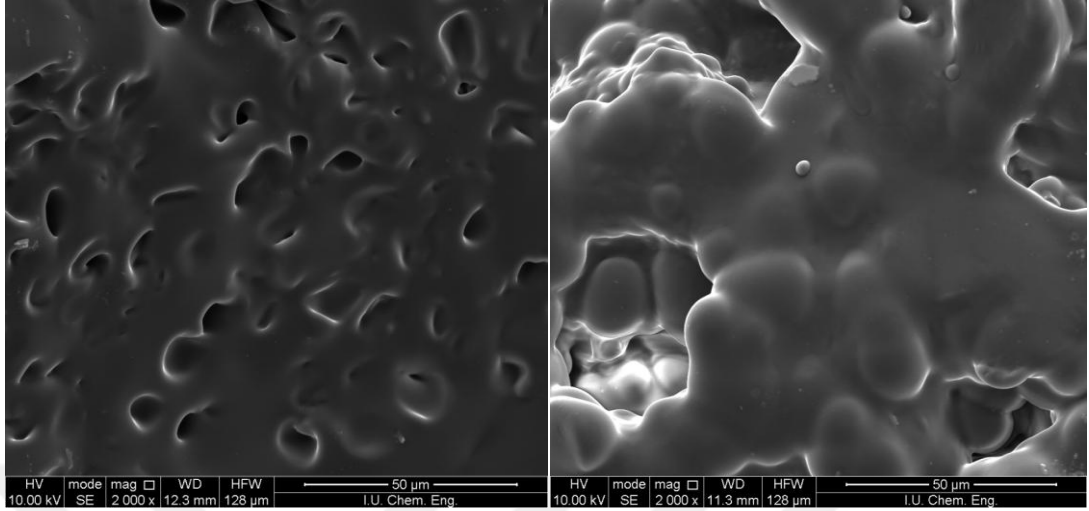
Jellerin, şişme değerleri zamana bağlı olarak artmakta ve belli bir zaman sonunda dengeye gelerek artma davranışı sona ermektedir. Jeller çözücüye atıldığı zaman yüksek miktarda çözücü absorplamakta, zamanla absorpladığı çözücü miktarı azalmakta ve maksimum çözücü absorpladığı an jel şişme denge değerine ulaşmaktadır. Şişme denge değerine ulaşan jel bu andan itibaren daha fazla çözücüde absorplayamamaktadır. Tablo 4.10 incelendiğinde jellerin şişme oran sabiti değerleri (τ) şişme değeriyle ters orantılı olarak değiştiği açıkça görülmektedir. Jeller çözücüye atıldığı an yüksek miktarda çözücü absorplar bu anda jelin şişme oran sabiti değeri düşükken denge değerine yaklaşan organojel daha çözücü absorplar bu anda ise organojelin şişme oran sabiti değeri daha yüksektir. (Dutta ve diğ., 2013).

4.1.10. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Jellerin morfolojilerini aydınlatmak, geleneksel ve gözenekli organojellerin ağ yapısındaki dağılımını belirlemek için organojellerin SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri ile [PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)] ve [PDDMA ve P(DDMA-ko-MAAm)] jellerin şişme denge değeri ile olan bağlantısı da yorumlanmıştır.

4.1.10.1. PDDMA ve PDDMA-PEG600 Jellerinin SEM Görüntüleri ve İncelenmesi

PDDMA ve PDDMA-PEG600'ün SEM görüntüleri Şekil 4.41'de verilmiştir.



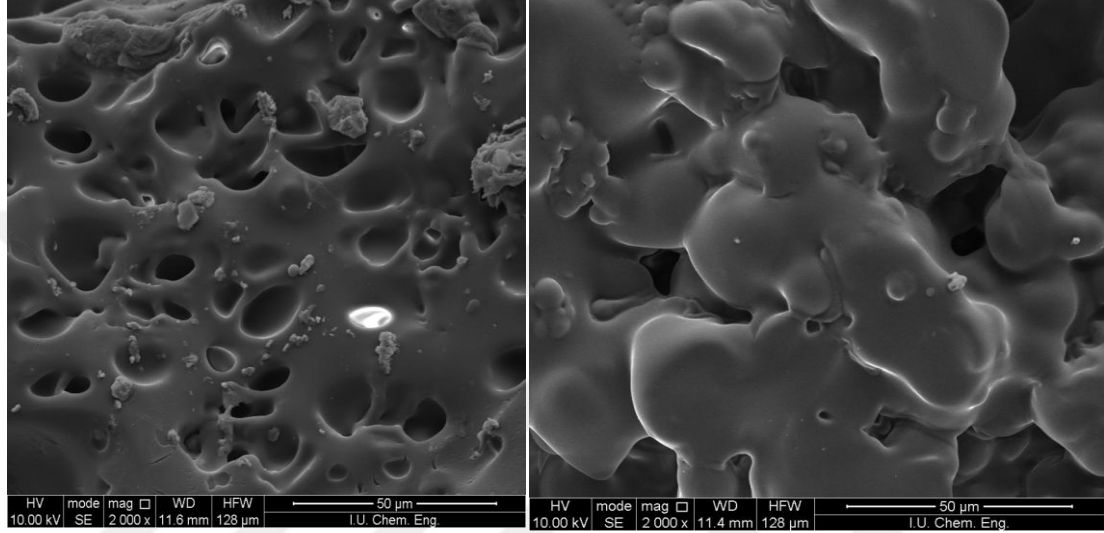
Şekil 4.41: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin SEM görüntüsü.

Şekil 4.41 incelendiğinde PDDMA ve PDDMA-PEG600'ün gözenek yapısındaki farklılık açıkça görülmektedir. PDDMA-PEG600'ün gözenekleri PDDMA'nın gözeneklerinden büyük olmasına rağmen PDDMA-PEG600 jelinin toluen çözücüsündeki ESV değeri $10.4 \frac{g_{\text{çözücü}}}{g_{\text{polimer}}}$ iken PDDMA jelinin toluen çözücüsündeki ESV değeri $11.1 \frac{g_{\text{çözücü}}}{g_{\text{polimer}}}$ 'dir. Jelin; büyük gözenekli ağ yapısı, hidrofobik ağ yapısını büyük olasılıkla engeller bu durum ise çözücünün salımına sebep olması şeklinde açıklanabilmektedir. Bununla birlikte PDDMA jelinin SEM görüntüsü PDDMA-PEG600 jelinin SEM görüntüsünden daha karmaşıktır.

Jellerin içyapısı incelenmiş ve içyapısıyla yüzeylerinin benzer olduğu bulunmuştur. Geleneksel PNIPAAm jeli ile PEG ile modifiye edilen PNIPAAm jeli kıyaslandığında, PEG ile modifiye edilen PNIPAAm jelinin ağ yapısındaki gözeneklerinin daha büyük olduğu anlaşılmıştır. Bu durumun iki nedeni vardır (Zhang ve diğ., 2001). İlk neden hidrasyondur, bu durum ise; polimerizasyon ve capraz-bağlanma boyunca PEG'in alansal engel oluşturması olarak ifade edilir. Böylece PEG ile modifiye edilen hidrojel daha büyük gözenek yapısına sahip formda oluşur. Diğer bir neden ise; ortamda bulunan PEG, polimerizasyon boyunca jel zincirlerinde faz ayrımına yol açarak makro-gözenekli ve heterojen yapılara neden olmasıdır (Zhang ve diğ., 2001; Çaykara ve diğ., 2007).

4.1.10.2. *P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin SEM Görüntüleri ve İncelenmesi*

P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin SEM görüntüleri Şekil 4.42’de verilmiştir.



Şekil 4.42: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin SEM görüntüsü.

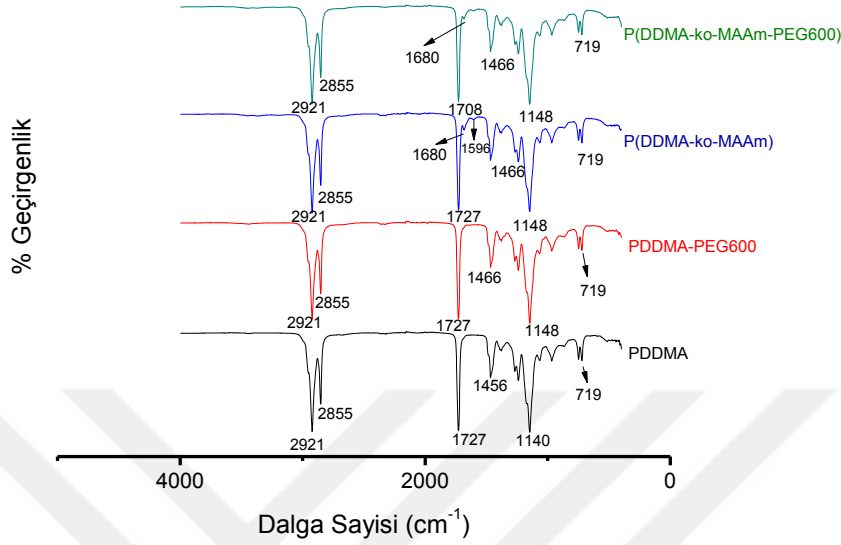
Şekil 4.42 incelendiğinde P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin gözenek yapısındaki farklılık açıkça görülmektedir. P(DDMA-ko-MAAm) jelinin gözenekleri P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin gözeneklerine göre daha küçüktür. P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin gözenek ağ yapısı hidrofobik ağ yapısını engellemez ve çözücü jel tarafından daha fazla absorplanır bu nedenle P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin toluen çözücüsündeki ESV değeri ($12.2 \frac{g_{\text{çözücü}}}{g_{\text{polimer}}}$) P(DDMA-ko-MAAm) jelinin toluen çözücüsündeki ESV değerinden ($11 \frac{g_{\text{çözücü}}}{g_{\text{polimer}}}$) daha yüksektir. P(DDMA-ko-MAAm) jelinin SEM görüntüsü P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jelinin SEM görüntüsünden daha karmaşıktır. Poli(metakrilamid-ko-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit) (Poli(MAAm-ko-AMPS)) serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle farklı bileşimlerde sentezlenmiş ve SEM görüntüleri incelenmiştir. Hidrojelde, MAAm monomerinin içeriği arttıkça jelin gözenekleri küçülürken AMPS monomerinin içeriği arttıkça jelin gözeneklerinin büyüdüğü

gözlemlenmiştir. Bu durum, yüksek AMPS içeriğine sahip olan polimerin şişme denge değerinin daha yüksek olacağı bilgisini doğrulamaktadır (Çavuş, 2010). Psilyum (Hindistanda yetişen plantago ovata bitkisinden elde edilen lif) ve psilyum-graft-poli(metakrilamid)'in SEM ölçümleri yapılmıştır. Psilyum ve psilyum-graft-poli(metakrilamid)'in yüzey morfolojileri belirgin bir farklılık göstermektedir. Psilyumun SEM mikrografisi uzun lifli bir yapı göstermektedir. Psilyum-graft-poli(metakrilamid)'in SEM mikrografisi ise kısa lifli bir yapı göstermektedir (Jatav ve Agrawal, 2015).

PHEMA jeli şeffaf ve gözenekleri ayırt edilemeyecek kadar yoğun bir yapıya sahiptir. PHEMA'nın yapısına PEG eklenerek ağdaki gözeneklerin yavaş yavaş arttığı gözlemlenmiştir. PEG zincirinin zincir uzunluğu ve içeriği değiştirilerek jelin gözenek boyutu mikron altından mikron boyutuna çıkarılabildi ve temelde gözeneksiz homo PHEMA gözenekli yapıya dönüştü (Son ve diğ., 2006).

4.1.11. PPDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Analizi (FTIR)

PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin Şekil 4.43 de FTIR spektrumları ve açıklamaları aşağıda ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 4.43: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin FT-IR spektrumları.

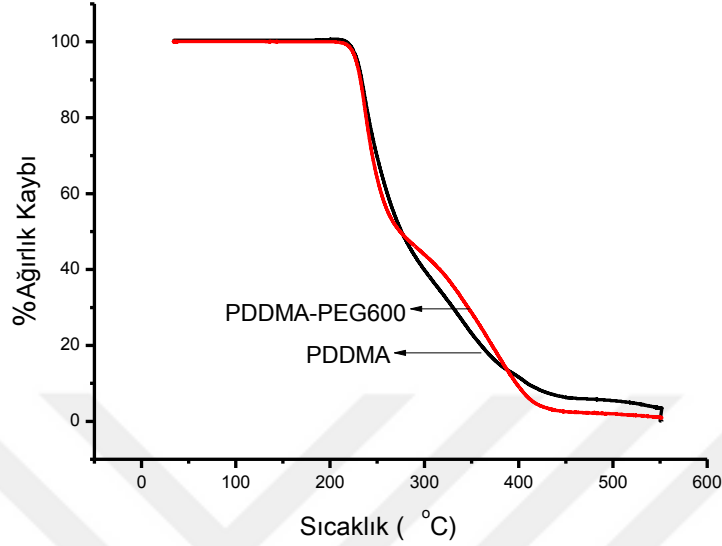
Şekil 4.43 incelendiğinde, C=O gerilme bandı nedeniyle DDMA'daki ester karbonili 1721 cm^{-1} 'de ve DDMA'nın yapısında bulunan polimetilen grupları nedeniyle 719 cm^{-1} 'de pikler gözlemlenmiştir (Sevgili ve diğ., 2015). 2921 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} frekansındaki pikler sırasıyla $-\text{CH}_3$ grubundaki alifatik C-H bağının asimetric ve simetric titreşim gerilmelerini göstermektedir (Wu ve Zhou, 2008). Şeker kamışı posası selülozu-graft-polisterilmetakrilat (sugarcane bagasse cellulose-graft-polystearylmethacrylate) (SBC-g-PSMA) kopolimeri sentezlenmiş ve FT-IR analizi ölçülmüştür. Selüloz zincirleri üzerindeki sterilmetakrilatın karakteristik absorpsiyon bantları 2854 cm^{-1} ve 2921 cm^{-1} 'de alifatik C-H bağının ve 1722 cm^{-1} 'de C=O bağının titreşim gerilmelerinde gözlemlenmiştir (Chen ve diğ., 2015). Bu durum dodesil metakrilattan (DDMA) gelen absorpsiyon bantları doğrulamaktadır. PDDMA-PEG600 organojelinin FT-IR spektrumları incelendiğinde PDDMA organojeli ile aynı olduğu gözlemlenmiştir. Geleneksel PNIPA hidrojelinin PEG'le modife edilmiş PNIPA hidrojeliiyle aynı kimyasal bileşime sahip olduğu tespit edilmiştir. PEG gözenek

oluşturucu ajan olarak görev alır ve polimerizasyona katılmaz (Zhang ve diğ., 2001; Çaykara ve diğ., 2007).

P(DDMA-ko-MAAm)'ın 1727 cm^{-1} ve 1596 cm^{-1} de görülen pikleri sırasıyla C=O gerilmesi ve N-H titreşim pikleridir. N-[3-(dimetilamino)propil]metakrilamid-ko-lauril akrilat) (DAPMA)'ın spektrumunda 1650 cm^{-1} ve 1530 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon bantları sırasıyla C=O gerilmesi ve N-H titreşim pikleridir (Çaykara ve Birlik, 2006). Poli(metakrilamid-ko-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit) (Poli(MAAm-ko-AMPS)) serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiş ve FT-IR analizi yapılmıştır (Çavuş, 2010). Metakrilamidin $-\text{CONH}_2$ grubu, akrilik asitin karboksilik grubu nedeniyle 1650 cm^{-1} 'de C=O gerilme titreşimi gözlemlenmiştir (Çavuş, 2010; Dubey ve Bajpai, 2006). 2921 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} 'de görülen pikler ise sırasıyla P(DDMA-ko-MAAm)'da asimetrik ve simetrik titreşim gerilmesi olduğunu gösterir (Gao ve diğ., 2012). Geleneksel PNIPA hidrojelinin PEG'le modife edilmiş PNIPA hidrojeliliyle aynı kimyasal bileşime sahip olduğu tespit edilmiştir. PEG gözenek oluşturucu ajan olarak görev alır ve polimerizasyona katılmaz (Zhang ve diğ., 2001; Çaykara ve diğ. 2007). P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)'ün spektrumları incelendiğinde PDDMA ve PDDMA-PEG600'ünkiyle benzer pikler verdiği tek farkın ise N-H bağının titreşiminden kaynaklanan pik olduğu gözlemlenmiştir.

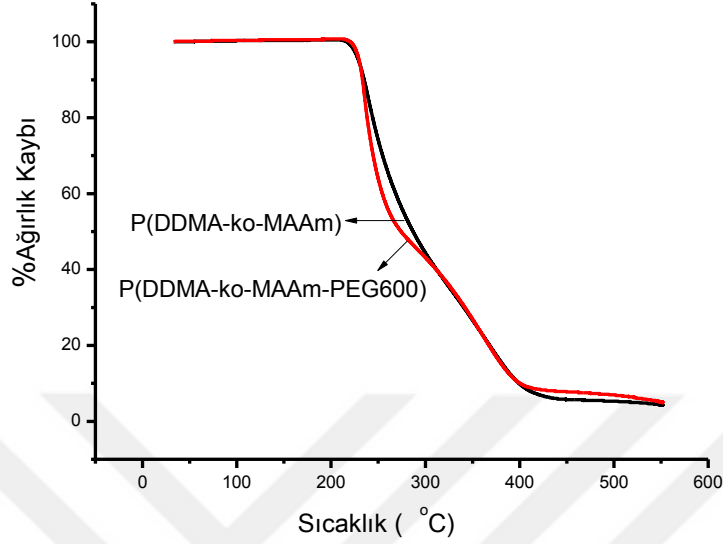
4.1.12. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-koMAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Tez çalışması kapsamında incelen homopolimer PDDMA, PDDMA-PEG600 ve kopolimer P(DDMA-ko-MAAm), P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin termal bozunmaları $30\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında analiz edilmiş ve elde edilen termal bozunma eğrileri Şekil 4.44 ve Şekil 4.45'te gösterilmiştir.



Şekil 4.44: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin termal bozunma eğrileri.

Şekil 4.44 incelendiğinde PDDMA ve PDDMA-PEG600 275 °C'ye kadar benzer bozunma davranışı göstermiş ve jellerin en fazla kütle kaybı 300 °C altında meydana gelmiştir. Jellerin %50 ağırlık kaybı 275 °C'de meydana gelmiştir 275 °C'den sonra jelle bağlı olarak bozunma sıcaklığı ve % ağırlık kaybı değerleri değişiklik göstermiştir. PDDMA'nın %25 ve %75 ağırlık kaybı sırasıyla 244 °C ve 344 °C'de meydana gelirken PDDMA-PEG600'ün %25 ve %75 ağırlık kaybı sırasıyla 241 °C ve 359 °C'de meydana gelmiştir. Alkil akrilattaki reçine zinciri 308 °C'den sonra çok hızlı kırılır ve bu durum alkil akrilatın bozunmasına sebep olur (Gao ve diğ., 2012).



