

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



**ÇAPRAZ BAĞLI AKRİLAMİD-MALEİK ANHİDRİT
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL ANALİZLERİ VE
HİDROJEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI.**

İLKNUR GÖLEN

DOKTORA TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hilmi NAMLI (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. İzzet ŞENER
Prof. Dr. Taner TANRISEVER
Prof. Dr. İbrahim EROL
Doç.Dr. Onur TURHAN

BALIKESİR, TEMMUZ - 2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

İlknur GÖLEN tarafından hazırlanan “Çapraz bağlı akrilamid-maleik anhidrit kopolimerlerinin sentezi, yapısal analizleri ve hidrojel özelliklerinin araştırılması.” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **20 Temmuz 2020** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Danışman

Prof. Dr. Hilmi NAMLI

Balıkesir Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. İzzet ŞENER

Kastamonu Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Taner TANRISEVER

Balıkesir Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. İbrahim EROL

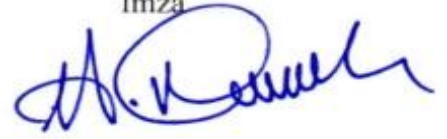
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Üye

Doç. Dr. Onur TURHAN

Balıkesir Üniversitesi

İmza



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “Çapraz bağlı akrilamid-maleik anhidrit kopolimerlerinin sentezi, yapısal analizleri ve hidrojel özelliklerinin araştırılması.” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.


İlknur GÖLEN
(imza)

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2016/01 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**ÇAPRAZ BAĞLI AKRİLAMİD-MALEİK ANHİDRİT
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL ANALİZLERİ VE HİDROJEL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI
DOKTORA TEZİ
İLKNUR GÖLEN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HİLMİ NAMLI)**

BALIKESİR, TEMMUZ/2020

Bu tez çalışmasında farklı monomer oranlarında çapraz bağlı akrilamid (AA) - maleik anhidrit (MAN) kopolimerleri hazırlanmıştır. Sentezlerde çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (MBA), radikal başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO), çözücü olarak da kuru tolüen kullanılmıştır. Başlangıç olarak maleik anhidrit içermeyen çapraz bağlı homopolimer poliakrilamid (ÇPAM) sentezlenmiştir. Daha sonra, farklı stokiyometrik oranlarda (nAA/nMAN) kullanılarak 5 farklı hidrojel sentezlenmiştir.

Sentezlenen hidrojellerin yapı analizleri FTIR-ATR spektroskopisi, C, N ve H elementel analiz ve ayarlı NaOH çözeltisi titrasyonu kullanılarak yapılmıştır.

Hazırlanan hidrojellerin monomer bileşim oranları, kopolimer içerisindeki maleik anhidritin asidik karakterinden yararlanılarak, ayarlı NaOH çözeltisi ile titrasyonunda harcanan NaOH hacminden belirlenmiştir. Ayrıca kopolimer içerisindeki monomer bileşim oranları, akrilamidin monomerinin azot atomu içermesi, maleik anhidritin ise içermemesinden yararlanılarak, element analiz sonuçlarından da hesaplanmıştır.

Sentezlenen hidrojellerin saf suda ve farklı pH değerleri aralığında (pH=5-11) şişme davranışları tea bag (çay poşeti) yöntemi kullanılarak incelenmiş ve her bir hidrojinin maksimum su tutma kapasitesi gravimetrik yöntemle yüzde olarak ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplama sonucu ÇKOP-2 hidrojinin maksimum su tuttuğu görülmüştür.

Ayrıca sentezlenen hidrojellerde çapraz bağ miktarının artırılmasının hidrojinin su tutma kapasitesi üzerine etkisi de araştırılmıştır. Bu çalışmada ÇKOP-2 hidrojinin sentezi referans alınmış ve bu hidrojinin sadece çapraz bağ miktarı artırılarak ÇKOP-2.1 hidroji sentezlenmiştir. Sentezlenen ÇKOP-2.1 hidrojinin yapı analizi diğer hidrojeller de olduğu gibi yapılmıştır.

Genel olarak kopolimer içerisinde maleik anhidrit miktarı arttıkça çözünürlüğün arttığı şişme yerine çözünmeye yöneldiği bulunmuştur. Nötr saf su ortamda maleik anhidrit katkısının hidrojel özelliği azaltırken bazik ortamda oldukça artırdığı bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: Akrilamid, Maleik anhidrit, Kopolimer, Monomer bileşim oranı, Hidrojel, Yüzde şişme oranı.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF SYNTHESIS, STRUCTURAL ANALYSIS AND HYDROGEL PROPERTIES OF CROSS-LINKED ACRYLAMID-MALEIC ANHIDRITE COPOLYMERS

PH.D THESIS

İLKNUR GÖLEN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. HİLMİ NAMLI)

BALIKESİR, JULY - 2020

In this thesis, cross-linked acrylamide (AA) - maleic anhydride (MAN) copolymers with different monomer ratios were prepared. N,N'-methylenebisacrylamide (MBA) as cross linker, benzoyl peroxide (BPO) as radical initiator and dry toluene as solvent were used in the syntheses. Cross-linked homopolymer polyacrylamide (ÇPAM), which does not contain maleic anhydride was also synthesized as a starting point in copolymerization. Then, 5 different hydrogels were synthesized using different stoichiometric ratios of monomers (nAA / nMAN). Structural analyses of the synthesized hydrogels were performed using FTIR-ATR spectroscopy, C, N, H elemental analysis and adjusted NaOH titration solution.

The monomer composition ratios of the prepared hydrogels were determined from the volume of NaOH spent in titration using the acidic character of maleic anhydride in the copolymer. In addition, the monomer composition ratios in the copolymer were calculated from the element analysis results by making use of the only monomer of acrylamide containing nitrogen atom.

The swelling behaviour of the synthesized hydrogels in distilled water and in different pH values (pH = 5-11) were examined using the "tea bag" method and the maximum water swelling capacity of each hydrogel was calculated individually by the gravimetric method. As a result of the calculation, it was observed that the ÇKOP-2 hydrogel swells maximum water. In addition, the effect of increasing the amount of crosslinking in the hydrogels was investigated. In this research, the synthesis of the ÇKOP-2 hydrogel was taken as reference and the ÇKOP-2.1 hydrogel was synthesized by increasing only the crosslinker amount. Structural analysis of the synthesized ÇKOP-2.1 hydrogel was carried out as well as other hydrogels.

In general, it was found that as the amount of maleic anhydrite in the copolymer increases, the solubility is directed towards dissolution instead of swelling. It has been found that the maleic anhydride additive in neutral distilled water medium decreases the hydrogel feature while it increases significantly in the alkali medium.

KEYWORDS: Acrylamide, Maleik Anhydride, Copolymer, Monomer Composition Ratios, Hydrogel, Swelling Ratios.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

1. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	1
1.1 Polimerlerin Tanımlanması ve Sınıflandırılması	2
1.1.1 Polimerlerin Tanımlanması	2
1.1.2 Polimerlerin Sınıflandırılması	3
1.1.3 Polimerlerin Monomer Çeşitlerine Göre Sınıflandırılması.....	3
1.1.4 Polimerlerin Zincirin Kimyasal ve Fiziksel Yapısına Göre Sınıflandırılması	4
1.1.5 Polimerlerin Sentezlenme Şekillerine Göre Sınıflandırılması	4
1.1.5.1 Katılma (zincir) polimerizasyonu:.....	4
1.1.5.2 Basamaklı (kondenzasyon) Polimerizasyon:.....	9
1.2 Polimerizasyon Sistemleri	10
1.2.1 Homojen Polimerizasyon Sistemleri.....	10
1.2.2 Heterojen Polimerizasyon Sistemleri.....	12
1.3 Kopolimerizasyon ve Kopolimerizasyon Denklemi	13
1.4 Kopolimerlerin Karakterizasyonu ve Kopolimer İçerisindeki Monomerlerin Oranlarının Belirlenmesi.....	17
2. HİDROJELLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	19
2.1 Hidrojellerin Sınıflandırılması	21
2.2 Hidrojelin Su ile Etkileşimi.	28
2.3 Hidrojellerin Şişme Yüzdesinin Hesaplanması	34
2.4 Hidrojellerin Karakterizasyonu.....	36
3. KULLANILAN MONOMERLER VE TİTRİMETRİK YÖNTEM	37
3.1 Akrilamid Monomeri	37
3.2 Maleik Anhidrit Monomeri.....	44
3.3 Titrimetrik Yöntemler ile Kopolimer Yapı Analizi	47
3.4 Volumetrik Titrimetri.....	48
4. MATERYAL VE METOD	53
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	53
4.2 Kullanılan Cihazlar	54
4.3 Deneysel Yöntemler.....	54
4.3.1 Poliakrilamid (PAM) Sentezi	57
4.3.2 Akrilamid – Maleik anhidrit Kopolimerinin (KOP-1) Sentezi	59
4.3.3 Farklı Stokiyometrik Mol Oranlarında Akrilamid-ko-Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin Sentezi	61
4.3.4 Çapraz Bağlı Kopolimer (Hidrojel) Sentezleri	62
4.3.5 Çapraz Bağlı Poliakrilamid (ÇPAM) Sentezi	63
4.3.6 Çapraz Bağlı Akrilamid-ko-Maleik Anhidrit (AA-ko-MAN) Hidrojel Sentezleri	65
4.3.7 ÇKOP-1 (AA/MAN: 1/1) Hidrojelinin Sentezi:	67
4.3.8 ÇKOP-2 (AA/MAN: 1/2), ÇKOP-3 (AA/MAN: 1/0.5), ÇKOP-4 (AA/MAN: 1/5) ve ÇKOP-5 (AA/MAN:1/0.2) Hidrojellerinin Sentezi.....	68
4.4 Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Volumetrik Titrasyon Yöntemi ile Bulunması	68
4.5 Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması	68

4.6 Yaklaşık 0.2 M NaOH çözeltisinin Hazırlanması.....	71
4.7 NaOH Çözeltisinin Kesin Konsantrasyonunun Belirlenmesi	72
4.8 Poliakrilamidin (PAM) NaOH ile Titrasyonu.....	74
4.9 Sentezlenen Kop-1, Kop-2 ve Kop-3 Kopolimerlerinin Ayarlı NaOH ile Titrasyonu ve Monomer Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması.....	75
4.9.1 KOP-1, KOP-2 ve KOP-3 Kopolimerinin NaOH ile Titrasyonu.....	75
5. BULGULAR.....	77
5.1 Sentezlenen Polimerlerin FTIR-ATR Spektrumları	77
5.1.1 Akrilamid-ko-Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin (KOP-1, KOP-2 ve KOP-3) FTIR-ATR Spektrumları	80
5.1.2 Sentezlenen hidrojellerin (ÇPAM, ÇKOP1..ÇKOP5) FTIR-ATR Spektrumları	83
5.2 Sentezlenen Kopolimerlerde Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Titrimetrik Yöntemlerle Belirlenmesi.....	88
5.2.1 Çapraz Bağlı Poliakrilamid (ÇPAM) Hidrojelinin Ayarlı NaOH ile Titrasyonu	90
5.2.2 ÇKOP-1 (AA/MAN: 1/1) Hidrojelinin NaOH ile Titrasyonu	91
5.2.2.1 ÇKOP-1 Hidrojelinde Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması ..	92
5.2.3 ÇKOP-2 (AA/MAN: 1/2) Hidrojelinin NaOH ile Titrasyonu	94
5.2.3.1 ÇKOP-2 Hidrojelinde Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması ..	95
5.2.4 ÇKOP-3 (AA/MAN: 1/0.5) Hidrojelinin NaOH ile Titrasyonu	96
5.2.4.1 ÇKOP-3 Hidrojelinde Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması ..	97
5.2.5 ÇKOP-4 (AA/MAN: 1/5) Hidrojelinin NaOH ile Titrasyonu	98
5.2.5.1 ÇKOP-4 (AA/MAN: 1/5) Hidrojelinde Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması	98
5.2.6 ÇKOP-5 ($n_{(AA)}/n_{(MAN)}$: 1/0.2) Hidrojelinin Ayarlı NaOH ile Titrasyonu.....	99
5.2.6.1 ÇKOP-5 Hidrojelinde (AA/MAN: 1/0.2) Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması	100
5.3 Hidrojel Sentezinde Kullanılan Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Karşılaştırılması	101
5.4 Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinin Hesaplanması	102
5.4.1 Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesindeki Yöntemler ve Bulgular.....	102
5.4.2 Diyaliz Poşeti Yöntemi ile Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesi ..	103
5.4.3 Vakum Filtrasyon Düzeneği (Gooch Krozesi) Yöntemi ile Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesi	104
5.4.4 Çay Poşeti (Tea bag) Yöntemi ile Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesi	105
5.4.5 Hidrojellerin Saf Suda Su Tutma Kapasitelerinin Tea Bag Yöntemi ile Hesaplanması	108
5.4.6 Hidrojellerin Farklı pH Değerlerinde Su Tutma Kapasitelerinin Tea Bag Yöntemi ile Hesaplanması	113
5.5 Çözeltiye Geçen Hidrojellerin Kütle Değerlerinin Hesaplanması.....	115
5.5.1 Gravimetrik Analiz Yöntemi ile Çözeltiye Geçen Hidrojellerin Kütle Değerlerinin Hesaplanması	116
5.5.2 Çözeltiye Geçen Hidrojel Miktarlarının Volumetrik Analiz Yöntem ile Belirlenmesi	118
5.5.2.1 Sulu Çözeltiye Geçen ÇPAM Hidrojelinin HCl ile Geri Titrasyonu	118

5.5.2.2 Sulu Çözeltiye Geçen ÇKOP-1 Hidrojelinin ayarlı HCl asidi ile Geri Titrasyonu	119
5.5.2.3 Sulu Çözeltiye Geçen ÇKOP-2 Hidrojelinin HCl ile Geri Titrasyonu	121
5.5.2.4 Sulu Çözeltiye Geçen ÇKOP-3 Hidrojelinin HCl ile Geri Titrasyonu	123
5.5.2.5 Sulu Çözeltiye Geçen ÇKOP-4 Hidrojelinin HCl ile Geri Titrasyonu	124
5.5.2.6 Sulu Çözeltiye Geçen ÇKOP-5 Hidrojelinin HCl ile Geri Titrasyonu	125
5.5.2.7 Sulu Çözeltiye Geçen Hidrojellerin Gravimetrik ve Volumetrik Analizlerinin Karşılaştırılması	127
5.6 Hidrojellerin Yüzde (%) Şişme Derecelerinin Hesaplanması.....	127
5.7 Çapraz Bağ Konsantrasyonunun Hidrojelin Şişme Davranışlarına Etkisi.....	130
5.7.1 ÇKOP-2.1 Sentezi.....	131
5.7.2 ÇKOP-2.1 Hidrojelinin Ayarlı NaOH ile Titrasyonu	132
5.7.2.1 ÇKOP-2.1 Hidrojelinde Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması	133
5.7.3 ÇKOP-2.1 Hidrojelinin Su Tutma Kapasitesinin Çay Poşeti (Tea Bag) Yöntemi İle Belirlenmesi	134
5.7.4 ÇKOP-2.1 Hidrojelinin pH ye Bağlı Su Tutma Kapasitesinin Gravimetrik Analiz Yöntemi ile Belirlenmesi	135
5.7.5 ÇKOP-2.1 Hidrojelinin Sulu Çözeltiye Geçen Kütle Değerinin Hesaplanması	136
5.7.5.1 ÇKOP-2.1 Hidrojelinin Sulu Çözeltiye Geçen Miktarının Gravimetrik Analizi	136
5.7.5.2 ÇKOP-2.1 Hidrojelinin Sulu Çözeltiye Geçen Miktarının ayarlı HCl Çözeltisi ile Volumetrik Analizi.....	138
5.7.6 ÇKOP-2.1 Hidrojelinin Yüzde (%) Şişme Derecelerinin Hesaplanması.....	140
5.8 Hidrojellerin Element Analizleri ve Monomer Mol oranlarının hesaplanması	140
5.8.1 Elemental Analiz Sonuçlarının Kendi Arasında Tutarlılığı.....	144
5.8.2 Hidrojel İçerisinde $n_{(AA)} / n_{(MAN)}$ Oranlarının Element Analizi ile Tespiti	145
6. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	150
7. KAYNAKLAR	151
ÖZGEÇMİŞ	159

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Etilen molekülünün (monomer) ve polietilenin (polimer) gösterimi.....	2
Şekil 1.2: (a) Düz, (b) Dallanmış, (c) Çapraz bağlı molekül yapılarının şematik gösterimi.	4
Şekil 1.3: Katılma polimerleşmesindeki radikalik, anyonik ve katyonik zincir taşıyıcılar. .	4
Şekil 1.4: π (pi) bağının homolitik ve heterolitik parçalanması.....	5
Şekil 1.5: Vinil monomerinden oluşabilecek araürünler.....	6
Şekil 1.6: (a) Benzoil peroksitin, (b) 2,2'-azobisisobütironitrilin ısı homolitik parçalanması.	7
Şekil 1.7: Monofonksiyonel asetik asit ile metanolün kondenzasyon tepkimesi.....	9
Şekil 1.8: Etilen glikol ile ftalik asitin kondenzasyon polimerleşmesi.	10
Şekil 2.1: Hidrojellerin sınıflandırılması.	21
Şekil 2.2: Akıllı hidrojellerin uyarılara karşı şişme davranışı.	24
Şekil 2.3: Anyonik pH-duyarlı PHG'ler.	25
Şekil 2.4: a) Anyonik ve b) katyonik hidrojellerin pH şişme davranışları.	25
Şekil 2.5: a) asidik, b) bazik ve c) amfifilik hidrojellerin farklı pH değerlerinde şişme davranışları.	26
Şekil 2.6: Kimyasal jellerin gösterimi.....	27
Şekil 2.7: Bir hidrojelde bulunan kimyasal ve fiziksel etkileşimler.	28
Şekil 2.8: Sıkça kullanılan çapraz bağlayıcılar.	32
Şekil 2.9: Anyonik ve katyonik polielektrolitlerin pH'a bağlı iyonizasyonları.	34
Şekil 2.10: Bir hidrojinin şematik hazırlama gösterimi.....	35
Şekil 3.1: Akrilamid molekülü.	37
Şekil 3.2: Akrilamidin ısı ya da ışın ile reaktif hale gelişi.	38
Şekil 3.3: Akrilamidin bazı fonksiyonel gruplarla reaksiyonlar.	39
Şekil 3.4: Poliakrilamid molekülü.	40
Şekil 3.5: Akrilamidin radikalik başlama basamağı.	42
Şekil 3.6: Akrilamidin polimerleşmede büyüme basamağı.	42
Şekil 3.7: Akrilamid polimerizasyonunda mümkün sonlanma basamakları.....	43
Şekil 3.8: Maleik Anhidritin kimyasal yapısı.	45
Şekil 3.9: Maleik anhidrit maleik asit dönüşümü.	45
Şekil 3.10: Titrimetrik yöntemde reaktif ile analitin titrasyon işlemi.	47
Şekil: 3-11: Sigmoidal titrasyon eğrisinde eşdeğerlik noktası.	51
Şekil 4.1: Kopolimerizasyon düzeneği çizimi.	58
Şekil 4.2: Çapraz bağlayıcı MBA.	63
Şekil 4.3: ÇPAM sentezi gösterimi.....	65
Şekil 4.4: ÇKOP sentezi genel gösterimi.....	66
Şekil 4.5: ÇKOP-1 Sentez denklemi.....	67
Şekil 4.6: Maleik anhidritin suda maleik aside dönüşümü.	69
Şekil 4.7: Maleik ve süksinik anhidritin molekül yapısı.....	69
Şekil 4.8: Hidrojelde süksinik anhidritin sulu ortamda süksinik asit tuzuna dönüşümü. ...	70
Şekil 4.9: KHF nin NaOH ile tepkimesi.	73
Şekil 4.10: Ayarlı NaOH hazırlama, KHF / NaOH titrasyon grafiği ve 1. türevi.....	73
Şekil 4.11 a) Saf poliakrilamidin pH / V_{NaOH} grafiği b) Saf poliakrilamidin $(\Delta pH / \Delta V) / V_{NaOH}$ grafiği.....	74
Şekil 5.1: Akrilamid monomeri (AA) FTIR-ATR spektrumu.	78
Şekil 5.2: Maleik anhidrit monomeri (MAN) FTIR-ATR spektrumu.	78

Şekil 5.3: Akrilamid monomerinden poliakrilamid oluşumu.	79
Şekil 5.4: Poliakrilamidin FTIR-ATR spektrumu.....	79
Şekil 5.5 : KOP-1 (AA/MAN: 1/1) kopolimerinin sentez gösterimi	80
Şekil 5.6: KOP-1 kopolimerinin FTIR-ATR spektrumu.....	80
Şekil 5.7: KOP-2 (AA/MAN: 1/5) kopolimerinin sentez gösterimi.	81
Şekil 5.8: KOP-2 kopolimerinin FTIR-ATR spektrumu.....	81
Şekil 5.9 : KOP-3 (AA/MAN: 1/0.2) kopolimerinin sentez gösterimi.	82
Şekil 5.10: KOP-3 kopolimerinin FTIR-ATR spektrumu.....	82
Şekil 5.11: Çapraz bağlı poliakrilamid (ÇPAM) çizimi.....	83
Şekil 5.12: ÇPAM hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu.....	83
Şekil 5.13: Sentezlenen hidrojeller (çapraz bağlı kopolimerler) (ÇKOP1-5) için genel bir çizim.	84
Şekil 5.14: ÇKOP-1 hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu.	85
Şekil 5.15: ÇKOP-2 hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu.....	85
Şekil 5.16: ÇKOP-3 hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu.	86
Şekil 5.17: ÇKOP-4 hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu.	87
Şekil 5.18: ÇKOP-5 hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu.	87
Şekil 5.19: Hidrojeller ÇKOP1 den ÇKOP5'e FTIR spektrumları.	88
Şekil 5.20: Kopolimer içerisinde maleik asitin NaOH ile sodyum tuzuna dönüşümü.....	89
Şekil 5.21: ÇPAM hidrojelinin a) titrasyon b) 1. türev grafiği.	91
Şekil 5.22: ÇKOP-1 hidrojelinin, a) titrasyon b) 1. türev grafiği.....	92
Şekil 5.23 : Hidrojellerin genel sentez gösterimi.	94
Şekil 5.24: ÇKOP-2 hidrojelinin, hidrojelinin a) titrasyon b) 1. türev grafiği.....	95
Şekil 5.25: ÇKOP-3 hidrojelinin a) titrasyon b) 1. türev grafiği.....	97
Şekil 5.26: ÇKOP-4 hidrojelinin a) titrasyon b) 1. türev grafiği.....	98
Şekil 5.27: ÇKOP-5 hidrojelinin, a) titrasyon b) 1. türev grafiği.....	100
Şekil 5.28: Hidrojeldeki monomer mol oranlarının stokiyometrik monomer mol oranlarına korelasyon grafiği.	102
Şekil 5.29: Boş çay poşetinin zamana bağlı olarak su tutma kapasite kalibrasyonu.	108
Şekil 5.30: 25 °C de saf su içerisinde bekletilen hidrojellerin (0.5 g) (AA/MAN) mol oranlarına bağlı olarak kütle artış değerleri.	111
Şekil 5.31: Hidrojellerin farklı pH değerlerinde günlere bağlı olarak şişme davranışları.	115
Şekil 5.32: a) ÇPAM hidrojelinin pH/ V _{HCl} b) (ΔpH/ΔV) / V _{HCl} grafiği.	118
Şekil 5.33: Bazik ortamda suya geçen hidrojel geri titrasyonu.....	119
Şekil 5.34: a) ÇKOP-1 hidrojelinin pH/ V _{HCl} b) 1. türev (ΔpH/ΔV) / V _{HCl} grafiği.	119
Şekil 5.35: Maleik anhidrit tuzunun maleik aside dönüşümü.	120
Şekil 5.36: a) ÇKOP-2 hidrojelinin pH/ V _{HCl} b) 1. türev (ΔpH/ΔV) / V _{HCl} grafiği.	122
Şekil 5.37: a) ÇKOP-3 hidrojelinin pH/ V _{HCl} b) 1. türev (ΔpH/ΔV) / V _{HCl} grafiği.	123
Şekil 5.38: a) ÇKOP-4 hidrojelinin pH/ V _{HCl} b) 1. türev (ΔpH/ΔV) / V _{HCl} grafiği.	124
Şekil 5.39: a) ÇKOP-5 hidrojelinin pH/ V _{HCl} b) 1. türev (ΔpH/ΔV) / V _{HCl} grafiği.....	126
Şekil 5.40: Hidrojellerin 25 °C de pH ye bağlı yüzde şişme değerlerinin grafiksel gösterimi.	129
Şekil 5.41: ÇKOP-4 ve ÇKOP-2 hidrojellerinin pH bağımlı şişme davranışları.....	130
Şekil 5.42: ÇKOP 2.1 FTIR-ATR spektrumu.	132
Şekil 5.43: ÇKOP-2.1 hidrojelinin, a) titrasyon b) 1. türev grafiği.....	133
Şekil 5.44: a) ÇKOP-2.1 hidrojelinin pH/ V _{HCl} b) 1. türev (ΔpH/ΔV) / V _{HCl} grafiği.	138
Şekil 5.45: Hidrojellerin azot atomu içeren ve içermeyen kısımları.	141
Şekil 5.46: Akrilamidin teorik element analiz değerleri.	143
Şekil 5.47: Hidrojellerin C,N,H korelasyon grafiği.	144
Şekil 5.48: Poliakrilamid ve akrilamidte element yüzdeleri.	145

Şekil 5.49: Element analizinden $m(\text{AA}) + m(\text{MAN}) = 100$ eşitliğinin türetilmesi.	146
Şekil 5.50: Volumetrik analizden elde edilen monomer oranlarına karşı element analizden elde edilen monomer mol oranları grafiği.	147
Şekil 5.51: Çapraz bağlı PAM için % C oranı (başlatıcı dikkate alınmamıştır).	148

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Radikalik polimerleşmesinin başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler.	6
Tablo 4.1: AA-ko-MAN kopolimer sentez reaksiyon şartları.	55
Tablo 4.2: Çaprazbağlı hidrojellerin sentez reaksiyon şartları.	56
Tablo 4.3: Farklı bileşimde akrilamid-ko-maleik anhidrit kopolimerleri sentezi.	62
Tablo 4.4: Farklı stokiometrik mol oranlarında AA-ko-MAN adlandırma tablosu.	66
Tablo 4.5: Kopolimerlerin NaOH ile titrasyon verileri.	76
Tablo 5.1: Kopolimerlerdeki monomerlerin kopolimerleşme oranlarını belirlemek için kullanılan işlem basamakları.	89
Tablo 5.2: Sentezlenen kopolimerler de Akrilamid ve Maleik anhidrit mol oranları.	90
Tablo 5.3: ÇKOP-1 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranlarının hesaplanması.	93
Tablo 5.4: ÇKOP-2 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranlarının hesaplanması.	96
Tablo 5.5: ÇKOP-3 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranlarının belirlenmesi.	97
Tablo 5.6: ÇKOP-4 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranlarının hesaplanması.	99
Tablo 5.7: ÇKOP-5 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranlarının hesaplanması.	100
Tablo 5.8: Sentezlenen hidrojellerdeki monomerlerin kopolimerleşme mol oranlarının toplu gösterimi.	101
Tablo 5.9: 25 0C de çay poşetinin ve kuru hidrojellerin kütle değerleri.	108
Tablo 5.10: 25 0 C de saf su içerisinde bekletilen hidrojellerin günlere göre kütle değerleri.	110
Tablo 5.11: Hidrojellerin farklı pH değerlerinde şişmiş kütle değerleri.	114
Tablo 5.12: Çay poşetinde kalan kuru hidrojel kütle değerlerinin bulunması.	116
Tablo 5.13: Sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlelerinin gravimetrik hesaplanma değerleri.	117
Tablo 5.14: Suya geçen hidrojel kütesinin HCl ile geri titrasyonundan hesaplanması.	120
Tablo 5.15: ÇKOP-1 hidrojelinde sulu çözeltiye geçen hidrojel kütesinin hesaplanması.	121
Tablo 5.16: ÇKOP-2 hidrojelinde sulu çözeltiye geçen hidrojel kütesinin hesaplanması.	122
Tablo 5.17: ÇKOP-3 hidrojelinde sulu çözeltiye geçen hidrojel kütesinin hesaplanması.	124
Tablo 5.18: ÇKOP-4 hidrojelinde sulu çözeltiye geçen hidrojel kütesinin hesaplanması.	125
Tablo 5.19: ÇKOP-5 hidrojelinde sulu çözeltiye geçen hidrojel kütesinin hesaplanması.	126
Tablo 5.20: Gravimetrik ve titrimetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen hidrojel kütle değerlerinin karşılaştırılması.	127
Tablo 5.21: Gravimetrik ve volumetrik analizle çay poşetinde kalan hidrojel kütlelerinin karşılaştırılması.	128

Tablo 5.22: Hidrojellerin farklı pH değerlerindeki yüzde şişme derecelerinin hesaplanması.....	129
Tablo 5.23: ÇKOP-2.1 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranlarının hesaplanması.....	133
Tablo 5.24: 25 0C de çay poşetinin ve ÇKOP-2.1 kuru hidrojelin kütle değerleri. ...	134
Tablo 5.25: 25 0 C de saf su içerisinde bekletilen ÇKOP-2.1 hidrojelin günlere göre kütle değerleri.	135
Tablo 5.26: 25 0 C de saf su içerisinde bekletilen ÇKOP-2 ile ÇKOP-2.1 hidrojellerin şişme miktarlarının karşılaştırılması.	135
Tablo 5.27: ÇKOP-2 ve ÇKOP-2.1 hidrojellerin farklı pH değerlerinde şişmiş kütle değerleri.	136
Tablo 5.28: ÇKOP-2 ile ÇKOP-2.1 poşette kalan kuru hidrojel kütle değerlerinin hesaplanması.	137
Tablo 5.29: ÇKOP-2.1 ile ÇKOP-2 hidrojellerinin sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlelerinin hesaplanması.	137
Tablo 5.30: ÇKOP-2.1 hidrojelinde sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlelerinin hesaplanması.	139
Tablo 5.31: Gravimetrik ve volumetrik analiz ile ÇKOP-2.1 ve ÇKOP-2 hidrojellerinin sulu çözeltiye geçen hidrojel kütle değerlerinin karşılaştırılması.	139
Tablo 5.32: Hidrojeldaki maleik anhidrit miktarı ile % N, C, H ilişkileri.....	142
Tablo 5.33: Sentezlenen hidrojellerin elementel analiz sonuçları.	143
Tablo 5.34: Elementel analiz sonuçlarına göre hidrojeller içerisindeki n(AA) / n(MAN) monomer mol oranları.	146
Tablo 5.35: Hidrojellerin stokiyometrik mol oranlarına karşı element analiz, volumetrik analiz mol oranları tablosu.	147
Tablo 5.36: Elementel analiz verilerine göre hidrojeldaki n(AA) / n(MAN) monomer mol oranları.....	149

FOTOĞRAF LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Fotoğraf 4.1: Kopolimerlerin ve hidrojellerin sentezlendiği düzenek.....	59
Fotoğraf 4.2: Polimerizasyonun başlama anı.....	59
Fotoğraf 4.3: 15 dk sonra polimerizasyon ortamı.....	60
Fotoğraf 4.4: Kopolimerizasyon sonu.....	60
Fotoğraf 4.5: Kopolimer süzme ve yıkama düzeneği.....	61
Fotoğraf 4.6: Çaprazbağlı poliakrilamid sentez aşaması.....	64
Fotoğraf 5.1: Sentezlenen hidrojellerin deney tüpünde su içerisinde şişmiş fotoğrafları.....	102
Fotoğraf 5.2: Diyaliz torbasında kuru hidrojel.....	103
Fotoğraf 5.3: Gooch Krozesinde şişmiş hidrojel fotoğrafı.....	104
Fotoğraf 5.4: Çay poşeti ile yüzde şişme çalışmalarından fotoğraflar.....	106
Fotoğraf 5.5: Boş çay poşeti.....	107
Fotoğraf 5.6: İnkübatörde bekletilen hidrojeller.....	109
Fotoğraf 5.7: 4.gün sonunda sabit tartıma gelen hidrojellerin kütle ölçümleri....	109
Fotoğraf 5.8: Hidrojellerin element analiz ekranı.....	142

SEMBOL LİSTESİ

%S	:	Yüzde şişme oranı
AA	:	Akrilamid
AA-co-MAN	:	Akrilamid maleik anhidrit kopolimeri
BPO	:	Benzoilperoksit (Radikal başlatıcı)
Ç[AA-co-MAN]	:	Çapraz bağlı Akrilamid maleik anhidrit kopolimeri
ÇKOP	:	Çapraz bağlı Kopolimer (Hidrojel)
ÇPAM	:	Çapraz bağlı poliakrilamid
FTIR-ATR	:	ATR-İnfrared Spektroskopisi
I	:	Radikal Başlatıcı (initiator)
IARC	:	Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
KHF	:	Potasyumhidrojenftalat
KOP	:	Kopolimer (AA ve MA içeren)
M	:	Monomer
MAN	:	Maleik anhidrit
MBA	:	N,N'-metilenbisakrilamid (çapraz bağlayıcı)
PAM	:	Poliakrilamid
PHG	:	pH duyarlı hidrojeller
PVC	:	Polivinil klorür
r	:	Reaktivlik katsayısı
R•	:	Radikal
Wi	:	Kuru Hidrojel Kütlesi
Ws	:	Şişmiş Hidrojel kütlesi

ÖNSÖZ

Doktora çalışmamda değerli bilgilerinden ve tecrübelerinden yararlandığım, çok yönlü ve bütünsel bakış açısı ile hem bilimsel hem de hayat vizyonu kazandığım, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum, maddi ve manevi desteğini her daim hissettiğim kıymetli danışman hocam sayın Prof. Dr. Hilmi NAMLI'ya katkılarından dolayı sonsuz teşekkür ediyorum.

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesi süresince hem teorik hem de deneysel alanda değerli fikirleriyle katkıda bulunan tez izleme komitesi hocalarım sayın Prof. Dr. İzzet Şener ve sayın Prof. Dr. Taner TANRISEVER'e, laboratuvar çalışmalarında bilgi ve tecrübeleri ile maddi ve manevi destek olan sayın Doç. Dr. Onur TURHAN'a çok teşekkür ediyorum.

Laboratuvarında birlikte çalışmaktan keyif aldığım ve aynı zamanda laboratuvar çalışmalarında manevi destek sağlayan yüksek lisans öğrencisi sevgili Ecem AKGÜL'e çok teşekkür ediyorum.

Balıkesir, 2020

İlknur GÖLEN

1. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Son elli yıldan itibaren naylon, plastik, poliester gibi isimlerle karşımıza çıkan polimer maddeler günlük yaşantımızın vazgeçilmez bir parçası olmuşlardır [1]. Doğada lif halinde bulunan yün, doğal ipek, pamuk ve keten türü polimerler giyim amacıyla insanlar tarafından ilk çağlardan bu yana kullanılmaktadır. Doğadaki en bol polimer olan selüloz (ağaçlar, bitkiler) insanların kullandığı ilk polimerler arasındadır. Proteinler, nişasta, selüloz, doğal kauçuk, reçine vb. bileşikler doğal kaynaklı polimerlere örnektir. Sentetik polimerlere örnek olarak; plastikler, fiberler, elastomerler ve yapıştırıcılar verilebilir. İlk geliştirilen polimerlerden biri olan naylon suni ipeğe benzer; elbise, halat ve yelken yapımında kullanılır. Flor içeren polimer Teflon (politetrafloroetilen) yapışmayan tavalarda ve fırın tepsilerinde kullanılır. Polivinil klorür (PVC) gıda ambalajlarında, hortumlarda ve yer döşemelerinde kullanılır. Bütün olarak düşünüldüğünde polimer endüstrisi büyük bir endüstridir.

Polimer zincirini oluşturan monomerlerin özellikleri ve zincirlerin birbirleriyle olan etkileşimleri polimerik malzemenin özelliklerini belirlemektedir. Polimerlerin fiziksel özellikleri mol kütleleri ile ilişkilidir. Bu nedenle polimerlerden beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir mol kütlelerine sahip olmaları gerekir. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse bu tip polimerler *oligomer* olarak adlandırılır.

Polimerlerin bu kadar geniş kullanım alanına sahip olmalarının nedeni; yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması ve ekonomik açıdan ucuz olarak elde edilmelerinden kaynaklanır.

Polimerlerin genel özellikleri şu şekilde özetlenebilir;

- ✓ Hafiftirler
- ✓ Korozyona dayanıklıdırlar. (Su çözücüsüne karşı, organik çözücülerden etkilenirler)
- ✓ Yalıtıcıdırlar (iletken polimerlerde elde edilebilir)
- ✓ Yüksek sıcaklıklarda kullanım için uygun değildirler. (Isı dayanımlı kompozit polimerlerde elde edilebilir)

Polimer maddelerin tarihsel gelişimini 1920'de Staudinger'in bilimsel anlamda ortaya koymasından önceki ve sonraki gelişmeler olarak incelemek yerinde olacaktır. 1770'te

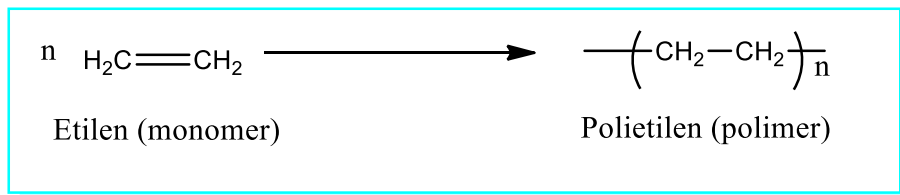
kauçuk anlamına gelen ‘rubber’ kelimesi; ilk defa Priestley tarafından, doğal kauçuğun kurşun kalem yazılarını silmesi üzerine “to rub out” tan türetilerek silici anlamında kullanılmıştır. 1920’de Staudinger’in makro molekül hipotezinden sonra sentetik polimerler üzerindeki çalışmalar hızla gelişmiştir [1].

1.1 Polimerlerin Tanımlanması ve Sınıflandırılması

Polimerler sanayide ve gündelik yaşamda çok geniş uygulama alanlarına sahip oldukları için değişik yapılar ve özellikler gösterirler. Bu nedenle polimerler için çeşitli tanımlanma ve sınıflandırılmalar mevcuttur. Aşağıda bunların bazılarından kısaca bahsedilecektir.

1.1.1 Polimerlerin Tanımlanması

Polimerler, monomer adı verilen çok sayıdaki küçük moleküllerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşturdukları yüksek molekül kütleli makromoleküllerdir. Bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce, on binlerce hatta daha fazla sayıda monomer molekülü bulunabilir. **Monomer** adı verilen küçük moleküller uygun koşullarda **polimerleşme (polimerizasyon) tepkimeleri** sonucu birbirleriyle kovalent bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşürler. Örnek olarak, etilen monomerinin polimerleşmesi ve polietilen oluşumu Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1: Etilen molekülünün (monomer) ve polietilenin (polimer) gösterimi.

Monomer ve yinelenen birim: Poli(etilen) formülünde, parantez içerisinde yer alan yapı, ‘**yinelenen birim**’ veya ‘**mer**’ olarak tanımlanır; parantez dışında yer alan **-n-** harfi ise bir tek polimer molekülünün içerdiği ortalama yinelenen birim sayısını gösterir. Monomer, tek bir yinelenen birimi (mer) belirten bir kavramdır ve yapısal olarak da yinelenen birimle özdeş olmalıdır. Zincir polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerde, yinelenen birimin ve

monomerin yapısı birbirlerinden yalnızca çift-tek bağ farkıyla ayrılır. Monomer yapısıyla karşılaştırıldığında yinelenen birimde bir atom ya da molekül kaybı söz konusu değildir [2].

1.1.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler göstermeleri nedeniyle farklı kriterlere göre sınıflandırılabilir [3]. Aşağıda polimerlerin sınıflandırma kriterleri verilmiştir.

- a) Molekül ağırlıklarına göre (oligomer ve makromolekül)
- b) Doğada bulunup bulunmamasına göre (doğal, sentetik ve yarı sentetik)
- c) Organik ya da anorganik olmalarına göre
- d) Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre (termoplastikler, elastomerler ve termosetler)
- e) Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (Düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf polimerler)
- f) Monomer çeşitlerine göre (homopolimer, kopolimer)
- g) Sentezlenme şekillerine göre (katılma ve kondenzasyon)

1.1.3 Polimerlerin Monomer Çeşitlerine Göre Sınıflandırılması

Polimerler monomer çeşitlerine göre homopolimer ve kopolimer olmak üzere 2 şekilde sınıflandırılır [4].

Homopolimer: Tek çeşit monomerin polimerleştirilmesiyle elde edilen polimerlerdir.

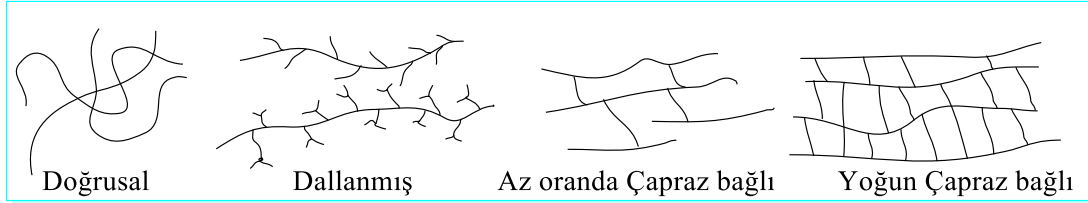
-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- veya -B-B-B-B-B-B-B-B-B-

Kopolimer: İki veya daha fazla çeşit monomerin polimerleştirilmesiyle elde edilen polimerlerdir. Kopolimerler monomerlerin diziliş sırasına göre sınıflandırılabilir.

- 1) Alternatif kopolimer -A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-
- 2) Blok kopolimer -A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-
- 3) Rastgele kopolimer -A-B-B-A-B-A-A-A-B-A-
- 4) Graft kopolimer
-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-
|
B-B-B-B-B-B-

1.1.4 Polimerlerin Zincirin Kimyasal ve Fiziksel Yapısına Göre Sınıflandırılması

Polimerler zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre düz, dallanmış, çapraz bağlı olarak sınıflandırılır (Şekil 1.2). Çapraz bağ yoğunluğunun fazla olması ağ-yapılı polimerleri oluşturur.



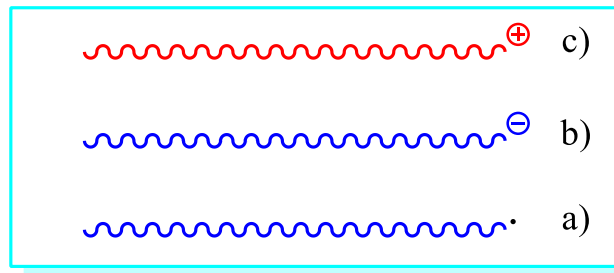
Şekil 1.2: (a) Düz, (b) Dallanmış, (c) Çapraz bağlı molekül yapılarının şematik gösterimi.

1.1.5 Polimerlerin Sentezlenme Şekillerine Göre Sınıflandırılması

Monomer molekülleri polimerleşme (polimerizasyon) tepkimeleri sonucu polimerlere dönüşür. Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemlerin mekanizmaları göz önüne alınarak temelde katılma polimerizasyonu (zincir polimerizasyonu) ve basamaklı polimerizasyon (kondensasyon polimerizasyonu) olmak üzere ikiye ayrılır.

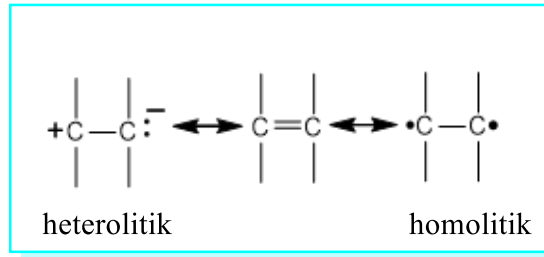
1.1.5.1 Katılma (zincir) polimerizasyonu:

Zincir reaksiyonları monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine katılmaları ile oluşur. Bu katılma zincir taşıyıcılar sayesinde gerçekleşir. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikallerin başlangıcı genel olarak, katalizör ya da başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur [4].



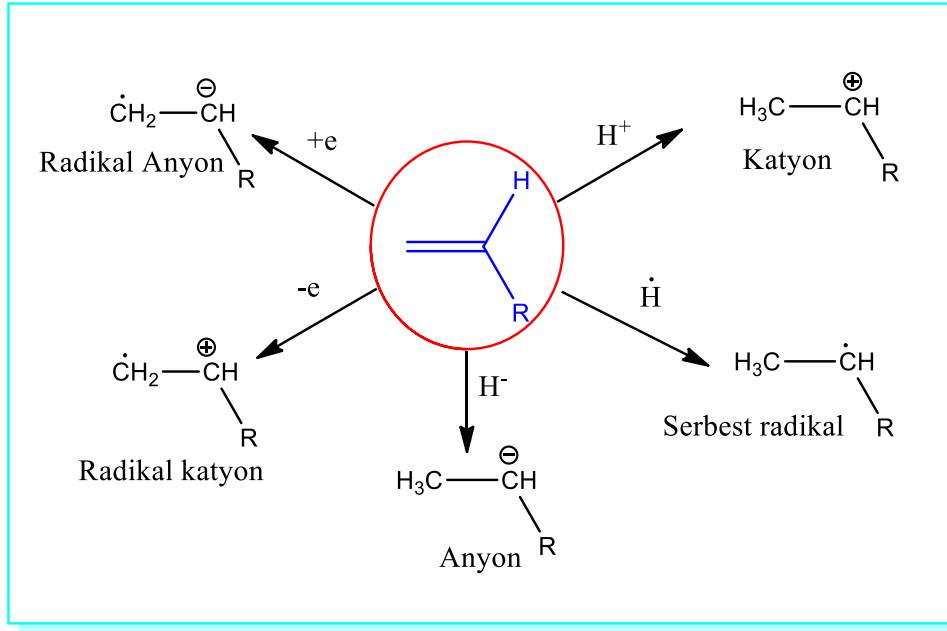
Şekil 1.3: Katılma polimerleşmesindeki radikalik, anyonik ve katyonik zincir taşıyıcılar.

Katılma polimerizasyonu için en uygun monomerler doymamış yapıda olan vinil bileşikleridir ($\text{CH}_2=\text{CHR}$). Çift bağ içeren bu bileşikler, π (pi) bağlarının özelliği nedeniyle, **serbest radikalik başlatıcılarla** ya da **iyonik başlatıcılarla** kolayca etkileşerek polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler verirler. Zincir büyümesi, aktif merkezlerin nötralleşmesine neden olan sonlanma tepkimeleriyle son bulur. Katılma polimerizasyonu, diğer zincir tepkimeleri gibi **başlama, büyüme ve sonlanma adımlarını** izler. Başlatıcı türünün seçimi monomerin kimyasal yapısıyla yakından ilişkilidir. Başlatıcının etkisiyle π -bağı homolitik ya da heterolitik açılmaya uğrayabilir [2].



Şekil 1.4: π (pi) bağının homolitik ve heterolitik parçalanması.

Vinil monomerindeki süstitüe R- grupları π -bağının açılma biçiminde belirleyici rol oynar. Çift bağ üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltan siyano ve karbonil (ester, keton, asit veya aldehit) gibi elektron-çekici gruplar **anyonik** başlatıcıların etkisini kolaylaştırır. Benzer şekilde alkenil, alkoksi, 1,1-dialkil, fenil grupları gibi elektron itici gruplar, C=C bağındaki elektron yoğunluğunu arttırarak **katyonik** başlatıcıların etkisini kolaylaştırır. Elektriksel nötrallikten dolayı serbest radikaller seçici değildir ve karbon-karbon çift bağıyla kolayca etkileşirler. Bu nedenle çoğu vinil monomeri **radikalik (R•)** başlatıcılar kullanılarak polimerleştirilebilir. (Radikal **R•**: Eşleşmemiş bir veya birden fazla elektron bulunduran bir kimyasal tür (Şekil 1.5). Eşleşmemiş Radikal karakterli aktif merkezin rezonans kararlılığı da çoğu süstitüent tarafından kolayca sağlanır [2].



Şekil 1.5: Vinil monomerinden oluşabilecek araürünler.

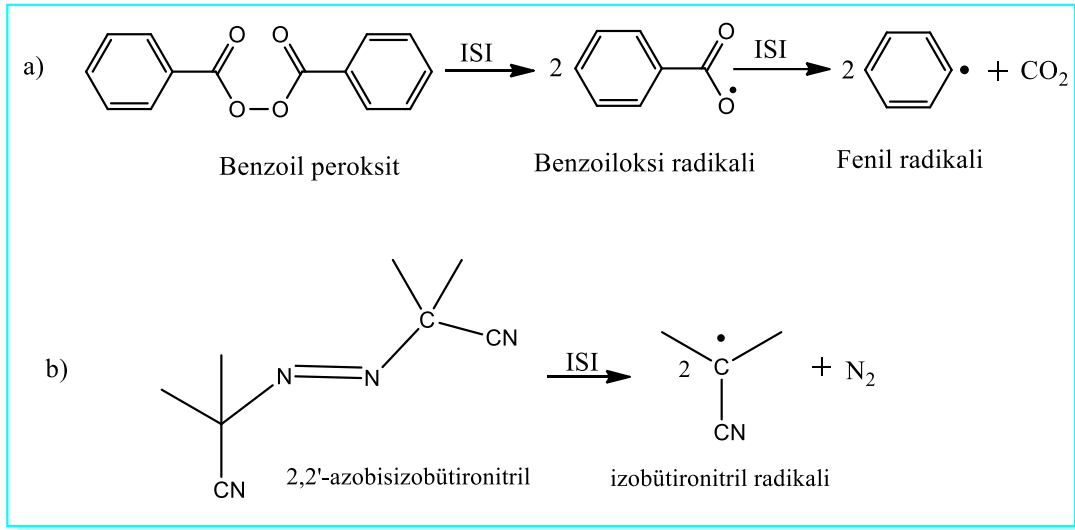
Vinil polimerizasyonunun bir zincir mekanizması üzerinden yürüdüğü 1920 yıllarında Staudinger tarafından ortaya atılmış olmakla beraber, bu konuda yoğun çalışmalar 1935 yıllarında yapılmıştır. Flory (1937), vinil polimerizasyonunun kinetiği üzerindeki incelemeleri ile, radikal polimerizasyonunun, başlama, büyüme ve sonlanma aşamalarını gerektiren tipik bir zincir reaksiyonu olduğunu göstermiştir [4].

Polimerleşmeyi başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak ya da bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilmektedir (Tablo 1.1) [5].

Tablo 1.1: Radikalik polimerleşmesinin başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler.

Kimyasal Maddeler	Fiziksel Etkenler
Organik peroksit veya hidroperoksitler	Isı
Azo Bileşikleri	Işık ve UV-ışınları
Redoks başlatıcılar	Yüksek enerjili ışınlar
Organometalik bileşikler	Elektrokimyasal yöntem

Organik azo bileşikleri AIBN (2,2'-azobisisobütironitril) ve peroksitler BPO (benzoil peroksit) yaygın olarak kullanılan başlatıcılardır ve ısı etkisiyle kolayca radikal verecek şekilde parçalanırlar [2].



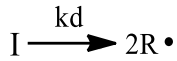
Şekil 1.6: (a) Benzoil peroksitin, (b) 2,2'-azobisisobütironitrilin ısı homolitik parçalanması.

Radikalik katılma polimerizasyonu mekanizması:

Radikalik katılma polimerizasyonu diğer zincir tepkimeleri gibi başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerler.

Başlama:

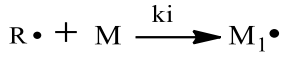
Öncelikle başlatıcılar (I) çeşitli yollarla parçalanarak serbest radikalleri oluşturur. Başlatıcı olarak kullanılan (I) (initiator) maddesinden meydana gelen radikal R• (radical) ile gösterilir (Denklem .1.1).



Denklem 1.1

Eşitlikte başlatıcının homolitik ayrışması ile bir çift radikalın meydana geldiği açıktır. Burada “kd” başlatıcının ayrışma reaksiyonunun hız sabitidir.

Serbest radikaller monomerlerin bulunduğu bir ortamda üretilirse, başlama reaksiyonu R• radikaline ilk monomer molekülünün katılması ile zincir başlatıcı M₁• radikalinin oluşmasını sağlar (Denklem 1.2)

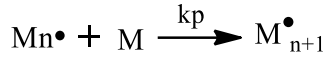
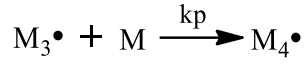
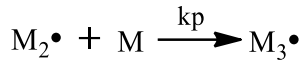
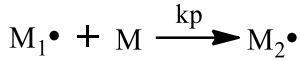


Denklem 1.2

M bir monomer molekülünü, $M_1\cdot$ monomer molekülünün radikalini ve k_i ise başlama basamağının hız sabitini gösterir.

Büyüme:

Başlama basamağında meydana gelen zincir radikali ($M_1\cdot$) yeni monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Çoğalma reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Zincirlerin büyümesi,



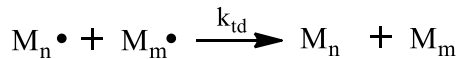
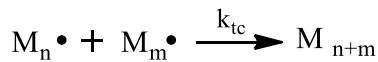
Denklem 1.3

reaksiyon denklemleri ile gösterilebilir. Burada k_p çoğalma reaksiyonunun hız sabitidir (Denklem 1.3) Zincirin büyümesine ve yüksek polimerin oluşmasına yol açan çoğalma reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler.

Sonlanma:

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektron-çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilim vardır. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirlerini yok etmesi biçiminde belirir.

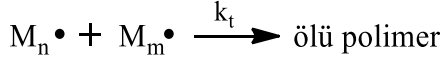
Sonlanma reaksiyonları genel olarak,



Denklem 1.4

reaksiyon denklemleri ile gösterilir (Denklem 1.4). Burada k_{tc} ve k_{td} karşılıklı olarak, birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma reaksiyonlarının hız sabitlerini gösterir.

Sonlanma basamağı (Denklem 1.5),

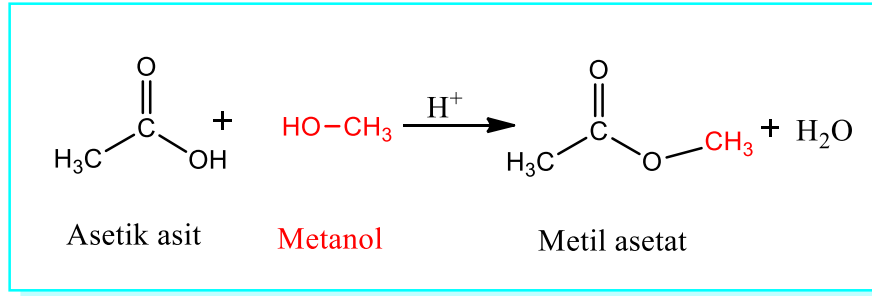


Denklem 1.5

Denklem 1.5 reaksiyonu ile sonlanmayı topluca göstererek de yazılabilir. O halde $k_t = k_{tc} + k_{td}$ sonlanma reaksiyonunun hız sabitidir. Ölü polimer, terimi, çoğalan radikalde büyümenin sona erdiğini belirtir. Sonlanma hız sabitlerinin değerleri çoğalma hız sabitlerinden çok büyüktür. k_t değerleri k_p lere göre çok büyük olmakla beraber polimer zincirin büyümesi önlenemez. Çünkü sistemde bulunan radikal türlerinin konsantrasyonu çok düşüktür, ayrıca polimerizasyon hızı k_t ' nin karekökü ile orantılıdır [4].

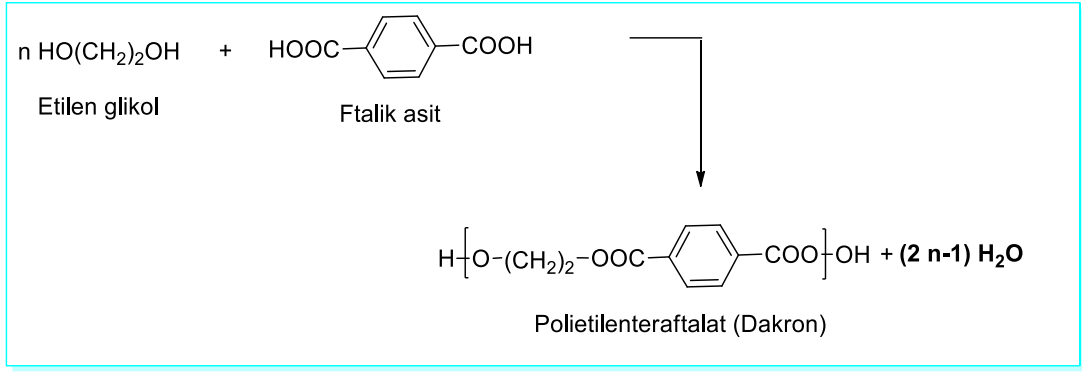
1.1.5.2 Basamaklı (kondenzasyon) Polimerizasyon:

Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon en az iki ya da daha fazla sayıda aynı ya da farklı fonksiyonel grup içeren monomerlerin polimerleşme tepkimesidir. Monofonksiyonel (Şekil 1.7) veya bifonksiyonel gruplar içeren moleküllerin kondenzasyon tepkimeleri sonucu elde edilen üründe fonksiyonel grup kalmadığı için ileri tepkime söz konusu değildir bu nedenle uzun polimer zincirleri elde edilemez.



Şekil 1.7: Monofonksiyonel asetik asit ile metanolün kondenzasyon tepkimesi.

Kondenzasyon polimerleşmesinde -OH, -COOH, -NH₂ gibi bifonksiyonel gruplar bulunduran çıkış maddeleri kullanılır. Polimerleşme sırasında H₂O, HCl, CO₂, NH₃, CH₃OH vb. gibi küçük bir molekül yapıdan ayrılır [2] (Şekil 1.8).



Şekil 1.8: Etilen glikol ile ftalik asitin kondenzasyon polimerleşmesi.

Basamaklı polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimerlere kondenzasyon polimerleri adı verilir. Kondenzasyon polimerleri yinelenen birim içerisinde yer alan karakteristik bağların türüne göre poliesterler, poliamitler, poliüretanlar, poliasetaller gibi bazı temel gruplara ayrılırlar. Katılma polimerizasyonuna göre kondenzasyon polimerizasyonu daha zor koşullarda ilerler (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) [2].

Radikalik katılma polimerizasyonları yürütüldükleri sistemlerin fiziksel durumuna göre homojen polimerizasyon sistemleri ve heterojen polimerizasyon sistemleri olmak üzere iki ana grup altında toplanabilirler [2].

1.2 Polimerizasyon Sistemleri

Başlangıç polimer karışımının homojen ya da heterojen oluşuna göre polimerizasyon sistemleri homojen ya da heterojen olarak iki sınıfta incelenebilir. Bazı homojen sistemlerde, polimerizasyon reaksiyonunun ilerlemesi ile oluşan polimerin reaksiyon ortamında çözünmediği ve heterojen bir sistemin olduğu durumlar ya da tam tersi olan sistemler gözlemlenebilir [2].

1.2.1 Homojen Polimerizasyon Sistemleri

Homojen polimerizasyon sistemlerinde monomer, başlatıcı ve polimer birlikte bir çözelti halindedir ve sistem tek fazlıdır. Homojen polimerizasyon sistemleri; bulk (kütle) ve çözelti polimerizasyonudur [2].

Bulk (Kütle) Polimerizasyonu:

Homojen polimerizasyon sistemleri daha çok laboratuarlarda kullanılır. Blok polimerizasyonu monomerlerin doğrudan doğruya veya pek az katkı maddeleri ile polimerizasyonuna dayanır. Yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı çok düşük olduğu için polimerik ürünün ayrılması oldukça kolaydır. Kütle polimerizasyonun da çözücü kullanılmadığı için, çözücünün polimerden uzaklaştırılması ya da geri kazanılması gibi ekonomik dezavantajlar söz konusu değildir. Genellikle basamaklı polimerizasyon tepkimeleri için uygun olduğu söylenebilir. Çünkü bu tür polimerizasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimer reaksiyonun en son aşamalarında oluşur. Bunun sonucu olarak, polimerizasyon süresince ortamın viskozitesi oldukça düşük kalır ve reaksiyona giren maddelerin karıştırılması kolayca sağlanabilir.

Radikal polimerizasyonlarında kütle polimerizasyonunu denetlemek güçtür. Çünkü bu tür reaksiyonlar oldukça ekzotermiktir. Ayrıca viskozitenin artışı karıştırmayı güçleştirir.

Kütle polimerizasyonu yöntemi, etilen, stiren ve metil metakrilat gibi en önemli monomerlerin endüstriyel ölçülerde polimerizasyonunda reaksiyon koşullarının denetlenmesi ile uygulanmaktadır [2].

Çözelti Polimerizasyonu:

Monomerler inert bir çözücü ortamında polimerleştirilir. Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve polimerleşme ortamında daha homojen ve daha etkin bir ısı transferi yapılır. Her ne kadar inert çözücü denilse de, çözelti polimerizasyonunda çözücü zincir transferi en önemli sorundur. Bu nedenle zincir transfer sabiti küçük çözücüler seçilmelidir. Ayrıca, zincir transfer sabiti küçük çözücülerin polimerizasyon hızını ve elde edilen polimerin yapısını etkilediği durumlar da olabilmektedir.

Çözücünün polimerizasyon sonunda ortamdaki uzaklaştırılması gerektiği için çözücü seçerken kaynama noktası da dikkate alınmalıdır. Vinil asetat, akrilamid, akrilonitril ve akrilik asit esterleri çözelti polimerizasyonu yöntemi ile polimerleştirilir [2].

1.2.2 Heterojen Polimerizasyon Sistemleri

Bu tür polimerizasyon teknikleri endüstride daha sık kullanılır. Heterojen polimerizasyon sistemleri; süspansiyon, emülsiyon ve çökelti polimerizasyonudur [2].

Süspansiyon Polimerizasyonu:

Süspansiyon polimerizasyonu sulu ortamda gerçekleşir. Suda çözünmeyen bir monomer (ya da monomerler) karıştırma hızı ve diğer koşullara bağlı olarak çapı 10 µm -10 mm arasında değişen küçük damlalar halinde ortamda dağıtılır.

Ayrıca, damlaların birleşmesini önlemek amacıyla ortama uygun stabilizatörler katılır. Stabilizör olarak; jelatin, metil selüloz, poli(vinil) alkol gibi suda çözünür organik polimerler, elektrolitler ya da kaolin, magnezyum silikatlar, alüminyum hidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılır.

Başlatıcı olarak suda çözünmeyen monomerde çözünebilir (benzoil peroksit gibi) organik bileşikler kullanılır. Polimerizasyon doğrudan monomer damlaları içerisinde başlayacağı için, her bir monomer damlası kütle polimerizasyonunun ilerlediği küçük birimleri oluşturur. Kinetik açıdan süspansiyon polimerizasyonu kütle polimerizasyonuna benzer.

Isı denetimi oldukça kolaydır. Polimerizasyon sonunda oluşan polimerik tanecikler süzülerek ayrılır. Süspansiyon polimerizasyonu tekniği endüstride metil metakrilat, stiren, vinil asetat, vinil klorür gibi monomerlerin homopolimer veya kopolimerlerinin üretiminde kullanılır.

Emülsiyon Polimerizasyonu:

Emülsiyon yapıcılar yardımı ile su içinde çok ince dağıtılmış monomerlerin polimerleştirilmesi yöntemidir. Endüstriyel boyuttaki üretim 1940'lı yıllarda stiren-bütadien kauçuğu (SBR) üretimi ile önem kazanmıştır. Emülsiyon yapıcılar bir ucu suda diğer ucu monomerde çözünebilir kimyasallardır. Suda emülsiyon yapıcı çözünür ve suyu seven kısımlar içe dönük olarak yan yana dizilerek misel oluştururlar.

Emülsiyon polimerizasyonu ortamında bulunan temel maddeler; su, monomer, misel yapıcı ve başlatıcıdır. Misel yapıcılar, bir ucu hidrofilik diğer ucu hidrofobik karakterde moleküllerdir. Örnek olarak sodyum laurat ve dodesil trimetil amonyum bromür, sürfaktan molekülü vb. verilebilir. Misel çapı, emülsiyon yapıcıya bağlı olarak değişir. Monomer bu

ortama katıldığında, suyun içerisinde damlalar şeklinde dağılır ve misellerin içerisinde çözünerek girer.

Polimerizasyon suda çözünen başlatıcılar ve misel içindeki monomer üzerinden hareket eder. Serbest hareket eden monomer damlaları, miselin içine girerek polimerleşmeyi gerçekleştirir. Polimerizasyon sonunda oluşan polimer taneleri çok ince zerrelere halindedir [6].

Çökelti Polimerizasyonu:

Bir polimer kendi monomerinde veya herhangi bir monomer-çözücü karışımında çözünmediğinde polimer oluşurken çöker. Polimer, küçük küreler halinde ayrılırken zincirin ucunda polimere gömülü aktif bir radikal bulunursa, iki zincir ucunun sonlanma reaksiyonu verme olasılığı çok azalacağı için polimerizasyon hızı büyür. Bu tür polimerizasyon reaksiyonlarına çökelti polimerizasyonu adı verilir. Poliakrilonitrilin polimerleştirilmesi örnek verilebilir. Akrlonitril, redoks başlatıcı sistemleri ile sulu çözeltilerde polimerleştirilir. Poliakrilonitril sulu çözeltilerden ince bir toz halinde çöker [7].

1.3 Kopolimerizasyon ve Kopolimerizasyon Denklemi

Bir polimer zinciri boyunca farklı monomer birimlerinin birlikte yer alması, polimerin bazı özelliklerini geliştirebilir veya polimere yeni özellikler kazandırabilir. Bir ana polimer zinciri üzerinde farklı birimlerin yer alması kopolimerizasyon tepkimeleriyle sağlanır. Farklı monomer birimlerinin zincir içerisindeki diziliş biçimleri rastgele, ard arda, blok ve aşırı kopolimer şeklindedir. Çoğu sentetik ve doğal polimer homopolimer yapısındadır. Kopolimer yapısındaki doğal polimerler arasında proteinler ve nükleik asitler sayılabilir. Akrlonitrilbütadien- stiren (ABS) ve stiren-bütadien kauçuğu (SBR) sentetik kopolimerlere örneklerdir [2].

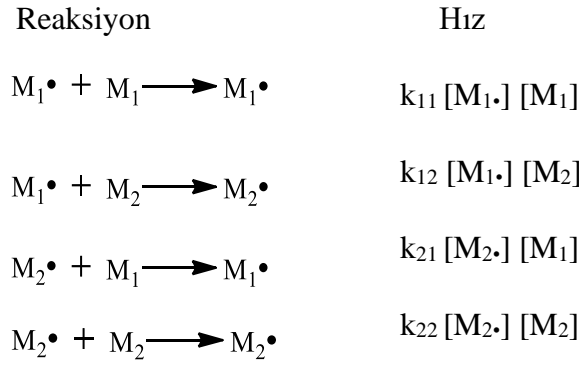
Farklı monomerlerin birlikte polimerizasyonu her zaman kopolimer oluşturmayabilir. Bu nedenle özellikle kimyasal yapının reaktivite üzerindeki etkisini anlamak için monomerlerin kopolimerizasyondaki davranışlarının bilinmesi yararlı olmaktadır. Monomerlerin kopolimerizasyondaki davranışları kopolimerizasyon denklemleri ile açıklanabilir [4].

Kopolimerizasyon Denklemi:

Kopolimerizasyon reaksiyonunun mekanizması üzerindeki ilk çalışmalar kuramsal nitelikte olup 1936 yılında Dostal tarafından yapıldı. Bir kopolimerin bileşimi, monomerlerin homopolimerizasyon hızlarından hesaplanamaz. Kopolimerizasyon reaksiyonlarının kinetiği 1944 yılında Alfrey, Mayo ve Simha ve Wall tarafından bulunmuştur [4].

Kopolimerizasyon reaksiyonunda, büyümekte olan kopolimer zincirinin kimyasal reaktifliği sadece zincirin ucundaki monomer birimine bağlıdır.

M_1 ve M_2 gibi iki farklı monomerin kopolimerizasyonunu ele alalım. Reaksiyon süresince büyümekte olan iki tür radikal bulunacaktır. Bunlar M_1 monomerinden oluşan radikal $M_1\cdot$ ve M_2 monomerinden oluşan $M_2\cdot$ radikalidir. Bu radikallere yeni monomer moleküllerinin katılma hızının sadece radikal zincirinin sonundaki gruba bağlı olduğunu kabul edersek, dört türlü çoğalma reaksiyonu olabileceğini görürüz (Denklem 1.6) [4].



Denklem 1.6

Tepkime hız sabitleri k_{11} ve k_{22} , monomerlerin kendi türlerini kattığı; k_{12} ve k_{21} ise diğer türü kattığı tepkimelerin hız sabitleridir. Deneysel olarak bu hız sabitlerinin zincir uzunluğundan bağımsız olduğu gözlenmiştir [4].

$M_1\cdot$ türündeki radikaller yukarıda verilen üçüncü reaksiyonla (hız sabiti k_{21}) ve ayrıca başlama reaksiyonu ile oluşur. İkinci reaksiyonla (hız sabiti k_{12}) ve radikal sonlanma reaksiyonları ile yok olur. Kararlı halde bu tür radikallerin meydana gelme ve yok olma hızları eşit olacaktır. Zincirler uzun ise, başlama ve sonlanma olayları denklem (1.6) daki denklemlere kıyasla önemini yitireceği için, kararlı- hal oluşumu bağıntısı ile verilebilir (Denklem 1.8).

$$k_{21} [M_2\cdot][M_1] = k_{12}[M_1\cdot][M_2]$$

Denklem 1.7

Aynı denklem kararlı-hal oluşunun $M_2\bullet$ radikallerine uygulanması ile de edilebilir. M_1 ve M_2 monomerlerinin harcanma hızları için,

$$-d[M_1]/dt = k_{11} [M_1\bullet][M_1] + k_{21} [M_2\bullet][M_1]$$

Denklem 1.8

$$-d[M_2]/dt = k_{12} [M_1\bullet][M_2] + k_{22} [M_2\bullet][M_2]$$

Denklem 1.9

yazılabilir. Denklem 1.8 ve Denklem 1.9 bölmek ve radikal konsantrasyonlarından birini denklem (1.7) ile götürmekle,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

Denklem 1.10

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

Denklem 1.11

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Denklem 1.12

Denklem 1.10 elde edilir.

Denklem 1.10 kopolimerizasyon denklemi ya da kopolimer bileşim denklemi olarak adlandırılır. Bu denklemin çıkartılmasında kararlı-hal yaklaşımından yararlanılmıştır [4].

Denklemlerdeki r_1 ve r_2 parametreleri monomer reaktiflik oranlarıdır. Farklı tür monomerlerin kopolimerizasyonunda monomerlerin kimyasal yapılarının farklı olmasından dolayı monomerlerin reaksiyona girme istekleri farklıdır. Bu durum monomerler için ‘monomer reaktiflik’ kavramını ortaya çıkarmıştır [4].

Monomer Reaktiflik Oranları ve Kopolimerizasyon Çeşitleri

Kopolimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden biri de monomerlerin reaktiflik oranlarıdır. Monomerlerin reaktiflik oranları kopolimerin bileşiminin nasıl olacağı hakkında bilgi vermektedir [8].

Monomerlerin Reaktiflik Oranı: Bir kopolimer reaksiyonunda oluşan bir monomer radikalinin kendi monomerine katılma hız sabitinin diğer monomer türüne katılma hız sabitine oranını gösterir.

Kopolimerizasyon denkleminin denklem 1.10un sol tarafındaki $d[M_1]/d[M_2]$ terimi, reaksiyona girmemiş bulunan monomerlerin oranı $[M_1]/[M_2]$ olduğunda, meydana gelen polimere giren iki monomerin oranını gösterir. Genel olarak bu iki oran birbirinden farklıdır. Bu nedenle polimerizasyonun ilerlemesi ile reaksiyona girmeyen monomerlerin oranı değişir ve sonuç olarak da meydana gelen kopolimerin bileşimi sürekli bir değişme gösterir [4].

Monomer reaktivlik oranı;

1) $r_1 > 1$ ise verilen $M_1\bullet$ radikali kendi monomeri M_1 e katılmayı tercih eder. Bu durumda elde edilen kopolimer M_1 monomerince daha zengindir.

2) $r_1 < 1$ ise verilen $M_1\bullet$ radikali diğer monomere M_2 ye katılmayı tercih eder. Bu durumda elde edilen kopolimer M_1 monomerince daha fakirdir.

Monomer reaktivlik oranları (r_1 ve r_2) için 4 farklı durum söz konusudur [4].

a) $r_1=r_2=1$ ($r_1.r_2=1$) ise ideal kopolimerler oluşur. İyonik kopolimerizasyonların çoğu (anyonik ve katyonik) ideal sistemlerin davranışlarını gösterir. İyonik kopolimerizasyon sistemlerinde r_1 ve r_2 değerleri genellikle birbirinden çok farklı olduklarından bu tür kopolimerizasyon reaksiyonları uygulamada pek önemli bir yer tutmaz.

b) $r_1 = r_2 = 0$ ($r_1.r_2=0$) ise seçenekli kopolimerler oluşur. Bu durumda, büyümekte olan her radikal özellikle diğer monomerle reaksiyona girmek ister. Monomer moleküllerinin kopolimer zincirine girmesi, başlangıç bileşimine bağlı değildir. Birçok radikal kopolimerizasyonlarının bu tür ürün verdiği görülmüştür.

Monomer karışımlarının çoğu ideal ve seçenekli kopolimerizasyon arasında değişen bir davranış gösterirler. Bir başka deyişle reaktivlik parametreleri arasındaki bağıntı $0 < r_1.r_2 < 1$ olur. $r_1.r_2$ çarpımı birden sıfıra doğru küçüldükçe seçenekli kopolimer oluşturma eğilimi artar. Bu durumda her iki bileşeni de içeren kopolimerler oluşur.

Monomerlerden birinin reaktivliği diğer monomerden çok daha büyükse, ilk önce oluşan kopolimer başlıca reaktivliği büyük monomeri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe bu monomer harcanacağı için daha sonra oluşan kopolimerde reaktivliği düşük olan monomerin fazlası bulunur. (Stiren ve vinil asetat monomerleri)

c) $r_1 < 1$ ve $r_2 < 1$ ise seçenekli azeotropik kopolimer bileşimi oluşur.

d) $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ ise blok kopolimerler oluşur. Blok kopolimer verme eğilimi sınırlı sayıdaki kopolimerizasyon sistemlerinde gözlemlenmiş olup koordinasyon katalizörleri ile başlatılan reaksiyonlarda elde edilmiştir.

r_1 ve r_2 'nin her ikisi de birden çok büyük değerler alırsa, her iki monomer, aynı zamanda, homopolimerler vererek polimerleşir.

Radikalik Kopolimerizasyonlarda Reaktivlik

Radikalik kopolimerizasyonunda monomer reaktivlik oranları, başlama ve sonlanma reaksiyonlarında etkilenmez, ayrıca reaksiyon ortamına da bağlı değildir.

Monomer reaktivlik parametreleri üzerine sıcaklığın etkisi pek önemli değildir. Monomer reaktivlik oranı, iki çoğalma hız sabiti arasındaki orana eşit olduğundan, r 'nin sıcaklıkla değişimi bu reaksiyonların aktivasyon enerjileri arasındaki farka bağlıdır. Radikal büyüme reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri göreceli olarak küçük olup bu tür reaksiyonların aktivasyon enerjileri arasındaki farklar da önemli değildir. r değerlerinin birden çok farklı olduğu sistemlerde sıcaklık etkisi önem kazanabilir.

Monomer reaktivlik oranlarına basıncın etkisini gösteren pek fazla deneysel sonuç yoktur. Monomer reaktivliğine etki eden faktörler; rezonans, sterik engellerin etkisi, polar etkiler ve kopolimer zincirindeki birimlerin değişmesi şeklinde sınıflandırılabilir [4].

1.4 Kopolimerlerin Karakterizasyonu ve Kopolimer İçerisindeki Monomerlerin Oranlarının Belirlenmesi

Sentezlenen kopolimerlerin yapılarının ve kopolimer içerisindeki tekrarlanan birimdeki monomer oranlarının belirlenmesi kopolimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini ortaya çıkarmaktadır. Bu durum istenilen fiziksel ve kimyasal özellikte kopolimer sentezlenmesine de imkân sağlamaktadır.

Kopolimerlerin Karakterizasyonu

Kopolimerlerin karakterizasyonun belirlenmesinde birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Çoğunlukla uygulanan yöntemler; FTIR, UV-vis, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$, elementel analiz, DTA, TGA, DSC, GPC, SEM, X-RD olarak sıralanabilir [9]. Genel olarak uygulanan bu yöntemlerin dışında farklı olarak boyut dışlama kromatografisi (SEC) ve MALDI TOF kütle spektroskopisi de kullanılmaktadır [7].

Bu çalışmada sentezlenen kopolimerlerin hidrojel özellikleri araştırıldığı için FTIR spektroskopisi dışında bu analiz yöntemlerinin çoğuna ihtiyaç duyulmamıştır.

Kopolimer İçerisindeki Monomer Oranlarının Belirlenmesi

Son yıllarda, literatürde büyük mol kütleli polimerlerde bulunan reaktif fonksiyonel grupların miktarını belirleyebilmek için birçok nicel analiz yöntemi geliştirildiği bildirilmektedir. Bu analiz yöntemleri; fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), nükleer manyetik rezonans (NMR) [7] [10] [9] , elemental analiz [11], gaz kromatografisi (GC) ve titrasyon teknikleridir [12] [13]. Polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliğine göre belirlenen ve kullanılan titrasyon yöntemleri asit-baz [14], potansiyometrik [12] [15] [16], kondüktometrik [12] ve viskozimetrik [14] yöntemlerdir. Sentezlenen kopolimerin fiziksel ve kimyasal özelliğine göre uygun analitik metotlar tercih edilmektedir.

Polimerlerin Şişme ve Çözünme Davranışları

Genelde polimerler "benzer benzeri çözer" kuralına uyacak şekilde fiziksel ve kimyasal özellikleri kendilerine yakın olan çözücülerde çözünürler.

Polimerlerin çözünmesi iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada çözücü moleküllerinin polimer içerisine difüzyonu sonucu, polimer şişmiş jel yapısına geçer. Doğrusal, dallanmış ve az oranda çapraz bağ içeren bütün polimerlerde daha sonra gerçek çözelti versin ya da vermesin bu ilk aşama gözlenir.

İkinci aşama da ise şişmiş jel gerçek bir çözelti verecek şekilde dağılır. Yoğun çapraz bağ içeren polimerlerde ikinci aşama gözlenmez ve bu tür polimerler hiçbir çözücüde tam olarak çözünmezler [2].

Yoğun çapraz bağ içeren polimerler 3 boyutlu ağ yapısına sahip, suda çözünmeyen ancak hidrofilik yapıları nedeniyle suyu içlerine alarak şişebilen polimerik ağlardır. Bu polimerik ağlara **hidrojel** adı verilir. Hidrojellerin su absorbe etme yeteneği, polimer omurgasına bağlı hidrofilik fonksiyonel gruplardan kaynaklanırken, çözünme direnci, ağ zincirleri arasındaki çapraz bağlantılardan kaynaklanır [17].

Hidrojeller, kendilerine özgü özellikleri ve geniş uygulama alanları nedeniyle en çok gelecek vaat eden materyallerden biri olarak kabul edilir [18].

2. HİDROJELLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Hidrojel terimi ‘hidro’ ve ‘jel’ kelimelerinin bir araya gelmesi ile oluşan sulu jel anlamına gelir [19]. Hidrojeller, büyük miktarlarda su veya biyolojik sıvıları emebilen ve polimerik [20] zincirler arasında su tutabilen çapraz bağlı 3 boyutlu hidrofilik polimerik ağlardır [21]. İnsan vücudunun en büyük bileşeni su olduğuna göre, büyük miktarlarda su emebilen bir hidrojel, biyomedikal amaçlar için çok büyük bir öneme sahiptir [22].

Hidrojeller, yüksek su tutma kapasitesi, yumuşaklık, esneklik ve biyouyumluluk gibi benzersiz özellikleri nedeniyle birçok alanda çok popüler hale gelmiştir [21].

Doğal hidrojeller, dokularda, tendonlarda, böbrek zarlarında, kan damarlarında vb. bulunabilir. Ayrıca mide, bağırsak ve akciğerlerin yüzeyinde de bulunurlar. Son yıllarda çok çeşitli uygulamalar için birçok sentetik hidrojel geliştirilmiştir [23].

İlk olarak sentetik hidrojeller, 1954 yılında Wichterle and Lim tarafından sentezlenmiştir. Hidrojel teknolojileri; hijyenik ürünler, tarım, ilaç dağıtım sistemleri, sızdırmazlık, kömür suyu giderme, suni kar, gıda katkı maddeleri, farmasötikler, doku mühendisliğinde biyomedikal uygulamalar ve koruyucu ilaçlar, teşhis, yara sargısı, biyomoleküllerin ve hücrelerin ayrılması ve biyolojik yapışmaları düzenleyen bariyer malzemelerinde ve biyosensör alanlarında uygulanabilir [24].

Hidrojeller, sıvı ve katı hal arasındaki ara durumlarından dolayı ayrıcalıklı özelliklere sahiptir [25]. Sıradan bir emici hidrojel, kuru ağırlığının gramı başına 10 g (10/1g) kadar saf su emebilir. Bir hidrojel kuru ağırlığının gramı başına 10 gramdan daha fazla su emebiliyorsa böyle hidrojellere süper emiciler (SAP) adı verilir. Hidrojeller kimyasal olarak kararlı olabilir, bozulabilir ve sonunda parçalanabilir veya çözünebilirler [26].

Hidrojellerde ağın hidrofilikliği, polimer omurgasında veya yan zincirlerde bulunan hidroksilik (-OH), karboksilik (-COOH), sekonder amit (CONH), primer amit (CONH₂), ve sülfonik (-SO₃H) vb. hidrofilik grupların varlığından kaynaklanmaktadır [27]. Bu gruplar kılcallık ve osmotik basınç etkisiyle ağın içine suyu alırlar [28].

Hidrojellerin Faydaları ve Sınırlamaları

Hidrojellerin faydaları; [29]

- a) Biyouyumluluk
- b) Vücut sıcaklığında jelleşen bir sıvı olarak canlı bir organizmaya enjekte edilebilmesi

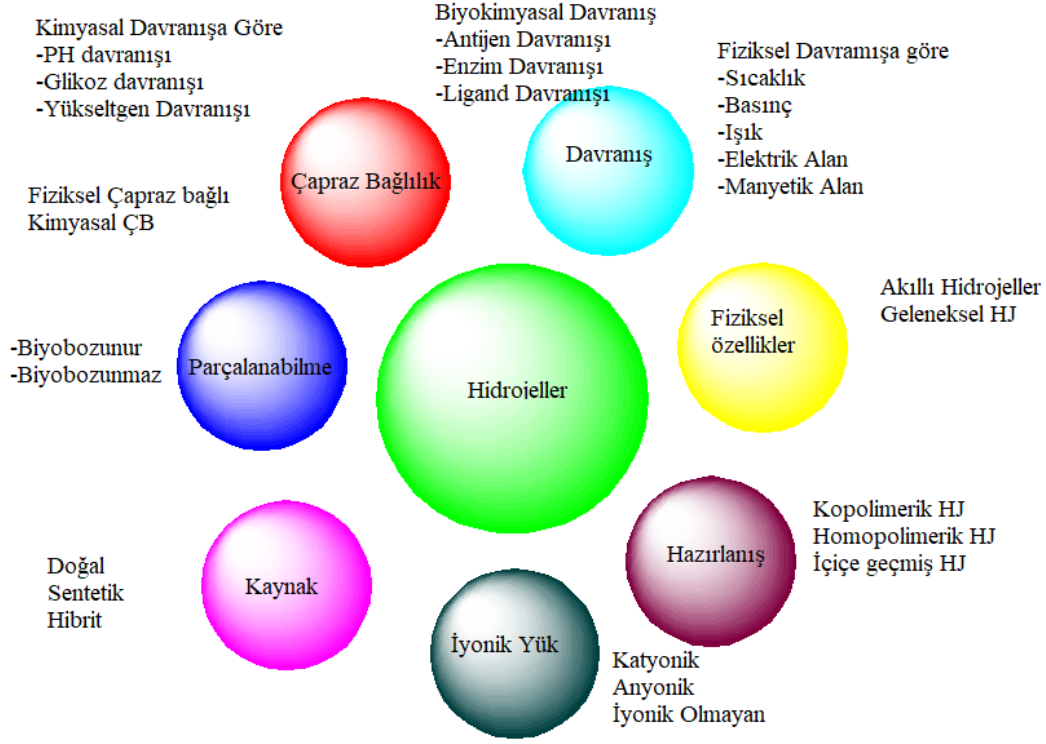
- c) Hücreleri korur
- d) İyi taşıma özellikleri (hücrelerden alınan besin maddeleri veya hücrelerden alınan hücreler gibi)
- e) İlaçların veya besinlerin zamanla salınması
- f) Kolay modifiye edilebilmesi
- g) Biyolojik olarak parçalanabilir veya biyo emilebilir.

Hidrojellerin sınırlamaları; [29]

- a) Yüksek fiyat
- b) Düşük mekanik dayanıklılık
- c) İşleme zor olabilir
- d) İlaçlarla / besinlerle yüklenmesi zor
- e) Sterilize etmek zor olabilir
- f) Yapışmazlık

Sentetik hidrojel sistemleri çeşitli polimerizasyon teknikleri kullanılarak veya mevcut polimerlerin dönüştürülmesiyle geliştirilmiştir. Sentez, çözelti içerisinde süspansiyon ya da emülsiyon, gaz fazı veya plazma ya da yığın polimerizasyonu ile gerçekleştirilebilir. Her yöntemin; saflık, moleküler ağırlık dağılımı ve ağ homojenliği açısından avantajları veya dezavantajları bulunur [23].

Çeşitli hidrojellerin varlığı, onları tek bir kriter kullanarak sınıflandırmayı zorlaştırır [18]. Hidrojellerin sınıflandırılması fiziksel özelliklerine, şişme yapısına, hazırlama yöntemine, orjinine, iyonik yüklere, kaynağına, biyobozunma oranına ve çapraz bağlanma özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [28].



Şekil 2.1: Hidrojellerin sınıflandırılması.

2.1 Hidrojellerin Sınıflandırılması

A) Kaynağına Göre Hidrojeller

Hidrojeller, kaynağına göre doğal, sentetik ve hibrit olarak 3 gruba ayrılabilir.

Doğal Hidrojeller: Doğal polimerler kullanılarak hazırlanmaktadır. Biyolojik olarak uyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilir olma avantajına sahiptirler ve hücrel aktiviteleri desteklerler. Fakat asıl dezavantajları, yeterli mekanik özelliklere sahip olmamasıdır. Ayrıca patojen de içerebilirler. Bağışıklığı uyandırma ve inflamatuvar yanıtları çağrıştırabilme yeteneklerine sahiptirler [30].

Hibrit Hidrojeller: Farklı polimerler ile birlikte nanopartiküller kullanılarak hazırlanırlar. Hibrit hidrojeller birbirleriyle, nanoyapılarla veya nano parçacıklarla kovalent veya fiziksel olarak çapraz bağlanan son derece hidratlı polimerik ağlardır. Birbirine bağlı gözenekli yapının varlığı nedeniyle mikroçevreyi ve doğal dokunun yapısını taklit etme avantajına sahiptirler. Nanokompozit hidrojeller olarak adlandırılırlar. Üstün kimyasal, fiziksel, elektriksel ve biyolojik özelliklere sahip olacak şekilde tasarlanabilirler [30].

Sentetik Hidrojeller: Sentetik hidrojeller kimyasal polimerizasyon ile hazırlanır. Bunun başlıca avantajı, içsel biyoaktif özelliklerin mevcut olmaması ve yeterli mekanik özelliklere sahip olmalarıdır. Örnek olarak akrilik asit, vinil asetat, hidroksietil metakrilat ve metakrilik asit vb. [30].

B) Hazırlama Yöntemine Göre Hidrojeller

Hidrojeller hazırlama yöntemlerine dayanarak monomer bileşimlerine göre homopolimer, kopolimer ve multi polimer (IPN) olarak sınıflandırılabilir [18].

Homopolimerik Hidrojeller: Temel yapısal birimi tek çeşit monomer türünden oluşan polimerik ağlardır. Homopolimerler, monomer ve polimerizasyon tekniğinin doğasına bağlı olarak çapraz bağlı iskelet yapısına sahip olabilirler [24].

Kopolimerik Hidrojeller: Kopolimerik hidrojeller, polimer ağının zinciri boyunca rastgele, blok veya alternatif bir şekilde düzenlenmiş en az bir hidrofilik bileşene sahip iki veya daha fazla farklı monomer türünden oluşur [24]. Kopolimerik hidrojel ağları genellikle suda çözünür olmayan kovalent veya iyonik olarak çapraz bağlanmış yapılardır [18].

Multipolimer Interpenetran polimerik (IPN) Hidrojelleri: IPN hidrojelleri, önemli bir hidrojel sınıfıdır. Bir ağ formunda bulunan iki bağımsız çapraz bağlı sentetik ve / veya doğal polimer bileşeninden yapılır. Yarı IPN hidrojelinde, bir bileşen çapraz bağlı bir polimer iken diğer bileşen çapraz bağlanmamış bir polimerdir [24].

C) Konfigürasyona Göre Hidrojeller

Hidrojeller kimyasal bileşimlerine ve fiziksel yapılarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir [24].

- Amorf Hidrojeller
- Yarı Kristal Hidrojeller
- Kristal Hidrojeller

D) Fiziksel Görünümlerine Göre Hidrojeller

Hidrojeller matris, film veya mikroküre olarak görünebilir. Bu görünümeler hazırlama işlemine katılan polimerizasyon tekniğine bağlıdır [24].

E) Ağın Elektrik Yüküne Göre Hidrojeller

Hidrojeller, çapraz bağlı zincirlerde bulunan elektrik yükünün durumuna göre 4 e ayrılabilir.

- a) Yüksüz (nötr)
- b) İyonik (anyon veya katyon içeren)
- c) Amfoterik elektrolit: Hem asidik hem bazik grupları içerir.
- d) Zwitteriyonik (polibetainler): Tekrarlanan her yapısal birimde hem anyonik hem de katyonik grupları içerir [24].

F) Biyobozunurluklarına Göre Hidrojeller

Hidrojeller suda ve enzimdeki çözünürlüklerine göre iki gruba ayrılabilirler.

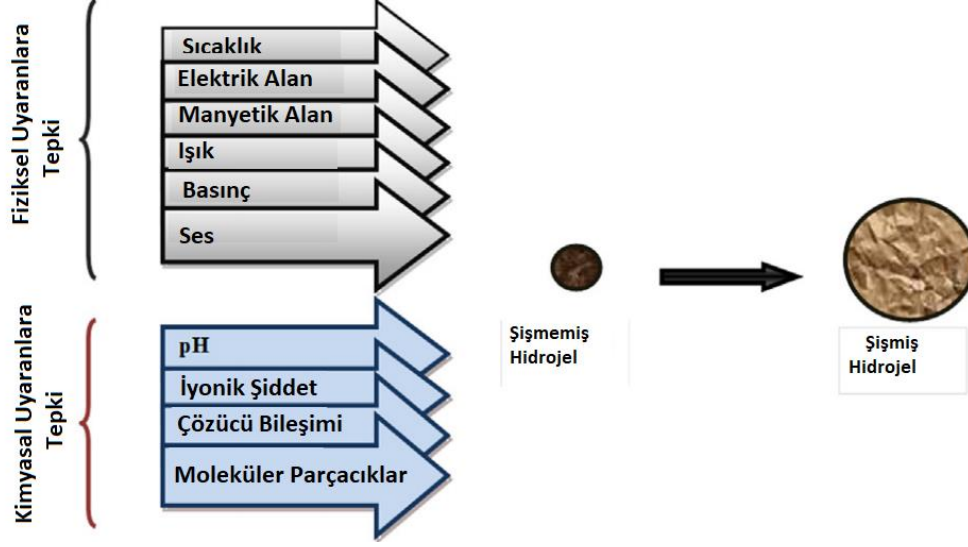
Biyobozunur Hidrojeller: Biyobozunur hidrojeller hem su hem de enzim ile vücut içinde daha basit moleküllere ayrılma kabiliyetine sahiptir.

Biyobozunmayan Hidrojeller: Biyobozunur olmayan hidrojeller su ve enzimler tarafından bozulmaz [30].

G) Fiziksel Özelliklerine Göre Hidrojeller

Hidrojeller, buldukları ortamdaki değişikliklere tepki verme durumlarına göre de akıllı hidrojeller ve konvansiyonel hidrojeller olarak da iki gruba ayrılabilirler [30].

- **Akıllı Hidrojeller:** Akıllı hidrojeller, uyarana duyarlı polimerik hidrojeller olarak da bilinir. Akıllı hidrojel, dış uyaranlara ağı fiziksel yapısındaki ani değişiklikler yoluyla tepki verebilen polimerik ağlardır. Fiziksel veya kimyasal koşullardaki küçük değişikliklere tepki olarak şiddetli ve büyük özellikteki değişiklikler ile cevap verirler. pH, sıcaklık, iyonik güç, çözücü bileşimi, basınç, elektrik potansiyeli, radyasyon, kimyasal ve biyolojik ajanlar vb. uyaran türler arasında bulunur. Biyolojik uygulamalarda akıllı hidrojellerin ortak uyarıcısı pH, sıcaklık ve iyonik güçtür.



Şekil 2.2: Akıllı hidrojellerin uyarılara karşı şişme davranışı.

pH ye duyarlı hidrojeller biyomedikal uygulamalar için özellikle önemlidir; çünkü normal işlev veya hastalık durumunda vücudun çeşitli yerlerinde önemli pH değişiklikleri gösterirler. Bu pH değişiklikleri; gastrointestinal sistem, vajina, kan damarları, hücre içi kesecikler, iltihaplı doku / yaralar ve pH cevabını tetikleyebilen hücre dışı tümör ortamı gibi alanlardır [31].

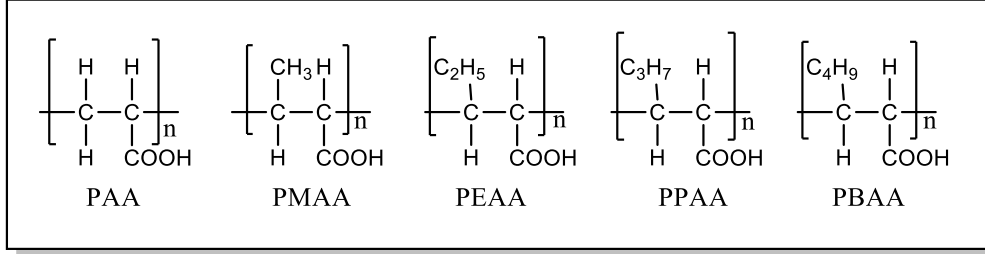
- **pH'ya Duyarlı Hidrojeller** : Son zamanlarda pH duyarlı hidrojeller, peptit veya protein ilaçlarının oral yoldan verilmesinde umut vaat eden hidrojeller olarak dikkatleri çekmektedir [18]. Bu hidrojeller, belirli pH aralıklarında istenen fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren bir biyomateryallerdir [22].

pH duyarlı hidrojeller, iyonik gruplara sahip polimerik omurgalardan oluşur. Sahip oldukları iyonik gruplar nedeniyle ortamın pH değerine göre şişme veya büzülme davranışları gösterirler. Bu hidrojellerin şişme davranışları; zincirlerin hidrofobik-hidrofilik yapısındaki değişikliklerden, hidrojen bağlarından, moleküller arası ve molekül içi elektrostatik itme kuvvetlerinden dolayı meydana gelebilir.

pH duyarlı PHG'ler ağda bulunan grubun doğasına bağlı olarak anyonik veya katyonik olarak sınıflandırılabilir [32].

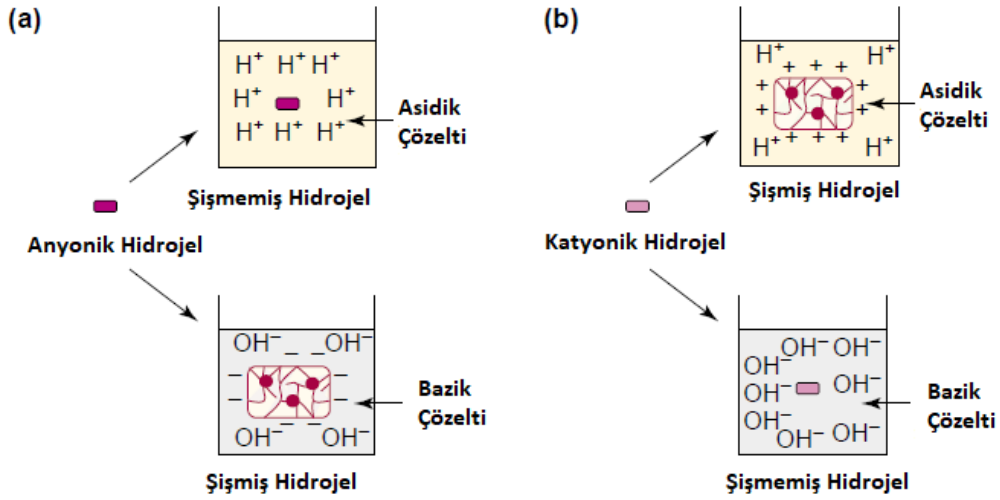
- **pH Duyarlı Anyonik Hidrojeller:** Ağlarında genellikle karboksilik veya sülfonik asit grupları bulunur. Anyonik hidrojellerde (Şekil 2.3) çok önemli olan parametre, polimerin pKa'sı ile ortamın pH'ı arasındaki ilişkidir [32].

Anyonik hidrojjeller asit ayrışma sabitlerinden (pKa) daha yüksek bir pH çözeltilerinde iyonize olurlar. Bu yüzden bu hidrojjeller iyonların varlığı tarafından oluşturulan büyük osmatik basınç nedeniyle $pH > pKa$ 'da şişmektedir [31] (Şekil 2.4; Şekil 2.5).

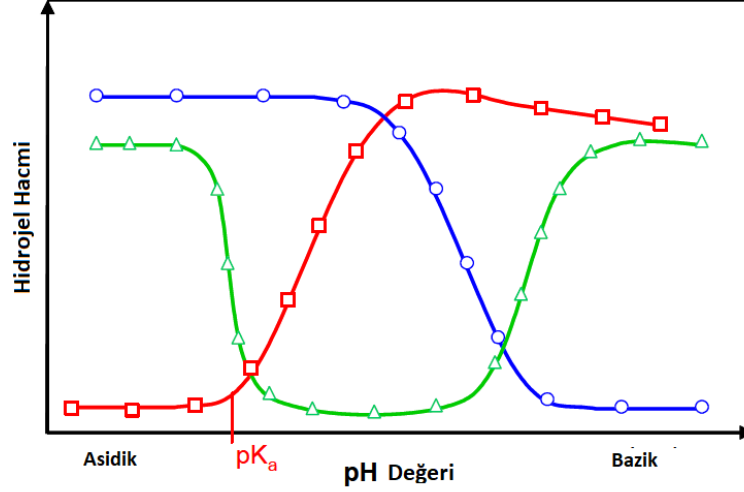


Şekil 2.3: Anyonik pH-duyarlı PHG'ler.

- **pH Duyarlı Katyonik Hidrojeller:** Katyonik PHG'ler genellikle amin ve N-sübtitüe amin gruplarına sahip hidrojjellerdir. Bu hidrojjellerde de polimerin pKa'sı ile ortamın pH'sı arasındaki ilişki önem taşımaktadır. Katyonik hidrojjeller ayrışma sabitlerinden (pKa) daha düşük bir pH da iyonize olurlar [31]. Bu yüzden hidrojel $pH < pKa$ 'da şişmektedir [33] [34] (Şekil 2.4 Şekil 2.5).



Şekil 2.4: a) Anyonik ve b) katyonik hidrojjellerin pH şişme davranışları.



Şekil 2.5: a) asidik, b) bazik ve c) amfifilik hidrojellerin farklı pH değerlerinde şişme davranışları.

- Konvansiyonel Hidrojeller: Ortamdaki herhangi bir değişikliğe tepki göstermeyen hidrojellerdir [30].

H) Çapraz Bağlanma Türüne Göre Hidrojeller:

Hidrojellerin sınıflandırılmaları içerisinde en önemli sınıflandırmalardan biri, çapraz bağlanma türüne göre yapılan sınıflandırmadır. Çünkü hidrojellerin, bir sistem olarak, şişmiş durumundaki kararlılıkları, fiziksel veya kimyasal çapraz bağlanmanın varlığına bağlıdır [30].

Çapraz bağlanma, bir polimer zincirini diğerine bağlayan bir bağıdır. Çapraz bağlanma, polimer yapısında, ağ yapısına neden olan çok boyutlu polimerik zincirin genişlemesine yol açan bir stabilizasyon işlemidir. Çapraz bağlanma, hareket kabiliyetini kısıtlayarak sıvı bir polimeri "katı" veya "jel" e dönüştürür.

Polimer zincirleri çapraz bağlarla birbirine bağlandığında, bireysel polimer zincirleri olarak hareket etme yeteneklerinin bir kısmını kaybederler. Çapraz bağlama bir polimerin moleküler kütesini artırır. Çapraz bağlı polimerler önemlidir, çünkü bunlar mekanik olarak kuvvetlidirler ve ısıya, aşınmaya ve çözücülere karşı dirençlidirler.

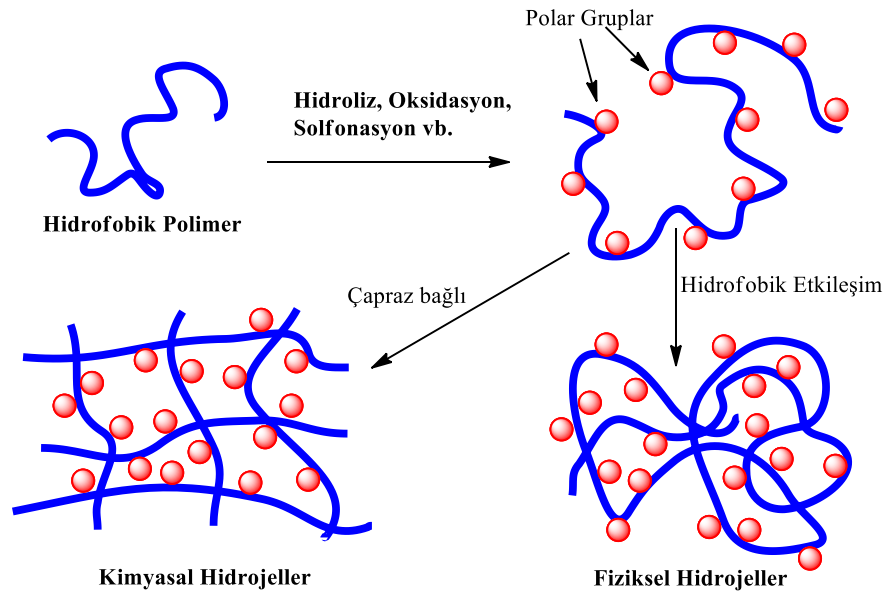
Polimerik hidrojel ağları genellikle kimyasal veya fiziksel etkileşimler yoluyla çapraz bağlanır [35]. Çapraz bağlanma mekanizmalarına göre hidrojeller, fiziksel ve kimyasal hidrojel olarak sınıflandırılabilir. Çapraz bağlanma hidrojele hem 3 boyutlu ağ yapısı hem de suda çözünmezlik kazandırır. Bu çözünmez çapraz bağlanmış yapı, etkin ajanların ve biyomoleküllerin immobilizasyonuna ve salınmasına izin verir [36].

Kimyasal (Kalıcı) Hidrojel: Kovalent bağlarla çapraz bağlanmış ağlardır. Su içerisinde polimer-su etkileşimi parametresine ve çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olan bir denge şişme durumuna ulaşırlar [37]. Kimyasal olarak çapraz bağlanan hidrojellere “termosetting hidrojeller” adı verilir. Kovalent çapraz bağlantı noktaları birbirinden ayrılmadıkça herhangi bir çözücü içinde çözünmezler. Eriyerek ve ısı ile yeniden işlenemezler.

Kimyasal jeller aşağıdaki 2 yöntemden herhangi biri kullanılarak oluşturulabilir.

Hidrofilik monomerlerin çapraz bağlayıcılarla kopolimerize edilmesi veya suda çözünür polimer bölümlerinin ışınlama yöntemi (mikrodalga, UV, gama ışını ve elektron ışını) ile iki veya çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcılarla çapraz bağlanması şeklinde gerçekleşebilir.

Kimyasal olarak çapraz bağlanan hidrojellerin önemi, işlem sonrası modifikasyonların ve işlenebilirliğin olmaması nedeniyle çoğunlukla sınırlıdır. Bu nedenle, hidrojinin şekillendirilmesi, polimerizasyonun reaksiyon aşaması ile birlikte gerçekleştirilir [30]. Kimyasal jellere örnek olarak pMMA ve pHEMA hidrojelleri verilebilir [20].

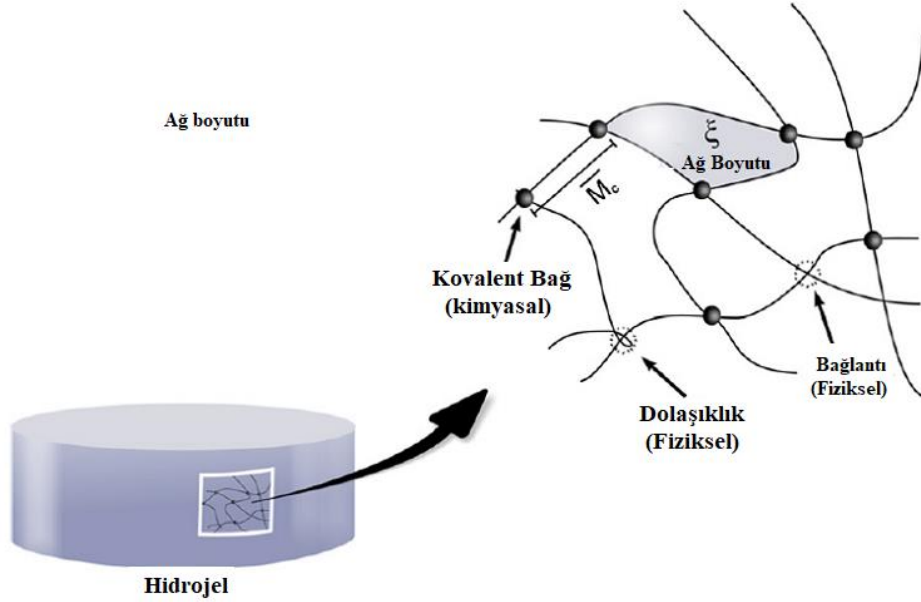


Şekil 2.6: Kimyasal jellerin gösterimi.

Fiziksel (Geçici) Hidrojel: Hidrojeller, polimerik zincirler arasındaki moleküler dolaşılıklar, iyonik, H-bağı veya hidrofobik kuvvetleri içeren fiziksel etkileşimlerden dolayı oluşuyorsa, böyle hidrojellere fiziksel hidrojeller adı verilir. Fiziksel hidrojel örnekleri, poli (vinil alkol) / glisin hidrojelleri, jelatin jelleri ve agar-agar jelleri örnek olarak verilebilir [20].

Fiziksel hidrojeller termoplastik hidrojeller olarak bilinir. Fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidrojellerin şişmesi tipik olarak pH, sıcaklık, iyonik güç ve / veya tuz tipi gibi termodinamik

parametrelere bağlıdır. Bu parametrelerdeki değişiklikler şişme derecelerini azaltabilir veya artırabilir. Bu hidrojellerin hazırlanması, toksik çapraz bağlayıcıların kullanılmasını önler [20].



Şekil 2.7: Bir hidrojelde bulunan kimyasal ve fiziksel etkileşimler.

Fiziksel etkileşimlerden H-bağları; proton verici (karboksilik ve hidroksilik gruplar, amin ve amid vb.) ve proton alıcı (bir çift elektronları ve / veya doymamış gruplara sahip oksijen, azot ve halojen atomları) gruplar arasında oluşabilir. Bu nedenle, bu tür gruplara sahip olan polimerler veya polimer karışımları, bu etkileşimlere bağlı olarak jelleşebilir [19].

2.2 Hidrojelin Su ile Etkileşimi.

PHG'ler su veya biyolojik sıvılarda şişebilen, orijinal ağırlığının 400 katı, kuru ağırlığının %20'sinden fazla, kuru ağırlığının binlerce katı kadar su tutma kapasitesine sahip polimerik ağlardır [32]. Bu nedenle su tutma kapasitesi ve geçirgenliği, bir hidrojelin en önemli karakteristik özellikleridir.

Kuru bir hidrojel su ile temas ettiğinde ilk hidratlanacak gruplar birincil bağlı su oluşumuna yol açan polar hidrofilik gruplardır. Bunun sonucunda ağ şişer ve su molekülleri ile etkileşime girebilen hidrofobik grupları açığa çıkarır. Bu sekonder (ikincil) bağlı su olarak adlandırılan hidrofobik şekilde bağlı suyun oluşumuna yol açar [37].

Birincil ve ikincil bağı sular genellikle birleştirilir ve "toplam bağı su" olarak adlandırılır. Ağ zincirlerinin ozmotik itici gücü nedeniyle ağ sonsuz seyreltmeye doğru ilave su emer. Bu ek şişme, kovalent veya fiziksel çapraz bağlara karşı elastik bir ağ-geri çekme kuvvetine yol açar. Böylece, hidrojel bir denge şişmesi seviyesine ulaşır [37].

İyonik, polar ve hidrofobik grupların bağlanmış su ile doyurulmasından sonra ek şişme suyu 'serbest su' olarak adlandırılır ve ağ zincirleri arasındaki boşluğu veya daha büyük gözenekleri doldurur. Ağ şiştiğinde, ağ zincirleri veya çapraz bağlar bozunursa, jel bileşimine bağı olarak bir oranda parçalanmaya ve çözünmeye başlar [26].

A) Hidrojellerin şişme oranları ve su tutma kapasitesi

Polihidrojellerin (PHG) şişme davranışları ve su tutma kapasiteleri polihidrojel malzemelerine geniş uygulama alanı veren en önemli özellikleridir. -OH, -CONH₂, -CONH ve -SO₃H gibi hidrofilik grupların ağda bulunması hidrojel polimerlerin şişme ve su tutma özelliklerine katkıda bulunmaktadır. Şişme ve büzülme davranışlarında numunenin ağırlık oranı şişme oranı olarak adlandırılır.

Polihidrojellerin şişme oranını ve su tutma kapasitesini tekrarlanan birimin kimyasal yapısı veya kimyasal bileşimi, ağın yapısı, çözücü konsantrasyonu, çözücünün kalitesi, çapraz bağı oranı ve belirli uyarıcı ya da bulunduğu ortam gibi birçok faktör etkilemektedir.

Polihidrojellerin şişme oranı ve su tutma kapasitesi, çapraz bağı reaktifinin mol oranı ile polimerde tekrarlanan birimlerin molları arasındaki orandan etkilenir. Ayrıca, hidrojellerin şişme oranı ve su tutma kapasitesi, polimerlerin moleküler ağırlığından etkilenir. Daha düşük çapraz bağlama yoğunluğuna sahip daha yüksek ortalama moleküler ağırlıklı bir hidrojel daha yüksek şişme oranı göstermektedir. Polimerde tekrarlayan birimin kimyasal yapısı, hidrofilik grupların hidrofobik gruplara oranını etkileyerek şişme oranını ve su tutma kapasitesini etkiler.

Hidrofilik gruplar içeren polihidrojeller (PHG) hidrofobik gruplar içeren polihidrojellerden daha yüksek derecede şişer. Hidrofobik gruplar su varlığında çökebilir (yığılabılır). Çökmüş zincirler su molekülleri ile minimum etkileşirler ve daha düşük şişme oranına sahip olurlar. Ayrıca, çevreye duyarlı PHG'lerin, şişme davranışları ve su tutma kapasiteleri çevre ortamdan etkilenir.

Isıya duyarlı hidrojellerin şişme oranı şişme ortamının sıcaklık değişiminden etkilenir.

İyonik ve pH ye duyarlı polihidrojellerde şişme oranı ve su tutma kapasitesi ise ortamın iyonik şiddetine ve pH sinin değişimiyle değişir.

Hidrojellerin su tutma kapasitesini ölçmenin birçok yolu vardır; henüz bir standart oluşturulmamıştır. Genellikle, su tutma kapasitesi volumetrik yöntem, gravimetrik yöntem, spektroskopik yöntem ve mikrodalga yöntemi kullanılarak ölçülür. Volumetrik yöntem, emilimden önce ve sonra PHG örneğinin veya absorbe edilen sıvının hacim değişikliklerini ölçer. Gravimetrik yöntem, PHGs örneğinin ağırlık değişimlerinin ölçülmesine bağlıdır. Spektrometrik yöntem, PHG örneğinin UV spektrumundaki değişimlerini ve mikrodalga yöntemi, enerji değişimlerinden mikrodalga emilimini ölçer [32].

PHG'ler tarafından su tutma kapasitesi Flory iyonik ağ teorisi ile gösterilebilir [38].

$$Q^{\frac{5}{3}} = \left[\left(\frac{1}{2} x \frac{i}{V_u} x \frac{1}{S_1} \right) + \left(\frac{1}{2} x \frac{X_1}{V_1} x \frac{V_0}{v} \right) \right]$$

Q: SAP'nin maksimum şişme oranı

i: Polimer birimi başına polimer yapısında elektronik yük

V_u: tekrarlanan polimer biriminin (monomer) hacmi

S: çözeltinin iyonik gücü

X₁: polimerin çözücü ile etkileşim parametresi

V₁: Saf bir ağda çözücünün molar hacmi

V₀: şişmemiş polimer hacmi

v: etkili zincir sayısıdır.

Flory denklemi, hidrojellerin su tutma gücünün ağırlıklı olarak osmatik basınca, su ve polimerin afinitesine ve ağın çapraz bağlama yoğunluğuna bağlı olduğunu göstermektedir [38]. Flory denklemi kullanılarak, PHG lerin şişme oranını ve su tutma kapasitesini etkileyen ana faktörler aşağıdaki yöntemlerle belirlenebilir.

B) Hidrojellerin Su Tutma Kapasitesini Etkileyen Faktörler

Hidrojellerin su tutma kapasitesini etkileyen birçok faktör vardır [39]. Hidrojellerin su tutma kapasitesini etkileyen faktörler aşağıda sınıflandırılmıştır.

1)Çapraz bağlayıcı ve çapraz bağlayıcı yoğunluğu:

Çapraz bağlayıcı, PHG'lerin özelliklerini su tutma ve mekanik özellikler açısından değiştirmede önemli bir rol oynar. PHG'lerin çapraz bağlanma yoğunluğu, polimerizasyonda bulunan çapraz bağlama maddesinin fraksiyonu (kesrine) ve çift bağ dönüşümüyle kontrol edilir. Bu nedenle, daha az miktarda çapraz bağlama reaktifi, farklı çapraz bağlama derecelerine ve PHG'lerin su tutma kapasitesindeki değişikliklere yol açar.

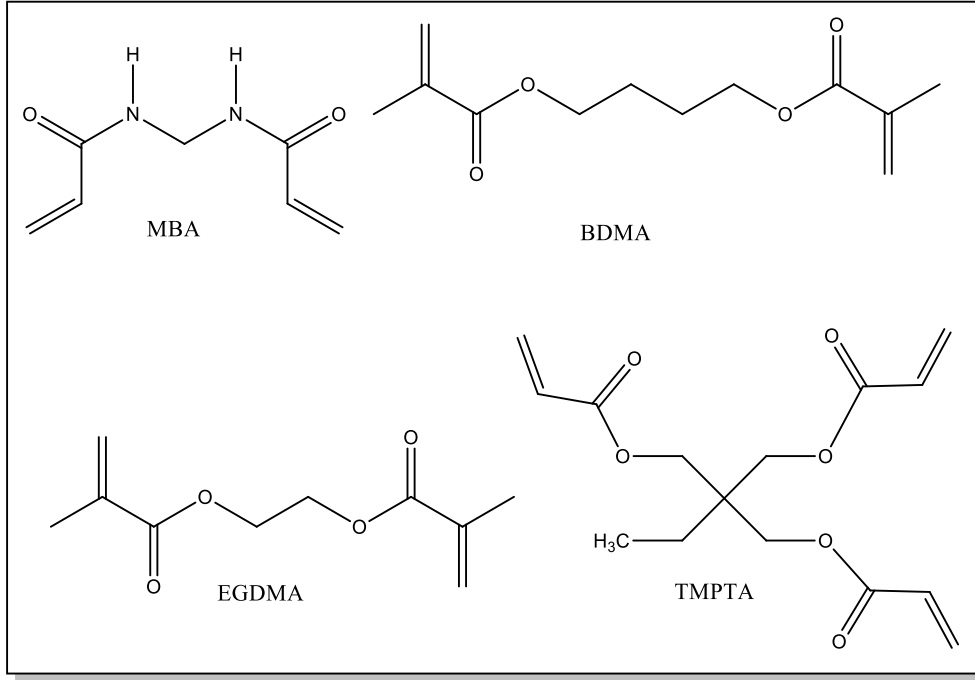
Bir çapraz bağlayıcının kimyasal yapısı emilim özelliklerini etkileyebilir. MBA (N,N metilen bis-akrilamid) gibi hidrofilik özelliklere sahip çapraz bağlama maddeleri, amit gruplarının varlığının bir sonucu olarak su tutma kapasitesini artırır.

MBA'nın suda çözünürlüğü, kısa zincirleri ve yüksek aktivitesi serbest radikal polimerizasyonunda özellikle çapraz bağlayıcı olarak geniş kullanım alanı sağlar.

Çapraz bağ reaktifinin düşük oranda (yüzdelerde) kullanılması, üç boyutlu polimer ağını etkili bir şekilde oluşturmaz ve ağ yeterince su moleküllerini tutmaz, bu durum PHGlerin şişme oranlarında ve su tutma kapasitelerinde bir azalma anlamına gelir.

Yüksek çapraz-bağlayıcı konsantrasyonlarında, ek bir ağ yapısı oluşturmak için çok sayıda büyüyen polimer zincirleri yer alır. Bu yüksek ağ yoğunluğu suyun ağa girmesine izin vermez ve su tutma kapasitesini azaltır.

Bazı araştırmacılar, çapraz bağlayıcıların bileşimindeki fonksiyonel grupların sayısının su tutma kapasitesini etkileyeceğini bildirmişlerdir. Şişme oranı ve su tutma kapasitesindeki değişiklikler her bir çapraz bağlayıcı türünün fonksiyonel gruplarının bir sonucudur.



Şekil 2.8: Sıkça kullanılan çapraz bağlayıcılar.

Sıkça kullanılan çapraz bağlayıcılar da görüldüğü gibi MPA (N,N-metilenbisakrilamid), BDMA (1,4-bütandiol dimetakrilat) ve EGDMA (etilen glikol dimetakrilat) dört fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar TMPTA (trimetilopropan triakrilat) ise altı fonksiyonlu çapraz bağlayıcıdır. MBA'daki N-H grubu yeni hidrofilik etkileşime neden olarak şişme oranını ve su tutma kapasitesini artırabilir. TMPTA çapraz bağlayıcılarında, birçok çapraz bağlama bölgesi bulunur; bu nedenle çapraz bağlama yoğunluğu, aynı konsantrasyonda diğer çapraz bağlayıcılardan daha yüksek olacağı için, bu durum suyu tutma kapasitesinin azalmasıyla sonuçlanır.

2)Başlatıcı içeriği:

PHG'lerin su tutma kapasitesi, polimerde tekrarlanan birimin moleküler ağırlığındaki değişimin bir sonucu olarak başlatıcı içeriğinden etkilenir. Düşük molekül ağırlığında, polimer zincir uçlarının (polimer zincir uçları su tutma kapasitesine katkıda bulunmaz) bağlı miktarı artmaktadır, bu nedenle, yüksek miktarda başlatıcı içeriğinde su tutma kapasitesi azalacaktır.

Ayrıca, başlatıcının içeriği düşük olduğunda, polimerizasyon reaksiyonu yavaş yavaş gerçekleşir ve bu durum düşük polimerleşme oranı anlamına gelir. Bu, ağ üretiminin geniş alan hacmine neden olabilir.

3)Nötralizasyon Derecesi:

Çoğu polimerizasyon işlemi için nötralizasyon derecesi normal olarak %0-80 arasında kullanılır. Elektrostatik itme, yüksek veya düşük su tutma kapasitesinin anahtarıdır. Belirli nötrleştirme aralığında elektrostatik itme artışı, artan su tutma kapasitesine yol açar. Ayrıca, belli bir nötralizasyon derecesinden sonra, su tutma kapasitesi azalır ve bu durum zincir sertliği ve polimerdeki karşı yoğunlaşmanın artması sonucu olabilir.

4)Çözücü Hacmi ve Konsantrasyonu:

PHG özellikleri polimerizasyon işlemi sırasında çoklu vinil monomerin primer halkalaşma oranının bir sonucu olarak çözücü konsantrasyonundan etkilenir. Reaksiyondaki çapraz bağ reaktifinin, başlatıcı ve monomerin içeriğinin azaltılması reaksiyon kabındaki çözücü hacminde (konsantrasyonunda) artışa neden olur. Reaksiyonunun içeriğinin azaltılması, polimerizasyon hızında ve çapraz bağlama yoğunluğunda azalmaya yol açar. Düşük çözücü hacminin tersine, reaksiyon içeriğinin viskozitesi yüksektir, bu durum reaksiyonda serbest radikallerin ve monomerlerin hareketini engeller. Çözücü konsantrasyonu hem mikroskobik hem de moleküler düzeyde PHG'nin serbest radikal polimerizasyonunu kontrol etmek için kullanılabilir.

Çözücü konsantrasyonu, radikal ilerleme (yayıma) dinamiklerini de etkileyerek PHG lerin ağ özelliklerini etkiler. Düşük çözücü konsantrasyonunda, serbest radikali çevreleyen çift bağ yoğunluğu nispeten yüksektir. Bu durum, daha hızlı yayılma aşamasına ve serbest radikallerin kendi çift bağı ile reaksiyona girmelerine daha az fırsata yol açar. Çözücü türü ve özelliğinin de PHG lerin ağ özelliklerini etkilediği bildirilmektedir.

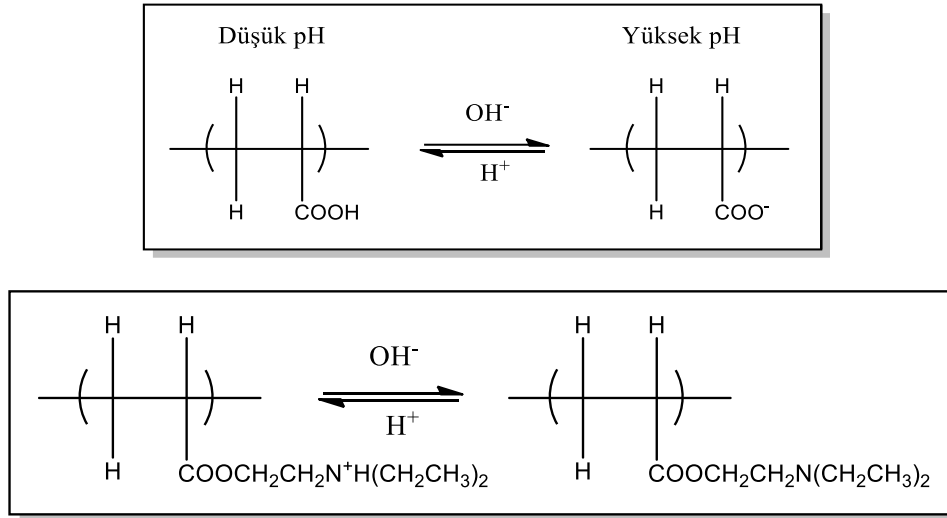
5)Monomer Türü ve Oranı:

Hidrofilik gruplar içeren polimer veya monomerden hazırlanan PHG'ler, yapısında hidrofobik gruplara kıyasla yüksek su tutma kapasitesi ve şişme oranı göstermiştir. Hidrofobik gruplar suyun varlığında çökmekte, bu durum su moleküllerine maruz kalacak hidrofobik grupların sayısını en aza indirmektedir, dolayısıyla PHG'nin su tutma kapasitesini düşürmektedir. Polimerizasyondaki yüksek monomer konsantrasyonu sert ve büyük partikül boyutuna yol açar.

6)Ortamın pH Değeri

Yapısında veya suda çözüldüğünde proton alan veya proton veren asidik veya bazik (karboksilik asit, sülfonik asit, amonyum tuzları vb.) gruplar bulduran hidrojeller ortamın pH değerine göre su tutma kapasitelerinde değişiklik gösterirler. Çok sayıda iyonlaşabilen

grup bulunduran polimerler, polielektrolit olarak bilinir. Şekil 2.9 anyonik ve katyonik polielektrolitlerin pH-bağımlı iyonizasyonlarını göstermektedir.



Şekil 2.9: Anyonik ve katyonik polielektrolitlerin pH'a bağlı iyonizasyonları.

Çapraz bağlı polielektrolitlerden yapılan hidrojeller, ortamın pH'ına bağlı olarak şişme özelliklerinde büyük farklılıklar gösterir. Polielektrolitlerin üzerindeki asidik veya bazik gruplar, monoasit veya monobaz grupları gibi iyonize olurlar. Bununla birlikte, polielektrolitlerde iyonlaşma, diğer bitişik iyonize grupların uyguladığı elektrostatik etkiler nedeniyle daha zordur. Bu nedenle polielektrolitlerin ayrışmaları monoasit veya monobazların ayrışma sabitlerinden (K_a) farklılık gösterir. Polimer zincirleri üzerindeki iyonlaşabilir gruplar bulunduran hidrojeller elektrolit olmayan polimer hidrojellere göre daha fazla şişerler.

Polielektrolit hidrojellerin şişmesi, aslında polimer zincirinde mevcut olan yükler arasındaki elektrostatik itme kuvvetinden kaynaklanmaktadır. Şişmenin derecesi pH, iyonik kuvvet ve karşıt iyonlar gibi vb. elektrostatik itmeyi azaltan herhangi bir durumdan etkilenmektedir [40].

2.3 Hidrojellerin Şişme Yüzdesinin Hesaplanması

Bir hidrojel, sulu bir ortama konulduğunda suyu emmeye başlar. Bu nedenle, hidrojelin içindeki emilen su miktarının belirlenmesi biyomedikal uygulamalardaki hidrojellerin karakterizasyonu için önemli bir kriterdir ve çoğunlukla hidrojelin emdiği su miktarı yüzde (%) şişme oranı ile ifade edilir. Hidrojelin yüzde (%) şişme oranı, hidrojel içinde bulunan su

miktarı ile doğru orantılıdır. Hidrojel içinde bulunan su miktarı, bir çözünenin hidrojelden (difüzyon) yayılma özelliklerini etkiler. Genel olarak, yüzde (%) şişme oranı ne kadar yüksekse, emilen suyun miktarı o kadar yüksek ve çözünenin difüzyon oranı da o kadar yüksektir ancak polimer zincirinin mikroyapısı gibi diğer faktörler de önemli bir rol oynayabilir. Deneysel olarak, yüzde (%) şişme oranı, kütle farkı yöntemiyle belirlenebilir ve Denklem 2.1 ile ifade edilir [20].

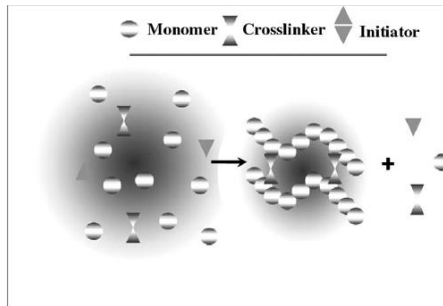
$$\%S = \frac{W_s - W_i}{W_i} \times 100$$

Denklem 2.1

Burada, W_s şişmiş polimer kütlesi, W_i kuru halde polimer kütlesini göstermektedir.

C)Hidrojel Polimerizasyon Teknikleri:

Hidrojel sentezlemek için kütle, çözelti ve süspansiyon polimerizasyonu gibi çeşitli polimerizasyon tekniklerinden herhangi biri, jelleri oluşturmak için kullanılabilir.



Şekil 2.10: Bir hidrojin şematik hazırlama gösterimi.

Genellikle hidrojeller monomer, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı olmak üzere 3 ana bileşenden hazırlanır. Polimerizasyon ısısını ve nihai hidrojel özellikleri kontrol etmek için su veya diğer sulu çözeltiler gibi seyrelticiler kullanılabilir. Daha sonra, elde edilen hidrojelin, hazırlama işleminden kalan safsızlıkları uzaklaştırmak için yıkanması gerekir. Yıkama sırasında reaksiyona girmemiş monomerler, başlatıcılar, çapraz bağlayıcılar ve yan reaksiyonlar yoluyla oluşan istenmeyen ürünler uzaklaştırılır [24].

2.4 Hidrojellerin Karakterizasyonu

Hidrojellerin su tutma kapasitesinde farklı fonksiyonel grupların varlığı önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle sentezlenen bir hidrojelde farklı fonksiyonel grupların varlığını analiz etmek çok önemlidir. Ayrıca, hidrojel içerisindeki fonksiyonel grubun (veya grupların) belirlenmesi, hidrojelin bileşimi hakkında bazı bilgiler sağlayabilir. Fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılan çeşitli teknikler arasında kızılötesi (IR) spektroskopisi, UV-görünür spektroskopi, nükleer manyetik rezonans (NMR) ve kütle spektrometresi yer almaktadır [20].

Hidrojellerin kimyasal bileşimleri ve hazırlama yöntemleri değiştirilerek yapıları kontrol edilebilir. Hidrojellerin gözenekleri, şişme kabiliyetleri, kararlılıkları, biyouyumluluk / biyobozunabilirlik vb. faydalı özellikleri ve mekanik mukavemetleri özel uygulama amaçları için ayarlanabilir [22]. Bu durumda istenilen özellikte hidrojeller sentezlenebilir.

Homopolimer veya kopolimer ağlarından oluşan hidrojeller, biyomühendislik, biyoteknoloji, ilaç, eczacılık, tarım, gıda endüstrisi, fotografik teknoloji ve diğer alanlarda geniş uygulama alanına sahiptir. Poliakrilamid ve türevleri bu alanlarda en çok tercih edilen polimerlerdir. Akrilamid (AA) bazlı hidrojeller kolaylıkla polimerize edilebilir ve biyolojik olarak uyumludurlar [41].

Bu nedenle hidrojel sanayi üretiminde en çok vinil fonksiyonel grubu içeren suda iyi çözünen akrilik asit (AA) ve akrilik asidin sodyum / potasyum tuzları ile kullanılır [24].

3. KULLANILAN MONOMERLER VE TİTRİMETRİK YÖNTEM

Bu bölümde hidrojel sentezinde kullanılan akrilamid ve maleik anhidrit monomerlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri ele alınacaktır. Ayrıca maleik anhidritin asidik özelliğinden yararlanılarak hidrojellerin yapı tayininde kullanılan titrimetrik yöntemlerden bahsedilecektir.

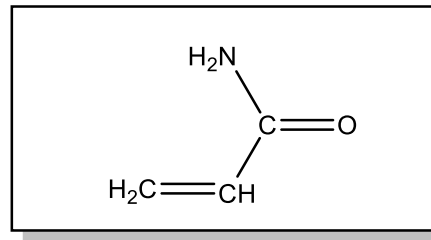
3.1 Akrilamid Monomeri

Akrilamidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

Kimyasal ismi akrilamid IUPAC ismi 2-propenamiddir. IUPAC ismi dışında akrilamid etilen karboksiamid, akrilik asit amid, vinil amid, propenoikasit amid olarak da adlandırılır.

Akrilamid ilk olarak 1893 yılında Alman bilim adamı Moureu tarafından sentezlenmiştir. 1950 de Hercules tarafından sentezlenene kadar ticari olarak yaygın bir kimyasal madde değildir.

Akrilamid molekülü bir amid grubu ile amidle konjuge olan bir vinil grubundan oluşur. Kapalı formülü C_3H_5NO açık formülü $(CH_2=CH-CONH_2)$ ve molekül ağırlığı 71.09 g/mol dür.



Şekil 3.1: Akrilamid molekülü.

Erime noktası 84,5 °C, kaynama noktası 125 °C (25 mmHg atmosferik basınçta 192.6 ° C) oda koşullarında kararlı, renksiz, kokusuz, beyaz kristal bir katıdır [41].

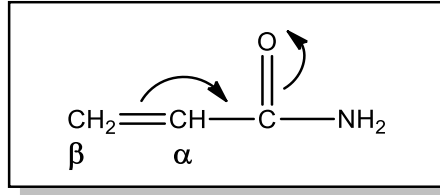
Akrilamid genellikle 90 ve 100 °C arasında sülfürik asit ile akrilonitrilin hidrasyonundan veya son zamanlarda akrilonitrilin bakır katalizörüyle katalitik hidrasyonu ile oluşur [42].

Yüksek sıcaklıklarda hem proteinleri hem de karbonhidratları içeren gıdaları hazırlarken de (pişirme, kavurma veya kızartma vb.) akrilamid (AA) oluşumu meydana geldiği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda akrilamid tütün dumanının da bir bileşenidir [41].

Suda iyi çözünen akrilamid (2155 g/1L su) su dışında metanol, aseton, etanol, etil asetat, asetonitril gibi polar çözücülerde de çözünür. Toprak ve yeraltı sularında yüksek bir akışkanlığa sahiptir ve biyolojik olarak parçalanabilir.

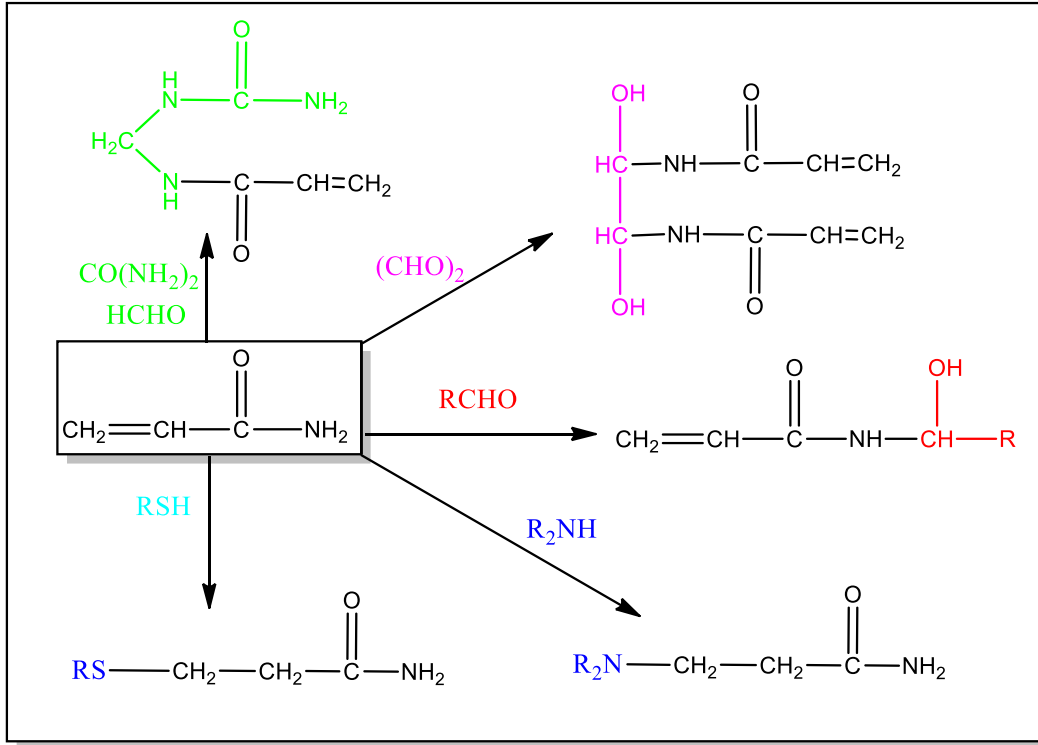
Reaktif bir molekül olan akrilamid, endüstriyel olarak Dünya çapında poliakrilamidin sentezlenmesinde vinil monomeri olarak kullanılan çok önemli bir reaktiftir.

Akrilamid sulu çözeltide kararludur ve kendiliğinden polimerleşmez. Ancak ısı veya UV ışığına maruz kaldığında kolaylıkla polimerleşebilir.



Şekil 3.2: Akrilamidin ısı ya da ışın ile reaktif hale gelişi.

Amid fonksiyonel grubunda bulunan karbonil grubunun elektron çekme özelliği nedeniyle, akrilamid beta (β) konumundaki karbonu ile radikalik mekanizma yoluyla vinil tipi polimerizasyona girerek polimerleşebilir. Ayrıca akrilamid tiyoller, hidroksi ve amino grupları içeren moleküller gibi aktif hidrojen atomlarına sahip bileşikler ile beta (β) pozisyonunda katılma tepkimelerini de kolaylıkla verir [43].



Şekil 3.3: Akrilamidin bazı fonksiyonel gruplarla reaksiyonlar.

➤ Akrilamidin Toksikite Özelliği

Akrilamid göz, cilt ve solunum yollarını şiddetli tahriş edici bir maddedir. Akrilamid damar içi, karın, deri altı, kas içi, ağız ve deri yoluyla emilir. Akrilamidin toksisitesi, çeşitli makaleler ve incelemelerle kapsamlı bir şekilde incelenmiş ve iyi bir şekilde belgelenmiştir [42].

Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC), akrilamidi “insanlar için kanserojen” olarak sınıflandırmıştır. Akrilamide maruz kalan insanlarda nörolojik etkiler gözlemlenmiştir. Akrilamidin özellikleri, kullanımı ve toksik etkileri IARC (1) ve EU (2) tarafından incelenir [41]. Aynı zamanda akrilamid, ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından B2 grubunda muhtemel kanserojen olarak sınıflandırılmıştır [42].

Akrilamid; havada, suda, biyolojik sıvılarda, dokularda ve poliakrilamid polimerlerinde titrasyon, kolorimetri, yüksek performanslı kromatografi, gaz kromatografisi ve polarografi ile tespit edilebilir [43].

Kimyasal olarak polimerler ile monomerleri kimyasal ve fiziksel özellikler açısından farklı özellik gösterebildiği gibi toksisite açısından da farklılık özellikler gösterebilir. Akrilamid ve poliakrilamid toksik özellik açısından örnek verilebilir [42].

➤ **Akrilamid Polimerleri**

Akrilamid esas olarak poliakrilamidlerin hazırlanmasında kullanılan çok önemli bir endüstriyel kimyasaldır [44]. Akrilamid homopolimer oluşturabildiği gibi (poliakrilamid) farklı monomerler ile çeşitli özelliklere sahip kopolimerler de oluşturabilmektedir. Akrilamid bazlı kopolimerler, akrilamidin başka bir vinil tipi monomer ile kopolimerizasyonu veya poliakrilamidin kendisinin kimyasal modifikasyonu ile hazırlanabilir [45]. Literatürde akrilamid/süstitue akrilamid farklı fonksiyonel gruplara sahip monomerler [46], [47] ile kopolimerleşerek, çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip polimer sentezleri mevcuttur [45], [48].

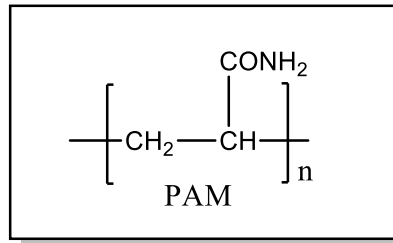
Akrilamidin polimerleşmesiyle oluşan poliakrilamid ve akrilamidin kopolimerleri çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Bu polimerler kâğıt ve tekstil endüstrisinde, atık suların arıtılmasında, toprağın iyileştirilmesinde (verim), cevherlerin işlenmesinde, çimento bağlayıcısı olarak inşaat sektöründe, kozmetikte, tıpta vb. alanlarda kullanılmaktadır.

Ayrıca poliakrilamid jeller, araştırma laboratuvarlarında canlı organizmalar için önemli bir bileşik olan, proteinleri saflaştırmak için kullanılan elektroforez yönteminde katı destek maddesi olarak kullanılır [49].

➤ **Poliakrilamid**

Poliakrilamidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

Poliakrilamid ("PAM"), akrilamid monomerlerinden oluşan suda çözünebilir bir polimerdir. PAM çoğunlukla suyun viskozitesini arttırmak veya suyun içerisinde askıda bulunan partiküllerin flokülasyonunu (çöktürme) teşvik etmek için kullanılır.



Şekil 3.4: Poliakrilamid molekülü.

PAM, geniş bir uygulama alanına uyacak şekilde uyarlanabilen sentetik bir polimerdir. Bu nedenle uygulama alanları çok çeşitlidir. Aşağıda poliakrilamid homo ve kopolimerlerinin kullanım alanlarından bazıları verilmiştir.

Poliakrilamid, genetik, genetik mühendisliği ve moleküler biyoloji laboratuvarlarında, DNA dizisi analizi ve jel elektroforezi [44] olarak bilinen protein tanımlaması sırasında nükleik asit bileşenlerinin ayrılması için bir katı destek maddesi (matris) olarak kullanılır.

- ✓ Poliakrilamid büyük ölçüde bir flokülütör olarak kullanılır. Flokülütörler, askıda katı maddelerin sulu sistemlerden ayrılmasına yardımcı olan maddelerdir.
- ✓ Su arıtma tesislerinde (kanalizasyon, atık ve içme suyunun arıtılmasında) bir flokülütör (toplayıcı) olarak
- ✓ Kağıt fabrikalarında (ambalaj malzemeleri için kağıt, kağıt kaplama, karton, kağıt ve karton üretimi)
- ✓ Cevher işleme, petrol geri kazanımı, ham petrol üretim süreçlerinde
- ✓ Toprak dokusunu iyileştirmek için sulama suyunda kullanılır. Poliakrilamid, bir toprak yumuşatma maddesi olarak bilinir, örneğin, sebzelerin (domates) hidroponik büyümesi için bir ortam olarak kullanılır.
- ✓ Kozmetik katkı maddelerinde ve kontakt lenslerde
- ✓ Monomer ve n-metilakrilamid gibi kimyasalların üretiminde ara ürün olarak
- ✓ Polimer veya kopolimer boya sentezinde
- ✓ Yapıştırıcı imalatında
- ✓ Gıda teknolojisinde

Poliakrilamid, akrilamid'in yığın, çözelti, süspansiyon, emülsiyon, ters emülsiyon veya çökeltme teknikleri kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile yapılabilir. Bu teknikler arasında sudaki akrilamidin çözelti polimerizasyonu deneysel olarak en elverişli yöntemdir.

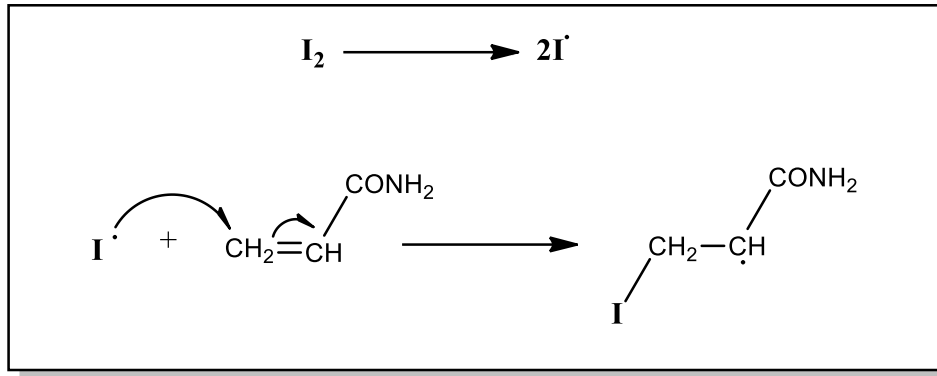
➤ **Poliakrilamid Sentezi**

Ticari olarak poliakrilamid; çok çeşitli başlatıcı yöntemleri kullanılarak akrilamid monomerinin sulu çözelti içerisinde serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleşmesiyle sentezlenir [50].

Akrilamidin serbest radikal polimerizasyonu başlama, yayılma (büyüme) ve sonlanma işlemlerini içeren klasik vinil polimerizasyon mekanizmasını içerir. Akrilamidin serbest radikal polimerizasyonunu içeren temel mekanizma Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de özetlenmiştir.

Polimerizasyon peroksidler, persülfatlar, redoks çiftleri, azo bileşikleri ve fotokimyasalları içeren bir dizi başlatıcılar (I_2) tarafından başlatılabilir.

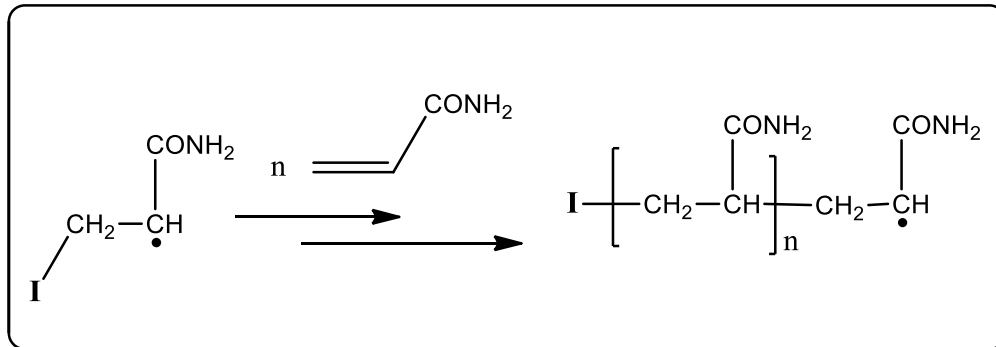
➤ Başlama:



Şekil 3.5: Akrilamidin radikalik başlama basamağı.

Başlama basamağında başlatıcı ısı, UV vb. ile parçalanarak serbest radikalleri oluşturur. Oluşan radikaller akrilamid molekülleri ile radikalik mekanizmayla reaksiyona girer. Serbest radikallerin akrilamid ile reaksiyonu sonucu 2 tür akrilamid radikali oluşma ihtimali bulunur. Reaksiyon ortamında birincil ve ikincil akrilamid radikalleri oluşur. Radikallerin kararlılığı karbokasyonların kararlılıkları ile benzer olduğu için reaksiyon ortamında ikincil akrilamid radikali birincil akrilamid radikalinden daha fazla miktarda bulunmaktadır [51]. Bu nedenle radikalik reaksiyon ikincil akrilamid radikali üzerinden gerçekleşir ve başlatıcı ikincil akrilamid radikalini oluşturacak şekilde akrilamidle reaksiyon girer.

➤ Büyüme:



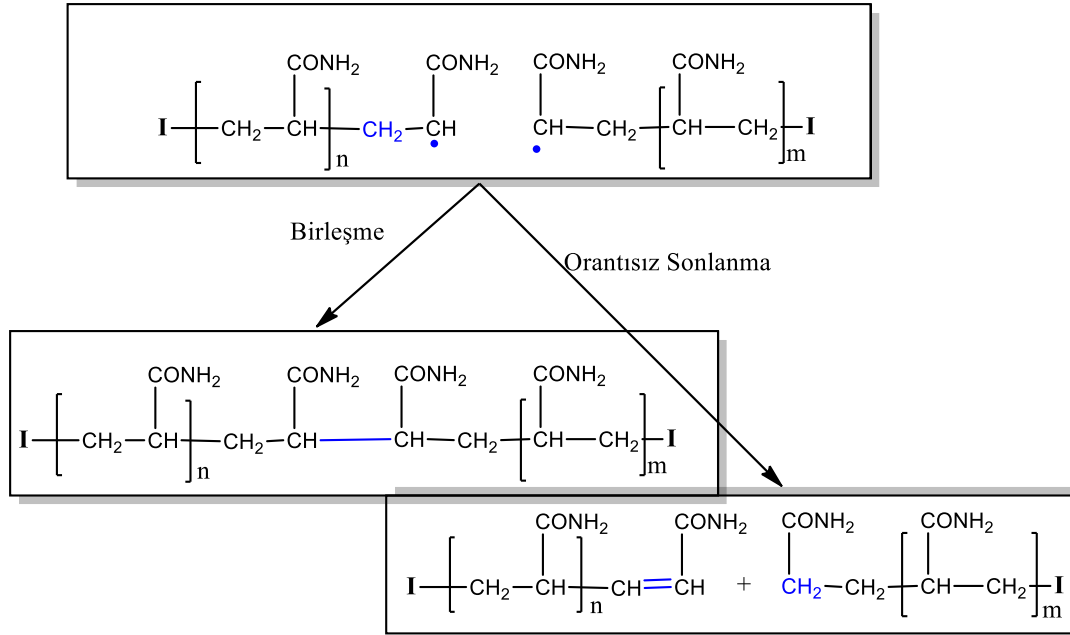
Şekil 3.6: Akrilamidin polimerleşmede büyüme basamağı.

Büyüme basamağında; akrilamid radikali başka bir akrilamid molekülü ile reaksiyona girerek ikincil akrilamid radikallerini oluşturmaya devam eder.

➤ Sonlanma:

Sonlanma basamağı; büyümenin durdurulması veya daha çok polimer zincirinin ölü polimer zinciri oluşturmasına neden olur. Çoğalan radikaller kendi kendine birleşebilirler ya da disproporsiyonlaşma (indirgeme ile 2 farklı ürün oluşturma) oluşturabilirler.

Disproporsiyonlaşma ile doymamış bir uç grup ile doymuş bir uç gruba sahip 2 ölü polimer elde edilirken birleşmede polimer iskeletinde başa baş bağlantısı gerçekleşir [42].



Şekil 3.7: Akrilamid polimerizasyonunda mümkün sonlanma basamakları.

Akrilamid (AA) ve poliakrilamid monomerleri kolayca polimerleşebilmeleri, homopolimer ve kopolimer oluşturabilmeleri, biyoyumlulukları vb. özellikleri nedeniyle hidrojel üretiminde en çok tercih edilen monomerlerdir.

➤ **Akrilamid ve Poliakrilamid Hidrojelleri**

Akrilamid hidrojellerinin ve farklı monomerlere sahip kopolimerlerinin, suyu emme ve iyi biyoyumluluk özelliklerine sahip olma kabiliyetleri çok yüksektir [52]. Bu nedenle akrilamid bazlı homo veya kopolimer hidrojelleri sağlık alanında; ilaç dağıtım sistemleri, kontakt lensler, kateterler, yara sargıları ve biyosensörler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Literatürde çapraz bağlı akrilamid ve poliakrilamid bazlı hidrojel sentezleri çok sayıda mevcuttur [53] [54] [55].

Özellikle pH'ye duyarlı hidrojeller, bölgeye özgü ilaç dağıtımı ve immobilize enzim sistemleri dahil olmak üzere çok çeşitli biyokimyasal yeni uygulama alanlarına sahiptir [56].

Yapılan çalışmalarda pH ye duyarlı akrilamid bazlı hidrojellerin sentezinde maleik asit monomerinin kullanımının oldukça geniş yer kapladığı görülmektedir. Maleik asidin suda çözünmesi, biyoyumluluk göstermesi, atoksik olması ve polielektrolit özelliği pH'ya duyarlı hidrojellerin sentezinde kullanımını teşvik etmiştir.

Ancak hidrojel sentezinin su dışında herhangi bir organik çözücü ortamında gerçekleştirilebilmesi gerektiğinde maleik asit yerine alternatif olarak maleik anhidritin tercih edilmesi bir avantajdır [57]. Bifonksiyonel olması nedeniyle, maleik anhidrit (MAN) hem bilimsel araştırmalar için ilginç bir bileşik hem de ticari polimerler için önemli bir yapı taşıdır. Literatürde akrilamid ve türevlerinin maleik anhidrit ile polimer sentez çalışmalarının sayısı çok sınırlıdır [58]. Aynı zamanda maleik asit grubunu içeren kopolimer ve hidrojeller farklı fonksiyonel gruplara tek basamakta türevlendirilemez iken maleik anhidrit monomerini içeren kopolimer ve hidrojeller reaktif anhidrit halkası nedeniyle su, alkol ve aminlerle kolaylıkla asit, ester ve amidler gibi farklı fonksiyonel gruplara tek basamakta türevlendirilebilirler [59]. Maleik asit yerine maleik anhidrit monomeri kullanıldığında çeşitli maleik anhidrit türevli farklı fonksiyonel gruplara sahip hidrojeller sentezlenebilir. Sentezlenen hidrojellerin çeşitli alanlarda kullanımı araştırılabilir.

3.2 Maleik Anhidrit Monomeri

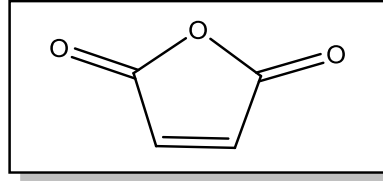
Maleik anhidrit ilk olarak 150 yıl önce maleik asit dehidrasyonu ile üretilmiştir. Asetik ve ftalik anhidridin yanında, ticari kullanımda ikinci en önemli anhidrittir [60].

Önemli bir ticari kimyasal olan maleik anhidrit, polimerik materyalleri hazırlamak için kullanılan monomerler arasında benzersiz bir konuma sahiptir. Yapısında hem elektron alıcı bir çift bağı hem de anhidrit yapısını bulundurması maleik anhidrite benzersiz özellik kazandırır ve maleik anhidrit monomerinin hem katılma hem de basamaklı polimerizasyon tepkimelerini vermesine imkân sağlar [9]. Amerika Birleşik Devletleri'nde MAN üretiminin %55'inden fazlası doymamış polyesterlerde tüketilirken homopolimerler ve kopolimerlerde sadece yaklaşık % 6 tüketilir [61].

Maleik anhidrit; boya, doymamış polyester reçine üretiminde, motor yağı katkı maddesi, fumarik asit, maleik asit, farmasötiklerde, tarım kimyasalları ve su arıtma kimyasalı üretim işlemlerinde, tekstil ve yapı kimyasalları alanlarında, [60] kaplama işlemlerinde, yapıştırıcılarda, deterjan katkı maddelerinde, kozmetik katkı maddelerinde, dağıtıcılarda, enzim taşıyıcılarında ve iyon değişim reçinelerinde kullanılmaktadır [62].

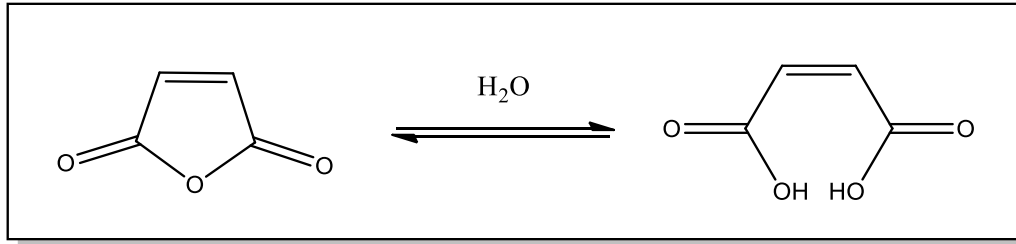
Maleik anhidrit kimyasal olarak 2,5-furandion veya cis-bütendioik anhid olarak da adlandırılabilir. Ayrıca, toksik anhidrit, maleik asit anhidrit veya maleik asit anhidrit gibi diğer isimlerle de bilinir. Molekül ağırlığı 98.06 g/mol, erime noktası 52.85 °C dir. Beyaz

higroskopik bir katıdır ve ortorombik kristalik iğneler oluşturur. Maleik anhidrit suda iyi çözünürken aynı zamanda yavaşça hidroliz olur ve maleik aside dönüşür. Aynı şekilde alkolde de iyi çözünerek ester oluşturur. Dioksan, aseton, etil asetat, kloroform, benzen, toluen vb. çözücülerde çözünür. Bir anhidrit olan MAN, uzun süre beklemişse ortam nemi nedeniyle bir kısmı aside hidrolize olabilir. Bu nedenle uzun süre beklemiş MAN'nın kullanılmadan önce saflaştırılması gereklidir [60] [62].



Şekil 3.8: Maleik Anhidritin kimyasal yapısı.

Maleik anhidrit suda çözüldüğünde bir dikarboksilik asit molekülü olan maleik asite dönüşür [63], [64]. Maleik asit 25 °C de suda iki iyonlaşma sabitine sahiptir ($pK_1=1.85$ ve $pK_2= 6.06$) [65].



Şekil 3.9: Maleik anhidrit maleik asit dönüşümü.

Maleik anhidritin hidrolizi sonucu oluşan maleik asit, genellikle sulu bazlarla (NaOH veya KOH) titre edilerek $pH = 3.7$ ve $pH = 9.5$ olmak üzere 2 dönüm noktası verir. Bu dönüm noktalarından yararlanarak titrasyon yöntemi ile bir kopolimer içerisindeki MAN oranının miktarı hesaplanabilir [60].

Maleik Anhidrit Polimerleri:

1960'ların başlarına kadar, MAN'nın homopolimerize olamayacağına inanılıyordu. Maleik anhidritin homopolimerleşmeye olan isteksizliği 1,2 disubstitüe alkenlerin homopolimerleşmesinde sterik engel, polar etkiler vb. etkilerin homopolimerleşmeyi geciktirdiği veya engel olduğu düşüncesi ile desteklenmekteydi. Bu düşünce 1961'de maleik anhidritin X-ışınları, UV, radikal başlatıcılar, çeşitli bazlar (anyonik olarak), elektrokimyasal ve şok dalgalarının kullanılarak homopolimerleşebildiğinde yıkılmıştır.

Maleik anhidrit diğer vinil monomerlerin bir kısmı ile serbest radikal başlatıcılarla kütle, çözelti ya da emülsiyon koşullarında rastgele ya da alternatif olarak kopolimerleşebilir. Birçok durumda maleik anhidrit muhtemelen yük transfer kompleksi veya diğer mekanik hususlar nedeniyle alternatif kopolimerleşmeyi tercih etmektedir [61] [66].

Maleik anhidritle alternatif veya rastgele kopolimerleşebilen monomerler; vinil sübstitue edilmiş aromatikler, vinil halojenürler, akrilik asit, akrilik ve metakrilik esterler, akrilamid, olefinler, akrilonitril ve diğer monomerleridir [67] [59].

Farklı vinil veya akrilik ko-monomerlere sahip maleik anhidrit (MAN) kopolimerleri hem teorik hem de pratik bakış açısından ilginçtir. Bu kopolimerler ve hidroliz yoluyla bu kopolimerlerden eld edilen polielektrolitler; plastiklerde, baskı mürekkeplerinde, yağ katkılarında, deterjan kurucu maddelerinde, dağıtıcılarda / emülsifiye edicilerde, ölçek ve korozyon inhibitörlerinde, flokülantlarda, biyomateryallerde ve ilaç verme sistemlerinde vb. kullanılır [68].

Maleik anhidrit kopolimerizasyonları; artan polarite, zincir sertliği, gelişmiş cam geçişi (Tg) ve reaktif işlevsellik sağlayarak polimerlerin fizikokimyasal özelliklerini geliştirmek için bir teknik olarak kullanılması dikkat çekmektedir.

Polimer omurgaları üzerinde maleik anhidrit veya maleik asit grupların bulunması polimerlerin hidrofiliğliğine, adhezyonuna, boyanabilirliğine, ısıl bozulma sıcaklığının yükselmesine ve diğer polimerlerle uyumluluğunu destekler.

Ayrıca, anhidrit veya karboksilik asit kısımları kimyasal reaksiyonlar ve / veya çapraz bağlanma için fırsatlar sağlamaktadır. Belirtilen bu nitelikler, farklı fonksiyonel gruplara sahip maleik anhidrit ve maleik asit polimerlerinin sentezlenmesine yol açmıştır [61].

Maleik kopolimerleri; biyoyumluluk, suda çözünürlük, genel olarak iyi tanımlanmış yapı, hidrofilik/hidrofobik dengeye uygun komonomer seçimi veya kopolimerlerin başka kimyasal reaksiyonlarla değiştirebilme imkânı vb. çeşitli özelliklerle tıbbi ve farmasötik uygulamalarda en çok tercih edilen polimerlerdir [69].

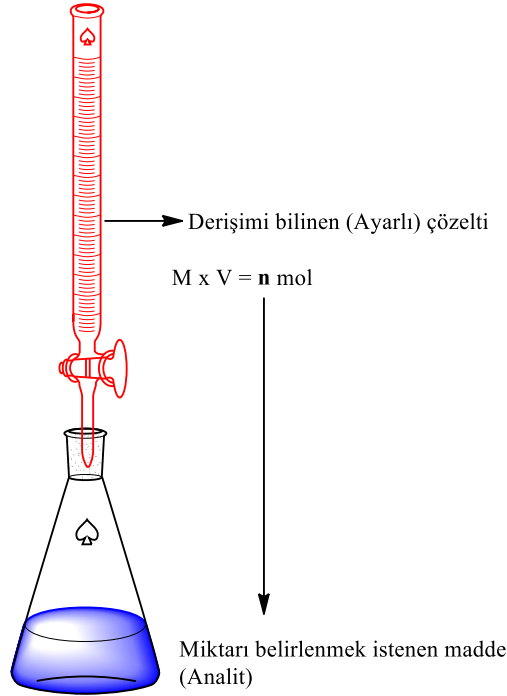
3.3 Titrimetrik Yöntemler ile Kopolimer Yapı Analizi

Titrimetrik yöntemler sağlık, gıda, arıtım sistemleri, tıp, boya ve tekstil endüstrisi vb. birçok alanda asitleri, bazları, yükseltgenleri, indirgenleri, metal iyonlarını, proteinleri ve başka pek çok türü tayin için sıklıkla kullanılan analiz yöntemleridir.

Bu yöntemler; hızlı, uygun, doğru oldukları ve kolaylıkla otomatik hale getirilebildikleri için rutin analizlerde çok yaygın olarak kullanılırlar.

Titrimetri; analit ile tamamen reaksiyona girmesi için gerekli, bilinen derişimdeki reaktifin miktarını tayin etmeye dayanan bir grup analitik yöntemi kapsar. Reaktif, derişimi bilinen bir çözelti olabileceği gibi, miktarı bilinen standart bir elektrik akımı da olabilir.

Titrimetrik yöntemler, derişimi bilinen bir çözeltinin analit ile reaksiyona giren miktarının ölçümüne dayanan, uygulama alanı çok geniş, etkili nicel analiz işlemleridir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10: Titrimetrik yöntemde reaktif ile analitin titrasyon işlemi.

Titrimetrik yöntemler genel olarak 3 'e ayrılır [70].

- 1) Volumetrik titrimetri
- 2) Gravimetrik titrimetri
- 3) Kulometrik Titrimetri

Bu çalışmada volumetrik titrasyon yöntemi ile çalışıldığı için diğer titrasyon yöntemlerinden bahsedilmeyecektir.

3.4 Volumetrik Titrimetri.

Volumetrik titrimetride, analit ile tamamen reaksiyona giren ve derişimi bilinen bir çözeltilinin hacmi ölçülür.

Volumetrik titrimetride bazı kavramlar kullanılmaktadır. Bu kavramlar; standart çözelti, titrasyon, eşdeğerlik noktası, dönüm noktası, indikatör, geri titrasyon ve primer standart maddedir.

Standart çözelti (veya **ayarlı çözelti**): Titrimetrik analizlerde kullanılan derişimi bilinen çözeltilidir.

Standart Çözeltinin Hazırlanması:

Standart çözeltiler, bütün titrimetrik analiz yöntemlerinde önemli bir rol oynar. Analizde kullanılan çözeltilerdeki herhangi bir yanlışlık analiz sonucunu tamamen etkileyebileceğinden standart çözeltilerin hazırlanması volumetrik analizin en önemli bölümünü oluşturur.

Bir titrimetrik yöntemde kullanılan standart çözelti ideal olarak şu özelliklere sahip olmalıdır:

- ✓ Derişimi bir defa belirlendikten sonra, uzun süre kullanılacak kararlılıkta olmalı.
- ✓ Reaktif ilâveleri arasındaki geçen sürenin mümkün olduğu kadar kısa olması için analit ile yeteri kadar hızlı reaksiyona girmeli.
- ✓ Uygun dönüm noktası elde edilebilmesi için, analit ile hemen hemen tamamen reaksiyona girmeli.
- ✓ Analit ile seçici olarak reaksiyona girmeli ve reaksiyon, basit denkleştirilmiş bir eşitlikle ifade edilebilmeli [71].

Çok saf olmayan maddelerle hazırlanan standart çözeltilerin derişimleri ile gerçek derişimleri birbirinden farklıdır. Bu tür çözeltilerin gerçek derişimlerinin belirlenebilmesi işlemine çözelti ayarlama adı verilir. Saf olmayan çözeltilerin gerçek derişimlerini bulabilmek için primer standart madde adı verilen bileşiklerden yararlanır [72].

Primer standart madde: Volumetrik ve titrimetrik yöntemlerde referans madde olarak kullanılan, kimyasal yapıları belirli, saflığı çok yüksek olan ve katı bir maddedir. Yöntemin doğruluğu, bu bileşiğin özelliklerine önemli ölçüde bağlıdır. Bir primer standardın önemli özellikleri şunlardır:

- ✓ Yüksek saflıkta olmalı. Saflaştırılabilmesi için geliştirilmiş uygun yöntemler bulunmalı.
- ✓ Havada kararlı olmalı.
- ✓ Maddenin bileşimi tam olarak bilinmelidir.
- ✓ Katının, bileşiminin bağıl nemdeki değişimlerden etkilenmemesi için hidrat suyu içermemeli.
- ✓ Ucuz fiyatta ve kolay bulunabilir olmalı.
- ✓ Titrasyon ortamında yeteri kadar çözünmeli.
- ✓ Tartımlardan gelen bağıl hatanın az olması için mol kütlesi yüksek olmalı.
- ✓ Ayarlanacak çözelti ile hızlı ve stokiyometrik bir tepkime vermelidir [71].

Ayarlanacak çözeltinin özelliğine göre kullanılacak primer standart maddeler belirlenerek, bu standart maddelerin çözeltileri taze hazırlanır ve kullanılır. Sıklıkla kullanılan primer standart maddeler; sodyum karbonat (Na_2CO_3), oksalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), potasyum hidrojen ftalat (KHC_8O_4), benzoik asit ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$) vb.

Primer standart maddeler çözelti halinde bulunmaz. Çözelti ayarlama çok saf madde yerine ayarı (derişimi) belirli başka bir çözelti de kullanılabilir. Kullanılan bu derişimi bilinen çözeltilere ikincil veya sekonder standart denir.

Ayarlama işlemlerinde ikincil standart kullanmak, birincil standarttaki kurutma ve tartma gibi bazı işlemleri içermediğinden daha az zaman alır ve bu nedenle laboratuvarlarda ayarlı çözeltiler bulundurulur. Bu çözeltilerin zamanla bozulmaması, buldukları kaptan ve güneş ışığından etkilenmemesi gerekir. Aksi halde ayarlı olarak bilinen çözeltinin derişimi değişeceğinden birçok hataya sebep olabilir [72].

Çözelti Ayarlama İşlemleri:

Standart çözelti (derişimi bilinen çözelti) hazırlamak için öncelikle primer standart madde 90-100 °C sıcaklıktaki etüvde 2-3 saat kurutulur. Kurutulan primer standart madde desikatöre alınarak soğutulur. Dört basamaklı hassas analitik terazide tartılarak bir behere aktarılır. Üzerine yaklaşık 50-100 ml saf su eklenerek çözünmesi sağlanır. Çözeltiye indikatörden 2-3 damla eklenir.

Derişimi (ayarı) belirlenecek çözelti bir bürete konulur. Beherde bulunan primer standart madde çözeltisi bürette bulunan derişimi belirlenecek standart çözelti ile dönüm noktasına kadar titre edilir.

Bürette bulunan standart çözeltinin ilk ve son hacminden yararlanarak harcanan standart çözeltinin hacmi bulunur. Harcanan çözelti hacmi kullanılarak volumetrik hesaplamalar yapılır. Volumetrik hesaplamalar sonucu derişimi bilinmeyen (standart) çözeltinin derişimi bulunur [72].

Titrasyon: Standart çözeltinin bir büretten veya sıvı akıtmaya yarayan başka bir aletten, analit çözeltisine, ikisi arasındaki reaksiyonun tamamlandığı anlaşılincaya kadar yavaş yavaş ilave edilmesiyle yapılan işlemdir. Titrasyonun tamamlanması için gerekli olan reaktif hacmi, büretteki ilk ve son hacim okumaları arasındaki farktan bulunur.

Eşdeğerlik noktası: Bir titrasyonda eklenen standart reaktif miktarının analit miktarına kimyasal olarak eşit olduğu noktadır. Bir titrasyonun eşdeğerlik noktası, deneysel olarak tayin edilemeyen teorik bir noktadır.

Dönüm noktası: Bir titrasyonda kimyasal eşdeğerlik noktasında fiziksel bir değişimin gözlemlendiği noktadır.

İndikatör: Eşdeğerlik noktasında veya yakınında, gözlenebilir bir fiziksel değişim (dönüm noktası) meydana getirmek için, analit çözeltisine genellikle eklenen maddedir. Genellikle indikatörün rengi, dönüm noktasında yok olur veya renk değiştirir. Çözeltinin bulanıklığının yok olması veya ortaya çıkması ile de dönüm noktası belirlenebilir.

Asit/baz titrasyonlarında indikatörler hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat cam elektrotlar ve pH metreler titrant hacmine karşı doğrudan pH ölçmeyi mümkün kılmaktadır.

Geri titrasyon: Bazen analit çözeltisine standart çözeltinin fazlası eklenir. Analit ile reaksiyona girdikten sonra standart çözeltinin kalanı, ikinci bir standart çözelti ile titre edilerek analit ile reaksiyona giren miktarın bulunması işlemidir [71].

➤ **Titrimetrik Yöntemlerde Titrasyon Eğrileri**

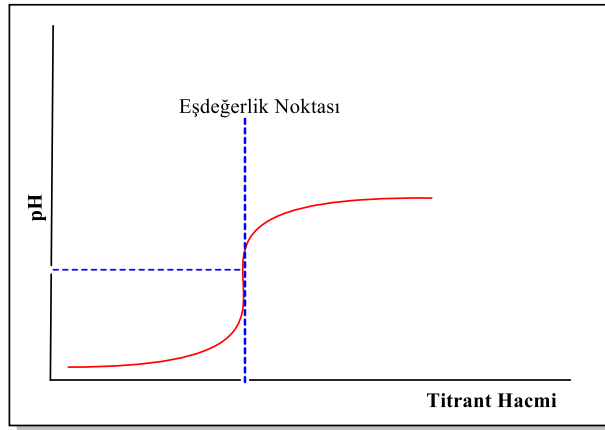
Titrasyon eğrileri, derişimle ilgili bir değişkenin reaktif hacmine karşı çizilen grafikleridir. Titrasyon eğrilerinde yatay ekseninde reaktifin hacmi; düşey ekseninde ise analit veya reaktif derişiminin herhangi bir fonksiyonu gösterilir.

Bir titrasyonun eşdeğerlik noktası yakınında meydana gelen bir fiziksel değişimin gözlemlendiği noktaya, dönüm noktası denir. Çok kullanılan iki dönüm noktası: (1) reaktifin, analitin veya indikatörün renk değiştirmesi ve (2) reaktifin veya analitin derişimine duyarlı bir elektrodun potansiyelinin değişmesi ile ilgilidir.

Dönüm noktasının teorik esasını ve titrasyon hatalarını anlamamıza yardımcı olması amacıyla, çalışılan sisteme ait **titrasyon eğrilerini** çizmek faydalıdır.

Titrimetrik yöntemlerde iki türlü titrasyon eğrisi (bu nedenle de iki türlü dönüm noktası) ile karşılaşılır. Sigmoidal titrasyon eğrileri ve doğrusal kısmı titrasyon eğrileri Bu çalışmada sigmoidal titrasyon eğrileri kullanıldığı için doğrusal kısmı titrasyon eğrisine değinilmeyecektir.

Sigmoidal Titrasyon Eğrileri: Düşey eksen ya analitin veya reaktifin p-fonksiyonudur; ya da analit veya reaktife karşı duyarlı olan bir elektrodun potansiyelidir. Eşdeğerlik noktasının civarında çok dar bölgede ($\pm 0,1$ den $\pm 0,5$ mL'ye kadar) bir sigmoidal eğri gözlenir (Şekil: 3-11).



Şekil: 3-11: Sigmoidal titrasyon eğrisinde eşdeğerlik noktası.

➤ Titrasyon Eğrilerinde Dönüm Noktasının Bulunması

Titrasyon eğrilerinde dönüm noktası, aynı zamanda iki madde arasında olan reaksiyonun da sonlanma noktasıdır. Örneğin nötralleşme titrasyonlarında bir asit ile bir bazın birbirini nötralleştirdiği nokta reaksiyonun sonlandığı noktadır. Bu noktanın iyi tespit edilebilmesi asit-baz reaksiyonlarında stokiyometrik hesaplamaların doğruluğu ve güvenilirliği açısından önemlidir.

Dönüm noktası bulunmasıyla ilgili bütün yöntemler, titrasyon eğrisinin eşdeğerlik noktası civarında simetrik ve bu noktada eğride bir bükülme olduğu varsayımına dayanır. Bu varsayım, titrasyonda yer alan maddelerin birbiri ile eşmolar oranlarda reaksiyona girmesi ve ayrıca, reaksiyonunun mükemmel bir şekilde tersinir olması kaydıyla geçerli olur.

Sigmoidal titrasyon eğrisinde, dönüm noktası en dik bölgededir. Bu bölgede tepkimeye girecek karşıt iyon kalmaması nedeni ile pH'ın hacimle değişimi maksimum olur. Bu değişimin çok rahat gözlenememesi durumunda, dönüm noktası titrasyon fonksiyonunun birinci ve ikinci türevleri alınarak da bulunabilir. Birinci türev $\Delta pH/\Delta V$, titrasyon eğrisinin eğimini verir. Eğim, dönüm noktasının uzaklarında sıfıra yakinken, dönüm noktasında

maksimuma ulaşır ve bu noktanın ötesinde yeniden sıfıra gider. Birinci türevin alındığı titrasyon eğrisi simetrikse, eğimin maksimum olduğu nokta, eşdeğerlik noktasıyla çakışır [71].

4. MATERYAL VE METOD

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Akrilamid: Kopolimer ve hidrojel sentezinde kullanılan monomerlerden bir tanesidir. MERCK firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

Maleik Anhidrit: Kopolimer ve hidrojel sentezinde kullanılan monomerlerden bir tanesidir. MERCK firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

N,N, Metilen(bisakrilamid): Hidrojel sentezinde çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. MERCK firmasından temin edilmiştir. Saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

Benzoil peroksit: Kopolimer ve hidrojel sentezinde başlatıcı olarak kullanılmıştır. MERCK firmasından temin edilmiştir. Saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

Toluen: Kopolimer ve hidrojel sentezinde çözücü olarak kullanılmış ve MERCK firmasından temin edilmiştir. Kullanılmadan önce susuz MgSO₄ ile kurutulmuştur.

Sodyum hidroksit: Kopolimer ve hidrojellerin titrasyon işleminde kullanılmak üzere ayarlı çözeltileri hazırlanmıştır. MERCK firmasından temin edilmiştir.

Hidroklorik asit: Kopolimer ve hidrojellerin geri-titrasyon işleminde kullanılmak üzere ayarlı çözelti hazırlamada kullanılmıştır. SIGMA ALDRICH firması tarafından temin edilmiştir.

Magnezyum sülfat: Kurutma işlemlerinde kullanılan Magnezyum sülfat, ACROS ORGANICS firması tarafından temin edilmiştir.

Potasyum Hidrojen Ftalat (KHF): Potasyum Hidrojen Ftalat, MERCK firması tarafından temin edilmiştir.

Tampon Çözeltiler: pH metrenin kalibrasyonunda kullanılan tampon çözeltiler, Thermo Scientific Orion 910107 (pH:7.00), 910110 (pH:10.01) ve 910104 (pH: 4,01) kodlu çözeltilerdir.

Azot Gazı: Azot gazı tüpden direk ortama verilmiş herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

4.2 Kullanılan Cihazlar

İnfrared Spektroskopisi: Perkin-Elmer Model Spektrum 65 cihazı ile ATR yöntemi

Elektronik Terazi: RADWAG AS220/C/2 markalı tartım kapasitesi 220 g, hassasiyeti, 0,1 mg olan elektronik terazi kullanılmıştır.

Otomatik Pipet: THERMO markalı, Finnipipetle F1(100-1000 µl) marka otomatik pipet kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcı: IKAMAG RH 2000 devir/dakika hızlı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Evaporator: BUCHI Rotavapor R-200 marka evaporatör kullanılmıştır.

pH metre: Kopolimerlerin titrasyonunda ortam pH değerlerinin ölçümlerinde, HANNA Instruments HI-221 marka pH metre kullanılmıştır. Kullanımdan önce pH-4 ve pH -9 standart çözeltileri ile kalibre edilmiştir.

Etüv (İnkübatör): Sentezlenen kopolimerlerin kurutulması işlemlerinde, BİNDER marka inkübatörden yararlanılmıştır.

Element analiz Cihazı: Leco-CHNS-128 cihaz kullanılmıştır.

4.3 Deneysel Yöntemler

Literatürde maleik anhidritin halkalı yapısı açılmadan akrilamid ile kopolimerinin hazırlanmasına rastlanamamıştır. Genelde hidrojel sentezinde akrilamid ve maleik asit kullanılmıştır [73]. Hidrojeller genellikle su ortamında ve persülfat başlatıcıları ile hazırlanmıştır. Bu tezde yapılan çalışmalar ve uygulanan yöntemler literatürdeki yöntemlerin organik faza uyarlanması şeklindedir ve aşağıda özetlenmiştir.

1)Poliakrilamid sentezi: Bu tez çalışmasında sentezlenecek akrilamid-ko-maleikanhidrit (Ç[AA-ko-MAN]) hidrojelleri ile karşılaştırma amaçlı maleik anhidrit ve çapraz bağ

içermeyen saf “poliakrilamid” (PAM) sentezlenmiş ve sentezlenen poliakrilamidin nitel yapı analizi FTIR–ATR spektroskopisi ile incelenmiştir [74].

2)PAM Volumetrik Titrasyonu: Sentezlenen PAM, karşılaştırma amaçlı kullanılmak üzere, daha sonra sentezlenecek olan ÇPAM kopolimerlerinin titrasyonunda etkili olabilecek bir asitlik içerip içermediğinin anlaşılması için ayarlı NaOH ile volumetrik titrasyona tabii tutulmuştur.

3)AA-ko-MAN Kopolimer Sentezleri: Akrilamid (AA) ve maleik anhidrit (MAN) kopolimer sentezinde kullanılan monomerlerin başlangıç stokiyometrik oranları, başlatıcı BPO mol oranı ve çözücü toluen miktarı Tablo 4.1’de verilmiştir. Bu stokiyometrik oranlara göre kopolimerler sentezlenerek elde edilen kopolimerlerin yapı analizleri FTIR-ATR spektroskopisi ve volumetrik titrasyon yöntemi ile yapılmıştır.

Tablo 4.1: AA-ko-MAN kopolimer sentez reaksiyon şartları.

Deney numarası	Kopolimer isimlendirmesi	Stokiyometrik		Toluen (mL)
		n_{AA}/n_{MAN} Mol Oranları	n_{BPO} (mol)	
1	KOP-1	1/1	$1.65 \cdot 10^{-3}$	400
2	KOP-2	1/5	$1.65 \cdot 10^{-3}$	400
3	KOP-3	1/0.2	$1.65 \cdot 10^{-3}$	400

4) ÇPAM Sentezi: Bu tezde bundan sonraki çalışmaların tamamında çapraz bağlayıcı olarak “N,N’-metilenbisakrilamid” (MBA) kullanılmıştır.

Daha sonra sentezlenecek hidrojeller (ÇKOP) ile karşılaştırma amaçlı çapraz bağlı poliakrilamid homopolimeri sentezlenmiş ve bu hidrojinin yapı analizi FTIR-ATR spektroskopisi ile incelenmiştir.

Sentezlenecek olan kopolimerlerin bileşim oranları volumetrik titrasyon ile yapılacağından, çapraz bağlı poliakrilamid hidrojinin bir baz sarfiyatına neden olup olmadığının anlaşılması için volumetrik titrasyon yöntemi uygulanmıştır.

5) ÇKOP sentezleri: Farklı oranlarda maleik anhidrit içeren poliakrilamid hidrojelleri sentezlemek için, çapraz bağlayıcı MBA, başlatıcı BPO ve akrilamid (AA) miktarları sabit tutulmuştur. Tüm hidrojel sentezlerinde sadece maleik anhidrit (MAN) oranları

değiştirilerek, aynı sıcaklık ve eşit hacimdeki çözücü içerisinde beş farklı hidrojel sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojellerin başlangıç stokiyometrik mol oranları Tablo 4.2 görülmektedir.

Tablo 4.2: Çaprazbağlı hidrojellerin sentez reaksiyon şartları.

Deney numarası	Hidrojel Adı	Stokiyometrik			
		n_{NAA}/n_{NMAN} Mol Oranları	n_{BPO} (mol)	Toluen (mL)	n_{MBA} (mol)
1	ÇPAM	-	0.002	200	0.002
2	ÇKOP-1	1/1	0.002	400	0.002
3	ÇKOP-2	1/2	0.002	400	0.002
4	ÇKOP-3	1/0.5	0.002	400	0.002
5	ÇKOP-4	1/5	0.002	400	0.002
6	ÇKOP-5	1/0.2	0.002	400	0.002

6)Sentezlenen Hidrojellerin FTIR ve Volumetrik Analizleri: Sentezlenen hidrojellerin nitel yapı analizi FTIR-ATR spektroskopisi ile nicel analizi volumetrik titrasyon yöntemi ile yapılmıştır.

7)Sentezlenen Hidrojellerin Şişme Davranışları: Farklı maleik anhidrit oranlarına sahip hidrojellerin (ÇPAM, ÇKOP-1, ÇKOP-2, ÇKOP-3, ÇKOP-4, ÇKOP-5) saf su ve farklı pH değerlerinde şişme (su tutma kapasiteleri) davranışları tea bag (çay poşeti) yöntemi kullanılarak incelenmiş ve gravimetrik yöntemle hidrojellerin şişme miktarları hesaplanmıştır.

8)Sentezlenen Hidrojellerin pH bağımlı Şişme Davranışları: Farklı maleik anhidrit oranlarına sahip hidrojellerin farklı pH değerlerinde şişme davranışları incelenmiştir. pH değerinden en çok etkilenen ve en fazla şişme özelliği gösteren hidrojelin ÇKOP-2 olduğu tesbit edilmiştir.

9)Çaprazbağ Miktarının Şişme Davranışına Etkisi: Hidrojellerde çapraz bağ oranının şişme davranışı üzerine etkisini incelemek amaçlı, sadece çapraz bağ miktarı arttırılarak ÇKOP-2.1 hidrojelini sentezlenmiştir. Sentezlenen ÇKOP-2.1 hidrojelinin yapı analizi FTIR-ATR spektroskopisi ve volumetrik titrasyon yöntemi ile yapılmıştır.

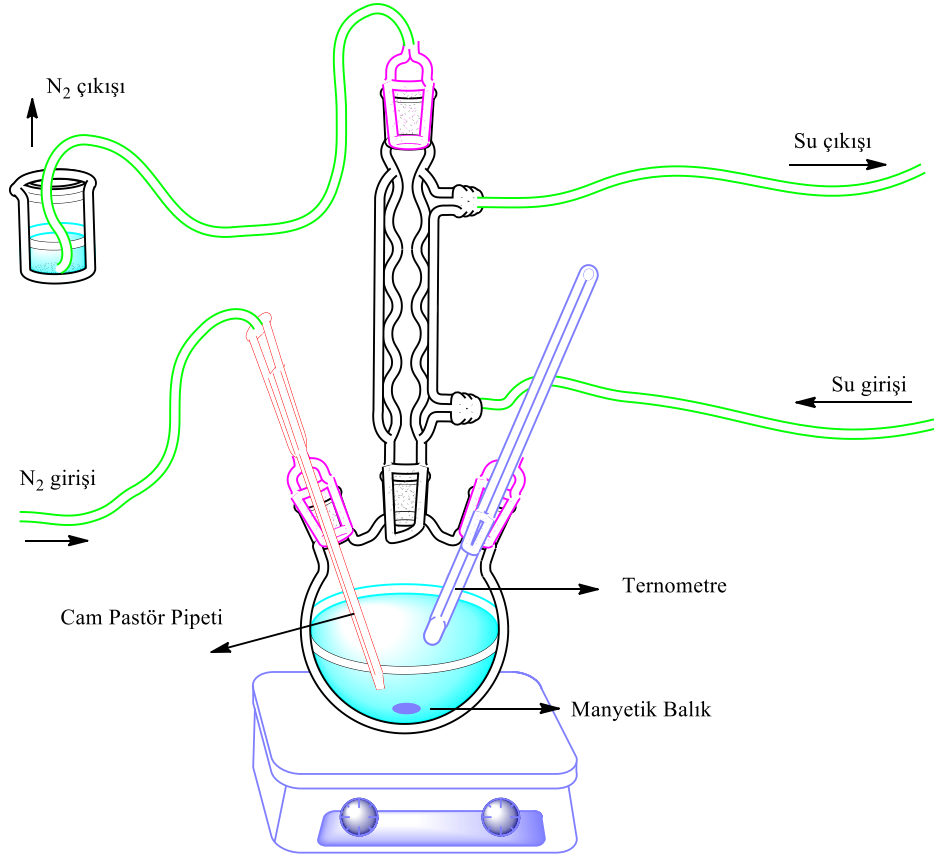
10) Sentezlenen Hidrojellerin Element Analizleri: ÇPAM hidrojel ve ÇKOP-1, ÇKOP-2, ÇKOP-3, ÇKOP-4, ÇKOP-5 VE ÇKOP-2.1 hidrojellerinin ayrı ayrı C-N- H elementel analizleri yapılmıştır.

Yukarıda bahsedilen tüm çalışmalar ve bu çalışmalarda uygulanan yöntemler aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir. Tüm tartımlarda dört basamaklı hassas terazi kullanılmasına rağmen tez içerisinde anlamlı rakamlara dikkat edilerek bazan üç basamaklı bazan iki basamaklı değerlere yuvarlanmıştır.

4.3.1 Poliakrilamid (PAM) Sentezi

Akrilamid polimerizasyonu genelde sulu ortamda ve potasyum ya da amonyum persülfatlı ortamda yapılmaktadır. Bu tez çalışmasında maleik anhidrit yapısının bozulmadan kalması için susuz organik ortam sağlamak gerekmekte, bu nedenle de toluen çözücü olarak seçilmiştir. Toluenin çözücü olarak seçilmesinde; yüksek kaynama noktalı olması reaktif fonksiyonel grup içermemesi, çözücüye zincir transferinin az olması, sağlık açısından bilinen az zararlı bir çözücü olması vb. özellikler de ekstra avantaj olmuştur.

Deneyde çözücü olarak kullanılan toluen, susuz $MgSO_4$ ile kurutularak içinde bulunabilecek eser miktarda su uzaklaştırıldı. $MgSO_4$ ile kurutulan toluenden 400 ml alınarak 1000 ml lik 3 boyunlu reaksiyon balonunu içerisine aktarıldı. 3 boyunlu balonun orta boynuna bir reflüx düzeneği takıldı. Geri soğutucunun üst kısmından ortamdaki geçen azot gazının geçişini gözlemlemek ve olası hava girişini engellemek için bir adaptör yardımıyla hortum takılıp içerisinde su bulunan behere daldırıldı. Boyunlardan birine reaksiyonun ortam sıcaklığını kontrol etmek için $100\text{ }^{\circ}C$ lik termometre diğerine ise ortamdaki havayı ve özellikle radikalik tepkimelerde yükseltgen olarak davranan oksijeni uzaklaştırmak ve inert ortam sağlamak için azot gazı girişi takıldı. Azot gazının çözücü ya da çözelti ortamından geçmesini sağlamak için cam bir pastör pipetinden yararlanıldı. Pipet ucu manyetik karıştırıcıya engel olmayacak kadar çözücü ortamına daldırıldı (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Kopolimerizasyon düzeneği çizimi.

Su banyosu içerisine yerleştirilen sistem ısıtılırken aynı zamanda toluenin içinden 15 dk. boyunca azot gazı geçirildi. Sıcaklık 80°C de sabitlendiğinde dört basamaklı hassas terazide 0.2 mol (14.21 g) akrilamid (AA) çözücüyeye eklenerek karışım 10 dk karıştırıldı. 10 dk sonra $1.65 \cdot 10^{-3}$ mol (0.40 gram) benzoil peroksit (BPO) 20 ml toluen içerisinde çözümlenerek reaksiyon ortamına 3 seferde eklendi. Başlatıcının eklenmesiyle polimerizasyon başlamıştır. Reaksiyon boyunca sistemden azot gazı geçirilerek sistem karıştırıldı. Polimerizasyon başlatıcı eklendikten yaklaşık 3 saat sonra sonlandırıldı. Toluende çözünmeyen poliakrilamid nuçe hunisi yardımıyla vakum altında süzüldü. Sentezlenen PAM polimerinde bulunabilecek başlatıcı fazlalığını, ortamdan kaynaklanan safsızlıkları vb. uzaklaştırabilmek için, polimer sıcak toluen ile yaklaşık 3-4 kez yıkandı. Yıkanan polimerden çözücünün uzaklaştırılması için polimer etüvde $60 - 65^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında kütlesi sabit tartıma gelinceye kadar yaklaşık 3-4 gün bekletilerek kurutuldu. Kurutulduktan sonra görünümü beyaz toz şeklinde olan homopolimerin FTIR-ATR cihazında IR spektrumu alındı.

4.3.2 Akrilamid – Maleik anhidrit Kopolimerinin (KOP-1) Sentezi

MgSO₄ ile kurutulan toluenden (çözücü) 400 ml alınarak 1000 ml lik 3 boyunlu reflüx balonunun içine aktarıldı. 3 boyunlu balon reflüks düzeneğine bağlanarak, ortamdan havayı uzaklaştırmak için çözücünün içinden 15 dakika boyunca azot gazı geçirildi ve sistem ısıtıldı. Sıcaklık 80 °C de sabitlendiğinde dört basamaklı hassas terazide 0.1 mol (7.108 gr) akrilamid ve 0.1 mol (9.806 gr) maleik anhidrit toluen eklenerek karışım 10 dakika karıştırıldı. Akrilamid ve maleik anhidrit toluende homojen olarak çözüldü.

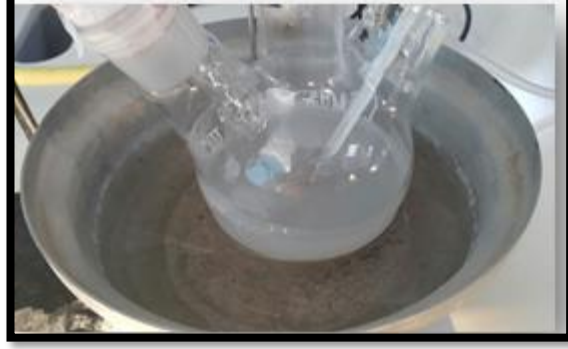


Fotoğraf 4.1: Kopolimerlerin ve hidrojelilerin sentezlendiği düzenek.



Fotoğraf 4.2: Polimerizasyonun başlama anı.

10 dakika sonra $1.65 \cdot 10^{-3}$ mol (0.40 g) başlatıcı benzoil peroksit (% 25 su) (BPO) 20 ml toluende çözünerek reaksiyon ortamına 3 seferde ilave edildi ve polimerizasyon reaksiyonu başlatıcı ilave edilir edilmez başladı. Reaksiyonun başlangıcında homojen olan reaksiyon ortamı zamanla heterojen karışım haline dönüşmeye başladı ve oluşan kopolimer (beyaz jel) çöktü. Polimerizasyon başladıktan yaklaşık 2.5 saat sonra polimerizasyon sonlandırıldı. Polimerizasyon bittikten sonra kopolimer nuçe erleninde vakum altında süzülerek, 60 - 65 °C sıcaklığında kütlesi sabit tartıma gelinceye kadar yaklaşık 3-4 gün bekletilerek kurutuldu.



Fotoğraf 4.3: 15 dk sonra polimerizasyon ortamı.



Fotoğraf 4.4: Kopolimerizasyon sonu.



Fotoğraf 4.5: Kopolimer süzme ve yıkama düzeneği.

Literatürde bulunan çalışmalarda maleik anhidrit monomerinin homopolimerleşmesi oldukça güçtür. Aynı zamanda maleik anhidritin kopolimerleşme reaksiyonlarında reaktiflik katsayısı çok düşüktür [75]. Bu nedenle kopolimerizasyona girmemiş maleik anhidritleri kopolimerden uzaklaştırabilmek için, kopolimerin çözünmediği ancak giriş monomerlerden maleik anhidritin çözündüğü, kopolimer sıcak toluen ile yaklaşık 7-8 kez yıkandı. Yıkanan kopolimerin saf olup olmadığını anlamak için süzütünün ara ara FTIR-ATR spektroskopisinde IR spektrumu alındı. Süzüntüde maleik anhidritin karbonil piki gözlemlenmeyene kadar sıcak toluenle kopolimerin yıkama işlemine devam edildi. Yıkama işleminin sonucunda sentezlenen kopolimer saflaştırılmış oldu. Saflaştırılan kopolimerden çözücünün uzaklaştırılması için, kopolimer etüvde 60 – 65 °C sıcaklığında kütlesi sabit tartıma gelinceye kadar yaklaşık 3-4 gün bekletilerek kurutuldu. Kurutulan polimerin FTIR-ATR cihazında IR spektrumu alındı.

4.3.3 Farklı Stokiyometrik Mol Oranlarında Akrilamid-ko-Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin Sentezi

Sıcaklık, çözücü (toluen) ve başlatıcı (BPO) miktarları sabit alınarak monomer mol miktarlarının kopolimerleşme oranına etkisini araştırmak amacıyla, farklı stokiyometrik mol oranlarında maleik anhidrit (MAN mol) kullanılarak farklı bileşimde akrilamid-ko-maleik anhidrit kopolimerleri sentezlendi (Tablo 4.3).

Tablo 4.3: Farklı bileşimde akrilamid-ko-maleik anhidrit kopolimerleri sentezi.

Deney numarası	Kopolimer isimlendirmesi	Stokiyometrik n_{AA}/n_{MAN} Mol Oranları	n_{BPO}	Toluen (mL)
1	KOP-1	1/1=1	$1.65 \cdot 10^{-3}$	400
2	KOP-2	1/5=0.2	$1.65 \cdot 10^{-3}$	400
3	KOP-3	5/1=5	$1.65 \cdot 10^{-3}$	400

KOP-2 ve KOP-3 akrilamid-ko-maleik anhidrit kopolimerlerinin sentezi; KOP-1 kopolimerinin genel sentez basamaklarına uyularak yalnızca maleik anhidrit monomer miktarı değiştirilerek gerçekleştirildi. Sentezlenen KOP-2 ve KOP-3 kopolimerlerinin FTIR-ATR spektroskopisinde IR spektrumları alındı.

➤ PAM, KOP-1, KOP-2 ve KOP-3 kopolimerleri suda şişme davranışı göstermeyen ancak suda tamamen çözünebilen polimerlerdir. Çapraz bağlı polimerler (hidrojel) ise suda çözünmeden şişme özelliğine sahip polimerlerdir. Bu nedenle PAM, KOP-1, KOP-2 ve KOP-3 kopolimerleri çapraz bağlı poliakrilamid ve akrilamid-ko- maleik anhidrit hidrojelleriyle karşılaştırma amacıyla sentezlenmiştir.

4.3.4 Çapraz Bağlı Kopolimer (Hidrojel) Sentezleri

Çapraz bağlı polimerler hidrojeller olarak da bilinir. Hidrojeller suda çözünmeden şişebilme özelliklerinden dolayı; gıda, kozmetik, tıp, ilaç sanayi, tarım, mühendislik, biyomühendislik, arıtım sistemleri vb. birçok alanda uygulama alanlarına sahiptir.

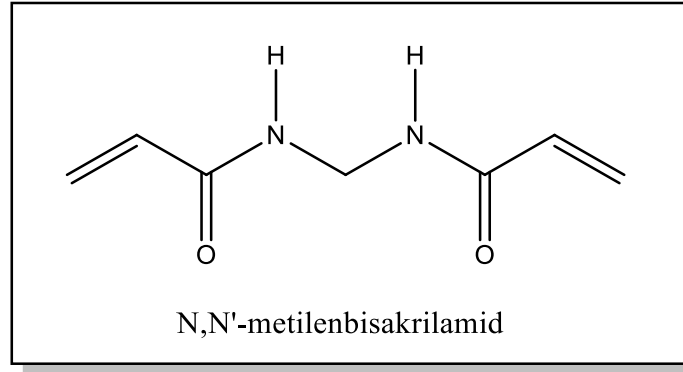
Bu çalışmada çapraz bağlı polimerlerin sentezinde; akrilamid (AA), maleik anhidrit (MAN) monomerleri, N,N' Metilen bisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcısı, toluen ve benzoil peroksit (BPO) başlatıcısı kullanılmıştır.

Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde birinci aşamada çapraz bağlı akrilamid-ko-maleik anhidrit hidrojel ile karşılaştırma amaçlı kullanılmak üzere çapraz bağlı poliakrilamid (ÇPAM), ikinci aşamada ise farklı oranlarda maleik anhidrit içeren akrilamid-ko-maleik anhidrit hidrojelleri (ÇKOP-1, ÇKOP-2, ÇKOP-3, ÇKOP-4 ve ÇKOP-5) sentezlenmiştir.

4.3.5 Çapraz Bağlı Poliakrilamid (ÇPAM) Sentezi

Literatürde farklı yöntemlerle poliakrilamid bazlı hidrojellerin sentezi ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır [76].

Genel olarak, poliakrilamid hidrojeller, akrilamidin uygun bir bifonksiyonel çapraz bağlama maddesi, en yaygın olarak N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) (Şekil 4.2).



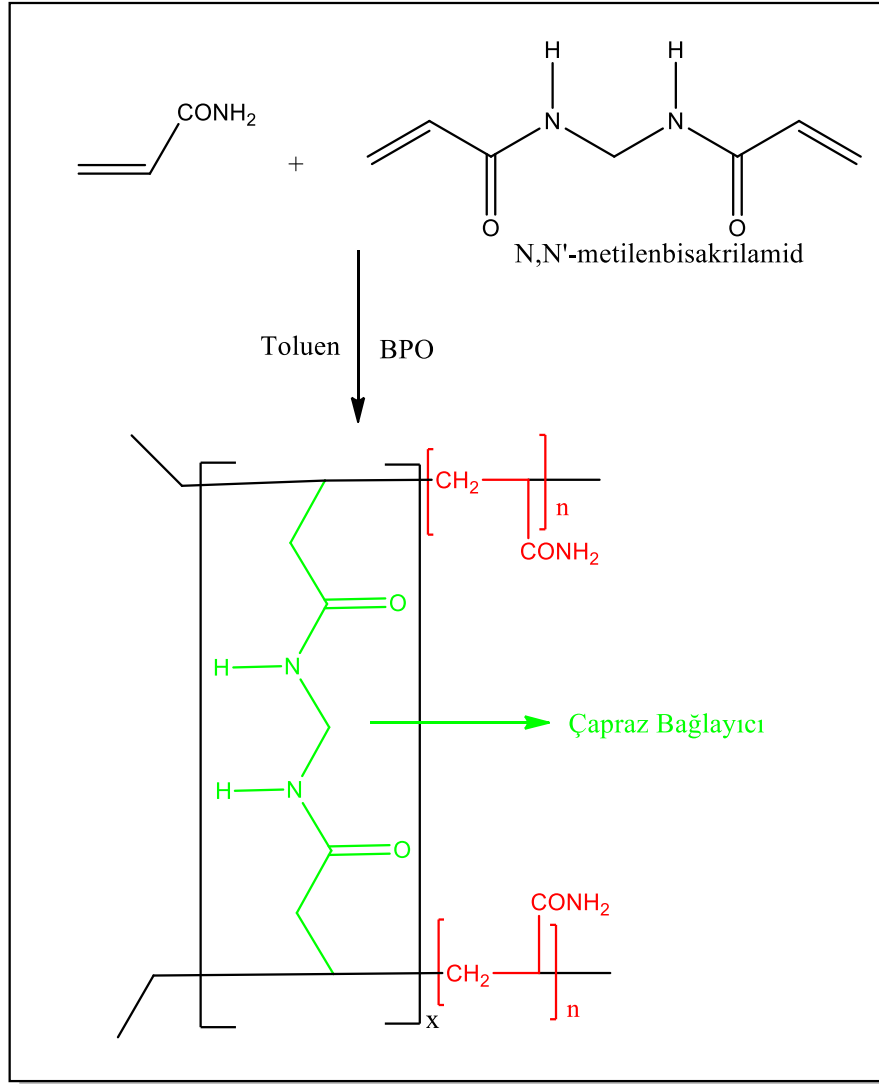
Şekil 4.2: Çapraz bağlayıcı MBA.

400 ml susuz MgSO₄ ile kurutulmuş toluen, 1000 mL'lik 3 boyunlu bir balonun içine aktarıldı. 3 boyunlu balon su banyosunda reflüks düzeneğine bağlanarak, boyunlardan birine reaksiyon ortamının sıcaklığını kontrol etmek için 100 °C lik termometre diğerine ise ortamdaki havanın uzaklaştırılması için, inert ortam sağlamak, azot gazı girişi takıldı. Toluenin içinden 15 dk boyunca azot gazı geçirilerek sistem 80 °C'ye ısıtıldı. Dış ortam manyetik ısıtıcı ile kombine bir sıcaklık kontrol ünitesine bağlandı.



Fotoğraf 4.6: Çaprazbağlı poliakrilamid sentez aşaması.

Sıcaklık 80°C de sabitlendiğinde dört basamaklı hassas terazide 0,1 mol (7,109 g) akrilamid (AA) , 0,002 mol (0,3096g) N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) reaksiyon balonuna ilave edilerek karışım 5 – 10 dk karıştırıldıktan sonra 0,002 mol (0,484 g) benzoil peroksit karışıma tek seferde eklendi. Polimerleşme reaksiyonu 10 – 15 sn içinde başladı. 25 dk sonra N_2 gazı kesilerek ve reaksiyon magnetik karıştırıcı ile 2,5 saat karıştırıldı. Reaksiyon kapatılarak soğumaya bırakıldı. Soğuyan kopolimer nuçe erleninde vakum altında süzülerek 65°C etüvde kurutuldu. Kurutulan hidrojel FTIR_ATR cihazında IR spektrumu alındı (Şekil 4.3).



Şekil 4.3: ÇPAM sentezi gösterimi

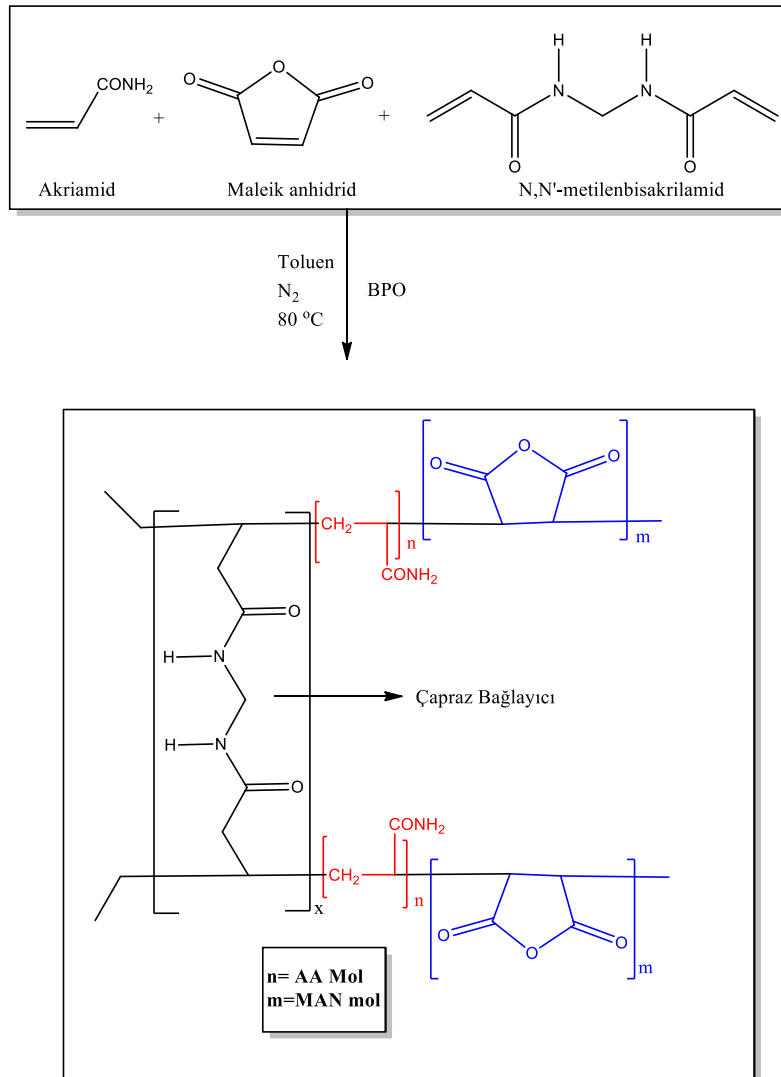
4.3.6 Çapraz Bağlı Akrilamid-ko-Maleik Anhidrit (AA-ko-MAN) Hidrojel Sentezleri

Stokiyometrik olarak farklı mol oranlarında maleik anhidrit içeren akrilamid-ko- maleik anhidrit hidrojenleri sentezlenerek, maleik anhidrit miktarının hidrojel su tutma kapasitesi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Stokiyometrik farklı mol oranlarında maleik anhidrit kullanılarak sentezlenen çapraz bağlı akrilamid-ko-maleik anhidrit hidrojenlerinin adlandırmaları Tablo 4.4 de verilmiştir.

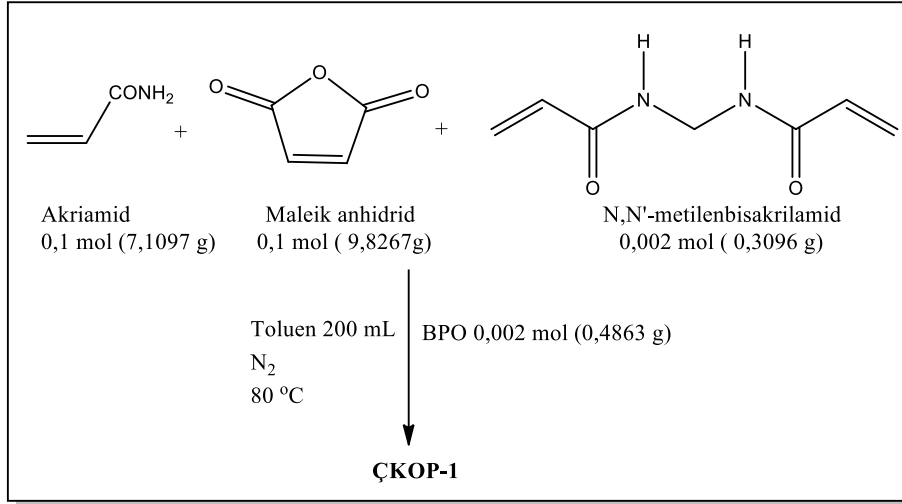
Tablo 4.4: Farklı stokiyometrik mol oranlarında AA-ko-MAN adlandırma tablosu.

Hidrojel Adlandırılması	Stokiyometrik Akrilamid Mol (AA)	Stokiyometrik Maleik Anhidrit Mol (MAN)	Stokiyometrik Monomerlerin Mol Oranları (AA/MAN)
ÇPAM	1	0	-
ÇKOP-4	1	5	1/5
ÇKOP-2	1	2	1/2
ÇKOP-1	1	1	1/1
ÇKOP-3	1	0.5	1/0.5
ÇKOP-5	1	0.2	1/0.2



Şekil 4.4: ÇKOP sentezi genel gösterimi.

4.3.7 ÇKOP-1 (AA/MAN: 1/1) Hidrojelinin Sentezi:



Şekil 4.5: ÇKOP-1 Sentez denklemi.

3 boyunlu 500 mL kuru temiz bir balonun içine, 200 mL susuz MgSO₄ ile kurutulmuş toluen aktarılarak, su banyosunda reflüks düzeneğine bağlandı. Reaksiyon ortamının sıcaklığını kontrol etmek için bir boyuna 100 °C'lik bir termometre, diğerine ise ortamdaki havayı uzaklaştırmak için, inert ortam sağlamak, azot gazı girişi bağlandı. Toluenin içinden 15 dk boyunca azot gazı geçirilerek sistem 80 °C'ye ısıtıldı. Sıcaklık 80 °C'de sabitlendiğinde dört basamaklı hassas terazide 0,1 mol (7,1097 g) akrilamid (AA), 0,1 mol (9,8267g) maleik anhidrit (MAN) ve 0,002 mol (0,3096 g) N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) reaksiyon balonuna ilave edilerek, karışım 5–10 dk karıştırıldıktan sonra homojen ortama 0,002 mol (0,4863 g) benzoil peroksit yavaş yavaş (3 seferde) eklenirdi. Kopolimerleşme reaksiyonu 10–15 dk içinde başladı ve reaksiyon ısı 3,5 saat sonra kapatılarak kopolimer soğumaya bırakıldı.

Oluşan kopolimer nuçe (nutsche) erleni ile vakumda süzüldü. Polimerleşmeye katılmayan maleik anhidrit monomerlerini ortamdan uzaklaştırmak için hidrojel toluen ile 7-8 kez yıkandı.

Yıkanan hidrojinin saf olup olmadığını anlamak için süzütünün ara ara FTIR-ATR spektroskopisinde IR spektrumu alındı. Süzüntüde IR spektrumunda maleik anhidritin karbonil piki gözlemlenmeyene kadar sıcak toluenle hidrojinin yıkama işlemine devam edildi. Saflaştırılan hidrojelden çözücünün uzaklaştırılması için, hidrojel etüvde 60 – 65 °C sıcaklığında kütlesi sabit tartıma gelinceye kadar yaklaşık 3-4 gün bekletilerek kurutuldu (Şekil 9.4). Kurutulmuş hidrojinin FTIR-ATR spektroskopisinde IR spektrumu alındı.

4.3.8 ÇKOP-2 (AA/MAN: 1/2), ÇKOP-3 (AA/MAN: 1/0.5), ÇKOP-4 (AA/MAN: 1/5) ve ÇKOP-5 (AA/MAN:1/0.2) Hidrojellerinin Sentezi

ÇKOP-1 sentezinde AA/MAN stokiyometrik monomer mol oranları 1/1 şeklinde alınarak hidrojel sentezlenmişti. ÇKOP-2, ÇKOP-3, ÇKOP-4 ve ÇKOP-5 hidrojellerinin sentezi ise sıcaklık, çözücü (toluen), başlatıcı (BPO), çapraz bağ (MBA) ve akrilamid monomeri miktarları sabit alınarak Tablo 4.4'de gösterildiği gibi sadece farklı stokiyometrik mol oranlarında maleik anhidrit monomeri kullanılarak hidrojellerin sentezleri gerçekleştirildi. Aynı zamanda ÇKOP-2, ÇKOP-3, ÇKOP-4 ve ÇKOP-5 hidrojelleri ÇKOP-1 hidrojelinin genel sentez yöntemi takip edilerek polimerleştirilmiştir. Sentezlenen ve daha sonra kurutulan hidrojellerin ayrı ayrı FTIR-ATR cihazında IR spektrumları alındı.

Sentezlenen hidrojellerin saf suda ve farklı pH değerlerinde maksimum yüzde şişme oranları gravimetrik yöntemle hesaplanmış ve bu şişme oranlarına göre ÇKOP-2 hidrojelinin maksimum şişme davranışı gösterdiği gözlemlenmiştir.

Hidrojellerin sentezinde kullanılan çapraz bağ miktarı hidrojinin saf suda (veya diğer çözücülerde) şişme davranışını etkilemektedir. Suda ve farklı pH değerlerinde maksimum şişme davranışı gösteren ÇKOP-2 hidrojelini referans alınarak bu hidrojinin sadece çapraz bağ miktarı 2 kat artırılarak ÇKOP-2.1 hidrojelini sentezlenmiştir. Sentezlenen ÇKOP-2.1 hidrojelinin suda ve farklı pH değerlerinde şişme davranışları incelenmiştir.

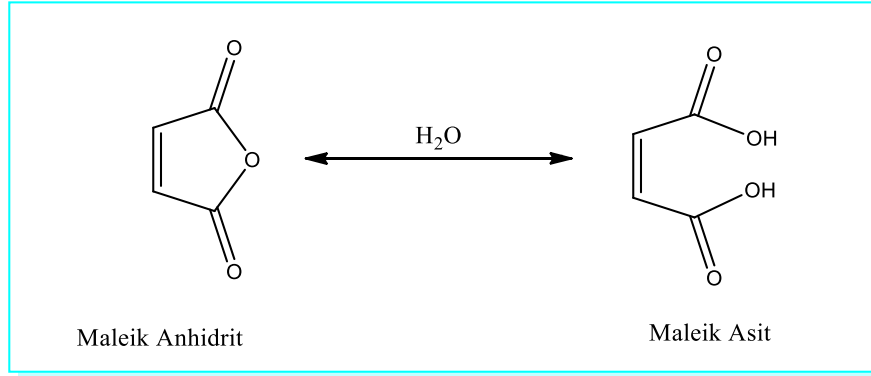
4.4 Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Volumetrik Titrasyon Yöntemi ile Bulunması

Kopolimer içerisindeki her bir monomer miktarının mol veya kütle cinsinden bilinmesi hem polimerleşme hakkında genel bilgi verir hem de polimerin fiziksel ve kimyasal davranışlarını yorumlamamızda kolaylık sağlar.

4.5 Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması

Maleik anhidrit veya maleik asit monomerlerinin kullanıldığı polimerlerde kopolimer içerisindeki maleik anhidrit veya maleik asit miktarının belirlenmesinde titrasyon yöntemleri sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden çoğunlukla potansiyometrik titrasyon [12] kullanılmasına rağmen asit-baz reaksiyonları da tercih edilen yöntemler arasındadır [77]. Maleik anhidrit içeren kopolimer veya hidrojellerde asit- baz reaksiyonlarının tercih edilmesinin sebebi, maleik anhidrit molekülünün suda çözündüğünde bir dikarboksilli asit

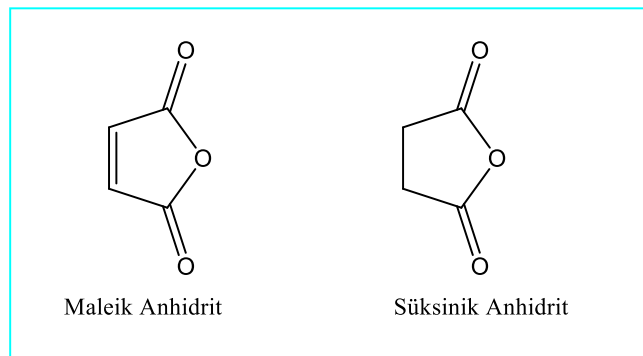
olan maleik aside dönüşümüdür [64] (Şekil 4.6: Maleik anhidritin suda maleik aside dönüşümü). Bu dönüşümden yararlanılarak maleik anhidrit içeren bir polimer konsantrasyonu bilinen herhangi bir baz ile titre edildiğinde, sarf edilen baz hacminden kopolimer içerisindeki maleik anhidrit miktarı belirlenebilir.



Şekil 4.6: Maleik anhidritin suda maleik aside dönüşümü.

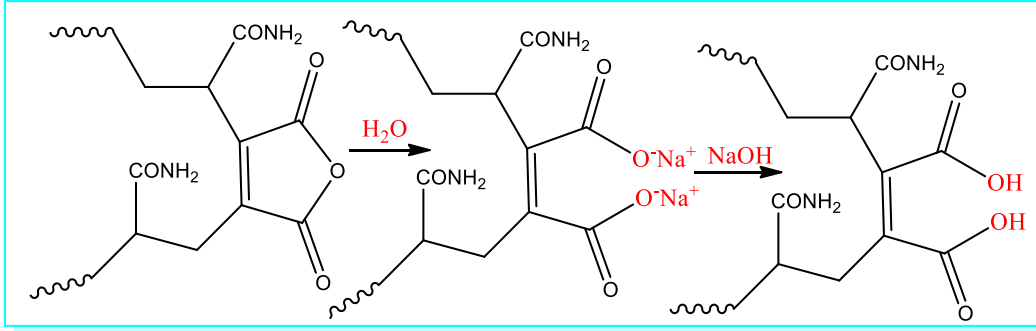
Bu çalışmada akrilamid ve maleik anhidrit monomerlerinin başlatıcı ortamında radikalik polimerizasyon tepkimesi sonucu maleik anhidritin yapısındaki $C=C$ çift bağının polimerleşmeye katılmasıyla maleik anhidrit, süksinik anhidrit yapısına dönüşmektedir. Kopolimer suda çözündüğünde süksinik anhidrit halkası su ile reaksiyona girerek süksinik aside dönüşür. Elde edilen süksinik asit, konsantrasyonu belirli $NaOH$ çözeltisi ile titre edilerek sodyum tuzuna dönüştürülür (Şekil 4.8).

Maleik anhidritin polimerleşme ile önce süksinik anhidrite daha sonra su ile tepkimesinden süksinik aside dönüşümü gerçekleşse de, başlangıç monomeri maleik anhidrit olduğundan literatüde kopolimer içerisindeki yapılar (süksinik anhidrit ve süksinik asit değil) “maleik anhidrit” olarak adlandırılmıştır ve bu tezde de maleik anhidrit olarak adlandırılacaktır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7: Maleik ve süksinik anhidritin molekül yapısı.

Genel olarak ayarlı baz ile hidrojelin titrasyonundaki dönüm noktasından (harcanan baz hacmi) yararlanılarak hidrojel içerisindeki karboksilli asit miktarı tesbit edilebilir. Belirlenen karboksilli asit miktarından, her bir maleik asitin iki mol karboksilli asite denk gelmesi nedeni ile, hidrojel içerisindeki süksinik (=maleik kütlesi) anhidrit mol ve/veya kütesine geçmek mümkündür.



Şekil 4.8: Hidrojelde süksinik anhidritin sulu ortamda süksinik asit tuzuna dönüşümü.

Volumetrik analizde kullanılan yöntem aşağıda detaylıca anlatılmıştır.

Kopolimerlerin volumetrik analiz yönteminde, maleik anhidritin suda maleik aside dönüşümünden dolayı, asit-baz reaksiyonu tercih edilmiştir. Dört basamaklı hassas terazide daha önce sentezlenen kopolimerden (m_{KOP}) belirli bir miktar tartılır ve kopolimerin belirli miktar saf suda çözünmesi (veya şişmesi) sağlanır. Kopolimerin titrasyonunda kullanılacak NaOH çözeltisi belirli (istenilen) derişimde hazırlanır. Suda çözülmüş (veya şişmiş) kopolimerin içerisine bir pH-metre daldırılarak titrasyon işlemi sırasında eklenen baz hacmine karşılık çözeltinin pH değışimi kaydedilir.

Konsantrasyonu bilinen NaOH çözeltisi bir mikropipet yardımıyla suda çözünen kopolimere damla damla ilave edilerek kopolimerin titrasyonu gerçekleştirilir. Kopolimere NaOH ilave edildikçe eklenen baz hacmine karşılık kopolimerdeki pH değeri kaydedilir.

pH kontrollü titrasyon sonunda eklenen NaOH hacmine karşı, pH'daki değışimler Microsoft Excele kaydedilerek, veriler grafik haline dönüştürülür ve dönüm noktası tesbit edilir. Dönüm noktasının daha iyi gözlemlenebilmesi için pH'nin eklenen baz hacmine karşı (pH/V) grafiğinin 1. türevi ($\Delta pH/\Delta V$) alınır ve 1. türevin harcanan NaOH hacmine (V) karşı titrasyon grafiğı çizilir.

Titrasyonun dönüm noktasından (ani pH değişimi) yararlanılarak harcanan NaOH hacmi kaydedilir. Konsantrasyonu ve hacmi bilinen NaOH çözeltisinden harcanan bazın molü hesaplanır (Denklem 4.1).

$$V_{(\text{NaOH})} \times [M_{\text{NaOH}}] = n_{(\text{NaOH})} \quad \text{Denklem 4.1}$$

Şekil 4.8’de görüldüğü gibi bir mol süksinik asit için, dikarboksilli asit, 2 mol baz (NaOH) harcanmaktadır.

$$n_{(\text{-COOH})} = 2 n_{\text{NaOH}} \quad \text{Denklem 4.2}$$

Süksinik asit ile süksinik anhidritin mol oranı bire bir ($n_{\text{süksinikanhidrit}} = n_{\text{süksinik asit}}$) olduğundan süksinik asidin molünden yararlanarak polimerdeki süksinik anhidritin mol sayısı bulunur. Daha sonra süksinik anhidritin molekül ağırlığı ve molü kullanılarak polimerdeki süksinik anhidrit miktarı $m_{\text{süksinik anhidrit}}$ hesaplanır (Denklem 4.3).

$$m_{(\text{süksinik anhidrit})} = n \times M_A \quad \text{Denklem 4.3}$$

Süksinik anhidritin molü ve mol kütlesi maleik anhidritin mol ve mol kütlesine eşit olduğu için hesaplanan süksinik anhidritin kütlesi aynı zamanda kopolimerdeki maleik anhidritin (m_{MAN}) kütlesine eşittir (Denklem 4.4).

$$m_{(\text{süksinik anhidrit})} = m_{(\text{MAN})} \quad \text{Denklem 4.4}$$

Başlangıçta belirli miktarda aldığımız (m_{KOP}) kopolimerin kütlesinden titrasyondan yararlanarak bulduğumuz polimerdeki süksinik anhidrit kütlesi (=maleik anhidrit kütlesi) (m_{MAN}) çıkarılarak polimerdeki akrilamid (m_{AA}) kütlesi bulunur (Denklem 4.5).

$$m_{(\text{KOP})} = m_{(\text{AA})} + m_{(\text{MAN})} \quad \text{Denklem 4.5}$$

Kütlesi ve molekül ağırlığı bilinen akrilamidin polimerdeki mol sayısı bulunur ve molü bilinen maleik anhidrit ile mol oranları karşılaştırılarak, kopolimerdeki monomer birleşim (kopolimerleşme oranları) mol cinsinden $n_{(\text{AA})} / n_{(\text{MAN})}$ hesaplanır.

4.6 Yaklaşık 0.2 M NaOH çözeltisinin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında 0.05, 0.1 ve 0.2 M ayarlı NaOH çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir çözelti ile ayrı ayrı yapılan titrasyonlarda aynı sonuçlar elde edildiğinden, titrasyonlarda özellikle bahsedilmediğinde 0.201 M ayarlı çözelti kullanılmıştır. Ayarlı çözelti hazırlama yöntemi yaklaşık 0.2 M için aşağıda açıklanmıştır.

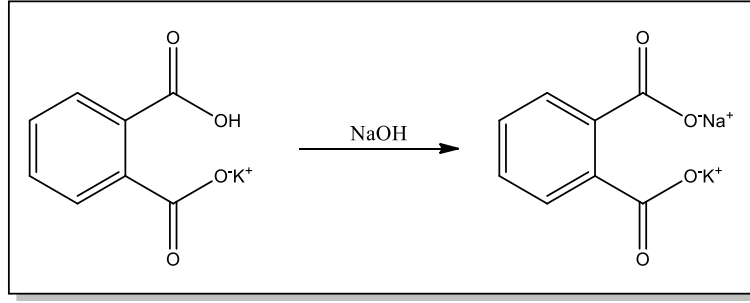
Yaklaşık 0.2 M lık çözelti hazırlamak için dört basamaklı hassas terazide 16.00 g NaOH tartılarak 100 mL lik bir behere aktarılmıştır. Beherin içerisine 50 mL saf su eklenerek tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. NaOH'ın suda çözünmesi ekzotermik olduğu için beher bir miktar ısınmıştır. Beher tamamen soğuduktan sonra çözelti 500 mL'lik bir balon jöjeye alınmıştır. Beherdeki kalıntıların tamamen alınması için saf su ile çalkalanıp balonjöje 500 ml'ye tamamlanmıştır. Balonjöjedeki çözelti 2,5 lt'lik siyah temiz cam bir şişeye alınıp aynı balonjöje ile 3 defa daha saf su eklenmiş ve çözelti 2 litreye tamamlanmıştır.

4.7 NaOH Çözeltisinin Kesin Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Asit-baz reaksiyonlarında kullanılan NaOH çözeltisi primer standart madde değildir. NaOH katısı havadaki nemden kolayca etkilenecek zamanla ağırlığı değişirken benzer durum NaOH çözeltisi için de geçerlidir. Havadaki CO₂ de NaOH çözeltisinin zamanla konsantrasyonunda değişikliğe sebep olur. Bu nedenle NaOH çözeltisi kullanılmadan önce konsantrasyonunda değişiklik meydana gelip gelmediğini kontrol etmek için NaOH çözeltisinin primer standart maddelerle çözelti ayarlaması yapılır.

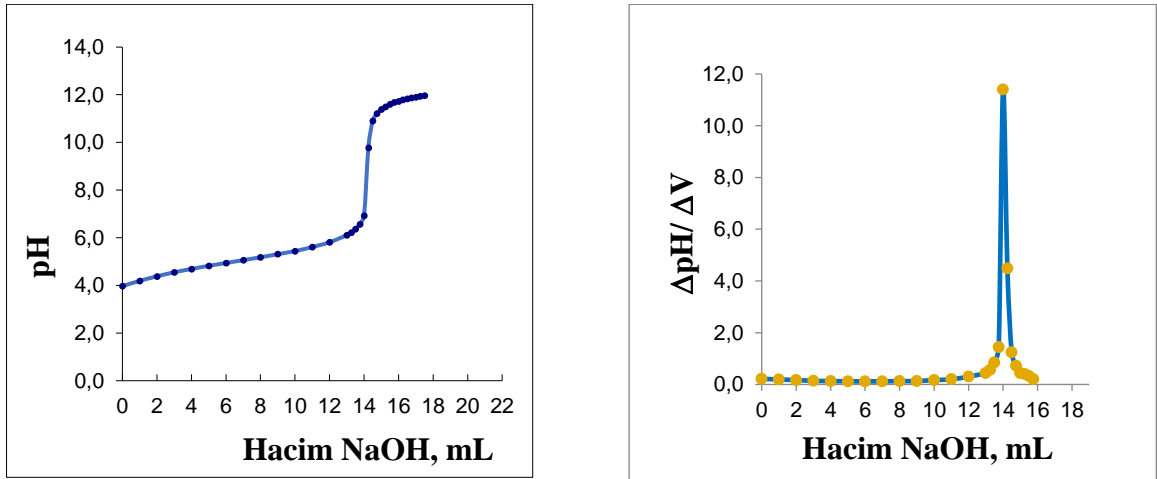
NaOH çözeltisinin ayarlanmasında primer standart maddelerden biri olan potasyum hidrojen ftalat (KHF) bileşimini kullanılmıştır.

Dört basamaklı hassas terazide 0.6129 gram KHF tartılıp 100 ml lik bir behere konularak üzerine 30 ml saf su ilave edildi (pH metrenin elektrodu dikkate alınarak). KHF çözeltisi magnetik karıştırıcı ile homojen hale gelinceye kadar karıştırıldı. Kullanılacak pH metrenin elektrodu temizlenerek KHF çözeltisinin içerisine daldırıldı. Çözeltinin başlangıç pH'ı ölçülerek kaydedildi. Çözeltiye bir mikropipet yardımıyla konsantrasyonu bilinmeyen (yaklaşık 0.2 M) NaOH çözeltisinden her defasında 0.5 mL eklendi. Tepkimeye ait eşitlik Şekil 4.9' da verilmiştir.



Şekil 4.9: KHF nin NaOH ile tepkimesi.

Eklenen 0.5 mL'lik NaOH hacmine karşılık çözeltinin pH metrede gösterilen pH değeri kaydedildi. NaOH çözeltisinden ekleme işlemi KHF çözeltisinde dönüm noktası (pH deki ani değişim) tesbit edilene kadar devam edildi. Dönüm noktasında ilave edilen NaOH hacminden yararlanılarak konsantrasyonu bilinmeyen NaOH çözeltisinin konsantrasyonu hesaplandı.



Şekil 4.10: Ayrılmış NaOH hazırlama, KHF / NaOH titrasyon grafiği ve 1. türevi.

$$m_{(\text{KHF})} = 0.6129 \text{ g} \quad M_{\text{A}(\text{KHF})} = 204.22 \text{ g/mol}$$

$$n_{(\text{KHF})} = m/M_{\text{A}} \quad n_{(\text{KHF})} = (0.6129 / 204.22) = 0.003 \text{ mol}$$

$$\text{Harcanan NaOH hacmi} = 14.25 \text{ mL}$$

Bu tepkime bir asit baz tepkimesi olduğundan, dönüm noktasında harcanan NaOH molü kullanılan KHF molüne eşit olmalıdır. $n_{\text{KHF}} = n_{\text{NaOH}}$

$$[\text{M}]_{\text{NaOH}} = n_{(\text{NaOH})} / V_{\text{NaOH}} \text{ L}$$

$$[\text{M}]_{\text{NaOH}} = 0.003 \text{ mol} / 14.25 (10^{-3}) \text{ L} = 0.2016 \text{ M (mol/L) olarak bulunur.}$$

Bundan sonra yapılan titrasyon çalışmalarında özel olarak bildirilen durumlar dışında bu ayrılmış NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

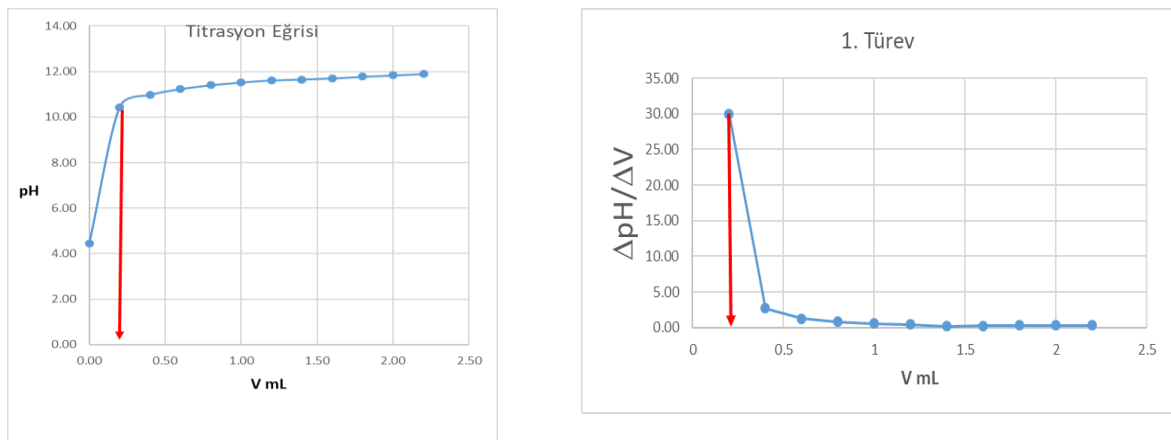
4.8 Poliakrilamidin (PAM) NaOH ile Titrasyonu

Poliakrilamid yapısında asidik proton içermemesi nedeniyle NaOH ile titrasyonunda herhangi bir dönüm noktası göstermemelidir. Ancak radikal başlatıcıdan (BPO) kaynaklanan asidik proton içerme ihtimali olabilir. Çalışmanın ileriki aşamalarında malik anhidrit içeren kopolimerlerin ^-OH sarfiyatında PAM'ın herhangi bir $-OH$ sarfiyatına neden olup olmayacağını anlaşılmaması amaçlı saf PAM'da titre edilmiştir.

Saf poliakrilamidin titrasyonuna başlamadan önce deneyde kullanılacak olan pH metre 25 °C de Thermo Scientific Orion 910107 (pH:7.00), 910110 (pH:10.01) ve 910104 (pH: 4.01) kodlu tampon çözeltileri ile kalibre edilmiştir. pH metre elektrodu 25 °C de 3-4 kez saf su ile yıkanarak 50 mL saf su içerisine konulmuş ve saf suyun pH değeri 6.80 olarak ölçülmüştür.

Sentezlenen ve sabit tartıma kadar kurutulan saf poliakrilamid dört basamaklı hassas terazide 0.520 gram olarak tartılıp, 150 ml lik bir beher içerisine alınarak üzerine 50 ml saf su eklenmiştir. Çözelti manyetik karıştırıcıda homojen bir karışım oluncaya kadar karıştırıldı. Homojen karışım oluştuktan sonra çözeltiye bir pH elektrodu konularak karışımın pH değeri 4.43 olarak ölçülmüştür.

Daha sonra homojen karışıma önceden konsantrasyonu belirlenen 0.201 M lık NaOH çözeltisinden her bir seferde 200 μ L olacak şekilde mikropipetle ilave edilerek her bir ilaveden sonra eklenen NaOH çözeltisinin hacmine karşılık karışımın pH değerleri kaydedildi. Veriler Microsoft Excel'e aktarılarak pH / V_{NaOH} ve 1.türev ($\Delta pH/\Delta V$) / V_{NaOH} grafikleri çizildi (Şekil 4.11).



Şekil 4.11 a) Saf poliakrilamidin pH / V_{NaOH} grafiği b) Saf poliakrilamidin ($\Delta pH/\Delta V$) / V_{NaOH} grafiği.

Saf poliakrilamidin titrasyon grafiğini incelediğimizde suda çözülmüş poliakrilamide 0.2010 ± 0.010 M olarak belirlenen NaOH çözeltisinden 200 µL eklediğimizde pH'nin 4.43 den pH 10.43 değerine yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu büyük değişim ortamda asidik proton olmadığını göstergesidir. Aynı zamanda eklenen ilk NaOH den sonra her bir ilavede çözeltinin pH değerlerinde büyük değişiklik olmadığı tespit edilmiştir.

Ayrıca türev grafiğinde herhangi bir dönüm noktası gözlemlenmemesi de ortamda asidik bir proton olmadığını göstergesidir.

Bu sonuçlara göre maleik anhidrit içeren kopolimerlerin titrasyonu esnasında harcanan tüm OH^- 'lerin maleik anhidrit için kullanıldığını, akrilamid kısmında ise herhangi bir OH^- kullanımına sebep olmadığını kabul etmek mümkündür.

4.9 Sentezlenen Kop-1, Kop-2 ve Kop-3 Kopolimerlerinin Ayarlı NaOH ile Titrasyonu ve Monomer Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması

Stokiyometrik olarak farklı mol oranlarında akrilamid ve maleik anhidrit monomerleri kullanılarak sentezlediğimiz KOP-1, KOP-2 ve KOP-3 kopolimerlerinde monomerlerin kopolimerleşme oranlarını belirleyebilmek için, kopolimerler konsantrasyonu bilinen NaOH çözeltisi ile titre edilerek monomerlerin kopolimerleşme oranları bulunmuştur.

4.9.1 KOP-1, KOP-2 ve KOP-3 Kopolimerinin NaOH ile Titrasyonu

Dört basamaklı hassas terazide KOP-1, KOP-2 ve KOP-3 kopolimerlerinden Tablo 4.5 de verilen miktarlar tartıldı. Her bir kopolimer 150 mL lik bir behere ayrı ayrı konularak üzerilerine 50 mL saf su eklendi. Saf suyun pH değeri önceden kalibre edilmiş bir pH elektrodu ile ölçüldü ve kaydedildi. Kopolimerler suda tamamen çözününceye kadar manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Homojen karışım oluştuktan sonra çözeltilerin ayrı ayrı pH değerleri ölçüldü.

Ölçülen pH değerlerinden kopolimerin içerisindeki maleik anhidritin maleik asite dönüştüğü gözlemlenmektedir. Daha sonra suda homojen olarak çözünen kopolimerlerin içerisine önceden konsantrasyonu 0.2010 ± 0.010 M olarak belirlenen NaOH çözeltisinden 1000 µL'lik bir mikropipet yardımıyla her bir seferde 200 µL olacak şekilde çözeltiye yavaş yavaş NaOH ilave edildi. Her bir ilaveden sonra eklenen NaOH çözeltisinin hacmine karşılık

çözeltilerin pH değerleri kaydedildi. Veriler Microsoft Excel'e aktarılarak $\text{pH} / V_{\text{NaOH}}$ grafikleri ve titrasyonların dönüm noktalarını daha iyi tesbit edebilmek için $\text{pH} / V_{\text{NaOH}}$ grafiklerinin 1. türevi alınarak $(\Delta\text{pH}/\Delta V) / V_{\text{NaOH}}$ türev grafikleri çizildi. Türev grafiğinden yararlanarak titrasyonda harcanan NaOH hacmi (mL) tespit edildi (Tablo 4.5).

Tablo 4.5: Kopolimerlerin NaOH ile titrasyon verileri.

Kopolimer İsmi	Saf su pH'ı	Stokiyometrik AA/MAN mol oranı	Titrasyon için alınan kopolimer miktarı	Kopolimerin suda başlangıç pH'ı	Kullanılan NaOH molaritesi	Titrasyonda harcanan NaOH hacmi (mL)
Kop-1	6.30	1/1	1	2.49	0.210	23.8
Kop-2	6.29	1/5	1	2.68	0.210	31.2
Kop-3	6.38	1/0.2	1	2.83	0.210	14

Kopolimerlerin titrasyon verilerini değerlendirdiğimizde; çözeltilerin saf sudaki pH değerlerini maleik anhidrit içermeyen PAM (pH=4.43) ile karşılaştırdığımızda pH değerlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu durum çözeltilerin asidik olduğunu göstermektedir.

Titrasyonda harcanan NaOH hacminden ve konsantrasyonundan yararlanılarak ayrı ayrı kopolimerlerdeki monomerlerin kopolimerleşme oranları belirlenir.

5. BULGULAR

Bu tezde yapılan çalışmalarda elde edilen bulgular aşağıda kısaca anabâşlıklar halinde özetlenmeye çalışılmıştır.

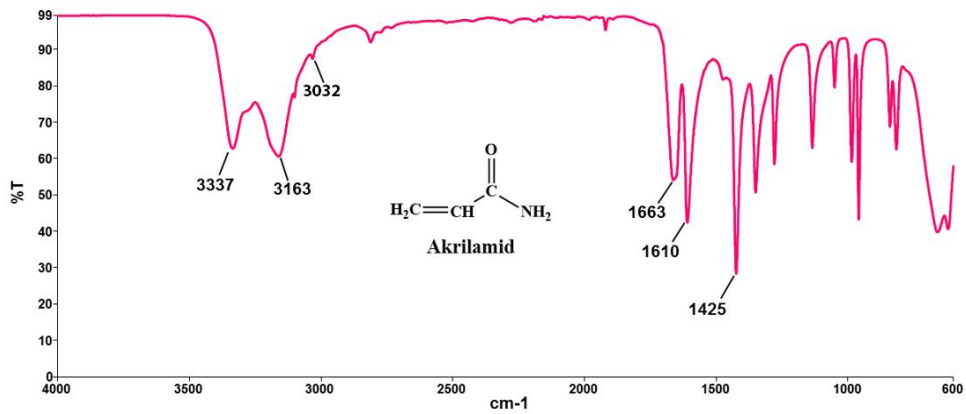
- Sentezlenen çapraz bağısız suda çözünen PAM, KOP-1, KOP-2 ve KOP-3 polimerleri ile çapraz bağı (hidrojel) ÇPAM, ÇKOP-1, ÇKOP-2, ÇKOP-3, ÇKOP-4 ve ÇKOP-5 hidrojjellerinin FTIR-ATR spektroskopisinde IR spektrumları alınmıştır.
- Sentezlenen hidrojjellerdeki (ÇKOP-1, ÇKOP-2, ÇKOP-3, ÇKOP-4 ve ÇKOP-5) monomerlerin kopolimerleşme oranları ayarlı NaOH çözeltisi ile volumetrik titrasyon yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.
- Hidrojjellerin ayrı ayrı elementel analizi yapılmış ve akrilamidlerin mol başına bir azot atomu içermesi maleik anhidridin ise azot atomuna katkısının bulunmamasından yararlanılarak monomer oranları hesaplanmıştır.
- Hidrojjellerin saf suda ve farklı pH değerinde su tutma kapasiteleri incelenmiş ve gravimetrik yöntemle hidrojjellerin şişme miktarları ve maksimum yüzde şişme oranları hesaplanmıştır.

5.1 Sentezlenen Polimerlerin FTIR-ATR Spektrumları

Bu bölümde, öncelikle polimer ve hidrojel sentezinde kullanılan monomerler akrilamid (AA) ve maleik anhidrit (MAN) sonra ön deneme olarak sentezlenen suda çözünebilir “çapraz bağısız” kopolimerlerin (KOP-1, KOP-2 ve KOP-3) FTIR-ATR spektrumları incelenecektir. Daha sonra da suda çözünmeyen ancak suda şişen hidrojjeller ÇKOP'den ÇKOP-5'e kadar elde edilen FTIR-ATR spektrumları açıklanacaktır.

Özel bir durum belirtilmedikçe, spektrumlar katı ATR olarak 600-4000 cm^{-1} aralığında alınmıştır.

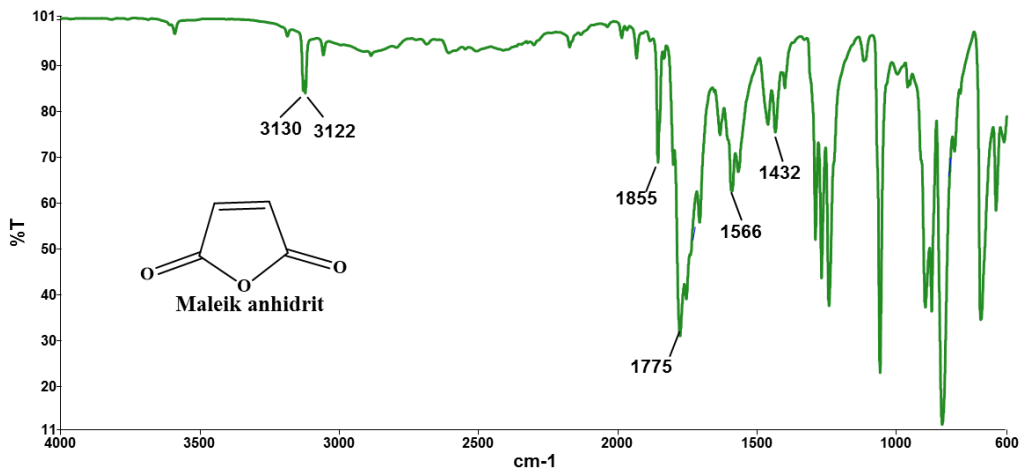
A) Akrilamid Monomerinin FTIR-ATR Spektrumu



Şekil 5.1: Akrilamid monomeri (AA) FTIR-ATR spektrumu.

Şekil 5.1’de verilmiş olan AA spektrumuna bakıldığında, 3337 cm⁻¹ ve 3163 cm⁻¹, de akrilamidin N-H bağlarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri, 1663 cm⁻¹, de C=O bağının gerilme titreşimi, 1610 cm⁻¹, de C=C bağının gerilme titreşimi ve 1425 cm⁻¹, de N-H bağının eğilme titreşimi görülmektedir. Polimerleşme sonrasında 1610 cm⁻¹ pikinin kaybolması beklenir. Diğer bir monomer olan maleik anhidritin polimerleşme sonrasında süksinik anhidrite dönüşmesi aynı bölgede karbonil pikleri bulunmasına neden olduğundan bu durum çok rahat gözlenememektedir.

B) Maleik Anhidrit Monomerinin FTIR-ATR Spektrumu



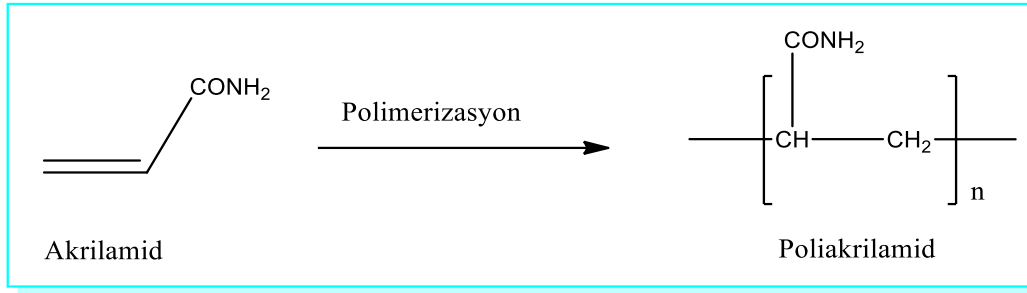
Şekil 5.2: Maleik anhidrit monomeri (MAN) FTIR-ATR spektrumu.

Şekil 5.2’deki spektruma bakıldığında, 3130 cm⁻¹ ve 3122 cm⁻¹, de maleik anhidritin alkenik =C-H bağının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri, 1855 cm⁻¹ ve 1775 cm⁻¹, de C=O

bağının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri, 1566 cm^{-1} 'de C=C bağının gerilme titreşimi, 1432 cm^{-1} 'de C-O bağının gerilme titreşimi görülmektedir.

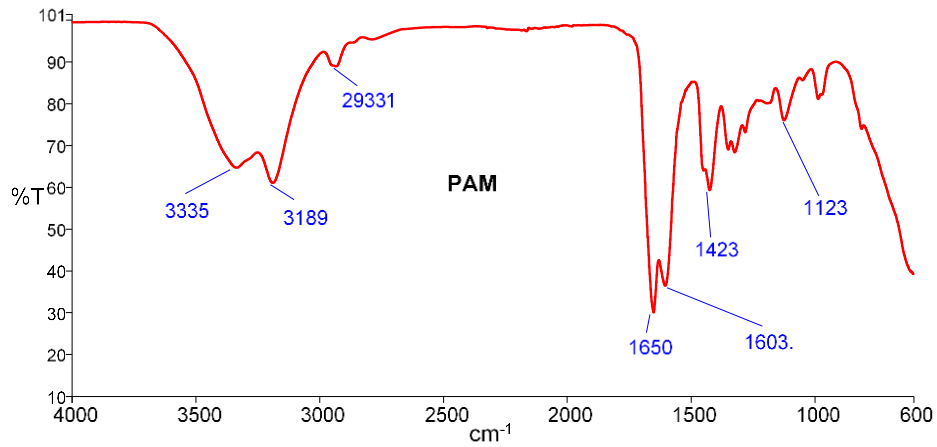
C) Poliakrilamid Homopolimerinin FTIR-ATR Spektrumu

Poliakrilamid Şekil 5.3'de gösterildiği gibi, akrilamid monomerinin başlatıcı ortamında kendi kendine polimerleştirilmesinden elde edilmiştir.



Şekil 5.3: Akrilamid monomerinden poliakrilamid oluşumu.

Beyaz toz şeklinde elde edilen ve saflaştırılan homopolimer PAM'ın katı FTIR-ATR spektrumu Şekil 5.4'de verilmiştir.



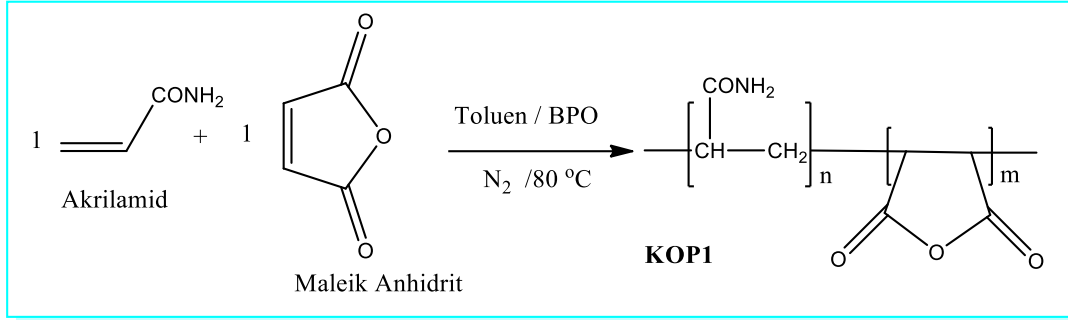
Şekil 5.4: Poliakrilamidin FTIR-ATR spektrumu.

Şekil 5.4'deki saf poliakrilamidin FTIR-ATR spektrumunda $3335 - 3189\text{ cm}^{-1}$ amid yapısındaki $-\text{NH}_2$ asimetrik ve simetrik N-H gerilme titreşimleri gözlenirken, 2931 cm^{-1} de $-\text{CH}_2-$ gerilme titreşimleri, 1650 cm^{-1} amit fonksiyonel yapısındaki C=O gerilmesi, 1603 cm^{-1} N-H eğilme titreşimlerini görülmektedir. Şekil 5.1 AA'daki 3032 cm^{-1} görülmemesi C=C çiftli bağının kalmadığı polimerleşmenin tamamlandığı olarak yorumlanabilir [74].

5.1.1 Akrilamid-ko-Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin (KOP-1, KOP-2 ve KOP-3) FTIR-ATR Spektrumları

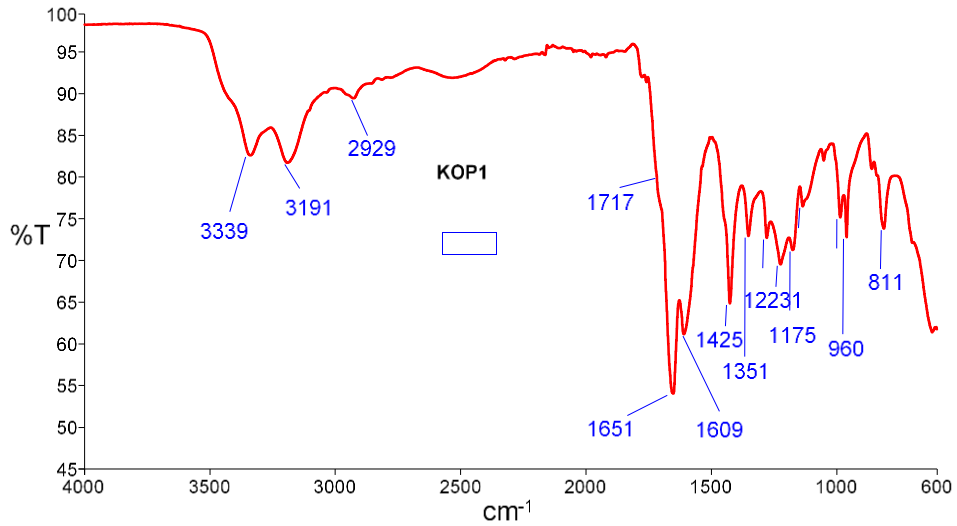
A) KOP-1 FTIR-ATR spektrumu

Akrilamid (AA) ve maleik anhidrit (MAN) monomerlerinin stokiyometrik mol oranları AA/MAN: 1/1 şeklinde alınarak başlatıcı (BPO) ortamında kopolimerleştirilmesi ile KOP-1 elde edilmiştir.



Şekil 5.5 : KOP-1 (AA/MAN: 1/1) kopolimerinin sentez gösterimi

Şekil 5.6’de saflaştırılmış beyaz katı KOP-1 polimerinin FTIR-ATR spektrumu verilmiştir.



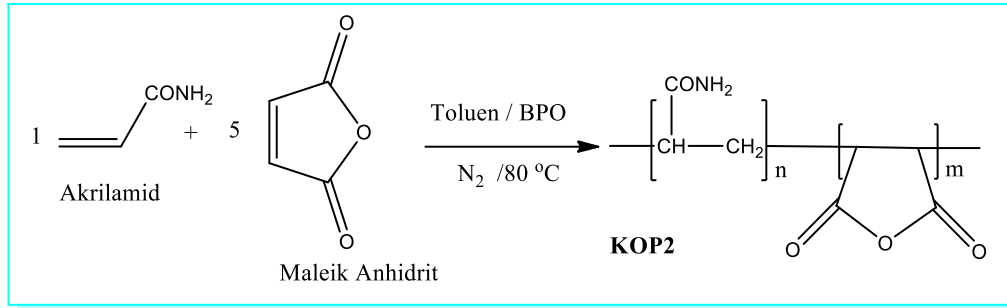
Şekil 5.6: KOP-1 kopolimerinin FTIR-ATR spektrumu.

Şekil 5.6’ daki KOP-1 infrared spektrumuna bakıldığında, 3339 cm⁻¹ ve 3191 cm⁻¹, de akrilamidin N-H bağının gerilme titreşimi, 3000 cm⁻¹ de alkenik =C-H kalmadığı, 2929 cm⁻¹ de alifatik -C-H gerilme titreşimi, 1717 cm⁻¹, de anhidritin C=O gerilme titreşimi, 1651

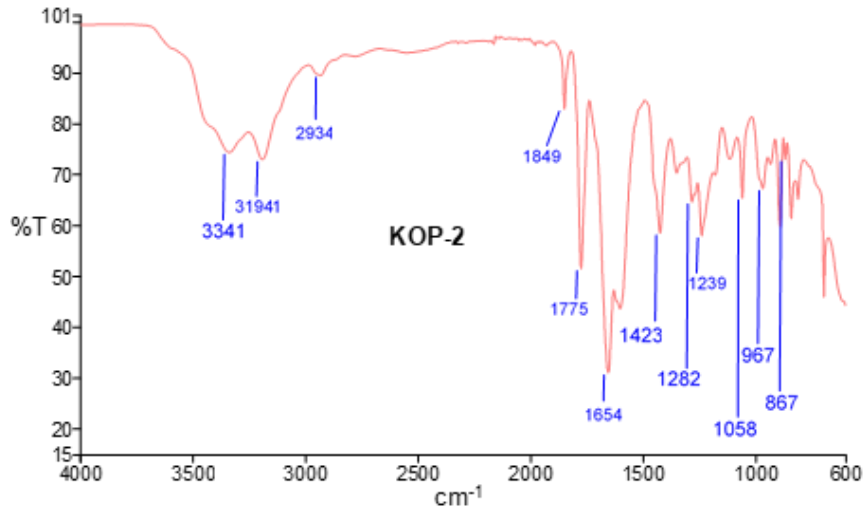
cm^{-1} ' de akrilamidin C=O gerilme titreşimi, 1609 cm^{-1} ' de akrilamidin N-H eğilme titreşimi, 1425 cm^{-1} ' de anhidritin C-O gerilme titreşimi görülmektedir.

B) KOP-2 FTIR-ATR Spektrumu

Akrilamid (AA) ve maleik anhidrit (MAN) monomerlerinin stokiyometrik mol oranları AA/MAN:1/5 şeklinde alınarak monomerlerin başlatıcı (BPO) ortamında kopolimerleştirilmesiyle KOP-2 polimeri (Şekil 5.7) elde edilmiştir. Şekil 5.8'de saflaştırılmış KOP-2 kopolimerinin FTIR-ATR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.7: KOP-2 (AA/MAN: 1/5) kopolimerinin sentez gösterimi.

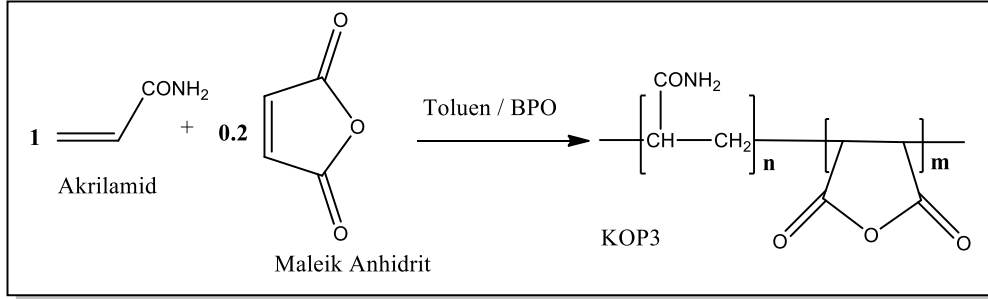


Şekil 5.8: KOP-2 kopolimerinin FTIR-ATR spektrumu.

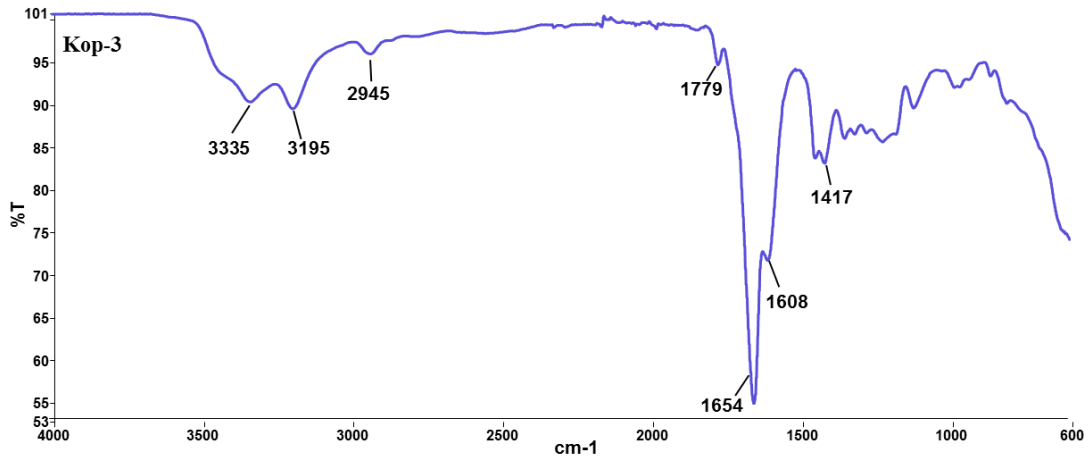
Şekil 5.8' de verilmiş olan KOP-2'nin infrared spektrumuna bakıldığında, 3341 cm^{-1} ve 3194 cm^{-1} ' de akrilamidin N-H bağının simetrik ve asimetric gerileme titreşimleri, 2936 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimi, 1774 cm^{-1} ' de anhidritin C=O gerilme titreşimi, 1658 cm^{-1} ' de akrilamidin C=O gerilme titreşimi, 1608 cm^{-1} ' de akrilamidin N-H gerilme titreşimi ve 1420 cm^{-1} ' de anhidritin C-O gerilme titreşimi görülmektedir.

C) KOP-3 FTIR-ATR Spektrumu

Akrilamid (AA) ve maleik anhidrit (MAN) monomerlerinin stokiyometrik mol oranları AA/MAN:1/0.2 şeklinde alınarak monomerlerin başlatıcı ortamında kopolimerleştirilmesiyle KOP-3 (Şekil 5.9) elde edilmiştir.Şekil 5.10'da KOP-3 kopolimerinin FTIR-ATR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.9 : KOP-3 (AA/MAN: 1/0.2) kopolimerinin sentez gösterimi.



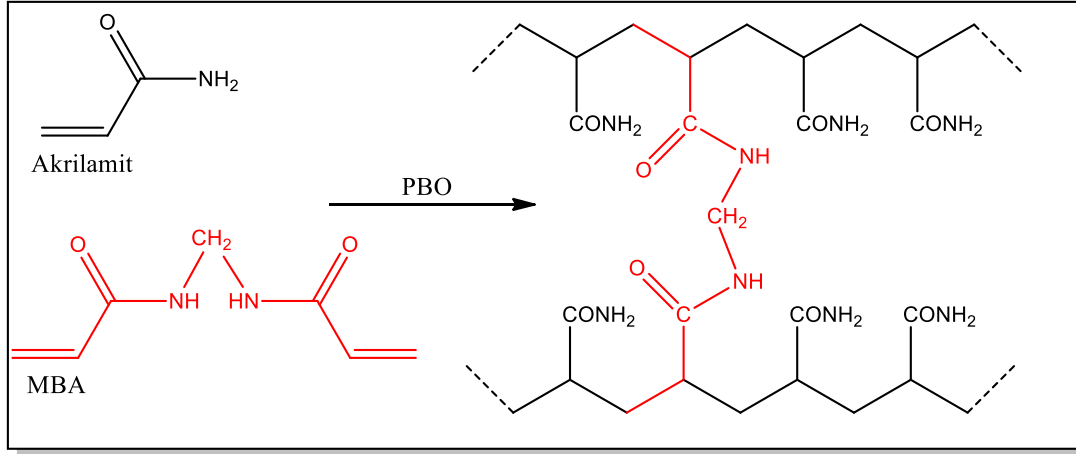
Şekil 5.10: KOP-3 kopolimerinin FTIR-ATR spektrumu.

Şekil 5.10' da verilmiş olan KOP-3'ün infrared spektrumuna bakıldığında, 3335 cm^{-1} ve 3195 cm^{-1} ' de akrilamidin N-H bağının simetrik ve asimetrik gerileme titreşimleri, 2945 cm^{-1} ' de alifatik C-H gerilme titreşimi, 1779 cm^{-1} ' de anhidritin C=O gerilme titreşimi, 1654 cm^{-1} ' de akrilamidin C=O gerilme titreşimi, 1608 cm^{-1} 'de akrilamidin N-H gerilme titreşimi ve 1417 cm^{-1} ' de anhidritin C-O gerilme titreşimi görülmektedir.

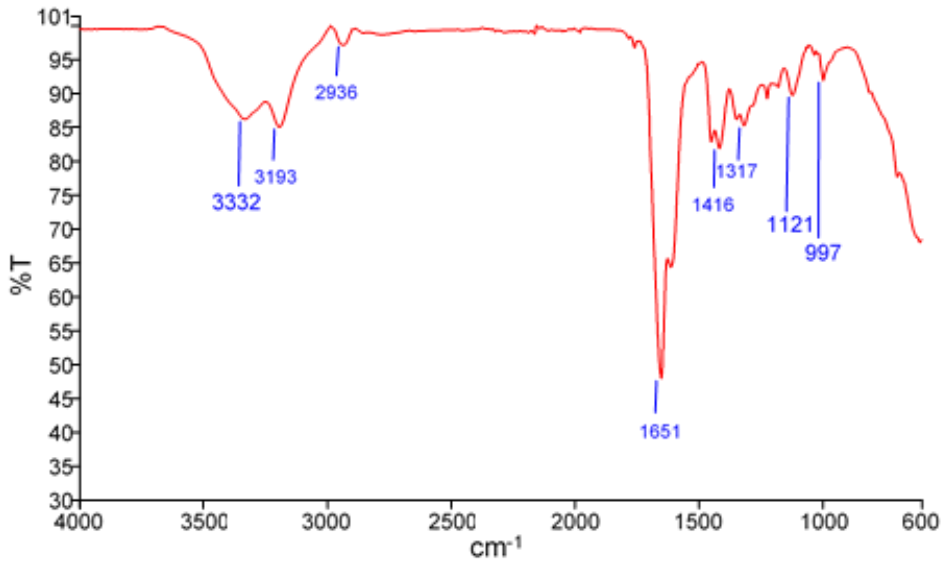
5.1.2 Sentezlenen hidrojenlerin (ÇPAM, ÇKOP1..ÇKOP5) FTIR-ATR Spektrumları

A) Poliakrilamid Hidrojelinin (ÇPAM) FTIR-ATR Spektrumu

Poliakrilamid hidrojelini akrilamid monomeri (AA) ile N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) çapraz bağ maddesinin başlatıcı ortamında polimerleştirilmesiyle (Şekil 5.11) elde edilmiştir. Şekil 5.12'de ÇPAM hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu verilmiştir.



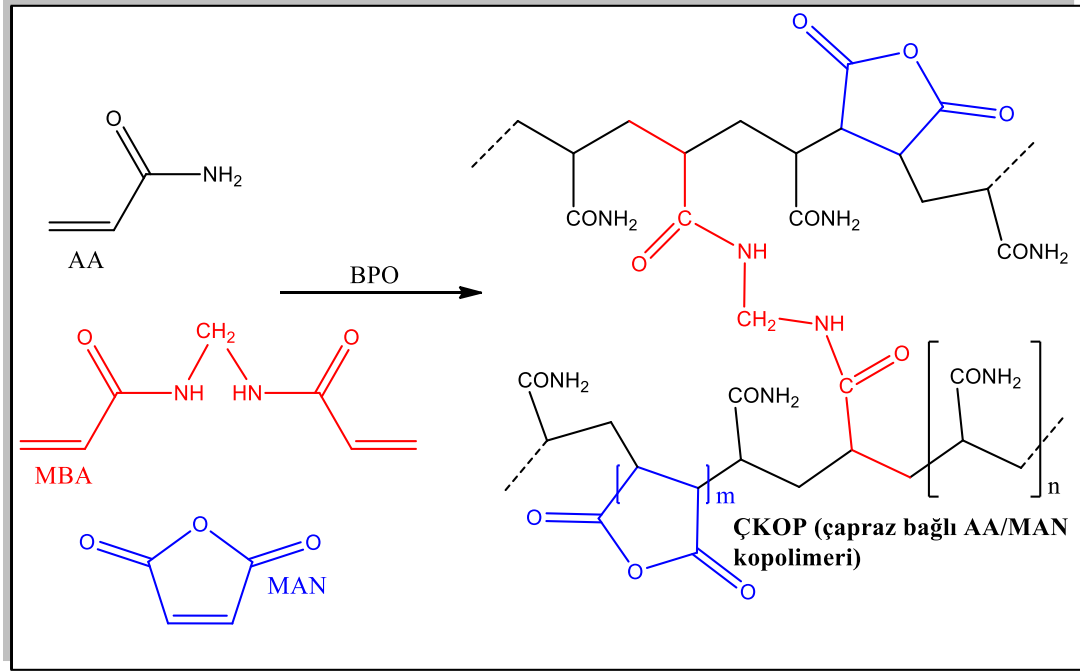
Şekil 5.11: Çapraz bağlı poliakrilamid (ÇPAM) çizimi.



Şekil 5.12: ÇPAM hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu.

FTIR-ATR spektrumunda 3332 cm^{-1} ve 3193 cm^{-1} de amid yapısının $-\text{NH}_2$ asimetrik ve simetrik N-H gerilimleri, 2936 cm^{-1} de metilenik C-H gerilim titreşimleri, 1651 cm^{-1} de amid fonksiyonelinin C=O ve 1416 cm^{-1} de C-N gerilim bandları gözlemlenmektedir.

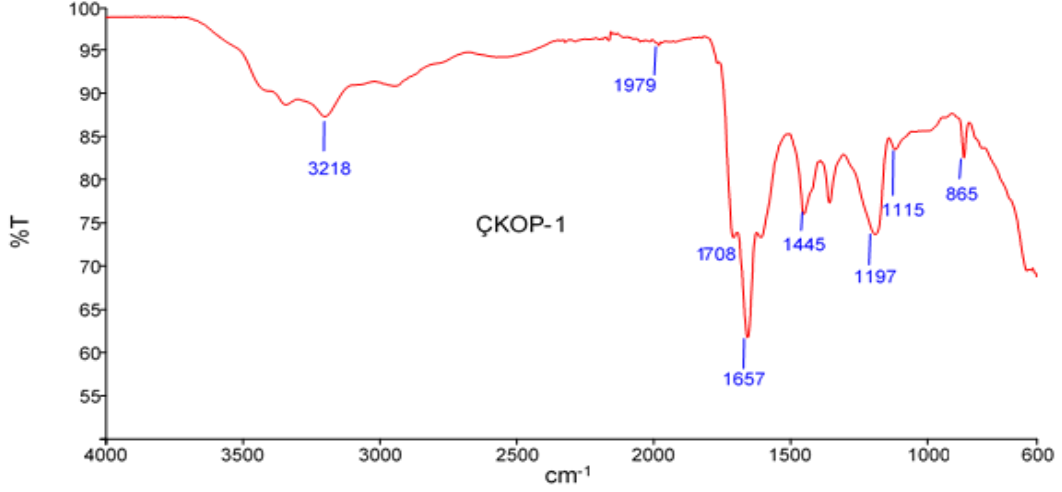
Sentezlenen çapraz bağlı kopolimerler (ÇKOP-1...5) için genel bir kimyasal çizim yapılmış ve burada sunulmuştur (Şekil 5.13). Bu çizimde belirtilen “n” ve “m” monomer katsayı değerleri volumetrik analiz ve elementel analiz sonuçlarından elde edilen değerlerdir.



Şekil 5.13: Sentezlenen hidrojeller (çapraz bağlı kopolimerler) (ÇKOP1-5) için genel bir çizim.

B) Akrilamid-ko-Maleik Anhidrit Hidrojeli ÇKOP-1 FTIR-ATR Spektrumu

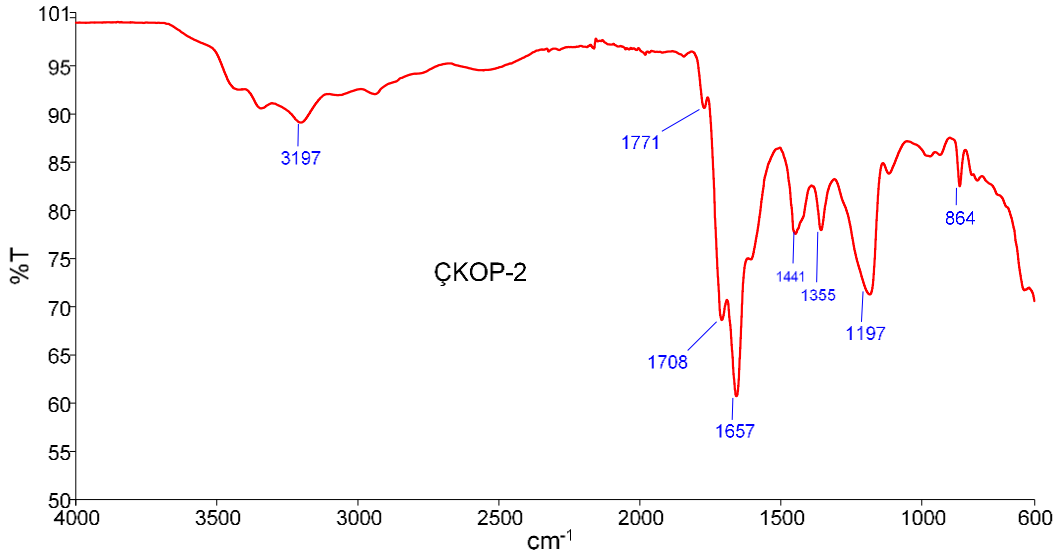
Akrilamid (AA) ve maleik anhidrit (MAN) monomerlerinin stokiyometrik mol oranlarının AA/MAN:1/1 olacak şekilde alınarak N, N'-metilen bisakrilamid (MBA) çapraz bağ maddesi ile başlatıcı ortamında kopolimerleştirilmesiyle ÇKOP-1 elde edilmiştir. Şekil 5.14'de ÇKOP-1 hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.14: ÇKOP-1 hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu.

C) Akrilamid-ko-Maleik Anhidrit Hidrojeli ÇKOP-2 FTIR-ATR Spektrumu

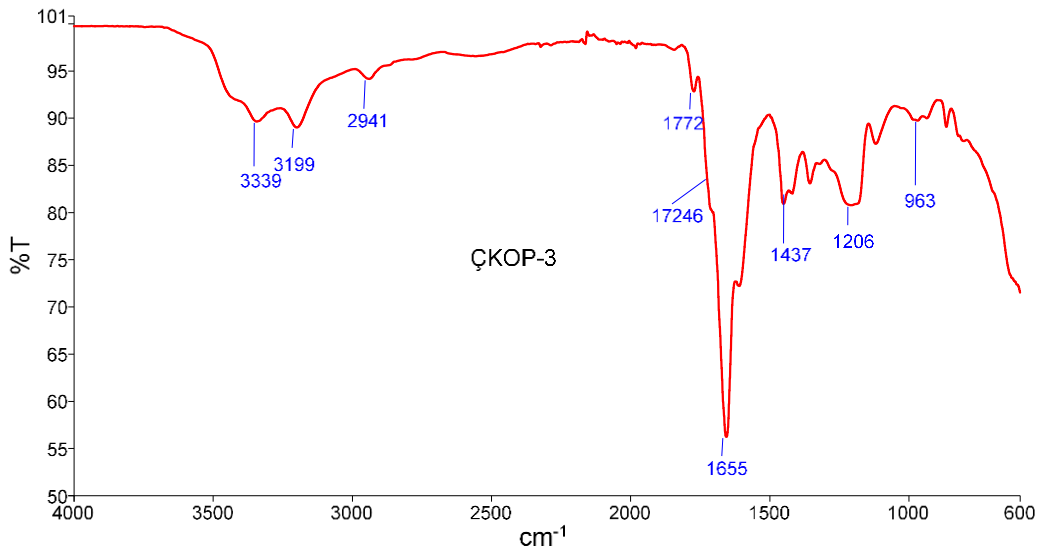
Akrilamid (AA) ve maleik anhidrit (MAN) monomerlerinin stokiyometrik mol oranlarının AA/MAN:1/2 olacak şekilde alınarak N, N'metilen bisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcı ve başlatıcı BPO ile polimerleştirilmesiyle ÇKOP-2 elde edilmiştir.Şekil 5.15'de ÇKOP-2 hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.15: ÇKOP-2 hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu.

D) Akrilamid-ko-Maleik Anhidrit Hidrojeli ÇKOP-3 FTIR-ATR Spektrumu

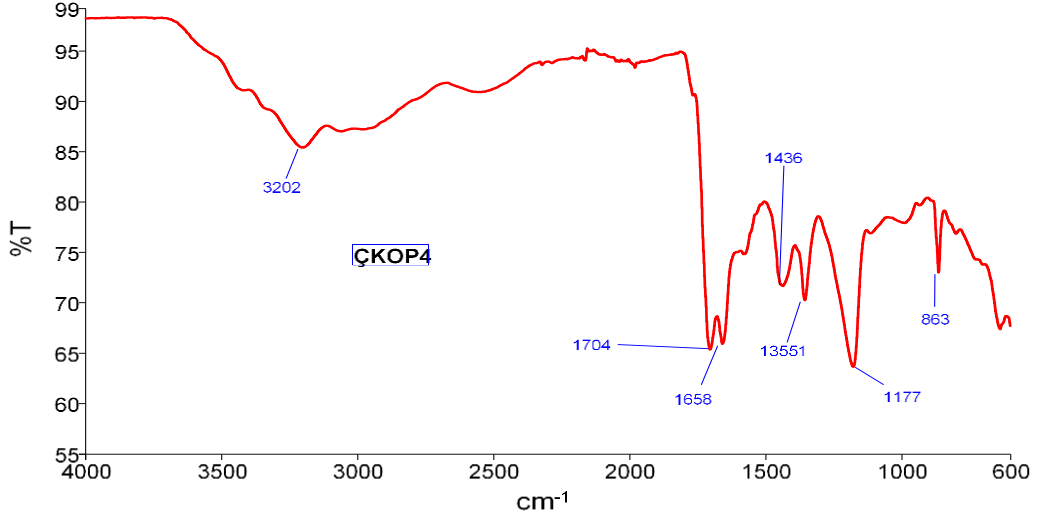
Akrilamid (AA) ve maleik anhidrit (MAN) monomerlerinin stokiyometrik mol oranları AA/MAN:1/0.5 olacak şekilde alınarak N, N'-metilen bisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcı ve radikal başlatıcı BPO ortamında kopolimerleştirilmesiyle ÇKOP-3 elde edilmiştir. Şekil 5.16'de ÇKOP-3 hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.16: ÇKOP-3 hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu.

E) Akrilamid-ko-Maleik Anhidrit Hidrojeli ÇKOP-4 FTIR-ATR Spektrumu

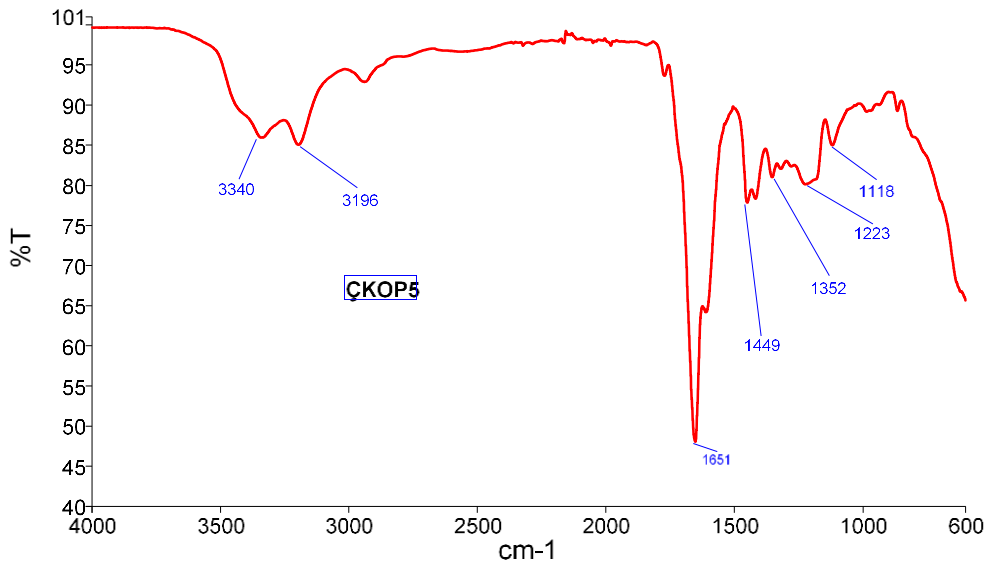
Akrilamid (AA) ve maleik anhidrit (MAN) monomerlerinin stokiyometrik mol oranlarının AA/MAN:1/5 olacak şekilde alınarak N,N'-metilen bisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcı ve BPO başlatıcısı ile toluen ortamında polimerleştirilmesiyle ÇKOP-4 elde edilmiştir. Şekil 5.17'de ÇKOP-4 hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.17: ÇKOP-4 hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu.

F) Akrilamid-ko-Maleik Anhidrit Hidrojeli ÇKOP-5 FTIR-ATR Spektrumu

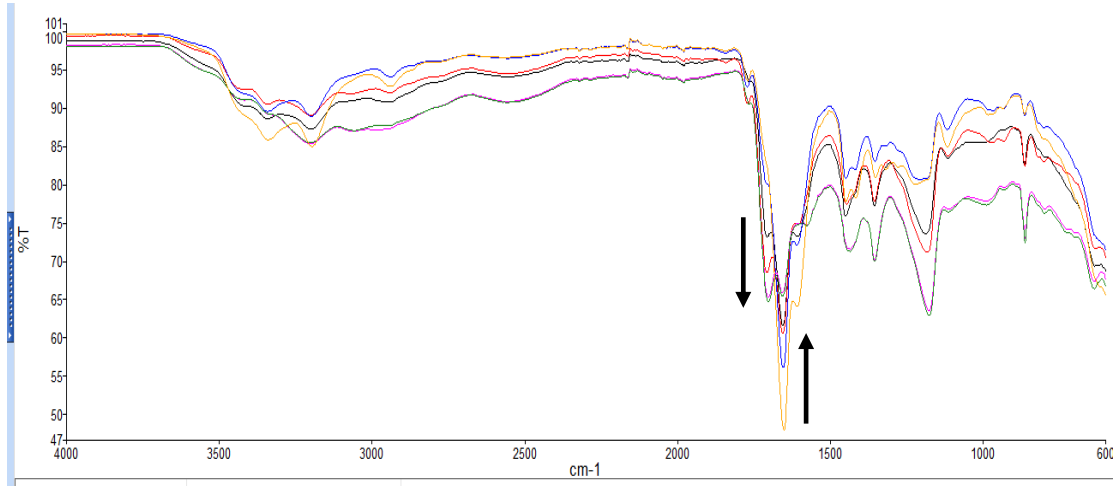
Akrilamid (AA) ve maleik anhidrit (MAN) monomerlerinin stokiometrik mol oranlarının AA/MAN:1/0.2 olacak şekilde alınarak N,N'metilen bisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcı ve BPO başlatıcısı ile toluen ortamında kopolimerleştirilmesiyle ÇKOP-5 elde edilmiştir. Şekil 5.18'de ÇKOP-5 hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.18: ÇKOP-5 hidrojelinin FTIR-ATR spektrumu.

Genel anlamda, sentezlenen hidrojellerin FTIR-ATR spektrumları birbirine çok benzerdir, kompozisyonunda sadece maleik anhidrit (süksinik) miktarındaki küçük değişimler vardır.

Bu değişimlerin incelenmesi için sentezlenen çapraz bağlı hidrojeller aynı spektrum penceresinde açılmış ve Şekil 5.19’de sunulmuştur.



Şekil 5.19: Hidrojeller KOP1 den KOP5’e FTIR spektrumları.

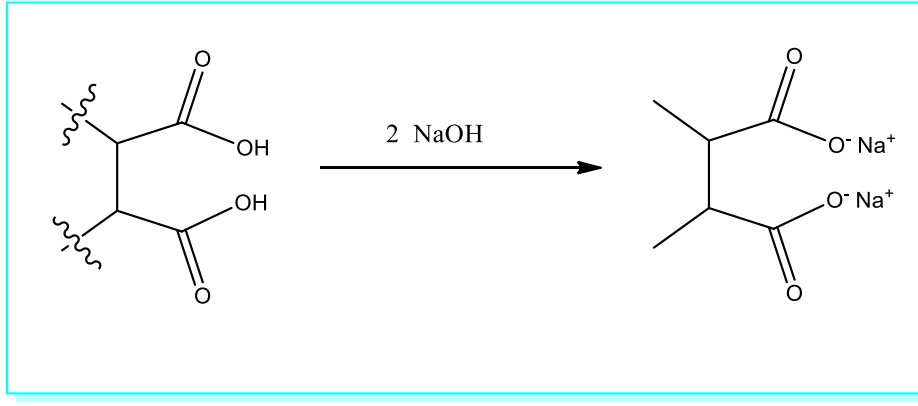
Şekil 5.19 ’de gösterildiği gibi, hidrojeller içerisindeki maleik anhidrit oranı arttıkça, 1706 cm⁻¹ de gözlenen ve maleik anhidritten kaynaklanan C=O gerilimi artarken, 1656 cm⁻¹ de gözlenen ve akrilamitten kaynaklanan C=O geriliminde ise azalma olduğu görülmektedir.

Monomerlerden maleik anhidritin artışı hassas çalışma ile FTIR-ATR’den de tahmin edilebilir.

5.2 Sentezlenen Kopolimerlerde Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Titrimetrik Yöntemlerle Belirlenmesi

Hidrojellerin (veya kopolimerlerin) kopolimerleşme oranlarının bulunmasında kullanılan deneysel yöntemlerden ayarlı NaOH zeltisi hazırlama bölüm 3 de titrimetrik yöntemlerden volumetrik yönteminin uygulanması bölüm 4 de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Kopolimerler içerisindeki maleik anhidrit miktarları, harcanan NaOH miktarlarının yarısı kadar olacaktır. Her bir maleik anhidritin hidroliz sonrası 2 mol karboksil (–COOH) vermesi nedeni ile harcanan NaOH molünün yarısı kadar maleik anhidrit polimer içerisinde bulunur.



Şekil 5.20: Kopolimer içerisinde maleik asitin NaOH ile sodyum tuzuna dönüşümü.

Kopolimerlerde kullanılan monomerlerin kopolimerleşme oranlarını belirlemek için Tablo 5.1’de verilen işlem basamakları uygulanmıştır.

Tablo 5.1: Kopolimerlerdeki monomerlerin kopolimerleşme oranlarını belirlemek için kullanılan işlem basamakları.

İşlem basamak sırası	Açıklama	Hesaplama Yöntemi
1	Harcanan NaOH’ın molü $n_{(NaOH)}$	$n_{(NaOH)} = M_{NaOH} \times V_{NaOH}$
2	Kopolimer içerisindeki maleik anhidrit molü $n_{(MAN)}$	$n_{(MAN)} = n_{NaOH} / 2$
3	Kopolimer içerisindeki maleik anhidrit kütlesi $m_{(MAN)}$	$m_{(MAN)} = n_{(MAN)} \times MA_{(MAN)}$
4	Kopolimer içerisindeki Akrilamid kütlesi $m_{(AA)}$	$m_{(AA)} = M_{(kopolimer)} - m_{(MAN)}$
5	Kopolimer içerisindeki Akrilamid molü $n_{(AA)}$	$n_{(AA)} = m_{(AA)} / MA_{(AA)}$
6	Kopolimer içerisindeki akrilamid / maleik anhidrit mol oranı $n_{(AA)} / n_{(MAN)}$	$n_{(AA)} / n_{(MAN)}$

Tablo 5.1’de verilen işlem basamaklarından yararlanarak her bir kopolimer içerisindeki monomerlerin kopolimerleşme oranları ayrı ayrı hesaplanmış ve Tablo 5.2’de gösterilmiştir.

Tablo 5.2: Sentezlenen kopolimerler de Akrilamid ve Maleik anhidrit mol oranları.

Kopolimer ismi	Stokiyometrik AA/MAN mol oranı	Harcanan NaOH hacmi (mL)	*Monomerlerin kopolimerleşme oranı (AA/MAN)	Kopolimerdeki tekrarlanan birim
Kop-1	1/1	23.8	2.97	-[(AA) _{2.97} -(MAN)]-
Kop-2	1/5	31.2	3.05	-[(AA) _{3.05} -(MAN)]-
Kop-3	1/0.2	14	8.63	-[(AA) _{8.63} -(MAN)]-

* Maleik anhidrit kendi kendine polimerleşmediğinden, bu değerler kopolimer içerisinde 1 mol maleik anhidrit başına düşen akrilamid olarak ifade edilmiştir.

KOP-2 kopolimer içerisindeki akrilamid ve maleik anhidrit oranları (AA/ MAN: 3.05/1) ve stokiyometrik mol oranları (AA/MAN: 1/5) dikkate alındığında, maleik anhidritin stokiyometrik mol oranının akrilamide göre 5 kat fazla olmasına rağmen reaktiflik katsayısının çok düşük olması nedeniyle, kopolimer içerisinde ancak akrilamidin üçte biri kadar yer aldığı görülmektedir.

5.2.1 Çapraz Bağlı Poliakrilamid (ÇPAM) Hidrojelinin Ayarlı NaOH ile Titrasyonu

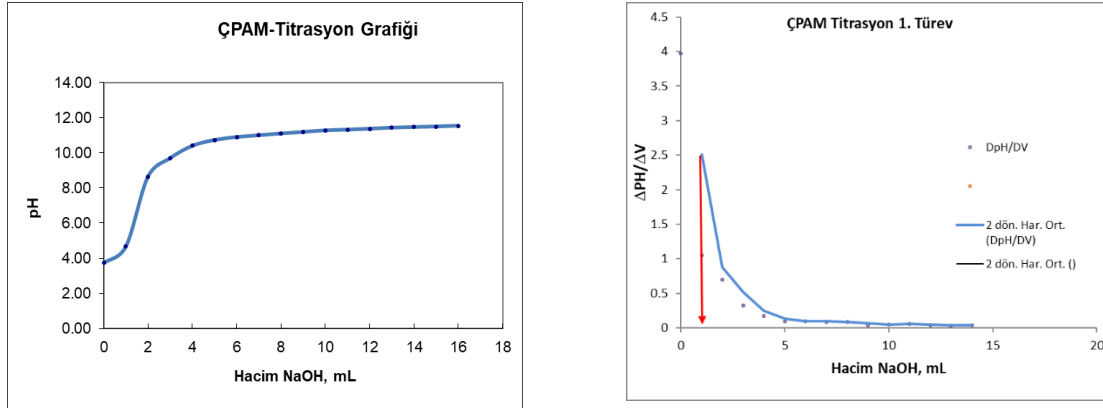
Tampon çözeltileri ile kalibre edilmiş pH metre 25 °C de 100 mL lik bir behere alınarak üzerine 50 mL saf su eklendi ve saf suyun pH 7.00 olarak ölçülmüştür. Sabit tartıma gelene kadar 60 – 65 °C etüvde kurutulmuş ÇPAM dört basamaklı hassas terazide 0.5077 gram olarak tartıldı. Tartılan kopolimer 100 mL bir beher içerisine aktarıldı ve üzerine 50 mL saf su eklendi. Beherin içerisine bir manyetik balık konularak hidrojel suda tamamen jelleşene kadar karıştırıldı. Karıştırılma sonucu homojen hale gelen hidrojinin pH'sı 3.74 olarak ölçülmüştür. Bu pH hidrojinin asidik karakterde olduğu izlenimi vermektedir.

ÇPAM yapısında maleik anhidrit içermemesi nedeni ile asidik pH'da olmamalıdır. Bu asidik karakterin miktar tayini için hazırlanan en seyreltik ayarlı NaOH (0,052 M) çözeltisi kullanılmıştır.

Önceden konsantrasyonu potasyum hidrojen ftalata karşı belirlenmiş 0.052 ± 0.003 M NaOH çözeltisinden 500 µL lik bir mikropipet yardımıyla, her bir ilavede yavaş yavaş 100 µL ilave edildi ve pH kaydedildi. Titrasyon verileri Microsoft Excelde kaydedilerek $\text{pH}/V_{\text{NaOH}}$ ve $\Delta\text{pH}/\Delta V_{\text{NaOH}}/V_{\text{NaOH}}$ grafikleri çizilmiştir (Şekil-5-21).

Her ne kadar pH çözelti ortamının asidik olduğunu gösterse de, ilk NaOH ilavesinden sonra çözeltinin pH'sinin aniden yükselmesi ve sonraki her bir ilavede ise neredeyse sabit kalması, ÇPAM hidrojelinin oldukça az asidik proton içerdiğini göstermektedir. Bu asidik protonların radikal başlatıcı benzoil preositten geldiği düşünülebilir. Homopolimerdeki bu düşük H⁺ konsantrasyonu nedeni ile, kopolimer içerisinde homo polimer yapıda gözlenen bu asidik etki yok farzedilmiştir.

Şekil 5.21b) titrasyon esnasında herhangi bir dönüm noktasının gözlemlenmediği görülmektedir.



Şekil 5.21: ÇPAM hidrojelinin a) titrasyon b) 1. türev grafiği.

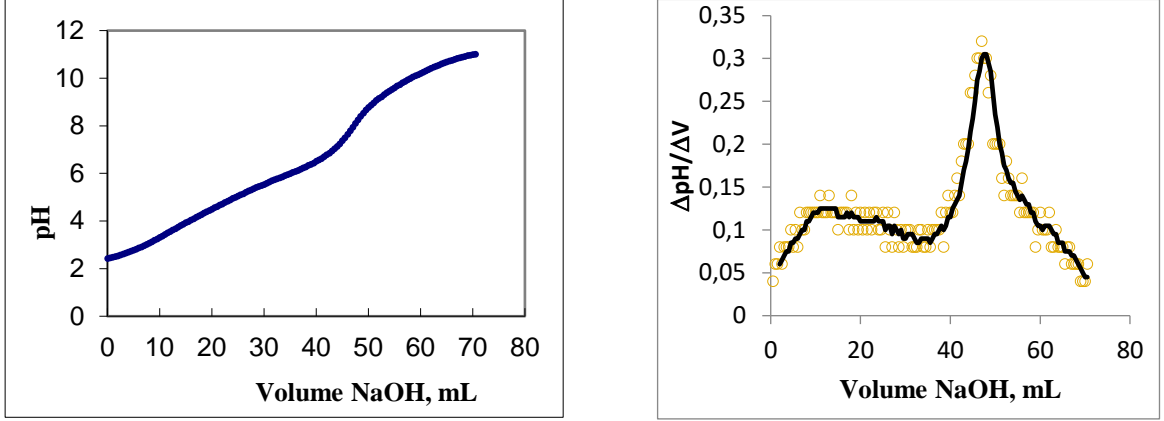
Titrasyon işlemine pH 11.54 olana kadar devam edildi ve daha sonra hidrojelde titrasyon esnasında bir kimyasal değişim olup olmadığının kontrolü için, ayarlı NaOH çözeltisi ile konsantrasyonu belirlenmiş 0,183 M HCl çözeltisi ile hidrojel başlangıç pH'sına kadar geri titre edildi. Geri titrasyon aynı eğriyi tersten takip etmiş ve hidrojelde herhangi bir değişim olmadığını göstermiştir.

5.2.2 ÇKOP-1 (AA/MAN: 1/1) Hidrojelinin NaOH ile Titrasyonu

Tampon çözeltileri ile kalibre edilmiş pH elektrodu ile 25 °C'deki saf suyun pH değeri 6.00 olarak ölçülmüştür.

Sabit tartıma gelene kadar 60 – 65⁰ C etüvde kurutulmuş ÇKOP-1'den dört basamaklı hassas terazide 0.5053 g tartıldı ve 250 ml'lik bir behere alındı. Beherin içerisine 100 mL saf su konularak manyetik balık yardımı ile hidrojel suda tamamen jelleşinceye kadar karıştırıldı. Hidrojin çapraz bağ içermesi nedeni ile tam homojen bir ortamın oluşması gözlemlenmemiştir.

Hidrojelin ilk pH değeri 2.43 olarak ölçülmüştür. Titrasyon işlemine 1000 µL lik bir mikropipet ile her bir ilavede 500 µL olacak şekilde 0.052 M ayarlı NaOH çözeltisi ilave edildi ve her bir ilaveden sonra pH değerleri kaydedildi. Titrasyon işlemine pH 11.04 olana kadar devam edildi. Titrasyon verileri Microsoft Excelde grafiğe geçirilerek (pH / V_{NaOH} mL) Şekil 5.22a) ve 1. türev grafiği ($\Delta pH/\Delta V_{NaOH}$) / V_{NaOH} Şekil 5.22b de gösterilmiştir.



Şekil 5.22: ÇKOP-1 hidrojelinin, a) titrasyon b) 1. türev grafiği.

5.2.2.1 ÇKOP-1 Hidrojelinde Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması

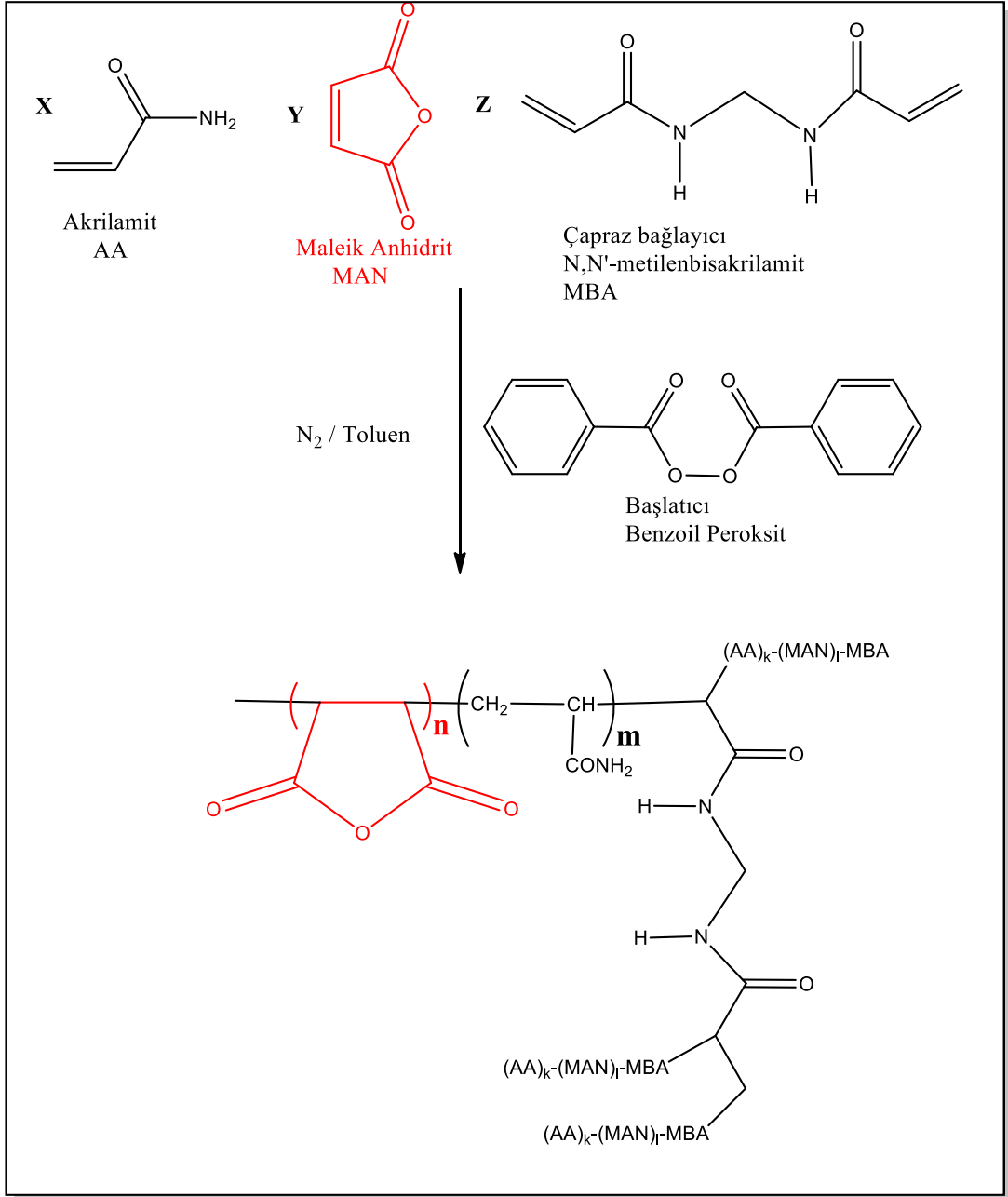
Şekil 5.22a) ya göre 40-50 mL aralığında bir dönüm noktası olduğu görülmektedir. Şekil 5.22b grafiği dikkatlice incelendiğinde 0.5053 g kopolimer için 47 mL 0.052 M NaOH harcandığı gözlenir. Harcanan NaOH miktarına göre ÇKOP-1 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranları Tablo 5.3de verilmiştir.

