HİDROFOBİK ÖZELLİKLİ POLİ[2-(DİETİLAMİNO)ETİLMETAKRİLAT-KO-N-VİNİL-2-PİROLİDON/OKTADESİL AKRİLAT HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE YÜZEY AKTİF MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

Demet İZOL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2006
ANKARA

Demet İZOL tarafından hazırlanan " Hidrofobik Özellikli Poli[2-(dietilamino) etilmetakrilat –ko- N-vinil-2-pirolidon/oktadesilakrilat] Hidrojellerinin Sentezi ve Yüzey Aktif Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı" adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Belma IŞIK YÜRÜKSOY
Üye : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Üye : Doç. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY
Üye : Doç. Dr. Bekir SARI
Üye : Yrd. Doç. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK

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

HİDROFOBİK ÖZELLİKLİ POLİ[2-(DİETİLAMİNO)ETİLMETAKRİLAT-KO-N-VİNİL-2-PİROLİDON/OKTADESİLAKRİLAT] HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE YÜZEY AKTİF MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI
(Yüksek Lisans Tezi)

Demet İZOL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2006

ÖZET

Hidrofobik özellikli poli[2-(Dimetilamino)etilmetakrilat-ko-N-vinil-2-prolidon/ oktadesilakrilat] [P(DEMA-ko-VP/OA)] hidrojelleri, sabit miktarlarda DEMA, VP monomerleri ve farklı miktarlarda hidrofobik karakterli OA monomeri varlığında, etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcısı ile amonyum persülfat (APS)–N,N,N',N'-tetrametilendiamin (TEMED) başlatıcı sistemi kullanılarak t-butilalkol içerisinde serbest radikal polimerleşme tepkimesiyle sentezlenmiştir. Farklı miktarda OA içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin saf su içerisindeki denge şişme oranları sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Hidrojellerin denge şişme oranlarından çapraz bağlar arası mol kütlesi ($\overline{M}_c$), polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ) ve etkin çapraz bağ yoğunluğu (ν_{eD}) hesaplanmıştır. Flory-Rehner teorisine göre hesaplanan teorik şişme değerleri ile jellerin deneysel şişme değerleri oldukça iyi uyum göstermiştir. Ayrıca, farklı derişimlerde sodyum dodesil sülfat (SDS) ve dodesiltrimetilamonyum bromür (DTAB) yüzey aktif madde çözeltilerinde bu hidrojellerin denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. SDS veya DTAB derişiminin artışı ile hidrojellerin hacim faz geçiş sıcaklığının arttığı

görülmüştür. Buna ek olarak, floresans emisyon spektrumları kullanılarak, bu hidrojellerin OA miktarına bağlı olarak SDS ve DTAB moleküllerini adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir. Floresans çalışmalarından, hidrojellerle yüzey aktif maddeler arasında iyi bir etkileşim olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, hidrofobik monomer içeriğinin artması ile hidrojellerin adsorpsiyonlarının da arttığı bulunmuştur.

Bilim Kodu : **201.1.117**
Anahtar Kelimeler : **Hidrofobik özellikli P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri, şişme, ağ yapı parametreleri, yüzey aktif madde, adsorpsiyon, floresans**
Sayfa Adedi : **110**
Tez Yöneticisi : **Doç.Dr. Tuncer ÇAYKARA**

SYNTHESIS AND USE FOR SURFACTANT ADSORPTION OF HYDROPHOBIC POLY[N-(DIETHYLAMINO)ETHYLMETHACRYLATE -CO-N-VINYL-2-PYRROLIDONE/OCTADECYLACRYLATE] HYDROGELS
(M.Sc. Thesis)

Demet İZOL

GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
January 2006

ABSTRACT

Hydrophobically poly[N-(Diethylamino)ethylmethacrylate-co-N-vinyl-2-pyrrolidone/octadecylacrylate], [P(DEMA-co-VP/OA)], hydrogels were synthesized by a free-radical crosslinking copolymerization of N-(Diethylamino)ethylmethacrylate (DEMA), N-vinyl-2-pyurolidone (VP) and different amounts of hydrophobic octadecyl acrylate (OA) in t-butylalcohol by using 1,2-ethyleneglycoldimethacrylate (EGDMA) as crosslinker, ammonium persulfate (APS) as the initiator and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) as the activator. The equilibrium swelling ratios of P(DEMA-co-VP/OA) hydrogels with different OA content were examined in pure water as a function of temperature. The average molecular mass between crosslinks ($\overline{M}_c$), polymer-solvent interaction parameter (χ) and effective crosslinking density (ν_{eD}) were calculated from the equilibrium swelling values. It was shown that the Flory-Rehner theory of swelling equilibrium provides a satisfactory agreement to the experimental swelling data of the hydrogels. On the other hand, the equilibrium swelling ratio of P(DEMA-co-VP/OA) hydrogels with different OA content were examined as a function of temperature in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate (SDS) and dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB). It was shown that the

volume transition temperature increased with increasing of SDS or DTAB concentrations. In addition, the adsorption of these surfactant molecules on the P(DEMA-co-VP/OA) hydrogels were determined by using fluorescence emission spectrometer depending on OA content. The fluorescence probe studies showed that there is a good interaction between hydrophobic hydrogels and surfactants molecules. It was found that the adsorption of surfactant molecules on the P(DEMA-co-VP/OA) hydrogels increased with increasing OA content in the hydrogel.

Science Code : **201.1.117**
Key Words : **Hydrophobically P(DEMA-co-VP/OA) hydrogels, swelling, network parameters, surfactant, adsorption, fluorescence**
Page Number : **110**
Supervisor : **Assoc. Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA**

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her konuda bana yardımcı olan, yakın ilgisini ve desteğini her zaman hissettiğim çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

Her zaman yanımda olduklarını bildiğim, her türlü desteğini hissettiğim, özellikle çalışmalarım boyunca bana hep sabır ve ilgi gösteren canımdan çok sevdiğim canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, özellikle çalışmalarım boyunca büyük sabır gösteren, her türlü desteğini ve ilgisini hissettiren canım arkadaşım Emrah MEKERECİ 'ye sonsuz teşekkür ederim. İyiki hayatıma girmişsin.

Lisans yıllarımdan bu güne kadar birlikte geldiğimiz, her yeni yola birlikte adım attığımız, her zaman yanımda olduğunu bildiğim canım dostum Sıla KÜÇÜKTEPE 'ye sonsuz teşekkür ederim. İyi ki yolumuz Gazi 'den geçti.

Fikirleriyle çalışmalarıma büyük katkısı bulunan, çalışmalarım boyunca yardımlarını hiç esirgemeyen, her konuda desteğini ve ilgisini hissettiğim arkadaşım Arş. Gör. Gökçen BİRLİK 'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda yardımları olan, ilgisini, desteğini ve arkadaşlığını hiç esirgemeyen, en önemlisi her zaman bana moral veren ve neşelendirebilen arkadaşım Eylem TURAN 'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Serkan DEMİRCİ 'ye ve çalışmalarım boyunca güzel anlar geçirmemi sağlayan tüm laboratuar arkadaşlarıma yaptıkları her şey için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iii

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vii

İÇİNDEKİLER viii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xi

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xii

SİMGELER VE KISALTMALAR xiv

1.GİRİŞ 1

2.JELLER 5

3. HİDROJELLER 7

3.1. Hidrojellerin Eldesi 7

3.1.1 Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel eldesi 8

3.2. Hidrojellerin Şişmesi 8

3.3. Hidrojellerin Tepki Hızı 9

3.4. Hidrojellerin Şime Davranışı ve Difüzyon Türü 11

3.5. Hidrojellerin Kullanım Alanları 13

4. YÜZEY AKTİF MADDELER 15

4.1. Yüzey Aktif Madde ve Polimer Sistemleri 18

4.1.1. Yüzey aktif madde ve polimer etkileşimleri 19

4.1.2. Hidrofobik etkileşimler 21

4.2. Yüzey Aktif Maddelerin Katı Yüzeyine Adsorpsiyonu 22

4.3. Hidrojellerin Yüzey Aktif Madde Adsorpsiyonundaki Kullanımı 24

Sayfa

4.3.1. Hidrojellerin yüzey aktif madde adsorpsiyonundaki geniş uygulama alanları....26

5.MOLEKÜLER LÜMİNESANS SPEKTROSKOPİSİ 27

5.1. Floresans ve Fosforesansın Teorisi 28

5.1.1. Floresans ve fosforesans oluşturan uyarılmış haller….....29

5.1.2. Floresans ve fosforesansı etkileyen değişkenler.....30

5.2. Floresans ve Fosforesans Ölçümü İçin Cihazlar..... 32

6. DENEYSEL KISIM..... 34

6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 34

6.2. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Sentezi 37

6.3. % Jelleşmenin Belirlenmesi..... 37

6.4. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Yapısal Karakterizasyonu..... 38

6.5. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Şişme Oranlarının Belirlenmesi..... 38

6.6. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerine Sıcaklığın Etkisi 39

6.7. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin SDS ve DTAB Çözeltilerindeki Denge Şişme Oranlarının Belirlenmesi 39

6.8. Hidrofobik Özellikli P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Yüzey Aktif Madde (SDS ve DTAB) Adsorpsiyonunun Belirlenmesi..... 39

7. SONUÇ VE ÖNERİLER..... 41

7.1. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Sentezi..... 41

7.2. % Jelleşmenin Belirlenmesi..... 43

7.3. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Yapısal Karakterizasyonu..... 43

7.3.1. Fourier Transform Infrared (FT–IR) spektroskopisi..... 43

Sayfa

7.3.2. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin ağ yapı karakterizasyonu 45

7.4. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerin Saf Su İçerisindeki Şişme Kinetiği 47

7.4.1. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin ağ yapı karakterizasyonu 50

7.4.2. Polimer- çözücü etkileşim parametresi.....56

7.5. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Saf Su İçindeki Şişme Davranışlarına Sıcaklık Etkisi..... 61

7.6. Yüzey Aktif Madde Çözeltilerinde P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Şişme Davranışlarına Sıcaklık Etkisi..... 67

7.6.1. Anyonik yüzey aktif madde (SDS) çözeltileri içindeki P(DEMA- ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi 69

7.6.2. Katyonik yüzey aktif madde (DTAB) çözeltileri içindeki P(DEMA- ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi 79

7.7. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Yüzey Aktif Madde (SDS, DTAB) Adsorpsiyonu 88

8. SONUÇLAR..... 101

KAYNAKLAR 104
ÖZGEÇMİŞ..... 110

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 7.1. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin χ, V_e ve $\overline{M}_C$ değerleri.....54

Çizelge 7.2. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin ΔH ve ΔS değerleri.....59

Çizelge 7.3. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin OA miktarına bağlı a, b, c ve d katsayıları.....61

Çizelge 7.4. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin farklı derişimlerdeki SDS çözeltilerindeki I_0 / I oranları.....92

Çizelge 7.5. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin farklı derişimlerdeki DTAB çözeltilerindeki I_0 / I oranları.....96

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Jeller ……..6

Şekil 3.1. Jellerin çevresel uyarılara karşı gösterdiği tepkiler …….....11

Şekil 4.1. Etkin hidrofobik etkileşimler……..16

Şekil 4.2. Yüzey aktif madde molekülündeki hidrofilik ve hidrofobik kısımlar……18

Şekil 4.3. Yüzey aktif madde-polimer etkileşmesinin "İnci Kolye Modeli"…..19

Şekil 4.4. Hidrofobik karakterli bir polimerdeki yumaklaşmaların yüzey aktif madde miktarına bağlı değişimi …….20

Şekil 4.5. Yüzey aktif madde adsorpsiyonunun
a. polar olmayan yüzeyler ile yüzey aktif maddenin hidrofobik grupları arasındaki etkileşim
b. polar yüzeyler ile yüzey aktif maddenin polar grupları arasındaki etkileşim…….....23

Şekil 4.6. Yüzey aktif maddenin hidrojele misel ve serbest molekül biçiminde tutunması ……..25

Şekil 5.1. Temel singlet, uyarılmış singlet ve uyarılmış triplet haller……..30

Şekil 5.2. Bir florometre veya bir spektroflorometrenin bileşenleri …….33

Şekil 7.1. APS ile TEMED reaksiyonu sonucu oluşan aktif TEMED molekülü……..41

Şekil 7.2. Kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin olası polimerleşme reaksiyon mekanizması…….42

Şekil 7.3. DEMA, OA ve VP monomerlerinin ve hidrofobik özellikli P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelinin FT-IR spektrumları …….44

Şekil 7.4. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin ν_{2r} değerlerinin OA 'ın mol %'si ile değişimi……46

Şekil **Sayfa**

Şekil 7.5. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin OA miktarına bağlı % şişme oranlarının zamanla değişimi……48

Şekil 7.6. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranlarının OA miktarı ile değişimi…….....49

Şekil 7.7. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin polimer-çözücü etkileşim parametresinin sıcaklıkla değişimi…….....58

Şekil 7.8. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin OA miktarına bağlı teorik ve deneysel denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi…….…62

Şekil 7.9. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelindeki olası hidrojen bağı etkileşimleri…….64

Şekil 7.10. Hidrofobik karakterli OA monomeri varlığında kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerindeki olası hidrofobik etkileşimler……...66

Şekil 7.11. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin farklı derişimlerdeki SDS çözeltileri içerisindeki OA miktarına bağlı denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi.....70

Şekil 7.12. Şişmiş durumdaki iyonik bir jelin, jel dışındaki elektrolit çözelti ile dengesi……...76

Şekil 7.13. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin farklı derişimlerdeki DTAB çözeltileri içerisindeki OA miktarına bağlı denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi……..81

Şekil 7.14. Yüzey aktif maddenin polimerin yüzeyine serbest moleküler tutunması…….86

Şekil 7.15. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin farklı derişimlerdeki SDS çözeltileri içerisindeki OA miktarına bağlı floresans spektrumları…….90

Şekil 7.16. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin farklı derişimlerdeki DTAB çözeltileri içerisindeki OA miktarına bağlı floresans spektrumları…….94

Şekil 7.17. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinde OA miktarına bağlı kuru jel başına adsorpsiyonun SDS ve DTAB derişimi ile değişimi.....98

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Kısaltmalar	Açıklama
APS	Amonyumpersülfat
cac	Kritik yığınlaşma derişimi
^{0}C	Derece Celsius
cmc	Kritik misel derişimi
DEMA	2-(Dietilamino)etilmetakrilat
DTAB	Dodesiltrimetilamonyum bromür
EGDMA	1,2-etilenglikoldimetakrilat
FT-IR	Fourier Transform Infrared
mL	mililitre
mM	milimolar
MBAAm	N,N'-metilen(bis)akrilamit
nm	nanometre
OA	Oktadesilakrilat
P(DEMA-ko-VP/OA)	poli[2-(Dietilamino)etilmetakrilat-ko-N-vinil-2-pirolidon/oktadesil akrilat]
PNIPA	Poli(N-isopropilakrilamit)
SDS	Sodyum dodesil sülfat
TEMED	N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin
VP	N–Vinil–2–Pirolido

1. GİRİŞ

Endüstriyel malzemeler genellikle metal, seramik ya da polimerlerden yapılırlar. Sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle son yıllarda polimerlerin kullanımı giderek artmaktadır.

Polimer ve yüzey aktif madde sistemlerinin pratik uygulamaları çok çeşitlidir ve kozmetik, ilaç salınım prosesleri, kaplama ve petrol kazanımını arıtma işlemlerini içermektedir (1,2).

1980 'lerden bu yana; Hoffman ve arkadaşları duyarlı hidrojellerin; ilaç salınım kontrolünde, immobilize (tutuklanmış) enzim reaktörlerinde ve ayırma proseslerinde kullanılabileceğini önermişler ve hidrojellerin dış şartlara duyarlı olmasından dolayı araştırmalarda önemli hale geldiğini belirtmişlerdir (3).

Yüzey aktif maddeler ile suda çözünebilir polimerler arasındaki etkileşim son yıllarda dikkat çekmektedir. Özellikle kimyasal proses ile petrol (yağ) geri kazanımlarının zenginleştirilmesi için polimerler ve yüzey aktif maddeler arasındaki etkileşim dikkat çekmeye başlamıştır (4). Bu kompleks sistemlerde, yüzey aktif maddeler ve polimer molekülleri arasındaki etkileşim faz ayrımına ve orijinal olarak dizayn edilmiş bileşimlerden faz bileşimlerinin değişimine açıklık getirebilir. Sonuçta; yüzey aktif maddenin yüzeyler arası geriliminin azalma özellikleri ve polimer tamponunun hareket kontrol karakteristikleri zıt bir şekilde etkilenebilir. Bu sebeple yüzey aktif madde-polimer akış prosesinin geliştirilmesi ile kimyasal sistemler dizayn edilebilir (4).

Yüzey aktif maddeler aktif yüzey ajanları olarak adlandırılırlar. Diğer ifadeyle, yüzey aktif maddeler yüzeye ve ara yüzeylere adsorbe olma eğiliminde olan maddeler olarak karakterize edilmektedir (4).

Bazı polimerler varlığında yüzey aktif madde molekülleri polimerlerle birleşebilir. Polielektrolit ve zıt yüklü yüzey aktif madde içeren sistem için elektrostatik etkileşimler yüzey aktif madde-polimer kompleksinin oluşumunda önemli rol oynar (5). Nötr polimerler ve non-iyonik yüzey aktif maddelerde, yüzey aktif madde-polimer kompleksi için birkaç oluşum mekanizması önerilebilir. Bunlar;

- Yüzey aktif maddenin alkil zincirinin hidrokarbon/su temas bölgesinin indirgenmesi (5),
- Polimer ve yüzey aktif madde baş grubu arasındaki iyon-dipol etkileşimi (5),
- Polimer ve hidrokarbon zinciri arasındaki hidrofobik etkileşim (6).

Misel oluşumu veya miselizasyon, hidrofobik grupların ara yüzeylerdeki adsorpsiyonuna alternatif bir mekanizma olarak düşünülebilir. Yüzey aktif madde molekülleri özel sıvılar içinde çözünebilen *hidrofilik* kısım ile çözünmez *hidrofobik* kısımdan oluşur (7). Hidrofobik karakterli hidrojeller yüzey aktif maddelerin hidrofobik kısımlarıyla etkileşirler.

Son yıllarda yüzey aktif madde ile yüklenmiş iyonik olmayan jellerin etkileşimi geniş bir şekilde çalışılmıştır. Bu çalışmalar, elektrostatik ve hidrofobik kuvvetlerin etkili olduğunu göstermiştir. Jel ve yüzey aktif madde zıt yükler ile yüklendiğinde elektrostatik etkileşim baskın iken, diğer durumlarda (jel ve yüzey aktif madde aynı yüklü iken ve her ikiside yüklenmemiş iken) hidrofobik etkileşimler baskındır. Ayrıca yüzey aktif madde ve hidrojeller arasındaki etkileşim; yüzey aktif maddelerin amfoterik özelliklerinden dolayı hidrojel hacim faz geçişinin anlaşılması için son derece önemlidir (8-10).

H. Yasunaga ve arkadaşları poli(stesrilakrilat-ko-akrilikasit) hidrojellerinin şişme oranına hidrofobik alkil zincirinin etkisini incelemişler ve hidrojellerdeki hidrofobik monomer birimlerinin miktarının artması ile şişme oranının kesin bir şekilde azaldığını belirtmişlerdir (11).

Çaykara ve arkadaşları hidrofobik karakterli hidrojeller hazırlamış ve bu hidrojellerin şişme dengesine iyonik yüzey aktif maddelerin (SDS ve DTAB) etkisini; yüzey aktif madde derişiminin ve çeşidinin fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Hidrofobik etkileşim ile iyonik yüzey aktif madde moleküllerinin polimerik ağa bağlanması ile hidrojellerin hacim faz geçiş sıcaklıklarının arttığını ve geçiş sıcaklığının önemli derecede etkilendiğini belirlemişlerdir (12).

Tanaka ve arkadaşları anyonik sodyum dodesil sülfat (SDS) ile katyonik dodesiltrimetilamonyum klorürün (DTAC) Poli(N-isopropilakrilamit) (PNIPA) jellerinin şişme dengesine ve faz geçiş sıcaklığına etkisini incelemişlerdir. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeler kullanıldığında şişme oranının ve geçiş sıcaklığının arttığını belirlemişlerdir (13).

Kokufuta ve arkadaşları SDS ve DTAC gibi iyonik yüzey aktif maddelerin, non-iyonik PNIPA jellerinin hacim-faz geçişine etkisini incelemişler ve SDS veya DTAC derişiminin artışı ile hacim faz geçiş sıcaklığının arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca bu konu üzerindeki incelemelerin sadece iyonik PNIPA jellerine bağlı yüzey aktif maddelerin yapısını açıklamakla kalmayıp aynı zamanda da sensörlerdeki, süper absorplayıcılarda yüzey aktif madde-modifiye hidrojellerinin olası teknolojik uygulamalarının zenginleşmesini sağlayacağını belirtmişlerdir (14).

Tian ve arkadaşları modifiye PNIPAM/poli(akrilik asit) ve poli(N-isopropilakrilamit) (PNIPA) kopolimer hidrojellerini hazırlayarak floresans ve şişme ölçümleri ile hidrokarbon ve florkarbon gruplarının hidrofobik etkileşimlerini karşılaştırmışlar ve jel yapısındaki hidrofobik etkileşimlerinin varlığını kanıtlamışlardır (15).

Nowakowska ve arkadaşları floresans ölçümleri ile polimer-yüzey aktif madde sistemlerinin kritik yığınlaşma derişimini (cac) hesaplamışlar ve

polimerlerin yüzey aktif madde ile güçlü bir şekilde etkileştiğini belirtmişlerdir (16).

Bu çalışmada; hidrofobik özellikli poli[2-(Dimetilamino)etilmetakrilat-ko-N-Vinil-2-Pirolidon/Oktadesilakrilat], P(DEMA-ko-VP/OA), hidrojelleri, etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcısı ile amonyum persülfat (APS)–N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED) başlatıcı sistemi kullanılarak serbest radikal polimerleşme tepkimesiyle sentezlenmiştir.

Bu hidrojellerin farklı sıcaklıklardaki denge şişme oranları kullanılarak çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_C$), etkin çapraz bağ yoğunluğu (ν_e) ve polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ) belirlenmiştir.

10-60 ^{0}C sıcaklık aralığında; P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranları ve faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Bunun yanında polimer-çözücü etkileşim parametresinin (χ) sıcaklıkla ilişkisi incelenmiş ve P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yapısındaki OA 'ın mol yüzdelerinin artışına göre entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değerleri belirlenmiştir.

10-60 ^{0}C sıcaklık aralığında; üç farklı derişimde hazırlanan yüzey aktif madde çözeltileri (SDS ve DTAB) içerisinde farklı miktarlarda OA içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin şişme oranları ve faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Hidrojellerin şişme oranlarına iki farklı yüzey aktif madde çözeltilerinin etkisi tartışılmıştır.

Floresans ölçümleriyle P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin farklı derişimlerdeki SDS ve DTAB yüzey aktif maddeleriyle etkileşimi ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.

2. JELLER

Çapraz bağlı polimerler üç boyutlu ağ yapısında ve herhangi bir çözücüde çözünmeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı polimerik madde ya da ürün uygun bir çözücüde bir süre bekletildiğinde şişme gösterir. Bu durumda yani şişmiş halde çapraz bağlı polimere *jel* denir (17). Eğer jel 300- 1000 µm gibi çok küçük boyutlu ise bu durumda *mikrojelden* bahsedilir.

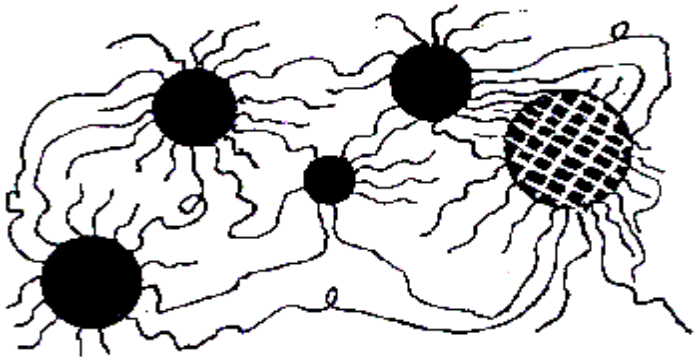
Jel oluşumu, jelleşme noktası olarak bilinen bir dönüşüm değerinden sonra ortaya çıkar.

Jel yapıları kimyasal ve fiziksel olarak ikiye ayrılır. Kimyasal jellerde zincirler kuvvetli kimyasal bağlarla bağlanmış iken, fiziksel jellerde zincirler arası bağlar fiziksel kuvvetlerle oluşur.

Sıcaklık ya da çözücünün değişmesiyle kimyasal jellerde bir yapısal değişiklik olmamasına karşın fiziksel jeller bu etkilerle homojen bir çözelti oluşturur ve başlangıç koşullarına dönüldüğünde yeniden jelleşir. Fiziksel ve kimyasal jellerin şematik gösterimi Şekil 2.1 ‘de verilmiştir.



Kimyasal Çapraz Bağlanma



Fiziksel Çapraz Bağlanma

Şekil 2.1. Jeller (18).

Çapraz bağlı veya ağ yapısına sahip polimerler monomerlerinden saf olarak veya çapraz bağlayıcı maddelerle birlikte, kimyasal ve iyonlaştırıcı maddeler kullanılarak;

- Kütle,
- Çözelti,
- Süspansiyon,
- Emülsiyon
- Gaz fazı ve
- Plazma polimerleşmesi yöntemleriyle elde edilebilir (19).

Mekanizma serbest radikal mekanizması üzerinden yürümektedir.

3. HİDROJELLER

Hidrojeller, suda şişebilen, üç boyutlu, çapraz bağlı hidrofilik homopolimerler veya kopolimerlerdir. Bünyesinde kütlesinin %20 sinden fazla su alma kapasitesine sahip çapraz bağlı polimerler de *kserojel* olarak tanımlanır (20). Çözücü olarak su kullanıldığında kserojel *hidrojel* olarak adlandırılır (21-25).

Hidrojellerin su absorplama içeriği kendi kütlesinin % 100 kadarı veya daha fazlası ise; bu hidrojellere *süper şişebilen hidrojeller* denir (26).

Hidrojellerin en önemli özelliklerinden birisi sulu ortamda şişebilmesi, susuz ortamda ise büzüşmesidir. Bu özellik bütün hidrojeller için ortaktır.

Hidrojeller hazırlama yöntemlerine göre 4 türdür.

- Homopolimerik hidrojeller
- Kopolimerik hidrojeller
- Çoklu polimerik hidrojeller
- İç içe geçmiş ağ yapılı hidrojeller (IPN, interpenetrating network)

3.1. Hidrojellerin Eldesi

- Çözelti veya katı durumdaki homopolimer veya kopolimerin çapraz bağlanması ve daha sonra su veya biyolojik bir sıvı içinde şişmeye bırakılması,

- İki fonksiyonel gruba sahip monomerler ile ikiden fazla fonksiyonel gruba sahip bir monomer kopolimerizasyonu ile elde edilen çapraz bağlı polimerin uygun çözücü ortamında şişmeye bırakılması (22).

3.1.1. Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel eldesi

Kimyasal çapraz bağlı hidrojellerin hazırlanmasında, monomer, doğrusal veya dallanmış homopolimer veya kopolimer ile birlikte bir miktar çapraz bağlayıcıda kullanılmaktadır (22). Hidrojel oluşumunda kullanılan, kopolimerleşme/çapraz bağlanma tepkimelerinde başlatıcı bir madde ile tepkime başlatılır.

Çapraz bağlayıcılar varlığında birbirine kimyasal olarak bağlanan monomerler polimerleri oluşturmakta, monomerlerin bazılarının çapraz bağlayıcı ile yer değiştirip polimer zincirlerinin birbirine bağlanması ile jel yapısı oluşmaktadır.

3.2. Hidrojellerin Şişmesi

Hidrojeller ısıtıldığında, soğutulduğunda ya da bir çözücüden diğerine konulduğunda hacimleri değişir.

Bir jelin hidrojel olabilmesi için yapısında, -OH, -NH_2, -COOH, -COOR, vb. gibi polar ve su sever fonksiyonel grupları içermesi gerekir (22). Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar. Bağlı duruma geçen suyla çevrilen, su sever gruplardan jelin hacmi ve kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Bir jeldeki su sever grupların fazlalığı şişmeyi daha da arttırır.

Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır (27);

1. Bağlı su: Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.

2. Ara yüzey suyu: Polimerin su sevmez grubu çevresinde toplanan sudur. Bağlı su gibi sıkıca bağlı değildir.

3. Serbest ya da kütle su: Polimerin gözeneklerini dolduran bu su normal su gibi davranır ve polimerlerle etkileşmez.

Kopolimer jelleri; farklı mekaniksel ve yapısal özellikler sergileyen hidrofilik ve hidrofobik monomerlerden hazırlanabilirler (28). Hidrofobik kısımlar; jelde su akımına engel rol oynayan kristal bölgelerin oluşumuna yardımcı olur. Bu da; hidrojeldeki su hareketliliğinin hidrofobik gruplar tarafından etkileneceğini gösterir.

Şişme derecesi hidrojellerdeki hidrofobik monomer birimlerinin miktarının artması ile kesin bir şekilde düşer. Bu tür etkiler uzun hidrofobik zincirlerde daha da açık görülmektedir. Hidro-şişmiş polimer jellerindeki kristal bölgeleri oluşturan ve çapraz bağlanmada rol oynayan uzun alkil zinciridir ($H_2C=$) (28).