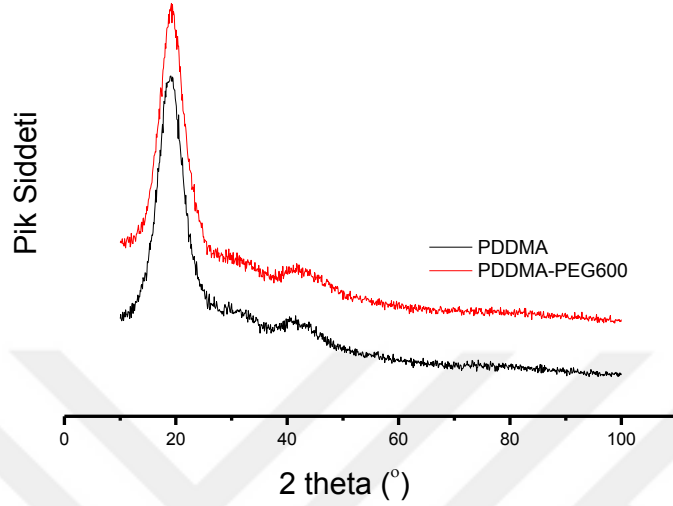
Şekil 4.45: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin termal bozunma eğrileri.

Şekil 4.45 incelendiğinde P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) 550 °C'ye kadar benzer davranış göstermiştir ve en fazla kütle kaybı 300 °C altında meydana gelmiştir. Grafiğe göre jellerin bozunma sıcaklığı 200 °C'nin üzerinde başlamıştır ve P(DDMA-ko-MAAm)'ın %25, %50 ve %75 kütle kaybı sırasıyla 249 °C, 286 °C ve 354 °C'de meydana gelmiştir. P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)'ün %25, %50 ve %75 kütle kaybı ise sırasıyla 241 °C, 274 °C ve 354 °C'de meydana gelmiştir. Poli(metakrilamid-ko-akrilik asit) hidrojelinin termogravimetrik analizine göre ilk bozunma sıcaklığı 220 °C, maksimum bozunma sıcaklığı 700 °C ve en fazla kütle kaybı 380 °C'de meydana gelmiştir (Dubey ve Bajpai, 2006). Poli(metakrilamid-ko-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit) (Poli(MAAm-ko-AMPS)) serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle farklı bileşimlerde sentezlenmiş ve DSC analizleri yapılmıştır. Poli(MAAm-ko-AMPS)'in bozunma adımları su kaybı, sülfonik asit grupları, amid grubu ve ana zincir bozunma adımlarına atfedilmiştir. 250 °C ve 300 °C arasında meydana gelen önemli bozunma desülfonasyondan kaynaklanmaktadır. AMPS içeriğinin artmasıyla desülfonasyonun daha belirginleştiği gözlemlenmiştir. Buna ek

olarak daha yüksek AMPS içeriği jellerin hidrofilikliğini arttırmamasından dolayı bozunma adımlarında arttırmıştır. Daha önceki çalışmalarda AMPS'nin 185 °C'de bozunmaya başladığı 600 °C'de tamamen bozunduğu rapor edilmiştir. Poli(MAAm-ko-AMPS) jelinde MAAm içeriğinin artmasıyla hidrojen bağı oluşumu artmış ve termal kararlılığı daha iyi olan kompakt/katı jel geliştirilmiştir (Çavuş, 2010). Psilyum (Hindistanda yetişen plantago ovata bitkisinden elde edilen lif) ve psilyum-graft-poli(metakrilamid)'in DSC ölçümleri yapılmıştır. Psilyum iki bozunma adımı gösterirken psilyum-graft-poli(metakrilamid) dört bozunma adımı göstermiştir. Psilyum 321.4 °C psilyum-graft-poli(metakrilamid) 400.38 °C'de tamamen bozunmuştur bu nedenle psilyum-graft-poli(metakrilamid)'in termal kararlılığı psilyumdan daha iyidir (Jatav ve Agrawal, 2015).

4.1.13. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) Jellerinin X-Ray Şaçılımı (XRD) Sonuçları

PDDMA esaslı jellerin yapısını aydınlatabilmek için XRD ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.46 ve Şekil 4.47 sırasıyla PDDMA, PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-MAAm), P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)'ün 10-100° arasındaki XRD grafiklerini göstermektedir.

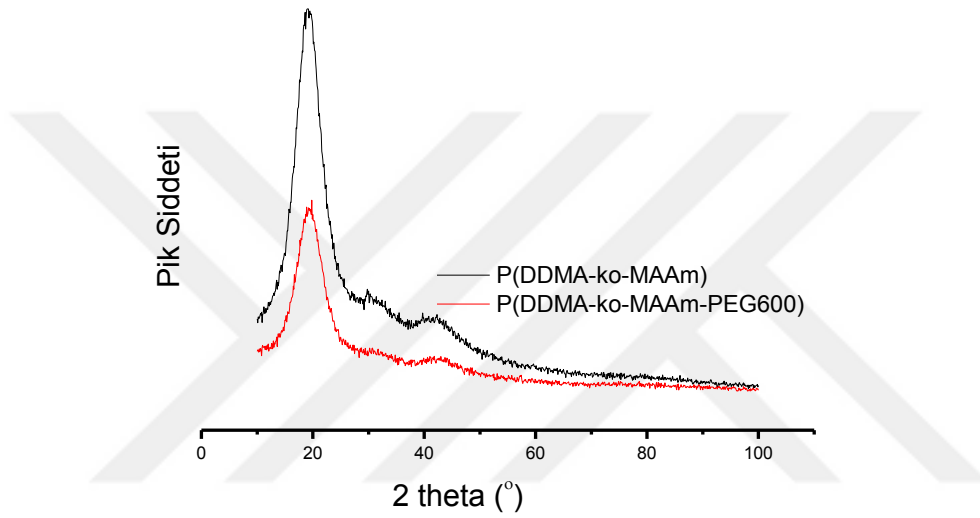


Şekil 4.46: PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin XRD grafikleri.

Şekil 4.46 incelendiğinde, PDDMA $2\theta=19,10$; $29,48$ değerlerinde kırınım pikleri göstermiştir. PDDMA ve PDDMA-PEG600'ün XRD grafiklerine bakıldığında, PDDMA'da $2\theta=19,10$ görülen kırınım piki PDDMA-PEG600'de $2\theta=19,19$ 'da görülmüştür bununla birlikte PDDMA-PEG600'de PDDMA'dan farklı olarak $2\theta=36,51$ değerinde kırınım piki görülmüştür.

Poli(metil metakrilat)-b-poli(lauril metakrilat)-b-poli(metil metakrilat) (MLM) kopolimer ile yapılan bir çalışmada, kopolimerin gergin olmayan (%30 uzama) filminin X-ışını kırınım şiddeti ölçülmüştür. MLM'nin kırınım görüntüsü bazı kristalizasyon derecelerinde halo amorf pikler göstermiştir. Poli(lauril metakrilat) (PLMA) kristalleşmez fakat PLMA'dan daha yüksek kristalizasyon derecesine sahip homologları PLMA'yı kristalleştirebilir. Bu durumda, poli(setil merakrilat) (PCMA) $T_m=22^\circ\text{C}$ 'de kendiliğinden altıgen kafes yapısında kristalleşir. PLMA molekülünde çekirdek ve serbest alan bulunmaması camsı kuvvet oluşturur bu nedenle MLM kopolimerinde kristalizasyon PLMA bloğuyla ilişkili olabilir. Aynı zamanda PCMA'nın geniş acılı yansımaları kendiğinden kristalleşen poli(lauril akrilat), poli(setil akrilat) gibi yüksek alkil poliakrilatlardır (Chatterjee ve Mandal, 2006).

Gümüş nanopartiküller PEG aracılığıyla 6, 24 ve 48 saat reaksiyon süresince karıştırılmıştır ve gümüş kristal yapı oluşumu göstermiştir. $2\theta=38,04$; $44,08$; $64,36$ ve $72,22^\circ$ 'de XRD pikleri saptanmıştır. Bununla birlikte PEG'teki organik kısım nedeniyle tüm numunelerde $2\theta=19^\circ$ 'de küçük bir pik gözlemlenmiştir (Shameli ve diğ., 2012).



Şekil 4.47: P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin XRD grafikleri.

Şekil 4.47 incelendiğinde, P(DDMA-ko-MAAm) $2\theta=19,50$; $55,08$ değerlerinde kırınım pikleri göstermiştir. P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) $2\theta=19,80$; $57,33$ değerlerinde kırınım pikleri göstermiştir. Psilyum (Hindistanda yetişen plantago ovata bitkisinden elde edilen lif) ve psilyum-graft-poli(metakrilamid)'in XRD ölçümleri yapılmıştır. XRD ölçümlerine göre; saf psilyumdaki kristal yapısının amorf ve psilyum-graft-poli(metakrilamid)'in yapısının birçok güçlü piklede kristal olduğu anlaşılmıştır (Jatav ve Agrawal, 2015). N-(Bis(4-(2-etilheksiloksi)fenil)(fenil)metil) metakrilamid sentezlenerek, WAXS ile analiz edilmiştir. X-ışını kırınım modeli düşük kristal derecesi göstermektedir. Benzer türevleri için hesaplanan değerle (18 Å°) tutarlı olan polimer gövdesinin capına karşılık gelen mesafede (19 Å°) bir tane güçlü birkaç tane zayıf pik gözlenmiştir (Manning ve diğ., 2015).

4.2. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jelleri

Polimerizasyon ortamı etanol olan, EGDMA çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen poli(dodesil metakrilat) PDDMA, poli(dodesil metakrilat-poli(etilen glikol 600)) PDDMA-PEG600, poli(dodesil metakrilat-ko-2-(dietilamino)etil metakrilat) P(DDMA-ko-DEAEMA) ve poli(dodesil metakrilat-ko-2-(dietilamino)etil metakrilat -poli(etilen glikol 600)) P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerine ait deneysel sonuçlar ve yorumlar bu bölümde yer almaktadır.

4.2.1. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Organojellerine Ait Resimler

Hazırlanan PDDMA, PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-DEAEMA), P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerin sentez sonrası resimleri Şekil 4.1 (Bakınız) ve Şekil 4.48'de açıklamalarıyla birlikte verilmiştir.



Şekil 4.48: P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) kopolimerlerinin sentez sonrası resimleri.

Polimerizasyon ortamı etanol olan ve EGDMA çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen PDDMA ve PDDMA-PEG600 homopolimerlerinin sentez sonrası resimleri Şekil 4.1 verilmiştir. Resimlerden homopolimerlerin opak bir görünüme sahip olduğu görülmektedir.

Polimerizasyon ortamı etanol olan ve EGDMA çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) kopolimerlerinin sentez sonrası resimleri Şekil 4.48’de verilmiştir. Sentezlenen kopolimerler, homopolimerler gibi opak görünümde olduğu resimlerden görülmektedir.

4.2.2. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) %Jelleşme Değerinin Belirlenmesi

(3.1) numaralı eşitlik yardımı ile % jelleşme değerleri hesaplanan jellerin % jelleşme değerleri Tablo 4.11’de verilmiştir.

Tablo 4.11: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin % jelleşme değerleri.

Jel Kodu	% Jelleşme
PDDMA	88
PDDMA-PEG600	83
P(DDMA-ko-DEAEMA)	83
P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)	73

4.2.3. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Farklı Çözücülerde Şişme Denge Değerleri

Jellerin farklı çözücülerde şişme denge değerleri (3.2) numaralı eşitlik yardımı ile belirlenmiştir. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin ortam sıcaklığı (20 °C) koşullarında şişme denge değerleri ve çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri Tablo 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.12: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin ortam sıcaklığında farklı çözücülerde şişme denge değerleri ve çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri.

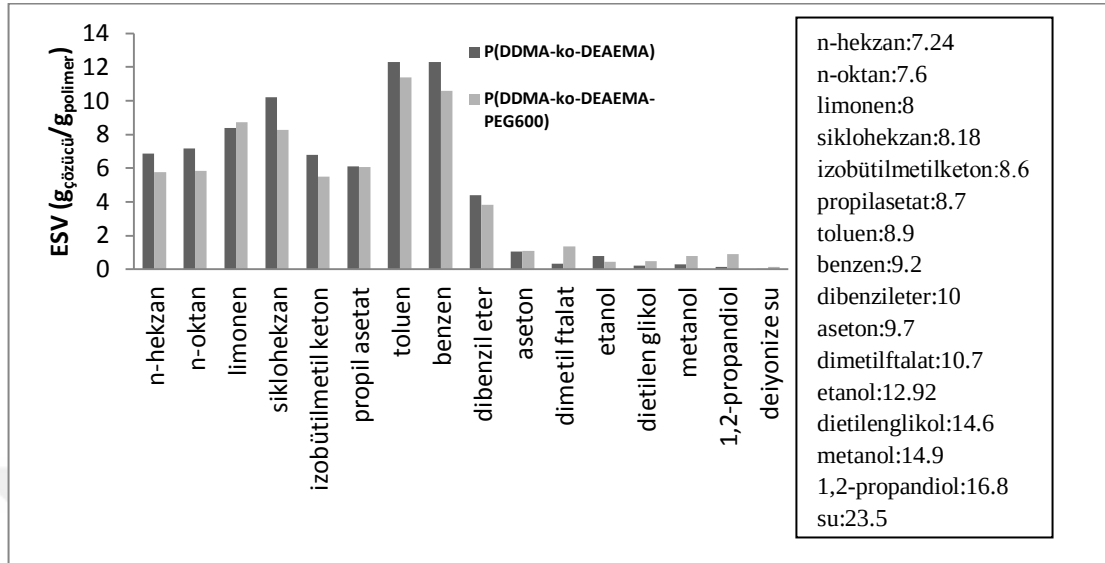
Kimyasal Adı	Çözücülerin çözünürlük parametresi (cal/cm ³) ^{0.5}	ESV (g _{çözücü} /g _{polimer}) PDDMA	ESV (g _{çözücü} /g _{polimer}) PDDMA-PEG600	ESV (g _{çözücü} /g _{polimer}) P(DDMA-ko- DEAEMA)	ESV (g _{çözücü} /g _{polimer}) P(DDMA-ko- DEAEMA- PEG600)
Propil Asetat	8,7	5,7	5,4	6,1	6,1
İzobütilmetil keton	8,6	5,5	5,7	6,8	5,5
Dietilen glikol	14,6	0,6	1,2	0,2	0,5
Dibenzileter	10	3,4	3,6	4,4	3,8
Limonen	8	9,4	9,7	8,4	8,8
n-hekzan	7,24	6,2	6,2	6,9	5,8
n-oktan	7,6	6,8	6,7	7,2	5,9
Sikloheksan	8,2	9,0	8,8	10,2	8,3
Dimetil ftalat	10,7	1,3	1,3	0,3	1,4
Toluen	8,9	11,1	10,4	12,3	11,4
Benzen	9,2	10,6	10,8	12,3	10,6
Aseton	9,7	1,1	1,3	1,1	1,1
Metanol	14,9	0,8	0,9	0,3	0,8
1,2 propandiol	16,8	0,7	1,1	0,1	0,9
Deiyonize su	23,5	0,2	0,1	0,1	0,2
Etanol	12,92	0,7	0,9	0,8	0,5

Tablo 4.12’de PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) karşılaştırıldığında özellikle benzen, toluen ve limonen çözücülerindeki ESV değerlerinin P(PDDMA-ko-DEAEMA) daha yüksek olduğu

açıkça görülmektedir. Çözücülerin çözünürlük parametresi ile jellerin çözünürlük parametresi ESV değerleri Bölüm 4.2.4'te açıklanacaktır. Şeker kamışı posası selülozu-graft-polisterilmetakrilat (sugarcane bagasse cellulose-graft-polystearylmethacrylate) (SBC-g-PSMA) kopolimeri sentezlenmiş; benzen, mazot ve gaz yağında sorpsiyon (emme) kapasiteleri incelenmiştir. Reaksiyon süresi arttıkça, sorpsiyon kapasitesi maksimum olana kadar (SBC-g-PSMA için maksimum sorpsiyon 2 saat) armış daha sonra sorpsiyon kapasitesi çok az azalmış ve denge de kalmıştır. Sorpsiyon kapasitesindeki azalma, homopolimer ya da kopolimer oluşumunun yanı sıra reaksiyondaki viskozite artışının yüzey modifikasyonunda hidrofilik ya da hidrofobik değişimler meydana gelmesiyle de açıklanabilmektedir. Şeker kamışı posası selülozu (SBC) hidrofobik steril metakrilat (SMA) ile modifiye edilmiştir ve yüzeyi pürüzlü kopolimer sentezlenmiştir. SBC-g-PSMA kopolimeri hidrofobik ve oleofobik özelliklerinden dolayı düşük konsantrasyondaki endüstriyel yağlı atık suyu temizleyebilme potansiyeline sahip olduğu gösterilmiştir (Chen ve diğ., 2015).

4.2.4. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Çözünürlük Parametresi

PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin, tez çalışması kapsamında kullanılan çözücülerin çözünürlük parametresindeki şişme denge değerleri (ESV) sırasıyla Şekil 4.3 (Bakınız) ve Şekil 4.49'da verilmiştir. Çözücülerin çözünürlük parametre değerleri Tablo 4.12'de verilmiştir.

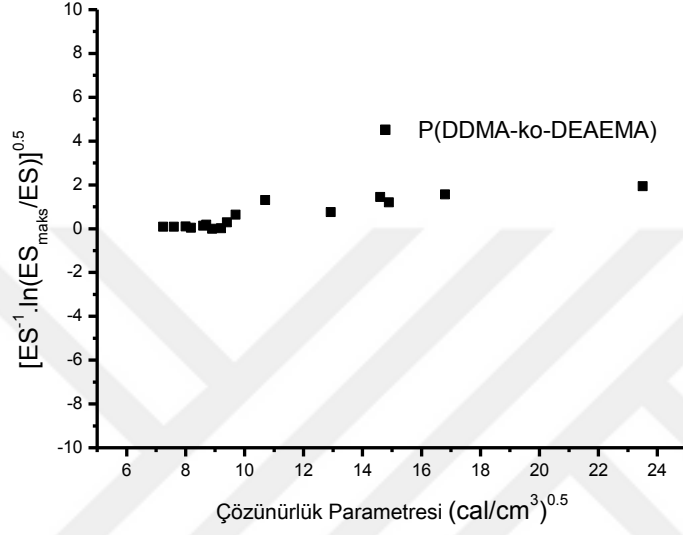


Şekil 4.49: P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin farklı çözücülerde şişme denge değerlerinin çözünürlük parametresiyle değişimi ve çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri.

