MANYETİK ALAN VE SICAKLIK DUYARLI POLİ(N-t-BÜTİLAKRİLAMİT-KO-AKRİLAMİT) /POLİ(VİNİL METİL ETER) YARI-İÇİÇE GEÇMİŞ AĞ YAPILI FERROJELLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Döne YÖRÜK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEMMUZ 2006
ANKARA

Döne YÖRÜK tarafından hazırlanan MANYETİK ALAN VE SICAKLIK DUYARLI POLİ(N-t-BÜTİLAKRİLAMİT-KO-AKRİLAMİT)/POLİ(VİNİL METİL ETER) YARI-İÇİÇE GEÇMİŞ AĞ YAPILI FERROJELLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Senay TAŞÇIOĞLU

Üye : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Üye : Prof. Dr. Bekir SALİH

Üye : Prof. Dr. Baki ERDOĞAN

Üye : Doç. Dr. Bekir SARI

Tarih : 19/07/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Döne YÖRÜK

MANYETİK ALAN VE SICAKLIK DUYARLI POLİ(N-t-BÜTİLAKRİLAMİT-KO-AKRİLAMİT)/POLİ(VİNİL METİL ETER) YARI-İÇİÇE GEÇMİŞ AĞ YAPILI FERROJELLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Döne YÖRÜK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2006

ÖZET

Bu çalışmada, sıcaklık ve manyetik alana duyarlı poli(N-t-bütilakrilamit-ko-akrilamit)/poli(vinil metil eter) (P(TBAAm-ko-AAm)/PVME) yarı-IPN hidrojelleri TBAAm ve AAm monomerleri ve N-N'-metilen bis akrilamit (MBAAm) çapraz bağlayıcı varlığında, PVME polimeri beraberinde amonyum persülfat (APS) ve N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED) redoks başlatıcı çifti kullanılarak metanol içerisinde serbest radikal kopolimerleşme tepkimesi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bu saf jeller, bir hafta sulu $FeCl_3.6H_2O/FeSO_4.7H_2O$ çözeltisinde bekletildikten sonra; HNO_3 çözeltisinde yarım saat için ısıtılmıştır. Daha sonra bu jeller sulu KOH/KNO_3 çözeltisi ile muamele edilerek Fe_3O_4 magnetitlerini içeren manyetik jeller oluşturulmuştur. Bu jellerin manyetik özellikleri elektron spin rezonans (ESR) ile belirlenmiştir. Polimer jellerin içindeki magnetit partiküllerin varlığı ESR ile tespit edilmiştir. ESR spektrumundan manyetik jelin ve magnetitin maksimum sinyal şiddeti değerleri ölçülmüştür. Manyetik jellerin davranışı ve şekli üzerine elektrik alan etkisi araştırılmıştır. Elektrik alana yerleştirilen bu jellerin hızlı ve tersinir olarak bükülerek cevap verdiği gözlemlenmiştir. Saf ve manyetik P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerin bir kısmı sabit miktarda PVME ve değişen miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcı; diğer

bir kısmı sabit miktarda MBAAm ve değişen miktarlarda PVME polimeri içerecek şekilde hazırlanmıştır. Her iki kısımdaki hidrojellerin saf sudaki denge şişme oranlarının sıcaklıkla ve zamanla değişimi incelenmiştir. Sıcaklık duyarlı P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerin şişme oranlarına çapraz bağlayıcı (MBAAm), PVME ve manyetik partiküllerin (Fe_3O_4) miktarının etkisi araştırılmıştır. Çapraz bağlayıcı artışıyla jellerin şişme oranlarında belirgin bir azalma olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan, PVME miktarının artışı jellerin şişme oranlarının artmasına neden olmuştur. Jel içerisindeki manyetik partiküllerin (Fe_3O_4) miktarı da jelin şişme oranını etkilemiştir. Magnetit/polimer oranı artışıyla jelin şişme oranında azalma olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu hidrojellerin saf suda, 10ºC ve 40ºC sıcaklık aralığında puls eğrileri oluşturularak şişme-büzülme kinetikleri incelenmiştir. Saf ve manyetik jellerin TGA ölçümleri alınarak termal karekterizasyonu yapılmıştır. Magnetit (Fe_3O_4) içeren manyetik jellerin termal kararlılığının saf jellerinkinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu iki tür jelin FT-IR spektrometresinde ölçümleri alınarak yapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin ve hidrojellerinin arayüzey ve yüzeyinden alınan SEM ve EDS görüntüleri ile jellerin yüzey karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Bilim Kodu : 201.1.117
Anahtar Kelimeler : IPN, poli(N-t-bütilakrilamit-ko-akrilamit)/poli(vinil metil eter), ferrojel
Sayfa Adedi : 67
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC FIELD AND THERMO-SENSITIVE POLY (N-t-BUTYLACRYLAMIDE-CO-ACRYLAMIDE)/POLY(VINYL METHYL ETHER) SEMI-INTERPENETRATING NETWORKS FERROGELS
(M.Sc. Thesis)

Döne YÖRÜK

GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
July 2006

ABSTRACT

In this study, temperature and magnetic field sensitive poly(N-t-butylacrylamide-co-acrylamide)/poly(vinyl methyl ether) P(TBAAm-co-AAm)/PVME semi-IPN hydrogels were synthesized by free-radical crosslinking copolymerization of N-t-butylacrylamide (TBAAm) and acrylamide (AAm) in methanol by using N,N'-methylene(bis)acrylamide (MBAAm) as crosslinker, ammonium persulfate (APS) as an initiator and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) as an activator; in the presence of PVME. Following the swelling period in concentrated aqueous solution of $FeCl_3.6H_2O/FeSO_4.7H_2O$ for one week, the gels were heated in nitric acid (HNO_3) solution for half an hour. Magnetic gels with embedded (Fe_3O_4) magnetite nanoparticles were prepared by treating these gels with concentrated aqueous solution of KOH/KNO_3. Magnetic properties of these gels were determined by electron spin resonance spectroscopy (ESR). The presence of magnetite particles in the polimer gel was confirmed by ESR. The maximum signal intensity values of magnetic gel and of the magnetite were determined from ESR spectra. The effects induced by electric field on the motility and the shape of

polymer gels was investigated. Under an external electric field, these gels were observed to respond by quick and reversible bending. Some of the magnetic and non-magnetic P(TBAAm-co-AAm)/PVME hydrogels were prepared to contain definite amount of PVME and different amounts of MBAAm crosslinker; the others were prepared to contain definite amount of MBAAm and different amounts of PVME. The swelling ratios of both type of hydrogels were determined in pure water as a function of temperature and time. Dependence of the swelling behaviour of temperature sensitive P(TBAAm-co-AAm)/PVME hydrogels on the amounts of crosslinker (MBAAm), PVME and magnetic particles (Fe_3O_4) was investigated. There observed remarkable decrements in the swelling ratios of the hydrogels with increasing amount of crosslinker. On the other hand, increasing the amount of PVME caused to decrements in the swelling ratio of the hydrogels. The amount of magnetic particles (Fe_3O_4) in the hydrogel also affected the swelling ratio of the hydrogels. Swelling ratio of the hydrogels was decreased with increasing magnetite/polymer mass ratio. In addition, the pulsatile swelling behaviour in pure water was observed at alternating temperatures between 10 and 40 ^{0}C. Thermal properties of the plain and magnetic hydrogels were examined by TGA analyses. TGA results showed that the termal stability of the hydrogels with embedded magnetite (Fe_3O_4) was more than those of the plain hydrogels. The structure characterization of these gels as mode realized performed by using an FT-IR spectrophotometer. The surface characterization of ferrogels and hydrogels were invastigated by using SEM and EDS images which were obtained from surface and intermediate-surface of these gels.

Science Code : 201.1.117
Key Words : IPN, poly(N-t-butylacrylamide-co-acrylamide)/poly(vinyl methyl ether), ferrogel
Page Number : 67
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam sayın Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA' ya saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin hazırlanmasında K120470-31 nolu proje kapsamında bulundukları katkı sebebiyle Devlet Planlama Teşkilatı ‘na (DPT) teşekkürlerimi sunarım.

Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, SANAEM’den Dr. Ömer KANTOĞLU’na, Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Selim ACAR’a, Harran Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın Yrd. Doç. Dr. Haşim YILMAZ’a ve Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Ar. Gör. Çetin Çakanyıldırım' a yardımlarından dolayı ayrı ayrı teşekkür ederim.

Bugünlere ulaşmamda en büyük payı olan, bana her zaman sevgi ve anlayışını gösteren aileme içten teşekkür ederim.

Deneylerim sırasında bilgilerini benimle paylaşan ve bana her konuda yardımcı olan laboratuvar arkadaşlarım Eylem Turan, Serkan Demirci ve Sıla Küçüktepe'ye teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET……..……iv

ABSTRACT……vi

TEŞEKKÜR……..……viii

İÇİNDEKİLER……ix

ÇİZELGELERİN LİSTESİ……..…….xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ…….……..…xiii

RESİMLERİN LİSTESİ…….……..……xv

SİMGELER VE KISALTMALAR……xvi

1. GİRİŞ……...1

2. GENEL BİLGİ……5

2.1. İçiçe Geçmiş Polimer Ağ Yapılar (IPN)……..……5

2.1.1. IPN' lerin sınıflandırılması…….5

2.1.2. IPN' lerin sentez yöntemleri……..6

2.1.3. Yarı (Semi) IPN' lerin sentezlenmesi……...6

2.1.4. IPN' lerin morfolojik özellikleri……...7

2.1.5. IPN' lerin kullanım alanları……..…..8

2.2. Jellerin Şişme Teorisi……8

2.2.1. Jellerin hacim faz geçişi ve temel etkileşimler……...…...9

2.2.2. Şişme davranışına sıcaklık etkisi……..……13

2.2.3. Şişme davranışına çapraz bağlayıcı etkisi…...……14

2.3. Ferrojeller…….……...15

Sayfa

2.3.1. Ferrojellere manyetik alanın etkisi…..……...15

2.3.2. Ferrojellere elektrik alanın etkisi……..……..17

2.3.3. Ferrojellerin kullanım alanları..……...18

2.3.4. Ferrojellerin manyetik özellikleri…...……..18

2.3.5. Ferrojellerin elastik davranışları……..……...19

2.3.6. Ferrojelleri hazırlama yöntemleri……..……19

3. DENEYSEL KISIM……..21

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler……...21

3.2. Yarı IPN' lerin ve Ferrojellerin Hazırlanması……...23

3.2.1. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME yarı-IPN' nin sentezi…….23

3.2.2. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin hazırlanması……..24

3.3. % Jelleşmenin Belirlenmesi……...24

3.4. Yarı-IPN ve Ferrojellerin Şişme Oranlarının Belirlenmesi……25

3.5. Şişme Oranlarına Sıcaklık Etkisi……...26

3.6. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Hidrojellerinin Şişme-Büzülme Davranışları……..26

3.7. Ferrojellere Manyetik Alanın Etkisi……...26

3.8. Ferrojellere Elektrik Alanın Etkisi……..27

3.9. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Hidrojellerinin ve Ferrojellerinin Yüzey ve Arayüzey Karakterizasyonu……..……...27

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA……...28

4.1. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Hidrojellerinin Sentezi…….28

4.2. % Jelleşmenin Belirlenmesi……...31

4.3. P(TBAAm-ko-AAm/PVME) Yarı-IPN Hidrojellerin Şişme Davranışlarına Sıcaklık Etkisi……31

Sayfa

4.4. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Yarı-IPN Hidrojellerinin Şişme Davranışına Çapraz Bağlayıcı Etkisi……33

4.5. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Yarı-IPN Hidrojellerinin Şişme Davranışına Magnetit Miktarının Etkisi ……...35

4.6. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Hidrojellerinin 10 ^{0}C ve 40 ^{0}C' de Saf Su İçindeki Şişme ve Büzülme Davranışları……....37

4.7. P(TBAAm-ko-AAm/PVME) Ferrojellere Elektrik Alanın Etkisi……..41

4.8. P(TBAAm-ko-AAm/PVME) Ferrojellere Manyetik Alanın Etkisi……...42

4.8.1. P(TBAAm-ko-AAm/PVME) ferrojellerinin elektron spin rezonans ölçümleri……...44

4.9. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Ferrojellerinin Isısal Karakterizasyonu……46

4.10. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Ferrojellerinin Spektroskopik Karakterizasyonu……..53

4.11. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Hidrojellerinin ve Ferrojellerinin Yüzey ve Arayüzey Karakterizasyonu……..56

5. SONUÇLAR……..……..61

KAYNAKLAR……64

ÖZGEÇMİŞ……..67

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4.1. Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerine ait bozunma sıcaklıkları…….....46

Çizelge 4.2. Absorsiyon yöntemi ile hazırlanmış P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerine ait bozunma sıcaklıkları……..……..48

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. IPN' in şematik gösterimi……5

Şekil 2.2. Kesikli yarı-IPN sentezinin şematik gösterimi……..6

Şekil 2.3. Sürekli yarı-IPN sentezinin şematik gösterimi……7

Şekil 2.4. Şişmiş bir jeldeki faz geçişini gösteren sıcaklık-hacim diyagramı……10

Şekil 2.5. Jellerin hacim faz geçişindeki temel etkileşimler……..12

Şekil 4.1. APS ile TEMED reaksiyonu sonucunda oluşan ortaklanmamış elektron içeren aktif TEMED molekülünün monomere katılması 29

Şekil 4.2. Kimyasal yöntemle sentezlenen P(TBAAm-ko-AAm)/PVME yarı-IPN' nin olası reaksiyon mekanizması……30

Şekil 4.3. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin PVME miktarına bağlı denge şişme oranı (g/g) – sıcaklık eğrisi…….……...32

Şekil 4.4. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin çapraz bağlayıcı miktarına bağlı denge şişme oranı-sıcaklık eğrisi……34

Şekil 4.5. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin magnetit miktarına bağlı denge şişme oranı-sıcaklık eğrisi. (Absorpsiyon yöntemi ile hazırlanan)…….36

Şekil 4.6. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin magnetit miktarına bağlı denge şişme oranı-sıcaklık eğrisi. (Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan)……..……..37

Şekil 4.7. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin PVME miktarına bağlı 10 ^{0}C ve 40 ^{0}C' deki şişme-büzülme davranışları……...38

Şekil 4.8. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin MBAAm miktarına bağlı 10^{0}C ve 40 ^{0}C' deki şişme-büzülme davranışları……..….40

Şekil 4.9. ESR spektrumunun gösterimi……..……...45

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.10. Polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiş P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerine ait TGA termogramı……...47

Şekil 4.11. Absorpsiyon yöntemi ile sentezlenmiş P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE ferrojellerine ait TGA termogramı …….49

Şekil 4.12. Polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiş P(TBAAm-ko-AAm) /PVME ferrojellerine ait DTG termogramı……..51

Şekil 4.13. Absorpsiyon yöntemi ile sentezlenmiş P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE ferrojellerine ait DTG termogramı…….52

Şekil 4.14. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojel ve ferrojelinin FT-IR spektrumu……..55

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin elektrik alan şiddetinin bir fonksiyonu olarak katod elektroda doğru bükülmesi. Uygulanan DC voltaj arttırılmıştır (absorpsiyon yöntemi ile hazırlanmış)…….42

Resim 4.2. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin manyetik alandaki şekil değişimi (absorpsiyon yöntemi ile hazırlanmış)…….43

Resim 4.3. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin yüzey SEM ve EDS görüntüleri (x 500)…….56

Resim 4.4. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin arayüzey SEM ve EDS görüntüleri (x 500)……..……57

Resim 4.5. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin yüzey SEM ve EDS görüntüleri (x 500)……..……58

Resim 4.6. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin arayüzey SEM ve EDS görüntüleri (x 500)……..……59

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklama
AAc	Akrilik asit
AAm	Akrilamit
APS	Amonyum persülfat
DTG	Diferansiyel tarmal gravimetri
EDS	Element dağılım spektroskopisi
ESR	Elektron spin rezonans
FT-IR	Fourier transform infrared
IPN	Interpanetrating network
MBAAm	N,N'-metilenbisakrilamit
NIPA	N-isopropilakrilamit
PNIPA	P(N-isopropilakrilamit
P(TBAAm-ko-AAm)	Poli(N-t-bütilakrilamit-ko-akrilamit)
PVME	Poli(vinil metil eter)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SQ	Şişme oranı
T	Tesla
TBAAm	N-t-bütilakrilamit
TEMED	N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin
TGA	Termal gravimetrik analiz

1. GİRİŞ

Günümüzde metal ve seramik yanında polimer de endüstriyel malzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sahip oldukları üstün özellikler sebebiyle polimerlerin kullanımı son yıllarda giderek artmaktadır. Biyolojik sistemlerin çoğunluğu yumuşak ve ıslak maddelerden oluşur. Sıvı ortamda şişebilen çapraz bağlı polimerler (jeller) bu alanda malzeme olarak kullanılmaya uygundur. Dış ortamdan gelen çeşitli uyarıcılara (sıcaklık, ışık, pH, elektrik alan) karşı şişerek yada büzüşerek cevap verebilen "akıllı polimerler" in bu davranışları birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir. Yeni tür sistemlerin geliştirilmesi amacıyla bilim adamları bu malzemeler üzerinde çok sayıda araştırma yapmaktadır.

Akıllı polimerler sıcaklık, elektrik alan, manyetik alan değişiminde hızlı ve tersinir hacim ve şekil değişimi gösterirler. Bu hızlı cevap, jellerin ilaç salınım sisteminde, gözenekli zar (membran) yapımında ve insan protezinde kasa benzer yapılarda kullanılmasına olanak verir [1].

Manyetik alana duyarlı jeller, nano büyüklükteki manyetik partiküllerin homojen olarak jel içerisine yerleştirilmesi ile hazırlanır. Manyetik partiküller Fe_3O_4 taneciklerinden oluşuyorsa bu jeller ferrojel adını alır. Bu partiküller tek başına yada polimer ağı içerisinde paramanyetik davranışa sahiptir. Manyetik alan uygulandığında jel, kendisine yapışmış olan bu partiküller ile birlikte hareket ederek manyetik özellik gösterir.

E. Pişkin ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada içerisine Fe_3O_4 tanecikleri yerleştirilmiş poli (metil metakrilat-ko-akrilik asit) jelinin manyetik özellik kazandığı elektron spin rezonans (ESR) ölçümleri ile doğrulanmıştır. Ancak bu manyetik taneciklerin, polimer ile kaplandıktan sonra manyetik alana karşı verdiği maksimum sinyal şiddetinde azalma olduğu saptanmıştır [2].

Manyetik partiküller (Fe_3O_4) içeren PAAm jelindeki partiküllerin varlığı elektron difraksiyon görüntüsü ile kanıtlanmış ve kristal yapısı belirlenmiştir. Bu görüntüdeki yoğun halkaların varlığı partikülün polikristal yapıda olduğunu ve bunun magnetitin (Fe_3O_4) kristal yapısına uygun olduğunu doğrulamıştır [3]. Bu çalışmada hidrojel içindeki manyetik partiküllerin (Fe_3O_4) varlığı elektron spin rezonans (ESR) ölçümleri ile kanıtlanmıştır.

Ferrojeller tekdüze (homojen) olmayan manyetik alana yerleştirildiklerinde çok kısa sürede belirgin uzama, kısalma ve eğilme davranışı sergilerler. Manyetik alan duyarlı polimer jellerin teknik uygulamaları özellikle cevap süresine bağlıdır [4].

Ferrojellerin tekdüze olmayan manyetik alandaki uzama miktarının manyetik partiküllerin derişimine bağlılığı araştırılmıştır. Aynı miktar çapraz bağlayıcı içeren farklı magnetit derişimindeki jellerden yüksek derişime sahip jelin uzama miktarı daha fazla ölçülmüştür [5].

Manyetik jeller aynı zamanda elektrik alana da duyarlıdır. TiO_2 partikülleri içeren poli (dimetil siloksan) jellerinin şekli ve hareketi üzerine elektrik alanın etkisi incelenmiştir. Dış elektrik alanda bu jeller katota doğru belirgin ve çabuk bükülme göstermiştir. Jelin bükülme miktarı elektrik alan kuvvetine bağlı bulunmuştur [1].

Manyetik polimerlerin termal özelliklerinin TGA yöntemi ile açıklanmaya çalışıldığı bir çalışmada; manyetik partiküllerin jelin termal kararlılığını arttırdığı sonucuna varılmıştır. 600ºC sıcaklığın üstünde, saf jelin kütle kaybı % 75 iken, manyetik jellerinki (%15 ve % 25 Fe_3O_4 içeren) % 72 ve % 66 hesaplanmıştır [2]. Bu çalışmada da ferrojellerin TGA ölçümleri alınmış ve ferrojellerin termal kararlılığının oldukça yüksek olduğu bulunmuştur.

Manyetik alana hızlı ve tersinir cevap, yüksek ısısal kararlılık, sıcaklığa bağlı olarak manyetik içeriğini bırakmadan çözücüde şişme-büzüşme davranışı ve manyetik partiküllerin polimer içinde homojen dağılımı sıcaklık duyarlı manyetik jellerin temel özellikleridir. Bu özellikler onları, endüstrinin birçok alanında kullanılmaya cazip hale getirmiştir. Bu nedenle bu konuda yapılan araştırmalar giderek artmakta ve önem kazanmaktadır.

Son zamanlarda üzerinde en çok durulan sıcaklığa duyarlı polimerler poli (N-izopropilakrilamit) (PNIPAAm) ve poli(vinil metil eter) (PVME) dir. Her iki polimer de sıcaklık artışıyla büzüşür ve sıcaklık belli bir değerin üzerine çıktığında faz ayrımı meydana gelir. PNIAAm ve PVME' in sıcaklık değişimine karşı gösterdikleri şişme-büzüşme davranışları geri dönüşlüdür [6].

Polimer jellerin sentezi sırasında kullanılan çapraz bağlayıcı miktarının, jelin şişme oranına etkisinin incelendiği bir araştırmada; çapraz bağlayıcı miktarı kütlece %2,5' den %5' e arttırıldığında poliakrilamit jelinin şişme oranının yarıya düştüğü bulunmuştur [7].

Çalışmanın birinci safhasında; sıcaklık ve manyetik alan duyarlı poli(N-t-bütilakrilamit-ko-akrilamit)/poli(vinil metil eter) (P(TBAAm-ko-AAm)/PVME) yarı-IPN hidrojelleri sabit miktarda TBAAm ve AAm monomerleri ve N-N'-metilenbisakrilamit (MBAAm) çapraz bağlayıcı varlığında farklı miktarda PVME polimeri beraberinde amonyum persülfat (APS) ve N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED) redoks başlatıcı çifti kullanılarak metanol içerisinde serbest radikal polimerleşme tepkimesi ile sentezlenmiştir.

