



**N-VİNİLİMİDAZOL TEMELLİ
KUATERNER AMONYUM FONKSİYONEL KOPOLİMER
HİDROJEL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

Özlem DİKİŞLER

Eskişehir 2018

**N-VİNİLİMİDAZOL TEMELLİ
KUATERNER AMONYUM FONKSİYONEL KOPOLİMER
HİDROJEL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Özlem DİKİŞLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Murat ERDEM**

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nisan 2018**

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1403F094 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özlem DİKİŞLER'in “*N*-Vinilimidazol Temelli Kuaterner Amonyum Fonksiyonel Kopolimer Hidrojel Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı tezi 20/04/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Fen Bilimleri Enstitüsü Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı)

: Doç. Dr. Murat ERDEM

Üye

: Prof. Dr. Hayrettin TÜRK

Üye

: Doç. Dr. Serkan EMİK

Prof. Dr. Ersin YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

N-VİNİLİMİDAZOL TEMELLİ KUATERNER AMONYUM FONKSİYONEL KOPOLİMER HİDROJEL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Özlem DİKİŞLER

Kimya Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nisan 2018

Danışman: Doç. Dr. Murat ERDEM

Bu çalışmada, serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile *N*-vinilimidazol temelli kopolimer hidrojeller sentezlenmiş, bu jeller bazı spektrometrik ve mikroskopik yöntemler ile karakterize edilmiş ve sudaki şişme davranışları incelenmiştir. Komonomer (fonksiyonel monomer) olarak 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMA) ve onun kuaternize türevleri kullanılmıştır. Fonksiyonel monomerler, kuaterner amonyum gruplarına sahip ve amonyum konumlarında farklı zincir uzunluğunda alkil grupları veya benzil grubu içeren yapılardır.

Jeller, fonksiyonel monomerin kimyasal yapısına ve kopolimer içindeki oranına göre farklı şişme davranışları ortaya koymuştur. Hidrofilik fonksiyonel monomer varlığı denge şişme oranı (S_{maks}) değerinde belirgin bir artışa neden olmuş, tüm kopolimerlerde bu değer homopolimer poli(*N*-vinilimidazole)'e kıyasla daha yüksek olmuştur. 1,0 g homopolimer 4,4 g su tutabilirken, aynı miktar kopolimer için bu değer 61,3 g su ile yaklaşık %1290 kat artmıştır. Kopolimerlerin dengede su içeriği (DSİ) değerleri, homopolimerin DSİ değeri olan 0,815'den çoğunlukla yüksek olmuştur. Bazı kopolimer jeller homopolimere kıyasla neredeyse 12 kat daha hızlı şişmiştir. Homopolimer ve düşük oranda fonksiyonel monomer içeren kopolimer hidrojellerin bir kısmı için Fick-tipi difüzyon söz konusudur ve şişme difüzyon kontrollüdür.

Anahtar Sözcükler: *N*-Vinilimidazol, 2-(Dimetilamino)etil metakrilat, Hidrojel, Fick tipi difüzyon

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF QUATERNARY AMMONIUM FUNCTIONAL *N*-VINYLMIDAZOLE BASED COPOLYMER HYDROGELS

Özlem DİKİŞLER

Chemistry Program

Anadolu University, Graduate School of Sciences, April 2018

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat ERDEM

In this study, firstly, *N*-vinylimidazole based copolymer hydrogels were synthesized by free radical solution polymerization. Then, some spectrometric and microscopic techniques were applied for the characterization, and swelling behaviors of the polymers in distilled water were investigated. 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMA) and their quaternized derivatives were used as comonomer (functional monomer). Functional monomers have quaternary ammonium ions in their structures and different alkyls with varying chain length or benzyl group on these ammonium functionality.

Each copolymer gel showed different swelling behavior from the others according to their chemical structure and the ratio of functional monomer in the copolymer matrix. In the presence of hydrophilic functional monomer, equilibrium swelling rate (S_{max}) of copolymers significantly increased, and S_{max} values of all copolymers were higher than that of homopolymer. 1.0 g of homopolymer absorbed 4.4 g of water, while this value increased by about 1290% to 61.3 g of water for the same amount of copolymer. Equilibrium water content (EWC) of the homopolymer was 0.815 and EWC for copolymers were mostly higher than 0.815. Some copolymer gels swell almost 12 times faster than homopolymer. The water transport mechanism into polymeric matrix was Fickian (diffusion-controlled) for copolymer hydrogels incorporated lower amount of functional monomer, as for the homopolymer.

Keywords: *N*-Vinylimidazole, 2-(Dimethylamino)ethyl metacrylate, Hydrogel, Fickian type diffusion

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmamın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Özlem DİKİŞLER

TEŞEKKÜR

Bilgi birikimi ve tecrübesi ile tez çalışmamın yönlendirilmesi, yürütülmesi ve sonuca ulaşabilmesi için gerekli desteği hiç bir zaman benden esirgemeyen, farklı bakış açısı sayesinde yüksek lisans eğitimim boyunca kendisinden çok şey öğrendiğim, her zaman sevgi ve saygı duyacağım çok değerli hocam Doç. Dr. Murat ERDEM'e,

Hayatım boyunca sevgisini, maddi ve manevi desteğini benden asla esirgemeyen ve beni hep sevgi ve sabırla destekleyen, benim için çok değerli annem ve babama,

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Özlem DİKİŞLER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimerler ve Polimerlerle İlgili Temel Kavramlar	2
1.2. Hidrojeller	8
1.2.1. Hidrojellerin sınıflandırılması	10
1.2.2. Akıllı polimer.....	13
1.2.3. Hidrojellerde suyun konumu	16
1.2.4. Hidrojellerde şişmeyi etkileyen faktörler	17
1.3. Difüzyon Davranışları ve Fick Yasaları	18
2. MATERYAL VE YÖNTEM	22
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
2.2. Analizler ve Karakterizasyon Çalışmaları.....	23
2.3. Hidrojellerin Sentezi	23
2.3.1. DMA'nın kuaternizasyonu.....	23

2.3.2. Poli(<i>N</i> -vinilimidazol) homopolimer hidrojelinin ve kopolimer hidrojellerin sentezi.....	24
2.4. Şişme Deneyleri	25
3. TARTIŞMA	27
3.1. Hidrojellerin Sentezi	27
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	29
3.3. Şişme Kinetiği ve Difüzyon.....	32
4. SONUÇ.....	46
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. pH duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan monomerler	15
Çizelge 1.2. Difüzyon ile serbestleşme mekanizmasının analizi	20
Çizelge 2.1. Kuaternizasyon süreçlerinin detayları	24
Çizelge 2.2. Kopolimer hidrojellerin bileşim ve kodları	25
Çizelge 3.1. Hidrojeller için yalancı-ikinci-dereceden kinetik parametreleri	40
Çizelge 3.2. Hidrojeller için difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayıları	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Poliester oluşumu reaksiyonu.....	4
Şekil 1.2. Akrilonitrilin radikalik katılma polimerizasyonu.....	5
Şekil 1.3. BPO ve AIBN başlatıcılarının ısıl parçalanma reaksiyonları.....	6
Şekil 1.4. Jel ve kserojelin şematik gösterimi	8
Şekil 1.5. Hidrojelin şematik gösterimi	9
Şekil 1.6. Hidrojeller içindeki dört temel moleküler etkileşim	10
Şekil 1.7. pH-duyarlı anyonik ve katyonik hidrojellerin şişmesi	15
Şekil 1.8. Hidrojellerde suyun konumu	17
Şekil 1.9. Bir hidrojele ait su difüzyonunun şematik gösterimi	20
Şekil 2.1. Fonksiyonel monomer sentezinde ve hidrojellerin eldesinde kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları	22
Şekil 3.1. Reaksiyonlar ve hidrojellerin olası yapısı	28
Şekil 3.2. Hidrojellere ait FT-IR spektrumları	30
Şekil 3.3. Hidrojellere ilişkin SEM görüntüleri.....	31
Şekil 3.4. p(VIm) hidrojel için şişme oranının zamana bağlı değişimi	32
Şekil 3.5. p(V-nQC5) serisi hidrojeller için şişme oranının fonksiyonel monomer miktarına ve zamana bağlı değişimi.	33
Şekil 3.6. p(V-nQC8) serisi hidrojeller için şişme oranının fonksiyonel monomer miktarına ve zamana bağlı değişimi.	33
Şekil 3.7. p(V-nQC14) serisi hidrojeller için şişme oranının fonksiyonel monomer miktarına ve zamana bağlı değişimi	34
Şekil 3.8. p(V-nQBC) serisi hidrojeller için şişme oranının fonksiyonel monomer miktarına ve zamana bağlı değişimi.	34
Şekil 3.9. p(V-nDMA) serisi hidrojeller için şişme oranının fonksiyonel monomer miktarına ve zamana bağlı değişimi	35
Şekil 3.10. S_{maks} değerlerinin fonksiyonel monomer türüne ve yüzdesine bağlılığı	37
Şekil 3.11. DSI değerlerinin fonksiyonel monomer türüne ve yüzdesine bağlılığı	37

Şekil 3.12. p(V-nQC5) serisi hidrojeller için t/S-t grafikleri.....	38
Şekil 3.13. p(V-nQC8) serisi hidrojeller için t/S-t grafikleri.....	38
Şekil 3.14. p(V-nQC14) serisi hidrojeller için t/S-t grafikleri.....	39
Şekil 3.15. p(V-nQBC) serisi hidrojeller için t/S-t grafikleri	39
Şekil 3.16. p(V-nDMA) serisi hidrojeller için t/S-t grafikleri.....	40
Şekil 3.17. p(V-nQC5) serisi hidrojeller için lnF-lnt grafikleri.....	42
Şekil 3.18. p(V-nQC8) serisi hidrojeller için lnF-lnt grafikleri.....	42
Şekil 3.19. p(V-nQC14) serisi hidrojeller için lnF-lnt grafikleri.....	43
Şekil 3.20. p(V-nQBC) serisi hidrojeller için lnF-lnt grafikleri	43
Şekil 3.21. p(V-nDMA) serisi hidrojeller için lnF-lnt grafikleri.....	44



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BPO	: Benzoil peroksit
AIBN	: 2,2'-azo-bis-isobutironitril
IPN	: Interpenetrating network hydrogels
AKÇS	: Alt kritik çözünme sıcaklığı
ÜKÇS	: Üst kritik çözünme sıcaklığı
Q_d	: Denge şişme oranı
M_t	: t anında serbestleşen etken madde miktarı
M_∞	: Sonsuz zamanda serbestleşen etken madde miktarı
k	: Salım hız sabiti (Kinetik Sabit)
n	: Etken madde serbestleşme mekanizmasını karakterize eden üstel sayı
A	: Serbestleşme yüzey alanı
R_{gevsme}	: Gevşeme Hızı
R_{dif}	: Difüzyon Hızı
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
PHEMA	: Poli(2-hidroksietil metakrilat)
AAM	: Akrilamid
BAAM	: N,N'-metilenbisakrilamid
C5	: 1-Bromopentan
C8	: 1-Bromoktan
C14	: 1-Bromotetradekan
BC	: Benzil klorür
FTIR	: Fourier Dönüştümlü İnfrared Spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
p(VIm)	: Poli(Vinilimidazol)
S_{mak}	: Denge Şişme Oranı
S	: Şişme oranı
M_0	: Kuru hidrojel kütlesi
M_t	: t anındaki şişmiş hidrojel kütlesi
DSİ	: Dengede su içeriği

M_d	: Dengedeki şişmiş hidrojinin kütlesi
k_s	: Şişme hız sabiti
D	: Difüzyon katsayısı
r_0	: Başlangıç şişme hızı
r	: Şişmiş hidrojinin yarıçapı



1. GİRİŞ

Hidrojeller, suda çözünmeyip kendi kuru kütlelerinin %20 veya daha fazla suyu absorplayabilen, çapraz bağlı, hidrofilik polimer yapılarıdır. Homopolimer veya kopolimer yapıda olabilirler ve kimyasal veya fiziksel çapraz bağların varlığı nedeniyle çözünmezdirler. Hidrojellerin üç boyutlu yapısı zincirler arası kimyasal bağlar ve/veya iyonik etkileşim, hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler gibi fiziksel etkileşimler aracılığıyla sağlanır (Bryne, Park ve Peppas, 2002). Hidrojeller dış çevreye bağlı olarak belirgin bir şekilde “şişme-büzüşme” davranışı gösterebilirler. Dış çevrede meydana gelen pH, sıcaklık, iyonik şiddet, çözücü bileşimi ve elektromanyetik/elektrik alan değişimleri ile birlikte büyük davranış değişiklikleri gösteren bu yapılar “uyarı-cevap hidrojelleri” olarak adlandırılırlar (Peppas ve ark., 2000). Akıllı jel olarak da isimlendirilen hidrojellere tedavi amaçlı kontrollü ilaç salım sistemlerinde, cerrahi operasyonlarda yara kapatma işlemlerinde, yara/yanık tedavisinde, tarımda, dekoratif amaçlı süs eşyası ve oyuncak üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Biyouyumluluklarının yanı sıra sahip oldukları su içeriği, doğal dokulara benzer kauçuğumsu yapıları ve düşük yüzey gerilimlerinden dolayı insan dokusuna benzer yapıda olmaları nedeniyle tıpta ve farmasötik alanda pek çok uygulama alanı bulmuşlardır. Kontakt lens, biyosensörler için membran, yapay kalp, kas ve deri materyalleri, kontrollü ilaç salım sistemleri ve enzim immobilizasyonu için destek materyal olarak kullanımları bu uygulamalardan bazılarıdır. Kullanım alanlarının fazlalığı, çapraz bağlı olmaları nedeniyle çözücü ortamında çözünmemeleri ve yapılarına çözücünün yoğun bir şekilde difüzyonundan kaynaklanır. Hidrojellerin şişme davranışı; jelin hidrofilik/hidrofobik karakterine, ortamın iyonik şiddetine ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Bu değişkenler hidrojeller üzerine yapılan çalışmaların temelini oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, ilk olarak *N*-vinilimidazol ile farklı karbon sayısına sahip alkil halojenürler ve benzil klorür ile kuaternize edilen 2-(dimetilamino)etil metakrilatın (kuaternize DMA/QDMA/fonksiyonel monomer) farklı bileşime sahip kopolimer hidrojeller sentezlenmiştir. Çeşitli spektroskopik ve mikroskopik yöntemler ile karakterizasyonun ardından hidrojellerin sudaki şişme davranışları incelenmiştir. Jeller, QDMA'nın kimyasal yapısına ve kopolimer içindeki oranına göre farklı şişme davranışları ortaya koymuş, fonksiyonel monomer varlığında denge şişme oranı ve dengede su içeriği değerleri artmıştır.

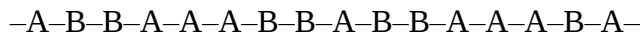
1.1. Polimerler ve Polimerlerle İlgili Temel Kavramlar

Polimerler, monomer olarak isimlendirilen küçük mol kütleli moleküllerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan makro yapılardır. *Monomerler* uygun fonksiyonel grupları aracılığıyla birbirlerine bağlanarak büyük polimer moleküllerini veya zincirlerini oluştururlar. Monomer moleküllerinin polimer yapısına dönüşümü *polimerleşme reaksiyonları* üzerinden olur. Polimer molekülleri çok sayıda tekrarlanan birimden meydana gelir ve tekrarlanan bu birimlere *yinelenen birim* veya *mer* adı verilir (Saçak, 2015).

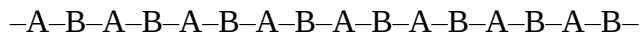
Kolay işlenebilmeleri, hafif olmaları, korozyona karşı dayanıklı olmaları, mekanik ve fiziksel özelliklerinin yeterli/iyi olması, düşük ısı iletimleri, estetik görünüme sahip olmaları ve esneklikleri polimerleri üstün özellikli malzemeler sınıfına sokmaktadır (Pişkin, 1987).

Homopolimerler, tek tür monomerden sentezlenen polimerlerdir. Polietilen, polistiren ve poli(vinil klorür) birer homopolimerdir. Zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi içeren yapılar ise *kopolimer* olarak isimlendirilirler. Monomerlerinin diziliş biçimine bağlı olarak kopolimerler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler:

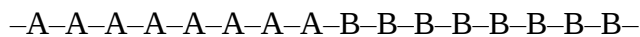
- *Rastgele kopolimerlerde*, A ve B monomer birimlerinin polimer zincirindeki sıralanmasında bir düzen yoktur. Rastgele kopolimerlerin özellikleri çoğunlukla kendisini oluşturan monomerlerin homopolimerlerinden farklıdır.



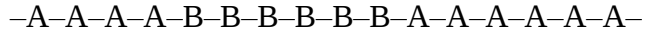
- *Ardışık kopolimerlerde*, A ve B monomer birimleri polimer zincirinde periyodik olarak belli bir düzende sıralanırlar.



- *Blok kopolimerler*, farklı homopolimer zincirlerinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşurlar.

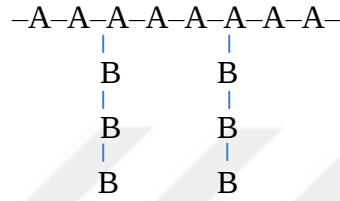


İki bloklu kopolimer



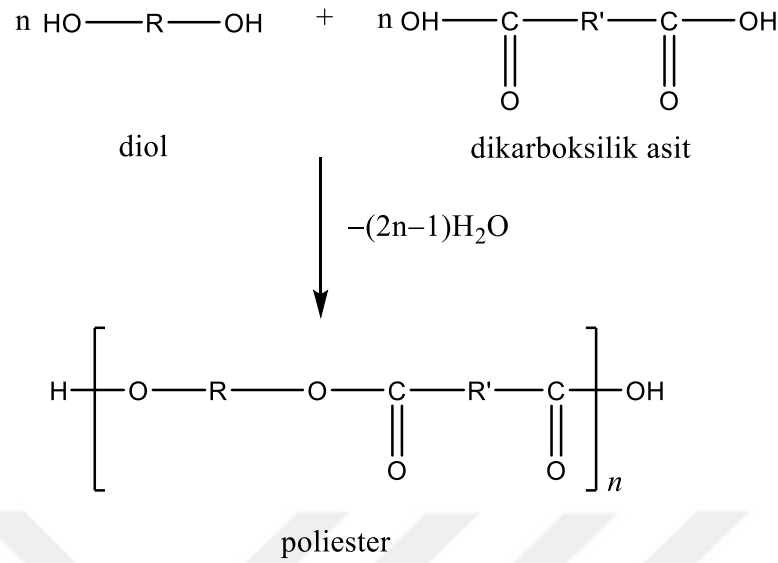
Üç bloklu kopolimer

- *Aşı kopolimerler*, kimyasal yapıları farklı iki polimer zincirinin, zincir sonları dışında bir konumdan birbirine bağlanmaları ile oluşurlar (Saçak 2015).



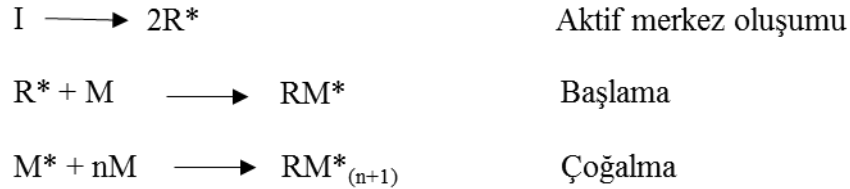
Polimerleşme reaksiyonlarında, reaksiyon mekanizması oldukça önemli ve belirleyicidir. Zira mekanizma, reaksiyon hızı ve polimerlerin mol kütlesinin zaman bağlı olarak değişimi gibi kritik parametreler/süreçler ile ilgili önemli bilgiler verir (Beşergil, 2003). Reaksiyon mekanizmasına göre polimerler iki temel sınıfa ayrılır: basamaklı polimerizasyon (kondenzasyon polimerizasyonu) ve katılma polimerizasyonu (zincir polimerizasyonu). Basamaklı polimerizasyonda; polimer zincirleri adım adım ve yavaş bir şekilde büyürler ve yüksek mol kütleli polimer ancak polimerizasyon sürecinin sonuna doğru elde edilir. Basamaklı polimerizasyon reaksiyonları genellikle kondenzasyon reaksiyonları üzerinden yürür ve bu nedenle basamaklı polimerizasyon çoğunlukla *kondenzasyon polimerizasyonu* olarak da adlandırılır. Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin genellikle H_2O , NH_3 , CO_2 , N_2 , HCl gibi küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin en az iki fonksiyonel grup içermesi gerekliliğidir. $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplara sahip monomerler esterleşme, amidleşme vb. reaksiyonlarla kondenzasyon polimerleri oluştururlar.

Monomerlerin her ikisinin de bifonksiyonel olması durumunda (diol ve dikarboksilik asit gibi), her reaksiyon adımında oluşan yeni molekül üzerinde iki fonksiyonel grup bulunacaktır. Böyle bir molekül kondenzasyonu sürdürebilir ve böylece Şekil 1.1'de verilen genel reaksiyona uygun olarak yüksek mol kütleli polimer elde edilir (Saçak 2015).