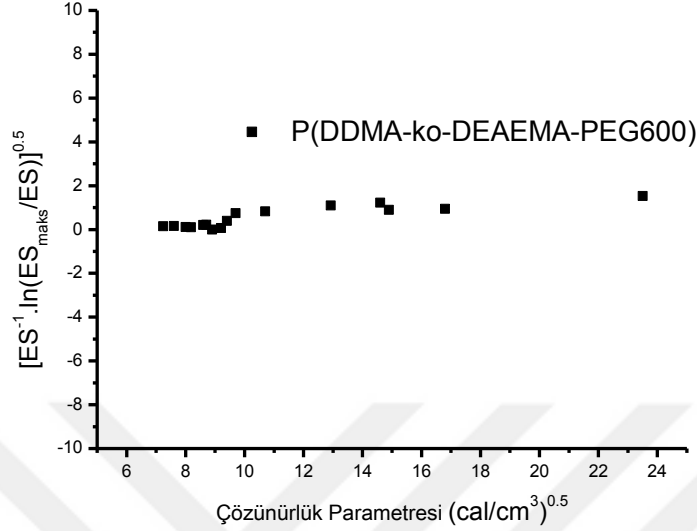
Polimer ağın doğal yapısına, polimer çözücü bileşimine ve çapraz bağlanma derecesine bağlı olarak polimer ağları şişme davranışı gösterir. Bu şişme sürecinde polimer esnekliğiyle birlikte polimer-çözücü uyumlu olmalıdır. Böylece iyonik ağ yapıları şişme süreçlerine katılır (Khare ve Peppas, 1994).

Şişme gücünün çözücü gücüyle ilişkili olduğu bilinmektedir ve Hildebrand çözünürlük parametresiyle δ şişme gücü ifade edilmiştir. Hildebrand'a göre çözünürlük parametresi, çözülmüş maddenin çözünürlük parametresi verilen $\delta_{\text{çözücü}}$ ile sıvının çözünürlük parametresi verilen $\delta_{\text{sıvı}}$ 'nin maksimum şişme değerinde $(\delta_{\text{çözücü}} - \delta_{\text{sıvı}})^2$ sıfır olmasına dayanır. Gee'de buna benzer ilişki göstermiştir. Gee'nin Hildebrand'tan farkı polimer ile çözücü arasında çözünürlük parametresi kurmuştur ve maksimum şişme değerinde $(\delta_{\text{polimer}} - \delta_{\text{çözücü}})^2$ sıfır olmasına dayanır, polimerin çözünürlük parametresi δ_{polimer} olarak ifade edilir (Errede, 1986).

PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin $[ES^{-1} \cdot \ln(ES_{\text{maks}}/ES)]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrileri sırasıyla Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.50 ve Şekil 4.51'de verilmiştir.



Şekil 4.50: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin $[ES^{-1} \cdot \ln(ES_{maks}/ES)]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrileri (Regresyon katsayısı: 0.82; Çözünürlük Parametresi_{P(DDMA-ko-DEAEMA)}: 7.98 (cal/cm³)^{0.5}).



Şekil 4.51: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin $[ES^{-1} \cdot \ln(ES_{maks}/ES)]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrileri (Regresyon katsayısı: 0.78; Çözünürlük Parametresi_{P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)}: 8.34 (cal/cm³)^{0.5}).

Tez çalışması kapsamında kullanılan çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri Tablo 4.12’de verilmiştir. Şişme ortamı olarak; n-hekzan, n-oktan, limonen, siklohekzan, izobütilmetil keton, propil asetat, toluen, benzen, dibenzileter, aseton, dimetil ftalat, dietilen glikol, metanol, 1,2-propanediol, etanol ve su çözücülerini kullanılmıştır. Tablo 4.12, Şekil 4,3 ve Şekil 4.49’a göre PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin benzen, toluen, limonen ve siklohekzan çözücülerindeki şişme denge değerlerinin kullanılan diğer çözücülerden daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. PDDMA, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelleri en fazla şişmeyi çözünürlük parametresi 8.9 (cal/cm³)^{0.5} olan toluen de, PDDMA-PEG600 organojeli ise en fazla şişmeyi çözünürlük parametresi 9.2 (cal/cm³)^{0.5} olan benzen de göstermektedir. Çapraz bağlı polimerlerde çözücüdeki maksimum şişme, $\delta_{polimer} = \delta_{çözücü}$ olduğu zaman meydana gelmektedir (Çaykara ve diğ., 2002). Jellerin çözünürlük parametresi değerleri; Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.50 ve Şekil 4.51’deki $[ES^{-1} \cdot \ln(ES_{maks}/ES)]^{0.5}$ ile çözücülerin çözünürlük parametresi eğrilerinden (2.5) nolu eşitlik yardımıyla

hesaplanmıştır. Eğride jellerin şiştiği ve şişmediği tüm çözücüler kullanılmıştır. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) organojelleri için yapılan hesaplamalar sonucunda regresyon katsayıları sırasıyla 0.83, 0.83, 0.82 ve 0.78 olarak bulunmuştur. PDDMA, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin çözünürlük parametreleri sırasıyla $8.3 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$, $7.98 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ ve $8.34 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler toluenin çözünürlük parametresi değerine yakındır. PDDMA-PEG600 jellerinin çözünürlük parametresi $8.64 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ olarak bulunmuştur. Bu değer ise benzenin çözünürlük parametresi değerine yakındır. Serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile hazırlan poli(N-vinilkaprolaktam) (PVC) ve poli(N-vinilkaprolaktam-ko-itakonik asit) (P(VC-ko-IA)) jellerinin farklı çözücülerdeki (su, etanol, metanol, izopropil alkol, kloroform, toluen, aseton) çözünürlük parametresi ve şişme davranışları incelenmiştir. Jellerin, en fazla şişme davranışı sergilediği çözücünün çözünürlük parametresi ile jelin çözünürlük parametresi değerlerinin yakın olduğu anlaşılmıştır (Çavuş ve diğ., 2015).

4.2.5. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri

Polimerizasyon ortamı etanol olan EGDMA çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen jellerin farklı çözücülerdeki şişme davranışları resimlerle açıklanmıştır.

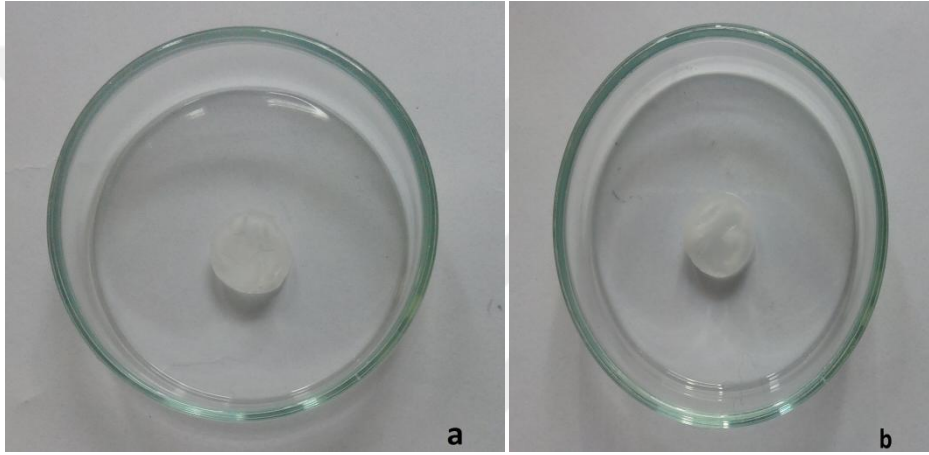
4.2.5.1. PDDMA Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri

PDDMA jelinin; kuru ve etanol, propil asetat, dipropil eter, limonen, toluen ve benzen çözücülerinde şişme denge değerine ulaşmış resimleri sırasıyla Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te verilmiştir.

4.2.5.2. PDDMA-PEG600 Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri

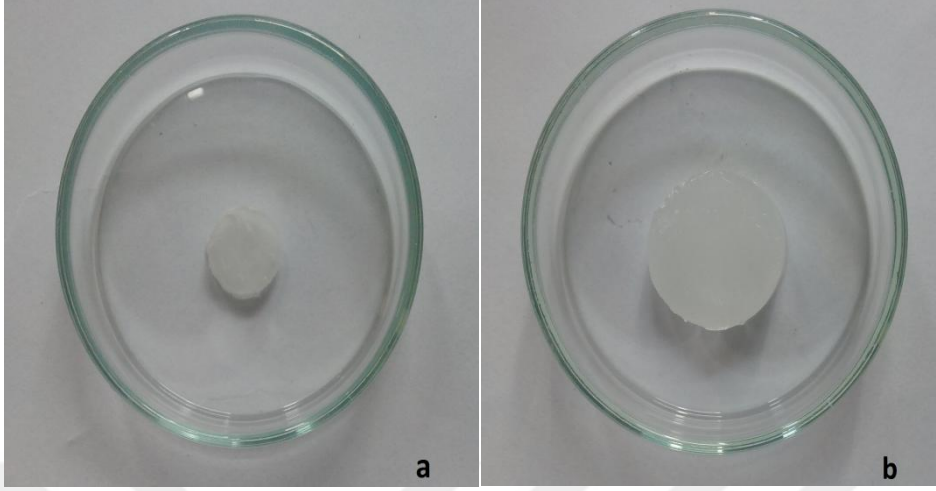
PDDMA-PEG600 jelinin; kuru ve etanol, propil asetat, dipropil eter, limonen, toluen ve benzen çözücülerinde şişme denge değerine ulaşmış resimleri sırasıyla Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de verilmiştir.

4.2.5.3. P(DDMA-ko-DEAEMA) Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri



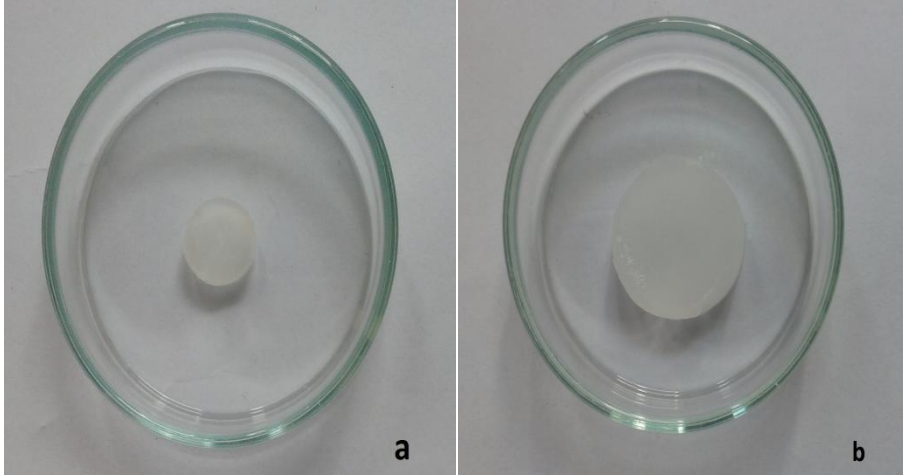
Şekil 4.52: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin kuru (a) ve etanol çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin etanol çözücülerinde içinde şişmediği Şekil 4.52’de açıkça görülmektedir.



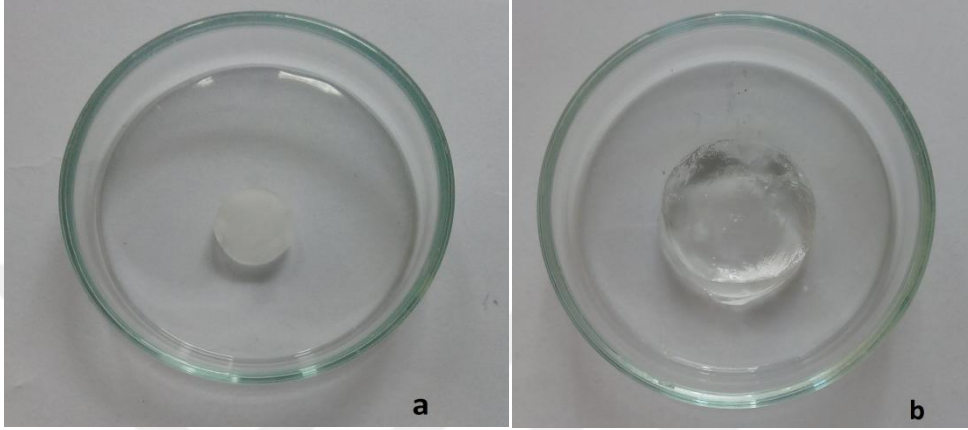
Şekil 4.53: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin kuru (a) ve propil asetat çözücüsünde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin propil asetat çözücüsünde şiştiği Şekil 4.53'te açıkça görülmektedir. Propil asetat çözücüsünde jelin şişme değeri etanol çözücüsünden daha iyidir.



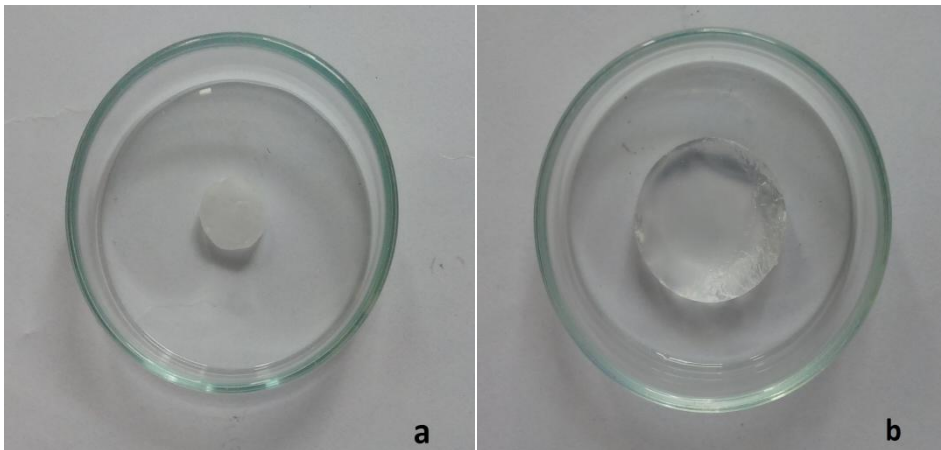
Şekil 4.54: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin kuru (a) ve dipropil eter çözücüsünde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin dipropil eter çözücüsünde şiştiği Şekil 4.54'te açıkça görülmektedir. Dipropil eter çözücüsünde jelin şişme değeri propil asetat çözücüsünden daha iyidir.



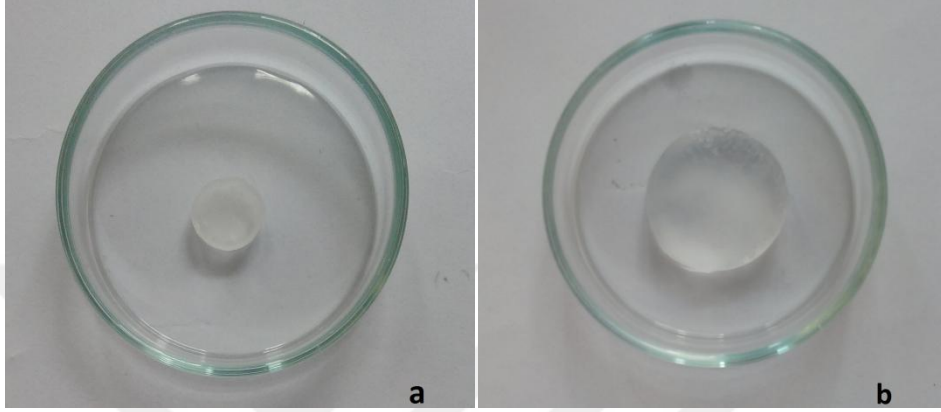
Şekil 4.55: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin kuru (a) ve limonen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-DEAEMA) jelin limonen çözücüsünde şiştiği Şekil 4.55'te açıkça görülmektedir. Limonen çözücüsünde jelin şişme değeri dipropil eter çözücüsü ile yakın değerdedir.



Şekil 4.56: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin kuru (a) ve toluen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

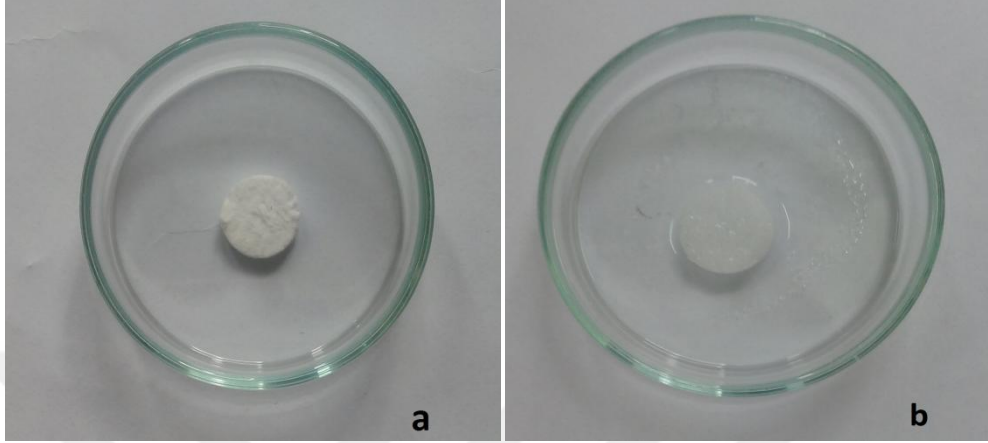
P(DDMA-ko-DEAEMA) jelin toluen çözücüsünde şiştiği Şekil 4.56'da açıkça görülmektedir. Toluene çözücüsünde jelin şişme değeri limonen çözücüsünden daha iyidir.



Şekil 4.57: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin kuru (a) ve benzen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

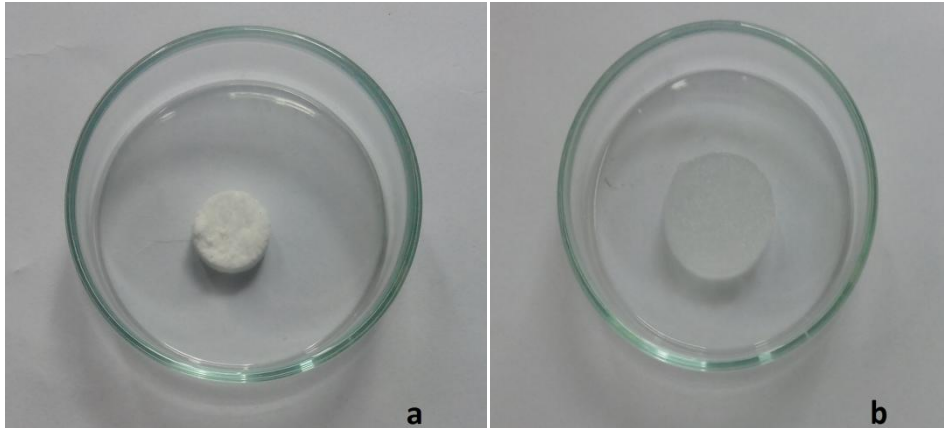
P(DDMA-ko-DEAEMA) jelin benzen çözücüsünde şiştiği Şekil 4.57'de açıkça görülmektedir. Benzen çözücüsünde jelin şişme değeri toluen çözücüsününki ile aynı değerdedir.

