

**Metakrilamid Tabanlı Hidrojel  
Matrislerin Sentez Ve  
Karakterizasyonu**

**Ozan Sezgin**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Ekim - 2007**

**The Synthesis And The Characterization  
Of Methacrylamide Based  
Hydrogel Matrices**

**Ozan Sezgin**

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

**Department of Chemical Engineering**

**October - 2007**

**Metakrilamid Tabanlı Hidrojel  
Matrislerin Sentez Ve  
Karakterizasyonu**

**Ozan Sezgin**

**Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.**

**Danışman: Doç. Dr. Ayşegül Aşkın  
II. Danışman: Arş. Grv. Dr. Musa Şölener**

**Ekim - 2007**

OZAN SEZGİN'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Metakrilamid Tabanlı Hidrojel Matrislerin Sentez ve Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye: Doç. Dr. Ayşegül AŞKIN

Üye: Arş.Grv. Dr. Musa ŞÖLENER

Üye: Prof. Dr. O. Sermet KABASAKAL

Üye: Y. Doç. Dr.Lütfi GENÇ

Üye: Y. Doç. Dr. Macid NURBAŞ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... gün  
ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada son yıllarda kontrollü ilaç salımı, yapay kas, sensör sistemleri ve doku mühendisliği gibi uygulamalarından dolayı gittikçe önemi artan uyarı-cevap hidrojellerin sentezlenmesinde kullanılmak üzere yedi farklı amin kullanılarak nükleofilik süstitüsyon tepkimesi ile metakrilamid tabanlı monomerlerin sentezi ve bu monomerlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Yığın polimerizasyon yöntemi ile çapraz bağlı hidrojeller sentezlenmiştir. Polimerizasyon işlemlerinde çapraz bağlayıcı olarak N,N-metilenbisakrilamid (MBA), hızlandırıcı olarak tetrametilendiamin (TEMED), başlatıcı olarak potasyumpersülfat (KPS) ve seyreltici olarak ise polietilenglikol 4000 (PEG 4000) kullanılmıştır. Sentezlenen monomerlerden yalnızca altı hidrojel elde edilmiştir ve bunlardan 3-Etoksiopropilmetakrilamid (3-EPMA), Siklopropilmetakrilamid (SPMA) ve N-2-Metoksiizopropilmetakrilamid'in (N-2-MİPMA) sıcaklığa duyarlı olduğu görülmüştür. Deneylerde monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve seyreltici derişimleri değiştirilerek sıcaklığa farklı duyarlılık gösteren hidrojel matrisler elde edilmiştir. Elde edilen hidrojel matrislerin sulu ortamda denge su içeriklerinin sıcaklıkla değişimi belirlenerek sıcaklığa duyarlılıkları incelenmiştir.

### Anahtar sözcükler

Hidrojel

N-alkilmetakrilamidler

Uyarı-cevap hidrojelleri

## SUMMARY

In this study, methacrylamide based monomers were synthesized by the nucleophilic substitution reactions of seven different amines to synthesize temperature sensitive hydrogels that getting more important according to different applications such as drug release, simulated (artificial) muscle, sensor systems and gene engineering in recent years and the monomers were characterized.

Crosslinked hydrogels structures were synthesized by bulk polymerization method. N,N-methylenebisacrylamide (MBA), tetramethylethylenediamine (TEMED), potassium persulfate (KPS) and polyethylene glycol 4000 (PEG 4000) were used as cross-linker, accelerator, initiator and diluent respectively in the polymerization processes. Six hydrogels obtained from synthesized monomers from which 3-Ethoxypropylmethacrylamide (3-EPMA), Cyclopropylmethacrylamide (CPMA), N-2-Methoxyisopropylmethacrylamide (N-2-MIPMA) were seen thermo-responsive property. In experimental studies, hydrogel matrices were obtained that response different sensitivity to temperature by varying the concentration of the monomer, cross-linker, initiator and diluent. Temperature sensitivities of the obtained hydrogel matrices were investigated by examining the change of their equilibrium water contents with temperature in aqueous media.

### Key words

Hydrogel

N-alkylmethacrylamide

Stimuli responsive hydrogel

## TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve tez çalışmam sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocalarım Doç. Dr. Ayşegül AŞKIN ve Araş. Gör. Dr. Musa ŞÖLENER'e;

Tez çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. O. Sermet KABASAKAL, Doç. Dr. Adnan ÖZCAN ve Y. Doç. Dr. Lütfi GENÇ'e;

Yüksek lisans eğitimim boyunca emek ve destekleriyle bugünlere gelmemi sağlayan tüm ESOGÜ Kimya Mühendisliği Bölümü elemanlarına;

Çalışmalarım sırasında anlayış ve desteğini esirgemeyen, her an yanımda olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZET.....</b>	<b>v</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR .....</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ. ....</b>	<b>x</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>xiv</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....</b>	<b>xvii</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEMEL KAVRAMLAR .....</b>	<b>3</b>
2.1. Polimerler .....	3
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması .....	3
2.3. Polimerlerin Yapısal Özellikleri.....	7
2.4. Polimerlerin Sentezi.....	10
2.4.1. Basamaklı Polimerizasyon.....	11
2.4.2. Katılma Polimerizasyonu .....	11
2.5. Polimerizasyon Süreçleri .....	12
2.5.1. Kütle Polimerizasyonu .....	12
2.5.2. Çözelti Polimerizasyonu.....	13
2.5.3. Süspansiyon Polimerizasyonu .....	13
2.5.4. Emülsiyon Polimerizasyonu .....	13
2.6. Hidrojeller .....	14
2.6.1. Hidrojellerin özellikleri .....	15
2.6.2. Hidrojellerin sınıflandırılması.....	16
2.6.3. Hidrojellerin şişmesi .....	18
2.6.4. Hidrojellerin hazırlanış yöntemleri .....	19
2.6.5. Uyarı-cevap hidrojelleri.....	22
<u>2.6.5.1. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller.....</u>	<u>23</u>
<u>2.6.5.2. pH'a duyarlı hidrojeller .....</u>	<u>24</u>



## İÇİNDEKİLER (Devam)

### Sayfa

2.6.5.3. Elektriksel alana duyarlı hidrojeller .....	24
2.6.5.4. Manyetik alana duyarlı hidrojeller .....	25
2.6.5.5. Uyarı-cevap hidrojellerinin kullanım alanları .....	25
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>28</b>
3.1. Deney Yöntemi.....	28
3.1.1. Monomer sentezi.....	30
3.1.2. Polimer sentezi.....	32
3.1.3. Jellerin sıcaklık duyarlılığının saptanması .....	33
<b>4. DENEYSEL SONUÇLAR.....</b>	<b>34</b>
4.1. FTIR Spektrumları.....	34
4.2. Hidrojellerin Sıcaklık Duyarlılığı .....	39
4.3. <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	43
4.4. Başlatıcı Derişiminin Hidrojellerin Sıcaklık Duyarlılığına Etkisi.....	45
4.5. Monomer Derişiminin Hidrojellerin Sıcaklık Duyarlılığına Etkisi.....	48
4.6. Çapraz Bağlayıcı Derişiminin Hidrojellerin Sıcaklık Duyarlılığına Etkisi ....	52
4.7. Seyreltici Derişiminin Hidrojellerin Sıcaklık Duyarlılığına Etkisi .....	56
4.8. İyonik Gücün Hidrojellerin Sıcaklık Duyarlılığına Etkisi .....	64
4.9. Farklı pH Değerlerinin Hidrojellerin Sıcaklık Duyarlılığına Etkisi .....	67
<b>5. SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>71</b>
<b>6. KAYNAKLAR DİZİNİ .....</b>	<b>75</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Polimer zincirinin fiziksel yapısına göre polimer türleri .....	5
2.2 Kopolimer türleri .....	6
2.3 Polimer zincirlerinin alabileceği bazı konformasyonlar .....	9
2.4 Amorf, yarı-kristal ve kristal maddelerde ısıl geçişler .....	10
2.5 Monomerlerden hidrojel sentezi .....	20
2.6 Prepolimerlerden hidrojel sentezi .....	21
2.7 Polimerlerden hidrojel sentezi .....	21
2.8 Jel oluşumu .....	22
3.1 Deney düzeneği .....	29
4.1 2-MEMA monomerinin FTIR spektrumu .....	34
4.2 2-MoEMA monomerinin FTIR spektrumu .....	35
4.3 3-MPMA monomerinin FTIR spektrumu .....	35
4.4 N-2-MİPMA monomerinin FTIR spektrumu .....	36
4.5 DEMA monomerinin FTIR spektrumu .....	36
4.6 3-EPMA monomerinin FTIR spektrumu .....	37
4.7 SPMA monomerinin FTIR spektrumu .....	37

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.8 2-MEMA monomerinden elde edilen hidrojin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.....	40
4.9 2-MoEMA monomerinden elde edilen hidrojin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.....	40
4.10 3-MPMA monomerinden elde edilen hidrojin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.....	41
4.11 N-2-MİPMA monomerinden elde edilen hidrojin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.....	41
4.12 3-EPMA monomerinden elde edilen hidrojin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.....	42
4.13 SPMA monomerinden elde edilen hidrojin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.....	42
4.14 N-2-MİPMA monomerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	43
4.15 EPMA monomerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	44
4.16 SPMA monomerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	44
4.17 N-2-MİPMA monomerinden farklı başlatıcı derişimleri ile elde edilen hidrojinlerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	46
4.18 3-EPMA monomerinden farklı başlatıcı derişimleri ile elde edilen hidrojinlerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.....	47
4.19 SPMA monomerinden farklı başlatıcı derişimleri ile elde edilen hidrojinlerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.....	48

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.20 N-2-MİPMA monomerinden farklı monomer derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.....	50
4.21 3-EPMA monomerinden farklı monomer derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	51
4.22 SPMA monomerinden farklı monomer derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.....	52
4.23 N-2-MİPMA monomerinden farklı çapraz bağlayıcı derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	54
4.24 3-EPMA monomerinden farklı çapraz bağlayıcı derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	55
4.25 SPMA monomerinden farklı çapraz bağlayıcı derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	56
4.26 N-2-MİPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojellerin su ortamında denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	58
4.27 3-EPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojellerin su ortamında denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	59
4.28 SPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojellerin su ortamında denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	60
4.29 N-2-MİPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojellerin fosfat tamponu ortamında denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	61
4.30 3-EPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojellerin fosfat tamponu ortamında denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.....	62

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
4.31	SPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojellerin fosfat tamponu ortamında denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	63
4.32	N-2-MİPMA monomerinden elde edilen jellerin farklı iyonik güç değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	65
4.33	3-EPMA monomerinden elde edilen jellerin farklı iyonik güç değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	66
4.34	SPMA monomerinden elde edilen jellerin farklı iyonik güç değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	67
4.35	N-2-MİPMA monomerinden elde edilen jellerin farklı pH değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	68
4.36	3-EPMA monomerinden elde edilen jellerin farklı pH değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	69
4.37	SPMA monomerinden elde edilen jellerin farklı pH değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi .....	70

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Polimerlerde sık rastlanan bağların uzunlukları ve bağ enerjileri .....	7
2.2 Hidrojen bağlarının özellikleri .....	8
2.3 pH'a duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan monomerler .....	24
3.1 Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri .....	28
3.2 Kullanılan aminler ve bu aminlerden elde edilen monomerler .....	31
3.3 Sentezlenen monomerlerin fiziksel özellikleri .....	32
4.1 Sıcaklık duyarlılığının saptanması için hidrojellerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları .....	39
4.2 Farklı monomerlerin değişik sıcaklıklarda denge şişme oranları.....	39
4.3 Farklı başlatıcı derişimleri ile sıcaklığa duyarlı hidrojellerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları.....	45
4.4 N-2-MİPMA monomerinden farklı başlatıcı derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranları.....	45
4.5 3-EPMA monomerinden farklı başlatıcı derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranları.....	46
4.6 SPMA monomerinden farklı başlatıcı derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranları.....	47
4.7 Farklı monomer derişimleri ile sıcaklığa duyarlı hidrojellerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları.....	49
4.8 N-2-MİPMA monomerinden farklı monomer derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranları.....	49

## ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.9 3-EPMA monomerinden farklı monomer derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin denge şişme oranları.....	50
4.10 SPMA monomerinden farklı monomer derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin denge şişme oranları .....	51
4.11 Farklı çapraz bağlayıcı derişimleri ile sıcaklığa duyarlı hidrojjelerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları.....	53
4.12 N-2-MİPMA monomerinden farklı çapraz bağlayıcı derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin denge şişme oranları.....	53
4.13 3-EPMA monomerinden farklı çapraz bağlayıcı derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin denge şişme oranları.....	54
4.14 SPMA monomerinden farklı çapraz bağlayıcı derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin denge şişme oranları.....	55
4.15 N-2-MİPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile sıcaklığa duyarlı hidrojjelerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları.....	57
4.16 3-EPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile sıcaklığa duyarlı hidrojjelerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları.....	57
4.17 SPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile sıcaklığa duyarlı hidrojjelerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları.....	57
4.18 N-2-MİPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin denge şişme oranları.....	58
4.19 3-EPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin denge şişme oranları.....	59
4.20 SPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin denge şişme oranları.....	60

## ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.21 N-2-MİPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojellerin fosfat tamponundaki denge şişme oranları.....	61
4.22 3-EPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojellerin fosfat tamponundaki denge şişme oranları.....	62
4.23 SPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojellerin fosfat tamponundaki denge şişme oranları.....	63
4.24 Farklı iyonik güç değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi için hazırlanan jellere ait polimerizasyon koşulları.....	64
4.25 N-2-MİPMA monomerinden elde edilen hidrojellerin farklı iyonik güç değerlerinde denge şişme oranları.....	64
4.26 3-EPMA monomerinden elde edilen hidrojellerin farklı iyonik güç değerlerinde denge şişme oranları.....	65
4.27 SPMA monomerinden elde edilen hidrojellerin farklı iyonik güç değerlerinde denge şişme oranları.....	66
4.28 Farklı pH değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi için hazırlanan jellere ait polimerizasyon koşulları.....	67
4.29 N-2-MİPMA monomerinden elde edilen hidrojellerin farklı pH değerlerinde denge şişme oranları.....	68
4.30 3-EPMA monomerinden elde edilen hidrojellerin farklı pH değerlerinde denge şişme oranları.....	69
4.31 SPMA monomerinden elde edilen hidrojellerin farklı pH değerlerinde denge şişme oranları.....	70



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
$n$	Polimerleşme derecesi
$m_o$	Başlangıçtaki kuru polimer kütlesi
$m_t$	t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesi
$T_e$	Erime sıcaklığı
$T_g$	Camsı geçiş sıcaklığı

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
AA	Akrilik asit
AAm	Akrilamid
AIBN	Azobisisobutironitril
DCM	Diklorometan
DEA	Dietilakrilamid
DEMA	Dietilmetakrilamid
DMA	Dimetilakrilamid
EGDMA	Etilenglikolbismetakrilat
3-EPMA	3-Etoksipropilmetakrilamid
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
HEMA	2-hidroksietilmetakrilat
IPN	İçi içe geçmiş ağ yapılı polimer
ISO	Uluslararası Standard Organizasyonu
KPS	Potasyumpersülfat
LCST	Alt kritik çözünme sıcaklığı
MAA	Metakrilik asit
MAH	Maleik anhidrit
MBA	N,N-metilenbisakrilamid
2-MEMA	2-Metoksietilmetakrilamid
N-2-MİPMA	N-2- Metoksiizopropilmetakrilamid

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
MMA	Metil metakrilat
2-MoEMA	2-Morfolinoetilmetakrilamid
3-MPMA	3-Metoksipropilmetakrilamid
NIPA	N-izopropilakrilamid
NVP	N-vinil-2-pirolidon
PEG 4000	Polietilenglikol 4000
PHEMA	Poli(2-hidroksietilmetakrilat)
SPMA	Siklopropilmetakrilamid
TEA	Trietilamin
TEMED	Tetrametilendiamin
UCST	Üst kritik çözünme sıcaklığı

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Son yıllarda hem bilimsel hem de teknolojik açıdan önemi gittikçe artan hidrojeller, yapılarında çok fazla miktarda su bulundurmaları, yumuşak ve esnek yapıları gibi taşıdıkları birçok fiziksel özellikler açısından canlı dokularla karşılaştırıldıklarında çok büyük bir benzerlik göstermektedirler. Kimyasal yapılarına, kullanılan çözücüye, sıcaklık, asit oranı (pH) veya elektrik alanı gibi dış uyarımlara bağlı olarak şişip büzülebilirler. Hidrojellerin hacimlerinin küçük dış uyarımlar karşısında yüzlerce kat artıp azalabilmesi onların teknolojide kullanılabilir malzemeler olmalarını sağlamaktadır (Taşdelen et al., 2005).

Hidrojeller, tıbbi uygulamalar açısından sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle son 30 yıldır ilgi odağı durumundadırlar. Tıbbi uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan hidrojel, çapraz-bağlı poli(2-hidroksietilmetakrilat) (PHEMA)'dır. Sahip olduğu su içeriği nedeniyle, doğal dokulara büyük bir benzerlik gösterir. Tıbbi öneme sahip diğer bir hidrojel, poliakrilamid'dir. 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) ve akrilamid monomerlerinin yanısıra, N-vinil-2-pirolidon (NVP), metakrilik asit (MAA), metil metakrilat (MMA) ve maleik anhidrit (MAH) tıp ve eczacılık amaçlı hidrojel formülasyonlarında sıklıkla yer alırlar. Son yıllardaki en önemli uygulamalardan biriye eczacılık alanında, kontrollü ilaç salan sistemlerdeki kullanımlardır (Ayhan, 2002). Uyarı-cevap hidrojelleri çeşitli sinyallere cevap olarak büzüşür veya şişerken bir kuvvet üretir. Böylece bu hidrojeller, robotu harekete geçirici veya sensör olarak robot teknolojisinde kullanım alanı bulurlar (Çiçek, 1998).

Sıcaklığa duyarlı polimerik yapılar genellikle N-alkil akrilamid formundaki monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Bu tür monomerler akrilol klorür ve uygun primer amin arasındaki nükleofilik süstitüsyon tepkimesi ile sentezlenmektedir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda, sıcaklığa duyarlı formlar

için en yaygın olarak kullanılan monomerler N-izopropilakrilamid (NIPA), dimetilakrilamid (DMA) ve dietilakrilamid (DEA) (Şölener, 2002).

Bu çalışmada, sıcaklığa duyarlı hidrojel oluşturabilme olasılığı bulunan ve literatürde sıcaklığa duyarlılığın belirlenmesine yönelik çalışmaların yapılmadığı N-alkilmetakrilamid türü monomerler çeşitli aminlerin metakriloil klorür ile nükleofilik substitüsyon tepkimesi sonucu sentezlenmiş ve bu monomerlerin yapısal karakterizasyonu FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınarak yapılmıştır. Elde edilen monomerlerden yığın polimerizasyon yöntemi ile hidrojeller sentezlenerek sıcaklığa duyarlılığı incelenmiştir.

## BÖLÜM 2

### TEMEL KAVRAMLAR

#### 2.1. Polimerler

Polimerler, uygun fonksiyonel grup içeren ve monomer olarak adlandırılan küçük ve basit moleküllerin kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan büyük molekülü maddelerdir. Çok sayıda aynı atom veya gruplardan oluşan tekrarlanan birimlerden meydana gelirler.

Polimer molekülleri küçük molekülü bileşiklerin moleküllerinden daha büyük boyutlara sahiptirler. Bu nedenle, bazı kaynaklarda polimer moleküllerine makromoleküller de denir. Monomer birimlerinden başlayarak dev polimer moleküllerinin oluşmasına yol açan tepkimelerin tümüne polimerleşme tepkimesi, polimer molekülünde yer alan zincir başına düşen tekrarlanan birimlerin sayısına ise polimerleşme derecesi (n) denir (Basan,2001).

#### 2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler elde edilmelerinde, özelliklerinin incelenmesinde, işlenmesinde önemli olan çeşitli kriterlere göre sınıflandırılarak belli gruplara ayrılırlar. Polimerler; molekül kütlelerine, oluşumuna, kaynağına, polimerleşme tepkimelerine, zincirin fiziksel yapısına, tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşimine ve ısıya karşı davranışına göre sınıflandırılabilirler.

Molekül büyüklüğüne göre sınıflamada kesin büyüklük sınırlamasına olanak olmamasına rağmen, polimerler birkaç tekrarlanan birim içeren küçük molekül kütleli olanlardan binlerce tekrarlanan birim içeren büyük molekül kütleli olan hatta kuramsal

olsa bile ortamdaki tüm zincirlerin çapraz bağlar ile birbirine bağlandığı polimerik jellere kadar çok geniş bir molekül kütlesi aralığına sahiptir. Polimerleşme derecesi  $10^2$ 'ye kadar oligomer,  $10^2$  ile  $10^5$  aralığında polimer,  $10^5$ 'ten büyük olan zincir halindeki moleküller için ise makromolekül terimi kullanılmaktadır. Polimer zincirlerinin çapraz bağlarla birbirlerine bağlanarak büyük bir kütle haline gelmesi durumunda molekül kütlesi sonsuz olarak alınır ve bunlar polimerik jel olarak adlandırılır. Jel haline gelen polimerlerin ısısal, mekanik ve optik vb. özellikleri düz veya dallanmış polimerlere göre çok değişiktir. Jelleşen polimerler, iyi çözücülerde bile çözünmezler.

Oluşumuna göre polimerler üç gruba ayrılır; doğal polimerler, yarı sentetik polimerler ve sentetik polimerler. Doğal polimerler grubuna canlı veya cansız bünyelerde doğal olarak kendiliğinden oluşan polimerler dahildir. Uygulama alanlarının artması nedeniyle son yıllarda biyolojik aktifliğe sahip olan doğal polimerlere biyopolimerler de denilmektedir. Yarısentetik polimerler, kimyasal tepkimeler yardımı ile doğal polimerlerden elde edilen polimerlerdir. Sentetik polimerler ise monomer denilen küçük molekülü bileşiklerden çeşitli polimerleşme tepkimeleri ile tamamen insanlar tarafından elde edilirler.

Kaynağına göre polimerler, organik ve inorganik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Organik monomerlerden sentezlenen polimerlere organik polimerler denir. Polimerler arasında en çok üretilen ve kullanım alanı en geniş olan polimer grubu organik polimerlerdir. İnorganik polimerler ana zincirinde karbon içermeyen, moleküler iskeleti karbona dayalı olmayan polimerlerdir. İnorganik polimerler, organik polimerlere göre genellikle ısıya daha dayanıklıdır ve daha serttirler.

Polimerler, elde edildikleri polimerleşme tepkimesine göre basamaklı (kondenzasyon) ve katılma (zincir) polimerleri olarak iki gruba ayrılır. Ancak polimerleri bu kritere göre sınıflandırırken çok dikkat edilmelidir. Sınıflandırma polimerleşme ürünlerine uygulandığı zaman hata yapılabilir. Çünkü bazı polimerler hem basamaklı polimerleşme tepkimesi ile hem de zincir tepkimesi ile elde edilebilirler.

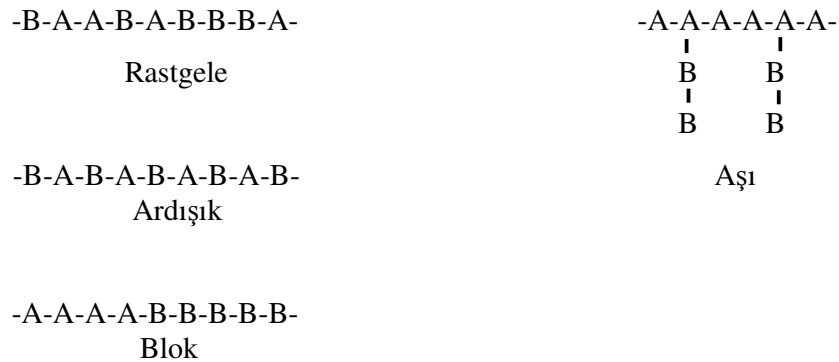
Bu nedenle, bu kritere göre sınıflandırma ancak polimerin elde edildiği polimerleşme tepkimesi kesinlikle bilindiği zaman doğru yapılabilir.

