

**T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**METAKRİLAMİT'İN MONO VE DİKARBOKSİLİK  
ASİTLERLE HİDROJELLERİNİN HAZIRLANMASI VE  
ŞİŞME DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI**

**Alaaddin KILIÇ**

**Tez Danışmanı**

**Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN**

**Yozgat 2010**

**T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**METAKRİLAMİT'İN MONO VE DİKARBOKSİLİK  
ASİTLERLE HİDROJELLERİNİN HAZIRLANMASI VE  
ŞİŞME DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI**

**Alaaddin KILIÇ**

**Tez Danışmanı**

**Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN**

**Yozgat 2010**



T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 7011010001 numaralı öğrencisi Alaaddin KILIÇ'ın hazırladığı “ **Metakrilamit'in Mono ve Dikarboksilik Asitlerle Hidrojellerinin Hazırlanması ve Şişme Davranışlarının Araştırılması**” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 24/05/2010 Pazartesi günü saat 09:00'da yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

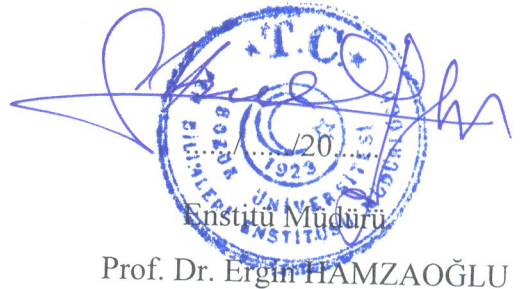
Başkan : Prof.Dr. Cengiz SOYKAN

Üye : Yrd. Doç.Dr. Ramazan COŞKUN  
(Danışman)

Üye : Yrd. Doç.Dr. Orhan HAZER

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 12/7/10 tarih ve 09 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

  
Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. Ergin HAMZAOĞLU



**METAKRİLAMİT'İN MONO VE DİKARBOKSİLİK ASİTLERLE  
HİDROJELLERİNİN HAZIRLANMASI VE ŞİŞME DAVRANIŞLARININ  
ARAŞTIRILMASI**

**Alaaddin KILIÇ**

**Bozok Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi**

**2010; Sayfa: 96**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN**

**ÖZET**

Bu çalışmada, potasyum persülfat (KPS) başlatıcısı ve metilenbisakrilamit (MBAAm) çapraz bağlayıcısı kullanılarak radikalik kopolimerizasyonla metakrilamitin (MAAm), monokarboksilik (krotonik asit, CrA) ve dikarboksilik (maleik asit, MAA) asitlerle hidrojelere hazırlandı ve hazırlanan hidrojellerin şişme davranışları incelendi. Şişme oranına; monomer oranının, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı derişiminin ve polimerizasyon sıcaklığının etkileri araştırıldı. MAAm/CrA hidrojelinde, 85/15 MAAm/CrA ( mol/mol), molce %2 KPS, molce %1 MBAAm ve 55°C'ta hazırlanan hidrojellerin maksimum (%480) şiştiği gözlemlendi. MAAm/MAA hidrojelinde, 75/25 MAAm/MAA (mol/mol), molce %1 KPS, molce %1 MBAAm ve 55 °C'ta hazırlanan hidrojellerin maksimum (%1100) şiştiği gözlemlendi. Optimum şartlarda hazırlanan hidrojellerin SEM analizinde yüzey morfolojisinin; monomer oranı, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı derişimine bağlı olarak değiştiği gözlemlendi. Optimum şartlarda hazırlanan hidrojellerin şişme davranışına ortam pH'nın, ortam sıcaklığının, ortam elektrolit derişiminin ve türünün etkileri araştırıldı. Her iki hidrojelinde pH=7'de maksimum şişme gösterdiği gözlemlendi. Her iki hidrojelin şişme davranışlarının ortam sıcaklığı, ortam elektrolit derişimi ve türüne bağlı olarak değiştiği gözlemlendi. Optimum şartlarda hazırlanan jellerin oda sıcaklığında damıtık suda şişme kinetiği çalışmaları

sonucunda MAAm/CrA jelinin Fick tipi, MAAm/MAA jelinin Nonfickian tipi difüzyon gösterdiği gözlemlendi. Sentezlenen jellerin karakterizasyonunda; TGA, ATR-FTIR ve SEM tekniği kullanıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Poli(metakrilamit-ko-krotonik asit), poli(metakrilamit-ko-maleik asit), hidrojel, metilenbisakrilamit

**PREPARATION OF METHACRYLAMID HYDROGELS WITH MONO AND  
DICARBOCSILIC ACIDS AND INVESTIGATION OF THE SWELLING  
BEHAVIOR**

**Alaaddin KILIÇ**

**Bozok University**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**Department of Chemistry**

**Master of Science Thesis**

**2010;Page: 96**

**Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Ramazan COŞKUN**

**ABSTRACT**

In this study, by using potassium persulfate (KPS) initiator, methylenbisacrylamide (MBAAm) crosslinking, methacrylamid's (MAAm) monocarboxylic (crotonik acid, CrA) and dicarboxylic (maleic acid, MAA) acids hydrogels were prepared with radical copolymerization and the prepared hydrogels' swelling behaviors were investigated. The effects of ratio of monomer, initiator and crosslinker concentration and polymerization temperature to swelling ratio were investigated. In MAAm/CrA hydrogel, maximum (480%) swelling was observed with the hydrogels prepared with 85/15 MAAm/ CrA (mole/mole), KPS mole ratio 2%, MBAAm mole ratio 1% and at the heat of 55°C. In MAAm/MAA hydrogel, maximum (1100%) swelling was observed with the hydrogels prepared with 75/25 MAAm/MAA (mole/mole), KPS mole ratio 1%, MBAAm mole ratio 1% and at the heat of 55° C. In SEM analysis, it was observed that the surface morphology of the hydrogels, prepared under optimum conditions, changed depending on the monomer ratio, initiator and crosslinker concentration. The effects of pH and temperature of the environment, electrolyte concentration and type of environment to swelling behavior of the optimum hydrogels were investigated. At level of pH =7 maximum swelling was observed in both of the hydrogels. It

was observed that swelling behavior of both of the hydrogels changed according to the temperature, electrolyte concentration and type of the environment. As a result of experimental studies, prepared under optimum conditions gel swelling kinetics in distilled water at room temperature MAAm/CrA gel Fick type, MAAm/MAA gel Nonfickian type diffusion was observed.

TGA, FTIR and SEM techniques were used while characterizing the structure of the synthesized gels.

**Keywords:** Poly( methacrylamid-co-crotonic acid), Poly(methacrylamid-co-maleic acid), hydrogel, methylenbisacrylamide

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince bana zaman ayıran ve benden desteğini esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden yararlandığım Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN 'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hidrojellerin analizi ve tepkime denklemlerinin yazımı konularında yardımlarından dolayı Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ' a teşekkür ederim.

Tez yazım aşamasında yardımlarından dolayı arkadaşlarım Salih DEDEOĞLU ve Sezai BAŞTÜRK'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında benden anlayış ve desteğini esirgemeyen eşim Özlem KILIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>KABUL VE ONAY</b> .....	ii
<b>ÖZET</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	v
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	vii
<b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b> .....	xi
<b>TABLolar LİSTESİ</b> .....	xiii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. POLİMERLERDE ÇAPRAZ BAĞLANMA VE KARAKTERİZASYON..</b>	3
2.1. Çapraz Bağlanma.....	4
2.2. Çapraz Bağlı Polimerlerin Karakterizasyonu.....	6
2.2.1. Spektroskopik Özellikler.....	7
2.2.2. Termal Özellikler.....	7
2.2.3. Mekanik Özellikler.....	9
2.2.4. Ağ Yapısı.....	12
2.2.5. Şişme Davranışı ve Difüzyon Türü.....	14
<b>3. HİDROJELLER</b> .....	18
3.1. Hidrojellerin Sınıflandırılmaları.....	19
3.2. Hidrojellerin Hazırlanması.....	23
3.3. Hidrojellerde Suyun Konumu.....	24
3.4. Hidrojellerin Şişmesini Etkileyen Faktörler.....	25
3.5. Hidrojellerin Mekanik Özellikleri.....	26
3.6. Hidrojellerin Hücre İçi Toksisitesi.....	26
3.7. Hidrojellerin Kullanım Yerleri.....	27
3.8. Biyomalzeme Olarak Hidrojeller.....	28
3.9. Akıllı Hidrojeller ( Uyarı-Cevap Polimerleri).....	31
3.9.1. Sıcaklık Duyarlı Hidrojeller.....	32
3.9.2. pH Duyarlı Hidrojeller .....	37
3.9.3. Elektrik ve Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller.....	39

3.9.4. Işığa Duyarlı Hidrojeller ( Ligt- Sensitive Hydrogels).....	41
3.10. Metakrilamit, Maleik Asit, Krotonik Asit Kullanılarak Sentezlenen Hidrojellerle Yapılan Çalışmalar.....	43
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>46</b>
4.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	46
4.2. Deneyleerde Kullanılan Cihazlar.....	47
4.3. Hidrojel Hazırlama Yöntemi.....	47
4.3.1. Optimum Monomer Oranının Belirlenmesi.....	47
4.3.2. Optimum Başlatıcı Oranının Belirlenmesi.....	48
4.3.3. Optimum Çapraz Bağlayıcı Oranının Belirlenmesi.....	48
4.3.4. Optimum Polimerizasyon Sıcaklığının Belirlenmesi.....	49
4.4. Bölüm 4.3'te Sentezlenen Optimum MAAm/CrA ve MAAm/MAA Jellerinin Şişme Özelliklerinin İncelenmesi .....	49
4.4.1. pH Etkisi.....	49
4.4.2. Ortam Sıcaklığı Etkisi.....	50
4.4.3. Ortam Elektrolit Derişimi ve Türü Etkisi .....	50
4.4.4. Şişme Kinetiği Çalışmaları.....	51
4.5. Hidrojellerin Karakterizasyonu.....	52
4.5.1. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	52
4.5.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	52
4.5.3. Fourirer Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR).....	52
<b>5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>53</b>
5.1. Polimerizasyon Şartlarının Optimizasyonu.....	53
5.1.1. Şişme Davranışına Monomer Oranı Etkisinin Araştırılması.....	53
5.1.2. Şişme Davranışına Başlatıcı Derişimi Etkisinin Araştırılması.....	58
5.1.3. Şişme Davranışına Çapraz Bağlayıcı Derişimi Etkisi Araştırması.	61
5.1.4. Şişme Davranışına Reaksiyon Sıcaklığı Etkisinin Araştırılması.....	66
5.2. Optimum şartlarda hazırlanmış MAAm/CrA ve MAAm/MAA Jelleri ile Yapılan Çalışmalar.....	67
5.2.1 pH Etkisi.....	67
5.2.2. Sıcaklık Etkisi.....	70
5.2.3. Ortam Elektrolit Derişimi ve Türünün Etkisi.....	72

5.2.4. Şişme Kinetiği Çalışmaları.....	77
5.3. Hidrojellerin Karakterizasyonu.....	79
5.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	79
5.3.2. Spektroskopik Karakterizasyon.....	83
5.3.3. Termal Karakterizasyon.....	86
5.3.3.1 TGA ile Karakterizasyon.....	86
<b>6.SONUÇLAR.....</b>	<b>88</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>90</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>96</b>



## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil.2.1: Çapraz Bağlı Jeller.....	5
Şekil.2.2: Tg'in Bulunması.....	8
Şekil.2.3: Polimerlerde Germe-Uzama Eğrisi.....	10
Şekil.2.4: Şişme Eğrileri.....	15
Şekil.3.1: Jel ve Kserojelin Şematik Gösterimi.....	18
Şekil.3.2: Stereo-kompleks Oluşumuyla Jel Üretimi.....	20
Şekil.3.3: PAAm ve IA'dan Oluşan IPN Jelin Şematik Gösterimi.....	23
Şekil.3.4: Hidrojellerde Suyun Konumu.....	25
Şekil.3.5: Hidrofobik Etkileşimin Şematik Gösterimi.....	33
Şekil.3.6: Sıkıştırılmış Hidrojelden Aç-Kapa Salımının Şematik Gösterimi.....	34
Şekil.3.7: AKÇY'ye Dayanarak Hazırlanan Sıcaklığa Duyarlı Hidrojellerden İlaç Salım Tipleri.....	35
Şekil.3.8: pH Duyarlı Poliasitlere Örnekler.....	38
Şekil.3.9: pH Duyarlı Polibazlara Örnekler .....	39
Şekil.5.1: Şişmeye Monomer Oran Etkisi.....	54
Şekil.5.2: Değişik MAAm/CrA Oranlarında Hazırlanan Hidrojellerin SEM Görüntüleri.....	56
Şekil.5.3: Değişik MAAm/MAA Oranlarında Hazırlanan Hidrojellerin SEM Görüntüleri.....	57
Şekil.5.4: Şişmeye Başlatıcı Derişimi Etkisi.....	58
Şekil.5.5: Değişik KPS Oranlarında Hazırlanan MAAm/CrA Hidrojellerinin SEM Görüntüleri.....	60
Şekil.5.6: Değişik KPS Oranlarında Hazırlanan MAAm/MAA Hidrojellerinin SEM Görüntüleri.....	61
Şekil.5.7: Şişmeye Çapraz Bağlayıcı Derişimi Etkisi.....	62
Şekil.5.8: Değişik MBAAm Oranlarında Hazırlanan MAAm/CrA Hidrojellerinin SEM Görüntüleri.....	64
Şekil.5.9: Değişik MBAAm Oranlarında Hazırlanan MAAm/MAA Hidrojellerinin SEM Görüntüleri.....	65

Şekil.5.10: Şişmeye Polimerizasyon Sıcaklığının Etkisi.....	66
Şekil.5.11: Optimum MAAM/CrA Jelinin Şişme Davranışına pH Etkisi...	68
Şekil.5.12: Optimum MAAM/MAA Jelinin Şişme Davranışına pH Etkisi	69
Şekil.5.13: Ortam Sıcaklığının Şişme Davranışına Etkisi.....	71
Şekil.5.14: NaCl Derişiminin Optimum Jellerin Şişme Davranışına Etkisi.....	72
Şekil.5.15: MgCl <sub>2</sub> Derişiminin Optimum Jellerin Şişme Davranışına Etkisi.....	73
Şekil.5.16: AlCl <sub>3</sub> Derişiminin Optimum Jellerin Şişme Davranışına Etkisi.....	74
Şekil.5.17:MAAM/CrA Jelinin Elektrolit Türüne Bağlı Şişme Grafiği.....	75
Şekil.5.18: MAAM/MAA Jelinin Elektrolit Türüne Bağlı Şişme Grafiği...	76
Şekil.5.19: MAAM/CrA ve MAAM/MAA Jellerinin Kütlece Şişme(%)-Zaman Grafiği.....	77
Şekil.5.20: MAAM/CrA ve MAAM/MAA Jellerine Ait ln(Mt)-ln(t) Grafiği.....	78
Şekil.5.21: Optimum Şartlarda Hazırlanan MAAM/CrA Hidrojellerinin SEM Görüntüleri.....	80
Şekil.5.22: Optimum Şartlarda Hazırlanan MAAM/MAA Hidrojellerinin SEM Görüntüleri.....	81
Şekil.5.23:MAAM/CrA Hidrojeli Reaksiyon Denklemi.....	83
Şekil.5.24: MAAM/MAA Hidrojeli Reaksiyon Denklemi.....	83
Şekil.5.25: Hazırlanan Hidrojellerin FTIR Spektrumları.....	84
Şekil.5.26: Optimum Jellerin Sıcaklıkla % Ağırlık Kaybı Değişimleri.....	86
Şekil.5.27: Muhtemel Anhidrit Oluşum Tepkimesi.....	87

## TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Çapraz Bağlı Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler.....	6
Tablo 2.2: Difüzyon Türü İle Difüzyon Üsteli Arasındaki İlişki.....	17
Tablo 3.1: İyonik Yüklü Hidrojellerin Hazırlanmasında Kullanılan Monomerler.....	22
Tablo 3.2: Jellerin Teknolojik Uygulamaları.....	27
Tablo 4.1: Reaksiyonlarda Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	46
Tablo 4.2: Kullanılan Cihazlar.....	47
Tablo 5.1: MAAm/CrA ve MAAm/MAA Jellerine Ait Difüzyon Parametreleri.....	79
Tablo 5.2: Jellerin Bozunma Sıcaklık Değerleri.....	87

# 1. GİRİŞ

Yapılarına çözücü alabilen ve çözücü alma kapasitesi kendi kütlesinin en az %20'si olan, çapraz bağlı polimerler *kserojel* olarak adlandırılır. Çapraz bağlı jel sentezleme aşamasında çözücü olarak su kullanıldığında *hidrojel*, su dışında başka bir çözücü kullanıldığında kserojel yapısı oluşur. Hidrojeller çapraz bağlanmalarla üç boyutlu ağ yapısındadırlar ve su içerisinde çözünmeden şişebilme özelliğine sahiptirler. Eğer su içeriği kendi kütlesinin %100 kadarı veya daha fazlası ise hidrojel, süper adsorban olarak adlandırılmaktadır[1,2].

Polimerler üzerine çalışmalar yapan araştırmacılar hidrojellerin özellikle biyotıp ve eczacılık alanında büyük bir potansiyeli olduğunu öngörmüşlerdir. Wichterle ve Lim kontakt lens yapımında kullanılan poli(hidroksi metakrilat) hidrojellerini hazırlayarak bu alanda ilk çalışmayı yapmışlardır[3].

Hidrojeller günümüzde biyotıp, biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik ve gıda endüstrisi ile tarım alanında başarı ile kullanılmaktadır. Tıp ve eczacılık alanında ilaç dozlarının istenen düzeyde olması ve sabit kalması önem taşıdığından, bu alanlarda hidrojellerin kullanımı oldukça yaygındır. Kontrollü salınım sistemleri geliştirilerek yapay organ yapımı, kontakt lens yapımı, enzim taşıyıcı sistemler ve ilaç taşıyıcı sistemler oluşturulmuştur.

Bu çalışmada, potasyum persülfat (KPS) başlatıcısı ve metilenbisakrilamit (MBAAm) çapraz bağlayıcısı kullanılarak radikalik kopolimerizasyonla metakrilamitin (MAAm), monokarboksilik(krotonik asit, CrA) ve dikarboksilik (maleik asit, MAA) asitlerle hidrojelleri hazırlandı ve hazırlanan hidrojellerin şişme davranışları incelendi. Optimum şişme değerini belirlemek için; monomer oranı, başlatıcı derişimi, çapraz bağlayıcı derişimi ve polimerizasyon sıcaklığı parametreleri optimize edildi. Optimum şartlarda sentezlenen hidrojellerin şişme davranışına ortam pH'sının, ortam sıcaklığının, ortam elektrolit derişiminin ve elektrolit türünün etkileri araştırıldı. Optimum şartlarda sentezlenen MAAm/CrA ve MAAm/MAA hidrojellerinin oda sıcaklığında saf su ortamında şişme kinetiği deneysel çalışmaları yapıldı. Bu çalışmalar ışığında her iki jel için gerekli parametreler türetildi

Sentezlenen jellerin karakterizasyonunda; ATR-FTIR, SEM ve TG-DTA teknikleri kullanıldı.

## 2. POLİMERLERDE ÇAPRAZ BAĞLANMA VE KARAKTERİZASYON

Uygun fonksiyonel grup bulunduran küçük moleküllerin birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan makromoleküller polimer olarak tanımlanır[1].

Polimerler çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır[4].

- molekül ağırlığına göre (oligomer, makromolekül),
- doğada bulunmasına göre (doğal, yapay),
- organik veya anorganik oluşuna göre (organik, anorganik),
- sentez tepkimesine göre (basamaklı, zincir, anyonik, katyonik),
- zincirin kimyasal ve fiziksel durumuna göre (doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf),
- ısıya karşı davranışına göre (termoplastik, termoset),
- zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer).

Aynı tür monomerden oluşan polimer homopolimer, birden çok türde monomerden oluşan polimer ise kopolimer olarak tanımlanır. Kopolimerler, monomerlerin zincir üzerinde sıralanma şekline göre; rastgele, ardışık, blok ve aşırı kopolimerler olarak sınıflandırılırlar[3]. Kopolimer türlerinin çapraz bağlı biçimleri de olabilmektedir.

Isıya karşı davranışına göre termoplastik ve termoset polimerler bulunmaktadır. Termoplastik polimerler ısı ve basınç altında yumuşayıp akabilen ve çeşitli formlarda şekillendirilebilen doğrusal polimerlerdir. Termoset polimerler ise bir kez şekillendirildikten sonra tekrar şekillenemeyen yoğun çapraz bağlı polimerlerdir. Telefon ahizesi, araba tamponu gibi sert materyaller termoset polimerlere örnek olarak verilebilir.

## 2.1. Çapraz Bağlanma

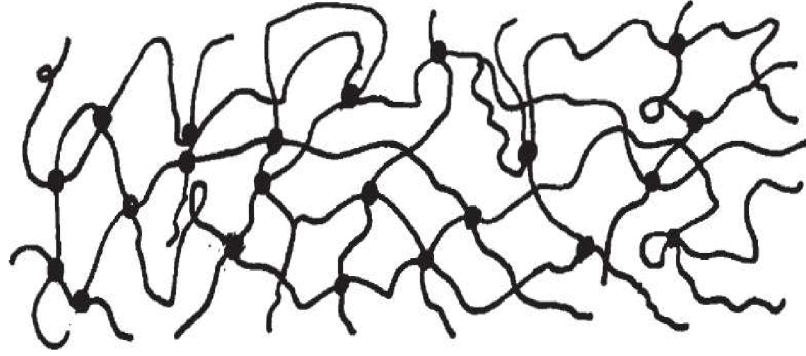
Homopolimerik ya da kopolimerik zincirler, doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı durumda bulunabilirler. Çapraz bağ, bulunduğu ana zincire benzer türde ya da kullanılan çapraz bağlayıcı nedeni ile farklı türde olabilir. Doğrusal ve dallanmış polimerler zincir yapılarına bağlı olarak polar ya da apolar çözücülerde çözünürler. Çapraz bağlı polimerlerde zincirler, birbirlerine güçlü kovalent bağlarla bağlandıklarından çözücülerde çözünmezler[5].

Çapraz bağlı polimerlerde, zincirler, üç boyutlu olarak birbirine bağlandıklarında ağ yapılı polimerleri oluştururlar. Çapraz bağlayıcı maddelerle birlikte, kimyasal olarak ya da iyonlaştırıcı ışınlar kullanılarak; kütle, çözelti, süspansiyon, emülsiyon, gaz fazı, plazma polimerleşmesi tepkimeleriyle çapraz bağlı veya ağ yapılı polimerler sentezlenebilir[6]. N,N-metilenbisakrilamid, divinilbenzen, poli(etilenglikol) gibi maddeler jelleşme reaksiyonlarında çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır.

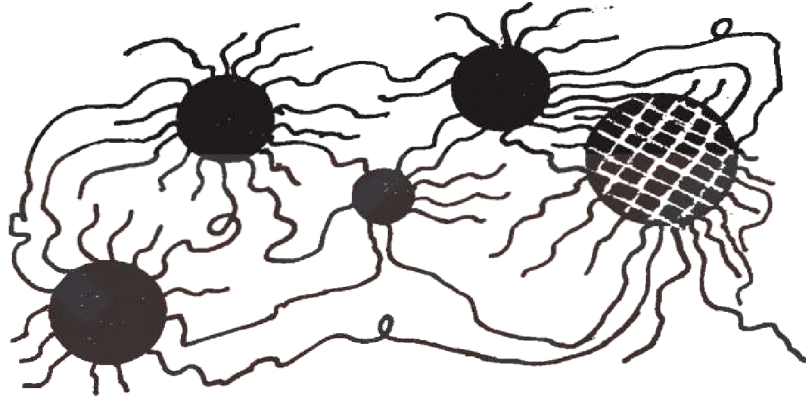
Çapraz bağlı polimerik maddeler, optimum bir çözücüde bir süre bekletildiğinde şişme özelliği gösterir. Böyle şişebilen çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler jel olarak tanımlanır[3]. Çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak polimerizasyon karışımı bir noktada akıcılığını yitirir. Jel oluşumu, jelleşme noktası olarak bilinen bu dönüşüm değerinden sonra ortaya çıkar. Kuramsal olarak jelleşmenin hangi polimerizasyon büyüklüğünde başlayacağı  $p=2/F_{ort}$  bağıntısından hesaplanabilir.(p:polimerizasyon büyüklüğü,  $F_{ort}$ : ortalama fonksiyonel grup sayısıdır.)

Örneğin; 2 mol triol( fonksiyonel grup sayısı 3) ve 4 mol dikarboksilik asit(fonksiyonel grup sayısı 2) alınarak yürütülecek bir polimerizasyon tepkimesinde;  $F_{ort}=[(2*3)+(4*2)] / (2+4) = 2,33'$  tür.  $p=2/F_{ort}$  bağıntısında  $F_{ort}$  yerine konulursa  $p= 0,858$  değeri bulunur.Bu jelleşmenin 0,858 gibi bir polimerizasyon büyüklüğü değerinde başlayacağı anlamına gelir.Fonksiyonel grupların % 85,8'i tepkimeye girmeden önce polimerizasyon durdurulursa jelleşme engellenebilir[1].

Jel yapıları kimyasal ve fiziksel olarak ikiye ayrılır. Fiziksel ve kimyasal jellerin gösterimi Şekil 2.1'de sunulmuştur[6].



Kimyasal Çapraz Bağlanma



Fiziksel Çapraz Bağlanma

### Şekil 2.1. Çapraz Bağlı Jeller

Kimyasal jellerde zincirler kuvvetli kovalent bağlarla bağlanmış iken, fiziksel jellerde zincirler arası bağlar fiziksel kuvvetlerle oluşur. Sıcaklık ya da çözücünün değişmesiyle kimyasal jellerde bir yapısal değişiklik olmamasına karşın fiziksel jeller bu etkilerle homojen bir çözelti oluşturur ve başlangıç koşullarına döndüğünde yeniden jelleşir.

Çapraz bağlı polimerlerin tanınması için çapraz bağlı zincirin uzunluğu, dallanma noktası, çapraz bağlar arası sayıca ortalama mol kütlesi, çapraz bağ yoğunluğu ve etkin çapraz bağların molar derişimi gibi özelliklerin bilinmesi gerekir[3].



## 2.2. Çapraz Bağlı Polimerlerin Karakterizasyonu

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonunda; mekanik özelliklerinin tanımlanması, termal özelliklerinin tanımlanması, spektroskopik özelliklerin tanımlanması yöntemleri kullanılmakla beraber ağ yapının tanımlanması, şişme özelliklerinin araştırılması, difüzyon türü, difüzyon mekanizması ve difüzyonla ilgili diğer parametrelerin de belirlenmesi önem taşımaktadır[7]. Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonunda kullanılan belli başlı yöntemler Tablo 2.1'de verilmiştir.

**Tablo 2.1.** Çapraz Bağlı Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

Yöntem	Bulunan özellik
Kromatografi	
- GC	Saflık
- HPLC	Saflık, dağılım katsayıları
Spektroskopi	
-UV	moleküler etkileşimler
-İR	moleküler etkileşimler
-NMR	taksitite,difüzyon katsayıları, su içeriği
-ESCA	Yüzey analizi
Işık saçılması	iç yapı
Değme açısı ölçümleri	Yüzey gerilimi
Termal analiz	Camsı geçiş sıcaklığı, su içeriği
Elastiklik ölçümleri	mekanik dayanıklılık, gevşeme davranışı, moleküler etkileşimler
Osmometri	Şişme basıncı
Mikroskopi	iç yapı, kristalinite.şişmenin izlenmesi
Dilatometri	Şişme davranışı
Interferometri	ilaç aktarımı
Kondüktometri	su içeriği
Porosimetri	iç yapı
Refraktometri	Saflık
Ultrasonik yöntemler	ilaç aktarımı

**Kaynak:** Dursun Saraydın (1992); “*Akrilamid-Maleik Asit Hidrojellerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Bazı Su Kirleticilerinin Tutulmasında Kullanımı,*” Doktora Tezi, Sivas, s. 5.

### 2.2.1. Spektroskopik Özellikler

Hidrojenlerin karakterizasyonunda spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin en bilineni ATR-FTIR olup, kopolimer yapısının hem nicel hem de nitel analizi bu yöntem sayesinde yapılabilmektedir. Diğer spektroskopik yöntemler şunlardır[3].

- UV-VIS spektrofotometri,
- Nükleer Manyetik Rezonans (NMR),
- Elementel Analiz.

Bilgisayar bağlantılı Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR) spektrofotometreleri polimerlerin spektroskopik özelliklerini aydınlatmak için kullanılmaktadır. Bir interferometre kullanılan bu teknikte, tüm dalga boylarında yayılan ışınlar bilgisayar yardımıyla çözümlenebilmektedir. Pulslar biçiminde gönderilen ışınlar her dalga boyunda ayrı ayrı çözümlenerek soğurumlar toplanmaktadır. Bu yöntemle zayıf soğurum değerleri ölçülebilmekte, düşük derişimlerdeki örneklerde çalışılabilmekte, titreşimler çözümlenebilmekte ve konformasyon duyarlı kızıl ötesi bantları incelenebilmektedir[3,8].

Kırılgan polimerik jellerin öğütülerek susuz KBr ile peletlerinin hazırlanması zor olduğundan, fotoakustik tekniği ile FTIR alınmaktadır. Bu teknikte, pulslu bir ışınım demeti katı polimer örneği üzerine gönderilmekte, polimerde oluşan ısı etkisi bu pulsların frekansını değiştirmekte, titreşim enerjisindeki artma ve azalmalar ses dalgalarına dönüştürülerek mikrofon yardımıyla spektrumlara dönüştürülmektedir.

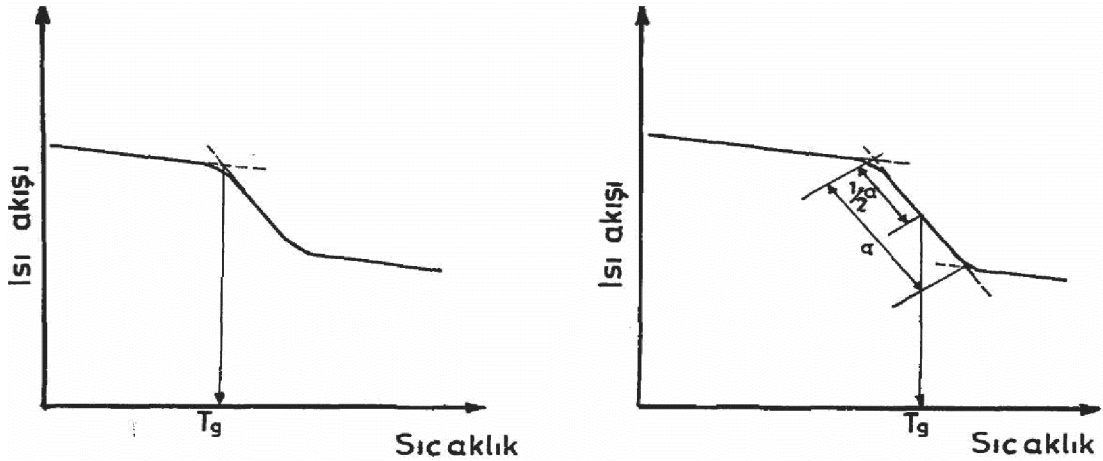
### 2.2.2. Termal Özellikler

Termal kararlılık, bir polimerik maddenin ısıtıldığında özelliklerini hiç değiştirmeden koruyabilme yeteneği olarak bilinmektedir. Jel yapılarının termal özelliklerini saptamak için çabuk ve kolay sonuç alınan termal analiz yöntemleri kullanılmaktadır. Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve termogravimetri (TG) bilinen ısısal analiz yöntemleridir[9].

Polimerde camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ve kristal erime sıcaklığı ( $T_m$ ) maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen önemli büyüklüklerdir. Polimerlerin katı olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığının  $T_g$ 'nin altında olması gerekir. Camsı geçiş sıcaklığından sonra polimer katı durumdan elastik duruma geçer, erime sıcaklığı üzerinde ise sıvılaşır. Yüksek oranda çapraz bağlanmış polimerlerde zincirler birbirine güçlü kovalent bağlarla bağlandıklarından, ısıtıldıklarında sıvılaşmazlar. Yüksek sıcaklıklarda bağların bozunmasıyla parçalanır. Bu sebeple çapraz bağlı polimerlerin erime sıcaklıkları yoktur.

Amorf ve yarı kristallenmiş polimerlerde gözlenen  $T_g$  ikinci derece termal geçiş olarak bilinmektedir. Bu geçişte entalpide bir değişiklik olmamasına karşın; ısı sığası, termal genişleme, ısıl özümleyebilirlik ve ısıl difüzlenebilirlik gibi termal özellikler bu geçiş sonrasında değişmektedir.

DTA ya da DSC tekniğiyle alınan termogramlardan  $T_g$ 'nin bulunması Şekil 2.2'de gösterilmiştir[3,4,9].



Şekil 2.2.  $T_g$ 'nin Bulunması

DTA ya da DSC tekniğiyle bulunan camsılaşma sıcaklığına; polimer örneğinin biçimi (granül, toz, film, kütle, vb.), örneğin ısı geçmişi ve denetlenen termal özellikler (ısıtma hızı vb.) etki eder.

$T_g$ 'ye etki eden polimerik özellikler ise zincirin mikro yapısı (zincir esnekliği, zincir sertliği, yan zincirlerin esnekliği, zincirin polarlığı), kristalinite, taksitite, mol kütlesi, dallanma, moleküller arası bağlar, plastikleştirici, çözücü ve kopolimerleşmedir[3].

Zincir esnekliği, yan zincirlerin esnekliği ve zincir simetrisinin artması  $T_g$ 'yi daha düşük sıcaklıklara kaydırır. Zincir sertliği ve polar gruplar ise  $T_g$ 'yi yükseltir. Kristalinitenin, mol kütlesinin, dallanmanın ve moleküller arası bağlanmanın artması ise yine  $T_g$ 'yi büyütür. Plastikleştirici ise polimere esneklik kazandırdığından  $T_g$  düşer[3,4,9].

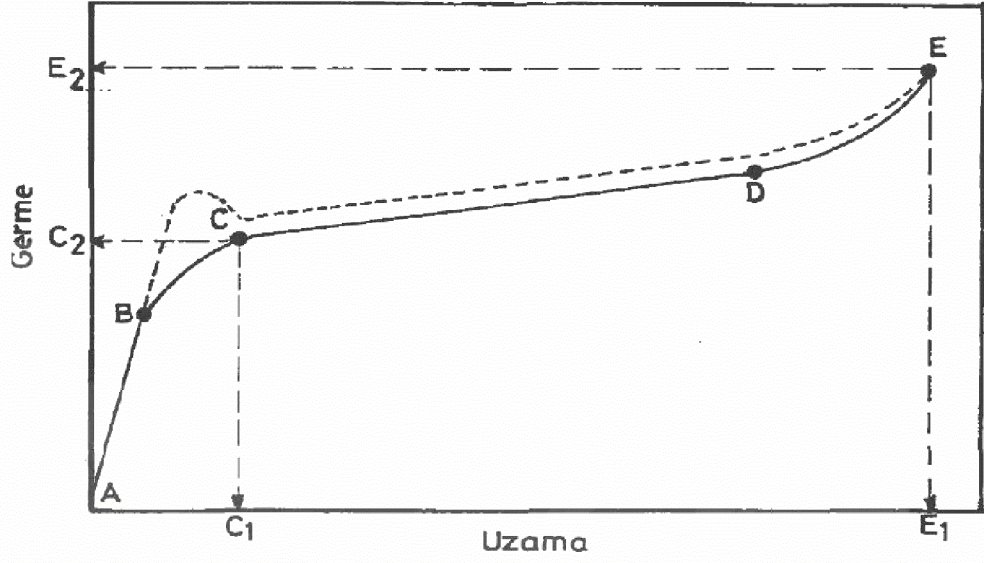
### 2.2.3. Mekanik Özellikler

Polimer malzemelerin incelenen özellikleri arasında gerilme, sıkışma ve bükülme (esneme) dirençleri, yorgunluk ve darbeye karşı dayanıklılık vardır. Deneysel teknikler için standart yöntemler sonuçların yinelenebilir olması için geliştirilmiştir.

