

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOTOBASLATILMIŞ POLİMERİZASYON
YÖNTEMİYLE HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI
VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN SAPTANMASI**

Kimyager Nurcan KARACA

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU (YTÜ)

İSTANBUL, 2007

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOTOBASLATILMIŞ POLİMERİZASYON
YÖNTEMİYLE HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI
VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN SAPTANMASI**

Kimyager Nurcan KARACA

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU (YTÜ)

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiv
ÖNSÖZ	xvi
ÖZET	xvii
ABSTRACT	xviii
1. GİRİŞ	1
2. FOTOKİMYA.....	2
2.1 Işık.....	2
2.2 Elektromanyetik Spektrum.....	3
2.3. Işık Absorbsiyonu ve Uyarılma Enerjisi.....	5
2.3.1 Beer-Lambert Kanunu.....	7
2.4. Elektronik Geçişler.....	8
2.4.1. $n \longrightarrow \pi^*$ Geçişleri.....	10
2.4.2. $\pi \longrightarrow \pi^*$ Geçişleri.....	10
2.5. Singlet ve Triplet Haller.....	11
2.6. Uyarılmış Molekülün Enerji Dağılımı.....	12
2.7. Fotokimyasal Reaksiyonlar.....	16
3. FOTOBAŞLATILMIŞ POLİMERİZASYON	17
3.1. Fotobaşlatılmış Radikal Polimerizasyonu.....	18
3.1.1. Başlama.....	18
3.1.2. Çoğalma.....	19
3.1.3. Sonlanma.....	19
3.2. Fotopolimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Işık Kaynakları.....	20
4. FOTOBAŞLATICI SİSTEMLERİ.....	22
4.1. Fotobaşlatıcıların Sınıflandırılması.....	22
4.1.1. I. Tip Fotobaşlatıcılar.....	22
4.1.1.1. Benzoin ve Türevleri.....	24
4.1.1.2. Benzilketler.....	25
4.1.1.3. Alfa-hidroksialkil Fenil Asetofenonlar.....	26
4.1.2. II . Tip Fotobaşlatıcılar.....	26

4. 1. 2. 1.	Benzofenonlar.....	28
4. 1. 2. 2.	Tiyozantonlar.....	28
4. 1. 2. 3.	Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar.....	29
4. 1. 2. 3. 1.	Merkapto Tiyozanton.....	29
4. 1. 2. 3. 2.	Tiyozanton Fotobaşlatıcısının Asetik Asit Türevleri.....	30
4. 1. 3.	Suda Çözünen Fotobaşlatıcılar.....	31
4. 1. 3. 1.	Suda Çözünen Tiyozanton Türevleri.....	32
4. 1. 3. 2.	Suda Çözünebilen Benzofenon Türevleri.....	33
4. 2.	Fotobaşlatıcı Seçimi.....	33
4. 3.	Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu.....	34
4.4.	Oksijenin Geciktirici Etkisi.....	34
5.	HİDROJELLER.....	35
5. 1.	Hidrojellerin Özellikleri.....	35
5. 1. 1.	Hidrojellerin Mekanik Özellikleri.....	38
5. 1. 2.	Hidrojellerin Biyouyumları.....	38
5. 2.	Hidrojellerin Sınıflandırılması.....	39
5. 2. 1.	Hidrojellerin Fiziksel Yapılarına Göre Sınıflandırma.....	39
5.2. 1. 1.	Homopolimerik Hidrojeller.....	39
5. 2. 1. 2.	Kopolimerik Hidrojeller.....	40
5. 2. 1. 3.	IPN Hidrojeller.....	41
5. 2. 2.	Hidrojelleri Elektiriksel Yüklere Göre Sınıflandırma.....	42
5. 2. 2. 1.	İyonik Olmayan Hidrojeller.....	42
5. 2. 2. 2.	İyonik Hidrojeller.....	43
5. 2. 2. 2. 1.	Anyonik Hidrojeller.....	43
5. 2. 2. 2. 2.	Katyonik Hidrojeller.....	44
5. 2. 2. 2. 3.	Poliamfoterik Hidrojeller.....	45
5. 2. 3.	Hidrojellerin Bağ Yapıları ve Bağ Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....	46
5. 2. 3. 1.	Amorf Hidrojeller.....	47
5. 2. 3. 2.	Yarı Kristal Hidrojeller.....	47
5. 2. 3. 3.	Hidrojen Bağlı Hidrojeller.....	48
5. 2. 4.	Hidrojellerin Ortam Koşullarına Göre Sınıflandırılması.....	49
5. 2. 4. 1.	pH Duyarlı Hidrojeller.....	49
5. 2. 4. 2.	Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller.....	49
5. 2. 4. 3.	Elektiriksel Alana Duyarlı Hidrojeller.....	50
5. 2. 4. 3.	Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller.....	50
5. 3.	Hidrojellerin Sentezi.....	50
5. 3. 1.	Hidrojellerin Sentez Yöntemleri.....	50
5. 3. 1. 1.	Fiziksel Olarak Çapraz Bağlanma.....	50
5. 3. 1. 1. 1.	İyonik Etkileşimlerle Çapraz Bağlanma.....	51
5. 3. 1. 1. 2.	Kristalizasyon ile Çapraz Bağlanma.....	51
5. 3. 1. 1. 3.	Hidrojen Bağları ile Çapraz Bağlanma.....	51
5. 3. 1. 1. 4.	Protein Etkileşimi ile Çapraz Bağlanma.....	51
5. 3. 1. 2.	Kimyasal Olarak Çapraz Bağlanma.....	52
5. 3. 1. 2. 1.	Kondenzasyon Polimerizasyonu İle Hidrojel Sentezi.....	52
5. 3. 1. 2. 2.	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon İle Hidrojel Sentezi.....	53
5. 3. 1. 2. 2. 1.	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon İle Hidrojel Sentezin Fotobaşlatıcı Etkisi.....	54
5. 3. 2.	Hidrojellerin Sentezinde Kullanılan Monomerler.....	54
5. 3. 2. 1.	Polietilen Glikol.....	55

6.	DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRİ.....	56
6. 1.	Foto-Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	57
7.	DENEYSEL BÖLÜM.....	58
7. 1.	Kimyasal Maddeler	58
7. 2.	Cihazlar.....	60
7.3	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Reaksiyonu.....	60
7. 4.	Su Tutma Testi.....	61
7.5	Foto-DSC Çalışması.....	61
7.6	SEM Analizi.....	62
8.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	62
8. 1.	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Reaksiyonu.....	62
8. 1. 1.	PEGMA (% 99.9) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları.....	62
8. 1. 2.	PEGMA (% 89.9) ve PEG200DA (% 10) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları.....	63
8. 1. 3.	PEGMA (% 79.9) ve PEG200DA (% 20) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları.....	64
8. 1. 4.	PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları.....	64
8. 1. 5.	PEGMA (% 89.9) ve PEG700DA (% 10) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları.....	66
8. 1. 6.	PEGMA (% 79.9) ve PEG700DA (% 20) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları.....	66
8. 1. 7.	PEGMA (% 69.9) ve PEG700DA (% 30) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları.....	67
8. 1. 1.	PEG700DA (%99.9) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları.....	67
8. 2.	Su Tutma Testi.....	70
8. 2. 1.	Hidrojellerin Su Tutma Kapasitesine Fotobaşlatıcı Etkisinin İncelenmesi.....	70
8. 2. 1. 1.	PEGMA (% 99.9) ile Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri.....	70
8. 2. 1. 2.	PEGMA (% 89.9) ve PEG200DA (% 10) ile Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri.....	71
8. 2. 1. 3.	PEGMA (% 79.9) ve PEG200DA (% 20) ile Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri.....	72
8. 2. 1. 4.	PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) ile Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri.....	73
8. 2. 1. 5.	PEGMA (% 89.9) ve PEG700DA (% 10) ile Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri.....	74
8. 2. 1. 6.	PEGMA (% 79.9) ve PEG700DA (% 20) ile Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri.....	75
8. 2. 1. 7.	PEGMA (% 69.9) ve PEG700DA (% 30) ile Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri.....	76
8. 2. 1. 8.	PEG700DA (% 99.9) ile Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri.....	77
8. 2. 2.	Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerine Akrlat Sistemlerinin Etkileri.....	79

8. 2. 3.	Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinde pH Etkisi.....	84
8. 2. 3. 1.	ph: 10'da Gerçekleştirilen Su Tutma Testleri.....	84
8. 2. 3. 2.	ph: 13'de Gerçekleştirilen Su Tutma Testleri.....	86
8. 2. 4.	Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinde Sıcaklık Etkisi.....	89
8. 2. 5.	Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerine Işık Şiddetinin Etkisi.....	90
8. 2. 6.	Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerine AMPS Etkisi.....	91
8. 3.	Foto-DSC çalışması	93
8. 3. 1.	% 99.9 PEGMA ile Hazırlanan Hidrojellerin Foto-DSC Sonuçları.....	94
8. 3. 1. 1.	30mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri.....	94
8. 3. 1. 2.	60mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri.....	96
8. 3. 2.	% 89.9 PEGMA ve % 10 PEG200DA ile Hazırlanan Hidrojellerin Foto-DSC Sonuçları.....	97
8. 3. 2. 1.	30mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri.....	97
8. 3. 2. 2.	60mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri.....	99
8. 3. 3.	% 79.9 PEGMA ve % 20 PEG200DA ile Hazırlanan Hidrojellerin Foto-DSC Sonuçları.....	100
8. 3. 3. 1.	30mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri.....	100
8. 3. 3. 2.	60mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri.....	102
8. 3. 4.	% 69.9 PEGMA ve % 30 PEG200DA ile Hazırlanan Hidrojellerin Foto-DSC Sonuçları.....	103
8. 3. 4. 1.	30mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri.....	103
8. 3. 4. 2.	60mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri.....	105
8. 3. 5.	106
8. 3. 5. 1.	30mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri.....	106
8. 3. 5. 2.	60mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri.....	108
8. 4.	Sem Analizi	111
8. 4. 1.	Fotobaşlatıcı Etkisi.....	111
8. 4. 2.	Akrilat Etkisi.....	114
9.	SONUÇ ve ÖNERİ	115
KAYNAKLAR	116
ÖZGEÇMİŞ	119

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
Ar	Argon
c	Işık Hızı
c'	Işımanın Yayılma Hızı
E	Fotonların Enerjisi
ú	Dalga sayısı
h	Plank sabiti
Hg	Civa
I	Işık Yoğunluğu
T	Transmitans
λ	Dalga boyu
v	Frekans
Φ	Kuantum Verimi
ε	Molar Absorptivite Katsayısı
C	Molar Konsantrasyon
l	Işık Etkisinde Bırakılan Ortamın Kalınlığı (cm)
Γ	Floroforum Emisyon Oranı
k	S_0 'a Radyasyonsuz Gerileyiş Oranı
S_0	Temel Hal
S_1	Singlet Hal
T_1	Triplet Hal
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı

KISALTMA LİSTESİ

AA	Akrilik Asit
AIBN	Azobisisobutironitril
Bp	Benzofenon
Co-I	Yardımcı Fotobaşlatıcı
Dk	Dakika
DMPA	2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EG	Etilen Glikol
EGDMA	Etilenglikol Dimetakrilat
HEDEEMA	Hidroksidietoksietil Metakrilat
HEEMA	Hidroksietoksietil Metakrilat
HEMA	Hidroksietil Metakrilat
HPMA	N-(2-Hidroksipropil) Metakrilamid
IPN	Interpenetrating Polimer Bağları
Irgacure 907	2-metil-1-[-4-(metiltiyo)fenil-2-morfolino] propan-1-on
Irgacure 2959	4-(2-hidroksietoksi)fenil-(2-hidroksi-2-propil)
ISC	Sistemler Arası Geçiş
LCTS	En Düşük Kritik Çözelti Sıcaklığı
MDEEMA	Metoksidietoksietil Metakrilat
MEMA	Metoksi Metakrilat
MEEMA	Metoksietoksietil Metakrilat
NVP	N-Vinil-2-Pirolidin
NIPAAm	N-Isopropil AAm
PAM	Poliakrilamid
PEG	Polietilen glikol
PEGDA	PEG Diakrilat
PEGMA	PEG Monoakrilat
PEO	Polietilen oksit
PGMA	Poligliseril metakrilat
PHEMA	Polihidroksietil metakrilat
PHPMA	Poli(3-hidroksietil metakrilat)
PI	Fotobaşlatıcı
PMT	Işık Çoğaltıcı Tüp
PMAA	Polimetakrilik asit

PNIPAM	Poli(N-izopropil akrilamit)
PNVP	Poli(N-vinil-2-pirolidin)
PVA	Polivinil alkol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TX-SH	2-Merkapto tiyozanton
TXOCH ₂ COOH	(9-oxo-9H-Thioxanthen-2-yloxy)-asetik asit
TXSCH ₂ COOH	(9-oxo-9H-Thioxanthen-2-ylsulfonyl)-asetik asit
TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	(9-oxo-9H-Thioxanthen-2-yloxy)-sodyum asetat
TXSCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	(9-oxo-9H-Thioxanthen-2-ylsulfonyl)-sodyum asetat
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür
VAc	Vinil Asetat

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Elektromanyetik dalga.....	3
Şekil 2.2	(a) Etilenin temel haldeki moleküler orbitallerinin enerji diyagramı bu halin elektronik konfigürasyonu; (b) temel hal (GS) ve uyarılmış halin (ES) enerji diyagramı.....	9
Şekil 2.3	Karbonil grubu için elektronik geçişler ve moleküler orbitaller.....	10
Şekil 2.4	S_0 ve S_1 singlet hallerinin ve T1 triplet halin spin konfigürasyonları.....	11
Şekil 2.5	Jablonski diyagramı: (1) $S_0 \rightarrow S_2$ absorpsiyonu; (2) $S_0 \rightarrow S_1$ absorpsiyonu; (3) floresans; (4) fosforesans; (5) triplet-triplet absorpsiyonu.....	14
Şekil 2.6	Franck-Condon geçişi.....	15
Şekil 2.7	Organik fotokimyasal reaksiyonların spin konfigürasyonuna göre gösterimi.....	17
Şekil 3.1	Orta basınçlı civa lambası.....	21
Şekil 4.1	Tiyozanton asetik asit türevlerinin moleküler yapısı.....	30
Şekil 4.2	TX-SCH ₂ COOH Fotobaşlatıcısının Radikal Oluşturma mekanizması.....	31
Şekil 4.3	Suda çözünen katyonik (a) ve anyonik (b) tiyozanton türevleri.....	32
Şekil 4.4	Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi.....	35
Şekil 5.1	Hidrojen molekülü bağları arasına su moleküllerinin absorbe edilmesi.....	37
Şekil 5.2	IPN'in yapısı.....	41
Şekil 5.3	Non-iyonik hidrojel sentezinde kullanılan nötral hidroksi alkil metakrilat monomerleri.....	42
Şekil 5.4	Spesifik pH değerlerinde askıdaki grupların iyonizasyonuna uygun bir katyonik hidrojin genişlemesi.....	43
Şekil 5.5	Anyonik hidrojel sentezinde kullanılan akrilik asit monomerleri.....	44
Şekil 5.6	Katyonik hidrojel sentezinde kullanılan aminoetil metakrilat monomerleri.....	44
Şekil 5.7	pH çözeltisinin bir fonksiyonu olarak anyonik ve katyonik hidrojin şişme derecesi dengesi.....	45
Şekil 5.8	Katyonik hidrojel sentezinde kullanılan Monomerler; (a) maleik anhidrit ve (b) 2-vinil piridin.....	45
Şekil 5.9	Hidrojel bağlarının şematik görünümü.....	46
Şekil 5.10	Amorf (a) ve yarı kristal (b) polimerlerin bağ yapılarının görünümü.....	48
Şekil 5.11	Ortamdaki pH ve sıcaklık değişimiyle birlikte ısı ve pH'a duyarlı hidrojin bağ yapılarının değişimi.....	49
Şekil 6.1	Sıcaklık akışı grafiği.....	57
Şekil 8.1	PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojin su tutma kapasiteleri.....	71
Şekil 8.2	PEGMA (% 89.9) ve PEG200DA (% 10) ile hazırlanan hidrojin su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi.....	72
Şekil 8.3	PE GMA (% 79.9) ve PEG200DA (% 20) İle hazırlanan hidrojin su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi.....	73
Şekil 8.4	PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) ile hazırlanan hidrojin su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi.....	74
Şekil 8.5	PEGMA (% 89.9) ve PEG700DA (% 10) ile hazırlanan hidrojin su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi.....	75
Şekil 8.6	PEGMA (% 79.9) ve PEG700DA (% 20) ile hazırlanan hidrojin su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi.....	76
Şekil 8.7	PEGMA (% 69.9) ve PEG700DA (% 30) ile hazırlanan hidrojin su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi.....	77
Şekil 8.8	PEG700DA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojin su tutma kapasitelerinin	

	zamanla değişimi	78
şekil 8.9	Irgacure 2959 fotobaşlatıcısı ile hazırlanan hidrojellerde akrilat sisteminin su tutma kapasitelerine etkisi	79
şekil 8.10	TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺ fotobaşlatıcısı ile hazırlanan hidrojellerde akrilat sisteminin su tutma kapasitelerine etkisi	80
şekil 8.11	TXSCH ₂ COO ⁻ Na ⁺ fotobaşlatıcısı ile hazırlanan hidrojellerde akrilat sisteminin su tutma kapasitelerine etkisi	81
şekil 8.12	TXOCH ₂ COOH fotobaşlatıcısı ile hazırlanan hidrojellerde akrilat sisteminin su tutma kapasitelerine etkisi	82
şekil 8.13	TXSCH ₂ COOH fotobaşlatıcısı ile hazırlanan hidrojellerde akrilat sisteminin su tutma kapasitelerine etkisi	83
şekil 8.14	PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojellerin pH: 10 da ölçölen su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi	85
şekil 8.15	PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojellerin pH: 13 de ölçölen su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi	86
şekil 8.16	PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) ile hazırlanan hidrojellerin pH: 13 de ölçölen su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi	88
şekil 8.17	PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojellerin 24. saatde ölçölen su tutma kapasitelerinin ortamın pH değerine göre değişimi.....	89
şekil 8.18	% 99.9 PEGMA ile hazırlanan hidrojellerin pH: 6'da farklı sıcaklıklarda ilk 75 saat içerisindeki su tutma kapasiteleri	90
şekil 8.19.a	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 99.9)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları	94
şekil 8.19.b	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 99.9)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri	95
şekil 8.19.c	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 99.9)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları	95
şekil 8.20.a	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 99.9)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen ısı akışları	96
şekil 8.20.b	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 99.9)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri.....	96
şekil 8.20.c	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 99.9)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları	97
şekil 8.21.a	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 89.9) ve PEGDA (%10)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları	97
şekil 8.21.b	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 89.9) ve PEGDA (% 10)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri	98
şekil 8.21.c	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 89.9) ve PEGDA (% 10)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları	98
şekil 8.22.a	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 89.9) ve PEGDA (%10)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları	99
şekil 8.22.b	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 89.9) ve PEGDA (% 10)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri	99

Şekil 8.22.c	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 89.9) ve PEGDA (%10)'ın beraberinde Foto-DSC ile I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları	100
Şekil 8.23.a	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 79.9) ve PEGDA (% 20)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları	100
Şekil 8.23.b	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 79.9) ve PEGDA (% 20)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri	101
Şekil 8.23.c	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 79.9) ve PEGDA (% 20)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları	101
Şekil 8.24.a	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 79.9) ve PEGDA (% 20)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları	102
Şekil 8.24.b	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 79.9) ve PEGDA (% 20)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri	102
Şekil 8.24.c	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 79.9) ve PEGDA (% 20)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları	103
Şekil 8.25.a	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 69.9) ve PEGDA (% 30)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları	103
Şekil 8.25.b	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 69.9) ve PEGDA (% 30)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri	104
Şekil 8.25.c	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 69.9) ve PEGDA (% 30)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları	104
Şekil 8.26.a	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 69.9) ve PEGDA (% 30)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları	105
Şekil 8.26.b	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 69.9) ve PEGDA (% 30)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri	105
Şekil 8.26.c	Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 69.9) ve PEGDA (% 30)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları	106
Şekil 8.27.a	Irgacure 2959 fotobaşlatıcısı ile farklı akrilat sistemleri beraberinde Foto-DSC ile I: 30 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları	106
Şekil 8.27.b	Irgacure 2959 fotobaşlatıcısı ile farklı akrilat sistemleri beraberinde Foto-DSC ile I: 30 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri	107
Şekil 8.27.c	Irgacure 2959 fotobaşlatıcısı ile farklı akrilat sistemleri beraberinde Foto-DSC ile I: 30 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları	107
Şekil 8.28.a	Irgacure 2959 fotobaşlatıcısı ile farklı akrilat sistemleri beraberinde Foto-DSC ile I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları	108

Şekil 8.28.b	Irgacure 2959 fotobaşlatıcısı ile farklı akrilat sistemleri beraberinde Foto-DSC ile I: 60 mW/cm^2 de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri.....	108
Şekil 8.28.c	Irgacure 2959 fotobaşlatıcısı ile farklı akrilat sistemleri beraberinde Foto-DSC ile I: 60 mW/cm^2 de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları.....	109
Şekil 8.29	% 0.1 oranında fotobaşlatıcı ile PEGMA (% 99.9) beraberinde hazırlanan hidrojellerin sem resimleri: (a) $\text{TXOCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$, (b) $\text{TXOCH}_2\text{COOH}$, (c) $\text{TXSCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$, (d) $\text{TXSCH}_2\text{COOH}$, (e) Irgacure 2959	112
Şekil 8.30	% 0.1 oranında fotobaşlatıcı ile PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) beraberinde hazırlanan hidrojellerin sem resimleri: (a) $\text{TXOCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$, (b) $\text{TXOCH}_2\text{COOH}$, (c) $\text{TXSCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$, (d) $\text{TXSCH}_2\text{COOH}$	113
Şekil 8.31	% 0.1 oranında $\text{TXOCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ fotobaşlatıcısı ile farklı akrilat sistemleri beraberinde hazırlanan hidrojellerin sem resimleri: (a) PEGMA (% 99.9), (b) PEGMA (% 89.9) + PEGDA (%10), (c) PEGMA (% 79.9) + PEGDA (%20), (d) PEGMA (% 69.9) + PEGDA (%30).....	115

ÇİZELGE

	Sayfa
Çizelge 2.1 Dalgaboyu ve frekansa göre Elektromanyetik Spektrum	4
Çizelge 5.1 Biyomateryal sentezi için uygun olan monomerlerin listesi.....	55
Çizelge 7.1 Akrlat Listesi	58
Çizelge 7.2 Fotobaşlatıcı Listesi	59
Çizelge 7.3 Formülasyon Listesi	60
Çizelge 8.1 PEGMA (% 99.9) beraberinde 390 mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları	63
Çizelge 8.2 PEGMA (% 89.9) ve PEG200DA (% 10) ile 390 mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları.....	63
Çizelge 8.3 PEGMA (% 79.9) ve PEG200DA (% 20) ile 390 mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları	64
Çizelge 8.4 PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) ile 390 mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları	65
Çizelge 8.5 PEGMA (% 89.9) ve PEG700DA (% 10) ile 390 mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları	66
Çizelge 8.6 PEGMA (% 79.9) ve PEG700DA (% 20) ile 390 mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları.....	66
Çizelge 8.7 PEGMA (% 69.9) ve PEG700DA (% 30) ile 390 mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları.....	67
Çizelge 8.8 PEG700DA (% 99.9) ile 390 mW/cm ² ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları	67
Çizelge 8.9 Fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları	69
Çizelge 8.10 PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri	70
Çizelge 8.11 PEGMA (% 89.9) ve PEG200DA (% 10) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri	71
Çizelge 8.12 PEGMA (% 79.9) ve PEG200DA (% 20) İle hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri	72
Çizelge 8.13 PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) İle hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri	73
Çizelge 8.14 PEGMA (% 89.9) ve PEG700DA (% 10) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri	74
Çizelge 8.15 PEGMA (% 79.9) ve PEG700DA (% 20) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri	75
Çizelge 8.16 PEGMA (% 69.9) ve PEG700DA (% 30) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri	76
Çizelge 8.17 PEG700DA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri.....	77
Çizelge 8.18 PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojellerin pH: 10'da ölçülen su tutma kapasiteleri	84
Çizelge 8.19 PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojellerin pH: 13 de ölçülen su tutma kapasiteleri	86
Çizelge 8.20 PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) ile hazırlanan hidrojellerin pH: 13 de ölçülen su tutma kapasiteleri	87
Çizelge 8.21 Hidrojellerin çapraz bağ yoğunluklarının su tutma kapasitelerine etkisi	91
Çizelge 8.22 PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan formülasyonlara AMPS ilavesinin etkileri.....	92
Çizelge 8.23 Formülasyon Listesi	93

Çizelge 8.24	Foto-DSC ölçümleri için ile hazırlanan formülasyonların polimerizasyon ısıları ve polimerizasyonların gerçekleşme süreleri.....	110
--------------	---	-----

ÖNSÖZ

Çalışmalarımı büyük bir dikkat ve titizlikle yöneten, aylar süren bu zorlu süreç boyunca her türlü hoşgörüsü ve yardımseverliğiyle her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, dünya standartları ile aynı düzeyde bir araştırma laboratuvarında, en yeni cihazlarla çalışmama olanak sağlanan tez danışmanım, sayın hocam Prof.Dr. Nergis ARSU'ya,

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Meral AYDIN'a, Her zaman yanımda olan, bilgileri ve yardımlarıyla her an beni destekleyen, huzurlu ve mutlu bir ortamda çalışmamı sağlayan, dostluklarını hiç esirgemeyen, yoğun zamanlarında bile bana vakit ayıran, sevgili çalışma arkadaşlarım Gökhan TEMEL, Feyza KARASU, Demet KARACA BALTA, Duygu SEVİNÇ, Levent ESEN, Sevnur KESKİN ve Zekeriya DOĞRUYOL'a,

Hayatım boyunca her zaman aldığım kararlarda beni destekleyen, yardımlarını esirgemeyen ve bu yolda sonuna kadar devam etme cesareti veren canım ailem'e,

Sağladıkları imkanlarla çalışmalarımı destekleyen TÜBİTAK (Proje numarası: 106T407) ve DPT (Proje numarası: 25-DPT-01-04-01)'a,

Çok teşekkür ederim.

İstanbul, 2007

Nurcan KARACA

ÖZET

Günümüzde, Fotobaşlatılmış polimerizasyon yöntemi giderek artan bir öneme sahip olmaktadır. Fotobaşlatılmış polimerizasyon yöntemi ile hidrojenlerin sentezi üzerine yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Fotopolimerleşen sistemler , UV veya görünür ışınla aydınlatıldığında etkin radikalleri üretebilecek bir fotobaşlatıcının varlığına ihtiyaç duyarlar ve Polimerizasyonda kullanılan formülasyonların en önemli bileşenlerinden biri fotobaşlatıcılardır. Yüksek absorptiviteye sahip bir fotobaşlatıcı polimerizasyonu başlatan serbest radikalleri meydana getirirken, hidrojel sentezinde kullanılacak olan fotobaşlatıcıların aynı zamanda biyouyumluluğu, suda çözünürlüğü ve zehirleyici olmaması önem taşımaktadır.

Bu çalışmada hidrojenlerin hazırlanması fotopolimerizasyon tekniğiyle gerçekleştirildi ve fotobaşlatıcıların jelleşmedeki etkinlikleri incelendi. Farklı monomerlerin hidrojenlerin su tutma kapasitelerine olan etkisinde araştırıldı. Formülasyonlarda farklı konsantrasyonlarda polietilenglikol monoakrilat (PEGMA) ve çeşitli molekül ağırlıklarındaki polietilen glikol diakrilat (PEGDA), ile daha önce sentezlenen tiyokzanton türevi tek bileşenli fotobaşlatıcılar; (9-oxo-9H-Thioxanthen-2-yloxy)-asetik asit, (TXOCH₂COOH), (9-oxo-9H-Thioxanthen-2-yloxy)-sodyum asetat (TXOCH₂COO⁻Na⁺), (9-oxo-9H-Thioxanthen-2-ylsülfonyl)-asetik asit (TXSCH₂COOH), (9-oxo-9H-Thioxanthen-2-ylsülfonyl)-sodyum asetat (TXSCH₂COO⁻Na⁺) ve I. Tip ticari bir fotobaşlatıcı; 4-(2-hidroksietoksi)fenil-(2-hidroksi-2-propil) kullanıldı. Formülasyonlar civa lambası ile jelleşme sağlanıncaya kadar aydınlatıldı. Fotopolimerizasyon yöntemi ile hazırlanan hidrojenlerin sulu ortamdaki şişme davranışları şişme kapasitelerinin çevresel koşullara göre değişimi(pH ve sıcaklık) araştırıldı. Ayrıca farklı molekül büyüklüklerine sahip diakrilatlar kullanılarak çapraz bağ oranındaki değişimin jelleşme sürelerine ve su tutma kapasitelerine olan etkisi incelendi. Hidrojenlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Jelleşmenin kinetiğini incelemek amacı ile Fotopolimerizasyon işlemi Foto-DSC ile gerçekleştirildi , farklı ışık yoğunluklarında gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışı, hızı, monomerlerin dönüşüm yüzdesi saptanarak farklı formülasyonlardaki fotobaşlatıcıların etkinlikleri kıyaslanmaya çalışıldı.

Bu çalışmada hazırlanan hidrojenlerin su tutma kapasitelerinin oldukça yüksek olduğu bulundu ve pH artışı ile su tutma kapasitelerinde belirgin bir artış saptandı.

Anahtar kelimeler: Hidrojenler, Fotopolimerizasyon, Fotobaşlatıcı, Foto-DSC, SEM

ABSTRACT

Photoinitiated polymerization has been gaining interest in nowadays. The studies on the synthesis of hydrogels by using of photopolymerization technique has been increased. In photopolymerized system, efficient polymerisation process requires the presence of a photoinitiator (PI), which is converted into reactive radicals upon exposure to a UV or visible light and photoinitiator is most important part of these formulations. Free radicals were created by PIs which can initiate polymerization to form crosslinked hydrogels. Furthermore PIs must have biocompatibility, solubility in water, and low toxicity .

In this study, the synthesis of hydrogels were achieved by the photopolymerization technique and the effect of photoinitiators on the photopolymerization was also investigated. The effects of monomer on the water uptake of hydrogels were determined .

Different concentrations of polyethyleneglycol monoacrylate (PEGMA) and various molecular weights of polyethyleneglycol diacrylate (PEGDA) with thioxanthone derivative photoinitiators synthesised previously; (9-oxo-9H-Thioxanthen-2-yloxy)-acetic acid, (TXOCH₂COOH), (9-oxo-9H-Thioxanthen-2-yloxy)-sodium acetate (TXOCH₂COO⁻Na⁺), (9-oxo-9H-Thioxanthen-2-ylsulfonyl)-acetic acid (TXSCH₂COOH), (9-oxo-9H-Thioxanthen-2-ylsulfonyl)-sodium acetate (TXSCH₂COO⁻Na⁺) and a commercial type I. photoinitiator; 4-(2-hydroxide ethoxy)phenyl-(2- hydroxide -2-propile) were used for formulations to form hydrogel. Formulations were irradiated with medium mercury lamp until gellation occurs in air atmosphere.

In the following step, the swelling behaviour of hydrogels were determined in aqueous and alkali media. The effect of different diacrylates on the gelation time and swelling behaviour of hydrogels were investigated. The surface morphology of hydrogels were obtained by Scanning Electrom Microscopy (SEM). To study the kinetics of hydrogels , Photo-DSC was employed . Various light intensities were used and heat flow of polymerization , rate of polymerization and converision percentages of monomer to polymer were calculated.

In this work, the swelling percentages of hydrogels were found very high and the remarkable increase was determined at the pH= 13 value of medium.

Key words: Hydrogels, Photopolymerisation, Photoinitiator, Photo-DSC, SEM

1. GİRİŞ

İnsanoğlunun her türlü yapı malzemesinden beklentilerinin hızla arttığı günümüzde, hidrojel, canlı organizmalarda kullanılabilme özellikleriyle büyük önem kazanmaktadır. Üç boyutlu yapılarından dolayı kendi kuru ağırlıklarının birkaç yüz katı kadar suyu absorplayabilen hidrojel, kimyasal yapılarına, kullanılan çözücüye, pH ve elektrik alan gibi dış uyarımlara bağlı olarak faz geçişi gösteren materyallerdir. Hidrojellerin sıvı içerisinde şişebilme özellikleri onların başta tıp, kimya ve tarım olmak üzere pek çok alanda kullanımlarına olanak sağlamıştır.

Fotobaslatılmış polimerizasyon yöntemi ile hidrojel sentezi günümüzde bir çok araştırmanın konusu olmuştur. Kullanılan polimerizasyon teknikleri arasında fotopolimerizasyonun düşük aktivasyon enerjisi, hızlı reaksiyon derecesi, yüksek monomer dönüşümü, düşük sıcaklıkta veya oda sıcaklığında reaksiyona girme kabiliyeti, yanıcı veya toksik olmayan çözücülerin kullanılabilmesi gibi pek çok avantajları vardır. Bu önemli avantajlarından dolayı hidrojel polimerizasyonunda tercih edilmektedir ve uygulamaları hızla artmaktadır.

Bir kürleşme sistemi etkili bir polimerizasyon gerçekleştirebilmek için UV veya görünür ışığa maruz kaldığı zaman reaktif radikaller üretebilecek bir fotobaslatıcıya ihtiyaç duyar. UV ile kürleştirilen formülasyonların en önemli bileşenlerinden biri fotobaslatıcılardır. Fotobaslatılmış sistemlerde fotobaslatıcıların varlığı üstün performanslı ve dayanıklı çok yönlü polimerlerin sentezine olanak sağlar.

In-vivo uygulamalarda, biyolojik sistemlerde kabul edilebilir dar bir sıcaklık ve pH aralığı, ve minimum toksik madde miktarı gerektiği için polimerizasyon koşulları çok önemlidir. Uygun dalgaboyunda yüksek absorptiviteye sahip bir fotobaslatıcı polimerizasyonu başlatan serbest radikalleri meydana getirirken, aynı zamanda biyouygunluk, suda çözünürlük, mekanik dayanıklılık sağlar. Yüksek polimerizasyon verimiyle monomerden veya baslatıcıdan ileri gelen toksik maddelerin bulunmasını engeller.

Fotobaslatıcılar baslatıcı radikalın olduğu yöntemlere göre iki sınıfa ayrılır. I.Tip fotobaslatıcılar, aydınlatma sonucunda unimoleküler bağ bölünmesine uğrayarak radikalleri oluşturur. II.Tip fotobaslatıcılar, uyarılmış fotobaslatıcının ikinci bir yardımcı baslatıcı

(tersiyer aminler, asitler, alkoller, aminoalkoller, eterler ve tiyoller) ile bir bimoleküler reaksiyonu sonucu radikalleri oluşturur. Işıkla başlatılan polimerizasyon işlemi uygulamalarının bir çoğu hava ortamında yürütülür. II. Tip fotobaşlatıcılar oksijenin bulunduğu ortamda başlatıcı görevi göremezler. Oksijen başlatıcı radikalleri ve büyüyen polimer radikallerini yok ederek polimerizasyonu geciktirir. Bu durum başlangıç zamanının uzamasına, polimerizasyon hızının ve polimerizasyon derecesinin düşmesine neden olur.

Bu çalışmada; I. Tip Irgacure-2959 adlı ticari fotobaşlatıcının yanısıra, Arsu N. ve grubu tarafından sentezlenen tek bileşenli fotobaşlatıcılar ve suda çözünen tuzları kullanılarak farklı akrilat sistemleri beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyon yöntemiyle hidrojel hazırlandı ve edilen hidrojellerin su tutma kapasiteleri pH ve sıcaklık değişimi de dikkate alınarak incelendi.

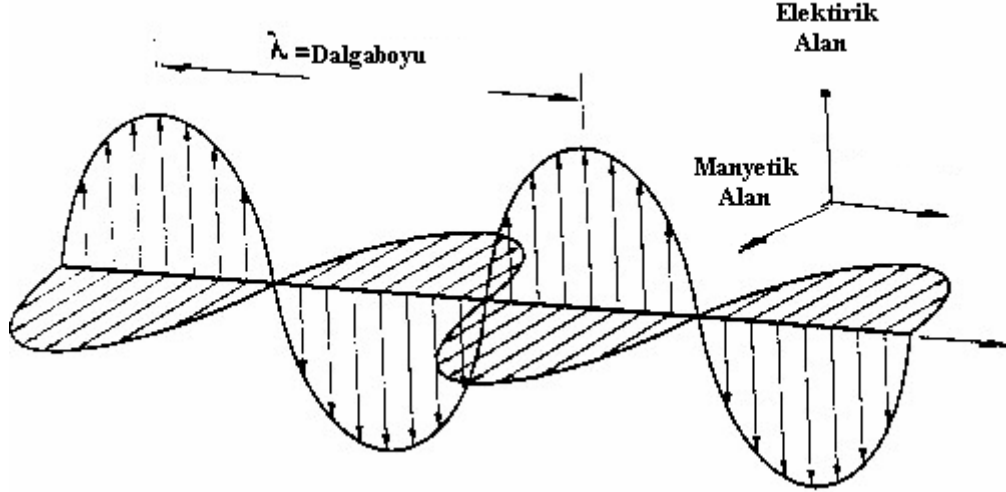
2. FOTOKİMYA

2.1 Işık

Işık, doğrusal dalgalar halinde yayılan elektromanyetik dalgalara verilen adıdır. Genel bir ifade ile ışık, elektromanyetik bir dalgadır.

Bir elementin en küçük birimi nasıl atomsa, elektromanyetik radyasyonların da en küçük birimi fotondur. Fotonların kütleleri yoktur ve boşlukta ışık hızında enerji paketleri şeklinde yayılırlar. Işık hızı 'c' ile gösterilir ve $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ 'e eşittir.

Elektromanyetik dalga, uzayda ya da maddesel bir ortamda yayılan elektrik alan ile manyetik alan dalgalarının ortak adıdır. Elektromanyetik dalganın, dalganın hareket yönüne ve birbirlerine dik bir elektrik bir de manyetik alanı vardır (Wayne, 1970), (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga

Birbirini izleyen iki dalganın aynı tipteki noktaları arasındaki uzaklık dalga boyu olarak isimlendirilir ve λ ile gösterilir. Elektromanyetik radyasyonun frekansı ise ν ile gösterilir ve belirli bir noktadan geçen dalga sayısıdır. Dalganın frekansı, ışığın geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışımayı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır (Wayne, 1970).

$$c' = \lambda \nu \quad (2.1)$$

c' = Işımanın yayılma hızı

λ = Dalga boyu

ν = Frekans

2.2 Elektromanyetik Spektrum

İnsan gözünün duyarlılığı viyole ışığından (dalgaboyu= 400nm, $4 \cdot 10^{-7}$) başlatıp gökkuşağı renklerinden geçerek kırmızı ışığa kadar gidebilir. (dalgaboyu= 800nm, $8 \cdot 10^{-7}$) 400 nm'den daha kısa dalga boyları ve 800 nm'den daha uzun dalga boyları insan gözü tarafından görülemez.

UV ışığı (dalgaboyu < 400nm) fotoğraf filmi üzerinde veya fotoelektrik hücrede ve IR ışığı ise (dalgaboyu < 800nm) fotografik olarak veya termofil gibi ısı dedektörünün kullanılması

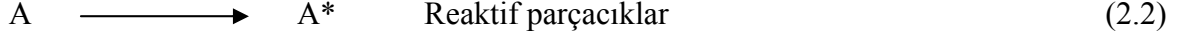
ile saptanabilir. Bu limitlerin dışındaki radyasyon ile ilgili bilgiler Çizelge 2.1'de verilmektedir (Kemp, 1987).

Çizelge 2.1. Dalgaboyu ve frekansa göre Elektromanyetik Spektrum

10 ⁻⁶ nm		Gama Işınları	
10 ⁻⁵ nm			
10 ⁻⁴ nm			
10 ⁻³ nm			
10 ⁻² nm	1 Å		
10 ⁻¹ nm		X Işınları	
1 nm			
10 nm			
100 nm		Ultraviole	
10 ³ nm	1 µm	Görünür Işın	Görünür Işın: 400-700 nm
10 µm		Yakın Infrared	
100 µm		Uzak Infrared	
1000 µm	1 mm		
10 mm	1 cm	Mikrodalga	
10 cm			
100 cm	1 m		
10 m			
100 m			
1000 m	1 km	Radyo	
10 km			
100 km			
1 Mm			
10 Mm			
100 Mm			

2.3. Işık Absorpsiyonu ve Uyarılma Enerjisi

Bir foton ve molekülün etkileşimi elektronik olarak uyarılmış hali yaratmak üzere (* ile belirtilir) fotonun bu molekül tarafından absorpsiyonu ile sonuçlanabilir. Bir foton absorpsiyonunun oluşması için enerjisi, elektronik geçiş için gereken enerji ile çakışmalıdır. Bunlar kuantize işlemlerdir.



Uyarılma enerjisi ve bu enerjinin miktarı frekansına bağlıdır. Elektromanyetik spektrumun enerji bölgeleriyle ilgilidir. Bir foton tarafından taşınan enerjinin büyüklüğü Planck denklemi eşitlik 2.5 ile verilir (Guillet, 1985).

$$E = h \cdot c / \lambda = hc \nu \quad (\text{j.foton}^{-1}) \quad (2.5)$$

$$h = \text{Planck sabiti } (6,6256 \times 10^{-34} \text{ J.s.foton}^{-1})$$

$$c = \text{Işık hızı } (2,9979 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1})$$

$$\lambda = \text{Işığın dalga boyu (m)}$$

$$\nu = \text{Işığın frekansı (s}^{-1}\text{)}$$

$$\nu = \text{Dalga sayısı (m}^{-1}\text{)}$$

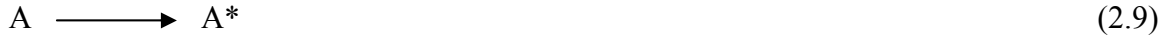
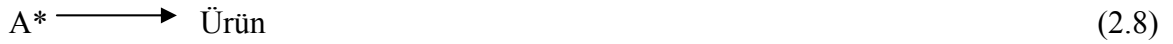
Bir fotonun enerjisi o fotonun frekansı, dalga boyu ve bundan dolayı da dalga sayısı ile ilişkilidir (2.4).

$$\text{Enerji} \propto \text{Frekans} \propto \frac{1}{\text{Dalga boyu}} \propto \text{Dalga sayısı} \quad (2.6)$$

Yüksek frekans değerleri yüksek enerjiye, düşük frekans değerleri de düşük enerjiye karşılık gelir (Cowan, 1976).

İki temel fotokimya kanunu vardır. ‘Grotthus ve Draper’ tarafından formüle edilen birinci kanuna göre bir molekül tarafından absorplanan ışık o molekülde fotokimyasal değişimi oluşturabilir. İkinci kanuna göre ise bir molekül tarafından absorplanan ışık bir kuantum işlemidir ve temel işlemin kuantum veriminin toplamı bire eşit olmak zorundadır.

Bir fotokimyasal reaksiyon uygun dalga boyundaki elektromanyetik radyasyonun bir molekül tarafından absorpsiyonunu içerir. Böylece molekülün elektronik olarak uyarılmış hali yaratılır ve bu molekül kararlı bir ürün oluşturmak üzere kimyasal bir dönüşüm yaşar ya da bir reaksiyon başlatma kapasitesine sahip geçiş reaktanı haline gelir. Alternatif olarak böyle bir hal uyarılma enerjisini kimyasal bir değişime uğramadan boşaltır yani fotofiziksel bir işlem ile deaktivasyona uğrar. Bu temel işlemler arasında dissosiasyon, izomerizasyon, fluoresans, fosforesans, ışımaz geçişler ve uyarılmış molekülün deaktivasyonuna veya yıkımına yol açan reaksiyonlar bulunmaktadır (Guillet, 1985).



Eşitlik 2.7 ve 2.8’ de fotokimyasal reaksiyon, eşitlik 2.9, 2.10 ve 2.11’de fotobaşlatılmış reaksiyon şemaları görülmektedir.

Işık kuantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar oluşabilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı “kuantum verimi” olarak tanımlanır ve ‘ Φ ’ ile gösterilir (eşitlik 2.12).

$$\Phi_1 = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan foton sayısı}} \quad (2.12)$$

Kuantum verim değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak açısından büyük önem taşır. Eğer;

$\Phi = 1$ ise, absorplanan her foton bir fotokimyasal reaksiyona yol açar.

$\Phi < 1$ ise, diğer reaksiyonlar da ana reaksiyonla yarış halindedir.

$\Phi > 1$ ise, bir zöincir reaksiyonu gerçekleşmektedir (Rabek, 1996).