Zincirin fiziksel yapısına göre polimerler, düz zincirli, dallanmış zincirli ve çapraz bağlı polimerler olmak üzere üç grupta toplanır (Şekil 2.1.). Genel olarak düz zincirli bir polimerin ana iskeleti birbirine tek bağlar ile bağlanmış aynı cins atomlardan meydana gelir. Dallanmış zincirli bir polimerde ana iskeleti oluşturan esas atom aynı anda kendi cinsinden üç atom ile kovalent bağ yapmaktadır. Dallanmış polimer zincirlerindeki her dal sadece bir polimer zincirine aittir. Dallanmış bir zincirde birden fazla dal olabilir ancak bir dal iki farklı zincire bağlı olamaz. Dallanmış polimer zincirindeki dallar ile yan gruplar birbirine karıştırılmamalıdır. Bir polimerdeki bir dal polimerin ana zincirini oluşturan atom ile aynı tür atomların aynı bağ türü ile yine bir zincir halinde birbirine bağlanması ile meydana gelir. Yan grup ise bir alkil kökü veya hidroksil, karboksil, ester vb. bir fonksiyonel gruptur. Polimerleşme sırasında meydana gelen dalların her iki ucu farklı iki zincire bağlanabilir. Bu durumda bir dal iki farklı ana zinciri birbirine bağladığı için oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir. Bir polimerde çapraz bağlanmanın veya dallanmanın varlığı, onların az veya çok olması polimerin mekanik özelliklerini ve yığılışma şekillerini çok etkiler (Pişkin, 1987).



Şekil 2.1. Polimer zincirinin fiziksel yapısına göre polimer türleri (Pişkin, 1987).

Tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşimine göre sınıflandırmada esas nokta birbirini takip eden tekrarlanan birimlerin birbiri ile aynı kimyasal yapıya sahip olup olmamasıdır (Basan, 2001). Tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerler homopolimer, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunan polimerler kopolimer olarak adlandırılır. Uygulanan polimerizasyon yöntemi ve polimerizasyonun mekanizması, A ve B türü iki monomerden sentezlenen bir kopolimerde, monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş biçimini etkileyebilmektedir. A ve B birimleri rastgele, ardışık veya bloklar halinde ana zincirlerde yer alabilirler. Bir polimerin yanında farklı bir monomerin polimerleştirilmesiyle veya iki farklı homopolimer kullanılarak, kopolimerlerin bir başka türü olan aş kopolimerler hazırlanabilir. Kopolimer türleri şekil 2.2.'de verilmiştir (Saçak, 2004).



Şekil 2.2. Kopolimer türleri (Pişkin, 1987).

Polimerler ısıya karşı davranışlarına göre ise termoplastik ve termoset olarak ikiye ayrılırlar. Termoplastik, ısı etkisi ile eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerler için kullanılan genel bir kavramdır. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir, zincirler arası çapraz bağ gözlenmez. Termosetler, zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan ve ısı ile eritemeyen



polimerlerdir. Çapraz bağı yapıları nedeniyle serttirler, çözücülerde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar (Saçak, 2004).

### 2.3. Polimerlerin Yapısal Özellikleri

Polimerlerin ana zincirinde bulunan atomların birbirlerine kovalent bağlar ile bağlanması esastır. Bundan başka, az da olsa iki değerlikli iyonlar ile polimerlerde bulunan karboksil yan gruplarının etkileşmesi ile oluşan iyonik bağlara da rastlanmaktadır. Normalde polimerlerde rastlanmayan metalik bağlar ise son zamanlarda ortaya çıkan organometalik polimerlerin sentezinde kullanılmaya başlanmıştır. Polimerlerin ısı, ışın ve mekanik kuvvetler gibi dış etkilere karşı gösterdiği özellikleri, bağların uzunlukları, açıları ve bağ enerjileri ile doğrudan ilgilidir. Polimerlerde sık rastlanan bağların uzunlukları ve bağ enerjileri Çizelge 2.1.'de verilmiştir (Basan, 2001).

Çizelge 2.1. Polimerlerde sık rastlanan bağların uzunlukları ve bağ enerjileri (Basan, 2001).

Bağ	Bağ Uzunluğu (nm)	Bağ Enerjisi (kJ/mol)
C-C	15,4	347
C=C	13,4	611
C-H	11,0	414
C-N	14,7	305
C=N	11,5	891
C-O	14,6	360
C=O	12,1	749
C-Cl	17,7	339
N-H	10,1	389
O-H	9,6	464
O-O	1,32	146

İkincil kuvvetlerin oluşturduğu bağlar, polimerik yapılarda çözünme, geçirgenlik, sorpsiyon, deformasyon vb. gibi birçok önemli fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliği kontrol eder. İkincil bağlar, kimyasal olarak tepkimeye girmeyen polimer molekülleri arasında oluşan bağlardır (Gürsoy vd., 1989).

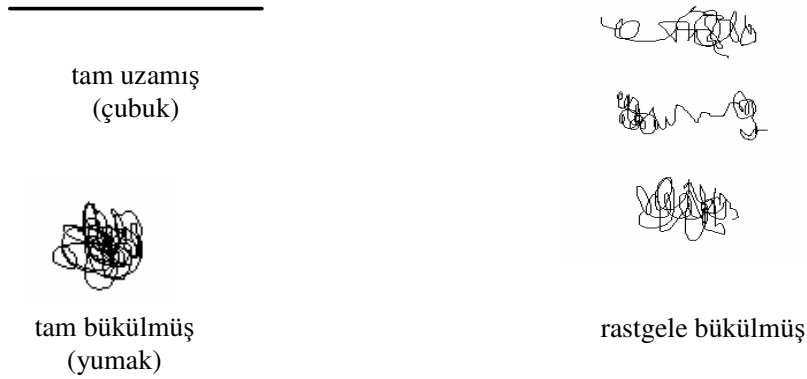
Hidrojen bağları, ikincil kuvvetlerin oluşturduğu, özel ve çok karşılaşılan bir bağ türüdür. Hidrojen bağları “OH”, “COOH”, “NHCO” gibi gruplar içeren moleküller arasında gözlenir. Hidrojen bağları bazı durumlarda çok önem kazanır ve polimerin birçok özelliğini birinci derecede etkilemeye başlar. Çizelge 2.2.’de hidrojen bağlarının özellikleri verilmiştir (Pişkin, 1987).

Hidrojen bağından sonra polimerlerin fiziksel özelliklerini etkileyen ikincil kuvvetler van der Waals kuvvetleri de denilen dipol kuvvetleri, indüksiyon kuvvetleri ve dispersiyon kuvvetleridir (Basan, 2001).

Çizelge 2.2. Hidrojen bağlarının özellikleri (Pişkin, 1987).

Bağ	Bağ enerjisi (kcal/mol)	Bağ Uzunluğu (Å)
O-H--O	3-6	2,7
O-H--N		2,8
N-H--O	4	2,9
N-H--N	3-5	3,1
O-H--Cl		3,1
N-H--F		2,8
N-H--Cl		3,2
F-H--F	7	2,4

Konformasyon, bir molekülün bağ kırılması olmadan tek bağlar etrafında dönmeyle alabileceği geometrilerin hepsini kapsar. Polimer zincirleri buldukları koşullara göre (çözelti, eriyik gibi) bağlar etrafındaki dönmelerle değişik konformasyonlara girerler. Şekilleri göz önüne alınarak polimer zincirlerine yönelik zincirin tam uzamış hali ve tam bükülmüş hali olmak üzere iki uç konformasyon tanımlanabilir. Polimer zincirlerinin tam uzamış veya tam bükülmüş konformasyonlarda bulunma olasılığı bulunsa da, genelde bu iki uç konformasyon arasındaki geometrilerdedirler (rastgele bükülmüş). Şekil 2.3.’de polimer zincirlerinin tam uzamış, tam bükülmüş ve ara konformasyonlarına örnekler verilmiştir (Saçak, 2004).



Şekil 2.3. Polimer zincirlerinin alabileceği bazı konformasyonlar (Saçak, 2004).

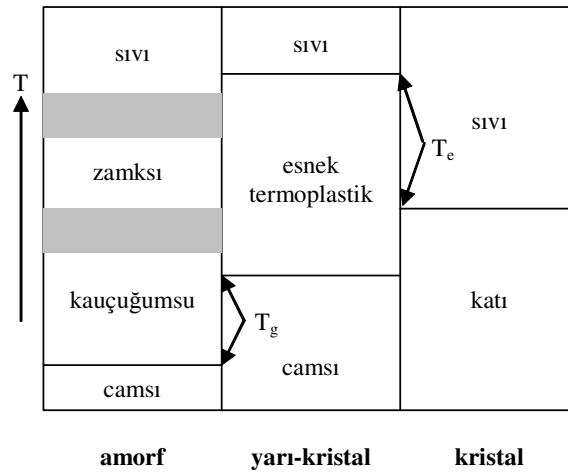
Konfigürasyon, bir molekülü oluşturan atomların kesin bir düzen içinde yerleşmesi anlamına gelir. Bağlar kırılmadan bu düzen bozulmaz. Polimerlerde düzensizlik, sonuç ürünün özellikleri yönünden çok önemlidir. Düzensiz yapılar amorfür, düzenlilik arttıkça, kristallenme eğilimi artar dolayısıyla ürünün tüm özellikleri değişir (Pişkin, 1987).

Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal veya amorf olması ile yakından ilişkilidir. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılındırlar. Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Polimer camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır (Saçak, 2004).

Yarı-kristal polimerlerde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunur. Bu polimerler camsı geçiş sıcaklıkları altında amorf polimerler gibi kırılındırlar. Kırılma özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar ( $T_e$ ) termoplastik

özelliklerini değiştirmeyizler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler.

Tam kristal polimerler serttirler, camsı geğiş göstermezler, belli bir erime sıcaklığında erirler. Amorf, yarı-kristal ve tam kristal polimerlerin ısı değişimlerdeki davranışları şekil 2.4.'de gösterilmiştir (Saçak, 2004).



şekil 2.4. Amorf, yarı-kristal ve kristal maddelerde ısı geğişler (Saçak, 2004).

## 2.4. Polimerlerin Sentezi

Polimerler değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından; basamaklı polimerizasyon, katılma polimerizasyonu adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Polimerleşmeye yatkın kimyasal maddeler bu iki mekanizmadan birini izleyerek polimer zincirine katılırlar. Polimerizasyon mekanizmasının özellikle polimerizasyonun zamanla davranışının bilinmesi (polimerizasyon kinetiği), aranılan karakteristikleri taşıyan ve istenilen türde polimer üretimi açısından önemlidir. Basamaklı

polimerizasyonla elde edilen polimerlere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere katılma polimeri denir.

#### **2.4.1. Basamaklı Polimerizasyon**

Basamaklı polimerler kondenzasyon, Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, ürean oluşumu türü organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içerisinde en sık kullanılanı kondenzasyon tepkimeleridir. Bu nedenle, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondenzasyon polimerizasyonu kavramı kullanılmaktadır. Kondenzasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekülün ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$  gibi küçük moleküllere ayrılır.

#### **2.4.2. Katılma Polimerizasyonu**

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomerler bulunur. Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi serbest radikallerden yararlanmaktır. Kimyasal maddeler kullanılarak veya fiziksel etkenlerden yararlanarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir.

Katılma polimerizasyonu radikaller dışında iyonik karakterli aktif merkez üzerinden de gerçekleştirilebilir. İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre ayrıca katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir. Katyonik

polimerizasyon zincir büyümesinden katyonik merkezlerin, anyonik polimerizasyon anyonik merkezlerin sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür.

Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleriyle tepkimeye girerek zinciri büyütebilirken katılma polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır (Saçak, 2004).

## **2.5. Polimerizasyon Süreçleri**

Her polimerin tepkime mekanizması farklı olduğu için başlama sıcaklığı, tepkime hızı, viskozite artışı gibi parametreler dikkate alınarak uygun polimerizasyon sürecinin seçilmesi gerekir. Polimerizasyon süreçleri kütle polimerizasyonu, çözültü polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ve emülsiyon polimerizasyonu olarak başlıca dört grupta incelenebilir.

### **2.5.1. Kütle polimerizasyonu**

Bu tür polimerizasyonda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu sürecin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilebilmesidir. En önemli dezavantajı ise ortaya çıkan ısının ortamdan kolay kolay uzaklaştırılmayışı dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Yerel sıcaklık artışları polimerin bozulmasına ve monomerin kaynaması sonucu gaz oluşumuna hatta şiddetli patlamalara neden olabilir.

### **2.5.2. Çözelti polimerizasyonu**

Polimerizasyonda uygun bir çözücü veya seyreltici faz içerisinde yürütülür bu tür polimerizasyon kütle polimerizasyonunda ortaya çıkan sıcaklık kontrol zorluğunu ortadan kaldıran bir yaklaşımdır. Monomerin kendisinde çoğu kez seyreltici gibi davranarak sıcaklık kontrolüne yardımcı olur. Bu yaklaşımda ölü polimere radikal transferi ile çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenmektedir. Ancak, çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar, hem de çözücüye zincir transfer tepkimeleri sonucu molekül ağırlığında önemli oranda düşme gözlenir. Ayrıca çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler maliyetleri artırır.

### **2.5.3. Süspansiyon polimerizasyonu**

Bu süreçte monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilir. Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılır. Başlatıcı suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içinde çözünmüştür. Ortam sürekli karıştırılarak monomer süspansiyonunun devamlılığı sağlanır. Dağıtma ortamında çözünen süspansiyon stabilizörleri ve emülsifiye edicilerle süspansiyonun kararlılığı desteklenir. Sisteme uygun bir ısıtma programı uygulanarak monomer damlacıklarının küresel polimer tanecikleri haline dönüşmesi sağlanır. Kütle polimerizasyonuna göre en önemli avantajı, düşük ortam viskozitesi ve iyi karıştırma nedeniyle sıcaklık kontrolünün mükemmel olmasıdır. Dezavantajları ise, sürekli karıştırma gerektirmesi ve süzme, yıkama, kurutma gibi yardımcı işlemler içermesidir. Ayrıca, yüzeyine adsorbe olan stabilizörler ve diğer katkı maddeleri nedeniyle ürün kirlenmektedir (Pişkin, 1987).

### **2.5.4. Emülsiyon polimerizasyonu**

Uygun emülsiyon yapıcılar yardımıyla su içinde dağılmış monomerlerin polimerleştirilmesi bu yolla yapılmaktadır. Emülsiyon yapıcılar, bir ucu suda bir ucu da

monomerde çözünebilen kimyasal maddelerdir. Emülsiyon yapıcı suda çözüldüğünde suyu seven kısımları suya, diğer kısmı içe dönük olarak yan yana dizilerek top şeklini alır. Bu toplara misel adı verilir. Misel çapı ve şekli emülsiyon yapıcıya bağlı olarak değişir. Monomer bu ortama katıldığında suyun içinde damlalar halinde dağılmasına ilaveten misellerin içine de hafif çözünerek girer. Polimerizasyon suda çözünen başlatıcılar yardımı ile misel içindeki monomer üzerinden yürür. Polimerleşme ilerledikçe ortamdaki monomer damlaları da miselin içine girerek polimerleşir. Polimerleşme belli bir miktara ulaştığında misellerin orijinal boyutu bozulur ve ortamdaki emülsiyon yapıcının tümü polimer-su arasında toplanarak polimerin suda asılı kalmasına yardımcı olurlar (Ezdeşir vd., 1999).

## 2.6. Hidrojeller

Polimer kimyası açısından, sıvı molekülleri absorplamış çapraz bağlı polimerlere jel adı verilir. Çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak polimerizasyon ortamı bir noktada jel görüntüsü alır ve jel noktası denilen bu aşamada polimerizasyon karışımı akıcılığını yitirir (Saçak, 2004).

Bir jel ısısal hareketler ile bozulmayacak kadar sağlam bağlar ile bağlanmış ağ yapılı bir polimer-çözücü sistemidir. Bu, jeli çözeltiden ayıran tek özelliktir. Eğer sıcaklığın değişmesi ile ağ yapıdaki bağlar zayıflar ve ısısal hareketler ile bozulabilirse jel çözeltiye dönüşebilir. Bu sürece, jel erimesi adı verilir. İki tip jel vardır: I. tip jeller moleküller arasındaki kimyasal bağlar ile meydana gelen ağ yapıdaki polimer-küçük moleküllü sıvı sistemleridir. Bağlar ısıtılınca kırılmaz ve bu jeller herhangi bir sıcaklıkta erimez. Böyle jeller belli bir sıcaklıktan daha yüksek sıcaklığa kadar ısıtılırsa tüm sistem tersinmez bir şekilde bozunur. Bu yüzden, bu jellere ısısal olarak tersinmez jeller adı verilir. II. tip jeller, moleküller arası fiziksel bağlar ile oluşan ağ yapılı sistemlerdir. Bu bağlar belli koşullar altında kararlıdır fakat sıcaklık, sıvı cinsi gibi koşullar değişince kırılabilir. Bu durumda, homojen gerçek bir çözelti meydana gelir. Sistem ilk koşullara döndüğü zaman zincirler arasındaki kuvvetli bağlar yeniden oluşur



ve sistem jelleşir. Bu jellere ise ısısal olarak tersinir veya elastik jeller adı verilir (Basan, 2001).

Hidrojel terimi ise, hidrofilik şişme davranışı gösteren jeller için kullanılır (Tanaka, 1978). Hidrojeller, hidrofilik polimer zincirlerinin fiziksel veya kimyasal çapraz bağlanmaları sonucu çözünmeksizin yüksek miktarlarda suyu absorplayabilen polimerlerdir (Schaht, 2004).

### 2.6.1. Hidrojellerin özellikleri

Bir jelin hidrojel olabilmesi için yapısında  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-COOR$  gibi polar ve hidrofilik fonksiyonel grupları içermesi gerekir. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağlarını oluştururlar. Bağlı duruma geçen su ile çevrilen hidrofilik gruplardan dolayı jelin hacmi ve kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Bir jeldeki hidrofilik grupların fazlalığı şişmeyi daha da artırır (Asıl, 2006).

Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır (Ağaçkanlı, 2006).

1. Bağlı su: Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.
2. Ara yüzey suyu: Polimerin hidrofilik grubu çevresinde toplanan sudur.
3. Serbest ya da kütle su: Polimerin gözeneklerini dolduran ve polimerle etkileşmeyen sudur.

Hidrojellerde su içeriği çok yüksek değerlere ulaşırsa mekanik özelliklerde performans düşüklüğü görülebilir. Bu mekanik özelliklerin iyileştirilmesinin kimyasal ve fiziksel çapraz bağlanmaların artırılması ile başarılabilceği öne sürülmektedir (Şahiner et al., 1998).

Bir jelin denge şişme derecesi sentez değişkenlerine bağlıdır. Çünkü bu değişkenler, polimerin kimyasal bileşimini ve çapraz bağ yoğunluğunu etkiler.

Bileşenlerin doğru seçimi ile kimyasal bileşim genellikle sabit tutulabilir ancak çapraz bağ oluşumunun gelişigüzel bir süreç olması nedeniyle, çapraz bağ yoğunluğu sentez koşullarında ortaya çıkabilecek değişimlere karşı daha duyarlıdır. Sentezlenen jelin özellikleri klasik sentez koşullarındaki değişimler haricinde birçok faktörden etkilenir. Bunlar arasında monomer saflığı, başlatıcı tazeliği, çözülmüş oksijen derişimi sayılabilir (Şöener, 2002).

### 2.6.2. Hidrojellerin sınıflandırılması

Hidrojeller, hazırlanma yöntemlerine, iyonik yüklerine, fiziksel yapılarına ve su içeriklerine bağlı olarak sınıflandırılabilirler (Duran et al., 2000; Peppas et al., 2000):

Hazırlanma yöntemine göre;

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

İyonik yüklerine göre;

- Yüksüz hidrojeller
- İyonik hidrojeller
- Anyonik hidrojeller
- Katyonik hidrojeller
- Poliampolitik hidrojeller.

Fiziksel yapılarına göre;

- Amorf hidrojeller
- Yarı-kristalin hidrojeller
- Hidrojen bağlı hidrojeller

Su içeriklerine göre;

- Düşük şişme dereceli hidrojeller (% 20-50)
- Orta şişme dereceli hidrojeller (% 50-90)

–Yüksek şişme dereceli hidrojel ( % 90-99,5)

–Süper-absorbant hidrojel (> % 99,5).

Homopolimer hidrojel, tek bir hidrofilik monomerin, kopolimer hidrojel ise iki komonomerin çapraz bağlanması ile oluşan hidrojeldir. İki veya daha fazla monomerin tepkimesi ile oluşan hidrojel çoklu polimer hidrojel olarak adlandırılır. İçi içe geçmiş ağ yapılı polimer olarak tanımlanan IPN hidrojel ise çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak karışması ile oluşurlar (Şahiner et al., 1998)

İyonik olmayan hidrojel, yapılarında yüklü gruplar bulundurmayan homopolimerik veya kopolimerik nötr hidrojeldir. Bu hidrojel şişme ve büzülme durumları genellikle çevre sıcaklığındaki değişimin bir sonucu olarak meydana gelir (Ostroha et al., 2004).

Polielektrolitler olarak da bilinen iyonik hidrojel, iyonik yüklü monomerlerden hazırlanır. Bu hidrojel monomer yüklerinin pozitif veya negatif olmasına göre katyonik ve anyonik hidrojel olarak adlandırılırlar. Ayrıca pozitif ve negatif yüklerin her ikisinin de bir arada bulunduğu poliamfolitik hidrojel de mevcuttur (Sutani et al., 2002; English et al., 1998). İyonik hidrojel ana zincirinde yüklü grupların bulunması uyarılara duyarlılıklarını artırır (Am Ande et al., 1995).

Amorf hidrojelde, makromolekül zincirleri dağınık olarak yerleşmiştir. Yarı-kristalin hidrojel, makromolekül zincirlerinin düzenli yerleştiği yoğun kısımlara sahiptir. Yapılarında hidrojen bağı içeren hidrojel ise, hidrojen bağı yapılı hidrojel olarak tanımlanır (Ağaçkanlı, 2006).

### 2.6.3. Hidrojellerin şişmesi

Şişme, küçük molekülü bir sıvının, polimer yapısındaki bir değişme ile birlikte polimer tarafından absorplanması sürecidir. Polimer moleküllerinin çok büyük olmasından dolayı şişme tek yönlü bir karışma şeklindedir. Küçük molekülü bir sıvının polimerdeki bir çözeltisi olan şişmiş polimer, saf haldeki küçük molekülü sıvı tabakası ile belli bir süre için birlikte bulunur. Daha sonra, polimer zincirleri yeterli miktarda birbirlerinden uzaklaştıkları zaman, çözücü molekülleri polimer içine yavaş yavaş difüzenmeye başlarlar. Burada daha derişik bir çözelti tabakası ile daha seyreltik bir çözelti tabakası bir arada bulunur. Bir süre daha geçtikten sonra, bu iki tabakanın derişimleri birbirine eşit olur ve tek fazlı homojen bir sisteme dönüşür. Çözücünün jele girme hızı ile jelden salınım hızının birbirine eşit olduğu bu durum, en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur (Basan, 2001).

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması da önemlidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücüye konulan polimerin kütlesindeki veya hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur.

% Şişme; aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır:

$$\% \text{ Şişme} = \frac{(m_t - m_o)}{m_o} \times 100 \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte  $m_o$ ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi,  $m_t$ ; t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. Denge durumuna ulaşıldığında şişmiş hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir (Kundakcı, 2006).

#### 2.6.4. Hidrojellerin hazırlanış yöntemleri

Hidrojeller monomerler, prepolimerler veya hidrofilik polimerler kullanılarak oluşturulabilir (Schacht, 2004). Hidrojellerin hazırlanması kimyasal başlatıcılı serbest radikal polimerleşmesi veya yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesi ile gerçekleştirilebilir.