Gerilim direncini ölçmek için belli bir kesit alanlı örnek iki ucundan tutularak kopma noktasına kadar gerilir. Gerilim direnci sabit bir germe hızında ölçülür. Kopmadaki uzama ise, genelde kopma noktasına ulaşmış olan polimer örneğinin yüzde olarak uzunluğundaki artmadır. Sıkışma direnci, bir örneğin parçalanana kadar sıkıştırılması ile saptanır. Esneme direnci bulunurken, yine düzgün kesit alanlı çubuk şeklindeki bir örnek iki ucundan yatay olarak birer destek üzerine yerleştirilir ve ortasından dikey kuvvet uygulanır. Yorgunluk direnci ise sürekli ya da kesikli gerilme ve sıkıştırma uygulanan örneklerin kopma ve parçalanmasının incelenmesidir.

Darbeye karşı dayanıklılık, polimerin sağlamlığının ve dayanıklılığının bir ölçüsüdür. Darbeye karşı dayanıklılık saptanırken, dikey olarak yerleştirilmiş bir örneğe belli kütledeki bir sarkacın çarpması sağlanır ve örneğin kırılmasından sonra sarkacın aldığı mesafe ölçülür[10].

Çapraz bağlı polimerlerin mekanik özelliklerini ve plastik deformasyonun oluşumunu incelemek için en iyi yöntem germe - uzama değişimini izlemektir. Polimerlerde camsı geçiş sıcaklığının altında çalışılarak, değişmez bir hızda çekme denemesi yapıldığında Şekil 2.3'te verilen eğri elde edilir[5,11,12].



**Şekil 2.3.** Polimerlerde Germe-Uzama Eğrisi

Şekil 2.3'te sunulan eğrinin değerlendirilmesinden şu sonuçlar çıkarılabilir.

AB bölgesi, doğrusaldır ve elastik deformasyonu gösterir. Bu bölge Hook yasasına uyar ve AB eğrisinin eğimi polimerlerin sertliğini gösteren elastiklik modülünü (E), doğrunun altında kalan alan da (tersinir bölge) polimerin boyut değiştirmeden soğurabileceği enerjiyi verir.

BC bölgesinde viskoelastik deformasyon görülür. Kalıcı deformasyon (sürünme) oluşur. C noktasına akma verimi denir. C<sub>2</sub> noktasındaki germe değeri polimerde önemli bir kalıcı deformasyon olmadan taşıyacağı yükü, C<sub>1</sub> ise polimerde kalıcı deformasyon olmadan uzamayı gösterir. Bu noktalar çapraz bağlı polimerin elastiklik sınırlarını verir.

CD bölgesinde uygulanan gerilim değişmezken uzama artmaktadır. Plastik akma olarak tanımlanan bu durumda, içiçe girmiş karmaşık yapıdaki polimer zincirleri ayrılarak birbiri üzerinde kayarak akar ve viskoelastik deformasyon oluşur.

DE bölgesindeki artışlar, polimer zincirlerinin yapı içinde aşırı yönlendirilmesi sonucu sertliğin artmasını gösterir. E noktasında kopma gözlenir. E<sub>1</sub> noktası kopmadaki

uzamayı verir ve bu değer ne kadar büyükse polimer o kadar dayanıklıdır. E<sub>2</sub> noktası kopma gerilimi olarak bilinir ve polimerin kopmadan taşıyabileceği yükü gösterir.

Eğrinin altındaki alan çapraz bağlı polimerin sağlamlığının bir ölçüsüdür. Bu değer küçülmesi, polimerin kırılma gerilimini gösterir[13].

Polimerde yapılan germe-uzama deneyleri sonucunda oluşturulan eğrilerde genel olarak beş farklı davranış gözlenmiştir, bu davranışlara göre polimerler;

- Sert - kırılma,
- Sert - güçlü,
- Sert - dayanıklı,
- Yumuşak - dayanıklı,
- Yumuşak - zayıf olarak sınıflandırılmıştır.

Germe - uzama deneyleri polimerlerin kullanım alanlarına ve yapılarına göre değişik sıcaklıklarda ve çekme hızlarında yapılır. Çekme hızının artması, kopmadaki gerilim direnci ve kopmadaki uzamanın artmasına, çekme sıcaklığının artması kopmadaki gerilim direncinin azalmasına, kopmadaki uzamanın artmasına yol açar[10].

Çekme işlemi, metalden yapılmış iki çene arasında sıkıştırılan polimerin bir yönde sabit hızla çekilmesi ile yapılır. Çekme sırasında polimerin üzerine binen yük elektronik olarak ölçülür. Gerilim direnci; polimerin üzerine binen yükün örneğin kesit alanına bölümü ile bulunur.

$$\sigma = F / A_0 \quad (2.1)$$

A<sub>0</sub>; çekme denemesi öncesi kesit alanı, F; polimer üzerine binen yüküdür. Uzama ise kayıt ediciden ya da polimer üzerine önceden işaret edilen iki noktanın arasının açılmasından hesaplanır. Uzama;

$$\gamma = (L - L_0) / L_0 \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir. L<sub>0</sub>; polimerin başlangıç uzunluğu, L; polimerin son uzunluğudur.

Elastiklik (Young) modülü polimerin elastikliğinin bir ölçüsüdür ve

$$E = \sigma / \gamma \quad (2.3)$$

bağıntısı ile verilir. Elastiklik modülü germe - uzama eğrisinin doğrusal kısmının eğiminden hesaplanır.

Ayrıca germe - uzama eğrisinin doğrusal kısmının (tersinir bölge) altındaki alandan polimerin soğurduğu enerji bulunur.

Birim hacim ( $A_0L_0$ ) başına soğurulan enerji BSE ise;

$$BSE = \frac{1}{2}(\sigma \gamma) \quad (2.4)$$

bağıntısından bulunur[12].

Doğal kauçuğun gösterdiği özelliklere benzer mekanik özellik gösteren polimerler elastomer olarak tanımlanır. Elastomerler kendi boylarının 5-10 katı kadar tersinir uzama gösterirler. Yüksek mol kütleli, ağ yapılı ve amorf yapıda bulunan elastomerler, gerilim altında hızla uzama ve enerji yitirmeme, gerilim kalktığında ilk boyutlarını kazanma ve bu özelliklerini uzun süre koruma gibi özellikler taşırlar[11].

Hidrojel özelliği gösteren çapraz bağlı polimerlerde de kopmadaki uzama ve gerilim kuvveti çekme hızına, sıcaklığa, çapraz bağlar arası mol kütlelerine, çapraz bağ yoğunluğuna, katkı maddelerine ve jel yapısının soğurduğu çözücü içeriğine bağlı olarak değişmektedir[14].

Polimerleşme sırasında kullanılan çapraz bağlayıcı derişimi ile çözücü olarak kullanılan suyun da jel yapısının kopmadaki uzama ve gerilim direnci değerini etkilediği bilinmektedir[5].

#### **2.2.4. Ağ Yapısı**

Polimer zincirlerinin konfigürasyonunu ve yapılarını açıklamak amacıyla kuramsal çalışmalar yapılmıştır.

Çapraz bağ yoğunluğu polimerlerin mekanik ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Hidrojellerin ağ yapılarının karakterizasyonu; düzenli, düzensiz, az ya da çok çapraz bağlı ve kusurlu ağ yapı oluşması gibi tipik olasılıklar nedeniyle oldukça karmaşık

bir işlemdir. Ağ yapısındaki bu özelliklerden dolayı çapraz bağ yoğunluğu ve çapraz bağlar arası mol kütlelerinin yalnızca ortalama değerleri kuramsal ya da deneysel olarak bulunabilmiştir. Bu yöntemler;

- kimyasal yöntem,
- şişme denemeleri,
- elastik modül yöntemi,
- sürünme denemeleri,
- dinamik mekanik denemeler,
- camsı geçiş sıcaklığının değişmesidir.

Polimerik ağ yapıların çapraz bağ yoğunluğunu saptamak için en çok kullanılan kuramlar, denge şişme kuramı ve kauçuksal elastiklik kuramıdır. Bu yöntemler en çok hidrofil şişmiş ağ yapılar için kullanılır[2].

Ağ yapılı polimerin şişmesine ilişkin denge şişme kuramına göre; bir çözücü içindeki ağ yapılı polimer, şişme potansiyeli ve elastiklik potansiyeli olarak tanımlanan polimer ile çözücü arasındaki etkileşimlere bağlı olarak belirli bir sınır değere kadar şişer. Bu iki potansiyel, şişme dengeye eriştiğinde bir birine zıt yönde ve eşit değerde olur. [2,3,5,6,15].

Flory-Rehner'e göre şişmiş bir ağ yapının molar serbest enerjisi,  $\Delta G$ ;

$$\Delta G = RT [\ln (1 - v_s) + v_s + \chi v_s + (d_p V_1 / \bar{M}_c) v_s^{1/3}] \quad (2.5)$$

olur. Şişme dengeye ulaştığında  $\Delta G = 0$  olur ve 2.5 eşitliği çapraz bağlar arası sayıca ortalama mol kütle,  $M_c$ 'ye göre düzenlenirse;

$$\bar{M}_c = -V_1 d_p \frac{(v_s^{1/3} - v_s/2)}{[\ln (1-v_s) + v_s + \chi v_s^2]} \quad (2.6)$$



Bu eşitlikte  $M_c$ ; çapraz bağlar arasındaki polimer zincirlerin sayıca ortalama mol kütlesi,  $V_1$ ; çözücünün molar hacmi,  $d_p$ ; polimerin yoğunluğu,  $V_s$ ; şişmiş jeldeki polimerin hacim kesri,  $\chi$  Rory-Huggins çözücü-polimer etkileşim parametresidir.

Şişmiş jeldeki polimerin hacim kesri;

$$V_s = Q^{-1} \quad (2.7)$$

bağıntısı ile verilir.  $Q$ ; jelin soğurduğu çözücü hacminin kuru jel hacmine oranıdır.

$$Q = (m_s/d_s) / (m_p/d_p) \quad (2.8)$$

Burada  $m_p$  ve  $m_s$  sırasıyla kuru jelin ve jeldeki çözücünün kütlesi,  $d_p$  ve  $d_s$  ise sırasıyla kuru jel ve çözücü yoğunluğudur.

Ağ yapıyı karakterize eden çapraz bağ yoğunluğu  $q$ , çapraz bağlı birimlerin mol kesri olarak tanımlanır.

$$Q = M_0/M_c \quad (2.9)$$

$M_0$ ; çapraz bağlı polimerde yinelenen birimin mol kütlesidir.

Çapraz bağ yoğunluğu, birim hacimdeki, etkin elastik zincirlerin sayısı ( $V_e$ ) olarak da tanımlanmıştır[15].

$$V_e = d_p N / M_c \quad (2.10)$$

$N$ ; Avogadro sayısıdır

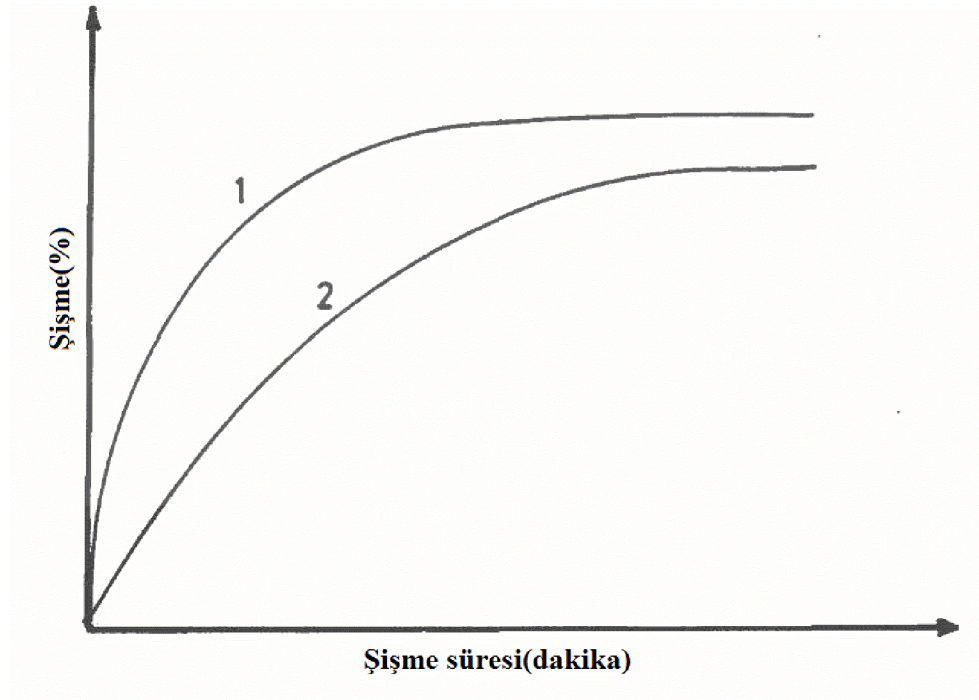
### 2.2.5. Şişme Davranışı ve Difüzyon Türü

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

Şişme kinetiğinin incelenmesi ve difüzyon türü ya da difüzyon mekanizmasının belirlenmesi için öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, çözücü ortamındaki jelin çözücü olarak kütlesindeki ya da hacmindeki artışların

zamanla değişimi izlenerek oluşturulur. şişme denemeleri için çeşitli özel teknikler de kullanılmaktadır[16,17].

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler optimum çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jelle girme hızı ile jelden salınım hızı birbirine eşit olur. Bu durum en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur. şişme denemeleri sonucu oluşturulan tipik şişme eğrileri şekil 2.4' te sunulmuştur.



**şekil 2.4.** şişme Eğrileri, 1; Yavaş şişme, 2; Hızlı şişme

Ktlce şişme yüzdesi,  $S(k)$ ;

$$S(k) = [(m_t - m_0) / m_0] \times 100 \quad (2.11)$$

$m_0$ ; başlangıçtaki kuru jel kütlesini,  
 $m_t$ ; t süre sonra şişmiş jel kütlesidir.

Hacimce şişme yüzdesi,  $S(v)$  ;

$$S(v) = [(V_t - V_0)/V_0] \times 100 \quad (2.12)$$

$V_0$ ; jelin başlangıç hacmi,

$V_t$ ; t süre sonra şişmiş jel hacmidir [3,16].

Jel yapılarının şişme kinetiği ise şişme eğrileri 2.13 ve 2.14 bağıntılarından yararlanılarak incelenir.

$$M_t = k \cdot t^n \quad (2.13)$$

$$F = M_t/M_\infty = k \cdot t^n \quad (2.14)$$

Bu eşitlikler sırasıyla, soğurma ve indirgenmiş soğurma eğrileri olarak adlandırılır [17,18]. Bu eşitliklerde  $M_t$ ; t anında jelin içerdiği çözücü kütlesi,  $M_\infty$ , dengeye ulaşmış jelin içerdiği çözücü kütlesidir. n; çözücünün jeldeki difüzyon türünü belirten bir üstel, k; jelin ağ yapısı özelliğine bağlı olarak değişen sabittir.

F ise jelin t anında soğurduğu çözücünün denge şişmesindeki çözücüye oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır.

Difüzyon ile ilgili temel kuram 1855'te Fick tarafından ileri sürülmüştür. Fick'in kendi adıyla anılan yasalar, polimerler ve çapraz bağlı yapılardaki şişme kinetiği ve difüzyon tür ve mekanizmasını açıklayan temel yasalardır [18,19,20].

Polimerlerde şişmeyi denetleyen önemli iki etken vardır. Bunlar;

- çözücünün difüzyon hızı,
- polimer-çözücü sisteminin durulma hızıdır.

Difüzyon türü ve mekanizması bu iki etkene bağlı olarak adlandırılır. Eğer durulma hızı, difüzyon hızından daha fazla ve denge şişme değerine kısa sürede ulaşıyorsa difüzyon türü ya da mekanizması Fick tipi olarak bilinir. Eğer difüzyon hızı, durulma hızından daha büyükse difüzyon türü durum II ya da süper durum II olarak adlandırılır. Jelde difüzyon ve durulma aynı anda etkin ise difüzyon türü Nonfickian tipi olarak adlandırılır.

Difüzyon türü ya da mekanizması  $n$  parametresinin değerinin bilinmesi ile belirlenir. Bu parametrenin bulunması için soğurma ve indirgenmiş soğurma eğrilerinin oluşturulması gerekir. Bu eğrilerde, şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve jele dengede giren çözücü kütlelerinin %60'lık kesimini oluşturduğu ( $F \leq 0.6$ ) ana dek geçen şişme süresi aralığında  $\ln(M_t)$ 'ye karşı  $\ln(t)$  ya da  $\ln(F)$ 'e karşı  $\ln(t)$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile oluşturulan eğrilerin eğimlerinden  $n$  difüzyon üsteli bulunur.  $n$  difüzyon üstelinin alacağı değerlere ve incelenen yapının geometrisine göre difüzyon türü ve mekanizması belirlenir,  $n$  difüzyon üstelinin değeri ile difüzyon türü arasındaki ilişki Tablo 2.2 de verilmiştir [18,21].

**Tablo 2.2.** Difüzyon Türü ile Difüzyon Üsteli Arasındaki İlişki

Difüzyon türü	Difüzyon Üsteli		
	İnce Film	Silindir	Küre
Normal (fickian)	0.5	0.45	0.43
Anormal (nonfickian)	$0.5 < n < 1$	$0.45 < n < 1$	$0.43 < n < 1$
Süper durum II	1	1	1

**Kaynak:** Dursun Saraydın (1992); “*Akrilamid-Maleik Asit Hidrojellerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Bazı Su Kirleticilerinin Tutulmasında Kullanımı,*” Doktora Tezi, Sivas, s. 14.

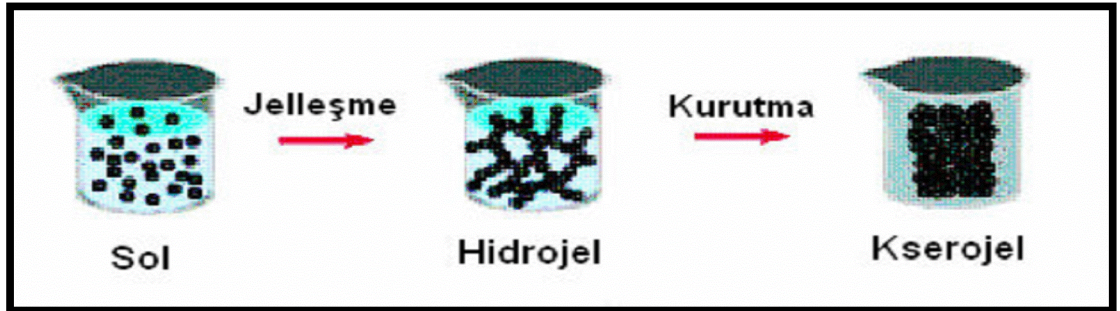
Difüzyon kinetiğinin incelenmesinde önemli bir parametre de difüzyon katsayısıdır. Silindirik geometrideki çapraz bağlı ağ yapılı polimerlere difüzyon çözücünün difüzyon davranışını incelemek için, Fick yasalarının çözümü kullanılır [22,23,24].

### 3. HİDROJELLER

Hidrojeller, hidrofilik homopolimer veya kopolimerlerin suyla şişirilmesiyle oluşan yapılar olup kimyasal ya da fiziksel çapraz bağlarıyla çözünmez durumdadırlar. Çapraz bağlar, hidrojele ağ yapısı ve fiziksel bütünlük kazandırmakla çevre şartlarına bağlı şişme davranışı gösteren hidrojeller tasarlamaya olanak tanır. Bu durum uyarı- cevap hidrojellerin analizi ve geliştirilmesine yoğun ilgi oluşturmuştur[25].

Hidrojinin yapısında ortamda bulunan suyla etkileşecek hidrofil bir grup olmalıdır. Kopolimerden oluşan hidrojellerin en azından bir bileşenin hidrofilik özelliğe sahip olması gereklidir. Bu hidrofilik polimer moleküllerinin çapraz bağlanmaları kimyasal bağlarla ya da iyonik etkileşme, hidrojen bağı veya hidrofobik etkileşme gibi diğer kohezyon kuvvetleri ile sağlanmıştır[24].

Jel hazırlama aşamasında çözücü olarak su kullanılmışsa hidrojel, başka bir çözücü kullanılmışsa kserojel denilen yapılar oluşmaktadır. Jel kurutulurken su jel yapısından buharlaşır. Jel yüzey gerilimi jelin büzülmesine sebep olur. Yapılarına çözücü alabilen ve çözücü alma kapasitesi kendi kütlesinin en az %20'si olan, çapraz bağlı polimerler kserojel olarak adlandırılır. Şekil 3.1'de hidrojel ve kserojel yapıları gösterilmiştir[26].



Şekil 3.1. Jel ve Kserojelin Şematik Gösterimi

### 3.1. Hidrojellerin Sınıflandırılmaları

Hidrojeller; içerdikleri yan gruplara, hazırlama yöntemlerine, fiziksel yapılarına ve ağ morfolojilerine göre sınıflandırılabilirler. Sınıflandırma detaylarına bakılacak olursa;

1-Çapraz bağlanma durumlarına göre;

- a) Fiziksel hidrojeller
- b) Kimyasal hidrojeller

2- İçerdikleri yan gruplara göre;

A- İyonik hidrojeller

- a) Anyonik
- b) Katyonik
- c) Poliamfolitik

B- İyonik olmayan hidrojeller

3- Hazırlama yöntemlerine göre;

- a) Homopolimer hidrojeller
- b) Kopolimer hidrojeller
- c) Çoklu polimer hidrojeller
- d) IPN (interpenetrating networks) hidrojeller

4- Fiziksel yapılarına göre;

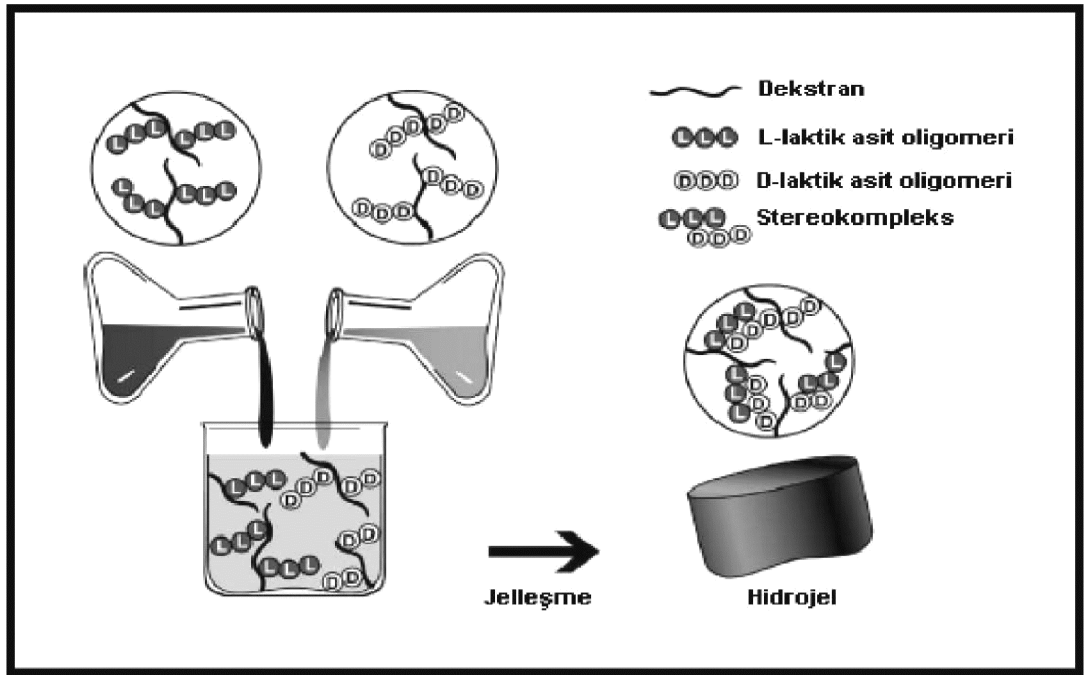
- a) Amorf
- b) Yarı kristalin
- c) Hidrojen bağlı

Fiziksel hidrojeller, fiziksel ağ yapılar, birleşmiş ağ yapılar veya psödo jeller olarak adlandırılırlar. Bu yapılarda çapraz bağlanma kovalent karakterde değildir. Bu tür hidrojellerde zincir-zincir etkileşimleri vardır. Bu etkileşimler hidrojen bağı, iyonik çekimler, hidrofobik etkileşimler, stereo-kompleks oluşumu, çözücü kompleksleşmesi gibi ikincil kuvvetler olabilir[25]. Fiziksel hidrojellerde kovalent

çapraz bağlanmalar olmadığından sadece kısa süreler için ağ yapılı biçimde davranmaktadırlar.

Aljinat, iyonik etkileşimlerle çapraz bağlanan polimerlerin en iyi örneğidir. Aljinat, glukoranik ve mannuronik asit kalıntıları içeren bir polisakkarittir ve kalsiyum iyonlarıyla çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağlanma oda sıcaklığında ve fizyolojik pH da gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle aljinat jelleri hücre kapsüllenmesi için matris olarak sıkça kullanılır[27].

Stereo-kompleks oluşumuyla, proteinlerin kontrollü salımını sağlayan biyobozunur dekstran hidrojelleri elde edilmiştir. Çapraz bağlanma, dekstrana aşıl原因an enantiyomerik laktik asit oligomerleri arasındaki stereo- kompleks oluşumuyla gerçekleşir. Organik çözücü kullanımından kaçınılarak hidrojel sulu bir çevrede sentezlenmiştir. Stereo-kompleks oluşumuyla fiziksel hidrojel üretimine örnek Şekil 3.2.' de gösterilmiştir[28].



**Şekil 3.2.** Stereo-Kompleks Oluşumuyla Fiziksel Hidrojel Üretimi

Kimyasal hidrojeller, kovalent bağlarla çapraz bağlanmış jellerdir. Kovalent bağları birbirinden ayrılmadıkça kimyasal hidrojeller suda veya herhangi bir organik çözücüde çözünmezler. Kimyasal hidrojel oluşturmak için kullanılan iki farklı

yöntem vardır. Birincisi iki veya çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde varlığında suda çözünen monomerlerin polimerleştirilmesi yöntemidir. İkincisi ise suda çözünen polimerlerin fonksiyonel grupları üzerinden organik kimyasal tepkimeler aracılığıyla çapraz bağlanmaları yöntemidir[25]. Bu gruplar genellikle -OH, -COOH ve -NH<sub>2</sub> dir.

Nötral hidrojeller yapılarında iyonik grup içermediklerinden yüksüzdürler. Kopecek ve arkadaşları AAm bazlı sistemler üzerinde çalışmış ve örneğin, fotodinamik çapraz bağlamada kullanmak için hidroksipropil metakrilat bazlı kopolimerler ve hidrojeller geliştirmişlerdir[29]. Bu tür polimerler tümörlerin fotodinamik tedavisinde kullanılabilirlerdir.

İyonik hidrojeller anyonik, katyonik ve amfolitik hidrojeller olarak üçe ayrılırlar. pH ya bağlı şişme davranışı gösteren hidrojeller yapılarında bulunan iyonik ağ yapılardan dolayı şişerler. Bu iyonik ağ yapılar hem asidik hem de bazik gruplar içerirler. Uygun pH ve iyonik şiddetteki sulu ortamda bu gruplar iyonize olur ve jelde sabit yükler meydana getirirler. Elektrostatik itme kuvvetlerinin sonucu olarak ağ yapı içerisine çözücü difüzyonu artar[24].

Anyonik hidrojeller, karboksilik veya sülfonik asit gibi gruplar içeren negatif yüklü hidrojellerdir. Bunlar dış ortam pH'sına bağlı olarak şişme davranışlarında ani veya kademe kademe değişimler gösteren şişmiş polimerik ağ yapılardır. Bu jellerde iyonlaşma, ortam pH sı iyonlaşacak grubun pK<sub>a</sub> değerinin üzerinde olduğu zaman meydana gelir. İyonlaşma derecesi arttığında (artan ortam pH sında) sabit yüklerin sayısı artar ve buna bağlı olarak zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri büyür. Bu da ağ yapının artan hidrofilik özelliğe sahip olmasına neden olur ve yüksek şişme oranları elde edilir[23].

Katyonik hidrojeller, -NH<sub>2</sub> gibi bazik gruplar içeren pozitif yüklü hidrojellerdir. Bu gruplar, iyonlaşacak grupların pK<sub>b</sub> değerinin altındaki pH değerlerinde iyonlaşırlar. Böylece düşük pH ortamında iyonlaşma artar ve bu da elektrostatik itme kuvvetlerinin artmasına neden olur. Hidrojel giderek hidrofilik hale gelir ve yüksek seviyelere kadar şişer[23].



Poliampfolitik hidrojel, hem pozitif hem negatif monomer gruplarından oluşan çapraz bağlı polimerik ağ yapılarıdır [24].

Tablo 3.1’de iyonik yüklü hidrojel, hazırlanmasında en çok kullanılan monomerler verilmiştir.

**Tablo 3.1.** İyonik Yüklü Hidrojellerin Hazırlanmasında Kullanılan Monomerler

NÖTRAL	ANYONİK	KATYONİK	ÇAPRAZ BAĞLAYICILAR
2-Hidroksietil metakrilat	Aklilik asit türevleri	Aminoetil metakrilat türevleri	Metilenbisakrilamid
Propilen glikol metakrilat	Krotonik asit	Vinil piridin	Etilenglikol dimetakrilat türevleri
Akrilamid türevleri	Vinil sülfonik asit		
Gliseril metakrilat	Stiren sülfonik asit		
2,4-Pentadien-1-ol	Stiren karbonik asit		
Hidrofobik aklilikler	Maleik anhidrit		
N-Vinil-2-pirolidon	Sodyum stiren sülfonat		

**Kaynak:** Cengiz Özyürek (2003); “Maleik Asit ve İtakonik Asit Esaslı Poli (2-Hidroksietil Metakrilat) Hidrojellerin Hazırlanması Karakterizasyonu ve Uranil İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanımı” Doktora Tezi, Ankara, s. 8.

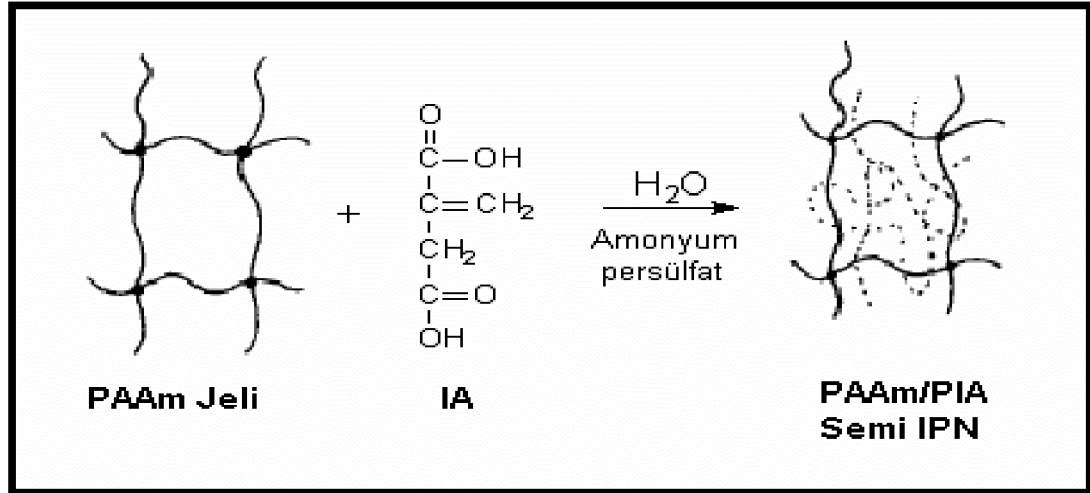
Homopolimer hidrojel, tek tip hidrofilik monomer birimlerinden oluşan çapraz bağlı ağ yapılarıdır. Poli(2-hidroksi etil metakrilat) (PHEMA) ,poli hidroksi alkil metakrilatlar arasında sıklıkla çalışılan ve birçok uygulama alanı bulunan homopolimer bir hidrojeldir[30].

Kopolimer hidrojel, içlerinden en az bir tanesi hidrofilik olacak şekilde iki komonomerin çapraz bağlanmasından oluşan yapılarıdır. Bu tür hidrojel, poli(AAm-ko-IA) ve poli(AA-ko-IA) ile yapılan çalışmalar örnek olarak verilebilir [24].

Çoklu polimer hidrojeller ise üç veya daha fazla monomerden oluşan yapılardır.

Interpenetrating network (IPN) çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesiyle oluşur. Polioksietilen ve poli(akrilik asit) ile hazırlanan IPN yapılar mevcuttur. Önce çapraz bağlı polioksietilen hazırlanır sonra bu örgü akrilik asit, başlatıcısı ve çapraz bağlayıcı içeren karışımda bekletilirken polimerizasyon gerçekleşir.

Poli(Akrilamit) (PAAm) ve poli(itakonik asit) (PIA) ve amonyum persülfat (APS) başlatıcısı eşliğinde oluşturduğu IPN jelin şematik tepkimesi Şekil 3.3'te sunulmuştur[31].



**Şekil 3.3.** PAAm ve IA'dan Oluşan IPN Jelin Şematik Gösterimi

Makromolekül zincirlerinin rastgele yerleşmesiyle amorf hidrojeller sentezlenmiştir.

Jel yapısı içerisinde makromolekül zincirlerinin düzenli yerleştiği kristalin kısımlar yarı-kristalin hidrojellerde mevcuttur.

Hidrojen bağlı yapılarda üç boyutlu yapı, hidrojen bağlarıyla oluşmuştur.

### 3.2. Hidrojellerin Hazırlanması

Çeşitli teknikler kullanılarak hidrojeller hazırlanabilir[32].

— Katı veya çözünmüş haldeki polimerlerin çapraz bağlanması ve sonradan su veya uygun bir biyolojik çözücüde şişmeye bırakılması;

— Bir ya da daha çok tek veya çok fonksiyonlu monomerler çapraz bağlayıcı eşliğinde birlikte kopolimerleştirilip uygun bir çözücü ortamında şişmeye bırakılması,

—Kimyasal veya iyonlaştırıcı radyasyonla başlatma yöntemlerinden birinin kullanılması ile jelleşme gerçekleştirilmesi.

Kimyasal yollarla hidrojenlerin hazırlanmasında monomer veya polimer ile birlikte bir miktar çapraz bağlayıcı da kullanılmaktadır. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılacak maddeler, üzerinde hidroksil grupları ile birlikte iki veya daha çok fonksiyonlu gruplar içeren maddelerdir. Formaldehit, asetaldehit ve glüteraldehit gibi aldehitler, maleik asit (MAA), okzalik asit, dimetilüre, poliakrolein, etilenglikoldimetakrilat (EGDMA), etilenbisakrilamid, diizosiyanatlar, divinilsülfat ve seryum içeren redoks sistemleri çapraz bağlayıcı olarak kullanılabilir[33]. Kimyasal yolla hidrojel oluşumunda kopolimerleşme/çapraz bağlanma tepkimeleri başlatıcı bir madde ile başlatılır. Bu tür tepkimelerde anyonik ve radikalik başlatıcıların her ikisi de kullanılabilir. En çok kullanılan başlatıcılar, azobisisobutironitril (AIBN) ile benzoil, kumil peroksit gibi peroksitlerdir[30].

İyonlaştırıcı radyasyon, suda ve havada basit molekülleri iyonlaştıracak kadar yeterli enerji taşıyan elektromanyetik yayınıdır[30]. İyonlaştırıcı radyasyonun çözeltiler üzerine etkisi iki şekilde değerlendirilir. Çözünen madde, radyasyonla doğrudan etkileşerek aktifleşebilir (direct effect, dolaysız etki) veya çözücünün radyoliz ürünlerinin ikincil etkisi ile aktifleşebilir (indirect effect, dolaylı etki).