4.2.5.4. P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jelinin Kuru ve Çözücü İçinde Şişme Denge Değerine Ulaşmış Resimleri



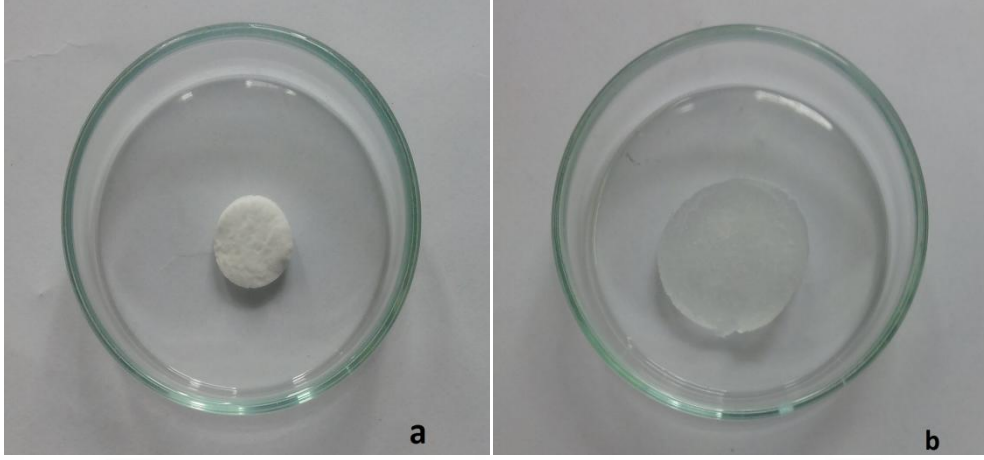
Şekil 4.58: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin kuru (a) ve etanol çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin etanol çözücüsü içinde şişmediği Şekil 4.58’de açıkça görülmektedir.



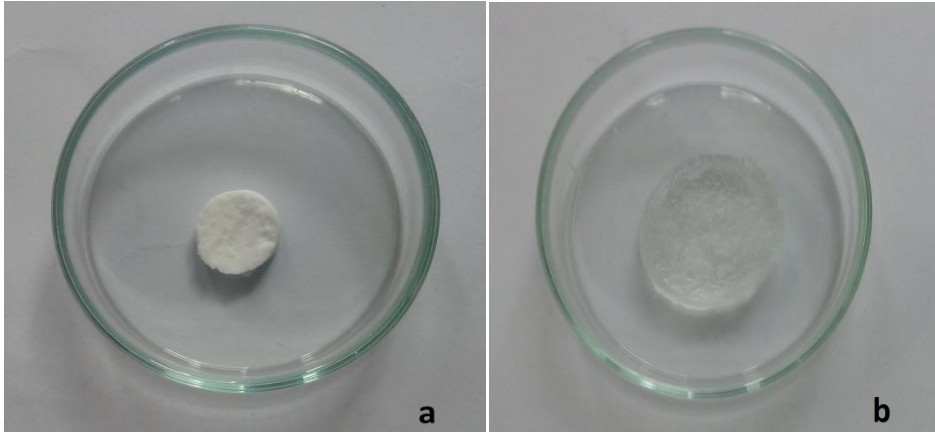
Şekil 4.59: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin kuru (a) ve propil asetat çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin propil asetat çözücüsünde şiştiği Şekil 4.59’da açıkça görülmektedir. . Propil asetat çözücüsünde jelin şişme değeri etanol çözücüsünden daha iyidir.



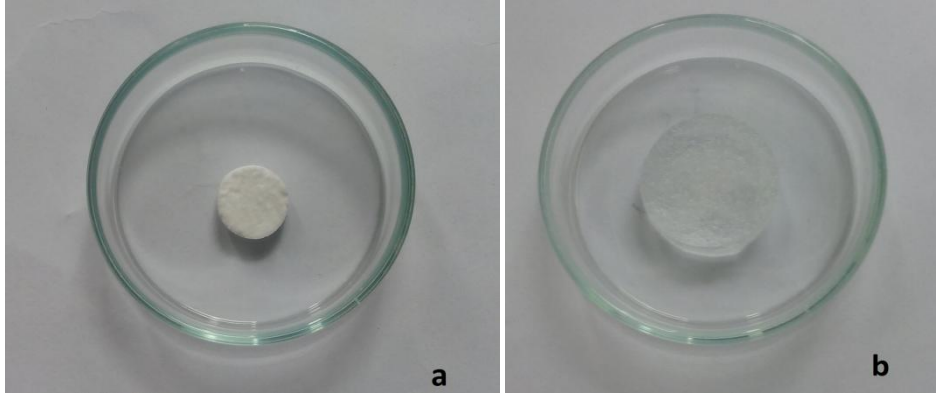
Şekil 4.60: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin kuru (a) ve dipropil eter çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin dipropil eter çözücüsünde şiştiği Şekil 4.60'da açıkça görülmektedir. Dipropil eter çözücüsünde jelin şişme değeri propil asetat çözücüsünden daha iyidir.



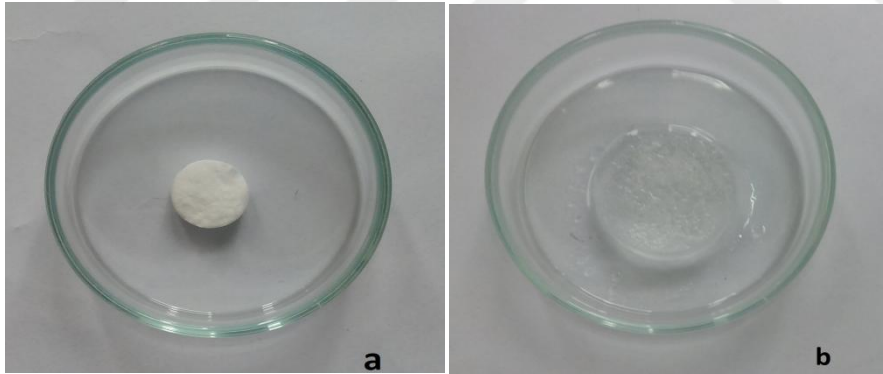
Şekil 4.61: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin kuru (a) ve limonen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelin limonen çözücüsünde şiştiği Şekil 4.61'de açıkça görülmektedir. Limonen çözücüsünde jelin şişme değeri dipropil eter çözücüsünden daha iyidir.



Şekil 4.62: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin kuru (a) ve toluen çözücüsü içinde şişme (b) denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin toluen çözücüsü içinde şiştiği Şekil 4.62’de açıkça görülmektedir. Toluene çözücüsü içinde şişme denge değeri diğer çözücülerden daha yüksektir.



Şekil 4.63: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin kuru (a) ve benzen çözücüsü içinde (b) şişme denge değerine ulaşmış resimleri.

P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin benzen çözücüsü içinde şiştiği Şekil 4.63’te açıkça görülmektedir. Benzen çözücüsü içinde şişme denge değeri toluenin şişme denge değerinden daha az diğer çözücülerden daha yüksektir.

4.2.6. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Ağ Yapı Özelliklerinin Belirlenmesi

PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600), jellerinin deneysel (V_{2r}^D) ve teorik (V_{2r}^T) hacim kesirleri (2.25) ve (2.26) numaralı eşitlikler ile belirlenmiştir. Tablo 4.13'te jellerin teorik ve deneysel hacim kesirleri görülmektedir.

Tablo 4.13: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerine göre teorik ve deneysel hacim kesri değişimleri.

Jel Kodu	Organojel Yoğunluğu (ρ)	V_{2r}^T	V_{2r}^D
PDDMA	2,13	0,239	0,347
PDDMA-PEG600	1,91	0,266	0,336
P(DDMA-ko-DEAEMA)	3,13	0,158	0,248
P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)	1,80	0,275	0,318

V_{2r}^T : Jelin sentez sonrası teorik hacim kesri değerleri

V_{2r}^D : Jelin sentez sonrası deneysel hacim kesri değerleri

ρ : Kuru organojel yoğunluğu

Tablo 4.13'de görüldüğü gibi PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)'ün deneysel hacim kesri değerleri, teorik hacim kesri değerlerinden yüksektir. Sentezlenen organojellerin % jelleşme değerleri çok yüksek olmamasına rağmen gözeneksiz organojellerin (PDDMA ve P(DDMA-ko-DEAEMA)) % jelleşme değerleri gözenekli organojellerden (PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)) daha yüksektir. Deneysel ve teorik hacim kesri değerleri üzerinde, sentezlenen organojelin polimerizasyon verimi (% jelleşme) etkilidir. Jelin polimerizasyon verimi arttıkça, deneysel hacim kesri değeri teorik hacim kesri değerinden daha yüksek olur.

Sentezlenen PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerine ait polimer çözücü etkileşim parametresi (χ), teorik ve

deneysel etkin çapraz bağ yoğunluğu (V_e^T , V_e^D) ve ardışık olan çapraz bağlı iki polimer zinciri arasındaki deneysel ve teorik ortalama molekül kütlesi ($\bar{M}_c^D$, $\bar{M}_c^T$) değerleri sırasıyla (2.23), (2.29), (2.30), (2.21) ve (2.28) nolu eşitlikler yardımıyla hesaplanmış ve tablo 4.14'te verilmiştir.

Tablo 4.14: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin χ , M_c ve V_e değerleri.

Jel Kodu	χ	$\bar{M}_c^D$ (g/mol)	$\bar{M}_c^T$ (g/mol)	$V_e^D \times 10^6$ (mol/cm ³)	$V_e^T \times 10^4$ (mol/cm ³)
PDDMA	0,523	54166	6360	39,3	3,93
PDDMA-PEG600	0,532	76053	6360	25,1	3,00
P(DDMA-ko-DEAEMA)	0,520	54577	6801	57,4	4,60
P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)	0,529	175670	7410	10,24	2,43

Tablo 4.14'e göre; PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelleri incelendiğinde gözeneksiz jellerin (PDDMA ve P(DDMA-ko-DEAEMA)) polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ) gözenekli jellere göre (PDDMA-PEG600 ve PDDMA-ko-DEAEMA-PEG600)) daha düşüktür. χ değeri, şişme denge değerine (ESV) bağlı olarak değişmektedir. ESV değeri arttıkça, χ değeri azalır ve daha önceki çalışmalarla bu koşul doğrulanmıştır (Çakal ve Çavuş, 2010; Çakal, 2009). Gözenekli ve gözeneksiz jellerin ESV değerleri incelendiğinde PDDMA ve P(DDMA-ko-DEAEMA) jellerinin ESV değerleri PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerine göre daha yüksektir.

Hazırlanan jellerin polimerik ağ yapılarının teorik etkin çapraz bağ yoğunluğu (V_e^T) incelendiğinde ise kopolimerlerin bileşimine bağlı olarak değiştiği Tablo 4.14'te açıkça görülmektedir. Bunun nedeni farklı bileşimlerin, tekrarlanan birimlerinin molar hacminin farklı olması ($\bar{V}_r$) ve çapraz bağlayıcı, monomer(ler)in toplam mol sayısına oranının (X) aynı olmamasıyla açıklanabilmektedir [(2.28) nolu denklem].

Hazırlanan jellerin teorik $\bar{M}_c^T$ değerlerini (2.28) nolu denklem yardımıyla bulunmaktadır ve polimer yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir (Çakal ve Çavuş,

2010; Çaykara ve diğ., 2007). Tablo 4.14 incelendiğinde $\bar{M}_c^T$ değerleri kopolimerlerin bileşimine bağlı olarak farklılık göstermiştir. Tablo 4.16'ye göre kopolimer bileşimine bağlı olarak jellerin yoğunluklarının farklı olduğu açıkça görülmektedir. Gözenekli organojellerin $\bar{M}_c^T$ değerleri gözeneksiz jellere göre daha yüksektir.

Hazırlanan organojellerin deneysel $\bar{M}_c^D$ değerlerini (2.21) nolu denklem yardımıyla bulunabilmektedir ve $\bar{M}_c^D$ değerleri; çözücü molar hacmi (V_1), χ , denge şişme değerlerine ulaşmış jelin hacim kesri (V_{2m}), çapraz bağlayıcı fonksiyonitesi (Φ) ve jelin hacim kesrine (V_{2r}) bağlıdır. Tablo 4.14 incelendiğinde $\bar{M}_c^D$ değerleri gözenekli jellerde gözeneksiz jellere göre daha yüksektir.

4.2.7. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Gözenek Hacmi Değerleri

EGDMA çapraz bağlayıcı ile sentezlenen jellerin ağ yapı zincirleri arasındaki uzaklıklar (gözenek hacimleri) (3.3) ve (3.4) denklemler yardımıyla hesaplanmıştır. Tablo 4.15'te jellerin gözenek hacim değerleri verilmiştir.

Tablo 4.15: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerin gözenek hacim değerleri.

Jel Kodu	Gözenek Hacim (ζ) (Å)
PDDMA	36,86
PDDMA-PEG600	44,63
P(DDMA-ko-DEAEMA)	36,24
P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)	66,79

Tablo 4.15 incelendiğinde PDDMA ve P(DDMA-ko-DEAEMA) jellerin gözenek hacim değerleri PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerine göre daha düşüktür.

4.2.8. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Kuru Jel Yoğunlukları

Tez çalışması kapsamında sentezlenen PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin yoğunlukları (3.6) ve (3.8) numaralı eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır. Tablo 4.16’da jellerin kuru jel yoğunlukları verilmiştir.

Tablo 4.16: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin kuru jel yoğunlukları.

Jel Kodu	Kuru Jel Yoğunluğu
PDDMA	2.13
PDDMA-PEG600	1.91
P(DDMA-ko-DEAEMA)	3.13
P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)	1.80

Tablo 4.16’da PDDMA ve P(DDMA-ko-DEAEMA) (gözeneksiz) jellerin kuru jel yoğunlukları PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) (gözenekli) jellerin kuru jel yoğunluklarına göre daha yüksektir. P(DDMA-ko-DEAEMA) kopolimerinin kuru jel yoğunluğu en yüksekken P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) kopolimerin kuru jel yoğunluğu en düşüktür.

4.2.9. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Difüzyon Mekanizması Türlerinin Belirlenmesi

Homopolimer PDDMA, PDDMA-PEG600 ile kopolimer P(DDMA-ko-DEAEMA), P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin şişme denge değerleri (ESV) ve difüzyon mekanizması türleri benzen ve toluen içerisinde gravimetrik yöntemle çözümlenerek jellerin şişme davranışı belirlenmiştir.

4.2.9.1. PDDMA ve PDDMA-PEG600 Jellerinin %60 Öncesi Difüzyon Mekanizması

PDDMA ve PDDMA-PEG600 jelleri benzen ve toluen çözücülerini çok hızlı absorplamasından dolayı %60 öncesi difüzyon mekanizmaları hesaplanamamıştır.

4.2.9.2. PDDMA ve PDDMA-PEG600 Jellerinin %60 Sonrası Difüzyon Mekanizması

PDDMA ve PDDMA-PEG600 jelleri benzen ve toluen çözücülerini çok hızlı absorptlamasından dolayı %60 sonrası difüzyon mekanizmaları hesaplanamamıştır. Bu nedenle organojellerin benzen ve toluen çözücülerinde belirli zaman aralıklarında ölçülen şişme değerleri Şekil 4.33 (Bakınız) verilmiştir.

4.2.9.3. PDDMA ve PDDMA-PEG600 Jellerinin Şişme Oran Sabiti (τ), Birinci ve İkinci Mertebe Kinetik Mekanizması

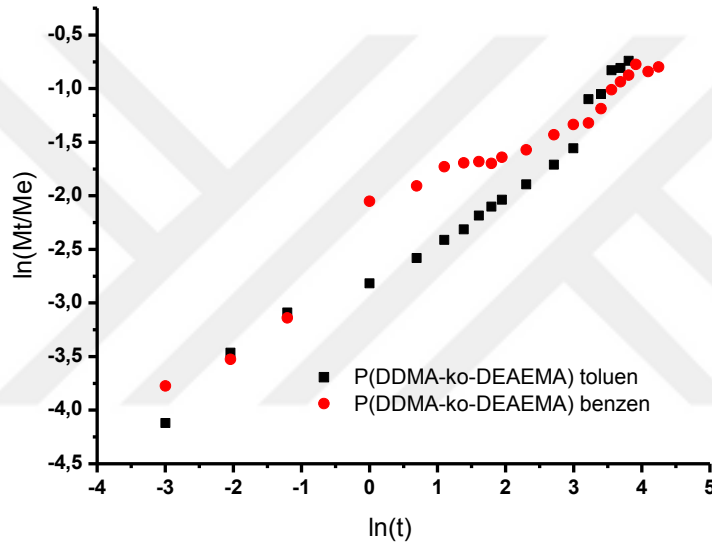
Benzen ve toluen çözücülerinde bekletilen PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin farklı zaman aralıklarında tartımları alınarak jellerin kinetik türleri belirlenmiştir. Birinci mertebe kinetik türü (2.18) nolu denklem yardımı ile bulunmaktadır. (2.18) nolu denklem yardımıyla çizilen grafik doğrusal ise jeller birinci mertebe kinetik türüne uymaktadır aksitaktirde jellerin ikinci mertebe kinetik türüne uyup uymadığına bakılır (Dutta ve diğ., 2013; Xu ve Xiao, 2011). Jellerin ikinci mertebe kinetik türü (2.19) nolu denklemde yardımıyla bulunur. PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin benzen ve toluen çözücülerindeki birinci mertebe kinetik eğrileri Şekil 4.34'teki (Bakınız) gibidir.

Şekil 4.34 incelendiğinde eğrilerin doğrusal olmadığı görülmüştür. Bu nedenle PDDMA ve PDDMA-PEG600 jelleri birinci mertebe kinetik türüne uymamaktadır. PDDMA, PDDMA-PEG600 jellerinin toluen ve benzen çözücülerindeki ikinci mertebe kinetik eğrileri sırasıyla Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'daki gibidir. Bununla birlikte jellerin toluen ve benzen çözücülerindeki zamana bağlı şişme oran sabitleri (τ) sırasıyla Tablo 4.7 ve Tablo 4.8'deki gibidir.