2. 3. 1 Beer-Lambert Kanunu

Homojen absorplayıcı sistemler tarafından monokromatik ışığın absorpsiyonu Beer-Lambert Kanunu olarak tanımlanır.

$$I = I_0 \times 10^{-\varepsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (2.13)$$

I = Geçen ışık yoğunluğu

I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ε = Molar absorpsiyon katsayısı

[c]= Molar konsantrasyon

l = Işık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı

Eşitlik 2.13 örneğinin içinden geçen ışık şiddetinin (I), yol uzunluğu (l) ve örnek konsantrasyonunun (c) artması ile azalacağını gösterir. Eşitliğin düzenlenmesi ile I/I_0 oranını veren daha genel bir ifade elde edilir (eşitlik 2.14).

$$OD = -\ln (I/I_0) = -\log T = A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2.14)$$

A: Absorbans

T: Transmittans

OD: Optik yoğunluk

Molar absorptivite katsayısı bir molekülün fotonla etkileşimi sırasında ışığın ışık kuantlarını absorplama olasılığının ölçümüdür. Bir homojen karışımda birden fazla absorplayıcı parçacık bulunursa Beer – Lambert kanunu eşitlik 2.15 ile ifade edilir.

$$I/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i] \cdot l} \quad (2.15)$$

Beer-Lambert kuralı sadece fototermal, elektromekanik veya fotoablative sistemlerin minimum koşulları altında yani absorplayıcı moleküllerin düşük konsantrasyonunda ve düşük radyasyon yoğunluğu durumlarında monofotonik ışığın absorpsiyonunu açıklamaya yarar. Lambert-Beer eşitliğinin geçerli olabilmesi için uygulanan ışığın absorpsiyonunun homojen olması ve birden fazla bileşenin ışığı absorplaması halinde her bir bileşenin diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir (Kemp, 1987).

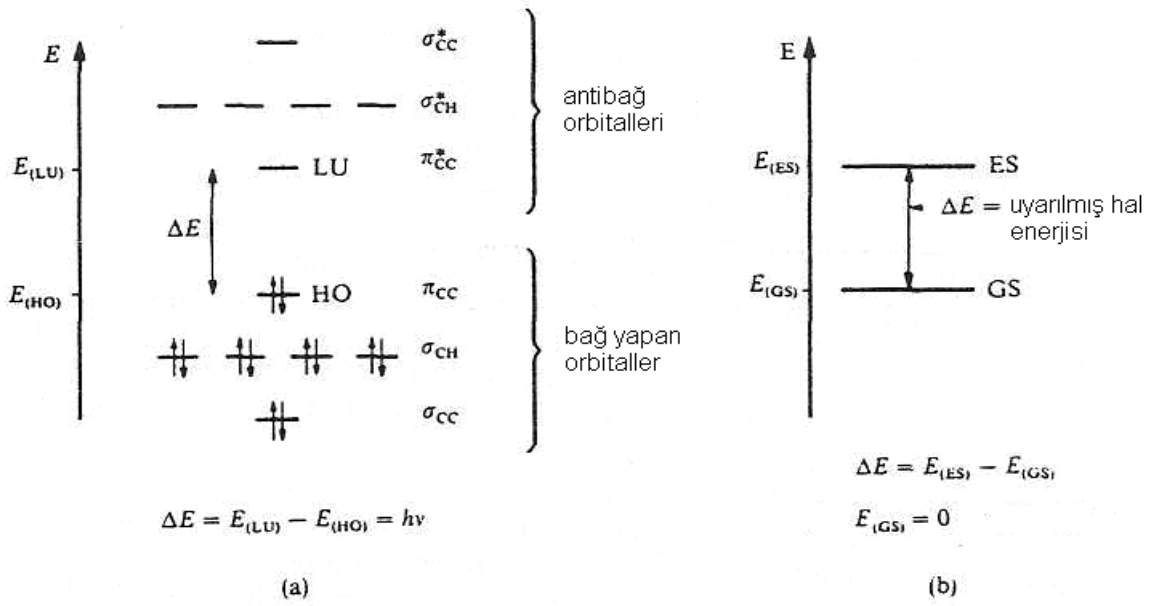
2. 4. Elektronik Geçişler

Bir atom veya molekülün kararlı elektronik konfigürasyonu elektronların en düşük enerjili orbitallere Hund Kuralı'na göre yerleşimine göre ortaya çıkar ve bu durum atomun veya molekülün temel enerji düzeyini ve temel halini oluşturur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesiyle atom veya molekülün uyarılmış hali oluşur (Yıldız, 1993).

Atom veya molekül, gerekli uyarılma enerjisini çeşitli yollarla sağlayabilir. Uyarılma olayı, atom veya moleküllerin fotonları absorplaması sonucu gerçekleşiyorsa, gözlenen ışık olayına *fotoluminesans* denir.

Bir molekül uyarılmadan önce temel hal olarak bilinen en düşük enerji seviyesinde bulunur. Bu hal elektronların en düşük enerjili moleküler orbitallere (MO) yerleşmesiyle karakterize edilir (Dewar ve Dougherty, 1975). Her bir moleküler orbital en çok iki elektron içerir ve ters spinli olmalıdır. Elektronik olarak uyarılmış hal üzere bir molekül en az en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip bir fotonu absorplamalıdır.

Bir foton absorbe edildiğinde enerji, bir elektronu ya bağ yapıcı yada nonbonding moleküler orbitalden antibonding moleküler orbitale geçmesi için kullanılır.

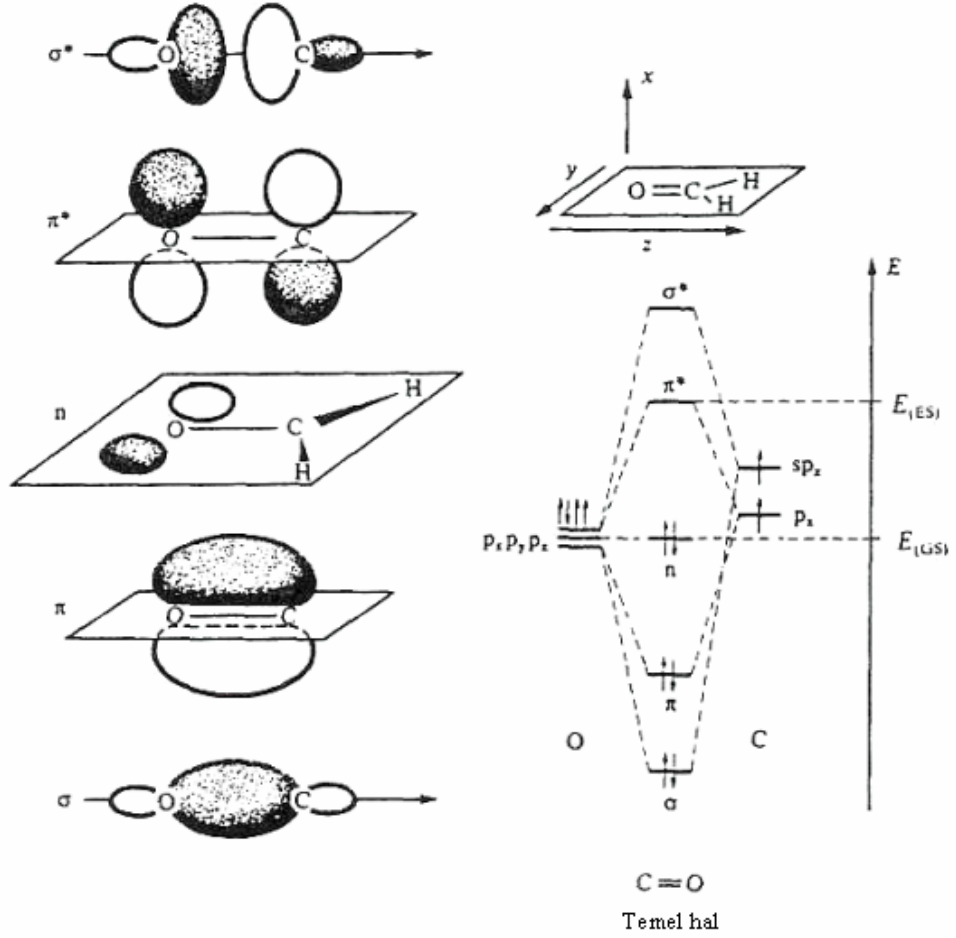


Şekil 2.2 (a) Etilenin temel haldeki moleküler orbitallerinin enerji diyagramı bu halin elektronik konfigürasyonu; (b) temel hal (GS) ve uyarılmış halin (ES) enerji diyagramı

Uyarılmış bir atom veya molekülün elektronları HOMO'dan LUMO'ya çıkar ve böylece elektronların temel halden uyarılmış heler geçişleri gerçekleşir. Elektronik olarak uyarılmış halin enerjisi uyarılmış hal (ES) enerjisi ile temel hal (GS) enerjisi arasındaki farktır.

$$\Delta E = E_{(LU)} - E_{(HO)} = E_{(ES)} - E_{(GS)}, \quad E_{(GS)} = 0 \quad (2.16)$$

Işığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle π orbitalleri, nonbonding orbitalleriyse n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden π^* antibonding orbitallerine yükselir. Karbonil grubunu ele alırsak hem π , hem de n-bonding orbitallerine sahiptir. Işığın absorpsiyonu elektronun π veya n-bonding orbitalinden, π^* orbitaline yükselmesine neden olabilir (Şekil 2.3). Fotokimyasal işlemlerde $n\pi^*$ ve $\pi\pi^*$ geçişleri en önemli olanlarıdır (Cowan ve Drisko, 1976).



Şekil 2.3 Karbonil grubu için elektronik geçişler ve moleküler orbitaller

2. 4. 1. $n \longrightarrow \pi^*$ Geçişleri

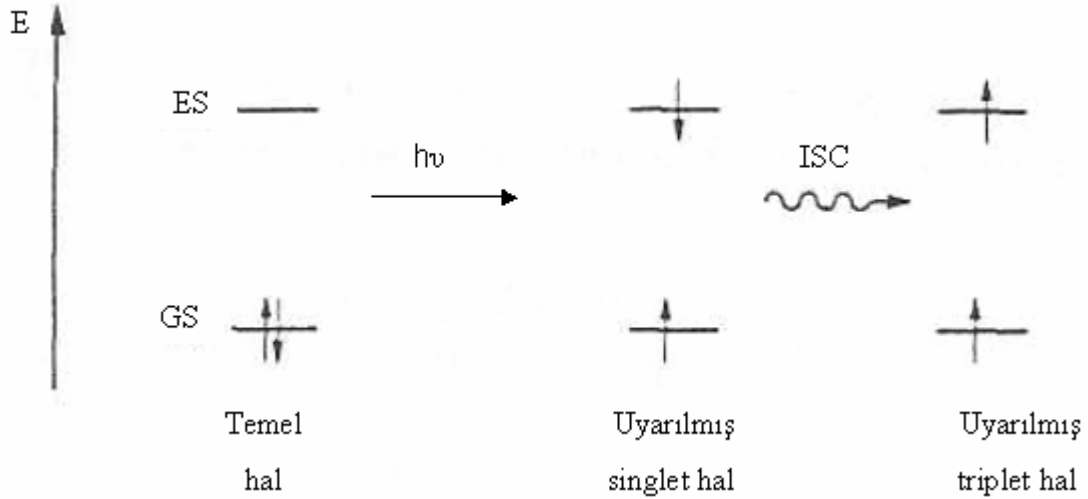
Moleküller için en düşük enerji geçişi non bonding electron çiftleriyle gerçekleşen $n \longrightarrow \pi^*$ geçiştir. Bu geçişler özellikle oksijen, azot ve sulfur gibi hetero atomları içeren bileşikler için geçerlidir (Cowan ve Drisko, 1976).

2. 4. 2. $\pi \longrightarrow \pi^*$ Geçişleri

Bir sigma bağı içeren iki komşu atomun p orbitallerinin çakışmasıyla π bağı oluşur. Daha ayrıntılı olarak, bir π bağı yalnızca p orbitallerinin aynı düzlemde olduğu yani aynı simetriye sahip olduğu durumda oluşur. Enerji düzeylerindeki farklılığın nedeni ise, iki atomic orbital çakıştığında iki moleküler orbital oluşur ki bu da iki farklı enerji demektir (Cowan ve Drisko, 1976).

2. 5. Singlet ve Triplet Haller

Atom veya molekülün sadece en yüksek enerjili dolu orbitalini (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbitalini (LUMO) düşünürsek, temel ve uyarılmış hallerdeki elektron konfigürasyonu Şekil 2.4’de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.4 S_0 ve S_1 singlet hallerinin ve T_1 triplet halin spin konfigürasyonları (ISC: sistemler arası geçiş)

Tamamen dolu olan orbitaller iki elektron içerir ve temel halde bu elektronların spinleri çiftleşmiş durumdadır. Eğer bir molekülde tüm elektronların spinleri çiftleşmiş ise bu molekülün net bir spin açısal momentumu olamaz. Molekülün bu haline temel *singlet hal* denir ve ' S_0 ' ile gösterilir. Foton absorpsiyonu ile uyarılan elektronlar temel singlet halden *uyarılmış singlet hal*' e geçer. Yarı dolu orbitallerdeki ve çekirdek içindeki elektronlar arasındaki manyetik etkileşimler nedeniyle oluşan spin dönüşümü sonucu *uyarılmış triplet hal* oluşur.

Triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından birbirlerine fazla yaklaşamazlar (Pauli Prensipli). Elektronlar birbirinden uzakta oldukları için de elektronik itme de bir azalma, sistemin enerjisinde bir düşme meydana gelir ve bu nedenle triplet halin enerjisi singlet halin enerjisinden daha düşüktür.

Uyarılmış singlet hal ve uyarılmış triplet haller uyarılma enerjilerinin büyüklüklerine göre birinci uyarılmış singlet hal (S_1) ve birinci uyarılmış triplet hal (T_1), ikinci uyarılmış singlet

hal (S_2) ve ikinci uyarılmış triplet hal (T_2)' lerde bulunurlar. Uyarılmış her bir singlet hal ($S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$) için karşılık gelen bir triplet hal ($T_1, T_2, T_3, \dots, T_n$) vardır.

Fotokimyasal reaksiyonlar singlet ve triplet haller aracılığıyla oluşur ve genellikle en düşük enerjili uyarılmış singlet (S_1) ve triplet (T_1) hallerde meydana gelir (Yıldız, 1993).

2. 6. Uyarılmış Molekülün Enerji Dağılımı

Uyarılmış bir atom veya molekül kararsızdır ve fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır. Fotofiziksel işlemler; ışımsız dağılım (termal enerjiye dönüşüm, haller arasında dönüşüm, enerji transferi) ve ışıklı dağılımdır. Fotokimyasal işlemler ise; serbest radikal oluşumu, siklizasyon, intramoleküler düzenleme ve eliminasyondur (Cowan ve Drisko, 1976).

Uyarılmış molekülün enerjisi, ışımsız geçişler, ışıklı geçişler ve fotokimyasal reaksiyonlar olmak üzere üç temel işlem ile sarfedilir.

Işık absorpsiyonu sonucu oluşan uyarılmış bir molekül fazla enerjisini tamamen veya kısmen ışımsız yoldan da atabilir. Bir molekülün elektronik enerji düzeyleri, titreşim enerji düzeylerinin üst üste çakışmasına olanak sağlayacak kadar yakın ise, Javlonski Diyagramı'nda iki uyarılmış singlet enerji için gösterilen ve fazla enerjinin ısı şeklinde atıldığı *iç dönüşüm* (IC) olayı gerçekleşir (eşitlik 2.17).



Yine ışımsız yolla uyarılmış singlet halde bulunan bir molekülün spin çevrilmesi sonucu daha düşük enerjili uyarılmış triplet hale geçmesine *sistemler arası geçiş* (ISC) denir (eşitlik 2.18).

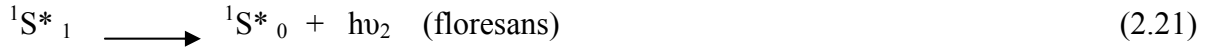


Atom veya molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir (ışıklı geçişler) ve böylece sistemden bir ışık emisyonu gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak *lüminesans* denir. Fazla enerjinin tümü ışık şeklinde

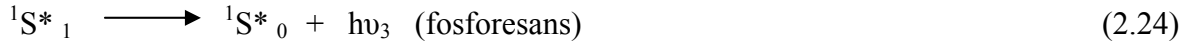
atılıyorsa, yayılan ışığın enerjisi uyarılmış ve temel enerji düzeyleri arasındaki farka eşittir (eşitlik 2.19).

$$h\nu = \Delta E = E_{(ES)} - E_{(GS)} \quad (2.19)$$

Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki bir singlet sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa *floresans* ($h\nu_2$) denir (eşitlik 2.20, 2.21).

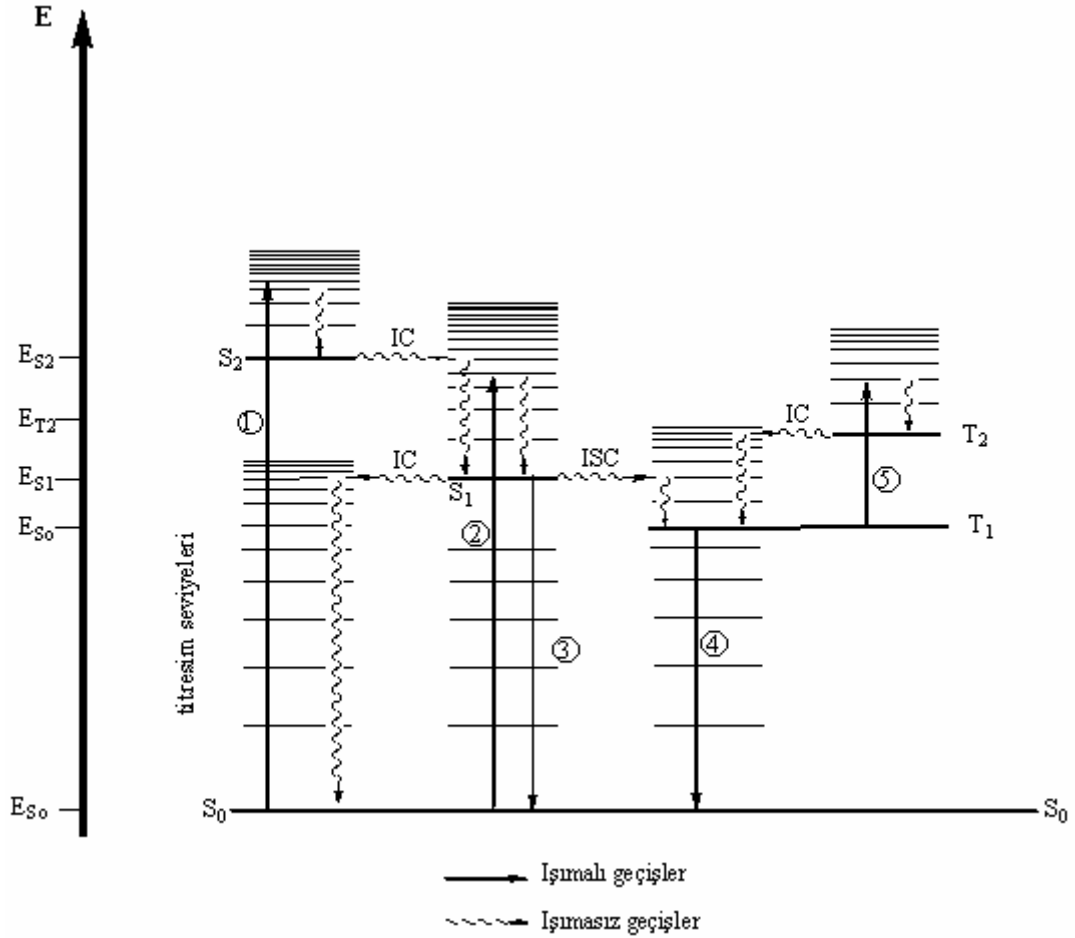


Uyarılmış bir triplet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa ise *fosforesans* ($h\nu_3$) denir (eşitlik 2.22, 2.23, 2.24) .



Bir molekülün ışık absorpsiyonu ve buna müteakip uyarılmış hallerin gelişimine ait tüm prosesleri Jablonski Diyagramı ile özetleyebiliriz (Tablo 2.5) (Fouassier, 1995; Kemp, 1987).

Işımalı ve ışımsız geçişlere ilaveten uyarılmış moleküller buldukları sistemin bileşenleri ile etkileşerek temel hale geri dönerler, uyarılmış singlet ve triplet halleri deaktive olur. Bu işlem bimoleküler işlemler olarak değerlendirilir ve söndürme olarak ifade edilir. Çarpışmayla söndürme, konsantrasyonla söndürme, oksijen ile söndürme, enerji transferi ile söndürme ve ışımalı geçişler söndürme işlemleridir. Söndürme işlemleri viskozite bağımlı tip (dinamik), viskozite bağımsız tip (statik) olmak üzere iki tiptir.



Şekil 2.5: Jablonski diyagramı: (1) $S_0 \rightarrow S_2$ absorpsiyonu; (2) $S_0 \rightarrow S_1$ absorpsiyonu; (3) floresans; (4) fosforesans; (5) triplet-triplet absorpsiyonu

Moleküler spektrum, elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir. Her bir elektronik enerji seviyesi için, bir seri titreşim enerji seviyesi mevcuttur. Elektronik geçişler titreşimsel geçişlerden daha büyük enerjiye sahiptirler. Her bir titreşim seviyesine karşı gelen bir seri dönme enerjisi vardır (Kemp, 1987).

Moleküllerdeki elektronik enerji düzeyleri gibi titreşim ve dönme enerji düzeyleri de belirli değerlerde olabilir. Molekülün toplam enerjisi elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin toplamına eşittir (eşitlik 2.25)

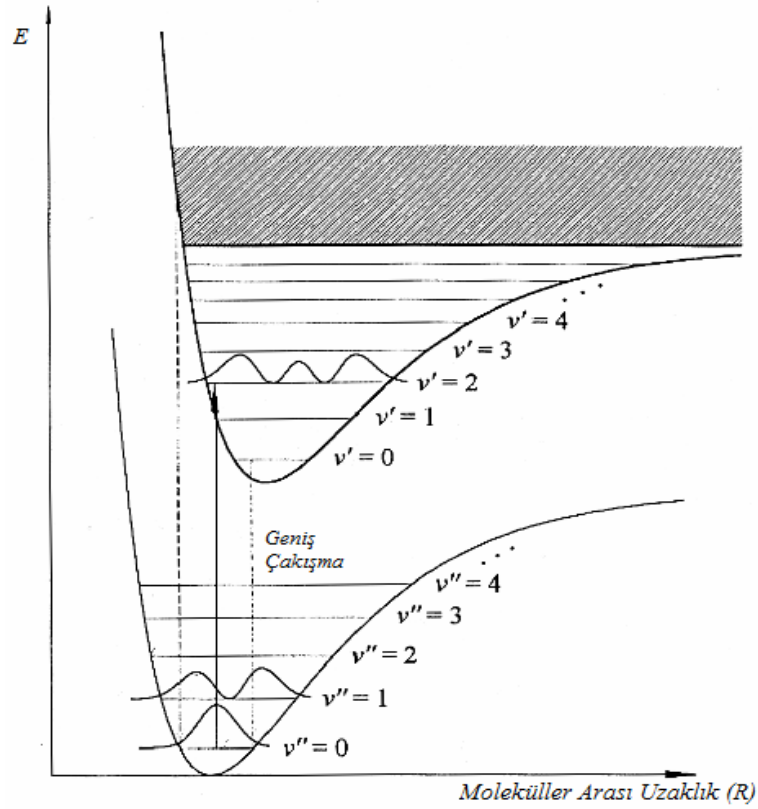
$$E_T = E_e + E_t + E_d \quad (2.25)$$

E_e = Elektronik enerji

E_t = Titreşim Enerjisi

E_d = Dönme Enerjisi

Elektronun alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ışık absorpsiyonu ile geçişi sırasında atomlar arası uzaklık değişmez. Bu ilkeye 'Franck-Condon' İlkesi denir (Cowan ve Drisko, 1976).



Şekil 2.6 Franck-Condon geçişi

Şekil 2.6' da gösterilen eğriler Morse eğrileri olarak adlandırılır. Diatomik bir sistemin bağıl enerjisini, atomlar arasındaki uzaklığın bir fonksiyonu olarak gösterir. Eğrinin tüm noktalarında molekülün çekirdeği hareketsizdir. Çukurdaki yatay çizgiler, titreşim seviyelerini gösterir. Bu çizgiler boyunca çekirdeğin enerjisi kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamına eşittir (eşitlik 2.26).

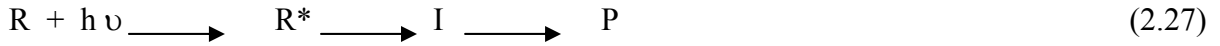
$$E = E_{kin} + E_{pot}$$

(2.26)

Uyarılma sonucunda geometri değişmeyeceğinden, ışık absorpsiyonundan sonra da mesafe korunmak zorundadır (Cowan ve Drisko, 1976)

2. 7. Fotokimyasal Reaksiyonlar

Fotokimyasal reaksiyonlar elektronik olarak uyarılmış haller aracılığıyla oluşur. Elektronların direkt veya bir başka molekülle olan reaksiyonu sonucu uyarılması, bir serbest radikal oluşumu ile sonuçlanır. Her uyarılmış hal kesin bir ömre, yapıya ve enerjiye sahiptir. Foton absorpsiyonundan sonra uyarılmış hale geçen moleküller uyarılmış halde kısa bir ömre sahip olur. Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılımı sırasında meydana gelen fotokimyasal reaksiyonlar sonucu serbest radikal oluşumu gerçekleşir. Tüm organik fotokimyasal reaksiyonlar eşitlik 2.25’de gösterilen yolu izlerler (Turro, 1990).

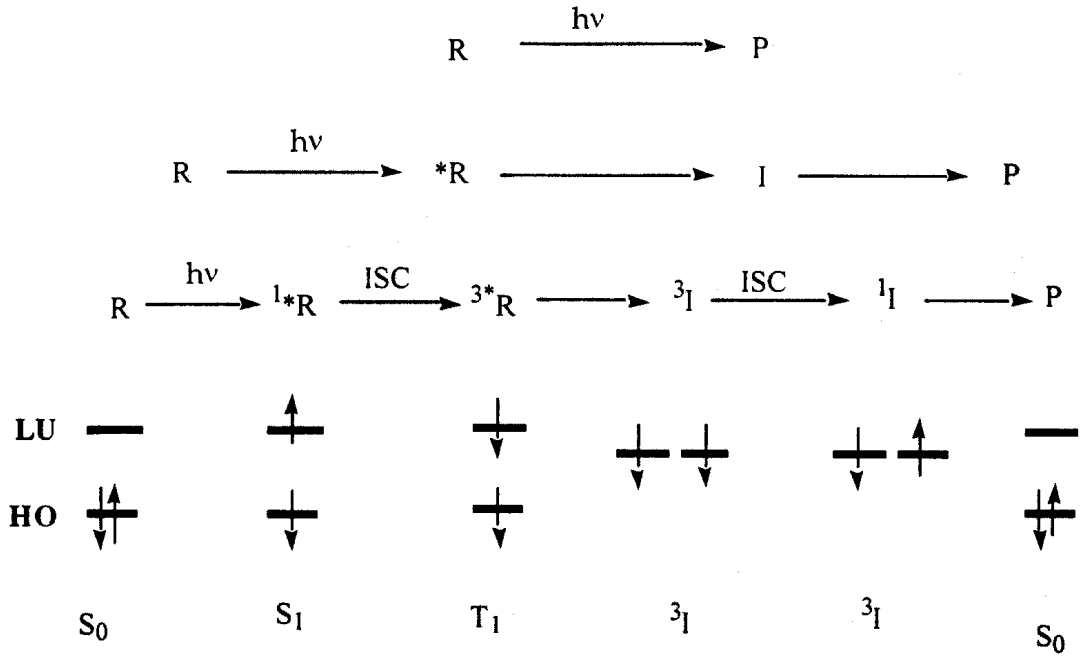


R, reaksiyona giren molekülleri, P oluşan ürünü, $h\nu$, fotonları, R^* , elektronik olarak uyarılmış molekülleri, ve I, elektronik olarak uyarılmış moleküllerden oluşan reaktif ara ürünleri sembolize etmektedir.

Tüm organik fotokimyasal reaksiyonların bu yolu takip edebilmesi için moleküllerin kimyasal reaksiyonlara ait dört önemli kurala uyması gerekir;

- (1) Enerjinin korunumu
- (2) Momentumun korunumu (orbital ve spin)
- (3) Kütleinin korunumu
- (4) Yükün korumu.

R, R^* ve P’nin fotofiziksel ve fotokimyasal işlemlerinin analizi için öncelikle, en yüksek enerjili dolu orbital (HO) ve en düşük enerjili boş orbital (LU)’ in elektronik yapısını incelemek gerekir. Reaktif ara ürünler genellikle, iki elektronun aynı enerjili iki orbitalde biradikal veya radikal çifti olarak bulunabilmesine göre sınıflandırılırlar. R^* ve I, her iki orbitalinde çiftleşmiş veya çiftleşmemiş elektrona sahip olabilir. Uyarılmış ara ürün (I) singlet ve triplet hallerinde olabilir. Eğer I, radikal çifti ise ara ürünler 1RP (1I) ve 3RP (3I) ile gösterilir (Şekil 2.7) (Turro, 1990).



Şekil 2.7 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin konfigürasyonuna göre gösterimi

3. FOTOBAŞLATILMIŞ POLİMERİZASYON

Fotopolimerleşebilen formülasyonlarda, başlatıcı parçacığın oluşumunu sağlayan birinci reaksiyon adımı bir fotokimyasal reaksiyondur. Polimerizasyonun kendisi bir termal zincir reaksiyonudur. Bu zincir işlemi birincil fotokimyasal eylemi birkaç yüz kez hızlandırır ve polimerizasyonun diğer bir çok fotokimyasal reaksiyonun tersine neden çok etkin ve sanayi için kabul edilebilir bir eylem olduğunu açıklar. Polimerizasyona uğrayan formülasyon bileşikleri fotoreaktif olmadıklarından ışığı absorplayacak ve uyarılmış halden reaksiyon verecek bir bileşiğin formülasyona ilave edilmesi gereklidir. Bu reaksiyon, polimerizasyon işlemi başlatacak radikalleri üretir. Aydınlatma ile radikalleri oluşturan molekül veya moleküler sistemler radikal fotobaşlatıcılar olarak adlandırılır. Başlatıcı radikaller, ya doğrudan fotokimyasal bir reaksiyon tarafından yada birincil fotokimyasal reaksiyonu izleyen hızlı bir termal reaksiyonla üretilirler. Başlatıcı radikal, monomerin reaktif ve akrilat çifte bağlarına katılarak monomer üzerinde yeni bir radikal merkez oluşturur. Bu reaksiyon polimerizasyonunun başlamasıdır. Başlama adımı çoğalma, zincir transferi ve sonlanma izler (Pappas, 1987).

3.1. Fotobaşlatılmış Radikal Polimerizasyonu

Fotobaşlatılmış Radikal Polimerizasyonu fotokimyasal bir olayla başlangıç adımının meydana geldiği bir zincir reaksiyonu olarak kabul edilir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve kopolimerler serbest radikal polimerizasyonu yardımıyla kolayca üretilebilirler.

Serbest radikal polimerizasyonu olarak da ifade edilen fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyonun reaksiyonunun en önemli özelliği temel adım olarak bir radikalın çifte bağa katılmasıyla beraber meydana gelen monomerik radikalik merkezin başka bir çifte bağla reaksiyona girerek zincir reaksiyonları meydana getirmesidir. Bu reaksiyonlar için üç ayrı adım vardır;

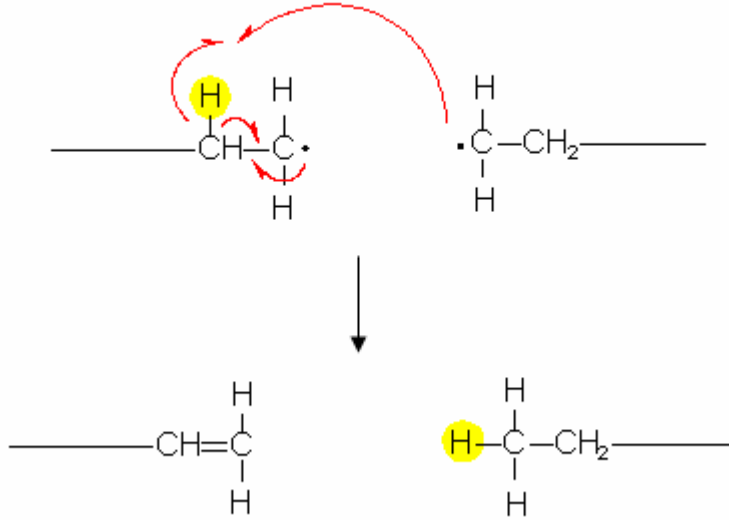
1. Başlama
2. Çoğalma
3. Sonlanma

3.1.1. Başlama

Uyarılmış moleküller, radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonları, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir (O'dian, 1981).

İyi bir başlatıcı demek aydınlatıldığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşik demektir (eşitlik 3.1). Radikallerin monomerlerle tepkimeye girmeleri ve aktif radikalik merkez oluşturmalarına yetecek kadar gerekli süre içerisinde kararlı olmaları gerekmektedir. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da radikalın birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir (eşitlik 3.2) (Solomon ve Moad, 1995).





Bağ kırılması gözlemlendiğinden dolayı orantısız sonlanmanın aktivasyon enerjisi birleşme ile sonlanmaya kıyasla daha yüksektir. Bu nedenle, çoğu fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyonda birleşme ile sonlanma etkindir.

Başlama, çoğalma ve sonlanma aşamaları etkili bir zincir polimerizasyon reaksiyonunu sürdürmek için gereklidir.

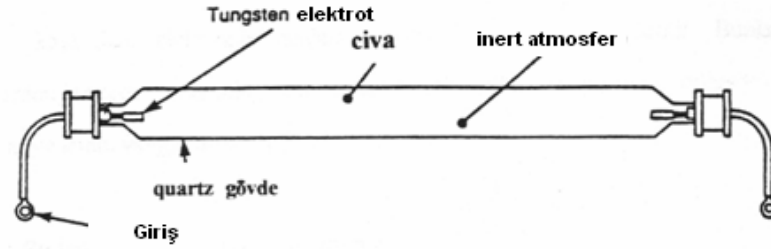
3. 2. Fotopolimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Işık Kaynakları

Bir seri lamba polimerizasyonu başlatmak için kullanılabilir. Bunlar;

- ❖ Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı)
- ❖ Elektrotsuz lambalar
- ❖ Eksimer lambalar
- ❖ Ksenon lambaları (Serbest çalışan ve pulslu)
- ❖ Spot kürleştirme lambaları
- ❖ Devamlı dalga (c.w.) ve pulslu lazerler
- ❖ Işın emisyonu diodlarıdır.

Ksenon Xe lambaları 200-700 nm' de UV-VİS bölgede kullanılırlar. Devamlı bir ışık yayarlar. Xe ark lambaları, elektronların, iyonize Xe atomlarıyla rekombine olması sonucu ışık yayarlar. Bu iyonlar, Xe atomlarının, ark boyunca akan elektronlarla çarpışması sonucu meydana gelirler. Elektronların atomlardan daimi ayrılması, devamlı emisyonu sebep verir. Ksenon lambalarındaki gaz yüksek basınçlıdır.

UV kürleştirme uygulamaları için en sık kullanılan lambalar orta basınçlı civa lambalarıdır. Civa lambalarının yaygın olarak kullanılmasının nedeni, başlatıcıları uyararak için kullanılabilen emisyon spektrumuna sahip olması değil, aynı zamanda lambayı başlatmak ve çalıştırmak için gerekli elektrik devresinin de kolay ve çok ucuz olmasıdır. Diğer bir çekici yönü de, 2,5 m den uzun lambaların elde edilebilir olmasıdır. Genel olarak 40-200 watt/cm enerji aralığındaki lambalar kullanılır, özel uygulamalar için daha yüksek enerjili lambalar kullanılabilir. Alışlagelmiş orta basınçlı civa lambası, kapalı silindir biçiminde, her iki ucu tungsten elektrotlarıyla donatılan, civa metali ve buharı içeren ve başlatıcı gaz olarak argon içeren bir sistemdir.



Şekil 3.1 Orta basınçlı civa lambası

Tüpün içindeki basınç 10^2 - 10^4 Torr arasındadır. Yüksek bir voltaj, elektrotlara karşı uygulandığı zaman, işleyen gaz iyonlaşır.



İyonlaşan elektronun argon (Ar) katyonu ile yeniden birleşmesi elektronik açıdan uyarılmış bir argon atomunu verirken, bir civa atomunu iyonlaştırır.



Bir civa (Hg) katyonunun bir elektronla yeniden kombinasyonuysa, ışımayla enerjisini kaybeden, elektronik açıdan uyarılmış civa atomunu üretir.

Bu lambalar kullanılırken alınması gereken önlemler :

- Lambalar çıplak elle tutulmamalı çünkü bu sonradan, lamba çalışırken karbonlaşan proteinlerin ve başka maddelerin quartz zarfının üzerinde birikmesine yol açar. Bu tortular ışık filtresi gibi davranırlar.
- Lambaların kullanımına özen gösterilmeli, çünkü lambaların toksik madde bulundurdukları unutulmamalıdır. Lambanın bileşenleri basınç altındadır, bu yüzden patlama riski vardır. Lambalar civa taşıdıkları için dikkatle kullanılmalıdır.

4. FOTOBAŞLATICI SİSTEMLERİ

Fotobaşlatıcılar ışık absorplayan ve reaktif başlatıcı türleri oluşturan, bir kimyasal sistemde bir veya daha fazla yardımcı molekül gerektiren veda yalnız başlarına kullanılan moleküllerdir. *Yardımcı başlatıcılar* ise ışığı absorbe etmeyen bir kimyasal sistemin parçası olup, reaktif türlerin oluşmasında görev alan moleküllerdir (Dietliker, 1991).

4. 1. Fotobaşlatıcıların Sınıflandırılması

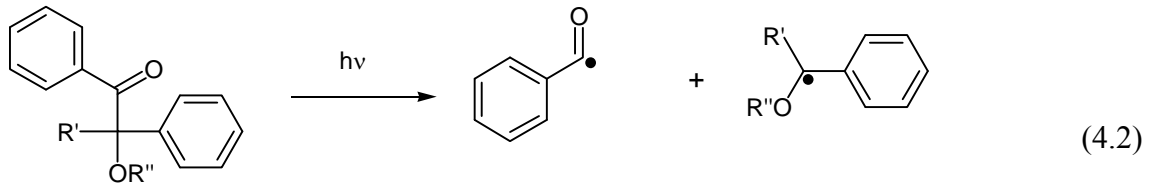
Fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılırlar. Serbest radikal başlatıcıları, başlatıcı radikalın oluştuğu prosese göre *I. tip ve II. tip fotobaşlatıcılar* olarak sınıflandırılır (Dietliker, 1991). Ayrıca fotobaşlatıcılar suda çözünürlüklerine göre sınıflandırılırlar.

4. 1. 1. I. Tip Fotobaşlatıcılar

I. Tip fotobaşlatıcılar aydınlatma sonucunda unimoleküler bağ bölünmesine uğrarlar (eşitlik 4.1). Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir (Mishra ve Yağcı, 1998).



I. Tip fotobaşlatıcılar çoğunlukla uygun substituentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir ve direkt olarak fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Norrish I. Tip fotobaşlatıcılar olarak adlandırılırlar. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α -bölünmesi ve eğer β -pozisyonunda ise β -bölünmesi gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir, ki bu *I. Tip Norrish* reaksiyonu olarak adlandırılır (eşitlik 4.2) (Dietliker, 1991).



$\text{R}' = \text{H}$, Alkil, Süstitüe alkil

$\text{R}'' = \text{H}$, Alkil, Süstitüe alkil

α -Bölünme reaksiyonu sonucu oluşan iki radikal parçacığundan genellikle biri reaktiftir. Bölünme reaksiyonu, ketonun sistemler arası geçiş (ISC) ile oluşmuş uyarılmış triplet halinden çok hızlı bir şekilde oluşur. Bu nedenle, I. tip fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha kısa triplet ömre sahiptirler ($\sim 1-50 \text{ s}^{-1}$) ve bunun sonucunda bölünme reaksiyonu oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmez (Davidson, 1999). Ayrıca; bimoleküler reaksiyonlar viskozite gibi çevresel parametrelerden unimoleküler reaksiyonlardan daha fazla etkilenirler ve bu da, I. Tip fotobaşlatıcılar için bir avantajdır.

Bölünebilen bir bileşiğin absorpsiyon karakteristiği istenilen özellikte değilse (çok düşük dalga boyunda absorblama gibi) *sensitizer* kullanılması önerilir. Sensitizer gelen ışığı absorplar (eşitlik 4.3). Ardından sensitizerin triplet enerjisi fotobaşlatıcıya transfer edilir (eşitlik 4.4). Bu olay ekzotermiktir, yani sensitizerin triplet enerjisi başlatıcınınkinden büyük olmalıdır (Mishra ve Yağcı, 1998).



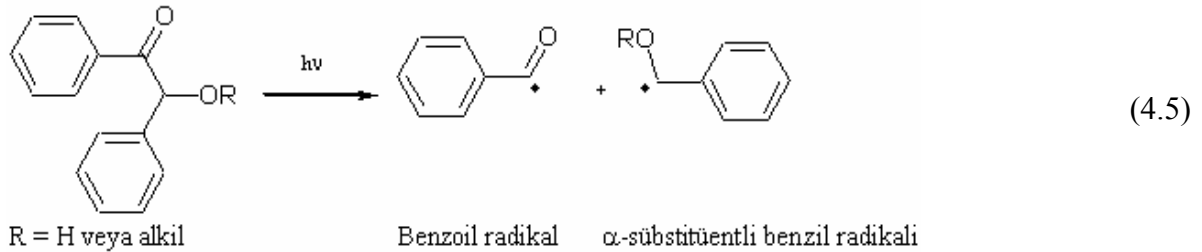
Yüksek başlatma etkinlikleri ve termal kararlılıklarının çok iyi olması sebebiyle alkil aril ketonlar unimoleküler fotobaşlatıcıların en önemlilerindedir. Benzoin ve türevleri, benzil ketaller, amino asetofenon türevleri, açilfosfin oksitler diğer aromatik ketonlara göre daha iyi absorpsiyon karakteristiğine sahiptir ve yüksek dalga boylarında kolayca kullanılabilirler.

4. 1. 1. 1. Benzoin ve Türevleri

Benzoin ve türevleri vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunda çok uzun zamandır kullanılan fotobaşlatıcılardandır. Triplet halleri kısa ömürlüdür böylece, çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler (Davidson, 1999; Fouassier, 1995).

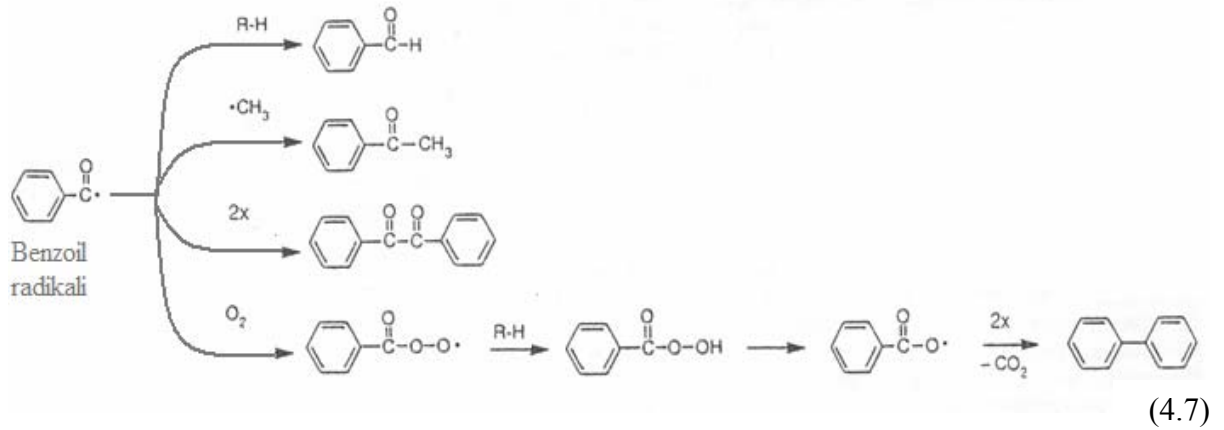
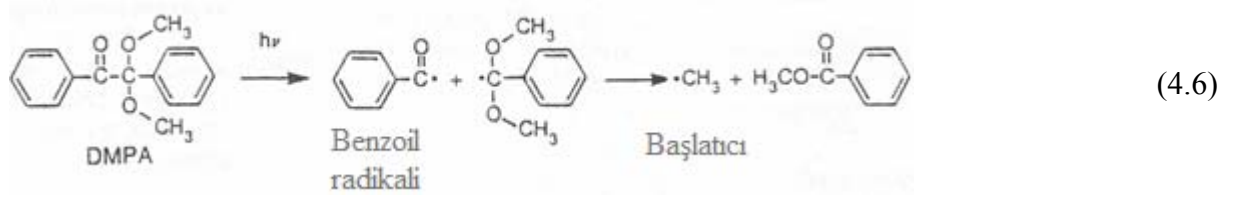
Fotoindüklenmiş α -bölünmesi reaksiyonu, stireni de içeren triplet çözücülerden çok az etkilenir veya hiç etkilenmez. Triplet halin kısa olması bunda en büyük etkidir. Bu nedenle benzoin fotobaşlatıcıları, stiren monomeri de dahil olmak üzere endüstriyel uygulamalarda kolaylıkla kullanılmaktadır.

Vinil monomerlerinin yokluğundaki aydınlatmadan meydana gelen ürünler olan benzaldehid ve benzil, hidrojen abstraksiyonu ve benzil radikallerinin dimerizasyonu sonucu oluşurlar.



