POLİ [N,N-(DİETİLAMİNO)ETİL METAKRİLAT-KO-N,N-DİMETİLAKRİLAMİT] HİDROJELLERİ VE DEĞİŞİK pH DEĞERLERİNE SAHİP YÜZEY AKTİF MADDE ÇÖZELTİLERİNDEKİ ŞİŞME DAVRANIŞLARI

Sanem AĞAÇKANLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2006
ANKARA

Sanem AĞAÇKANLI tarafından hazırlanan POLİ [N,N-(DİETİLAMİNO)ETİL METAKRİLAT-KO-N,N-DİMETİLAKRİLAMİT] HİDROJELLERİ VE DEĞİŞİK pH DEĞERLERİNE SAHİP YÜZEY AKTİF MADDE ÇÖZELTİLERİNDEKİ ŞİŞME DAVRANIŞLARI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

.....

Tez Yöneticisi

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

Başkan: : _____

Üye : _____

Üye : _____

Üye : _____

Üye : _____

Tarih : ...../……/……

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

TEZ BİLDİRİMİ

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

Sanem AĞAÇKANLI

POLİ [N,N-(DİETİLAMİNO)ETİL METAKRİLAT-KO-N,N-DİMETİLAKRİLAMİT] HİDROJELLERİ VE DEĞİŞİK pH DEĞERLERİNE SAHİP YÜZEY AKTİF MADDE ÇÖZELTİLERİNDEKİ ŞİŞME DAVRANIŞLARI

(Yüksek Lisans Tezi)

Sanem AĞAÇKANLI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2006

ÖZET

Beş farklı N',N'-Dimetilakrilamit (DMA) içeriğine sahip pH duyarlı P(N,N-Dietilaminoetilmetakrilat-ko-N,N-Dimetilakrilamit) [(DEAEMA-ko-DMA)] hidrojelleri serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerleşmesi ile hacimce 1:1 oranındaki etanol-su çözücü karışımında dietilaminoetil metakrilat (DEAEMA) ve dimetilakrilamit (DMA) monomerleri varlığında sentezlenmiştir. Hidrojellerin şişme davranışları değişik pH çözeltilerinde ve değişik sıcaklıklarda incelenmiştir. Hidrojel içerisindeki DMA miktarı arttıkça, artan pH değerlerinde hidrojelin denge şişme oranında azalma gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, hidrojellerin şişme davranışlarında sıcaklık artışıyla geri dönüşümlü faz geçişi olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık artışıyla hidrojeller belli bir şişme değerine ulaştıktan sonra tekrar büzülmüşlerdir. Hidrojellerin denge şişme oranlarından çapraz bağlar arası ortalama molekül kütlesi ($\overline{M}_c$) ve polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ) hesaplanmıştır.

χ parametresinin entalpi ve entropi değerlerinde meydana gelen değişimler Flory-Rehner teorisinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda hidrojellerin denge şişme oranlarının Flory-Rehner teorisiyle uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Bu durum, χ parametresinin sıcaklığa ve polimer derişimine bağlılığını kanıtlamaktadır.

Bilim Kodu : 201.1.117
Anahtar Kelimeler : pH duyarlı P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelleri, şişme, yüzey aktif madde, ağ yapı parametreleri
Sayfa Adedi : 87
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Tuncer Çaykara

THE SYNTHESIS AND SWELLING BEHAVIOUR OF POLY [2-(DIETHYLAMINO)ETHYL METHACRYLATE-CO-N',N'DIMETHYLACRYLAMIDE] HYDROGELS IN SURFACTANT SOLUTIONS WITH DIFFERENT pH

(M.Sc. Thesis)

Sanem AĞAÇKANLI

GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
June 2006

ABSTRACT

pH sensitive P(N,N-Diethylaminoethylmethcrylate-ko-N,N Dimethylacrylamide), [P(DEAEMA-co-DMA)] hydrogels with five different DMA contents were synthesized by free radical cross linking copolymerization of corresponding monomers in ethanol-water solvent mixture (1:1 v/v). The swelling behaviours of these hydrogels were analyzed in buffer solutions with various pHs and at different temperatures. The equilibrium swelling ratio of the hydrogels decreased with an increase in pH and an increase in DMA content of the hydrogel. An interesting feature of the swelling behaviour of the hydrogels was the reentrant phase transition where the hydrogels swell once and collapse as temperature increased. The average molar mass between cross links ($\overline{M_c}$) and polymer-solvent interaction parameter (χ) of the hydrogels were calculated from equilibrium swelling values. The enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) changes appearing in the χ parameter for the hydrogels were determined by using Flory-Rehner theory. It was observed that the experimental swelling data of the hydrogels at different temperatures agreed with the Flory-Rehner

theory, provided that the sensitivity dependence of χ parameter on both temperature and polymer concentration is taken into account.

Science Code **:201.1.117**
Key Words **:pH sensitive P(DEAEMA-ko-DMA) hydrogels, swelling, surfactant, network parameters**
Page Number **:87**
Supervisor **:Assoc. Prof. Dr. Tuncer Çaykara**

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı hazırlarken desteği ve ilgisiyle yanımda olan, bilgi birikimini sunarak mesleğimi hakkıyla yapabilme sürecinde bana yeni bakış açıları kazandıran çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan, bana güven aşılayan ve istediğimde her zorluğun üstesinden gelebileceğimi gösteren, en önemlisi sevgi dolu bir yuvada yetiştirerek hayallerimin peşinden koşmayı öğreten biricik aileme çok teşekkür ederim.

Bu çalışmadaki katkılarından dolayı Devlet Planlama Teşkilatı'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında ilgisini benden esirgemeyen, her konuda beni sonuna kadar destekleyen, en zor dönemlerimde yardımıma koşan canım dostum Eylem TURAN'a çok teşekkür ederim. İyi ki varsın.

İhtiyacım olan her konuda bana içtenlikle destek ve yardımcı olan dostum Serkan DEMİRCİ'ye sonsuz teşekkürler.

Her zaman yardıma hazır olduklarını bildiğim sevgili dostlarım Ayşe YAHŞİ'ye ve Gökçen BİRLİK'e destekleri için çok teşekkür ederim.

Üzerimde emeği geçen bütün hocalarıma ve çalışmamda bana her türlü konuda destek olan, yardımlarını esirgemeyen laboratuar arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vii

ABSTRACT ix

TEŞEKKÜR xi

İÇİNDEKİLER xii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xv

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xvi

SİMGELER VE KISALTMALAR xix

1.GİRİŞ 1

2. HİDROJELLER 3

2.1. Akıllı Polimerler 3

2.2. Hidrojellerin Kullanım Alanları 5

2.3. Hidrojellerin Sınıflandırılması 6

2.4. Çapraz Bağlanma 7

2.5. Hidrojellerde Suyun Korunumu 8

2.6. Hidrojellerin Şişme Davranışı Ve Difüzyon Türü 9

3.YÜZEY AKTİF MADDELER 11

3.2. Yüzey Aktif Maddeyi Oluşturan Yapı Taşları 14

3.3. Yüzey Aktif Maddeleri Sınıflandırılması 16

3.4. Misel Teorisi ve Gelişimi 17

3.4.1 Misel oluşumunun gözlenmesi 18

3.4.2. Kritik misel derişimi (cmc) 20

3.5. Polimer-Yüzey Aktif Madde Etkileşimleri 21

Sayfa

4. DENEYSEL KISIM 29

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 29

4.2. Hidrojellerin Hazırlanması 32

4.2.1.P(DEAEMA-ko-DMA)Hidrojellerinin sentezi……..……...33

4.2.2. % Dönüşümün Belirlenmesi: 33

4.2.3. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi 33

4.3. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Saf Su içerisindeki şişme kinetiği…….....35

4.4. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerine Sıcaklık Etkisi..... 34

4.5. (DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin pH Duyarlılığının Belirlenmesi 35

4.6. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin pH= 2, 5 ve 9 tamponları ile hazırlanan yüzey aktif madde çözeltilerindeki şişme oranlarının belirlenmesi……...36

4.7. Yüzey Aktif Madde Çözeltilerindeki P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Şişme Oranlarına Sıcaklık Etkisi…..…….....36

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 37

5.1. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Sentezi 37

5.2. % Dönüşümün Belirlenmesi..... 38

5.3. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Yapısal Karakterizasyonu 41

P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin saf su içerisindeki denge şişme kinetiği……..……..……... 45

5.4.1. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin $\overline{M}_c$ ve χ Parametrelerinin Belirlenmesi……...4

5.4.2. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Difüzyon Parametrelerinin Belirlenmesi……..……...50

5.5. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerine pH Etkisi..... 52

Sayfa

5.6.P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Şişme Davranışlarına Sıcaklık Etkisi……...….54

5.6.1. Polimer- Çözücü Etkileşim Parametresi..... 56

5.6.2. P(DEAEMA-Ko-DMA) Hidrojellerinin Yüzey Aktif Madde Çözeltilerindeki Şişme Davranışlarının İncelenmesi…….63

5.6.3. Yüzey Aktif Madde Çözeltilerindeki P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Şişme Davranışlarına Sıcaklık Etkisi……..64

5.6.4. Yüzey Aktif Madde Çözeltilerindeki P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Şişme Davranışlarına pH Etkisi……72

6. SONUÇLAR..... 78

ÖZGEÇMİŞ..... 85

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 5.1.Farklı bileşimlerde sentezlenen P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin χ ve $\overline{M}_c$ değerleri……48

Çizelge 5.2.P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin difüzyon parametrelerinin DMA ile değişimi……..…...52

Çizelge5.3.Farklı DMA mol yüzdeleriyle sentezlenen P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerininΔH ve ΔS değerleri…..…….61

Çizelge 5.4.P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin DMA mol yüzdesine bağlı a ,b, c ve d katsayıları ……..……63

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1.Bir polimerin (a) çözelti içerisindeki (b) katı yüzeydeki ve (c)hidrojel olarak davranışı……4

Şekil 3.1.Yüzey aktif moleküllerin kimyasal yapısı…….11

Şekil3.2.Fazlararasındakiyoğunluk farkı……..12

Şekil 3.3. Ara yüzeylerdeki yüzey aktif madde moleküllerinin tercihi yönlenmesi……..14

Şekil 3.4.Polimer-yüzey aktif madde etkileşimleri……..23

Şekil 3.5. İyonik yüzey aktif madde adsorpsiyonuna bağlı olarak noniyonik polimer zincirindeki değişimlerin şematik gösterimi……27

Şekil 5.1. APS ile TEMED tepkimesi sonucu oluşan tek elektron içeren aktif TEMED molekülü……...38

Şekil 5.2. Kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin olası polimerleşme tepkime mekanizması…….....39

Şekil 5.3. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin ν_{2r} değerlerinin DMA mol % si ile değişimi……...41

Şekil 5.4. Kullanılan monomerlerin FT-IR spektrumları……..……..…...43

Şekil 5.5. Sentezlenen jellerin FT-IR spektrumları……..…….……44

Şekil 5.6. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin DMA miktarına bağlı şişme oranlarının zamanla değişimi……..……45

Şekil 5.7. Serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonunda halkalaşma ve çoklu çapraz bağlanma reaksiyonlarının şematik gösterimi…….50

Şekil 5.8. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin DMA miktarına bağlı log(M_t/M_{maks})-logt eğrileri……..51

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.9. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin denge şişme oranına pH etkisi……..…….53

Şekil 5.10. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin denge şişme oranına sıcaklık etkisi……..…….56

Şekil 5.11. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin polimer-çözücü etkileşim parametresinin sıcaklıkla değişimi…….……..….....60

Şekil 5.12. Farklı DMA mol yüzdeleriyle sentezlenen P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin χ parametresinin ν_{2m} ile değişimi……..……..……....62

Şekil 5.13.P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin 15^0C'de SDS çözeltilerindeki şişme davranışları……..……....66

Şekil 5.14. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin 38^0C'de SDS çözeltilerindeki şişme davranışları……..……...…66

Şekil 5.15. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin 50 ^{0}C'de SDS çözeltilerindeki şişme davranışları…….…….……67

Şekil 5.16. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin 15^0C'de DTAB çözeltilerindeki şişme davranışları……..…….……70

Şekil 5.17. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin 38^0C'de DTAB çözeltilerindeki şişme davranışları……..……..……71

Şekil 5.18. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin 50^0C'de DTAB çözeltilerindeki şişme davranışları...……...…...…71

Şekil 5.19. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin pH 2'de SDS çözeltilerindeki şişme davranışları……..……..…72

Şekil 5.20. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin pH 5'de SDS çözeltilerindeki şişme davranışları……..……....73

Şekil 5.21. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin pH 9'da SDS çözeltilerindeki şişme davranışları……..…..74

Şekil 5.22. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin pH 2'de DTAB çözeltilerindeki şişme davranışları……..……75

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.23. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin pH 5'de DTAB çözeltilerindeki şişme davranışları……76

Şekil 5.24. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin pH 9'da DTAB çözeltilerindeki şişme davranışları ……..……...77

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Kısaltmalar	Açıklama
DEAEMA	N,N-Dietilaminoetil metakrilat
DMA	N',N'-Dimetilakrilamit
P(DEAEMA-ko-DMA)	Poli [2-(Dietilamino)etil metakrilat -ko-N',N'-Dimetilakrilamit]
MBAAm	N,N'-metilenbisakrilamit
APS	Amonyumpersülfat
TEMED	N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin
ŞO	Şişme Oranı
cmc	Kritik misel derişimi

1.GİRİŞ

Bilim adamları yüzey aktif maddelerle hidrojeller arasındaki etkileşimleri son yıllarda kapsamlı olarak çalışmaktadırlar. Bunun için polielektrolit hidrojeller ile iyonik yüzey aktif maddeler üzerinde çalışmalar yürütmektedirler [1].

1998 yılında Olga Philippova ve arkadaşları, hidrojel ile yüzey aktif maddenin bağlanma biçimlerini araştırmışlardır [2]. Bunun için polimetakrilik asit iyonik hidrojelini sentezleyerek değişik pH çözeltilerindeki setil piridin klorür katyonik yüzey aktif maddesi ile etkileştirdiler. Elektrostatik ve hidrofobik etkileşimlerin oluşma koşullarını belirlemişlerdir.

Başka bir çalışmada jellerin N-setilpiridin klorür ve sodyum dodesilbenzen sülfonat gibi katyonik ve anyonik katyonik yüzey aktif maddeler ile etkileşimi incelenmiştir. Bunun için yüksüz jel/anyonik yüzey aktif madde, yüksüz jel/katyonik yüzey aktif madde, anyonik jel/anyonik yüzey aktif madde ve anyonik jel/katyonik yüzey aktif madde etkileştirilerek etkileşim türü ve mekanizması incelenmiştir [2].

Bu çalışmada; poli(N,N-[(dietilamino)etil]-metakrilat-ko-N,N-dimetil akrilamit) (P(DEAEMA-ko-DMA)) hidrojelleri farklı bileşimlerde hazırlanarak sabit miktarda N,N'-metilenbisakrilamit (MBAAm) çapraz bağlayıcısı, amonyum persülfat (APS) başlatıcısı ve N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED) hızlandırıcısı varlığında etanol içerisinde serbest radikal polimerleşme tepkimesi ile oda sıcaklığında sentezlenmiştir. Değişik bileşimlerde hazırlanan P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin şişme oranlarının zamanla değişimi incelenerek, difüzyon türü bulunmuştur.

Bu hidrojellerin farklı sıcaklıklardaki denge şişme oranları kullanılarak ağ yapı karakterizasyonu için gerekli olan çapraz bağlar arası molekül kütlesi ($\overline{M_c}$) ve polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ) belirlenmiştir.

5-60^{o}C sıcaklık aralığında, saf su içerisinde farklı çapraz bağlayıcılarla sentezlenen P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin denge şişme oranları ve polimer-çözücü etkileşim parametresinin (χ) sıcaklıkla ilişkisi incelenmiştir. Bunun yanı sıra, P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin yapısındaki DMA monomerinin mol yüzdesinin artışına göre ΔH ve ΔS değerleri belirlenmiştir. χ parametresinin sıcaklığa ve polimer hacim kesrine bağlılığı göz önüne alınarak Flory-Rehner teorisine göre hesaplanan teorik şişme değerleri ile jellerin deneysel şişme değerleri karşılaştırılmıştır.

Farklı bileşimlerde hazırlanan P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin pH duyarlılıkları öncelikle deiyonize su ile hazırlanan BR tampon çözeltilerinde, pH 2-9 arasında incelenmiştir. Daha sonra değişik derişimlerdeki sodyum dodesil sülfat (SDS) anyonik yüzey aktif madde ve dodesil trimetil amonyum bromür (DTAB) katyonik yüzey aktif madde çözeltilerindeki şişme davranışları belirlenmiştir. pH 2, 5 ve 9'da hidrojellerin değişik derişimlerdeki yüzey aktif madde çözeltilerindeki şişme davranışları incelenerek grafiğe alınmıştır.

Hidrojellerin yüzey aktif madde içerisindeki sıcaklık duyarlılıklarını incelemek amacıyla 15, 38 ve 50^{o}C'de şişme davranışları gözlenmiştir. Çıkan sonuçlara bağlı olarak hidrojellerin yüzey aktif madde çözeltilerinde, farklı sıcaklıklardaki duyarlılıkları yorumlanmıştır.

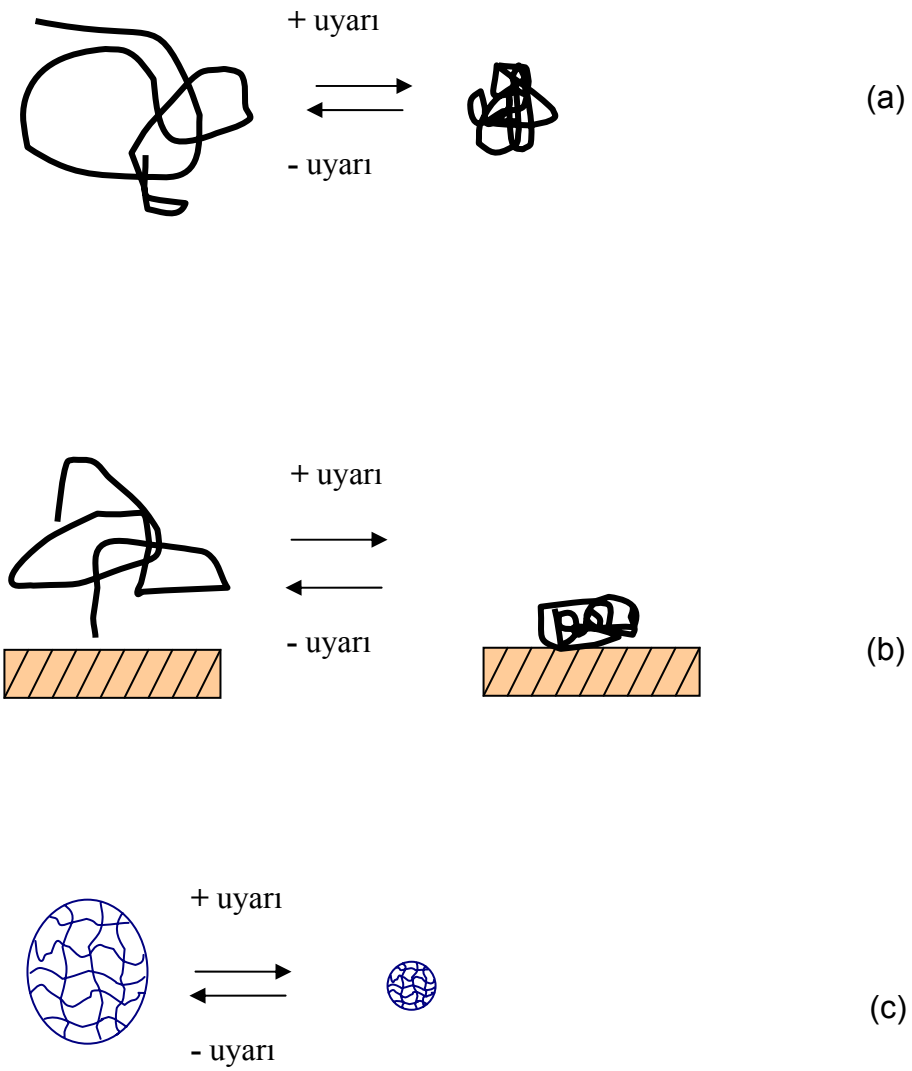
2. HİDROJELLER

Hidrojeller, suda şişen hidrofilik polimerden oluşan çoklu bileşenli sistemlerdir [3]. Yapılarına çözücü alma kapasiteleri kendi kütlelerinin en az %20'si olan çapraz bağlı polimerler ise kserojel olarak tanımlanırlar [4,5]. Polimer jellerinin sentez şartları, yapıları ve özellikleri arasındaki ilişkiler 1940'lı yıllardan beri yoğun araştırmalara konu olmuştur. Polimer jellerinin özelliklerini, örneğin çözücü absorplama kapasitesini ağ yapıları belirler. Son yıllarda kendi kütlesinin bin katı kadar sıvıyı absorplayan hidrojeller sentezlenmiştir [6].

Hidrojeller, üç boyutlu çapraz bağlı hidrofilik özellikte ağ yapılı polimerlerdir [7-9]. Hidrojeli oluşturan ağ yapı çapraz bağlarla birbirine bağlanmış polielektrolit zincirlerden oluşur. Bu zincirlerde substitue grup olarak genellikle karboksilli asit grupları bulunur. Polimer zincirleri üzerindeki negatif yükler birbirlerini iterler ve genişlerler. Karboksil grupları ayrıca suyla hidrojen bağları oluşturarak etkileşirler. Çapraz bağların varlığı polimer zincirlerinin çözünmeksizin jel halinde şişmesini sağlar [8-9].

2.1. Akıllı Polimerler

Akıllı polimerler, küçük bir kimyasal veya çevresel uyarıya büyük tepkiler verebilen polimerler olarak tanımlanabilirler. Bu polimerler çözeltilerde, yüzeylerde ya da katı halde bulunabilirler. Her ne kadar iyi bilinen camsı geçiş ve erime sıcaklıklarına sahip katı polimerler olsalar da son yıllarda ilgi sulu polimer çözeltileri üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Akıllı polimerler bazen "uyarı duyarlı" ya da "çevresel duyarlı" olarak da isimlendirilirler. Aşağıdaki şekil, sulu polimer sistemlerinin çözeltideki, yüzeydeki veya hidrojel olarak davranışlarını göstermektedir.



Şekil 2.1. Bir polimerin (a) çözelti içerisindeki (b) katı yüzeydeki ve (c) hidrojel olarak davranışı [10].

Akıllı polimerlere çok değişik uyarılar uygulanabilir. Bunlardan fiziksel olanları sıcaklık, ışıma, elektrik alan, mekanik gerilim ve/ya gerinim, çözücüler; kimyasal olanları da pH, tuzlar, kimyasal ajanlar ve biyokimyasal ajanlardır. Akıllı polimerler bu uyarılara faz, şekil, yüzey enerjisi, tepkime hızı değişikliği, optik veya mekanik değişiklik ve tanıma şeklinde tepki verebilirler.

Polimer sistemindeki birçok değişiklik uyarıya bağlı olarak değişir. Örneğin çözünebilen bir polimer çökmeye zorlanırsa çözelti bulanıklaşır ve polimer çözeltiden kolaylıkla ayrılabilir. Bu tip polimerler aşılanırsa veya katı bir yüzeye kaplanırsa, kaplanmış polimerin su emilimi tersinir olarak değiştirilebilir. Hidrojel çökmeye zorlanırsa içindeki suyu kaybeder, opaklaşır, sertleşir ve boyutu küçülür. Bu tür etkiler çeşitli uygulamalarda avantaja dönüştürülebilir. Bu sistemler üzerinde son 10-15 yılda çok sayıda araştırma yapılmıştır ve bir çok yayın ve patent üretilmiştir [11].

2.2. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Hidrojeller bağıl olarak yüksek olan su içeriklerinden dolayı, biyomedikal, ilaç, gıda ve çevresel alanlarda geniş bir kullanım alanına sahiptirler [12]. Yüksek oranda su bulundurma kapasitesi biyouyumluluk açısından oldukça önemli bir özelliktir ve bu özelliklerinden dolayı in vivo uygulamalarda implant olarak kullanılabilirler. Bunun yanı sıra ilaç salım sistemleri, yumuşak doku değişimi, yara bezi, kontakt lens ve katater olarak da kullanılırlar [13-14].

Özel fonksiyonel gruplar içeren çeşitli monomerlerden oluşan yapı, afinite ayırım, çevresel duyarlı membranlar gibi birçok alanda hidrojellerin kullanılmasına yol açmıştır [15]. Hidrojeller proteinlere, enzimlere, biyomoleküllere, pigmentlere, anyonlara, katyonlara veya boyalara duyarlı olacak şekilde tasarlanabilir.

Son yıllarda çevresel koşullara bağlı olarak kontrollü hacim değiştiren hidrojellerin sentezi ve geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Bütün bu uğraşılar araştırmacıları hidrojellerin çevre duyarlılıkları ve denge şişme oranları hakkında tahmin yürütmeye yönlendirmiştir. Şişmiş jelin hacminin, kuru jelin hacmine oranının, yani denge şişme oranının tahmin edilebilirliği bu maddelerin değişik uygulamalarda değerlendirilebilmesi açısından önemlidir.

Kontrollü bir salım sisteminde ilaç, pestisit veya diğer bir biyoaktif ajan taşıyıcıya tutturulur. Bu taşıyıcı genellikle polimerik bir malzeme olur. Daha sonra maddenin salım hızı belirlenir. Bu tür sistemlerin hazırlanmasında hidrojeller sıklıkla kullanılır. Bunlara örnek olarak, karboksilli asitler ve aminler gibi asit veya amino grubu içeren jeller, sülfonik asit veya dördüncül amino tuzları gibi kuvvetli asit ve bazlar verilebilir. Bu hidrojellerin iyonlaşma dereceleri ortamın pH'ına göre değişir. Yüksek ya da düşük molekül ağırlıklı ilaçların bu sistemlerden salımı hidrojelin hidrofilik / hidrofobik dengesine, çapraz bağlanma derecesine ve şişme derecesine bağlıdır. pH duyarlı hidrojeller ilaçların alım sistemlerinde, örneğin gastrointestinal sistemin özel bölgelerine ilaç salımında kullanılırlar [16-18].