Çalışmanın ikinci safhasında sıcaklık ve manyetik alan duyarlı P(TBAAm-ko-AAm)/PVME yarı-IPN hidrojelleri sabit miktarda TBAAm ve AAm monomerleri ve PVME polimeri varlığında değişen miktarda MBAAm çapraz bağlayıcı ile APS veTEMED redoks başlatıcı çifti kullanılarak metanol içerisinde serbest radikal polimerleşme tepkimesi ile sentezlenmiştir.

Sentezlenen P(TBAAm-ko-AAm)/PVME yarı-IPN hidrojellerinin şişme oranlarının zamanla değişimi incelenmiştir. Farklı miktarda çapraz bağlayıcı ile sentezlenen jellerin şişme oranına çapraz bağlayıcı miktarının etkisi araştırılmıştır. Saf su içerisinde, 10-40º C sıcaklık aralığında farklı miktarda PVME ve yine farklı miktarda MBAAm çapraz bağlayıcı içeren iki grup P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin denge şişme oranları ve faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir.

P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin 10ºC ve 40ºC deki puls eğrileri oluşturularak şişme-büzülme kinetikleri incelenmiştir.

İçerisine manyetik partiküllerin (Fe_3O_4) yerleştirilmesi ile hazırlanan P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerin manyetik ve elektrik alanda gösterdikleri şekil değişiklikleri araştırılmıştır.

Literatürlerdeki çalışmalara bakıldığında pH' ya ve sıcaklığa duyarlı hidrojeller ile ilgili birçok araştırmalara rastlanmıştır. Ancak hem manyetik alana hem de sıcaklığa duyarlı hidrojeller ile ilgili az sayıda araştırma bulunmaktadır. Bu çalışmada sentezlenmiş olan hidrojeller sıcaklık ve manyetik alana duyarlı olmasının yanında IPN yapıda olduğundan dolayı literatürde yer alacak orjinal bir çalışmadır.

2. GENEL BİLGİ

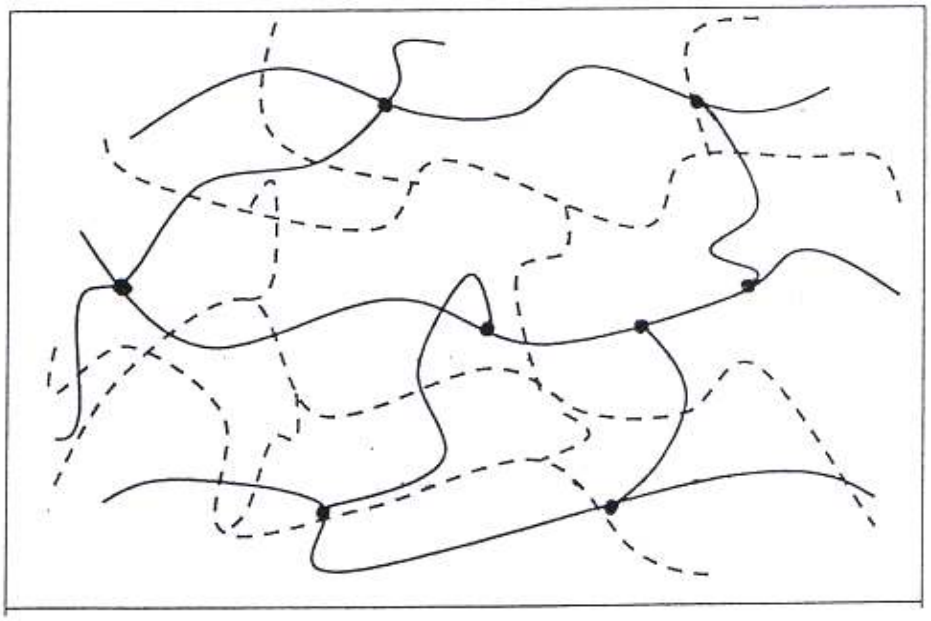
2.1. İçiçe Geçmiş Polimer Ağ Yapılar (Interpenetrating Networks IPN)

IPN' ler yaklaşık yirmi yıl önce sentezlenmeye başlanmıştır. Özellikle son altı-yedi yılda bu konu üzerine dikkat çekilmiş ve çok sayıda bilimsel araştırma yapılmıştır.

IPN' ler en az bir polimerin diğer bir ağ yapı varlığında çapraz bağlanarak iki ağ yapının birbiri içine girmesiyle oluşurlar. Kopolimerlerden farklı olarak iki polimer arasında kovalent bağ yoktur.

2.1.1. IPN' lerin sınıflandırılması

IPN' ler tam IPN ve yarı IPN olarak iki sınıfa ayrılır. Tam-IPN lerde içiçe girmiş polimerlerin her ikiside çapraz bağlıdır. Yarı-IPN' lerde ise polimerlerden birisi çapraz bağlı, diğeri ise doğrusaldır [8,9].



Şekil 2.1. IPN' in şematik gösterimi: —— A polimeri ; - - - - - B polimeri

2.1.2. IPN' lerin sentez yöntemleri

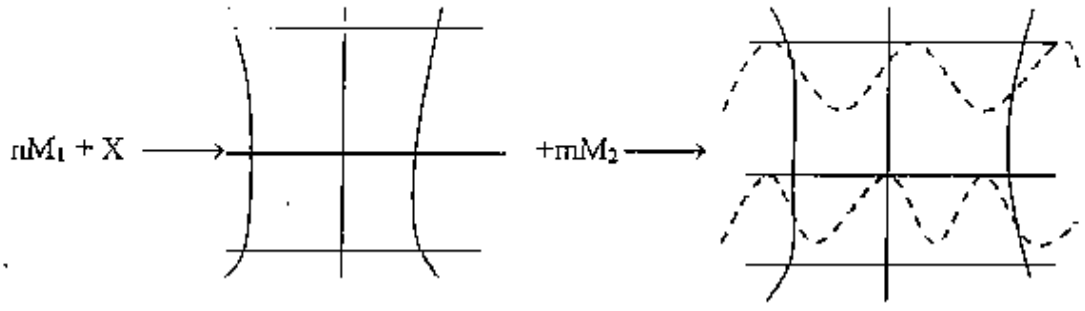
IPN' lerin sentezi kesikli (ardışık) ve sürekli (eş zamanlı) olmak üzere iki şekilde yapılır. Tam IPN ' lerin sentezlenmesi:

1-kesikli (ardışık) yöntemle tam-IPN sentezi: Çapraz bağlı polimer ağ yapısı (A) içeren bir ortamda başka bir monomerin (B) uygun başlatıcı ve çapraz bağlayıcı ile polimerizasyonu gerçekleştirilir.

2-sürekli (eş zamanlı) yöntemle tam-IPN sentezi: A ve B monomerlerinin uygun başlatıcı ve çapraz bağlayıcı eşliğinde birbirine karışmayacak şekilde, aynı ortamda polimerleştirilmesidir.

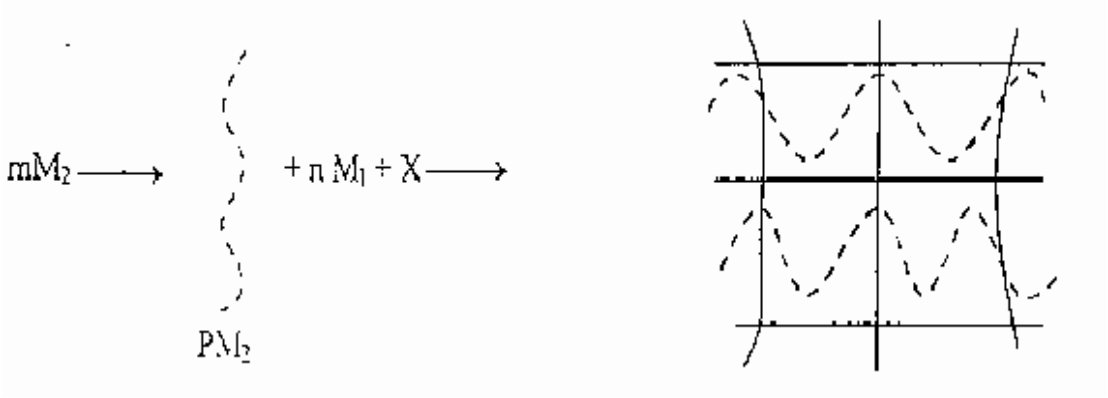
2.1.3. Yarı-IPN' lerin sentezlenmesi

1-kesikli (ardışık) yöntemle yarı-IPN sentezi:
Daha önce sentezlenmiş bir ağ yapı ikinci bir monomerin ve başlatıcının bulunduğu çözücüde şişirilerek ağ yapının içine nüfuz eden monomer polimerleştirilir.



Şekil 2.2. Kesikli yarı-IPN sentezinin şematik gösterimi

2-sürekli (eş zamanlı) yöntemle yarı-IPN sentezi: Düz zincirli polimer içeren bir ortamda başka bir monomer başlatıcı ve çapraz bağlayıcı eşliğinde polimerleştirilir.



Şekil 2.3. Sürekli yarı-IPN sentezinin şematik gösterimi

2.1.4. IPN' lerin morfolojik özellikleri

IPN' ler fiziksel olarak birleşmiş polimer karışımları olan blendlerden ve kimyasal birleşmeyle oluşan kopolimerlerden farklı özellik gösterirler. Diğerleri çözücü içinde çözünürken, IPN' ler çözünmez ve şişerler. Normal karışımlarda, polimerler termodinamik olarak uyumsuz ise çoklu faz ayrımı görülür. Polimer uyumlu ise tek bir faz vardır. IPN' lerde ise faz ayrımı çapraz bağlarla engellendiği için polimerlerin tam bir uyum içinde olması gerekmez. Bazı IPN' ler kimyasal çapraz bağ yerine fiziksel çapraz bağlar içerirler. Bu tür çapraz bağlar yarı kristal polimerlerin kristal kısımlarından, blok kopolimerlerin camsı veya kristalin kısımlarından ve iyonomerlerin iyonik kısımlarında kaynaklanır.

IPN' lerin yapısal özelliklerini, sentezlerinde kullanılan polimerlerin veya monomerlerin sahip oldukları özellikler ve birleşme oranları etkiler.

2.1.5. IPN' lerin kullanım alanları

Daha üstün özelliklere sahip malzeme elde etmek üzere farklı yapıda ve özellikteki malzeme karışımlarından yararlanılmaktadır. IPN' lerde bu amaç üzerine hazırlanmış malzemelerden biridir. Bu sayede IPN' lerin gerilme kuvveti, darbe direnci, ısısal direnç, işlenme kolaylığı, kimyasal direnç gibi özellikleri arttırılır [8].

IPN'lerin bu özellikleri kullanım alanının genişlemesine ve dikkatleri toplamasına sebep olmaktadır. Bu malzemelerin kullanım alanları diş dolgusundan iyon değiştirici reçinelere kadar uzanmaktadır [10].

Kim ve çalışma arkadaşları sentezledikleri poliüretan-polistiren bazlı IPN' leri etanol-su karışımlarının buharlaştırılarak ayrılmasında membran olarak kullanmışlardır [11].

Sperling ve çalışma arkadaşları IPN yapıdaki malzemelerin boyalarda damping (nem tutma) özellikteki madde olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir [12].

IPN' ler otomotiv sektöründe araba lastiği, ultra yüksek darbe dirençli otomobil parçaları yapımında kullanılırlar. Ayrıca tıp alanında da yaygın olarak kullanılır. IPN' ler yapay diş için bir malzemedir. Sert plastik, boru, kablo, hortum, conta gibi inşaat malzemeleri yapımında da IPN' ler kullanılır.

2.2. Jellerin Şişme Teorisi

Jeller uygun çözücüyü yapılarına absorplar fakat çözünmezler. Şişme, küçük çözücü moleküllerinin absorplanması sonucu ağ yapılı polimerin hacminin artmasıdır. Hidrojeller yapılarında -OH, -NH_2, -COOH, -COOR vb. gibi

hidrofilik gruplar taşıdığından su ile hidrojen bağları oluştururlar. Su polimer zincirine bağlanarak jelin şişmesine neden olur [13].

Şişme sonucunda polimerin geometrik yapısında değişme olur. Çapraz bağlanma noktaları arasında kalan zincirler absoplanan çözücü moleküllerinin araya girmesi nedeniyle gerilirler. Buna karşı zincirin esnek yapısından dolayı geri çekici kuvvet oluşur. Sonuçta, bu iki kuvvetin dengeye geldiği bir şişme değerine ulaşır.

2.2.1. Jellerin hacim faz geçişi ve temel etkileşimler

Jellerin osmotik sıkıştırılabilirliği veya kimyasal potansiyeli sıcaklığa ve çözücü aktivitesine bağlıdır. Ağ yapıyı meydana getiren zincirler iyonik gruplar taşıyorsa, çözücünün pH' sı, iyonik gücü veya uygulanan elektrik alan da osmotik sıkıştırılabilirliğe etki eder. Kritik noktadaki polimer-çözücü sistemi için kimyasal potansiyelin V_2 'ye göre birinci ve ikinci türevleri sıfıra eşittir.

$\Delta\mu = RT \ln a_1$ $\qquad$ $\partial \Delta\mu / \partial V_2 = 0$ $\qquad$ $\partial^2 \Delta\mu / \partial V_2^2 = 0$

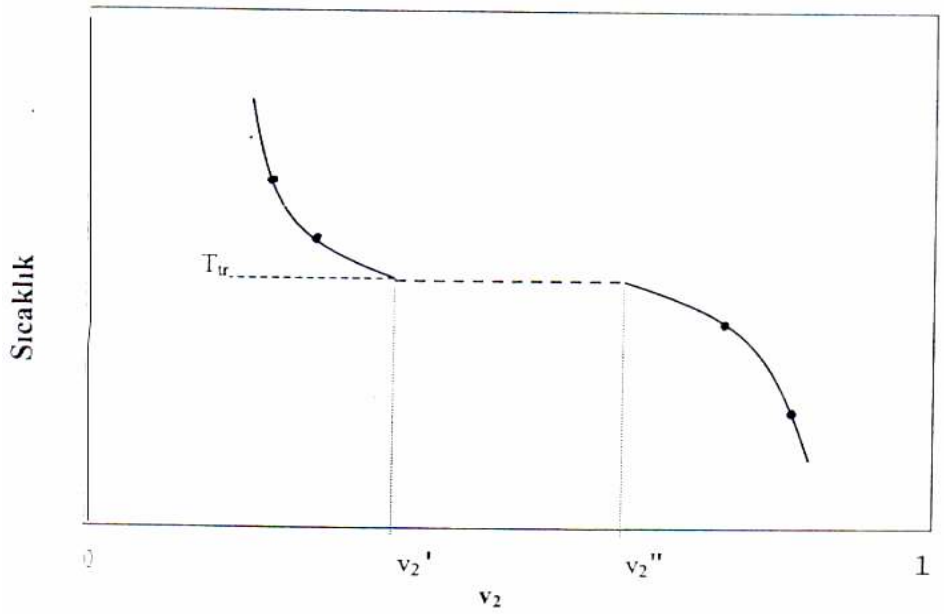
Şişmiş jelin denge durununda , polimer ağı-çözücü sisteminde üç ayrı faza rastlanır. Bu fazlardan biri saf çözücü ($V_2 = 0$), kalan ikisi ise az şişmiş ve çok şişmiş fazlardır. Bu üç fazlı denge durumu aşağıdaki eşitlikler ile ifade edilebilir:

$\Delta\mu_1(V_2') = \Delta\mu_1(V_2'') = RT \ln a_1$

$\int \Delta\mu_1 \partial n_1 = 0$

T_{tr}, üçlü faz dengesinin oluştuğu geçiş sıcaklığını, V_2' ve V_2'' ise jelin çok ve az şişmiş haldeki polimer hacim kesrini gösterir [7].

V_2' ile V_2'' hacimleri farkı ağ yapısındaki iyonik grupların varlığı, çapraz bağ yoğunluğu ve sentez sırasındaki çözücü miktarına bağlıdır [7].



Şekil 2.4. Şişmiş bir jeldeki faz geçişini gösteren sıcaklık-hacim diyagramı

Jellerin faz geçişi ağ yapının genişlemesi yönünde davranan itici kuvvetler ile ağ yapının büzülmesine çalışan çekici kuvvetler arasındaki dengeler sonucu meydana gelir. En etkili itici kuvvet, ağ yapının iyonlaştırılmasıyla oluşan aynı yüklü gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimdir. Çekici kuvvetler ise van der Waals, hidrofobik etkileşimler, zıt yüklü iyon-iyon etkileşimleri ve hidrojen bağları olabilir [13,14].

Van der Waals etkileşimleri

Hidrofilik özellikteki jellerin sudaki şişme davranışları incelenmiştir. Jeldeki faz geçişinin polimer-polimer arasındaki etkileşimin, polimer-çözücü arasındaki hidrofilik etkileşim ile yer değiştirmesi sonucunda oluştuğu bulunmuştur. Burda polimer-polimer çekiciliğinde görev alan etken van der Waals etkileşimidir [14].

Hidrojen bağları

Hidrojen bağları, polimer-polimer etkileşimini arttıran önemli diğer bir etkendir. Hidrojen bağları etkileşimi -COOH veya -NH_2 vb. gibi fonksiyonel grupları taşıyan iç içe geçmiş ağ yapılarında (IPN) yoğun bir şekilde görülür. Bu etkileşim polimer zincirlerini birbirine yakınlaştırarak araya çözücü moleküllerinin girmesine engel olur. Bu durumdaki jel büzülme yönünde davranış gösterir [14].

Çözücüsü su olan hidro jellerin sahip olduğu hidrofilik gruplar su ile hidrojen bağını oluşturur. Bu kuvvetli hidrojen bağı hidrojellerde hacim faz geçişine sebep olur [15].

Poliakrilamit (PAAm) jelleri göz önüne alındığında, su bu jel için iyi bir çözücüdür. Dolayısıyla bir PAAm zincirinin suyla etkileşimi, kendi polimer zinciriyle olan etkileşiminden çok daha fazladır. Bunun sonucu olarak PAAm jelindeki zincirlerin etrafı su ile sarılır ve diğer zincirlerden uzaklaşırlar [13].

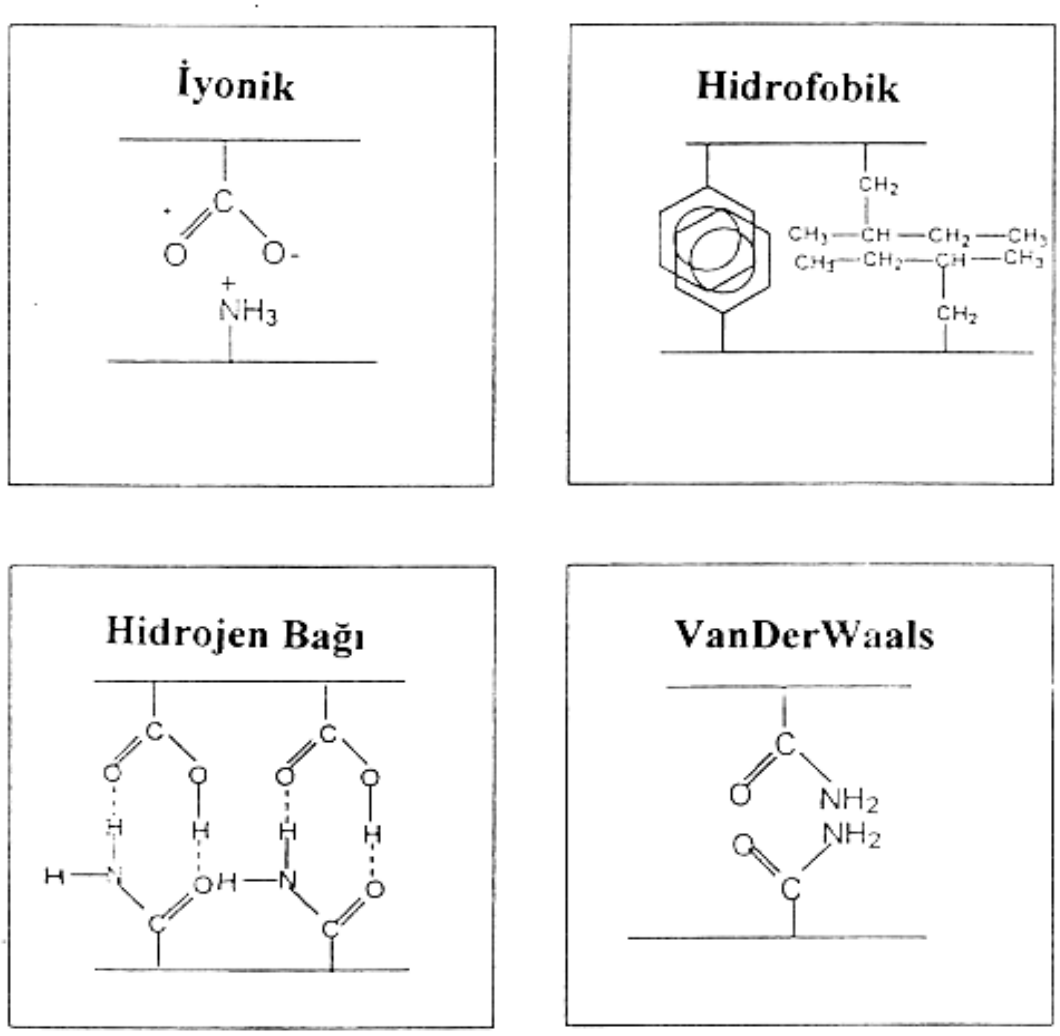
Hidrojellerin polimer-su sistemindeki hidrojen bağları ve hidrofobik özellikleri sıcaklığa bağlı olarak değişir. Bu durum sıcaklıkla değişen hidrofilik-hidrofobik dengenin oluşmasına sebep olur. Hidrofilik özellikteki şişmiş jel sıcaklığın etkisiyle hidrofobik özellikteki büzüşmüş jele dönüşür [16,17].

Hidrofobik etkileşim

Hidrofobik yan gruplar içeren jeller düşük sıcaklıklarda şişme, yüksek sıcaklıklarda büzülme davranışı sergilerler. Burada su molekülleri hidrofobik gruplar etrafında kafes etkisi yaparlar. Buna hidrofobik hidratasyon denir. Sıcaklığın yükselmesi kafes etkisindeki hidrofobik grupların çevresindeki su moleküllerinin azalmasına neden olur. Bu durum hidrofobik etkileşimleri güçlendirir [14].