### **3.3. Hidrojellerde Suyun Konumu**

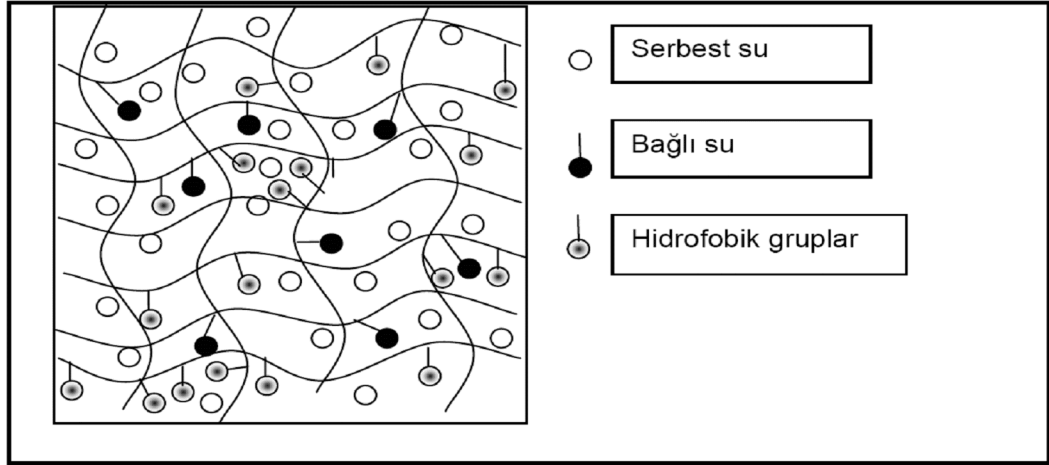
Yapısında -OH, NH<sub>2</sub>, -COOH, -COOR gibi hidrofilik fonksiyonel gruplar bulunan hidrojenler ortamdaki su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar. Bağlı duruma geçen su ile çevrilen hidrofilik gruplardan dolayı jelin hacmi ve kütlesi artar, jel şişmeye başlar. Bir jeldeki hidrofilik grupların fazlalığı şişmeyi daha da çok artırır.

Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır[34].

1-Bağlı su: Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.

2-Ara yüzey suyu: Polimerin su sevmez grubu çevresinde toplanan sudur. Bağlı su gibi sıkıca bağlı değildir.

3-Serbest ya da kütle su: Polimerin gözeneklerini dolduran bu su normal su gibi davranır ve polimerlerle etkileşmez. Bir bağ söz konusu olmadan su molekülleri fiziksel olarak jel gözenekleri içinde yer alırlar. Bir hidrojeldeki suyun konumunun şematik gösterimi Şekil 3.4'te sunulmuştur.



**Şekil 3.4.** Hidrojellerde Suyun Konumu

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

### 3.4. Hidrojellerin Şişmesini Etkileyen Faktörler

Hidrojellerin şişme özelliğini etkileyen en önemli faktörlerden biri çapraz bağlanma oranıdır. Çapraz bağlanma oranı, çapraz bağlayıcının mol sayısının, polimerin tekrarlanan biriminin mol sayısına oranı olarak tanımlanır. Çapraz bağlanma oranının yüksek olması daha çok çapraz bağlayıcının hidrojel yapının içine girmesi demektir. Yüksek çapraz bağlı hidrojellerin yapıları daha sıkıdır ve bunlar düşük çapraz bağ oranlarına sahip olanlara göre daha az şişerler. Yoğun çapraz bağlanma polimer zincirinin hareketini engellemekte, yapıya su difüzyonunu güçleştirmekte (bariyer etkisi) ve bunun sonucunda da hidrojelın şişme oranı azalmaktadır.

Hidrofilik gruplara sahip olan hidrojeller, hidrofobik grup içerenlerle kıyaslandığında daha yüksek derecede şişerler. Hidrofobik gruplar, suyun bulunduğu ortamlarda kendi içlerine kapanarak su moleküllerinin yapıya difüzyonuna engel olurlar. Hidrofilik gruplar ise suyla daha çok etkileşerek şişme davranışının artmasına neden olurlar.

Çevreye duyarlı hidrojellerin şişme özellikleri ortam sıcaklık değişimlerine, ortam iyonik şiddet ve pH değişikliklerine, dışarıdan uygulanan ışık türüne bağlı olarak değişim göstermektedir[23,35].

### **3.5. Hidrojellerin Mekanik Özellikleri**

Protein gibi hassas bir terapötik ajan içeren bir ilaç salım sistemi, proteinin bütünlüğünü jel sistemi dışına çıkana kadar korumalıdır. Çapraz bağlanma derecesini değiştirmek hidrojele istenilen mekanik özellikleri kazandırmak için kullanılmakla beraber yüksek derecede çapraz bağlanma jelde daha kırılabilir bir yapı meydana getirmektedir. Bu nedenle kuvvetli ve elastik bir hidrojel elde etmek için optimum çapraz bağlanma derecesinin belirlenmesi gerekir. Kopolimerleşme işlemi ile hidrojin istenilen mekanik özellikleri kazanması sağlanabilir. Hidrojen bağına katkı sağlayacak bir komonomerin yapıya girmesi de hidrojin sağlamlığını arttırabilir [23].

### **3.6. Hidrojellerin Hücre İçi Toksikitesi**

Hücre kültürü metotları aynı zamanda hücre içi toksisite testleri olarak bilinirler. Bunlar hidrojellerin toksisitelerini değerlendirmek için kullanılabilirler. Hidrojellerin toksisitelerini değerlendirmek için üç temel test vardır: Bunlar ekstrakt seyreltme, direkt etkileşim ve agar difüzyonudur. Hidrojel taşıyıcılarla birlikte oluşan toksisite problemlerinin çoğu tepkimeye girmemiş monomerler, oligomerler ve başlatıcılardan meydana gelir. Bundan dolayı hidrojel blokların yapımı için kullanılan çeşitli monomerlerin toksisitelerini anlamak çok önemlidir.

Akrilat ve metakrilat monomerlerinin kimyasal yapılarının ortaya çıkardığı hücre içi toksisite problemini aşmak için yoğun çalışmalar yapılmaktadır[36].

Çözüm önerileri daha yüksek polimerleşme verimleri elde etmek veya üretilen hidrojel aşırı bir şekilde yıkayarak monomerden kaynaklanan toksik etkiyi gidermektir. Herhangi bir başlatıcı olmadan hidrojel oluşturmak da artık başlatıcı sorununu gidermeye yönelik çarelerdendir. Bu problemi ortadan kaldıran en uygun teknik gama ışması ile polimerleştirilmediir[24,37].

### 3.7. Hidrojellerin Kullanım Yerleri

Hidrojeller, su absorplama kapasitelerinin yüksek oluşları nedeniyle peçete, çocuk bezi, toz bezi, gibi temizlik ürünlerinin yapımında kullanılırlar. Jel elektroforezis ve jel kromatografisi gibi moleküler ayırma işlemlerinde "moleküler elek" görevini üstlenmişlerdir. Hidrojellerin endüstriyel kullanım alanlarına ait genel bazı örnekler tablo 3.2 de sunulmuştur[24].

**Tablo 3.2.** Jellerin Teknolojik Uygulamaları

Kullanım alanı	Örnek
Mekanik-kimyasal sistemler	Robotlar; Yapay kas ve kas sistemleri
Sensörler	Sıcaklık duyarlı sensörler; pH duyarlı sensörler; Çözücü bileşimine duyarlı sensörler; Elektriksel alana duyarlı sensörler
Seçimli pompalar	Yağ geri kazanımı; Biyolojik ürünlerin yoğunlaşması
Kontrol düğmeleri	Akış hızını ayarlayan; Işık kapayan
Hafızalar ve 3-boyutlu display üniteleri	
Kontrollü biyoreaktörler	İlaç salım sistemleri

**Kaynak:** Meliha Çetin (2006); “Krotonik Asit-Akrilamid-Akrilik Asit İçeren Hidrojellerin Şişme Davranışları ve Pantoprazol-Na'nın Kontrollü Salımında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Ankara, s. 17.

Hidrojeller, tablo 3.2’de gösterilen teknolojik uygulamaların yanında, çevre kirliliğinde kirlilik yaratıcı iyonların ortamdaki uzaklaştırılmasında, ekonomik değeri fazla olan ağır metal iyonlarının çeşitli ortamlardan geri kazanılmasında, dehidrate yağ ve yakıtlarda üste çıkan maddelerin pıhtılaşma ve koyulaştırılmasında ve analitik yöntemlerle tayin edilebilme sınırının altındaki eser miktardaki iyonların ön deriştirme işlemi amacı ile de kullanılmaktadır. AAm ve N,N-dimetilakrilamidin divinilbenzenle olan çapraz bağlı kopolimerleri ile bir takım doğal polimerlerin bazı monomerlerle olan çapraz bağlı, suda çözünmeyen kopolimerlerinin ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanıldığı bilinmektedir[38].

Su kirliliğine çözüm amacı ile AAm-MA ve AAm-IA hidrojellerinin  $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  iyonlarının ve boyar maddelerinin tutulmasında kullanımı araştırılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir[38].

Hidrojellerin diğere bir kullanım alanı suni kar üretimidir. Kayak bölgelerinde donmuş yüzeyleri oluşturabilmek için kullanılan suni kar; su, doğal kar (veya saf yüzey buzunun) bir süper absorban hidrojel ile karıştırılmasıyla ve karışımın dondurulmasıyla elde edilir. Kar, bir kar tabancası ile direkt olarak kayak alanına yayılır. Sert kar akrilik asit ile akrilamidin çapraz bağlayıcı içeren ortamda polimerleşmesiyle elde edilirken, yumuşak kar az oranda çapraz bağlı poliakrilatlardan elde edilmektedir[39].

### **3.8. Biyomalzeme Olarak Hidrojeller**

Hidrojeller günümüzde biyotıp (yapay organ yapımı, kornea, doğuştan gelen kemik hastalıklarının tedavisinde, homojen materyal olarak kulak zarı tıkacı, sentetik kırıldak, safra ve yemek borusu yapımı), biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik, gıda endüstrisi (son kullanma tarihi geldiğinde renk değıştiren gıda ambalajlarının üretimi) ve tarımsal savaşım alanlarında başarı ile kullanılmaktadır[40].

Hidrojellerin biyomalzeme olarak kullanımındaki avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

— Hidrojeller suda çözünen maddeler için geçirgen olduklarından atık monomerler, başlatıcılar, katalizörler, stabilizörler ve diğer safsızlıklar yapıdan kolaylıkla ayrılabilir.

— Hidrojeller, vücut sıvılarına karşı az ya da çok geçirgen olduklarından besin ve oksijen gibi yararlı maddelerin geçişine engel oluşturmazlar.

— Hidrojeller yumuşaktır. Hidrojel implant etrafında oluşan doku kapsül (tabaka) ince ve yeterli sağlamlıkta olduğundan kalınlaşma eğilimi göstermez.

— Hidrojellerin çevredeki dokularla sürtünmesi azdır. Bu, özellikle fazla miktarda su geçiren hidrojeller için geçerlidir.

— Hidrojeller, mukoza zarı ve dokulara düşük yapışma gösterirler.

— Hidrojeller şişerken sadece hacimlerini arttırmazlar, aynı zamanda absorpladıkları su plastikleştirici bir madde gibi davrandığından daha yumuşak bir özelliğe sahip olurlar. Jel zincirlerinin hareketi kolaylaştığından yapı elastikiyet kazanır.

— Şişmiş hidrojeldeki suyun bir kısmı, jel yapıda belli büyüklükteki moleküller (özellikle ilaçlar) için difüzyon yolları sağlar. Polimerik ağ yapı ise, sahip olduğu örgü nedeniyle büyük moleküller, hücreler ve bakteriler için bir bariyer gibi davranmaktadır.

— Kurutulmuş hidrojeller fazla miktarda su absorpladıkları için aşırı miktardaki vücut sıvısının atılmasında kullanılabilirler.

Hidrojeller gözenekli süngerimsi yapıda, gözeneksiz jeller halinde, optikçe geçirgen filmler şeklinde ya da sıvı olarak çeşitli biyomalzemelerin yüzeyini kaplama işinde kullanılabilirler [24].

Hidrojeller yüksek oranda su tutucu olmaları nedeniyle tarımsal alanda gübrelerin denetimli salımlarında, tarımsal ilaçların denetimli salımlarında, endüstride yağ ve petrol içerikli sulu atıklardan saflaştırma işlemlerinde kullanılabilirler. Ayrıca suyun uzaklaştırılması işlemlerinde su tutucu olarak ve hastane atıklarından suda çözünebilir ya da hidrojelle uyumlu olarak soğurabileceği bazı fizyolojik (kan, üre vb.) sıvıların soğurulması gibi çok yararlı uygulamaları bulunmaktadır[24].

Sentetik hidrojeller içinde kullanım alanı en geniş olanı Poli(hidroksi alkil metakrilat) tipindeki polimerlerdir. Bu sınıfa giren polimerler PHEMA, Poli(gliseril metakrilat) (PGMA), Poli(3-hidroksi propil metakrilat) (PHPMA)'tır.



PHEMA hidrojelere ilk defa 1936 yılında Dupont firmasında çalışan bilim adamları tarafından elde edilmiştir. Fakat PHEMA'nın çapraz bağlayıcılar varlığında ve sulu çözeltilerde monomerlerden elde edilmesi ilk defa Wichterle ve Lim tarafından 1960 yılında gerçekleştirilmiştir[24].

Wichterle ve Chremcek 1965 yılında yaptıkları çalışmalarda, HEMA'nın çapraz bağlayıcılarla ve oluşan polimer için iyi çözücülerin varlığında polimerleştirildiğinde optikçe geçirgen (homojen) jellerin elde edildiğini; eğer monomer ve polimer için zayıf çözücü kullanılacak olursa opak ve beyaz görünümlü (heterojen) jellerin elde edilebileceğini, HEMA'nın sulu çözeltilerde polimerleştirildiğinde su miktarının hacimce % 43 ve altında tutulduğunda elde edilen hidrojelere homojen özellik gösterirken, su miktarında bu değerin üzerine çıktığında heterojen jellerin elde edilebileceğini göstermişlerdir[24].

Ticari olarak üretilen PHEMA hidrojelere antibiyotik ve anti tümör ilaçlarının kontrollü salımı için özel sistemlerin hazırlanmasında, yumuşak kontak lens yapımında, üreter protezlerinde, hemodiyaliz ve hemoperfüzyon kolonlarının yapımında vb. birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır[24].

PHEMA hidrojelere gibi biyotıp alanında özellikle kan ile sürekli bir arada bulunabilen yüzeylerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan polimerlerden birisi de PAAm ve PAAm'nin N-süstitiye türevleridir.

PAAm ve N-süstitiye hidrojelere genellikle düşük oranlarda çapraz bağlayıcı kullanılarak AAm'nin sulu çözeltilerinde serbest radikal polimerizasyonuyla elde edilmektedir. Elde edilen jeller optikçe geçirgen ve şişme özellikleri çok yüksektir (%95). PAAm hidrojelerinde ağ yapısının oluşumuna suyun etkisi çapraz bağlayıcının katkısından daha fazladır[24].

N-süstitiye PAAm hidrojelerinin hidroliz kararlılığının PAAm hidrojelere oranla daha yüksek olmasından dolayı N-süstitiye PAAm hidrojelere daha fazla kullanılmaktadır. Poli(N, N-dietilen akrilamid), Poli(N-akril morfolin), Poli(N-etil akrilamid) ve Poli(n-(2-hidroksi propil) metakrilamid) hidrojelerinin denek hayvanları üzerinde deri altından yapılan çalışmalar sonucunda bu polimerlerin canlı

ortam ile çok iyi uyum sağlayabildiği ve dokuyu tahriş edici özelliğinin olmadığı bulunmuştur[41].

Farmasötik, tekstil ve tıp alanında en fazla kullanılan polimerlerden birisi de Poli(vinilprolidon) (PVP)'dur. Suda ve birçok polar veya apolar çözücülerde çözünebilen PVP kana verildiğinde toksik ve trombojenik olmayan etkisinden, ayrıca kan ile uyumluluğunun yüksek olmasından dolayı plazma genişletici olarak da kullanılabilir.

Biyoyumluluğu bu kadar yüksek olan PVP nin çapraz bağlı yapılarının da kan ve dokularla olan uyumluluğu oldukça yüksektir. Bu yüzden PVP hidrojelleri yumuşak kontak lens, yapay kalp parçaları, deri altından kullanılan ilaç salım sistemlerinin hazırlanmasında ve hemodiyaliz membranlarının yapımında kullanılabilir[42].

Hızlı şişme gösteren gözenekli hidrojeller, gastrit önleyici aletlerin dizaynında oldukça yararlıdır. Gastrit önlenmesi için; bir dahaki kuvvetli gastrit tutulmasına karşı hidrojeller şişmek zorundadır.

Hidrojellerin ileri uygulamalarından biri de yapay kasların geliştirilmesidir. Elektrokimyasal uyarıları mekanik işe çeviren hidrojeller insan kas dokusu işlevi görebilir. Bu özellikten yararlanarak yapay kaslar yapılmaktadır.

Biyoteknolojik uygulamalarda da, özellikle biyoaktif proteinlerin ayrılmasında hidrojellerden faydalanılmaktadır[43].

### **3.9. Akıllı Hidrojeller (Uyarı- Cevap Polimerleri)**

Hidrojellere bazı fonksiyonlu gruplar takarak bir sinyale cevap verebilen (şişen, büzülen, bozulan) yeni hidrojeller hazırlanabilmektedir. Takılan fonksiyonel gruplarla birlikte bu hidrojeller, *akıllı jeller* olarak adlandırılmaktadır.

Hidrojel sistemlerinin değişik cevaplar vermesine neden olan uyarılar; fiziksel (sıcaklık, elektrik alan, ışık, basınç, ses, manyetik alan), kimyasal (pH, iyonlar) veya biyolojik/biyokimyasal (biyomolekül) olmak üzere sınıflandırılabilirler[44]. Hidrojeller de bu uyarılara bağlı olarak şu şekilde adlandırılırlar;

- 1- Sıcaklık duyarlı hidrojeller
- 2- pH ya duyarlı hidrojeller
- 3-Elektriksel ve manyetik alana duyarlı hidrojeller
- 4-Işığa duyarlı hidrojeller (light-sensitive hydrogels)

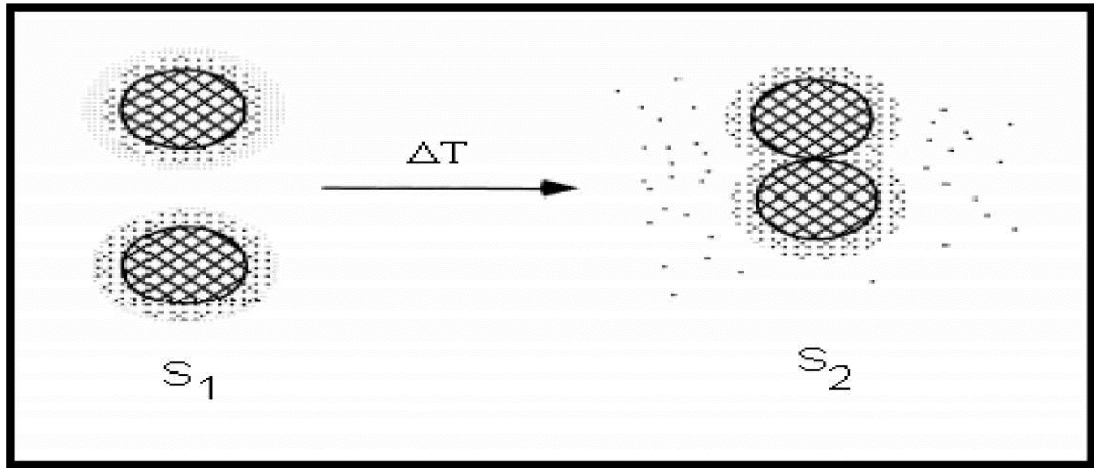
### 3.9.1. Sıcaklık Duyarlı Hidrojeller

Polimer sistemini oluşturan bileşenlerden en az biri çözücü ortamında sıcaklığa bağlı bir çözünürlüğe sahip olduğunda sıcaklık duyarlı hidrojeller oluşmaktadır. Bu tür jelleri sentezlemek için jeli oluşturan bileşenlerin belli bir sıcaklığın altında veya üstünde çözünmez olmaları gerekir. Bu sıcaklıklara sırasıyla alt kritik çözünme sıcaklığı (AKÇS) (lower critical solution temperature, LCST) ve üst kritik çözünme sıcaklığı (ÜKÇS) (upper critical solution temperature, UCST) denir. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller;

- negatif olarak sıcaklığa duyarlı (negatively thermosensitive),
- pozitif olarak sıcaklığa duyarlı (positively thermosensitive)
- sıcaklıkla tersinir jeller (thermally reversible gels, TRG) olarak sınıflandırılabilirler[23,24].

Negatif olarak sıcaklığa duyarlı hidrojeller, AKÇS ye sahiptirler. AKÇS, sıcaklık yükseltildiğinde polimer çözeltisinin çözünür halden çözünmez hale dönüştüğü kritik sıcaklıktır. Polimer çözeltisinin tersinir bir faz geçişi gösterdiği bu sıcaklık AKÇS olarak tanımlanabilir. Böyle bir faz geçişine polimer zincirlerinin hidrofilik/hidrofobik dengesindeki değişiklikler eşlik eder. Polimer AKÇS nin altında hidrofilik karakterdedir fakat bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında hidrofobik duruma gelir. Bu tür hidrojeller AKÇS nin üzerine ısıtıldıklarında büzüşürler. Bunun sebebi, AKÇS nin altındaki sıcaklıklarda, polimerin polar grupları ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağına katkı sağlayan entalpi terimidir ve bu da polimer zincirlerinin birbirinden ayrışmasını sağlar. AKÇS nin üzerindeki sıcaklıklarda ise entropi terimi (hidrofobik etkileşimler) baskındır ve polimer zincirlerinin yapının içine çökmesine yol açar.

İki fazlı polimer-su sisteminde polimer moleküllerinin bir araya toparlanmasını sağlayan yürütücü kuvvet entropidir (S) ve polimer çözeltilerinin entropisi iki fazlı sistemlerden daha büyüktür. Pozitif  $\Delta S$  değeri polimerin bir araya toplanma eğilimini sağlayana kadar sisteme sıcaklığın artmasına yol açar. Bu sırada entalpi terimi ( $\Delta H$ ) pozitiftir ve entropi teriminden daha küçüktür. Bu şartlarda birleşmenin serbest enerjisi ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) negatif olur ve böylece bu sistemde moleküller birleşmeyi tercih ederler. Hidrofobik etkileşimin şematik diyagramı Şekil 3.5. de verilmiştir. 1. durumda yapısal su tabakası içeren iki adet asosiyel olmamış molekül; 2. durumda ise bir miktar suyun yapısal su tabakasını terk etmesi ile agregat olmuş moleküller şematik olarak gösterilmiştir. Her iki durum için entropiler  $S_2 > S_1$  şeklindedir [24].



**Şekil 3.5.** Hidrofobik Etkileşimin Şematik Gösterimi

**Kaynak:** Meliha Çetin (2006); “Krotonik Asit-Akrilamid-Akrilik Asit İçeren Hidrojellerin Şişme Davranışları ve Pantoprazol-Na'nın Kontrollü Salımında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Ankara, s. 24.

Bir kere AKÇS ye ulaşıldığında her bir polimer zinciri önce içlerine kapanır, bir araya toparlanır, çözeltideki ışık saçılımını artırır ve bulutlanmaya neden olurlar. Bulutlanma noktasına gelindiğinde iki fazın oluşumu gözlenir. Bu fazlardan biri yapısındaki suyun çoğunu bünyesinden uzaklaştırmış olan büzüşmüş jel ve diğeri de suyun kendisidir. Bu şişme-büzüşme özelliği, sıcaklık duyarlı hidrojellerin ilaç salımında kullanılabilmelerine temel oluşturmaktadır.

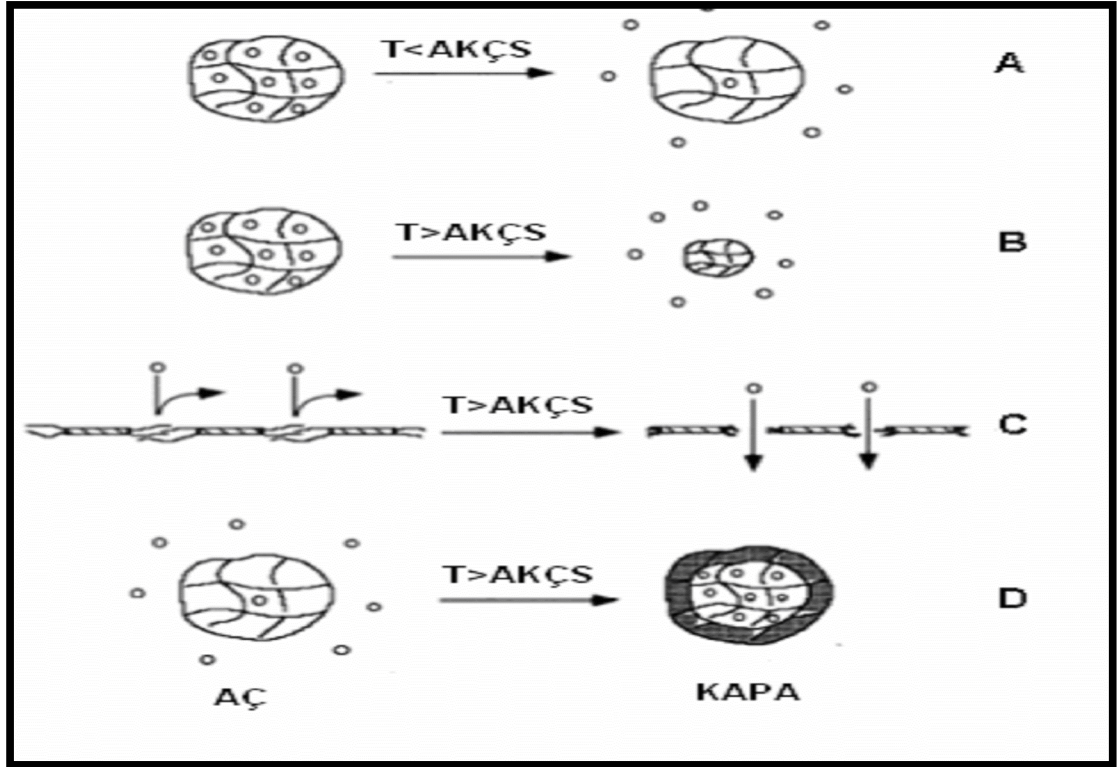
AKÇS sistemleri, ilaçların ve özellikle proteinlerin kontrollü salımları için uygundur. Bu hidrojeller "aç-kapa" ilaç salımı (on-off drug release) gösterirler ve düşük sıcaklıklarda açılıp yüksek sıcaklıklarda kapanarak nabız gibi düzenli bir şekilde ilacın salımına izin verir (pulsatile delivery) (Şekil 3.6) [24].



**Şekil 3.6.** Sıkıştırılmış Hidrojelden Aç-Kapa Salımının Şematik Gösterimi

**Kaynak:** Meliha Çetin (2006); “*Krotonik Asit-Akrilamid-Akrilik Asit İçeren Hidrojellerin Şişme Davranışları ve Pantoprazol-Na'nın Kontrollü Salımında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi*” Yüksek Lisans Tezi, Ankara, s. 25.

Sıcaklığa duyarlı hidrojelleri kullanarak ilaç salımı gerçekleştirmek için çeşitli yapılar tasarlanmıştır. AKÇS ye dayanarak hazırlanan sıcaklığa duyarlı hidrojellerden ilaç salım şekilleri Şekil 3.7’de gösterilmiştir [24].



**Şekil 3.7.** AKÇS'ye Dayanarak Hazırlanan Sıcaklığa Duyarlı Hidrojellerden İlaç Salım Tipleri

**Kaynak:** Meliha Çetin (2006); “Krotonik Asit-Akrilamid-Akrilik Asit İçeren Hidrojellerin Şişme Davranışları ve Pantoprazol-Na'nın Kontrollü Salımında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Ankara, s. 26.

Şekil 3.7' nin A kısmında görüldüğü gibi içinde hidrofilik bir ilaç bulunan şişmiş bir hidrojel, AKÇS nin altında Fick tipi bir salım gösterir.

Buna karşın eğer ilaç hidrofobik karakterde ise, büzölmüş olan jel üzerinden AKÇS nin üstünde Fick tipi bir difüzyonla salınır. Hoffman ve arkadaşları, jelde sıcaklıkla tetiklenen bir büzüşme olduğunda, miyoglobinin ve düşük molekül ağırlıklı çözünenlerin salım hızlarında değişiklik olabileceğini göstermişlerdir (Şekil 3.7.B).

Eğer bir ilaç hidrojelin AKÇS nin altında yükleniyorsa bu ilaç AKÇS nin üzerinde hidrojelin büzüşmesiyle ortaya çıkan basınçtan dolayı jel yapısında sıkışabilir. Buna benzer bir düşünce gözenekli membranlar içine immobilize edilmiş jellerle gerçekleştirilmiştir. Burada şişmiş olan hidrojel hem difüzyonu hem de gözeneklerden konveksiyon akışını engeller. Jel büzüştüğü zaman ise geçişe izin verir (Şekil 3.7.C).

Eğer jel heterojen yapıda ise iç kısımdaki çekirdek kısım şişmiş halde bulunurken etrafında yoğun bir başka tabaka oluşabilir ve bu tabaka sanki iç kısmı saran bir kabuk gibi davranır (Şekil 3.7.D). Bu türde bir jel yapısı Okano ve arkadaşları tarafından glikoz-insülin sisteminde kullanılmıştır.

N-izopropilakrilamid kopolimerleri P(NIPAAm) genellikle negatif sıcaklık salımı için kullanılan polimerlerdir. Sulu bir P(NIPAAm) çözeltisinin alt kritik çözelti sıcaklığı 32,0°C dir ve bu sıcaklığın üzerinde polimer büzüşür. Biyomedikal alanında P(NIPAAm) ın bu kadar dikkat çekmesinin nedeni AKÇS sinin uygun olmasıdır. Bu sıcaklık oda sıcaklığı ve vücut sıcaklığı arasında kaldığından P(NIPAAm) ın bu alanda çok fazla uygulaması vardır[45].

Pozitif olarak sıcaklığa duyarlı hidrojeller, ÜKÇS ye sahiptirler. Bu tür hidrojeller ÜKÇS nin altına soğutulduklarında büzüşürler [23]. IPN biçiminde oluşturulan bazı hidrojeller pozitif sıcaklık duyarlılığı gösterir yani yüksek sıcaklıklarda şişer, düşük sıcaklıklarda büzüşürler. Poli(akrilik asit) (PAA) ve PAAm nin IPN lerinin veya P(AAm-ko-butimetakrilat)'ın şişmesi sıcaklığa pozitif olarak bağlılık gösterir [46]. Butimetakrilat içeriğinin artırılması geçiş sıcaklığını daha yüksek sıcaklıklara taşır. Bu tür hidrojellerin şişmeleri düzenli sıcaklık değişikliklerine karşı tersinirdir. Bu duruma örnek olarak ketoprofenin monolitik bir cihazdan salımı verilebilir.

Üçüncü tür sıcaklığa duyarlı hidrojel türü sıcaklıkla tersinir jellerdir (thermally reversible gels, TRG). Eğer hidrojeldeki polimer zincirleri kovalent olarak çapraz bağlanmamışsa, sıcaklığa duyarlı hidrojeller şişme-büzüşme geçişi yerine sol-jel faz geçişine uğrayabilirler. Şöyle ki, bir polimer çözeltisi ortam sıcaklığında serbestçe akan bir sıvı ve vücut sıcaklığında jel halinde bulunabiliyorsa böyle bir sistem istenilen vücut boşluğuna kolayca yerleştirilebilir. Üstelik bu tür bir sistemi ilaç ile birlikte yüklemek istiyorsak ilacı, önceden hazırlanmış olan zararsız bir polimer ile karıştırmamız yeterli olacaktır[24].

TRG ler "ampifilik dengeye dayanan polimerler" olarak da bilinirler. Ampifilik blok kopolimer serilerinin sıcaklığa duyarlı miselleşme davranışı gösterdikleri ve bunların kritik jelleşme sıcaklığının (critical gelation temperature, CGT) üzerinde hidrojel oluşturdukları bilinmektedir. En çok kullanılan TRG, Pluronics ve Tetronics' dir ve

bunlar poli(etilenoksit)-ko-poli(propilenoksit)- ko-poli(etilenoksit) triblok kopolimerinden hazırlanırlar. Oldukça yüksek derişim aralığında bu kopolimer vücut sıcaklığının altında sol-jel faz geçişine ve 50,0°C civarında da jel-sol faz geçişine sahiptirler. Sıcaklıkla tersinir jellerin parenteral uygulamaları için en fazla istenilen özellik biyobozunur olmasıdır. Biyobozunur kapasite eklemek için kopolimer veya terpolimer yapılara biyobozunur poli(L-laktik asit) segmentleri ilave edilir[47].

### 3.9.2. pH Duyarlı Hidrojeller

Ana zincirde (backbone) iyonlaşabilen gruplar içeren polimerler sulu sistemlerde polielektrolit oluştururlar. pH değıştikçe farklı konformasyonlar sergilemek, biyopolimerlerde görülen genel bir davranıştır [47]. pH ya duyarlı tüm polimerler asidik (karboksilik ve sülfonik asit) veya bazik (amonyum tuzları) gruplar içerirler. Bunlar iyonlaşabilen gruplar olup ortam pH sında olan değışiklikler karşısında ya ortamdaki proton alırlar ya da ortama proton verirler. Zayıf iyonize grupları taşıyan bir polimerde iyonlaşma derecesi,  $pK_a$  denilen spesifik bir pH ya gelindiğinde belirgin olarak değışir. Ana zincire asılı grupların net yükündeki bu hızlı değışim polimer zincirlerin hidrodinamik hacimlerinde de bir değışime sebep olur. Büzüşmüş halden genişlemiş hale geçiş, ağ yapının yükünü nötralize eden hareketli karşıt iyonların ortaya koydukları ozmotik basınçla açıklanır[24].

Zayıf polielektrolitlerden oluşan çapraz bağı homopolimerlerin bir çoğu pH ya duyarlı bir davranış gösterirler. Bir kısmına da pH duyarlılığı göstermesi için fonksiyonel gruplar ilave edilir. Hidrofobik olacak şekilde modifiye edilen pH ya duyarlı polimerlerde, yüklü itme kuvvetleri ile hidrofobik etkileşimler arasında hassas bir denge vardır. İyonlaşabilen gruplar protonlandığında polimer ağ yapısı içinde elektrostatik itme kuvvetleri ortadan kalktığından hidrofobik özellikler baskın gelir ve sulu ortamdaki polimer zincirlerinin toplanmasına sebep olan hidrofobik etkileşimler işin içine katılır. Asılı gruplar yüksüz olduğunda pH ya duyarlı polimer sistemlerinde başka bir büzüşme mekanizması görülür. Bu mekanizmada protonlanan gruptaki hidrojen ile diğeri fonksiyonel gruptaki elektron verici atom (oksijen veya azot gibi) arasındaki hidrojen bağı söz konusudur[48].

pH ya duyarlı polielektrolitler iki türdür: Zayıf poliasitler ve zayıf polibazlar.

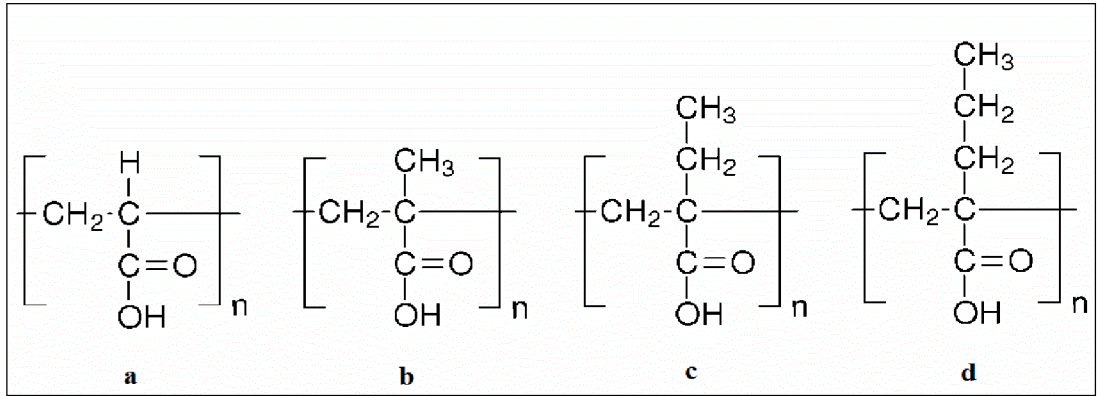


## Poliasitler

Zayıf poliasitlerin asidik özellik sergileyen asılı grupları karboksilli asitlerdir. PAA gibi zayıf poliasitler düşük pH larda proton alırken, yüksek ve nötral pH larda ortama proton salarlar[23].

pH 4,0–8,0 arasında iyonlaşma/deiyonlaşma gösteren zayıf poliasitlerden pH ya duyarlı polimerler olarak yararlanılır. En çok kullanılan zayıf poliasitler, pKa değeri 5,0–6,0 civarındaki karboksilli asit gruplarını taşıyan poliasitlerdir[48].

pH' ya en duyarlı poliasitler arasında en çok PAA ve poli(metakrilik asit) (PMAA) bilinmektedir(Şekil 3.8). Bunların karboksilik yan grupları yüksek pH'larda protonlarını verirken düşük pH larda proton alırlar. Bundan dolayı yüksek pH larda molekül zincirleri arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri ile polielektrolite dönüşürler. Bu olay, zincirlerinin çökme/çözünme, hidrojenlerin büzüşme/şişme veya yüzeyin hidrofobik/hidrofilik karakterini doğrudan etkiler. Birbirleriyle karşılaştırıldığında PMAA ani bir faz geçişi gösterirken PAA oldukça sürekli bir faz geçişi gösterir. PMAA kritik yük yoğunluğuna erişmeden önce sağlam bir konformasyona sahiptir[24].



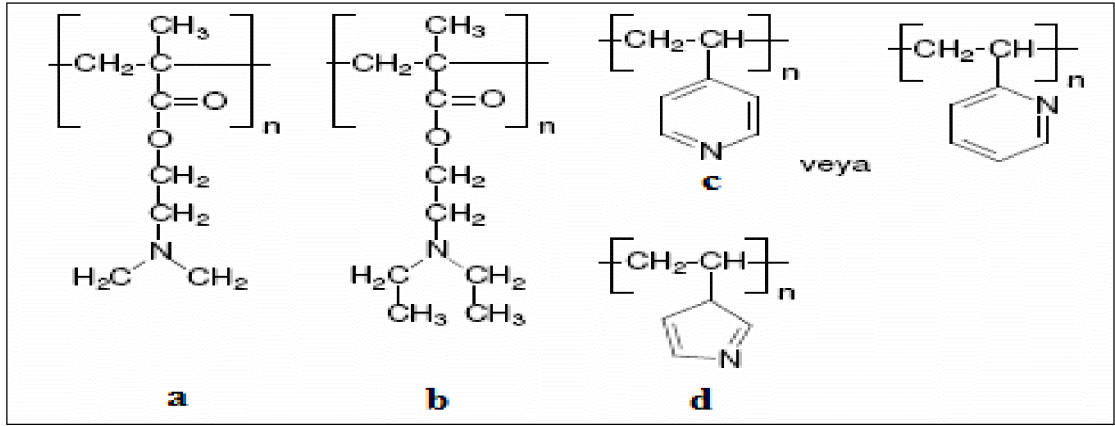
**Şekil 3.8.** pH Duyarlı Poliasitlere Örnekler

a) PAA, b)PMAA, c) poli(2-etil akrilik asit) (PEAA), d) poli(2-propil akrilik asit) (PPAA)

## polibazlar

Polibazlar yüksek pH'larda protonlanırlar, nötral ve düşük pH'larda pozitif olarak iyonlaşırlar. PVP, poli (N,N'-dimetilaminoetilmetakrilat) (PDMAEMA) ve poli

(N,N'-dietilaminoetilmetakrilat) (PDEAEMA) pH'ya duyarlı polibazlara örneklerdir. Amin grupları asidik koşullarda proton kazanırken bazik koşullarda protonlarını salarlar[47]. PVP'de pH duyarlılığı gösterir. Bu polimer pH=5,0'm altında piridin gruplarının deprotonlanmasına bağlı olan bir faz geçişi gösterir. Poli(vinil imidazol) (PVI) da pH duyarlı polibazdır. pH duyarlı polibazlara bazı örnekler Şekil 3.9'da sunulmuştur[49].



**Şekil 3.9.** pH Duyarlı Polibazlara Örnekler  
a) PDMAEMA, b) PDEAEMA, c) PVP, d) PVI

### 3.9.3. Elektrik ve Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller

Elektrik veya manyetik alana duyarlı polimerler, daha çok, dış alandan gelen uyarılara cevap verebilen hidrojellerden üretilirler. Elektrik veya manyetik alana duyarlılık, ilaç salım sistemleri ve yapay kas gibi biyolojik alanla ilgili uygulamalar için önemlidir.

Elektrik akımına duyarlı olan hidrojeller genellikle polielektrolitlerden yapılırlar ki bunlar pH ya duyarlı hidrojeller olarak bilinirler. Elektrik akımına duyarlı hidrojeller uygulanan elektrik alanının varlığında şişme veya büzüşmeye uğrarlar. Bazen, söz konusu hidrojelin bir tarafı şişme davranışı gösterirken diğer tarafı büzüşme davranışı gösterir ve bu da hidrojelin bükülmesine yol açar. Hidrojelin şekil değiştirmesi (şişme, büzüşme ve bükülmesi dahil) bir takım koşullara bağlıdır. Hidrojelin yüzeyi elektrot ile temasta ise uygulanan elektrik akımının etkisi, hidrojelin elektrotla temas etmediği (su veya aseton- su karışımının içinde elektrottan bağımsız

bir şekilde yerleştirildiği) sistemlerden farklı olabilir. Eğer sulu faz elektrolit içerirse sonuç daha da farklı olabilmektedir[24].

Anot ve katot elektrotlarının her ikisiyle de temasta olan kısmen hidrolize olmuş PAAm hidrojelleri, jel üzerindeki elektrik potansiyelinde yapılan çok küçük bir değişimle hacim küçülmesine uğrarlar. Burada hidrojellerin herhangi bir tuz içermediğine dikkat edilmelidir. Potansiyel uygulandığında hidratize olmuş H<sup>+</sup> iyonları katoda doğru göç ederler ve bunun sonucunda anot tarafında bir su kaybı meydana gelir. Bu durumla eş zamanda, anot yüzeyine doğru giden negatif yüklü akrilik asit gruplarının elektrostatik çekim kuvvetleri, jel ekseninin çoğunlukla anot tarafında, tek eksenli bir gerilme meydana getirir. Bu iki eş zamanlı olay hidrojelin anot tarafının büzülmesine sebep olur[24].

Elektrik alanı altında sodyum akrilik asit-AAm kopolimerinden hazırlanan bir hidrojel, elektrotlara temas ettirilmeksizin sulu bir çözeltiye (aseton-su karışımı) yerleştirildiğinde, bu türdeki hidrojel deformasyonu elektrolitin derişimine bağlı olur. Elektrolitin yokluğunda veya çok düşük derişimlerde bulunması durumunda, elektrik alanı uygulaması hidrojelin büzülmesine neden olur. Bu Na<sup>+</sup> nın katoda göçünden kaynaklanır ve polimer zincirlerinin karboksil gruplarının -COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> durumundan -COOH durumuna dönüşmesiyle sonuçlanır. Çözeltide elektrolit derişimi ne kadar yüksek olursa, hidrojelden katoda doğru göç edenden daha fazla Na<sup>+</sup> iyonu hidrojelin içine girecektir. Şişme hidrojelin anot görünümünde olan tarafında daha belirgindir ve bu durum hidrojelin bükülmesiyle sonlanır. Eğer sulu çözeltiye n-dodesilpiridinyum klorür gibi katyonik bir sürfaktant eklenseydi, şişme hidrojelin katot tarafında meydana gelecekti. Bu olay, pozitif yüklü sürfaktant moleküllerinin hareketi sayesinde olur. Sürfaktant molekülleri, hidrojelin anot görünümündeki kısmında bulunan negatif yüklü polimer zincirleri ile kompleks oluşturmak için katoda doğru hareket ederler[24].

Mikroküre biçimindeki hidrojel parçacıkları herhangi bir tuzun bulunmadığı suyun içerisine yerleştirildiğinde elektrik alan uygulaması, hidrojelden katoda elektroozmoz (su göçü) ve elektroforez (iyon göçü) den dolayı hidrojelde bir büzülme ile sonuçlanır[50]. Bu özellik elektrik alanını aç-kapa yaparak ayarlanan ilaç salımında kullanılmaktadır.

Manyetik alan etkisiyle de şişip büzüşen jeller geliştirilmiştir. Ferromanyetik partiküllerin jel içerisine gömülmesi ile hazırlanan bu tür malzemeler vücut içine yerleştirilmekte ve manyetik alan sağlamak üzere kullanılan bir cihaz aracılığı ile manyetik alan harekete geçmekte ve jel içindeki ilaç salınmaktadır[24].

Manyetik alana duyarlı hidrojeller, çapraz bağlanmış PNIPAAm-ko-PVA hidrojelleri içine koloidal manyetik parçacıklar yerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Jel tanecikleri düzenli bir manyetik alanda düz bir zincire benzer yapıdayken, homojen olmayan bir manyetik alanda agrege olmuş biçimdedir. Bu jellerin vücut içerisine yerleştirilebilen ilaç salım sistemlerinde, yapay kas gibi uygulamalarda, kimyasal tepkimeler için kimyasalları salan ve karıştıran sistemlerde kullanılması beklenmektedir[51].

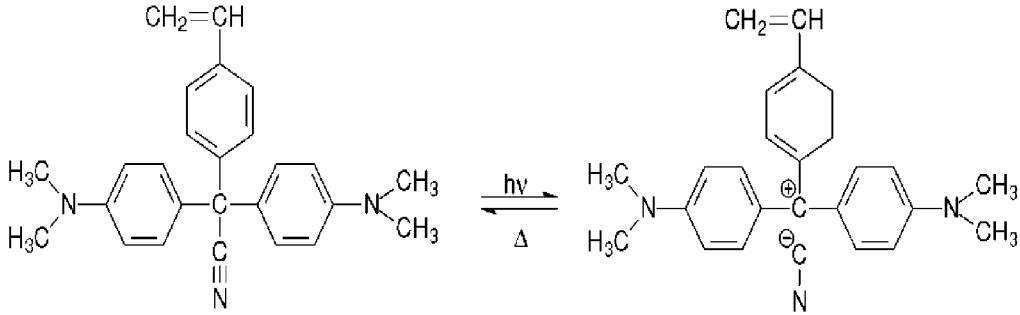
#### **3.9.4. Işığa Duyarlı Hidrojeller (Light-Sensitive Hydrogels)**

Işığa duyarlı hidrojellerin optik anahtarlar, görüntü birimleri ve gözle ilgili ilaç salım cihazlarında potansiyel uygulamaları vardır. Işığa duyarlı hidrojeller, ışık uyarıcısına karşı anında cevap verebildiklerinden çok küçük miktarlarda olan salımı yüksek doğruluk ve hassasiyette gerçekleştirebilirler. Örneğin, sıcaklık duyarlı hidrojellerin hassasiyetini termal difüzyon; pH duyarlı hidrojellerin hassasiyetini ise hidrojen iyonu difüzyonu sınırlandırmaktadır ve bu durum ışığa duyarlı hidrojelleri hassasiyet bakımından avantajlı kılmaktadır.

Işığa duyarlı hidrojeller UV-duyarlı ve görünür ışığa duyarlı hidrojeller olarak ikiye ayrılabilirler. UV ışığının tersine görünür ışık kolayca elde edilebilir, ucuz, güvenilir ve temizdir [24].

UV-duyarlı bir hidrojel, bis(4-dimetilamino)fenilmetil lökosiyanür adlı löko türevli bir molekülün polimer ağ yapısı içine konulmasıyla sentezlenmiştir. Trifenilmetan löko türevleri, genelde nötral yapıdadırlar fakat ultraviyole radyasyonu altında iyon çiftlerine ayrılırlar ve trifenilmetil katyonları oluştururlar. Aşağıda gösterildiği üzere löko türevi içeren molekül ultraviyole radyasyonu aracılığıyla iyonlaşabilir. Sabit bir sıcaklıkta, hidrojeller UV radyasyonuna cevap olarak süreksiz bir şişme gösterirler ama UV ışığı ortadan kaldırıldığı zaman büzüşürler. UV ile harekete geçirilen süreksiz hacim faz geçişi, UV ışığının yokluğunda olan sürekli hacim faz geçişinden farklıdır. UV ışığı ile harekete geçirilen şişme, UV radyasyonu ile oluşturulan

siyanür iyonları yüzünden jel içerisindeki ozmotik basıncın artmasından ileri gelmektedir[52].



Löko türevi molekülün yapısı bis[4-(dimetilamino)fenil] (4-vinilfenil)metil lökosiyanür

Görünür ışığa duyarlı hidrojele örnek olarak içinde ışığa duyarlı bir kromofor (bakır klorofilinin trisodyum tuzu) bulunan PNIPAAm hidrojelidir. Hidrojele ışık (488,0 nm) uygulandığında, kromofor ışığı absorbe eder ve bu süre içinde radyasyonsuz geçişlerle ışığı ısı olarak belli bir yere dağıtır, hidrojin belli bölgelerinde sıcaklık artar. Sıcaklıktaki bu değişiklik, sıcaklık duyarlı hidrojel olarak bilinen PNIPAAm'ın şişme davranışını etkiler. Sıcaklık artışı, ışık şiddeti ve kromofor konsantrasyonu ile orantılıdır. Eğer PAA gibi iyonlaşabilen bir grup yapıya eklenirse ışığa duyarlı olan hidrojel aynı zamanda pH değişimine duyarlı bir duruma da gelir. Bu tür bir hidrojel görünür ışıkla aktive ve pH'nın artırılmasıyla deaktive edilebilir.

Işığa duyarlı hidrojellerin kullanım avantajları olduğu kadar, henüz bazı sıkıntıları da vardır. Örneğin, uyarıcının (ışık) hareketi aniden olabilirken, hidrojellerin bu harekete verdikleri cevap hala çok yavaştır. Ayrıca kromoforların polimerin ana zincirine kovalent olarak bağlanmadıkça, şişme- büzüşme döngüsü sırasında yok olmaları da önemli bir sorundur.

Işığa duyarlı hidrojeller foto duyarlı yapay kaslar, anahtarlar ve bellek cihazlarının geliştirilmesinde kullanılabilirler. Geçici ilaç salımları için görünür ışığa duyarlı hidrojellerin potansiyel uygulamaları tasarlanmıştır[24].

### **3.10. Metakrilamid, Maleik Asit, Krotonik Asit Kullanılarak Sentezlenen Hidrojellerle Yapılan Çalışmalar**

Wichterle ve Chromecek yaptıkları çalışmalarda, HEMA'nın çapraz bağlayıcılarla ve oluşan polimer için iyi çözücülerin varlığında polimerleştirildiğinde optikçe geçirgen (homojen) jellerin elde edildiğini; eğer monomer ve polimer için zayıf çözücü kullanılacak olunursa opak ve beyaz görünümlü (heterojen) jellerin elde edilebileceğini gözlemlemişlerdir[3].

Saraydın D., tez çalışmasında akrilamid-maleik asit hidrojellerinin hazırlanmasını, jellerin kütlece şişme davranışlarını, jellerin spektroskopik ve termal karakterlerini incelemiştir[23].

Çetin M., tez çalışmasında akrilamid (AAm), akrilik asit (AA) ve krotonik asit (CrA) içeren kopolimerik yapıdaki hidrojellerin sentezlenmesi ve bu hidrojellerin değişen, sıcaklık ve pH'ya karşı şişme davranışlarının süreye bağlı olarak incelenmesini amaçlamıştır [24].

Özyürek C., tez çalışmasında maleik asit ve itakonik asit esaslı poli (2-Hidroksietil Metakrilat) hidrojellerin hazırlanması ve bu jellerin şişme davranışına pH, sıcaklık, iyonik şiddet ve derişimin etkisini incelemiştir[30].

Küçüktepe S., tez çalışmasında iki basamaklı polimerizasyon yöntemiyle, 2- (Dietilamino)etilmetakrilat (DEEMA) ve N,N-Dimetilakrilamid (DMAm) monomerleri ile N,N'-metilen(bis)akrilamid (MBAAm) çapraz bağlayıcısı , amonyum persülfat (APS) başlatıcısı ve N,N,N',N'-tetrametiletildiamin (TEMED) aktive edici sistemi varlığında etanolde serbest radikal kopolimerleşme reaksiyonu ile makrogözenekli poli[2-(dietilamino)etilmetakrilat-ko-N,N-dimetilakrilamid] hidrojellerini sentezlemiştir. Bu jellerin saf su içerisindeki şişme oranları sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir [44].

Kaşgöz H. ve arkadaşları tarafından, Akrilamid (AAm)- maleik asit (MAA) monomerlerinin, polietilenglikol (400), diakrilat (PEG (400) DA) ve N,N'-metilenbisakrilamid(NMBA) çapraz bağlayıcıları kullanılarak radikalik polimerizasyonla hidrojelleri sentezlenmiş ve jellerin şişme davranışına monomer

oranı, çapraz bağlayıcı türü ve pH etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen jellerin pH duyarlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca jellerin şişme kinetiği incelenerek difüzyon türleri araştırılmıştır [48].

Kartaca S., tez çalışmasında akrilamit monomerinin, çapraz bağlayıcı olarak kullanılan maleik asit monomeri ile yığın kopolimerizasyon reaksiyonu ile sulu ortamda polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Sentezlenen jellerin şişme davranışına, monomer oranı, çapraz bağlayıcı oranı, sıcaklık ve ortam iyon derişimi ve türünün etkileri araştırılmıştır [53].

Kaşgöz H. ve arkadaşları tarafından, poli(akrilamit) hidrojellerine sülfometilleme reaksiyonları ile etilendiamin (EDA), dietilentetraamin (DETA) ve trietilentetraamin (TETA) grupları katılarak Cu(II), Cd (II) ve Pb (II) iyonlarının adsorpsiyonu ve farklı pH koşullarında şişme deneme çalışmaları yapılmıştır[54].

Xuwei Xu ve arkadaşları, tersinir ilave fragment zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) yoluyla 80°C'de başlatıcı olarak AIBN ve çözücü olarak dioksan kullanarak triblok kopolimer poli(etilen oksit)-b-poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat) -b-poli(N-izopropilakrilamid) (PEO -b- DMAEMA -b- PNIPAAm) sentezlemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda polimerizasyon verisi her iki RAFT sürecinin kontrol edilebilir olduğunu göstermiştir. (PEO-b-DMAEMA-b-PNIPAAm) triblok kopolimeri sıcaklığa duyarlı PNIPAAm blok içerdiğinden dolayı alt kritik çözelti sıcaklığının (LCST) yukarısında sulu ortamda düzenli misel oluşturabilir. Oluşturulan miseller PDMAEMA orta bloğunun varlığı yüzünden pH'a duyarlılık göstermiştir[58].

Bajpai S.K. ve Sagu S. tarafından poli(metakrilamid-ko-N-vinil-2-pirolidon-ko- itakonik asit) hidrojelleri N,N'-metilenbisakrilamit(MBAAm) çapraz bağlayıcısı, potayum persülfat (KPS) başlatıcısı, tetrametiletildiamin (TEMED) aktive edici sistemi varlığında sentezlenmiş ve bu jellerin kanda hemoglobin bağlama kapasitesi, farklı pH ortamlarında insülin salım mekanizmaları araştırılmıştır. Bu jellerin 37°C'ta insülin salımlarının maksimum olduğu, pH=7,4 değerinde jelin kana insülin salımı gerçekleştirdiği gözlenmiştir. Jel yapısındaki karboksilik grupların pH'a bağlı davranışları açıklanmıştır[59].

Kaşgöz H. tarafından, akrilamit-maleik asit monomerleri ile sulu ortamda etilendiamin kullanılarak hidrojeller hazırlanmıştır. Bu jellerin şişme davranışına pH, NaCl konsantrasyonu etkisi zamana bağlı olarak araştırılmıştır. İndigo karmen boya adsorpsiyonunun asidik pH ve NaCl varlığında arttığı bulunmuştur[62].

Xie Y., Wang A. tarafından kitosan-g-poli(akrilik asit) / vermikülit (CTS-g-PAA/VMT) süperabsorbant kompoziti sulu ortamda N,N'-metilenbisakrilamit çapraz bağlayıcısı ve amonyum persülfat başlatıcısı kullanılarak radikalik polimerizasyonla sentezlenmiştir. Bu kompozitin şişme davranışına ortam pH'nın, çeşitli katyonik tuz çözeltilerinin (NaCl, CaCl<sub>2</sub> ve FeCl<sub>3</sub>) derişimlerinin etkisi araştırılmıştır. Artan tuz derişimi ile kompozitin şişme değerinin azaldığı bulunmuştur[63].



## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Jelleşme reaksiyonlarında kullanılan monomerler; metakrilamit(MAAm), krotonik asit(CrA) ve maleik asit (MAA) Merck marka olup herhangi bir saflaştırma işleminden geçirilmeden temin edildiği şekilde kullanıldılar.

Başlatıcı olarak kullanılan potasyum persülfat (KPS) Merck marka olup herhangi bir saflaştırma işleminden geçirilmeden temin edildiği şekilde kullanıldı.

Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan N,N'-metilenbisakrilamit (MBAAm) Merck marka olup herhangi bir saflaştırma işleminden geçirilmeden temin edildiği şekilde kullanıldı.

Çözücü olarak damıtık su kullanıldı.

Reaksiyonlarda kullanılan kimyasal maddelerin adı ve kimyasal formülü tablo 4.1 de verilmiştir.

**Tablo 4.1.** Reaksiyonlarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Kimyasal Formülü
1. Metakrilamit	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$
2. Krotonik asit	$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}\text{-COOH}$
3. Maleik asit	$\text{COOH}\text{-CH}=\text{CH}\text{-COOH}$
4. Metilenbisakrilamit	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{-NH-CH}_2\text{-NH-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{-CH}=\text{CH}_2$
5. Potasyumpersülfat	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

## 4.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Deneylerde ve jellerin analizinde kullanılan cihazlar tablo 4.2’de gösterilmiştir.

**Tablo 4.2.** Kullanılan Cihazlar

ADI	MARKASI	KULLANIM NEDENİ	BULUNDUĞU YER
Terazi	Precisa XB 220 A	0,0001 g duyarlılıkta hassas tartım	Bozok Üniversitesi
Ettiv	Elektro. Mag. M 6040 P	Kurutma işlemleri	Bozok Üniversitesi
Su banyosu	Memmert	Polimerizasyon işlemleri	Bozok Üniversitesi
Buzdolabı	İndesit	Kimyasal madde saklanması ve düşük sıcaklıkta deneysel çalışmalar	Bozok Üniversitesi
SEM	LEO 440	Jellerin yüzey morfolojisi analizi	Erciyes Üniversitesi KOSGEB Teknoloji Geliştirme Merkezi
TGA	PERKINELMER	Sıcaklıkla jellerin kütle kaybı analizi	Erciyes Üniversitesi KOSGEB Teknoloji Geliştirme Merkezi
ATR-FTIR	PERKINELMER Spektrum 400	Spektroskopik karakterizasyon işlemleri	Erciyes Üniversitesi KOSGEB Teknoloji Geliştirme Merkezi

## 4.3. Hidrojel Hazırlama Yöntemi

### 4.3.1. Optimum Monomer Oranının Belirlenmesi

$n_T = 0.005$  mol olacak şekilde 10,0 mL’lik deney tüplerine; molce değişik oranlarda hazırlanan (100/0, 95/5, 85/15, 80/20, 75/25, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50) MAAM/CrA ve MAAM/MAA monomer karışımları ayrı ayrı kondu. Bu karışımlar üzerine molce % 1 KPS, % 1,5 MBAAm ilave edildikten sonra karışım hacmi damıtık su ile 5,0 mL’ye tamamlandı. Başlatıcı, çapraz bağlayıcı ve monomerler çözününceye kadar karışım çalkalandı. Oluşan çözeltiler 4 mm çaplı kodlanmış plastik pipetlere hapsedildikten sonra 24 saat süreyle, 45<sup>0</sup> C de su banyosuna daldırıldı. 24 saatin sonunda pipetler kesilerek, oluşan jeller çıkarıldı ve damıtık su ile yıkandı. Sentezlenen hidrojeller etüvde 45<sup>0</sup> C de 48 saat kurutuldu. Kurutulan MAAM/CrA ve MAAM/MAA jellerinden 3’er parça alınarak tartımları yapıldıktan sonra içlerinde 25 mL damıtık su bulunan altı erlene ayrı ayrı kondu. Erlenlerin ağzı parafilmle kapatıldı. 24 saat sonra şişmiş durumdaki MAAM/CrA ve MAAM/MAA hidrojelleri kurutma kâğıdına alınarak hafif kurulandıktan sonra tartımları yapıldı. Aynı türdeki

her üç jel parçasının şişme yüzdeleri 2.11 eşitliğinden gravimetrik olarak hesaplandı ve bu üç değerin aritmetik ortalaması alındı. Şişme yüzdesine karşılık monomer oranı grafiğe aktarıldı.

Kütlece şişme yüzdesi, %S ;

$$\% S = [(m_t - m_0) / m_0] \times 100 \quad (2.11)$$

$m_0$ : başlangıçtaki kuru jel kütlesi,

$m_t$ : t süre sonra şişmiş jel kütlesi.

Çalışmalar sonucu MAAm/CrA ve MAAm/MAA jellerine ait optimum monomer oranı deneysel olarak belirlendi.

#### **4.3.2. Optimum Başlatıcı Oranının Belirlenmesi**

Optimum monomer oranı, sıcaklık ve çapraz bağlayıcı derişim değerleri sabit tutularak her iki jel için farklı başlatıcı derişimlerinde (molce % 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 2.0, 2.5 KPS) jeller hazırlandı. Hazırlanan bu jellerin deneysel çalışmaları, şişme ölçümleri ve hesaplamaları bölüm 4.3.1' deki benzer şekilde yapıldı.

Çalışmalar sonucu MAAm/ CrA ve MAAm/ MAA jellerine ait optimum başlatıcı derişimi deneysel olarak belirlendi.

#### **4.3.3. Optimum Çapraz Bağlayıcı Oranının Belirlenmesi**

MAAm/CrA ve MAAm/MAA jellerinin polimerizasyon sıcaklığı, optimum monomer oranı, optimum başlatıcı derişimi değerleri sabit tutularak farklı çapraz bağlayıcı derişimlerinde (molce % 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 MBAAm ) jeller hazırlandı. Hazırlanan bu jellerin deneysel çalışmaları, şişme ölçümleri ve hesaplamaları bölüm 4.3.1 deki benzer şekilde yapıldı.

Çalışmalar sonucu MAAm/CrA ve MAAm/MAA jellerine ait optimum çapraz bağlayıcı derişimi deneysel olarak belirlendi.

#### **4.3.4. Optimum Polimerizasyon Sıcaklığının Belirlenmesi**

MAAm/CrA ve MAAm/MAA jellerinin optimum monomer oranı, optimum başlatıcı ve optimum çapraz bağlayıcı derişimleri sabit tutularak, farklı polimerizasyon sıcaklıklarında (35, 45, 55, 65<sup>0</sup>C) jeller hazırlandı. Hazırlanan bu jellerin deneysel çalışmaları, şişme ölçümleri ve hesaplamaları bölüm 4.3.1 dekine benzer şekilde yapıldı.

Çalışmalar sonucu MAAm/ CrA ve MAAm/ MAA jellerine ait optimum polimerizasyon sıcaklığı değeri deneysel olarak belirlendi.

#### **4.4. Bölüm 4.3'te Sentezlenen Optimum MAAm/CrA ve MAAm/MAA Jellerinin Şişme Özelliklerinin İncelenmesi**

Bölüm 4.3'te sentezlenen optimum hidrojellerin şişme değerlerine ortam pH'sının, ortam sıcaklığının, elektrolit derişimi ve elektrolit türünün etkisi araştırıldı. Daha sonra optimum şartlarda sentezlenen jellerin, şişme kinetiği çalışmaları yapılarak, gerekli parametreler türetildi.

Hidrojellerin deneysel çalışmaları, şişme ölçümleri ve hesaplamaları bölüm 4.3.1' dekine benzer şekilde yapıldı.

##### **4.4.1. pH Etkisi**

Optimum hidrojellerin şişme davranışına ortam pH'sının etkisini araştırmak amacıyla, 2,3 mL saf Asetik asit, 2,7 mL % 85' lik Fosforik asit ve 2,5 g Borik asit karıştırılıp damıtık su ile 1L' ye tamamlanarak pH'ı yaklaşık 1,83 olan tampon çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerden alınan 200 mL'lik kısımlar üzerine 2M NaOH (saf) çözeltilisinden damla damla ilave edilerek beş farklı pH 'ta (3.0, 5.0, 7.0, 8.0, 10.0) tampon çözeltiler hazırlandı. Elde edilen bu çözeltilerle ve optimum jellerle bölüm 4.3.1 deki deneysel çalışmalara benzer şekilde şişme yüzdesi hesaplamaları yapıldı. Şişme yüzdesine karşılık pH değerleri grafiğe aktarıldı.

#### 4.4.2. Ortam Sıcaklığı Etkisi

MAAm/ CrA ve MAAm/ MAA hidrojjelleri altı farklı (5, 10, 20, 25, 35, 40°C) sıcaklığa sahip 25 mL damıtık su ortamında 24 saat süre ile bekletildi. Jellerin şişme değerleri bölüm 4.3.1'deki deneysel çalışmalara benzer şekilde gravimetrik olarak hesaplandı. Şişme yüzdelerine karşılık ortam sıcaklığı grafiğe aktarıldı.

#### 4.4.3. Ortam Elektrolit Derişimi ve Türü Etkisi

2 M stok NaCl çözeltisi hazırlamak için; 23,3771 g NaCl (saf) üzerine çözelti hacmi 200 mL olacak şekilde damıtık su eklendi. Karışım, NaCl çözününceye kadar çalkalandı. 2 M'lık stok çözeltiden damıtık su kullanarak seyreltme yolu ile (1.5, 1.0, 0.5, 0.1 M) NaCl çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerle optimum jellerin şişme değerleri bölüm 4.3.1 deki deneysel çalışmalara benzer şekilde gravimetrik olarak hesaplandı. Şişme yüzdelerine karşılık NaCl derişimi grafiğe aktarıldı.

2 M stok MgCl<sub>2</sub> çözeltisi hazırlamak için; 38,0840 g MgCl<sub>2</sub> (saf) üzerine çözelti hacmi 200 mL olacak şekilde damıtık su eklendi. Karışım, MgCl<sub>2</sub> çözününceye kadar çalkalandı. 2 M'lık stok çözeltiden damıtık su kullanarak seyreltme yolu ile (1.5, 1.0, 0.5, 0.1 M ) MgCl<sub>2</sub> çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerle optimum jellerin şişme değerleri bölüm 4.3.1 deki deneysel çalışmalara benzer şekilde gravimetrik olarak hesaplandı. Şişme yüzdelerine karşılık MgCl<sub>2</sub> derişimi grafiğe aktarıldı.

2 M stok AlCl<sub>3</sub> çözeltisi hazırlamak için; 200 mL damıtık su üzerine, 96,58 g AlCl<sub>3</sub> (saf) yavaş yavaş eklendi. Her eklemekten sonra karışım, AlCl<sub>3</sub> çözününceye kadar çalkalandı. 2 M'lık stok çözeltiden damıtık su kullanarak seyreltme yolu ile (1.5, 1.0, 0.5, 0.1 M ) AlCl<sub>3</sub> çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerle optimum jellerin şişme değerleri bölüm 4.3.1'deki deneysel çalışmalara benzer şekilde gravimetrik olarak hesaplandı. Şişme yüzdelerine karşılık AlCl<sub>3</sub> derişimi grafiğe aktarıldı.

Her iki jel için şişme yüzdelerine karşılık NaCl, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> elektrolit derişimi üç ayrı grafikte gösterildi.

Elektrolit türü etkisini incelemek için; çizilen bu üç grafik MAAM/CrA jeli için bir grafik, MAAM/MAA jeli için bir grafik altında toplandı.

#### 4.4.4. Şişme Kinetiği Çalışmaları

Optimum MAAM/CrA ve MAAM/MAA jellerinin oda sıcaklığında, damıtık su ortamında, farklı zaman aralıklarında (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420, 600, 1200 dak.) şişme değerleri bölüm 4.3.1 deki deneysel çalışmalara benzer şekilde gravimetrik olarak hesaplandı. Jellerin damıtık suya konulma anı  $t = 0$  dakika olarak alındı. Dinamik olarak şişmesi izlenen jellerin zamanla değişmeyen şişme değeri elde edildiğinde denge şişme değerine erişildiği varsayılarak deneyler sonlandırıldı.

Hazırlanan jel yapılarına çözücü difüzyon türünün bulunması için şişme eğrilerinden yararlandı. Önce soğurma ve indirgenmiş soğurma değerlerinin başlangıç bölgelerindeki ( $F \leq 0,6$ )  $M_t$ , ve  $t$  değerleri bulundu. Sonra;

$$M_t = k \cdot t^n \quad (2.13)$$

$$F = M_t/M_\infty = k \cdot t^n \quad (2.14)$$

$M_t$ ;  $t$  anında jelin içerdiği çözücü kütlesi,

$M_\infty$ ; dengeye ulaşmış jelin içerdiği çözücü kütlesi,

$n$ ; çözücünün jeldeki difüzyon türünü belirten bir üstel,

$k$ ; jelin ağ yapısı özelliğine bağlı olarak değişen hız sabiti,

$F$ ; jelin  $t$  anında soğurduğu çözücünün denge şişmesindeki çözücüye oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır.

2.13 eşitliğinden  $\ln(M_t) - \ln(t)$  grafiği çizildi ve her iki jel için bu grafiğin eğimlerinden  $n$  difüzyon üsteli, eksen kesinti değerlerinden ise  $k$  ağ yapısı parametresi bulundu.

## **4.5. Hidrojellerin Karakterizasyonu**

### **4.5.1 Taramalı Elektron Mikroskobu ( SEM )**

Farklı monomer oranında, farklı başlatıcı derişiminde, farklı çapraz bağlayıcı derişiminde ve optimum şartlarda hazırlanmış MAAM/ CrA ve MAAM/ MAA hidrojelleri ile polimetakrilamit jel örneklerinin yüzeyi altınla kaplandıktan sonra SEM görüntüleri, LEO 440 Computer Controlled Digital mikroskop ile alındı.

### **4.5.2. Termogravimetrik Analiz ( TGA )**

Optimum MAAM/ CrA, optimum MAAM/ MAA ve polimetakrilamit jel örneklerinin TGA analizi, 25-700<sup>0</sup>C sıcaklık aralığında, akış hızı 200mL/dak olan He atmosferinde, oda sıcaklığından başlayarak 10<sup>0</sup>C/dak'lık ısıtma hızı ile PERKINELMER termal analiz aleti kullanılarak yapıldı.

### **4.5.3. Fourirer Transform Infrared Spektroskopisi**

Optimum MAAM/ CrA, MAAM/ MAA ve polimetakrilamit jel örneklerinin yapısal karakterizasyonu için infrared spektrumları, PERKINELMER Spektrum 400 cihazı ile alındı.

## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

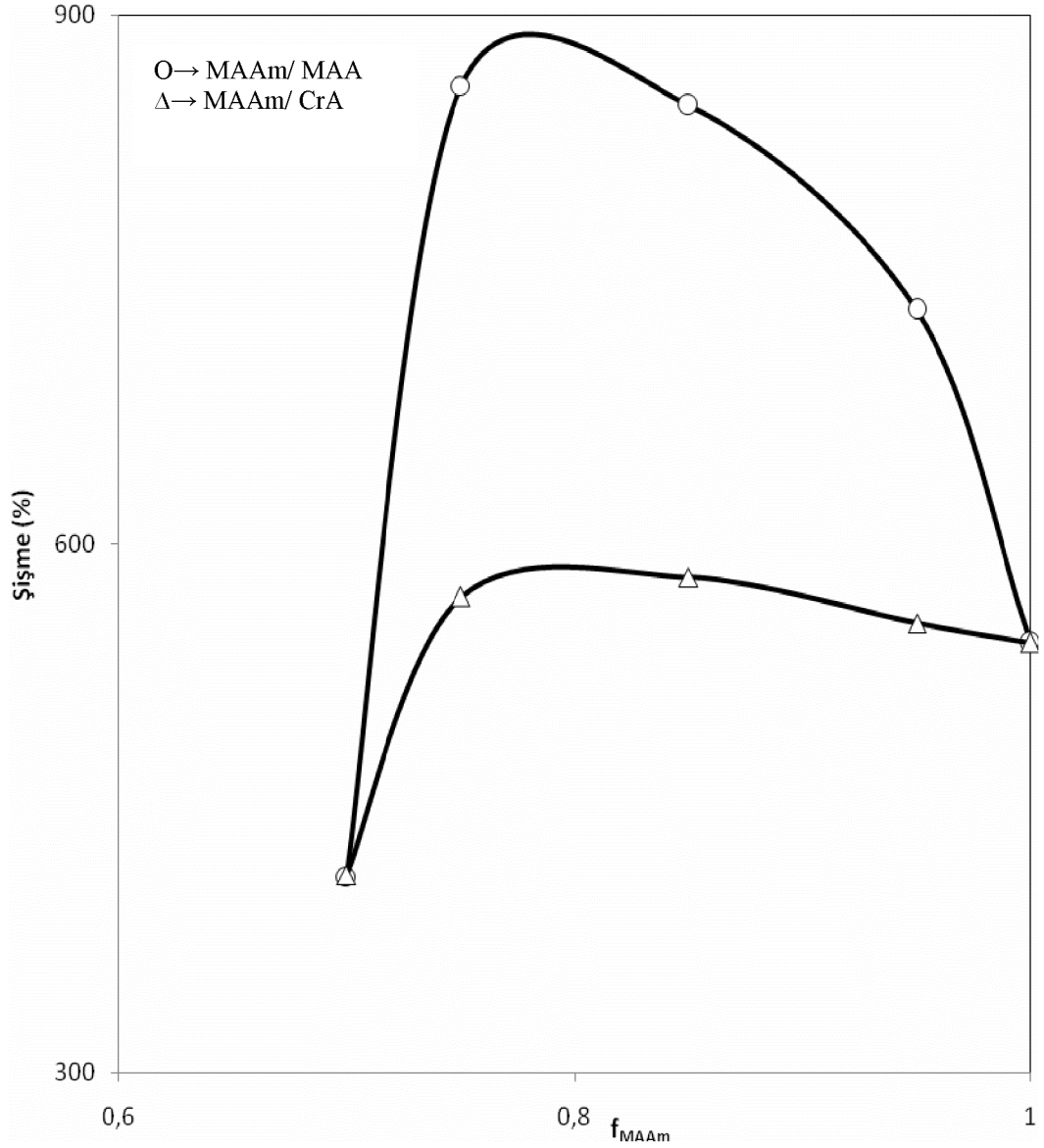
Jelleşme reaksiyonlarının ilerleyişini etkileyen faktörler; sıcaklık, zaman, derişim, çözücü cinsi, başlatıcı cinsi, çapraz bağlayıcı cinsi, kullanılan monomerin yapısı ve aktifliğidir. Araştırmada; monomer oranı, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı derişimi, polimerizasyon sıcaklığı parametreleri optimize edilerek, hidrojellerin maksimum şiştiği optimum şartlar belirlendi. Optimum şartlarda hazırlanan hidrojellerin şişme davranışına ortam pH' nın, ortam sıcaklığının, elektrolit derişiminin ve türünün etkileri araştırıldı. Optimum şartlarda hazırlanan hidrojellerin oda sıcaklığında damıtık su içerisinde şişme kinetiği incelendi ve gerekli parametreler türetildi. Sentezlenen jellerin karakterizasyonunda; TG-DTA/DSC termal analiz tekniği, ATR-FTIR yapı aydınlatma tekniği ve SEM yüzey morfolojisi belirleme tekniği kullanıldı.

### 5.1. Polimerizasyon Şartlarının Optimizasyonu

#### 5.1.1.Şişme Davranışına Monomer Oranı Etkisinin Araştırılması

Bölüm 4.3.1'deki deneysel çalışmalar sonucu, değişik monomer oranlarında sentezlenen MAAm/ CrA ve MAAm/ MAA hidrojellerinin şişme yüzdesine karşılık monomer oranı grafiğe aktarıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.1'de gösterildi.





**Şekil 5.1.** Şişmeye Monomer Oranı Etkisi

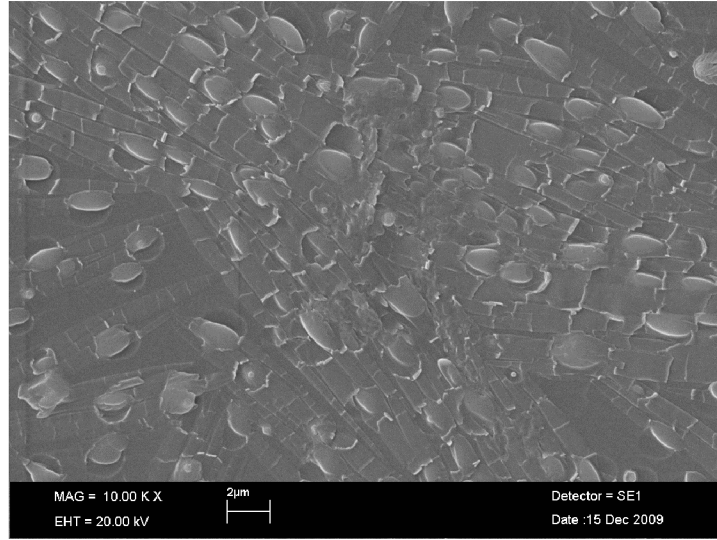
$n_t = 0,005$  mol;  $V_t = 5,0$  ml;  $T = 45^{\circ}C$ ;  $t = 24$  saat, molce % 1 KPS, molce % 1,5 MBAAm

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi, hidrojellerdeki maleik asit ve krotonik asit miktarı arttıkça jellerin şişme değeri artmaktadır. Bu durum; jel bileşiminde artan hidrofilik karboksil grupları ile suyun hidrojen bağı yaparak jelin daha fazla şişmesine neden olması ile açıklanabilir. Krotonik asit jelinin, maleik asit jelinden daha az şişme değeri göstermesi krotonik asitin mono, maleik asitin bi karboksil grup içermesi ile açıklanabilir[23].

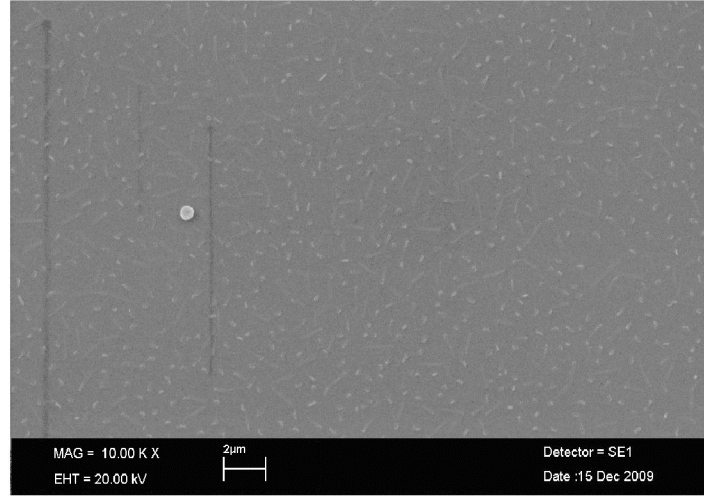
Optimum orandan sonra jellerin şişme değerlerindeki düşüş; CrA ve MAA karboksil gruplarının zincirler arası yoğun hidrojen bağı yaparak hidrojel zincirlerini sıkıca birarada tutması ve su moleküllerinin kendilerini ayırmasına izin vermemesi olarak açıklanabilir[1].

Şekil 5.1'den optimum monomer oranı olarak; MAAm/CrA jeli için 85/15 ( mol/mol ) , MAAm/MAA jeli için 75/25 ( mol/mol ) değerleri tespit edildi.

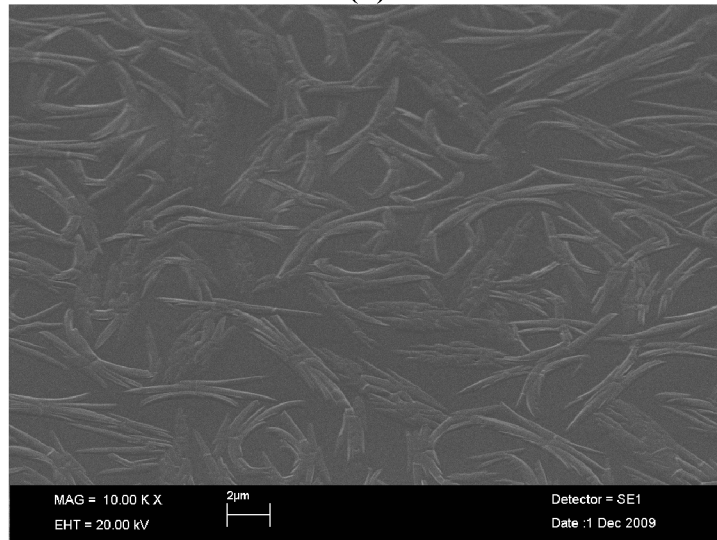
Bir hidrojin şişmesini etkileyen en önemli faktörlerden biri de jel yüzey morfolojisidir. Bunun için farklı monomer oranındaki MAAm/CrA, MAAm/MAA hidrojellerinin ve PMAAm hidrojinin SEM analizleri ile yapısal yüzey morfolojileri belirlendi (Şekil 5.2 ve 5.3).



(a)

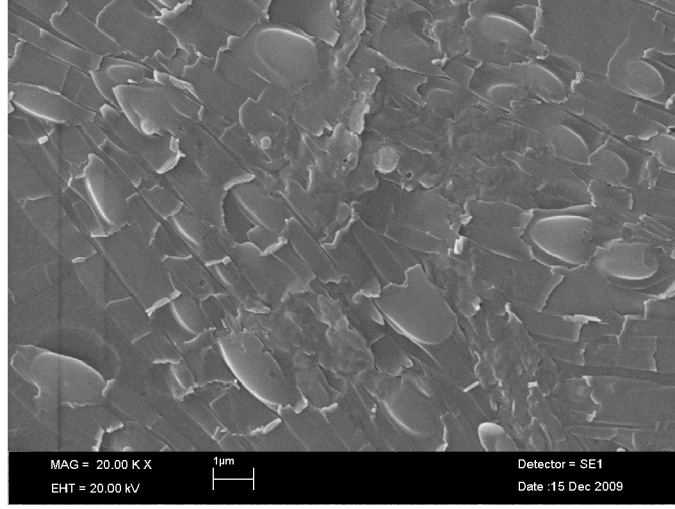


(b)

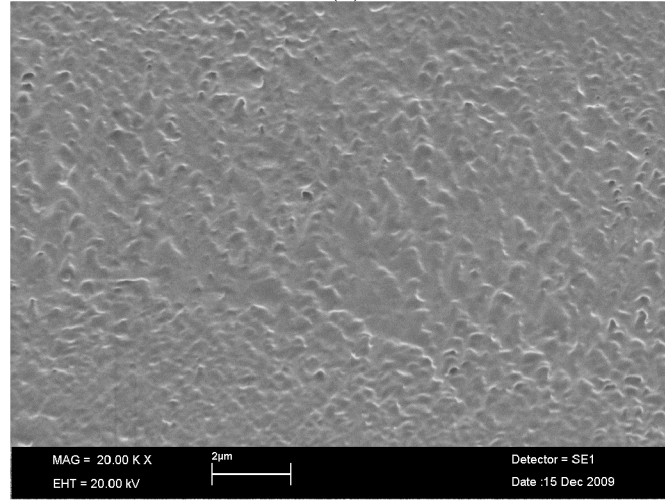


(c)

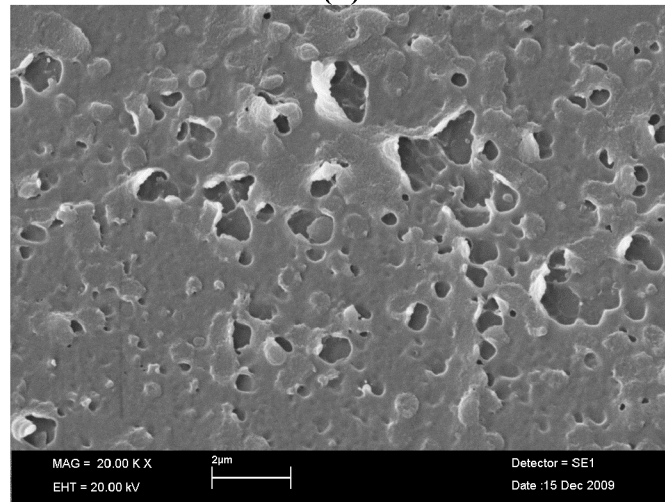
**Şekil 5.2.** Değişik MAAm/CrA Oranlarında Hazırlanan Hidrojellerin SEM Görüntüleri. a) PMAAm, b) 95/5 MAAm/CrA, c) 85/15 MAAm/CrA



(a)



(b)



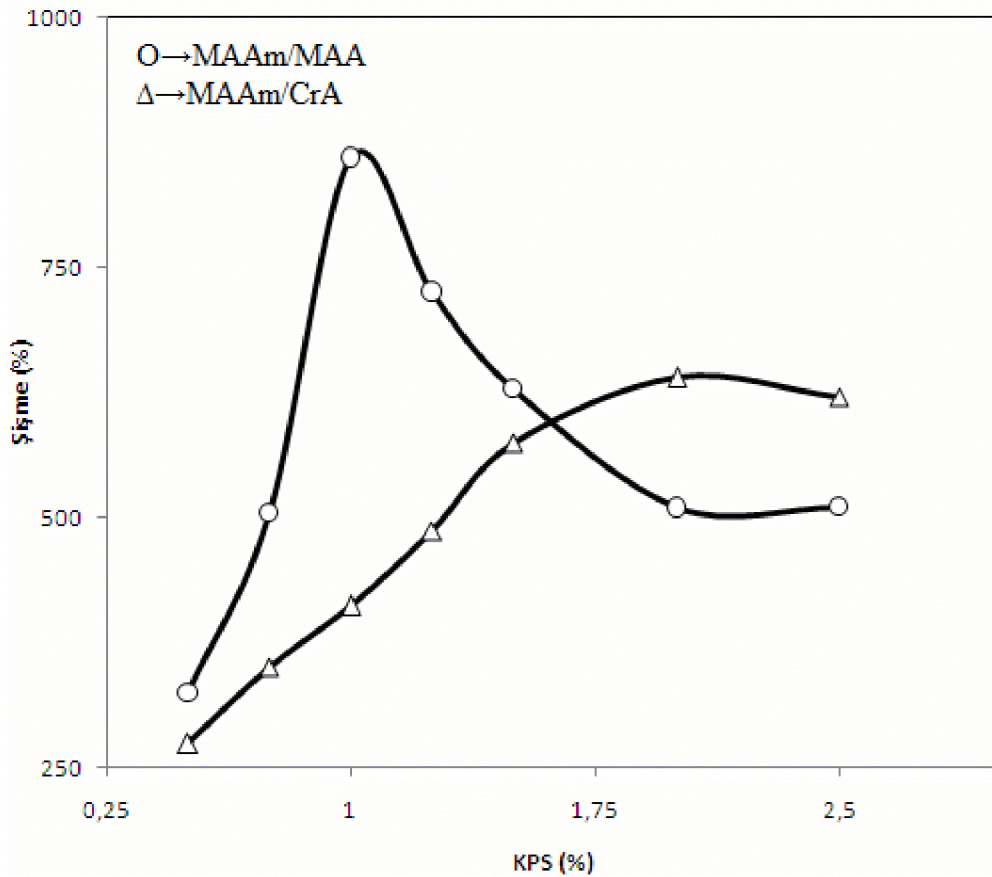
(c)

**Şekil 5.3.** Değişik MAAm / MAA Oranlarında Hazırlanan Hidrojellerin SEM Görüntüleri. a) PMAAm, b) 95/5 MAAm/MAA, c) 75/25 MAAm/MAA

Değişik monomer oranlarında hazırlanan jellerin SEM görüntülerinde; optimum monomer oranına sahip jel yüzeyinin diğer monomer oranlarındaki jel yüzeyine ve polimetakrilamit jel yüzeyine göre daha gözenekli ve ağ yapıda olduğu düşünülmektedir. Optimum monomer oranındaki jellerin maksimum şişme değeri göstermesi; gözenekli ağ yapıda su tutulumunun ve su difüzyonunun daha fazla olması ile açıklanabilir[7,23,48 ].

### 5.1.2.Şişme Davranışına Başlatıcı Derişimi Etkisinin Araştırılması

Farklı başlatıcı derişimlerinde sentezlenen MAAm/CrA ve MAAm/MAA hidrojjellerinin bölüm 4.3.2'deki deneysel çalışmalar sonucu şişme yüzdesine karşılık başlatıcı derişimi grafiğe aktarıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.4'te gösterildi.



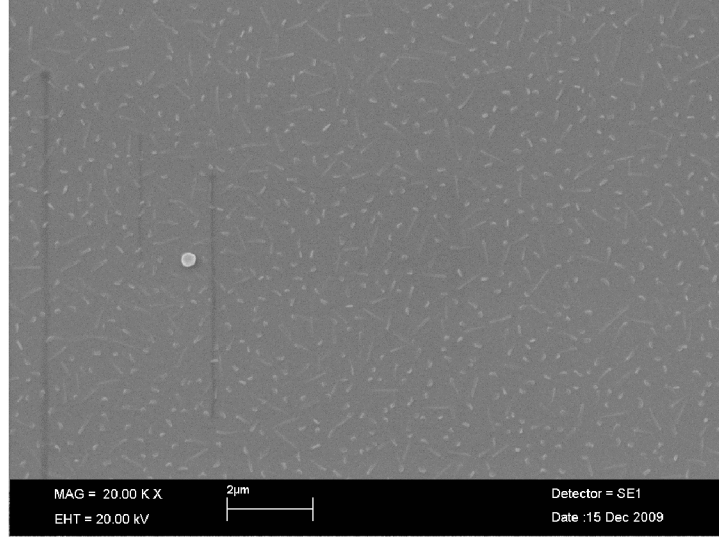
Şekil 5.4. Şişmeye Başlatıcı Derişimi Etkisi

$n_i = 0,005$  mol;  $V_t = 5,0$  ml;  $T = 45^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 24$  saat; molce % 1,5 MBAAm; MAAm/CrA: 85/15( mol/mol),MAAm/MAA: 75/25( mol/mol)

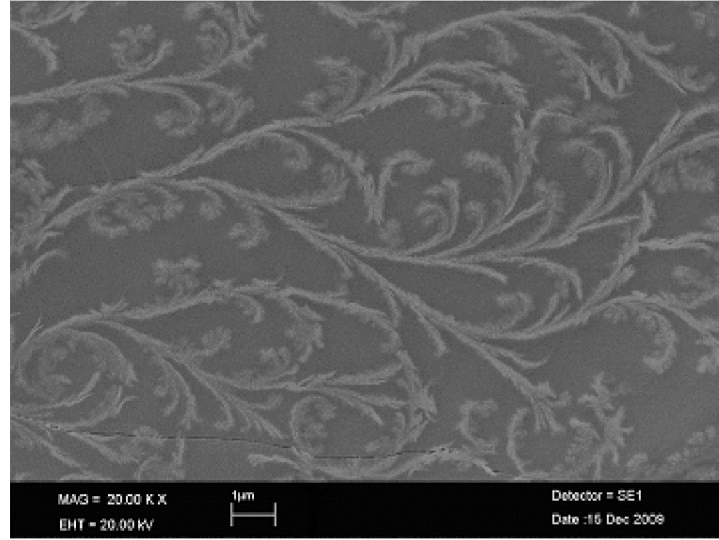
Şekil 5.4'te görüldüğü gibi sadece başlatıcı miktarı değiştirilerek çalışıldığında MAAm/CrA ve MAAm/MAA hidrojellerinin şişme değeri başlatıcı miktarı arttıkça artmakta, belli bir değerden sonra şişme değeri azalmaktadır. Bu durum şu şekilde açıklanabilir; KPS miktarı arttırıldığında reaksiyon ortamında çok sayıda serbest radikal oluşmakta ve çok sayıda radikal belli bir değere kadar optimum jel zincirleri elde edilmesini sağlamaktadır. Başlatıcı miktarı daha da arttırılırsa çok sayıdaki radikal, jelleşme reaksiyonunu hızlandırmakta ve kısa zincirli, çabuk sonlanma ile oluşmuş jeller elde edilmektedir. Kısa zincirlerde su ile etkileşecek fonksiyonel grup sayısı az olacağından ve yeterli ağ yapı oluşturulamayacağından şişme değeri düşecektir[53].

Şekil 5.4'ten optimum başlatıcı derişimi olarak; MAAm/CrA jeli için molce %2 KPS, MAAm/ MAA jeli için molce %1 KPS değerleri tespit edildi.

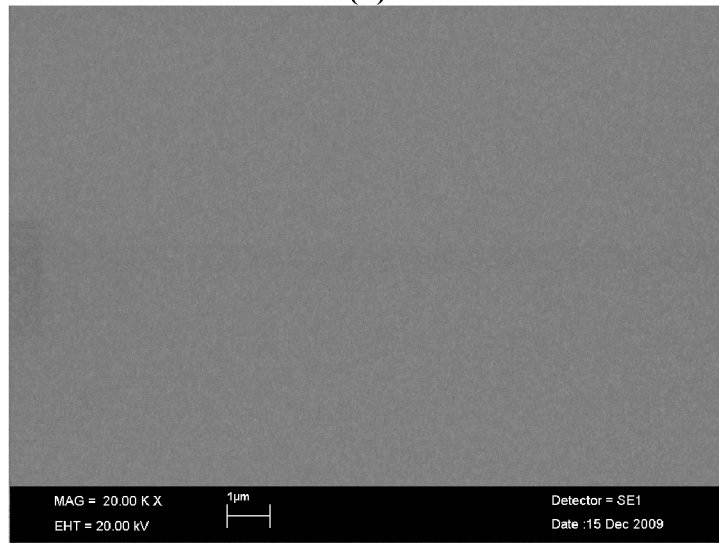
Ayrıca farklı KPS derişimlerinde hazırlanmış MAAm/CrA ve MAAm/MAA hidrojellerinin SEM analizleri yapıldı( Şekil 5.5 ve 5.6 ).



(a)



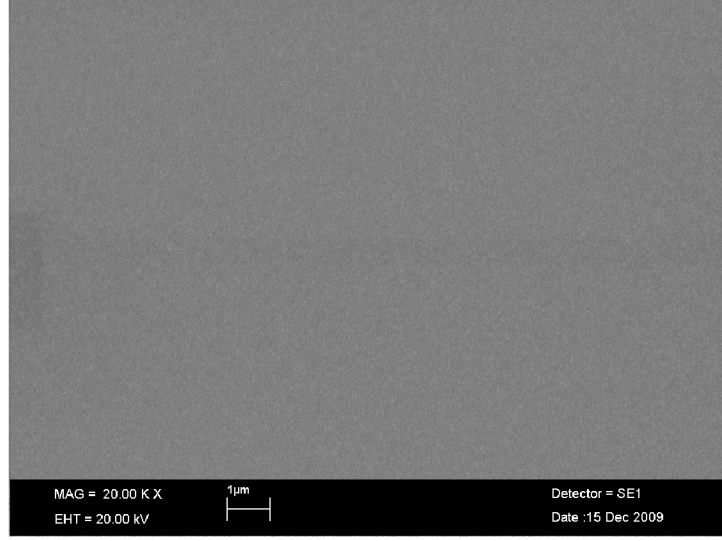
(b)



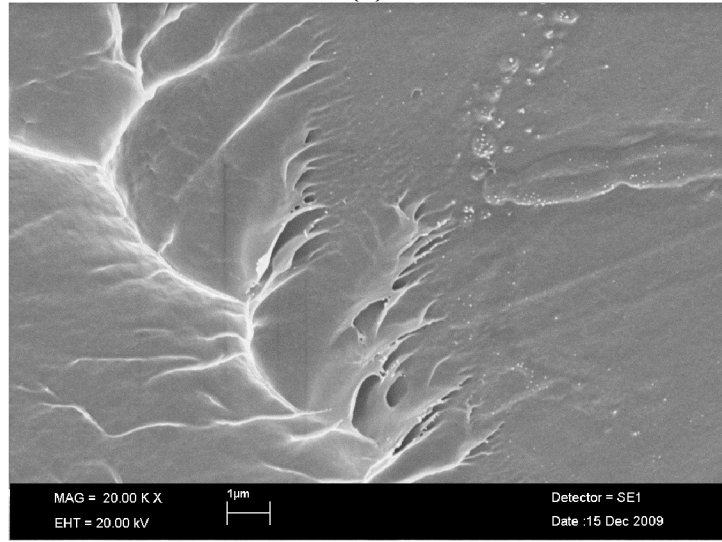
(c)

**Şekil 5.5.** Değişik KPS Oranlarında Hazırlanan MAAm/ CrA Hidrojellerinin SEM Görüntüleri a) Molce % 1 KPS, b) Molce %2 KPS, c) Molce %2,5 KPS

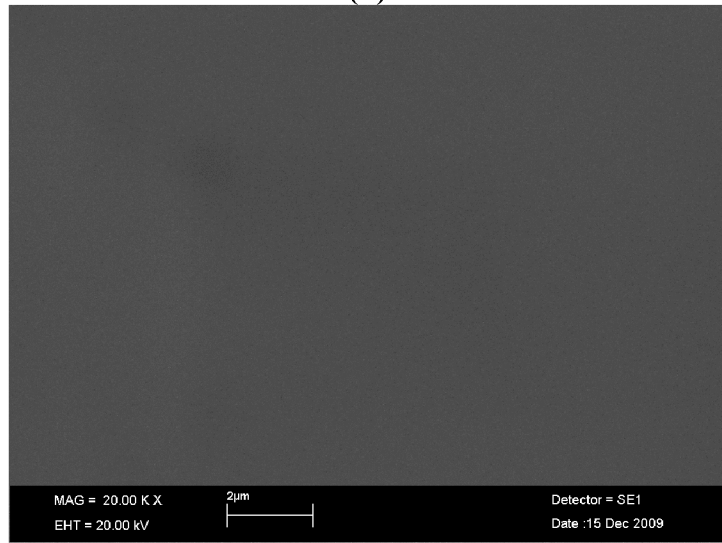




(a)



(b)



(c)

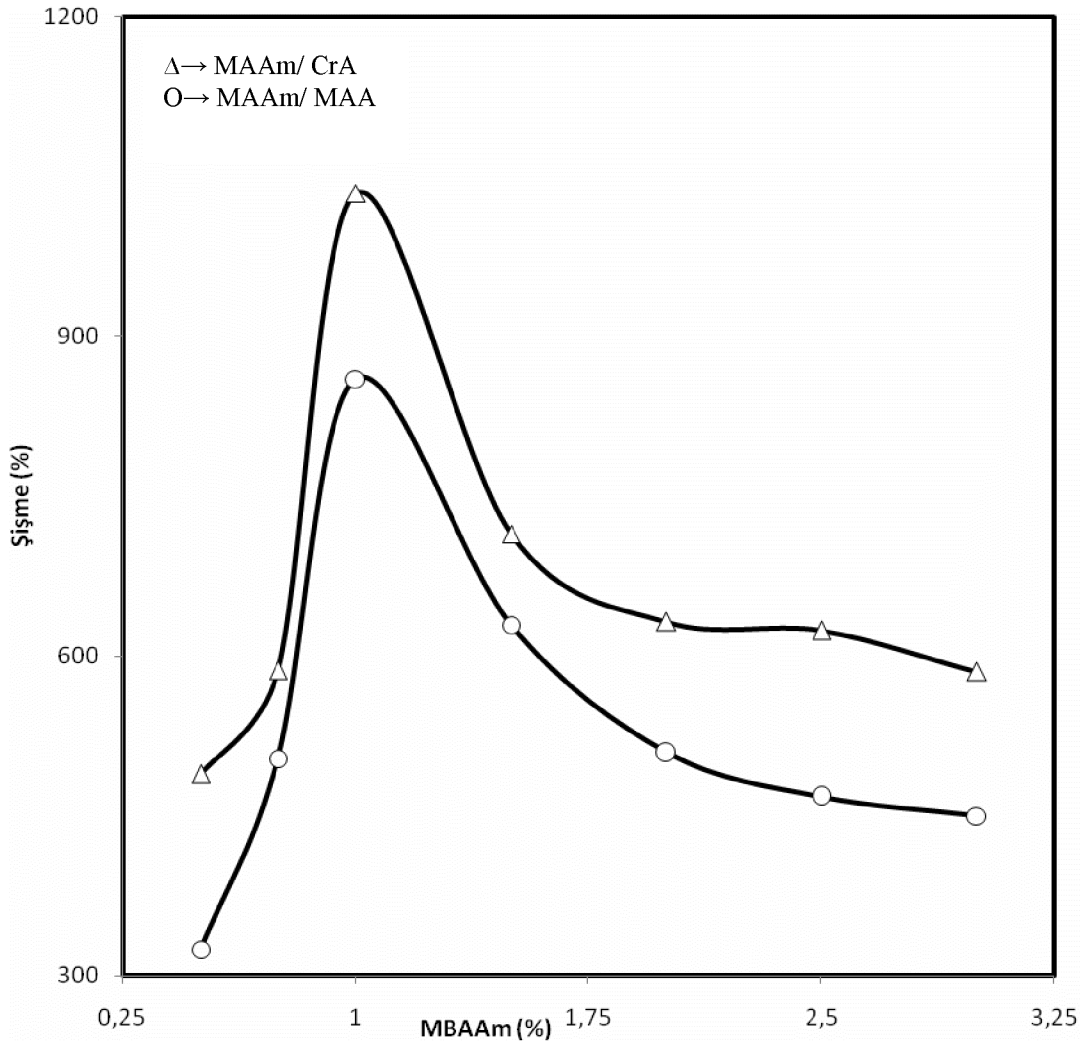
**Şekil 5.6.** Değişik KPS Oranlarında Hazırlanan MAAm/ MAA Hidrojellerinin SEM Görüntüleri a) Molce % 0,5 KPS, b) Molce %1 KPS, c) Molce %2 KPS



Şekil 5.5 ve 5.6 'da görüldüğü gibi, optimum KPS oranına sahip jel yüzeylerinin diğer KPS oranlarındaki jel yüzeylerine göre ağ yapıda olduğu düşünülmektedir. Optimum KPS oranındaki jellerin maksimum şişme değeri göstermesi; ağ yapıda su tutulumunun daha fazla olması ile açıklanabilir[53].

### 5.1.3.Şişme Davranışına Çapraz Bağlayıcı Derişimi Etkisinin Araştırılması

Farklı çapraz bağlayıcı derişiminde sentezlenen MAAm/CrA ve MAAm/MAA hidrojjellerinin bölüm 4.3.3'teki deneysel çalışmalar sonucu, şişme yüzdesine karşılık çapraz bağlayıcı derişimi grafiğe aktarıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.7'de gösterildi.



**Şekil 5.7.** Şişmeye Çapraz Bağlayıcı Derişimi Etkisi

$n_t = 0,005$  mol;  $V_t = 5,0$  ml;  $T = 45^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 24$  saat; MAAm/CrA: 85/15( mol/mol) molce % 2 KPS; MAAm/MAA: 75/25( mol/mol), molce % 1 KPS

Şekil 5.7’de görüldüğü gibi çapraz bağlayıcı miktarı azlığında, çapraz bağlayıcı miktarı polimerizasyon süresince çok sayıdaki radikalın bağlanması için yeterli olmamakta ve buda her iki jelin şişme değerini düşürmektedir [53,54].

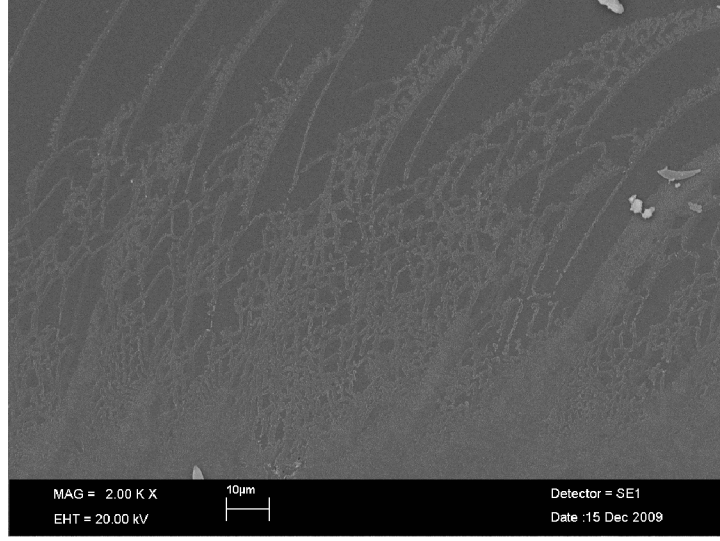
MAAm/CrA ve MAAm/MAA hidrojellerinin şişme değerleri çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça artmakta, belli bir değerden sonra şişme değeri azalmaktadır. Bu durum şu şekilde açıklanabilir; artan çapraz bağlayıcı miktarı çapraz bağlı ağ yapı elde edilmesini sağlamaktadır. Bu durum su tutulumunu ve şişme değerini arttırmaktadır.

Şekil 5.7 incelendiğinde MAA hidrojellerinin şişme değerinin CrA jellerine oranla daha fazla olması beklenirdi. Ancak, MAAm/MAA hidrojelinde bifonksiyonel grup taşıyan MAA’nın jel zincirleri arasında hidrojen bağı yaptığı, bu durumun artan çapraz bağlayıcı derişimiyle bariyer etkisi oluşturarak jel içerisine su difüzyonunu zorlaştırdığı düşünülebilir[53].

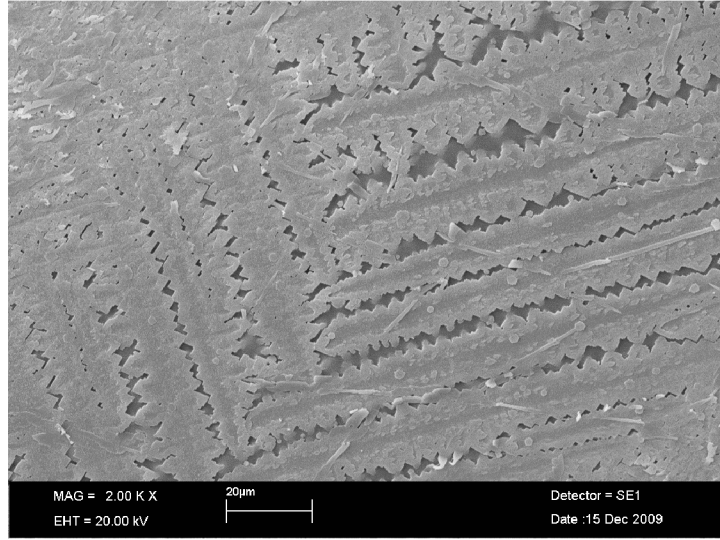
Literatürde de belirtildiği gibi çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğu ile yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmez [1].

Şekil 5.7’de görüldüğü gibi optimum çapraz bağlayıcı derişimi; MAAm/CrA ve MAAm/MAA jeli için molce %1 MBAAm olarak tespit edildi.

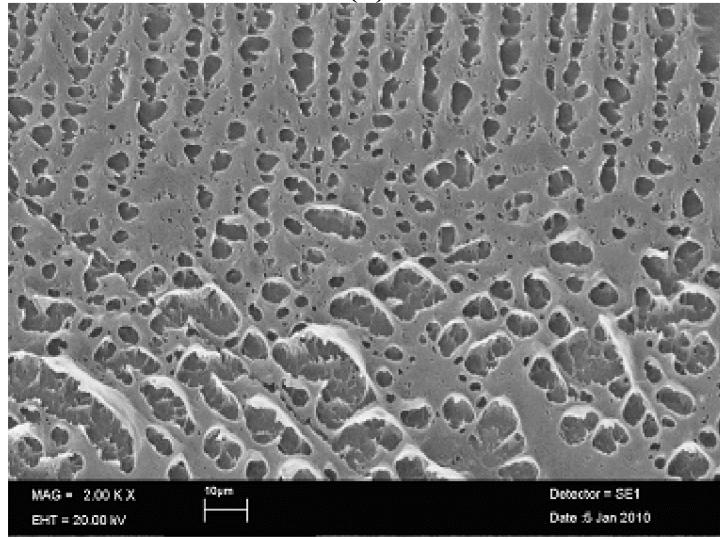
Ayrıca farklı MBAAm derişimlerinde hazırlanmış MAAm/CrA ve MAAm/MAA hidrojellerinin SEM analizleri yapıldı ( Şekil 5.8 ve 5.9 ).



(a)

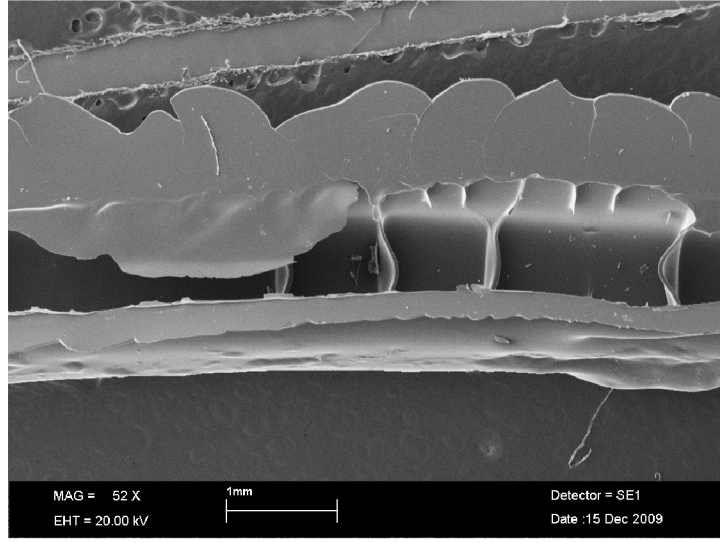


(b)

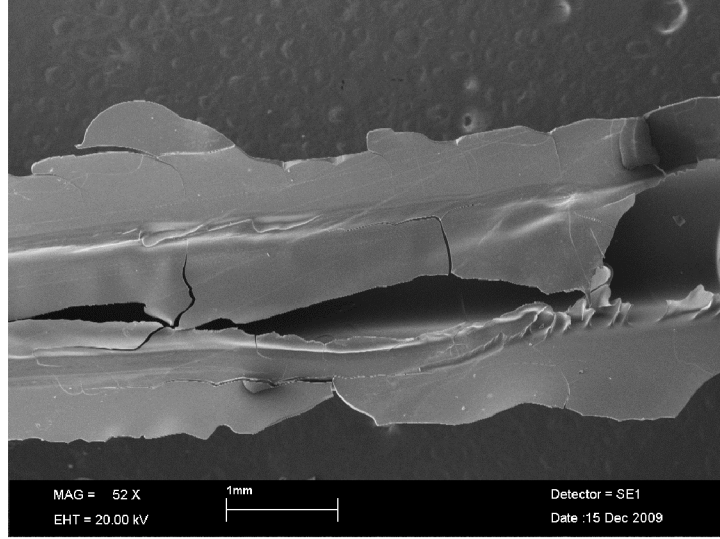


(c)

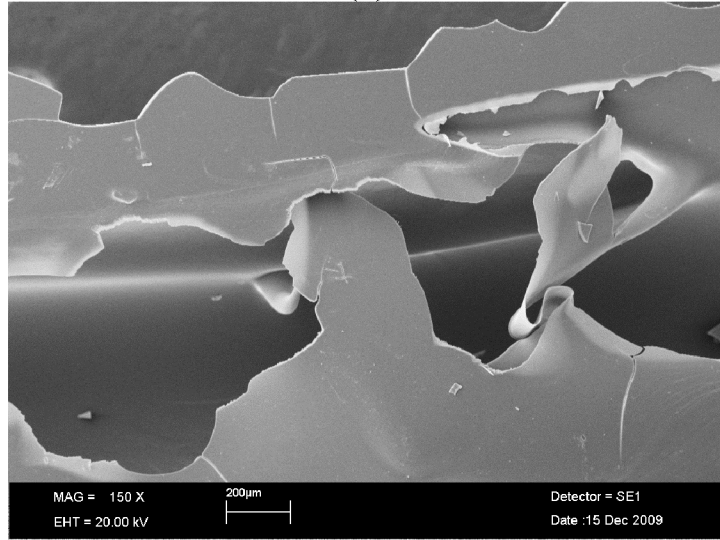
**Şekil 5.8.** Değişik MBAAm Oranlarında Hazırlanan MAAm/CrA Hidrojellerinin SEM Görüntüleri. a) Molce % 1 MBAAm, b) Molce %1,5 MBAAm, c) Molce %3 MBAAm



(a)



(b)



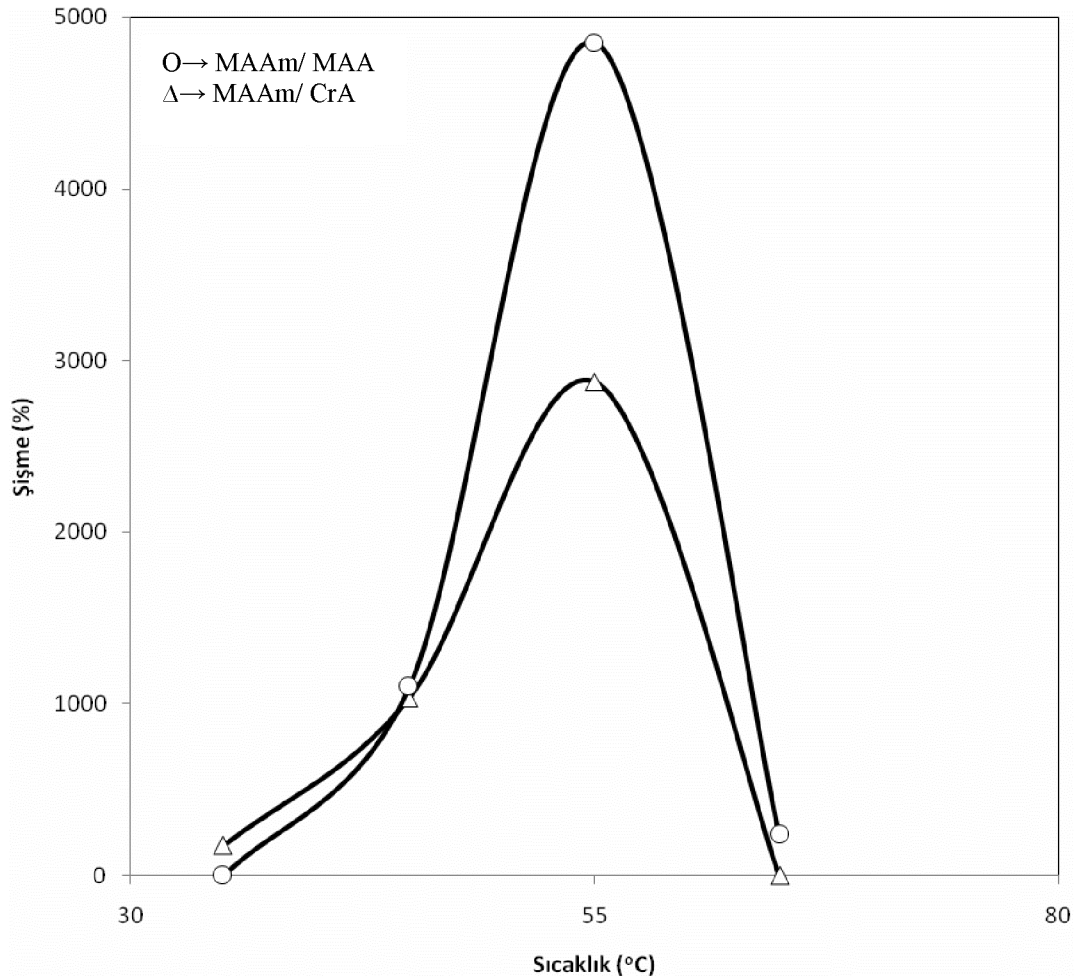
(c)

Şekil 5.9. Değişik MBAAm Oranlarında Hazırlanan MAAm/MAA Hidrojellerinin SEM Görüntüleri. a) Molce % 1 MBAAm, b) Molce %1,5 MBAAm, c) Molce %3 MBAAm

Şekil 5.8 ve 5.9’da görüldüğü gibi, optimum çapraz bağlayıcı oranının altında MBAAm içeren jellerin çapraz bağ yoğunlunun düşük olduğu, optimum çapraz bağlayıcı oranının üstünde MBAAm içeren jellerde ise artan çapraz bağlayıcı miktarının, yapıdaki çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığı ve çok daha sıkı bir ağ yapının oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir[53].

#### 5.1.4.Şişme Davranışına Reaksiyon Sıcaklığı Etkisinin Araştırılması

Farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen MAAm/CrA ve MAAm/MAA hidrojjellerinin bölüm 4.2.4’teki deneysel çalışmalar sonucu, şişme yüzdesine karşılık polimerizasyon sıcaklığı değeri grafiğe aktarıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.10’da gösterildi.



**Şekil 5.10.** Şişmeye Polimerizasyon Sıcaklığının Etkisi

$n_i = 0,005$  mol;  $V_t = 5,0$  ml;  $t = 24$  saat; MAAm/CrA: 85/15( mol/mol), molce % 2 KPS, molce %1 MBAAm; MAAm/MAA: 75/25( mol/mol), molce % 1 KPS, molce %1 MBAAm

Şekil 5.10'dan görüldüğü üzere her iki jelin şişme değeri 55<sup>0</sup>C civarına kadar artmakta bu sıcaklık değeri üzerindeki sıcaklıklarda hazırlanan jellerin şişme değeri düşüş göstermektedir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir.

Sıcaklık, başlatıcının parçalanarak serbest radikal oluşturmasını sağlar. Başlatıcı radikalleri de monomerin  $\pi$  elektronlarına saldırarak polimer radikalleri oluşturur. Bu şekilde oluşan başlatıcı radikalleri ile polimer radikalleri tepkime verebilir(Yeniden birleşme). Optimum sıcaklıkta çoğu durumda polimerin serbest radikali, polimer zincirleri ve çapraz bağlı ağ yapılar oluşturmak üzere tepkime verir. Bu durum oluşan jelin şişme davranışında artışa neden olacaktır. Yüksek sıcaklıkta ise; reaksiyon ortamındaki moleküllerin çarpışma hızı artar. Yüksek enerjili başlatıcı radikalleri bazı polimer zincirlerine zarar verir ve kısa zincirler oluşur(Zincir kesilmesi). Bu durumda oluşan kısa zincirli jellerin ağ yapı oluşturması güçleşir[30].

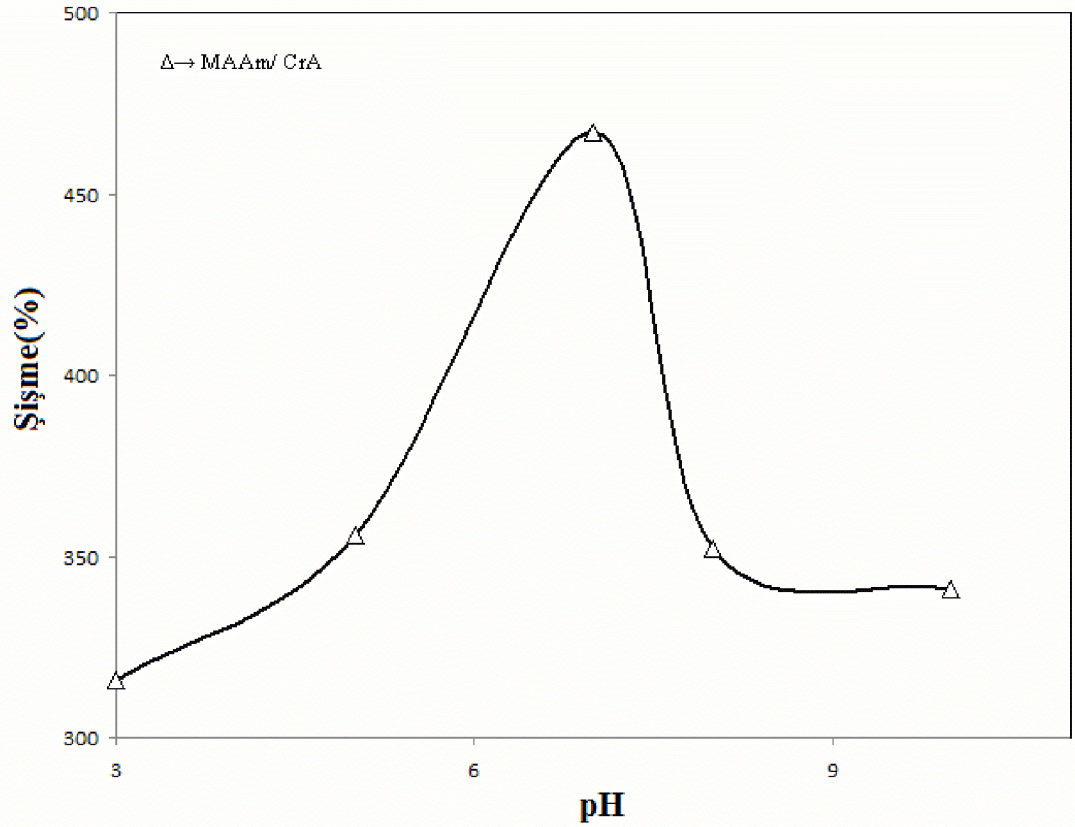
Diğer bir ifadeyle, sıcaklığın artması kısa zamanda çok sayıda radikal oluşturur. Çok sayıdaki radikal polimerizasyon hızını arttırmakta ve kısa zincirli, çabuk sonlanma ile oluşmuş jeller elde edilmektedir. Bu durum jelin şişme değerinde düşüşe sebep olacaktır[53].

Şekil 5.10'dan optimum reaksiyon sıcaklığı olarak; MAAm/ CrA jeli için 55<sup>0</sup>C, MAAm/ MAA jeli için 55<sup>0</sup>C değeri tespit edildi.

## **5.2. Optimum Şartlarda Hazırlanmış MAAm/CrA ve MAAm/MAA Jelleri ile Yapılan Çalışmalar.**

### **5.2.1 pH Etkisi**

Optimum şartlarda hazırlanan MAAm/CrA ve MAAm/MAA hidrojellerinin oda sıcaklığında farklı pH'taki şişme değerleri tampon çözeltiler kullanılarak bölüm 4.4.1'deki deneysel çalışmalar sonucu 2.11 bağıntısından gravimetrik olarak hesaplandı. Şişme yüzdesine karşılık pH değerleri grafiğe aktarıldı( Şekil 5.11 ve 5.12 ).



**Şekil 5.11.** Optimum Şartlarda Hazırlanan MAAm/CrA Jelinin Şişme Davranışına pH Etkisi

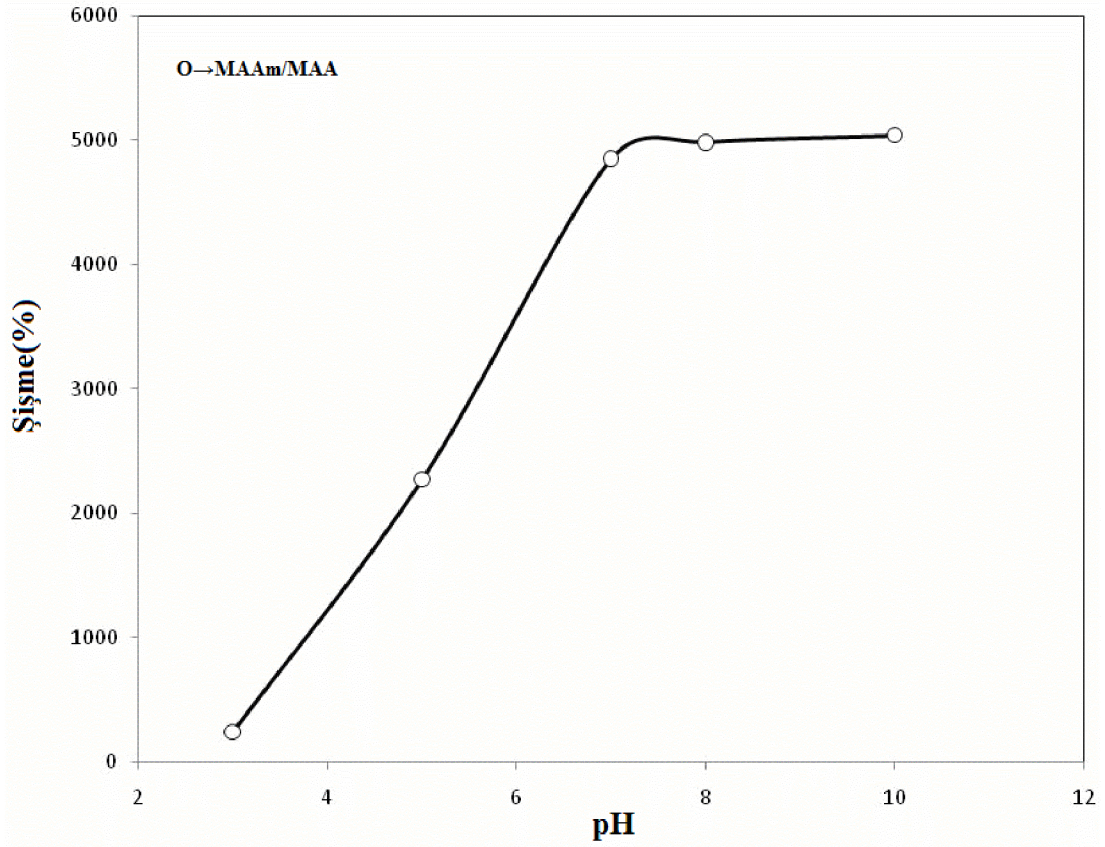
$n_t = 0,005$  mol;  $V_t = 5,0$  ml;  $T = 55^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 24$  saat; MAAm/CrA: 85/15( mol/mol), molce % 2 KPS, molce %1 MBAAm, ortam sıcaklığı  $20^{\circ}\text{C}$

Şekil 5.11 de görüldüğü gibi MAAm/CrA jelinin şişme değeri artan pH'la artmakta ve pH=7 de maksimumum olmaktadır. Daha sonraki pH artışlarında azalmaktadır. CrA monoprotik zayıf bir asittir ve pKa değeri 4,65'tir. Düşük pH değerlerinde CrA'nın karboksil grubu yeterince iyonlaşamayacağından jel içerisinde elektrostatik itme kısmen az olacak ve jelin şişme değeri düşük olacaktır. İyonlaşma, ortam pH'sı iyonlaşacak grubun pKa değerinin üzerinde olduğu zaman meydana gelir. İyonlaşma derecesi arttığında jeldeki sabit yüklerin sayısı artar ve zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri büyür. Bu da ağ yapının artan hidrofilik özelliğe sahip olmasına neden olur ve yüksek şişme değerleri elde edilir[55].

Artan pH ile jelin şişme davranışındaki düşüş şu şekilde açıklanabilir. Yüksek pH'ta jeldeki CrA karboksil grubu yeterince iyonlaşamayacağından ağ yapı içindeki karşı iyonların derişimi azalacaktır. Bu durum jel zincirleri arasındaki elektrostatik itmeyi



düşürerek ağ yapının daralmasına yol açacak ve sonuçta jel büzülmesi gerçekleşecektir[56].



**Şekil 5.12.** Optimum Şartlarda Hazırlanan MAAm/MAA Jelinin Şişme Davranışına pH Etkisi

$n_t = 0,005$  mol;  $V_t = 5,0$  ml;  $T = 55^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 24$  saat; MAAm/MAA: 75/25( mol/mol), molce % 1 KPS, molce %1 MBAAm, ortam sıcaklığı  $20^{\circ}\text{C}$

Şekil 5.12 de MAAm/MAA hidrojelindeki MAA diprotik asittir ve iki iyonlaşma sabitine sahiptir ( $pK_{a1} = 1.88$ ,  $pK_{a2} = 6.23$ ). Bu iyonlaşma sabitlerine yakın pH'larda denge şişme değerlerinde iki keskin artış gözlenmesi gerekirken S eğrisi elde edilmiştir. Bu durum; MAA'nın birinci ve ikinci iyonlaşma sabitlerine yakın pH'larda elde edilecek eğrilerin örtüşmesi şeklinde açıklanabilir[23].

Her iki grafikte yer alan eğriler birlikte değerlendirildiğinde  $pH=7$ 'de iki jeldeki şişme değerlerinin maksimum olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni her iki jeldeki karboksilik grupların  $pH=7$ 'de maksimum iyonlaşarak ağ yapının negatif net yük taşımasıdır. Ağ yapıda negatif yük hakim olduğunda aynı yüklerin birbirini itmesi sonucu örgü bağları esneyerek açılan gözeneklere su difüze olacak ve yapının aşırı şişmesi olayı gerçekleşecektir[24].



pH=7 çözeltilisinde her iki hidrojelinde denge şişme değeri artmıştır. Bu artış hidrojeldeki hidrofilik karboksil grupları ile suyun daha çok etkileşmesi ve hidrojen bağı oluşturması şeklinde açıklanabilir [23].

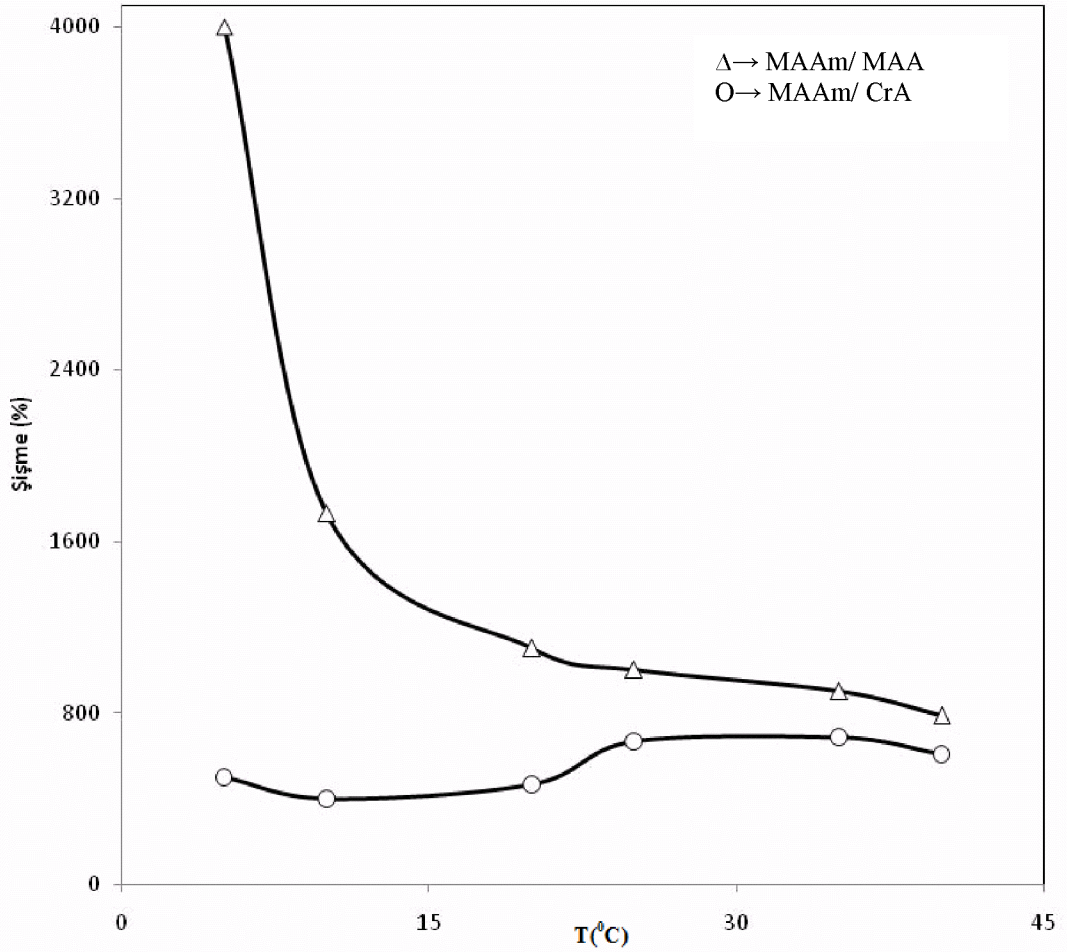
pH duyarlı hidrojeller son yıllarda dikkati çeken polimerik yapılardır. Bu amaçla Saraydın ve grubu tarafından, P(AAm/SC) sentezlenmiş, sıcaklık ve pH-duyarlı olduğu belirlenmiştir[23].

Anyonik hidrojeller, dış ortamdaki pH değişiminin sonucu olarak dengedeki şişme davranış ve dinamiğinde ani veya dereceli değişiklikler gösteren karboksilik veya sülfonik asit gibi asılı gruplar içerirler. Bu jellerde ortam pH'sı iyonlaşabilen grupların pKa değerinin üzerinde olduğunda iyonlaşma gerçekleşir. İyonlaşma derecesi arttıkça, sabit yük miktarı artar, Böylece zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvveti de artar. Bu durum ağ yapısının hidrofilisitesinin ve şişme oranının artmasıyla sonuçlanır[24].

Şekil 5.11 ve 5.12 den deneysel olarak MAAm/CrA ve MAAm/MAA jellerinin pH=7'de maksimum şiştiği sonucuna ulaşıldı.

### **5.2.2. Sıcaklık Etkisi**

Optimum şartlarda hazırlanan jellerin şişme davranışına ortam sıcaklığının etkisini araştırmak üzere bölüm 4.4.2'deki deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Optimum jel örnekleri altı farklı sıcaklığa sahip damıtık su ortamında 24 saat süreyle bekletildi (5, 10, 20, 25, 35, 40<sup>0</sup>C). 2.11 bağıntısından farklı sıcaklıklarda bekletilen jellerin şişme değerleri gravimetrik olarak hesaplandı. Şişme yüzdelerine karşılık ortam sıcaklığı grafiğe aktarıldı( Şekil 5.13 ).



**Şekil 5.13.** Ortam Sıcaklığının Şişme Davranışına Etkisi

$n_i = 0,005$  mol;  $V_i = 5,0$  ml;  $T = 55^\circ\text{C}$ ;  $t = 24$  saat; MAAm/CrA: 85/15( mol/mol), molce % 2 KPS, molce %1 MBAAm; MAAm/MAA: 75/25( mol/mol), molce % 1 KPS, molce %1 MBAAm, pH=7.0

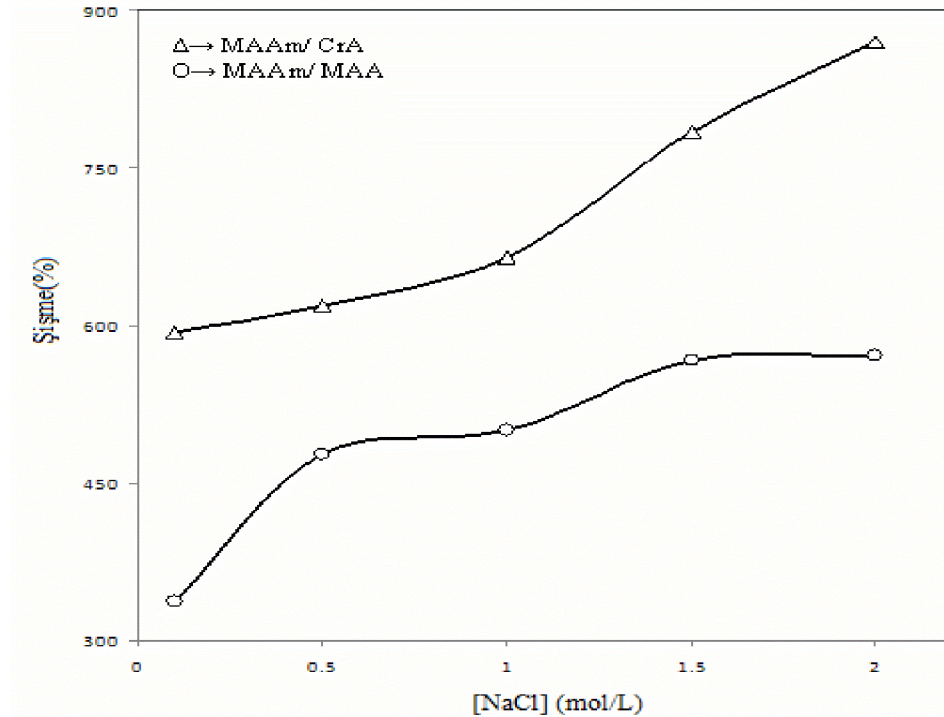
Şekil 5.13'te görüldüğü gibi MAAm/CrA jellerinin şişme değeri artan ortam sıcaklığı ile kısmen artarken  $35^\circ\text{C}$  den sonra düşüş göstermektedir. MAAm/CrA jeli için  $35^\circ\text{C}$  de tersinir bir faz geçişi gözlemlendiğinden, bu sıcaklık alt kritik çözelti sıcaklığı olarak düşünülebilir. Böyle bir faz geçişine jel zincirlerinin hidrofilik/hidrofobik dengesindeki değişiklikler eşlik edecektir. AKÇS'nin altındaki  $5-35^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında jelde hidrofilik etkileşimlerin baskın olduğu ve şişme değerlerinin bu nedenle kısmen arttığı düşünülmektedir.  $35^\circ\text{C}$  nin üstüne çıkıldığında jelde hidrofobik etkileşimlerin baskın olduğu, bu durumun hidrofil gruplar ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını zayıflattığı ve şişme değerlerinin bu nedenle azaldığı düşünülebilir[57,58].

MAAm/MAA jellerinin şişme değeri artan ortam sıcaklığı ile azalmaktadır. Düşük sıcaklıklarda jelin hidrofilik gruplarının (-COOH) su molekülleri ile güçlü hidrojen bağları oluşturduğunu ve bu durumun düşük sıcaklıklarda jel içine difüzlenen su miktarını arttırarak şişme değerinin yüksek olmasını sağladığını söyleyebiliriz[59]

Sıcaklık artışıyla birlikte jelde hidrofob grupların etkin olduğunu, bu durumun hidrofik gruplar ile su arasındaki güçlü hidrojen bağlarını zayıflatarak jel yapısındaki suyun dışarı difüzlenmesine sebep olduğunu ve jelin şişme değerini düşürdüğünü söyleyebiliriz[60,61].

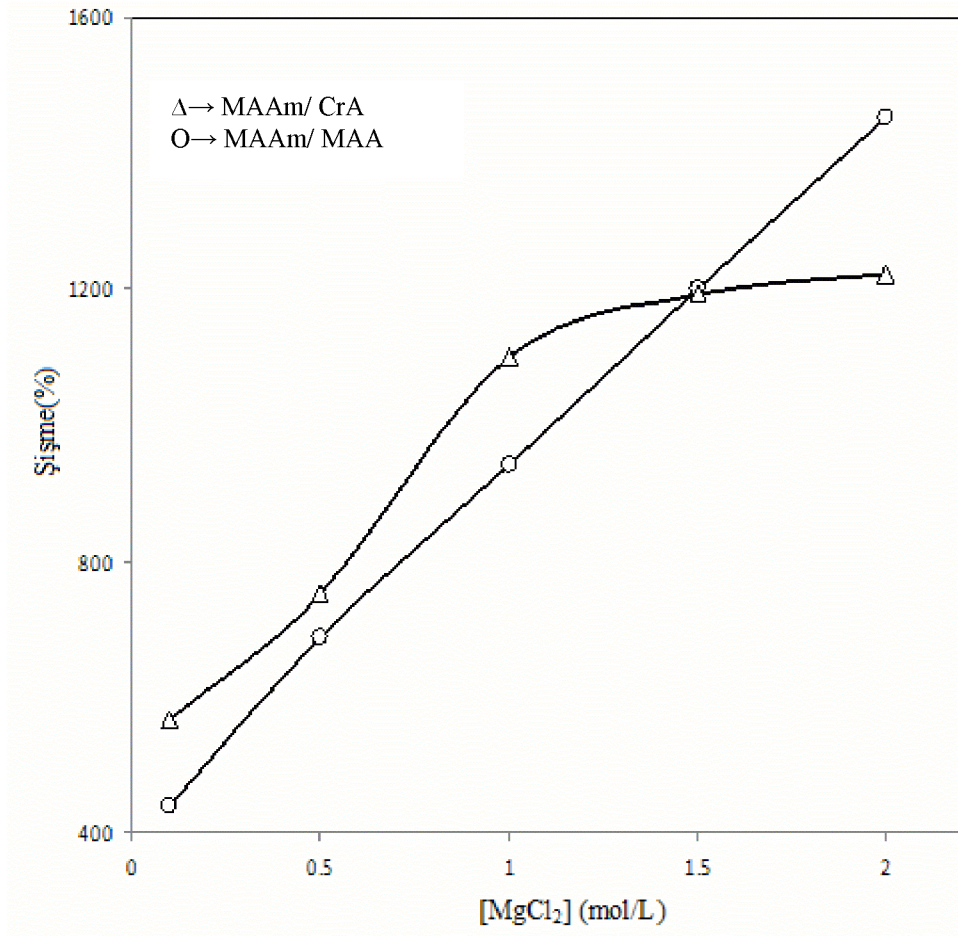
### 5.2.2 Ortam Elektrolit Derişiminin ve Türünün Etkisi

Optimum şartlarda hazırlanan MAAm/CrA ve MAAm/MAA hidrojellerinin, şişme davranışına ortam elektrolit derişiminin ve elektrolit türünün etkisini araştırmak üzere bölüm 4.4.3 teki deneysel çalışmalar gerçekleştirildi Optimum jellerin şişme yüzdesine karşılık, farklı derişimlerde hazırlanmış NaCl, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> çözeltilerinin derişimi üç ayrı grafikte gösterildi.(Şekil 5.14, 5.15 ve 5.16)



**Şekil 5.14.** NaCl Derişiminin Optimum Şartlarda Hazırlanan Jellerin Şişme Davranışına Etkisi

$n_t = 0,005$  mol;  $V_t = 5,0$  ml;  $T=55^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 24$  saat; MAAm/CrA: 85/15( mol/mol), molce % 2 KPS, molce %1 MBAAm; MAAm/MAA: 75/25( mol/mol), molce % 1 KPS, molce %1 MBAAm, pH=7.0, ortam sıcaklığı  $20^{\circ}\text{C}$

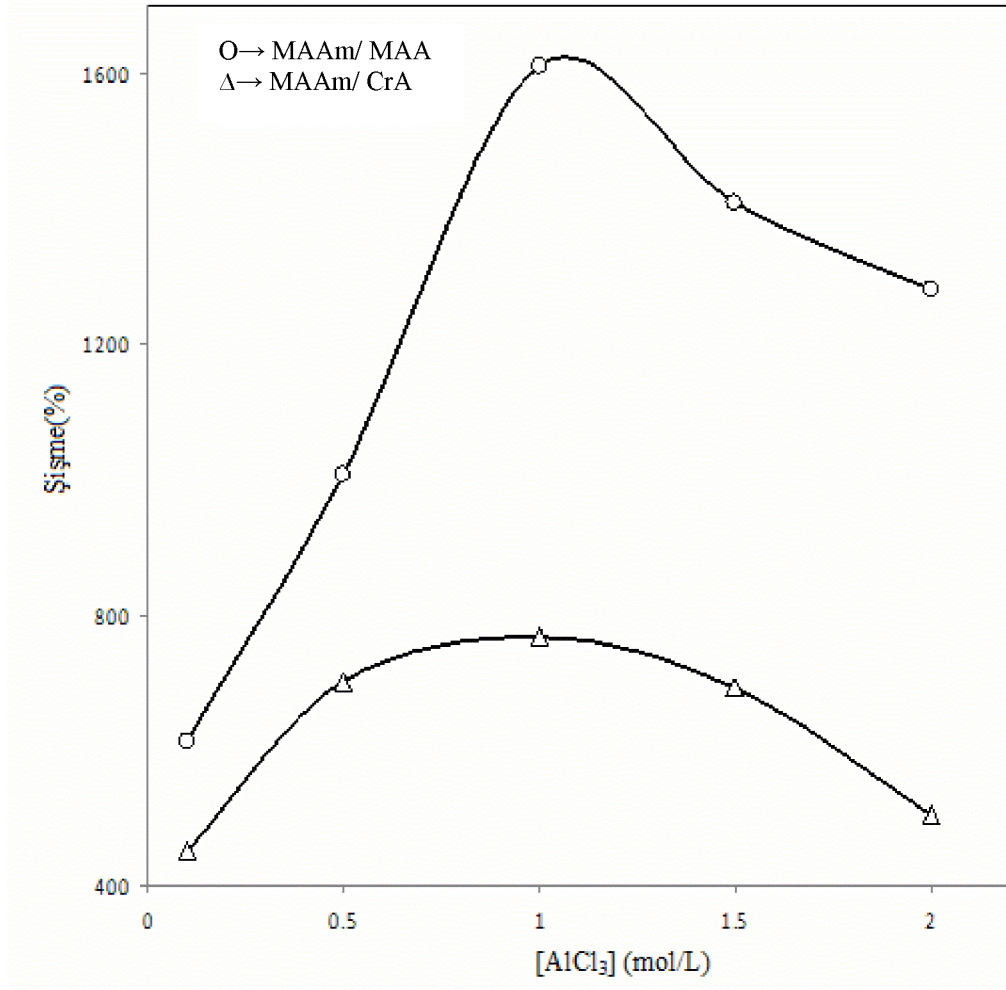


**Şekil 5.15.** MgCl<sub>2</sub> Derişiminin Optimum Şartlarda Hazırlanan Jellerin Şişme Davranışına Etkisi

$n_t = 0,005$  mol;  $V_t = 5,0$  ml;  $T = 55^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 24$  saat; MAAm/CrA: 85/15( mol/mol), molce % 2 KPS, molce %1 MBAAm; MAAm/MAA: 75/25( mol/mol), molce % 1 KPS, molce %1 MBAAm, pH=7.0, ortam sıcaklığı  $20^{\circ}\text{C}$

Şekil 5.14 ve 5.15 incelediğinde artan NaCl ve MgCl<sub>2</sub> derişimiyle her iki jelin şişme değerinin arttığı görülmektedir. Buna neden olarak; hidrojel yapısındaki karboksilik grupların, tuz çözeltisiyle etkileşerek sodyum karboksilat ( $\text{COO}^-\text{Na}^+$ ) ve magnezyum karboksilat [ $(\text{COO}^-)_2 \text{Mg}^{+2}$ ] grubuna dönüşmesi, jel içerisindeki ozmotik şişme basıncının jeli terketmeyen sodyum ve magnezyum iyonu derişiminin artmasıyla artması, jel içerisindeki artan bu ozmotik basıncın azalması için çözeltilen jel içerisine su difüzyonu ile jelin şişmesini arttırdığı düşünülebilir[62,63].





**Şekil 5.16.** AlCl<sub>3</sub> Derişiminin Optimum Şartlarda Hazırlanan Jellerin Şişme Davranışına Etkisi

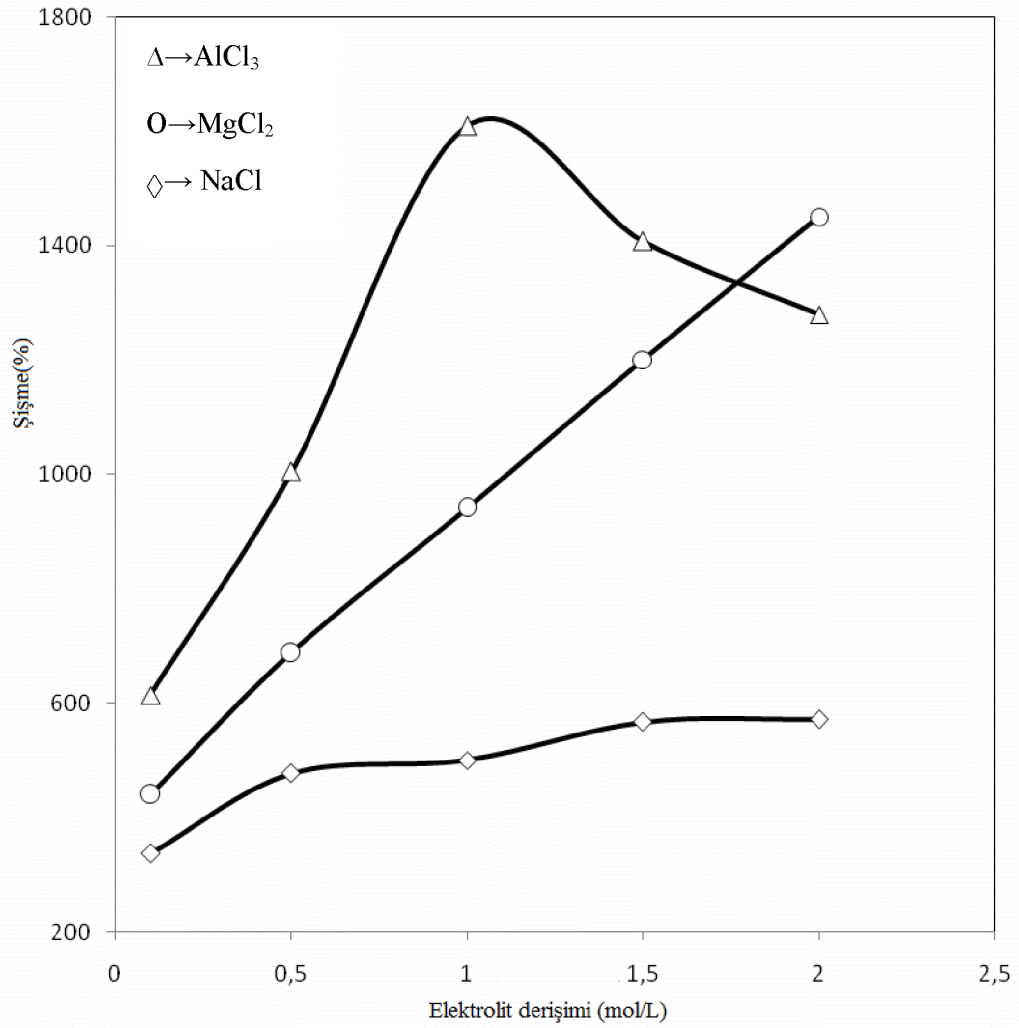
$n_t = 0,005$  mol;  $V_t = 5,0$  ml;  $T = 55^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 24$  saat; MAAm/CrA: 85/15( mol/mol), molce % 2 KPS, molce %1 MBAAm; MAAm/MAA: 75/25( mol/mol), molce % 1 KPS, molce %1 MBAAm, pH=7.0, ortam sıcaklığı  $20^{\circ}\text{C}$

Şekil 5.16'da görüldüğü gibi her iki jel için şişme değeri artan AlCl<sub>3</sub> derişimiyle belli bir noktaya kadar artış göstermekte ve belli bir noktadan sonra düşüş göstermektedir. Bir iyonun hidrojelin şişmesine olan etkisini; bu jelin yükü, jel segmentlerinin elektrolit çözeltideki çözünürlüğü, iyonların su yapısına etkisi gibi faktörler belirlemektedir. Her iki jelin şişme değerlerindeki artışa, Al<sup>+3</sup> iyonunun hidrofobik etkileri azaltarak, düzenli su yapısını bozmasının neden olduğu düşünülebilir[62,63,64].

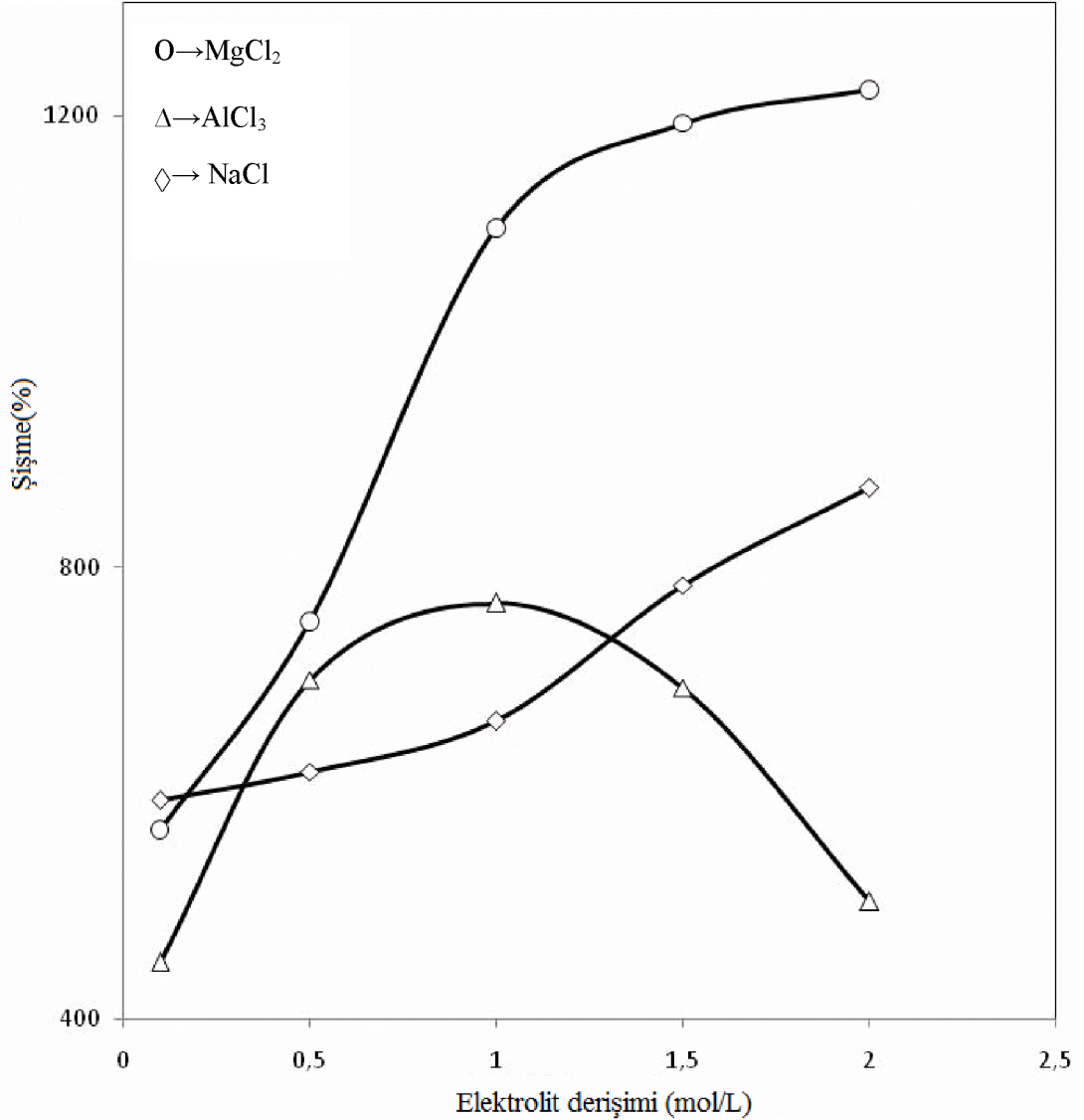
Her iki jelin şişme değerindeki düşüşe, çok değerlikli (multivalent) karşı iyon içeren AlCl<sub>3</sub> çözeltisinin neden olduğu düşünülebilir. Jel dışındaki iyon derişimi arttıkça jel içindeki ve dışındaki iyon derişimi eşit oluncaya kadar jelden dışarıya su difüzlenir

ve jel içindeki ozmotik basınç azalarak jelin şişmesi düşer. Ayrıca bir tane  $Al^{+3}$  iyonunun jel içindeki birkaç yükü nötralleştirebileceği düşünüldüğünde, artan iyon derişimiyle birlikte jel zincirlerinin elektronötral bir yapı kazanarak birbirlerini itmesinin azalacağı ve yapıya suyun zor difüzleneceği göz önüne alındığında, belli bir değerden sonraki şişme değerinin düşüşü beklenen bir durum olabilir[63,64].

Elektrolit türü etkisini incelemek için; çizilen bu üç grafik MAAm/CrA jeli için bir grafik, MAAm/MAA jeli için bir grafik altında birleştirildi(Şekil 5.17, 5.18).



**Şekil 5.17.** MAAm/CrA Jelinin Elektrolit Türüne Bağlı Şişme Grafiği  
 $n_t = 0,005$  mol;  $V_t = 5,0$  ml;  $T = 55^{\circ}C$ ;  $t = 24$  saat; MAAm/CrA: 85/15( mol/mol),  
molce % 2 KPS, molce %1 MBAAm,  $pH = 7.0$ , ortam sıcaklığı  $20^{\circ}C$



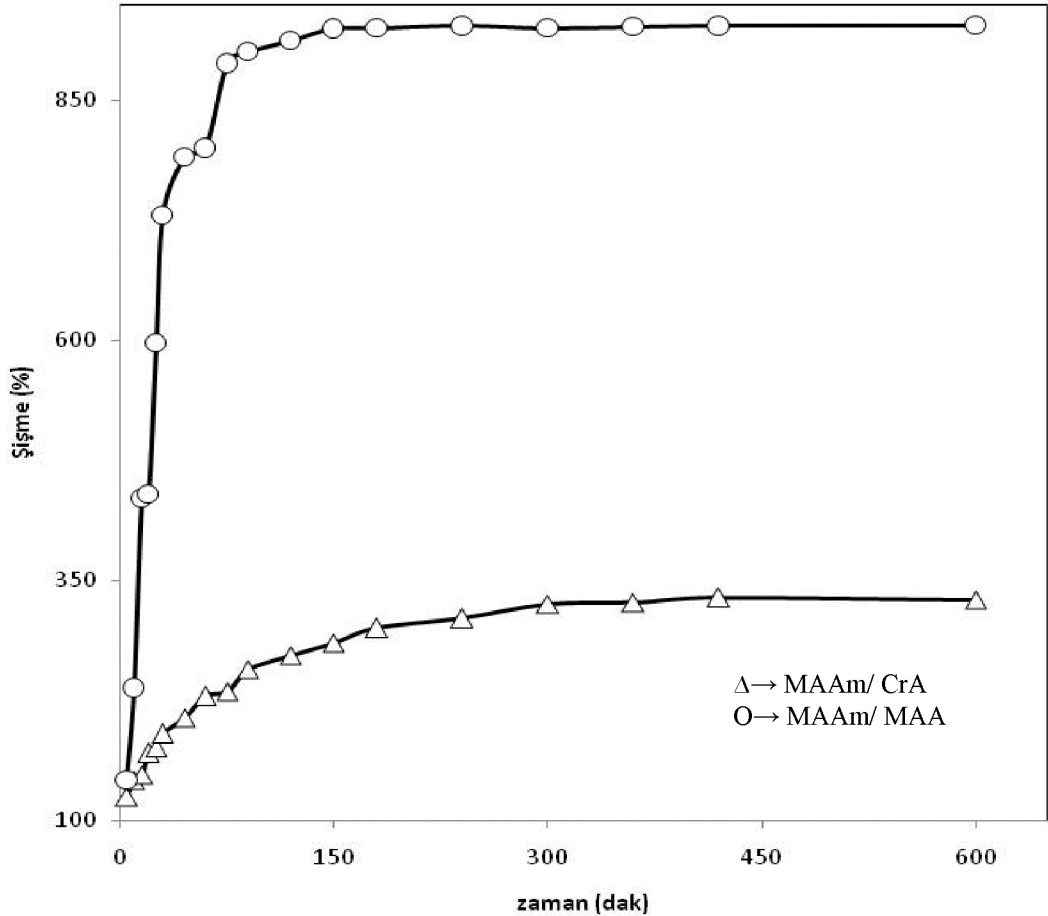
**Şekil 5.18.** MAAm/MAA Jelinin Elektrolit Türüne Bağlı Şişme Grafiği  
 $n_t = 0,005$  mol;  $V_t = 5,0$  ml;  $T = 55^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 24$  saat; MAAm/MAA: 75/25 (mol/mol),  
 molce % 1 KPS, molce %1 MBAAm,  $\text{pH} = 7.0$ , ortam sıcaklığı  $20^{\circ}\text{C}$

Şekil 5.17 ve 5.18'de görüldüğü gibi her iki jelin şişme değerinin NaCl ve MgCl<sub>2</sub> çözeltilerinde artan iyon derişimi ile arttığı, AlCl<sub>3</sub> çözeltilisinde ise 1 M 'lık derişime kadar arttığı ve bu değerden sonra düşüş gösterdiği görülmektedir. Başlangıçta jel içine difüzlenen katyonların osmotik basınç dengesinden dolayı şişmeye neden olduğu düşünülebilir. Na<sup>+</sup> monovalent, Mg<sup>+2</sup> bivalent, Al<sup>+3</sup> trivalent katyonlardır. Değerliklerine göre farklı sayıda karboksil grubunu nötürleyen katyonların zincirler arası elektrostatik itmeyi azaltarak şişme değerini düşürmesi beklenirken, bu durum sadece Al<sup>+3</sup> katyonunda gözlenmektedir. Bu katyonların jeldeki fonksiyonel grupları bloke ederek hidrojen bağı olumunu engelleyebileceği düşünüldüğünde trivalent Al<sup>+3</sup> iyonun artan derişiminin her iki jelde belli bir değerden sonra şişme

değerini düşürmesi muhtemel bir durumdur.+3 yüklü aliminyum iyonunun üç dişli olması nedeniyle jel zincirleri arasında çapraz bağlayıcı etki yaptığı ve şişme değerini azalttığı düşünülebilir. Diğer katyon türlerinin düşük değerliklerinden dolayı zincirler arası etkileşimi yeterince arttırarak bariyer etkisi oluşturamadıkları düşünülmektedir[23,56,62,63,64,65].

### 5.2.3 Şişme Kinetiği Çalışmaları

Opimum şartlarda hazırlanan MAAm/CrA ve MAAm/MAA hidrojellerinin şişme kinetiği ve difüzyon türünün incelenebilmesi için, kütlece şişme denemelerinden yararlanılarak şişme eğrileri oluşturuldu. Hazırlanan MAAm/CrA ve MAAm/MAA hidrojel sistemleri için oluşturulan kütlece % şişme-zaman grafikleri Şekil 5.19'da gösterildi.



Şekil 5.19. MAAm/CrA ve MAAm/MAA Hidrojellerinin Kütlece % Şişme-Zaman Grafikleri.

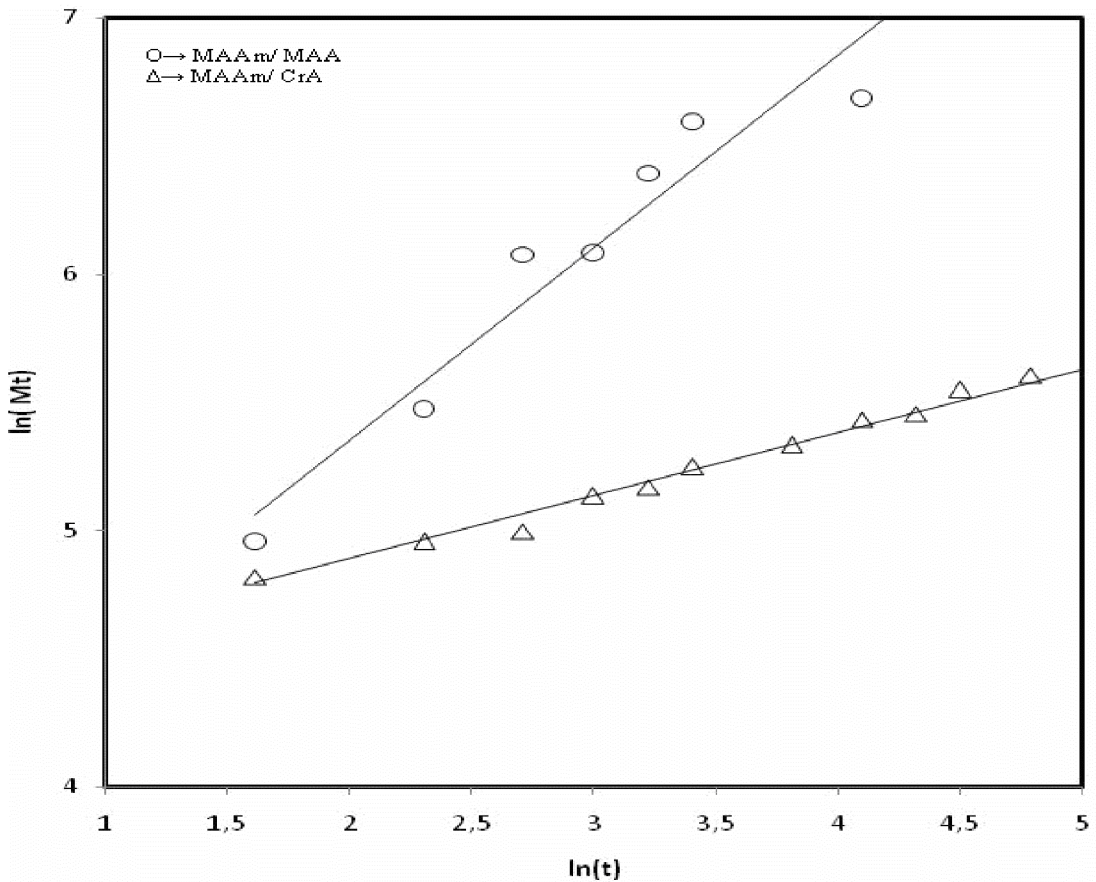
Ortam sıcaklığı 20 °C,25 ml damıtık su içersinde, pH=7



Şekil 5.19’da görüldüğü gibi, kütlece % şişme değerleri başlangıçta zamanla hızlıca bir artış, daha sonra yavaşca artış göstermektedir. İlerleyen zamanlarda ise şişme değeri değişmez bir değere ulaşmaktadır. Değişmeyen %şişme değerinde, jelin şişmesinin dengeye ulaştığı varsayılarak bu değer (  $M_{\infty}$  ) daha sonra yapılan karakterizasyon parametrelerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Şekil 5.19 incelendiğinde; MAA jelinin CrA jeline oranla daha hızlı şişme davranışı gösterdiği görülmektedir. Bu durum MAA’teki bifonksiyonel grupların ortamdaki su molekülleri ile birim zamanda daha fazla hidrojen bağı oluşturacağı ve daha fazla suyun jel içerisine difüzyon ile jelin şişme değerinin CrA jeline oranla daha yüksek olacağı ile açıklanabilir[40,43,66].

Her iki jel yapısına çözücü difüzyon türünün bulunması için şişme eğrilerinden yararlanıldı. Önce soğurma ve indirgenmiş soğurma değerlerinin başlangıç bölgelerindeki ( $F \leq 0.6$ )  $M_t$  ve  $t$  değerleri belirlendi. Daha sonra; 2.11 eşitliğinden yararlanılarak  $\ln(M_t) - \ln(t)$  grafiği oluşturuldu ( Şekil 5.20).



Şekil 5.20. MAAm/CrA ve MAAm/MAA jellerine ait  $\ln(M_t) - \ln(t)$  grafiği

Şekil 5.20 verilerinden yararlanılarak tablo 5.1 oluşturuldu.

**Tablo 5.1.** MAAm/CrA ve MAAm/MAA jellerine ait difüzyon parametreleri

Jel türü	n	k	R <sup>2</sup>	Denklemler
MAAm/CrA	0,245	4,398	0,990	y=0,245x+4,398
MAAm/MAA	0,752	3,851	0,928	y=0,752x+3,851

Tablo 5.1’de görüldüğü gibi MAAm/CrA jelinin n difüzyon üsteli değerinin 0,5 ‘ten küçük olması, jelde Fick tipi difüzyon olduğu şeklinde yorumlanabilir. Bu tür difüzyon da durulma hızı, difüzyon hızından daha fazladır. MAAm/CrA jelinin (F≤0.6) aralığında denge şişme değerine kısa sürede ulaştığı düşünülebilir[23,66].

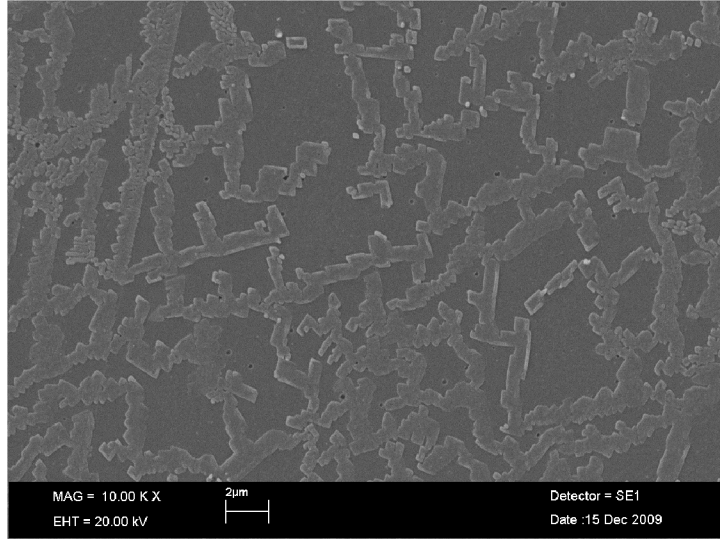
MAAm/MAA jeli için difüzyon üsteli değerinin 0.5<n<1.0 aralığında olması difüzyon türünün Fick tipi olmayan ya da anormal difüzyon sınıfına girdiği şeklinde yorumlanabilir[46,47]. Bu hidrojellere su difüzyonunda, difüzyon ve durulmanın eşzamanlı olarak etkin olduğu düşünülebilir. Molekül ağırlığı, çapraz bağlanma derecesi, polimerin dallanma derecesi, termal genişleme katsayıları gibi yapısal pek çok parametre geçiş mekanizmasını etkilemektedir [15].

Tablo 5.1’de MAAm/CrA jelinin k değerinin MAAm/MAA jelinin k değerinden büyük olduğu görülmektedir. Bu durum MAAm/CrA jelinin denge şişme değerine MAAm/MAA jeline oranla daha kısa sürede ulaşması ile açıklanabilir.

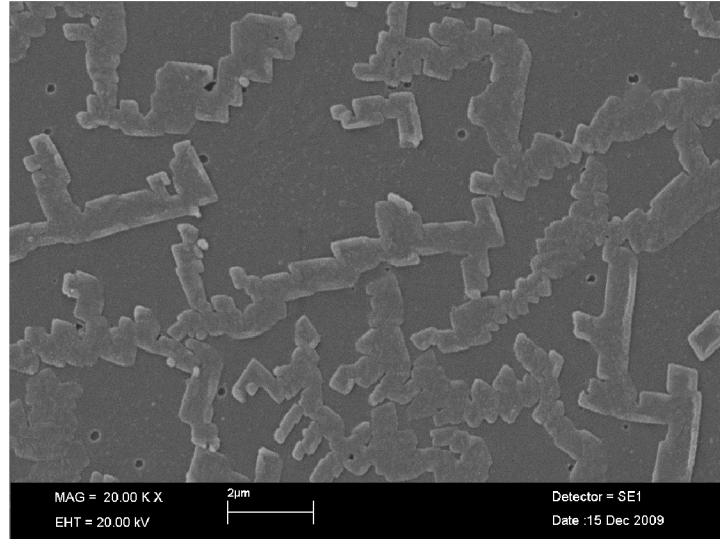
### 5.3. Hidrojellerin Karakterizasyonu

#### 5.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu ( SEM )

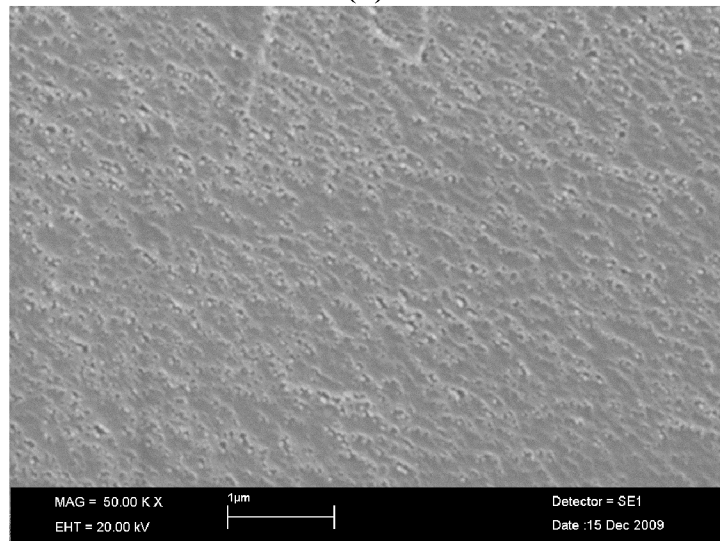
Jel karakterizasyonunda en önemli faktörlerden biri de yüzey morfolojisidir. Bunun için optimum şartlarda hazırlanan MAAm/CrA, MAAm/MAA hidrojellerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM analizleri ile yapısal yüzey morfolojileri belirlendi (Şekil 5.21 ve 5.22).



(a)

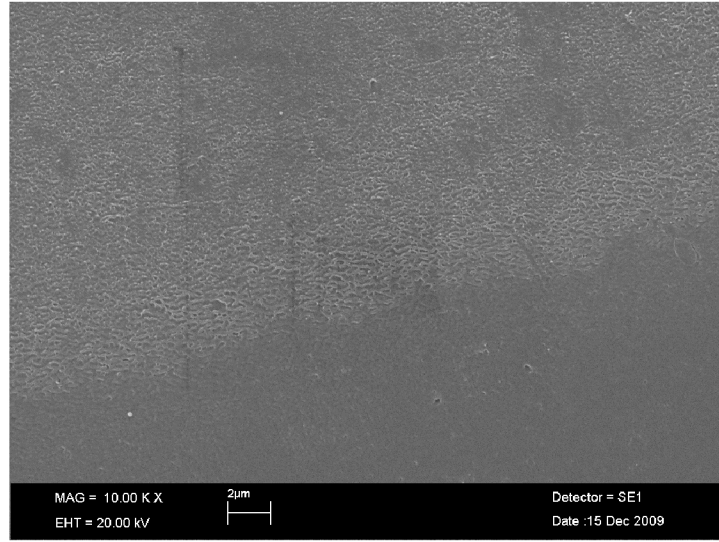


(b)

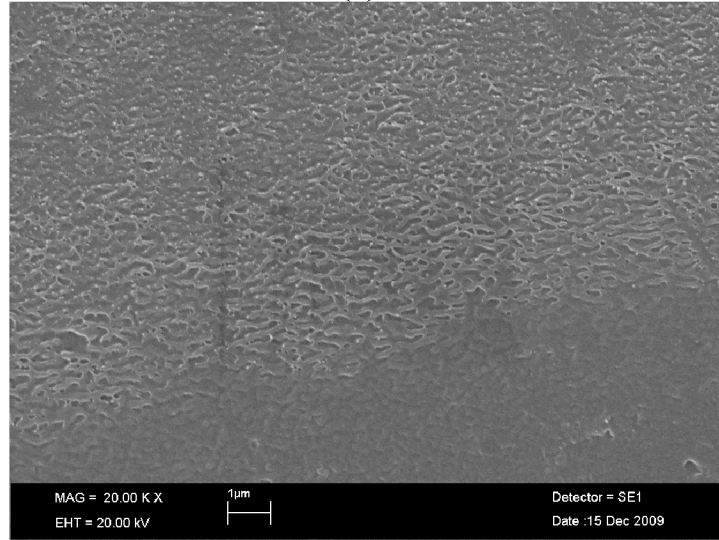


(c)

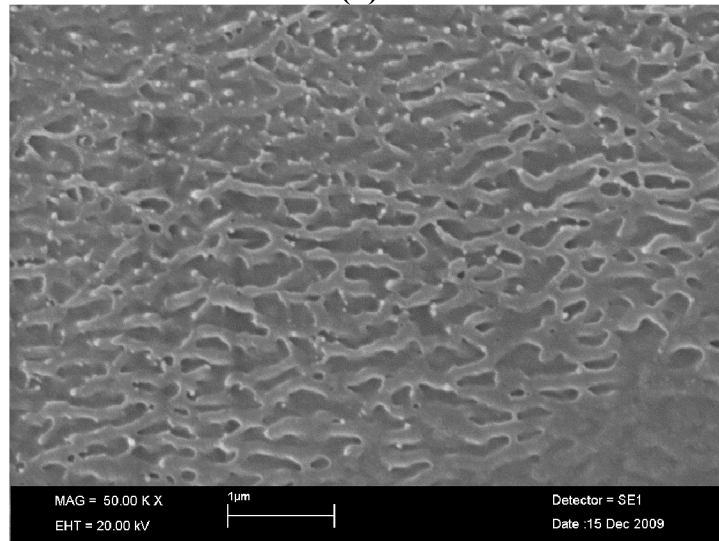
**Şekil 5.21.** Optimum Şartlarda Hazırlanan MAAm/ CrA Hidrojellerinin SEM Görüntüleri. a) 10000 büyütme; b) 20000 büyütme; c) 50000 büyütme



(a)



(b)



(c)

**Şekil 5.22.** Optimum Şartlarda Hazırlanan MAAm/MAA Hidrojellerinin SEM Görüntüleri. a) 10000 büyütme; b) 20000 büyütme; c) 50000 büyütme

Şekil 5.21'de optimum şartlarda hazırlanmış MAAm/CrA jelinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntülerinden; uzun jel zincirlerinin seyrek aralıklı çapraz bağlanma noktaları üzerinden ağ yapıyı oluşturdukları, jel yüzeyinin heterojen gözenekli yapıda olduğu, herhangi MAAm/CrA jel zincirine detaylı bakıldığında zincir yüzeyinde mikro gözeneklerin var olduğu düşünülmektedir.

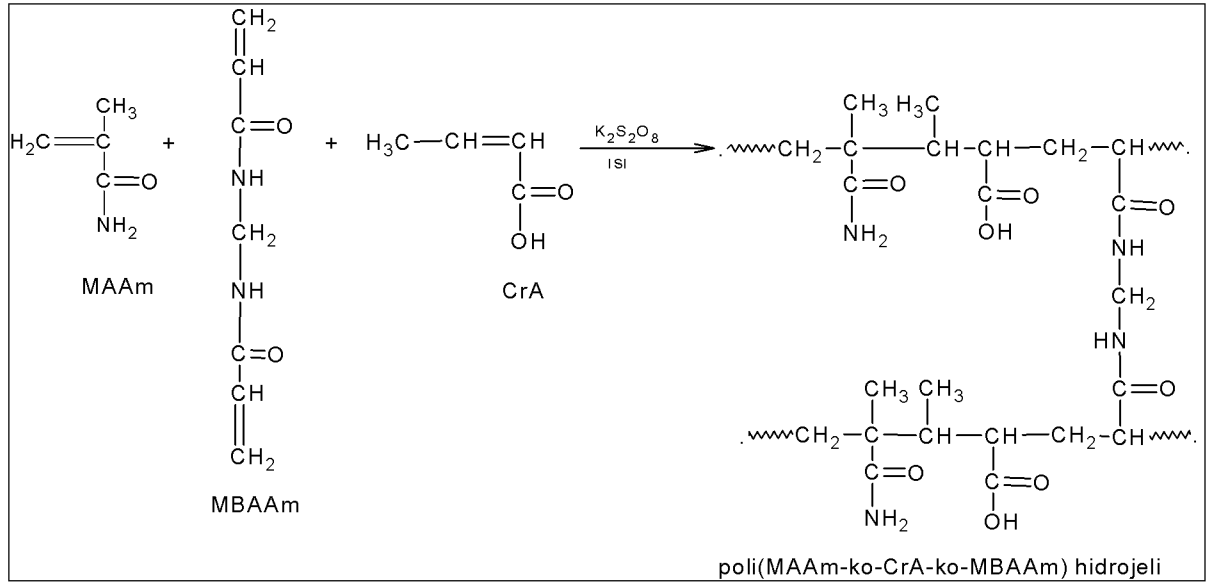
Şekil 5.22'de optimum şartlarda hazırlanmış MAAm/MAA jelinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntülerinden; uzun jel zincirlerinin sık aralıklı çapraz bağlanma noktaları üzerinden ağ yapıyı oluşturdukları, jel yüzeyinin homojen gözenekli yapıda olduğu, uygun geometride düzenlenmiş bir ağ yapı varlığı düşünülmektedir.

Her iki jel için alınan SEM görüntülerinin karşılaştırmalı yorumu aşağıdaki şekilde yapılabilir.

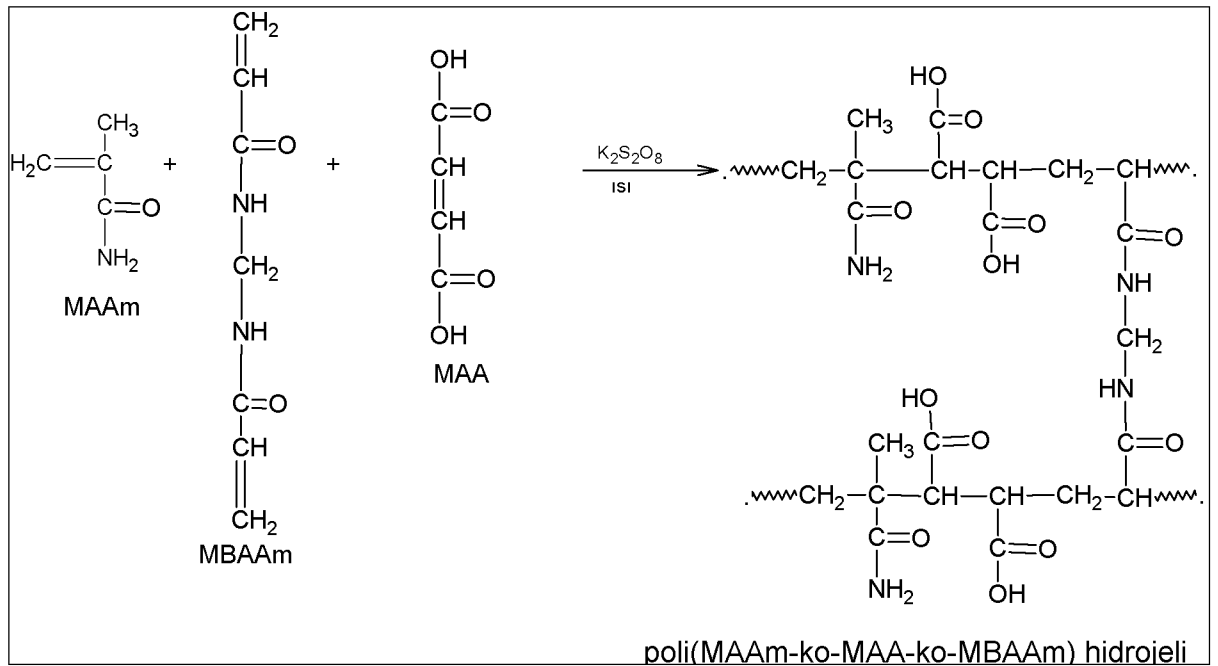
SEM görüntülerinden, MAAm/MAA jellerinin MAAm/CrA jellerine oranla daha düzenli bir ağ yapı, homojen gözenek boyutu ve uygun geometrili çapraz bağlanma modeli oluşturduğu söylenebilir. Bu durum MAA jellerinin, jel yapısına su difüzyonu ve ağ yapıda su tutulumu açısından CrA jellerinden üstün bir özelliği olarak düşünülebilir. Optimum jellerin eşit koşullarda damıtık su ortamında şişme değerleri bu düşünceyi destekler niteliktedir.

### 5.3.2. Spektroskopik Karakterizasyon

Sentezlen jellere ait muhtemel reaksiyon denklemleri aşağıda verildi(Şekil 5.23 ve 5.24).



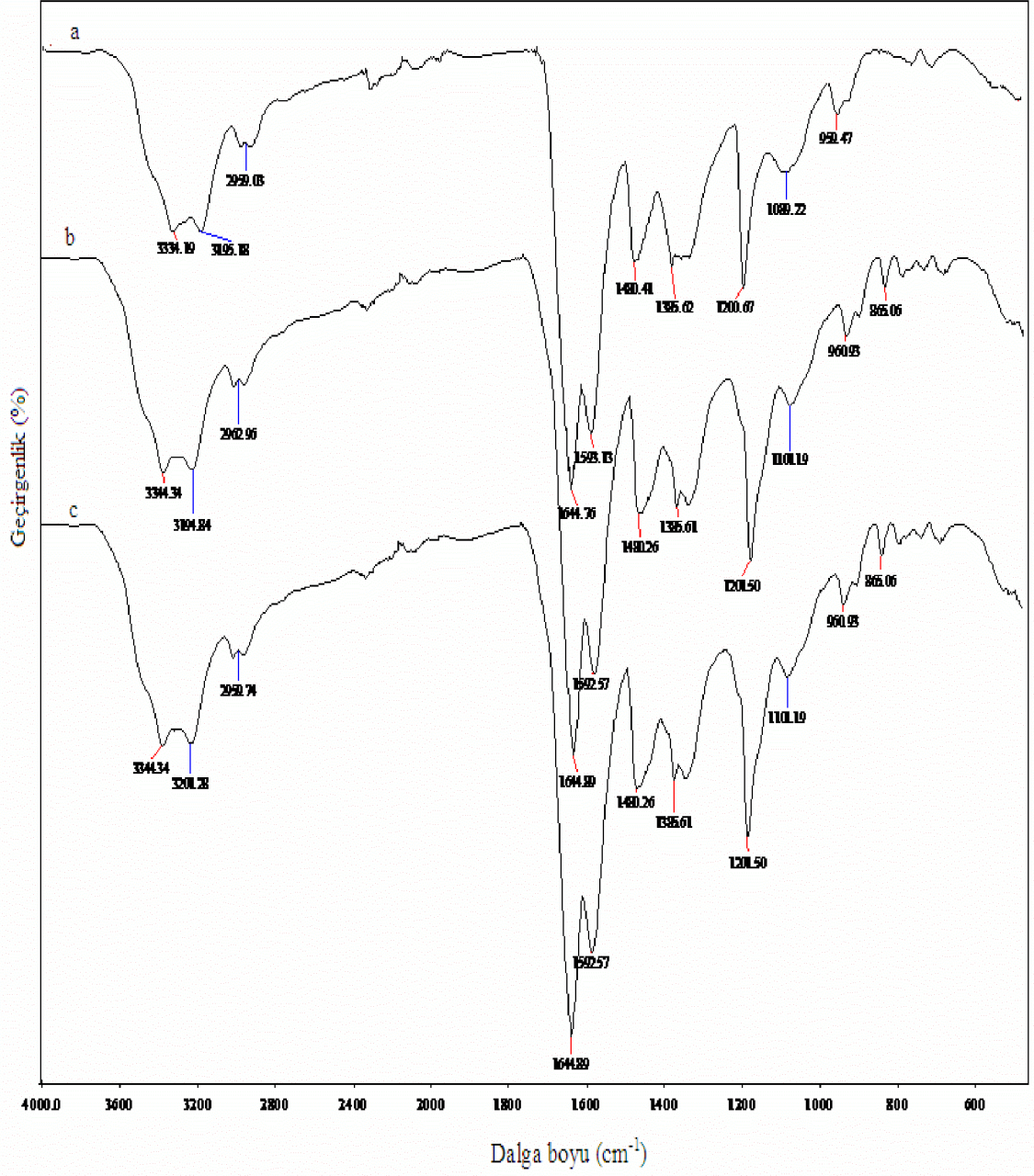
Şekil 5.23. MAAm/CrA Hidrojeli Reaksiyon Denklemi



Şekil 5.24. MAAm/MAA Hidrojeli Reaksiyon Denklemi



Optimum şartlarda sentezlenen MAAm/CrA, MAAm/MAA ve polimetakrilamit jel örneklerinin yapısal karakterizasyonu için infrared spektrumları, ATR-FTIR spektrofotometresi kullanılarak alındı (Şekil 5.25).



**Şekil 5.25.** Optimum Şartlarda Hazırlanan Hidrojellerin FTIR Spektrumları  
a) PMAAm; b) MAAm/CrA; c) MAAm/MAA

Şekil 5.25 incelendiğinde; 3200–3344  $\text{cm}^{-1}$ 'deki çatallaşmış bandın  $-\text{NH}_2$  grubunu belirttiği, bu bandın CrA ve MAA 'nın yapıya girmesi ile yayvanlaştığı düşünülmektedir. 2850 – 2962  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant, C-H gerilimini göstermektedir. 1644  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant karboksil ve amid II grubundaki C=O gerilimini, 1593  $\text{cm}^{-1}$  'deki bant amid I gerilimini vermektedir. 1480  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant  $\text{CH}_2$  gerilimini ve 1100–1200  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar C-N gerilimlerini göstermektedir. PMAAm jelinde 1100  $\text{cm}^{-1}$  bandı 1089  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlemlenmiştir. Bu bantların değerlendirilmesi sonucu, maleik asitin yapıya kimyasal olarak girdiği söylenebilir. Hidrojel spektrumlarında 1480–1385  $\text{cm}^{-1}$  de ( $-\text{CH}_3$ ) bandı gözlemlenmesi CrA 'nın yapıya kimyasal olarak girdiği şeklinde yorumlanabilir.

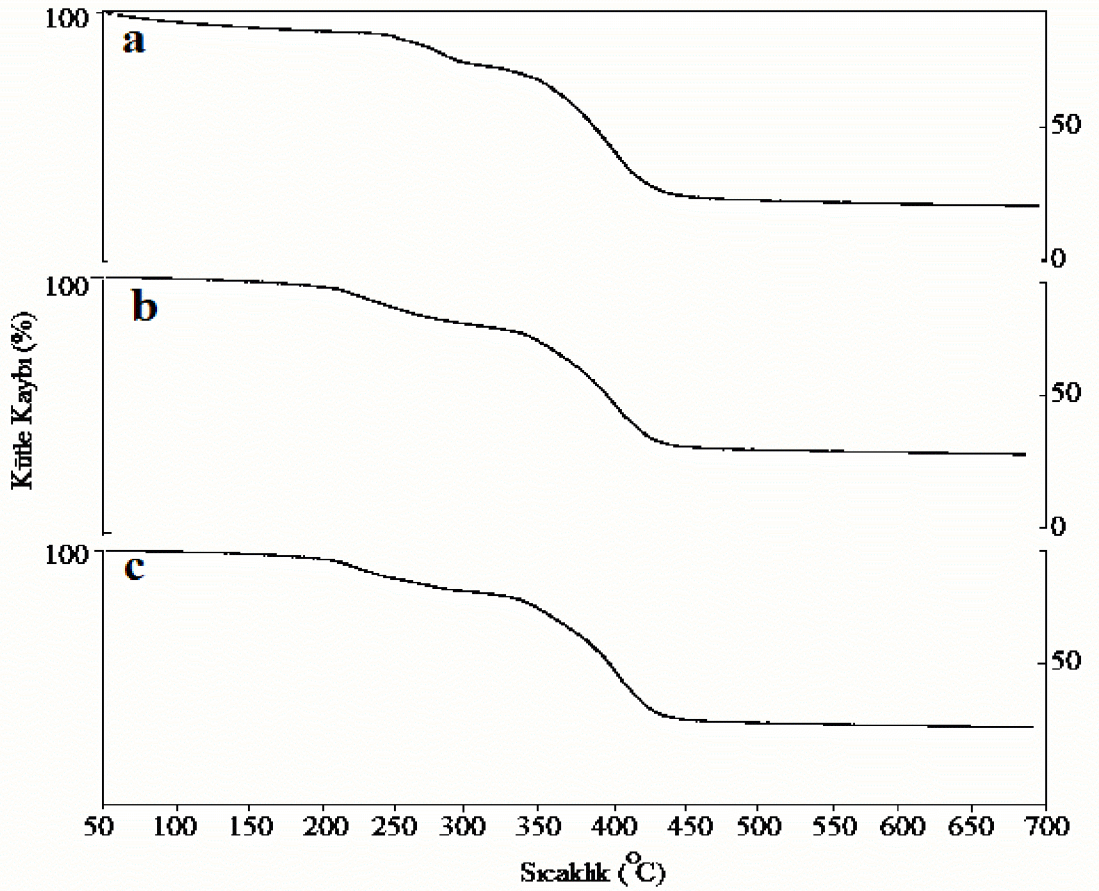
Ayrıca; jellere ait spektrumda 864  $\text{cm}^{-1}$ 'deki belirgin pikin; yapıya CrA ve MAA katılması sonucu ( $-\text{COOH}$ ) grubundaki karbonla ana zincirdeki karbon arası gerilme titreşim bandından kaynaklandığı düşünülmektedir[23,30].



### 5.3.3. Termal Karakterizasyon

#### 5.3.3.1 TGA ile Karakterizasyon

Optimum şartlarda sentezlenen MAAm/CrA, MAAm/MAA ve polimetakrilamit jel örneklerinin sıcaklıkla % ağırlık kaybının değişimi incelendi (Şekil 5.26).

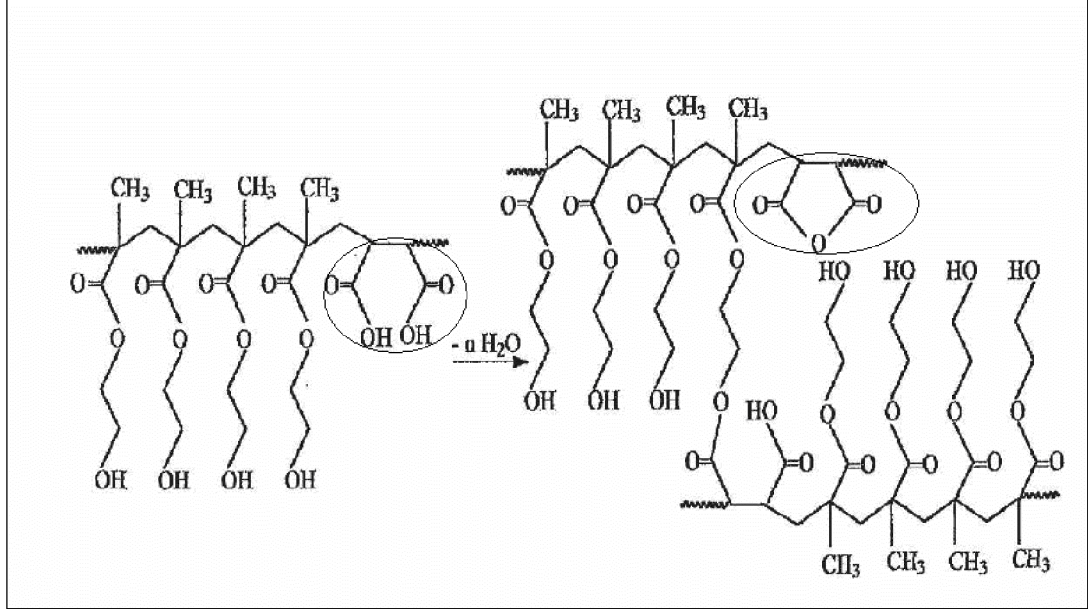


**Şekil 5.26.** Optimum Şartlarda Hazırlanan Jellerinin Sıcaklıkla % Kütle Kaybı Eğrileri

a) Poli(MAAm), b) Poli(MAAm/CrA), c) Poli(MAAm/MAA)

Şekil 5.26'da görüldüğü gibi; PMAAm jeli üç basamakta diğer iki jel iki basamakta bozunmaktadır. MAAm/CrA ve MAAm/MAA jellerinin bozunma basamaklarından birincisinin CrA veya MAA birimlerindeki karboksilik grupların moleküller arası anhidrit oluşumundan, ikincisinin termal bozunmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. CrA veya MAA birimlerindeki karboksilik asit grupları ile komşu karboksilik asit grupları arasında kondenzasyon sonucu suyun uzaklaşmasıyla jel

yapısında beşli halka oluştuğu düşünülebilir. Olası anhidrit oluşum tepkimesi aşağıda gösterilmiştir (Şekil 5.26).



**Şekil 5.27.** Muhtemel Anhidrit Oluşum Tepkimesi

**Kaynak:** Cengiz Özyürek (2003); “Maleik Asit ve İtakonik Asit Esaslı Poli (2-Hidroksietil Metakrilat) Hidrojellerin Hazırlanması Karakterizasyonu ve Uranil İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanımı ” Doktora Tezi, Ankara, s.95.

Şekil 5.26’ dan faydalanılarak tablo 5.2 oluşturuldu.

**Tablo 5.2.** Jellerin Bozunma Sıcaklık Değerleri

Hidrojel Türü	1.bozunma sıcaklığı (°C)	2.bozunma sıcaklığı (°C)	3.bozunma sıcaklığı (°C)	Kütle kaybı %	Kalan atık %
PMAAm	100	280	320	90	10
MAAm/CrA	220	325	-	87	13
MAAm/MAA	240	340	-	88	12

Tablo 5.2 incelendiğinde; PMAAm jeli 100 °C civarında bozunmaya başlarken MAAm/CrA ve MAAm/MAA jelleri 200–240 °C aralığında bozunmaya başlamaktadır. Bu durum; MAAm yapısına CrA ve MAA girdikçe karboksil gruplarının molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturmasıyla jelin termal kararlılığının artması şeklinde açıklanabilir[23,67].

## 6. SONUÇLAR

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

1. Potasyum persülfat (KPS) başlatıcısı ve metilenbisakrilamit (MBAAm) çapraz bağlayıcısı kullanılarak radikalik kopolimerizasyonla metakrilamitin (MAAm), mono(krotonik asit,CrA) ve dikarboksilik (maleik asit, MAA) asitlerle hidrojenlerinin hazırlanabileceği gözlemlendi.
2. MAAm/CrA hidrojeninde; 85/15 MAAm/CrA ( mol/mol), molce %2 KPS, molce %1 MBAAm ve 55°C'ta hazırlanan hidrojenlerin maksimum şiştiği gözlemlendi.
3. MAAm/MAA hidrojeninde; 75/25 MAAm/MAA (mol/mol), molce %1 KPS, molce %1 MBAAm ve 55 °C'ta hazırlanan hidrojenlerin maksimum şiştiği gözlemlendi
4. Optimum şartlarda hazırlanan poli(MAAm/CrA) hidrojenlerinin mikro gözenekli yapıda, poli(MAAm/MAA) jellerinin makro gözenekli yapıda olduğu gözlemlendi.
5. Optimum hidrojenlerin şişme davranışına; ortam pH'nın, ortam sıcaklığının, ortam elektrolit derişiminin ve türünün etkileri araştırıldı. Her iki hidrojeninde pH=7'de maksimum şişme gösterdiği gözlemlendi.
6. Her iki jelin sıcaklığa karşı şişme davranışı pH=7'de 24 saat süreyle incelendi. MAAm/CrA jelinin şişme değerinin 35<sup>0</sup>C de tersinir bir faz geçişi gösterdiği, bu sıcaklık değerinin altında şişme değerinin kısmen arttığı, 35<sup>0</sup>C nin üstüne çıkıldığında şişme değerinin azaldığı, MAAm/MAA jelinde şişme değerinin artan sıcaklıkla azaldığı gözlemlendi.
7. Her iki jelin şişme değerinin ortamı oluşturan NaCl, MgCl<sub>2</sub>,AlCl<sub>3</sub> çözeltilerinin derişimine ve cinsine bağlı olarak değıştiği gözlemlendi.
8. Optimum jellerin oda sıcaklığında damıtık suda şişme kinetiği çalışmaları sonucunda MAAm/CrA jelinin Fick tipi, MAAm/MAA jelinin Nonfickian tipi difüzyon gösterdiği gözlemlendi.

9. Jellerin TGA termogramlarından PMAAm jelinin 100 °C civarında bozunmaya başladığı, MAAm/CrA ve MAAm/MAA jellerinin 200–240 °C aralığında bozunmaya başladığı, PMAAm jelinin üç basamakta MAAm/CrA ve MAAm/MAA jellerinin iki basamakta bozunduğu gözlemlendi.

## KAYNAKLAR

1. Saçak M., Polimer Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi Tic.Ltd.Şti., 2002.
2. Peppas, N. A., Mikos, A. G., Hydrogels in medicine and pharmacy; Peppas N. A.,ed., Preparation methods and structure of hydrogels, Vol. 1, 1-25., 1986
3. Wichterle, O., Encyclopedia of polymer science and technology; Mark, H. F. ed., Hydrogels, John Wiley & Sons, Vol. 15, 273-291, 1964.
4. Akovali, G., Temel ve uygulamalı polimer, Akovalı, G., ed., Giriş ve genel tanıtım, Ankara, 1-20., 1984.
5. Tager, A, Physical chemistry of polymers, MirPubl., Moscow., 436-439., 1978.
6. Eisele, U., Introduction to polymer physics, Springer-Verlag, New York, s; 173-176, 233-243., 1990.
7. Roorda, W. E., Bodde, H.E., De Boer, A.G., Junginger, H. E., Synthetic hydrogels as drug delivery systems, *Phar. Weekbl. Sci. Ed.*, Vol. 8, 1, s: 165-180, 1986.
8. Özden, T., Moleküler spektroskopi, Özden, S., ed., Infrared spektroskopisi, KTÜ, Trabzon, s: 1-91, 1988.
9. Wendland, W. W. M., Thermal methods of analysis, 2. Ed., Wiley-Interscience, New York, s: 1 -6,193-197, 302-308, 1984.
10. Güven, O., Plastik malzemelerin kimyasal, fiziksel ve mekanik yöntemlerle karakterizasyonu, Segem, Ankara, s: 3-16, 24-27, 31-47, 1989.
11. Tinçer, T., Aras, L., Temel ve uygulamalı polimer, Akovalı, G., ed., Polimerlerde mekanik özellikler ve karakterizasyonu, Ankara, s: 288-373, 1984.
12. Richards, S. A., Sears, F. N. Jr., Wehr, M. R., Zemansky, M. W., Modern üniversite fiziği, Çev.; Domaniç, F., Erdik, E., Zengin, N., Cilt:1, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, s: 240-254, 1974.
13. Pişkin, E., Polimer teknolojisine giriş, inkılap Kitabevi, istanbul, s; 147-157, 1987.

14. Ross-Morphy, S., McEvoy, H., Fundamentals of hydrogels and gelation, *er/f. Polym. Jour.*, Vol. 18, 1, s: 2-7, 1986.
15. Ding, Z. Y., Aklonis, J. J., Salovey, R., Model filled polymers: VI. Determination of crosslink density of polymeric bead by swelling, *J. Polym. Sci., Pari B: Polym. Phys.*, Vol. 29, s: 1035-1038, 1991.
16. Buckley J. D., Berger, M., Poller, D., The swelling of polymer systems in solvents, I. Method for obtaining complete swelling-time curves, *J. Polym. Sci.*, Vol. 56, s: 163-174, 1962.
17. Huglin, M. B., Sloan, D. J., Release of ergotamine from poly(2-hydroxyethyl- metacrylate), *Brit. Poly. Jour.*, Vol. 15,, s: 165-171, 1983.
18. Ritger, P. H., Peppas, A. N., A simple equation for description of solute release. I. Fickian and non-fickian release from non-swelling devices in the form of slabs, spheres, cylinders or disc, *J. Cont. Release*
19. Huang, X., Unno, H., Akehata, T., Hirasa, O., Analysis of kinetic behavior of temperature sensitive water-absorbing hydrogel, *J. of Chem. Eng. of Japan*, Vol. 20, 2,, s: 123-128, 1987.
20. Smith, P. M., Fisher, M. M., Non-fickian diffusion of water in melamine-for- maldehyde resins, *Polymer*, Vol. 25, s: 84-90, 1984.
21. Frish, H. L., Sorption and transport in glassy polymers, *Polym. Eng. ScL*, Vol. 20, 1, s: 2-13, 1980.
22. Kafarov, V., Fundamentals of mass transfer, Mir Publ., Moscow, s: 199-215, 1975.
23. Saraydın D., ‘‘Akrilamid-Maleik Asit Hidrojellerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Bazı Su Kirleticilerinin Tutulmasında Kullanımı’’, Doktora Tezi., Cumhuriyet Üniversitesi., 1992
24. Çetin M., ‘‘Krotonik Asit-Akrilamid-Akrilik Asit İçeren Hidrojellerin Şişme Davranışları ve Pantoprazol-Na nın Kontrollü Salımında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi’’, Yüksek Lisans Tezi., Gazi Üniversitesi, 2006
25. Byrne M.E., Park K., Peppas N.A., "Molecular imprinting within hydrogels", *Advanced Drug Delivery Reviews.*, 54:149-161, 2002.
26. Cyanogels Proje, <http://www.princeton.edu/~abbgroup/GelPage.html>, 2005.
27. Goosen, M.F.A., O'Shea, G.M., Gharapetian, S., Chou, S., Sun, A.M., "Optimization of microcapsulation parameters: semipermeable microcapsules as a bioartificial pancreas", *Biotechnol. Bioeng.*, 27:146-150, 1985.

28. Hennink, W.E., De Jong, S.J., Bos, G.W., Veldhuis, T.F.J., Van Nostrum, C.F., "Biodegradable dextran hydrogels crosslinked by stereocomplex formation for the controlled release of pharmaceutical proteins", *Int. J. Pharm.*, 277:99-104, 2004.
29. Shen, H.R., Spikes, J.D., Kopeckova, P., Kopecek, J., "Photodynamic crosslinking of proteins. I. Model studies using histidine and lysine-containing N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide copolymers", *J. Photochem. Photob. B: Biology.*, 34:203, 1996.
30. Özyürek C., Maleik Asit ve İtakonik Asit Esaslı Poli (2-Hidroksietil Metakrilat) Hidrojellerin Hazırlanması Karakterizasyonu ve Uranil İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanımı., Doktora Tezi., Gazi Üniversitesi, 2003.
31. Hennink, W.E., Van Nostrum, C.F., "Novel crosslinking methods to design hydrogels", *Advanced Drug Delivery Reviews.*, 54:13-36, 2002.
32. Peppas, N.A., Mikos, G.A., "Preparation methods and structure of hydrogels", *Hydrogels Med. and Pharm.*, 1:1 -25, 1986.
33. Radikal Zincir (Katılma) Polimerizasyonu, [http://tanrisever.balikesir.edu.tr/dersler/polimer\\_kimyasi/polimerizasyon/radikal\\_zincir\\_polimerizasyon.html](http://tanrisever.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/polimerizasyon/radikal_zincir_polimerizasyon.html), 2005.
34. Ratner, B.D., *Hydrogels in medicine and pharmacy*, ed. Peppas,N.A., Hydrogels surfaces, CRC Press, Florida, 1986.
35. Netti, P.A., Shelton, J.C., Revell, P.A., Pirie, G., Smith, S., Ambrosio, L., Nicolais, L., Bonfield, W., "Hydrogels as an interface between bone and an implant", *Biomaterials.*, 14:1098-1104, 1993.
36. Nedkov, E., Tsvetkova, S., "Structure of poly(ethylene glycol) hydrogels obtained by gamma irradiation", *Radiat. Phys. Chem*, 44:71-87, 1994.
37. Akkas, P., Sari, M., Sen, M., Guven, O., " The effect of external stimuli on bovine serum albumin adsorption capacity of poly(acrylamide/maleic acid) hydrogels prepared by gamma rays", *Radiat. Phys. Chem.*, 55:717-721, 1999.
38. Karadağ, E., Saraydın, D., Güven O., "Behaviours of acrylamide itaconic acid hydrogels in uptake of uranyl ions from aqueous solutions", *Sp. Sci. and Tech.*, 30(20):3747-3760, 1995.
39. Saruşık, S.B., "Akrilamid ve 2-akrilamido-2-metil propan sülfonik asit anyonik hidrojellerinin suda ve tuz çözeltilerinde şişme özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 1-3,26-28, 1997.

40. Özdoğan, A., "Effect of charge density on spatial inhomogeneity in poly(acrylamide) and poly(N-isopropylacrylamide) gels", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 25-26, 2004.
41. Refojo, M.F., "Artificial membranes for corneal surgery", J. Biomed. Mater. Res, 3, 333-47, 1969.
42. Shalaby, W.S.W., Blevins, W.E. and Park, K., "In vitro and in vivo studies of enzyme digestible hydrogels for oral drug delivery", J. Controlled Release., 19:131 -144, 1992.
43. Masteikova, R., Chalupova, Z., Sklubalova, Z., "Stimuli-sensitive hydrogels in controlled and sustained drug delivery", Medica., 39(2):19-24, 2003.
44. Küçüktepe S., "İki Basamaklı Polimerizasyon Yöntemiyle Makrogözenekli Poli[2-(diethylamino)etilmetakrilat-ko-N,N-dimetilakrilamit] hidrojellerinin hazırlanması ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi., Gazi Üniversitesi, 2006.
45. Jeong, B., Kim, S.W., Bae, Y.H., "Thermosensitive sol-gel reversible hydrogels", Advanced Drug Delivery Reviews., 54:37-5, 1, 2002.
46. Demirel B., et al., Effect of Pore-Forming Agent Type on Swelling Properties of Macroporous Poly(N-[3-(dimethylaminopropyl)]-methacrylamide-co-acrylamide) Hydrogels., Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry., 46, 58–64., 2009
47. Gil, E.S., Hudson, S.M., "Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates", prog. Polym. Sci, 29:1173-1222, 2004.
48. Kaşgöz H., Aydın İ., Kaşgöz A., The effect of PEG(400)DA crosslinking agent on swelling behaviour of acrylamide-maleic acid hydrogels., Polymer Bulletin., 54, 387–397., 2005
49. Pinkrah, V.T., Snowden, M.J., Mitchell, J.C., Seidel, J., Chowdhry, B.Z., Fern, G.R., "Physicochemical properties of poly(N-isopropylacrylamide-co-4-vinylpyridine) cationic polyelectrolyte microgels", LANGMUIR., 19:585-590, 2003.
50. Sawahata, K., Hara, M., Yasunaga, H., Osada, Y., "Electrically controlled drug delivery system using polyelectrolyte gels", J. Controlled Release, 14:253-262, 1990.
51. Mamada, A., Tanaka, T., Kungwachakun, D., Irie, M., "Photoinduced phase transition of gels", Macromolecules., 23:1517-1519, 1990.
52. Suzuki, A., Ishii, T., Maruyama, Y., "Optical switching in polymer gels", J. Appl. Phys., 80:131-136, 1996.



53. Kartaca S., Çapraz Bağlı Akrilik Hidrojellerin Hazırlanışı ve Karakterizasyonu., Yüksek Lisans Tezi., İnönü Üniversitesi., 1994
54. Kaşgöz H., et al., Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions., *Polymer.*, 44, 1785–1793.,2003
55. Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H., *Hydrogels in pharmaceutical formulations*, 2000.
56. Kaşgöz H., New sorbent hydrogels for removal of acidic dyes and metal ions from aqueous solutions., *Polymer Bulletin.*, 56, 517–528 ., 2006.
57. Bromberg, L.E., Ron, E.S., *Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery*, 1998.
58. Xu, F.J., Li, H., Li, J., Zhang, Z., Kang, E.T., Neoh, K.G., *Biomaterials*, 29, 3023-3033, 2008
59. Bajpai S.K., Sagu S., İnsulin release behavior of poly(methacrylamide-co-N-vinyl-2-pyrrolidone-co-itaconic acid) Hydrogel: An interesting Probe. Part II., *Journal of macromoleculer Science., Part A: Pure and applied Chemistry.*, 44, 153-157., 2007
60. Chauhan Ghanshyam S ., Garg G., Study in sorption of Cr<sup>6+</sup> and NO<sub>3</sub>-on poly (2-acrylamido-2-methylpropane-1-sulfonic acid) hydrogels., *Desalination* .,239, 1–9., 2009
61. Wang Zong C., et al., In situ formation of thermosensitive P(NIPAAm-co-GMA)/PEI hydrogels., *Reactive & Functional Polymers.*, 69, 14–19., 2009
62. Kaşgöz H., Aminofunctionalized acrylamide–maleic acid hydrogels: Adsorption of indigo carmine., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 266, 44–50., 2005
63. Xie Y., Wang A., Effects of Modified Vermiculite on Water Absorbency and Swelling Behavior of Chitosan-g-Poly(Acrylic Acid)/Vermiculite Superabsorbent Composite., *Journal of Composite Materials*, Vol. 43, 2401-2417., 2009
64. Xie Yun T., Wang A.Q., Preparation and Swelling Behaviour of Chitosan-poly(acrylic acid)/Muscovite Superabsorbent Composites., *Iranian Polymer Journal.*, 19 (2), 131-141., 2010
65. Chauhan Ghanshyam S., Synthesis and characterization of acrylamide and 2-hydroxyethyl methacrylate hydrogels for use in metal ion uptake studies., *Desalination* 243 , 95–108., 2009

66. K. Kabiri., et al., Synthesis of fast-swelling superabsorbent hydrogels: effect of crosslinker type and concentration on porosity and absorption rate., *European Polymer Journal.*, 39 ,1341–1348.,2003
67. Asano, A., Eguchi, M., Kurotū, T., Thermal dehydration and miscibility of PHEMA/PMAA blends., *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry.*, 56(3), 1059-1063., 1999

## ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Konya Ereğli’de doğan Alaaddin KILIÇ, orta ve lise öğrenimini aynı ilçede tamamlamıştır. 1994 yılında kazandığı Ondokuzmayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü 1998 yılında başarıyla bitirmiştir.

2007 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Yrd. Doç.Dr. Ramazan COŞKUN danışmanlığında hazırladığı “Metakrilamit’in Mono ve Dikarboksilik Asitlerle Hidrojellerinin Hazırlanması ve Şişme Davranışlarının Araştırılması” başlıklı teziyle 2010 yılında mezun olmuştur.

2000 yılından beri Fen ve Teknoloji öğretmeni olarak çalışmakta olan Alaaddin KILIÇ, evli ve 1 çocuk babasıdır.

### İletişim Bilgileri

Adres: Fatma Temel Turhan Bilim Sanat Merkezi

66100 YOZGAT

Telefon: (354) 212 07 10

E-posta: [esd\\_tr@yahoo.com](mailto:esd_tr@yahoo.com)