Hidrojeller biyomühendislikte, biyomedikal uygulamalarda, ilaçlarda, veterinerlikte, gıda endüstrisinde, tarımda, fotoğraf teknolojisinde ve diğer birçok alanda kullanılırlar. İlaçların kontrollü salım sistemlerinde, lenslerin üretiminde ve yapay organlarda, çevresel uygulamalarda bazı maddelerin ortamdan uzaklaştırılması için absorban olarak, biyomühendislikte immobilize enzim kinetiğinde ve ayrıca tarımda su, pestisit, gübre taşıyıcısı olarak kullanılırlar [19-25].

Hızlı şişme ile birlikte süper gözenekli hidrojellerin süper absorplama özellikleri, bebek bezleri, hijyenik peçeteler, cerrahi tamponlar gibi ürünlerde kullanılır. Bu durumda hidrojelin zehirsiz olması ve basınç altında emdiği suyu bırakmaması gerekir [26].

2.3. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller, hazırlama yöntemi, iyonik yük ve fiziksel yapılarına bağlı olarak sınıflandırılabilir. Hazırlanma yöntemlerine göre dört tip hidrojel vardır:

- Homopolimerik hidrojeller, tek bir hidrofilik monomerin çapraz bağlanması ile oluşurlar.
- Kopolimerik hidrojeller, iki komonomerin çapraz bağlanması ile oluşurlar.
- Çoklu polimerik hidrojeller, iki ya da daha fazla monomerin tepkimesiyle oluşurlar.
- İç içe geçmiş ağ yapılı polimerler (IPN, interpenetrating network) ise çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak karışması ile oluşurlar.

Hidrojeller iyonik yüklerine göre ise;

- Nötral (yüksüz) hidrojeller,
- Anyonik (negatif yüklü) hidrojeller,
- Katyonik (pozitif yüklü) hidrojeller ve
- Amfoterik (her iki yüke sahip) hidrojeller olmak üzere dört sınıfta toplanırlar.

Fiziksel yapılarına göre sınıflandırma şu şekilde olur;

- Amorf hidrojellerde, makromolekül zincirleri dağınık yerleşmiştir.
- Yarı kristalin hidrojeller, makromolekül zincirlerinin düzenli yerleştiği yoğun kısımlara sahiptirler.
- Hidrojen bağ yapılı hidrojeller, yapılarında hidrojen bağı içerirler.

2.4. Çapraz Bağlanma

Hidrojeller, suda genellikle dengeye ulaşmak için şişen hidrofilik polimerlerdir. Eğer su içeriği çok yüksek değerlere ulaşırsa, mekanik özelliklerdeki performans düşüklüğü bir çok uygulama için istenmeyen bir özelliktir. Bir çok bilim adamı mekanik özelliklerin iyileştirilmesinin kimyasal (kovalent) ve fiziksel (özellikle hidrofobik) çapraz bağlanmalarla başarılabileceği görüşündedir. Karbon-karbon çapraz bağlarından kaynaklanan dayanıksızlığı

engellemek için, baskın olarak hidrofilik gruplar içeren bir hidrojele küçük bir hidrofobik grup bağlanır. Hidrofobik monomerlerle hidrofilik grupların kopolimerleşmesiyle bu hidrofobik gruplar hidrojel yapısına katılır [19].

Hidrojellerin su absorplama karakteristikleri, jelin içine küçük moleküllerin difüzlenme mekanizması üzerinde etkin bir rol oynar. Etkileşimler ve hidrojel içindeki suyun termodinamik karakteristiği Andrage tarafından geniş çaplı araştırılmıştır. Mc Brierty ve çalışma arkadaşları ile Pedley ve Tighe ile çalışma arkadaşları bu konuyu geniş çapta araştırmışlardır [27-32]. Bu araştırmacılar, polimer zincirlerine ve ağ yapılarına ve bağlı olmayan suya göre hidrojel matrisi içerisinde üç değişik su bulunduğunu açıklamışlardır. Bağlı olmayan su, su-su ve su-polimer etkileşimlerinin bağlayıcı kuvvetlerine göre çeşitli enerji halleri sağlar. Yapılan çalışmalarda hidrofilik poli(akrilik sistemler) üzerinde mekanik kuvvetin ve şişme kapasitesinin üzerinde çapraz bağ yoğunluğunun büyük etkisi olduğu saptanmıştır [27].

2.5. Hidrojellerde Suyun Korunumu

Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır [31];

1. Bağlı su: Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.
2. Ara yüzey suyu: Polimerin hidrofobik grubu çevresinde toplanan sudur.
3. Serbest ya da kütle su: Polimerin gözeneklerini dolduran bu su, normal su gibi davranır ve polimerle etkileşmez.

Ayrıca,

- Su yapısı ve sistemdeki kimyasal bileşenlerin etkileri gibi çevresel etkilere karşı yanıt veren hidrojel zincirleri hareketlenir.
- İyonlar, küçük mol kütleli organik bileşikler ve proteinler, jel içinde çözeltide bir derişim gradienti oluştururlar.

- Serbest su, polimer zincirindeki moleküllere bağlanır ve buz benzeri bir yapı oluşturur. Su yapısı, sistemdeki polimer zincirlerinin ya da diğer moleküllerin etkisiyle değişebilir.

2.6. Hidrojellerin Şişme Davranışı Ve Difüzyon Türü

Jellerin karakterizasyonu için en temel yöntemlerden biri, şişme davranışının anlaşılmasıdır. Denge şişme değerleri, şişme kinetiği ile çözücü difüzyonunun bilinmesi, hidrojelin karakterizasyonu ve endüstriyel kullanımı için oldukça önemlidir.

Şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü veya difüzyon mekanizmasının belirlenmesi için öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, çözücü ortamındaki jelin çözücü alarak kütlesindeki ya da hacmindeki artışın zamanla değişimi takip edilerek oluşturulur.

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesiyle şişmeye 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.

Hidrojellerin kütlece şişme yüzdeleri aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\%S = \left[(m_t - m_0)/m_0\right] x100 \qquad (2.1)$$

m_0 kuru jelin kütlesini ve m_t ise şişmiş jelin t anındaki kütlesini ifade eder. Jel yapılarının şişme kinetiğini incelemek için 2.2 eşitliğinden yararlanılır.

$$F = M_t / M_\infty = kt^n \qquad (2.2)$$

k şişme hızını ifade eder. Kopolimerlerin şişme kinetiğini daha nicel anlamak için eşitlik şu şekilde ifade edilebilir [11,29]:

$$\log \frac{M_t}{M_{\max}} = \log F = \log k + n \log t \qquad (2.3)$$

Burada F, fraksiyonel su alımı, M_t t anında difüzlenen madde miktarı, M_∞ absorplanan maksimum miktar, k ise makromoleküler ağ yapı sisteminin ve difüzlenen maddenin karakteristiğini kapsayan bir sabit ve n de taşıma mekanizmasını için belirleyici olan difüzyonel üstür. Bu eşitlik çözücü alımının %60'lık kısmı için geçerlidir. Fick yasasına göre, difüzlenen madde miktarı ile sınırlıdır (n=0,5). n değeri 0,5 ile 1,0 arasındaysa, bu tür çözücü difüzyonu Fick yasasına uymaz. Bu tip bir durumda polimer durulma zamanındadır [33]. Difüzyon parametreleri, bazı kimyasal türlerin polimerik sistemlere difüzyonu için önemlidir. n ve k'yı kullanarak, matris içerisindeki çözücünün difüzyon parametresi (D) aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunabilir:

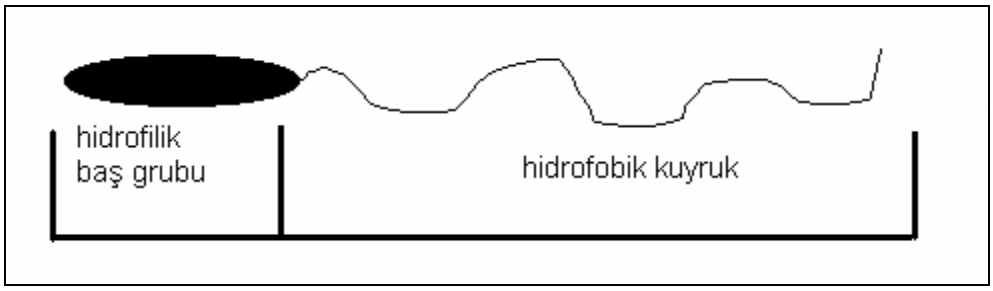
$$k = 4\left[D/\pi r^2\right]^n$$
$$4D^n = k(\pi r^2)^n$$
$$D^n = (k/4)(\pi r^2)... \qquad (2.4)$$

Burada D difüzyon parametresi, r de jel diskinin yarıçapıdır [11].

Hidrojellerin şişme davranışını açıklayan teorik modeller geliştirmek için çok sayıda deneme yapılmıştır. Bu şişme teorilerden en çok kullanılanı, Flory ve Rehner tarafından geliştirilen, jellerin şişme davranışını çapraz bağların tetrafonksiyonel olduğuyla açıklayan teoridir. Flory-Rehner teorisi her ne kadar sistemin serbest enerjisindeki değişime karışma ve elastik enerjiyi dahil ettiği için eleştirilse de, daha sonra geliştirilen bir çok teorinin çıkış kaynağını oluşturmaktadır.

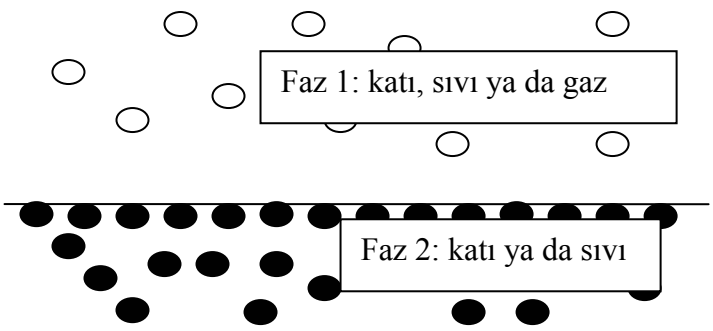
3.YÜZEY AKTİF MADDELER

Yüzey aktif maddeler, “kuyruk” olarak isimlendirilen, yağda çözünen uzun alkali zincirli hidrofobik bir grup ile “baş” olarak isimlendirilen, suda çözünen polar bir gruptan oluşan moleküllerdir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Yüzey aktif moleküllerin kimyasal yapısı

Bir ara yüzeydeki atomlar veya moleküller, maddenin iç kısmındaki atom veya moleküllerden daha yüksek bir potansiyel enerjiye sahiptirler. Ara yüzeyde yerleşmeleri, üzerlerine etkiyen net kuvvetin, madde içinde konumlanan moleküllerle farklı olmasına neden olur. (Şekil 3.2) İki karışmayan (veya çözünmeyen) faz için, yüzeydeki moleküller komşu fazın molekülleriyle madde içindeki moleküllere göre daha fazla etkileşirler. Yüzey moleküllerinin artan enerjilerinin bir sonucu olarak, onları yığın fazdan yüzeye çekmek için iş yapmak gerekir. Yüzey aktif maddeler, düşük derişimlerde ortamda bulunduklarında uygun fazlar tarafından adsorplanan, böylelikle yüksek enerjili yığın fazdan ayrılarak bütün sistemin serbest enerjisinde düşüşe neden olan bileşiklerdir.



Şekil 3.2 Fazlar arasındaki yoğunluk farkı

Yüzey aktif maddeler, maddenin yığın halindeki atom veya moleküleriyle ve çözücüyle çok az etkileşime giren ve hidrofobik olarak adlandırılan grup ile çözücü ve yığın fazla kuvvetli etkileşime giren, hidrofilik olarak adlandırılan grup içeren karakteristik bir kimyasal yapıdan meydana gelirler. Her ne kadar yüzey aktifliği ve ilgili konular kural olarak en az bir yoğun faz içeren sistemler için uygulanabilir olsa da, bilimsel ve teknolojik yayınlar sulu çözeltiler ve etkileşimde bulundukları ikinci bir faz üzerinde durmuşlardır.

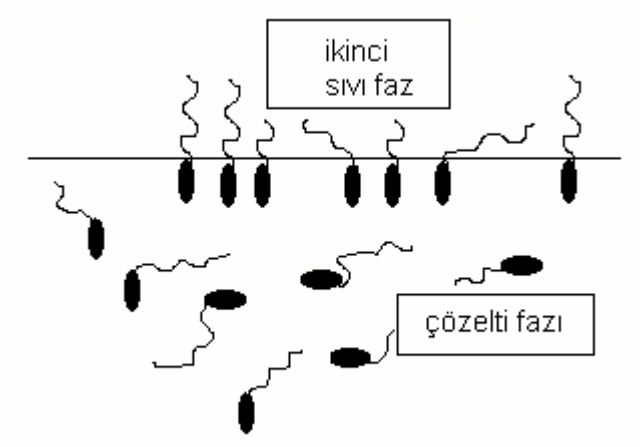
Fazlar arasında yoğunluk farkı olduğunu varsayan bir durum Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Katı, sıvı ya da gaz olan birinci faz, daha yoğun bir katı veya sıvı olan ikinci fazla etkileştiğinde ara yüzeydeki moleküller yoğunluğa ve kimyasal kuvvetlere bağlı olarak anizotropik ortama maruz kalırken, yığın içindeki moleküller izotropik kuvvet alanına maruz kalırlar. Ara yüzeylerdeki atomlar (moleküller) ara yüzeysel enerjinin kaynak noktasıdırlar [34].

Yüzey aktifliğine yol açan kimyasal gruplar genellikle "amfifatik" veya "amfifilik" olarak değerlendirilirler. Yüzey aktif özellik gösteren bir madde bir çözücüde (su ya da organik sıvı) çözündüğünde, hidrofobik grubun varlığı, sistemin toplam serbest enerjisini de artırarak çözücünün sıvı yapısının (ve aynı zamanda katı fazın) bozulmasına neden olur. Sulu bir yüzey aktif madde çözeltisinde su yapısının hidrofobik grup tarafından zedelenmesiyle sistemin toplam serbest enerjisinde meydana gelen artış, yüzey aktif madde molekülünün yüzeye ya da ara faza taşınmasında daha az iş yapıldığı anlamına gelir.

Yüzey aktif madde böylelikle bu yüzeylerde yoğunlaşır ve tercihen adsorplanır veya sistemin serbest enerjisini düşürmek için başka proseslere

girer (çökme ve miselleşme gibi). Yüzey aktif madde moleküllerini olağan yüzeylere taşımak için daha az enerji gerektiği zaman, yüzey aktif madde varlığı ara yüzey alanını artırmak için yapılması gereken işi azaltır. Bu yeni ara yüzeyi oluşturmak için gereken birim alandaki iş, sistemin serbest yüzey enerjisi ya da yüzey gerilimi (γ) olarak adlandırılır ve birimi genellikle Metre başına miliNewton (mN/m) veya santimetre başına dyn (dyn/cm) olarak ifade edilir. Katı yüzeyler için miliJoule/m^2 veya erg/cm^2 birimleri kullanılır.

Yüzey aktif madde molekülü üzerindeki hidrofilik grubun varlığı, düşük derişimlerde, çözünen moleküllerinin çözücü moleküllerinden ayrılmasını ve ayrı bir faz oluşturmasını engeller. Yüzey aktif madde moleküllerinin amfifatik yapısı sadece sıvı yüzeyde yüzey aktif madde moleküllerinin derişiminin ve dolayısıyla yüzey enerjisinin artmasını değil, aynı zamanda yığın çözücü fazından uzaklaştırılan ve adsorplanan moleküllerin yönlenmesini sağlar (Şekil 3.3). Ortaya çıkan kontrollü moleküler yönlenme, yüzey aktif maddelerde gözlenen en önemli makroskopik etkiyi meydana getirir.



Şekil 3.3. Ara yüzeylerdeki yüzey aktif madde moleküllerinin tercihi yönlenmesi

Yüzey aktifliği için uygun çözünürlük özellikleri bulunan kimyasal özellikler çözücü sistemine ve kullanım koşullarına bağlıdır. Sudaki hidrofobik grup (kuyruk), hidrokarbon, florokarbon veya arzu edilen çözünürlük özelliklerini elde etmek için yeterince uzun bir siloksan zinciri olabilir.

Hidrofilik (veya baş) grubun çözünürlük işlevselliği olabilmesi için iyonik ya da oldukça polar olması gerekir. Hekzan gibi apolar bir çözücüde aynı gruplar yukarıdaki durumun tersi davranışı gösterirler. Sıcaklık, basınç veya yüzey aktif maddenin çözücü ortamı (örneğin ek çözücü ilavesi, pH değişikliği veya elektrolit ilavesi gibi) çeşitlendikçe, çözücüde belirgin değişiklikler veya sistemin ara yüzeysel özelliklerinde modifikasyonlar meydana gelebilir.

Sonuç olarak, yüzey aktif maddenin kimyasal yapısındaki modifikasyonlara, yüzey aktifliğinde arzu edilen dereceyi elde etmek için ihtiyaç duyulabilir. Yüzey aktif madde etkisinin tamamen kullanımdaki çözücü sistemine bağlı olduğu söylenemez. Çözücü sistemindeki değişiklikler sonucu yüzey aktif madde farklı tepkiler verebilir. Bu değişik çözücü sisteminde de aynı tepkileri elde etmek için değişik modifikasyonlar yapmak gerekir. Bu nedenle bir sistemin yüzey aktifliği için, önerilen kullanım koşullarında yüzey aktif madde molekülünün istenilen çözücüde amfifilik özellik göstermesi gerekmektedir.

3.2. Yüzey Aktif Maddeyi Oluşturan Yapı Taşları

Sulu sistemlerde yüzey aktif madde uygulamalarının büyük bir bölümünü oluşturan hidrofobik grup her ne kadar halojenlenmiş veya oksijenlenmiş hidrokarbon veya siloksan zincirlerinin kullanıldığı örnekler olsa da, genellikle

uzun zincirli bir hidrokarbon radikalidir. Hidrofilik grup, molekül suda çözünebilirlik özelliği kazandıran iyonik veya oldukça polar bir grup olacaktır. Yüzey aktif maddelerin en kullanışlı kimyasal sınıflandırması temel olarak hidrofilin doğasıyla birlikte, hidrofobun doğasına bağlı olarak yan gruplara bağlıdır. Yüzey aktif maddeler dört ana grupta toplanırlar:

1) Anyonik yüzey aktif maddeler: Negatif yük taşıyan hidrofilik grup içerir. Karboksil ($RCOO^-M^+$), sülfonat ($RSO_3^-M^+$) gibi. Bu sınıfın temel yan gruplarını alkali karboksilatlar veya sabunlar, sülfatlar, sülfonatlar ve daha az olmak üzere fosfatlar oluşturmaktadır.

2) Katyonik yüzey aktif maddeler: Pozitif yük taşıyan hidrofil içerir. Örnek olarak dördüncül amonyum halojenürleri ($R_4N^+Cl^-$) verilebilir. Katyonik yüzey aktif maddeler anyonikler kadar geniş bir kullanım alanına sahip değillerdir. Genellikle kozmetikte antiseptik ajan olarak ve birçok yığın uygulamada kullanılmaktadırlar. Katyonik yüzey aktif maddeler azot içeren grubun yapısına bağlı olarak iki ana sınıfta toplanırlar; ilk grup en az bir uzun alkil zinciri ve bir ya da daha fazla amin hidrojeni içeren basit amonyum tuzlarını ve bütün amin hidrojenlerinin organik radikal gruplarla yer değiştirdiği kuaterner amonyum bileşiklerini içerir. Aminlerle yer değiştiren (sübsitüe) gruplar uzun ya da kısa zincirli alkiller, alkilariller veya arillerdir. İyonik türler halojenür, sülfat, asetat vb. olabilir. İkinci sınıfta piridin, morfolinyum ve imidazolinyum türevleri gibi heretosiklik maddeler bulunur. Farklı katyonik gruplar da mevcuttur ama bu iki temel sınıf kadar yaygın kullanılmazlar.

3) Noniyonik yüzey aktif maddeler: Hidrofilin yükü yoktur; ancak polioksietilen ($^-OCH_2CH_2O^-$) veya poliol gibi oldukça polar grupların aracılığıyla suda çözünürlük kazanır. Her ne kadar istenilen çözünürlük seviyesine ulaşmak için iyon gerekliliğinden bahsedildiyse de, iyonik olmak yüzey aktif özellik taşımak için bir zorunluluk değildir.

Aslında, elektrik yükü nötr olan bir yüzey aktif madde kullanmanın bir çok iyi tarafı olabilir. Bunlardan en önemlisi, sistemde bulunan elektrolitlere karşı duyarlılığın gözle görülür biçimde az olmasıdır. Bunun yanı sıra çözelti pH'ına etkinin az olması ve hidrofilik grubun büyüklüğünün kontrolü sayesinde istenilen düzeyde çözünürlüğün elde edilebilmesi de önemli avantajlardandır. Noniyonik yüzey aktif maddelere örnek olarak polioksietilen bazlı yüzey aktif maddeler, poligliserol türevleri ve diğer polioller verilebilir.

4) Amfoterik yüzey aktif maddeler: Hem negatif hem de pozitif yük içeren molekülleri vardır. Örnek olarak Sülfobetainler ($RN^{+}(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^{-}$) verilebilir. Bu çelişmeli durum onların nötral Olarak değerlendirilmelerine ve noniyonikler ailesine dahil edilmelerini sağlayabilir. Amfoterik yüzey aktif madde olarak en çok kullanılan maddeler dört grup halinde toplanabilir. Bunlar imidazolin türevleri, betainler ve sülfobetainler, amino asit türevleri, lesitinler ve ilgili fosfatlardır. Amin oksitler ve sülfoksitler gibi yük ayrımlı bileşikler de amfoterik sınıflandırmasına dahil edilebilirler.

3.3. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırmalardan bir tanesi, uygulama alanına göre olanıdır. Buna göre yüzey aktif maddeler emülgatörler, köpük ajanları, ıslatma ajanları, dağıtıcılar (dispersantlar) vb. başlıklar altında sınıflandırılabilirler. Bu tür bir sınıflandırma, yüzey aktif maddenin kimyasal yapısı hakkında çok fazla bilgi vermez.

Yüzey aktif maddeler genellikle suda ve yağda çözünebilirlik, ya da sert çevrelerde kararlılık gibi fiziksel özelliklerine bağlı olarak sınıflandırılırlar. Örneğin hidrofil ve hidrofob arasındaki bağlanma grubuna göre (oksijen, nitrojen, amit, sülfonamido vb.) Belki de en kullanışlı sınıflandırma biçimi budur, çünkü böyle bir sınıflandırma sisteminde kimyasal yapılarla ara yüzeysel aktivite arasındaki ilişki rahat bir şekilde gözlemlenebilir.

En basit sınıflandırma yöntemi, çözünme işlevselliğine (sulu sistemlerde hidrofil) göre sınıflandırmadır. Çözücü tarafından her birincil sınıflandırmada hidrofobik kısmın yapısına bağlı olarak yan gruplar bulunur. Bu hidrofobik grupları kırıp en iyi yapısal bilgiye (dallanma ve doymamışlık gibi) ulaşılabilir.

Yüzey aktif maddelerin amfifilik doğası onların çift davranışlı olmalarına yol açar. Kimyasal yapılarından dolayı, birçok çözücüyle “sevgi-nefret” ilişkisi içerisindedir. Bu yüzden ara yüzeylerde konumlanmak isterler.
İstemsiz tepkimeleri en aza indirgemek veya istemli tepkimeleri en yüksek seviyeye ulaştırmak için yüzeylerle veya diğer yüzey aktif maddelerle etkileşime girmeye çalışırlar.

3.4. Misel Teorisi ve Gelişimi

Misel yapıları ve misel oluşumunun termodinamiği üzerine yapılan çalışmalar oldukça fazladır [34]. Yüzey aktif maddelerin kendi kendilerine birleşmeleri organik kimya, fizikokimya, biyokimya, polimer kimyası, ilaç, petrol, mineral işleme, kozmetik ve gıda bilimi gibi birçok kimyasal ve teknolojik alanda ilgi çekmektedir. Her ne kadar yüzey aktif maddelerin çökmesi üzerine birçok teorik ve deneysel çalışma yapıldıysa da, bütün soruları yanıtlayan bir teori ya da model geliştirilememiştir.

Bu yüzyılın başında, yüzey aktif madde çözeltilerinin, derişim arttıkça diğer birçok çözünen madde içeren çözeltilerden farklı davranış gösterdikleri fark edilmiştir. 1914 yılında McBain yüzey aktif maddelerin bu olağandışı davranışının, belli bir derişimde çökmeleriyle alakalı olabileceğini gündeme getirmiştir. McBain’in bu sıra dışı fikirleri ilk başta tepki çektiyse de, günümüzde bu fikir herkes tarafından kabul edilmektedir. Miseller X ışını, nükleer manyetik rezonans (NMR), elektron spin rezonans (ESR), dar açı nötron saçılması (SANS), ışık saçılması, floresans, kalorimetre ve diğer bir çok yöntemle, modern bilimin geliştirdiği hemen hemen bütün tekniklerle

çalışılabilmektedir. Genel olarak, sulu çözeltideki birçok yüzey aktif maddenin 30–200 monomer halinde çöktüğü kabul edilmektedir. Bu misellerin genel şekliyle ve boyut dağılımlarıyla ilgili yürütülen fikirler henüz tam anlamıyla kabul görmemiştir.

3.4.1 Misel oluşumunun gözlenmesi

Yüzey aktif maddelerin çözelti özellikleri çalışmalarının başlarında, bu maddelerin yığın çözelti özelliklerinin sıra dışı olduğu ve çok küçük derişim değişikliklerine hemen tepki verdiği ortaya çıkmıştır.

1920 yılında McBain ve Salmon, potasyum stearat çözeltilerinin osmotik etkinliğinin, ciddi bir çökme derecesinin varlığını gösterdiğini açıklamışlardır ve bu çöken türleri “misel” olarak isimlendirmişlerdir. İletkenlikteki ve osmotik verilerdeki değişiklikleri açıklamak için McBain iki farklı türde misel oluşumu önermiştir; iyonlaşmış tuz moleküllerinin oluşturduğu küresel miseller ve noniyonik türlerin oluşturduğu lamel yapı. Sonrasında Hartley bütün bu sonuçları tek bir tür yapı altında toplamıştır. Hartley’in modeli hidrokarbon zincirinin yaklaşık iki katı büyüklükte çapa sahip olan küresel miseller için kullanılmıştır. Bu yapının 50–100 molekülden oluşması ve birleşik yapı oluşturmanın belli bir derişimde olması gerektiği öne sürülmüştür. Miselin iç kısmının hidrokarbondan, yüzeyin ise yüklü baş gruplarından oluşması gerekmektedir. Baş gruplar, yakınlıklarından dolayı belirli oranlarda kendi iyonik türleriyle sıkıca bağlanırlar, böylelikle komşu gruplarla aralarındaki itmeler azalır ve elektrik alandaki türlerin toplam hareketliliği düşer.
Klasik Hartley modeli, hepsini olmasa da birçok yüzey aktif madde sistemini başarılı bir şekilde açıklamıştır. Önerilen diğer misel yapıları Debye’nin çubuk şekilli miseli, Philippoff lamel modeli ve Harkins’in disk veya silindir modelini içerir. Temel misel modelindeki düzenlemeler teoriye farklı bir bakış açısı getirmiş olsa da, misel yapılarına temel yaklaşımda gözle görülür bir değişikliğe sebep olmamıştır.

