

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

133097

**İKİ FARKLI UYARICIYA DUYARLI POLİMER
JELLERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

Kimya Yük. Müh. İlknur KÜÇÜK

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

133097

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Abdülkadir KUYULU

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

İstanbul, 2001

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMERLER.....	4
2.1 Polimer Biliminin Orijini ve Gelişimi.....	4
2.1.1 Genel bilgiler.....	4
3. POLİMER JELLER.....	7
3.1 Genel Bilgiler.....	7
3.2 Süper Absorban Polimerler.....	8
3.3 Hidrojeller.....	9
3.3.1 Çapraz bağlanma, hidrojellerin eldesi ve yapısı.....	10
3.4 Jellerin Şişme Davranışı.....	16
3.5 Jellerin Faz Geçişi.....	21
3.6 Uyarıcıya Duyarlı Jeller.....	26
3.6.1 Sıcaklığa duyarlı jeller.....	26
3.6.2 İyon ve pH' a duyarlı jeller.....	27
3.6.3 Sıcaklığa ve pH'a duyarlı jeller.....	28
3.6.4 Çözücüye duyarlı jeller.....	28
3.6.5 Işığa duyarlı jeller.....	29
3.6.6 Elektrik alana duyarlı jeller.....	30
3.6.7 Biyokimyasal duyarlı jeller.....	30
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
4.2 Kullanılan Cihazlar.....	31
4.3 Polimerizasyon Yöntemi.....	32
4.4 Polimerizasyon Sonrası Yapılan İşlemler.....	32
4.5 Absorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi.....	32
4.6 Şişme (Absorpsiyon) ve Büzülme (Desorpsiyon) Davranışının Belirlenmesi.....	33
4.7 Başlangıçtaki Şişme Hızının Belirlenmesi.....	33
4.8 Çözelti Bileşimlerinin Belirlenmesi.....	33
4.9 Jel Seçimliliğinin Belirlenmesi.....	34
4.10 Poli(Nipa-Hema) Jelleri.....	35

4.10.1	Poli(Nipa-Hema) jellerinin başlangıç şişme hızları.....	35
4.10.2	Poli(Nipa-Hema) jellerinin su içindeki şişme davranışı.....	36
4.10.3	Poli(Nipa-Hema) jellerinin NDMAM-su çözeltileri içindeki şişme (absorpsiyon) ve büzülme (desorpsiyon) davranışı.....	37
4.10.4	Poli(Nipa-Hema) jellerinin etil alkol-su çözeltileri içindeki şişme (absorpsiyon) ve büzülme (desorpsiyon) davranışı.....	40
4.10.5	Poli(Nipa-Hema) jellerinin etil alkol-su çözeltileri içindeki seçimlilik davranışı.....	42
4.11	Poli(Nipa-Akrilik Asit) Jelleri.....	44
4.11.1	Poli(Nipa-Akrilik Asit) jellerinin su içindeki şişme davranışı.....	44
4.11.2	Poli(Nipa-Akrilik Asit) jellerinin etil alkol - su sistemi içindeki şişme davranışı.....	45
4.11.3	Poli(Nipa-Akrilik Asit) jellerinin etil asetat - su sistemi içindeki şişme davranışı.....	47
4.11.4	Poli(Nipa-Akrilik Asit) jellerinin su, etil alkol - su, etil asetat - su çözeltileri içindeki büzülme (desorpsiyon) davranışı.....	48
4.11.5	Poli(Nipa-Akrilik Asit) jellerinin etil alkol - su, etil asetat - su çözeltileri içindeki seçimlilik davranışı.....	50
4.12	Poli(Nipa-Hema-Akril Amid) Jelleri.....	51
4.12.1	Poli(Nipa-Hema-Akril Amid) jellerinin pH ve sıcaklığa duyarlılığı.....	52
4.12.2	Poli(Nipa-Hema-Akril Amid) jellerinin etil alkol - su, etil asetat - su çözeltileri içindeki seçimlilik davranışı.....	62
5.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	65
	KAYNAKLAR.....	69
	ÖZGEÇMİŞ.....	75

KISALTMA LİSTESİ

AA	Akrilik asit
AAm	Akril amid
EGDM	Etilen glikol dimetakrilat
GC	Gaz Kromotograf
HEMA	2-Hidroksi etilmetakrilat
IPN	İç içe geçmiş ağ yapı
KPS	Potasyum persülfat
MBAM	N,N,N,N, Metilenbiakrilamid
MPEGMA	Metoksipolietilenglikolmetakrilat
Nipa	N-İsopropil akrilamid
NVP	N-vinil-2-pirolidon
NDMAM	N,N-Dimetil asetamid
PEG	Polietilen glikol
PEGMA	Polietilenglikolmetakrilat
PEO	Polietilen oksit
PU	Poliüretan
SA	Stearil akrilat
TEMED	Tetrametiletildiamin

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Homopolimer türleri.....	5
Şekil 2.2 Kopolimer türleri.....	6
Şekil 3.1 Çapraz bağlanmanın şematik gösterimi.....	10
Şekil 3.2 Hidrojelde ağ yapılar.....	11
Şekil 3.3 HEMA ve EGDM in çapraz bağlanması.....	14
Şekil 3.4 Polimer zincirlerinin çapraz bağlanması.....	15
Şekil 3.5 Kuru ve kısmen şişmiş durumda şişme prosedürü.....	16
Şekil 3.6 Jellerin faz geçişi.....	22
Şekil 3.7 Temel etkileşimler.....	23
Şekil 3.8 N-isopropil akrilamid jelinin faz geçişi.....	24
Şekil 4.1 Poli(Nipa-Hema) jellerinin denge su içeriği.....	36
Şekil 4.2 NH200 jelinin denge çözelti içeriği.....	37
Şekil 4.3 NH1500 jelinin denge çözelti içeriği.....	37
Şekil 4.4 NH4000 jelinin denge çözelti içeriği.....	38
Şekil 4.5 NH1500 jelinin desorpsiyon davranışı.....	38
Şekil 4.6 NH200 jelinin desorpsiyon davranışı.....	39
Şekil 4.7 NH4000 jelinin desorpsiyon davranışı.....	39
Şekil 4.8 NH1500 jelinin denge çözelti içeriği.....	40
Şekil 4.9 NH4000 jelinin denge çözelti içeriği.....	40
Şekil 4.10 NH1500 jelinin desorpsiyon davranışı.....	41
Şekil 4.11 NH4000 jelinin desorpsiyon davranışı.....	41
Şekil 4.12 NA0, NA17, NA36 ve NA77 jellerinin denge su içeriği.....	45
Şekil 4.13 NH0 jelinin denge çözelti içeriği.....	45
Şekil 4.14 NH17 jelinin denge çözelti içeriği.....	46
Şekil 4.15 NH36 jelinin denge çözelti içeriği.....	46
Şekil 4.16 NH77 jelinin denge çözelti içeriği.....	47
Şekil 4.17 NA0, NA17, NA36 ve NA77 jellerinin denge çözelti içeriği.....	47
Şekil 4.18 NH0 jelinin desorpsiyon davranışı.....	48
Şekil 4.19 NH17 jelinin desorpsiyon davranışı.....	49
Şekil 4.20 NH36 jelinin desorpsiyon davranışı.....	49
Şekil 4.21 NH77 jelinin desorpsiyon davranışı.....	50

Şekil 4.22	NHA1 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 4 °C deki denge çözelti içeriği..	52
Şekil 4.23	NHA1 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 30 °C deki denge çözelti içeriği	53
Şekil 4.24	NHA1 jelinin pH=4 için, 4 °C ve 30 °C deki denge çözelti içeriği....	53
Şekil 4.25	NHA2 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 4 °C deki denge çözelti içeriği..	54
Şekil 4.26	NHA2 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 30 °C deki denge çözelti içeriği	54
Şekil 4.27	NHA2 jelinin pH=4 için, 4 °C ve 30 °C deki denge çözelti içeriği....	55
Şekil 4.28	NHA3 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 4 °C deki denge çözelti içeriği..	55
Şekil 4.29	NHA3 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 30 °C deki denge çözelti içeriği	56
Şekil 4.30	NHA3 jelinin pH=4 için, 4 °C ve 30 °C deki denge çözelti içeriği....	56
Şekil 4.31	NHA4 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 4 °C deki denge çözelti içeriği..	57
Şekil 4.32	NHA4 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 30 °C deki denge çözelti içeriği	57
Şekil 4.33	NHA4 jelinin pH=4 için, 4 °C ve 30 °C deki denge çözelti içeriği....	58
Şekil 4.34	NHA5 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 4 °C deki denge çözelti içeriği..	58
Şekil 4.35	NHA5 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 30 °C deki denge çözelti içeriği	59
Şekil 4.36	NHA5 jelinin pH=4 için, 4 °C ve 30 °C deki denge çözelti içeriği....	59
Şekil 4.37	NHA6 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 4 °C deki denge çözelti içeriği..	60
Şekil 4.38	NHA6 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 30 °C deki denge çözelti içeriği	60
Şekil 4.39	NHA6 jelinin pH=4 için, 4 °C ve 30 °C deki denge çözelti içeriği....	61

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Hidrojel eldesinde kullanılan monomerler.....	19
Çizelge 3.2 Bazı hidrojellerin hacimce denge şişme dereceleri.....	20
Çizelge 4.1 Sentezlenen poli(Nipa-Hema) jellerinin bileşimleri.....	35
Çizelge 4.2 Poli(Nipa-Hema) jellerinin başlangıç şişme hızları.....	35
Çizelge 4.3 Poli(Nipa-Hema) jellerinin bileşimleri.....	42
Çizelge 4.4 Poli(Nipa-Hema) jellerinin etil alkol - su çözeltisindeki absorpsiyon kapasiteleri.....	42
Çizelge 4.5 Başlangıç ve jelin uzaklaştırılmasından sonra GC ile belirlenen çözelti bileşimleri.....	43
Çizelge 4.6 GC1, GC2 ve GC3 jellerinin seçimliliği.....	43
Çizelge 4.7 Sentezlenen poli(Nipa-Akrilik Asit) jellerinin bileşimleri.....	44
Çizelge 4.8 Başlangıç ve jelin uzaklaştırılmasından sonra GC ile belirlenen çözelti bileşimleri.....	50
Çizelge 4.9 NA17 ve NA77 jellerinin seçimliliği.....	51
Çizelge 4.10 Sentezlenen poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin bileşimleri.....	51
Çizelge 4.11 Poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin dengedeki çözelti içerikleri	61
Çizelge 4.12 Başlangıç ve jelin uzaklaştırılmasından sonra GC ile belirlenen çözelti bileşimleri.....	63
Çizelge 4.13 NHA1, NHA2, NHA3, NHA4, NHA5 ve NHA6 jellerinin seçimliliği.....	63

ÖNSÖZ

Bu tez ile sunulan çalışmada, sıcaklık ve pH a duyarlı N-isopropilakrilamid esaslı polimer jeller sentezlenmiştir. Sentezlenen jellerin farklı çözelti sistemlerinde, şişme, büzülme ve seçicilik davranışları karakterize edilmiştir.

Tez çalışmaların esnasında, bana her zaman destek olan, bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösterip beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Abdülkadir Kuyulu' ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında bölüm olanaklarını kullanmamda her türlü desteği veren Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Salih Dinçer' e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bana anlayış gösteren, moral desteklerini hiç eksik etmeyen ve hep yanımda olan arkadaşlarım; Sayın Arş. Gör. Özlem Doğan, Arş. Gör. Emel Akyol ve Arş. Gör. Burcu Çorbacıoğlu'na teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca hep yanımda olan ve beni destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım

İlknur Küçük

ÖZET

Günümüzde uyarıcılara duyarlı polimer jeller, endüstriyel uygulamalar için düşük enerji ihtiyaçlarına bağlı olarak ayırma proseslerinde kullanılan klasik yöntemlere alternatiflerdir. Uyarıcı olarak sıcaklığa duyarlı ve sıcaklık değişimine cevap verebilen jeller redoks başlatıcı sistemleri kullanılarak, hidrofilik ve akrilat bazlı monomerlerin düşük sıcaklık polimerizasyonları ile hazırlanmaktadır. Sıcaklığa duyarlı olup 33-34 °C sıcaklık aralığında şişen ve büzülen N-isopropilakrilamid polimeri, değişik polimerizasyon yöntemleri ile blok veya partikül formunda elde edilebilmekte fakat türevlendirilebilecek fonksiyonel gruplar içermemektedir.

Bu çalışmada, N-isopropilakrilamid (Nipa), 2-hidroksimetilmetakrilat (Hema), akrilik asit (AA), akrilamid (AAM) monomerleri kullanılmış, böylelikle elde edilen jellere fonksiyonel gruplarda sokulmuştur. Potasyum persülfat (KPS)-Tetrametiletildiamin (TEMED) redoks başlatıcı sistemi monomer karışımlarına uygulanarak, düşük sıcaklık polimerizasyonu ile sıcaklığa duyarlı Nipa esaslı poli(Nipa-AA), Poli(Nipa-Hema), hem sıcaklığa hem de pH a duyarlı Poli(Nipa-Hema-AAM) jelleri elde edilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak N,N,N,N-Metilenbisakrilamid (MBAM) kullanılmıştır. Sentezlenen jellerin farklı karakterdeki çözelti sistemlerindeki sıcaklığa ve pH a bağımlı şişme ve büzülme davranışları ve denge absorpsiyonları zamanın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Çözelti sistemleri olarak; su, etil alkol-su, N,N-Dimetilasetamid (NDMAM), N,N-Dimetilasetamid-su, etil asetat - su, pH=4 ve pH=10 tampon çözeltileri kullanılmıştır.

Jellerin bileşimindeki monomerlerin oranı, çapraz bağlayıcı miktarı ve akrilik asidin nötralizasyon derecesi değiştirilerek absorpsiyonda, şişme ve büzülme davranışındaki değişimleri ve jelin bileşiminin çözelti sistemlerindeki ayırma davranışına etkisi incelenmiştir.

Polimerizasyon koşullarının ve ayırmadaki davranışının incelenmesi amacıyla ortamda kullanılan seyreltici polietilen glikol (PEG) derişimi ve molekül ağırlığı değiştirilmiştir. Ortamda seyreltici olarak PEG200, PEG1500 ve PEG4000 kullanılmış, jelin geçiş davranışına ve ayırma faktörüne etkisi incelenmiştir .

Sıcaklığa duyarlı olan poli(Nipa-Hema) jellerinin, NDMAM-su çözelti sisteminde çözelti bileşimine duyarlılık gösterdiği belirlenmiştir. Bu jellerin etil alkol-su çözelti sisteminde etil alkole seçimli davrandığı ve jelin bileşiminin seçicilik davranışını etkilediği belirlenmiştir. Jelin sentezlenmesi esnasında ortamda bulunan PEG'in molekül ağırlığının poli(Nipa-Hema) jellerinin şişme ve büzülme davranışını etkilediği görülmüştür.

Sıcaklığa duyarlı olan poli(Nipa-AA) jellerinin, etil alkol-su çözelti sistemindeki seçimlilik davranışının akrilik asidin nötralizasyon derecesinden etkilendiği görülmüştür. Poli(Nipa-AA) jellerinin etil asetat-su çözeltilerinin çözelti bileşiminde değişime neden olmamıştır. Akrilik asidin nötralizasyon derecesinin bu jellerin şişme ve büzülme davranışını etkilediği görülmüştür.

Sıcaklık ve pH'a duyarlı olan poli(Nipa-Hema-AAM) jellerinin etil alkol-su çözelti sisteminde etil alkole, etil asetat-su çözelti sisteminde ise suya seçimlilik gösterdikleri, jel bileşiminin ve polimerizasyon sırasında ortamda kullanılan PEG' in jelin seçicilik davranışını etkilediği görülmüştür.

ABSTRACT

Depending on the lower energy demands of today, stimuli-responsive sensitive polymer gels are alternatives to conventional methods which are used in separations processes for industrial applications. Temperature sensitive gels which can respond to temperature changes can be prepared using redox-initiator system and hydrophilic and acrylic monomers via lower temperature polymerization. Temperature sensitive N-isopropylacrylamide gels swell and deswell at 33-34 °C and they and it can be prepared as block or particule forms without functional groups for derivatizing .

In this study, N-isopropylacrylamide (Nipa), 2-hydroxyethylmethacrylate (Hema), acrylic acid (AA), acrylic amid (AAM) were used as monomers. During polymerization potassium persulfate and Tetramethylethylenediamine (TEMED) were added to monomers mixture as a redox initiator system and temperature sensitive gels poly(Nipa-Hema), poly(Nipa-AA), pH and temperature sensitive gels poly(Nipa-Hema-AAM) were synthesized. N,N,N,N-methylenebisacrylamide (MBAM) was used as the crosslinking agent. Depending on temperature and pH, swelling, deswelling and equilibrium absorption behaviors of the synthesized gels in different mixture systems were investigated as a function of time. Water, ethyl alcohol-water, ethyl acetate - water, N,N-Dimethylacetamide (NDMAM), N,N Dimethyl acetamide-water, pH=4 and pH=10 tampon mixtures were used as mixture systems.

Variations in the absorption, swelling and deswelling behavior of the above mentioned gels in above mentioned mixtures were investigated due to the changes in the ratio of monomers in gel composition, amount of crosslinking agent and neutralization degree of acrylic acid. Effect of the gel composition to its selective absorption in the mixtures was also investigated.

In addition the concentration and the molecular weight of the poly(ethylene glycol) (PEG), use to obtain porous structures during polymerization, were varied to determine its effect on the swelling, deswelling and the separation behaviors of the gels.

It was observed that temperature sensitive poly(Nipa-Hema) gels were sensitive composition variations in NDMAM-water mixture systems. These gels were selective to alcohol in ethyl alcohol-water mixtures and its selectivity behaviour was affected by the gel composition. It was also observed that molecular weight of the PEG affected the swelling and deswelling behaviours of poly(Nipa-Hema) gels.

It was observed that selectivity behaviour of temperature sensitive poly(Nipa-AA) gels in ethyl alcohol-water mixtures were effected by neutralization degree of acrylic acid. Poly(Nipa-AA) gels do not cause any composition change in ethyl acetate-water mixture via absorption. Swelling and deswelling behaviours of poly(Nipa-AA) gels were effected by the neutralization degree of acrylic acid.

Temperature and pH sensitive poly(Nipa-Hema-AAM) gels were found to be selective to alcohol in ethyl alcohol-water mixture and were selective to water in ethyl acetate-water mixture. Selectivity behaviour of the gels were affected by the gel composition and molecular weight of PEG's used during polymerization.

1. GİRİŞ

Ayırma proseslerinde kullanılan klasik yöntemlerin dışında düşük enerji ihtiyaçlarına bağlı olarak polimer jellerin kullanıldığı ayırma prosesleri, endüstriyel uygulamalar için gittikçe çekici olmaktadır. Polimer jeller, su veya uygun çözücünde şişmiş ağ yapılarıdır. Jeller, sulu çözeltilerden organiklerin ayrılmasında uygulama alanı bulmaya adaydırlar. Hidrojeller, özellikle son 30 yılda çocuk bezlerinde, iyon değiştirici reçinelerde, bio medikal malzemelerde veya kontrollü salınım yapan ilaçlarda dikkati çeken uygulama alanları bulmuşlardır (De Rossi,1991).

En önemli özellikleri, çözücü ile büyük hacimlere şişebilme ve spesifik çevre uyarıcılarına cevap verme yeteneği olan polimer jeller; hareketli, uyarıcıya duyarlı ve cevap veren jeller olarak adlandırılmaktadırlar. Jellerin çoğu polielektrolitlerdir. Jel özelliklerinde değişime neden olduğu kanıtlanan uyarıcılar, pH, iyonik kuvvet, elektrik alan, çözücü bileşimi, ışık, basınç ve sıcaklığı kapsar. Bu kadar çok uyarıcıya cevap verebilir başka tür bir madde yoktur (Gehrke, 1992).

Bir jelin şişme derecesi, (şişmiş kütlenin kuru kütleyle oranı) 1.2 nin altından 100ün üstüne; şişme/büzülme kinetiği zaman sabitleri, 1 sn nin altından 10^5 sn nin üstüne; katı geçirgenliği, geçirmezlikten yüksek geçirgenliğe, şeffaflığı tamamen opaklıktan tamamen transparanlığa ve mekanik özellikleri, katılıktan esnekliğe kadar değişebilir.

Değişimler, uyarıcı şiddetinin geniş bir aralığında dereceli olarak veya spesifik bir uyarıcıya karşı ani ve süreksiz olarak meydana gelebilir. Her ne kadar polimer jel alanındaki araştırmalar 1949 da Katchalsky tarafından başlatıldıysa da uyarıcıya cevap veren tek tip özellikli jellerin önemli uygulamaları 1980 lerin başından itibaren sonuç vermeye başlamıştır. Katchalsky polimerik asit çözeltileri üzerinde çalışmış ve zincirlerin polimerin iyonizasyon derecesindeki değişimle uzatılıp (gerilip) kısaltılabileceğini bulmuştur. Çalıştığı polimerler, pH a cevap olarak şişen ve büzülen çapraz bağlı, üç boyutlu ağ yapılar ya da jellerdi. O ve çalışma arkadaşları pH ve iyonik kuvvet değişimiyle çalışan birkaç cihaz tasarlamışlardır (Gehrke vd., 1992).

Tanaka ve arkadaşları, sıcaklıkla opaklaşıp şeffaflaşan poliakrilamid jelini 1975 yılında keşfetmişlerdir. Tanaka, jellerle yaptığı çalışmalarla çözücü konsantrasyonunda veya sıcaklıktaki küçük değişimlerle jelin defalarca şişip orijinal hacmine dönebileceğini buldu ve yeni bir araştırma alanını açmıştır.

Günümüzde bir uyarıcıya duyarlı ve cevap verebilen jeller üzerindeki araştırmaların çoğu sıcaklık ya da pH'daki küçük değişimlere cevap veren hidrojel üzerine yoğunlaşmıştır. Bununla beraber iyonik kuvvet, çözücü, basınç, ışık hassasiyeti ve elektrik veya manyetik alandaki değişimlere cevap veren veya glukoz gibi kimyasallara duyarlı jellerle de çalışılmaktadır (Ron Dagani, 1997).

Sıcaklıkta $+1^{\circ}\text{C}$ lik çok küçük bir uyarı, bazı jelleri, hacminin yüzlerce katına şişirebilir ya da büzebilir, akışkan içeriğini % 90 na çıkarabilir veya düşürebilir. Bazı jeller şişmez ancak fiziksel özellikleri değişebilir. Jellerin bu gibi davranışları onların, jel bazlı aktuatorler, valfler, sensörler, kontrollü ilaç salınım sistemler, robotik cihazlar, moleküler ayırma sistemleri ve oyuncaklar gibi pek çok alanda kullanılmalarına olanak tanır.

Urry ve diğerleri, 1993, iyonlaşabilen polipentapeptide'nin kuru ağırlığının 1000 katı ağırlığa ulaştığını gösteren ve potansiyel değişimlerine cevap veren bir jeli tanımlamışlardır. Osada, ve diğerleri, 1994, elektrik potansiyele cevap veren polielektrolit bir jelde gerilimin bir bıldırcın yumurtasını kaldırabileceğini ve taşıyabileceğini ilginç bir gösteri olarak sunmuşlardır. De Rossi ve arkadaşları elektriğe cevap veren jellerin ölçülü değişimini matematiksel olarak modellemişlerdir. Osada ve diğerleri, 1994, polielektrolit jellerin kullanımını, uygulanan elektrik potansiyeli sabitken jeldeki elektrik akımının tekrarlanan salınımlarına dayanan değiştirme tertibatları (switching devices) gibi tanımlamışlardır. Benzer davranış insan sinirlerinin elektriğe cevabında da gözlenebileceği için bu jeller suni sinirler olarak ta kullanılabilir.

Uyarılabilen jeller için en aktif uygulama alanlarından biri de eriyebilen maddelerin, özellikle ilaçların, insan vücudu içindeki kontrollü salınımıdır. Son zamanlarda bu konu üzerinde Gehrke ve Lee, Hoffman ve Urry yoğun olarak çalışmaktadır (Gehrke vd., 1998). Uygun uyarıcılara cevap verme bakımından jeller, kaynaktan ilacı pompalayan piston gibi genişletmek, jelden çözeltiyi sıkıştırarak kaynak etrafında büzerek veya açıp kapayarak ilacı

bırakmak membran jelin geçirgenliğini değiştirmek için kullanılabilir (Harland ve Ronald, 1992).

Uyarılabilen jellerin kontrol edilebilir geçirgenlik değişimleri, boyut veya yük seçimli tür ayırmaları başarmak için de kullanılmıştır. Örneğin Gehrke ve diğerleri makromoleküler çözeltileri ve iyonik çözeltileri ve iyonik çözünenleri konsantre etmek için pH duyarlı jelleri ve kömür çamurlarından suyu uzaklaştırmak için sıcaklık duyarlı jelleri kullanmışlardır.

Gehrke ve arkadaşları, 1998 yılında jel ekstraksiyonu ile ince kömür çamurundan suyun uzaklaştırılması için poli(nipa) (PNipa) jelini kullanan bir teknik geliştirmişlerdir. Teknik, düşük sıcaklıkta çamurdan suyu absorblamak için sıcaklığa duyarlı jelleri kullanır. Suyu alınmış çamurdan şişmiş jelin ayrılmasından sonra jel, absorbladığı suyu bırakmasına yol açan sıcaklık olan oda sıcaklığının üzerine yavaşça ısıtılır ve aynı şekilde tekrar tekrar kullanılabilir. Gehrke, PNipa jelinin denge ve kinetik özelliklerini değerlendirerek bu prosesteki kullanılabilirliğini araştırmıştır.

Jellerin organik çözücülerden suyun veya organiklerden organiklerin ayrılmasında yararlanılabilmesi üzerinde yapılan çok fazla çalışma yoktur. Dışarıdan uyarılma ile jellerin şişme ve absorpladıkları maddeyi bırakma özellikleri bu alanda kullanılabilme imkanlarını artırıcı bir faktördür.

Bu çalışmanın amacı, uyarıcılara duyarlı polimer jeller sentezlemek ve elde edilen jelleri ayırma sistemlerinde denemektir.

2. POLİMERLER

2.1 Polimer Biliminin Orijini ve Gelişimi

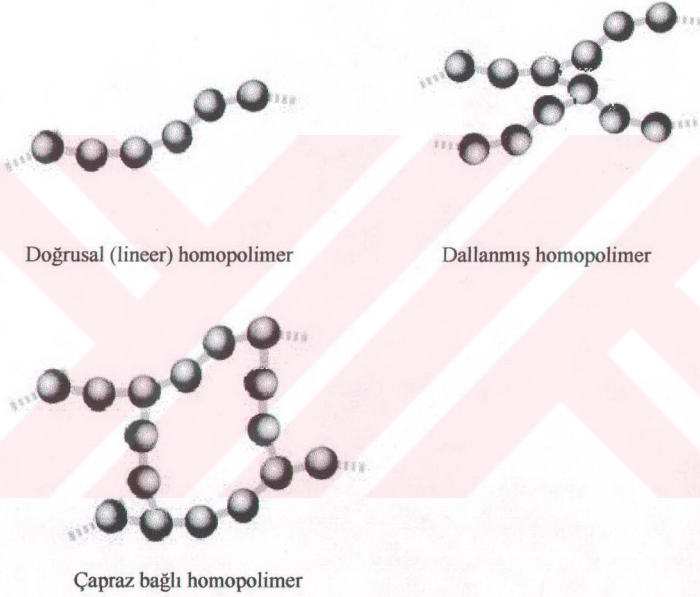
Polimer terimi birbirine bağlı çok sayıda tekrar eden birimin oluşturduğu çok büyük moleküller için kullanılır. Bu kelime Yunancada çok anlamına gelen poli ve kısım anlamına gelen meros kelimelerinden türemiştir. Bu kelime 1920 li yıllara kadar organik kimya kitaplarında geçmekle birlikte ancak bugünkü anlamından uzaktı (Nicholson, 1994). Bugünkü anlamını kazanması 1920 de Staundiger'in çalışmaları ile başladı. Bu tarihte Zürih Federal Teknoloji Enstitüsünde organik kimya profesörü olan Staundiger, ileri çalışmalarını yüksek molekül ağırlıklı bileşikler konusuna ayırdı. O zaman henüz 39 yaşındaydı ve dünyanın en prestijli üniversitelerinden birinde çalışıyordu. Çalışmaları özellikle ketonlar ve diazo bileşikler konusundaydı. Bu kararı doğrultusunda yaptığı araştırma sonuçlarında destilasyon ve kristalizasyonla saflaştırılamayan bu maddeleri bilim ortamına duyurma girişiminde bulundu. Onun bu girişimiyle uzun zincirli makromolekül kavramı da ortaya çıkmış oldu. 1923 yılında Du Pont firması Carothers adlı bilim adamının başkanlığında yeni makromoleküllerin sentezine başladı. 1926 yılınca Svenberg santrifüj yöntemi ile polioksimetilenin molekül ağırlığının 100.000 civarında olduğunu gösterdi. 1927 yılında (IG-Farben BASF) Bayer, Hoechst firmaları polistireni patent altında ürettiriler ve insanlığın hizmetine sundular. 1930 yılından sonra fiziksel ölçme yöntemlerinin hızla gelişmesi ile makromoleküllerin yapıları tam olarak aydınlatılmış ve yeni makromoleküller sentezlenmiştir. Makromoleküllerin önemini ve imkanlarını gören kimya endüstrisi de bu alandaki çalışmalarını hızlandırmıştır (Morawetz, 1995).

Polimer bilimindeki gelişim son 30 yıldır baş döndürücü bir hızla devam etmektedir. Polimerler ve uygulama alanları günlük hayatın ve endüstrinin vazgeçilmez bir parçası olmuştur. Polimerlerin günümüzde yoğun olarak çalışılan bir dalı da polimer jelleridir. Jellerle ilgili ilk dikkate değer çalışmalar 1940'lı yıllarda görülmüştür (Harland ve Ronald, 1992).

2.1.1 Genel bilgiler

Polimerler monomerlerin kimyasal reaksiyonu sonucunda meydana gelen makro moleküllerdir. Monomerler, polimerleri oluşturmak üzere zincirler şeklinde bir araya gelip, kimyasal olarak bağlanabilirler. Bu yolla lineer, dallanmış, ağ yapılı polimerler oluşabilir. Polimerler, büyük moleküller olarak bir arada genellikle kovalent bağlarla tutulurlar. Bir

polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler birbirinin tıpatıp aynısı moleküller olabileceği gibi iki veya daha çok çeşitli moleküller de olabilir. Bir polimer molekülünde bulunan ortalama monomer ünitesi sayısına polimerizasyon derecesi denir. Tek tür tekrar ünitesiyle oluşan polimerler homopolimer olarak adlandırılırlar. Homopolimerler lineer, dallanmış veya çapraz bağlı yapıda olabilirler. Bunlar şekil 2.1 de görülmektedir. İki farklı tekrar ünitesine sahip polimerler kopolimer, üç ayrı tür tekrar ünitesi içerenler ise terpolimer olarak adlandırılır.

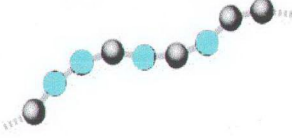


şekil 2.1 Homopolimer türleri

Kopolimerler dört grupta toplanabilir:

- 1) Rastgele kopolimer : İki ayrı tekrar ünitesinin molekülleri rastgele dizilmiştir.
- 2) Ardışık kopolimer : İki ayrı tekrar ünitesinin molekülleri dönüşümlü olarak sıralanmıştır.
- 3) Blok kopolimer : Bir tekrar ünitesinin molekülleri blok halinde birbirine bağlı olup, bir zincire öteki monomerin zinciri bağlanmıştır.
- 4) Aşı kopolimeri : Bir polimerin uzun zincirine öteki monomerin zinciri bağlanmıştır.

Kopolimer türleri şematik olarak Şekil 2.2'de görülmektedir



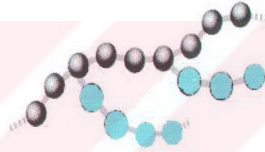
Rastgele kopolimer



Dönüşümlü (ardışık) kopolimer



Blok kopolimer



Aşı (graft) kopolimer

Şekil 2.2 Kopolimer türleri

Bir monomer, yeni bağlar oluşturan herhangi bir reaksiyon ile bir polimere dönüştürülebilir. Herhangi bir polimerizasyon şemasının esasını bir monomerin oluşturabileceği bağ sayısı teşkil eder. Corether, monomerin verilen bir reaksiyon için oluşturabildiği bu bağ sayısına fonksiyonlité demiştir. İki fonksiyonlu grup içeren monomerlerin birleşmesi ile lineer polimer molekülleri elde edilir. Çapraz bağlı yapılar 2 den fazla fonksiyonel grubu olan monomerler yoluyla oluşturulur.

Polimer zincirlerinin çapraz bağlanması başlıca iki yolla sağlanır. Birincisi vinil komonomerlerinin küçük miktarlarının söz konusu olduğu zincir polimerizasyonu teknikleri ikincisi ise fonksiyonel grupların görev aldığı adım polimerizasyonu teknikleridir. Kullanılabilen uygun polifonksiyonel bileşiklerin en önemlileri olarak poliepoksisler, haloepoksisler, polioller, poliasitler vs. sayılabilir (Baysal, 1981; Şenvar, 1986; Ricardo, 1994).

3. POLİMER JELLER

3.1 Genel Bilgi

Son yıllarda jeller üzerindeki araştırmalar dikkate değer bir artış göstermiştir. Çok eski zamanlardan beri jeller, bundan sonra hidrojjeller olarak ta bahsedilecektir, günlük yaşamımızla yakın ilişkidir. Jellerle ilgili çalışmaların son zamanlarda tekrar popüler olmasının sebebi jellerin her yerde bulunmasıdır. Örneğin, vücudumuzda, kornea ve bağlantı dokuları jellerdir. Karın ve akciğer gibi iç bölgelerin yüzeyi jellerle kaplıdır. Böbrek, kan ve hücreleri için membranlar da jellerdir. Bu membranların su ve katı molekül taşınımında yani bir anlamda ayırma işlemlerinde temel bir rol oynadığına inanılmaktadır. Çocuk bezleri ve peçetelerin hazırlanmasında süper absorban jeller kullanılır. Konvansiyonel hidrojjeller, kontakt lens ve yanık yaralanmalarında kullanıldıklarında bio tamamlayıcı gibi görünürler. Hayvan implantları ile yapılan çalışmalar sonucunda bunların insan vücudunda doku tamamlayıcı olarak kullanılabilecekleri sonucu çıkarılmaktadır. Bunların dışında hidrojjellerin birçok kullanım alanı daha mevcuttur (De Rossi,1991; Gehrke, 1992; Dagani, 1997).

Jeller, tıbbi ve ticari alanlarda önemli özellikler gösterirler. Son 20 yıldır pek çok araştırmacı biyotıp ve biyoteknoloji uygulamalarında hidrojjelleri geniş bir aralıkta araştırmaktadırlar. Biyolojik çevrelerde jeller, vücut dokularına benzer yüksek su içeriğine sahip olduklarında özellikle ilgi çekicidir. Hidrojjellerin bazıları konvansiyoneldir. Bazıları ise kendi ağırlıklarının misli ile su tutabilen türdeki jellerdir ve "süper absorban jeller" adı verilmektedir. Süper absorban jeller, sıcaklık ve pH gibi çevre şartlarına önemli bir duyarlılık ortaya koymazlar diğerlerinin uyarıcıya karşı verdikleri cevaplar çeşitli dereceldedir (De Rossi, 1991).

Jeller ile ilgili çalışmaların artmasıyla beraber jel tanımı da değişim göstermiştir. P.H. Hermans jeli, en az iki bileşenden oluşan ve her iki bileşenin sürekli ve iç içe bulunduğu, katılara özgü mekanik yapı olarak tanımlarken (1949), T. Tanaka (1987) jeli, solvent içinde şişmiş çapraz bağlı polimer ağ yapısı olarak tanımlamıştır. 1990 yılına gelindiğinde P.W. Atkins jel için "dispersiyon ortamının sol partikülleri tarafından tamamen adsorbe edildiği yarı-sert bir sol kütlesi" tanımını yapmıştır. O. Kramer (1994) ise, jel için, "iki veya daha fazla bileşenden oluşan yumuşak, katı veya katımsı bir maddedir ve jeli oluşturan bileşenlerden biri sıvı olup ortamda fazla miktarda bulunur" ifadesini kullanmıştır.

3.2 Süper Absorban Polimerler

Günümüzde süper absorbanlar olarak satılan polimerik maddeler literatürde su ile şişen polimerler olarak bulunur. Özellikle patent literatüründe; su bazlı jeller, hidrokolloid veya hidrokolloidal bileşimler, çözünmez fakat şişebilir jeller, polielektrolit jeller, polimerik tutucular ve benzeri çok çeşitli isimler altında bulunurlar (Peppas, 1990).

Bir süper absorbanı niteleyen en pratik tanım; kuru bir maddenin kendiliğinden kendi ağırlığının yaklaşık 20 katı kadar sıvı akışkanı emebilmesi olarak verilebilir. Bu işlem esnasında % 200 lük olağanüstü hacim değişimi olurken şişmiş madde orijinal kimliğini yitirmez. Bir tanecik hala tanecik, bir fiber hala fiber ve bir film hala film olarak ayırt edilebilir. Kuru süper absorbanın su absorpsiyonu sonucu oluşan hidrojel, akışa direnmek ve komşu partiküller ile birleşmek için yeterli fiziksel bütünlüğe sahip olmalıdır. Gerçek süper absorban hidrojel partikülleri, suyun fazlasına maruz bırakıldığında denge hacimlerine şişerler ve çözünmezler. Bunların şişme mekanizmalarının hareketi, çözünme mekanizmaları ile tam olarak aynıdır. Şişmiş polimerin gerçek anlamda çözünmesi, çapraz bağ gibi bazı ağ yapı bağ noktalarının varlığı nedeniyle engellenir.

Doğal ve birçok sentetik yüksek molekül ağırlıklı gumlar suda çözünen, sık sık hidrojel şeklinde ortaya çıkar. Bununla beraber eğer ilave bir akışkanla karışırsa, ki bunlara pseudo (yalancı) jeller denilmektedir, sonuçta tanecikliden homojen düzgün viskoza kadar değişen çözeltiler oluştururlar. Bu çözünebilir maddelerin, sümügümsü (zamk) bileşimler olarak adlandırılması daha uygundur. Eğer etkin çapraz bağ yapı çözülemez fakat şişebilir hale gelirse, genellikle sümügümsü bir yapıdan oluşan aynı polimerler süper absorban haline gelebilirler.

Sıcaklık ve pH'ın akıllıca kullanımı veya sulu polimer çözeltilerine çok değerlikli metal iyonlarının ilavesi, hidrojel oluşturmak için yaygın tekniklerdir ancak bunlar klasik süper absorban teknolojisinin dışında kalır. Jelatin jelleri, tam doğal gumlar ve sodyum silikat süper absorban polimer jellerden farklı düşünülmelidir. Anahtar fark spontaneliktir. İlk tipte jele yardım gerekirken ikinci tipte sadece suya maruz kalır (Peppas, 1990).

3.3 Hidrojeller

Hidrojeller ya da su içeren jeller, hidrofillik ve suda çözünmezlikle karakterize edilen polimerlerdir. Suda çözünmeyip şişebilen yani suyun büyük kısmını yapıları içerisine de alabilen, üç boyutlu polimerik şebekeler olup jelatin, agar ve alginatlar gibi hem doğal hem de sentetik polimerleri kapsamaktadır. Suda bir denge hacmine kadar şişerler fakat şekillerini korurlar. Hidrofillik, $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-CONH$, $-SO_3H$ vb. gibi hidrofil grupların varlığı dolayısıyladır. Çözünmezlik ve şeklin kararlılığı üç boyutlu ağ yapının varlığındandır (De Rossi, 1990).

Bilinen klasik jeller, hidroksietilmetakrilat (HEMA), polietilenglikolmetakrilat (PEGMA), ve metoksi sonlu türevleri (MPEGMA), akrilamid (AAM), N-vinilprolidon (NVP) ve polietilenoksit (PEO)'den sentezlenmektedirler

Hidrojellerin absorpladığı su miktarı oldukça büyüktür ve hatta kendi ağırlığının 1000 katına kadar ulaşabilir. Bu nedenle son yıllarda çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar.

Jeller, örneğin jelatin ve nişasta, yiyeceklerde kıvamlaştırıcı olarak kullanılmaktadırlar. İlaçlarda çözünürlük iyileştirici olarak veya kontrollü salınım için , özellikle ağızdan alınan ilacın çok çabuk diffüzlenmemesi veya uzunca bir zaman periyodunda serbest bırakılmasında, bazı hidrojellerden faydalanılmaktadır. Bitkilere sürekli su sağlanabilmesi toprağın şartlandırılması hidrojellerin ilavesi ile yapılabilmektedir. Teknik ve elektronik aletlerin korozyon ve kısa devre oluşumundan korunmasında, yüksek oranda absorplayıcı hidrojel oluşturuucu reaktifler kullanılmaktadır. Elektroforez ve kromatografide, jel yapısının ayırma difüzyon özelliklerinden faydalanılmaktadır. Fotoğraf teknolojisinde, ışığı geçirebilmeleri ve ışığa hassas bileşikleri bulundurulabilmelerinden dolayı hidrojeller kullanılmaktadırlar. Yumuşak kontak lens yapımında, (gaz ve nem değişikliğini göze aktarabilmelerinden dolayı) yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Hidrojel terimi genelde sentetikler ve kauçuğun yumuşaklığına benzerliklerinden ötürü suda şişen polimerler için sınırlı olarak kullanılmasına rağmen iyon değıştiriciler ve ayırma membranları da hidrojeller olarak adlandırılır. Bunların özellikleri, hidrofillik monomerlerin türü ve polimer ağının yoğunluğu ile belirlenir (Peppas, 1990).

Hidrojeller, taşıdıkları yüklere göre nötral hidrojeller, aniyonik hidrojeller, katyonik hidrojeller, amfolit hidrojeller; olarak farklı şekillerde sınıflandırılabilirler.

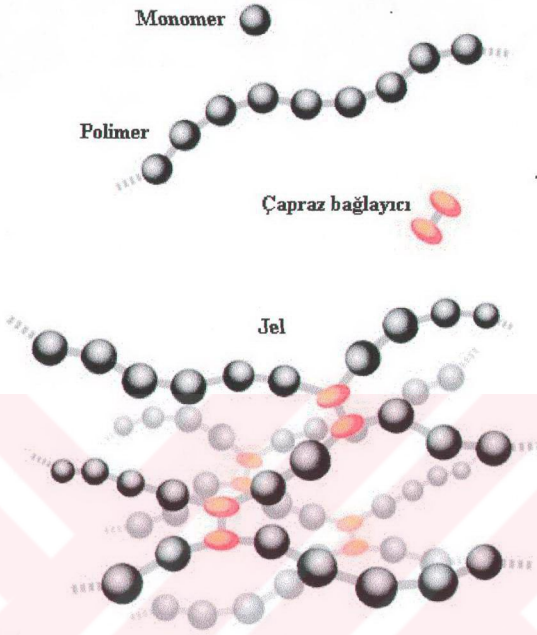
Mekanik ve yapısal karakteristiklerine göre afine ağ yapılar ve bileşik (fantom) ağ yapılar ya da aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

1. Metakrilik ve akrilik esaslı hidrojeller
2. Akrilamid (metakrilamid) hidrojelleri
3. N-vinil-2-pirolidin esaslı hidrojeller
4. Çapraz bağlı poli(vinil alkol) jelleri
5. Yüzey kaplayan hidrojeller
6. Heterozincir hidrojelleri
7. Polielektrolit kompleksler ve yüklü hidrojeller

3.3.1 Çapraz bağlanma , hidrojellerin eldesi ve yapısı

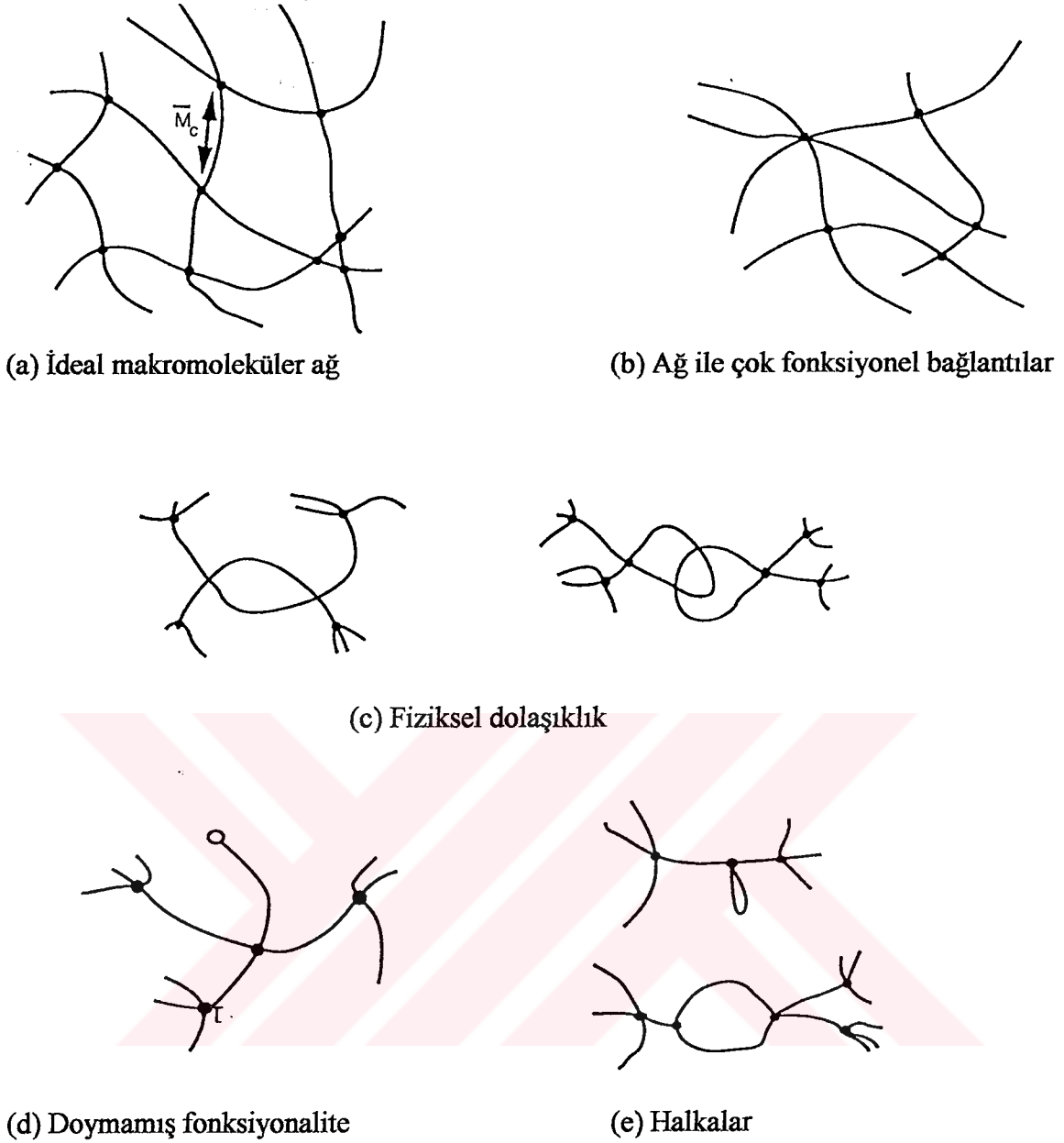
Çapraz bağlı yapılar 2 den fazla fonksiyonallitesi olan monomerler yoluyla oluşturulur. Bu yapılar şematik olarak Şekil 3.1 de görülmektedir.

Hidrojellerin hazırlanmaları, monomerlerin primer veya sekonder bağlarla polimerik şebekeler halinde çapraz bağlanması suretiyle gerçekleşebilir. Fiziksel olarak bağlanmış şebekelerde, şebeke yapısı ya Wan der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan etkileşimlerle ya da hidrojen bağları ile (genellikle çok değerlikli metal katyonları ile) olan sekonder bağlar vasıtası ile oluşturulabilir. Bu durumda, “iyonotropik jel” olarak adlandırılır. Primer bağlı şebekeler ise, ya bi fonksiyonel monomerler veya çok fonksiyonlu karşıt bağlanma vasıtası kullanmak ya da reaktif yan ve son gruplu zincirsel polimerler kullanmak suretiyle hazırlanabilir. Son gruplar özellikle biyopolimer şebekelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Kullanılan çapraz bağların miktarı arttıkça hidrojellerin şişme özelliği azalmaktadır (Peppas, 1990).



Şekil 3.1 Çapraz bağlanmanın şematik gösterimi

Hidrojeller, suda ya da çok miktarda su içeren biyolojik akışkanlarda çapraz bağlı yapıların şişmesiyle elde edilirler. Pek çok durumda çapraz bağlı yapının oluşumunun başlangıç aşamasında sistem henüz akışkan bir haldedir.



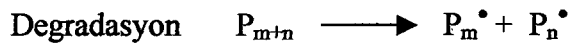
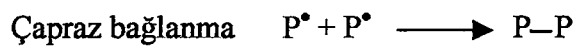
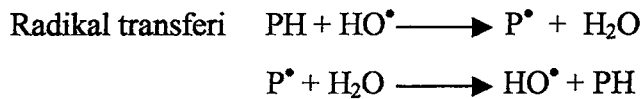
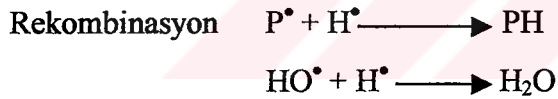
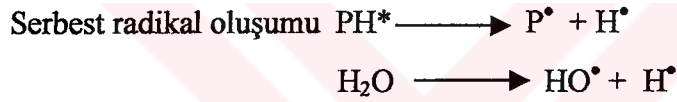
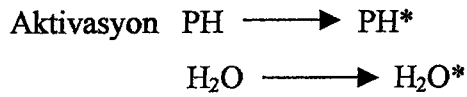
Şekil 3.2 Hidrojelde ağ yapılar

Hidrojellerin yapısal değerlendirmesi; çok nadiren gözlenen ideal yapıya uyar. Şekil 1a kovalent bağlarla oluşmuş dört fonksiyonel çapraz bağlar (bağlantılar) gösteren ideal bir makromoleküler yapıyı göstermektedir. Burada M_c çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığıdır. Bununla birlikte olası multi fonksiyonel bağlantıların varlığı veya fiziksel moleküler dolaşıklık (1c), yarı sürekli bağlantıların rolünü oynar. Molekülleri ideal olmayan hidrojeller daima olasıdır. Şekil (3.2) 1d ve 1e böyle iki arızayı gösterir. Bunlardan 1d de reaksiyona girmemiş fonksiyonalite, 1e de ise zincir halkası oluşumu temsil edilmiştir. Tüm bu farklılıklar bir polimer ağ yapısının fiziksel ve mekaniksel özelliklerine etkide bulunurlar.

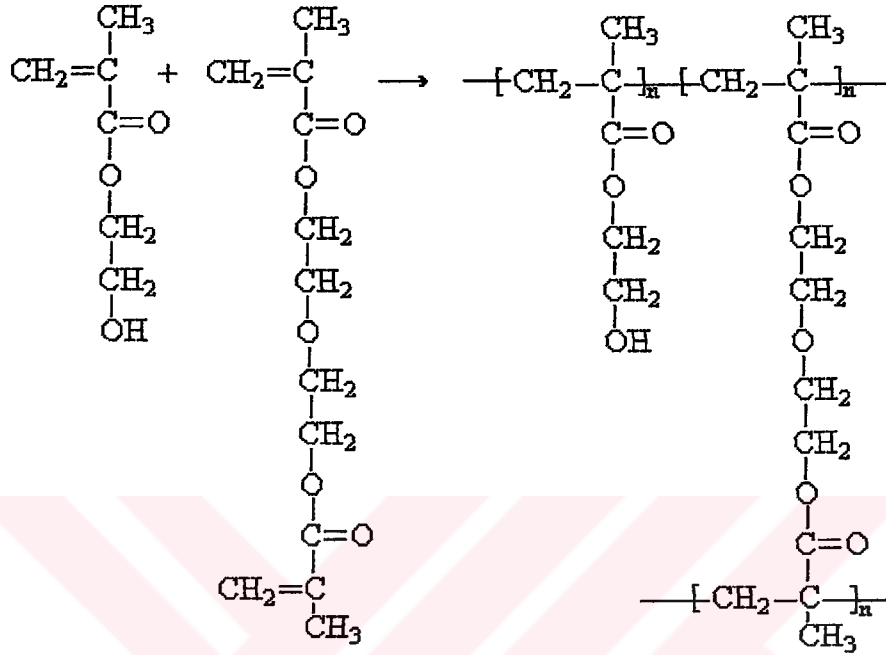
Bahsi geçen çapraz bağlı hidrojenlerin elde ediliş yolları pek çoktur. Böyle yapılar şu şekillerde elde edilebilirler :

- Işıma ile çapraz bağlanma
- Kimyasal reaksiyonlarla çapraz bağlanma

Bir polimerin çapraz bağlanmasında γ -ışınları,, x-ışınları veya uv ışınları ya da elektron ışınları demeti kullanılabilir. Tipik bir zincir reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir. Burada, PH çapraz bağlanmamış polimer bir yapıyı, a^* aktiflenmiş hali ve $a^\bullet$ bir serbest radikali gösterir.



İkinci metod, bir veya daha fazla monomerle ve bir, çok fonksiyonlu grup içeren monomer (az miktarda olan) arasındaki kopolimerizasyon/çapraz bağlanma reaksiyonudur. HEMA'nın EGDM le çapraz bağlanması bu şekildedir (Şekil 3.3).

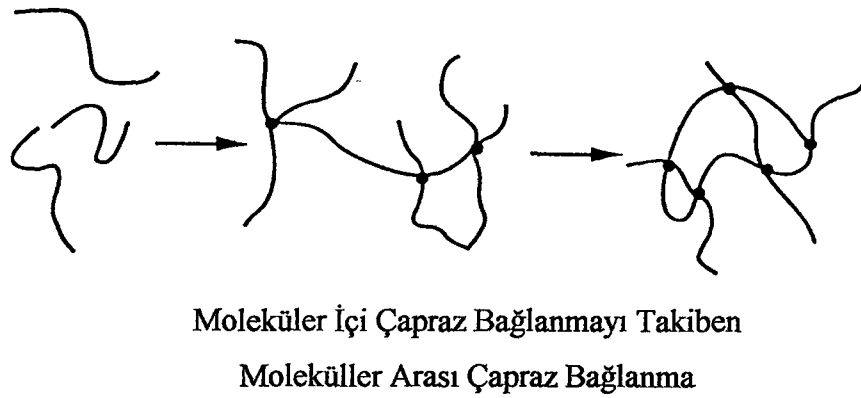
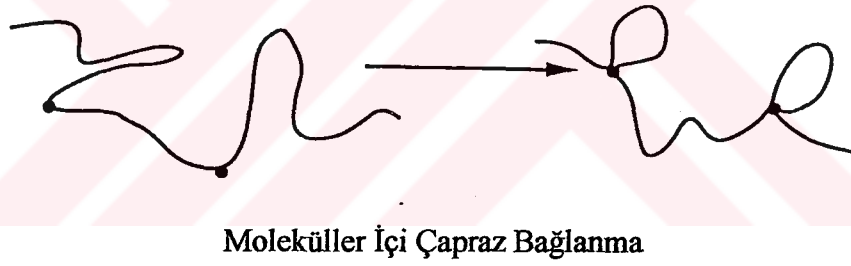
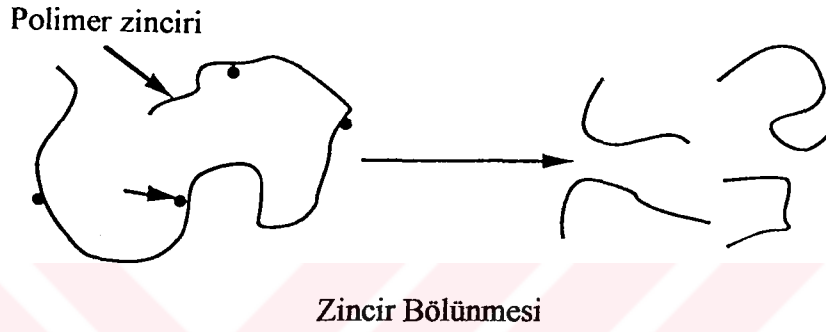
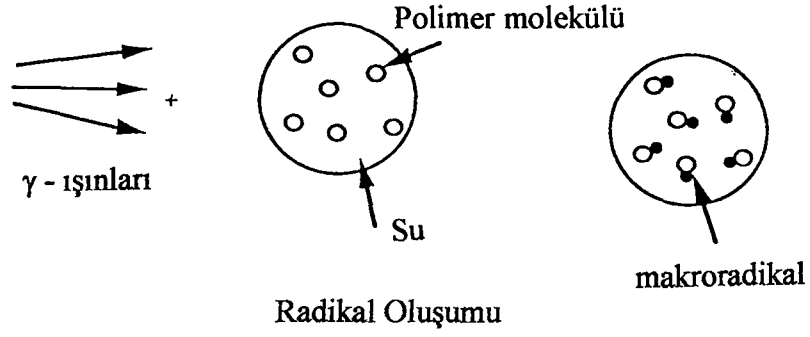


Şekil 3.3 HEMA ve EGDM in çapraz bağlanması

Çapraz bağlanma reaksiyonlarının kinetikleri ve mekanizmaları yakın zamanda çok geniş bir yelpazede çalışılmaktadır.

Polimer oluşumu esnasında meydana gelen bazı proseslerin şematik bir tasviri şekilde görülmektedir. Kimyasal çapraz bağlanma en az bir, küçük molekül ağırlıklı, iki fonksiyonel çapraz bağ ajanının kullanımını gerektirir. Bu ajan genellikle sahip olduğu iki veya daha fazla fonksiyonel grupları arasına iki daha uzun moleküler ağırlıklı zinciri bağlar.

Hidrojeller için, ağ yapının kimyasal olarak hazırlanması belli başlı iki teknikle yapılabilir. Birinci tekniğe göre (ağ yapının büyük kısmına uygulanan) lineer veya dallanmış polimerler, radyasyon kaynağının veya küçük bir kimyasal bileşiğin (aldehit gibi) varlığında çapraz bağlanırlar. Örneğin polivinil alkol glutaraldehit ile bu şekilde bağlanır.

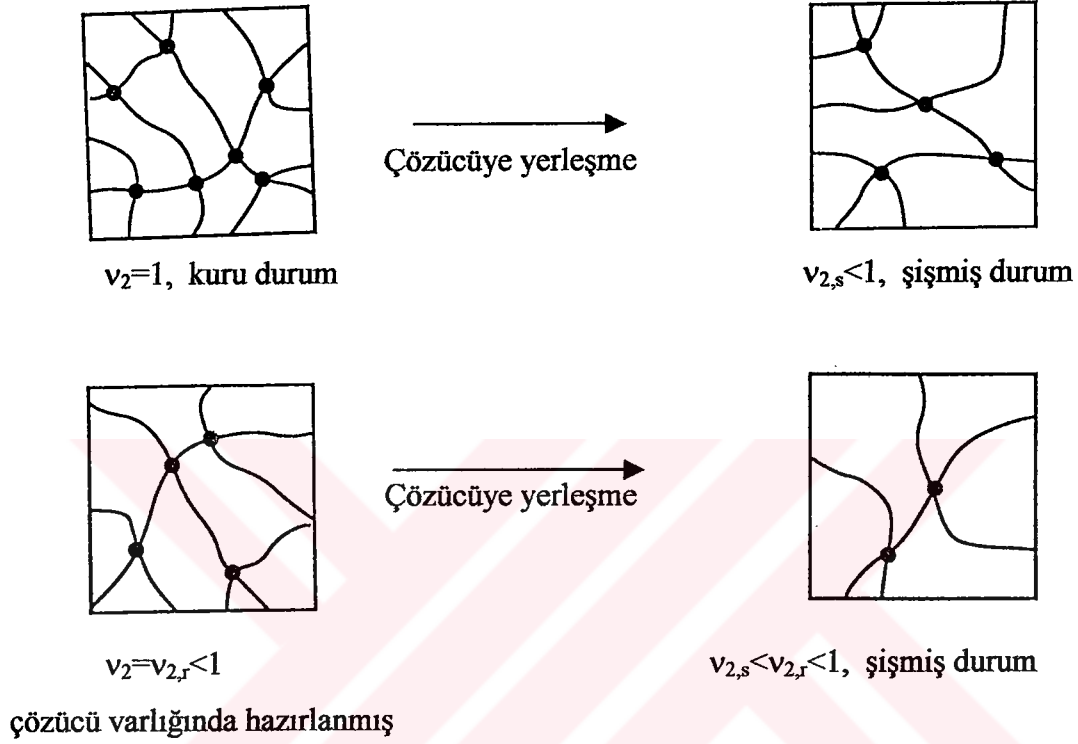


Şekil 3.4 Polimer zincirlerinin çapraz bağlanması

Diğer teknik ise lineer polimer zincirleri ve monomer kombinasyonunun bir bağlantı ajanıyla çapraz bağlanmasıdır. Bu tekniğe örnek olarak Poli(üretan/eter) hidrojenleri verilebilir.

3.4 Jellerin Şişme Davranışı

Su içindeki şişme davranışı hidrojin fiziksel davranışlarının en önemli kısmıdır. Jeli çözülmüş ağ yapıya dönüştürmek için su ile temasta bırakmak gereklidir. Şekil 3.5 de şişmenin iki olası şekli görülmektedir.



Şekil 3.5 Kuru ve kısmen şişmiş durumda şişme prosedürü

Burada v_2 kuru polimer örneğinin hacim kesridir. Polimer denge hacim kesri; $v_{2,s}$; kuru polimer örneği hacminin, bir çözücüde şişmiş hacmine oranıdır. $v_{2,r}$ ise bir çözücü ortamında hazırlanan polimer örneğinin çarpaz bağlanmadan sonra, ancak bir çözücüde şişmeden önceki hacim kesridir.

Bir kuru hidrofilik ağ suya yerleştirildiğinde, iki ardışık bağlantı arasındaki zincirler (genişlemiş haldeler, Flory); başlangıçta karakteristik oran C_n den veya bağ uzunluğu, l , bağ açısı θ dan ve makromoleküler ana zincirin olası dönme açısı ϕ den hesaplanabilen uçtan uca uzaklığı, r_0 ' ı gösterir. İlgili denklemler aşağıdaki gibidir.

$$C_n = \frac{r_o^2}{nl^2} \quad (3.1)$$

$$r_o^2 = nl^2 \left[\frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta} \right] \left[\frac{1 + \cos\phi}{1 - \cos\phi} \right] \quad (3.2)$$

Her iki bağıntıda da n , C-C yapılar için bağ sayısıdır ve denklem 3.3 den hesaplanabilir. Burada M_r tekrar eden birimin molekül ağırlığıdır.

$$n = \frac{2\overline{M_c}}{M_r} \quad (3.3)$$

Eğer bu ağ, su ile temasta bırakılırsa, makromoleküler zincirler nispeten iyi termodinamik uyumlulukları dolayısıyla, çözücü molekülleriyle etkileşir. Böylece ağ çözülmüş hale genişler. Flory Huggins teorisi bu karışma prosesi ile ilgili termodinamik nicelikleri hesaplamak için kullanılabilir.

Çapraz bağlı yapının geri çekme kuvveti termodinamik şişme kuvvetini dengeler. Spesifik bir sıcaklık ve çözücünde iki kuvvet eşit olduğunda dengeye ulaşılır

Termodinamik olarak denge, sıfıra eşit olan kimyasal potansiyelin toplam değişimi ihtiyacına dönüşür. Bu terim kimyasal potansiyeldeki karışma $(\Delta\mu)_{mix}$ ve elastik kuvvetlerin, $(\Delta\mu)_{el}$, etkilerini içerir. Böylece dengede 3.4 yazılabilir

$$(\Delta\mu)_{top} = (\Delta\mu)_{mix} + (\Delta\mu)_{el} \quad (3.4)$$

Eğer ağ anyonik ya da katyonik olarak yüklenmişse iyonik etkileşimler yüzünden $(\Delta\mu)_{iyon}$ ilave bir etki olarak düşünülmelidir. Bu durumda 3.5 yazılabilir

$$(\Delta\mu)_{top} = (\Delta\mu)_{mix} + (\Delta\mu)_{el} + (\Delta\mu)_{iyon} \quad (3.5)$$

Şişmiş bölgede iki ardışık çapraz arasındaki bir uçtan bir uca uzaklığın yeni değeri (r_s), aşağıdaki ifadeyle verilir, burada α zincir şişme oranıdır.

$$r_s = \alpha \cdot r_o \quad (3.6)$$

Şişme hacim derecesi Q, şişmiş haldeki bir örneğin gerçek hacminin kuru hacmine bölümüyle ifade edilir .

$$Q = v_2 s^{-1} = \alpha^3 \quad (3.7)$$

Özellikle biomedikal uygulamalarda bazı araştırmacılar, denge şişme davranışını tanımlamak için benzer parametreler kullanmayı tercih ederler. Bir başka tanımlama, şişmiş örnek ağırlığının kuru örnek ağırlığına oranı olan ağırlık şişme derecesi, q dur.

Polimer jelin şişmesini başlıca üç enerji terimi belirler

1. Karışma sonucu serbest enerji değişmesi :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

polimer solvent karışması sırasındaki entropi değişmesi daima pozitifdir ve jeli şişmeye zorlar ancak entalpi değişmesi (polimer – solvent karışma ısısı) genelde pozitifdir ve şişmeye karşı koyar.

2. Elastik deformasyon sonucu enerji değişmesi :

$$\Delta G_m' = \Delta H_m' - T \Delta S_m'$$

jel şiştikçe polymer zincirlerinin olası zincir konformasyon sayısı azalır dolayısıyla entropi azalır ve jel şişmeye karşı koyar.

3. Elektrostatik etkileşme sonucu enerji değişimi :

$$\Delta G_1 = -T \Delta S_1$$

Bu enerji terimi karşı iyonların jel içi ve jel dışı konsantrasyon farkı nedeniyle ve şişme yönündedir.

Genellikle yüksek şişme gösteren hidrojeller, selüloz türevleri poli(vinil alkol), poli(N-vinil-2-pirolidon) poliakrilatlar ve poli etilen glikoldür. Orta ya da az şişen hidrojeller PHEMA ve pek çok türevidir. Bununla beraber temelde hidrofilik bir monomerin kendinden daha fazla ya

da daha az hidrofil monomerler ile kopolimerizasyonundan istenilen şişme özelliklerine ulaşılabilir.

Çizelge 3.1 ve 3.2 de bazı önemli hidroksilat metakrilat polimerleri ve hidrojellerinin şişme karakteristikleri görülmektedir.

Polimerlerin şişme karakteristiği bilgileri, şişme denge derecesinin hidrojellerin çözünme difüzyon katsayısına etkisi dolayısıyla yüzey özellikleri, yüzey hareketliliği, optik özellikleri de etkiler.

Karşıt bağlı yapılar, çözücülerde çözünmez ancak şişebilirler. Polielektrolit olarak bilinen yapılar, hidrofil grupları içeren ve suda iyonlaşma özelliği olan monomerlerden oluşturulurlar. Bu tür karşıt bağlı polimer yapılar sadece su ile şişme özelliği gösterirler. Şişme oranı karşıt bağ yoğunluğu ile belirlenir.

Özel yapıları, jellerin çok farklı uygulamalarda kullanılabilmesine izin verir. Polimer jellerde kritik nokta ve faz geçiş prensipleri genel olarak polimer jelin ve sisteminin anlaşılabilmesi için önemlidir. Burada sentetik ve doğal polimerlerin tanımının ve moleküler etkileşimin altını çizmek gerekir.

Çizelge 3.1 Hidrojel eldesinde kullanılan monomerler (Peppas, 1990)

İsim	Kısaltma	Kimyasal yapı
Hidroksietil metakrilat	HEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Hidroksietoksietil metakrilat	HEEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Hidroksidietoksietil metakrilat	HDEEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Metoksietil metakrilat	MEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Metoksietoksietil metakrilat	MEEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Metoksidietoksietil metakrilat	MDEEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Etilen glikol dimetakrilat	EGDMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
N-vinil-2-pirolidon	NVP	$\text{CH}_2=\text{CHNCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
Metakrilik asit	MA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$
Akrilik asit	AA	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$

Çizelge 3.2 Bazı hidrojellerin hacimce denge şişme dereceleri (Peppas, 1990)

Homo veya kopolimer	Temel özelliği	Denge şişme derecesi (%)
PVA	I. X=H, Y=OH	60-95
PHDEEMA	II. X=CH ₃ , Y=COO[CH ₂ CH ₂ O] ₂ CH ₂ CH ₂ OH	>90
PMDEEMA	II. X=CH ₃ , Y=COO[CH ₂ CH ₂ O] ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	>90
PDHPMA	II. X=CH ₃ , Y=COOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	70-90
PHEEMA	II. X=CH ₃ , Y=COOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	80
PMEEMA	II. X=CH ₃ , Y=COOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	62
P(HEMA-co-NVP)	III. X=CH ₃ , Y=COOCH ₂ CH ₂ OH W=H, Z=pirolidon halkası	54-56
P(HEMA-co-MA)	III. X=CH ₃ , Y=COOCH ₂ CH ₂ OH W=CH ₃ , Z=COOH	46
PHEMA	II. X=CH ₃ , Y=COOCH ₂ CH ₂ OH	32-42
P(HEMA-co-MMA)	III. X=CH ₃ , Y=COOCH ₂ CH ₂ OH W=CH ₃ , Z=COOCH ₃	10-40
PMMA	I. X=CH ₃ , Y=COOCH ₃	0-1
Temel yapılar	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{--}[\text{--CH}_2\text{--CH--}]_m \\ \\ \text{Y} \end{array}$ Homopolimer (I) $\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{--}[\text{--CH}_2\text{--CH--}]_m\text{---}[\text{--EGDM--}]_n\text{---} \\ \\ \text{Y} \end{array}$ Kopolimer (II) $\begin{array}{c} \text{X} \qquad \qquad \text{W} \\ \qquad \qquad \\ \text{--}[\text{--CH}_2\text{--CH--}]_m\text{---}[\text{--CH}_2\text{--CH--}]_n\text{---}[\text{--EGDM--}] \\ \qquad \qquad \\ \text{Y} \qquad \qquad \text{Z} \end{array}$ Kopolimer (III)	

Şişme kabiliyetini etkileyen bir diğer parametre de hidrofilliktir. Özellikle poliakrilamid hidrojeller yan grubun hidrofilik gücüne bağlı olarak suda oldukça fazla miktarda şişerler. Genelde hidrofillik, -OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H gibi suda çözünen grupların varlığı ile artar. Düşük hidrofillik gösteren polimerler suda şişebilir, artan hidrofillik ile ise polimer suda çözünür hale geçebilmektedir.

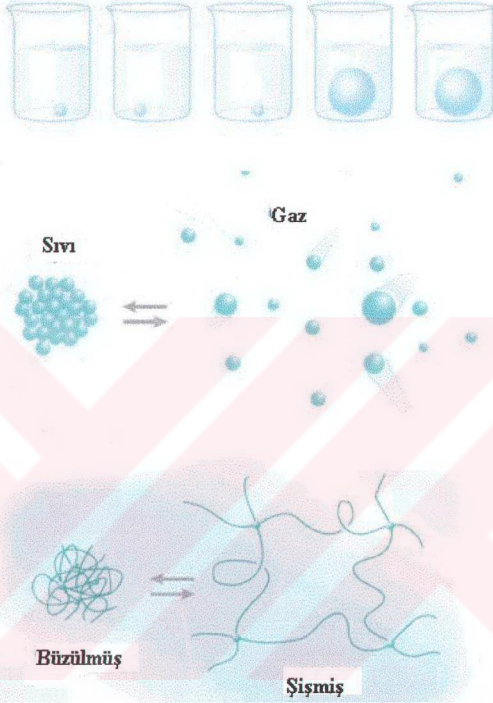
Çapraz bağ yoğunluğu, çapraz bağlar arasında tekrarlanan ortalama monomer birimi sayısının ifadesidir. Çapraz bağ yoğunluğu düştükçe, potansiyel şişme kabiliyeti büyüyecektir ancak jelin deforme olabilirliği de o kadar yükselecektir. Bireysel polimer zincirleri arasındaki kovalent bağlarla oluşan sonsuz üç boyutlu ağ yapı çapraz bağlanmanın en basit halidir. Ancak etkin çapraz bağlar pek çok şekilde olabilir.

Daha önceden de belirtilen bazı durumlarda ısısal çapraz bağlanma ya kendiliğinden olur ya da polimer zincirinde asılı bulunan (örneğin karboksil ve hidroksil) grupların arasındaki moleküler etkileşimden oluşur. Örnek olarak, N-alkoksümetilmetakrilamid (III) kopolimerlerinin alkoksümetilamid grupları, zincir üzerinde bulunan karboksilat gruplarının nükleofilik hücumuna uğrar, ısıtılması üzerine alkol moleküllerini kopararak çapraz bağlanma gerçekleşir. Polimerin çapraz bağlanma derecesi arttığında emme oranı ve jel kuvveti artar ancak emme kapasitesi azalır (Riccardo, 1994).

Bilindiği gibi, sentetik polimerlerin fiziksel özellikleri, gerek polimer zincirinin kovalent bağlarla çapraz bağlanması esnasında, gerekse polimer zincirlerinin oluşması esnasındaki şartlara dikkate değer ölçüde bağlıdır. Klasik polimerler geniş konsantrasyon aralığında iyi bir çözücü mevcudiyetinde oluşturulabilirler. Bunlar, çözücünün çıkarılması ve sonra geriye dönüşüyle büyük hacim değişimleri gösterirler. Bu yolla hazırlanan jeller düşük mekanik dayanıma sahiptir. Bunun yanında, jel oluşumu polimeri çözen ve çözmeyen çözücü karışımların (örneğin poliakrilamid için metanol su karışımı) varlığında gerçekleşirse bir faz ayrılması veya polimer zincirlerinin yeniden çözünmesi söz konusu olur. Dolayısıyla, makroetiküler gibi, kalıcı makroporoz yapıları sahip, şebeke şeklinde polimer zincirlerinin oluşumuna yol açan irreversibl zincir kümeleşmesi prosesine neden olur. Bunlar yüksek dayanıma sahiptirler ve çözücü değişimlerinden daha az etkilenirler ve adsorplayıcı hazırlanmasında idealdirler. Poliakrilamid hidrojel de bu tip çözücü karışımında hazırlanırlarsa makroporoz yapıda elde edilebilir ve adsorplayıcı olarak da kullanılabilirler. (Sherington and Hodge, 1988)

3.5 Jellerin Faz Geçişi

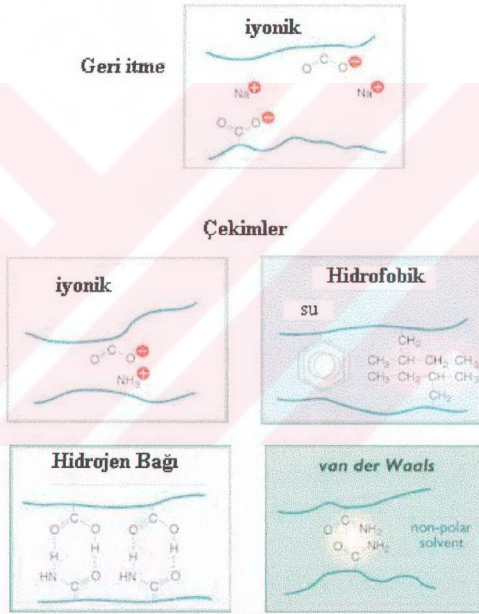
1970'li yıllarda jellerin çevre şartlarındaki küçük değişimlere cevap olarak şişmiş ve büzölmüş haller arasında ani bir değişim veya faz geçişine uğrayabildikleri keşfedilmiştir.



Şekil 3.6 Jellerin faz geçişi (hem sentetik hem de doğal jellerde hacim değişimi reversibildir)

Şişmiş ve çözünmüş iki farklı fazdan oluşan polimer jellerinde, sıcaklık, çözücü bileşimi, pH, iyonik bileşim, elektrik akımı, ısı ve moleküller gibi fiziksel veya kimyasal uyarıcılara cevapta, fazlar arasında hem sürekli hem de süresiz bir hacim geçişi olabilmektedir. Jelin faz geçişi göstermesi polimer ile ortamın arasındaki etkileşimin doğasına önemli oranda bağlıdır. (polimer-polimer etkileşimi ve polimerin konfigürasyonu). Jellerin faz geçişi Şekil 3.6 da şematik olarak görülmektedir.

Dört temel etkileşim, makromoleküllerin yapılarının ve spesifik fonksiyonlarının belirlenmesinde ve bunların yorumlanmasında, biyolojik tabiatlarında önemli bir rol oynar; Bu etkileşimler; hidrojen bağları, hidrofobik etkileşimler, Van der Waals etkileşimleri ve iyonik etkileşimlerdir. Moleküler tanıma; DNA iplikçikleri, antijen-antibody, alıcı-hormon, enzim-substrat ve aktin-miyosin iplikçikleri arasında oluşan boşlukta bu kuvvetlerin koordinasyonu ile yapılabilir. Büyüklük, sıcaklığa bağlılık ve sulu ortamda davranış tamamen bu temel kuvvetlerin miktarının farkıdır ve bu kuvvetlerin farkı çeşitli biyolojik fonksiyonların meydana çıkmasına izin verir. Polimerin faz davranışını bu kuvvetlerin nasıl belirlediğini anlamak önemlidir.



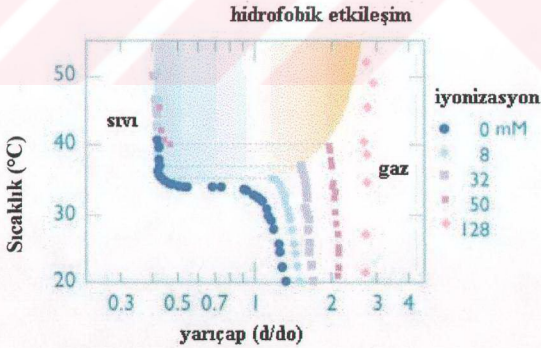
Şekil 3.7 Temel etkileşimler

Jelin faz geçişi, polimerin şişmesi ile bunu karşılayan elastik kuvvetlerin dengesinin bir sonucudur. En önemli geri tepki kuvveti etkisi, ağ yapıya iyonizasyon ile bir jel üzerine yüklenebilen aynı cins yüklü polimerler arasındaki elektrostatik etkileşimdir. Karşıt iyonlarla osmotik basınç, yayılma (büyüme) basıncına eklenir. Jelde meydana gelen tüm bu ana

kuvvetler faz geçişinin anlaşılmasında önemlidir (Hirokawa ve Tanaka, 1984, 1985; Tanaka, vd., 1985, Tanaka, 1986)

Van der Waals etkileşimine örnek olarak akrilamid jeli verilebilir. Kısmi hidrolize edilmiş akrilamid jel, aseton-su karışımında faz geçişi göstermektedir. Bu geçişin sebebi polimer-polimer etkileşimi yani Van der Waals kuvvetleri nedeniyle. Faz geçişin yeteri kadar büyük olabilmesi için ve polimer-polimer etkileşimin ortaya çıkması için suya zayıf ve polar olmayan bir solventin örneğin asetonun ilavesi yeterli olmaktadır. Çözücü bileşimi yanında, sabit sıcaklığın değiştirilmesiyle de faz geçişi gözlenir. Jel yüksek sıcaklıkta şişer ve düşük sıcaklıkta büzülür (Tanaka, 1980).

Akrilamidden daha fazla hidrofobikliğe sahip uç gruplu jellerle çalışan Hirokawa, 1984, saf suda aseton-su karışımından daha fazla faz geçişine uğrayan bir jel bulmuştur. Şekil 3.8 de sodyum akrilat Nipa kopolimer jellerin hacimleri suda, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlenerek Hirotsu vd., 1987 tarafından çizilmiştir. Bu jel basit bir çözücü likit içinde (faz geçişinin gözlemlendiği) çözücü karışımlarının aksine tektir. Nötralize edilmiş sodyum akrilatsız jel, $T=33^\circ\text{C}$ de 8 kat süresiz bir hacim değişimine uğrar. Sodyum akrilat konsantrasyonunun artması ile, geçiş sıcaklığı yükselir ve hacim değişimi büyür.



Şekil 3.8 N-isopropil akrilamid jelinin faz geçişi

Jelin düşük sıcaklıkta şişmesi ve yüksek sıcaklıkta büzülmesi ilginçtir. Bu durum Van der Waals etkileşiminin sebep olduğu geçişin tersine sıcaklık değişiminde, jel ve su arasındaki hidrofobik etkileşim nedeniyle. Başlangıçta su molekülleri daha düzenli yapıda olan ancak

düşük entropili, hidrofobik polimer zincirleri içindedir. Yüksek sıcaklıkta polimer ağ yapısı büzülür ve daha düzenlidir ancak su molekülleri polimer ağ yapısı dışındadır ve daha az düzenlidir. Jel, jel sistemine giren yüksek entropi nedeniyle büzülür (Hirotzu vd., 1987)

Hidrofobik etkileşimin tersine sıcaklığa bağımlı olarak saf suda faz geçişine uğrayan jeller üzerine çalışılmıştır. Faz geçişi, her biri diğerinin içine geçmiş iki farklı ağ yapı içeren (inter penetrating) polimer ağ yapısında (IPN) gerçekleşmektedir. Ağ yapılardan biri poli akrilik asit diğeri poliakrilamiddir. Orijinal jel Okana ve arkadaşları tarafından bulunmuş ve geliştirilmiştir. Bu jel, suda düşük sıcaklıkta kasılır ve sıcaklık yükselirken hacmi artar. Sürekli hacim değişimi 30 °C de ve nettir. Araştırmacılar asıl etkinin hidrojen bağları olduğunu ve ayrıca iki polimer arasındaki etkileşimin sonucu olan ve fermuar etkisi olarak adlandırılan önemli bir noktayı da belirtmişlerdir. Çeşitli polimer çiftlerinin çözeltilerinde polikompleks noktalar yaygın olarak çalışılmıştır (Hirotzu vd., 1987).

Ilmain ve arkadaşları, saf suda jelin iyonizasyonu ile IPN'nin kesikli hacim değişimine uğratmayı başarmışlardır (Ilmain vd., 1991).

Hem katyonik hem de anyonik gruplar içeren polimerler poliamfolitler olarak adlandırılırlar. Bu polimerler hem pozitif hem de negatif yüklenebilirler, kısa aralıklarda birbirlerini iterler ancak uzun aralıklarda etkileşirler. Miyaka ve Katmaya'nın çalıştığı jeller, nötr pH da kasılmış ve hem düşük hem de yüksek pH da şişmiştirler. Nötr pH da hem anyonlar hem de katyonlar iyonize olurlar, birbirlerini etkilerler ve jel büzülür. İyon gruplarından biri diğeri iyonlaşmadan kalırken nötralleşirse jel şişer. Hacim değişimi dereceli ve sürekli olur (Harland ve Prud'homme, 1992).

Yakın zamanlarda Annaka; akrilik asit ve metakrilamidopropil amonyumklorür poliamfolit kopolimer jelinde bir faz geçişi buldu. Geniş pH değişimlerinde düşük ve yüksek pH lar faz geçişine eşlik eder (Annaka ve Tanaka, 1993)

Faz geçişine neden olan her bir biyolojik etkileşimin esası, polimerlerin diğerleri ile nasıl etkileştiğinin genel bir resmini çizmemize izin verir. Her etkileşim bir büzülme meydana getirecek kadar güçlüdür ve vücut sıcaklığına yakın şişme geçişine izin verecek kadar zayıftır. Her etkileşimin doğasındaki fark; faz geçişinde (özellikle sıcaklığa bağlı ve heteresis boyutunda) net olarak açığa çıkar. Doğa, bu farklılıkları spesifik moleküler tanıma mekanizmaları, uç etkiler yaratmak için kullanır. Bu temel etkinin kombinasyonlarının

tanıtıldığı ve bunların dengelerinin pH, solvent bileşimi ve sıcaklık değişkenlerinin değiştirilerek çeşitlendirildiği jellerin faz davranışları üzerinde çalışılmaktadır (Tanaka, 1981; Hirose vd., 1987; Hirotzu vd., 1987; Sato vd., 1988; Tokuhito vd., 1991, Kokufuta ve Tanaka, 1991).

3.6 Uyarıcıya Duyarlı jeller

Çeşitli uyarıcılar jelde faz geçişine neden olur. Jellere bir uyarıcı uygulandığında jel cevap olarak faz geçişine uğrar.

3.6.1 Sıcaklığa duyarlı jeller

Hidrofobik polimerlerden faydalanılarak sıcaklıkla büzülebilene çeşitli jeller sentezlenmektedir. Ito, Hirasa, Otake ve Kudo'nun çalışmalarında istenilen geçiş sıcaklığına sahip bir jel üretmenin olası olduğu bildirilmektedir. Jel ile polimerlerin hidrojen bağları ve Wader Vaals etkileşimi sıcaklığa bağımlı etkileşimlerdir (Harland ve Prud'homme, 1992)..

Ito ve Fujishige, 1989, N-substitue akrilamid türevlerini ve bunların kopolimerlerini sıcaklığa duyarlı kopolimerler olarak sentezleyip karakterize etmişlerdir.

Masuda vd., 1994, bir akrilik monomer ile bir hidrofobik uzun alkil grubunun kopolimerizasyonu ile moleküler olarak düzenli yapıda, suda şişen hidrojel sentezlediler ve poli(SAcoAA) jelinin sıcaklıkla ve belli sıcaklıktaki gerilim modülünde ani bir değişimle düzenli-düzensiz faz geçişine uğradığını buldular.

Rathjen ve arkadaşları, 1995, sıcaklığa duyarlı pNipa hidrojelleri sentezlemişlerdir. Sıcaklığa duyarlı Nipa jellerinin sıcaklığa duyarlılıklarına, mekanik özelliklerine, geçiş sıcaklıklarına jellerin elde edilme sıcaklıklarının etkisini incelemişlerdir.

Wen Fu Lee vd 1997, N-alkoksiakrilamid ve N-bütillakrilattan, değişik besleme oranlarında bir seri sıcaklığa duyarlı kopolimerik jel hazırlamışlar ve jellerin şişme davranışında hidrofobik monomer etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri jelleri ilaç salınım sistemleri için kullanmışlar ve kafeinle büzülme kinetiği deneylerini yapmışlardır. Jellerin su içeriğinin jel kalınlığı, hidrojel bileşimi, çapraz bağ ajanı miktarı ile etkilendiğini göstermişlerdir.

Wen Fu Lee ve Shieh, 1999, Nipa, Akril amid ve Hema'nın çeşitli molar konsantrasyonlarında sıcaklığa duyarlı hidrojeller sentezlemişlerdir ve sıcaklık ile şişme davranışlarının nasıl etkilendiğini araştırmışlardır.

Dotcheva ve Tsvetanov, 1999, yüksek molekül ağırlıklı polietilen oksit/ N-isopropilakrilamid ve poli(N-isopropilakrilamid) esaslı karışık ağ yapıları elde etmek için gamma ve UV ışınımı kullanmışlardır. Elde ettikleri jellerin şişme geçiş sıcaklığının ve büzülmesinin hidrofilik polietilenoksit (PEO) zincirleri dolayısıyla saf PNipa'nın kinden yüksek olduğunu göstermişlerdir.

Richardson M.R. ve arkadaşları, 2000, sıcaklığa duyarlı poli(N-isopropilakrilamid) jelinin su-hava ara yüzeyindeki adsorpsiyon davranışını nötron yansıma metoduyla incelemişlerdir. poli(N-isopropilakrilamid) jellerinin poli(akrilamid) jellerinin tersine daha düşük yüzey gerilimlerinde katıların yüzeyine ve hava/su ara yüzeyine adsorbe olma eğilimlerinin daha fazla olduğunu belirtmişlerdir.

Virtanen, J., ve Tenhu, H., 2000, N-isopropil akrilamid ve poli(etilenoksit) kullanarak sıcaklığa duyarlı lineer graft kopolimerler sentezlemişler ve bunların davranış özelliklerini belirlemişlerdir.

3.6.2 İyon ve pH a duyarlı jeller

İyon ve pH değişimine cevap veren jellerle ilgili pek çok çalışma yapılmaktadır. Latha ve arkadaşları 1991 yılında yaptıkları çalışmada çapraz bağlanma vasıtası olarak MBAM kullanarak poliakrilamid jelleri sentezlemişler çapraz bağlanma ajanının, amin kapasitesi ve şişme özelliği üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Aynı çalışmada sentezledikleri jellerin pH değişimi ile ayrı ayrı Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarını tutma kapasitesindeki değişimini araştırmışlardır.

Kazanski ve arkadaşları, 1996, kısmi yüklü polietilenoksit ağ yapısını çok fonksiyonel polietilenglikol fosfat ve trietilenglisidil eteri çapraz bağlayıcı olarak kullanarak elde etmişlerdir. Elde ettikleri hidrojeller, polielektrolit ağ yapılarının şişme davranış karakteristiklerinin tüm özelliklerini göstermiştir. Elde ettikleri hidrojelin saf suda, NaCl çözeltisinde, ve potasyum sülfat çözeltisindeki hacim şişme derecelerini araştırdılar. Ortalama zincir uzunluğu, iyonik grup içeriği ve jelin yapısını şişme verileri ışığında değerlendirmişlerdir.

Kim ve arkadaşları, 1997, pNipa/poliüretan, ve pNipa/poliakrilikasit iç içe geçmiş polimer ağ yapılarını sentezlediler ve şişme ve ilaç salınım davranışlarını incelediler. PNipa/poliüretan yapısının mekanik dayanımı artırdığını ancak şişme ilaç salınım hızının hidrofobik karakterden dolayı azaldığını buldular. PNipa'nın geçiş sıcaklığının yapıya poliüretanın (PU) katılmasıyla az miktarda etkilendiğini belirlediler ve salınım davranışlarında pH etkisini incelediler.

Wen Fu Lee ve Shieh, 1999, Nipa, Akrilamid ve Hema'nın çeşitli molar konsantrasyonlarında pH a duyarlı hidrojel sentezlemiştir ve farklı pH'a sahip çözeltilerde şişme davranışlarının nasıl etkilendiğini araştırmıştır.

3.6.3 Sıcaklığa ve PH'a duyarlı jeller

İç içe geçmiş polimer ağ yapılı (IPN) hem sıcaklık hem de pH duyarlılığı olan polinipa/poliüretan, polinipa/Poliakrilikasit jelleri Young Ho Lim ve arkadaşları, 1997, tarafından çalışılmıştır. Young ve arkadaşları, poliüretan ağ yapının polimer jelin mekanik dayanıklılığını artırdığını ancak sahip olduğu hidrofobik karakteristiktan dolayı şişme ve ilaç salınım hızını azalttığını belirtmişlerdir. Her iki jel için de farklı sıcaklıklarda ve farklı pH lardaki şişme ve salınım davranışlarını incelemiştir.

Wen Fu Lee ve arkadaşları, 1999, sıcaklık ve pH a duyarlı poli(Nipa-Akrilamid-Hema) jelleri sentezlemiştir ve kullandıkları monomer oranının jelin uyarıcılara verdiği cevabı nasıl etkilediğini araştırmıştır. Sentezledikleri jellerin farklı sıcaklık ve pH larda, ilaç ve kafein sistemlerindeki şişme ve salınım davranışlarını incelemiştir.

L.H. Gan ve arkadaşları, 2000, suda çözünebilen ve uyarıcıya duyarlı poli(N-akrilol-N-propilpiperazin) jelleri sentezlemiştir. Gan ve arkadaşları, sentezledikleri jellerin kritik geçiş sıcaklığının 37 °C olduğunu belirlemişler ve jellerin faz geçiş sıcaklığındaki pH değişimlerine duyarlılıklarını incelemiştir jellerin hem sıcaklık hem de pH a yüksek duyarlık gösterdiklerini belirtmişlerdir.

3.6.4 Çözücüye duyarlı jeller

Çözücü bileşimin değiştirilmesi ile faz geçişine uğrayan jeller sentezlenmektedir.

A. Hiroki ve arkadaşları, 2001, poli(akrilol-1-prolinmetil ester) jellerinin metil, etil, propil ve t-butil alkol - su çözeltileri içindeki hacim faz geçişini araştırmıştır. Alkol-su çözeltilerinde alkol konsantrasyonunu % 0 dan % 100 e değiştirerek jelin şişme ve büzülme davranışına çözelti bileşiminin etkisini incelemiştir.

Kısmi hidrolize poliakrilamid, akrilamid/akrilik asit kopolimeri gibi iyonik gruplar içeren hidrojel ortamdaki aseton konsantrasyonunun % 0 dan % 100 e değişimi ile hacim faz değişimine uğrar (Ohmine ve Tanaka, 1982; Matsudo ve Tanaka, 1988).

He ve arkadaşları, 1996, stearyl akrilat ve akrilik asit kullanarak MBAM ile çapraz bağlı kopolimerik jeller elde etmişlerdir. Kristalin kenar zincirli kopolimerik jel filmlerini üç farklı karakterdeki çözücünde şişirmişler ve bunların yığılma yapılarını ve cevap verme özelliklerini araştırmışlardır.

3.6.5 Işığa duyarlı jeller

Işığa cevap vererek faz geçişine uğrayan jeller dizayn edilip sentezlenmektedir. Mamada ve arkadaşları 1990, Nipa ve ışığa duyarlı (fotosensetive) molekül bis(4-dimetilaminofenil)-4'-vinilfenil-metan-leusosiyanat kopolimer jellerini sentezlemişlerdir. Nipa jelleri sıcaklığa duyarlıydı ve sıcaklığa cevap olarak saf suda faz geçişine uğruyorlardı. Mamada ve arkadaşlarının sentezlediği jeller UV yayınımlı olmadan da sürekli ve net bir hacim değişimine uğramaktaydı. Oysa UV altında jeller süresiz bir hacim değişimi göstermiştir. Sabit tutulan bir sıcaklıkta ışık uzaklaştırıldığı zaman jeller uv ışık yayınımlına cevap olarak şişmiş ve büzölmüşlerdir. Mamada bunu UV yayınımlı ile oluşan siyonat iyonlarının osmotik basıncıyla açıklamıştır.

Bir diğçer çalışmada Suziki ve Tanaka, 1990, jel, Nipa ve klorofilin kovalent çapraz bağı ağ yapısından oluşmuş, kromofor ve sıcaklığa duyarlı bir jel kombinasyonu olarak sentezlenmiştir. Işığın yokluğunda, sıcaklık değıştirilirken jel hacim değışimi nettir ve süreklilik göstermiştir. Yayınım olduğunda geçiş sıcaklığı düşmüş ve ve yayınım başladığında hacim değışimi süresiz olmuştur. Faz geçişine, absorbsiyon ve daha sonrada kromoforlarla az enerjinin termal dağılımı dolayısıyla polimer zincirlerinin yerel ısınmasının sebep olduğu varsayılmıştır.

A. Eduardo ve arkadaşları, 1999, poliüretan-akrilat blok kopolimerlerinin içerdiği fotokromik bileşikler dolayısıyla ışığa duyarlılığının nasıl etkilendiğini incelemişlerdir. Fotokromik bileşikler olarak 6'-nitro spiropriran ve 6'-nitro-bis-spiropriran kullanmışlardır.

3.6.6 Elektrik alana duyarlı jeller

Elektrik bir alan altında faz geçişine uğrayan jeller sentezlenmektedir. Bazı jellerde faz geçişinden önce elektrik alan etkisiyle şişme ve büzülme görülmektedir (Osada vd., 1994; Gong ve Osada, 1995).

Osada ve arkadaşlarının, 1994, elektrik alana duyarlı jellerle ilgili çok sayıda araştırması vardır. Polimer ağ yapısının elektrofotorikliğinin faz geçişinden sorumlu olmadığı Tanaka,1982, ve jel içine eklenen ve taşınan mukavemet dağılımının faz geçişinden sorumlu olduğu Tanaka ve Gianetti, 1988 tarafından bildirilmiştir.

3.6.7 Biokimsaya duyarlı jeller

Belirli molekül türlerinin olduğu durumlarda faz geçişine uğrayabilen jeller geliştirilmektedir. Faz geçişine yakın bir yerde, jelin içine enzim ve reseptör gibi biyokimyasal aktif elementlerin gömülmesiyle bu geçiş meydana gelir. Hedef moleküller jele girdiğinde şişerek ya da büzülerek faz geçişi meydana getiren jel dengesinde dağılan aktif element diğer moleküllere dönüşür ya da bir kompleks oluşturur. Bu konuda pek çok çalışma vardır (Cremers vd., 1994; Gehrke vd., 1998).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- N-isopropil akrilamid ($\text{CH}_2\text{CHCOCNHCH}(\text{CH}_3)_2$) (Aldrich)
- 2-Hidroksietilmetakrilat ($\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (Merck) herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmaksızın kullanılmıştır.
- Akrilik asit (CH_2CHCOOH) (Merck) kullanılmadan önce içerisindeki hidrokinonun uzaklaştırılması amacıyla önce %0.5 lik NaOH ile daha sonra da pH ı 6.5-7 aralığına gelene kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkanırken tutmuş olabileceği su Na_2SO_4 kullanılarak giderilmiştir. Son olarak vakum destilasyonu ile saflaştırılarak kullanılmıştır. Destilasyon, polimerleşmeyi önlemek amacı ile, CuCl_2 varlığında gerçekleştirilmiştir.
- Akril amid ($\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$) (Merck)
- N,N,N,N-Metilenbisakrilamid ($\text{CH}_2\text{CHCONHCH}_2\text{NHCOCHCH}_2$) (Merck)
- Potasyumpersülfat (KPS) (K_2SO_4) (Merck)
- Tetrametiletildiamin ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$) (TEMED) (Riedel)
- N,N, Dimetilasetamid (NDMAM) ($\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$) (Lab-Scan)
- Polietilenglikol (PEG) ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$) (200, 1500, 4000) (Merck)
- Metanol (CH_3OH)(Merck)
- Etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)(Merck)
- Etil Asetat (Merck)
- pH=4 (potasyum hidrojen fitalat 50 mmol/litre) tampon çözeltisi (Radiomed)
- pH=10 (sodyum hidrojen karbonat 25 mmol/litre ve sodyum karbonat 25 mmol/litre) tampon çözeltisi (Radiomed)
- NaOH (Merck)
- Na_2SO_4 (Merck)

4.2. Kullanılan Cihazlar

- Gaz kromatografi (Shimadsu GC-9A)
- Kromotograf kolonu Propak T 80/100 (Alltech).
- Su banyosu (Ultratemp Julabo FP35, sıcaklık aralığı -20; +100 °C)
- Su banyosu (Kotterman, Labortechhnic, sıcaklık aralığı +20; +100 °C)
- Etüv (Galelenkamp)
- Vakum destilasyon sistemi, Vakum pompası (Edwards, B52208)

4.3 Polimerizasyon Yöntemi

Poli(Nipa) esaslı polimer jeller serbest radikal polimerizasyonu ile 1 mm kalınlığında, 10 mm çapında ve 100 mm uzunluğundaki cam deney tüplerinde sentezlenmiştir. Polimer jel eldesinde kullanılan tipik bir yöntem aşağıda verilmektedir. 1.5 g Nipa, 0.321 g HEMA ve 0.0597 g MBAM 5 ml hacimce % 50 lik metanol-su ortamında 0.2 gr PEG (farklı molekül ağırlıklarında) eklenerek çözündürüldü. Ortama 0.5 ml % 10 luk KPS çözeltisi ilave edilerek çözelti bir deney tüpüne alındı. Reaksiyon ortamından oksijenin uzaklaştırmak amacıyla deney tüpünden 10 dakika süreyle azot gazı geçirildi. Bu işlemi takiben deney tüpü kapatıldı ve + 4°C lik su banyosu içerisine yerleştirildi. Deney tüpü + 4°C de yarım saat bekletilerek ortamın + 4°C a ulaşması sağlandı. Bu aşamadan sonra kopolimerizasyon ortamına % 10 luk TEMED çözeltisinden 0.2 ml eklenerek polimerizasyon bu sıcaklıkta 24 saat sürdürüldü.

Tüm denemelerde ;

- Başlatıcı miktarı her zaman 0.2 gramdır (0.5 ml çözelti)
- TEMED'in % 10 luk çözeltisinden 0.2 ml kullanılmıştır.
- Çözelti ortamı 5 ml %50 lik (hacimce) metanol-su dur.
- PEG miktarı 5 ml çözelti içinde 0.2 gramdır.

4.4 Polimerizasyon Sonrası Yapılan İşlemler

24 saatlik kopolimerizasyon süresinin sonunda cam tüp kırılarak elde edilen polimer jel 24 saat süreyle 100 ml saf su ortamında karışma yoluyla, kullanılan PEG in uzaklaştırılması amacıyla, yıkanmış daha sonra +40 °C de vakum etüvünde 48 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulan jel örneği ince silindirler halinde kesilerek kullanılmıştır.

4.5 Absorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

Jellerin absorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır

$$Q = \frac{w_s}{w_d} \quad (4.1)$$

burada W_s jel örneğinin t anındaki ıslak ağırlığı W_d ise jel örneğinin kuru ağırlığıdır.

4.6 Şişme (Absorpsiyon) ve Büzülme (Desorpsiyon) Davranışının Belirlenmesi

Elde edilen jel örneklerinin şişme ve büzülme davranışlarının incelenebilmesi amacıyla jel örneklerine iki farklı yönde basamak etki uygulanmıştır. Jel örnekleri öncelikle +4 °C de incelenecek çözücü sisteminin 20 ml si içinde 48 saat bekletilerek bu sıcaklıkta denge absorpsiyonuna ulaşmaları sağlanmıştır. Aynı örnekler önceden +40 °C ye ısıtılmış olan 10 ml su içine alınarak jelin büzülme davranışının zamana karşı incelenmesi amacıyla farklı zaman aralıklarında tartımlar alınmıştır. Şişmiş jelin t anındaki ağırlığı (W_s) jelin yüzeyindeki sıvının süzgeç kağıdıyla uzaklaştırılmasından sonra tartılmasıyla belirlenmiştir. Jellerin içinde bulunduğu çözelti sistemine göre tutmuş olduğu çözelti içeriği aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su (Çözelti) İçeriği} = \frac{W_s - W_d}{W_s} \cdot 100 \quad (4.2)$$

4.7 Başlangıçtaki Şişme Hızının Belirlenmesi

Sentezlenen jellerin incelenecek sistemdeki başlangıç şişme hızları ilk 15 dakika için jelin bu sürede ulaşmış olduğu şişmiş ağırlığının kuru ağırlığına oranı olarak hesaplanmıştır.

4.8 Çözelti Bileşimlerinin Belirlenmesi

Sentezlenen polimer jellerin şişme, büzülme ve ayırmadaki seçiciliklerinin belirlenebilmesi için farklı konsantrasyonlarda su-etil alkol, su- etil asetat ve su-N,N-Dimetil asetamid çözeltileri hazırlanmıştır. Su-etil alkol ve su-etil asetat çözeltilerinin başlangıç ve jelin absorpsiyonundan sonraki bileşimleri bir gaz kromatograf kullanılarak belirlenmiştir. Gaz koromatografin çalışma şartları aşağıdaki gibidir.

Gaz kromatograf : Shimadsu GC 9A

Kolon : Alltech Propak T 80/100

Detektör : TCD

Detektör sıcaklığı : 130 °C

Enjeksiyon sıcaklığı : 130 °C

Kolon sıcaklığı : 110 °C

Taşıyıcı gaz : Helyum

Taşıyıcı gaz akış hızı : 55 ml/dakika

4.9 Jel Seçimliliğinin Belirlenmesi

Jellerin seçimliliği etil alkol-su ve etil asetat-su sistemleri için belirlenmiştir. Ağırlığı belirlenen çözeltinin başlangıç bileşimi gaz kromatograf ile belirlendikten sonra kuru jel çözeltinin içine konmuş ve +4 °C de 48 saat bekletildikten sonra denge absorpsiyon değerine ulaşan şişmiş jelçözelti ortamından uzaklaştırılarak çözeltinin son bileşimi yine gaz kromatograf ile belirlenmiştir. Jelin içindeki absorplanan çözeltinin su, etil alkol ve etil asetat konsantrasyonları, sırasıyla , C_{gw} , C_{ge} , C_{gas} , çözeltinin başlangıçtaki ağırlığı (G_i), çözeltinin son ağırlığı (G_f), jelin absorpladığı çözeltinin ağırlığı (G_g) ve çözeltilerin başlangıçtaki ve jel ortamdan uzaklaştırıldıktan sonraki konsantrasyonları yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Absorplanan çözeltinin ağırlığı : } (G_g) = \text{şişmiş jel ağırlığı} - \text{kuru jel ağırlığı} \quad (4.3)$$

$$\text{Çözeltinin son ağırlığı : } (G_f) = G_i - G_g \quad (4.4)$$

$$\text{Jel içindeki su konsantrasyonu} = C_{gw} = \frac{G_i C_{iw} - G_f C_{fw}}{G_g} \quad (4.5)$$

$$\text{Jel içindeki etil alkol konsantrasyonu} = C_{ge} = \frac{G_i C_{ie} - G_f C_{fe}}{G_g} \quad (4.6)$$

$$\text{Jel içindeki etil asetat konsantrasyonu} = C_{gea} = \frac{G_i C_{iea} - G_f C_{fea}}{G_g} \quad (4.7)$$

Jelin içinde bulunduğu çözeltideki bileşenlere karşı olan seçimliliği (seçimlilik faktörü) ise aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplandı :

$$\text{Su Seçimliliği (etilalkol - su çözeltisinde)} = \frac{C_{gw}/C_{ge}}{C_{iw}/C_{ie}}$$

$$\text{Su Seçimliliği (etilasetat - su çözeltisinde)} = \frac{C_{gw}/C_{gea}}{C_{iw}/C_{iea}}$$

$$\text{Etilalkol seçimliliği} = \frac{C_{ge}/C_{gw}}{C_{ie}/C_{iw}} \quad (4.10)$$

$$\text{Etilasetat seçimliliği} = \frac{C_{gea}/C_{gw}}{C_{iea}/C_{iw}} \quad (4.11)$$

Burada C_{iw} : çözeltinin başlangıçtaki su konsantrasyonu, C_{ie} : çözeltinin başlangıçtaki etil alkol konsantrasyonu, C_{iea} : çözeltinin başlangıçtaki etil asetat konsantrasyonu, C_{fw} :

çözeltilinin son su konsantrasyonu, C_{fe} : çözeltilinin son etil alkol konsantrasyonu, C_{fea} : çözeltilinin son etil asetat konsantrasyonudur.

4.10 Poli(Nipa-Hema) Jelleri

Bölüm 4.3 de anlatıldığı şekilde elde edilen poli(Nipa-Hema) jellerinin bileşimleri Çizelge 4.1 de verilmektedir. Poli(Nipa-Hema) jellerinin sentezi sırasında ortamda farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG ler de kullanılmıştır. Bu jellerin su, etilalkol-su (%40-60, % 96-4 ağı.), N,N-Dimetilasetamid - su (% 5-95, % 50-50, % 90-10 ve % 100 ağı.) sistemleri içinde şişme ve büzülme davranışları karakterize edilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen poli(Nipa-Hema) jellerinin bileşimleri

Kod	Nipa	HEMA	NMBA	PEG
	g	g, (% mol)	g (% mol)	MW (% w)
NH200	1.5002	0.0330 g (1.8)	0.0590 g (2.8)	200 (14.5)
NH1500	1.5003	0.0310 g (1.8)	0.0575 g (2.8)	1500 (14.5)
NH4000	1.5001	0.0300 g (1.8)	0.0565 g (2.8)	4000 (14.5)
IINH200	1.5009	0.0315 g (1.8)	0.0310 g (1.4)	200 (14.5)
IINH4000	1.5000	0.0700 g (3.8)	0.0310 g (1.4)	4000(14.5)

MW : Molekül ağırlığı

w : toplam monomer içeriğine göre ağırlık yüzdesi

4.10.1 Poli(Nipa-Hema) jellerinin başlangıç şişme hızları

Hidrojellerin şişme ve büzülme davranışları hidrojelin yapısına ve içinde bulunduğu ortam koşullarına bağlıdır. Farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG lerin de kullanılması ile sentezlenen Poli(Nipa-Hema) jellerinin su, etil alkol - su, NDMAM ve NDMAM-su sistemlerindeki başlangıç şişme hızları çizelge 4.2 de verilmektedir.

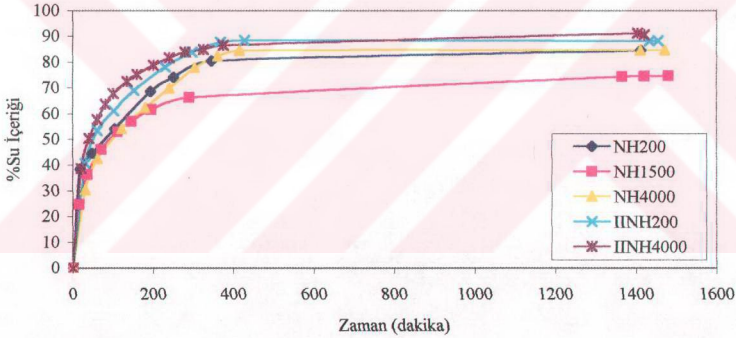
Çizelge 4.2 Poli(Nipa-Hema) jellerinin başlangıç şişme hızları (g/g)

Kod	Su % 100	Et Al. % 40 Su % 60	Et Al. %96 Su % 4	NDMAM %5 Su % 95	NDMAM %50 Su % 50	NDMAM % 90 Su % 10	NDMAM % 100
NH200	$2,67.10^{-2}$	$4,01.10^{-3}$	$2,20.10^{-2}$	$2,10.10^{-2}$	$1,15.10^{-2}$	$1,13.10^{-2}$	$4,60.10^{-2}$
NH1500	$2,10.10^{-2}$	$4,70.10^{-3}$	$2,03.10^{-2}$	$2,70.10^{-2}$	$2,40.10^{-3}$	$1,50.10^{-2}$	$2,70.10^{-2}$
NH4000	$1,45.10^{-2}$	$1,30.10^{-3}$	$2,01.10^{-2}$	$1,20.10^{-2}$	$1,60.10^{-3}$	$7,80.10^{-3}$	$1,50.10^{-2}$
IINH200	$3,10.10^{-2}$	$4,05.10^{-3}$	$2,05.10^{-2}$	$2,60.10^{-2}$	$5,10.10^{-3}$	$2,23.10^{-3}$	$2,40.10^{-2}$
IINH4000	$3,10.10^{-2}$	$4,40.10^{-3}$	$2,10.10^{-2}$	$3,60.10^{-2}$	$5,60.10^{-3}$	$1,40.10^{-2}$	$2,60.10^{-2}$

Çizelge 4.2 den görüldüğü gibi NH200, NH1500 ve NH4000 jellerinin ilk 15 dakikadaki şişme hızları, su ve saf NDMAM içinde polimerizasyon esnasında kullanılan PEG in molekül ağırlığının artmasıyla beraber artmaktadır. Çapraz bağlama ajanının jel içindeki içeriğinin etkisi yine Çizelge 4.2 den görülebilir. NH200 ve IINH200 in şişme hızları kıyaslandığında jel içindeki çapraz bağlayıcı miktarının yarıya düşmesiyle su içindeki şişme hızı $2.67 \cdot 10^{-2}$ den $3.10 \cdot 10^{-2}$ ye artmaktadır. Etil alkol -su çözeltisi için ise çapraz bağlayıcı miktarının değişiminin şişme hızına önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. NDMAM-su çözeltileri için, %5 NDMAM - % 95 su bileşimindeki çözelti hariç, çapraz bağlayıcı miktarının azalmasıyla başlangıç şişme hızlarının da azaldığı görülmektedir.

4.10.2 Poli(Nipa-Hema) jellerinin su içindeki şişme davranışı

Poli(Nipa-Hema) jellerinin denge su içerikleri Şekil 4.1 de gösterilmiştir.

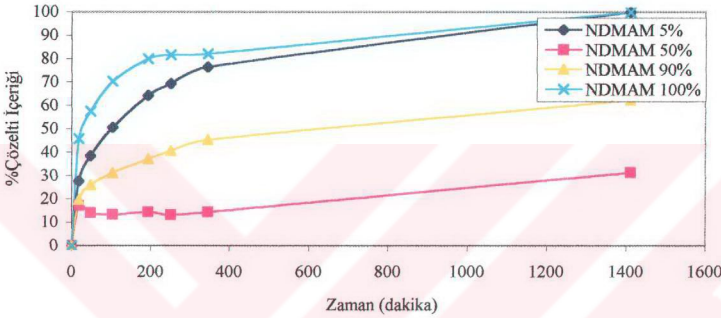


Şekil 4.1 Poli(Nipa-Hema) jellerinin denge su içeriği

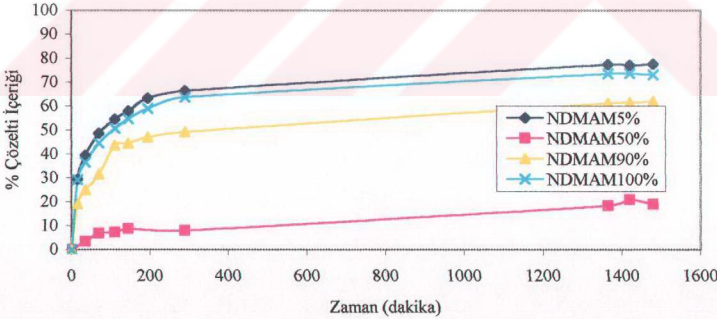
NH1500 jelinin denge su içeriği % 74.67 dir. Bu değer diğer jellerin denge su içeriklerinden (%84.74) yaklaşık % 10 daha düşüktür. Çapraz bağlayıcı ve HEMA miktarının değişmesi denge su içeriğini önemli oranda etkilememektedir. Jelin denge su içeriğini etkileyen en önemli faktör polimerizasyon esnasında kullanılan PEG in molekül ağırlığıdır.

4.10.3 Poli(Nipa-Hema) jellerinin NDMAM-su çözeltileri içindeki şişme (absorpsiyon) ve büzülme (desorpsiyon) davranışı

Poli(Nipa-Hema) jellerinin NDMAM ve NDMAM-su çözeltileri içindeki şişme davranışları Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4 de verilmiştir. Şişme grafiklerinden de görüldüğü gibi Poli(Nipa-Hema) jelleri çözelti bileşimine duyarlıdır.



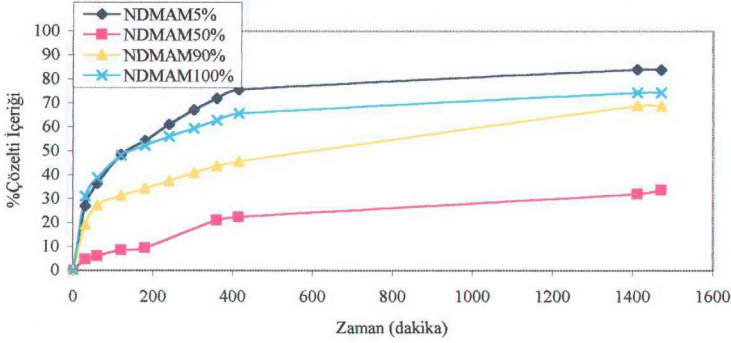
Şekil 4.2 NH200 jelinin denge çözelti içeriği



Şekil 4.3 NH1500 jelinin denge çözelti içeriği

NH200, NH1500 ve NH4000 jelleri % 5 NDMAM ve %100 (saf) NDMAM da yüksek absorpsiyon gösterirken % 50 NDMAM bileşiminde jellerin absorpsiyonu maksimum % 30 civarındadır. Kullanılan PEG in molekül ağırlığının değişimi ise jelin absorpsiyon

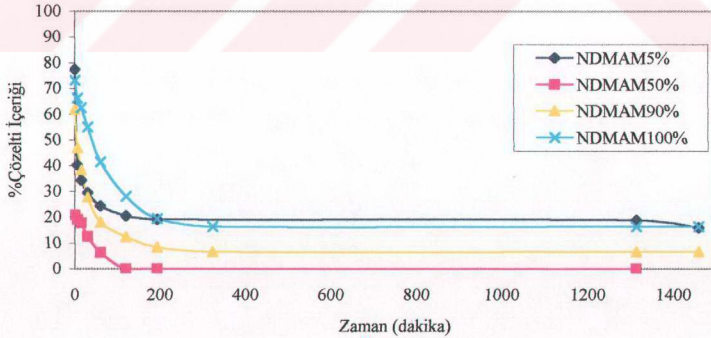
kapasitesini çok fazla değiştirmemekle beraber çözelti bileşimine duyarlılığı belirgin hale getirmektedir



Şekil 4.4 NH4000 jelinin denge çözelti içeriği

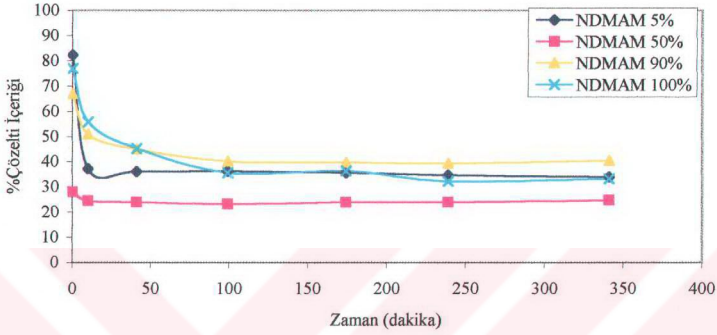
NH1500 jeli tüm çözelti bileşimlerinde diğer jellerden daha düşük absorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Poli(Nipa-Hema) jellerinin NDMAM ve NDMAM-su çözeltilerindeki büzülme (desorpsiyon) davranışları Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7 de verilmiştir.

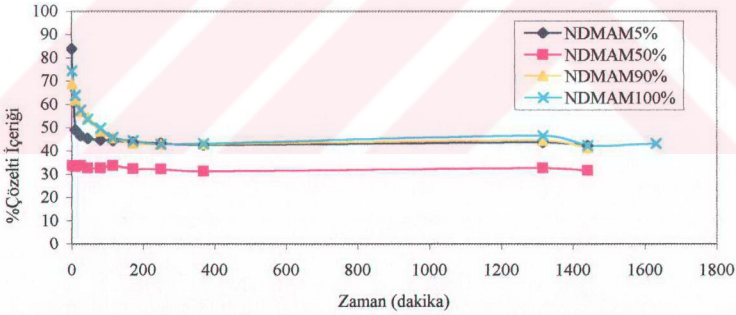


Şekil 4.5 NH1500 jelinin desorpsiyon davranışı

Şekil 4.5 den NH1500 jelinin tüm çözelti konsantrasyonları için jel içeriğinin büyük kısmını desorbe ettiği ve %50 NDMAM-%50 su bileşimindeki çözelti içeriğinin ise tamamını desorbe ettiği görülmektedir.



Şekil 4.6 NH200 jelinin desorpsiyon davranışı

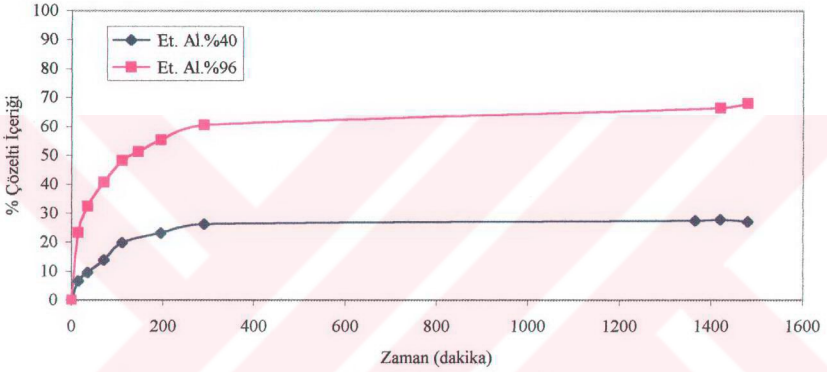


Şekil 4.7 NH4000 jelinin desorpsiyon davranışı

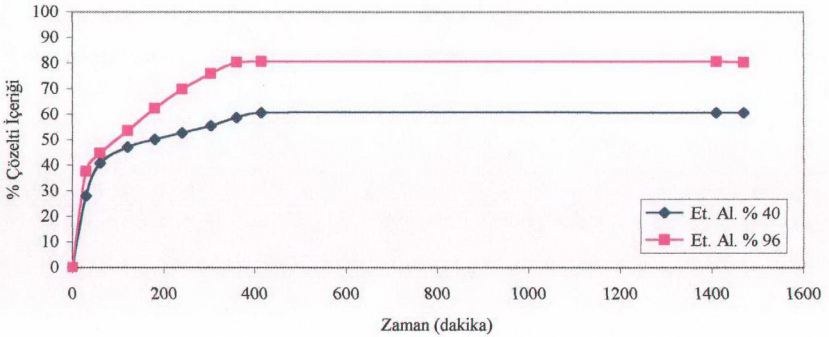
NH200 ve NH4000 jelleri, çözelti içeriklerinin NH1500 e göre daha azını desorbe etmektedirler ve %50 NDMAM - %50 su çözeltisi için en düşük desorpsiyonu göstermektedirler.

4.10.4 Poli(Nipa-Hema) jellerinin etil alkol-su çözeltileri içindeki şişme (absorpsiyon) ve büzülme (desorpsiyon) davranışı

Poli(Nipa-Hema) jellerinin etil alkol-su çözeltilerindeki şişme davranışları Şekil 4.8 ve 4.9 da verilmiştir. NH1500 ve NH4000 jellerinin %96 lık etil alkol çözeltisindeki absorpsiyon kapasitelerinin %40 lık etil alkol çözeltisindeki absorpsiyon kapasitesilerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. NH4000 jelinin absorpsiyon kapasitesi NH1500 jelinden daha yüksektir.

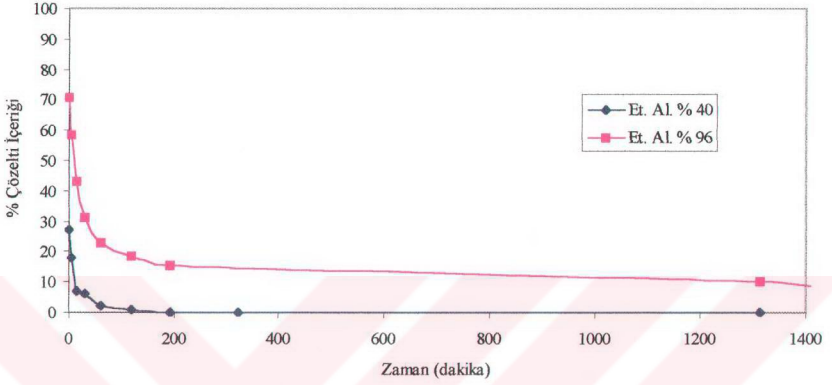


Şekil 4.8 NH1500 jelinin denge çözelti içeriği

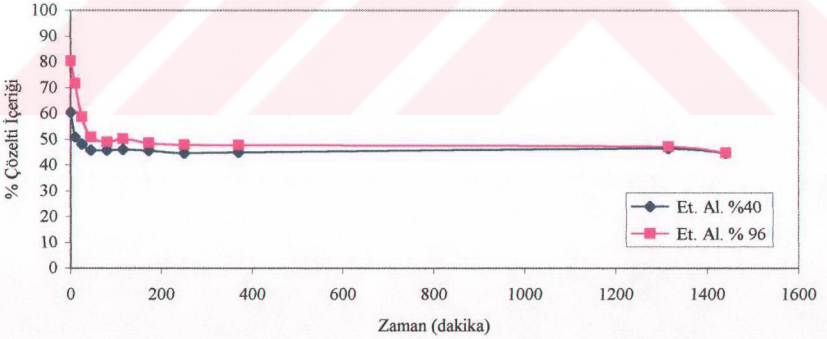


Şekil 4.9 NH4000 jelinin denge çözelti içeriği

Poli(Nipa-Hema) jellerinin etil alkol-su çözeltilerindeki büzülme (desorpsiyon) davranışları Şekil 4.10 ve 4.11 de verilmiştir. Yine NH1500 jelinin tüm çözelti içeriğinin tamamına yakınına desorbe ettiği görülmektedir.



Şekil 4.10 NH1500 jelinin desorpsiyon davranışı



Şekil 4.11 NH4000 jelinin desorpsiyon davranışı

4.10.5 Poli(Nipa-Hema) jellerinin etil alkol-su çözeltileri içindeki seçimlilik davranışı

Poli(Nipa-Hema) jellerinin etil alkol-su çözeltisindeki seçimliliğinin belirlenebilmesi için, etil alkol-su çözeltisinin bileşimindeki değişimi daha belirgin hale getirebilmek amacıyla, daha yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip yeni jeller sentezlendi. Bu jellerin bileşimleri çizelge 4.3 de verilmiştir. Poli(Nipa-Hema) jellerinin etil alkol-su çözeltilerindeki absorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.4 de görülmektedir.

Çizelge 4.3 Poli(Nipa-Hema) jellerinin bileşimleri

Kod	Nipa (mol %)	HEMA (mol %)	NMBA (mol %)	PEG MW (w %)
GC1	93.5	6.5	1.3	1500
GC2	97	3	1.3	1500
GC3	93.5	6.5	1.3	yok

Çizelge 4.4 Poli(Nipa-Hema) Jellerinin etil alkol - su çözeltisindeki absorpsiyon kapasiteleri (g/g)

Kod	% 17 etil alkol % 83 su	% 40 etil alkol % 60 su	% 96 etil alkol % 4 su
GC1	4.84	-----	10.67
GC2	5.84	-----	8.67
GC3	8.16	-----	9.82
NH200	-----	2.18	4.03
NH1500	-----	1.37	3.39
NH4000	-----	2.53	5.09
IINH200	-----	2.09	5.86
IINH4000	-----	2.06	5.009

Jel bileşiminin çözelti bileşimin değişimine olan etkisi Çizelge 4.5 de görülmektedir

Çizelge 4.5 Başlangıç ve jelin ortamdan uzaklaştırılmasından sonra GC ile belirlenen çözelti bileşimleri

Kod	Çözelti bileşimi (% ağı.)	
	Başlangıç	Absorpsiyondan sonra
GC1	Alkol 16.98 Su 83.02	Alkol 15.64 Su 84.36
	Alcohol 96.05 Su 3.95	Alkol 92.22 Su 7.78
GC2	Alkol 16.98 Su 83.02	Alkol 15.96 Su 84.04
	Alkol 96.05 Su 3.95	Alkol 92.02 Su 7.98
GC3	Alkol 16.98 Su 83.02	Alkol 16.03 Su 83.97
	Alkol 96.05 Su 3.95	Alkol 92,70 Su 7,30

GC1, GC2 ve GC3 jellerin için etil alkol-su çözeltilerindeki su ve alkol seçimlilikleri bölüm 4.9 da anlatıldığı gibi hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.6 da verilmiştir.

Çizelge 4.6 GC1, GC2 ve GC3 jellerinin seçimliliği

Jel	Seçimlilik faktörü		Seçimlilik faktörü	
	Çözelti I		Çözelti II	
	Su	Et. Alkol	Su	Et. Alkol
GC1	0.765	1.230	0.614	1.624
GC2	0.873	1.102	0.538	1.858
GC3	0.956	1.0500	0.547	1.854

Çözelti I : su % 83.02, etil alkol % 16.98

Çözelti II : su % 3.95, etil alkol % 96.05

Çizelge 4.6 dan da görüldüğü gibi Poli(Nipa-Hema) jelleri etil alkol-su çözeltilerinde alkole seçimlidir. Çözelti bileşiminde alkol konsantrasyonun artmasıyla alkole olan seçimlilik daha belirgin hale gelmektedir. Jel bileşiminde Hema miktarının artması da yine alkol seçimliliğini artırmaktadır. Aynı etki PEG kullanılmadan hazırlanan GC3 jeline de görülmektedir.

Polimer jellerin şişme ve büzülme davranışını etkileyen parametrelerden biri de, içinde bulunduğu çözeltinin yük yoğunluğu ve dielektrik sabitidir. Suya, etil alkol gibi, organik bir çözücünün eklenmesinin suyun dielektrik sabitini değiştirdiği ve düşürdüğü bilinmektedir (Kawaquichi ve Satoh, 1990).

Poli(Nipa-Hema) jellerinin şişme, büzülme ve seçimlilik davranışının etil alkol-su çözeltisinin dielektrik sabiti tarafından da etkilendiği düşünülmektedir. Bununla beraber, poli(Nipa-Hema) jellerinin etil alkole olan seçiciliğine jel bileşimindeki Hema'nın içerdiği OH grupları ile etil alkoldeki OH gruplarının etkileşiminin de etki ettiği düşünülmektedir.

4.11 Poli(Nipa-Akrilik asit) Jelleri

Bölüm 4.3 de anlatıldığı şekilde elde edilen poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin bileşimleri Çizelge 4.7 de verilmektedir. Nipa-akrilik asit jellerinin sentezi sırasında ortamda molekül ağırlığı 1500 olan PEG kullanılmıştır. Akrilik asidin nötralizasyon derecesinin jellerin şişme davranışına etkisi ve ayırma faktörüne etkisini incelemek amacıyla kullanılan akrilik asidin farklı derecelerde nötralizasyonu yapılmıştır.

Çizelge 4.7. Sentezlenen pol(Nipa-Akrilik asit) jellerinin bileşimleri

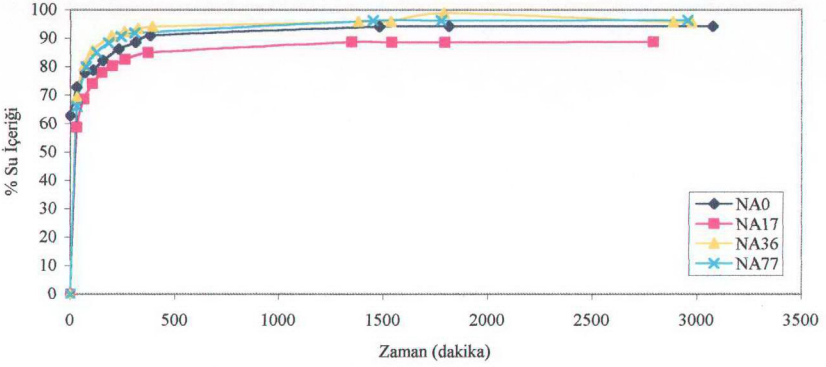
Kod	Nipa	Akrilik Asit	Asit Nöt. Derecesi	NMBA
	g	g (% mol)	%	g (% mol)
NA0	1.5010	0.0596 (2.5)	Yok	0.0308 (2.6)
NA17	1.5415	0.0630 (2.5)	17	0.0305 (2.6)
NA36	1.5238	0.0626 (2.5)	36	0.0319 (2.6)
NA77	2.1807	0.0903 (2.5)	77	0.0415 (2.6)

NA0, NA17, NA36 ve NA78 jellerinin jellerin su, etilalkol – su (% 20-80, % 96-4 ağı.), etil asetat - su (% 98-2) sistemleri içinde şişme davranışları karakterize edilmiştir.

4.11.1 Poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin su içindeki şişme davranışı

NA0, NA17, NA36 ve NA77 jellerinin su içindeki şişme davranışı Şekil 4.12 de verilmiştir

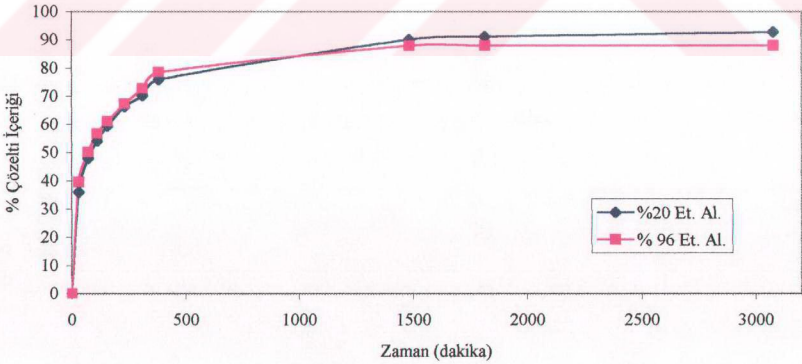
Şekil 4.12 den de görüleceği gibi poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin dengedeki su içerikleri değerleri birbirine yakındır. NA0 jeli için 94.24, NA36 jeli için 95.68 NA77 jeli için 96.36 dir.



Şekil 4.12 NA0, NA17, NA36 ve NA77 jellerinin denge su içeriği

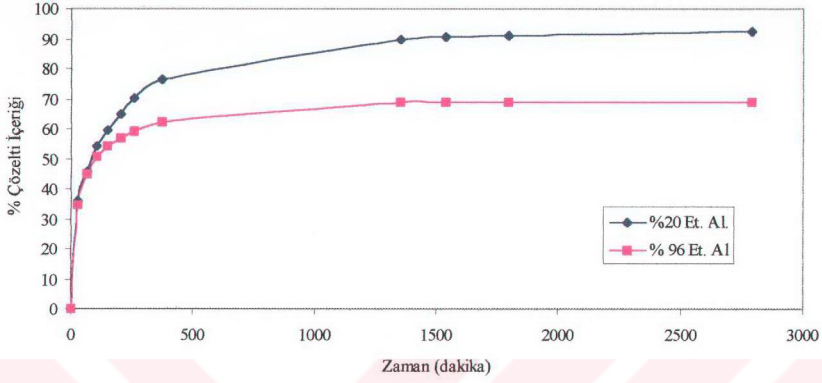
4.11.2 Poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin etil alkol-su sistemi içindeki şişme davranışı

NA0 jelinin etil alkol-su çözeltilerindeki şişme davranışı Şekil 4.13 de verilmiştir. Nipa-Hema jellerinin aksine NA0 jelinin düşük alkol konsantrasyonundaki çözelti denge içeriği, yüksek konsantrasyondaki çözelti denge içeriğinden daha fazladır.



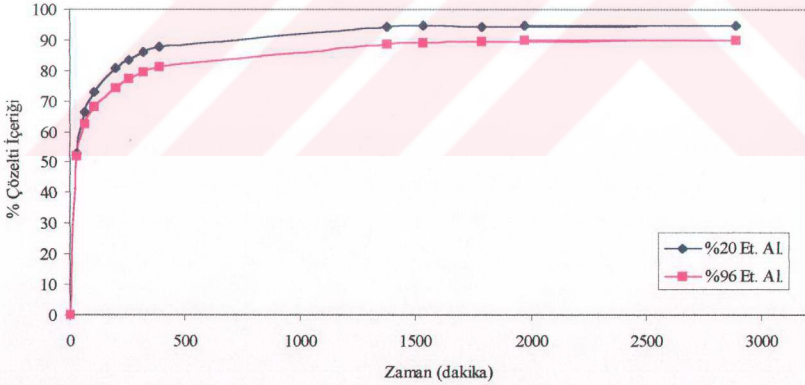
Şekil 4.13 NA0 jelinin denge çözelti içeriği

NA17 jelinin etil alkol-su çözeltilerindeki şişme davranışı Şekil 4.14 de verilmiştir.



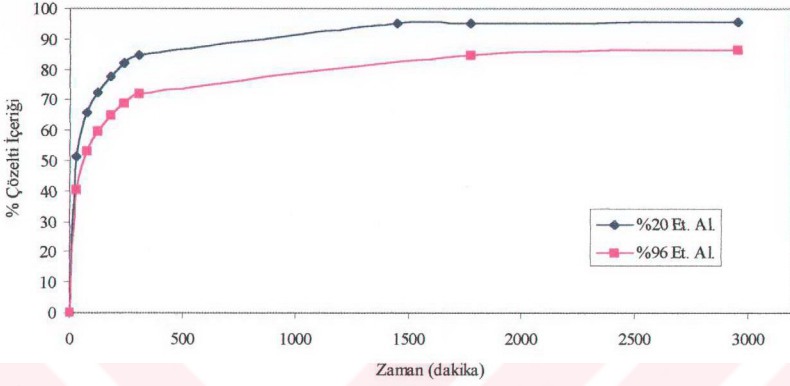
Şekil 4.14 NA17 jelinin denge çözelti içeriği

NA36 jelinin etil alkol-su çözeltilerindeki şişme davranışı Şekil 4.15 de verilmiştir.



Şekil 4.15 NA36 jelinin denge çözelti içeriği

NA77 jelinin etil alkol-su çözeltilerindeki şişme davranışı Şekil 4.16 de verilmiştir.

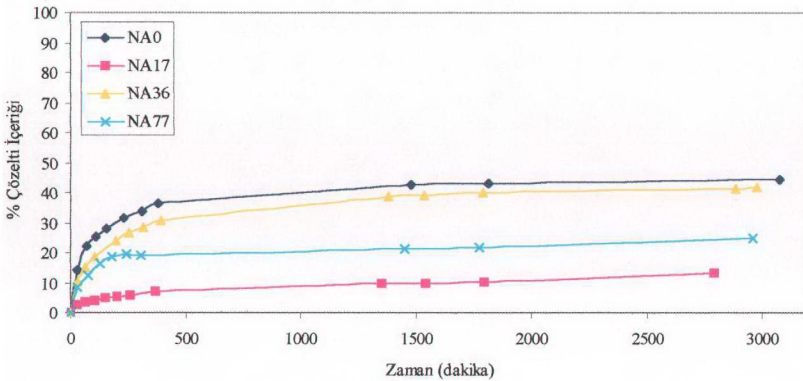


Şekil 4.16 NA77 jelinin denge çözelti içeriği

Jel içerisinde yer alan akrilik asidin nötralizasyon derecesinin artması ile jellerin çözelti bileşimine olan duyarlılığı artmıştır. En belirgin fark NA17 jelinde gözlemlenmiştir.

4.11.3 Poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin etil asetat-su sistemi içindeki şişme davranışı

Poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin % 98 etil asetat - %2 su çözelti sistemi içindeki şişme davranışı Şekil 4.17 de verilmiştir.

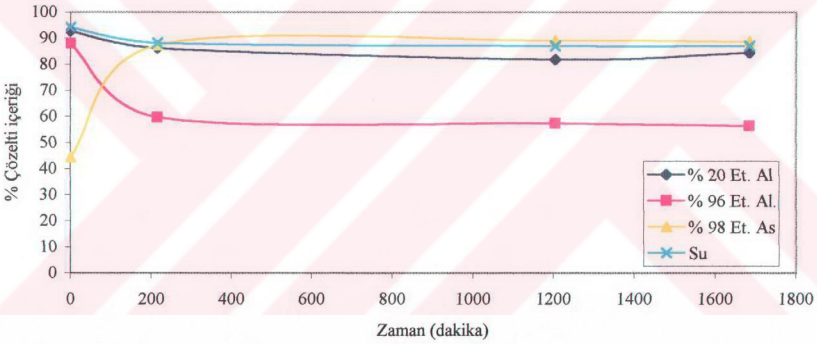


Şekil 4.17 NA0, NA17, NA36 ve NA77 jellerinin denge çözelti içeriği

4.11.4 Poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin su, etil alkol-su, etil asetat-su çözeltileri içindeki büzülme (desorpsiyon) davranışı

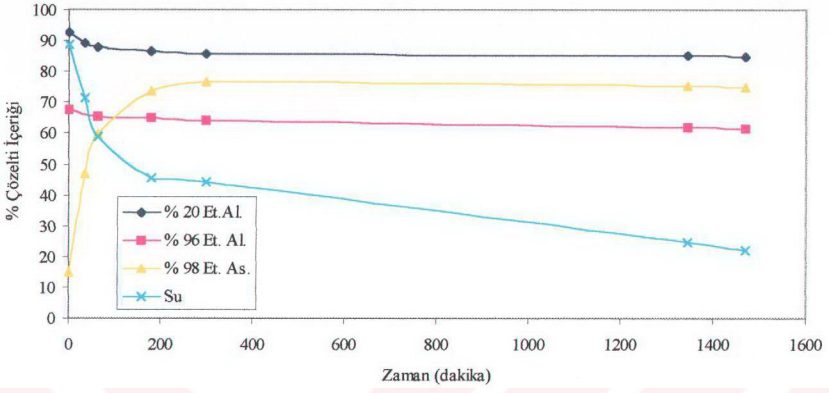
NA0, NA17, NA36 ve NA77 jellerinin su, etil alkol-su ve etil asetat-su çözeltileri içindeki büzülme (desorpsiyon) davranışları sırasıyla Şekil 4.18, 4.19, 4.20 ve 4.21 de görülmektedir.

Akrilik asidin nötralizasyon derecesi poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin faz geçiş sıcaklığını etkilemektedir. Kritik faz geçiş sıcaklığının altında jel şişmiş, hidrate olmuş ve hidrofiledir. Faz geçiş sıcaklığının üstünde ise jel büzülmüş, dehidrate olmuş ve hidrofobiktir. Faz geçiş davranışı jel bileşimindeki monomerlerin daha hidrofil ya da daha hidrofob olmasıyla kontrol edilebilir (Yoo, M.K. vd., 2000)

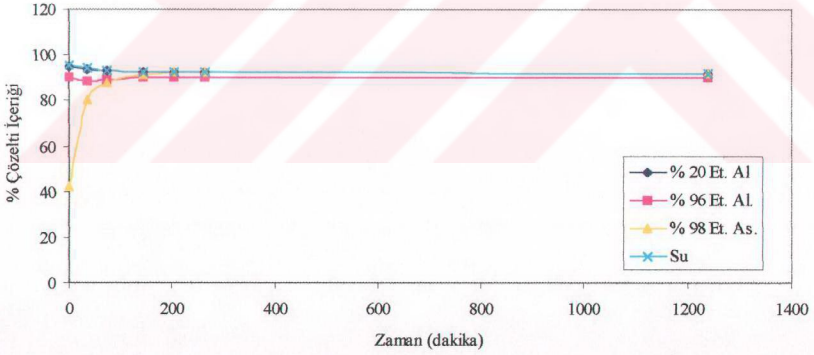


Şekil 4.18 NA0 jelinin desorpsiyon davranışı

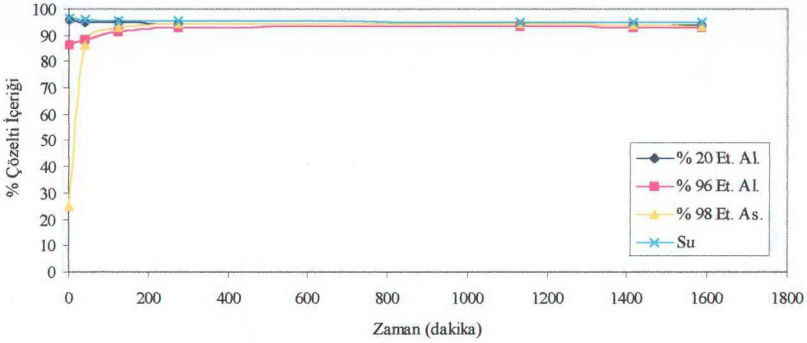
Çalışmalarımızda, poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin 40 °C de, %98 etil asetat -% 2 su çözeltisinde, bir büzülme davranışı göstermesi beklenirken jel hazırlanmasında kullanılan akrilik asit nötrale edildiği takdirde, tam tersine bir şişme davranışı göstermiştir.



Şekil 4.19 NA17 jelinin desorpsiyon davranışı



Şekil 4.20 NA36 jelinin desorpsiyon davranışı



Şekil 4.21 NA77 jelinin desorpsiyon davranışı

4.11.5 Poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin etil alkol-su, etil asetat-su çözeltileri içindeki seçicilik davranışı

Poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin nötralizasyon derecesinin jelin ayırma davranışına olan etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda başlangıç ve jel absorpsiyonundan sonraki çözelti bileşimleri Çizelge 4.8 de görülmektedir

Çizelge 4.8 Başlangıç ve jelin ortamdan uzaklaştırılmasından sonra GC ile belirlenen çözelti bileşimleri

Kod	Çözelti bileşimi (% ağı.)	
	Başlangıç	Absorpsiyondan sonra
NA17	Alkol 17.28	Alkol 16.67
	Su 82.72	Su 83.33
	Asetat 96.48	Asetat 96.44
	Su 3.52	Su 3.55
NA36	Alkol 17.28	Alkol 18.29
	Su 82.72	Su 81.71
	Asetat 96.48	Asetat 96.45
	Su 3.52	Su 3.55
NA77	Alkol 17.28	Alkol 16.21
	Su 82.72	Su 83.79
	Asetat 96.48	Asetat 96.18
	Su 3.52	Su 3.82

Her üç jel de, etil asetat-su çözeltisinin bileşiminde önemli bir değişime neden olmamıştır.

Etil alkol-su sistemi için bölüm 4.9 da anlatıldığı şekilde hesaplanan seçimlilik faktörleri Çizelge 4.9 da verilmiştir.

Çizelge 4.9 NA17 ve NA36, jellerinin seçimliliği

Jel	Seçimlilik faktörü	
	Su	Et. Alkol
NA17	2.88	0.346
NA36	0.435	2.29

Poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin etil alkol - su çözeltisindeki ayırma davranışının akrilik asidin nötralizasyon derecesinden etkilendiği görülmüştür. NA17 jeli %20 etil alkol - % 80 su çözeltisinde suya seçimlilik gösterirken NA36 jeli alkole seçimlilik göstermiştir.

4.12 Poli(Nipa-Hema-Akrilamid) Jelleri

İki farklı uyarıcıya (sıcaklık ve pH) duyarlı olarak poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jelleri, 4.3 bölümünde anlatıldığı şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen jellerin bileşimleri Çizelge 4.10 da görülmektedir

Çizelge 4.10 Sentezlenen poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin bileşimleri (Sentezlenen jellerin tümünde MBAM oranı toplam monomer miktarının molce % 5'idir

Kod	Nipa	HEMA	Akrilamid	PEG
	g (% mol)	g (% mol)	g (% mol)	MW (% w)
NHA1	1.0418 g (70)	0.2572 g (15)	0.1384 g (15)	300 (14.5)
NHA2	1.0466 g (70)	0.2521 g (15)	0.1311g (15)	4000 (14.5)
NHA3	0.9110 g (50)	0.3187 g (15)	0.4174 g (35)	300 (14.5)
NHA4	0.9203 g (50)	0.7203 g (35)	0.1650 g (15)	300 (14.5)
NHA5	0.9273 g (50)	0.5044 g (25)	0.1330 g (25)	300 (14.5)
NHA6	0.9302 g (50)	0.5042 g (25)	0.1344 g (25)	300 (7.5)

MW : Molekül ağırlığı

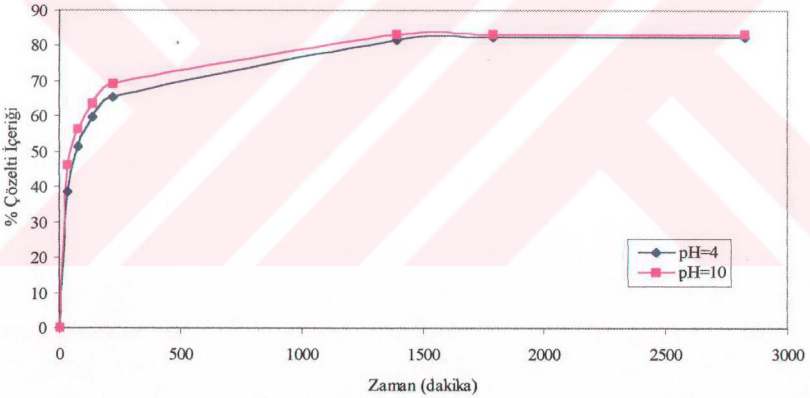
w : toplam monomer içeriğine göre ağırlık yüzdesi

4.12.1 Poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerininin pH ve sıcaklığa duyarlılığı

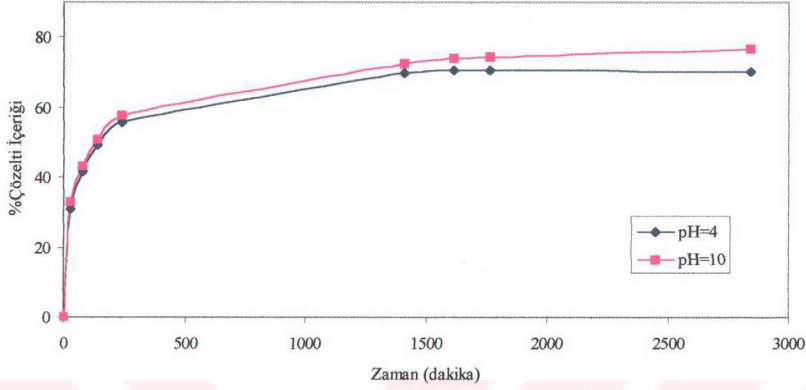
Poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin hem sıcaklığa hem de pH a olan duyarlılıklarını belirlemek amacıyla iki farklı pH değerindeki tampon çözeltide (pH=4 ve pH=7) ve iki ayrı sıcaklıkta (+4 °C ve + 30 °C) şişme davranışları incelenmiştir.

NHA1 jelinin pH=4 ve pH=10 için 4 °C deki şişme davranışı Şekil 4.22 de ve 30 °C de ki şişme davranışı ise Şekil 4.23 de görülmektedir.

NHA1 jelinin pH=4 ve pH=10 tampon çözeltileri için absorpsiyon kapasiteleri 4 °C de (sırasıyla, 82.47 ve 83.20) 30 °C deki absorpsiyon kapasitelerinden (70.16 ve 76.54) daha yüksektir.

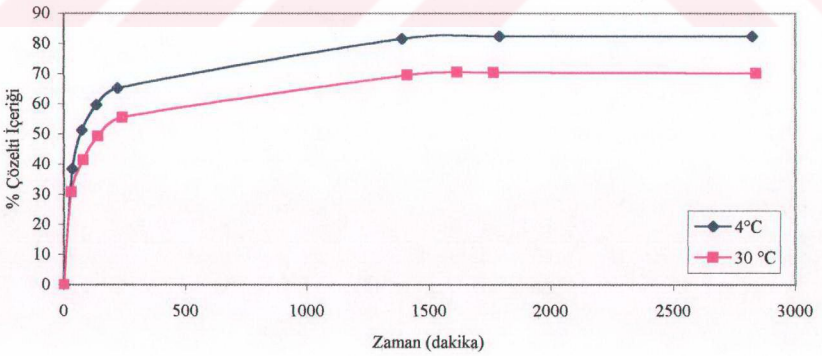


Şekil 4.22 NHA1 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 4 °C deki denge çözelti içeriği



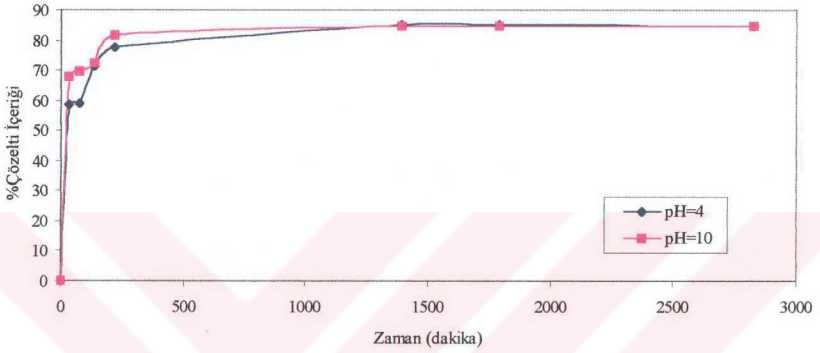
Şekil 4.23 NHA1 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 30 °C'deki denge çözelti içeriği

NHA1 jelinin pH duyarlılığı iki farklı sıcaklıkta pH=4 çözeltisi için Şekil 4.24 de görülmektedir. Şekil 4.24 den de görülebileceği gibi NHA1 jelinin pH duyarlılığı sıcaklıkla beraber artmaktadır.

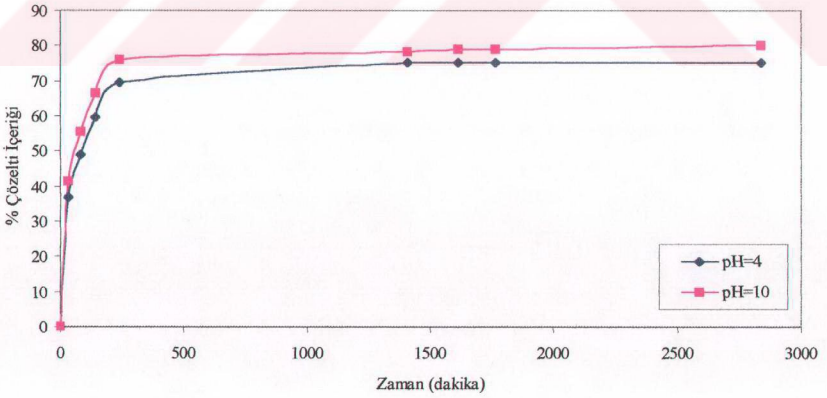


Şekil 4.24 NHA1 jelinin pH=4 için, 4 °C ve 30 °C'deki denge çözelti içeriği

NHA2 jelinin 4 °C deki pH=4 ve pH=10 denge çözelti içeriği Şekil 4.25 de ve 30 °C deki pH=4 ve pH=10 denge çözelti içeriği Şekil 4.26 da görülmektedir

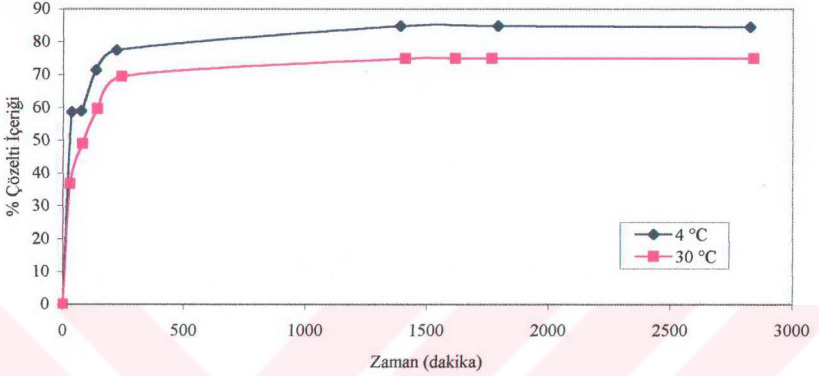


Şekil 4.25 NHA2 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 4 °C deki denge çözelti içeriği



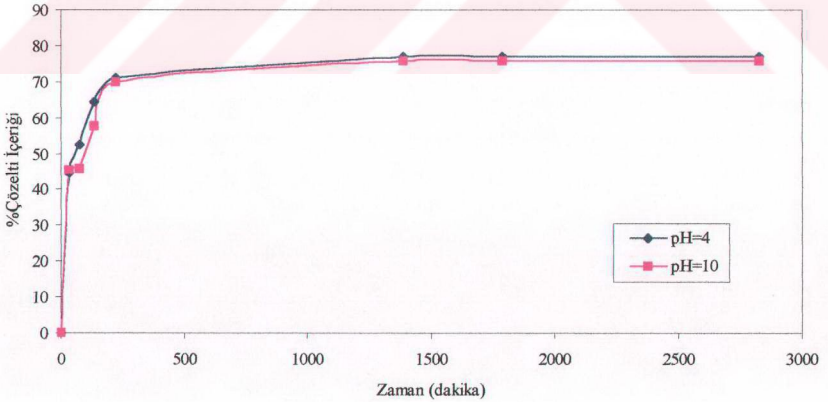
Şekil 4.26 NHA2 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 30 °C deki denge çözelti içeriği

NHA2 jelinin pH duyarlılığı iki farklı sıcaklıkta pH=4 çözeltisi için Şekil 4.27 de görülmektedir.

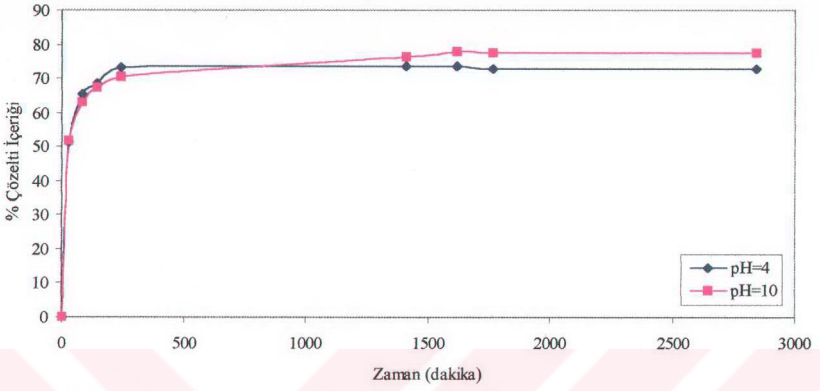


Şekil 4.27 NHA2 jelinin pH=4 için, 4 °C ve 30 °C'deki denge çözelti içeriği

NHA3 jelinin pH=4 ve pH=10 için 4 °C'deki şişme davranışı Şekil 4.28 ve 30 °C'deki şişme davranışı Şekil 4.29'da görülmektedir.

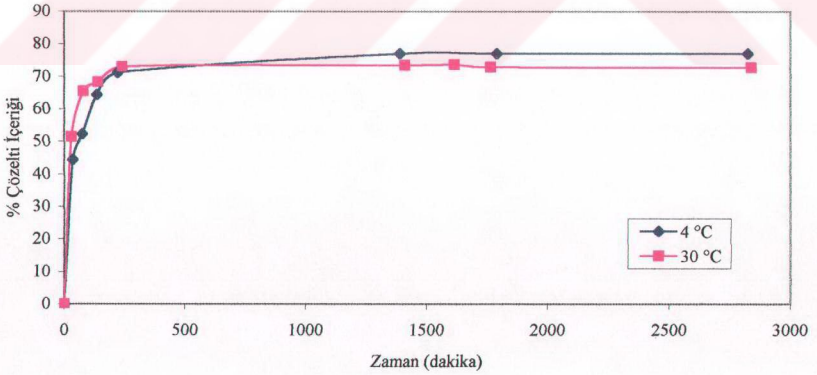


Şekil 4.28 NHA3 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 4 °C'deki denge çözelti içeriği



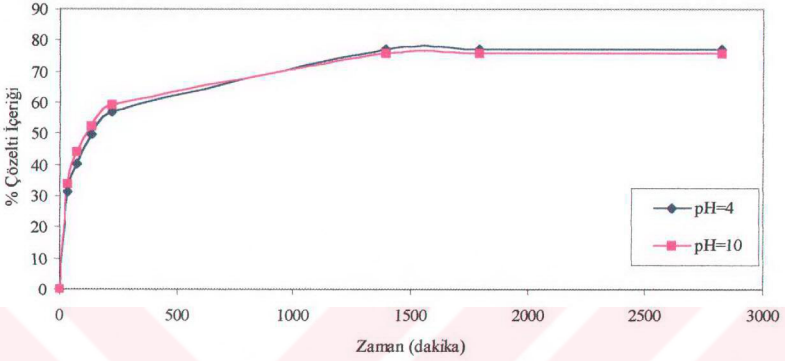
Şekil 4.29 NHA3 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 30 °C'deki denge çözelti içeriği

NHA3 jelinin pH duyarlılığı iki farklı sıcaklıkta pH=4 çözeltisi için Şekil 4.30 da görülmektedir.

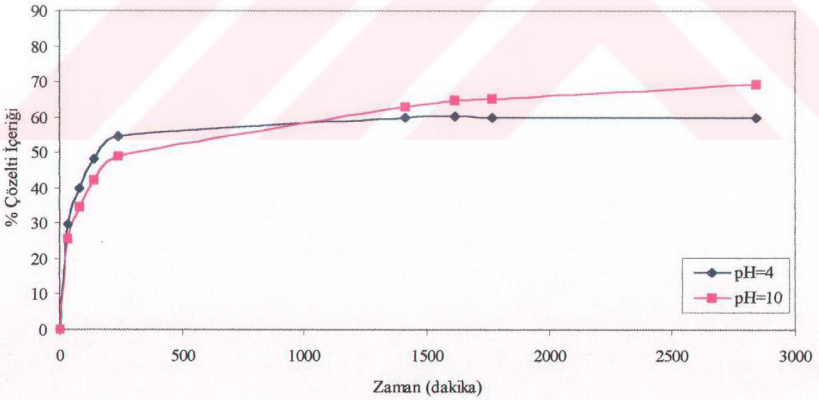


Şekil 4.30 NHA3 jelinin pH=4 için, 4 °C ve 30 °C'deki denge çözelti içeriği

NHA4 jelinin 4 °C deki pH=4 ve pH=10 denge çözelti içeriği Şekil 4.31 de ve 30 °C deki pH=4 ve pH=10 denge çözelti içeriği Şekil 4.32 de görülmektedir

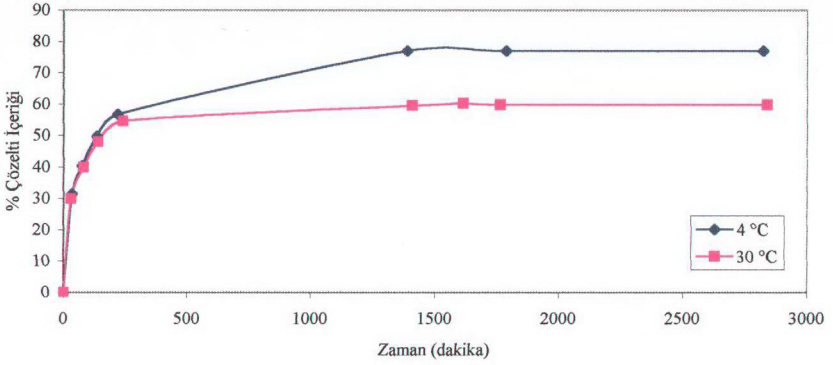


Şekil 4.31 NHA4 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 4 °C deki denge çözelti içeriği



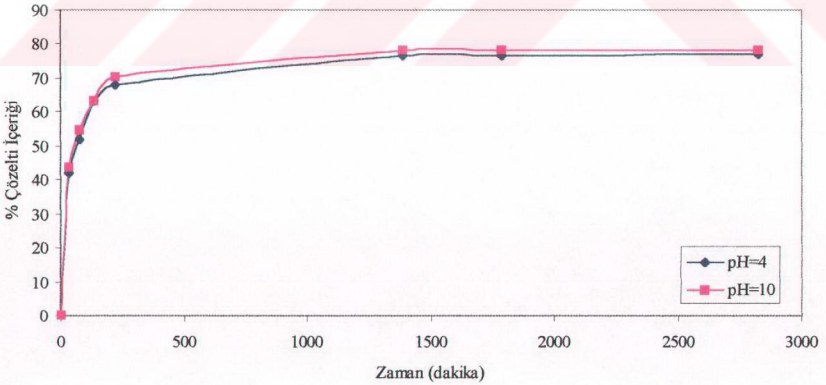
Şekil 4.32 NHA4 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 30 °C deki denge çözelti içeriği

NHA4 jelinin pH duyarlılığı iki farklı sıcaklıkta pH=4 çözeltisi için Şekil 4.33 de görülmektedir.

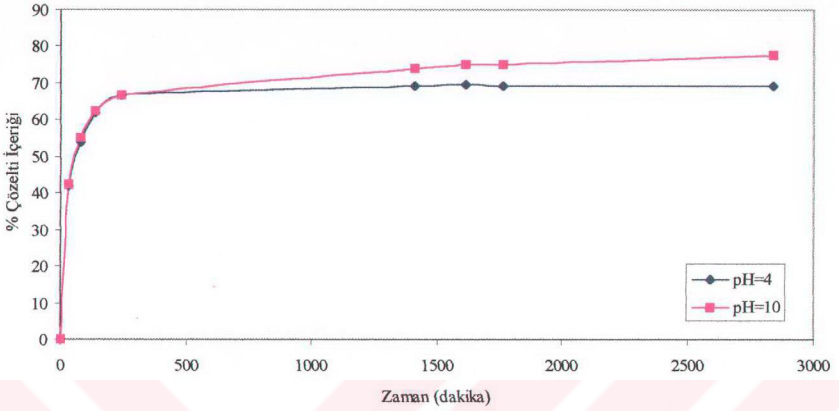


Şekil 4.33 NHA4 jelinin pH=4 için, 4 °C ve 30 °C deki denge çözelti içeriği

NHA5 jelinin 4 °C deki pH=4 ve pH=10 denge çözelti içeriği Şekil 4.34 de ve 30 °C deki pH=4 ve pH=10 denge çözelti içeriği Şekil 4.35 de görülmektedir.

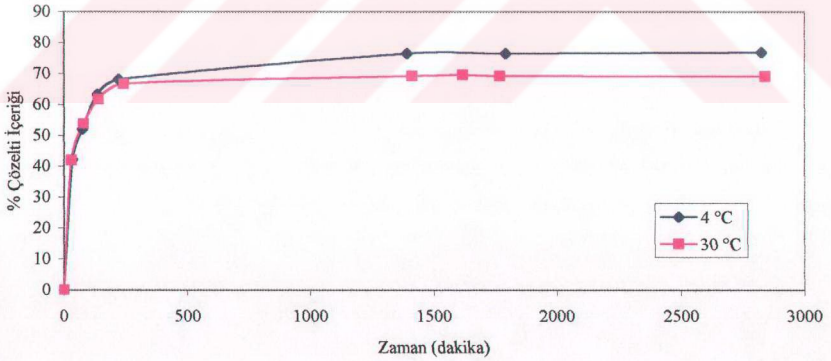


Şekil 4.34 NHA5 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 4 °C deki denge çözelti içeriği



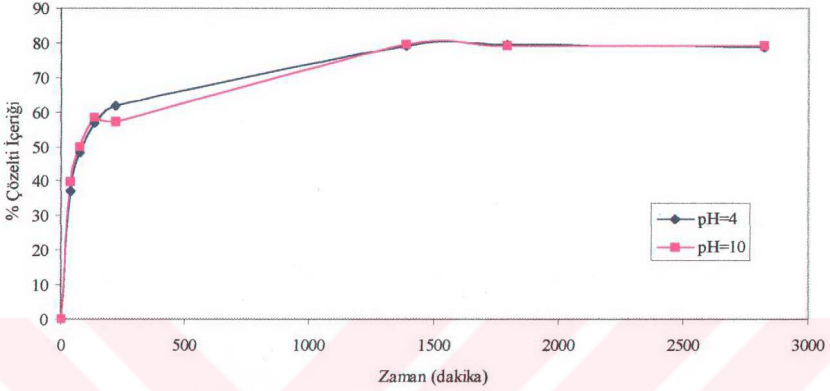
Şekil 4.35 NHA5 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 30 °C deki denge çözelti içeriği

NHA5 jelinin pH duyarlılığı iki farklı sıcaklıkta pH=4 çözeltisi için Şekil 4.36 da görülmektedir.

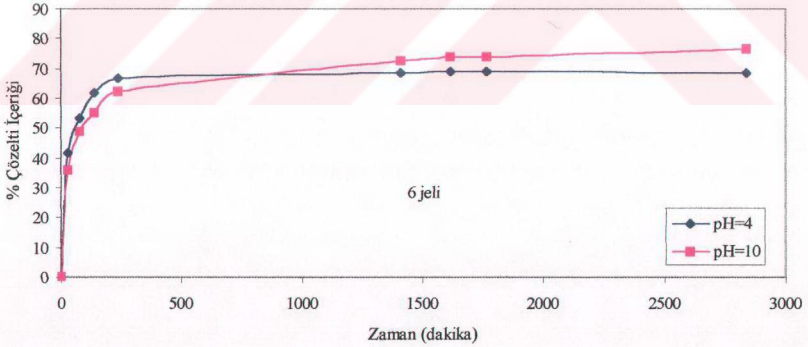


Şekil 4.36 NHA5 jelinin pH=4 için, 4 °C ve 30 °C deki denge çözelti içeriği

NHA6 jelinin 4 °C deki pH=4 ve pH=10 denge çözelti içeriği Şekil 4.37 de ve 30 °C deki pH=4 ve pH=10 denge çözelti içeriği şekil 4.38 de görülmektedir

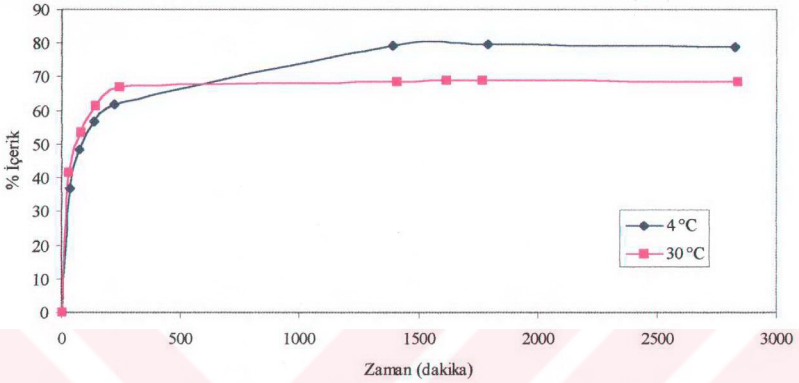


Şekil 4.37 NHA6 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 4 °C deki denge çözelti içeriği



Şekil 4.38 NHA6 jelinin pH=4 ve pH=10 için, 30 °C deki denge çözelti içeriği

NHA6 jelinin pH duyarlılığı iki farklı sıcaklıkta pH=4 çözeltisi için Şekil 4.39 da görülmektedir.



Şekil 4.39 NHA6 jelinin pH=4 için, 4 °C ve 30 °C de denge çözelti içeriği

Poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin pH=4 ve pH=10 tampon çözeltileri için, 4 °C ve 30 °C deki denge çözelti içerikleri Çizelge 4.11 de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin dengedeki % çözelti içerikleri

Kod	4 °C		30 °C	
	PH=4	PH=10	PH=4	PH=10
NHA1	82.47	83.20	70.16	76.54
NHA2	84.53	84.66	75.03	80.20
NHA3	77.11	75.74	72.84	77.29
NHA4	77.05	75.96	59.90	69.43
NHA5	76.52	78.14	69.14	77.49
NHA6	78.73	78.81	68.56	76.36

Çizelge 4.11 den de görülebileceği gibi NHA1 ve NHA2 jellerinin şişme değerleri; düşük sıcaklıkta ortamda kullanılan PEG in molekül ağırlığından pek etkilenmemiş buna karşılık 30 °C de, her iki pH değerinde de az da olsa bir miktar etkilenmiştir.

NHA1 ve NHA4 jellerinin şişme değerlerinden hem düşük hem de yüksek sıcaklıkta jel içindeki amid miktarının azalmasıyla jellerin şişme değerlerinin azaldığı görülebilir.

NHA5 ve NHA6 jellerinin şişme değerleri incelendiğinde hem düşük hem de yüksek sıcaklıkta her iki pH değeri için jelin şişme davranışının ortamda kullanılan PEG in miktarı ile etkilenmediği görülmüştür.

Sonuçlar göstermektedir ki 30 °C de poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin şişme değerleri pH=10 için pH=4 den daha yüksektir. Bu durum, jel içindeki amid gruplarının karboksilat gruplarına hidrolize olmasıyla açıklanabilir. Park ve Hoffmanın çalışmaları (1992) bu durumu doğrular niteliktedir. Diğer taraftan karboksilat iyonlarının iyonik cevabı pH=10 da pH=4 den daha büyüktür. Nipa esaslı polimerik ağ yapıların kritik sıcaklıklarına yaklaştıkça şişme değerlerinin azaldığı ve kritik sıcaklığın üzerinde büzülme davranışı gösterdikleri bilinmektedir.(Tanaka ve Hirokava, 1984; Saiato, 1992) Yüksek sıcaklık ve pH da (30 ° ve pH=10) amid gruplarının hidroliz reaksiyonu hızlanmakta ve karboksilat iyonlarının birbirlerini itici (repulsive) etkisi artmaktadır. Bununla beraber asidik şartlarda amid gruplarının hidroliziyle küçük bir itici etki oluşmakta ve şişme değeri daha düşük olmaktadır.

4.12.2 Poli(Nipa-Hema-Akrilamid jellerinin etil alkol-su, etil asetat-su çözeltileri içindeki seçimlilik davranışı

Poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin etil alkol-su, etil asetat-su çözeltilerindeki absorpsiyon davranışları sonucunda seçimlilik davranışlarının belirlenmesine temel oluşturmak üzere çözelti bileşimlerinde ne gibi değişikliklere yol açtıkları Çizelge 4.12 de görülmektedir.

NHA1, NHA2, NHA3, NHA4, NHA5 ve NHA6 jelleri için etil alkol-su ve etil asetat-su çözeltilerindeki su ve alkol seçimlilikleri bölüm 4.9 da anlatıldığı şekilde hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.13 de verilmiştir.

Çizelge 4.12 Başlangıç ve jelin ortamdan uzaklaştırılmasından sonra GC ile belirlenen çözelti bileşimleri

Kod	Çözelti bileşimi (% ağı.)	
	Başlangıç	Absorpsiyondan sonra
NHA1	Alkol 95.5773	Alkol 90.308
	Su 4.4227	Su 9.692
	Asetat 96.7139	Asetat 96.8241
NHA2	Su 3.2861	Su 3.1759
	Alkol 95.5773	Alkol 89.1092
	Su 4.4227	Su 10.8908
NHA3	Asetat 96.7139	Asetat 96.8483
	Su 3.2861	Su 3.1517
	Alkol 95.5773	Alkol 88.1087
NHA4	Su 4.4227	Su 11.8913
	Asetat 96.7139	Asetat 96.769
	Su 3.2861	Su 3.231
NHA5	Alkol 95.5773	Alkol 92.9068
	Su 4.4227	Su 7.0932
	Asetat 96.7139	Asetat 95.8352
NHA6	Su 3.2861	Su 4.1648
	Alkol 95.5773	Alkol 94.7552
	Su 4.4227	Su 5.2448
NHA6	Asetat 96.7139	Asetat 96.8954
	Su 3.2861	Su 3.1046
	Alkol 95.5773	Alkol 94.1575
NHA6	Su 4.4227	Su 5.8425
	Asetat 96.7139	Asetat 96.7879
	Su 3.2861	Su 3.2121

Çizelge 4.13 NHA1, NHA2, NHA3, NHA4, NHA5 ve NHA6 jellerinin seçimliliği

Jel	Seçimlilik faktörü		Seçimlilik faktörü	
	Çözelti I		Çözelti II	
	Su	Et. Alkol	Su	Et. Asetat
NHA1	0.5740	1.7421	2.2166	0.4511
NHA2	0.6292	1.5897	1.4061	0.7112
NHA3	0.1966	5.0858	1.7716	0.5644
NHA4	0.6995	1.4294	-----	-----
NHA5	0.911	1.0976	3.5311	0.2832
NHA6	0.8024	1.2457	1.9484	0.5126

Çözelti I : Alkol % 95.5773, su % 4.4227

Çözelti II : Etil asetat %96.7139, su % 3.2861

Poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin, % 96 etil alkol - % 4 su çözeltisindeki etil alkole seçimliliği su seçimliliğinden fazladır. NHA1 ve NHA2 jellerinin seçimlilik davranışı incelendiğinde jellerin sentezi esnasında ortamda kullanılan PEG in molekül ağırlığının etil alkol seçimliliğini etkilemediği, NHA5 ve NHA6 jellerinin seçimlilik davranışlarından, PEG miktarının azalmasının etil alkol seçimliliğini artırdığı görülmüştür.

Poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin bileşiminde Hema monomerinin miktarının artması jelin etil alkol seçimliliğini azaltırken, amid miktarının artması jelin etil alkol seçimliliğini artırmıştır.

Poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin, % 98 etil asetat - % 2 su çözeltisindeki su seçimliliği etil asetat seçimliliğinden fazladır. Jellerin sentezi esnasında ortamda kullanılan yine NHA1 ve NHA2 jellerinin ayırma davranışlarından, PEG in molekül ağırlığı jelin ayırma davranışını etkilediği, kullanılan PEG miktarının azalmasıyla (NHA5 ve NHA6) su seçimliliğinin de azaldığı Çizelge 4.13 de görülmektedir.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Sıcaklığa duyarlı poli(Nipa-Hema) jellerinin başlangıç şişme hızları jelin bileşimine ve içinde bulunduğu çözelti sistemine bağlı olarak değişmektedir. Jellerin sentezlenmesi esnasında ortamda bulunan PEG in molekül ağırlığı başlangıç şişme hızını etkilemiştir. Özellikle saf çözeltiler için, (su ve % NDMAM) PEG in molekül ağırlığının artmasıyla jellerin başlangıç şişme hızları da artmaktadır.

Poli(Nipa-Hema) jelleri için, çapraz bağlayıcı miktarının yarıya düşmesi su içindeki başlangıç şişme hızını artırırken, etil alkol - su çözelti sistemi için çapraz bağlayıcı miktarının başlangıç şişme hızına önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. NDMAM - su çözelti sistemi için, çapraz bağlayıcı miktarının azalmasıyla, % 5 NDMAM - % 95 su bileşimindeki çözelti hariç, jellerin başlangıç şişme hızlarının da azaldığı görülmüştür.

Poli(Nipa-Hema) jellerinin denge su içeriğini etkileyen en önemli faktör polimerizasyon esnasında ortamda kullanılan PEG in molekül ağırlığıdır.

Poli(Nipa-Hema) jelleri, NDMAM-su çözeltilerinin bileşimine duyarlıdır. NH200, NH1500, NH4000 jelleri, %5 NDMAM- su ve % 100 NDMAM de yüksek absorpsiyon gösterirken % 50 NDMAM - %50 su çözelti bileşiminde bu jellerin maksimum absorpsiyonu % 30 civarındadır.

NDMAM - su çözelti sisteminde, poli(Nipa-Hema) jellerinin sentezi esnasında ortamda kullanılan PEG in molekül ağırlığının jelin absorpsiyon kapasitesini çok fazla değiştirmemekle beraber çözelti bileşimine duyarlılığı daha belirgin hale getirdiği görülmüştür.

Polimerizasyon esnasında PEG1500 kullanılarak sentezlenen NH1500 jeli, NDMAM-su çözelti sisteminde tüm çözelti bileşimleri için diğer poli(Nipa-Hema) jellerinden daha düşük absorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Polimerizasyon esnasında ortamda kullanılan PEG in molekül ağırlığı NDMAM-su çözelti sisteminde jellerin desorpsiyon davranışını etkilemektedir. NH200 ve NH4000 jelleri %50 NDMAM -% 50 su çözelti bileşimi için çok az desorpsiyon gösterirken NH1500 jeli tüm

çözelti bileşimleri için çözelti içeriğinin büyük kısmını desorbe etmiştir. %50 NDMAM -% 50 su çözelti bileşimi için ise çözelti içeriğinin tamamını desorbe etmiştir.

Etil alkol - su çözelti sisteminde, poli(Nipa-Hema) jellerinin sentezi esnasında ortamda kullanılan PEG in molekül ağırlığı jelin absorpsiyon kapasitesini etkilemiştir. NH4000 jelinin absorpsiyon kapasitesi NH1500 jelinden daha yüksektir. Her iki jelinde % 96 Etil alkol - % 4 su çözeltisindeki absorpsiyon kapasitelerin, % 40 etil alkol - % 60 su çözeltisindeki absorpsiyon kapasitelerinden yüksektir.

Etil alkol - su çözelti sisteminde, poli(Nipa-Hema) jellerinin sentezi esnasında ortamda kullanılan PEG in molekül ağırlığı jelin desorpsiyon davranışını etkilemektedir. NH1500 jeli tüm çözelti bileşimlerinde jel çözelti içeriğinin tamamına yakını desorbe ederken NH4000 jeli çözelti içeriğinin yarısını desorbe etmiştir.

Poli(Nipa-Hema) jellerinin, etil alkol - su çözelti sisteminde etil alkol seçimlilikleri sudan daha fazladır. Çözelti bileşiminde alkol konsantrasyonun artmasıyla alkole olan seçimlilik daha belirgin hale gelmektedir. Jel bileşiminde Hema miktarının artması da yine alkol seçimliliğini artırmaktadır. Aynı etki PEG kullanılmadan hazırlanan GC3 jelinde de görülmektedir.

Polimerizasyon esnasında PEG 1500 kullanılarak hazırlanan poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin denge su içerikleri akrilik asidin nötralizasyon derecesinden çok fazla etkilenmemekle beraber NA17 jelinin en düşük çözelti içeriğine (absorpsiyon kapasitesine) sahip olduğu görülmüştür.

Poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin, poli(Nipa-Hema) jellerinin aksine, düşük alkol konsantrasyonundaki (%20 etil alkol - % 80 su) denge çözelti içerikleri (absorpsiyon kapasitesi), yüksek alkol konsantrasyonundaki (%96 etil alkol - % 4 su) denge çözelti içeriklerinden daha fazladır.

Poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinde, akrilik asidin nötralizasyon derecesi, jelin çözelti bileşimine olan duyarlılığını etkilemektedir. En belirgin fark NA17 jelinde görülmüştür.

Poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin, %98 etil asetat - % 2 su çözeltisindeki şişme davranışı akrilik asidin nötralizasyon derecesinden etkilenmiştir. Akrilik asidin nötralize edilmeden

kullanıldığı NA0 jeli en yüksek denge çözelti içeriğine sahipken NA17 jeli en düşük çözelti denge içeriğine sahiptir. Tüm poli(Nipa-Akrilik asit) jelleri için denge çözelti içeriği en fazla % 40 dır.

Poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin desorpsiyon davranışı, akrilik asidin nötralizasyon derecesinden etkilenmiştir.

Tüm poli(Nipa-Akrilik asit) jelleri için % 98 etil asetat - % 2 su içeriğine sahip jel büzülme (desorpsiyon) davranışı göstermemiş aksine şişme davranışı göstermiştir.

Poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin etil asetat - su çözeltisindeki ayırma davranışı incelendiğinde, jellerin çözelti bileşiminde önemli bir değişime neden olmadığı görülmüştür.

Poli(Nipa-Akrilik asit) jellerinin etil alkol - su çözeltisindeki ayırma davranışının akrilik asidin nötralizasyon derecesinden etkilendiği görülmüştür. NA17 ve NA77 jeli %20 etil alkol - % 80 su çözeltisinde suya seçimlilik gösterirken NA36 jeli alkole seçimlilik göstermiştir.

Poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jelleri hem sıcaklığa hem de pH a duyarlıdır. NHA1 ve NHA2 jellerinin şişme değerleri; düşük sıcaklıkta ortamda kullanılan PEG in molekül ağırlığından pek etkilenmemiş buna karşılık 30 °C de, her iki pH değerinde de az da olsa bir miktar etkilenmiştir.

NHA1 ve NHA4 jellerinin şişme değerleri hem düşük hem de yüksek sıcaklıkta jel içindeki amid miktarının azalmasıyla azalmıştır.

Poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin şişme davranışının hem düşük hem de yüksek sıcaklıkta, pH=4 ve pH=10 tampon çözeltileri için, ortamda kullanılan PEG in miktarı ile etkilenmediği görülmüştür.

Poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin, % 96 etil alkol - % 4 su çözeltisindeki etil alkole seçimliliği, su seçimliliğinden fazladır. Jellerin sentezi esnasında ortamda kullanılan PEG in molekül ağırlığının poli(Nipa-Hema-Akrilik asit) jellerinin etil alkol seçimliliğini etkilemediği ancak kullanılan PEG miktarının azalmasının etil alkol seçimliliğini artırdığı görülmüştür.

Poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin bileşiminde Hema monomerinin miktarının artması jelin etil alkol seçimliliğini azaltırken, amid miktarının artması jelin etil alkol seçimliliğini artırmıştır.

Poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin, % 98 etil asetat - % 2 su çözeltisindeki su seçimliliği etil asetat seçimliliğinden fazladır. Jellerin sentezi esnasında ortamda kullanılan PEG in molekül ağırlığı jelin ayırma davranışını etkilediği, kullanılan PEG miktarının azalmasıyla poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jellerinin su seçimliliği de azalmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen poli(Nipa-Hema) jellerinin etil alkole seçimli davranması, az miktarda su içeren etil alkol-su çözeltilerinden suyun uzaklaştırılmasında, en azından şimdilik, kullanılabilir olmadıklarını göstermiştir.

Yine bu çalışmada sentezlenen poli(Nipa-Hema-Akrilamid) jelleri ise etil asetat- su çözeltilerinde suya seçimli davranmışlardır. Bu jellerin, az miktarda su içeren etil asetat-su çözeltilerinden suyun uzaklaştırılmasında yararlanılabilir olacakları ve bu yönde çalışmaların devam etmesi gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Annaka, M., Tanaka, T., ve Osada, Y., (1993), "Volume Phase Transition of Gels in Hydrocarbons", *Macromolecules*, 25, 4826-4827.

Amiya, T., Hirokawa, Y., Hirose, Y., Li, Y. ve Tanaka, T., (1987) "Reentrant Phase Transition of N-isopropylacrylamide Gels in Mixed Solvents", *J. Chem. Phys.*, 86, 2375-2379.

Annaka, M., ve Tanaka, T., (1993), "Multiple Phases of Gels Biological Implications", *Macromol. Chem, Macromol. Symp.*, 70/71, 13-22.

Amiya, T. ve Tanaka, T., (1987), "Phase Transition in Cross-Linked Gels of Natural Polymers", *Macromolecules*, 20, 1162-1164.

Baysal, B., (1981), *Polimer Kimyası, OTTÜ Yayınları, Ankara.*

Choi, H. S., Kim, M. J., Lee, K. J. ve Bae, Y., (1999), "Volume Phase Transition Behaviour of N-isopropylacrylamide -N-Cyanomethyl Acrylamide Copolymer Gel Particles : The Effect of Crosslinking Density", *J. Applied Poly. Sci.*, 72, 1091-1099.

Dagani, R., (1997), "Intelligent Gels Using Solvent-Swollen Polymer Networks That Respond To Stimuli, Scientist Are Beginning To Develop A Soft, Wet, Organic Technology", *Chemical Engineering News, ACS.*

De Rossi, D., Kajiwarra, K., Osada, Y., Yamauchi, Y., (1991), *Polymer Gels Fundamentals and Biomedical Applications, Plenum Press, New York.*

Dobrinka, D., ve Tsvetanov, C., (1999), "Thermosensitive Networks Based on High Molecular Weight Polyoxyethylene and N-isopropylacrylamide", *Polymer Bulletin*, 42 (6), 709-716.

Eduardo A., Santos, G. L., Gonzales, M. A. ve Johnson, A. F., (1999), *Photoresponsive Polyurethane-Acrylate Block Copolymers. II. Photomechanical Effects in Copolymers*

Containing 6'-Nitro spiropyrans and 6'-Nitro-bis-spiropyrans", J. Applied. Polymer Sci., 71, 267-272.

Gan, L. H., Gan, Y. Y. ve Deen, G., R., (2000), "Poly(N-acryloyl-N'-propylpiperazine) : A New Stimuli Responsive Polymer", Macromolecules, 33, 7893-7897.

Gehrke, S. H., Hunglyn, L. ve Barnthouse, K., (1998), "Dewatering Fine Coal Slurries by Gel Extraction", Separation Science and Technology, 33(10), 1467-1485.

Gehrke, S. H., (1992), "Application of Responsive Polyelectrolyte Gels", ACS, 212-213.

Gianetti, G., Hirose, Y., Hirokawa, Y., ve Tanaka, T., (1988), "Effects of DC Electric Fields on Gels", in Molecular Electronic Devices, Elsevier Science Publiser, Holland, 369-380.

Gong, J. P., ve Osada, Y., (1995), " Theoretical Analysis of the Cross-linking Effect on the Polyelectrolyte-Surfactant Interaction", J. Phys.Chem, 518-520.

Harland, R. S. ve Prud'homme, K. R., (1992), Polyelectrolyte Gels, Properties, Preparation and Applications, ACS, Washington.

He, X., Tahakara, A., ve Kajiyama, T., (1996), " Effect of Solvent on Aggregation Structures and Responsive Properties of Copolymeric gel with Side Chain Crystals", Polymer Gels and Networks, 4, 315-333.

Hirokawa, Y., Tanaka, T., Matsuo, s. E., (1984), "Volume Phase Transition in a Nonionic Gel", J. Chem. Phys., 85, 6379-6380.

Hirokawa, Y., Tanaka, T., Sato, E., (1985), "Phase Transition of Positively Ionized Gels", Macromolecules, 18, 2782-2784.

Hiroki, A., Maekawa, Y., Yoshida, M., Kubota, K. ve Katakai, R., (2001), " Volume Phase Transitions of Poly(acryloyl-L-proline methyl ester) Gels in Response to Water-Alcohol Compositions", Polymer, 42, 1863-1867.

Hirose, Y., Amiya, T., Hirokawa, Y. ve Tanaka, T., (1987) "Phase Transition of Submicron Gel Beads", Macromolecules, 20, 1342-1344.

Hirotsu, S., Hirokawa, Y., Tanaka, T., (1987) "Volume-Phase Transition of Ionized N-isopropylacrylamide Gels", *J. Chem. Phys.*, 87, 1392-1397.

Ilmain, F., Tanaka, T., ve Kokufuta, E., (1991), "Volume Transition in a Gel Driven by Hydrogen Bonding", *Nature*, 349, 6308, 400-401.

Ito, S., Hirasa, O., Yamauchi, A., Fujisge, S. Ve Ichijo, H., (1991), "Thermoresponsive Polymer Hydrogel", *Polymer Gels*, 247-255.

Kawaguchi, D. ve Satoh, M., (1999), "Swelling Behavior Partially Quaternized Poly(4-vinylpyridine) Gels in Water/Organic Solvent Mixtures", *Macromolecules*, 32, 7828-7835.

Kazanski, K., Kutnetsova, J., Pretula, J., ve Penczek, S., (1996), "Ionizable Hydrogels of New Type Based on poly(ethylen glycol) Phosphates", *Polymer Gels and Networks*, 4, 335-349.

Kim, L., ve Lee, W. F., (1997), "Drug Relasing Characteristics of Thermo and pH-Sensitive Interpenetrating Polymer Networks Based on Poly(N-isopropylacrylamide)", *J. Applied Polym. Sci.*, 64, 2647-2655.

Kokufuta, E. ve Tanaka, T., (1991), "Biochemically Controlled Thermal Phase Transition of Gels", *Macromolecules*, 24, 1605-1607

Lee, W. F., ve Li, P. Y., (1997), "Superabsorbent Polymeric Materials. III. Effect of Initial Total Monomer Concentration on the Swelling Behaviour of Crosslinked Poly(Sodium acrylate) in aqueous salt Solution", *J. Applied. Polym. Sci.*, 64, 2371-2380..

Lee, W. F., ve Hung, G. C., (1997), "Thermoreversible Hdydrogels I. Synthesis and Effect of a Hydrophobic Monomer on Swelling Behaviors of Thermoreversible Gels Prepared by copolymerizing N-alkoxyalkylacrylamide with Buthyl Acrylate", *J. Applied. Polym. Sci.*, 64, 1477-1484.

Lee, W. F., ve Shieh, C. H., (1999), " pH-Thermoreversible Hdydrogels I. Synthesis and Swelling Behaviors of the (N-isopropylacrylamide-co-acrylamide-co-2-hydroxyethyl methacrylate) Copolymeric Hydrogels", *J. Applied. Polym. Sci.*, 71, 221-231.

Li, Y., ve Tanaka, T., (1992), "Phase Transition of Gels", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 22, 243-247.

Mamada, A., Tanaka, T., Kungwatchakun, D. ve Irie, M., (1990), "Photoinduced Phase Transition of Gels", *Macromolecules*, 23, 1517-1519.

Matsuo, S. E. Ve Tanaka, T., (1988), "Kinetics of Discontinuous Volume-Phase Transition of Gels", *J. Chem., Phys.*, 89, 1695-1703.

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

Morawetz, H., (1995), *Polymers The Origins and Growth of a Science*, Dower Publications, New York.

Nicholsan, J. W. , (1994), *The Chemistry of Polymers*, The Royal Society of Chemistry, London.

Ohmine, I. ve Tanaka, T., (1982), "Salt effects on the Phase Transitions of Polymer Gels", *J.Chem. Phys.*, 77, 5725-5729.

Osada, Y., Equichi, Y. ve Okuzaki, H., (1994), "Size Effect of the Alkyl Chain of the Surfactant on the Chemomechanical Motion of a Polymer Gel", *Chemistry of materials*, 1651-1653.

Ottaka, K., Inomato, H., Konno, M. ve Saito, S., (1992), *Macromolecules*, 23, 283.

Park, T. Ve Hoffman, A., S., (1994), *J. Applied Polymer Science*, 46, 659.

Peppas, L.,B. ve Harland, R. S., (1990), *Absorbent Polymer Technology*, Elsevier, New York

Rathjen, M. C., Park, C. H. ve Goodrich, P. R., (1995), "The Effect of Preparation Temperature on Some Properties of a Temperature-Sensitive Hydrogel", *Polymer Gels and Networks* 3, 101-115.

Richardson, M. R., Pelton, R., Cosgrove, T. ve Zhang, J., (2000), "A Neutron Reflectivity Study of poly(N-isopropylacrylamide at the Air-Water Interface with and without Sodium dodecyl Sulfate", *Macromolecules*, 33, 6269-6274.

Ricordo, R., (1994), "Water-Absorbent Polymers " A Patent Survey, *Macromolecul Chem. Phys.*, C34(4), 607-612.

Sato, E., ve Tanaka, T., (1988), "Kinetics of Discontinuous Volume - Phase Transition of Gels", *J. Chem. Phys.*, 89, 1695-1703.

Sedlokava, Z., Bouchal, K. Ve Ilavsky, M., (1998), "Phase Transition in Swollen Gels : Effect of the Concentration and Structure of Ionic Comonomers on the Collapse of Poly(acrylamide) Hydrogels", *Polymer Gels and Network*, 6, 163-178.

Shanta, K. L. Ve Panduranga, R. K., (1993), " Drug-Release Behaviour of Polyurethane Microspheres", *J. applied Polym. Sci.*, 50, 1863-1870.

Sherington, D.C. ve Hodge, P. (1988) *Synthesis and Separation Using Functional Polymers*, John Wiley & Sons., New York.

Suzuki, A.ve Tanaka, T., (1990), "Phase Transition in Polymer Gels Induced by Visible Light", *Nature*, 346, 6282, 345-47

Şenvar, C., (1986), *Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller*, Marmara Üni. Yayınları, İstanbul.

Tanaka, T., Fillmore, D. J., Sun, T. S., Nishio, I., Swislow, G. ve Shah, A., (1980), "Phase Transition in Ionic Gels", *Phys. Rev. Letters*, 45, 1636-1639.

Tanaka, T., (1981), "Gels", *Science Am.*, 224, 124

Tanaka, T., (1986), " Kinetics of Phase Transition in Polymer Gels", *Physica*, 140A, 261-268.

Tanaka, T., (1992), " Phase Transition of Gels", *American Chemical Society*, 1-24.

Tanaka, T., Sato, E., Hirokawa, Y., Hirotsu, S., Peetermans, j., (1985), "Critical Kinetics of Volume Phase Transition of Gels", *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2455-2458.

Tokuhiro, T., Amiya, A., Mamada, A. ve Tanaka, T., (1991), "NMR Study of Poly(N-isopropylacrylamide) Gels Phase Transition", *Macromolecules*, 24, 2936- 2943.

Urry, D. W., Pengs, Q. ve Parker, T. M., (1993), "Delineation of Electrostatic and Hydrophobic-Induced pKa Shifts in Polypentapeptides : The Glutamic Acid Residue", *J. American Chem. Soc.*, 115, 7509.

Wang, D., Li, K. Ve Teo, W. K., (1999), "Phase Separation in Polyether Imide/Solvent/Nonsolvent System and Membrane Formation", *J. Applied. Polymer Sci.*, 71, 1789-1796.

Virtanen, J. ve Tenhu, H., (2000), "Thermal Properties of poly(N-isopropylacrylamide-g-poly(ethylene oxide) in Aqueous Solutions : Influence of the Number and Distribution of the Grafts", *Macromolecules*, 33, 5970-5975.

Yoo, K. M., Sung, Y. K., Lee, Y. M., ve Cho, C. S., (2000), "Effect of Polyelectrolyte on the Lower Critical Solution Temperature of poly(N-isopropylacrylamide) in the poly(NIPAAm-co-Acrylic acid) Hydrogel", *Polymer*, 41, 5713-5719.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	11.01.1971	
Doğum Yeri	Trabzon	
Lise	1982-1988	Çamlıca Kız Lisesi
Lisans	1988-1992	Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1992-1995	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programı
Doktora	1995-2000	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programı
Çalıştığı Kurum(lar)	1994-1995	Enelsan Endüstriyel Elektronik Sanayi A.Ş
	1996-Devam ediyor	YTU Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Müh. Bölümü Araştırma Görevlisi