Hertz hidrofobik gruplu moleküllerin suda hidratlandığını ve inert alkil gruplarının hidrasyon etkisinin ikinci tip hidrasyon ve 'buzdağı etkisi' olduğunu tanımlamıştır. Bu olay jel örgüsündeki hidrofobik gruplar ile suyun etkileşiminden dolayıdır. Jeldeki su hidrofobik gruplarla güçlü bir şekilde etkileşir ve jel çöker. Suyun küçük bir miktarı hidrofobik hücrelerde tutulur. Bu su moleküllerinin çoğunun hidrojen bağları ile izole edilebileceğini destekler (28).

3.3. Hidrojellerin Tepki Hızı

Jellerin tepki hızı aşağıdaki şekillerde artırılabilir;

1) Mikrometre boyutundaki jel parçacıkları (29):

Tepki hızı, jel boyutunun karesiyle ters orantılı olduğundan küçük boyuttaki jeller, dıştan gelen uyarılara büyük boyuttaki jellere göre daha çabuk tepki verirler (30).

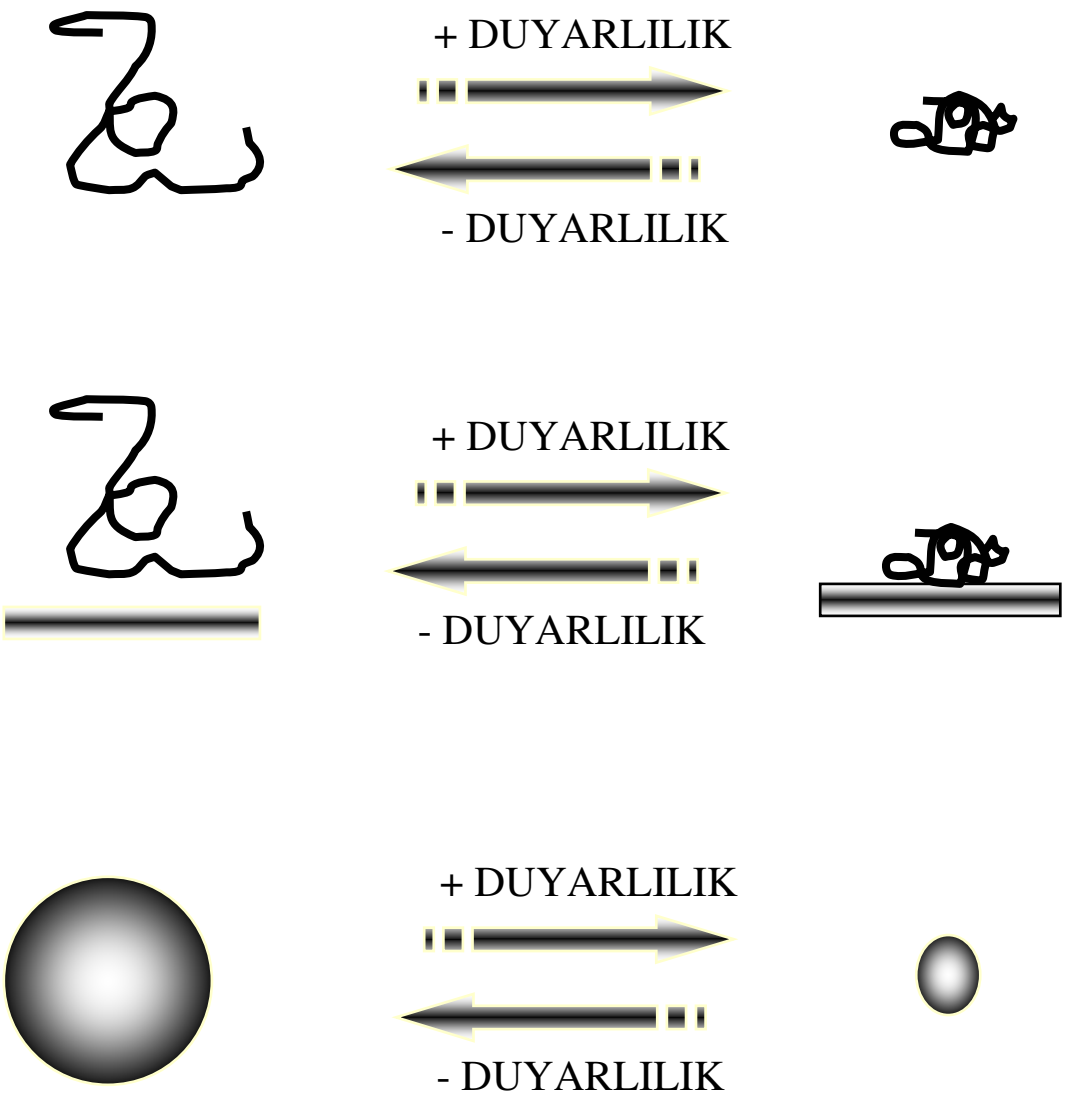
2) Asılı zincirlere sahip jeller (Tarak tipi aşılanmış zincirler içeren jeller) (31,32):

Jel yapısındaki uzun asılı zincirler, dıştan gelen uyarılar sırasında kolaylıkla büzülme ve şişme davranışı gösterirler.

3) Makrogözenekli jeller (33):

Jel yapısı içerisinde, absorplanan veya absorplanmayan çözücü bulunur. Gözenekli hidrojellere göre absorpsiyon ve desorpsiyon prosesi, gözenekli olmayan hidrojellere nazaran çözücü difüzyonu kolay olduğundan daha hızlı gerçekleşir.

Jellerin çevresel uyarılara karşı gösterdiği tepkilerin farklı örnekleri şematik olarak Şekil 3.1 ‘de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Jellerin çevresel uyarılara karşı gösterdiği tepkiler (34).

3.4. Hidrojellerin Şişme Davranışı ve Difüzyon Türü

Jellerin karakterizasyonu için en temel yöntemlerden birisi de şişme davranışının bulunmasıdır. Denge şişme değerleri, şişme kinetiğinin bilinmesi, hidrojelin karakterizasyonu ve endüstriyel kullanımı için çok önemlidir.

Şişme kinetiğinin incelenmesi için öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, çözücü ortamındaki jelin çözücü alarak kütlesindeki ya da hacmindeki artışları zamanla izlenerek oluşturulur.

Polimerik jel örgüsünün (ağının) şişme yeteneği; itme etkisine ve jel örgüsüne fonksiyonel grupların saldırması (çekimi) ile açıklanabilir. Şişme ve çekim 4 tür kovalent olmayan etkileşimin kombinasyonudur. Bunlar; elektrostatik, hidrofobik, Van der Waals ve hidrojen bağı etkileşimleridir (35). Hidrofobik etkileşimler; fiziksel çapraz bağlanmaya neden olabilir ve jel şişme davranışını etkiler. Kimyasal çapraz bağlanma ile karşılaştırıldığında, fiziksel çapraz bağlanma hidrofobik birleşmeden kaynaklanır ve dış şartlara duyarlıdır. Ayrıca jel ağ boyutu çözünmeye yardımcıdır ve difüzyonu önlenmiştir. Bu yüzden bu polimer jelleri akıllı materyaller gibi davranabilirler ve ilaç salınımlarında kullanılabilir (36).

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur.

Kütlece şişme oranı, *ŞO* (k);

$$ŞO_{(k)} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \qquad [3.1]$$

m_0; başlangıçtaki kuru jel kütlesi,
m_t; t süre sonra şişmiş jel kütlesidir.

3.5. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Hızlı şişme ile beraber süper gözenekli hidrojellerin süper absorplama özellikleri nedeniyle, bebek bezleri, sağlıkla ilgili peçeteler, cerrahi tamponları iyileştirmek için kullanılmaktadır. Bu durumda basınç altında emdiği suyu bırakmamalıdır (26).

Hızlı şişme gösteren gözenekli hidrojeller, gastirit önleyici aletlerin tasarımında oldukça yararlıdır (37). Gastirit önlenmesi için; kuvvetli gastirit tutulmasına karşı hidrojeller şişmek zorundadır (38).

Süper gözenekli hidrojeller, cerrahide kullanılırlar. Burada süper gözenekli hidrojeller boşlukları doldurur ve gözenek yapısında yeni doku gelişimine yol açarlar (39).

Hidrojeller biyotıp alanında, kaplama uygulamalarında, elektrot ve elektroforez hücre yapımında kullanılmaktadır. Yine hidrojellerin, yapay organ yapımı, kornea, doğuştan gelen kemik hastalıklarının tedavisinde, homojen materyal olarak kulak zarı tıkacı, sentetik kıkırdak, safra ve yemek borusu yapımı gibi biyotıp alanında çok uygulamaları vardır (40).

Hidrojeller yüksek oranda su absorplayıcı olmaları sebebiyle tarımsal alanda (41), tarımsal ilaçların denetimli salımlarında (42-45), endüstride yağ ve petrol içerikli saflaştırma işlemlerinde kullanılabilmektedir. Ayrıca su tutucu olarak (46-48) ve hastahane atıklarından suda çözünebilen bazı fizyolojik (kan, üre vb.) sıvıların soğurulması (47-49) gibi uygulamaları da bulunmaktadır.

Dış etkenlere duyarlı olan jellerin sensör, devre açma kapama cihazları vb. gibi uygulama alanları vardır. Fiber optik üzerine jel kaplanarak nem ölçücü kimyasal sensör olarak kullanılmaktadır. Köprü yapılarında su girişini ölçmek amacı ile PEO esaslı hidrojellerden optik elyaf sensörü geliştirilmiştir.

1996 yılında akıllı jel (smart gel) olarak tanımlanan jel, oda sıcaklığında yumuşak ve esnek olup, vücut sıcaklığına maruz kaldığında katılaşan bir yapıdadır. Bu jel ayakkabıların ve patenlerin içine yerleştirilerek ayağa gerekli desteği ve konforu sağlamak amacıyla kullanılmaktadır (50).

Çevresel uyarılara hızlı cevap veren jellerin, robotlar ve diğer mekanik aygıtlarda insan protezlerinde yapay kas olarak kullanılması için çalışılmaktadır (50).

Çeşitli tipte şekil hafızalı jeller geliştirilmiş olup bu jeller dış etkenlere bağlı olarak şeklini değiştirebilmekte ya da yazılar yazabilmektedir (50). Yakın zamanda geliştirilen renk değiştiren jeller değiştirme süreleri geldiğinde ya da enfeksiyon olduğunda renk değiştiren yara bantlarının üretiminde ve son kullanma tarihi geldiğinde renk değiştiren gıda ambalajlarının üretiminde kullanılacaktır (50).

4. YÜZEY AKTİF MADDELER

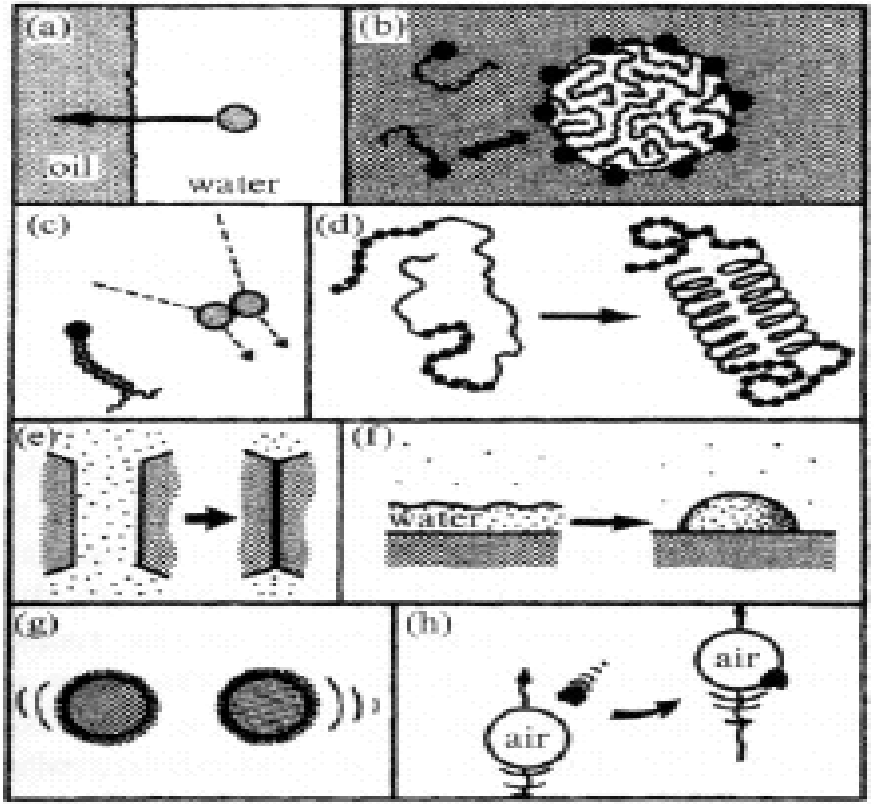
Yüzey aktif maddenin yüzey gerilimini azaltma özelliği ile polimer zincirinin hareketi kontrol edilebilir. Bu sebeple yüzey aktif madde polimer akış prosesinin düzenlemesini sağlamaktadır (4).

Bazı polimerler varlığında yüzey aktif madde molekülleri polimerlere adsorplanabilir. Polielektrolit ve zıt yüklü yüzey aktif madde içeren sistem için elektrostatik etkileşimler yüzey aktif madde-polimer kompleksinin oluşumunda önemli rol oynar (5). Nötr polimerler ve non-iyonik yüzey aktif maddelerde, yüzey aktif madde-polimer kompleksi için birkaç oluşum mekanizması önerilebilir. Bunlar;

- Yüzey aktif maddenin alkil zincirinin hidrokarbon/su temas bölgesinin indirgenmesi (5),
- Polimer ve yüzey aktif madde baş grubu arasındaki iyon-dipol etkileşimi ,
- Polimer ve hidrokarbon zinciri arasındaki hidrofobik etkileşim.

Yüzey aktif maddeler aktif yüzey ajanları olarak adlandırılırlar. Diğer ifadeyle, yüzey aktif maddeler yüzeye ve ara yüzeylere adsorbe olma eğiliminde olan maddeler olarak tanımlanmaktadır.

Ara yüzey, hareketli fazlar arasındaki sınır olarak tanımlanır. Buna bağlı olarak beş farklı ara yüzey Şekil 4.1 ‘de tanımlanmaktadır.



Şekil 4.1. Etkin hidrofobik etkileşimler (51);

a. Su ve yağ arasındaki

b.Yüzey aktif madde molekülünün kendi içinde yumak oluşturmasında

c. Hidrokarbon zincirlerinin birleşmesinin diğer türlerinde

d. Proteinlerin sarmallaşmasında

e.Suda polar olmayan yüzeyler arasındaki güçlü adhezyon kuvvetlerinde

f. Hidrofobik yüzeyler üzerinde suyun ıslatmazlığında

g. Hava kabarcıklarına hidrofobik parçacıkların bağlanmasında

Bir ara yüzeye adsorbe olan yüzey aktif madde için yürütücü kuvvet, bu sınır fazın serbest enerjisindeki azalmadır. Yüzey aktif ajanlarının diğer bir özelliği; çözelti içerisindeki, serbest moleküller veya misel adı verilen yumakları oluşturma eğiliminde olmalarıdır.

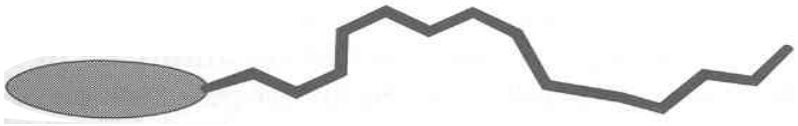
Misel oluşumu veya miselizasyon, hidrofobik grupların ara yüzeylerdeki adsorpsiyonuna alternatif bir mekanizma olarak düşünülebilir ki bu suretle sistemin serbest enerjisi azalmaktadır.

Burada önemli olan olay, yüzey aktif madde moleküllerinin davranışlarının, çözelti içerisinde serbest moleküller halinde bulunduğu durum ile miseller halinde bulunduğu durumun çok farklı olmasıdır. Yüzey aktif madde moleküllerinde oluşan miseller saçak görüntüsündeki yapılardır.

Misel kısım ile çözelti içinde bulunan serbest haldeki yüzey aktif maddeler arasındaki değişim hızı, yüzey aktif maddenin yapı ve boyutunun büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir.

Miseller su içerisinde düşük yüzey aktif madde derişimlerinde oluşmaktadır. Misel oluşumunun başladığı derişim *kritik misel derişimi* (*cmc)* olarak adlandırılır ve bu yüzey aktif maddeler için önemli karakteristik bir büyüklüktür.

Yüzey aktif madde molekülleri özel sıvılar içinde çözünebilen kısım olan *hidrofilik* kısım ile çözünmez kısım olan *hidrofobik* kısımdan oluşur (Şekil 4.2).



Hidrofilik baş grup

Hidrofobik kuyruk

Şekil 4.2. Yüzey aktif madde molekülündeki hidrofilik ve hidrofobik kısımlar (51).

4.1. Yüzey Aktif Madde ve Polimer Sistemleri

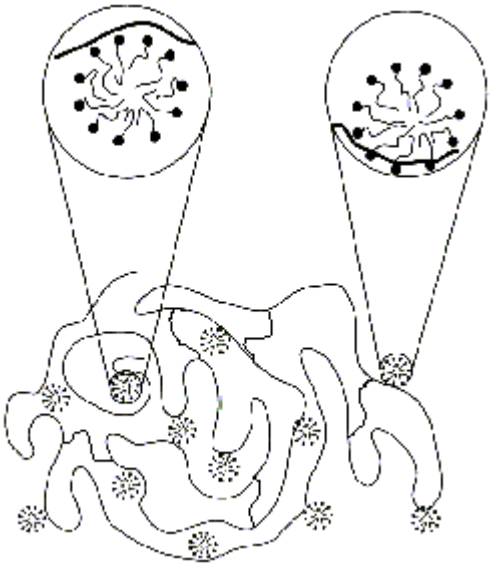
Polimer ve yüzey aktif madde sistemlerinin pratik uygulamaları çok çeşitlidir. Kozmetik, ilaç salınım prosesleri, kaplama ve petrol geri kazanımı işlemlerinde kullanılmaktadır (1,2).

Polimer-yüzey aktif madde sistemleri çok çeşitlidir; noniyonik polimerler ve iyonik yüzey aktif maddeler, noniyonik polimerler ve noniyonik yüzey aktif maddeler, hidrofobik modifiye polimerler ve noniyonik ve iyonik yüzey aktif maddelerdir. Ayrıca polimer-yüzey aktif madde etkileşimi çok kuvvetli olduğundan özellikle ilgi çekicidir. Polimer-yüzey aktif madde sistemleri sıcaklığa duyarlı polimerleri içerebilir (52) ve bu nedenle bazı uygulamalarda kullanılabilirler. Örneğin; anti veya hiper Arrhenius davranışı gösteren reaksiyon ortamı veya ilaç salınımına neden olan yüzey aktif maddeler gibi (53).

Yüzey aktif maddelerin en önemli özelliği, sulu çözelti fazı ve diğer fazlar arasındaki düşük ara yüzey gerilimine sahip olmalarıdır. İyonik yüzey aktif maddeler için bu özellik, çözelti içerisindeki polimerin varlığı ile kontrol edilebilir.

4.1.1. Yüzey aktif madde ve polimer etkileşimleri

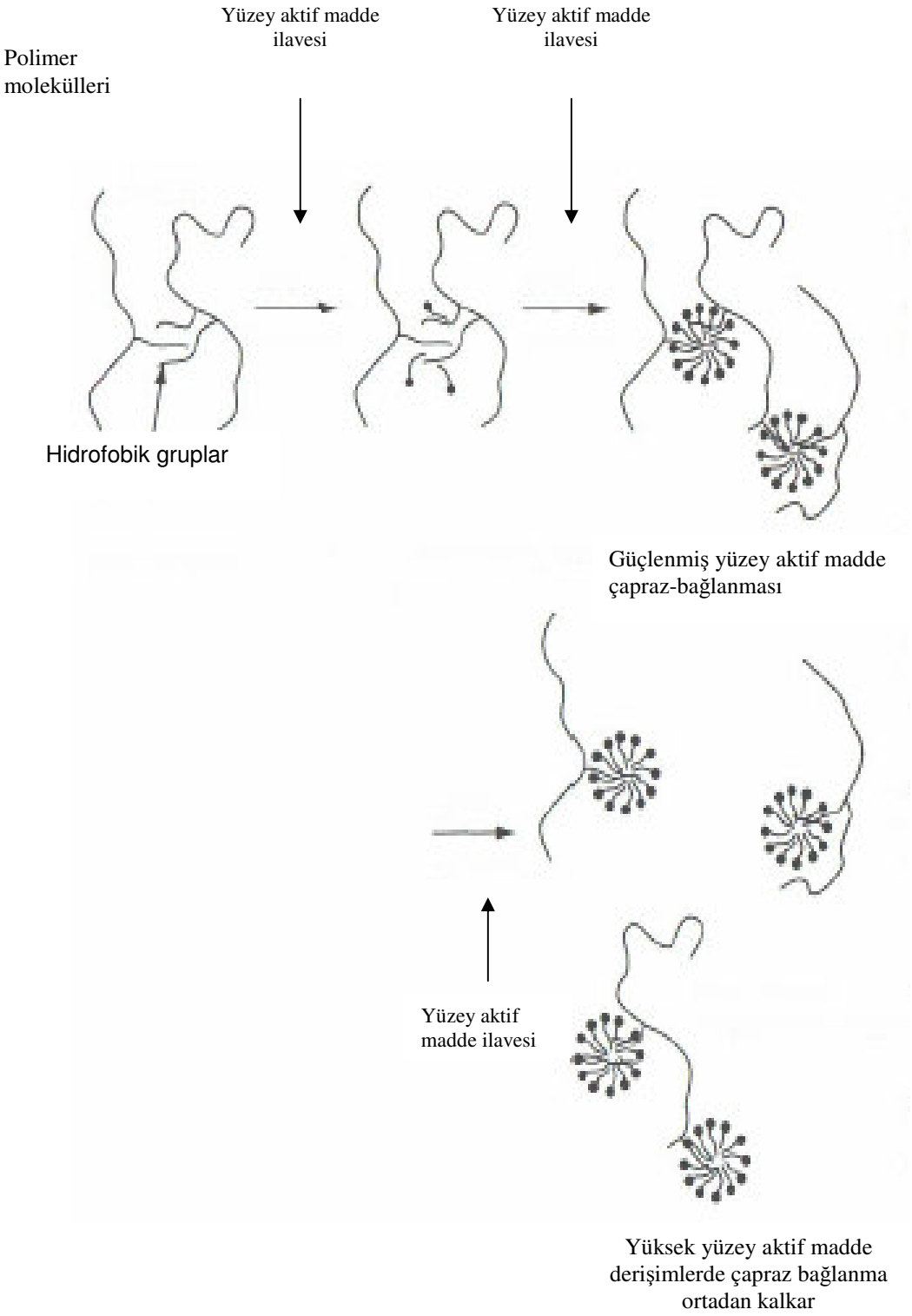
Polimer-yüzey aktif madde çözeltileri karışımı için alternatif iki şekil vardır, bir tanesi yüzey aktif maddenin polimere tutunması veya bağlanması durumundaki etkileşimleri ve diğeri ise polimer zincirlerinin çevresinde veya üzerinde yüzey aktif maddenin miselleşmesi şeklinde tanımlanmaktadır. Yüzey aktif maddenin polimere tutunması Şekil 4. 3 'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Yüzey aktif madde-polimer etkileşmesinin "İnci Kolye Modeli" (51).

Şekilde görüldüğü gibi miseller uzun polimer zinciri üzerinde inci tanesi şeklinde yerleşmiştir.

Hidrofobik kısımlar veya gruplara sahip polimerler için, polimer molekülleri ve yüzey aktif madde molekülleri arasında hidrofobik etkileşimler sonucu bağlanmalar olur. Alkil zincirleri gibi hidrofobik grupların az bir miktarının aşılanması ile suda çözünebilen homopolimerlerin modifikasyonu, polimeri, hidrofobik etkileşimler vasıtasıyla kendi kendine birleşme eğilimine yönlendirir. Bu zayıf yumaklaşmalar, viskozite artışına sebep olur. Bu olay Şekil 4. 4 de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Hidrofobik karakterli bir polimerdeki yumaklaşmaların yüzey aktif madde miktarına bağlı değişimi (51).

Yüzey aktif madde ilavesi polimerin hidrofobik gruplarıyla kuvvetli bir etkileşime girerek, polimer zincirleri arasındaki birleşmeleri güçlü duruma getirir ve böylece viskozite artar. Yüzey aktif madde miktarının yüksek olduğu durumlarda viskozite etkisi ortadan kalkar. Yüksek yüzey aktif madde derişimlerinde, bir misel içersinde sadece bir hidrofob polimer bulunur ve bütün çapraz bağlanma etkileri ortadan kalkar.

Yüzey aktif madde ve polimerlerin etkileştirilmesi;

- Kozmetik,
- Boya,
- Deterjan,
- Yiyecek,
- Polimer sentezi gibi alanlarda,
- İlaç formülasyon çalışması ve
- Böcek öldürücülerde kullanılmaktadır.

4.1.2. Hidrofobik etkileşimler

Sudaki bir hidrokarbon için, apolar çevreye veya bir başka hidrokarbon faza aktarım zordur. Polar grup hidrokarbona saldırdığı zaman zıt bir kuvvetin ortaya çıkmasına neden olur ki bu faz ayrım etkisini yok eder. Eğer zıt kuvvet zayıfsa, faz ayrımı devam eder. Eğer bu kuvvet çok kuvvetli ise hidrofobik etkilerle kıyaslanabilir, diğer taraftan bu etkileşim ile yüzey aktif madde küçük bir yumak veya tek bir molekül meydana getirir. Bu durum, yüzey aktif maddenin kendi kendine yumaklaşması ile ilgilidir ve hidrofobik-hidrofilik etkileşimler arasındaki bir denge durumudur.

Bir yüzey aktif maddenin hidrofobik gruplarının veya bir alkanın alkil zincir uzunluğunun artışı ile hidrofobik etkileşimler de artar.

Suda veya diğer polar çözücülerde, apolar kısımların su içerisinde çözünememesinden kaynaklanan yumaklaşmalar gözlenir. Yumaklaşmalar hidrofilik etkileşimlere karşı koyar, misel yüzeyi ile polar baş kısım arasında itici bir kuvvet tanımlanır. Baş gruplar bu durumda, elverişsiz itici kuvvetler minimum olacak şekilde düzenlenirler.

4.2. Yüzey Aktif Maddelerin Katı Yüzeyine Adsorpsiyonu

Yüzey aktif madde adsorpsiyonu iki önemli faktör tarafından belirlenir.

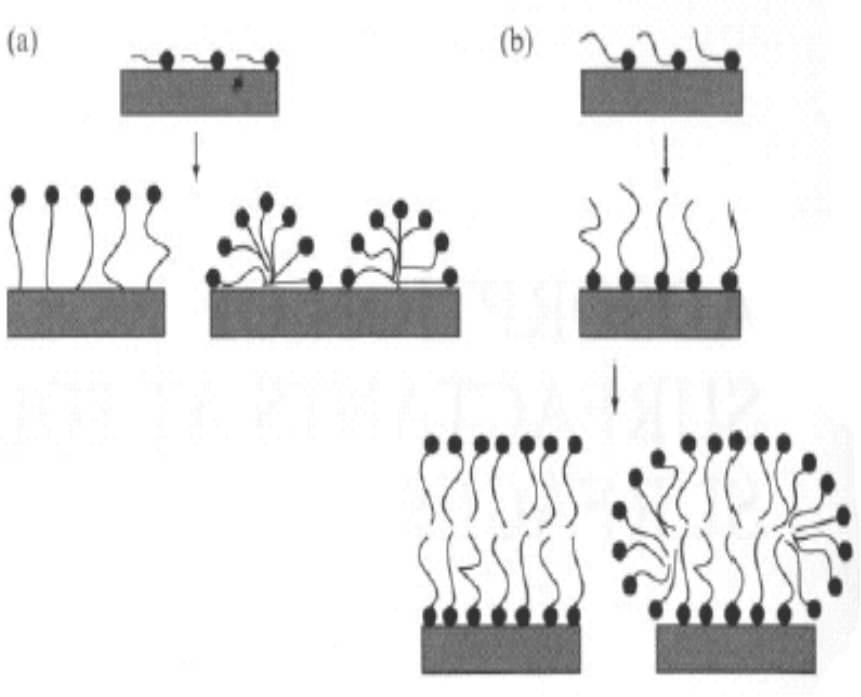
- Yüzey ile yüzey aktif maddenin etkileşimi,
- Yüzey aktif maddenin hidrofobikliğidir.

Yüzey aktif maddenin hidrofobikliği, yüzey aktif maddenin yapısı ve bununla birlikte suda yüzey aktif maddenin karakteristik çözünebilirliği ile yakından ilgilidir. Birçok örnekte, yüzey aktif maddenin hidrofobikliğinin yüzey aktif madde adsorpsiyonunda baskın olan yürütücü kuvvet olduğu bulunmuştur. Örneğin, yüzey ile etkileşimlerde sadece hidrofobik yüzeyler üzerinde etkilidir. Sonuçta yüzey aktif maddeler, hidrofobik yüzeylerin üzerine hidrofobik etkileşimlerle tutunurlar.

Yüksek yüzey aktif madde derişimlerinde yüzeyde iki farklı yapı oluşabilir. Eğer yüzey aktif maddenin baş grubu ve yüzey arasındaki etkileşimler çok kuvvetli ise tek tabakalı bir düzenlenme olur. Bu adsorpsiyon yapısında hidrofobik bir yüzeye neden olacaktır. Bu olay, örneğin, zıt yüklü yüzeylerde yüklü yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonunda gözlenir. Buna ek olarak, yüzey aktif maddenin baş kısmı ile yüzey arasındaki kimyasal reaksiyonda bir hidrofobik bir tek tabakaya neden olabilir.

Diğer taraftan, çok polar yüzeylerde, yüzey aktif maddeler (düşük çözelti derişimlerinde) yüzey üzerine polar kısımları ile tutunurlar, diğer bir ifadeyle yüzey aktif madde yüzeye, yüzey ve yüzey aktif maddenin polar baş kısmı

arasındaki etkileşimler ile adsorbe olur. Bu tutunmalar Şekil 4.5 ‘de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Yüzey aktif madde adsorpsiyonunun
a)polar olmayan yüzeyler ile yüzey aktif maddenin hidrofobik grupları arasındaki etkileşimi, b)polar yüzeyler ile yüzey aktif maddenin polar grupları arasındaki etkileşimi (51).

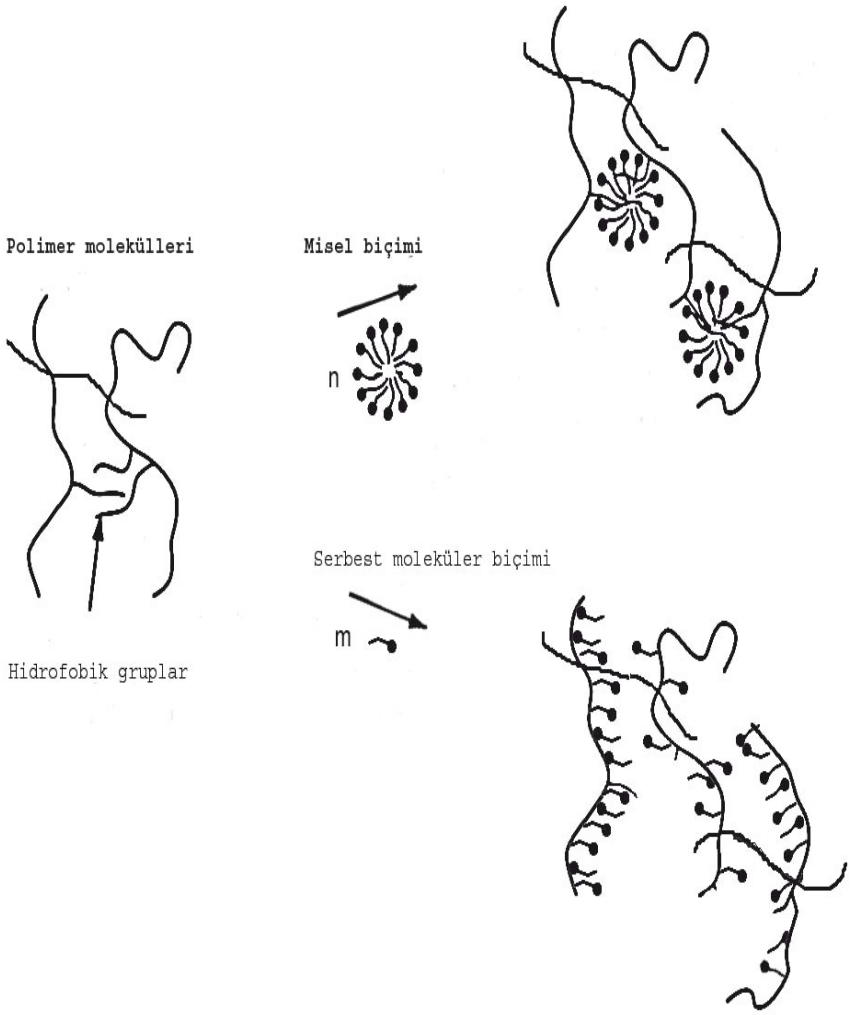
4.3. Hidrojellerin Yüzey Aktif Madde Adsorpsiyonundaki Kullanımı

Jel zincirleri içindeki hem pozitif hem de negatif olarak yüklenen grupların girişi, elektrostatik etkileşimlerle kontrol edilen jelin kompleks davranışıyla sonuçlanır. Jeldeki iyon değişimi sonucunda yüzey aktif madde iyonları etkili bir biçimde ağ içinde dağılırlar ve jel içindeki miselleri (yığınlaşmayı) oluştururlar. Bunun sonucunda şişmiş ağın büzülmüş duruma konformasyonel geçişi gözlenir. Jellerin şişme ve büzülme davranışları, jel zincirlerinin aşırı yüküne bağlı olan elektrostatik itme ve zıt yüklü monomer birimleri arasındaki kuvvetli çekme gücünden kaynaklanmaktadır (54,55).

Hidrojeller ve yüzey aktif maddeler arasındaki etkileşim, yüzey aktif maddenin amfoterik özeliğinden dolayı hidrojel hacim geçişinin esasının anlaşılmasında yararlıdır. Hidrojel, iyonik yüzey aktif madde moleküllerinin bağları üzerinden, polimer ağından hidrofobik etkileşimlere doğru olan polimer ağlarına iyonlaşabilir.

Bu, polimer-yüzey aktif madde kompleksi, yüzey aktif maddesi, kritik yığınlaşma derişiminin (cac) üzerinde olduğunda oluşur. Genellikle, cac, ayrı yüzey aktif maddelerinin kritik misel derişiminden (cmc) daha azdır.

Şekil 4.6 ‘da yüzey aktif maddenin hidrojele misel ve serbest moleküler biçimde tutunması gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Yüzey aktif maddenin hidrojele misel ve serbest moleküler biçimde tutunması (51).

Yüzey aktif madde moleküllerinin polimere bağlı baş grupları, polimer zincirleri arasındaki elektrostatik itme miktarını arttırır. Bu olay sonucunda hidrojelin faz geçiş sıcaklığında artış gözlenir.

4.3.1. Hidrojellerin yüzey aktif madde adsorpsiyonundaki geniş uygulama alanları:

- Su bazlı polimer sistemlerinde,
- Boya gibi endüstriyel ürünlerde,
- Yapıştırıcılarda,
- Kozmetikde,
- Su arıtım işlemlerinde,
- Diğer reolojik modifiyeli su bazlı ürünlerde kullanılırlar.

Yüzey aktif madde ile jel arasındaki etkileşimin incelenmesi, özellikle biyolojik moleküllerle polimerler arasındaki etkileşim mekanizmasının aydınlatılmasında model olarak kullanılmaktadır.

5. MOLEKÜLER LÜMİNESANS SPEKTROKOPİSİ

Çeşitli dalga boylarında ışın içeren bir demet, şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Buna *ışının absorplanması* denir (56).

Absorpsiyonla, ışın enerjisi maddenin iyon, atom veya moleküllerine aktarır. Böyle ışın enerjisini absorplamış olan iyon, atom veya moleküller uyarılmış hale geçerler. Sonra absorpladığı ışın enerjisini geri vererek tekrar eski haline veya temel haline döner (56).

Bazı maddelerde absorplanan ışın enerjisi başka olaylara neden olur. Şöyle ki, ışın enerjisini absorplayan madde kısa süreli olmak üzere, daha uzun dalga boylu ışınlar yayar. Buna *fotolüminesans olayı* denir (56).

Birçok madde fotolüminesans (sadece lüminesansda denir) özelliği gösterir. Fotolüminesans, bir maddenin absorpladığı bir ışını aynı veya daha uzun dalga boyunda bir ışın olarak geri vermesi özelliğidir (56).

Bu özellik iki kısma ayrılır (56):

I. Floresans (kısa süreli)
II. Fosforesans (uzun süreli)

Bu yöntemlerin her birinde, emisyon spektrumları kalitatif veya kantitatif bilgiler sağlayan türleri vermek üzere uyarılır. Bu yöntemler, topluca *moleküler lüminesans* işlemleri olarak bilinir (57).

Floresans ve fosforesans, uyarılmanın fotonların absorpsiyonu ile olması bakımından benzerdirler. Bunun bir sonucu olarak, bu iki olay, sıklıkla daha genel bir terim olan fotolüminesans ile ifade edilir. Floresans, floresansdan sorumlu elektronik enerji aktarımının elektronun spininde bir değişiklik oluşturmaması ile fosforesanstan ayrılır. Bunun bir sonucu olarak, floresans

hemen yok olan ($<10^{-5}$s) bir lüminesans olup, kısa ömürlüdür. Buna karşılık fosforesans, ışınlamanın bitmesinden sonra genellikle birkaç saniye veya daha uzun bir süre daha devam eden bir lüminesans olup, uzun ömürlüdür (57).

Bir maddenin floresans özelliği, üzerine uygun dalga boyunda bir ışın düşürülür düşürülmez başlar ve ışın kesilir kesilmez de kaybolur. Buna karşı fosferesans özelliği madde üzerine uygun dalga boylu ışın düşürülür düşürülmez başlar ve ışın söndürülünce bir süre devam eder (56).

Floresans, maddenin gaz, sıvı ve katı halinde görülen bir özelliktir. En basit floresans seyreltik atom buharları tarafından meydana getirilir (56).

Lüminesans yöntemlerini en cezbedici özelliklerinden birisi, absorpsion spektroskopide karşılaşılan duyarlılıklarıdır. Duyarlılık sınırları milyarda bir (ppb) mertebesindedir. Yüksek duyarlıkları sebebiyle, kantitatif lüminesans yöntemleri, sıklıkla numune matriksinden kaynaklanan ciddi girişim etkilerine maruz kalırlar (57).

Genel olarak, lüminesans yöntemleri, kantitatif analizde absorpsiyon yöntemlerinden daha az uygulanır. Çünkü ultraviyole/görünür ışını absorplayan türler, spektrumun bu bölgesinde ışının absorpsiyonu sonucu oluşan fotolüminesans gösterenlerden çok daha fazladır (58).

5.1. Floresans ve Fosforesansın Teorisi

Floresans basit olduğu kadar karmaşık gaz, sıvı ve katı kimyasal sistemlerde meydana gelir. Floresansın en basit tipi, seyreltik atomik buharların gösterdiği floresanstır (57).

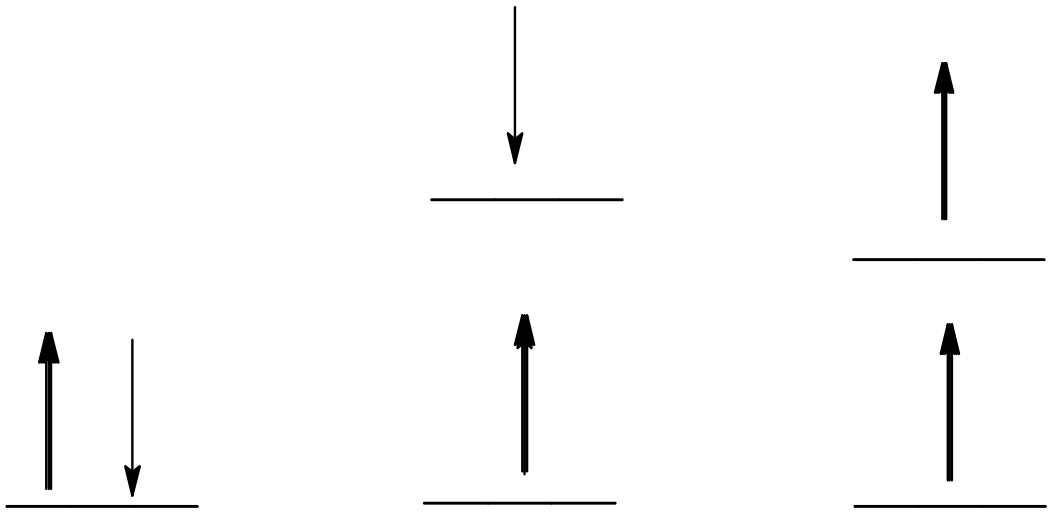
5.1.1. Floresans ve fosforesans oluşturan uyarılmış haller

Floresans ve fosforesans spektrumlarının karakteristikleri basit moleküler orbital kavramı ile açıklanabilir (57).

- Elektron Spini: Pauli dışlama prensibi, bir orbitaldeki iki elektron için dört kuvantum sayının hepsinin birden aynı olamayacağını belirtir. Bu sınırlama, bir orbitalde iki elektrondan daha fazla elektron bulunmamasını veya ayrıca iki elektronun da zıt spinli olmasını gerektirir. Bu şartlar altında, spinler eşleşmiştir (57).

- Singlet/Triplet Uyarılmış Haller: Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküller elektronik hal, bir *singlet* hal olarak adlandırılır. Diğer taraftan, bir serbest radikal için temel hal, bir *dublet* halidir.

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir *singlet* ya da bir *triplet* hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektronun spini hala temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumda, bununla beraber, triplet halde, iki elektronun spinleri eşleşmiş durumda ve böylece paralel durumdadırlar. Bu haller, oklar spin yönünü göstermek üzere Şekil 5.1 ‘de gösterilmiştir (57).



Şekil 5.1. Temel singlet, uyarılmış singlet ve uyarılmış triplet haller.

Singlet, dublet ve triplet isimlendirmesi, burada üzerinde durmaya ihtiyacımızın olmadığı spektroskopik multiplisite (çokluk) düşüncesinden doğar. Uyarılmış triplet halinin, karşı gelen uyarılmış singlet halden daha düşük enerjili olduğuna dikkat edilmelidir (57).

Temel haldeki bir molekülün ışınla, bir uyarılmış triplet hale uyarılması, düşük bir olasılığa sahiptir ve bu işlem sonucu oluşan absorpsion piklerinin şiddeti, benzer şekilde singlet/singlet geçişine karşı gelenlerinkinden daha düşüktür. Bununla beraber bazı moleküllerin, bir uyarılmış singlet halinden bir uyarılmış triplet haline geçebilir. Bu olayın nihai sonucu, genellikle fosforesanstır.

5.1.2. Floresans ve fosforesansı etkileyen değişkenler

Bir maddenin lüminesans yapıp yapmayacağına, hem moleküler yapı hem de kimyasal çevre etki eder; lüminesans olurken, bu faktörler emisyon şiddetini de belirler. Bu değişkenlerin bazılarının etkileri (57):

- Kuvantum Verimi: Floresans veya fosforesans için kuvantum verimi oranı basit olarak lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Floresein gibi oldukça floresan bir molekül için bazı şartlar altındaki kuvantum verimi bire yaklaşır. Önemli derecede floresans yapmayan kimyasal türler sıfıra yakın verimlere sahiptir (57).

- Floresans ve Yapı: En şiddetli ve en faydalı floresans, düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip aromatik fonksiyonel grupları içeren bileşiklerde görülür. Alifatik ve alisiklik karbonil gruplarını veya fazla sayıda konjüge çift bağlı yapılar içeren bileşikler de floresans gösterebilir, ancak, bunların sayısı aromatik sistemlerin sayısı ile karşılaştırıldığında daha azdır. Sübstitüe olmamış birçok aromatik hidrokarbon çözeltide floresans yapar (57).

- Sıcaklık ve Çözücü Etkileri: Birçok molekülde floresansın kuvantum verimi sıcaklık arttıkça azalır. Çünkü yüksek sıcaklıklarda çarpışma frekansının artması dış dönüşüm ile sönüm olasılığını attırır. Yani; uyarılmış molekül ve çözücü veya diğer çözünenler arasındaki etkileşimi ve enerji aktarılmasını arttırır. Çözücü viskozitesindeki azalma da benzer şekilde dış dönüşümü arttırır ve aynı sonuca götürür.

Bir molekülün floresansı, ağır atomları veya yapılarında bu atomların olduğu diğer çözünenleri içeren çözücüler varlığında azalır. Floresansın artırılması istendiğinde, genellikle çözücülere ağır atomları içeren bileşikler ilave edilir (57).

- Derişimin Floresans Şiddetine Etkisi: Floresans emisyonunun gücü (F), sistem tarafından absorplanan uyarıcı demetin ışın gücü ile orantılıdır (57).

$$F = K' (P_0 - P) \quad [8.1]$$

P_0: çözelti üzerine gelen ışın demetinin gücü,
P: b uzunluğundaki bir ortamdan geçtikten sonraki ışın demetinin gücü,
K': floresans olayının kuvantum verimine bağlı bir sabittir.

F 'yi floresans yapan türlerin derişimi *c* ile ilişkilendirmek için, Beer yasasını kullanarak aşağıdaki eşitlik elde edilebilir (57),

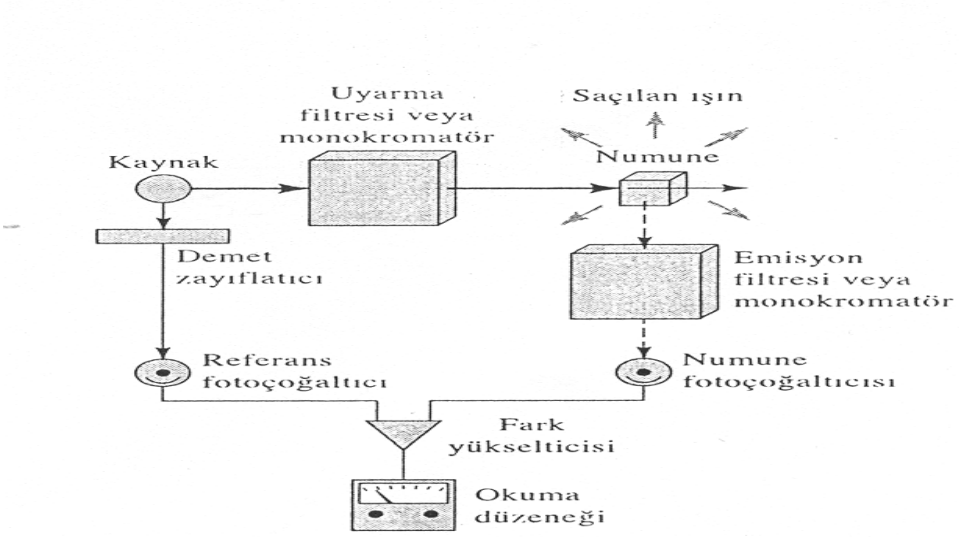
$$F = Kc \quad [8.2]$$

Bu eşitlik nedeniyle, ışın yayan türün derişimine karşı bir çözeltinin floresans gücünün grafiği düşük derişimlerde doğrusaldır. *c*, absorbans 0,05 'den daha büyük olduğunda, yüksek mertebeli terimler önemli hale gelir ve doğrusallık kaybolur.

Yüksek derişimlerde doğrusallıktan negatif sapmadan sorumlu olan diğer iki faktör, *kendi kendine sönüm* ve *kendi kendine absorpsiyondur*. Kendi kendine sönüm, uyarılmış moleküller arasındaki çarpışmaların sonucudur. Belki, bir dış dönüşümde meydana gelen çözücü moleküllerine enerji aktarımına benzer şekilde ışımasız enerji aktarımı da olur. Daha büyük çarpışma olasılığından, kendi kendine sönümün derişim ile artması beklenebilir (57).

5.2. Floresans ve Fosforesans Ölçümü için Cihazlar

Fotolüminesans ölçülmesi için kullanılan cihazların çeşitli bileşenleri, ultraviyole görünür bölge fotometreleri veya spektrofotometrelerinde bulunanlarla benzerdir. Şekil 5.2 'de *fotometreler* ve *spektroflorometre*lerdeki bu bileşenlerin tipik bir dizilişi görülmektedir.



Şekil 5.2. Bir florometre veya bir spektroflorometrenin bileşenleri (57).

Numuneden gelen ışın, önce floresans uyaracak ışınları geçiren fakat floresans emisyonunun dalga boyundaki ışınları dışarıda tutan veya sınırlayan bir uyarılma filtresinden veya bir monokromatörden geçer. Floresans numuneden bütün yönlere doğru olur, fakat en uygun şekilde floresans uyarma ışınına dik açıdan gözlenir; diğer açılarda çözeltiden ve hücre duvarlarından oluşan saçılma, şiddet ölçümünde büyük hatalara sebep olabilir. Yayılan ışın, ölçme için floresansı ayıran ikinci bir filtreden veya monokromatörden geçtikten sonra numune çoğaltıcısına ulaşır (57).

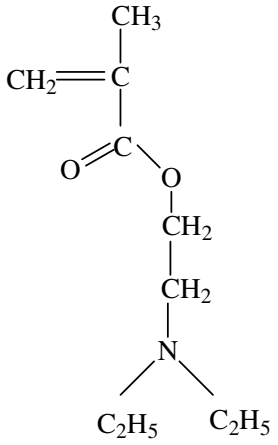
Referans ışın demeti ise, ışının gücünü yaklaşık olarak floresans ışınlarınkine azaltan bir azaltıcıdan geçer. Referans ve numune foto çoğaltıcı tüplerden gelen sinyaller kaydedici ile gösteren bir fark yükleticisine gönderilir (57).

6. DENEYSEL KISIM

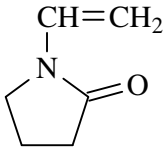
6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Hidrojellerin sentezinde kullanılan tüm kimyasal maddeler Aldrich firması ürünüdür.

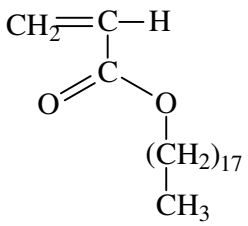
Çalışmada kullanılan monomerlerin kimyasal yapıları:



2-(Dietilamino)etilmetakrilat
(DEMA)
Mol Kütlesi: 185,27 g / mol
d: 0,922 g / mL



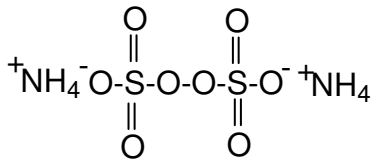
N – Vinil – 2 – Pirolidon
(VP)
Mol Kütlesi : 111,14 g / mol
d : 1,040 g / mL



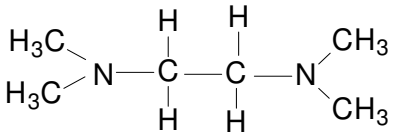
Oktadesil akrilat
(OA)
Mol Kütlesi :324,55 g / mol
d : 0,8 g / mL

Hidrojellerin sentezinde etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcı olarak, amonyum persülfat (APS) başlatıcı olarak ve N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED) hızlandırıcı olarak kullanılmıştır. Bu kimyasalların formülleri aşağıda verilmiştir.

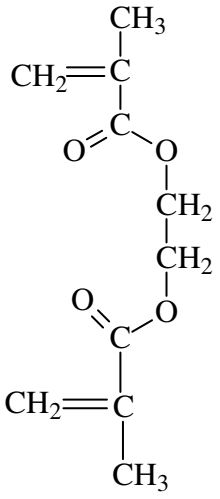
Çalışmada kullanılan başlatıcı, hızlandırıcı ve çapraz bağlayıcının kimyasal formülleri:



Amonyum persülfat
(APS)
Mol Kütlesi : 228 g/mol
d :1,98 g/mL



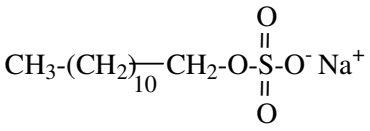
N,N,N´,N´ - tetrametiletilendiamin
(TEMED)
Mol Kütlesi : 116,2 g / mol



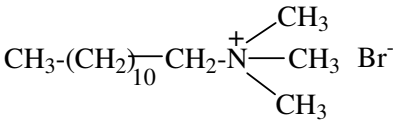
Etilenglikoldimetakrilat
(EGDMA)
Mol Kütlesi : 198,22 g / mol

Sodyum dodesil sülfat (SDS) anyonik yüzey aktif madde olarak, dodesil trimetilammonyum bromür (DTAB) katyonik yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. Bu yüzey aktif maddelerin kimyasal formülleri aşağıda verilmiştir.

Çalışmada kullanılan yüzey aktif maddelerin kimyasal formülleri:



Sodyum dodesil sülfat (SDS)
Mol Kütlesi : 288,38 g/mol



Dodesiltrimetilamonyum bromür (DTAB)
Mol Kütlesi : 308,35 g/mol

Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışları: Hidrojellerin sentezinde kullanılan stok çözeltiler aşağıda belirtilen şekilde hazırlanmıştır;

1) APS stok çözeltisi: 1,28 g APS bir miktar saf suda çözüldükten sonra hacmi saf suyla 50 mL ’ye tamamlanmıştır.

2) TEMED stok çözeltisi: Saf TEMED çözeltisi kullanılmıştır.

Yüzey aktif maddelerin stok çözeltileri aşağıda belirtilen şekilde hazırlanmıştır;

1) 16,6 mM SDS stok çözeltisi: 2,39 g SDS bir miktar saf suda çözüldükten sonra hacmi saf suyla 500 mL ’ye tamamlanmıştır.

2) 15,6 mM DTAB stok çözeltisi: 2,41 g DTAB bir miktar saf suda çözüldükten sonra hacmi saf suyla 500 mL ’ye tamamlanmıştır.

6.2. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Sentezi

0,7 mL DEMA, 0,3 mL VP ve 0,036 mL EGDMA ile kütlece %(m/m); 0,035; 0,055; 0,075; 0,095 olan OA monomeri varlığında 4 mL t-butilalkolde çözülmüş ve bu çözeltiye 1 mL APS ve 3 damla (saf) TEMED stok çözeltileri ilave edilip karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiler ayrı ayrı 4mm çaplı PVC plastik pipetlere konulmuştur. Bu şekilde 24 saat oda sıcaklığında bekletilerek polimerleşmenin tamamlanması sağlanmıştır. Kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri plastik pipetlerden çıkarılmış ve ~1cm boyunda kesilmiştir. Bu jellerden polimerleşmeden kalan monomerlerin ve kopolimerlerin uzaklaşması için su içerisinde 6 gün bekletilmiştir. Bu silindirik hidrojeller önce havada 4 gün, daha sonra 50 ^{0}C 'deki vakum etüvünde 5 gün kurutulmuştur.

6.3. % Jelleşmenin Belirlenmesi

Belirli miktarlarda EGDMA içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin % dönüşüm miktarları gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Sentezden hemen sonra oluşan hidrojeller önce havada 4 gün, daha sonra 50 ^{0}C 'deki vakum etüvünde 5 gün kurutulduktan sonra kütleleri Sartorious marka elektronik terazide tartılarak Eş. 6.1 kullanılarak monomerlerin % jelleşme miktarları belirlenmiştir.

$$\% \textit{ Jelleşme} = \frac{m_h}{m_m + m_ç} \times 100 \qquad [6.1]$$

m_m : monomerin veya monomerlerin kütlesi
$m_ç$: çapraz bağlayıcının kütlesi
m_h : hidrojelin kuru kütlesi

6.4. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Yapısal Karakterizasyonu

Fourier Transform İnfrared (FT–IR) Spektroskopisi: Hidrojellerin yapısal karakterizasyonu için, Nicolet 520 model FT–IR spektrofotometresi kullanılmıştır. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri parçalanıp toz haline getirilmiştir. Daha sonra potasyum bromür (KBr) ile disk haline getirilerek FT-IR spektrumları alınmıştır.

6.5. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Şişme Oranlarının Belirlenmesi

Belirli miktarlarda EGDMA içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin kuru kütleleri ± 0,0001g duyarlıkta tartım yapan Sartorius marka bir elektronik terazide tartılmıştır. Kuru kütleleri tartılan hidrojeller oda sıcaklığında, içinde saf su bulunan şişelere konularak şişmeye bırakılmıştır. Hidrojellerin konulma zamanı t=0 olarak alınmıştır. Belirli zaman aralıklarında içinde saf su bulunan şişelerden alınan hidrojellerin yüzeyindeki su kurulandıktan sonra tartılmış ve kütle ölçümlerinden hidrojellerin şişme kinetiği belirlenmiştir.

Dinamik olarak şişmesi izlenen hidrojellerin, belli bir süre sonunda kütle değerlerinin değişmediği görülmüş ve denge şişme değerlerine eriştiği varsayılarak deney sonlandırılmıştır. Hidrojellerin denge şişme değerleri hesaplanmıştır.

6.6. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerine Sıcaklığın Etkisi

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerin denge şişme oranlarının sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. Bunun için hidrojellerin kuru kütleleri tartılmıştır. Bu hidrojellerin her biri, içinde saf su bulunan 50 mL' lik cam şişeler içerisine konulmuş ve şişelerin kapakları kapatılmıştır. Hidrojeller, denge şişme değerlerine ulaşmaları için bu şekilde ~5 gün oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra cam şişeler sıcaklığı $\pm 0{,}1\,^{0}C$ duyarlıkta ayarlanabilen Thermo Haake marka termostatlı su banyosuna konulmuştur. Su banyosunun

sıcaklığı 10 ^{0}C 'ye sabit bir şekilde ayarlanarak 24 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda 10 ^{0}C 'de denge şişme değerine ulaşmış olan hidrojeller cam şişelerden bir spatül yardımıyla çıkarılmış, yüzeyleri kurulandıktan sonra tartılmıştır. Bu deney, her bir jel kompozisyonu için üç jel ile 10-60 ^{0}C sıcaklık aralığında 5 ^{0}C 'lik sıcaklık artışlarıyla ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Hidrojellerin denge şişme değerleri hesaplanmıştır.

6.7. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin SDS ve DTAB Çözeltilerindeki Denge Şişme Oranlarının Belirlenmesi

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin kuru kütleleri tartılmıştır. Bu hidrojellerin her biri, içerisinde 4,15; 8,3; 16,6mM SDS ve 3,9; 7,8; 15,6mM DTAB yüzey aktif maddeleri olan 50 mL 'lik cam şişeler içerisine konulmuş, cam şişelerin kapakları kapatılmıştır. Hidrojeller, denge şişme değerlerine ulaşması için oda sıcaklığında ~5 gün bekletilmiştir. Daha sonra cam şişeler su banyosu içerisine konulmuştur. Saf su banyosunun sıcaklığı 10 ^{0}C 'ye sabit olarak ayarlanarak bu şekilde 24 saat beklenmiştir. Bu sürenin sonunda 10 ^{0}C 'de denge şişme değerine ulaşmış olan hidrojeller cam şişelerden bir spatül yardımıyla çıkarılmış, yüzeyleri kurulandıktan sonra tartılmıştır. Bu deney, üç jel ile 10-60 ^{0}C sıcaklık aralığında olmak üzere 5 ^{0}C 'lik sıcaklık artışlarıyla ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Bu hidrojellerin denge şişme değerleri hesaplanmıştır.

6.8. Hidrofobik Özellikli P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerine Yüzey Aktif Madde (SDS ve DTAB) Adsorpsiyonunun Belirlenmesi

Anyonik yüzey aktif madde olan SDS 'nin 4,15; 8,3; 16,6 mM 'lık sulu çözeltileri, katyonik yüzey akif madde olan DTAB 'ın ise 3,9; 7,8; 15,6 mM 'lık sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin floresans spektrumları, Jobin Yvon-Horiba marka moleküler fotolüminesans spektrometresi ile 350-500 nm

ışınım aralığında belirlenmiştir. Çözeltiler 330 nm ‘de uyarılmıştır ve sinyaller ışığın spektrumuyla normalize edilmiştir.

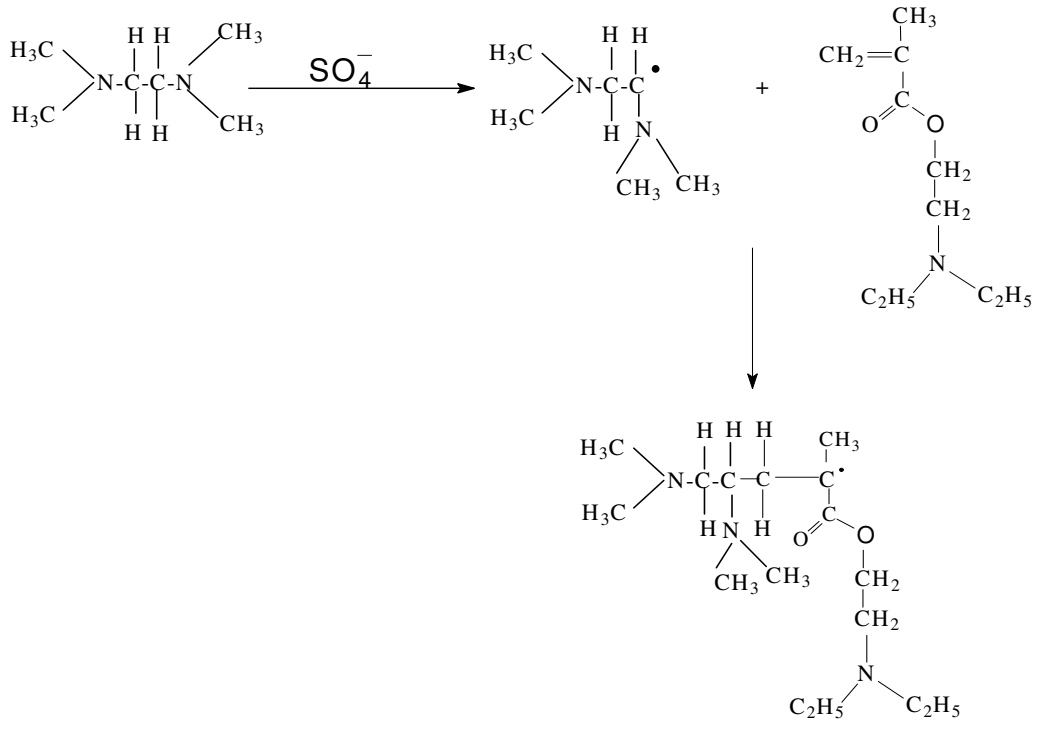
Hidrofobik özellikli P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin kuru kütleleri tartılmıştır. Daha sonra bu hidrojellerin her birinin, floresans spektrumları alınmış farklı derişimlerdeki yüzey aktif maddelerin bulunduğu cam şişeler içerisine konulmuş ve cam tüplerin kapakları kapatılmıştır. Hidrojeller bu yüzey aktif madde çözeltileri içerisinde oda sıcaklığında ~3 gün bekletilmiştir. İçinde hidrofobik özellikli P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin bulunduğu ve bulunmadığı SDS ve DTAB sulu çözeltilerinin ölçülen floresans spektrumları farklarından gram jel başına adsorplanan yüzey aktif madde miktarları (mmol) hesaplanmıştır.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

7.1. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Sentezi

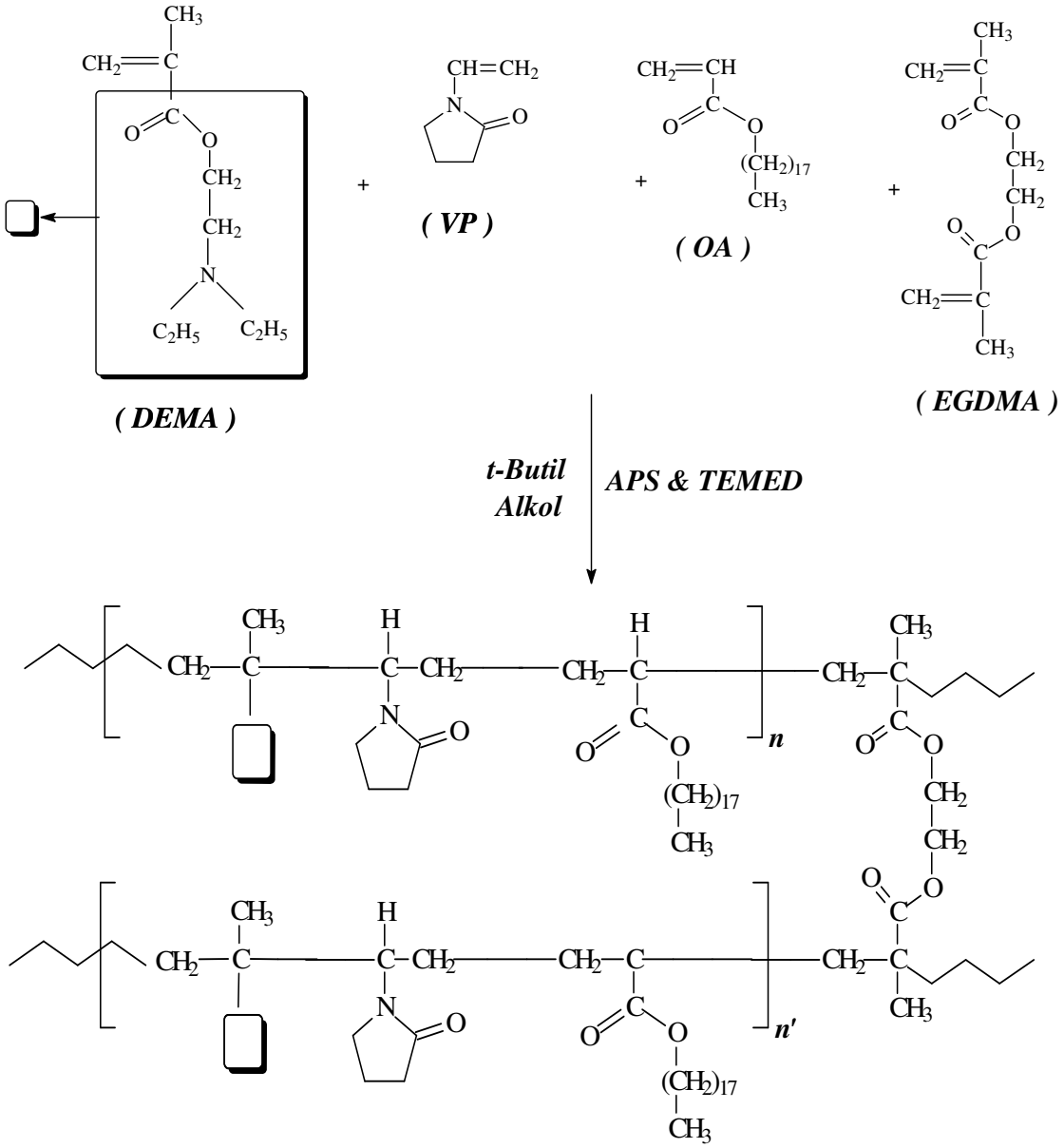
Sabit miktarlarda DEMA, VP monomerleri ve farklı miktarlarda hidrofobik karakterli OA monomeri varlığında, EGDMA çapraz bağlayıcısı ile APS-TEMED başlatıcı sistemi kullanılarak t-butil alkol içerisinde serbest radikal polimerleşme tepkimesiyle 24 saatte oda sıcaklığında sentezlenmiştir.

Kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin olası reaksiyon mekanizması Şekil 7.1 'de gösterilmiştir. Burada ilk önce radoks başlatıcı çifti APS ve TEMED reaksiyona girerek aktif TEMED molekülünü oluşturmaktadırlar.



Şekil 7.1. APS ile TEMED reaksiyonu sonucu oluşan aktif TEMED molekülü.

Bu aktif TEMED molekülünün monomerlere katılmasıyla oluşan P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin olası reaksiyon mekanizması Şekil 7.2 'de gösterilmiştir.



Şekil 7.2. Kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA)hidrojellerinin olası polimerleşme reaksiyon mekanizması

7.2. % Jelleşmenin Belirlenmesi

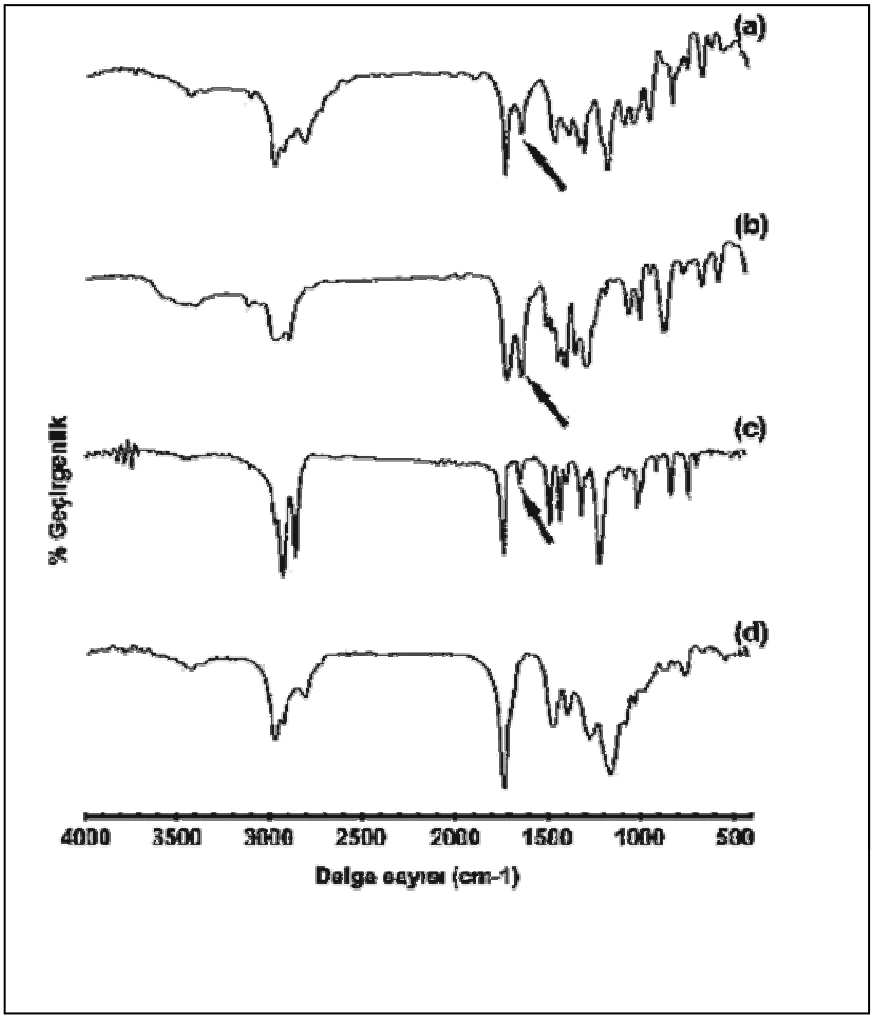
Gravimetrik olarak jelleşme miktarı % 115-125 olarak bulunmuştur. Bu durum jel içerisinde yaklaşık % 15-25 oranında bağlı suyun kaldığını ve monomerin polimere dönüşümünün % 100'e yakın olduğunu göstermektedir.

PNIPA gibi akrilamit türü jeller, vakum altında aylarca kurutulsa dahi yapılarında %10-20 oranında uzaklaştırılamadan kalan bağlı su içerdikleri bilinmektedir (59).

7.3. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Yapısal Karakterizasyonu

7.3.1. Fourier Transform Infrared (FT–IR) spektroskopisi

DEMA, VP ve OA monomerleri ile P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelinin FT-IR spektrumları Şekil 7.3 'de verilmiştir.



Şekil 7.3. DEMA, OA, VP monomerlerinin ve hidrofobik özellikli P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelinin FT-IR spektrumları a) DEMA, b) VP, c) OA, d) P(DEMA-ko-VP/OA)

Şekil 7.3 incelendiğinde; 2800-3100 cm^{-1} de gözlenen pikler alifatik $–CH_2$ gruplarına ait simetrik ve asimetrik C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1375-1470 cm^{-1} de –C-H düzlem içi eğilme bantları gözlenmektedir. Bununla birlikte DEMA, VP ve OA ait FT-IR spektrumunda da ~1630 cm^{-1} de gözlenen pik C=C gerilmesine aittir. Bu monomerlerden hazırlanan P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelinin FT-IR spektrumu incelendiğinde monomerlerin yapılarından kaynaklanan bandlar görülmektedir. Polimerleşme sırasında C=C bağının açılması ~1630 cm^{-1} 'de gözlenen gerilme bandının polimerin FT-IR spektrumunda gözlenememesine neden olmaktadır. Başka bir ifadeyle

C=C bağına ait bandın kaybolması polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir (60).

7.3.2. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin ağ yapı karakterizasyonu

Çapraz bağlayıcı EGDMA varlığında ve hidrofobik karakterli OA miktarlarının hidrojeller içerisindeki artışına göre sentezlenmiş P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin sentez sonrası hacim kesri (ν_{2r}) değerleri teorik ve deneysel olarak Eş. 7.1 ve Eş. 7.2 kullanılarak belirlenmiştir.

Deneysel ν_{2r} değerleri:

$$\nu_{2r} = \left[1 + \frac{\left(\frac{m_f}{m_k} - 1 \right) \rho_2}{\rho_1} \right]^{-1} \qquad [7.1]$$

m_f : Sentez sonrası jel kütlesi
m_k : Kuru jel kütlesi
ρ_1 : çözücünün yoğunluğu (1,0 g/mL)
ρ_2 : polimerin yoğunluğu (1,06 g/mL)

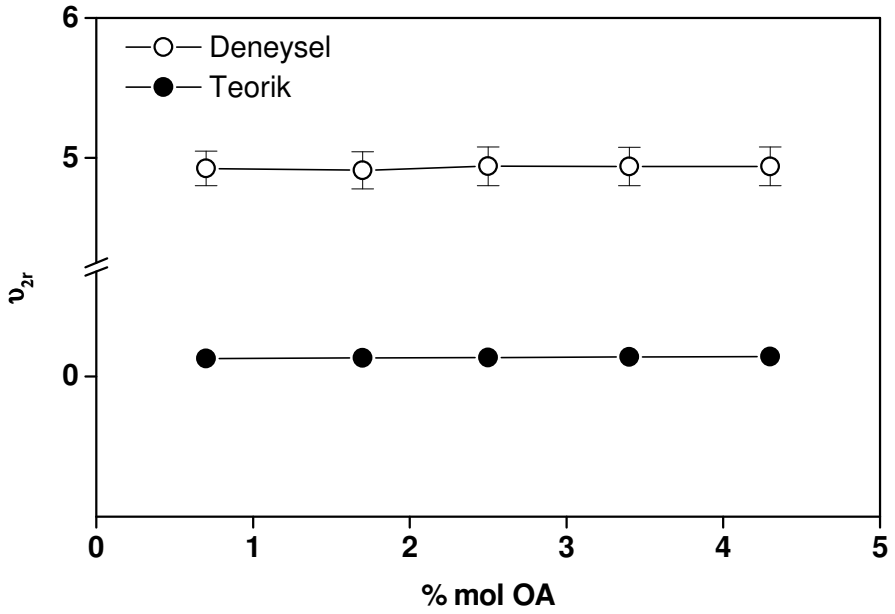
Teorik ν_{2r} değerleri:

$$\nu_{2r} = 10^{-3} C_0 \overline{V}_r \qquad [7.2]$$

$$\overline{V}_r = \frac{M_{DEMA} f_{DEMA} + M_{OA} f_{OA} + M_{VP} f_{VP}}{\rho_{polimer}} \qquad [7.3]$$

M_{DEMA} : DEMA ‘nın mol kütlesi
f_{DEMA} : DEMA ‘nın mol kesri
M_{OA} : OA ‘ın mol kütlesi
f_{OA} : OA ‘ın mol kesri
M_{VP} : VP ‘un mol kütlesi
f_{VP} : VP ‘un mol kesri

Farklı miktarlarda OA içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin sentez sonrası hacim kesri (ν_{2r}) değerlerinin, içerisindeki OA miktarının artmasına bağlı değişimi Şekil 7.4 'de gösterilmiştir.



Şekil 7.4. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin ν_{2r} değerlerinin OA 'ın mol % 'si ile değişimi.

Şekil 7.4 incelendiğinde; P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin, deneysel ν_{2r} değerleri teorik değerlerden daha fazla çıkmıştır. Bu sonuç; monomerlerin polimere dönüşümünün %100 'e yakın olmasının veya polimerler içinde bir miktar bağlı suyun kalmasının bir sonucu olabilir.

Elementel analiz sonuçları; akrilamit türevi polimerlerin günlerce ve hatta aylarca vakum altında kurutulsalar dahi, yapılarında daima %10-20 oranında uzaklaştırılamadan kalan bağlı su bulunduğunu göstermektedir (59). Bu nedenle ağ yapı parametrelerinin hesaplanmasında teorik ν_{2r} değerleri kullanılmıştır.

7.4. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Saf Su İçerisindeki Şişme Kinetiği

Jellerin karakterizasyonunda şişme davranışlarının incelenmesi temel işlemlerdendir. Denge şişme değerleri ve şişme kinetiği hidrojelin karakterizasyonu için oldukça önemlidir.

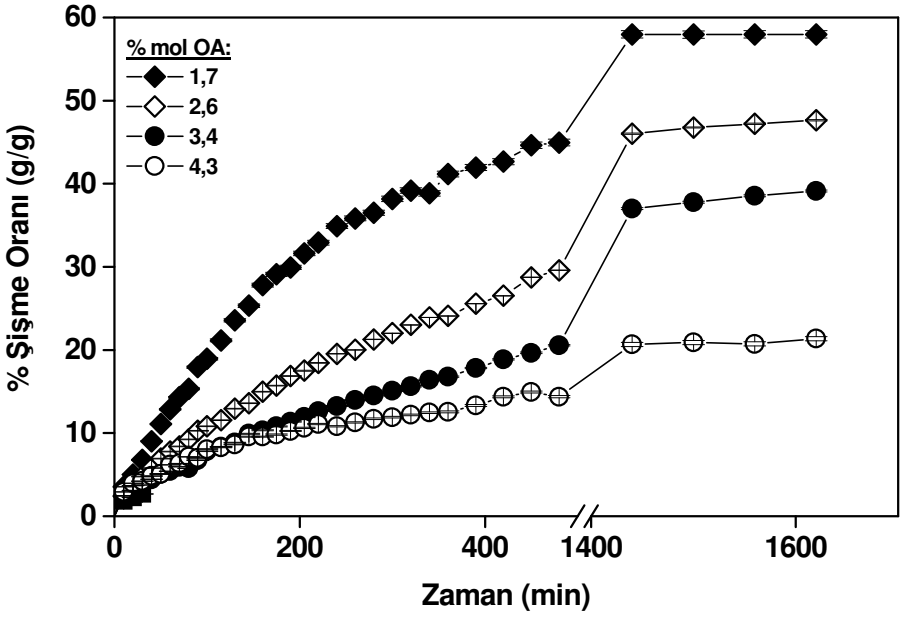
Şişme kinetiğinin belirlenmesi için öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, çözücü ortamındaki jelin çözücü alarak kütlesindeki ya da hacmindeki artışların zamanla izlenmesiyle oluşturulur (12).

Farklı miktarlarda OA içeren monomer karışımları kullanılarak kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin oda sıcaklığında saf su içindeki kütlece şişme oranları belirlenmiştir. Kurutulmuş jel örneklerinin kütleleri (m_k) ve t anındaki jel kütleleri (m_t) değerleri Eş. 7.4 'de yerine yazılarak % şişme oranları belirlenmiştir. Daha sonra bu şişme oranları zamana karşı grafiğe alınarak kinetik şişme eğrileri oluşturulmuştur.

$$\%ŞO = \frac{m_t - m_k}{m_k} x100 \qquad [7.4]$$

m_k : başlangıçtaki kuru jel kütlesi
m_t : t anındaki şişmiş hidrojelin kütlesi

Farklı miktarlarda OA monomeri varlığında sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri için oluşturulan şişme oranlarının zamanla değişimi Şekil 7.5 'de gösterilmiştir.



Şekil 7.5. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin OA miktarına bağlı % şişme oranlarının zamanla değişimi.

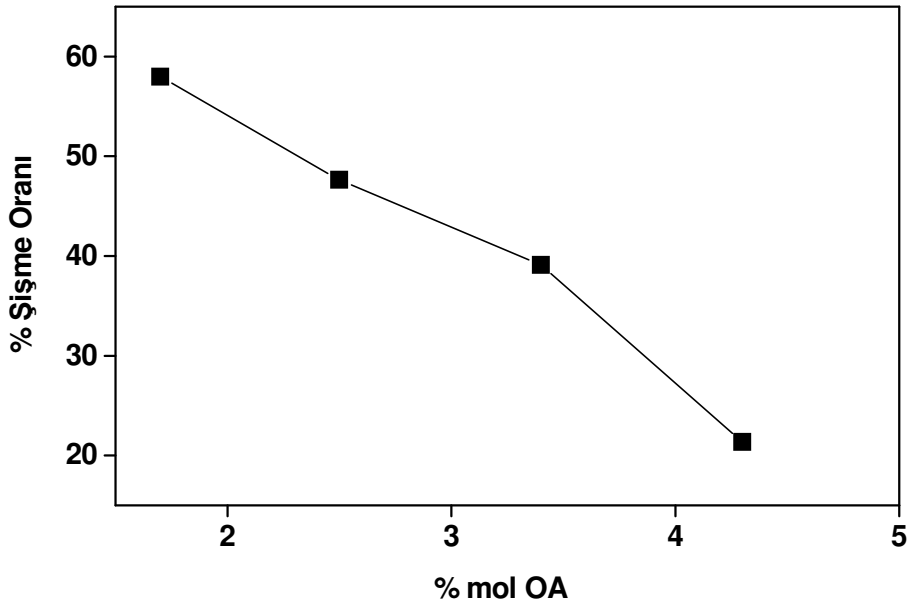
Şekil 7.5 incelendiğinde; hidrojellerin % şişme oranları başlangıçta zamanla hızlı bir artış gösterirken ilerleyen zamanlarda başlangıca göre daha yavaş bir artış göstermekte ve hidrojellerin %şişme oranları sabit bir değere ulaşmaktadır.

Hidrofobik karakterli OA 'ın P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri içindeki miktarının artmasıyla hidrojeller hidrofobik karakter kazanmaktadır. Buna bağlı olarak Şekil 7.5 incelendiğinde; hidrojellerin hidrofobik karakteri arttıkça % şişme oranlarının azaldığı görülmektedir.

Hidrojel içerisindeki hidrofobik karakterin artması; jelin dış çevreye duyarlılığında ve ağ yapı boyutunda bir azalmaya neden olur. Bununla birlikte jel içerisine su moleküllerinin difüzyonunda önemli ölçüde azalma gerçekleşir ve jelin hidrofobik karakteri arttıkça jellerdeki şişme oranı azalır (15).

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinde; OA miktarı %1,7 'den %4,3 'e artarken, %şişme oranının 58,0 'dan 21,4 'e azaldığı görülmektedir. Kütlece % 1,7; 2,6; 3,4; 4,3 OA içeren hidrojellerin 100 dakikada %şişme oranları sırasıyla 18,9; 10,8; 8,1; 7,8 iken; 420 dakikada %şişme oranları sırasıyla 42,7; 26,5; 18,9; 14,4 'tür. 1620 dakika sonunda ise %şişme oranları sırasıyla 58,0; 47,2; 38,5; 21,4 olarak görülmüş ve bu değerler hidrojelin maksimum şişmeye ulaştığı denge şişme oranı olarak kabul edilmiştir.

Farklı miktarlarda OA içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranının, içerisindeki OA miktarının artmasıyla azaldığı Şekil 7.6 'da gösterilmiştir.



Şekil 7.6. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin % şişme oranlarının OA miktarı ile değişimi

7.4.1. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin ağ yapı karakterizasyonu

Yüksek şişme özelliğine sahip ağ yapı için çapraz bağlı polimerik ağ yapının temel parametreleri, çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_C$) ve etkin çapraz bağ yoğunluğudur (ν_e). $\overline{M}_C$; ardışık bağlı iki polimer zincirleri arasındaki ortalama mol kütlesi olarak tanımlanır. Bu bağlanmalar; fiziksel çapraz bağlanma; kimyasal çapraz bağlanma veya fiziksel zincir takılmaları olabilir.

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu için $\overline{M}_C$ belirlenmesi oldukça büyük önem taşır. $\overline{M}_C$ değeri elastisite ölçümleri yapılarak belirlendiği gibi hidrojellerin bir çözücü içindeki denge şişme değerleri kullanılarak da belirlenebilir.
Bu çalışmada; "*phantom network modeli"* temel alınarak türetilmiş *Flory-Rehner* eşitliği kullanılarak P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranlarından deneysel $\overline{M}_C$ değerleri hesaplanmıştır. *Flory-Rehner* teorisine göre yüksek şişme özelliğine sahip iyonik olmayan ve iyonlaşmayan jellerin osmotik basıncı (π), karışma osmotik basıncı (π_{kar}) ve elastik deformasyon osmotik basıncı (π_{el}) gibi iki katkının toplamına eşittir (61,62).

$$\pi = \pi_{kar} + \pi_{el} \qquad [7.5]$$

π_{kar} : polimer-çözücü karışımından dolayı oluşan osmotik basınç

π_{el} : polimer zincirinin deformasyonu nedeniyle oluşan elastik deformasyon osmotik basıncı

Flory-Huggins teorisine göre; karışma osmotik basıncı (π_{kar}) aşağıdaki eşitlikle verilmiştir (61,62):

$$\pi_{kar} = -\frac{RT}{V_1}\left(\ln(1-\nu_{2m}) + \nu_{2m} + \chi\nu_{2m}^2\right) \qquad [7.6]$$

R : gaz sabiti

T : sıcaklık

V_1 : çözücünün molar hacmi (18 mL/mol)

ν_{2m}: denge şişme durumuna ulaşmış hidrojellerde polimer ağ yapısının hacim kesri

χ : polimer-çözücü etkileşim parametresidir

Elastik katkı (π_{el}), dört fonksiyonlu ağ yapı için phantom network modeli esas alınarak Eş. 7.7 ile verilmektedir (61,62):

$$\pi_{el} = -RT\left[\frac{(1-2/\phi)\rho_2\nu_{2r}^{2/3}\nu_{2m}^{1/3}}{\overline{M}_{cD}}\right] \qquad [7.7]$$

ϕ = fonksiyonilite (phantom network modeli için, $\phi = 4$)

Denge şişme durumunda osmotik basınç (π) sıfıra eşit olduğundan**;** Eş. 7.6 ve Eş. 7.7, Eş. 7.5 'de yerine konularak ve sıfıra eşitlenerek Eş. 7.8 elde edilmiştir (49,53).

$$\overline{M}_{cD} = -\frac{(1-2/\phi)V_1\rho_2\nu_{2r}^{2/3}\nu_{2m}^{1/3}}{\left(\ln(1-\nu_{2m}) + \nu_{2m} + \chi\nu_{2m}^2\right)} \qquad [7.8]$$

Entropik terimin seri açılımı ve elastik katkının ihmal edilmesiyle Eş. 7.8 'den χ parametresi elde edilebilir. Bu durumda χ parametresinin izolasyonu Eş. 7.8 'de paydadaki üç terim gibi çoğunlukla π_{kar} 'ın katkısına bağlıdır.