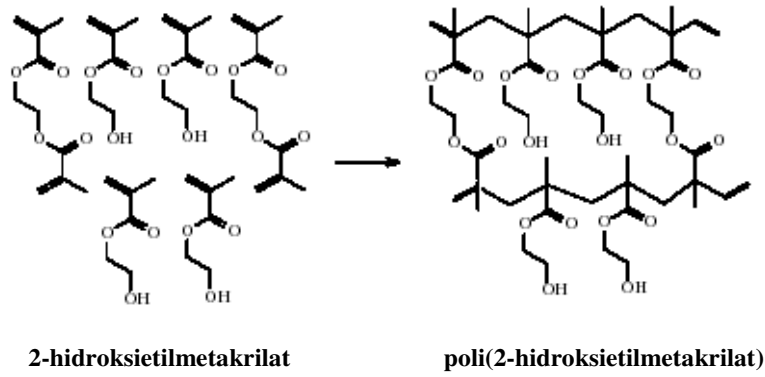
Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanması süspansiyon polimerizasyonu ile yürütülür ve dört basamakta oluşur: başlama, zincir büyümesi, çapraz bağlanma, birleşme veya bölünme ile sonlanma. Çapraz bağlayıcı olarak, hidroksil grubu ile birlikte iki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren maddeler kullanılır. En çok kullanılan çapraz bağlayıcılara glutraldehit, formaldehit, asetaldehit gibi aldehitler, maleik asit, okzalik asit, dimetilüre, poliakrolein, diizosiyanatlar, divinilsülfat, etilenbisakrilamid, seryum içeren redoks sistemler, 1,3-butandiol diakrilat, N,N-metilen bisakrilamid örnek olarak verilebilir. En yaygın kullanılan başlatıcılar ise, azobisisobutironitril (AIBN) ve benzoil veya kümüil peroksit gibi peroksitlerdir.

Yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesinde, uyarılma  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  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 istenen fazda yapılabilmesi ve diğer yöntemlerle polimerleştirilmesi zor olan monomerlerin kolayca polimerleştirilmesidir (Asıl, 2006).

Monomerlerden hidrojellerin sentezi; hidrofilik monomerler ve polifonksiyonel komonomerlerin kopolimerizasyon ürünlerinin çapraz bağlayıcılar kullanılarak hidrofilik ağ yapıya dönüştürülmesi ile gerçekleştirilir. En sık kullanılan monomerler, hidrofilik metakrilatlar ve metakrilamidlerdir. Literatürde yer alan ilk örneklerden biri, yumuşak kontakt lens ve ilaç salınımı için rezervuar üretiminde kullanılan bir hidrojel olan (2-hidroksietil)metakrilat (HEMA) ve etilenglikolbismetakrilat (EGDMA)'in

kopolimeridir (Şekil 2.5). Günümüzde akrilamid ve metilenbisakrilamidin çapraz bağlı kopolimerleri elektroforez için jel hazırlamada kullanılmaktadır.

Vinil monomerlerin polimerizasyonu genellikle peroksitler ve azo-bileşikleri gibi radikal başlatıcılar ile başlatılır. Radikaller redoks-başlatıcılar (amonyumpersülfat + N,N-tetrametiletilendiamin gibi) veya foto-başlatıcılar kullanılarak ısı ile oluşturulur. Radikal polimerizasyon prosesinin başlatılması için izlenebilecek bir diğer yol da yüksek enerji yayımıdır.

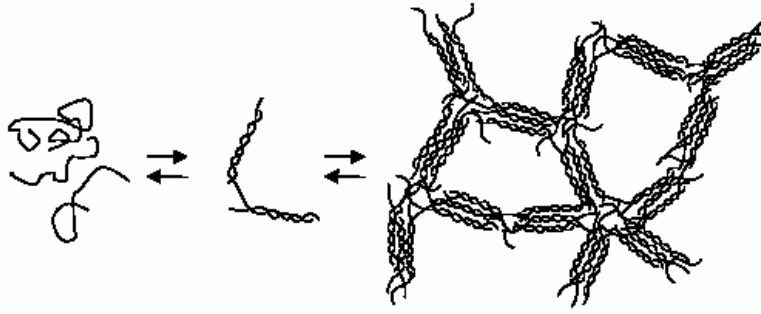


Şekil 2.5. Monomerlerden hidrojel sentezi (Schacht, 2004).

Hidrojellerin prepolimerlerden sentezi; düşük molekül ağırlıklı hidrofilik polimerler veya oligomerlerin çapraz bağlanması ile sağlanır. Bu tür bir senteze örnek olarak çapraz bağlı poliüretanların elde edildiği tepkime verilebilir (Şekil 2.6). Bu tepkimede triol çapraz bağlayıcı olarak yer alır,  $\alpha,\omega$ -hidroksil poli(etilenglikol) ile diizosiyanatın tepkimesi sonucunda poliüretan hidrojel elde edilir.



Jelatin ve agaros gibi diğer polimerler ise sulu çözeltilerinin soğutulması ile oluşturulabilirler. Jelleşme zincirlerin sarmal oluşturması, sarmalların birleşmesi ve bağlı bölgelerin oluşmasına dayanır (Şekil 2.8.). Kalıcı çapraz bağların oluşturulması, uygun kimyasal çapraz bağlayıcılar ile sağlanabilir (Schacht, 2004).



Şekil 2.8. Jel oluşumu (Schacht, 2004).

### 2.6.5. Uyarı-cevap hidrojelleri

Çeşitli uygulamalarda kullanılacak polimerlerin, gerçek sistemlere benzer olarak dış ortamdan gelecek uyarılara cevap verebilecek özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla hazırlanan ve dış ortamdan gelen herhangi bir uyarı sonucunda yapısal değişime uğrayarak tersinir fiziksel veya kimyasal özellikler gösteren polimerlere uyarı-cevap polimerleri veya akıllı polimerler adı verilmektedir. Polimerlerden üretilen uyarı-cevap hidrojelleri uyarı türüne göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler (Asıl, 2006):

- Sıcaklığa duyarlı hidrojeller
- pH'ya duyarlı hidrojeller
- Elektriksel alana duyarlı hidrojeller
- Manyetik alana duyarlı hidrojeller.



### **2.6.5.1. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller**

Sıcaklığa duyarlı hidrojellerde, polimer sistemini oluşturan bileşenlerden en az biri genellikle su olan çözücü ortamında sıcaklığa bağlı bir çözünürlüğe sahip olmalıdır. Sudaki şişme derecesinde belirgin bir değişiklik gösteren sıcaklığa duyarlı bir hidrojel elde etmek için, jeli oluşturan bileşenlerin belli bir sıcaklığın altında veya üstünde çözünmemeleri gerekir. Bu sıcaklık derecesinde görülen hacim değişimi polimer zincirinin bileşenlerine ve hidrojinin iyonlaşma derecesine bağlı olarak geri dönüşümlüdür. Sıcaklık kritik bir değere ulaşınca polimerde faz değişimi olur ve polimeri çözen bu en düşük çözücü sıcaklığına alt kritik çözünme sıcaklığı (LCST) ve en yüksek çözücü sıcaklığına ise üst kritik çözünme sıcaklığı (UCST) denir (Bromberg and Ron, 2003).

Sıcaklığa duyarlı hidrojeller, sıcaklığa duyarlı çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak yapılabilir. Sıcaklık değişimi ile hidrofilik ve hidrofobik grupları su ile etkileşimi sıcaklığa bağlı olarak hacim faz değişimlerine sebep olmaktadır. Bu hidrojenlerin genel özelliği; metil, etil ve propil grupları gibi hidrofobik grupları içermesidir (Qui and Park, 2001). Sıcaklıkla şişen hidrojenler AAm, AA, MAA gibi hidrofilik monomerler kullanılarak da elde edilirler. Bunun yanı sıra, ısısız olarak büzülen hidrojenler N-metilakrilamid, N,N-dimetilakrilamid gibi monomerlerden de sentezlenebilirler (Asıl, 2006).

Birçok polimerin suda çözünürlüğü sıcaklık artışı ile artar. LCST gösteren polimerlerin suda çözünürlükleri, sıcaklık arttıkça azalır. Bu özelliğe sahip polimerlerden yapılmış hidrojenler, LCST'nin üstünde sıcaklık artışı ile büzülürler. Düşük sıcaklıklarda, polimer zincirinin hidrofilik halkaları arasındaki hidrojen bağı ve su molekülleri suda çözünmeyi artırmaya yardımcı olur. Sıcaklık artarken hidrojen bağları zayıflar, hidrofobik halkalar arasındaki hidrofobik etkileşimler kuvvetlenir. Sonuç olarak hidrofobik etkileşimler ile polimerler arası zincir ayrışmasından dolayı hidrojenler büzülürler (Qui and Park, 2001).

### **2.6.5.2. pH'a duyarlı hidrojel**

İyonlaşma pH tarafından belirlendiği için bir jel iyonlaşabilen grup içeriyorsa pH'a duyarlı jel olarak adlandırılır. pH'a duyarlı hidrojel, pH değişimine karşı iyonlaşmayı ve bu sebeple jelin özelliklerini değiştiren karboksilik asit ve primer aminler gibi asılı asidik veya bazik gruplar veya sülfonik asit ve kuarterner amonyum tuzları gibi güçlü asit ve bazları içerirler. Uygun pH ve iyonik şiddetli sulu ortamda, asılı gruplar iyonlaşır ve polimer ağında sabit yükler ortaya çıkmaya başlar. Böylece elektrostatik itici güç oluşturarak hidrojin şişmesine veya büzülmesine neden olur. pH'a duyarlı hidrojel, polielektrolit yapısında olup ortam pH'sına bağlı olarak tersinir iyonlaşma özelliği gösterirler. İyonlaşma polimerin polaritesini ve fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimleri değiştirir dolayısıyla polimer özellikleri değişir. Çizelge 2.3'de pH'a duyarlı hidrojin hazırlanmasında kullanılan monomerler verilmiştir (Asıl, 2006).

Çizelge 2.3. pH'a duyarlı hidrojin hazırlanmasında kullanılan monomerler (Asıl, 2006).

Tür	Monomer	pH'a duyarlı grup
Katyonik	AA, MAA	-COOH
	Sodyumstirensülfonat	-SO <sub>3</sub> Na <sup>+</sup>
	Sülfoksietilmetakrilat	-SO <sub>3</sub> H <sup>+</sup>
Anyonik	Aminoetilmetakrilat	-NH <sub>2</sub>
	N,N-dimetilaminoetilmetakrilat	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	N,N-dietilaminometakrilat	-N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

### **2.6.5.3. Elektriksel alana duyarlı hidrojel**

Bu jeller gözenekli membran şeklinde hazırlanır ve bir desteğe tutturulur. Jel büzülüşünde zardaki gözenekler zorunlu olarak genişleyerek sıvıların ve çözünmüş moleküllerin zardan geçişine izin verirler. Jel şiştiği zaman gözenekler büzülür ve akış

durur. Akımı orta değerlerde tutarak gözenek boyutu kontrol edebilmektedir. Böylelikle hangi akım değerlerinde hangi moleküllerin zardan geçebileceğinin tayini mümkün olmaktadır. Özellikle bu tür sistemler değişik boyuttaki molekülleri içeren karışımların ayrılmasında kullanılmaktadır. Araştırmalar sonucunda şişmiş bir jelin suyu emerken su içerisinde çözülmüş maddeleri dışarıda tutabildiği görülmüştür. Bunun için jel çözeltiye daldırıldığında su emilirken diğer ürünler dışarıda kalmakta, daha sonra jel büzülerek suyun büyük bir kısmını bırakmakta ve tekrar tekrar kullanılabilir.

#### **2.6.5.4. Manyetik alana duyarlı hidrojel**

Bu tür jeller manyetik alan etkisi ile şişip büzülebilen jellerdir. Kolloidal haldeki manyetik parçacıkların çapraz bağlı NIPA ve PVA hidrojelinin içine yerleştirilmesi ile oluşturulurlar. Jel manyetik alana girdiğinde ısınırken manyetik alan kaldırıldığında jel soğuyarak başlangıç haline gelmektedir. Bu sistemler, ilaç salım sistemlerinde, yapay kas uygulamalarında kullanılabilirler (<http://kisi.deu.edu.tr/yoldas.seki/hidrojel.htm>).

#### **2.6.5.5. Uyarı-cevap hidrojellerinin kullanım alanları**

Hidrojel; iyonik şiddet, elektromanyetik ışın, pH ve sıcaklık gibi dış çevre koşullarındaki değişimlere hacimlerini yüzlerce kat artırıp azaltarak kontrollü bir şekilde cevap verebilmeleri sayesinde biyomedikal, farmosotik, teknoloji ve tarımsal alanda geniş kullanım alanları bulmuştur (Asıl, 2006).

Hidrojel, tıbbi uygulamalar açısından sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle son 30 yıldır ilgi odağı durumundadırlar. Tıbbi uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan hidrojel, çapraz-bağlı PHEMA'dır. Sahip olduğu su içeriği nedeniyle, doğal dokulara büyük bir benzerlik gösterir. Normal biyolojik reaksiyonlarda inerttir.

Bozunmaya dirençlidir, vücut tarafından emilmez, ısıyla steril edilebilir, çok değişik şekil ve formlarda hazırlanabilir. Tıbbi öneme sahip diğer hidrojel, poliakrilamid'dir. HEMA ve akrilamid monomerlerinin yanısıra, NVP, MAA, MMA ve MAH tıp amaçlı hidrojel formülasyonlarında sıklıkla yer alırlar. Örneğin PNVP, yumuşak kontakt lenslerde kullanılır. Az miktardaki MAA, PHEMA'nın şişmesini büyük ölçüde artırır. MMA-HEMA kopolimerlerinin şişmesiyle saf PHEMA'ya nazaran düşük olur. Ayrıca, istenilen özelliklerin kazandırılabilmesi amacıyla hidrojel çeşitli malzemelerle birleştirilebilirler. Hidrojellerin ilk uygulaması, kontakt lensler olarak ortaya çıkar. Mekanik kararlılıklarının iyi oluşu, yüksek oksijen geçirgenliği ve uygun kırınım indisine sahip oluşları, kontakt lenslerde kullanılmalarının temel nedenidir.

Hidrojellerin diğer uygulamaları; yapay tendon materyalleri, yara iyileşmesinde biyoyapışkan madde, yapay böbrek zarları, yapay deri, estetik cerrahide malzeme olarak kullanımları şeklinde sıralanabilir. Son yıllardaki en önemli uygulamalardan biriye eczacılık alanında, kontrollü ilaç salın sistemlerindeki kullanımlardır. Örnek olarak insülin salımı verilebilir. İnsülin salımının kontrolü, glikoz seviyesinde artma olduğunda daha fazla insülin salabilen akıllı hidrojellerin yardımıyla başarılabilmektedir. Pek çok glikoz-cevaplı hidrojel sistemi, pH'ya-duyarlı polimerlerden (HEMA-dimetilaminoetil metakrilat kopolimeri) hazırlanmaktadır. Hidrojellerin ileri uygulamalarından biri de yapay kasların geliştirilmesidir. Elektrokimyasal uyarıları mekanik işe çeviren akıllı hidrojeller, insan kas dokusu işlevi görebilir. Bu özellikten yararlanarak yapay kaslar yapılmaktadır. Fizikokimyasal uyarılara karşı tersinir büzülme ve genişleme kabiliyeti olan polimerik jeller, ileri robotiklerin geliştirilmesinde gereklidir. Biyoteknolojik uygulamalarda da, özellikle biyoaktif proteinlerin ayrılmasında hidrojellerden faydalanılmaktadır (Ayhan, 2002).

Robotlarla çalışılan bilim dalında uyarı-cevap hidrojelleri, yük kaldırma fonksiyonunu yerine getirmek amacıyla kullanılmaktadır. Uyarı-cevap hidrojelleri çeşitli sinyallere cevap olarak büzülür veya şişerken bir kuvvet üretir. Böylece bu hidrojeller, robotu harekete geçirici veya sensör olarak robot teknolojisinde kullanım alanı bulur (Çiçek, 1998).

Tedavi amaçlı göz damlaları da hidrojellerin bir başka kullanım alanıdır. Göz damlaları gözyaşı tarafından seyreltilerek kısa sürede akar. Bu alanda kullanılan hidrojel göze sıvı ürün olarak düşmesine rağmen gözdeki sıcaklığa maruz kaldığında daha viskoz bir hale gelir ve jelin bütün göze eşit miktarda yayılmasını sağlar. Bu yöntem benzer şekilde burun spreyleri için de kullanılabilir. Özellikle insülin gibi ilaçların bu tür bir sistemden burun yoluyla salımı konusunda çalışmalar yapılmakta ve böylece enjeksiyon yönteminin yerini alabileceği düşünülmektedir (Gümüşderelioğlu ve Kesgin, 2001).

## BÖLÜM 3

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda farklı aminlerden elde edilen monomerler kullanılarak hidrojel formunda polimerler sentezlenmiştir. Metakrilamid tabanlı monomerlerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve elde edilen monomerlerden hidrojel formunda polimerlerin sentezlenmesi Şekil 3.1’de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.

#### 3.1. Deneysel Yöntemi

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında farklı aminlerden monomerlerin sentezi ve bu monomerlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada elde edilen monomerlerden çapraz bağlı jel formunda hidrojel elde edilmiştir. Deneysel sırasında kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.

Madde	Formül	% Saflık	Molekül ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (g/mL)	CAS numarası	Firma
Metakrilolil klorür	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> ClO	97	104,54	1,08	920-46-7	Fluka
Trietilamin	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	99,5	101,19	0,726	121-44-8	Aldrich
2-Metoksietilamin	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> NO	99	75,11	0,864	109-85-3	Aldrich
2-Morfolinoetilamin	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	99	130,19	0,992	2038-03-1	Aldrich
3-Metoksipropilamin	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO	99	89,14	0,874	5332-73-0	Aldrich
2-Amino-1-metoksipropan	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO	95	89,14	0,845	37143-54-7	Aldrich
Dietilamin	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	99,5	73,14	0,707	109-89-7	Aldrich
3-Etoksipropilamin	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO	99	103,16	0,860	6291-85-6	Acros
Siklopropilamin	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N	98	57,10	0,824	765-30-0	Aldrich
N,N’-Metilenbisakrilamid	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO	99	154,17	-	110-26-9	Aldrich
Potasyumpersülfat	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	99	270,33	2,477	7727-21-1	Aldrich
N,N,N’,N’-Tetrametiletilendiamin	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	99	116,21	0,770	110-18-9	Aldrich
Hidrokinon	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	98	110,11	-	123-31-9	Fluka
Magnezyumsülfat	MgSO <sub>4</sub>	97	120,37	2,660	7287-88-9	Aldrich
Diklorometan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	84,93	1,325	75-09-2	Ridel-de Haën

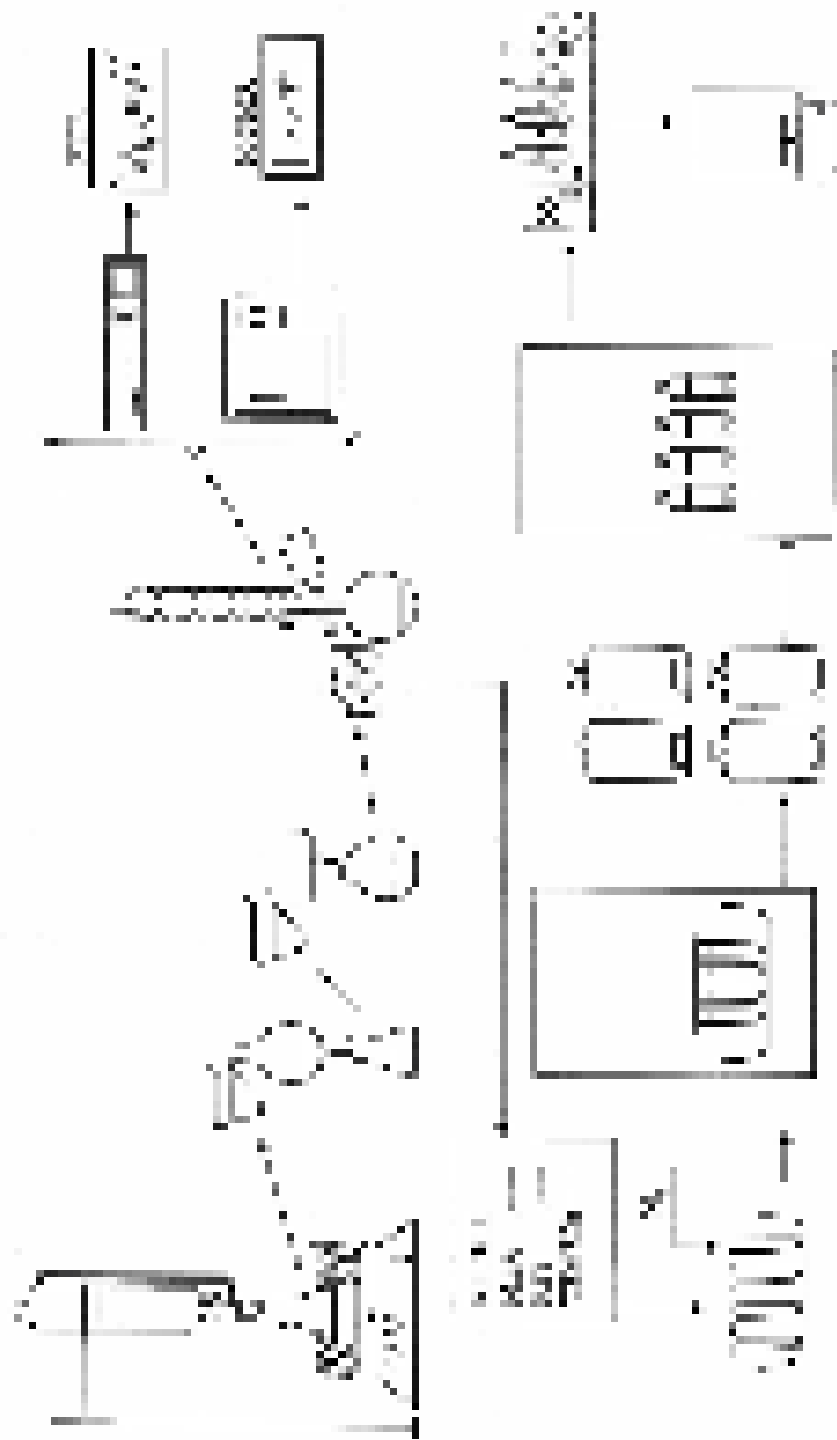
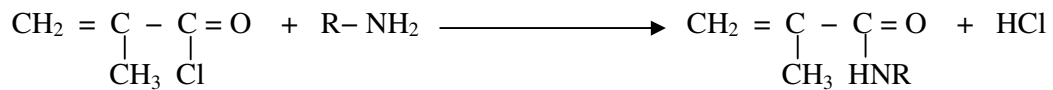


Figure 1. Laboratory setup for measuring the speed of sound.

### 3.1.1. Monomer sentezi

Monomer sentezinde kullanılacak aminden 15 g alınır ve üzerine 1/1 stokiyometrik oranında trietilamin (TEA) konulur. Çözücü olarak da yaklaşık 50 mL diklorometan (DCM) ilave edilip, bir balona konulur. Üzerine inhibitör olarak yaklaşık 20 mg hidrokinon eklenir. Hazırlanan bu çözelti manyetik bir karıştırıcı ve buz banyosu bulunan düzenek içerisine yerleştirilir. Kullanılan amin ile aynı stokiyometrik oranda metakriloyl klorür ve yaklaşık 50 mL DCM ile hazırlanan diğer bir çözelti bir damlatma hunisi aracılığı ile buz banyosu içinde bulunan çözelti üzerine ilave edilir. Bu işlem damlatma hunisinin üzerine takılan plastik bir balon ile tepkime hızı kontrol edilerek dikkatli ve yavaş bir şekilde yapılmalıdır. Damlatma hunisindeki çözeltinin tamamı bittikten sonra karıştırmaya bir süre daha devam edilir. Karışım bir gece buzdolabında bekletildikten sonra monomerin izolasyonu amacıyla tepkime sonucu oluşan tuzlar süzülür ve % 10'luk HCl ve % 10'luk NaOH çözeltileri ile yıkanır. Geriye kalan organik faz MgSO<sub>4</sub> ile kurutulur. Son olarak çözülden vakum altında çözücü uzaklaştırılır.

