T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROFOBİK GRUP İÇEREN POLİ (N-İZOPROPİLAKRİLAMİD) HİDROJELLERİN SENTEZİ VE BUNLARIN FAZ-GEÇİŞ (LCST) SICAKLIKLARININ İNCELENMESİ

Abdullah ALTAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA, 2010

T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROFOBİK GRUP İÇEREN POLİ (N-İZOPROPİLAKRİLAMİD) HİDROJELLERİN SENTEZİ VE BUNLARIN FAZ-GEÇİŞ (LCST) SICAKLIKLARININ İNCELENMESİ

Abdullah ALTAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA, 2010

Bu tez, 12/03/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr.Ahmet OKUDAN	Prof.Dr. İbrahim KARATAŞ	Prof.Dr. Bedrettin MERCİMEK
(Danışman)	(Üye)	(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HİDROFOBİK GRUP İÇEREN POLİ (N-İZOPROPİLAKRİLAMİD) HİDROJELLERİN SENTEZİ VE BUNLARIN FAZ-GEÇİŞ (LCST) SICAKLIKLARININ İNCELENMESİ

Abdullah ALTAY

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN

2010, 141 Sayfa

Jüri: Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN
Prof.Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof.Dr. Bedrettin MERCİMEK

Bu çalışmada; NIPAAm, NTBA, MMA, AA ve NHMAAm monomerleri ile çapraz bağlayıcı (BIS), başlatıcı (APS) kullanılarak yeni sıcaklık duyarlı hidrojeller sentezlenmiştir. Monomerlerin miktarları değiştirilerek, jellerin şişme ve termal özelliklerindeki değişmeler incelenmiştir. Sentezlenen jellerin destile su içinde farklı sıcaklıklardaki şişme-büzülme davranışları gravimetrik metotla belirlenmiştir. Hidrojellerin LCST değerleri gravimetrik metod ve DSC ile belirlenmiştir.

NIPAAm/X/Y terpolimerlerinde; hidrofilik özellikteki AA şişme değerleri ve faz geçiş sıcaklığını arttırırken; hidrofobik özellikteki MMA, NTBA ve NHMAAm ise genel olarak şişme değerleri ve faz geçiş sıcaklıklarını azaltmıştır.

Anahtar kelimeler: Hidrojel, sıcaklık duyarlılık, LCST, NIPAAm

ABSTRACT

PhD. Thesis

SYNTHESIS OF HYDROPHOBIC GROUP CONTAINING POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE) HYDROGELS AND INVESTIGATION OF THEIRS PHASE TRANSİTİON TEMPERATURES (LCST)

Abdullah ALTAY

Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ahmet OKUDAN

2010, 141 Page

Jury: Assoc. Prof. Dr. Ahmet OKUDAN
Prof.Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof.Dr. Bedrettin MERCİMEK

In this study; new thermosensitive hydrogels were synthesized by using NIPAAm, NTBA, MMA, AA, NHMAAm as monomers, BIS as a crosslinker and APS as a initiator. Swelling and thermal properties of hydrogels were investigated by changing amounts of monomers. In distilled water, at different temperatures, swelling-deswelling behaviours of synthesized hydrogels were determined by gravimetric method. The LCST values of hydrogels determined by gravimetric method and DSC.

In NIPAAm/X/Y terpolymers; with increasing the amount of AA, which is hydrophilic monomer, swelling values and phase-transition temperatures of hydrogels increased. With increasing the amounts of MMA, NTBA and NHMAAm, which are hydrophobic monomers, swelling values and phase-transition temperatures generally decreased.

Key Words: Hydrogel, thermosensitivity, LCST, NIPAAm

ÖNSÖZ

Bu çalışma, S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN yönetiminde yapılarak, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü' ne Yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışma, S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından FBE 09201019 no' lu proje ile desteklenmiştir.

Yüksek Lisans çalışmamın konusunun seçiminde, hazırlanmasında, çalışmalarımın tüm safhalarında ve tezin hazırlanmasında bana her zaman destek olan saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında olduğu gibi bu çalışmamda da maddi ve manevi her konuda desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve eşime teşekkür ederim.

Abdullah ALTAY

Konya-2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET i

ABSTRACT ii

ÖNSÖZ iii

İÇİNDEKİLER iv

ŞEKİL LİSTESİ vii

ÇİZELGE LİSTESİ ix

1.GİRİŞ 1

1.1.Polimerler 3

1.2.Polimer çözeltileri 4

1.2.1.Gerçek polimer çözeltileri 5

1.2.2.Polimerlerin şişmesi ve çözünmesi 6

1.2.3.Polimerlerin şişmesi ve çözünmesini etkileyen faktörler 8

1.2.2.1.Polimer ve çözücünün kimyasal yapısı 9

1.2.2.2.Polimerin mol kütlesi 11

1.2.2.3.Polimerin zincir esnekliği 11

1.2.2.4.Makromoleküllerin istiflenme yoğunluğu 12

1.2.2.5.Zincirin kimyasal yapısındaki heterojenlikler 12

1.2.2.6.Polimerlerin faz hali 12

1.2.2.7.Ağ yapının varlığı ve yoğunluğu 13

1.2.2.8.Sıcaklık 13

1.3.Polimer jeller 14

1.3.1.Jel oluşum mekanizması 15

1.3.2.Süper absorban polimerler 16

1.4.Hidrojeller 17

1.4.1.Hidrojellerin sınıflandırılması 17

1.4.1.1.Homopolimer hidrojeller 19

1.4.1.2.Kopolimer hidrojeller 19

1.4.1.3.Çoklu polimer hidrojeller 19
1.4.1.4.IPN veya iç içe geçmiş polimerik ağ yapılı hidrojeller 19
1.4.1.5.İyonik olmayan hidrojeller 21
1.4.1.6.İyonik hidrojeller 21
1.4.1.7.Anyonik hidrojeller 21
1.4.1.8.Katyonik hidrojeller 22
1.4.2.Hidrojellerde suyun konumu 22
1.4.3.Çapraz bağlanma 25
1.4.4.Hidrojellerin eldesi ve yapısı 26
1.4.4.1.Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanması 28
1.4.4.2.Yüksek enerjili ışınlar ile hidrojel hazırlanması 30
1.4.5.Jellerin faz geçişi ve temel etkileşimler 30
1.4.5.1.Van der Waals etkileşimi 32
1.4.5.2.Hidrojen bağları 32
1.4.5.3.Hidrofobik etkileşimler 33
1.4.5.4.İyonik etkileşimler 34
1.5.Uyarıcıya Duyarlı Hidrojeller 35
1.5.1.Sıcaklığa duyarlı hidrojeller 35
1.5.1.1.Sıcaklığa duyarlı hidrojellerin hazırlanması 38
1.5.1.2.LCST Ölçüm Yöntemleri 38
1.5.2.pH' a duyarlı hidrojeller 40
1.5.3.Hem sıcaklığa hem pH'a duyarlı hidrojeller 42
1.5.4.İyon ve pH'a duyarlı hidrojeller 42
1.5.5.Magnetik alana duyarlı hidrojeller 43
1.5.6.Elektrik alana duyarlı hidrojeller 44
1.5.7.Çözücüye duyarlı hidrojeller 45
1.6.Hidrojellerin Kullanım Alanları 46
2. KAYNAK TARAMASI 48

3. MATERYAL VE METOD **53**

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 53

3.2. Kullanılan Cihazlar 55

3.3. Hidrojel Üretimi 56

3.4. LCST Ölçüm Yöntemleri 63

3.5. Tg Sıcaklık Ölçüm Metodu 63

3.6. Jellerin sıcaklık duyarlılıklarının belirlenmesi 63

3.7. Bozunma Sıcaklığı ve Kütle Kaybının (%) Belirlenmesi 64

4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA **65**

4.1. Şişme-Büzülme Deneyleri 65

4.1.1. Sıcaklık duyarlılık ölçümleri ve bu değerler yardımıyla LCST ve r değerinin belirlenmesi 65

4.2. Isısal Karakterizasyon 103

4.2.1.Hidrojellerin faz geçiş sıcaklıklarının (LCST) DSC ile belirlenmesi 104

4.2.2. Hidrojellerin camsı geçiş sıcaklıklarının (Tg) DSC ile belirlenmesi 110

4.2.3. Hidrojellerin bozunma sıcaklıklarının ve kütle kayıplarının(%) TG ile belirlenmesi 119

5. SONUÇ VE ÖNERİLER **134**

6. KAYNAKLAR **137**

ÖZGEÇMİŞ **142**

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. 1.IPN türü hidrojellerin türleri 20
Şekil 1.2. Şişmiş bir hidrojeldeki suyun bulunma çeşitleri 24
Şekil 1.3. Çapraz bağlanmanın şematik gösterimi 25
Şekil 1.4. Jellerin faz geçişi 31
Şekil 1.5.. Temel etkileşimler 32
Şekil 1.6. NIPAAm jelinin sıcaklık artışıyla büzülmesi 37
Şekil 1.7. pAA jelinin farklı pH' lardaki şişme-büzülme davranışları 41
Şekil 1.8. PVA jelinin farklı magnetik alanlardaki davranışı 44
Şekil 1.9. Bir jelin farklı voltajlardaki davranışları 45
Şekil 4.1. NIPAAm(%50)/MMA(%10)/X(40) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi 66
Şekil 4.2. NIPAAm(%50)/MMA(%40)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi 67
Şekil 4.3. NIPAAm(%60)/MMA(%20)/X(20) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi 69
Şekil 4.4. NIPAAm(%60)/MMA(%10)/X(30) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi 70
Şekil 4.5. NIPAAm(%60)/MMA(%30)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi 71
Şekil 4.6. NIPAAm(%80)/MMA(%10)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi 73
Şekil 4.7. NIPAAm(%80)/MMA(%5)/X(15) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi 74
Şekil 4.8. NIPAAm(%80)/MMA(%15)/X(5) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi 75
Şekil 4.9. NIPAAm(%50)/AA(%10)/X(40) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi 77
Şekil 4.10. NIPAAm(%50)/AA(%40)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi 79
Şekil 4.11. NIPAAm(%60)/AA(%20)/X(20) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi 81
Şekil 4.12. NIPAAm(%60)/AA(%10)/X(30) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi 83
Şekil 4.13. NIPAAm(%60)/AA(%30)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi 84
Şekil 4.14. NIPAAm(%80)/AA(%10)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi 86
Şekil 4.15. NIPAAm(%80)/AA(%5)/X(15) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi 87
Şekil 4.16. NIPAAm(%80)/AA(%15)/X(5) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi 88
Şekil 4.17.NIPAAm(%50)/NTBA(%10)/X(40) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi 89
Şekil 4.18. NIPAAm(%50)/NTBA(%40)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi 91
Şekil 4.19. NIPAAm(%60)/NTBA(%20)/X(20) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi 93
Şekil 4.20. NIPAAm(%60)/NTBA(%10)/X(30) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi 94

Şekil 4.21. NIPAAm(%60)/NTBA(%30)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi 95
Şekil 4.22. NIPAAm(%80)/NTBA(%10)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi 97
Şekil 4.23. NIPAAm(%80)/NTBA(%5)/X(15) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi 99
Şekil 4.24. NIPAAm(%80)/NTBA(%15)/X(5) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi 100
Şekil 4.25. p(NIPAAm) homopolimerine ait DSC eğrisi 105
Şekil4.26.a(NIPAm%50/NTBA%10/MMA%40) ve
b(NIPAm%50/NTBA%10/NHAAm%40) hidrojellerine ait DSC eğrileri 106
Şekil 4.27.c (NIPAAm%80/NTBA%5/NHMAAm%15)
d(NIPAAm%80/NTBA%5/AA%15) hidrojellerine ait DSC eğrileri 107
Şekil 4.28. e (NIPAAm%60/AA%30/NTBA%10) ve
f(NIPAAm%60/AA%30/MMA%10) hidrojellerine ait DSC eğrileri 108
Şekil 4.29. a (NIPAAm%80/MMA%15/AA%5)
b(NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5) hidrojellerine ait DSC eğrileri 112
Şekil.4.30c(NIPAAm%50/NTBA%40/NHMAAm%10) ve
d(NIPAAm%50/NTBA%40/MMA%10) hidrojellerine ait DSC eğrileri 113
Şekil 4.31. d (NIPAAm%50/MMA%10/NTBA%40)
e(NIPAAm%50/MMA%10/AA%40) hidrojellerine ait DSC eğrileri 114
Şekil 4.32. e (NIPAAm%50/AA%40/MMA%10)
f(NIPAAm%50/AA%40/NTBA%10) hidrojellerine ait DSC eğrileri 115
Şekil 4.33. .a (NIPAAm%80/AA%5/MMA%15)
g(NIPAAm%80/AA%5/NTBA%15) hidrojellerine ait DSC eğrileri 116
Şekil 4.34. a(NIPAAm%80/NTBA%5/NHMAAm%15)
b(NIPAAm%80/NTBA%5/MMA%15) hidrojellerine ait DTG termogramı 120
Şekil4.35.a(NIPAAm%80/NTBA%5/NHMAAm%15) ve
b(NIPAAm%80/NTBA%5/MMA%15) hidrojellerine ait TG termogramı 121
Şekil 4.36. b (NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5) ve
c(NIPA(%80/MMA%15/AA%5) hidrojellerine ait DTG termogramı 123
Şekil 4.37. b (NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5) ve
c(NIPA(%80/MMA%15/AA%5) hidrojellerine ait TG termogramı 124
Şekil 4.38. c (NIPA(%80/AA%5/MMA%15) ve
d(NIPAAm%80/AA%5/NTBA%15) hidrojellerine ait DTG termogramı 125
Şekil 4.39. c (NIPA(%80/AA%5/MMA%15) ve
d(NIPAAm%80/AA%5/NTBA%15) hidrojellerine ait TG termogramı 126
Şekil 4.40 e(NIPAAm%50/AA%40/MMA%10) ve
f(NIPAAm%50/AA%40/NTBA%10) hidrojellerine ait DTG termogramı 127
Şekil 4.41. e(NIPAAm%50/AA%40/MMA%10) ve
f(NIPAAm%50/AA%40/NTBA%10) hidrojellerine ait TG termogramı 128
Şekil4.42.g(NIPAAm%60/NTBA%10/NHMAAm%30)
h(NIPAAm%60/NTBA%10/MMA%30) ve i(NIPAAm(%60/NTBA%10/AA%30)
hidrojellerine ait DTG termogramı 130
Şekil4.43.g(NIPAAm%60/NTBA%10/NHMAAm%30)
h(NIPAAm%60/NTBA%10/MMA%30) ve i(NIPAAm(%60/NTBA%10/AA%30)
hidrojellerine ait TG termogramı 131

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1. Bazı polimerler ve bazı çözücülerin δ değerleri 10
Çizelge 1.2. Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan polimerleşme yöntemleri 27
Çizelge 1.3. Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler 29
Çizelge 1.4. Sulu ortamda redoks tipi başlatıcı sistemleri 38
Çizelge 1.5. pH' a duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında en çok kullanılan monomerler 41
Çizelge 3.1. Kullanılan maddeler, bazı fiziksel özellikleri ve molekül yapıları 54
Çizelge 3.2. Elde edilen jellerdeki monomer yüzdeleri 58
Çizelge 3.3. Sentezde kullanılan monomer miktarları 62
Çizelge4.1NIPAAm(%50)/MMA(%10)/X(40) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 66
Çizelge4.2NIPAAm(%50)/MMA(%40)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 67
Çizelge 4.3. Monomer oranlarının (NTBA, AA) LCST ve *r* değerine etkisi 68
Çizelge4.4NIPAAm(%60)/MMA(%20)/X(20) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 69
Çizelge4.5NIPAAm(%60)/MMA(%10)/X(30) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 70
Çizelge4.6NIPAAm(%60)/MMA(%30)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 71
Çizelge 4.7. Monomer oranlarının (NTBA, AA) LCST ve *r* değerine etkisi 72
Çizelge4.8NIPAAm(%60)/MMA(%10)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 73
Çizelge 4.9.NIPAAm(%80)/MMA(%5)/X(15) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 74
Çizelge4.10NIPAAm(%80)/MMA(%15)/X(5) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 75
Çizelge 4.11.NIPAAm(%50)/AA(%10)/X(40) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 77
Çizelge 4.12.NIPAAm(%50)/AA(%40)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 79
Çizelge 4.13.: Monomer oranlarının (NTBA, MMA) LCST ve *r* değerine etkisi 80
Çizelge 4.14.NIPAAm(%60)/AA(%20)/X(20) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 81
Çizelge 4.15.NIPAAm(%60)/AA(%10)/X(30) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 83
Çizelge 4.16.NIPAAm(%60)/AA(%30)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 84
Çizelge 4.17.NIPAAm(%80)/AA(%10)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 86
Çizelge 4.18. NIPAAm(%80)/AA(%5)/X(15) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 87
Çizelge 4.19. NIPAAm(%80)/AA(%15)/X(5) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 88
Çizelge4.20NIPAm(%50)/NTBA(%10)/X(40) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 89
Çizelge4.21NIPAm(%50)/NTBA(%40)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 91
Çizelge4.22NIPAm(%60)/NTBA(%20)/X(20) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 93
Çizelge4.23NIPAm(%60)/NTBA(%10)/X(30) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 94
Çizelge 4.24 NIPAm(%60)/NTBA(%30)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 95
Çizelge 4.25 NIPAm(%80)/NTBA(%10)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 97
Çizelge 4.26. NIPAAm(%80)/NTBA(%5)/X(15) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 99
Çizelge 4.27. NIPAAm(%80)/NTBA(%5)/X(15) hidrojellerinin LCST ve r değerleri 100
Çizelge 4.28. Sentezlenen hidrojellerin LCST ve *r* değerleri (Toplu) 101
Çizelge 4.29. AA monomerinin Tg sıcaklığına etkisi 117
Çizelge 4.30 Şekil 4.34'den elde edilen a(NIPAm%80/NTBA%5/NHMAAm%15) ve b (NIPAAm%80/NTBA%5/MMA%15) hidrojellerine ait sıcaklık değerleri 120
Çizelge 4.31.Şekil 4.35.'den elde edilen a(NIPAAm%80/NTBA%5/NHMAAm%15) ve b(NIPAAm%80/NTBA%5/MMA%15)hidrojellerine ait % bozunma değerleri 122
Çizelge 4.32. Şekil 4.36.'dan elde edilen b (NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5) ve c(NIPA(%80/MMA%15/AA%5) hidrojellerine ait sıcaklık değerleri 123
Çizelge 4.33. Şekil 4.37'den elde edilen b (NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5) ve c(NIPA(%80/MMA%15/AA%5) hidrojellerine ait % bozunma değerleri 124
Çizelge 4.34. Şekil 4.38'den elde edilen c (NIPA(%80/AA%5/MMA%15) ve d(NIPAAm%80/AA%5/NTBA%15) hidrojellerine ait sıcaklık değerleri 125

Çizelge 4.35. Şekil 4.39.'dan elde edilen c (NIPA(%80/AA%5/MMA%15) ve d(NIPAAm%80/AA%5/NTBA%15) hidrojellerine ait % bozunma değerleri 126
Çizelge 4.36. Şekil 4.40'dan elde edilen e(NIPAAm%50/AA%40/MMA%10) ve f(NIPAAm%50/AA%40/NTBA%10) hidrojellerine ait sıcaklık değerleri 127
Çizelge 4.37. Şekil 4.41.'den elde edilen e(NIPAAm%50/AA%40/MMA%10) ve f(NIPAAm%50/AA%40/NTBA%10) hidrojellerine ait % bozunma değerleri 128
Çizelge 4.38. Şekil 4.42.'den elde edilen; g(NIPAm%60/NTBA%10/NHMAm%30), h(NIPAAm%60/NTBA%10/MMA%30) ve i(NIPAAm(%60/NTBA%10/AA%30) hidrojellerine ait sıcaklık değerleri 130
Çizelge 4.39. Şekil 4.43.'den elde edilen;g(NIPAm%60/NTBA%10/NHMAm%30), h(NIPAAm%60/NTBA%10/MMA%30) ve i(NIPAAm(%60/NTBA%10/AA%30) hidrojellerine ait % bozunma değerleri 132
Çizelge 4.40. AA monomerinin bozunma sıcaklığına etkisi 133

1. GİRİŞ

Günümüzde, polimerler insan yaşamının hemen her aşamasında sıkça kullanılmaktadır. Önceleri gündelik eşya yapımında ya da endüstride çok temel uygulamalarda kullanılan polimerler, bugün uzay teknolojisindeki araştırmalardan, biyotıp alanında yapay organ yapımına, tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınımlarında kullanımlarından, kontakt lens yapımına kadar değişen çok geniş bir aralık içerisinde kullanılmaktadır. Her geçen gün daha da artarak gerek üniversitelerde, gerekse endüstride araştırmacıların yoğun ilgileri ile karşı karşıya kalmaktadır. Gelişen polimer bilimi içinde son zamanlarda hidrojeller önem kazanmaktadır.

Ayırma proseslerinde kullanılan klasik yöntemlerin dışında düşük enerji ihtiyaçlarına bağlı olarak polimer jellerin kullanıldığı ayırma prosesleri, endüstriyel uygulamalar için gittikçe çekici olmaktadır. Polimer jeller, su veya uygun çözücüde şişmiş ağ yapılarıdır. Jeller, sulu çözeltilerden organiklerin ayrılmasında uygulama alanı bulmaya adaydırlar. Hidrojeller, özellikle son 30 yılda çocuk bezlerinde, iyon değiştirici reçinelerde, bio medikal malzemelerde veya kontrollü salınım yapan ilaçlarda dikkati çeken uygulama alanları bulmuşlardır.

En önemli özellikleri, çözücü ile büyük hacimlere şişebilme ve spesifik çevre uyarıcılarına cevap verme yeteneği olan polimer jeller; hareketli, uyarıcıya duyarlı ve cevap veren jeller olarak adlandırılmaktadırlar. Jellerin çoğu polielektrolitlerdir. Jel özelliklerinde değişime neden olduğu kanıtlanan uyarıcılar, pH, iyonik kuvvet, elektrik alan, çözücü bileşimi, ışık, basınç ve sıcaklığı kapsar. Bu kadar çok uyarıcıya cevap verebilir başka tür bir madde yoktur.

Günümüzde bir uyarıcıya duyarlı ve cevap verebilen jeller üzerindeki araştırmalar, çeşitli sıcaklık ya da pH'daki küçük değişimlere cevap veren hidrojeller üzerine yoğunlaşmıştır. Bununla beraber iyonik kuvvet, çözücü, basınç, ışık hassasiyeti ve elektrik veya manyetik alandaki değişimlere cevap veren jellerle de çalışılmaktadır.

Sıcaklıkta +1^{c}C'lik çok küçük bir uyarı, bazı jelleri, hacminin yüzlerce katına şişirebilir ya da, akışkan içeriğini % 90 a çıkarabilir veya düşürebilir. Bazı jeller şişmez ama fiziksel özellikleri değişebilir. Jellerin bu gibi davranışları onların, sensörler, kontrollü ilaç salınım sistemler, robotik cihazlar, moleküler ayırma sistemleri gibi pek çok alanda kullanılmalarına olanak tanır.

Uyarılabilen jeller için en aktif uygulama alanlarından biri de eriyebilen maddelerin, özellikleri ilaçların insan vücudu içindeki kontrollü salınımıdır.

Jellerin, organik çözücülerden suyun veya diğer organik maddelerin ayrılmasında yararlanılabilmesi üzerinde yapılan çok fazla çalışma yoktur. Dışardan uyarılma ile jellerin şişme ve absorpladıkları maddeyi bırakma özellikleri bu alanda kullanabilme imkanlarını arttırıcı bir faktördür.

Bu çalışmada; bulunan literatür ve tez çalışmaları çerçevesinde NIPAAm (N-izopropilakrilamid) monomerinden çıkılarak toplam mol miktarına göre hesaplanan miktarda hidrofilik [AA(Akrilik asit)] ve hidrofobik [NTBA(N-ter-bütilakrilamid), MMA(Metilmetakrilat), NHMAAm(N-hidroksimetilakrilamid)] monomerler eklenmek suretiyle rastgele kopolimerleşme metoduyla terpolimerler (hidrojeller) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu hidrojellerin faz geçiş sıcaklığı (LCST – Lower Critical Solution Temperature) ve şişme denge değerinin (*r*) yanında ısısal karakterizasyonu (Tg-Camsı Geçiş Sıcaklığı, bozunma sıcaklıkları ve % kütle kaybı-TGA) tespit edilmeye çalışılmıştır.

Ayrıca hidrojel sentezinde kullanılan hidrofilik ve hidrofobik monomerlerin hidrojelin LCST, *r* ve diğer ısısal faktörlere etkisi araştırılmıştır.

1.1. Polimerler

Polimerler; çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli-yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Tek bir polimer zincirinde binlerce ya da milyonlarca monomer bulunur.

Monomerlerin yapısal özellikleri, birbirleriyle bağlanma şekilleri ve bağlanma miktarları polimerlerin özelliklerini belirler. Bir polimer içerisinde hem kristal hem de amorf yapılar bir arada bulunur. Polimer içerisinde amorf kısımların artması o polimerin esnekliğini artırır ve işlenilmesini kolaylaştırır. Yüksek molekül ağırlığı da polimerlere esneme, şekil verilebilme özelliği kazandırır. Amorf yapılar nedeniyle polimerler sabit bir erime noktası göstermezler, bir aralıkta yumuşarlar. Polimerlerde bağlar genellikle kovalenttir. Monomerlerin yapısına bağlı olarak; polimerlerde moleküller arası etkileşimler de görülür.

Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmeleri nedeniyle polimerler çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Örnek verecek olursak; ışık geçirgenliği, sertliği ve kararlılığı nedeniyle lenslerde polimetil metakrilat; sertliğinin iyi olması ve yağlara karşı dirençli olması nedeniyle tıbbi uygulamalarda, şırıngalarda polietilen; kimyasal direncinin yüksek olması nedeniyle yapay kalça protezlerinde polipropilen; hidrofobik yapısından dolayıdamar protezlerinde politetrafloroetilen; yumuşak ve esnek hale getirilebilmelerinden dolayı diyaliz ünitelerinde ve besinlerin ambalajında polivinilklorür; çok sert malzeme olması nedeniyle gözlük ve oto camlarında polikarbonat; ameliyat ipliği ve daha pek çok alanda naylon vs. kullanılmaktadır. Görüldüğü gibi polimerler hayatımızın vazgeçilmez parçasıdırlar.

Polimerler monomerlerin kimyasal reaksiyonu sonucunda meydana gelen makromoIeküllerdir. Monomerler, polimerleri oluşturmak üzere zincirler şeklinde bir araya gelip, kimyasal olarak bağlanabilirler. Bu yolla lineer, dallanmış, ağ yapılı polimerler oluşabilir.

1.2. Polimer çözeltileri

Polimerler ile küçük moleküllü sıvıların, polimerlerin şişmesi ve çözünmesi ile sonuçlanan etkileşmesi, hem polimerlerin işlenmesi hem de onlardan yapılan eşyaların kullanılması bakımından çok büyük önem taşır. Örneğin, bir çok sentetik lif ve film polimer çözeltilerinden elde edilir. Fabrikada polimerik malzemelerden eşyaların yapılmasında kullanılan plastikleştirme prosesi polimerlerin plastikleştirici içinde şişmesi esasına dayanır. Vernik ve yapıştırıcılar bir çeşit polimer çözeltileridir. Bunların hepsinde polimerlerin küçük moleküllü sıvı içinde şişmesi veya çözünmesi çok önemlidir.

Diğer taraftan, polimerik malzemeden yapılan eşyalar kullanım sırasında, çeşitli ortamlar ile sık sık karşıya gelir ve eşyanın bu ortam ile etkileşmemesi çok önemlidir. Polimerin verilen bir sıvıda çözünmesi veya ona direnç göstermesi sorununu çözmek için polimerlerin küçük moleküllü sıvılar ile etkileşme kuralları hakkında çok iyi bilgilere sahip olmak yani makromoleküler bileşiklerin çözeltileri hakkındaki kuramların bilinmesi gerekir.

Polimer küçük moleküllü sıvı sistemleri gerçek çözeltiler ve jeller olmak üzere ikiye ayrılır (Basan 2001).

1.2.1. Gerçek polimer çözeltileri

Gerçek bir çözelti aşağıdaki karakteristik özelliklere sahip olan çok bileşenli bir sistemdir.

- Bileşenler arasında etkileşme,
- Kendiliğinden oluşma,
- Zamanla sabit derişim,
- Homojenlik yani sadece tek bir faz bulunması,
- Termodinamik kararlılık.

Bu özellikleri ayrıntılı olarak inceleyelim. Gerçek çözeltiler bileşenler arasında bir etkileşme olduğu zaman meydana gelir. Eğer bu etkileşme varsa bileşenler molekül, atom veya iyon olarak doğrudan temas ettikleri zaman dışarıdan verilen bir iş harcamadan kendiliğinden dağılır. Böyle meydana gelen kendiliğinden dağılmaya çözünme veya iyonlarına ayrışma yeteneği olan bileşenlerin birbirine karışması denir.

Bileşenler herhangi bir oranda karışabilir, buna tam karışabilirlik denir veya belli bir oranda karışabilir buna da kısmi karışabilirlik denir. Karışma belli bir bileşime yani belli bir derişime sahip bir çözelti meydana getirir. Eğer sıcaklık ve basınç gibi dış koşullar değişmezse, gerçek bir çözeltinin derişimi zamanla sabit kalır.

Gerçek bir çözelti tek fazlı bir sistemdir. Çözelti fazı bir ara yüzey ile çökelek, buhar veya çözelti gibi diğer fazlara ayrılabilir ama kendisinin içinde bir ara yüzey yoktur yani sistem homojendir.

Gerçek bir çözeltinin en önemli özelliği termodinamik kararlılığı veya denge halidir. Eğer bir çözelti sabit hacim ve sıcaklıkta Gibbs serbest enerjisi azalmasıyla birlikte oluşuyorsa termodinamik olarak kararlıdır. Gibbs serbest enerjisi, daha sonra zamanla değişmeyen belli bir denge değerine kadar azalır.

1.2.2. Polimerlerin şişmesi ve çözünmesi

Bir polimer de, küçük moleküllü maddeler gibi, bütün sıvılarda çözünemez. Belli bir polimer için ‘iyi çözücü’ denen bazı sıvılar ile polimer doğrudan temas edince kendiliğinden çözünür. Bir polimer ‘zayıf çözücü’ veya ‘çöktürücü’ denen diğer sıvılarla temas edince hiçbir değişikliğe uğramaz. Örneğin, doğal kauçuk benzende kendiliğinden çözünür fakat su ile etkileşmez. Jelatin de suda iyi çözünür ama etil alkol ile etkileşmez. İlk halde gerçek bir çözeltinin oluşması beklenebilir fakat ikinci halde sadece kolloidal bir çözelti meydana gelebilir. Gerçekte, kendiliğinden oluşan polimer çözeltileri gerçek bir çözeltinin bütün özelliklerine sahiptir. Bununla beraber gerçek polimer çözeltileri onları küçük moleküllü maddelerin gerçek çözeltilerinden ayıran spesifik özelliklere sahiptir. Bunlar çözünmeden önce şişme, yüksek viskozite, yavaş difüzyon ve yarı geçirgen zarlardan geçme yetersizliği gibi özelliklerdir. Bütün bu özellikler birbirine karışan bileşenleri tanecikleri arasındaki büyüklük bakımından çok büyük farklılık olmasından ileri gelir.

Şişme, küçük moleküllü bir sıvının polimer yapısında bir değişme ile birlikte bir polimer tarafından soğurulması prosesidir. Yapısal boşluklara girerken çözücü molekülleri polimerin süper moleküler yapılarının arasını zorla açar. Buna yapılar arası şişme denir. Eğer onlar yapıların içine girerse, makromoleküller zorla açılır. Buna da yapı içi şişme denir. Çözücü içeriği artarken, polimer yapısı yavaş yavaş birbirinden ayrılır ve çözeltide, içinde çözücü bulunan oynak bir polimerik ağ yapı meydana gelir. Polimerlerin kendiliğinden çözünmesi pratikte sık sık gözlenir fakat bu proses karakteristik bir özelliğe sahiptir. Polimer çözünmeden önce şişer yani kütle ve hacmini artırarak küçük moleküllü sıvıyı absorplar. Eğer bir polimer örneği küçük parçalara kesilerek üstüne bir çözücü aktarılırsa, ilk önce her bir parça ayrı ayrı şişer fakat daha sonra absorplayan sıvı ve polimerden meydana gelen düzgün bir sıvı oluşturmak üzere birbirlerine karışırlar. Bu andaki sistem sıvının polimerdeki gerçek bir çözeltisidir.

Şişme, polimer moleküllerinin çok büyük olmasından dolayı bir yönlü karışmadır. Küçük moleküllü bir sıvının polimerdeki bir çözeltisi olan şişmiş

polimer, saf haldeki küçük moleküllü sıvı tabakası ile belli bir süre için birlikte bulunur. Biraz sonra, polimer zincirleri yeterli bir miktarda birbirlerinden uzaklaştıkları zaman, çözücü molekülleri içine yavaş yavaş difüzlenmeye başlarlar. Orada daha derişik bir çözelti tabakası ile daha seyreltik bir çözelti tabakası bir arada bulunur. Biraz daha zaman geçtikten sonra, bu iki tabakanın derişimleri eşit olur ve tek fazlı homojen bir sisteme dönüşür.

Şişme sınırlı veya sınırsız olabilir. Sınırsız şişme kendiliğinden çözeltiye dönüşen şişmedir. Bu su ve etil alkol veya su ve sülfirik asit gibi sıvıların tamamen birbiri içinde karışmasına benzer. Eğer bir sıvı diğer sıvının üstüne dikkatli bir şekilde dökülürse, birbirlerinin içine dağılır. Her iki sıvı molekülleri küçük ve hareketli olduğu için eşit hızla dağılırlar ve sıvılar homojen olarak karışır. Böyle bir olaya çözünme denir.

Bir polimerin çözünmesinde görülen temel özellik karışan bileşen moleküllerinin büyüklük bakımından binlerce kez farklı olması ve bu nedenle farklı hareketliliğe sahip olmasıdır. Küçük moleküllü sıvının hareketliliği çok yüksek ve makromoleküllerin hareketliliği ise tersine çok azdır. Bu yüzden, büyük moleküller bir çözücü fazına geçmek için fazla zamana sahip değildir. Bir polimer çözünmeden önce çok miktarda sıvıyı absorplar yani şişer.

Sınırlı şişme küçük moleküllü sıvılar ile polimerlerin etkileşmesidir. Sıvıların polimer tarafından tutulma aşaması sınırlandığı zaman, polimerin kendiliğinden çözünmesi mümkün olamaz yani polimer zincirleri birbirlerinden tam olarak ayrılamazlar. Sonuçta, birisi küçük moleküllü sıvının polimerdeki çözeltisi ve eğer polimer tam olarak çözünebilen bir polimer değilse, diğeri saf haldeki küçük moleküllü sıvı veya polimerin küçük moleküllü sıvıdaki çözeltisi olmak üzere iki faz bir arada bulunur. Bu fazlar açıkça gözle görülebilir bir ara yüzey ile ayrılmıştır ve dengededir.

Çizgisel ve çapraz bağlı polimerlerin sınırlı şişmesi arasında bir ayrım yapılabilir. Çizgisel polimerlerdeki sınırlı şişme prosesi sıvıların kısmen karışmasına benzer. Sıcaklık ve bileşen derişimleri bakımından belirli koşullar altında şişme

sınırlıdır ama eğer koşullar uygun bir şekilde değiştirilirse, sınırsız bir çözünme ortaya çıkabilir.

Çizgisel polimerlerin sınırlı şişmesi zincirlerin birbirleri ile etkileşme enerjisinin onların çözücü molekülleri ile etkileşme enerjisinden daha yüksek olmasıyla açıklanabilir. Bu nedenle, zincirler tam olarak birbirlerinden ayrılmazlar. Sıcaklığın yükselmesi, zincir molekülleri arasındaki fiziksel bağların kırılmasını kolaylaştırır ve sınırlı şişme sınırsız hale dönüşür, yani polimer çözünür. Jetlinin suda şişmesi bunun iyi bir örneğidir. Jelatindeki protein molekülleri arasında kuvvetli bir fiziksel bağ vardır ve oda sıcaklığında su ile etkileşmesi bu bağları tamamen kıramaz. Bu yüzden, jelatin suda sınırlı olarak şişer. Ancak, eğer 35-40 $^{\circ}$C sıcaklığa ısıtılırsa homojen bir çözelti olur.

Eğer polimer kimyasal bağlardan meydana gelen bir ağ yapıya sahipse, polimerin ısısal bozunma sıcaklığının altındaki herhangi bir sıcaklıkta zincirler birbirinden ayrılamaz. Bu nedenle, çapraz bağlı polimerler doğal olarak çözünmez ama jel oluşturarak şişebilir.

1.2.3. Polimerlerin şişmesi ve çözünmesini etkileyen faktörler

Polimerlerin şişme veya çözünme yeteneği polimer ve çözücünün kimyasal yapısına, polimerin mol kütlesine, polimer zincirinin esnekliğine, makromoleküllerin istiflenme yoğunluğuna, faz haline, zincirin kimyasal yapısındaki heterojenliklere, ağyapının varlığına ve yoğunluğuna ve ortamın sıcaklığına bağlıdır (Basan 2001).

1.2.3.1. Polimer ve çözücünün kimyasal yapısı

Maddelerin karşılıklı çözünürlüğü onların kimyasal bileşenlerine bağlıdır. Bu da uzun zamandır bilinen benzer benzeri çözer ilkesine dayanır. Sonra, moleküler arası etkileşme enerjisinin benzerliği benzeşme kriteri olarak alınmıştır.

En basiti, sadece Van der Waals etkileşmeleri, yani dispersiyon, çekme ve dipol dipol etkileşmesi gösteren çözeltilerdir. Eğer sıvılar polar değilse yani sıfır dipol momente sahipse ve sıvılar arasında dispersiyon kuvvetleri etkinse, bu sıvılar genellikle geniş bir sıcaklık aralığında birbirleri içerisine iyice karışır. Bu bakış açısına göre, poliizobütilen, poliizopren gibi amorf haldeki polar olmayan hidrokarbon polimerlerin doymuş küçük moleküllü hidrokarbonlar ve onların karışımlarında çözünmesi beklenir. Böyle polimerler aseton gibi polar sıvılarda ve özelliklede su ve küçük mol kütleli alkol gibi hidrojen bağı yapabilen sıvılarda çözünmez ve şişmezler. Tersine selüloz nitrat gibi polar gruplar içeren polimerler de polar olmayan sıvılarda çözünmezler. Benzer polariteye sahip olan sıvılarla etkileşmeye girme eğilimindedirler.

Polimerlerin çözünürlüğünde, moleküller arası etkileşmenin ölçüsü olan bir sıvının kohezyon enerji yoğunluğu (KEY) ile bağlantılı olan Hıldebrand'ın çözünürlük parametresi, δ , çok sık kullanılır.

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_i^o}{V_i} \right)^{1/2}$$

Burada $\Delta E_i^o / V_i$ oranı kohezyon enerji yoğunluğu, ΔE_i^o sıvının buharlaşma enerjisi ve V_i onun hacmidir. Belli bir polimerin en iyi çözücüsü, KEY değeri polimerin KEY değerine benzeyen sıvıdır. Bu parametreleri hesaplamak için bir çok yöntem vardır ve bir çok polimerin δ değerini hesaplamak için kullanılırlar. Aşağıdaki tabloda çözücü olarak kullanılan bazı sıvılar ve polimerler için δ değerleri verilmiştir. Küçük δ değerlerine sahip olan maddeler apolar maddelerdir; büyük δ değerlerine sahip olanlar ise büyük dipol momente veya hidrojen bağı yapma yeteneğine sahip olan maddelerdir.