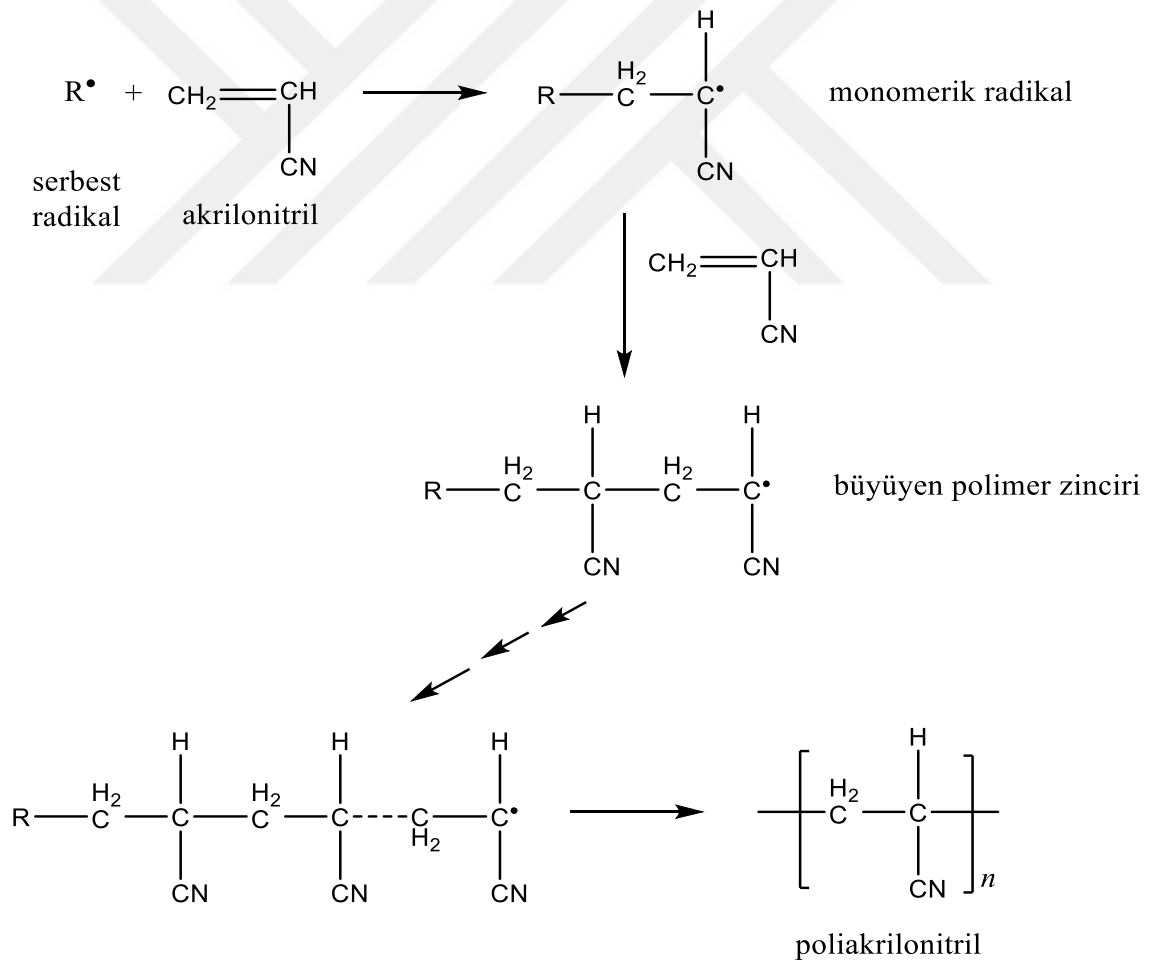
Şekil 1.1. Poliester oluşumu reaksiyonu

Katılma polimerizasyonu, genellikle yapısında π -bağları bulunduran monomerler üzerinden gerçekleşir. Monomerlerdeki π -bağının kopmasıyla polimerleşme başlar ve çok sayıda monomer molekülü kendi aralarında kimyasal bağ oluşturarak polimeri oluşturur. Katılma polimerizasyonunda monomerler aktif merkezlere birer birer katılarak polimer zincirlerini büyütürler ve polimerizasyon boyunca mol kütlesi fazla değişmez. Katılma polimerizasyonunda, genel formülü $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ olan stiren, etilen, vinilklorür gibi dien veya doymamış bağ içeren monomerlerin bağlarından biri başlatıcı molekülün atağı/saldırısı ile kırılır. Böylece bir nükleofil, elektrofil veya radikal oluşur ve monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zinciri oluştururlar.



Burada; I başlatıcıyı, R^* aktif merkezi ve M monomeri göstermektedir. Ucunda aktif bir merkez bulunan polimer zinciri ise $\text{RM}^*_{(n+1)}$ ile gösterilmiştir. Polimerizasyon, ortamda bulunan diğer aktif merkezler ile şartlara göre farklı oranlarda sonlanır. Akrilonitril gibi bir vinil monomerinin katılma polimerizasyonunda başlatıcı

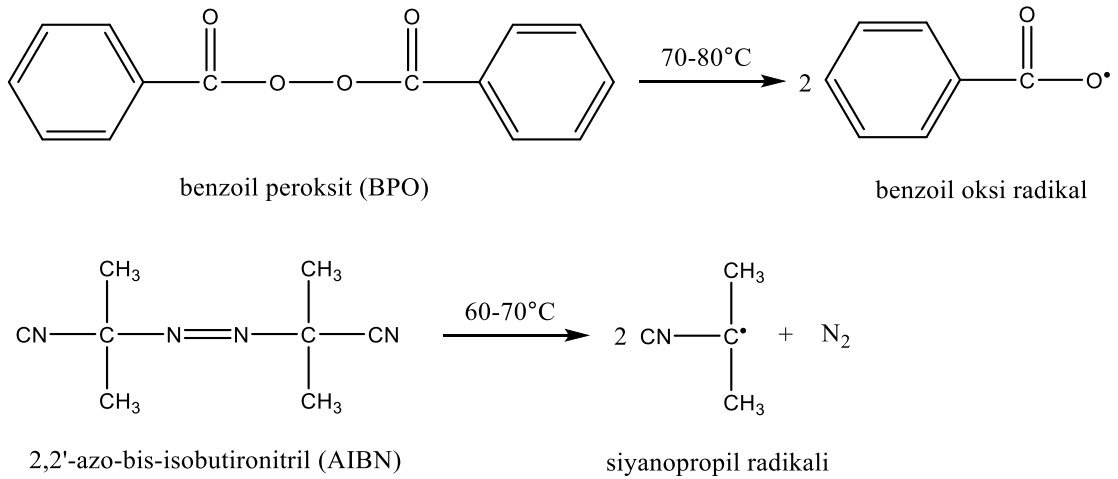
molekölünden elde edilen radikal, π -elektronlarının birisi üzerinden monomer ile birleşerek ilk monomerik radikali oluşturur. Reaksiyonun bu aşaması başlama basamağıdır. Çoğalma basamağında, ikinci bir monomer, başlama basamağında oluşmuş radikalik aktif merkeze benzer biçimde katılır ve polimerizasyon, monomerlerin radikalik aktif zincire ardarda katılmasıyla ilerler. Sonlanma basamağında ise aktif polimer zincirleri *sonlanma reaksiyonları* adı verilen reaksiyonlarla aktifliklerini kaybederler. Bir sonlanma reaksiyonu, aktif iki zincirin uçlarındaki radikaller üzerinden birleşmesiyle olabileceği gibi, aktif zincirlerden birinden diğerine bir atomun aktarılması ile de olabilir. Sonuçta monomer katma yeteneği olmayan ve birleşen zincirlere kıyasla daha uzun bir ölü polimer zinciri oluşur (Şekil 1.2) (Pişkin, 1987; Saçak, 2015).



Şekil 1.2. Akrilonitrilin radikalik katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonları; anyonik, kationik veya serbest radikal sistemler olmak üzere 3 grupta incelenir. Bu sistemler monomerlerin taşıdıkları sübstitüe gruplara göre belirlenir. Bu gruplardan; $-\text{CN}$, $-\text{COOR}$ ve $-\text{CONH}_2$ gibi elektron çeken sübstitüentler monomerlerde bulunan çift bağın elektron yoğunluğunu azalttıklarından, monomerin anyonik polimerleşmeye eğilimli olmasına neden olurlar. Alkenil, alkoksi ve fenil gibi elektron verici sübstitüentler de bağlı oldukları monomerde bulunan çift bağın nükleofilliğini arttırarak monomerin kationik polimerizasyona eğilimli olmasına neden olurlar.

Serbest radikal zincir polimerleşmesinin ilk aşaması olan aktif merkezlerin oluşmasında, π -bağının kopması birinci koşuldur. Bu bağın homolitik parçalanması ile aktif merkezlerin oluşması; başlatıcı, ısı, yüksek enerjili ışınların etkisiyle ya da fotokimyasal etkiyle olabilir. Bu yöntemlerden en yaygın ve pratik olanı, başlatıcı kullanılarak yapılan uygulamalardır. Başlatıcı olarak kullanılan maddede en az enerji ile homolitik parçalanmaya uğrayan kimyasal bağın olması gerekir. Bu nedenle en çok kullanılan başlatıcılar, organik peroksitler ile azo bileşikleridir. Peroksitlerden benzoil peroksit (BPO); azo bileşiklerinden de azo-bis-izobütironitril (AIBN) en çok kullanılan başlatıcılardır. BPO ve AIBN'e ait ısı parçalanma reaksiyonları Şekil 1.3'te gösterilmektedir (Saçak, 2015).



Şekil 1.3. BPO ve AIBN başlatıcılarının ısı parçalanma reaksiyonları

Üretim süreci ve reaksiyon ortamına göre polimerizasyon süreçleri değişkenlik gösterir. *Yığın (kütle) polimerizasyonu*, monomerlerin doğrudan başlatıcı, ısı, ışın gibi polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştirildiği bir tekniktir. Safsızlık yaratacak maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı çok az olup polimer ürünün ayrılması oldukça kolaydır. Kütle polimerizasyonu genellikle ekzotermik olduğu için ısı transferi kolayca yapılabilir. Ancak polimerizasyon sırasında artan ortam viskozitesi, ısı aktarımını ve karıştırmayı zorlaştırır. Ayrıca reaksiyona girmeyen monomerlerin temizlenmesi gerekir. Bu dezavantajlar büyük ölçeklerde üretim yapılmasını sınırlar. Kütle polimerizasyonu özellikle laboratuvar çalışmalarında kullanılan bir polimerizasyon yöntemi olup, kondenzasyon polimerizasyonları için oldukça uygundur.

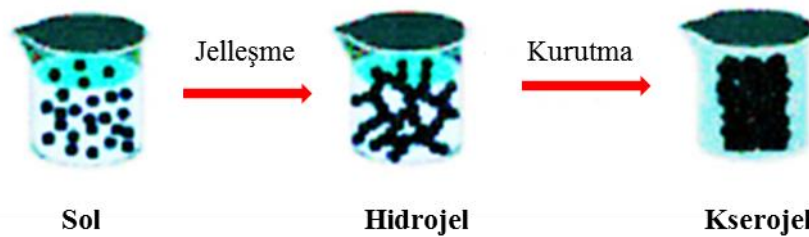
Çözeltili polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir. Polimerizasyonda kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözerse polimerizasyon homojen bir ortamda başlar, ilerler ve sonlanır. Buna *homojen çözeltili polimerizasyonu* denir. Çözücünün monomeri çözüp, polimeri çözmemesi durumunda ortamda ise çözünmeyen toz ve tanecik halinde polimer kalacağı için ortamın homojenliğinden söz edilemez. Bu tür çözeltili polimerizasyonlarına *heterojen çözeltili polimerizasyonu* denir.

Süspansiyon polimerizasyonu, monomer moleküllerinin kendilerini çözmeyen bir çözücü içerisinde polimerleşmesi temeline dayanır. Su, en çok kullanılan çözücüdür. Monomer, sulu fazda 0,01-0,5 cm çapında damlalar halinde dağıtılır, yani monomerin suda süspansiyonu yapılır. Reaksiyon ortamına süspansiyonunun kararlı olması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için *stabilizatör* denilen bileşikler katılır. Bu maddeler monomer damlacıklarının etrafını sararak onların kümeleşmesini engellerler. Stabilizatör olarak genellikle jelatin, kaolin, pudra, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar ve alüminyum hidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılır. Ayrıca mekanik karıştırma ile damlaların birbirine yapışması engellenir. Polimerizasyon başlatıcısı olarak monomerde (organik fazda) çözünen başlatıcılar kullanılmaktadır. Polimerizasyon sonunda elde edilen katı polimer sıvı fazdan süzülerek ayrılır ve kurutulur.

Emülsiyon polimerizasyonu, uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile su içinde dağılmış monomerin polimerleştirilmesi yöntemidir. Reaksiyon ortamında, bir yüzey aktif madde ve suda çözünen bir başlatıcı bulunur. Ortamın sürekli karıştırılması ile monomerin oldukça küçük çaplı damlacıklar halinde suda dağılması sağlanır. Monomer yüzey aktif bir madde ile kararlı hale getirilir ve polimerizasyonun içinde yürüyeceği *miseller* oluşur. Misellerin bir ucu hidrofobik diğer ucu hidrofiliktir. Polimerleşme misellerde hızla ve nispeten düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Miseli oluşturan bu moleküllerin, hidrokarbon kuyrukları miselin içine, iyonik uçları ise suya doğru dönük durmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonunun tekniği özellikle sentetik kauçuk üretiminde kolaylık sağlar. Boya sanayisinde bağlayıcı üretiminin yanısıra lastik endüstrisinde önemli bir polimer olan stiren-bütadien kauçuğun üretiminde emülsiyon polimerizasyonundan faydalanılır (Pişkin, 1987).

1.2. Hidrojeller

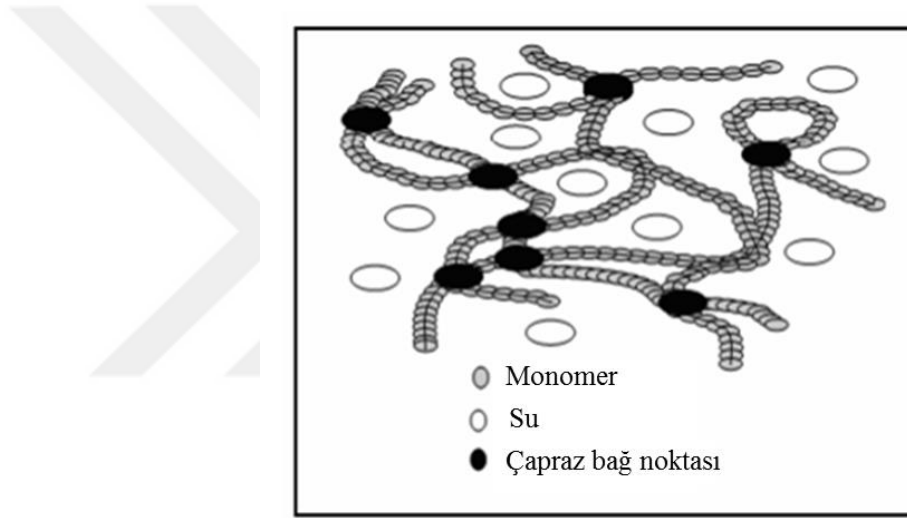
Genel olarak, sıvı molekülleri absorplamış çapraz bağlı polimerlere *jel* adı verilir. Jeller, ilk kez 1842’de Lipwitz’in sulu lityum ürat çözeltisi üzerine çalışması sırasında fark edilmiştir. İlk kez Wichterle ve Lim (1960) tarafından, biyo-uyumlu poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) temelli hidrojeller sentezlenmiştir. Hidrojellerin su tutma kapasitesi %100’ün üstüne çıkarsa bu tip hidrojellere *süper absorban hidrojeller* denir (Güven ve Şen, 2001). Su dışındaki çözücülerde en az %20 ve daha fazla miktarda şişebilen jeller ise *kserojel* olarak adlandırılırlar (Şekil 1.4) (Huglin ve Zakarai, 1986; Akçakaya, 2005).



Şekil 1.4. Jel ve kserojelin şematik gösterimi ([http-1](http://1) isimli kaynaktan yararlanılarak düzenlenmiştir)

Bir polimerin uygun bir çözücüde çözünmesi süreci iki aşamalı olup, ilk olarak çözücü moleküllerinin polimerik ağına içerisinde difüzyonlanması ve onu şişirerek bir jel yapısı oluşturması söz konusudur (Şekil 1.5). İkinci aşamada ise jel, çözelti verecek

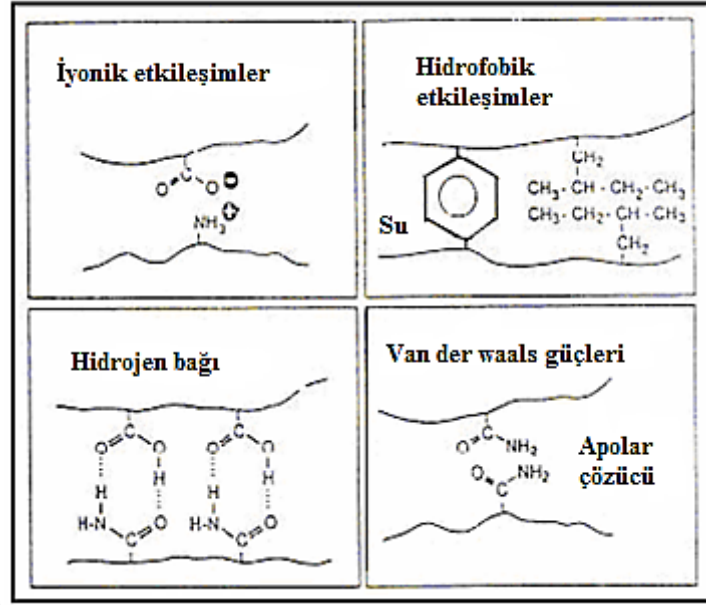
şekilde çözücü içerisinde dağılır. Jel yapısının oluşumu çözünme sürecinde kritik bir aşamadır. Zincir dallanmaları veya zincirler arası çapraz bağlar çözünmenin tamamlanmasını engelleyebilir. Bu durumda çözücü difüzyonu zincirler kısmen ayrılırlar ancak çözelti içine geçemezler. Böylece yapı, çözücü molekülleri ile şişmiş jel şeklini korur. Bir kondenzasyon polimerizasyonu sürecinde monomerlerden birinin üç veya daha fazla fonksiyonel gruba sahip olması çapraz bağlı polimer oluşumuna neden olabilir. Çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak polimerizasyon ortamı bir noktada jel görüntüsünü alır ve *jel noktası* denilen bu aşamada polimerizasyon karışımı akıcılığını kaybeder (Saçak, 2015).



Şekil 1.5. Hidrojelin şematik gösterimi (*http-1* isimli kaynaktan yararlanılarak düzenlenmiştir)

Hidrojelin makroskopik özelliklerindeki eş zamanlı değişim ve hacim değişikliği 4 önemli moleküler etkileşimle sağlanmaktadır (Şekil 1.6):

- Hidrojen bağlanması
- Hidrofobik etkileşim
- Elektrostatik etkileşim
- Van der Waals etkileşimi



Şekil 1.6. Hidrojeller içindeki dört temel moleküler etkileşim ([http-2](http://2) isimli kaynaktan yararlanılarak düzenlenmiştir)

Hidrojel tanımı altında bahsedilebilecek hem doğal hem de sentetik yapıda çok sayıda materyal vardır. Örneğin; dekstran, nişasta ve kollajen gibi doğal polimerler çapraz bağlanarak hidrojel oluşturabilirler. Poliakrilamit, poli(etilen oksit), poli(*N*-vinil-2-pirolidon), poli(vinil alkol) vb. ise sentetik hidrojellere örnek verilebilir (Wichterle ve Lim, 1960).

1.2.1. Hidrojellerin sınıflandırılması

Hidrojeller; çapraz bağlanma durumlarına, içerdikleri yan gruplara, hazırlama yöntemlerine ve fiziksel yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırmaların ayrıntıları aşağıda verilmiştir.

Çapraz bağlanma durumlarına göre hidrojeller:

- Fiziksel hidrojeller;* fiziksel ağ yapılar, birleşmiş ağ yapılar veya yalancı (psödo) jeller olarak da adlandırılırlar. Bu yapılarda çapraz bağlanma kovalent karakterde olmayıp, hidrojen bağı, iyonik ve hidrofobik etkileşimler gibi zincir-zincir etkileşimleri söz konusudur. Fiziksel hidrojeller, kovalent çapraz

bağlanmalar içermediğinden sadece kısa süreler için ağ yapılı karakter sergileyebilirler.

- ii. *Kimyasal hidrojeller*; kovalent bağlarla çapraz bağlanmış jellerdir. Kovalent bağlar birbirinden ayrılmadıkça kimyasal hidrojeller suda veya herhangi bir organik çözücünde çözünmezler. Kimyasal hidrojel oluşturmak için kullanılan iki farklı yöntem vardır. Birincisi iki veya çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde varlığında suda çözünen monomerlerin polimerleştirilmesidir. İkinci yöntemde ise suda çözünen polimerler fonksiyonel grupları üzerinden tipik organik kimyasal tepkimeler aracılığıyla çapraz bağlanırlar. Bu gruplar genellikle $-OH$, $-COOH$ ve $-NH_2$ gruplarıdır (Park ve ark., 1993).