Poli-9-oktadesenil akrilat-ko-heksen (PODAH1) ve poli-9-oktadesenil metakrilat-ko-heksen (PODMAH1) ile yapılan çalışmada şişme kinetiği incelenmiştir. Ortam sıcaklığında organik çözücülerde şişen PODMAH1 jelinin $\ln(M_e/(M_e-M_t))$ 9denklem yardımıyla birince mertebe kinetik hesaplaması yapılmıştır ve $\ln(M_e/(M_e-M_t))-t$ grafiği incelendiğinde birince mertebe kinetik türüne uymadığı görülmüştür. Bu nedenle t/M_t denklem yardımıyla ikinci mertebe kinetik türü hesaplanmıştır ve t/M_t-t grafiği çizildiğinde grafiğin düz bir şekilde olması nedeniyle PODMAH1 jelinin ikinci mertebe kinetik türüne uyduğu anlaşılmıştır (Dutta ve diğ., 2013).

4.2.9.4. P(DDMA-ko-DEAEMA) P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin %60 Öncesi Difüzyon Mekanizması

P(DDMA-ko-DEAEMA) jeli benzen ve toluen çözücülerini yavaş absorplamasından dolayı %60 öncesi difüzyon mekanizması (2.14) nolu denklem yardımıyla hesaplanmıştır. P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin toluen ve benzen çözücülerindeki %60 öncesi difüzyon mekanizması Şekil 4.64'teki gibidir.



Şekil 4.64: P(DDMA-ko-DEAEMA)'nın benzen ve toluen çözücülerinde $\ln(M_t/M_e)$ - $\ln(t)$ eğrileri.

Jelin zamana bağlı şişme değeri (M_t) ve denge şişme değeri (M_e), $\ln(M_t/M_e) = \ln k + n \cdot \ln t$ eşitliğinde yerine konularak çizilen grafiğin eğiminden n difüzyon üsteli ve kesim noktası k bulunmuştur. Elde edilen n , R^2 ve D değerleri Tablo 4.17'de gösterilmiştir.

Tablo 4.17: P(DDMA-ko-DEAEMA)'nın difüzyon mekanizması parametreleri.

Organojel Kodu	n	R^2	$D \times 10^5$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{dk}^{-1}$)
P(DDMA-ko-DEAEMA) toluen	0.46	0.96	12.1
P(DDMA-ko-DEAEMA) benzen	0.41	0.96	9.6

n : Transfer mekanizmasının difüzyon türünü gösteren sabit

R^2 : Regresyon katsayısı

D : Difüzyon katsayısı

Tablo 4.17’de görüldüğü gibi P(DDMA-ko-DEAEMA)’nın tolue ve benzen çözeltilisindeki difüzyon üstelleri sırasıyla 0.46 ve 0.41 olması jelin tolue ve benzen çözeltililerinde Fick Difüzyon Mekanizması türünde şişme davranışı sergilediğini göstermektedir.

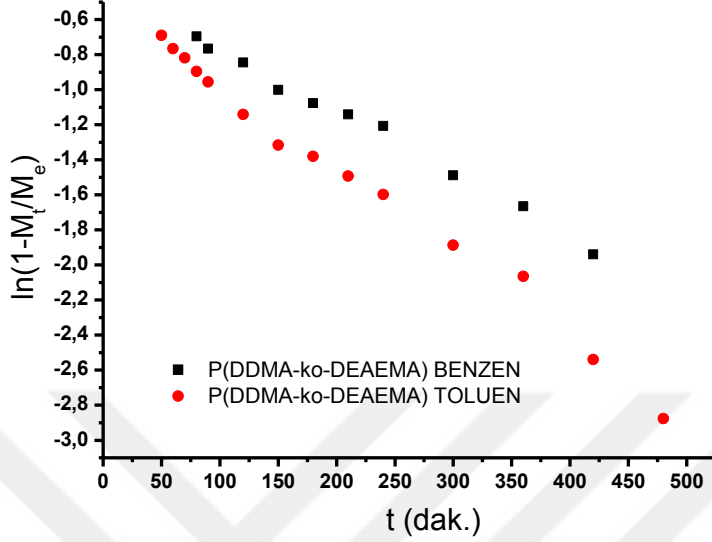
Benzen ve tolue çözücüsünde şişme denge değeri aynı olan P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin difüzyon katsayıları (D) için elde edilen değeri incelendiğinde, değeri yakın olduğu Tablo 4.17’de açıkça görülmektedir.

P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jeli çözücüyü çok hızlı absorplaması nedeniyle %60 öncesi difüzyon mekanizmaları hesaplanamamıştır.

4.2.9.5. P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin %60 Sonrası Difüzyon Mekanizması

P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin %60 sonrası difüzyon mekanizmaları (2.16) nolu denklem yardımıyla hesaplanmıştır. P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin tolue ve benzen çözücülerindeki %60 sonrası difüzyon mekanizmaları Şekil 4.65’teki gibidir.

P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)’ün benzen ve tolue çözücülerini çok hızlı absorplamasından dolayı %60 sonrası difüzyon mekanizmaları hesaplanamamıştır. Bu nedenle organojellerin benzen ve tolue çözücülerinde belirli zaman aralıklarında ölçülen şişme değeri Şekil 4.66’da verilmiştir.

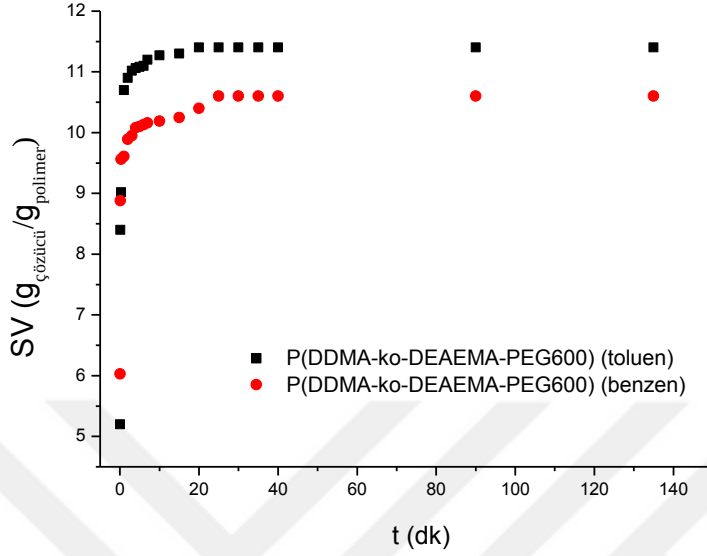


Şekil 4.65: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin tolüen ve benzen çözücülerindeki $\ln(1-M_t/M_e) - t$ eğrileri.

Burada M_t terimi t anında polimer matrisi içine difüzleneren çözücü miktarını, M_e terimi ise denge durumundaki polimer matrisi içine difüzleneren maksimum çözücü miktarını göstermektedir (El-Masry ve diğ., 2007; Dubey ve Bajpai, 2006). Daha sonra bu değerleri $(M_t/M_e)=[1-A.\exp(-k_2t)]$ denkleminde yerine konularak Tablo 4.18'deki A sabiti ve k_2 gevşeme oran sabiti değerleri bulunmuştur. Şekil 4.65'teki eğrilerin kesim noktasından k_2 eğiminden ise A değerleri bulunmuştur.

Tablo 4.18: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin tolüen ve benzen çözücülerindeki k_2 , A ve R^2 değerleri.

Organojel Kodu	$k_2(10^3)$	A	R^2
P(DDMA-ko-DEAEMA) tolüen	503	0.005	0.99
P(DDMA-ko-DEAEMA) benzen	430	0.004	0.99

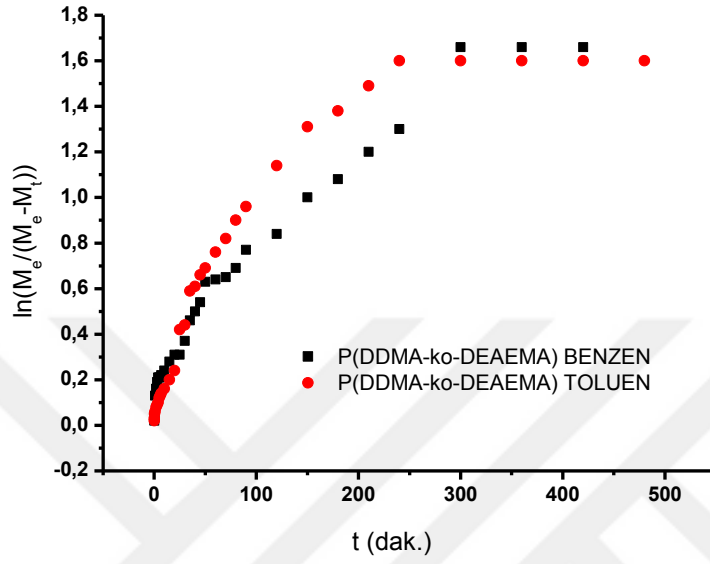


Şekil 4.66: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin benzen ve toluen çözücülerinde belirli zaman aralıklarında ölçülen şişme değerleri.

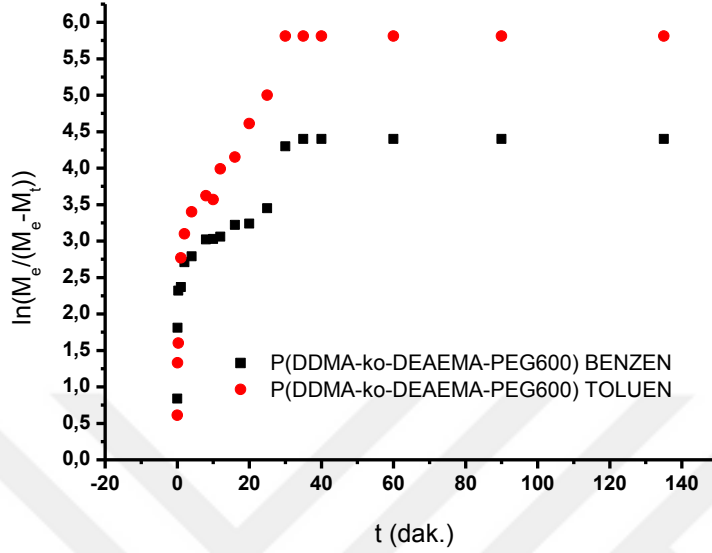
Şekil 4.66 incelendiğinde jellerin benzen ve toluen çözücülerinde çok hızlı şiştiği gözlemlenmiştir.

4.2.9.6. *P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Oran Sabiti (τ), Birinci ve İkinci Mertebe Kinetik Mekanizması*

Benzen ve toluen çözücülerinde bekletilen P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin farklı zaman aralıklarında tartımları alınarak jellerin kinetik türleri belirlenmiştir. Birinci mertebe kinetik türü (2.18) nolu denklem yardımı ile bulunmaktadır. (2.18) nolu denklem yardımıyla çizilen grafik doğrusal ise jeller birinci mertebe kinetik türüne uymaktadır aksitaktirde jellerin ikinci mertebe kinetik türüne uyup uymadığına bakılır (Dutta ve diğ., 2013; Xu ve Xiao, 2011). Jellerin ikinci mertebe kinetik türü (2.19) nolu denklemde yardımıyla bulunur. P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin benzen ve toluen çözücülerindeki birinci mertebe kinetik eğrileri sırasıyla Şekil 4.67 ve Şekil 4.68'deki gibidir.



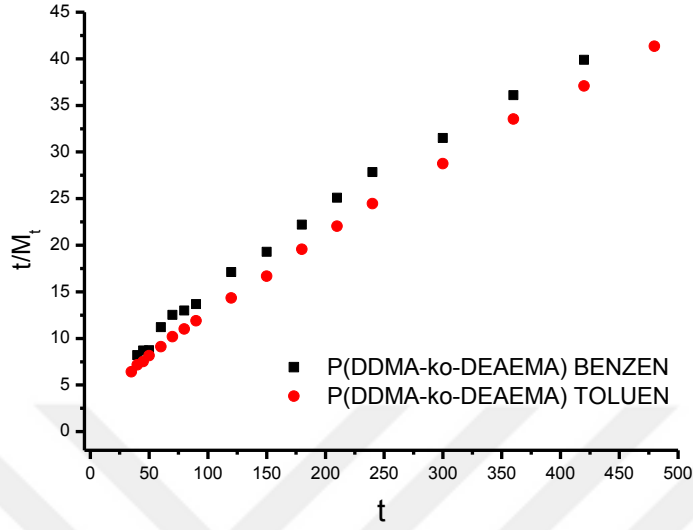
Şekil 4.67: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin benzen ve tolun çözücülerindeki $\ln(M_e/(M_e - M_t)) - t$ eğrileri.



Şekil 4.68: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin benzen ve tolüen çözücülerindeki $\ln(M_e/(M_e - M_t)) - t$ eğrileri.

Şekil 4.67 ve Şekil 4.68 incelendiğinde eğrilerin doğrusal olmadığı görülmüştür. Bu nedenle P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelleri birinci mertebe kinetik türüne uymamaktadır. P(DDMA-ko-DEAEMA), P(DDMA-DEAEMA-PEG600) jellerinin tolüen ve benzen çözücülerindeki ikinci mertebe kinetik eğrileri sırasıyla Şekil 4.69 ve Şekil 4.70'deki gibidir. Bununla birlikte jellerin tolüen ve benzen çözücülerindeki zamana bağlı şişme oran sabitleri (τ) sırasıyla Tablo 4.19 ve Tablo 4.20'deki gibidir.

Poli-9-oktadesenil akrilat-ko-heksen (PODAH1) ve poli-9-oktadesenil metakrilat-ko-heksen (PODMAH1) ile yapılan çalışmada şişme kinetiği incelenmiştir. Ortam sıcaklığında organik çözücülerde şişen PODMAH1 jelinin $\ln(M_e/(M_e - M_t))$ denklem yardımıyla birinci mertebe kinetik hesaplaması yapılmıştır ve $\ln(M_e/(M_e - M_t)) - t$ grafiği incelendiğinde birinci mertebe kinetik türüne uymadığı görülmüştür. Bu nedenle t/M_t denklem yardımıyla ikinci mertebe kinetik türü hesaplanmıştır ve $t/M_t - t$ grafiği çizildiğinde grafiğin düz bir şekilde olması nedeniyle PODMAH1 jelinin ikinci mertebe kinetik türüne uyduğu anlaşılmıştır (Dutta ve diğ., 2013).



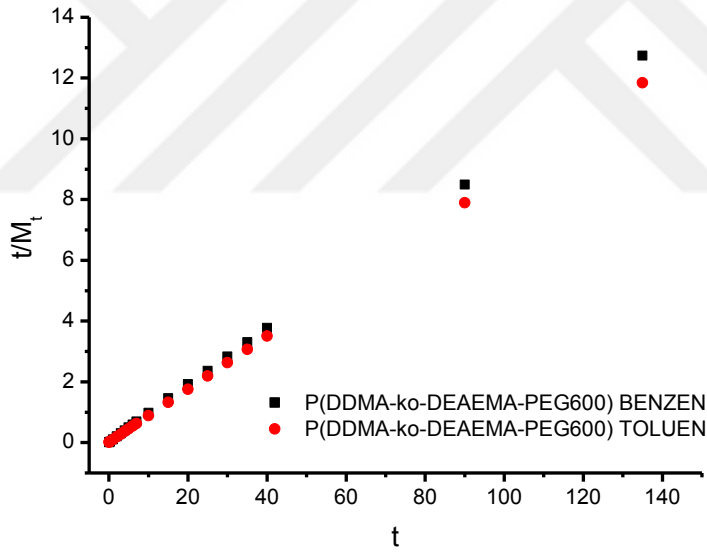
Şekil 4.69: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin tolüen ve benzen çözücülerindeki $t/M_t - t$ eğrileri.

Şekil 4.69 incelendiğinde P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin tolüen ve benzen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrisi doğrusal olduğundan jel ikinci mertebe kinetik türüne uymaktadır.

Tablo 4.19: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin toluen ve benzen çözücülerindeki zamana bağlı şişme oran sabiti değerleri (τ).

Zaman (dak.)	P(DDMA-ko-DEAEMA) (τ)toluen	P(DDMA-ko-DEAEMA) (τ)benzen
0.05	2.99	2.13
4	37.68	19.46
10	60.09	42.42
20	82.80	64.67
40	66.02	79.29
60	78.37	104.96
80	89.34	115.01
120	105.21	142.02
150	114.02	149.99
180	130.36	167.16
210	140.7	183.95
240	150.22	198.92
300	159	201.64
360	165	216.22
420	166	216.52
480	174	-
1260	-	-

Jellerin, şişme değerleri zamana bağlı olarak artmakta ve belli bir zaman sonunda dengeye gelerek artma davranışı sona ermektedir. Jeller çözücüye atıldığı zaman yüksek miktarda çözücü absorplamakta, zamanla absorpladığı çözücü miktarı azalmakta ve maksimum çözücü absorpladığı an jel şişme denge değerine ulaşmaktadır. Şişme denge değerine ulaşan jel bu andan itibaren daha fazla çözücünde absorplayamamaktadır. Tablo 4.19 incelendiğinde organojellerin şişme oran sabiti değerleri (τ) şişme değeriyle ters orantılı olarak değiştiği açıkça görülmektedir. Jeller çözücüye atıldığı an yüksek miktarda çözücü absorplar bu anda jelin şişme oran sabiti değeri düşükken denge değerine yaklaşan jel daha az çözücü absorplar bu anda ise organojelin şişme oran sabiti değeri daha yüksektir (Dutta ve diğ., 2013).



Şekil 4.70: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin tolüen ve benzen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrileri.

Şekil 4.70 incelendiğinde P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin tolüen ve benzen çözücüsündeki $t/M_t - t$ eğrisi doğrusal olduğundan jel ikinci mertebe kinetik türüne uymaktadır.

Tablo 4.20: P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin tolüen ve benzen çözücülerindeki zamana bağlı şişme oran sabiti değerleri (τ).

Zaman (dak.)	P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) (τ) tolüen	P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) (τ) benzen
0.05	0.08	0.06
0.13	0.09	0.07
0.3	0.19	0.13
2	0.64	0.71
4	1.17	1.32
7	2.89	2.38
10	4.38	3.05
15	5	4.39
20	6.01	5.79
25	-	7.71
30	-	-
35	-	-
40	-	-
90	-	-
135	-	-

Jellerin, şişme değerleri zamana bağlı olarak artmakta ve belli bir zaman sonunda dengeye gelerek artma davranışı sona ermektedir. Jeller çözücüye atıldığı zaman yüksek miktarda çözücü absorplamakta, zamanla absorpladığı çözücü miktarı azalmakta ve maksimum çözücü absorpladığı an jel şişme denge değerine ulaşmaktadır. Şişme denge değerine ulaşan jel bu andan itibaren daha fazla çözücüde absorplayamamaktadır. Tablo 4.20 incelendiğinde jellerin şişme oran sabiti değerleri (τ) şişme değeriyle ters orantılı olarak değiştiği açıkça görülmektedir. Jeller çözücüye atıldığı an yüksek miktarda çözücü absorplar bu anda organojelin şişme oran sabiti değeri düşükken denge değerine yaklaşan jel daha az çözücü absorplar bu anda ise jelin şişme oran sabiti değeri daha yüksektir (Dutta ve diğ., 2013).