4. 1. 1. 2. Benzilketaller

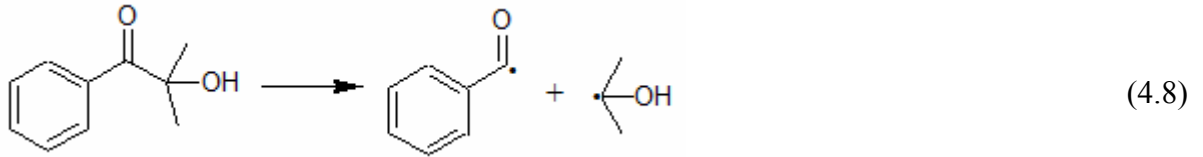
Sanayide en çok kullanılan I.tip başlatıcılardandır. Benzilketaller çok yönlü kullanım alanı bulan fotobaşlatıcılardandır ve bu sınıfın en bilinen üyesi, 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenondur (DMPA). Hızlı fotokimyasal reaksiyon vermeleri, radikallerinin etkin başlatma yükü üstlenmesi ve yüksek verimle kolay sentezlenebilir olmaları bu başlatıcının en önemli özelliklerindedir.



Başlıca fotoliz ürünleri benzil, metil, benzoat ve benzaldehittir. Benzoil radikali vinil monomerlerin olefinik bağlarıyla hızlı reaksiyon verirken, dialkoksi radikalının reaktivitesi düşüktür. Dimetoksi radikalının tekrardan düzenlenmesi fotobaşlama reaksiyonlarında da yer alabilecek serbest bir metil radikalini verir. Eşitlik 4.6'da görüldüğü gibi dimetoksi benzil radikali parçalanma reaksiyonu vererek yine başlatıcı özelliğe sahip olan metil radikalini oluşturur (Fouassier, 1995).

4. 1. 1. 3. α -Hidroksi Alkil Fenil Asetofenonlar

Hidroksi alkil fenil ketonlar ve benzoil sikloheksanol benzil ve izopropil radikallerini verir (Fouassier, 1995). Eşitlik 4.8'de 2-metil-1-[4-(metiltiy)fenil-2-morfolino] propan-1-on (ırgacure 907)'nin dekompozisyonu görülmektedir.



4-(2-hidroksietoksi)-fenil-2-hidroksi-2-metil-2-propan (ırgacure 2959) α -hidroksi alkil fenollerin önemli bir türevidir. Polar yapıdaki bu bileşik, polar veya su bazlı formülasyonlarda kullanıma uygundur. Hidroksi fonksiyonel grup, fotokimyasal olarak reaktif olan kısmı etkilemeksizin, kimyasal transformasyona izin verir.

4. 1. 2. II. Tip Fotobaşlatıcılar

Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I.tip bölünme reaksiyonu vermez, çünkü uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir; düşüktür. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir molekülle (yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon bimoleküler reaksiyon sonunda radikalleri oluşturur ve *Norrish II.tip fotobaşlatıcı* olarak adlandırılır.

İki temel reaksiyon yolu mümkündür :

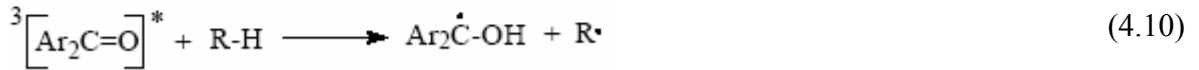
1. Uyarılmış başlatıcı tarafından hidrojen abstraksiyonu
2. Fotoindüklenmiş elektron transferi

Bimoleküler hidrojen abstraksiyonu diaril ketonların çok bilinen bir reaksiyonudur ve fotobaşlatıcının kimyasal yapısına bağlıdır. Fotoindüklenmiş elektron transferi daha genel bir yöntemdir ve uyarılmış triplet diaril ketonlar α -bölünmesine uğrarlar (Dietliker, 1991). Bununla beraber uygun bir hidrojen vericisinden hidrojen atomu çıkartabilirler.

Hidrojen abstraksiyonu üç temel faktöre bağlıdır:

- Ketonun triplet hal konfigürasyonu,
- Ketonun triplet hal enerjisi,
- Karbon-hidrojen bağının kuvvetidir.

Triplet enerjinin, kırılacak karbon-hidrojen bağ disosiyasyon enerjisini yenebilmesi için yeterince yüksek olması gerekir. Eşitlik 4.10'da yardımcı başlatıcı (yardımcı başlatıcı) ile uyarılmış ketonların (fotobaşlatıcı) hidrojen abstraksiyon reaksiyonu görülmektedir (Davidson,1999).



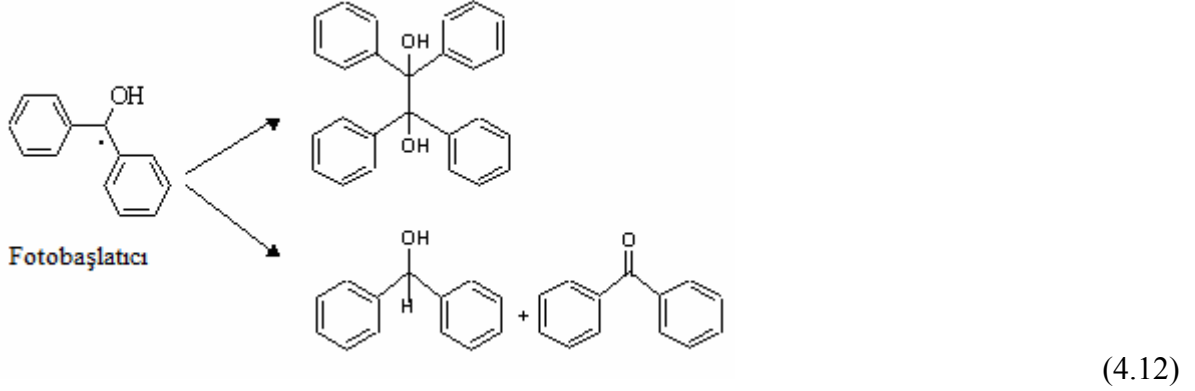
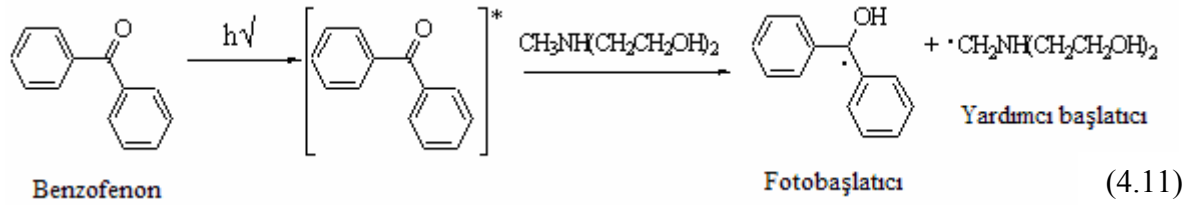
Polimerizasyon reaksiyonunu başlatabilecek radikalik merkezi oluşturmak için fotobaşlatıcı yardımcı başlatıcı ile bimoleküler reaksiyona girer. İndirgenme ürünlerini veren bimoleküler reaksiyon sonucunda, yardımcı başlatıcı üzerinde oluşan radikalik merkez ile fotopolimerizasyon reaksiyonu başlatılır. Ketil radikalinin sterik nedenler dolayısıyla başlatıcı yeteneğine sahip olmadığı anlaşılmıştır.

Alkoller, eterler, tiyoller ve aminler fotoindirgenme sırasında kullanılan yardımcı başlatıcılardır. Uygulamalarda yardımcı başlatıcı seçimi çok önem taşır. Fiyatlarının uygun olmaları ve yüksek etkiye sahip olmalarından dolayı genellikle aminler tercih edilir. Uyarılmış karbonil tripletleri, alkol ve eterlerden daha çok aminlere karşı daha reaktiftirler (Mishra ve Yağcı, 1998).

Bimoleküler bir reaksiyon olduğu için II. Tip fotobaşlatıcılar I. Tip fotobaşlatıcılara göre polimerizasyon reaksiyonunu daha yavaş başlatırlar. Bu sistemler, uyarılmış triplet halin söndürülmesine karşı daha hassastırlar. Benzofenon, tiyozanton, antrakinin, ketokumarin ve 1,2-diketon molekülleri yardımcı başlatıcı ile beraber fotopolimerizasyon reaksiyonunu başlatmada kullanılan II. Tip fotobaşlatıcılardır.

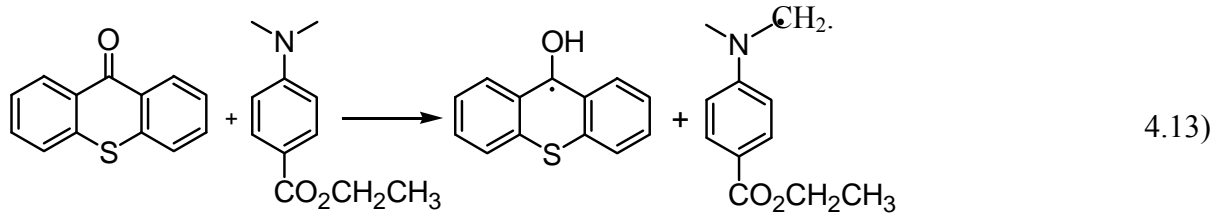
4. 1. 2. 1. Benzofenonlar

Bimoleküler başlatma sistemlerinde benzofenon ve türevleri en çok kullanılan aromatik ketonlar arasında yer almaktadır. Benzofenonlarla ilgili bir çok araştırma sonucunda ketil radikalinin başlatıcı özelliğe sahip olmadığı bulunmuştur. Bunun kütle ve delokalizasyon sonucunda olabileceği kararına varılmıştır. En ucuz ve en yaygın olarak kullanılan sistem bir tersiyer amin ve benzofenon kombinasyonudur. Genellikle sinerjist olarak bir alifatik amin kullanılır. Eşitlik 4.11’de benzofenon fotobaşlatıcısının triplet halinin tersiyer aminlerden proton abstrakte etmesi görülmektedir. Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı sonlanma reaksiyonlarını verir (eşitlik 4.12) (Davidson, 1983).



4. 1. 2. 2. Tiyoantonlar

Tiyoantonlar tersiyer aminlerle kullanıldıklarında etkili olan fotobaşlatıcılardır (Dietliker, 1991). Tiyoanton molekülüne sunsitle edilen gruplara bağlı olarak absorpsiyon aralığı 380 ile 420 nm arasında değişir. Yüksek molar absorptiviteye sahiptirler ($\epsilon: 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Son zamanlarda 400 nm’ de absorpsiyon veren tiyoantonlar sentezlenmiştir. Tiyoantonlar alifatik aminlerle olduğu gibi aromatik aminlerle de (örn; etil-4-dimetil amino benzoat) kullanılabilirler (eşitlik 4.13).



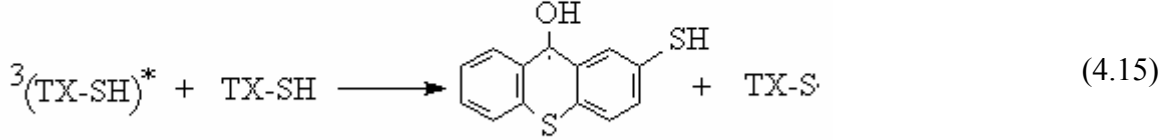
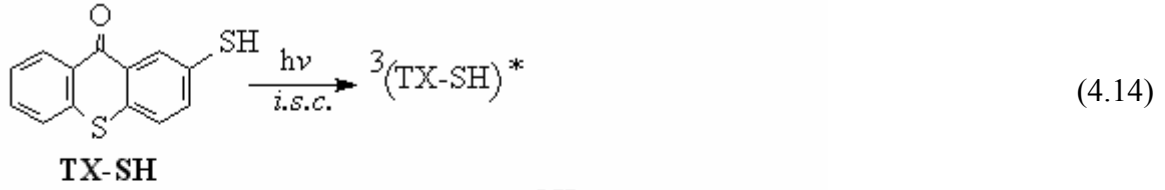
4. 1. 2. 3. Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

Tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcılar yardımcı bir başlatıcıya gereksinim duymadan polimerizasyon reaksiyonunu tek başlarına başlatabilen II. Tip fotobaşlatıcılardır. Işık absorplama, proton verme ve reaksiyonu başlatma işlemleri tek bir molekül tarafından gerçekleşir ve bu nedenle daha yüksek polimerizasyon hızına sahiptirler. II. tip fotobaşlatıcıların yanında büyük bir avantaja sahip olan tek bileşenli fotobaşlatıcılar polimerizasyonu iki bileşenli sistemlere göre çok daha verimli bir şekilde başlatırlar.

Tek bileşenli fotobaşlatıcılar olarak tiyozanton türevi fotobaşlatıcılar tercih edilir. Tiyozanton molekülleri iki nedenden dolayı seçilir. Birincisi; serbest radikal polimerizasyonundaki uygulamalarda çok sık problemlere rastlanır ama bu problemler de uygun fotobaşlatıcı seçimine ve ışık absorpsiyonuna dayanır. Bu açıdan tiyozanton türevleri görünür UV bölgesine yakın absorpsiyon karakterlerine sahip olduklarından dolayı serbest radikal polimerizasyonunda meydana gelen problemlerin üstesinden gelmesi açısından önemli başlatıcılardır. İkincisi ise; istenilen substituentlerin basit bir birleşme reaksiyonu ile tiyozanton yapısına bağlanabilmeleridir. Tiyozanton molekülünün tiyol ve asetik asit türevleri serbest radikal polimerizasyonunda etkili fotobaşlatıcılardır (Aydin vd., 2003; Cokbaglan vd., 2003; Aydin vd., 2005; Arsu vd., 2006).

4. 1. 2. 3. 1. Merkпто Tiyozanton

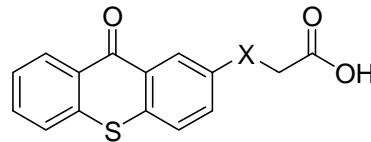
Merkпто tiyozanton (TX-SH), tiyozanton türevlerine benzer olarak maksimum 383 nm'de absorpsiyon karakteristiğine sahiptir. Yüksek molar absorptiviteye (ϵ : 3857 L mol⁻¹ cm⁻¹) sahip olan TX-SH fotobaşlatıcı olarak tercih edilir ve vinil monomerlerin polimerizasyonu için hava varlığında ve yokluğunda fotobaşlatıcı olarak kullanılır.



Etkili bir başlatıcı olması tek bileşenli yapısıyla alikalıdır. Hem triplet photosentizör hem de bir hidrojen vericidir. Böylece, bu başlatıcı hidrojen veren yardımcı bir co-başlatıcıya ihtiyaç duymaz. Fotobaşlatıcının mekanizması triplet haldeki TX-SH*’ın temel haldeki TX-SH’den hidrojen abstrakte etmesine dayanır (eşitlik 4.12). Fotopolimerizasyon TX-S* (thiyl) radikali üzerinden başlar (eşitlik 4.16) TX-SH fotobaşlatıcısının kullanıldığı polimerizasyonun dönüşümü, tiyozanton ve metildietanol amin ile gerçekleşen polimerizasyona göre daha hızlıdır (Cokbaglan vd., 2003).

4. 1. 2. 3. 2. Tiyozanton Fotobaşlatıcısının Asetik Asit Türevleri

Tiyozantonun asit türevleri serbest radikal polimerizasyonu için kullanılan başlatıcılardır (şekil 4.1) (Aydin vd., 2003). Dekarboksilasyon işlemi ile molekül içi ve moleküller arası hidrojen abstraksiyonu gerçekleştirirler.

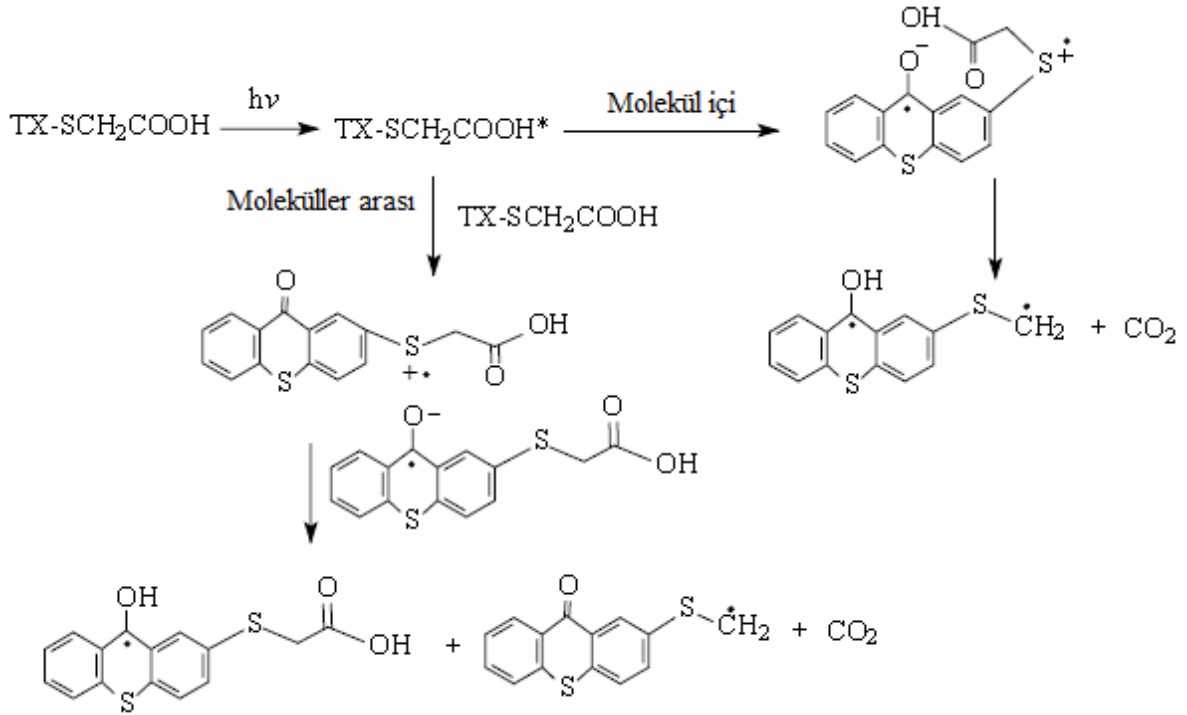


X= O,S

Şekil 4.1 Tiyozanton asetik asit türevlerinin moleküler yapısı

(9-oxo-9H-Thioxanthen-2-ylsulfonyl)-asetik asit (TX-SCH₂COOH) serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan tek bileşenli tiyozanton türevi etkili bir fotobaşlatıcıdır. TX-SH gibi hem triplet photosentizör hem de bir hidrojen vericidir. Böylece, hidrojen veren yardımcı bir co-başlatıcıya ihtiyaç duymaz. Fotobaşlatıcının mekanizması triplet haldeki TX-

SCH₂COOH*'ın hidrojen abstrakte etmesinin hem molekül içi etkileşimlere hem de moleküller arası etkileşimlere dayandığını göstermektedir. Işını absorplayarak triplet hale ulaşan TX-SCH₂COOH* düşük konsantrasyonlarda molekül içi etkileşimlerle yüksek konsantrasyonda moleküller arası etkileşimle dekarboksilasyonla beraber fotopolimerizasyonu başlatacak radikalleri meydana getirir (şekil 4.2) (Aydın vd., 2005).



Şekil 4.2 TX-SCH₂COOH fotobaşlatıcısının radikal oluşturma mekanizması

4. 1. 3. Suda Çözünen Fotobaşlatıcılar

Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu ile gerçekleştirilen uygulamalarda suda çözünen fotobaşlatıcıların kullanılması 1980'lerden bu çalışılan ve hala tamamlanmamış yeni bir kavramdır (Green, 1993).

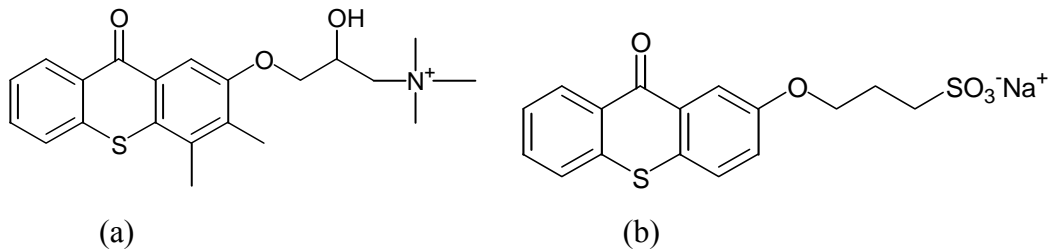
Sıradan bir fotobaşlatıcıya suda çözünen grupların takılması oldukça basit bir işlemdir. Kromofor üzerine suda çözülebilme özelliğine sahip grupların substitüsyonu kromoforun fotoaktifliğini etkiler. Substitie edilen grupların kromofora olan etkisini azaltmak ve çözünen grubu ayırmak için metilen ve okso gibi bileşikler ile köprü grup oluşturulur. Suda

çözünebilen fotobaşlatıcının kromoforik grupları köprü gruplar sayesinde nispeten daha az değişir.

Non-iyonik eterler ve polieterler, hidroksi eterler, dörtlü azot tuzları ve sülfonatlar gibi iyonik substitientler, karboksilli asitler, tiyosülfatlar suda çözünen gruplardır. Bu moleküllerin suda çözünürlükleri çok değişir ve fotoaktive üzerinde ufak etkiler olarak ortaya çıkar. Asetofenon, benzofenon, benzil, tiyozanton, en çok tercih edilen kullanılan kromoforlardır.

4. 1. 3. 1. Suda Çözünen Tiyozanton Türevleri

Tiyozanton fotobaşlatıcısı bir çok formülasyonda güç çözüldüğü için substitüe tiyozantonlar çözünürlük açısından tercih edilir. Tiyozanton molekülüne takılan grupların yeri ve yapısı bu bileşiklerin absorpsiyon özellikleriyle çok ilgilidir. İki ve yedi pozisyonlarına elektron verici substitientlerin takılması, üç ve altı pozisyonlarına elektron çekici grupların takılması absorpsiyon özelliklerini daha uzun dalga boylarına kaydırır. Tiyozanton bileşiğine anyonik ve katyonik hidrofilik grupların takılarak suda çözünebilen fotobaşlatıcılar sentezlenmiştir (şekil 4.3) (Dietliker, 1991).



Şekil 4.3 Suda çözünen katyonik (a) ve anyonik (b) tiyozanton türevleri

Suda çözünen tiyozanton türevi fotobaşlatıcıların sudaki fotokimyası incelendiğinde non-iyonik substitient taşıyan bileşiklerden çok farklı olmadığı görülmüştür. Bununla beraber, çözücüde çözüntiyozanton türevlerinin fotokimyası en düşük triplet hal üzerinden yürürken, suda çözünen yapıların her iki hal yani en düşük uyarılmış triplet ve singlet hal üzerinden yürüdüğü görülmüştür. Yardımcı başlatıcının bulunmadığı durumlarda, bileşiklerin kararlı oldukları, fotokompozisyona uğradıkları görülmüştür.

Polimerizasyon reaksiyonları sulu çözeltilerde gerçekleştirildiğinden başlama mekanizmasına pH'nın etkisi incelenmiştir. Asidik ortamda reaktivitede, aminin protonlanmasından kaynaklanan bir düşüş gözlemlenmiştir (Green, 1991a).

4. 1. 3. 2. Suda Çözünebilen Benzofenon Türevleri

Benzofenonun alfa-tetra alkil amonyum tuzlarının, benzofenondan çok daha etkili olduğu Tayuke tarafından bulunmuştur. Suda çözünebilen benzofenon başlatıcıların temel fotokimyası suda çözünen gruplardan etkilenmez ve Lougnot bunların fotokimyasal olarak benzofenon gibi kabul edilebileceğini belirtmiştir (Green, 1991b).

4. 2. Fotobaşlatıcı Seçimi

Fotobaşlatılmış polimerizasyon sistemlerin en önemli unsuru fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatıcıların sahip olması gereken özellikler aşağıda verildiği gibi sıralanabilir (Fouassier, 1995);

- Kür sisteminde iyi absorpsiyon karakterine sahip olmalı; 300-400 nm aralığında olması tercih edilir,
- Vinil monomerlerin olefinik çifte bağlarına katılabilecek serbest radikallerin etkin üretimini sağlamalı,
- Pre-polimer / Polimer karışımında uygun çözünürlüğe sahip olmalı,
- Başlatıcı parçacıkları vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması ve ideal olarak kuvantum veriminin 1 olması,
- Fotobaşlatıcı termal dayanıklılık dahil olmak üzere uzun süre saklanabilmeli, yüksek sıcaklıkta bile sistemin viskozitesini olumsuz yönde etkilememeli,
- Fotobaşlatıcı ve parçalanma ürünleri zehirleyici olmamalı,
- Film üzerinde sarılaşmaya ve istenmeyen kokulara yol açmamalı,
- Fotoreaksiyon ürünleri oluşan filmi bozucu nitelikte olmamalı,
- Fotobaşlatıcının sıvı olması veya kolayca erimesi kullanım açısından tercih edilir.

4.3. Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu

Fotobaşlatıcı konsantrasyonundaki artış ile polimerizasyon hızı ve derecesi artış göstermesiyle birlikte optimum konsantrasyona ulaştıktan sonra bu etki azalır. Konsantrasyon etkisi genel anlamda fotobaşlatıcının absorpsiyon karakterine ve gelen ışık yoğunluğuna bağlıdır.

Fotobaşlatıcının optimum konsantrasyonu lambanın tipi, fotobaşlatıcının absorpsiyon karakteristiği, oksijenin ortamda bulunması veya bulunmaması, kürleştirilen tabakanın kalınlığı, çaprazlama yoğunluğu ve formülasyon tipi gibi birçok faktöre bağlıdır. Fotobaşlatıcılar fotobaşlatılmış polimerizasyon sistemlerinde kullanılan bileşenlerin en pahalısı olduğundan optimum konsantrasyonun sağlanması önemlidir (Dietliker, 1991).

4.4. Oksijenin Geciktirici Etkisi

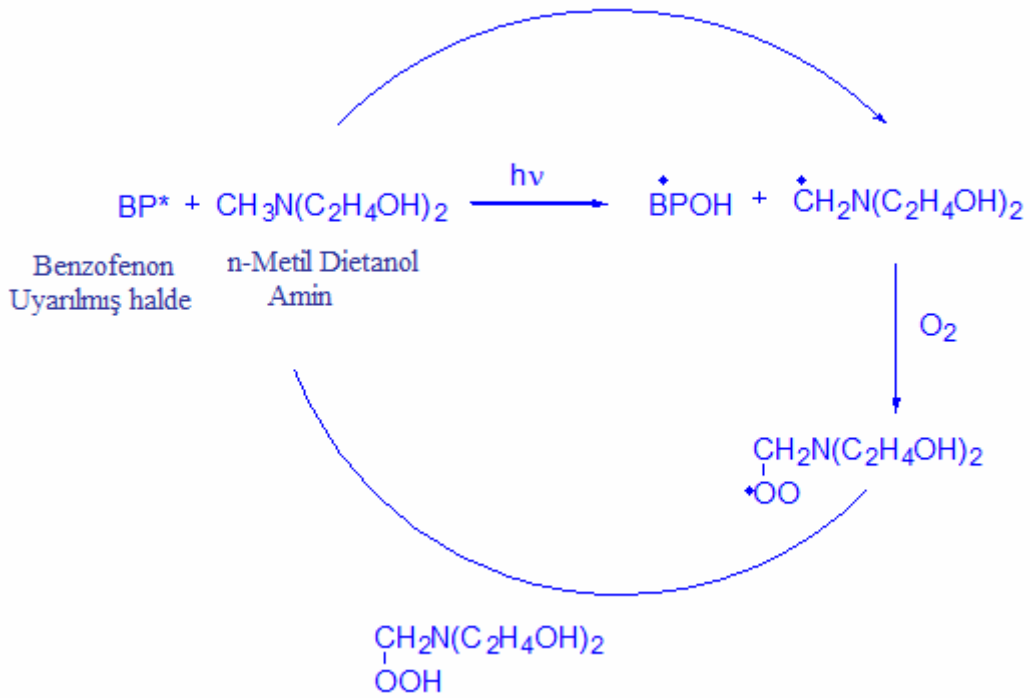
Fotobaşlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğu genellikle hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyon reaksiyonunun süresinin uzamanısa, düşük polimerizasyon derecesine ve bununla bağlantılı olarak kısmen kürleşmiş polimer eldesi ile sonuçlanmaktadır.

Oksijen fotobaşlatıcının triplet halini söndürerek yok eder ve bu nedenle primer radikallerin oluşumunu etkiler. Primer radikaller ile büyüyen polimer zincirindeki radikalleri şekilde yok eder.

Birinci tip fotobaşlatıcılar çok kısa ömre sahip oldukları için ikinci tip fotobaşlatıcılara kıyasla oksijenin olumsuz etkisinden daha az etkilenirler. Fakat ikinci tip sistemlerde, fotobaşlatıcılar triplet halde yardımcı başlatıcı ile bimoleküler reaksiyona girmelerinden dolayı oksijenin olumsuz etkisi geçerli değildir (Davidson,1999).

Fotopolimerizasyon sistemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerleri veya yüksek ışık şiddeti kullanımınıdır. Yüksek ışık şiddeti ile çok miktarda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü

sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem, formülasyona tiyol ve amin bileşikleri ilave etmektir. Tersiyer aminlerin, II. tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen abstraksiyonu ile α -amino alkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen abstrakte ederek yeni bir α -amino alkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak için daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen bu proses, tersiyer aminlerin oksijen inhibasyonunda ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır (şekil 4.3) (Dietliker, 1991).



Şekil 4.4 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi

5. HİDROJELLER

5. 1. Hidrojellerin Özellikleri

Üç boyutlu yapılarından dolayı kendi kuru ağırlıklarının bir kaç yüz katı kadar suyu absorplayabilen hidrojeller, kimyasal yapılarına, kullanılan çözücüye, pH ve elektrik alan gibi dış uyarımlara bağlı olarak faz geçişi gösteren materyallerdir. Hidrojellerin su içerisinde

şişebilme özellikleri onların başta tıp, kimya ve tarım olmak üzere pek çok alanda kullanımlarına olanak sağlamıştır (Peppas ve Mikos 1986).

Su, biyolojik sıvı ve çözücü gibi sıvıları absorbe ederek hidrofilik şişme davranışı gösteren hidrojellerin araştırmaları özellikle son yıllarda insanoğlunun her türlü yapı malzemesinden beklentilerinin hızla arttığı günümüzde, hidrojellerin, canlı organizmalarda kullanılabilmesi nedeniyle yoğun araştırma konusu olmuştur.

Hidrojeller doğal olarak canlı organizmalarda bulunduğu gibi, sentetik olarak da elde edilebilir. Çeşitli monomerlerin polimerleştirilmesi ile elde edilen sentetik hidrojeller polimerik jeller' olarak da adlandırılır. Polimerik jeller, temel ve teknolojik alanlarda önemli malzemeler olarak kullanılır.

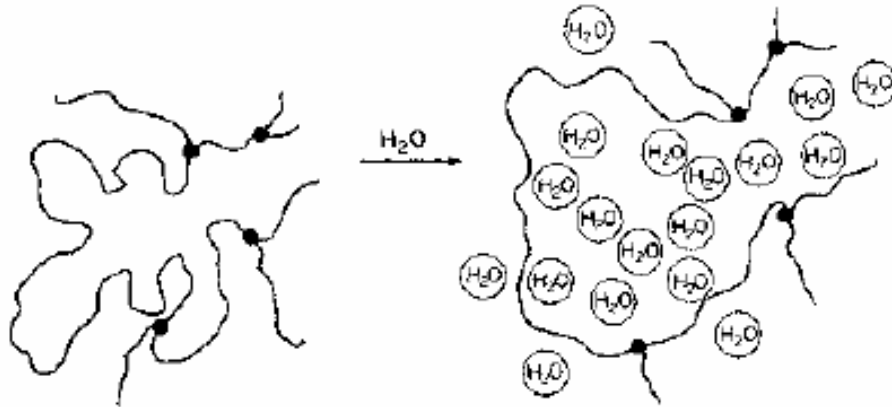
Sentetik hidrojellerin geçirgenliği ve şişme davranışı ağ yapılarına, morfolojilerine ve polimerik yapılarına bağlıdır. Sentetik polimerik hidrojeller hidrofilik homopolimerlerin ve kopolimerlerin kovalent veya iyonik olarak çapraz bağlanmalarıyla meydana gelen üç boyutlu şişebilen bağlara sahiptirler (Kulicke, 1989).

İlk polimerik hidrojel, 1954 yılında Çekoslavakya'da Wichterle ve Lim tarafından 2-Hidroksi metilmetakrilat (HEMA) ve etilen dimetakrilat (EDMA)'nın bir kopolimeri olarak kontakt lenslerde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Ancak Wichterle ve Lim'in bu konuda yoğun çalışmalarına karşın ticari çerçeveler tarafından sentetik polimerlerin çok yönlülüğü 1960'lara kadar dikkate alınmamıştır.

Polimerik hidrojellerin çapraz bağlanması çeşitli tekniklerle oluşturulmasına karşın en yaygın yöntem serbest radikal polimerizasyonudur. UV ışın varlığında, serbest radikal polimerizasyonu ile şişme ve çapraz bağlanma olmak üzere iki önemli işleri yerine getirebilen bir ekten madde varlığında vinil monomerlerinden hidrojel formunda polimer elde edilir. Fotopolimerizasyonla elde edilen hidrojel hem katı hem de sıvı maddenin özelliklerini gösterir. Polimerik hidrojeller yüksek oranlarda su içermeleri nedeniyle, sıvı özellikler göstermelerinin yanısıra birlikte, çapraz bağlanma reaksiyonu ile uzun sürede deforme olabilen elastik bir katı özelliği gösterirler (Kulicke, 1989).

Hidrojellerin sınıflandırılması fiziksel ve kimyasal yapılarına dayanır. Genel bir sınıflandırmada biyomedikal uygulamalar için uygunluklarını dikkate alınır ve hidrojellerin nötral veya iyonik olmaları bağların şişebilir halde olmaları göz önünde bulundurulur. Bir hidrojel için en karakteristik özellik sulu ortamda şişmesi, yokluğunda büzülmesidir. Hidrojeller genelde iyonik kuvvet varlığında fizyolojik bir sıcaklık ve pH değerinde % 10 ile % 98 arasında şişebilme kapasitesine sahiptirler. Kuru bir hidrojel sulu ortamda kendi ağırlığının en az 20 katı kadar sıvıyı içine alabiliyorsa *süperabsorbant* olarak ifade edilir (Peppas ve Mikos 1986; Ratner, 1989). Şekil 5.1’de bir hidrojinin bağlarının arasına su moleküllerini absorbe etmesi görülmektedir.

Çapraz bağlı polimer zincirine sahip makromoleküller olan mikrojellerin çapları 1 μm ’den küçük olup moleküler yapılarına göre lineer polimerler gibi suda çözünebilirler. Hidrojeller şişebilen materyallerdir fakat kurutulduklarında değişen yüzey geriliminden dolayı kısmen veya tamamen büzülebilirler.



Şekil 5.1 Hidrojen molekülü bağları arasına su moleküllerinin absorbe edilmesi

Hidrojellerin çevresel değişikliklere göre şişme veya büzülme davranışları kontrollü olarak gerçekleştirilebilecek şekilde dizayn edilebilir. İyonik kuvvet, elektromanyetik radyasyon, pH ve sıcaklık gibi dış çevre koşullarının farklılaşmasıyla birlikte hacim azalması veya artması ve faz geçişi meydana gelir. Ayrıca sulu ortamda tuz ilavesi, solvent kullanımı, fotoelektrik uyarım ve gerilim yaratacak bir şiddet uygulanması hidrojinin performansını önemli ölçüde etkiler. Dış çevre faktörlerinin ayrı ayrı veya kombinasyon halinde tasarlanan değişimlerinin uygulanmasıyla hidrojellerin şişme ve büzülme davranışları kontrol altına alınabilir. Bu nitelikler, hidrojelleri birçok biyomedikal, farmasötik, tarım alanındaki uygulamalar için mükemmel malzeme yapar.

Hidrojellerin hacimlerinin küçük dış uyarımlar karşısında yüzlerce kat artırıp azaltabilmeleri onların teknolojiye kullanılabilir malzemeler olmalarını sağlamaktadır. Yüksek su emme kapasitelerinden dolayı super-absorban jellerin yanı sıra, vücudun herhangi bir bölgesine ani veya derece derece ilaç salınımını sağlayan, sıcaklığa veya pH'a duyarlı polimerik jeller geliştirilmiştir. Parçacık kontrollü salınım uygulamasında işlevselliğe sahip polimerik bir jelin en önemli özelliği ağ geçirgenliği ve şişme davranış tarzıdır. Ayrıca kontak lenslerde, biyosensörlerde, dişçilikmalzemelerinde de kullanılmaktadır.

5. 1. 1. Hidrojellerin Mekanik Özellikleri

Non-biyodegradasyon uygulamaları için gel matrisin fiziksel ve mekanik bütünlüğünü koruması esastır. Hidrojellerin mekanik dayanıklılıkları tedavi amaçlı kullanıldıklarında önemli bir husustur. Vücutta ilaçlar ve diğer biyomoleküller çevresel etkilerden ileri gelen zararlardan korunmak zorundadırlar. Örneğin; hidrojin ortamdaki pH'ın etkisiyle istenilen bölgeye ulaşmadan önce salınım yapması istenmeyen bir durumdur. Fiziksel ve mekanik bütünlüğünü koruyabilen bir hidrojel etkili bir biyomateryaldir. Hidrojellerin kuvveti çapraz bağ ajanları ile komonomerler bulundurmasıyla ve çapraz bağ yoğunluklarının artmasıyla artar. Yinede çapraz bağlanma yoğunluğu için optimum bir değer vardır. Optimum değer üzerindeki çapraz bağlanma derecesi düşük elastikliğe ve kırılma eğilimine yol açabilir. Hidrojeller için elastikliğin çapraz bağlar arasında esneklik sağlaması ve böylece biyoaktif maddelerin hidrojellerin içine nüfus etmelerini kolaylaştırmasından ötürü oldukça önemlidir. Bu nedenle mekanik kuvvet ile esneklik arasındaki kıyaslama hidrojellerin kullanımı için gereklidir .

5. 1. 2. Hidrojellerin Biyouyumu

Hidrojeller gibi sentetik materyallerin biyomedikal polimer olarak kullanılabilmesi için toksik olmamaları ve biyouyumlu olmalı gereklidir. Biyomedikal uygulamalar için kullanılan bir çok polimer sitotoksik ve in-vivo toksik testlerini geçmek zorundadırlar. Hidrojeller ile alakalı bir çok toksik problemi polimerizasyon sürecinde reaksiyona girmemiş monomerler, oligomerler ve başlatıcılardan ileri gelmektedir. Böylece hidrojin sentezinde kullanılan bütün maddelerin sahip oldukları toksik değerleri, hidrojellerin biyomedikal uygulamalar için uygunluklarını etkiler. Toksik etkileri azaltmak için fotobaslatılmış radikal polimerizasyonunda başlatıcılar elimine edilebilir. UV veya gama ışınla aydınlatma toksik etki yapacak maddelerin tükenmesine olanak sağladığından oldukça avantajlıdır. Bunun

yanında hidrojeller toksik maddeleri elimine etmek için yıkama işlemine tabi tutulabilir. Zehirli maddelerden kurtulmak için hidrojel polimerizasyon reaksiyonları için yüksek dönüşüm oranları hedeflenmekte, reaksiyona girmemiş monomerlerden ve yan ürünlerden kaçınılmaktadır.

5.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması

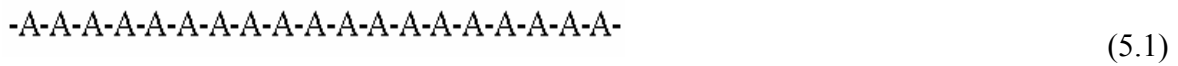
Polimerik hidrojeller sentezlenme metodlarına dayanan monomerik kompozisyonlarındaki farklılıklara göre homopolimerik hidrojel, kopolimerik hidrojel ve, çoklu polimerik hidrojel, IPN (interpenetrating polymeric hydrogels) hidrojel olarak adlandırılan sınıflara ayrılırlar.

Hidrojellerin sınıflandırılmasında sentezlenmelerinde kullanılan monomere katılan kimyasal yapılar da önemli rol oynar. Hidrojeller, monomerdeki iyonik yüklerin varlığına bağlı olarak nötral, anyonik, katyonik olarak sınıflandırılırlar. Ayrıca hidrojeller fiziksel yapılarına göre amorf veya yarıkristalin materyaller olmak üzere ikiye ayrılır

5.2. 1. Hidrojellerin Fiziksel Yapılarına Göre Sınıflandırma

5. 2. 1. 1. Homopolimerik Hidrojeller

Homopolimerler temel yapısal ünitesinde başka bir polimer zinciri olmayan tek bir hidrofilik monomerin çapraz bağlanmasıyla oluşmuş yapılar. Homopolimer monomerin yapısına ve polimerizasyon tekniğine bağlı olarak çapraz bağlanabilirler veya çapraz bağlanamayabilirler. A şeklinde monomerlerden oluşan bir homo polymerin görünümü eşitlik 5.1'de gösterilmektedir (Young, 1991).

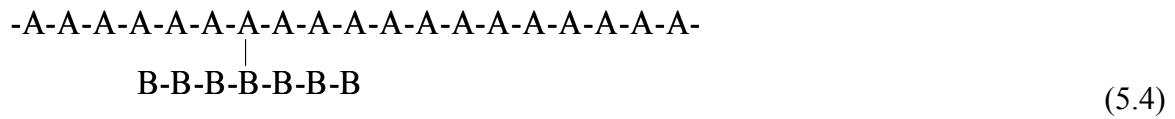
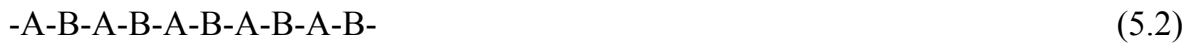
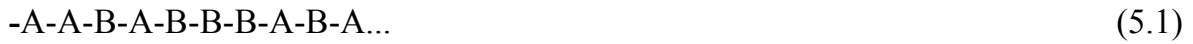


Genelde çapraz bağlı homopolimerler ilaç salınım cihazlarında ve kontakt lenslerde kullanılmaktadırlar. Polihidroksietil metakrilat (HEMA), poligliseril metakrilat (PGMA), poli(3-hidroksietil metakrilat) (PHPMA) gibi polihidroksialkil metakrilat türevi polimerler geniş alanda kullanılan çapraz bağlı homopolimerik hidrojellerdir.

Çapraz bağlı olmayan homopolimerler bir çok araştırmacının ilgilendiği bir konudur. Poli(N-vinil-2-pirolidin) (PNVP), poliakrilamid (PAM), polietilen glikol (PEG) ve polivinil alkol (PVA) çapraz bağlı olmayan suda çözünebilir homopolimerlerdir. PEG ve PAM tarım alanında geniş uygulama analı bulunmaktadır (Ratner ve Hoffman, 1976).

5. 2. 1. 2. Kopolimerik Hidrojeller

Kopolimerik hidrojeller en az bir tanesinde hidrofilik grup bulunan iki veya daha fazla monomerin birbirine bağlanmasıyla oluşurlar (Young, 1991). Kopolimerler iki farklı monomerin diziliş şekline göre rasgele, sıralı, blok ve aşı kopolimer olmak üzere gruplara ayrılır. İki değişik monomer rasgele kopolimerde rasgele (eşitlik 5.1), sıralı kopolimerde birbirlerini izleyerek birbiriyle bağlanır (eşitlik 5.2). Blok kopolimerde aynı monomer serileri bloklar halinde birbirlerini takip ederler (eşitlik 5.3). Aşı kopolimerlerde ise yan zinciri oluşturan monomerler ana yapıyı oluşturan monomerlerden farklı olurlar (eşitlik 5.4).



Bunlara ek olarak daha nadir kullanılan yıldız kopolimer ve fırça kopolimerlerde sentezlenmektedir.

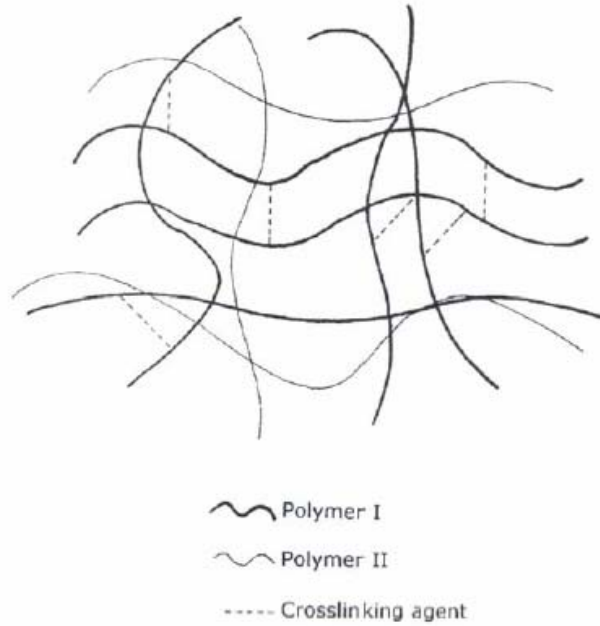
Kopolimerik hidrojeller kovalent veya iyonik olarak çapraz bağlanan, suda çözüme-yen yapılarıdır. En az iki değişik monomerden oluştukları için, her ikisinin de arzu edilen özelliklerini taşırlar ve birbirlerini tamamlarlar. Kopolimeri oluşturan monomerleri, dizilişlerini ve miktarlarını ayarlayarak üründe istenen özellikler elde edilebilir. Biyolojik olarak uyumlu olması ve bozunumu gibi arzu edilen özellikleri ile polietilenglikolün (PEG) biyolojik uyumluluğu, esnekliğini ve su severliğini bir araya getiren PEG –PLA kopolimerleri tüm bu özellikleri üzerlerinde barındırabilmektedirler. Proteinler ve peptidler rahatlıkla hidrofilik özellik taşıyan PEG moleküllerine absorblanırken, PLA molekülleri de malzemenin hücreye tutunmasını sağlar.

