

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**UV IŞIKLA ÇAPRAZ BAĞLANMA DERECEŚİ DEĞİŞEBİLEN
HİDROJELLERİN SENTEZİ VE ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma SELEN

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

OCAK 2015

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**UV IŞIKLA ÇAPRAZ BAĞLANMA DERECEŚİ DEĞİŞEBİLEN
HİDROJELLERİN SENTEZİ VE ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Fatma SELEN
115101001**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

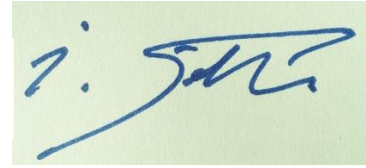
Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. İ. Gökhan TEMEL

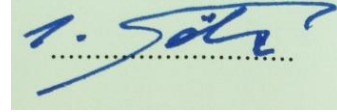
OCAK 2015

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **115101001** numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **FATMA SELEN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**UV IŞIKLA ÇAPRAZ BAĞLANMA DERECEŚİ DEĞİŞEBİLEN HİDROJELLERİN SENTEZİ VE ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

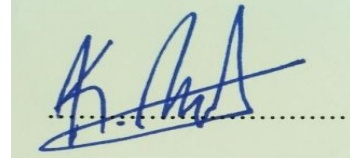
Tez Danışmanı : **Doç. Dr. İ.Gökhan TEMEL**
Yalova Üniversitesi



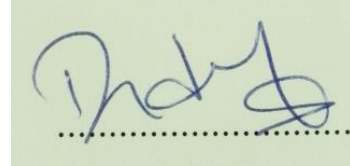
Jüri Üyeleri : **Doç.Dr. İ.Gökhan TEMEL**
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. Kadriye TUZLAKOĞLU
Yalova Üniversitesi



Yrd.Doç. Dr. Didem SALOĞLU
Yalova Üniversitesi



Teslim Tarihi : **09 Ocak 2015**
Savunma Tarihi : **19 Ocak 2015**

Canum aileme,

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans çalışmam süresince, aktarmış olduğu teorik bilgiler ve deneysel katkılar ile göstermiş olduğu yakın ilgi, destek ve anlayışla bu çalışmanın tamamlanmasında büyük emeği bulunan değerli tez danışmanım Sayın Doç. Dr. İ.Gökhan TEMEL' e,

Tez çalışmalarıma sağladığı katkılardan dolayı Dr. Volkan CAN' a,

Yüksek Lisans yapmam konusunda her zaman yüreklendirici olan ve tez sürecinde desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU' na

Tez çalışmam süresince her anımda moral kaynağım olan sevgili eşim Tarık SELEN'e,

Tüm eğitim, mesleki ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük destek gösteren, ayakta durmamı sağlayan, bana karşı olan inancını hiç kaybetmeyen, ve ne olursa olsun arkamda olduğunu her zaman hissettiren biricik annem, babam ve kardeşlerime,

en içten dileklerimle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Ocak 2015

Fatma SELEN
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı.....	2
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Hidrojeller	3
2.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması	3
2.2.1. Kaynağına Göre Hidrojeller	3
2.2.2. Polimerik Yapıya Göre Hidrojeller.....	4
2.2.3. Konfigürasyona Göre Hidrojeller	4
2.2.4. Çapraz Bağlanma Şekline Göre Hidrojeller.....	4
2.2.5. Fiziksel Görünüme Göre Hidrojeller	5
2.2.6. Ağ Yapının Elektriksel Yüküne Göre Hidrojeller	5
2.2.7. Dış Ortam Koşullarına Göre Hidrojeller.....	5
2.2.7.1 pH 'a Duyarlı Hidrojeller	6
2.2.7.2. Isıya Duyarlı Hidrojeller	7
2.3. Hidrojellerin Kullanım Alanları.....	7
2.4. Hidrojel Üretim Yöntemleri.....	8
2.4.1. Fiziksel Çapraz Bağlanma	9
2.4.1.1. Polimer Çözeltilisinin Isıtılması/Soğutulması.....	9
2.4.1.2. İyonik Etkileşim	9
2.4.1.3. Kompleks Yığılması	10
2.4.1.4. H-bağları	10
2.4.1.5. Olgunlaştırma (Isı Etkisi ile Kümelenme)	11
2.4.1.6. Dondurma-Çözdürme.....	11
2.4.2. Kimyasal Çapraz Bağlanma.....	12
2.4.2.1. Kimyasal Çapraz Bağlayıcılar.....	12
2.4.2.2. Graftlama.....	12
2.4.3. Işıma ile Çapraz Bağlama	13
2.4.3.1. Sulu Fazda Işıma	13
2.4.3.2. Macun Halinde Işıma	14
2.5. Fotopolimerizasyon.....	14
2.5.1. Fotokimyasal Polikondensasyon.....	15
2.5.2. Işıkla Oluşturulmuş Aktif Merkez Polimerizasyonu	15
2.5.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	16
2.5.2.2. Katyonik Polimerizasyon	17

2.5.2.3. Anyonik Polimerizasyon	17
2.6. Serbest Radikal Polimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Fotobaşlatıcılar	18
2.6.1. Birinci Tip Fotobaşlatıcılar (Unimoleküler Radikal Kaynakları)	18
2.6.1.1. Alfa – Yarılmaması	18
2.6.1.2. Beta – Yarılmaması	19
2.6.2. İkinci Tip Fotobaşlatıcılar	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	23
3.1. Kullanılan Kimyasallar	23
3.2. Kullanılan Cihazlar	23
3.3. Yöntem	24
3.3.1. Diakrillenmiş Irgacure-2959 (DAI) Sentezi	24
3.3.2. Foto Bozunur Hidrojellerin Hazırlanması	25
3.3.2.1. Stok Başlatıcı Çözeltilerin Hazırlanması	25
3.3.2.2. Hidrojellerin Hazırlanması	25
3.4. Hidrojellerin Karakterizasyonu	26
3.4.1. FTIR Analizi	26
3.4.2. GC-MS Analizi	26
3.4.3. TG/DTG Analizi	26
3.4.4. Yüzey Morfolojisi	26
3.4.5. Basma Testi	27
3.4.6. Jelleşme Testi	27
3.4.7. Şişme Testi	27
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	29
4.1. DAI Monomerinin ve Foto Bozunur Hidrojellerin Karakterizasyonu	29
4.1.1. FTIR Analizi	29
4.1.2. GC-MS Analizi	29
4.1.3. TG/DTG Analizi	30
4.1.4. Yüzey Morfolojisi	32
4.1.5. Jelleşme Oranı	34
4.1.6. Şişme Davranışı	34
4.1.7. Mekanik Davranışı	36
5. SONUÇ	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	45

KISALTMALAR

APS	: Amonyumpersülfat
TEMED	: tetrametiletilediamin
AAm	: Akrilamid
Irgacure 2959	: 1-[4-(2-Hidroksietoksi)-fenil]-2-hidroksi-2-metil-1-propan-1-on
DAI	: Diakrillenmiş Irgacure-2959
GC-MS	: Gaz kromatografisi Kütle spektroskopisi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
IPN	: İç içe girmiş polimerik yapılar
CST	: Kritik çözünme sıcaklığına
CMC	: Karboksimetil selüloz
UV	: Ultraviyole
DCM	: Diklorometan
Et₃N	: Trietilamin
NaOH	: Sodyum hidroksit
Na₂SO₄	: Sodyum sülfat
SDS	: Sodyum dodesil sülfat

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Hidrojellerin Uygulamaları ve Bileşenleri.....	8
Çizelge 4.1. DAI esaslı foto bozunur hidrojellerine ait TGA sonuçları.....	30

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Dış Uyarılara Karşı Hidrojellerin Tepkileri	6
Şekil 2.2. pH'a Karşı Duyarlı Anyonik Ve Katyonik Hidrojellerin Davranışları.	7
Şekil 2.4. Sıcak kolojenin çözeltisinin soğutulduğunda helikslerin çömesine bağlı jel oluşumu	9
Şekil 2.5. İyonik etkileşimlere bağlı jel oluşumu.	10
Şekil 2.6. Bir polianyan ve polikasyon arasındaki kompleks yığılması	10
Şekil 2.7. Moleküller arası H-bağlarına bağlı olarak hidrojel oluşumu	11
Şekil 2.8. Isı etkisiyle kümelenmeye bağlı olarak hidrojel oluşumu.	11
Şekil 2.9. Glutaraldehit kullanılarak çapraz bağlı hidrojel eldesi.	12
Şekil 2.10. Polimer zincirinin graflanması.	13
Şekil 2.11. Işık yardımıyla başlatılmış polimerizasyon sistemleri.	15
Şekil 2.12. Tarçın Asidinin Dimerleşmesi.	15
Şekil 2.13. Başlama reaksiyonunun ilerleyişi.	16
Şekil 2.14. Çoğalma reaksiyonunun ilerleyişi.	17
Şekil 2.15. Tip 1 α - yarılmasının işleyişi.....	19
Şekil 2.16. Tip 1 β - yarılmasının işleyişi.	19
Şekil 2.17. Alfa amino ketonun alfa ve beta yarılması.	20
Şekil 2.18. İkinci tip fotobaşlatıcıların çalışma prensibi.....	21
Şekil 3.1. Irgacure-2959 Molekülünün Akrillenmesi.	24
Şekil 3.2. Foto Bozunur Hidrojellerin Hazırlanması ve Foto-bozunma Mekanizması	26
Şekil 4.1. Fotobozunur Hidrojellerin TGA Spektrumu	31
Şekil 4.2. Fotobozunur Hidrojellerin DTG Spektrumu	31
Şekil 4.3. Aydınlatılmamış hidrojele ait SEM fotoğrafı	32
Şekil 4.4. 7 saat aydınlatılmış hidrojele ait SEM fotoğrafı.....	33
Şekil 4.5. 12 saat aydınlatılmış hidrojele ait SEM fotoğrafı.....	33
Şekil 4.6. Farklı sürelerde aydınlatılmış foto bozunur hidrojellerin jelleşme değerleri.	34
Şekil 4.7. Farklı sürelerde aydınlatılmış foto bozunur hidrojellerin % şişme grafiği.35	
Şekil 4.8. Farklı sürelerde aydınlatılmış foto bozunur hidrojellerin elastik modül grafikleri.	36

UV IŞIKLA ÇAPRAZ BAĞLANMA DERECEŚİ DEĞİŞEBİLEN HİDROJELLERİN SENTEZİ VE ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Hidrojeller hidrofilik grup ya da kısımlar içeren ve sulu ortamda şişebilme yeteneğine sahip polimer ağ yapılar olarak bilinirler. Üç boyutlu ağ yapıları içerisinde kuru ağırlıklarının %10-20 si ile yüzlerce katı aralığında değişen miktarlarda su tutma yeteneğine sahiptirler. Suya karşı yüksek ilgileri olmasına rağmen polimer zincirleri arasında oluşan fiziksel ya da kimyasal bağlar nedeniyle çözünmezler. Hidrojeller biyoyumlulukları, biyobozunabilirlikleri, yüksek fonksiyonallikleri ve geniş kullanım alanına sahip olmaları nedeniyle son yıllarda büyük dikkat çekmiştir. Hidrojelleri hazırlamak için doğal ve sentetik polimerler kullanılabilir. Her iki durumda da bazı avantaj ve dezavantajlar bulunmaktadır. Doğal polimerlerden üretilen hidrojellerin mekanik özellikleri yeterli olmamasına karşın düşük toksisite, yüksek biyoyumluluk ve biyobozunurluk gibi özelliklere sahiptirler. Diğer taraftan, sentetik hidrojeller daha üstün mekanik özelliklere, uzun kullanım sürelerine ve yüksek su absorpsiyon kapasitelerine sahiptirler. Modifiye edilerek biyoyumluluk, biyobozunma ve değişik özellikte fonksiyonallite kazandırılabilirler. Hem doğal hem de sentetik polimer esaslı hidrojeller yüksek orandaki su içerikleri nedeniyle doğal dokulara benzeyen esnekliğe sahiptirler. Yapıyı moleküler boyutta kontrol ederek; çapraz bağ yoğunluğu, biyobozunurluk, mekanik dayanım, uyarıcıya karşı biyolojik ya da kimyasal tepki vermek gibi özelliklere sahip polimer ağ yapıları tasarlamak ve üretmek mümkündür. Hidrojeller sıcaklık, pH, iyonik kuvvet, elektrik ve manyetik alan gibi çevresel etmenlerdeki küçük değişimlere karşı tepki vererek ani hacim faz geçişleri sergilerler. Hidrojeller kaynaklarına, polimer yapılarına ve konfigürasyonlarına, çapraz bağ türlerine, görünüşlerine ve elektriksel yüklerine göre sınıflandırılabilirler.

Fotopolimerizasyon yöntemiyle hazırlanan hidrojeller; ilaç salınım sistemleri, kaplamalar, biyosensörler ve doku mühendisliği gibi birçok uygulama alanı için incelenmiştir. Son zamanlarda fotopolimerizasyon sistemleri bu tür uygulamalar için biyoyumluluğu ve biyobozunma özellikleri geliştirilmiş çok çeşitli malzemeler sunmaktadır. Fotopolimerizasyon oda sıcaklığında hızlı kürlenme ve polimerizasyon sürecinde kontrol edilebilen minimum ısı üretimi gibi avantajlara sahiptir.

Bu çalışmada temel hedef olarak ticari hidrojellerden biri olan akrilamid bileşenli hidrojellerin amonyumpersülfat (APS) / tetrametiletildiamin (TEMED) kimyasal başlatıcı çifti ve foto-bozunabilen diakrillenmiş-Irgacure-2959 (DAI) çapraz bağlayıcısı kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmesi amaçlanmıştır. Daha sonra bu hidrojellerin UV ile parçalanmadan önce ve sonraki özellikleri incelenmiştir. Çapraz bağlı hidrojellerin şişme ve mekanik mukavemeti

derecesi, polimerin yapısı ve çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bundan dolayı ticari olan hidrojelere fotoaktif ve dolayısıyla foto-bozunabilir grupların katılması, hidrojinin tüm özelliklerinde değişikliklere sebep olacağı anlamına gelmektedir. Bu bilgilerden yola çıkarak sentezlenen poliakrilamit bazlı hidrojelere, DAI çapraz bağlayıcısı bağlanmış ve sentezlenen ticari ve UV ile bozunabilen hidrojellerin şişme davranışları değişen sürelerle göre incelenmiştir. Sentezlenen diakrillenmiş-Irgacure-2959 (DAI)'nın yapısı Gaz kromatografisi-Kütle spektroskopisi (GC-MS) ve Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) kullanılarak; mekanik özellikleri Universal Basma Test Cihazı; ısı kararlılıkları ise, Termogravimetrik Analiz (TGA) kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca tüm hidrojellerin morfolojik çalışmaları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

SYNTHESIS OF PHOTO-SWITCHABLE HYDROGELS AND INVESTIGATION OF VARIOUS PROPERTIES

SUMMARY

Hydrogels are known as polymer networks with hydrophilic groups or domains that have the ability to swell in an aqueous medium. They are capable of holding large amount of water in their three-dimensional networks, from 10-20 % up to thousands of times to their dry weight in water. Although they have high affinity for water, they are prevented from dissolving due to the chemical or physical bonds formed between the polymer chains. Hydrogels have gained a great importance in the last few decades due to their biocompatibility, biodegradability, high functionality and wide range of applications. Natural and synthetic polymers can be used to prepare hydrogels. In both cases, there are some drawbacks and advantages. Although hydrogels made from natural polymers may not provide sufficient mechanical properties, they have advantages like low toxicity, high biocompatibility and biodegradability. On the other hand, synthetic hydrogels provide better mechanical properties, long service life and high capacity of water absorption. They can be modified to gain biocompatibility, degradability and functionality. Both natural and synthetic polymer based hydrogels possess a degree of flexibility similar to natural tissues due to their large amount of water content. It is possible to design and produce polymer networks with molecular-scale control over structure such as cross-linking density and with tailored properties, such as biodegradation, mechanical strength and chemical and biological response to stimuli. In response to small changes in environmental parameters such as temperature, pH, ionic strength, electric and magnetic field; they undergo an abrupt volume phase transition. Hydrogels can be classified on different bases such as source, polymer composition, and configuration, type of cross-linking, appearance and electrical charge.

Hydrogels prepared by photopolymerization have been investigated for a number of applications such as drug delivery, coatings, biosensors, drug delivery systems and tissue engineering. Recently photopolymerization systems offer wide range of materials for these applications with improved biocompatibility or biodegradability. Photopolymerization has several advantages; fast curing rates at room temperature, minimal heat production and control during polymerization.

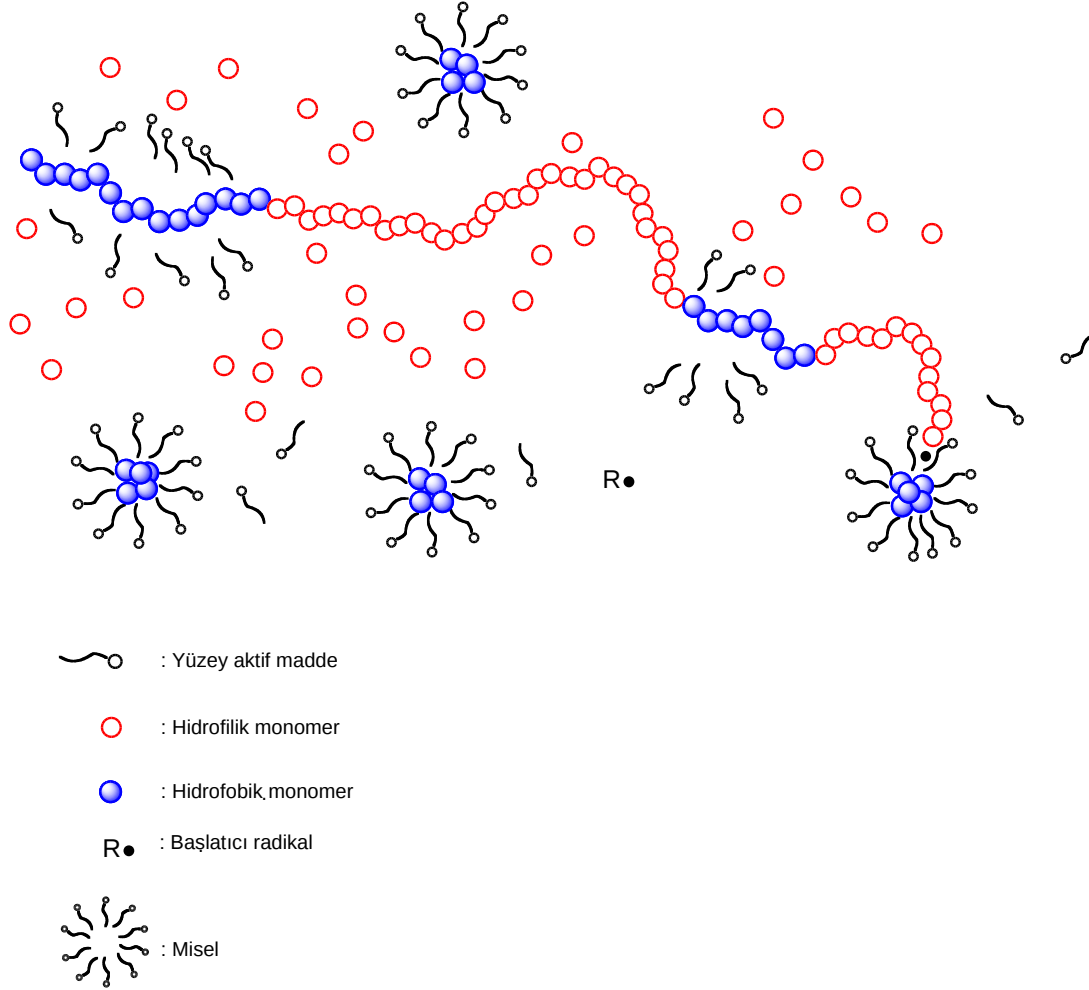
The main aim of this study is synthesis of an acrylamide based industrial hydrogel using with ammonium persulphate (APS) / tetramethylethylenediamine (TEMED) initiators, diacrylated Irgacure-2959 (DAI) as a crosslinker according to free radical polymerization. Later, various properties before and after decomposition of hydrogels which contains a UV decomposable crosslinker (DAI) added into the industrial hydrogel formulations were investigated. Swelling behaviors and mechanical resistance properties of crosslinked hydrogels are different from each other due to the chemical structure and crosslinking density of polymeric structure. It means addition of the photodecomposable crosslinker into the conventional hydrogel

formulations will effect entire properties of hydrogels. Therefore, swelling behaviours of acrylaime based UV decomposable and conventional hydrogels was determined in different time intervals. Diacrylated Irgacure-2959 (DAI) was characterized by Gas Chromatography- Mass Spectroscopy (GC-MS); mechanical properties and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Thermal properties were investigated by Thermogravimetric Analyzer (TGA). Also morphological studies of all hydrogels were carried out by using Scanning Electron Microscopy (SEM).

1. GİRİŞ

Polimerik jellerin kullanım alanları gün geçtikçe genişlemekte ve buna paralel olarak doku mühendisliği, biomalzeme ve “jel doku iskelesi” gibi konularda iyi tanımlanmış 3 boyutlu polimer ağ yapılarının sentezi araştırmalarda kritik önem taşımaya başlamıştır [1]. İki fonksiyonlu bir monomer ve üç veya daha fazla fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcı kullanılarak serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyon yöntemiyle sentezlenen jellerin yüksek verimine ve kolaylığına rağmen çapraz bağlayıcının yüksek reaktivitesi dolayısıyla meydana gelen halka kapatma reaksiyonları görülmektedir. Bunun sonucunda kullanılan çapraz bağlayıcının çok büyük bir kısmının bu reaksiyonlarda harcanmasından dolayı çapraz bağlanma verimi % 15’in altına düşebilmektedir [2]. Buna ek olarak düşük monomer dönüşümlerinde gözlenen jelleşme nedeniyle viskozite, reaksiyonun başlarında artmakta ve ağ yapı içinde konsantrasyon dalgalanmaları oluşmasına, mekanik ve optik özelliklerin zayıflamasına neden olmaktadır. Bu sebeplerden ötürü homojen ağ yapıların sentezinde daha çok kontrollü polimerizasyon yöntemlerine başvurulmaya başlanmıştır. Fakat söz konusu kontrollü polimerizasyon yöntemleri de sentezde harcanan zamanın artmasına ve göreceli olarak verimin azalmasına yol açmaktadır. Ağ yapıdaki inhomojeniteyi azaltmak için kullanılan yöntemlerden biri de jelin monomerden yola çıkarak sentezlenmesi yerine lineer polimer zincirleri üzerindeki fonksiyonel sübstitüentler aracılığıyla çapraz bağlanmasıdır [3]. Ne var ki, bu yöntemde de söz konusu fonksiyonel sübstitüentlerin zincir üzerindeki dağılımları ve blok uzunlukları kontrol edilemediğinden genel yapıdaki inhomojenite istenen seviyeye düşürülememektedir. Misel kopolimerizasyonunda hidrofobik bir yardımcı monomer miseller içinde çözülerek serbest radikal kopolimerizasyon mekanizmasıyla hidrofilik monomerle kopolimerleştirilmektedir [4,5]. Hidrofobik monomer misel içinde yüksek konsantrasyonda çözünmüş halde olduğundan yapıya rastgele bloklar halinde katılmaktadır. Hidrofobik blok uzunluğu ve sıklığı ise misel büyüklüğü ve konsantrasyonu ile kontrol edilebilmektedir. Bu da söz konusu

kopolimerlerin kullanılarak sentezlenecek jellerin istenilen çapraz bağ yoğunluğunda göreceli olarak homojen bir yapıda üretilmesine olanak sağlamaktadır.



Şekil 1. Misel Kopolimerizasyonu

1.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, ticari hidrojellerden biri olan akrilamid bileşenli hidrojellerin, uygun formülasyonlar kullanılarak sentezlenmesi ve analizlerinin yapılmasının yanı sıra foto-bozunabilir çapraz bağlayıcının farklı formülasyon değerlerinde kullanılarak hidrojel özelliklerini nasıl değiştirdiğinin incelenmesi ve sonuçlara göre optimum formülasyon değerlerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla amonyumpersülfat (APS)/tetramethylethylenediamine (TEMED) kimyasal başlatıcı çifti ve *hidrofilik* akrilamid monomeri kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile hidrojellerin sentezlenmesi ve hidrojel içerisine misel kopolimerizasyonu yöntemi kullanılarak çeşitli oranlarda UV ışık altında parçalanabilen diakrillenmiş irgacure-2959 (DAI) çapraz bağlayıcısı katılması sağlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Hidrojeller

Jel ve hidrojel terimleri, gıda ve biyomalzemeler hakkında çalışan bilim adamları tarafından çapraz bağlı polimerik ağ yapıları tanımlamak için kullanılan terimlerdir. Jeller büyük ölçüde seyreltik çapraz bağlı sistemler olarak tanımlanmakta ve kararlı haldeki akış davranışlarına göre zayıf ya da kuvvetli olarak sınıflandırılmaktadır [6]. Hidrojeller ise sentetik ya da doğal polimerlerden elde edilen ve belli oranda suyu absorblayarak bünyesinde tutan üç boyutlu ağ yapılar olarak bilinmektedirler [7]. Bir başka deyişle hidrojeller, polimer zincirleri ve makromoleküller arasındaki boşlukları dolduran su gibi iki ya da daha fazla bileşenden oluşan üç boyutlu ağ yapıları sistemlerdir. Kullanılan polimerin yapısı ve ağ yapı düğüm noktalarının oranı gibi özelliklerine bağlı olarak hidrojellerin özellikleri değişkenlik göstermektedir. Örneğin şişmiş haldeki bir hidrojelde suyun polimere ögre kütlece oranı daha fazladır. Bir çok durumda hidrojeller homojen halde bulunurlar ve özellikleri kullanım alanına göre belirlenir.

2.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojellerin sınıflandırılmasında farklı sınıflandırma kriterleri kullanılmaktadır. Hidrojelin fiziksel ve kimyasal yapısı, kullanılan polimerin fiziksel ve kimyasal yapısı ile görünüm gibi birçok temel ayrım yapılabilir.

2.2.1. Kaynağına Göre Hidrojeller

Bu sınıflandırmada hidrojel oluşturulan polimerin kaynağı dikkate alınmaktadır. Bu bağlamda hidrojeller ;

- i. sentetik
 - ii. doğal
- olmak üzere iki alt grupta sınıflandırılmaktadır.

2.2.2. Polimerik Yapıya Göre Hidrojeller

Bu sınıflandırmada hidrojel oluşturulan polimerin yapısal özellikleri dikkate alınmaktadır.

- i. Homopolimerik hidrojellerde kullanılan polimerler tek tip monomeren üretilmektedir. Kullanılan homopolimerler monomerin yapısına ve polimerizasyon yöntemine bağlı olarak çapraz bağlı iskelet yapısında bulunabilirler.
- ii. Kopolimerik hidrojeller en az bir hidrofilik bileşene sahip birbirinden farklı iki ya da daha fazla monomerin zincir boyunca gelişigüzel, blok ya da sıralı dizilmesiyle oluşan polimerlerden üretilmektedir.
- iii. Çoklu polimer iç içe girmiş polimerik hidrojeller (IPN) ise iki bağımsız çapraz bağlı polimer örgünün birbirleri ile fiziksel olarak birleşmesi sonucu elde edilmektedirler. Yarı IPN hidrojellerde ise bileşenlerden biri çapraz bağlı polimerken diğer bileşen çapraz bağ içermeyen bir polimerdir.

2.2.3. Konfigürasyona Göre Hidrojeller

Hidrojellerin bu sınıflandırmasında polimerin fiziksel yapısı ve kimyasal bileşimi göz önünde bulundurulmaktadır.

- i. Amorf Hidrojeller: Bu tür hidrojellerde makromolekül zincirleri rastgele yerleşmiştir.
- ii. Yarı kristalin Hidrojeller: Bu tür hidrojellerde ise yapı içerisinde makromolekül zincirlerinin düzenli yerleştiği yoğun kısımlar mevcuttur. Bir başka deyişle amorf ve kristalin fazların kompleks karışımından oluşur.
- iii. Hidrojen Bağ Yapılı Hidrojeller: Bu tür hidrojellerde 3-boyutlu yapı hidrojen bağlarıyla oluşur.

2.2.4. Çapraz Bağlanma Şekline Göre Hidrojeller

Bu tür sınıflandırmada çapraz bağ düğüm noktalarının kimyasal ve fiziksel yapısı göz önünde bulunurulmaktadır.

- i. Kimyasal Hidrojeller: Kimyasal çapraz bağlı sistemlerde düğüm noktaları kalıcıdır ve konformasyonel değişimlerin sonucu olarak geri dönüşümsüzdür.

- ii. **Fiziksel Hidrojeller:** Fiziksel çapraz bağlı sistemlerde polimer zincirlerinin dolanması ve iyonik etkileşimler, kümelenme, kristallenme, kompleksleşme, hidrojen bağları ya da hidrofobik etkileşimler gibi fiziksel etkileşimlerden kaynaklanan geçici düğüm noktaları oluşur.

2.2.5. Fiziksel Görünüme Göre Hidrojeller

Hidrojellerin matris, film ya da mikroküre görünümüne sahip olabilirler. Hidrojellerin görünümleri hazırlama tekniği ve kullanılan polimerizasyon yöntemine bağlıdır.

2.2.6. Ağ Yapının Elektriksel Yüküne Göre Hidrojeller

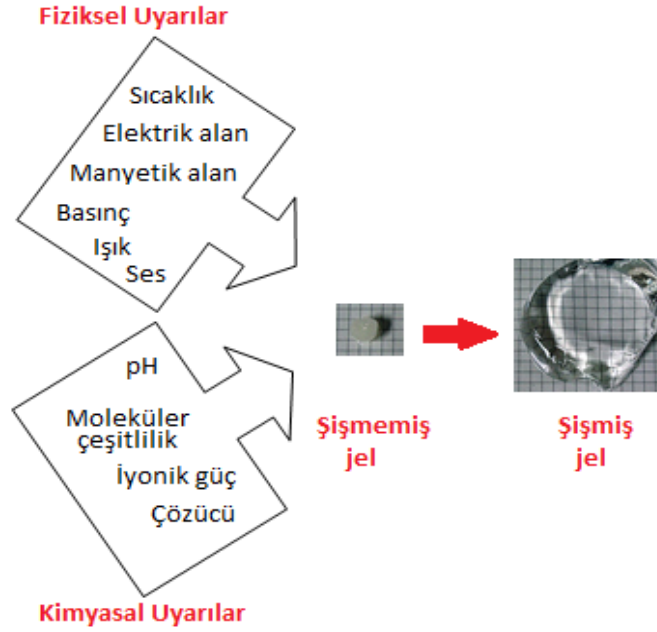
Hidrojeller çapraz bağlı zincirler üzerinde elektrik yükünün bulunmamasına göre dört ayrı kategoride incelenebilirler.

- i. *Nötral Hidrojeller:* Yüksüz hidrojellerdir. İyonik olmayan bu hidrojeller, yapılarında yüklü gruplar bulundurmayan homopolimerik veya kopolimerik nötr hidrojellerdir. Bu hidrojellerin şişme ve büzüşme davranışları genellikle çevre sıcaklığındaki değişime bağlıdır.
- ii. *İyonik Hidrojeller :* Katyonik ya da anyonik gruplar içeren hidrojellerdir. İyonik hidrojellerin ana zincirinde yüklü grupların bulunması uyarılara duyarlılıklarını artırır.
- iii. *Amfolitik Hidrojeller:* Hem asidik hem de bazik grupları bir arada içeren hidrojellerdir. İyonik hidrojellerin ana zincirinde yüklü grupların bulunması uyarılara duyarlılıklarını artırır
- iv. *Zwitteriyonik (Polibetain) Hidrojeller:* Her bir yapısal tekrarlanan birimde hem asidik hem de bazik grupları bir arada içeren hidrojellerdir.

2.2.7. Dış Ortam Koşullarına Göre Hidrojeller

Daha önce belirtildiği gibi hidrojeller, su içinde geri dönüşümlü olarak şişme ve büzülme davranışları sergileyen üç boyutlu çapraz bağlı hidrofilik polimerik ağ yapılarıdır ve şişmiş halde büyük miktarlarda sıvıyı yapılarına hapsederler[8]. Hidrojeller dış ortam koşullarına bağlı olarak değişen kontrollü tepki verebilecek şekilde tasarlanabilirler. Sıcaklık, elektrik ya da manyetik alan, ışık, basınç ve ses gibi fiziksel; pH, çözücü, iyonik güç ve moleküler çeşitlilik gibi kimyasal uyarılara bağlı olarak dramatik hacim geçişleri gösterirler[9]. Eğer hidrojellerin şişme

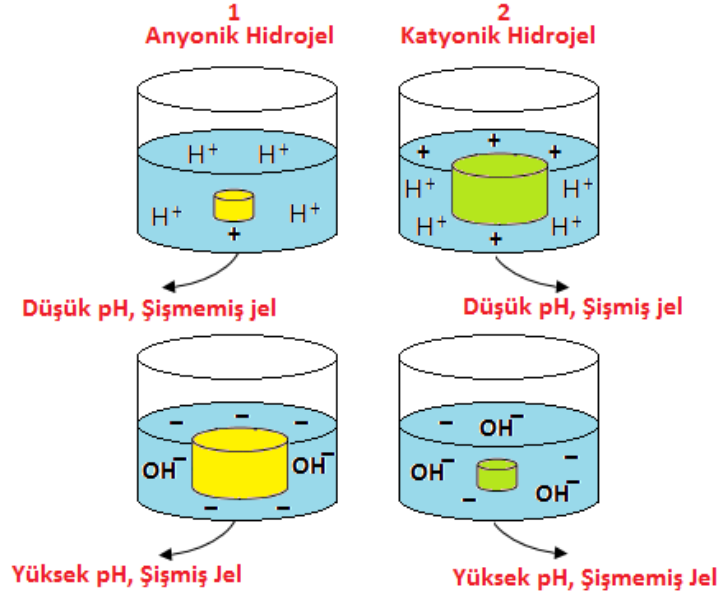
davranışları dış ortam koşullarına bağlı olarak değişiyorsa bu tür hidrojellere “fizyolojik duyarlı hidrojeller” adı verilmektedir.



Şekil 2.1. Dış Uyarılara Karşı Hidrojellerin Tepkileri.

2.2.7.1 pH ‘a Duyarlı Hidrojeller

pH’a duyarlı hidrojeller genellikle polimer iskeleti üzerine asidik ya da bazik fonksiyonel grupların yerleştirilmesi ile hazırlanırlar. Bu gruplar sulu ortamda uygun pH ve iyonik kuvvetlerin değişimine bağlı olarak proton alır ya da verirler [10]. İyonlaşan bu gruplar hidrojelde sabit bir elektriksel negatif veya pozitif yük oluştururlar ve bu elektrostatik kuvvetlerin birbirini itmesi sonucunda ağ yapıya çözücü girişi artarak yapı şişer. pH’a duyarlı hidrojeller polielektrolit yapısındadır ve ortamın pH değerine göre tersinir iyonlaşma özelliği gösterirler. Asılı grupların iyonlaşması polimerin polaritesi ve fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimleri değiştirdiğinden polimerin de özelliklerini değiştirir.



Şekil 2.2. pH'a Karşı Duyarlı Anyonik Ve Katyonik Hidrojellerin Davranışları.

2.2.7.2. Isıya Duyarlı Hidrojeller

Yapılarında güçlü hidrofilik hidrofobik dengeye sahiptirler ve polimer zincirleri ve sulu ortam arasındaki hidrofobik ve hidrofilik düzenlenmelere bağlı olarak kritik çözünme sıcaklığına (CST:critical solution temperature) yakın sıcaklıklarda gerçekleşen küçük sıcaklık değişimleri, polimer zincirlerinin çökmesine ya da genişlemesine neden olur [11]. Kritik çözünme sıcaklığı polimerin tek fazdan iki ayrı faza ayrıldığı sıcaklık olarak tanımlanabilir. Bu nedenle ısıya duyarlı polimerler kritik çözünme sıcaklığının altındaki ve üstündeki değerlerde ani hacim değişiklikleri sergilerler.

2.3. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Gerek sentetik gerek doğal polimerler kullanılarak hazırlanan hidrojellerin birçoğu doku mühendisliği uygulamaları, arıtma, ilaç sanayi ve biyomedikal alanlarda kullanılmaktadır. Yüksek su absorblama kapasiteleri ve biyouyumlulukları nedeniyle yara örtüleri, ilaç salınım sistemleri, tarım, hijyenik pedler, merhemler, diş malzemeleri, implantlar, enjekte edilebilir polimerik sistemle ve kontakt lensler gibi birçok üründe hidrojeller kullanılmaktadır. Hidrojel uygulamaları ve hangi polimerden üretildiklerine dair örnekler Çizelge 2.1. de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Hidrojellerin Uygulamaları ve Bileşenleri

Uygulama	Kullanılan Polimer
Yara Bakımı	Polietilen glikol, poli(laktikasit-glikolik asit) [12]
	Polivinil alkol [13]
	Glukomannan-polivinil pirolidon [14]
	Karboksimetil selüloz, aljinat, hyaluronan, [15]
İlaç Salınım Sistemleri	Kitosan-poli hidroksimetil akrilat [16]
	Polivinil alkol, Akrilik asit, Metakrilik asit [17]
	Kitosan, Polietilenoksit [18]
	Akrilik asit, karboksimetil selüloz [19]
Diş Malzemeleri	Hidrokolloidler [20]
Doku Mühendisliği & İmplantlar	Polivinil alkol [21]
	Aljinat [22]
	Dekstran [23]
Enjekte Edilebilir Sistemler	Hyaluronik asit, Polietilen glikol [24]
	Dekstran, Karboksimetil selüloz, Polietilen glikol [25]
Teknik Ürünler (kozmetik & ilaç)	Nişasta[26]
	Gum arabik [27]
	Ksantan, pektin, Alginat, Heparin, Kitin, Kitosan [28]
Diğer (Tarım, Arıtma, Ayırma)	Polivinil alkol-aljinat [29]
	Akrilik asit, akrilamid, [30]
	Selüloz [31]

2.4. Hidrojel Üretim Yöntemleri

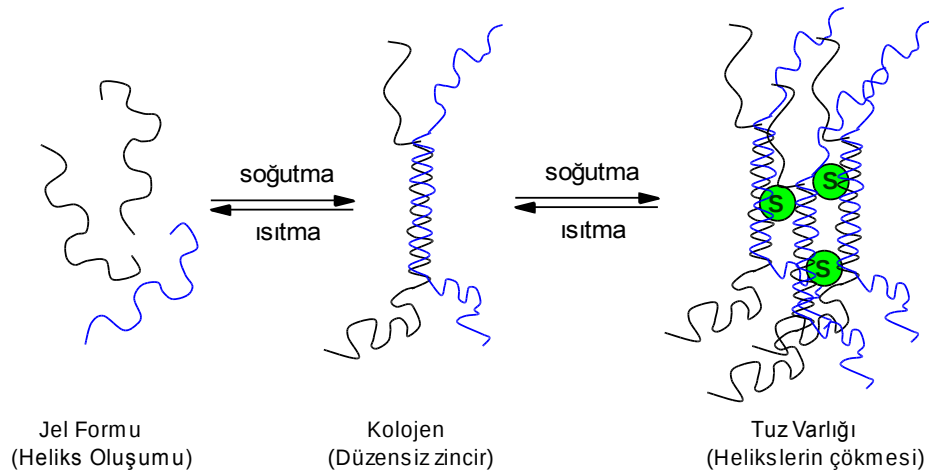
Fiziksel çarpaz bağlanma, kimyasal çağraz bağlanma, graflama ve yüksek enerjili ışıma ile polimerizasyon gibi birçok yöntem hidrojellerin hazırlanması için uyarlanmıştır. Bu amaçla yapılan modifikasyonlar, biyomedikal uygulamalarda mekanik özellikleri ve viskoelastikliği geliştirmektedir.

2.4.1. Fiziksel Çapraz Bağlanma

Kolay üretimi ve çapraz bağlayıcı gereksinimlerinin olmaması nedeniyle fiziksel ya da tersinir jellere olan ilgi giderek artmaktadır. Bu ajanlar, uygulama öncesi maddenin ortamdan uzaklaştırılma zorunluluğunun yanı sıra tutulacak malzemenin bütünlüğünü de etkilerler. Hidrokolloid türü, derişim ve pH'nın dikkatli seçimi ile çok çeşitli jel yapıları üretililebilmektedir. Fiziksel çapraz bağlı hidrojelere elde etmek için bir çok yöntem kullanılmaktadır:

2.4.1.1. Polimer Çözeltisinin Isıtılması/Soğutulması

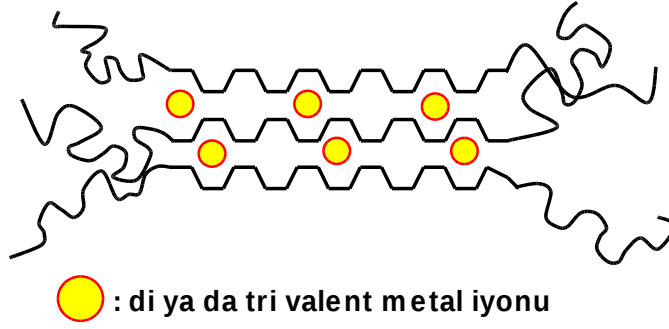
Kolojen ya da karajenanın sıcak çözeltilerini soğutarak fiziksel bağlı hidrojelere elde edilebilir. Jel olumu heliks oluşumuna, heliksler arasındaki etkileşimlere ve bağlantı noktalarının oluşmasına bağlıdır. Bazı durumlarda ise polimer çözeltisinin ısıtılması ile blok kopolimerizasyon gerçekleşir ve fiziksel bağlı hidrojelere elde edilebilir.



Şekil 2.4. Sıcak kolojenin çözeltisinin soğutulduğunda helikslerin çömesine bağlı jel oluşumu

2.4.1.2. İyonik Etkileşim

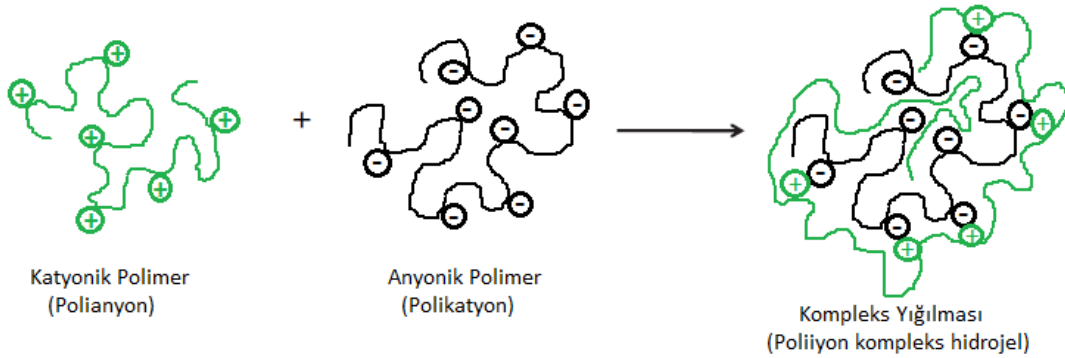
İyonik polimerler iki ya da üç değerli karşıt iyonların katılımı ile çapraz bağlanabilirler. Bu yöntem temelde polielektrolit çözeltisinin çok değerli bir karşıt iyon varlığında jelleşmesine dayanır.



Şekil 2.5. İyonik etkileşimlere bağlı jel oluşumu.

2.4.1.3. Kompleks Yığılması

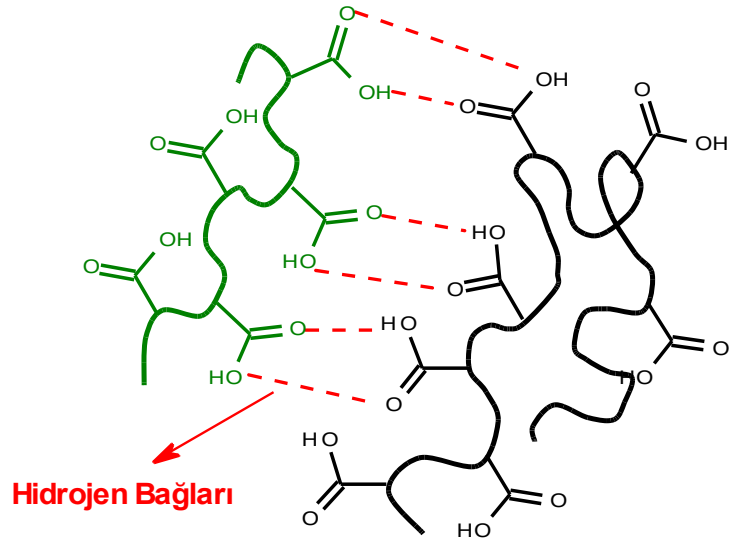
Bu tür hidrojeller bir polianyon ile polikasyonun karıştırılması ile elde edilirler. Bu yöntem temelde zıt yüklü polimerlerin birbirlerine tutunarak derişim ve pH'ya bağlı olarak çözünebilen ya da çözünemeyen kompleksler oluşturmalarına dayanır.



Şekil 2.6. Bir polianyan ve polikasyon arasındaki kompleks yığılması.

2.4.1.4. H-bağları

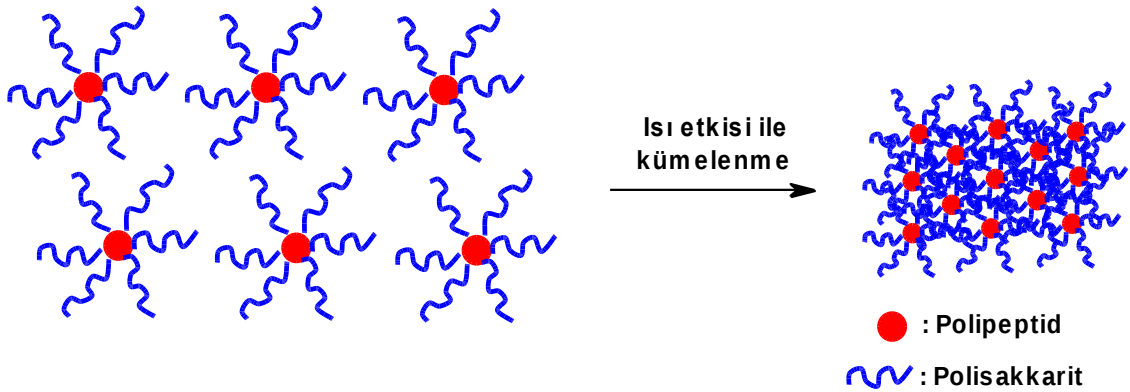
Karboksil grupları içeren polimer çözeltilerinin pH sı düşürülerek H-bağlı hidrojeller elde edilebilir. Bu jellere örnek olarak karboksimetil selülozun (CMC) 0.1 M HCl içerisinde dispers edilmesiyle elde edilm H-bağlı CMC hidrojel gösterilebilir[32].



Şekil 2.7. Moleküller arası H-bağlarına bağlı olarak hidrojel oluşumu.

2.4.1.5. Olgunlaştırma (Isı Etkisi ile Kümelenme)

Genellikle akasya sakızı esaslı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bir yöntemdir. Protein içeren kısımların ısıya maruz kaldıktan sonra çökmesi molekül ağırlığını artırır ve ardından mekanik özellikleri ve su tutma kapasitesi artan hidrojelleri oluşturur[33].



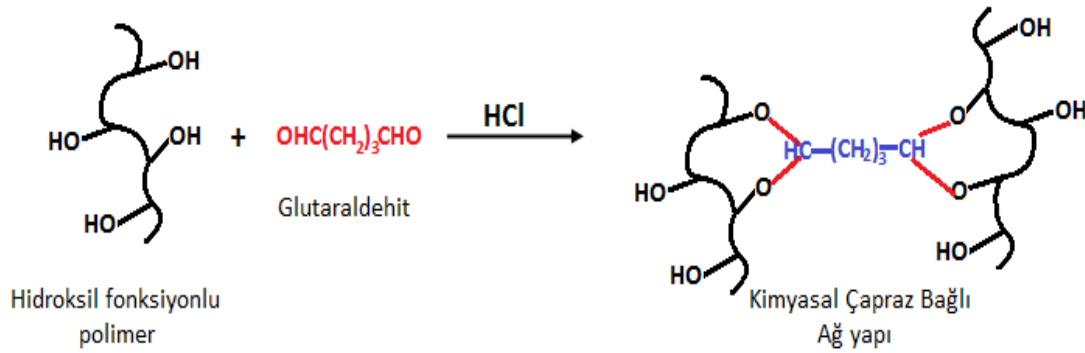
Şekil 2.8. Isı etkisiyle kümelenmeye bağlı olarak hidrojel oluşumu.

2.4.1.6. Dondurma-Çözdürme

Dondurma-çözdürme yardımıyla yapıda mikro kristallerin oluşmasına dayanan bir yöntemdir. Polivinil alkol ve ksantan jelleri bu bu yöntemle hazırlanabilmektedirler[34].

2.4.2. Kimyasal Çapraz Bağlanma

Polimer iskeleti üzerine monomerlerin grafitlanması ya da iki polimer zincirini bağlamak için bir çapraz bağlayıcının kullanılması ile çapraz bağlı hidrojel üretililebilmektedir. Polimerlerin çapraz bağlanması fonksiyonel gruplarının (-COOH, -OH ya da -NH₂ vs...) aldehit gibi (glutaraldehit, adipik asit dihidrazid vs...) çapraz bağlayıcılar ile reaksiyonları sonucu meydana gelir. Diğer kimyasal yöntemlerin yanı sıra IPN (bir monomerin diğer bir katı polimer içerisinde polimerleşmesi ile iç içe geçmiş ağ yapıların oluşması) ve hidrofobik etkileşimler de (hidroliz ya da yükseltgenme sonucu polar hidrofilik grupların yapıya dahil edilmesini takiben kovalent çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi) kimyasal çapraz bağlı kalıcı hidrojellerin elde edilmesinde kullanılırlar[35].



Şekil 2.9. Glutaraldehit kullanılarak çapraz bağlı hidrojel eldesi.

2.4.2.1. Kimyasal Çapraz Bağlayıcılar

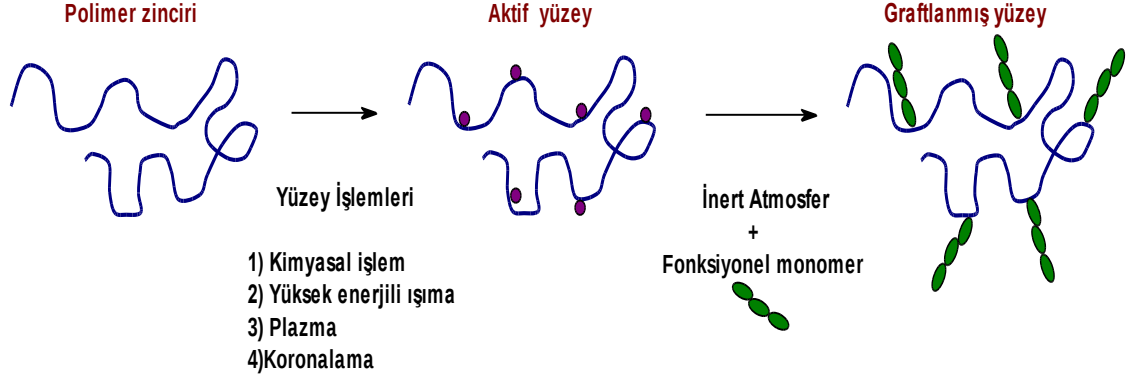
Bu yöntem temelde polimerik zincirlerin arasına yeni moleküllerin dahil edilmesine dayanır.

2.4.2.2. Grafitlama

Polimer zinciri üzerine yerleştirilmiş bir monomerin polimerleşmesine dayanan bir yöntemdir. Bu yöntemde polimer zincirleri kimyasal reaktifler ya da yüksek enerjili ışıma kullanılarak aktif hale getirilir.

- i. *Kimyasal Grafitlama:* Bu tür bir grafitlamada, makromoleküler iskelet kimyasal bir reaktif kullanılarak aktif hale getirilir.

- ii. *Işıma İle Graftlama:* Bu tür graftlama gamma ışınları ya da elektron demetleri gibi yüksek enerjili ışıma yardımıyla başlatılır. Işıma yardımıyla serbest radikaller meydana gelir ve böylece çapraz bağlı hidrojeller elde edilir.



Şekil 2.10. Polimer zincirinin graflanması.

2.4.3. Işıma ile Çapraz Bağlama

Işıma ile çapraz bağlama yöntemi, kimyasal katkıların kullanılmaması ve biyopolimerin biyoyumluluğunu koruması nedeni ile yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Modifikasyon ve sterilizasyonun tek adımda gerçekleştirilmesi ve böylelikle daha ekonomik olması da oldukça dikkat çekmektedir[36]. Bu yöntem temelde, gamma ışını ya da elektron demeti gibi yüksek enerjili ışımaya maruz kalan polimer üzerinde serbest radikallerin oluşmasına dayanır. Işımanın etkisi (doğrudan ya da dolaylı) polimerin ortamına (seyreltik çözelti, derişik çözelti, katı hal) bağlıdır.

2.4.3.1. Sulu Fazda Işıma

Seyreltik bir polimer çözeltisine uygulanacak ışıma ile oluşacak kimyasal değişiklikler “dolaylı etkiye” neden olur. Çoğunlukla ışıma su tarafından absorbe edilir. Suyun radyolizi (ışınlanarak bozunma) sonucunda oluşan serbest radikaller çözülmüş haldeki polimer ile etkileşirler. Ancak çok düşük polimer derişimlerinde polimerin zincir yoğunluğu zincirlerin yeniden birleşmesi ya da çapraz bağlanması için yeterli değildir[37].

2.4.3.2. Macun Halinde Işıma

Sulu macun kıvamındaki hidrokolloidlerin çağraz bağlanması oldukça dikkat çekicidir. Bu koşullar altında polimer derişimi yüksektir ve ışımanın doğrudan etkisi ile serbest radikallerin oluşur. Ayrıca ortamda bulunan su miktarı suyun radyolize uğrayarak radikal oluşturması için yeterlidir.

2.4.3.3. Katı Halde Işıma:

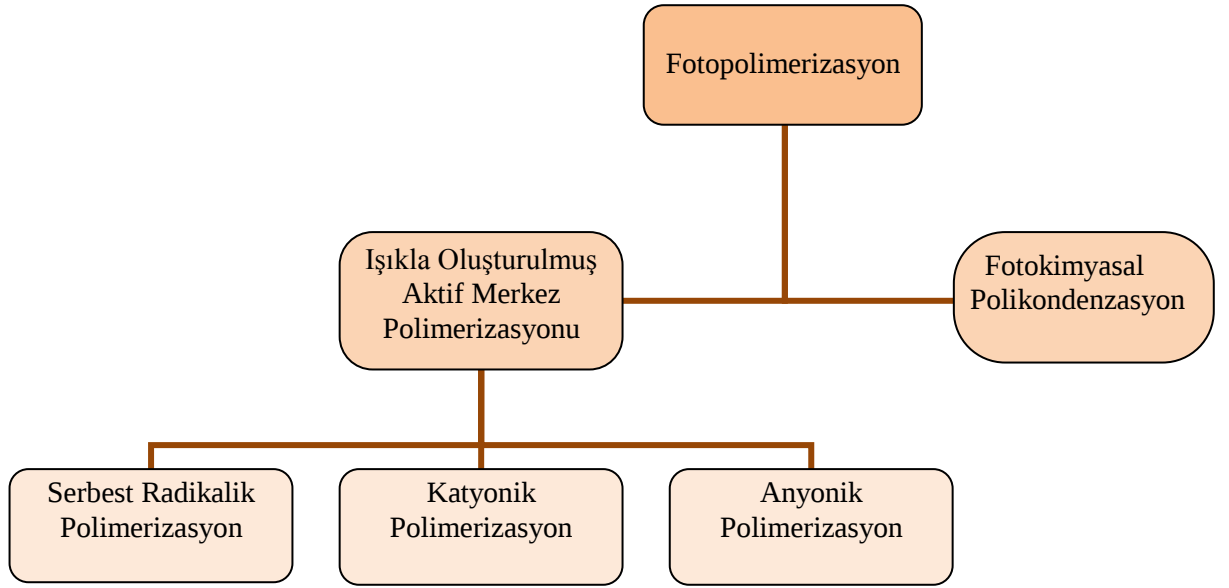
Katı haldeki hidrokolloidlerin ışımaya maruz kalması ile moleküler zincir üzerinde radikallerin oluşmasına neden olur. Bu durumda iki sonuç ortaya çıkar.

- i. Makroradikalleri oluşturmak için makromolekülün doğrudan enerji transferi,
- ii. Su (nem) varlığına bağlı olarak primer radikallerin oluşması,

Hidrokolloidlerin katı hal radyolizi sırasında, glikozidik bağın kopması sonunda moleküler ağırlığın düşmesine neden olan baskın reaksiyondur. Degredasyon hızı reaktantların derişimine, sıcaklığa, safsızlıklara, substitüye grupların varlığına ve hidrokolloidin molekül ağırlığına bağlıdır[37].

2.5. Fotopolimerizasyon

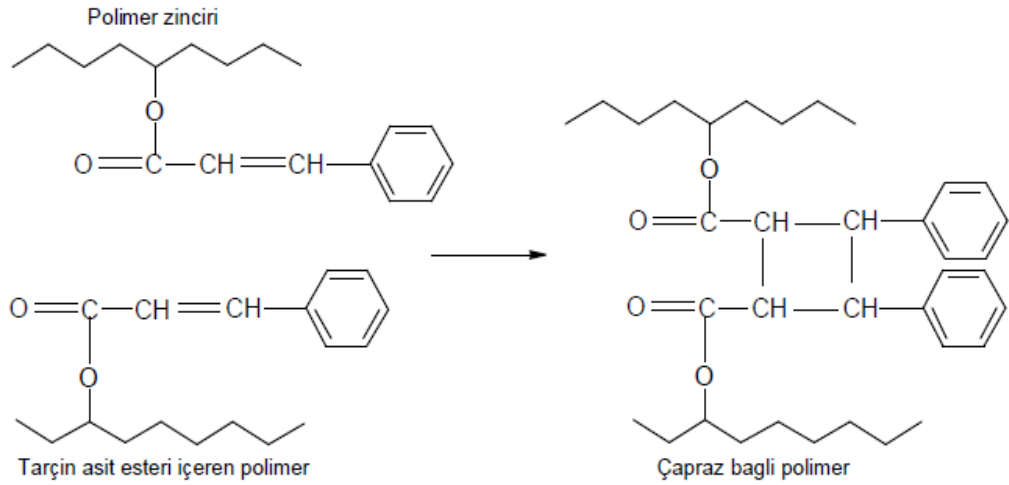
Fotopolimerizasyon kısaca monomer ya da makromerlerin ışık yardımıyla polimerleşerek katı polimerleri oluşturmaları olarak tanımlanabilir. Fotopolimerizasyon sistemleri genellikle monomer, başlatıcı ve katkıları olmak üzere üç ana bileşenden meydana gelir. Fotobaşlatıcı tarafından ışığın absorblanmasıyla oluşan serbest radikaller ya da katyonlar gibi aktif merkezlerin çoğaltılması ile zincir reaksiyon süreci başlar. Doğrusal polimer zincirleri, tek bir çift bağ içeren monomerlerin reaksiyona girmesi ile oluşurken, çapraz bağlı ağ yapılı polimer zincirleri çok fonksiyonlu monomerlerin kullanılmasıyla elde edilirler. Fotokimyasal reaksiyonlarla yapılan polimer sentezleri aşağıda şematik olarak gösterildiği gibi iki ana sınıfta toplanır [38]:



Şekil 2.11. Işık yardımıyla başlatılmış polimerizasyon sistemleri.

2.5.1. Fotokimyasal Polikondenzasyon

Tarçın asidi esterlerinin ışık etkisi ile dimerleşmeleri fotokimyasal polikondenzasyon reaksiyonuna örnek olarak verilebilir. Buradaki kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir[39].



Şekil 2.12. Tarçın Asidinin Dimerleşmesi.

2.5.2. Işıklı Oluşturulmuş Aktif Merkez Polimerizasyonu

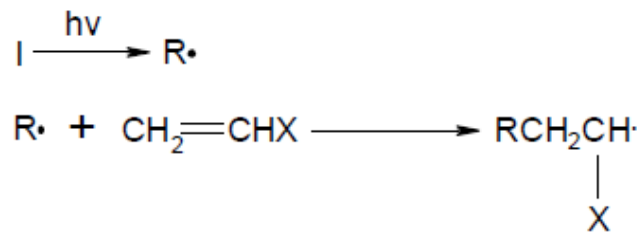
Fotokimyasal olarak radikalik, anyonik ya da katyonik aktif merkezlerin oluşmasına dayalı bir polimerizasyon türüdür. Işımanın kontrolü ile başlama reaksiyonunun hem boyutsal hem de geçici kontrolü sağlanabilir. Aktif merkezlerin oluşum hızı

çoğunlukla sıcaklıktan bağımsızdır. Aktif merkezlerin hızlı ve etkin üretilmesine bağlı olarak foto-kürleme yüksek üretim hızı ve ısı polimerizasyona göre de büyük enerji kazancına neden olur[40].

2.5.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

UV-ışınları etkisi ile başlatılan serbest radikalik polimerizasyonda UV ışınları fotobaşlatıcı molekülünü parçalayarak serbest radikaller meydana getirir ve polimerizasyon reaksiyonu radikal mekanizma üzerinden ilerler. Serbest radikalik aktif merkezler oldukça reaktiftir ve elektronca fakir karbon-karbon çift bağlarına saldırır[41]. Başlatıcı tarafında oluşturulan serbest radikale ait elektron ile çifte bağların p elektronları arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda spinleri ters olan iki elektron çiftleşerek kovalent bağ oluşturur[39]. Zincir reaksiyonu sonlanma basamağına kadar radikal moleküller üzerinden yürür. UV-ışınları etkisi ile başlatılan serbest radikalik polimerizasyonun çok çeşitli monomere uygulanabilmesi, kürleme hızının son derece yüksek olması, mekanizmasının büyük oranda biliniyor olması ve atmosferik koşullardan çok etkilenmemeleri gibi avantajlarının yanı sıra oksijen tarafından durdurulması, yüksek büzülme oranlarına sahip olması ve monomerlerin çoğunlukla toksik olması gibi dezavantajları bulunmaktadır[42,43]. Serbest radikal polimerizasyonda olduğu gibi UV-ışınları etkisi ile başlatılan serbest radikal polimerizasyon da başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyonları olmak üzere 3 basamaktan oluşmaktadır.

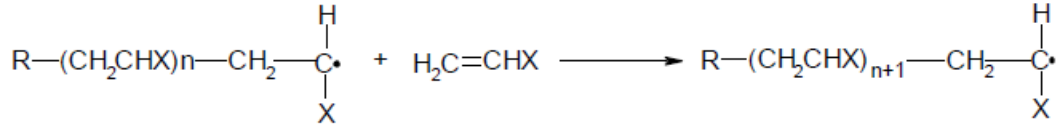
- i. **Başlama Reaksiyonu:** Başlama basamağında, başlatıcılar UV-ışınlarını absorblayarak homolitik parçalanmaya uğrarlar. Parçalanma sonunda oluşan primer radikallere, monomer moleküllerinin katılması ile monomer radikal oluşur.



Şekil 2.13. Başlama reaksiyonunun ilerleyişi.

- ii. **Çoğalma Reaksiyonu:** Çoğalma aşamasında, başlama basamağında oluşan aktif monomer radikalleri ortamda bulunan diğer monomerler ile reaksiyona

girer. Çoğalma, sistemdeki tüm monomerler tükenene kadar devam eder. Ortamdaki radikal konsantrasyonu çok yüksek olduğu zaman kısa zincirler elde edilmektedir.



Şekil 2.14. Çoğalma reaksiyonunun ilerleyişi.

iii. Sonlanma Reaksiyonu: Sonlanma reaksiyonları, ortamda herhangi bir engelleyici yapı bulunmadığında radikallerin birbirleriyle etkileşmeleri sonucu gerçekleşir. Genelde zincirlerin sonlanması aşağıda verilen mekanizmalardan birisi ile gerçekleşir[44]:

- ✓ İki aktif zincir ucunun etkileşmesi
- ✓ Bir aktif zincir ucuyla bir başlatıcı radikalın reaksiyonu
- ✓ Aktif merkezin bir başka moleküle (çözücü, başlatıcı, monomer) transferi ile sonlanma
- ✓ Safsızlıklarla (oksijen gibi) veya inhibitör ile etkileşme

2.5.2.2. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon reaksiyonu, büyümekte olan zincirin sonunda pozitif yüklü veya elektrofilik olarak aktif bir merkezin bulunduğu zincir katılma reaksiyonudur. Polimerizasyon, iyonik başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Işık etkisi ile başlatılan katyonik polimerizasyonlarda, genellikle onyum tuzları başlatıcı olarak kullanılır. Katyonik polimerizasyonu başlatan aktif merkezler, karşı iyonları ile birlikte karbenyum, oksonyum ve bazı durumlarda amonyum iyonlarıdır. Endüstriyel önemi olan epoksitler, alkil vinil eterler gibi birçok vinil ve halkalı monomerlerin polimerizasyonunda kullanılan bir yöntemdir. Katyonik fotopolimerizasyonun, hava oksijeninden etkilenmemesi, katyonik yöntemle polimerleşebilen monomerlerin toksik ve tahriş edici özelliklerinin daha az olması gibi avantajları vardır[45].

2.5.2.3. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik fotopolimerizasyon oldukça yeni bir yöntem olup uygun foto başlatıcıların bulunmasında yaşanan güçlükler nedeniyle uzun süre bu konuda gelişme

kaydedilememiştir. Ancak, son yıllarda yapılan çalışmalarda anyonik fotopolimerizasyonda önemli adımlar atılmıştır. Fotobaşlatıcı olarak, metal karbonil piridinyum tuzlarının siyanoakrilatlar gibi elektrofilik vinil monomerlerin anyonik polimerizasyonunda oldukça etkili oldukları bulunmuştur[39].

2.6. Serbest Radikal Polimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Fotobaşlatıcılar

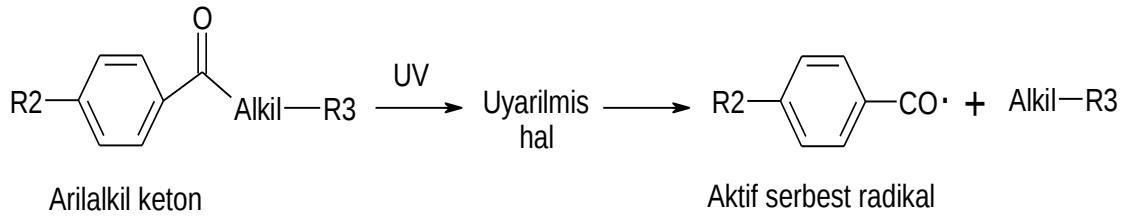
Yaygın olarak kullanılan monomerlerin hemen hemen hepsi UV ışığına maruz kaldıklarında serbest radikaller oluşturmazlar. Bu nedenle polimerizasyonun başlayabilmesi için ortamda ışıma yoluyla serbest radikaller oluşturacak yapıların bulunması gereklidir. Belirli frekanstaki ışığın absorblanması ile fotobaşlatıcı molekülü temel halde uyarılmış singlet ya da triplet hale geçer. Uyarılmış bu moleküller yarılmaya uğrar ya da bir başka molekülle reaksiyona girerek başlatıcı serbest radikali meydana getirir. Fotobaşlatıcılar; başlama reaksiyonunun hızı ve absorbsiyon sonucu örnek üzerine yeterli ışık geçişini kontrol etmekte büyük öneme sahiptir[46].

2.6.1. Birinci Tip Fotobaşlatıcılar (Unimoleküler Radikal Kaynakları)

Çeşitli fonksiyonel grup içeren aromatik karbonil bileşikler radikal vermek üzere UV ışığının etkisi ile doğrudan foto parçalanmaya uğrarlar. Parçalanma karbonil grubunun yanındaki bağdan (α - yarılmaları) gerçekleşmek zorunda olmamakla birlikte çoğunlukla yapıdaki en zayıf bağdan gerçekleşir. Bazı durumlarda C-N, C-S bağı ve beta yarılmaları da meydana gelir[47].

2.6.1.1. Alfa – Yarılmaları

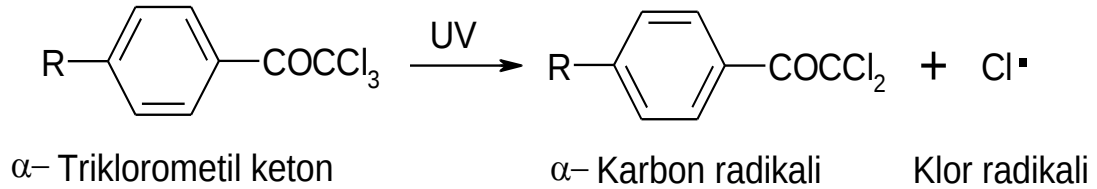
Norrish Tip 1 reaksiyonu da olarak bilinen bu en yaygın yarılmaları; alkil keton yapısının α - karbonu üzerinden gerçekleşir. Substitüye alkil grubu yarılmaları sürecine öncülük eder. UV ışığı başlatıcı tarafından absorbe edilerek uyarılmış triplet hale geçtikten sonra CO-alkil bağının yarılmaları ile iki aktif serbest radikal oluşturur. Aril ve alkil grubu üzerindeki grupların yapısı absorbe edilen ışığın dalga boyunu ve etkinliğini etkiler. Aril grubu üzerinde kükürt ya da azot gibi elektron verici grupların bulunması absorbsiyonu daha uzun dalga boyuna kaydırır. Alkil grubu üzerinde oksijen ya da azot gibi hetero atomların bulunması ise yarılmalarının hızını artırır[47].



Şekil 2.15. Tip 1 α - yarılmasının işleyişi

2.6.1.2. Beta – Yarılması

Alfa karbon Cl, S ya da N gibi bir hetero atoma zayıf bir bağla bağlandığında β -yarılması meydana gelir. β konumdaki zayıf bir bağ ayrılma için elverişli olduğundan β -yarılması bu noktada meydana gelir.



Şekil 2.16. Tip 1 β - yarılmasının işleyişi.

Şekilden de görüldüğü gibi hem diklorometil radikali (α - karbon) hem de klor radikali reaktiftir. Klor radikali donörden bir hidrojen alarak kürlenmiş yapı içinde HCl oluşturabilir. β -yarılması gösteren benzer başlatıcılara örnek olarak beta-sülfonil ketonlar ve trikloro metil-S-triazinler gösterilebilir[47,48].

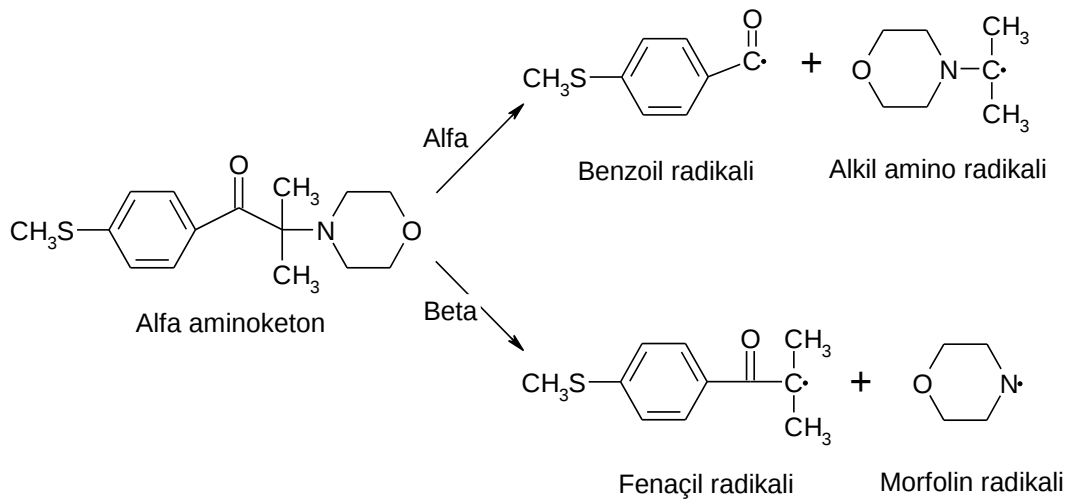
Bazı başlatıcılar ise hem alfa hem de beta yarılmasına uğrayabilir. Alkilaminoasetofenon türevleri çoğunlukla alfa yarılması gösterirken zayıf C-N bağından beta yarılması da gerçekleştirebilir[49].

Doğrudan foto parçalanmaya uğrayan fotobaşlatıcılar molekül yapılarına göre gruplara ayrılırlar.

Benzoin Türevleri: Vinil monomerlerinin UV-ışınları etkisi ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan başlatıcılar benzoin ve benzoin alkil eterlerdir. Bu bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları max = 320 nm civarındadır.

Asetofenon Türevleri: α,α -dietoksi asetofenon, vinil monomerinin serbest radikal yöntemle polimerleşmesinde en çok kullanılan asetofenon türevidir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu $\lambda_{max} = 330$ nm'dir. Polimerizasyonun Başlamasi Norrish reaksiyonu ile gerçekleşir. Halojenli asetofenon türevleri α -yarılmasına uğrayabildiği gibi β -yarılması ile de radikal verebilmektedir.

Açıl oksim ester: Açıl oksim esterleri diğer bir başlatıcı sistemdir. Akrilamid gibi çeşitli vinil monomerlerinin polimerleşmesinde fotobaşlatıcı olarak kullanılabilir olduğu gösterilmiştir. Tüm radikaller reaksiyonu başlatmada kullanılabilir.

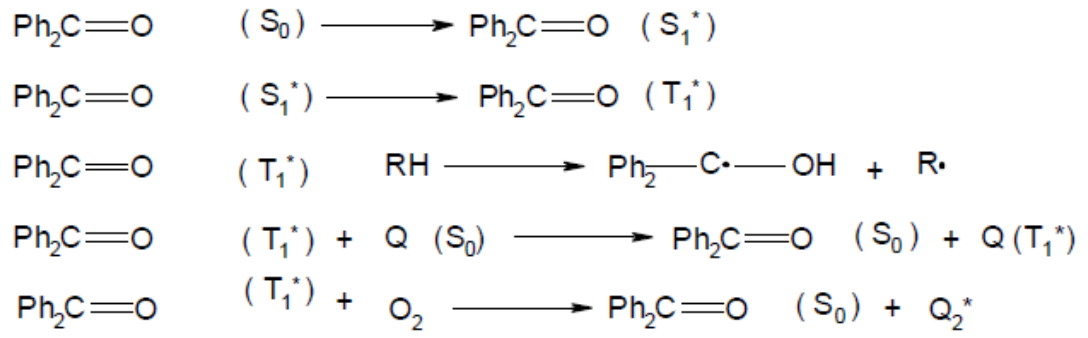


Şekil 2.17. Alfa amino ketonun alfa ve beta yarılması.

2.6.2. İkinci Tip Fotobaşlatıcılar

Benzofenon gibi aromatik ketonlar, α -yarılması için gerekli olan yeterli uyarılma enerjisine sahip olmadıkları için, uygun hidrojen donörlerinden hidrojen abstraksiyonu yaparlar. Bunlar "ko-başlatıcı"(yardımcı başlatıcı, co-initiator) olarak adlandırılırlar[43].

Zayıf CO-C bağının olmamasından dolayı bu bileşikler triplet uyarılmış halde uzun süre kalabilir ve bimoleküler reaksiyonlara girebilirler. Fakat bu özellik, aynı zamanda atmosferdeki oksijen atomundan ve triplet söndürücülerden (quencher) dolayı sönüme yol açar. Alkol ve eterler (izopropil alkol ve- THF) ve tersiyer aminler (trietyl amin) önemli hidrojen donörlerdir.



Şekil 2.18. İkinci tip fotobaşlatıcıların çalışma prensibi.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Kimyasallar

- **1-[4-(2-Hidroksietoksi)-fenil]-2-hidroksi-2-metil-1-propan-1-on (Irgacure 2959):** Ciba firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.
- **Diklorometan (DCM):** Merck firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.
- **Trietilamin (Et₃N):** Merck firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.
- **Akrilolil klorür:** Merck firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.
- **Sodyum hidroksit (NaOH):** Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.
- **Susuz sodyum sülfat (Na₂SO₄):** Merck firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.
- **Akrilamid (AAm):** Merck firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.
- **Tetrametiletildiamin (TEMED):** Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.
- **Amonyum persülfat (APS):** Merck firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.
- **Sodyum dodesil sülfat (SDS):** Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

- Perkin Elmer “SPECTRUM 100” FT-IR Spektrometre Cihazı
- SEIKO EXSTAR SII TG/DTA Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Cihazı
- Agilent 6890/5973 taşıyıcı gazı helium olan elektrosprey iyonlaştırıcılı (70

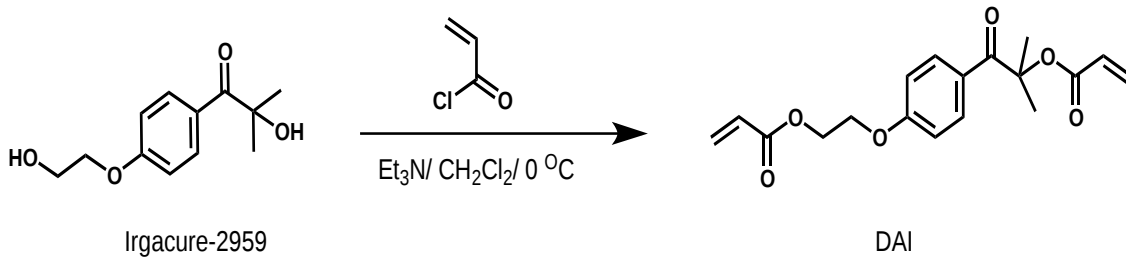
eV) Gaz kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS) Cihazı

- Philips ESEM-FEG Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- Zwick Roell Üniversal Tip Çekme-Kopma Test Cihazı, Basma Modülü (10 N)
- Fotopolimerizasyon için, 300 W'lık ve 350 nm dalgaboyunda ışık yayan 12 adet orta basınçlı civa lambası bulunan hava soğutmalı fotoreaktör kullanılmıştır.

3.3. Yöntem

3.3.1. Diakrillenmiş Irgacure-2959 (DAI) Sentezi

Irgacure 2959 (2.0 g, 8.93 mmol) ve diklorometan (DCM, 15 mL) çift boyunlu cam bir balonun içinde alındı. Bu karışım üzerine Et₃N (2.49 mL, 17.86 mmol) ilave edildi. 0 °C'de ve azot altında karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonucunda berrak turuncu bir çözelti elde edildi. Akriloil klorür (2.16 mL, 26.79 mmol) 3 mL DCM ile seyreltilti. Daha sonra bu karışım azot atmosferi altında 30 dk. boyunca reaksiyon balonun içerisine damla damla ilave edildi. Karışımın tamamı balonun içerisine aktarıldıktan sonra, reaksiyon oda sıcaklığına getirilerek bir gece karıştırıldı. Reaksiyon sentez mekanizması Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Irgacure-2959 Molekülünün Akrillenmesi.

Akrilasyon prosedürün sonucunda, pürifikasyon adımına geçildi. Bunun için 500 mL % 2'lik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi hazırlandı ve reaksiyon karışımı, NaOH çözeltisi ile ekstraksiyon işlemine tabii tutuldu. Organik fazın NaOH çözeltisi ile 3 defa ekstrakte edilmesinin ardından, nötralizasyon için organik faz üç kez saf suyla ekstraksiyonu yapıldı. Ekstraksiyon işlemlerinin ardından organik faz, susuz sodyum sülfat (Na₂SO₄) ile kurutuldu ve süzüldü. Elde edilen çözeltinin çözücüsü, döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve ham ürün hekzandan iki kez kristallendirildi.

3.3.2. Foto Bozunur Hidrojellerin Hazırlanması

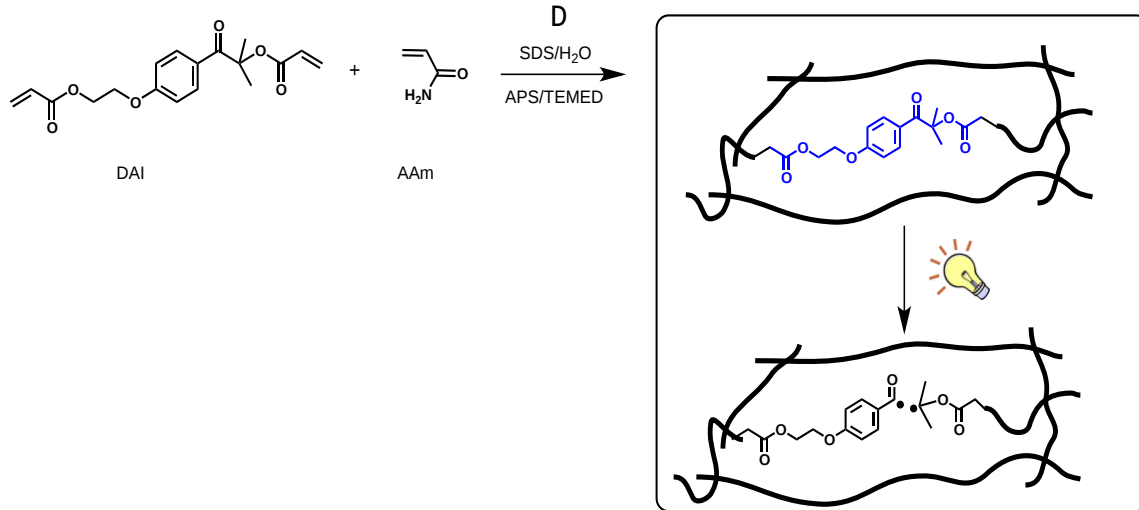
3.3.2.1. Stok Başlatıcı Çözeltilerin Hazırlanması

APS Çözeltisi: 0.16 g APS tartılarak 10 mL balon joje içerisine alındı. Toplam hacim 10 ml olacak şekilde saf su ilave edilerek APS tamamen çözüldü.

TEMED Çözeltisi: 0.50 mL TEMED bir pipet yardımıyla 10 mL balon joje içerisine alındı. Toplam hacim 10 mL olacak şekilde saf su ilave edilerek TEMED tamamen çözüldü.

3.3.2.2. Hidrojellerin Hazırlanması

DAI hidrofobik bir çapraz bağlayıcı molekül olduğu için SDS ile miseller içerisine alınarak, akrilamit (AAm) ile MİSELER kopolimerizasyon hidrojelleri sentezlenmiştir. Bunun için bir balon içerisine 7 ml destile su alındı. Üzerine 0,7 g (7 % (w/v) SDS eklendi ve berrak çözelti oluşana dek orta hızda karıştırıldı. Berrak çözelti elde edildikten sonra 0.0562 g (2.5 % AAm'e molce oranı) DAI ilavesi yapılarak 15 dakika orta hızda karıştırıldı. Homojen ve berrak hale gelen çözelti içerisine 0,4438 g AAm eklenerek karıştırma işlemine devam edildi. Çözeltinin berrak hale gelmesinden sonra 0,5 mL (3.51 mM) APS çözeltisi ilave edildi ve aynı şekilde homojen ve berrak bir çözelti elde edilene dek karıştırma işlemine devam edildi. En son TEMED stok çözeltisinden 0.5 mL eklenerek 15 saniye kadar karıştırıldı ve balon içerisindeki çözelti hacmi hızlı bir şekilde destile su ilavesi ile 10 mL' ye tamamlanarak homojeniteyi sağlamak amacıyla karıştırıldı. Kullanıma hazır hale gelen karışım 5 ml lik iki şırıngaya çekildi ve şırınga ağzı parafilm yardımıyla kapatıldıktan sonra baş aşağı olacak şekilde 21 saat karanlıkta bekletildi. 21 saat sonunda şırıngalardan çıkarılan jeller içlerinde 5 ml destile su bulunan Pyrex® tüplere alınarak 0, 2, 5, 7, 12 ve 17 saat UV ışığına maruz bırakıldılar.



Şekil 3.2. Foto Bozunur Hidrojellerin Hazırlanması ve Foto-bozunma Mekanizması

3.4. Hidrojellerin Karakterizasyonu

3.4.1. FTIR Analizi

Gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonların ilerleyişleri ve monomer ve hidrojellerin yapıları Perkin Elmer Spektrum 100 spektrofotometresi kullanılarak 4000-650 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ATR modu kullanılarak incelenmiştir.

3.4.2. GC-MS Analizi

Sentezlenen ve saflaştırılan DAI' nin yapısı ve saflık derecesi GC-MS cihazı ile belirlenmiştir.

3.4.3. TG/DTG Analizi

Hazırlanan hidrojellerin termo-oksidatif kararlılıklarını ölçmek amacıyla, SEIKO markalı EXSTAR SII TG/DTA 6300 model TGA cihazı kullanılmıştır. Atmosfer koşullarında 10 °C/dak ısıtma hızıyla, 27°C 'den 650°C ' ye kadar ısıtılarak çekilmiştir.

3.4.4. Yüzey Morfolojisi

Hidrojellerin yapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu analizi için Philips ESEM-FEG cihazı kullanılmıştır. Analiz öncesinde örneğin düşük iletkenliğinden dolayı örnekler altına kaplama yapılmıştır.

3.4.5. Basma Testi

Hidrojellerden kesilen 4.5 mm çapında 3 mm yüksekliğinde silindirik numuneler aydınlatma sürelerinin hemen sonrasında, örnekler suya bırakılmadan önce basma testi uygulanarak elastik modül değerleri ölçülmüştür. Basma hızı tüm örnekler için 1 mm/dk olarak uygulanmıştır.

3.4.6. Jelleşme Testi

Hazırlanan hidrojeller tartılarak w_0 değeri bulunmuştur. İlk ağırlıkları belirlenen hidrojeller jel yapısında polimerleşmeye katılmayan monomerlerin uzaklaştırılması için şişme sonrasında liyofilizatör ile kurutulmuştur ve tartılarak w değeri bulunmuştur. Aşağıdaki eşitliğe göre % jelleşmeleri hesaplanmıştır.

$$\% jelleşme = \frac{W}{W_0} \times 100$$

3.4.7. Şişme Testi

Hidrojellerin sudaki şişme davranışlarını belirlemek için % şişme testleri yapılmıştır. Hidrojellerin başlangıç kuru ağırlıkları belirlendikten sonra su ve çözeltiler içerisinde şişmeye bırakılmıştır. Belirli t sürelerinde hidrojeller alınarak süzgeç kağıdı ile kurulanıp tartılmıştır. Dinamik olarak şişmesi belirlenen örneklerde, zamanla değişmeyen ağırlık değeri elde edildiğinde şişme deneyine son verilmiştir. Tartım değerlerinin aşağıdaki eşitlikte yerine konulması ile % şişme değerleri hesaplanmıştır.

$$\% şişme = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100$$

W_0 hidrojin şişmeye bırakılmadan önceki ilk ağırlığı; W_t ise hidrojin belirli t anındaki ağırlığını göstermektedir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. DAI Monomerinin ve Foto Bozunur Hidrojellerin Karakterizasyonu

4.1.1. FTIR Analizi

Diakrillenmiş Irgacure 2959 monomerinin (DAI) sentezi, Bölüm 3.3.2’ de anlatılan yöntemle göre gerçekleştirildi. Irgacure 2959 üzerinde bulunan –OH grupları ile akrilolil klorür molekülündeki açıl klorür grubu reaksiyona girmektedir. Reaksiyon yürüyüşü ve DAI monomerinin sentezlendiği FT-IR spektrumu ile kanıtlanmıştır. FT-IR spektrumundan görüldüğü gibi;

- 1) –OH gruplarına ait 3280 cm^{-1} görülen titreşim bandının kaybolduğu;
- 2) Ketona ait karakteristik olan C=O bağına ait gerilme bandının 1666 cm^{-1} ’de var olduğu,
- 3) 1722 cm^{-1} ’ de ise akrilat grubuna ait karbonil -C=O gerilme titreşim bandının oluştuğu;

reaksiyonun tamamlanarak ve DAI’ nın oluştuğunu ve saflaştırıldığını göstermektedir.

4.1.2. GC-MS Analizi

GC (saflık): %99.4

GC–MS: (EI, 70 eV); 332 (M^+)

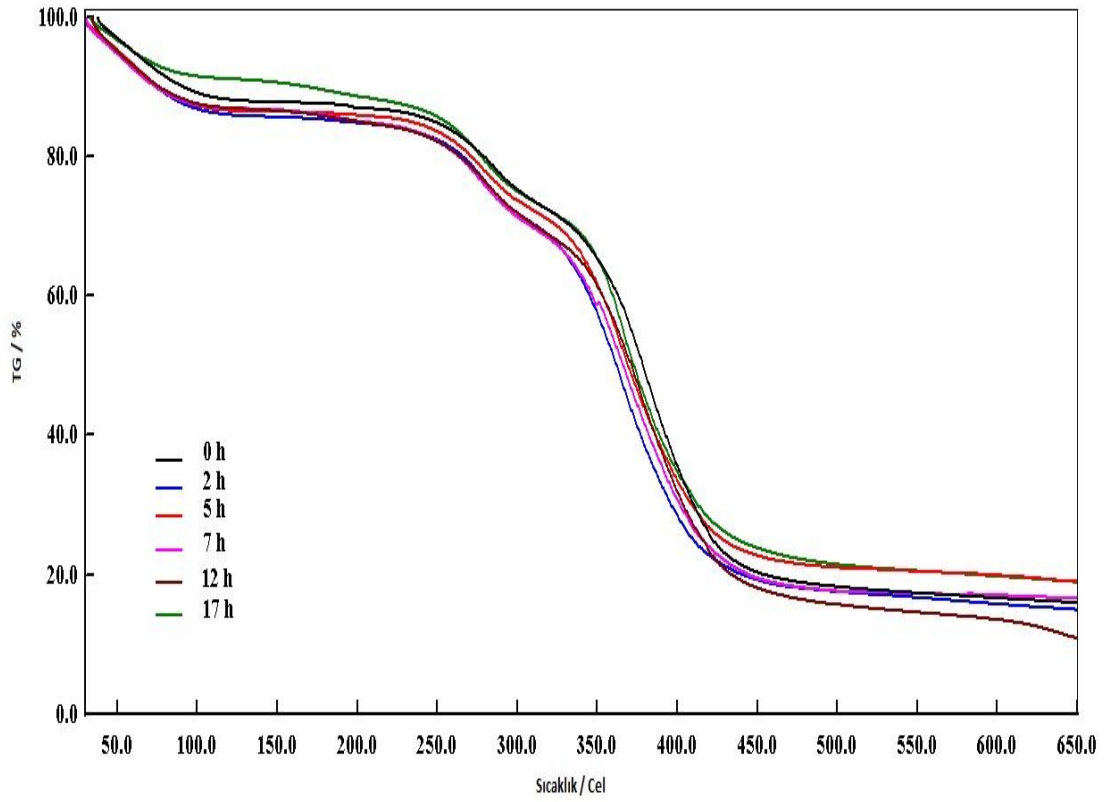
DAI monomerine yapılan GC-MS analizi sonucunda 70 eV luk optimum voltaj uygulanarak yapılan analiz sonucu 332 de tek bir moleküler iyon piki gözlenmiştir. Bu sonuçlardan DAI monomerinin saf bir şekilde elde edildiği doğrulanmıştır.

4.1.3. TG/DTG Analizi

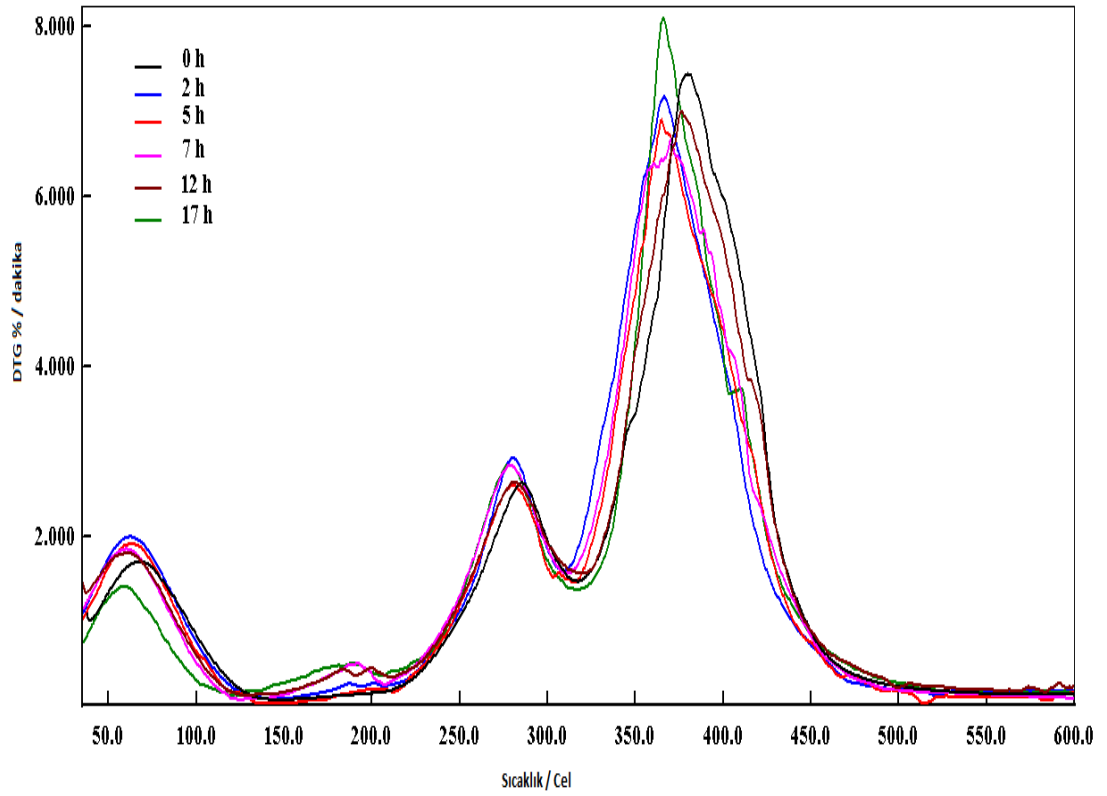
DAI esaslı foto bozunur hidrojellerine ait TG/DTG analiz sonuçları Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1 'de görülmektedir. Isıl bozunma sonuçları incelendiğinde, UV ışık ile çapraz bağ yoğunluğu azalan hidrojellerin ısı kararlılığının daha az olması beklenmektedir ve yapısında DAI miktarı fazla olan hidrojeller (daha az UV ışığa maruz bırakılmış olanlar) genel itibariyle daha yüksek ısı dayanımı göstermektedirler. Hiç aydınlatılmamış olan hidrojel örneği en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahiptir ve hidrofobik ünitelerin birbirleri ile etkileşim içerisinde olması sebebiyle (hidrofobik etkileşimler), % 10 ağırlık kaybının 88.3 °C, ana kütle kaybının 380 °C sıcaklık değerlerine sahip olduğu ve diğer örneklerle kıyaslandığında genel itibariyle daha yüksek ısı dayanımının olduğu tespit edilmiştir. 17 saat aydınlatılmış örnek ise diğer örnekler ile uyum içerisinde olmadığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. DAI esaslı foto bozunur hidrojellerine ait TGA sonuçları