Çizelge 1.1. Bazı polimerler ve bazı çözücülerin δ değerleri

Sıvılar	**$\delta(cal/cm^3)^{0,5}$**	**Polimerler**	**$\delta(cal/cm^3)^{0,5}$**
n-hekzan	7.30	Silikon kauçuğu	7.30
Dietil eter	7.40	Poliizobütilen	7.90
n-oktan	7.55	Polietilen	7.94
Karbon tetraklorür	8.60	Polipropilen	8.10
n-propil benzen	8.65	Poli (n-bütil metakrilat)	8.80
Etil asetat	9.10	Polistiren	9.10
Benzen	9.15	Poli (metil metakrilat)	9.30
Kloroform	9.30	Poli (vinil klorür)	9.55
Metil etil keton	9.30	Poli (etilen tereftalat)	10.10
1,2-dikloretan	9.80	Anilin ve promellitik asit'in poliimidi	11.70
Tetrahidrofuran	9.90		
Aseton	10.00		
n-hekzanol	10.00		
Tetrakloretan	10.40		
Dimetil asetamid	11.10		
Dimetil formamid	12.10		
Etanol	12.70		
Metanol	14.50		
Su	23.20		

Bu veriler arasında belli bir ilişki vardır. Örneğin, δ = 7-8 arasında değerlere sahip olan polimerler δ = 12-14 arasında değerlere sahip sıvılarda çözünmezler, aynı zamanda δ = 10-12 arasında olan polimerler de δ = 6-8 arasında değerleri olan sıvılarda çözünmezler. Bu nedenle çözücüler δ değerinin ortasında değerlere sahip olan sıvılar arasında aranmalıdır (Basan 2001).

1.2.3.2. Polimerin mol kütlesi

Bir polimerin çözünme yeteneği, herhangi bir polimer homolog serisinde polimerin mol kütlesi arttıkça azalır. Bir serinin küçük moleküllü üyeleri verilen bir sıvıda sınırsız bir şekilde çözünürken, yüksek moleküllü olanlar sadece sınırlı olarak şişer. Bu tüm zincir uzunluğu boyunca ortaya çıkan etkileşme enerjisinin büyüklüğünden ve kimyasal bağlar ile birbirlerine bağlanmış zincir birimlerinin sınırlı hareketliğinden ileri gelir. Polimer homologlarının farklı çözünme yeteneği onların fraksiyonlarına ayrılmasında kullanılır (Basan 2001).

1.2.3.3. Polimerin zincir esnekliği

Bir polimerin çözünme mekanizması zincirlerin birbirlerinden ayrılıp onların içine çözücü moleküllerinin difüzlenmesinden ibarettir. Her iki proses de zincir esnekliğine bağlıdır. Eğer zincirler esnekse, onlar birimlerin veya parçaların sahip oldukları grupların ard arda yer değiştirmesiyle kısmen hareket edebilir. Sonra, iki zincirin tüm uzunlukları boyunca aynı zamanda ayrılması için enerji harcanmasına gerek yoktur. Komşu zincirlerin küçük bir kısmının birbirinden ayrılması yeterlidir. Bu, zincir birimleri ile çözücü moleküllerinin arasındaki yüzey enerjisinin yerini tutan az miktarda enerji ister. Bu nedenle, kural olarak apolar olan esnek zincirli polimerler genellikle apolar sıvılar ile karışabilir.

Sert zincirler kısmi hareket yapamazlar ve bu yüzden iki sert zincirin birbirinden ayrılması büyük miktarda enerji gerektirir. Olağan sıcaklıklarda, birimlerin çözücü molekülleri ile etkileşme enerjisi zincirleri tamamen ayırmak için gereken enerjiden daha yüksek değildir. Polar grupların varlığından dolayı zincir sertliğine sahip olan amorf doğrusal polimerler kuvvetli polar sıvılarda kolayca şişer, fakat bir kural olarak olağan sıcaklıklarda onların içinde çözünmez. Çok sert polimerleri çözmek için, polimer ve çözücü arasında çok kuvvetli etkileşim olmalıdır (Basan 2001).

1.2.3.4. Makromoleküllerin istiflenme yoğunluğu

Etkileşme enerjisi moleküller arası uzaklığa bağlı olduğu için polimer moleküllerinin seyrek istiflenmesi daha zayıf zincirler arası etkileşmeye ve daha iyi çözünürlüğe neden olur (Basan 2001).

1.2.3.5. Zincirin kimyasal yapısındaki heterojenlikler

Bir çok polimerin kimyasal bileşimi onların hazırlanma koşullarına bağlı olarak birbirlerinden farklıdır. Örneğin, selüloz asetat'ın farklı örnekleri farklı asetillenme derecesine sahip olabilir, selüloz nitrat'ın farklı örnekleri farklı nitrolama derecesine sahip olabilir. Böyle polimerlerin çözünürlükleri birbirinden farklıdır. Çünkü onların zincirlerinde farklı miktarda asetat ve nitro grupları bulunmaktadır (Basan 2001).

1.2.3.6. Polimerlerin faz hali

Kristalin polimerleri çözmek için onların kristal örgülerinin bozulması gerekir ve bu büyük bir enerji gerektirir. Bu nedenle, bir kural olarak oda sıcaklığında kristalin polimerler, benzer polaritelere sahip olan sıvılarda bile çözünemez. Örneğin, 20°C'de polietilen n-hekzanda sınırlı bir şekilde şişer, fakat biraz ısıtılırsa çözünür. İzotaktik kristalin polistiren ataktik polistiren için uygun olan çözücülerde oda sıcaklığında çözünmeyecektir (Basan 2001).

1.2.3.7. Ağ yapının varlığı ve yoğunluğu

Zincirler arasında az sayıda çapraz bağın bulunması bile onların birbirlerinden ayrılmasını ve çözeltiye geçmesini engeller. Bir polimeri çözünmez hale getirmek için, her iki zincir arasında en az bir bağın oluşturulması gerekir. Ortama eklenen çapraz bağlayıcı miktarının artırılmasıyla, yapıdaki çapraz bağ yoğunluğu artacağından; önemli miktarda çapraz bağlayıcı eklenmesiyle polimerin herhangi bir çözücüdeki çözünürlüğü engellenebilir.

Eğer polimerdeki çapraz bağ miktarı nispeten az ise, yani ağ yapı zincirleri oldukça uzunsa, küçük moleküllü maddelerin molekülleri polimer fazının içine girebilir. Bu, komşu zincirlerin kısmen birbirlerinden uzaklaşması ile birlikte olur ve bu yüzden çapraz bağlı polimerler sınırlı miktarda şişebilir. Çapraz bağ yoğunluğunun artması polimerin küçük moleküllü sıvıları absorplama yeteneğini azaltır. Ağ yapı zincirleri çok kısa olduğu zaman, polimer şişme özelliğini tamamen kaybeder. Örneğin, doğrusal yapıya sahip olan resolik fenol formaldehit polimeri, aseton ve alkolde kolayca çözünür. Bir ağ yapı ürünü olan resitol bu çözücülerde sadece sınırlı bir şekilde şişer ve resit bu çözücülerde hiç şişmez (Basan 2001).

1.2.3.8. Sıcaklık

Bir polimerin çözünürlüğü, sıcaklık artmasıyla artırılabilir veya azaltılabilir. Aynı sıcaklık aralığında, bazı polimerler ısıtıldığı zaman daha iyi çözünürken; diğerleri aynı çözücüde soğutulduğu zaman daha iyi çözünebilir(Basan 2001).

1.3. Polimer jeller

Son yıllarda jeller üzerindeki araştırmalar dikkate değer bir artış göstermiştir. Çok eski zamanlardan beri jeller, bundan sonra hidrojeller olarak bahsedilecektir, günlük yaşamımızla yakın ilişkidedir. Jellerle ilgili çalışmaların son zamanlarda tekrar popüler olmasının sebebi jellerin her yerde bulunmasıdır. Örneğin, vücudumuzda, kornea ve bağlantı dokuları jellerdir. Karın ve akciğer gibi iç bölgelerin yüzeyi jellerle kaplıdır. Böbrek, kan ve hücreleri için membranlar da jellerdir. Bu membranların su ve katı molekül taşımında yani bir anlamda ayırma işlemlerinde temel bir rol oynadığına inanılmaktadır (Küçük 2002).

Jeller ile ilgili çalışmaların artmasıyla beraber çeşitli jel tanımları öne sürülmüştür.

Jeller genel olarak iki bileşenden oluşurlar, bunlardan biri katı, diğeri sıvıdır. Jel sıvısı çok fazla olan katı veya katıya yakın bir sistemdir. Jelatin jeli (% 95-99)su ve yalnız (%5-1) jelatin içerdiği halde bulunduğu şekli korumaktadır. Agar - agar jeline gelince % 99,8 su ve yalnız % 0,2 solidi olan bir polisakkarittir (Tüzün 1992).

Polimer jeller su veya uygun çözücüde şişmiş ağ yapılardır (Park 1998).

Bir jel, ısısal hareketlerle bozulmayacak kadar sağlam bağlarla bağlı ağ-yapılı polimer-çözücü sistemidir (Basan 2001).

Jel, iki veya daha fazla bileşenden oluşan yumuşak, katımsı bir maddedir. Jeli oluşturan bileşenlerden biri sıvı olup, ortamda fazla miktarda bulunur (Küçük 2002).

Jeli oluşturan moleküller, birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla tutunarak aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan çatı şeklinde dokular teşkil edebilmelidir.

1.3.1. Jel oluşum mekanizması

Bir jelin polimerik örgüsü çeşitli şekillerde hazırlanabilir. Tipik kondenzasyon polimerizasyonunda, bifonksiyonel birimler, çapraz bağ olarak adlandırılan polifonksiyonel birimlere sahip uzun zincir molekülleri oluşturacak şekilde bir araya gelirler. Polimerik örgü, bifonksiyonel birimlerden oluşan çapraz bağlayıcı polimer zincirleriyle de meydana gelebilir.

Jeller, çapraz bağlanma gücüne bağlı olarak iki grupta incelenebilirler:

Kimyasal bağlı jeller: Stiren, akrilamid jeller, bu tür jellere örnek olarak verilebilir. Kovalent bağlarla çapraz bağlı jeller veya hidrojen bağları ile oluşturulan jeller bu grupta yer almaktadır.

Fiziksel kuvvetlerle bağlı jeller: Örneğin jöle. Bunlar van der waals kuvvetleri, hidrofobik ve iyonik etkileşimler gibi zayıf kuvvetlerle bir arada tutulan jellerdir.

Jel oluşum mekanizmasını anlayabilmek için tipik bir sentetik polimer, örneğin polistiren moleküllerini içeren bir çözelti düşünelim. Her bir polistiren molekülü yaklaşık 10.000 adet stiren monomerinin kimyasal bağlanması sonucu oluşmuştur ve bu uzun zincir çoğunlukla bir yumak görünümündedir. Seyreltik bir çözeltide her bir yumak birbirinden bağımsızdır, ancak polimer konsantrasyonunun artışıyla yumaklar bir araya gelmeye başlarlar. Sonuçta polimer molekülleri arasındaki sürtünme nedeniyle çözelti viskoz hale gelir. Daha yüksek konsantrasyonlarda ise yumaklar birbiri içine girerek spagetti görünümü alırlar. Bu tür sistem, hem viskoz çözelti ve hem de elastik katı özelliği gösterdiği için "viskoelastik sistem" olarak adlandırılır. Belli koşullarda çözeltideki polimer zincirleri kalıcı bağlarla birbirine bağlanarak büyük, çapraz bağlanmış zincirleri oluştururlar. Bu durum viskoelastik çözeltiden jel haline geçiştir. Jel örneği polimer çözeltisi gibi akmaz, daha çok katı özelliği gösterir. Bazı jellerde moleküler örgü, bir çift elektronun iki atom tarafından paylaşıldığı klasik kovalent bağlarla bir arada tutulurken, diğerlerinde yakın atomların birbirini çekmesi sonucu oluşan Van der Waals kuvvetleri, iki molekülün bir hidrojen atomu tarafından bir arada tutulduğu hidrojen bağları ve moleküldeki

suyu sevmeyen kısımların bir araya gelmesiyle oluşan hidrofobik etkileşimler ile bir arada tutulurlar. Daha karmaşık bir oluşum, proteinler gibi biyolojik polimerlerde görülür. Örneğin jöle, jelatindeki protein üçlü heliksi sayesinde jel yapısına ulaşmaktadır (Arı 1998).

1.3.2. Süper absorban polimerler

Bir süper absorbanı niteleyen en pratik tanım; kuru bir maddenin kendiliğinden kendi ağırlığının yaklaşık 20 katı kadar sıvı akışkanı emebilmesi olarak verilebilir. Bu işlem esnasında % 200 lük olağanüstü hacim değişimi olurken şişmiş madde orijinal kimliğini yitirmez. Bir tanecik hala tanecik, bir fiber h**âlâ** fiber ve bir film hala film olarak ayırt edilebilir.

Süper absorban polimerleri hidrofilik polimer zincirlerine sahip az miktarda çapraz bağ bulunduran ağ yapılardır. En etkin su tutucular; iyonlaşabilen fonksiyonel gruplar (-COOH, $-NH_2$, $–COO^- Na^+$ vb.) içeren polimerlerdir. Bu ağ yapılar fiziksel yapılarını korurken fazla miktarda suyu da bünyelerinde tutarlar.

Kuru süper absorbanın su absorpsiyonu sonucu oluşan hidrojel, akışa direnmek ve komşu partiküller ile birleşmek için yeterli fiziksel bütünlüğe sahip olmalıdır. Gerçek süper absorban hidrojel partikülleri, suyun fazlasına maruz bırakıldığında denge hacimlerine şişerler ve çözünmezler. Bunların şişme mekanizmalarının hareketi, çözünme mekanizmaları ile tam olarak aynıdır. Şişmiş polimerin gerçek anlamda çözünmesi, çapraz bağ gibi bazı ağ yapı bağ noktaların varlığı nedeniyle engellenir (Zhao 2005).

1.4. Hidrojeller

Hidrojeller ya da su içeren jeller, hidrofillik ve suda çözünmezlikle karakterize edilen polimerlerdir. Suda çözünmeyip şişebilen yani suyun büyük kısmını yapıları içerisine de alabilen, üç boyutlu polimerik şebekeler olup jelatin, ağar ve alginatlar gibi hem doğal hem de sentetik polimerleri kapsamaktadır. Suda bir denge hacmine kadar şişerler fakat şekillerini korurlar.

Çapraz bağlı bu yapılarda bağlar kovalent veya iyoniktir. Bu bağlardan daha zayıf olan Van der Waals kuvvetleri ve Hidrojen bağı ile bağlanmış; bir arada bulunabilen yapılar da, bağlar çapraz bağ gibi davranarak hidrojel davranışı gösterir. Yani yarı kristalin ve gerçek anlamda çapraz bağlanmamış hidrofilik polimerler de, hidrojelleri oluşturarak, fiziksel anlamda çapraz bağlı gibi davranır ve suda çözünmezler. Hidrofillik, -OH, -COOH, $-CONH_2$, $-SO_3H$ vb. gibi grupların varlığı dolayısıyladır. Çözünmezlik ve şeklin kararlılığı üç boyutlu ağ yapının varlığındandır (Küçük 2002).

Hidrojellerin absorpladığı su miktan oldukça büyüktür ve hatta kendi ağırlığının 1000 katına kadar ulaşabilir. Bu nedenle son yıllarda çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar.

1.4.1. Hidrojellerin sınıflandırılması

Polimerik hidrojeller, hazırlama yöntemlerine, iyonik yüklerine, fiziksel yapılarına ve çapraz bağlanma durumlarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler (Swami 2004**)**. Bu sınıflandırma şematik olarak gösterilmiş ve önemli hidrojel türlerinden bazıları alt başlıklar halinde açıklanmıştır.

Hazırlama yöntemine göre

- Homopolimer hidrojeller
- Kopolimer hidrojeller
- Çoklu polimer hidrojeller
- IPN (interpenetrating networks) hidrojeller

İçerdikleri yan gruplara göre

- Nötral (iyonik olmayan) hidrojeller
- İyonik hidrojeller
- Anyonik (negatif yüklü) hidrojeller
- Katyonik (pozitif yüklü) hidrojeller
- Poliamfolitik hidrojeller

Fiziksel yapılarına göre

- Amorf hidrojeller
- Yarı-kristalin hidrojeller
- Hidrojen bağlı hidrojeller
- Fiziksel hidrojeller
- Kimyasal hidrojeller

Kaynaklarına göre

- Doğal hidrojeller
- Sentetik hidrojeller

Su içeriklerine göre

- Düşük şişme dereceli (20-50 %) hidrojeller
- Orta şişme dereceli (50-90 %) hidrojeller
- Yüksek şişme dereceli (90-99,5 %) hidrojeller
- Süper-absorbant (>99,5 %) hidrojeller

Kimyasal kararlılıklarına göre

- Biobozunur hidrojeller
- Biobozunmayan hidrojeller

1.4.1.1. Homopolimer hidrojeller

Tek tür hidrofilik monomerlerden oluşturulan hidrojellerdir. Poli (2-hidroksi etil metakrilat), poli (gliseril metakrilat)' lar bu tür jellere verilebilecek örneklerdendir**.** Yumuşak kontak lens yapımı ve kontrollü ilaç salım aparatları gibi önemli uygulama alanları vardır (Asıl 2006).

1.4.1.2. Kopolimer hidrojeller

İki komonomerin çapraz bağlanmasıyla hazırlanırlar; ancak monomerlerden en az bir tanesi hidrofilik yapıda olmalıdır. Kopolimerik hidrojellerde çapraz bağlanma kovalent ya da iyonik olarak gerçekleşebilir (Asıl 2006). En çok araştırılan kopolimerik hidrojellere poli (2-hidroksi etil metakrilat-akrilik asit) ve poli (2-hidroksi etil metakrilat-metil metakrilat) örnek olarak verilebilir (Swami 2004).

1.4.1.3. Çoklu polimer hidrojeller

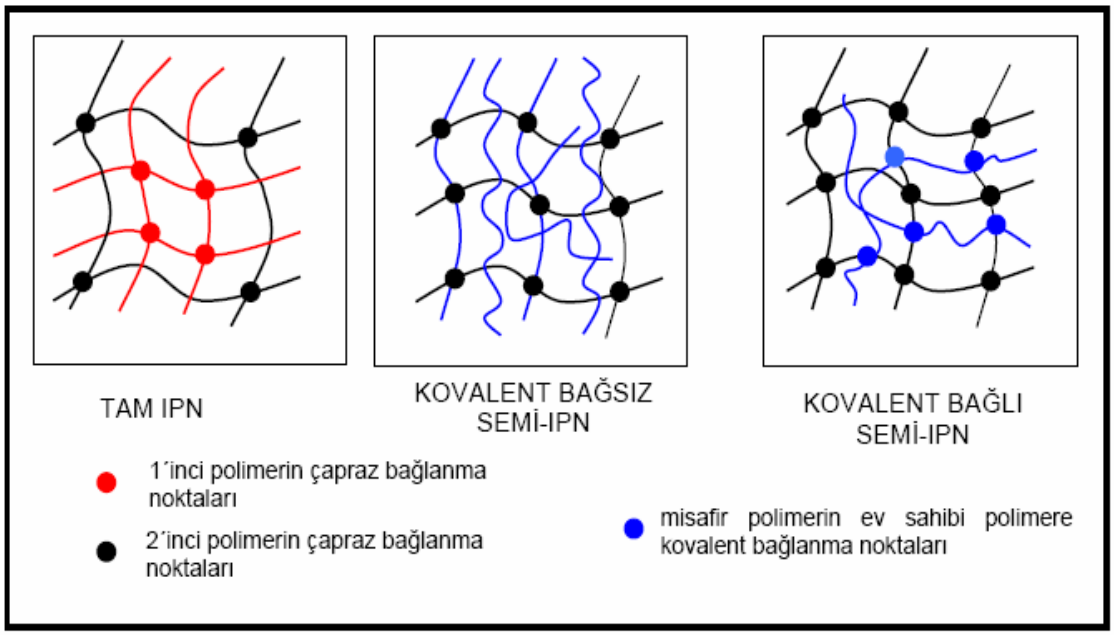
Üç veya daha fazla monomerden oluşan yapılardır. Bu tür hidrojellere hem pH' a hem de sıcaklığa duyarlı olan poli (N-izopropilakrilamid-akrilik asit-2-hidroksi etil metakrilat) [poli(NIPAAm-AA-HEMA)], poli(sodyum akrilat-N-izopropil akrilamid-akrilamid) [poli(SA-NIPAAm-AAm)] hidrojelleri örnek olarak verilebilir (Swami 2004).

1.4.1.4. IPN veya iç içe geçmiş polimerik ağ yapılı hidrojeller

Çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesi ile oluşur. Bu yapılardan en az biri diğerinin varlığında sentezlenir ve/veya çapraz bağlanır.

Örneğin; polioksietilen ve poliakrilik asitten hazırlanan IPN yapılar mevcuttur. Öncelikle çapraz bağlı polioksietilen hazırlanır, daha sonra bu örgü akrilik asit, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı içeren karışımda şişirilirken polimerizasyon da gerçekleşir (Asıl 2006). IPN' yi oluşturan iki polimerik örgünün birbiriyle uyumlu olması IPN oluşumunu artırır, faz oluşumunu engeller.

Ayrıca IPN' yi oluşturan polimerler arasında kimyasal bağ bulunmadığından her iki bileşen de kendi özelliklerini korur ve aranan şartlara sahip bir yapı oluşumunu sağlayabilir (Swami 2004). Yarı-IPN tipi hidrojellerde polimerlerden biri çapraz bağ içerirken diğeri içermez (Lorenzo ve ark. 2005). Bu tür hidrojellerde misafir polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapının içinde kovalent bağlı ya da bağsız olarak yer alabilirler. Kitosan ve türevleri gibi polisakkaritler, polivinilalkol (PVA), poli (etilen oksit) (PEO), polimetakrilik asit (PMA), poli (N-izopropil akrilamid) (PNIPAAm) gibi polimerlerden IPN ve yarı-IPN hidrojelleri elde edilebilir (Asıl 2006). Şekil 1.1' de IPN hidrojel türleri görülmektedir.



Şekil 1. 1.IPN türü hidrojellerin türleri

1.4.1.5. İyonik olmayan hidrojeller

Yapılarında yüklü gruplar bulundurmayan homopolimerik veya kopolimerik nötr hidrojellerdir. Çözücünün osmotik basıncı yan zincirin gerilme enerjisi ile dengelendiği zaman denge değerine kadar şişerler. Bu hidrojellerin şişme ve büzüşme durumları genellikle çevre sıcaklığındaki değişimin bir sonucu olarak meydana gelir (Ostroha ve ark. 2004).

1.4.1.6. İyonik hidrojeller

Polielektrolitler olarak da bilinen iyonik hidrojeller, iyonik yüklü monomerlerden hazırlanırlar. Bu hidrojeller monomer yüklerinin pozitif ya da negatif olmasına göre katyonik ve anyonik hidrojeller olarak adlandırılırlar. Ayrıca pozitif ve negatif yüklerin her ikisinin de bir arada bulunduğu poliamfolitik hidrojeller mevcuttur (Sutani ve ark. 2002).

İyonik hidrojellerin ana zincirinde yüklü grupların bulunması uyarılara duyarlılıkları artırır. 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 oluşur. Bu yüklerin elektrostatik itme kuvvetlerinin sonucunda ağ yapı içerisine daha çok çözücü girebilir ve şişme dereceleri artar(Asıl 2006).

1.4.1.7. Anyonik hidrojeller

Anyonik hidrojeller, genellikle negatif yüklü asidik veya anyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir anyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşur. Bunlar dış ortam pH sına bağlı olarak denge şişme davranışlarında ani değişimler gösterirler (Asıl 2006).

(Peppas ve ark.'na (2004) göre, ortam pH sı iyonlaşacak grubun pK_a değerinin üzerinde olduğu zaman, polimer üzerindeki yüklü grupların sayısı artar ve buna bağlı olarak zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri güçlenir. Bu da ağ yapının hidrofilik özeliğini artırarak yüksek değerlere ulaşılmasını sağlar. Anyonik hidrojellerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan monomerlere; akrilik asit, krotonik asit, itakonik asit örnek olarak verilebilir (Aras 1998).

1.4.1.8. Katyonik hidrojeller

Swami'e (2004) göre, katyonik hidrojeller, pozitif yüklü bazik veya katyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir katyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşurlar. Katyonik hidrojellerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan monomerlerden bazıları aminoetil metakrilat ve türevleri ile 4-vinil piridindir.

Peppas ve ark.'na (2004) göre, bu hidrojellerde ortam pH sı iyonlaşacak grubun pK_b değerinin altında olduğu zaman iyonlaşırlar ve zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvveti artar. Bu da ağ yapının artan hidrofilik özelliğine sahip olmasına ve yüksek şişme değerlerine neden olur (Tanrıverdi 2007).

1.4.2. Hidrojellerde suyun konumu

Çapraz bağlı homo veya kopolimerik yapıların hidrojel olarak tanımlanabilmesi için -OH, $-NH_2$, -COOH, -COOR vb. gibi polar ve hidrofilik (su sever) fonksiyonel grupların bulunması gerekir.

Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar. Bağlı duruma geçen su moleküllerinin varlığı ile hidrofilik gruplar çevresinde kütlesel bir büyüme olur ve jel şişmeye başlar. Hidrofilik grupların fazlalığı ile şişme arasında nicel bir ilişki vardır (Asıl 2006).

Şişmiş bir jelde üç tür suyun varlığından söz edilir:

- Bağlı su
- Ara yüzey suyu
- Serbest ya da kütle su

a) Bağlı su

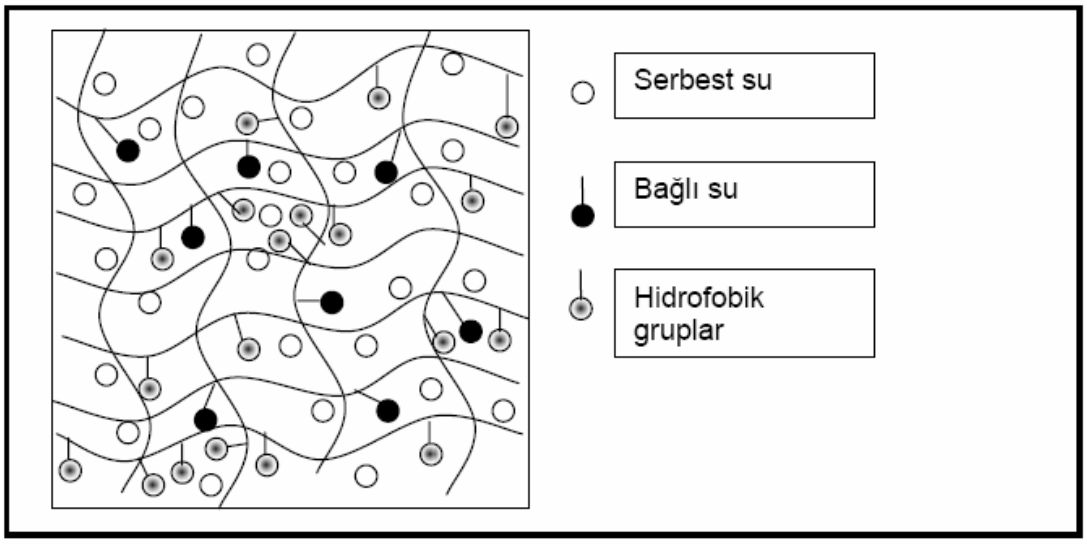
Polimerin polar grupları ile bağ yapabilen sudur. Bu bağ türünün hidrojen bağı olduğu ileri sürülmektedir.

b) Ara yüzey suyu

Polimerin hidrofobik (su sevmeyen) grupları çevresinde toplanan sudur. Hidrojen bağı gibi bir bağdan söz edilememekle beraber hidrofobik gruplar çevresinde hidrojen bağından daha zayıf bir bağlanma olabileceği öne sürülmektedir.

c) Serbest ya da kütle su

Çapraz bağlı polimerlerin gözeneklerini dolduran bu su, normal su gibi davranır. Yani bir bağ söz konusu olmadan fiziksel olarak su molekülleri gözenekler içinde yer alırlar, polimerle etkileşmezler (Asıl 2006). Şekil 1.2’ de bir jelde bulunabilecek su türleri görülmektedir.



Şekil 1.2. Şişmiş bir hidrojeldeki suyun bulunma çeşitleri

Ratner ve ark.'na (1986) göre, şişmiş bir hidrojelin yüzeyi çok farklı davranış gösterir. Bu yüzey bölgesi; yüksek zincir hareketliliği, derişim gradienti, heterojen zincir uzunlukları, dipolar özellik ve değişik su yapısı ile karakterize edilir. Bu özellikler hidrojel yüzeylerinin analizini ve karakterizasyonunu zorlaştırır. Bu ilkeler;

a) Su yapısı ve sistemdeki kimyasal bileşenlerin etkileri gibi çevresel etkilere karşı yanıt vererek hidrojel zincirleri hareketlenir.

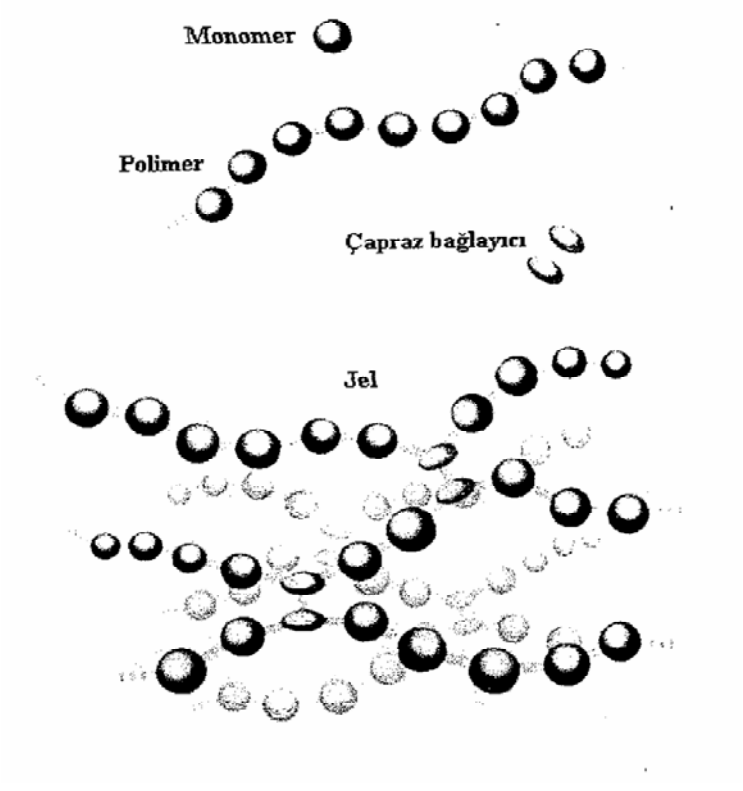
b) İyonlar, küçük mol kütleli organikler ve proteinler, jel içinde çözeltide bir derişim gradienti oluştururlar.

c) Serbest su, polimer zincirine polimer moleküllerine bağlanır ve buz benzeri bir yapı oluşturur. Su yapısı sistemdeki polimer zincirleri ya da diğer moleküller etkisiyle değişebilir.(Turan 2005)

1.4.3. Çapraz bağlanma

Çapraz bağlı yapılar ikiden fazla fonksiyonalitesi olan monomerler yoluyla oluşturulur. Bu yapılar şematik olarak Şekil 1.3.' de görülmektedir.

Hidrojellerin hazırlanmaları, monomerlerin primer veya sekonder bağlarla polimerik şebekeler halinde çapraz bağlanması suretiyle gerçekleşebilir. Fiziksel olarak bağlanmış şebekelerde, şebeke yapısı ya Wan der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan etkileşimlerle ya da hidrojen bağları ile (genellikle çok değerlikli metal katyonları ile) olan sekonder bağlar vasıtası ile oluşturulabilir. Primer bağlı şebekeler ise, ya bi fonksiyonel monomerler veya çok fonksiyonlu karşıt bağlanma vasıtası kullanmak ya da reaktif yan ve son gruplu zincirsel polimerler kullanmak suretiyle hazırlanabilir.



Şekil 1.3. Çapraz bağlanmanın şematik gösterimi

1.4.4. Hidrojellerin eldesi ve yapısı

Hidrofilik karakterde şişmiş çapraz bağlı polimerik yapıların hazırlanmasında sırasıyla aşağıdaki adımlar izlenmektedir:

1. Çözelti veya katı durumdaki homopolimer veya kopolimerin çapraz bağlanması ve daha sonra su veya biyolojik bir sıvı içinde şişmeye bırakılması.
2. İki fonksiyonel gruba sahip monomerler ile ikiden fazla fonksiyonel gruba sahip bir monomer kopolimerleşmesi ile elde edilen çapraz bağlı polimerin uygun bir çözücü ortamında şişmeye bırakılması.

Çapraz bağlı polimerlerin polimerleşme yöntemleri Çizelge 1.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan polimerleşme yöntemleri

Polimerleşme Yöntemi	**Önemli Özellikler**	**Polimer Hazırlama İle İlgili Problemler ve Saflık**
Kütle	Başlatıcı ve monomer gerekli. Çapraz bağlayıcı eklenebilir.	Yüksek viskozite, zor karıştırma, üründe heterojenlik, monomer kalıntıları.
Çözelti	Başlatıcı, çözücü, monomer gerekli, kolay karıştırma, denetimli ısı aktarımı, oluşan polimer çözünür ya da çözünmez.	Zincir aktarımından dolayı geniş mol kütlesi dağılımı, çözücü geri kazanımı.
Süspansiyon	Başlatıcı,çözücü, monomer ve süpanse edici madde gerekli. Çapraz bağlayıcı eklenebilir. Monomer/süspanse edici maddenin ara yüzey gerilimine göre küresel ya da şekilsiz polimer üretimi.	-
Emülsiyon	Başlatıcı, çözücü, monomer, süspanse ve emülsifiye edici maddeler.	Emülsifiye edici kalıntıları.
Gaz fazı	Gaz fazda tepkime, yüksek basınç, bilinmeyen kinetik.	Saf polimer.
Plazma	Akkor boşalımı, bilinmeyen kinetik.	Yeni teknik, çok saf polimer, pahalı üretim.

Çapraz bağlı hidrojeller genellikle iki yolla elde edilirler.

- ❖ Işıma ile çapraz bağlanma
- ❖ Kimyasal reaksiyonlarla çapraz bağlanma

1.4.4.1. Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanması

Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanması, doğrusal veya dallanmış homopolimer yada kopolimerin az miktarda çapraz bağlayıcı kullanarak doğrudan çapraz bağlanması ile gerçekleştirilir (Asıl 2006).

Kimyasal çapraz bağlanma en az iki fonksiyonel gruba sahip küçük molekül ağırlıklı bir çapraz bağlayıcının kullanımını gerektirir. Çapraz bağlayıcı, sahip olduğu iki veya daha fazla fonksiyonel grupla, iki yüksek molekül ağırlıklı zinciri birbirine bağlar (Emik 2003).

En çok kullanılan çapraz bağlayıcılara gluteraldehit, formaldehit, maleik asit, etilenglikol dimetakrilat ve N,N-metilen bisakrilamid örnek olarak verilebilir (Champ ve ark. 2000).

Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanmasında başlatıcı olarak genellikle radikalik başlatıcılar kullanılır. En çok kullanılan radikalik başlatıcılar, amonyum persülfat, potasyum persülfat ile benzoil peroksit gibi peroksitlerdir (Champ ve ark. 2000).

Çizelge 1.3. Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler

Monomer Adı	**Gösterimi**	**Kimyasal Yapısı**
Hidroksietil metakrilat	HEMA	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OH$
Hidroksietoksietil metakrilat	HEEMA	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2CH_2OCH_2OH$
Hidroksidietoksetil metakrilat	HDEEMA	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$
Metoksietil metakrilat	MEMA	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OCH_3$
Metoksietoksietil metakrilat	MEEMA	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$
Metoksidietoksietil metakrilat	MDEEMA	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$
Etilen glikol dimetakrilat	EGDMA	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OOC(CH_3)=CH_2$
N-Vinil-2-pirolidon	NVP	$CH_2=CHNCOCH_2CH_2CH_2$
Metakrilik asit	MA	$CH_2=C(CH_3)COOH$
Vinil asetat	VAc	$CH_2=CHOCOCH_3$
Akrilamit	AAm	$CH_2=CHCONH_2$

1.4.4.2. Yüksek enerjili ışınlar ile hidrojel hazırlanması

Yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesinde, uyarılma α, β ve γ ışınları, elektronlar, protonlar ve nötronlar gibi hızlandırılmış taneciklerin etkisi ile yapılır ve özellikleri itibari ile fotokimyasal polimerleşmeye benzer. Bu yöntemin üstünlükleri, polimerleşmenin katı, sıvı, gaz fazlarından istenilen fazlarda yapılabilmesi ve başka yöntemlerle polimerleştirilmesi zor olan monomerlerin kolayca polimerleştirilmesidir (Özgündüz 2006).

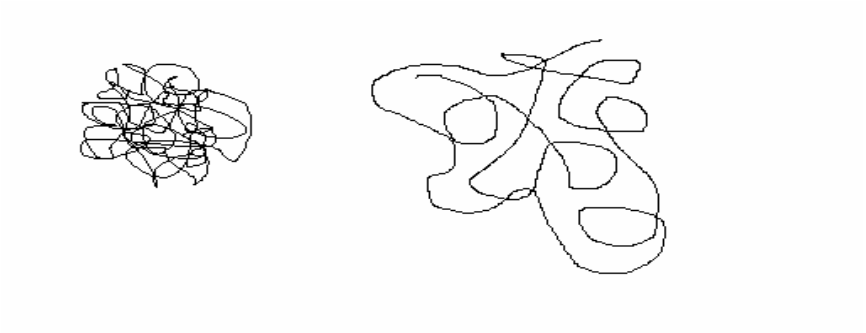
Genellikle yüksek şişme gösteren hidrojeller, selüloz türevleri poli(vinil alkol), poli(N-vinil-2-pirolidon), poliakrilatlar ve poli etilen glikoldur. Orta ya da az şişen hidrojeller PHEMA ve pek çok türevidir. Bununla beraber temelde hidrofilik bir monomerin kendinden daha fazla ya da daha az hidrofil monomerler ile kopolimerizasyonundan istenilen şişme özelliklerine ulaşılabilir.

Şişme kabiliyetini etkileyen bir diğer parametre de hidrofilliktir. Özellikle poliakrilamid hidrojeller yan grubun hidrofilik gücüne bağlı olarak suda oldukça fazla miktarda şişerler. Genelde hidrofillik, -OH, -COOH, $-CONH_2$, $-SO_3H$ gibi suda çözünen grupların varlığı ile artar. Düşük hidrofillik gösteren polimerler suda şişebilir, artan hidrofillik ile ise polimer suda çözünür hale geçebilmektedir (Küçük 2002).

1.4.5. Jellerin faz geçişi ve temel etkileşimler

1970' li yıllarda jellerin çevre şartlarındaki küçük değişimlere cevap olarak şişmiş ve büzülmüş haller arasında ani bir değişim veya faz geçişine uğrayabildikleri keşfedilmiştir. Jellerin faz geçişi aşağıdaki şekilde görülmektedir.

Büzülmüş hal Şişmiş hal



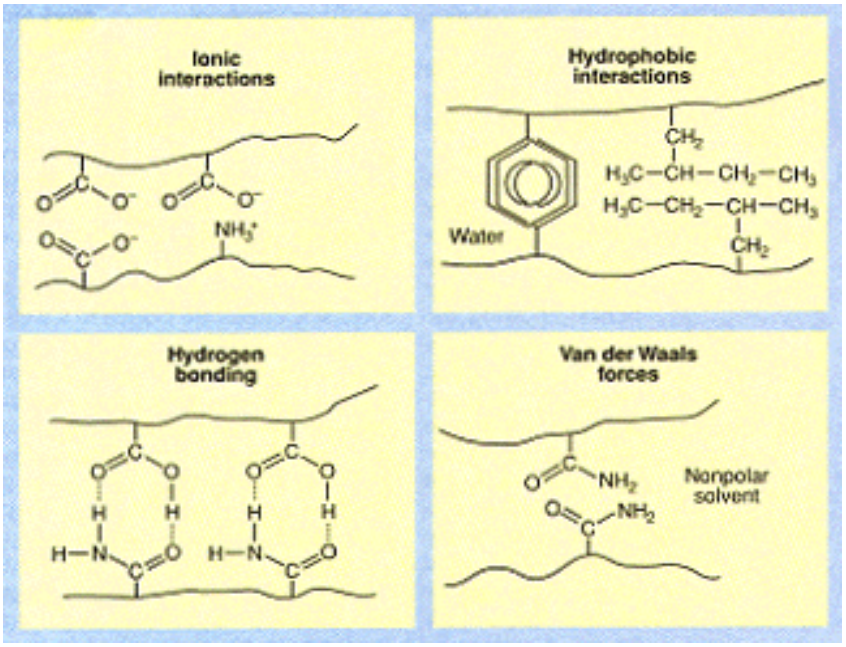
Şekil 1.4. Jellerin faz geçişi

Polimer jellerinde, sıcaklık, çözücü bileşimi, pH, iyonik bileşim, elektrik akımı, ışık ve moleküller gibi fiziksel veya kimyasal uyarıcılara cevapta, jelin faz geçişi göstermesi polimer ile ortamın arasındaki etkileşimin doğasına önemli oranda bağlıdır (polimer-polimer etkileşimi ve polimerin konfigürasyonu).

Dört temel etkileşim, makromoleküllerin yapılarının ve spesifik fonksiyonlarının belirlenmesinde ve bunların yorumlanmasında, biyolojik tabiatlarında önemli bir rol oynar. Bu etkileşimler;

- Van der Waals etkileşimleri,
- Hidrofobik etkileşimler,
- Hidrojen bağları,
- İyonik etkileşimlerdir.

Büyüklük, sıcaklığa bağlılık ve sulu ortamda davranış tamamen bu temel kuvvetlerin miktarının farkıdır ve bu kuvvetlerin farkı çeşitli biyolojik fonksiyonların meydana çıkmasına izin verir. Polimerin faz davranışını bu kuvvetlerin nasıl belirlediğini anlamak önemlidir (Özmen 2002).



Şekil 1.5.. Temel etkileşimler

1.4.5.1. Van der Waals etkileşimi

Hidrofilik özellikteki jellerin sudaki şişme davranışları incelenmiştir. Jeldeki faz geçişinin polimer-polimer arasındaki etkileşimin, polimer-çözücü arasındaki hidrofilik etkileşim ile yer değiştirmesi sonucunda oluştuğu bulunmuştur. Burda polimer-polimer çekiciliğinde görev alan etken van der Waals etkileşimidir (Yörük 2006)

1.4.5.2. Hidrojen bağları

Hidrojen bağları, polimer-polimer etkileşimini arttıran önemli diğer bir etkendir. Hidrojen bağları etkileşimi -COOH veya -NH2 vb. gibi fonksiyonel grupları taşıyan iç içe geçmiş ağ yapılarında (IPN) yoğun bir şekilde görülür. Bu etkileşim polimer zincirlerini birbirine yakınlaştırarak araya çözücü moleküllerinin

girmesine engel olur. Bu durumdaki jel büzülme yönünde davranış gösterir (Yörük 2006)

Çözücüsü su olan hidro jellerin sahip olduğu hidrofilik gruplar su ile hidrojen bağını oluşturur. Bu kuvvetli hidrojen bağı hidrojellerde hacim faz geçişine sebep olur (Okana ve ark., 1990).

Poliakrilamit (PAAm) jelleri göz önüne alındığında, su bu jel için iyi bir çözücüdür. Dolayısıyla bir PAAm zincirinin suyla etkileşimi, kendi polimer zinciriyle olan etkileşiminden çok daha fazladır. Bunun sonucu olarak PAAm jelindeki zincirlerin etrafı su ile sarılır ve diğer zincirlerden uzaklaşırlar(Ayçiçek 2004).

Hidrojellerin polimer-su sistemindeki hidrojen bağları ve hidrofobik özellikleri sıcaklığa bağlı olarak değişir. Bu durum sıcaklıkla değişen hidrofilikhidrofobik dengenin oluşmasına sebep olur. Hidrofilik özellikteki şişmiş jel sıcaklığın etkisiyle hidrofobik özellikteki büzüşmüş jele dönüşür (Yörük 2006)

1.4.5.3. Hidrofobik etkileşimler

Hidrofobik yan gruplar içeren jeller düşük sıcaklıklarda şişme, yüksek sıcaklıklarda büzülme davranışı sergilerler. Burada su molekülleri hidrofobik gruplar etrafında kafes etkisi yaparlar. Buna hidrofobik hidratasyon denir. Sıcaklığın yükselmesi kafes etkisindeki hidrofobik grupların çevresindeki su moleküllerinin azalmasına neden olur. Bu durum hidrofobik etkileşimleri güçlendirir (Yörük 2006).

Walker ve Vause'ye (1987) göre, jelin düşük sıcaklıkta şişmesi ve yüksek sıcaklıkta büzülmesinin nedeni Van der Waals etkileşimlerinin sebep olduğu faz geçişi olmayıp, jel ve su arasındaki hidrofobik etkileşimdir. pNIPAAm ve benzeri hidrojellerin suda şişmesinin nedeni su ile yaptıkları hidrojen bağlarıdır.

Franks ve Eagland'a (1985) göre, su molekülleri şişmiş jeldeki polar olmayan merkezlerle hidrojen bağları oluşturamayıp yeni bir düzen oluşturmak zorunda

kalırlar. Oluşan bu yeni yapının (clathrate-like) yapıda olduğu belirtilmektedir. Hidrofobik etki olarak da adlandırılan bu ikinci oluşum karışma ile birlikte entropinin azalmasıyla sonuçlanır. Sıcaklığın yükselmesiyle, polimerin polar grupları ile su molekülleri arasında ekzotermik hidrojen bağları oluşumundan daha baskın olan entropi, büzülme için itici güç olur. Serbest enerji teriminin (ΔG), pozitif olması sonucu pNIPAAm durumunda olduğu gibi LCST üzerindeki sıcaklıklarda polimer-su etkileşimlerinin yerini, polimer-polimer ve su-su etkileşimleri alması sonucu faz ayrışması gerçekleşir (Emik 2003).

1.4.5.4. İyonik etkileşimler

Hem katyonik hem de anyonik grup içeren polimerler, poliamfolitler olarak adlandırılır. Bu polimerler hem pozitif hem negatif yüklenebilirler. Aralarındaki mesafe az olduğunda birbirlerini iterler ancak mesafe arttıkça çekmeye başlarlar. Myoga ve Katayama, nötr pH'da büzülen, düşük ve yüksek pH'larda şişen bir poliamfolitik jel sentezlemişlerdir. Bu durum, nötr pH'larda hem anyonların hem de katyonların iyonlaşıp, iyonize olmuş uç grupların birbirlerini iterek jelin büzülmesine neden olması ile açıklanmaktadır. Düşük ve yüksek pH'larda ise sadece bir cins iyon grubu iyonlaşır, aynı yüklü grupların oluşmasına bağlı olarak birbirini iter, jel şişer. Hacim değişimi dengeli ve sürekli olur (Emik 2003).

1.5. Uyarıcıya Duyarlı Hidrojeller

Uyarıya duyarlı polimerler ve hidrojeller, mikro yapılarında hidrofillikten hidrofobluğa ani ve tersinir geçiş yapabilirler. Bu değişimler çevresel faktörlerin küçük değişimlere uğramasıyla gerçekleşir. Ancak polimer veya hidrojeldeki değişim, çözelti içinde çökelme veya hidrojel boyutunun küçülerek absorpladığı suyu dışarı salması makroskopik boyuttadır. Bu makroskopik değişimler tersinirdir ve dış etki kalktığında, polimer önceki durumuna geri döner. Bu değişime neden olan etkiler değişiklik gösterse de; pH değişimi, zıt yüklü diğer bir polimerin eklenmesi, elektrik alan etkisi, sıcaklık ve/veya iyonik kuvvet değişimine bağlı olarak hidrojen bağları etkilerinin değişimi olabilir.

Bu tersinir değişim, belli bir uyarıcı aralığında yavaş yavaş olabildiği gibi, belli bir uyarıcı değerinde ani/keskin bir değişim şeklinde gözlenebilmektedir. Bu olay termodinamik olarak hacimsel faz geçişi ‘‘volume phase transition’’(VPT) olarak adlandırılmaktadır.

1.5.1. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller

Hidrojellerde sıcaklığa bağlılık göz önüne alınarak, sıcaklıkla şişen ve büzülen olmak üzere iki tür faz geçişi rapor edilmiştir.

Geçiş türü büyük oranda monomerlerin suyla etkileşmesine bağlıdır. Bununla birlikte, sıcaklığa bağlılığı açıklamak için hidrojellerdeki monomer yapısının dikkate alınması gerekir. Sıcaklıkla şişen hidrojeller genellikle yapılarında –COOH, $-NH_2$, vb. hidrofilik gruplar bulunduran Akrilamid, Akrilik asit, Metakrilik asit monomerlerinden oluşmaktadır.

Sıcaklıkla büzülen hidrojeller genellikle yapılarında $–CH(CH_3)_2$, $-(CH_2CH_3)_2$, $-C(CH_3)_3$ daha hidrofobik gruplar bulunduran, N'-dietilakrilamid, N-izopropil akrilamid, N-t-bütil akrilamid monomerlerinden oluşmaktadır.

Üzerinde çalışılan en önemli sıcaklık duyarlı hidrojeller; poli (N-izopropil akrilamid) kısaca NIPAAm ve bunun kopolimerleridir. NIPAAm sıcaklığa duyarlı hidrojellerin temel yapı taşı olan bir monomerdir. Akrilamid (AAm)'e benzer yapısı nedeniyle bir çok özelliği AAm'e benzer. Sulu ortamlarda hızlı bir şekilde serbest radikal polimerizasyonuna uğrayarak, AAm'e benzer şekilde yüksek molekül ağırlıklı polimerler oluşturur.

Hirokawa ve Tanaka'ya (1984) göre, sıcaklık belli bir değerin üstüne çıktığında NIPAAm jeli büzülür. Bu sınır sıcaklık değerine en düşük kritik çözelti sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature) (LCST) adı verilir. Bu sıcaklığın altında polimer zincirleri suda çözünürken üstünde ise çözünmez.

Zhang (2000),.NIPAAm için LCST sıcaklığı 32-34 $^{\circ}$C dir(Tanrıverdi 2007)

Bir jelin hem şişme derecesi hem de LCST değeri polimeri oluşturan monomerlerin hidrofobik/hidrofilik yapısı ve miktarları dışında, monomerdeki yan gruplardan da etkilenmektedir.

Seker ve Bellis (1998), yüksek karbon sayılı, zincirsel ve dallanmış (metil, etil, izopropil, n-propil) alkil grubu içeren N-sübstütie akrilamid hidrojellerinin kimyasal yapısı ve şişme davranışı arasındaki bağıntıyı incelemiş ve LCST değerini etkileyen diğer bir parametrenin dinamik hacim olduğunu belirtmiştir. (Emik 2003)

PNIPAAm hidrojeli kritik sıcaklığının üzerinde ısıtıldığında orjinal hacminin % 30' una kadar büzüşebilmektedir. Jel iplikçikleri 20°C de 400 m uzunlukta iken 40 °C de ise 200 m'ye kadar büzüşürler. Aşağıdaki şekilde sıcaklık artışına karşı ani hacim değişiklikleri görülmektedir (Tanrıverdi 2005).



Şekil 1.6. NIPAAm jelinin sıcaklık artışıyla büzülmesi

1.5.1.1. Sıcaklığa duyarlı hidrojellerin hazırlanması

pNIPAAm, organik çözücülerde serbest radikal başlatıcı sistemi; sulu ortamda redoks başlatıcı sistemi gibi tekniklerle hazırlanmaktadır.

Organik çözücülü ortamda serbest radikal başlatıcılı sistemleri ile çalışıldığında, çalışma sıcaklıkları 50-75˚C arasında olup, gerçekleşen reaksiyonlar tipik serbest radikal zincir polimerizasyonu reaksiyonlarıdır.

NIPAAm'ın polimerizasyonunda, başlatıcı olarak amonyumpersulfat (APS) veya potasyumpersulfat (KPS) gibi redoks tipi başlatıcılar ve hızlandırıcı olarak da N,N,N',N'-tetraetilmetilendiamin (TEMED) veya potasyumbisülfit (KBS) kullanılmaktadır. Çizelge 1.4'de bazı başlatıcı ve hızlandırıcı çiftleri verilmektedir. Çoğu zaman ortamı sabit bir pH'da tutmak için tamponlar kullanılır. Birçok çalışmada, ortamda tampon bulunması durumunda LCST'nin değişiklikler göstermesine neden olan yüksek polidisperslik değerlerine sahip polimerlerin oluştuğu gözlenmiştir(Emik 2003).

Çizelge 1.4. Sulu ortamda redoks tipi başlatıcı sistemleri

Başlatıcı	Hızlandırıcı	Referans
APS	Sodyum metabisülfit	Wada (1993)
APS	TEMED	Hirose (1998), Isogai (1996), Zhang (1999)

Polimerizasyon sıcaklığı da pNIPAAm hidrojellerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Rathjen ve ark (1995), +4˚C'de hazırlanan pNIPAAm jellerinin tamamen şeffaf, 20˚C'de hazırlanan jellerin ise opak olduklarını ve opaklığın jelin homojen olmamasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Yapıdaki homojen olmayan kısımların fiziksel özelliklerinin örneğin elastik modülün düşmesine ve LCST değerinin azalmasına neden olduğu belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca TEMED'in KBS'den daha iyi bir hızlandırıcı olduğu da tespit edilmiştir.

1.5.1.2. LCST Ölçüm Yöntemleri

Bir polimerin herhangi bir ortamdaki davranışı, polimerin yapısındaki segmentler ve çevre molekülleri arasındaki benzer ve zıt etkileşimler tarafından belirlenmektedir. pNIPAAm polimerleri zincirsel polimer veya çapraz bağlı olmalarına göre LCST değerinin altındaki sıcaklıklarda sırasıyla suda çözünür veya şişer. Ancak sıcaklığın değerinin üzerine çıkarılmasıyla hidrofobik etkileşimler yüzünden düz zincirli veya çapraz bağlı polimer durumlarında sırasıyla çökelme veya büzülme gerçekleşir.

Zincirsel polimerler için, ilk defa 1968 yılında Heskins ve Guillet tarafından"bulutlanma noktası" (cloud point:CP) metodu, olarak adlandırılan basit bir LCST ölçüm yöntemi geliştirilmiştir. Çokça kullanılan bu yöntemde standart bir

UV-VIS spektrofotometresi ile 500nm veya 600nm dalga boylarında çalışılmaktadır. Dalga boylarından yararlanarak çöken partiküllerin minimum boyutları belirlenir. pNIPAAm'ın zincirsel homopolimerleri için dalga boyunun herhangi bir etkisi yokken, sisteme herhangi bir katkının ilavesi sonucu çöken yığın boyutunun çalışılan dalga boyuna eş veya daha küçük olması ve bu durumda da ölçüm alınamayıp, bu yöntemle LCST belirleyememe durumu söz konusudur. Buna rağmen bulutlanma noktası metodu LCST belirlemek için en basit ve en çok kullanılan yöntemdir. Isıtma hızları genelde 1˚C/dak'dır ve sonuçlar, çözeltinin çok seyreltik olmadığı durumda konsantrasyona bağlı değildir (Emik 2003).

Schild'e (1992) göre, bulutlanma noktası tayininde polimerin ortalama molekül ağırlığının bulutlanma noktası eğrilerine etkisi vardır. Örneğin, ortalama molekül ağırlığı 10700 olqan pNIPAAm'ın, ortalama molekül ağırlıkları daha yüksek olan pNIPAAm örneklerine göre daha belirgin bir bulutlanma noktası eğrisi vardır(Emik 2003).

Hem zincirsel hem de jel yapıdaki polimerlerin LCST noktalarını bulmak için kullanılan bir yöntem de "Differintial Scanning Calorimetry" (DSC) metodudur. İlk olarak Heskins ve Guillet tarafından yapılan çalışmada ısıtma esnasında LCST noktasına gelindiğinde endotermik bir pik gözlenmiştir. DSC çalışmalarında genellikle ≤30˚C/saat'lik ısıtma rejimlerinde çalışılmaktadır. DSC çalışmalarında polimerin sayısal ortalama molekül ağırlığının (Mn) büyük etkisi vardır. Mn değeri arttıkça LCST değeri düşer (Emik 2003).

Schild'e (1992) göre, çapraz bağlı hidrojellerin LCST değerlerinin belirlenmesinde ilk ve hala en çok kullanılan yöntem mikroskop ile hacim değişiminin incelenmesidir. Bu yönteme alternatif olarak paslanmaz çelik yüzeylere damlatılmış veya süzgeç kağıdı ile kurutulmuş jel örneklerinin tartılması ile ağırlık değişiminin incelenmesi gösterilmiştir. Ancak bu yöntem güvenilir sonuçlar vermeyebilir(Emik 2003).

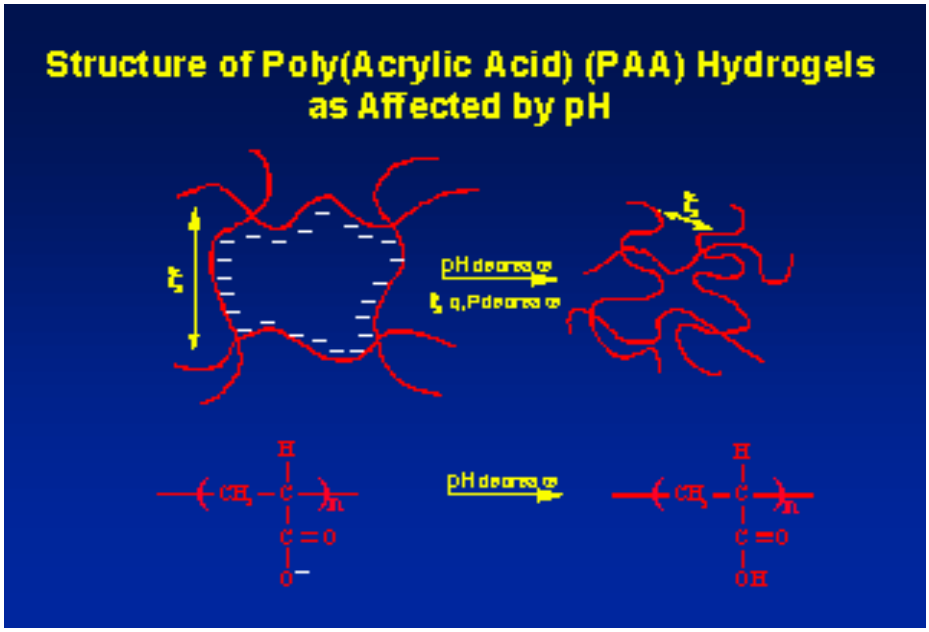
Diğer bir yöntem ise jellerin, ölçülü silindirik kaplara konup, bir ısıtıcılı banyoya daldırılması ve cathetometre denilen ve kolondaki çok küçük yükseklik değişimlerini algılayabilen cihazla kolondaki yüksekliğin ölçülmesidir.

Jelin mikrondan küçük kürecikler olması durumunda, “dinamik ışık saçılımı”, “Dynamic Light Scattering” (DLS) yöntemi ile boyutsal değişimler incelenebilmektedir. Ancak jel küreciklerin yüzeyinde homojen olmayan kısımların bulunması kaçınılmazdır ve bu da birkaç değişik geçişin saptanmasına neden olur (Emik 2003).

1.5.2. pH’ a duyarlı hidrojeller

Akıllı jellerin diğer bir önemli grubunu da pH’a duyarlı jeller oluşturur. Bunlar pH’ a bağlı olarak şişme yada büzülme davranışının gözlendiği iyonik ağ yapılardır. Bu iyonik ağ şeklindeki yapılar; molekül zincirlerine takılı hem asidik hem de bazik gruplar içerirler. Uygun pH ve iyonik güce sahip sulu ortamda bu gruplar iyonlaşarak jelde sabit bir elektriksek yük (negatif ya da pozitif) oluştururlar ve bu elektrostatik kuvvetlerin birbirini itmesi sonucunda ağ yapıya çözücü girişi artarak yapı şişer.

Xue ve ark. (2000), örneğin ; -COOH grupları bazik ortamda $–COO^-$ iyonlarına dönüşür. Ortamdaki $–COO^-$ iyonları birbirlerini iter ve jelde şişme gözlenir. Poli (akrilik asit) jeli pH’a duyarlı hidrojellere en güzel örnektir (Tanrıverdi 2007). Aşağıdaki şekilde poli(akrilik asit) hidrojelinin şişme ve büzülme davranışı görülmektedir.



Şekil 1.7. pAA jelinin farklı pH' lardaki şişme-büzülme davranışları

Çizelge 1.5. pH' a duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında en çok kullanılan monomerler

Tür	Monomer	pH'ya Duyarlı Gruplar
Asidik	Akrilik asit	—COOH
Asidik	Metakrilik asit	—COOH
Asidik	Sodyum stirensülfonat	$—SO_3^-Na^+$
Asidik	Sülfoksietil metakrilat	$—SO_3^-H$
Bazik	Aminoetil metakrilat	$—NH_2$
Bazik	N,N-dimetilaminoetil metakrilat	$—N(CH_3)_2$
Bazik	N,N-dietilaminoetil metakrilat	$—N(CH_2CH_3)_2$
Bazik	Vinilpridin	$—C_5H_4N$
Bazik	Trimetilamonyumklorür	$—N(CH_3)_3^+Cl^-$

1.5.3. Hem sıcaklığa hem pH'a duyarlı hidrojeller

Bu tür hidrojellerde hem sıcaklığa duyarlı hem de pH' a duyarlı işlevsel gruplar birlikte bulunurlar. pH' a duyarlılığı polimer yapısındaki –COOH, $-NH_2$ grupları sağlarken; sıcaklığa duyarlılık ise PNIPA örneğinde olduğu gibi hidrofilik ve hidrofobik gruplar tarafından sağlanır. Hidrojel uygun ortama geldiğinde, her grup kendi işlevini gerçekleştirir.

N-izopropil akrilamid yanında farklı monomerler kullanılarak yapılan çalışmalar da vardır. Poli(vinil eter-co-akrilik asit) hidrojeli bu tür jellere örnek olarak verilebilir. Burada vinil eter monomeri sıcaklığa duyarlılığı sağlarken; akrilik asit monomeri de pH'a duyarlılığı sağlamaktadır (Gümüşderelioğlu 2004).

1.5.4. İyon ve pH'a duyarlı hidrojeller

İyon ve pH değişimine cevap veren hidrojellerle ilgili çalışmalar artarak sürmektedir. Bu tür hidrojellerde yine en çok akrilamid monomerlerine rastlamaktayız. pH'a duyarlılığı sağlamak için ise yine asidik veya bazik gruplar içeren monomerler kullanılmaktadır.

Chitosan-g-poli(Akrilik asit-Akrilamid) hidrojelinin iyon ve pH duyarlılığına sahip olduğu bulunmuştur. Jelin pH ve iyon duyarlılığı farklı deneylerde incelenmiştir.

Jel; iyon duyarlılığını incelemek için aynı konsantrasyonlarda NaCl ve $CaCl_2$ çözeltilerine konulduğunda, jelin bu çözeltilerde farklı şişme oranlarına sahip olduğu bulunmuştur. Bu farklılığın nedeni Na^+ ve Ca^{+2} iyonlarının valans değerleridir. Polimer ağ yapısı içinde karboksilat grupları katyonlarla etkileşmektedir. Deney sonucunda $NaCl_{şişme} > CaCl_{2şişme}$ olduğu gözlenmiştir. 2 değerlikli kalsiyum iyonları varlığında, çapraz bağ yoğunluğu artar. Çünkü karboksilat grupları ile Ca^{+2}

etkileştiğinde ‘iyonik çapraz bağlanma’ noktaları meydana gelir. Bu da jelin şişmesini azaltıcı rol oynar.

Jel; NaCl çözeltisine konulduğunda zamanla şişerken; buradan alınıp $CaCl_2$ çözeltisine konulduğunda büzülmektedir. Büzülmüş jel yeniden NaCl çözeltisine alındığında Na_{+} iyonları Ca_{+2} iyonlarıyla yerdeğiştirir ve jel tekrar şişmeye başlar. Bu deney jelin iyon değiştirici sistemlerde kullanılabileceğinin göstergesidir.

Bu jelin pH duyarlılığı pH:1.0-13.0 arasındaki değişen ortamlarda incelenmiştir (NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır) ve pH değişiklikleriyle birlikte hidrojeldeki değişimler gözlenmiştir. Bu deneyde iki keskin şişme davranışı gözlenmiştir. Asidik şartlardaki NH_3^+ itmeleri ve bazik ortamdaki COO^- itmelerinin olduğu bölgeler keskin değerleri oluşturur. pH’a duyarlılık –COOH ve $–CONH_2$ grupları nedeniyledir (Mahdavinia 2004).

1.5.5. Magnetik alana duyarlı hidrojeller

Magnetik alana duyarlı jellere özel olarak ferrojel denilmektedir. Ferrojel hazırlanırken diğer jellerdeki gibi özel bir monomer seçimi yoktur. Burada önemli olan jelin çaprazbağlı yapılar içermesidir. Sonradan katılan dolgu maddeleriyle jele magnetik özellik verilmektedir. Genellikle dolgu maddesi olarak çözelti ortamında elde edilen Fe_3O_4 katılır.

Polivinilalkol jeli yaygın olarak çalışılan ferrojeldir. Bu jel; hazırlanan polimer çözeltisiyle Fe_3O_4 çözeltisinin karıştırılıp daha sonra kurutulmasıyla hazırlanır (Varga 2005).

Burada katılan doldu maddesi ve çapraz bağ yoğunluğu jelin özelliklerini belirler.

Aşağıdaki şekilde PVA hidrojelinin magnetik alandan etkilenmesi görülmektedir.



Şekil 1.8. PVA jelinin farklı magnetik alanlardaki davranışı

1.5.6. Elektrik alana duyarlı hidrojeller

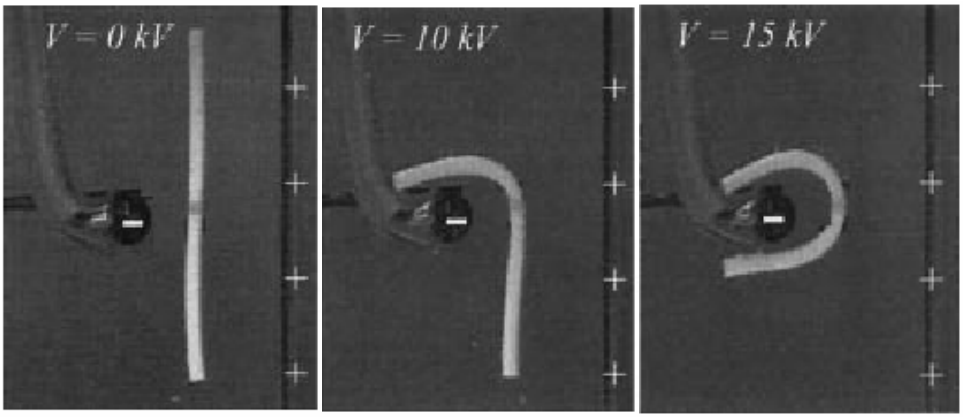
Elektrik alana duyarlı hidrojeller; jellerin yeni gelişen çalışma alanlarından biridir. Magnetik alana duyarlı hidrojellerde olduğu gibi; elektrik alana duyarlı hidrojellerde de özel bir monomer seçimi yoktur. Ancak jel sentezinde IPN ve semi-IPN kavramlarıyla karşılaşırız. IPN: iç içe geçmiş yapılar, semi-IPN: yarı iç içe geçmiş yapılardır. Bu jellerin sentez yöntemleri birbirinden farklıdır (Kim ve ark. 2002).

Bir jelin elektrik alana duyarlılığını incelemek için şu yollar izlenir.

- Jel sentezlenir, gerekli koşullarda kurutulur.
- Kurutulan jel; bir elektrolit içinde (ör: NaCl) şişirilir, belli boyutlarda kesilir.
- Petri kabına belli derişimlerde NaCl çözeltisi konur. Bu çözeltiye aralarında belli bir mesafe bulunan bir çift elektrot yerleştirilir. Jel bu iki elektrodun tam ortasına konulur. Petri kabının altına beyaz bir kâğıt konulur ve jelin yeri işaretlenir. Elektrik alan uygulandığında jelin anoda veya katoda gittiği belirlenir ve sapma açısı ölçülür.
- Kitosan/poli(allilamin) IPN jeli
- Kitosan/poli(akrilonitril) semi-IPN jeli
- Poli(PVA)/poli(akrilik asit) IPN jelleri üzerinde yaygın olarak çalışılan elektrik alana duyarlı jellerdir.

Bir jel elektrik alana duyarlı olduğu gibi aynı zamanda pH'a duyarlı olabilir.

Aşağıdaki şekilde jelin farklı voltajlardaki davranışları görülmektedir**.**



Şekil 1.9. Bir jelin farklı voltajlardaki davranışları

1.5.7. Çözücüye duyarlı hidrojeller

Günümüzde yaygın olmamakla beraber; çözücü bileşiminin değiştirilmesi ile faz geçişine uğrayan hidrojeller sentezlenmektedir. Jelin çözücüye olan duyarlılığı jel yapısındaki gruplar ile çözücü molekülleri arasındaki benzerliğe dayanmaktadır. Grupların benzer olması jelin çözücüye duyarlılığını artırmaktadır.

Bunun yanında çözücü bileşimine duyarlı bir jel aynı zamanda gerekli şartları sağlıyorsa diğer uyarıcılara (pH, sıcaklık, iyon vb.) karşı da duyarlı olabilmektedir.

Kısmi hidrolize poliakrilamid, akrilamid/akrilik asit kopolimeri gibi iyonik gruplar içeren hidrojeller ortamdaki aseton konsantrasyonunun % 0'dan % 100'e değişimi ile hacim faz değişimine uğrar (Küçük 2002).

1.6. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Mekanik kararlıklarının iyi olması, yüksek oksijen geçirgenliği, uygun kırınım indisine sahip olmaları, hacimlerini yüzlerce kat artırıp azaltarak kontrollü bir şekilde cevap verebilmeleri, yüksek oranda su tutmaları, esnek olmaları, antijenik olmamaları, su buharı ve metabolitleri geçirebilmeleri, modifiye edilerek istenilen özellikte elde edilmeleri nedeniyle çok geniş alanlarda kullanılmaktadır.

- Peçete, çocuk bezi gibi temizlik ürünlerinin yapımında,
- Jel elektroforezi ve jel kromatografisi gibi moleküler ayırma işlemlerinde 'moleküler elek' görevini üstlenirler,
- Gübrelerin ve tarım ilaçlarının denetimli salınımlarında,
- Seyreltik sulu çözeltilerden büyük moleküllerin ayrılmasında,
- Endüstride yağ ve petrol içerikli sulu atıklardan saflaştırma ve suyun uzaklaştırılması işlemlerinde,
- Hastane atıklarından suda çözünebilen ya da hidrojele uyumlu olarak soğurabileceği bazı fizyolojik (kan ve üre vb.) sıvıların soğurulmasında,
- Akrilamid/metakrilik asit hidrojelleri sulu çözeltilerden bazı ağır metal iyonlarının adsorbsiyonunda,
- Sulu çözeltideki bazı bazik boyaların adsorbsiyonunda ve tekstil endüstrisinin önemli çevresel problemlerinden biri olan çözme işleminde,
- Biyomalzeme olarak ilk uygulaması kontak lensler,
- Tedavi amaçlı göz damlaları,
- Sutut,

- Dikiş işlemleri için kaplama uygulamaları, elektrot, elektroforez hücre ve yapay organ yapımı, kornea, doğuştan gelen kemik hastalıklarının tedavisi,
- Homojen materyal olarak; kulak zarı tıkacı, sentetik kıkırdak, yemek borusu yapımı gibi biyotıp alanlarında, biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik, gıda endüstrisi ve denetimli salım teknolojisinde,
- Enzim ve hücre immobilizasyonunda taşıyıcı olarak,
- Kontrollü ilaç salımı, özellikle de insülin salımı için taşıyıcı olarak,
- Yanık tedavisinde de hidrojellerden faydalanılır.

2. KAYNAK TARAMASI

Huglin ve ark. (1997), poli (N-izopropilakrilamid-akrilik asit) p(NIPAAm-AA), poli (N-izopropilakrilamid-metakrilik asit) p(NIPAAm-MAA) ve poli (N-izopropilakrilamid-2-metil-2-akrilamidopropan sülfonik asit) p(NIPAAm-AMPS) hidrojellerini sentezlemişlerdir. Tüm deneylerde çapraz bağlayıcı olarak BIS, başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak APS-TEMED ve çözücü olarak da saf su kullanmışlardır. Sentezlenen hidrojellerin sıcaklıkla birlikte şişme-büzülme davranışlarını incelemişlerdir. Kullanılan asidik monomerlerin asitlik kuvveti arttıkça, jellerin şişme değerlerinin de arttığını tespit etmişlerdir. Poli (NIPAAm-AMPS) jelinin en yüksek şişme değerine sahip olduğunu bulmuşlardır. Deneyde kullanılan AMPS yüzdesi NIPAAm' a göre %1 iken jelin sıcaklığa duyarlı olduğunu, bu miktarların %5 ve %10' a çıkarılması halinde ise sıcaklığa duyarlılığın kaybolduğunu belirlemişlerdir.

Xue ve Hamley (2002), NIPAAm ile birlikte di-n-propilakrilamid (DPAAm), di-n-oktilakrilamid (DOAAm) ve di-n-dodesilakrilamid (DDAAm) monomerlerini kullanarak sıcaklık duyarlı jeller sentezlemişlerdir. Çapraz bağlayıcı olarak BIS ve GLY, başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak APS-TEMED ve çözücü sistemi olarak da su-dioksan karışımı kullanılmıştır. Yapıdaki hidrofobik monomerlerin; jellerin LCST sıcaklığını düşürdüğü görülmüştür. Sentezlenen jellerin su ve su-sodyumdodesil sülfat (SDS) çözeltilerindeki şişme davranışları incelenmiştir.

Yamashita ve ark. (2002), poli[sodyum akrilat (NaAAc)-stearil akrilat (SA)] hidrojellerini, AA, stearil akrilat ve BIS (MBA) ile sentezlemişlerdir. Sentezin son kısmında alkali muamelesi ile jeldeki AA nötralleştirilmiştir. Başlatıcı olarak AIBN ve çözücü olarak etil alkol kullanmışlardır. Sentezlenen p(NaAAc-SA) hidrojellerinin 25 °C ve 50 °C' de şişme kinetikleri ölçülmüş, jelin 50 °C' deki şişme oranının 25 °C' deki şişme oranına göre 1,5 kat fazla olduğu bulunmuştur. P(NaAAc-SA) hidrojelinin LCST değeri 45 °C' olarak bulunmuş, bu jelin LCST değerinin üstünde şiştiği, altında ise büzüldüğü görülmüştür. Buradan hareketle p(NaAAc-SA) jelinin sıcaklıkla olan ilişkisinin NIPAAm esaslı jellerin sıcaklıkla

olan ilişkisine zıt olduğu bulunmuştur. Ayrıca jel içinde SA yüzdesinin artmasının şişme hızını artırdığı bulunmuştur.

Liu ve ark. (1999), NIPAAm, sodyum akrilat (NaAc) ve sodyum metakrilat (NaMAc) monomerlerini kullanarak sıcaklığa duyarlı hidrojeller sentezlemişlerdir. Çapraz bağlayıcı olarak BIS, başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak APS-TEMED ve çözücü olarak da deiyonize su kullanmışlardır. Sentezlenen jellerin sıcaklık duyarlılıkları ile şişme-büzülme davranışlarını incelemişlerdir. Düşük konsantrasyonlarda kullanılan NaAc veya NaMAc komonomerlerinin jelin şişme-büzülme davranışlarını etkilemediği, yüksek konsantrasyonlarda ise farklı etki yaptıkları bulunmuştur. p(NIPAAm-NaMAc) jellerinin p(NIPAAm-NaAc) jellerine oranla daha yüksek şişme oranlarına sahip olduğu bulunmuştur.

Rodriguez ve ark. (2004), farklı sayıda metilen grupları içeren NIPAAm ve metakrilik asidin oluşturduğu kopolimer türevlerini serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Çalışma iki seriden oluşmaktadır. İlk seride asit grupları metoksi olarak korunmuş, ikinci seride asit grupları serbest bırakılmıştır. Komonomer miktarı %5-20 mol arasında değiştirilmiştir. Her iki seride yer alan kopolimerlerin Tg, LCST değerleri, sıcaklık ve pH duyarlılıkları, kullanılan komonomerlerin hidrofobik özelliklerine göre kıyaslanmıştır. LCST değerleri DSC ve türbidimetri metodları ile incelenmiştir. Alifatik birimlerin zincire esneklik katarak kopolimerlerin Tg sıcaklıklarını düşürdükleri, serbest asit grupları içeren zincirlerin ise molekül içi hidrojen bağı yaparak kopolimerlerin Tg sıcaklıklarını yükselttikleri belirlenmiştir. NIPAAm kopolimerlerinin suda çözünme ve LCST davranışlarının, kopolimer zincirlerinin hidrofilik/hidrofobik dengesine, bunun yanı sıra hidrojen bağı yapabilme yeteneklerine de bağlı olduğu vurgulanmıştır. Çalışmada ayrıca serbest asit grupları içeren kopolimer serisinde komonomer içeriğinin LCST üzerine etkisinin, güçlü bir şekilde sulu çözeltinin pH' ına bağlı olduğu bulunmuştur. Örneğin; $-(CH_2)_4$ içeren kopolimerin deiyonize su içinde LCST değeri 26°C iken, pH=7, 8, 9, 10' da sırasıyla 32,3; 34,4; 35 ve 33,5 bulunmuştur. Sonuç olarak bu çalışmada, kopolimerlerin sıcaklık duyarlılıklarının, pH' la ayarlanabileceği bulunmuştur.

Yıldız ve ark. (2002), NIPAAm ve akrilamid içeren kopolimer jellerini radikal polimerizasyonu ile çapraz bağlayıcı olarak BIS, başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak Sodyum persülfat ve TEMED kullanılarak sentezlemişlerdir, reaksiyon suda yürütülmüştür. NIPAAm/AAm mol oranı ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonu değiştirilerek; hidrojellerin denge şişme oranı, dinamik şişme ve büzülme oranları ile jellerin sıcaklık duyarlılıkları gravimetrik metodla incelenmiştir. AAm miktarının ve BIS konsantrasyonunun artmasının şişme oranlarını azalttığı bulunmuştur. AAm miktarı artmasının aynı zamanda jellerin faz geçiş sıcaklığını artırdığı gözlenmiştir. NIPAAm/AAm mol oranları= 80/20; 65/35; 50/50 olduğunda LCST değerleri sırasıyla 34; 47 ve 55 °C olarak bulunmuştur.

Fundueanu ve ark. (2008), NIPAAm/AAm kopolimerlerini 1,4-dioksan içinde, başlatıcı AIBN kullanılarak sentezlemişlerdir. Daha sonra; glutaraldehit varlığında çaprazbağlı mikroküreler elde etmişler, hem kopolimerlerin hem de mikrokürelerin bazı özelliklerini incelemişlerdir. Sentezlenen çaprazbağlı kürelerin ilaç salınımındaki kullanımlarını araştırmışlardır. NIPAAm/AAm kopolimerlerinin LCST değerleri UV metodu ile incelenmiş, AAm miktarının artmasının LCST' yi artırdığı bulunmuştur. AAm miktarı 0; 16,4 ve 24,2 iken LCST değerleri sırasıyla 32,4; 43,5 ve 47,5 °C olarak bulunmuştur.

Jones (1999), farklı bileşimlerdeki NIPAAm/Akrilik asit polimerlerini AIBN varlığında, toluen içinde, radikal polimerizasyonu ile sentezlemiştir. Sentezlenen kopolimerlerin LCST sıcaklıklarını DSC ve UV ile, farklı pH' larda belirlemiştir. pH=1' in altında çok düşük LCST gözlenmiş (3 °C), pH' ın 4' e kadar artırılmasıyla birlikte LCST değerlerinin yükseldiği gözlenmiştir. AA/NIPAAm = 80/20 iken pH=2 ve 3' te sırasıyla LCST değerleri 16 ve 51°C olarak bulunmuştur. Yapıdaki AA miktarının artmasıyla LCST değerleri arasındaki farkın daha da açıldığı bulunmuştur. AA/NIPAAm = 54/46 iken LCST değerleri= 15°C (pH=2), 45°C (pH=3).

Huang ve ark. (2006), monomerlerin miktarını değiştirerek NIPAAm/Akrilonitril hidrojellerini sentezlemişlerdir. Çapraz bağlayıcı olarak BIS, başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak APS-TEMED ve çözücü olarak da su kullanmışlardır. Jellerin sıcaklık duyarlılıkları, şişme-büzülme-şişme davranışları gravimetrik metodla araştırılmıştır. AN miktarının artmasının LCST sıcaklığını

düşürdüğü, büzülme hızını artırdığı bulunmuştur, ayrıca yüzeyde kullanılan BIS miktarı arttıkça bu hızın daha da arttığı bulunmuştur. Sentezlenen jellere ayrıca BIS ile yüzey çapraz bağlanma işlemi uygulanmış ve bu serinin de şişme özellikleri aynı yöntemle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, yüzey çapraz bağlanma işlemi uygulanan jellerin uyarıcılara karşı diğerlerine göre daha hızlı cevap verdiklerini göstermiştir.

Save ve ark. (2005), sıcaklık duyarlı NTBA-AAm random kopolimerlerini, monomerlerin miktarlarını değiştirerek, BIS ile APS varlığında serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Kıyaslamak amacıyla hem lineer hem de çaprazbağlı polimerleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimerlerin çeşitli sıcaklık değerleri (Tg, LCST) TGA, DSC ve gravimetrik metodlarla belirlenmiştir. Hem lineer hem de çapraz bağlı jellerin keskin bir faz geçiş sıcaklığına sahip olduğu bulunmuştur. Kopolimer içindeki NTBA miktarının artması geçiş sıcaklığını düşürmüştür. NTBA% = 27-38 arasında değiştirildiğinde lineer-çaprazbağlı yapılarda LCST' nin 38-17 °C arasında azaldığı görülmüştür. Ayrıca jellerin şişme değerleri NTBA artışıyla azalmıştır. Örneğin; 6 °C' de NTBA %80 iken şişme oranı %42, NTBA %40 iken şişme değeri %48 olarak bulunmuştur.

Zhang ve Zhuo (2002), NIPAAm/MMA hidrojelini su-glacial asetik asit içinde, çapraz bağlayıcı BIS, başlatıcı olarak APS/SBS kullanılmasıyla sentezlemişlerdir. MMA miktarının değiştirilmesiyle, jellerin LCST sıcaklıkları, büzülme ve tekrar şişme hızları araştırılmıştır. Hidrofobik yapısından dolayı MMA artmasıyla LCST değerlerinin, şişme oranlarının ve büzülme hızının azaldığı bulunmuştur.

Ni ve ark. (2007), NIPAAm, AA ve DAA(diaseton akrilamid) den oluşan [p(NIPAAm/DAA), p(NIPAAm/AA), p(NIPAAm/AA/DAA)] lineer kopolimerleri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Başlatıcı-hızlandırıcı sistemi olarak APS-TEMED çiftini kullanmışlardır. Polimer kompozisyonu, tuz konsantrasyonu ve pH' ın, polimerlerin sıcaklık duyarlılıklarına etkisini incelemişlerdir. NIPAAm/DAA kopolimerinde DAA oranının artmasının jelin LCST değerini düşürdüğü, NIPAAm/AA kopolimerindeki AA oranının artmasının ise LCST değerini artırdığı bulunmuştur. Bu durumun akrilik asidin hidrofilik özelliğinden kaynaklandığı açıklanmıştır. NIPAAm/AA/DAA terpolimerinin farklı

pH'larda farklı LCST değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. pH' ın artmasıyla birlikte ortamdaki COO- iyonları artmasının polimerlerin LCST değerlerinin de yükselmesine neden olduğu düşünülmüştür.

Ankareddi ve Brazel (2007), kontrollü ilaç salınımında kullanılmak üzere serbest radikal polimerizasyonu ile, metanol-su karışımında, başlatıcı olarak APS ve NaMBS (Sodyum meta bisülfit) çifti ile önce NIPAAm oligomerlerini sentezlemişlerdir. Yine aynı başlatıcıları kullanarak çaprazbağlı NIPAAm örneklerini sentezlemişlerdir. Bu oligomerler ile HEMA (2-hidroksi etil metakrilat)' ın aşı kopolimeri sentezlenmiştir. Ayrıca NIPAAm/BMA (Bütil metakrilat) hidrojeli sentezlenmiştir. NIPAAm ve NIPAAm/BMA hidrojellerinin şişme oranları gravimetrik metodla belirlenmiştir. NIPAAm/BMA ve HEMA-*g*-NIPAAm hidrojellerinin LCST sıcaklıkları hem gravimetrik metodla hem de DSC ile belirlenmiştir. Hidrofobik özelliğinden dolayı jel içinde BMA yüzdesinin artmasıyla jelin LCST değerinin azaldığı bulunmuştur. NIPAAm ve HEMA-*g*-NIPAAm jellerinin LCST sıcaklıkları kıyaslandığında NIPAAm 34 °C civarında endotermik bir pik verirken, HEMA-*g*-NIPAAm jelinin LCST değerini veren bir endotermik pik gözlenememiştir. Bu durumun sıcaklığa duyarlı NIPAAm oligomerlerinin miktarının çok az olması nedeniyle olabileceği belirtilmiştir.

Diez-Pena ve ark. (2002), sıcaklık ve pH duyarlı NIPAAm/MAA (metakrilik asit) hidrojellerini sentezlemişler, jellerin duyarlılıklarını incelemişlerdir. Ayrıca NIPAAm ve MAA monomerlerinden farklı bir metodla IPN hidrojellerini sentezlemişlerdir. NIPAAm/MAA kopolimerlerinin sıcaklık duyarlılıkları incelendiğinde; sadece %70 ve 85 NIPAAm içeren jelin MAA' nın pKa' sının altında bir LCST değeri olduğu görülmüştür. Hidrofilik MAA etkileşiminin LCST' den sorumlu olan NIPAAm' daki hidrofobik etkileşimleri bastırmak için yeterli olduğu ileri sürülmüştür.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- N-izopropilakrilamid (NIPAAm) %99 saflıkta olup Acros Organics firmasından temin edilmiştir.

- N-hidroksimetilakrilamid (NHMAAm) %48' lik sulu çözelti şeklinde (Aldrich) temin edilmiştir.

- Akrilik asit (AA) (Merck),

- Metil metakrilat (MMA) (Merck)

- N-ter-bütilakrilamid (NTBA) (Aldrich)

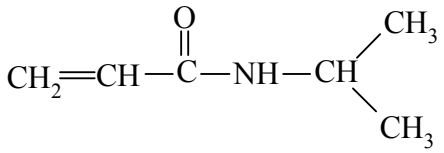
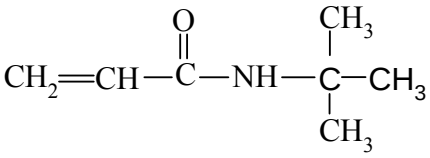
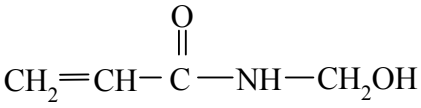
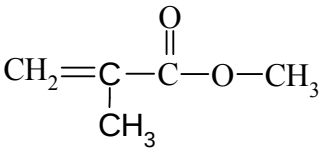
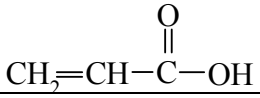
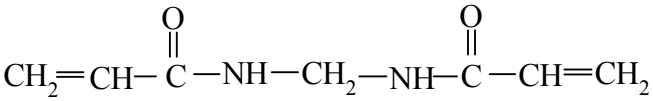
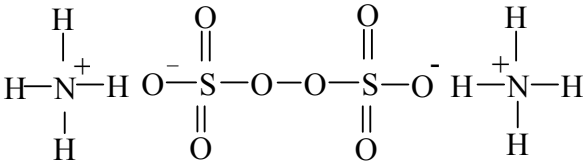
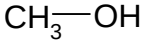
- N,N-metilenbisakrilamid (BIS) (Merck),

- Amonyum persülfat (APS) (Merck),

-Metanol (Sıgma Aldrich) firmasından temin edilmiştir.

Tüm kimyasal maddeler herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmaksızın kullanılmıştır. Çizelge 3.1' de kullanılan kimyasal maddeler ve yapıları verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan maddeler, bazı fiziksel özellikleri ve molekül yapıları

Madde adı	**Fiziksel özellikler**	**Molekül yapısı**
NIPAAm	MA:113,16g/mol	
NTBA	MA:127,19g/mol	
NHMAAm	MA: 101,1 g/mol d: 1,074 g/ml	
MMA	MA:100,12g/mol d: 0,942 g/ml	
AA	MA: 72,06 g/mol d: 1,048 g/ml	
BIS	MA:154,17g/mol	
APS	MA: 228,2 g/mol	
Metanol	MA: 32,04 g/mol d: 0,791 g/ml	

3.2. Kullanılan Cihazlar

- Labart Model DZF-6030 A Vakum Etüvü (S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü)

- Binder ED53 Etüv (S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü)

- Nüve BM 302, BM 402 Termostatlı Su Banyosu, sıcaklık aralığı +20; +100^{o}C (S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü)

- Elektronik terazi (S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü)

- Azot tüpü (S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü)

- DSC – Setaram DSC 131 (S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü)

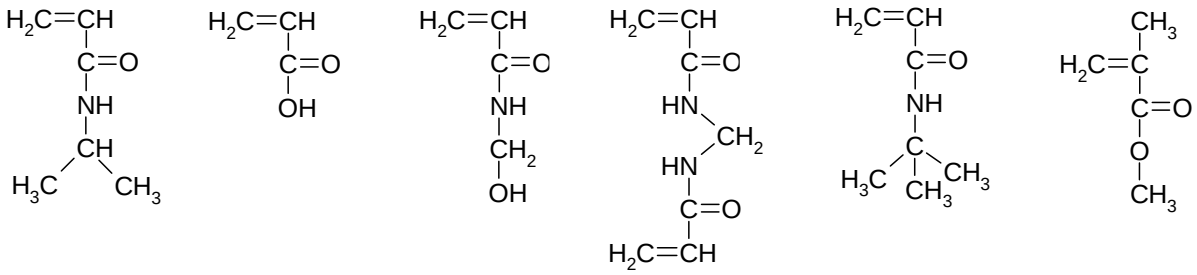
-TGA- Setaram TG 1750 (S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü)

3.3. Hidrojel Üretimi

Çapraz bağlı hidrojeller aşağıda açıklandığı şekilde hazırlanmıştır:

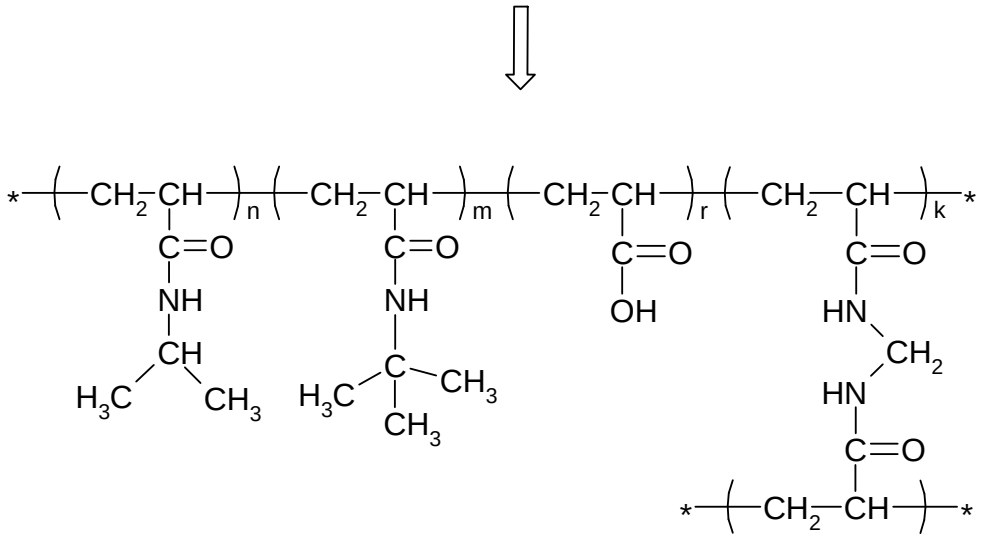
100 ml'lik çift boyunlu balonlara hesaplanan miktarda NIPAAm, ardından metanol konulup manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak monomerin çözünmesi sağlandı. Diğer monomerler hesaplanan miktarlarda değiştirilerek ortama eklendi. Homojen bir karışım elde edildikten sonra çapraz bağlayıcı BIS (Toplam monomere göre % 1,13 mol) ilave edildi. BIS' in çözünmesi tamamlanınca enjektör iğnesi kullanılarak 10 dk süreyle deney tüpünden azot gazı geçirildi. Sonra başlatıcı APS (Toplam monomere göre % 0,1 mol) eklendi. Çözünme tamamlanıp homojen bir çözelti elde edildikten sonra, huni yardımıyla 15x150 mm boyutlarındaki cam tüplere aktarıldı. Cam tüpler su banyosuna konuldu ve 70 °C'de jelleşmeye bırakıldı. Ortalama 45 dakikada oluşan jeller tüplerden çıkarılarak reaksiyona girmemiş monomerlerin uzaklaştırılması amacıyla metanol ile yıkandı. Bu işlemden hemen sonra jeller bir neşter yardımıyla 3 mm kalınlığında kesildi. Daha sonra jeller 15×55 mm boyutlarındaki petri kabına konularak 120 °C' de vakum etüvünde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu(Save 2005).

Sentezlenen jellerin molekül yapısı şu şekildedir.

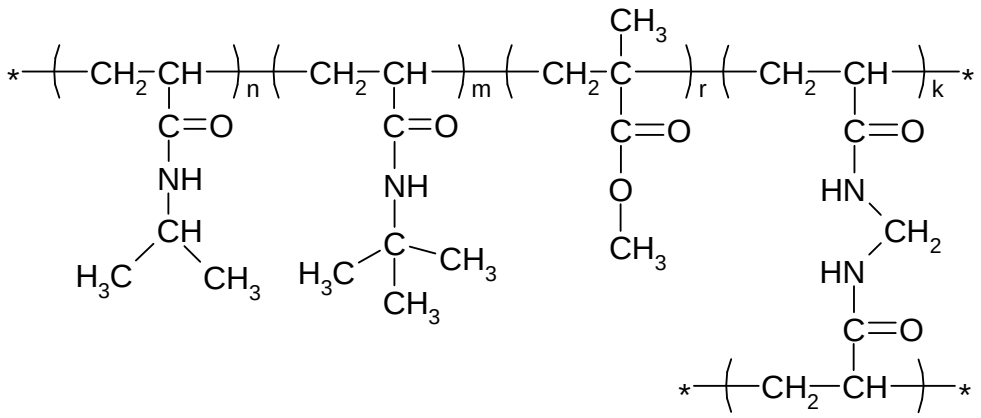


NIPAAm AA NHMAAm BIS NTBA MMA

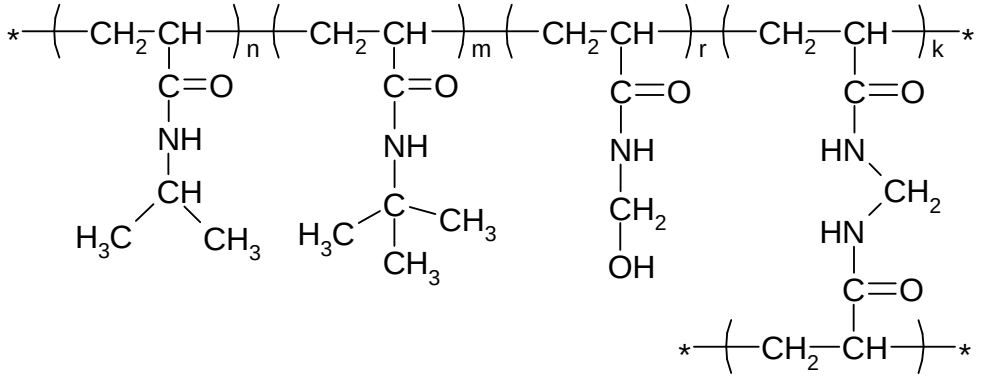
Kullanılan monomerler ve çapraz bağlayıcı



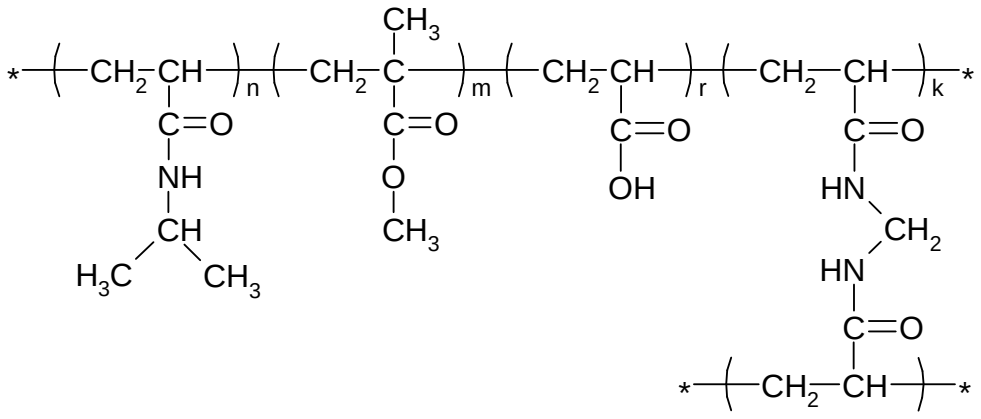
BIS ile çapraz bağlanmış NIPAAm- NTBA- AA hidrojeli



BIS ile çapraz bağlanmış NIPAAm- NTBA- MMA hidrojeli



BIS ile çapraz bağlanmış NIPAAm- NTBA- NHMAAm hidrojeli



BIS ile çapraz bağlanmış NIPAAm- MMA-AA hidrojeli

Çalışmadaki monomer oranları aşağıda verilen tabloda belirtilmiş olup, kullanılan kimyasal maddelerin jel içindeki miktarları aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2. Elde edilen jellerdeki monomer yüzdeleri

Deney No	**1. Grup Jel Oranları (%)**			**Deney No**	**2. Grup Jel Oranları (%)**		
	NIPA	**NTBAm**	**AAm**		**NIPAAm**	**NTBAm**	**MMA**
1	60	30	10	**9**	60	30	10
2	60	10	30	**10**	60	10	30
3	60	20	20	**11**	60	20	20
4	50	40	10	**12**	50	40	10
5	50	10	40	**13**	50	10	40
6	80	15	5	**14**	80	15	5
7	80	5	15	**15**	80	5	15
8	80	10	10	**16**	80	10	10

Deney No	3. Grup Jel Oranları (%)			Deney No	4. Grup Jel Oranları (%)		
	NIPA	MMAm	AAm		NIPAAm	NTBAm	NHMA
17	60	30	10	**25**	60	30	10
18	60	10	30	**26**	60	10	30
19	60	20	20	**27**	60	20	20
20	50	40	10	**28**	50	40	10
21	50	10	40	**29**	50	10	40
22	80	15	5	**30**	80	15	5
23	80	5	15	**31**	80	5	15
24	80	10	10	**32**	80	10	10

Deneydeki toplam konsantrasyon 2 M'dır. Monomerleri 7,5 mL metanolde çözdüğümüzden dolayı, çözeltinin toplam mol sayısı;

M= n/V → 2= n / 0,0075 → n= 0,015 mol bulunur.

Örnek hesaplama için birinci jelimizi ele alalım. Bu jeldeki NIPAAm, NTBAm, ve AAm yüzdeleri sırasıyla 60, 30 ve 10'dur.

Deneylerde kullanılan NIPAAm' nın hesaplanması: Jelin toplam molü 0,015 ve jeldeki NIPAAm oranı % 60 olmasından dolayı;

0,015x60/100= 9.10^{-3} mol NIPAAm alınır.

n=m/MA formülünden 9.10^{-3}=m/113,16 m= 1,018 g NIPAAm bulunur.

Deneylerde kullanılan NTBA' nın hesaplanması: Jelin toplam molü 0,015 ve jeldeki NTBA oranı % 30 olmasından dolayı;

0,015x30/100= $4,5.10^{-3}$ mol NTBA alınır.

n=m/MA formülünden $4,5.10^{-3}$=m/127,19 m= 0,57 g NTBA bulunur.

Deneylerde kullanılan AA' ın hesaplanması: Jelin toplam molü 0,015 ve jeldeki AA oranı % 10 olmasından dolayı;

0,015x10/100= $1,5.10^{-3}$ mol AA alınır.

n=m/MA formülünden $1,5.10^{-3}$=m/72,06 m= 0,11 g AA,

d=m/v formülünden 1,048=0,11/v v=0,10 ml AA bulunur.

Diğer monomer miktarları da bu örnekteki gibi hesaplanır.

Deneylerde kullanılan NHMAAm' ın hesaplanması: Kullanılan NHMAAm % 48'lik çözelti halinde olduğu için NHMAAm miktarı hesaplanırken bunu göz önünde bulundurmamız gerekir. Mesela 25 nolu jeldeki NHMAAm yüzdesi 10'dur. Buna göre;

0,015x10/100= $1,5.10^{-3}$ mol NHMAAm alınır.

n=m/MA formülünden $1,5.10^{-3}$=m/101,1 m=0,1517 g NHMAAm bulunur.

Kullanılan NHMAAm, %48' lik sulu çözelti halindedir. Buna göre reaksiyona giren NHMAAm miktarı aşağıdaki şekilde bulunur.

NHMAAm miktarı: 0,1517x100/48=0,3159 g çözeltide 0,1517 g NHMAAm vardır.

100 g çözeltide 48 g NHMAAm varsa, 0,1517 g NHMAAm 0,3159 g çözeltide vardır.

d=m/v formülünden 1,074=0,3159/v v=0,29 ml NHMAAm bulunur.

Deneylerde kullanılan BIS' in hesaplanması: BIS, toplam monomere göre %1,13 mol oranında kullanılmıştır. Buna göre BIS miktarı aşağıdaki şekilde bulunmuştur.

Toplam monomer molü= 0,015 mol

0,015 x 1,13/100=$1,70.10^{-4}$ mol BIS

n=m/MA formülünden $1,70.10^{-4}$=m/154,17 m=0,026 g BIS bulunur.

Deneylerde kullanılan APS' nin hesaplanması: Tüm deneylerde APS, toplam monomere göre % 0,1 mol oranında kullanılmıştır. Buna göre APS miktarı aşağıdaki şekilde bulunmuştur.

0,015 x 0,1/100=$1,5.10^{-5}$ mol APS

n=m/MA formülünden $1,5.10^{-5}$=m/228,20 m=0,0034 g APS bulunur.

Çizelge 3.3. Sentezde kullanılan monomer miktarları

Deney No	NIPAAm/NTBA/AA oranı	NIPAAm	NTBA	AA
1	60/30/10	1,018 g (9.10^{-3} mol)	0,57 g ($4,5.10^{-3}$ mol)	0,10 ml ($1,5.10^{-3}$ mol)
2	60/10/30	1,018 g (9.10^{-3} mol)	0,19 g ($1,5.10^{-3}$ mol)	0,31 ml ($4,5.10^{-3}$ mol)
3	60/20/20	1,018 g (9.10^{-3} mol)	0,38 g (3.10^{-3} mol)	0,21 ml(3.10^{-3} mol)
4	50/40/10	0,85 g ($7,5.10^{-3}$ mol)	0,76 g(6.10^{-3} mol)	0,10 ml ($1,5.10^{-3}$ mol)
5	50/10/40	0,85 g ($7,5.10^{-3}$ mol)	0,19 g ($1,5.10^{-3}$ mol)	0,41 ml(6.10^{-3} mol)
6	80/15/5	1,36 g ($1,2.10^{-2}$ mol)	0,29 g ($2,25.10^{-3}$ mol)	0,05 ml ($7,5.10^{-4}$ mol)
7	80/5/15	1,36 g ($1,2.10^{-2}$ mol)	0,10 g ($7,5.10^{-4}$ mol)	0,16 ml($2,25.10^{-3}$ mol)
8	80/10/10	1,36 g ($1,2.10^{-2}$ mol)	0,19 g ($1,5.10^{-3}$ mol)	0,10 ml ($1,5.10^{-3}$ mol)
Deney No	**NIPAAm/NTBA/MMA oranı**	**NIPAAm**	**NTBA**	**MMA**
9	60/30/10	1,018 g (9.10^{-3} mol)	0,57 g ($4,5.10^{-3}$ mol)	0,16 ml ($1,5.10^{-3}$ mol)
10	60/10/30	1,018 g (9.10^{-3} mol)	0,19 g ($1,5.10^{-3}$ mol)	0,48 ml ($4,5.10^{-3}$ mol)
11	60/20/20	1,018 g (9.10^{-3} mol)	0,38 g (3.10^{-3} mol)	0,32 ml(3.10^{-3} mol)
12	50/40/10	0,85 g ($7,5.10^{-3}$ mol)	0,76 g(6.10^{-3} mol)	0,16 ml ($1,5.10^{-3}$ mol)
13	50/10/40	0,85 g ($7,5.10^{-3}$ mol)	0,19 g ($1,5.10^{-3}$ mol)	0,64 ml(6.10^{-3} mol)
14	80/15/5	1,36 g ($1,2.10^{-2}$ mol)	0,29 g ($2,25.10^{-3}$ mol)	0,08 ml ($7,5.10^{-4}$ mol)
15	80/5/15	1,36 g ($1,2.10^{-2}$ mol)	0,10 g ($7,5.10^{-4}$ mol)	0,24 ml ($2,25.10^{-3}$ mol)
16	80/10/10	1,36 g ($1,2.10^{-2}$ mol)	0,19 g ($1,5.10^{-3}$ mol)	0,16 ml ($1,5.10^{-3}$ mol)
Deney No	**NIPAAm/MMA/AA oranı**	**NIPAAm**	**MMA**	**AA**
17	60/30/10	1,018 g (9.10^{-3} mol)	0,48 ml ($4,5.10^{-3}$ mol)	0,10 ml ($1,5.10^{-3}$ mol)
18	60/10/30	1,018 g (9.10^{-3} mol)	0,16 ml ($1,5.10^{-3}$ mol)	0,31 ml ($4,5.10^{-3}$ mol)
19	60/20/20	1,018 g (9.10^{-3} mol)	0,32 ml (3.10^{-3} mol)	0,21 ml(3.10^{-3} mol)
20	50/40/10	0,85 g ($7,5.10^{-3}$ mol)	0,64 ml (6.10^{-3} mol)	0,10 ml ($1,5.10^{-3}$ mol)
21	50/10/40	0,85 g ($7,5.10^{-3}$ mol)	0,16ml ($1,5.10^{-3}$ mol)	0,41 ml(6.10^{-3} mol)
22	80/15/5	1,36 g ($1,2.10^{-2}$ mol)	0,24ml ($2,25.10^{-3}$ mol)	0,05 ml ($7,5.10^{-4}$ mol)
23	80/5/15	1,36 g ($1,2.10^{-2}$ mol)	0,08ml ($7,5.10^{-4}$ mol)	0,16 ml ($2,25.10^{-3}$ mol)
24	80/10/10	1,36 g ($1,2.10^{-2}$ mol)	0,16 ml ($1,5.10^{-3}$ mol)	0,10 ml ($1,5.10^{-3}$ mol)
Deney No	**NIPAAm/NTBA/NHMAAm oranı**	**NIPAAm**	**NTBA**	**NHMAAm**
25	60/30/10	1,018 g (9.10^{-3} mol)	0,57 g ($4,5.10^{-3}$ mol)	0,30 ml ($1,5.10^{-3}$ mol)
26	60/10/30	1,018 g (9.10^{-3} mol)	0,19 g ($1,5.10^{-3}$ mol)	0,88 ml ($4,5.10^{-3}$ mol)
27	60/20/20	1,018 g (9.10^{-3} mol)	0,38 g (3.10^{-3} mol)	0,59 ml(3.10^{-3} mol)
28	50/40/10	0,85 g ($7,5.10^{-3}$ mol)	0,76 g(6.10^{-3} mol)	0,30 ml ($1,5.10^{-3}$ mol)
29	50/10/40	0,85 g ($7,5.10^{-3}$ mol)	0,19 g ($1,5.10^{-3}$ mol)	1,18 ml(6.10^{-3} mol)
30	80/15/5	1,36 g ($1,2.10^{-2}$ mol)	0,29 g ($2,25.10^{-3}$ mol)	0,15 ml ($7,5.10^{-4}$ mol)
31	80/5/15	1,36 g ($1,2.10^{-2}$ mol)	0,10 g ($7,5.10^{-4}$ mol)	0,45 ml ($2,25.10^{-3}$ mol)
32	80/10/10	1,36 g ($1,2.10^{-2}$ mol)	0,19 g ($1,5.10^{-3}$ mol)	0,30 ml ($1,5.10^{-3}$ mol)

3.4. LCST Ölçüm Yöntemleri

Hidrojellerin LCST değerleri, DSC cihazı ve hidrojellerin şişme-büzülme yöntemleri ile belirlenmeye çalışılmıştır.

DSC analizleri belirli miktardaki şişmiş polimerler ile referans krozede destile su kullanılarak, 0-90°C sıcaklıkları arasında 2°C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde DSC eğrisinde, LCST noktasında ekzotermik pik gözlenmektedir(Jones 1999).

Wu ve ark. (1992), LCST belirlemede kullanılan diğer yöntem ise şişme-büzülme yöntemidir. Bu metoda göre ölçüm yapılan sıcaklığa karşı hidrojelin şişme-büzülme değerleri grafiğe geçirilmiştir. Genelde bu grafikteki hidrojelin absorbladığı suyun yarısını bıraktığı sıcaklığa denk gelen değer hidrojelin LCST değeridir[Zhang (2002), Choi (2006), Huang (2006), Li (2008)].

3.5. Tg Sıcaklık Ölçüm Metodu

Bu çalışmada sentezlenen hidrojellerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg), 50°C ile 350°C sıcaklık aralığında azot atmosferinde 20°C/dak ısıtma hızında DSC (Differantial Scanning Calorimetry) ile belirlenmiştir(Save 2005).

3.6. Jellerin Sıcaklık Duyarlılıklarının Belirlenmesi

Hidrojellerin sıcaklık duyarlılıkları; 10-80°C sıcaklık aralığındaki değerlerde (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80) ölçülmüştür. Bir sıcaklık ölçümünden diğer sıcaklıktaki ölçüme geçmeden önce hidrojellerin bulundukları sıcaklıkta dengeye

gelmesi beklenmiş ve o sıcaklıktaki denge şişme değeri kaydedilmiştir. Denge şişme oranı r $=W_{şişmiş\ jel}-W_{kuru\ jel}/\ W_{kuru\ jel}$ formülü ile gH_2O/g polimer cinsinden hesaplanmıştır(Tanrıverdi 2007).

3.7. Bozunma Sıcaklığı ve Kütle Kaybının (%) Belirlenmesi

Hidrojellerin bozunma sıcaklıkları ve bu sıcaklıklarda % kütle kaybını tespit etmek için jeller TGA cihazında 50-650°C arasında 20ml/dk N_2 gazı geçecek şekilde 10°C/dk ısıtma hızı ile tespit edildi(Huang 2007).

4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Şişme-Büzülme Deneyleri

4.1.1. Sıcaklık duyarlılık ölçümleri

Hidrojellerin sıcaklık duyarlılıkları; 10°C-80°C sıcaklık aralığındaki değerlerde (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80) ölçülmüştür. Bir sıcaklık ölçümünden diğer sıcaklıktaki ölçüme geçmeden önce hidrojellerin bulundukları sıcaklıkta dengeye gelmesi beklenmiş ve o sıcaklıktaki denge şişme değeri kaydedilmiştir. Denge şişme oranı $r=W_{şişmiş\ jel}-W_{kuru\ jel}/\ W_{kuru\ jel}$ formülü ile gH_2O/g polimer cinsinden hesaplanmıştır.

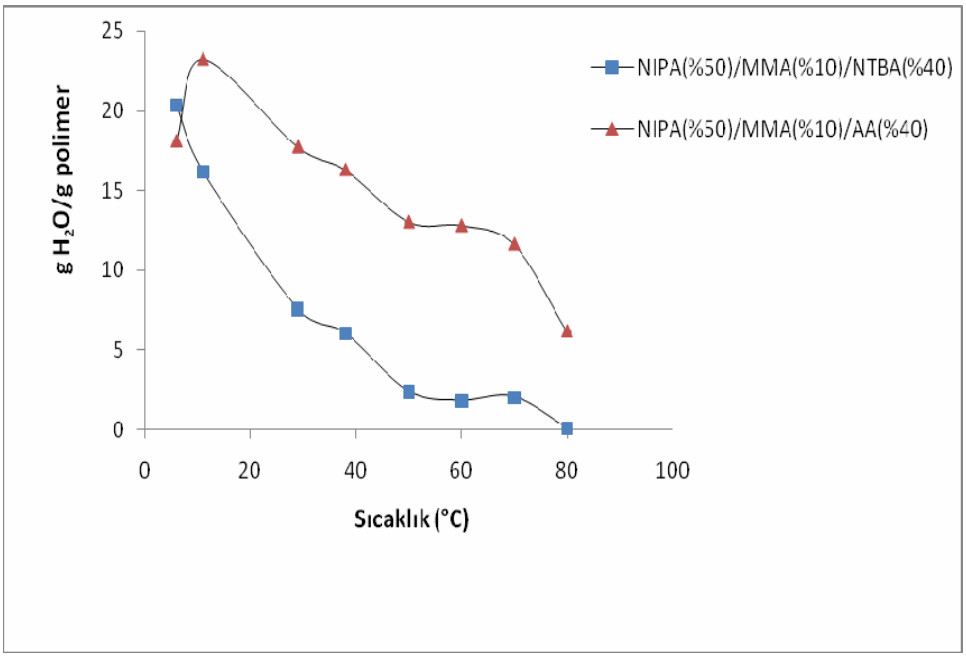
Yapılan sıcaklık duyarlılık ölçümlerinde, sentezlenen jellerin hepsinin sıcaklığa duyarlı oldukları bulunmuştur. Ölçümlerden elde edilen şişme denge değerlerinden yararlanılarak jellerin faz geçiş sıcaklıkları tespit edilmiştir.

p(NIPAAm) hopolimerini diğer terpolimerler ile kıyaslayabilmek için toplam mol miktarına göre %1.13 mol BIS çapraz bağlayıcı kullanarak aynı şartlarda sentezlendi ve şişme büzülme değerlerinden faz geçiş sıcaklığı 24°C ve şişme denge değeri 42 (g H_2O/g polimer) olarak bulundu. Bu LCST değeri Şekil 4.28'de verilen DSC eğrisinden de 24°C bulunarak şişme-büzülme metodundan elde edilen sonucun doğruluğu kanıtlanmış oldu.

Hirokawa ve ark. (1984) toplam mol miktarına göre %0.23 mmol çapraz bağlayıcı kullanarak sentezledikleri p(NIPAAm) homopolimeri için faz geçiş sıcaklığını 32°-34°C bulmuşlardır.

Bu sonuçtan da anlaşılacağı üzere kullanılan çapraz bağlayıcı miktarı elde edilen hidrojelin direk faz geçiş sıcaklığına etki ettiği ve bu değeri oldukça aşağıya düşürdüğü görülmektedir.

1) NIPAAm(%50)/MMA(%10)/X(40) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve AA monomerlerinin etkisinin incelenmesi



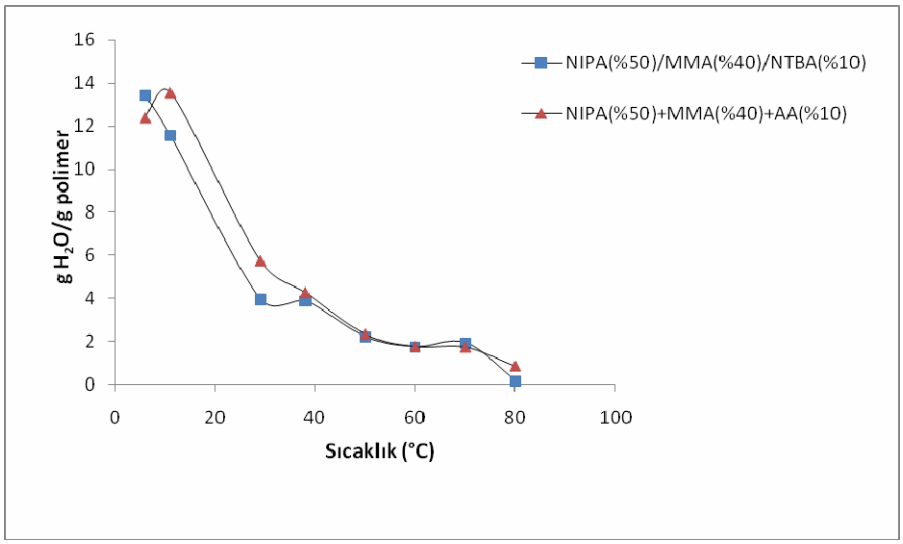
Şekil 4.1. NIPAAm(%50)/MMA(%10)/X(40) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.1. NIPAAm(%50)/MMA(%10)/X(40) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H_2O/g polimer)
12	NIPAAm(%50) /MMA(%10) /NTBA(%40)	24	20
21	NIPAAm(%50)/MMA(%10)/AA(%40)	52	27

Şekil 4.1'den elde edilen Çizelge 4.1'e göre; AA monomerinin toplam mole göre %40 mol kullanılması durumunda, jelin LCST ve *r* değeri artarken, AA monomeri yerine hidrofobik yapıdaki NTBA'in yine %40 mol kullanılmasıyla bu değerlerde keskin düşüşler gözlenmiştir.

2) NIPAAm(%50)/MMA(%40)/X(10) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve AA monomerlerinin etkisinin incelenmesi



Şekil 4.2. NIPAAm(%50)/MMA(%40)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.2. NIPAAm(%50)/MMA(%40)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H_2O/g polimer)
13	NIPAAm(%50)/ MMA(%40)/NTBA(%10)	23	14
20	NIPAAm(%50)/MMA(%40)/AA(%10)	30	14

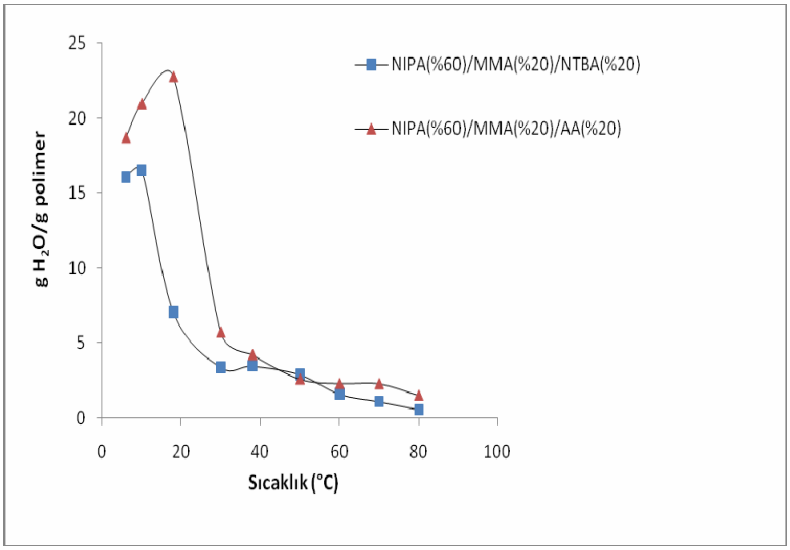
Şekil 4.2'den elde edilen Çizelge 4.2'ye göre; AA monomerinin toplam mole göre %10 mol kullanılması durumunda, jelin LCST değeri artarken, *r* değerinin değişmediği, AA monomeri yerine NTBA'in yine %10 mol kullanılmasıyla LCST değeri azalırken *r* değerinin etkilenmediği tespit edilmiştir. AA monomeri kullanılan hidrojelin şişme denge değerinde beklenen artışın olmayışı MMA'ın (yapıdaki hidrofobik gruplardan dolayı) yüksek miktarda (%40) kullanılmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Çizelge 4.3: Monomer oranlarının (NTBA, AA) LCST ve *r* değerine etkisi

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H_2O/g polimer)
13	NIPAAm(%50)/ MMA(%40)/NTBA(%10)	23	14
12	NIPAAm(%50) /MMA(%10) /NTBA(%40)	24	20
20	NIPAAm(%50)/MMA(%40)/AA(%10)	30	14
21	NIPAAm(%50)/MMA(%10)/AA(%40)	52	27

Çizelge 4.3.'den görüldüğü gibi; üçüncü monomer miktarının artması bu moleküllerin hidrojelde oluşturduğu etkiyi (LCST ve *r* değeri değişikliği) genelde negatif veya pozitif yönde değiştirmiştir. 12 nolu hidrojelin 13 nolu hidrojele göre LCST ve *r* değerinde beklenen düşüşün olmayışı yapıdaki hidrofobik gruplardan dolayı MMA'ın yüksek miktarda (%40) kullanılması ile açıklanabilir. Yani yapıdaki monomerlerin rastgele yerleşmelerinden dolayı oluşan heterojenlik, MMA monomerinin hidrofobik etkisini daha çok ön plana çıkarmıştır.

3) **NIPAAm(%60)/MMA(%20)/X(20) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve AA monomerlerinin etkisinin incelenmesi**



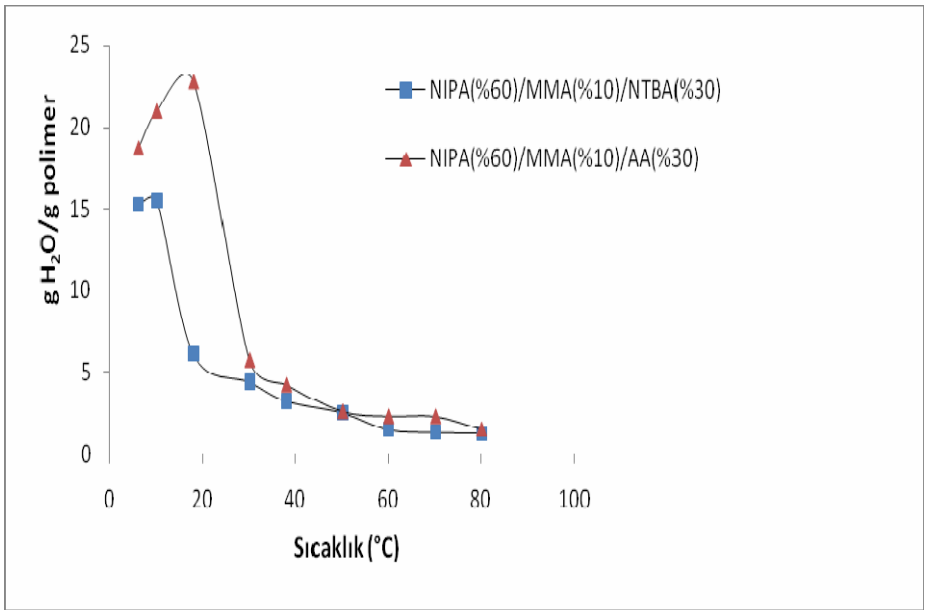
Şekil 4.3. NIPAAm(%60)/MMA(%20)/X(20) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.4. NIPAAm(%60)/MMA(%20)/X(20) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H_2O/g polimer)
11	NIPAAm(%60)/ MMA(%20)/NTBA(%20)	22	17
19	NIPAAm(%60)/MMA(%20)/AA(%20)	25	23

Şekil 4.3'den elde edilen Çizelge 4.4'e göre; AA monomerinin toplam mole göre %20 mol kullanılması durumunda, jelin *r* ve LCST değerinde belirgin bir artış gözlenirken, AA monomeri yerine NTBA'in yine %20 mol kullanılmasıyla LCST ve *r* değerinin düştüğü tespit edilmiştir. Bu durum AA monomerinin NTBA monomerine göre daha hidrofilik gruplar içermesi ile açıklanabilir. *r* değerindeki düşüşün fazla olmayışının nedeninin, NIPAAm monomerinin toplam mole göre %60 kullanılmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

4) NIPAAm(%60)/MMA(%10)/X(30) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve AA monomerlerinin etkisinin incelenmesi



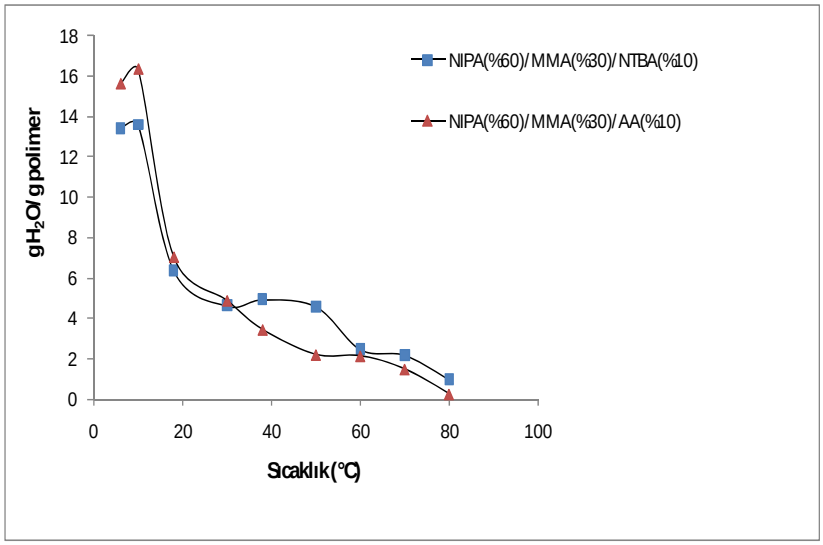
Şekil 4.4. NIPAAm(%60)/MMA(%10)/X(30) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.5. NIPAAm(%60)/MMA(%10)/X(30) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
9	NIPAAm(%60) /MMA(%10)/NTBA(%30)	23	15
18	NIPAAm(%60)MMA(%10)/AA(%30)	27	29

Şekil 4.4'den elde edilen Çizelge 4.5'e göre; AA monomerinin toplam mole göre %30 mol kullanılması durumunda, jelin *r* ve LCST değeri artarken, AA monomeri yerine hidrofobik yapıdaki NTBA'in yine %30 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığı ve şişme denge değerinin düştüğü görülmektedir.

5) NIPAAm(%60)/MMA(%30)/X(10) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve AA monomerlerinin etkisinin incelenmesi



Şekil 4.5. NIPAAm(%60)/MMA(%30)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.6. NIPAAm(%60)/MMA(%30)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
10	NIPAAm(%60)/MMA(%30)/NTBA(%10)	23	14
17	NIPAAm(%60)/MMA(%30)/AA(%10)	27	16

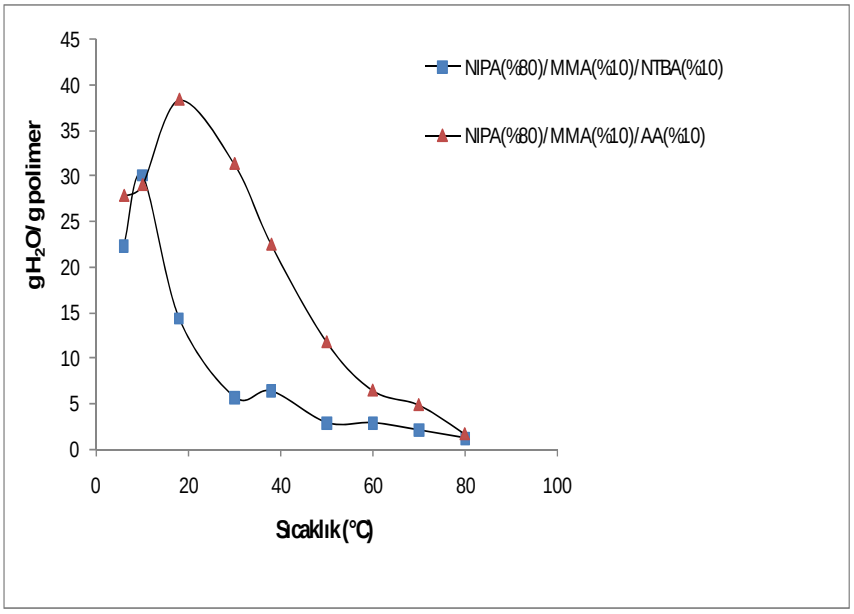
Şekil 4.5'den elde edilen Çizelge 4.6'ya göre; AA monomerinin toplam mole göre %10 mol kullanılması durumunda, jelin LCST ve *r* değerinin arttığı gözlenirken, AA monomeri yerine hidrofobik yapıdaki NTBA'in yine %10 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığı ve şişme denge değerinin düştüğü görülmektedir. Toplam mole göre %60 mol NIPAAm kullanılan hidrojeller (Çizelge 4.4.) ile kıyaslandığında Çizelge 4.5.'de verilen hidrojellerin şişme denge değerlerindeki düşüşün, MMA'nın toplam mole göre %30 kullanılmasından dolayı oluşan hidrofobik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.7.: Monomer oranlarının (NTBA, AA) LCST ve *r* değerine etkisi

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H_2O/g polimer)
10	NIPAAm(%60)/MMA(%30)/NTBA(%10)	23	14
11	NIPAAm(%60)/MMA(%20)/NTBA(%20)	22	17
9	NIPAAm(%60)/MMA(%10)/NTBA(%30)	23	15
17	NIPAAm(%60)/MMA(%30)/AA(%10)	27	16
19	NIPAAm(%60)/MMA(%20)/AA(%20)	25	23
18	NIPAAm(%60)MMA(%10)/AA(%30)	27	29

Çizelge 4.7.'de hidrojel yapısındaki üçüncü monomer miktarının değişiminin jelin LCST ve *r* değerine etkisini göstermektedir. NTBA monomerinin jeldeki miktarının artması, beklenildiği gibi LCST ve *r* değerini düşürmemiştir. AA monomerinin jeldeki miktarının artmasına bağlı olarak LCST değerini bariz bir şekilde değiştirmezken, *r* değeri beklenildiği gibi artış göstermiştir. Bu da AA monomerinin molekül içi yaptığı güçlü H bağları sayesinde bulunduğu hidrojelde hidrofilik etkisinin, NTBA monomerinin hidrofobik etkisinden daha belirgin olduğunu göstermektedir.

6) **NIPAAm(%80)/MMA(%10)/X(10) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve AA monomerlerinin etkisinin incelenmesi**



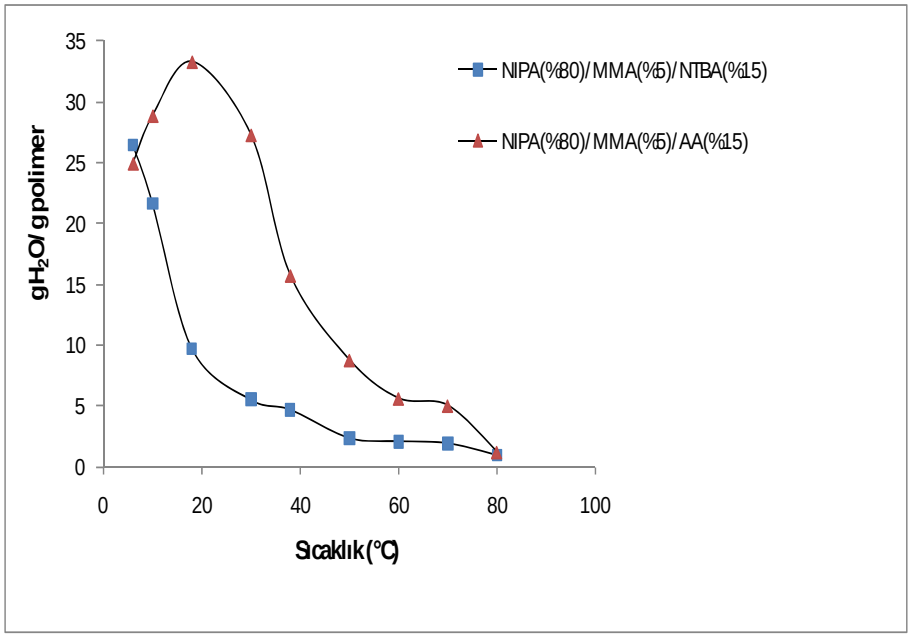
Şekil 4.6. NIPAAm(%80)/MMA(%10)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.8. NIPAAm(%60)/MMA(%10)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
16	NIPA(%80) /MMA(%10)/NTBA(%10)	20	30
24	NIPA(%80)/MMA(%10)/AA(%10)	45	36

Şekil 4.6'den elde edilen Çizelge 4.8'e göre; AA monomerinin toplam mole göre %10 mol kullanılması durumunda, jelin LCST ve *r* değerinin belirgin bir şekilde arttığı, AA monomeri yerine hidrofobik yapıdaki NTBA'in yine %10 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığı ve şişme denge değerinin azaldığı görülmektedir. Her iki terpolimerin şişme denge değerlerindeki genel artışın hidrojel yapısındaki NIPAAm'ın toplam mole göre %80 kullanılmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

7) NIPAAm(%80)/MMA(%5)/X(15) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve AA monomerlerinin etkisinin incelenmesi



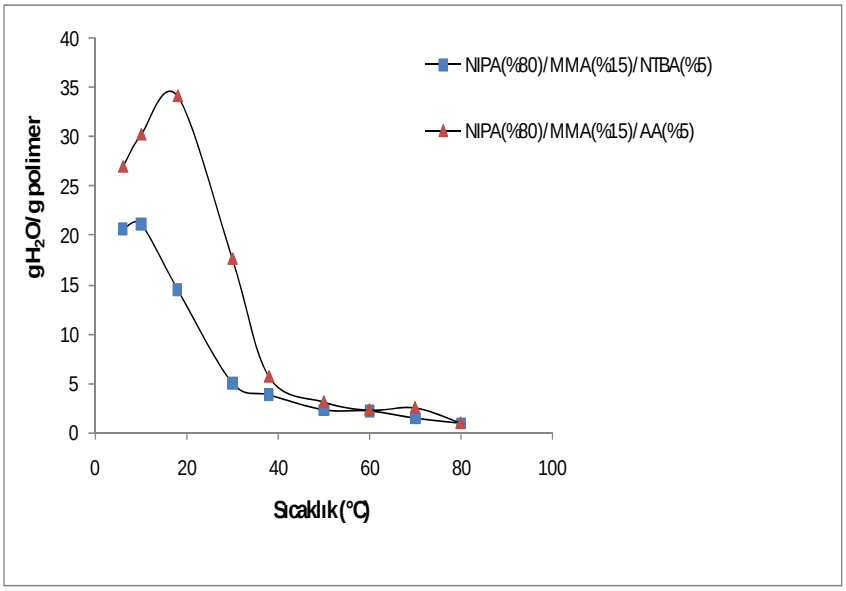
Şekil 4.7. NIPAAm(%80)/MMA(%5)/X(15) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.9. NIPAAm(%80)/MMA(%5)/X(15) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
14	NIPA(%80) /MMA(%5)/NTBA(%15)	20	26
23	NIPA(%80)/MMA(%5)/AA(%15)	42	33

Şekil 4.7'den elde edilen Çizelge 4.9'a göre; AA monomerinin toplam mole göre %15 mol kullanılması durumunda, jelin LCST ve *r* değerinin arttığı, AA monomeri yerine hidrofobik yapıdaki NTBA'in yine %15 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığı ve şişme denge değerinin azaldığı görülmektedir.

8) NIPAAm(%80)/MMA(%15)/X(5) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve AA monomerlerinin etkisinin incelenmesi



Şekil 4.8. NIPAAm(%80)/MMA(%15)/X(5) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve AA monomerlerinin etkisi

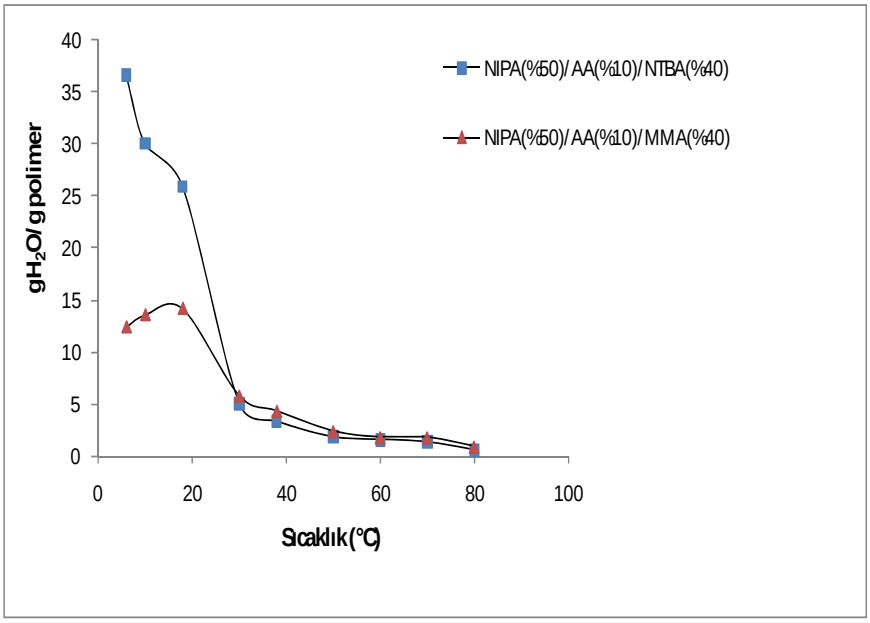
Çizelge 4.10. NIPAAm(%80)/MMA(%15)/X(5) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
15	NIPAAm(%80) /MMA(%15)/NTBA(%5)	24	21
22	NIPAAm(%80)/MMA(%15)/AA(%5)	27	34

Şekil 4.8'den elde edilen Çizelge 4.10'a göre; AA monomerinin toplam mole göre %5 mol kullanılması durumunda, jelin LCST ve *r* değerinin arttığı, AA monomeri yerine hidrofobik yapıdaki NTBA'in yine %5 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığı ve şişme denge değerinin azaldığı görülmektedir.

Ayrıca p[NIPAAm/MMA/(NTBA/AA)] hidrojelinin yapısındaki NIPAAm monomerinin %60 ve %80 oranında kullanılması durumunda NIPAAm miktarının artmasına paralel olarak genelde jelin LCST ve *r* değerinin arttığı, NIPAAm monomerinin %50 oranında kullanılması halinde ise jel yapısındaki diğer miktarca fazla kullanılan monomerlerin hidrofilik veya hidrofobik özelliklerine göre LCST ve *r* değerinin değiştiği gözlenmiştir.

9) NIPAAm(%50)/AA(%10)/X(40) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisinin incelenmesi



Şekil 4.9. NIPAAm(%50)/AA(%10)/X(40) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi

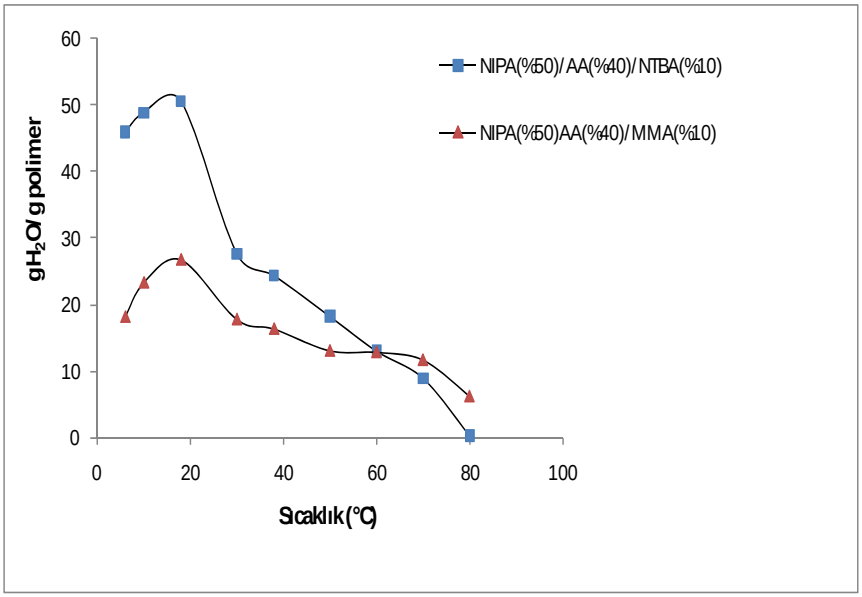
Çizelge 4.11. NIPAAm(%50)/AA(%10)/X(40) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
4	NIPAAm(%50)/AA(%10)/NTBA(%40)	17	37
20	NIPAAm(%50)/AA(%10)/MMA(%40)	30	14

Şekil 4.9'dan elde edilen Çizelge 4.11'e göre; NTBA monomerinin toplam mole göre %40 mol kullanılması durumunda, jelin *r* değerinin arttığı bunun yanında LCST değerinin oldukça düştüğü gözlenirken, NTBA monomeri yerine MMA'ın yine %40 mol kullanılmasıyla diğer hidrojelin tersine faz geçiş sıcaklığı yükselirken şişme denge değerinin düştüğü görülmektedir. Burada; diğer jellerde görülen yüksek

şişme oranına sahip hidrojelin LCST değerinin de yüksek olduğunu gösteren sonuçların tersi bir durum söz konusudur. Bunun nedeni NTBA monomerinin yapısındaki hidrofobik ter-bütil gruplarının sıcaklığın artmasıyla MMA monomerindeki gruplara göre birbirleriyle daha çok etkileşmesi olarak açıklanabilir.

10) NIPAAm(%50)/AA(%40)/X(10) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisinin incelenmesi



Şekil 4.10. NIPAAm(%50)/AA(%40)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.12. NIPAAm(%50)/AA(%40)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
5	NIPAAm(%50)/AA(%40)/NTBA(%10)	39	51
21	NIPAAm(%50)/AA(%40)/MMA(%10)	52	27

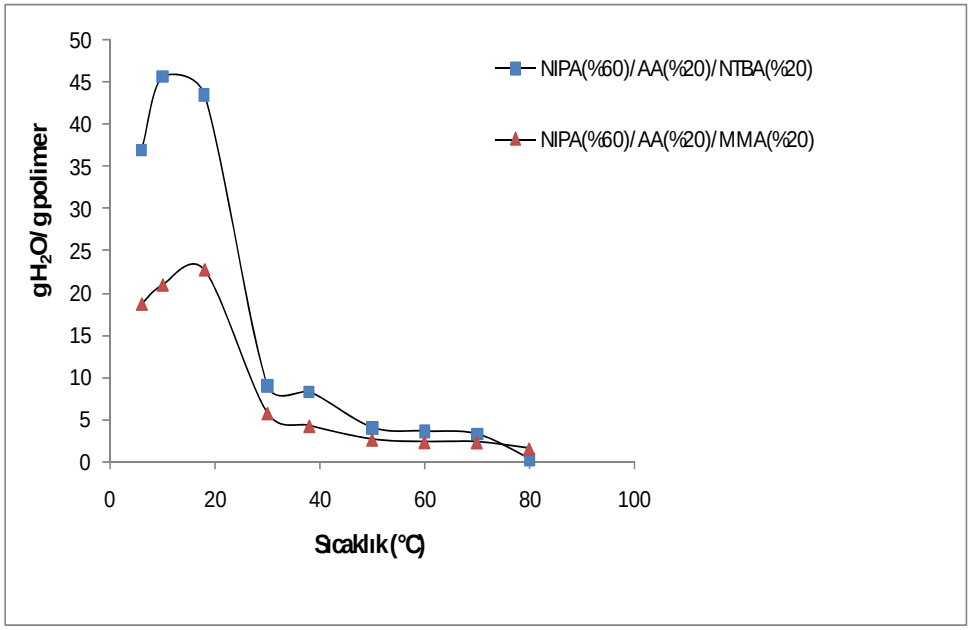
Şekil 4.10'dan elde edilen Çizelge 4.12'ye göre; NTBA monomerinin toplam mole göre %10 mol kullanılması durumunda, jelin LCST değeri düşerken *r* değerinin arttığı, NTBA monomeri yerine MMA'ın yine %10 mol kullanılmasıyla LCST değeri artarken, *r* değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni NTBA ve MMA monomerlerindeki hidrofobik grupların birbirleriyle olan etkileşimleridir. NTBA monomeri kullanılan hidrojelin şişme denge değerinde beklenen düşüşün olmayışı yapıdaki hidrofilik olarak kullanılan AA'ın molce (%40) olmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Çizelge 4.13.: Monomer oranlarının (NTBA, MMA) LCST ve *r* değerine etkisi

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H_2O/g polimer)
13	NIPAAm(%50)/ MMA(%40)/NTBA(%10)	23	14
12	NIPAAm(%50) /MMA(%10) /NTBA(%40)	24	20
20	NIPAAm(%50)/MMA(%40)/AA(%10)	30	14
21	NIPAAm(%50)/MMA(%10)/AA(%40)	52	27

Çizelge 4.13.'den görüldüğü gibi; üçüncü monomer miktarının artması bu moleküllerin hidrojelde oluşturduğu etkiyi (LCST ve r değeri değişikliği) genelde negatif veya pozitif yönde değiştirmiştir. 12 nolu hidrojelin 13 nolu hidrojele göre LCST ve r değerinde beklenen düşüşün olmayışı yapıdaki hidrofobik gruplardan dolayı MMA'ın yüksek miktarda (%40) kullanılması ile açıklanabilir. Yani yapıdaki monomerlerin rastgele yerleşmelerinden dolayı oluşan heterojenlik, MMA monomerinin hidrofobik etkisini daha çok ön plana çıkarmıştır.

11) NIPAAm(%60)/AA(%20)/X(20) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisinin incelenmesi



Şekil 4.11. NIPAAm(%60)/AA(%20)/X(20) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi

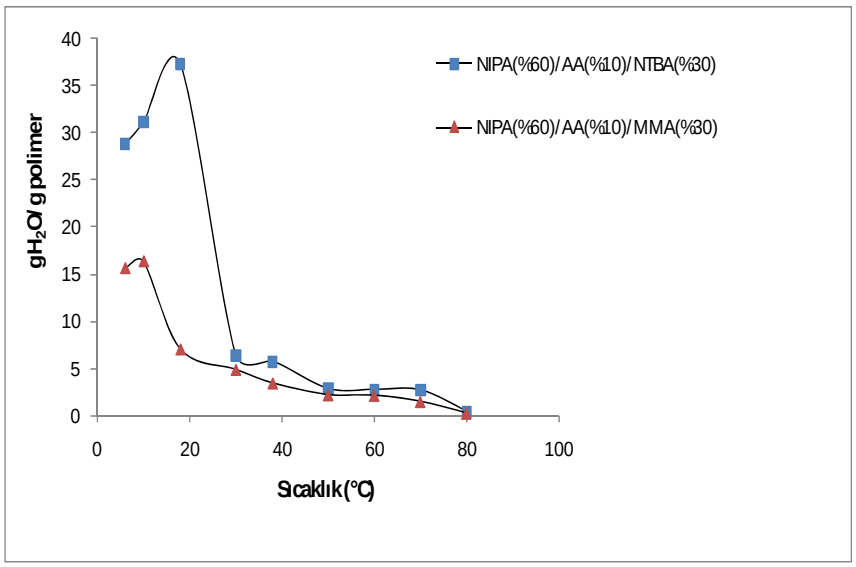
Çizelge 4.14. NIPAAm(%60)/AA(%20)/X(20) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
3	NIPAAm(%60)/AA(%20)/NTBA(%20)	25	46
19	NIPAAm(%60)/ AA(%20)/MMA(%20)	25	23

Şekil 4.11'den elde edilen Çizelge 4.14 'e göre; NTBA monomerinin toplam mole göre %20 mol kullanılması durumunda, jelin *r* değerinde belirgin bir artış ve LCST değerinde herhangi bir değişme gözlenmezken, NTBA monomeri yerine MMA'ın yine %20 mol kullanılmasıyla LCST değerinin değişmediği ve *r* değerinin ise azaldığı tespit edilmiştir. NTBA monomeri kullanılarak elde edilen hidrojelin

şişme denge değerinin yüksek çıkması; NTBA monomerinin yapısındaki suyu seven gruplardan (amid) ileri gelmiş olabilir. Toplam mole göre %40 mol AA monomeri kullanılan hidrojellerin (Çizelge 4.10) şişme denge değerleri artarken, yapıdaki AA'ın toplam mole göre %20 kullanılması sonucu her iki jelde de şişme denge değerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

12) NIPAAm(%60)/AA(%10)/X(30) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisinin incelenmesi



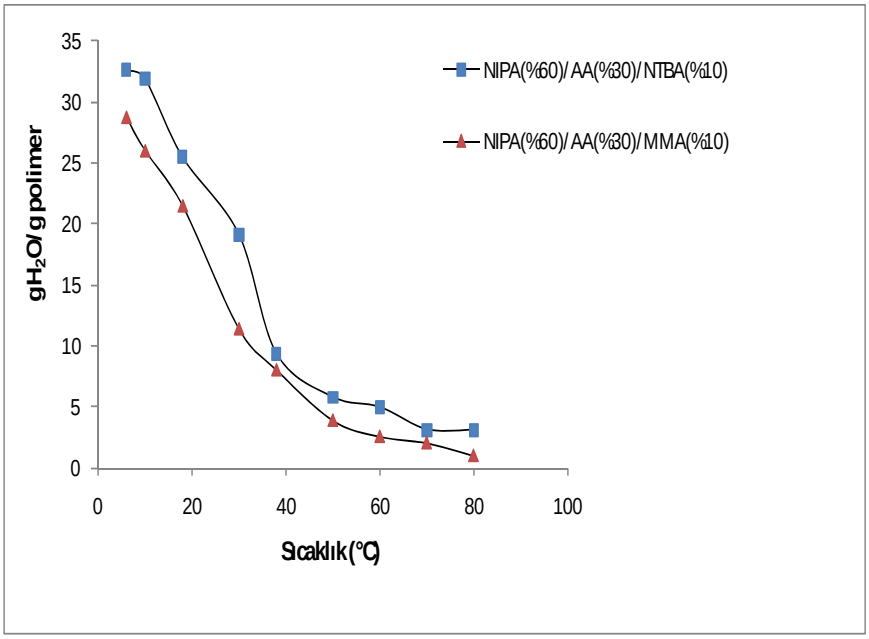
Şekil 4.12. NIPAAm(%60)/AA(%10)/X(30) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.15. NIPAAm(%60)/AA(%10)/X(30) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
1	NIPAAm(%60)/AA(%10)/NTBA(%30)	23	37
17	NIPAAm(%60)/ AA(%10)/MMA(%30)	23	16

Şekil 4.12'den elde edilen Çizelge 4.15'e göre; NTBA monomerinin toplam mole göre %30 mol kullanılması durumunda, jelin *r* değeri artarken LCST değeri değişmemiş, NTBA monomeri yerine MMA'ın yine %30 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığı değişmezken *r* değeri azalmıştır. Bunun nedeni, NTBA monomerinin yapısındaki –NH grubunun su molekülleriyle H bağı yapabilme kapasitesinin MMA monomerindeki gruplara göre fazla oluşu ile açıklanabilir.

13) NIPAAm(%60)/AA(%30)/X(10) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisinin incelenmesi



Şekil 4.13. NIPAAm(%60)/AA(%30)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi

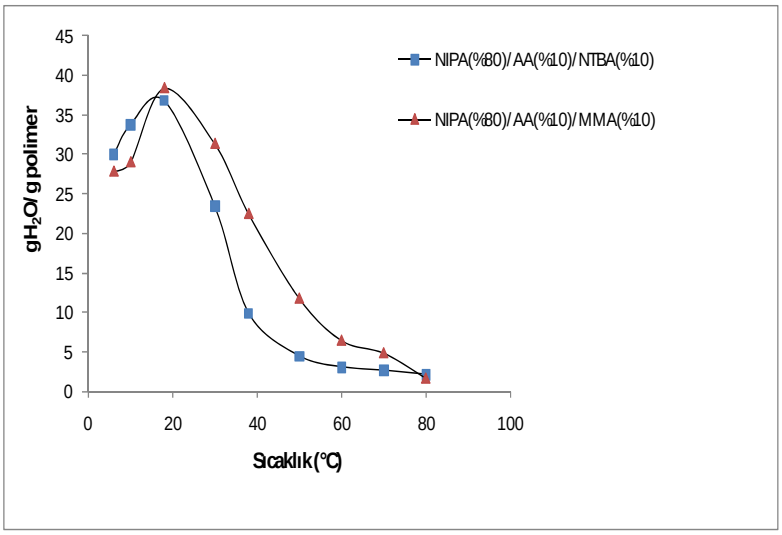
Çizelge 4.16. NIPAAm(%60)/AA(%30)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
2	NIPAAm(%60)/AA(%30)/NTBA(%10)	34	33
18	NIPAAm(%60)/AA(%30)/MMA(%10)	27	29

Şekil 4.13'den elde edilen Çizelge 4.16'ya göre; NTBA monomerinin toplam mole göre %10 mol kullanılması durumunda, jelin LCST ve *r* değerinin arttığı gözlenirken, NTBA monomeri yerine MMA'ın yine %10 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığı ve *r* değerinin düştüğü görülmektedir. NTBA monomerinden elde

edilen hidrojelin faz geçiş sıcaklığının (MMA kökenli hidrojele göre) yüksek çıkması, her iki hidrojelde yüksek oranda (%30) AA monomeri kullanılması sonucu, AA monomerinin NIPAAm monomeri yanında NTBA monomerinin –NH grubu ile de H bağı yapması ile açıklanabilir. Toplam mole göre %60 mol NIPAAm kullanılan hidrojellerden; Çizelge 4.12.'deki hidrojeller ile Çizelge 4.13'deki hidrojeller arasındaki şişme denge değerlerindeki farkın, AA'nın toplam mole göre %30 kullanılmasına bağlı olduğu tahmin edilmektedir.

14) NIPAAm(%80)/AA(%10)/X(10) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisinin incelenmesi



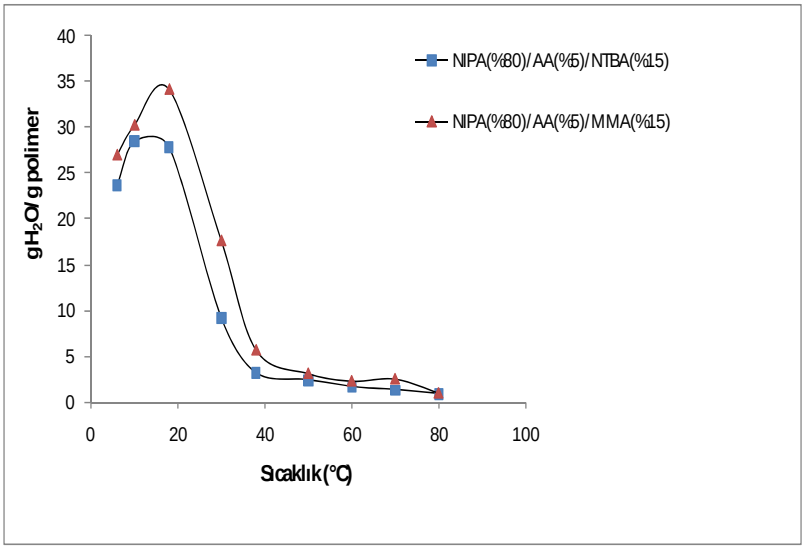
Şekil 4.14. NIPAAm(%80)/AA(%10)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.17. NIPAAm(%80)/AA(%10)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
8	NIPAAm(%80)/AA(%10)/NTBA(%10)	31	37
24	NIPAAm(%80)/AA(%10)/MMA(%10)	45	36

Şekil 4.14'den elde edilen Çizelge 4.17'ye göre; NTBA monomerinin toplam mole göre %10 mol kullanılması durumunda, jelin faz geçiş sıcaklığı düşerken şişme denge değerinin arttığı, NTBA monomeri yerine MMA'ın yine %10 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığının artarken şişme denge değerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum yine NTBA monomerindeki hidrofobik grupların sıcaklığın artmasıyla birlikte birbirleriyle yaptıkları etkileşimden kaynaklanmaktadır. Her iki terpolimerin şişme denge değerlerindeki genel artışın hidrojel yapısındaki NIPAAm monomerini toplam mole göre %80 kullanılmasının etkili olduğu tahmin edilmektedir.

15) NIPAAm(%80)/AA(%5)/X(15) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisinin incelenmesi



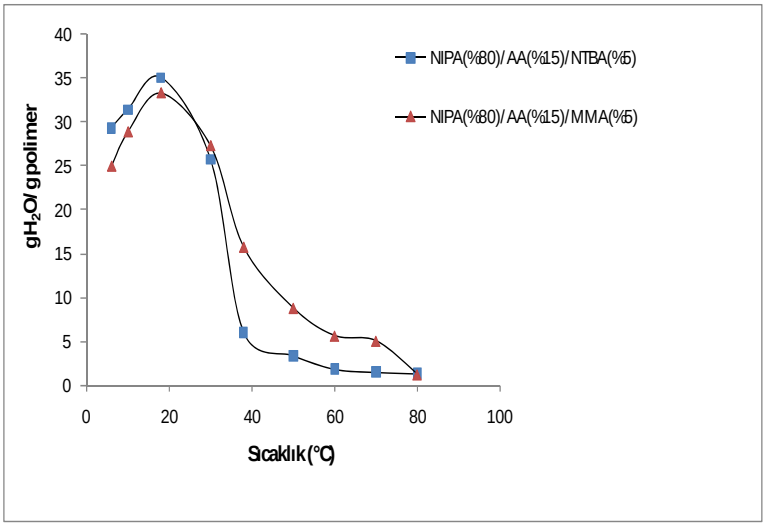
Şekil 4.15. NIPAAm(%80)/AA(%5)/X(15) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.18. NIPAAm(%80)/AA(%5)/X(15) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
6	NIPAAm(%80)/AA(%5)/NTBA(%15)	25	29
22	NIPAAm(%80)/AA(%5)/MMA(%15)	27	34

Şekil 4.15'den elde edilen Çizelge 4.18'e göre; NTBA monomerinin toplam mole göre %15 mol kullanılması durumunda, jelin LCST değerinin ve *r* değerinin azaldığı, NTBA monomeri yerine MMA'ın yine %15 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığı ve *r* değerinin arttığı görülmektedir. Buradaki NTBA monomeri kullanılarak elde edilen hidrojeldeki LCST ve şişme denge değerindeki düşüşün, yüksek oranda (%80) kullanılan NIPAAm monomeri ile %15 mol oranında kullanılan NTBA monomerlerinin yapılarındaki –NH grupları arasındaki H bağından dolayı moleküldeki artan ağ yoğunluğunun su moleküllerinin molekül içi boşluklara giriş ve çıkışını engellediğinden ileri geldiği tahmin edilmektedir.

16) NIPAAm(%80)/AA(%15)/X(5) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisinin incelenmesi



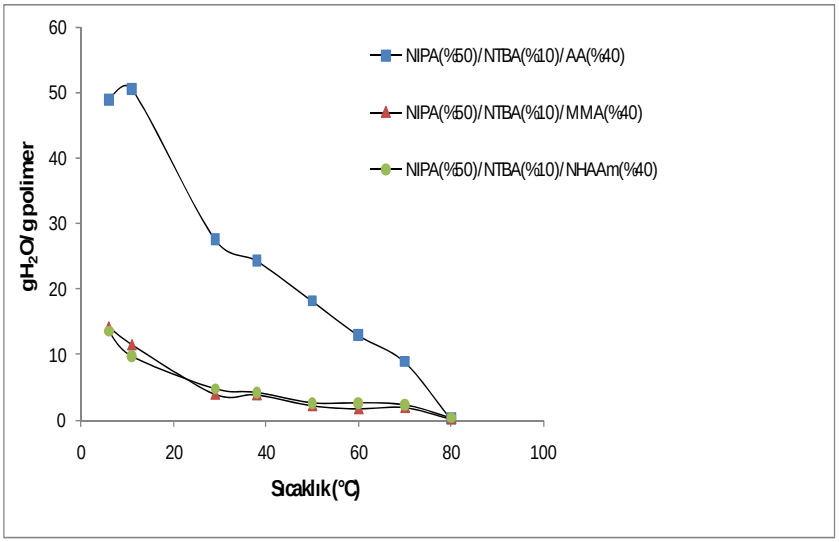
Şekil 4.16. NIPAAm(%80)/AA(%15)/X(5) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine NTBA ve MMA monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.19. NIPAAm(%80)/AA(%15)/X(5) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
7	NIPAAm(%80)/AA(%15)/NTBA(%5)	30	35
23	NIPAAm(%80) /AA(%15)/MMA(%5)	42	33

Şekil 4.16'dan elde edilen Çizelge 4.19'a göre; NTBA monomerinin toplam mole göre %5 mol kullanılması durumunda, jelin LCST değeri düşerken *r* değerinin arttığı, NTBA monomeri yerine MMA'ın %5 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığının artarken şişme denge değerinin azaldığı görülmektedir. Bunun nedeninin düşük sıcaklıklarda NTBA monomerindeki –NH gruplarının su molekülleriyle H bağı yapmasının daha baskın; yüksek sıcaklıklarda ise ter-bütil gruplarının hidrofobik etkileşiminin daha baskın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

17) NIPAAm(%50)/NTBA(%10)/X(40) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisinin incelenmesi



Şekil 4.17. NIPAAm(%50)/NTBA(%10)/X(40) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi

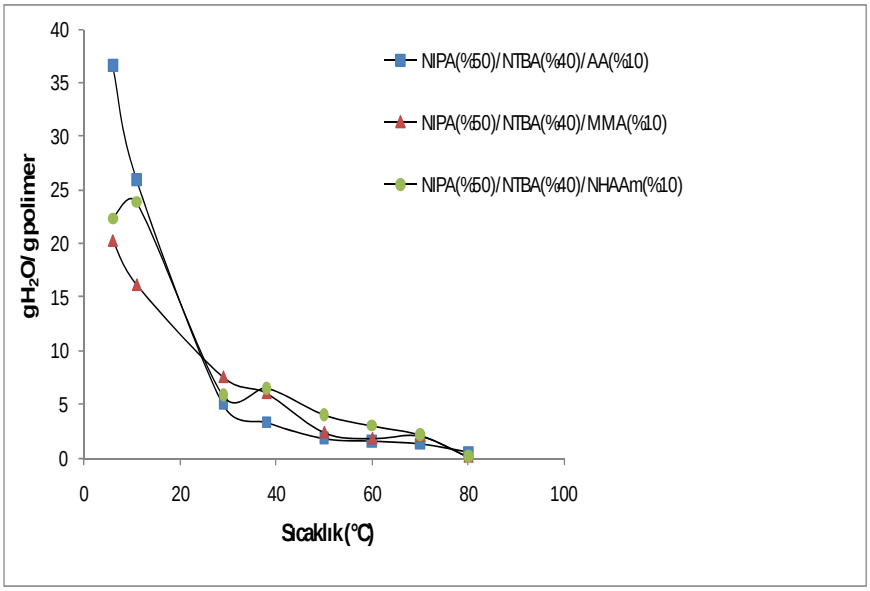
Çizelge 4.20. NIPAAm(%50)/NTBA(%10)/X(40) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
5	NIPAAm(%50)/NTBA(%10)/AA(%40)	39	51
13	NIPAAm(%50)/NTBA(%10)/MMA(%40)	23	14
29	NIPAAm(%50)/NTBA(%10)/NHMAAm(%40)	25	14

Şekil 4.17'den elde edilen Çizelge 4.20'ye göre; AA monomerinin toplam mole göre %40 mol kullanılması durumunda, jelin şişme *r* ve LCST değerinin arttığı, AA monomeri yerine NHMAAm'ın %40 mol kullanılmasıyla bu değerlerde keskin düşüşlerin olduğu, üçüncü monomer olarak MMA'ın %40 mol olarak kullanılması halinde NHMAAm monomerinin kullanıldığı hidrojele göre faz geçiş sıcaklığının düştüğü ancak *r* değerinin etkilenmediği görülmektedir. Hidrojelde yüksek mol

oranında kullanılan MMA ve NHMAAm monomerlerinin jeldeki hidrofobik etkisi ile AA monomerinin hidrofilik özelliği açıkça görülmektedir. Buradan MMA ve NHMAAm monomerlerinin hidrofobik özelliklerinin birbirine yakın olduğu, bu nedenle iki jel kıyaslandığında LCST ve *r* değerlerinin de birbirine yakın olduğu görülmektedir. AA monomeri ise hidrofilik gruplara sahip olduğundan hem faz geçiş sıcaklığı hem de *r* değeri diğer jellere göre daha yüksektir.

18) NIPAAm(%50)/NTBA(%40)/X(10) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisinin incelenmesi



Şekil 4.18. NIPAAm(%50)/NTBA(%40)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi

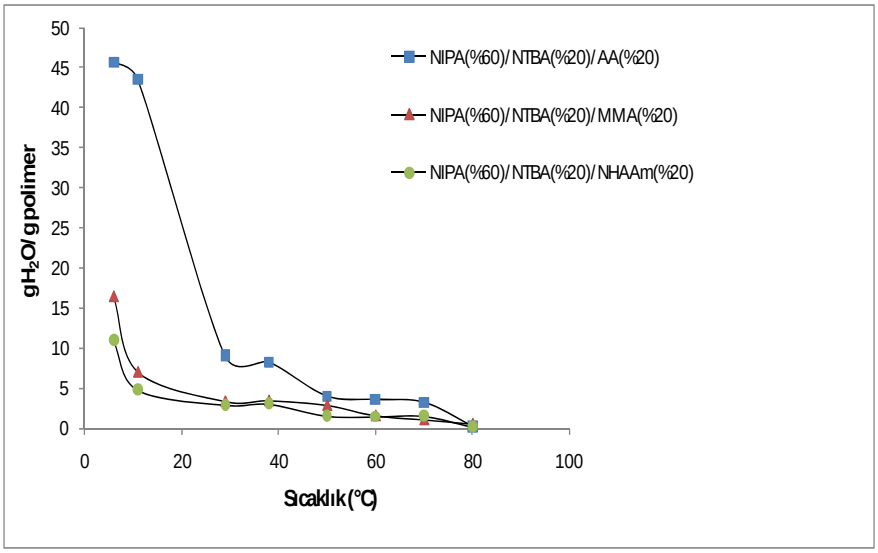
Çizelge 4.21. NIPAAm(%50)/NTBA(%40)/X(10) hidrojellerinin LCST ve *r* değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
4	NIPAAm(%50)/NTBA(%40)/AA(%10)	17	37
12	NIPAAm(%50)/NTBA(%40)/MMA(%10)	24	20
28	NIPAAm(%50)/NTBA(%40)/NHMAAm(%10)	25	24

Şekil 4.18'den elde edilen Çizelge 4.21'e göre; AA monomerinin toplam mole göre %10 mol kullanılması durumunda, jelin LCST değeri azalırken *r* değerinin belirgin bir şekilde arttığı, AA monomeri yerine NHMAAm'ın %10 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığı ve şişme denge değerinin azaldığı, üçüncü monomer olarak MMA'ın %10 mol olarak kullanılması halinde NHMAAm'ın

kullanıldığı hidrojele göre daha düşük LCST ve *r* değerine sahip olduğu görülmektedir. AA monomeri kullanılarak elde edilen hidrojelin faz geçiş sıcaklığının beklenmeyen bir şekilde düşük çıkması, hidrofobik grup içeren NTBA monomerinin fazla (%40) kullanılması ile açıklanabilir.

19) NIPAAm(%60)/NTBA(%20)/X(20) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisinin incelenmesi



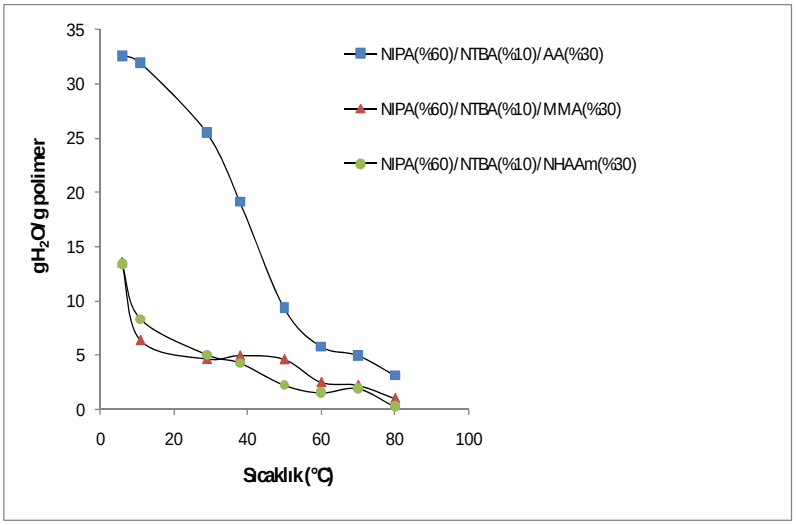
Şekil 4.19. NIPAAm(%60)/NTBA(%20)/X(20) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.22. NIPAAm(%60)/NTBA(%20)/X(20) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
3	NIPAAm(%60)/NTBA(%20)/AA(%20)	25	46
11	NIPAAm(%60)/NTBA(%20)/MMA(%20)	22	17
27	NIPAAm(%60)/NTBA(%20)/NHMAAm(%20)	20	11

Şekil 4.19'dan elde edilen Çizelge 4.22'ye göre; AA monomerinin toplam mole göre %20 mol kullanılması durumunda, jelin LCST ve *r* değerinde artış gözlenirken, AA monomeri yerine MMA'in %20 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığı ve şişme denge değerinin düştüğü ve üçüncü monomer olarak NHMAAm'ın %20 mol olarak kullanılması halinde MMA monomerinin kullanıldığı hidrojele göre daha düşük LCST ve *r* değerine sahip olduğu görülmektedir. Burada yine monomerlerin hidrofilik (AA) veya hidrofobik (MMA, NHMAAm) özelliklerinin etkisi görülmektedir.

20) NIPAAm(%60)/NTBA(%10)/X(30) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisinin incelenmesi



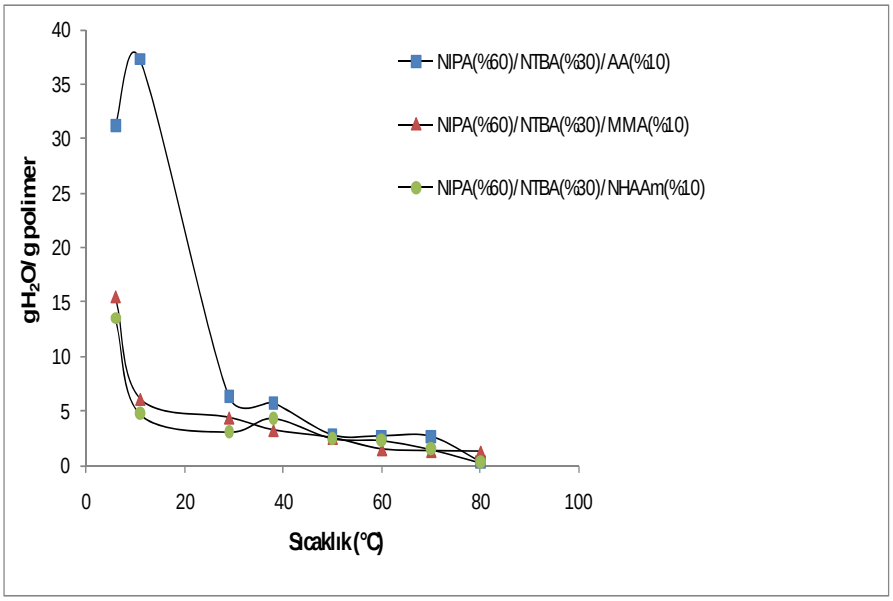
Şekil 4.20. NIPAAm(%60)/NTBA(%10)/X(30) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.23. NIPAAm(%60)/NTBA(%10)/X(30) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
2	NIPAAm(%60)/NTBA(%10)/AA(%30)	34	33
10	NIPAAm(%60)/NTBA(%10)/MMA(%30)	27	14
26	NIPAAm(%60)/NTBA(%10)/NHMAAm(%30)	24	13

Şekil 4.20'den elde edilen Çizelge 4.23'e göre; AA monomerinin toplam mole göre %30 mol kullanılması durumunda, jelin *r* ve LCST değeri artarken, AA monomeri yerine MMA'ın %30 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığı ve şişme denge değerinin düştüğü ve üçüncü monomer olarak NHMAAm'ın %30 mol kullanılması halinde MMA monomerinin kullanıldığı hidrojele göre daha düşük LCST ve *r* değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, önceden açıklandığı üzere monomerlerin hidrofilik ve hidrofobik özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

21) NIPAAm(%60)/NTBA(%30)/X(10) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisinin incelenmesi



Şekil 4.21. NIPAAm(%60)/NTBA(%30)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi

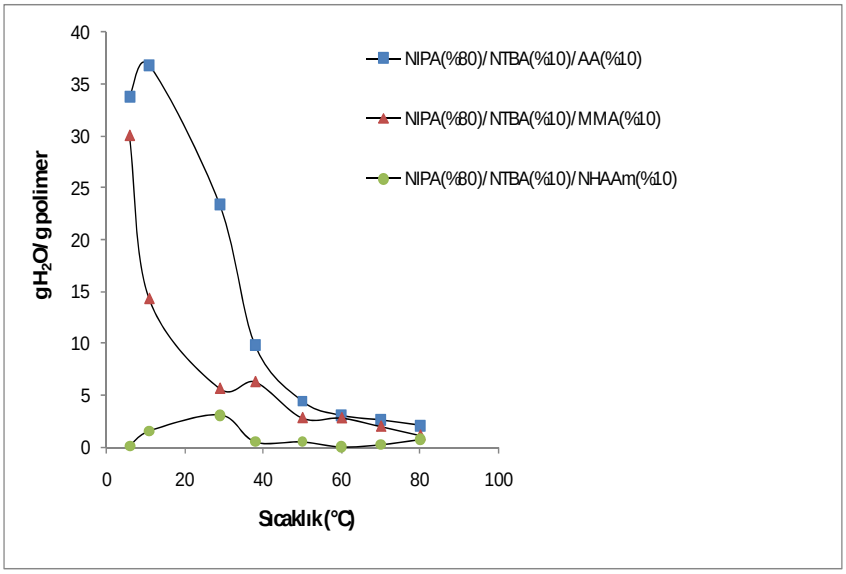
Çizelge 4.24. NIPAAm(%60)/NTBA(%30)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
1	NIPAAm(%60)/NTBA(%30)/AA(%10)	23	37
9	NIPAAm(%60)/NTBA(%30)/MMA(%10)	23	15
25	NIPAAm(%60)/NTBA(%30)/NHMAAm(%10)	19	14

Şekil 4.21'den elde edilen Çizelge 4.24'e göre; AA monomerinin toplam mole göre %10 mol kullanılması durumunda, jelin faz geçiş sıcaklığı değişmezken ve şişme denge değerinin arttığı, AA monomeri yerine MMA'ın %10 mol kullanılmasıyla şişme denge değerinin düştüğü ve faz geçiş sıcaklığının değişmediği ve üçüncü monomer olarak NHMAAm'ın %10 mol olarak kullanılması halinde MMA monomerinin kullanıldığı hidrojele göre daha düşük LCST ve şişme denge

değerine sahip olduğu görülmektedir. AA monomeri kullanılarak elde edilen hidrojelin faz geçiş sıcaklığının beklenmeyen bir şekilde düşük çıkması, hidrojel yapısındaki hidrofobik grup içeren NTBA monomerinin fazla (%30) kullanılması ile açıklanabilir. Bu gruptaki hidrojellerin faz geçiş sıcaklıklarındaki genel düşüşün yapıdaki NTBA'in hidrofobik etkisinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

22) NIPAAm(%80)/NTBA(%10)/X(10) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisinin incelenmesi



Şekil 4.22. NIPAAm(%80)/NTBA(%10)/X(10) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi

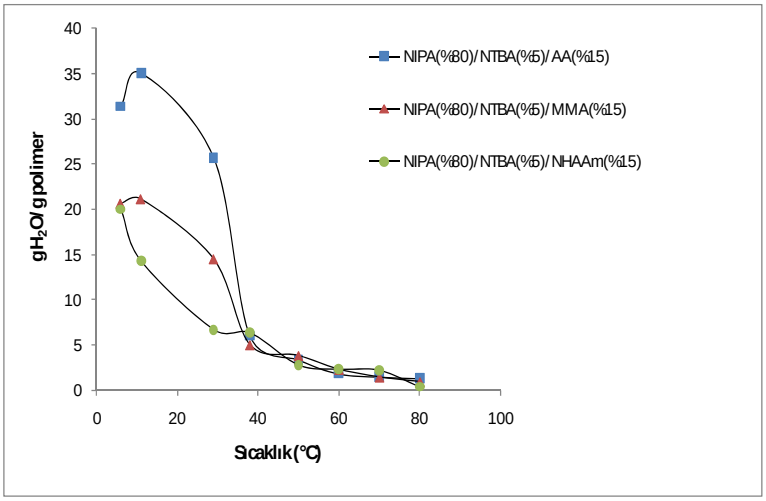
Çizelge 4.25. NIPAAm(%80)/NTBA(%10)/X(10) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
8	NIPAAm(%80)/NTBA(%10)/AA(%10)	31	37
16	NIPAAm(%80)/NTBA(%10)/MMA(%10)	20	30
32	NIPAAm(%80)/NTBA(%10)/NHMAAm(%10)	21	21

Şekil 4.22'den elde edilen Çizelge 4.25'e göre; AA monomerinin toplam mole göre %10 mol kullanılması durumunda, jelin LCST ve *r* değerinin belirgin bir şekilde arttığı, AA monomeri yerine NHMAAm'ın yine %10 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığı ve şişme denge değerinin azaldığı ve üçüncü monomer olarak MMA'ın %10 mol kullanılması halinde NHMAAm monomerinin kullanıldığı hidrojele göre daha düşük LCST ve daha yüksek *r* değerine sahip olduğu görülmektedir.

Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere hidrojel yapısındaki suyu seven (hidrofilik) grup ihtiva eden monomerlerin (AA) bulunması jelin LCST ve şişme denge değerini artırdığı, suyu sevmeyen (hidrofobik) grup ihtiva eden monomerlerin (MMA, NHMAAm) ise bu değerleri düşürdüğü görülmektedir. Her üç hidrojelin şişme denge değerlerindeki genel artışın hidrojel yapısındaki NIPAAm'ın toplam mole göre %80 kullanılmasının etkili olduğu tahmin edilmektedir.

23) NIPAAm(%80)/NTBA(%5)/X(15) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisinin incelenmesi



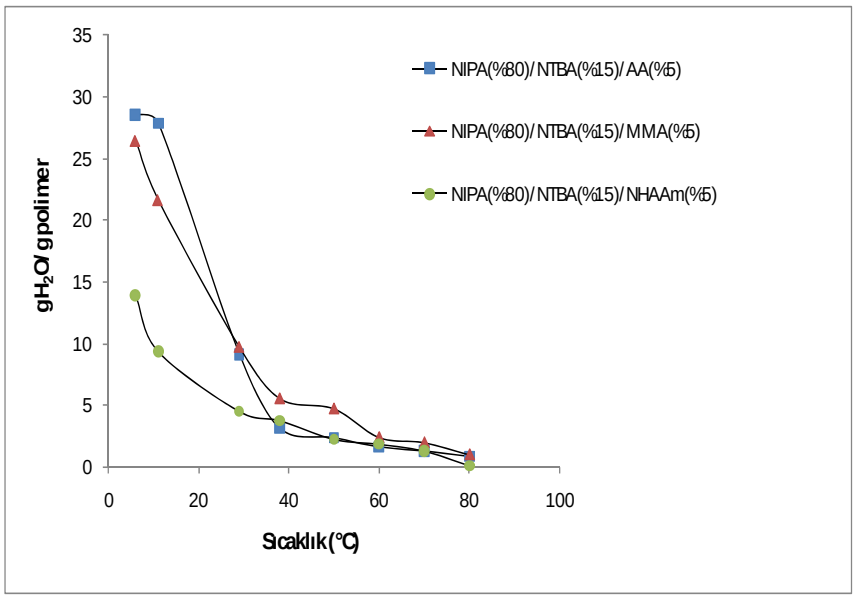
Şekil 4.23. NIPAAm(%80)/NTBA(%5)/X(15) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.26. NIPAAm(%80)/NTBA(%5)/X(15) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
7	NIPAAm(%80)/NTBA(%5)/AA(%15)	30	35
15	NIPAAm(%80)/NTBA(%5)/MMA(%15)	24	21
31	NIPAAm(%80)/NTBA(%5)/NHMAAm(%15)	24	20

Şekil 4.23'den elde edilen Çizelge 4.26'ya göre; AA monomerinin toplam mole göre %15 mol kullanılması durumunda, jelin LCST ve *r* değerinin arttığı, AA monomeri yerine MMA'ın %15 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığı ve şişme denge değerinin azaldığı ve üçüncü monomer olarak NHMAAm'ın %15 mol olarak kullanılması halinde MMA monomerinin kullanıldığı hidrojele göre daha düşük LCST ve şişme denge değerinin ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Burada, hidrofilik özelliği diğer monomerlere göre daha fazla olan AA monomerinin hem LCST hem de şişme denge değerine olumlu etkisi (artış) gözlenmiştir.

24) NIPAAm(%80)/NTBA(%15)/X(5) hidrojellerinin, faz geçiş sıcaklığı ve değişik sıcaklıklardaki şişme denge değerlerine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisinin incelenmesi



Şekil 4.24. NIPAAm(%80)/NTBA(%15)/X(5) terpolimer jellerinin su absorblama kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine AA, MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisi

Çizelge 4.27. NIPAAm(%80)/NTBA(%5)/X(15) hidrojellerinin LCST ve r değerleri

Deney No	Hidrojel	LCST (°C)	Maksimum r Değeri (g H2O/g polimer)
6	NIPAAm(%80)/NTBA(%15)/AA(%5)	25	29
14	NIPAAm(%80)/NTBA(%15)/MMA(%5)	20	26
30	NIPAAm(%80)/NTBA(%15)/NHMAAm(%5)	24	14

Şekil 4.24'den elde edilen Çizelge 4.27'ye göre; AA monomerinin toplam mole göre %5 mol kullanılması durumunda, jelin LCST ve *r* değerinin arttığı, AA monomeri yerine NHMAAm'ın %5 mol kullanılmasıyla faz geçiş sıcaklığı ve şişme denge değerinin azaldığı ve üçüncü monomer olarak MMA'ın %5 mol olarak kullanılması halinde NHMAAm monomerinin kullanıldığı hidrojele göre daha düşük LCST ve şişme denge değerinin ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum yine hidrojel yapısındaki monomerlerin hidrofilik-hidrofobik etkisinin farklılığından ileri geldiği görülmektedir.

Çizelge 4.28: Sentezlenen hidrojellerin LCST ve *r* değerleri

Deney No	HİDROJEL	LCST	*r* Değeri
1	NIPAAm(%60)+NTBA(%30)+AA(%10)	23	37
2	NIPAAm (%60)+NTBA(%10)+AA(%30)	34	33
3	NIPAAm (%60)+NTBA(%20)+AA(%20)	25	46
4	NIPAAm (%50)+NTBA(%40)+AA(%10)	17	37
5	NIPAAm (%50)+NTBA(%10)+AA(%40)	39	51
6	NIPAAm (%80)+NTBA(%15)+AA(%5)	25	29
7	NIPAAm (%80)+NTBA(%5)+AA(%15)	30	35
8	NIPAAm (%80)+NTBA(%10)+AA(%10)	31	37
9	NIPAAm (%60)+NTBA(%30)+MMA(%10)	23	15
10	NIPAAm (%60)+NTBA(%10)+MMA(%30)	27	14
11	NIPAAm (%60)+NTBA(%20)+MMA(%20)	22	17
12	NIPAAm (%50)+NTBA(%40)+MMA(%10)	24	20
13	NIPAAm (%50)+NTBA(%10)+MMA(%40)	23	14
14	NIPAAm (%80)+NTBA(%15)+MMA(%5)	20	26
15	NIPAAm (%80)+NTBA(%5)+MMA(%15)	24	21
16	NIPAAm (%80)+NTBA(%10)+MMA(%10)	20	30
17	NIPAAm (%60)+MMA(%30)+AA(%10)	23	16
18	NIPAAm (%60)+MMA(%10)+AA(%30)	27	29
19	NIPAAm (%60)+MMA(%20)+AA(%20)	25	23
20	NIPAAm (%50)+MMA(%40)+AA(%10)	30	14
21	NIPAAm (%50)+MMA(%10)+AA(%40)	52	27
22	NIPAAm (%80)+MMA(%15)+AA(%5)	27	34
23	NIPAAm (%80)+MMA(%5)+AA(%15)	42	33
24	NIPAAm (%80)+MMA(%10)+AA(%10)	45	36
25	NIPAAm (%60)+NTBA(%30)+NHMAAm(%10)	19	14
26	NIPAAm (%60)+NTBA(%10)+NHMAAm(%30)	24	13
27	NIPAAm (%60)+NTBA(%20)+NHMAAm(%20)	20	11
28	NIPAAm (%50)+NTBA(%40)+NHMAAm(%10)	25	24
29	NIPAAm (%50)+NTBA(%10)+NHMAAm(%40)	25	14
30	NIPAAm (%80)+NTBA(%15)+NHMAAm(%5)	24	14
31	NIPAAm (%80)+NTBA(%5)+NHMAAm(%15)	24	20
32	NIPAAm (%80)+NTBA(%10)+NHMAAm(%10)	21	21
33	NIPAAm (%100)	24	42

Çalışmada sentezlenen hidrojellerin tespit edilen faz-geçiş sıcaklığı (LCST) ve *r* değerleri Çizelge 4.28'de toplu olarak verilmiştir. Elde edilen verilere genel olarak bakıldığında; NIPAAm/NTBA/X hidrojelinde üçüncü monomer olarak AA monomeri kullanılmasıyla sentezlenen hidrojellerde LCST değeri 17-39°C ve *r* değeri 51-29, AA monomeri yerine MMA kullanıldığında LCST değeri 20-27°C ve *r*

değeri 14-30, üçüncü monomer olarak NHMAAm kullanıldığında ise hidrojelin LCST değeri 19-25°C ve *r* değeri 11-24 arasında, kullanılan monomerlerin % mol miktarlarına bağlı olarak değişiklik göstermiştir. NIPAAm/NTBA/AA hidrojellerinde (1-8 deney nolu) ikinci monomer olarak NTBA yerine MMA kullanılmasıyla elde edilen hidrojellerin (17-24 deney nolu) LCST değeri 20-27°C ve *r* değeri ise 14-30 arasında değişmiştir. Görüldüğü gibi hidrofilik olarak kullandığımız AA monomerinin oranının artmasıyla hidrojellerin LCST ve *r* değeri artarken hidrofobik olarak kullandığımız NTBA, MMA ve NHMAAm oranlarının azalmasıyla hidrojellerin LCST ve *r* değerleri azalmıştır.

Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere; hidrojeli oluştıuran monomerlerin hidrofilik özelliklerinin (-OH, -NH vb.) baskın olması jelin faz geçiş sıcaklığını ve şişme denge değerini artırırken, hidrofobik özelliklerinin (-CH_3 vb.) baskın olması durumunda ise jelin bu değerlerinin (LCST, r) azalmasına neden olmuştur. Hidrofilik monomer kullanıldığında LCST ve şişme denge değerlerinin artması yapılarındaki –OH, -NH gibi grupların su molekülü ile yapmış oldukları H bağından ileri gelmektedir. Beklenmeyen durumların ortaya çıkması (şişme denge değeri artmışken LCST değerinin azalması gibi) hidrojelin rastgele polimerleşme metodu ile sentezlenmesinden dolayı monomerlerin yapıda gelişigüzel dizilmeleri ve sonucunda zincir çevresinde oluşan heterojenliğin oluşturduğu düzensiz çapraz bağ yoğunluğu ile açıklanabilir.

Ayrıca sentezlenen hidrojellerin yapısındaki NIPAAm monomerinin %60 ve %80 oranında kullanılması durumunda NIPAAm miktarının artmasına paralel olarak genelde jelin LCST ve *r* değeri artarken, NIPAAm monomerinin %50 oranında kullanılması halinde ise jel yapısındaki diğer miktarca fazla kullanılan monomerlerin hidrofilik veya hidrofobik özelliklerine göre LCST ve *r* değerleri değişmiştir.

Hidrojel yapısında üçüncü monomer olarak kullanılan hidrofilik veya hidrofobik karakterli monomerlerin jel içerisindeki artan miktarlarına paralel olarak yapıda oluşturduğu etki de (faz geçiş sıcaklığı ve şişme denge değeri artışı/azalışı) o derecede değişmiştir.

4.2. Isısal Karakterizasyon

Wendland'a (1984) göre, polimerlerin mekanik kararlılığının yanında ısısal kararlılığının da bilinmesi önemlidir. Isısal kararlılık, bir polimerik maddenin ısıtıldığında özelliklerini hiç değiştirmeden koruyabilme yeteneği olarak bilinmektedir. Jel yapılarının ısısal özelliklerini saptamak için çabuk ve kolay sonuç alınan ısısal analiz yöntemleri kullanılmaktadır. Diferansiyel analiz (DTA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetri (TG) en bilinen ısısal analiz yöntemleridir (Yörük 2006).

Polimerde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristal erime sıcaklığı (T_m) maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen önemli büyüklüklerdir. Polimerlerin camsı olarak kullanılabilmeleri 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 parçalanırlar. Bu sebeple çapraz bağlı polimerlerin erime sıcaklıkları yoktur.

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

DTA ya da DSC tekniği ile bulunan camsı geçiş sıcaklığına; polimer örneğinin biçimi (granül, toz, film, kütle vb.), örneğin ısıl geçmişi ve denetlenen ısısal özellikler (ısıtma hızı vb.) etki eder (Yörük 2006).

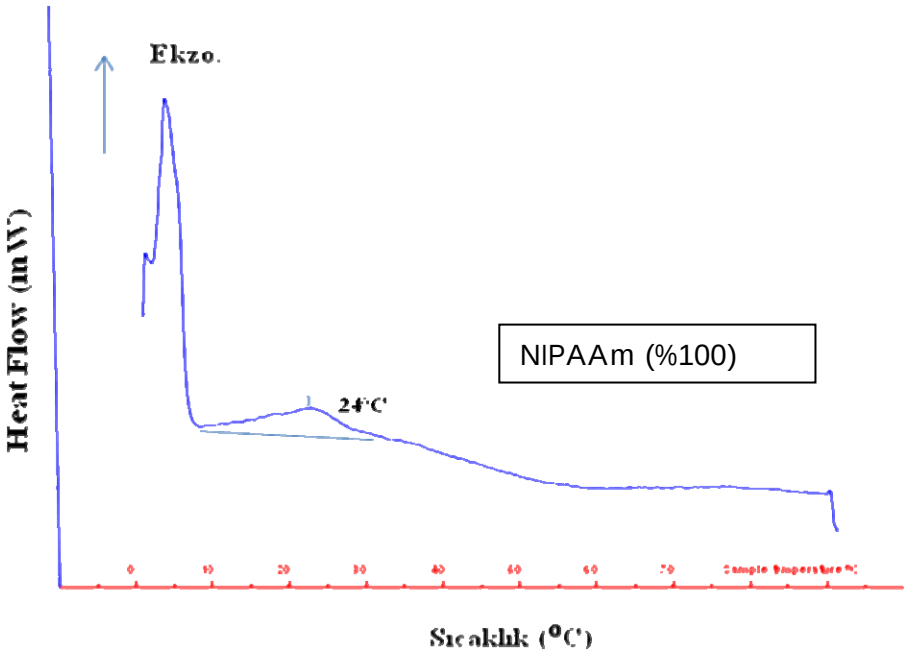
Rabek ve ark.'na (1980) göre; T_g'ye etki eden polimerik özellikler ise zincirin mikro yapısı (zincir esnekliği, zincir sertliği, yan zincirin esnekliği, zincirin polarlığı), kristalinite, taktisite, mol kütlesi, dallanma, molekül arası bağlar, plastikleştirici, çözücü ve kopolimerleşmedir.

Zincir esnekliği, yan zincirlerin esnekliği ve zincir simetrisinin artması 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 (Yörük 2006).

4.2.1. Hidrojellerin Faz Geçiş Sıcaklıklarının (LCST) DSC İle Belirlenmesi

Sentezlenen hidrojellerin şişme-büzülme değerlerinden faydalanılarak bulunan faz geçiş sıcaklıklarının doğruluğunu teyit etmek için, 0°C ile 90°C sıcaklık aralığında azot atmosferinde 2°C/dak ısıtma hızında DSC (Differantial Scanning Calorimetry) ile belirlenmiştir (Jones 1999).

1) **(NIPAAm%100) hidrojelinin faz geçiş sıcaklığının DSC tekniği ile belirlenmesi**



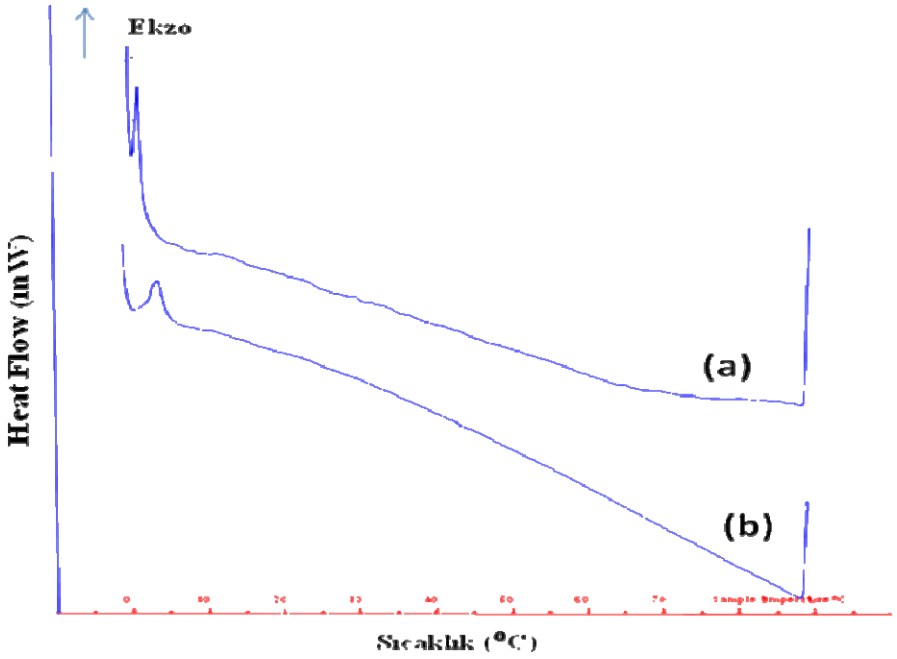
Şekil 4.25. p(NIPAAm) homopolimerine ait DSC eğrisi

p(NIPAAm) hopolimerini diğer terpolimerler ile kıyaslayabilmek için toplam mol miktarına göre %1.13 mol BIS çapraz bağlayıcı kullanarak aynı şartlarda sentezlendi ve şişme büzülme değerlerinden faz geçiş sıcaklığı 24°C bulundu. Bu değer Şekil 4.28'de verilen DSC eğrisinden de 24°C bulunarak şişme-büzülme metodundan elde edilen sonucun doğruluğu kanıtlanmış oldu.

Hirokawa ve ark. (1984) toplam mol miktarına göre %0.23 mmol çapraz bağlayıcı kullanarak sentezledikleri p(NIPAAm) homopolimeri için faz geçiş sıcaklığını 32°-34°C bulmuşlardır.

Bu sonuçtan da anlaşılacağı üzere kullanılan çapraz bağlayıcı miktarının elde edilen hidrojelin direk faz geçiş sıcaklığına etki ettiği ve bu değeri oldukça aşağıya düşürdüğü görülmektedir.

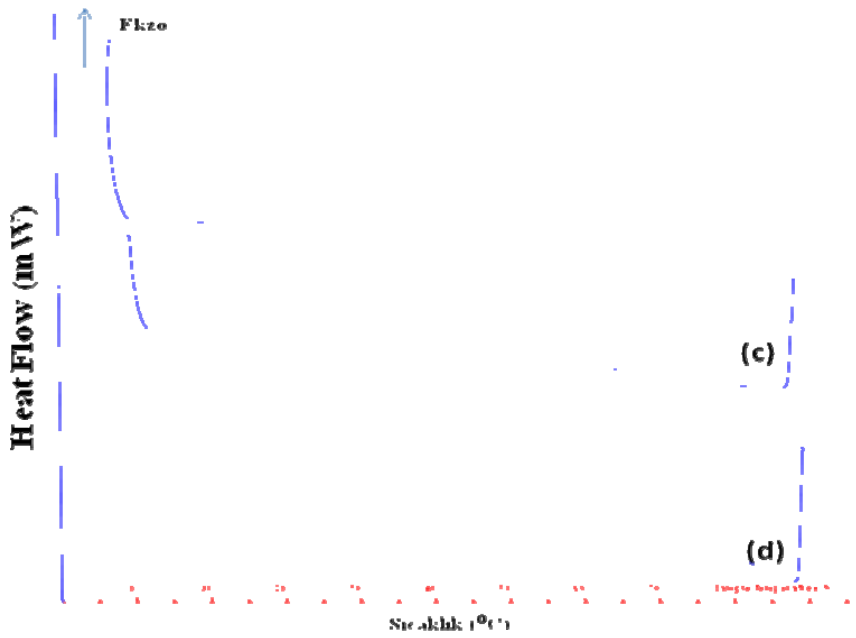
2) (NIPAAm%50/NTBA%10/X%40) hidrojelinin faz geçiş sıcaklığına MMA ve NHMAAm monomerlerinin etkisinin DSC tekniği ile belirlenmesi



Şekil 4.26. a (NIPAAm%50/NTBA%10/MMA%40)
b (NIPAAm%50/NTBA%10/NHMAAm%40) hidrojellerine ait DSC eğrileri

Üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %40 mol MMA kullanılan hidrojelde şişme büzülme değerlerinden LCST değeri 23°C ve toplam mol miktarına göre %40 mol NHMAAm kullanılan hidrojelin LCST değeri ise 25°C bulunurken Şekil 4.25.'deki DSC eğrisinde bu sıcaklıklarda herhangi bir pike rastlanmamıştır.

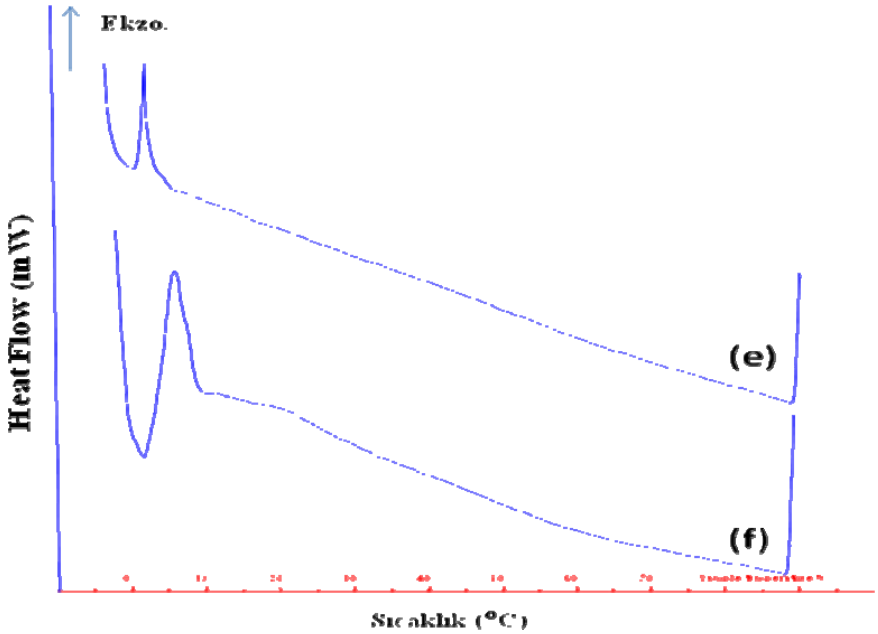
3) (NIPAAm%80/NTBA%5/X%15) hidrojelinin faz geçiş sıcaklığına NHMAAm ve AA monomerlerinin etkisinin DSC tekniği ile belirlenmesi



Şekil 4.27. c (NIPAAm%80/NTBA%5/NHMAAm%15)
d (NIPAAm%80/NTBA%5/AA%15) hidrojellerine ait DSC eğrileri

Üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %15 mol NHMAAm kullanılan hidrojelde şişme büzülme değerlerinden LCST değeri 24°C ve toplam mol miktarına göre %15 mol AA kullanılan hidrojelin LCST değeri ise 30°C bulunurken Şekil 4.27'deki DSC eğrisinde bu sıcaklıklarda herhangi bir pike rastlanmamıştır.

4) (NIPAAm%60/AA%30/X%10) hidrojelinin faz geçiş sıcaklığına NTBA ve MMA monomerlerinin etkisinin DSC tekniği ile belirlenmesi



Şekil 4.28. e (NIPAAm%60/AA%30/NTBA%10)
f (NIPAAm%60/AA%30/MMA%10) hidrojellerine ait DSC eğrileri

Üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %10 mol NTBA kullanılan hidrojelde şişme büzülme değerlerinden LCST değeri 34°C ve toplam mol miktarına göre %10 mol MMA kullanılan hidrojelin LCST değeri ise 27°C bulunurken Şekil 4.27.'deki DSC eğrisinde bu sıcaklıklarda herhangi bir pike rastlanmamıştır.

Şekil 4.26, 4.27. ve 4.28 ‘de DSC eğrileri verilen hidrojellerin şişme-büzülme değerlerinden tespit edilen faz geçiş sıcaklıklarında herhangi bir pik vermediği gözlenmiştir. Dolayısıyla bu hidrojellerin DSC yöntemi ile LCST değerleri tespit edilememiştir.

Rastgele polimerizasyon metodu ile yapılan sentezlerde farklı büyüklüklerdeki monomerlerin gelişigüzel sıralanmasından dolayı moleküldeki uzun ve kısa bağların heterojenliğinin artması, piklerin bandının genişlemesine, bununla beraber monomer çeşitliliğinin artmasıyla da bu genişleyen bandın tamamen kaybolmasına neden olmuştur.

4.2.2. Hidrojellerin camsı geçiş sıcaklıklarının (Tg) DSC ile belirlenmesi

Genel olarak polimerin kendi kimyasal ya da fiziksel özellikleri camsı geçiş sıcaklığını değiştirebilmektedir. Polimer zincirindeki bağlar etrafındaki dönmenin kolay olması, zincirlerin eğilip bükülme hareketlerini yapabilmeleri için gerekli serbest hacmi azaltır. Buna karşın, iyi istiflenemeyen polimer zincirleri arasında daha fazla serbest hacim kalır. Bu nedenle, bağlar etrafındaki dönme kolaylığını (veya zorluğunu) ve serbest hacmin büyüklüğünü etkileyen her polimer özelliği, camsı geçiş sıcaklığını etkiler.

Zincir esnekliği, polimer zincirinin kimyasal bağlar etrafında dönme yeteneğinin bir ölçüsüdür ve camsı geçiş sıcaklığını en fazla etkileyen faktördür. Esnek zincirlere sahip polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, sert zincirli polimerlerden daha düşüktür.

İri yan gruplara (-R) sahip CH_2=CHR türü simetrik olmayan monomerlerden sentezlenen polimerlerde bağlar etrafında dönme zordur. Ayrıca, yan grup irileştikçe zincir paketlemesi zorlaşacağından Tg yükselir.

Polimer zincirlerindeki dallanmalar, zincirlerin yakınlaşmalarını sınırlayarak genelde serbest hacmi artırıcı yönde etki yaparlar (yoğunluk azalır). Bu nedenle, dallanmış polimerlerin Tg'si doğrusal yapılarından daha düşüktür. Polimer zinciri arasındaki çapraz bağlar ise serbest hacmi azaltarak (yoğunluk artar) Tg'nin yükselmesine neden olur.

Polimerlerin mol kütlesinin artışı camsı geçiş sıcaklığını yükseltir. Ancak, mol kütlesi belli bir değere ulaştıktan sonra, polimerlerin çoğu fiziksel özelliği gibi camsı geçiş sıcaklığı da fazlaca değişmez (Saçak 2002).

Save ve ark. (2005), NTBA(N-ter-bütilakrilamid) ve AAm(Akrilamid) monomerlerinden çıkarak p(NTBA-AAm) kopolimerini sentezlemiş ve ısısal özelliklerini araştırmışlardır. Molekülde AAm miktarının artmasına bağlı olarak maddenin Tg'sinin arttığını, bunu da amid grubunda bulunan hidrojen atomlarının

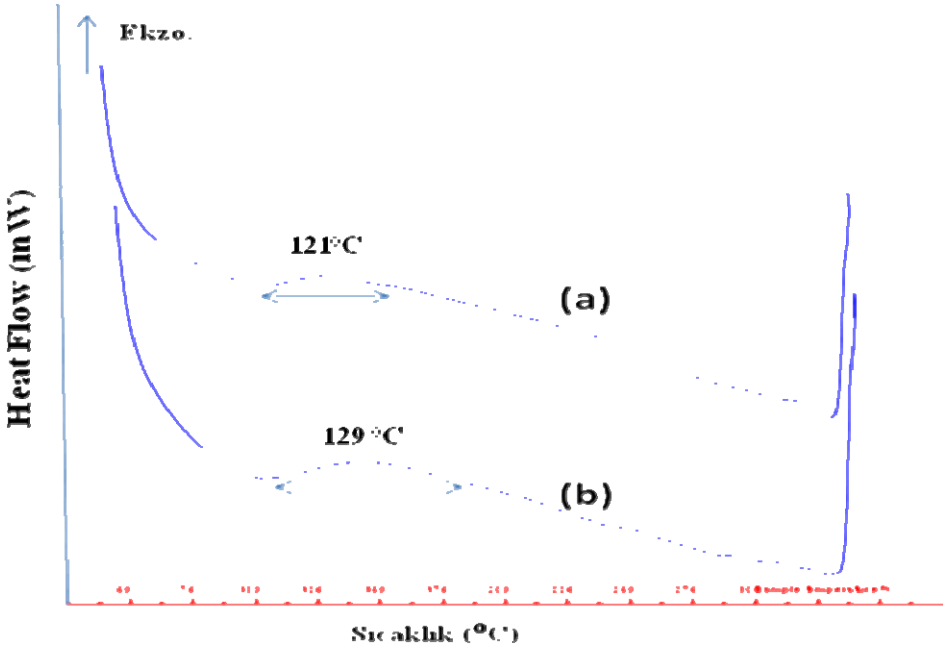
meydana getirdiği güçlü hidrojen bağlarından dolayı polimer zincir hareketliliğini azalttığından kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Ayrıca rastgele kopolimerleşme yöntemiyle sentezlenen kopolimerin Tg sıcaklığının (Tg:134ºC), kontrollü sentezlenen kopolimerin sıcaklığından (Tg:189ºC) daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Bunun da, iyi istiflenemeyen polimer zincirleri arasında daha fazla serbest hacim kaldığından dolayı polimer zincirinin kimyasal bağlar etrafında dönme yeteneğinin (zincir esnekliği) daha rahat olacağından Tg'sinin daha düşük olacağını ileri sürmüşlerdir.

Geever ve ark. (2006), PVP(1-vinyl-2-pyrrolidone) ve NIPAAm(N-isopropylacrylamide) monomerlerinden p(PVP-NIPAAm) hidrojelini sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Değişik oranlarda sentezlenen hidrojellerin Tg sıcaklıkları incelendiğinde (PVP%100 : 119ºC, PVP%90-NIPAAm%10 : 114ºC, PVP%80-NIPAAm%20 : 111ºC, PVP%70-NIPAAm%30 : 104ºC, PVP%60-NIPAAm%40 : 99ºC, PVP%50-NIPPAm%50 : 93ºC) NIPAAm içeriğinin artmasına bağlı olarak hidrojellerin Tg sıcaklıklarının düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Brandrup ve Immergut (1975), çapraz bağlı p(NIPAAm) homopolimeri sentezlemişler ve p(NIPAAm) polimerinin Tg sıcaklığını 85-130˚C bulmuşlardır (Sousa ve ark. 1997). Bu çalışmada hidrojellerin (terpolimer) belirlenen Tg sıcaklıkları genel olarak 106-142˚C bulunmuştur. 130˚C'nin üzerinde Tg sıcaklığı gösteren hidrojellere baktığımızda bu artışın AA monomeri içeriğinin artmasına bağlı olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, AA monomerinin moleküldeki polimer-polimer etkileşimi ile birlikte yapısında bulunan –OH gruplarının güçlü H bağı yapmasına bağlı olarak molekülün termal kararlılığını artırdığı ve Tg değerinin yüksek çıkmasına sebep olduğu tahmin edilmektedir.

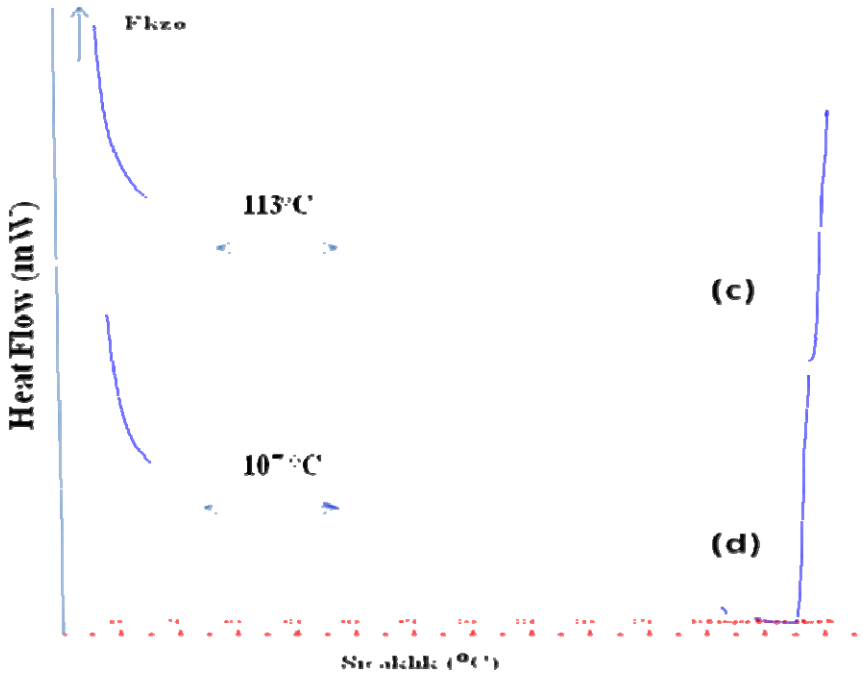
1) (NIPAAm%80/MMA%15/X%5) hidrojelinin camsı geçiş sıcaklığına AA ve NTBA monomerlerinin etkisinin DSC tekniği ile belirlenmesi



Şekil 4.29. a (NIPAAm%80/MMA%15/AA%5)
b (NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5) hidrojellerine ait DSC eğrileri

NIPAAm%80/MMA%15/X%5 hidrojelinde üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %5 mol AA kullanılan hidrojelde Tg değeri 121°C, toplam mol miktarına göre %5 mol NTBA kullanılan hidrojelin Tg değeri ise 129°C bulunmuştur. Aradaki sıcaklık farkının (8ºC) AA monomerinin molekülde polimer-polimer etkileşiminin yanında molekül içi H bağı yapması ve molekül yapısındaki zincir çevresindeki serbest hacim oranını azaltmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. NTBA monomerinden elde edilen hidrojelin Tg sıcaklığının yüksek çıkması ve pikteki band genişlemesinin nedeni moleküldeki heterojenlikten dolayı çapraz bağ yoğunluğunun düzenli olmayışından kaynaklanabilir (Sousa 1997).

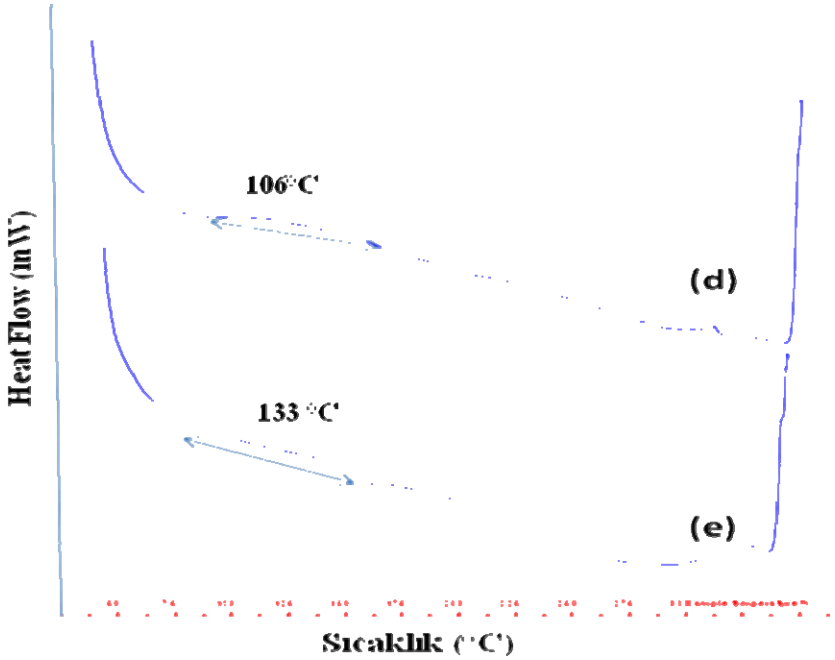
2) (NIPAAm%50/NTBA%40/X%10) hidrojelinin camsı geçiş sıcaklığına NHMAAm ve MMA monomerlerinin etkisinin DSC tekniği ile belirlenmesi



Şekil 4.30. c (NIPAAm%50/NTBA%40/NHMAAm%10)
d (NIPAAm%50/NTBA%40/MMA%10) hidrojellerine ait DSC eğrileri

NIPAAm%50/NTBA%40/X%10 hidrojelinde üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %10 mol NHMAAm kullanılan hidrojelin Tg değeri 113°C, toplam mol miktarına göre %10 mol MMA kullanılan hidrojelin Tg değeri ise 107°C bulunmuştur. Buradaki farkın (6ºC) NHMAAm monomerindeki –OH grubunun molekül içinde yaptığı hidrojen bağının hidrojelin termal kararlılığını artırdığı ve Tg değerinin bu yüzden yüksek çıkmasına sebep olduğu tahmin edilmektedir.

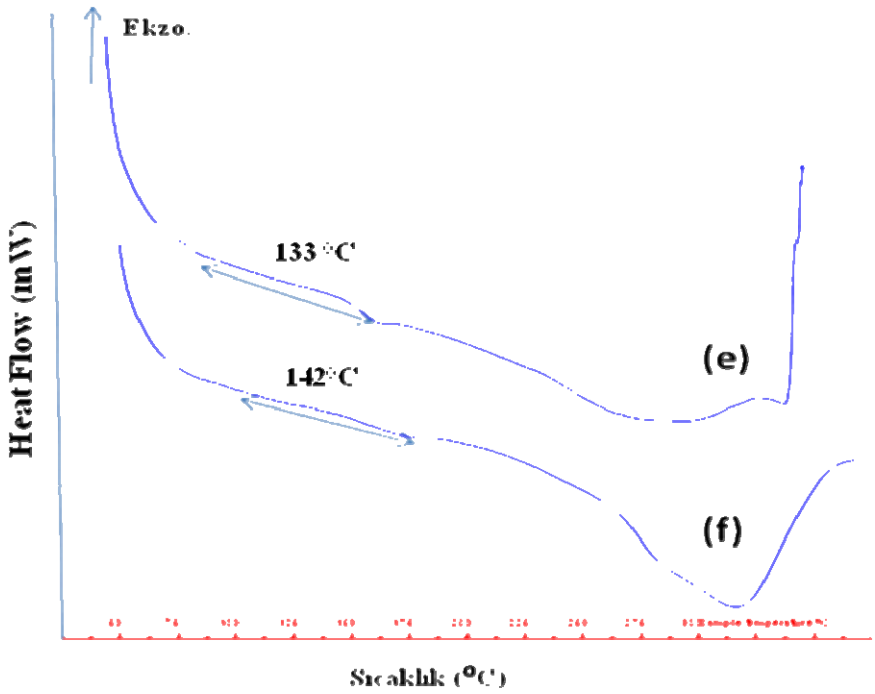
3) (NIPAAm%50/MMA%10/X%40) hidrojelinin camsı geçiş sıcaklığına NTBA ve AA monomerlerinin etkisinin DSC tekniği ile belirlenmesi



Şekil 4.31. d (NIPAAm%50/MMA%10/NTBA%40)
e (NIPAAm%50/MMA%10/AA%40) hidrojellerine ait DSC eğrileri

NIPAAm%50/MMA%10/X%40 hidrojelinde üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %40 mol NTBA kullanılan hidrojelde Tg değeri 106°C, toplam mol miktarına göre %40 mol AA kullanılan hidrojelin Tg değeri ise 133°C bulunmuştur. Tahminen AA monomerinin molekül içi yapmış olduğu güçlü H bağı, NTBA kullanılan hidrojelle Tg farkını (27ºC) bariz bir şekilde açmıştır. Toplam mol miktarına göre AA ve NTBA monomerlerinin %40 oranında kullanılması iki monomer arasındaki bu farkı görmeyi kolaylaştırmıştır. Hidrojeldeki AA monomer içeriğinin yüksek oranda (%40) kullanılması literatürde p(NIPAAm) için belirtilen Tg (85-130˚C) sıcaklığından daha yüksek çıkmasına neden olduğu tahmin edilmektedir.

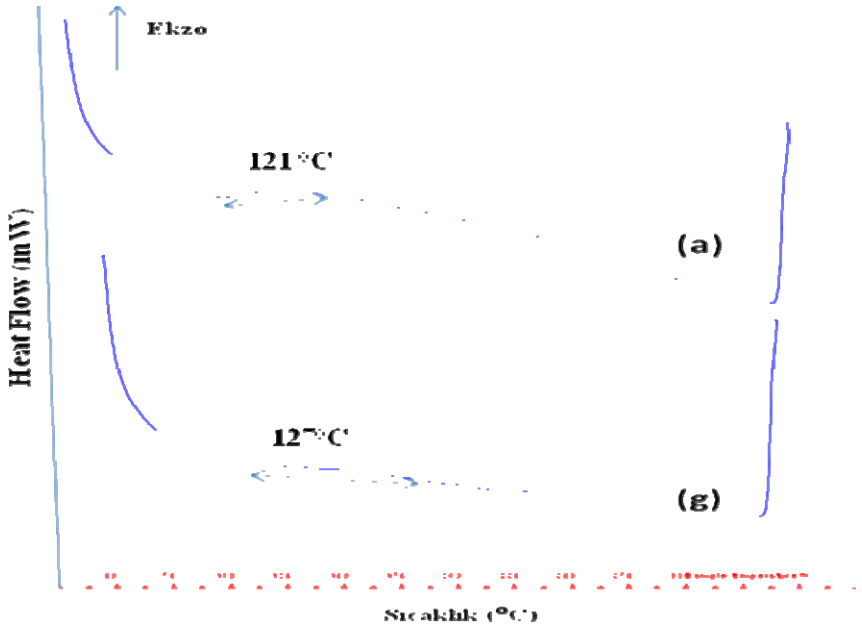
4) (NIPAAm%50/AA%40/X%10) hidrojelinin camsı geçiş sıcaklığına MMA ve NTBA monomerlerinin etkisinin DSC tekniği ile belirlenmesi



Şekil 4.32. e (NIPAAm%50/AA%40/MMA%10)
f (NIPAAm%50/AA%40/NTBA%10) hidrojellerine ait DSC eğrileri

NIPAAm%50/AA%40/X%10 hidrojelinde üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %10 mol MMA kullanılan hidrojelin Tg değeri 133°C, toplam mol miktarına göre %10 mol NTBA kullanılan hidrojelin Tg değeri ise 142°C bulunmuştur. NTBA yapısındaki metil grupları hidrojelde bağlar etrafında dönmeyi zorlaştırdığından dolayı Tg'yi yükseltmiş olabilir. Ayrıca her iki hidrojelde ortak monomer olarak kullanılan AA miktarının (%40) fazla olması her iki hidrojelin de Tg sıcaklığını genel olarak p[(NIPAAm) Tg: 85-130˚C] artırdığı görülmektedir.

5) (NIPAAm%80/AA%5/X%15) hidrojelinin camsı geçiş sıcaklığına MMA ve NTBA monomerlerinin etkisinin DSC tekniği ile belirlenmesi



Şekil 4.33. a (NIPAAm%80/AA%5/MMA%15)
g (NIPAAm%80/AA%5/NTBA%15) hidrojellerine ait DSC eğrileri

NIPAAm%80/AA%5/X%15 hidrojelinde üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %15 mol MMA kullanılan hidrojelin Tg değeri 121°C, toplam mol miktarına göre %5 mol NTBA kullanılan hidrojelin Tg değeri ise 127°C bulunmuştur. NTBA yapısındaki metil grupları hidrojelde bağlar etrafında dönmeyi zorlaştırdığından dolayı Tg'yi yükseltmiş olabileceği tahmin edilmektedir.

Özellikle üçüncü monomer olarak yüksek % mol miktarında AA (hidrofilik) kullanılması Tg'yi oldukça artırmıştır. Bu durum, AA'nın polimer-polimer etkileşmesinin yanı sıra yapıda oluşturduğu güçlü H bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu da hidrojelin termal kararlılığını bariz şekilde artırmaktadır.

Hidrofobik (NTBA, MMA, NHMAAm) monomer kullanılmasıyla elde edilen hidrojellerin Tg'si ise hidrofilik jellerin (AA) Tg'sine nazaran düşüktür. Bu jeller hidrofilik özelliği yüksek olan jellere göre termal açıdan daha kararsızdırlar.

Hidrofobik monomerlerden elde edilen hidrojellerin kendi aralarında kıyaslandıklarında ortaya çıkan Tg farklarının, yapıdaki heterojenlik ve bundan ileri gelen çapraz bağ yoğunluğunun düzensizliği, dallanma, zincir esnekliği ve monomerlerin molekül ağırlıklarının farklı olmasından ileri gelebilir.

Çizelge 4.29. AA monomerinin Tg sıcaklığına etkisi

Sıra No	Hidrojel	Tg Sıcaklığı (°C)
1	(NIPAAm%50/AA%40/MMA%10)	133
2	(NIPAAm%80/AA%5/MMA%15)	121
3	(NIPAAm%50/AA%40/NTBA%10)	142
4	(NIPAAm%80/AA%5/NTBA%15)	127

Yukarıdaki Çizelge 4.29'dan da görüldüğü gibi aynı monomerlerden oluşan hidrojellerin yapılarındaki NIPAAm içeriğinin artması hidrojelin Tg sıcaklığını düşürmüştür (Luke ve ark. 2005). Toplam mol miktarına göre artan AA monomeri hidrojelin Tg sıcaklığını molekül içi yaptığı güçlü H bağlarından dolayı artırmıştır.

Elde edilen hidrojellerin monomer çeşidinin fazla oluşu ve sentezleme metodu olarak rastgele polimerleşme metodu seçilmesinden dolayı molekül zincirinde heterojenlik meydana geldiği için ilgili DSC grafiklerinde Tg sıcaklığını gösteren pik bandlarında genişleme olduğu görülmektedir.

Polimerlerin erime (Te) ve camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) arasındaki ilişkinin çoğu kez,

$$\frac{Tg}{Te} = \frac{2}{3}$$

bağıntısına uyduğu bilinmektedir. Bu oran polimerden polimere değişiklik gösterebilen yaklaşık bir değer olsa da, Te veya Tg değeri bilinen bir polimerin diğer ısıl geçiş sıcaklığının büyüklüğünün kestirilmesi açısından yararlıdır (Saçak 2002).

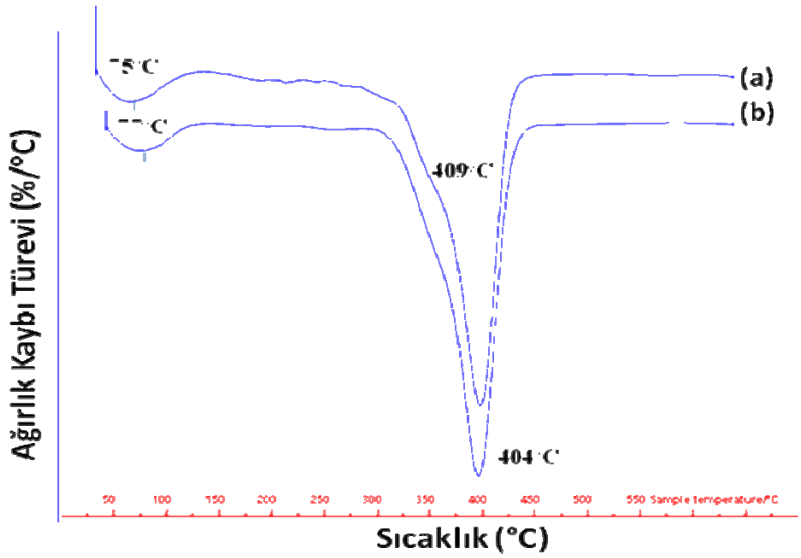
Hidrojellerin tespit edilen Tg sıcaklıklarından yola çıkarak Tg/Te=2/3 formulünden elde edilen Te sıcaklıklarının grafikteki karşılıklarına (herhangi bir pike) rastlanılmamıştır. Yüksek oranda çapraz bağlanmış polimerlerde zincirler birbirine güçlü kovalent bağlarla bağlandıklarından, ısıtıldıklarında sıvılaşmazlar. Yüksek sıcaklıklarda bağların bozunmasıyla parçalanırlar. Bu sebeple çapraz bağlı polimerlerin erime sıcaklıkları yoktur (Yörük 2006).

4.2.3. Hidrojellerin bozunma sıcaklıklarının ve kütle kayıplarının(%) TG ile belirlenmesi

Sentezlenen hidrojellerin bozunma sıcaklıkları ve bu sıcaklıklardaki kütle kayıplarının(%) belirlenmesi için, 50°C ile 650°C sıcaklık aralığında 10ml/dk N_2 gazı geçecek şekilde 10°C/dak ısıtma hızında TG ile belirlenmiştir. TG eğrisinin türevleri alınarak elde edilen DTG grafiğinden hidrojellerin bozunma sıcaklıkları tespit edilmiş, bu bozunma sıcaklıklarına karşılık gelen % kütle kayıpları ise TG eğrisinden hesaplanmıştır.

Çizelgelerdeki (T_b) bozunmaya başlama sıcaklıkları, (T_{mak}) maksimum bozunma sıcaklıkları, (T_s) bozunmanın sonlandığı sıcaklıklar ve ($T_ç$) tahminen çözücünün buharlaştığı sıcaklığı ifade etmektedir. T_{mak} değeri bozunmanın başladığı sıcaklık ile bozunmanın sonlandığı sıcaklık aralığındaki hidrojelin % kütle kaybının en fazla olduğu sıcaklığa denk olduğu için T_{son} değerinden haliyle küçük olacaktır.

1) (NIPAAm%80/NTBA%5/X%15) hidrojelinin bozunma sıcaklığı ve kütle kayıbına (%) NHMAAm ve MMA monomerlerinin etkisinin TG tekniği ile belirlenmesi



Şekil 4.34. a (NIPAAm%80/NTBA%5/NHMAAm%15) ve
b (NIPAAm%80/NTBA%5/MMA%15) hidrojellerine ait DTG termogramı

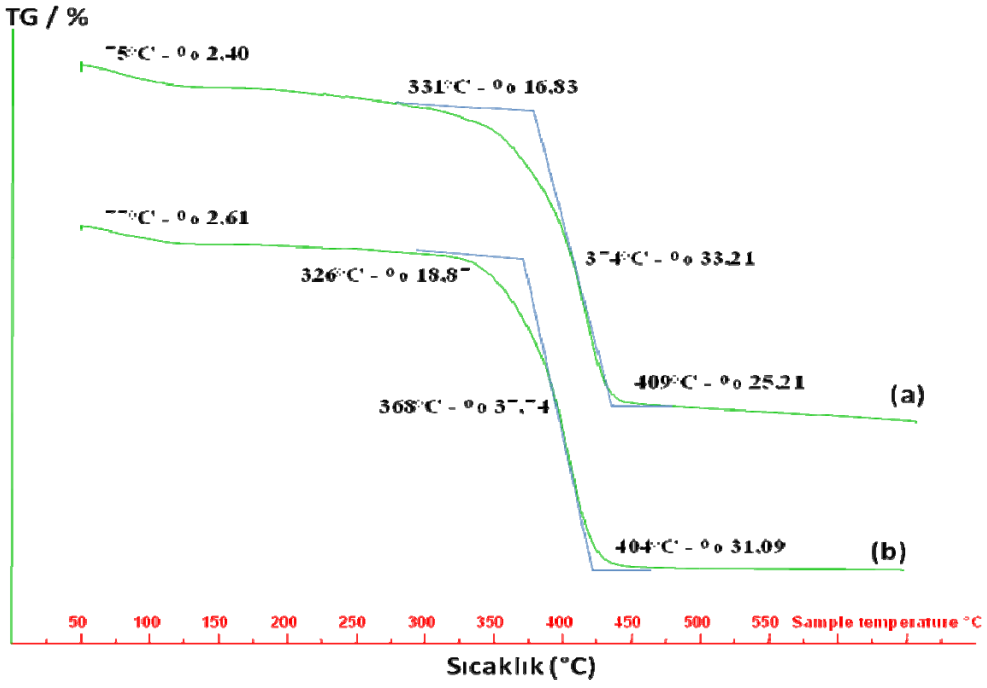
Çizelge 4.30. Şekil 4.34.'den elde edilen;
a(NIPAAm%80/NTBA%5/NHMAAm%15) ve b
(NIPAAm%80/NTBA%5/MMA%15) hidrojellerine ait sıcaklık değerleri

Sıcaklık (°C)	a	b
T_b	331	326
T_{mak}	374	368
T_s	409	404
$T_ç$	75	77

NIPAAm%80/NTBA%5/X%15 hidrojelinde üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %15 mol NHMAAm ve MMA monomerleri kullanılan hidrojellere ait DTG termogramı Şekil 4.34'de verilmektedir. DTG termogramında bir pik elde edilmesi hidrojellerinin tek basamakta bozunduğunu göstermektedir. Bu termograma göre NHMAAm monomeri kullanılan hidrojelin bozunma sıcaklığı

409°C iken MMA kullanılan hidrojelin bozunma sıcaklığı 404°C olarak bulunmuştur. Buradaki farkın (5ºC) NHMAAm monomerindeki –OH grubunun molekül içinde yaptığı hidrojen bağının hidrojelin termal kararlılığını artırmış olabileceği, bunun da bozunma sıcaklığının az da olsa yüksek çıkmasına sebep olabileceği tahmin edilmektedir.

NHMAAm monomerinden elde edilen hidrojel için 75°C ve MMA monomerinden elde edilen hidrojel için 77°C gibi düşük sıcaklıkta da ağırlık kaybı olmuştur. Bu kayıplar jel içerisinde hapsolmuş çözücünün (metanol) buharlaşmasından kaynaklanabilir (Yörük 2006).



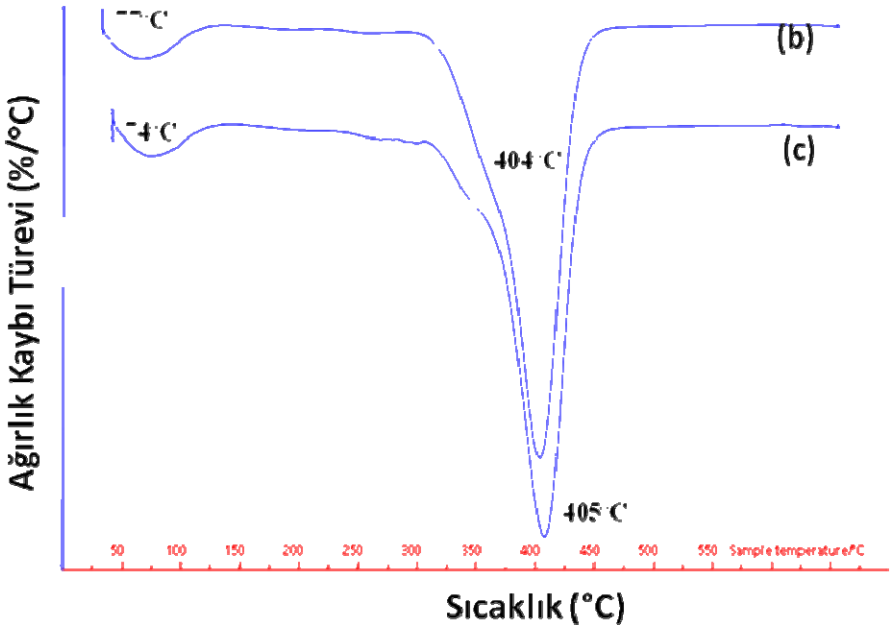
Şekil 4.35 a (NIPAAm%80/NTBA%5/NHMAAm%15) ve
b (NIPAAm%80/NTBA%5/MMA%15) hidrojellerine ait TG termogramı

Çizelge 4.31.Şekil 4.35.'den elde edilen a(NIPAAm%80/NTBA%5/NHMAAm%15) ve b (NIPAAm%80/NTBA%5/MMA%15) hidrojellerine ait % bozunma değerleri

% Bozunma	**a**	**b**
Δ_{top}	91,84	92,63
Δ_b	16,38	18,87
Δ_{mak}	33,21	37,74
Δ_s	25,21	31,09
$\Delta_ç$	2.40	2,61

Şekil 4.35.'deki eğrilerin türevlerinden elde edilen bozunma sıcaklıklarındaki % kütle kayıpları hesaplanarak Çizelge 4.31'de verilmiştir. Burada Δ_{top} toplam % kütle kaybı, Δ_b başlama, Δ_{mak} maksimum, Δ_s sonlandığı ve $\Delta_ç$ çözücünün buharlaştığı (sıcaklık olarak tahmin edilen) bozunma sıcaklıklarındaki % kütle kayıplarını göstermektedir. Bu sonuçlar oldukça yakın değerdedir. Üçüncü monomer olarak NHMAAm kullanılan hidrojelde polimer-polimer etkileşiminin yanında NHMAAm'ın –OH grubunun güçlü H bağı yapması hidrojelin termal kararlılığını artırdığından dolayı bu hidrojelin (NHMAAm) % bozunma değeri diğer hidrojele (MMA) göre düşmüş olabilir.

2) **(NIPAAm%80/MMA%15/X%5) hidrojelinin bozunma sıcaklığı ve kütle kayıbına (%) NTBA ve AA monomerlerinin etkisinin TG tekniği ile belirlenmesi**

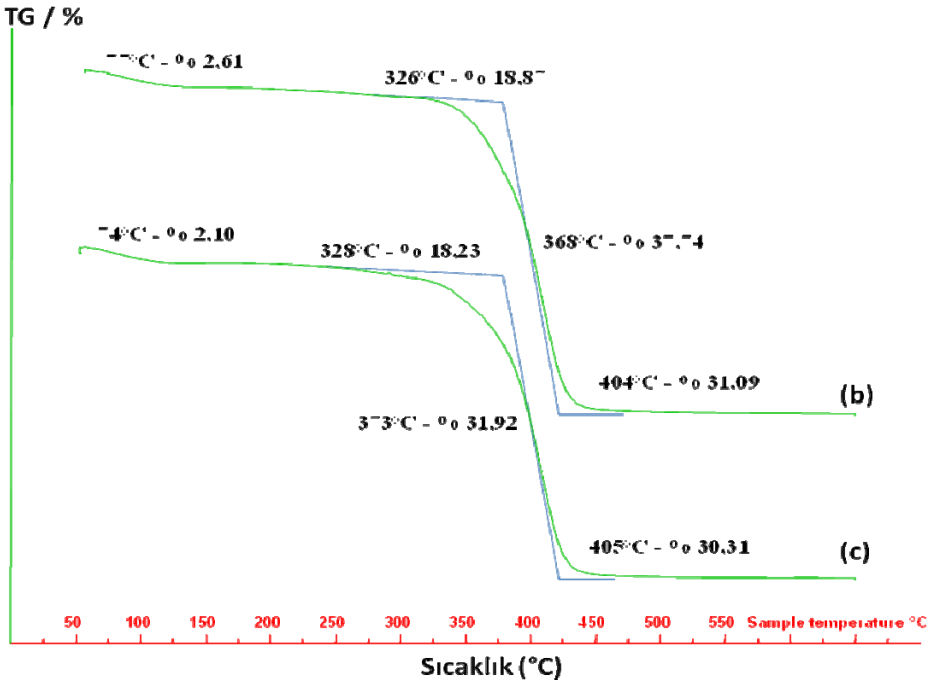


Şekil 4.36. b (NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5) ve
c (NIPA(%80/MMA%15/AA%5) hidrojellerine ait DTG termogramı

Çizelge 4.32. Şekil 4.36.'dan elde edilen b (NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5) ve c (NIPA(%80/MMA%15/AA%5) hidrojellerine ait sıcaklık değerleri

Sıcaklık (°C)	b	c
T_b	326	328
T_{mak}	368	373
T_s	404	405
$T_ç$	77	74

NIPAAm%80/MMA%15/X%5 hidrojelinde üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %5 mol NTBA ve AA monomerleri kullanılan hidrojellere ait DTG termogramı Şekil 4.36'da verilmektedir. AA monomerinin molekül içi etkileşimi (H bağı, polimer-polimer) daha fazla olduğundan dolayı bozunma sıcaklıkları yüksek çıkmış olabilir.



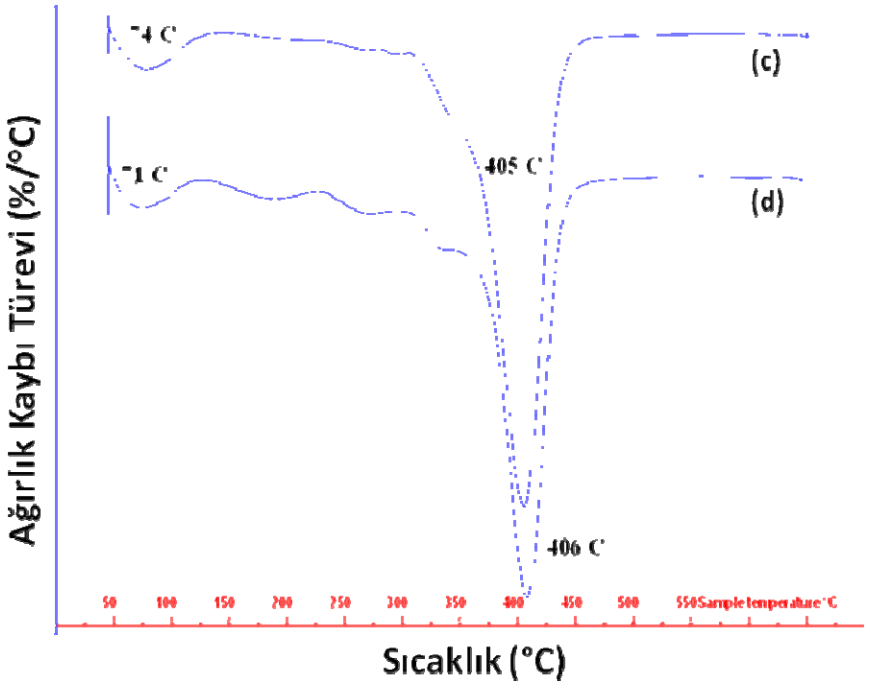
Şekil 4.37. b (NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5) ve
c (NIPA(%80/MMA%15/AA%5) hidrojellerine ait TG termogramı

Çizelge 4.33. Şekil 4.37'den elde edilen b (NIPAAm%80/MMA%15/NTBA%5) ve
c (NIPA(%80/MMA%15/AA%5) hidrojellerine ait % bozunma değerleri

% Bozunma	b	c
Δ_{top}	92,63	91,26
Δ_b	18,87	18,23
Δ_{mak}	37,74	31,92
Δ_s	31,09	30,31
$\Delta_ç$	2,61	2.10

Şekil 4.37'deki eğrilerin türevlerinden elde edilen bozunma sıcaklıklarındaki % kütle kayıpları hesaplanarak Çizelge 4.33'de verilmiştir. Tahminen AA monomerinin yapıya kazandırdığı termal kararlılık sayesinde hidrojelin bozunma sıcaklıklarındaki % kütle kayıpları diğerine göre (NTBA kullanılan hidrojel) düşük değerde olmuştur.

3) (NIPAAm%80/AA%5/X%15) hidrojelinin bozunma sıcaklığı ve kütle kayıbına (%) MMA ve NTBA monomerlerinin etkisinin TG tekniği ile belirlenmesi

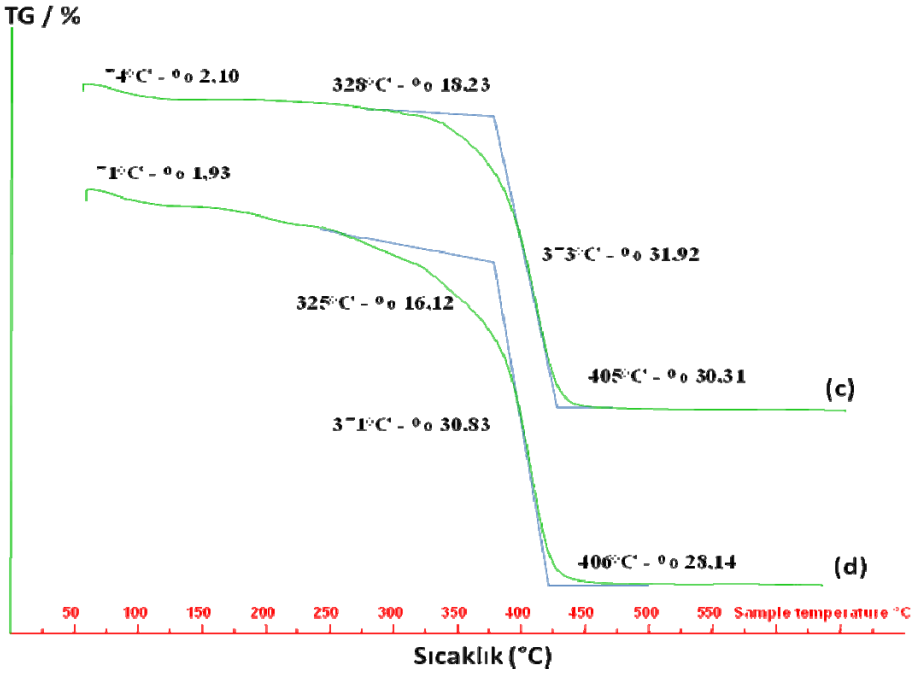


Şekil 4.38. c (NIPA(%80/AA%5/MMA%15)
d (NIPAAm%80/AA%5/NTBA%15) ve hidrojellerine ait DTG termogramı

Çizelge 4.34. Şekil 4.38'den elde edilen c (NIPA(%80/AA%5/MMA%15) ve d (NIPAAm%80/AA%5/NTBA%15) hidrojellerine ait sıcaklık değerleri

Sıcaklık (ºC)	c	d
T_b	328	325
T_{mak}	373	371
T_s	405	406
$T_ç$	74	71

NIPAAm%80/AA%5/X%15 hidrojelinde üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %15 mol MMA ve NTBA monomerleri kullanılan hidrojellere ait DTG termogramı Şekil 4.38'de verilmektedir. Bu değerler biribirine oldukça yakın değerlerdir.



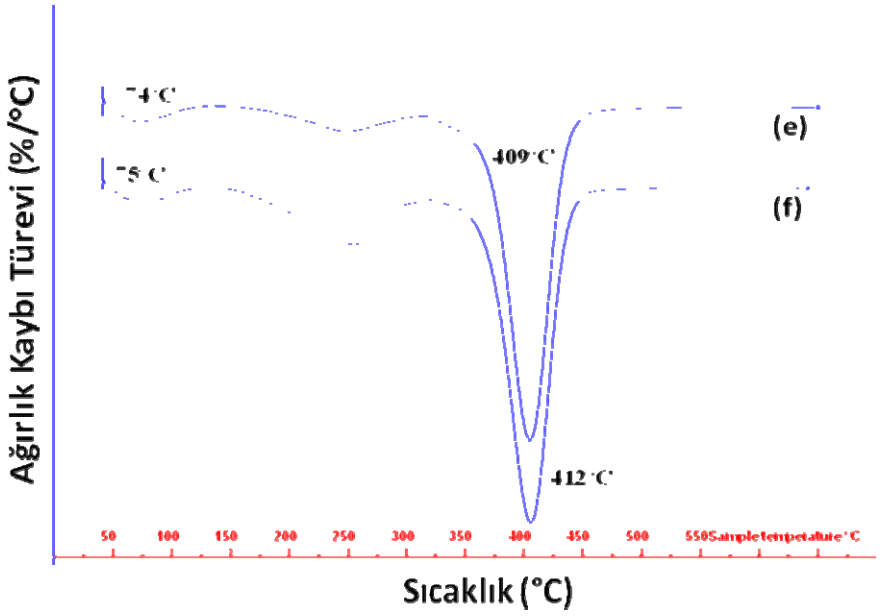
Şekil 4.39. c (NIPA(%80/AA%5/MMA%15)
d (NIPAAm%80/AA%5/NTBA%15) ve hidrojellerine ait TG termogramı

Çizelge 4.35. Şekil 4.39'dan elde edilen c (NIPA(%80/AA%5/MMA%15) ve d(NIPAAm%80/AA%5/NTBA%15) hidrojellerine ait % bozunma değerleri

% Bozunma	c	d
Δ_{top}	91,26	89,94
Δ_b	18,23	16,12
Δ_{mak}	31,92	30,83
Δ_s	30,31	28,14
$\Delta_ç$	2,10	1,93

Şekil 4.39'daki eğrilerin türevlerinden elde edilen bozunma sıcaklıklarındaki % kütle kayıpları hesaplanarak Çizelge 4.35'de verilmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı gibi hidrojellerin bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıplarına monomer çeşitlerinin (hidrofobik) kendi aralarında direk ve belirgin bir şekilde etki etmediği belirlenmiştir.

4) **(NIPAAm%50/AA%40/X%10) hidrojelinin bozunma sıcaklığı ve kütle kayıbına (%) MMA ve NTBA monomerlerinin etkisinin TG tekniği ile belirlenmesi**



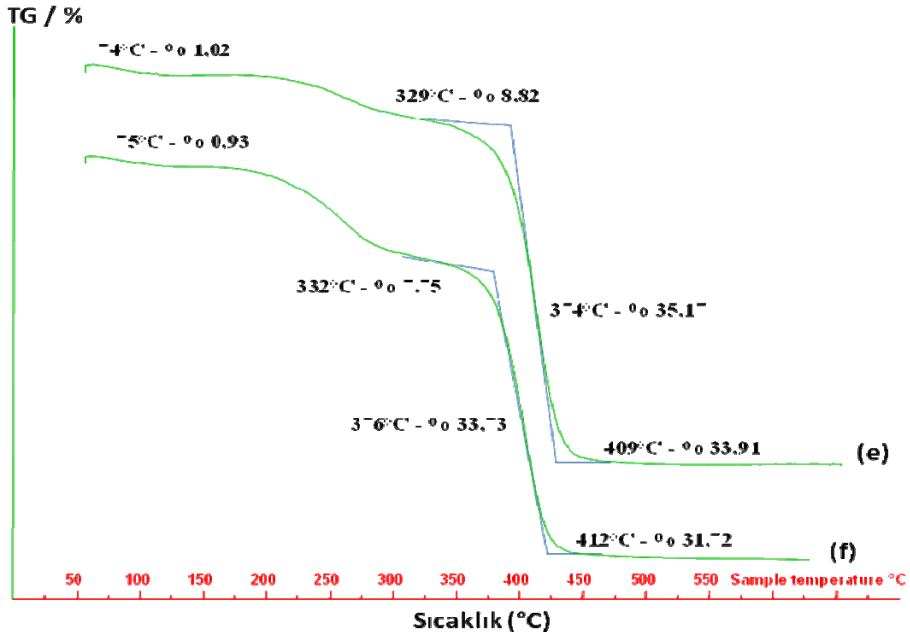
Şekil 4.40 e(NIPAAm%50/AA%40/MMA%10)
f(NIPAAm%50/AA%40/NTBA%10) ve hidrojellerine ait DTG termogramı

Çizelge 4.36. Şekil 4.40'dan elde edilen e(NIPAAm%50/AA%40/MMA%10) ve f(NIPAAm%50/AA%40/NTBA%10) hidrojellerine ait sıcaklık değerleri

Sıcaklık (ºC)	e	f
T_b	329	332
T_{mak}	374	376
T_s	409	412
$T_ç$	74	75

NIPAAm%50/AA%40/X%10 hidrojelinde üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %10 mol MMA ve NTBA monomerleri kullanılan hidrojellere ait DTG termogramı Şekil 4.40'da verilmektedir. Bu değerler biribirine oldukça yakın değerlerdir.

Bu değerleri Çizelge 4.34.'e göre kıyasladığımızda AA monomerinin hidrojeldeki oranının artmasına paralel olarak bozunma sıcaklıklarında genel bir artışa neden olduğu görülmektedir. Bu etkinin AA monomerinin yapıdaki molekül içi güçlü H bağları yapması ve neticede hidrojelin termal kararlılığını artırmasından ileri gelebileceği tahmin edilmektedir.



Şekil 4.41. e(NIPAAm%50/AA%40/MMA%10) f(NIPAAm%50/AA%40/NTBA%10) ve hidrojellerine ait TG termogramı

Çizelge 4.37. Şekil 4.41.'den elde edilen e(NIPAAm%50/AA%40/MMA%10) ve f(NIPAAm%50/AA%40/NTBA%10) hidrojellerine ait % bozunma değerleri

% Bozunma	e	f
Δ_{top}	89,91	89,45
Δ_b	8,82	7,75
Δ_{mak}	35,17	33,73
Δ_s	33,91	31,72
$\Delta_ç$	1,02	0,93

Şekil 4.41.'deki eğrilerin türevlerinden elde edilen bozunma sıcaklıklarındaki % kütle kayıpları hesaplanarak Çizelge 4.37'de verilmiştir. Bu sonuçlar birbirine çok yakın değerlerdir.

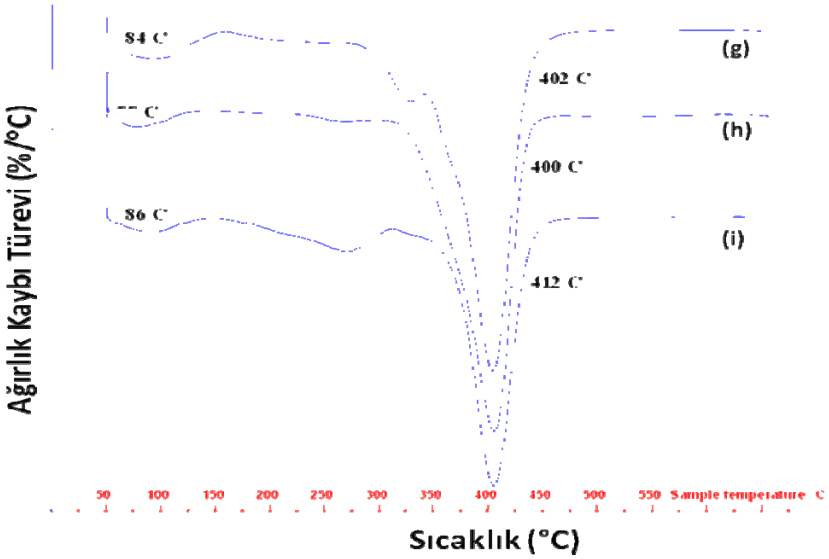
Elde edilen bu değerleri Çizelge 4.35'e göre kıyasladığımızda; hidrojel sentezinde AA monomerinin içerik olarak fazla kullanılması hidrojele fazladan bir termal kararlılık kazandırdığı ve buna bağlı olarak da % kütle bozunmasının düşük değerde kaldığı aşikârdır.

Ayrıca Şekil 4.40.'a bakıldığında üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %10 mol MMA kullanılan hidrojelde 258°C ve NTBA kullanılan hidrojelde ise 247°C sıcaklıkta kütle kaybı gerçekleşmiştir. TG eğrilerinden bu sıcaklıklara karşılık gelen % kütle kaybı ise sırasıyla %10 (MMA) ve %20 (NTBA) olarak bulunmuştur. Bu bozunmanın AA içeriğinin fazla kullanılmasından (%40) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %10 mol MMA kullanılan hidrojeli ele alalım. Bilindiği gibi AA monomeri polimer-polimer etkileşiminin yanı sıra molekül içi güçlü H bağı yapmaktadır. Hidrojel yapısındaki AA monomeri MMA(%10) göre yüksek oranda kullanılan NIPAAm(%50) monomeri ile H bağı yaparak yapıyı termal yönden kararlı kılmıştır. Dolayısıyla 258°C derecede %10 kütle kaybına uğrayan kısmın, hidrojelin MMA monomerinden ileri gelen gruplar olduğu tahmin edilmektedir.

Üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %10 mol NTBA kullanılan hidrojelin bozunma sıcaklığının (247°C) MMA kullanılan hidrojelin bozunma sıcaklığından (258°C) düşük çıkmasının nedeninin, NTBA monomerinin yapısındaki metil gruplarının molekülde oluşturduğu dallanmanın etkisi ile zincir etrafındaki hacmin genişlemesi ve bundan dolayı zincir esnekliğinin artmasından ileri gelebileceği tahmin edilmektedir.

5) (NIPAAm%60/NTBA%10/X%30) hidrojelinin bozunma sıcaklığı ve kütle kayıbına (%) NHMAAm, MMA ve AA monomerlerinin etkisinin TG tekniği ile belirlenmesi



Şekil 4.42. g (NIPAAm%60/NTBA%10/NHMAAm%30),
h(NIPAAm%60/NTBA%10/MMA%30) ve
i(NIPAAm(%60/NTBA%10/AA%30) hidrojellerine ait DTG termogramı

Çizelge 4.38. Şekil 4.42.'den elde edilen;
g(NIPAAm%60/NTBA%10/NHMAAm%30),
h(NIPAAm%60/NTBA%10/MMA%30) ve i(NIPAAm(%60/NTBA%10/AA%30)
hidrojellerine ait sıcaklık değerleri

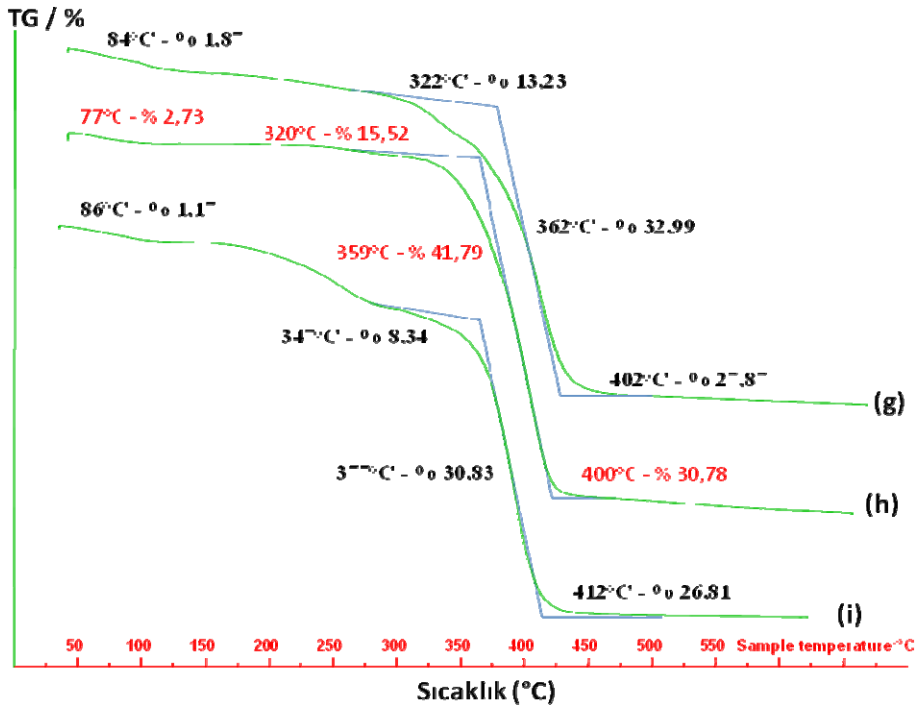
Sıcaklık (°C)	g	h	i
T_b	322	320	347
T_{mak}	362	359	377
T_s	402	400	412
$T_ç$	84	77	86

NIPAAm%60/NTBA%10/X%30 hidrojelinde üçüncü monomer olarak toplam mol miktarına göre %30 mol NHMAAm, MMA ve AA monomerleri kullanılan hidrojellere ait DTG termogramı Şekil4.42'de verilmektedir.

Şekil 4.42'den elde edilen Çizelge 4.38'e bakıldığında; bozunma sıcaklıklarının büyükten küçüğe doğru sırasıyla AA, NHMAAm ve MMA monomerlerinden elde edilen hidrojellere ait olduğu görülmektedir.

AA ve NHMAAm monomerinden elde edilen hidrojellerde kullanılan bu monomerlerin yapısındaki –OH grubunun molekül içi yaptığı güçlü H bağlarından dolayı bulundukları hidrojele ekstra bir termal kararlılık kazandırdığı için MMA monomerinden sentezlenen hidrojele göre bozunma sıcaklıkları yüksek çıkmış olabilir.

AA monomerinin molekül yapısı (NHMAAm'a göre) küçük olduğundan (zincir serbestliği) ve de yapısındaki -OH grubunun karboksil grubuna daha yakın olduğundan (H^+ aktifliği) dolayı NHMAAm monomerine göre daha güçlü bir H bağı yaptığı ve NHMAAm hidrojelinden daha yüksek bozunma sıcaklığına sahip olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.43. g (NIPAAm%60/NTBA%10/NHMAAm%30),
h(NIPAAm%60/NTBA%10/MMA%30) ve
i(NIPAAm(%60/NTBA%10/AA%30) hidrojellerine ait TG termogramı

Çizelge 4.39. Şekil 4.43.'den elde edilen g(NIPAAm%60/NTBA%10/NHMAAm%30), h(NIPAAm%60/NTBA%10/MMA%30) ve i(NIPAAm(%60/NTBA%10/AA%30) hidrojellerine ait % bozunma değerleri

% Bozunma	**g**	**h**	**i**
Δ_{top}	91,99	93,24	89,23
Δ_b	13,23	15,52	8,34
Δ_{mak}	32,99	41,79	30,83
Δ_s	27,87	30,78	26,81
$\Delta_ç$	1,87	2,73	1,17

Çizelge 4.39'dan anlaşılacağı üzere kullanılan monomerlerin (AA, NHMAAm, MMA) hidrojel yapısındaki molekül içi polimer-polimer etkileşimlerinin yanında H bağı etkisi bu monomerlerden elde edilen hidrojellerin termal kararlıklarını direk etkilemiştir. Dolayısıyla güçlü H bağına sahip moleküllerin DTG eğrilerinden elde edilen çizelgelerde de görüldüğü gibi bozunma sıcaklıkları yüksek çıkarken, % kütle kayıpları da (TG eğrisi) doğal olarak düşük çıkmıştır.

Elde edilen hidrojellerin TG eğrilerinin türevleri alınmak kaydıyla elde edilen DTG termogramlarında bir keskin pik elde edilmesi hidrojellerin tek basamakta bozunduğunu göstermektedir.

Ayrıca hidrojel yapısındaki hidrofilik monomer (AA) içeriğinin artması molekülün termal kararlılığını artırmış, jeli daha dayanıklı hale getirmiştir.

Çizelge 4.40. AA monomerinin bozunma sıcaklığına etkisi

Sıra No	Hidrojel	T_b (ºC)	T_{mak} (ºC)	T_s (ºC)
1	NIPAAm(%80/AA%5/MMA%15	328	373	405
2	NIPAAm%50/AA%40/MMA%10	329	374	409
3	NIPAAm%80/AA%5/NTBA%15	325	371	406
4	NIPAAm%50/AA%40/NTBA%10	332	376	412

Çizelge 4.40'dan da görüldüğü gibi; hidrojel yapısındaki AA monomerinin içeriğinin artması genel olarak hidrojellerin termal kararlıklarını artırmış ve buna bağlı olarak bozunma sıcaklıklarını yükseltmiştir.

Genel anlamda elde edilen veriler polimer malzemeler için yüksek bir bozunma sıcaklığı olup hidrojellerin termal kararlıklarının oldukça iyi olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklıklardaki bu ağırlık kayıpları polimerin parçalanmasından ve bozunmasından ileri gelmiş olabilir.

Sentezlenen hidrojellerin hepsinde 70-85ºC arasında düşük sıcaklıkta da ağırlık kaybı (%1-3) olmuştur. Bu kayıplar jel içerisinde hapsolmuş çözücünün (metanol) buharlaşmasından kaynaklanabilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; NIPAA (N-izopropilakrilamid) monomerinden çıkılarak toplam mol miktarına göre hesaplanan miktarda hidrofilik [AA(Akrilik asit)] ve hidrofobik [NTBA(N-ter-bütilakrilamid), MMA(Metilmetakrilat), NHMAAm(N-hidroksimetilakrilamid)] monomerleri eklenmek suretiyle rastgele kopolimerleşme metoduyla terpolimerler (hidrojeller) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu hidrojellerin faz geçiş sıcaklığı (LCST – Lower Critical Solution Temperature) ve şişme denge değerinin (r) yanında ısısal karakterizasyonu (Tg-Camsı Geçiş Sıcaklığı, bozunma sıcaklıkları ve % kütle kaybı-TGA) tespit edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca hidrojel sentezinde kullanılan hidrofilik ve hidrofobik monomerlerin hidrojelin LCST, şişme denge değeri ve diğer ısısal faktörlere etkisi araştırılmıştır.

Sentezlenen polimerlerde NIPAAm miktarının azalmasına bağlı olarak bazen polimerin jelleşmesinde zorluklarla karşılaşıldı. Ortam sıcaklığını 3°C artırmak suretiyle diğerlerine nazaran daha uzun sürede jelleşme meydana geldi. NIPAAm miktarının minimum (%50) ilave edilmesine karşılık jel yapısındaki diğer monomerlerden birinin hidrofilik (AA) olarak yüksek miktarda kullanılması jelleşmeyi kolaylaştırmıştır. Bunun da hidrofilik monomerlerin güçlü polimer-polimer ve H bağı etkisinden dolayı kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Elde edilen jellerin hepsi uyarıya duyarlı olarak distile su içerisinde şişme-büzülme etkisi ile cevap vermişlerdir. Hidrojellerin yapısında AA monomerinin artmasına paralel olarak jel oldukça yüksek LCST ve şişme denge değerine (r) ulaşmıştır. Hidrofobik grupların ağırlıklı olması durumunda ise genel olarak faz geçiş sıcaklığı (LCST) ve (r) değerinde belirgin düşüşler meydana gelmiştir. Çalışmadaki NIPAAm monomerinin değişik miktarda kullanılmasının jelin terpolimer olmasından dolayı açık bir şekilde nasıl davrandığını tespit edememekle birlikte çoğunlukla hidrojellerde az da olsa hidrofilik olarak davrandığı gözlemlenmiştir.

Hidrojellerin LCST değerleri şişme-büzülme değerlerinin yanı sıra DSC tekniği ile tespit edilmeye çalışıldı. Şişme-büzülme değerlerinden jellerin LCST ve r değerleri saptandı. Ancak DSC tekniği ile bu jellerin istenilen sıcaklık değerleri bulunamadı. DSC eğrisinde istenilen piklerin gözlenememesi yapıdaki monomer çeşitliliğinden, sentezin rastgele polimerizasyon metoduna göre yapılmasından ve değişik büyüklüklerdeki yapıların gelişigüzel dizilmelerinden dolayı moleküldeki uzun ve kısa bağların heterojenliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hidrojellerin DSC tekniği ile camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) tespit edildi. NIPAAm terpolimerlerinin Tg değerlerinin homopolimer p(NIPAAm)'dan daha büyük olduğu gözlendi. Özellikle üçüncü monomer olarak yüksek % mol miktarında AA (hidrofilik) kullanılması Tg değerini oldukça artırmıştır. Bu durumun, AA'nın polimer-polimer etkileşmesinin yanı sıra yapıda oluşturduğu güçlü H bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hidrofobik (NTBA, MMA, NHMAAm) monomer kullanılmasıyla elde edilen hidrojellerin Tg değerinin AA monomeri kullanılan hidrojellerin Tg değerinden daha küçük olduğu tespit edilmiştir.

Maddelerin bozunma sıcaklıkları ve % kütle kayıpları TG tekniğiyle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Elde edilen TG eğrisinin türevi alınarak (DTG) bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. Bu DTG eğrisinde tek pik olması maddenin tek basamakta bozunduğunu göstermektedir. Ayrıca düşük sıcaklıklardaki geniş, küçük piklerin ise molekülde hapsolmuş çözücüden (metanol) ileri geldiği düşünülmektedir.

DTG'den elde edilen sıcaklıklar yardımıyla başlama, maksimum, sonlanma ile toplam % kütle bozunması TG eğrisinden tespit edilmiştir. Bozunmanın yüksek sıcaklıklarda başlayıp yüksek sıcaklıklarda sonlanması hidrojellerin termal kararlıklarının oldukça iyi olduğunu göstermektedir. TG ve DTG eğrisi alınan jellerin hemen hemen hepsi aynı sıcaklık aralığında ve aynı miktarda bozunduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla, genelde aynı tür (hidrofobik) monomer çeşidinin değişmesiyle bozunma değerlerine direk etki etmediğini, ettiyse de yapıdaki polidisperslikten dolayı TG ve DTG eğrisine yansımadığı düşünülmektedir. Hidrojel yapısındaki AA monomerinin miktarca fazla kullanıldığı durumlarda monomerin yapısındaki –OH grubunun molekül içi H bağı yapması neticesinde yüksek ihtimalle

jelin termal kararlılığını artırmış ve yüksek bozunma sıcaklıklarının yanında yapıda düşük % kütle kayıplarına yol açtığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, NIPAAm monomerinden çıkılarak değişik hidrofilik ve hidrofobik monomerler vasıtasıyla sıcaklığa duyarlı jeller sentezlenmiştir. Bu jellerin bazı fiziksel (şişme denge değeri) ve ısısal karakterizasyonları yapılmıştır. Bu hidrojellerin termal kararlıklarının yüksek olmasının yanında yüksek sıcaklıklara da dayanıklı olduğu tespit edilmiştir. NIPAAm hidrojelinin eldesinde yapıya eklenecek hidrofilik ve hidrofobik grupların etkisiyle istenilen LCST ve (r) değerine ulaşılabileceği kanıtlanmıştır. Bu da sıcaklığa duyarlı hidrojellerin kullanım alanlarının oldukça genişletilebileceğini göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

Ankareddi, I., Brazel, C.S., 2007, "Synthesis and characterization of grafted thermosensitive hydrogels for heating activated controlled release", International Journal of Pharmaceutics 336, 241-247.

Aras, S., 1998, "İyonlaşabilen Gruplar İçeren N-izopropilakrilamid Kopolimer Jellerinin Sentez ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Arı, A., 1998, "Sıcaklık ve pH Duyarlı Poli(vinil-eter) Hidrojellerin Sentezi ve Biyolojik Karakterizasyonu", Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Asıl, D., 2006, "Kitosan-Polikrilik Asit-Polisitrakonik Asit İçeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Flukanozol Salım Davranışlarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

Ayçiçek, İ., 2004, "İyonik poli[2-(dietilamino) etilmetakrilat-ko-N-vinil-2-pirolidon] Hidrojellerinin Sentezi ve Şişme Davranışları", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

Basan, S., 2001, "Polimer Kimyası", Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas, 28-36.

Brandrup, J. and Immergut, E. H., 1975, Polymer Handbook**.** John Wiley, New York, 111-147.

Champ, S., Xue, W., Huglin, M.B., 2000, "Concentrating Aqueous Solutions of Water Soluble Polymers by Thermoreversible Swelling of Poly[(*N*-isopropylacrylamide)-co-(acrylic acid)] Hydrogels", Macromol. Chem. Phys., 201, 931-940.

Choi, C., Chae, S.Y., Nah, J.W., 2006, "Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)-b-poly(ε-caprolactone) nanoparticles for efficient drug delivery system", Polymer, 47, 4571-4580.

Diez-Pena, E., Quijada-Garrido, 1., Barrales-Rienda, J.M., 2002, "On the water swelling behaviour of poly(N-isopropylacrylamide) [P(N-İPAAm)], poly(methacrylic acid) [P(MAA)] their random copolymers andseqential interpenetrating polymer Networks (IPNs)", Polymer,43, 4341.

Emik, S., 2003, "Uyarıya Duyarlı Hidrojeller", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Fundueanu G., Constantin M., Ascenzi P, 2008, 'Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylamide) crosslinked thermoresponsive microspheres obtained from preformed polymers:Influence of the physco-chemical characteristics of drugs on their release profiles',Acta Bıomaterialia.

Franks, F., Eagland, D., 1985 CRC Crit. Rev. Biochem, 4, 165.

Geever, L.M., Devine, D.M., Nugent, M.J.D., Kennedy, J.E., Lyons, J.G., Higginbotham, C.L., 2006, "The synthesis, characterization, phase behaviour and swelling of temperature sensitive physically crosslinked poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)/poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels", European Polymer Journal, 42, 69-80.

Gümüşderelioğlu, M., Topal, İ.U., 2005, "Vinyl Ether/Acrylic Acid Terypolymer Hydrogels Synthesized by γ-Radiation: Characterization, Thermosensitivity and pH-Sensitivity", Radiation Physics and Chemistry, 73, 272-279.

Heskins, M., Guillet, J.E., 1968, "Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide)", Bioconjugate Chem., A2, 1441.

Hirokawa Y. Tanaka T.,1984, "Volume phase transition in a nonionic gel", J Chem Physc, 81-6379.

Huang Y., Lu J., Xiao C., 2007, "Thermal and mechanical properties of cationic guar gum/poly(acrylic acid) hydrogel membranes",Polymer Degradation and Stability, 92, 1072-1081.

Huang J., Huang Z., Yongzhong B., Zhixue W., 2006,'Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylonitrile), Chinese J. Chem. Eng., 14(1)-87-92.

Huglin, M.B., Liu, Y., Velada, J.L., 1997, "Thermoreversible Swelling Behaviour of Hydrogels Based on N-isopropylacrylamide with Acidic Comonomers", Polymer ,38, 5785-5791.

Isogai, N., Gong, J.P., Osado, Y., (1996), "Thermosensitive Polymer Gel by Reversible Surfactant Binding" Macromolecules, 29, 6803-6806.

Jones M.S.,1999,'Effect of pH on the lower critical solution temperatures of random copolymers of N-isopropylacrylamide and acrylic acid', European Polymer Journal, 35, 795-801.

Kim, S.J., Park, S.J., Shin, M.S., Kim, S.I., 2002, "Characteristics of Electrical Responsive Chitosan/Polyallylamine Interpenetrating Polymer Network Hydrogel", Journal of Applied Polymer Science, 86, 2290-2295.

Küçük, İ., 2002, "İki Farklı Uyarıcıya Duyarlı Polimer Jellerin Sentezi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Li, X., Wu, W., Liu, W., 2008, "Synthesis and properties of thermo-responsive guar gum/poly(N-isopropylacrylamide) interpenetrating polymer network hydrogels", Carbohydrate Polymers, 71, 394-402.

Liu, H.Y. ve Zhu X.X.,1999, 'Lower critical solution temperatures of N-substituted acrylamide copolymers in aqueous solutions', Polymer, 40-6985-6990.

Lorenzo, C.A., Concherio, A., Dubovik, A.S., Grinberg, N.V., Burova, T.V., Grinberg, V.Y., 2005, "Temperature-Sensitive Chitosan-Poly(*N*-isopropylacrylamide) Interpenetrated Networks with Enchanged Loading

Capacity and Controlled Release Properties", Journal of Controlled Release, 102, 629, 641.

Mahdavinia, G.R., Pourjavadi, a., Hosseinzadeh, H., Zohuriaan, M.J., 2004, "Modified Chitosan 4. Superabsorbent Hydrogels from Poly(Acrylic acid-co-acrylamide) Grafted Chitosan with Salt- and pH-Responsiveness Properties", European Polymer Journal, 40, 1399-1407.

Ni, C.H., Zhu, X.X., Wang, Q.L., Zeng, X.Y., 2007, "Studies on LCST of poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid-co-N-diacetone acrylamide)", Chinese Chemical Letters 18, 79-80.

Okana, T., Bae, Y.H., Jacops, H., Kim, S.W., 1990, "Thermally on-off Swicthing Polymers for Drug Permeation and Release", J. Control. Rel., 11, 255-265.

Ostroha, J., Pong, M., Lowman, A., Dan, N., 2004, "Controlling the Collapse/Swelling Transition in Charged Hydrogels", Biomaterials , 25, 4345-4353.

Özgündüz, H.İ., 2006, "Akrilik Asit Akrilamid-Poli(vinil alkol) içeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Lipaz Salım Davranışları", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

Özmen, M.M., 2002, "Swelling Properties and Elastic Behaviour of Temperature Sensitive Ionic Poly(N-t-butylacrylamide–co-Acrylamide) Hydrogels", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Park, H., Chen,J.,Park, K., 1999, "Synthesis of Superporous Hydrogels: Hydrogels with Fast Swelling and Superabsorbent Properties", J Biomed Mater Res., 44, 53-62.

Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H., 2004, "Hydrogels in Pharmaceutical Formulations", European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 50, 27-46.

Rabek, J.F., John Wiley & Sons, USA, 1980, Experimental methods in polymer chemistry, 10-14, 54-56, 299-331, 527-542, 549-580.

Rathjan C. M., Park, CH., Goodrich , P.R.,1995, 'Effect of preparation temperature on some properties of a temperature-sensitive hydrogel', Polymer Gels and Networks, 3, 101-115.

Ratner, B.D., "Hydrogels in medicine and pharmacy", Peppas, N.A., ed., Hydrogels surfaces, CRC Press Florida, 1: 85-93 (1986)

Rodriguez R.S., Licea-Claverie A., Arndt K.F.,2004,'Random copolymers of N-isopropylacrylamide and methacrylic acid monomers with hydrophobic spacers: pH-tunable temperature sensitive materials', European Polymer Journal, 40,1931-1946.

Save S.N., Jassal M., Agrawal A.K., 2005, 'Stimuli sensitive copolymer poly(N-tert-butylacrylamide-*ran*-acrylamide): synthesis and characterization', Journal of Applied Polymer Science, 95, 672-680.

Saçak, M., 2009, Polimer Kimyası, Ankara.

Seker, F., Ellis, A.B., 1998, "Correlation of chemical structure and swelling behavior in N-alkylacrylamide hydrogels", J. Polym. Chem, 36, 2095.

Schild, H.G., 1992, "Poly(N-isoprpylacrylamide): Experiment, Theory and Application", Prog. Polym. Sci., 17, 163-249.

Sousa, R.G., Magalhaes, W.F., Freitas, R.F.S., 1998, "Glass transition and thermal stability of poly(N-isopropylacrylamide) gels and some of their copolymers with acrylamide", Polymer Degradation and Stability, 61, 275-281.

Sutani, K., Kaetsu, I., Uchida, K., Matsubara, Y., 2002, "Stimulus Responsive Drug Release from Polymer Gel. Controlled Release of Ionic Drug from Polyampholyte Gel", Radiation Physics and Chemistry, 64, 331-336.

Swami, S.N., 2004, "Radiation Synthesis of Polymeric Hydrogels for Swelling-Controlled Drug Release Studies", Doctor of Philosophy, University of Western Sydney New South Wales, Australia188.

Tanrıverdi, F., 2005, "Polimer Jeller", Yüksek Lisans Semineri, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi, Konya.

Tanrıverdi, F., 2007, "Bazı Hidrojellerin Sentezi ve Şişme Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi, Konya.

Turan, E., 2005, "Sıcaklık Duyarlı poli(N-t-bütilakrilamit-ko-akrilamit) Hidrojellerinin Şişme Davranışlarına Çapraz Bağlayıcı Türü ve Miktarının Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

Tüzün, Ş. 1992, "Kolloid Kimyası".

Varga, Z., Filipcsei, G., Szilogyi, A. and Zrinyi, M., 2005, "Electric and Magnetic Field Structured Smart Compozities", Macromal. Symp., 227, 123-133.

Wada, N., Yagi, Y., Inomata, H., Sato, S., (1993), J. Polym. Sci., Polym. Chem., 31, 2647.

Walker, J.A., Vause, C.A., 1987, "Reappearing Phases", Sci.Am., 253, 98.

Wendland, W.W.M., 1984, Thermal Methods of Analysis, 2.Ed., Wiley-Interscience, 1-6, 193-197, 302-308.

Wu, X.S., Hoffman, A.S., Yager, P., 1992, "Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 30(10), 2121-2129.

Xue, W., Champ, S., Huglin, M.B., 2001, "New Superabsorbent Thermoreversible Hydrogels", Polymer, 42, 2247-2250.

Xue, W., Hamley, I.W., 2002, "Thermoreversible Swelling Behaviour of Hydrogels Based on *N*-isopropylacrylamide with a Hydrophobic Comonomer", Polymer, 43, 3069-3077.

Yamashita, K., Hashimoto, O., Nishimura, T., Nango, M., 2002, "Preparation of Stimuli-Responsive Water Absorbent", Reactive & Functional Polymers, 51, 61-68.

Yıldız, B., Işık. B., Kış. M., 2002,'synthesis and characterization of thermoresponsive isopropylacrylamide-acrylamide hydrogels', European Polymer Journal, 38, 1343-1347.

Yörük, D., (2006), "Manyetik Alan ve Sıcaklık Duyarlı poli(N-t-bütilakrilamit-ko-akrilamit)/poli(vinil metil eter) Yarı-İçiçe Geçmiş Ağ Yapılı FerrojellerininSentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

Zhang, X.Z., Zhuo, R.X., (1999), "A Novel Method to Prepare a Fast Responsive, Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogel", Macromol, Rapid Commun., 20, 229-231.

Zhang, X.Z., Zhuo, R.X., 2000, "Novel Synthesis of Temperature-Sensitive Poly (*N*-isopropylocrylamide) Hydrogel with Fast Deswelling Rate", European Polymer Journal, 36, 643-645.

Zhang, X.Z., Zhuo, R.X., 2002, "Synthesis and Properties of Thermosensitive Poly(*N*-isopropylacrylamide-co-methyl methacrylate) Hydrogel With Rapid Response", Materials Letters, 52, 5-9.

Zhao, Y., Su, H., Fang, L., Tan, T., 2005, "Superabsorbent Hydrogels from Poly(Aspartic Acid) with Salt-, Temperature- and pH-Responsiveness Properties", Polymer, 46, 5368-5376.

ÖZGEÇMİŞ

Abdullah ALTAY, 1982 yılında Konya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Konya'da tamamlayarak 2000 yılında Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Lisans Eğitimine başladı. 2004 yılında Lisans Eğitimini tamamladı ve aynı yıl Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Erzurum-İspir İlçe Tarım Müdürlüğüne Veteriner Sağlık Teknisyeni olarak atandı. 2007 yılında Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Eğitimine başladı. 2008 yılında Tarım ve Köyişleri Bakanlığının açmış olduğu Görevde Yükselme ve Unvan Değişikliği Sınavını kazanarak 2009 yılında Eskişehir Toprak ve Su Kaynakları Araştırma Enstitüsü Müdürlüğüne Kimyager olarak atandı. Halen bu görevini sürdürmekte olan Abdullah ALTAY, iki yıllık evlidir.