5. 2. 1. 3. IPN Hidrojeller

Hem doğal hem de sentetik polimer komponentleri içeren IPN (Interpenetrating Polimer Bağları) hidrojeller önemli materyallerdir. Polioksietilen ve poli akrilik asitten hazırlanan IPN yapılar bulunmaktadır (şekil 5.2).

IPN hidrojelleri oluşturan iki polimerik komponentten birisinin çapraz bağlı olmasına karşın diğerinin düz zincirli olmasıyla meydana gelen yapılara yarı-IPN hidrojeller denir (Peppas ve Mikos 1986).

IPN hidrojelleri hazırlamak için ardışık veya eş zamanlı gerçekleştirilen polimerizasyon metodları vardır. Çapraz bağlı iki polimerik örgü fiziksel olarak birleşir ve aralarında kimyasal bağ yoktur. Örneğin önce çapraz bağlı polioksietilen hazırlanır sonra bu örgü akrilik asit, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı içeren karışımda şişirilirken polimerizasyon gerçekleşir (Sperling, 1981).



Şekil 5.2 IPN'in yapısı

IPN, komponentlerinden birisi pH a duyarlı diğerinin ise sıcaklığa duyarlı olmasından dolayı hem pH hem de sıcaklığa duyarlı bir hidrojel hazırlanabilir. Bunlara ilaveten IPN hidrojelleri oluşturan polimerlerden birisinin oldukça hidrofolik olması tercih edilerek mekanik güçleri arttırabilir.

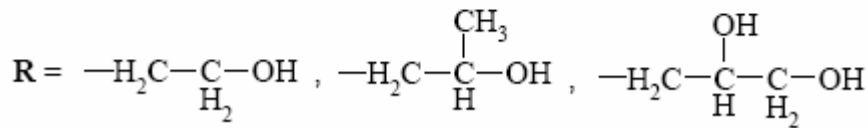
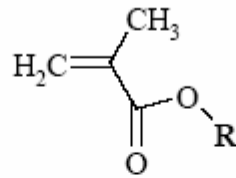
Bir çok IPN ve yarı-IPN polisakkarit ile poli(N-vinil-2-pirolidin) (PNVP), polivinil alkol (PVA), polietilen oksit (PEO), poli(N-izopropil akrilamit) (PNIPAM), polietilen glikol (PEG) ve polimetakrilik asit (PMAA) polimerlerinin kullanılmasıyla hazırlanır ve biyoygulamalarda bir çok çalışmada kullanılır.

5. 2. 2. Hidrojelleri Elektriksel Yüklere Göre Sınıflandırma

5. 2. 2. 1. İyonik Olmayan Hidrojeller

İyonik olmayan hidrojeller (non-iyonik) homopolimerik yada kopolimerik bağlarında hiçbir yüklü grup bulundurmayan nötr polimerlerdir. Geniş kapsamda değişik nitelikleri olan monomerler ile hazırlanabilirler. Böylece farklı biyodayanıklıklara sahip olurlar.

Nötral hidrojeller, bağların gerilme enerjileri ile çözününün osmatik basıncın dengede olduğunda şişerler ve ortam sıcaklığının değişmesi sonucu çökme ve şişme davranışı gösterirler.

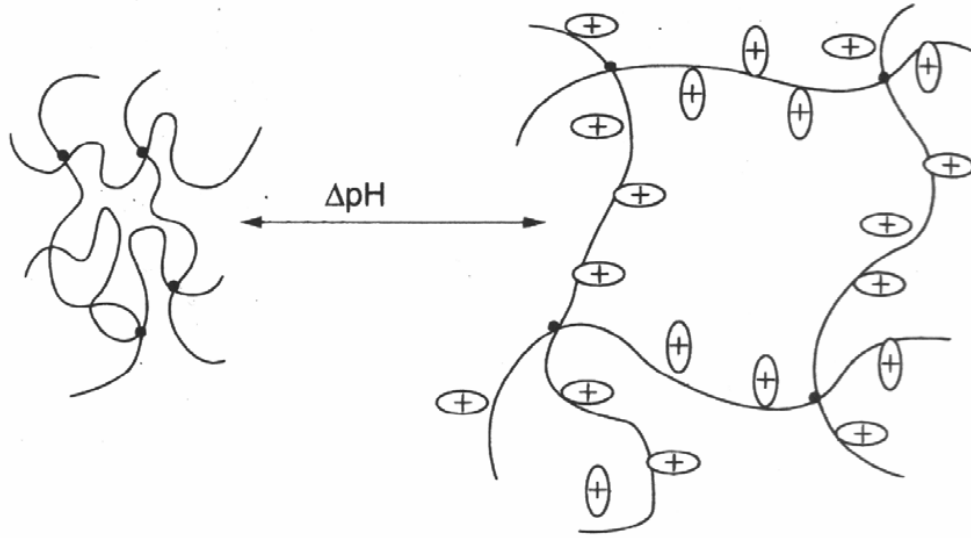


Şekil 5.3 Non-iyonik hidrojel sentezinde kullanılan nötral hidroksi alkil metakrilat monomerleri

Nötral polimerler sentezinde nötral hidroksi alkil metakrilat, akrilamit, n-vinil pirolidin, n-vinil kaprolaktam, 2,4-pentadien-1-ol, hidrofobik akrilik, monomerleri kullanılmaktadır (şekil 5.3) (Ratner ve Hoffman, 1976).

5. 2. 2. 2. İyonik Hidrojeller

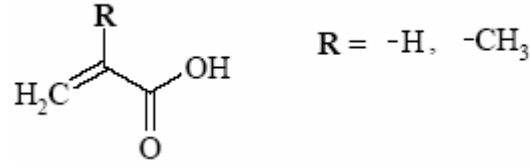
İyonik hidrojeller iyonik yüklü bir veya birden fazla monomerden oluşan polielektrolitlerdir. İyonik hidrojeller yüklerinin pozitif veya negatif olmasına göre anyonik veya katyonik olmak üzere sınıflandırılır. Ayrıca hem pozitif hem de negatif yükleri bulunduran makromoleküler yapılar amfoterik hidrojeller olarak adlandırılır. Polimer bağında yüklü gruplar bulunması hidrojellerin biyoygulamalardaki uygunluklarını artırır (Ratner ve Hoffman, 1976).



Şekil 5.4 Spesifik pH değerlerinde askıdaki grupların iyonizasyonuna uygun bir katyonik hidrojelin genişlemesi

5. 2. 2. 2. 1. Anyonik Hidrojeller

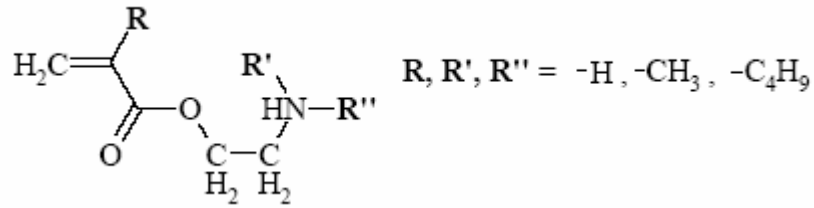
Negatif yüklü asidik veya anyonik monomerlerden elde edilen homopolimerler, bir nötral monomer ile bir anyonik monomerden elde edilen kopolimerler anyonik hidrojellerin bileşenleridir. Anyonik hidrojeller nötral hidrojellerin modifikasyonu sonucu ile de elde edilebilir. Polihidroksi alkil metakrilat hidroliz edilmesi veya polielektrolit gibi anyonik polimerlerin katılmasıyla elde edilir. Akrilik asit, krotonik asit ve sodyum stiren sülfonat anyonik polimerlerdendir (şekil 5.5) (Ratner ve Hoffman, 1976).



Şekil 5.5 Anyonik hidrojel sentezinde kullanılan akrilik asit monomerleri

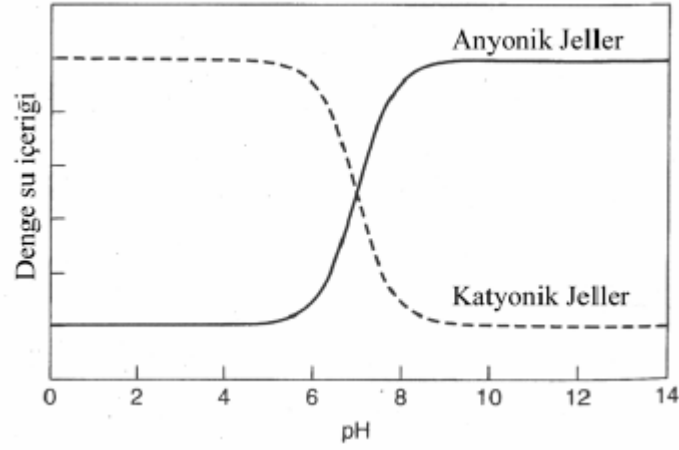
5. 2. 2. 2. 2. Katyonik Hidrojeller

Pozitif yüklü katyonik veya bazik monomerler ile katyonik ve nötral monomerlerden elde edilen kopolimerler hidrojellerin bileşenleridir. Nötral polimerlerin hidroliz gibi modifikasyonlara uğraması sonucu pozitif yükle yüklenmesiyle de katyonik hidrojeller elde edilir. Polikasyonlar katılarak polielektrolit kompleks reaksiyonları gerçekleşmesiyle katyonik hidrojeller sentezlenir. Aminoetil metakrilat ve vinil pridin önemli katyonik hidrojellerdendir (şekil 5.6).



Şekil 5.6 Katyonik hidrojel sentezinde kullanılan aminoetil metakrilat monomerleri

Katyonik hidrojeller pozitif yükler arasındaki elektrostatik itme sebebiyle bazik ortamda büzülür asidik ortamda şişerler. Ortamdaki pH artışıyla birlikte anyonik hidrojellerin şişme miktarlarında ise önemli bir artış gözlemlenir (şekil 5.7).

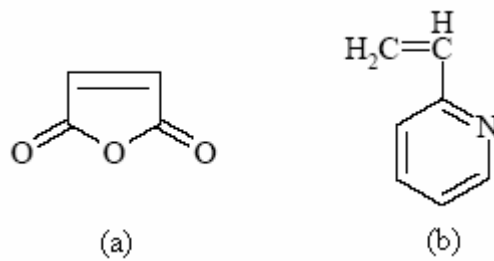


Şekil 5.7 pH çözeltisinin bir fonksiyonu olarak anyonik ve katyonik hidrojelatin şişme derecesi dengesi

5. 2. 2. 2. 3. Poliamfoterik Hidrojeller

Poliamfoterik hidrojelatin hem pozitif hem de negatif yükleri bulunan makromoleküllerdir. Polimer bağlarına ait iyonik yüklerin bulunmasından dolayı çözeltideki davranışları etkilidir. Zıt yükler arasındaki çekimler molekül içi ve moleküller arası güçlü etkileşimlere neden olur. Bu etkileşimler Van der Waals yüklerinden daha güçlü fakat kovalent bağlardan daha zayıftır.

Monomerik bileşenlerin değiştirilmesiyle poliamfoterik materyallerdeki net yükler farklılaşır. Poliamfolitik hidrojelatin sentezlemek için asidik ve bazik monomerler kullanılır (şekil 5.8). Akrilik asit, 2-vinil piridin, maleik anhidrid, akrilik asit, 2-(dietilamino)etil 2-metakrilat poliamfoterik hidrojelatin sentezinde yaygın kullanılan monomerlerdir (Salamone ve Rice, 1985).

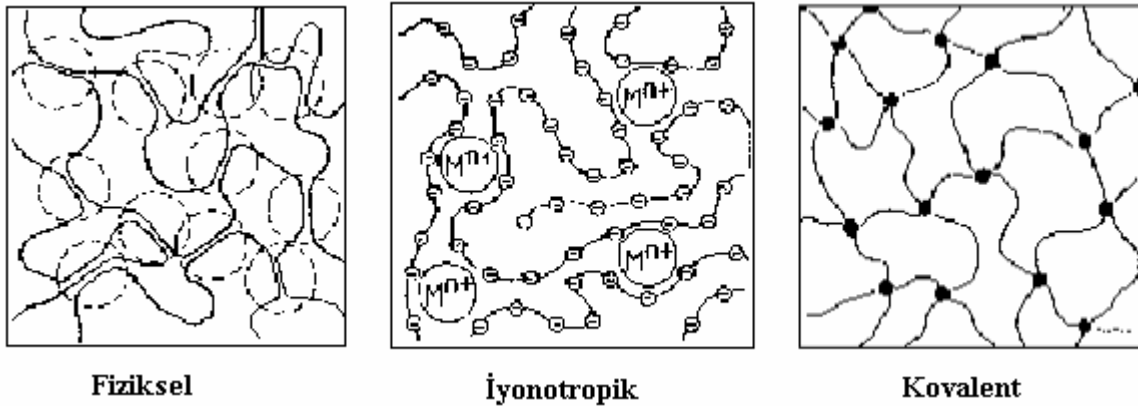


Şekil 5.8 Katyonik hidrojelatin sentezinde kullanılan monomerler; (a) maleik anhidrit ve (b) 2-vinil piridin

5. 2. 3. Hidrojellerin Bağ Yapıları ve Bağ Yapılarına göre Sınıflandırılması

Sulu ortamda hidrojeller sıvıyı içlerine çekerek şişerler. Eğer hidrojeller homopolimerik yapılara sahiplerse sulu ortamda çözülebilirler. Bunlara ilaveten hidrojel bağları su moleküllerini içlerine alıp genişlerlerken ortamın entropisi düşer ve böylece bağlarda uzamaya karşı direnç meydana gelir. Hidrojel bağlarına etki eden osmotik basınç zincirlerin uzamaya karşı gösterdikleri direnç kuvvetine eşit olduğu noktada şişme gerçekleşir.

Hidrojellerin fiziksel özellikleri polimer bağlarının yapılarına bağlıdır. Hidrojeller üç boyutlu yapılar oluşturabilmek için fiziksel veya kimyasal olarak bağlanırlar. Kimyasal olarak çapraz bağlanan hidrojellerde polimer zincirleri kovalent bağlarla birbirlerine bağlanırlar. Hidrojel zincirleri Van der Waals etkileşimleri, iyonik etkileşimler, hidrojen bağları veya hidrofilik etkileşimlerle de fiziksel olarak bağlanırlar. Fiziksel ve iyonotropik etkileşimler birincil valans bağları, kovalent bağlar ise ikincil valans bağlarıdır (şekil 5.9).



Şekil 5.9 Hidrojel bağlarının şematik görünümü

Hidrojel bağlarındaki çapraz bağlanma miktarı *çapraz bağ yoğunluğu* olarak ifade edilir. Çapraz bağ yoğunluğunun artması bağların uzamaya karşı gösterdikleri direnci arttıracaktır ve bunun neticesinde şişme miktarları azalacaktır (Park vd., 1993).

Polimerik hidrojeller fiziksel yapılarına göre amorf, yarı kristal ve hidrojen bağlı olarak sınıflandırılabilirler. Bu değişik yapılar elektron mikroskobu, kalorimetrik yöntemler (DSC), X-Ray, difraktometre analizleri, elektron ve nötron kırınım teknikleri aracılığı ile izlenebilirler.

5. 2. 3. 1. Amorf Hidrojeller

Makromolekül zincirleri gelişigüzel yerleşmiştir. Amorf yapılar optik olarak saydamdır. Amorf hidrojel zincirleri çoğunlukla gruplar halinde dizilirler ve homojen olmayan bağ yapısı oluştururlar (şekil 5.10) (Peppas, 1986).

Polimer bağlarının camsı yapıdan kauçuk yapıya geçtikleri sıcaklığa *camsı geçiş sıcaklığı* (Tg) denir. Camsı geçiş sıcaklığının altında düzenli şekilde sıralanan polimer zincirleri Tg değerine gelinmesiyle birlikte gelişigüzel hareket etmeye başlarlar. Hidrojellerin çoğu biçimsiz (amorf) katılardır. Biçimsiz haldeki katılarda atomlar ve moleküller belirli bir desen oluşturacak biçimde dizilmemiştir. Sert ve mekanik olarak sağlam olan camsı yapıdaki bağların çözülmesiyle yumuşayan yapı sıcaklık yükseldikçe tüm bağların gevşemesiyle sıvılaşarak akmaya başlar ve malzeme esneklik kazanır. Camsı geçiş sıcaklığı altında bu malzemeler esnekliklerini kaybederler (Allcock ve Lampe, 1990).

Camsı, saydam yapı amorf hidrojel bağları için önemli olup optik geçirgenliklerinden de faydalanılarak biyoygulama materyallerinde kullanılmalarını sağlar. Tıbbi görüntüleme teknikleri, mercek ve lens yapı malzemesi gibi özel kullanım alanları oluşturmaktadır.

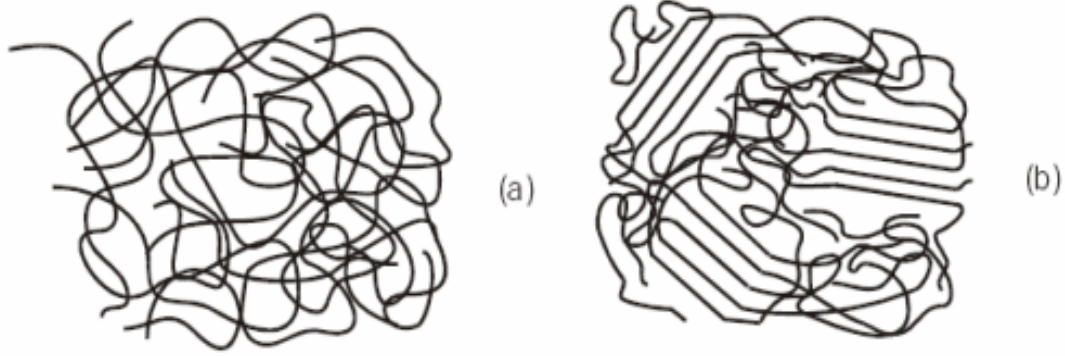
5. 2. 3. 2. Yarı Kristal Hidrojeller

Yarı kristal hidrojeller bağları amorf ve kristal fazların oluşturduğu bir komplekstir. Düzensiz amorf ve düzenli ve yoğun kristal bloklardan oluşan karmaşık yapılarıdır (şekil 5.10).

Polimerlerin seyreltik sistemlerde kristalleştirilmesi yarı kristal hidrojelleri hazırlamak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Kristallenme sırasında katlanarak kristal forma giremeyen kısa zincirler, amorf yapılar oluştururlar ve bu şekilde polimer ağı kesintisiz /sürekli amorf ve kristal bölgelerden oluşur. Polimerin kristallenmeye karşı yatkınlıkları polariteleri ve düzenlilikleri ile arttırılabilir (Haudin ve Meeten, 1986).

Kristal yapılar difüzyonu engellerler. Kristal yapının şişme ve difüzyona olan etkisi, ilaç salınım sistemleri açısından büyük önem taşır. Yarı kristal malzemelerde mekanik özelliklerde istenilebilir şekilde kontrol edilebilir. Kristal yapı daha sert ve amorf yapı elastik

olduğundan, malzemedeki kristal miktarı değıştikçe mekanik özellikleri de paralel biçimde değışecektir.



Şekil 5.10 Amorf (a) ve yarı kristal (b) polimerlerin bağ yapılarının görünümü

5. 2. 3. 3. Hidrojen Bağlı Hidrojeller

Hidrojen bağlı hidrojellerde üç boyutlu yapı hidrojen bağlarıyla oluşmuştur. Hidrojen bağları oksijen, azot, flor gibi elektronegatif atomlar arasındaki elektronik etkileşimler ile hidrojen gibi benzer elektronegativiteye sahip atomlara kovalent olarak bağlanması sonucunda oluşur. Hidrojen bağları (<10 Kcal/mol) kovalent bağlardan güçsüz (>100Kcal/mol), Van der Waals (~1 Kcal/mol) bağlarından kuvvetlidir.

Hidrojen bağlarının varlığı suda çözünebilir makromoleküllerin moleküller arası etkileşimlerin güçlü olmalarını sağlar. Suda çözünebilir iki makro molekül arasında oluşan hidrojen bağları, IPN hidrojellerde olduğu gibi fiziksel olarak çapraz bağlanmış ağ yapıdan daha kuvvetli olur (Park vd., 1993).

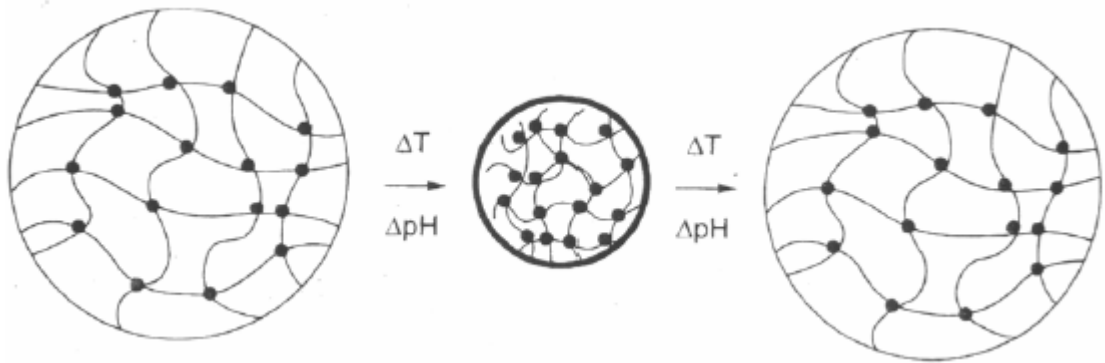
5. 2. 4. Hidrojellerin Ortam Koşullarına Göre Sınıflandırılması

5. 2. 4. 1. pH Duyarlı Hidrojeller

Fizyolojik olarak geniş çalışma alanına sahip pH'a duyarlı hidrojeller asidik veya bazik grupların oluşturduğu iyonik ağlara sahiptirler. Sulu ortamda substitüye iyonik gruplar iyonize olabilir. Uygun pH ve iyonik güce sahip sulu ortamda bu gruplar iyonlaşarak jel de sabit bir elektriksek yük (negatif yada pozitif) oluştururlar. Bu elektrostatik kuvvetlerin birbirini itmesi sonucunda ağ yapısına sıvı girişi artarak yapı şişer (şekil 5.11).

5. 2. 4. 2. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller

Sıcaklığa duyarlı hidrojeller ilgili ısı aralığında polimer şişme ajanının uyumluluğuyla değişime uğrayarak ısıya duyarlı şişme gösterir. Sıcaklık belli bir değerin üstüne çıktığında faz ayrımı meydana gelerek polimer büzülür (şekil 5.11). Bu sıcaklık değerine en düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST) adı verilir. Isıya duyarlı polimer zincirleri, çözelti sıcaklıkları (LCST) altında genişleşerek suda çözünürler. Poli(n-izopropilakrilamid) ve poli(vinilmetileter) sıcaklığa duyarlı hidrojellerdir.



Şekil 5.11 Ortamdaki pH ve sıcaklık değişimiyle birlikte ısı ve pH'a duyarlı hidrojellerin bağ yapılarının değişimi

5. 2. 4. 3. Elektriksel Alana Duyarlı Hidrojeller

Elektrik akımı uygulayarak hidrojel büzüşmesi veya şişmesi sağlanabilir. Jel şiştiği zaman gözenekler büzülür ve akış durur. Elektrik akımı orta değerlerde tutularak hidrojellerin gözenek boyutları kontrol edilir.

Zayıf çapraz bağlı polielektrolit jele elektrik akımı verilerek dışarı insülin salınması sağlanır. Aseton su karışımına batırılmış poliakrilamid hidrojel yarım voltluk elektriksel alan uygulanmasıyla büzülür. Bir mikron çapındaki partiküller bir milisaniyede hacimlerinin % 4'üne büzülürler. Bu hızlı cevap, jellerin robotlar veya diğer mekanik aygıtlarda veya insan protezlerinde kas olarak kullanılmasını sağlar.

5. 2. 4. 3. Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller

Manyetik alana duyarlı hidrojeller manyetik alanda ısınırlar ve manyetik alan kaldırıldığında soğuyarak başlangıç hallerine dönerler. Kolloidal haldeki manyetik parçacıkların çapraz bağlı polivinil alkol gibi hidrojellerin içine yerleştirilmesiyle oluşurlar. İlaç salınım sistemlerinde kullanılmaktadır.

5. 3. Hidrojellerin Sentezi

5. 3. 1. Hidrojellerin Sentez Yöntemleri

Hidrojeller üç boyutlu yapılar oluşturabilmek için fiziksel veya kimyasal olarak bağlanırlar.

5. 3. 1. 1. Fiziksel Olarak Çapraz Bağlanma

Kimyasal olarak çapraz bağlanan hidrojellerde kullanılan çapraz bağlama ajanları çoğu zaman toksik olabilir ve zehirli olmalarından ötürü jelden uzaklaştırılmaları gerekir. Fakat çapraz bağlama ajanlarını jellerden uzaklaştırırken yapıları zarar görebilir. Bütün bu nedenlerle iyonik etkileşimler, kristalizasyon, hidrojen bağları, proteinle etkileşim gibi metodlar kullanılarak gerçekleştirilen fiziksel olarak çapraz bağlanma önem kazanmaktadır.

5. 3. 1. 1. 1. İyonik Etkileşimlerle Çapraz Bağlanma

İyonik etkileşimler ile oda sıcaklığı ve normal pH değerinde çapraz bağlanma gerçekleşir. Anyonik polimerler metalik iyonlarla çapraz bağlanabilirler. Polianyonlar ile polikasyonların kompleks oluşturmasıyla hidrojeller elde edilir.

5. 3. 1. 1. 2. Kristalizasyon ile Çapraz Bağlanma

Yarı kristal polimer ağları, sıvı ortama konulduklarında, sadece amorf bölgelerin şiştiğini, kristal yapıların etkilenmediği gibi ağ yapı bünyesinde, çapraz bağ görevi görürler [peppas]. Jel özellikleri polimer konsantrasyonu ve sıcaklık değişimi ile farklılaşır. Kristalizasyon metodu ile elde edilen jeller ilaç salınımında kullanılırlar (Takamura vd., 1992).

5. 3. 1. 1. 3. Hidrojen Bağları ile Çapraz Bağlanma

Poliakrilik asit ve polimetakrilik asit, polietilen glikol ile kompleksler oluşturur. Poli(met)akrilik asitdeki karboksilik grup ile polietilen glikoldeki oksijen arasında hidrojen bağı meydana gelmesiyle çapraz bağlanma oluşur. Hidrojen bağları karboksilik asit gruplarının protanlanması durumunda gerçekleşir. Bundan dolayı hidrojen bağları ile gerçekleştirilen çapraz bağlanma reaksiyonu sonucunda elde edilen hidrojellerin şişme davranışları pH değişimine karşı duyarlıdır (Gayet ve Fortier, 1996).

5. 3. 1. 1. 4. Protein Etkileşimi ile Çapraz Bağlanma

Hidrojelleri hazırlamak için protein kullanılması genetik mühendisliğinin oldukça ilgi gösterdiği bir konudur. En büyük avantajı DNA zincirlerindeki genetik kod dizaynlanan peptidler kullanılarak hidrojelin fiziksel ve kimyasal özellikler kontrol edilebilir. Bu hidrojeller ilaç salınımı yapabildiklerinden dolayı farmosotik alanda tercih edilir (Hubbell, 1996).

5. 3. 1. 2. 2. Fotobaşlatılmış Polimerizasyon İle Hidrojel Sentezi

Fotobaşlatılmış polimerizasyon yöntemi ile hidrojellerin sentezi günümüzde bir çok araştırmanın konusu olmuştur. UV radyasyonu işlem kolaylığı ve maliyet etkinliği sağlar ve en önemlisi çevre dostudur. Kullanılan polimerizasyon teknikleri arasında fotopolimerizasyon oda sıcaklığında ve minimum ısıda hızlı kürleşme gibi önemli avantajlara sahiptir. Bu önemli avantajlarından dolayı hidrojel polimerizasyonunda tercih edilmektedir ve uygulamaları hızla artmaktadır.

Serbest radikal polimerizasyonu özellikle biyomedikal uygulamalar için tercih edilir. Trombosisler, ilaç salınımı, biyosensörlerin kaplanması, transplantasyonlar gibi bir çok biyomedikal konuda fotopolimerizasyon ile sentezlenmiş hidrojeller araştırılmaktadır.

Fotopolimerizasyon ile yüksek enerjili radyasyon ışınları kullanılarak doymamış bileşiklerden hidrojel eldir. Hidrojel bağlarının polimerizasyonu reaktif merkezin uyarılmasıyla başlar, radikallerin reaktivitelerini kaybetmeleriyle de sonlanır. Sıvı polimer çözeltilerin ışınlanmasıyla radikalik merkezler ardından radikalik polimer zincirleri yani makroradikaller, makro radikallerin birleşmesiyle kovalent bağlar oluşur ve sonuçta ağ yapı elde edilebilir. Reaksiyonu başlatan reaktif merkezler radikalik veya iyonik formda olabilir ve radikalik yada iyonik polimerizasyon gerçekleşir (Nicholson, 1997). Işınlanma sırasında radikaller oksijen ile reaksiyona girebilecekleri için, bu işlemlerin azot gibi gazlar kullanılarak inert atmosferde gerçekleştirilmesi tercih edilir.

Zincir polimerizasyonu başlama, sonlanma ve çoğalma olmak üzere üç adımla gerçekleşir (Bölüm 3). Reaksiyonun ilerlemesiyle birlikte ortamdaki monomer konsantrasyonu azalır ve yüksek molekül ağırlıklı polimer meydana gelir. Zincir polimerizasyonunda kondenzasyon polimerizasyonundan farklı olarak reaksiyon süresinin uzamasıyla reaksiyon verimi artar. Bir çok hidrojel sentezinde kullanılan bir metoddur. Poli(vinil alkol), polietilen glikol, poliakrilik asit jelleri bu şekilde elde edilebilirler. Anyonik ve radikalik başlatıcılar kullanılır. Azobisisobutironitril (AIBN), benzoil peroksit başlatıcıları zincir polimerizasyonunda tercih edilen başlatıcılardandır.

5. 3. 1. 2. 2. 1. Fotobaşlatılmış Polimerizasyon İle Hidrojel Sentezin Fotobaşlatıcı Etkisi

Bir kürleşme sistemi etkili bir polimerizasyon gerçekleştirebilmek için UV veya görünür ışığa maruz kaldığı zaman reaktif radikaller üretebilecek bir fotobaşlatıcıya ihtiyaç duyar. Fotobaşlatıcılar tarafından meydana getirilen serbest radikaller polimerizasyonu başlatarak çapraz bağlı hidrojel formu oluştururlar. Fotobaşlatılmış sistemlerde fotobaşlatıcıların varlığı üstün performanslı ve dayanıklı çok yönlü polimerlerin sentezine olanak sağlar.

In-vivo uygulamalarda, biyolojik sistemlerde kabul edilebilir dar bir sıcaklık ve pH aralığı, minimum toksik madde miktarı gerektiği için polimerizasyon koşullar çok önemlidir. Fotobaşlatılmış polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilen hidrojel sentezlerinde düşük ışık yoğunluğu ile maksimum polimerizasyon hızı hedeflenir. Bazı polimerizasyon sistemleri gerekli limitleri geçebilmekte ve bu güçlüğü üstesinden gelebilmektedirler (Nguyen ve West, 2002). Uygun dalgaboyunda yüksek absorptiviteye sahip bir fotobaşlatıcı, polimerizasyonu başlatan serbest radikalleri meydana getirirken, aynı zamanda biyouygunluk, suda çözünürlük, mekanik dayanıklılık sağlar. Yüksek polimerizasyon verimiyle monomerdan veya başlatıcıdan ileri gelen toksik maddelerin bulunmasını engeller (Fouassier, 1995; Scranton ve Bowman, 1996).

Formülasyonlarda fotobaşlatıcıların yüksek konsantrasyonda kullanılması uygun ışıkla aydınlatıldıklarında bir kısmının tükenmemesine neden olur. Reaksiyona girmeyen az miktardaki fotobaşlatıcının varlığı polimer matrisinde planlanmayan toksik kirliliği doğurur (Loo-Teck vd., 2006). Ayrıca polimer matrisinde reaksiyona girmeden kalan fotobaşlatıcı hidrojel zincirlerinin mekanik olarak zayıf olmasına neden olur. Bu nedenlerle hidrojel polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan fotobaşlatıcıların minimum konsantrasyonla maksimum verimde çalışmaları hedeflenir.

5. 3. 2. Hidrojellerin Sentezinde Kullanılan Monomerler

Biyomateryal olarak kullanılan hidrojellerin sentezinde kullanılan monomerler belirli uygulamalarda uygunlukları incelenen seçimlere tabi tutulurlar. Uygulamaya bağlı olarak hidrojel monomerleri, biyouygunluk, fiyat, sevkiyat kolaylığı gibi özellikleri dikkate alınarak seçilir. Hidrofobik materyaller degrade olabilmeleri için, proteinleri denature etme eğilimine sahiptirler. Bu nedenle günümüzde biyodegradasyona yatkın olmaları nedeniyle hidrofolik

monomerler tercih edilmektedir. Araştırmacılar alışagelmiş materyallerin özel işlemler için uygun olmalarını sağlayan çalışmalara yönelmişlerdir. Çizelge 5.1’de biyomateryal sentezi için uygun olan monomerlerin listesi görülmektedir.

Çizelge 5.1 Biyomateryal sentezi için uygun olan monomerlerin listesi

Monomer Kısaltma	Monomer İsim
HEMA	Hidroksietil Metakrilat
HEEMA	Hidroksietoksietil Metakrilat
HEDEEMA	Hidroksidietoksietil Metakrilat
MEMA	Metoksi Metakrilat
MEEMA	Metoksietoksietil Metakrilat
MDEEMA	Metoksidietoksietil Metakrilat
EGDMA	Etilenglikol Dimetakrilat
NVP	N-Vinil-2-Pirolidin
NIPAAm	N-Isopropil AAm
VAc	Vinil Asetat
AA	Akrilik Asit
HPMA	N-(2-Hidroksipropil) Metakrilamid
EG	Etilen Glikol
PEGDA	PEG Diakrilat
PEGMA	PEG Diakrilat

5. 3. 2. 1. Polietilen Glikol

Hidrofilik monomerler hidrojellerin sentezinde ve uygulamalarında avantaj sağlarlar. Polietilen glikol ticari açıdan oldukça önemli bir polieter olup zehir etkisi çok az, kokusuz, uçucu olmayan ve tahriş etmeyen bir maddedir.

Polietilen glikol (PEG) hidrojeller günümüzde farmosotik alanda enkapsülasyon uygulamalarında kullanılırlar. PEG kontrollü salınım gerçekleştirebilen formülasyonlara

olanak sağlar. Toksik olmaması nedeniyle biyolojik uygulamalar için idealdir. İlaç salınımı için gerekli farmokinetik ve farmodinamik özelliklere sahiptirler. Böylece medikal alanda ilaç salınımı, enkapsülasyon, biyosensör materyaller gibi uygulamalarda kullanılırlar. Polietilen glikol esnek ve suda çözünebilen bir polimer olduğu için, çok yüksek osmotik basınçlı ortamların oluşturulmasında da kullanılır. Ayrıca, polietilen glikolün biyolojik kimyasallarla etkileşme ihtimali de oldukça azdır. Bu özellikler de, osmotik basıncın biyokimyasal deneylerde uygulanmasında polietilen glikolün tercih edilmesini sağlar (Russell, 2001).

Akrilatanan PEG makromerler fotobaşlatıcıların varlığında UV veya görünür ışıkla aydınlatıldıklarında hızlı polimerizasyon reaksiyonları verirler.

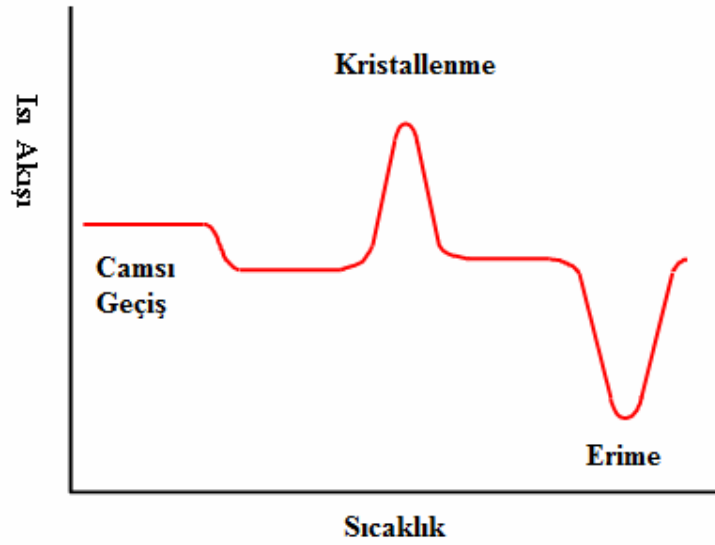
BÖLÜM 6: DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRİ

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) polimerleri ısıttığımız zaman, polimerde meydana gelen değişiklikleri, termal geçişleri araştıran bir tekniktir. Malzemelerde, kontrollü bir atmosferde bir sıcaklık ve zaman fonksiyonu olarak geçişlerle ilişkiendirilen sıcaklık derecesini ve ısı geçişlerini ölçer. Bu ölçümler endotermik veya ekzotermik geçişler ya da ısı kapasitesindeki değişimleri içeren fiziksel ve kimyasal değişiklikler hakkında nicel ve nitel bilgi sağlar.

DSC polimerik malzemelerin ısı emilimini ya da ısı kaybını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçer ve kaydeder. Diferansiyel taramalı kalorimetrede polimerik malzeme ısı absorplar ve absorpladığı ısı enerjisiyle birlikte endotermik veya ekzotermik geçişlere uğrar. Malzemenin sıcaklığa göre verdiği tepkiler, o maddenin yapısı, kalitesi, saflığı ve dayanıklılığı gibi birçok özelliği hakkında çeşitli bilgiler verir. DSC; polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını, erime noktalarını, kristallenme zamanlarını ve sıcaklıklarını, yüzde kristalleşmelerini, erime ve reaksiyon sıcaklıklarını, spesifik sıcaklıklarını, oksidatif dayanıklılıklarını, küreleşme oranlarını, kinetik reaksiyonlarını, saflıklarını, termal dayanıklılıklarını ölçer. Ayrıca diğer bir kullanım alanı da reaksiyon kinetiğinin saptanmasıdır.

DSC termo analitik bir tekniktir. Tipik bir diferansiyel taramalı kalorimetre 2 tane sızdırmaz pen içerir. Bu penlerden biri örnek peni diğeri referans penidir. Referans peni boştur ve bu penler genelde alüminyumdan oluşmuştur. Hem örnek hem de referans, deney süresince hemen hemen aynı sıcaklıklarda muhafaza edilir ve örnek ile referans arasındaki sıcaklık

farkını sıfıra yaklaştırmak için gerekli olan enerji ölçülür. Örnek ve referansın sıcaklığı artırıldığında, termodinamik kimyasal bir işlem gerçekleşmemesi durumunda, aralarındaki ısı farkı büyük değildir. Buna karşın ekzotermik ya da endotermik bir işlem gerçekleşirken polimer örneği büyük bir değerde ısı absorplar. Örnek ile referans arasındaki ısı farkında, sıcaklık artışı ile büyük bir değişim gözlenir. Bu değişim DSC grafiğinde bir pikle sonuçlanır. Endotermik işlemler negatif bir pikle, ekzotermik işlemler ise pozitif bir pik ile sonuçlanır (şekil 6.1).



Şekil 6.1 Sıcaklık akışı grafiği

6. 1. Foto-Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Foto DSC tekniğinde standart DSC cihazı, ışın kaynaklarını barındırmak üzere modifiye edilmektedir. Genelde bu deneyler açık örnek penleriyle yapılabilir de, potansiyel buharlaşmayı engellemek üzere kapalı modifikasyonlar tercih edilmektedir. Foto DSC deneylerinin büyük çoğunluğu sabit sıcaklık altında, birkaç kez yapılmak suretiyle, sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon kinetiği elde edilmesini sağlamaktadır (Li ve Lee 2005).

7. DENEYSEL BÖLÜM

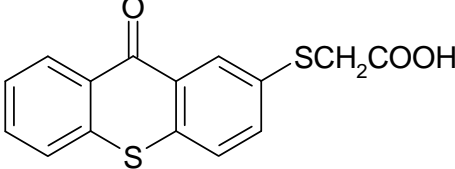
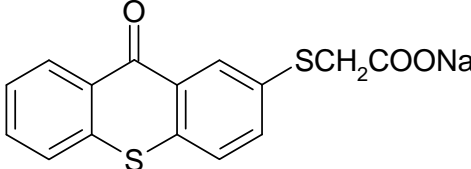
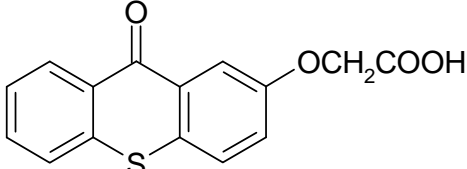
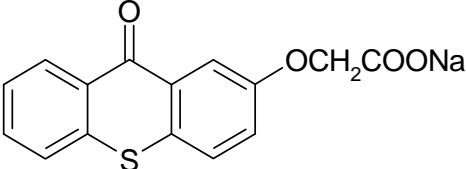
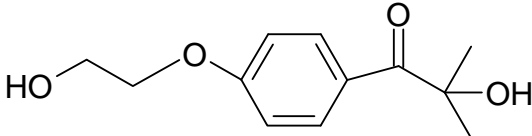
7. 1. Kimyasal Maddeler

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmek için Bisomer tarafından üretilen Polietilenglikol Monoakrilat (PEA 6), ABCR GmbH & Co.KG tarafından üretilen Polietilenglikol 200 Diakrilat ve Aldirich firması tarafından üretilen Polietilenglikol Diakrilat (Mn: 700) kullanılmıştır (Çizelge 7.1). Fotopolimerizasyon reaksiyonlarını başlatmak için Arsu N. ve grubu tarafından sentezlenen (9-oxo-9H-Thioxanthen-2-yloxy)-asetik asit (TXOCH₂COOH), (9-oxo-9H-Thioxanthen-2-yloxy)-sodyum asetat (TXOCH₂COO⁻Na⁺), (9-oxo-9H-Thioxanthen-2-ylsulfonyl)-asetik asit (TXSCH₂COOH), (9-oxo-9H-Thioxanthen-2-ylsulfonyl)-sodyum asetat (TXSCH₂COO⁻Na⁺) ile Cibaceigy firması tarafından üretilen 4-(2-hidroksietoksi)fenil-(2-hidroksi-2-propil) fotobaşlatıcıları kullanılmıştır (Çizelge 7.2) (Aydin vd., 2003; Cokbaglan vd., 2003; Aydin vd., 2005; Arsu vd., 2006).

Çizelge 7.1: Akriyat Listesi

Akriyatlar	Molekül Şekilleri
Polietilenglikol Monoakrilat	<p style="text-align: center;">PEGMA</p>
Polietilenglikol Diakrilat	<p style="text-align: center;">PEGDA</p>

Çizelge 7. 2: Fotobaşlatıcı Listesi

Fotobaşlatıcı	Molekül Şekilleri
TXSCH ₂ COOH	 <p data-bbox="691 667 1321 701">(9-oxo-9H-Thioxanthen-2-ylsulfonyl)-asetik asit</p>
TXSCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	 <p data-bbox="691 1008 1377 1041">(9-oxo-9H-Thioxanthen-2-ylsulfonyl)-sodyum asetat</p>
TXOCH ₂ COOH	 <p data-bbox="707 1350 1281 1384">(9-oxo-9H-Thioxanthen-2-yloxy)-asetik asit</p>
TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	 <p data-bbox="691 1697 1321 1731">(9-oxo-9H-Thioxanthen-2-yloxy)-sodyum asetat</p>
Irgacure-2959	 <p data-bbox="691 1973 1289 2007">4-(2-hidroksietoksi)fenil-(2-hidroksi-2-propil)</p>

7.2. Cihazlar

Foto-DSC ölçümleri TA Instruments Q series Q-100 cihazında alındı. Fotokalorimetre ünitesi olarak TA Instruments Q series PCA cihazı kullanıldı. Sem analizi Jeol marka JSM 5410 LV model taramalı elektron mikroskobunda yapıldı. Fotopolimerizasyon 400 W'lık orta basınçlı civa lambasının bulunduğu su soğutmalı fotoreaktörde gerçekleştirildi. Civa lambasının ışık şiddetini ölçmek için Macom marka W 2003 model ultraviyole radiometer kullanıldı.

7.3 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Reaksiyonu

TXOCH₂COOH, TXOCH₂COO⁻Na⁺, TXSCH₂COOH, TXSCH₂COO⁻Na⁺ ve Irgacure 2959 fotobaşlatıcıları polietilenglikol monoakrilat (PEGMA), polietilen glikol 200 diakrilat (PEG200DA), ve polietilen glikol 700 diakrilat (PEG700DA) ile farklı stokiometrik oranlarda formülasyonlar hazırlandı (Çizelge 7.3).