Miselleşme fenomeni üzerindeki görüşlerinde Hartley, yüzey aktif maddenin hidrofobik kısmının “su sevmez” davranışının gerçek bir itici etkileşim olmadığını vurgulamıştır. Aynı şekilde, moleküllerin hidrofobik zincirleri arasında da, polar olmamalarından ötürü küçük bir etkileşim vardır. Kimyasal yapısına bağlı olarak su, güçlü kohesif kuvvet uygular. Hidrofobik ve hidrofilik kısımların her ikisini de içeren bir molekül suya atıldığında, su yapısı, çözünen madde moleküllerini yapıya alır.

Böyle bir enerji artışının fiziksel bir sonucu olarak, çözücü maddelerinin moleküler yönlenmelerin çözeltinin serbest enerjisinin düşmesini sağlar. Başka bir seçenek olarak, hidrofobik grubun miselin içine yöneldiği moleküler çökelekler, çözelti ara yüzeylerinde adsorplanmaya eğilimlidirler. Miselleşme, bu nedenle çözelti serbest enerjisinin adsorplanması ve aynı zamanda suyun yığın yapısının bozulmasını önlemek suretiyle düşürülmesi için alternatif bir mekanizmadır. Her ne kadar hidroforun sudan uzaklaştırılması enerjinin düşmesine sebep olsa da, adsorplanan veya çöken hidrofob bağımsızlığını kaybeder (entropisi düşer), bu da prosesin oluşumunu termodinamik olarak azaltır.

Yüzey aktif madde molekülü hidrofilik grup da içerir. Su içinde bulunuşu, suyun serbest enerjisinin düşmesine yol açabilir. Bu grubun çözeltiden misel oluşumu ya da adsorplanma sonucu uzaklaştırılması, sistemin serbest enerji artışıyla sonuçlanabilir. Buna ek olarak, hidrofilik grup elektrik yüklü olabilir ve bu elektrik yükleri, molekülle çözücü arasındaki etkileşimi artırarak molekülün çözeltiden kendini soyutlamasını engelleyebilir. Bu durumda ortamda çelişen serbest enerji yaklaşımları çatışır. Belirli bir yüzey aktif madde sisteminde miselleşme olması ve miselleşmenin başladığı derişim, moleküler çökme prosesini itekleyen ve engelleyen kuvvetlerin bağıl dengesiyle belirlenir. Karşıt kuvvetlerin büyüklüğü, diğer bütün etkenler (sıcaklık, basınç, çözücü) sabitken, çözünen moleküllerinin kimyasal bileşimi ile belirlendiği için yüzey aktif türlerin kimyasal yapısı olayları kontrol eder.

3.4.2. Kritik misel derişimi (cmc)

Yüzey aktif maddelerin cmc değerleri üzerinde sıcaklığın etkisi oldukça karmaşıktır. Sıcaklık 0 ila 60-70^{o}C arasında değişirken bir çok iyonik yüzey aktif maddenin kritik misel derişiminin minimuma indiği gözlenmiştir. Noniyonik ve amfoterik maddeler için bunu tahmin etmek o kadar kolay değildir, yine de bazı noniyonik yüzey aktif maddelerin 50^{o}C dolaylarında cmc minimumu gösterdiği saptanmıştır.

Kritik misel derişimi üzerine sıcaklık etkisinin olası nedenleri düşünüldüğünde baş grubun hidratlaşma derecesi akla gelir. Sistemin sıcaklığı arttığında hidratlaşma derecesi düşer. Sonuç olarak, çözelti oluşumunu hızlandıracak olan enerji faktörleri azalır ve misel oluşumuna eğilim meydana gelir. Yine de yüksek sıcaklıklarda baş grubun hidratlaşmasını indirgeyecek olaylar aynı zamanda yalıtılmış su moleküllerinin arasındaki etkileşimi de indirger.

Sonuç olarak, serbest enerji büyüklüğü (ΔG_m^h) hidrofobik etkiden kaynaklanan bir düşüşe uğrar. Böyle bir etki, kuyruğun “çözünürlüğünü” artırır ve misel oluşumunun tersi bir durum gözlenir. İki sıcaklık etkisi farklı sonuçlara sebep olduğu için cmc nin düşmesi veya yükselmesi, bu iki etkinin büyüklüğüne bağlıdır.

Polioksietilen noniyonik yüzey aktif maddenin cmc sinin sıcaklık bağımlılığı baş guruptaki etkileşimlerin tümünün hidrojen bağı olması yüzünden, daha fazla önemi vardır. Hidrojen bağı yaparak çözünen maddeler ters bir sıcaklık/çözünürlük davranışı gösterirler. Böyle bir ilişkinin meydana gelmesi birçok noniyonik yüzey aktif madde için bulut noktasının geçerli olmasından ileri gelir.

Bulut noktası, noniyonik bir yüzey aktif maddenin çözünürlüğünün etkili yüzey aktif özellik göstermeye yeterli olmadığı sıcaklıktır. Bu sıcaklık, düşük

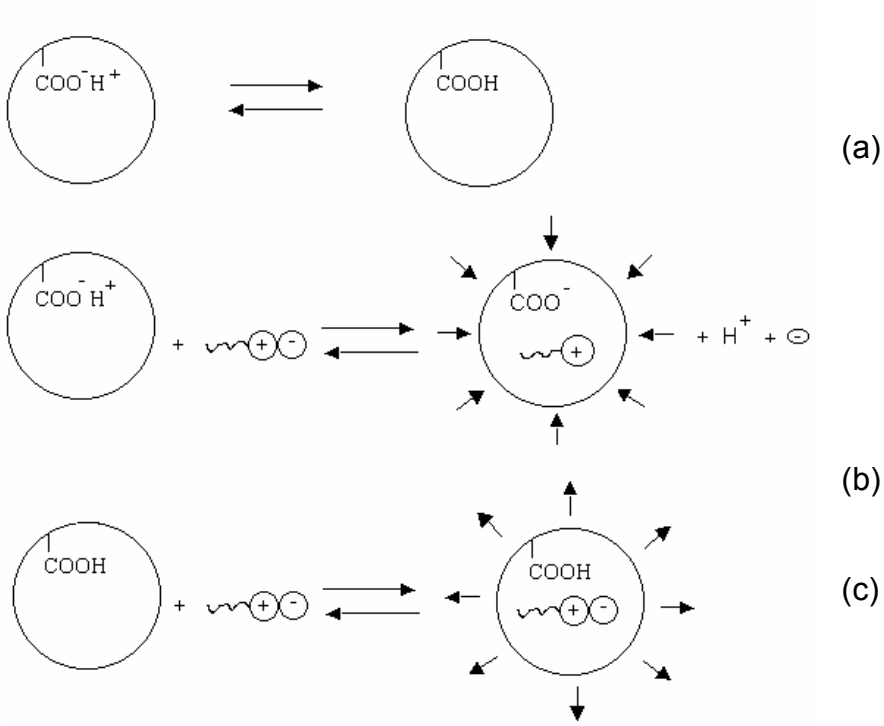
molekül ağırlıklı polioksietilen zinciri için alt kritik çözünme sıcaklığıdır. Bulut noktasında saydam bir noniyonik yüzey aktif madde çözeltisi bulutumsu bir görüntü alır ve yığın (bulk) faz ayırımı oluşur. Maddenin çözeltiden çökerek ayrıldığını söylemek doğru değildir; onun yerine yüksek oranda polioksietilen (POE) yüzey aktif maddesi içeren ayrı bir şişmiş faz oluştuğunu söylemek daha doğru olur.

3.5. Polimer-Yüzey Aktif Madde Etkileşimleri

Yüzey aktif maddeler kozmetik ve parfüm ürünlerinde, gıdalarda, kaplamalarda, ilaçlarda ve diğer birçok sistemde kullanılan en önemli bileşenlerden biridir. Bu uygulamaların hepsinde olmasa da birçoğunda doğal veya sentetik polimerik maddeler bitmiş ürün formülasyonlarında bulunurlar. Diğer yüzey aktif madde uygulamaları, özellikle tıpta ve ilaç endüstrisinde polimerlerin (proteinler ve nükleositler de dahil olmak üzere) yüzey aktif madde sistemleriyle birlikte kullanılırlar. Yüzey aktif maddeler ile doğal ve sentetik polimerler arasındaki etkileşimler yıllardır çalışılmaktadır. Her ne kadar temel etkileşim mekanizması iyi bilinse de moleküler düzeyde ayrıntısal bilgilerde halen teorik eksiklikler bulunmaktadır. Polimer-yüzey aktif madde sistemlerinin ara yüzeysel, reolojik, spektroskopik ve diğer fizikokimyasal özellikleri üzerindeki gözlemler, bu etkileşimlerin moleküler tanımlamadan uzak olarak sistemin makroskopik karakteristiğini ve kullanım alanını belirler.

Son birkaç yılda polielektrolit jellerin yüklü yüzeylerle etkileşimi geniş çaplı çalışılmaktadır. Bu proses yoğunluklu olarak elektrostatik ve hidrofobik kuvvetlerin etkisiyle gerçekleşmektedir. Elektrostatik etkileşimler bir jel ve bir yüzey aktif madde zıt yüklü olduğu zaman baskındır. Diğer durumlarda (jel ve yüzey aktif maddeler aynı yüklüyse ya da jel yüksüz, yüzey aktif madde yüklüyse) hidrofobik kuvvetler baskındır.

Araştırmalar, jel/yüzey aktif madde etkileşimlerine (elektrostatik veya hidrofobik) göre yüzey aktif madde moleküllerinin iki tür bağlanma gerçekleştirdiğini göstermiştir. Elektrostatik etkileşimlerin baskın olduğu durumlarda yüzey aktif madde molekülleri ağ yapı parçacıklarıyla iyon değiştirme tepkimesi verir ve jelin içine girer. Böylelikle dış çözeltinin salımına yol açar. Diğer yandan, yüzey aktif madde alkil kuyruklarıyla ağ yapı zincirleri yüzey aktif maddeleri yüklü parçacıklarla birlikte (elektronötrallik durumlarına bağlı olarak) absorplar (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Polimer-yüzey aktif madde etkileşimleri (a) karboksil grubu bağlı bir polimerin sulu çözeltideki denge hali (b) iyonik haldeki polimerle yüzey aktif madde etkileşimi ve (c) noniyonik polimerle yüzey aktif madde etkileşimi [1].

Jel / yüzey aktif madde etkileşimlerinde değişik mekanizmalar, yüzey aktif madde bağlanması sırasında jelin şişme davranışı üzerinde oldukça ayırt edilebilir etkiye sahiptir. Elektrostatik etkileşimler baskın olduğunda jel her zaman çöker. Bunun sebebi jelin ağ yapısındaki serbest parçacıkları dış

çözeltiye vermesi ve bu parçacıkların yüzey aktif maddelerle iyon değiştirme tepkimesine girmesidir.

İlk baştaki yüklerinin zıttı yükle yüklenen yüzey aktif madde molekülleri jelin içinde çökerek ağ yapının iç osmotik basıncının düşmesine neden olur ve jel çöker. Bundan farklı olarak, hidrofobik etkileşimler baskın olduğunda jel yüzey aktif maddenin bağlanmasının sonucu olarak her zaman şişer. Bu durum iyonik yüzey aktif maddelerin yüklü parçacıkları ile yüzey aktif madde iyonlarının absorpsiyonuyla jel içindeki osmotik basıncın artmasının bir sonucudur. Eğer jel değişken iyonlaşma derecelerine sahip zayıf bir poliasitse ve yüzey aktif madde de katyonikse, bu iki sistem arasında gelgitler oluşabilir.

Yüzey aktif madde-polimer etkileşimlerinin her bir yüzey aktif madde ve polimer zinciri arasında (basit adsorpsiyon) ya da polimer-çökelti formunda görülebileceği belirlenmiştir. Diğer birleşimler polimer zincirinde hemimisellerin oluşmasına yol açabilir. Hemimisel tanımı yüzey aktif kimyasında yeni bir terimdir. Polimer zinciri ya da misel özelliklerinin tümünü taşıyan bir katı yüzey varlığında oluşan yüzey aktif madde çökeleği olarak tanımlanabilir. Bu sistemlerin çözeltide bulunuş şekli örümcek ağı üzerindeki su damlacıklarına benzetilebilir.

Yüzey aktif maddelerin polimerlerle etkileşimini kontrol eden kuvvetler, diğer çözeltiler veya ara yüzeysel özelliklere benzer şekilde Van Der Waals ya da dağılım (dispersiyon) kuvvetleri, hidrofobik etki, dipol ve asit-baz etkileşimleri ile elektrostatik etkileşimlerdir. Her etkileşimin önemi polimerin ve yüzey aktif maddenin doğasına bağlıdır; yani oluşan komplekslerin karakterleri, çalışmaya uygun maddelerin çeşitliliği kadar çoktur.
Polimer-yüzey aktif madde etkileşimlerini araştırmak için kullanılan deneysel yöntemler çok çeşitlidir, ancak genel olarak iki grup altında toplanır. Sistemin makroskopik özelliklerini ölçen yöntemler (viskozite, iletkenlik, boya çözünürlüğü, vb.) ve etkileşen türlerin moleküler ortamındaki değişiklikleri

tespit eden yöntemler (NMR, optik yönlenme dağılımı, dairesel çift renklilik, vb.). Çeşitli çalışmaların deneysel sonuçlarının karşılaştırılması deneysel yöntemlerin hassasiyetinin çeşitliliğinin ve oluşan etkileşimlerin fiziksel görünümleri yüzünden karmaşık hale gelebilir. Bunun yanı sıra saflılık ve deneysel bileşenlerin karakterizasyonu arasındaki etkileşimlerin farklılığı yüzünden de karmaşık hale gelebilir. Deneysel yaklaşımın sonuçları yüzey aktif madde-polimer etkileşimlerini anlamakta yararlıyken, moleküler düzeyde çok fazla bilgi vermez. Dar açı nötron saçılması gibi yeni yöntemler sayesinde soru işaretleri cevaplanmaya başlamıştır.

Belki de yüzey aktif madde-polimer etkileşimi için en çok kabul gören model, yüzey aktif madde molekülleri (S) ve polimer zinciri (P) arasındaki bağlanmanın basamaklı sırasıdır. Bu sıra kütle hareketi yasaları ve hız sabiti k ile kontrol edilir.

$P + S \ldots PS \qquad (k_1)$

$PS + S \ldots PS_2 \qquad (k_2)$

$PS_2 + S \ldots PS_3 \qquad (k_3)$

$PS_{n-1} + S \ldots PS_n \qquad (k_n)$

Çeşitli etkileşim sabitlerinin değerleri ve deneysel koşullara bağlılıkları (sıcaklık, çözücü, iyonik kuvvet, pH, vb.), makroskopik ve moleküler bilgileriyle uygun tanımlar formüle etmek için temel alınır. Makroskopik ve moleküler bilginin birleşimi ana proses için bir bakış açısı sağlayabilir. Yukarıdaki modelde basamaklı bağlanma prosesi öncelikle yüzey aktif maddenin monomerik birimlerinde görülür. Yani, misellerin veya diğer çökeleklerin polimer zinciriyle direkt olarak bağlanması söz konusu değildir. Çökelek-polimer kompleksleri yok değildir, ancak zincirde bağlı bulundukları için toplam bağlı yüzey aktif madde derişimi artar. Alternatif olarak, eğer polimer, içerisinde yüzey aktif madde misellerinin bulunduğu bir çözeltiye atılırsa, polimerin misel yapısının içine veya yüzeyine adsorpsiyonu gözlenebilir.

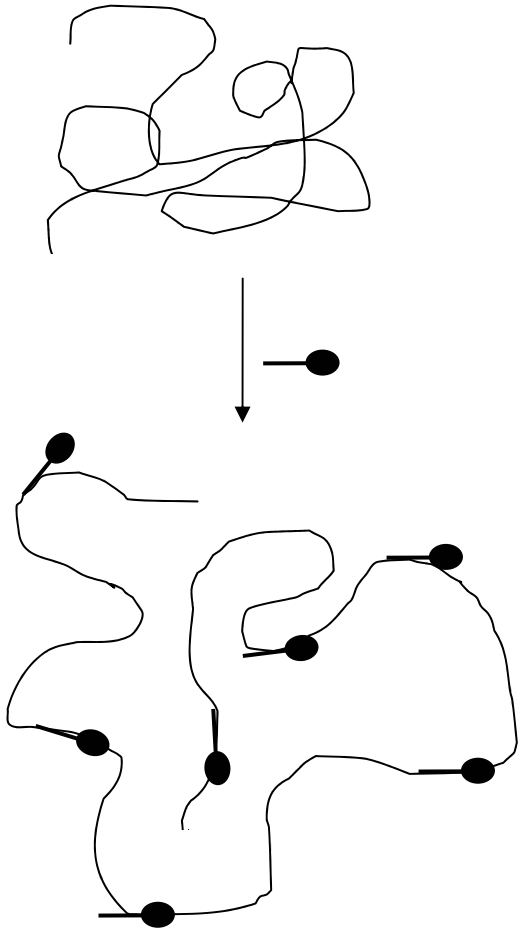
Yüzey aktif madde/polimer etkileşimleri, yüzey aktif maddenin içinde bulunduğu bütün sistemlerde olduğu gibi birleşimi destekleyen veya engelleyen birçok faktörün dengesine bağlıdır. Baskın gelen kuvvetler Coulombic (elektrostatik) etkileşimler ve itmeler, dipol etkileşimleri (hidrojen bağını ve asit-bazı da içerir), dispersiyon (van der Waals) kuvvetleri ve hidrofobik etkidir. Birleşimler tabii ki mümkündür ve deneysel sonuçları yorumlamada kullanılabilir. Elektriksel prosesler açıkça belirlenebilirken, polimer üzerindeki yüklü parçacıkların yüzey aktif maddenin yükleriyle etkileşimini belirleyebilmek ve tanımlayabilmek oldukça zordur. Yüzey aktif madde-polimer sisteminin doğası bu etkileşimler sonucu değişebilir ve makroskopik ve mikroskopik özelliklerde çeşitlilikler gözlenebilir.

Moleküllerin birleşmesini engelleyen faktörler ısıl enerjiyi, entropik faktörleri ve aynı yüklerin itme kuvvetlerini içerir. Buradan açıkça görülmektedir ki, polimer-yüzey aktif madde etkileşimlerini bileşenler olduğu kadar, etkileşimlerin meydana geldiği ortamın özellikleri de etkiler. Değişik polimer-yüzey aktif madde sistemlerinde aynı etkileşimler, farklı sonuçlar doğurabilir.
Yüzey aktif madde açısından, türün elektrik yüküne bağlı olarak dört tip polimer tanımlanabilir; anyonikler, katyonikler, noniyonikler ve amfoterikler. Her polimer tipi, her bir yüzey aktif madde sınıfı ile karakteristik etkileşim sergileyecektir.

Noniyonik polimerler ve yüzey aktif maddeler arasındaki etkileşimlerde en çok çalışma polivinilpirolidon (PVP), polivinil alkol (PVA) ve polietilen oksit (POE) ile yüzey aktif madde olarak sodyum dodesilsülfat (SDS) üzerine yapılmıştır. Genel olarak, polimer ne kadar hidrofobik olursa, anyonik yüzey aktif maddelerle o kadar iyi etkileşime girer. Tipik polimerlerle etkileşen anyonik bir yüzey aktif madde için adsorpsiyon verileri şöyle bulunmuştur: polivinil alkol (PVA) < polietilen glikol PEG < metil selüloz (MC) < polivinil asetat (PVAc) < polipropilen glikol (PPG) ≤ polivinilpirolidon (PVP). Bu tür yüzey aktif madde-polimer etkileşimlerinde ana itici kuvvet van Der Waals

kuvvetleri ile hidrofobik etkidir. Sistemin yapısına bağlı olarak dipol ve asit baz etkileşimleri var olabilir. İyonik etkileşimler ya çok az bulunur, yada hiç olmaz. Polimerde hidrofobik etkinin baş gösterebilmesi için polimerin çözücüyle (suyla) hidrojen bağı yapabilmesi ve polimer zincirinin yapısında polar olmayan bağlanma bölgelerinin bulunması gerekir.

Eğer iyonik yüzey aktif madde-noniyonik polimer etkileşiminin temel mekanizması hidrofobik ise, yüzey aktif madde moleküllerinin adsorpsiyonu, iyonik yüzey aktif madde baş grupları arasındaki itmelere bağlı olarak polimer zincirinin konformasyonunda değişiklik meydana gelir. Çözeltinin özellikleri buna bağlı olarak değişecektir. Eğer böyle bir sisteme nötral bir tuz eklenirse, komşu gruplar arasında itmeler gözlenir ve genişleyen yumak daralır veya çöker, böylelikle çözeltinin makroskopik özellikleri etkilenmiş olur. Yüzey aktif madde adsorpsiyonunun artışının bir fonksiyonu olarak yüzey aktif madde-polimer sisteminde böyle bir genişleme ve çökme, polielektrolitlerin ayrışma derecesi ve elektrolit içeriğinin bir fonksiyonu olarak çözünme davranışına benzer.



Şekil 3.5. İyonik yüzey aktif madde adsorpsiyonuna bağlı olarak noniyonik polimer zincirindeki değişimlerin şematik gösterimi

Yüzey aktif maddeler noniyonik polimerler yerine, iyonik polimerlere tutunmayı tercih ederler. Proteinler, selülozikler, zamklar ve reçineler de dahil olmak üzere bütün doğal polimerler biraz elektrik yüküne sahiptirler. Sıkça kullanılan sentetik polimerlerde de bu özellik görülür. İyonik polimerlerle (polielektrolitler) yüzey aktif maddeler arasındaki etkileşimler incelendiğinde Coulombic etkileşimin noniyoniklere göre daha fazla olduğu gözlenir. Polimerler pozitif yüklü, negatif yüklü veya amfoterik olabilirler. Her koşulda, birden fazla yük taşıdıkları için polielektrolit olarak isimlendirilirler. Polimer üzerinde yük bulunması, polielektrolitlerin çözelti özelliklerini anlamayı zorlaştırır. Yüzey aktif madde-polimer etkileşimlerinde durum daha karmaşık bir hale gelir.

Nötral ya da sentetik, polielektrolitler yüzey aktif madde kullanıcıları için önemli maddelerdir, çünkü viskozite artırıcı, dağıtıcı, kararlaştırıcı, jelleştirici, zar, bağlayıcı, vb. amaçlarla sıkça kullanılırlar. Aynı zamanda lif ve tekstil endüstrisinde de kullanılırlar. Belli başlı sentetik polielektrolitler poliakrilik ve metakrilik asitleri ve tuzlarını, karboksimetil selüloz (CMC) gibi selülozik türevlerini, poli-L-lisin gibi polipeptitleri, sülfolanmış polistiren ve ilişkili kuvvetli asit içeren polimerleri, polimerik poliamonyum tuzlarını ve dördüncül poliaminleri içerir. Doğal polielektrolitler selülozu, çeşitli proteinleri, akasya sakızını, ligninleri, vb. içerir. Birçok durumda polimer yükü pozitif veya negatif olarak sabitlenmiştir; böyle durumlarda yüzey aktif madde etkileşimleri iyi tanımlanabilir. pH, elektrolit içeriği ve polimer yükünün doğası verilen sistemde etkileşimleri etkilerken, zayıf asit ve bazların protonlanması veya proton kaybetmesi gibi bir durum haricinde, etkileşim türü (anyon-anyon, katyon-anyon, vb.) değişmeyecektir. Diğer polimerler, özellikle proteinler doğal olarak nötral halde bulunurlar ve yükün karakterini pH belirler.

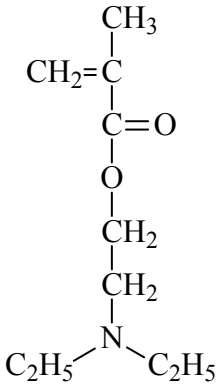
Aynı yüklü yüzey aktif maddelerin ve polimerler arasındaki etkileşimlerin, non-coulombic etkileşimleri yok ederek minimal düzeyde bulunduğu saptanmıştır. Bu durum özellikle zincir boyunca büyük yük yoğunluğuna sahip polimerler için geçerlidir. Zıt yüklerin bulunduğu durumlarda, beklenen yüksek dereceli etkileşim baş gösterir. Sulu çözeltide, elektrostatik etkileşimlerle yüzey aktif madde bağlanmasının sonucunda normal olarak sistemin viskozitesi düşer, polimer çözünürlüğü azalır, yüzey aktif madde etkin derişimi düşer ve ortamda polimer yokken ölçülen yüzey gerilimine göre daha yüksek bir yüzey gerilimi elde edilir.

4. DENEYSEL KISIM

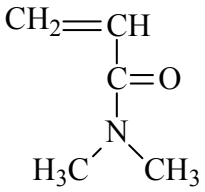
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

P(DEAEMA-ko-DMA) jellerinin sentezinde kullanılan (2-Dietilamino)etil metakrilat (DEAEMA) ve N',N'-dimetilakrilamit, Aldrich firmasının ürünleridir. Bu monomerlerin kimyasal formülleri aşağıda verilmiştir.

Çalışmada kullanılan monomerlerin kimyasal formülleri:



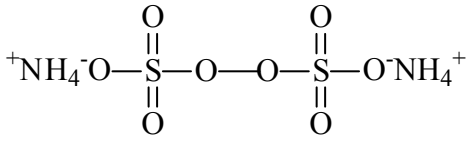
(2-Dietilamino)etil metakrilat
(DEAEMA)
Mol kütlesi: 185,25 g/mol
Yoğunluğu: 0,980 g/mL



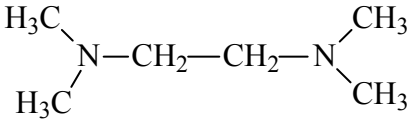
N',N'-dimetil akrilamit
(DMA)
Mol kütlesi: 99,13 g/mol
Yoğunluğu: 0,980 g/mL

P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin sentezinde Aldrich firmasının ürünü olan N,N'-metilenbisakrilamit (MBAAm) çapraz bağlayıcı olarak, amonyum persülfat (APS) başlatıcı olarak ve N,N,N,'N'-tetrametiletilendiamin (TEMED) hızlandırıcı olarak kullanılmıştır. Bu kimyasalların formülleri aşağıda verilmiştir.

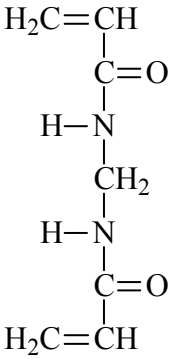
Çalışmada kullanılan başlatıcı, hızlandırıcı ve çapraz bağlayıcının kimyasal formülleri:



Amonyum persülfat
(APS)
Mol kütlesi: 228 g/mol
Yoğunluğu: 1,98 g/mL



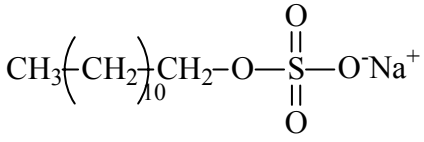
N,N,N,'N'-tetrametiletilendiamin
(TEMED)
Mol kütlesi: 116,2 g/mol



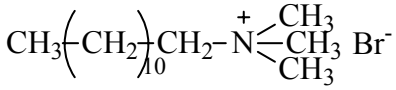
N,N'-metilenbisakrilamit
(MBAAm)
Mol kütlesi: 154,2 g/mol

Çalışmada Aldrich firmasının ürünü olan sodyum dodesil sülfat (SDS) anyonik yüzey aktif madde olarak, dodesil trimetil amonyum bromür (DTAB) katyonik yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan yüzey aktif maddelerin kimyasal formülleri:



Sodyum dodesil sülfat
(SDS)
Molekül kütlesi: 288,38 g/mol



Dodesil trimetil amonyum bromür
(DTAB)
Molekül kütlesi: 308,35 g/mol

Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışları:

Hidrojellerin sentezinde kullanılan stok çözeltiler aşağıda belirtilen şekilde hazırlanmıştır:

- APS stok çözeltisi: 0,64 g APS bir miktar saf suda çözüldükten sonra hacmi saf suyla 50 mL'ye tamamlanmıştır.
- TEMED stok çözeltisi: 4,8 mL TEMED bir miktar saf suda çözüldükten sonra hacmi saf suyla 50 mL'ye tamamlanmıştır.
- 33,2 mM SDS stok çözelisi: 4,78 g SDS bir miktar saf suda çözüldükten sonra hacmi saf suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır.
- 31,2 mM DTAB stok çözeltisi: 4,83 g DTAB bir miktar saf suda çözüldükten sonra hacmi saf suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır.
- BR tamponu: 2,5 g borik asit (H_3BO_3) bir miktar saf suda çözündükten sonra çözeltiye 2,3 mL asetik asit (CH_3COOH) ile 2,7 mL fosforik asit (H_3PO_4) eklenmiş ve daha sonra bu çözelti saf suyla 1L'ye tamamlanmıştır. pH'ı 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 olan çözeltiler, BR tamponuna derişik hidroklorik asit (HCl) ve derişik sodyum hidroksit (NaOH) eklenmesiyle hazırlanmıştır.

- 33,2 mM pH=2 SDS stok çözeltisi: 4,78 g SDS, BR tampon çözeltisiyle hazırlanmış pH=2 tampon çözeltisinin bir miktarıyla çözüldükten sonra hacmi yine aynı pH=2 tamponuyla 500 mL'ye tamamlanmıştır.
- 33,2 mM pH=5 SDS stok çözeltisi: 4,78 g SDS, BR tampon çözeltisiyle hazırlanmış pH=5 tampon çözeltisinin bir miktarıyla çözüldükten sonra hacmi yine aynı pH=5 tamponuyla 500 mL'ye tamamlanmıştır.
- 33,2 mM pH=9 SDS stok çözeltisi: 4,78 g SDS, BR tampon çözeltisiyle hazırlanmış pH=9 tampon çözeltisinin bir miktarıyla çözüldükten sonra hacmi yine aynı pH=9 tamponuyla 500 mL'ye tamamlanmıştır.
- 31,2 mM pH=2 DTAB stok çözeltisi: 4,83 g DTAB, BR tampon çözeltisiyle hazırlanmış pH=2 tampon çözeltisinin bir miktarıyla çözüldükten sonra hacmi yine aynı pH=2 tamponuyla 500 mL'ye tamamlanmıştır.
- 31,2 mM pH=5 DTAB stok çözeltisi: 4,83 g DTAB, BR tampon çözeltisiyle hazırlanmış pH=5 tampon çözeltisinin bir miktarıyla çözüldükten sonra hacmi yine aynı pH=5 tamponuyla 500 mL'ye tamamlanmıştır.
- 31,2 mM pH=9 DTAB stok çözeltisi: 4,83 g DTAB, BR tampon çözeltisiyle hazırlanmış pH=9 tampon çözeltisinin bir miktarıyla çözüldükten sonra hacmi yine aynı pH=9 tamponuyla 500 mL'ye tamamlanmıştır.

4.2. Hidrojellerin Hazırlanması

4.2.1. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Sentezi

P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin sentezi için DEAEMA ve DMA monomerlerinin 5 farklı bileşimi kullanılmış, çapraz bağlayıcı, başlatıcı, hızlandırıcı ve çözücü miktarları sabit tutulmuştur. DEAEMA miktarının 0,60, 0,50, 0,45, 0,40 ve 0,30 mL olduğu bu beş farklı bileşime DMA sırasıyla 0,40, 0,50, 0,55, 0,60 ve 0,70 mL eklenmiştir. Monomerler 0,035 g MBAAm ile birlikte 2 mL etanolde çözüldükten sonra 0,5 mL APS stok çözeltisi ve 1,25 mL TEMED stok çözeltisi ilave edilmiştir. Elde edilen çözeltiler ayrı ayrı 4 mm çaplı PVC pipetlere konularak ağızları parafilmle kapatılmıştır. Polimerleşmenin tamamlanması için bu şekilde 24 saat oda sıcaklığında

bekletilmiştir. Kimyasal yöntemle sentezlenen hidrojeller PVC pipetlerden çıkarılmış ve ~1 cm boyunda kesilmiştir. Polimerleşmeden kalan monomerlerin ve safsızlıkların uzaklaşması için hidrojeller saf su içerisinde iki günde bir suyu değiştirilmek üzere bir hafta bekletilmiştir. Silindir şeklindeki hidrojeller kurumaları için 4 gün açık havada, daha sonra da 50^{o}C'de vakum etüvünde kurutulmuştur.

4.2.2. % Dönüşümün Belirlenmesi:

Değişik oranlarda DEAEMA ve DMA içeren P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin % dönüşüm miktarları gravimetrik yöntemle aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{m_h + m_ç}{m_m} x100$$

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

4.2.3. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi

Hidrojellerin yapısal karakterizasyonu için, Nicolet 6700 model FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır. Sıvı olan DMA ve DEAEMA monomerlerinin FT-IR spektrumları Nicolet Smart Orbit aksesuarı ile doğrudan alınmıştır. Beş farklı kompozisyonda sentezlenen jellerin spektrumları alınmadan önce, şişmeleri için bir hafta süre ile saf suda bekletilmiş ve Labconco marka kurutma cihazında 24 saat süre ile tutularak kurumaları sağlanmıştır. Kurutulduktan sonra Nicolet Smart Orbit aksesuarı ile 525–4000 cm^{-1} aralığında FT-IR spektrumları alınmıştır.

4.3. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Saf Su İçerisindeki Şişme Kinetiği

Beş farklı bileşimdeki P(DEAEMA-KO-DMA) hidrojellerinin kuru kütleleri tartılmıştır. Kuru kütleleri tartılan hidrojeller oda sıcaklığında içinde saf su bulunan beherlere konularak şişmeye bırakılmıştır. Hidrojellerin saf suya konulma zamanı t=0 olarak alınmıştır. Belirli zaman aralıklarında içinde saf su bulunan beherlerden alınan hidrojellerin yüzeyindeki su adi süzgeç kağıdı ile kurulandıktan sonra tartılmış ve kütle artışları izlenmiştir.

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

4.4. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerine Sıcaklık Etkisi

Hazırlanan hidrojellerin denge şişme oranlarının sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Bunun için hidrojellerin kuru örnekleri tartılmıştır. Kuru kütleleri tartılan bu hidrojellerin her biri, içerisinde saf su bulunan 60 mL'lik cam tüp içerisine konulmuştur. Daha sonra bu cam tüplerin kapakları kapatılmış ve hidrojellerin denge şişme değerlerine ulaşmaları için ~7 gün oda sıcaklığında bekletildikten sonra ±0,1^{o}C sıcaklık duyarlılığına sahip Thermo Haake marka termostatlı bir su banyosu içerisine konulmuştur. Saf su banyosunun sıcaklığı 10^{o}C'de sabit tutularak bu şekilde 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda 10^{o}C'de denge şişme değerine ulaşmış olan hidrojeller cam tüplerden bir spatül yardımıyla çıkarılmış, kurulanmış ve tartılmıştır. Bu deney, üç jel ile 10-60^{o}C arasında, 5 ^{o}C ara ile ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Böylelikle hidrojellerin denge şişme değerleri hesaplanmıştır.

4.5. (DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin pH Duyarlılığının Belirlenmesi

Beş farklı bileşime sahip olan P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin kuru kütleleri tartılmıştır. Kuru kütleleri tartılan jellerin her biri, denge şişme oranının belirlenmesi amacıyla bir hafta boyunca oda sıcaklığında BR tamponu ile hazırlanan ve pH değerleri 2 ile 9 arasında değişen 8 farklı çözeltide bekletilmiştir. Bir hafta sonunda hidrojeller pH çözeltilerinden çıkarılarak, adi süzgeç kağıdıyla kurulanmış ve tartılmıştır. Bu deney her bir bileşimden üç jel örneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.6. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin pH= 2, 5 ve 9 Tamponları ile Hazırlanan Yüzey Aktif Madde Çözeltilerindeki Denge Şişme Oranlarının Belirlenmesi

Anyonik yüzey aktif madde olan SDS nin pH=2'de, 5'de ve 9'daki 0,51; 1,02; 2,04; 4,08; 8,3; 16,6 ve 33,2 mM'lık çözeltileri ile katyonik yüzey aktif madde olan DTAB'ın pH=2'de, 5'de ve 9'daki 0,49; 0,98; 1,95; 3,9; 7,8; 15,6 ve 31,2 mM'lık çözeltileri hazırlanmıştır. Beş farklı bileşimde hazırlanan P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin kuru kütleleri tartılmıştır. Kuru kütleleri tartılan jellerin her biri, denge şişme oranının belirlenmesi amacıyla bir hafta süre ile oda sıcaklığında BR tamponu ile hazırlanan çözeltilerde bekletilmiştir. Bir hafta sonunda jeller kurutulup tartılarak denge şişme oranları belirlenmiştir. Beş farklı bileşimdeki jellerin her birinden 3'er örnek kullanılarak çalışma gerçekleştirilmiştir.

4.7.Yüzey Aktif Madde Çözeltilerindeki P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Şişme Oranlarına Sıcaklık Etkisi

P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin kuru kütleleri tartılmıştır. Kuru kütleleri tartılan bu hidrojellerin her biri, içerisinde 0,51; 1,02; 2,04; 4,08; 8,3; 16,6 ve 33,2 mM'lık SDS ve 0,49; 0,98; 1,95; 3,9; 7,8; 15,6 ve 31,2 mM'lık DTAB yüzey aktif maddeleri olan 60 mL'lik cam tüpler içerisine konulmuştur. Cam tüplerin kapakları kapatılmıştır. Hidrojeller, denge şişme değerlerine

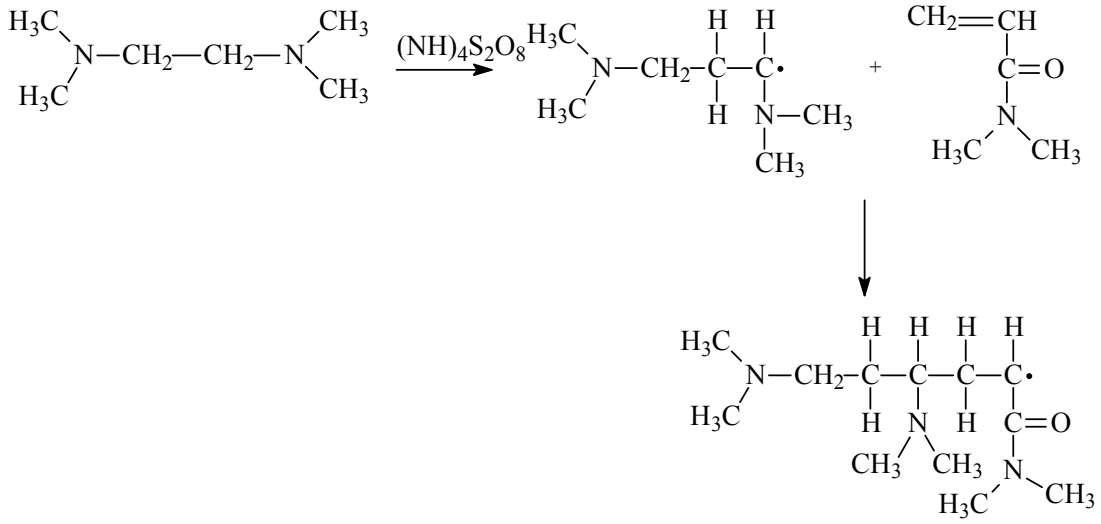
ulaşmaları için oda sıcaklığında ~4 gün bekletilmiştir. Sıcaklığı ±0,1^{o}C duyarlılıkta sabit olarak sağlanan Thermo Haake marka termostatlı bir su banyosu içerisine hidrojellerin bulunduğu cam tüpler kapakları kapatılarak konulmuştur. Saf su banyosunun sıcaklığı 15^{o}C'ye sabit olarak ayarlanarak bu şekilde 4 gün bekletilmiştir. 4 gün sonunda 15 ^{o}C'de denge şişme değerine ulaşmış olan hidrojeller cam tüplerden bir spatül yardımıyla çıkarılmış, kurulanmış ve tartılmıştır. Bu deney, 38 ^{o}C'de ve 50 ^{o}C'de ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Hidrojellerin denge şişme değerleri hesaplanmıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Sentezi

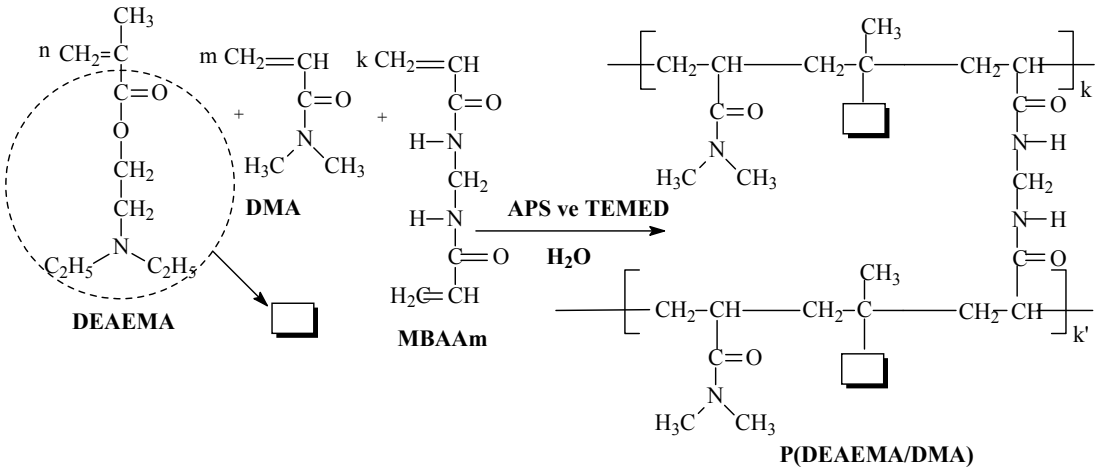
Hidrojeller, DEAEMA ve DMA monomerlerinin varlığında MBAAm çapraz bağlayıcısının, APS-TEMED başlatıcı sistemi kullanılarak etanol içerisinde serbest radikal polimerleşme tepkimesi ile sentezlenmiştir. Oda sıcaklığında yapılan tepkime 24 saatte gerçekleşmiştir.

P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin olası tepkime mekanizması Şekil 5.1'de verilmiştir. Bu mekanizmada, APS ile TEMED tepkimeye girerek ek elektron içeren aktif TEMED molekülünü oluşturur.



Şekil 5.1. APS ile TEMED tepkimesi sonucu oluşan tek elektron içeren aktif TEMED molekülü.

Daha sonra bu aktif TEMED molekülünün monomerlere katılmasıyla P(DEAEMA-ko-DMA) kopolimerleri oluşur (Şekil 5.2).



Şekil 5.2.Kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin olası polimerleşme tepkimesi mekanizması

5.2. % Dönüşümün Belirlenmesi

Gravimetrik olarak % dönüşüm miktarı % 120-125 olarak bulunmuştur. Bu durum, jel içerisinde yaklaşık % 20-25 oranında bağlı suyun kaldığını ve monomerin polimere dönüşümünün % 100'e yakın olduğunu göstermektedir.

Akrilamit türü hidrojeller, vakum altında aylarca kurutulsalar dahi yapılarında % 10–20 oranında uzaklaştırılmadan kalan bağlı su içeririler [30]. Ayrıca P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin sentez sonrası hacim kesri de (ν_{2r}) belirlenmiştir.

Hidrofilik karakterli DMA miktarının hidrojeller içerisindeki artışına göre sentezlenmiş P(DEAEMA-ko-DMA) kopolimerik hidrojellerinin sentez sonrası hacim kesrinin (ν_{2r}) teorik ve deneysel değerleri (5.1) ve (5.2) eşitlikleri ile belirlenmiştir [30] .

Deneysel ν_{2r} değerleri;

$$\nu_{2r} = \left[1 + \frac{\left(\frac{m_F}{m_k} - 1 \right) \rho_{polimer}}{\rho_{çözücü}} \right]^{-1} \quad (5.1)$$

m_F = Sentez sonrası jel kütlesi

m_{kuru} = Kuru jel kütlesi

Teorik ν_{2r} değerleri ;

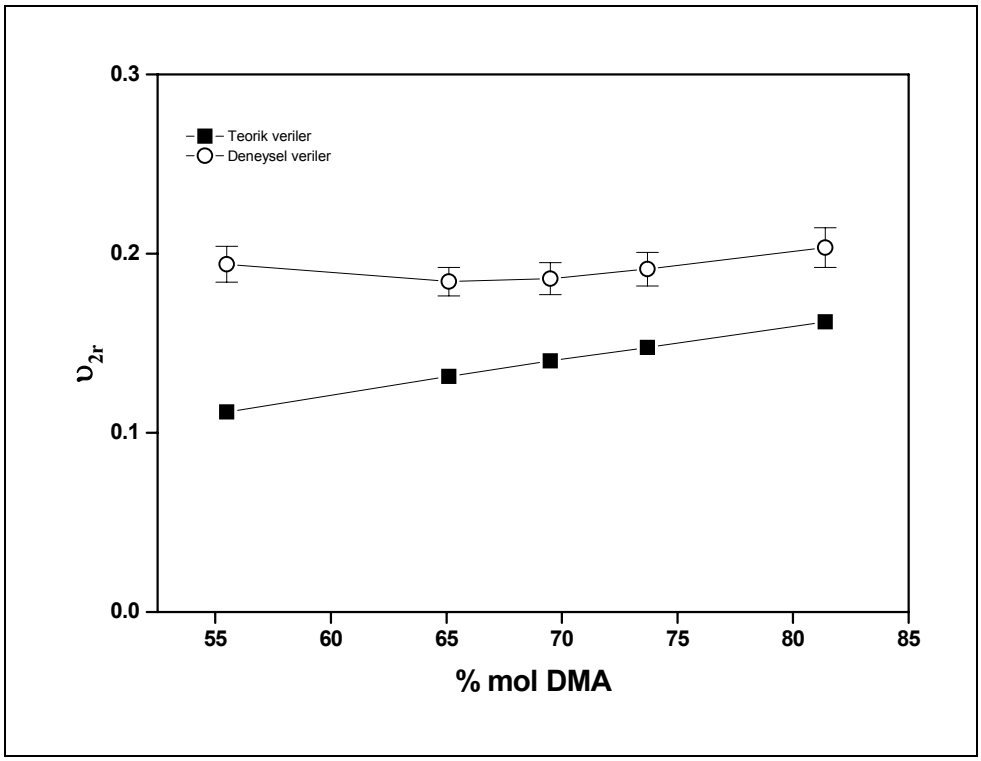
$$\nu_{2r} = 10^{-3} C_0 \overline{V_r} \quad (5.2)$$

$$\overline{V}_r = \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{\rho_{\text{polimer}}} \quad (5.3)$$

M_1 = DEAEMA Mol Kütlesi
M_2 = DMA Mol Kütlesi
f_1 = DEAEMA Mol Kesri
f_2 = DMA Mol Kesri
C_0 = Monomerlerin başlangıç derişimi

$\overline{V}_r$ = tekrarlanan birimlerin molar hacmi

Deneysel ve teorik olarak hesaplanan ν_{2r} değerlerinin hidrojel içindeki DMA miktarı ile değişimi şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin ν_{2r} değerlerinin DMA mol % si ile değişimi

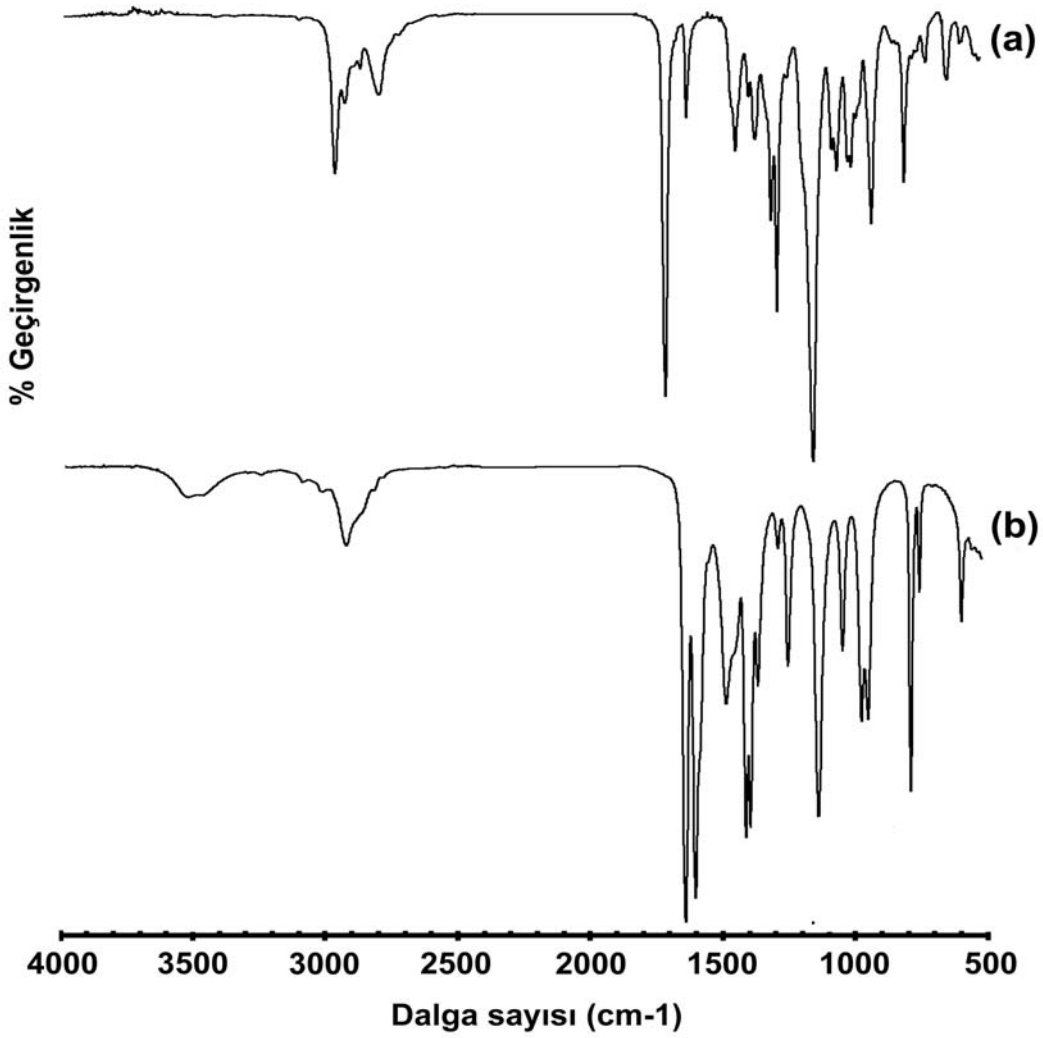
Şekil 5.3 incelendiğinde, P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin deneysel ν_{2r} değerlerinin teorik ν_{2r} değerlerinden daha büyük çıktığı görülür. Bu durum, daha önce % dönüşümde de belirtildiği gibi, monomer dönüşümünün % 100'e yakın olmasının veya kuru polimerler içinde bir miktar bağlı su kalmasının bir sonucudur.

Bunun yanı sıra, akrilamit türevi polimerlerin günlerce ve hatta aylarca vakum altında kurutulsalar dahi, yaklaşık %10–20 oranında uzaklaştırılmadan kalan bağlı su içerdikleri elementel analiz sonuçlarından da görülmüştür [30]. Bu sebeple, P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin çapraz bağlar arası ortalama molekül kütlesi ($\overline{M}_c$) teorik ν_{2r} değerleri kullanılarak belirlenmiştir.

5.3. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Yapısal Karakterizasyonu

Şekil 5.4'de kullanılan monomerlerin FT-IR spektrumları görülmektedir. DEAEMA'ya ait spektrumda ~2950 cm^{-1}'de gözlenen bantlar simetrik ve asimetrik C-H gerilmelerine aittir. O-CH_2 grubuna ait C-H gerilmesi ise daha düşük dalga sayısında, 2802 cm^{-1}'de görülmektedir. 1715 cm^{-1}'de gözlenen şiddetli ve keskin pik ise karbonil grubuna aittir. DEAEMA monomerine ait spektrum olması nedeniyle, 1638 cm^{-1}'de ve karbonile göre şiddeti daha düşük olan pik C=C gerilmesine aittir. Düzlem içi simetrik ve asimetrik C-H eğilmelerine ait bantlar ise 1450–1290 cm^{-1} aralığında görülmektedir. 1160 cm^{-1} de gözlenen bant ise C-O gerilmesine aittir. DMA'ya ait spektrum incelendiğinde ~2930 cm^{-1}'de gözlenen bant simetrik ve asimetrik C-H gerilmelerine aittir. DMA'nın karbonil bandı 1646 cm^{-1}'de gözlenmektedir. 1609 cm^{-1}'de gözlenen bant ise C=C gerilmelerinin sonucudur.

1417-150 cm^{-1} aralığında düzlem içi simetrik ve asimetrik C-H eğilmeleri görülmektedir. Sentezlenen hidrojellere ait FT-IR spektrumları Şekil 5.5'de görülmektedir. Farklı bileşimlerde hazırlanan hidrojellerin spektrumları alındığında kendilerini oluşturan DEAEMA ve DMA monomerlerine ait bantlar yer almaktadır. Monomer karışımında DMA oranının artması ile oluşan kopolimerde ~1620cm^{-1}'de gözlenen C=O gerilmesine ait bandın şiddetinin arttığı, ayrıca DEAEMA kaynaklı ~1720 cm^{-1}'de gözlenen karbonil grubuna ait bandın şiddetinin düştüğü görülmektedir. Ayrıca 2810 cm^{-1}'de gözlenen O-CH_2 grubuna ait C-H gerilmesine ait bandın şiddeti azalan DEAEMA miktarı ile azalmıştır.



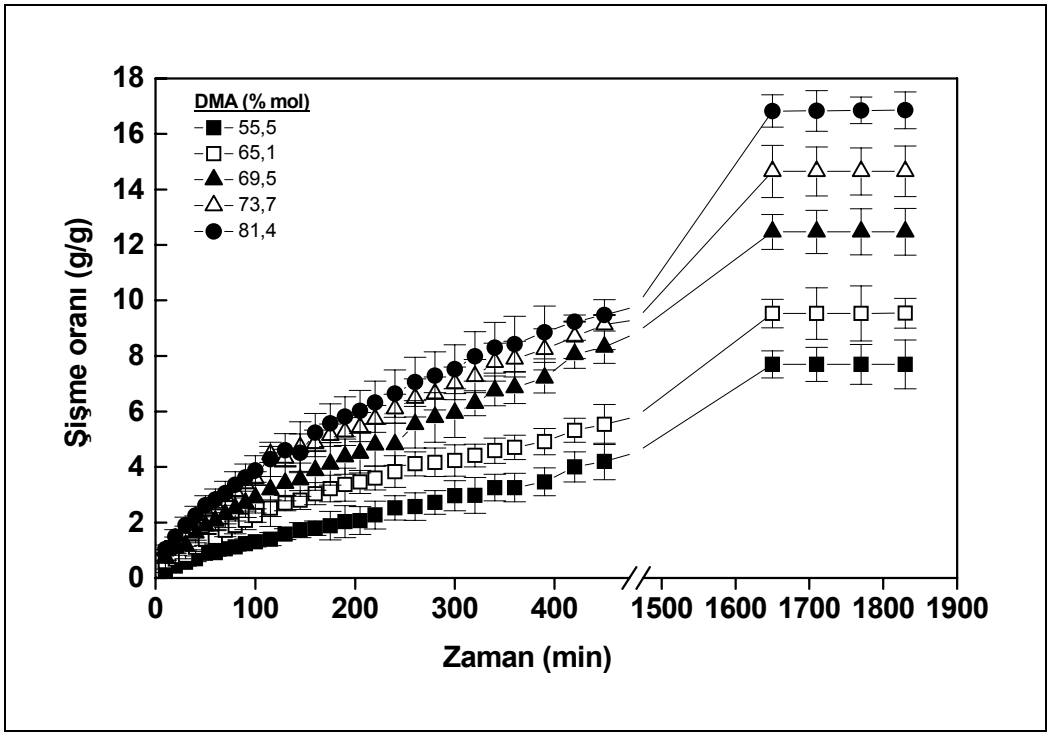
Şekil 5.4. Kullanılan monomerlerin FT-IR spektrumları (a) DEAEMA (b) DMA

Şekil 5.5. Sentezlenen jellerin FT-IR spektrumları (a)%55,5 DMA
(b) %65,1 DMA (c) %69,5 DMA (d) %73,7 DMA (e) %81,4 DMA

5.4. Farklı Miktarlarda DMA Varlığında Sentezlenen P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Saf Su İçerisindeki Şişme Kinetiği

Farklı miktarlarda DMA içeren, kimyasal yöntemle sentezlenmiş P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin oda sıcaklığında saf su içerisindeki şişme oranları belirlenmiştir. Daha sonra bu şişme oranları zamana karşı grafiğe alınarak kinetik şişme eğrileri oluşturulmuştur.

Farklı miktarlarda DMA varlığında sentezlenen P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelleri için oluşturulan şişme oranlarının zamanla değişimi Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin DMA miktarına bağlı şişme oranlarının zamanla değişimi

Şekil 5.6 incelendiğinde, P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin şişme oranları başlangıçta zamanla bir artış göstermekte, daha uzun sürelerde bu artış azalmakta, daha sonra bu oran sabit bir değere ulaşmaktadır. Değişmeden kalan şişme oranı değerinde, jelin şişmesinin dengeye ulaştığı varsayılmış ve bu değer denge şişme değeri olarak kabul edilmiştir.

DMA'nın mol % si 55,5'den 65,1'e artarken, P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin denge şişme oranının 8,03'den 16,84'e arttığı görülmektedir. 100. dakikada mol %' si 55,5, 65,1, 69,5, 73,7, 81,4 olan hidrojellerin denge şişme oranları sırasıyla 1,3, 2,09, 3,01, 3,8 ve 3,83 olarak görülürken, 480. dakikada 4,01, 5,8, 8,3, 9,01 ve 9,2 olarak gözlenmiştir. 1830. dakika sonunda ise, DMA mol %'si 55,5, 65,1, 69,5,73,7 ve 81,4 olan hidrojelelrin denge şişme oranları sırasıyla 7,9, 9,1, 12,4, 14,8 ve 16,5 olarak belirlenmiştir. Bu değerler hidrojelin maksimum şişmeye ulaştığı denge şişme oranı olarak kabul edilmiştir.

P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin denge şişme oranlarının, DMA'nın mol %'si 55,5'den 65,1'e yükseldiğinde ~%13 arttığı gözlemlenmiştir. Mol %si 65,1'den 69,5'e yükseldiğinde denge şişme oranı ~%27 artmıştır. DMA mol yüzdesi 81,4 olduğunda, P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin denge şişme oranının, yüzdesi 55,5 olan hidrojele oranla ~%50 arttığı gözlenmiştir.

Hidroliz olabilen komonomerdeki azalma, hidrojelin şişme hızını artırır. DMA, hidrolize karşı dayanıklı bir monomerdir. DMA miktarının artmasıyla hidrojellerin denge şişme oranı artmıştır.

5.4.1. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin $\overline{M}_c$ ve χ parametrelerinin belirlenmesi

Çapraz bağlar arası ortalama molekül kütlesi, $\overline{M}_c$, hidrojelin ağ yapı karakterizasyonu için oldukça önemli parametrelerden birisidir ve ardışık bağlı iki polimer zinciri arasındaki ortalama molekül kütlesi olarak tanımlanır.

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu için $\overline{M}_c$ nin belirlenmesi oldukça büyük önem taşır. $\overline{M}_c$ değeri elastiklik ölçümleri yapılarak belirlendiği gibi hidrojellerin bir çözücü içindeki denge şişme değerleri kullanılarak da belirlenebilir.

Önce bu hidrojeller için polimer – çözücü etkileşim parametresi χ , eşitlik 5.5 ve 5.6 kullanılarak hesaplanmıştır [32].

$$\chi \cong \frac{1}{2} + \frac{\nu_{2m}}{3} \tag{5.5}$$

$$\nu_{2m} = \frac{1}{q_v} \tag{5.6}$$

χ = polimer – çözücü etkileşim parametresi

ν_{2m}= denge şişme değerine ulaşmış hidrojellerde polimerin hacim kesri

q_v = denge şişme oranı

P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcının monomerlerin toplam mol sayısına oranı (X) , polimerin yoğunluğu (ρ= 1,11 g/cm^3) ve eşitlik 5.4' de verilen tekrarlanan birimlerin molar hacmi ($\bar{\nu}_r$) kullanılarak, hidrojellerin teorik $\overline{M}_{cT}$ değerleri eşitlik 5.7 ile hesaplanmıştır.

$$\overline{M}_{cT} = \frac{\bar{\nu}_r \rho_{pol}}{2X} \tag{5.7}$$

Bu eşitlik kullanılarak P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin $\overline{M}_{cT}$ değerleri DMA miktarına bağlı olmaksızın 2300 g/mol olarak bulunmuştur. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin $\overline{M}_{cD}$ değerleri, yüksek şişme özelliğine sahip iyonik olmayan jeller için "*Phantom Network* " modeli temel alınarak türetilmiş eşitlik 5.8 kullanılarak belirlenmiştir [32].

$$\overline{M}_{cD} = -\frac{\left(1 - \frac{2}{\phi}\right) V_1 \nu_{2r}^{2/3} \nu_{2m}^{1/3}}{\bar{\nu}\left[\ln(1-\nu_{2m}) + \nu_{2m} + \chi \nu_{2m}^2\right]} \tag{5.8}$$

$\overline{V}$ = polimerin spesifik hacmi (1/ρ = 0,90 cm^3 / g)

ϕ = Fonksiyonalite (Phantom Network modeli için , ϕ = 4)

Bulunan χ ile deneysel ve teorik $\overline{M}_c$ değerleri, Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Farklı bileşimlerde sentezlenen P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin χ ve $\overline{M}_c$ değerleri

% mol DMA	χ	$\overline{M}_{CD}$ g/mol x 10^{-3}	$\overline{M}_{CT}$ g/mol
55,5	0,531	80	5600
65,1	0,526	155	5600
69,5	0,521	360	5600
73,7	0,518	610	5600
81,4	0,516	970	5600

Çizelge 5.1 incelendiğinde, P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin yapısındaki DMA monomerinin mol yüzdesi % 55,5'den %65,1'e artırıldığında, χ parametresinin, 0,531'den 0,526'ya azaldığı görülmektedir. DMA'nın mol yüzdesi 69,5'e ve 73,7 ye çıkarıldığında bu değer 0,518'e gerilemiştir. DMA mol yüzdesi 81,4 olduğunda ise χ parametresi 0,516 olmuştur.

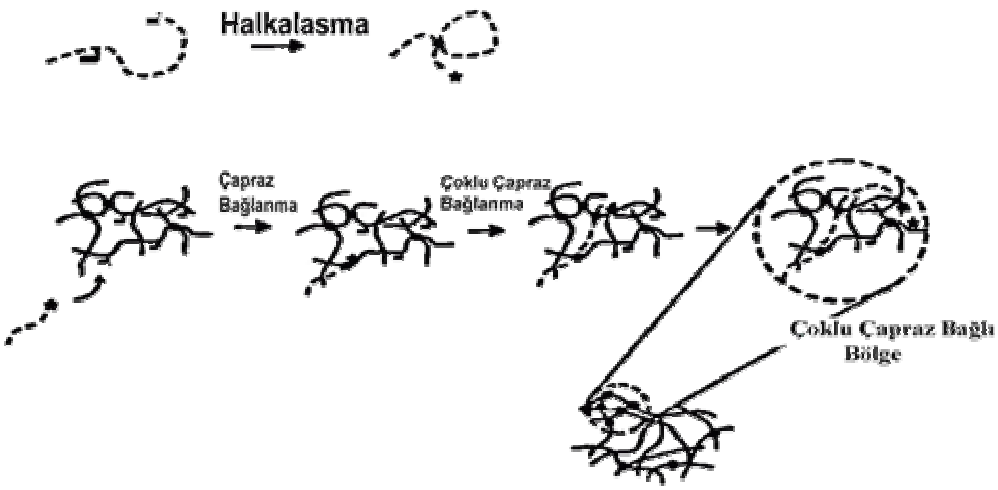
DMA miktarının en az olduğu hidrojel bileşiminde hidrofilik karakter düşüktür. DMA'nın mol yüzdesi arttıkça, hidrojelin hidrofilik karakteri de artar. Bu yüzden DMA'nın mol %si 55,5'den 65,1'e yükseldiğinde χ parametresinde azalma gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.1'deki $\overline{M}_{cT}$ değerleri incelendiğinde, hidrojel bileşiminin değişmesiyle çapraz bağlar arası ortalama molekül kütlesinin teorik değerinin sabit kaldığı görülmektedir. Bu durum, beş farklı hidrojel bileşimi için de sabit miktarda çapraz bağlayıcı kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Çapraz bağlayıcı miktarı değişmediğinden, çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesinin teorik değeri de sabit kalmıştır.

Çapraz bağlar arası ortalama molekül kütlesinin deneysel değerleri incelendiğinde, P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin yapısındaki DMA monomerinin mol yüzdesi % 55,5'den %81,4'e artırıldığında, $\overline{M}_{cD}$ değerinin $80x10^3$'den $970x10^3$'e yükseldiği görülmektedir.

Deneysel verilere göre çapraz bağlar arası ortalama molekül kütlesi, hidrojel bileşiminde DMA miktarının artmasıyla artış göstermektedir. En düşük $\overline{M}_{cD}$ değeri, DMA mol yüzdesinin en düşük olduğu hidrojel bileşimine aittir. DMA kendi içinde çapraz bağlanabilir. DMA miktarı az olan hidrojelde çapraz bağlayıcının büyük bir çoğunluğu P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojeli oluşumu için kullanılmıştır. DMA miktarı arttıkça, kendi içinde çapraz bağlanma özelliğinin etkisiyle çapraz bağlayıcının bir kısmının hidrojel içine katılması engellenmiştir [35].

Çizelge 5.1'den de görülebileceği gibi, P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelleri için bulunan teorik $\overline{M}_{cT}$ deneysel $\overline{M}_{cD}$ değerleri arasındaki fark, çapraz bağlayıcının kopolimerleşme tepkimesi sırasında yapıya tamamen katılmamasının bir sonucudur. Çapraz bağlayıcı kendi içerisinde halkalaşma reaksiyonuna girmiş ve yıkama esnasında ortamdan uzaklaşmıştır [33].



Şekil 5.7. Serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonunda halkalaşma ve çoklu çapraz bağlanma reaksiyonlarının şematik gösterimi [36].

O. Okay ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada; sıcaklık duyarlı iyonik olmayan PNIPA jellerinin, teorik ve deneysel çapraz bağlar arası ortalama molekül kütleleri arasında % 70 – 85 oranında fark çıkmaktadır. Bu fark çapraz bağlayıcının veriminin düşük olması ve çapraz bağlayıcı MBAAm ‘ in büyük bir olasılıkla kopolimerleşme reaksiyonu sırasında, halka oluşumu veya çoklu çapraz bağlanma reaksiyonlarına girmiş olmasıyla açıklanmıştır [37].

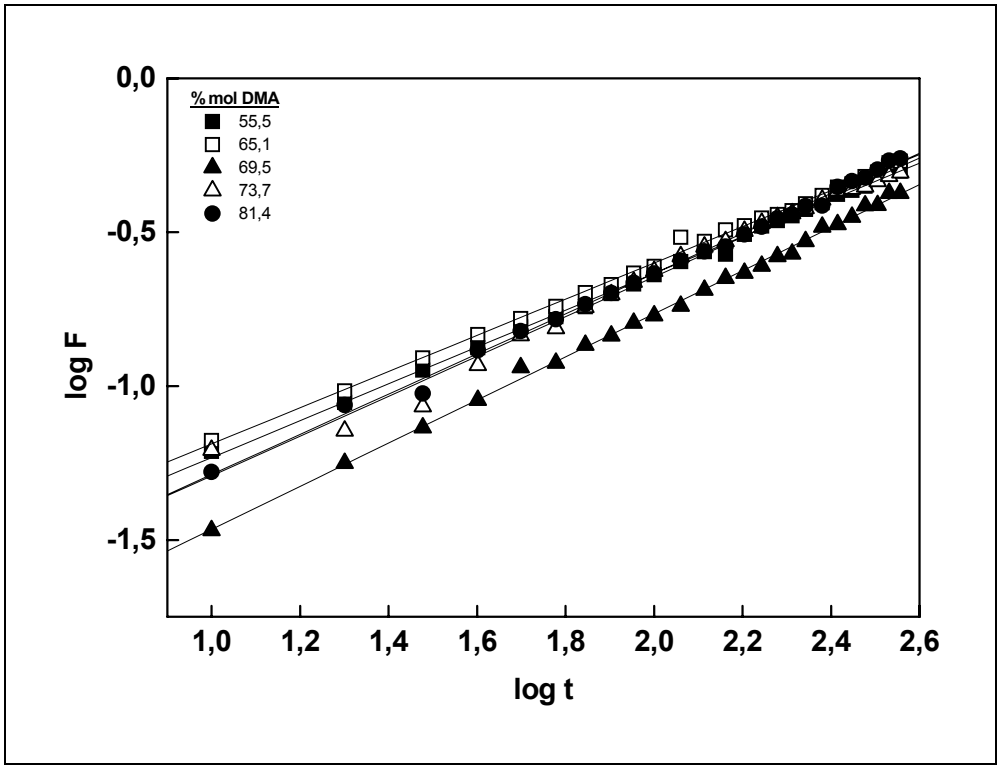
Ayrıca jel hazırlanması sırasında ortamın yüksek derecede seyreltik olması ve monomer reaktiflik oranının, çapraz bağlayıcının reaktiflik oranından büyük olması da çapraz bağlayıcının verimsiz kullanılmasının bir nedenidir.

5.4.2. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin difüzyon parametrelerinin belirlenmesi

Farklı miktarda DMA varlığında kimyasal yöntemle sentezlenen P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin yapısındaki çözücü difüzyon türünün belirlenmesi için kinetik şişme eğrilerinden yararlanılmıştır. Önce P(DEAEMA-ko-DMA)

hidrojellerinin kinetik şişme eğrilerinin başlangıç bölgelerindeki ($F \leq 0,6$) M_t, M_t / M_{max} ve t değerleri bulunmuştur. Daha sonra bu değerler [2.2] , [2.3] , [2.4] eşitliklerinde kullanılmıştır.

Eşitlik 2.3 kullanılarak $log(M_t/M_{maks})$-logt grafiği oluşturulmuştur. Şekil 5.8'de farklı % mol oranlarında DMA içeren P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin $log(M_t/M_{maks})$-logt eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 5.8. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin DMA miktarına bağlı $log(M_t/M_{maks})$-logt eğrileri

Çizelge 5.2. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin difüzyon parametrelerinin DMA ile değişimi

% mol DMA	kx100	n	$Dx10^7$ cm^2 s^{-1}
55,5	1,48	0,598	1,97
65,1	1,67	0,588	2,08
69,5	0,68	0,700	2,56
73,7	1,15	0,646	2,70
81,4	1,15	0,653	2,96

Çizelge 5.2'de farklı miktarlarda DMA içeren P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin n difüzyon üstelinin hidrojel bileşimindeki DMA miktarından bağımsız olarak değiştiği gözlenmektedir. n difüzyon üstelinin $0,5<n<1$ aralığında olması, difüzyon türünün Fick tipi olmayan ya da anormal çözücü difüzyonu türüne girdiğini göstermektedir. Böylece hidrojellere su difüzyonunu hem suyun difüzyon hızı, hem de polimer zincirlerinin durulma hızı belirlemektedir.

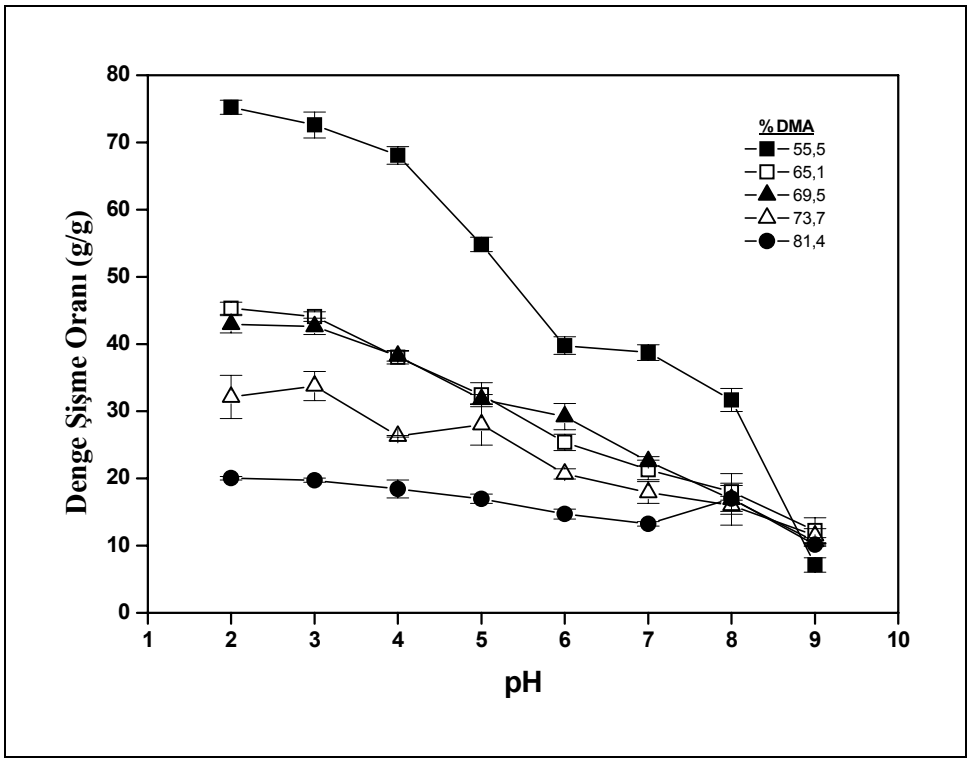
P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelinin D difüzyon parametreleri incelendiğinde, hidrojel içerisindeki DMA mol yüzdesinin 55,5'den 81,4'e yükselmesiyle %33,4'lük bir artış olmuştur. Bu durum, hidrojellerin çapraz bağlar arası molekül kütlesinin deneysel değerleri ile difüzyon parametrelerinin uyum içinde olduğunu göstermektedir. Çapraz bağlar arası molekül kütlesi arttıkça

difüzyon parametresi değerinde bir artma olmaktadır. Bu durum, hidrojel yapısındaki çapraz bağların azalmasıyla hidrojel içine su difüzlenmesinin artması şeklinde açıklanabilir.

Ayrıca jel içerisinde DMA miktarı arttıkça jelin hidrofilik karakterinin de artması şişme değerinin ve difüzyon katsayısının artmasına sebep olmuştur.

5.5. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Denge Şişme Oranına pH Etkisi

Farklı bileşimlere sahip P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelleri BR tamponu ile hazırlanan pH çözeltilerinde bir hafta süre ile bekletilmiş ve daha sonra jellerin denge şişme oranları hesaplanmıştır. Şekil 5.9'da pH'ın denge şişme oranlarına karşı grafiği gösterilmiştir.



Şekil 5.9. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin denge şişme oranına pH etkisi

Şekil 5.9'de görüldüğü gibi, DMA mol yüzdesinin 55.5 olduğu jel bileşiminde pH 2'de denge şişme oranı 75.2 iken, pH 9'da bu değer 7,13'e düşmüştür. DMA mol yüzdesinin 65,1 olduğu hidrojelde denge şişme oranı pH 2'de 45,3 iken, pH 9'da 12,2'ye düşmüştür. DMA mol yüzdesi 69,5 olan hidrojelin pH çözeltilerindeki davranışı, DMA mol yüzdesi 65,1 olan hidrojelden çok fazla bir farklılık göstermemiş, pH 2'de 42,9 iken pH 9'da 10,6 olmuştur. DMA mol yüzdesinin 73,7'den 81,4'e arttığı hidrojelde ise denge şişme oranı 20,1'den 10,2'ye kadar düşmüştür.

Buradan anlaşılacağı gibi, çözelti pH 'ı 2'den 9'a arttığında hidrojellerin denge şişme oranlarında azalma gözlenmiştir. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin yapısında bulunan DMA monomeri oldukta hidrofiliktir ve hidrolitik dayanıklılığı yüksektir. DEAEMA monomeri ise hidrofobik bir monomerdir. Hidrojel bileşimindeki DMA mol yüzdesi arttıkça, jelin hidrofilikliği de artmaktadır.

DMA'nın pH'a duyarlılığı çok azdır [38]. Dolayısıyla DMA mol yüzdesinin 81,4 olduğu hidrojel bileşiminin pH'a duyarlılığı çok azdır. Hidrofobik karakterli DEAEMA hidrojel miktarının fazla olduğu hidrojel bileşimlerinin ise pH'a karşı daha duyarlı olduğu gözlenmiştir. pH artışıyla DEAEMA miseller oluşturur ve şişme azalır. Düşük pH'larda ise DEAEMA protonlanır. Bu da şişmenin artmasına sebep olur [39].

5.6. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin Şişme Davranışlarına Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık duyarlı hidrojeller, sıcaklığa bağlı bir hacim faz geçişi göstermektedirler. Hacim faz geçişi, hidrofobik etkileşimlerin ve hidrojen bağlarının arasındaki dengenin değişmesi sonucu ortaya çıkar [40].
Düşük sıcaklıklarda su ve polimerin hidrofilik grupları (amit grupları) arasındaki hidrojen bağları oluşur ve su ile polimerin etkileşimi artar. Buna bağlı olarak jel şişme davranışı gösterir. Sıcaklık artışıyla yan gruplar

arasındaki hidrofobik etkileşimler güçlenir ve hidrojen bağları zayıflar. Alt kritik çözünme sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda hidrofobik etkileşimler baskın gelir ve polimer büzülür.

P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelinin sıcaklık duyarlılığını belirlemek için farklı mol yüzdelerinde DMA içeren 5 farklı bileşimdeki hidrojel ile 5-60^{o}C arasında deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde hidrojeller 5 veya 10^{o}C farkla suda 24 saat boyunca bekletilmiştir. Daha sonra ağırlık ölçümü yapılarak denge şişme oranları, eşitlik 5.9 ve 5.10 kullanılarak hesaplanmıştır.

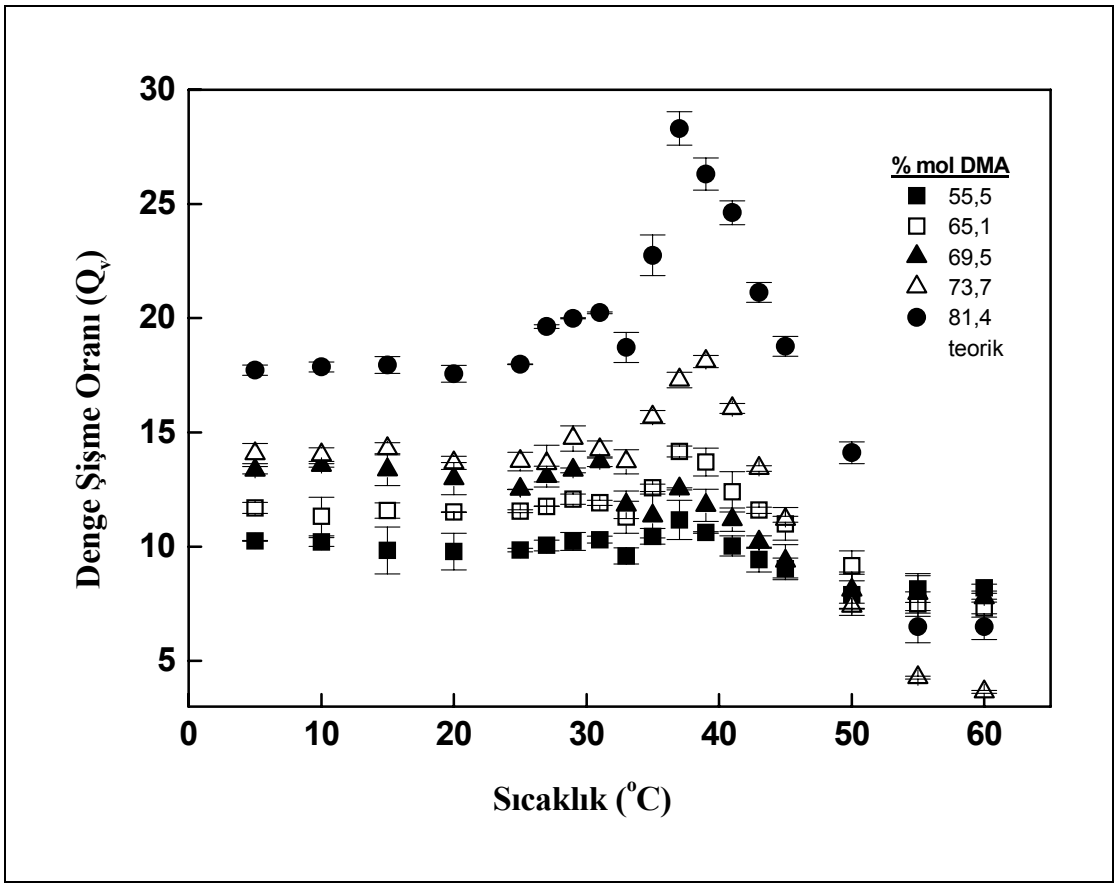
$$q_v = \left[1 + \frac{(q_w - 1)\rho_{pol}}{\rho_{çözücü}} \right] \tag{5.9}$$

$$q_w = \frac{m_ş}{m_k} \tag{5.10}$$

q_v = denge şişme oranı

ρ_{pol} = polimerin yoğunluğu (1,11 g/cm^3)

P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin sıcaklık deneyinden elde edilen denge şişme oranlarına ait grafik, şekil 5.10'da gösterilmiştir.



Şekil 5.10. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin denge şişme oranına sıcaklık Etkisi

Şekil 5.10'da görüldüğü gibi, jeller sürekli bir faz geçişi göstermemektedirler. Beş farklı bileşimdeki P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelinin denge şişme oranı 38^{o}C'ye kadar yaklaşık olarak sabit kalmış, bu sıcaklıkta bir artış göstermiş ve daha sonra büzülmüştür.

Bu durumda jellerin geri dönüşümlü faz geçişi yaptığı söylenebilir. O. Okay ve N. Orakdöğen bir çalışmalarında poli(dimetilakrilamit) hidrojellerinin bazı organik çözücülerde, su ile organik çözücü karışımlarında geri dönüşümlü faz geçişi yaptığını belirtmişlerdir [41]. Bu çalışmada P(DMA) hidrojelleri, poli(akrilamit) (PAAm) hidrojelleri ile karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır. Aseton-su karışımında bekletilen hidrojellerden P(AAm) zamanla büzülme davranışı gösterirken, P(DMA) hidrojelleri asetonun hacim oranının 0,9

olduğu çözücü sisteminde büzülme davranışı göstermiş, saf asetonda tekrar şişmiştir. Bu iki hidrojel arasındaki tek fark, P(DMA) hidrojellerindeki metil gruplarıdır. Buradan, etkin olan kuvvetlerin hidrofobik kuvvetler olduğu anlaşılmıştır. Metil grupları, P(DMA) segmentleri ve aseton molekülleri arasında hidrofobik etkileşimlere neden olmuştur. Su ve aseton DMA için iyi çözücüdür; ancak aseton hacim oranının 0,65 ve 1 arasında değiştiği çözücü sistemlerinde P(DMA) hidrojelinin molekül içi hidrofobik etkileşimleri, onun su ve aseton ile olan etkileşimlerine baskın gelmektedir.

P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinde ise benzeri bir durum vardır; 38^{o}C'de hidrojelde polimer-su etkileşimi, molekül içi hidrofobik etkileşimlere baskın gelmiştir. Hidrojeldeki DMA mol yüzdesi arttıkça, bu sıcaklıktaki şişme de artış göstermektedir. Bu durumda ise DMA-su etkileşimleri, DEAEMA-DMA arası hidrofobik etkileşimlere baskın gelmiştir.

Diğer yandan P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelleri yüksek sıcaklıklarda tekrar büzülme davranışı görülmüştür. Bu durumda P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelleri hem üst kritik, hem de alt kritik çözünme sıcaklığına sahip olarak dönüşümlü faz geçişi göstermiştir.

5.6.1. 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 [42].
P(DEAEMA-ko-DMA)-su sisteminin χ parametresi, Flory-Rehner eşitliği kullanılarak belirlenmiştir. Flory-Rehner teorisine göre, 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.

$$\pi = \pi_{kar} + \pi_{el} \tag{5.11}$$

π_{kar} =karışma osmotik basıncı

π_{el} = elastik deformasyon osmotik basıncı

Flory-Huggins teorisine göre; karışma osmotik basıncı aşağıdaki eşitlikle verilmiştir.

$$\pi_{kar} = -\frac{RT}{V_1}(\ln(1-\nu_{2m}) + \nu_{2m} + \chi\nu_{2m}^2) \tag{5.12}$$

V_1 = çözücünün molar hacmi

ν_{2m} = denge şişme değerine ulaşmış polimerin hacim kesri

χ = Flory polimer-çözücü etkileşim parametresi

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

$$\chi = \chi_1 + \chi_2\nu_{2m} + \chi_3\nu_{2m}^2 + \ldots \tag{5.13}$$

$\chi_1, \chi_2, \chi_3 \ldots$ katsayıları polimer-çözücü sisteminin moleküler karakteristikleri ve sıcaklığın fonksiyonlarıdır [43-44].

Elastik katkı π_{el} , Affine Network modeli esas alınarak aşağıdaki eşitlikle verilmektedir [43-44].

$$\pi_{el} = -RT\frac{\rho}{\overline{M}_c}(\nu_{2m}^{1/3}\nu_{2r}^{2/3} - \nu_{2m}/2) \tag{5.14}$$

Eşitlik (5.12) ve (5.14)' ü eşitlik (5.11)' de yerine koyarak ve sıfıra eşitlenerek eşitlik (5.15) elde edilebilir.

$$(\ln(1-\nu_{2m})+\nu_{2m}+\chi\nu_{2m}^{2})+\frac{\rho}{\overline{M}_c}V_1(\nu_{2m}^{1/3}\nu_{2r}^{2/3}-\nu_{2m}/2)=0 \qquad (5.15)$$

ν_{2r} = sentez sonrası polimerin hacim kesri

ρ = polimerin yoğunluğu (1,1g/cm^3)

V_1 = çözücünün molar hacmi

Eşitlik (5.15) çapraz bağlar arası ortalama molekül kütlesi ($\overline{M}_c$) bilinen ağ yapılı polimerlerin χ parametresinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ancak χ parametresi hem jel bileşimine hem de ortam sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir.

Yüksek şişme oranlarında, eşitlik (5.15)'de tanımlanmış olan χ parametresinin ν_{2m} ile ilişkisi ihmal edilebilir. Bu durumda, χ χ_1' e indirgenir ve eşitlik (5.16) ile tanımlanır [43-44].

$$\chi_1=\frac{\Delta G}{RT}=\frac{\Delta H-T\Delta S}{RT} \qquad (5.16)$$

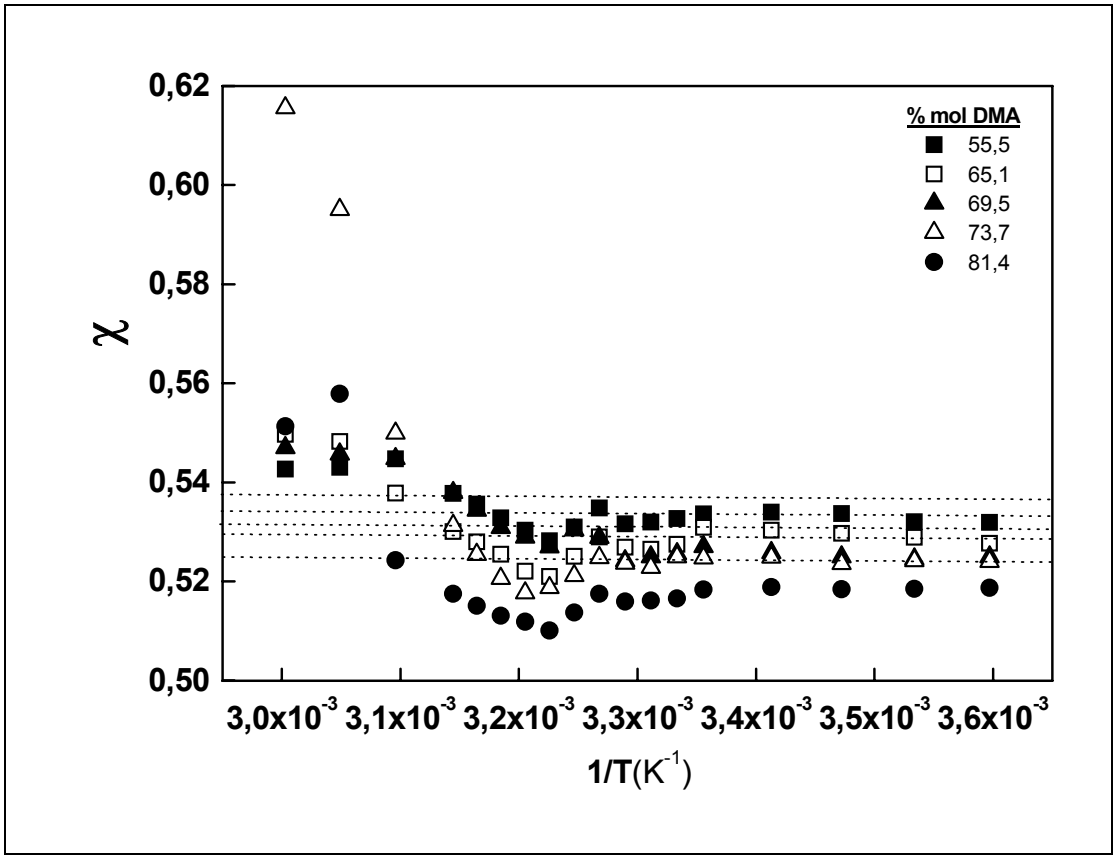
ΔG = hidrojelin şişme sırasındaki enerji değişimi

ΔH = hidrojelin şişme sırasındaki entalpi değişimi

ΔS = hidrojelin şişme sırasındaki entropi değişimi

Farklı miktarlarda DMA içeren P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin polimer-çözücü etkileşim parametreleri sıcaklık etkisinin incelendiği her bir sıcaklık için eşitlik (5.15) kullanılarak belirlenmiştir. Bu eşitlikte kullanılan ν_{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. ν_{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. Şekil 5.11' de polimer-çözücü etkileşim parametresi ile sıcaklığın değişimi gösterilmektedir.



Şekil 5.11. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin polimer-çözücü etkileşim parametresinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 5.11 incelendiğinde, değişik DMA mol yüzdelerine sahip P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin polimer-çözücü etkileşim parametresinin sıcaklığın tersinin bir fonksiyonu olduğu görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, düşük sıcaklıklarda veya yüksek şişme oranlarında, χ parametresinin sıcaklık değişimlerinden 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.

Şekil 5.11'deki noktalı çizgiler düşük sıcaklıkta elde edilmiş lineer regresyon eğrileridir. Bu eğrilerin eğiminden ΔH , 1/T=0 olduğu kesim noktasından ise ΔS değerleri belirlenmiştir. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin yapısındaki çapraz bağlayıcıların mol yüzdelerinin artışına göre belirlenen □H ve □S değerleri Çizelge 5.3'de verilmiştir.

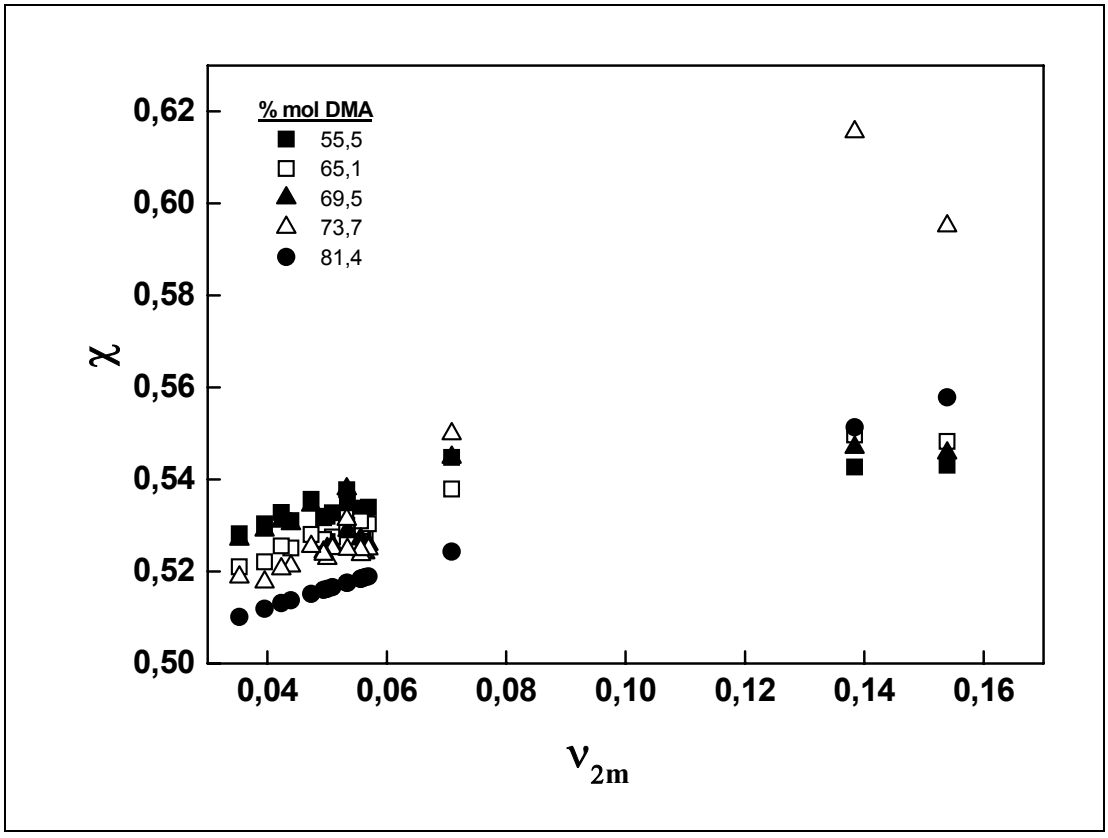
Çizelge 5.3. Farklı DMA mol yüzdeleriyle sentezlenen P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin ΔH ve ΔS değerleri

% mol DMA	□H(J/mol)	□S (J/mol K)
55,5	-133,67	-4,90
65,1	-99,49	-4,75
69,5	-92,13	-4,69
73,7	-50,04	-4,53
81,4	-25,32	-4,40

Çizelge 5.3 incelendiğinde, polimer-polimer ve çözücü-çözücü etkileşimlerinden polimer-çözücü etkileşiminin oluşumu esnasındaki entalpi ve entropi değişimlerinin negatif olduğu bulunmuştur. □H ve □S değerlerinin negatif olması P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin su içinde AKÇS' ye sahip hidrojeller olduğunu göstermektedir [43].

PNIPA ile yapılan bir çalışmada; PNIPA' nın □H değeri -7829 J/mol □S değeri ise -27,1 J/mol K olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin sıcaklık duyarlılığının PNIPA hidrojellerine göre oldukça zayıf olduğu için sıcaklık duyarlılığının çok az olduğu söylenebilir.

Farklı miktarlarda DMA ile sentezlenen P(DEAEMA-ko-DMA) kopolimerik hidrojellerinin polimer-çözücü etkileşim parametresinin polimer hacim kesrine bağlılığı incelenmiştir (Şekil 5.12).



Şekil 5.12. Farklı DMA mol yüzdeleriyle sentezlenen P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin χ parametresinin ν_{2m} ile değişimi

P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin χ parametresinin sıcaklığa ve polimer derişimine bağlılığı eşitlik 5.17'de gösterilmiştir.

$$\chi = \chi_1 + \left(a - \frac{b}{T}\right)v_{2m} + \left(c - \frac{d}{T}\right)v_{2m}^2 \qquad (5.17)$$

Eşitlik 5.17'de χ parametresinin polimer hacim kesrine göre türevi alınarak a, b, c ve d katsayıları belirlenmiştir.

Çizelge 5.4. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin DMA mol yüzdesine bağlı a, b, c ve d katsayıları

% mol DMA	χ_1	a	b	c	d
55,5	0,500	0,342	0,099	0,148	0,100
65,1	0,363	3,687	-1,158	-0,243	0,046
69,5	0,496	0,376	0,099	0,152	0,100
73,7	0,492	0,333	0,099	0,636	0,099
81,4	0,476	0,752	0,084	-1,518	0,104

5.6.2. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin yüzey aktif madde çözeltilerindeki şişme davranışlarının incelenmesi

Yüzey aktif madde çözeltilerinde yapılan çalışmalarda, hidrofilik karakterli DMA monomerinin mol yüzdesinin 55,5'den 81,4'e değişen miktarları ile hazırlanan beş farklı bileşimdeki P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelleri kullanıldı.

Çalışmada kullanılan anyonik yüzey aktif maddenin, SDS'nin, kritik misel derişimi (cmc) 8,3 mM iken, katyonik yüzey aktif maddenin, DTAB'ın, kritik misel derişimi 15,6 mM'dır [35]. SDS ve DTAB'nin cmc değerlerinin üstündeki ve altındaki derişimlerde çalışmalar yapıldı. Bunun için çalışmada, 33,2 mM derişimindeki SDS stok çözeltisinden %50 seyreltilerek 16,6; 8,3; 4,15; 2,08; 1,04 ve 0,52 mM'lık derişimlerde SDS çözeltileri hazırlandı. Bunun yanı sıra, 31,2 mM derişimindeki DTAB stok çözeltisinden %50 seyreltilerek 15,6, 7,8,

3,9, 1,95, 0,98 ve 0,49 mM'lık DTAB çözeltileri hazırlandı. Ayrıca her iki yüzey aktif maddenin de 25mM'lık çözeltileri hazırlanarak bu derişimde de hidrojellerin şişme davranışları gözlemlendi.

Yüzey aktif maddeler ile yapılan çalışmanın ilk aşamasında hidrojeller, farklı derişimlerdeki SDS ve DTAB çözeltilerinde 15^{o}C, 38^{o}C ve 50^{o}C'deki su banyosunda denge şişme değerine ulaşmaları için bir hafta bekletildi. Çalışmanın ikinci aşamasında ise hidrojeller, pH 2, 5 ve 9'luk BR tamponlarında farklı derişimlerde hazırlanan SDS ve DTAB çözeltilerinde denge şişme değerine ulaşmaları için bir hafta bekletildi.

5.6.3. Yüzey aktif madde çözeltilerindeki P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin şişme davranışlarına sıcaklık etkisi

SDS çözeltilerindeki P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin şişme davranışlarına sıcaklık etkisi

33,2; 16,6; 8,3; 4,15; 2,08; 1,04 ve 0,52 mM derişimlere sahip SDS çözeltilerinde 15^{o}C'de bekletilen jellerin denge şişme oranları Şekil 5.13'de verilmiştir. DMA mol yüzdesi 55,5 olan hidrojelin, diğer bileşimlerdeki hidrojellere göre daha fazla şiştiği görülmektedir. DMA mol yüzdesi 55,5 olan hidrojel bileşiminin 0,52 mM'lık SDS çözeltisindeki denge şişme oranı 5,5'ken, SDS derişimi 4,15 olan çözeltide bu değer 30,1 olmuş, 8,3'lük çözeltide ise 57,3'e yükselmiş, bundan sonraki derişimlerde ise çok fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. DMA mol yüzdesi 65,1 olan hidrojelde denge şişme oranı SDS derişimi arttıkça 10,6'dan 41,6'ye çıkarak yaklaşık olarak sabitlenmiştir. DMA mol yüzdeleri 69,5, 73,7 ve 81,4 olan hidrojellerin denge şişme oranları SDS derişiminin artışına göre sırasıyla 11,2, 12,1 ve 11,1'den 31,1; 37,8 ve 20,9'a yükselmiş ve yaklaşık olarak sabitlenmiştir.

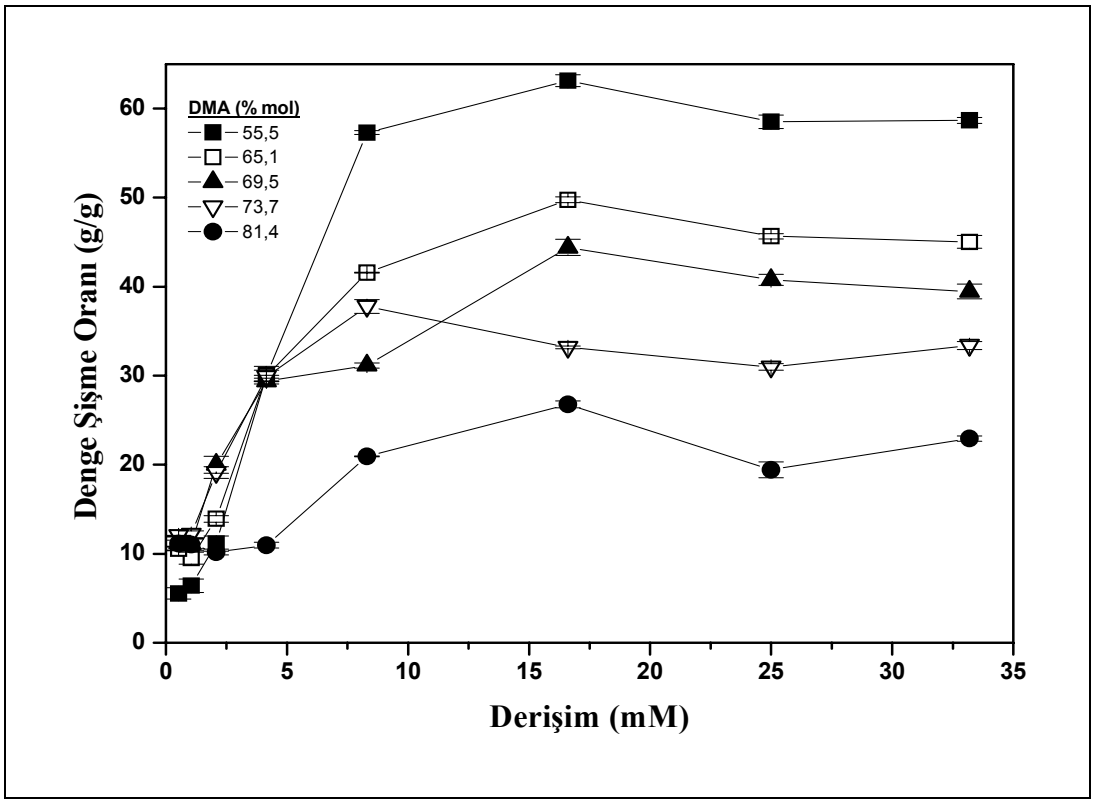
38^{0}C'de bekletilen hidrojellerden DMA mol yüzdesi 55,5 olan hidrojelin 0,52 mM'lık SDS çözeltisindeki denge şişme oranı 2,45 iken, 8,3 mM'lık SDS

çözeltisinde 84,4 olmuş ve bundan sonraki derişimlerde hidrojelin denge şişme oranında çok fazla bir değişim gözlenmemiştir. DMA mol yüzdesi 65,1 olan hidrojelin 0,52 mM'lık SDS çözeltisindeki denge şişme oranı 1,2 iken 8,3 mM'lık SDS çözeltisinde 62,5 olmuş ve daha derişik çözeltilerde bu oranın çok fazla değişmediği gözlenmiştir. DMA mol yüzdesi 69,5, 73,7 ve 81,4 olan hidrojellerin 0,52 mM'Lık SDS çözeltisindeki denge şişme oranları sırasıyla 3,9, 2,9 ve 1,6 iken, SDS derişimi 8,3 mM olduğunda bu oranlar 57,0, 42,6 ve 27,6'ya yükselmiş, daha derişik SDS çözeltilerinde ise fazla bu denge şişme oranlarında fazla bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 5.14).

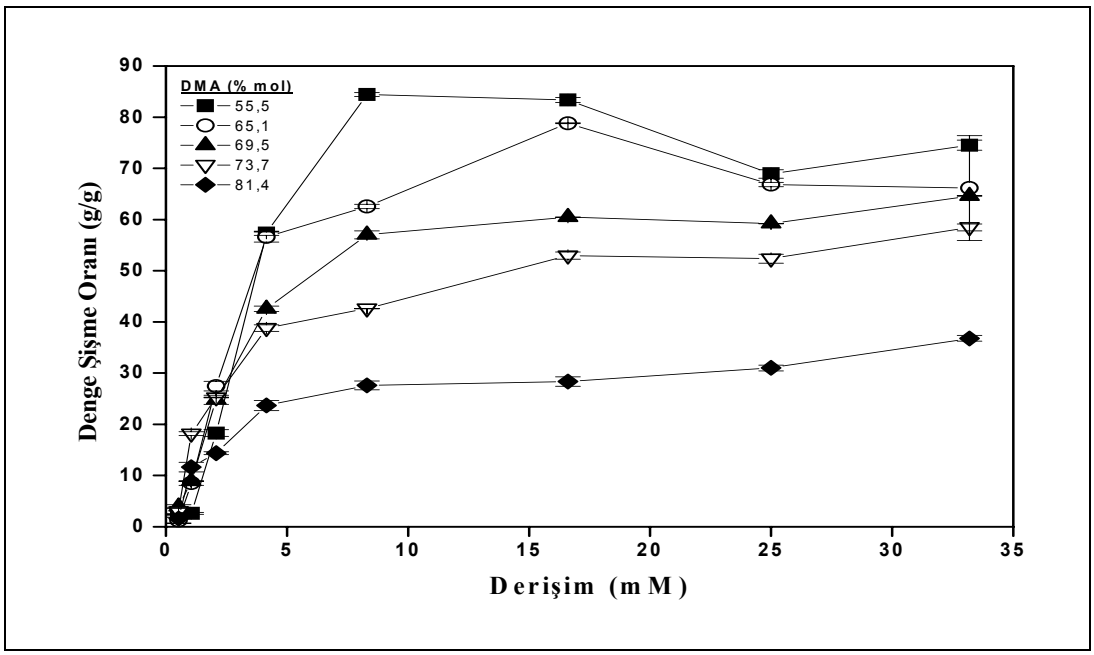
50^0C'de bir hafta bekletilen jellerdeki DEAEMA miktarının artışıyla 0,52 mM'lık SDS çözeltisinde sırasıyla 2,1, 6,5, 12, 15,7 ve 11,6 olan denge şişme oranları; SDS derişimi 8,3 mM olduğunda 73,6, 58,6, 56,0, 43,3 ve 29,1'e yükselmiştir (Şekil 5.15).

Bu sonuçlardan da anlaşılacağı gibi, hidrojellerin SDS çözeltilerindeki şişme oranları, çözeltinin sıcaklığı 15^0C'den 38^0C'ye yükseldiğinde ~ %42 oranında artış göstermiş, sıcaklık 50^0C'ye yükseldiğinde bu artış ~ % 25 olarak belirlenmiştir.

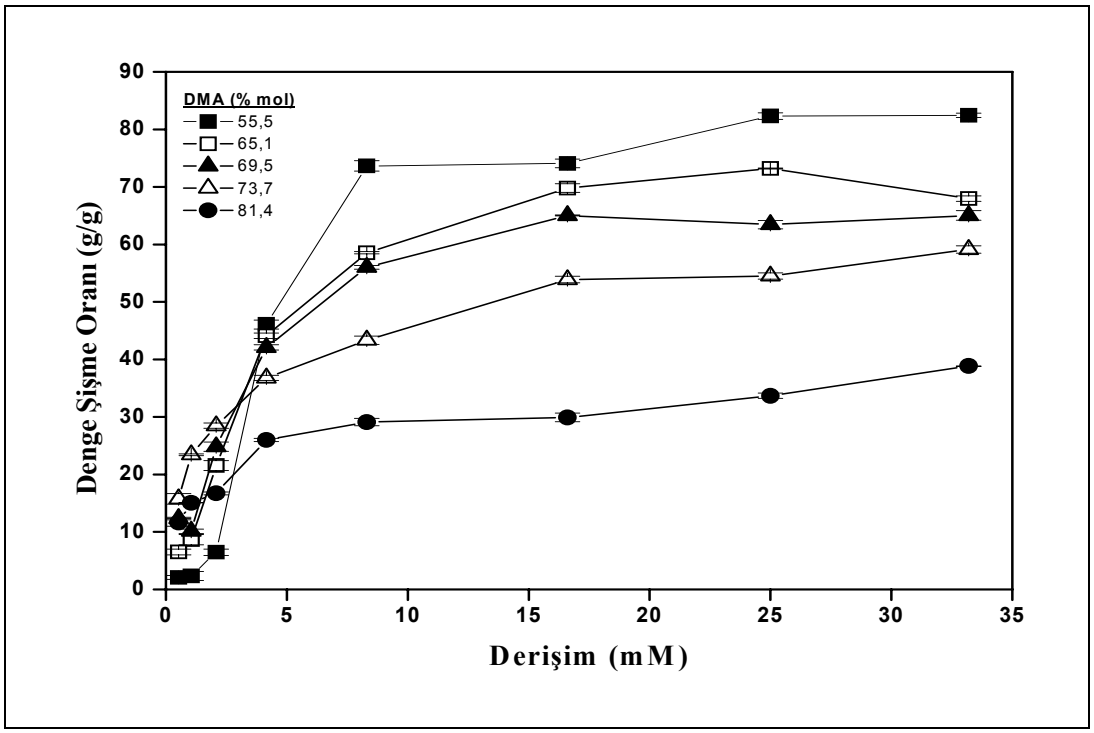
Sonuçtan anlaşılacağı gibi, hidrojeller bu üç farklı sıcaklıkta da seyreltik SDS çözeltilerinde büzülme davranışı göstermiş, derişim 8,3 olduğunda şişme değerleri en yüksek değere ulaşmış ve çözeltilerin derişimi arttığında bu değer gözle görülür biçimde bir değişikliğe uğramamıştır.



Şekil 5.13. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin 15^0C'de SDS çözeltilerindeki şişme davranışları



Şekil 5.14. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin 38^0C'de SDS çözeltilerindeki şişme davranışları



Şekil 5.15. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin 50 ^{0}C'de SDS çözeltilerindeki şişme davranışları

P(DEAEMA-ko-DMA) bazik karakterli bir monomerdir. SDS derişimi arttıkça, çözeltideki katyon derişimi de artar. Karşıt iyon etkisiyle hidrojeller şişme davranışı göstermiştir. Belli bir derişimde karşıt iyonların meydana getirdiği osmotik basınç dengeleneceği için şişmede kayda değer bir değişme gözlenmemiştir ve denge şişme oranları yaklaşık olarak sabit kalmıştır.

Bunun yanı sıra SDS grupları hidrofobik etkileşimlerle P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin yüzeyine bağlanmıştır. Bu uzun zincirli moleküllerin yüzeyi kaplamasıyla jel içerisine çözücü difüzyonu engellenmiş ve denge şişme oranı sabit kalmıştır.

Üç farklı sıcaklıktaki denge şişme oranlarında çok farklılık gözlenmemiştir. Buradan, SDS yüzey aktif maddesinin P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelleriyle etkileşiminin sıcaklıkla çok fazla değişmediği sonucuna varılabilir.

DTAB çözeltilerindeki P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin şişme davranışlarına sıcaklık etkisi

31,2; 25,0; 15,6; 7,8; 3,9; 1,95; 0,98 ve 0,49 mM'lık DTAB çözeltilerinde denge şişme oranına ulaşması için 15, 38 ve 50^{o}C'de bekletilen hidrojellerin şişme davranışları şekil 5.16, 5.17 ve 5.18'de gösterilmiştir.

15 ^{o}C'de DTAB çözeltilerinde bekletilen hidrojellerden DMA mol yüzdesi 55,5 olanının denge şişme oranı, DTAB derişimi 0,49'dan 31,2'ye çıktığında 19,03'den 48,1'e yükselmiştir. DMA mol yüzdesi 65,1; 69,5; 73,7 ve 81,4 olan hidrojellerde ise DTAB derişiminin atışıyla hafif bir artış olduğu gözlenmiştir. Böylelikle en fazla şişen hidrojelin, DMA yüzdesi en fazla olan hidrojel olduğu gözlemlenmiştir.

15 ^{o}C'de DTAB çözeltilerinde bekletilen hidrojellerde genel olarak derişim artmasıyla şişmenin arttığı görülmüştür. Buradan, 15^{o}C'de katyonik DTAB moleküllerinin jel yüzeyine serbest moleküller halinde daha çok tutundukları sonucuna varılabilir. Böylelikle jel içindeki ve dışındaki iyon derişimi dengeye ulaşmamış ve jel içine çözücü difüzyonu devam etmiştir. Yüzey aktif madde derişiminin artmasına bağlı olarak, dış çözelti ortamındaki karşıt iyon derişimi (Br^{-}) artmaktadır. Böylelikle artan derişimlerde jel içerisine çözücü difüzyonu artmaktadır.

38^{o}C'de farklı derişimlerdeki DTAB çözeltilerinde bekletilen hidrojellerden DMA mol yüzdesi 55,5 olan hidrojelin denge şişme oranı, DTAB derişimi 0,49'dan 31,2 mM'a yükseldiğinde 1,96'dan 47,56'ya yükselmiştir. DMA mol yüzdesi 65,1 olan hidrojelin denge şişme oranı ise 5,08'den 41,74'e yükselmiştir. DMA mol yüzdeleri 69,5 ve 73,7 olan hidrojellerin denge şişme oranları sırasıyla 7,1'den ve 10,8'den 39,23 ve 32'e yükselirken, DMA mol yüzdesi 81,4 olan hidrojelin denge şişme oranı 12,2'den 17,2'ye yükselmektedir. Grafikten de görüleceği gibi, jeller DTAB derişimi 7,8 olana dek büzülmüş, bu derişimden sonra şişme davranışı göstermişlerdir.

DMA mol yüzdesi 81,4 olan hidrojelin denge şişme oranının, DTAB derişiminin artmasıyla çok fazla değişmediği, bunun yanı sıra DMA miktarının en az olduğu hidrojelin en büyük şişme değerine ulaştığı görülmektedir. Aynı zamanda jeller 7,8 mM'lık DTAB çözeltisinde DMA miktarına bağlı olmaksızın büzülmektedirler. 38^{o}C, P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin geri dönüşümlü faz geçişi gösterdiği sıcaklıktır. DTAB'ın kritik misel derişiminde miseller oluşturmasıyla dış çözeltideki iyon derişimi azalmış, buna bağlı olarak jel dışına çözücü difüzyonu gerçekleşmiştir.

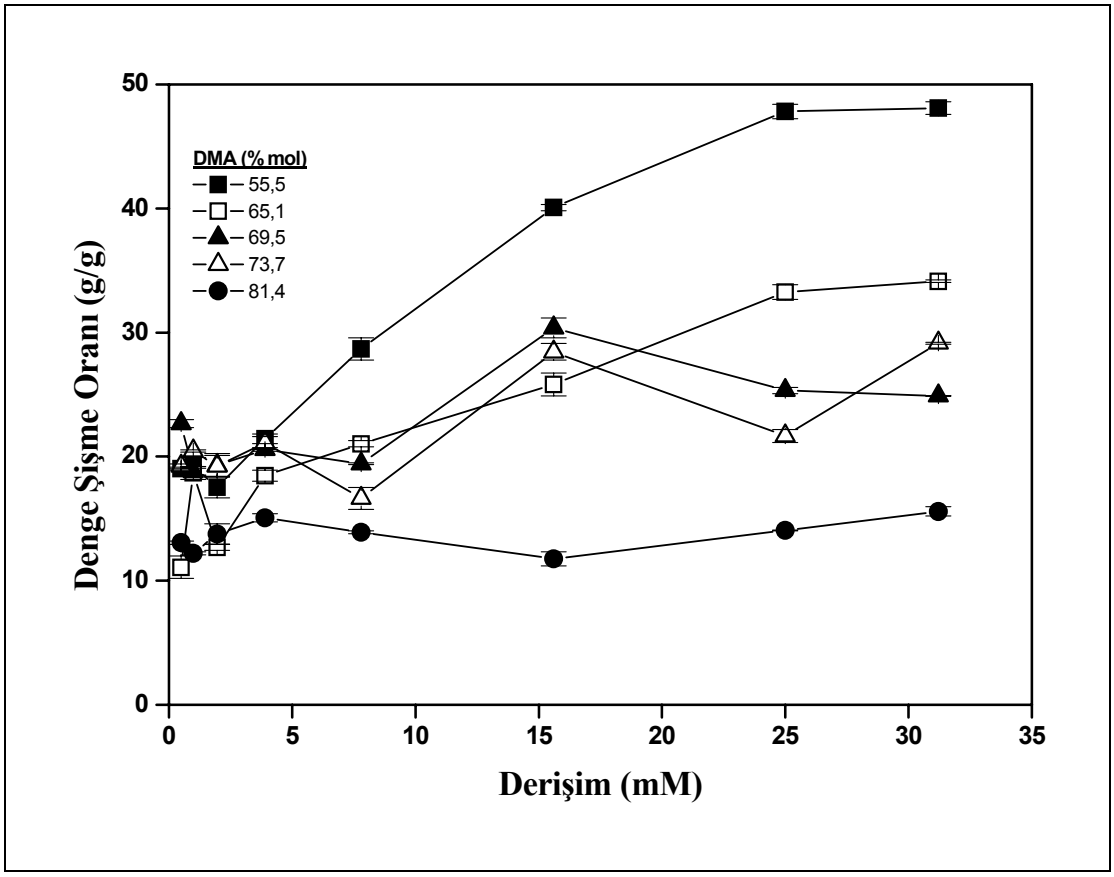
50^{o}C'de de benzer bir davranış gözlemlenmiştir. DMA mol yüzdesi 55,5 olan hidrojelin denge şişme oranı, DTAB derişimi 0,49'dan 31,2 mM'a yükseldiğinde 1,9'den 38,3'e yükselmiştir. DMA mol yüzdesi 65,1 olan hidrojelin denge şişme oranı ise 6,1'den 33,3'e yükselmiştir. DMA mol yüzdeleri 69,5 ve 73,7 olan hidrojellerin denge şişme oranları sırasıyla 10,2'den ve 16,3'den 33,5 ve 28,4'e yükselirken, DMA mol yüzdesi 81,4 olan hidrojelin denge şişme oranı 18,7'den 14,6'e gerilemektedir.

P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelleri faz geçişi sıcaklığı ve üzerindeki sıcaklıklarda katyonik yüzey aktif madde olan DTAB çözeltilerinde misel oluşumuna tepki verdiği sonucu çıkarılabilir.

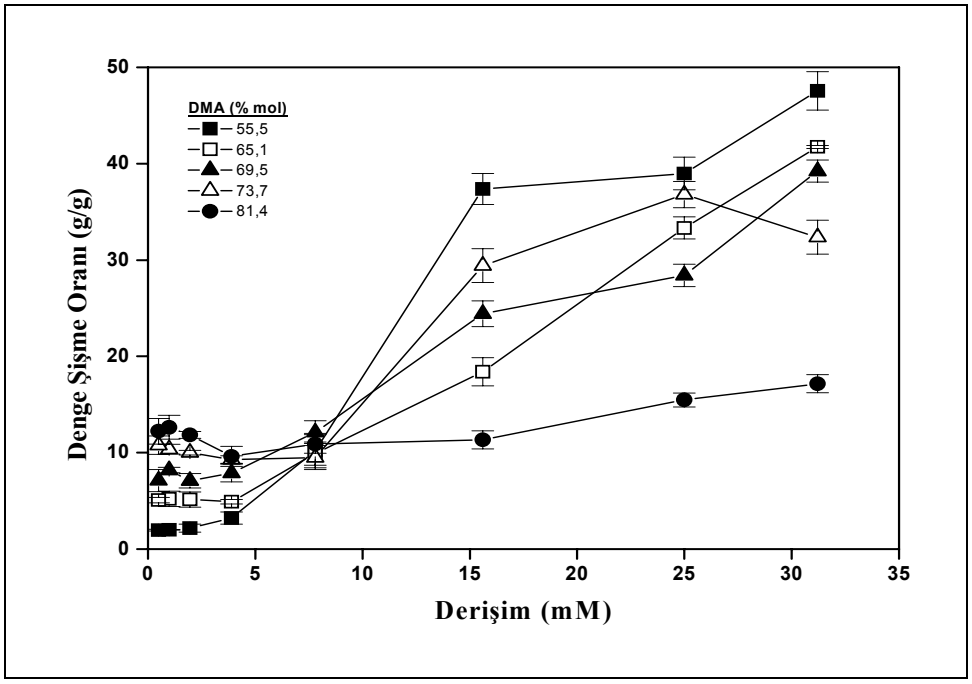
DTAB molekülleri kritik misel derişiminin altındaki derişimlerde çözelti içerisinde uzun zincirler halinde bulunmaktadırlar. Zincir takılmalarını bir sonucu olarak hidrojelin su difüzlemesi engellenmiştir. Kritik misel derişiminde DTAB molekülleri miseller oluşturduğundan, hidrojel içerisine su difüzlenmesi engellenmemiş ve hidrojel şişme davranışı göstermiştir.

SDS VE DTAB çözeltilerinde bekletilen hidrojellerinin değişik sıcaklıklardaki davranışlarına genel olarak bakıldığında, saf sudaki denge şişme oranlarına kıyasla daha büyük denge şişme oranlarına sahip oldukları görülür. Bunun bir nedeni, hidrojel içerisindeki iyon derişiminin artışına bağlı olarak osmotik

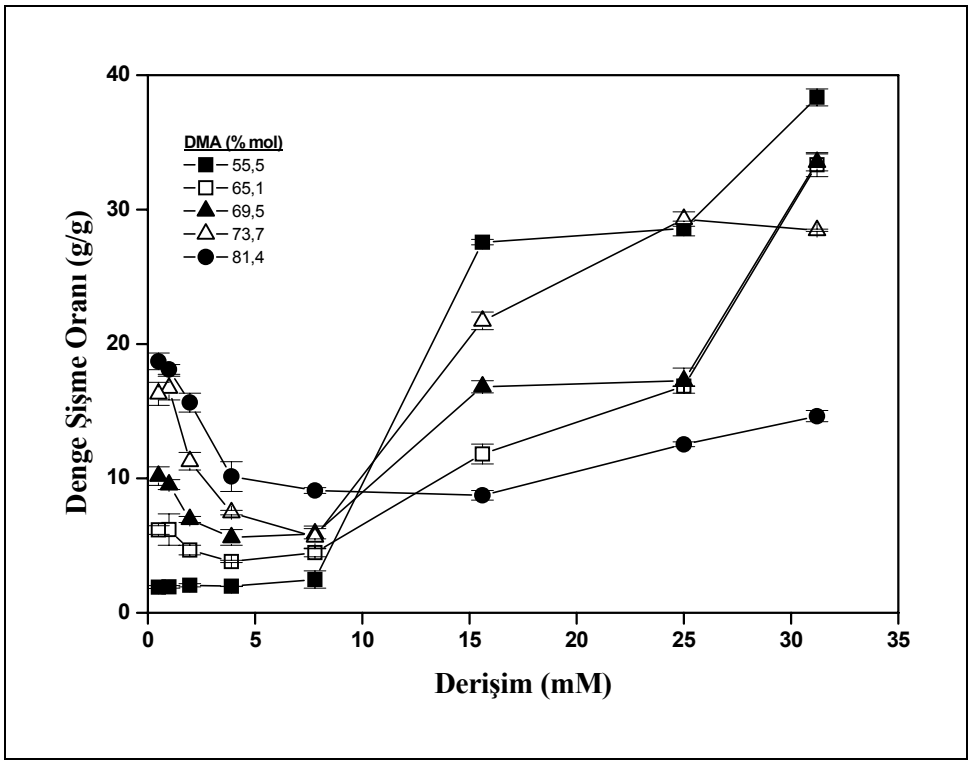
basınç dengesinin bozulmasıdır. Böylelikle hidrojel içerisine su difüzyonu gerçekleşmiştir.



Şekil 5.16. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin 15^0C'de DTAB çözeltilerindeki şişme davranışları



Şekil 5.17. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin 38^0C'de DTAB çözeltilerindeki şişme davranışları

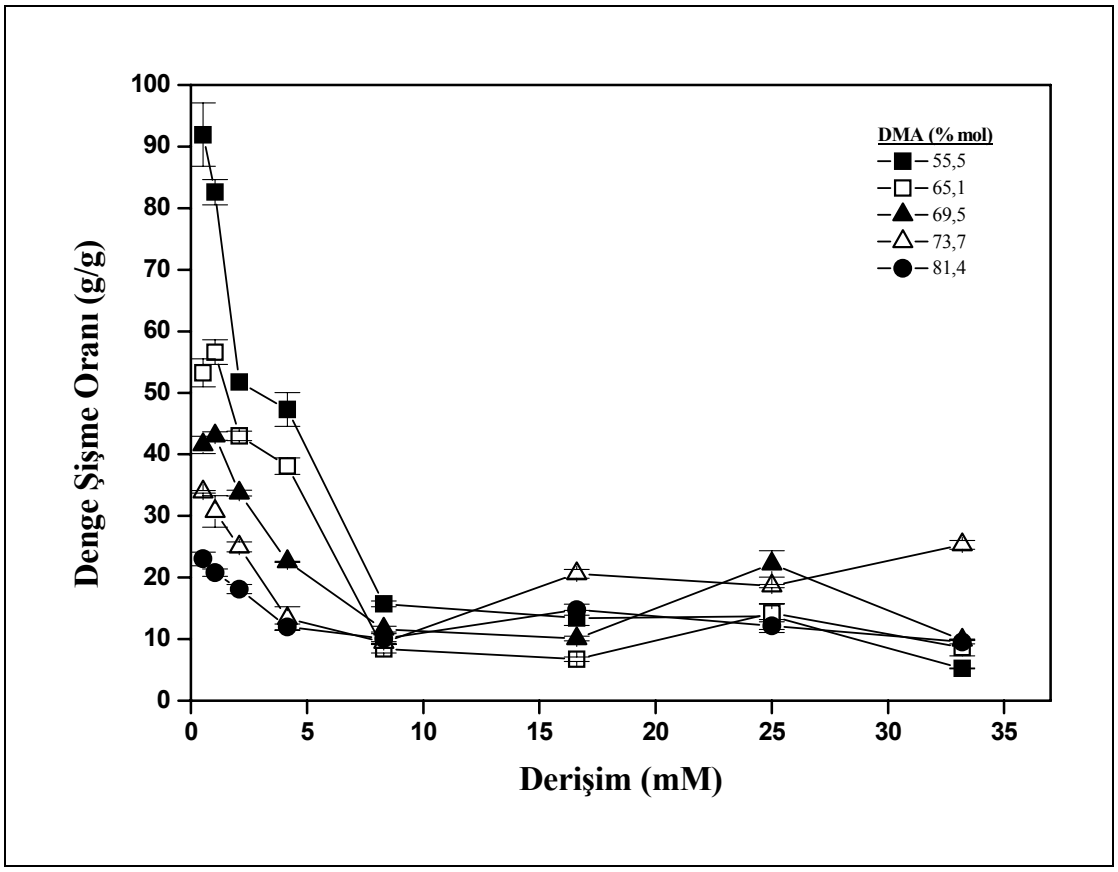


Şekil 5.18. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin 50^0C'de DTAB çözeltilerindeki şişme davranışları

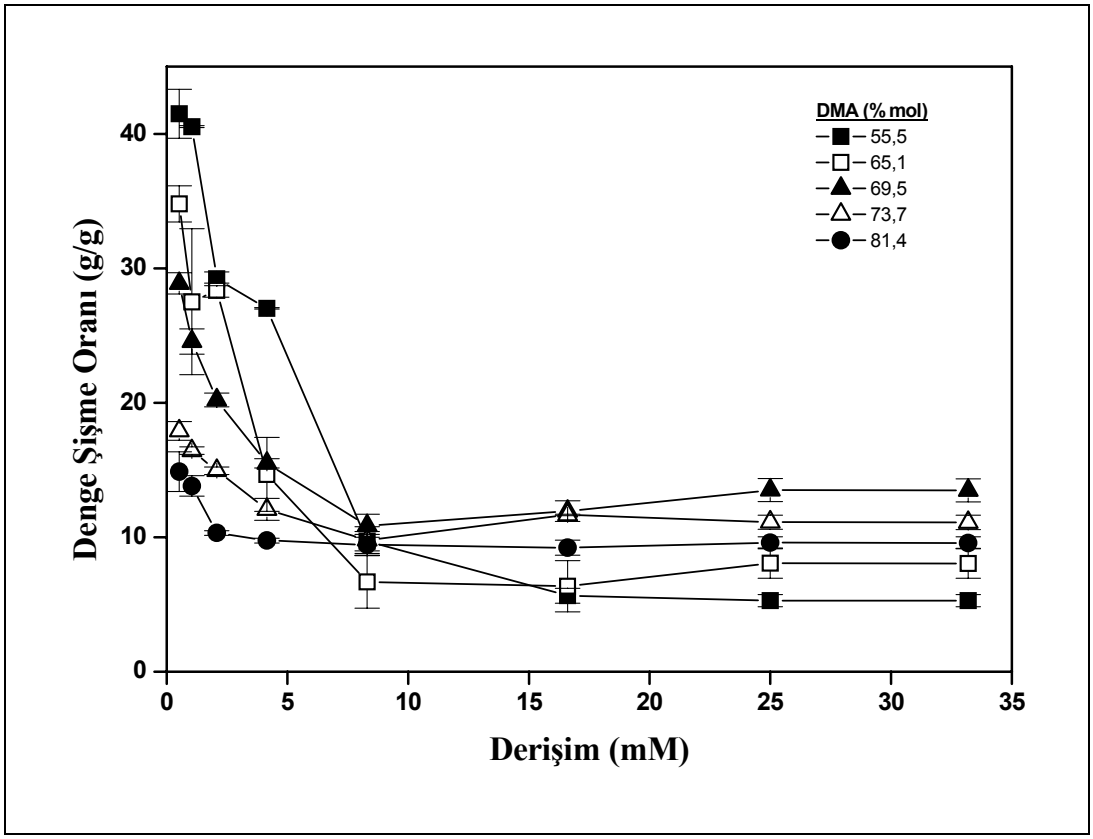
5.6.4. Yüzey aktif madde çözeltilerindeki P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin şişme davranışlarına pH etkisi

SDS çözeltilerindeki P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin şişme davranışlarına pH etkisi

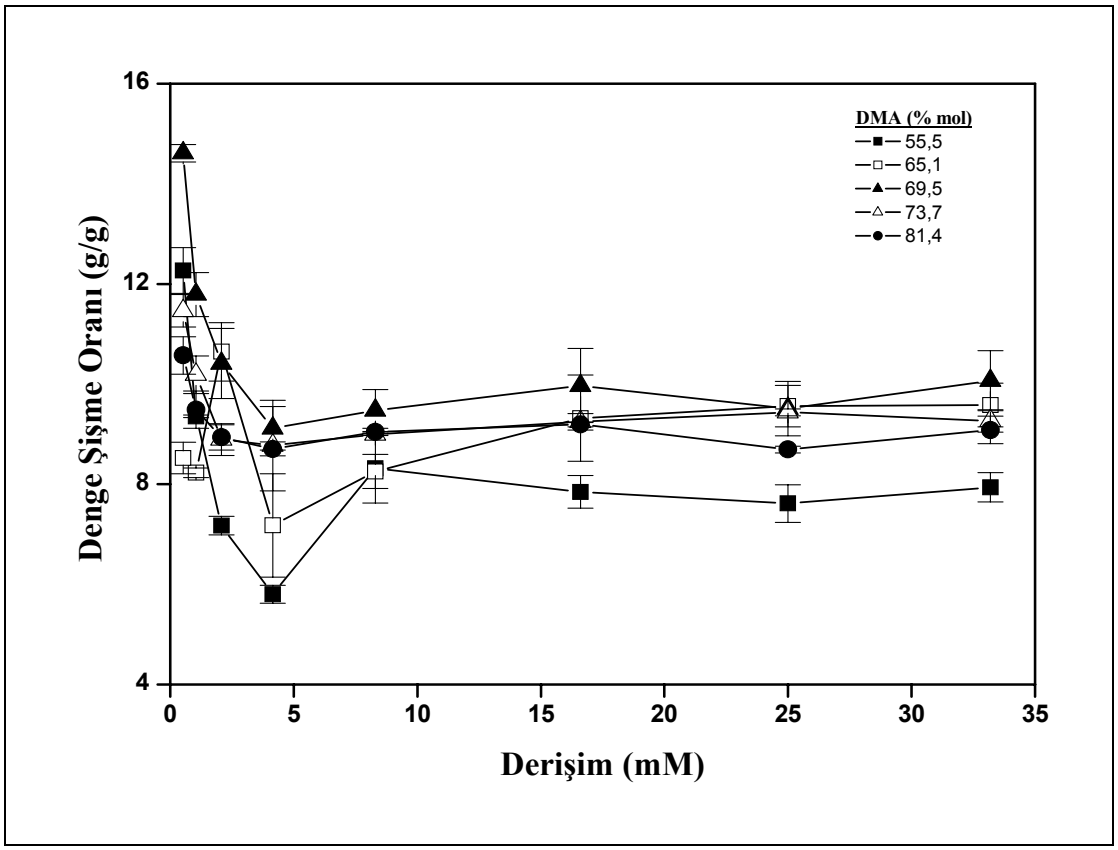
pH 2, 5 ve 9 tamponlarıyla hazırlanan farklı derişimlerdeki SDS çözeltilerinde bekletilen hidrojellerin şişme davranışları şekil 5.19, 5.20 ve 5.21'de gösterilmiştir.