4.2.10. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Jellerin morfolojilerini aydınlatmak, geleneksel ve gözenekli jellerin ağ yapısındaki dağılımını belirlemek için jellerin SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri ile [PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)] ve [PDDMA ve P(DDMA-ko-DEAMA)] jellerin şişme denge değeri ile olan bağlantısı da yorumlanmıştır.

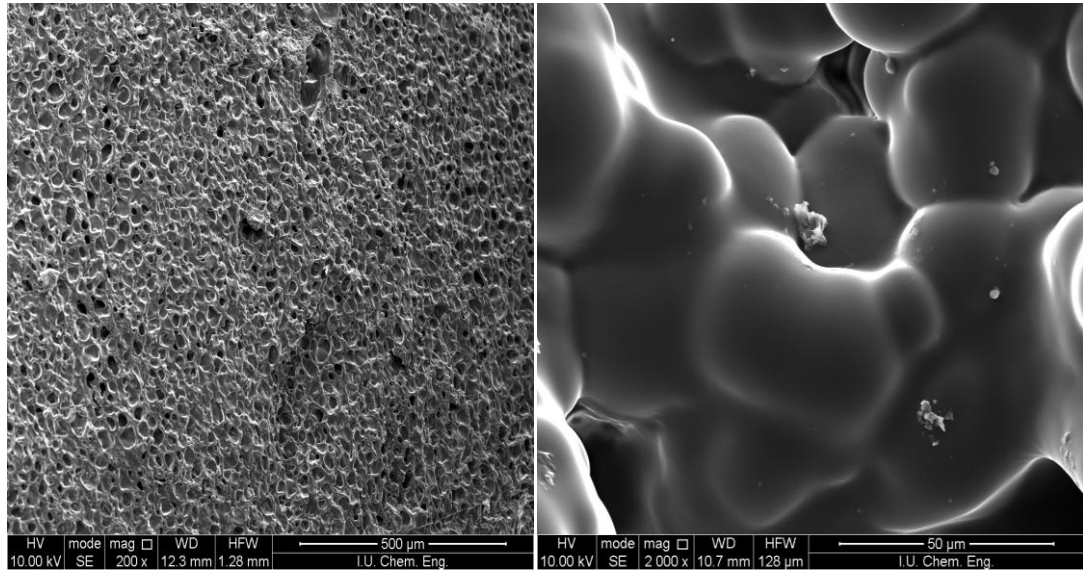
4.2.10.1. PDDMA ve PDDMA-PEG600 Jellerinin SEM Görüntüleri ve İncelenmesi

PDDMA ve PDDMA-PEG600'ün SEM görüntüleri Şekil 4.41'de (Bakınız) verilmiştir. Şekil 4.41 incelendiğinde PDDMA ve PDDMA-PEG600'ün gözenek yapısındaki farklılık açıkça görülmektedir. PDDMA-PEG600'ün gözenekleri PDDMA'nın gözeneklerinden büyük olmasına rağmen PDDMA-PEG600 jelinin toluen çözücüsündeki ESV değeri $10.4 \frac{g_{\text{çözücü}}}{g_{\text{polimer}}}$ iken PDDMA jelinin toluen çözücüsündeki ESV değeri $11 \frac{g_{\text{çözücü}}}{g_{\text{polimer}}}$ 'dir. Jelin; büyük gözenekli ağ yapısı, hidrofobik ağ yapısını büyük olasılıkla engeller bu durum ise çözücünün salımına sebep olması şeklinde açıklanabilmektedir. Bununla birlikte PDDMA organojelinin SEM görüntüsü PDDMA-PEG600 organojelinin SEM görüntüsünden daha karmaşıktır.

Jellerin içyapısı incelenmiş ve içyapısıyla yüzeylerinin benzer olduğu bulunmuştur. Geleneksel PNIPAAm jeli ile PEG ile modifiye edilen PNIPAAm jeli kıyaslandığında, PEG ile modifiye edilen PNIPAAm jelinin ağ yapısındaki gözeneklerinin daha büyük olduğu anlaşılmıştır. Bu durumun iki nedeni vardır (Zhang ve diğ., 2001). İlk neden hidrasyondur, bu durum ise; polimerizasyon ve capraz-bağlanma boyunca PEG'in alansal engel oluşturması olarak ifade edilir. Böylece PEG ile modifiye edilen hidrojel daha büyük gözenek yapısına sahip formda oluşur. Diğer bir neden ise; ortamda bulunan PEG, polimerizasyon boyunca jel zincirlerinde faz ayrımına yol açarak makro-gözenekli ve heterojen yapılara neden olmasıdır (Zhang ve diğ., 2001; Çaykara ve diğ., 2007).

4.2.10.2. *P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin SEM Görüntüleri ve İncelenmesi*

P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)'ün SEM görüntüleri Şekil 4.71'de verilmiştir.



Şekil 4.71: P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin SEM görüntüsü.

Şekil 4.71 incelendiğinde P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)'ün gözenek yapısındaki farklılık açıkça görülmektedir. P(DDMA-ko-

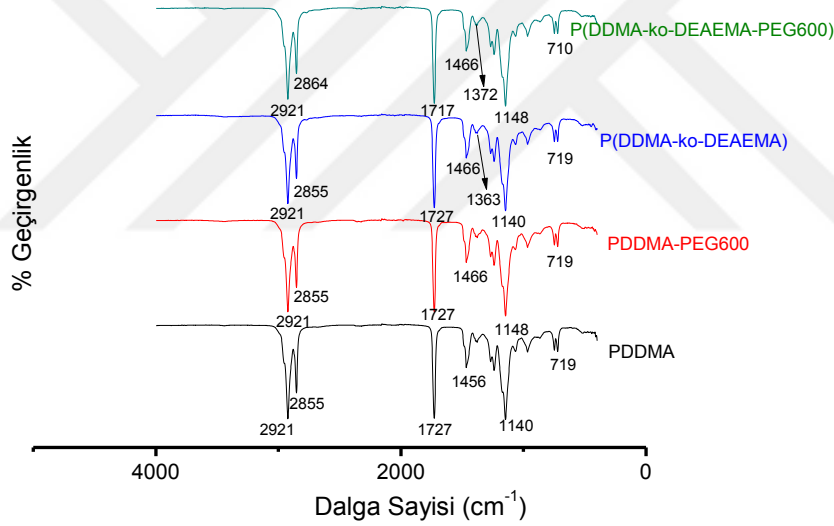
DEAEMA-PEG600)'ün gözenekleri P(DDMA-ko-DEAEMA)'nın gözeneklerinden büyük olmasına rağmen P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin toluen çözücüsündeki ESV değeri 11.4 $g_{\text{çözücü}}/g_{\text{polimer}}$ iken P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin toluen çözücüsündeki ESV değeri 12.3 $g_{\text{çözücü}}/g_{\text{polimer}}$ 'dir. Jelin; büyük gözenekli ağ yapısı, hidrofobik ağ yapısını büyük olasılıkla engeller bu durum ise çözücünün salımına sebep olması şeklinde açıklanabilmektedir. Bununla birlikte P(DDMA-ko-DEAEMA) organojelinin SEM görüntüsü P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin SEM görüntüsünden daha karmaşıktır. Yapılan bir çalışmada çapraz bağlı poli[(dietilaminoetil metakrilat)-ko-(N,N-dimetilakrilamid)] [P(DEAEMA-ko-DMAAm)] hidrojel serbest radikal kopolimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir bununla birlikte sodyum karbonatla gözenekli hidrojelde üretilmiştir. Geleneksel hidrojellerin gözenek ağ yapıları gözenekli hidrojellerden oldukça farklıdır. Geleneksel hidrojeller daha büyük polimer alanlarından oluşurken, gözenekli hidrojellerin ise yapısında bulunan gözeneklerden dolayı daha küçük polimer alanları oluşmuştur. Bununla birlikte daha büyük boşluk hacmine sahip hidrojin daha düşük yoğunluğa sahip olduğu sonucuna varabiliriz (Çaykara ve diğ., 2007). Çapraz bağlı poli(N-vinilkaprolaktam-ko-2-(dietilamino)etil metakrilat) P(VC-ko-DEAEMA) serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiş ve morfolojik karakterizasyonu incelenmiştir. Kuru jel örneklerinin enine kesit SEM görüntüleri çapraz bağlayıcı türüne bağlı olarak farklılık göstermiştir ve beklenen bir durum olan gözenekli yapı kuru jellerde gözlemlenmemiştir (Çakal ve Çavuş, 2010).

Jellerin içyapısı incelenmiş ve içyapısıyla yüzeylerinin benzer olduğu bulunmuştur. Geleneksel PNIPAAm jeli ile PEG ile modifiye edilen PNIPAAm jeli kıyaslandığında, PEG ile modifiye edilen PNIPAAm jelinin ağ yapısındaki gözeneklerinin daha büyük olduğu anlaşılmıştır. Bu durumun iki nedeni vardır (Zhang ve diğ., 2001). İlk neden hidrasyondur, bu durum ise; polimerizasyon ve çapraz-bağlanma boyunca PEG'in alansal engel oluşturması olarak ifade edilir. Böylece PEG ile modifiye edilen hidrojel daha büyük gözenek yapısına sahip formda oluşur. Diğer bir neden ise; ortamda bulunan PEG, polimerizasyon boyunca jel zincirlerinde faz ayrımına yol açarak

makro-gözenekli ve heterojen yapılara neden olmasdır (Zhang ve diğ., 2001; Çaykara ve diğ., 2007).

4.2.11. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Analizi (FTIR)

PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin Şekil 4.72’de FTIR spektrumları ve açıklamaları aşağıda ayrıltılı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 4.72: PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin FT-IR spektrumları.

Şekil 4.72 incelendiğinde C=O bandı gerilmesi nedeniyle DDMA’daki ester karbonili 1721 cm^{-1} ’de ve DDMA’nın yapısında bulunan polimetilen grupları nedeniyle 719 cm^{-1} ’de pikler gözlemlenmiştir (Sevgili ve diğ., 2015). 2921 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} frekansındaki pikler sırasıyla $-\text{CH}_3$ grubundaki alifatik C-H bağının asimetrik ve simetrik titreşim gerilmelerini göstermektedir (Wu ve Zhou, 2008). PDDMA-PEG600 jelinin FT-IR spektrumları incelendiğinde PDDMA jeli ile aynı olduğu gözlemlenmiştir. Geleneksel PNIPA hidrojelinin PEG’le modife edilmiş PNIPA hidrojeliiyle aynı

kimyasal bileşime sahip olduğu tespit edilmiştir. PEG gözenek oluşturuca ajan olarak görev alır ve polimerizasyona katılmaz (Zhang ve diğ., 2001; Çaykara ve diğ. 2007).

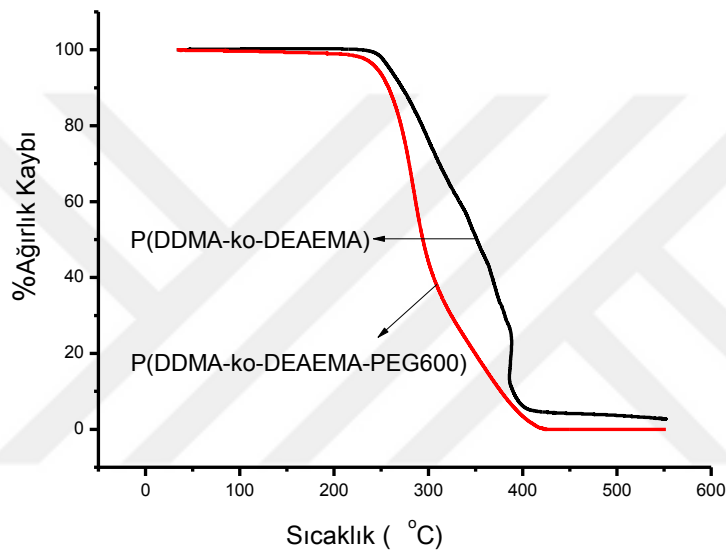
P(DDMA-ko-DEAEMA) kopolimerinde C=O bandı gerilmesi nedeniyle DEAEMA'daki ester karbonili 1727 cm^{-1} 'deki pikte gözlemlenmiştir. Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]-poli(propilen oksit)-poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat] tri kopolimeri sentezlenmiş ve DMAEMA'da C=O bandı piki olduğu anlaşılmıştır (N1 ve diğ., 2002). Yapılan bir çalışmada çapraz bağı poli(N-vinilkaprolaktam-ko-2-(diethylamino)etil metakrilat) P(VC-ko-DEAEMA) serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Jel bileşiminde DEAEMA içeriğinin artmasıyla ester karbonili gerilme şiddeti beklendiği gibi giderek artmıştır. DEAEMA monomerinin C=C bağının gerilmesinde (1638 cm^{-1}) gözlemlenen pik kopolimerizasyondan sonra kaybolmuştur (Çakal ve Çavuş, 2010). DDMA'nın yapısında bulunan polimetilen grupları nedeniyle 719 cm^{-1} 'de pik gözlemlenmiştir (Sevgili ve diğ., 2015). 2921 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} frekansındaki pikler sırasıyla $-\text{CH}_3$ grubundaki alifatik C-H bağının asimetric ve simetric titreşim gerilmelerini göstermektedir (Wu ve Zhou, 2008; N1 ve diğ., 2002). P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) organojelinin FT-IR spektrumları incelendiğinde P(DDMA-ko-DEAEMA) organojeli ile aynı olduğu gözlemlenmiştir. Geleneksel PNIPA hidrojelinin PEG'le modife edilmiş PNIPA hidrojeliliyle aynı kimyasal bileşime sahip olduğu tespit edilmiştir. PEG gözenek oluşturuca ajan olarak görev alır ve polimerizasyona katılmaz (Zhang ve diğ., 2001; Çaykara ve diğ. 2007).

4.2.12. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Tez çalışması kapsamında incelen homopolimer PDDMA, PDDMA-PEG600 ve kopolimer P(DDMA-ko-DEAEMA), P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) organojellerinin termal bozunmaları 30-550 $^{\circ}\text{C}$ arasında analiz edilmiş ve elde edilen termal bozunma eğrileri Şekil 4.44 (Bakınız) ve Şekil 4.73'te gösterilmiştir.

PDDMA ve PDDMA-PEG600 275 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar benzer bozunma davranışı göstermiş ve jellerin en fazla kütle kaybı 300 $^{\circ}\text{C}$ altında meydana gelmiştir. Jellerin %50 ağırlık kaybı 275 $^{\circ}\text{C}$ 'de meydana gelmiştir 275 $^{\circ}\text{C}$ 'den sonra jelle bağı olarak bozunma sıcaklığı ve %

ağırlık kaybı değerleri değişiklik göstermiştir. PDDMA'nın %25 ve %75 ağırlık kaybı sırasıyla 244 °C ve 344 °C'de meydana gelirken PDDMA-PEG600'ün %25 ve %75 ağırlık kaybı sırasıyla 241 °C ve 359 °C'de meydana gelmiştir. Alkil akrilattaki reçine zinciri 308 °C'den sonra çok hızlı kırılır ve bu durum alkil akrilatın bozunmasına sebep olur (Gao ve diğ., 2012).



Şekil 4.73: P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) organojellerinin termal bozunma eğrileri.

Şekil 4.73 incelendiğinde P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) 250 °C'ye kadar benzer bozunma davranışı göstermiş ve jellerin en fazla kütle kaybı 360 °C altında meydana gelmiştir. Grafiğe göre jellerin bozunma sıcaklığı 200 °C'nin üzerinde başlamıştır ve P(DDMA-ko-DEAEMA)'nın %25, %50 ve %75 kütle kaybı sırasıyla 302 °C, 351 °C ve 387 °C'de meydana gelmiştir. P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)'ün %25, %50 ve %75 kütle kaybı ise sırasıyla 275 °C, 294 °C ve 336 °C'de meydana gelmiştir. Yapılan bir çalışmada poli[2-(N,N-dimetilamino)etil metakrilat] (PDMAEMA) kopolimeri farklı bileşimlerde stirenle birlikte 2-(N,N-dimetilamino)etil metakrilat (SDMAEMA) ya da metakrilik asitle (SMA) serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Amino grubu içeren polimetakrilatlarla ilgili belgeler çok

azdır. Genel olarak polimetakrilatların bozunma davranışı esterin oluşturduğu alkil yan zincirinin türüne bağlıdır. Böylece bazı metakrilatlar, ısıyla daha kolay monomerlerine ayrışırken bazıları direk ester ayrışması uğrarlar. PDMAEMA'da iki ana bozunma aşaması görülmektedir. İlk aşama, ağırlığının %45'ini kayıp ettiği 260 °C ve 330 °C sıcaklık aralığıdır ikinci aşama ise maksimum ağırlık kaybının olduğu 420 °C'dir. İlk bozunma aşaması PDEAEM'den gelen dimetilaminoetil gruplarının kaybına bağlanmıştır. İkinci bozunma aşaması CO₂, CO ve karbonizasyon prosesine bağlanmıştır (Abdellaoui-Arous ve Djadoun, 2011).

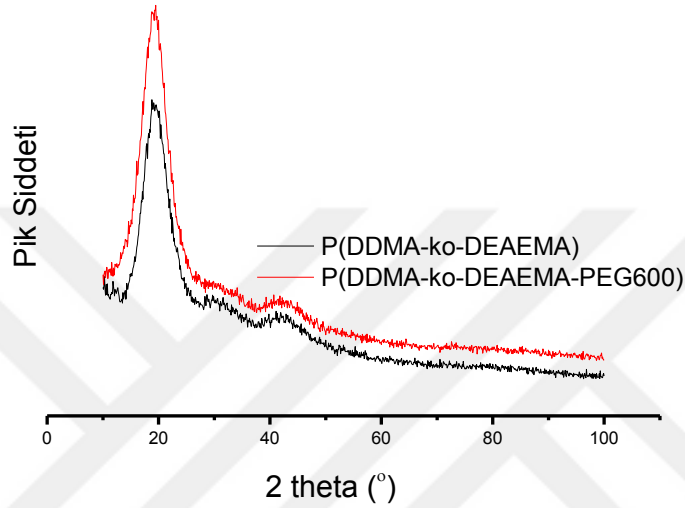
4.2.13 PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) Jellerinin X-Ray Şaçılımı (XRD) Sonuçları

PDDMA esaslı jellerin yapısını aydınlatabilmek için XRD ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.45 (Bakınız) ve Şekil 4.74 sırasıyla PDDMA, PDDMA-PEG600 ve P(DDMA-ko-DEAEMA), P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)'ün 10-100° arasındaki XRD grafiklerini göstermektedir.

Şekil 4.45 incelendiğinde, PDDMA 2θ=19,10; 29,48 değerlerinde kırınım pikleri göstermiştir. PDDMA ve PDDMA-PEG600'ün XRD grafiklerine bakıldığında, PDDMA'da 2θ=19,10 görülen kırınım piki PDDMA-PEG600'de 2θ=19,19'da görülmüştür bununla birlikte PDDMA-PEG600'de PDDMA'dan farklı olarak 2θ=36,51 değerinde kırınım piki görülmüştür.

Poli(metil metakrilat)-b-poli(lauril metakrilat)-b-poli(metil metakrilat) (MLM) kopolimer ile yapılan bir çalışmada, kopolimerin gergin olmayan (%30 uzama) filminin X-ışını kırınım şiddeti ölçülmüştür. MLM'nin kırınım görüntüsü bazı kristalizasyon derecelerinde halo amorf pikler göstermiştir. Poli(lauril metakrilat) (PLMA) kristalleşmez fakat PLMA'dan daha yüksek kristalizasyon derecesine sahip homologları PLMA'yı kristalleştirebilir. Bu durumda, poli(setil merakrilat) (PCMA) T_m=22°C'de kendiliğinden altıgen kafes yapısında kristalleşir. PLMA molekülünde çekirdek ve serbest alan bulunmaması camsı kuvvet oluşturur bu nedenle MLM kopolimerinde kristalizasyon PLMA bloğuyla ilişkili olabilir. Aynı zamanda PCMA'nın geniş acılı

yansımaları kendiğinden kristalleşen poli(lauril akrilat), poli(setil akrilat) gibi yüksek alkil poliakrilatlardır (Chatterjee ve Mandal, 2006).



Şekil 4.74: P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin XRD grafikleri.

Şekil 4.74 incelendiğinde, P(DDMA-ko-DEAEMA) $2\theta=11,88$; $18,80$; $41,13$ değerlerinde kırınım pikleri göstermiştir. P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) $2\theta=19,50$; $44,88$ değerinde kırınım pikleri göstermiştir. Yapılan bir çalışmada poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat-ko-2-hidroksietil akrilat) (poli(DMAEMA-ko-HEA)) hidrojel serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir ve X-ışını kırınım analizi yapılmıştır. Poli(DMAEMA-ko-HEA) hidrojelinde $2\theta=12$ ve 20 olmak üzere iki kırınım piki gözlemlenmiştir (Eswaramma ve diğ., 2016).

Gümüş nanopartiküller PEG aracılığıyla 6, 24 ve 48 saat reaksiyon süresince karıştırılmıştır ve gümüş kristal yapı oluşumu göstermiştir. $2\theta=38,04$; $44,08$; $64,36$ ve $72,22$ 'de XRD pikleri saptanmıştır. Bununla birlikte PEG'teki organik kısım nedeniyle tüm numunelerde $2\theta=19^\circ$ 'de küçük bir pik gözlemlenmiştir (Shameli ve diğ., 2012).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışması kapsamında poli(dodesil metakrilat-ko-metakrilamid) (P(DDMA-ko-MAAm), poli(dodesil metakrilat-ko-metakrilamid-poli(etilen glikol)) (P(DDMA-ko-MAAm-PEG600), poli(dodesil metakrilat-ko-2-dietilaminoetil metakrilat) (P(DDMA-ko-DEAEMA) ve poli(dodesil metakrilat-ko-2-dietilaminoetil metakrilat-poli(etilen glikol)) (P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) kopolimer jelleri ve dodesil metakrilat monomerinin homopolimer jelleri (PDDMA ve PDDMA-PEG600) hazırlanmıştır. Benzen ve toluen gibi çözücüler absorplama özelliğine sahip jeller (organojel olarak da adlandırılmaktadırlar) çevresel nedenlerden dolayı önem taşımaktadırlar. Çalışmada bu ve benzeri çözücüler absorplama özelliğine sahip jellerin hazırlanması amaçlanmıştır. Hazırlanan homopolimer ve kopolimer jellerin farklı çözücülerdeki şişme davranışı incelenmiş ve jellere ait çözünürlük parametreleri belirlenmiştir. Ayrıntılı ağ yapısı ve yapısal/termal karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Benzen ve toluen çözücülerinde jellerin şişme davranışına ait farklı kinetik mekanizmalar da ayrıca incelenmiş ve her bir jel için uygun kinetik mekanizma(lar) belirlenmiştir.

5.1. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) JELLERİ İÇİN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Jellerin, %jelleşme değerleri incelendiğinde; PEG600 içermeyen jellerin (PDDMA ve P(DDMA-ko-MAAm)) % jelleşme değerinin PEG600 içeren karşılıklarına göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. % jelleşme değerleri P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) için sırasıyla 87 ve 79 olarak bulunmuştur. Poli(etilen glikol)'ün gözenek oluşturma özelliğinin % jelleşme değeri üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Taramalı elektron mikroskopisi sonuçlarında da jel yapılarındaki farklılık görülmüştür.

PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm), P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin çözünürlük parametre değerleri sırasıyla 8.30, 8.64, 8.37 ve 8.71 (cal/cm³)^{0.5} olarak hesaplanmıştır. Toluene ve benzenin çözünürlük parametreleri literatürde sırasıyla

8,9 ve $9,2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ olarak verilmiştir (Hansen, 1967). Çapraz bağlı polimerlerde çözücüdeki maksimum şişme, $\delta_{\text{polimer}} = \delta_{\text{çözücü}}$ olduğu zaman meydana gelmektedir (Çaykara ve diğ., 2002). Jellerin ve en iyi şişme özelliği gösterdiği çözücülerin çözünürlük parametrelerinin birbirine yakın olduğu belirlenmiştir.

Ağ yapı karakterizasyonu sonuçları jel yapısında PEG600 bulunmasının jellerin polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ), gözenek hacmi (ζ) ve çapraz bağlar arasındaki deneysel ortalama molekül kütlelerini (M_c^D) gibi parametreleri ve jellerin yoğunluğunu etkilediği görülmüştür. Jellerin deneysel ve teorik hacim kesirleri (V_{2r}) incelendiğinde; PEG600 içermeyen jellerin deneysel hacim kesirleri (V_{2r}^D) PEG600 içeren karşılıklarına göre daha yüksektir. Bununla birlikte, teorik hacim kesirleri (V_{2r}^T) için tersi durum gözlemlenmiştir. Beklendiği gibi en yüksek % jelleşme değerine sahip jel (PDDMA, %88) en yüksek deneysel hacim kesrine sahipken, en düşük % jelleşme değerine sahip jel (P(DDMA-ko-MAAm-PEG600), %79) en düşük deneysel hacim kesrine sahiptir. Jel yoğunluğu ve gözenek hacimleri karşılaştırıldığında, PEG600 içermeyen jeller için bu değerler sırasıyla PEG600 içeren karşılıklarına göre daha yüksek ve daha düşüktür. P(DDMA-ko-MAAm)'nin yoğunluğu $1,80 \text{ g}/\text{cm}^3$ ve gözenek hacmi $30,81 \text{ Å}$ ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)'nin yoğunluğu $1,66 \text{ g}/\text{cm}^3$ ve gözenek hacmi $52,53 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır. PEG600'ün gözenek oluşturu etkisi nedeni ile gözenek hacmindeki artış ve yoğunlukta azalma beklenen bir durumdur ve hesaplara bulunan sonuçlarla doğrulanmıştır.

PDDMA ve PDDMA-PEG600 jelleri incelendiğinde gözeneksiz jelin (PDDMA) polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ) gözenekli jelle göre (PDDMA-PEG600) daha düşüktür. χ değeri, şişme denge değerine (ESV) bağlı olarak değişmektedir. ESV değeri arttıkça, χ değeri azalır ve daha önceki çalışmalarla bu koşul doğrulanmıştır (Çakal ve Çavuş, 2010).

Jellerin polimerik ağ yapılarının teorik etkin çapraz bağ yoğunluğu (V_e^T) incelendiğinde ise polimer jellerin bileşimine bağlı olarak değiştiği Tablo 4.4'te açıkça görülmektedir. Bunun nedeni farklı bileşimlerin, tekrarlanan birimlerinin molar hacminin farklı olması

($\bar{V}_r$) ve çapraz bağlayıcı, monomer(ler)in toplam mol sayısına oranının (X) aynı olmamasıyla açıklanabilmektedir.

Teorik $\bar{M}_c^T$ değerleri incelendiğinde; jellerin bileşimi ve yoğunluğuna bağlı olarak farklılık göstermiştir. Deneysel $\bar{M}_c^D$ değerleri incelendiğinde; deneysel etkin çapraz bağ yoğunluğu (V_e^D) değerinin artışı ile azalma göstermiştir. Ardışık olan çapraz bağlı iki polimer zinciri arasındaki ortalama molekül kütlesinin deneysel $\bar{M}_c^D$ değerleri P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)>PDDMA-PEG600>PDDMA>P(DDMA-ko-MAAm) şeklinde sıralanmıştır. En fazla şişme denge değerine sahip olan P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)'ün en büyük gözenek hacmine sahip olması sonuçları doğrulamıştır.

Jeller çözücüyü çok hızlı absorplamasından dolayı %60 öncesi ve %60 sonrası difüzyon mekanizması hesaplanamamıştır. Bununla birlikte, PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-MAAm) ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600) jellerinin benzen ve toluen çözücülerinde birinci ve ikinci mertebe davranış için şişme kinetiği incelenmiş ve ikinci mertebe kinetik mekanizmanın geçerli olduğu görülmüştür.

Jellerin SEM görüntüleri incelendiğinde gözenekli jellerin (PDDMA ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)) gözeneklerinin gözeneksiz jellere göre (PDDMA ve P(DDMA-ko-MAAm)) daha büyük olduğu görülmüştür.

DDMA'daki ester karbonili 1721 cm^{-1} 'de ve DDMA'nın yapısında bulunan polimetilen grupları nedeniyle 719 cm^{-1} 'de pikler gözlemlenmiştir. 2921 ve 2855 cm^{-1} frekansındaki pikler sırasıyla $-\text{CH}_3$ grubundaki alifatik C-H bağının asimetric ve simetric titreşim gerilmelerini göstermektedir. Bu durum DDMA'dan gelen absorpsiyon bantları doğrulamaktadır. Metakrilamidin $-\text{CONH}_2$ grubu akrilik asidin karboksilik grubu nedeniyle 1650 cm^{-1} de C=O gerilme titreşimi gözlemlenmiştir.

Jellerin termogravimetrik analizleri (TGA) incelendiğinde jellerin en fazla kütle kaybının $300\text{ }^\circ\text{C}$ altında olduğu anlaşılmıştır.

Jellerin X-Ray Saçılımı (XRD) incelendiğinde $2\theta=19^\circ$ 'da keskin bir pik verdiği görülmüştür.

5.2. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) JELLERİ İÇİN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Jellerin, %jelleşme değerleri incelendiğinde; PDDMA'nın % jelleşme değeri en yüksekken P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)'ün en düşük olduğu gözlemlenmiştir. PDDMA, PDDMA-PEG600, P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jellerinin % jelleşme değerleri sırasıyla, 88, 83, 83 ve 73 olarak bulunmuştur. Poli(etilen glikol)'ün gözenek oluşturma özelliği % jelleşme değerini azaltma yönünde etkili olmuştur.

Jellerin, farklı çözücülerdeki ESV-çözünürlük parametresi değerleri incelendiğinde; PDDMA P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelleri çözünürlük parametresi $8.9 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ (Hansen, 1967) olan toluen çözücüsünde en fazla şişme değerine sahiptir ve jellerin çözünürlük parametreleri sırasıyla $8.3 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$, $7.98 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ ve $8.34 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ olarak hesaplanmıştır. PDDMA-PEG600 ise çözünürlük parametresi $9.2 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ (Hansen, 1967) olan benzen çözücüsünde en fazla şişme değerini göstermiştir ve PDDMA-PEG600'ün çözünürlük parametresi $8.64 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ 'dir. Çapraz bağlı polimerlerde çözücüdeki maksimum şişme, $\delta_{\text{polimer}} = \delta_{\text{çözücü}}$ olduğu zaman meydana geldiği açıklanmış (Çaykara ve diğ., 2002) ve hazırlanan jellerin ve en iyi şişme özelliği gösterdiği çözücülerin çözünürlük parametrelerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür.

Ağ yapı karakterizasyonu sonuçları DDMA esaslı jellerin yapısında PEG600 bulunmasının jellerin polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ), gözenek hacmi (ζ) ve çapraz bağlar arasındaki deneysel ortalama molekül kütlelerini (M_c^E) vb. parametreleri ve jellerin yoğunluğunu etkilediği belirlenmiştir. Jellerin deneysel ve teorik hacim kesirleri (V_{2r}) incelendiğinde; gözeneksiz organojellerden P(DDMA-ko-DEAEMA) jelinin deneysel hacim kesri en düşüktür. PEG600 içermeyen jellerin teorik hacim kesirleri (V_{2r}^T) PEG600 içeren karşılıklarına göre daha düşüktür. Deneysel hacim kesirleri (V_{2r}^D) için PEG600'ün benzer etkisi görülmemiştir ve P(DDMA-ko-DEAEMA) en düşük deneysel hacim kesrine sahiptir. Jel yoğunluğu ve gözenek hacimleri

karşılaştırıldığında, PEG600 içermeyen jeller için bu değerler sırasıyla PEG600 içeren karşılıklarına göre daha yüksek ve daha düşüktür. P(DDMA-ko-DEAEMA)'nin yoğunluğu $3,13 \text{ g/cm}^3$ ve gözenek hacmi $36,24 \text{ Å}$ ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)'nin yoğunluğu $1,80 \text{ g/cm}^3$ ve gözenek hacmi $66,79 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır. PEG600'ün gözenek oluşturuucu etkisi nedeni ile gözenek hacmindeki artış ve yoğunlukta azalma beklenen bir durumdur ve hesapla bulunan sonuçlarla doğrulanmıştır.

PEG600 içermeyen jellerin polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ), PEG600 içeren karşılıklarına göre daha düşüktür. Polimer-çözücü etkileşim parametresi incelendiğinde jellerin şişme denge değeri arttıkça polimer-çözücü etkileşim parametresinin azaldığı görülmüştür bu durum sonucu doğrulamaktadır (Çakal ve Çavuş, 2010).

Jellerin polimerik ağ yapılarının teorik etkin çapraz bağ yoğunluğu (V_e^T) incelendiğinde ise polimer jellerin bileşimine bağlı olarak değiştiği görülmüştür. PEG600 içermeyen jellerin V_e^T değerleri daha yüksektir. Farklı bileşimlerin, tekrarlanan birimlerinin molar hacminin farklı olması ($\bar{V}_r$) ve çapraz bağlayıcı, monomer(ler)in toplam mol sayısına oranının (X) aynı olmaması nedeni ile bu değerde farklılık beklenmektedir. P(DDMA-ko-DEAEMA)'nın teorik etkin çapraz bağ yoğunluğu 4,60 iken P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)'ün teorik etkin çapraz bağ yoğunluğu 2,43 olarak hesaplanmıştır.

Teorik $\bar{M}_c^T$ değerleri jellerin bileşimi ve yoğunluğuna bağlı olarak farklılık göstermiştir. Deneysel $\bar{M}_c^D$ değerleri deneysel etkin çapraz bağ yoğunluğu (V_e^D) değerinin artışı ile azalma göstermiştir. Ardışık olan çapraz bağlı iki polimer zinciri arasındaki ortalama molekül kütlelerinin deneysel $\bar{M}_c^D$ değerleri P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) > PDDMA-PEG600 > P(DDMA-ko-DEAEMA) > PDDMA şeklinde sıralanmıştır. En fazla gözenek hacmi P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinde gözlemlenmiştir. Gözenek hacminin çok büyük olması P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelinin ESV değerini çok etkilememiştir fakat jelin çözücüyü hızlı absorplamasını sağlamıştır.

PDDMA ve PDDMA-PEG600 jellerinin benzen ve toluen çözücüleri içinde birinci ve ikinci mertebe davranış için şişme kinetiği incelenmiş ve ikinci mertebe kinetik

mekanizmanın geçerli olduğu görülmüştür. P(DDMA-ko-DEAEMA) jeli için şişme denge değerinin %60 öncesi ve %60 sonrası için difüzyon mekanizmaları hesaplanmıştır. P(DDMA-ko-DEAEMA)'nın toluen ve benzen çözeltisindeki difüzyon üstellerinin sırasıyla 0.52 ve 0.37 olması jelin toluen ve benzen çözeltisinde Fick Difüzyon Mekanizması türünde şişme davranışı sergilediğini göstermektedir. P(DDMA-ko-DEAEMA)'nın benzen ve toluen çözücüleri içinde birinci ve ikinci mertebe davranış için şişme kinetiği incelenmiş ve ikinci mertebe kinetik mekanizmasının geçerli olduğu belirlenmiştir. P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600)'ün çözücüyü hızlı absorplaması nedeniyle %60 öncesi ve %60 sonrası difüzyon mekanizmaları hesaplanamamıştır fakat benzen ve toluen çözücüleri içinde gerçekleştirilen kinetik çalışma sonucunda ikinci mertebe kinetik türü ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Jellerin SEM görüntüleri incelendiğinde gözenekli jellerin (PDDMA ve P(DDMA-ko-MAAm-PEG600)) gözeneklerinin gözeneksiz jellere göre (PDDMA ve P(DDMA-ko-MAAm)) daha büyük olduğu açıkça görülmüştür.

DDMA'daki ester karbonili 1721 cm^{-1} de ve DDMA'nın yapısında bulunan polimetilen grupları nedeniyle 719 cm^{-1} de pikler gözlemlenmiştir. 2921 ve 2855 cm^{-1} frekansındaki pikler sırasıyla $-\text{CH}_3$ grubundaki alifatik C-H bağının asimetrik ve simetrik titreşim gerilmelerini göstermektedir. Bu durum DDMA'dan gelen absorpsiyon bantları doğrulamaktadır. DEAEMA monomerinin $\text{C}=\text{C}$ bağının gerilmesinde 1638 cm^{-1} de gözlemlenen pik kopolimerizasyondan sonra kaybolmuştur. Bu durum monomerin jelleştiğini göstermektedir.

Jellerin termogravimetrik analizleri incelendiğinde (TGA) P(DDMA-ko-DEAEMA) ve P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelleri $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'e kadar benzer bozunma davranışı sergilemiştir ve jellerin en fazla kütle kaybının $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ altında olduğu anlaşılmıştır.

Jellerin X-Ray Saçılımı (XRD) incelendiğinde P(DDMA-ko-DEAEMA) jeli $2\theta=11.88$; 18.80 ; 41.13 'te pikler verdiği görülmüştür. P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jeli ise $2\theta=19.50$; 44.88 'de pikler verdiği gözlemlenmiştir. P(DDMA-ko-DEAEMA) ve

P(DDMA-ko-DEAEMA-PEG600) jelleri keskin piklerini sırasıyla $2\theta=18.80$ ve $2\theta=19.50$ vermiştir.