Elektrostatik etkileşim

İyonik jellerdeki katyonik ve anyonik gruplar nötral pH'larda birbirini çeker, yani jel büzülür. İyonlaşabilen gruplardan biri nötralleştirilip diğeri iyon halinde kaldığında ise jel şişer [14].



Şekil 2.5. Jellerin hacim faz geçişindeki temel etkileşimler

2.2.2. Şişme davranışına sıcaklık etkisi

Sıcaklık duyarlılığının yüksek olması sebebiyle Poli(N-izopropilakrilamit) (PNIPAAm) jelleri üzerine birçok araştırma yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda sentezlenen P(NIPAAm) jellerinin hacim faz geçişine sıcaklığın etkisi şişme deneyleri, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmaların sonucunda faz geçişinin hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimler arasındaki dengenin sıcaklıkla değişiminden meydana geldiği bulunmuştur. PNIPAAm jellerinin şişme derecesinin sıcaklık artışıyla azaldığı yani alt kritik çözelti sıcaklığı (AKÇS)' na sahip olduğu belirlenmiştir [18].

AKÇS' nin üzerindeki sıcaklıklarda jeldeki polimer-su arasındaki hidrojen bağlarının yerini polimer-polimer arasındaki hidrofobik etkileşimler almaktadır. Bu sebeple jel bu sıcaklığın üstünde büzülme davranışı gösterir. AKÇS' nin altında ise hidrojen bağları hidrofobik etkileşimlere baskın olduğundan jel şişer [19,20].

Yapılan bir diğer çalışmada jellerin sıcaklık duyarlılığının polimerdeki monomerin yapısına bağlı olduğu tesbit edilmiştir [21]. Monomerin hidrofobik gruplarının büyüklüğü jelin faz geçiş sıcaklığını düşürmekte ve daha keskin faz geçişi görülmektedir [13]. Bu durumdan farklı yapılara sahip monomerler kullanılarak oluşturulan kopolimerlerin faz geçiş sıcaklığının ayarlanabilmesinde faydalanılır. Bu amaçla N-alkilakrilamitlerin kopolimerleri sentezlenerek hidrofobik ve hidrofilik monomer kompozisyonuna göre faz geçiş sıcaklığının değişimi incelenmiştir. Kopolimerin faz geçiş sıcaklığının iki homopolimerin sıcaklıkları arasında olduğu sonucuna ulaşılmıştır [21].

Değişik bileşimlerde hazırlanmış Poli(N-izopropilakrilamit-ko-akrilikasit) [P(NIPAAm-ko-AAc)] jelinin faz geçiş sıcaklığı incelenmiştir. Jeldeki hidrofilik özellikteki AAc içeriği artışıyla jelin faz geçiş sıcaklığı yükselir. Sudaki bu değeri 32°C olduğu bilinen hidrofobik PNIPAAm jellerinin kopolimerdeki

AKÇS' ı homopolimerinkinden yüksektir. Jelde artan AAc içeriğine göre AKÇS' nın 36°C den 41°C ye kadar yükseldiği bulunmuştur [22].

2.2.3. Şişme davranışına çapraz bağlayıcı etkisi

Polimer jelin yapısındaki çapraz bağlar bir ağ yapı meydana getirdiklerinden, polimer hiç bir çözücüde çözünmez. Buna karşı uygun bir çözücüye konulduğunda çözücünün jele difüzyonu nedeniyle şişme davranışı gösterirler.

Çapraz bağ yoğunluğu jelin şişme davranışını ve mekanik özelliklerini belirleyen bir etkendir. Çapraz bağ yoğunluğu çapraz bağlayıcının türüne ve miktarına bağlı olarak değişir. Hidrofilik özelliği ve etkinliği çapraz bağlayıcının türünün etkisini belirler. Fonksiyon sayısının artması polimer ağ yapısının daha sıkı olmasına neden olur. Hidrofilik çapraz bağlayıcıdaki polar gruplar su ile etkileşir ve şişme derecesini arttırır [15].

Hidrojellerin şişme derecesini etkileyen bir diğer etken de çapraz bağlayıcının miktarıdır. Bu miktarın artması jeldeki çapraz bağ yoğunluğunun artmasına yol açar. Yoğun çapraz bağların olduğu ortamda suyun difüzyonu zorlaşır ve jelin şişme oranı azalır. MBAAm çapraz bağlayıcısının kullanıldığı PAAm jellerinin şişme derecesine çapraz bağlayıcı miktarı araştırılmıştır. Jeldeki MBAAm/AAm oranının artışıyla şişme derecesinin azaldığı sonucuna varılmıştır [3].

2.3. Ferrojeller

Polimer jeller diğer malzeme türleri ile kıyaslandığında kullanılma amacına bağlı olarak çok daha üstün özellikler gösterirler. Bu üstünlüğün sebebi jelin çevredeki uyarıcılara karşı cevap verebilmesidir. Dış çevredeki fiziksel veya kimyasal uyarıcılara karşı tepkide bulunan malzemeler akıllı malzeme olarak tanımlanır. Bu uyarıcılar sıcaklık, elektrik alanı, manyetik alan, ışık şiddeti, pH, çözücü olabilir [1].

Manyetik alan kontrollü jeller, akıllı polimerlerin son yıllarda gelişmekte olan bir türüdür. Manyetik alana duyarlı jellere ferrojel denir. Ferrojeller geleneksel manyetik malzemelerin tersine yumuşak ve elastiktir [3].

Bu jeller homojen olarak dağılmış nano boyutta manyetik partiküller içerirler. Partiküller demir elementinin yapmış olduğu bir bileşik ise jel ferrojel adını alır [4].

Ferrojeller manyetik alan ve aynı zamanda elektik alana karşı duyarlıdır. Jel bu iki alandan birine maruz bırakıldığında şeklinde ve hareketinde değişim yaparak cevap verir [1].

2.3.1. Ferrojellere manyetik alanın etkisi

Jele dış manyetik alan uygulandığında bu alanın kuvveti manyetik partikülleri çeker. Partiküller ile polimer zincirleri ve çözücü molekülleri kuvvetli etkileşim gösterir. Bunun sonucunda jel, partiküller ile beraber hareket eder. Ferrojellerin bu hareketi manyetik-elastik davranışıyla açıklanabilir [5].

Jelin ağ yapısındaki çapraz bağdan dolayı, manyetik alan sonucu oluşan moleküler konformasyon değişimi jelin her tarafına iletilir. Sonuçta makroskobik şekil değişikliğine neden olur. Bu değişim jelin her bölgesinde

aynı ölçüde gerçekleşir. Bu durum manyetik ve elastik etkileşimlerin dengesidir. Buradaki etkileşimler hidrojele son şeklini verir [4].

Hidrojeldeki manyetik partiküller paramanyetik davranışa sahiptir. Homojen olmayan bir manyetik alana ferrojel yerleştirildiğinde hidrojelde belirgin bir uzama ve kısalma görülür. Manyetik alan kalktığında ise tekrar eski halini alır. Şekildeki bu değişimler hızlı ve tersinirdir. Hidrojelin hareketi manyetik alan tarafından yönlendirilir ve kontrol edilir [4].

Elektron spin rezonans spektroskopisi

Spin hareketi yapan yüklü bir taneciğin elektron olması durumunda manyetik dipol oluşur. Elektronun açısal momentum bileşenine karşı gelen eş enerjili enerji düzeyleri, dıştan uygulanan bir manyetik alanın etkisi ile iki enerji düzeyine ayrılır ve bu enerji düzeyleri arasında enerji farkı oluşur. Bu enerji farkı değeri, dıştan uygulanan manyetik alan şiddeti değerine bağlı olarak değişir. Manyetik alan etkisinde olan ve spin hareketi yapan elektron hν enerjisine sahip bir ışıma ile etkileşirse, bu ışımanın frekansı, ν, Larmor hareketinin frekansına eşit olduğunda rezonans koşulu sağlanmış olur ve ışık absorplanır. Elektron spininin rezonansa gelmesi için hangi frekansta elektromanyetik ışımanın gerektiği dıştan uygulanan manyetik alanın değerine bağlıdır. Mikrodalga bölgesinden seçilen fotonlarla ve dıştan uygulanan manyetik alanın varlığında elektronun spininin rezonansa getirilmesi ilkesine dayanan yönteme elektron spin rezonans **(ESR)** spektroskopisi denir. Rezonans olayı, örneğe sabit frekansta bir ışıma gönderip dıştan uygulanan manyetik alan şiddeti değerinin bir miktar değiştirilmesi ile gerçekleştirilir.

Moleküllerin büyük bir çoğunluğunda, bağlanmaya katılan veya serbest elektronlar, orbitallerde çiftler halinde bulunduklarından ve her bir orbitalde bulunan bir elektronun spini öteki elektronun spinine göre ters yönde

olduğundan net bir spin söz konusu değildir. Elektron spin rezonans yöntemi ancak net elektron spini olan sistemlere uygulanabilir.

Serbest elektron içermediği için esr spektrometrisi yöntemi ile incelenemeyen sistemlere, spin etiketi adı verilen kararlı para manyetik moleküller bağlanarak spektrum çekilir. Bu yolla birçok biyolojik ve polimer sistemlerinin ESR spektrumları elde edilmiştir.

ESR spektroskopisi, birçok kimyasal, fotokimyasal ve elektrokimyasal tepkime sırasında paramanyetik özelliğe sahip ürün veya ara ürünün varlığını kesin olarak ortaya çıkaran bir yöntemdir [23].

2.3.2. Ferrojellere elektrik alanın etkisi

Elektirik alanı uygulanan bir jel iletme veya kutuplaşma özelliklerinden birini gösterir. İyonik grup içeren polimer jeller elektrik alana maruz kalınca deforme olur. Bu deformasyon jelin şişmesine ve büzüşmesine sebep olur. Bu jellere elektrik alan uygulamasında 2 dezavantaj vardır:
1.Şişme sıvısına ihtiyaç duyulur.
2.Hacim değişimi iyon difüzyonu ile gerçekleştiğinden cevap süresi uzun olur.

İyonik olmayan polimer jellere çözücü olmayan ortamda elektrik akımı uygulanabilir. Bu tür jellerde uygulama sonucu hacimde belirgin bir değişim olmaz ve cevap süresi daha kısadır. Jelin içindeki manyetik partiküller elektrik alan uygulandığında polarize olur. Partiküller jel matriksinden ayrılamaz ve onlara etkiyen kuvvetler polimer zincirlerine direk iletilir. Bu durum jelin deformasyonuna sebep olur.

Elektrik alana duyarlı jele alan uygulandığında 2 tip etkileşim gerçekleşir. Biri partikül-alan etkileşimi diğeri partikül-partikül etkileşimidir. Alan homojen değilse partikül-alan etkileşimi baskındır [1].

Yüksek dielektrik sabitli çözücü ile denge şişme değerine ulaşmış İyonik olmayan jeller dış elektrik alanda belirgin ve hızlı bükülme gösterir. Cevap süresi milisaniyedir.

2.3.3. Ferrojellerin kullanım alanları

Ferrojeller biyomedikal ve endüstriyel alanlarda geniş kullanım yerine sahiptir [1].

Ferrojellerin uygulamada tercih sebebi özellikle onların cevap süresinin kısa olmasındandır. Manyetik alanda uzama ve kısalma davranışı göstermeleride yapay kas yapımında kullanılmalarına yol açar [4].

Ferrojellerin bu özelliklerinden yararlanılarak sensörler ve elektrik şalterleri de yapılır [3].

Sıcaklık duyarlı manyetik hidrojeller üzerine tutuklanan enzimler yüksek aktivite gösterirler. Bu sebeple bu jeller enzim immobilizasyonunda destek malzeme olarak kullanılır [24].

Sıcaklık duyarlı ferrojellerin diğer bir kullanım alanıda kanser tedavisidir. Vücuttaki tümörlü bölge üzerine yerleştirilen ferrojele manyetik alan uygulandığında ferrojel içindeki magnetit ısınır ve bu da ferrojelin ısınmasını sağlar. Isınan, sıcaklık duyarlı ferrojel büzülme davranışı göstermesi sonucunda içeriğindeki anti-kanser ilacını vücuda serbest bırakarak amacına ulaşır. Ferrojeldeki demiroksit bileşiği toksik olmadığı ve biogeçirgen olduğundan kullanılmasında sorun oluşturmaz [25].

2.3.4. Ferrojellerin manyetik özellikleri

Manyetik jellerde ferromanyetik partiküller manyetik momentin birincil taşıyıcılarıdır. Manyetik partiküllerin jel matrisi içinde iyi dağılmış ve her

birinin kendi manyetik momentleri vardır. Manyetik alan yokluğunda onlar rastgele yönelmişlerdir. Bu sebepten jeller net mıknatıslanma özelliği göstermez. Dış alan oluşturulur oluşturulmaz, manyetik momentli hacim oluşturmak için partiküller düzenlenme eğilimindedir. Alanın gücü arttığında bütün partiküller momentlerini alan doğrultusunda sıraya koyarlar ve sonuçta tam mıknatıslanma gösterirler. Alan kaldırıldığında partiküller eski halini alır ve manyetik moment sıfırlanır [5].

Ferrojelin mıknatıslanması uygulanan alan yönünde gerçekleşir. Jelin içindeki manyetik partiküllerin momentlerinin toplamı mıknatıslanmanın büyüklüğünü belirler. Dipol manyetik etkileşimlerin önemsiz olduğu seyreltik manyetik partiküllü sistemlerde partikül boyutunun azalmasıyla mıknatıslanma değeri (doygunluğu) artar. Bu durum sadece tek boyutlu partiküller için geçerlidir. Çünkü çok boyutlu sistemlerde partiküllerin manyetik momentinin dönmesi domain (yoğun çapraz bağlı kısımlar) duvarlarıyla sınırlanmıştır [5].

2.3.5. Ferrojellerin elastik davranışları

Manyetik alana maruz kalmayan ferrojellerin mekanik davranışları manyetik duyarlı olmayan jellerinkilere çok yakındır.

Ancak farklılık, partiküller arası dipol manyetik etkileşimden kaynaklanır. Manyetik jeller seyreltik manyetik sistemler gibi düşünülebilir. Jeldeki magnetitler esnek ağ zincirlerine kuvvetlice tutunmuş haldedir. Böylece magnetitler elastik özellik kazanırlar. Manyetik-elastik davranıştan manyetik partiküllerin jel içindeki derişimi ve jelin çapraz bağ yoğunluğu sorumludur [5].

2.3.6. Ferrojelleri hazırlama yöntemleri

Kimyasal olarak çapraz bağlı ferrojellerin hazırlanışı diğer jellerinkine benzemektedir. Farklı olarak manyetik partiküller içerirler. Bu partiküllerin jel içine yerleşmeleri iki yöntemle gerçekleştirilir. Yöntemlerden birisi

polimerizasyon yöntemi; diğeri ise absorpsiyon yöntemi olarak adlandırılır. Polimerizasyon yönteminde manyetik sol ve polimer çözeltisinin birlikte karıştırılmasından sonra çapraz bağlanma gerçekleştirilir. $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ ün sulu veya alkollü çözeltilerinden manyetik sol (Fe_3O_4) elde edilir. Polimerleşme sonunda elde edilen jel manyetik partiküller içerir. Daha sonra bu jeller belli derişimdeki KOH çözeltisinde bekletilerek kolloidal denge korunur [4].

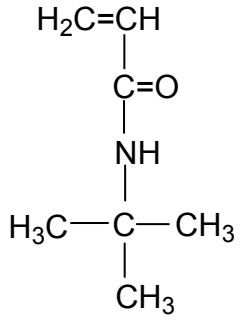
Adsorpsiyon yöntemiyle ferrojel hazırlamada öncelikle saf halde polimer jeller sentezlenir. Sentezlenen bu jeller $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ ün sulu veya alkollü çözeltilerinde şişirilir. Jellerin suyu absorplamasıyla beraber demir tuzları da jelin içine girer. Daha sonra bu jeller KOH çözeltisiyle muamele edilerek Fe_3O_4 magnetitin kolloidal halde oluşması sağlanır. Bu olaylar şu reaksiyona göre gerçekleşir [3].

$$2FeCl_3 + FeSO_4 + 8KOH \rightarrow Fe_3O_4 + 6KCl + K_2SO_4 + 4H_2O$$

3. DENEYSEL KISIM

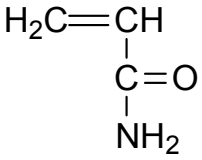
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada aşağıda açık formülleri ve mol kütleleri verilen kimyasal maddeler kullanılmıştır. Bunlar Aldrich firmasından temin edilmiştir.



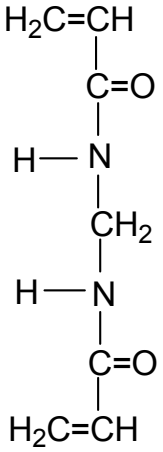
N-t-bütilakrilamit (TBAAm)

Mol Kütlesi : 127g/mol



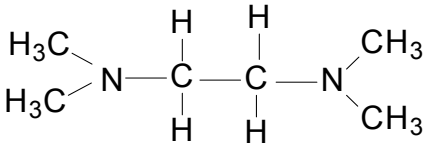
Akrilamit (AAm)

Mol Kütlesi: 71,08 g/mol



N, N′ - metilenbisakrilamit (MBAAm)

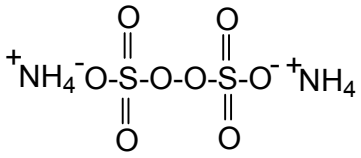
Mol Kütlesi : 154,2 g/mol



N,N,N′,N′ tetrametiletilendiamin

(TEMED)

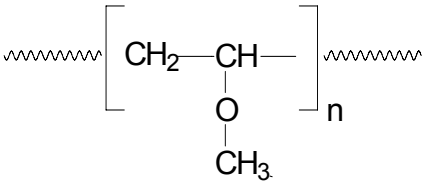
Mol Kütlesi : 116,2 g/mol



Mol Kütlesi : 228 g/mol

Yogunlugu : 1,98 g/mol

Amonyum persülfat (APS)



PVME

Poli(vinil metil eter)

IPN' lerin sentezinde kullanılan stok çözeltiler aşağıda belirtilen şekilde hazırlanmıştır. APS stok çözeltisi: 2,56 g APS saf suda çözülerek hacmi 100 mL' ye tamamlanmıştır. TEMED stok çözeltisi: 9,60 mL TEMED hacmi metanol ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

Ferrojellerin hazırlanmasında kullanılan çözeltiler: manyetik sol; 2/1 oranında $FeCl_3.6H_2O$ (demir (III) klorür hekza hidrat) ve $FeSO_4.7H_2O$ (demir (II) sülfat hepta hidrat) ın sulu çözeltisi. KOH/KNO_3 çözeltisi; 0,5 M KOH (potasyum hidroksit) sulu çözeltisi ile 2 M KNO_3 (potasyum nitrat) sulu çözeltisinin karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Ayrıca HNO_3 (nitrik asit) sulu çözeltisi kullanılmıştır.

3.2. Yarı IPN' lerin ve Ferrojellerin Hazırlanması

3.2.1. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME yarı-IPN' nin sentezi

Düz zincirli PVME' in varlığında TBAAm ve AAm monomerleri MBAAm çapraz bağlayıcısı ile APS ve TEMED redoks çifti beraberinde polimerleştirilmiştir. Polimerleşme serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonu ile gerçekleşmiştir. Reaksiyon sonunda ağ içine düz zincirli polimerleri hapsetmiş çapraz bağlı polimer ağ yapısı yani yarı-IPN oluşmuştur. 0,7 g TBAAm ve 0,3 g AAm monomerleri 0,015 g MBAAm çapraz bağlayıcı ile değişen miktarlarda (0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25 g) PMVE 3 mL metanolde çözülmüştür. Oluşan çözeltiye 2 mL APS 1,5 mL TEMED stok çözeltilerinden eklenmiştir. Bu polimer-monomer karışımları 4 mm çaplı plastik pipetlere konulmuştur. Jelleşmenin tamamlanması için 24 saat oda koşullarında beklenmiştir. Oluşan jeller pipetten çıkarılarak, safsızlıkların uzaklaşması için 1-2 gün saf suda bekletilmiştir. Jeller yaklaşık 1 cm boyunda kesilerek önce açık havada sonra 50°C vakum etüvünde kurutulmuştur.

Çalışmanın diğer bölümünde sabit miktarda (0,5 g) PVME ve değişen miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcı kullanılarak jeller sentezlenmiştir. Bu jellerde MBAAm miktarları 0,010; 0,015; 0,025; 0,035; 0,045 g olmak üzere 5 farklı bileşimde sentezlenmiştir. Sentezlenen jeller yine aynı işlemlere tabi tutulmuştur.

3.2.2. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin hazırlanması

Yarı-IPN yapısında olan bu ferrojeller saf yarı-IPN den farklı olarak manyetik partiküller içermektedir. Ferrojellerin hazırlanmasında iki yöntem kullanılmıştır. Yöntemlerden birisinde (absorpsiyon), daha önce bahsedilen şekilde yarı-IPN jeller sentezlenmiştir. Sentezlenen bu jellerin her biri 100 mL hacmindeki manyetik solde (demir tuzu çözeltisinde) bir hafta süre bekletilmiştir. Bu bekleme süresince jeller demir partikülleri çözücüyle beraber absorplamıştır. Daha sonra jeller KOH/KNO_3 çözeltisinde 2 gün bekletilmiştir. Ardından HNO_3 çözeltisinde yarım saat ısıtılmıştır. Gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda manyetik partiküller (Fe_3O_4) içeren jeller yani ferrojeller hazırlanmıştır. Diğer yöntemde (polimerizasyon) ise demir partikülleri, jellerin sentezi sırasında jel içine yerleştirilmiştir. Her bir jel için 0,01 g $FeCl_3.6H_2O$ ve 0,005 g $FeSO_4.7H_2O$ 3 mL metanolde çözülerek hazırlanan tuz-metanol çözeltisi sentezde çözücü olarak kullanılmıştır. Demir partikülleri içeren hidrojeller KOH/KNO_3 çözeltisinde 2 gün bekletilmiştir.

Her iki yöntemle hazırlanan jellerdeki yarı-IPN' ler aynı kompozisyonda sentezlenmiştir. Değişen miktarlarda PVME içeren ortamda 0,7 g TBAAM 0,3 g AAm monomerleri 0,015 g MBAAm çapraz bağlayıcı ile, 2 mL APS ve 1,5 mL TEMED beraberinde polimerleştirilmiştir. PVME miktarları 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g, 1,00 g ve 1,25 g şeklinde değişmiştir.

3.3. % Jelleşmenin Belirlenmesi

Belirli miktarlarda PVME ve MBAAm içeren P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin % jelleşme miktarları gravimetrik yöntemle aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Jelleşme} = \frac{m_k}{m_m} \times 100 \qquad (3.1)$$

Burada;

m_m : monomerin veya monomerlerin kütlesi

m_k : hidrojelin kuru kütlesi.

3.4. Yarı-IPN ve Ferrojellerin Şişme Oranlarının Belirlenmesi

Farklı mol yüzdelerinde PVME içeren ve yine farklı mol yüzdelerinde MBAAm içeren iki ayrı serideki yarı-IPN' ler sentezlendikten sonra kurutulmuş, tartımları alınmıştır. Kurutulmuş jeller belirli sıcaklıkta saf suda şişmeye bırakılmış ve belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılarak tartımları alınmıştır. Jeller sabit kütleye ulaşıncaya kadar suda bekletilmiştir. Ferrojellerin ölçümleri yarı-IPN jeller gibi aynı şekilde alınmıştır. Jellerin denge şişme oranları gravimetrik yöntemle aşağıda verilen denkleme göre hesaplanmıştır.

Denge şişme oranı için;

$$SQ = (m_t - m_k) / m_k \qquad (3.2)$$

Burada;

SQ : kütlece denge şişme oranı

m_k : başlangıçtaki kuru jel kütlesi

m_t : t süre sonra şişmiş jel kütlesidir.

Belirli sıcaklıktan sonra şişmiş jellerin kütleleri aynı değerde ölçülmüş ve denge şişme değerlerine ulaştığı düşünülerek tartıma son verilmiştir.

3.5. Şişme Oranlarına Sıcaklık Etkisi

Daha önceden sentezlenen değişen miktarlarda PVME içeren ve yine değişen miktarlarda MBAm içeren yarı-IPN jeller ile iki farklı yöntemle sentezlenmiş ferrojellerin şişme oranlarına sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Aynı kompozisyondaki jelden üçer tane örnek alınmış, kuru kütleleri tartılmış ve içi su dolu cam şişelere konulmuştur. Bu jeller 4 gün oda sıcaklığında denge şişme değerlerine ulaşması için bekletilmiştir. 10 ^{0}C' den 60 ^{0}C' ye 5 ^{0}C' er arttırılarak değiştirilen sıcaklıkta bir gün aralıkla su banyosunda bekletilmiştir. Her sıcaklık artışında hidrojellerin tartımları alınmıştır. Eşitlik 3.2 kullanılarak elde edilen verilerden jellerin denge şişme değerleri hesaplanmıştır.

3.6. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Hidrojellerinin Şişme-Büzülme Davranışları

Hidrojellerin farklı sıcaklıklardaki şişme-büzüşme davranışlarını incelemek amacıyla, jellerin kuru tartımları alınarak, içerisinde saf su bulunan 50 mL' lik cam şişeler içerisine konulmuştur. Bu durumdaki jeller dengeye gelmesi için 3 gün 10^{0}C sıcaklıktaki su banyosunda bekletilmiştir. 3. günün sonunda 10^{0}C' de denge şişme değerine ulaşmış olan jeller cam şişelerden bir spatül yardımıyla alınıp, yüzeyleri kurulandıktan sonra tartılmıştır. Bu işlem 150 dakika süresince 10' ar dakikalık zaman aralıklarıyla tekrarlanmıştır. 150 dakikanın sonunda jellerin bulunduğu cam şişeler 40^{0}C' ye ayarlanmış su banyosuna konulmuştur. Yine 150 dakika boyunca 10 dakika arayla jeller cam şişelerden çıkarılarak tartılmıştır. Bu işlem toplam 600 dakika sürmüş ve her bir hidrojel için 3 örnek kullanılmıştır.

3.7. Ferrojellere Manyetik Alanın Etkisi

Ferrojellerin manyetik özelliklerini belirlemek amacıyla jele dış manyetik alan oluşturacak model elektromagnet kullanılmıştır. Jel örneklerine sabit frekansta 0-1 T aralığında 0,2' şer tesla arttırılarak manyetik alan

uygulanmıştır. Uygulanan manyetik alan değiştirilerek jellerin mıknatıslanma ölçüsünde artış sağlanmıştır. Uygulanan bu alanın ferrojelin manyetik-elastik davranışı üzerine etkisi incelenmiştir. Ferrojellerin manyetik alan altında faz geçişi göstermesi beklenmemiştir. Jellerde gözlenen uzama-kısalma gibi şekil değişiminin ölçümleri yapılmıştır. Jellerin değişen manyetik alan kuvvetine karşı verdiği manyetik-elastik tepki ölçülmüştür. Ayrıca jel içerisindeki magnetitlerin varlığını doğrulamak amacıyla ESR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Jellerin artan manyetik alana verdikleri sinyal şiddeti değerleri kaydedilmiştir. ESR ölçümlerinde 9,736 GHz lik sabit frekansta 800 G' den 5800 G' e kadar manyetik alan uygulanmıştır.

3.8. Ferrojellere Elektrik Alanın Etkisi

P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerin elektrik alana karşı elektromekanik tepkisi araştırılmıştır. Polimerizasyon ve absorpsiyon olarak iki farklı yöntemle sentezlenen jellerde kullanılan monomer miktarları eşittir. Jeller silikon yağ içeren bir cam behere konulmuştur. Beher içindeki jeller uniform elektrik alan oluşturacak iki paralel elektrot arasına yerleştirilmiştir. Bu elektrotlar düz bakır elektrottur. Jele uygulanan elektrik alanı arttırılmıştır ve jelde meydana gelen şekil değişimi gözlenmiştir. Elektrotlardan biri anod, diğeri katod görevi görmektedir. Elektrik alanı uygulanan jeldeki şekil değişimi bir fotoğraf makinesi yardımıyla görüntülenmiştir.

3.9. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Hidrojellerinin ve Ferrojellerinin Yüzey ve Arayüzey Karakterizasyonu

Ferrojellerin yüzey ve arayüzey görüntüleri JEOL JSM-6360 LV SEM instrument marka bir taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak alınmıştır. Ayrıca yüzey ve arayüzeydeki K ve Fe dağılımı SEM cihazının element dağılım spektroskopisi (EDS) aksesuarı kullanılarak belirlenmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Hidrojellerinin Sentezi

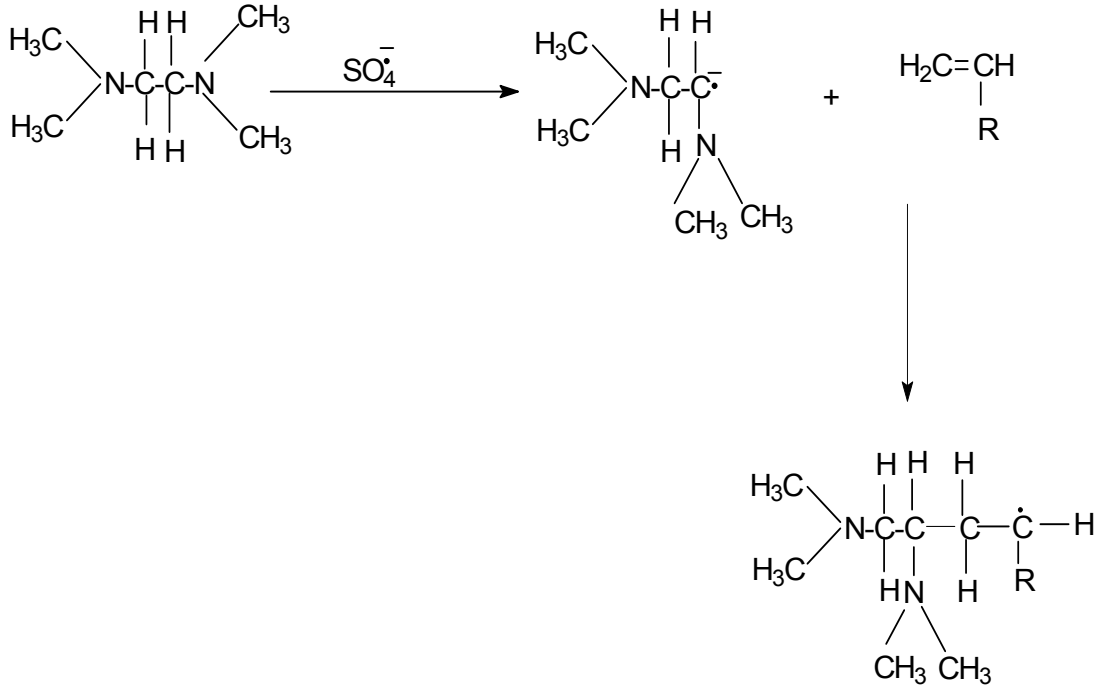
P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojelleri sabit miktarlarda TBAAm ve AAm monomerleri ve PVME polimeri varlığında farklı miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcının, APS-TEMED redoks başlatıcı sistemi kullanılarak metanol içerisinde serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonu oda sıcaklığında 24 saatlik sürede gerçekleşmiştir.

Kimyasal yöntemle sentezlenen P(TBAAm-ko-AAm)/PVME yarı-IPN' nin olası reaksiyon mekanizması Şekil 4.2.' de gösterilmiştir. APS ile TEMED reaksiyonunda, $S_2O_8^{-2}$ anyonu 25 ^{0}C' de anyonik $S\dot{O}_4^-$ radikalini oluşturmaktadır. Oluşan bu anyonik radikal TEMED molekülü ile etkileşerek ortaklanmamış bir elektron içeren aktif TEMED molekülünü oluşturmaktadır.

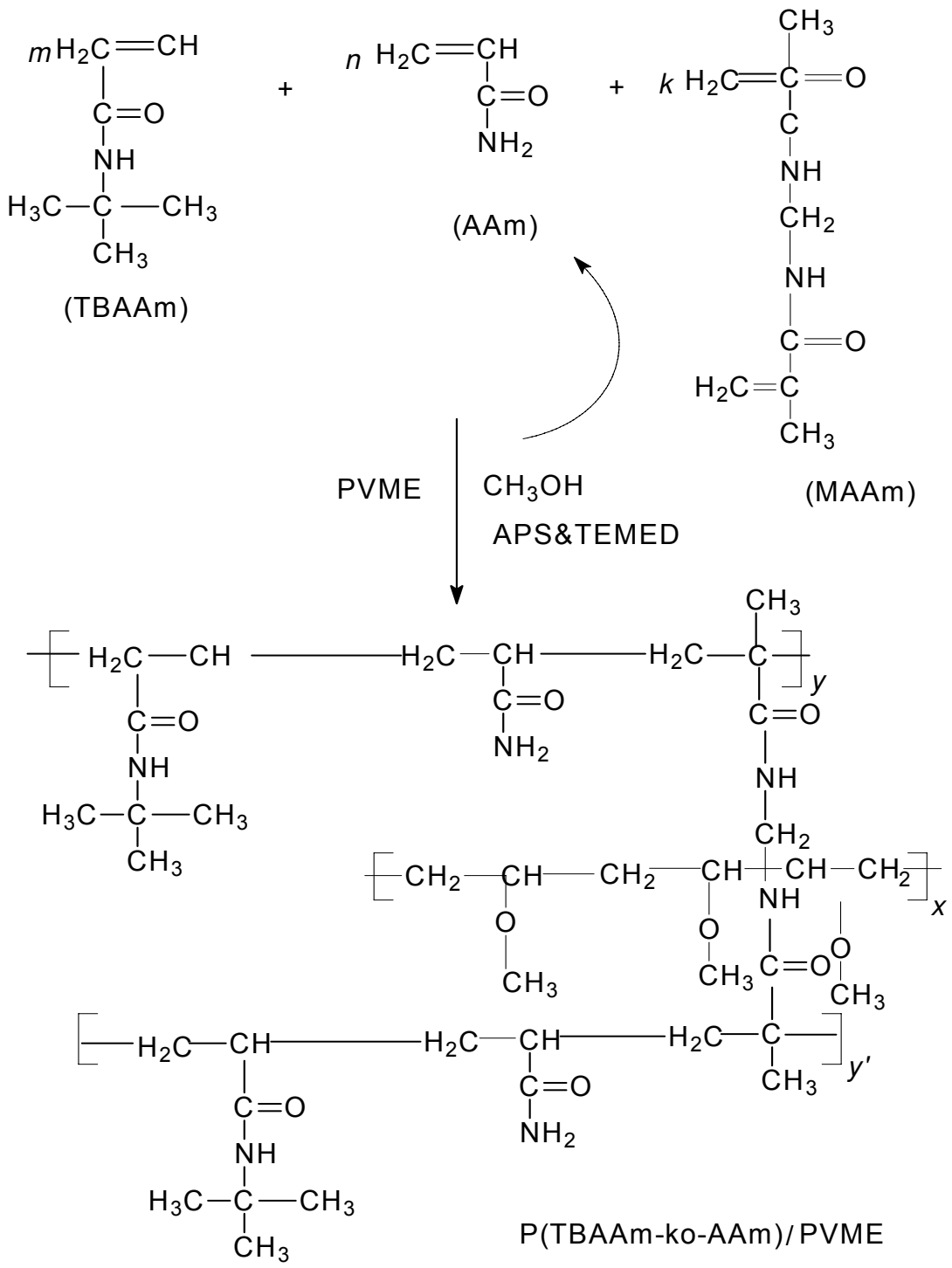
Oluşan aktif TEMED molekülünün monomerlerle reaksiyonu sonucunda P(TBAAm-ko-AAm) kopolimer hidrojelleri oluşmaktadır.

Olası reaksiyon mekanizması :

$$S_2O_8^{-2} \xrightarrow{25^oC} 2\ SO_4^{\bullet -}$$



Şekil 4.1. APS ile TEMED reaksiyonu sonucunda oluşan ortaklanmamış elektron içeren aktif TEMED molekülünün monomere katılması



Şekil 4.2. Kimyasal yöntemle sentezlenen P(TBAAm-ko-AAm)/PVME yarı-IPN' nin olası reaksiyon mekanizması

Çalışmanın diğer bölümünde P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojelleri sabit miktarlarda TBAAm ve AAm monomerleri ve MBAAm çapraz bağlayıcı varlığında farklı miktarlarda PVME polimeri kullanılarak, APS-TEMED başlatıcı sistemi beraberinde metanol içerisinde serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir.

4.2. % Jelleşmenin Belirlenmesi

Sabit miktarda çapraz bağlayıcı ile hazırlanan P(TBAAm-ko-AAm)/PVME yarı-IPN hidrojeller için gravimetrik olarak % jelleşme miktarları % 102 olarak belirlenmiştir. Bu durum jel içerisinde yaklaşık olarak % 2 oranında bağlı suyun kaldığını ve monomerin polimere dönüşümünün % 100'e yakın olduğunu göstermektedir.

PNIPAAm gibi akrilamit türü jeller, vakum altında aylarca kurutulsa dahi yapılarında yaklaşık % 10-20 oranında uzaklaştırılamadan kalan bağlı su içermektedirler [15].

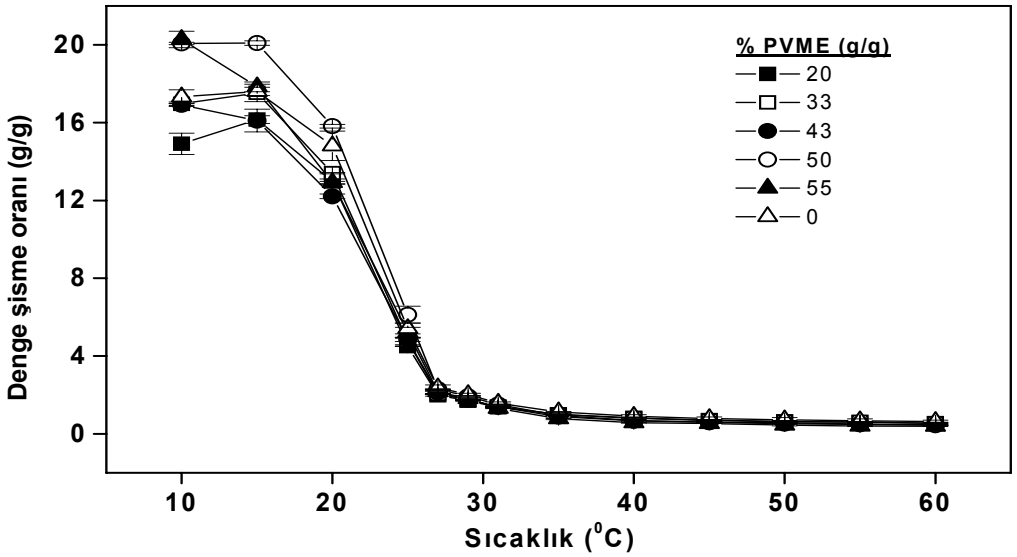
4.3. P(TBAAm-ko-AAm/PVME) Yarı-IPN Hidrojellerin Şişme Davranışlarına Sıcaklık Etkisi

Hidrojellerin hacim faz geçişlerinin sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşmesi onları sıcaklık duyarlı hale getirir. Jeldeki faz geçişinin sebebi hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimler arasındaki dengenin sıcaklıkla değişimidir [14].

Jelin hacim faz geçişine sıcaklığın etkisini incelemek üzere kullanılan yöntemlerden birisi de şişme deneyleridir.

Sıcaklık duyarlı P(TBAAm-ko-AAm)/PVME yarı-IPN jellerinin hacim faz geçişinin sıcaklıkla değişimi araştırılmıştır. Sıcaklığı 10-60 °C arasında değiştirilen saf su içindeki jellerin şişme oranları belirlenmiştir. Değişen

miktarlarda PVME kullanılarak hazırlanmış yarı-IPN jellerinin şişme oranlarının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.3.' de verilmiştir.



Şekil 4.3. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin PVME miktarına bağlı denge şişme oranı (g/g) – sıcaklık eğrisi.

Sıcaklık duyarlı P(TBAAm-ko-AAm)/PVME yarı-IPN hidrojellerinin AKÇS' na sahip olduğu Şekil 4.3' de görülmektedir. Jeller düşük sıcaklıkta şişme özelliği gösterirken, yüksek sıcaklıklarda büzülme özelliği gösterirler. Buradaki sıcaklık eğrileri incelendiğinde jellerin yaklaşık 27° C' de hacim faz geçişi gösterdiği görülmektedir.

TBAAm monomerindeki hidrofobik grupların NIPAAm monomerindeki hidrofobik gruplardan daha büyük olması sebebiyle daha düşük faz geçiş sıcaklığına sahiptir. Sonuç olarak monomerin hidrofobik gruplarının büyüklüğü jelin faz geçiş sıcaklığını düşürmektedir [13].

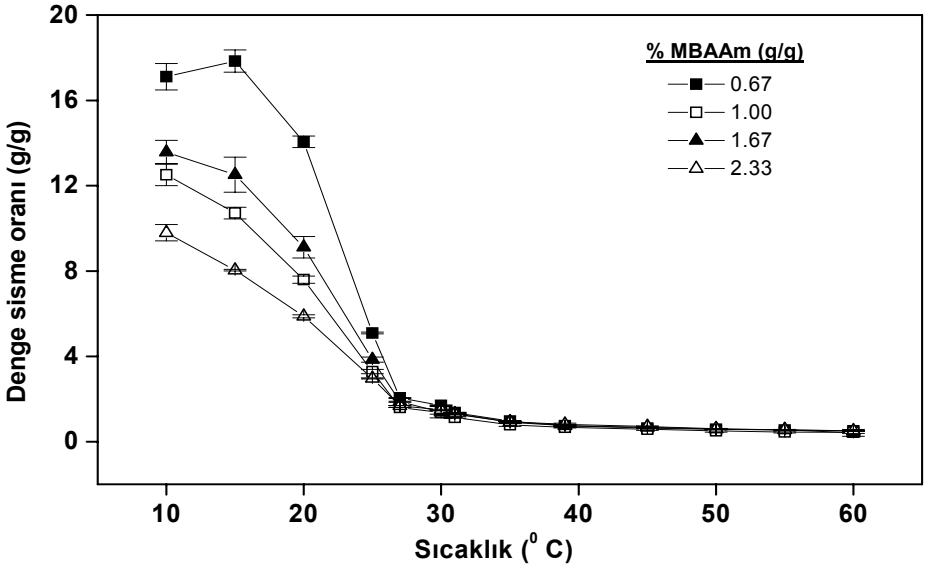
AKÇS' nın altındaki sıcaklıklarda değişen miktarlarda PVME içeren jellerin şişme oranları birbirinden farklı bulunmuştur. Jellerdeki PVME' nin kütlece yüzdesi arttıkça şişme oranlarında genel olarak bir artış görülür. Bu durumun sebebi hidrofilik yapıda olan PVME' in miktarının artmasıyla jelin hidrofilik

özelliğinin artmasıdır. Kütlece PVME yüzdesi en fazla olan jelin (% 55.55) şişme oranı en yüksek değere sahiptir. Bunun yanı sıra PVME yüzdesi en az olan jelin (% 0) şişme oranı en düşük değere sahip değildir. Yani artan PVME miktarıyla jellerin şişme oranında düzenli bir artış görülmemiştir. P(TBAAm-ko-AAm) kopolimerinin PVME ile karıştırılmasıyla hazırlanan yarı-IPN' ler P(TBAAm-ko-AAm) kopolimerinden farklı faz geçiş sıcaklığına sahiptir. P(TBAAm-ko-AAm) kopolimeri 25 ^{0}C' de faz geçişi gösterirken [15] bu çalışmadaki yarı-IPN' ler yaklaşık 27 ^{0}C' de faz geçişi göstermektedir. PVME içeriği değişen jellerin hacim faz geçiş sıcaklığı beklenildiği gibi aynı değerdedir.

Buradaki yarı-IPN çalışmasında jellerdeki hidrofilik özellikteki AAm içeriğinin hidrofobik özellikteki TBAAm içeriğine oranı sabit tutulmuştur. Bu oran kütlece 3/7 değerindedir. Bu sebepten dolayı Şekil 4.3 deki jeller aynı faz geçiş sıcaklığına sahiptir. PVME miktarının farklı olması jellerin faz geçişini etkilememektedir. Faz geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda PVME oranı değişen jellerin aynı şişme oranına sahip olduğu Şekil 4.3' de görülmektedir. AKÇS' nin üzerindeki sıcaklıklarda jeldeki polimer-su arasındaki hidrojen bağlarının yerini polimer-polimer arasındaki hidrofobik etkileşimler almaktadır. Bu sebeple jel bu sıcaklığın üstünde büzülme davranışı gösterir [19,20]. 10-60 ^{0}C sıcaklık aralığında en yüksek şişme değeri 15 ^{0}C' de gözlenmiştir.

4.4. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Yarı-IPN Hidrojellerinin Şişme Davranışına Çapraz Bağlayıcı Etkisi

Farklı miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenen P(TBAAm-ko-AAm)/PVME yarı-IPN jellerin şişme davranışlarının sıcaklıkla değişimi araştırılmıştır. 10-60 ^{0}C sıcaklık aralığında, değişen yüzdelerde çapraz bağlayıcı içeren (0,67; 1,0; 1,67; 2,33) jellerin saf sudaki şişme miktarları ölçülmüş ve denge şişme oranları hesaplanmıştır. Bu jellere ait sıcaklık-denge şişme oranı grafiği Şekil 4.4' de görülmektedir.



Şekil 4.4. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin çapraz bağlayıcı miktarına bağlı denge şişme oranı-sıcaklık eğrisi

MBAAm varlığında hazırlanan P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerine ait denge şişme oranı-sıcaklık eğrisi incelendiğinde, MBAAm miktarı % 0,67' den 2,33' e artarken, şişme oranının yaklaşık 17,3' den 9,7' ye azaldığı görülmektedir. Bu değerler en fazla şişmenin gözlendiği 10 ^{0}C içindir. Artan çapraz bağlayıcı miktarıyla denge şişme oranında % 42,8 gibi belirgin bir azalma olmuştur. Bunun nedeni, çapraz bağlayıcı miktarı artışıyla jeldeki çapraz bağ yoğunluğunun artması ve jel içine su difüzyonunun engellenmesidir. Bu durum beklenen bir sonuçtur. Yapılan bir çalışmaya göre MBAAm çapraz bağlayıcı eşliğinde sentezlenmiş P(AAm) jellerinde MBAAm / AAm oranının artışıyla jellerin sudaki şişme oranında azalma görülmüştür. Toplam monomer derişimi aynı olan bu hidrojellerde kütlece %2,5 MBAAm içeren jeller, % 5 MBAAm içeren jellerden 2 kat daha fazla hacimde su absorplar [7].

Faz geçiş sıcaklığının çapraz bağlayıcı miktarına bağlı olmadığı Şekil 4.4' de görülmektedir. Değişen miktarda MBAAm içeren jellerin tümü aynı faz geçiş sıcaklığına sahiptir ve bu değer yaklaşık 26 °C' dir. Kütlece MBAAm yüzdesi 1,00 ve 1,67 olan örneklerin şişme oranlarında beklenilenin aksine bir sonuç

verdiği görülmektedir. Bunun nedeni MBAAm miktarı fazla olan jelde MBAAm' in hidrofilik etkisinin çapraz bağ yoğunluğuna olan etkisinden daha fazla olması olabilir.

4.5. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Yarı-IPN Hidrojellerinin Şişme Davranışına Magnetit Miktarının Etkisi

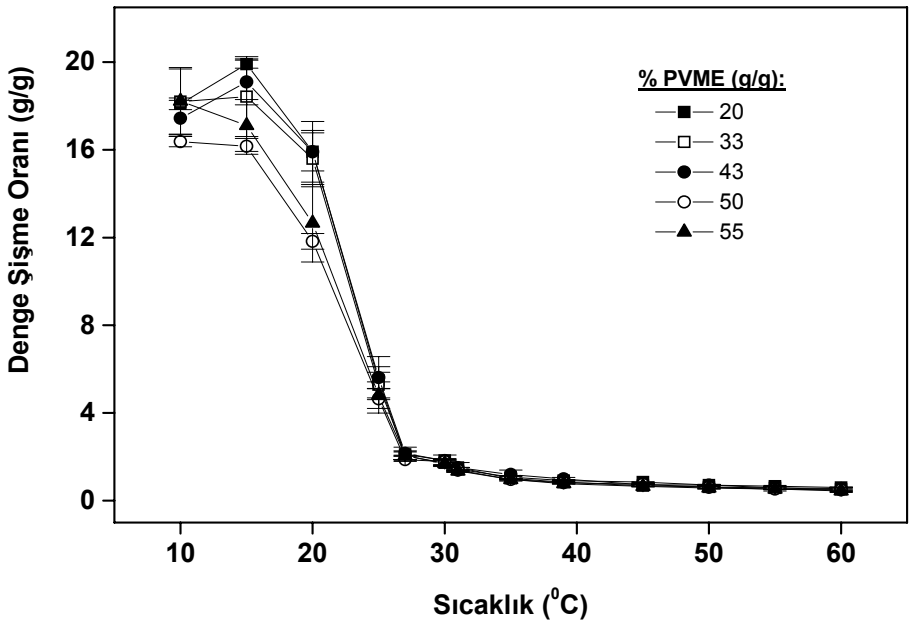
Hidrofilik manyetik hidrojeller manyetik içeriğini bırakmadan uygun çözücülerde şişerler. Bu özelliği ferrojellerin bioteknolojik uygulamalarda kullanılmalarına olanak sağlar [7].

İki farklı yöntemle hazırlanmış ferrojeller, kurutulup kütleleri tartıldıktan sonra şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi araştırılmıştır. Absorpsiyon yöntemi ile sentezlenmiş jellere ait sıcaklık şişme oranı eğrileri Şekil 4.5' de görülmektedir.

Faz geçiş sıcaklığının 27 ^{0}C olduğu grafikten bulunmuştur. Ferrojellerin faz geçiş sıcaklığı magnetit parçacıklar içermeyen jellerinki ile aynı değere sahiptir.

Ferrojellerin faz geçiş sıcaklığına magnetit parçacıkların etkisi olmamaktadır [26].

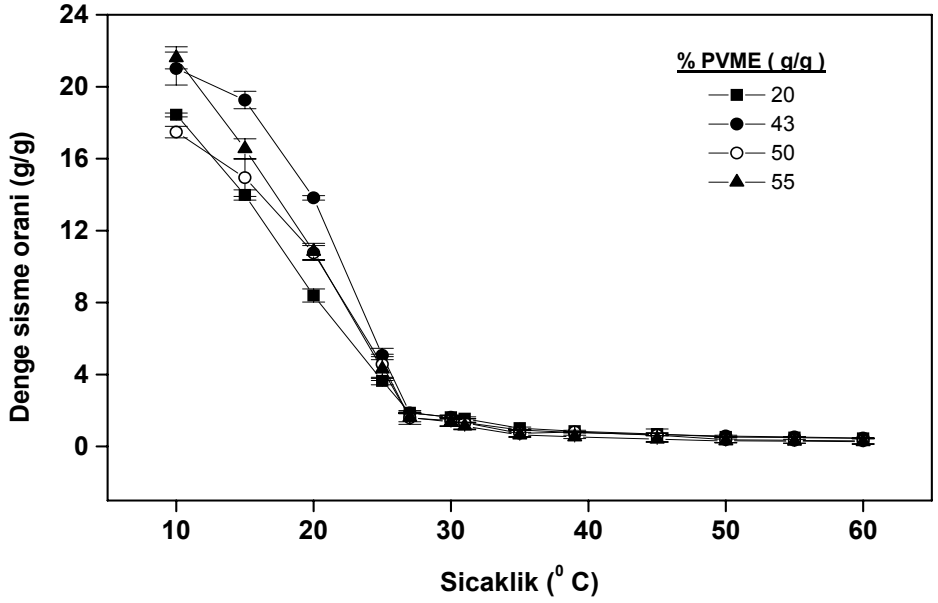
Denge şişme oranı-sıcaklık grafikleri incelendiğinde PVME içeriği eşit olan manyetik jeller ve manyetik olmayan jellerin aynı sıcaklıktaki denge şişme oranları eşit olmadığı görülür. Bu oran manyetik jellerde yani ferrojellerde daha yüksek bulunmuştur. Ferrojellerde bulunan magnetitlerin varlığından kaynaklanan yoğunluk artışı sebebiyle; jele su difüzyonu daha fazla gerçekleşmiş olabilir.



Şekil 4.5. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin PVME miktarına bağlı denge şişme oranı-sıcaklık eğrisi (Absorpsiyon yöntemi ile hazırlanan)

İkinci yöntem olan polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin şişme davranışına sıcaklığın etkisi Şekil 4.6' da görülmektedir.

Bu jeller çapraz bağlayıcı(MBAAm) miktarı sabit tututup, değişen miktarlarda PVME içerecek şekilde hazırlanmıştır. Polimerizasyon ve absorpsiyon yöntemlerinin her ikisi ile sentezlenen jellerin denge şişme değerleri karşılaştırıldığında polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan jellere ait şişme değerleri daha yüksek bulunmuştur. Bu durum beklenen bir sonuçtur. Absorpsiyon yöntemi ile hazırlanan jeller, polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan jellerden daha fazla miktarda magnetit içerirler.



Şekil 4.6. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin PVME miktarına bağlı denge şişme oranı-sıcaklık eğrisi. (Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan).

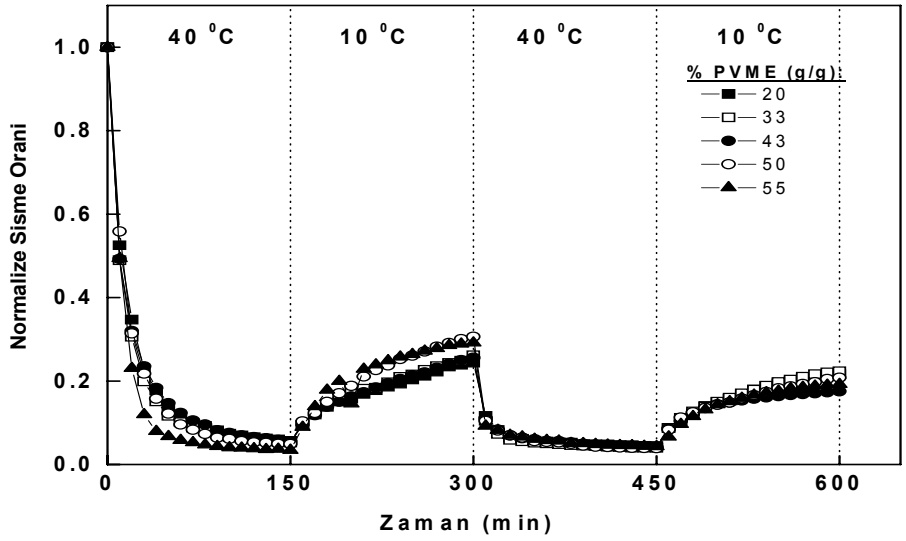
Jeldeki magnetit miktarı artışı jelin denge şişme oranının azalmasına neden olur [26]. Buna bağlı olarak magnetit miktarının fazla olması jelin şişme oranının azalmasına neden olmuştur.

Manyetik parçacıkların varlığının hidrojellerin sıcaklık duyarlığını değiştirmemesi literatürdeki bilgilerle uyarlıktadır [27].

4.6. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Hidrojellerinin 10 ^{0}C ve 40 ^{0}C' de Saf Su İçindeki Şişme ve Büzülme Davranışları

Değişen yüzdelerde (%20, 33, 43, 50, 56) PVME içeren beş farklı bileşimdeki P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojelleri ve farklı miktarlarda (% 0,67; 1,00; 1,67; 2,33) MBAAm çapraz bağlayıcı içeren dört ayrı bileşimdeki P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin 10 ^{0}C ve 40 ^{0}C' deki saf su banyosunda 10 dakikalık zaman aralıklarında şişme oranları belirlenmiş ve bu işlem iki sıcaklıkta sırayla tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir. PVME içeriği farklı olan P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojelleri dengeye gelmesi için 3 gün bekletildiği

10 ^{0}C' deki su banyosundan çıkarılarak 40 ^{0}C' ye aktarılmış ve ilk çalışma 40 ^{0}C' de yapılmıştır. Hidrojeller çok kısa süre içinde şişmiş halden büzülmüş hale geçmişlerdir. Bu geçiş ölçülen zaman aralıklarında kademeli bir şekilde gerçekleşmiştir. 150. dakikanın sonunda şişme oranının sabit bir değere yaklaştığı görülmüştür. 40 ^{0}C' den tekrar 10 ^{0}C' deki su banyosuna aktarıldıklarında ise büzülmüş durumdaki P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojelleri tekrar şişmeye başlamışlardır. 150. dakikanın sonunda şişme oranında tekrar sabitlenme görülmüştür. Bu döngü birçok defa tekrarlanmıştır. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerin denge şişme durumundaki büzülmesinin şişmesinden çok daha hızlı olduğu gözlenmiştir. Bu durumun sebebi hidrofobik etkileşimlerin büzülme davranışına hidrofilik etkileşimden daha fazla etkide bulunması olabilir. Büzülme mekanizmasında yüksek sıcaklıklarda su (çözücü) ve amit grubu (polimer zinciri) arasındaki hidrojen bağları zayıflar ve hidrofobik etkileşimler baskın hale gelir. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME jellerinde sıcaklıkla büzülme sırasında jelin dış kısmında polimerce zengin camsı bir tabaka oluşmakta ve bu tabaka iç kısımlardaki suyun dışarı difüzlenmesini veya jel içine suyun difüzlenmesini engellemektedir [28].



Şekil 4.7. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin PVME miktarına bağlı 10 ^{0}C ve 40 ^{0}C' deki şişme-büzülme davranışları

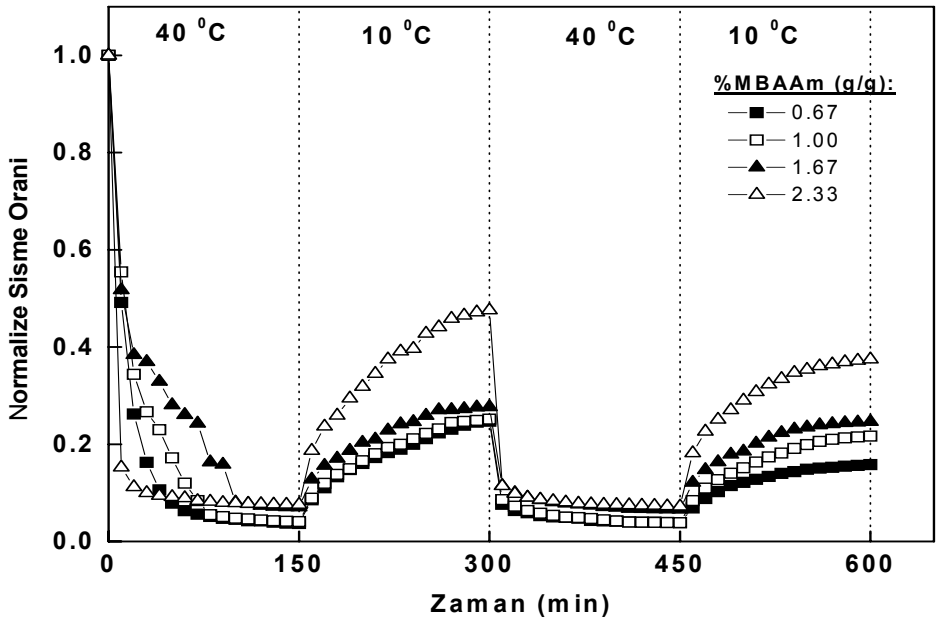
Farklı miktarlarda PVME varlığında hazırlanan P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin 10 ^{0}C ve 40 ^{0}C' deki şişme-büzülme davranışları Şekil 4.7.' de verilmiştir.

Şekil 4.7' de görüldüğü gibi, farklı miktarlarda PVME varlığında sentezlenen P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE hidrojellerinin 10 ^{0}C' den 40 ^{0}C' ye aktarıldığında hızla büzüldüğü gözlenmiştir. Dengeye gelmesi için 3 gün bekletildiği 10 ^{0}C' den 40 ^{0}C' ye aktarılan kütlece % 20 oranında PVME içeren hidrojellerin denge şişme oranının % 89,0 azaldığı, % 33 PVME içeren hidrojellerin denge şişme oranının % 89,3 azaldığı, % 43 PVME içeren hidrojellerin denge şişme oranının % 88,8 azaldığı, % 50 PVME içeren hidrojellerin denge şişme oranının % 91,0 azaldığı ve % 56 PVME içeren hidrojellerin denge şişme oranının % 93,0 azaldığı belirlenmiştir. Kütlece yüzde PVME miktarları farklı olan jellerin 40 ºC sıcaklıktaki büzülme oranlarının farklı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. PVME yüzdesi artışıyla büzülme oranında azalma olduğu bulunmuştur. Jellerin şişme oranına sıcaklığın etkisi incelendiğinde de aynı sonuca varılmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerde jellerin şişme oranındaki artışın kütlece PVME yüzdesi artışıyla arttığı bulunmuştur.

40 ºC' de büzülen jeller 10 ºC' de su banyosuna konulduğunda tekrar şişme davranışında bulunmuştur. ikinci 150. dakikanın sonunda ulaştığı denge şişme oranının başlangıçtaki orana eşit olmadığı görülmüştür. 10 ºC' de jellerin ikinci kez şişme oranının ilk şişme oranına göre yaklaşık % 50 azaldığı tespit edilmiştir. Bu hidrojellerin şişme-büzüşme davranışlarının tersinir nitelikte değil, ancak tekrarlanabilir nitelikte olduğu belirlenmiştir.

Bu durum, P(TBAAm-ko-AAm)/PVME jellerinde sıcaklıkla büzülme sırasında jelin dış kısmında polimerce zengin camsı bir tabakanın oluştuğu ve bu tabakanın iç kısımlardaki suyun dışarı difüzlenmesini veya suyun jel içine difüzlenmesini engellediği şeklinde açıklanabilir [28].

Değişen yüzdelerde MBAAm çapraz bağlayıcı içeren P(TBAAm-ko-AAm)/PVME jelleri için aynı çalışma yapılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları önceki çalışma ile paralellik göstermiştir. Jeller dengeye gelmesi için 3 gün bekletildiği 10 ^{0}C' deki su banyosundan çıkarılarak 40 ^{0}C' ye aktarılmış ve ilk çalışma 40 ^{0}C' de yapılmıştır. Şişmiş haldeki hidrojeller kısa süre içinde büzülmüş hale geçmişlerdir. Çapraz bağlayıcı miktarına bağlı olarak P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin 10 ^{0}C ve 40 ^{0}C' deki şişme-büzülme kinetikleri Şekil 4.8' de verilmiştir. Şekil 4.8' de görüldüğü gibi, farklı miktarlarda MBAAm varlığında sentezlenen P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin 10 ^{0}C' den 40 ^{0}C' ye aktarıldığında hızla büzüldüğü gözlenmiştir. Büzülen hidrojeller 40 ^{0}C' den 10 ^{0}C' deki su banyosuna aktarıldığında ise tekrar şişme davranışında bulunmuşlardır. Bu sıcaklık değişiminde jellerin şişme oranı şu şekilde etkilenmiştir: kütlece % 0,67 oranında MBAAm içeren hidrojellerin denge şişme oranı % 85 , % 1,00 oranında MBAAm içeren hidrojellerin denge şişme oranı % 83, % 1,67 oranında MBAAm içeren hidrojellerin denge şişme oranı % 75, % 2,33 oranında MBAAm içeren hidrojellerin denge şişme oranı % 82 artmıştır.



Şekil 4.8. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin MBAAm miktarına bağlı 10 ^{0}C ve 40 ^{0}C' deki şişme-büzülme davranışları

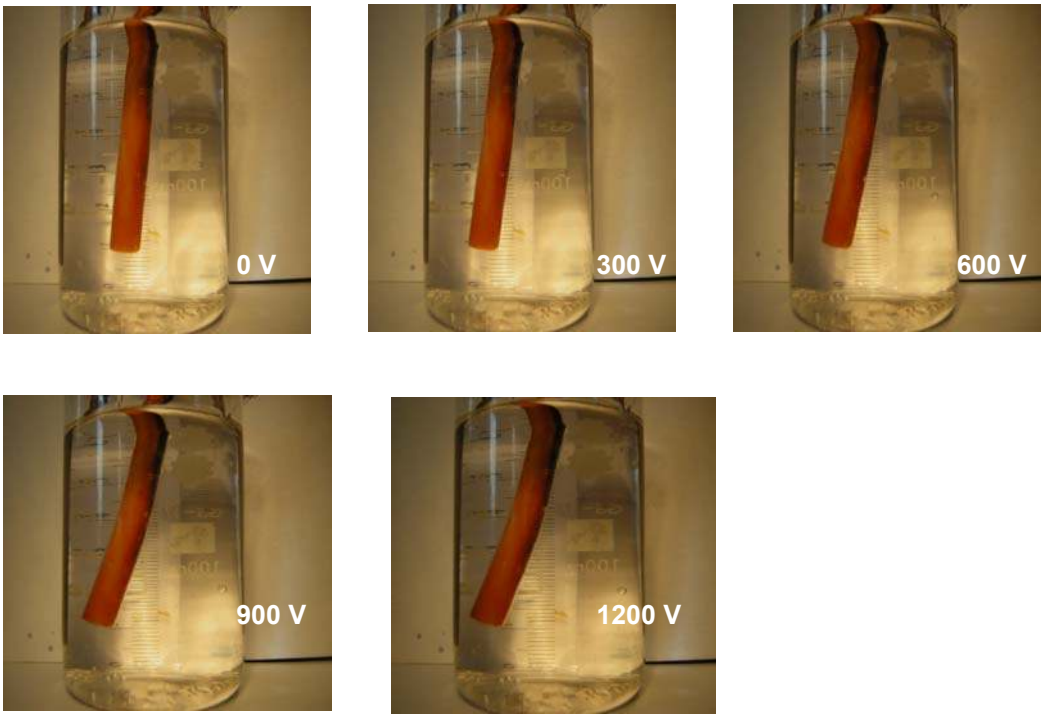
Çapraz bağ yoğunluğunun artması suyun jel içine difüzyonunun engellenmesine ve bu da jelin şişme oranının azalmasına sebep olmaktadır [3].

4.7. P(TBAAm-ko-AAm/PVME) Ferrojellere Elektrik Alanın Etkisi

Manyetik partiküller içeren P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerin şekli ve hareketi üzerine elektrik alanın etkisi araştırılmıştır. İki farklı yöntemle (polimerizasyon ve absorpsiyon) hazırlanan bu jeller silikon yağa konulmuş ve uniform elektrik alanı uygulanmıştır. Jel üzerinde oluşturulan doğrusal elekrik alan şiddeti arttırılarak uygulanmıştır. Jellerin katot elektrota doğru hızlı ve belirgin bir şekilde büküldüğü gözlenmiştir. Elektrik alan şiddetinin arttırılmasıyla jeldeki bükülme daha fazla olmuştur. Jelin bükülme miktarı elektrik alan şiddeti ile doğru orantılıdır. Bu olay tersinirdir. Bu sonuç her iki yöntemle hazırlanan jelde de gözlenmiştir. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin 0 V-1200 V arasında değişen elektrik alan şiddeti altındaki davranışının fotoğraf görüntüsü Resim 4.1. de verilmiştir.

Yüklü partiküller elektrik alanında taşınırlar. İletme ve değerlik bandındaki bütün elektronlar partikül yüzeyine difüzlenir ve partiküller negatif yükle yüklenir. Bu durum jelin pozitif yüklü hale gelmesine sebep olur. Elektrik alan uygulanmış bir ferrojelde, jel içindeki manyetik partiküller jel matriksinden ayrılamaz ve polimer zincirleri bu partiküller ile beraber hareket eder. Sonuç olarak jel uygulanan elektrik alanı ile etkileşir [1].

Yapılan bir çalışmada TiO_2 yüklü PDMS polimeri silikon yağa konmuş ve DC elektrik alanı uygulanmıştır. Jel hızlı bir şekilde katota doğru bükülmüştür. Bu olay tersinir olarak gerçekleşmiştir. Bükülme miktarı elektrik alan ile doğru orantılıdır. Belirli bir elektrik alanından sonra bu miktar sabitlenir. Jeldeki TiO_2 kütlece % 10' dur [1].



Resim 4.1. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin elektrik alan şiddetinin bir fonksiyonu olarak katot elektrota doğru bükülmesi. Uygulanan DC voltaj arttırılmıştır (absorpsiyon yöntemi ile hazırlanmış)

4.8. P(TBAAm-ko-AAm/PVME) Ferrojellere Manyetik Alanın Etkisi

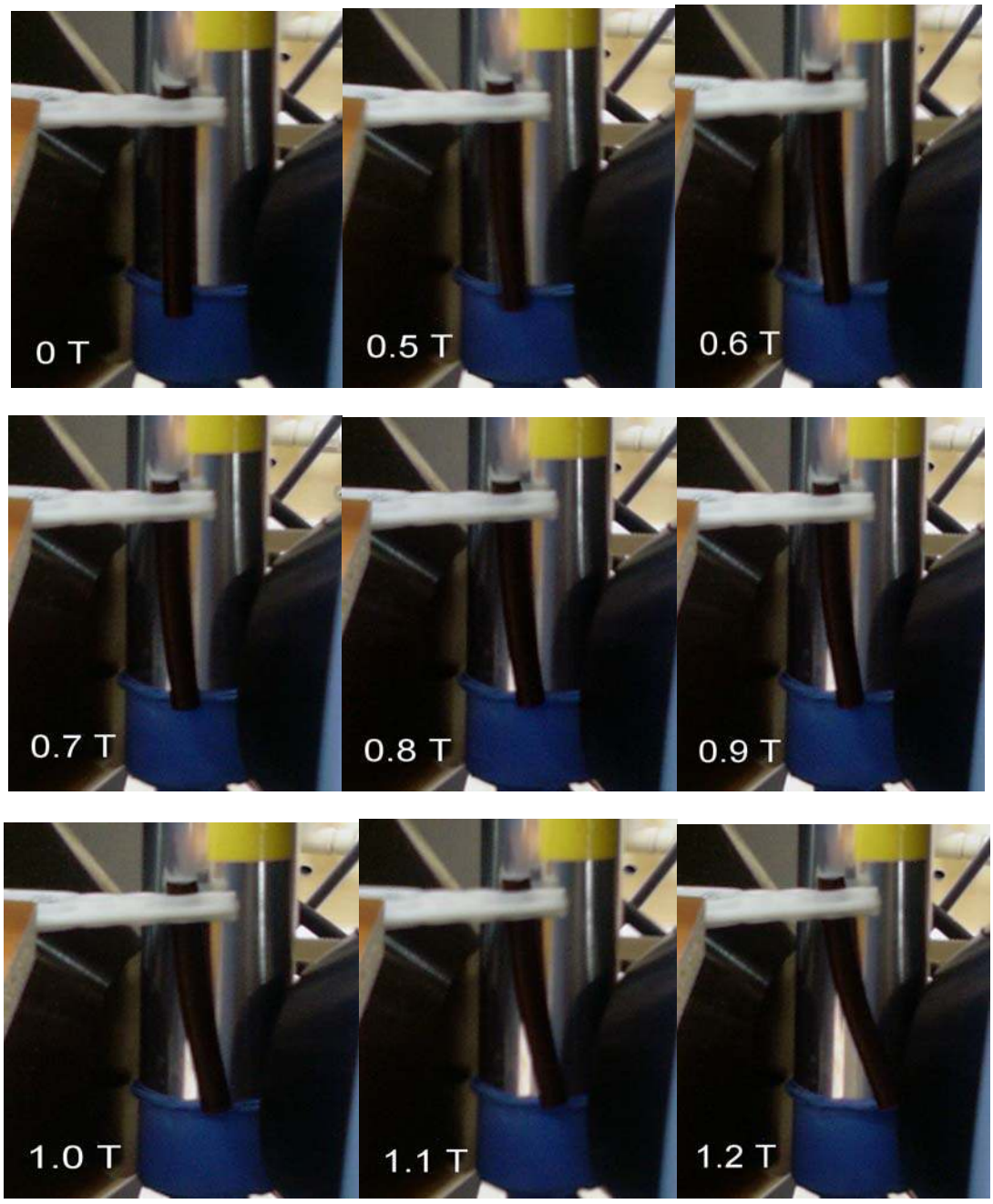
P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerin deformasyonu üzerine manyetik alanın etkisi araştırılmıştır.

Ferrojeller nano boyuttaki manyetik partiküllerin polimer jeli içerisine homojen olarak dağıtılmasıyla hazırlanır [4].

Ferrojellerdeki iyi dağılmış ferromanyetik partiküller polimerin esnek ağ zincirlerine kuvvetlice tutunur ve jele manyetik-elastik özellik kazandırır [5].

Homojen olmayan manyetik alanlar elastik ortamlarda daralma, uzama ve eğrilmeye neden olur. Ferrojeller bu manyetik alanda çok kısa süre içinde şekil değiştirebilirler [4].

Hazırlanan P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojelleri üzerine elektromagnet yardımıyla 0 tesla-1.2 tesla aralığında manyetik alan uygulanmıştır. Bu deney için Lakeshore model EM7-HV elektromagnet cihazı ve Lakeshore model 665 (100 A) güç kaynağı kullanıldı. Homojen olmayan bu manyetik alanın jellerde eğilme, uzama gibi şekil değişimine neden olduğu gözlemlendi.



Resim 4.2. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin manyetik alandaki şekil değişimi (absorpsiyon yöntemi ile hazırlanmış)

Ferrojel homojen olmayan manyetik alana yerleştirildiğinde moment ve çekim kuvveti parçalara etki eder. Manyetik partiküller polimer zincirine kuvvetlice tutunduğu için polimer partiküler ile beraber hareket eder. Polimer jelindeki çapraz bağlı yapı dış manyetik alan etkisinin tüm polimer zincirlerine dengeli dağılımını sağlar. Böylece jeller manyetik alan altında gözle görülür şekilde şekil değiştirir [4].

Yapılan bir çalışmada ferromanyetik partiküller içeren PVA jelleri homojen olmayan manyetik alana yerleştirilmiştir. Manyetik alan uygulandığında jeller elektromagnete doğru bükülmüş, alan kaldırıldığında ise jeller tekrar eski düz şekline dönmüştür. Düz ve bükük formlar arasındaki bu dönüşüm hızlı ve tersinirdir [4].

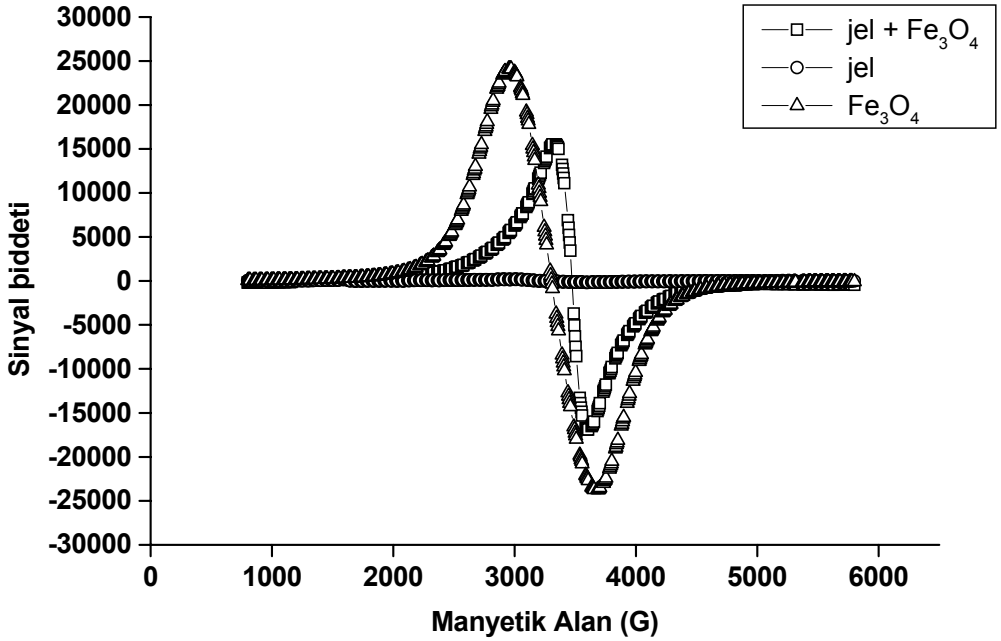
Sonuç olarak; ferrojeller manyetik alanda deformasyona uğramadan hızlı ve tersinir olarak kıvrılma, uzama,ve kısalma gibi şekil değiştirebilirler.

Ferrojellerin manyetik alana hızlı ve tersinir cevap verebilme yetenekleri onlara teknik uygulamalarda önem kazandırmıştır [7].

Kasa benzer yumuşak yapılar, bio-ayırma, biosensörler, bağışıklık ile ilgili hastalıkların tanı ve teşhisi, ilaç salınım sistemi gibi alanlar ferrojellerin kullanım yerlerinden bazılarıdır [2].

4.8.1. P(TBAAm-ko-AAm/PVME) ferrojellerinin elektron spin rezonans ölçümleri

P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerin içindeki manyetik partiküllerin (Fe_3O_4) varlığı elektron spin rezonans (ESR) ile doğrulanmıştır. Manyetik partiküllerin (Fe_3O_4), bu partikülleri içeren P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerin ve içermeyen P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerin ESR ölçümlerinden elde edilmiş spektrumlar Şekil 4.9' da verilmektedir.



Şekil 4.9. ESR spektrumunun gösterimi: (a) Manyetik partiküller (Fe_3O_4); (b) bu partikülleri içeren P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojeller; (c) manyetik olmayan P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojeller

Bu ESR spektrumunda görüldüğü gibi magnetit partiküllere (Fe_3O_4) 2950 G manyetik alan uygulandığında 24100' de maksimum sinyal şiddeti verir. Bu değer 3330 G manyetik alandaki P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojelleri için 15600 'e düşmüştür.

Magnetit partiküllerin (Fe_3O_4) polimer ile kaplanması sebebiyle manyetik alanda verdikleri sinyal şiddetinde belirgin bir azalma olmaktadır [2].

Beklenildiği gibi magnetit partiküller içermeyen hidrojeller manyetik alanda sinyal şiddeti oluşturmamıştır. Bu durum onların manyetik özelliğe sahip olmadıklarını göstermektedir.

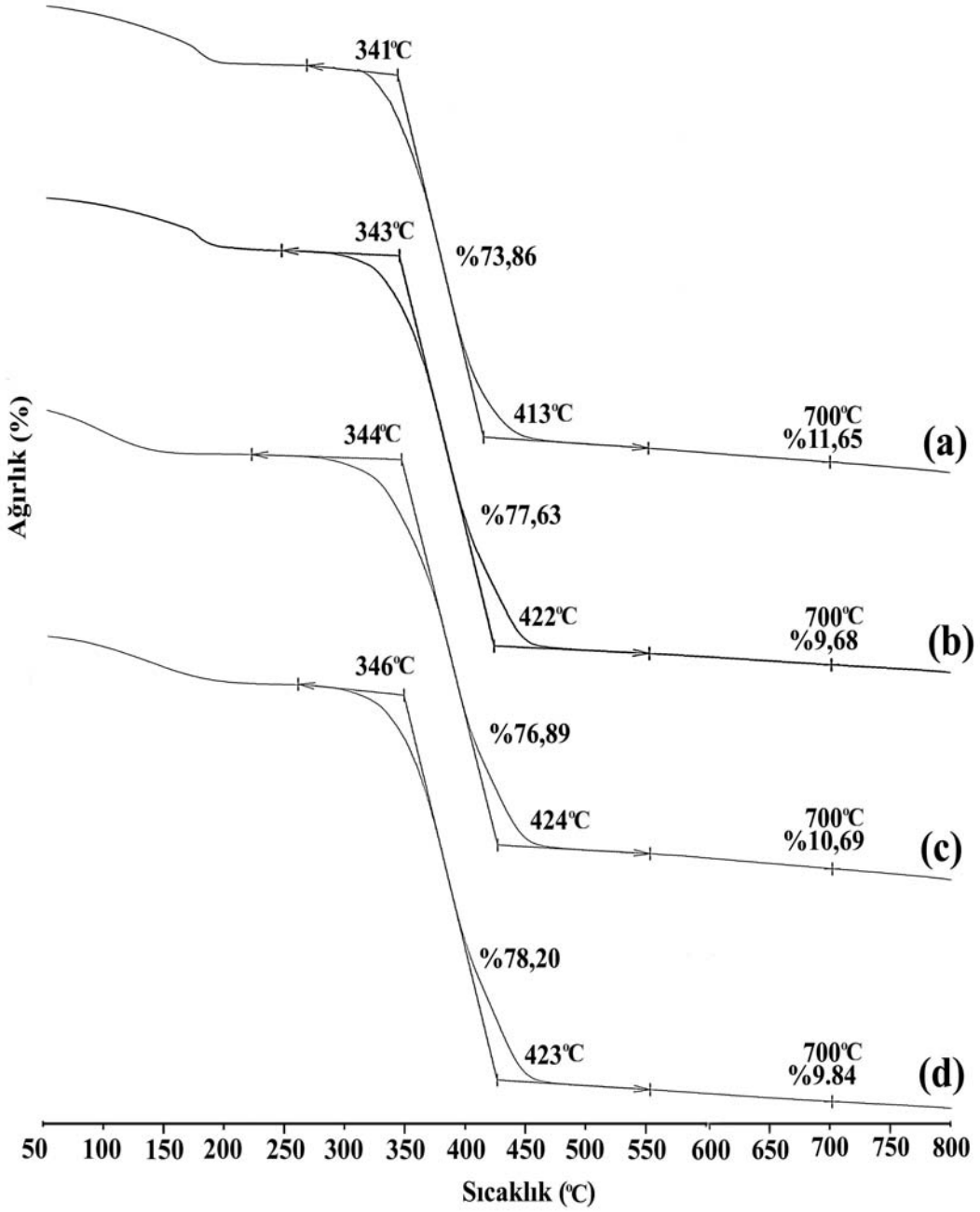
4.9. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Ferrojellerinin Isısal Karakterizasyonu

Absorpsiyon ve polimerizasyon yöntemlerinin her ikisi ile hazırlanan manyetik partiküller içeren P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin ısısal geçişleri ve davranışları TGA ve DTG ile belirlenmiştir. Sabit miktarda çapraz bağlayıcı ve değişen miktarlarda PVME içeren polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerine ait TGA termogramı Şekil 4.13' de verilmektedir. Buradaki TGA termogramında görüldüğü gibi bütün ferrojellerde sıcaklığa bağlı kütle kaybı yani ısısal bozunma ortalama 343,5-420,5 ºC gibi yüksek sıcaklıkta ve tek basamakta gerçekleşmiştir. % 20 PVME içeren ferrojeller 341-413 ºC de, % 33 PVME içerenler 343-422 ºC de, % 43 PVME içerenler 344-424 ºC de, % 50 PVME içerenler 346-423 ºC de, ısısal bozunmaya uğramışlardır. Bu sonuçlar oldukça yakın değerdedir ve bozunma sıcaklığının PVME miktarına bağlı olmadığını göstermiştir. Bu her bir sıcaklık aralığında ferrojellerdeki kütle kaybı; % 20 PVME içerende % 73,86; % 33 PVME içerende % 77,63; % 43 PVME içerende % 76,89; % 50 PVME içerende % 78,20 bulunmuştur.

Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerine ait bozunmaya başlama sıcaklıkları (T_b), maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{mak}), bozunmanın sonlandığı sıcaklıklar (T_s), Çizelge 4.1' de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerine ait bozunma sıcaklıkları

Sıcaklık	Kütlece % PVME içeriği			
	% 20	% 33	% 43	% 50
T_b	341	343	344	346
T_{mak}	379	380	389	380
T_s	413	422	424	423



Şekil 4.10 Polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiş P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerine ait TGA termogramı; (a) % 20 PVME (b) % 33 PVME (c) % 43 PVME (d) % 50 PVME.

Sabit miktarda çapraz bağlayıcı ve değişen miktarlarda PVME içeren absorpsiyon yöntemi ile hazırlanmış P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerine ait TGA termogramı Şekil 4.11' de verilmektedir. Burdaki TGA termogramında görüldüğü gibi bütün ferrojellerde sıcaklığa bağlı kütle kaybı yani ısısal bozunma ortalama 340,5-427,8 ºC gibi yüksek sıcaklıkta ve tek

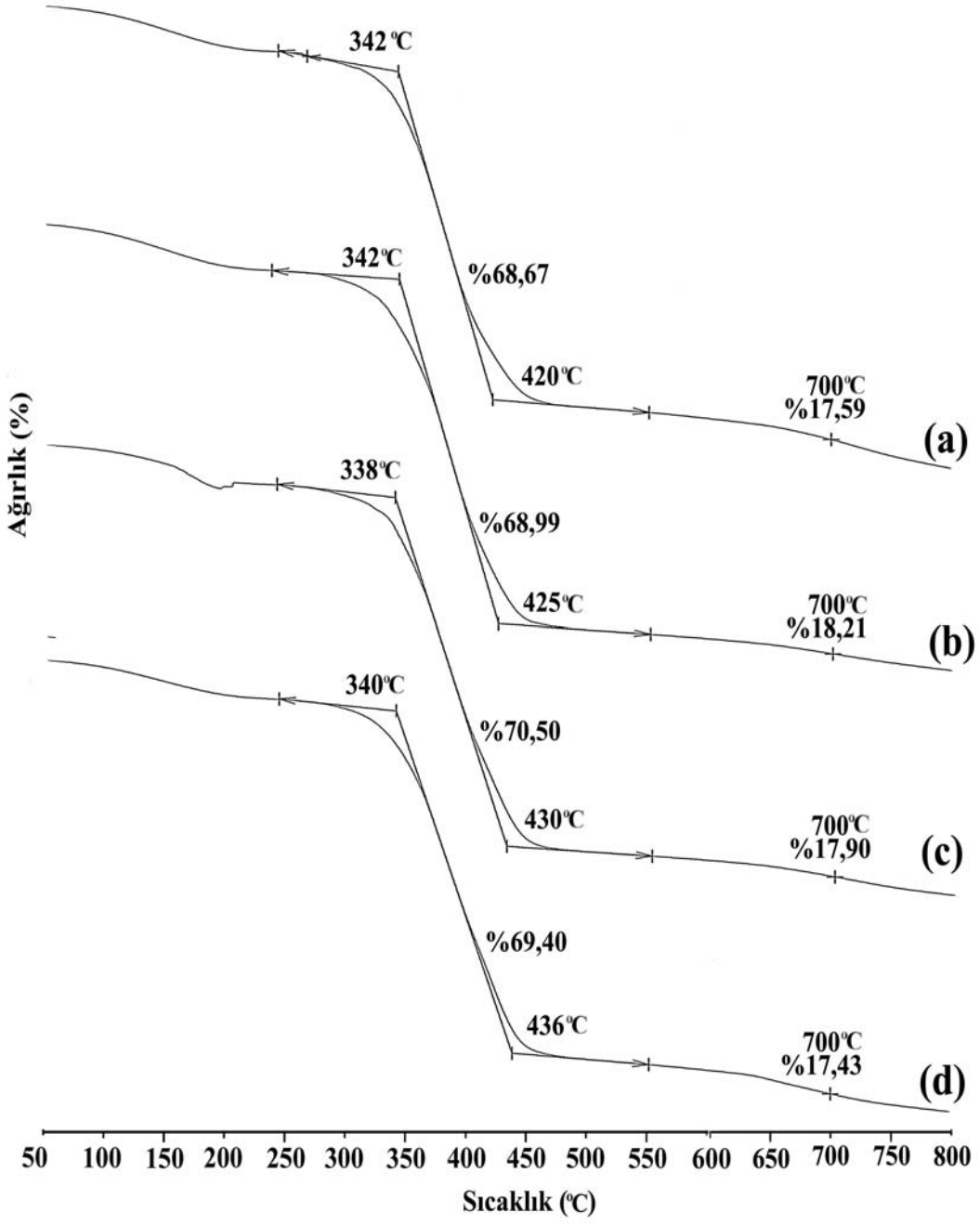
basamakta gerçekleşmiştir. % 20 PVME içeren ferrojeller 342-420 ºC de, % 33 PVME içerenler 342-425 ºC de, % 43 PVME içerenler 338-430 ºC de, % 50 PVME içerenler 340-436 ºC de, ısısal bozunmaya uğramışlardır. Bu veriler polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan ferrojellerdeki gibi oldukça birbirine yakın değerlerdir ve bozunma sıcaklığının PVME miktarına bağlı olmadığını göstermiştir. Bu her bir sıcaklık aralığında ferrojellerdeki kütle kaybı; % 20 PVME içerende % 68,67, % 33 PVME içerende % 68,99, % 43 PVME içerende % 70,50, % 50 PVME içerende % 69,40 bulunmuştur.

Her iki yöntemle hazırlanmış ferrojellerin TGA termogramlarından elde edilen veriler kıyaslandığında; absorsiyon yöntemi ile sentezlenen ferrojellerin bozunma sıcaklıklarının daha yüksek ve yüzde kütle kaybının daha az olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni; daha çok magnetit içerdiği düşünülen absorsiyon yöntemi ile hazırlanmış ferrojellerin ısı dayanımının magnetit miktarı artışıyla yükselmesi olabilir. Manyetik jellerde magnetit içeriğinin artışıyla polimer jelin ısısal kararlılığı artar [2].

Absorsiyon yöntemi ile hazırlanmış P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerine ait bozunmaya başlama sıcaklıkları (T_b), maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{mak}), bozunmanın sonlandığı sıcaklıklar (T_s), Çizelge 4.2' de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Absorsiyon yöntemi ile hazırlanmış P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerine ait bozunma sıcaklıkları

Sıcaklık	Kütlece % PVME içeriği			
	% 20	% 33	% 43	% 50
T_b	342	342	338	340
T_{mak}	382	385	375	378
T_s	420	425	430	436

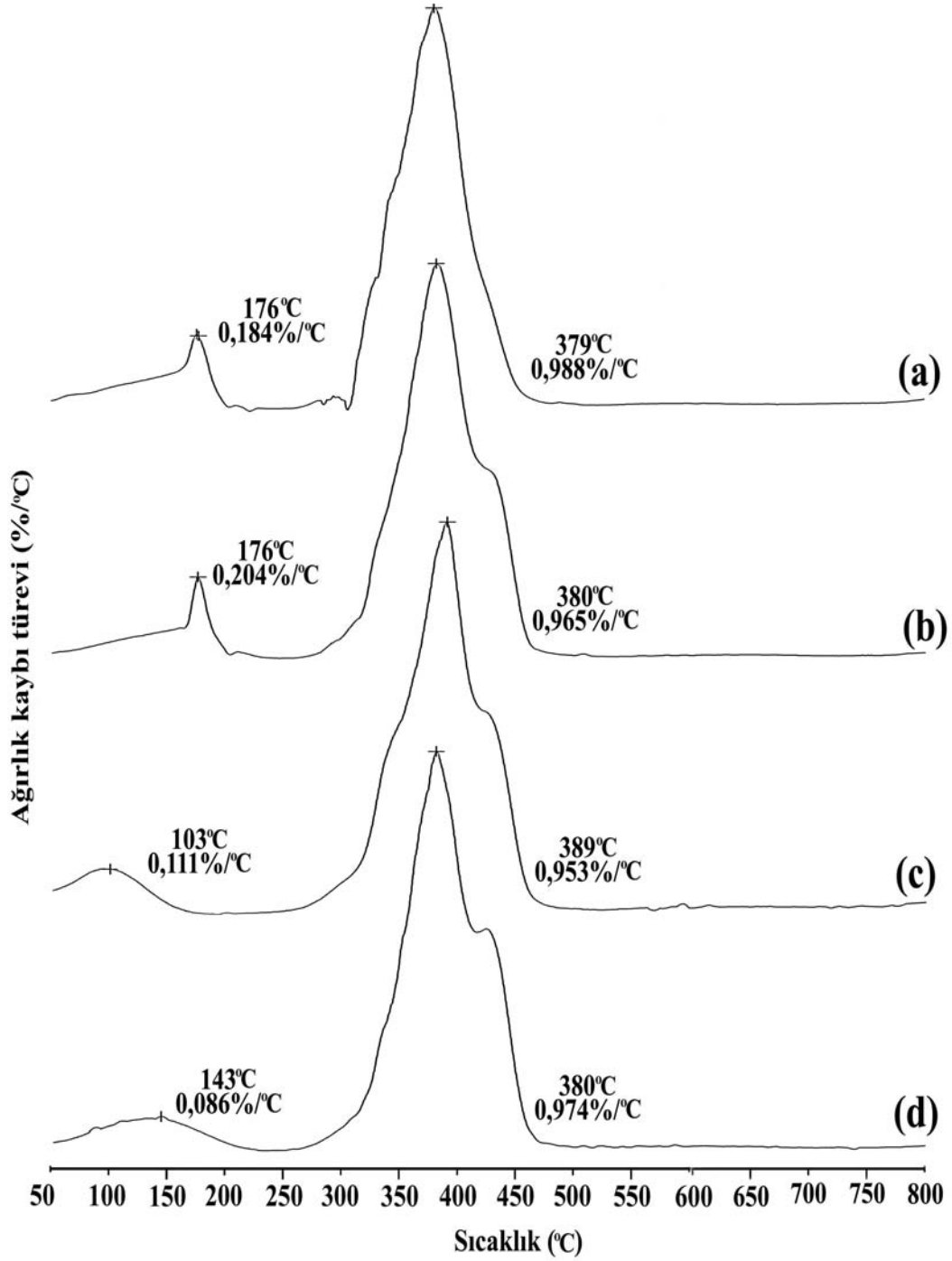


Şekil 4.11. Absorpsiyon yöntemi ile sentezlenmiş P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE ferrojellerine ait TGA termogramı; (a) % 20 PVME (b) % 33 PVME (c) % 43 PVME (d) % 50 PVME.

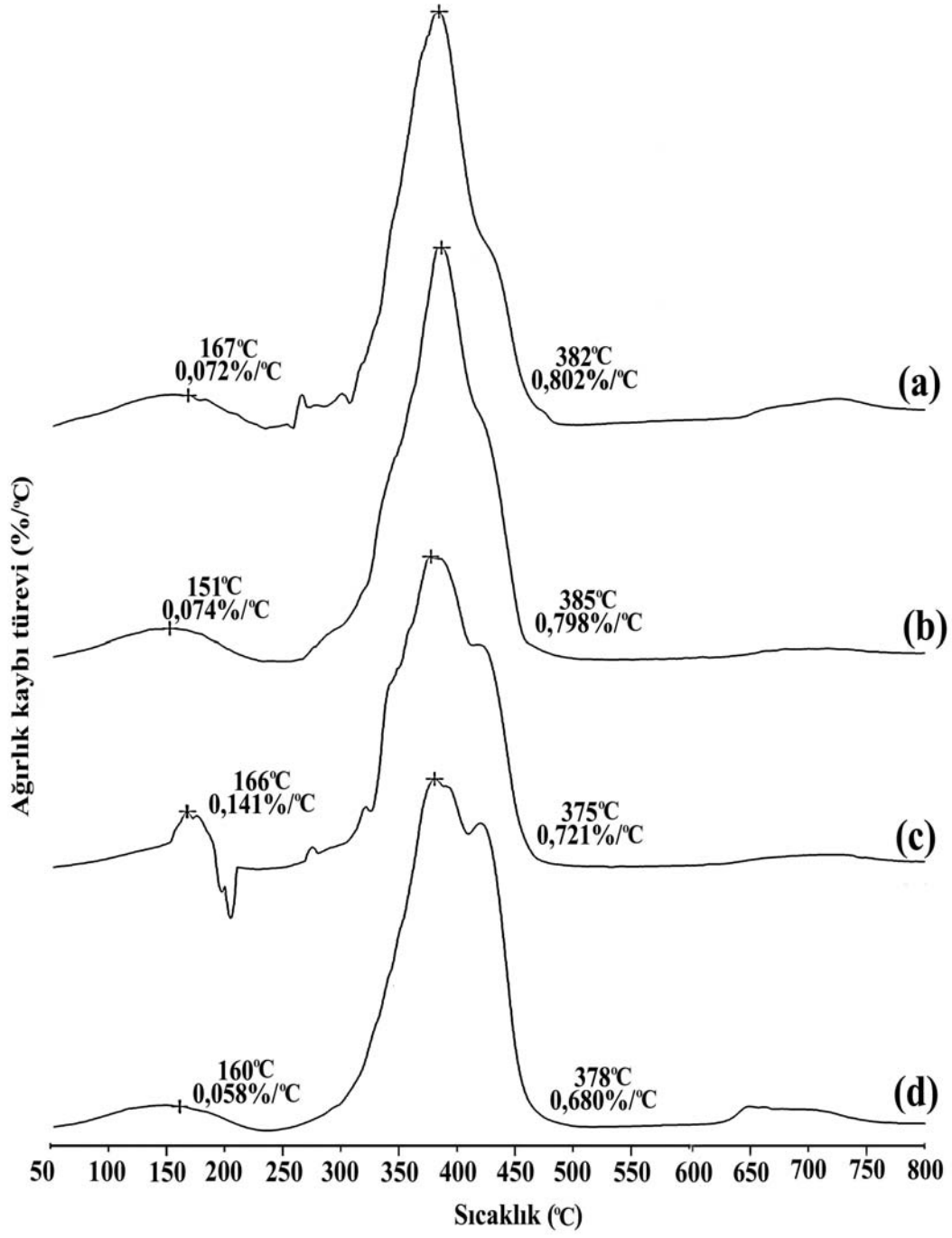
TGA termogramlarından elde edilen ferrojellere ait bozunma sıcaklık aralığının daha kesin değerler olması amacıyla; yüzde ağırlık kaybı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanmış ve DTG eğrileri oluşturulmuştur.

Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerine ait DTG termogramı Şekil 4.12' de verilmektedir. Bu termograma göre her bir ferrojele ait bozunma sıcaklıkları; % 20 PVME içeren ferrojeller için 379 ºC, % 33 PVME içeren 380 ºC, % 43 PVME içeren 389 ºC, % 50 PVME içeren 380 ºC bulunmuştur. Bu değerler TGA termogramından elde edilen sıcaklık aralıklarının ortalama değerleridir. Polimer malzemeler için yüksek bir bozunma sıcaklığı olan bu değerler ferrojellerin termal kararlılıklarının oldukça iyi olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklıklardaki bu ağırlık kayıpları polimerin parçalanmasından ve bozunmasından ileri gelmiş olabilir. Bunun yanında düşük sıcaklıklarda da ağırlık kaybı gözlenmiştir. % 20 PVME içeren ferrojellerde 176 ºC, % 33 PVME içeren 176 ºC, % 43 PVME içeren 103 ºC, % 50 PVME içeren 143 ºC gibi düşük sıcaklıkta da ağırlık kaybı olmuştur. Bu kayıplar jel içerisinde hapsolmuş çözücünün buharlaşmasından kaynaklanabilir.

Absorpsiyon yöntemi ile hazırlanmış P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerine ait DTG termogramı Şekil 4.13' de verilmektedir. Bu termograma göre her bir ferrojele ait bozunma sıcaklıkları; % 20 PVME içeren ferrojeller için 382 ºC, % 33 PVME içeren 385 ºC, % 43 PVME içeren 375 ºC, % 50 PVME içeren 378 ºC bulunmuştur. Düşük sıcaklıklardaki ağırlık kaybı; % 20 PVME içeren ferrojellerde 167 ºC, % 33 PVME içeren 151 ºC, % 43 PVME içeren 166 ºC, % 50 PVME içeren 160 ºC de gözlenmiştir.



Şekil 4.12. Polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiş
P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerine ait DTG termogramı;
(a) % 20 PVME (b) % 33 PVME (c) % 43 PVME (d) % 50 PVME.



Şekil 4.13. Absorpsiyon yöntemi ile sentezlenmiş P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE ferrojellerine ait DTG termogramı; (a) % 20 PVME (b) % 33 PVME (c) % 43 PVME (d) % 50 PVME.

4.10. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Ferrojellerinin Spektroskopik Karakterizasyonu

Hazırlanan P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE yarı-IPN hidrojellerinin ve ferrojellerinin yapısal karekterizasyonu FT-IR spektroskopisi tekniği kullanılarak yapılmıştır. bu ölçümler için Nicolet 6700 model FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. Bu yapılara ait elde edilen spektrumlar değerlendirilerek polimer içindeki magnetit (demiroksit) ile P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE hidrojeli arasındaki etkileşim incelenmiştir.

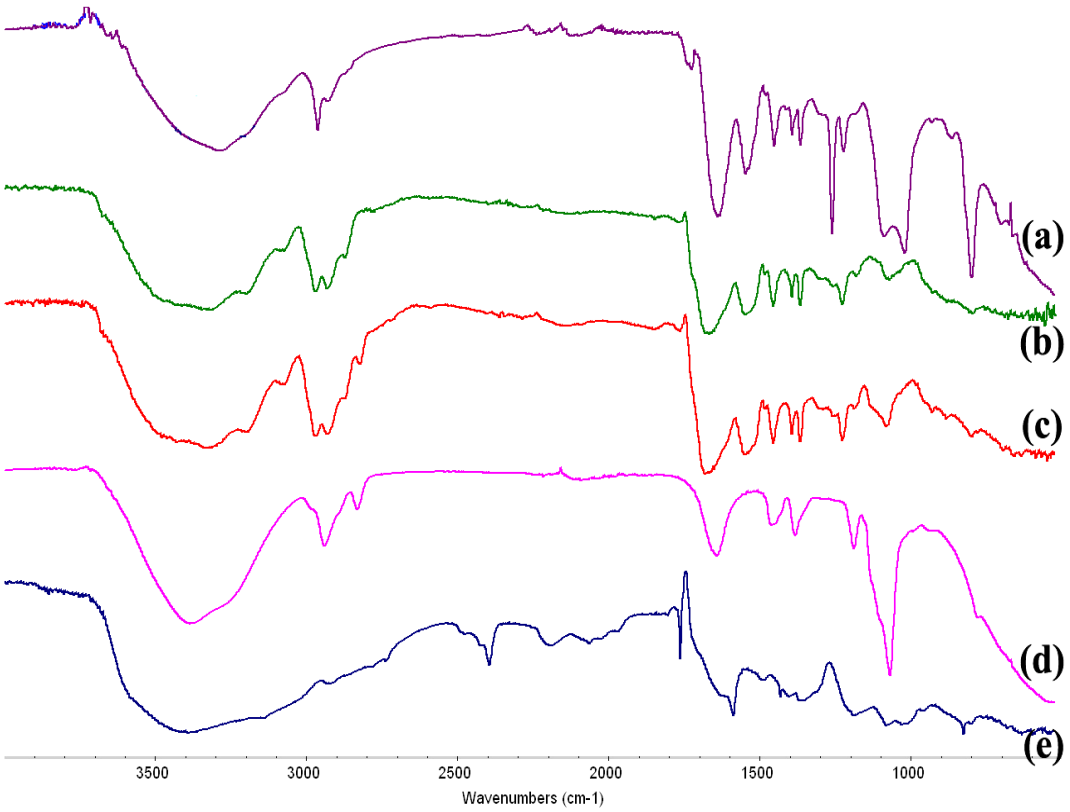
Ayrıca P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE yarı-IPN hidrojeli ve P(TBAAm-ko-AAm) kopolimeri örneklerinin de FT-IR spektrumları alınmış ve bunlar karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE yarı-IPN hidrojeli ve P(TBAAm-ko-AAm) kopolimerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde iki spektrumun çok benzer olduğu görülmüştür. Her iki spektrumda 2950 cm^{-1} da $-CH_2$ ve $-CH_3$ gruplarındaki C-H bağ gerilmesi, 1700 cm^{-1} da amit karbonilindeki C=O gerilmesi, 1550 cm^{-1} da ikincil amindeki N-H bağındaki deformasyon, 1480 cm^{-1} da $-CH_2$ grubundaki C-H bağ eğilmesi, 1390 cm^{-1} da $-CH_3$ grubundaki C-H bağ eğilmesi, 1200 cm^{-1} da metil eter grubuna ait C-O-C bağ gerilmesi, 1090 cm^{-1} da polimer ana zincirindeki C-C gerilmesine ait pikler görülmüştür. Her iki spektrumlardaki pikler aynı bölgelerde ve oldukça yakın değerde bulunmuştur. Sonuç olarak; P(TBAAm-ko-AAm) kopolimerinin PVME ile yarı-IPN oluşturması moleküller arasında herhangi bir etkileşime sebep olmamıştır.

Sadece PVME örneğine ait spektrum incelenirse P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE yarı-IPN hidrojelinin spektrumundaki $-CH_2$ ve $-CH_3$ gruplarındaki C-H bağ gerilmesi 2950 cm^{-1} den 2970 cm^{-1} e kaydığı görülmüştür. Bu durum yarı-IPN yapısındaki hapsolmuş çözücü (su) ile polimer arasındaki hidrojen bağının PVME de olmamasından kaynaklanabilir. P(TBAAm-ko-AAm)

kopolimerindeki amin bağına ait 1550 cm^{-1} daki titreşim PVME de görülmemiştir. Ayrıca 1090 cm^{-1} da polimer ana zincirindeki C-C gerilmesi piki PVME örneğinde daha belirgindir. Bunun nedeni P(TBAAm-ko-AAm) kopolimerindeki kalabalık grupların C-C bağının titreşimini engellemesi olabilir.

Literatürdeki bir çok araştırmada metaloksit katılarak hazırlanmış polimer yapılarına ait FT-IR spektrumları incelenmiş ve katyonun polimerdeki bağların titreşimini etkilediği kanıtlanmıştır. Bu konuyla ilgili yapılan bir çalışmada mağnezyumoksit ilave edilerek hazırlanmış poli(akrilik asit) kompozitinin FT-IR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre; karboksilik asit bandının (1700 cm^{-1}) kaybolup yerine metal karboksilattan kaynaklanan 1535 cm^{-1} de ve 1405 cm^{-1} de gerilme bantları ortaya çıkmıştır. Bu durum MgO ile PAA arasında çok kuvvetli bir etkileşim olduğunu göstermiştir [29].

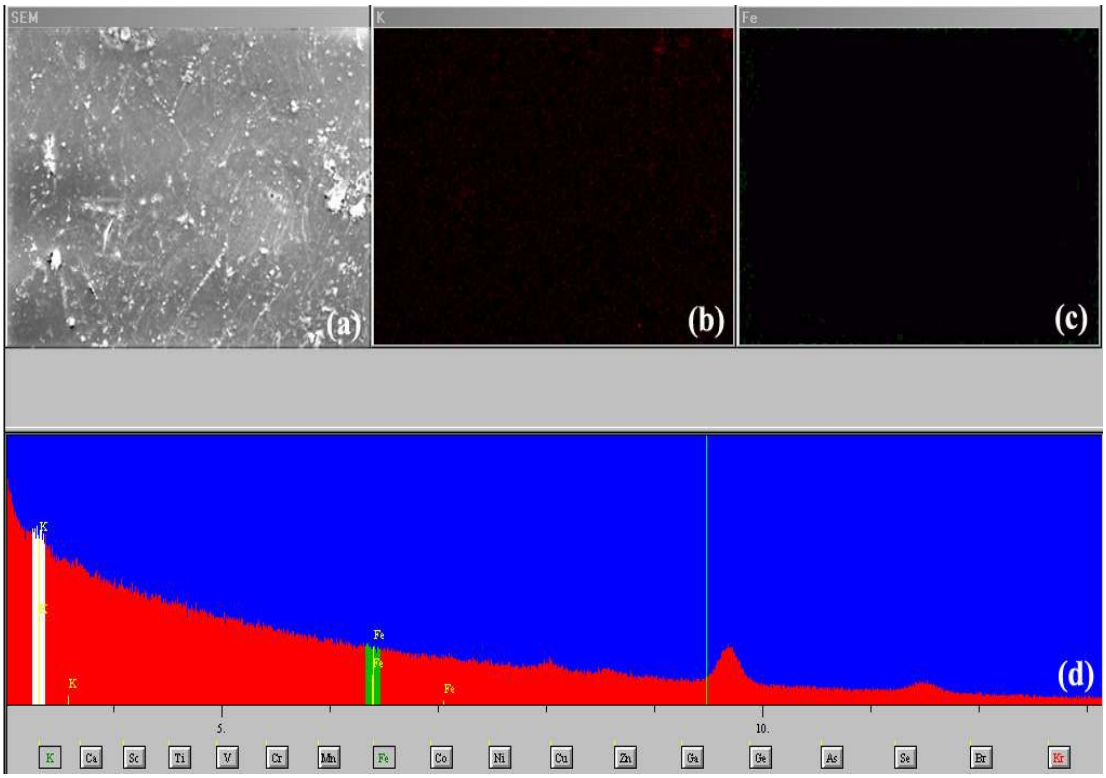
P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE yarı-IPN hidrojelleri ile ferrojellerin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında ferrojellerde; $-CH_2$ ve $-CH_3$ gruplarındaki C-H bağ gerilmesi 2950 cm^{-1} den 2900 cm^{-1} e, amit karbonilindeki C=O bağı gerilmesi 1700 cm^{-1} den 1650 cm^{-1} e, ikincil amindeki N-H bağındaki deformasyon 1550 cm^{-1} den 1520 cm^{-1} e kaydığı görülmüştür. Demiroksit ile polimer arasında kuvvetli bir etkileşim olsaydı bu frekanslardaki kayma miktarının beklenildiği gibi çok fazla olması gerekirdi. Ancak spektrum incelendiğinde böyle bir etkileşim olmadığı sadece çok zayıf etkileşimden kaynaklanan frekans kayması olduğu sonucuna varılmıştır. Ferrojelde hidrojelden farklı olarak 850 cm^{-1} da bir pik görülmüştür. Bu pik magnetit partiküldeki (Fe_3O_4) Fe-O bağının gerilme titreşimidir. Sadece magnetit partiküllere ait (Fe_3O_4) FT-IR spektrumunda bu titreşim 810 cm^{-1} da pik vermiştir.



Şekil 4.14. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojel ve ferrojelinin FT-IR spektrumu (a) P(TBAAm-ko-AAm)/PVME+Fe_3O_4 :ferrojel, (b) P(TBAAm-ko-AAm)/PVME yarı-IPN hidrojeli, (c) P(TBAAm-ko-AAm) kopolimeri, (d) PVME polimeri, (e) magnetit : Fe_3O_4

4.11. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME Hidrojellerinin ve Ferrojellerinin Yüzey ve Arayüzey Karakterizasyonu

Jellerin yüzey ve arayüzey karakterizasyonu SEM yöntemi kullanılarak yapılmış ve elde edilen görüntüler yorumlanmıştır. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin yüzeyinden alınmış SEM ve EDS görüntüleri Resim 4.3' de görülmektedir.

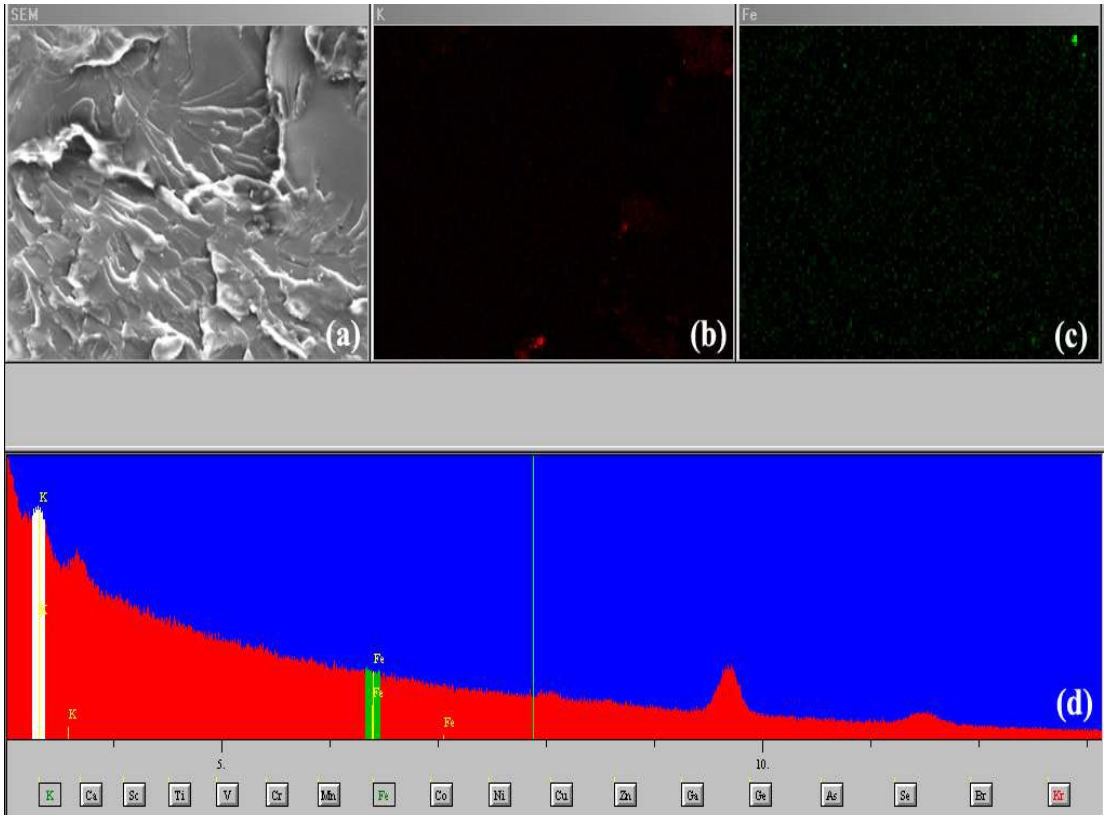


Resim 4.3. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin yüzey SEM ve EDS görüntüleri (x 500)

Görüntüde saf hidrojellere ait yüzey SEM görüntüsü (a); jeldeki K elementine ait EDS görüntüsü (b); jeldeki Fe elementine ait EDS görüntüsü (c) ve bu elmentlerin spektrumu (d) bulunmaktadır.

Jellerin yüzey SEM görüntüsü incelendiğinde homojen bir yapıda olduğu görülmektedir. Saf jellerin EDS spektrumunda bakılması istenen K ve Fe elementlerinin jel yüzeyinde bulunmadığı EDS görüntüsünde doğrulanmıştır. Bunun nedeni saf jellerin sentezi sırasında bu elementlerin kullanılmamasıdır.

P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin arayüzeyinden alınmış SEM ve EDS görüntüleri Resim 4.4' de görülmektedir.

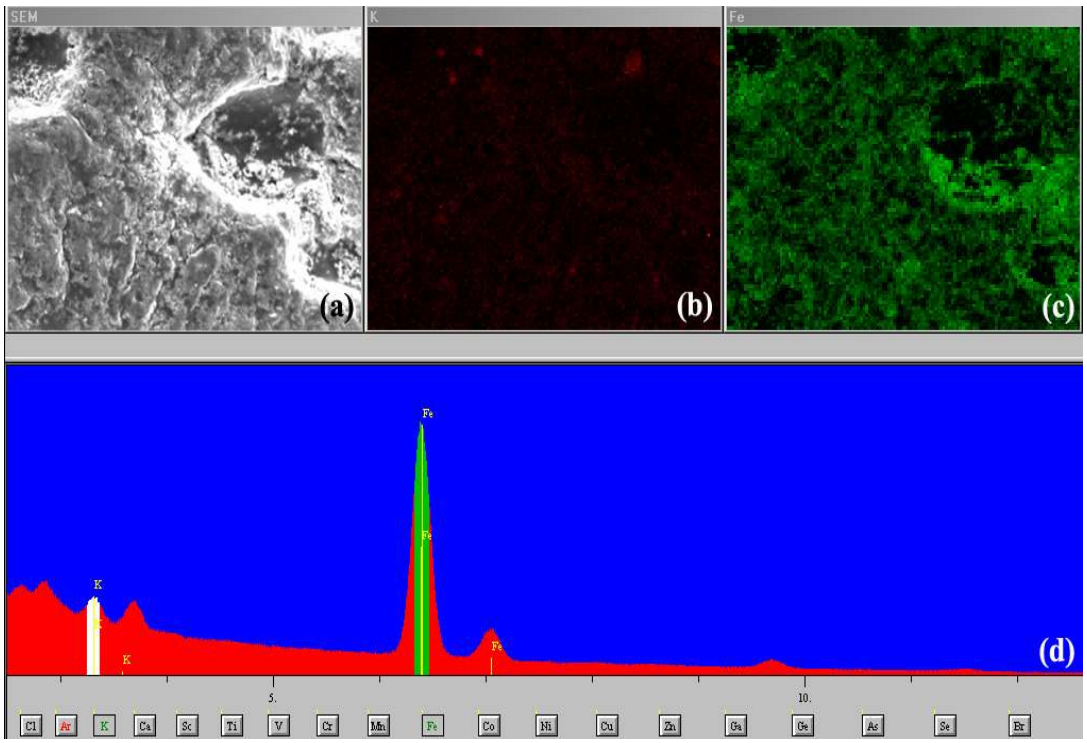


Resim 4.4. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin arayüzey SEM ve EDS görüntüleri (x 500)

Görüntüde saf hidrojellere ait arayüzey SEM görüntüsü (a); jeldeki K elementine ait EDS görüntüsü (b); jeldeki Fe elementine ait EDS görüntüsü (c) ve bu elmentlerin spektrumu (d) bulunmaktadır.

Jellerin arayüzey SEM görüntüsü incelendiğinde çapraz bağlı polimer yapısı görülmektedir. Saf jellerin EDS spektrumunda bakılması istenen K ve Fe elementlerinin jel arayüzeyinde bulunmadığı EDS görüntüsünde doğrulanmıştır.

P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin yüzeyinden alınmış SEM ve EDS görüntüleri Resim 4.5' de görülmektedir.



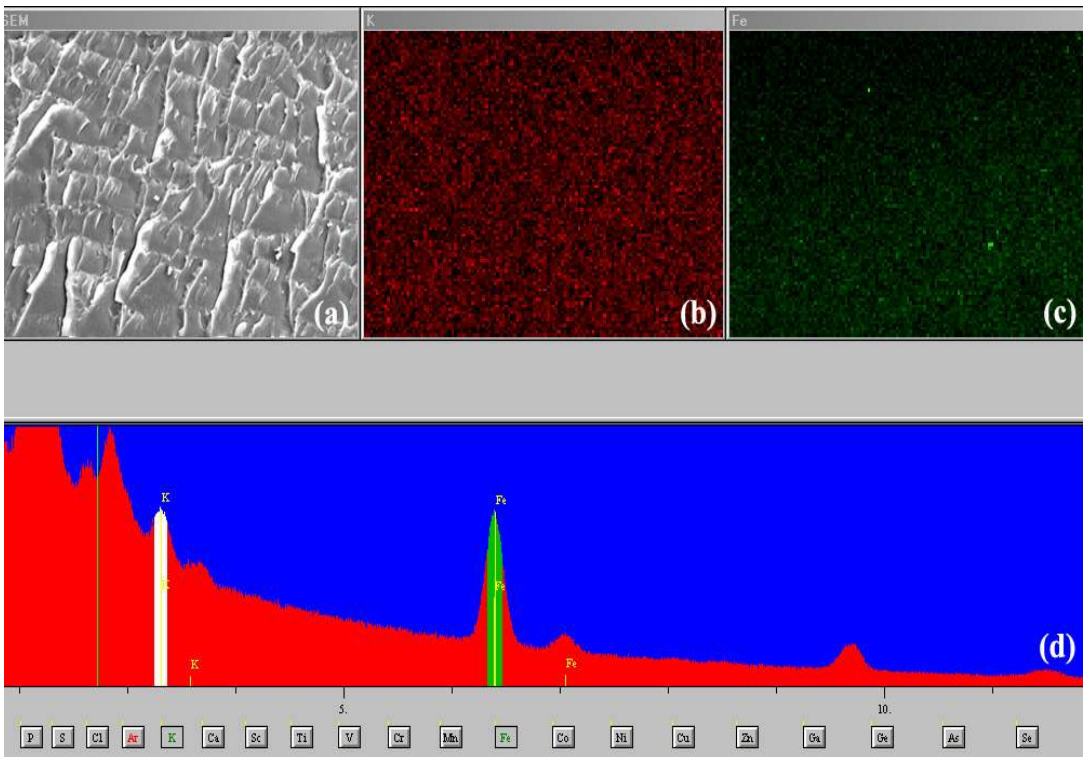
Resim 4.5. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin yüzey SEM ve EDS görüntüleri (x 500)

Görüntüde ferrojellere ait yüzey SEM görüntüsü (a); jeldeki K elementine ait EDS görüntüsü (b); jeldeki Fe elementine ait EDS görüntüsü (c) ve bu elmentlerin spektrumu (d) bulunmaktadır.

Ferrojellerin EDS spektrumunda bakılması istenen K ve Fe elementlerinin jel yüzeyinde bulundukları EDS görüntüsünde doğrulanmıştır. Ferrojellerin sentezi sırasında bu elementler kullanıldığı için bu durum beklenen bir

sonuçtur. K elementine ait (b) deki resimde K elementinin ferrojelin yüzeyinde homojen ancak az miktarda dağılıma sahip olduğu belirlenmiştir. Fe elementine ait (c) deki resimde Fe elementinin ferrojelin yüzeyinde homojen ve yüksek miktarda dağılıma sahip olduğu belirlenmiştir.

P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin arayüzeyinden alınmış SEM ve EDS görüntüleri Resim 4.6' da görülmektedir.



Resim 4.6. P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin arayüzey SEM ve EDS görüntüleri (x 500)

Görüntüde ferrojellere ait arayüzey SEM görüntüsü (a); jeldeki K elementine ait EDS görüntüsü (b); jeldeki Fe elementine ait EDS görüntüsü (c) ve bu elmentlerin spektrumu (d) bulunmaktadır.

Ferrojellerin EDS spektrumunda bakılması istenen K ve Fe elementlerinin jel yüzeyinde bulundukları EDS görüntüsünde doğrulanmıştır.

K elementine ait (b) deki resimde K elementinin ferrojelin arayüzeyinde homojen ve fazla miktarda dağılıma sahip olduğu belirlenmiştir. Fe elementine ait (c) deki resimde Fe elementinin ferrojelin arayüzeyinde homojen ancak az miktarda dağılıma sahip olduğu belirlenmiştir.

P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin arayüzey ve yüzeyinden alınmış SEM ve EDS görüntüleri karşılaştırıldığında her ikisindeki Fe dağılımının homojen ancak eşit miktarda olmadığı görülmektedir. Yüzeydeki Fe dağılımı arayüzeydekinden çok daha fazladır. Sonuç olarak; absorpsiyon yöntemi ile sentezlenen ferrojellerde manyetik partiküller jelin yüzey ve arayüzeyinde farklı dağılıma sahiptir.

5. SONUÇLAR

✓ P(TBAAm-ko-AAm)/PVME yarı-IPN hidrojelleri sabit miktarlarda TBAAm ve AAm monomerleri varlığında farklı miktarlarda MBAAm çapraz bağlayıcı ve PVME polimeri beraberinde APS-TEMED başlatıcı sistemi kullanılarak metanol-su çözücü karışımında serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir.

✓ Sentezlenen P(TBAAm-ko-AAm)/PVME yarı-IPN hidrojelleri bir hafta sulu $FeCl_3.6H_2O/FeSO_4.7H_2O$ çözeltisinde bekletildikten sonra; HNO_3 çözeltisinde yarım saat için ısıtılmıştır. Daha sonra bu jeller sulu KOH/KNO_3 çözeltisi ile muamele edilerek Fe_3O_4 magnetitlerini içeren manyetik jeller oluşturulmuştur.

✓ Sabit miktarda çapraz bağlayıcı ile hazırlanan P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE yarı-IPN hidrojeller için gravimetrik olarak % jelleşme miktarları % 102 olarak belirlenmiştir. Bu durum jel içerisinde yaklaşık olarak % 2 oranında bağlı suyun kaldığını ve monomerin polimere dönüşümünün % 100'e yakın olduğunu göstermektedir.

✓ Hazırlanan P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi incelenmiş ve bu hidrojellerin alt kritik çözünme sıcaklığına (AKÇS) sahip olduğu belirlenmiştir. Jellere ait AKÇS değeri yaklaşık 27º C bulunmuştur.

✓ Farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ve sabit miktarda PVME ile hazırlanan P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin denge şişme oranı, çapraz bağlayıcı miktarının artışıyla azalmıştır.

✓ Farklı miktarlarda PVME ve sabit miktarda çapraz bağlayıcı ile hazırlanan P(TBAAm-ko-AAm)/PVME hidrojellerinin denge şişme oranı, PVME miktarının artışıyla artmıştır.

✓ Absorpsiyon ve polimerizasyon olarak iki yöntemle sentezlenen P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin denge şişme oranlarının magnetit miktarına bağlı değişimi araştırılmıştır. Polimerizasyon ve absorpsiyon yöntemlerinin her ikisi ile sentezlenen jellerin denge şişme değerleri karşılaştırıldığında; daha az miktarda magnetit içeren polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan jellere ait şişme değerleri daha yüksek bulunmuştur. Jeldeki magnetit miktarı artışıyla, jelin şişme oranı azalmıştır.

✓ Farklı miktarlarda PVME ile sentezlenen P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE hidrojellerinin 10^0C ve 40^0C' de saf su içindeki şişme ve büzülme kinetikleri çalışmasının sonucunda PMVE yüzdesi artışıyla 40^0C sıcaklıkta büzülme oranında azalma olduğu bulunmuştur. Bu hidrojellerin şişme-büzüşme davranışlarının tersinir nitelikte değil, ancak tekrarlanabilir nitelikte olduğu belirlenmiştir.

✓ Manyetik partiküller (Fe_3O_4) içeren P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE ferrojellerin şekli ve hareketi üzerine elektrik alanın etkisi araştırılmıştır. Uygulanan elektrik alanı sonucunda jellerin katot elektrota doğru hızlı ve belirgin şekilde büküldüğü gözlenmiştir.

✓ P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE ferrojellerin içindeki manyetik partiküllerin (Fe_3O_4) varlığı elektron spin rezonans (ESR) ile doğrulanmıştır. Uygulanan 3330 G manyetik alanında P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE ferrojelleri 15600' de sinyal şiddeti vermiştir.

✓ Manyetik alana yerleştirilen P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE ferrojellerin deformasyona uğramadan hızlı ve tersinir olarak kıvrılma, uzama ve kısalma gibi şekil değiştirebildiği gözlenmiştir.

✓ Absorpsiyon ve polimerizasyon olarak iki yöntemle sentezlenen P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin TGA ölçümleri ile yapılan ısısal karakterizasyonu sonucunda; jellerin magnetit (Fe_3O_4) içeriği tesbit edilmiştir.

Absorpsiyon yöntemiyle sentezlenen P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin manyetik içeriğinin polimerizasyon yöntemiyle sentezlenenden daha fazla olduğu bulunmuştur.

✓ P(TBAAm-ko-AAm)/PMVE yarı-IPN hidrojelleri ile ferrojellerin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında piklerin yerinde belirgin bir kayma olmadığı dolayısıyla; ferrojellerdeki demiroksit ile polimer arasında kuvvetli bir etkileşim gerçekleşmediği görülmüştür.

✓ P(TBAAm-ko-AAm)/PVME ferrojellerinin arayüzey ve yüzeyinden alınmış SEM ve EDS görüntüleri karşılaştırıldığında her ikisindeki Fe dağılımının homojen ancak eşit miktarda olmadığı görülmektedir. Yüzeydeki Fe dağılımı arayüzeydekinden çok daha fazladır. Sonuç olarak; absorpsiyon yöntemi ile sentezlenen ferrojellerde manyetik partiküller jelin yüzey ve arayüzeyinde farklı dağılıma sahiptir.

KAYNAKLAR

1. Filipcsei, G., Fehér, J., Zrinyi, M., "Electric field sensitive neutral polymer gels", ***Journal of Molecular Structure,*** 554:109-117 (2000).

2. Sayar, F., Güven, G., Pişkin, E., "Magnetically loaded poly(methyl metacrylate-co-acrylic acid) nano-particles", ***Colloid and Polymer Science,*** 396:1383-1385 (2005).

3. Starodoubtsev, S.G., Saenko, E.V., Khokhlov, A.R., Volkov, V.V., "Poly(acrylamide) gels with embedded magnetite nanoparticles", ***Microelectronic Engineering,*** 69:324-329 (2003).

4. Zrinyi, M., Szabo, D., Kilian, H.-G., "Kinetics of the shape change of magnetic field sensitive polymer gels", ***Polymer Gels and Networks,*** 6:441-454 (1998).

5. Zrinyi, M., Barsi, L., Büki, A., "Ferrogels: a new magneto-controlled elastic medium", ***Polymer Gels and Networks,*** 5:415-427 (1997).

6. Gümüşderelioğlu, M., Kesgin, D., "Akıllı polimerler", ***Bilim ve Teknik,*** Aralık 52-54 (2001).

7. Ménager, C., Sandre,O., Mangili, J., Cabuil, V., "Preparation and swelling of hydrophilic magnetic microgels", ***Polymer,*** 45:2475-2481 (2004).

8. Klempner, D., Berkowski, L., "Encylopedia of Polymer Science and Engineering 8", ***Wiley-Interscience Publication***, New York, 279-341 (1986).

9. Frish, K.C., Klempner, D.,''Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly(2-ethoxyethyl methacrylate): Synthesis, chemical, mechanical, thermal properties, and morphology'', ***Polymer Engineering and Science***, 25:758-764 (1985).

10. Sperling, L.H., "Comprehensive Polymer Science 6", ***Pergomon Press,*** New York, 6:423-436 (1989).

11. Patel, A., Suthar, B., ''Interpenetrating polymer networks from castor oil-based polyurethane and poly(ethyl methacrylate)'', ***Polymer***, 31:339-343 (1990).

12. Sperling, L.H., "Interpenetrating polymer networks" ***Chemical Thecnology***, February, 104-109 (1988).

13. Ayçiçek, İ., "İyonik Poli[2-(dietilamino) etilmetakrilat-ko-N-vinil-2-pirolidon] Hidrojellerinin Sentezi ve Şişme Davranışları" , Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*** , Ankara, 38-42 (2004).

14. Kazancıoğlu, E., "Tegomer H-Si 2111-Ce(IV) redoks çifti ile başlatılmış NIPAAm jelleri ve PNIPAAm/PVSi 2250 semi IPN'leri", Yüksek Lisans Tezi, ***İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*** , İstanbul, 11-25 (2001).

15. Turan, E., "Sıcaklık duyarlı P(N-t-bütilakrilamid-ko-akrilamid) hidrojellerinin şişme davranışlarına çapraz bağlayıcı türü ve miktarının etkisi", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Ankara, 11-22 (2005).

16. Diez-Pena, E., Quijada-Garrido, 1., Barrales-Rienda, J. M., "On the water sweiling behaviour of poly(N-isopropylacrylamide) [P(N-iPAAm)], poly(methacrylic acid) [P(MAA)] their random copolymers andsequential interpenetrating polymer networks (IPNs)", ***Polymer***, 43 :4341 (2002).

17. Kim, B., Pepas, N. A, "Effect of crosslinking level on the properties of poly(metacrylic acid-co-metacryloxyetyl glycozyt) hydrogels" ***Macromolecules,*** 35: 9545 (2002).

18. Schild, H.G., "Poly(N-isoproylacrylamide): Experiment, Theory and Application,Prog." ***Polymer Science*** 17:163-249 (1992).

19. Privalov, P.L. and Gwa, S.J., ‘’Protein-protein interactions: mechanisms and modification by drugs’’, ***Pure Application Chemistry***, 61:1097 (1989).

20. Holtzer, A., Emerson, M.F., ‘’Thermodynamics of the dimerization of copper(II) Phthalocyanine-4,4',4",4'"-tetrasulphonic acid’’, ***Journal of Physical Chemistry,*** 73:26 (1969).

21. Zhu, X. X, Liu, H. Y., “Lower critical solution temperatures of N-substituted acrylamide copolymers in aqueous solutions”, ***Polymer,*** 40:6985-6990 (1999).

22. Shing, B., C., Kim, S. S., Ko, K. J., Jegal, J., Lee, M. B., "Gradual phase transition of poly(N-isoproylacrylamide-co-acrylic acid) gel induced by elctric current", ***European Polymer Journal,*** 39:579-584 (2003).

23. Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., "Enstrümental Analiz Yöntemleri", ***Hacettepe Üniversitesi Yayınları***, Ankara, 243-254 (1997).

24. Kondo, A., Fukuda, H., "Preparation of Thermo-Sensitive Magnetic Hydrogel Microspheres and Application to Enzyme Immobilization", ***Journal of Fermantation and Bioengineering,*** 84 4:337-341 (1997).

25. Lao, L.L., Ramanujan, R.V., "Magnetic and hydrogel composite materials for hyperthermia applications", ***Journal of Materials Science,*** 15:1061-1064 (2004).

26. Takahashi, F., Sakai, Y., Mizutani, Y., "Immobilized enzyme reaction controlled by magnetic heating: Fe_2O_3 loaded thermosensitive polymer gels consisting of N- isopropilacrylamide and acrylamide", ***Journal of Fermantation and Bioengineering,*** 83:2 152-156 (1997).

27. Xulu, P.M., Filipcsei, G., Zrinyi, M., "Preparation and responsive properties of magnetically soft poly(N-isopropylacrylamide) gels" ***Macromolecules,*** 33:5 1716-1719 (2000).

28. Kim, J., H., Lee, S., B., Kim, S., J., Lee, Y., M., “Rapid temperature/pH pesponse of porous alginate-g-poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels”, ***Polymer***, 43:7549-7558 (2002).

29. Çaykara, T., "Silika dolgulu PAA kompozitlerinin hazırlanması ve karekterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, ***Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Ankara, 75-78 (1992).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YÖRÜK, Döne
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 12.12.1981 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 244 49 99
Faks : -
e-mail : done_yoruk@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	2006
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2004
Lise	Mehmetçik Lisesi	2000