Çizelge 7.3: Formülasyon Listesi

Formülasyon	Fotobaşlatıcı (% w/w)	Akrlat Sistemi (% w/w)
1	(%0,1)	PEGMA (%99,9)
2	(%0,1)	PEGMA (%89,9) + PEG200DA (%10)
3	(%0,1)	PEGMA (%79,9) + PEG200DA (%10)
4	(%0,1)	PEGMA (%69,9) + PEG200DA (%10)
5	(%0,1)	PEGMA (%89,9) + PEG700DA (%10)
6	(%0,1)	PEGMA (%79,9) + PEG700DA (%10)
7	(%0,1)	PEGMA (%69,9) + PEG700DA (%10)
8	(%0,1)	PEG700DA (%99,9)

Formülasyonlar pyreks tüpler içerisinde 400 W'lık orta basınçlı civa lambasının bulunduğu fotoreaktör içerisinde jelleşme sağlanıncaya kadar hava atmosferinde aydınlatıldı. Kullanılan civa lambası reaksiyon süresince musluk suyu (soğutma suyu) ile soğutuldu. Fotopolimerizasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen hidrojel sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde bekletildi ve ağırlıkları ölçülerek kayıt edildi. Gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri eşitlik 7.1' e göre hesaplandı.

$$\% \text{ Dönüşüm} : \frac{\text{Elde edilen polimerin ağırlığı}}{\text{Monomer ağırlığı}} \times 100 \quad (7.1)$$

7. 4. Su Tutma Testi

7.3'deki prosedüre göre hazırlanan kuru hidrojeller tartıldı ve su içerisinde beherlere koyuldu. Şişen hidrojeller belirli sürelerde kurutulularak tartımları alındı. % su tutma miktarları eşitlik 7.2'ye göre gravimetrik olarak hesaplandı. Hidrojellerin şişme performansları çeşitli pH aralıklarında ve sıcaklık değerlerinde gözlemlenerek çevreye duyarlılıkları incelendi. Farklı pH değerlerine sahip olan tampon çözeltiler distile su ile NaOH'in karıştırılması sonucu elde edildi.

$$\text{Su tutma yüzdesi} : \frac{(W1 - W0)}{W0} \times 100 \quad (7.2)$$

W0: Kuru hidrojelin ağırlığı

W1: Şişen hidrojelin ağırlığı

7.5 Foto-DSC Çalışması

TXOCH₂COOH, TXOCH₂COO⁻Na⁺, TXSCH₂COOH, TXSCH₂COO⁻Na⁺ ve Irgacure 2959 fotobaşlatıcıları tek fonksiyonlu bir akrilat olan polietilenglikol monoakrilat (PEGMA), ve iki fonksiyonlu bir akrilat olan polietilen glikol 200 diakrilat (PEG200DA) ile Çizelge 7.3'e göre formülasyonlar hazırlandı. Formülasyonlar alüminyum penler içine en fazla 2,5 mg olacak şekilde tartılarak 24,92 °C'de izotermal olarak fotokalorimetre ünitesine ait olan UV spot lamba ile farklı ışık yoğunluklarında aydınlatıldı. Foto-DSC cihazı ile fotopolimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşme süreleri ve zamana bağlı ısı akışı eğrileri kaydedildi. Elde edilen veriler ile template programı kullanılarak fotopolimerizasyon reaksiyonlarının entapli enerjileri, dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları hesaplandı. Fotobaşlatıcıların etkinlikleri kıyaslandı.

7.6 SEM Analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak, fotopolimerizasyon yöntemi ile hazırlanan hidrojenlerin kuru halde yüzey morfolojileri ve por büyüklükleri incelendi. Sem analizi sırasında kuru hidrojenler alüminyum SEM numune tutaçlarına yerleştirildi ve saf altınla kaplatıldı. Altınla kaplı hidrojen örneklerinin 25.0 kV voltajda SEM analizleri gerçekleştirildi. Hidrojenlerin bağ yapılarına göre 1000X ile 1500X arasında büyütme gücü kullanıldı. Elde edilen görüntülerle hidrojenlerin por büyüklükleri fotobaşlatıcı ve akrilat sistemlerine göre kıyaslandı.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8. 1. Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Reaksiyonu

Bir küreleşme sisteminde fotobaşlatıcı sistemleri etkin rol oynamaktadır. Polimerizasyon reaksiyonun kinetiğindeki değişikliklerle hidrojenlerin bağ yapıları, şişme davranışları ve biyoaktiviteleri önemli ölçüde değişmektedir. Bu nedenle Arsu N. ve grubu tarafından sentezlenen tek bileşenli tiyokzanton bazlı fotobaşlatıcılar ve bu fotobaşlatıcıların suda çözünür sodyum tuzları mono ve diakrilatlar ile Çizelge 7.3' e göre hazırlanan formülasyonlar fotopolimerizasyon tekniği ile jelleştirildi. Fotobaşlatıcı sistemlerin etkileri dikkate alınarak formülasyonların aydınlatma süreleri, % dönüşümleri ve ardından elde edilen hidrojenlerin su tutma kapasiteleri incelendi. Elde edilen verilere göre fotobaşlatıcıların etkinlikleri I. Tip ticari bir fotobaşlatıcı olan Irgacure 2959 ile kıyaslandı.

8. 1. 1. PEGMA (% 99.9) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları

Irgacure 2959 fotobaşlatıcısının I. Tip bir fotobaşlatıcı olmasından dolayı tek bileşenli tiyozanton türevi fotobaşlatıcılara göre daha hızlı çalıştığı görüldü. Tek bileşenli tiyokzanton türevi fotobaşlatıcılar ise ikinci tip fotobaşlatıcılar olmalarına karşın yardımcı başlatıcı yokluğunda polimerizasyon reaksiyonlarını yüksek dönüşüm yüzdeleri ile gerçekleştirdiler (Çizelge 8.1).

Çizelge 8.1: PEGMA (% 99.9) beraberinde 390 mW/m^2 ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları

Fotobaşlatıcılar	Jelleşme Süreleri (dk)	% Dönüşüm
TXOCH ₂ COOH	2	100.00
TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	15	92.90
TXSCH ₂ COOH	1.5	91.70
TXSCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	6.5	100.00
Irgacure 2959	0.5	100.00

8. 1. 2. PEGMA (% 89.9) ve PEG200DA (% 10) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları

Çizelge 8.2: PEGMA (% 89.9) ve PEG200DA (% 10) İle 390 mW/m^2 ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları

Fotobaşlatıcılar	Jelleşme Süreleri (dk)	% Dönüşüm
TXOCH ₂ COOH	1	99.90
TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	5	100.00
TXSCH ₂ COOH	1	100.00
TXSCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	4	98.06
Irgacure 2959	0.5	100.00

PEGMA formülasyonlarına çapraz bağ oranını arttırmak amacıyla farklı konsantrasyonlarda PEGDA ilavesi gerçekleştirildi. İlk çalışma ağırlıkça % 10 oranında PEG200DA ilavesi ile hazırlanan formülasyonların polimerizasyonunu içermektedir. Diakrilat ilavesi ile formülasyonların jelleşme reaksiyonlarının monoakrilat sistemine göre daha hızlı gerçekleştiği görüldü (Çizelge 8.2).

8. 1. 3. PEGMA (% 79.9) ve PEG200DA (% 20) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları

Çizelge 8.3: PEGMA (% 79.9) ve PEG200DA (% 20) İle 390 mW/m² ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları

Fotobaşlatıcılar	Jelleşme Süreleri (dk)	% Dönüşüm
TXOCH ₂ COOH	1	94.00
TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	4	100.00
TXSCH ₂ COOH	1	84.84
TXSCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	2.25	92.58
Irgacure 2959	0.5	100.00

8. 1. 4. PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları

Formülasyonlardaki diakrilat miktarı arttıkça jelleşme reaksiyonlarının daha kısa sürelerde ve yüksek dönüşüm oranlarıyla gerçekleştiği görüldü (Çizelge 8.3 - 8.4).

Çizelge 8.4: PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) İle 390 mW/m² ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları

Fotobaşlatıcılar	Jelleşme Süreleri (dk)	% Dönüşüm
TXOCH ₂ COOH	1	97.00
TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	2.5	100.00
TXSCH ₂ COOH	0.75	100.00
TXSCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	2	97.34
Irgacure 2959	0.5	100.00

Tek bileşenli tiyokzanton türevi fotobaşlatıcıların I. Tip fotobaşlatıcı davranışına benzer şekilde yardımcı başlatıcı yokluğunda fotopolimerizasyon reaksiyonlarını gerçekleştirdikleri bilinmektedir (Aydin vd., 2003; Cokbaglan vd., 2003; Aydin vd., 2005; Arsu vd., 2006; Temel vd., 2006; Balta vd., 2007; Karasu vd., 2007). PEGMA ve PEGMA + PEGDA içeren formülasyonlarda da etkin başlatıcı davranışı gösterdikleri bulundu ve formülasyonlara artan oranlarda ilave edilen diakrilatlar beraberinde polimerin veriminin arttığı saptandı.

Formülasyonlara ilave edilen ve çağraz bağlı hidrojel yapıların oluşmasını sağlayan PEG Diakrilat (200) yerine daha yüksek molekül ağırlıklı olan PEG Diakrilat (700) kullanılarak yeni hidrojeller hazırlandı ve PEG200DA formülasyonlarına benzer formülasyonlar PEG200DA ile hazırlanarak fotobaşlatılmış polimerizasyon tekniği ile kürleştirilerek hazırlanan hidrojellerin jelleşme süreleri ve dönüşüm yüzdeleri Çizelge 8.5-8.7’de verildi.

8. 1. 5. PEGMA (% 89.9) ve PEG700DA (% 10) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları

Çizelge 8.5: PEGMA (% 89.9) ve PEG700DA (% 10) beraberinde 390 mW/m^2 ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları

Fotobaşlatıcılar	Jelleşme Süreleri (dk)	% Dönüşüm
TXOCH ₂ COOH	1	74.82
TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	8	86.35
TXSCH ₂ COOH	1	100.00
TXSCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	4	75.47
Irgacure 2959	0.5	99.87

8. 1. 6. PEGMA (% 79.9) ve PEG700DA (% 20) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları

Çizelge 8.6 PEGMA (% 79.9) ve PEG700DA (% 20) 390 mW/m^2 ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları

Fotobaşlatıcılar	Jelleşme Süreleri (dk)	% Dönüşüm
TXOCH ₂ COOH	1	76.97
TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	10	90.57
TXSCH ₂ COOH	1	99.17
TXSCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	4	95.70
Irgacure 2959	0.5	95.59

8. 1. 7. PEGMA (% 69.9) ve PEG700DA (% 30) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları

Çizelge 8.7: PEGMA (% 69.9) ve PEG700DA (% 30) ile 390 mW/m² ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları

Fotobaşlatıcılar	Jelleşme Süreleri (dk)	% Dönüşüm
TXOCH ₂ COOH	1	94.42
TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	10	96.64
TXSCH ₂ COOH	0.75	92.33
TXSCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	4	95.11
Irgacure 2959	0.5	100.00

8. 1. 8. PEG700DA (% 99.9) İle Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Reaksiyonları

Çizelge 8.8: PEG700DA (% 99.9) ile 390 mW/m² ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları

Fotobaşlatıcılar	Jelleşme Süreleri (dk)	% Dönüşüm
TXOCH ₂ COOH	1	99.96
TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	8	84.40
TXSCH ₂ COOH	1	96.75
TXSCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	1,25	97.34
Irgacure 2959	0.5	95.20

PEG700DA'ın ilave edildiği formülasyonlarda en uzun jelleşme süresinin TXOCH₂COO⁻Na⁺'nın fotobaşlatıcı olarak kullanıldığı formülasyonlar için saptandı.

PEG700DA (%99.9) kullanılarak hazırlanan formülasyonların fotopolimerizasyonu gerçekleştirildi ve jelleşme süreleri Çizelge 8.8' de verildi. Jelleşme süreleri Irgacure 2959 hariç azalmıştır. Irgacure 2959'un jelleşme süresi aynı kalırken akrilatın polimere dönüşüm yüzdesinde azalma görüldü. TXOCH₂COO⁻Na⁺'nın kullanıldığı formülasyonun jelleşme süresi PEGMA' a göre artmış dönüşüm yüzdesi düşmüştür.

Tüm formülasyonların jelleşme süreleri ve dönüşüm yüzdeleri Çizelge 8.9'da özetlendi. Hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri incelendi ve sonuçlar Bölüm 8.2'de verildi.

Çizelge 8.9: Fotopolimerizasyon reaksiyonu sonuçları

Akrilatlar	Fotobaşlatıcılar	Jelleşme Süreleri (dk)	% Dönüşüm
% 99.9 PEGMA	TXOCH ₂ COOH	2	100.00
	TXSCH ₂ COOH	1.5	91.70
	TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	15	92.90
	TXSCH ₂ CO O ⁻ Na ⁺	6.5	100.00
	Irgacure 2959	0.5	100.00
% 89.9 PEGMA % 10 PEG200DA	TXOCH ₂ COOH	1	99.90
	TXSCH ₂ COOH	1	100.00
	TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	5	100.00
	TXSCH ₂ CO O ⁻ Na ⁺	4	98.06
	Irgacure 2959	0.5	100.00
% 79.9 PEGMA % 20 PEG200DA	TXOCH ₂ COOH	1	94.00
	TXSCH ₂ COOH	1	84.84
	TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	3.75	100.00
	TXSCH ₂ CO O ⁻ Na ⁺	2.25	92.58
	Irgacure 2959	0.5	100.00
% 69.9 PEGMA % 30 PEG200DA	TXOCH ₂ COOH	1	97.00
	TXSCH ₂ COOH	0.75	100.00
	TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	2.5	100.00
	TXSCH ₂ CO O ⁻ Na ⁺	1.25	97.34
	Irgacure 2959	0.5	100.00
% 89.9 PEGMA % 10 PEG700DA	TXOCH ₂ COOH	1	74.82
	TXSCH ₂ COOH	1	100.00
	TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	8	86.35
	TXSCH ₂ CO O ⁻ Na ⁺	4	75.47
	Irgacure 2959	0.5	99.87
% 79.9 PEGMA % 20 PEG700DA	TXOCH ₂ COOH	1	76.97
	TXSCH ₂ COOH	1	99.17
	TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	10	90.57
	TXSCH ₂ CO O ⁻ Na ⁺	4	95.70
	Irgacure 2959	0.5	95.59
% 69.9 PEGMA % 30 PEG700DA	TXOCH ₂ COOH	1	94.42
	TXSCH ₂ COOH	0.75	92.33
	TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	10	96.64
	TXSCH ₂ CO O ⁻ Na ⁺	4	95.11
	Irgacure 2959	0.5	100.00
% 99.9 PEG700DA	TXOCH ₂ COOH	1	99.96
	TXSCH ₂ COOH	1	96.75
	TXOCH ₂ COO ⁻ Na ⁺	8	84.40
	TXSCH ₂ CO O ⁻ Na ⁺	1.25	97.34
	Irgacure 2959	0.5	95.20

8. 2. Su Tutma Testi

Fotopolimerizasyon metodu ile hazırlanan hidrojeller belirli sürelerde su içerisinde bekletildi ve bu süre içinde gösterdikleri şişme davranışları incelendi. Şişme testi çalışmalarında pH, sıcaklık, yüzey alan büyüklüğü gibi fiziksel faktörlerin hidrojellerin su tutma kapasiteleri üzerine etkileri incelendi.

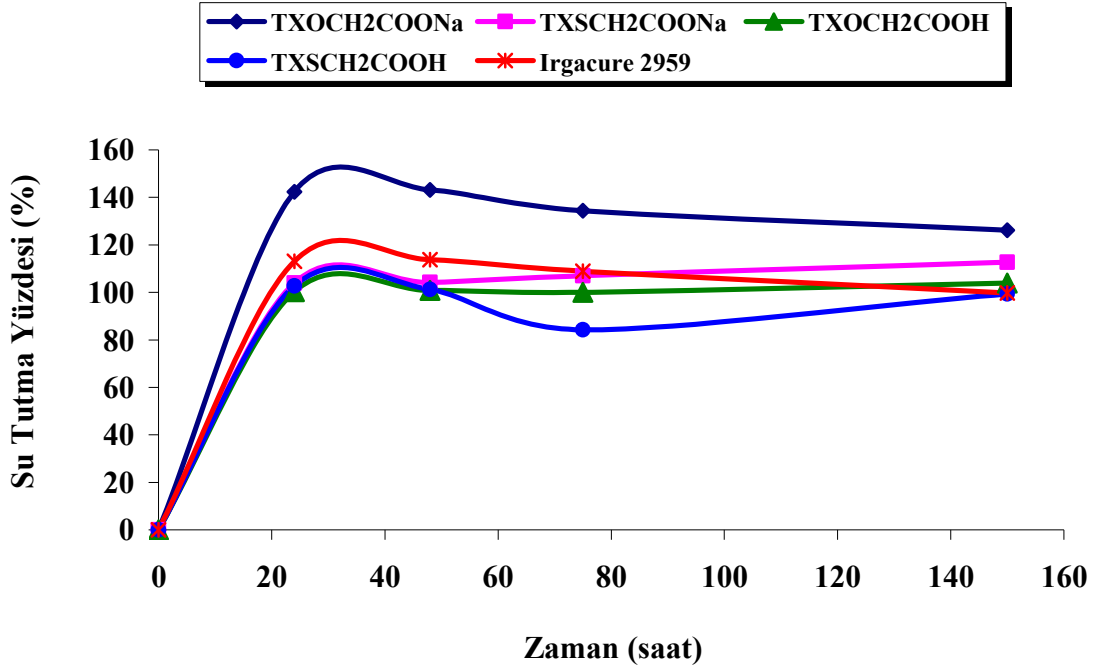
8. 2. 1. Hidrojellerin Su Tutma Kapasitesine Fotobaşlatıcı Etkisinin İncelenmesi

Hidrojellerin pH: 6'daki su tutma ve büzülme davranışlarına fotobaşlatıcı ve akrilat sistemlerinin etkileri araştırıldı. Sonuçlar PEGMA + PEG200DA formülasyonları için Çizelge 8.10-8.13'de verildi. Çizelgelerdeki veriler şekil 8.1-8.4'de gösterildi.

88. 2. 1. 1. PEGMA (% 99.9) ile Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri

Çizelge 8.10 PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri

Fotobaşlatıcılar	Yüzde Su Tutma Kapasiteleri (%)			
	24 saat	48 saat	75 saat	150 saat
TXOCH ₂ COONa	142,35	143,11	134,36	126,21
TXSCH ₂ COONa	103,89	104,14	107,00	112,67
TXOCH ₂ COOH	100,24	100,83	100,05	103,89
TXSCH ₂ COOH	102,67	101,17	84,19	99,31
Irgacure 2959	113,06	113,71	108,9	99,76

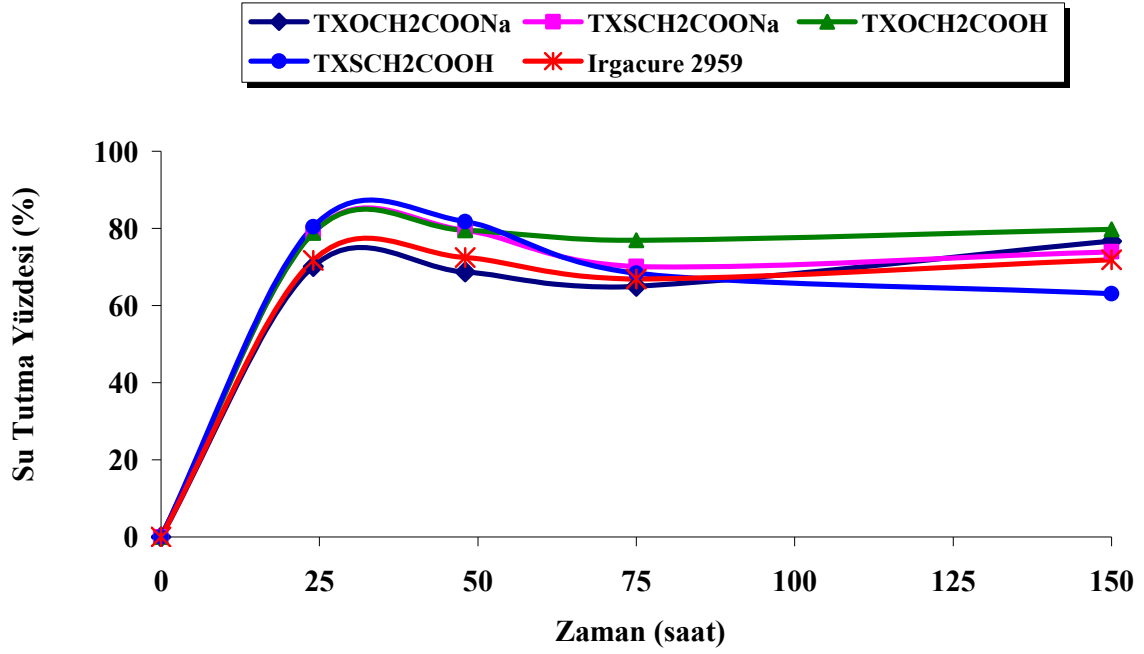


Şekil 8.1 PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi

8. 2. 1. 2. PEGMA (% 89.9) ve PEG200DA (% 10) ile Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri

Çizelge 8.11: PEGMA (% 89.9) ve PEG200DA (% 10) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri

Fotobaşlatıcılar	Yüzde Su Tutma Kapasiteleri (%)			
	24 saat	48 saat	75 saat	150 saat
TXOCH ₂ COONa	70,16	68,68	65,02	76,67
TXSCH ₂ COONa	78,91	79,49	70,16	73,97
TXOCH ₂ COOH	78,82	79,47	76,94	79,74
TXSCH ₂ COOH	80,45	81,78	68,35	63,1
Irgacure 2959	71,68	72,43	66,92	71,85

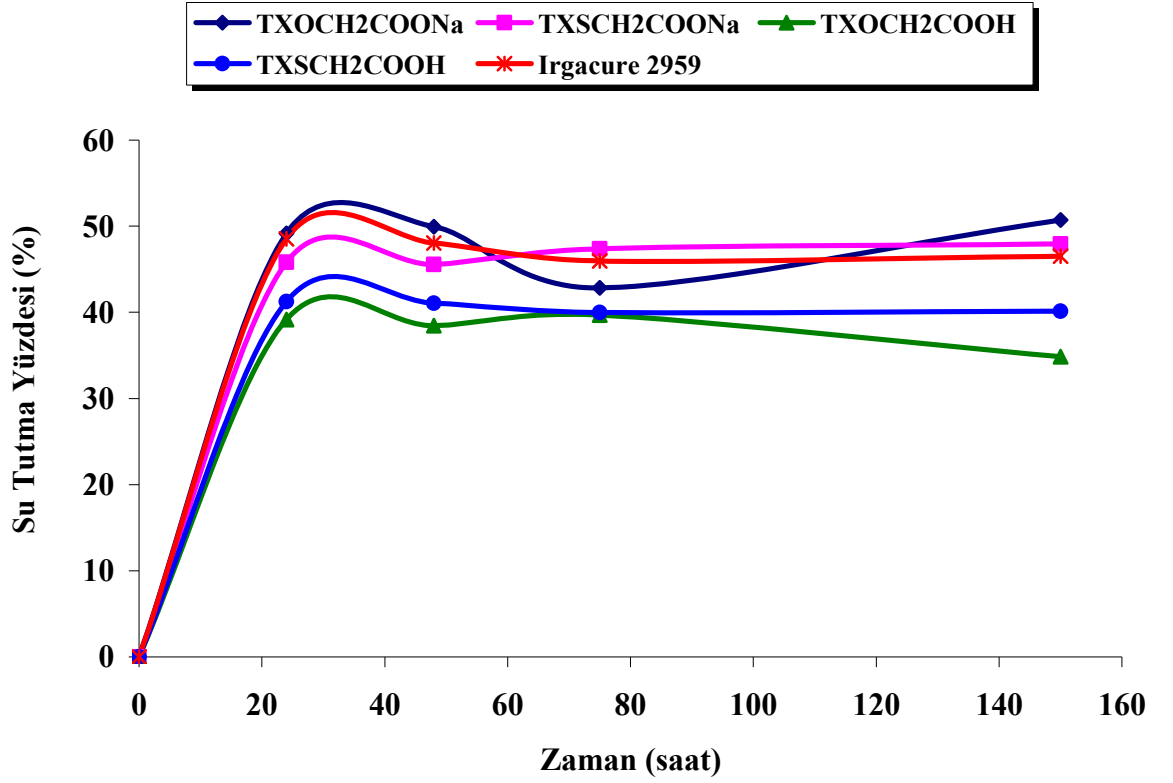


Şekil 8.2 PEGMA (% 89.9) ve PEG200DA (% 10) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi

8. 2. 1. 3. PEGMA (%79.9) ve PEG200DA (% 20) ile Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri

Çizelge 8.12: PEGMA (% 79.9) ve PEG200DA (% 20) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri

Fotobaşlatıcılar	Yüzde Su Tutma Kapasiteleri (%)			
	24 saat	48 saat	75 saat	150 saat
TXOCH ₂ COONa	49,15	49,95	42,84	50,73
TXSCH ₂ COONa	45,81	45,56	47,37	47,92
TXOCH ₂ COOH	39,16	38,47	39,68	34,84
TXSCH ₂ COOH	41,23	41,07	39,97	40,13
Irgacure 2959	48,53	48,05	45,97	46,51

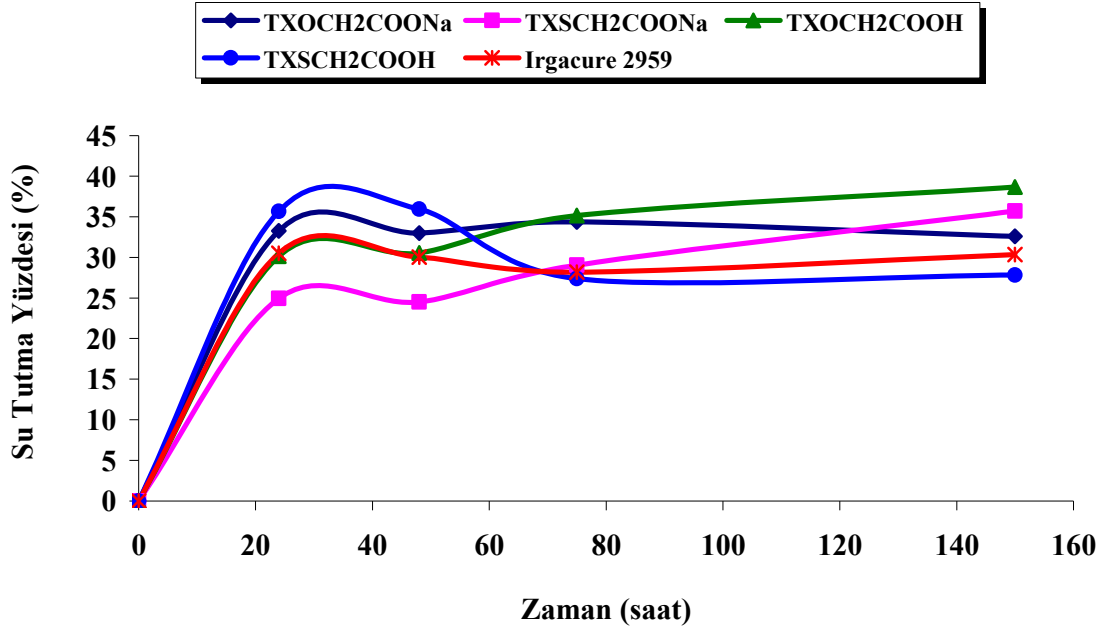


Şekil 8.3 PEGMA (% 79.9) ve PEG200DA (% 20) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi

8. 2. 1. 4. PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) İle Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri

Çizelge 8.13: PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri

Fotobaşlatıcılar	Yüzde Su Tutma Kapasiteleri (%)			
	24 saat	48 saat	75 saat	150 saat
TXOCH ₂ COONa	33,24	33	34,38	32,58
TXSCH ₂ COONa	24,95	24,52	29,05	35,71
TXOCH ₂ COOH	30,13	30,54	35,13	38,67
TXSCH ₂ COOH	35,67	35,95	27,37	27,82
Irgacure 2959	30,48	30,03	28,19	30,36

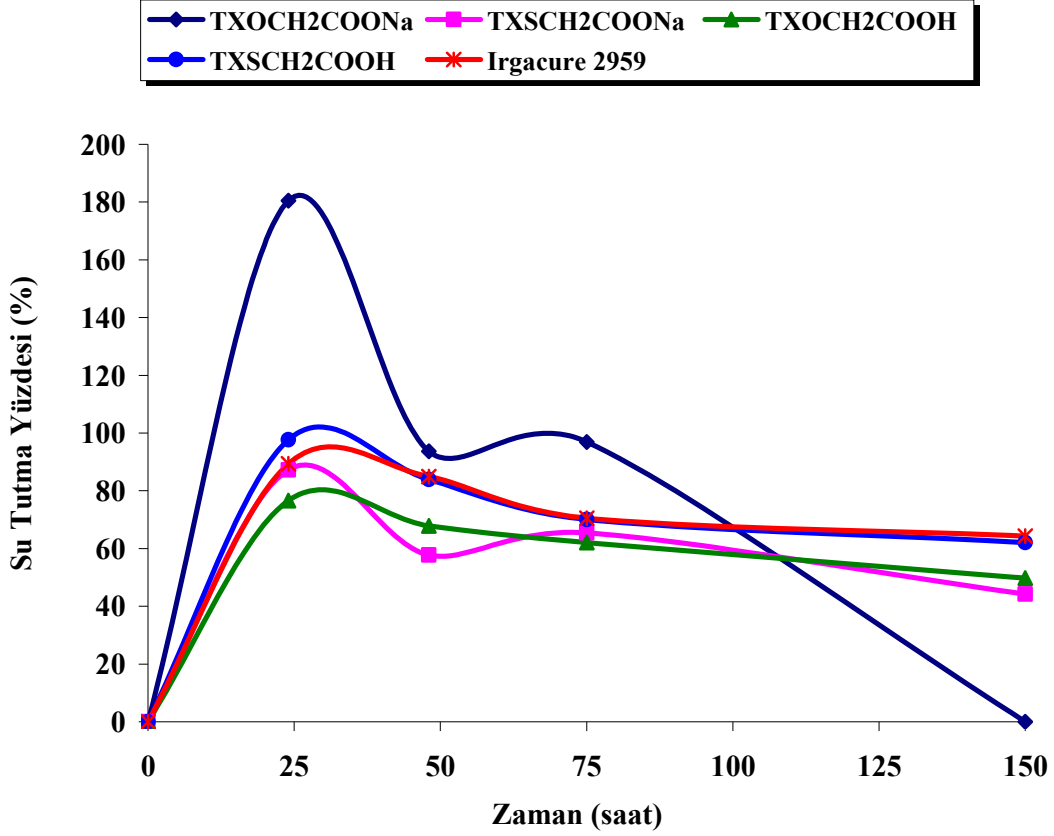


Şekil 8.4 PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi

8. 2. 1. 5. PEGMA (% 89.9) ve PEG700DA (% 10) İle Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri

Çizelge 8.14 PEGMA (% 89.9) ve PEG700DA (% 10) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri

Fotobaşlatıcılar	Yüzde Su Tutma Kapasiteleri (%)			
	24 saat	48 saat	75 saat	150 saat
TXOCH ₂ COONa	180,46	93,68	96,92	0
TXSCH ₂ COONa	87,23	57,71	65,44	44,27
TXOCH ₂ COOH	76,63	67,83	62,09	49,80
TXSCH ₂ COOH	97,65	83,95	70,08	62,06
Irgacure 2959	89,31	84,92	70,53	64,34

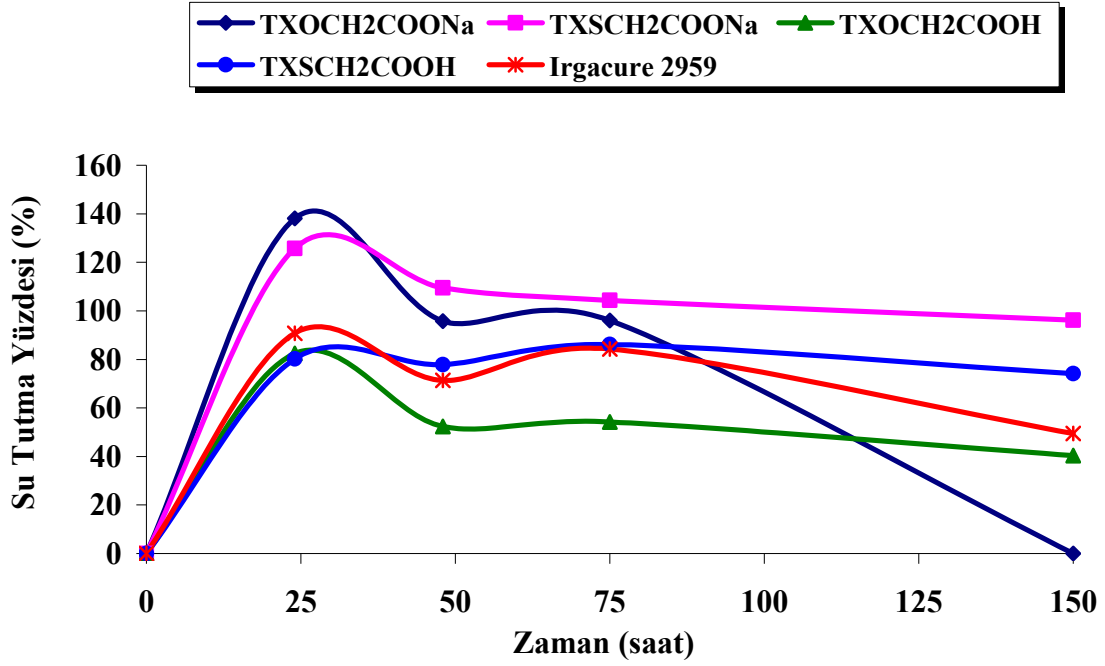


Şekil 8. 5 PEGMA (% 89.9) ve PEG700DA (% 10) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi

8. 2. 1. 6. PEGMA (% 79.9) ve PEG700DA (% 20) İle Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri

Çizelge 8.15 PEGMA (% 79.9) ve PEG700DA (% 20) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri

Fotobaşlatıcılar	Yüzde Su Tutma Kapasiteleri (%)			
	24 saat	48 saat	75 saat	150 saat
TXOCH ₂ COONa	138,12	95,78	96,01	0
TXSCH ₂ COONa	125,65	109,42	104,40	96,17
TXOCH ₂ COOH	82,38	52,32	54,26	42,31
TXSCH ₂ COOH	80,15	77,86	86,13	74,13
Irgacure 2959	90,76	71,36	84,34	49,51

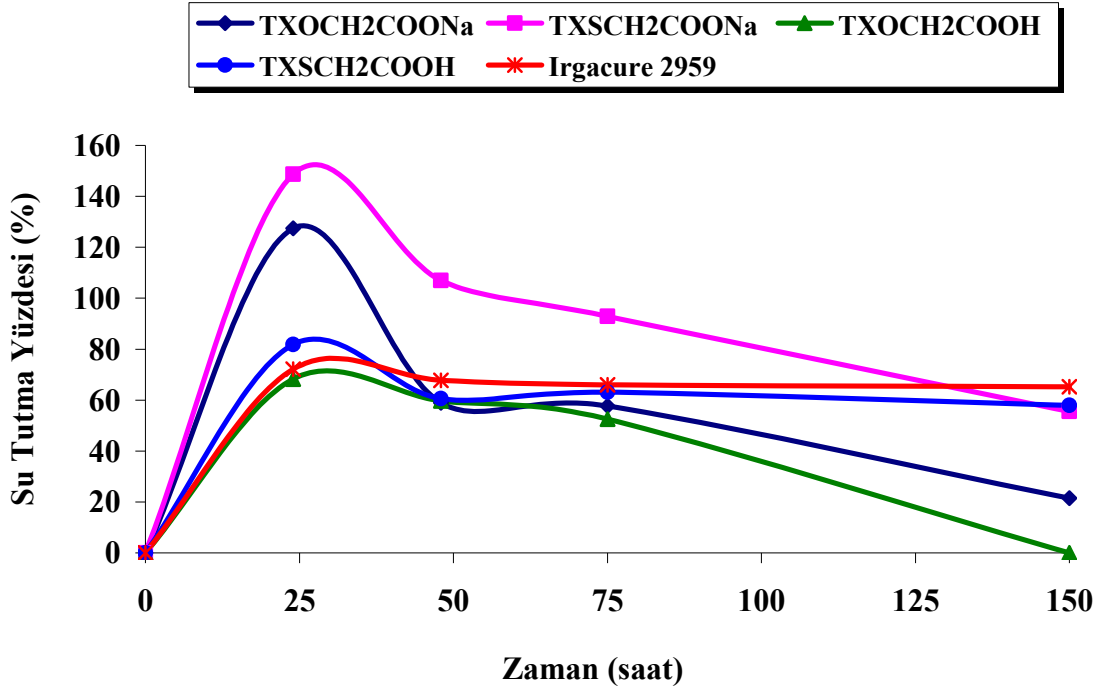


Şekil 8.6 PEGMA (% 79.9) ve PEG700DA (% 20) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi

8. 2. 1. 7. PEGMA (% 69.9) ve PEG700DA (% 30) İle Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri

Çizelge 8.16 PEGMA (% 69.9) ve PEG700DA (% 30) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri

Fotobaşlatıcılar	Yüzde Su Tutma Kapasiteleri (%)			
	24 saat	48 saat	75 saat	150 saat
TXOCH ₂ COONa	127,50	58,96	57,67	21,47
TXSCH ₂ COONa	148,71	107,00	92,87	55,58
TXOCH ₂ COOH	68,19	59,72	52,55	0
TXSCH ₂ COOH	81,80	60,53	63,06	57,97
Irgacure 2959	72,10	67,73	65,98	65,18

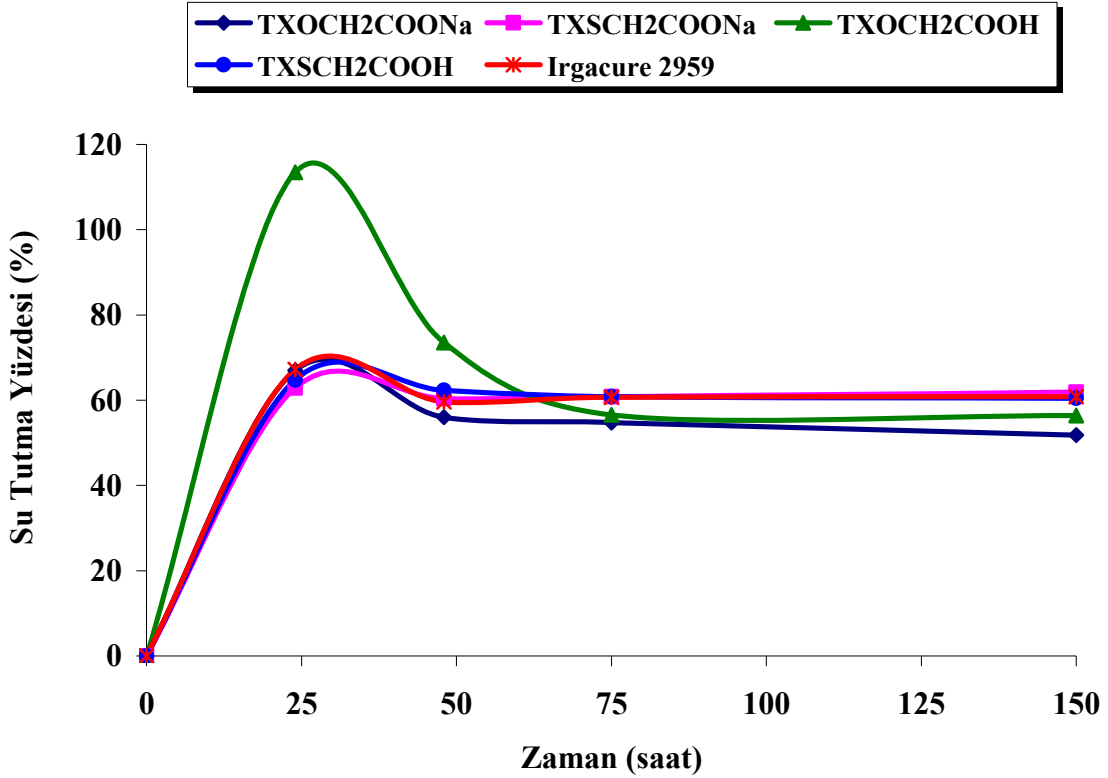


Şekil 8.7 PEGMA (% 69.9) ve PEG700DA (% 30) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi

8. 2. 1. 8. PEG700DA (% 99.9) İle Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Testleri

Çizelge 8.17 PEG700DA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasitesi

Fotobaşlatıcılar	Yüzde Su Tutma Kapasiteleri (%)			
	24 saat	48 saat	75 saat	150 saat
TXOCH ₂ COONa	66,98	56,00	54,76	51,79
TXSCH ₂ COONa	62,88	60,35	60,80	61,87
TXOCH ₂ COOH	113,47	73,51	56,54	56,39
TXSCH ₂ COOH	64,74	62,31	60,83	60,48
Irgacure 2959	67,22	59,66	60,66	60,81



Şekil 8.8 PEG700DA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi

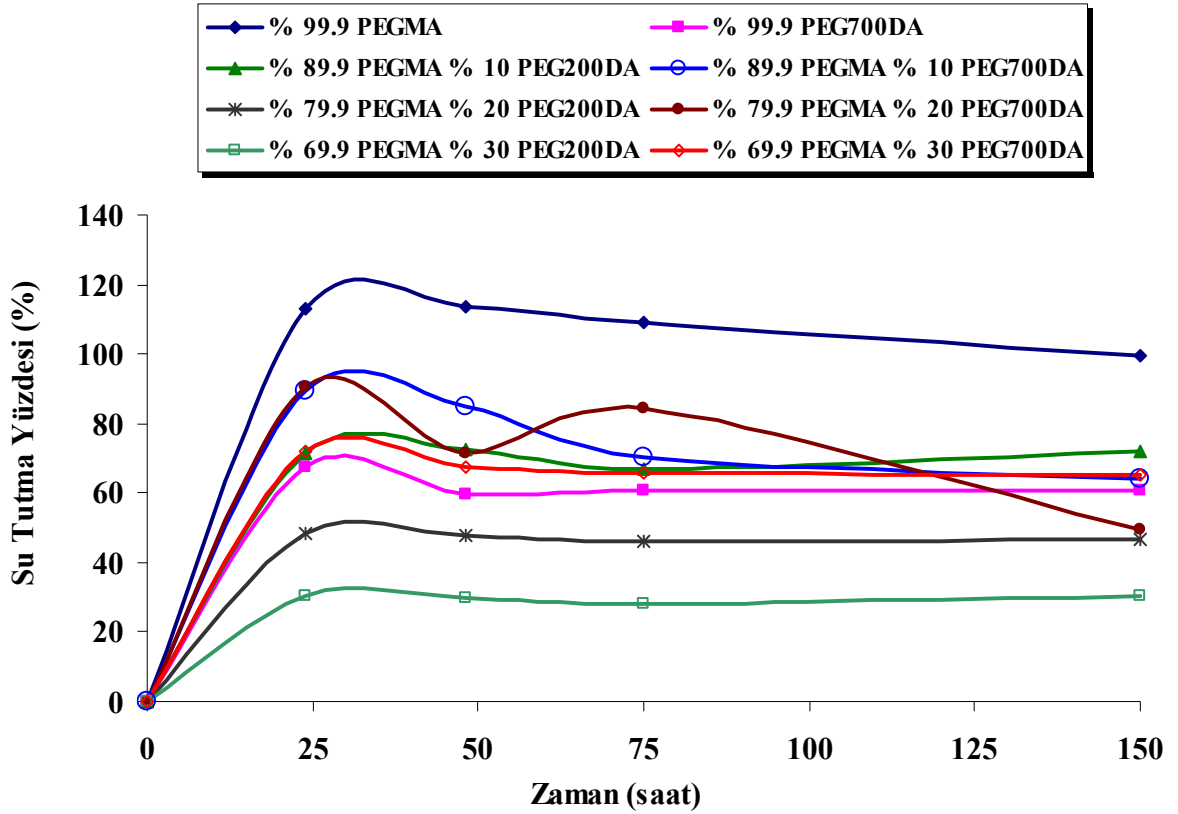
Formülasyonlarda kullanılan polietilen glikol diakrilatın molekül ağırlığının arttırılmasının dönüşüm yüzdelere ve hidrojellerin su tutma yüzdelere etkisi incelendi. Sonuçlar çizelge 8.12-8.15’de verildi. Su tutma yüzde değerleri grafiğe geçirilerek şekil 8.5-8.8’de verildi.

Şekil 8.5’den görüldüğü gibi en yüksek su tutma yüzdesinin elde edildiği formülasyonda fotobaşlatıcı olarak $\text{TXOCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ kullanılmış ve % 180 olarak su tutma yüzdeleri hesaplanmıştır. PEG700DA miktarı % 10’dan % 20’ye çıkarıldığında bu oran $\text{TXOCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ için % 138.12’ye düşerken $\text{TXSCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ için % 87’den % 125.65’e çıkmıştır (grafik 8.6). PEG700DA miktarı % 10 arttırılarak % 30’a ulaştığında $\text{TXOCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ ’dan hazırlanan hidrojel su tutma yüzdeleri düşerken $\text{TXSCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ ’nın su tutma yüzdelere artış görülmüştür (şekil 8.7).

Formülasyonlarda farklı yüzdelere bulunan PEGMA çıkarıldığında ve formülasyonda sadece PEG700DA kullanıldığında elde edilen sonuçlar tamamen değişme göstermiş ve $\text{TXOCH}_2\text{COOH}$ fotobaşlatıcısının kullanıldığı hidrojel ilk 24 saat içinde % 113 su tutma yüzdesiyle birinci olduğu görüldü (şekil 8.8).