Bulunan elastik katkı değeri π_{el} yani kalan terim χ parametresinin bulunan değeri üzerinde çok küçük bir etkiye sahiptir. Çünkü mevcut sistem içindeki v_{2m} çok küçük ve $\overline{M}_{cD}$ oldukça büyüktür. Bundan dolayı da Eş. 7.8 yaklaşık olarak aşağıdaki duruma dönüştürülebilir.

$$\ln(1-v_{2m}) + v_{2m} + \chi v_{2m}^2 \cong 0 \qquad [7.9]$$

Logaritmik terimin seri açılımı, $v_{2m}^4, v_{2m}^5, v_{2m}^6$ vb. terimleri verir. Bu terimlerin kısaltılması ve yeniden düzenlenmesiyle de aşağıdaki eşitlik elde edilir (62,63).

$$\chi \cong \frac{1}{2} + \frac{v_{2m}}{3} \qquad [7.10]$$

$$q_v = \left[1 + \frac{\left(\frac{m_ş}{m_k} - 1 \right) \rho_2}{\rho_1} \right] \qquad [7.11]$$

$$v_{2m} = \frac{1}{q_V} \qquad [7.12]$$

P(DEMA-ko-OA/VP) hidrojelleri için Eş. 7.12 kullanılarak denge şişme durumundan v_{2m} değerleri, Eş. 7.10 kullanılarak da polimer–çözücü etkileşim parametresi (χ) hesaplanmıştır.

χ parametresinin bulunmasından sonra, P(DEMA-ko-OA/VP) hidrojelleri için deneysel v_{2m} ve v_{2r} değerleri ile χ parametresinin Eş. 7.8 'de yerine konulmasıyla deneysel $\overline{M}_c$ hesaplanmıştır.

Deneysel çapraz bağ yoğunluğu (ν_{eD}) Eş. 7.13 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\nu_{eD} = \frac{\rho_{pol}}{\overline{M}_{cD}} \qquad [7.13]$$

Diğer taraftan, hidrojelin sentezinde bütün çapraz bağlayıcı moleküllerinin yapıya katıldığı varsayılarak, hidrojellerin teorik $\overline{M}_c$ değerleri Eş. 7.14 ile hesaplanmıştır.

$$\overline{M}_{cT} = \frac{\overline{\nu}_r \rho_{pol}}{2X} \qquad [7.14]$$

X : hidrojellerinin sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcının monomerlerin toplam mol sayısına oranı

$\overline{\nu}_r$: polimer tekrarlanan birimlerinin ortalama molar hacmi (Eş. 7.3)

Teorik çapraz bağ yoğunluğu (ν_{eT}) Eş. 7.15 ile hesaplanmıştır.

$$\nu_{eT} = \frac{\rho_{pol}}{\overline{M}_{cT}} \qquad [7.15]$$

Bulunan χ , deneysel ve teorik ν_e değerleri ile deneysel ve teorik $\overline{M}_c$ değerleri, Çizelge 7.1 ‘de verilmiştir.

Çizelge 7.1. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin χ, ν_e ve $\overline{M}_C$ değerleri

% mol OA	χ	$\overline{M}_{cD}$x10^{-6} (g/mol)	$\overline{M}_{cT}$ (g/mol)	ν_{eD} x10^{8} (mol/cm^3)	ν_{eT} x10^{4} (mol/cm^3)
1,7	0,505	61	4400	1,92	2,61
2,6	0,506	30	2900	3,82	3,97
3,4	0,507	15	2300	7,53	5,13
4,3	0,512	2	1800	61,1	6,43

Çizelge 7.1 incelendiğinde; P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yapısındaki hidrofobik karakterli OA monomerinin mol %'si arttıkça polimer–çözücü etkileşim parametresinin (χ) arttığı, deneysel ve teorik ν_e değerlerinin arttığı, deneysel ve teorik $\overline{M}_C$ değerlerinin ise azaldığı görülmektedir.

Hidrojellerin yapısındaki OA monomerinin mol %'si 1,7 'den 4,3 'e arttırıldığında, deneysel etkin çapraz bağ yoğunluğu (ν_{eD}) ;1,92x10^{-8} 'den 61,1x10^{-8} mol/cm^3 'e, teorik ν_{eT} değerleri ise 2,61x10^{-4} 'den 6,43x10^{-4} mol/cm^3 'e artmıştır.

Bu durum yapıdaki hidrofobik karakterli OA monomerinin miktarının artması ile çapraz bağlayıcı miktarının sabit olmasına rağmen çapraz bağlanma noktalarının artması ve buna bağlı olarak etkin çapraz bağ yoğunluğunun artışı ile açıklanabilir. Yapıdaki OA miktarı arttıkça monomer fiziksel zincir

takılmaları ile bağlanmış ve buna bağlı olarak da yapıdaki çapraz bağlanma noktalarının artışına sebep olmuş olabilir.

Deneysel çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_{cD}$), OA 'ın mol %'sinin 1,7 'den 4,3 'e arttırılması ile 61×10^6 g/mol 'den 2×10^6 g/mol 'e, teorik $\overline{M}_{cT}$ ise 4400 g/mol' den 1800 g/mol' e azalmıştır.

Çizelge 7.1 'den de görüldüğü gibi farklı miktarlarda OA varlığında sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri için belirlenen teorik ve deneysel $\overline{M}_c$ değerleri arasındaki fark; çapraz bağlayıcı olarak kullanılan EGDMA 'ın ve OA monomerinin kopolimerizasyon reaksiyonu sırasında büyük bir kısmının yapıya katılmamasının bir sonucu olabilir. Çapraz bağlayıcı kendi içerisinde halkalaşma reaksiyonuna girmiş ve yıkama sırasında ortamdan uzaklaşmış olabilir (55).

O. Okay ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada; sıcaklık duyarlı iyonik olmayan PNIPA jellerinin, teorik ve deneysel çapraz bağlar arası ortalama mol kütleleri arasında % 70–85 oranında fark çıkmaktadır. Bu fark çapraz bağlayıcının veriminin düşük olması ve çapraz bağlayıcı N,N'-metilen(bis)akrilamit (MBAAm) 'in büyük bir olasılıkla kopolimerleşme reaksiyonu sırasında; halka oluşumu veya çoklu çapraz bağlanma reaksiyonlarına girmiş olmasıyla açıklanmıştır (64).

Ayrıca jel hazırlanması sırasında ortamın yüksek derecede seyreltik olması ve monomer reaktiflik oranının, çapraz bağlayıcının reaktiflik oranından büyük olması da çapraz bağlayıcının verimsiz kullanılmasının bir sebebi olabilir (64).

Hidrofobik karakterli OA monomerinin kopolimer içerisinde artışına göre sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri için bulunan χ parametresi değerleri, OA 'ın mol %sinin 1,7 'den 4,3 'e artmasıyla 0,505 ' den 0,512 'e

artmıştır. Çizelge 10.1 'den de görüldüğü gibi χ parametresi OA 'ın bütün miktarları için ~0,5 bulunmuştur. Bu durum polimer-çözücü etkileşim parametresinin hidrojelin bileşimi ile çok fazla değişmediğini göstermiştir.

Sıcaklık duyarlı PNIPA jelleri için Bae ve arkadaşları Flory-Rehner eşitliğini kullanarak χ parametresini çözücü olarak su kullanıldığında ortalama 0,53 olarak bulmuşlar ve χ parametresinin kopolimer bileşimi ile çok fazla değişmediğini kabul etmişlerdir (65).

7.4.2. Polimer-çözücü etkileşim parametresi

Polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ), jellerin şişmesini etkileyen oldukça önemli bir faktördür. Zayıf çözücülerde, $\chi \geq 0{,}7$ olmakta ve farklı sıcaklık değerlerinde jellerin denge şişme oranlarını etkilememektedir. İyi çözücülerde $\chi \leq$ 0,5 'tir ve yüksek şişme oranlarında sıcaklıktan bağımsızdır (62).

Polimer çözücü etkileşim parametresi (χ), çapraz bağlı polimerin hacim kesri v_{2m} 'e bağlı olarak değişmektedir.

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 v_{2m} + \chi_3 v_{2m}^2 + \ldots \qquad [7.16]$$

$\chi_1, \chi_2, \chi_3 \ldots$ katsayıları polimer-çözücü sisteminin moleküler karakteristikleri ve sıcaklığın fonksiyonlarıdır (61,62).

Yüksek şişme oranlarında, Eş. 7.9 'da tanımlanmış olan χ parametresinin v_{2m} ile ilişkisi ihmal edilebilir. Bu durumda, χ χ_1 ' e indirgenir ve Eş. 7.17 ile tanımlanır (61,62).

$$\chi_1 = \frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{RT} \qquad [7.17]$$

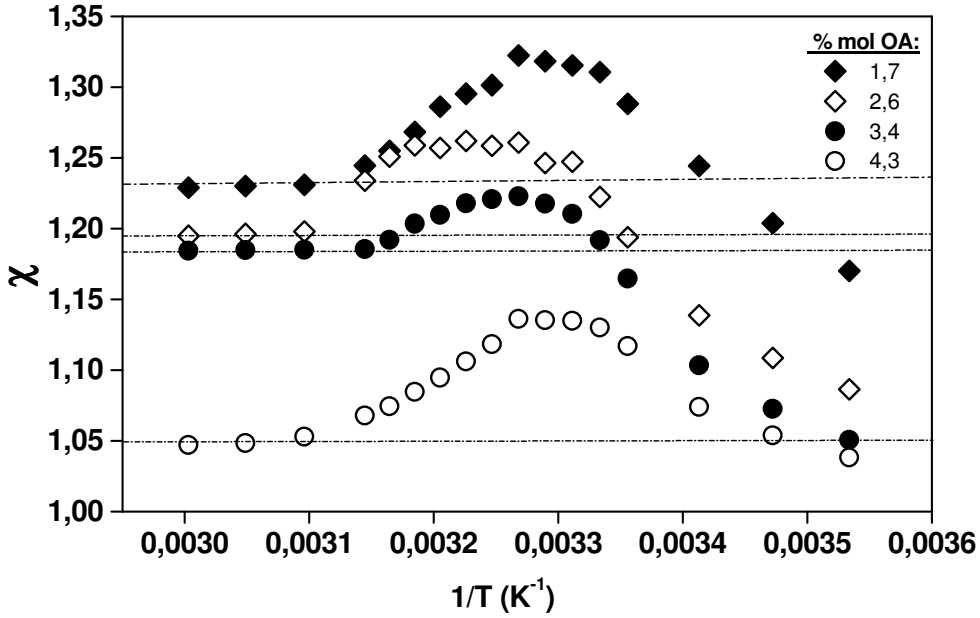
ΔG : hidrojelin serbest enerji değişimi

ΔH : hidrojelin serbest entalpi değişimi

ΔS : hidrojelin serbest entropi değişimi

Hidrofobik karakterli OA monomerinin kopolimer içerisinde artışına göre sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin polimer-çözücü etkileşim parametreleri (χ), sıcaklık etkisinin incelendiği her bir sıcaklık için Eş. 7.8 kullanılarak belirlenmiştir. Bu eşitliktete kullanılan v_{2m} değerleri sıcaklık etkisinin incelendiği çalışmada elde edilen denge şişme derecelerinin tersidir. $\overline{M}_c$ değerleri, hidrojellerin saf su içindeki şişme kinetikleri ölçümünden elde edilen deneysel değerlerdir. v_{2r} değerleri ise, sentez sonrası hacim kesrinin teorik değerleridir. Bulunan χ değerleri 1/T 'ye karşı grafiğe alınmış ve polimer-çözücü etkileşim parametresinin sıcaklıkla değişimi belirlenmiştir.

Farklı miktarlarda OA monomeri varlığında sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri için polimer-çözücü etkileşim parametresinin (χ) sıcaklığın tersiyle (1/T) değişimi Şekil 7.7 'de verilmiştir.



Şekil 7.7. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin polimer-çözücü etkileşim parametresinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 7.7 incelendiğinde, P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin polimer-çözücü etkileşim parametresinin sıcaklığın tersinin bir fonksiyonu olduğu görülmektedir. Şekil incelendiğinde, yüksek sıcaklıklarda veya yüksek şişme oranlarında, χ parametresinin sıcaklık değişimlerinden neredeyse bağımsız olduğu görülmüştür. Bu durum, bu sıcaklık aralığı ve şişme oranlarında serbest entalpi ve entropi değerlerinin χ parametresine bağlı olmasına ve χ parametresinin χ_1 'e eşit olmasına sebep olmuştur (61,62).

Şekil 7.7 'deki noktalı çizgiler yüksek sıcaklıkta elde edilmiş lineer regresyon (doğrusal gerileme) eğrileridir. Bu eğrilerin eğiminden ΔH, 1/T=0 olduğu kesim noktasından ise ΔS değerleri belirlenmiştir. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yapısındaki OA monomerinin mol % 'lerinin artışına göre belirlenen ΔH ve ΔS değerleri Çizelge 7.2 'de verilmiştir.

Çizelge 7.2. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin ΔH ve ΔS değerleri

% mol OA	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol K)
1,7	-231 ± 79	11,275 ± 0,3
2,6	-1754 ± 82	15,788 ± 0,3
3,4	-1956 ± 71	16,154 ± 0,2
4,3	-358 ± 61	7,890 ± 0,2

Çizelge 7.2 incelendiğinde, polimer-polimer ve çözücü-çözücü etkileşimlerinden polimer-çözücü etkileşiminin oluşumu esnasındaki entalpi değişimlerinin negatif, entropi değişimlerinin de pozitif olduğu bulunmuştur.

OA gibi hidrofobik monomerin artışı ile sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin tüm bileşimleri için ΔH ve ΔS değerleri jellerin yapısındaki OA 'ın mol % 'sindeki artıştan bağımsız bir değişime sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum, hidrojelin bileşiminin entalpi ve entropi değişimine etkisi olmamasının bir sonucu olabilir.

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin entalpi ve entropi değişimlerinin mutlak değerlerine bakıldığında; her ikisinin de önce artıp sonra azaldığı görülmektedir. Jellerin sıcaklık duyarlılığı ΔH ve ΔS 'nin mutlak değerlerinin artışıyla artmış, daha sonra bu değerlerin artışıyla azalmıştır (61,62). Bu durumda, P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin sıcaklık duyarlılığının dönüşümlü olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, bu hidrojeller sıcaklığın artmasıyla önce büzülme sonra tekrar şişme davranışı göstermişlerdir (66).

PNIPA ile yapılan bir çalışmada; PNIPA' nın ΔH değeri -7829 J/mol ΔS değeri ise -27,1 J/mol K olarak belirlenmiştir (61, 62). P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin ise ΔH değerleri negatif, ΔS değerleri pozitif bulunmuştur. Bu sonuçlar hidrojellerin sıcaklık bağımlılığının PNIPA hidrojellerine göre daha zayıf ve daha farklı olmasının bir sonucu olabilir.

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin χ parametresinin sıcaklığa ve polimer derişimine bağlılığı Eş. 7.18 'de verilmiştir.

$$\chi = \chi_1 + \left(a - \frac{b}{T} \right) v_{2m} + \left(c - \frac{d}{T} \right) v_{2m}^2 \qquad [7.18]$$

Eş. 7.17 'de χ parametresinin polimer hacim kesrine göre türevi alınarak a, b, c ve d katsayıları belirlenmiştir. Bu değerler çizelge 7.3 'de gösterilmiştir. Bulunan bu değerler Eş. 7.8 ve Eş. 7.18 'de kullanılarak OA 'ın artışına göre sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin teorik denge şişme oranları belirlenmiştir. Teorik ve deneysel denge şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 7.8 'de gösterilmektedir.

Şekil 7.8 incelendiğinde, P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin Flory-Rehner teorisine göre belirlenen teorik şişme değerleri ile deneysel şişme değerlerinin oldukça iyi bir uyum halinde oldukları belirlenmiştir.

Çizelge 7.3. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin OA miktarına bağlı a, b, c ve d katsayıları

% mol OA	*a*	*b*	*c*	*d*
1,7	-12,740	12,370	9,906	9,645
2,6	-0,738	0,100	1,196	0,098
3,4	-7,008	-2,104	6,227	-1,589
4,3	0,686	0,097	0,971	0,097

7.5. P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Saf Su İçindeki Şişme Davranışlarına Sıcaklık Etkisi

Hidrofobik grupları taşıyan polimerler, genellikle sıcaklığa güçlü bir bağlılık göstermektedir. Polimer çözeltisinin sıcaklığı; alt kritik çözünme sıcaklığından (AKÇS) daha yüksek sıcaklıklara çıkarıldığında, polimer çözeltiden ayrılır ve polimerdeki hidrofobik gruplar büzülme davranışı gösterirler. Bu olay polimerin hacim faz geçişi ile açıklanmıştır. Sıcaklık duyarlı hacim faz geçişi, özellikle hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşimlerin arasındaki dengenin değişmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır (67).

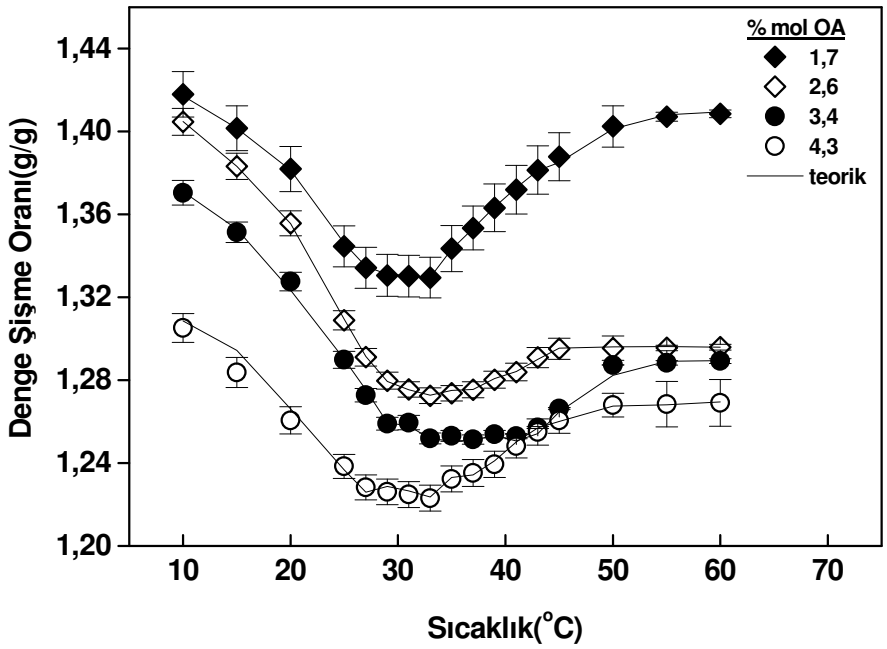
Alt kritik çözünme sıcaklığına (AKÇS) sahip hidrojellerden en bilineni Poli(N-isopropilakrilamid) (PNIPA) 'dır. PNIPA hidrojeli sulu çözelti içerisinde 33 ^{0}C civarında AKÇS göstermektedir. Bu sıcaklığın altında polimer şişme davranışı, üstünde büzülme davranışı göstermektedir (68).

PNIPA hidrojelleri için şişme-büzülme davranışı farklı çözücüler içinde incelenmiştir. PNIPA jellerinin su-metanol, su-etanol gibi çözücü karışımlarındaki şişme davranışlarında; jellerin önce büzüldüğü sonra tekrar

şiştiği gözlenmiştir. Buna göre de PNIPA jellerinin dönüşümlü (reentrant) faz geçiş davranışı sergilediği belirtilmiştir (66).

PNIPA hidrojeli sulu çözelti içerisinde AKÇS gösterirken, sulu çözelti karışımlarında dönüşümlü faz geçişi göstermektedir (66). Sıcaklık duyarlı P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojeli PNIPA hidrojelinin aksine su içerisinde dönüşümlü faz geçişi özelliğine sahip bir hidrojeldir. Başka bir ifadeyle, P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri önce büzülme sonra tekrar şişme davranışı göstermektedir.

Sıcaklık 10^0C 'den 60^0C 'ye arttırıldığında, sudaki farklı miktarlarda hidrofobik karakterli OA monomeri içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranının sıcaklığa bağlılığı Şekil 7.8 'de gösterilmektedir.

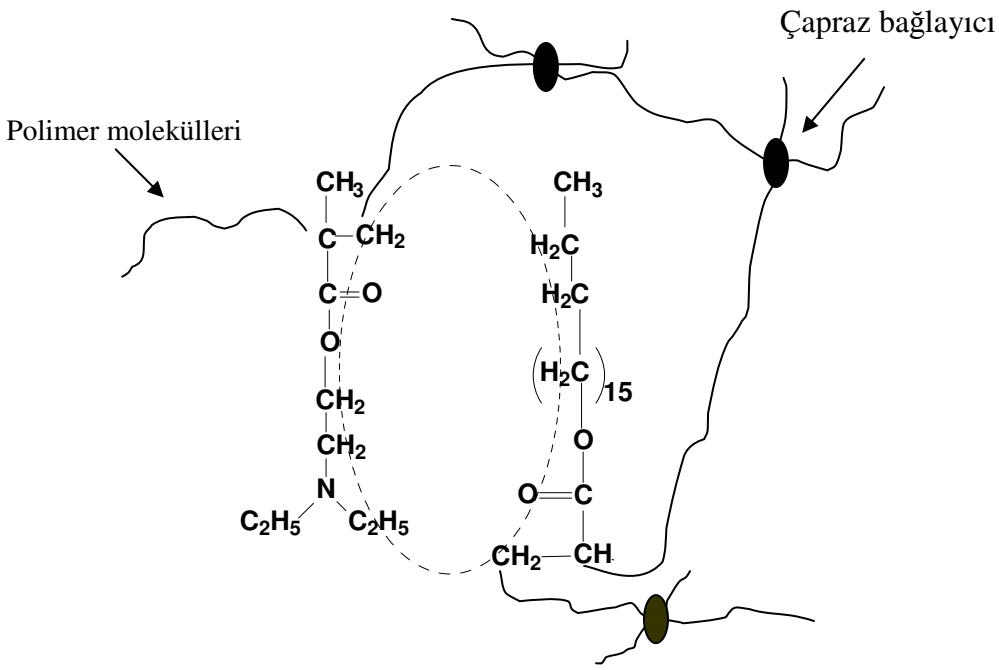


Şekil 7.8. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin OA miktarına bağlı teorik ve deneysel denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi

Şekil 7.8 incelendiğinde; ilk bakışta P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin dönüşümlü faz geçiş davranışı sergileyen jeller olduğu gözlenmektedir. OA miktarından bağımsız olarak bakıldığında, hidrojellerin sıcaklığın fonksiyonu olarak benzer şişme davranışları gösterdikleri ve bu hidrojellerin faz-geçiş sıcaklıklarının da 35 ^{0}C olduğu görülmektedir. Ayrıca P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin önce büzülme sonra tekrar şişme davranışı yani; dönüşümlü faz geçiş (reentrant) özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişiminde; düşük sıcaklıklarda denge şişme oranlarında belirgin bir azalma gözlenirken, faz geçiş sıcaklığı olan 35 ^{0}C 'de denge şişme oranında bir artış gözlenmektedir. 35 ^{0}C'den sonraki sıcaklıklarda denge şişme oranının arttığı ve 50 ^{0}C 'den sonraki sıcaklıklarda ise hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür.

35 ^{0}C 'den önceki sıcaklıklarda P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin büzülme davranışı, sonraki sıcaklıklarda ise şişme davranışı göstermesi, bu hidrojellerin yapısındaki hidrofilik olan karbonil (C=O) grupları ile su molekülleri arasında güçlü hidrojen bağları oluşturması şeklinde açıklanmıştır (12). Bu durum Şekil 7.9 'da gösterilmektedir.



Şekil 7.9. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelindeki olası hidrojen bağı etkileşimleri (12).

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelindeki hidrofilik etkileşimler (-O-C=O), hidrofobik etkileşimlere (-CH_2-CH_2-) göre daha baskın olduğunda hidrojeller şişme davranışı göstermektedirler. Sıcaklık 10 ^{0}C 'dan 35 ^{0}C 'a artarken, hidrojellerdeki hidrofobik gruplardaki etkileşiminin artması sonucu; güçlü hidrojen bağları zayıflamaktadır. Hidrofobik gruplar arasındaki etkileşimlerdeki artış, termodinamik olarak entropiyi azaltmakta buna bağlı olarak jel daha düzenli bir yapıya ulaşmak için büzülme davranışı göstermektedir. Böylece jel büzülerek minimum hacme ulaşmaktadır. 35 ^{0}C 'den sonraki sıcaklıklarda ise sistemin entropisi artmakta bunun sonucunda hidrojeller tekrar şişme davranışı göstermektedirler (12).

Genelde; sıcaklık artışıyla sistemin entropisi lineer olarak artar. PNIPA jellerinde ise sıcaklık arttıkça polimer örgüsü büzülerek entropisini azaltır. Termodinamik olarak entropideki bu değişim; hem hidrofilik hem de hidrofobik karaktere sahip olan jellerin faz-geçiş özelliklerini önemli ölçüde etkiler (13).

Farklı miktarlarda OA monomerinin varlığında kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme dereceleri 10-60 ^{0}C sıcaklıkları arasında incelendiğinde;

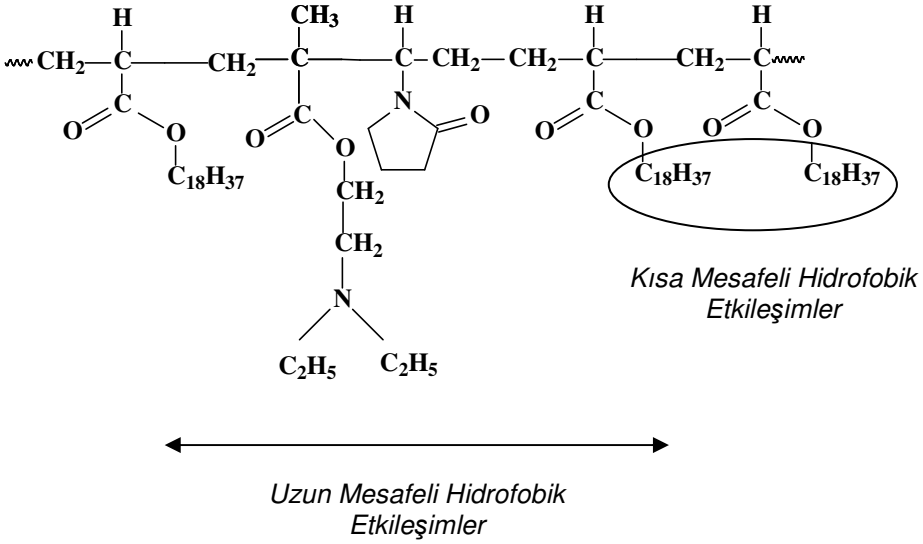
Ortam sıcaklığı 10 ^{0}C 'den faz geçiş sıcaklığına doğru arttırıldığında P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin hacmi 35 ^{0}C 'ye kadar hızla azalmıştır. 35 ^{0}C 'de (faz geçiş sıcaklığında) artmıştır. 35 ^{0}C 'den sonra artış devam etmiş ve sonunda sabit hale gelmiştir. Bu çalışmada; hidrojellerin faz geçiş sıcaklığı OA miktarındaki artıştan etkilenmezken, Şekil 7.8 açıkça göstermektedir ki; bu hidrojellerin denge şişme oranlarının OA miktarının % 1,7 'den % 4,3 'e kadar artması ile 10 ^{0}C 'de %7, 60 ^{0}C 'de %9 azalmıştır. Bu da; hidrofobik karakterli OA miktarının artması sonucu hidrojel örgüsündeki serbest hacmin azaldığını göstermektedir.

Şekil 7.8 incelendiğinde; OA miktarının %1,7 olduğu P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelinin sıcaklığın 20 ^{0}C 'dan 35 ^{0}C 'a artmasıyla denge şişme oranının %2,9 azaldığı belirlenmiştir. % 4,3 mol OA içeren hidrojelin sıcaklığının 20 ^{0}C 'dan 35 ^{0}C 'a artmasıyla denge şişme oranının %2,5 azaldığı gözlenmiştir.

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin faz geçiş sıcaklığı olan 35 ^{0}C 'da; OA miktarının %1,7 olduğu P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelinin sıcaklığın 35 ^{0}C 'dan 45 ^{0}C 'a artmasıyla denge şişme oranının %3,7 arttığı, molce %4,3 mol OA içeren hidrojelin ise denge şişme oranının %2,4 arttığı gözlenmiştir. 45-60 ^{0}C sıcaklık aralığında ise; sıcaklığın artmasıyla molce %1,7 OA içeren hidrojelin denge şişme oranı %0,7 artarken, %4,3 OA içeren hidrojelin denge şişme oranının % 0,8 arttığı görülmüştür. Buna göre; hidrojellerin denge şişme oranlarının 45 ^{0}C 'den sonraki sıcaklıklarda hemen hemen sabit kaldığı belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla en fazla şişmenin %1,7 OA içeren hidrojelde olduğu görülmektedir. Buna göre içerisinde OA miktarı en az olan P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelinin, içerisinde OA miktarı en fazla olan hidrojele göre sıcaklığa daha duyarlı olduğu belirlenmiştir.

PNIPA hidrojellerine çözücü etkisinin incelendiği bir çalışmada; yüksek iyonik grup içeriklerinde, jel içindeki karşıt iyonların osmotik basıncının arttığı belirtilmiştir. Bu durumda, çözücünün jel içine girmesinin kolaylaştığı ve jelin daha çok şişmesine neden olduğu sonucuna varılmıştır. Başka bir ifadeyle, jel hacminin artan iyonik grup içeriğiyle arttığı belirtilmiştir (66).

Hidrofobik karakterli OA monomeri varlığında sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerindeki olası hidrofobik etkileşimler Şekil 10.10 'da gösterilmiştir.



Şekil 7.10. Hidrofobik karakterli OA monomeri varlığında kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerindeki olası hidrofobik etkileşimler.