Şekil 5.19. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin pH 2'de SDS çözeltilerindeki şişme davranışları



Şekil 5.20. P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin pH 5'de SDS çözeltilerindeki şişme davranışları



Şekil 5.21. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin pH 9'da SDS çözeltilerindeki şişme davranışları

pH 2'de SDS çözeltilerinde bekletilen hidrojellerden DMA mol yüzdesi 55,5 olan hidrojelin denge şişme oranı, 0,52 mM'lık derişimde 91,92 iken, 8,3 mM'lık SDS derişiminde 15,7 olmuş ve artan derişimlerde yaklaşık olarak bu değerde sabitlenmiştir. DMA mol yüzdesi 65,1 olan hidrojelin 0,52 mM'lık derişimdeki denge şişme oranı 53,2'dir ve 8,3 mM'lık SDS derişiminde 8,4 olmuş ve daha derişik çözeltilerde bu değerde kayda değer bir değişiklik olmamıştır. Benzer şekilde DMA mol yüzdesi 69,5, 73,7 ve 81,4 olan hidrojellerde 0,52 mM'lık çözeltide 41,5, 33,9 ve 23,0 olan denge şişme oranları, SDS'nin kritik misel derişimi olan 8,3 mM'da 11,6, 9,4 ve 10,0 değerlerine düşmüşlerdir. Daha büyük derişimlerde SDS içeren çözeltilerde ise çok fazla değişiklik gözlenmemiştir; yani jeller dengeye ulaşmışlardır.

pH 5'de değişik derişimlerdeki SDS çözeltilerinde bekletilen hidrojellerden mol yüzdesi 55,5 olan hidrojelin denge şişme oranı 0,52 mM'lık SDS çözeltisinde 41,48, 8,3 mM'da ise 27,0'dır. DMA mol yüzdesi 34,8'den, 8,3 mM'lık derişimde 14,7'ye düşmüştür. DMA mol yüzdeleri 69,5, 73,7 ve 81,4 olan hidrojellerde 0,52 mM ve 8,3 MM'lık SDS derişimlerindeki denge şişme oranları sırasıyla 28,8, 17,9, 14,9 ve 15,5, 12,1, 9,7 olarak bulunmuştur.

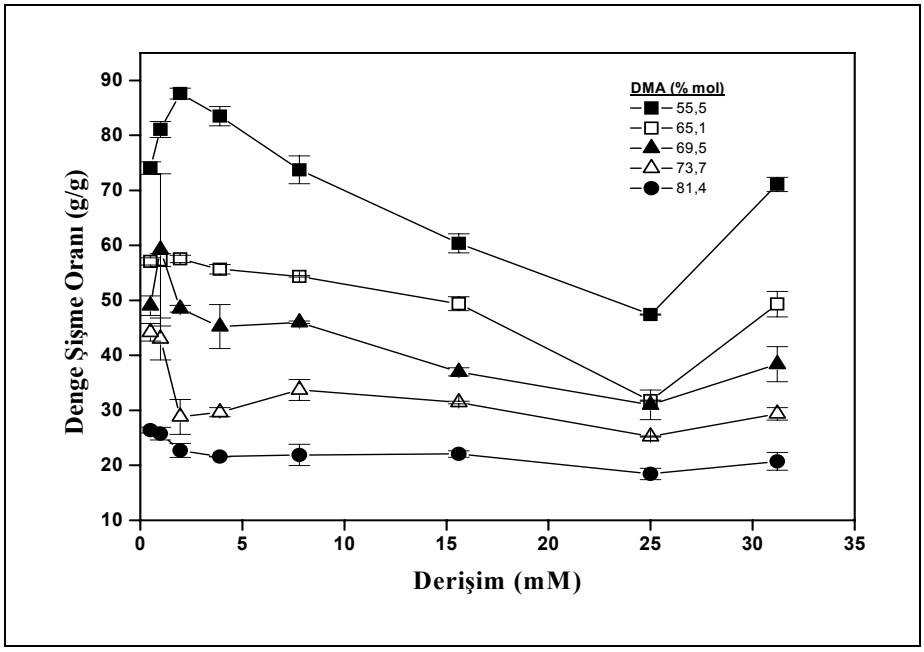
pH 9 da denge şişme oranları arasındaki fark diğer pH tampon çözeltilerine oranla daha az fark göstermekle birlikte şişme davranışı benzerlik göstermektedir. Kritik misel derişimine kadar büzülme davranışı gösteren değişik bileşimdeki P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin denge şişme oranları, daha derişik SDS bileşimlerinde yaklaşık olarak sabitlenmişlerdir.

pH 2, 5 ve 9 tampon çözeltileriyle hazırlanan farklı derişimlerdeki SDS çözeltilerinde denge şişme oranına ulaşması için bekletilen hidrojeller, genel olarak çözelti pH'ına bağlı olmaksızın, kritik misel derişimine kadar büzülmüşlerdir. Daha derişik çözeltilerde ise şişme değerleri yaklaşık olarak sabitlenmiştir. Şişme oranları arasındaki fark, pH 2 de en fazlayken pH 9 da en düşük değerlerdedir.

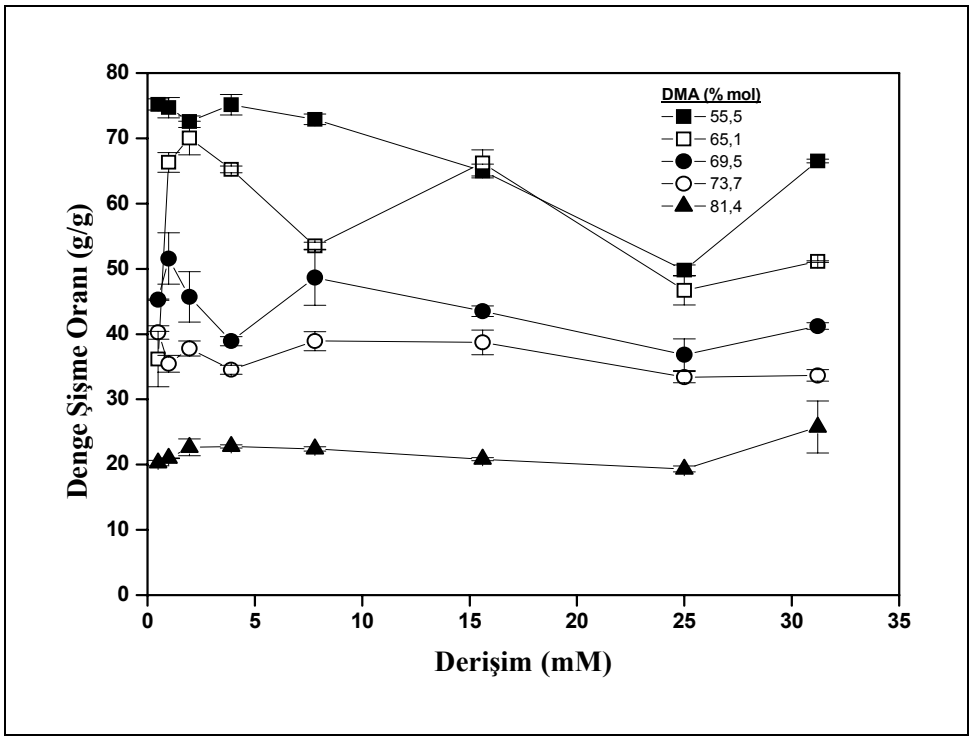
8,3 mM, SDS'nin kritik misel derişimidir. Daha seyreltik derişimlerde SDS, P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelinin yüzeyine adsorplanmıştır. Kritik misel derişiminde SDS miseller halinde çökmüştür. Bu büyük miseller jel yüzeyine tutunamamış ya da jel içerisine difüzlenememiştir. Bunun sonucunda hidrojeller yüzey aktif madde adsorpsiyonunda dengeye ulaşmıştır.

DTAB çözeltilerindeki P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin şişme davranışlarına pH etkisi

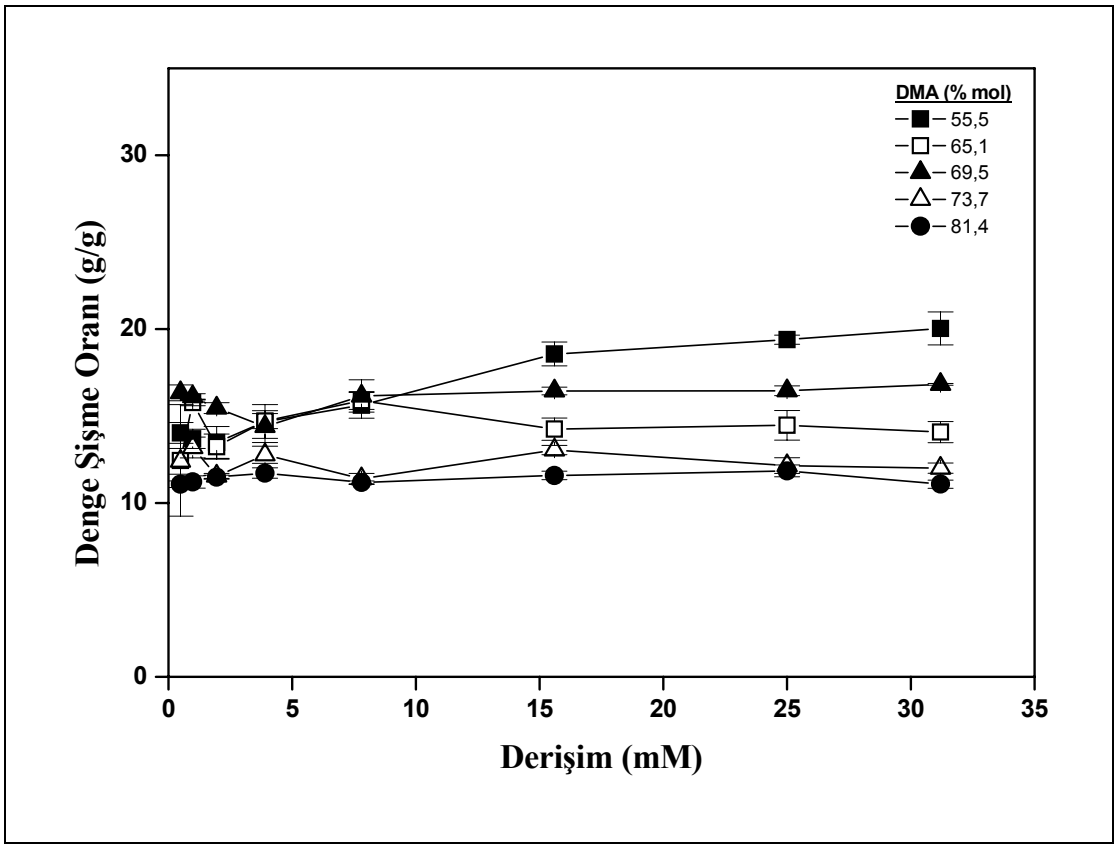
pH 2, 5 ve 9 tamponlarıyla hazırlanan farklı derişimlerdeki DTAB çözeltilerinde bekletilen hidrojellerin şişme davranışları şekil 5.22, 5.23 ve 5.24'de gösterilmiştir.



Şekil 5.22. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin pH 2'de DTAB çözeltilerindeki şişme davranışları



Şekil 5.23. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin pH 5'de DTAB çözeltilerindeki şişme davranışları



Şekil 5.24. P(DEAEMA-ko-DMA) Hidrojellerinin pH 9'da DTAB çözeltilerindeki şişme davranışları

pH 2 DTAB çözeltilerinde denge şişme oranına ulaşması için bekletilen hidrojellerden DMA mol yüzdesi 55,5 olan hidrojelinin, seyreltik DTAB çözeltilerinde çok az miktarda şişmiştir. DTAB derişimi arttıkça dengeye ulaşarak yaklaşık olarak sabitlenmiştir. 0,49 mM'lık DTAB çözeltisindeki denge şişme oranıyla 31,2 mM'lık çözeltideki şişme oranı arasında 3,02'lik bir fark vardır. DMA mol yüzdesi 65,1 olan hidrojelde de benzeri davranış hakimdir. DMA mol yüzdesi 73,7 ve 81,4 olan hidrojeller ise 0,49 mM'lık DTAB çözeltisinde hafif bir büzülme davranışı gösterdikten sonra denge şişme oranlarını yaklaşık olarak sabitlemişlerdir.

pH 5 DTAB çözeltilerinde bekletilen hidrojellerde DTAB'ın değişen derişimiyle denge şişme oranlarının çok fazla etkilenmediği gözlemlenmiştir. pH 9 DTAB çözeltilerinde ise denge DMA mol yüzdeleri farklı olan 5 ayrı kompozisyonda hazırlanan hidrojellerin denge şişme oranları birbirine çok yakın olmakla birlikte, değişen DTAB derişimlerine kayda değer bir tepki vermemişlerdir.

Burada hidrojellerin DTAB kritik misel derişiminden etkilenmedikleri açıkça görülebilir. DEAEMA her ne kadar hidrofobik karakterli olsa da, jellerde hidrofilik karakterli DMA miktarı fazla olduğundan, katyonik yüzey aktif maddeyle etkileşimler de sınırlı kalmıştır.

6. SONUÇLAR

❖ P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelleri, farklı miktarlardaki DEAEMA ve DMA monomerlerinin sabit miktarda APS-TEMED başlatıcı sistemi kullanılarak etanol-su çözücü karışımında serbest radikal kopolimerleşme tepkimesiyle sentezlenmiştir.

❖ Farklı miktarlardaki DEAEMA ve DMA ile hazırlanan P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin % dönüşüm miktarları %120-125 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, jel içerisinde yaklaşık olarak %20-25 oranında bağlı suyun kaldığını ve monomerin polimere dönüşümünün % 100'e yakın olduğunu göstermektedir.

❖ Farklı miktarlarda DEAEMA ve DMA içeren P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin denge şişme oranları, DMA miktarının artmasıyla artış göstermiştir.

❖ DMA mol % sinin 55,5'den 81,4'e artmasıyla çapraz bağlar arası ortalama molekül kütlesinin deneysel değeri, $\overline{M}_{CD}$, 80000'den 970000'e artmıştır. Teorik $\overline{M}_{CT}$ değerinin ise DMA mol %sinden bağımsız olarak 5600'de sabit kaldığı gözlenmiştir.

❖ P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin yapısındaki DMA miktarı arttıkça polimer-çözücü etkileşim parametresi χ 0,531'den 0,516'ya düşmüştür.

❖ Farklı oranlarda DEAEMA ve DMA içeren P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerindeki DMA yüzdesi 55,5'den 81,4'e yükseldiğinde, n difüzyon üsteli 0,598'den 0,653'e yükselmiştir. Buradan, P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerine su difüzyonunun Fick tipi olmayan anormal çözücü difüzyonu olduğu görülmüştür.

❖ P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelleri, asidik çözeltide şişip, ortam pH'ı arttıkça büzülmektedirler. Ayrıca hidrojel içerisindeki DMA miktarı arttıkça jelin denge şişme oranında azalma meydana gelmiştir.

❖ Beş değişik bileşimde sentezlenen P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelleri sıcaklığa karşı belirgin bir duyarlılık göstermemiştir. Buna karşın, hidrojellerde 38^0C dolaylarında geri dönüşümlü faz ayrımı gözlemlenmiştir.

❖ Flory-Rehner teorisi kullanılarak P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin polimer-çözücü etkileşim parametrelerinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Sonuçta polimer-polimer ve polimer-çözücü etkileşiminin oluşumu sırasındaki entalpi ve entropi değişimleri negatif bulunmuştur.

❖ 15^0C'de farklı bileşimlerdeki SDS çözeltilerinde bekletilen hidrojellerin denge şişme oranları, SDS yüzey aktif maddesinin kritik misel derişimi olan 8,3 mM'a kadar artış göstermiş, daha derişik SDS çözeltilerinde ise sabit kalmıştır.

❖ 38^0C ve 50^0C'de farklı derişimlerdeki SDS derişimlerinde bekletilen hidrojellerin denge şişme oranlarında, 8,3mM'a kadar artış gözlenmiştir. Daha derişik SDS çözeltilerinde ise oranlarda kayda değer bir değişme meydana gelmemiştir.

❖ 15^0C'de farklı derişimlerdeki DTAB çözeltilerinde bekletilen P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin denge şişme oranlarında, artan DTAB derişimiyle beraber hafif bir artış gözlenmiştir. Hidrojel bileşimindeki DMA miktarı arttıkça şişme azalmıştır.

❖ 38^0C'de P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin denge şişme oranları 3,9 mM DTAB çözeltisinde azalan bir davranış göstermişlerdir. DTAB yüzey aktif maddesinin kritik misel derişimi olan 7,8 mM'da hafif bir artışla beş farklı

bileşimdeki hidrojel aynı denge şişme oranına ulaşmıştır. Daha derişik DTAB çözeltilerinde artan bir şişme davranışı göstermişlerdir.

❖ 50^0C'de farklı derişimlerdeki DTAB çözeltilerinde bekletilen P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojellerinin denge şişme oranları 3,9 mM DTAB çözeltisinde azaldıktan sonra daha derişik DTAB çözeltilerinde artmıştır.

❖ pH 2 tamponuyla hazırlanan farklı derişimlerdeki SDS çözeltilerinde bekletilen hidrojeller, SDS anyonik yüzey aktif maddesinin kritik misel derişimi olan 8,3 mM'a kadar azalma göstermiş, daha derişik SDS çözeltilerinde bu şişme değerlerini büyük oranda koruyarak dengeye ulaşmışlardır.

❖ P(DEAEMA-ko-DMA) hidrojelleri pH 5 tamponuyla hazırlanan SDS derişimlerinde de benzeri bir davranış sergilemişlerdir. pH 9 tamponuyla hazırlanan SDS çözeltilerinde ise denge şişme oranında hafif bir azalma olmuştur.

❖ pH 2 ve 5 DTAB çözeltilerinde bekletilen hidrojellerin denge şişme oranlarında kayda değer bir değişiklik olmamıştır ve yaklaşık olarak sabit kalmıştır. pH 9 DTAB çözeltisinde bekletilen hidrojellerin denge şişme oranlarının yine yaklaşık olarak sabit kaldığı gözlenmiştir.

❖ pH 2 ve 5 çözeltilerinden farklı olarak, DEAEMA ve DMA oranları farklı olan beş farklı bileşimdeki hidrojellerin denge şişme oranları birbirine oldukça yakındır. Jellerin bu çözeltilerdeki genel davranışı olarak, bileşimlerindeki DMA mol yüzdesinin artışıyla şişme azalmıştır.

KAYNAKLAR

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

2. Philippova O.E., Starodoubtzev S.G., "Interaction of Slightly Cross-Linked Gels of Poly(Diallyldimethylammonium Bromide) with Sodium Dodecyl Sulfate. Diffusion of Surfactant Ions in Gel" , ***Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics,*** 31: 1471-1476 (1993).

3. Şen M., Güven O., "Prediction of the swelling behaviour of amphiphilic hydrogels and the determination of average molecular weight between cross-links", ***Computational and Theoretical Polymer Science***, 11:475-482 (2000).

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

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

6. Sarıışık, S.B., " Akrilamit ve 2-akrilamito-2-metil propan sülfanik asit anyonik hidrojellerinin suda ve tuz çözeltilerinde şişme özelliklerinin incelenmesi" , Yüksek Lisans Tezi , ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*** **,** Kocaeli, 1-3,26-28 (1997).

7. Qui, Y., Park, K., "Environment-sensitive hydrogels for drug delivery", ***Advanced Drug Deliver Reviews***, 53:321 (2001).

8. Jeang, B., Gutowska, A., " Lessons from nature : Stimuli-responsive polymers and their biomedical applications", ***Trends Biotechnology***, 20:305-311 (2002).

9. Gupta, P.,Vermani, K., Garg, S.," Hydogels from controlled release to pH-responsive drug delivery" , ***Drug Discovery Today*** , 7:569 (2002).

10. Hoffman A. S., "Intelligent Polymers in Science and Biotechnology", ***Artificial Organs***, 19:458-67, (1995).

11. Özdoğan, A., "Effect of charge density on spatial inhomogeneity in poly(acrylamide) and poly(N-isopropylacrylamide) gels", Yüksek Lisans Tezi, ***İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İstanbul, 25-26 (2004).

12. Taşdelen, B., Apohan, N., Güven, O., Baysal, B. M., **"**Swelling and diffusion studies of poly(N-isopropylacrylamide/itaconic acid) copolymeric hydrogels in water and aqueous solutions of drugs" **Journal of Applied Polymer Science,** 91:911-915 (2004).

13. Kaetsu I., Okamura S., "Radiation synthesis of polymeric materials for biomedical and biochemical applications", Advances in Polymer Science, 105:81-97 (1993).

14. Rosiak I. M., Ulanski L. A., Pajewski F., Yosii F., Makuuchi K., "Radiation formation of hydrogels for biomedical purposes. some remarks and comments", ***Radiation Physics and Chemistry***, 46:161-168 (1995).

15. Güven O., Şen M., Karadağ E., Saraydın D., "A review on the radiation synthesis of copolymeric hydrogels for adsorption and separation purposes" ***Radiation Physics and Chemistry***, 56:381-386 (1999).

16. Vasquéz, B., Gruchaga, M., Goni, I., Roman A. S. "pH-sensitive hydrogels based on non-ionic acrylic copolymers", ***Biomaterials***, 18:521-526 (1997).

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

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

19. Şahiner, N., Saraydın, D., Karadağ, E., Güven, O., "Swelling and dye adsorption properties of radiation induced N-Vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile hydrogels", ***Polymer Bulletin***, 41:371-378 (1998).

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

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

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

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

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

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

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

27. Peniche, C., Cohen, M., Vazquez, B., San Roman, J., "Water sorption of flexible networks based on 2-hydroxyethyl methacrylate-trietyhlenglycol dimethacrylate copolymers", ***Polymer***, 38(24):5977-5982 (1997).

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

29. Karadağ, E., Saraydın., D., "Swelling studies of water retainer acrylamide/crotonic acid hydrogels crosslinked by trimethylpropane triacrylate and 1,4-butanediol dimethacrylate", ***Polymer Bulletin***, 48:299-307 (2002).

30. Gündoğan, N., Melekaslan, D., Okay, O., "Rubber elasticty of poly(N-isopropylacrylamide) gels", ***Macromolecules***, 35:5616 (2002).

31. Ratner B.D., "Hydrogels in medicine and pharmacy", ed. Peppas, N.A., **Hydrogel Surfaces**, CRC Press, Florida, 1:85-93 (1996)

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

33. Muni G., A., Nomi J. K., Sarsengaliev, R. R., Nurkeevai Z. S., Urkimbaeva, P. I. and 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 (2004).

34. Myers, D., “Surfactant Chemistry And Technology”, ***VCH Publishers, Inc***., New York, 10-14, 28-32, 90-98, 122-136, 142-151 (1988).

35. NNDMA N’ N’ dimethyl Acrylamide Application and Technical Information Data Sheet, ***Jarchem industries Inc***, New Jersey, 07105, USA (2002).

36. Kizilay Yener, M., Okay, O. “ Effect of hdrolysis on spatial inhomogeneity in poly(acrylamide) gels of various crosslink densities “, ***Polymer*** , 44:5239-5250 (2003).

37. 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).

38. Vazquez M.B., Gurruchaga M., Goñi I., San Roman J., “pH-sensitive hydrogels based on non-ionic acrylic copolymers”, ***Biomaterials***, 18:521-526 (1997)

39. Ravi P., Dai S., Tam K.C., Gan L.H., “Novel pH responsive amphiphilic diblock copolymers with reversible micellization properties”, ***Langmuir,*** 19:5175-5177 (2003).

40. Kakufuta,E, Tonaka Y.Q., Mamada A., “Effects of surfactants on the phase transition of poly(N-isopropylacrylamide) gels”, ***Macromolecules***, 28:1704-1708, 1995

41. Okay O., Orakdöğen N., “Reentrant conformation transition in poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels in water-organic solvent mixtures”, ***Polymer*** 47: 561-568 (2006).

42. Otake, K., Inomato, H., Konno, M., Saito, S., “Thermal analysis of the volume phase transition with N-isopropylacrylamide gels”, ***Macromolecules***, 23:283-289 (1990).

43. 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).

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

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AĞAÇKANLI, Sanem
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 03.09.1981 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (212) 365 18 14
e-mail : sanemagackanli@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	2006
Lisans	Hacettepe Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2003
Lise	Ankara Atatürk Anadolu Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005 -	Kopaş Kozmetik A.Ş.	Kimyager

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Kitap okumak, Gezi, İnternet, Dans, Sinema, Müzik dinlemek