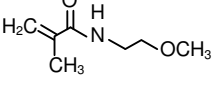
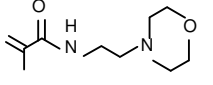
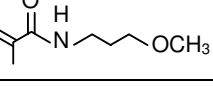
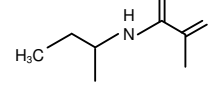
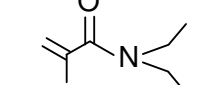
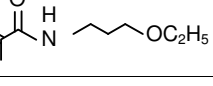
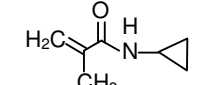
Bu işlemler sonucunda aminler ile metakriloyl klorür arasındaki nükleofilik sübstitüsyon tepkimesi sonucu N-metakrilamid türü monomerler sentezlenmiştir. Bu tepkime aşağıdaki gibidir:



Kullanılan amin ve elde edilen monomerler Çizelge 3.2'de, sentezlenen monomerlerin fiziksel özellikleri Çizelge 3.3'de verilmiştir. Sentezlenen monomerlerin FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ile karakterizasyonu yapılmıştır. Monomerlere ait FTIR spektrumları The PerkinElmer Spectrum™ 100 FT-IR, H-NMR spektrumları ise Bruker BioSpin GmbH Superconducting FT-NMR spektrometreleri kullanılarak elde edilmiştir. FTIR spektrumları Bölüm 4.1'de ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Bölüm 4.3'de verilmiştir.



Çizelge 3.2. Kullanılan aminler ve bu aminlerden elde edilen monomerler.

Kullanılan Amin			Elde Edilen Monomer		
Adı	Basit formülü	Molekül Ağırlığı g/mol	Adı	Organik formülü	Molekül Ağırlığı g/mol
2- Metoksietilamin	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> NO	75.11	2-Metoksietilmetakrilamid (2-MEMA)		143,15
2-Morfolinoetilamin	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	130.19	2-Morfolinoetilmetakrilamid (2-MoEMA)		198,23
3-Metoksipropilamin	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO	89.14	3-Metoksipropilmetakrilamid (3-MPMA)		157,18
N-2-Metoksiizopropilamin	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO	89.14	N-2-Metoksiizopropilmetakrilamid (N-2-MiPMA)		157,18
Dietilamin	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	73.14	Dietilmetakrilamid (DEMA)		141,18
3-Etoksipropilamin	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO	103.16	3-Etoksipropilmetakrilamid (3-EPMA)		171,20
Siklopropilamin	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N	57.09	Siklopropilmetakrilamid (SPMA)		125,14

Çizelge 3.3. Sentezlenen monomerlerin bazı fiziksel özellikleri.

	Monomer Adı	Oda şartlarındaki fiziksel durumu	Donma noktası °C	Kaynama noktası		Suda çözünebilirlik
				Basınç mmHg	°C	
1	2-MEMA	Sıvı	< 4	120	> 41	+
2	2-MoEMA	Katı	-	-	-	+
3	3-MPMA	Sıvı	< 4	120	> 41	+
4	N-2-MİPMA	Sıvı	>4	120	> 41	+
5	DEMA	Sıvı	< 4	240	> 53	+
6	3-EPMA	Sıvı	< 4	120	> 53	+
7	SPMA	Katı	-	-	-	+

### 3.1.2. Polimer sentezi

Hidrojellerin sentezinde yığın polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır. Polimerizasyonlarda başlatıcı olarak potasyumpersülfat (KPS), hızlandırıcı olarak tetrametilendiamin (TEMED), çapraz bağlayıcı olarak N,N-metilenbisakrilamid (MBA) ve seyreltici olarak ise polietilenglikol (PEG 4000) seçilmiştir.

Polimerizasyonlar sırasında kullanılan monomer, başlatıcı, hızlandırıcı, çapraz bağlayıcı ve seyreltici derişimleri değiştirilerek, farklı reçeteler oluşturulmuş ve elde edilen jellerin sulu ortamda denge su içeriklerinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Bu jellerden sıcaklığa duyarlılık gösterenler belirlenmiştir.

Uygun miktarda monomer cam deney tüpü içerisinde distile suda ultrasonik banyoda tam olarak çözünür. Üzerine MBA çözeltilisi eklenir ve ortam karıştırılarak homojenize edilir. Tüpler su-buz banyosunda yerleştirilerek polimerizasyon ortamının soğutulması sağlanır. Sonra üzerine sırasıyla TEMED ve KPS çözeltileri ilave edilir.

Homojen bir jel elde edebilmek için ortam karıştırılır. KPS ilavesinden sonra ortam azot ile yıkanır ve tüpün ağzı plastik tıpa ile kapatılarak su-buz banyosundaki tüpler jel oluşumunun tamamlanması amacıyla 24 saat boyunca buzdolabında bekletilir. Jeller tüplerden çıkarılarak saatte bir distile su ortamı değiştirilecek şekilde 2-3 kez yıkanır. Bu sayede tepkimeye girmeyen maddelerin uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Yıkanan jeller denge şişme değerine ulaşması için distile su içinde +4°C' de 48 saat bekletilir.

### **3.1.3. Jellerin sıcaklık duyarlılığının saptanması**

Elde edilen jellerin distile su, fosfat tamponu, farklı pH ve farklı iyonik güç değerine sahip şişme ortamlarında çeşitli sıcaklıklarda sıcaklık duyarlılığı incelenmiştir. Öncelikle distile su ortamının seçilmesinin nedeni jellerin sıcaklığa karşı duyarlı olma özelliğini açık olarak görebilmektir. Çünkü tampon kullanımında, tamponun iyonik güç değerinden dolayı jelin şişme davranışı baskılanabilmektedir. Diğer yandan fosfat tamponu ise jelin olası biyolojik ortamlarda kullanılması durumunda sıcaklığa karşı şişme davranışının örneklenmesi amacıyla seçilmiştir.

Jellerin sıcaklık duyarlılığının incelenmesi amacıyla şu yöntem izlenmiştir: Denge şişme değerine ulaşan jeller şişme ortamından çıkarılır ve jel yüzeyinde bulunan film tabakası halindeki su uzaklaştırılarak tartım alınır. Daha sonra şişme ortamına geri alınan jel farklı sıcaklık değerlerinde belirli sürelerde çalkalamalı su banyosunda tutularak belli sıcaklık değerlerinde aynı şekilde ağırlığı belirlenir. Bu işlemlere 80 °C sıcaklığa kadar devam edilir. Daha sonra jel örneğin vakumlu etüvde 24 saat süre ile kurutularak tartımı alınır ve kuru jel ağırlığı belirlenir. Benzer işlemler diğer çözelti ortamlarında da gerçekleştirilir.

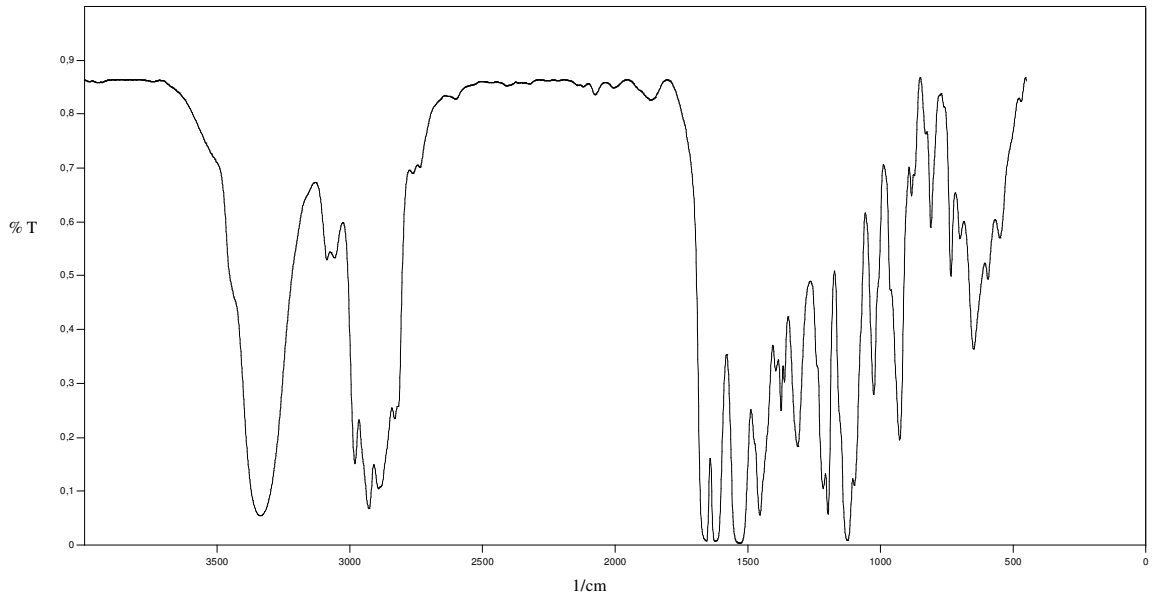
## BÖLÜM 4

### DENEYSEL SONUÇLAR

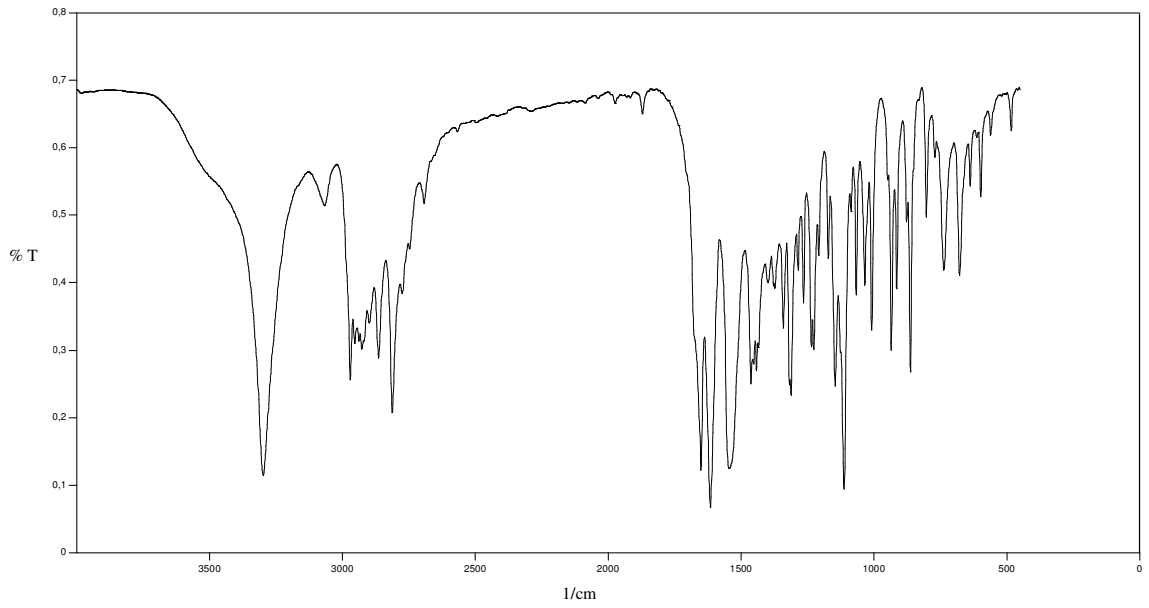
Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Monomer, çapraz bağlayıcı (MBA), hızlandırıcı (TEMED), başlatıcı (KPS) ve seyreltici (PEG 4000) oranları değiştirilerek monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve seyreltici derişimlerinin jellerin sıcaklık duyarlılığı üzerine etkisi incelenmiştir.

#### 4.1. FTIR Spektrumları

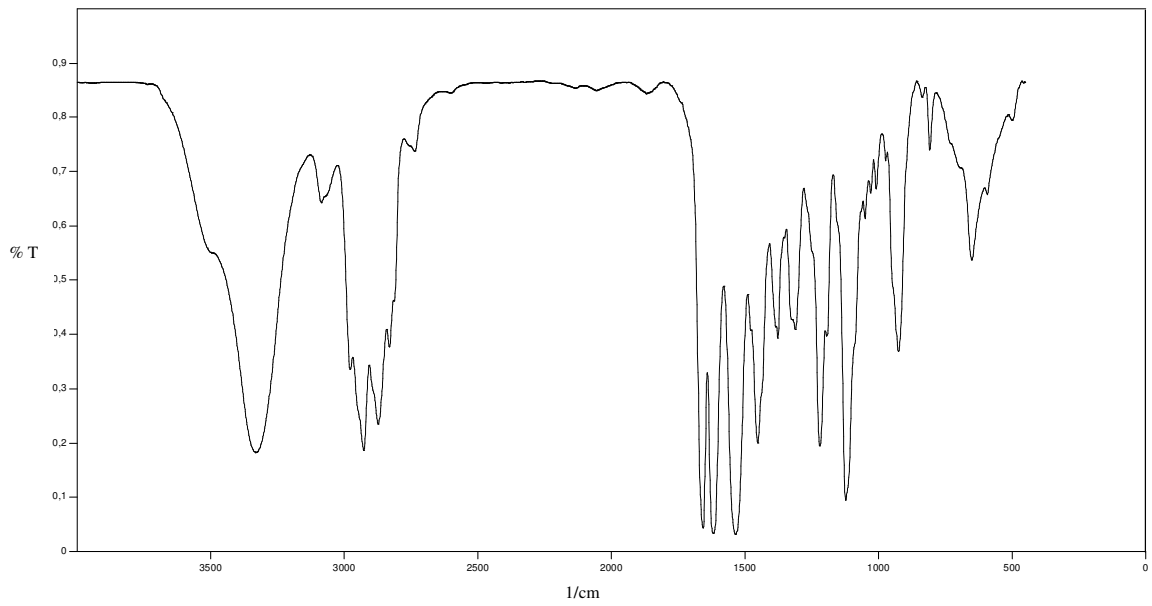
Elde edilen monomerlerin FTIR spektrumları Şekil 4.1-7’de verilmiştir.



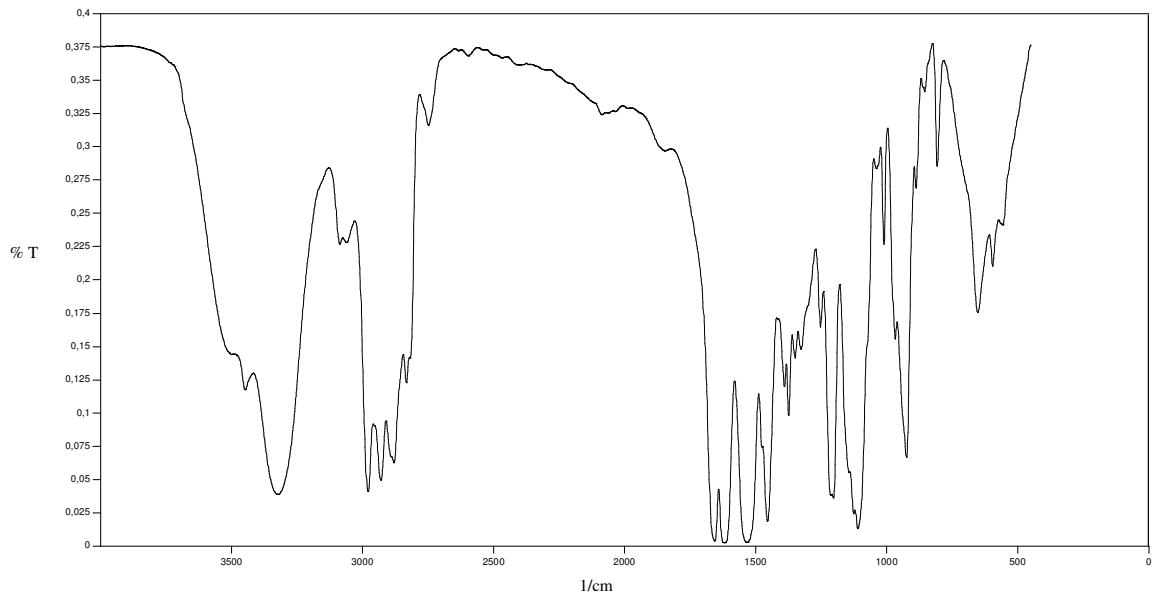
Şekil 4.1. 2-MEMA monomerinin FTIR spektrumu.



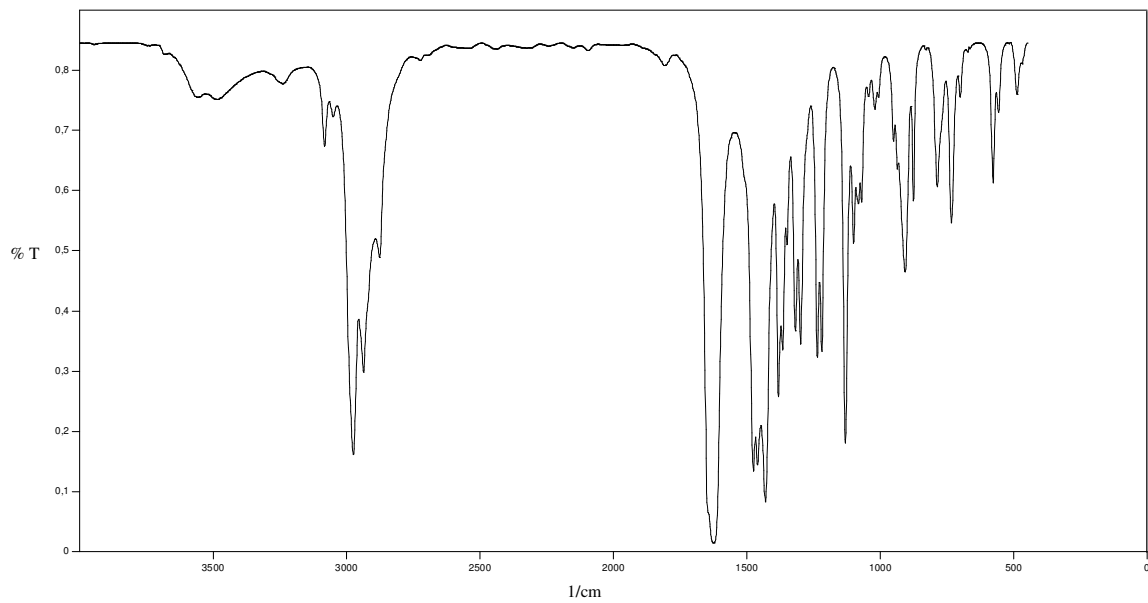
Şekil 4.2. 2-MoEMA monomerinin FTIR spektrumu.



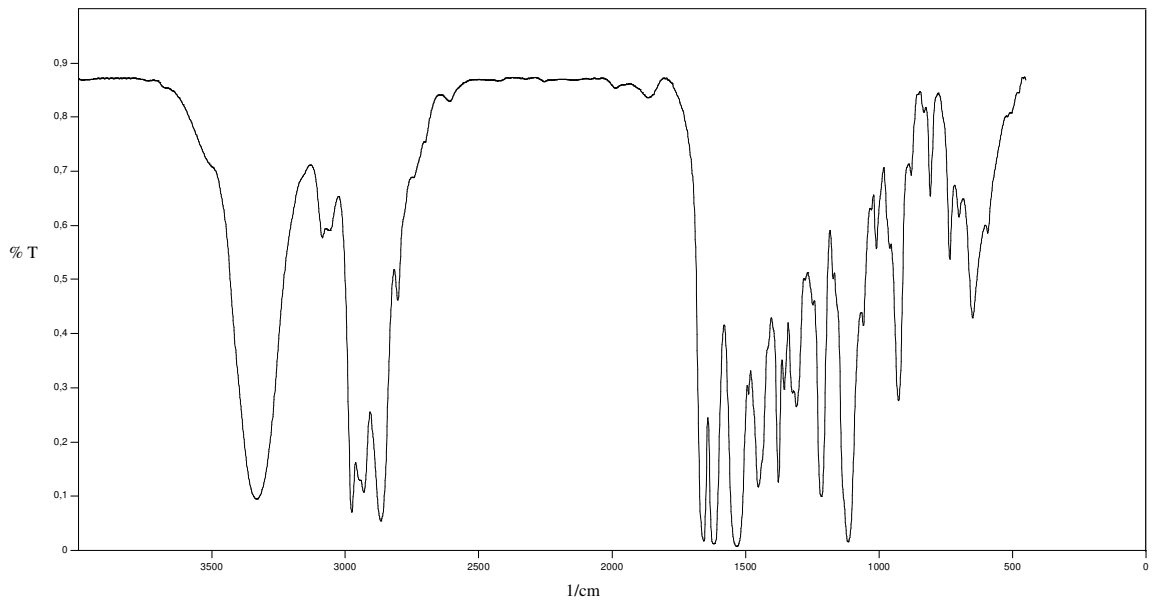
Şekil 4.3. 3-MPMA monomerinin FTIR spektrumu.



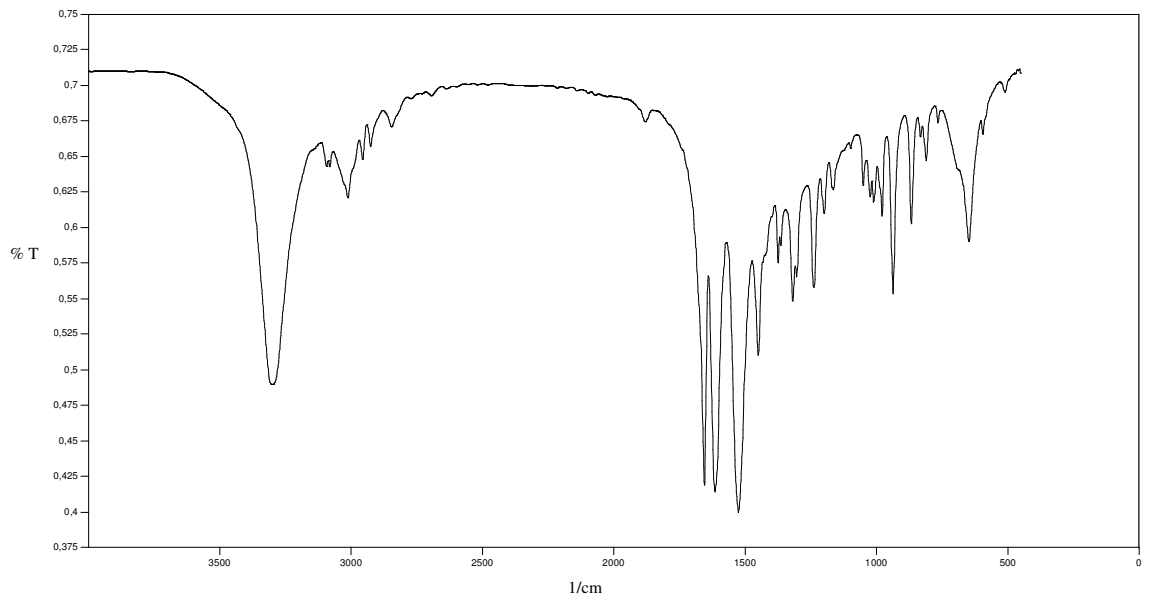
Şekil 4.4. N-2- MİPMA monomerinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.5. DEMA monomerinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.6. 3-EPMA monomerinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.7. SPMA monomerinin FTIR spektrumu.

2-MEMA FTIR karakteristikleri;

3337 (N-H, amid), 3085 (vinil-H), 1655 (C=O, amid I), 1623  $\left( \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \right)$ , 1455 (amid II)  $\text{cm}^{-1}$

2-MoEMA FTIR karakteristikleri;

3324 (N-H, amid), 3067 (vinil-H), 2930 (alkil), 1655 (C=O, amid I), 1619  $\left( \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \right)$ , 1532 (amid II)  $\text{cm}^{-1}$

3-MPMA FTIR karakteristikleri;

3086 (vinil-H), 2974-2876 (alkil), 1623  $\left( \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \right)$ , 1536 (amid II)  $\text{cm}^{-1}$

N-2- MIPMA FTIR karakteristikleri;

3332 (N-H, amid), 3087 (vinil-H), 2975-2846 (alkil), 1655 (C=O, amid I), 1619  $\left( \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \right)$ , 1532 (amid II)  $\text{cm}^{-1}$

DEMA FTIR karakteristikleri;

3298 (N-H, amid), 3082 (vinil-H), 1651 (C=O, amid I), 1618  $\left( \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \right)$ , 1544 (amid II)  $\text{cm}^{-1}$

3-EPMA FTIR karakteristikleri;

3331 (N-H, amid), 3085 (vinil-H), 2927 (alkil), 1656 (C=O, amid I), 1619  $\left( \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \right)$ , 1536 (amid II)  $\text{cm}^{-1}$

SPMA FTIR karakteristikleri;

3300 (N-H, amid), 3080 (vinil-H), 1660 (C=O, amid I), 1615  $\left( \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \right)$ , 1528 (amid II)  $\text{cm}^{-1}$



## 4.2. Hidrojellerin Sıcaklık Duyarlılığı

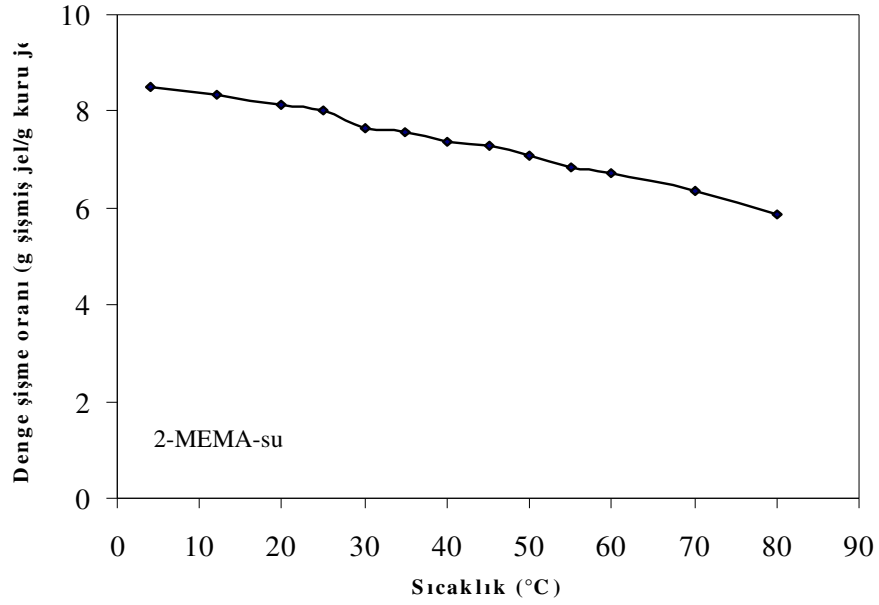
Hidrojellerin sıcaklık duyarlılığı belirlemek için Çizelge 4.1’de verilen polimerizasyon koşulları kullanılmıştır. DEMA’dan hidrojel sentezi gerçekleştirilememiştir. Elde edilen hidrojellerin sıcaklıkla denge şişme oranı Şekil 4.8-13’de verilmiştir. Bu grafiklerde kullanılan veriler Çizelge 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.8-10’da görüldüğü gibi 2-MEMA, 3-MPMA ve 2-MoEMA monomerlerinden elde edilen hidrojeller sıcaklık duyarlılığı göstermemiştir. Detaylı incelemeler sıcaklık duyarlılığı gösteren N-2-MİPMA, 3-EPMA ve SPMA monomerlerinden elde edilen jeller üzerinde yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Sıcaklık duyarlılığının saptanması için hidrojellerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları.

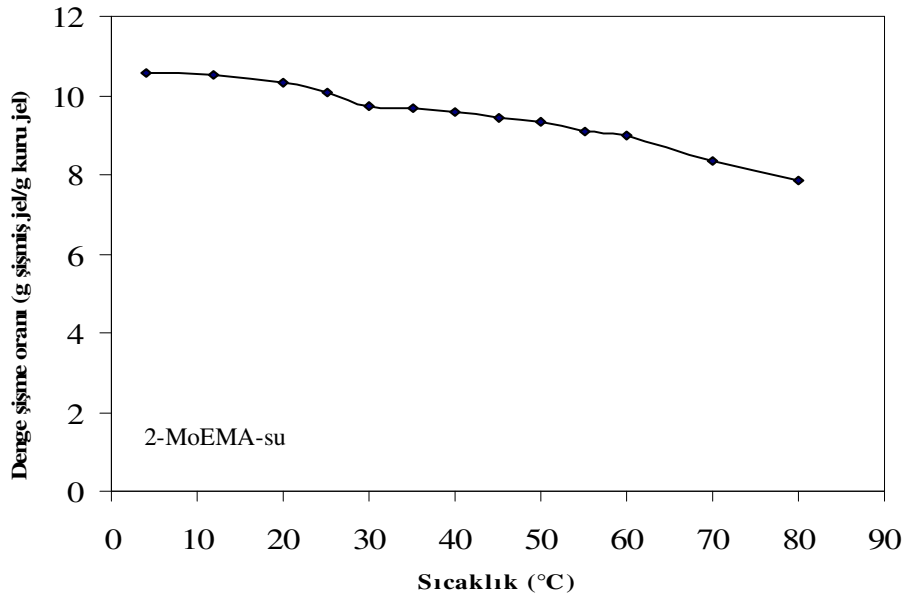
Monomer ( mg/mL)	MBA ( mg/mL)	KPS ( mg/mL)	TEMED ( mg/mL)
100	18	12	27,72

Çizelge 4.2. Farklı monomerlerin değişik sıcaklıklarda denge şişme oranları.

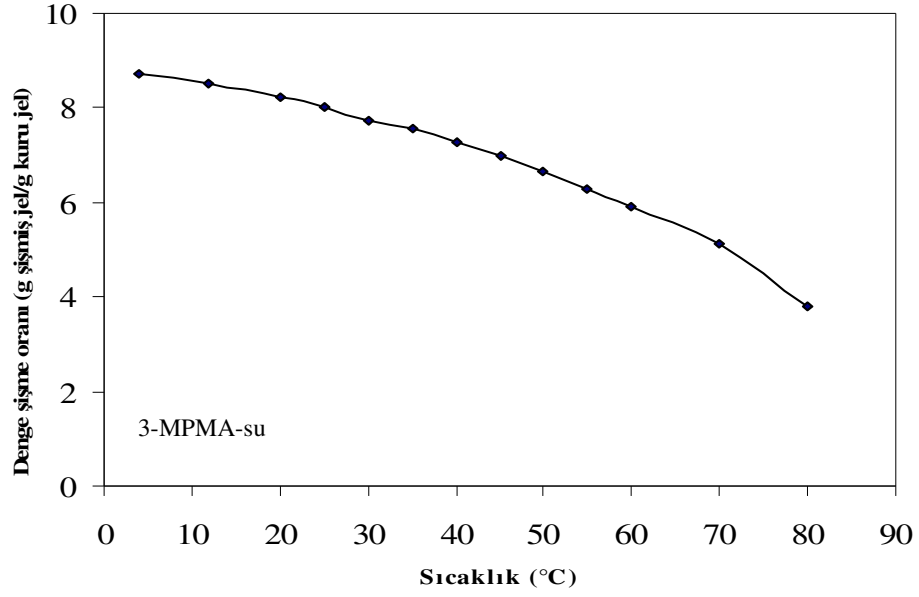
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı					
	2-MEMA	2-MoEMA	3-MPMA	N-2-MİPMA	3-EPMA	SPMA
4	8,50	10,58	8,71	14,22	9,25	6,05
12	8,36	10,50	8,50	13,89	8,88	5,95
20	8,14	10,33	8,21	13,33	8,25	5,71
25	8,00	10,08	8,00	12,89	7,50	5,62
30	7,64	9,75	7,71	12,11	6,75	5,24
35	7,57	9,67	7,57	11,67	5,50	5,10
40	7,36	9,58	7,29	10,89	3,63	4,81
45	7,29	9,42	7,00	10,22	2,88	4,62
50	7,07	9,33	6,64	8,56	2,50	4,24
55	6,86	9,08	6,29	6,22	2,25	3,76
60	6,71	9,00	5,93	4,56	2,25	2,86
70	6,36	8,33	5,14	3,67	2,00	2,19
80	5,86	7,83	3,79	3,22	2,00	1,57



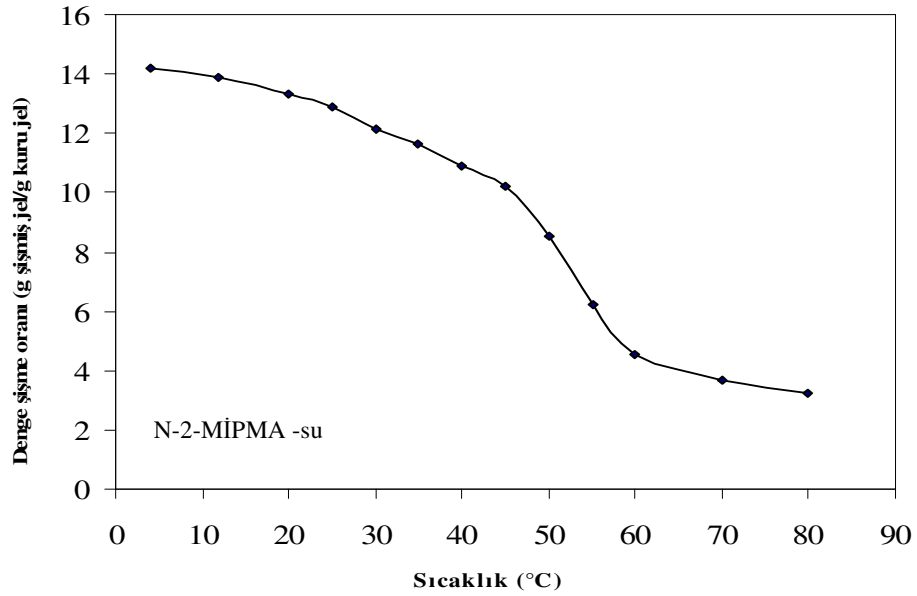
Şekil 4.8. 2-MEMA monomerinden elde edilen hidrojinin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.



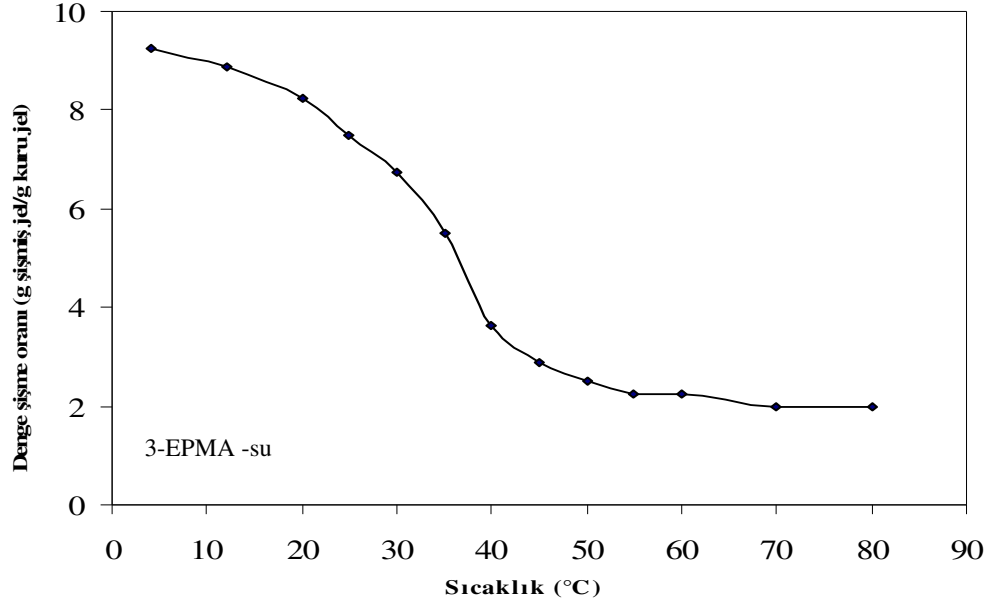
Şekil 4.9. 2-MoEMA monomerinden elde edilen hidrojinin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.



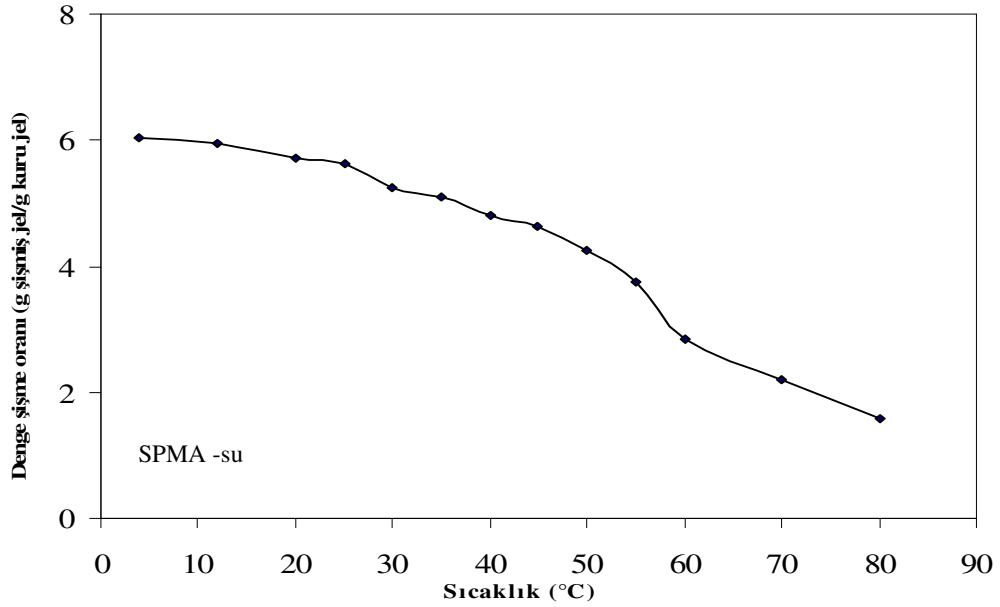
Şekil 4.10. 3-MPMA monomerinden elde edilen hidrojin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.11. N-2-MIPMA monomerinden elde edilen hidrojin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.12. 3-EPMA monomerinden elde edilen hidrojinin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.13. SPMA monomerinden elde edilen hidrojinin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

### 4.3. <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları

Elde edilen monomerlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Şekil 4.14-16'da verilmiştir.

N-2-MİPMA <sup>1</sup>H-NMR karakteristikleri;

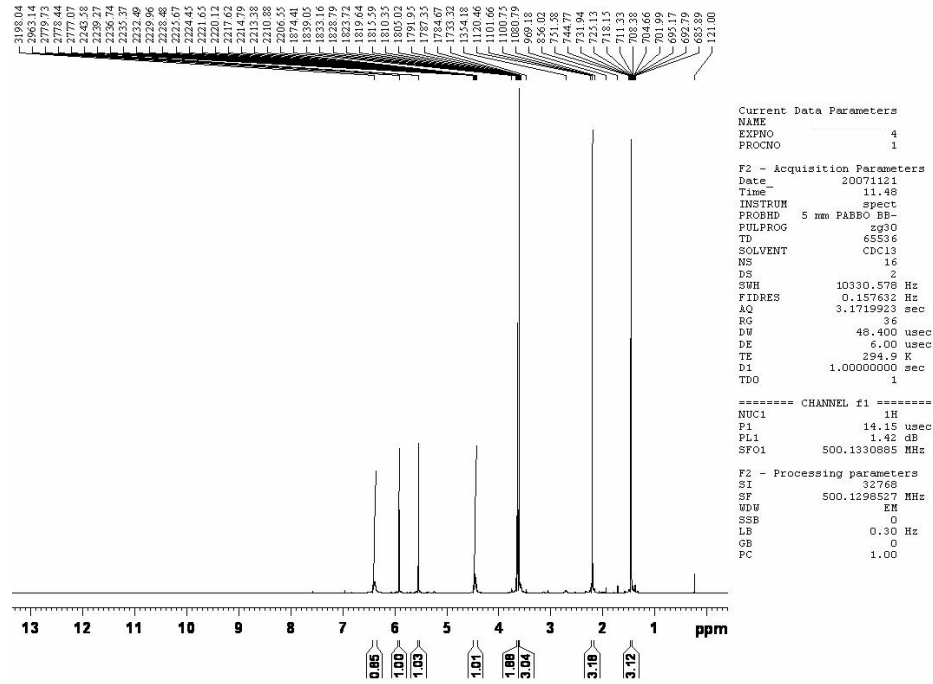
(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ =1,44-1,47 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 3,6 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5,56 (m, 1H, vinil-H) 5,93 (m, 2H, vinil-H), 6,4 (s, 1H, NH)

3-EPMA <sup>1</sup>H-NMR karakteristikleri;

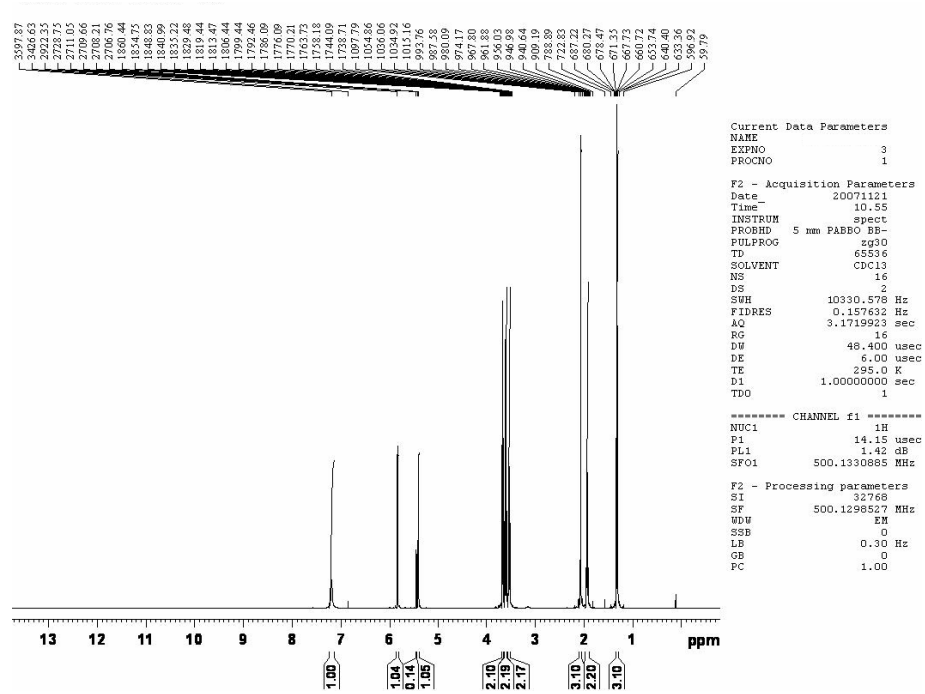
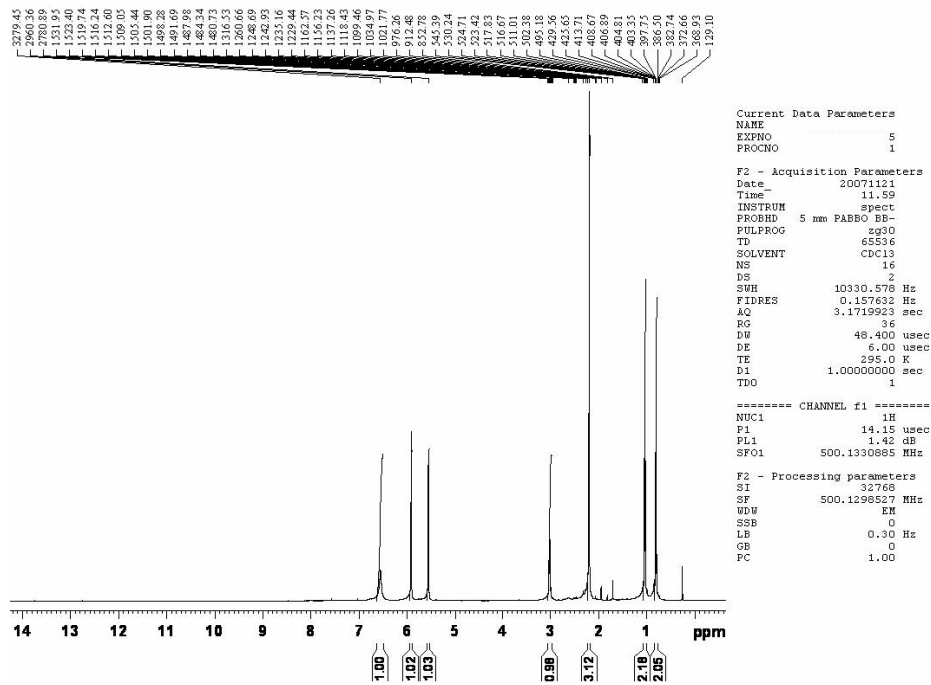
(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ =3,5-3,55 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 3,56-3,65 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,66-3,68 (t, 3H, CH<sub>3</sub>) 5,5 (m, 1H, vinil-H), 5,84 (m, 2H, vinil-H), 6,85 (s, 1H, NH)

SPMA <sup>1</sup>H-NMR karakteristikleri;

(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ =2,2 (m, 5H, CH<sub>2</sub>), 5,56 (m, 1H, vinil-H), 5,92 (m, 2H, vinil-H)



Şekil 4.14. N-2-MİPMA monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

Şekil 4.15. 3-EPMA monomerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.Şekil 4.16. SPMA monomerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

#### 4.4. Başlatıcı Derişiminin Hidrojellerin Sıcaklık Duyarlılığına Etkisi

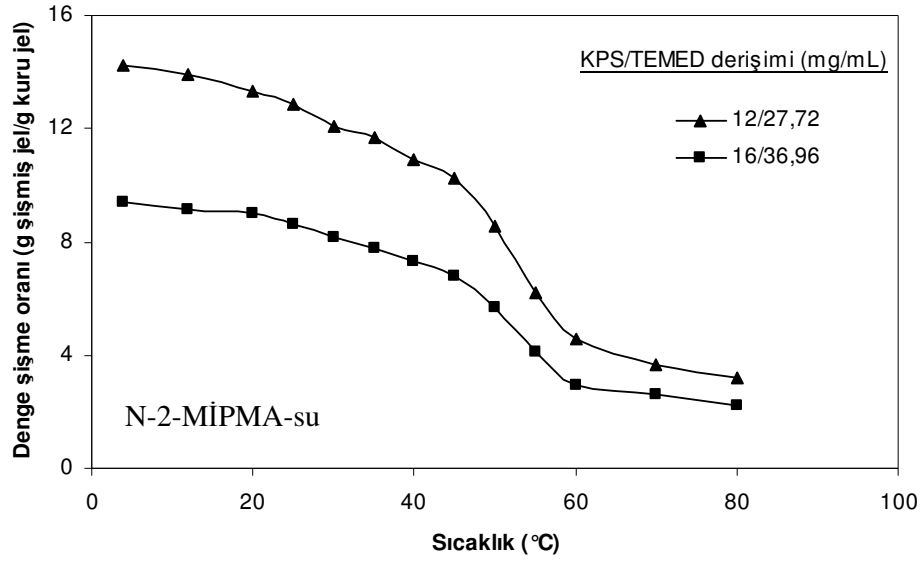
Bu gruptaki deneylerde başlatıcı derişiminin hidrojellerin sıcaklık duyarlılığına etkisini incelemek için iki farklı başlatıcı derişimi kullanılmıştır. Her iki başlatıcı derişimi için TEMED'in stokiyometrik miktarının oldukça fazlası (yaklaşık 4 katı) kullanılmıştır. Böylece her iki başlatıcı derişimi için KPS'nin etkin bir hızla serbest radikal oluşturması sağlanmıştır. Başlatıcı derişiminin değiştirildiği deney grubu için kullanılan polimerizasyon koşulları Çizelge 4.3'de ve hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi ise Şekil 4.17-19'da, bu grafiklerin oluşturulmasında kullanılan veriler ise Çizelge 4.4-6'da verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı başlatıcı derişimleri ile sıcaklığa duyarlı hidrojellerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları.

Monomer ( mg/mL)	MBA ( mg/mL)	KPS ( mg/mL)	TEMED ( mg/mL)
100	18	16	36,96
100	18	12	27,72

Çizelge 4.4. N-2-MİPMA monomerinden farklı başlatıcı derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranları.

N-2-MİPMA		
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (KPS/TEMED:12/27,72)	Denge şişme oranı (KPS/TEMED: 16/36,96)
4,00	14,22	9,43
12,00	13,89	9,14
20,00	13,33	9,00
25,00	12,89	8,64
30,00	12,11	8,14
35,00	11,67	7,79
40,00	10,89	7,29
45,00	10,22	6,79
50,00	8,56	5,71
55,00	6,22	4,14
60,00	4,56	2,93
70,00	3,67	2,64
80,00	3,22	2,21

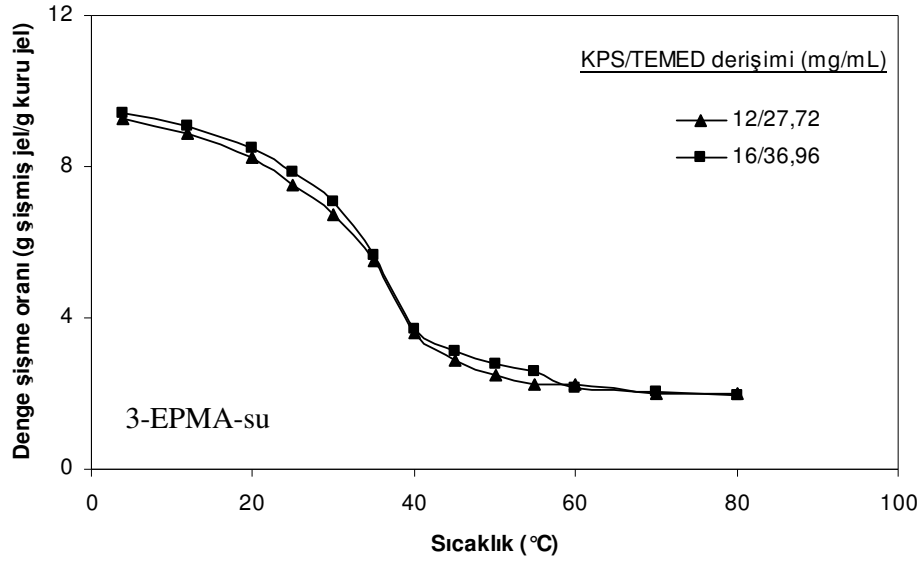


Şekil 4.17. N-2-MİPMA monomerinden farklı başlatıcı derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.5. 3-EPMA monomerinden farklı başlatıcı derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranları.

3-EPMA		
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (KPS/TEMED: 12/27,72)	Denge şişme oranı (KPS/TEMED: 16/36,96)
4,00	9,25	9,43
12,00	8,88	9,07
20,00	8,25	8,50
25,00	7,50	7,86
30,00	6,75	7,07
35,00	5,50	5,64
40,00	3,63	3,71
45,00	2,88	3,14
50,00	2,50	2,79
55,00	2,25	2,57
60,00	2,25	2,14
70,00	2,00	2,07
80,00	2,00	1,93

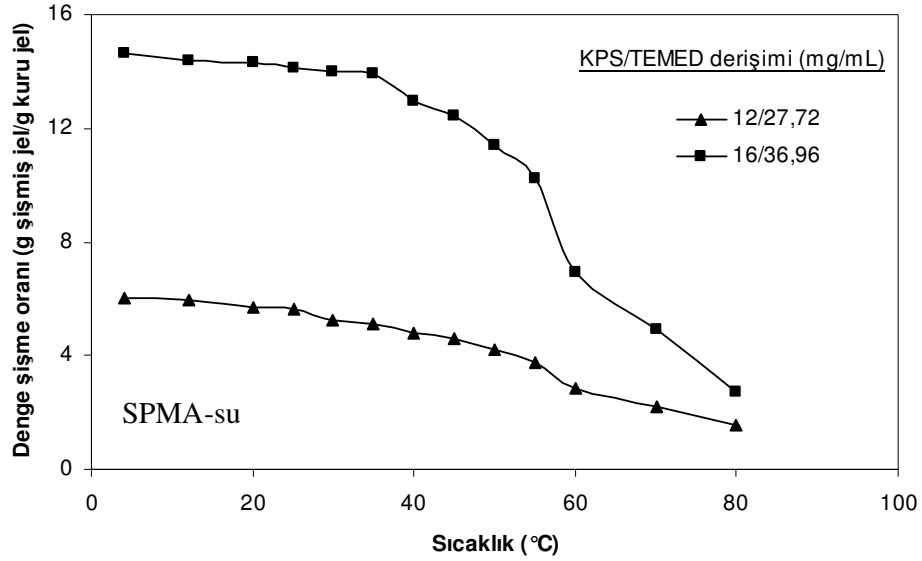




Şekil 4.18. 3-EPMA monomerinden farklı başlatıcı derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.6. SPMA monomerinden farklı başlatıcı derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranları.

SPMA		
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (KPS/TEMED: 12/27,72)	Denge şişme oranı (KPS/TEMED: 16/36,96)
4,00	6,05	14,64
12,00	5,95	14,36
20,00	5,71	14,29
25,00	5,62	14,14
30,00	5,24	14,00
35,00	5,10	13,93
40,00	4,81	12,93
45,00	4,62	12,43
50,00	4,24	11,43
55,00	3,76	10,21
60,00	2,86	6,93
70,00	2,19	4,93
80,00	1,57	2,71



Şekil 4.19. SPMA monomerinden farklı başlatıcı derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

#### 4.5. Monomer Derişiminin Hidrojellerin Sıcaklık Duyarlılığına Etkisi

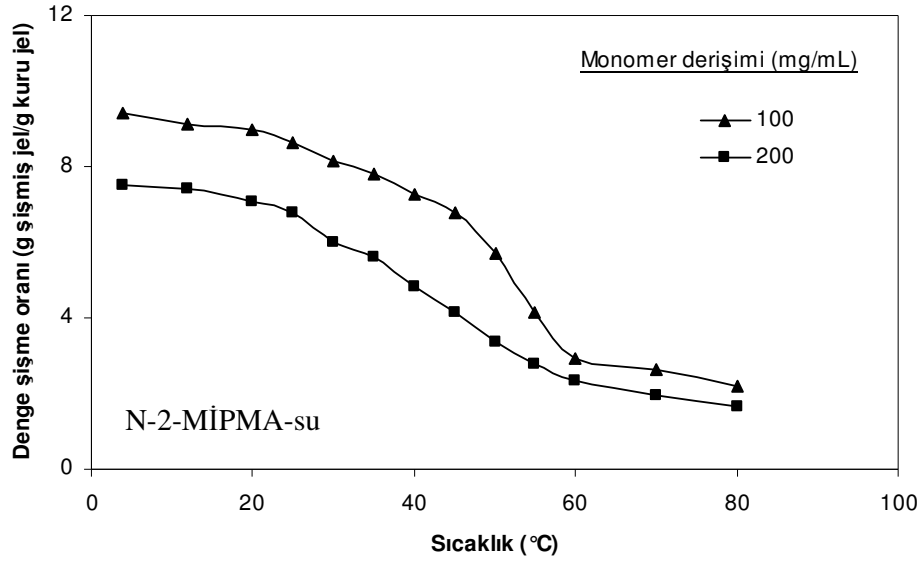
Monomer derişiminin hidrojellerin sıcaklık duyarlılığına etkisini incelemek için iki farklı monomer derişimi kullanılmıştır. Genellikle jelin mekanik dayanımı kullanılan monomer derişimi ile orantılıdır. Belli bir değerin altına inildiği durumda mekanik dayanımı yüksek jel sentezi çoğunlukla mümkün değildir. Farklı monomer derişimleri ile sıcaklığa duyarlı jellerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları Çizelge 4.7’de ve hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi ise Şekil 4.20-22’de, bu grafiklerin oluşturulmasında kullanılan veriler ise Çizelge 4.8-10’da verilmiştir.

Çizelge 4.7. Farklı monomer derişimleri ile sıcaklığa duyarlı hidrojellerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları.

Monomer ( mg/mL)	MBA ( mg/mL)	KPS ( mg/mL)	TEMED ( mg/mL)
100	18	16	36,96
200	18	16	36,96

Çizelge 4.8. N-2-MİPMA monomerinden farklı monomer derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranları.

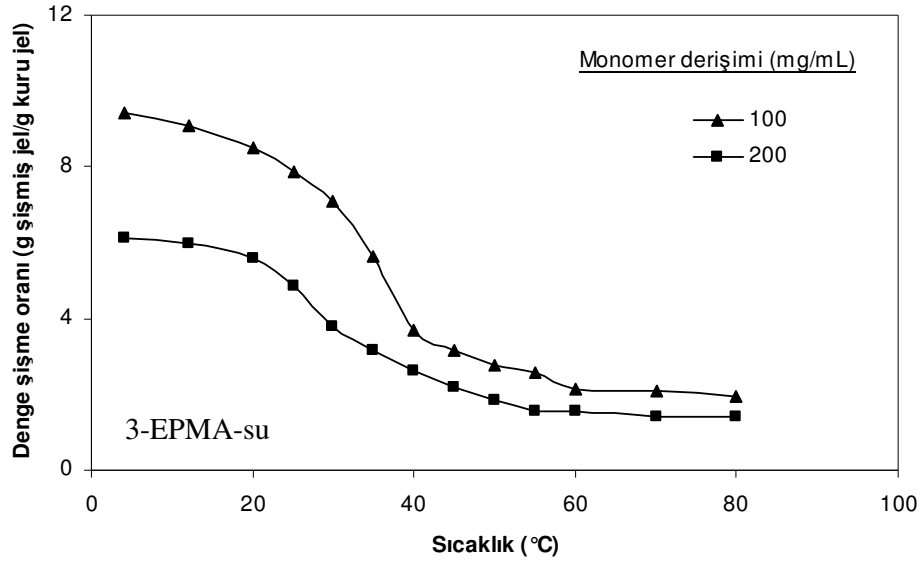
N-2-MİPMA		
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (Monomer derişimi: 100 mg/mL)	Denge şişme oranı (Monomer derişimi: 200 mg/mL)
4,00	9,43	7,52
12,00	9,14	7,40
20,00	9,00	7,08
25,00	8,64	6,76
30,00	8,14	6,00
35,00	7,79	5,60
40,00	7,29	4,84
45,00	6,79	4,16
50,00	5,71	3,36
55,00	4,14	2,80
60,00	2,93	2,36
70,00	2,64	1,96
80,00	2,21	1,68



Şekil 4.20. N-2-MİPMA monomerinden farklı monomer derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.9. 3-EPMA monomerinden farklı monomer derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranları.

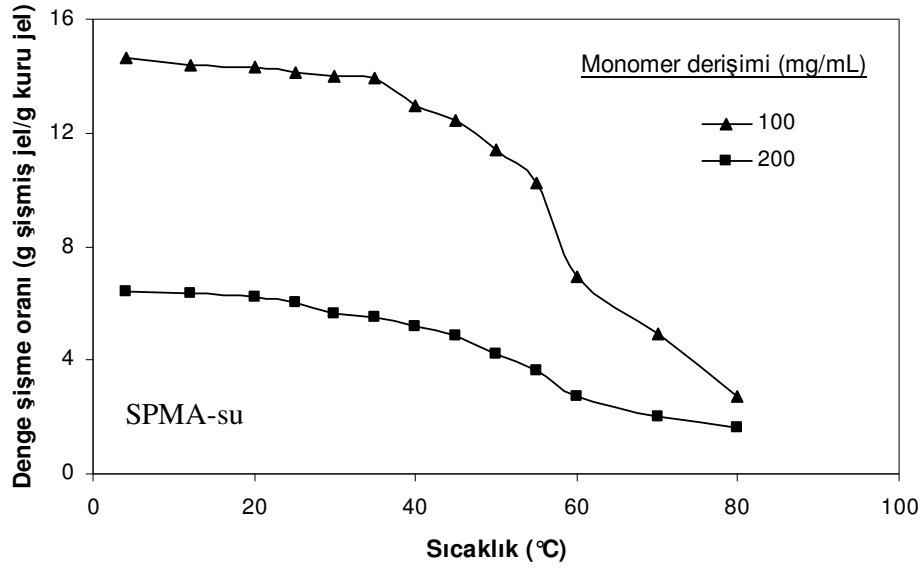
3-EPMA		
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı	
	(Monomer derişimi: 100 mg/mL)	(Monomer derişimi: 200 mg/mL)
4,00	9,43	6,11
12,00	9,07	5,96
20,00	8,50	5,61
25,00	7,86	4,86
30,00	7,07	3,79
35,00	5,64	3,14
40,00	3,71	2,61
45,00	3,14	2,18
50,00	2,79	1,86
55,00	2,57	1,57
60,00	2,14	1,54
70,00	2,07	1,39
80,00	1,93	1,39



Şekil 4.21. 3-EPMA monomerinden farklı monomer derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.10. SPMA monomerinden farklı monomer derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranları.

Siklopropilmetakrilamid		
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (Monomer derişimi: 100 mg/mL)	Denge şişme oranı (Monomer derişimi: 200 mg/mL)
4,00	14,64	6,40
12,00	14,36	6,33
20,00	14,29	6,20
25,00	14,14	6,00
30,00	14,00	5,67
35,00	13,93	5,50
40,00	12,93	5,20
45,00	12,43	4,87
50,00	11,43	4,23
55,00	10,21	3,63
60,00	6,93	2,73
70,00	4,93	2,03
80,00	2,71	1,60



Şekil 4.22. SPMA monomerinden farklı monomer derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

#### 4.6. Çapraz Bağlayıcı Derişiminin Hidrojellerin Sıcaklık Duyarlılığına Etkisi

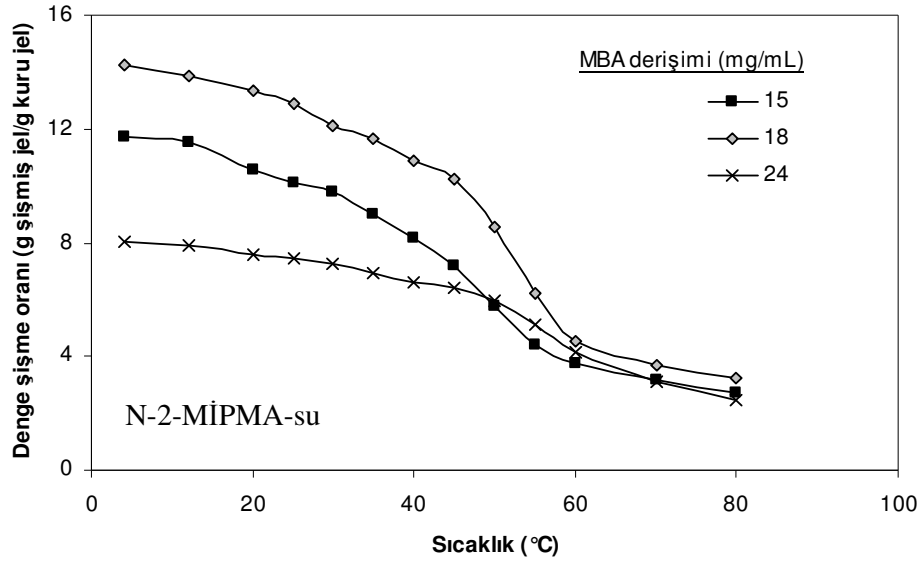
Çapraz bağlayıcı derişiminin hidrojellerin sıcaklık duyarlılığına etkisini incelemek için kullanılan farklı çapraz bağlayıcı derişimleri ile sıcaklığa duyarlı jellerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları Çizelge 4.11’de ve hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi ise Şekil 4.23-25’da, bu grafiklerin oluşturulmasında kullanılan veriler ise Çizelge 4.12-14’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Farklı çapraz bağlayıcı derişimleri ile sıcaklığa duyarlı hidrojellerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları.

Monomer ( mg/mL)	MBA ( mg/mL)	KPS ( mg/mL)	TEMED ( mg/mL)
100	9	12	27,72
100	12	12	27,72
100	15	12	27,72
100	18	12	27,72
100	24	12	27,72

Çizelge 4.12. N-2-MİPMA monomerinden farklı çapraz bağlayıcı derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranları.

N-2-MİPMA			
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (MBA derişimi: 15 mg/mL)	Denge şişme oranı (MBA derişimi: 18 mg/mL)	Denge şişme oranı (MBA derişimi: 24 mg/mL)
4,00	11,75	14,22	8,06
12,00	11,50	13,89	7,88
20,00	10,58	13,33	7,56
25,00	10,08	12,89	7,44
30,00	9,75	12,11	7,25
35,00	9,00	11,67	6,94
40,00	8,17	10,89	6,63
45,00	7,17	10,22	6,44
50,00	5,75	8,56	5,94
55,00	4,42	6,22	5,13
60,00	3,75	4,56	4,13
70,00	3,17	3,67	3,13
80,00	2,75	3,22	2,44

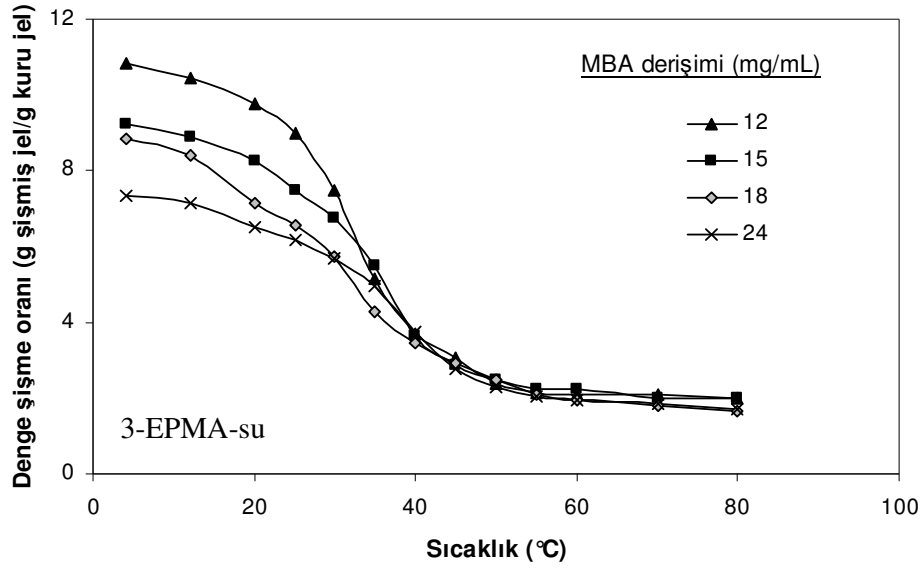


Şekil 4.23. N-2-MIPMA monomerinden farklı çapraz bağlayıcı derişimleri ile elde edilen hidrojenlerin denge şışme oranının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.13. 3-EPMA monomerinden farklı çapraz bağlayıcı derişimleri ile elde edilen hidrojenlerin denge şışme oranları.

3-EPMA				
Sıcaklık (°C)	Denge şışme oranı (MBA derişimi: 12 mg/mL)	Denge şışme oranı (MBA derişimi: 15 mg/mL)	Denge şışme oranı (MBA derişimi: 18 mg/mL)	Denge şışme oranı (MBA derişimi: 24 mg/mL)
4,00	10,85	9,25	8,86	7,35
12,00	10,46	8,88	8,43	7,12
20,00	9,77	8,25	7,14	6,53
25,00	9,00	7,50	6,57	6,18
30,00	7,46	6,75	5,71	5,71
35,00	5,15	5,50	4,29	4,94
40,00	3,69	3,63	3,43	3,76
45,00	3,08	2,88	2,93	2,76
50,00	2,38	2,50	2,50	2,29
55,00	2,15	2,25	2,07	2,06
60,00	2,08	2,25	1,93	1,94
70,00	2,08	2,00	1,79	1,82
80,00	2,00	2,00	1,64	1,71

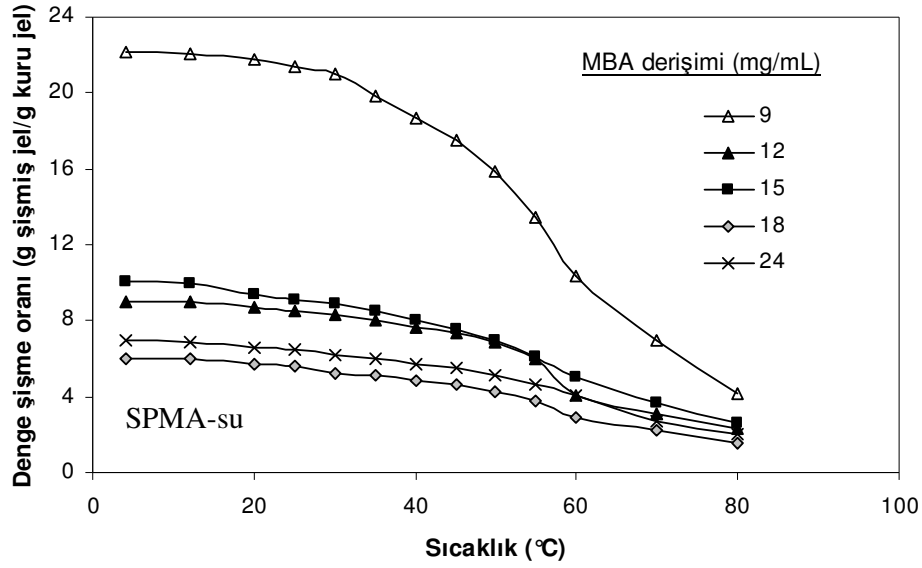




Şekil 4.24. 3-EPMA monomerinden farklı çapraz bağlayıcı derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.14. SPMA monomerinden farklı çapraz bağlayıcı derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin denge şişme oranları.

SPMA					
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (MBA derişimi: 9 mg/mL)	Denge şişme oranı (MBA derişimi: 12 mg/mL)	Denge şişme oranı (MBA derişimi: 15 mg/mL)	Denge şişme oranı (MBA derişimi: 18 mg/mL)	Denge şişme oranı (MBA derişimi: 24 mg/mL)
4,00	22,18	9,00	10,07	6,05	7,00
12,00	22,09	9,00	9,93	5,95	6,83
20,00	21,73	8,73	9,36	5,71	6,61
25,00	21,36	8,53	9,14	5,62	6,44
30,00	21,00	8,33	8,93	5,24	6,22
35,00	19,82	8,07	8,50	5,10	6,00
40,00	18,64	7,67	8,00	4,81	5,72
45,00	17,55	7,33	7,57	4,62	5,56
50,00	15,91	6,87	7,00	4,24	5,17
55,00	13,45	6,00	6,07	3,76	4,61
60,00	10,36	4,07	5,00	2,86	4,06
70,00	7,00	3,13	3,71	2,19	2,67
80,00	4,18	2,33	2,57	1,57	2,06



Şekil 4.25. SPMA monomerinden farklı çapraz bağlayıcı derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

#### 4.7. Seyreltici Derişiminin Hidrojellerin Sıcaklık Duyarlılığına Etkisi

Çalışmalarda seyreltici olarak PEG 4000 kullanılmıştır. Seyreltici kullanımı ile jelde mikroporozite artmakta ve böylece daha belirgin bir sıcaklık duyarlılığı elde edilebilmektedir. Her bir monomer için Çizelge 4.15-17’de verilen ve daha önceki verilerden yararlanılarak belirlenen en iyi polimerizasyon koşullarında farklı seyreltici derişimleri ile sıcaklığa duyarlı jellerin eldesi gerçekleştirilmiştir. Su ve fosfat tamponu olmak üzere iki farklı şişme ortamı kullanılmıştır. Hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.26-31’de, bu grafiklerin oluşturulmasında kullanılan veriler ise Çizelge 4.18-22’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. N-2-MİPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile sıcaklığa duyarlı hidrojjelerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları.

Monomer ( mg/mL)	MBA ( mg/mL)	KPS ( mg/mL)	TEMED ( mg/mL)	PEG 4000 ( mg/mL)
100	18	12	27,72	0
100	18	12	27,72	100
100	18	12	27,72	200

Çizelge 4.16. 3-EPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile sıcaklığa duyarlı hidrojjelerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları.

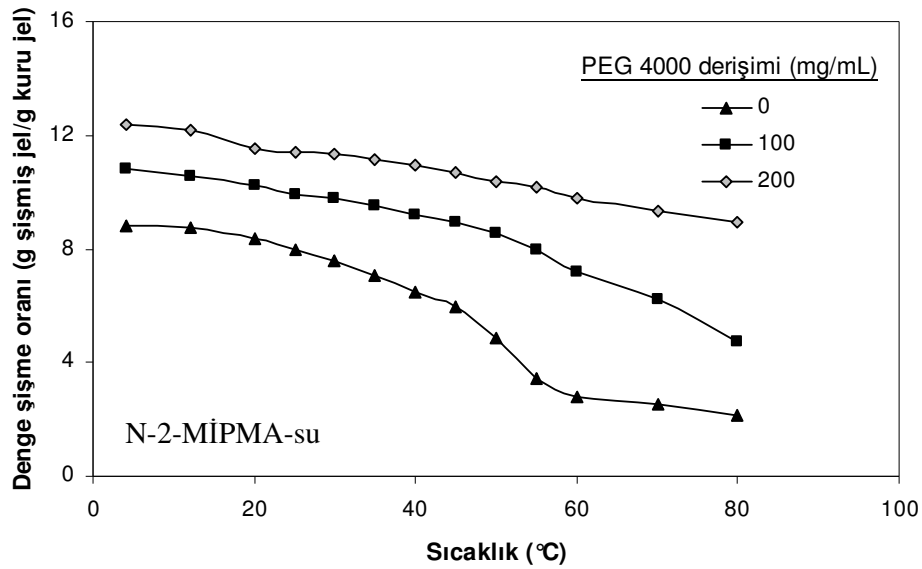
Monomer ( mg/mL)	MBA ( mg/mL)	KPS ( mg/mL)	TEMED ( mg/mL)	PEG 4000 ( mg/mL)
100	24	12	27,72	0
100	24	12	27,72	100
100	24	12	27,72	200

Çizelge 4.17. SPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile sıcaklığa duyarlı hidrojjelerin eldesinde kullanılan polimerizasyon koşulları.

Monomer ( mg/mL)	MBA ( mg/mL)	KPS ( mg/mL)	TEMED ( mg/mL)	PEG 4000 ( mg/mL)
100	18	12	27,72	0
100	18	12	27,72	100
100	18	12	27,72	200

Çizelge 4.18. N-2-MİPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranları.

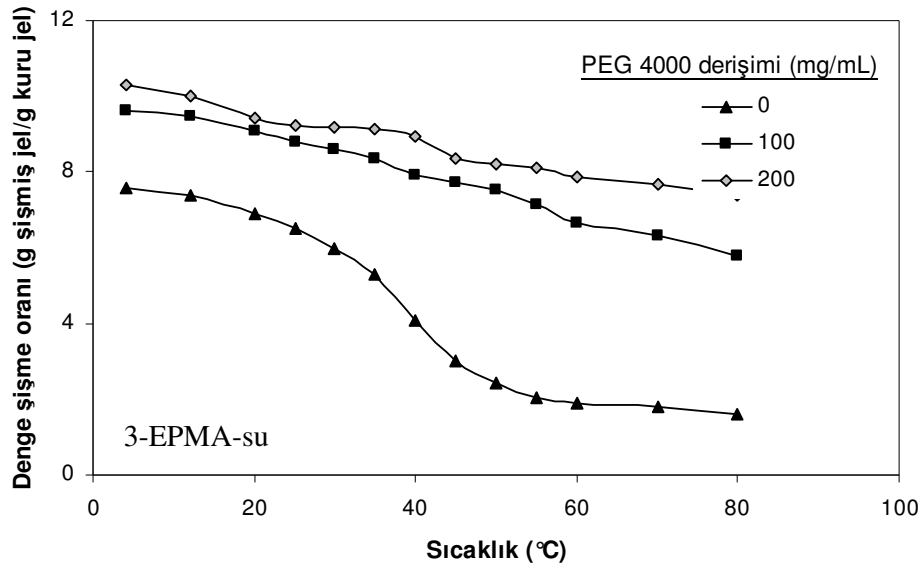
N-2-MİPMA			
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 0 mg/mL)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 100 mg/mL)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 200 mg/mL)
4,00	8,79	10,79	12,38
12,00	8,71	10,57	12,15
20,00	8,36	10,21	11,54
25,00	8,00	9,93	11,38
30,00	7,57	9,79	11,31
35,00	7,07	9,50	11,15
40,00	6,50	9,21	10,92
45,00	5,93	8,93	10,69
50,00	4,86	8,57	10,38
55,00	3,43	8,00	10,15
60,00	2,79	7,21	9,77
70,00	2,50	6,21	9,31
80,00	2,14	4,71	8,92



Şekil 4.26. N-2-MİPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojellerin su ortamında denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.19. 3-EPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojellerin denge şişme oranları.

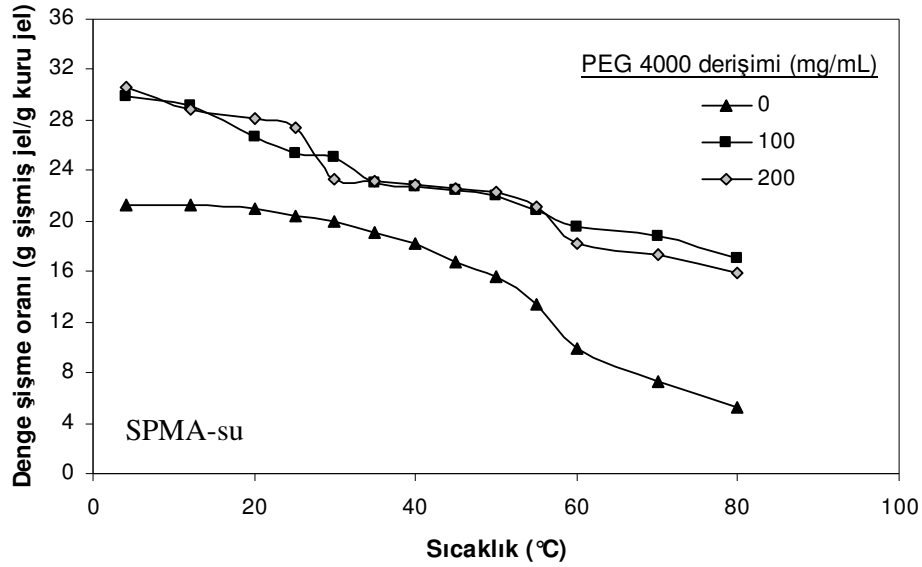
3-EPMA			
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 0 mg/mL)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 100 mg/mL)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 200 mg/mL)
4,00	7,56	9,60	10,31
12,00	7,38	9,47	10,00
20,00	6,88	9,07	9,44
25,00	6,50	8,80	9,25
30,00	6,00	8,60	9,19
35,00	5,31	8,33	9,13
40,00	4,06	7,93	8,94
45,00	3,00	7,73	8,38
50,00	2,44	7,53	8,19
55,00	2,06	7,13	8,13
60,00	1,88	6,67	7,88
70,00	1,81	6,33	7,69
80,00	1,63	5,80	7,38



Şekil 4.27. 3-EPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojellerin su ortamında denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.20. SPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin denge şişme oranları.

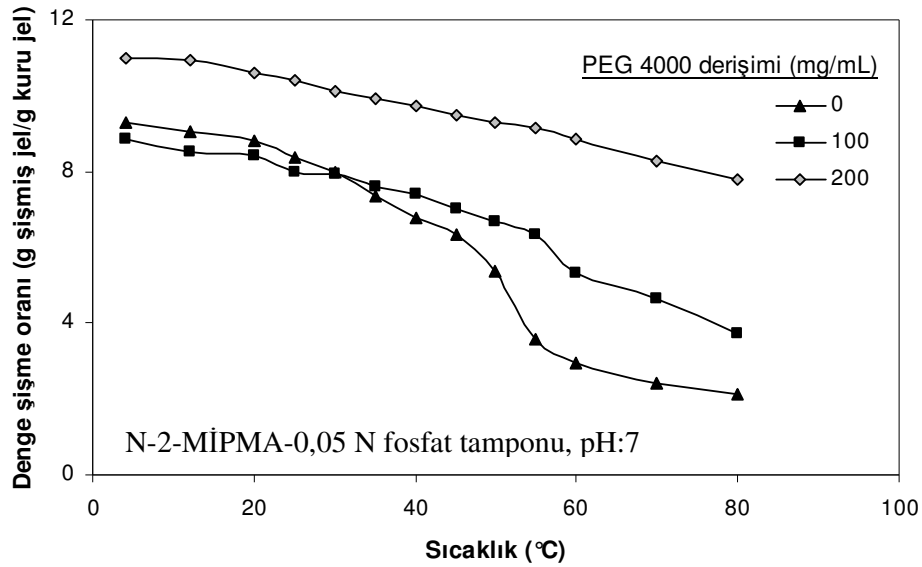
SPMA			
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 0 mg/mL)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 100 mg/mL)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 200 mg/mL)
4,00	21,27	29,90	30,64
12,00	21,27	29,20	28,82
20,00	21,00	26,60	28,18
25,00	20,45	25,30	27,36
30,00	19,91	25,00	23,36
35,00	19,09	23,00	23,18
40,00	18,27	22,70	22,82
45,00	16,82	22,40	22,55
50,00	15,55	22,00	22,36
55,00	13,36	20,80	21,09
60,00	9,91	19,50	18,27
70,00	7,27	18,80	17,27
80,00	5,27	17,10	15,82



Şekil 4.28. SPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin su ortamında denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.21. N-2-MİPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin fosfat tamponundaki denge şişme oranları.

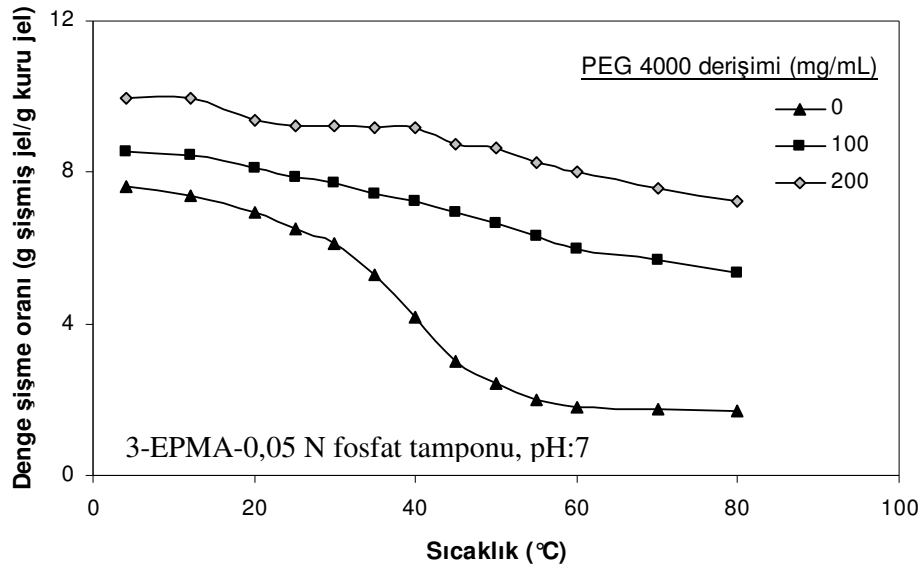
N-2-MİPMA (fosfat tamponu ortamında)			
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 0 mg/mL)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 100 mg/mL)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 200 mg/mL)
4,00	9,29	8,83	11,00
12,00	9,07	8,50	10,93
20,00	8,79	8,42	10,60
25,00	8,36	8,00	10,40
30,00	8,00	7,92	10,13
35,00	7,36	7,58	9,93
40,00	6,79	7,42	9,73
45,00	6,36	7,00	9,47
50,00	5,36	6,67	9,27
55,00	3,57	6,33	9,13
60,00	2,93	5,33	8,87
70,00	2,43	4,67	8,27
80,00	2,14	3,75	7,80



Şekil 4.29. N-2-MİPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin fosfat tamponu ortamında denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.22. 3-EPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojellerin fosfat tamponundaki denge şişme oranları.

3-EPMA (fosfat tamponu ortamında)			
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 0 mg/mL)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 100 mg/mL)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 200 mg/mL)
4,00	7,63	8,56	9,94
12,00	7,38	8,44	9,94
20,00	6,94	8,11	9,38
25,00	6,50	7,89	9,25
30,00	6,13	7,72	9,25
35,00	5,31	7,44	9,19
40,00	4,19	7,22	9,19
45,00	3,00	6,94	8,75
50,00	2,44	6,67	8,63
55,00	2,00	6,33	8,25
60,00	1,81	6,00	8,00
70,00	1,75	5,67	7,56
80,00	1,69	5,33	7,25

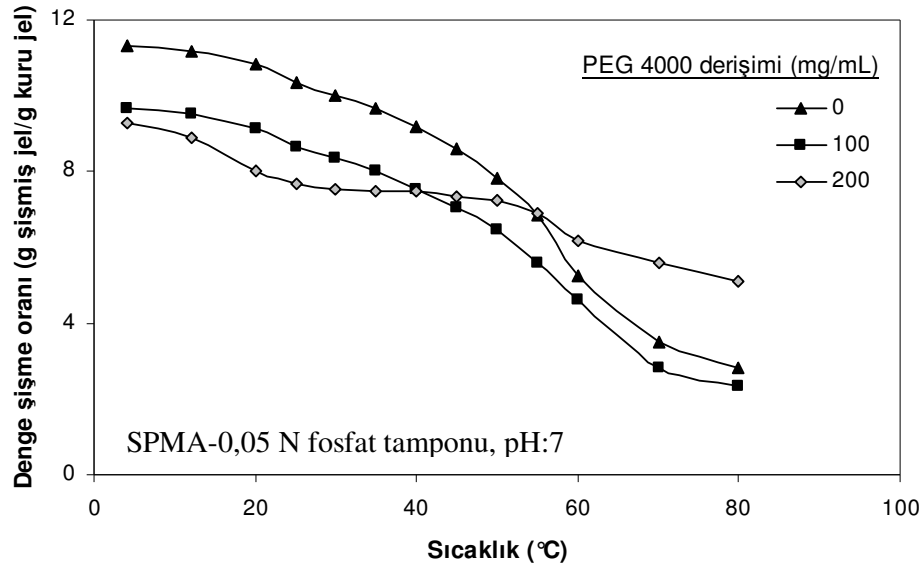


Şekil 4.30. 3-EPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojellerin fosfat tamponu ortamında denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.



Çizelge 4.23. SPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin fosfat tamponundaki denge şişme oranları.

SPMA (fosfat tamponu ortamında)			
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 0 mg/mL)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 100 mg/mL)	Denge şişme oranı (Seyreltici derişimi: 200 mg/mL)
4,00	11,33	9,67	9,30
12,00	11,17	9,53	8,90
20,00	10,83	9,13	8,00
25,00	10,33	8,67	7,70
30,00	10,00	8,33	7,55
35,00	9,67	8,00	7,50
40,00	9,17	7,53	7,50
45,00	8,58	7,07	7,35
50,00	7,83	6,47	7,25
55,00	6,83	5,60	6,90
60,00	5,25	4,60	6,15
70,00	3,50	2,80	5,60
80,00	2,83	2,33	5,10



Şekil 4.31. SPMA monomerinden farklı seyreltici derişimleri ile elde edilen hidrojjelerin fosfat tamponu ortamında denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

#### 4.8. İyonik Gücün Hidrojellerin Sıcaklık Duyarlılığına Etkisi

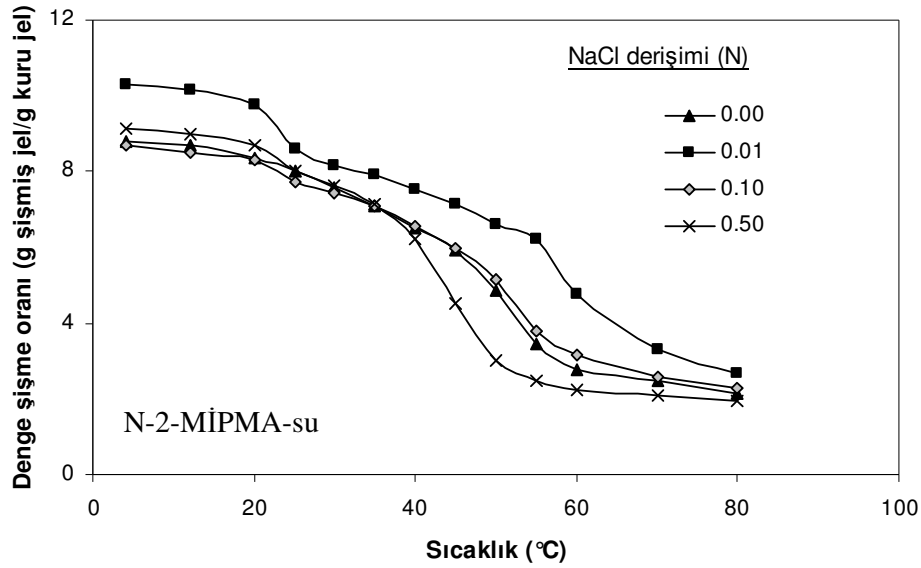
Farklı iyonik güç değerlerine sahip ortamlar distile su ile hazırlanmış ve ortamın iyonik gücü NaCl kullanılarak ayarlanmıştır. İyonik gücün etkisini gözleyebilmek amacıyla kullanılan jellerin sentezi her bir monomer için Çizelge 4.24'de verilen ve daha önceki verilerden yararlanılarak belirlenen en iyi polimerizasyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi ise Şekil 4.32-34'de, bu grafiklerin oluşturulmasında kullanılan veriler ise Çizelge 4.25-27'de verilmiştir.

Çizelge 4.24. Farklı iyonik güç değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi için hazırlanan jellere ait polimerizasyon koşulları.

Monomer	Monomer ( mg/mL)	MBA ( mg/mL)	KPS ( mg/mL)	TEMED ( mg/mL)
N-2-MİPMA	100	18	12	27,72
3-EPMA	100	24	12	27,72
SPMA	100	18	12	27,72

Çizelge 4.25. N-2-MİPMA monomerinden elde edilen hidrojellerin farklı iyonik güç değerlerinde denge şişme oranları.

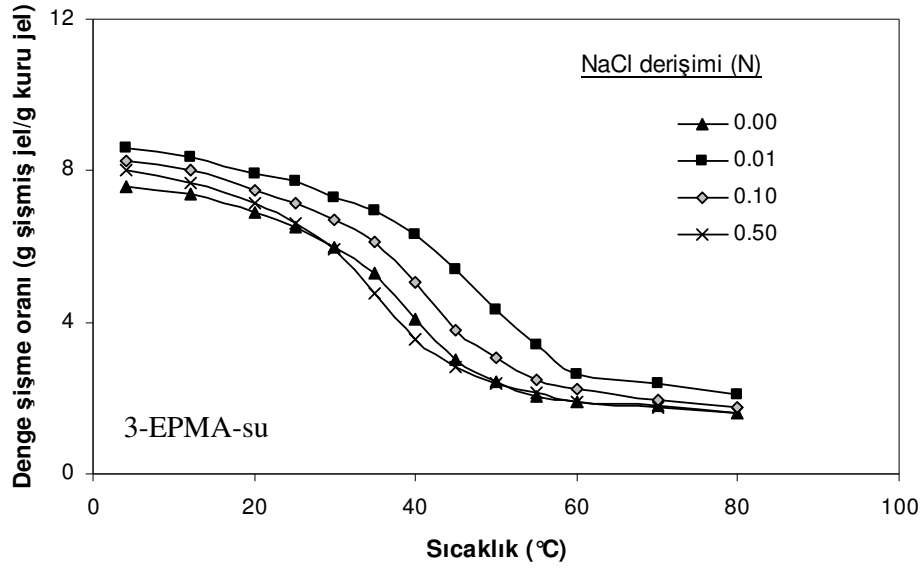
Sıcaklık (°C)	N-2-MİPMA			
	Denge şişme oranı (NaCl derişimi: 0 N)	Denge şişme oranı (NaCl derişimi: 0,01 N)	Denge şişme oranı (NaCl derişimi: 0,1 N)	Denge şişme oranı (NaCl derişimi: 0,5N)
4,00	8,79	10,31	8,71	9,15
12,00	8,71	10,15	8,50	9,00
20,00	8,36	9,77	8,29	8,69
25,00	8,00	8,62	7,71	8,00
30,00	7,57	8,15	7,43	7,62
35,00	7,07	7,92	7,07	7,15
40,00	6,50	7,54	6,57	6,23
45,00	5,93	7,15	6,00	4,54
50,00	4,86	6,62	5,14	3,00
55,00	3,43	6,23	3,79	2,46
60,00	2,79	4,77	3,14	2,23
70,00	2,50	3,31	2,57	2,08
80,00	2,14	2,69	2,29	1,92



Şekil 4.32. N-2-MIPMA monomerinden elde edilen jellerin farklı iyonik güç değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.26. 3-EPMA monomerinden elde edilen hidrojjellerin farklı iyonik güç değerlerinde denge şişme oranları.

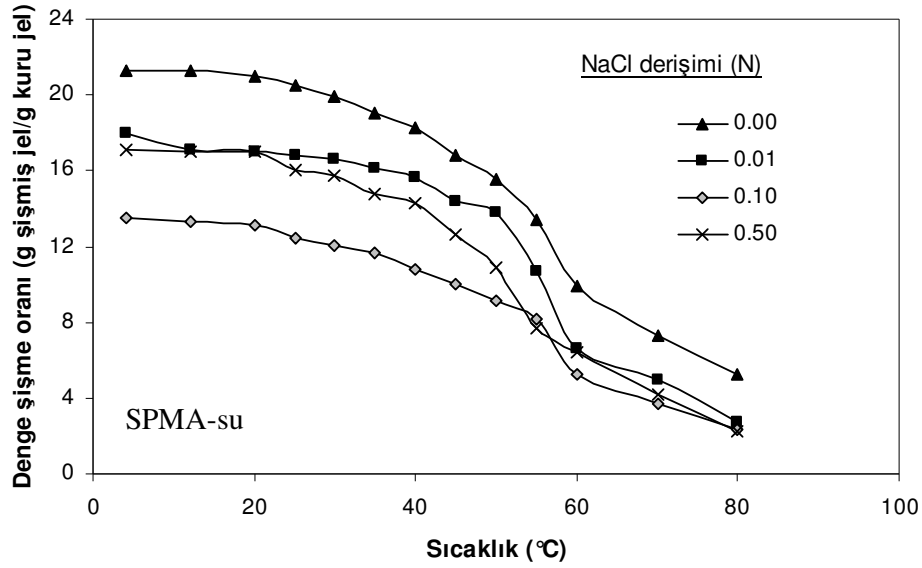
Sıcaklık (°C)	3-EPMA			
	Denge şişme oranı (NaCl derişimi: 0 N)	Denge şişme oranı (NaCl derişimi: 0,01 N)	Denge şişme oranı (NaCl derişimi: 0,1 N)	Denge şişme oranı (NaCl derişimi: 0,5 N)
4,00	7,56	8,60	8,25	8,00
12,00	7,38	8,33	8,00	7,69
20,00	6,88	7,93	7,50	7,13
25,00	6,50	7,73	7,13	6,63
30,00	6,00	7,27	6,69	5,94
35,00	5,31	6,93	6,13	4,75
40,00	4,06	6,33	5,06	3,56
45,00	3,00	5,40	3,81	2,81
50,00	2,44	4,33	3,06	2,38
55,00	2,06	3,40	2,50	2,13
60,00	1,88	2,60	2,25	1,88
70,00	1,81	2,40	1,94	1,75
80,00	1,63	2,07	1,75	1,63



Şekil 4.33. 3-EPMA monomerinden elde edilen jellerin farklı iyonik güç değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.27. SPMA monomerinden elde edilen hidrojjellerin farklı iyonik güç değerlerinde denge şişme oranları.

SPMA				
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (NaCl derişimi: 0 N)	Denge şişme oranı (NaCl derişimi: 0,01 N)	Denge şişme oranı (NaCl derişimi: 0,1 N)	Denge şişme oranı (NaCl derişimi: 0,5 N)
4,00	21,27	17,93	13,50	17,07
12,00	21,27	17,07	13,36	17,00
20,00	21,00	17,00	13,07	17,00
25,00	20,45	16,86	12,43	16,07
30,00	19,91	16,57	12,07	15,79
35,00	19,09	16,14	11,64	14,79
40,00	18,27	15,64	10,79	14,29
45,00	16,82	14,36	10,00	12,64
50,00	15,55	13,79	9,14	10,86
55,00	13,36	10,64	8,14	7,64
60,00	9,91	6,64	5,29	6,43
70,00	7,27	4,93	3,71	4,14
80,00	5,27	2,71	2,36	2,21



Şekil 4.34. SPMA monomerinden elde edilen jellerin farklı iyonik güç değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

#### 4.9. Farklı pH Değerlerinin Hidrojellerin Sıcaklık Duyarlılığına Etkisi

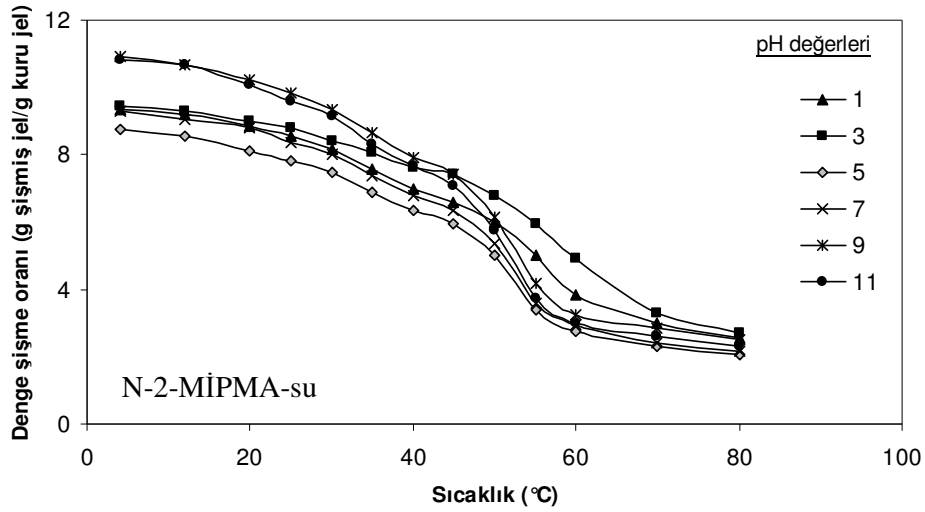
Farklı pH değerlerine sahip ortamlar distile su ile hazırlanmış ve ortamın pH değeri NaOH ve HCl kullanılarak ayarlanmıştır. pH değerinin etkisini gözleyebilmek amacıyla kullanılan jellerin sentezi her bir monomer için Çizelge 4.28’de ve hidrojellerin denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi ise Şekil 4.35-37’de, bu grafiklerin oluşturulmasında kullanılan veriler ise Çizelge 4.29-31’de verilmiştir.

Çizelge 4.28. Farklı pH değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi için hazırlanan jellere ait polimerizasyon koşulları.

Monomer	Monomer (mg/mL)	MBA (mg/mL)	KPS (mg/mL)	TEMED (mg/mL)
N-2-MİPMA	100	18	12	27,72
3-EPMA	100	24	12	27,72
SPMA	100	18	12	27,72

Çizelge 4.29. N-2-MİPMA monomerinden elde edilen hidrojellerin farklı pH değerlerinde denge şişme oranları.

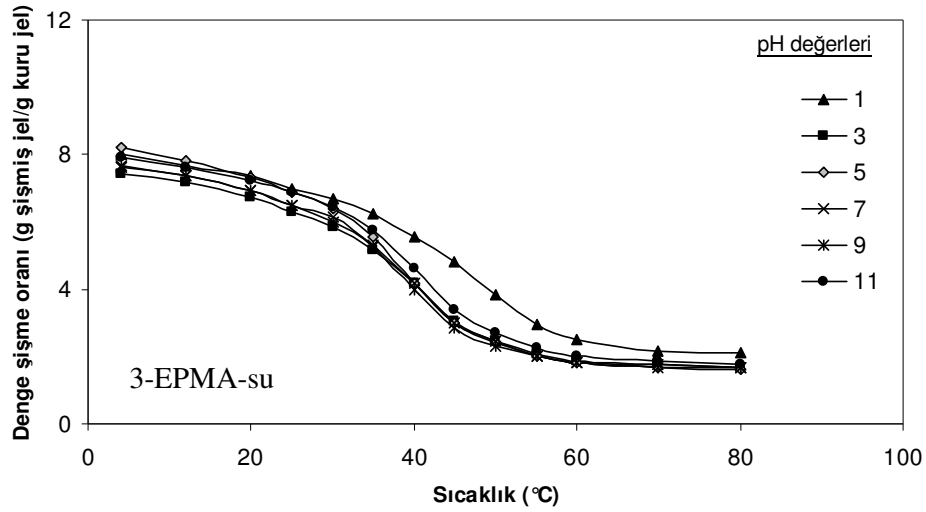
N-2-MİPMA						
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (pH: 1)	Denge şişme oranı (pH: 3)	Denge şişme oranı (pH: 5)	Denge şişme oranı (pH: 7)	Denge şişme oranı (pH: 9)	Denge şişme oranı (pH: 11)
4,00	9,36	9,43	8,73	9,29	10,92	10,83
12,00	9,21	9,29	8,53	9,07	10,67	10,67
20,00	8,86	9,00	8,13	8,79	10,25	10,08
25,00	8,57	8,79	7,80	8,36	9,83	9,58
30,00	8,14	8,43	7,47	8,00	9,33	9,17
35,00	7,57	8,07	6,87	7,36	8,67	8,33
40,00	7,00	7,64	6,33	6,79	7,92	7,67
45,00	6,57	7,43	5,93	6,36	7,42	7,08
50,00	6,00	6,79	5,00	5,36	6,17	5,75
55,00	5,00	5,93	3,40	3,57	4,17	3,75
60,00	3,86	4,93	2,73	2,93	3,25	3,00
70,00	3,00	3,29	2,33	2,43	2,83	2,58
80,00	2,57	2,71	2,07	2,14	2,50	2,33



Şekil 4.35. N-2-MİPMA monomerinden elde edilen jellerin farklı pH değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.30. 3-EPMA monomerinden elde edilen hidrojellerin farklı pH değerlerinde denge şişme oranları.

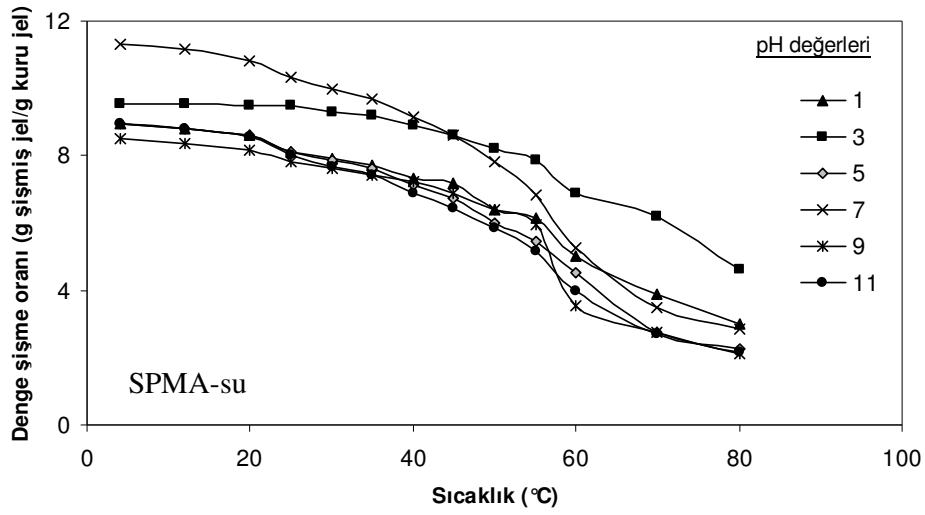
3-EPMA						
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (pH: 1)	Denge şişme oranı (pH: 3)	Denge şişme oranı (pH: 5)	Denge şişme oranı (pH: 7)	Denge şişme oranı (pH: 9)	Denge şişme oranı (pH: 11)
4,00	8,00	7,44	8,20	7,63	7,69	7,94
12,00	7,69	7,19	7,80	7,38	7,38	7,63
20,00	7,38	6,75	7,33	6,94	6,94	7,25
25,00	7,00	6,31	6,87	6,50	6,50	6,88
30,00	6,69	5,88	6,40	6,13	6,00	6,44
35,00	6,25	5,19	5,53	5,31	5,25	5,75
40,00	5,56	4,19	4,20	4,19	4,00	4,63
45,00	4,81	3,06	3,00	3,00	2,88	3,38
50,00	3,81	2,44	2,40	2,44	2,31	2,69
55,00	2,94	2,06	2,00	2,00	2,00	2,25
60,00	2,50	1,88	1,80	1,81	1,81	2,00
70,00	2,19	1,75	1,67	1,75	1,69	1,88
80,00	2,13	1,69	1,60	1,69	1,69	1,75



Şekil 4.36. 3-EPMA monomerinden elde edilen jellerin farklı pH değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.31. SPMA monomerinden elde edilen hidrojelilerin farklı pH değerlerinde denge şişme oranları.

SPMA						
Sıcaklık (°C)	Denge şişme oranı (pH: 1)	Denge şişme oranı (pH: 3)	Denge şişme oranı (pH: 5)	Denge şişme oranı (pH: 7)	Denge şişme oranı (pH: 9)	Denge şişme oranı (pH: 11)
4,00	8,93	9,53	8,93	11,33	8,50	8,94
12,00	8,80	9,53	8,80	11,17	8,38	8,81
20,00	8,60	9,47	8,60	10,83	8,19	8,56
25,00	8,13	9,47	8,13	10,33	7,81	8,00
30,00	7,93	9,29	7,87	10,00	7,63	7,69
35,00	7,73	9,18	7,60	9,67	7,44	7,44
40,00	7,33	8,88	7,13	9,17	7,25	6,88
45,00	7,20	8,59	6,73	8,58	6,88	6,44
50,00	6,40	8,24	6,00	7,83	6,38	5,88
55,00	5,80	7,88	5,47	6,83	5,94	5,19
60,00	5,00	6,88	4,53	5,25	3,56	4,00
70,00	3,87	6,18	2,73	3,50	2,75	2,69
80,00	3,00	4,65	2,27	2,83	2,13	2,19



Şekil 4.37. SPMA monomerinden elde edilen jellerin farklı pH değerlerinde denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi.



## BÖLÜM 5

### SONUÇ VE TARTIŞMA

Hidrojeller, tıbbi uygulamalar açısından sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle son 30 yıldır ilgi odağı durumundadırlar (Çiçek, 1998). Hidrojellerin hacimlerinin küçük dış uyarımlar karşısında yüzlerce kat artıp azalabilmesi onların teknolojiye kullanılabilir malzemeler olmalarını sağlamaktadır (Taşdelen et al., 2005).

Çeşitli uygulamalarda kullanılacak polimerlerin, gerçek sistemlere benzer olarak dış ortamdan gelecek uyarılara cevap verebilecek özelliklere sahip olması gerekmektedir (Asıl, 2006). Sıcaklık değişimi ile hidrofilik ve hidrofobik grupların su ile etkileşimi sıcaklığa bağlı olarak hacim faz değişimlerine sebep olmaktadır. Bu hidrojellerin genel özelliği; metil, etil ve propil grupları gibi hidrofobik grupları içermesidir (Qui and Park, 2001).

Uyarı-cevap hidrojellerinin üretimi genellikle tek ve çok fonksiyonlu vinil monomerlerin kopolimerizasyonu ve çapraz bağlanması ile yapılmaktadır. Bu tür monomerler akriloil klorür ve uygun primer amin arasındaki nükleofilik süstitüsyon tepkimesi ile sentezlenmektedir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda, sıcaklığa duyarlı formlar için en yaygın olarak kullanılan monomerler NIPA, DMA ve DEMA'tir. (Şölener, 2002). Sıcaklıkla şişen hidrojeller AAm, AA, MAA gibi hidrofilik monomerler kullanılarak da elde edilirler. Bunun yanı sıra, ısısız olarak büzülen hidrojeller N-metilakrilamid, N,N-dimetilakrilamid gibi monomerlerden de sentezlenebilirler (Asıl, 2006).

Bu çalışmanın ilk bölümünde, sıcaklığa duyarlı hidrojellerin eldesinde kullanılacak monomerlerin sentezi yedi farklı amin ile metakriloil klorür arasındaki nükleofilik süstitüsyon tepkimesi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen monomerlerin FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınarak yapısal karakterizasyonu yapılmıştır.

Çalışmaların ikinci bölümünde ise sentezlenen monomerlerden, yığın polimerizasyonu yöntemi ile çapraz bağlı hidrojel elde edilmiş ve bu hidrojellerin sıcaklığa duyarlılık davranışları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan sadece N-2-MİPMA, 3-EPMA ve SPMA monomerlerinden hazırlanan hidrojellerin belirgin bir sıcaklık duyarlılığı gösterdiği belirlenmiştir. Bunlardan SPMA ve N-2-MİPMA monomerlerinden hazırlanan hidrojellerin 50-60 °C sıcaklık aralığında, 3-EPMA monomerinden hazırlanan hidrojellerin ise fizyolojik sıcaklığa yakın (30-40 °C) sıcaklıklarda denge şişme oranında büyük değişim gösterdiği gözlenmiştir. Bu nedenle detaylı incelemeler bu üç monomerden hazırlanan hidrojel üzerinde yapılmıştır. Hazırlanan hidrojellerin sıcaklık duyarlılığına monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve seyreltici derişimlerinin etkisi incelenmiştir.

Jellerin şişme teorisi, şişmenin jel-çözücü etkileşmesi ile oluşan serbest enerji değişikliklerinin sonucu olduğu kabul edilmektedir. Nötral jellerde polimerik ağın bozunmaya karşı oluşan elastik direnci şişmeye neden olmaktadır. Polielektrolit jellerde ise iyonik grupların ayrışması ile oluşan ozmotik basınç şişmeyi sağlamaktadır (Şölen, 2002).

Elde edilen denge şişme oranının sıcaklıkla değişimi eğrilerinde çoğunlukla, yaygın olarak kullanılan sıcaklığa duyarlı polimerik jellerde olduğu gibi "S" şeklinde eğriler oluşturması dikkat çekmektedir. Özellikle 3-EPMA monomerinden hazırlanan hidrojellerin çok iyi bir sıcaklık duyarlılığı gösterdiği söylenebilir. Düşük sıcaklık bölgesinde jelin tam şişmiş olduğu durumda denge şişme oranı 9 g/g değerine eşit veya bunun üzerinde iken, tam kasılma durumunda bu değer 2 g/g civarına veya bunun altına düşmektedir. N-2-MİPMA ve SPMA monomerlerinden hazırlanan hidrojel 55°C sonrasında, 3-EPMA monomerinden hazırlanan hidrojel ise 40 °C sonrasında tam kasılmış duruma ulaşmaktadırlar.

Başlatıcı derişiminin hidrojellerin sıcaklık duyarlılığı üzerindeki etkisinin incelendiği deneyler sonucu oluşturulan Şekil 4.17-19'da görüldüğü gibi düşük başlatıcı derişiminin kullanıldığı durumda sabit sıcaklık değerinde N-2-MİPMA monomeri ile hazırlanan hidrojel için daha yüksek denge şişme oranı, SPMA monomerinden

hazırlanan hidrojel için ise daha düşük denge şişme oranı elde edilmiştir. 3-EPMA monomerinden hazırlanan hidrojel için ise başlatıcı derişiminin etkili bir polimerizasyon koşulu olmadığı görülmektedir.

Şekil 4.20-22’de de görüleceği gibi hazırlanan her üç hidrojel için monomer derişimi sabit sıcaklıkta etkili bir parametredir. Her üç jel için monomer derişiminin artışı ile özellikle düşük sıcaklık bölgesinde jellerin denge şişme oranları önemli ölçüde azalmıştır. Jelin kasıldığı yüksek sıcaklık bölgesinde ise monomer derişimi denge şişme oranı üzerinde fazla etkili değildir. Bu etki SPMA monomerinden hazırlanan hidrojel için nispeten daha belirgin olarak gözlenmiştir.

Çapraz bağlayıcı derişimindeki artış her üç monomer için de sıcaklık duyarlılığında azalmaya yol açmıştır. Hidrojellerin sıcaklık duyarlılığı üzerindeki çapraz bağlayıcı derişiminin etkisinin incelendiği deneyler sonucu oluşturulan Şekil 4.24’de görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda çapraz bağlayıcı derişiminin artması 3-EPMA monomeri ile hazırlanan hidrojel için daha yüksek denge şişme oranı vermektedir. SPMA monomerinden hazırlanan hidrojel için ise Şekil 4.25’de görüldüğü gibi 9 mg/mL gibi oldukça düşük çapraz bağlayıcı derişiminde denge şişme oranında belirgin bir artış gözlenmiştir. Çapraz bağ yoğunluğunun azalması, hidrojellerde mekanik dayanımın azalmasına yol açmaktadır. Bu nedenle SPMA monomerinden sentezlenen hidrojellerde 9 mg/mL çapraz bağlayıcı yeterli olurken diğer hidrojeller de daha yüksek yoğunlukta çapraz bağlayıcı kullanılması gerekmiştir. Diğer bir ifadeyle çapraz bağlayıcı yoğunluğu sıcaklık duyarlılığı üzerinde çok etkili bir parametre olduğundan gravimetrik ölçüm yapmaya yetecek dayanımda hidrojel sentezlenmesine olanak sağlayan kritik çapraz bağlayıcı derişimleri her monomer için farklı tespit edilmiştir.

Sıcaklığa duyarlı jellerde seyreltici kullanımı ile jelde mikrogözenek artmakta ve böylece daha belirgin bir sıcaklık duyarlılığı elde edilebilmektedir. Şekil 4.26-31’ye bakıldığında her üç jel için sıcaklık cevabının seyreltici kullanımından etkilendiği ve denge şişme oranı değerlerinin artan seyreltici derişimi ile artış gösterdiği görülmektedir.

Klasik jel davranışında sabit koşullarda ortam iyonik gücünün artışı ile jelin denge şişme oranı değerlerinde bir azalmanın oluşması beklenir. Ancak Şekil 4.32-34'den de görüleceği gibi hazırlanan jeller ortam iyonik gücünün değişiminden fazla etkilenmemiştir. Benzer şekilde farklı pH değerli ortamlarda da jellerin denge şişme oranı üzerinde belirgin bir etki gözlenmemiştir.

Elde edilen hidrojelardan özellikle 3-EPMA monomeri ile hazırlanan hidrojin duyarlılık gösterdiği sıcaklık aralığı biyolojik uygulamalar için umut verici olmaktadır.

Özellikle ilaç taşıyıcı olarak kullanılacak polimerik sistemlerde bulunması gereken özelliklerin başında biyolojik uyum gelir. Biyolojik uyum, polimerin vücutta kaldığı sürece bulunduğu yerde olumsuz etki yapmamasını ifade eder. Herhangi bir farmakolojik etkiye sahip olmamalıdır. Bu nedenle bu tip materyallerin piyasada yaygın olarak kullanılabilmesi ve ruhsatlandırabilmesi için ISO ve FDA'nın tüzüklerinde belirtilen hususların yerine getirilmiş olması gerekir. Bu konuda şu testler yapılacaktır; hücreye toksik etki, alerjik cevap, intrakutan iritasyon, sistemik toksisite, pirojenite, genetik toksisite, dokuya implantasyon ve göze iritasyon. Bu testlerden olumlu cevap alındıktan sonra polimerlerin LD<sub>50</sub> (öldürücü doz) hesaplandıktan sonra uygun konsantrasyonlarda ilaç formülasyonunda ve gıda sanayinde rahatlıkla kullanılabilir (Brannon-Peppas ve Peppas, 2002).

Elde ettiğimiz bu polimerlerin davranışlarını (şişme, jel oluşumu, difüzyon, erozyon kontrolü ve çevreye duyarlı) polimerlerin zincir uzunluğunu, çapraz bağlanma derecelerini değiştirerek istediğimiz özellikte polimerleri sentezlememiz mümkün olacaktır. Hatta piyasada benzer davranışları gösteren ve sanayide yaygın olarak kullanılabilen polimerler ile karşılaştırmalı çalışmalar yapılarak üretilen ve üretilen polimerlerin avantajları ve dezavantajları belirlenmiş olacaktır.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ağaçkanlı, S., 2006, Poli [N,N-(diethylamino)etil metakrilat-ko-N,N-dimetilakrilamid) hidrojelleri ve değişik pH değerlerine sahip yüzey aktif madde çözeltilerindeki şişme, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 85 s.
- Am Ande, M.T., Hariharan, D. and Peppas, N.A., 1995, Factors Influencing drug and protein transport and release from ionic hydrogels, *React. Polym.*, 25, 127-137.
- Asıl, D., 2006, Kitosan-poliakrilik asit içeren yarı-ıpn tipi hidrojellerin şişme özellikleri ve flukonazol salım davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 94 s.
- Ayhan, H., 2002, Polimerik biyomalzemeler, *Biyomalzemeler, Bilim ve Teknik Yayınları*, Ankara, 8-9.
- Basan, S., 2001, Polimer kimyası, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları No:8, Sivas, 367 s.
- Brannon-Peppas, L. ve Peppas, N.A., 2002, Kontrollü salım sistemlerinde kullanılan polimerler, *Kontrollü salım sistemleri, A.Z. Gürsoy (Derl.), Kontrollü Salım Sistemleri Derneği Yayınları No:1, İstanbul*, 24-26.
- Bromberg, L.E. and Ron, E.S., 2003, Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery, *Medicine* 39(2), 19-24.
- Çiçek, H., 1998, Poliakrilat bazlı hidrojel matrislerinin sentezi ve enzim immobilizasyonunda kullanımı, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 26-30.
- Duran, S., Şolpan, D. ve Güven, O., 2000, Synthesis and characterization of acrylamide-acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes, A Thesis of Master of Science, The Institute for Graduated Studies In Pure and Applied Sciences of Hacettepe University, Ankara, 6-8.
- English, A.E., Tanaka, T. and Edelman, E.R., 1998, Polymer and solution ion shielding in polyampholytic hydrogels, *Polymer*, 39, 5893-5897.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Ezdeşir, A., Erbay, E., Taşkiran, İ., Yağcı, M.A., Cöbek, M. ve Bilgiç, T., 1999, Polimerler I, Pagev Yayıncılık Ltd. Şti., İstanbul, 182 s.

Gümüşderelioğlu, M. ve Kesgin, D., 2001, Akıllı polimerler, Bilim ve Teknik Dergisi, 52-55.

Gürsoy, A., Dortunç, B., Pişkin, E. ve Pepas, N.A., 1989, Kontrollü ilaç serbestleştiren sistemler, Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No: 469/5, İstanbul, 325 s.

<http://kisi.deu.edu.tr/yoldas.seki/hidrojel.htm> 20.05.2007

Kundakcı, S., 2006, Akrilamid içeren polimerik hidrojel/kil kompozitlerin hazırlanışı, şişme karakterizasyonları ve yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 114 s.

Ostroha, J., Pong, M., Lowman, A. and Dan, N., 2004, Controlling the collapse/swelling transition in charged hydrogels, *Biomaterials*, 25, 4345-4353.

Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W. and Ichikawa, H., 2000, Hydrogels in pharmaceutical formulations, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 50, 27-46.

Pişkin, E., 1987, Polimer teknolojisine giriş, Anka Ofset, Ankara, 199 s.

Qui, Y. and Park, K., 2001, Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Adv. Drug Delive. Rev.*, 53, 321-339.

Saçak, M., 2004, Polimer kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 525 s.

Schacht, E.H., 2004, Polymer chemistry and hydrogel systems, Third International Conference on Radiotherapy Gel Dosimetry, *Journal Of Physics: Conference Series* 3, 22-28.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Schauer, J., Hauska, M. and Kalal, J., 1980, The copolymerization of methacrylaldehyde with hydrophilic monomers, *Die Makromolekulare Chemie* 181, 367-372.
- Sutani, K., Kaetsu, I., Uchida, K. and Matsubara, Y., 2002, Stimulus responsive drug release from polymer gel-controlled release of ionic drug from polyampholyte gel, *Radiat. Phys. Chem.*, 64, 331-336
- Szalontai, G., Sándor, P., Bangerter, F. and Kollár, L., 1989,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  dynamic NMR study of the E, Z isomers of vinylogous diamides, effect of conjugation and electrostatic and steric repulsion on the C(O)-N rotation barriers and low-temperature conformation, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 27, 216-222.
- Şahiner, N., Saraydın, D., Karadağ, E. ve Güven, O., 1998, Swelling and dye adsorption properties of radiation induced n-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile hydrogels, *Polymer Bulletin*, 41, 371-378.
- Şölener, M., 2002, Sıcaklığa duyarlı yeni polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 85 s.
- Tanaka, T., 1978. Collapse of gels and the critical endpoint, *Physical Review Letters*, 40, 820-823.
- Taşdelen, B., Kayaman, N., Güven, O. ve Baysal, B.M., 2005, Anticancer drug release poli(n- isopropylacrylamide/itatonic acid) copolymeric hydrogels, *Radiat. Phys. Chem.*, 73, 340-345.