İçerdikleri yan gruplara göre hidrojeller:

- i. *İyonik hidrojeller*; iyonik ağ yapılarından dolayı ortamın pH'sına bağlı olarak farklı şişme davranışı sergileyen hidrojellerdir. Bu iyonik ağ yapılar hem asidik hem de bazik gruplar içerebilirler. Uygun pH ve iyonik şiddetteki sulu ortamda bu gruplar iyonize olur ve jelde sabit yükler meydana getirirler. İyonik hidrojellerin ana zincirinde yüklü grupların bulunması uyarılara duyarlılıklarını artırır (Am Ende, Hariharan ve Peppas, 1995; Peppas, 1997). Yüklü gruplar arasındaki elektrostatik itme sonucu zincirler birbirinden uzaklaşır, ağ yapısı içerisine daha çok çözücü girer ve şişme derecesi artar. Anyonik hidrojeller; karboksilik veya sülfonik asit gibi gruplar içeren negatif yüklü hidrojellerdir. Bunlar dış ortam pH'sına bağlı olarak şişme davranışlarında ani veya kademeli değişimler gösteren polimer ağ yapılarıdır. Bu jellerde iyonlaşma, ortam pH'sı iyonlaşacak grubun pK_a değerinin üzerinde olduğu zaman meydana gelir. İyonlaşma derecesi arttığında sabit yüklerin sayısı artar ve buna bağlı olarak zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri büyür. Bu da ağ yapısının artan hidrofilik özelliğe sahip olmasına neden olur ve yüksek şişme oranları elde edilir. Katyonik hidrojeller; amin gibi bazik gruplar içeren pozitif yüklü hidrojellerdir. Bu gruplar, pK_b değerlerinin altındaki pH'larda iyonlaşırlar. Böylece düşük pH'larda iyonlaşma artar ve bu da elektrostatik itme kuvvetlerinin artmasına neden olur. Hidrojel giderek hidrofilik hale gelir ve yüksek seviyelere kadar şişer (English, Tanaka ve

Edelman, 1998; Peppas ve ark., 2000; Birgersson, Li ve Wu 2007). Poliamfolitik hidrojel; hem pozitif hem negatif yüklü monomer gruplarından oluşan çapraz bağlı polimerik ağ yapılarıdır (Siegel ve Firestone, 1988; English ve ark., 1996; Orhan, 2004).

ii. *İyonik olmayan hidrojel*

Yapılarında yüklü gruplar bulundurmayan homopolimerik veya kopolimerik nötr hidrojel; Çözücünün ozmotik basıncı yan zincirin gerilme enerjisi ile dengelendiği zaman denge değerine kadar şişerler. Bu hidrojellerin şişme ve büzülme durumları genellikle çevre sıcaklığındaki değişimin bir sonucu olarak meydana gelir. Nötral hidrojel olarak da adlandırılan bu yapılar iyonik grup içermediklerinden yüksüzdürler. Akrilamid esaslı hidrojel, iyonik olmayan hidrojelere örnek olarak verilebilir (Swami, 2004; Ostroha ve ark., 2004).

Hazırlama yöntemlerine göre hidrojel:

- i. *Homopolimer hidrojel*; tek tip hidrofilik monomerden oluşan çapraz bağlı ağ yapılarıdır. Poli(hidroksietil metakrilat), sıklıkla çalışılan ve birçok uygulama alanı bulunan bir homopolimerdir (Netti ve ark., 1993; Ferreira, Vidal ve Gill, 2000).
- ii. *Kopolimer hidrojel*; içlerinden en az bir tanesi hidrofilik olacak şekilde iki farklı monomerden oluşan hidrojel yapılarıdır (Rodriguez ve Katima, 2003; Çaykara, Doğmuş ve Kantoğlu, 2004).
- iii. *Çoklu polimer hidrojel*; üç veya daha fazla monomerden oluşan yapılarıdır (Bag, Alam ve Mathur, 2004).
- iv. *İç içe geçmiş ağ yapılı hidrojel (Interpenetrating network hydrogels, IPN)*; her biri ağ yapısı biçiminde olan iki polimerin birleştirilmesi şeklinde oluşur. Bu yapılardan en az biri diğerinin varlığında sentezlenir ve/veya çapraz bağlanır. Polimerik örgülerin birbiriyle uyumlu olması IPN oluşumunu artırırken, faz ayrımını engeller. Ayrıca IPN'yi oluşturan polimerler arasında kimyasal bağ bulunmadığından her iki bileşen de kendi özelliklerini korur ve aranan şartlara sahip bir yapı oluşumunu sağlayabilir. IPN yapısında hidrofobik ikinci bir polimerin kullanımı hidrojin mekanik dayanıklılığını artırır. Yarı-IPN tipi hidrojelde polimerlerden biri çapraz bağ içerirken diğeri içermez

(Park, Shalaby ve Park, 1993; Swami, 2004; Alvarez-Lorenzo ve ark., 2005). Bu tür hidrojellerde misafir polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapının içinde kovalent bağlı veya kimyasal bağ yapmaksızın yer alabilirler. Kitosan ve türevleri gibi polisakkaritler, poli(vinil alkol), poli(etilen oksit) ve poli(metakrilik asit) gibi polimerlerden IPN ve yarı-IPN hidrojelleri elde edilebilir (Zhang ve Peppas, 2002).

Fiziksel yapılarına göre hidrojeller:

- i. *Amorf hidrojellerde;* makromolekül zincirleri gelişigüzel yerleşmiştir.
- ii. *Yarı kristalin hidrojellerde;* yapı içerisinde makromolekül zincirlerinin düzenli yerleştiği kristalin kısımlar mevcuttur.
- iii. *Hidrojen bağlı hidrojellerde* ise üç boyutlu örgü yapısı, hidrojen bağlarıyla oluşmuştur (Zhang ve Peppas, 2002).

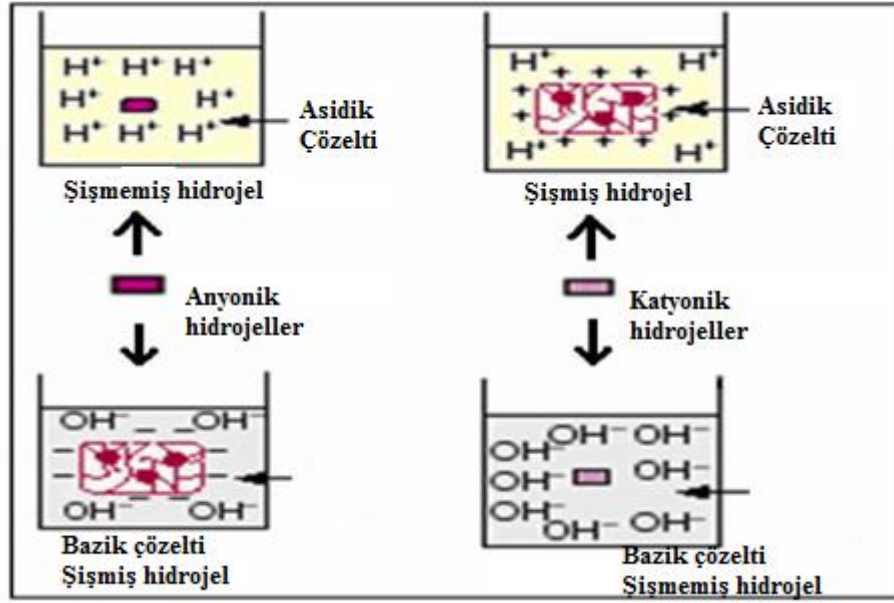
1.2.2. Akıllı polimer

Çeşitli uygulamalarda kullanılacak polimerlerin, taklit ettikleri/edecekleri gerçek sistemlere benzer olarak dış ortamdan gelebilecek uyarılara cevap verebilecek özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla hazırlanan ve dış uyaran ile yapısal değişime uğrayarak tersinir fiziksel veya kimyasal değişimler gösteren polimerlere *akıllı polimerler* adı verilmektedir. Akıllı polimerler, uyarı türüne göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler (Bajpai ve Giri, 2002; Kim, Park ve Kim, 2004):

- ***Sıcaklık duyarlı hidrojeller;*** kontrollü ilaç salımı araştırmalarında çevre-duyarlı polimer sistemlerinin en çok çalışılan sınıfıdır (Arı, 1998; Bromberg ve Ron, 1998). Bu hidrojellerin genel özelliği; metil, etil ve propil grupları gibi hidrofobik grupların varlığıdır (Qui ve Park, 2001). Sıcaklık değişimi ile birlikte hidrofilik ve hidrofobik grupların su ile etkileşimi de değişecek ve buna bağlı olarak ciddi hacim değişimleri ortaya çıkacaktır (Bulut, 2005). Sıcaklık duyarlı hidrojellerde; polimer sistemini oluşturan bileşenlerden en az biri çözücü ortamında (genellikle su) sıcaklığa bağlı bir çözünürlüğe sahip olmalıdır. Sudaki şişme derecesinde belirgin bir değişiklik gösteren sıcaklığa

duyarlı bir hidrojel elde etmek için, bu jeli oluşturan monomerlerin belli bir sıcaklığın altında veya üstünde çözünmez olmaları gerekir. Negatif olarak sıcaklığa duyarlı bir hidrojelde, jelin altındaki sıcaklık değerlerinde şiştiği bir alt kritik çözelti sıcaklığı (AKÇS) söz konusudur. Bu sıcaklığın üzerinde ise hidrofobik etkileşimlerin baskın olmasından dolayı hidrojel büzülür. Diğer yandan üst kritik çözelti sıcaklığına (ÜKÇS) sahip olan pozitif olarak sıcaklığa duyarlı bir jel bu sıcaklığın üzerinde şişerken, ÜKÇS'nin altında büzülür. (Bromberg ve Ron, 2003). İlaç salımı uygulamalarında kullanılan hidrojeller AKÇS değerine sahip yapılardır. AKÇS değeri, sıcaklığa duyarlı ve yan zincirlerinde iyonlaşabilen gruplar olan jellerde pH'ya bağlıdır. Ayrıca polimerin hidrofilik/hidrofobik dengesi de AKÇS değerini etkiler (Bae, 1997).

- **pH duyarlı hidrojeller;** zincir yapılarında pH değişimine karşı duyarlı karboksilik asit veya aminler/amonyum tuzları gruplar içerirler (Qui ve Park, 2001). Uygun pH ve iyonik şiddete sahip sulu ortamda, bu gruplar iyonlaşırlar ve polimer zincirleri üzerinde sabit yükler ortaya çıkar. Zincirler arası elektrostatik itme, hidrojin şişmesine neden olur. (Rubinsteinm, Dobrynin ve Joanny, 1996; Gupta, Vermani ve Garg, 2002; Kesgin, 2004). pH duyarlı hidrojellerin bu iyonlaşabilme davranışları tersinirdir. İyonlaşma, polimerin polaritesini ve fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimleri değiştirir (Siegel ve Firestone, 1988; Orhan, 2004; Bulut, 2005). Anyonik hidrojeller, ilgili fonksiyonel grubun pK_a 'sının üstündeki pH değerlerinde şişerler. Katyonik hidrojeller için ise tam tersi olur, polimerik ağın pK_a 'sından daha düşük pH değerlerinde şişme söz konusudur. İyonik hidrojellerin; asidik ve bazik tamponlardaki farklı şişme davranışları Şekil 1.7'de gösterilmiştir.



Şekil 1.7. pH duyarlı anyonik ve katyonik hidrojellerin şişmesi (Özyürek, 2004 isimli kaynaktan yararlanılarak düzenlenmiştir)

Çizelge 1.1’de ise pH’ya duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan monomerler ve içerdikleri pH’ya duyarlı fonksiyonel grupları verilmiştir (Kesgin, 2004; Özyürek, 2004).

Çizelge 1.1. pH duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan monomerler

Tür	Monomer	pH duyarlı grup
Katyonik	Akrilamid, Metakrilik asit	-COOH
	Sodyum stiren sülfonat	-SO ⁻³ Na ⁺
	Sülfoksietil metakrilat	-SO ⁻³ H ⁺
Anyonik	Aminoetil metakrilat	-NH ₂
	N,N-(dimetilamino)etil metakrilat	-N(CH ₃) ₂
	N,N-(dietilamino)etil metakrilat	-N(CH ₂ CH ₃) ₂
	(Vinilbenzil)trimetilamonyum klorür	-N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻
	Vinilpiridin	

- **Manyetik alana duyarlı jeller;** bu tür jeller manyetik alan etkisiyle şişip büzülebilen jellere. Genellikle polimer ağın içine demir oksit

nanopartikülleri (Fe_3O_4 veya Fe_2O_3) gibi manyetik özelliği bulunan tanecikler yerleştirilerek sentezlenirler (Zrinyl, 2000).

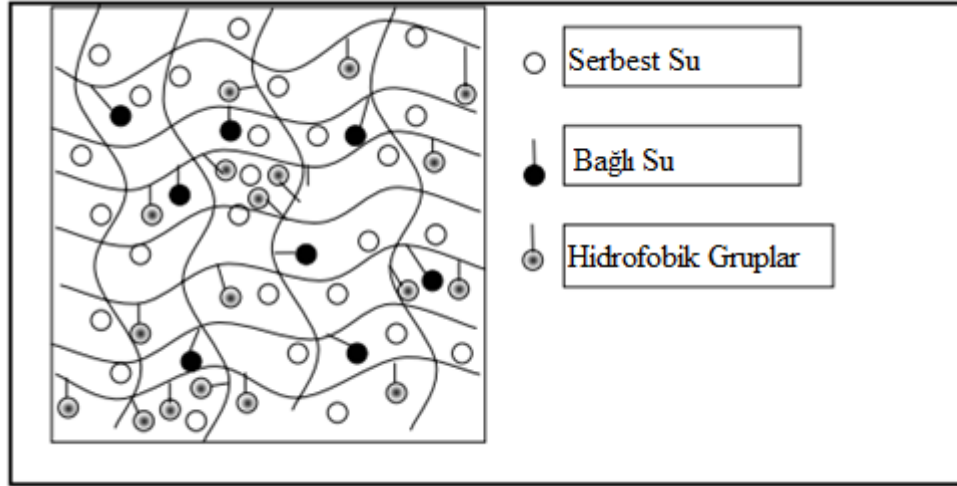
- **Elektriksel alana duyarlı jeller;** gözenekli membrane şeklinde hazırlanırlar ve uygun bir desteğe tutturulurlar. Jel büzüştüğünde membrandaki gözenekler zorunlu olarak genişleyerek sıvıların ve çözünmüş moleküllerin membrandan geçişine izin verirler. Jel şiştiği zaman gözenekler büzülür ve akış durur. Elektrik akımı orta değerlerde tutarak gözenek boyutunu kontrol edilebilmek mümkündür. Böylelikle hangi akım değerlerinde hangi moleküllerin zardan geçebileceğinin tayini mümkün olmaktadır (Zrinyl, 2000).

1.2.3. Hidrojellerde suyun konumu

Çapraz bağlı homo veya kopolimer yapıların hidrojel olarak tanımlanabilmesi için daha önce de belirtildiği gibi yapılarında $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$ gibi hidrofilik fonksiyonel grupların bulunması gerekir (Peppas ve Khare, 1993; Peppas ve ark., 2000). Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar. Bağlı duruma geçen su ile çevrilen hidrofilik gruplardan dolayı jelin hacmi ve kütlesi artar ve böylece jel şişmeye başlar (Okay ve Sayıl, 2001). Bir jeldeki hidrofilik grupların fazlalığı şişmeyi daha da çok arttırır. Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır (Basan, 2001; Hennink ve Van Nostrum, 2002):

- *Bağlı su;* polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.
- *Arayüzey suyu;* polimerin hidrofobik grubu çevresinde toplanan sudur. Bağlı su gibi sıkıca bağlı değildir.
- *Serbest ya da kütle suyu;* çapraz bağlı polimerlerin gözeneklerini doldurur ve normal su gibi davranır. Yani bir ikincil etkileşim söz konusu olmadan su molekülleri fiziksel olarak gözenekler içinde yer alırlar.

Hidrojellerdeki suyun olası konumları Şekil 1.8’de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Hidrojellerde suyun konumu (Özyürek, 2004 isimli kaynaktan yararlanılarak düzenlenmiştir)

1.2.4. Hidrojellerde şişmeyi etkileyen faktörler

Hidrojellerin şişme özelliğini etkileyen en önemli faktörlerden biri çapraz bağlanma oranıdır. *Çapraz bağlanma oranı*; çapraz bağlayıcının mol sayısının, polimerin tekrarlanan biriminin mol sayısına oranı olarak tanımlanır. Çapraz bağlanma oranının yüksek olması daha çok çapraz bağlayıcının hidrojel yapısının içine girmesi demektir. Yüksek çapraz bağlı hidrojellerin yapıları daha sıkıdır ve bunlar düşük çapraz bağ oranlarına sahip olanlara kıyasla daha az şişerler. Çapraz bağlanma polimer zincirinin hareketini engeller ve bunun sonucunda da hidrojin şişme oranı azalır. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller sıcaklık değişimlerinden etkilenirler. Ortamın iyonik şiddet ve pH'sındaki değişiklikler ise iyonik şiddet ve pH'ya duyarlı hidrojellerin şişme özelliklerini etkiler. Daha bir çok spesifik uyarı, diğer çevreye duyarlı hidrojellerin şişme davranışlarını etkileyebilir (Peppas, 2000).

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

Şişme, polimer yapısındaki belirli bir hacmin ani değişimidir. Şişme, yalnızca küçük çözücü moleküllerinin polimerin gözenek ve boşluklarına dolarak polimer fazına girmesi olayı olmayıp, bu moleküllerin polimer yapısında meydana gelen bir değişimle birlikte polimer tarafından soğurulması sürecidir. Çözücü molekülleri boşluklara

girerken polimer zincirlerinin arasını zorla açar. Buna *yapılar arası şişme* denir. Polimer yapı içerisindeki çözücü varlığı, bir dinamik denge kurulana dek zincirleri açmaya dema eder ki bu durum *yapı içi şişme* olarak adlandırılır. Çözücü içeriği artarken, polimer yapısı yavaş yavaş birbirinden ayrılır ve çözeltide içinde çözücü bulunan bir polimerik ağ yapı meydana gelir (Basan, 2001).

Şişme sınırlı veya sınırsız olabilir. Sınırsız şişme kendiliğinden çözeltiye dönüşen şişmedir. Böyle bir olaya “çözünme” denir. Bir polimerin çözünmesinde gözlenen temel özellik, polimer ve çözücü moleküllerinin büyüklük bakımından birbirlerinden binlerce kez farklı olmaları ve bu nedenle farklı hareketliliğe sahip olmalarıdır. Küçük molekülü bir sıvının hareketliliği çok yüksek, makromoleküllerin hareketliliği ise çok düşüktür: Bu yüzden büyük moleküller çözücü fazına geçmekte zorlanırlar ve bir polimer çözünmeden önce içine çok miktarda sıvı alarak şişer. Sınırlı şişme küçük molekülü sıvılar ile polimerlerin etkileşmesidir. Sıvıların polimer tarafından tutulma aşaması sınırlandığı zaman, polimerin kendiliğinden çözünmesi mümkün olmaz, yani polimer zincirleri tam olarak ayıramazlar. Sonuçta birisi küçük molekülü sıvının polimerdeki çözeltisi ve diğeri saf haldeki küçük molekülü sıvı olmak üzere iki faz birarada bulunur. Bu fazlar açıkça gözle görülebilir bir arayüzey ile ayrılmıştır ve dengededir. Eğer polimer kimyasal bağlardan meydana gelen bir ağ yapıya sahipse, polimerin ısısal bozunma sıcaklığının altındaki herhangi bir sıcaklıkta zincirler birbirinden ayıramaz. Bu nedenle, çapraz bağlı polimerler doğal olarak çözünmez ama jel oluşturarak şişebilirler (Gupta, 2002).

1.3. Difüzyon Davranışları ve Fick Yasaları

Şişme, camsı fazdan kauçuğumsu faza geçişi kapsayan sürekli bir süreçtir (Ganji, 2010). Polimerlerin dinamik şişme özellikleri; çözücü absorpsiyon hızını, denge şişmesine yaklaşım hızını ve çözücü ilerleme hızını kontrol eden taşınım mekanizmasını içerir. Çözücü absorpsiyon hızı, birim zamanda alınan çözücü gösterir ve doğrudan polimerin denge şişme derecesiyle bağlantılıdır. Hidrojellerin denge şişme oranı, denge anında hidrojinin yapısına aldığı suyun miktarını gösteren önemli bir parametredir. Denge şişme oranı ise ağısı yapı, çapraz bağlanma oranı, hidrofillik ve fonksiyonel grupların iyonlaşma derecesinin bir fonksiyonudur (Ruiz, Mantecon ve Cadiz, 2001). Bir polimerin şişmesinin zamana bağlılığı en basit anlamda, *güç kanunu modeli* ile

tanımlanabilir. Bu bağlamda şişme davranışını karakterize eden sıvının hidrojel ağ içerisindeki difüzyonun zamana bağlı olarak tanımlanması ve difüzyon katsayısının malzeme özelliklerine bağlı olarak değişimi incelenmektedir (Odabaş ve ark., 2011).

Salım mekanizmaları genel olarak Fick difüzyon yasaları ile ele alınır. Çünkü ilaç salımı, şişme olayı gibi temel olarak bir difüzyon meselesidir. Genel olarak, sistemlerin şişme davranışları *Fick tipi (difüzyon kontrollü şişme)* ve *Fick olmayan tip (relaksasyon kontrollü şişme)* olarak sınıflandırılır (Peppas ve ark., 2000). Başlangıçta etken madde camsı polimer içinde dağılmış ve çözünmüş olarak bulunmaktadır. Ancak çözücü matrikse girince, camsı geçiş sıcaklığı deney sıcaklığının altına düşer ve polimer şişer. Böylece polimer etken maddenin difüzyonuna izin verir (Peppas ve ark., 1980). Camsı bir polimer tabakasından çözücü difüzyonuyla aynı anda fakat ters yönde oluşan etken madde salımı aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Tsuchida ve Abe, 1982; Peppas ve Mikos, 1986; Bajpai ve Giri, 2002):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (1.1)$$

M_t (g H₂O/g hidrojel), t (dak) anında serbestleşen etken madde miktarını; M_∞ (g H₂O/g hidrojel), sonsuz zamanda serbestleşen madde miktarını; k , ilaç polimer sisteminin yapısal ve geometrik karakteristiklerini içeren kinetik sabit (salım hız sabiti); t (dak), serbestleşme zamanını ve n etken madde serbestleşme mekanizmasını karakterize eden üstel sayıyı gösterir. Eşitlik 1.1 camsı polimerlerden Fick yasasına uyan ve uymayan sistemler için difüzyonla salım mekanizmalarının birleştirilmiş halidir. Eşitlik 1.1'in türevi alındığında salım hızı aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$\frac{dM}{dt} = AnC_d kt^{n-1} \quad (1.2)$$

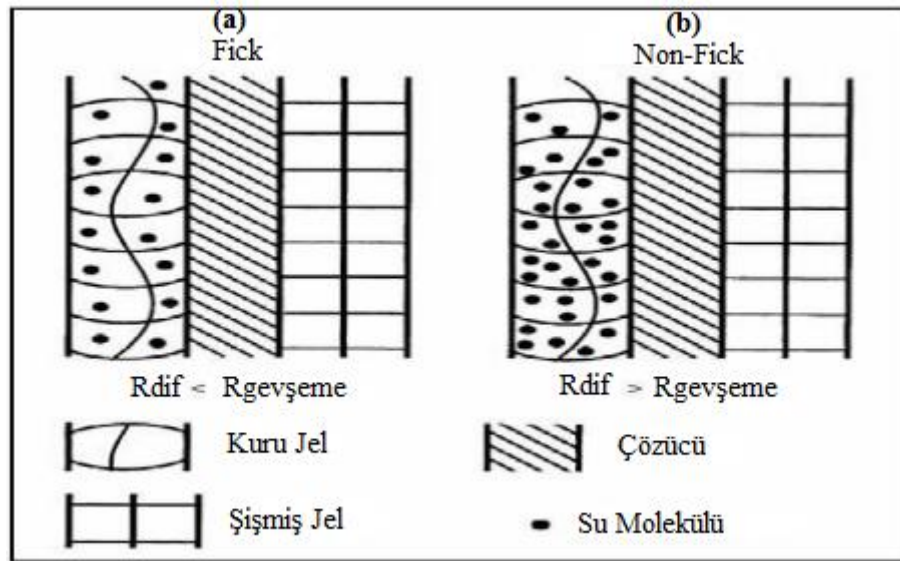
Bu eşitlikte A , örneğin serbestleşme yüzey alanını; C_d madde derişimini gösterir. Çizelge 1.2'de n üstelinin alabileceği değerler ve bunlarla ilişkili difüzyon mekanizmaları görülmektedir (Peppas, 1994).

Çizelge 1.2. Difüzyon ile serbestleşme mekanizmasının analizi

n değeri			Geçiş Mekanizması	$\frac{dM_t}{dt}$
İnce Film	Silindir	Küre		
0,5	0,45	0,43	Fick difüzyonu	$t^{-0.5}$
$0,5 < n < 1,0$	$0,45 < n < 0,89$	$0,43 < n < 0,85$	Fick'e uymayan difüzyon	t^{n-1}
1,0	0,89	0,85	Durum II	0. Derece salım
$n > 1,0$	$n > 0,89$	$n > 0,85$	Süper Durum II	t^{n-1}

Kauçuğumsu ya da camsı polimerlerdeki etkili geçiş, sistemin sıcaklığına ve termodinamik aktivitesine bağlı olarak Fick difüzyonu, Fick'e uymayan difüzyon, Durum II difüzyonu veya Süper Durum II difüzyonu olarak sınıflandırılabilir. Molekül ağırlığı, çapraz bağlanma derecesi, polimerin dallanma derecesi, çözücünün termal genleşme katsayısı gibi parametreler geçiş mekanizmasını etkiler (Tsuchida ve Abe, 1982; Brazel ve Peppas, 2000).

Gevşeme hızı ($R_{\text{gevşeme}}$) difüzyondan (R_{dif}) daha hızlı ise Fick difüzyonu gözlenir. Bu, hidrojinin kauçuğumsu halde olduğu camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üstünde meydana gelir (Peppas ve Khare, 1993; Ganji, Vasheghani-Farahani ve Vasheghani-Farahani, 2010). Fick difüzyonunda, su moleküllerinin hareketliliği polimer zincirlerinin gevşeme hızından daha yavaştır. Ayrıca difüzyon hızı (R_{dif}), düzlemsel geometride sürücü konsantrasyon hızının devamlı azalması yüzünden sürekli zaman ile azalır. Fick ve Fick olmayan difüzyon Şekil 1.9'da şematize edilmiştir.



Şekil 1.9. Bir hidrojele ait su difüzyonunun şematik gösterimi (Özyürek, 2004 isimli kaynaktan yararlanılarak düzenlenmiştir)

Çözünme ortamının (su, biyolojik sıvı vb.) polimer matriks içine nüfus etmesiyle çözücü içermeyen matriks şişmeye başlar ve iç kısımda camsı, dış tarafta ise şişen kauçuğumsu faz olmak üzere iki farklı faz meydana gelir. Eğer polimer çözünme ortamı ile termodinamik olarak dengede ise matriksin camsı geçiş sıcaklığı ortam sıcaklığının altına düşer ve matriks kauçuğumsu duruma geçer. Bu olay polimerik ağın plastikleşmeden dolayı makromoleküler hareketliliğin önemli derecede artmasına ve hacim büyümesine neden olur. Arayüzeyin her iki tarafı da bu şişme davranışı ile karakterize edilir. Kauçuğumsu bölgeden camsı bölgeyi ayıran bu yüzey “*şişme arayüzeyi*” olarak adlandırılır. Moleküller polimerin kauçuğumsu bölgesinden dışarı difüzlenebilir (Am Ende ve Peppas, 1997; Peppas ve ark., 2000).

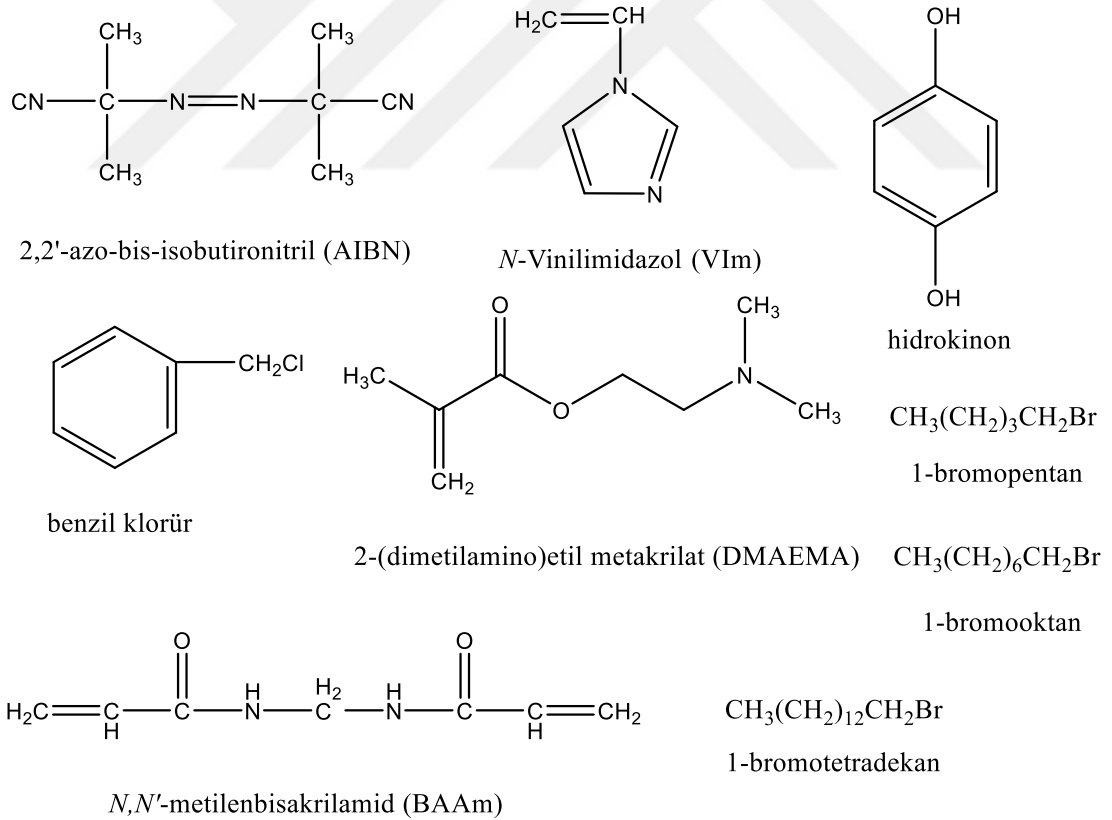
Fick olmayan difüzyon ile Durum II difüzyonunun sırasıyla n üsteli değerleri Çizelge 1.2’de verilmiştir. Fick olmayan ve Durum II geçişleri difüzyon ve gevşeme mekanizmalarının arasındaki ilişkinin göstergesidir. Gevşeme, kauçuğumsu durumdan camsı duruma geçişle ilişkilidir. Gevşeme mekanizması şişme boyunca polimerde oluşan gerilim sonucu oluşur. Durum II geçişinde suyun hareket kabiliyeti, segmental relaksasyon hızından daha büyüktür. Relaksasyon, şişmiş ve plastikleşmemiş olan polimer arasında keskin bir sınırdadır ve bu da hız belirleyen basamaktır. Durum II geçişi tamamen polimer yapının gevşemesine bağlıdır ve zamanla doğru orantılıdır. Eşitlik 1.3’te açıkça görüldüğü gibi, $n=1$ ise salım hızı zamandan bağımsızdır. Bu durum sıfırıncı derece kinetiğe uygundur. Fick olmayan difüzyon da, şişme üzerinde difüzlenme ve durulmanın aynı anda etkin olduğu difüzyon türüdür ($0,5 < n < 1$). Birçok uygulamada arzu edilen mekanizma n üstelinin 1,0 olduğu sıfırıncı dereceden serbestleşmedir (Peppas ve Peppas, 1994). İlaç serbestleşmesini kontrol etmek için Çizelge 1.2’de görüldüğü gibi Durum II difüzyonu, geometrik faktörler nedeniyle küre ve silindirlerde görülmez. Bu nedenle küre ve silindirlerde $n=1$ olması basit olarak Fick yasasına uymayan difüzyonu ifade eder (Karadağ ve ark., 2010).

Süper Durum II difüzyonunda ise, çözücü ile polimerin temas etmesi durumunda sürücü güç olan ozmatik basınçta çok büyük artışlar olmaktadır. Böylece difüzyon hızı zamanla üstel bir biçimde artmaktadır (Brazel ve Peppas, 1999; Bajpai ve Giri, 2002).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışma kapsamında *N*-vinilimidazol (VIm, Aldrich), 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMAEMA, Aldrich), *N,N'*-metilenbisakrilamid (BAAm, Aldrich), 2,2'-azo-bis-isobutironitril (AIBN, Fluka), 1-bromopentan (C5, Aldrich), 1-bromoktan (C8, Aldrich), 1-bromotetradekan (C14, Aldrich), benzil klorür (BC, Aldrich), hidrokinon (Aldrich), asetonitril (Aldrich), diklorometan (Aldrich), petrol eteri (Aldrich), dietileter (Fluka), sodyum fosfat (Aldrich) ve hidroklorik asit (Fluka) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan sulu çözeltiler deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Fonksiyonel monomer sentezinde ve hidrojellerin eldesinde kullanılan reaktiflerin kimyasal yapıları ve fonksiyonları Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Fonksiyonel monomer sentezinde ve hidrojellerin eldesinde kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları

2.2. Analizler ve Karakterizasyon Çalışmaları

Bazı hidrojellerin fonksiyonel grup karakterizasyonları Fourier Dönüştümlü İnfrared Spektrometresi (FTIR, Perkin Elmer Spektrum 100) kullanılarak yapılmıştır. FTIR analizleri, malzemelerin KBr ile hazırlanmış disklerinin 4000–400 cm^{-1} aralığında spektrumlarının alınmasıyla gerçekleştirilmiştir. Hidrojellerin yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Carl Zeiss Ultra Plus) kullanılarak incelenmiştir. SEM görüntüleri, jellerin yapısındaki suyun bir liyofilizatör (Christ Alpha 1-4) ile uçurulması ve ardından yüzeylerinin altın ile kaplanması sonrasında alınmıştır. Çözeltilerin pH değerleri Ohaus marka Explorer Pro model pH metre ile ölçülmüş, tartım işlemleri ise $\pm 0,0001$ duyarlılığa sahip Ohaus marka Analytical Plus model analitik terazi ile yapılmıştır.

2.3. Hidrojellerin Sentezi

Bu çalışmada sentezlenen hidrojeller; VIm temelli, molce farklı oranlarda fonksiyonel monomer (DMA veya QDMA) içeren kopolimer yapılardır. Fonksiyonel monomerler, DMA'nın farklı karbon zincir uzunluğuna sahip 1-alkil bromürler ve BC ile kuaternizasyonu ile elde edilmiştir.

2.3.1. DMA'nın kuaternizasyonu

Kuaternizasyon süreçleri, DMA ile alkil/aril halojenürün 50°C'deki reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. DMA'nın C5, C8, C14 ve BC ile reaksiyona sokulmasıyla sırasıyla [2-(metakriloiloksi)etil]dimetilpentilamonyum bromür, [2-(metakriloiloksi)etil]dimetil-oktilamonyum bromür, [2-(metakriloiloksi)etil]dimetiltetradesilamonyum bromür ve [2-(metakriloiloksi)etil]dimetilbenzilamonyum klorür fonksiyonel monomerleri elde edilmiştir. Detaylar ve elde edilen fonksiyonel monomer kodları Çizelge 2.1'de özetlenmiştir. Herhangi bir radikalik polimerizasyon sürecinin başlamasını engellemek için çözeltilere bir miktar hidrokinon ilave edilmiş, reaksiyon karşımı manyetik olarak 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Fonksiyonel monomerler, -20°C'de 1 gün boyunca bekletilmiş çözeltiden kristallendirilerek çöktürülmüştür. Süzme işlemi ile ayrılan katı,

dietil eter ile yıkanarak reaksiyona girmemiş alkil/aril halojenür aşırısından arındırılmış, 2 gün boyunca oda sıcaklığında vakum altında kurutulmuştur.

Çizelge 2.1. Kuaternizasyon süreçlerinin detayları

Kuaternizasyon ajanı ve miktarı (mol)	DMA miktarı (mol)	Çözücü ve miktarı (mL)	Fonksiyonel monomer kodu
C5; 0,0979	0,089	Asetonitril, 50	QDMAC5
C8; 0,0979	0,089	Asetonitril, 50	QDMAC8
C14; 0,0979	0,089	Asetonitril, 50	QDMAC14
BC; 0,0979	0,089	Diklorometan, 50	QDMABC

2.3.2. Poli(*N*-vinilimidazol) homopolimer hidrojelinin ve kopolimer hidrojellerin sentezi

Poli(*N*-vinilimidazol) (p(VIm)) hidrojelinin sentezi için ilk olarak polimerizasyon başlatıcısı AIBN ($5,995 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde), VIm (0,0784 mol) içerisinde çözölmüş, ardından çözelti üzerine sırasıyla 18,5 mL saf su ve çapraz bağlayıcı BAAM ($1,23 \times 10^{-3}$ mol) ilave edilmiştir. Kapaklı cam deney tüpüne konan çözelti ultrasonik banyoda 10 dakika oda sıcaklığında sonikasyona (35 kHz) maruz bırakılmış, ardından 90°C'deki su banyosunda 2 saat boyunca karıştırma yapmaksızın polimerleştirilmiştir. Elde edilen polimerik jel, dikkatle kırılan deney tüpünden çıkarılmış, 3 gün boyunca gün içerisinde 4-5 kez suyu değiştirilerek saf suda bekletilmiştir. Böylece reaksiyona girmemiş reaktant fazlalıklarından temizlenen jel, 1 hafta boyunca oda sıcaklığında açık havada kurumaya bırakılmıştır. Vakum etüvünde 50°C'de 1 gün daha kurutulan hidrojel, karakterizasyon ve şişme deneylerinde kullanılmak üzere koyu renkli cam şişede saklanmıştır.

Farklı bileşime sahip kopolimer hidrojeller de p(VIm) sentezine benzer şekilde hazırlanmıştır. Sentezler, çapraz bağlayıcı oranı sabit kalacak şekilde sadece monomer bileşimi değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Çizelge 2.2'de kopolimer hidrojellerin sentezine ilişkin detaylar verilmektedir.

Çizelge 2.2. Kopolimer hidrojellerin bileşim ve kodları

Kullanılan monomerler	Fonksiyonel monomer oranı, molce %	Hidrojellerin kodları ^a
VIm ve DMA	1; 2,5; 5; 10; 15; 20	p(V-nDMA)
VIm ve QDMAC5	1; 2,5; 5; 10; 15; 20	p(V-nQC5)
VIm ve QDMAC8	1; 2,5; 5; 10; 15; 20	p(V-nQC8)
VIm ve QDMAC14	1; 2,5; 5; 10; 15; 20	p(V-nQC14)
VIm ve QDMABC	1; 2,5; 5; 10; 15	p(V-nQBC)

^an; kopolimer hidrojelde QDMA veya DMA'nın molce oranıdır. Örneğin; molce %2,5 QDMAC5 içeren bir kopolimer hidrojel p(V-2,5QC5) olarak kodlanmıştır. Bu oranlar, çapraz bağlayıcı monomer de dahil olmak üzere tüm monomerler gözönünde bulundurularak hesaplanmıştır.

2.4. Şişme Deneyleri

Hidrojellerin dinamik şişme deneyleri 25°C'de saf su içinde yürütülmüştür. Denge şişme oranları (S_{maks}) pH 6,0'da gravimetrik yöntemle belirlenmiş, şişme kinetikleri incelenmiştir. Bir şişme deneyi kısaca şu şekilde yürütülmüştür: Kuru ve silindirik şeklindeki hidrojel 0,0001 g duyarlılıkla tartılmış, ardından şişme ortamına konmuştur. Jelin suya konduğu an $t=0$ olarak alınmış, belirli zaman aralıklarında ortamdan alınan ve yüzeyinde adsorbe olmuş su bir peçeteye nazikçe emdirilen şişmiş hidrojel tartılmıştır. Tartım sonrası jel tekrar şişme ortamına konmuştur. Süreç, jelin tuttuğu su miktarı yaklaşık sabit kalana dek bu şekilde devam ettirilmiştir.

Şişme oranları Eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır (Tomic, Suljovrujic ve Filipovic, 2006). Bu eşitlikte S , şişme oranı (g H₂O/g hidrojel); M_0 ve M_t ise sırasıyla başlangıçtaki kuru hidrojelin ve t anındaki şişmiş hidrojelin kütlesidir.

$$S = \frac{M_t - M_0}{M_0} \quad (2.1)$$

Dinamik dengeye ulaşmış hidrojeller için dengede su içeriği (DSİ) Eşitlik 2.2 ile hesaplanır (Üzüm ve Karadağ, 2007; Trivedi, 2013). Burada M_d ; dengedeki şişmiş hidrojelin kütlesi, M_0 ise kuru hidrojelin kütlesini göstermektedir.

$$DSİ = \frac{M_d - M_0}{M_d} \quad (2.2)$$

Şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır ve Eşitlik 2.3 kullanılarak değerlendirilir (Peniche ve ark., 1997; Azizian, 2004; Karadağ ve ark., 2010). dS/dt ; şişme hızını, S_{mak} ; jelin denge anındaki şişme oranını, S ; t anındaki şişme oranını ve k_s ; şişme hız sabitini göstermektedir.

$$\frac{dS}{dt} = k_s \times (S_{mak} - S)^2 \quad (2.3)$$

Eşitliğin $t=0$ için $S=0$ ve $t=t_d$ için $S=S_{mak}$ sınır koşullarında düzenlenmesi sonucu Eşitlik 2.4 elde edilir.

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad (2.4)$$

Burada A ($1/S_{mak}^2 k_s$); başlangıç şişme hızının tersi ($1/r_0$), B ($1/S_{mak}$) ise denge şişme oranının (teorik) tersidir.

Şişme kinetiği için bir diğer önemli parametre de difüzyon katsayısıdır (Kundakçı, Üzüm ve Karadağ, 2009; Ganji, Vasheghani-Farahani ve Vasheghani-Farahani, 2010). Silindirik geometrideki yapılar için difüzyon katsayısı D ile ifade edilir. Eşitlik 2.5'teki n , k ve r değerleri sırasıyla, çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli, difüzyon hız sabiti ve şişmiş hidrojinin cm cinsinden yarıçapı değerleridir. Eşitlik 2.6'da verilen M_t , t anında adsorplanan/absorplanan çözücü kütlesi; M_∞ , dengede ($t=t_\infty$) adsorplanan/absorplanan çözücü kütlesidir. F ; hidrojinin t anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranı olup şişme kesri olarak adlandırılır. $\ln F$ 'ye karşı $\ln t$ grafiğinde elde edilen doğrunun eğimi n 'i, kesim noktası ise k 'yı vermektedir. Difüzyon üsteli, şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve çözücü kütlesinin %60'lık kesiminin ($F < 0,60$) jele girmesi için geçen zaman aralığında belirlenir (Peppas ve Mikos, 1986; Saraydın ve ark., 2004).

$$D = \pi r^2 \left(\frac{k}{4} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (2.5)$$

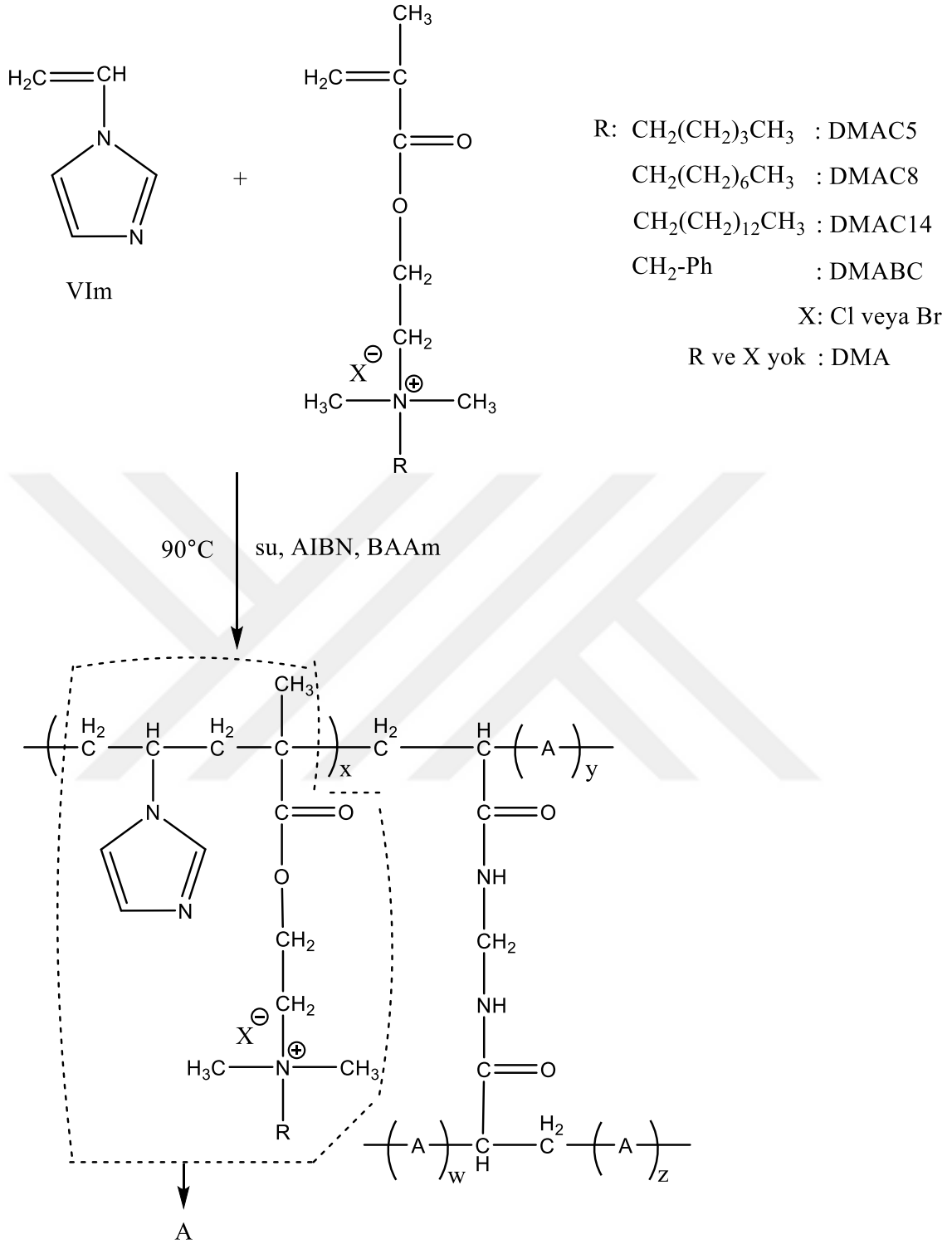
$$F = \frac{M_t}{M_\infty} = k \times t^n \quad (2.6)$$

3. TARTIŞMA

3.1.Hidrojellerin Sentezi

Hidrojeller; 90°C’de, sulu ortamda serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Reaksiyonlar, polimerizasyonu engellediğinden dolayı karıştırma yapmaksızın yürütülmüştür. Başlatıcının AIBN olduğu polimerizasyon süreçlerinde, çapraz bağlayıcı olarak BAAM kullanılmış ve çapraz bağlayıcı oranı molce %1,2’de sabit tutulmuştur. Suda çözünmeyen başlatıcı, VIm içerisinde çözülmüştür. Kopolimer hidrojel eldesinde reaksiyonlar, fonksiyonel monomerlerin sulu çözeltileri kullanılarak yürütülmüştür. Kopolimer hidrojellerin fonksiyonel monomerin kuaterner konuma bağlı alkil/aril grubunun türüne ve bileşime bağlı olarak mekanik kararlılıklarını kaybettikleri görülmüştür. Bu nedenle, p(V-nQBC) serisi kopolimer hidrojellerde fonksiyonel monomer oranı %15’e kadar çıkabilirken, diğer tüm kopolimer hidrojellerde bu oran %20’dir.

Kopolimer hidrojellerin sentezi için ilk olarak fonksiyonel monomerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Fonksiyonel monomerler, kuaterner amonyum gruplarına sahip olan ancak diğer yandan da amonyum konumlarında farklı zincir uzunluklarında alkil/aril gruplarına sahip olmaları nedeniyle farklı özelliklere sahip yapılardır. Bu yapılar, temel olarak hidrofilik karakterde olmakla birlikte, alkil/aril grubunun niteliği bu karakterin niceliğini değiştirir. Farklı bileşime ve monomerik birimlere sahip kopolimer hidrojeller serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Sentezler, homopolimerik jel eldesine benzer biçimde ve VIm/fonksiyonel monomer oranı değiştirilerek yapılmıştır. Reaksiyonlar ve hidrojellerin önerilen olası yapıları Şekil 3.1’de verilmiştir.



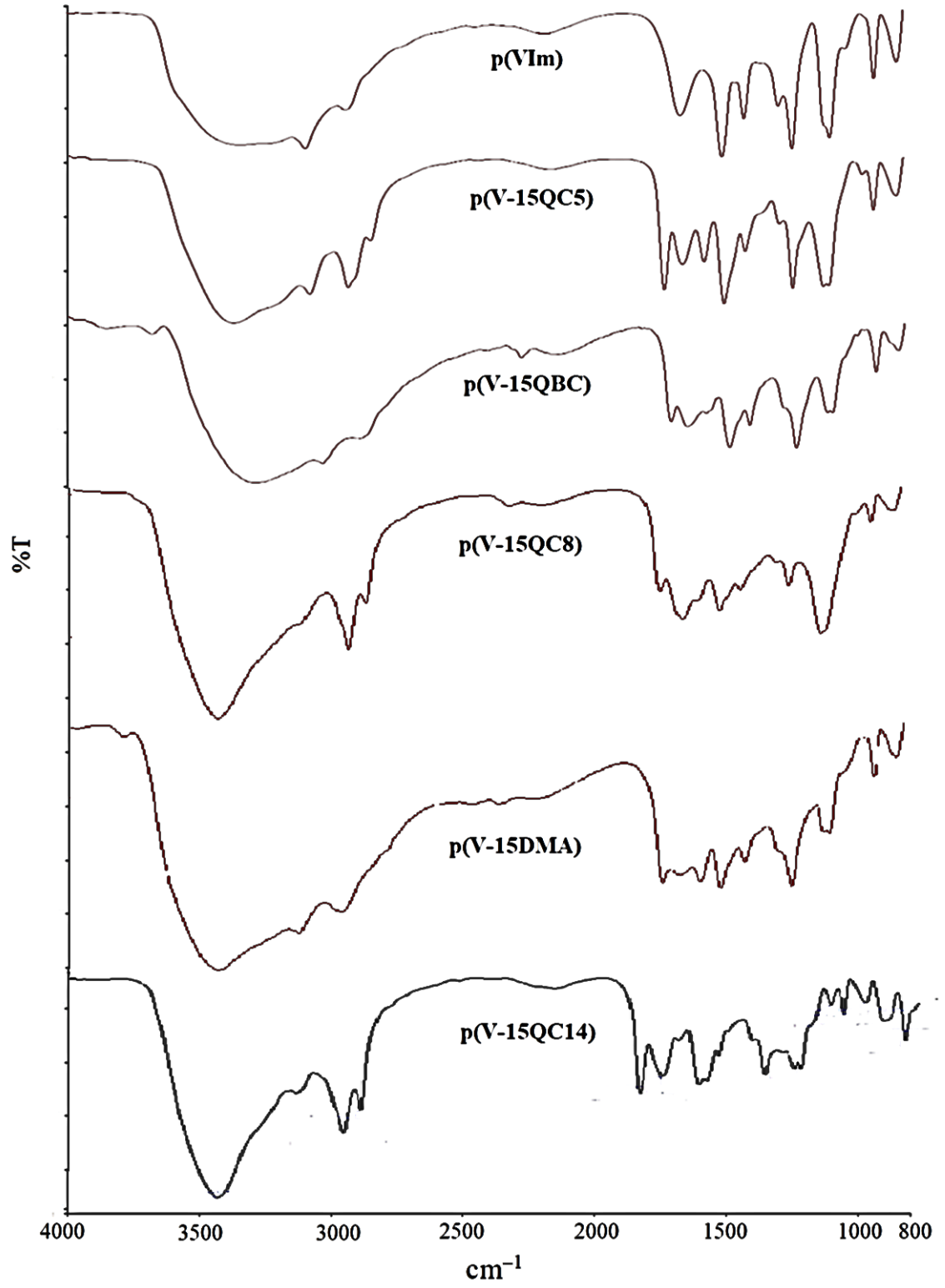
Şekil 3.1. Reaksiyonlar ve hidrojenlerin olası yapısı

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

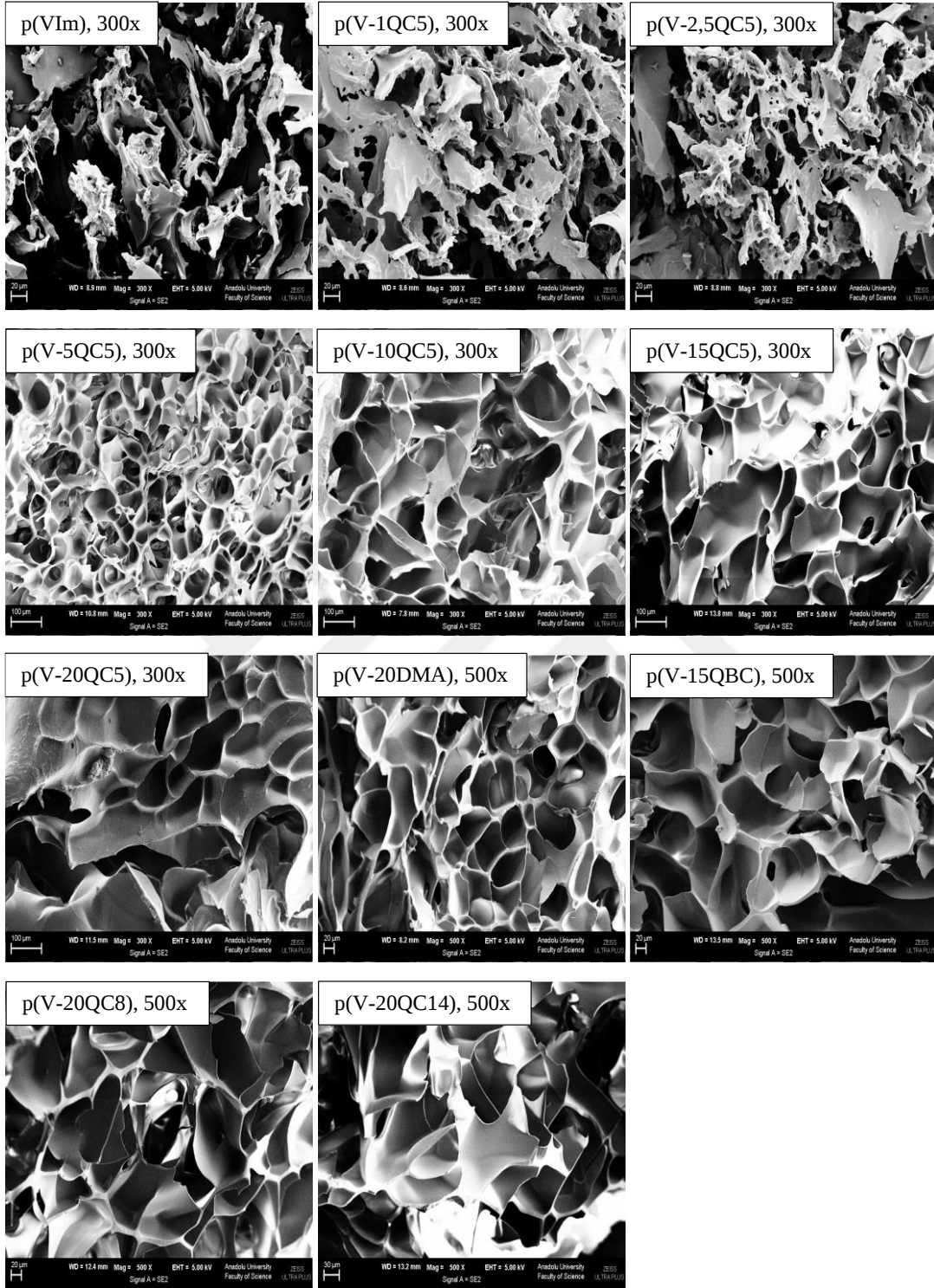
Sentezlenen hidrojellerin bazıları için FTIR spektrumları Şekil 3.2’de verilmiştir. p(VIm) için karakteristik bantları şu şekilde açıklamak mümkündür: 3109 cm^{-1} ve 1661 cm^{-1} ’deki bantlar imidazol halkasına ait sırasıyla halka içi C-H ve C=C gerilmelerine aittir. 2950 cm^{-1} ’de gözlemlenen bant polimer ana zincirindeki CH_2 ve C-H gerilmelerine işaret ederken, 1500 cm^{-1} ve 1415 cm^{-1} ’deki bantlar halka içi C-C ve C=N gerilmelerinin kanıtıdır. 1284 , 1229 ve 1084 cm^{-1} ’deki bantlar ise halkadaki C-H düzlem içi eğilme ve C-N gerilmelerine aittir. Ayrıca 914 cm^{-1} ’de p(VIm) için karakteristik halka düzlem içi eğilmesi ve halka gerilmesine ilişkin bant gözlemlenmiştir.

p(VIm) için ifade edilen bu karakteristik bantlar kopolimer yapılarda da benzer biçimde görülmekle birlikte, polimerler arasındaki yapısal farklılıklar spektrumlarda da bazı değişiklikleri beraberinde getirmiştir. Örneğin 2950 cm^{-1} ’de gözlemlenen ve polimer ana zincirindeki CH_2 ve C-H gerilmelerine işaret eden bandın şiddetinin, beklendiği gibi p(V-15QC5), p(V-15QC8) ve p(V-15QC14) için arttığı görülmektedir. Ayrıca, tüm kopolimerlerde yaklaşık 1720 cm^{-1} ve 1110 cm^{-1} ’de gözlenen bantlar fonksiyonel monomer yapılarındaki ester fonksiyonelliğine ilişkin C=O ve C-O gerilmelerine aittir. Bununla birlikte kopolimer yapılarda fonksiyonel monomer birimlerinden kaynaklı 1580 cm^{-1} civarında gözlenen bant p(VIm) için görülmemektedir.

p(VIm), p(V-nQC5) serisi ve diğer bazı kopolimer hidrojeller için Şekil 3.3’te sunulan SEM görüntüleri incelendiğinde, liyofilize hidrojellerin gözenekli ve süngerimsi yüzey karakterine sahip oldukları anlaşılmaktadır. Görüntülerde, p(V-nQC5) serisi hidrojeller için fonksiyonel monomer miktarındaki artış ile birlikte yapıların yekpare/rijit karakter kazandığı dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, diğer tüm kopolimer hidrojeller için de fonksiyonel monomer türünden bağımsız olarak benzer yüzey özellikleri gözlemlenmiştir.



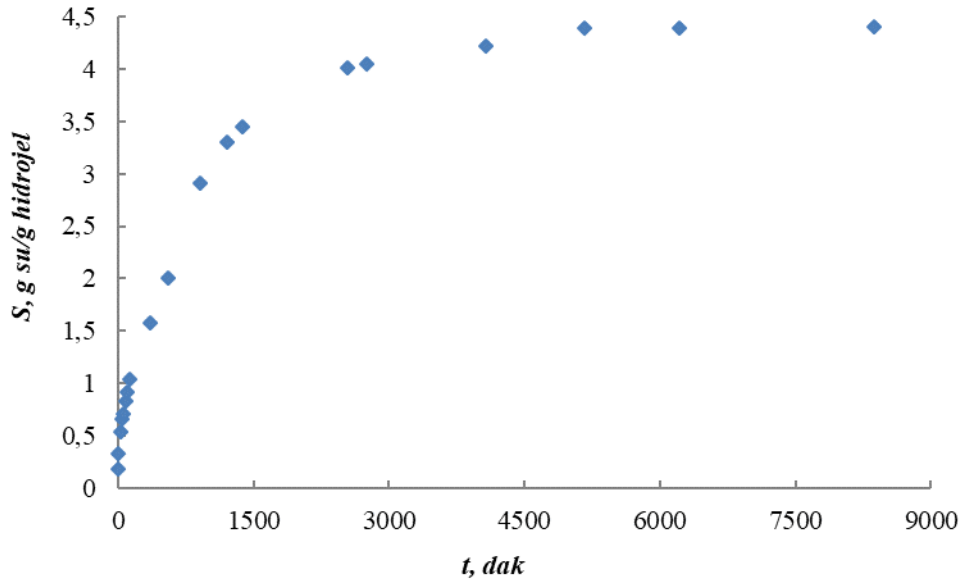
Şekil 3.2. Bazı hidrojellere ait FTIR spektrumları



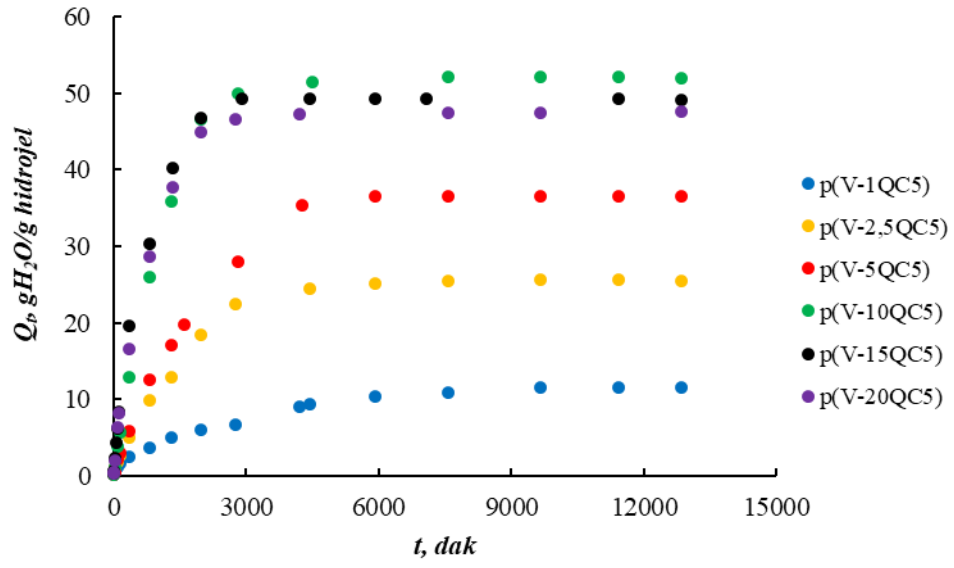
Şekil 3.3. Bazı hidrojelere ilişkin SEM görüntüleri

3.2. Şişme Kinetiği ve Difüzyon

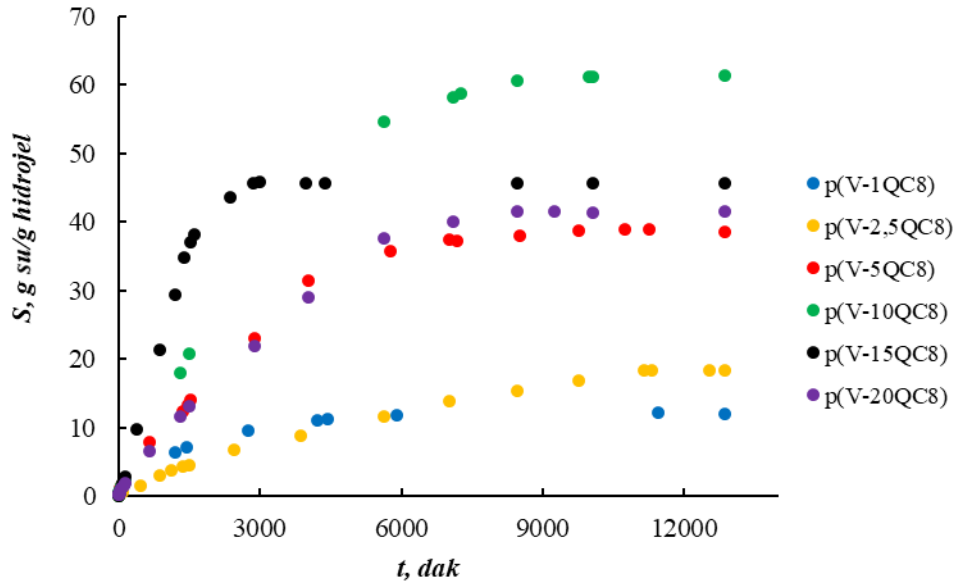
Şişme deneyleri, çapraz bağlı polimer sistemler için oldukça önemli bilgiler sağlamakta ve polimer karakteristiğine ilişkin kritik bazı parametreler bu deneyler sonucunda belirlenebilmektedir. Çözücünün polimerik örgüye difüzyonu ile birlikte şişme başlar ve bir süre sonunda çözücünün jele transfer hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durumda jel denge şişme oranına (S_{mak}) ve dinamik dengeye ulaşmıştır (Peppas ve Mikos, 1986; Üzümlü ve Karadağ, 2010). Sentezlenen hidrojellerin su tutma davranışı üzerine fonksiyonel monomer türünün ve miktarının etkisini incelemek için pH 6,0'da ve 25°C'de dinamik şişme deneyleri yürütülmüştür. Elde edilen veriler doğrultusunda hidrojellerin şişme oranları kullanılarak şişme izoterm grafikleri oluşturulmuş, denge şişme oranları (S_{mak}) belirlenmiş ve dengede su içerikleri (DSI) hesaplanmıştır. p(VIm) ile p(V-nQC5), p(V-nQC8), p(V-nQC14), p(V-nQBC) ve p(V-nDMA) serileri için izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 3.4–Şekil 3.9'da verilmiştir.



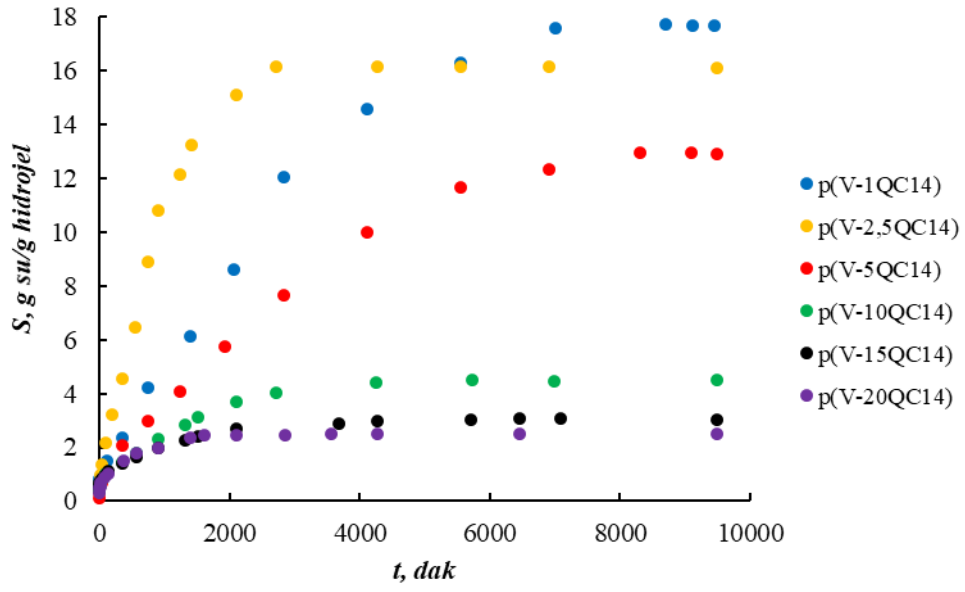
Şekil 3.4. p(VIm) hidrojel için şişme oranının zamana bağlı değişimi. Deney koşulları: $t = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,0$



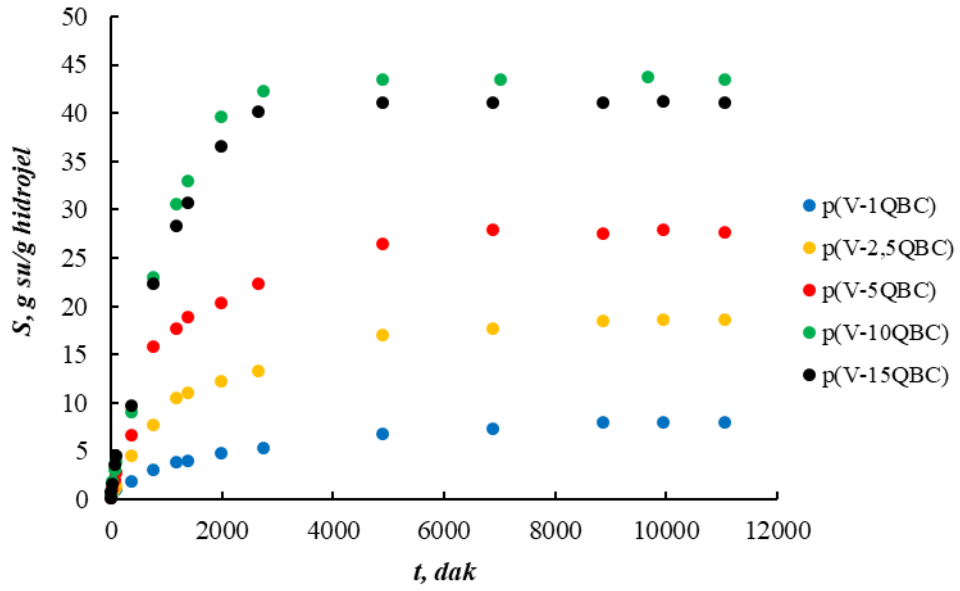
Şekil 3.5. $p(V-nQC5)$ serisi hidrojeller için şişme oranının fonksiyonel monomer miktarına ve zamana bağlı değişimi. Deney koşulları: $t = 25^\circ C$, $pH = 6,0$



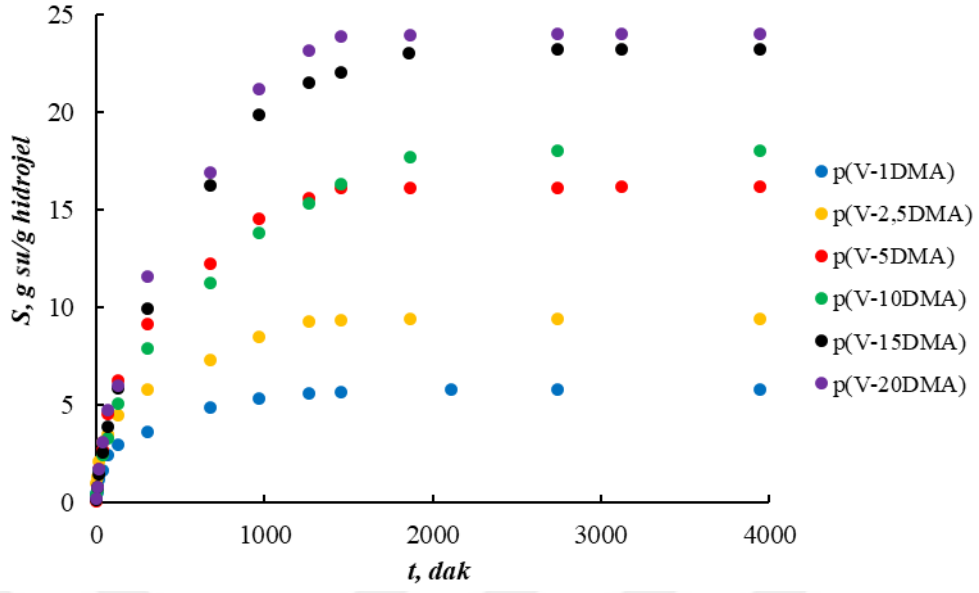
Şekil 3.6. $p(V-nQC8)$ serisi hidrojeller için şişme oranının fonksiyonel monomer miktarına ve zamana bağlı değişimi. Deney koşulları: $t = 25^\circ C$, $pH = 6,0$



Şekil 3.7. $p(V-nQC14)$ serisi hidrojeller için şişme oranının fonksiyonel monomer miktarına ve zamana bağlı değişimi. Deney koşulları: $t = 25^{\circ}C$, $pH = 6,0$



Şekil 3.8. $p(V-nQBC)$ serisi hidrojeller için şişme oranının fonksiyonel monomer miktarına ve zamana bağlı değişimi. Deney koşulları: $t = 25^{\circ}C$, $pH = 6,0$



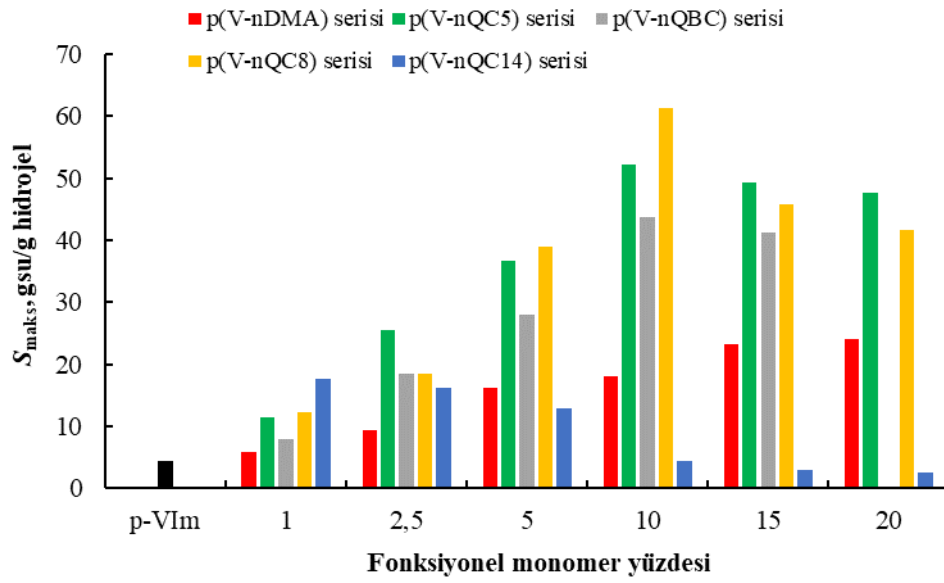
Şekil 3.9. $p(V-nDMA)$ serisi hidrojeller için şişme oranının fonksiyonel monomer miktarına ve zamana bağlı değişimi. Deney koşulları: $t = 25^\circ C$, $pH = 6,0$

Hidrojellerin şişme davranışı, genel olarak polimerin doğasına (çapraz bağ oranı, fonksiyonel grup türü ve miktarı) ve şişme ortamının sıcaklığı, pH 'ı, iyonik şiddeti vb. parametrelere bağlıdır. Yapı içerisinde iyonlaşabilen hidrofilik monomer(ler)in varlığı hidrojin şişme derecesini artırır (Işık ve Doğantekin, 2005). Bu çalışmada kullanılan monomerler, pH 'a bağlı olarak iyonlaşabilen VIm monomeri ve/veya daimi pozitif yüke ve kuaterner amonyum fonksiyonelliğine sahip DMA, QDMAC5, QDMABC, QDMAC8 ve QDMAC14 monomerleridir. Cabot ve arkadaşları 1998 yılında yapmış oldukları çalışmada $p(VIm)$ için pK_a değerini 4,9 olarak belirlemişlerdir. Bu değer altındaki pH değerlerinde imidazol azotu protonlanmakta ve bu durum pH değerinin düşmesiyle daha da baskın hale gelmektedir. Polimer zincirlerindeki pozitif yük yoğunluğunun artması, aynı zamanda komşu imidazolyum grupları arasındaki elektrostatik itmenin de artmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak polimer zincirleri arasındaki itme etkileşimleri suyun örgü içerisine difüzyonunu kolaylaştırmakta ve jel daha da şişmektedir.

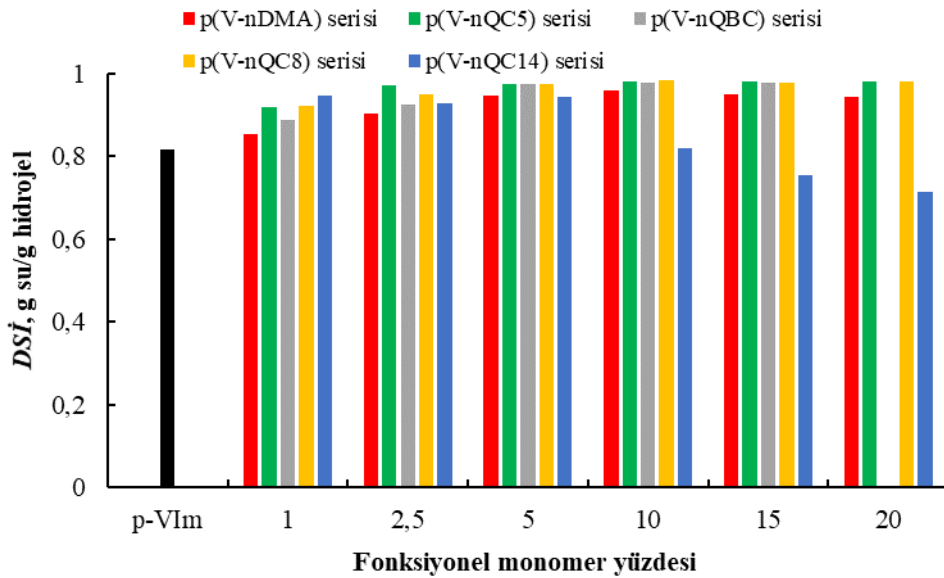
İzotermeler incelendiğinde, tüm yapıların benzer bir şişme trendi izlediği, şişme oranlarının zamana bağlı olarak hızla arttığı ve bir süre sonra bu artışın yavaşlayarak dengeye ulaştığı görülmektedir. Hidrojel, denge şişme oranına (S_{mak}) ulaştığında, çözücünün polimerik yapıya girme ve örgü yapıdan dışarıya salım hızlarının birbirine eşit olur ve bu noktada bir dinamik denge söz konusudur. Hidrojellerin S_{mak} ve DSI

değerlerinin fonksiyonel monomer içeriği ile ilişkisi sırasıyla Şekil 3.10 ve Şekil 3.11’de verilmiştir. Hidrofilik karakterdeki fonksiyonel monomerlerin polimerik yapı içerisindeki varlığı, kopolimer hidrojellerin p(VIm)’a kıyasla daha yüksek denge şişme oranına/su tutma kapasitesini sahip olmasına neden olmuştur. p(VIm) için 4,4 g su/g hidrojel olan deneysel S_{mak} değeri p(V-20DMA), p(V-10QC5), p(V-10QC5), p(V-10QBC), p(V-10QC8) ve p(V-1QC14) için sırasıyla 24,0 (%445 artış), 52,2 (% 1086 artış), 43,8 (%895 artış), 61,3 (%1293 artış) ve 17,7 g su/g hidrojel (%302 artış) olmuştur. pH 6,0 ortamında VIm kaynaklı imidazolyum gruplarının oluşmaması/minimum düzeydeki varlığı ve fonksiyonel monomerlerin daimi pozitif yükleri dikkate alındığında bu beklenen bir durumdur. Diğer yandan S_{maks} değerlerinin fonksiyonel monomer yüzdesindeki artış ile ilişkisi değerlendirildiğinde, monomer türüne bağlı olarak farklı eğilimler ortaya çıkmıştır. QDMAC5, QDMABC ve QDMAC8 içeren kopolimerler için de bu oran %10’dan %15 yükseldiğinde jellerin denge şişme oranlarında az da olsa bir düşüş gözlenmiş, p(V-15QC5), p(V-15QBC) ve p(V-15QC8) için S_{mak} değerleri sırasıyla 49,4, 41,2 ve 45,8 g su/g hidrojel olmuştur. QDMAC5, QDMABC ve QDMAC8 fonksiyonel monomerleri kuaterner amonyum konumlarında sırasıyla pentil, benzil ve oktil gruplarına sahiptirler ve bu nedenle bulundukları kopolimer yapıya bir miktar hidrofobik karakter kazandırmalarının yanısıra sterik kalabalıklığa da neden olurlar. Bu durum, suyun polimer matriksi içerisine difüzyonunu zorlaştıracaktır. Kopolimer yapısı içerisindeki fonksiyonel monomer oranının %15’e yükselmesi durumunda bu etkinin, pozitif yük yoğunluğunun artmasından kaynaklanan olumlu etkinin önüne geçtiği ve dengede şişme oranlarının bu nedenle bir miktar azaldığı düşünülmektedir. Diğer yandan; fonksiyonel monomer yüzdesindeki artış ile DMA içeren kopolimerlerde S_{maks} değeri sürekli olarak artarken, QDMAC14 içeren kopolimerlerde S_{maks} değeri yine sürekli olarak azalmıştır. pH 6,0 ortamında kopolimer yapılardaki DMA, protonlanarak tersiyer amin-kuaterner amonyum dönüşümünü gerçekleştirmekte, yapıdaki DMA miktarı arttıkça amonyum fonksiyonelliği de artmaktadır. Bu durum ise S_{maks} değerinin sürekli artışını beraberinde getirir. Kopolimer yapılarda var olan daimi pozitif yük, p(V-nQC14) serisi için %1, 2,5, 5 ve 10 oranlarında S_{mak} değerlerinin p(VIm)’ın S_{mak} değerinden yüksek olmasına neden olmuştur. Buna karşın QDMAC14 yüzdesindeki artış S_{maks} değerinde sürekli azalışa neden olmuştur. Bu durumun ise hegzadesil gruplarının baskın hidrofobik karakterinden ve oluşturacağı sterik kalabalıklıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. DSI, dinamik

dengeye ulaşmış hidrojeller için hesaplanan ve yapının biyolojik uyumluluğu hakkında bilgi veren önemli bir parametredir. DSI değerinin 0,60'dan büyük olması, canlı dokulardaki su içeriği ile benzeşmesi nedeniyle bu yapılar için biyolojik uyumluluğunun bir göstergesidir (Üzüm ve Karadağ, 2007). DSI değerlerinin fonksiyonel monomer türüne ve yüzdesine bağlı değişimi de, yaklaşık olarak S_{maks} 'dakine benzer eğilimde olmuştur.

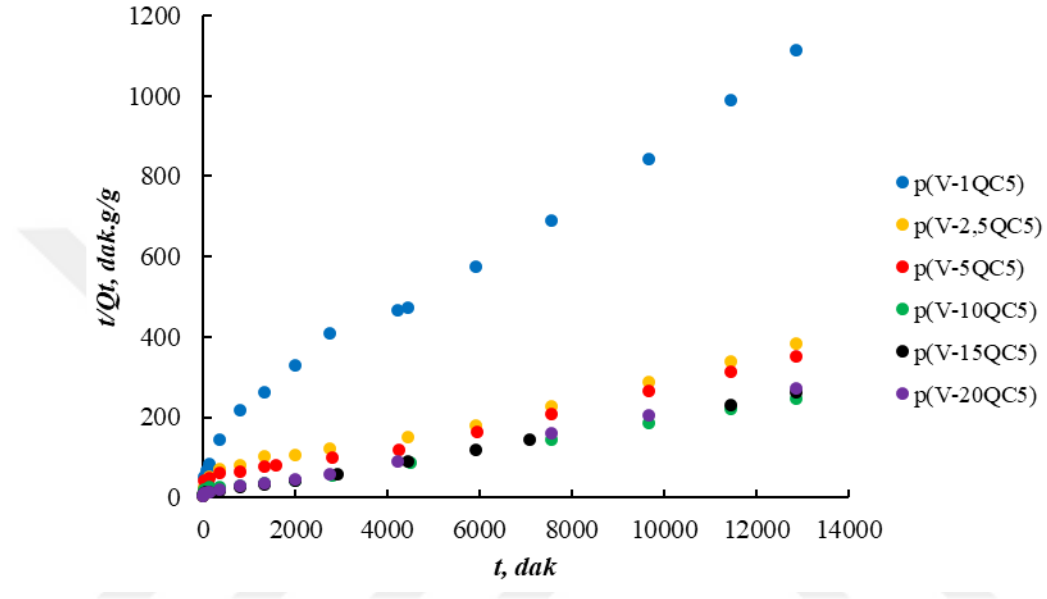


Şekil 3.10. S_{maks} değerlerinin fonksiyonel monomer türüne ve yüzdesine bağlılığı

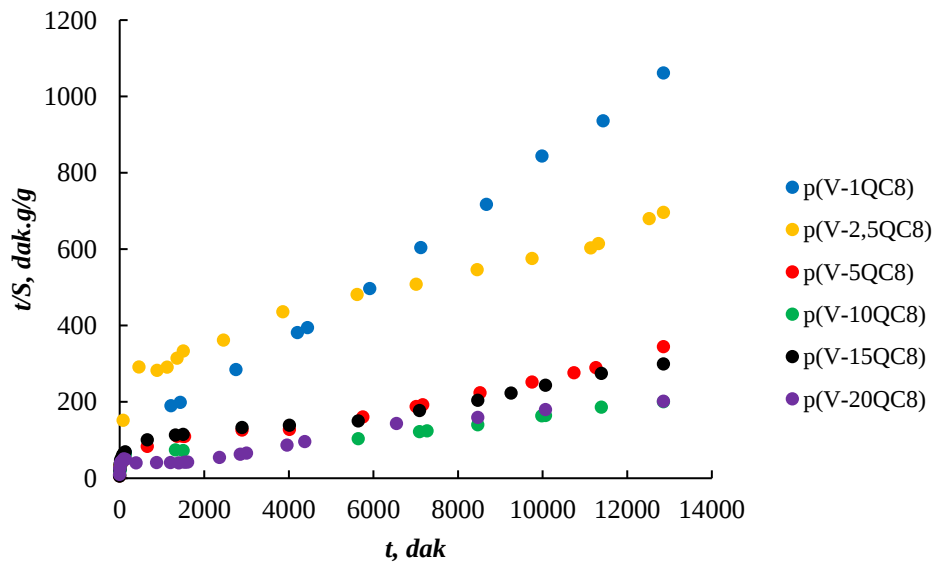


Şekil 3.11. DSI değerlerinin fonksiyonel monomer türüne ve yüzdesine bağlılığı

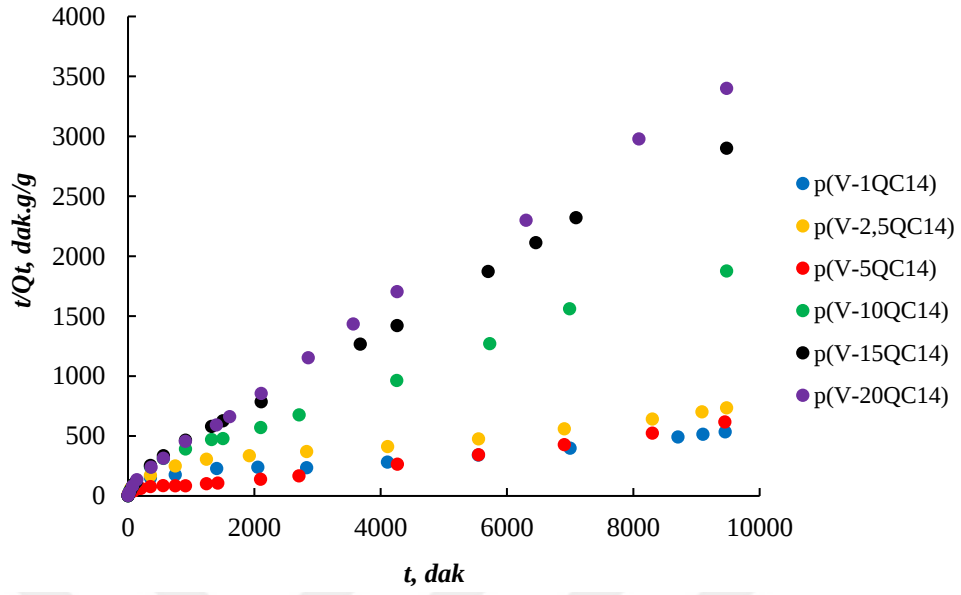
Hidrojellerin dinamik şişme süreçleri, genellikle yalancı-ikinci-dereceden kinetik (Schott'un yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli) ile modellenir. Şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti k_s , başlangıç şişme hızı r_0 ve teorik denge şişme oranı S_{mak} , t/S - t grafikleri çizilerek (Şekil 3.12–Şekil 3.16) elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 3.1’de sunulmuştur.



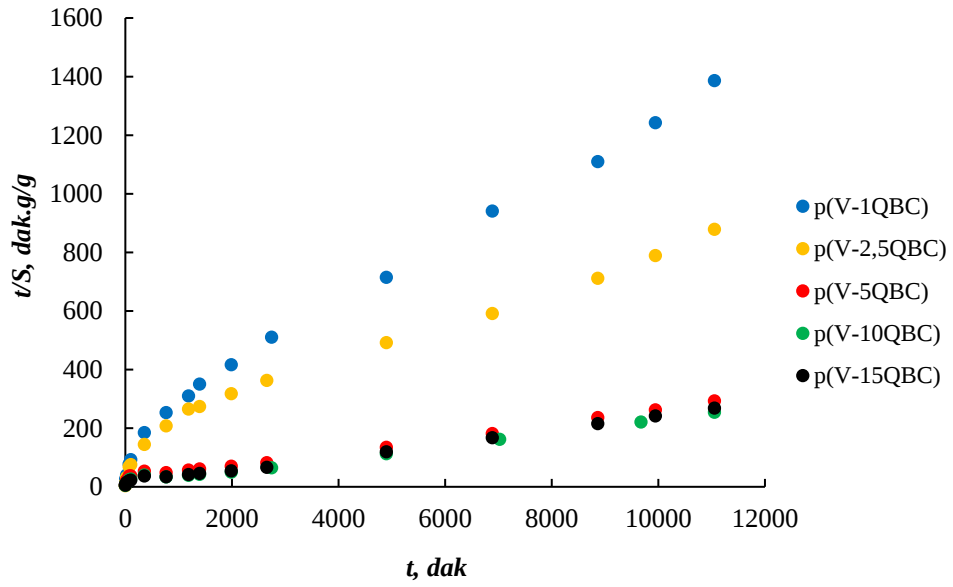
Şekil 3.12. $p(V-nQC5)$ serisi hidrojeller için t/S - t grafikleri



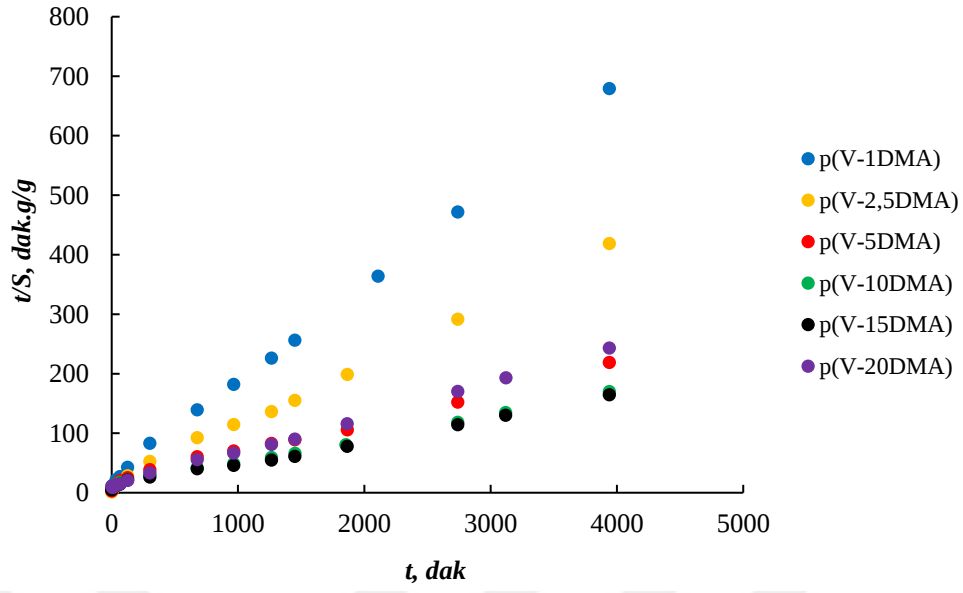
Şekil 3.13. $p(V-nQC8)$ serisi hidrojeller için t/S - t grafikleri



Şekil 3.14. $p(V-nQC14)$ serisi hidrojeller için $t/S-t$ grafikleri



Şekil 3.15. $p(V-nQBC)$ serisi hidrojeller için $t/S-t$ grafikleri



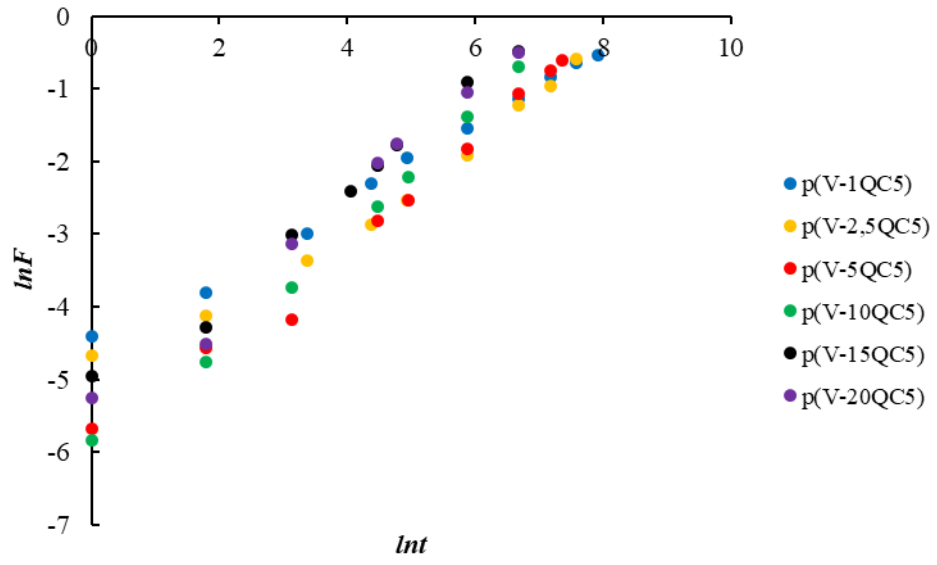
Şekil 3.16. $p(V-nDMA)$ serisi hidrojeller için $t/S-t$ grafikleri

Çizelge 3.1. Hidrojeller için yalancı-ikinci-dereceden kinetik parametreleri

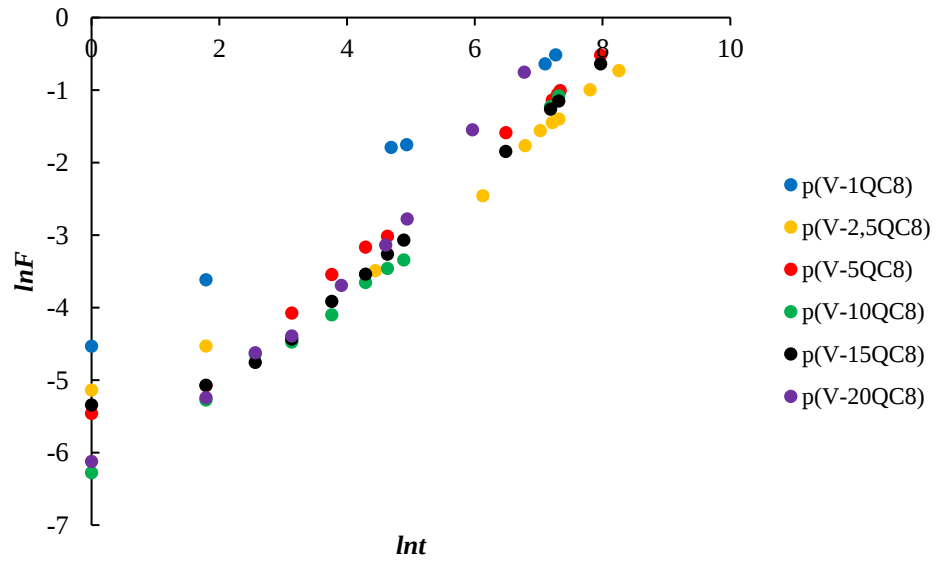
Hidrojel kodu	$r_0 (dS/dt)$ $g_{su}/g_{jel}.dak$	k_s $g_{jel}/g_{su}.dak$	$S_{maks, teorik}$ g_{su}/g_{jel}	S_{maks} g_{su}/g_{jel}
p(VIm)	0,0126	$5,975 \times 10^{-5}$	4,6	4,4
p(V-1QC5)	0,0102	$6,492 \times 10^{-5}$	12,5	11,6
p(V-2,5QC5)	0,0254	$1,727 \times 10^{-5}$	25,3	25,6
p(V-5QC5)	0,0294	$1,681 \times 10^{-5}$	37,8	36,6
p(V-10QC5)	0,0692	$2,168 \times 10^{-5}$	52,5	52,2
p(V-15QC5)	0,1234	$4,643 \times 10^{-5}$	50,6	49,4
p(V-20QC5)	0,1099	$4,440 \times 10^{-5}$	49,8	47,5
p(V-1QC8)	0,0098	$1,206 \times 10^{-5}$	12,8	12,2
p(V-2,5QC8)	0,0148	$7,575 \times 10^{-5}$	20,6	18,5
p(V-5QC8)	0,0208	$9,170 \times 10^{-5}$	37,6	38,9
p(V-10QC8)	0,0263	$3,781 \times 10^{-5}$	63,3	61,3
p(V-15QC8)	0,0286	$5,815 \times 10^{-5}$	45,6	45,8
p(V-20QC8)	0,0340	$6,747 \times 10^{-5}$	41,4	41,6
p(V-1QC14)	0,0101	$3,144 \times 10^{-5}$	19,4	17,7
p(V-2,5QC14)	0,0228	$4,175 \times 10^{-5}$	17,8	16,2
p(V-5QC14)	0,0317	$6,003 \times 10^{-5}$	12,9	12,9
p(V-10QC14)	0,0167	$4,452 \times 10^{-5}$	4,7	4,5
p(V-15QC14)	0,0137	$4,177 \times 10^{-5}$	3,5	3,1
p(V-20QC14)	0,0104	$3,083 \times 10^{-5}$	2,6	2,5
p(V-1QBC)	0,0091	$1,237 \times 10^{-5}$	8,6	8,0
p(V-2,5QBC)	0,0194	$5,137 \times 10^{-5}$	17,9	18,6
p(V-5QBC)	0,0403	$2,134 \times 10^{-5}$	26,4	27,9
p(V-10QBC)	0,0681	$3,010 \times 10^{-5}$	44,6	43,8
p(V-15QBC)	0,0727	$3,465 \times 10^{-5}$	41,4	41,2
p(V-1DMA)	0,0112	$1,671 \times 10^{-5}$	5,9	5,8
p(V-2,5DMA)	0,0231	$2,153 \times 10^{-5}$	9,6	9,4
p(V-5DMA)	0,0796	$3,344 \times 10^{-5}$	17,4	16,2
p(V-10DMA)	0,1260	$3,323 \times 10^{-5}$	19,5	18,0
p(V-15DMA)	0,1531	$9,524 \times 10^{-5}$	23,0	23,2
p(V-20DMA)	0,1953	$1,242 \times 10^{-4}$	26,1	24,0

Çizelge 3.1 incelendiğinde, kopolimerler için başlangıç şişme hızlarının p(VIm)'a kıyasla genellikle daha büyük olduğu, bununla birlikte yapılardaki fonksiyonel monomer oranının artmasıyla bu değerin arttığı görülmektedir. p(V-nQC14) serisi için ise değişim eğilimi diğerlerinden farklıdır ve fonksiyonel monomer içeriği %5'in üzerinde çıktığında başlangıç şişme hızı azalmıştır. p(V-nDMA) ve p(V-nQC5) serisi jeller için başlangıç şişme hızlarındaki artış oldukça oldukça belirgindir. p(V-20DMA) ve p(V-15QC5) kopolimerleri p(VIm)'a kıyasla yaklaşık 10-12 kat daha hızlı şişmektedir. Diğer kopolimerler için başlangıç şişme hızındaki artış daha az olmuştur. Bu durumun, QDMABC, QDMAC8 ve QDMAC14 yapılarındaki sterik kalabalıklığın suyun polimer matriks içerisine difüzyonunu yavaşlatmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer yandan göze çarpan bir diğer husus da ikinci-dereceden kinetik denklemden hesaplanan teorik S_{maks} değerleri ile deneysel S_{maks} değerleri arasındaki uyumdur. Bu durum aynı zamanda deneysel verilere uygulanan kinetik modelin uygunluğunu göstermektedir.

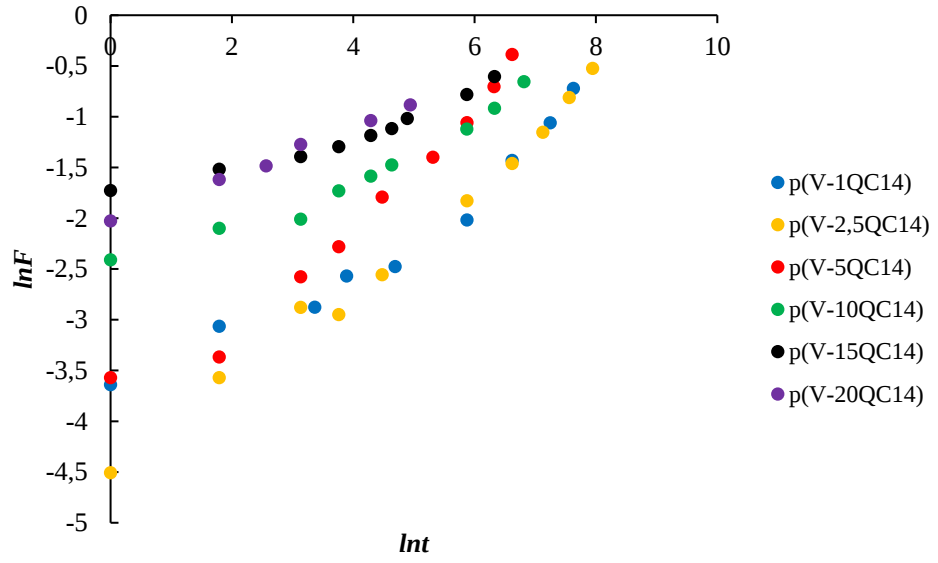
Şişme özelliği gösteren hidrojel için suyun difüzyon mekanizmasının incelenmesi ve ilgili parametrelerin belirlenmesi, özellikle biyomedikal uygulamalar başta olmak üzere hidrojellerin kullanıldığı birçok alanda önemlidir. Bu çalışmada hidrojellere su difüzyonu Fick Yasası kullanılarak incelenmiştir. $\ln F - \ln t$ grafiklerinden (Şekil 3.17–Şekil 3.21) elde edilen doğruların eğim ve kesim değerlerinden sırasıyla difüzyon üsteli n ve difüzyon sabiti k değerleri hesaplanmıştır. Difüzyon katsayısı D ise, n ve k değerleri ile birlikte şişmiş hidrojin yarıçapı (r) Eşitlik 2.5 de yerine konarak belirlenmiştir (Çizelge 3.2).



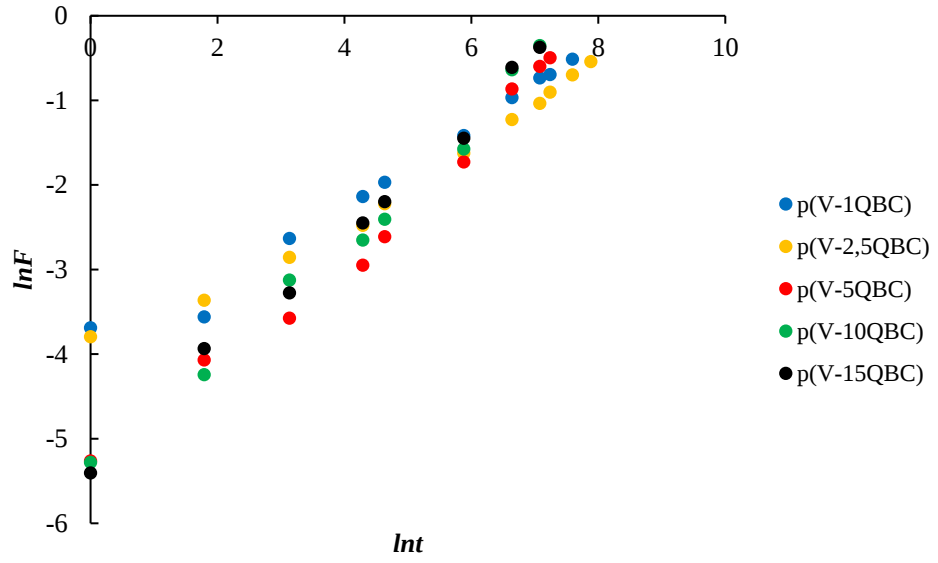
Şekil 3.17. $p(V-nQC5)$ serisi hidrojeller için $\ln F$ - $\ln t$ grafikleri



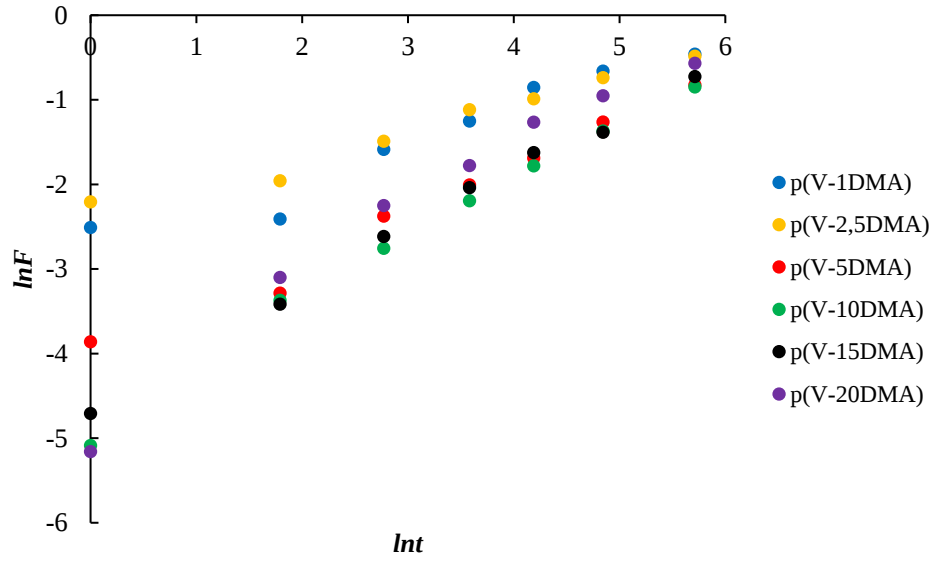
Şekil 3.18. $p(V-nQC8)$ serisi hidrojeller için $\ln F$ - $\ln t$ grafikleri



Şekil 3.19. $p(\text{V-nQC14})$ serisi hidrojenler için $\ln F$ - Int grafikleri



Şekil 3.20. $p(\text{V-nQBC})$ serisi hidrojenler için $\ln F$ - Int grafikleri



Şekil 3.21. $p(V-nDMA)$ serisi hidrojel için $\ln F$ - $\ln t$ grafikleri

Çizelge 3.2. Hidrojeller için difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayıları. $p(VIm)$ için n , k ve D değerleri sırasıyla 0,371, 0,0395 ve $1,17 \times 10^{-5}$ olarak belirlenmiştir.

	Fonksiyonel monomer yüzdesi, molce					
	1	2,5	5	10	15	20
Hidrojel kodu	Difüzyon Üsteli, n					
p(V-nQC5)	0,513	0,550	0,706	0,779	0,709	0,752
p(V-nQC8)	0,557	0,546	0,663	0,713	0,754	0,804
p(V-nQC14)	0,366	0,481	0,501	0,255	0,171	0,233
p(V-nQBC)	0,453	0,430	0,661	0,689	0,696	-
p(V-nDMA)	0,519	0,542	0,585	0,628	0,731	0,798
	Difüzyon Sabiti, $k \times 10^3$					
p(V-nQC5)	10,4	6,58	2,69	2,39	5,44	4,19
p(V-nQC8)	10,2	4,26	2,60	1,39	2,16	1,36
p(V-nQC14)	10,6	8,3	6,69	4,7	8,6	13,5
p(V-nQBC)	17,9	16,9	4,28	4,44	4,64	-
p(V-nDMA)	12,2	6,6	8,28	7,62	9,69	8,51
	Difüzyon Katsayısı, $D \times 10^4$					
p(V-nQC5)	1,03	1,98	3,61	8,27	10,25	12,33
p(V-nQC8)	1,50	2,41	3,77	9,60	11,14	15,50
p(V-nQC14)	0,94	0,50	0,34	0,09	0,06	0,04
p(V-nQBC)	0,74	1,34	3,43	5,85	6,87	-
p(V-nDMA)	1,04	1,08	2,89	7,54	9,78	10,86

Difüzyon üstelinin değerine bağlı olarak difüzyon mekanizması açıklanabilir. $n < 0,5$ olması durumunda Fick-tipi difüzyon mekanizması geçerli iken, bu değer 0,5 ile 1,0 arasında olması durumunda Fick-tipi olmayan difüzyon geçerlidir. Diğer yandan $n = 1$ durumu ise Durum II-tip difüzyon (durulma-relaksasyon- kontrollü taşınım) mekanizmasına işaret eder. Hidrojellerde difüzyonun karakteri, çözücünün taşınım hızı ve polimer zincirlerinin durulma hızı tarafından belirlenir. Fick-tipi difüzyonda durulma hızı difüzyon hızından büyüktür, jel hızla şişer ve şişme difüzyon kontrollüdür. Fick-tipi olmayan difüzyonda ise difüzyon hızı ile durulma hızı yaklaşık aynıdır ve şişme hem difüzyon hem de durulma kontrollüdür [4, 20]. Çizelge 3.2 incelendiğinde n değerleri 0,430 ile 0,779 arasında değiştiği görülmektedir. Bu durumda şişme süreçleri; p(VIm), p(V-1QBC), p(V-2,5QBC) ve p(V-1QC5) için Fick-tipi, diğer tüm kopolimer hidrojeller için ise Fick tipi olmayan difüzyon ile açıklanabilir.

4. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, *N*-vinilimidazol temelli yeni kopolimer hidrojeller sentezlenmiş, bu yapılar bazı spektrometrik ve mikroskopik yöntemler ile karakterize edilmiş ve jellerin pH 6,0 da 25°C’de sudaki şişme davranışları incelenmiştir. Komonomer olarak DMA ve DMA’nın BC, C5, C8 ve C14 ile reaksiyona sokulması ile elde edilmiş fonksiyonel monomerler kullanılmıştır. Fonksiyonel monomerler; kuaterner amonyum gruplarına sahip ve amonyum konumlarında farklı zincir uzunluğuna sahip alkil grupları veya benzil grubu içeren yapılardır. Bu özellikleri nedeniyle fonksiyonel monomerlerden kopolimer yapılarına sudaki davranışları bakımından farklılıklar kazandırması beklenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- ✓ Kopolimer hidrojeller, serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile sentezlenmiş, yapılardaki fonksiyonel monomerik birimlerin varlığı FTIR analizleri ortaya konmuştur.
- ✓ Hidrojeller oldukça gözenekli ve süngerimsi yüzey morfolojisine sahiptirler. p(V-QC5) serisi hidrojellerde, fonksiyonel monomer miktarındaki artış ile birlikte yapının daha rijit olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, diğer tüm kopolimer hidrojeller için de fonksiyonel monomer türünden bağımsız olarak benzer yüzey özellikleri gözlemlenmiştir.
- ✓ Hidrofilik fonksiyonel monomer varlığı S_{maks} değerinde belirgin bir artışa neden olmuş, tüm kopolimerlerde bu değer p(VIm)’a kıyasla daha yüksek olmuştur. 1,0 g p(VIm) 4,4 g su tutabilirken, aynı miktar p(V-10QC5) ve p(V-10QC8) sırasıyla % 1086 (52,2 g su) ve %1293 (61,3 g su) daha fazla su tutmuştur.
- ✓ S_{maks} değerlerinin fonksiyonel monomer yüzdesindeki artışa bağlı olarak değişimi, monomer türünden belirgin bir biçimde etkilenmiştir. p(V-nDMA) serisi hidrojellerde DMA içeriğindeki artış ile S_{maks} değeri artarken, p(V-nQC14) serisi hidrojellerde QDMAC14 yüzdesinin artmasıyla bu değer düşmüştür. Diğer kopolimerlerde fonksiyonel monomer içeriği %10’un üzerine çıktığında denge şişme oranlarında bir düşüş gözlenmiştir. Molce %10 oranında QDMAC8 içeren kopolimer, p(V-10QC8), 61,3 g su/g hidrojel ile bu çalışma kapsamındaki en yüksek S_{maks} değerine ulaşırken, fonksiyonel monomer yüzdesi daha yüksek olan

p(V-15QC8) ve p(V-20QC8) için bu değer sırasıyla 45,8 g su/g hidrojel ve 41,6 g su/g hidrojel seviyelerine düşmüştür.

- ✓ DSİ değeri 0,60'dan büyük olan malzemeler biyouyumlu olarak değerlendirilirler. Kopolimerler için DSİ değerlerinin fonksiyonel monomer türüne ve yüzdesine bağlı değişimi de, yaklaşık olarak S_{maks} 'dakine benzer eğilimde olmuştur. Kopolimerlerin DSİ değerleri, p(VIm)'ın DSİ değeri olan 0,815'den yüksektir. DSİ değerleri göz önünde bulundurulduğunda p(V-nQC8) serisi yine en etkin seri olmuş, p(V-5QC8), p(V-10QC8) ve p(V-15QC8) için DSİ değerleri sırasıyla 0,975, 0,984 ve 0,976 olmuştur. p(V-nQC14) serisi dikkate alındığında; p(V-1QC14) için oldukça yüksek olan DSİ değeri (0,947), p(V-10C14) için ciddi anlamda azalarak 0,818 değeri ile neredeyse homopolimer seviyesine düşmüştür. p(V-15C14) ve p(V-20C14) için ise bu değer daha da düşerek sırasıyla 0,754 ve 0,714 olmuştur.
- ✓ Kopolimerler için başlangıç şişme hızları p(VIm)'a kıyasla genellikle daha yüksektir. Bununla birlikte yapılardaki fonksiyonel monomer oranının artmasıyla bu değer arttığı görülmüştür. p(V-nDMA) ve p(V-nQC5) serisi jeller için başlangıç şişme hızlarında oldukça belirgin bir artış gözlenmiş, p(V-20DMA) ve p(V-15QC5) kopolimerleri p(VIm)'a kıyasla yaklaşık 10-12 kat daha hızlı şişmiştir.
- ✓ İkinci-dereceden kinetik denklemden hesaplanan teorik S_{maks} değerleri ile deneysel S_{maks} değerleri arasındaki uyum, deneysel verilere uygulanan kinetik modelin doğruluğuna göstermiştir.
- ✓ p(VIm), p(V-1QBC), p(V-2,5QBC) ve p(V-1QC5) için Fick-tipi difüzyon söz konusudur ve şişme difüzyon kontrollüdür. Diğer tüm kopolimer hidrojellerde ise suyun matrikse difüzyon hızı ile polimerin kauçuğumsu forma geçme/polimer zincirlerinin yeniden düzenlenme hızı yaklaşık aynıdır ve Fick tipi olmayan şişme söz konusudur.

Bu çalışmanın sonucunda, p(VIm) hidrojelinin metakrilat temelli hidrofilik monomerler kullanılarak modifiye edilmesiyle şişme parametreleri iyileştirilmiş yeni kopolimer hidrojeller elde edilmiştir. p(VIm)'a kıyasla daha hızlı şişen ve daha yüksek DSİ değerlerine sahip bu jel yapıları, ziraat ve çevre uygulamalarının başta olmak üzere çeşitli ayırma ve saflaştırma süreçlerinde de uygulama potansiyeline sahiptirler.

KAYNAKLAR

- Akçakaya, İ. (2005). *İyonik poli(N,N dimetilakrilamid-ko-akrilamid) hidrojellerinin sentezi ve şişme davranışları*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Am Ende, M.T., Hariharan, D. ve Peppas, N.A. (1995). Factors influencing drug and protein transport and release from ionic hydrogels. *Reactive Polymers*, 25, 127-137.
- Am Ende, M.T. ve Peppas, N.A. (1996). Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. I. Polymer characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 673-685.
- Am Ende, M.T. ve Peppas, N.A. (1997). Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. II. Diffusion and release studies. *Journal of Controlled Release*, 48, 47-56.
- Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A., Dubovik, A.S., Grinberg, N.V., Burova, T.V., Grinberg, V.Y. (2005). Temperature-sensitive chitosan-poly(N-isopropylacrylamide) interpenetrated networks with enhanced loading capacity and controlled release properties. *Journal of Controlled Release*, 102, 629-641.
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 47-52.
- Bae, Y.H. (1997). *Stimuli-sensitive drug delivery, controlled drug delivery challenges and strategies*. Washington D.C.: Chemical Society.
- Bag, D.S., Alam, S. ve Mathur, G.N. (2004). Terpolymer smart gels: synthesis and characterizations, *Smart Materials and Structures*, 13, 1258-1262.
- Bajpai, A.K. ve Giri, A. (2002). Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and evaluation of its potential for controlled release of agrochemicals. *Reactive and Functional Polymers*, 53, 125-141.
- Basan, S. (2001). *Polimer kimyası*. Sivas: Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları.
- Beşergil, B. (2003). *Polimer kimyası*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Birgersson, E., Li, H. ve Wu, S., (2007). Transient Analysis of Temperature-Sensitive Hydrogels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 49, 1-22.

- Brazel, C.S. ve Peppas, N.A. (1999). Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers, *Polymer*, 40, 3383-3398.
- Brazel, C.S. ve Peppas, N.A. (2000). Modeling of drug release from swellable polymers. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 49, 4-58.
- Bromberg, L.E. ve Ron, E.S. (1998). Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 31, 197-221.
- Bromberg, L.E. ve Ron, E.S. (2003). Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery. *Medicine*, 39, 19-24.
- Bryne, M.E., Park, K. ve Peppas, N.A. (2002). Molecular imprinting within hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 149-161.
- Bulut, M. (2005). *Makrogözenekli poli(akril amit) hidrojellerinin hazırlanması ve farklı ortamlardaki şişme davranışlarının incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Cabot, B., Deratani, A. ve Foissy, A. (1998). Adsorption of poly (vinylimidazoles) onto silicasurfaces. *Colloid and Surfaces A*, 139, 287-297.
- Çaykara, T., Doğmus, M. ve Kantoğlu, Ö. (2004). Network structure and swelling-shrinking behaviour of pH-sensitive poly (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42, 2586-2594.
- English, A.E., Mafe, S., Manzanares, J.A., Yu, X., Grosberg, A.Y., Tanaka, T. (1996). Equilibrium swelling properties of polyampholytic hydrogels. *The Journal of Chemical Phsycis*, 104, 8713-8720.
- English, A.E., Tanaka, T. ve Edelman, E.R. (1998). Polymer and solution ion shielding in polyampholytic hydrogels. *Polymer*, 39, 5893-5897.
- Ferreira, L., Vidal, M.M. ve Gill, M.H. (2000). Evaluation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) gels as drug delivery systems at different pH value. *Internal Journal of Pharmaceutics*, 194, 169-180.
- Gan, L.H., Deen, G.R., Gan, Y.Y., Tam, K.C. (2000). Water sorption studies of new pH-responsive *N*-acryloyl-*N'*-methyl piperazine and methyl methacrylate hydrogels. *European Polymer Journal*, 37, 1473-1478.
- Ganji, F., Vasheghani-Farahani, S. ve Vasheghani-Farahani, E. (2010). Theoretical description of hydrogel swelling: A review. *Iranian Polymer Journal*, 19, 375-398.

- Gupta, P., Vermani, K. ve Garg, S. (2002). Hydrogels from controlled release to pH-responsive drug delivery. *Drug Discovery Today*, 7, 569-578.
- Gümüşderelioğlu, M. ve Kesgin, D. (2001). *Akıllı polimerler*. Ankara: Bilim ve Teknik.
- Güven, O. ve Şen, M. (2001). Preparation of characterization of poly(N-vinyl-2-prolidone) hydrogels. *Polymer*, 32, 7634-7652.
- Hennink, W.E. ve Van Nostrum, C.F. (2002). Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 13-36.
- Huglin, M.B. ve Zakarai, M.B. (1986). Swelling properties of copolymeric hydrogels prepared by gama irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 31, 457-475.
- Işık, B. ve Doğantekin, B. (2005). Swelling behavior of poly(acrylamide-co-N-vinylimidazole) hydrogels under different environment conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 1783-1788.
- Karadağ, E., Kırıştı, T., Kundakcı, S., Üzümlü, Ö.B. (2010). Investigation of sorption/swelling characteristics of chemically crosslinked AAm/SMA hydrogels as biopotential sorbent. *Journal of Polymer Science*, 117, 1787-1797.
- Kesgin D. (2004). *pH ya duyarlı poli(vinileter) bazlı amfifilik hidrojellerden protein salım kinetiğinin incelenmesi*. Yüksek Mühendislik Tezi. Ankara: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kim, S.J., Park, S.J. ve Kim, S.I. (2004). Properties of smart hydrogels composed of poly(acrylic acid)/poly(vinyl sulfonic acid) responsive to external stimuli. *Smart Materials and Structures*, 13, 317-322.
- Kundakcı, S., Üzümlü, Ö.B. ve Karadağ, E. (2009). A new composite sorbent for water and dye uptake: Highly swollen acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1propanesulfonic acid/clay hydrogels crosslinked by 1,4-butanediol dimethacrylate. *Polymer Composites*, 30, 29-37.
- Netti, P.A., Shelton J.C., Revell, P.A., Pirie, G., Smith, S., Ambrosio, L., Nicolais, L., Bonfield, W. (1993). Hydrogels as an interface between bone and an implant. *Biomaterials*, 14, 1098-1104.
- Odabaş, S. Ç., Özevci, G., Coşkun, B., Ayhan, F., Ayhan, H., Akpolat, O. (2011). *Fotoçapraz bağlı HEMA hidrojellerin dinamik şişme davranışının modellenmesi*. Malatya: Akademik Bilişim.
- Okay, O. ve Sayıl, Ç. (2001). Macroporous poly(N-isopropylacrylamide) network formation conditions. *Polymer*, 42, 7639-7652.

- Orhan, E. (2004). *Poli(vinil alkol)/Poli(vinil pirolidon) ve (PVA-aşı-1-Vinil-2- Pirolidon) salisilik asitin kontrollü salımı*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ostroha, J., Pong, M., Lowman, A., Dan, N. (2004). Controlling the collapse/swelling transition in charged hydrogels. *Biomaterials*, 25, 4345-4353.
- Özyürek, C. (2004). *Maleik asit ve itakonik asit esaslı poli(2-hidroksietilmetakrilat) hidrojellerinin hazırlanması karakterizasyonu ve uranil iyonlarının adsorpsiyonunda kullanımı*. Doktora Tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Park, K., Shalaby, S.W.W. ve Park, H. (1993). *Biodergradable hydrogels for drug delivery*. US: Technomic Publishing Company Incorporated.
- Peniche, C., Cohen, M.E., Vazquez, B., Roman, J.S. (1997). Water sorption of flexible networks based on 2-hydroxyethyl methacrylate-triethylenglycol dimethacrylate copolymers, *Polymer*, 38, 5977-5982.
- Peppas, N.A., Mikos, A.G. (1986). *Preparation methods and structure of hydrogels. Hydrogels in medicine and pharmacy*. Florida: CRC Press.
- Peppas, N.A., Gurny, R., Doerler, E., Buri, P. (1980). Modelling of diffusion through swellable polymeric systems. *Journal of Membrane Science*, 7, 241-250.
- Peppas, N.A. ve Khare, A.R. (1993). Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 11, 1-35.
- Peppas, N.A. ve Peppas, L.B. (1994). Water diffusion and sorption in amorphous macromolecular systems and foods. *Journal of Food Engineering*, 22, 189-210.
- Peppas, N.A. (1997). Hydrogels and drug delivery. *Current Opinion at Colloid&Interface Science*, 2, 531-537.
- Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H. (2000). Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50, 27-46.
- Pişkin, E. (1987). *Polimer teknolojisine giriş*. İstanbul: İnkılap Kitabevi.
- Qui, Y. ve Park, K. (2001). Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53, 321-339.
- Rodriguez, E. ve Katime, I. (2003). Behavior of acrylic acid-itaconic acid hydrogels in swelling, shrinking and uptakes of some metal ions from aqueous solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 530-536.

- Rubinsteinm, C.R.H., Dobrynin, A.V. ve Joanny, J.F. (1996). Elasticmodulus and equilibrium swelling of polyelectrolyte gels. *Macromolecules*, 29, 398-426.
- Ruiz, J., Mantecon, A. ve Cadiz, V. (2001). Synthesis and properties of hydrogels from poly (vinyl alcohol) and ethylenediaminetetraacetic dianhydride. *Polymer*, 42, 6347-6354.
- Saçak, M. (2015). *Polimer kimyası*, Ankara: Gazi Kitabevi.
- Saraydın, D., Karadağ, E., Işıkver, Y., Şahiner, N., Güven, O. (2004). The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogels with crosslinkers. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, A41, 421-433.
- Siegel, R.A. ve Firestone, B.A. (1988). pH-dependent equilibrium swelling properties of hydrophobic polyelectrolyte gels. *Macromolecules*, 21, 3254-3259.
- Sutani, K., Kaetsu, I., Uchida, K., Matsubara, Y. (2002). Stimulus responsive drug release from polymer gel-Controlled release of ionic drugfrom polyampholyte gel. *Radiation Physics and Chemistry*, 64, 331-336.
- Swami, S.N., (2004). *Radiation synthesis of polymeric hydrogels for swelling-controlled drug release studies*. Doktora Tezi. Australia: University of Western Sydney, Philosophy Department.
- Trivedi, J.H. (2013). Synthesis, characterization, and swelling behavior of superabsorbent hydrogel from sodium salt of partially carboxymethylated tamarind kernel powder-g-PAN, *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 1992-2003.
- Tsuchida, E. ve Abe, K. (1982). Interactions between macromoleculesin solution and intermacromolecular complexes. *Advanced Polymer Science*, 45, 1-119.
- Tomic, S., Suljovrujic, E.H. ve Filipovic, J.M. (2006). Biocompatible and bioadhesive hydrogels based on 2-hydroxyethyl methacrylate, monofunctional poly(alkylene glycol)s and itaconic acid, *Polymer Bulletin*, 57, 691-702.
- Üzüm, O.B. ve Karadağ, E. (2007). Swelling characterization of novel ternary semi-IPNs: Acrylamide/1-vinylimidazole/PEG hydrogels, *Polymer Advanced Technology*, 18, 483-489,.
- Üzüm, Ö.B. ve Karadağ, E. (2010). Equilibrium swelling studies of chemically crosslinked highly swollen acrylamide-sodium acrylate hydrogels in various water-solvent mixtures, *Polymer Plastics Technology and Engineering*, 49, 609-616.

- Wichterle, O. ve Lim, D. (1960). Hydrophilic gells for biological use. *Nature*, 185, 117-127.
- Zhang, J. ve Peppas, N.A. (2002). Morphology of poly(methacrylic acid)/poly(N-isopropyl acrylamide) interpenetrating polymeric networks. *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*, 13, 511-525.
- Zrinyi, M. (2000). Intelligent Polymer Gels controlled by magnetic fields. *Colloid and Polymer Science*, 278, 98-103.
- http-1: http://tanrisever.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/polimerizasyon/radikal_zincir_polimerizasyon.html, 2005.
- http-2: http://tanrisever.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/polimerizasyon/radikal_zincir_polimerizasyon.html, 2006.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özlem DİKİŞLER
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Edirne /1988
E-Posta : odikisler@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi/Kimya Bölümü
2007-2013
Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi/Kimya Mühendisliği Bölümü
2009-2013 (Çift Anadal)

İş Deneyimleri:

Firma Acar Kimya
Pozisyon Satış Mühendisi (Kasım 2017-)
Firma Bilim İlaç
Pozisyon Kalite Kontrol Analisti (Ağustos 2014- Kasım 2017)

Proje&Dergi:

Tübitak

Sulu Çözeltilerden Kuaternize Poli (Vinilimidazol) Hidrojeller kullanılarak Orange II Boyasının adsorpsiyonu: Kinetik ve Termodinamik Değerlendirme

Taylor&Francis

Erdem, M., Dikişler, Ö., Erdem, B., “Removal of Orange II from aqueous solutions using *N*-Vinyl imidazole based hydrogels as adsorbents”, Chemical Engineering Communications, 203, 1403-1412, 2016.