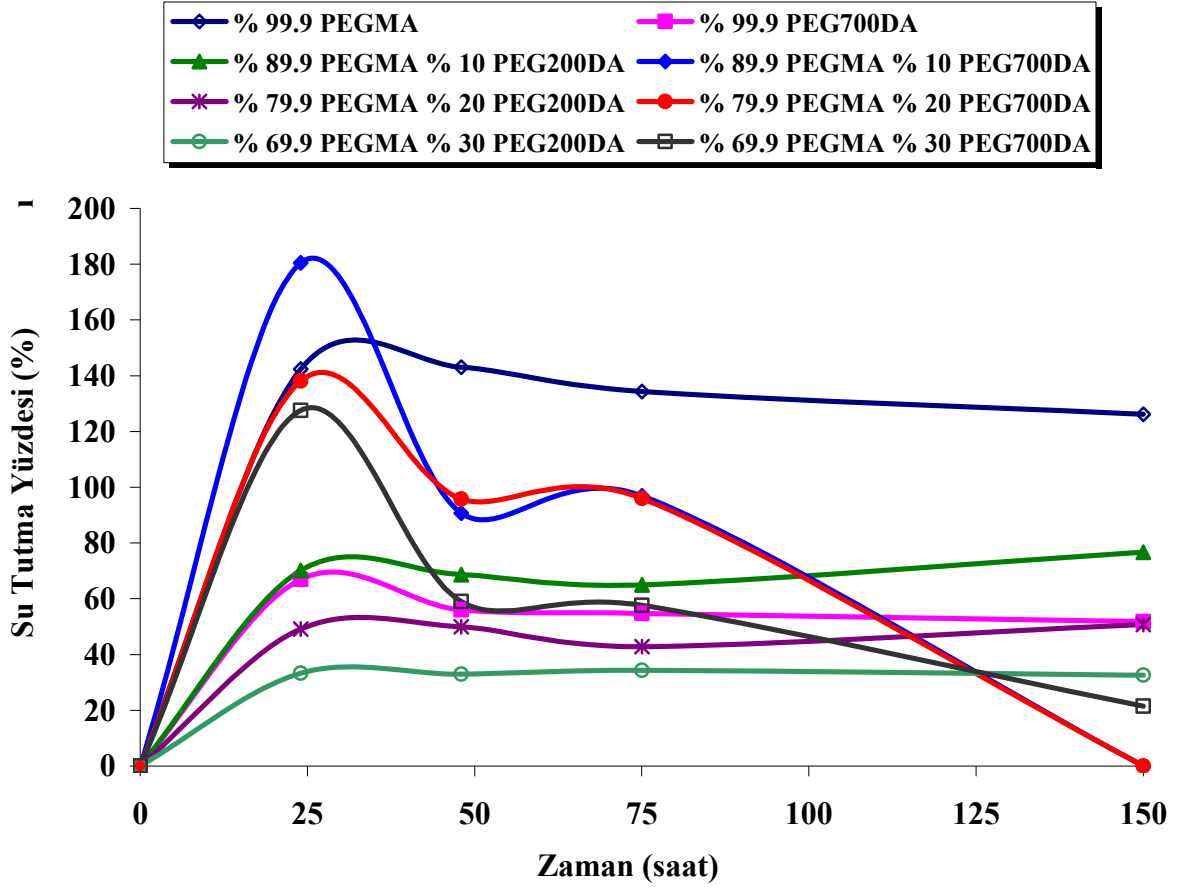
8. 2. 2. Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerine Akrilat Sistemlerinin Etkileri

Her bir fotobaşlatıcıya yönelik farklı formülasyonlardaki su tutma kapasiteleri 8.9-8.13'e kadar verilmiştir. Irgacure 2959 ve TXSCH₂COOH içeren PEGMA formülasyonların maksimum su tutma yüzdesine sahip olduğu bulundu (şekil 8.9-8.13).



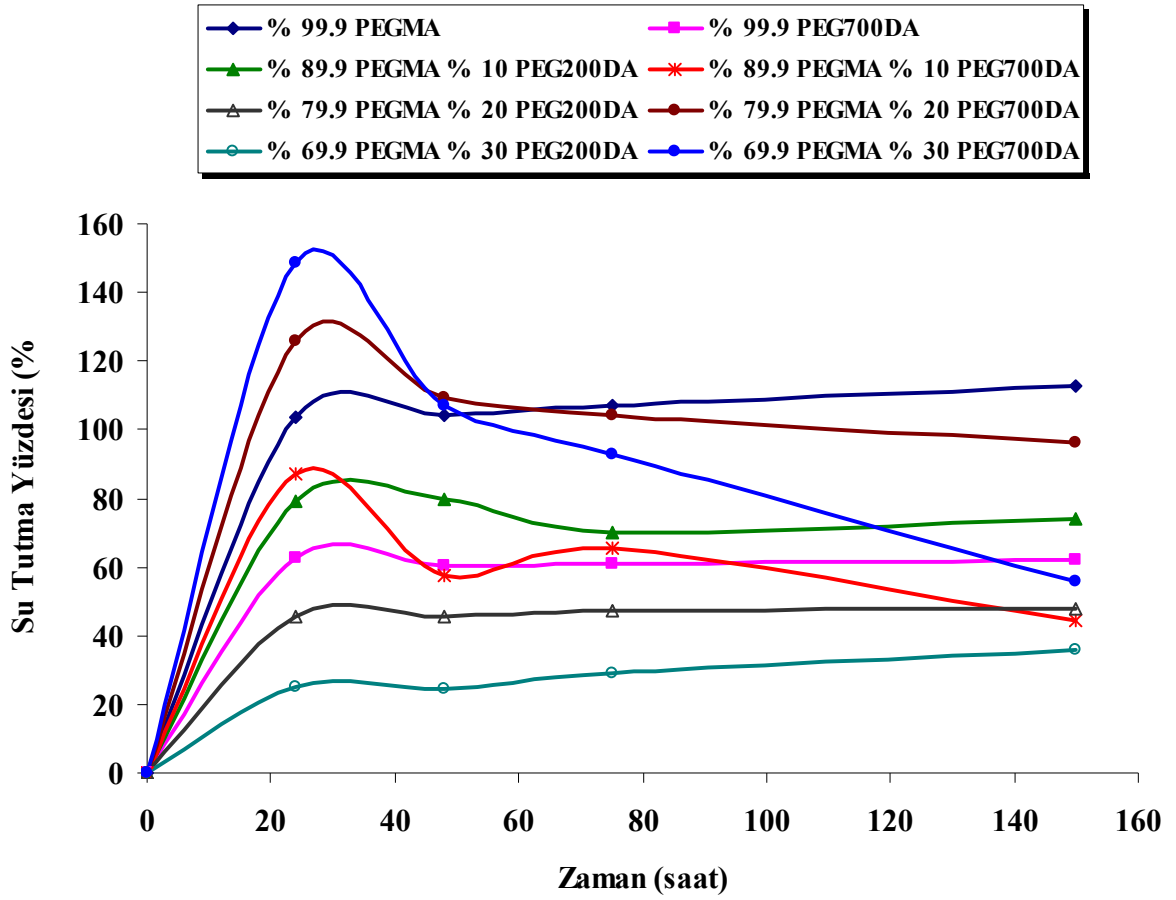
Şekil 8.9 Irgacure 2959 fotobaşlatıcısı ile hazırlanan hidrojellerde akrilat sisteminin su tutma kapasitelerine etkisi

%99.9 PEGMA > %89.9 PEGMA + %10 PEG700DA > %79.9 PEGMA + %20 PEG700DA
 > %69.9 PEGMA + %30 PEG700DA > %89.9 PEGMA + %10 PEG200DA > % 99.9
 PEG700DA > %79.9 PEGMA + %20 PEG200DA > %69.9 PEGMA + %30 PEG200DA



Şekil 8.10 TXOCH₂COO⁻Na⁺ fotobaşlatıcısı ile hazırlanan hidrojellerde akrilat sisteminin su tutma kapasitelerine etkisi

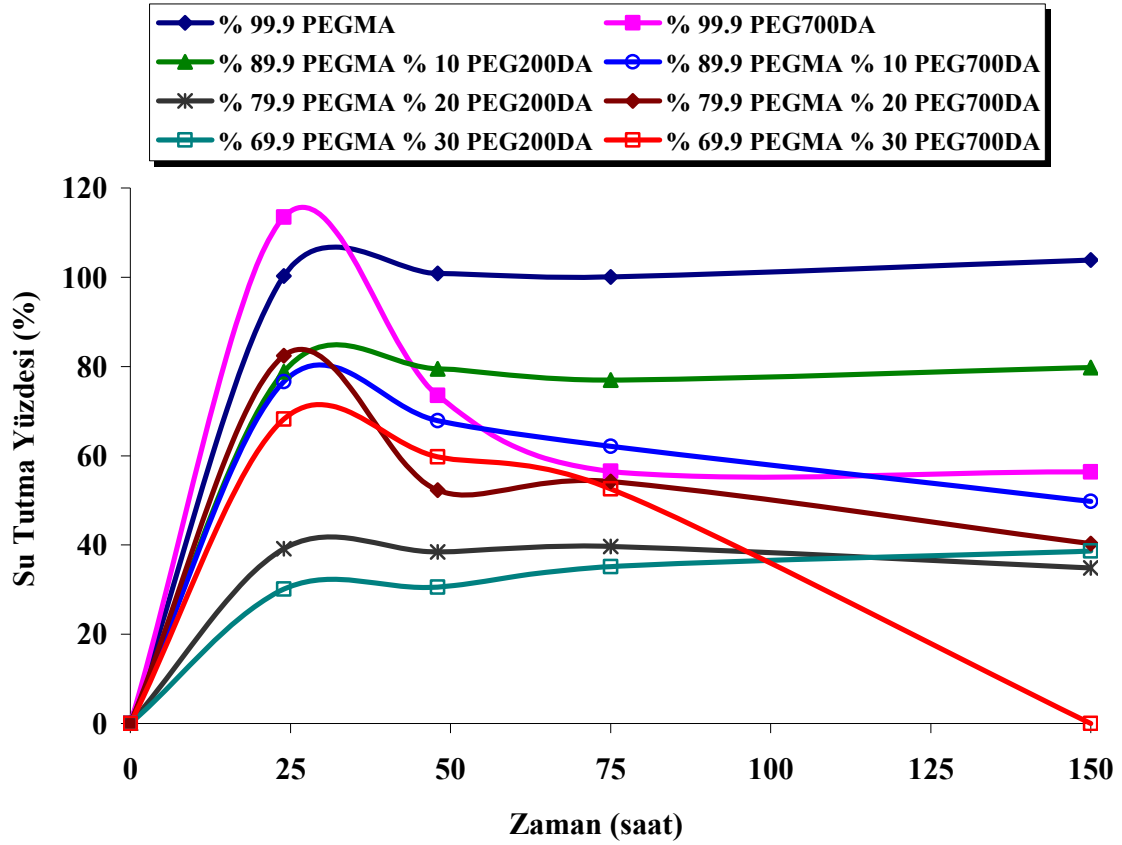
%89.9 PEGMA + %10 PEG700DA > %99.9 PEGMA > %79.9 PEGMA + %20 PEG700DA
 > %69.9 PEGMA + %30 PEG700DA > %89.9 PEGMA + %10 PEG200DA > % 99.9
 PEG700DA > %79.9 PEGMA + %20 PEG200DA > %69.9 PEGMA + %30 PEG200DA



Şekil 8.11 TXSCH₂COO⁻Na⁺ fotobaşlatıcısı ile hazırlanan hidrojellerde akrilat sisteminin su tutma kapasitelerine etkisi

%69.9 PEGMA + %30 PEG700DA > %79.9 PEGMA + %20 PEG700DA > %99.9 PEGMA > %89.9 PEGMA + %10 PEG700DA > %89.9 PEGMA + %10 PEG200DA > % 99.9 PEG700DA > %79.9 PEGMA + %20 PEG200DA > %69.9 PEGMA + %30 PEG200DA

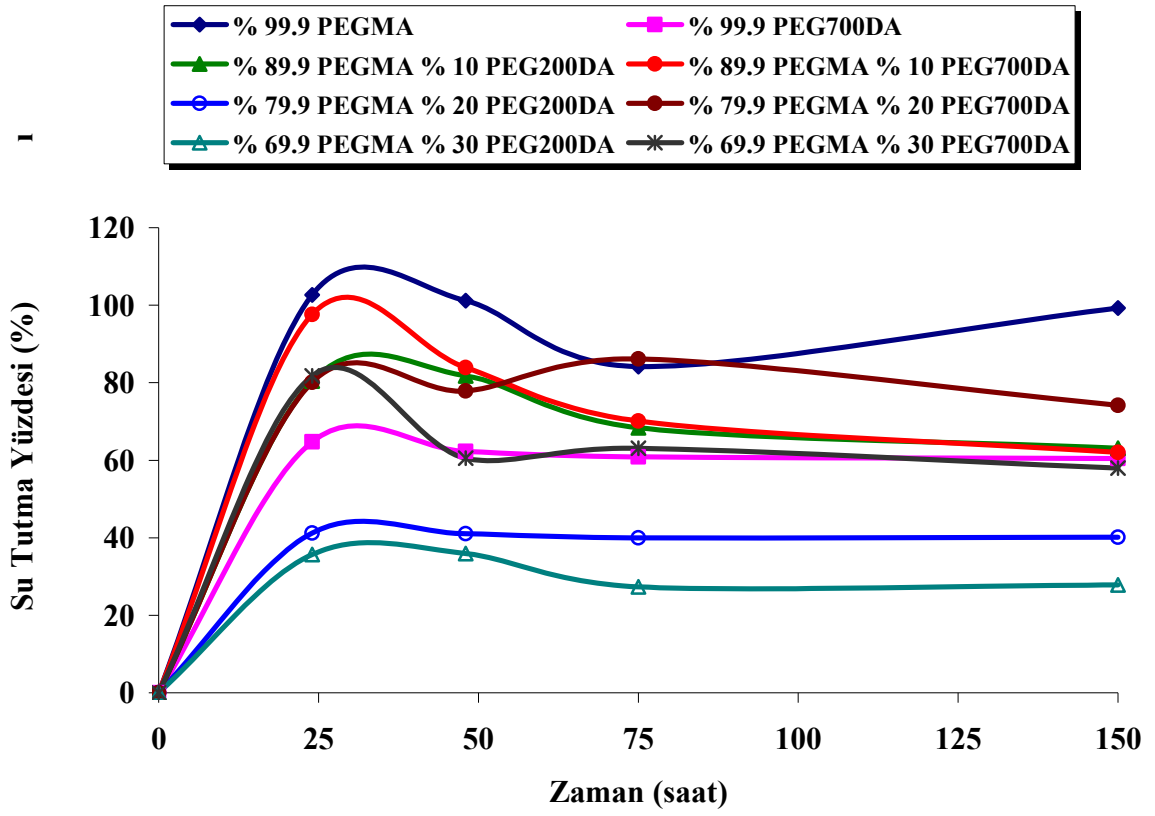
TXOCH₂COO⁻Na⁺ ve TXSCH₂COO⁻Na⁺ başlatıcılarının su tutma kapasitelerinin çapraz bağ oranının artmasıyla arttığı saptandı. TXOCH₂COO⁻Na⁺ için % 89.9 PEGMA + % 10 PEG700DA formülasyonunun en etkin olurken, TXSCH₂COO⁻Na⁺ için % 69.9 PEGMA + % 30 PEG700DA olduğu bulundu (şekil 8.10-8.11).



Şekil 8.12 TXOCH₂COOH fotobaşlatıcısı ile hazırlanan hidrojellerde akrilat sisteminin su tutma kapasitelerine etkisi

% 99.9 PEG700DA > %99.9 PEGMA > %89.9 PEGMA + %10 PEG200DA > %89.9 PEGMA + %10 PEG700DA > %79.9 PEGMA + %20 PEG700DA > %69.9 PEGMA + %30 PEG700DA > %79.9 PEGMA + %20 PEG200DA > %69.9 PEGMA + %30 PEG200DA

TXOCH₂COOH fotobaşlatıcısının PEG700DA ile hazırlanan formülasyonun maksimum su tutma kapasitesine sahip olduğu bulundu.



Şekil 8.13 TXSCH₂COOH fotobaşlatıcısı ile hazırlanan hidrojellerde akrilat sisteminin su tutma kapasitelerine etkisi

%99.9 PEGMA > %89.9 PEGMA %10 PEG700DA > %79.9 PEGMA %20 PEG700DA > %89.9 PEGMA %10 PEG200DA > %69.9 PEGMA %30 PEG700DA > % 99.9 PEG700DA > > %79.9 PEGMA %20 PEG200DA > %69.9 PEGMA %30 PEG200DA

8. 2. 3. Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinde pH Etkisi

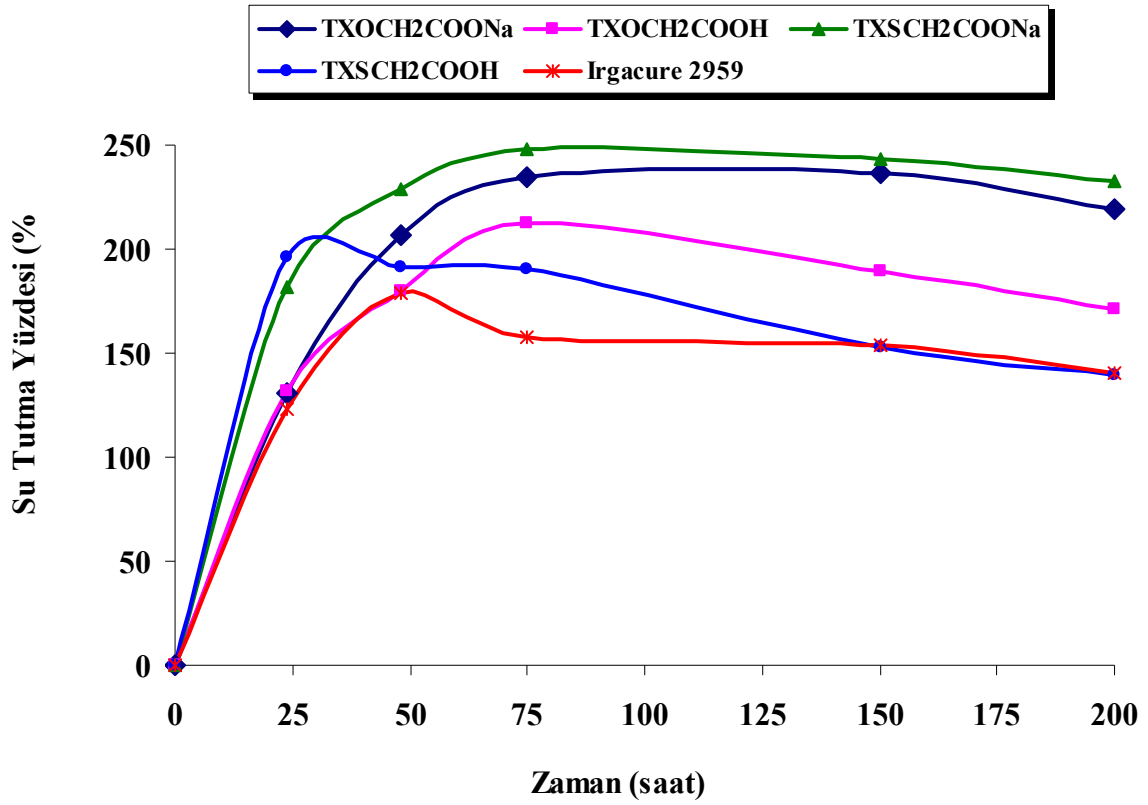
‘Akıllı’ hidrojeller, çevresel etkilerden dolayı sıcaklık, pH veya konsantrasyondaki değişim nedeniyle çok fazla miktarda su absorplayan malzemelerdir. pH ve/veya sıcaklığa duyarlı hidrojeller en çok çalışılan akıllı jellerdir. pH’a duyarlı hidrojeller zayıf iyonize olan elektrolitlerin polimerizasyonu ile hazırlanır (metakrilik gibi). Çözelti pH’ında değişim şebekenin iyonizasyonundaki değişim ve bunun sonucunda şişme kapasitesindeki değişimi başlatır.

Bu çalışmada farklı fotobaşlatıcılar kullanılarak hazırlanan hidrojeller, aynı zamanda aynı fotobaşlatıcının kullanıldığı farklı monomer sistemlerinden fotopolimerizasyon tekniği ile hazırlanan hidrojellerin farklı pH değerlerindeki su tutma yüzdeleri incelendi ve sonuçlar çizelge 8.18-8.20’de ve aynı değerler grafik olarak şekil 8.14-17’de verildi. Seçilen pH değerleri 6, 10 ve 13 olarak belirlendi.

8. 2. 3. 1. pH: 10’da Gerçekleştirilen Su Tutma Testleri

Çizelge 8.18 PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojellerin pH: 10’da ölçülen su tutma kapasiteleri

Fotobaşlatıcılar	Yüzde Su Tutma Kapasiteleri (%)				
	24 saat	48 saat	75 saat	150 saat	200 saat
TXOCH ₂ COONa	131,1	207,06	235,05	236,28	218,8
TXSCH ₂ COONa	132,08	179,36	212,8	189,1	170,75
TXOCH ₂ COOH	181,65	229,26	248,2	242,91	232,81
TXSCH ₂ COOH	196,04	191,33	190,81	152,87	139,52
Irgacure 2959	123,45	178,84	157,51	154	140,28



Şekil 8.14 PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojellerin pH: 10 da ölçülen su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi

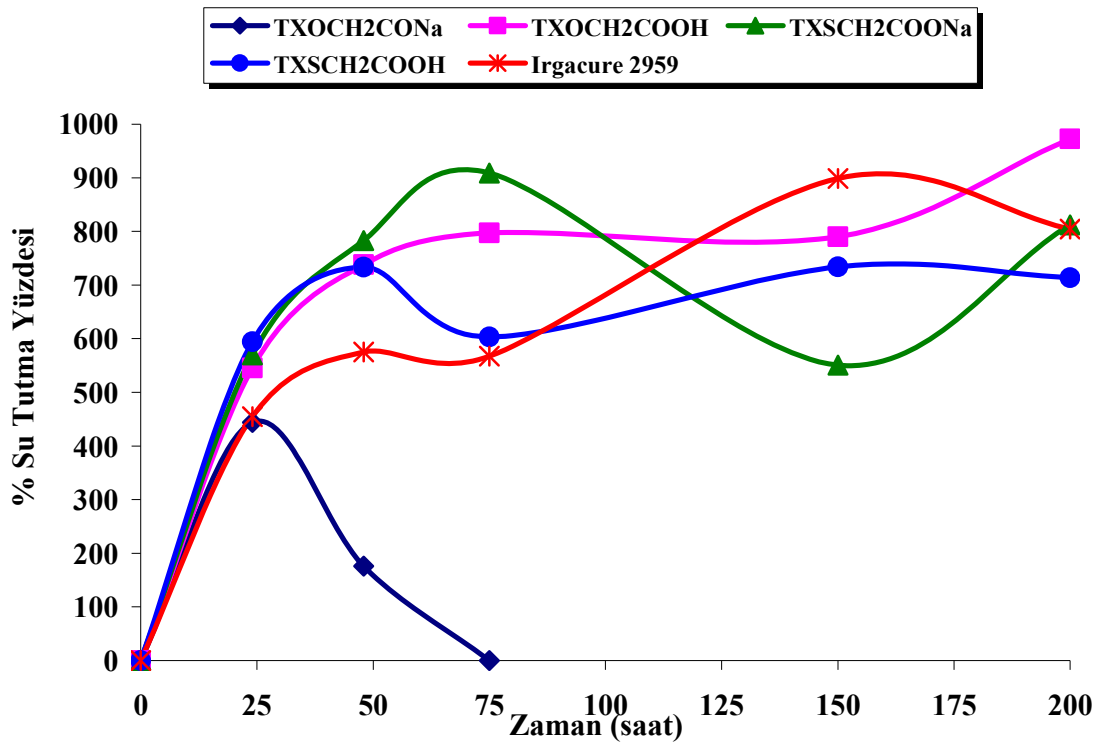
pH'ın 10 olarak seçildiği hidrojellerin su tutma kapasiteleri incelendiğinde en yüksek su tutma kapasitesi TXSCH₂COO⁻Na⁺ 'nın fotobaşlatıcı olarak kullanılmasıyla hazırlanan hidrojel için saptanmıştır. TXOCH₂COO⁻Na⁺ ile hazırlanan hidrojel ikinci yüksek su tutma kapasitesine sahip olduğu bulundu (şekil 8.11). En düşük su tutma kapasitesi Irgacure 2959'un kullanılmasıyla hazırlanan hidrojellerde saptanmıştır.

8. 2. 3. 2. pH: 13'de Gerçekleştirilen Su Tutma Testleri

Ortamin pH'ı 13' e çıkarılarak benzer deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar çizelge 8.19 ve grafik 8.15'de verildi.

Çizelge 8.19 PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojellerin pH: 13 de ölçülen su tutma kapasiteleri

Fotobaşlatıcılar	Yüzde Su Tutma Kapasiteleri (%)				
	24 saat	48 saat	75 saat	150 saat	200 saat
TXOCH ₂ COONa	443,85	175,77	0	0	0
TXSCH ₂ COONa	570,06	783,04	908,95	550,45	811.76
TXOCH ₂ COOH	545,53	738,04	797,36	789,96	972.40
TXSCH ₂ COOH	594,2	733,34	602,96	733,86	713.80
Irgacure 2959	454,75	575,38	567,61	898,28	804.49



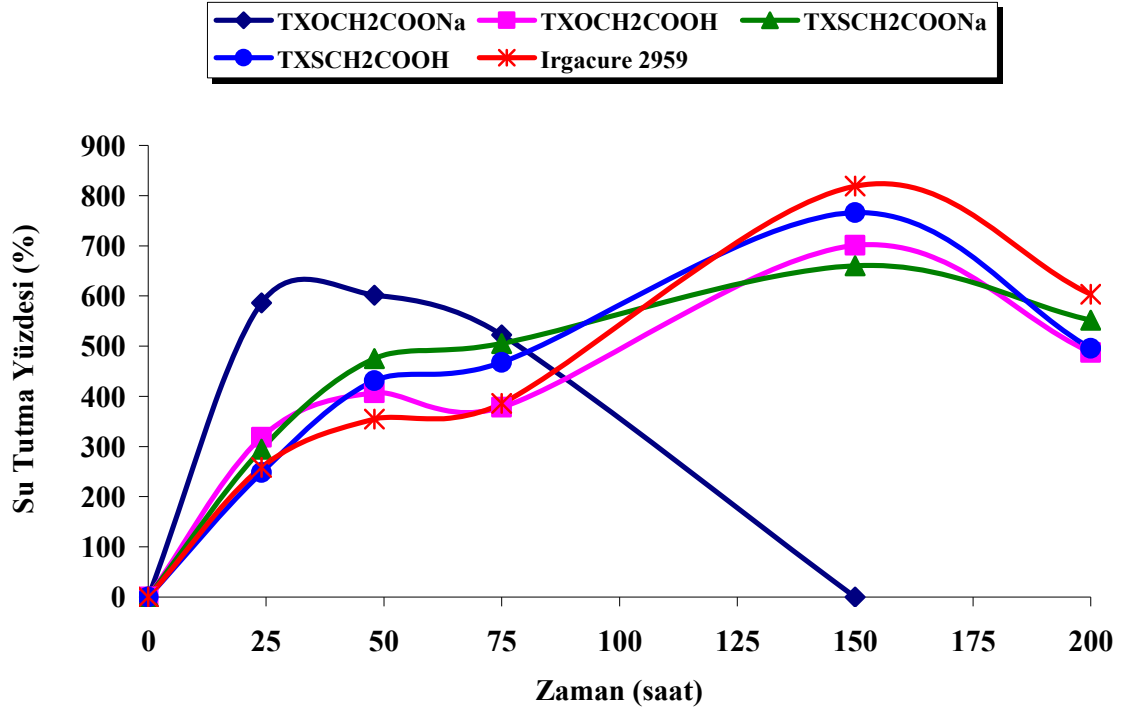
Şekil 8.15 PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojellerin pH: 13 de ölçülen su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi

Ortamın daha alkali olması hidrojellerin su tutma kapasitelerini çok önemli ölçüde etkilediği bulundu. Ancak TXOCH₂COO⁻Na⁺ fotobaşlatıcı olarak kullanılmasıyla hazırlanan hidrojin 75 saat içinde sulu çözeltide parçalandığı görüldü. ‘Hidrojellerin su veya biyolojik sıvılarda çözünmeden şişen üç boyutlu polimer şekelleridir’ diye tanımlandığını düşünürsek TXOCH₂COO⁻Na⁺ ve PEGMA ile hazırlanan hidrojin çapraz bağ oranının fazla olmaması nedeniyle alkali ortamda çözündüğünü söyleyebiliriz. 75 saat içinde TXSCH₂COO⁻Na⁺ ile hazırlanan hidrojin 75 saat süresinde % 900 oranında su tuttuğu saptanırken TXOCH₂COO⁻Na⁺ ile hazırlanan hidrojin 200 saat sonunda % 972 ve Irgacure 2959 ile hazırlanan hidrojin % 898’lik su tutma kapasitesine sahip olduğu bulundu (şekil 8.15).

PEGMA ile hazırlanan formülasyonun dışında PEGMA (% 69.9) formülasyonuna çapraz bağ oranını artırmak amacıyla PEG200DA (%30) ilave edilmesi ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri incelendi ve sonuçlar çizelge 8.20 ve şekil 8.16’da verildi. TXOCH₂COO⁻Na⁺ ile hazırlanan hidrojin hem parçalanma süresi hem de su tutma yüzdesinin arttığı saptandı. Ancak 150 saat içinde hidrojin parçalandığı görüldü. 48 saat içinde en yüksek su tutma yüzdesi % 600 ile TXOCH₂COO⁻Na⁺’nın kullanıldığı hidrojelde saptandı.

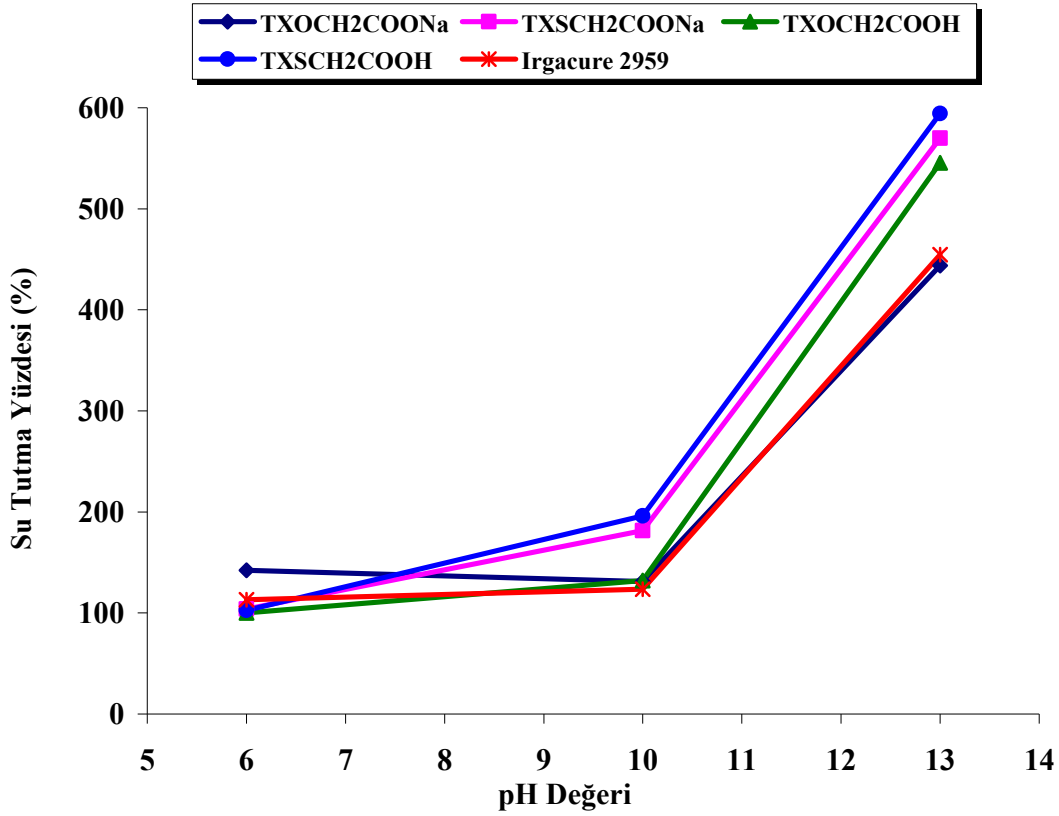
Çizelge 8.20 PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) ile hazırlanan hidrojellerin pH: 13 de ölçülen su tutma kapasiteleri

Fotobaşlatıcılar	Yüzde Su Tutma Kapasiteleri (%)				
	24 saat	48 saat	75 saat	150 saat	200 saat
TXOCH ₂ COONa	586,03	601,51	522,41	0	0
TXSCH ₂ COONa	318,58	406,68	378,5	700,76	551,44
TXOCH ₂ COOH	294,52	475,17	505,02	660,23	487,34
TXSCH ₂ COOH	248,25	430,88	467,64	766,04	495,54
Irgacure 2959	258,25	354,67	386,06	819,11	603,41



Şekil 8.16 PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) ile hazırlanan hidrojellerin pH: 13 de ölçülen su tutma kapasitelerinin zamanla değişimi

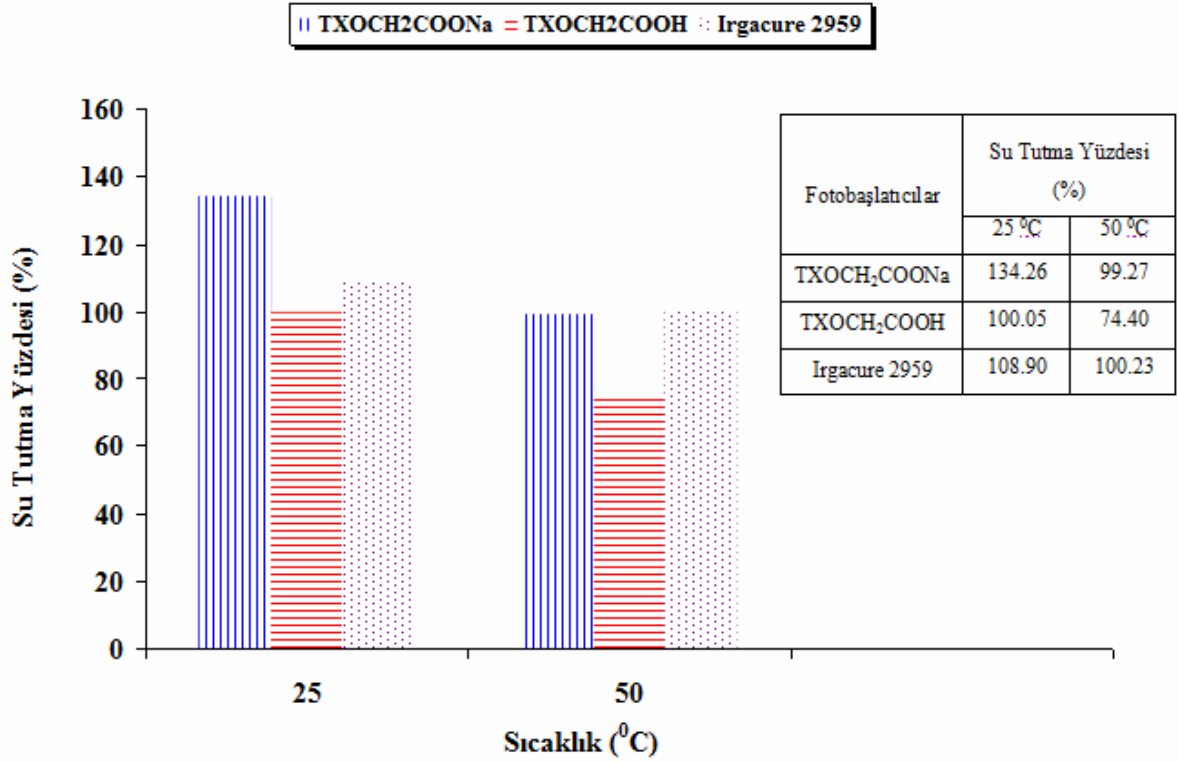
Hazırlanan hidrojellerin farklı pH'larda (6, 10, 13) su tutma kapasitesi incelendi ve sonuçlar şekil 8.17'de kıyaslamalı olarak verildi. Hidrojellerin su tutma kapasiteleri pH değeri 10'dan 13'e çıkarıldığında çok büyük değişimler gösterdiği bulundu.



Şekil 8.17 PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan hidrojenlerin 24. saatte ölçülen su tutma kapasitelerinin ortamın pH değerine göre değişimi

8. 2. 4. Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinde Sıcaklık Etkisi

PEGMA ile hazırlanan hidrojenlerden TXOCH₂COO⁻Na⁺, ile TXOCH₂COOH ve Irgacure 2959 fotobaşlatıcıları kullanılarak hazırlananlarda sıcaklık etkisi incelendi. Hidrojellerin pH:6'da iki farklı sıcaklık değerinde su tutma yüzdeleri incelendi sonuçlar şekil 8.18'de verildi. Ortam sıcaklığı 50 °C'ye çıkarıldığında hidrojenlerin su tutma kapasitelerinde düşüş TXOCH₂COO⁻Na⁺ (% 26) TXOCH₂COOH (%25) ve Irgacure (% 7.5) bulundu.



Şekil 8.18 % 99.9 PEGMA ile hazırlanan hidrojelilerin pH: 6'da farklı sıcaklıklarda ilk 75 saat içerisindeki su tutma kapasiteleri

8. 2. 5. Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerine Işık Şiddetinin Etkisi

Fotobaşlatılmış polimerizasyon reaksiyonlarında polimerizasyon hızına etki eden faktörlerden biri ışık yoğunluğudur. Çizelge 8.21'de farklı iki ışık yoğunluğunda gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarından elde edilen hidrojelilerin su tutma yüzdeleri verilmiştir. 165 mW/m² ve 390 mW/m² ışık yoğunluğu değerleri kullanılarak jelleşme reaksiyonları gerçekleştirildi ve ışık yoğunluğunun artmasıyla Irgacure 2959 hariç diğer fotobaşlatıcılarda jelleşme süresinin kısaldığı saptandı (Çizelge 8.21). Polimerizasyon dönüşüm yüzdesiyle su tutma yüzdesi arasında ters bir orantı saptandı.

Çizelge 8.21 Hidrojellerin çapraz bağ yoğunluklarının su tutma kapasitelerine etkisi

Akrilat Sistemi	Fotobaşlatıcılar	Işık Yoğunluğu (mW/m ²)	Aydınlatma Süreleri (dk)	% Dönüşüm	Su Tutma Yüzdeleri (%)
% 99.9 PEGMA	TXOCH ₂ COONa	165	20	82.02	170,19
		390	15	92.90	134,36
	TXSCH ₂ COONa	165	10	98,56	122.8
		390	6,5	100.00	107.00
	Irgacure 2959	165	0,5	100.00	101.93
		390	0,5	100.00	108.9
% 89.9 PEGMA	TXOCH ₂ COOH	165	15	94.14	98.73
		390	1	100.00	76.94
	TXOCH ₂ COONa	165	5	100.00	84.55
		390	5	100.00	65.02
	TXSCH ₂ COOH	165	15	88,06	105,09
		390	1	100.00	68.35
	TXSCH ₂ COONa	165	4	92.75	75.79
		390	2,25	98.06	70.16
	Irgacure 2959	165	0,5	100.00	67.98
		390	0,5	100.00	66.92

8. 2. 6. Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerine AMPS Etkisi

2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit sodyum tuzu (AMPS) iyonik komonomer olarak bu çalışmada PEGMA formülasyonlarına % 1 ve % 10'luk konsantrasyonlarda ilave edilmiştir. Dört fotobaşlatıcı için bu çalışmalar gerçekleştirildi ve sonuçlar çizelge 8.22'de verildi.

Çizelge 8.22 PEGMA (% 99.9) ile hazırlanan formülasyonlara AMPS ilavesinin etkileri

Akrilat Sistemi	Fotobabaşlatıcılar	Jelleşme Süreleri (dk)	% Dönüşüm	Su Tutma Yüzdeleri (75. saat)
% 10 AMPS % 89.9 PEGMA	$\text{TXOCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$	4	93.90	491.18
	$\text{TXSCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$	2	90.56	652.02
% 1 AMPS % 98.9 PEGMA	$\text{TXOCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$	10	88.08	480.76
	$\text{TXOCH}_2\text{COOH}$	2	100.00	159.91
	Irgacure 2959	0.5	100.00	161.25
% 99.9 PEGMA	$\text{TXOCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$	15	92.90	134,36
	$\text{TXOCH}_2\text{COOH}$	2	100.00	100,05
	$\text{TXSCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$	6.5	100.00	107,00
	Irgacure 2959	0.5	100.00	108,9

I: 390 mW/m²

pH: 6

AMPS kuvvetli iyonize olan sülfonat grupları nedeniyle çalışmalarda kullanılmaktadır ve geniş pH aralığında tam olarak dissosiyeye olduğu bilinmektedir. Bu nedenle AMPS kullanılarak hazırlanan hidrojelilerin pH'a bağlı bir şişme davranışı gösterdiği literatürden bulunmuştur (Durmaz ve Okay, 2000). Bizim çalışmalarımızda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle $\text{TXOCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ fotobabaşlatıcısının kullanıldığı PEGMA formülasyonuna % 1'lik AMPS ilave edildiğinde su tutma yüzdesi % 134'den, % 480'e çıktığı bulundu. AMPS oranı % 10'a çıkarıldığında bu değer % 491 olarak bulunmuştur.

TXSCH₂COO⁻Na⁺ için PEGMA (% 99.9) su tutma yüzdesi % 107'den % 652'ye çıkmıştır. Ortamın pH'ı 6 olarak bulundu ve AMPS ilavesinin I. Tip fotobaşlatıcı olan Irgacure 2959 ile hazırlanan formülasyonlar için su tutma yüzdelere çok fazla etki etmediği bulundu (çizelge 8.22).

8. 3. Foto-DSC çalışması

N. Arsu ve grubu tarafından sentezlenen TXOCH₂COO⁻Na⁺, TXOCH₂COOH, TXSCH₂COO⁻Na⁺, TXSCH₂COOH fotobaşlatıcıları beraberinde mono ve diakrilat sistemleri ile hazırlanan formülasyonlar foto-DSC cihazı ile iki farklı ışık yoğunluğunda aydınlatıldı (Çizelge 8.23). Fotopolimerizasyon reaksiyonları, başlatıcı konsantrasyonuna ve UV ışık yoğunluğu değişimine bağlı olarak sabit sıcaklıkta gerçekleştirildi. Foto-DSC çalışması sonucunda neticesinde elde edilen verilerle polimerizasyon reaksiyonunun ve fotokimyasal özellikleri, fotobaşlatıcıların etkinlikleri incelendi. Elde edilen veriler ticari bir fotobaşlatıcı olan Irgacure 2959 ile karşılaştırıldı. Sonuçlar tablolar ve grafikler halinde sunulmaktadır;

Çizelge 8.23 Formülasyon Listesi

Formülasyon	Fotobaşlatıcı (% w/w)	Akrilat Sistemi (% w/w)
F ₁	(%0,1)	PEGMA (%99,9)
F ₂	(%0,1)	PEGMA (%89,9)+ PEG200DA (%10)
F ₃	(%0.1)	PEGMA (%79,9)+ PEG200DA (%20)
F ₄	(%0.1)	PEGMA (%69,9)+ PEG200DA (%30)

Foto-DSC çalışması sonucunda elde edilen ısı akışı değerlerinin kullanıldığı 'template' ile polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları saptandı (şekil 19-28). Elde edilen sonuçlar ticari ve I. Tip suda çözünen bir fotobaşlatıcı olan Irgacure 2959 sonuçları ile karşılaştırıldı.

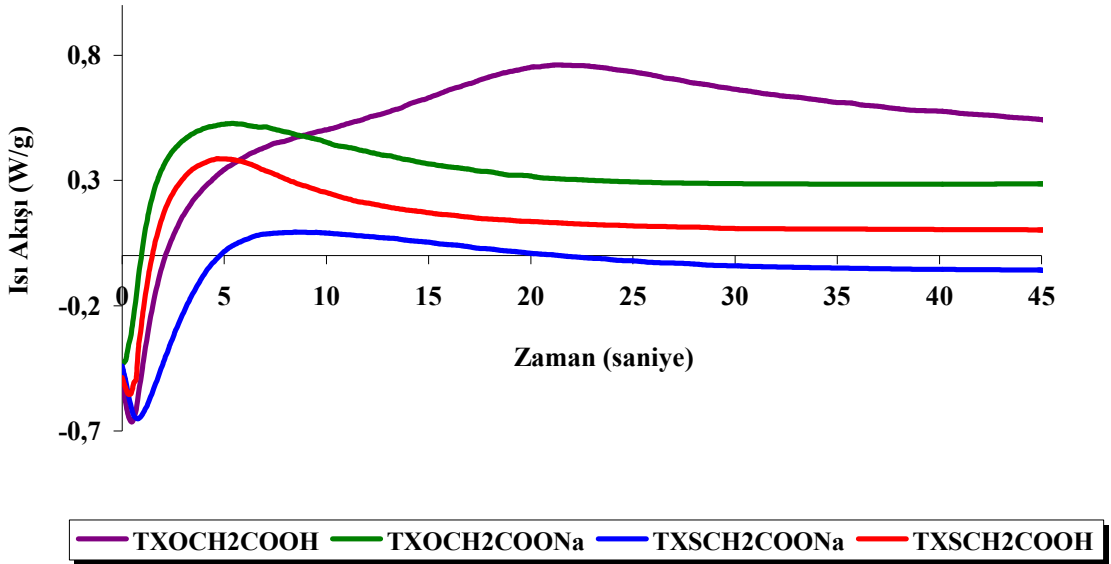
Farklı iki ışık yoğunluğu 30 mW/cm^2 ve 60 mW/cm^2 altında formülasyonların fotopolimerleşmeleri Foto-DSC ile izlendi.