UV Işıma Süresi (saat)	%10 Ağırlık Kaybı (°C) ^a	Ana Kütle Kaybı (°C, %/dk) ^b	Kül Miktarı (%) ^a
0	88.3	380.0°C / 7.433	15.90
2	72.6	366.5°C / 7.164	14.92
5	74.1	364.4°C / 6.903	18.92
7	73.0	370.2°C / 6.658	16.56
12	75.1	376.5°C / 7.009	10.82
17	162.2	365.4°C / 8.088	18.88



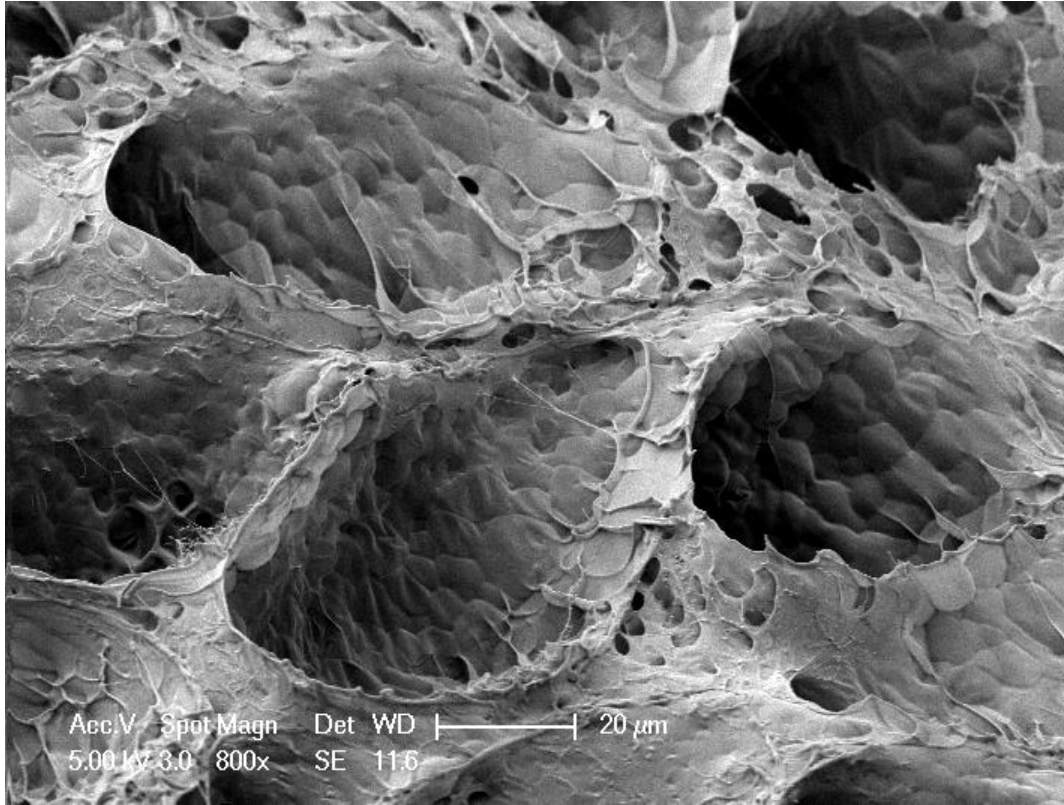
Şekil 4.1. Fotobozunur Hidrojellerin TGA Spektrumu



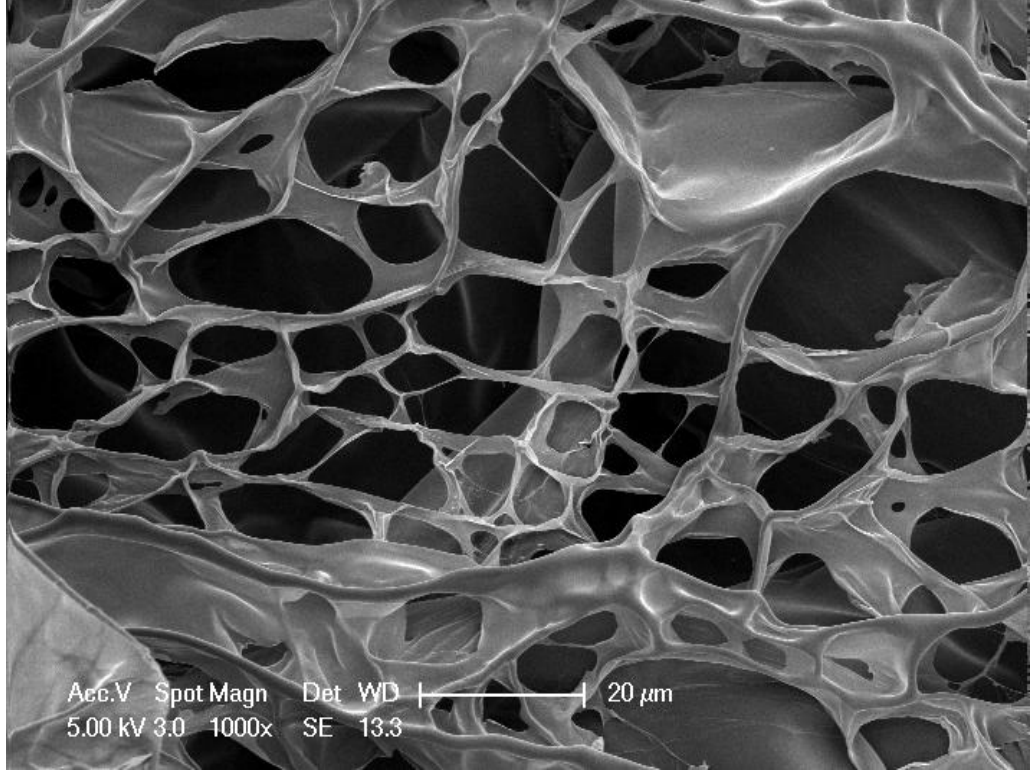
Şekil 4.2. Fotobozunur Hidrojellerin DTG Spektrumu

4.1.4. Yüzey Morfolojisi

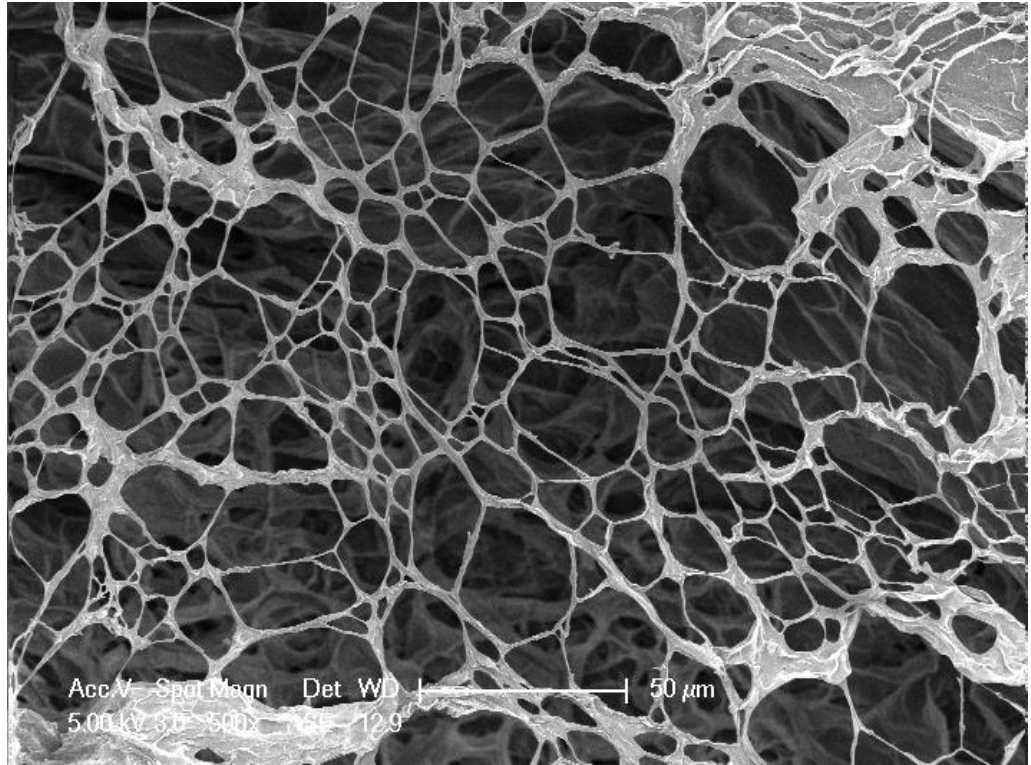
Elde edilen hidrojellerin iç yapılarının incelenebilmesi için hidrojeller kırılarak görüntüler alınmıştır. Analiz öncesinde malzemenin düşük iletkenliğinden dolayı örnekler altına kaplama yapılmıştır. Altın kaplı kırık yüzeyden alınan görüntüler hidrojin gözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.3-4.5’ de görüldüğü gibi aydınlatma süresi arttıkça foto-bozunmaya uğradıkları dolayısıyla gözenek çeperlerinin incelerek ipliksi forma geçtiği gözlenmiştir. 12 saat aydınlatılmış hidrojel örneklerinin foto-bozunmalarının 7 saat aydınlatılmış ve hiç aydınlatılmamış hidrojel örnekleriyle karşılaştırıldığında en fazla olduğu tespit edilmiştir. 12 saat aydınlatılmış örneklerde bozunma sonucunda alt katmanlardaki boşluklu yapılar net bir şekilde görülebilmektedir.



Şekil 4.3. Aydınlatılmamış hidrojele ait SEM fotoğrafı



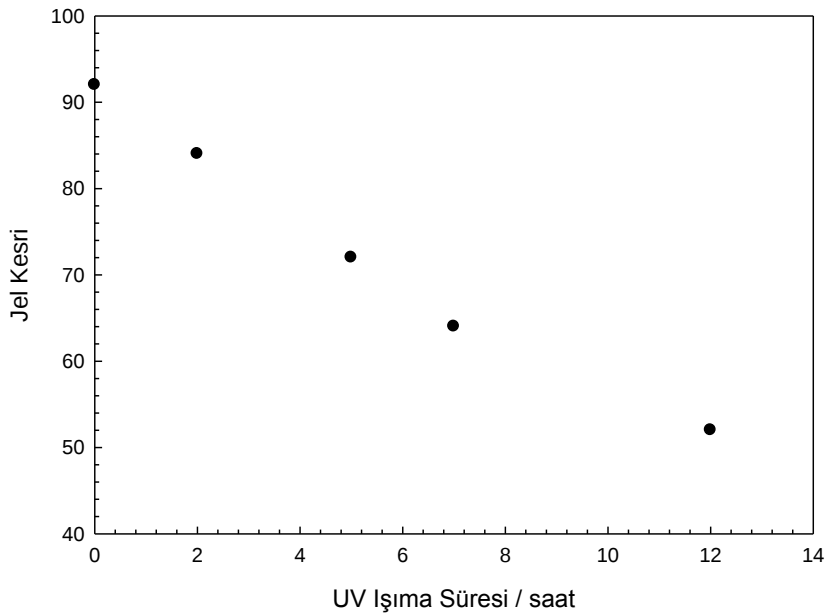
Şekil 4.4. 7 saat aydınlatılmış hidrojele ait SEM fotoğrafı



Şekil 4.5. 12 saat aydınlatılmış hidrojele ait SEM fotoğrafı

4.1.5. Jelleşme Oranı

Tüm örnekler aydınlatma sonrasında saf suda şişirilerek reaksiyona girmemiş monomerlerin hidrojel dışına çıkarılması amaçlanmıştır. Bu yöntemde gravimetrik olarak monomerlerin jel dönüşüm miktarları hesaplanarak grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.6' de verilmiştir. Hiç aydınlatılmamış hidrojele ait monomerlerin (AAM+DAI) jel dönüşümünün % 91 olduğu görülmektedir. UV aydınlatmaya uğratılan tüm örnekler için de aynı şekilde jel dönüşüm değerleri hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi UV ışımaya maruz bırakma süresi arttıkça kütle kayıpları doğru oranda artmaktadır. 12 saat UV aydınlatma süresi sonunda kalan hidrojel miktarı % 52 olarak saptanmıştır. 17 saat ışığa maruz kalan örnekte ise jel örneği fiziksel formunu kaybetmiş ve su içerisinde çözünerek dağılmıştır ve jel miktarı hesaplanamamıştır.



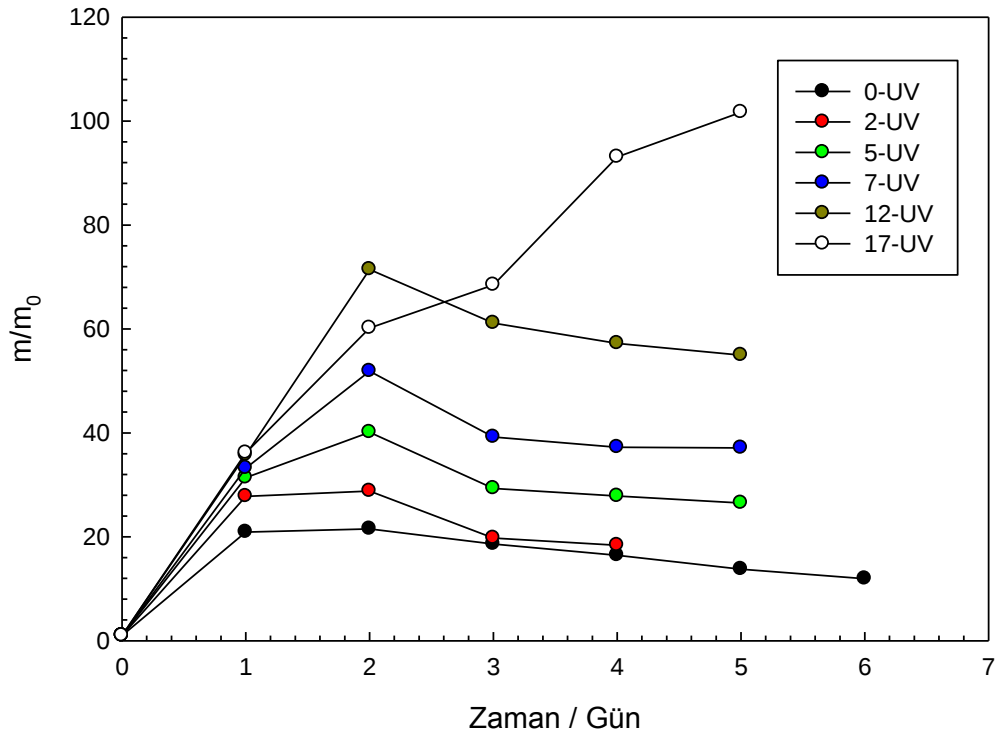
Şekil 4.6. Farklı sürelerde aydınlatılmış foto bozonur hidrojellerin jelleşme değerleri.