Denge şişme oranı, hidrojellerdeki hidrofobik monomer birimlerinin miktarının artması ile kesin bir şekilde düşmektedir. Bu tür etkiler daha uzun hidrofobik zincirlerde daha da açık görülmektedir. Şişmenin azalması jel örgüsündeki hidrofobik grupların etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşim sonucunda jel büzülme davranışı sergilemektedir (11).

7.6. Yüzey Aktif Madde Çözeltilerinde P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Şişme Davranışlarına Sıcaklık Etkisi

Su moleküllerinin hidrofobik polimer örgüsü ile etkileşmesi, hem hidrofilik hem de hidrofobik karaktere sahip olan jellerin faz geçiş özelliklerini önemli derecede etkiler. Buna benzer çalışmalar polimer-çözücü etkileşimlerinin doğası hakkında ve biyopolimerlerin yapıları ve fonksiyonları hakkında bilgi elde edilmesine yardımcı olmaktadır (13).

Polimer-yüzey aktif madde sistemleri çok çeşitlidir. Bunlar; noniyonik polimerler ve iyonik yüzey aktif maddeler, noniyonik polimerler ve noniyonik yüzey aktif maddeler, modifiye polimerler ve noniyonik ve iyonik yüzey aktif maddelerdir. Polimer yüzey aktif madde sistemleri sıcaklığa duyarlı polimerlerden de oluşmaktadır (52).

Son zamanlardaki çalışmalar; hem teorik hemde teknolojik uygulamalarından dolayı, polimer jellerinin şişme dengesine yüzey aktif maddelerin etkisi üzerine yoğunlaşmıştır (69,70).

Bu çalışmada; hidrofobik bir zincir olan dodesil grubunu içeren iki tür yüzey aktif madde kullanılmıştır. Bunlar; anyonik yüzey aktif madde olan $CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$ (sodyum dodesil sülfat, SDS) ve katyonik yüzey aktif madde olan $CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3$ Br (dodesiltrimetilamonyum bromür, DTAB) dır.

Bu çalışmada, 16,6 mM derişimindeki SDS stok çözeltisinden % 50 seyreltilerek 8,3 ve 4,15 mM derişimlerinde SDS çözeltileri; 15,6 mM derişimindeki DTAB stok çözeltisinden % 50 seyreltilerek de 7,8 ve 3,9 mM derişimlerinde DTAB çözeltileri hazırlanmıştır.

Yüzey aktif madde çözeltilerinde yapılan çalışmalarda, hidrofobik özellikli OA birimlerinin hidrojel içerisinde, %1,7 ‘den %4,3 ‘e değişen miktarları ile hazırlanan dört farklı bileşimdeki P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan anyonik yüzey aktif madde SDS ’nin, kritik misel derişimi (cmc) 8,3 mM iken, katyonik yüzey aktif madde DTAB ’in, kritik misel derişimi (cmc) 15,6 mM ’dır (4).

SDS-P(DEMA-ko-VP/OA) ve DTAB-P(DEMA-ko-VP/OA) sisteminde, yüzey aktif madde-polimer kompleksinin oluşum mekanizması; kuvvetli hidrofobik etkiler ile polimer ve yüzey aktif madde arasındaki kendiliğinden gerçekleşen adsorpsiyon veya misel oluşumu ile açıklanabilir (4).

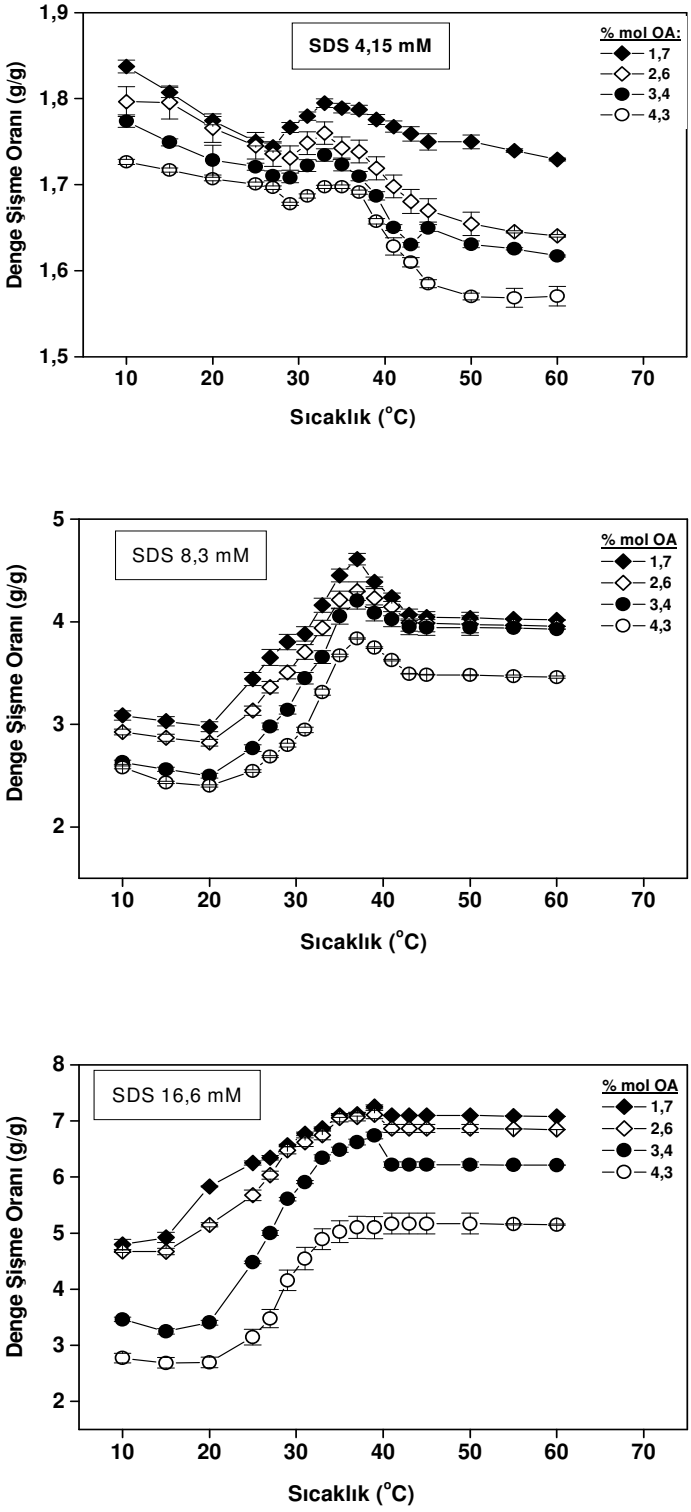
cmc değerlerinin üstündeki derişimde SDS molekülleri hidrofobik karakterli P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yüzeyine misel olarak tutunmaktadır. Bu durumda SDS molekülleri, hidrojelin yüzeyine yumaklar şeklinde tutunmaktadır. cmc değerlerinin altındaki derişimlerde, SDS ve DTAB moleküllerinin P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yüzeyine serbest moleküler olarak tutunmaktadır.

Hidrofobik karakterli OA monomeri varlığında kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin farklı derişimlerdeki yüzey aktif madde çözeltilerindeki şişme oranlarının sıcaklıkla değişimini incelemek için; 10-60 ^{0}C sıcaklık aralıklarında çalışılmıştır.

Farklı derişimlerdeki SDS ve DTAB yüzey aktif madde çözeltileri içindeki hidrojeller dengeye gelmesi için 2 gün bekletilmiş ve bu sürenin sonunda şişme oranları belirlenmiştir. Sıcaklığa karşı ölçülen bu şişme oranları grafiklere alınmıştır.

7.6.1. Anyonik yüzey aktif madde (SDS) çözeltileri içindeki P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık 10 ^{0}C 'den 60 ^{0}C 'ye arttırıldığında, farklı miktarlarda hidrofobik karakterli OA monomeri içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin, 4,15; 8,3 ve 16,6 mM 'lık SDS sulu çözeltileri içindeki denge şişme oranının sıcaklığa bağlılığı Şekil 7.11 'de gösterilmiştir.



Şekil 7.11. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin farklı derişimlerdeki SDS çözeltileri içerisindeki OA miktarına bağlı denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi.

Şekil 7.11 incelendiğinde; farklı miktarlarda OA varlığında sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin üç farklı derişimdeki SDS çözeltisi içerisinde sıcaklığa pozitif duyarlılık (düşük sıcaklıklarda büzülme, yüksek sıcaklıklarda şişme) kazandığı ve bu hidrojellerin sıcaklığın fonksiyonu olarak benzer şişme davranışları sergiledikleri görülmektedir. Bununla birlikte P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin SDS 'nin üç derişiminde yaklaşık olarak 35–40 ^{0}C sıcaklıklarında ani bir hacim değişimi ile büzülme davranışı gösterdiği gözlenmektedir. 40 ^{0}C 'den sonraki sıcaklıklarda hidrojellerin denge şişme oranları azalmakta ve sonunda sabit bir değere ulaşmaktadır.

Bu durum, düşük sıcaklıklarda P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelinin yapısındaki karbonil (C=O) grupları ile su molekülleri arasında güçlü hidrojen bağları oluşturması şeklinde açıklanabilir. Burada P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelindeki hidrofilik etkileşimler hidrofobik etkileşimlere göre daha baskın olduğundan düşük sıcaklıkta P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri şişme davranışı göstermiş olabilir.

Sıcaklığın artması, P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerindeki hidrofobik grupların etkileşimini de arttıracağından hidrojen bağlarının zayıflamasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda termodinamik olarak, düzensizliğin bir fonksiyonu olan entropi de azalacağından jel büzülme davranışı göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda, polimer-çözücü etkileşimi azalmakta ve polimer-polimer etkileşimi daha baskın bir durumda olmaktadır (12).

.

Şekil 7.11 incelendiğinde, SDS 'nin üç farklı derişiminde de farklı miktarlarda OA içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranları, hidrojellerin içerisindeki OA miktarının artışı ile azalmaktadır. Bu durum, hidrojellerin hidrofobik karakterinin artışı ile su moleküllerini difüzlemesinin azalmasını ve böylece şişmesinin daha az olabileceğini göstermektedir.

Şekil 7.11 ‘e genel olarak bakıldığında, SDS ‘nin artan derişimleriyle P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerine yüzey aktif madde moleküllerinin daha çok bağlandığı bunun sonucunda da hidrojellerin denge şişme oranlarının arttığı belirlenmiştir.

Yüzey aktif madde moleküllerine bağlı hidrojellerin denge şişme oranı, yüzey aktif madde molekülünün $–O–SO_3^-$ gibi suya bağlı grubuna bağlıdır. $–O–SO_3^-$ gibi iyonlar sadece su molekülünün ilk tabakasında tutunabilirler. Genel olarak, yüklü yüzey aktif maddelerin polimerlere bağlanmasının artışı ile hidrojellerin yük yoğunluğu artar ve böylece şişme dengeleri artar (12).

4,15 mM SDS çözeltisi içindeki, farklı miktarlarda OA monomerinin varlığında kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranları 10-60 ^{0}C sıcaklıkları arasında incelendiğinde (Şekil 7.11); ortam sıcaklığı 10 ^{0}C ‘den faz geçiş sıcaklığına doğru arttırıldığında P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranlarının 27 ^{0}C ‘ye kadar hızla azaldığı, faz geçiş sıcaklık aralığı olan 27-35 ^{0}C arasında arttığı, 35-45 ^{0}C aralığında azaldığı ve sıcaklığın 60 ^{0}C ‘ye artmasıyla değişmediği belirlenmiştir. Bu çalışmada; hidrojellerin faz geçiş sıcaklık aralığı OA miktarından etkilenmezken, bu hidrojellerin OA miktarının % 1,7 ‘den % 4,3 ‘e kadar artması ile 10 ^{0}C ‘deki denge şişme oranları 1,84 ‘den 1,73 ‘e, 60 ^{0}C ‘deki denge şişme oranları 1,73 ‘den 1,57 ’ye azalmıştır.

OA miktarının %1,7 olduğu P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelinin sıcaklığın 10 ^{0}C ‘dan 27 ^{0}C ‘a artmasıyla denge şişme oranın 1,84 ‘den 1,74 ‘e azalırken, molce %4,3 OA içeren hidrojelin sıcaklığın 10 ^{0}C ‘dan 27 ^{0}C ‘a artmasıyla denge şişme oranının 1,73 ‘den 1,69 ‘a azaldığı belirlenmiştir.

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin faz geçiş sıcaklığı olan 27-35 ^{0}C sıcaklık aralığında; OA miktarının %1,7 olduğu P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelinin sıcaklığın 27 ^{0}C ‘dan 35 ^{0}C ‘a artmasıyla denge şişme oranının 1,74 ‘ den

1,78 ‘e arttığı, molce %4,3 OA içeren hidrojelin ise denge şişme oranının 1,69 ‘dan 1,70 ‘e arttığı bulunmuştur.

35-60 ^{0}C sıcaklık aralığında ise; sıcaklığın artmasıyla molce %1,7 OA içeren hidrojelin denge şişme oranı 1,78 ‘den 1,73 ’e azalırken, %4,3 OA içeren hidrojelin denge şişme oranının 1,70 ‘den 1,57 ‘ye azaldığı belirlenmiştir.

Sıcaklığın 35 ^{0}C ‘den 45 ^{0}C ‘ye arttırılmasıyla hidrojellerin denge şişme oranlarının azaldığı, sonraki sıcaklıklarda ise hemen hemen sabit kaldığı bulunmuştur.

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin 4,15mM ‘lık SDS çözeltisi içindeki ve saf su içindeki şişme davranışları karşılaştırıldığında, her ikisinde de sıcaklığın artmasıyla en fazla şişme %1,7 OA içeren hidrojelde olduğu görülmektedir. Faz geçiş sıcaklığı sudaki hidrojellerde 35 ^{0}C, SDS çözeltilerindeki hidrojellerde 27-35 ^{0}C sıcaklık aralığında bulunmuştur. Sudaki hidrojellerin faz geçiş sıcaklıkları daha yüksek olmasına karşın SDS ‘deki hidrojellerin şişme oranları daha fazladır. Ayrıca su içindeki hidrojellerin önce büzülme, sonra şişme davranışı sergilediği gözlenirken; SDS ‘ deki hidrojellerin önce az miktarda büzülme, sonra şişme, sonra tekrar büzülme davranışı sergilediği gözlenmiştir.

Yüzey aktif maddenin bağlı olduğu iyonik jellerin saf sudaki kopolimer jellerinden daha düşük hacim değişimi göstermesi yüzey aktif madde ile jel arasındaki etkileşim ile açıklanabilir. Yüzey aktif maddenin jele bağlandığı tabakada negatif yük yoğunluğu meydana gelir. Böylece yüzey aktif madde bağlı jellerdeki polimer örgüsündeki yük yoğunluğu kopolimer jellerindekine oranla daha yüksektir. Ancak yüzey aktif madde içindeki jellerdeki yük yoğunluğu düşer ve sıfıra yaklaşır ve yüksek sıcaklıklarda jel büzülür. Bu yüzden yüzey aktif madde bağlı jellerin faz geçiş sıcaklığı kopolimer jellerinkinden düşüktür (14).

8,3mM SDS çözeltisi içindeki, farklı miktarlarda OA monomerinin varlığında sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin 10-60 ^{0}C sıcaklıkları arasındaki denge şişme oranlarının verildiği Şekil 7.11; incelendiğinde;

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranı 10 ^{0}C 'den 20 ^{0}C 'ye kadar yavaşça azalmakta, 20-37 ^{0}C arasında artmakta, 37-45 ^{0}C aralığında azalmakta ve sıcaklığın 60 ^{0}C 'ye artmasıyla sabitlenmektedir. Bu çalışmada; hidrojellerin faz geçiş sıcaklık aralığı OA miktarından etkilenmemektedir. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin OA miktarının % 1,7 'den % 4,3 'e kadar artması ile 10 ^{0}C 'deki denge şişme oranları 3,09 'dan 2,58 'e, 60 ^{0}C 'deki denge şişme oranları 4,02 'den 3,46 'ya azalmıştır. Bu durum; hidrofobik karakterli OA miktarının artması ile hidrojellerin denge şişme oranlarının azaldığını göstermektedir.

OA miktarının %1,7 olduğu P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelinin sıcaklığın 10 ^{0}C 'dan 20 ^{0}C 'a artmasıyla denge şişme oranı 3,09 'dan 2,98 'e azalırken, %4,3 OA içeren hidrojelin sıcaklığın 10 ^{0}C 'dan 20 ^{0}C 'a artmasıyla denge şişme oranının 2,58 'den 2,40 'a azaldığı belirlenmiştir.

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin faz geçiş sıcaklığı olan 20-37 ^{0}C sıcaklık aralığında; OA miktarının %1,7 olduğu P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelinin sıcaklığın 20 ^{0}C 'dan 37 ^{0}C 'a artmasıyla denge şişme oranın 2,98 ' den 4,61 'e arttığı, molce %4,3 OA içeren hidrojelin ise denge şişme oranının 2,40 'dan 3,84 'e arttığı bulunmuştur.

37-60 ^{0}C sıcaklık aralığında ise; sıcaklığın artmasıyla molce %1,7 OA içeren hidrojelin denge şişme oranı 4,61 'den 4,02 'e azalırken, %4,3 OA içeren hidrojelin denge şişme oranının 3,84 'den 3,46 'ya azaldığı belirlenmiştir.

Sıcaklığın 37 ^{0}C 'den 45 ^{0}C 'ye arttırılmasıyla hidrojellerin denge şişme oranlarının azaldığı, sonraki sıcaklıklarda ise hemen hemen değişmediği gözlenmiştir.

Şekil 7.11 ‘de verilen 16,6mM SDS çözeltisi içindeki, farklı miktarlarda OA monomerinin varlığında sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranları 10-60 ^{0}C sıcaklıkları arasında incelendiğinde;

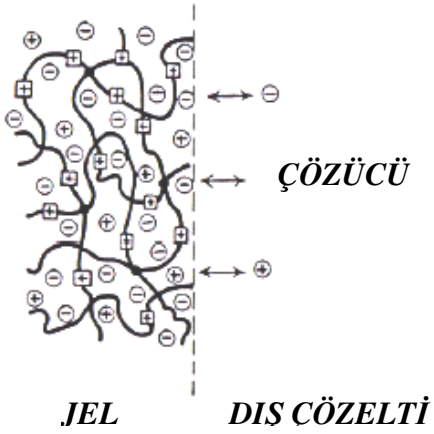
P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranının 15 ^{0}C ‘ye kadar azaldığı, faz geçiş sıcaklık aralığı olan 15-39 ^{0}C arasında arttığı, 41 ^{0}C ‘de azaldığı ve 41-60 ^{0}C aralığında hemen hemen değişmediği görülmüştür. Bu çalışmada; hidrojellerin faz geçiş sıcaklık aralığı OA miktarından etkilenmezken, bu hidrojellerin OA miktarının % 1,7 ‘den % 4,3 ‘e kadar artması ile 10 ^{0}C ‘deki denge şişme oranları 4,79 ‘dan 2,77 ‘ye, 60 ^{0}C ‘deki denge şişme oranları 7,07 ‘den 5,15 ’e azalmıştır.

OA miktarının %1,7 olduğu P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelinin sıcaklığın 10 ^{0}C ‘dan 15 ^{0}C ‘a artmasıyla denge şişme oranı 4,79 ‘dan 4,92 ‘ye artarken, %4,3 OA içeren hidrojelin sıcaklığın 10 ^{0}C ‘dan 15 ^{0}C ‘a artmasıyla denge şişme oranının 2,77 ‘den 2,68 ‘e arttığı belirlenmiştir. Yani, jellerde OA ‘ın mol yüzdesi arttıkça sürekli bir faz geçişi gözlenmektedir. Bu durum, hem yüzey aktif madde derişimi hem de hidrojeldeki OA miktarı arttıkça hidrofobik etkileşimlerin de artması ve böylece faz geçişinin gözlenmesini engellemesi sebebiyle olabilir.

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin faz geçiş sıcaklığı olan 15-39 ^{0}C sıcaklık aralığında; OA miktarının %1,7 olduğu P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelinin sıcaklığın 15 ^{0}C ‘dan 39 ^{0}C ‘a artmasıyla denge şişme oranın 4,92 ‘den 7,25 ‘e arttığı, %4,3 OA içeren hidrojelin ise denge şişme oranının 2,68 ‘den 5,14 ‘e arttığı belirlenmiştir. Molce %1,7 OA içeren hidrojelin denge şişme oranı sıcaklığın 41 ^{0}C ‘a çıkarılmasıyla azaldığı ancak sonraki sıcaklıklarda hemen hemen sabit kaldığı, %4,3 OA içeren hidrojelin denge şişme oranının ise sıcaklığın 60 ^{0}C ’a kadar çıkarılmasıyla artmaya devam ettiği ancak bu artışın sabit kabul edilebilecek kadar az olduğu bulunmuştur.

Jel içindeki ve çözelti ortamındaki iyon derişimlerinin farklı olmasına bağlı olarak jel şişme–büzülme davranışı göstermektedir. Jel dışındaki iyon derişimi fazlaysa jel büzülme davranışı gösterir. Bu olay, jel içindeki iyonlar ve çözeltideki karşıt iyonlar sebebiyle oluşan osmotik basınç farkıyla gerçekleşmektedir (12).

Elektrolit çözeltisi ile denge içindeki şişmiş bir jelin şekli Şekil 7.12 ‘de gösterilmiştir.



Şekil 7.12. Şişmiş durumdaki iyonik bir jelin, jel dışındaki elektrolit çözeltisi ile dengesi.

Jel içindeki ve çözelti ortamındaki iyon derişimlerinin farklı olmasına bağlı olarak iyonik bir jele ait şişme–büzülme davranışının gösterildiği Şekil 7.12 incelendiğinde; eğer iyonik bir jelin içerisindeki iyon derişimi, jel dışı çözelti ortamındaki iyon derişiminden fazla ise, jel içindeki ve dışındaki kimyasal potansiyellerin eşitlenip bir dengenin oluşması için, jel içerisine çözelti ortamındaki çözücünün difüzyonu gerçekleşir ve jel buna bağlı olarak şişme davranışı göstermektedir.

Eğer jel dışı çözelti ortamındaki iyon derişimi, jel içi iyon derişiminden fazla ise, her iki ortam arasındaki osmotik basınç farkından dolayı, dış çözelti jel içerisindeki çözücüyü iç ve dış ortamlarının kimyasal potansiyelleri eşitlenene

kadar difüzlemekte ve jel buna bağlı olarak büzülme davranışı göstermektedir.

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri saf su içerisinde sıcaklıkla dönüşümlü faz geçiş davranışı gösteren bir özelliğe sahipken, farklı derişimlerde SDS çözeltilerindeki bu hidrojellerin, SDS 'nin artan derişimleriyle genelde sıcaklığa pozitif bağlı hale geldiği gözlenmektedir. Başka bir ifadeyle, su içindeki hidrojeller önce büzülme sonra şişme davranışı gösterirken, 4,15mM ve 7,8mM 'lık SDS çözeltileri içinde tekrar büzülme davranışı, 16,6mM 'lık SDS derişiminde ise sürekli şişme davranışı gösterdiği belirlenmiştir.

Sıcaklık 10 ^{0}C 'den 60 ^{0}C 'ye arttırıldığında, farklı miktarlarda hidrofobik karakterli OA monomeri içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin, 4,15; 8,3 ve 16,6mM 'lık SDS sulu çözeltileri içindeki denge şişme oranının sıcaklığa bağlılığı incelendiğinde (Şekil 7.11);

Hidrofobik karakterli OA monomerinin artışıyla sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin her üç derişimdeki SDS çözeltileri içerisinde, yapısında % 1,7 mol oranında hidrofobik karakterli OA monomeri içeren hidrojellerin, yapısında % 4,3 mol oranında OA içeren hidrojellerinden daha yüksek denge şişme oranlarına sahip olduğu görülmektedir. OA miktarının fazla olduğu jellerde, hidrojelin hidrofobik karakter kazanmasıyla jel içerisine çözücü ortamından çözücünün difüzlenmesi azalmış ve buna bağlı olarak şişme oranı da azalmıştır.

Hidrofobik karakterli OA monomerinin dört farklı bileşiminde hazırlanan P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinde, içerisine konuldukları SDS çözeltilerinin derişimlerinin artmasıyla, aynı bileşimdeki P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranlarının da orantılı bir şekilde arttığı görülmektedir.

10 ^{0}C sıcaklıktaki 4,15mM ve16,6 mM derişimlerinde SDS çözeltilerindeki 1,7 mol yüzdesinde OA monomeri içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin, denge şişme oranları sırasıyla 1,84 ve 4,79 iken, 60 ^{0}C sıcaklıktaki denge şişme oranları sırasıyla 1,73 ve 7,07 olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca; 10 ^{0}C sıcaklıktaki 4,15mM ve 16,6mM derişimlerinde SDS çözeltilerindeki, %4,3 mol yüzdesinde OA monomeri içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin, denge şişme oranları sırasıyla 1,73 ve 2,77 iken, 60 ^{o}C sıcaklıktaki denge şişme oranları sırasıyla 1,57 ve 5,15 olduğu görülmektedir.

Bu durum, çözeltideki yüzey aktif madde derişiminin artması ile hidrojel içindeki iyon derişiminin, hidrojel dışındaki karşıt iyon derişiminden (Na^+) fazla olması ile açıklanabilir. İyonik jel dışındaki Na^+ iyon derişimi artışı ile çözeltinin ozmotik basıncı, jel içindeki ozmotik basınçtan büyük olmaktadır. Bu nedenle, jelin içindeki ve dışındaki osmotik basınç denkliği kurulana kadar çözeltiden jel içerisine su molekülleri difüzlenmektedir. Böylece artan SDS derişimi ile P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranlarının da arttığı gözlenmiştir.

Yüzey aktif maddelerin hidrojele tutunmasının artışı ile hidrojellerin yük yoğunluğu artar ve böylece şişme dengeleri artar (12).

Yüzey aktif madde-polimer kompleksinin oluşum mekanizması; hidrofobik etkiler tarafından polimer molekülleri ve yüzey aktif maddeler arasındaki kendiliğinden oluşum veya polimer üzerindeki yüzey aktif madde anyonik birimlerinin adsorpsiyonu veya yüzey aktif misellerinin oluşumu ile açıklanmaktadır (4).

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin anyonik yüzey aktif madde olan SDS ‘nin artan derişimlerindeki sıcaklık çalışması incelendiğinde; hacim faz geçiş sıcaklıklarının ve maksimum şişme değerlerinin arttığı gözlenmiştir.

Sodyum dodesil sülfat (SDS) ve dodesiltrimetilamonyum klorür (DTAC) gibi iyonik yüzey aktif maddelerin, noniyonik N-isopropil akrilamit jellerinin (NIPA) hacim-faz geçişine termal olarak etkisinin incelendiği bir çalışmada, SDS veya DTAC derişiminin artışı ile hidrojellerin hacim faz geçiş sıcaklığının ve denge şişme oranlarının arttığı gözlenmiştir (14).

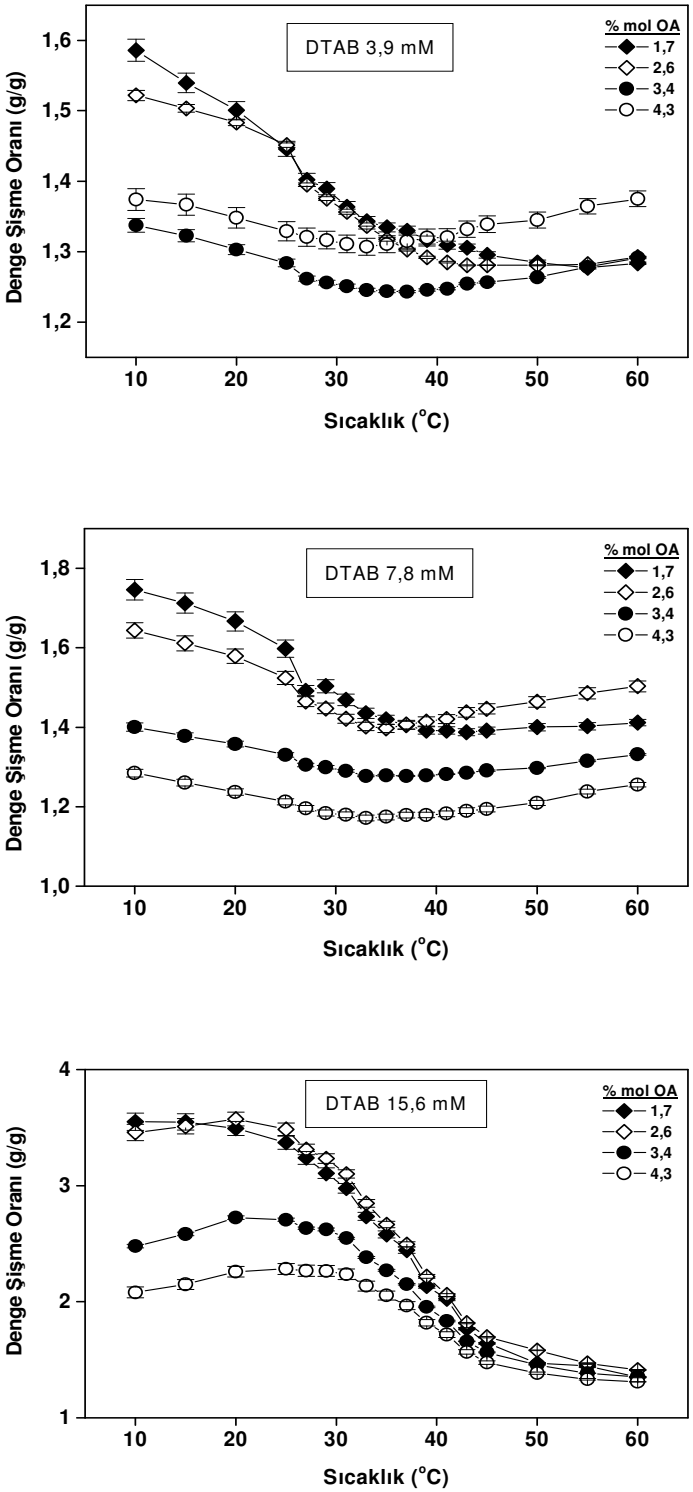
Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeler kullanıldığında, şişme oranının artışı ile faz geçiş sıcaklığı da artmaktadır (13).

Sonuç olarak; hidrofobik karakterli OA monomerinin %1,7; %2,6; %3,4 ve % 4,3 miktarlarında sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin, 4,15 mM; 8,3 mM ve 16,6 mM SDS çözeltilerindeki şişme davranışları ve faz geçiş sıcaklıkları incelendiğinde; hidrojellerin içerdiği OA miktarı arttıkça şişmelerinin azaldığı, içinde bulundukları yüzey aktif madde çözeltilerinin derişimi arttıkça hidrojellerin şişmelerinin ve faz geçiş sıcaklıklarının arttığı gözlenmiştir. Saf sudaki hidrojellerle SDS çözeltileri içindeki hidrojeller karşılaştırıldığında da yine denge şişme oranlarının arttığı belirlenmiştir. Ancak sudaki jeller dönüşümlü faz geçiş davranışı gösterirken, SDS çözeltilerindeki hidrojellerin artan SDS derişimleriyle sıcaklığa pozitif duyarlılık kazandığı gözlenmiştir.

7.6.2. Katyonik yüzey aktif madde (DTAB) çözeltileri içindeki P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi

Yapılan bir çalışmada; P(DMAPMA-ko-MBAAm) hidrojellerinin şişme dengesi, DTAB ve SDS sulu çözeltilerinde sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Saf suda bu hidrojellerin 30-40 ^{0}C sıcaklık aralığında kesikli bir faz geçişi gösterdiği ancak yüzey aktif madde eklenmesi ile geçişin kesikliden sürekliğe doğru olduğu bulunmuştur. Bu olay yüzey aktif maddenin hidrofobik etkileşimlerle iyonik olmayan P(DMAPMA-ko-MBAAm) hidrojellerine tutunması sonucu polielektrolit hidrojellere dönüşümüyle açıklanmıştır (12).

Sıcaklık 10 ^{0}C ’den 60 ^{0}C ‘ye arttırıldığında, farklı miktarlarda hidrofobik karakterli OA monomeri içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin, 3,9; 7,8 ve 15,6mM ‘lık DTAB sulu çözeltileri içindeki denge şişme oranının sıcaklığa bağlılığı Şekil 7.13 ’de gösterilmiştir.



Şekil 7.13. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin farklı derişimlerdeki DTAB çözeltileri içerisindeki OA miktarına bağlı denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi.

Şekil 7.13 incelendiğinde; hidrofobik özellikli OA monomerinin dört farklı bileşiminde hazırlanan P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranlarının, farklı derişimlerdeki bazı DTAB çözeltileri içerisinde sıcaklığa negatif bağlılık gösterdiği gözlenmektedir. Bu hidrojellerin sıcaklığın fonksiyonu olarak benzer şişme davranışları gösterdikleri belirlenmiştir. Bununla birlikte P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin DTAB çözeltilerinin üç derişiminde de %1,7 ve %2,6 OA içeren hidrojellerin sürekli bir faz geçişi ile sıcaklığın artması ile büzülme, %3,4 ve %4,3 OA içeren hidrojellerin ise sıcaklığın artması ile önce büzülme sonra şişme davranışı gösterdikleri fakat genel olarak sürekli bir faz geçişi gösterdikleri belirlenmiştir.

Termodinamik olarak bir sistemin sıcaklığı arttırıldığında genelde sistemin entropiside lineer olarak artar. NIPA jelleri ise sıcaklık arttıkça büzülür. Polimer örgüsünün entropisinin azalması ile NIPA jelleri büzülme davranışı gösterirler (13).

NIPA jellerinde olduğu gibi, farklı derişimlerdeki DTAB yüzey aktif madde çözeltileri içindeki P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri sıcaklığın artmasıyla büzülme davranışı gösterirler ve bu da sistemin entropisinin azaldığını göstermektedir. Ancak, sıcaklığın daha da arttırılmasıyla hidrojellerin sürekli faz geçişi göstermeleriyle birlikte bazı komposizyonların yavaş yavaş şişme eğiliminde oldukları da görülmektedir.

Faz geçiş süresince sıcaklığın artmasıyla hidrojellerin büzülme davranışı göstermeleri; düşük sıcaklıklarda, DTAB katyonik yüzey aktif maddenin $CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3^+$ kısmı polimerin karbonil (C=O) gruplarıyla etkileşerek, fiziksel bir çapraz bağlanmaya neden olmasından kaynaklanabilir. Bu durum, düşük sıcaklıklarda DTAB derişimi arttıkça daha da etkin olmakta ve P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri büzülme davranışı göstermektedir.

Şekil 7.13 incelendiğinde, DTAB ‘ın üç farklı derişiminde de farklı miktarlarda OA içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranları, hidrojellerin içerisindeki OA miktarının artışıyla azalmaktadır. Bu durum; jellerdeki hidrofobik karakterin artışıyla fiziksel zincir takılmalarının meydana gelmesi ve buna bağlı olarak şişme değerlerinin azalmasıyla açıklanabilir.

Yüzey aktif madde moleküllerine bağlı hidrojellerin denge şişme oranı, yüzey aktif madde molekülünün $–O–SO_3^-$ ve $–N^+ (CH_3)_3$ gibi suya bağlı gruplarına bağlıdır. $–O–SO_3^-$ gibi iyonlar sadece su molekülünün ilk tabakasında tutunabilirler. Genel olarak, yüklü yüzey aktif maddelerin bağlanmasının artması ile hidrojellerin yük yoğunluğu artmakta ve böylece şişme dengeleri artmaktadır (12).

Şekil 7.13 ‘e genel olarak bakıldığında, DTAB ‘ın artan derişimleriyle P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranlarının genelde arttığı görülmektedir.

3,9mM DTAB çözeltisi içindeki, farklı miktarlarda OA monomerinin varlığında kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranları 10-60 ^{0}C sıcaklıkları arasındaki değişimin gösterildiği Şekil 7.13 incelendiğinde;

%1,7 ve %2,6 OA içeren hidrojellerin 10 ^{0}C ‘deki denge şişme oranının 1,59 ‘dan 1,52 ‘ye azaldığı, 60 ^{0}C ‘deki şişme oranının ise 1,29 ‘dan 1,28 ‘e azaldığı belirlenmiştir. Bu iki kompozisyonda OA miktarının artmasıyla şişme oranı azalmaktadır. Hidrofobik karakterin artmasıyla 10-60 ^{0}C sıcaklık aralığında denge şişme oranları sürekli azalmaktadır. Buna bağlı olarak sürekli faz geçişi göstermektedirler.

Diğer taraftan %3,4 ve %4,3 OA içeren hidrojellerin 10 ^{0}C ‘deki denge şişme oranlarının sırasıyla 1,37 ve 1,34; 60 ^{0}C ‘deki şişme oranlarının ise 1,37 ve 1,29 olduğu belirlenmiştir. Bu iki hidrojelde ise sıcaklığın 10 ^{0}C ‘den 60 ^{0}C ‘a

artırılmasıyla 35 ^{0}C ‘a kadar denge şişme oranları yavaşça azalmakta sonraki sıcaklıklarda ise yavaşça artmaktadır. Bu iki hidrojelin sürekli faz geçişi gösterdiği belirlenmiştir.

OA miktarının %4,3 olduğu P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelinin sıcaklığın 10 ^{0}C ‘dan 35 ^{0}C ‘a artmasıyla denge şişme oranının 1,37 ‘den 1,31 ‘e azaldığı, molce %3,4 OA içeren hidrojelin sıcaklığın 10 ^{0}C ‘dan 20 ^{0}C ‘a artmasıyla denge şişme oranının 1,34 ‘den 1,29 ‘a azaldığı belirlenmiştir. OA miktarının %2,6 olduğu hidrojelin sıcaklığın 10 ^{0}C ‘dan 60 ^{0}C ‘a artmasıyla denge şişme oranının 1,52 ‘den 1,29 ‘a azaldığı, molce %1,7 OA içeren hidrojelin ise sıcaklığın artmasıyla denge şişme oranının 1,59 ‘dan 1,28 ‘e azaldığı bulunmuştur.

7,8mM DTAB çözeltisi içindeki, hidrofobik OA monomerinin artışıyla sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin 10-60 ^{0}C sıcaklık aralığında denge şişme oranlarının değişiminin gösterildiği Şekil 7.13 incelendiğinde; %1,7 OA monomeri içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin 10 ^{0}C sıcaklıktaki şişme oranının 1,74 iken, 60 ^{0}C sıcaklıktaki denge şişme oranının 1,41 olduğu, %4,3 OA monomeri içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin 10 ^{0}C sıcaklıkta denge şişme oranının 1,28 iken, 60 ^{0}C sıcaklıktaki denge şişme oranının 1,25 olduğu belirlenmiştir. Buda gösterir ki; hidrofobik karakterli OA miktarının artması ile hidrojellerin şişme oranı azalmaktadır. 7,8mM ‘lık DTAB çözeltisindeki hidrojellerin denge şişme oranları sıcaklığın artmasıyla sürekli azalmaktadır. Ancak 39 ^{0}C ‘den sonraki sıcaklıklarda şişme oranındaki bu azalışın sabit kabul edilebilecek kadar çok az olduğu görülmektedir. Sonuç olarak bu hidrojellerin sürekli bir faz geçişi gösterdikleri söylenebilir.

15,6mM DTAB çözeltisi içindeki, farklı miktarlarda OA monomerinin varlığında kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranları 10-60 ^{0}C sıcaklıkları arasındaki değişimin gösterildiği Şekil 7.13 incelendiğinde;

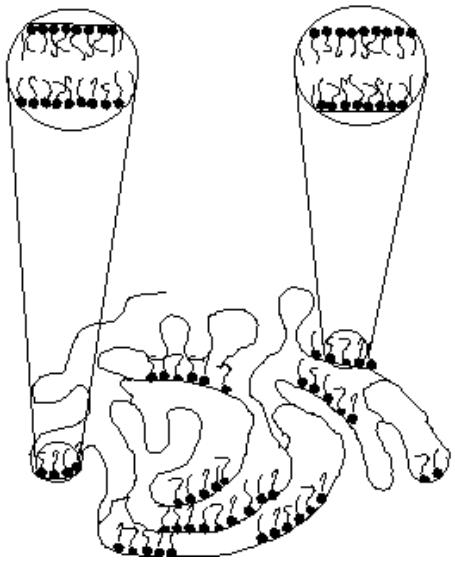
%1,7 OA monomeri içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin 10 ^{0}C sıcaklıktaki şişme oranının 3,55 iken, 60 ^{0}C sıcaklıktaki denge şişme oranının 1,35 olduğu, %4,3 OA monomeri içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin 10 ^{0}C sıcaklıkta denge şişme oranının 2,08 iken, 60 ^{0}C sıcaklıktaki denge şişme oranının 1,31 olduğu belirlenmiştir. OA miktarından bağımsız olarak bakıldığında 15,6mM 'lık DTAB çözeltisindeki hidrojellerin denge şişme oranlarının sıcaklığın artmasıyla sürekli azaldığı gözlenmektedir. Sonuç olarak bu hidrojellerin sürekli bir faz geçişi gösterdikleri söylenebilir.

Dört farklı bileşimde OA varlığında sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin sıcaklığa karşı gösterdiği davranışlar, su içerisinde dönüşümlü faz geçiş sıcaklığı gösterdikleri, anyonik yüzey aktif madde olan SDS çözeltileri içerisinde sıcaklığa genelde pozitif bağlılık gösterdikleri, katyonik yüzey aktif madde olan DTAB 'ın 3,9 ve 7,8 derişimlerinde çok az negatif bağlılık ya da sürekli faz geçişi gösterdikleri, DTAB 'ın kritik misel derişiminde (cmc) ise sıcaklığa pozitif bağlılık göstererek sürekli bir faz geçişi gösterdiği belirlenmiştir.

Anyonik yüzey aktif madde olan SDS çözeltilerindeki P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri sıcaklığa pozitif bağlılık gösterirken, katyonik yüzey aktif madde olan DTAB çözeltileri içinde bu hidrojellerin sıcaklığa negatif bağlılık gösterdikleri bulunmuştur.

Bu durum, katyonik yüzey aktif madde olan DTAB 'ın $-N^+(CH_3)_3$ gibi grubunun, P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin C=O gibi gruplarıyla fiziksel çapraz bağlanma yapmasıyla ve SDS moleküllerinin hidrojellerin yüzeyine daha fazla serbest moleküler şeklinde tutunmasıyla açıklanabilir.

Yüzey aktif maddenin polimerin yüzeyine serbest moleküler şeklinde tutunması Şekil 7.14 'de gösterilmiştir.



Şekil 7.14. Yüzey aktif maddenin polimerin yüzeyine serbest moleküler tutunması (51).

Yüzey aktif maddenin polimerin yüzeyine serbest moleküler halde tutunması, hidrojel içindeki iyon derişiminin hidrojel dışı çözelti ortamından daha fazla olması sonucu oluşan osmotik basınç farkı ile jelin içerisine dış çözelti ortamından çözücü difüzyonunun olması şeklinde açıklanabilir.

Hidrofobik karakterli OA monomerinin dört farklı bileşiminde hazırlanan P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinde, içerisine konuldukları DTAB çözeltilerinin derişimlerinin artmasıyla, aynı bileşimdeki P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranlarının genel olarak arttığı görülmektedir.

Buna göre; 10 ^{0}C sıcaklıktaki 3,9mM ve 15,6mM derişimlerinde SDS çözeltilerindeki %1,7 mol yüzdesinde OA monomeri içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin, denge şişme oranları sırasıyla 1,59 ve 3,55 iken, 60 ^{0}C sıcaklıktaki denge şişme oranları sırasıyla 1,28 ve 1,35 olarak belirlenmiştir.

Ayrıca; 10 ^{0}C sıcaklıktaki 3,9mM ve 15,6mM derişimlerinde DTAB çözeltilerindeki, 4,3 mol yüzdesinde OA monomeri içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin, denge şişme oranları sırasıyla 1,37 ve 2,08 iken, 60 ^{o}C sıcaklıktaki denge şişme oranları sırasıyla 1,37 ve 1,31 olduğu bulunmuştur.

Bu durum, çözeltideki yüzey aktif madde derişiminin artması ile hidrojel içindeki iyon derişiminin, hidrojel dışındaki karşıt iyon derişiminden (Br^-) fazla olması ile açıklanabilir. İyonik jel dışındaki Br^- iyon derişimi artışı ile çözeltinin ozmotik basıncı, jel içindeki ozmotik basınçtan büyük olmaktadır. Bu nedenle, jelin içindeki ve dışındaki osmotik basınç denkliği kurulana kadar çözeltiden jel içerisine su molekülleri difüzlenmektedir. Böylece artan DTAB derişimi ile P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranlarının da arttığı gözlenmiştir.

SDS ve DTAB çözeltileri içindeki P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin denge şişme oranlarının farklı olduğu görülmektedir. Bu sonuç, çözelti içindeki karşıt iyon derişimlerinin ve yüzey aktif madde molekülleriyle P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin elektrostatik etkileşimlerinin farklı olmasından kaynaklanabilir.

SDS molekülleri, P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yüzeyine serbest molekül olarak daha fazla tutunduğundan bu hidrojeller, SDS çözeltileri içerisinde daha fazla şişerken; DTAB molekülleri, P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yüzeyine daha fazla misel olarak tutunduğundan bu hidrojeller, DTAB çözeltileri içerisinde daha az şişmektedir.

7.7. Farklı Miktarlarda OA Monomeri İçeren P(DEMA-ko-VP/OA) Hidrojellerinin Yüzey Aktif Madde (SDS, DTAB) Adsorpsiyonu

Atom veya moleküllerin bir katı yüzeye tutunması adsorpsiyon olarak, başka bir ifade ile yüzeye soğurma olarak bilinir. Bu olaydaki katıya adsorplayıcı (soğurucu), yüzeye tutunan maddeye ise adsorplanan (soğurulan) denir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir (56).

Adsorpsiyon sırasında birbirine değen adsorplayıcı ve adsorplanan arasında bir ara yüzey oluşur. Bu ara yüzeyde katının elektrostatik kuvvetleri, kovalent bağ kuvvetleri ve Van der Waals kuvvetleri ile adsorplanan moleküller arasında etkileşimler olur (15).

Hidrofobik OA monomeri içeren P(DEMA-ko-VP/OA) polimerleri ile yüzey aktif maddeler arasındaki hidrofobik etkileşimlerden kaynaklanan yüzey aktif madde adsorpsiyonu *moleküler lüminesans spektrometri* tekniği kullanılarak belirlenmiştir.

Çeşitli dalga boylarında ışın içeren bir demet, şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Buna *ışının absorplanması* denir (56).

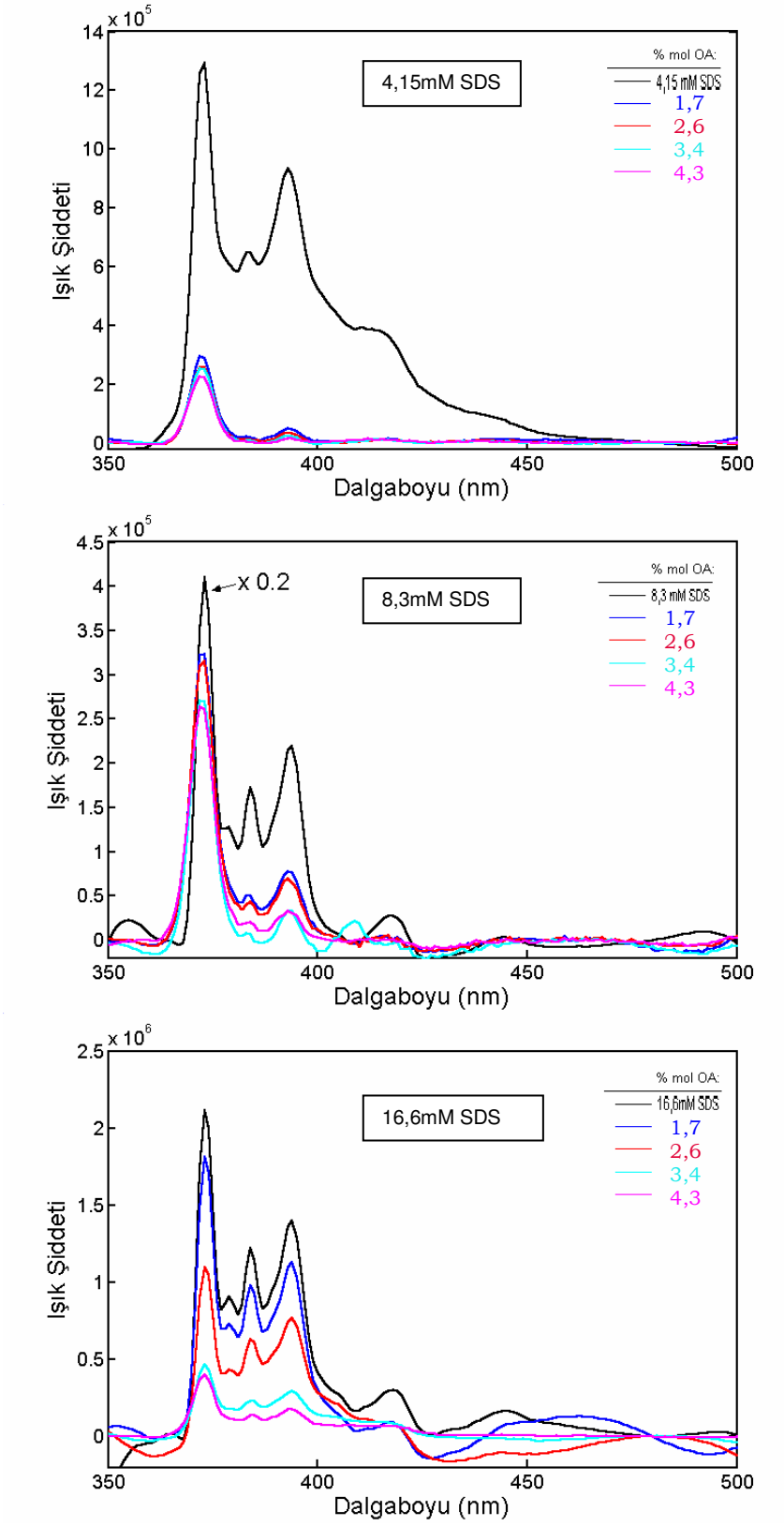
Birçok madde lüminesans özelliği gösterir. Fotolüminesans, bir maddenin absorpladığı bir ışını aynı veya daha uzun dalga boyunda bir ışın olarak geri vermesi özelliğidir. Bu özellik, floresans (kısa süreli) ve fosforesans (uzun süreli) olmak üzere iki kısma ayrılır (56).

Bir maddenin floresans özelliği, üzerine uygun dalga boyunda bir ışın düşürülür düşürülmez başlar ve ışın kesilir kesilmez de kaybolur. Buna karşı fosferesans özelliği madde üzerine uygun dalga boyu ışın düşürülür düşürülmez başlar ve ışın söndürülünce daha bir süre devam eder (56).

Floresans ölçümleri; hidrofobik karakterli hidrojeller ve yüzey aktif madde arasındaki hidrofobik etkileşimden kaynaklanan yüzey aktif madde adsorpsiyonunun belirlenmesinde kullanılmıştır. Burada jelin hidrofobik karakteri arttıkça yüzey aktif madde adsorpsiyonu da artmaktadır.

Bu çalışmada hidrofobik karakterli OA monomerinin belli miktarlardaki artışına göre sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri kullanılmıştır. Floresans ölçümleri ile hidrofobik karakterli P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin belirli derişimlerdeki anyonik ve katyonik yüzey aktif madde çözeltilerindeki adsorpsiyonları incelenmiştir. Floresans ölçümleri, moleküler lüminesans spektrometresi ile 350-500 nm ışınım aralığında yapılmıştır. Çözeltiler 330 nm ‘de uyarılmıştır.

Hidrofobik OA monomerinin mol % ‘sinin 1,7 ‘den 4,3 ‘e artmasıyla sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerin, üç farklı derişimde hazırlanan anyonik yüzey aktif madde olan SDS çözeltilerindeki floresans spektrumları Şekil 7.15 ‘de verilmiştir.



Şekil 7.15. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin farklı derişimlerdeki SDS çözeltileri içerisindeki OA miktarına bağlı floresans spektrumları

Şekil 7.15 ’de adsorpsiyon çalışmasına ait lüminesans spektrumları incelendiğinde; çeşitli derişimlerde hazırlanan ve içerisinde jel bulunmayan SDS çözeltilerine gönderilen ışık şiddeti I_o ve OA miktarının artışına göre sentezlenmiş hidrojellerin içinde bulunduğu SDS çözeltilerinin içinden geçen ışık şiddetleri I olmak üzere, içerisinde jel olmayan saf çözeltilerin daha yüksek lüminesans verdiği görülmektedir.

Floresans tekniğinin kullanıldığı bir çalışmada, çeşitli yüzey aktif maddelerle florokarbon-modifiye (NA F_2) polielektrotların etkileşimi ve PNIPAM ‘ın (NA L_2) floresansı çalışılmıştır. Bunun için pirin kullanılmıştır. Sudaki pirinin floresans emisyon spektrumu için bulunan değerin, diğer iki hidrojel için bulunan değerlerden daha büyük çıktığı belirtilmiştir. Bu da, her iki hidrojelde de hidrofobik etkileşmenin olması ile açıklanmıştır (15).

Yüzey aktif madde molekülleri ile P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin etkileşmesi, yüzey aktif madde molekülünün $–O–SO_3^-$ ve $–N^+ (CH_3)_3$ gibi gruplarına bağlıdır. I değerinin azalması; hidrojel ile yüzey aktif madde molekülleri arasındaki hidrofobik etkileşimlere bağlı olarak jeldeki adsorpsiyonun artması şeklinde açıklanabilir.

Hidrofobik karakterli P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yüzey aktif madde adsorpsiyonları belirlenirken floresans spektrumlarından elde edlien I_0 / I oranları kullanılmıştır. SDS ‘nin üç farklı derişimi içindeki P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yapısındaki OA monomerinin mol % ’lerinin artışına göre I_0 / I oranları Çizelge 7.4 ‘de verilmiştir.

Çizelge 7.4. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin farklı derişimlerdeki SDS çözeltilerindeki I_0 / I oranları

% mol OA	SDS (mM)	I_0 / I
1,7 2,6 3,4 4,3	4,15	4,36 5,05 5,11 5,72
1,7 2,6 3,4 4,3	8,3	6,28 6,37 7,26 7,64
1,7 2,6 3,4 4,3	16,6	5,56 9,09 21,5 24,9

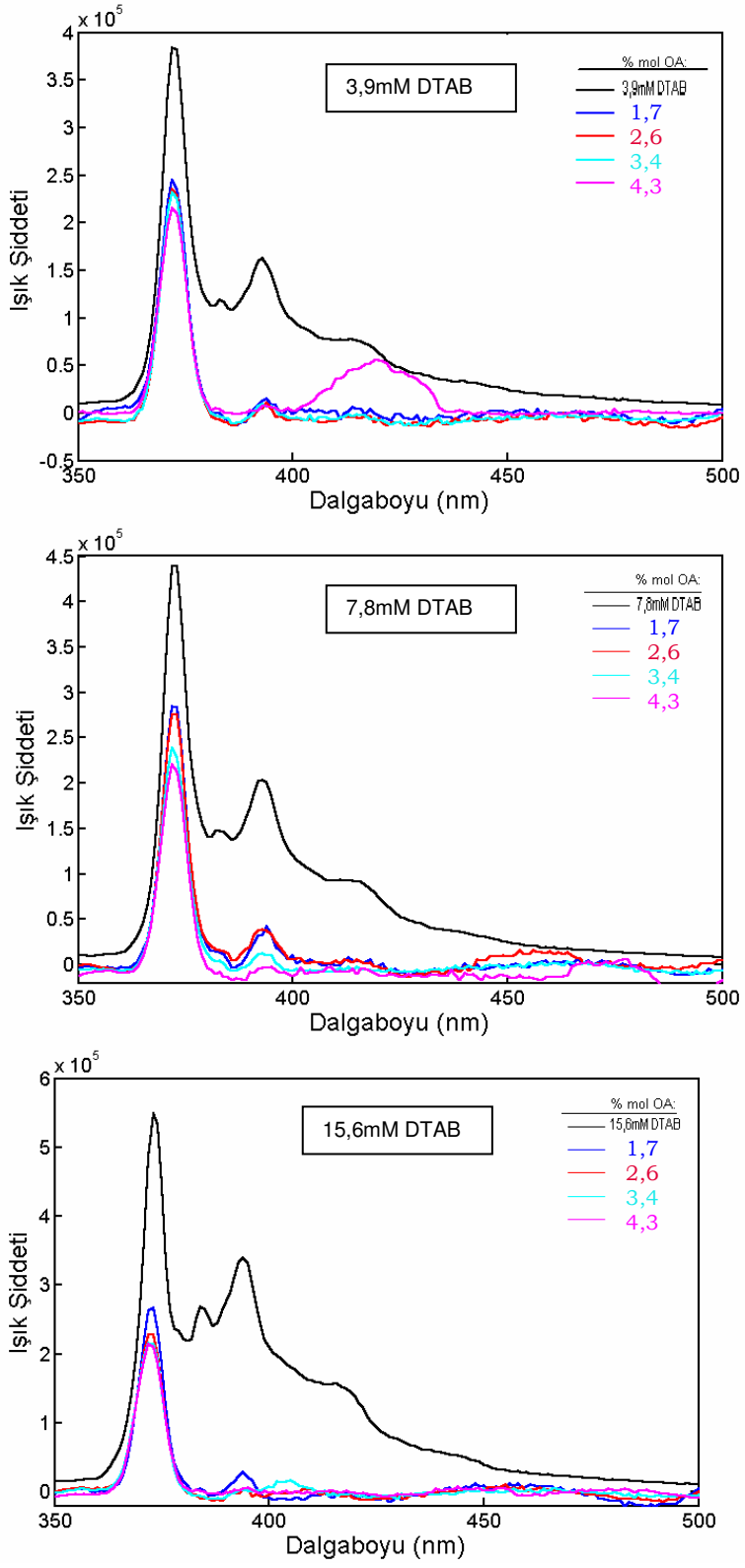
Çizelge 7.4 incelendiğinde; P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerindeki hidrofobik monomer olan OA 'ın mol % 'sinin 1,7 'den 4,3 'e artmasıyla I_0 / I oranlarının düzenli bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum hidrofobik karakterli P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin anyonik yüzey aktif madde olan SDS ile aralarındaki artan hidrofobik etkileşimlere bağlı olarak adsorpsiyonunun artışı şeklinde yorumlanabilir.

Yapılan bir çalışmada; hidrofobik komonomer içeriğinin artması ile I_1 / I_3 oranı (floresans spekturumunda ki ilk ve üçüncü titreşim bandı oranı) azalmaya başmıştır. Hidrofobik modifikasyon düşük I_1 / I_3 değerlerine neden olmuştur (15).