KAYNAKLAR

- Abdel-Azim, A. A. A., Abdul-Raheim, A. M., Atta, A. M., Brostow, W., Datashvili, T., 2009, Swelling and network parameters of crosslinked porous octadecyl acrylate copolymers as oil spill sorbers, *e-Polymer*, 134.
- Abdellaoui-Arous, N., Djadoun, S., Poly[2(N,N-Dimethylamino) Ethyl Methacrylate] / Poly(Strene-Co-Methacrylic Acid) Interpolymer Complexes, *Macromol. Symp.*, 303, 123-133.
- Apak, R., 1997 Termal Analitik Kimya, İ. Ü. Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, 975-404-372-8.
- Atta, A. M., El-Ghazawy, R. A. M., Farag, R. K., Abdel-Azim, A.-A. A., 2006, Swelling and network parameters of oil sorbers based on alkyl acrylates and cinnamoyloxy ethyl methacrylate copolymers, *Journal of Polymer Research*, 13, 257-266.
- Atta, A. M., El-Hamouly, S. H., Alsabagh, A. M., Gabr, M. M., 2007, Crosslinked Poly(octadecene-alt-maleic anhydride) Copolymers as Crude Oil Sorbers, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 2113-2120.
- Barton, A. F. M., Ph. D., 1991, CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, Second Edition, CRC Press LLC, ISBN: 0-8493-0176-9.
- Becer, C. R., Hahn, S., Fijten, M. W. M., Thijs, H. M. L., Hoogenboom, R., Schubert, U. S., 2008, Libraries of methacrylic acid and oligo(ethylene glycol) methacrylate copolymers with LCST behavior, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 46, 7138-7147.
- Bennour, S., and Louzri, F., 2014, Study of swelling properties and thermal behavior of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-maleic acid) based hydrogels, *Hindawi Publishing Corporation Advances in chemistry*, 2014,10.
- Brydson, J. A., 1999, *Plastics Materials*, Seventh Edition, A division of Reed Educational and Professional Publishing Ltd, London, ISBN: 0 7506 4132 0.
- Ceylan, D., and Okay, O., 2007, Macroporous Polyisobutylene Gels: A Novel Tough Organogel with Superfast Responsivity, *Macromolecules*, 40:24, 8742-8749.

- Ceylan, D., Dogu, S., Karacık, B., Yakan, S. D., Okay, O. S., and Okay, O., 2009, Evaluation of Butyl Rubber as Sorbent Material for the Removal of Oil and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Seawater, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 3846-3852.
- Çakal, E., 2009, *N-vinilkaprolaktam esaslı jellerin sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Çakal, E., Çavuş, S., 2010, Novel poly(N-vinylcaprolactam-co-2-(diethylamino)ethyl methacrylate) gels: characterization and detailed investigation on their stimuli-sensitive behaviors and network structure, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 11741-11751.
- Çavuş, S., Çakal, E., Sevgili, M. L., 2015, Solvent dependent swelling behaviour of poly(N-vinylcaprolactam) and poly(N-vinylcaprolactam-ko-itaconic acid) gels and determination of solubility parameters, *Chemical Papers*, 69:10, 1367-1377.
- Çavuş, S., Çakal, E., 2012, Synthesis and Characterization of Novel Poly(N-vinylcaprolactam-co-itaconic Acid) Gels and Analysis of pH and Temperature Sensitivity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 1218-1226.
- Çavuş, S., 2010, Poly(methacrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) Hydrogels: Investigation of pH- and Temperature-Dependent Swelling Characteristics and Their Characterization, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 48, 2497-2508.
- Çaykara, T., Özyürek, C., Kantoğlu, Ö., Güven, O., 2002, Influence of gel composition on the solubility parameter of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-itaconic acid) hydrogels, *Journal of Polymer Science :Part B: Polymer Physics*, 40, 1995-2003.
- Çaykara, T., Doğmuş, M., 2004, The effect of solvent composition on swelling and shrinking properties of poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *European Polymer Journal*, 40, 2605-2609.
- Çaykara, T., Ayçicek, İ., 2005, External stimuli-responsive characteristics of ionic poly[(N,N-diethylaminoethyl methacrylate)-co-(N-vinyl-2-pyrrolidone)] hydrogels, *Macromolecular Materials and Engineering*, 290, 468-474.
- Çaykara, T., Bulut, M., Dilsiz, N., and Akyüz, Y., 2006, Macroporous poly(acrylamide) hydrogels swelling and shrinking behaviors, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 43:6, 889 -897.
- Çaykara, T., Birlik, G., 2006, Synthesis and Network Parameters of Hydrophobic Poly(N-[3-(dimethylamino)propyl] methacrylamide-co-lauryl acrylate) Hydrogels, *Inc. J Appl Polym Sci*, 101, 4159-4166.

- Çaykara, T., Kiper, S., Demirel, G., Demirci, S., Çakanyıldırım, Ç., 2007, Temperature-responsive characteristics of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels with macroporous structure, *Polym Int*, 56, 275-282.
- Çaykara, T., Küçüktepe, S., ve Turan, E., 2007, Swelling characteristics of thermosensitive poly[2-diethylaminoethyl methacrylate)-co-(N,N-dimethylacrylamide)] porous hydrogels, *Polym Int*, 56, 532-537.
- Chen, S., Zhang, X., Zhu, H., Cao, X., 2015, Optimization Synthesis Conditions and Characterization of Oil Biosorbent: Sugarcane Bagasse Cellulose-Graft-Polystearylmethacrylate Copolymer, *BioResources*, 10:1, 1357-1365.
- Clark, E. A., Lipson, J. E. G., 2012, LCST and UCST behavior in polymer solutions and blends, *Polymer*, 53, 536-545.
- Chatterjee, D. P., ve Mandal, B. M., 2006, Triblock Thermoplastic Elastomers with Poly(lauryl methacrylate) as the Center Block or Poly(*tert*-butyl methactylate) as End Blocks. Morphology and Thermomechanical Properties, *Macromolecules*, 39, 9192-9200.
- Dubey, S., Bajpai, S. K., 2006, Poly(methacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels for gastrointestinal delivery of theophylline. I. Swelling characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 2995-3008.
- Díez-peña, E., Quijada-Garrido, I., Barrales-Rienda, J. M., 2002, On the water swelling behaviour of poly(methacrylic acid) [P(MAA)], their random copolymer and sequential interpenetrating polymer networks (IPNs), *Polymer*, 43, 4341-4348.
- Dragan, E. S., 2014, Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels, *Chemical Engineering Journal*, 243, 572-590.
- Dutta, P., Gogoi, B., Dass, N. N., Sarma, S. N., 2013, Efficient organic solvent and oil sorbent co-polyesters: Poly-9-octadecenylacrylate/methacrylate with 1-hexene, *Reactive & Functional Polymers*, 73, 457-464.
- Dutta, P., Dass, N. N., Chowdhury, D., Saarma, S. N., 2013, Oil-sorbent to hydrosorbent switching in Poly-9-octadecenylacrylate and Poly-9-octadecenylacrylate/Au nanocomposites, *Chemical Engineering Journal*, 225, 202-209.
- El-Masry, M. M., Elnashar, M. M. M., El-Sherif, H. M., 2007, Amphoteric hydrogels for immobilization of enzymes using template polymerization technique, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 3571-3580.

- Erredes, L. A., 1986, Polymer swelling. 5. Correlation of relative swelling of poly(styrene-co-divinylbenzene) with the Hildbrand solibility parameter of swelling liquid, *Macromolecules*, 19:6, 1522-1525.
- Eswaramma, S., Krishnarao, K. S. V., Madhusudanarao, K., 2016, Diffusion and controlled release characteristics of pH-sensitive poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate-co-2-hydroxyethylacrylate) hydrogels, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 3, 134-142.
- Farag, R. K., and El-Saeed, S. M., 2008, Synthesis and Characterization of Oil Sorbers Based on Docosanyl Acrylate and Methacrylates Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 3704-3713.
- Fournier, D., Hoogenboom, R., Thijs, H. M. L., Paulus, R. M., Schubert, U. S., 2007, Tunable pH- and temperature-sensitive copolymer libraries by copolymerizations of methacrylates, *Mocromolecules*, 40, 915-920.
- Ganji, F., Vasheghani-Farahani², S., Vasheghani-Farahani¹, E., 2010, Theoretical description of hydrogel swelling: a review, *Iranian Polymer Journal*, 19:5, 375-398.
- Gao, J., Li, X., Lu, Q., Li, Y., Ma, D., Yang, W., 2011, Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate-butyl acrylate) by using glow-discharge electrolysis plasma, *Polym. Bull.*, 68, 37-51.
- Hansen, C., M., 1967, The three dimensional solubility paarameter and solvent diffusion coefficient, *Copenhagen Danish Technical Press*.
- Jatav, P., Agrawal, N., 2015, Synthesis and Characterization of Graft Copolymer of Methacrylamide onto Psyllium, *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, 4:3, 1-7.
- Jha, S., 2013, Organogel: a novel drug delivery system, *Journal of Current Pharmaceutical Research*, 11:1, 6-15.
- Kabiri, K., Azizi, A., Zohuriaan-Mehr, J. M., Marandi, B. G., Bouhendi, H. and Jamshidi, A., 2011, Super-alcogels based on 2-acrylamido-2-methylpropane sulphonic acid and poly(ethylene glycol) macromer, *Iranian Polymer Journal*, 20:3, 175-183.
- Karakütük, I., Okay, O., 2010, Macroporous rubber gels as reusable sorbents the removal of oil from surface waters, *Reactive & Functional Polymers*, 70, 585-595.

- Katime, I., Velada, J. L., Novoa, R., Apodaca, E. D., Puig, J., Mendizabal, E., 1996, Swelling kinetics of poly(acrylamide)/poly(mono-n-alkyl itaconates) hydrogels, *Polymer International*, 40, 281-286.
- Khare, A. R., and Peppas, N. A., 1995, Swelling/deswelling of anionic copolymer gels, *Biomaterials*, 18, 559-567.
- Kipcak, A. S., Ismail, O., Doymaz, I., Pişkin, S., 2014, Modelling and Investigation of the Swelling Kinetics of Acrylamide-Sodium Acrylate Hydrogel, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*, ID 281063, 8.
- Korytkowska-Walach, A., Porwol, A., Gibas, M., 2007, Temperature-responsive hydrogels containing new LCST methacrylate macromonomers, *e-Polymers*, 086.
- Küçüktepe, S., 2006, *İki basamaklı polimerizasyon yöntemiyle makrogözenekli poli[2-(dietilamino)etilmetakrilat-ko-N,N-dimetilakrilamit] hidrojellerinin hazırlanması ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- Laokiat, L., Khemthong, P., Grisdanurak, N., Sreearunothai, P., Pattanasiriwisawa, W., and Klysunbun, W., 2012, Photocatalytic degradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) using transition metal-doped titanium dioxide immobilized on fiberglass cloth, *Korean J. Chem. Eng.*, 29:3, 377-383.
- Lee, W-F., Chiu, R-J., 2003, Thermoreversible hydrogels. XVIII. Synthesis, swelling characteristics, and diffusion behaviors of porous, ionic, thermosensitive hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 2214-2223.
- Lee, W-F., Yeh, Y-C., 2006, Effect of porosigen and hydrophobic monomer on the fast swelling-deswelling behaviors for the porous thermoreversible copolymeric hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 3152-3160.
- Li, X., and Cui, Y., 2008, Study on synthesis and chloramphenicol release of poly(2-hydroxyethylmethacrylate-co-acrylamide) hydrogels, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16:4, 640-645.
- Makhaeva, E.E., Thanh, L.T.M., Starodoubtsev, S.G., Khokhlov, A.R., 1996, Thermoshrinking behavior of poly(vinylcaprolactam) gels in aqueous solution, *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 1973-1982.
- Manning, K. B., Shtukenberg, A. G., Nichols, S. M., Kahr, B., Weck, M., 2015, Synthesis and Liquid Crystalline Behavior of Bulky Poly(methacrylamide)s, *Journal of Polymer Science*, 53, 2563-2568.
- Mujavar, N. K., Ghatage, S. L. and Yeligar, V. C., 2014, Organogel: factors and its importance, *International Journal of Pharmaceutical Chemical and Biological Sciences*, 4:3, 758-773.

- Ni, P-H., Pan, Q-S., Zha, L-S., Wang, C-C., Elaïssarı, A., Fu, S-K., 2002, Syntheses and characterizations of Poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]-Poly(propylene oxide)-Poly[2-(methylamino)ethyl methacrylate] ABA Triblock Copolymers, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 40, 624-631.
- Okay, O., Sarıışık, S.B., Zor, S.D., 1998, Swelling behavior of anionic acrylamidebased hydrogels in aqueous salt solutions: Comparison of experiment with theory, *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 567-575.
- Osada, Y., Gong, J. P., and Tanaka, Y., 2004, Polymer gels, *Polymer Reviews*, 44:1, 87-112.
- Pagonis, K., Bokias, G., 2007, Temperature- and solvent-sensitive hydrogels based on N-isopropylacrylamide and N,N-dimethylacrylamide, *Polymer Bulletin*, 58, 289-294.
- Pandey, M., Mohamad, N., Amin, M. C. I. M., 2014, Bacterial cellulose/acrylamide pH-sensitive smart hydrogel: development, characterization, and toxicity studies in ICR mice model, *Mol. Pharmaceutics*, 11, 3596-3608.
- Pawar, S. A., Patil, M. P., Sadgir, P. S., Wankhede, N. B., 2014, Review on organogel as topical delivery system, *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 3:10, 393-409.
- Perrin, D., D., Dempsey, B., 1973, Buffers for pH and metal ion control, *The Academic Publications*, Canberra.
- Rivas-Orta, V., Antonia-Cruz, R., Rivera-Armenta, J. L., Mendoza-Martínez, A., Ramírez-Mesa, R., 2010, Synthesis and characterization of organogel from poly(acrylic acid) with cellulose acetate, *e-Polymers*, 144, 1618-7229.
- Roy, G. S., Haldar, U., De, P., 2014, Remarkable swelling capability of amino acid based cross-linked polymer networks in organic and aqueous medium, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 4233-4241.
- Sato, T., Katayama, K., Suzuki, T., Shiomi, T., 1998, UCST and LCST behaviour in polymer blends containing poly(methyl methacrylate-styrene), *Polymer*, 39:4, 773-780.
- Sevgili, L. M., Toprak, S., Çavuş, S., 2015, Swelling of N-vinylcaprolactam-dodecyl methacrylate gel in {heptane+toluene} mixtures, *Chemical Papers*, 69:5, 668-678.
- Shameli, K., Ahmed, M. B., Jazayeri, S. D., Sedaghat, S., Shabanzadeh, P., Jahangirian, H., Mahdavi, M., ve Abdollahi, Y., 2012, Synthesis and Characterization of

- Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method, *Int. J. Mol. Sci.*, 13, 6639-6650.
- Sharma, C. P., Szycher, M., Ph. D., 1991, Blood Compatible Materials and Devices: Perspectives Towards the 21 st Century, Technomic Publishing CO. INC., New Holland Avenue, ISBN: 87762-733-9.
- Sheikh, N., Jalili, L., Anvari, F., 2009, A study on the swelling behavior of poly(acrylic acid) hydrogels obtained by electron beam crosslinking, *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 735-739.
- Skeist, I., Ph. D., 1990, Handbook of Adhesives, Third Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, ISBN-13: 978-1-4612-8019-4.
- Son, Y-K., Jung, Y. P., and Kim, J-H., 2006, Preparation and Properties of PEG-Modified PHEMA Hydrogel and Morphological Effect, *Macromolecular Research*, 14:3, 394-399.
- Stoltz, M. J., Brazel, S., 2003, Dual lower critical solution temperature polymer networks based on block, laminate, and interpenetrating network structures composed of N-alkylacrylamides and N,N-dialkylaminoethyl methacrylates, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 2974-2981.
- Tanzi, C. D., Vian*, M. A., Ginies, C., Elmaataoi, M., Chemat, F., 2012, Terpenes as Green Solvents for Extraction of Oil from Microalgae, *Molecules*, 17, 8196-8205.
- Thakur, A., Wanchoo, R. K., Singh, P., 2011, Stuructural parameters and swelling behavior of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 25:2, 181-194.
- Vázquez, B., Gurruchaga, M., Goñi, I., Narvarte, E., 1995, A pH-sensitive hydrogel based on poly(ethoxy triethylene glycol monomethacrylate, *Polymer*, 36:17, 3327-3333.
- Wu, B., Zhou, M. H., 2008, Recycling of waste tyre rubber into oil absorbent, *Waste Management*, 29, 355-359.
- Xu, N., Xiao, C., 2011, Kinetics Modeling and Mechanism of Organic Matter Absorption in Functional Fiber Based on Butyl Methacrylate-Hydroxyethyl Methacrylate Copolymer and Low Density Polyethylene, *Polymer Plastics Technology and Engineering*, 50:14, 1496-1505.
- Yang, Y., Wang, S., Xu, H., Sun, C., Li, X., Zheng, J., 2008, Properties of topically applied organogels: rheology and in vitro drug realese, *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 3:4, 175-183.

- Yasumoto, N., Hata, Y., and Satoh, M., 2004, Solvent-specific swelling behavior of poly(allylamine) gel, *Polym Int*, 53, 766-771.
- Zafar, I. Z., Malana, M. A., Pervez, H., Shad, M. A., and Momina, K., 2008, Synthesis and swelling kinetics of a cross-linked pH-sensitive ternary copolymer gel system, *Polymer (Korea)*, 32:3, 219-229
- Zhang, X-Z., Yang, Y-Y., Chung, T-S., Ma, K-X., 2001, Preparation and Characterization of Fast Response Macroporous Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels, *Langmuir*, 17, 6094-6099.
- Zhao, J., Xiao, C. F., and Xu, N. K., 2012, Diffusion and Swelling Behavior in Treatment of Oil Spill to Semi-Interpenetrating Polymer Network from Oil-Absorptive Fiber, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33, 1197-1203.
- Zhou, M. H., Cho, W-J., 2002, Synthesis and Properties of High Oil-Absorbent 4-tert-Butylstyrene-EPDM-Dvinylbenzene Graft Terpolymer, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 2119-2129.
- Zhou, M. H., Cho, W-J., 2003, Oil Absorbents Based on Styrene-Butadiene Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 1818-1824.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Funda ÖZDEMİR
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	02.12.1990, Niksar
Telefon	05464244755
E-mail	ozdemir.funda107@gmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı /Proses ve Reaktör Tasarımı Programı	2013
Lisans	Hitit Üniversitesi/Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	2008
Lise	Halkalı Toplu Konut Lisesi	2004