4.1.6. Şişme Davranışı

Şekil 4.7'de verildiği gibi hiç aydınlatılmamış hidrojelin şişme oranı en düşükken aydınlatmayla birlikte çapraz bağ oranı azalmakta ve bunun sonucunda su içerisindeki şişme miktarı artmaktadır. 17 saat ve üzeri aydınlatmalarda jel su içerisinde diğerlerine göre hızla şişmekte ve tamamen parçalanıp çözünmektedir. Tüm örneklerde jeller önce su absorpsiyonu yaparak şişerlerken, 17 saat aydınlatılmış

hidrojel örneği haricindeki hidrojeller denge konumuna gelirken su bırakma eğiliminde oldukları görülmüştür. Bunun iki sebebi olduğu düşünülmektedir:

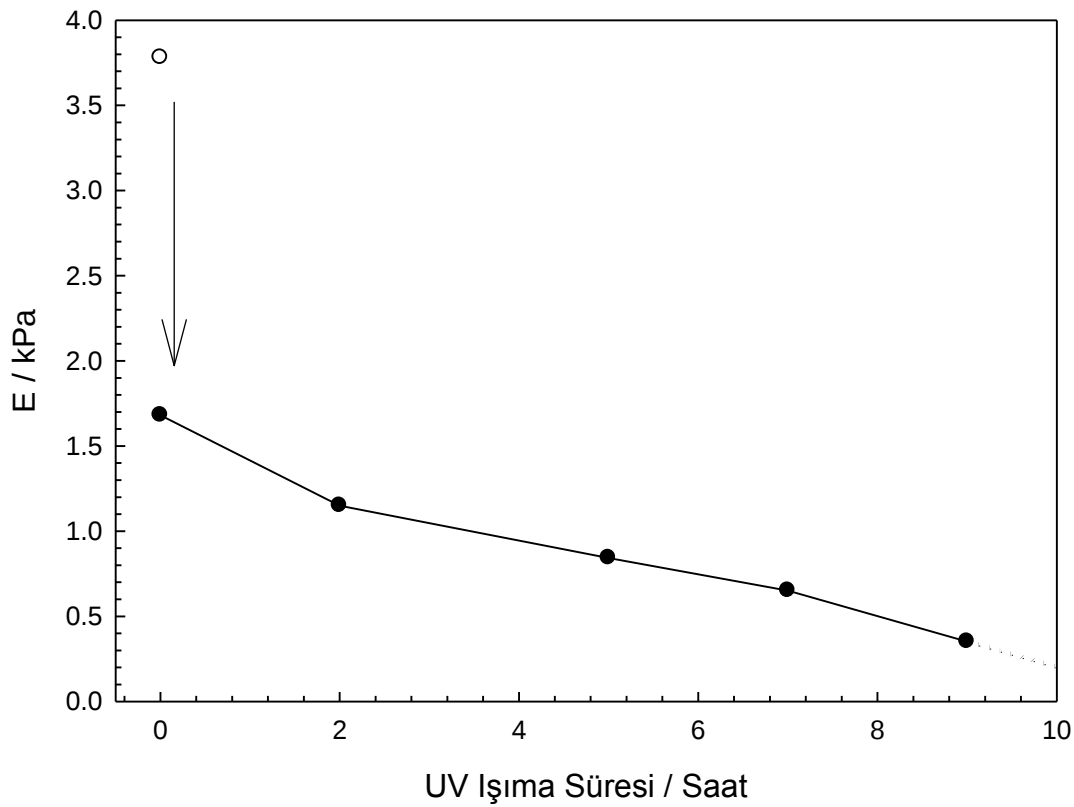
- 1) Misel kopolimerizasyonu ile hidrojel sentezi sırasında kullanılan SDS yapısının iyonik karakteri sebebiyle hidrojellerin içersine yani SDS'nin olduğu bölgelere suyun hızlı hareketidir. Su içeriye girdikçe SDS dışarıya difüzlenmekte ve hidrojinin içersindeki iyonik konsantrasyon zamanla düşmektedir. Hidrojeller su içersinde denge konumuna gelirlerken iyonik dengenin değişmesiyle fazladan içeriye alınmış olan su, az da olsa dışarıya verilerek su tutma oranları ortalama olarak 3. günden sonra sabit kalmaktadır.
- 2) Akrilamit monomeri hidrofilik bir monomer olmasına rağmen, sentezlenmiş olan fotobozunabilen çapraz-bağlayıcı (DAI) hidrofobiktir ve hidrojinin yapısına SDS'den oluşan miseller sayesinde katılmaktadır. DAI' dan oluşan segmentlerde aynı DAI monomeri gibi hidrofobik özellik taşımaktadır. Poliakrilamit zincirleri hidrojellerin şişmesini sağlayan hidrofilik segmentlerken, poli(DAI) segmentleri birbirlerini çekerek (hidrofobik etkileşimler) jelin küçülmesine ve buna bağlı olarak jelin su kaybetmesine sebep olmaktadır.



Şekil 4.7. Farklı sürelerde aydınlatılmış foto bozonur hidrojellerin % şişme grafiği.

4.1.7. Mekanik Davranışı

Şekil 4.8’de verilen elastik modül-UV ışıma süresi grafiğinde içi boş nokta olarak verilen değer hiç aydınlatılmamış hidrojelin modül değeridir. Aydınlatma süresinin artmasıyla modül değerleri orantılı olarak azalmaktadır. Bu sonuçlardan aydınlatma süresinin artışına bağlı olarak çapraz bağ yoğunluğunun düştüğü, foto-bozunmanın arttığı böylece mekanik dayanımın düştüğü gözlenmektedir.



Şekil 4.8. Farklı sürelerde aydınlatılmış foto bozunur hidrojellerin elastik modül grafikleri.

5. SONUÇ

Ticari bir fotobaşlatıcı olan Irgacure-2959, akrilasyon reaksiyonu sonucunda diakrillenmiş Irgacure-2959 (DAI)' a dönüştürülmüş, FT-IR ve GC-MS ile karakterize edilmiştir. DAI, yapısındaki iki adet akrilik çift bağ ve UV ışık altında homolitik parçalanabilme özelliği sayesinde, su tutma kapasitesi ayarlanabilen hidrojellerin sentezinde çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Sentezlenen foto-bozunabilen hidrojeller çeşitli sürelerde UV ışığa maruz bırakılmış ve yapıdaki DAI ünitelerinin ve bunlara bağlı poliakrilamit zincirlerinin UV ışığa maruz kalma süresine göre doğru orantılı olarak ağ yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir. Çapraz bağ yoğunluğunun UV ışığa maruz kalma süresinin artmasıyla azaldığı ve buna bağlı olarak hidrojellerin su tutma kapasitelerinin arttığı belirlenmiştir. 17 saat aydınlatma sonucunda hidrojin su içersinde 5 gün sonunda dağılarak hidrojel formunu kaybettiği gözlenmiştir. SEM ile yapılan morfolojik çalışmalarda da bu değişim açıkça görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kopeček J., (2007). Hydrogel biomaterials: a smart future? *Biomaterials* 28, 5185–5192
- [2] Dogu S., Oppermann W., (2012). Influence of observation temperature on light scattering of poly-N-isopropylacrylamide hydrogels, *Soft Matter* 8, 2705-2713
- [3] Susoff M., Oppermann W., (2009). A New Method To Generate Polystyrene Gels, *Macromolecules* 42, 9195-9198
- [4] Hill A., Candau F., Selb J., (1993). Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis. *Macromolecules* 26, 4521–32
- [5] Abdurrahmanoglu S., Can V., Okay O., (2009). Design of high-toughness polyacrylamide hydrogels by hydrophobic modification. *Polymer* 50, 5449–5455
- [6] Rosiak J. M., Yoshii F., (1999) Hydrogels and their medical applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 151, 56-64.
- [7] Altınışık A., 2011. Synthesis, Characterization and Applications of pH And Temperature Sensitive Hydrogels. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, izmir, Türkiye.
- [8] Fırlak M., 2008. 2-Akrilamido-2-Metilpropan Sulfonik Asit Bazlı Hidrojellerle Ağır Metallerin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [9] Omidian H., Park K., 2012, Hydrogels J. Siepmann et al. (eds.), *Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery, Advances in Delivery Science and Technology, Chapter 4*
- [10] Sezgin O., 2007. Metakrilid Tabanlı Hidrojel Matrislerin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [11] Ebara M., Yamato M., Hirose M., Aoyagi T., Kikuchi A., Sakai, K., (2003). Copolymerization of 2-carboxyisopropylacrylamide with N-isopropylacrylamide accelerates cell detachment from grafted surfaces of reducing temperature. *Biomacromolecules*, 4, 344–349.

- [12] **Lee P.Y., Li Z., Huang L.,** (2003). Thermosensitive hydrogel as a Tgf- beta 1 gene delivery vehicle enhances diabetic wound healing., *Pharm Res.*, 20, 1995-2000.
- [13] **Bohl Masters K.S., Leibovich S.J., Belem P., West J. L., Poole-Warren L.A.,** (2002). Effects of nitric oxide releasing poly(vinyl alcohol) hydrogel dressings on dermal wound healing in diabetic mice. *Wound Repair and Regeneration* 10(5), 286–294
- [14] **Shahbuddin, M., Bullock, A.J., Rimmer, S., MacNeil, S.,** (2013). Glucomannan-poly(N-vinyl pyrrolidinone) bicomponent hydrogels for wound healing. *Journals of Materials Chemistry-B.*
- [15] **Walker, M., Hobot, J. A., Newman, G. R., Bowler, P. G.,** (2003) Scanning electron microscopic examination of bacterial immobilisation in a carboxymethyl cellulose.
- [16] **Casimiro M. H., Leal J. P., Gil M. H.,** (2005). Characterisation of Gamma Irradiated Chitosan/pHEMA Membranes for Biomedical Purposes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 236(1-4), 482-487.
- [17] **Liu W.G., Griffith M., Li F.F.,** (2008) Alginate microsphere-collagen composite hydrogel for ocular drug delivery and implantation. *J Mater Sci Mater Med* 19(11), 3365–3371
- [18] **Gu J., Xia F., Wu Y., Qu X., Yang Z., Jiang L.,** (2007). Programmable Delivery of Hydrophilic Drug Using Dually Responsive Hydrogel Cages,” *Journal of Controlled Release*, Vol. 117, No. 3, 2007, pp.
- [19] **Gao X., Cao Y., Song X., Zhang Z., Zhuang X., He C., Chen X.,** (2014). Biodegradable, pH-responsive carboxymethyl cellulose/poly(acrylic acid) hydrogels for oral insulin delivery. *Macromol Biosci.* 14(4), 565-75.
- [20] **Purcell B.P., Lobb D., Charati M. B., Shauna M. Dorsey, Wade R.J., Zellars K.N., Doviak H., Pettaway S., Logdon C.B., Shuman J.A., Freels P.D., Gorman III J.H., Gorman R.C., Spinale F.G., Burdick J.A.,** (2014). Injectable and bioresponsive hydrogels for on-demand matrix metalloproteinase inhibition. *Nature Materials*, 13, 653–661
- [21] **Schmedlen R.H., Masters K.S., West J.L.,** (2002). Photocrosslinkable polyvinyl alcohol hydrogels that can be modified with cell adhesion peptides for use in tissue engineering. *Biomaterials.* 23(22), 4325-32.
- [22] **Kuo C.K., Ma P.X.,** (2008). Maintaining dimensions and mechanical properties of ionically crosslinked alginate hydrogel scaffolds in vitro. *J Biomed Mater Res A.* 84(4), 899-907.

- [23] **Liu Y., Chan-Park M.B.**, (2009). Hydrogel based on interpenetrating polymer networks of dextran and gelatin for vascular tissue engineering. *Biomaterials*. 30(2), 196-207.
- [24] **Park H, Choi B, Hu J, Lee M.** (2013). Injectable chitosan hyaluronic acid hydrogels for cartilage tissue engineering. *Acta Biomater*. 9(1), 4779-86.
- [25] **Hudson S.P., Langer R., Fink G.R., Kohane D.S.**, (2010). Injectable in situ cross-linking hydrogels for local antifungal therapy.” *Biomaterials* 31(6), 1444-1452.
- [26] **Trksak R.M., Ford P.J.**, 2008. Sago-based gelling starches, *United States Patent*. Vol. 7,422,638.
- [27] **Katayama T., Ogasawara T., Sasaki Y., Al-Assaf S., Phillips G.O.**, 2008. Composition Containing Hydrogel Component Derived from Gum Arabic. United States Patent. US2008038436 (A1).
- [28] **Phillips G.O., Plessis T.A.D., Saphwan Al-Assaf, Williams, P.A.**, 2005. Biopolymers obtained by solid state irradiation in an unsaturated gaseous atmosphere, *United States Patent*. Vol. 6,841,644.
- [29] **Gopishetty V., Tokarev I., Minko S.**, (2012). Biocompatible stimuli-responsive hydrogel porous membranes via phase separation of a polyvinyl alcohol and Na-alginate intermolecular complex. **J. Mater. Chem.** 22, 19482-19487
- [30] **Raju M.P., Raju K.M.**, (2001). Design and synthesis of superabsorbent polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 80(14), 2635-2639
- [31] **Demitri C., Scalera F., Madaghiele M., Sannino A., Maffezzoli A.**, (2013). Potential of Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels as Water Reservoir in Agriculture International *Journal of Polymer Science*. 2013 , Article ID 435073, 6 pages
- [32] **Takigami M., Amada H., Nagasawa N., Yagi T., Kasahara T., Takigami, S., Tamada M.**, (2007). Preparation and properties of CMC gel. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol 32, No 3 32, 713-716.
- [33] **Aoki H., Al-Assaf S., Katayama T., Phillips G.O.**, (2007) Characterization and properties of Acacia senegal (L.) Willd. var. senegal with enhanced properties (Acacia (sen) SUPER GUM(TM)): Part 2--Mechanism of the maturation process. *Food Hydrocolloids* 21, 329-337.
- [34] **Hoffman A.S.**, (2002) Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 43, 3–12.
- [35] **Syed K.H., Al-Assaf G.S., Phillips G.O.**, (2011). Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications, *Progress in Molecular*

and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications, Prof. Angelo Carpi (Ed.), ISBN: 978-953-307-268-5, InTech,

- [36] Radiation synthesis and modification of polymers for biomedical applications
http://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/te_1324_web.pdf

IAEA-TECDOC-1324

- [37] **Makuuchi K.**, (2010). Critical review of radiation processing of hydrogel and polysaccharide. *Radiation Physics and Chemistry* 79, 267-271.

- [38] **Pappas S.P.**, (1978). “*UV Curing Science and Technology*”, Technology Marketing corporation, Stanford, USA,

- [39] **Güngör, A.:** (1987). UV -Isinlari ile Sertlestirilen Polimerik Filmlerin Hazirlanmasi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlari, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

- [40] **Drobny J.G.**, 2003. Radiation Technology for Polymers. London: CRC Press.

- [41] **Fouassier J.P., Rabek J.F.**, 1993. Radiation Curing in Polymer Science and Technology Volume III: Polymerizations Mechanisms. London: Elsevier Applied Science,

- [42] **Decker C.**, (1994). Photoinitiated Curing of Multifunctional Monomers. *Acta Polymer* 43, 333-347.

- [43] **Kaur M., Srivastava A.K.**, (2002). Photopolymerization: A Review. *Journal of Macromolecule Science- Polymer Reviews*. 4,481-512.

- [44] **Bayramoğlu G.**, 2005. Pleksiglas Türü Malzemelerin UV Işınlari İle Sertleşebilen Sol-Jel Tekniği Kullanılarak Yüzey Özelliklerinin Modifiye Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

- [45] **Willard K.**, (2000). UV-EB Curing for Automotive Coatings, *Rad. Tech. Report*, November-December 18.

- [46] **Kaur M., Srivastava A. K.**, 2002. Photopolymerization: A Review. *Journal of Macromolecule Science- Polymer Reviews* 4, 481-512.

- [47] **Green W.A.**, 2010. Industrial Photoinitiators: A technical guide. *CRC Press, Taylor & Francis Group*

- [48] **Mishra M., Yağcı Y.**, 2008. Handbook of vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology, Second Edition. *CRC Press, Taylor & Francis Group*

- [49] Rist G., Borer A., Dietliker K., Desobry V., Fouassier J.P., Ruhlmann D., (1992). Sensitization of α -aminoketone photoinitiators: a time-resolved CIDNP and laser spectroscopy investigation. *Macromolecules*. 25(16),

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Fatma SELEN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 20.09.1978

Adres: Kazım Karabekir mah. Sanat Sokak. Çelikler Sitesi. A Blok D:11 Yalova

E-Posta: f1678@hotmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- “*UV-Bozunur Hidrojellerin Miseller Kopolimerizasyonu Yöntemiyle Eldesi*”
IV. Fiziksel Kimya Kongresi, 5-8 Haziran 2014, Pamukkale DENİZLİ