Anyonik yüzey aktif madde olan SDS çözeltileri içindeki P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin I_0 / I oranının SDS 'nin artan derişimleriyle artmakta olduğu belirlenmiştir. Buna göre; SDS 'nin artan derişimiyle çözelti içinden geçen ışığın şiddeti (I_o) de artmaktadır. Bu durum, yüksek derişimde saf yüzey aktif misellerin oluşumunun daha fazla olması ve derişimin artışıyla yüzey aktif madde-polimer etkileşiminin daha güçlü hale gelmesi şeklinde açıklanabilir.

Katyonik yüzey aktif madde olan DTAB 'ın farklı derişimlerdeki çözeltileri için adsorpsiyon çalışması aynı teknik kullanılarak incelenmiştir.

Hidrofobik karakterli OA monomerinin mol % 'sinin 1,7 'den 4,3 'e artmasıyla sentezlenen P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerin, üç farklı derişimde hazırlanan DTAB yüzey aktif madde çözeltilerindeki floresans spektrumları Şekil 7.16 'da verilmiştir.



Şekil 7.16. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin farklı derişimlerdeki DTAB çözeltileri içerisindeki OA miktarına bağlı floresans spektrumları.

Şekil 7.16 incelendiğinde; içerisinde jel olmayan DTAB çözeltilerinin floresans spektrumlarındaki karakteristik piklerinin, P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin bulunduğu DTAB çözeltilerinin floresans spektrumlarındaki karakteristik piklerinden daha şiddetli olduğu belirlenmiştir. Bu durum; yüzey aktif madde ile hidrofobik karakterli polimerler arasındaki güçlü hidrofobik etkileşimler ile açıklanabilir.

Şekil 7.16 incelendiğinde; katyonik yüzey aktif madde olan DTAB çözeltisinin derişiminin 3,9mM 'dan 15,6mM 'a artmasıyla ışık şiddetinin (I_o) 3,8x10^5 'den 5,5x10^5 'e arttığı belirlenmiştir. Bu durum; derişimin artmasıyla saf yüzey aktif madde misellerinin artışı şeklinde açıklanabilir.

Yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu için Floresans spektrumlarından elde edilen I_0 / I oranları kullanılmıştır. Adsorpsiyonun en fazla olduğu, en hidrofobik hidrojelde bu oranın en fazla olması beklenmektedir (57).

DTAB 'ın üç farklı derişimi içindeki P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yapısındaki OA monomerinin mol % 'lerinin artışına göre I_0 / I oranları Çizelge 7.5 'de verilmiştir.

Çizelge 7.5. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin farklı derişimlerdeki SDS çözeltilerindeki I_0 / I oranları

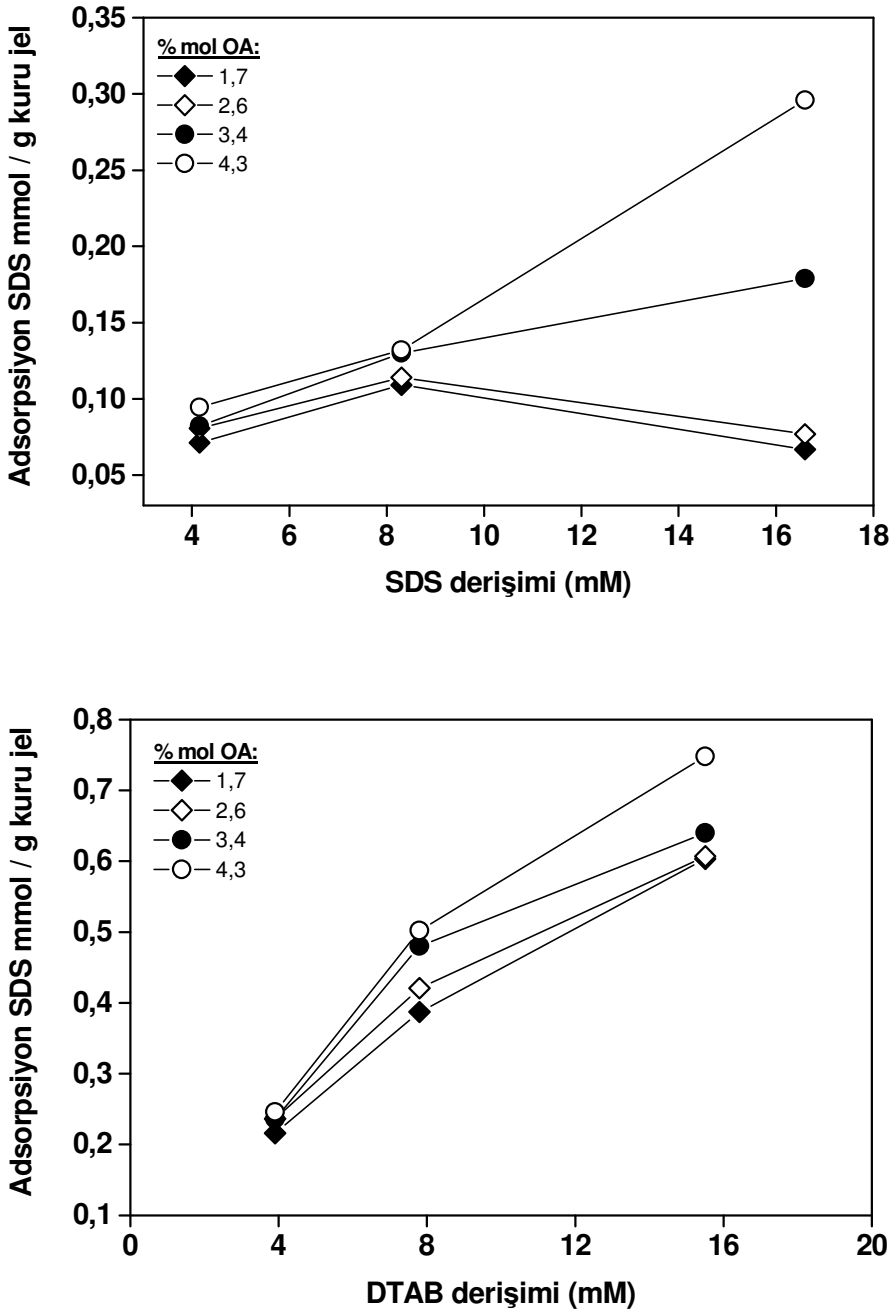
% mol OA	DTAB (mM)	I_0 / I
1,7 2,6 3,4 4,3	3,9	1,57 1,63 1,66 1,78
1,7 2,6 3,4 4,3	7,8	1,54 1,59 1,85 2,00
1,7 2,6 3,4 4,3	15,6	2,06 2,40 2,55 2,57

Çizelge 7.5 incelendiğinde; P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerindeki hidrofobik monomer olan OA 'ın mol % 'sinin 1,7 'den 4,3 'e artmasıyla I_0 / I oranları düzenli bir şekilde artmaktadır. Bu durum hidrojelin hidrofobik karakterinin artışıyla birlikte katyonik yüzey aktif madde olan DTAB 'ın adsorpsiyonunun artması şeklinde yorumlanabilir. Hidrojellerde artan hidrofobiklik ile yüzey aktif madde polimere daha çok tutunmuş ve buna bağlı olarak çözelti ortamında yüzey aktif madde derişiminin azalması ile I_0 / I oranı artmış olabilir.

Diğer taraftan; molce %1,7 OA içeren jellerde I değerleri DTAB derişiminin 3,9 'dan 15,6 'a artmasıyla $2{,}2 \times 10^5$ 'den $2{,}7 \times 10^5$ 'e %4,3 OA içeren hidrojellerde ise $2{,}1 \times 10^5$ 'den $2{,}6 \times 10^5$ 'e, artmıştır. Bu durum, yüksek

derişimde yüzey aktif madde ile hidrofobik karakterli hidrojeller arasındaki etkileşiminin daha fazla olması şeklinde açıklanabilir.

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yapısındaki hidrofobik OA monomerinin artan miktarına karşılık yüzey aktif madde adsorpsiyonları Şekil 7.17 'de verilmiştir.



Şekil 7.17. P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinde OA miktarına bağlı kuru jel başına adsorpsiyonun SDS ve DTAB derişimi ile değişimi.

Şekil 7.17 incelendiğinde; P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yapısındaki hidrofobik karakterli OA monomerinin miktarının artmasıyla, artan SDS ve DTAB derişimlerine bağlı olarak hidrojellerin adsorpsiyonun arttığı gözlenmektedir.

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerindeki OA miktarının artışıyla; 4,15 mM ve 8,3 mM SDS çözeltilerindeki hidrojellerin adsorpsiyonlarında belirgin bir artış olmadığı ancak derişimin 16,6 mM 'a artmasıyla adsorpsiyonun belirgin bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Bununla birlikte; 16,6 mM SDS çözeltisindeki hidrojellerin adsorpsiyonunun düşük mol %'sinde OA monomeri içeren hidrojellerde azaldığı gözlenmektedir.

Bu durum; hidrofobik karakterli OA monomerinin miktarının az olduğu hidrojellerde yüzey aktif maddenin polimerin yüzeyine daha az tutunması şeklinde yorumlanabilir.

DTAB yüzey aktif madde çözeltisindeki P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin adsorpsiyonunun hem hidrojellerdeki OA miktarının artışıyla hem de DTAB derişiminin artışıyla arttığı belirlenmiştir. Ancak DTAB 'ın 3,9 mM derişiminde OA artışıyla hidrojellerin adsorpsiyonunda belirgin bir artış olmadığı, 7,8 mM derişiminde ise bu artışın daha belirgin hale geldiği gözlenmiştir. DTAB 'ın 15,6 mM derişimde ise hem OA artışıyla hem de derişimin artışıyla hidrojellerin adsorpsiyonunun belirgin bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Bu durum; OA miktarının artmasının hidrojel ile yüzey aktif madde arasındaki hidrofobik etkileşimlerin artmasına neden olması ve artan hidrofobik etkileşimlerle de yüzey aktif maddenin polimer yüzeyine daha çok tutunması şeklinde yorumlanabilir.

Şekil 7.17 incelendiğinde; SDS ve DTAB çözeltileri içindeki P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin, yapı içerisindeki artan hidrofobik karakterli OA monomerine bağlı, adsorpsiyonlarının farklı olduğu görülmektedir. Bu sonuç, çözelti içindeki karşıt iyon derişimlerinin ve yüzey aktif madde molekülleriyle hidrojellerin elektrostatik etkileşimlerinin farklı olmasından kaynaklanabilir.

SDS molekülleri, P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yüzeyine misel olarak daha az tutunduğundan bu hidrojellerin anyonik yüzey aktif madde olan SDS çözeltileri içerisindeki adsorpsiyonları daha azken; DTAB molekülleri,

P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yüzeyinde daha fazla misel olarak tutunduğundan bu hidrojellerin katyonik DTAB çözeltileri içerisindeki adsorpsiyonları daha yüksek çıkmıştır.

8. SONUÇLAR

- P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri; sabit miktarlarda DEMA, VP monomerleri ve farklı miktarlarda hidrofobik karakterli OA monomeri varlığında, EGDMA çapraz bağlayıcısı ile APS-TEMED başlatıcı çifti kullanılarak t-butilalkol içerisinde serbest radikal polimerleşme tepkimesiyle sentezlenmiştir.

- Hidrofobik özellikli P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin gravimetrik olarak dönüşüm miktarı % 115-125 olarak bulunmuştur.

- Farklı miktarlarda OA içeren P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin sentez sonrası hacim kesri (ν_{2r}) değerleri teorik ve deneysel olarak belirlenmiştir. Deneysel ν_{2r} değerleri teorik değerlerden daha fazla çıkmıştır.

- P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinde OA miktarının % 1,7 'den % 4,3 'e artmasıyla şişme oranının 58,0 'dan 21,4 'e azaldığı belirlenmiştir.

- P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin deneysel çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_{cD}$), OA 'ın mol %'sinin 1,7 'den 4,3 'e arttırılması ile 61×10^6 g/mol 'den 2×10^6 g/mol 'e; teorik $\overline{M}_{cT}$ ise 4400 g/mol 'den 1800 g/mol 'e azalmıştır. Hidrojellerin yapısındaki OA 'ın mol %' si arttıkça polimer–çözücü etkileşim parametresi (χ) ile deneysel ve teorik ν_e değerleri artmıştır.

- P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin saf su içindeki şişme oranlarının 10-60 ^{0}C sıcaklık aralığında dönüşümlü (reentrant) faz geçişi özelliğine sahip oldukları belirlenmiştir.

- P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin polimer-çözücü etkileşim parametrelerinin sıcaklıkla değişiminden polimer-çözücü etkileşiminin entalpi değişimlerinin negatif, entropi değişimlerinin de pozitif olduğu bulunmuştur.

- P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin Flory-Rehner teorisine göre belirlenen teorik şişme değerleri ile jellerin deneysel şişme değerlerinin oldukça iyi bir uyum halinde oldukları bulunmuştur.

- P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojelleri saf su içerisinde sıcaklıkla dönüşümlü faz geçiş davranışı gösteren bir özelliğe sahipken, farklı derişimlerde SDS çözeltilerindeki bu hidrojellerin, SDS 'nin artan derişimleriyle sıcaklığa pozitif bağlı hale geldiği belirlenmiştir.

- P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin DTAB çözeltisi içerisinde sıcaklığa negatif bağlılık gösterdiği belirlenmiştir.

- SDS molekülleri, P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yüzeyine serbest molekül olarak daha fazla tutunduğundan bu hidrojellerin SDS çözeltileri içerisinde daha fazla şiştiği; DTAB molekülleri, P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yüzeyine misel olarak daha çok tutunduğundan bu hidrojellerin DTAB çözeltileri içerisinde daha az şiştiği bulunmuştur.

- SDS ve DTAB çözeltilerindeki P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin OA içeriğinin artışıyla I_0 / I oranının düzenli bir şekilde arttığı belirlenmiştir.

- SDS ve DTAB çözeltileri içindeki P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin, yapı içerisindeki artan hidrofobik karakterli OA monomerine bağlı, kuru jel başına adsorpsiyonun farklı olduğu belirlenmiştir.

- SDS molekülleri, P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yüzeyine misel olarak daha az tutunduğundan bu hidrojellerin anyonik yüzey aktif

madde olan SDS çözeltileri içerisindeki adsorpsiyonlarının daha az olduğu; DTAB molekülleri, P(DEMA-ko-VP/OA) hidrojellerinin yüzeyine daha fazla misel olarak tutunduğundan bu hidrojellerin katyonik DTAB çözeltileri içerisindeki adsorpsiyonlarının daha yüksek olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

1. Valente, A. J. M., Burrows, H. D., Miguel, M. G., Lobo, V. M. M., "Diffusion coefficients of sodium dodecyl sulfate in water swollen cross-linked polyacrylamide membranes", ***European Polymer Journal,*** 38: 2187-2196 (2002).

2. Nowakowska, M., Szczubialka, K., Grebosz, M., "Modifiying the thermosensitivity of copolymers of sodium styrene and N-isopropylacrylamide with dodecyltrimethylammonium chloride", ***Colloid Polym. Sci.,*** 283: 291-298 (2004).

3. Huffman, A. S., Afrassiabi, A., Dong, L. C., "Thermally reversible hydrogels: II. Delivery and selective removal of substances from aqueous solutions", ***J. Controlled Release,*** 4: 213-222 (1986).

4. Li, Fang., Li, G-Z., Xu, G-Y., Wang, H-Q., Wang, M., "Studies on the interactions between anionic surfactants and polyvinylpyrrolidone: surface tension measurement, ^{13}C NMR and ESR", ***Colloid Polym Sci,*** 276: 1-10 (1998).

5. Goddard, E. D., "Polymer-surfactant interaction Part I. uncharged water-soluble polymers and charged surfactants", ***Colloid Surf,*** 19: 255-300 (1986).

6. Satio, S., Schick, M. J., "Physical Chemistry ", ***Dekker***, 881 (1987).

7. Holmberg, K., Jönsan, B., Kronbergi, B., Lindmani, B., "Surfactants and polymers in aqueous solutions "Surfactans are amphiphilic, General comments on amphiphile self-assembly, Attractive polymer-surfactant Interactions depend on both polymer and surtactant, 2nd edition, ***Jonh Wiley and Sons LTD. West Sussewı Sweden*** , 43 (2003).

8. Chakrapani, M., Rill, R. L., Winkle, D. H., "Polymerization of acrylamide in the presence of tetradecyltrimethylammonium bromide surfactant"**,** ***Macromolecules*****,** 36: 9050-9059 (2003).

9. Burova, T. V., Grinberg, N. V., Dubovik, A. S., Tanaka, K., Grinberg, V. Y., Grosberg, A. Y., "Effects of ligand binding on relative stability of subchain conformations of weakly charged *n*-ısopropylacrylamide gels in swollen and shrunken states", ***Macromolecules,*** 36: 9115-9121 (2003).

10. Philippova, O. E., Chtcheglova, L. A., Karybiants, N. S., Khokhlov, A.R., "Two mechanisms of gel/surfactant binding", ***Polymer Gels Netw.,*** 6: 409-421 (1998).

11. Yasunaga, H., Shirakawa, Y., Urakawa, H., Kajiwara, K., "Dynamic behaviour of water in hydrogel containing hydrophobic side chains as studied by pulse ^{1}H NMR", ***J. Molecular Structure,*** 602-603: 399-404 (2002).

12. Çaykara, T., Demiray, M., Güven, O., "Effect of type and concentration of surfactants on swelling behavior of poly[N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamide-co-N,N-methylene-bis(acrylamide)] hydrogels", ***Colloid Polym Sci***, 10.1007: 00396-005-1365-7 (2005).

13. Kokufuta, E., Zhang, Y-Q., Tanaka, T., Mamada, A., "Effects of Surfactants on the Phase Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) Gel", ***Macromolecules,*** 26: 1053-1059 (1993).

14. Kokufuta, E., Nakaizumi, S., "Uptake of sodium dodecylbenzenesulfanate by poly (N-isopropyl acriylamide) gels and effect of surfactant uptake on the volume-phase transition", ***Macromolecules,*** 28: 1704-1708 (1995).

15. Tian, Q., Zhao, X., Tang, X., Zhang, Y., "Hydophobic association and Temperature and pH sensitivity of Hydrophobically Modified poly(N-*isopropylacrylamide/acrylic acid Gels)",* ***Journal of Applied Polymer Science*** , 87: 2406-2413 (2003).

16. Nowakowska, M., Szczubialka, K., Grebosz, M., "Modifiying the thermosensitivity of copolymers of sodium styrene and N-isopropylacrylamide with dodecyltrimethylammonium chloride", ***Colloid Polym. Sci.,*** 283: 291-298 (2004).

17. Peppas, N. A., Mikos, A. G., "Preparation methods and structure of hydrogels", Peppas. N. A., ***Hydrogels in Medicine and Pharmacy,*** 1: 2-19 (1986).

18. Saraydın, D., "Akrilamid-maleik asit hidrojellerinin hazırlanması, karkterizasyonu ve bazı su kirleticilerinin tutulmasında kullanımı", Doktora Tezi, ***Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*** Sivas, 3,4,12,13 (1992).

19. Odian, G., "Principles of Polymerization", ***Wiley***, 6: 1545-1565 (1981).

20. Huglin, M. B., Zakaria, M. B., "Swelling properties of copolymeric hydrogels prepared by gama irradiation", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 31: 457-475 (1986).

21. Güven, O., Şen, M., "Preparation and characterization of poly(n-vinyl-2-pyrolidone) hyrogels", ***Polymer,*** 32: 13,2491-2495 (1991).

22. Peppas, N. A., Mikos, A. G., "Preparation methods and structure of hydrogels", Peppas, N. A., ***Hydrogels in Medicine and Pharmacy*****,** 1: 2-19 (1986).

23. Wichterle, O., Mark, H. F., "Encylopedia of polymer science and technology", ***John Willey & Sons*****,** 15: 273-291 (1964).

24. Pişkin, E., "Polimer teknolojisine giriş ", ***İnkılap Kitapevi,*** İstanbul, 165-170 (1987).

25. Huffman, A. S., "A review of the use of radiation plus chemical and chemical processing treatment to prepare novel biomaterials", ***Radiat. Physy. Chem*****,** 18: 323-342 (1981).

26. Wu, S. X., Huffman, S. A., and Yager, P., "Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly (n-isopropyl acrylamide) hydogels", ***Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry,*** 30: 2121-2129 (1992).

27. Ratner, B. D., Peppas, N. A., "Hydrogels in medicine and pharmacy", ***Hydrogels Surfaces****,* 1: 85-93 (1986).

28. Matsuda, A., Okuzaki, H., Sato, J., Yasunaga, H., Osada, Y., "Order-Disorder Transition of a Hydrogel Containing an n-Alkyl Acrylate", **Macromolecules,** 27: 7695-7698 (1994).

29. Oh, K. S., Oh, J. J., Chai, H. S., Bae, Y. C., "Effect of crosslinking density on swelling behaviour of NIPA gel particles", ***Macromoleculs,*** 31(21): 7328-7335 (1998).

30. Tanaka, T., Fillmore, D. J., "Kinetics of swelling of gels ", ***Journal of Chemical Physics*** **,** 70: 1214 (1979).

31. Miyota, T., Uragami, T., Nakamae, K., "Biomolecule-sensiti hydrogels", ***Advanced Drug Deliver Reviwes*****,** 54: 79 (2002).

32. Kaneko, Y., Nakamura, S., Sakai, K., Kikuchi, A., Aoyagi, T., "Deswelling mechanism for comb-type grafted poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels with rapid temperature responses", ***Polymer Gels and Network*****,** 6: 333-345 (1998).

33. Okay, O., Sayıl, Ç., "Macroporous poly (N-isopropyl acrylamide) network formation conditions", ***Polymer*** **,** 42: 7639-7652 (2001).

34. Huffman, A., "Intelligent Polymers", ***CRC Pres***, (1996).

35. Ilman, F., Tanaka, T., Kokufuta, E., “Volume transition in a gel driven by hydrogen bonding”, ***Nature*****,** 349: 400-401 (1991).

36. Na, K., Park, K. H., Kim, S. W., Bae, Y. H., “Self-assembled hydrogel nanoparticles from curdlan derivatives: characterization, anti-cancer drug release and interaction with a hepatoma cell line”, ***J. Controlled Release*****,** 69: 225-236 (2000).

37. Shalaby, W. S. W., Blevins, W. E., Park, K., “In vitro and in viva studies of enzyme digestible hydrogels for oral drug delivery”, ***Journal of Controlled Release,*** 19: 131-144 (1992).

38. Chen, J. and Park, K., "Superporous hydrogels fast responsive hydrogel systems", ***Pure Apply Chemic*****a,** 36*:* 917-930 (1999).

39. Dauydov, A. B., Ershov, Y. A., Khramov, G. L., "Polymeric hydrogel compounds and their application in restorative surgery in cases of portal hypertension", ***Medical Progress Through Technology****,* 18:1-7 (1992).

40. Langer, R. S., Peppas, N. A., "Present and future applications of biomaterials in controlled drug delivery systems", ***Biomaterials****,* 2: 201-214 (1981).

41. Ohara, N., Sakai, N., "Water-solvent polymer gels as controlled release agrochemical camers", ***ChemicalAbstracts****,* 103: 214P26q, 801 (1985).

42. Carderilli, N. F., "Monolithic elastromic materials", ***Controlled Release Technologies,*** 1: 55-127 (1980).

43. Allan, G. G., Beer, J. W., Cavis, M. J., Mikeles, R. A., "The biodegradative centrolled release of pesticides from polymeric substrates", ***Controlled Release Technologies*****,** 11: 7-62 (1980).

44. Harris, F. W., "Polymer containing pendent pesticides subsituents", **Controlled Release Technologies,** 1: 3-82 (1980).

45. Roseman, T. J. and Cardarelli, N. F., "Monalithic polymer devices", ***Controlled Release Technologies*****,** 11: 46-49 (1980).

46. Okamoto, T., Saito, K., Toyama, S., "Treatment of fabric product", ***Chemical Abstract****,* 106: 68691p, 74 (1987).

47. Shibana, T., Ho. K., “Highly water-absorbing polymer", ***Chemical Abstract****,* 106: 33625t, 11 (1987).

48. Tokuyama, T., Murata, M., Senba, K., "Studies on the purifaction ofwast oils with highly water-absorbentpolymers" ***Chemical Abstract,*** 102: 1693 14r, 153 (1985).

49. Chmelir, M., Dahmen, K., Huffman, G., Werner, G., "Absorbents for blood and serous body fluids", ***Chemical Abstract,*** 98: 11379r, 391 (1983).

50. Özdogan, A., "Effect of charge densiton spatial inhomogeneity in poly(acrylamide) and poly(N-isopropylacrylamide) gels", Yüksek lisans Tezi, ***istanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** İstanbul, 25-26 (2004).

51. Holmberg, K., Jönsan, B., Kronbergi, B., Lindmani, B., "Surfactants and polymers in aqueous solutions", Surfactans are amphiphilic, General comments on amphiphile self-assembly, Attractive polymer-surfactant Interactions depend on both polymer and surtactant, 2nd edition, ***Jonh Wiley and Sons LTD. West Sussewı Sweden*** , 43 (2003).

52. Tanaka, F., "Polymer-surfactant interaction in thermoreversible gels", ***Macromolecules,*** 31: 384-393 (1998).

53. Eeckman, F., Moës, A. J., Amighi, K., "Surfactant induced drug delivery based on the use of thermosensitive polymers", ***J. Control Release,*** 88: 105-116 (2003).

54. Xue, U., Hamley, I. W., "Thermoreversible swelling behaviour of hydrogels based on N-isopropyl acrylamide with a hydrophobic comonomer", ***Polymer,*** 43: 3069-3077 (2002).

55. Muni, G. A., Nom,i J. K., Sarsengaliev, R. R., Nurkeevai, Z. S., Urkimbaeva, P. I., Park, K., "Swelling behaviour of amphiphilic hydrogels of copolymers of the vinyl ether of ethylene gylcoland vinyl isobutyl ether, and their interaction with cationic surfactant", ***Colloid and Polymer Science ,*** 10,1007/s00396-003-1044-5 (2004).

56. Prof. Dr. Gündüz, T., "İnstrümental Analiz", ***Gazi Kitapevi,*** Ankara, 13, 334-351 (1999).

57. Skoog-Holler-Nieman, "Enstrümental Analiz İlkeleri", ***Harcourt Brace&Company***, Ankara, 355-374 (1998).

58. Schulman, S., ***Moleculer Luminescence Spectroscopy,*** Part 1 (1985), Part 2 (1988), Part 3 (1993).

59. Gundoğan, N., Melekaslan, D., Okay, O., "Rubber elasticity of poly(N-isopropylacrylamide) gels", ***Macromolecules***, 35: 5616 (2002).

60. Erdik, E., "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", **Gazi Kitabevi,** Ankara, 82-181 (1998).

61. Okay, O., Öztürk, V., "Temperature sensitive poly(N-t-butylacrylamide-co- acrylamide) hydrogels: synthesis and swelling behavior", ***Polymer,*** 43: 5017-5029 (2002).

62. Şen, M., Sarı, M., "Radiation synthesis and characterization of poly(N,N- dimethylaminoethyl methacrylate-co-N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels", ***European Polymer Journal***, 41: 1304-1314 (2005).

63. Uzun, C., Hassnisaber, M., Şen, M., Güven, O., "Enhancement and control of cross-linking of dimethylaminoethyl methacrylate irradsated at low dose rate in the presence of ethylene glycol dimetacrylate", ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,*** 208: 242-246 (2003).

64. Okay, O., Naghash, H. J., Capek, I., "Free radical crosslinking copolymerization effect of cyclization on diffusion-controlled termination at low conversion", ***Polymer***, 36: 2413-2419 (1995).

65. Baker, J. P., Hong, L. H., Blanch, H. W., Prausnitz, J. M., "Effect of initial total monomer concentration on the swelling behavior of cationic acrylamide-based hydrogels", ***Macromolecules,*** 27: 1446-1454 (1994).

66. Okay, O., Melekaslan, D., "Reentrant Phase Transition of Strong Polyelectrolyte Poly(N-isopropylacrylamide) Gels in PEG Solutions", ***Macromolecules Chem. Phys.,*** 202: 304-312 (2001).

67. Tokuyama, T., Murata, M., Senba, K., "Studies on the purification of waste oils with highly water-absorbent polymers", ***Chemical Abstract .*** 102169314r : 153 (1985).

68. Tonata, S., Suzuki, K., Norisuye, T., Shibayama, M., " Depedence of shrinking kinetics of poly(N- izopropyl acrilamide) gels on prepation temperature ", ***Polymer*** *,* 433: 101-3107 (2002).

69. Osada, Y., Okuzaki, H., Hori, H., "A polymer gel with electrically driven motility", ***Nature,*** 355: 242-244 (1992).

70. Zhang, Y-Q., Tanaka, T., Shibayama, M., "Super-absorbency and phase transition of gels in physiological salt solutions", ***Nature,*** 360: 142-144 (1992).

71. Hayakawa K., Santarre, P. J., Kwak J. C. T., "Study of surfactant-polyelectrolyte interactions. Binding of dodecyl- and tetradecyltrimethylammonium bromide by some carboxylic polyelectrolytes"**,** ***Macromolecules,*** 16: 1642-1645 (1983).

ÖZGEÇMİŞ

Demet İZOL, 1982 yılında Ankara 'da doğdu. Lise öğrenimini 1999 yılında Özel Arı Fen Lisesinde tamamladı ve 2004 yılında Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2004 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde yüksek lisansa başladı.