30 mW/cm^2 ışık yoğunluğunda gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarında farklı akrilat sistemlerinde elde edilen ısı akışları polimerizasyonlarının PEGMA için etkin olmadığı saptandı. Kullanılan fotobaşlatıcılardan TXOCH₂COOH en etkin başlatıcı olarak saptandı. Işık yoğunluğunun 60 mW/cm^2 'ye çıkarılmasıyla polimerizasyon hızında aynı fotobaşlatıcı için artış saptandı. Dönüşüm yüzdesi % 18 olarak 300 sn sonunda hesaplandı. Formülasyonlara çapraz bağ oranını arttırmak amacıyla farklı yüzdelerde PEG 200 Diakrilat ilave edildi. PEG200DA'nın ilavesiyle diğer fotobaşlatıcıların fotobaşlatma etkinliklerinde artış görüldü.

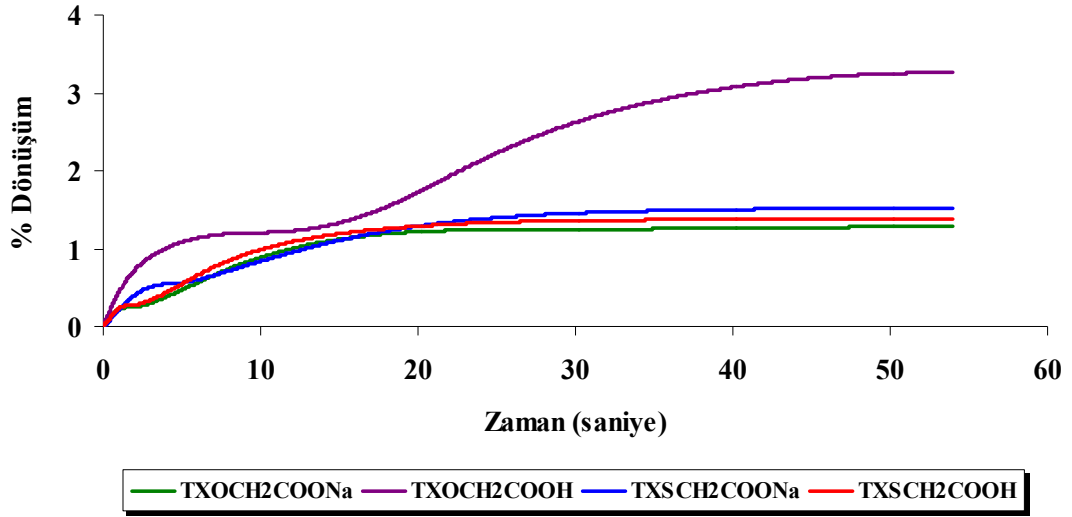
Elde edilen sonuçlar I. Tip suda çözünen bir fotobaşlatıcı olan Irgacure 2959 ile kıyaslandığında dönüşüm yüzdelerinin Irgacure 2959'un kullanıldığı formülasyonlarda çok daha yüksek olduğu bulundu. Kıyaslamak amacıyla sonuçlar çizelge 8.24'de verildi.

8. 3. 1. PEGMA (% 99.9) ile Hazırlanan Hidrojellerin Foto-DSC Sonuçları

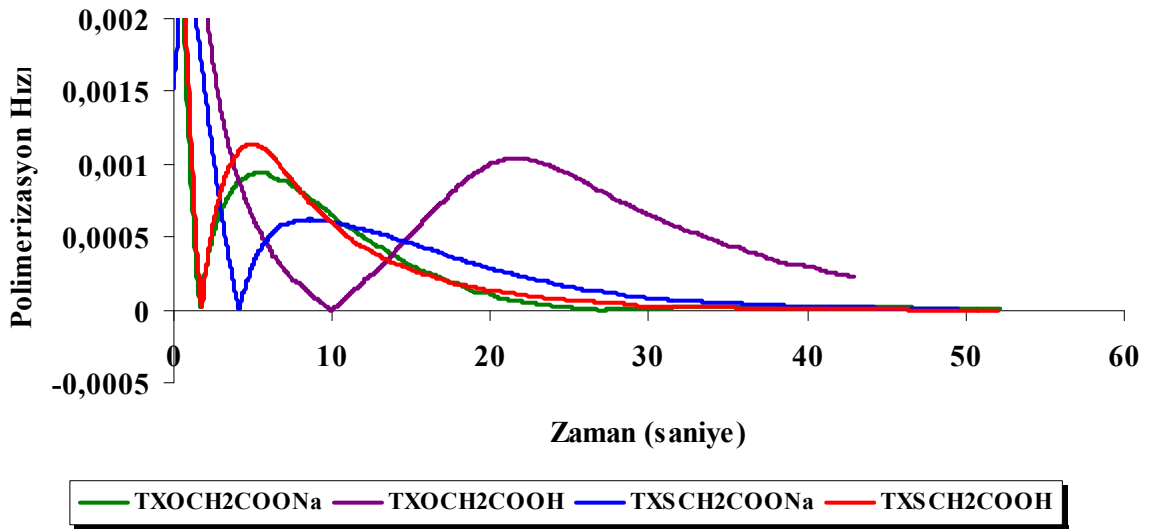
8. 3. 1. 1. 30 mW/cm^2 ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri



Şekil 8.19.a Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 99.9)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm^2 de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları

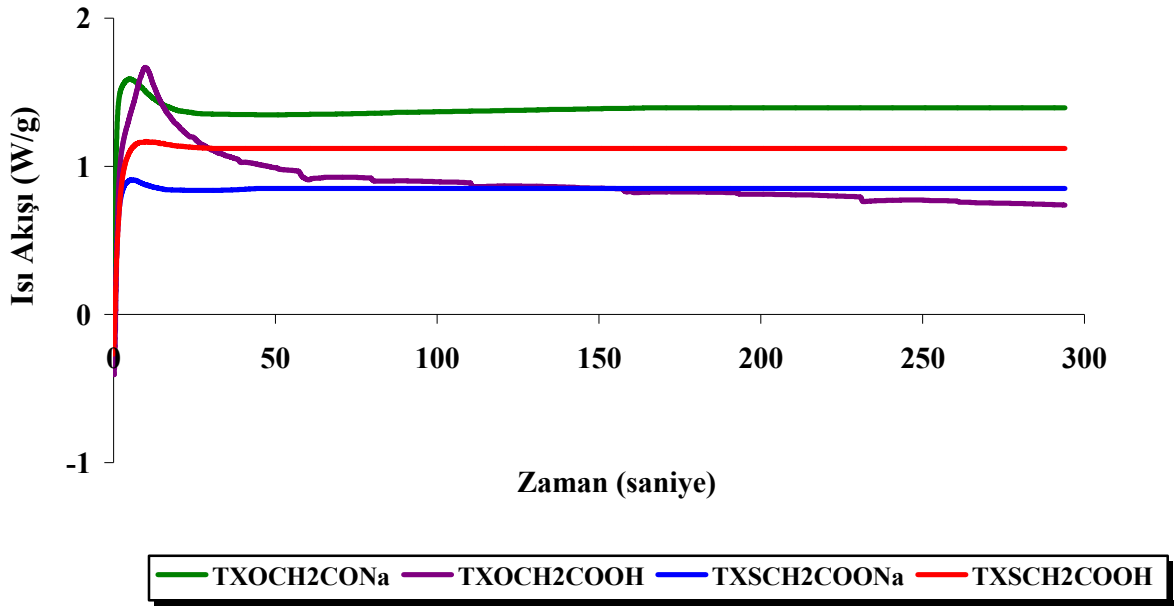


Şekil 8.19.b Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 99.9)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri

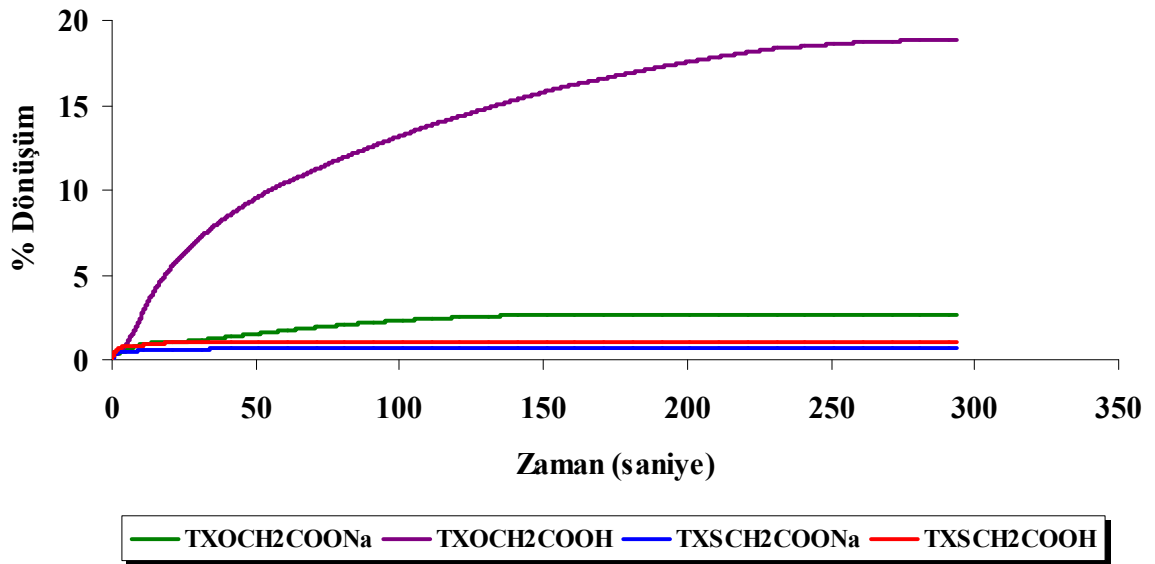


Şekil 8.19.c Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 99.9)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları

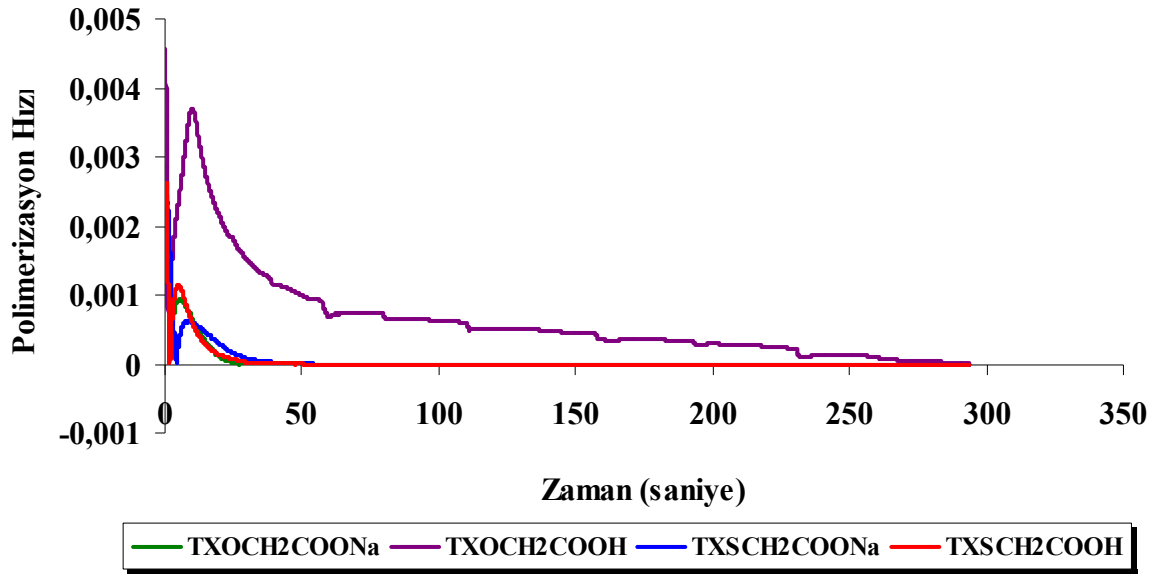
8. 3. 1. 2. 60mW/cm² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri



Şekil 8.20.a Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 99.9)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen ısı akışları



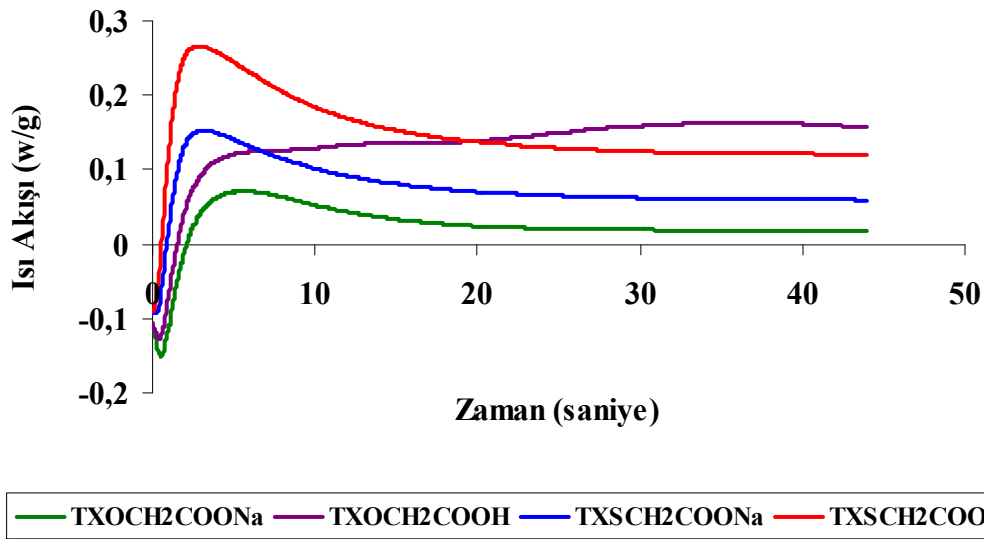
Şekil 8.20.b Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 99.9)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri



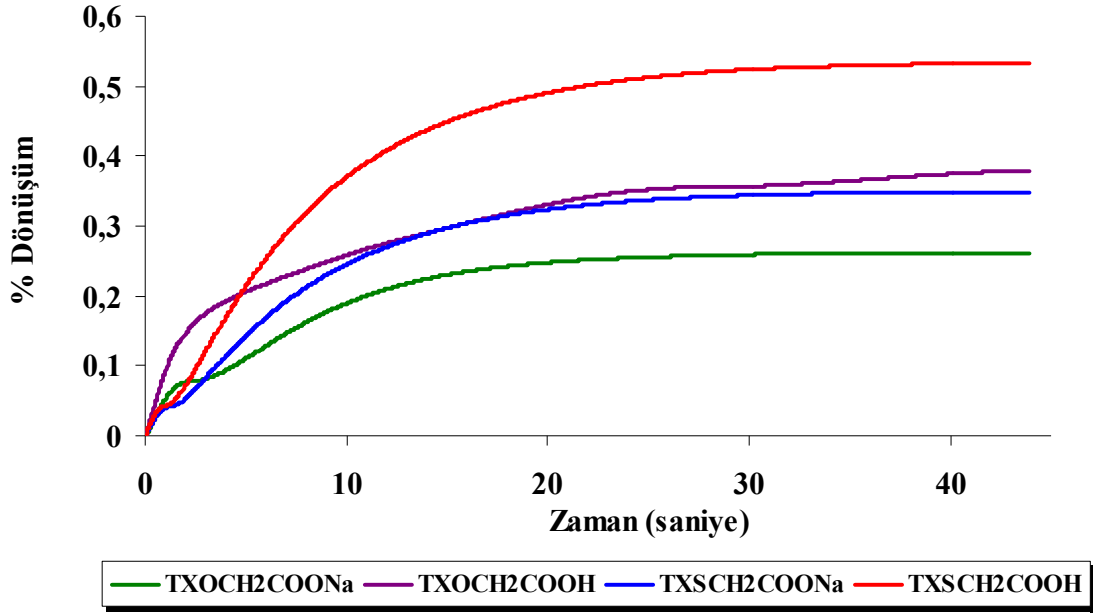
Şekil 8.20.c Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 99.9)'ın Foto-DSC ile $I: 60 \text{ mW/cm}^2$ 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları

8. 3. 2. % 89.9 PEGMA ve % 10 PEG200DA ile Hazırlanan Hidrojellerin Foto-DSC Sonuçları

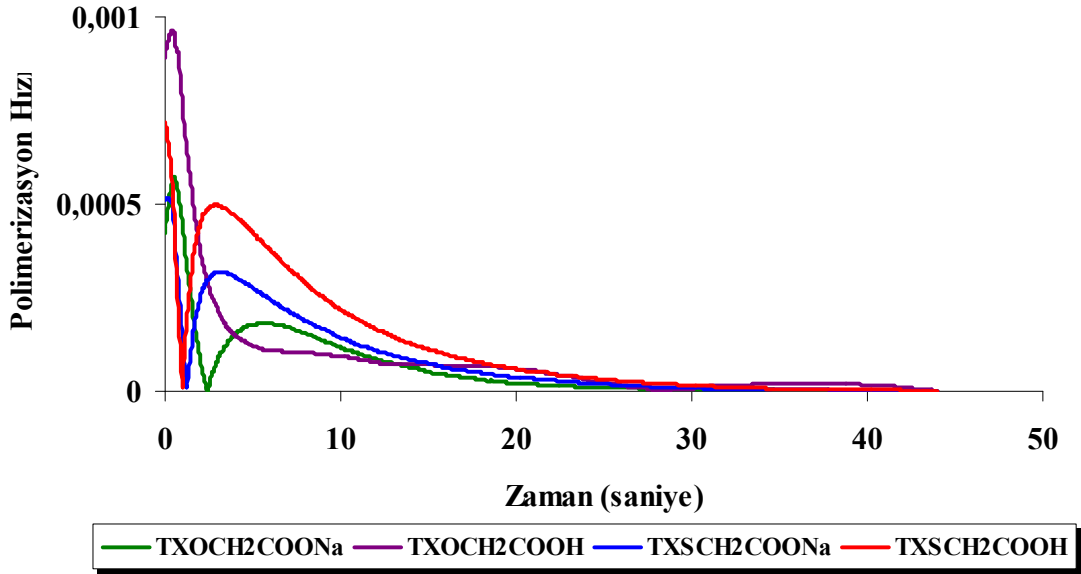
8. 3. 2. 1. 30 mW/cm^2 ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri



Şekil 8.21.a Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 89.9) ve PEGDA (%10)'ın Foto-DSC ile $I: 30 \text{ mW/cm}^2$ 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları

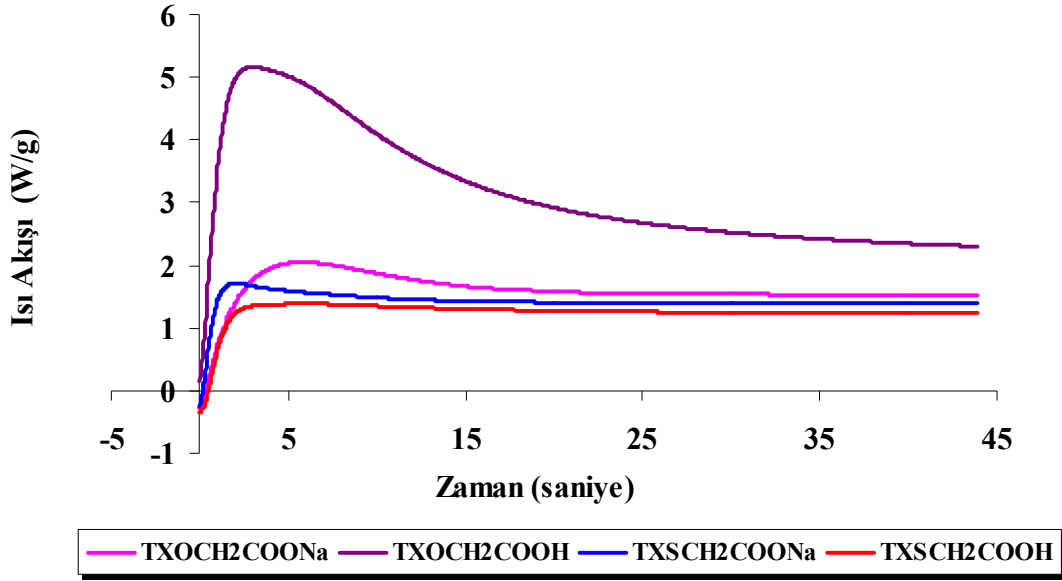


Şekil 8.21.b Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 89.9) ve PEGDA (% 10)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri

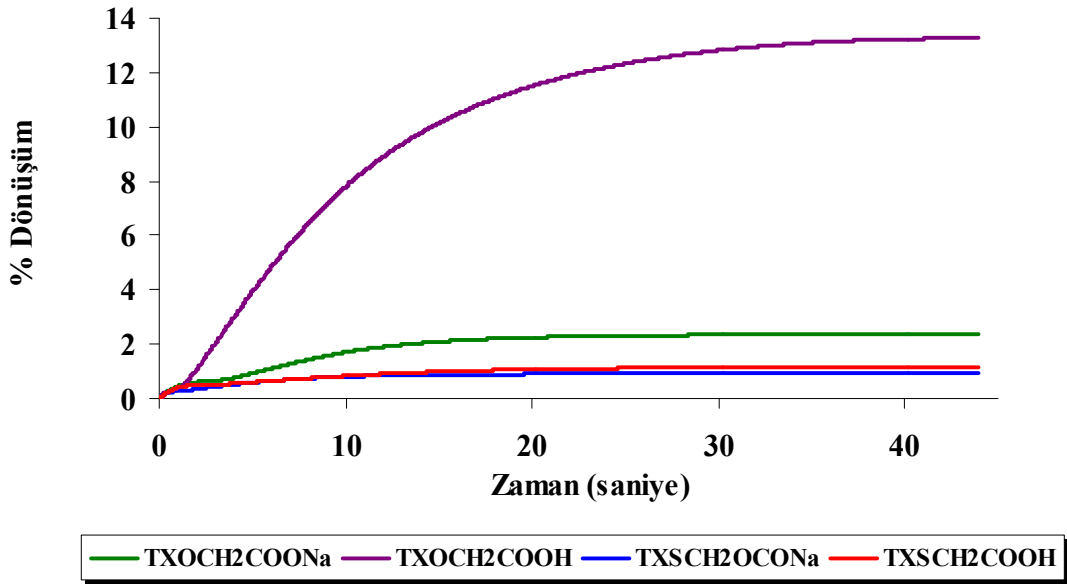


Şekil 8.21.c Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 89.9) ve PEGDA (% 10)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları

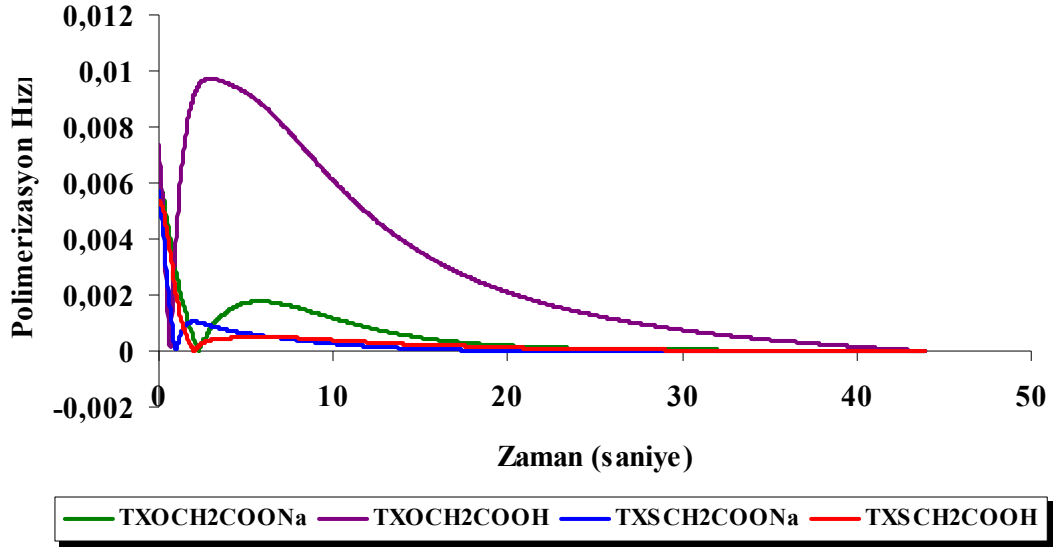
8. 3. 2. 2. 60mW/cm² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri



Şekil 8.22.a Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 89.9) ve PEGDA (%10)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları



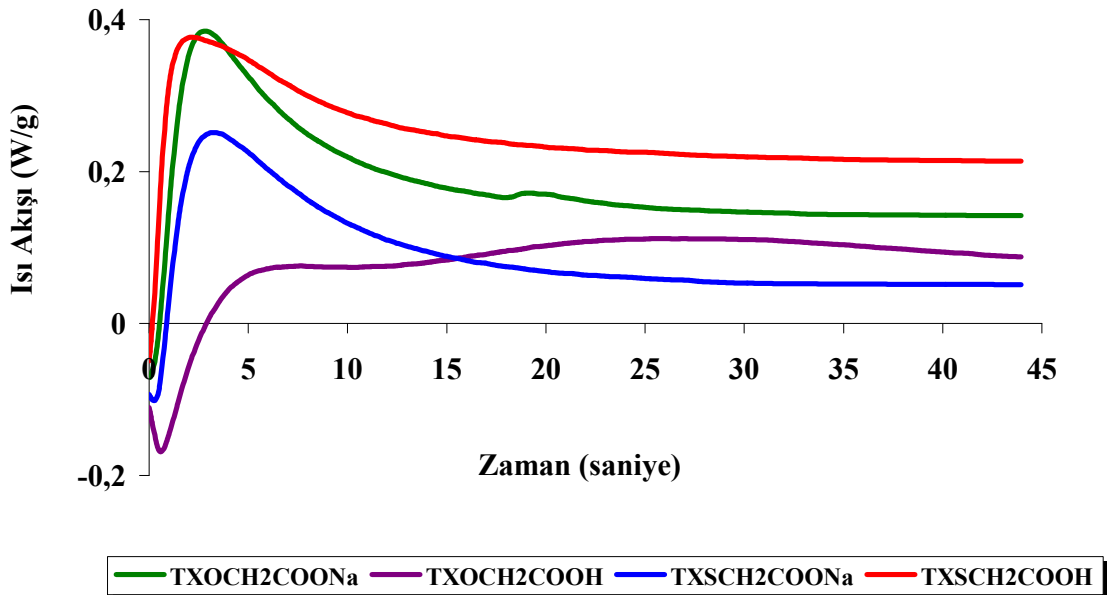
Şekil 8.22.b Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 89.9) ve PEGDA (% 10)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri



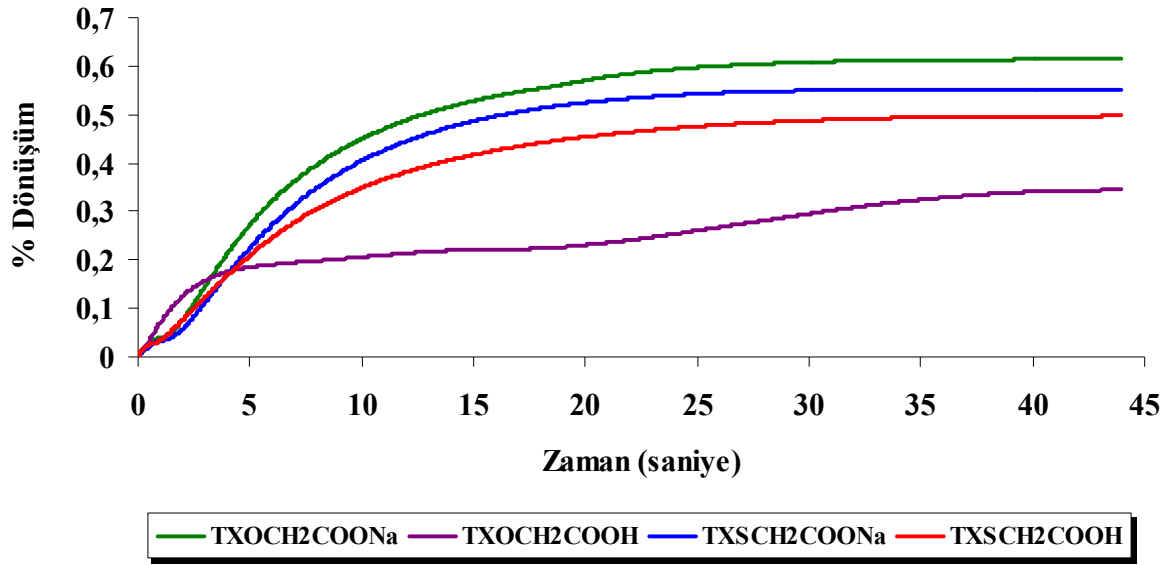
Şekil 8.22.c Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 89.9) ve PEGDA (%10)'ın beraberinde Foto-DSC ile $I: 60 \text{ mW/cm}^2$ 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları

8. 3. 3. % 79.9 PEGMA ve % 20 PEG200DA ile Hazırlanan Hidrojellerin Foto-DSC Sonuçları

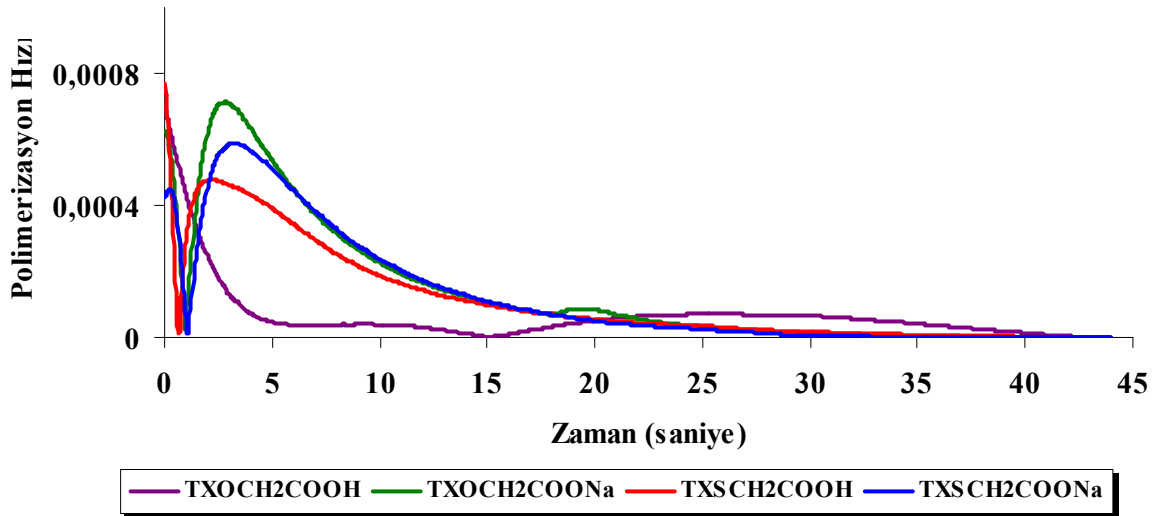
8. 3. 3. 1. 30 mW/cm^2 ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri



Şekil 8.23.a Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 79.9) ve PEGDA (% 20)'ın Foto-DSC ile $I: 30 \text{ mW/cm}^2$ 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları

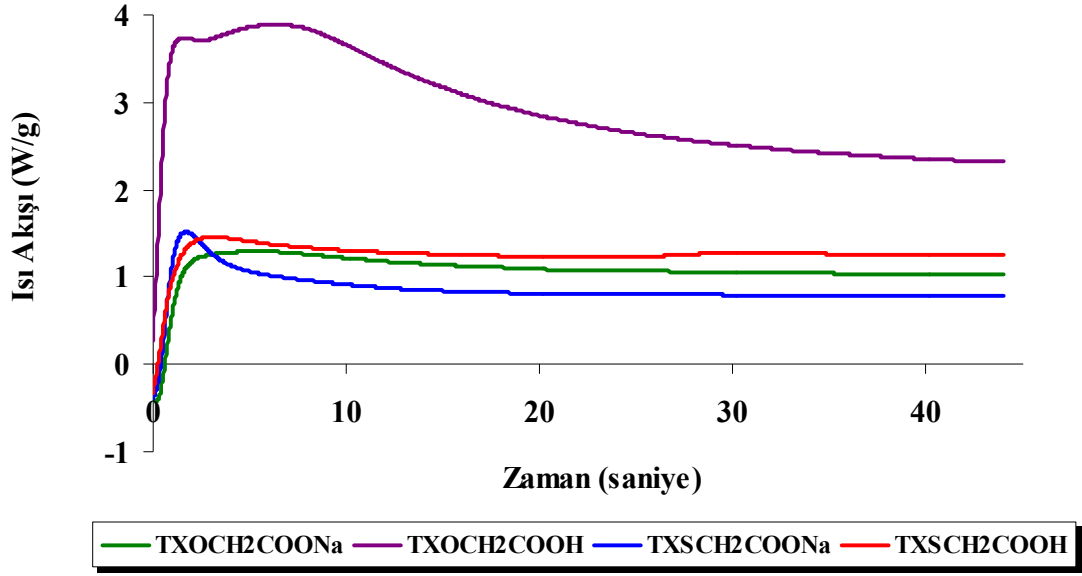


Şekil 8.23.b Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 79.9) ve PEGDA (% 20)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri

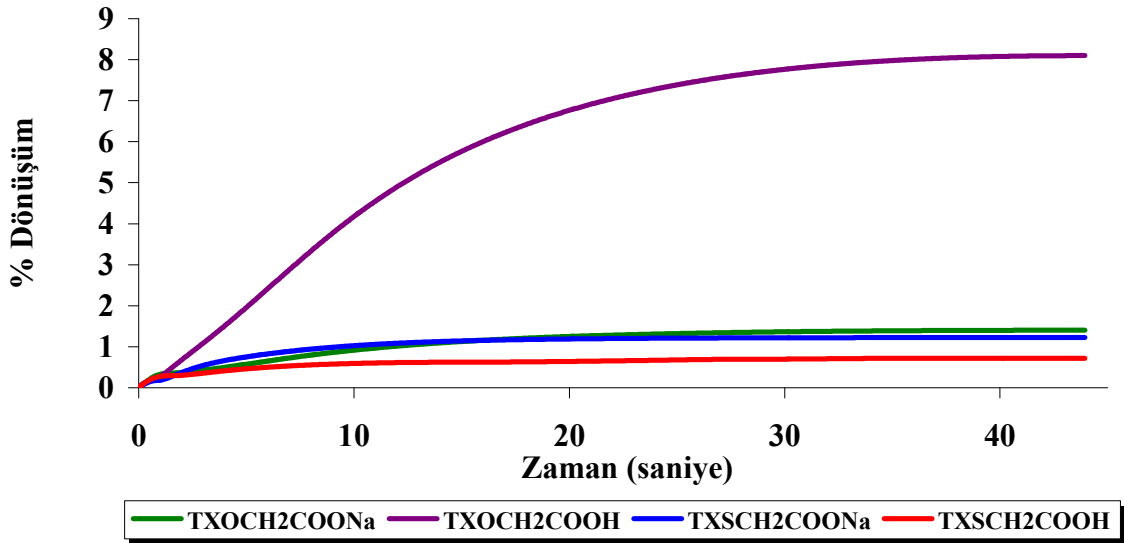


Şekil 8.23.c Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 79.9) ve PEGDA (% 20)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları

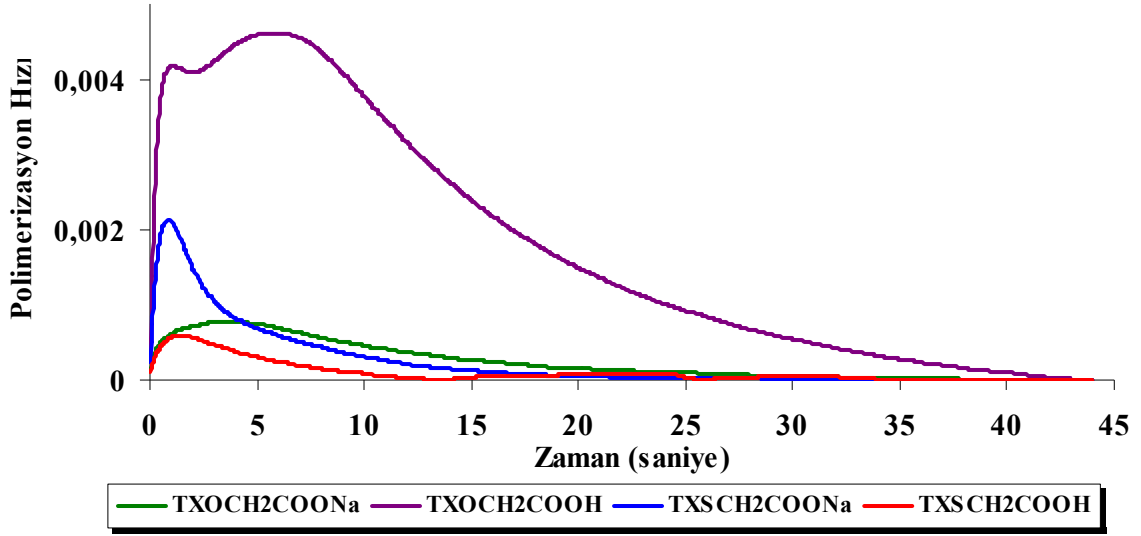
8. 3. 3. 2. 60mW/cm² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri



Şekil 8.24.a Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 79.9) ve PEGDA (% 20)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları



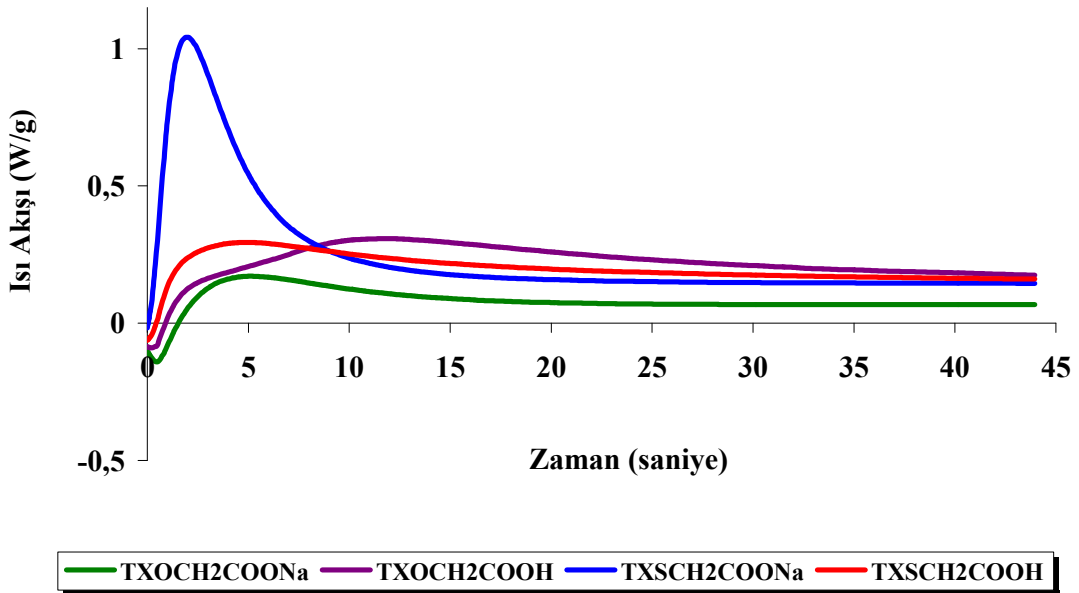
Şekil 8.24.b Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 79.9) ve PEGDA (% 20)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri



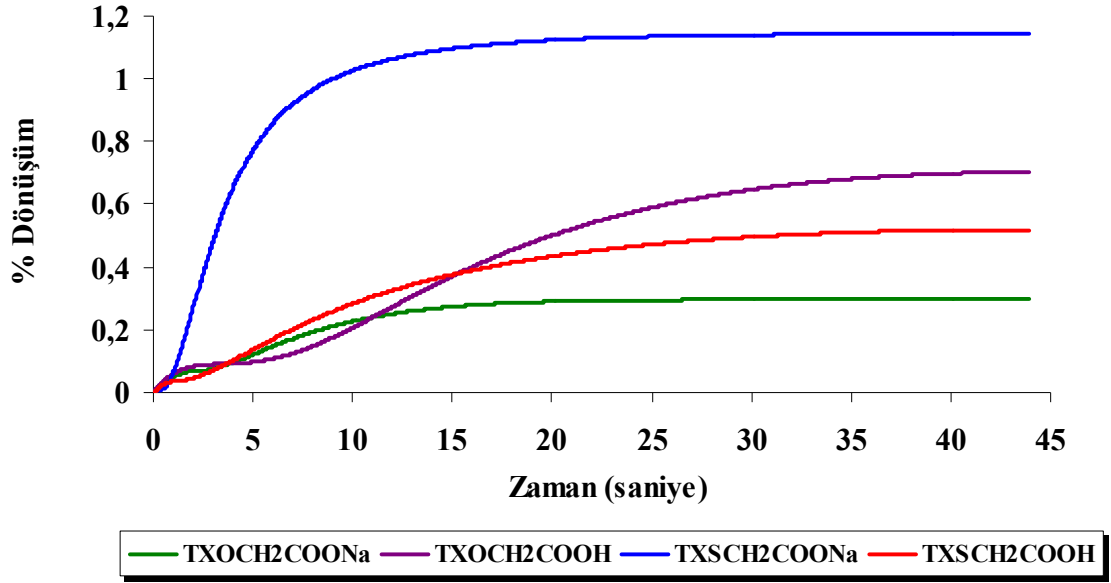
Şekil 8.24.c Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 79.9) ve PEGDA (% 20)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm^2 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları

8. 3. 4. % 69.9 PEGMA ve % 30 PEG200DA ile Hazırlanan Hidrojellerin Foto-DSC Sonuçları

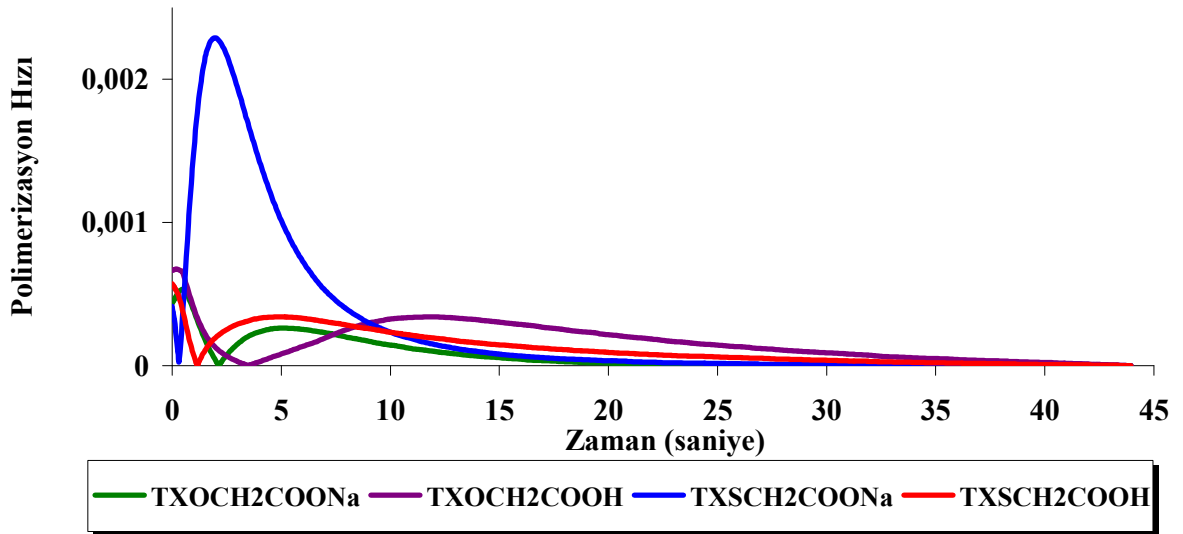
8. 3. 4. 1. 30 mW/cm^2 ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri



Şekil 8.25.a Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 69.9) ve PEGDA (% 30)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm^2 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları

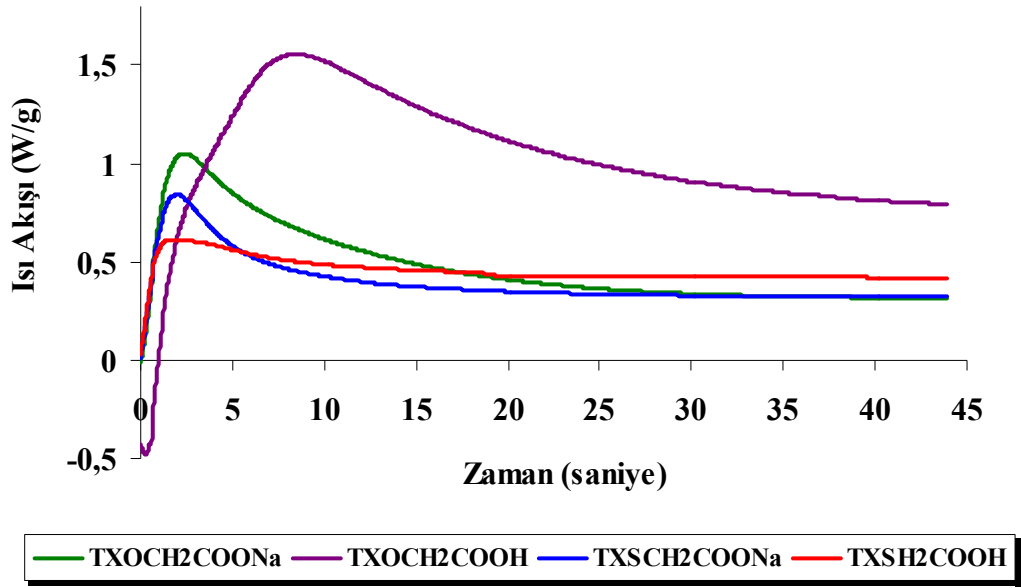


Şekil 8.25.b Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 69.9) ve PEGDA (% 30)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri

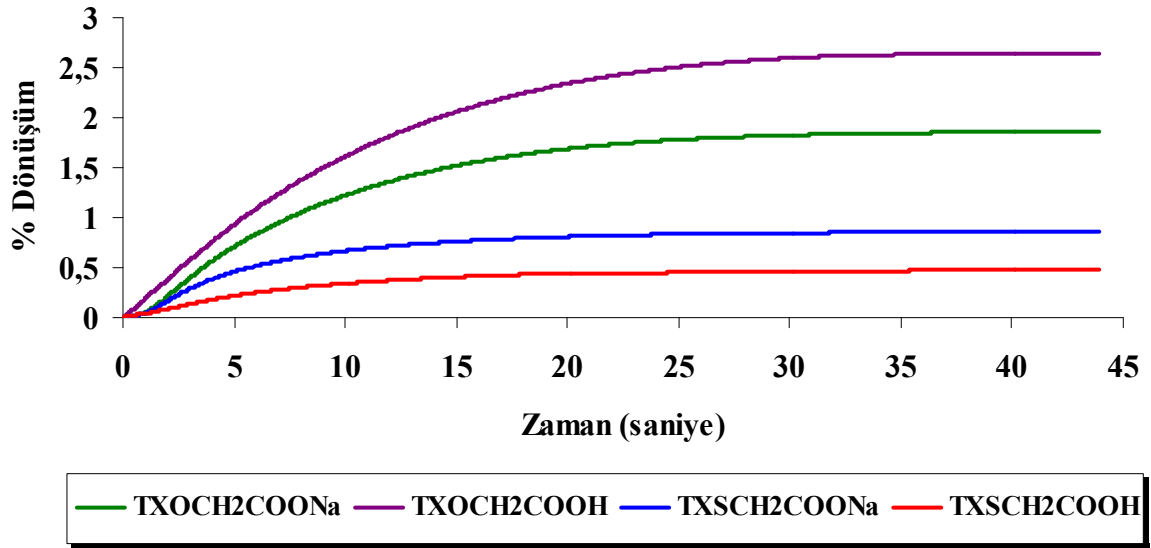


Şekil 8.25.c Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 69.9) ve PEGDA (% 30)'ın Foto-DSC ile I: 30 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları

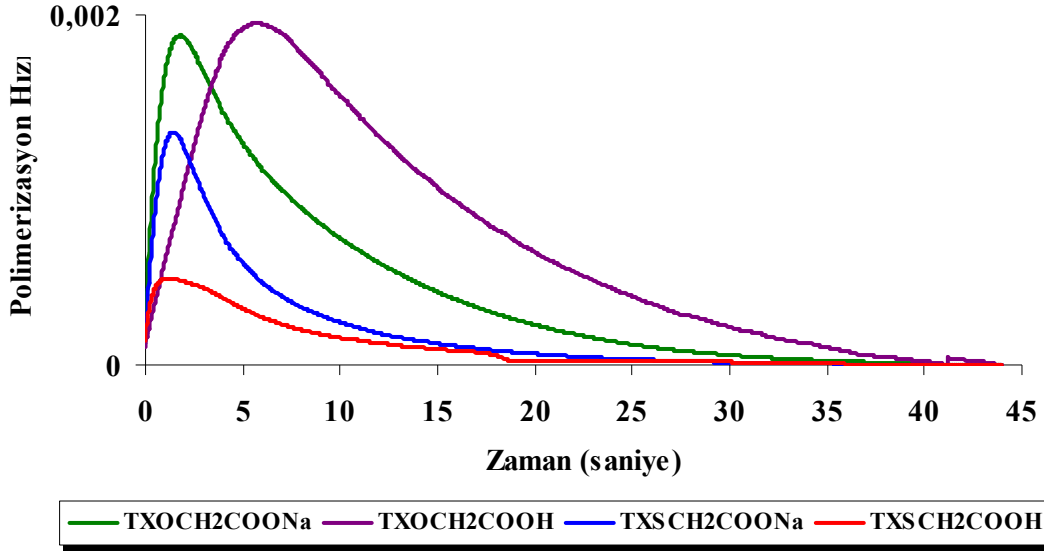
8. 3. 4. 2. 60mW/cm² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri



Şekil 8.26.a Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 69.9) ve PEGDA (% 30)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları



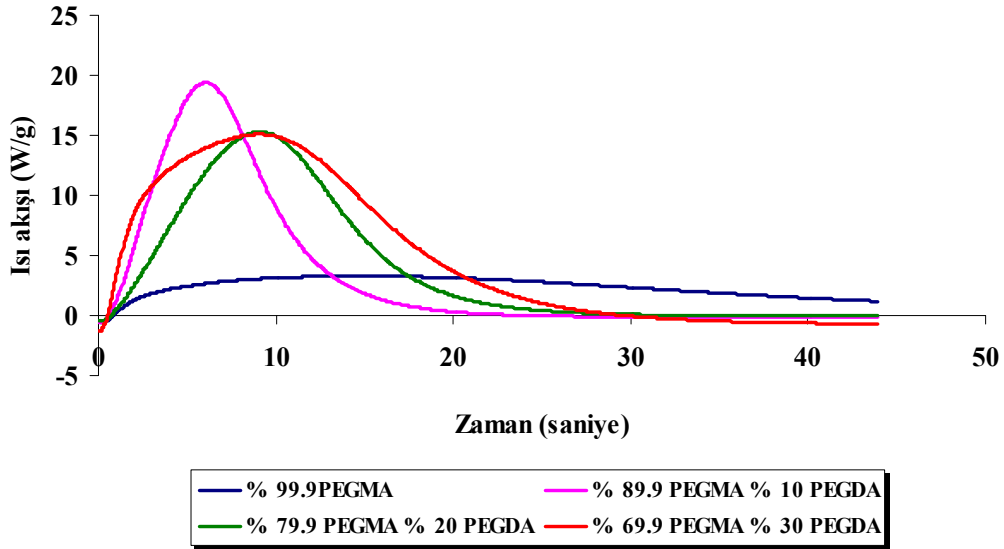
Şekil 8.26.b Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 69.9) ve PEGDA (% 30)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri



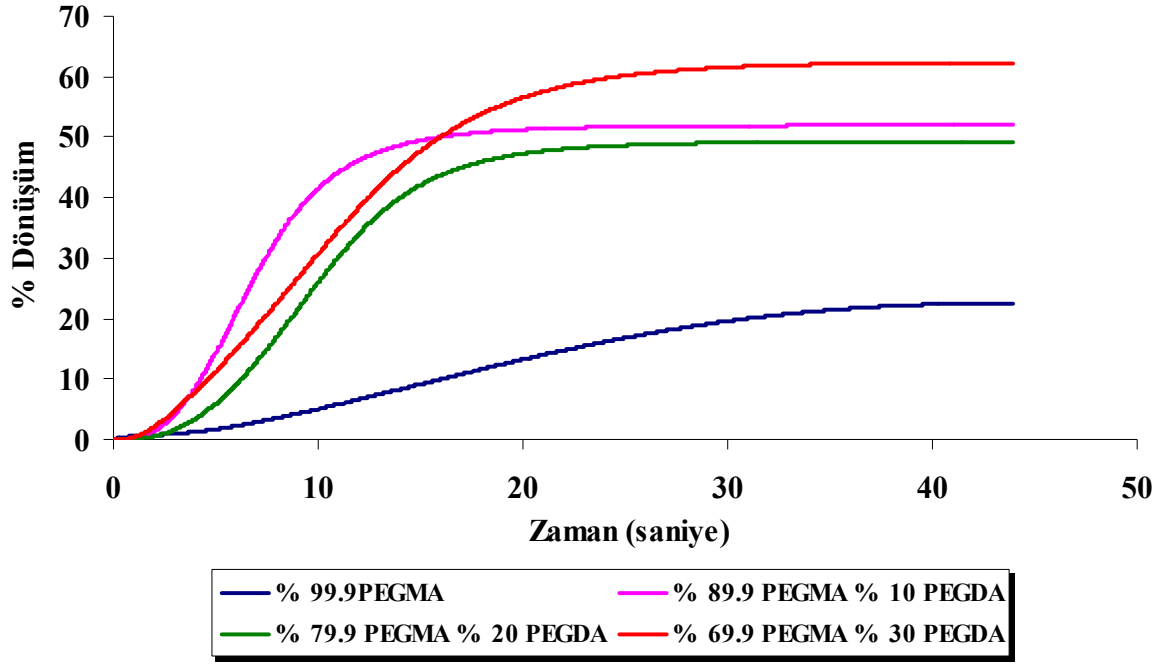
Şekil 8.26.c Farklı fotobaşlatıcılar beraberinde PEGMA (% 69.9) ve PEGDA (% 30)'ın Foto-DSC ile I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları

8. 3. 5. Irgacure 2959 fotobaşlatıcısı ile hazırlanan hidrojelilerin Foto-DSC sonuçları

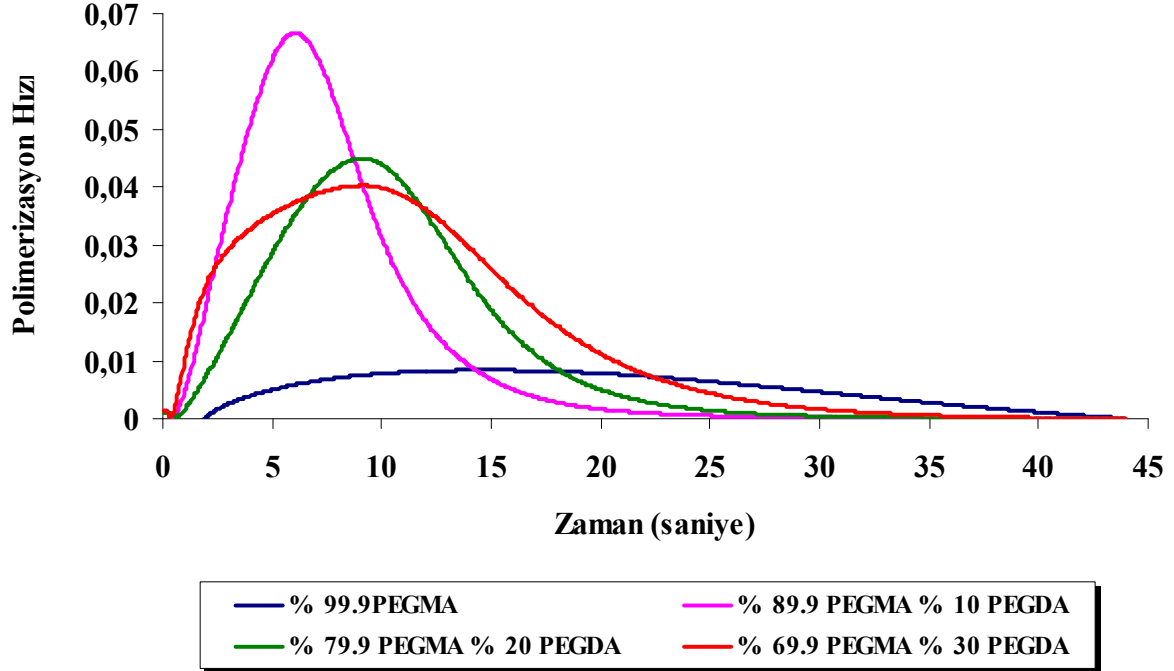
8. 3. 5. 1. 30mW/cm² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri



Şekil 8.27.a Irgacure 2959 fotobaşlatıcısı ile farklı akrilat sistemleri beraberinde Foto-DSC ile I: 30 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları

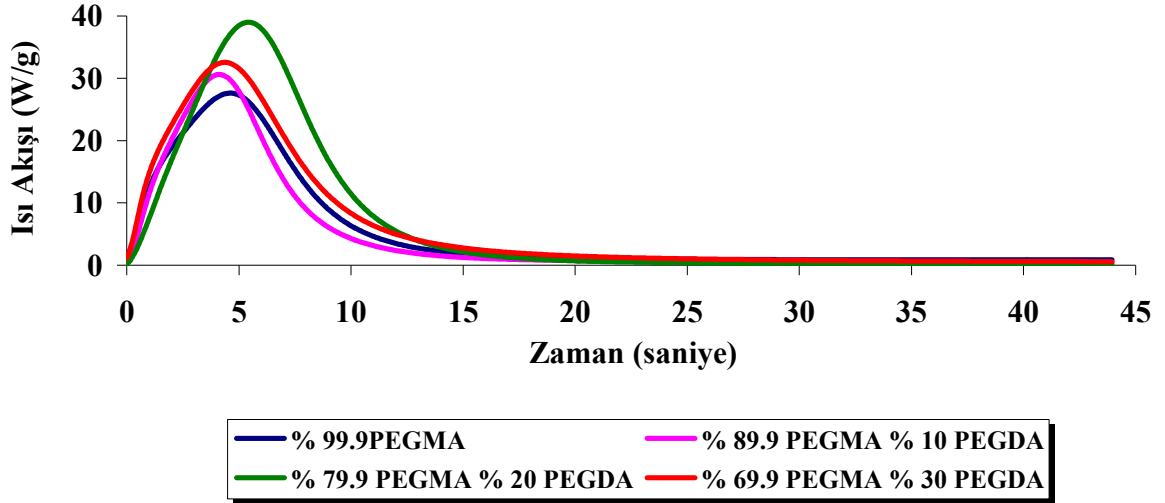


Şekil 8.27.b Irgacure 2959 fotobaşlatıcısı ile farklı akrilat sistemleri beraberinde Foto-DSC ile I: 30 mW/cm^2 'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri

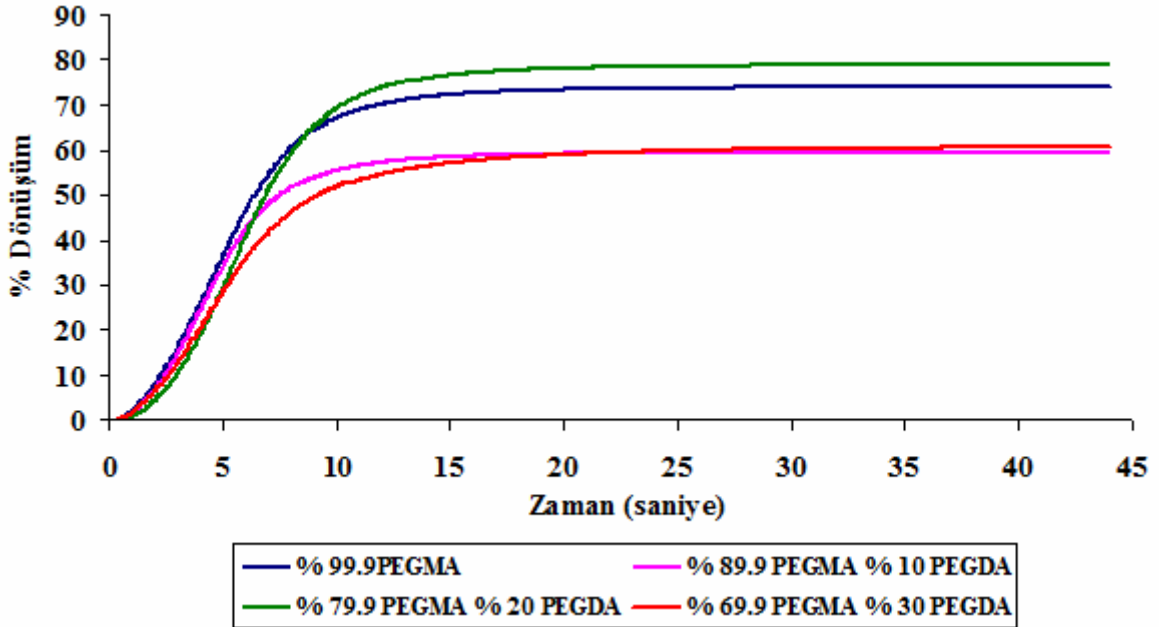


Şekil 8.27.c Irgacure 2959 fotobaşlatıcısı ile farklı akrilat sistemleri beraberinde Foto-DSC ile I: 30 mW/cm^2 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları

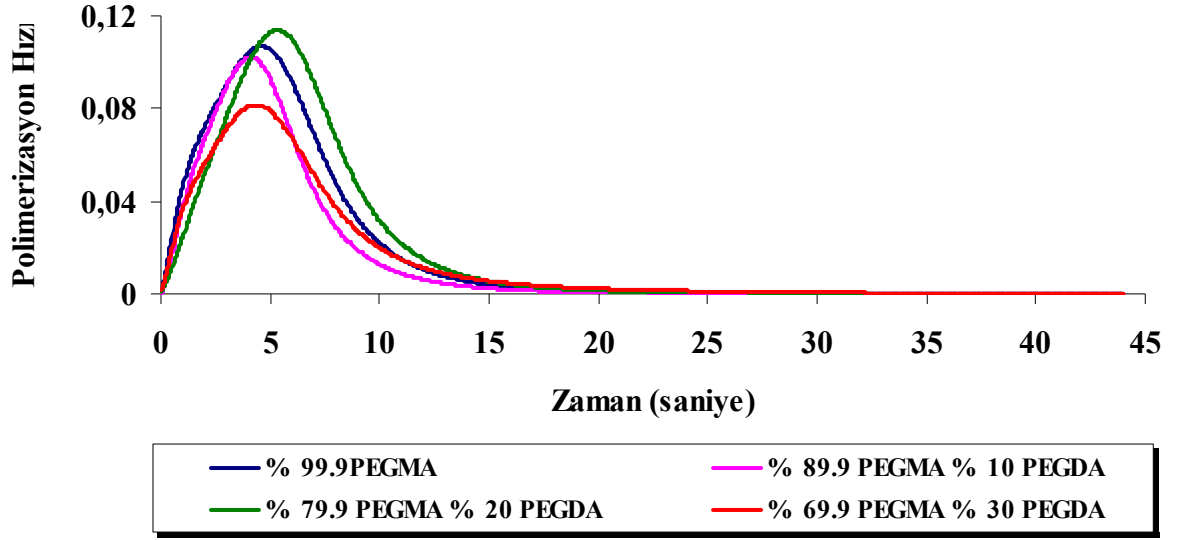
8. 3. 5. 2. 60mW/cm² ışık şiddetinde gerçekleştirilen Foto-DSC ölçümleri



Şekil 8.28.a Irgacure 2959 fotobaşlatıcısı ile farklı akrilat sistemleri beraberinde Foto-DSC ile I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyonların ısı akışları



Şekil 8.28.b Irgacure 2959 fotobaşlatıcısı ile farklı akrilat sistemleri beraberinde Foto-DSC ile I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri



Şekil 8.28.c Irgacure 2959 fotobaşlatıcısı ile farklı akrilat sistemleri beraberinde Foto-DSC ile $I: 60 \text{ mW/cm}^2$ 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları

Çizelge 8.24 Foto-DSC ölçümleri için ile hazırlanan formülasyonların polimerizasyon ısıları ve polimerizasyonların gerçekleşme süreleri

Akrilat Sistemi	Fotobaşlatıcılar	t_{max} (s)		Polimerizasyon Isısı (J/g)	
		30 mW/cm ²	60 mW/cm ²	30 mW/cm ²	60 mW/cm ²
% 99.9 PEGMA	TXOCH ₂ COOH	27.28	9.98	6.755	28.00
	TXOCH ₂ COONa	11.38	4.98	11.38	1.598
	TXSCH ₂ COOH	10.68	10.08	3.162	1.694
	TXSCH ₂ COONa	14.48	5.68	3.932	0.8319
	Irgacure 2959	19.8	4.58	113.8	165.7
% 89.9 PEGMA % 10 PEGDA	TXOCH ₂ COOH	43.18	2.98	2.643	46.79
	TXOCH ₂ COONa	11.68	4.88	11.68	6.626
	TXSCH ₂ COOH	8.88	5.78	5.932	2.118
	TXSCH ₂ COONa	9.18	1.98	3.510	3.579
	Irgacure 2959	12.8	4.08	158.5	177.7
% 79.9 PEGMA % 20 PEGDA	TXOCH ₂ COOH	31.68	5.88	3.589	55.47
	TXOCH ₂ COONa	8.88	5.28	5.961	12.19
	TXSCH ₂ COOH	8.08	3.08	6.082	4.324
	TXSCH ₂ COONa	9.18	2.98	6.082	3.577
	Irgacure 2959	15.08	5.38	174.5	243.7
% 69.9 PEGMA % 30 PEGDA	TXOCH ₂ COOH	17.88	6.58	13.91	28.53
	TXOCH ₂ COONa	11.08	2.38	3.602	39.03
	TXSCH ₂ COOH	10.88	1.88	8.685	6.456
	TXSCH ₂ COONa	9.18	1.98	17.23	12.54
	Irgacure 2959	15.18	4.38	255.8	209.4

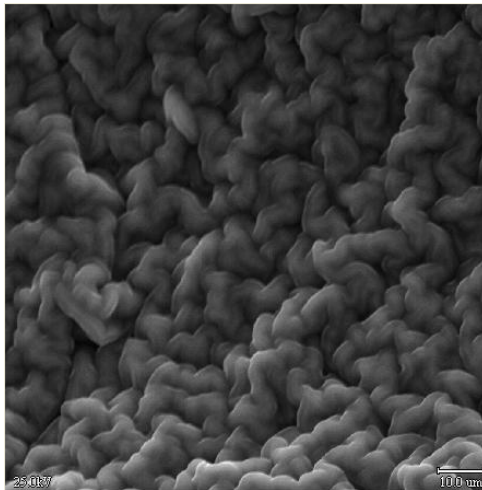
8. 4. Sem Analizi

Taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen resimlerden alınan kesitlere göre hidrojellerin çapraz bağ yapılarında fotobaşlatıcı ve akrilat sistemlerinin etkileri incelendi. Sem mikrografiklerinden elde edilen verilere göre hidrojellerin çapraz bağ yoğunlukları ve yüzey morfolojileri incelenirken dönüşüm yüzdeleri de dikkate alınarak por büyüklükleri kıyaslandı.

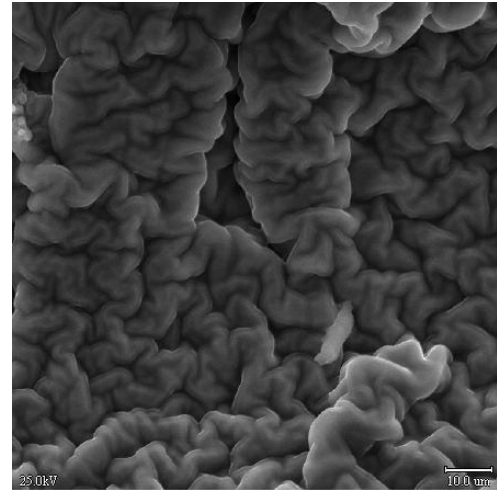
8. 4. 1. Fotobaşlatıcı Etkisi

İlk çalışmada ağırlıkça % 0.1 oranında fotobaşlatıcı ile PEGMA (% 99.9) beraberinde hazırlanan hidrojellerin sem resimleri incelendi. Sem mikrografiklerine göre hidrojellerin akrilat sisteminin düşük molekül ağırlıklı olmasından dolayı por büyüklüklerinin küçük olduğu görülmektedir. TXOCH₂COOH, TXSCH₂COO⁻Na⁺ ve Irgacure 2959 fotobaşlatıcıları ile hazırlanan formülasyonların % 100.00 oranında jelleşmelerine karşın bu jellerin sem resimleri incelediğinde yüzey morfolojilerinin farklı olduğu görülmektedir (Şekil 8.29).

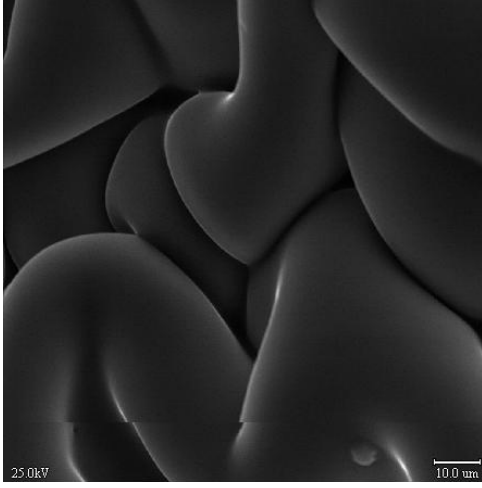
Fotobaşlatıcılar	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
% Dönüşümleri	92.90	100.00	100.00	91.70	100.00



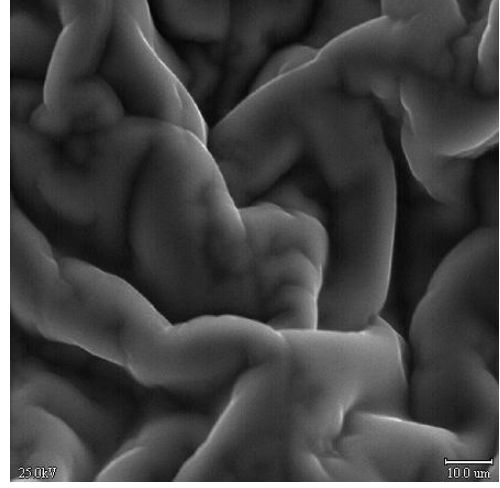
(a)



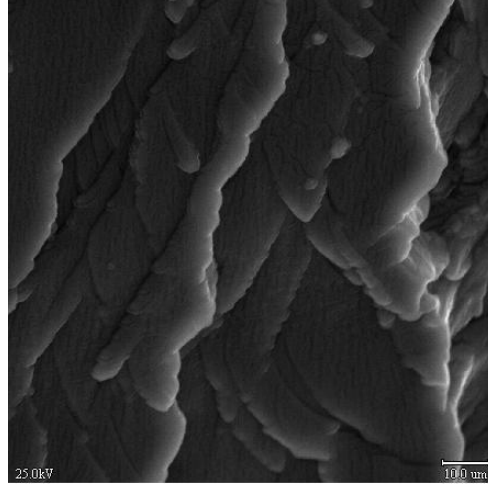
(b)



(c)



(d)

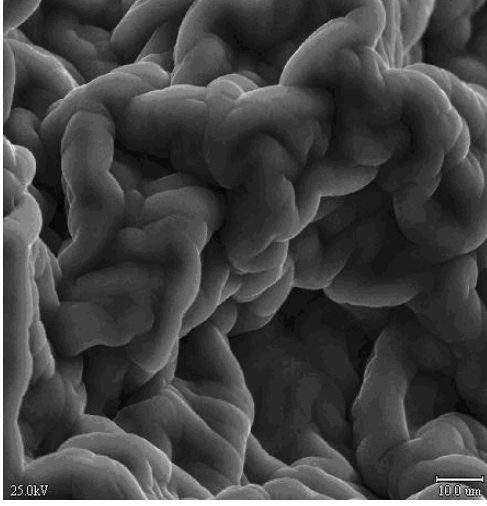


(e)

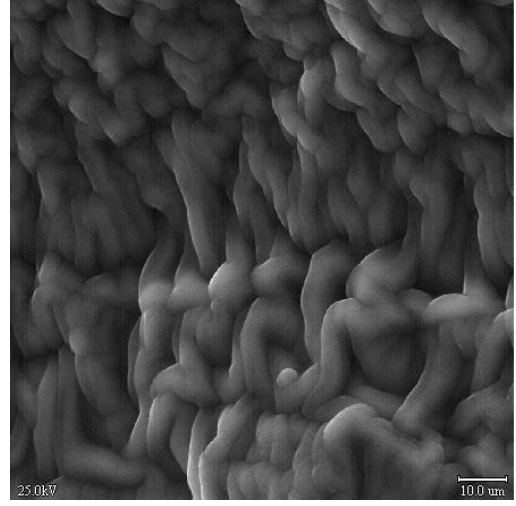
Şekil 8.29 Ağırlıkça % 0.1 oranında fotobaşlatıcı ile % 99.9 PEGMA beraberinde hazırlanan hidrojenlerin sem resimleri: (a) $\text{TXOCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$, (b) $\text{TXOCH}_2\text{COOH}$, (c) $\text{TXSCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$, (d) $\text{TXSCH}_2\text{COOH}$, (e) Irgacure 2959

Monoakrilat sistemiyle hazırlanan hidrojenlerin yüzey morfolojilerinin incelenmesinin ardından diakrilat sistemiyle hazırlanan hidrojenler incelendi. Çapraz bağ yoğunluğu yüksek olmasından dolayı PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) sistemi ile çalışıldı. Sem görüntüleri incelendiğinde akrilat sisteminin düşük molekül ağırlıklı olmasından ve çapraz bağ yoğunluğunun artmasından dolayı görünür por olmadığı sonucuna varıldı (şekil 8.30).

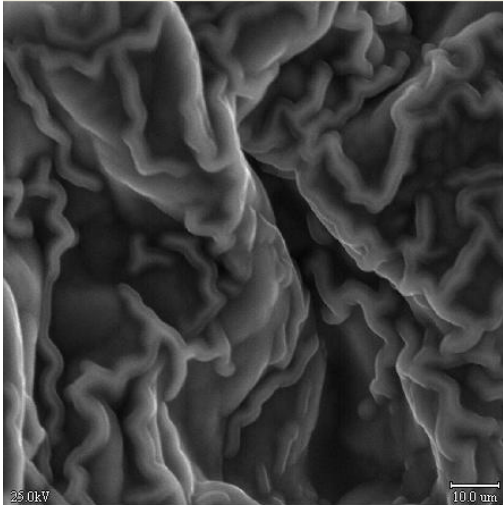
Fotobaşlatıcılar	(a)	(b)	(c)	(d)
% Dönüşümleri	100.00	97.00	97.34	100.00



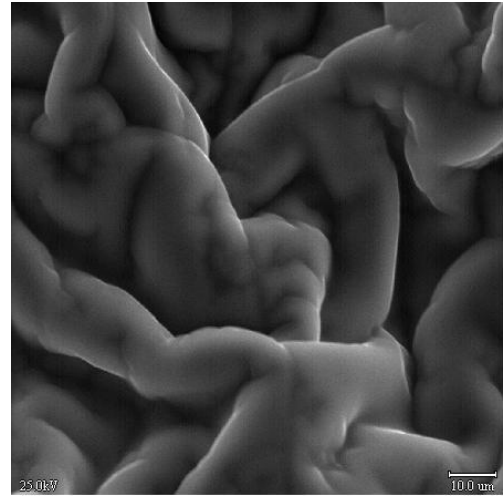
(a)



(b)



(c)



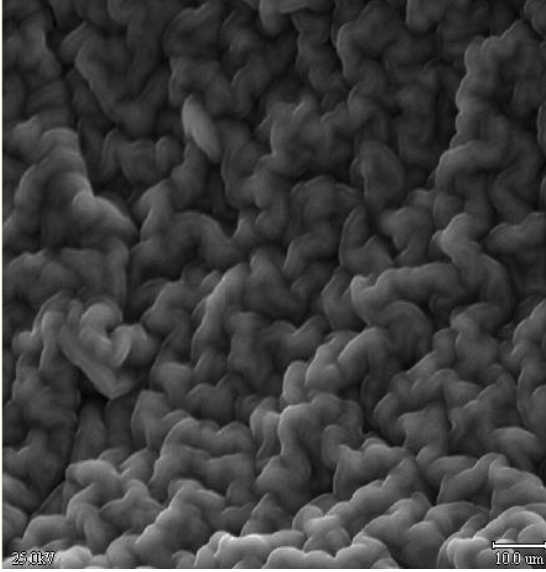
(d)

Şekil 8.30 % 0.1 oranında fotobaşlatıcı ile PEGMA (% 69.9) ve PEG200DA (% 30) beraberinde hazırlanan hidrojellerin sem resimleri: (a) $\text{TXOCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$, (b) $\text{TXOCH}_2\text{COOH}$, (c) $\text{TXSCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$, (d) $\text{TXSCH}_2\text{COOH}$.

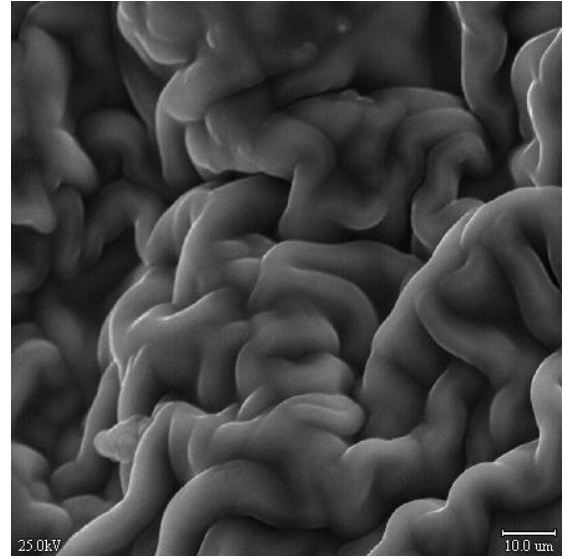
8. 4. 2. Akrilat Etkisi

Ağırlıkça % 0.1 oranında TXOCH₂COO⁻Na⁺ fotobaşlatıcısı ile farklı akrilat sistemleri beraberinde hazırlanan hidrojellerin sem görüntüleriyle akrilat sisteminin por büyüklüğüne etkisi incelendi. Diakrilat ilavesi sonucu çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla polimer zincirlerinin birbirleri içerisine kenetlendiği görülmektedir (şekil 8.31).

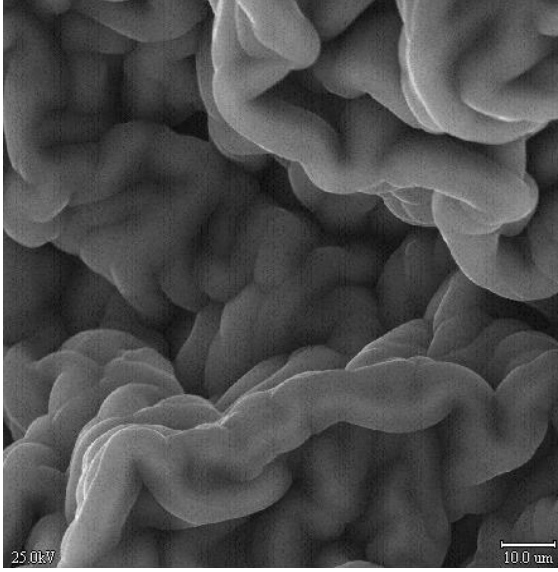
Akrilat Sistemi	(a)	(b)	(c)	(d)
% Dönüşümleri	92.90	100.00	100.00	100.00



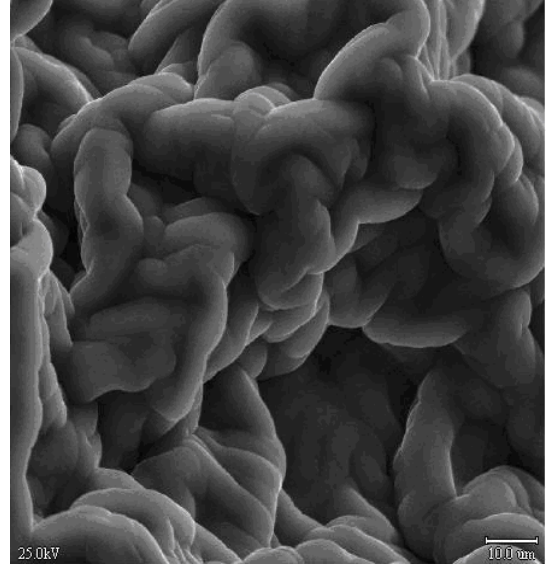
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 8.31 % 0.1 oranında TXOCH₂COO⁻Na⁺ fotobaşlatıcısı ile farklı akrilat sistemleri beraberinde hazırlanan hidrojellerin sem resimleri: (a) PEGMA (% 99.9), (b) PEGMA (% 89.9) + PEGDA (%10), (c) PEGMA (% 79.9) + PEGDA (%20), (d) PEGMA (% 69.9) + PEGDA (%30).

9. SONUÇ VE ÖNERİ

Bu çalışmada, yeni suda çözünen tek bileşenli fotobaşlatıcılar ve daha önce sentezlenmiş olan ve suda çözünürlükleri kısmen düşük olan fotobaşlatıcılar varlığında farklı akrilat formülasyonlarında hidrojeller hazırlandı. Hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri farklı pH ve sıcaklıklarda incelendi.

Su tutma kapasitelerindeki değişim saptamak amacıyla formülasyonlara AMPS ilave edildi ve su tutma kapasitelerini arttırdığı saptandı. Suda çözünen TXOCH₂COO⁻Na⁺ ve TXSCH₂COO⁻Na⁺'nin kullanıldığı formülasyonların sonuçları Irgacure 2959 ile elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında TXOCH₂COO⁻Na⁺ ve TXSCH₂COO⁻Na⁺'nin kullanıldığı formülasyonlarla hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasitelerinin yüksek olduğu bulundu.

Öneri; kullanılan fotobaşlatıcıların toksik etkisinin araştırılması planlanmakta ve bunun sonucunda ilaç salınımlarında kullanılmasının gerçekleştirilme olanağı üzerinde çalışmalar yoğunlaştırılacaktır.

KAYNAKLAR

- Allcock, H. R., Lampe, F. W., (1990), Contemporary Polymer Chemistry, 2nd Ed, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, pp. 420-442.
- Arsu, N., Aydın, M., Yagci, Y., Jockusch, S., Turro, N.J., (2006), "Photochemistry and UV Curing : New Trends" , Ed., Fouassier J.P.,India. 17-29
- Aydın, M., Arsu, N., Yagci, Y., (2003), "One-component bimolecular photoinitiating systems, 2 - Thioxanthone acetic acid derivatives as photoinitiators for free radical polymerization", *Macromol Rapid Comm*, 24 (12): 718-723.
- Aydın, M, Arsu, N, Yagci, Y, et al. (2005), "Mechanistic study of photoinitiated free radical polymerization using thioxanthone thioacetic acid as one-component type II photoinitiator", *Macromolecules*, 38 (10): 4133-4138.
- Balta, D. K., Arsu, N., Yagci, Y., Jockusch, S.; Turro, N. J., (2007), "Thioxanthone-Anthracene: A New Photoinitiator for Free Radical Polymerization in the Presence of Oxygen", *Macromolecules*, 40(12): 4138-4141.
- Cokbaglan, L., Arsu, N., Yagci, Y., et al. (2003) "2-mercaptopthioxanthone as a novel photoinitiator for free radical polymerization", *Macromolecules*, 36 (8): 2649-2653.
- Cowan, O. O., Drisko, R. L., (1976), *Elements of Organic Photochemistry*, Plenum Press, N. Y..
- Dewar, M. J. S., Dougherty, R. C., (1975), *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York.
- Dietliker, K., (1991), *Chemistry and Technology UV & EB Formulation, Coatings, Inks and Paints*, Sita Technology, 198.
- Davidson, R. S., (1983), In *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 19, Bethel. D.; Gold, V. (Eds); academic Press London: P. 1.
- Davidson, R.S., (1999), "Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing ", SITA Technology Ltd., London.
- Dietliker, K., (1991), *Chemistry and Technology UV & EB Formulation, Coatings, Inks and Paints*, Sita Technology, p. 198.
- Durmaz S., Okay O., (2000), "Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt- based hydrogels: synthesis and characterization", *Polymer*, 41: 3693-3704.
- Fouassier,J.P., (1995), *Photoinitiation,Photopolymerization and Photocuring*, Hanser Publishers.
- Flory, P.J., (1953), *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Pres, New York, pp. 576-589.
- Gayet, J. C., Fortier, G., (1996), "High water content BSA-PEG hydrogel for controlled release device: Evaluation of the drug release properties", *Journal of Controlled Release*, 1996. 38(2-3): 177-184.
- Green, W. A., Timms A., Gren H. P. , (1991a), 'Propoxy Substitued Thioxanthenes as Photoinitiators ad Sensitisers fort he UV Curing of Pigmented Systems', *Radtech Europe Edinburg*, 29 Sept-2Oct., 1991.
- Green, H. P and Gren, W. A., (1991b), *Novel, Water Soluble, Copolymerisable Benzophenone Photoinitiators*, *Radtech Europe Edinburg*.

- Green, W. A., (1993), 'Water Soluble Photoinitiators', Aspects of Photoinitiation, Radcure Coatings and Inks, Egham, Surrey, 279-299, 19-20 Oct.
- Guillet, J. P., (1985), Polymer Photophysics and Photochemistry, Cambridge University Pres.
- Haudin, J. M., Meeten, G. H., (1986), Optical Properties of Polymers, Elsevier Science Publishers Ltd., 167-388.
- Hubbell, J.A., (1996), "Hydrogel systems for barriers and local drug delivery in the control of wound healing", Journal of Controlled Release, 39 (2-3): 305-313.
- Kemp, W., (1987), Organic Spectroscopy, Second Eddition, Mac Millan.
- Karasu F., Arsu N., Yagci Y., (2007), "2-Mercapto thioxanthone as a chain transfer agent in free-radical polymerization: A versatile route to incorporate thioxanthone moieties into polymer chain-ends", Journal of Applied Polymer Science 103 (6): 3766-3770.
- Kulicke, W. M., Nottelmann, H., (1989), Polymers in Aqueous Media, Performance Through Association, Glass, J. E., ed., American Chemical Society, Washington, D.C., 15-44.
- Li, L., Lee, L.J., 'Photopolymerization of HEMA/DEGDMA hydrogels in solution', Polymer, 46 ,11540–11547, (2005).
- Loo-Teck Ng., Swami, S., Gordon-Thomson, C., (2006), "Hydrogels synthesised through photoinitiator-free photopolymerisation technique for delivering drugs including a tumour-tracing porphyrin", Radiation Physics and Chemistry, 75 , 604–612.
- Mishra, M.K., Yagci, Y, (1998), "Handbook of Radical Vinyl Polymerization", Marcel Decker, N.Y. 149-203.
- Nguyen T. N., West, J. L., (2002) "Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications", Biomaterials,(23); 4307-14.
- Nicholson, J. W., (1997), The Chemistry of Polymers, 2nd ed, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 27-44,163.
- Odian, G., (1981), Principles of Polymerization, Wiley-Interscience Pres.
- Pappas, S.P., (1987), UV Curing Science and Technology , Vol. I, Technology Marketing Corparation, Standford, C. A.
- Park, K., Shalaby, W. S. W., Park, H., (1993), Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery, Technomic Publishing Company, Inc., Basel, 1-12, 35-66.
- Peppas, N. A., Mikos, A. G., (1986), Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Fundamentals, ed., vol I, CRC Press, Inc., Florida, 1-25.
- Peppas, N.A., et al., (2000), "Hydrogels in pharmaceutical formulations" , European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 50(1): 27-46.
- Rabek, J.F., (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and NewYork
- Ratner, B. D., Hoffman, A. S., "Hydrogels for Medical and Related Applications", Andrade, J. D., ed., American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 1 - 29, (1976).
- Ratner, B. D., (1989), Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterisation, Reactions & Applications of Polymers, Aggarwal, S. K., ed., vol 7, Pergamon Press, Oxford, 201-247.
- Russell, R.J., et al., (2001), "Mass transfer in rapidly photopolymerized poly(ethylene glycol) hydrogels used for chemical sensing", Polymer, 42(11): 4893-4901.

- Salamone, J. C., Rice, W. C., (1985), Encyclopedia of Polymer Science & Technology, Mark, H. F., Kroschwitz, J. J., eds., vol II, Wiley, New York, pp. 514-530.
- Scranton, AB., Bowman, CN., (1996), Photopolymerization fundamentals and applications, New Orleans: ACS Publishers.
- Solomon, D., Moad, G., (1995), The Chemistry of Free Radical Polymerization, Elsevier Science.
- Sperling, L. H., (1981), Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials, Plenum Press, New York, 1-10.
- Takamura, A., F. Ishii, and H. Hidaka, (1992), “ Drug release from poly(vinyl alcohol) gel prepared by freeze-thaw procedure”, Journal of Controlled Release, 20 (1): 21-27.
- Temel G, Arsu N, Yagci Y, (2006), “Polymeric side chain thioxanthone photoinitiator for free radical polymerization”, Polymer Bulletin, 57 (1): 51-56.
- Turro, N.J., (1990), "Physical Organic Photochemistry", J. Photochem. & Photobio., A: Chemistry, 51, 63.
- Wayne, R.P., (1970), Photochemistry, University Lectures, London.
- Yıldız, A. ve Genç, Ö., (1993), Enstrümantal analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64.
- Young, R. J., Lovell, P. A., (1991), Introduction to Polymers, 2nd ed, Chapman & Hall, London, 241-306.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	14.03.1983
Doğum yeri	İstanbul
Lise	1997-1999 Zeytinburnu İhsan Mermerci Lisesi (Y.D.A.) 1999-2001 Şişli Çağlayan Lisesi (Y.D.A.)
Lisans	2001-2002 Yıldız Teknik Üniversitesi Hazırlık Sınıfı (İngilizce) 2002-2006 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2006-2007 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı