



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANYETİK ALANA VE SICAKLIĞA DUYARLI SODYUM
ALJİNAT FİLMLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Osman KARAKULLUKÇU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ

Nisan, 2018

İSTANBUL

Bu çalışma, 20.04.2018 tarihinde aşığıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

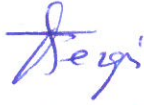
Tez Jürisi



Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ (Danışman)

İstanbul Üniversitesi

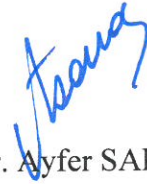
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Tülin Banu İYİM

İstanbul Üniversitesi

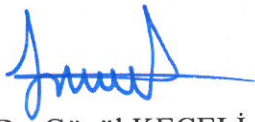
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ayfer SARAÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi

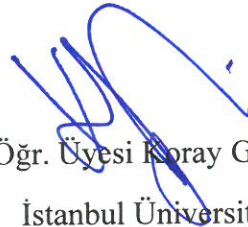
Fen-Edebiyat Fakültesi



Doç. Dr. Gönül KEÇELİ

İstanbul Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi



Dr. Öğr. Üyesi Koray GÜRKAN

İstanbul Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim süresince bilgi ve tecrübeleriyle beni her daim yönlendiren, tez çalışmalarım sırasında değerli vaktini harcayan ve bilimsel desteğini sunan, öğrencisi olmaktan her daim gurur duyduğum değerli danışmanım Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

DMA ve DSC analizlerindeki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Ali DURMUŞ'a, manyetik alanda şişme ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Koray GÜRKAN'a ve FTIR analizlerindeki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Serkan EMİK'e teşekkürlerimi sunarım.

Destekleriyle bana güç veren ve daima yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Nisan 2018

Osman KARAKULLUKÇU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. POLİMERLER.....	3
2.1.2. Polimer Sentezi.....	4
2.2. HİDROJELLER	5
2.2.1. İç İç Geçmiş Ağ Yapılı (IPN) Hidrojeller	7
2.1.1.1. IPN ve Hidrojel Üretimi	9
2.1.1.2. IPN Hidrojellerin Şişme Karakterizasyonu	9
2.3 UYARIYA DUYARLI JELLER	10
2.3.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller	12
2.3.2. Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller	13
2.3.3. pH'a Duyarlı Hidrojeller	14
2.3.4 Elektrik Alana Duyarlı Hidrojeller.....	16
2.3.5. Işığa Duyarlı Hidrojeller.....	16
2.3.6. İyonik Şiddete Duyarlı Hidrojeller	16
2.3.7. Kimyasal Maddelere Duyarlı Hidrojeller	16
2.4. SODYUM ALJİNAT	17
2.4.2. Sodyum Aljinat Jel Oluşumu.....	18
2.4.3. Sodyum Aljinatın Kullanım Alanları	19
2.5. ÇALIŞMADA IPN FİMLERİN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	20
2.5.1. Glutaraldehit	20
2.5.2. Demir (II,III) Oksit (Fe_3O_4).....	21

3. MALZEME VE YÖNTEM.....	25
3.1. KİMYASAL MADDELER	25
3.2. EKİPMANLAR.....	28
3.3. ANALİZ CİHAZLARI	28
3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR) Cihazı.....	28
3.3.2. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Cihazı.....	29
3.3.3. X- Işını Kırınım Deseni (XRD).....	29
3.3.4.Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	29
3.3.5. Dijital Mikrometre.....	29
3.4. DENEYSEL YÖNTEM	29
3.4.1.Çapraz Bağlı Poli(N,N-dietilakrilamid)’in Hazırlanması.....	29
3.4.2. SA-DE Jel Filmlerinin Hazırlanması.....	30
3.4.3. Demir(II,III) oksit (MANYETİT) İçeren Sodyum Aljinat Filmlerinin (SA-M VE SA-M-DE) Hazırlanması.....	31
3.4.4. Çapraz Bağlı Sodyum Aljinat (SA-GA) Filmlerinin Hazırlanması	33
3.4.5. Film Kalınlıklarının Ölçülmesi ve Standart Sapma Değerlerinin Hesaplanması.....	34
3.4.6. Şişme Denge Değerleri ve % Jelleşme Ölçümleri.....	34
3.4.7. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi) Analiz Ölçümleri	35
3.4.8. XRD (X-Işını Kırınım Deseni) Ölçümleri.....	35
3.4.9. DMA (Dinamik Mekanik Analiz) Ölçümleri	36
3.4.10. Manyetik Alan Varlığında Şişme Ölçümleri.....	37
4. BULGULAR.....	39
4.1. FİMLERİN KALINLIK ÖLÇÜMLERİ	39
4.2. FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZIL ÖTESİ (FTIR) SPEKTROSKOPİSİ ANALİZLERİ	40
4.3. ÇAPRAZ BAĞLI SA FİMLERİNİN XRD İLE KARAKTERİZASYONU	45
4.4. FİMLERİN DMA ANALİZLERİ	52
4.5. FİMLERİN DSC ANALİZLERİ.....	58
4.6. FİMLERİN ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİ.....	61
4.7. FİMLERİN MANYETİK ALANDAKİ ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİ	67
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	70
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ	82

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1: Sodyum aljinatın açık formülü.	25
Şekil 3.2: Glutaraldehit'in açık formülü.	25
Şekil 3.3: N,N-dietilakrilamid'in açık formülü.	26
Şekil 3.4: N, N'-metilenbisakrilamid'in açık formülü.	26
Şekil 3. 5: Tez kapsamında kullanılan nano boyutlu manyetit.	26
Şekil 3.6: APS ve TEMED radikallerinin bis akrilamid polimerizasyonu ile oluşumu.	27
Şekil 3.7: SA-DE filmlerinin hazırlanmasının şematik gösterimi	31
Şekil 3.8: Kurumamış SA-DE filmlerinin görünüşleri.	31
Şekil 3.9: Kurumamış SA-M0,3, SA-M0,5 ve SA-M0,7 jel filmleri.	33
Şekil 3.10: Kuru SA-M0,3, SA-M0,5 ve SA-M0,7 jel filmleri.	33
Şekil 3.11: Kuru SA-M-DE0,3, SA-M-DE0,5 ve SA-M-DE0,7 filmleri.	33
Şekil 3.12: SA'ın GA ile çapraz bağlanma reaksiyonu.	34
Şekil 3.13: Manyetik alanda şişme ölçümlerinde kullanılan manyetik alan üretici sistemi.	38
Şekil 4.1: SA filminin FTIR spektrumu.	40
Şekil 4.2: SA-DE0,3, SA-DE0,5 ve SA-DE0,7 filmlerinin FTIR spektrumu.	41
Şekil 4.3: Fe ₃ O ₄ 'in FTIR spektrumu.	42
Şekil 4.4: SA-M0,3 filminin FTIR spekturumu.	42
Şekil 4.5: SA-M-DE0,3, SA-M-DE0,5 ve SA-DE0,7 filmlerinin FTIR spektrumları.	43
Şekil 4.6: SA-M0,7, SA-DE0,7 ve SA-M-DE0,7 filmlerinin FTIR spektrumları.	44
Şekil 4.7: SA filminin X-ışını kırınım deseni.	45
Şekil 4.8: Fe ₃ O ₄ 'ün X-ışını kırınım deseni.	46

Şekil 4.9: SA ve SA-DE0,7 filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.	47
Şekil 4.10: SA-M0,3 filminin X ışını kırınım deseni.	48
Şekil 4.11: SA ve SA-GA filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.	48
Şekil 4.12: SA2 ve SA2-Ca-40 filmlerinin X-ışını kırınım desenleri [108].	50
Şekil 4.13: SA-M ve SA-M-GA filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.	51
Şekil 4.14: SA-DE ve SA-DE-GA filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.	52
Şekil 4.15: SA filmlerinin E^I (storage modulus: depolama modülü), E^{II} (loss modulus:kayıp modülü).....	53
Şekil 4.16: SA filmlerinin modulus değerleri [110].....	54
Şekil 4.17: SA-DE filmlerinin E^I (storage modulus), E^{II} (loss modulus) ve $\tan\delta$ değerleri.	55
Şekil 4.18: SA-M filmlerinin E^I (storage modulus), E^{II} (loss modulus) ve $\tan\delta$ değerleri.....	56
Şekil 4.19: SA-M-DE filmlerinin E^I (storage modulus), E^{II} (loss modulus) ve $\tan\delta$ değerleri.....	57
Şekil 4.20: SA ve filmlerinin DSC eğrileri.	60
Şekil 4.21: SA, SA-M, S A-M-DE filmlerinin DSC eğrileri.	61
Şekil 4.22: SA-M-DE-GA, SA-M-GA ve SA-DE-GA filmlerinin 20°C'daki şişme denge değerleri.	62
Şekil 4.23: SA-M-DE-GA, SA-M-GA ve SA-DE-GA filmlerinin 30°C'daki şişme denge değerleri.	63
Şekil 4.24: SA-M-DE-GA, SA-M-GA ve SA-DE-GA filmlerinin 40 °C'da şişme denge grafiği.....	64
Şekil 4.25: SA-M-DE-GA filmlerinin 20, 30 ve 40°C'daki şişme denge değerleri.....	65
Şekil 4.26: SA-M-GA filmlerinin 20, 30 ve 40 °C'daki şişme denge değerleri.	66
Şekil 4.27: SA-DE-GA filmlerinin 20, 30 ve 40 °C'daki şişme denge değerleri.	66
Şekil 4.28: SA-M-DE-GA filmlerinin 30°C ve 5mT manyetik alan varlığındaki şişme denge değerleri.	67
Şekil 4.29: SA-M-DE-GA filmlerinin 30°C'de, MA ⁺ ve MA ⁻ şişme denge değerleri.	68

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Aljinatın viskozite, molekül ağırlığı ve polimerleşme derecesi arasındaki ilişki.	17
Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan kimyasal malzemelerin genel özellikleri.	27
Tablo 3.2: SA-DE hidrojellerinin hazırlanmasında kullanılan maddelerin miktarları.	30
Tablo 4.1: SA-M-DE yarı-IPN filmlerinin kalınlık ve standart sapma değerleri.	39
Tablo 4.2: SA-M-DE-GA tam-IPN filmlerinin kalınlık ve standart sapma değerleri.	39
Tablo 4.3: Fe ₃ O ₄ 'ün X-Işını Kırınım Deseni Pik Değerleri.	46
Tablo 4.4: SA-M-DE-GA, SA-M-GA ve SA-DE-GA filmlerinin 20°C'daki şişme denge değerleri.	62
Tablo 4.5: SA-M-DE-GA, SA-M-GA ve SA-DE-GA filmlerinin 30°C'daki şişme denge değerleri.	63
Tablo 4.6: SA-M-DE-GA, SA-M-GA ve SA-DE-GA filmlerinin 40 °C'daki şişme denge değerleri.	64
Tablo 4.7: SA-M-DE-GA filmlerinin 20,30 ve 40°C'daki şişme denge değerleri.	65
Tablo 4.8: SA-M-GA filmlerinin 20, 30 ve 40°C'daki şişme denge değerleri.	66
Tablo 4.9: SA-DE-GA filmlerinin 20, 30 ve 40°C'daki şişme denge değerleri.	67
Tablo 4.10: SA-M-DE-GA filmlerinin 30 °C'de, MA ⁺ ve MA ⁻ şişme denge değerleri.	68
Tablo 4.11: SA-M-DE-GA filmlerinin manyetik alan varlığındaki şişme denge değerleri (ESVMA ⁺).	69

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
----------	----------

E	: Modül
E'	: Depolama Modülü
E''	: Kayıp Modülü

Kisaltmalar	Açıklama
-------------	----------

APS	: Amonyum Persülfat
DE	: N,N'-Dietilakrilamid
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ESV	: Şişme Denge Değeri
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektrometrisi
GA	: Glutaraldehit
LCST	: Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı
M	: Manyetit
NMBA	: N,N-Metilenbisakrilamid
SA	: Sodyum Aljinat
TEMED	: N,N,N,N'-Tetrametilendiamin
UCTS	: Üst Kritik Çözelti Sıcaklığı
XRD	: X-Işınları Kırınımı

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANYETİK ALANA VE SICAKLIĞA DUYARLI SODYUM ALJİNAT FİLMLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Osman KARAKULLUKÇU

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ

Sodyum aljinat (SA), doğal kaynaklardan elde edilen, glikozid bağı ile bağlı β -D-mannuronik asit (M) ve α -L-guluronik asit (G) üniteleri içeren, düz zincirli ve amorf yapılı bir polimerdir. Bu çalışmada hem sıcaklığa ve hem de manyetik alana duyarlı, SA esaslı polimer filmleri hazırlanmıştır. Bu filmlerden ilki, SA'nın sudaki % (w/v) 2,5'lik çözeltisinin kurumaya bırakılmasıyla hazırlanan SA filmidir. Diğer bir SA filmi ise, sıcaklığa duyarlı N,N-dietilakrilamid (DE) monomerinin % (w/v) 2,5'lik SA çözeltisinde, farklı başlangıç konsantrasyonlarında (0,3 M, 0,5 M ve 0,7 M), N,N-metilenbisakrilamid (NMBA) çapraz bağlayıcısı varlığında polimerizasyonu ile hazırlanmış olan SA-DE yarı-IPN filmleridir. Üçüncü tür SA filmi ise, % (w/v) 2,5'lik SA çözeltisi içinde Fe_3O_4 (manyetit) (M)'in ultrasonik karıştırma ile homojen dağıtılması ve suyun uzaklaştırılması ile elde edilen SA-M filmleridir. Dördüncü tür SA filmi, DE monomerinin, homojen olarak dağıtılmış manyetit (M) içeren % (w/v) 2,5'lik SA çözeltisinde, çapraz bağlayıcı varlığında polimerizasyonu ile hazırlanan SA-M-DE yarı-IPN filmleridir. Tam-IPN SA-M-GA, SA-DE-GA ve SA-M-DE-GA filmleri ise, yarı-IPN filmlerdeki SA'nın, asidik ortamda glutaraldehit (GA) ile çapraz bağlanmasıyla hazırlanmıştır.

Filmlerin yapısal ve termal karakterizasyonları, FTIR, XRD ve DMA yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Tam-IPN SA-M-GA, SA-DE-GA ve SA-M-DE-GA filmlerinin destile su içinde 20, 30 ve 40°C'daki şişme denge değerlerinin (ESV) tayini ile filmlerin sıcaklığa duyarlılığı incelenmiştir. SA-M-GA filmlerinin ESV değerlerinin bekleneceği gibi sıcaklık ile

değişmediği görülmüştür. ESV değerlerinin, sıcaklığa duyarlı PDE üniteleri içeren tam-IPN filmlerde, SA-M-DE-GA filmlerinde daha belirgin olmak üzere, hem sıcaklık hem de DE başlangıç konsantrasyonu ile azaldığı belirlenmiştir. SA-M-DE-GA tam-IPN filmlerinin, 30°C’da ve destile su içindeki ESV değerlerinin, 90kHz ve 5mT (miliTesla) şiddetindeki manyetik alanda ölçülen değerlerden daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular, hazırlanan SA-M-DE-GA filmlerinin hem sıcaklığa hem de manyetik alana duyarlı olduğunu teyit etmektedir.

Nisan 2018, 96 sayfa.

Anahtar kelimeler: Biyopolimer, Hidrojel, Sodyum aljinat, Manyetik alan, Sıcaklık.



SUMMARY

M.Sc. THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC FIELD-AND THERMO-RESPONSIVE SODIUM ALGINATE FILMS

Osman KARAKULLUKÇU

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ

Sodium alginate (SA) which is obtained from natural sources is a linear-chained, amorphous polymer containing β -D-mannuronic acid (M) and α -L-guluronic acid (G) units which were bound by glycosidic linkages. In this study, SA-based polymer films responsive to both temperature and magnetic field were prepared. The first one of these films is linear chained-SA film prepared by the evaporation of water in aqueous 2,5 % (w/v) SA solution. The another kind of SA film is SA-DE semi-IPN film, and it was prepared by the polymerization of thermo-responsive DE monomer at various initial monomer concentrations (0,3 M, 0,5 M and 0,7 M) in aqueous 2,5 % (w/v)SA solution in the presence of N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA) as cross-linker. The third kind of SA film is SA-M film, and it was prepared by the evaporation of water in the mixture obtained by the homogeneous dispersion of magnetite (Fe_3O_4 : M) in 2,5 % (w/v) SA solution by ultrasonic mixing. SA-M-DE semi-IPN films, the fourth kind of SA film, were prepared by the polymerization of DE monomer in the presence of cross-linker in 2,5 % (w/v) aqueous SA solution containing homogeneously distributed magnetite (M). SA-M-GA, SA-DE-GA, and SA-M-DE-GA full-IPN films were prepared by the cross-linking of SA in semi-IPN films by glutaraldehyde (GA) in acidic medium.

The structural and thermal characterizations of the synthesized films were performed by FTIR, XRD and DMA methods. The temperature-sensitivity of the films were investigated by the

determination of equilibrium swelling values (ESVs) in distilled water at 20, 30 ve 40°C. It was determined that ESVs of SA-M-GA films did not change with the temperature as expected. It was also determined that ESVs of full-IPN films containing DE decreased with both temperature and initial DE concentration, and this decrease was more apparent for SA-M-DE-GA films. The ESVs of SA-M-DE-GA full-IPN films in distilled water at 30°C under magnetic field with the intensity of 90kHz and 5mT (miliTesla) were found to be lower than those determined in the absence of magnetic field. These findings confirmed that SA-M-DE-GA films are responsive to both temperature and magnetic field.

April 2018, 96 pages.

Keywords: Biopolymer, Hydrogel, Sodium alginate, Magnetic field, Temperature.



1. GİRİŞ

Aljinat, kahverengi deniz yosununda elde edilen; aralarında 1,4 glikosidik bağ olan α -L-guluronik asit (G) ve β -D-mannuronik asit (M) ünitelerinden oluşan bir polisakkarittir. İlk kez İskoç bir kimyager olan E.C Stanford tarafından 1880'lerde Britanya yosunundan elde edilmiştir. Aljinat ismi "alglerden" gelmektedir. Suda çözünebilen, film oluşturabilen ve biyo-bozunma özelliğine sahip bir polimerdir [1]. Kullanım alanının yaygın ve fazla olması aljinik asitin, özellikle sodyum tuzunun üzerindeki çalışmaları artırmıştır. Sodyum aljinat (SA, NaAlg), aljinik asitin sodyum tuzudur. Hidrofilik, yüksek molekül ağırlığına sahip ve doğrusal bir anyonik hetero-polisakkarittir [2]. SA, özellikle biyomedikal uygulamalarda hidrojel oluşturmak için en sık kullanılan bir malzemedir. Makro moleküllerin yüksek difüzyon oranlarına izin veren yüksek bir jel gözenekliliğine sahip olması ve normal fizyolojik koşullar altında çözünebilme, film oluşturabilme, biyo-bozunma özellikleri ile protein, ilaç ve hücreler için bir matris olarak kullanılabilmesi SA'nın hidrojel hazırlanmasında tercih edilmesini sağlayan başlıca özellikleridir. Ayrıca hidrofilik yapısı sayesinde dehidrasyon işlemlerinde membran olarak, gıda endüstrisinde viskoziteyi arttırmada, tekstil endüstrisinde ise reaktif boya baskılarında da sıkça kullanılmaktadırlar. SA membranlarının modifiye edilmesi için yapılan birçok çalışma mevcuttur [3,4,5]. Tripathy ve arkadaşları çözelti ve redoks polimerizasyonu yöntemleri ile sodyum aljinatın özelliklerini yenilemişlerdir [6]. Kurkuri ve arkadaşları SA membranların hidrofilik özelliğini artırmak için çalışmışlardır [7].

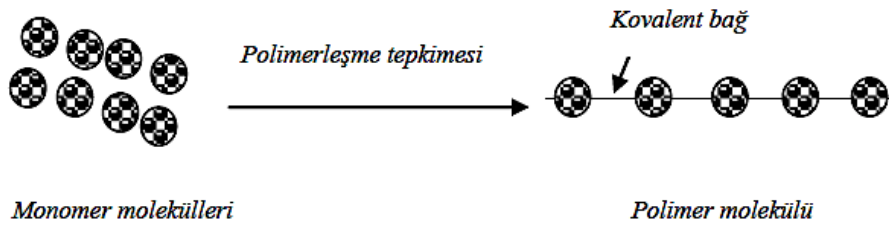
Bu çalışmada, sıcaklığa ve manyetik alana duyarlı iç içe geçmiş ağ yapılı SA-DE-M filmlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, manyetit (Fe_3O_4 , M) içeren SA çözeltisinde, üç farklı başlangıç monomer (sıcaklığa duyarlı N,N-dietilakrilamid (DE) monomeri) konsantrasyonunda (0,3, 0,5 ve 0,7 M) ve SA/M oranı sabit tutularak polimer filmleri sentezlenmiştir. Jel filmlerin şişme denge değerleri, destile su içinde ve 20, 30 ve 40°C'da tayin edilmiştir. 30°C'daki şişme denge değeri tayinleri 90kHz ve 5mT (mT:miliTesla) şiddetindeki manyetik alanda gerçek manyetit (M) varlığının ve manyetik alanın şişme üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Diğer karakterizasyonlar ise FTIR (Fourier transform infrared spektrometrisi), XRD (X- ışınları kırınımı), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) ve DMA (dinamik mekanik analiz) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Glutaraldehid ile çapraz bağlı SA filmlerinin (SA-M-GA, SA-DE-GA ve SA-M-DE-GA) destile su içerisinde 20°C,

30°C ve 40°C sıcaklıkta şişme denge değerleri incelendiğinde, DE başlangıç konsantrasyonunun artması ile filmin hidrofilliği ile birlikte şişme denge değerlerinin azaldığı, aynı şekilde sıcaklığın 20°C'dan 40°C'a artması ile şişme denge değerleri de bariz bir şekilde azalmıştır. Manyetit varlığının ise şişmeye pozitif katkı yaptığı ve bu katkının düşük DE başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan filmlerde daha belirgin olduğu görülmüştür. SA'ın X-ışını kırınım deseninde 14,6° ve 24,8°'de hemen hemen eşit şiddette iki yaygın pik görülürken; SA-DE filminin kırınım deseninde 8,7°, 14,6° ve 32,8°'de daha düşük şiddette piklerin meydana geldiği görülmüştür. Fe₃O₄ içeren SA-M filmlerinin XRD analizlerinde, SA'da görülen karakteristik 14,6°'deki pikin şiddetinin artarak 15,2°'ye kaydığı saptanmıştır. SA-GA filmlerinin XRD analizlerinde ise SA'ın GA ile çapraz bağlanması sonucu karakteristik piklerin ortadan kaybolduğu ve 25,1° ve 43,8°'de daha yaygın pikler verdiği görülmüştür.

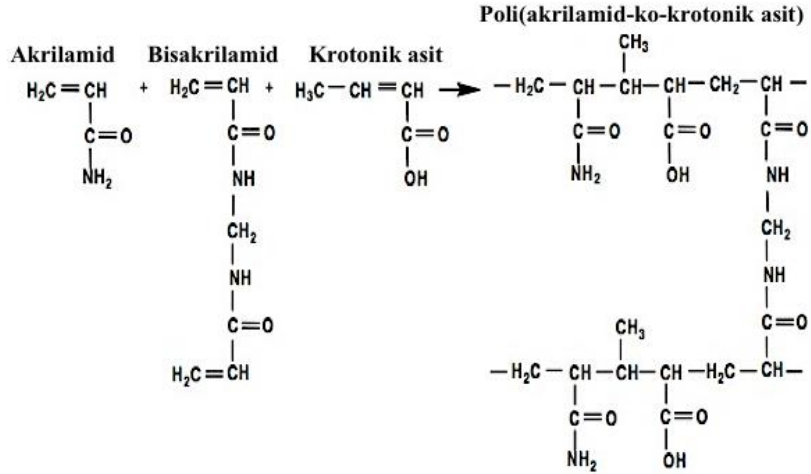
2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİMERLER

Polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu makromoleküllerdir. Bir polimerde yüzlerce, binlerce veya daha fazla monomer birbirine bağlıdır [8]. Çok sayıda monomerden yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşması işlemine “polimerizasyon” denir. Basit bir şekilde, monomer moleküllerinin polimerleşme tepkimeleri üzerinden birbirlerine bağlanıp polimer molekülünü oluşturmaları Şekil 2.1’de gösterilmiştir [9]. Bir polimerleşme işleminde aynı tür monomer kullanılırsa, böyle bir polimere “homopolimer”, iki ya da daha fazla monomerin yapı birimlerinin aynı polimerik zincirde bir arada bulunduğu polimerlere ise “kopolimer” adı verilir. Bir polimerin molekül ağırlığı ve polimerizasyon boyunca oluşturduğu zincir uzunluğu ve tek düzeliği özelliklerini belirlemek için kullanılan önemli parametrelerdir. Çeşitli tür ve formdaki monomer zincirleri ile farklı özellikteki polimerler elde edilir. Monomerlerin en basit dizilişi doğrusal (lineer) polimer olarak adlandırılır. Doğrusal zincirlerin dallanmasıyla oluşan zincirlere ise dallanmış polimerler denir. Bu zincir dallarının kısa, uzun veya bağlı dallar şeklinde olması polimerlerin özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Farklı polimer zincirlerinin, kimyasal (kovalent) ya da fiziksel (hidrojen, iyonik, hidrofobik) olarak bağlanmasıyla oluşan polimerlere çapraz bağlanmış polimerler denir [10]. Polimer zincirlerinin doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı formları Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



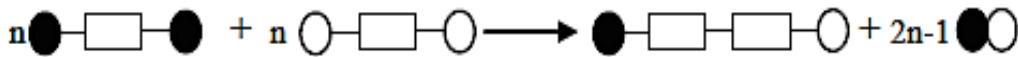
Şekil 2.1: Monomer moleküllerinden polimer oluşumu reaksiyonu.



Şekil 2.2: Akrilamid ve krotonik asitten çapraz bağlı kopolimer oluşumu reaksiyonu.

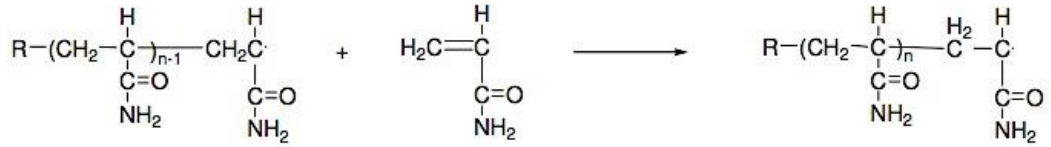
2.1.2. Polimer Sentezi

Polimerlerin sentezi için kullanılan iki temel reaksiyon vardır. Bunlar, basamaklı polimerlerin üretildiği kondenzasyon (adım) polimerizasyonu ve zincir polimerlerinin üretildiği katılma (zincir) polimerizasyonudur [11]. Kondenzasyon polimerizasyonu, reaktanların fonksiyonel grupları arasında adım adım gerçekleşen reaksiyonlar ile sürmektedir. Basamaklı polimerizasyon ise polimer malzemeler, genellikle hidroksil ve karboksil grupları veya izosiyanat ve hidroksil grupları gibi iki farklı fonksiyonel grup arasındaki reaksiyonlar ile sentezlenmektedir. Amino asitlerin kendi arasındaki reaksiyonu ile polipeptit sentezi kondenzasyon polimerizasyonuna örnektir. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3: Kondenzasyon polimerlerinin oluşumu reaksiyonu.

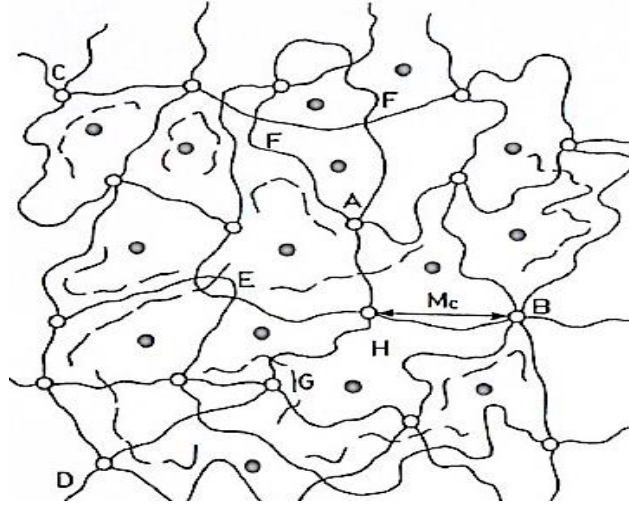
Katılma polimerizasyonu türünde, tam boyutlu polimer molekülleri reaksiyon başladıktan sonra hemen oluşur. Bu polimerizasyonda, gerekli olan başlatıcılar (inorganik, organik, redoks başlatıcıları veya diazo bileşikleri) kullanılarak reaktif radikaller üretilir. Polimerizasyonda monomer molekülleri radikaller ile ard arda ve hızlı bir şekilde reaksiyon vererek zinciri büyütürler [12]. Radikal katılma ile polimer zincirinin uzaması Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Radikal katılma reaksiyonu ile polakrilamid oluşumu.

2.2. HİDROJELLER

Hidrojeller, büyük miktarda su veya biyolojik sıvıyı absorblama yeteneğine sahip, çapraz bağlı, çok sayıda hidrofilik grup içeren, üç boyutlu ağ yapısına sahip polimerlerdir. Hidrojeller; ana zincir ya da yan dallarında bulunan hidroksil (-OH), karboksil (-COOH), amid (-CONH₂) veya sülfonik (-SO₃H) gibi hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğine sahip gruplar sayesinde hidrofillik özelliğe; üç boyutlu ağ yapısı ile de çözünmezlik ve şekil kararlılığına sahiptir. Hidrojellerin hazırlanması için genellikle üç ana bileşen; monomer, başlatıcı ve çapraz bağlayıcılar kullanılmaktadır. Hidrojinin son özellikleri ve polimerizasyon ısısını kontrol etmek için, su ya da diğer sulu çözeltiler gibi seyrelticiler kullanılabilir. Polimerizasyon sırasında reaksiyona girmeden kalan maddeleri uzaklaştırmak için, jelin yıkanması veya saflaştırılması gerekir [13]. Hidrojeller, sulu ortamda bırakıldıklarında çözünmezler ama şekillerini ve mekanik stabilitelerini koruyarak kendi ağırlıklarının %20-100 katı kadar suyu tutarlar ve şişme özelliği gösterirler. Çapraz bağlı polimerdeki hidrofilik grupların miktarı fazla ise daha fazla şişme görülür. Şişme kapasitesi, %100’ün üstüne çıkan hidrojellere süperabsorban hidrojeller denir [14]. Hidrojeller, su sever olmaları nedeniyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılırlar. Hidrojel zincirleri arasındaki çapraz bağlanma, kovalent (kimyasal çapraz bağlama), hidrojen köprü bağı, iyonik çapraz bağlanma ya da hidrofobik (fiziksel çapraz bağlanma) gibi bağlarla yapılmaktadır. Bir hidrojinin çapraz bağlı yapısı Şekil 2.5’de verilmiştir [15].

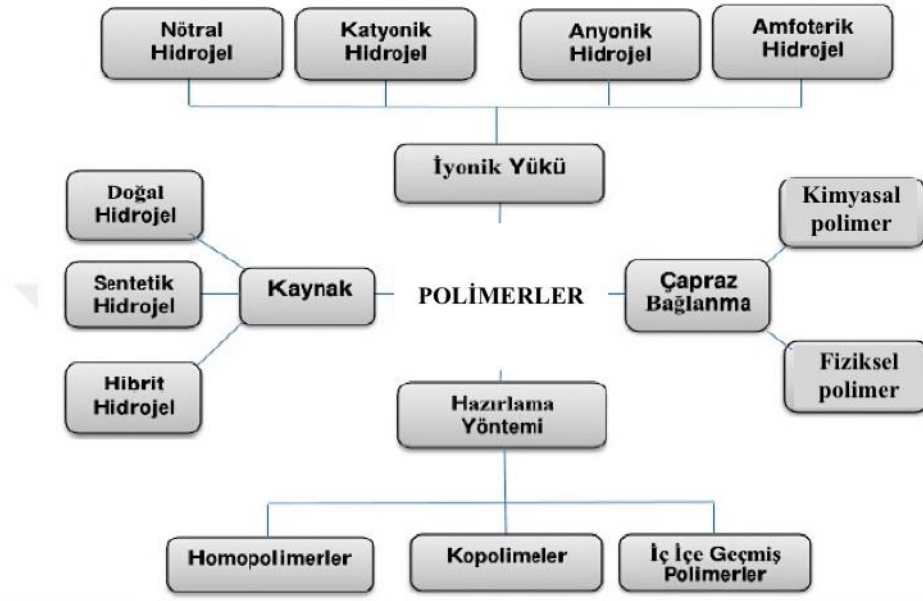


Şekil 2.5: Çapraz bağlı bir polimerin yapısı.

A: Dört fonksiyonlu çapraz bağlar, B: Çok fonksiyonlu çapraz bağlar, C ve D: Zincir uçları, E: Dolaşmış ve birbirine karışmış zincirler, F: İki zincirin takılması, G: Çapraz bağlanmamış küçük zincirler, Mc: İki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütlesi, H: difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk

Hidrojellerin hazırlanmasında çeşitli polimer türleri (doğal veya sentetik polimerler ve monomerler) kullanılabilir. Doğal polimerlerden üretilen hidrojeller genelde biyo-uyumluluk ve biyobozunurluk gibi avantajlara sahip iken sentetik hidrojellerin kendi yapılarından kaynaklanan biyolojik özellikleri yoktur. Fakat biyo-uyumluluk ve diğer biyo-fonksiyonların kazandırılabilmesi için uygun bir yapıya sahiptirler [16]. Hidrojellerin kurutulmasıyla oluşan jellere kserojel veya kuru jel denir. Bu işlem sırasında su, jel yapı içerisinde buharlaşır ve yüzey geriliminden dolayı jel büzülür [17].

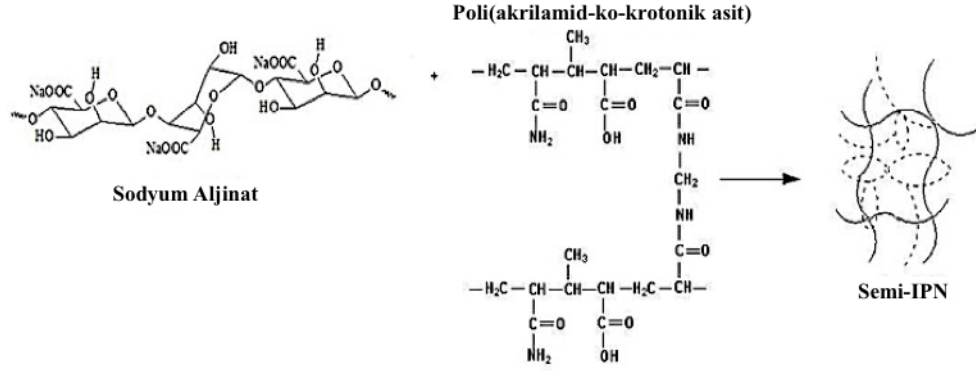
Hidrojeller; sahip oldukları yan grupların yapısına, fiziksel yapılarına, hazırlanma yöntemlerine, çapraz bağlanma şekillerine, çevresel koşullara verdikleri tepkilere göre sınıflandırılabilir [18]. Hidrojellerin genel olarak sınıflandırılması Şekil 2.6'da şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.6: Hidrojellerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi [18].

2.2.1. İç İçe Geçmiş Ağ Yapılı (IPN) Hidrojeller

Hidrojeller, hazırlanma yöntemi ve kullanılan monomer çeşidine göre homopolimer, kopolimer ve iç içe geçmiş ağ yapılı hidrojeller olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. Bunlardan, homopolimer hidrojeller, tek tip hidrofilik monomer birimlerinden oluşan çapraz bağlı hidrojellerdir. Kopolimer hidrojeller ise iki veya daha fazla farklı türde monomerden oluşan hidrofilik bileşenlerden en az birini içeren hidrojellerdir. İç içe geçmiş ağ yapılı (Interpenetrating polymer network, IPN) hidrojeller ise iki polimerin özel kombinasyonu olarak tanımlanır ve hidrojellerin önemli bir sınıfını oluştururlar [19]. IPN yapılar, ilk kez Millar tarafından ortaya atılan iç içe geçmiş ağ yapılı, doğal veya sentetik iki bileşenden en az birinin, diğerinin varlığında polimerize edildiği çapraz bağlı yapılardır [20]. Çapraz bağlanmış IPN bileşenlerinin birbirine geçmiş yapısı, kütle ve yüzey morfolojisinin kararlılığını sağlamaktadır. IPN polimerler yapılarına göre yarı-IPN (semi-IPN) ve tam IPN olarak sınıflandırılmaktadırlar. İç içe geçmiş polimer şebekesindeki her iki polimer de çapraz bağlı ise bu polimer tam IPN (full-IPN) olarak adlandırılır. IPN'i oluşturan polimerlerden bir tanesi ağ yapılı olmak yerine düz zincirli yapıda bulunursa, bu tür yapılar ise yarı-IPN (semi-IPN) olarak adlandırılmaktadır [19,21]. Şekil 2.7'de yarı-IPN oluşumuna örnek verilmiştir.



Şekil 2.7: SA ve poli(akrilamid-ko-krotonik asit)’den yarı-IPN oluşumu reaksiyonu.

Kopolimerik veya çapraz bağlı homopolimerik yapıların hidrojel olarak tanımlanabilmesi için yapısında $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$ gibi hidrofilik grupların bulunması gerekir. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar ve çapraz bağlı polimerler şişmeye başlar. Hidrofilik grupların fazlalığı ile şişme miktarı arasında bir ilişki vardır. Şişmiş bir hidrojelde,

- (i) polimerin polar grupları ile hidrojen bağı yapan bağlı su;
- (ii) polimerin hidrofob grubu çevresinde toplanan ve sıkıca bağlı olmayan ara yüzey suyu;
- (iii) polimerin gözeneklerini dolduran serbest ya da kütle suyu olmak üzere üç tür su bulunmaktadır [15,22,23,24].

IPN sentezi, polimerik bileşenlerin birbirleri ile olan uyumunu arttırmada en sık kullanılan yoldur. IPN hazırlama yöntemi, ağ segmentlerin kalıcı olarak birbirine geçmesi nedeniyle meydana gelen termodinamik uyumsuzluğun üstesinden gelinebilmesi ve faz ayrılmalarını sınırlandırabilmesi nedeniyle avantajlıdır. IPN, ileri polimer alanında birçok yeni ilaç uygulama sistemlerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Bu yapılar, geleneksel tek polimerlere göre daha üstün performans göstermekte olup, bu polimer sistemlerinin uygulamaları artan bir şekilde önem kazanmaktadır. IPN gelişmiş özellikleri nedeniyle farmasötik alanda, özellikle ilaç salımı alanında büyük önem taşımaktadır. Birçok araştırma, IPN esaslı sistemler yoluyla çeşitli ilaçların salımının etkili bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir [25].

2.1.1.1. IPN ve Hidrojel Üretimi

IPN'lerin üretiminde jelatin, karboksimetil selüloz, kitin, kitosan, alginat gibi doğal polimerler veya poli(vinil alkol), poli(etilen glikol), poliakrilamid, poli(N-izopropil alkol) gibi yapay polimerler kullanılmaktadır. Kullanım amacı ve yerine göre bu polimerlerin bir araya getirilmesi ile değişik fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip IPN sistemleri oluşturulmaktadır. [26,29]. Bu çalışmada IPN oluşumunda doğal bir polimer olan sodyum aljinat (NaAlg) ile N,N-dietilakrilamid (DE) monomeri kullanılmıştır.

Hidrofilik polimerlerin sentezinde, iki ya da çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde kullanılır. Çapraz bağlayıcılar olarak formaldehit, asetaldehit ve glutaraldehit (GA) gibi aldehitler, N,N'-metilenbisakrilamid, poli(etilenglikol)diakrilat, poli(etilenglikol) dimetakrilat gibi maddeler bu tür hidrojellerin hazırlanmasında sık olarak kullanılmaktadırlar. Kopolimerleşme/çapraz bağlanma tepkimeleri ile hidrojel üretiminde en sık kullanılan başlatıcılar ise azobisisobutironitril, amonyum persülfat (APS), potasyum persülfat, benzoil ve kumil peroksittir [30,33]. Bu çalışmada, yarı-IPN ve tam-IPN'lerin çapraz bağlanmasında GA, başlatıcı olarak ise APS kullanılmıştır.

2.1.1.2. IPN Hidrojellerin Şişme Karakterizasyonu

Şişmiş ve hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerlerin sentezinde:

- (i) Çözelti veya katı haldeki kopolimer ya da homopolimerin çapraz bağlanması ve sonradan su veya uygun bir biyolojik sıvı veya çözücüde şişmeye bırakılması,
- (ii) Bir veya daha çok, tek fonksiyonlu veya çok fonksiyonlu monomerlerin birlikte kopolimerleşme ve çapraz bağlanmasının sonrasında uygun bir ortamda şişmeye bırakılması şeklinde iki farklı yöntem izlenmektedir.

Uygun çözücü ortamında, çapraz bağlı veya ağ yapılı polimerler, çözücünün yapıya girmesi ile şişmeye başlarlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele girme hızı ile jelden salım hızının birbirine eşit olduğu denge durumuna gelinir ve en büyük şişme değerine ulaşılır. Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi önemlidir ve bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücüye konulan polimerin kütledeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulmaktadır [33,36].

Birim miktar polimer başına absorblanan su miktarı olan şişme değeri :

$$\text{Şişme (S) gH}_2\text{O/gpolimer} = \frac{S_t - S_0}{S_0} \quad (2.1)$$

formülü ile verilir. S_0 : başlangıçtaki kuru polimer kütlesi ve S_t : t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. Şişmiş hidrojel, denge durumunda en büyük şişme değerine ulaşır.

Çözücüyle dengede bulunan hidrojeller için dengede su içeriği, bir başka deyişle şişme denge değeri (equilibrium swelling value= ESV):

$$\text{ESV} = S_e - S_0 / S_e \quad (2.2)$$

formülü ile hesaplanır. Burada, S_e : dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesini, S_0 : kuru polimerin kütlesini ifade etmektedir.

Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri:

$$dS/dt = k_s (S_e - S)^2 \quad (2.3)$$

formülü ile hesaplanır. Eşitlikte dS/dt : şişme hızını, S_e : jelin denge anındaki şişme değerini, S : t anındaki şişme değerini ve k_s : şişme hızı sabitini gösterir.

Eşitliğin $t=0$ için $S=0$ ve $t= t_e$ için $S=S_e$ sınır koşullarındaki matematiksel formülü aşağıdaki gibidir.

$$t/s = A + Bt \quad (2.4)$$

Yukarıdaki eşitlikte $A (=1/S_e^2 k_s)$: başlangıç şişme hızının $(1/r_0)$ tersi, $B (=1/S_e)$ ise en büyük şişme değerinin tersidir [33,37,38].

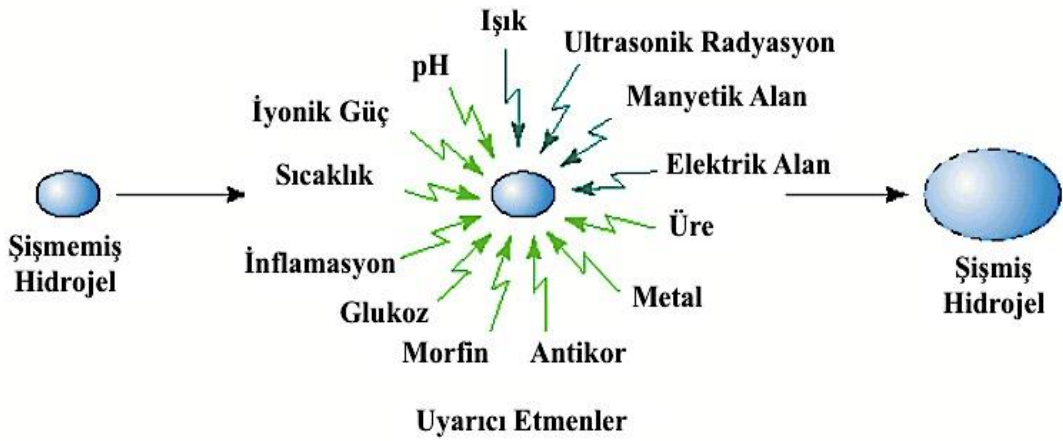
2.3 UYARIYA DUYARLI JELLER

Dış ortamdan gelen uyarı ile yapısal değişime uğrayarak tersinir kimyasal veya fiziksel özellik gösteren jellere “uyarıya duyarlı/akıllı jeller” adı verilmektedir. Uyarıya duyarlı akıllı polimerler; sıcaklık, pH, çözücü, basınç, iyonik şiddet, elektrik alan gibi fiziksel ve kimyasal değişimlere, kritik bir noktaya erişilinceye kadar, makroskopik düzeyde, çökme, faz değişimi veya reaksiyon, geçirgenlik hızında değişim şeklinde yanıt veren polimerlerdir. Bu

makroskopik değişimler, uygulanan etkinin kaldırılması halinde tersinirdir [39]. Bu özelliklerinden dolayı uyarıya duyarlı polimerler, ilaç salım sistemlerinde, doku mühendisliğinde ve sensör sistemlerinde kullanabilmektedirler. Bu polimerlerden özellikle pH ve sıcaklığa duyarlı olanları, son yıllarda oldukça yoğun çalışılmaktadır. Bu iki faktör vücut için çok önemlidir. Çünkü hücre içi ya da dışında kolaylıkla uygulanabilir ve kontrol edilebilir [40].

Uyarı türüne göre hidrojeller:

- Sıcaklığa duyarlı hidrojeller
- Manyetik alana duyarlı hidrojeller
- pH'a duyarlı hidrojeller
- Elektrik alana duyarlı hidrojeller
- Işığa duyarlı hidrojeller
- İyonik şiddete duyarlı hidrojeller
- Kimyasal maddelere duyarlı hidrojeller olmak üzere çeşitli sınıflara ayrılırlar. En sık kullanılan uyarıya duyarlı hidrojel uyarı türleri Şekil 2.8'de şematik olarak gösterilmiştir [41].

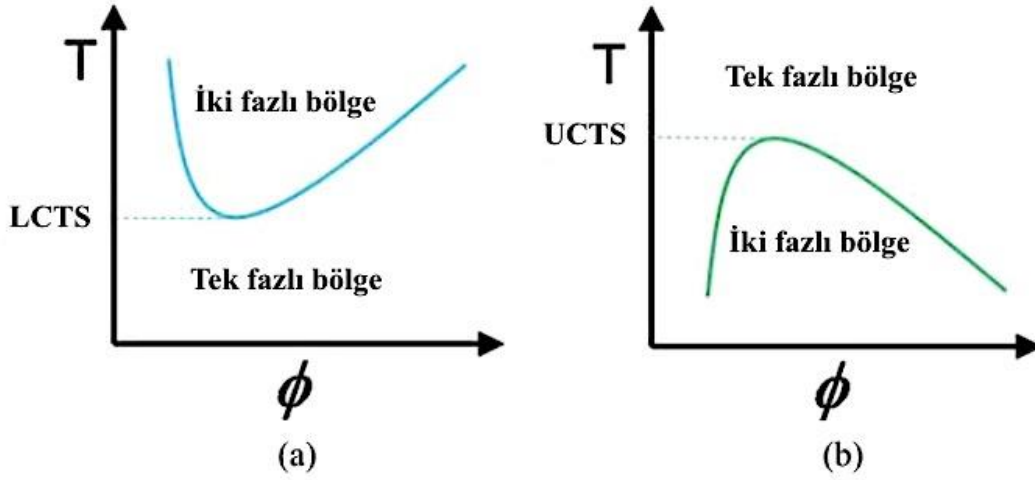


Şekil 2.8: Uyarıya duyarlı hidrojeller [41].

2.3.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller

Jellerin davranışını etkileyen parametrelerden biri de sıcaklıktır. Sıcaklığın değişmesine bağlı olarak hidrofobik ve hidrofilik gruplar arasındaki dengenin değişmesiyle hidrojelleri oluşturan hidrofobik ve hidrofilik grupların su ile etkileşimi sıcaklığa bağlı olarak hacim-faz değişimine neden olur. Hidrojellerin polimer grubunun cinsine göre (hidrofobik ve hidrofilik) sıcaklık artışına karşı verdikleri tepki değişmektedir. Birçok polimerin sudaki çözünürlüğü, sıcaklığın artmasıyla artar. Ancak kritik sıcaklıktan itibaren sıcaklığın artmasıyla polimerin sudaki çözünürlüğü azalır. Alt kritik çözelti sıcaklığının (lower critical solution temperature, LCST) altında, polimerin hidrofilik grupları ve su molekülleri arasındaki hidrofilik etkileşim artar ve bu durum polimerin şişmesine neden olur [42]. Sıcaklığın artmasıyla polimerin hidrofobik grupları ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağları kırılır, hidrofobik gruplar arasındaki hidrofobik etkileşim baskın hale gelir. Böylece LCST sıcaklığında polimer düz zincirli ise çöker, çapraz bağlı ise büzülür. LCST'nin üzerindeki sıcaklıklarda polimer, düz zincirli veya çapraz bağlı oluşuna göre çökmüş veya büzülmüş halde kalır. Üst kritik çözelti sıcaklığında (upper critical solution temperature, UCST)hidrofobik etkileşim ağır basar. Su molekülleri ve polimerin hidrofilik grupları arasındaki hidrojen bağları kırılır ve polimerler çöker veya büzülür. Bu tür şişme davranışı, ters sıcaklık bağımlılığı olarak bilinir [43,44]. Şekil 2.9'da sıcaklığın polimer hacmi üzerindeki etkisi gösterilmiştir.

Sıcaklığa duyarlı hidrojeller, ilaç salım araştırmalarında en çok kullanılan uyarıya duyarlı polimerlerdir. Bunun yanında tarım ürünlerinde ve gıda katkılarında da kullanılmaktadırlar. Poli(N-izopropilakrilamid) hidrojeli, sıcaklığa duyarlı hidrojellerin en elverişli ve üzerinde en çok çalışılan üyelerinden biridir. Sulu ortamda yaklaşık 33°C'de keskin hacim faz geçişine uğraması nedeniyle çok sayıda araştırmacı tarafından akıllı bir polimerik matris olarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [42,45].



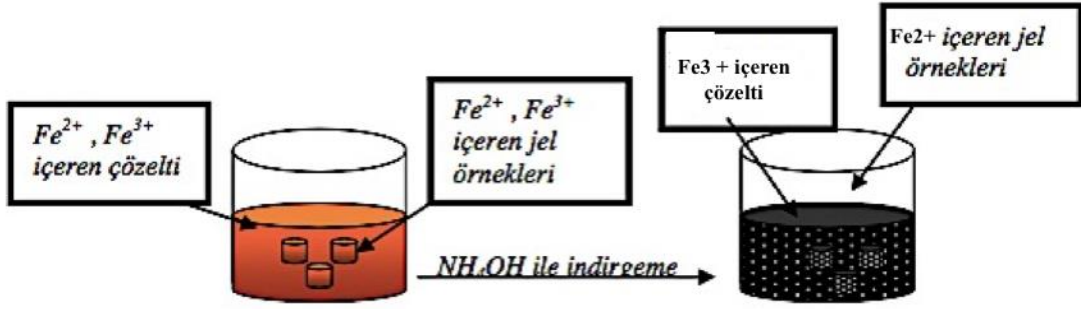
Şekil 2.9: Sıcaklık ve polimer hacim fraksiyonu.

Φ: Polimer çözeltisi için faz diyagramlarının şematik gösterimi, (A) Düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST) davranışı, (B) üst kritik çözelti sıcaklığı (UCST) davranışı [46].

2.3.2. Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller

Manyetik jeller; çapraz bağlı polimer matrisi ile manyetik partiküller arasında kimyasal bağ içermeyen, hareketi ve şekli manyetik alanla kontrol edilebilen polimerlerdir. Bu polimerler, dışarıdan uygulanan bir manyetik alanda şişebilir, büzülebilir veya eğilme davranışı gösterebilirler. Bu jeller, manyetik alana göre hareket ettirilebilirler ve sabit bir manyetizma ile ısınma gösterebilirler. Manyetik alan kaldırıldığında ise soğuyarak eski haline geri dönerler. Manyetik alana duyarlı jellere ferrojel de denilir. Bu jeller, yapılarında homojen olarak dağılmış nano boyutta manyetik partiküller içerir [47]. Ferrojeller aynı zamanda elektrik alana da duyarlıdır [48]. Manyetik alan altında şekil ve büyüklük değişiminden dolayı bu polimerler, kontrollü ilaç salım sistemleri, manyetik ayırma, soğurum, enzim immobilizasyonu, yapay kaslar, mikromanipulatorler ve aktivatörlerde yaygın olarak kullanılırlar [49,50].

Yarı-IPN ve hidrojel örneklerine manyetik özellik kazandırılmada demir oksit bileşiklerinin jele girmesi veya demir, kobalt ve nikel gibi manyetik alandan etkilenen elementler ile polimer sentezi, çalışmalarda en çok kullanılan yöntemlerdir. Şekil 2.10'da manyetik özellikteki polimerlerin sentezi kısaca gösterilmiştir [51,52].

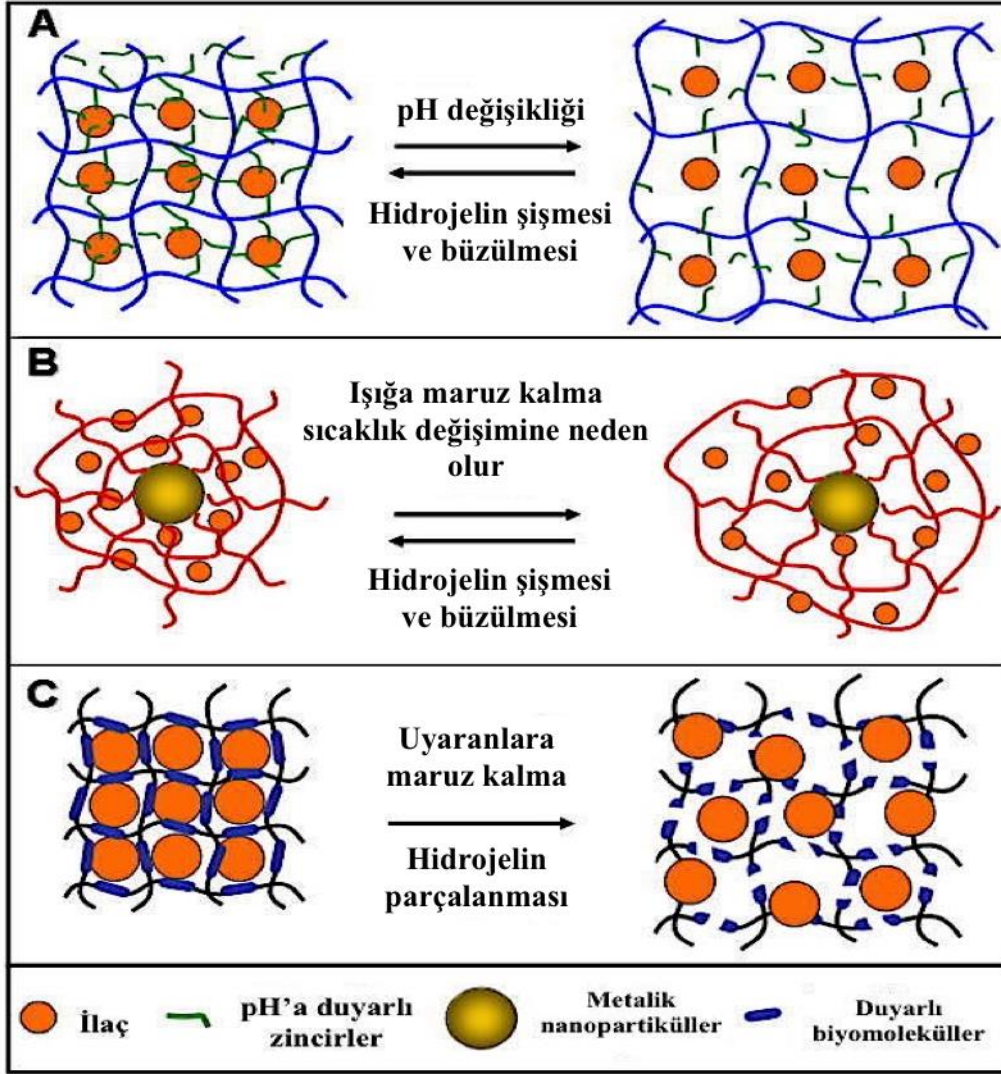


Şekil 2.10: Yarı-IPN ve hidrojel örneklerinin manyetik özellik kazanmış polimer örneklere dönüşümü [51,52].

2.3.3. pH'a Duyarlı Hidrojeller

Ortamın pH değişimine bağlı olarak cevap veren pH'a duyarlı hidrojeller asidik veya bazik askı gruplara, bir başka deyişle elektron salan ya da tutan gruplara sahiptirler. pH'a duyarlı hidrojeller, polielektrolit adı verilen iyonlaşabilen pek çok gruptan oluşmaktadırlar. Çapraz bağlı polielektrolitler, pH değişimine göre büyük şişme farklılığı sergilemektedirler. Sodyum aljinat (SA veya NaAlg), pH'a duyarlı doğal bir polimerdir. Bu özelliğinden dolayı birçok kontrollü salım sisteminde ve biyoteknoloji uygulamalarında taşıyıcı malzeme olarak kullanılmaktadır [53]. Bazı hidrojeller hem pH hem de sıcaklığa duyarlıdır. Bu tür hidrojeller, genelde N-izopropilakrilamid gibi sıcaklığa duyarlı ve akrilik asit gibi pH'a duyarlı monomerlerin kopolimerizasyonu ile hazırlanmaktadır. N-izopropilakrilamid ve akrilik asit ile hazırlanan hidrojeller hem pH ve hem de sıcaklığa duyarlılık gösterirler [54].

Uyarıya duyarlı hidrojellerin çeşitli uyarılara göre değişimleri Şekil 2.11'de şematik olarak gösterilmiştir [55].



Şekil 2.11: Uyarıya duyarlı hidrojeller [55].

(A) pH'a duyarlı hidrojeller: Hidrojel düşük bir pH ortamında olduğunda, polimer ağı yüklü ajanları ağ içinde sıkıştırır. Yüksek pH ortamında ise polimer ağı şişer ve ilacı serbest bırakır.

(B) Sıcaklığa duyarlı hidrojeller: Hidrojel bir sıcaklık değişimine maruz kaldığında, hidrojel şebekesi, kapsüllenmiş ajanları şişirir ve serbest bırakır veya ajanları kapsüllemek için büzülür.

(C) Biyomoleküle duyarlı hidrojeller: Bu jellerin, polimer hidrojel ağına doğrudan dahil edilmiş bir uyarana cevap veren biyomolekülü vardır. Bu moleküller, duyarlı oldukları belirli bir ajana maruz kaldıklarında, biyomolekül parçalanır ve hidrojel ağı, jel içinde kapsüllenmiş olan ilacı bırakır.

2.3.4 Elektrik Alana Duyarlı Hidrojeller

Elektrik akımına duyarlı hidrojeller genelde polielektrolit yapıdadırlar ve elektrik alan varlığında şişer ya da büzülürler. Hidrolizlenmiş poliakrilamid hidrojelleri, jelden geçen elektrik akımında çok küçük değişimlerle hacim küçülmesine uğrarlar. Hidrojele potansiyel uygulanmaya başladığında ise hidrate iyonlar katot tarafına göç ederek su kaybına yol açar ve anot tarafındaki hidrojinin büzülmesiyle sonuçlanır [56].

2.3.5. Işığa Duyarlı Hidrojeller

Işığa duyarlı hidrojeller, UV-duyarlı ve görünür ışığa duyarlı hidrojeller olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. UV-duyarlı hidrojeller bis(4-dimetilamin) fenilmetil lökosiyanür gibi löko türevi moleküller içerir. Hidrojinin, UV ışığı altında nötral olan yapısı iyonlarına ayrılarak trifenilmetil katyonlarını açığa çıkarır ve şişer. UV ışınması ortadan kaldırıldığında da jel büzülür [43]. Görünür ışığa duyarlı hidrojeller, ışığa duyarlı kromofor poli(N-izopropilakrilamid) ile hazırlanırlar. Hidrojel üzerine ışık uygulandığında, kromofor ışığı absorplayarak, ışığı dağıtır, bölgesel olarak sıcaklığı yükseltir ve böylece hidrojinin şişme davranışlarında farklılıklar gözlenir. Işığa duyarlı hidrojeller optik anahtarlar, görüntü birimleri ve oftalmik ilaç salımında, güvenlik kontrol bantları, yapay kaslarda ve hafıza cihazlarında kullanılmaktadırlar [42].

2.3.6. İyonik Şiddete Duyarlı Hidrojeller

İyonik şiddete duyarlı hidrojeller, polielektrolit yapıda olan, dış ortamdaki iyonlar ile uyarılarak faz değişimi sergileyen jellerdir. En sık kullanılan uyarıcı katyonlar, Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} , Na^+ , Cu^{++} 'dir. Nötral hidrojeller için şişme davranışında tuz konsantrasyonunun az veya hiç etkisinin olmaması beklenir. Fakat, non-iyonik poli(N-izopropil akrilamid) hidrojinin sulu çözeltisinde, NaCl'ün yüksek konsantrasyonlarında keskin hacim faz geçişinin gösterildiği çalışmalar da mevcuttur [42,43].

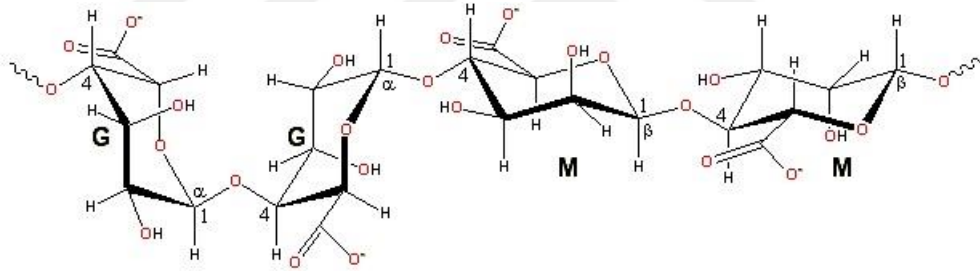
2.3.7. Kimyasal Maddelere Duyarlı Hidrojeller

Kimyasal maddelere duyarlı hidrojeller, belirli bir kimyasal madde ile tersinir yapı değişimine uğrarlar [57]. Örneğin akrilamid, dimetil aminopropil akrilamid monomerleri ve N,N- metilen bisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile hazırlanan akıllı hidrojeller, glukozu duyarlıdırlar [58]. Glukoz, antijen, protein, lektin gibi maddelere duyarlı hidrojeller, farklı biyomedikal

uygulamalarda kullanılmaktadırlar [59].

2.4. SODYUM ALJİNAT

Sodyum aljinat (SA), doğal kaynaklardan elde edilen β -D-mannuronik asit (M) ve α -L-guluronik asidin (G) (1 $\rightarrow$ 4) glikozid bağı ile bağlanmasıyla elde edilen, G üniteleri nispeten bükülmüş, M üniteleri ise daha uzun düz zincirlere sahip bir heteropolisakkarittir [60,61]. SA, aljinik asidin sodyum tuzudur ($\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$). Kimyasal bileşimi ve M/G ünitelerinin dizilişi, biyolojik kaynağına ve mevsim şartlarına göre değişebilmektedir [62]. SA'nın yapısal birimleri Şekil 2.12'de gösterildiği gibidir. Hazırlama yöntemine bağlı olarak farklı molekül ağırlığına sahip aljinatlar mevcuttur, molekül ağırlıkları 12.000-190.000 arasında değişebilmektedir. Molekül ağırlığı, viskozitesi ve polimerizasyon derecesi arasındaki ilişki Tablo 2.1'de gösterilmiştir [63].



Şekil 2.12: Sodyum aljinatın açık formülü [63].

Tablo 2.1: Aljinatın viskozite, molekül ağırlığı ve polimerleşme derecesi arasındaki ilişki.

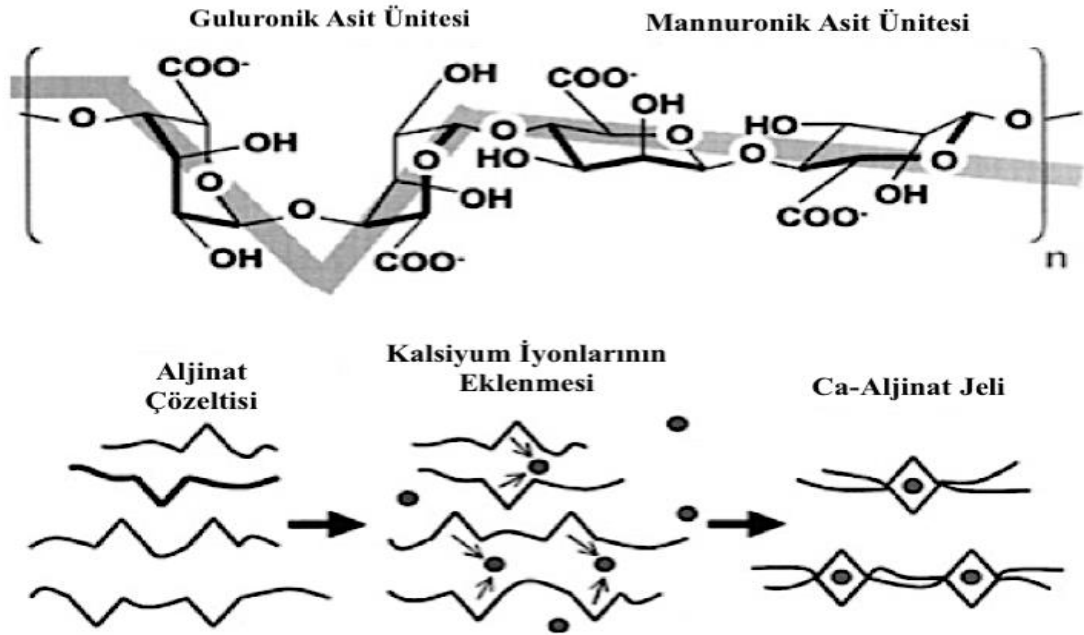
Aljinat Tipi	Molekül Ağırlığı	Polimerleşme Derecesi
Düşük viskoziteli aljinat	12000-80000	60-400
Orta viskoziteli aljinat	80000-120000	400-600
Yüksek viskoziteli aljinat	120000- 190000	600-1000

SA, kokusuz, tatsız bir toz olup suda çözündüğünde viskoz kolloidal bir çözelti oluşturur [64]. Yapısındaki sodyum iyonlarının çok değerli katyonlarla yer değiştirmesi ile çapraz bağ oluşur ve jelleşirler [65]. Ayrıca, bu bağlanma su direnci, mekanik direnç, bariyer özellikleri, bütünlük

ve sertlik gibi tüm film özelliklerini oluşturur [66]. SA'nın doğal bir polimer olması, kolay bulunabilmesi, ucuz olması ve hidrofilik özelliğe sahip olması nedeniyle, SA ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [67,68]. Ancak hidrofilik olması nedeniyle sulu karışımların ayrılmasında kullanılmamaktadır. Ancak çapraz bağlanarak ya da hidrofobik özelliğe sahip başka bir polimer ile aşıl原因arak sulu karışımların ayrılmasında kullanılabilir [67,69].

2.4.2. Sodyum Aljinat Jel Oluşumu

Sodyum aljinat polielektrolit yapısında olan ve iyi film oluşturma özelliklerine sahip düz zincirli bir polimerdir [62]. Aljinat jel oluşumu, belli iyonlara karşı affinitesine bağlıdır. Aljinatlar, iki ve çok değerli katyonlar ile (Mg^{++} hariç) çapraz bağlanıp tepkimeye girerek jel oluştururlar. Jel oluşturmak için aljinatların değişik derişimleri (%0,5-2) kullanılmaktadır. Aljinatların fazları veya molekül ağırlık dağılımları karıştırılarak, farklı kimyasal yapıları jel ortamlarına katılarak veya sıcaklık, pH, manyetik güç gibi değişik jelleşme koşulları oluşturularak aljinat jelinin şişme, büzülme, gözeneklilik, dayanıklılık gibi özellikleri ayarlanabilmektedir. Aljinat çözeltisinin akışını, viskozitesini ve jel özelliklerini değiştirmek için en çok kullanılan iki değerli katyon ise kalsiyumdur. Jel oluşumu, aljinatın karboksilat grupları ile kalsiyum arasındaki iyon değişimi sonucu iyonik çapraz bağlanma ile olmaktadır. Örneğin, sodyum aljinat çözeltisine kalsiyum iyonları ilave edildiğinde, kalsiyum iyonları aljinat çözeltisindeki karboksil ve hidroksil gruplarına bağlanarak "yumurta-kafes" modeli oluşturur. Şekil 2.13'te yumurta-kafes oluşumu gösterilmiştir. Guluronik asit yapısındaki karboksil ve hidroksil gruplarının arasındaki mesafe, mannuronik asitteki göre daha kısa olduğundan, kalsiyum ile guluronik asit ünitesi arasında daha güçlü bir bağ oluşur ve böylece guluronik asitçe zengin aljinatlarda yumurta-kafes oluşumu daha güçlü olur. Guluronik asitçe zengin olan aljinatlar, yüksek gözeneklilik özelliği gösterirler ve ısıya dayanıklı, sert, fakat kolaylıkla kırılabilen jel oluştururlar. Jel oluşumu sırasında büzülme azdır ve kuruduktan sonra şişme görülmez. Mannuronik asitçe zengin olan aljinatlar ile hazırlanan jel ise daha yumuşak ve elastiktir. Çok fazla büzülür, gözenekliliği ve ısıya dayanıklılığı düşüktür [69,70,71].



Şekil 2.13: Yumurta-kafes (egg-box) modeli ile kalsiyum-aljinat jeli oluşumu [71].

2.4.3. Sodyum Aljinatın Kullanım Alanları

Aljinatların, biyolojik olarak parçalanabilir ve uyumlu olması, hayvan kökenli olmayıp bitkisel oluşu, düşük toksisite göstermesi, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} gibi divalent katyonlar varlığında basit jelasyonu, düşük maliyeti ve yenilenebilir oluşu bu polimerlerin birçok uygulamada kullanılmasını sağlamıştır. Aljinik asit ve tuzları, besin endüstrisinde, tekstil ve kâğıt sanayisinde, tıp alanında, diş hekimliğinde, kozmetik ve farmasötik teknoloji alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Yarı katı ve kozmetik preparatlarda (krem, pasta ve jel tipi); kalınlaştırıcı ve süspansiyon ajanı olarak, tabletlerde; dağıtıcı, bağlayıcı veya çözünme hızını arttıran ajan olarak, besin endüstrisinde; dondurma, şerbet, salça, marmelat, reçel, şekerleme, salata sosu, peynir, margarin, puding ve kremalarda kıvam verici, dispersiyon ve stabilizatör ajanı olarak, tekstil ve kâğıt sanayinde; baskı ve boyamada boyaların akış özelliklerini kontrol etmede kullanılmaktadırlar [72].

Yapılan araştırmalara göre aljinat, vücut için zararsızdır. Ağızdan alındığında vücutta birikim yapmaz ve herhangi bir toksik veya iltihap oluşturunca yan etkiye sebep olmaz [73]. Özellikle aljinat jeller, oluşturulan matrisin içinde yüksek jel gözenekliliği gösterdiğinden proteinlerin, ilaçların, hücrelerin salınımı ve doku/organların onarımı için matris olarak kullanılmaktadırlar [74].

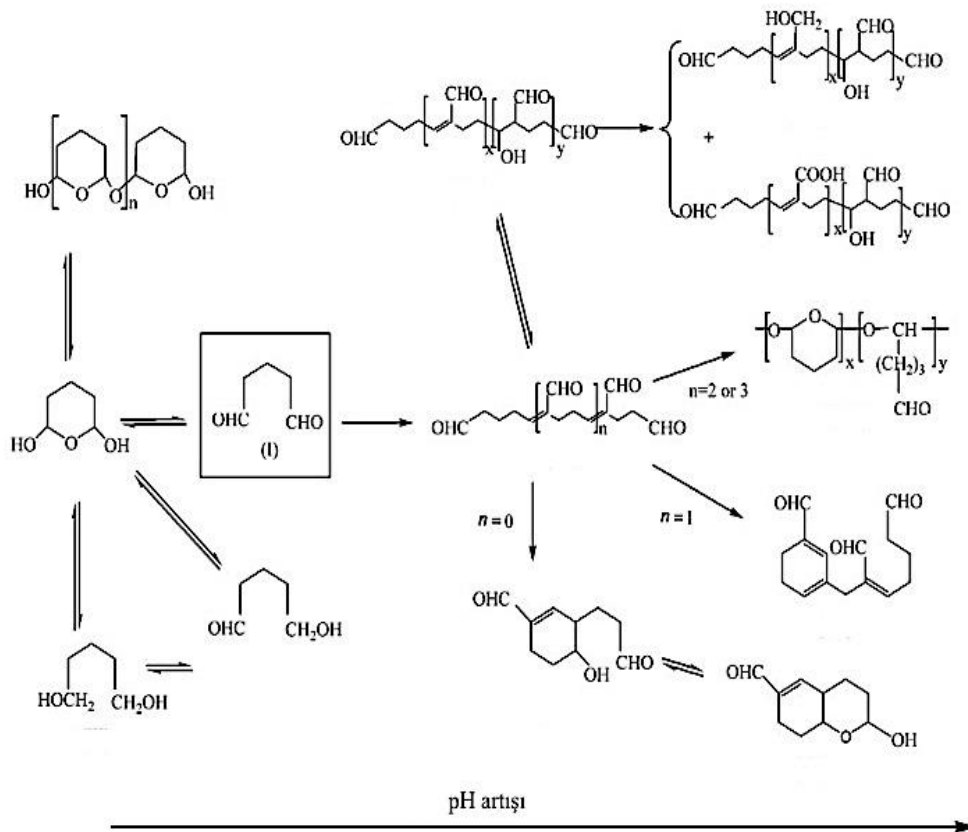
2.5.ÇALIŞMADA IPN FİLMLERİN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

2.5.1. Glutaraldehit

Mevcut birçok çapraz bağlayıcı arasında, glutaraldehit kuşkusuz histo/sito-kimya, mikroskopi, deri tabaklama endüstrisi, enzim teknolojisi, kimyasal sterilizasyon, biyomedikal ve farmasötik bilimler gibi çeşitli alanlarda en geniş uygulama bulan ajandır. Doğrusal, 5-karbonlu bir dialdehit olan glutaraldehit, her oranda suda, alkolde ve aynı zamanda organik çözücülerde çözünebilen berrak, renksiz/sade saman renginde olan keskin yağlı bir sıvıdır. Piyasada genellikle asidik sulu çözeltileri (pH 3.0-4.0) mevcut olup, konsantrasyonları %2'den %70'e (w/v) kadar değişmektedir. Glutaraldehit, ticari mevcudiyeti ve yüksek reaktiviteye ek olarak düşük maliyeti nedeniyle en çok kullanılan maddelerden biridir. Glutaraldehit (GA), bir nükleofilik katılma tepkimesiyle, nötr pH değerinde ϵ -amino grupları ($-NH_2$) ile hızla tepkimeye giren, termal ve kimyasal açıdan kararlı çapraz bağların üretilmesinde diğer aldehitlerden daha etkili olan çapraz bağlayıcı bir maddedir. Nitekim kollajen çapraz bağlama reaksiyonlarında monoaldehit (formal aldehit) ile iki ile altı karbon atomlu zincir uzunluğuna sahip dialdehitler (glioksal, malonaldehit, sukinaldehit, glutaraldehit ve adipaldehit) ile ilgili çalışmalar, bu serideki reaktivitenin beş karbondaki maksimize edildiğini göstermiştir. Dolayısıyla glutaraldehit en etkili çapraz bağlama maddesidir [75].

Çapraz bağlayıcı reaktiflerin yapısını ve mekanizmasını bilmek kullanımları açısından çok önemlidir. Sulu çözeltideki glutaraldehit yapısı monomerik form ile sınırlı değildir. Şekil 2.14'te sulu çözeltideki glutaraldehidin olası moleküler formlarının son kırk yılı kapsayan raporlara dayanarak genel bir görünümü verilmiştir. İlk olarak 1970'lerin sonunda, glutaraldehit kürelerinin hazırlanmasında kullanımı ile ilgili çalışmalar bildirilmiştir. Glutaraldehit, mükemmel fiksatif özelliklerinden ötürü proteinlerden (örneğin, jelatin) veya aljinattan mikro kürelerin hazırlanması için kullanılmıştır. Fakat jelatinlerin sulu ortamlarda oldukça hızlı çözünmesi nedeniyle, çözünme ve erken salımını azaltmak için jel duvarı içinde çözünmeyen ağların oluşumuna neden olan bir çapraz bağlama prosedürünün kullanılması gereklidir. Sodyum aljinat kürelerinin, kalsiyum klorür varlığında glutaraldehit ile çapraz bağlandığı ve tıpta aynı zamanda tarımda kullanıldığı çalışmalar bildirilmiştir. İki değerlikli katyonları bağlama ve sodyum aljinatın en önemli özelliği olan hidrojel oluşturma kabiliyeti ile ilgili

olarak günümüzde Ca^{2+} , uygun reaksiyon koşulları nedeniyle biyomedikal uygulamalarda aljinatı çapraz bağlamak için tercih edilmektedir. Bu durumda, çapraz bağlanma, iki komşu aljinat zincirinin guluronik asit kalıntılarının karboksil grup blokları ve kalsiyum iyonları arasındaki iyonik etkileşim ile olur. Böylece kararlı, üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturulur. Aljinatın çapraz bağlanması için uygun olan kalsiyum tuzları arasında kalsiyum asetat, kalsiyum askorbat, kalsiyum klorür, kalsiyum sülfat, kalsiyum karbonat bulunmaktadır [75,76,77].

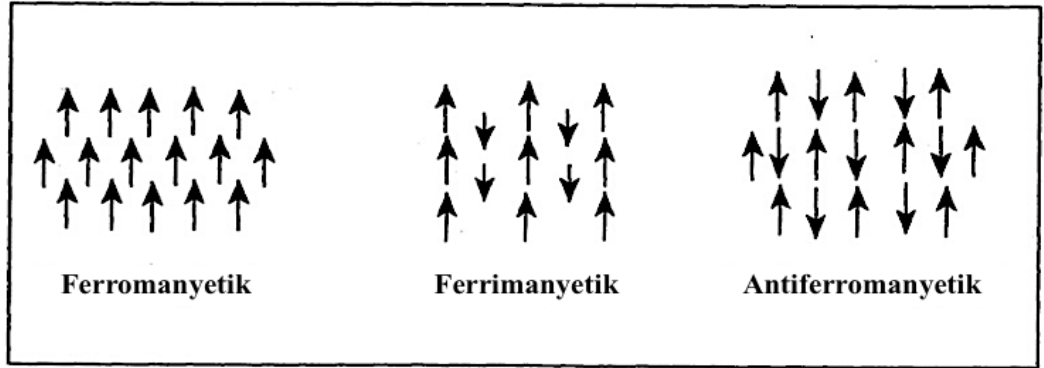


Şekil 2.14: Sulu çözeltideki olası glutaraldehit formları [77].

2.5.2. Demir (II,III) Oksit (Fe_3O_4)

Manyetit (Fe_3O_4) içeren süperparamanyetik demir oksit nanopartikülleri, manyetik rezonans görüntüleme kontrast maddeleri, biyokataliz, biyolojik ayırma, biyolojik algılama, tanı amaçlı tıbbi cihazlar veya hipertermi gibi birçok biyomedikal uygulamada yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [78]. Manyetitlerin manyetik özellikleri, oksit kristalinin yapısına, bileşimine ve boyutuna bağlıdır. Manyetizma, ilişkili bir manyetik momente sahip eşleşmemiş elektron

içeren iyonlardan kaynaklanmaktadır. Demir minerallerinde manyetik iyonlar ile oksijen ve hidroksil ligandları arasında etkileşimler oluşur. Bu etkileşim oluşan kafes içerisindeki elektron spinlerinin yönünü etkiler ve elektron spinlerini tutan kuvvetler termal ajitasyonla zıt bir spin düzenlemesine eğilim gösterir. Sıralı ve düzensiz eğirme konfigürasyonları arasındaki geçiş sıcaklığı manyetikleşme türüne özgüdür ve bütün manyetik kristal bileşiklerin özünde bulunan bir özelliktir. Bu nedenle, geometrik düzenleme, elektron spinleri ve sıcaklık, demir oksit manyetiklerinin davranışını doğrudan etkiler. Ferromanyetizma, kendiliğinden mıknatıslanma ile sonuçlanan ve eşit olarak hizalanan elektron spinlerini ifade eder. Tek bir alt-tabakada antiparalel olarak ve ikinci bir alt-tabakada paralel olarak düzenlenmiş spinlerden kaynaklanan manyetizma, ferrimanyetizma olarak adlandırılır. Antiferromagnetizm ise tüm elektron spinlerinin antiparalel olarak düzenlendiği özel sınıf bir magnetizmdir. Antiferromanyetik demir oksihidroksit ve oksitlerin örnekleri ise jeotit, lepidokrosit ve hematittir. Manyetit ferrimanyetiktir ve ferrimanyetizma demir oksit mineralleri ile karşılaşılan manyetizmanın en yaygın türüdür. Şekil 2.15’de manyetik oksitlerin manyetizma türleri şematik olarak gösterilmiştir [79].

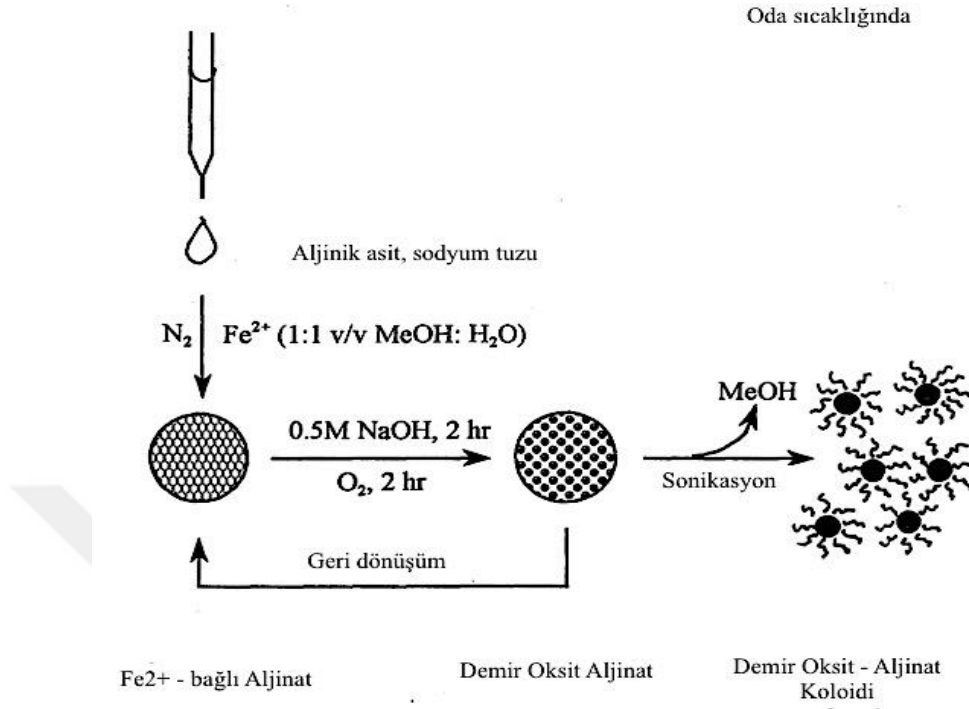


Şekil 2.15: Manyetik oksitlerin ortak elektron spin konfigürasyonu [79].

Manyetit nanopartiküller, Fe (II) ve Fe (III) iyonlarının bir baz ile (genellikle sodyum hidroksit ya da sulu amonyak) birlikte çöktürülmesi yoluyla veya Fe (III) alkalın çözeltisinin hidrazin varlığında termal ayrışması ve hidrolize Fe (II) tuzunun sonokimyasal ayrışmasını takiben ısı ile işlemlerle üretilirler. Manyetit, manyetik depolama aygıtlarında geniş bir uygulama yelpazesine sahip, teknolojik açıdan önemli bir malzemedir. Manyetit, biyo-uyumludur ve bu nedenle hücre ayırımı veya ilaçtan hipertermiye kadar değişen farklı uygulamalar için en yaygın kullanılan biyomalzemelerden biridir. In vitro sitotoksite testi ile yapılan çalışmalarda, manyetit parçacıklarının mükemmel biyoyumluluk sergilediği ortaya konmuştur [80].

Demir oksit parçacıkları arasındaki Van der Waals bağları nedeniyle flokülasyon oluşmaktadır. Demir oksit parçacıklarının etkin olarak sabitleşmesi amacıyla polimerler kullanılmakta ve bu sayede kümeleşmenin önüne geçilmektedir. Bu parçacıklar süperparamanyetik olduğunda, harici bir manyetik alanla kolayca mıknatıslanabilir ve mıknatıs kaldırıldıktan hemen sonra dağılabilirler. Mıknatıslanma, harici bir manyetik alan tarafından indüklenen partikül rotasyonu ile oluşur [81].

Doğal bir polimer olan sodyum aljinat biyoyumludur, hidrofiliktir, gıda, ilaç, biyoteknoloji, tekstil ve polimer sistemlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sodyum aljinat çözeltisi içerisine manyetit nanoparçacıklarının ve sonrasında çapraz bağlayıcının eklenmesi ve ısıtılma işlemiyle manyetit içeren biyo uyumlu jeller üretilir. Sodyum aljinat ile manyetitin biyoyumluluk özelliği artar ve parçacık yüzeyleri oksitlenmeye karşı korunur. Manyetit nanoparçacıkları hidrofobik yüzeye sahiptirler ve hidrofobik etkileşimler sebebiyle parçacıklar toplanarak büyük kümeler oluşturabilmektedirler. Parçacık boyutunda meydana gelen artış ile manyetik özelliklerini kaybedebilirler. Manyetik nanoparçacıkların etkin olarak stabil kalabilmesi için kaplama yapılması gerekmektedir. Kaplama, kümeleşmeyi önlemenin yanı sıra nanoparçacıkların su ya da yağda çözülebilir özellik kazanmasını sağlar. Çapraz bağlama ile manyetit nanoparçacıklarının kapsüllenmesi çokça tercih edilen yöntemlerden biridir. Tıbbi uygulamadaki birçok etkinlik, polimer/nanoparçacık morfolojisine ve yüzey kimyasının yanı sıra parçacık doğasına ve boyut dağılımına bağlıdır. Demir oksit nanopartikülleri ile hazırlanan aljinat jelleri, insan sağlığına, harici bir titreşimli manyetik alan tarafından kontrol edilebilen potansiyel ürünlerin geliştirilmesi ile katkıda bulunmaktadır. Demir oksit parçacıkları içeren polimerler, sıvılara daha iyi bir partikül akışı sağlayan ilaç sistemlerinde sıkça kullanılmaktadır. Şekil 2.16'da manyetit içeren SA jellerin oluşumu şematik olarak gösterilmiştir [78,82].



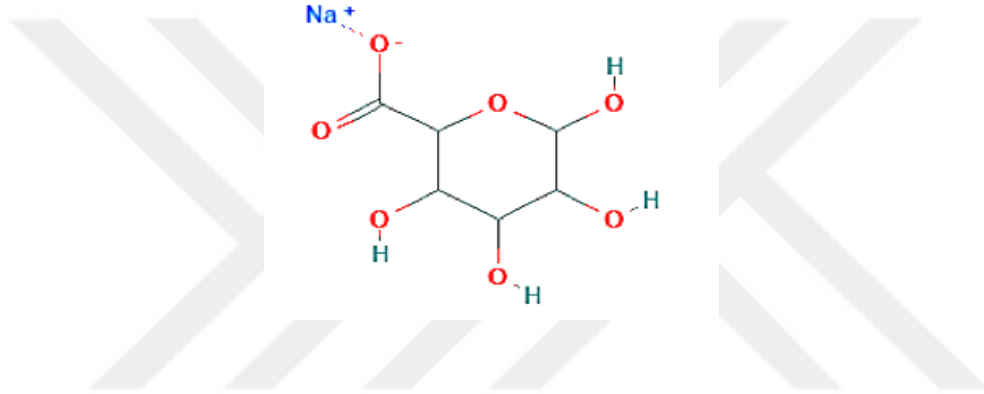
Şekil 2.16: Manyetik aljinat hidrojel boncuklarının ve demir oksit-aljinat kolloidlerin Fe^{2+} ile çapraz bağlı aljinattan hazırlanması [82].

3. MALZEME VE YÖNTEM

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ve uygulanan yöntemler aşağıda açıklanmıştır.

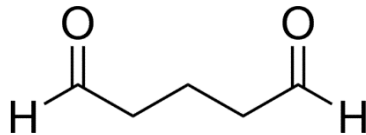
3.1. KİMYASAL MADDELER

Sodyum Aljinat (SA, NaAlg): Yarı-IPN jellerin hazırlanmasında Sigma ürünü, orta viskoziteli SA kullanılmıştır. SA'nın açık formülü ise Şekil 3.1'de verilmiştir.



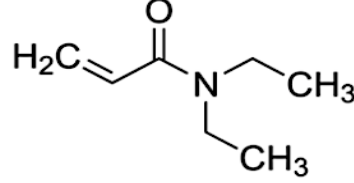
Şekil 3.1: Sodyum aljinatın açık formülü.

Glutaraldehit (GA): SA-M-DE yarı-IPN jel filmlerinde SA'nın çapraz bağlanması için %25'lik sulu çözelti halindeki Merck ürünü GA kullanılmıştır. Kapalı formülü $C_5H_8O_2$ olup, açık yapısal formülü Şekil 3.2'de verilmiştir.



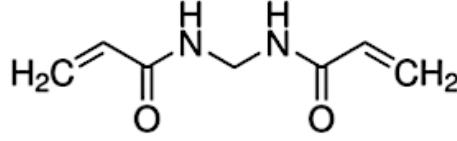
Şekil 3.2: Glutaraldehit'in açık formülü.

N,N-Dietilakrilamid (DE): Sıcaklığa duyarlı polimerlerin sentezinde Polysciences Inc ürünü DEmonomeri kullanılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: N,N-dietilakrilamid'in açık formülü.

N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA): Çapraz bağlayıcı monomer olarak Aldrich ürünü NMBA kullanılmıştır. Kapalı formülü $C_7H_{10}N_2O_2$ olup, molekül ağırlığı 154,17 g/mol'dür (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: N, N'-metilenbisakrilamid'in açık formülü.

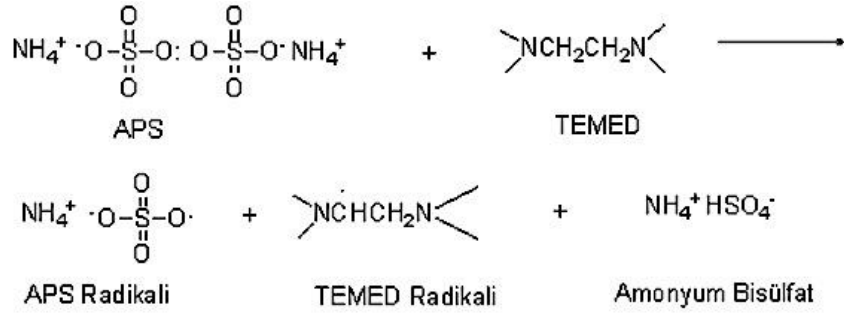
Manyetit (Fe₃O₄): Manyetik alana duyarlı SA-M-DE yarı-IPN jel filmlerinin sentezinde tanecik boyutu <50 nm olan, Aldrich (Steinhelm/Almanya) ürünü manyetit (M) kullanılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3. 5: Tez kapsamında kullanılan nano boyutlu manyetit.

Amonyum persülfat (APS): Başlatıcı olarak Sigma ürünü APS kullanılmıştır. Kapalı formülü $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ olup, molekül ağırlığı 228,20 g/mol'dür.

N,N,N,N'-tetrametiletildiamin (TEMED): Hızlandırıcı olarak Aldrich ürünü TEMED kullanılmıştır. Kapalı formülü $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ olup, molekül ağırlığı 116,2 g/mol'dür. Şekil 3.6'da APS ve TEMED radikallerinin oluşumu gösterilmiştir [83].



Şekil 3.6: APS ve TEMED radikallerinin bis akrilamid polimerizasyonu ile oluşumu.

Hidroklorik Asit (HCl): SA-M-DE jel filmlerindeki SA'nın GA ile çapraz bağlanmasında, Merck ürünü %37'lik sulu HCl çözeltisi kullanılarak hazırlanan 0,31 M GA / 0,22 M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Kapalı formülü HCl olup, molekül ağırlığı 36,46 g/mol'dür.

Destile Su: SA-M-DE yarı-IPN jel filmlerinin sentezinde ve şişme denge değerlerinin belirlenmesinde destile su kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasalların genel özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan kimyasal malzemelerin genel özellikleri.

Adı	Markası	Genel Özellikleri
Sodyum aljinat (SA)	Sigma (A2033)	Orta viskoziteli
N,N-dietilakrilamid (DE)	Polysciences, (2675-94-7)	% 95 saflıkta
N,N'-Metilenbisakrilamid (NMBA)	Sigma (248614)	1g NMBA/50mL çözelti
N,N,N',N'-Tetrametiletildiamin (TEMED)	Serva (35925)	Destile su ile 1/4 oranında seyreltilmiş
Amonyum Persülfat (APS)	Riedel-De Haën (11222)	2,25g APS/50 mL destile su
Glutaraldehit (GA)	Merck (8.20603)	Sudaki %25'lik çözeltisi
Hidroklorik Asit (HCl)	Merck (100314)	%37'lik çözelti

3.2. EKİPMANLAR

Mekanik Karıştırıcı: Filmlerin hazırlanması sırasında SA'ın su içerisinde çözülmesinde Velp Arex, Velp Arex2, IKA C-MAG HS7, WiseStir Multi Hotplate Stirrer SMHS-6, Selecta Multimatic-9S manyetik ısıtıcı-karıştırıcıları kullanılmıştır.

Ultrasonik Prob: Manyetit'in, SA çözeltisinde homojen şekilde dağılmasını sağlamak amacı ile kullanılmıştır.

Etüv: SA çözeltilerinin ve SA-M-DE jel filmlerinin kurutulmasında WiseWen marka Natural Flow Type WON-105 model etüv kullanılmıştır.

Vakum Etüvü: Oda sıcaklığında hazırlanıp kurutulan SA-M-DE jel filmlerinin absorplamış olduğu nemin giderilmesinde WiseVen marka Precise WOV-30 model vakum etüvü kullanılmıştır.

Su Banyosu: SA-M-PDE yarı-IPN filmlerinin belirli sıcaklıktaki şişme denge değerlerinin tayininde $\pm 0,1$ °C hassasiyetle çalışan Polyscience marka su banyosu kullanılmıştır.

Hassas Tartı: Deneylerde kullanılan tüm malzemelerin hassas tartımları, Radwag AS/220/C/2 cihazı ile yapılmıştır.

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

3.3. ANALİZ CİHAZLARI

3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR) Cihazı

Hazırlanan tüm filmlerin FTIR analizleri, Bruker marka Alpha-P model Fourier Transform Infrared Spektroskopisi cihazı ile ATR yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Cihazı

Malzemelerin üzerine belirlenen bir frekansta artıp azalan yük uygulanarak, sentezlenen jellerin viskoelastik özellikleri SII Nanotechnology marka Exstar 6000 model DMS 6100 cihazı ile belirlenmiştir.

3.3.3. X- Işını Kırınım Deseni (XRD)

SA-M ve SA-M-DE jel filmlerinin X-Işını kırınım desenleri, İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı (İAL)’nda bulunan Rigaku marka D/Max-2200/PC model XRD cihazı ile alınmıştır.

3.3.4.Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Hazırlanan filmlerin termal analizleri Setaram marka DSC131 diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri, -50 ile 250 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dak ısıtma hızı ile, 40 mL/dak azot gazı akımında, yaklaşık 5-10 mg film kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.5. Dijital Mikrometre

Sentezlenen SA, SA-M, SA-M-DE ve SA-DE jel filmlerinin kalınlıkları Accud marka dijital mikrometre (ölçüm aralığı 0-25 mm, hassasiyeti ± 0.001 mm) yardımıyla ölçülmüştür.

3.4. DENEYSEL YÖNTEM

3.4.1.Çapraz Bağlı Poli(N,N-dietilakrilamid)’in Hazırlanması

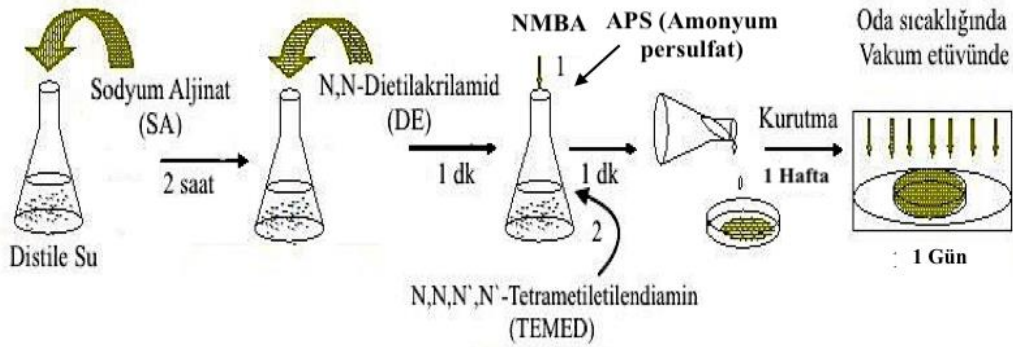
25 ml destile su ile 1,72 ml N,N-dietilakrilamid (DE) 100 ml’lik cam behere konuldu ve çapraz bağlayıcı olarak monomerin molce %1’i kadar (0,0193 g) NMBA ilave edildi. Başlatıcı olarak ise monomerin molce %1’i kadar, taze hazırlanmış 0,633 ml amonyum persülfat (APS) eklendi. Karışımın üzerine hızlandırıcı olarak APS ile aynı ağırlıkta (1,93 ml) TEMED çözeltisi ilave edilerek 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile 750 devir/dak hızla karıştırıldı. Bu sürenin sonunda karışım, hemen teflon petri kaplarına alınarak, oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. İşlem sonunda saf poli(N,N-dietilakrilamid) (PDE) filmleri elde edildi.

3.4.2. SA-DE Jel Filmlerinin Hazırlanması

1 g SA, 100 ml'lik cam behere konularak 40 mL destile suda, oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ile 2 saat süre ile karıştırılarak SA çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltinin üzerine 0.3M DE monomeri eklenerek karıştırma işlemine devam edildi. Karışım üzerine, DE monomeri miktarının molce %1'i olacak şekilde, başlatıcı olarak 0,608 ml APS çözeltisi (0,25 g APS/50mL destile su) eklendi. Karışıma, hızlandırıcı olarak ise ağırlıkça APS miktarına eşit olacak şekilde 0,175 ml TEMED çözeltisi (5mL TEMED/20mL destile su) eklenerek 5 dakika manyetik karıştırıcı ile 750 devir/dak hızla karıştırıldı. Bu sürenin sonunda karışım teflon petri kaplarına alınarak, oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Böylece SA-DE0,3 kodlu filmler hazırlanmış oldu. Benzer şekilde monomerin molar konsantrasyonu değiştirilerek SA ve diğer kimyasallar için hesaplamalar yapıldı ve SA-DE0,5 ve SA-DE0,7 filmleri hazırlandı. SA-DE kodlu filmlerde DE'den sonra gelen rakam, filmin hazırlandığı çözeltideki DE'nin molar konsantrasyonunu göstermektedir. 0,3, 0,5 ve 0,7 M DE konsantrasyonlu filmlerdeki DE miktarı sırasıyla yaklaşık %60, %72 ve %78 şeklindedir. Tablo 3.2'de hidrojellerinin hazırlanmasında kullanılan maddelerin miktarları; Şekil 3.7'de ise SA-DE filmlerinin hazırlanmasına ait şema verilmiştir.

Tablo 3.2: SA-DE hidrojellerinin hazırlanmasında kullanılan maddelerin miktarları.

Polimer Kodu	SA (g)	Destile Su (mL)	DE (mL)	APS (g)	TEMED (mL)
SA-DE-0,3	1	40	0,6515	0,0270	0,175
SA-DE-0,5	0,75	30	2,064	0,0342	0,370
SA-DE-0,7	0,55	21	2,068	0,0335	0,448



Şekil 3.7: SA-DE filmlerinin hazırlanmasının şematik gösterimi



Şekil 3.8: Kurumamış SA-DE filmlerinin görünüşleri.

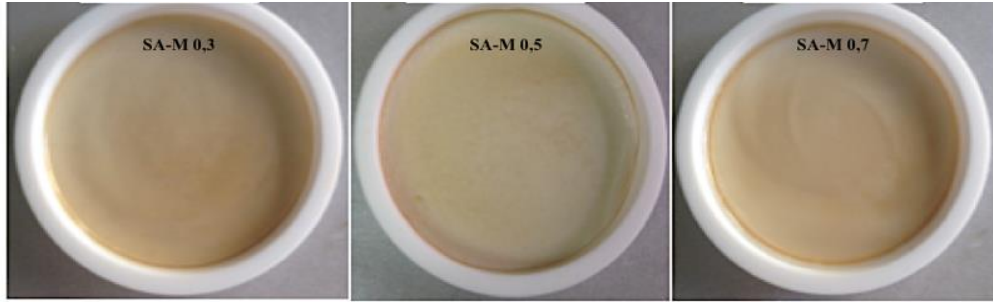
3.4.3. Demir(II,III) oksit (MANYETİT) İçeren Sodyum Aljinat Filmlerinin (SA-M VE SA-M-DE) Hazırlanması

Manyetit (Fe_3O_4) içeren sodyum aljinat (SA) filmlerinin (SA-M) hazırlanmasında ilk olarak, 1 g sodyum aljinat, 40 mL destile su içerisinde oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 2 saat süre ile karıştırılarak SA çözeltisi elde edilmiştir. Manyetik karıştırıcıdan alınan SA çözeltilerinin üzerine, SA miktarının ağırlıkça %0,5'i olacak şekilde, tanecik boyutu 50 nm'nin altında olan Fe_3O_4 (M) ilave edilip, ultrasonik prob yardımıyla 15 dk süre (10 devirde) ile

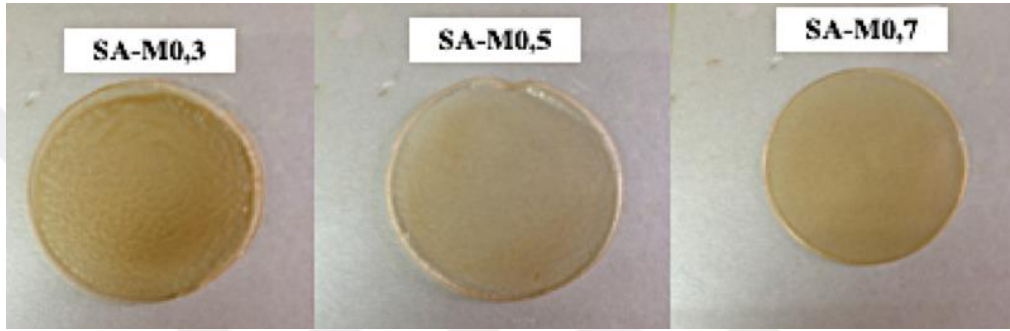
sıcaklık 40-45°C'yi aşmayacak şekilde gerekirse dışarıdan buz parçaları ile soğutma yapıp karıştırılarak, manyetitin SA çözeltisi içerisinde homojen dağılması sağlandı. Ardından bu homojen karışım, teflon petri kaplarına alınıp, oda sıcaklığında kurutularak SA-M jel filmleri hazırlandı. Filmler, FTIR, XRD ve DMA analizleri öncesi içerdikleri nemin uzaklaştırılması amacıyla 1 gün boyunca oda sıcaklığında vakum etüvünde bekletildi.

Fe₃O₄ içeren SA-M-DE yarı-IPN jel filmlerinin hazırlanmasında, öncelikle 1 g SA 100 mL'lik behere konulup üzerine 40 mL destile su ilave edildi ve oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcıda karıştırılarak SA çözeltisi hazırlandı. SA'nın ağırlıkça % 0,5'i olacak şekilde, 0,005 g Fe₃O₄ ilave edilerek karışım ultrasonik prob yardımıyla karıştırıldı. Bu işlemden sonra, çözeltiye 1,652 ml DE monomeri konuldu ve ardından beher içerisindeki çözeltiye, önce 0,608 ml APS çözeltisi (2,25 g APS/50mL destile su bileşimli çözelti) ve daha sonra 0,175 ml TEMED ilave edilip mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak polimerizasyon reaksiyonu başlatıldı. Bu şekilde elde edilen homojen ve saydam karışım, 9,5 cm çapındaki Teflon petri kabına alınarak, oda sıcaklığında jelleşmeye bırakıldı. Oda sıcaklığında polimerleşmiş ve içerdiği suyu kuruma ile uzaklaşmış olan, saydam görünümlü ve homojen kalınlıktaki filmler, vakum etüvünde 35°C'da kurutuldu ve kilitli plastik poşetlerde muhafaza edildi. 1 g SA kullanılarak hazırlanan filmler SA-M-DE0,3 olarak isimlendirildi. Benzer şekilde DE monomerinin molar konsantrasyonu 0,5 ve 0,7 M şeklinde değiştirilerek SA-M-DE0,5 ve SA-M-DE0,7 yarı-IPN jel filmleri hazırlandı. 0,75 g SA ile hazırlanan SA-M-DE0,5 ve 0,55 g SA ile hazırlanan SA-M-DE0,7 filmlerinde, çözeltinin viskozitesi yüksek olduğundan NMBA'nın tamamen çözünmesini ve homojen dağılımını sağlamak için çapraz bağlayıcı NMBA, sudaki çözeltisi (1 g NMBA/50 ml destile su) şeklinde ilave edildi.

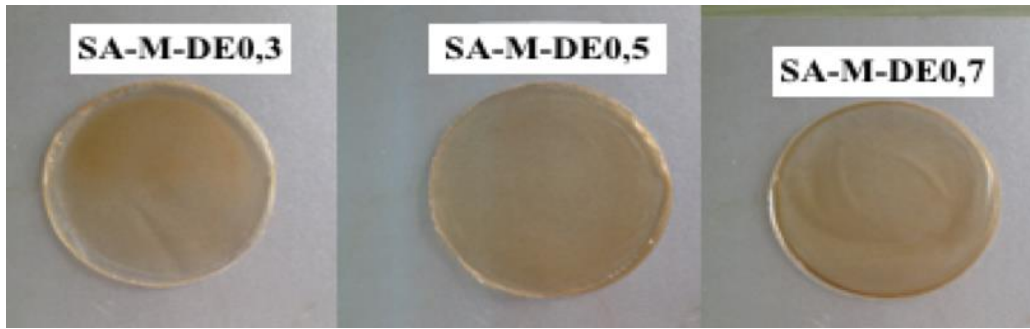
SA-M-DE filmlerinde DE'den sonra gelen 0,3, 0,5 ve 0,7 rakamları SA çözeltisindeki DE'in başlangıç molar konsantrasyonunu ifade etmektedir. Şekil 3.9'da petri kaplarına dökülmüş ve kurumamış SA-M0,3, SA-M0,5 ve SA-M0,7 jel filmlerine ait görüntüler; Şekil 3.10'da kuru SA-M0,3, SA-M0,5 ve SA-M0,7 jel filmlerinin görüntüleri; Şekil 3.11'de ise kuru SA-M-DE 0,3, SA-M-DE0,5 ve SA-M-DE0,7 filmlerine ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 3.9: Kurumamış SA-M0,3, SA-M0,5 ve SA-M0,7 jel filmleri.



Şekil 3.10: Kuru SA-M0,3, SA-M0,5 ve SA-M0,7 jel filmleri.

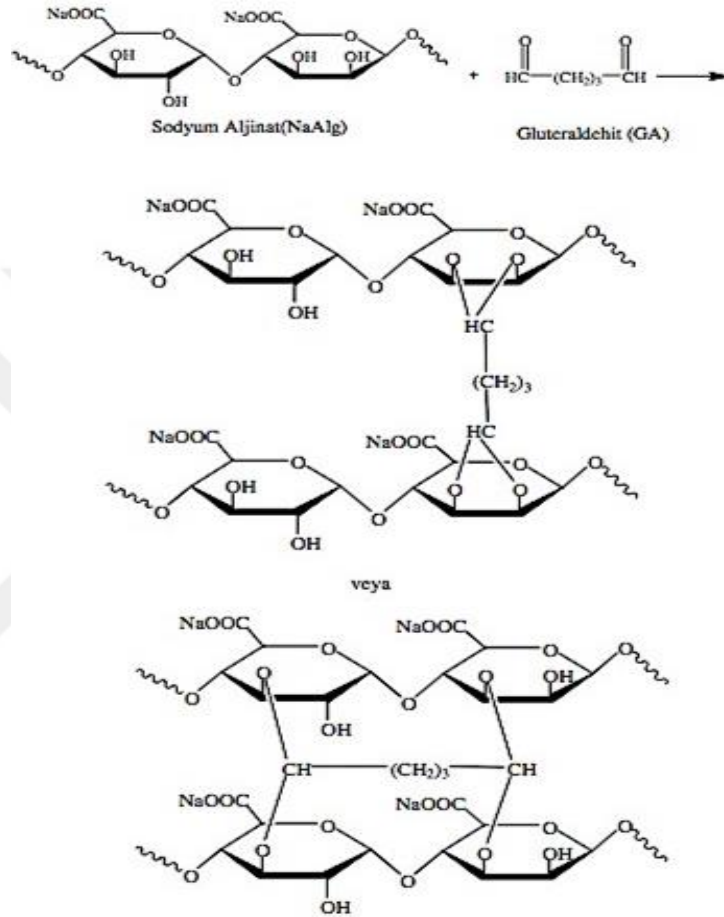


Şekil 3.11: Kuru SA-M-DE0,3, SA-M-DE0,5 ve SA-M-DE0,7 filmleri.

3.4.4. Çapraz Bağlı Sodyum Aljinat (SA-GA) Filmlerinin Hazırlanması

Hazırlanan SA filmleri, şişme denge değerlerinin ölçülebilmesi için GA ile çapraz bağlandı. Şekil 3.12’de SA’ın GA ile çapraz bağlanma reaksiyonu gösterilmiştir. Bunun için öncelikle asidik GA çözeltisi (GA-HCl) hazırlandı. Bu amaçla, 500 ml balon joje içerisine 58,86 ml, % 25’lik GA çözeltisi konularak üzerine belirli bir miktar destile su ilave edildi. Bu çözeltiye 9,19 ml %37’lik HCl çözeltisi ilave edilip destile su ile 500 ml’ye tamamlandı. Böylece 0,22 M HCl çözeltisi içeren 0,31 M GA çözeltisi hazırlandı. Daha önceden hazırlanan SA-M-DE yarı-IPN

jel filmlerinin üzerine hazırlanan bu GA-HCl karışık çözeltisinden 40 ml ilave edilerek, çapraz bağlama işleminin gerçekleşmesi ve tamamlanması için oda sıcaklığında 24 saat süre ile bekletildi. Daha sonra bu filmler, nötr oluncaya kadar destile su ile bolca yıkanıp oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.12: SA'ın GA ile çapraz bağlanma reaksiyonu.

3.4.5. Film Kalınlıklarının Ölçülmesi ve Standart Sapma Değerlerinin Hesaplanması

Manyetit içeren SA-M-DE ve GA ile çapraz bağlanmış SA-M-DE-GA filmlerinin kalınlıkları, dijital mikrometre yardımıyla ölçülmüştür. Film kalınlıkları, aynı bileşimdeki dört ayrı filmin dört farklı bölgesinden ölçülerek standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

3.4.6. Şişme Denge Değerleri ve % Jelleşme Ölçümleri

GA ile çapraz bağlanmış SA-M-DE-GA jel filmlerinin şişme denge değerleri, destile su

içerisinde üç farklı sıcaklıkta (20°C, 30°C ve 40°C) gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Bu amaçla, belli bir tartımdaki kuru jel film, 20°, 30° veya 40°C sıcaklıktaki destile su içerisinde 24 saat süre ile bekletilerek şişme denge değerine ulaşmaları sağlandı. Bu sürenin sonunda, şişmiş jel parçalarının fazla yüzey suları bir süzgeç kağıdı ile uzaklaştırılarak tartıldı ve şişme denge değerleri (ESV) aşağıdaki formül ile hesaplandı [84]:

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

$W_{\text{şişmiş}}$ = şişmiş jel filmin ağırlığı (g) , W_{kuru} = kuru jel filmin ağırlığı (g) ‘dır.

Filmlerde % jelleşme değerlerini hesaplayabilmek için, su içinde denge değerine kadar şişmiş filmler önce oda sıcaklığında, ardından vakum etüvünde kurutuldu ve tekrar tartıldı (W_{kuru2}). Filmlerin içerisinde çapraz bağlanmadan kalan sodyum aljinat, su içerisinde çözündüğünden, ikinci kuru tartımda birinciye göre fark olduğu gözlemlendi. İki kuru tartım oranlanarak % jelleşme değerleri hesaplandı.

$$\% \text{ Jelleşme} = (W_{\text{kuru2}} / W_{\text{kuru}}) \times 100 \quad (3.2)$$

3.4.7. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi) Analiz Ölçümleri

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy=Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi), organik bileşiklerin sahip olduğu fonksiyonel grupların belirlenmesinde, yani molekül yapılarının karakterizasyonunda kullanılan bir tekniktir. Tüm spektroskopik yöntemlerde olduğu gibi, moleküllerin ya da atomların elektromanyetik ışınla etkileşmesi prensibine dayanır. FTIR, bir IR ışın kaynağından çıkan ışınların örnek içinden geçirilerek ve örnekten çıkan ışını referanstan gelen ışını karşılaştırma ilkesiyle çalışır. Ölçüm sonuçları absorptans veya geçirgenliğe karşı dalga sayısını gösteren spektrumlar olarak elde edilir. Elde edilen spektrumlarda x-skalasında cm⁻¹’nin tersi olarak ölçülen ve frekansla ilgili birim cinsinden olan dalga sayısı verilir. Spektrumlarda 4000 cm⁻¹-1000 cm⁻¹ arası, gerilme titreşim bantlarını ifade ederken; 1000 cm⁻¹-500 cm⁻¹ arası bükülme titreşim bantlarını ifade eder. Ayrıca 1500 cm⁻¹- 500 cm⁻¹ arası parmak izi bölgesi; 4000 cm⁻¹- 1500 cm⁻¹ arası karakteristik bölge olarak adlandırılır [85].

3.4.8. XRD (X-Işını Kırınım Deseni) Ölçümleri

X-ışını kırınım deseni (X-Ray Diffraction, XRD) analizi, katı halde bulunan örneklerin kalitatif

ve kantitatif bilgilerini veren analitik ölçüm yöntemidir. X-ışınları kırınım desenleri, metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katı maddelerin fiziksel özellikleri hakkında önemli bilgiler veren bir analiz yöntemidir. Son yıllarda, steroidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi kompleks ve doğal ürünlerin yapılarının incelenmesinde sıkça kullanılmaktadır.

X ışınları içinden geçtiği maddenin elektronları ile etkileşerek saçılır ve saçılma bir kristal gibi düzenli bir ortamda olursa saçılma merkezlerinin arasındaki mesafe, X-ışını dalga boyu ile aynı büyüklükte ise saçılan ışınlar arasında girişim oluşur. Bir X-ışını, kristal yüzeye belli bir açıyla geldiğinde ışığın bir bölümü yüzeydeki atomlar tarafından saçılır. Saçılmayan kısım ikinci tabakaya nüfuz eder ve bir bölümü de burada saçılır, diğer bölümü üçüncü tabakaya geçer [86].

3.4.9. DMA (Dinamik Mekanik Analiz) Ölçümleri

Dinamik mekanik özellikler, bir malzemenin periyodik bir kuvvete maruz kalması sonucu verdiği cevabı ifade eder. Bu özellikler, dinamik modül, dinamik kayıp modülü ve mekanik sönüm terimleri ile ifade edilir. Polimerler için dinamik modüllerin tipik değerleri, polimer türüne, sıcaklığına ve frekansa bağlı olarak 10^6 - 10^{12} dyne/cm² aralığındadır. Bir viskoelastik malzeme, zamanla sinüsoidal olarak uygulanan bir strese sinüzoidal gerginlik ile cevap verir. Zamandaki sinüsoidal farklılık, genellikle frekans tarafından belirtilen hız olarak tanımlanır ($f=Hz$; $w=rad/sn$). Viskoelastik bir gövdenin gerginliği, uygulanan stres ile faz dışıdır (faz açısı δ). Bu faz gecikmesi, moleküllerin hareketi ve rahatlaması için gerekli olan aşırı zamandan kaynaklanmaktadır. DMA analizleri sayesinde, örneğin dayanıklılığı (modulus), akış özellikleri (viskozite) ve deformasyona dayanma yeteneği (elastikiyet) ölçülebilmektedir. Ölçümler sırasında numuneye uygulanan kuvvet 'stress', numunenin bu kuvvete maruz kalması ile uğradığı deformasyon 'strain' olarak ifade edilir. Kuvvet-deformasyon (stress-strain) grafiklerinden elde edilen eğim ise materyalin dayanıklılığı, katılığı (modulus) olarak ifade edilir. Dayanımın ölçüsü olan modulus, özellikle sıcaklığa bağlı bir kavramdır. Modulus kavramı, numunelerin fiziksel kuvvete karşı nasıl tepki vereceğinin, ne kadar iyi bir materyal olup olmayacağının göstergesidir. DMA ölçümlerinde elde edilen modulus verisi E ile, malzemenin enerji depolama yeteneği (faz-içi) E^I ile ve malzemenin enerji kaybetme özelliği (faz-dışı) E^{II} ile ifade edilmektedir. Dinamik stres (σ) ve gerinim-strain (ϵ) aşağıdaki şekilde verilir [87]:

$$\sigma = \sigma_o \sin(\omega t + \delta) \quad (3.3)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_o \sin(\omega t) \quad (3.4)$$

Formüldeki ω açısal frekanstır. Bu gösterim kullanılarak, stres "faz içi" ve "faz-dışı" bileşenlere ayrılır ve aşağıdaki formülle ifade edilir:

$$\sigma = \sigma_o \sin(\omega t) \cos \delta + \sigma_o \cos(\omega t) \sin \delta \quad (3.5)$$

Gerilim, gerinime bölünerek modüle çevrilir. Faz-içi ve faz-dışı modülleri ifade etmek için E' ve E'' sembolleri kullanılır.

$$\begin{aligned} \sigma &= \varepsilon_o E' \sin(\omega t) + \varepsilon_o E'' \cos(\omega t) \\ E' &= \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \cos \delta & E'' &= \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \sin \delta \\ \varepsilon &= \varepsilon_o \exp(i\omega t) & \sigma &= \sigma_o \exp(\omega t + \delta)i \\ E^* &= \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} e^{i\delta} = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'' \end{aligned} \quad (3.6)$$

Yukarıda verilen eşitlik, dinamik bir mekanik testten elde edilen karmaşık modülün "gerçek" ve "sanal" kısımlardan oluştuğunu göstermektedir. Gerçek (saklama) kısmı, maddenin potansiyel enerjiyi depolayabilme ve deformasyona uğratma özelliğini açıklar. Faz açısı (δ) ise aşağıdaki formül ile ifade edilir [88-91]:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3.7)$$

Hazırlanan SA yarı-IPN jel filmlerinin DMA analizleri, SII Nanotechnology marka Exstar 6000 model DMS 6100 cihazı ile 20-180°C arasında gerçekleştirilmiştir.

3.4.10. Manyetik Alan Varlığında Şişme Ölçümleri

Manyetit içeren filmlerin manyetik alan varlığında, destile suda içinde ve 30°C'daki şişme davranışı, Şekil 3.13'de gösterilen ve kendi imkânlarımızla oluşturduğumuz düzenek yardımı ile incelenmiştir. Hazırlanan SA-M-DE0,3-GA, SA-M-DE0,5-GA ve SA-M-DE0,7-GA tam-IPN filmlerin şişme değerlerinin tayini, belli ağırlıktaki jel filmi, 25 ml destile su içerisinde,

oda sıcaklığında, 1,68 A ve 12,5 V'luk akım uygulayarak oluşturulan 90kHz ve 5mT şiddetindeki manyetik alanda 24 saat süre bekleterek belirlenmiştir. Manyetik alan varlığındaki şişme denemeleri sabit sıcaklıkta (30°C) gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan jel filmlerin, 30°C'de ve 5 mT manyetik alan varlığında, destile suda bekletilerek şişme dengesine ulaşması sağlanmıştır. 24 saat sonra manyetik alan düzeneği kapatılarak, şişmiş jel filmi destile sudan çıkartılıp filtre kâğıdı ile örneklerin yüzeyindeki su, hassas bir şekilde kurularak alınmış ve tartılmıştır. Jel filmlerin, manyetik alan varlığındaki şişme denge değerleri (ESV_{MA}), g H₂O/g polimer olarak, manyetik alan olmaksızın yapılan ESV tayinleri ile aynı formülle aşağıdaki gibi hesaplanmıştır [84]:

$$\text{Şişme Denge Değeri (ESV}_{MA}) \text{ (g H}_2\text{O/ gpolimer)} = (W_{\text{şişmiş}} - W_{\text{kuru}}) / W_{\text{kuru}} \quad (3.8)$$

Formülde; $W_{\text{şişmiş}}$: manyetik alan varlığında şişmiş jelin ağırlığını, W_{kuru} ise kuru jelin ağırlığını göstermektedir.



Şekil 3.13: Manyetik alanda şişme ölçümlerinde kullanılan manyetik alan üretici sistemi.

4. BULGULAR

4.1. FİMLERİN KALINLIK ÖLÇÜMLERİ

Deneysel kısımda açıklanan konsantrasyonda ve oranlarda hazırlanmış SA-M-DE ve SA-M-DE-GA filmlerinin kalınlıkları, dijital mikrometre yardımıyla ölçülüp, değerler Tablo 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1: SA-M-DE yarı-IPN filmlerinin kalınlık ve standart sapma değerleri.

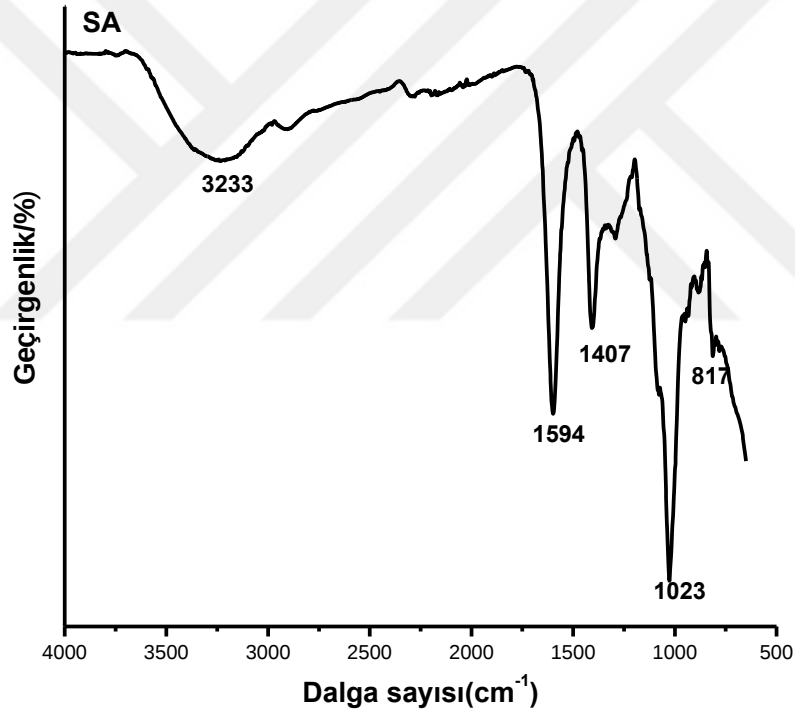
Polimer Filmi	Ölçülen Film Kalınlığı (μm)				Ortalama Kalınlık (μm)	Std. Sapma	Film Kalınlığı (μm)
SA-M-DE0,3	0,054	0,048	0,042	0,048	0,046	0,002	0,046±0,002
SA-M-DE0,3	0,052	0,046	0,043	0,046			
SA-M-DE0,3	0,049	0,043	0,049	0,045			
SA-M-DE0,3	0,041	0,042	0,042	0,046			
SA-M-DE0,5	0,049	0,054	0,046	0,045	0,047	0,002	0,047±0,002
SA-M-DE0,5	0,044	0,046	0,043	0,043			
SA-M-DE0,5	0,046	0,045	0,048	0,044			
SA-M-DE0,5	0,049	0,053	0,045	0,047			
SA-M-DE0,7	0,047	0,048	0,043	0,044	0,046	0,003	0,046±0,003
SA-M-DE0,7	0,044	0,046	0,044	0,041			
SA-M-DE0,7	0,055	0,045	0,054	0,054			
SA-M-DE0,7	0,043	0,037	0,041	0,047			

Tablo 4.2: SA-M-DE-GA tam-IPN filmlerinin kalınlık ve standart sapma değerleri.

Polimer Filmi	Ölçülen Film Kalınlığı (μm)				Ortalama Kalınlık (μm)	Std. Sapma	Film Kalınlığı (μm)
SA-M-DE0,3-GA	0,026	0,021	0,023	0,024	0,024	0,001	0,024±0,001
SA-M-DE0,3-GA	0,021	0,023	0,024	0,023			
SA-M-DE0,3-GA	0,029	0,022	0,021	0,022			
SA-M-DE0,3-GA	0,028	0,026	0,027	0,024			
SA-M-DE0,5-GA	0,028	0,031	0,033	0,034	0,027	0,002	0,027±0,002
SA-M-DE0,5-GA	0,028	0,023	0,027	0,022			
SA-M-DE0,5-GA	0,029	0,023	0,024	0,023			
SA-M-DE0,5-GA	0,027	0,025	0,024	0,025			
SA-M-DE0,7-GA	0,027	0,031	0,029	0,028	0,029	0,001	0,029±0,001
SA-M-DE0,7-GA	0,033	0,026	0,028	0,031			
SA-M-DE0,7-GA	0,032	0,029	0,031	0,032			
SA-M-DE0,7-GA	0,027	0,026	0,028	0,028			

4.2.FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZIL ÖTESİ (FTIR) SPEKTROSKOPİSİ ANALİZLERİ

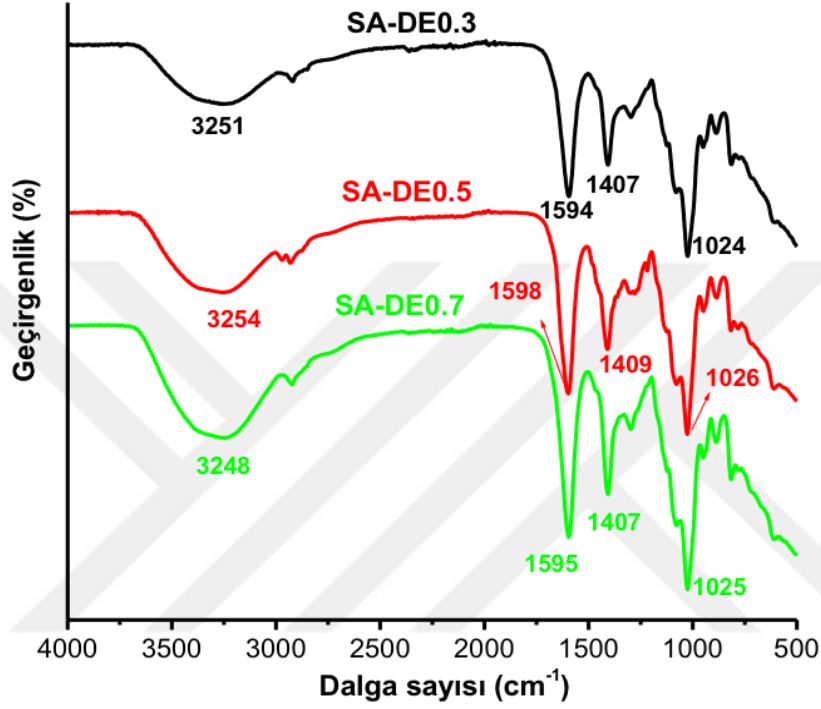
Hazırlanan jel filmlerin kimyasal yapısını aydınlatmak için spektroskopik incelemeler FTIR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla jel filmlerin FTIR spektrumları $500-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında alınmış ve alınan spektrumlar aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. Çok esnek yapıda olan SA esaslı filmler, havanda ezme/öğütme ile toz haline getirilemediğinden FTIR spektrumları ATR yöntemi ile alınmıştır. SA, Fe_3O_4 , SA-DE, SA-M ve SA-M-DE filmlerinin ATR yöntemi ile alınmış FTIR spektrumları Şekil 4.1- 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.1: SA filminin FTIR spektrumu.

Şekil 4.1'de verilen SA'nın ATR yöntemi ile alınan FTIR spektrumu incelendiğinde, 3233 cm^{-1} 'deki geniş bant, hidrojen bağlı hidroksil gruplarındaki O-H gerilme titreşimine, 1594 cm^{-1} ve 1407 cm^{-1} 'deki şiddetli ve keskin bantlar ise karboksilat grubunun sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme titreşimine atfedilmektedir. SA'nın FTIR spektrumunda 817 cm^{-1} 'de görülen

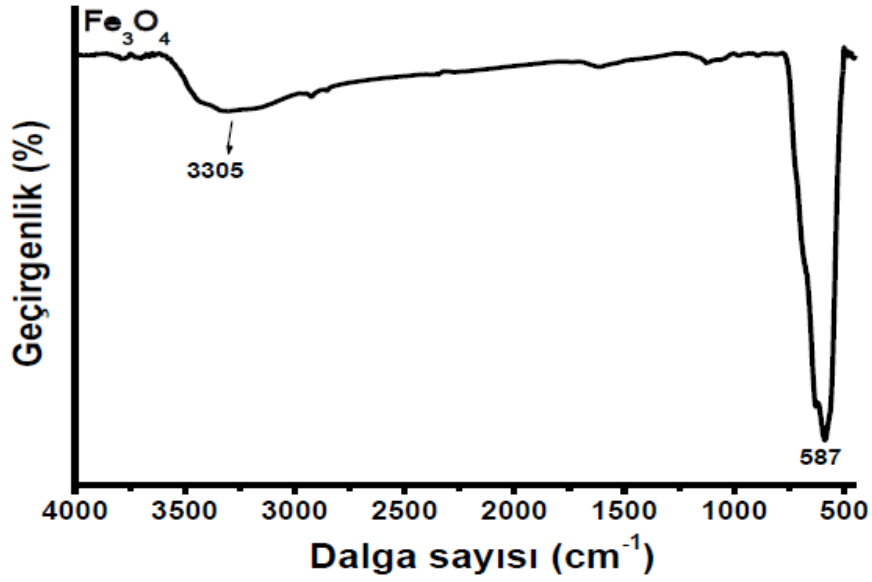
bant, polisakkarit yapıya özgü karakteristik bant olup yapısındaki guluronik asit ve mannuronik asit ünitelerinin varlığına atfedilmektedir. Bu bant, Na-O bağına da atfedilmiştir. 1023 cm^{-1} 'deki keskin bant ise sakkarit halkasındaki C-O bağı gerilme titreşimine ($\nu_{\text{C-O}}$) atfedilmektedir [92,96].



Şekil 4.2: SA-DE0,3, SA-DE0,5 ve SA-DE0,7 filmlerinin FTIR spektrumu.

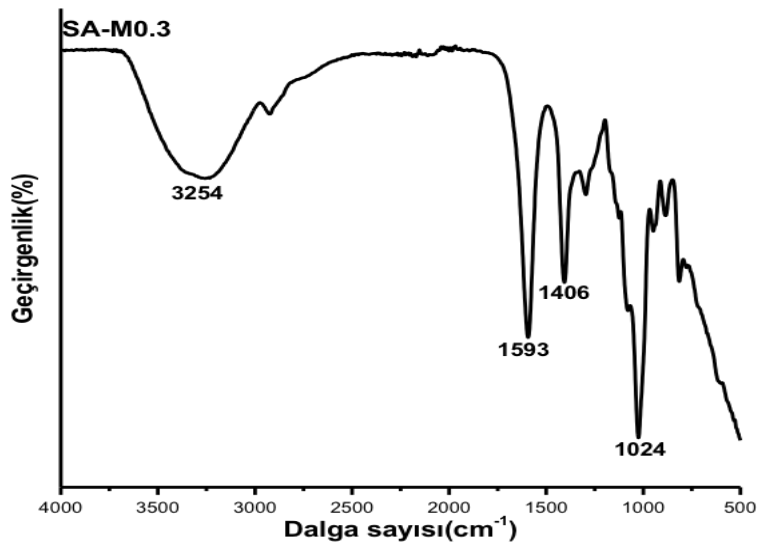
Şekil 4.2’de verilen SA-DE filmlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, 3248 cm^{-1} - 3251 cm^{-1} arasında hidrojen bağlı $-\text{OH}$ gruplarındaki O-H gerilme titreşiminden kaynaklanan bantların varlığı görülmektedir. 1594 cm^{-1} ile 1598 cm^{-1} ve 1407 cm^{-1} ile 1409 cm^{-1} ’de görülen pikler COO^- gruplarındaki asimetric ve simetric gerilme titreşimine atfedilirken; 1024 cm^{-1} ile 1026 cm^{-1} arasında görülen pikler ise sakkarit halkasındaki C-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Dalga sayısı 1000 cm^{-1} ile 500 cm^{-1} arasında görülen pikler ise polisakkarit yapıya özgü olan, guluronik ve mannuronik asit ünitelerinin varlığından kaynaklanmaktadır. SA-DE yarı-IPN filmlerinin FTIR spektrumlarında SA’a ait karakteristik bantlardan farklı olarak C-N bağına ait piklerin görülmesi beklenmektedir. Bu bant, parmak izi bölgesi de denilen $1180\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ ’de görülmektedir. SA-DE yarı-IPN filmlerinin FTIR spektrumlarında 1025 cm^{-1} ’deki bant ile girişim yapmış olarak 1250 cm^{-1} civarında ortaya çıkan nispeten düşük

şiddetli bant, PDE'nin yapısındaki C-N bağına atfedilebilir.



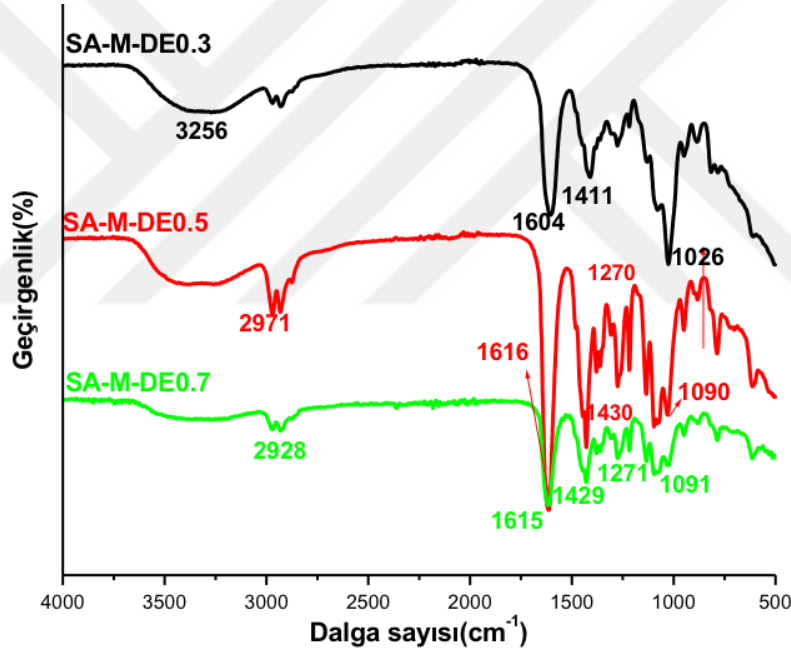
Şekil 4.3: Fe_3O_4 'in FTIR spektrumu.

Fe_3O_4 'ün ATR yöntemi ile alınmış FTIR spektrumu Şekil 4.3'de verilmiştir. Bu spektrumda, 3305 cm^{-1} 'de O-H gerilme titreşimine atfedilen yaygın bir bant ile 587 cm^{-1} 'de Fe-O bağlarından kaynaklanan keskin ve şiddetli bir bant görülmektedir [97,100].



Şekil 4.4: SA-M0,3 filminin FTIR spekturumu.

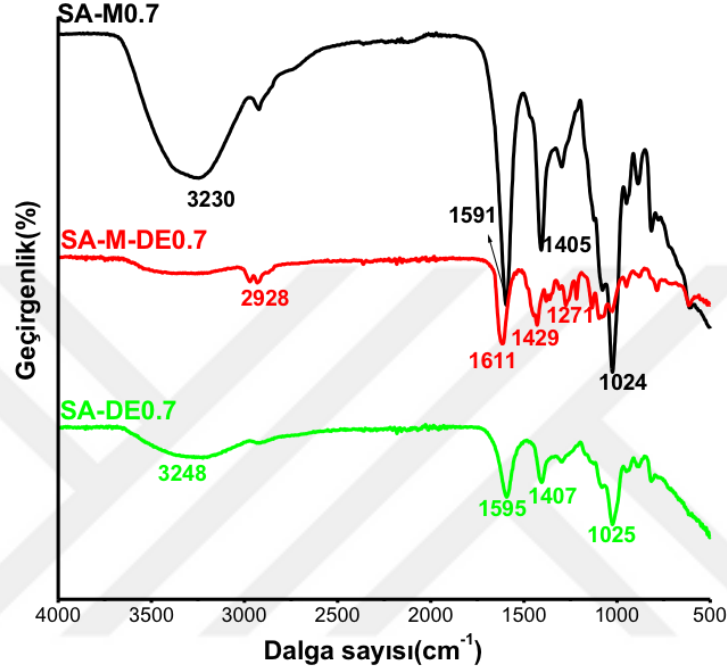
Şekil 4.4'te verilen SA-M0,3 filmine ait FTIR spektrumu incelendiğinde, hidroksil gruplarındaki O-H gerilme titreşimine bağlı olarak 3254 cm^{-1} 'de geniş bir bandın mevcut olduğu; 1593 cm^{-1} ve 1406 cm^{-1} 'de asimetrik ve simetrik COO^- grubuna ait piklerin görüldüğü; 1024 cm^{-1} 'deki piklerin sakkarit halkasındaki C-O gerilimine bağlı olarak oluştuğu, $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerin ise guluronik ve mannuronik asit ünitelerinin varlığından kaynaklandığı görülmektedir. Bu spektrumda manyetit (M)'e ait 587 cm^{-1} 'de kesik pikin görülmeyişi, jel filmlerindeki M miktarının az (filmlerdeki manyetit miktarı % 0,5'dir) oluşu nedeniyle teşhis edilememesine atfedilebilir. Beklendiği üzere, SA-M0,5 ve SA-M0,7 jellerinin FTIR spektrumlarında SA-M0,3'ün spektrumunkinden anlamlı bir fark saptanmadığı için sadece birinin, SA-M0,3 filminin FTIR spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.5: SA-M-DE0,3, SA-M-DE0,5 ve SA-DE0,7 filmlerinin FTIR spektrumları.

SA-M-DE yarı-IPN filmlerinin Şekil 4.5'de verilen FTIR spektrumları incelendiğinde, 3256 cm^{-1} 'de hidroksil ve karboksilat gruplarındaki hidrojen bağlı O-H bağı gerilme titreşimine atfedilen bant görülmektedir. 1090 cm^{-1} , 1604 cm^{-1} ve 1411 cm^{-1} 'deki bantların şiddetlerinin arttığı görülmektedir. 2928 cm^{-1} ve 2971 cm^{-1} 'deki pikler C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [101]. Tüm filmler için 1604 cm^{-1} - 1616 cm^{-1} arasında görülen pikler karboksilat grubunun asimetrik gerilme titreşimine; 1430 cm^{-1} - 1411 cm^{-1} arasında görülen

pikler ise karboksilat grubunun simetrik gerilme titreşimine atfedilmektedir [94,95]. 1090 cm^{-1} bandı ile girişim yapmış daha yüksek dalga sayısındaki bantın şiddetindeki artış, yapıya PDE'nin girmesi ile C-N bağından kaynaklanan C-N gerilme titreşimi pikinin ortaya çıkışına çıkışına atfedilebilir.



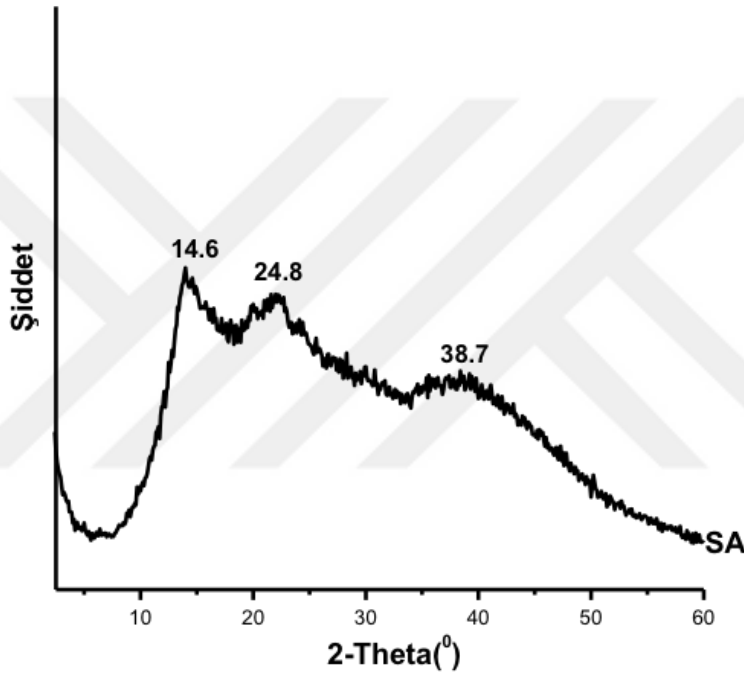
Şekil 4.6: SA-M0,7, SA-DE0,7 ve SA-M-DE0,7 filmlerinin FTIR spektrumları.

Şekil 4.6'da verilen SA-M0,7, SA-DE0,7 ve SA-M-DE0,7 filmlerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları incelendiğinde, SA-DE ve SA-M yarı-IPN filmlerinin FTIR spektrumlarında, hidrojen bağlı hidroksil gruplarındaki O-H gerilme titreşim bantlarının sırasıyla 3248 cm^{-1} ve 3230 cm^{-1} 'de olduğu belirlenmiştir. SA-M0,7'de karboksilat grubunun sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri 1591 cm^{-1} ve 1405 cm^{-1} 'de şiddetli ve keskin iken, SA-DE0,7 ve SA-M-DE0,7 filmlerinde sırasıyla, 1595 cm^{-1} - 1407 cm^{-1} ve 1611 cm^{-1} - 1429 cm^{-1} 'deki piklere kaydığı saptanmıştır. 1024 cm^{-1} 'de birbiri ile girişim yapmış şiddetli bantlar ise sakkarit halkasındaki C-O bağı gerilme titreşimine atfedilmektedir [94,102]. SA-DE, SA-M ve SA-M-DE filmlerinin FTIR spektrumlarında, karakteristik bantların dalga sayılarında kayma meydana geldiği ve SA-M-DE filmlerinin FTIR spektrumunda farklı olarak parmak izi bölgesinde PDE'nin varlığından kaynaklanan diğer mevcut bant ile girişim yapmış olarak C-N-C yapısındaki C-N gerilmesine atfedilebilecek nispeten düşük şiddetli yeni bantların ortaya

çıkıtığı saptanmıştır.

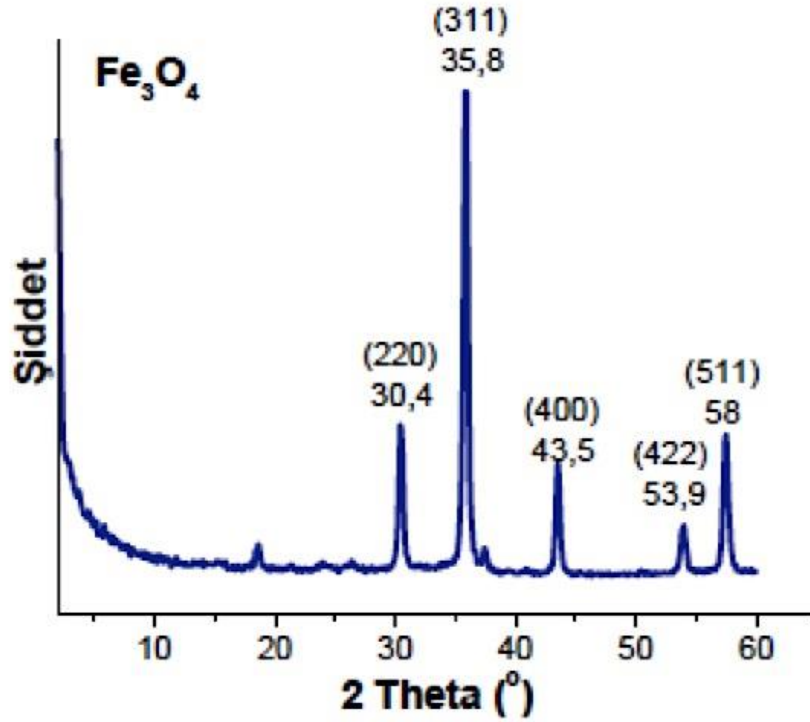
4.3. ÇAPRAZ BAĞLI SA FİMLERİNİN XRD İLE KARAKTERİZASYONU

SA, SA-GA, SA-M, SA-M-GA ve SA-DE-GA flmlerinin X-ışını kırınım desenleri (XRD) Şekil 4.7 - 4.14’de verilmiştir. Buna göre SA filminin başlıca $2\theta=14,6^\circ$ ’de hidrate kristalin yapı için karakteristik olan omuz şeklinde yaygın bir pik verdiği ve SA’nın büyük ölçüde amorf kısım içeren, yarı-kristalin yapıda bir polimer olduğu söylenebilir.



Şekil 4.7: SA filminin X-ışını kırınım deseni.

SA, moleküller arası hidrojen bağları veya zincirler arası kuvvetli etkileşim nedeniyle amorf kısmı fazla olan, yarı kristalin bir polimerdir. Yapılan çalışmalarda, SA’nın $2\theta=14^\circ$ ’de ve 23° civarında iki karakteristik pik verdiği, Zhu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise SA’nın $2\theta=13,5^\circ$ ’de yaygın bir pik ve $2\theta=22,4^\circ$ ve 29° ’de iki belirgin pik verdiği bildirilmiştir [103,104]. Şekil 4-7’de verilen ve tez çalışmasında kullanılan SA’nın kırınım deseninde $2\theta=14,6^\circ$ ’da nispeten keskin, $2\theta=24,8^\circ$ ve $38,7^\circ$ ’deki yaygın pikler görülmektedir. Bu pikler; poliguluronat (110 düzlemi), polimannuronat (200 düzlemi) ve diğer amorf ünitelerin varlığına atfedilmektedir [105].

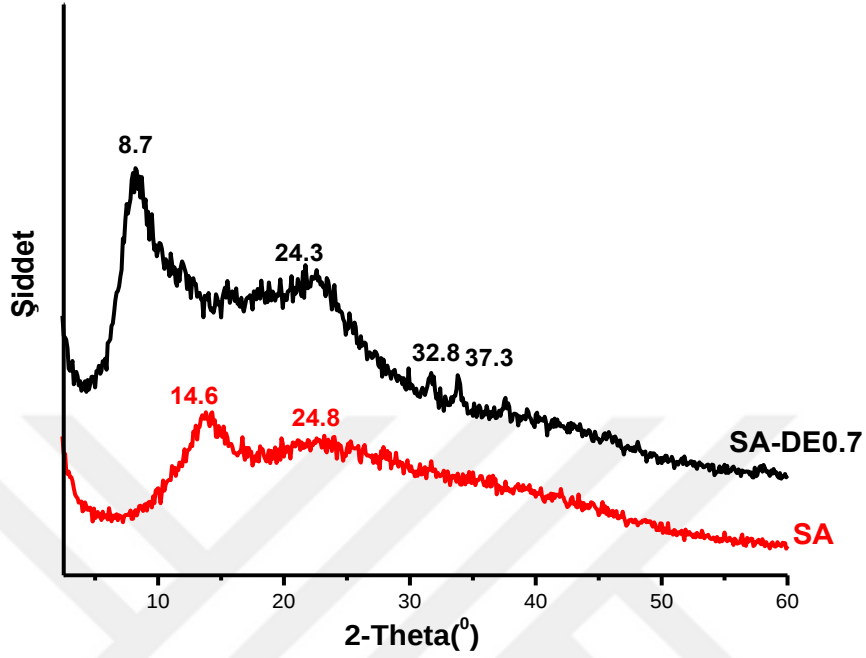


Şekil 4.8: Fe_3O_4 'ün X-ışını kırınım deseni.

Tablo 4.3: Fe_3O_4 'ün X-ışını Kırınım Deseni pik değerleri.

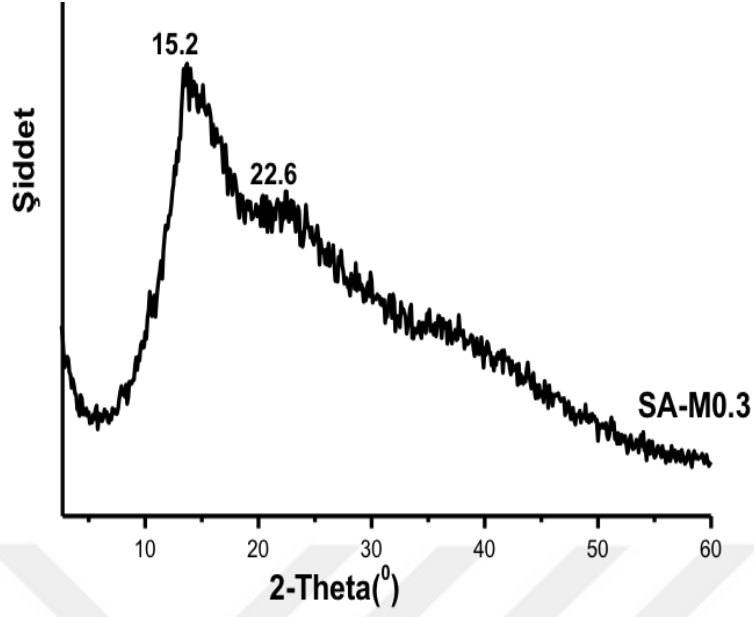
Metal Oksit		2θ (°)				Kaynak No
Fe_3O_4	30,3	35,7	43,4	53,9	57,4	82
Fe_3O_4	30,1	35,5	43,1	-	57,1	34
Fe_3O_4	30,4	35,8	43,5	53,9	58,1	Tez çalışması

Literatür verilerine göre, çalışmada kullanılan nano boyuttaki Fe_3O_4 taneciklerinin kübik kristal yapıda olduğu bilinmektedir [34, 82, 100,103, 106, 107]. Şekil 4.8 ve Tablo 4.3'te görüldüğü gibi nano boyutlu Fe_3O_4 , $2\theta=30,4^\circ$ (220), $35,8^\circ$ (311), $43,5^\circ$ (400), $53,9^\circ$ (422) ve 58° (511)'de kristal yapı pikleri vermiştir ve bu değerler literatürde bildirilen değerler ile uyumludur.



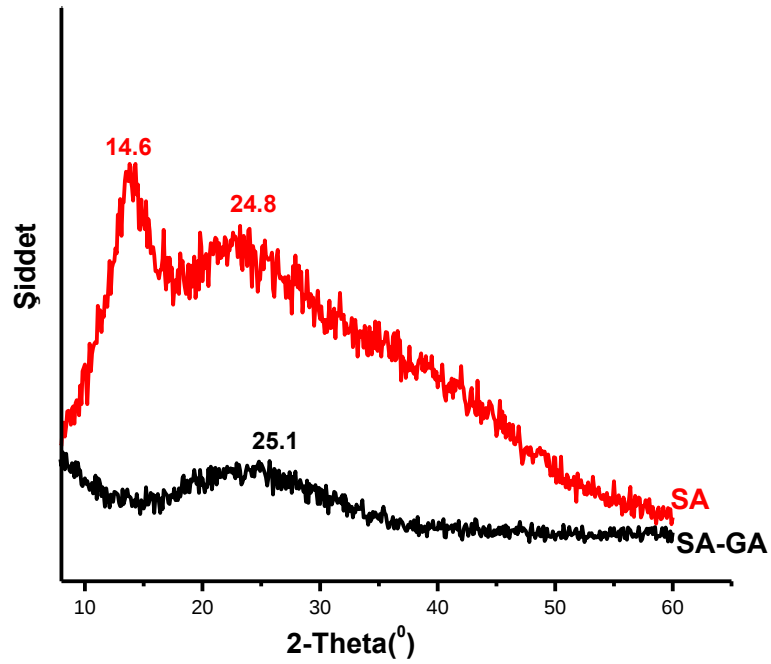
Şekil 4.9: SA ve SA-DE0,7 filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.

SA filmi ve SA-DE0,7 yarı-IPN jel filmlerinin XRD eğrileri (X-ışını kırınım desenleri) Şekil 4.9’da verilmiştir. Bu tez çalışmasında yarı-IPN filmin yapısında çapraz bağlı DE homopolimeri varlığında, guluronat ünitelerine atfedilen pik yerini korurken, mannuronat ünitelerine atfedilen $2\theta = 14,6^{\circ}$ ’deki pik $2\theta = 8,7^{\circ}$ ’ye kaymıştır.



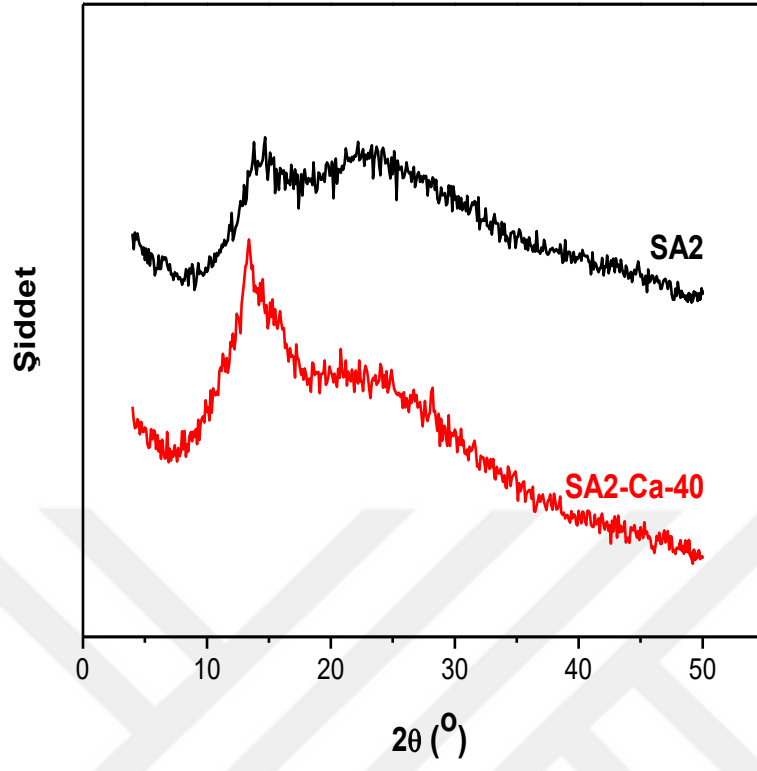
Şekil 4.10: SA-M0,3 filminin X ışını kırınım deseni.

Şekil 4.7’de verilen SA filminin X-ışını kırınım desenlerinde, pikler $2\theta=14,6^\circ$ ve $24,8^\circ$ ’de iken, Şekil 4.10’da verilen SA-M (SA-M0,3) filminin X-ışını kırınım deseninde kaymış olarak $2\theta=15,2^\circ$ ve $22,6^\circ$ ’da olmak üzere iki pik görülmektedir. SA filminde manyetit içeren SA-M0,3 filminin X-ışını kırınım deseninde manyetit miktarının azlığı (%0,5) nedeniyle manyetite ait bir pik görülmemektedir.

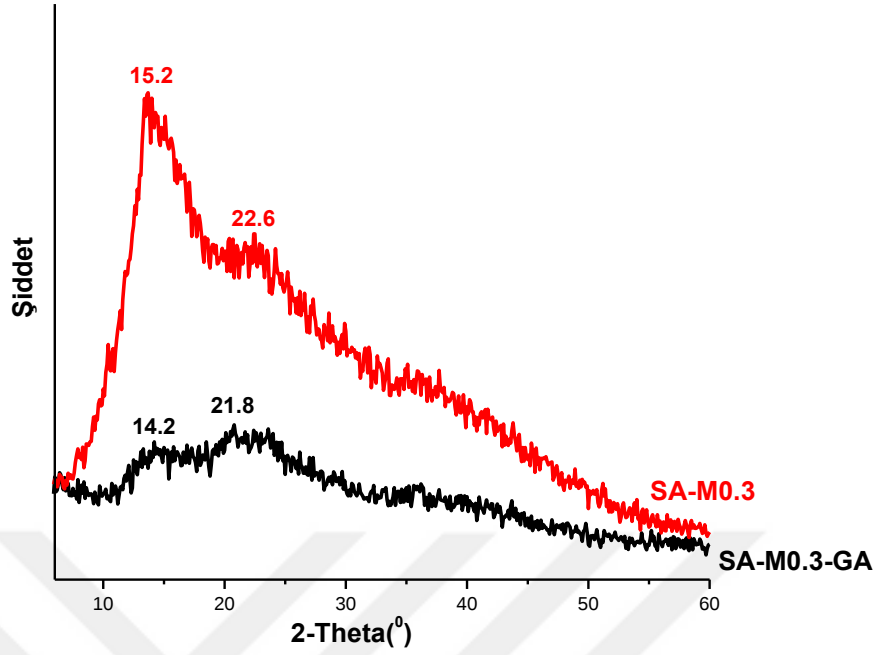


Şekil 4.11: SA ve SA-GA filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.

Şekil 4.11’de verilen SA ve GA ile çapraz bağlanmış SA filminin (SA-GA) X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, SA’ın $2\theta=14,6^\circ$ ve $24,8^\circ$ ’deki iki karakteristik pikinin çapraz bağlanma nedeniyle keskinliğini kaybettiği, çapraz bağlanma nedeniyle kristalinitenin azalması ve daha amorf bir yapı oluşumundan dolayı sadece $2\theta=25,1^\circ$ ’de yaygın bir omuz görülmektedir. SA, başlıca mannuronate (M) ve guluronate (G) ünitelerinden oluşmaktadır. Literatürde, SA’ın X-ışını kırınım desenindeki piklerin hangilerinin G, hangilerinin M ünitelerine ait olduğuna ilişkin net bir bilgi bulunamamış olmakla birlikte, $2\theta=14,6^\circ$ ve $24,8^\circ$ ’deki pikler G ve M ünitelerine atfedilmektedir. Daha önce yapılan bir tez çalışmasında [103,104] SA’ın Ca^{2+} iyonu ile çapraz bağlanması sonucu pik şiddeti azalması nedeniyle çapraz bağlanma reaksiyonunun SA’ın guluronate (G) üniteleri ve Ca^{2+} iyonu arasında gerçekleştiği ve $2\theta=22,2^\circ$ ’deki pikin guluronate ve $2\theta=14,6^\circ$ ’deki pikin mannuronat ünitelerine atfedilebileceği belirlenmiştir [105]. SA’ın X-ışını kırınım deseninde $2\theta=13,62^\circ$ ve $21,78^\circ$ ’deki pikler (sıra belirtilmeksizin) poliguluronat (110 düzlemi) ve polimannuronat (200 düzlemi) ünitelerinin varlığına atfedilmiştir. Bu bulgu da daha önceki ve şimdiki tez çalışmasından yola çıkılarak yukarıda yapılan yorumla uyumludur. Bu nedenle, literatürde bununla ilgili net bir kaynak bulunamamış olmakla birlikte, SA’ın GA ile çapraz bağlanma reaksiyonunun GA’nin aldehit grupları ile SA’ın mannuronat ünitelerindeki hidroksil grupları arasında gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

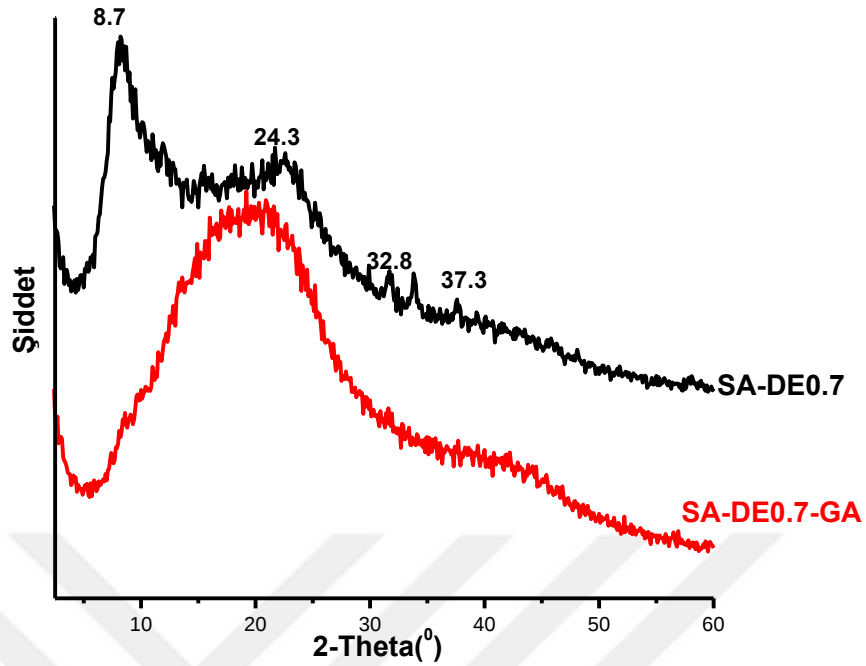


Şekil 4.12: SA2 ve SA2-Ca-40 filmlerinin X-ışını kırınım desenleri [108].



Şekil 4.13: SA-M ve SA-M-GA filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.

Çapraz bağlanma nedeniyle SA-GA filmlerindekine benzer kristalinite azalması, Şekil 4.13’de verilen SA-M0,3 ve SA-M0,3-GA filmlerinin X-ışını kırınım desenlerinde de görülmektedir. SA-M0,3 filminin X-ışını kırınım deseninde hidrate kristal yapının varlığına atfedilen $2\theta=15,2^\circ$ pikin, GA ile çapraz bağlanmış filmin kırınım deseninde şiddetinin çok azalarak neredeyse kaybolduğu, $2\theta=21,8^\circ$ ’deki pikin şiddetinden de daha az olduğu görülmektedir. Büyük kısmı amorf olan yarı-kristalin yapıdaki SA’ın, çapraz bağlanma nedeniyle daha amorf hale dönüşmesi nedeniyle pik şiddetinde azalma olması beklenen bir durumdur. Yukarıda da açıklandığı gibi, çapraz bağlanma reaksiyonunun muhtemelen GA’ın aldehit grupları ile SA’ın mannuronat ünitelerindeki hidroksil grupları arasında gerçekleşmesi nedeniyle serbest mannuronat üniteleri azaldığından $2\theta=15,2^\circ$ ’deki pikin şiddeti, SA-M filmindekine göre azalmıştır.

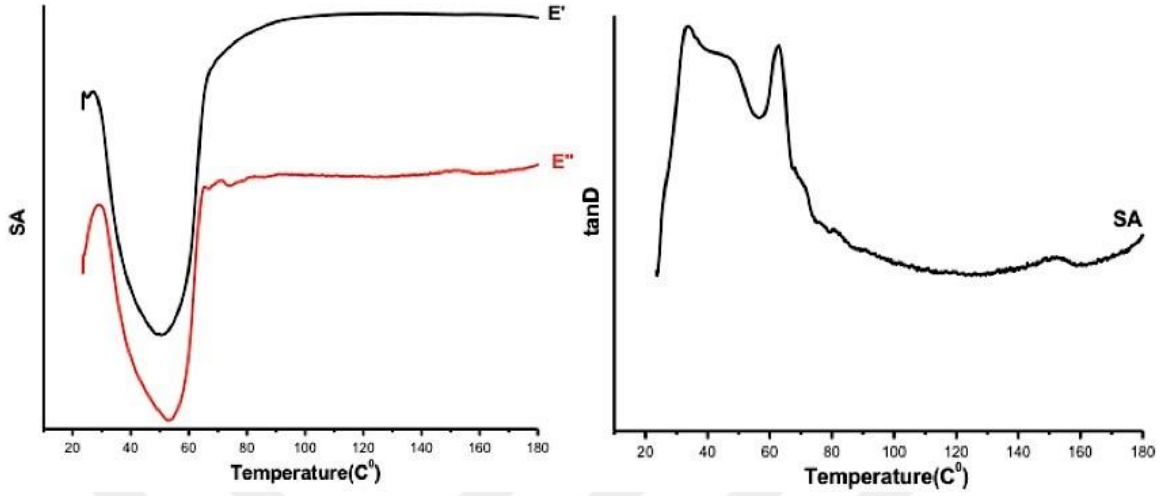


Şekil 4.14: SA-DE ve SA-DE-GA filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.

DE monomerinin SA çözeltisi içinde çapraz bağlayıcı varlığında polimerizasyonu ile elde edilen SA-DE0.7 filmindeki SA'nın GA ile çapraz bağlanmasıyla hazırlanan SA-DE0,7-GA filminin X-ışını kırınım deseninde, SA-DE0,7 filminde $2\theta=8,7^\circ$ 'deki pik şiddetinin SA'nın çapraz bağlanması ile hemen hemen yok olduğu, $2\theta=24,3^\circ$ 'deki pikin biraz daha yaygın bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. SA-DE0,7-GA tam IPN filminde, hem SA'nın, hem de PDE'nin çapraz bağlı olması nedeniyle kırınım piklerinin yok olması/şiddetlerinin azalması beklenen bir durumdur.

4.4. FİLMLERİN DMA ANALİZLERİ

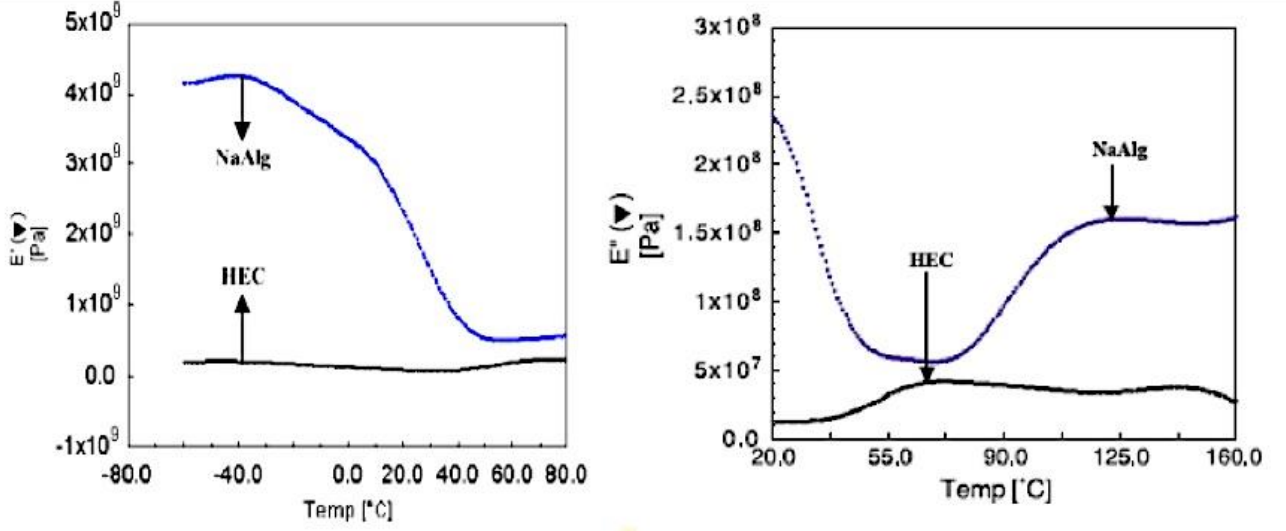
Hazırlanan SA, SA-DE, SA-M ve SA-M-DE filmlerinin DMA analizleri, SII Nanotechnology marka Exstar 6000 model DMS 6100 cihazda, $2^\circ\text{C}/\text{dak}$ sıcaklık artış hızı ile $20-180^\circ\text{C}$ arasında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.15 - 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.15: SA filmlerinin E' (storage modulus: depolama modülü), E'' (loss modulus:kayıp modülü) ve $\tan\delta$ değerleri.

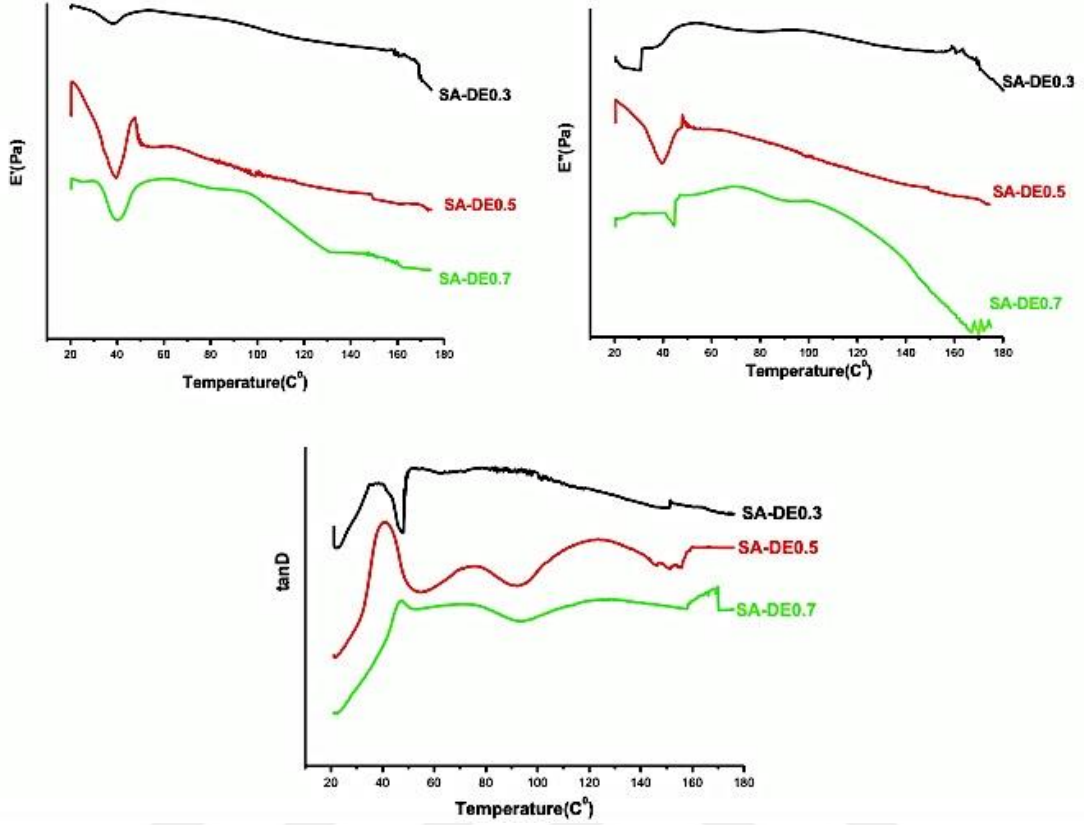
SA filminin Şekil 4.15’de verilen DMA eğrileri incelendiğinde, SA filminin 50°C ile 60°C arasında enerji depolamaya başladığı ve bu durumun yaklaşık 70-80°C’da maksimuma ulaşarak sabit kaldığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça, nıtemelen zincirlerarası suyun uzaklaşması nedeniyle SA’nın E' modülünün başlangıç değerine göre arttığı ve moleküllerin başlangıç haline göre daha zor hareket ettiği söylenebilir. Elastikliğin göstergesi olan E' değerinin artışı, SA filminin 50-60°C arasında daha elastik bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Sıcaklığın 80°C’den 180°C’a kadar daha fazla artması ile depolama (E') modülünde bir değişikliğin olmadığı, yani SA filminin 50-60°C arasında depoladığı enerjiyi muhafaza ettiği görülmektedir (Şekil 4.15). Deformasyon sırasında viskoz mekanizmalarla kaybolan enerji miktarının göstergesi olan Kayıp (Loss modulus) modülü (E'') eğrisi de depolama (E') modülünde olduğu gibi, SA filminin 50-60°C arasında enerji kaybetme özelliğinin arttığını ve 70-80°C’da maksimum değere ulaştığını, daha ileri sıcaklık artışı ile enerji kaybının değişmediğini ifade etmektedir [109]. Elastik mekanizma ile depolanan enerjinin göstergesi olan E' modülü değerlerinin düşük olması, daha fazla serbest hacim nedeniyle polimer zincirlerinin daha rahat edebildiklerini; yüksek olması ise zor hareket edebildiklerini göstermektedir. Buna göre, SA filminin E' ve E'' değerlerinin sıcaklık ile değişiminden, SA zincirlerinin 50-60°C arasında daha zor hareket etmeye başladığı ve enerji kaybetme özelliğinin arttığı (polimer zincirlerinin enerji

aktarımı özelliğinin arttığı), 80°C'dan daha yüksek sıcaklıklarda (180°C'a kadar) bu özelliklerinin değişmediği sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4.16: SA filmlerinin modulus değerleri [110].

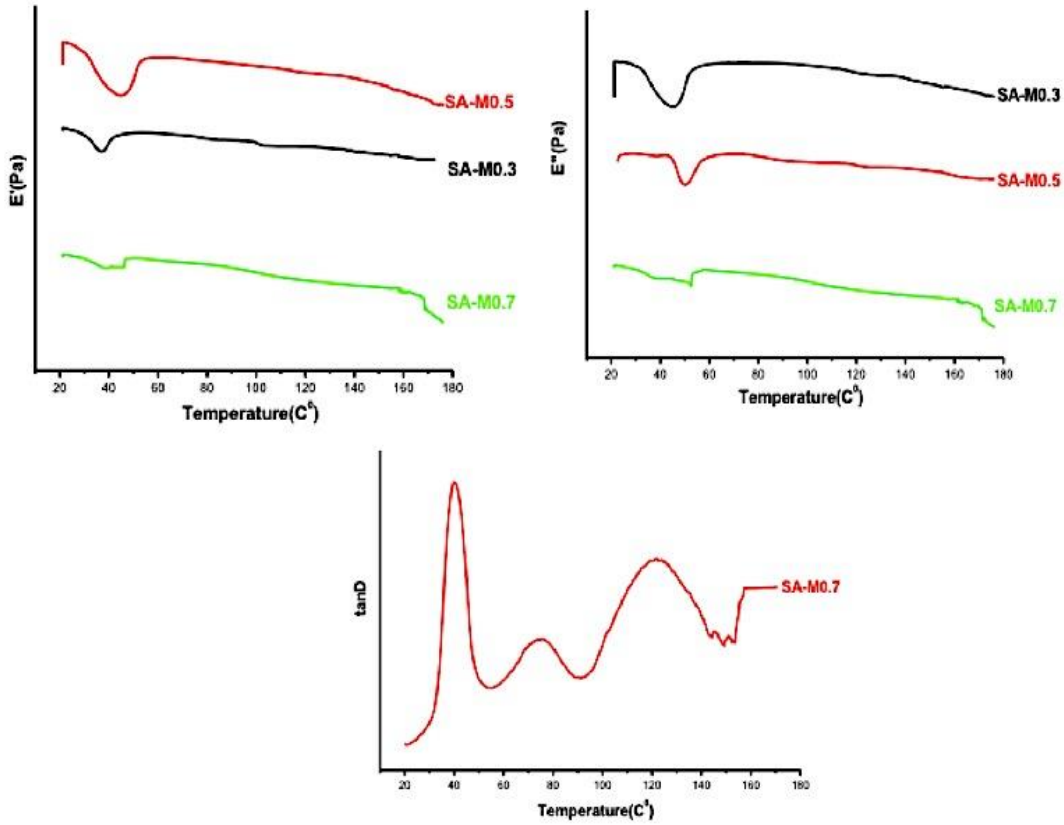
SA filmi için benzer sıcaklık- depolama ve kayıp modülü davranışı yukarıdaki şekilde verilen DMA eğrilerinde de görülmektedir [110]. SA'ın camsı geçiş sıcaklığı değeri literatürde 118°C [109], 102°C [110], 106°C [111] şeklinde verilmektedir. Buna göre, Şekil 4.15'deki $\tan \delta$ -sıcaklık eğrisinde 150°C civarındaki pik, çalışmada kullanılan SA'ın T_g değerine atfedilebilir.



Şekil 4.17: SA-DE filmlerinin E^I (storage modulus), E^{II} (loss modulus) ve $\tan\delta$ değerleri.

E^I (storage modulus) değerinin düşük olması, moleküllerin daha fazla serbest hacme sahip olması nedeniyle daha rahat hareket edebildikleri anlamına gelmektedir [87]. SA-DE filmlerine ait Şekil 4.17’de verilen DMA analiz sonuçları incelendiğinde, her üç filmin 40°C ile 50°C arasında adsorblanmış su/nem kaybı nedeniyle enerji depolama özelliklerinin arttığı ve polimer zincirlerinin bu sıcaklık değerleri arasında daha zor hareket ettikleri söylenebilir. SA-DE filmlerinde, SA filminden farklı olarak E^I (depolama) modülünün 10°C daha düşük bir sıcaklıktan itibaren arttığı görülmektedir. Bu durum da yapıda çapraz bağlı PDE zincirlerinin varlığına atfedilebilir. SA-DE0,3, SA-DE0,5 ve SA-DE0,7 filmlerinde SA miktarı, sırasıyla yaklaşık %62, %38 ve %32 olarak değişmektedir ve oda sıcaklığındaki E^I (depolama) modülü değerleri sırasıyla 25040 PA, 21015 PA, 11417 PA’dır. SA miktarının azalması ile polimer filminin hidrofiliği ve bu nedenle adsorblayabileceği su/nem miktarı daha az olacağından depolama modülü değerleri düşmüştür. SA-DE filmlerinde, depolama modülü değerlerinin sıcaklığın 50°C’tan itibaren artması ile SA filmindekinden farklı olarak, oda sıcaklığındaki değerine göre azaldığı ve polimer zincirlerinin hareketinin kolaylaştığı görülmektedir.

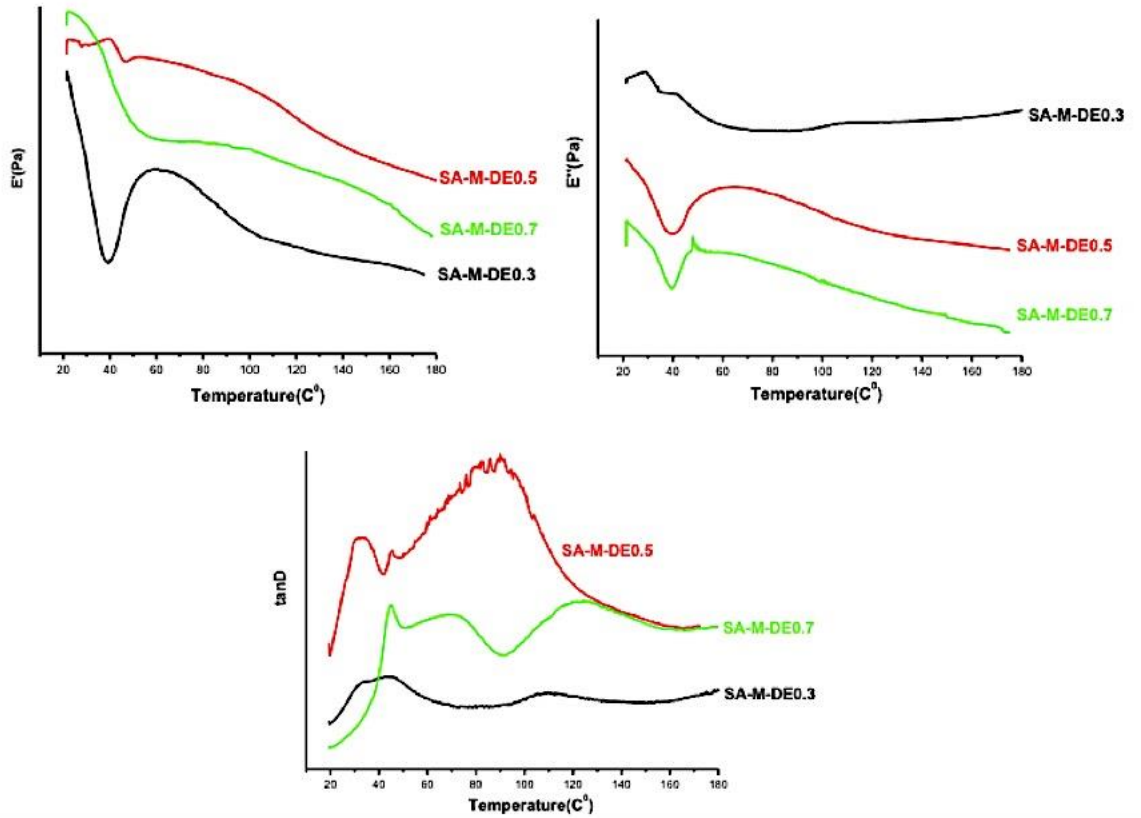
Depolama modülündeki azalma SA-DE0,3 filmi için % 73 iken, nispeten fazla miktarda ve birbirine yakın değerde PDE içeren SA-DE0,5 ve SA-DE0,7 filmlerinde ise sırasıyla %58 ve %46'dır. Şekil 4.17'de verilen E'' (loss modulus) değerleri incelendiğinde ise her üç filmin 40°C ile 50°C arasında enerji kaybetme özelliğinin arttığı görülmektedir. SA-DE filmlerinde çapraz bağlı PDE'nin varlığı, filmlerin başlangıç (oda sıcaklığındaki) modulus değerlerinin 50°C'tan sonra azalmasına yol açmıştır. Bu azalma PDE miktarı fazla olan SA-DE0,5 ve SA-DE0,7 filmlerinde daha fazladır. Yarı-IPN yapıda kayıp modülü değerlerinin sıcaklık ile azalması, polimer zincirlerinin enerji aktarma yeteneğinin azalması şeklinde açıklanabilir. SA-DE0,3 filminin E' değerinin diğerlerinden fazla olması daha elastik ve daha zor şekil alabilen bir yapıda olduğunu göstermektedir. SA filmlerindeki DE miktarı arttıkça elastikiyetin azaldığı söylenebilir.



Şekil 4.18: SA-M filmlerinin E' (storage modulus), E'' (loss modulus) ve $\tan \delta$ değerleri.

SA-M filmlerinde, M/SA oranı tüm filmlerde aynıdır ve manyetit miktarı SA'nın %0,5'i kadardır. Bu filmlerde, E' (storage modulus) ve E'' (loss modulus) değerlerinin sıcaklık ile

değişimi incelendiğinde (Şekil 4.18), SA filminden farklı bir durum gözlenmemektedir. Aynı şekilde verilen $\tan\delta$ -sıcaklık grafiğinde tepe noktaları başlıca 40°C, 75°C ve 120°C olan üç adet geçiş görülmektedir. Bunlardan 120 °C'daki pikin SA filminde 150°C'da görülen camsı geçiş sıcaklığını gösterdiği ifade edilebilir. Bu geçişin, SA filmine göre daha düşük sıcaklıkta ortaya çıkması, film hazırlama sırasında SA çözeltisinde manyetit (Fe_3O_4)'in ultrasonik karıştırma ile dağıtılması sırasında molekül ağırlığı azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. SA'ın camsı geçiş sıcaklığı, molekül ağırlığına bağlı olarak değişecektir. Nitekim, “Swamy ve diğ.” [112] ve “Kahya ve diğ.”[113], SA'ın Tg değerini, sırasıyla, 80,6°C ve 85°C olarak belirtmişlerdir. Bu nedenle, $\tan\delta$ -sıcaklık grafiğinde, 75°C civarındanki pikin de ultrasonik karıştırma sırasında molekül ağırlığı azalması sonucu oluşan SA'ın düşük molekül ağırlıklı bir fraksiyonuna ait camsı geçişten kaynaklandığı düşünülebilir.



Şekil 4.19: SA-M-DE filmlerinin E' (storage modulus), E'' (loss modulus) ve $\tan\delta$ değerleri.

SA-M-DE filmlerine ait Şekil 4.19’da verilen DMA eğrileri incelendiğinde, en düşük miktarda SA içeren ve bu nedenle hidrofilliği ve adsorblayabileceği nem miktarı daha az olan SA-M-DE0,7 filmlerinin en yüksek E' başlangıç modülüne sahip olduğu, bu filmlerin başlangıçtan itibaren daha elastik olduğu görülmektedir (10371 Pa). SA-M-DE filmlerinde, depolama modülünde düşük sıcaklıkta sadece SA-M-DE0,7 filmde artış görülmemektedir. Bu artış, SA-DE ve SA-M filmlerinde genel olarak başlangıç değerine yakın iken, SA-M-DE filmlerinde (0,3 ve 0,5M DE’li filmler) ise başlangıç değerinden daha düşük bir değere kadar olmuştur. 0,7 M başlangıç DE konsantrasyonlu filmde ise 50°C’a kadar polimer zincirlerinin daha rahat hareketini gösteren hızlı bir modül azalması görülmektedir. Her üç filmin depolama modülü değerleri, sıcaklık artışı ile belirgin bir şekilde azalmış ve 30°C’daki değerlerinin yaklaşık üçte biri oranına azalmıştır. SA-M-DE filmlerinde, sıcaklığın artması ile kayıp modülündeki (enerji kaybetme özelliğindeki) azalma, DE miktarı en yüksek olan filmde en fazla ve en hızlıdır. SA-DE ve SA-M filmlerinin $\tan\delta$ -sıcaklık grafiğinde, birbirinden ayrı ve belirgin şekilli, üç adet geçişe ait tepe noktası görülürken, ilk iki pikin girişim yapmış olarak ortaya çıktığı ve her bir pikin SAM-DE0,7 filmde sağa (0,182, 0,494 ve 0,385) kaymış olduğu tepe noktası değerlerinden görülmektedir ki bu da yarı-IPN kompozit yapının bileşenleri arasındaki etkileşimler nedeniyle hareketlerin zorlaşmasına atfedilebilir.

4.5. FİMLERİN DSC ANALİZLERİ

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemi, örnek ve referans madde arasında zaman veya sıcaklığın fonksiyonu olarak sıfır sıcaklık farkı oluşturmak için gerekli enerjiyi kaydeden bir tekniktir. Bu yöntemde, örnek ve referans madde, kontrollü bir hızda ısıtılan veya soğutulan bir ortamda eşdeğer sıcaklık şartlarına maruz bırakılır. DSC eğrileri sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilir. Isı akışı-sıcaklık grafiğinde referans eğrideki kayma örneğin ısı kapasitesindeki değişmeye atfedilmektedir. DSC analizinde kullanılan temel denklem;

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

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

DSC, polimerlerde faz geçişlerine ait entalpiyi ölçmek için kullanılabilir. Eğri ve referans eğri arasındaki pik alanı, örnekteki entalpi değişimi (ΔH) ile orantılıdır. Bu entalpi değişimi, aşağıdaki denklem yardımıyla pik alanından (A) hesaplanabilir [114].

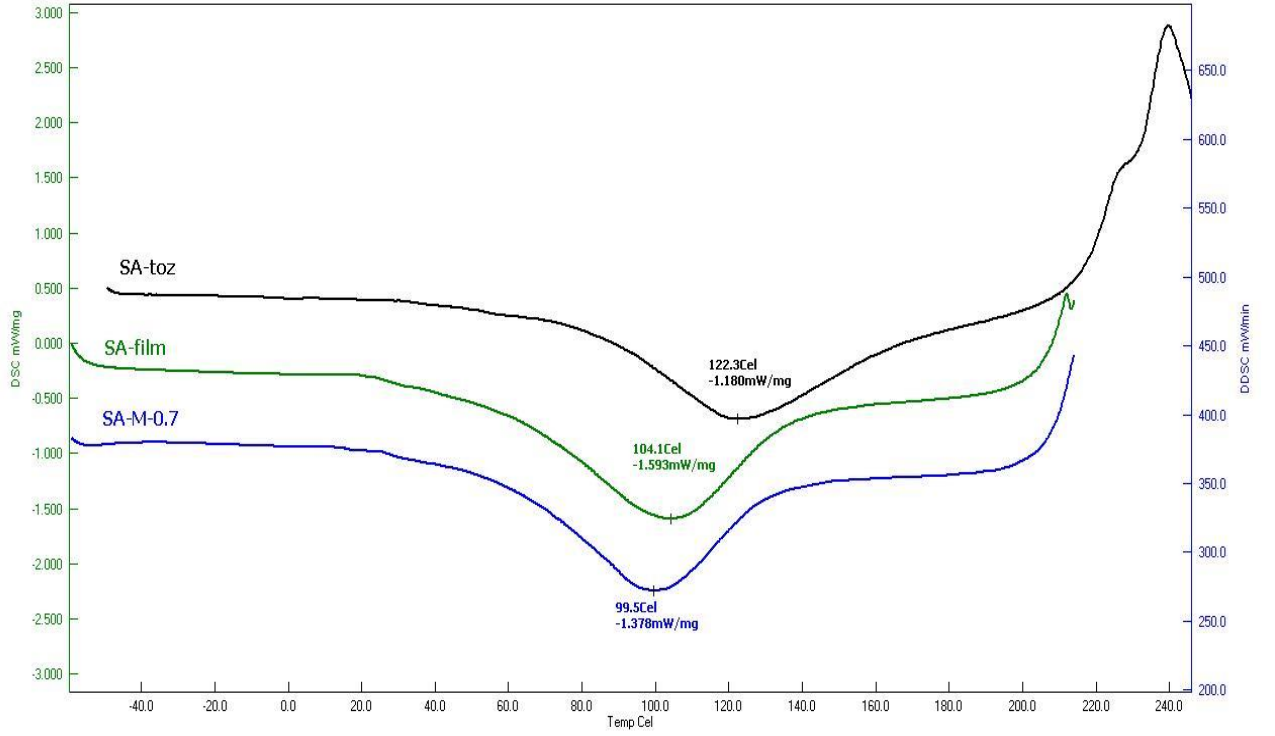
$$\Delta H.m = K.A \quad (4.2)$$

Yukarıdaki denklemde m: polimer örneğinin kütlesi, K: ölçümlerde kullanılan cihaza ait kalibrasyon katsayısı ve A: pik alanıdır. Bir polimer, camsı geçiş sıcaklığı (T_g)'na kadar ısıtıldığında tek bağlar etrafındaki moleküler dönme önemli ölçüde kolaylaşır [114].

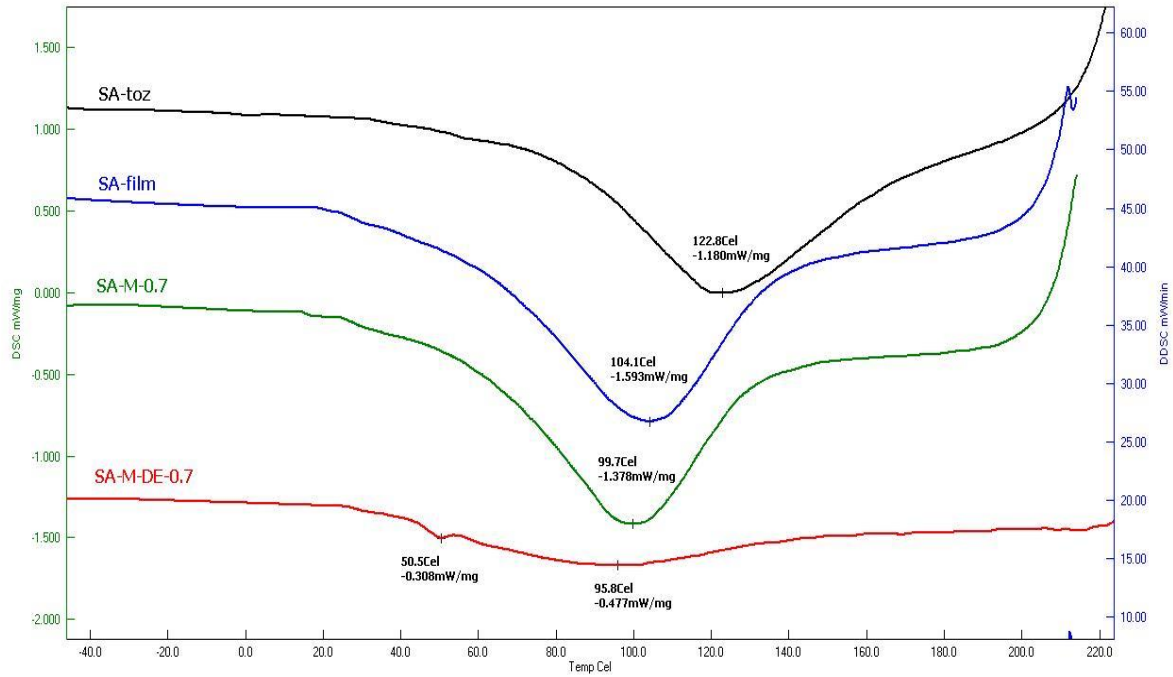
Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörlerden biri de polimerin yapısıdır. Polimer iskeletine bağlı yan zincirler veya dallar gibi grupların varlığı, molekülün ana zincirdeki primer bağların etrafında dönebilmesi için gerekli enerjiyi sterik engelleme yaratarak etkiler. Örneğin polimer yapısında metil gruplarının bulunması T_g 'yi artırır. Bu nedenle, polipropilen (PP)'in T_g 'si -20°C iken, polietilen (PE)'in T_g 'si -115°C 'dir. Her iki polimerin T_g 'lerinin birbirinden farklı oluşu, PP'de metil grubunun varlığına atfedilmektedir. PP'deki metil grubu, polimer zincirinin serbest dönmesini engellemektedir. PE ise bu tür engelleyici bir yan grup içermeyen daha esnek bir ana şebekeye (iskelete) sahiptir. T_g 'yi etkileyen bir diğer faktör ana zincirdeki primer bağların etrafında dönme kolaylığı ile belirlenen zincir esnekliğidir. Ana zincirde fenil grupları gibi rijit yapıların varlığı T_g 'yi artırır. Polimerde hidrojen bağları gibi moleküller arası bağların varlığı T_g değerlerini artırır. Düşük miktarda çapraz bağlanma, serbest hacmi azaltır ve bu nedenle T_g 'yi yükseltir. Fazla çapraz bağlı polimerlerde T_g gözlenmez. Molekül ağırlığı da T_g 'yi belirlemede göz önüne alınması gereken bir faktördür. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hareket kolaylığı, düşük molekül ağırlıklı malzemelerinkine göre daha azdır. Molekül ağırlığı 3.000 olan polistiren (PS)'in T_g 'si 43°C iken, 300.000 birim molekül ağırlıklı PS'in T_g 'si 99°C dir. Bir polimerin camsı geçiş sıcaklığı, DSC yöntemi ile belirlenebilir. T_g sıcaklığında, ısı akışı-sıcaklık eğrisinde endotermik bir değişme gözlenmektedir. Bu tür bir değişim, malzemede artan moleküler hareketler yüzünden ısı kapasitesindeki artıştan kaynaklanmaktadır. T_g değeri, DSC çalışmasında kullanılan ısıtma ve soğuma hızlarına da bağlıdır. Benzer ana zincir bileşiminde olan polimerlerde yan gruplarda bulunan $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarının sayısı arttıkça T_g önemli ölçüde azalır. Camsı geçiş sıcaklığı, ana zincir polaritesi ile artar ve ana zincir hareketliliğindeki azalma moleküller arası kuvvetlerdeki artıştan kaynaklanmaktadır. Ana zincirin uzunluğu yani molekül ağırlığı, moleküler hareketlerin

kısıtlandığı camsı halde, polimerlerin dinamik ve mekanik özelliklerini etkilemez. Fakat camsı geçiş sıcaklığı, çok düşük molekül ağırlıklarında, zincir ucu sayısının artmasından kaynaklanan ilave serbest hacmin sonucu olarak azalır [115].

DSC incelemesi sırasında iki şekilde çalışılmıştır. İlk yöntemde, örnek 10 °C/dak ısıtma hızı ile azot atmosferinde (40 mL/dak) -50 °C'dan 180 °C'a ısıtılmış ve yine 20 °C/dak ısıtma hızı ile soğutulmuştur. 180 °C'a kadar olan ilk ısıtmada örneğin adsorbladığı nem giderilmiş ve ardından yine aynı şartlarda -50 °C'dan 250 °C'a kadar ikinci ısıtma yapılmış ve ikinci ısıtmaya ait veriler kullanılmıştır.



Şekil 4.20: SA ve filmlerinin DSC eğrileri.

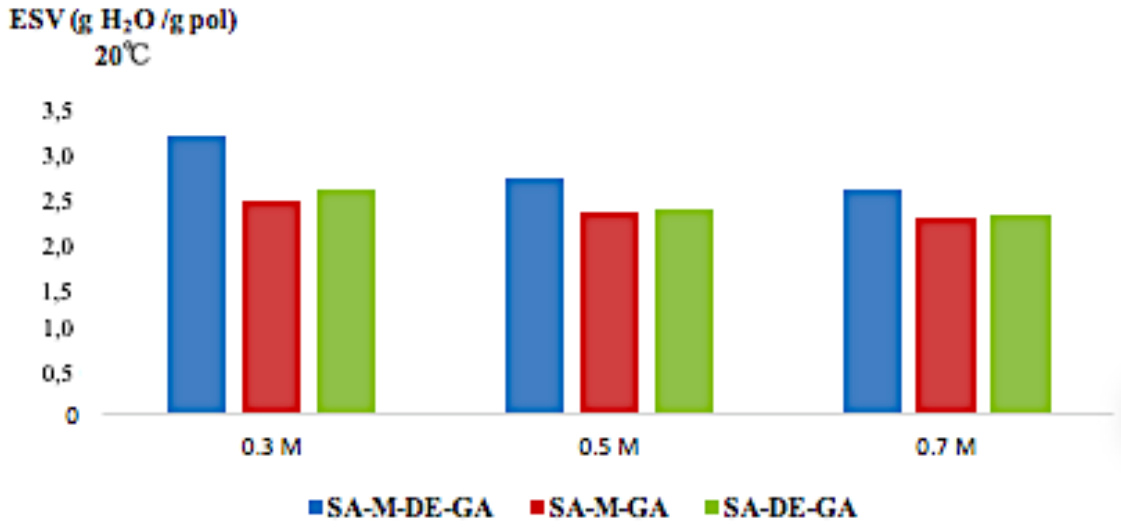


Şekil 4.21:SA, SA-M, S A-M-DE filmlerinin DSC eğrileri.

Şekil 4.20 ve 4.21’de toz ve film formundaki SA ile, manyetit ve PDE içeren SA filmlerinin DSC eğrileri görülmektedir. DSC eğrilerinden, nem kaybına karşılık gelen endotermilerin toz SA için 122,3 °C, SA filminde 104,1 °C ve SA-M0,7 ve SA-M-DE0,7 filmlerinde sırasıyla 99,5 ve 95,8°C’da maksimum verdiği görülmektedir. SA-M-DE0,7 filminin DSC eğrisinde diğer filmlerinkilerden farklı olarak 50,5°C’da muhtemelen PDE’den kaynaklanan küçük bir endotermik pik görülmektedir. Toz SA ile SA ve SA-M filmlerinin DSC eğrilerinde SA’ın yüksek hidrofilliği nedeniyle fazla miktarda nem kaybına karşılık gelen endotermiler görülmektedir. Buna karşılık SA-M-DE0,7 filmi yapısında çapraz bağlı PDE’nin varlığı, filmdeki SA miktarının ve hidrofilliğini ve adsorblanacak nem miktarını azalttığından, DSC eğrisindeki endoterm alanı da azalmıştır (Şekil 4.21).

4.6. FİMLERİN ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİ

Glutaraldehyd ile çapraz bağlı SA filmlerinin (SA-M-GA, SA-DE-GA ve SA-M-DE-GA) destile su içerisinde 20°C, 30°C ve 40°C sıcaklıkta ölçülen şişme denge değerleri (ESV) Tablo 4.4 – 4.9’da, grafik olarak gösterimleri ise Şekil 4.22– 4.27’de verilmiştir.



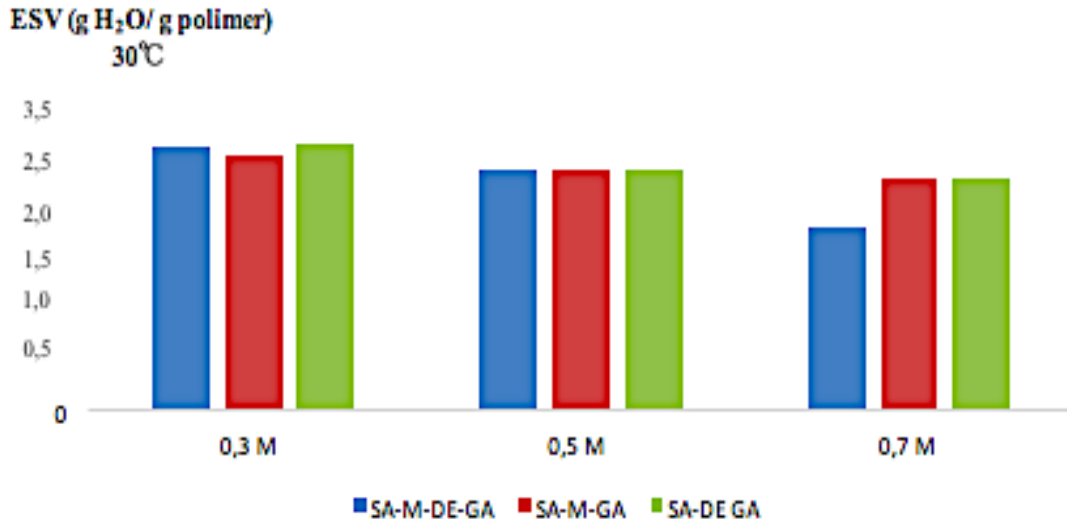
Şekil 4.22: SA-M-DE-GA, SA-M-GA ve SA-DE-GA filmlerinin 20°C'daki şişme denge değerleri.

Tablo 4.4: SA-M-DE-GA, SA-M-GA ve SA-DE-GA filmlerinin 20°C'daki şişme denge değerleri.

[DE]*	SA-M-DE-GA		SA-M-GA		SA-DE-GA	
	ESV (gH ₂ O/gpol)	%JEL	ESV (gH ₂ O/gpol)	%JEL	ESV (gH ₂ O/gpol)	% JEL
0,3	3,25	89,9	2,49	86,1	2,65	87,4
0,5	2,79	84,6	2,37	80,4	2,41	81,6
0,7	2,65	79,4	2,31	78,1	2,33	77,9

*: SA çözeltisindeki DE başlangıç molar konsantrasyonu (mol/L).

Şekil 4.22 ve Tablo 4.4'de görüldüğü gibi, SA-M-DE-GA filmlerinin her üç DE konsantrasyonundaki ESV değerlerinin, SA-M-GA ve SA-DE-GA filmlerinkinden biraz daha büyük olduğu saptanmıştır. Jel yüzdelerinin filmdeki DE miktarının artması ile azaldığı ve en yüksek jel%'nin SA-M-DE-GA filmlerinde %80 ile %90 arasında değiştiği; SA-M-GA ve SA-DE-GA filmlerinin jel %'lerinin ise hemen hemen aynı olduğu ve %78 ile %87 arasında değiştiği belirlenmiştir. Şekil 4.22'deki ve Tablo 4.4'deki 20°C'daki şişme denge değerlerinden jel film yapısındaki PDE miktarının artması ile filmin hidrofilliğinin azaldığı ve bu nedenle şişme denge değerlerinin az da olsa azaldığı; filmlerde manyetit varlığının şişme değerlerine pozitif katkı yaptığı; 0,3 ve 0,5M DE başlangıç konsantrasyonlarında DE ve M içeren filmlerin şişme denge değerlerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.



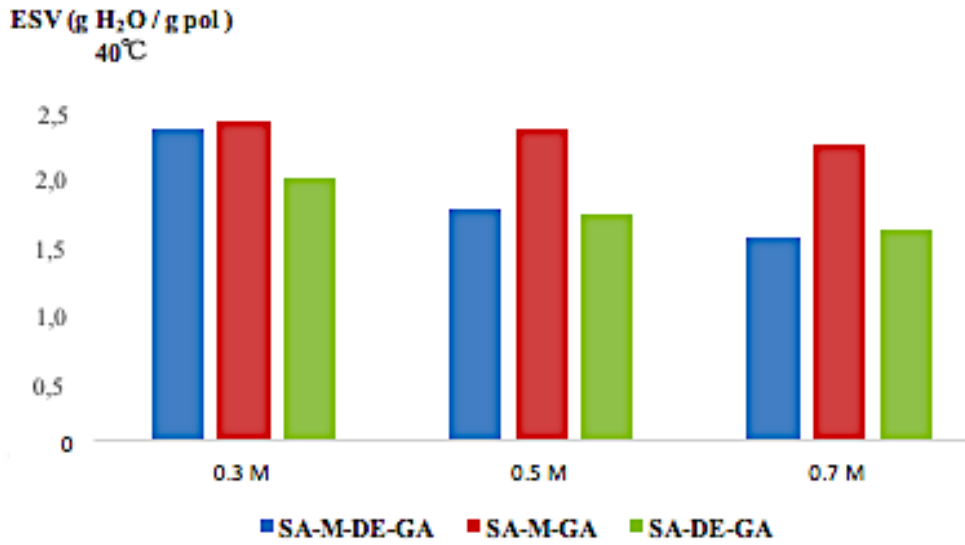
Şekil 4.23: SA-M-DE-GA, SA-M-GA ve SA-DE-GA filmlerinin 30°C'daki şişme denge değerleri.

Tablo 4.5: SA-M-DE-GA, SA-M-GA ve SA-DE-GA filmlerinin 30°C'daki şişme denge değerleri.

[DE]*	SA-M-DE-GA		SA-M-GA		SA-DE GA	
	ESV (gH ₂ O/gpol)	%JEL	ESV (gH ₂ O/gpol)	%JEL	ESV (gH ₂ O/gpol)	%JEL
0,3	2,52	96,1	2,44	77,3	2,53	98,1
0,5	2,30	87,9	2,28	79,8	2,29	93,1
0,7	1,79	74,1	2,21	82,3	2,20	92,2

*: SA çözeltisindeki DE başlangıç molar konsantrasyonu (mol/L).

Sıcaklığın 30°C'a çıkması ile filmlerin ESV değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. SA-M-DE-GA ve SA-M-DE filmlerinin jel yüzdelerinin ise genel olarak arttığı saptanmıştır. SA-M-GA filminin jel yüzdelerinin ise her filmdeki SA/M oranı aynı olduğundan bekleneceği gibi sabit ve ortalama %80 civarında olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.23, Tablo 4.5).



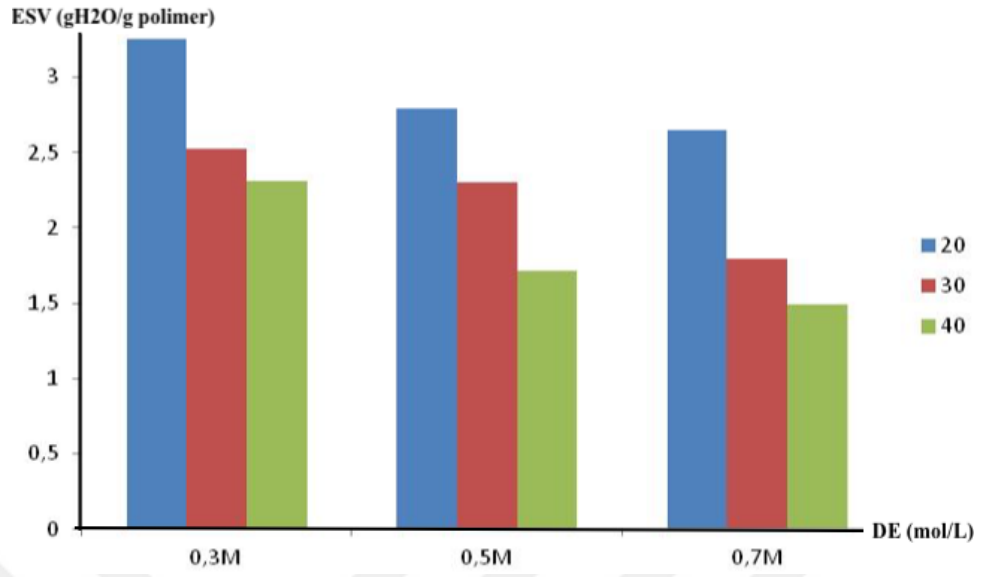
Şekil 4.24: SA-M-DE-GA, SA-M-GA ve SA-DE-GA filmlerinin 40 °C’da şişme denge grafiği.

Tablo 4.6: SA-M-DE-GA, SA-M-GA ve SA-DE-GA filmlerinin 40 °C’deki şişme denge değerleri.

[DE]*	SA-M-DE-GA		SA-M-GA		SA-DE-GA	
	ESV (gH ₂ O/gpol)	%JEL	ESV (gH ₂ O/gpol)	%JEL	ESV (gH ₂ O/gpol)	%JEL
0,3	2,31	82,7	2,36	91,6	1,94	98,2
0,5	1,71	80,5	2,30	95,1	1,68	90,2
0,7	1,49	78,6	2,18	87,8	1,55	79,0

*: SA çözeltisindeki DE başlangıç molar konsantrasyonu (mol/L).

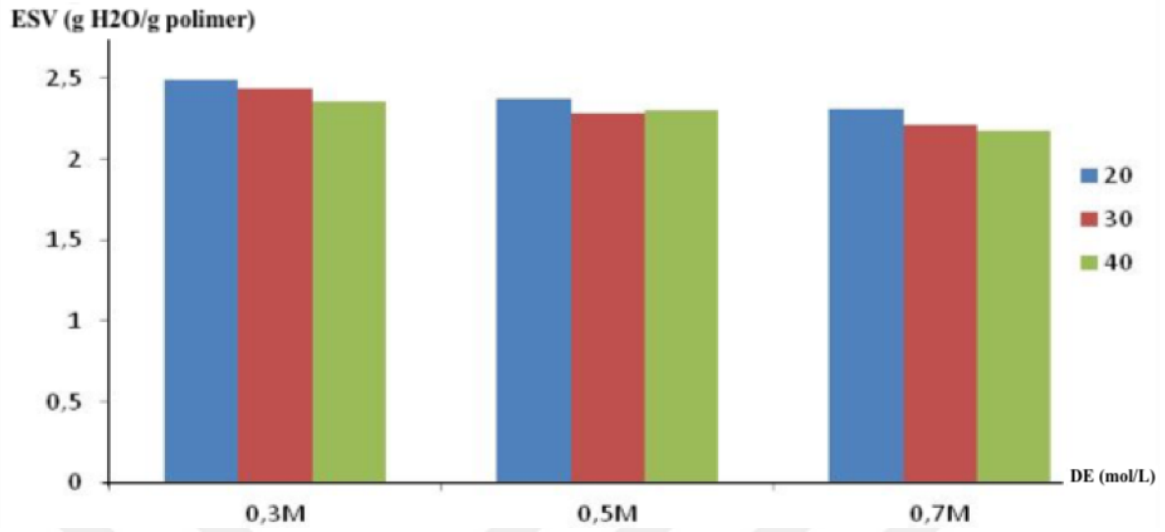
Şekil 4.24 ve Tablo 4.6’da görüldüğü gibi, 40 °C’da DE miktarının artması ile SA-M-DE-GA filmlerinde daha belirgin olmak üzere, tüm filmlerin ESV değerlerinin azaldığı saptanırken, sıcaklığın 30°C’den 40°C’a artması ile özellikle SA-DE-GA filmlerinin jel yüzdelerinde belirgin bir artışın olduğu görülmüştür. Manyetit içeren ve GA ile çapraz bağlanmış SA’dan oluşan SA-M-GA filmlerinin, her filmde SA/M oranı aynı olduğundan 40°C’daki şişme denge değerleri beklendiği gibi aynıdır. Ancak sıcaklığa duyarlı PDE içeren SA-M-DE-GA ve SA-DE-GA kodlu filmlerde PDE miktarının artması ile 40°C’daki şişme değerlerinin belirgin bir şekilde azaldığı belirlenmiştir. Manyetit varlığının şişmeye pozitif katkısı, düşük (0,3 M) DE başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan SA-M-DE-GA filmlerinde belirgindir. Diğer filmlerde, PDE miktarının artması ile polimer filminin hidrofilliği azaldığından, bu etki görülmemektedir.



Şekil 4.25: SA-M-DE-GA filmlerinin 20, 30 ve 40°C'daki şişme denge değerleri.

Tablo 4.7: SA-M-DE-GA filmlerinin 20,30 ve 40°C'daki şişme denge değerleri.

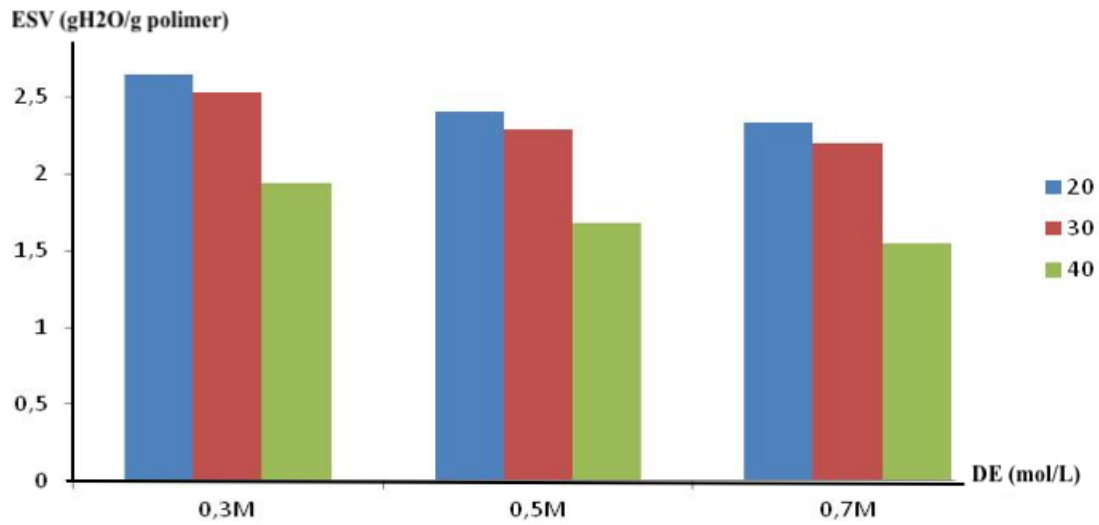
SICAKLIK (°C)	SA-M-DE-GA filminin ESV (g H ₂ O/g pol) değerleri		
	0,3M	0,5M	0,7M
20	3,25	2,79	2,65
30	2,52	2,30	1,79
40	2,31	1,71	1,49



Şekil 4.26: SA-M-GA filmlerinin 20, 30 ve 40 °C'daki şişme denge değerleri.

Tablo 4.8: SA-M-GA filmlerinin 20, 30 ve 40°C'daki şişme denge değerleri.

SICAKLIK (°C)	SA-M-GA filminin ESV (g H ₂ O/g pol) değerleri		
	0,3M	0,5M	0,7M
20	2,49	2,37	2,31
30	2,44	2,28	2,21
40	2,36	2,3	2,18



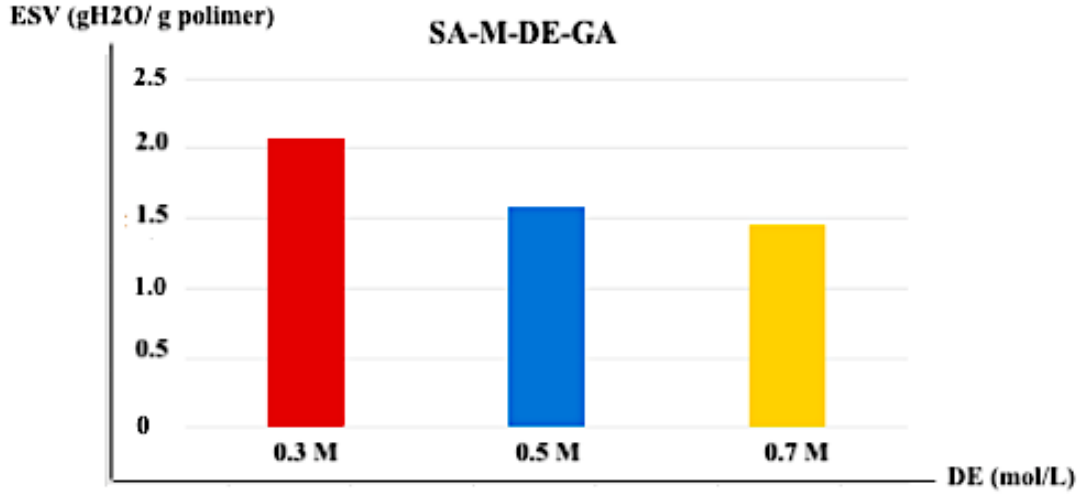
Şekil 4.27: SA-DE-GA filmlerinin 20, 30 ve 40 °C'daki şişme denge değerleri.

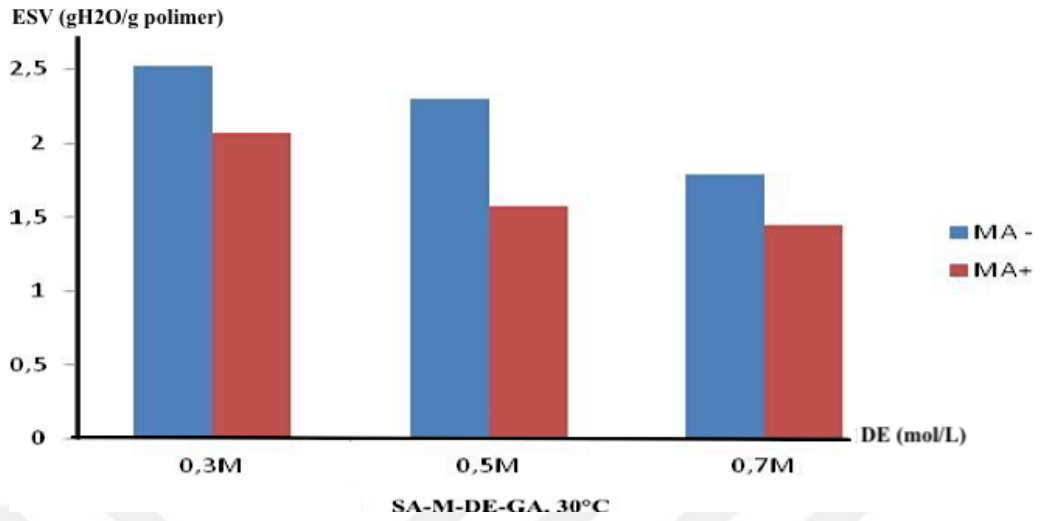
Tablo 4.9: SA-DE-GA filmlerinin 20, 30 ve 40°C'daki şişme denge değerleri.

SICAKLIK (°C)	SA-DE-GA filminin ESV (g H ₂ O/g pol) değerleri		
	0,3M	0,5M	0,7M
20	2,65	2,41	2,33
30	2,53	2,29	2,2
40	1,94	1,68	1,55

4.7. FİMLERİN MANYETİK ALANDAKİ ŞİŞME DENGE DEĞERLERİ

Hem manyetit (M) hem de sıcaklığa duyarlı PDE içeren GA ile çapraz bağlanmış SA filmlerinin (SA-M-DE-GA) oda sıcaklığında (30°C) ve 90kHz ve 5mT (miliTesla) şiddetindeki manyetik alan varlığında belirlenen şişme denge değerleri Şekil 4.28 ve Tablo 4.10'da verilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, bu filmlerin aynı sıcaklıkta ve destile su içinde, manyetik alan varlığında ve yokluğunda belirlenen şişme denge değerleri ise Şekil 4.29'da verilmiştir.

**Şekil 4.28:** SA-M-DE-GA filmlerinin 30°C ve 5mT manyetik alan varlığındaki şişme denge değerleri.



Şekil 4.29:SA-M-DE-GA filmlerinin 30°C’de, MA+ ve MA- şişme denge değerleri.

Tablo 4.10: SA-M-DE-GA filmlerinin 30 °C’de, MA+ ve MA- şişme denge değerleri.

Manyetik Alan (MA) Varlığı/Yokluğu	SA-M-DE-GA filmlerinin ESV (g H ₂ O/g pol) değerleri		
	0,3M	0,5M	0,7M
MA -	2,52	2,31	1,79
MA+	2,07	1,58	1,45

Literatürde, Fe₃O₄ nanoparçacıklarının hidrojelin gözenekliliğini arttırdığı belirtilmiştir [116]. Manyetitle filmlerin şişme değerlerinden; manyetit içeren ve içermeyen filmlerin şişme değerlerinin eşit olmadığı görülmüştür. Bu değerler, manyetitle filmlerde daha yüksek bulunmuştur. Bu durum, filmlerde bulunan Fe₃O₄ nanoparçacıkların varlığından kaynaklanan yoğunluk artışı nedeniyle filmlere su difüzyonunun daha fazla olması şeklinde yorumlanmıştır [117]. SA-M-DE-GA filmlerinin manyetik alandaki Q değerlerinin DE miktarının artması ile birlikte polimerin hidrofobluğunun artışı nedeniyle azaldığı belirlenmiştir. Ek olarak manyetik alandaki şişme denge değerlerinin, destile su içerisindeki şişme denge değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.29). Bu da manyetik alanın etkisi ile manyetit partiküllerinin titreşmesi ve bunun sonucunda film sıcaklığının artması ile PDE ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarının kırılması ve filmin hidrofobikliğin artması sonucu

sıcaklığa duyarlı PDE'nin daha fazla miktarda su bırakmasından kaynaklanmaktadır. Bu etkinin daha yüksek sıcaklıkta daha fazla olması beklenmektedir. Yine daha yüksek manyetik ve daha fazla PDE içeren filmlerde manyetik alan varlığının, polimer filminin sıcaklık uyarısına cevabının daha fazla olacağı beklenmektedir.

Tablo 4.11: SA-M-DE-GA filmlerinin manyetik alan varlığındaki şişme denge değerleri (ESVMA+).

[DE]*	SA-M-DE-GA				
	Wd ₁ (g)	Ws (g)	Wd ₂ (g)	ESV _{MA+} (g H ₂ O/gpol)	%JEL
0,3	0,1730	0,5775	0,1562	2,338	90,28
	0,1604	0,4702	0,1414	1,931	88,15
	0,1856	0,5458	0,1625	1,940	87,55
0,5	0,1880	0,4322	0,1370	1,298	72,87
	0,1882	0,4788	0,1632	1,544	86,71
	0,1775	0,5130	0,1526	1,890	85,97
0,7	0,1790	0,4462	0,1585	1,492	88,54
	0,1825	0,4560	0,1630	1,498	89,31
	0,1830	0,4310	0,1490	1,355	81,42

*: DE monomerinin SA çözeltisindeki başlangıç molar konsantrasyonu (mol/L). Wd₁:Kuru jel ağırlığı;Ws: şişmiş jel ağırlığı;Wd₂: Şiştikten sonra kurutulmuş jel ağırlığı.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında, sodyum aljinat (SA) doğal polimeri ve N,N-dietilakrilamid (DE) monomerinden; DE'nin amonyum persülfat (APS) başlatıcısı ve N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED) hızlandırıcısı ve N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA) çapraz bağlayıcısı varlığında polimerizasyonu ile üç farklı DE başlangıç konsantrasyonunda (0,3M, 0,5M ve 0,7M) yarı-IPN SA-DE filmleri hazırlanmıştır. Aynı SA ve DE bileşiminde ancak ek olarak nanoboyutlu Fe₃O₄ içeren SA-M-DE yarı-IPN filmleri de hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm filmler FTIR, XRD ve DMA analizleri ile karakterize edilmiştir. SA filmlerinin manyetik alana ve sıcaklığa duyarlılığı şişme denge değerlerinin tayini ile incelenmiştir. SA suda çözünen bir polimer olduğundan, şişme ölçümleri öncesinde yarı-IPN filmlerdeki SA, asidik GA çözeltisi ile muamele edilerek GA ile çapraz bağlanıp tam-IPN filmler elde edilmiştir. SA esaslı ve manyetit içeren GA ile çapraz bağlanmış tam-IPN filmlerin 30°C'daki şişme özellikleri incelenmiş ve sonuçlar manyetit içermeyen filmlerinki ile karşılaştırılmıştır. Tam-IPN filmlerin şişme denge değerleri, 30°C'da 5mT şiddetindeki manyetik alan etkisinde de belirlenmiş ve manyetik alan yokluğunda ölçülen değerler ile karşılaştırılmıştır. SA filmlerinin çapraz bağlanması, jel yüzdesi tayini ile teyit edilmiştir. SA suda çözünen bir polimerdir. GA ile çapraz bağlı SA ise suda çözünmemekte ve şişmektedir. GA ile çapraz bağlı SA filmlerinin (SA-M-GA, SA-DE-GA ve SA-M-DE-GA) destile su içerisinde 20°C, 30°C ve 40°C sıcaklıkta şişme denge değerleri belirlenmiş ve DE başlangıç konsantrasyonunun artması ile filmin hidrofilliğinin azaldığı ve bu nedenle şişme denge değerlerinin azaldığı görülmüştür. Sıcaklığın 20°C'dan 40°C'a artması ile şişme denge değerleri bariz bir şekilde azalmıştır. Ek olarak, manyetit varlığının şişmeye pozitif katkı yaptığı ve bu katkının düşük DE başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan filmlerde daha belirgin olduğu görülmüştür. 90kHz ve 5mT şiddetindeki manyetik alan varlığında yapılan şişme ölçümlerinde ise; PDE içermeyen filmlerin şişme değerlerinin sabit olduğu, ancak PDE içeren SA-DE-M-GA ve SA-DE-GA filmlerinde, PDE miktarının artması ile ölçüm sıcaklığı PDE'nin LCST sıcaklığı civarında olduğundan ve ek olarak manyetik nanopartiküllerin manyetik alan nedeniyle titreşmesi ile oluşan sıcaklık artışından dolayı şişme değerlerinin azaldığı belirlenmiştir.

SA'nın X-ışını kırınım deseninde 14,6° ve 24,8°'de hemen hemen eşit şiddette iki yaygın pik görülürken; SA-DE filminin kırınım deseninde 8,7°, 14,6° ve 32,8°'de daha düşük şiddette piklerin var olduğu görülmüştür. Fe₃O₄ içeren SA-M filmlerinin XRD analizlerinde, SA'da

görülen karakteristik $14,6^\circ$ deki pikin şiddetinin artarak $15,2^\circ$ ye kaydığı saptanmıştır. SA-GA filmlerinin XRD analizlerinde ise SA'nın GA ile çapraz bağlanması sonucu karakteristik piklerin ortadan kaybolduğu ve $2\theta=25,1^\circ$ ve $43,8^\circ$ de daha yaygın pikler verdiği görülmüştür. SA'nın tekrarlanan mannuronat (M) ve guluronat (G) ünitelerinden oluştuğu ve iki değerlikli metal iyon (Ca^{2+}) ile çapraz bağlanmanın SA'nın guluronat üniteleri ile reaksiyonu sonucu gerçekleştiği önceki çalışmalarımızdan bilinmektedir. Bu veriden yola çıkarak, GA ile çapraz bağlı SA filmlerinin kırınım desenlerinde görülen piklerin şiddetlerinin azalmasından, GA ile SA arasındaki reaksiyonun GA'nın aldehit grupları ile SA'nın mannuronat ünitelerindeki hidroksil grupları arasında gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Yapılan ayrıntılı literatür taramasından, SA'nın GA ile çapraz bağlanmasının GA'nın aldehit grupları ile SA'nın hidroksil grupları arasında olduğu bilinmektedir. Ancak SA'nın GA ile çapraz bağlanması için, Ca^{2+} ile çapraz bağlanmada olduğu gibi ayrıntılı bilgi bulunamamıştır.

SA'nın FTIR spektrumunda, 3233cm^{-1} de görülen yaygın bant, hidrojen bağlı hidroksil gruplarındaki O-H gerilme titreşimine, 1594cm^{-1} ve 1407cm^{-1} deki şiddetli ve keskin bantlar ise karboksilat grubunun gerilme titreşimine atfedilmiştir. Filmlerdeki DE miktarı arttıkça, beklendiği gibi karakteristik bantların dalga sayılarında değişiklik görülmemiştir. SA filmlerinin FTIR spektrumları arasında, çapraz bağlanmadan kaynaklanan bir fark görülmemiştir. Nitekim bu bulgu, literatür bulguları ile uyumlu bulunmuştur [116,118]. Fe_3O_4 içeren SA-M filmlerinin FTIR analizlerinde 587cm^{-1} de Fe-O bağlarının varlığını kanıtlayan keskin ve şiddetli pik, manyetit miktarının azlığı (teşhis sınırının altında) nedeniyle görülemediği [102].

DMA analizleri incelendiğinde, SA filminin 40°C ile 50°C arasında enerji depolama özelliğinin arttığı; SA filmine Fe_3O_4 katılarak hazırlanan filmlerde moleküllerin hareketinin azalan modulus değerleriyle arttığı ve SA-DE filmlerinde daha az enerji depolandığı gözlenmiştir. Elastikiyetin göstergesi olan E^I değerleri incelendiğinde, SA-DE filmlerinin SA filminden daha esnek ve daha kolay şekil alabilen bir yapı oluşturduğu belirlenmiştir. E^{II} (loss modulus)-sıcaklık grafikleri incelendiğinde, SA içerisine DE ve manyetit ilavelerinin filmlerde enerjiyi kaybetme olasılığını azalttığı belirlenmiştir. DMA sonucu elde edilen her grafikte DE ve manyetit ilavesiyle filmlerin farklı başlangıç modulus değerlerine sahip olduğu görülmüştür. SA-M-DE-GA filmlerinin manyetik alandaki Q değerlerinin DE miktarının artması ile birlikte azaldığı ve manyetik alandaki şişme denge değerlerinin destile suda manyetik alan yokluğundaki şişme denge değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür.

Ölçülen filmlerin kalınlıkları incelendiğinde SA-M-DE filmlerinde artan DE miktarı ile birlikte film kalınlıklarında bir değişikliğin meydana gelmediği belirlenmiştir. Nitekim filmlerin hazırlanması sırasında SA miktarı azaltılarak toplam film ağırlığı sabit tutulmuş ve böylece DE konsantrasyonu artsa da eşit kalınlıkta filmler elde edilmiştir. Ancak çapraz bağlı (tam-IPN) film kalınlıklarının yarı-IPN filmlerinkine göre neredeyse yarı yarıya azaldığı saptanmıştır.

DE miktarının artması ile film kalınlığının değişmemesi için, SA ve DE miktarları, M/SA oranı sabit olacak şekilde azaltılmıştır. Nitekim SA-M-DE filmlerinin kalınlıklarının artan DE miktarı ile değişmediği görülmüştür. Fakat çapraz bağlı SA-M-DE-GA filmlerinin kalınlıklarının neredeyse yarı yarıya azaldığı saptanmıştır.

Literatürde, SA filmlerinin manyetik alana duyarlılığının incelendiği çalışma sayısı tespit edilmemiştir. Hazırlanan filmlerin hem sıcaklığa hem manyetik alana duyarlı olduğu belirlenmiştir. Filmlerdeki SA'ın hemen hemen tamamının çapraz bağlı olması nedeniyle ESV değerlerinin çok fazla olmadığı belirlenmiştir. Kullanılan SA'ın molekül ağırlığının (orta viskoziteli SA kullanılmıştır) izin vermemesi nedeniyle % 0,5'ten daha fazla M, fakat daha az SA içeren SA-M-DE yarı-IPN filmleri hazırlanamamıştır. Bu çalışmada elde edilen bulgular göz önüne alındığında, daha yüksek molekül ağırlıklı SA kullanılarak hem daha fazla manyetitin kullanılabilmesi; yüksek M ve PDE içerikli SA-M-DE yarı-IPN filmindeki SA'ın daha düşük bir kısmının GA ile çapraz bağlanarak sıcaklık ve manyetik alan dış uyularının etkisinin arttırılabileceği düşünülmektedir. Gerek bu çalışmada hazırlanan SA-M-DE filmlerinin, gerekse daha fazla miktarda manyetit ve PDE içeren SA-M-DE filmlerinin manyetik alanda ilaç salımı çalışmalarına ışık tutacağı beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Coşkun, G., Karaca, E., 2009, Alginatlar ve Alginat Liflerinin Özellikleri ve Kullanım Alanları, *Tekstil ve Teknik*, 25, 98-108.
- [2]. Safi, S., Morshed, M., Ravandi, H.A., Ghiachi, M., 2007, Study of Electrospinning of Sodium Alginate, Blended Solutions of SodiumAlginate/Poly(VinylAlcohol) and Sodium Alginate/Poly(Ethylene Oxide), *Journal of Applied PolymerScience*, 104(5), 3245-3255.
- [3]. Lee, K.Y., Mooney, D.J., 2012, Alginate properties and biomedical applications Programs, *Polymer Science*, 37 (1), 106–126.
- [4]. Draget, K.I., Smidsrod, O., Skjak-Braek, G., 2002, *Alginates from algae in Biopolymers*, Steinbüchel, A.W.(ed.), Weinheim, 215–244.
- [5]. Gök, C., 2010, *Uranyum ve Toryumun Adsorpsiyonu için Aljinat Biyopolimerlerinin Hazırlanması ve Çeşitli Uygulama Alanlarının İncelenmesi*, Ege Üniversitesi, Doktora Tezi , Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [6]. Tripathy, T., Karmakar, N.C., Singh, R.P., 2001, *Journal of Applied Polymer Science* , 82-375.
- [7]. Kurkuri, M.D., Aminabhavi, T.M., 2004 ,Poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid) sequential interpenetrating network pH-sensitive microspheres for the delivery of , diclofenac sodium to the intestine, *Journal of Controlled Release*, 96, 9-20.
- [8]. Baysal, B., 1981, *Polimer Kimyası*, Çağlayan Basımevi, Ankara.
- [9]. Saçak, M., 2008, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [10]. Odian, G.G., 1981, *Principles of Polymerization 2nd ed.*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 271- 469.
- [11]. Odian, G.G.,1991, *Principles of Polymerization 4rd ed.*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 6-19.
- [12]. Kaewpirom, S., Boonsang, S., 2006, Electrial response characterization of poly(ethylene glycol) macromer (PEGM)/chitosan hydrogels in NaCl solution, *European Polymer Journal*, 42, 1609-1616.
- [13]. Malik, A., 2013, *Hydrogel: Preparation, characterization, and applications*, Journal of Advanced Research, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jare> [7 Haziran 2013].
- [14]. Byrne, M.E., Park,K., Peppas,N,A., 2002 , Molecular imprinting within hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 149-161.

- [15]. Hoffman, A.S., 2002, Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 43, 3-12.
- [16]. Lin, C.C., Metters, A.T., 2006, Hydrogels in controlled release formulations network design and mathematical modeling, *Advanced drug delivery reviews*, 58 (12-13), 1379–408.
- [17]. Park, K., Shalaby, W., Park H., 1993, Biodegradable hydrogels for drug delivery, Technomic Publishing Company Inc., 2-3.
- [18]. Hamidi, M., Azadi, A., Rafiei, P., 2008, Hydrogel nanoparticles in drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 1638–1649.
- [19]. Bajpai, S. K., Singh, S., 2006, Analysis of swelling behavior of poly(methacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions on water uptake, *Reactive and Functional Polymers*, 66, 431-440.
- [20]. Şolpan, D., Torun, M., 2006, Synthesis and characterization of sodium alginate/acrylamide semi-interpenetrating polymer networks, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 335-342.
- [21]. Koul, V., Mohammed, R., Kucling, D., Adler, H.J.P., Choudhary, V., 2011, *Interpenetrating polymer network nanogels based on gelatin and poly(acrylic acid) by inverse miniemulsion technique*, Synthesis and characterization, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 83, 204-213.
- [22]. Peppas, N.A., Mikos, A.G., 1986, *Preparation methods and structure of hydrogels*, Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Peppas N.A. (editor), vol.1, Fundamentals, CRC Pres, Florida.
- [23]. Ganji, F., Vasheghani-Farahani, S., Vasheghani-Farahani, E., 2010, Theoretical description of hydrogel swelling, *Iranian Polymer Journal*, 19(5), 375-398.
- [24]. Hamidi, M., Azadi, A., Rafiei, P., 2008, Hydrogel nanoparticles in drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 1638-1649.
- [25]. Muruges, S., Mandal, B.K., 2012, A review on interpenetrating polymer network, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 4, 1–7.
- [26]. Ekici, S., Saraydın, D., 2004, Synthesis, characterization and evaluation of IPN hydrogels for antibiotic release, *Drug Delivery*, 11, 381-388.
- [27]. Abdelrazek, E.M., Elashmawi, I.S., Labeeb, S., 2010, Chitosan filler effects on the experimental characterization, spectroscopic investigation and thermal studies of PVA/PVP blend films, *Physica B*, 405, 2021-2027.

- [28]. Hong, H., Liu, C., Wu, W., 2009, Preparation and characterization of chitosan/PEG/gelatin composites for tissue engineering, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 1220-1225.
- [29]. Eid, M., Ghaffar, M.A., Dessouki, A.M., 2009, Effect of maleic acid content on the thermal stability, swelling behaviour and network structure of gelatin-based hydrogels prepared by gamma irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 267, 91-98.
- [30]. Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A., 2002, Reversible adsorption by a pH-and temperature-sensitive acrylic hydrogel, *Journal of Controlled Release*, 80, 247-257.
- [31]. Hennink, W.E., Van Nostrum, C.F., 2002, Novel crosslinking methods to design hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 13-36.
- [32]. Üzümlü, Ö.B., Karadağ, E., 2011, Dye sorption and water uptake properties of crosslinked acrylamide/sodium methacrylate copolymers and semiinterpenetrating polymer networks composed of PEG, *Separation Science of Technology*, 46, 489-499.
- [33]. Karadağ, E., Kırıştı, T., Kundakcı, S., Üzümlü, Ö.B., 2010, Investigation of sorption/swelling characteristics of chemically crosslinked AAm/SMA hydrogels as biopotential sorbent, *Journal of Polymer Science*, 117, 1787-1797.
- [34]. Evmenenko, G., Alexev, V., Budtova, T., Buyanov, A., Frenkel, S., 1999, Swelling-induced changes of polyelectrolyte gels *Polymer*, 40, 2975-2979.
- [35]. Dolbow, J., Eliot, F., Ji, H., 2004, Chemically induced swelling of hydrogels, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52, 51-84.
- [36]. Kundakcı, S., Üzümlü, Ö.B., Karadağ, E., 2009, A new composite sorbent for water and dye uptake, Highly swollen acrylamide-2-acrylamido-2-methyl-1propanesulfonic acid/clay hydrogels crosslinked by 1,4-butanediol dimethacrylate, *Polymer Composites*, 30, 29-37.
- [37]. Azizian, S., 2004, Kinetic models of sorption a theoretical analysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 47-52.
- [38]. Peniche, C., Cohen, M.E., Vazquez, B., Roman, J.S., 1997, Water sorption of flexible networks based on 2-hydroxyethyl methacrylate-triethylenglycol dimethacrylate copolymers, *Polymer*, 38(24), 5977-5982.
- [39]. Lee, H., Pietrasik J., Sheiko, S.S., Matyjaszewski, K., 2010, *Progress Polymer Science*, 35, 24-44.
- [40]. Don, T.M., Chen, H.R., 2005, *Carbohydrate Polymer*, 61, 334-347.

- [41]. Gupta, P., Vermani, K., Garg, S., 2002, Hydrogels from controlled release to pH responsive drug delivery, *Drug Discovery Today*, 7, 569-579.
- [42]. Stojanović, S.I., Nikolic, L., Nikolic, V., Petrovic, S., Stankovic, M., Mladenovic, I., 2011, Stimuli-Sensitive Hydrogels for Pharmaceutical and Medical Applications, *Chemistry and Technology*, 9, 37-56.
- [43]. Park, K., Qiu, Y., 2001, Environment-sensitive Hydrogels for Drug Delivery, *Advanced Drug Delivery*, 53, 321-339.
- [44]. Fang, J.Y., Chen, J.P., Leu, Y.L., Hu, J.W., 2008, Temperature-Sensitive Hydrogels Composed of Chitosan and Hyaluronic Acid As Injectable Carriers For Drug Delivery, *European Journal of Pharmaceuticals and Biopharmaceuticals*, 68, 626-636.
- [45]. Zhang, J., Peppas, N. A., 2002, *Journal of Biomaterial Science Polymers*, 5th ed., 511.
- [46]. Ward, A. M., Georgiou, T.K., 2011, Thermoresponsive polymers for biomedical applications, *Polymers*, 3, 1215-1242.
- [47]. Singh, G., 2014, Hydrogel as a novel drug delivery system a review, *Journal Fundamentals of Pharmaceutics Responsive*, 2(1), 35-48.
- [48]. Filipcsei, G., Fehér, J., Zrinyi, M., 2000, Electric field sensitive neutral polymer gel, *Journal of Molecular Structure*, 554, 109-117.
- [49]. Czaun, M., Hevesi, L., Takafuji, M., Ihara, H., 2008, A Novel Approach To Magneto-Responsive Polymeric Gels Assisted By Iron Nanoparticles As Nano Cross-Linkers, *Chemical Communications*, 1-3.
- [50]. Heim, E., Harling, S., Ludwig, F., Menzel, M., Schilling, M., 2008, Fluxgate magnetorelaxometry for characterization of hydrogel polymerization kinetics and physical entrapment capacity, *Journal of Physics Condensed Matter*, 20, 204-206.
- [51]. Şahiner, N., 2006, In situ metal particle preparation in cross-linked poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) hydrogel networks, *Colloid Polymer Science*, 285, 283-292.
- [52]. Meenach, S. A., Hilt, J. Z., Anderson, K. W., 2010, Poly(ethylene glycol)-based magnetic hydrogel nanocomposites for hyperthermia cancer therapy, *Acta Biomaterialia*, 6, 1039-1046.
- [53]. George, M., Abraham, T.E., 2007, *International Journal of Pharmaceutics*, 335, 123-129.
- [54]. Doug, L., 1992, Controlled release of amylase from a thermal and pH sensitive, macroporous hydrogel, *Journal of Controlled Release*, 19, 171-178.

- [55]. Caldorera-Moore M., Peppas, N.A., 2009, Micro and Nanotechnologies for Intelligent and Responsive Biomaterial-Based Medical Systems, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61(15), 1391–1401.
- [56]. Crank, J., 1975, *The mathematics of diffusion*, 2nd ed., Oxford University Press inc., United States, 1-352.
- [57]. Osada, Y., Takeuchi, Y., 1981, Water and Protein Permeation Through Polymeric Membrane Having Mechanochemically Expanding And Contracting Pores, *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition*, 19(6), 303-308.
- [58]. Avula, M., Thatireddy, P., Cho, S., Rieth, L., Magda, J.J., Solzbacher, F., 2011, Implantable Biosensor Arrays Based on Smart Hydrogels and Piezoresistive Sensors for Continuous Metabolic Monitoring, *Procedia Engineering*, 25, 1008 – 1011.
- [59]. Miyata, T., Urakami, T., Nakamae, K., 2002, Biomolecule-Sensitive Hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 79–98.
- [60]. Yaldizli, E., Gürdağ, G., 2010, *Sodyum Aljinat-Poli(Itakonik Asit) Aşı Kopolimerlerinin Hazırlanması Ve Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Kullanımı*, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-2010), ANKARA.
- [61]. Morani, M., Ribeiro A. A., Oliveira M.V., Dantas F. L., Leão M. R., 2010, *Physical and Chemical Characterization of Titanium-Alginate Samples for Biomedical Applications*, 19, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais , Brasil, 4518- 4525.
- [62]. Siddaramaiah, T.M., Ramaraj, B., Lee, J.H., 2008, Sodium Alginate and Its Blends with Starch: Thermal and Morphological Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 4075–4081.
- [63]. Kelco, A., 1992, *Alginate Products for Scientific Water Control*, Division of Merck and Co. Inc., England.
- [64]. Rousseau, I., Le Cerf, D., Picton, L., Argillier, J.F., Muller, G., 2004, Entrapment and release of sodium polystyrene sulfonate (SDS) from calcium alginate gel beads, *European Polymer Journal*, 40, 2709-2715.
- [65]. Kulkarni, V., Sreedhar, V., Mutalik, S., Setty, C.M., SA, B., 2010, Interpenetrating network hydrogel membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for controlled release of prazosin hydrochloride through skin, *International Journal of Biological Macromolecules*, 47, 520-527.
- [66]. Zactiti, E.M., Kieckbusch, T.G., 2006, Potassium sorbate permeability in biodegradable alginate films, Effect of the antimicrobial agent concentration and crosslinking degree, *Journal of Food Engineering*, 77, 462-467.

- [67]. Wang, X.P., 2000, Preparation of Crosslinked Alginate Composite Membrane for Dehydration of Ethanol-Water Mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 3054-3061.
- [68]. Toti, U. S., Aminabhavi, T. M., 2004, Different viscosity grade sodium alginate and modified sodium alginate membranes in pervaporation separation of water acetic acid and water isopropanol mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, 228, 199-208.
- [69]. Shi, Y., Wang, X., Chen, G., Golemme, G., Zhang, S., 1998, Preparation and characterization of high-performance dehydrating pervaporation alginate membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 68, 959-968.
- [70]. Blandino, A., Macias, M., Cantero, D., 1999, Formation of Calcium Alginate Gel Capsules, Influence of Sodium Alginate and CaCl₂ Concentration on Gelation Kinetics, *Journal of Bioscience And Bioengineering*, 88 (6), 686-689.
- [71]. Becker, A., Kipke, D.R., Brandon, T., 2001, Calcium alginate gel A biocompatible and mechanically stable polymer for endovascular embolization, *Journal of Biomedical Materials Research*, 54, 76-86.
- [72]. Fragonas, E., Valente, M., Pozzi-Mucelli, M., Toffanin, R., Rizzo, R., Silvestri, F., Vitur, F., 2000, *Articular cartilage repair in rabbits by using suspension of allogenic chondrocytes in alginate*, *Biomaterials*, 21, 795-801.
- [73]. Ueng, S.N., Yuan, L.J., Lee, N., 2004, *Journal of Orthopaedic Research*, 22, 592.
- [74]. Alghezawi, N., Şanlı, O., Aras, L., Asman, G., 2005, Separation of acetic acid-water mixtures through acrylonitrile grafted poly(vinyl alcohol) membranes by pervaporation, *Chemical Engineering and Processing*, 44, 51-58.
- [75]. Farris, S., Song, J., Huang, Q., 2010, Alternative Reaction Mechanism for the Crosslinking of Gelatin with Glutaraldehyde, *International Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58 (2), 998-1003.
- [76]. Simpson, N.E., Stabler, C.L., Sambanis, A., Constantinidis, I., 2004, The role of the CaCl₂-gluronic acid interaction on alginate encapsulated bTC3 cells, *Journal of Biomaterials*, 25, 2603-2610.
- [77]. Migneault, I., Dartiguenave, C., Bertrand, M.J., Waldron, K.C., 2004, *Bio Techniques*, 37, 790-802.
- [78]. Mayer, A., Vadon, M., Rinner, B., Novak, A., Wintersteiger, R., Frohlich, E., 2009, *The role of nanoparticle size in hemocompatibility*, 258(2-3), 139-147.
- [79]. Huang, J., Li, Q., Li, D., 2013, *Fluxible nanoclusters of Fe₃O₄ nanocrystals embedded polyaniline by macromolecule-induced self-assembly*, *Langmuir*, 29(32), 10223-10228.

- [80]. Yu, C.H., Saadi, A.A., Shih, S.J., Qiu, L., Tam, K.Y., Tsang, S.C., 2009, Immobilization of BSA on silica-coated magnetic iron oxide nanoparticle, *Journal of Physical Chemistry*, 113(2), 537–543.
- [81]. Jordan, A., Scholz, R., Wust, P., Schirra, H., Schiestel, T., Schmidt, H., 1999, Endocytosis of dextran and silan-coated magnetite nanoparticles and the effect of intracellular hyperthermia on human mammary carcinoma cells in vitro, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 194, 185-96.
- [82]. White, R.M., 1995, *Materials Chemistry An Emerging Discipline*, Advances in Chemistry Series 245, ed. L.V. Interrante, L.A. Caspar, A.B. Ellis, ACS, Washington, DC, 5.
- [83]. Ma, J., Xu, Y., Zhang, Q., Zha, L., Liang, B., 2007, Preparation and characterization of pH- and temperature-responsive semi-IPN hydrogels of carboxymethyl chitosan with poly (N-isopropyl acrylamide) crosslinked by clay, *Colloid and Polymer Science*, 285, 479-484.
- [84]. Chern, J., Lee, W., Hsieh, M., 2004, Preparation and Swelling Characterization of Poly (n-isopropylacrylamide)-Based Porous Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 3651-3658.
- [85]. Lawrie, G., Keen, I., Drew, B., Rinoul, L., Fredericks, P., 2007, Interactions between Alginate and Chitosan Biopolymers characterized using FTIR and XPS, *Biomacromolecules*, 8, 2533-2541.
- [86]. Petrucci, R., Hardwood, W., 1994, *Genel Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 462-463.
- [87]. Menard, K., 1999, *Dynamic Mechanical Analysis*, An Introduction to Dynamic Mechanical Analysis, 13-16.
- [88]. Williams, M.L., Ferry, J.D., 1995, *Journal of American Chemical Society*, 77, 3701.
- [89]. Tobolsky, A.V., 1960, *Properties and Structure of Polymers*, John Wiley Intersciences, New York, 50-85.
- [90]. Povolo, F., Fontelos, N., 1987, Procedure to Determine if a Set of Experimental Curves are Really Related by Scaling, *Res Mechanica*, 22, 185-198.
- [91]. Aklonis, J.J., MacKnight, W.J., 1983, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, 2nd ed., Wiley-Science Publication, New York.
- [92]. Ostrowska-Czubenko, J., Gierszewska-Druzynska, M., 2009, Effect of ionic crosslinking on the water state in hydrogel chitosan membranes, *Carbohydrate Polymers*, 77, 590-598.

- [93]. Saraswathi, M., Rao, M.K., Prabhakar, M.N., Prasad, C.V., Sudakar, K., Kumar Naveen, H.P., Prasad, M., Rao Chowdoji, K., 2011, *Pervaporation studies of sodium alginate (SA)/dextrin blend membranes for separation of water and isopropanol mixture*, *Desalination*, 269, 177–183.
- [94]. Taşkın, G., Şanlı, O., Asman, G., 2011, Swelling assisted photografting of itaconic acid onto sodium alginate membranes, *Applied Surface Science*, 257, 9444– 9450.
- [95]. Papageorgiou, S.K., Kouvelos, E.P., Favvas, E.P., Sapalidis, A.A., Romanos, G.E., Katsaros, F.K., 2010, Metal–carboxylate interactions in metal– alginate complexes studied with FTIRspectroscopy, *Carbohydrate Research*, 345, 469– 473.
- [96]. Şolpan, D., Torun, M., Olgun, G., 2008, The Usability of (Sodium Alginate/Acrylamide) Semi-Interpenetrating Polymer Networks on Removal of Some Textile Dyes, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 3787–3795.
- [97]. Fan, L. Li, M., LV, Z., Sun, M., Luo, C., Lu, F., Qiu, H., 2012, Fabrication of Magnetic Chitosan Nanoparticles Grafted with β -Cyclodextrin as Effective Adsorbents Toward Hydroquinol, *Colloids And Surfaces Biointerfaces*, 95, 42-49.
- [98]. Beppu, M.M., Vieira, R.S., Aimoli, C.G., Santana, C.C., 2007, Crosslinking of Chitosan Membranes Using Glutaraldehyde: Effect on Ion Permeability and Water Absorption, *Journal of Membrane Science*, 301,126–130.
- [99]. Huang, H.Y., Shieh, Y.T., Shih, C.M., Twu, Y.K., 2010, Magnetic Chitosan/Iron (II, III) Oxide Nanoparticles Prepared by Spray Drying, *Carbohydrate Polymers* , 81, 906-910.
- [100]. Zhu, H.Y., Jiang, R., Xiao,L.,Li,W., 2010, A Novel Magnetically Separable Fe₂O₃/ Crosslinked Chitosan Adsorbent Preparation, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 251-257.
- [101]. Mahmoodi, N.M.,Hayati, B.,Arami,M.,2012, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of ternary system dye removal using a biopolymer , *Industrial Crops and Products* ,35,295-301.
- [102]. Sudhakar, H.,Prasad, C.V.,Sunitha, K.,Rao,K.C.,2011, Pervaporation Separation of IPA- Water Mixtures Through 4A Zeolite-Filled Sodium Alginate Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 2717-2725.
- [103]. Yang, G., Zhang, L.N., Peng, T., Zhong, W., 2000, Effects of Ca²⁺ bridge cross- linking on structure and pervaporation of cellulose/alginate blend membranes, *Journal of Membrane Science*, 175, 53-60.
- [104]. Zhu, T., Luo, Y., Lin, Y., LI, Q., Yu, P., Zeng, M., 2010, Study of pervaporation for dehydration of caprolactam through blend NaAlg-poly(vinyl pyrrolidone) membranes on PAN supports, *Separation and Purification Technology* ,74, 242-252.

- [105]. Sourbe, S., 2016, *Microspectroscopy Application for Monitoring Resistance of HepG2 Cancer Cell Line*, Thesis PhD, Johannesburg University.
- [106]. Bhatt, A.S., Bhat, D.K., Santosh, M.S., 2010, Electrical and Magnetic Properties of Chitosan-Magnetite Nanocomposites, *Physica B*, 405, 2078–2082.
- [107]. Guo, L., Liu, G., Hong, R.Y., Li, H.Z., 2010, Preparation and Characterization of Chitosan Poly(Acrylic Acid) Magnetic Microspheres, *Marine Drugs*, 8, 2212–2222.
- [108]. Bekin, S., 2013, *Sodyum Aljinat Esaslı Jel filmlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi.
- [109]. Huang, J.-C., Shetty, A. S., Wang, M.-S., 1990, *Advances in Polymer Technology*, 10, 23.
- [110]. Boya, N., Malladi, S., Raju, K., Aminabhavi, T.M., 2005, Thermal, viscoelastic, solution and membrane properties of sodium alginate/hydroxyethylcellulose blends, *Carbohydrate Polymers*, 61, 52–60.
- [111]. Venkatesh, M.A., Lata, S., Manjeshwar, A., Ashwini, W.B., Sairam, Raju, C., Aminabhavi, T.M., 2006, *Carbohydrate Polymers*, 65, 9–21.
- [112]. Mojumdar, S.C., Rakı, L., 2006, Preparation, thermal, spectral and microscopic studies of calcium silicate hydrate–poly(acrylic acid) nanocomposite materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 85, 99–105.
- [113]. Swamy, T.M.M., Ramaraj, B., 2010, Sodium alginate and poly(ethylene glycol) blends thermal and morphological behaviors, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 47, 877–881.
- [114]. Kahya, S., Solak, E.K., Şanlı, O., 2010, Sodium alginate/poly(vinyl alcohol) alloy membranes for the pervaporation, vapor permeation and vapor permeation with temperature difference separation of dimethylformamide/water mixtures, *Vacuum*, 84, 1092–1102.
- [115]. Stuart, B., 2002, *Polymer Analysis*, John Wiley and Sons, Ltd., West Sussex, England.
- [116]. Ward, I.M., Sweeney, I., 2004, *The Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley and Sons, Ltd., West Sussex, England.
- [117]. Li, X., Xie, H., Lin, J., Xie, W., Ma, X., 2009, Characterization and biodegradation of chitosan–alginate polyelectrolyte complexes, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1–6.
- [118]. Hernandez, R., Mijangos, C., 2009, In situ synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles in thermally responsive alginate–poly(N isopropylacrylamide) semi-Interpenetrating polymer networks, *Macromolecular Rapid Communication*, 30, 176–181.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Osman KARAKULLUKÇU
Doğum Yeri	İstanbul
Doğum Tarihi	04.09.1991
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	0554 895 93 29
E-Posta Adresi	osmankarakullukcu@gmail.com
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Fırat Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	03.07.2014

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler Programı
Mezuniyet Tarihi	20.04.2018