Tablo 5.3: ÇKOP-1 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranlarının hesaplanması.

Harcanan NaOH'ın molü $n_{(NaOH)}$	$n_{(NaOH)} = M_{NaOH} \times V_{NaOH} = 0.052 \text{ M} \times 0.047 \text{ L} = 0.0024 \text{ mol}$
Kopolimer içerisindeki maleik anhidrit molü $n_{(MAN)}$	$n_{(MAN)} = 0.0024/2 \text{ mol} = 0.0012 \text{ mol}$
Kopolimer içerisindeki maleik anhidrit kütlesi $m_{(MAN)}$	$m_{(MAN)} = n_{(MAN)} \times MA_{(MAN)}$ $m_{(MAN)} = 0.0012 \text{ mol} \times 98 \text{ g/mol} = 0.1197 \text{ g}$
Kopolimer içerisindeki akrilamid kütlesi $m_{(AA)}$	$m_{(AA)} = M_{(kopolimer)} - m_{(MAN)}$ $m_{(AA)} = 0.5053 \text{ g} - 0.1197 \text{ g} = 0.3855 \text{ g}$
Kopolimer içerisindeki akrilamid molü $n_{(AA)}$	$n_{(AA)} = m_{(AA)} / MA_{(AA)} = 0.3855 \text{ g} / 71.08 \text{ g/mol}$ $n_{(AA)} = 0.0054 \text{ mol}$
Kopolimer içerisindeki Akrilamid / Maleik anhidrit mol oranı $n_{(AA)} / n_{(MAN)}$	$n_{(AA)} / n_{(MAN)} = 0.0054 \text{ mol} / 0.0012 \text{ mol}$ $n_{(AA)} / n_{(MAN)} = 4.44$

*Excel hesaplama işlemleri çok basamaklı olmasına rağmen, tabloya geçirilirken virgülden sonra dört basamak alınarak gösterilmiştir.

Elde edilen sayısal verilerin sonucunda ÇKOP-1 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranı AA/MAN: 4.44 olarak bulunmuştur. Bu mol oranı maleik anhidrit başına düşen akrilamid miktarı olarak ifade edilebilir. Bu orana göre ÇKOP-1 hidrojelinde tekrarlanan birim $-[(AA)_{4.44}-(MAN)]-$ şeklinde gösterilebilir.



Şekil 5.23 : Hidrojellerin genel sentez gösterimi.

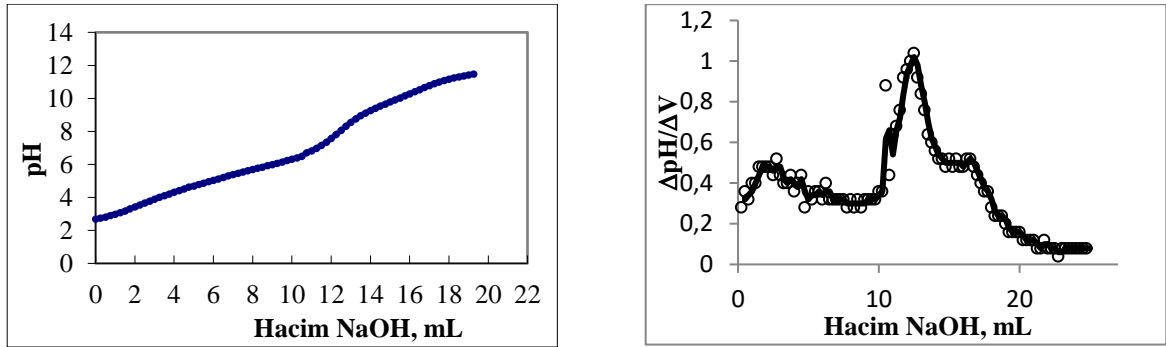
5.2.3 ÇKOP-2 (AA/MAN: 1/2) Hidrojelinin NaOH ile Titrasyonu

Tampon çözeltileri ile kalibre edilmiş pH elektrodu ile 25 °C'deki saf suyun pH değeri 5.84 olarak ölçülmüştür.

Sabit tartıma gelene kadar 60 – 65⁰ C etüvde kurutulmuş ÇKOP-2'den dört basamaklı hassas terazide 0.5025 g tartılıp 250 mL'lik bir behere alındı ve üzerine 100 mL saf su eklenerek

manyetik balık yardımı ile hidrojel suda tamamen jelleşinceye kadar karıştırıldı. Hidrojelin çapraz bağ içermesi nedeni ile tam homojen bir ortamın oluşması gözlemlenmemiştir.

Hidrojelin ilk pH değeri 2.69 olarak ölçülmüştür. Titrasyon işlemine 500 µL lik bir mikropipet ile her bir ilavede 250 µL olacak şekilde 0.2106 M ayarlı NaOH çözeltisi ilave edildi ve çözeltinin pH değerleri kaydedildi. Titrasyon işlemine pH 12.04 olana kadar devam edildi. Titrasyon verileri Microsoft Excelde grafiğe geçirilerek (pH / V_{NaOH} mL) Şekil 5.24 a'da ve 1. türev grafiği ($\Delta\text{pH}/\Delta V_{\text{NaOH}}$) / V_{NaOH} Şekil 5.24 b'de gösterilmiştir.



Şekil 5.24: ÇKOP-2 hidrojelinin, hidrojelinin a) titrasyon b) 1. türev grafiği.

5.2.3.1 ÇKOP-2 Hidrojelinde Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması

Şekil 5.24b grafiği dikkatlice incelendiğinde 0.5025 g kopolimer için 12.5 mL 0.2106 M NaOH harcadığı gözlenmektedir. Harcanan NaOH miktarına göre ÇKOP-2 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranları Tablo 5.4de verilmiştir.

Tablo 5.4: ÇKOP-2 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranlarının hesaplanması.

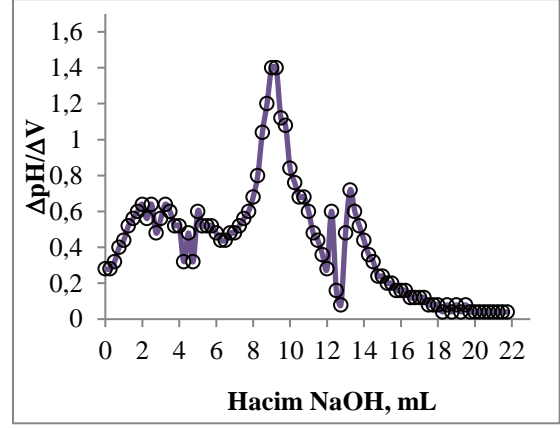
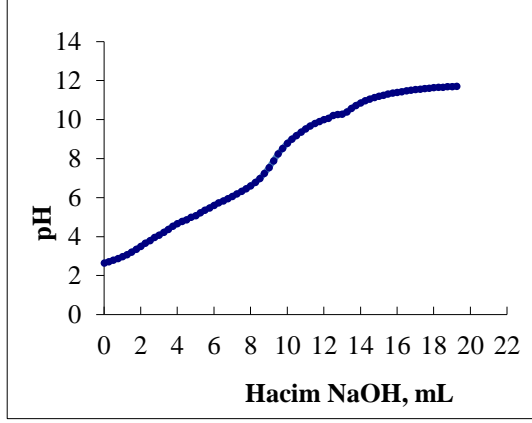
Harcanan NaOH'ın molü $n_{(NaOH)}$	$n_{(NaOH)} = M_{NaOH} \times V_{NaOH} = 0.2106 \text{ M} \times 0.013 \text{ L} = 0.0027 \text{ mol}$
Kopolimer içerisindeki maleik anhidrit molü $n_{(MAN)}$	$n_{(MAN)} = 0.0027/2 \text{ mol} = 0.0014 \text{ mol}$
Kopolimer içerisindeki maleik anhidrit kütlesi $m_{(MAN)}$	$m_{(MAN)} = n_{(MAN)} \times MA_{(MAN)}$ $m_{(MAN)} = 0.0014 \text{ mol} \times 98 \text{ g/mol} = 0.1242 \text{ g}$
Kopolimer içerisindeki akrilamid kütlesi $m_{(AA)}$	$m_{(AA)} = M_{(kopolimer)} - m_{(MAN)}$ $m_{(AA)} = 0.5025 \text{ g} - 0.1242 \text{ g} = 0.3682 \text{ g}$
Kopolimer içerisindeki akrilamid molü $n_{(AA)}$	$n_{(AA)} = m_{(AA)} / MA_{(AA)}$ $n_{(AA)} = 0.3682 / 71.08 \text{ g/mol} = 0.0051 \text{ mol}$
Kopolimer içerisindeki Akrilamid / Maleik anhidrit mol oranı $n_{(AA)} / n_{(MAN)}$	$n_{(AA)} / n_{(MAN)} = 0.0051 \text{ mol} / 0.0014 \text{ mol}$ $n_{(AA)} / n_{(MAN)} = 3.64$

Elde edilen sayısal verilerin sonucunda ÇKOP-2 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranı AA/MAN: 3.64/1 olarak bulunmuştur. Bu mol oranı maleik anhidrit başına düşen akrilamid miktarı olarak ifade edilebilir. Bu orana göre ÇKOP-2 hidrojelinde tekrarlanan birim-[(AA)_{3.64}-(MAN)]- şeklinde gösterilebilir.

5.2.4 ÇKOP-3 (AA/MAN: 1/0.5) Hidrojelinin NaOH ile Titrasyonu

Kalibre edilmiş pH elektrodu ile 25 °C'deki saf suyun pH değeri 6.54 olarak ölçülmüştür. Hassas terazide 0.5030 g tartılmış, etüvde kurutulmuş ÇKOP-3 hidrojeli 250 mL'lik bir behere alınarak üzerine 100 mL saf su ilave edilmiştir. Hidrojel manyetik balık yardımı ile tamamen jelleşinceye kadar karıştırılmaya bırakılmıştır. Çapraz bağlar nedeni ile tam homojen bir ortamın oluşmadığı gözlenmiştir.

Çözeltinin ilk pH değeri 2.46 olarak ölçüldü. Çözeltiye 500 µL bir mikropipet ile her bir ilavede 250 µL olacak şekilde 0.2106 M NaOH çözeltisi ilave edildi ve çözeltinin pH değerleri kaydedildi. Titrasyon işlemine pH 10.23 olana kadar devam edildi. Titrasyon verileri Microsoft Excelde grafiğe geçirilerek (pH / V_{NaOH} mL) Şekil 5.25a) ve 1. türev grafiği ($\Delta pH / \Delta V_{NaOH}$) / V_{NaOH} Şekil 5.25b) de gösterilmiştir.



Şekil 5.25: ÇKOP-3 hidrojelinin a) titrasyon b) 1. türev grafiği.

5.2.4.1 ÇKOP-3 Hidrojelinde Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması

Şekil 5.25b grafiği dikkatlice incelendiğinde 0.5030 g kopolimer için 9.25 mL 0.2106 M NaOH harcadığı gözlemlenmiştir. Harcanan NaOH miktarına göre ÇKOP-3 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranları Tablo 5.5de verilmiştir.

Tablo 5.5: ÇKOP-3 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranlarının belirlenmesi.

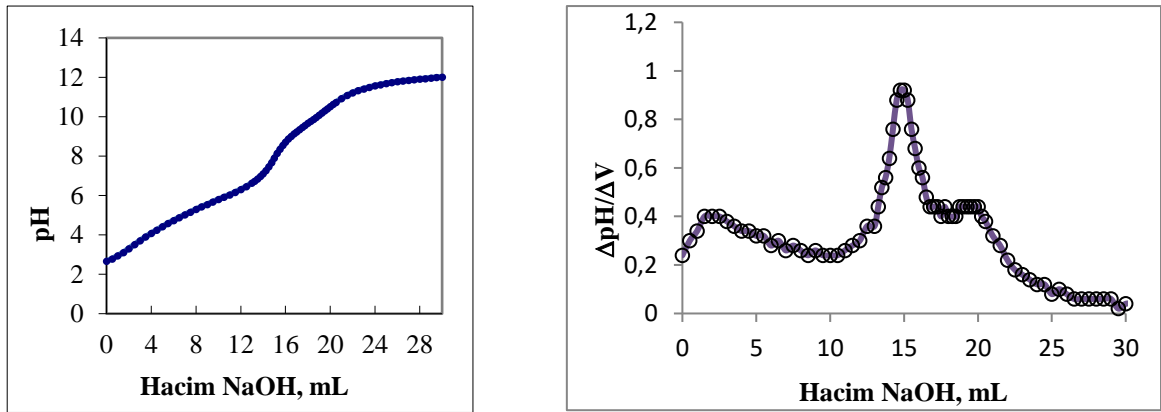
Harcanan NaOH'ın molü $n_{(NaOH)}$	$n_{(NaOH)} = M_{NaOH} \times V_{NaOH}$ $n_{(NaOH)} = 0.2106 \text{ M} \times 0.00925 \text{ L} = 0.0019 \text{ mol}$
Kopolimer içerisindeki maleik anhidrit molü $n_{(MAN)}$	$n_{(MAN)} = 0.0019/2 = 0.00097 \text{ mol}$
Kopolimer içerisindeki maleik anhidrit kütlesi $m_{(MAN)}$	$m_{(MAN)} = n_{(MAN)} \times MA_{(MAN)}$ $m_{(MAN)} = 0.00097 \text{ mol} \times 98 \text{ g/mol} = 0.0950 \text{ g}$
Kopolimer içerisindeki akrilamid kütlesi $m_{(AA)}$	$m_{(AA)} = M_{(kopolimer)} - m_{(MAN)}$ $m_{(AA)} = 0.5030 \text{ g} - 0.0950 \text{ g} = 0.4079 \text{ g}$
Kopolimer içerisindeki akrilamid molü $n_{(AA)}$	$n_{(AA)} = m_{(AA)} / MA_{(AA)}$ $n_{(AA)} = 0.4079 / 71.08 \text{ g/mol} = 0.0057 \text{ mol}$
Kopolimer içerisindeki Akrilamid / Maleik anhidrit mol oranı $n_{(AA)} / n_{(MAN)}$	$n_{(AA)} / n_{(MAN)} = 0.0057 \text{ mol} / 0.00097 \text{ mol}$ $n_{(AA)} / n_{(MAN)} = 5.87$

Elde edilen verilerin sonucunda ÇKOP-3 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme oranı AA/MAN: 5.87/1 olarak bulunmuştur. Bu mol oranı maleik anhidrit başına düşen akrilamid miktarı olarak ifade edilebilir. Bu orana göre ÇKOP-3 hidrojelinde tekrarlanan birim - [(AA)_{5.87}-(MAN)] şeklinde gösterilebilir.

5.2.5 ÇKOP-4 (AA/MAN: 1/5) Hidrojelinin NaOH ile Titrasyonu

Kalibre edilmiş pH elektrodu ile 25 °C'deki saf suyun pH değeri 5.53 olarak ölçülmüştür. Dört basamaklı hassas terazide etüvde kurutulan ÇKOP-4 hidrojelinden 0.5051 g tartıldı ve 250 mL'lik bir behere alınarak üzerine 100 mL saf su eklendi. Hidrojel manyetik balık yardımı ile tamamen jelleşinceye kadar karıştırılmaya bırakıldı. Çapraz bağlar nedeni ile tam homojen bir ortamın oluşması gözlemlenmemiştir.

Çözeltinin ilk pH değeri 2.67 olarak ölçülmüştür. Çözeltiyeye 0.2106 M NaOH çözeltisinden her bir ilavede mikropipet yardımı ile 250 µL olacak şekilde ilave edildi. Her bir ilavede pH değeri kaydedildi. Titrasyona pH 12.17 ye kadar devam edildi. Şekil 5.26a' da ÇKOP-4 hidrojelinin pH/ V_{NaOH} titrasyon grafiği verilmiştir. Dönüm noktasını doğru bir şekilde tesbit edebilmek için ÇKOP-4 hidrojelinin 1. türev ($\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$) / V_{NaOH} grafiği çizilerek Şekil 5.26b de verilmiştir.



Şekil 5.26: ÇKOP-4 hidrojelinin a) titrasyonu b) 1. türev grafiği.

5.2.5.1 ÇKOP-4 (AA/MAN: 1/5) Hidrojelinde Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması

Şekil 5.26b grafiği dikkatlice incelendiğinde 0.5051 g kopolimer için 15 mL 0.2106 M NaOH harcandığı gözlemlenmiştir. Harcanan NaOH miktarına göre ÇKOP-4 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranları Tablo 5.6 da verilmiştir.

Tablo 5.6: ÇKOP-4 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranlarının hesaplanması.

Harcanan NaOH'ın molü $n_{(NaOH)}$	$n_{(NaOH)} = M_{NaOH} \times V_{NaOH}$ $n_{(NaOH)} = 0.2106 \text{ M} \times 0.015 \text{ L} = 0.0031 \text{ mol}$
Kopolimer içerisindeki maleik anhidrit molü $n_{(MAN)}$	$n_{(MAH)} = 0.0031 / 2 = 0.0015 \text{ mol}$
Kopolimer içerisindeki maleik anhidrit kütlesi $m_{(MAN)}$	$m_{(MAN)} = n_{(MAN)} \times MA_{(MAN)}$ $m_{(MAN)} = 0.0015 \text{ mol} \times 98 \text{ g/mol} = 0.1547 \text{ g}$
Kopolimer içerisindeki akrilamid kütlesi $m_{(AA)}$	$m_{(AA)} = M_{(kopolimer)} - m_{(MAN)}$ $m_{(AA)} = 0.5051 \text{ g} - 0.1547 \text{ g} = 0.3503 \text{ g}$
Kopolimer içerisindeki akrilamid molü $n_{(AA)}$	$n_{(AA)} = m_{(AA)} / MA_{(AA)}$ $n_{(AA)} = 0.3503 / 71.08 \text{ g/mol} = 0.0049 \text{ mol}$
Kopolimer içerisindeki Akrilamid / Maleik anhidrit mol oranı $n_{(AA)} / n_{(MAN)}$	$n_{(AA)} / n_{(MAN)} = 0.0049 \text{ mol} / 0.0015 \text{ mol}$ $n_{(AA)} / n_{(MAN)} = 3.12$

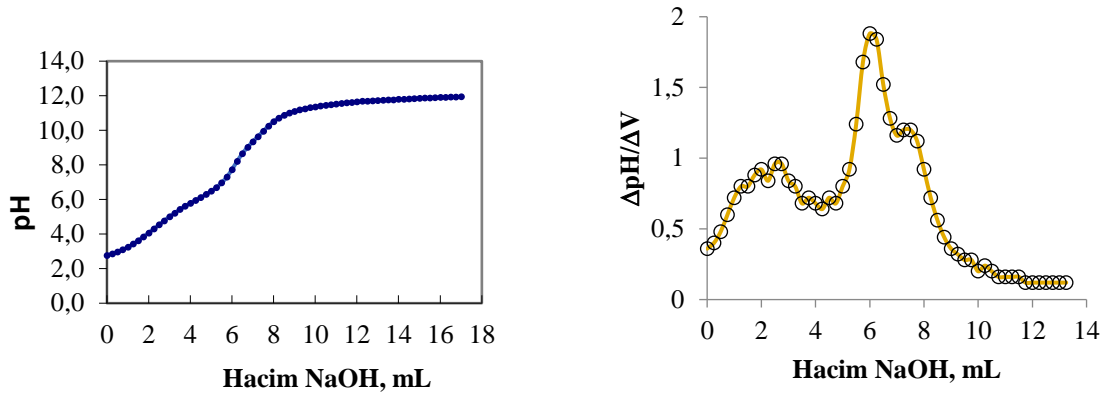
Elde edilen sayısal verilerin sonucunda ÇKOP-4 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme oranı AA/MAN: 3.12/1 olarak bulunmuştur. Bu mol oranı maleik anhidrit başına düşen akrilamid miktarı olarak ifade edilebilir. Bu orana göre ÇKOP-4 hidrojelinde tekrarlanan birim $-(AA)_{3.12}-(MAN)$ şeklinde gösterilebilir.

5.2.6 ÇKOP-5 ($n_{(AA)}/n_{(MAN)}$): 1/0.2) Hidrojelinin Ayarlı NaOH ile Titrasyonu

Kalibre edilmiş pH elektrodu ile 25 °C'deki saf suyun pH değeri 6.52 olarak ölçülmüştür.

Dört basamaklı hassas terazide etüvde kurutulmuş ÇKOP-5 hidrojelinden 0.5015 g tartılarak 250 mL'lik bir behere alındı ve üzerine 100 ml saf su ilave edildi. Hidrojel manyetik balık yardımı ile tamamen jelleşinceye kadar karıştırılmaya bırakıldı. (Diğer hidrojeller gibi tam homojen bir ortam oluşmadı.)

Hidrojin ilk pH değeri 2.73 olarak ölçülmüştür. Titrasyon işleminde 0.2106 M NaOH çözeltisi kullanıldı. NaOH çözeltisinden her bir ilavede mikropipet yardımı ile 250 µL olacak şekilde ilave edilerek, elde edilen pH değerleri kaydedildi. Titrasyona pH 11.93 e kadar devam edildi. Şekil 5.27a'da ÇKOP-5 hidrojin pH/ V_{NaOH} titrasyon grafiği verilmiştir. Dönüm noktasını doğru bir şekilde tesbit edebilmek için ÇKOP-5 hidrojinin 1. türev ($\Delta pH/\Delta V$) / V_{NaOH} grafiği çizilerek Şekil 5.27b de verilmiştir.



Şekil 5.27: ÇKOP-5 hidrojin, a) titrasyon b) 1. türev grafiği.

5.2.6.1 ÇKOP-5 Hidrojelinde (AA/MAN: 1/0.2) Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması

Şekil 5.27 b’de ÇKOP-5 in 1. türev grafiği dikkatlice incelendiğinde 0.5015 g hidrojel için 6 mL 0.2106 M NaOH harcandığı gözlemlenmiştir. Harcanan NaOH miktarına göre ÇKOP-5 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranları Tablo 5.7de verilmiştir.

Tablo 5.7: ÇKOP-5 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranlarının hesaplanması.

Harcanan NaOH’in molü $n_{(NaOH)}$	$n_{(NaOH)} = M_{NaOH} \times V_{NaOH}$ $n_{(NaOH)} = 0.2106 \text{ M} \times 0.006 \text{ L} = 0.0012 \text{ mol}$
Kopolimer içerisindeki maleik anhidrit molü $n_{(MAN)}$	$n_{(MAN)} = 0.0012 / 2 = 0.0006 \text{ mol}$
Kopolimer içerisindeki maleik anhidrit kütlesi $m_{(MAN)}$	$m_{(MAN)} = n_{(MAN)} \times MA_{(MAN)}$ $m_{(MAN)} = 0.0006 \text{ mol} \times 98 \text{ g/mol} = 0.0619 \text{ g}$
Kopolimer içerisindeki Akrilamid kütlesi $m_{(AA)}$	$m_{(AA)} = M_{(kopolimer)} - m_{(MAN)}$ $m_{(AA)} = 0.5015 \text{ g} - 0.10619 \text{ g} = 0.4395 \text{ g}$
Kopolimer içerisindeki Akrilamid molü $n_{(AA)}$	$n_{(AA)} = m_{(AA)} / MA_{(AA)}$ $n_{(AA)} = 0.4395 / 71.08 \text{ g/mol} = 0.0061 \text{ mol}$
Kopolimer içerisindeki Akrilamid / Maleik anhidrit mol oranı $n_{(AA)} / n_{(MAN)}$	$n_{(AA)} / n_{(MAN)} = 0.0061 \text{ mol} / 0.0006 \text{ mol}$ $n_{(AA)} / n_{(MAN)} = 9.80$

Elde edilen sayısal verilerin sonucunda ÇKOP-5 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme oranı AA/MAN: 9.80/1 olarak bulunmuştur. Bu mol oranı maleik anhidrit başına düşen

akrilamid miktarı olarak ifade edilebilir. Bu orana göre ÇKOP-5 hidrojelinde tekrarlanan birim $-(AA)_{9.80}-(MAN)$ şeklinde gösterilebilir.

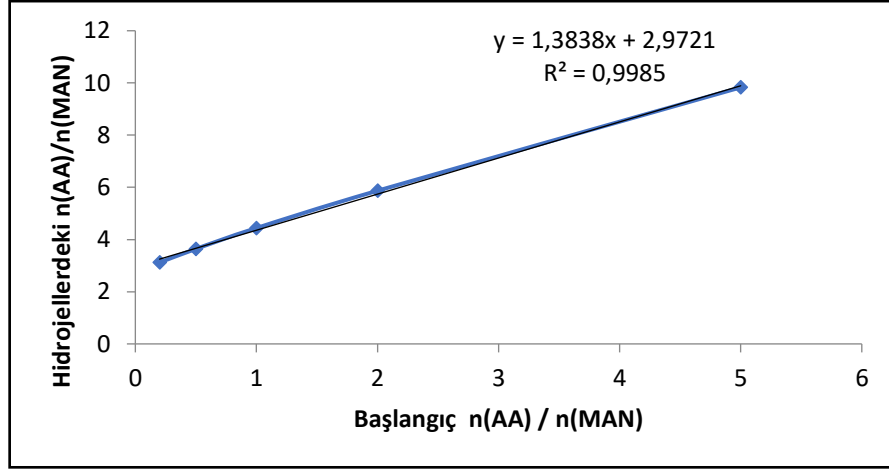
5.3 Hidrojel Sentezinde Kullanılan Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Karşılaştırılması

Hidrojellerin kuvvetli bir baz olan NaOH ile titrasyonları sonucu, hidrojeldeki monomerlerin kopolimerleşme mol oranları ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplama sonucu elde edilen monomerlerin kopolimerleşme mol oranları Tablo 5.8de özetlenmiştir.

Tablo 5.8 dikkatle incelendiğinde hidrojel sentezinde kullanılan stokiyometrik MAN monomerinin mol oranı arttıkça hidrojel içerisindeki MAN mol oranının da çalışılan aralıkta doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmektedir. Sentezde kullanılan stokiyometrik monomer mol oranları ile hidrojeldeki monomer mol oranları arasında bir grafik çizildiğinde (şekil 5.28) aralarındaki korelasyonun ($R^2= 0,9966$) olduğu görülmüştür.

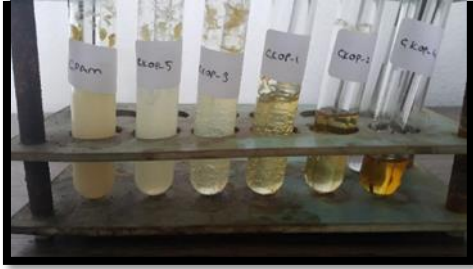
Tablo 5.8: Sentezlenen hidrojellerdeki monomerlerin kopolimerleşme mol oranlarının toplu gösterimi.

Hidrojel İsmi	Stokiyometrik Monomer Mol Oranı (AA)	Stokiyometrik Monomer Mol Oranı (MAN)	Stokiyometrik Monomer Mol Oranı (AA/MAN)	Hidrojeldeki Monomer Mol Oranı (AA/MAN)
ÇKOP-4	1	5	0.2	3.12
ÇKOP-2	1	2	0.5	3.64
ÇKOP-1	1	1	1	4.44
ÇKOP-3	2	1	2	6.09
ÇKOP-5	5	1	5	9.80



Şekil 5.28: Hidrojellerdeki monomer mol oranlarının stokiometrik monomer mol oranlarına korelasyon grafiği.

5.4 Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinin Hesaplanması



Fotoğraf 5.1: Sentezlenen hidrojellerin deney tüpünde su içerisinde şişmiş fotoğrafları.

Hidrojellerin saf suda ve farklı pH değerlerinde su tutma kapasitelerini (şişme miktarı) belirlemek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bir tanesi de gravimetrik analiz yöntemidir [78], [79]. Gravimetrik analiz yöntemi maddenin kütle veya kütle farklarının ölçülmesine dayanır.

5.4.1 Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesindeki Yöntemler ve Bulgular

Sentezlenen hidrojellerin su tutma kapasitelerinin gravimetrik olarak ölçülmesinde 3 farklı yöntem denemiştir. Bu yöntemler;

1-Diyaliz poşeti

2-Vakum filtrasyon düzeni (Gooch Krozesi)

3- Çay poşeti (Tea bag) yöntemi

5.4.2 Diyaliz Poşeti Yöntemi ile Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesi



Fotoğraf 5.2: Diyaliz torbasında kuru hidrojel.

Literatürde toz şeklinde sentezlenen hidrojellerin su tutma kapasitelerinin belirlenmesinde diyaliz poşeti yönteminin kullanıldığı görülmektedir [80], [81]. Bu nedenle sentezlenen hidrojellerin su tutma kapasitelerinin belirlenmesinde ilk aşamada diyaliz poşeti yöntemi kullanılmıştır.

Hassas terazide belirli miktarda tartılan kuru haldeki hidrojel (m_0) daha önce darası alınmış bir diyaliz poşetinin içine konularak poşetin ağzı bağlanmıştır. Ağzı bağlanan diyaliz poşeti, içinde kuru halde bulunan hidrojel ile beraber, hassas terazide tekrar tartılmış (m_{ilk}) ve içerisinde 100 mL saf su bulunan 250 mL lik bir beherin içerisine daldırılmıştır.

Diyaliz poşetinin içinde bulunan hidrojel saf suda maksimum şişkinliğe ulaşana kadar belirli aralıklarla tartılmıştır. Sabit tartıma gelen hidrojel diyaliz poşetiyle birlikte hassas terazide tekrar tartılarak son kütle (m_s) kaydedilmiştir. Şişmiş hidrojel kütlelerinden (m_s) başlangıçta tartılan kuru hidrojel (m_{ilk}) kütleleri arasındaki fark alınarak hidrojinin şişme miktarı bulunmuştur.

$$\Delta m = [m_s - m_{ilk}]$$

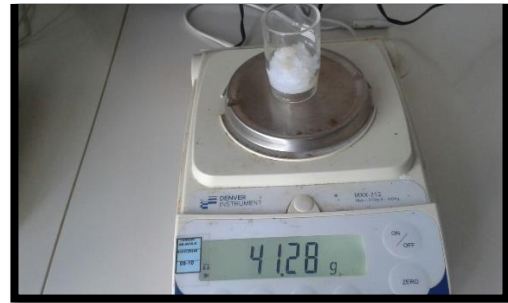
Denklem 5.1

Diyaliz poşeti yönteminde; diyaliz poşeti içerisine su kolaylıkla giriş yapabildiği halde, diyaliz poşeti içerisine alınan fazla suyun, belirli bir süre sonunda hidrojelin diyaliz poşetinin gözeneklerini tıkaşından dolayı, diyaliz poşetinin dışarıya su salınım hızının oldukça yavaş olduğu gözlemlenmiştir.

Maksimum şişkinliğe ulaşmış hidrojel kütlesi tartılırken sadece hidrojel kütlesi tartılmamakta aynı zamanda diyaliz poşeti içerisindeki fazla suyun kütlesi de (suyun gözeneklerden rahatlıkla çıkamaması nedeni ile) hidrojel kütlesi ile birlikte tartılmaktadır. Bu nedenle diyaliz poşeti yöntemi, çalışmalarımızda elde ettiğimiz hidrojellerin gravimetrik analizi için uygun bir yöntem olarak tercih edilmemiştir.

5.4.3 Vakum Filtrasyon Düzenegi (Gooch Krozesi) Yöntemi ile Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesi

Hidrojellerin su tutma (şişme) kapasitelerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemlerinden biri de Gooch krozesidir [82], [83]. Literatür çalışmalarından yararlanılarak hidrojellerin su tutma kapasitelerinin belirlenmesinde ikinci aşama olarak Gooch krozesi yöntemi denenmiştir.



Fotoğraf 5.3: Gooch Krozesinde şişmiş hidrojel fotoğrafı.

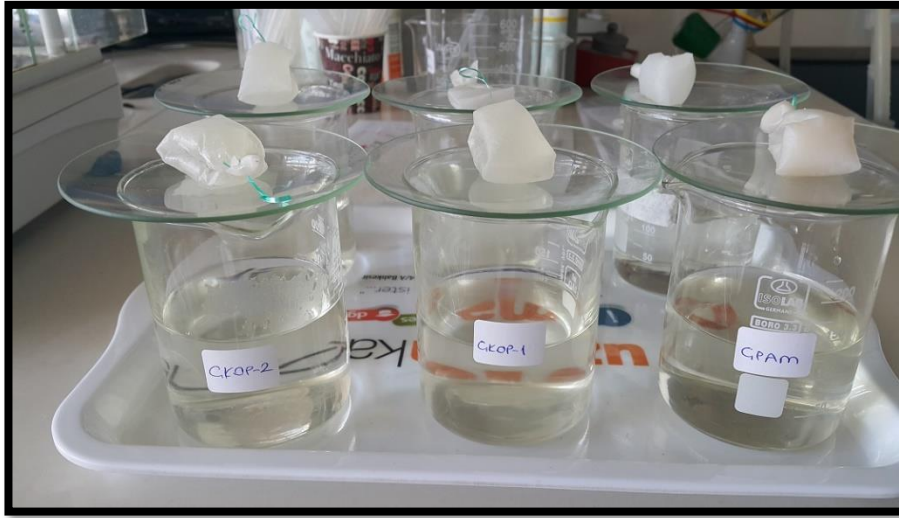
Çalışmada, hassas terazide belirli miktarda tartılan hidrojeller por-2, por-4 ve por -5 gözenek büyüklüğüne sahip Gooch krozeslerine ayrı ayrı konulmuş ve kuru hidrojeller Gooch krozesi ile birlikte hassas terazide tartılmıştır. Tartılan hidrojellerin üzerine gelecek kadar su eklenmiştir. Belirli süre sonunda Gooch krozesinde şişen hidrojellere vakum uygulanarak Gooch krozesindeki hidrojellerin üzerindeki fazla su vakumlanmıştır.

Ancak, kuru iken gözeneklere dolan küçük hidrojellerin gözenek içerisinde şişmesi nedeni ile, vakumlama sırasında hidrojeller Gooch krozesindeki por gözeneklerini tıkaşlardır.

Gooch krozesinde hidrojelin üzerindeki fazla su vakumlanamadığı için, Gooch krozesinde şişmiş hidrojelin kütlesi tartılırken yine krozenin içinde bulunan fazla su hidrojel kütlesi ile beraber tartılmaktadır. Tartımdan kaynaklanabilecek hatadan dolayı vakum filtrasyon düzeni (Gooch krozesi) elde edilen hidrojellerin gravimetrik analizi için uygulanabilir bir yöntem olmadığı için tercih edilmemiştir.

5.4.4 Çay Poşeti (Tea bag) Yöntemi ile Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesi

Hidrojellerin su tutma kapasitelerinin belirlenmesinde en sık kullanılan yöntemlerinden biri de ‘çay poşeti (tea bag)’ yöntemidir [84], [85]. Üçüncü aşamada hidrojellerin su tutma kapasitelerinin belirlenmesinde çay poşeti (tea bag) yöntemi denenmiş ve diğer yöntemlere göre daha uygun olduğu görülmüştür. Bu tez çalışmasında hidrojellerin su tutma kapasiteleri çay poşeti yöntemi ile belirlenmiştir.



Fotoğraf 5.4: Çay poşeti ile yüzde şişme çalışmalarından fotoğraflar.

Çay poşeti (tea bag) yöntemi diğer yöntemlere göre daha uygulanabilir ve avantajları olan bir yöntemdir. Çay poşeti yönteminin başlıca avantajları;

- ✓ çay poşeti yapısı nedeniyle suda ıslanan ancak suda çözünmeyen bir maddedir.
- ✓ çay poşetine suyun girişi ve çıkışı oldukça kolaydır.
- ✓ çay poşetinin şişme derecesi kalibre edilebilir durumdadır.
- ✓ gravimetrik analiz ile su tutma kapasitesi belirlemede, diyaliz poşeti ve gooch krozesinde düzeneklerin kendilerinin su çekmediği kabul edilmesine rağmen, çay poşetin yönteminde çay poşetinin su çekme kapasitesi de dikkate alınmalıdır.

Çay Poşetinin Kendi Su Tutma Kapasitesinin Kalibrasyonu

Çay poşeti yönteminde kullanılan poşetin kendisi de su çekici özelliğe sahip olması nedeniyle hidrojelini doğru bir şekilde su tutma kapasitesinin belirlenebilmesi için öncelikle çay poşetinin kalibrasyonu yapılmıştır.

Çay poşetinin kalibrasyonunda, öncelikle tüm çalışmalarda standart olması için, 12.5 x12.5 cm en ve boyunda kesilen çay poşet rulosu standart çay poşeti şekline getirilerek bir iple bağlanmış ve hassas terazide boş iken kuru kütlesi ölçülmüştür. Kütlesi ölçülen çay poşeti inkübatörde 25 °C de 50 mL saf su bulunan bir behere konulmuştur. Saf suda bulunan çay poşeti 30 dakika aralıklarla saf sudan çıkarılarak belirli süre askıda bırakılarak (yaklaşık 4 dk, su damlaması bitinceye kadar) kütlesi hassas terazide tartılmıştır.

Çay poşetinin kütle artışı durup, sabit tartıma gelene kadar su içerisinde bırakılmaya devam edilmiştir. Sabit tartıma gelen yaş çay poşetinin kütlesinden kuru haldeki çay poşetinin kütlesi çıkarılarak çay poşetinin maksimum su tutma kapasitesi hesaplanmıştır (Denklem 5.2).

m_{son} : Yaş çay poşeti kütlesi

m_{ilk} : Kuru çay poşeti kütlesi

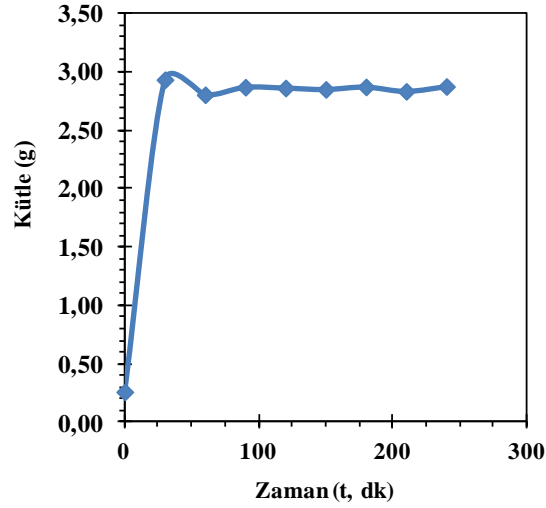
$$\Delta m = m_{son} - m_{ilk}$$

Denklem 5.2

Denklem 5.2’de verilen formüle göre çay poşetinin kuru haldeki kendi ağırlığının yaklaşık 10 katı kadar su tuttuğu hesaplanmıştır.



Fotoğraf 5.5: Boş çay poşeti.



Şekil 5.29: Boş çay poşetinin zamana bağlı olarak su tutma kapasite kalibrasyonu.

5.4.5 Hidrojellerin Saf Suda Su Tutma Kapasitelerinin Tea Bag Yöntemi ile Hesaplanması

Başlangıçta içlerine hidrojelleri koyacağımız standart ölçülerdeki (12.5cm x 12.5cm) kuru haldeki çay poşetlerinin kütleleri dört basamaklı hassas terazide ayrı ayrı ölçülmüştür ve her birinin kütlesi not edilmiştir. Daha sonra çay poşetlerinin her birine Tablo 5.9 da belirtilen miktarlarda sentezlenen hidrojellerden konularak kuru kütleleri ayrı ayrı dört basamaklı hassas terazide tartılmıştır.

Tablo 5.9: 25 °C de çay poşetinin ve kuru hidrojellerin kütle değerleri.

Hidrojel ismi (Stokiyometrik AA/MAN Monomer Mol Oranı)	Hidrojeldeki (AA/MAN) mol oranı	Kuru haldeki çay poşeti kütlesi (g)	Tartılan hidrojel kütlesi (g)	Kuru çay poşeti ile beraber tartılan kuru hidrojel kütlesi (g)
ÇPAM (1/0)	-	0.256	0.501	0.757
ÇKOP-4 (1/5)	3.12	0.259	0.501	0.760
ÇKOP-2 (1/2)	3.64	0.256	0.501	0.757
ÇKOP-1 (1/1)	4.44	0.257	0.502	0.759
ÇKOP-3 (1/0.5)	6.09	0.256	0.501	0.757
ÇKOP-5 (1/0.2)	9.80	0.260	0.506	0.766

Çay poşetiyle beraber ayrı ayrı tartılan kuru hidrojel 250 mL saf su bulunan beherlerin içerisine yine ayrı ayrı konularak, 25 °C inkübatörde 1 gün bekletilmiştir.



Fotoğraf 5.6: İnkübatörde bekletilen hidrojel.

Bir gün sonra inkübatörden alınan ve saf suyun içinde şişen hidrojel sudan çıkarılarak (su damlamayınca kadar askıda bırakılarak, yaklaşık 4 dk.) dört basamaklı hassas terazide tekrar tartılmış ve kütleleri kaydedilmiştir.



Fotoğraf 5.7: 4.gün sonunda sabit tartıma gelen hidrojel kütle ölçümleri.

Hidrojel şişme değerlerinin zamana bağlılığını kontrol etmek için, tartılan hidrojel tekrar saf suya konularak 25 °C inkübatöre konulmuştur. Bir (1) gün sonra tekrar tartımları alınmıştır. Dördüncü (4.) günün sonunda sabit tartıma gelen hidrojel maksimum su tutma kapasiteleri (Denklemler 5.3)'de verilen formüle göre hesaplanmıştır. Bu hesaplamada 4. günün sonunda sabit tartıma gelen hidrojel kütlelerinden çay poşeti ile beraber tartılan kuru

hidrojel kütlesi ve çay poşetinin şişmiş kütlesi çıkarılarak hidrojelin saf sudaki maksimum şişme miktarı hesaplanmıştır (Tablo 5.10).

$$\Delta m = m_{\text{son}} - m_{\text{ilk}} \quad \text{Denklem 5.3}$$

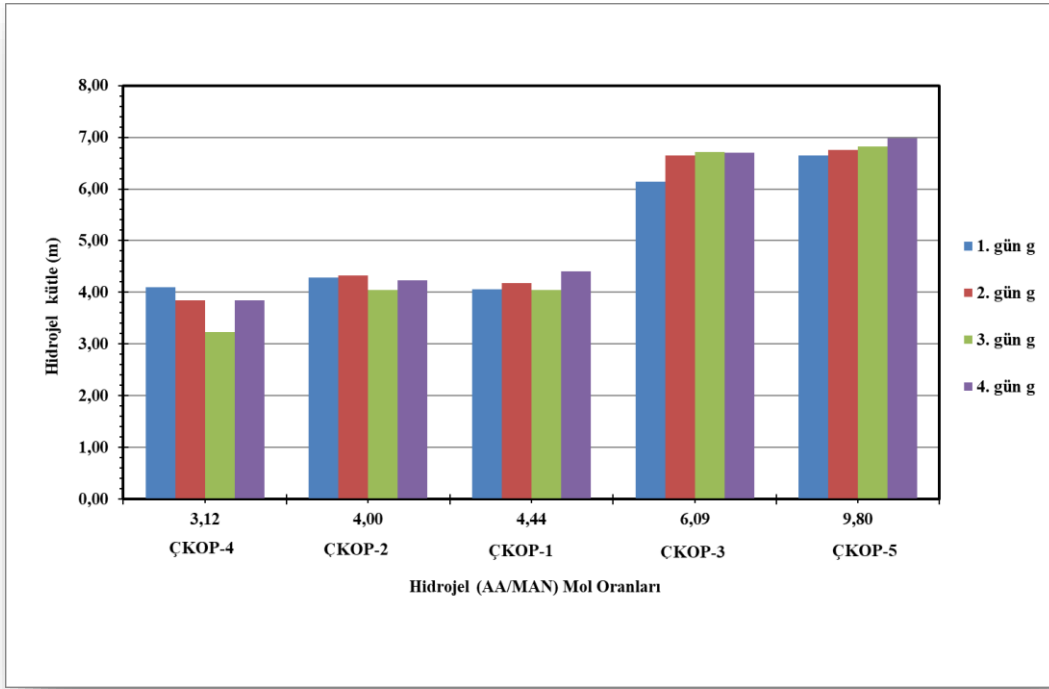
Δm : Saf suda bekletilen hidrojelin şişme miktarı

m_{ilk} = Kuru çay poşeti ile beraber tartılan kuru hidrojel kütlesi

m_{son} = Saf suda belirli süre sonunda maksimum şişkinliğe ulaşmış hidrojel kütlesi + şişmiş poşet kütlesi

Tablo 5.10: 25 °C de saf su içerisinde bekletilen hidrojellerin günlere göre kütle değerleri.

Hidrojel ismi (Stokiyometrik AA/MAN Monomer Mol Oranı)	Hidrojeldeki (AA/MAN) mol oranı	Kuru çay poşeti ile beraber tartılan kuru hidrojel kütlesi (m_{ilk})	Saf suda bekletilen hidrojel kütlesi(g)			Hidrojel + çay poşeti şişme miktarı (g) ($\Delta m = m_s - m_{\text{ilk}}$)	
			1. gün	2.gün	3.gün	4. gün (m_s)	
ÇPAM (1/0)	-	0.757	6.810	6.804	6.984	7.004	6.247
ÇKOP-4 (1/5)	3.12	0.761	4.097	3.839	3.236	3.850	3.089
ÇKOP-2 (1/2)	3.64	0.757	4.291	4.327	4.048	4.231	3.474
ÇKOP-1 (1/1)	4.44	0.760	4.059	4.172	4.049	4.400	3.640
ÇKOP-3 (1/0.5)	6.09	0.758	6.143	6.644	6.713	6.700	5.942
ÇKOP-5 (1/0.2)	9.80	0.767	6.653	6.752	6.826	6.977	6.210



Şekil 5.30: 25 °C de saf su içerisinde bekletilen hidrojellerin (0.5 g) (AA/MAN) mol oranlarına bağlı olarak kütle artış değerleri.

Hidrojellerin günlere bağlı olarak saf su içerisinde kütlelerindeki değişim incelendiğinde;

1) İlk gün dışında kütlelerinde çok fazla değişim gözlenmemektedir. Sadece birinci günün sonunda hidrojellerin kütlelerinde ani bir artış gözlemlenmiştir.

2) ÇKOP-4, (stokiyometrik AA/MAN: 1/5), hidrojeldeki tekrarlanan birim [(AA)_{3.12}-(MAN)]-, hidrojel beklenen şişme değerini vermemiştir. Bunun sebebi; ÇKOP-4 hidrojelinde, diğer hidrojellere göre, daha fazla miktarda maleik anhidrit bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

3) Hidrojel içerisinde maleik anhidritin miktarının fazla olması;

a) Hidrojin su içerisinde daha fazla maleik asit oluşturmaya sebep olmaktadır. Hidrojelde daha fazla maleik asidin oluşması suda maleik asidin iyonlaşmasıyla oluşan karboksilat (COO⁻) grupları arasındaki elektrostatik itici kuvvetleri arttırmaktadır. Bu durum hidrojin ağ zincirlerinin gevşemesine ve hidrojin şişme davranışının artmasına neden olmaktadır.

b) Ancak aynı zamanda hidrojeldeki fazla iyonik birimler (karboksilat) hidrojin çözünürlüğünde bir artışa ve şişme kapasitesinin azalmasına yol açmaktadır [86]. Bu nedenle ÇKOP-4 hidrojelinde çözünme nedeni ile polimerin büyük kısmı (yaklaşık tamamı) çay poşetinden sulu ortama geçmiştir.

c) Aynı zamanda literatürde maleik anhidritin (MAN) akrilamid (AA) ile kopolimerizasyonu üzerine yapılan kinetik araştırmalarda, monomer karışımında artan MAN konsantrasyonu ile birlikte kopolimerlerin moleküler ağırlığının sürekli olarak azaldığı görülmektedir. [66] Bu durum ÇKOP-4 hidrojinin, diğer hidrojelere göre, daha kısa polimer zincirlerine sahip olabileceğini düşündürmektedir. Hidrojin yapısının daha kısa polimer zincirlerinden oluşması suda uzun polimer zincirlerine göre çözünmesini kolaylaştırmaktadır.

d) ÇKOP-2, (stokiyometrik AA/MAN: 1/2), hidrojeldeki tekrarlanan birim-[(AA)_{3.64}(MAN)]-, hidrojel MAN oranı diğer hidrojelere göre (ÇKOP-4 hariç) fazla olan ÇKOP-2 nin daha fazla su çekmesi beklenirken daha az gözlenmesinin nedeni de aynı şekilde hidrojin çözünme oranının yüksek olmasındandır.

ÇKOP-4 ve ÇKOP-2 hidrojellerinin şişme miktarlarında beklenen değerlerin gözlenmemesinin nedeni olarak düşünülen çözünme ve suya geçme mantığı, içerisinde hidrojellerin şiştiği sulu çözeltilerin geri titrasyonunun yapılmasını gerekli kılmıştır. Geri titrasyon sonucunda ÇKOP 4 ve ÇKOP 2’de çözünerek suya geçen miktarlar rahatça gözlemlenmiştir.

Tablo 5.10’daki veriler yorumlandığında;

a) hidrojellerin 25 °C saf suda maksimum şişme miktarları karşılaştırıldığında maleik anhidrit içermeyen ÇPAM hidrojinin nötr pH’da en fazla su tutma kapasitesine sahip hidrojel olduğu görülmektedir.

b) Sentezlenen hidrojellerin 25 °C de saf suda maksimum su tutma miktarlarını karşılaştırdığımızda hidrojellerin stokiyometrik mol oranı en fazla olan (AA/MAN=1:0.2) ÇKOP-5 hidrojinin en fazla su tuttuğu görülmektedir. 25 °C saf suda minimum su tutan hidrojel ise hidrojeldeki stokiyometrik mol oranı (AA/MAN=1:5) en az olan ÇKOP-4 hidrojelidir.

c) Elde edilen veriler incelendiğinde 25 °C saf suda hidrojenlerin su tutma miktarları hidrojel içerisindeki maleik anhidrit miktarı ile ters, akrilamid miktarı ile doğru orantılıdır.

5.4.6 Hidrojellerin Farklı pH Değerlerinde Su Tutma Kapasitelerinin Tea Bag Yöntemi ile Hesaplanması

Anyonik veya katyonik gruplar bulunduran hidrojenlerin su tutma kapasiteleri (şişme) pH değişiminden etkilenmektedir.

Maleik anhidrit molekülü içeren hidrojenler suda bir dikarboksilli asit olan maleik aside dönüşerek, ortamın pH değerinden etkilenen hidrojenler sınıfına girmektedir [87].

Bu tez kapsamında sentezlenen akrilamid-co-maleik anhidrit hidrojenlerinin (ÇKOP) pH'ye bağlı su tutma kapasiteleri pH = 5-11 aralığında incelenmiştir.

Hidrojenlerin farklı pH değerlerinde su tutma kapasitelerini belirlemede her bir hidrojenin saf sudaki başlangıç pH değerleri, önceden kalibre edilmiş bir pH – metre ile 25 °C de ölçülerek Tablo 5.11'de verilmiştir.

Her bir beherdeki hidrojel, 0.2106 M lık NaOH çözeltisi ile pH =5'e getirilip 1 gün etüvde bekletilip şişme değeri hesaplanmıştır.

Aynı şekilde pH 5 çözeltisi pH 7'ye getirilip 1 gün etüvde bekletilip şişme değeri tekrar hesaplanmıştır.

Bu işlem birer gün ara ile aynı beher kullanılmak kaydıyla pH 11'e kadar tekrarlanmıştır.

Hidrojenlerin sulu ortamının pH ayarlamasında, hidrojenin içerisinde bulunan maleik anhidrit oranı arttıkça daha fazla hacimde NaOH eklemek gerektiği gözlemlenmiştir.

Etüvde 1 gün bekletilen çözeltilerin pH değerlerinde düşmeler olduğu görülmüştür. Bu azalmaların hidrojel içerisindeki MAN oranları ile orantılı bir şekilde olduğu bulunmuştur. Hidrojenlerin farklı pH değerlerinde dengedeki şişme miktarları Tablo 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.11: Hidrojellerin farklı pH değerlerinde şişmiş kütle değerleri.

Hidrojel ismi (Stokiyometrik AA/MAN Monomer Mol Oranı)	Hidrojeldeki (AA/MAN) Monomer Mol Oranı	Hidrojellerin farklı pH değerlerinde şişmiş kütleleri (g)					
		Başlangıç pH**	Başlangıç Kütle*	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
ÇPAM (1/0)	-	3.24	7.004	7.187	7.370	7.505	7.700
ÇKOP-4 (1/5)	3.12	3.03	3.850	3.063	3.152	3.138	3.000
ÇKOP-2 (1/2)	3.64	2.91	4.231	10.113	10.982	11.600	11.980
ÇKOP-1 (1/1)	4.44	3.05	4.400	10.753	11.701	12.300	12.901
ÇKOP-3 (1/0.5)	6.09	2.90	6.700	11.142	12.085	12.660	13.331
ÇKOP-5 (1/0.2)	9.80	2.94	6.977	9.020	9.907	10.478	11.015

* 0,5 g kopolimerin saf suda bekledikten sonraki şişmiş kütleleri

** 0,5 g kopolimerin saf suya ilave edildikten sonraki ortam pH'ları

Tablo 5.11'de verilen hidrojellerin farklı pH'larda şişmiş kütle değerlerini incelediğimizde;

1) Poliakrilamid hidrojelinin (ÇPAM) başlangıç pH değerindeki şişmiş kütle değeri ile farklı pH değerlerinde şişmiş kütleleri arasında belirgin bir fark görülmemektedir. Bunun sebebi; poliakrilamid hidrojelinin doğası gereği iyonik olmaması [88] ve polimer matrisinde iyonlaşabilir gruplar içermemesi nedeniyle noniyonik (iyonik olmayan) bir jel gibi davranmasıdır. ÇPAM incelenen farklı pH değerlerinde hemen hemen aynı denge şişme kapasitesi göstermektedir [89].

2) Maleik anhidrit içeren hidrojellerin (ÇPAM ve ÇKOP-4 hariç) başlangıç pH ve kütle değerleri ile pH=5 deki kütle değerleri arasında çok büyük fark olduğu görülmektedir. Bu farkın sebebi; pH=5 de jel matriksindeki karboksilik grupların iyonlaşması, polimer matriks içindeki karboksilat grupları arasında elektrostatik itme sonucu ortaya çıkan zincir gevşemesine neden olmakta ve aynı zamanda jel içerisindeki iyon osmotik şişme basıncının artması nedeniyle, şişmede ani bir artış meydana gelmektedir.

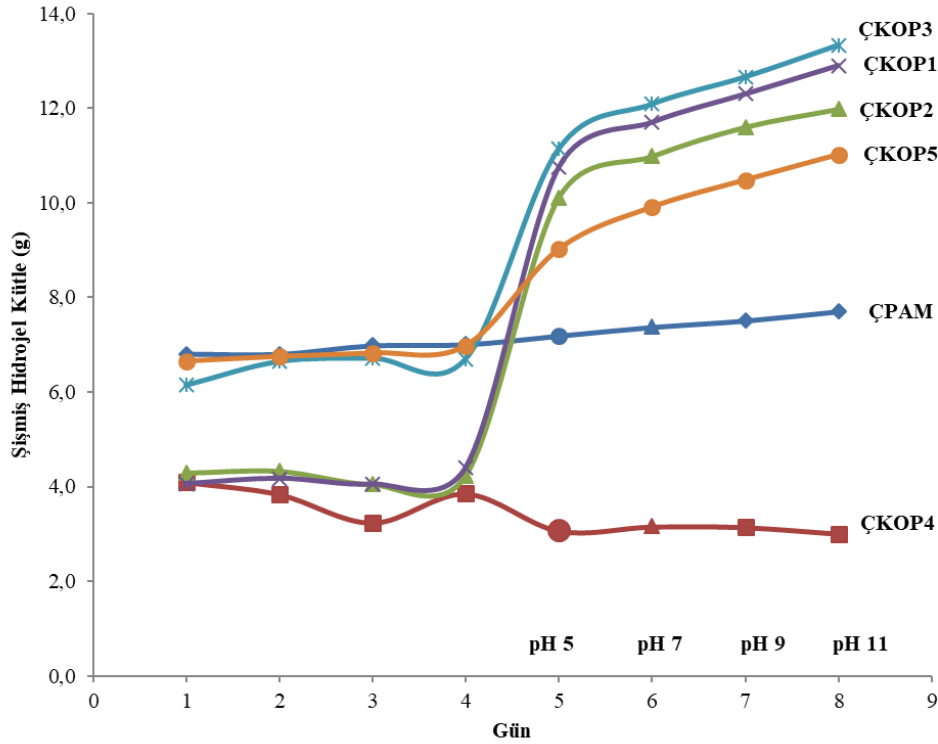
Ortam pH değerinin 5'den sonraki pH=7, 9, 11 değerlerinde ani artış gösterdiği gözlenmemektedir. Bu durum jeldeki şişme ortamının iyonik kuvvetindeki artışından dolayı iyon ozmotik şişme basıncı düşürmesi ve süper emici polimerin denge şişme kapasitesini azaltmasından kaynaklanabilir [89], [90].

3) Hidrojeller içerisinde maleik anhidrit miktarı fazla olan [(AA/MAN) monomer mol oranı 3.12 olan ÇKOP-4 hidrojelinin kütlesi ise beklenenin tersine zamanla azalmaktadır. Belirgin

bir şekilde ÇKOP-4 hidrojelinde gözlenen kütle azalışı çözeltiliye bir miktar hidrojinin geçtiğini düşündürmektedir.

Bu durumda öncelikle hidrojellerden sulu çözeltiliye geçen kütleleri daha sonra hidrojellerin sulu çözeltide şişme miktarları hesaplanmalıdır.

4) Aynı zamanda hidrojellerin farklı pH değerlerinde günlere bağlı olarak su tutma kapasitelerini grafiksel hale getirdiğimizde (Şekil 5.31). Tablo 5.11 de elde edilen verilerin azalışı veya artışı daha net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.31: Hidrojellerin farklı pH değerlerinde günlere bağlı olarak şişme davranışları.

5.5 Çözeltiliye Geçen Hidrojellerin Kütle Değerlerinin Hesaplanması

Her ne kadar çay poşeti yöntemi şişme çalışmaları için en uygun yöntem olarak belirlenmiş olsa da, ÇKOP-4 hidrojelinin farklı pH değerlerinde beklenen tersine şişme kütlesinin azalma göstermesi, çözeltiliye çözülmüş halde bir miktar hidrojinin geçtiğini düşündürmektedir. Bu düşünceyle çözeltiliye geçen hidrojel kütle miktarları 2 farklı yöntemle hesaplanmıştır. Bu yöntemler gravimetrik analiz yöntemi ile volumetrik titrasyon yöntemidir. Her iki yöntemden elde edilen kütle değerleri karşılaştırılmıştır.

1) Gravimetrik analiz yöntemi

2) Volumetrik titrasyon yöntemi

5.5.1 Gravimetrik Analiz Yöntemi ile Çözeltiliye Geçen Hidrojellerin Kütle Değerlerinin Hesaplanması

Gravimetrik analiz yönteminde yine kütle farklarından yararlanarak çözeltiliye geçen hidrojel kütleleri hesaplanmıştır.

- 1) pH= 11 de maksimum şişkinliğe ulaşmış hidrojeller çözeltiliden çıkarılarak, su damlaması bitinceye kadar bekletildikten sonra, dört basamaklı hassas terazide kütleleri ayrı ayrı tartılmıştır.
- 2) Tartılan hidrojeller 70 °C sıcaklığındaki etüve konularak kurutulmuştur.
- 3) Kurutulmuş hidrojeller ayrı ayrı hassas terazide tartılarak kuru hidrojel kütleleri ölçülmüştür.
- 4) Ölçülen kuru hidrojel kütlelerinden kuru çay poşeti kütleleri çıkarılarak poşette kalan kuru hidrojel kütleleri hesaplanmıştır.

$m_{krt.hid.}$: Kurutulmuş hidrojel kütlesi

$m_{poşet}$: kuru poşet kütlesi

Δm : $m_{krt.hid.} - m_{poşet}$

Denklem 5.4

Tablo 5.12: Çay poşetinde kalan kuru hidrojel kütle değerlerinin bulunması.

Hidrojel ismi (Stokiyometrik AA/MAN Monomer Mol Oranı)	Hidrojeldeki (AA/MAN) Monomer Mol Oranı	Kurutulmuş hidrojel kütlesi ($m_{krt.hid.}$)	Kuru poşet kütlesi ($m_{poşet}$)	Poşette kalan kuru hidrojel kütlesi $\Delta m = m_{krt.hid.} - m_{kuru}$ poşet
ÇPAM (1/0)	-	0.641	0.256	0.385
ÇKOP-4 (1/5)	3.12	0.261	0.259	0.002
ÇKOP-2 (1/2)	3.64	0.361	0.256	0.105
ÇKOP-1 (1/1)	4.44	0.440	0.257	0.183
ÇKOP-3 (1/0.5)	6.09	0.533	0.256	0.277
ÇKOP-5 (1/0.2)	9.80	0.594	0.260	0.334

Tablo 5.12 de verilen kütle değerleri incelendiğinde; şişme ve kurutma işleminden sonra poşette kalan kuru hidrojel kütlelerinin başlangıçta poşete konulan hidrojel kütle değerleri ile eşit olmadığı görülmektedir.

Bu durumda elde edilen kütle farklılığının sulu çözeltiye geçtiği kabul edilebilir. Suyu geçen hidrojel kütlesi; başlangıçta poşete konulan hidrojel kütlelerinden poşette kalan kuru hidrojel kütlesi çıkarıldığında çözeltiye geçen hidrojel kütlesi hesaplanmış olmaktadır (Denklem 5.5).

m_2 : Başlangıçta poşete konulan kuru hidrojel kütlesi

m_1 : Poşette kalan kuru hidrojel kütlesi

$$\Delta m = m_2 - m_1$$

Denklem 5.5

Tablo 5.13: Sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlelerinin gravimetrik hesaplanma değerleri.

Hidrojel ismi (Stokiyometrik AA/MAN Monomer Mol Oranı)	Hidrojeldeki (AA/MAN) Monomer Mol Oranı	Başlangıçta poşete konulan kuru hidrojel kütlesi (m_2)	Poşette kalan kuru hidrojel kütlesi (m_1)	Sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlesi ($\Delta m = m_2 - m_1$)
ÇPAM (1/0)	-	0.501	0.385	0.116
ÇKOP-4 (1/5)	3.12	0.501	0.002	0.499
ÇKOP-2 (1/2)	3.64	0.501	0.105	0.396
ÇKOP-1 (1/1)	4.44	0.502	0.183	0.319
ÇKOP-3 (1/0.5)	6.09	0.501	0.277	0.224
ÇKOP-5 (1/0.2)	9.80	0.506	0.334	0.172

Tablo 5.13’de elde edilen veriler incelendiğinde; içinde maleik anhidrit bulunmayan ÇPAM hidrojel sulu çözeltiye en az geçen hidrojeldir. Ayrıca içerisinde maleik anhidrit miktarını en fazla bulunduran hidrojel ÇKOP-4’ün sulu çözeltiye en fazla geçen hidrojel olduğu gözlenmektedir. Çözeltiye geçen hidrojel miktarları hidrojeldeki stokiyometrik AA/MAN mol oranı ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

Bu bölümde, çözeltiye geçen hidrojel kütleleri gravimetrik analiz yöntemi ile hesaplanmıştır. Ayrıca çözeltiye geçen hidrojel miktarları; çözeltilerdeki şişmiş çay poşetleri alındıktan sonra çözeltilerin ayarlı HCl ile volumetrik titrasyon yöntemi kullanılarak geri analizi yapılmıştır.

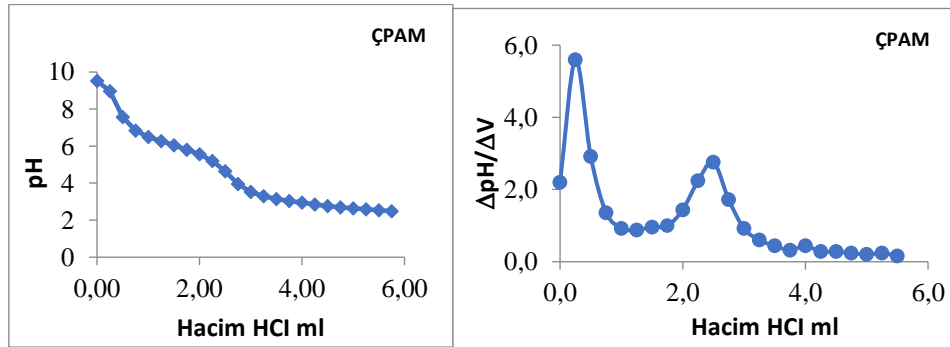
5.5.2 Çözeltiye Geçen Hidrojel Miktarlarının Volumetrik Analiz Yöntem ile Belirlenmesi

Gravimetrik olarak hesaplanan suya geçen hidrojel kütle değerlerini volumetrik olarak kontrol etmek için sulu kısım konsantrasyonu önceden belirlenmiş (0.2255 M) HCl çözeltisi ile geri titre edilmiştir.

Geri titrasyonda çözeltilerin başlangıç pH değerleri sabit olmadığından, öncelikle çözeltilerin pH değerleri ayrı ayrı pH 9–9.5 aralığına getirilmiştir. Daha sonra çözeltilerin önceden konsantrasyonu belirlenmiş HCl (0.2255 M) çözeltisi ile geri titrasyonu yapılmıştır. Titrasyonda dönüm noktasında harcanan HCl çözeltisinin hacminden yararlanarak çözeltiye geçen hidrojel kütle miktarları hesaplanmıştır.

5.5.2.1 Sulu Çözeltiye Geçen ÇPAM Hidrojelinin HCl ile Geri Titrasyonu

İçerisinden şişmiş hidrojel alınan çözeltinin pH değeri 9.52'ye getirilmiştir. Sulu çözeltiye konsantrasyonu önceden belirlenmiş 0.2255 M lık HCl çözeltisinden 500 µL bir mikropipet yardımıyla her seferde 250 µL HCl ilave edilmiştir. Her bir 250 µL HCl ilavesinden sonra çözeltinin pH'si kaydedilmiştir. Veriler Microsoft Excel'e aktarılarak pH / V_{HCl} grafiği ve dönüm noktasının daha net belirlenmesi için 1. türevi alınarak $(\Delta pH/\Delta V) / V_{HCl}$ (Şekil 5.32b) grafiği çizilmiştir.



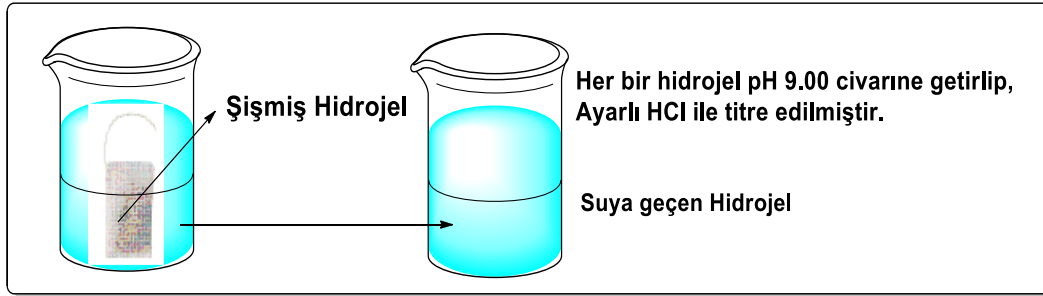
Şekil 5.32: a) ÇPAM hidrojelinin pH/ V_{HCl} b) $(\Delta pH/\Delta V) / V_{HCl}$ grafiği.

Sulu çözeltide bulunan ÇPAM hidrojelinin HCl ile geri titrasyon grafiği $(\Delta pH/\Delta V) / V_{NaOH}$ (Şekil 5.32b) incelendiğinde içinde maleik anhidrit (suda maleik aside dönüştüğü düşünülmektedir) bulunmamasına rağmen 2 dönüm noktası gözlemlenmiştir. 1. dönüm noktası çözelti ortamında bulunan serbest -OH iyonlarının dönüm noktasıdır. 2. dönüm

noktasının pH'nın düşük ($pH < 7$) olmasının nedeni büyük ihtimalle hidrojelün sentezinde kullanılan başlatıcıdan (benzoil peroksit) gelen asidik yapı olduğu düşünülmektedir.

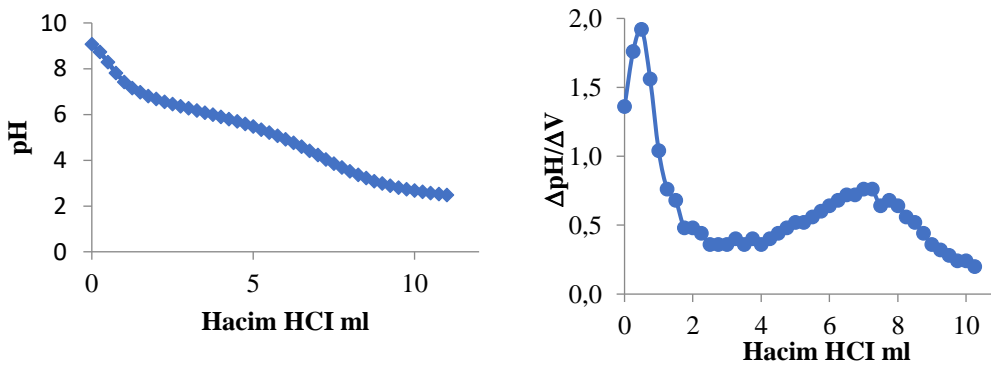
5.5.2.2 Sulu Çözeltiye Geçen ÇKOP-1 Hidrojelinin ayarlı HCl asidi ile Geri Titrasyonu

pH bağımlı hidrojel şişmelerinde, ortam pH'sı ayarlı NaOH ile oldukça yüksek değerlere kadar çıkarılmıştır. Daha önce de açıklanan çay poşeti yönteminde poşet gözeneklerinden çözünerek ya da şişerek sulu ortama geçen küçük moleküllerin şişme değerlerini oldukça etkilemektedir. Bazı ortamlarda çay poşeti gözeneklerinden sulu ortama geçen hidrojel miktarının belirlenmesi amaçlanmıştır.



Şekil 5.33: Bazı ortamlarda suya geçen hidrojel geri titrasyonu.

Bu hedef doğrultusunda, çay poşetinde şişmiş hidrojel alındıktan sonra çözeltinin pH değeri 9.07'ye getirilmiştir. Sulu çözeltiye konsantrasyonu önceden belirlenmiş 0.2255 M lık HCl çözeltisinden 500 μ L bir mikropipet yardımıyla her bir seferde 250 μ L HCl ilave edilmiştir. Her bir 250 μ L HCl ilavesinden sonra çözeltinin pH değeri kaydedilmiştir. Veriler Microsoft Excel'e aktarılarak pH / V_{HCl} grafiği ve dönüm noktasının daha net belirlenmesi için 1. türevi alınarak $(\Delta pH / \Delta V) / V_{HCl}$ (Şekil 5.34b) grafiği çizilmiştir.

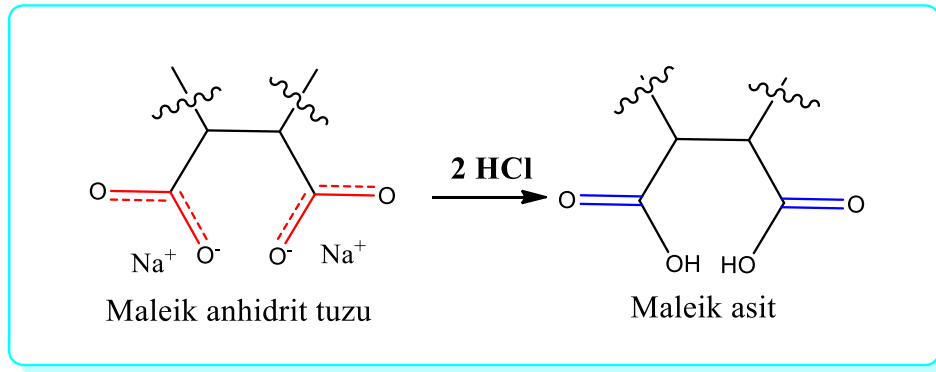


Şekil 5.34: a) ÇKOP-1 hidrojelinin pH/ V_{HCl} b) 1. türev $(\Delta pH / \Delta V) / V_{HCl}$ grafiği.

Sulu çözeltide bulunan ÇKOP-1 hidrojelinin HCl ile geri titrasyon grafiği ($\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$) / V_{HCl} (Şekil 5.34b) incelendiğinde yine ÇPAM da olduğu gibi 2 dönüm noktası olduğu gözlenmektedir. 1. dönüm noktası yine çözelti ortamında bulunan serbest $-\text{OH}$ iyonlarının dönüm noktası olduğu düşünülmektedir.

2. dönüm noktasında harcanan HCl asit hacmi, çözelti ortamında bulunan maleik anhidrit sodyum tuzunun maleik aside dönüşümü için gerekli olan asit hacmidir (Şekil 5.35).

Tablo 5.14'de hidrojelin HCl ile geri titrasyonu sonucu suya geçen hidrojel kütlelerinin belirlenmesinde genel hesaplama yöntemi verilmiştir.



Şekil 5.35: Maleik anhidrit tuzunun maleik aside dönüşümü.

Tablo 5.14: Suyu geçen hidrojel kütlelerinin HCl ile geri titrasyonunun hesaplanması.

Harcanan HCl asidinin hacminden yararlanarak öncelikle HCl asidinin mol sayısı bulunur.	$n_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}$
Titrasyonda 2 mol asite karşılık 1 mol maleik anhidrit tuzu protonlanarak maleik aside dönüşmektedir (Şekil 5.35).	$n_{\text{maleik asit}} = n_{\text{HCl}} / 2$
Maleik asit ile maleik anhidritin mol sayıları eşittir.	$n_{\text{maleik asit}} = n_{\text{maleik anhidrit}}$
Maleik anhidritin mol sayısı ile mol kütlesi çarpılarak hidrojeldeki maleik anhidrit kütlesi hesaplanabilir.	$m_{\text{maleik anhidrit}} = n_{\text{MAN}} \times MA_{\text{maleik anhidrit}}$
Maleik anhidritin mol sayısından ve hidrojeldeki AA/MAN mol oranından yararlanarak hidrojeldeki akrilamidin mol sayısı hesaplanır.	$n_{\text{AA}} = \text{hidrojeldeki (AA/MAN) molü} \times n_{\text{MAN}}$
Akrilamidin mol sayısı ile mol kütlesiyle çarpılarak hidrojeldeki akrilamid kütlesi bulunur.	$m_{\text{AA}} = n_{\text{AA}} \times MA_{\text{akrilamid}}$
Maleik anhidrit ile akrilamid kütleleri toplanarak suya geçen hidrojel kütlesi hesaplanabilir.	$(m_{\text{su hid.}} = m_{\text{MAN}} + m_{\text{AA}})$

Tablo 5.14’de verilen hesaplama yöntemine göre, ÇKOP-1 hidrojelinde sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlelerinin hesaplanması Tablo 5.15 de verilmiştir.

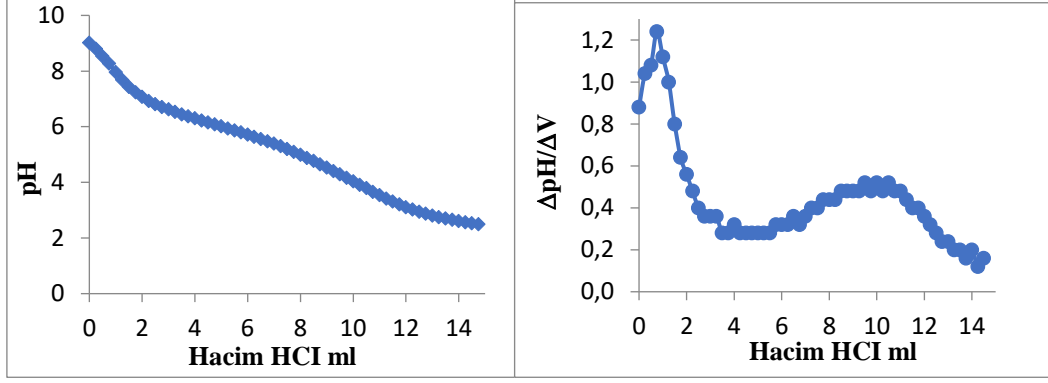
Tablo 5.15: ÇKOP-1 hidrojelinde sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlelerinin hesaplanması.

Harcanan HCl’nin molü $n_{(HCl)}$	$n_{(HCl)} = M_{HCl} \times V_{HCl} = 0.2255 \text{ M} \times 0.006 \text{ L} = 0.0013$
Hidrojel içerisindeki maleik anhidrit molü $n_{(MAN)}$	$n_{(MAN)} = 0.0013 / 2 = 0.0006 \text{ mol}$
Hidrojel içerisindeki maleik anhidrit kütlesi $m_{(MAN)}$	$m_{(MAN)} = 0.0006 \text{ mol} \times 98.06 \text{ g/mol} = 0.0588 \text{ g}$
Hidrojel içerisindeki Akrilamid kütlesi $n_{(AA)}$	
$n_{AA} =$ hidrojeldeki (AA/MAN) molü $\times n_{MAN}$	$n_{(AA)} = 4.44 \times 0.0006 = 0.0026 \text{ mol}$
Hidrojel içerisindeki Akrilamid kütlesi $m_{(AA)}$	$m_{(AA)} = 0.0026 \times 71.08 = 0.1848 \text{ g}$
Suya geçen hidrojel kütlesi ($m_{\text{su hid.}} = m_{MAN} + m_{AA}$)	$m_{\text{su hid.}} = 0.0588 + 0.1848 = 0.2436 \text{ g}$

ÇKOP-1 hidrojelinde gravimetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlesi 0.319-gram olarak bulunmuştur. ÇKOP-1 hidrojelinin volumetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen kütlesi 0.2436-gram olarak hesaplanmıştır.

5.5.2.3 Sulu Çözeltiye Geçen ÇKOP-2 Hidrojelinin HCl ile Geri Titrasyonu

ÇKOP-2 hidrojel sulu çözeltisinin pH değeri ayarlı HCl çözeltisi ile 9.02 değerine getirilmiştir. Sulu çözeltiye konsantrasyonu önceden belirlenmiş 0.2255 M lık HCl çözeltisinden 500 μL bir mikropipet yardımıyla her bir seferde 250 μL ilave edilmiştir. Her bir 250 μL HCl ilavesinden sonra çözeltinin pH’si kaydedilmiştir. Veriler Microsoft Excel’e aktarılarak pH / V_{HCl} grafiği ve dönüm noktasının daha net belirlenmesi için 1. türevi alınarak $(\Delta\text{pH}/\Delta V)/V_{HCl}$ grafiği çizilmiştir (Şekil 5.35).



Şekil 5.36: a) ÇKOP-2 hidrojelinin pH/ V_{HCl} b) 1. türev (ΔpH/ΔV) / V_{HCl} grafiği.

Sulu çözeltide bulunan ÇKOP-2 hidrojelinin HCl ile geri titrasyon grafiği (Şekil 5.35 b) incelendiğinde 2 dönüm noktası olduğu gözlenmektedir. 1.dönüm noktası yine çözelti ortamında bulunan serbest –OH iyonlarının dönüm noktası olduğu düşünülmektedir. 2. dönüm noktasında harcanan 9.25 ml asit hacmi, çözelti ortamında bulunan maleik anhidrit tuzunun maleik aside dönüşümü için gerekli olan asit hacmidir.

ÇKOP-2 hidrojelinin HCl ile geri titrasyonunda sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlelerinin hesaplanması tablo 5.16’da verilmiştir.

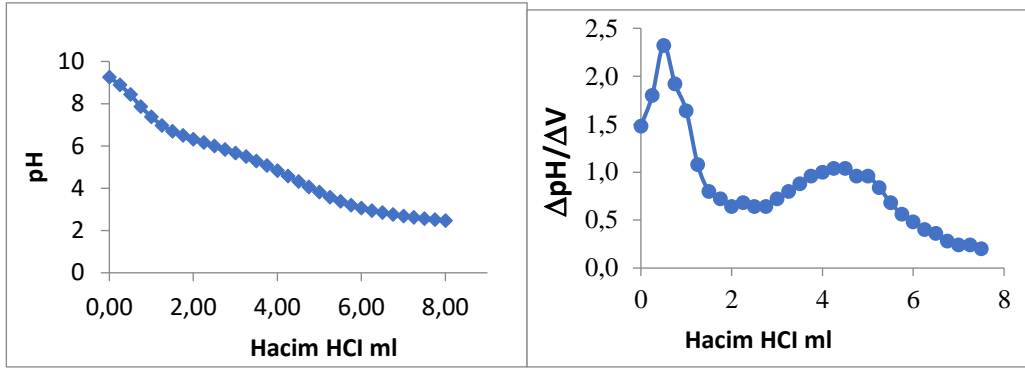
Tablo 5.16: ÇKOP-2 hidrojelinde sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlelerinin hesaplanması.

Harcanan HCl'nin molü $n_{(HCl)}$	$n_{(HCl)} = M_{HCl} \times V_{HCl} = 0.2255 \text{ M} \times 0.0092 \text{ L} = 0.0020$
Hidrojel içerisindeki maleik anhidrit molü $n_{(MAN)}$	$n_{(MAN)} = 0.0020 / 2 = 0.0010 \text{ mol}$
Hidrojel içerisindeki maleik anhidrit kütlesi $m_{(MAN)}$	$m_{(MAN)} = 0.0010 \text{ mol} \times 98.06 \text{ g/mol} = 0.0980 \text{ g}$
Hidrojel içerisindeki Akrilamid kütlesi	
$n_{(AA)}$ $n_{AA} =$ hidrojeldeki (AA/MAN) molü $\times n_{MAN}$	$n_{(AA)} = 4 \times 0.0010 = 0.0040 \text{ mol}$
Hidrojel içerisindeki Akrilamid kütlesi $m_{(AA)}$	$m_{(AA)} = 0.0040 \times 71.08 = 0.2843 \text{ g}$
Suya geçen hidrojel kütlesi	
($m_{su \text{ hid.}} = m_{MAN} + m_{AA}$)	$m_{su \text{ hid.}} = 0.0980 + 0.2843 = \mathbf{0.3823 \text{ g}}$

ÇKOP-2 hidrojelinde gravimetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlesi 0.396-gram olarak bulunmuştur. ÇKOP-2 hidrojelinin volumetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen kütlesi ise 0.382-gram olarak hesaplanmıştır.

5.5.2.4 Sulu Çözeltiye Geçen ÇKOP-3 Hidrojelinin HCl ile Geri Titrasyonu

ÇKOP-3 hidrojel çözeltisinin pH değeri HCl çözeltisi ile 9.26 değerine getirilmiştir. Sulu çözeltiye konsantrasyonu önceden belirlenmiş 0.2255 M lık HCl çözeltisinden 500 µL bir mikropipet yardımıyla her bir seferde 250 µL ilave edilmiştir. Her bir 250 µL HCl ilavesinden sonra çözeltinin pH'si kaydedilmiştir. Veriler Microsoft Excel'e aktarılarak pH / V_{HCl} grafiği ve dönüm noktasının daha net belirlenmesi için pH / V_{HCl} grafiğinin 1. türevi alınarak (ΔpH/ΔV) / V_{HCl} (Şekil 5.37 b) grafiği çizilmiştir.



Şekil 5.37: a) ÇKOP-3 hidrojelinin pH/ V_{HCl} b) 1. türev (ΔpH/ΔV) / V_{HCl} grafiği.

Sulu çözeltide bulunan ÇKOP-3 hidrojelinin HCl ile geri titrasyon grafiği (ΔpH/ΔV) / V_{HCl} (Şekil 5.37 b) incelendiğinde 2 dönüm noktası olduğu gözlenmektedir. 1. dönüm noktası çok belirgin olarak görülmektedir. 1. dönüm noktası çözelti ortamında bulunan serbest –OH iyonlarının dönüm noktası olduğu düşünülmektedir. 2. dönüm noktasında harcanan 4 ml asit hacmi, çözelti ortamında bulunan maleik anhidrit tuzunun maleik aside dönüşümü için gerekli olan asit hacmidir.

ÇKOP-3 hidrojelinin HCl ile geri titrasyonunda sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlelerinin hesaplanması Tablo 5.17'de verilmiştir.

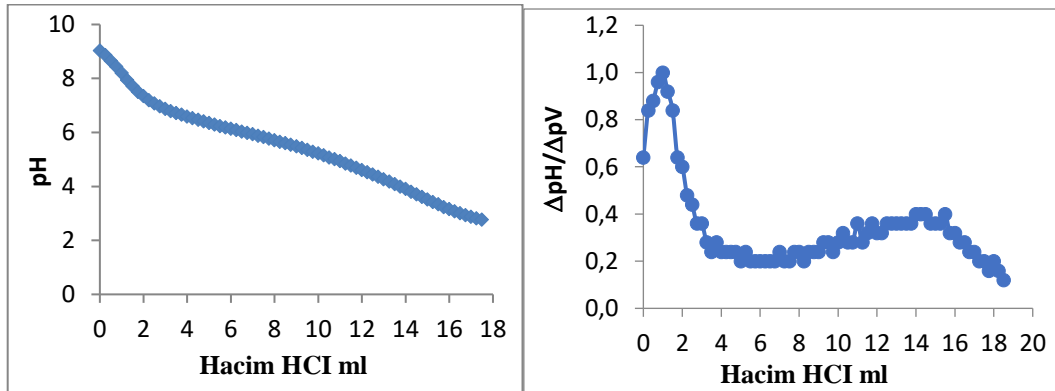
Tablo 5.17: ÇKOP-3 hidrojelinde sulu çözeltiliye geçen hidrojel kütlelerinin hesaplanması.

Harcanan HCl'nin molü $n_{(HCl)}$	$n_{(HCl)} = M_{HCl} \times V_{HCl} = 0.2255 \text{ M} \times 0.004 \text{ L} = 0.0009$
Hidrojel içerisindeki maleik anhidrit molü $n_{(MAN)}$	$n_{(MAN)} = 0.0009 / 2 = 0.0004 \text{ mol}$
Hidrojel içerisindeki maleik anhidrit kütlesi $m_{(MAN)}$	$m_{(MAN)} = 0.0004 \text{ mol} \times 98.06 \text{ g/mol} = 0.0392 \text{ g}$
Hidrojel içerisindeki Akrilamid kütlesi $n_{(AA)}$	
$n_{AA} =$ hidrojeldeki (AA/MAN) molü $\times n_{MAN}$	$n_{(AA)} = 6.09 \times 0.0004 = 0.0024 \text{ mol}$
Hidrojel içerisindeki Akrilamid kütlesi $m_{(AA)}$	$m_{(AA)} = 0.0024 \times 71.08 = 0.1706 \text{ g}$
Suya geçen hidrojel kütlesi ($m_{su \text{ hid.}} = m_{MAN} + m_{AA}$)	$m_{su \text{ hid.}} = 0.0392 + 0.1706 = \mathbf{0.2098 \text{ g}}$

ÇKOP-3 hidrojelinde gravimetrik analiz ile sulu çözeltiliye geçen hidrojel kütlesi 0.224 gram olarak bulunmuştur. ÇKOP-3 hidrojelinin volumetrik analiz ile sulu çözeltiliye geçen kütlesi ise 0.209 gram olarak hesaplanmıştır.

5.5.2.5 Sulu Çözeltiliye Geçen ÇKOP-4 Hidrojelinin HCl ile Geri Titrasyonu

ÇKOP-4 hidrojel çözeltisinin pH değeri HCl çözeltisi ile 9.03 değerine getirilmiştir. Sulu çözeltiliye konsantrasyonu önceden belirlenmiş 0.2255 M lık HCl çözeltisinden 500 μL bir mikropipet yardımıyla her bir seferde 250 μL ilave edilmiştir. Her bir 250 μL HCl ilavesinden sonra çözeltinin pH'si kaydedilmiştir. Veriler Microsoft Excel'e aktarılarak pH / V_{HCl} grafiği ve dönüm noktasının daha net belirlenmesi için pH / V_{HCl} grafiğinin 1. türevi alınarak $(\Delta\text{pH}/\Delta V) / V_{HCl}$ (Şekil 5.38 b) grafiği çizilmiştir.



Şekil 5.38: a) ÇKOP-4 hidrojelinin pH/ V_{HCl} b) 1. türev $(\Delta\text{pH}/\Delta V) / V_{HCl}$ grafiği.

Sulu çözeltide bulunan ÇKOP-4 hidrojelinin HCl ile geri titrasyon grafiği ($\Delta\text{pH}/\Delta V$) / V_{HCl} (Şekil 5.38b) incelendiğinde 2 dönüm noktası olduğu gözlenmektedir. 1.dönüm noktası çok belirgin olarak görülmektedir. 1. dönüm noktası çözelti ortamında bulunan serbest –OH iyonlarının dönüm noktası olduğu düşünülmektedir. 2. dönüm noktasında harcanan 13.5 ml asit hacmi, çözelti ortamında bulunan maleik anhidrit tuzunun maleik aside dönüşümü için gerekli olan asit hacmidir.

ÇKOP-4 hidrojelinin HCl ile geri titrasyonunda sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlelerinin hesaplanması Tablo 5.18’de verilmiştir.

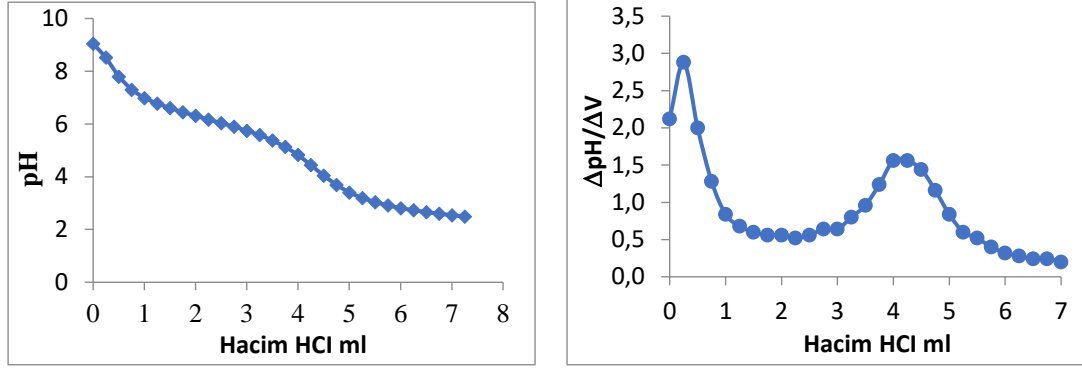
Tablo 5.18: ÇKOP-4 hidrojelinde sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlelerinin hesaplanması.

Harcanan HCl'nin molü $n_{(\text{HCl})}$	$n_{(\text{HCl})} = M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = 0.2255 \text{ M} \times 0.0135 \text{ L} = 0.0030$
Hidrojel içerisindeki maleik anhidrit molü $n_{(\text{MAN})}$	$n_{(\text{MAN})} = 0.0030 / 2 = 0.0015 \text{ mol}$
Hidrojel içerisindeki maleik anhidrit kütlesi $m_{(\text{MAN})}$	$m_{(\text{MAN})} = 0.0015 \text{ mol} \times 98.06 \text{ g/mol} = 0.1470 \text{ g}$
Hidrojel içerisindeki Akrilamid kütlesi $n_{(\text{AA})}$	
$n_{\text{AA}} =$ hidrojeldeki (AA/MAN) molü $\times n_{\text{MAN}}$	$n_{(\text{AA})} = 3.12 \times 0.0015 = 0.0046 \text{ mol}$
Hidrojel içerisindeki Akrilamid kütlesi $m_{(\text{AA})}$	$m_{(\text{AA})} = 0.0046 \times 71.08 = 0.3270 \text{ g}$
Suya geçen hidrojel kütlesi	
$(m_{\text{su hid.}} = m_{\text{MAN}} + m_{\text{AA}})$	$m_{\text{su hid.}} = 0.3270 + 0.1470 = 0.4740 \text{ g}$

ÇKOP-4 hidrojelinde gravimetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlesi 0.499-gram olarak bulunmuştur. ÇKOP-4 hidrojelinin volumetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen kütlesi ise 0.474-gram olarak hesaplanmıştır.

5.5.2.6 Sulu Çözeltiye Geçen ÇKOP-5 Hidrojelinin HCl ile Geri Titrasyonu

ÇKOP-5 hidrojel çözeltisinin pH değeri HCl çözeltisi ile 9.05 değerine getirilmiştir. Sulu çözeltiye konsantrasyonu önceden belirlenmiş 0.2255 M lık HCl çözeltisinden 500 μL bir mikropipet yardımıyla her bir seferde 250 μL ilave edilmiştir. Her bir 250 μL HCl ilavesinden sonra çözeltinin pH'si kaydedilmiştir. Veriler Microsoft Excel'e aktarılarak pH / V_{HCl} grafiği ve dönüm noktasının daha net belirlenmesi için pH / V_{HCl} grafiğinin 1. türevi alınarak ($\Delta\text{pH}/\Delta V$) / V_{HCl} (Şekil 5.39 b) grafiği çizilmiştir.



Şekil 5.39: a) ÇKOP-5 hidrojelinin pH/ V_{HCl} b) 1. türev ($\Delta pH/\Delta V$) / V_{HCl} grafiği.

Sulu çözeltide bulunan ÇKOP-5 hidrojelinin HCl ile geri titrasyon grafiği ($\Delta pH/\Delta V$) / V_{HCl} (Şekil 5.39 b) incelendiğinde 2 dönüm noktası olduğu gözlenmektedir. 1. dönüm noktası çok belirgin olarak görülmektedir. 1. dönüm noktası çözelti ortamında bulunan serbest ^-OH iyonlarının dönüm noktası olduğu düşünülmektedir. 2. dönüm noktasında harcanan 3 ml asit hacmi, çözelti ortamında bulunan maleik anhidrit tuzunun maleik aside dönüşümü için gerekli olan asit hacmidir.

ÇKOP-5 hidrojelinin HCl ile geri titrasyonunda sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlelerinin hesaplanması Tablo 5.19’da verilmiştir.

Tablo 5.19: ÇKOP-5 hidrojelinde sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlelerinin hesaplanması.

Harcanan HCl'nin molü $n_{(HCl)}$	$n_{(HCl)} = M_{HCl} \times V_{HCl} = 0.2255 \text{ M} \times 0.003 \text{ L} = 0,00056$
Hidrojel içerisindeki maleik anhidrit molü $n_{(MAN)}$	$n_{(MAN)} = 0.0004 / 2 = 0,00028 \text{ mol}$
Hidrojel içerisindeki maleik anhidrit kütlesi $m_{(MAN)}$	$m_{(MAN)} = 0.00028 \text{ mol} \times 98.06 \text{ g/mol} = 0,196 \text{ g}$
Hidrojel içerisindeki Akrilamid molü $n_{(AA)}$	$n_{(AA)} = 9.83 \times 0.00028 = 0.0019 \text{ mol}$
$n_{AA} =$ hidrojeldeki (AA/MAN) molü $\times n_{MAN}$	
Hidrojel içerisindeki Akrilamid kütlesi $m_{(AA)}$	$m_{(AA)} = 0.0019 \times 71.08 = 0.197 \text{ g}$
Suya geçen hidrojel kütlesi	$m_{su \text{ hid.}} = 0.028 + 0.197 = \mathbf{0.224 \text{ g}}$
($m_{su \text{ hid.}} = m_{MAN} + m_{AA}$)	

ÇKOP-5 hidrojelinde gravimetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlesi 0.172-gram olarak bulunmuştur. ÇKOP-5 hidrojelinin volumetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen kütlesi ise 0.224-gram olarak hesaplanmıştır.

5.5.2.7 Sulu Çözeltiye Geçen Hidrojellerin Gravimetrik ve Volumetrik Analizlerinin Karşılaştırılması

Gravimetrik analiz ile volumetrik analiz sonucu suya geçen hidrojel kütle değerlerini karşılaştırdığımızda (Tablo 5.20) kütle değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 5.20: Gravimetrik ve titrimetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen hidrojel kütle değerlerinin karşılaştırılması.

Hidrojel ismi (Stokiyometrik AA/MAN Monomer Mol Oranı)	Hidrojeldeki (AA/MAN) monomer mol oranı	Gravimetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlesi(g)	Volumetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlesi (g)
ÇPAM (1/0)	-	-	-
ÇKOP-4 (1/5)	3.12	0.499	0.474
ÇKOP-2 (1/2)	3.64	0.396	0.382
ÇKOP-1 (1/1)	4.44	0.319	0.243
ÇKOP-3 (1/0.5)	6.09	0.224	0.209
ÇKOP-5 (1/0.2)	9.80	0.172	0.224

Stokiyometrik (AA/MAN) monomer mol oranları ile sulu çözeltiye geçen hidrojel kütle değerleri arasındaki ilişkiyi incelediğimizde; hidrojeldeki MAN miktarı arttıkça suya geçen hidrojel kütleleri de artmaktadır.

Elde edilen hidrojellerin sulu çözeltiye geçen kütle ve başlangıçta alınan kütle değerlerinden yararlanarak şişme dereceleri hesaplanabilir. En son tartılan şişmiş hidrojel kütleleri aslında 0.5 g hidrojel için değil, suya geçmeyen ve çay poşeti içerisinde kalan kütle için hesaplanmalıdır.

5.6 Hidrojellerin Yüzde (%) Şişme Derecelerinin Hesaplanması

Hidrojellerin yüzde şişme derecelerini hesaplayabilmek için; öncelikle hidrojellerin ayrı ayrı su tutma kapasiteleri (maksimum şişme miktarı) belirlenmelidir. Hidrojellerin su tutma kapasiteleri hem gravimetrik hem de volumetrik analiz yöntemi ile hesaplanmıştır.

Su tutma kapasitelerinin hesaplanmasında, birbirine oldukça yakın olan gravimetrik ve volumetrik kütlelerin ortalaması alınmış $[(m_G+m_V) / 2]$ ve bu değerler başlangıç kütle değerlerinden (0.5 g dan) çıkarılarak çay poşeti içerisinde kalan kütleler elde edilmiştir. Hidrojellerin yüzde şişme dereceleri buna göre hesaplanmıştır (Tablo 5.21).

Bu hesaplamada başlangıçta tartılan hidrojel kütleleri ile sulu çözeltiye geçen hidrojel kütleleri arasındaki fark alınmış (Denklem 5.6) ve elde edilen sonuçlar tablo 5.21 de gösterilmiştir.

$$\Delta m = m_2 - m_1 \quad \text{Denklem 5.6}$$

m_1 : Başlangıçta tartılan hidrojel kütlesi

m_2 : Çözeltiye geçen hidrojel kütlesi

Δm : Hidrojelin su tutma kapasitesi

Tablo 5.21: Gravimetrik ve volumetrik analizle çay poşetinde kalan hidrojel kütlelerinin karşılaştırılması.

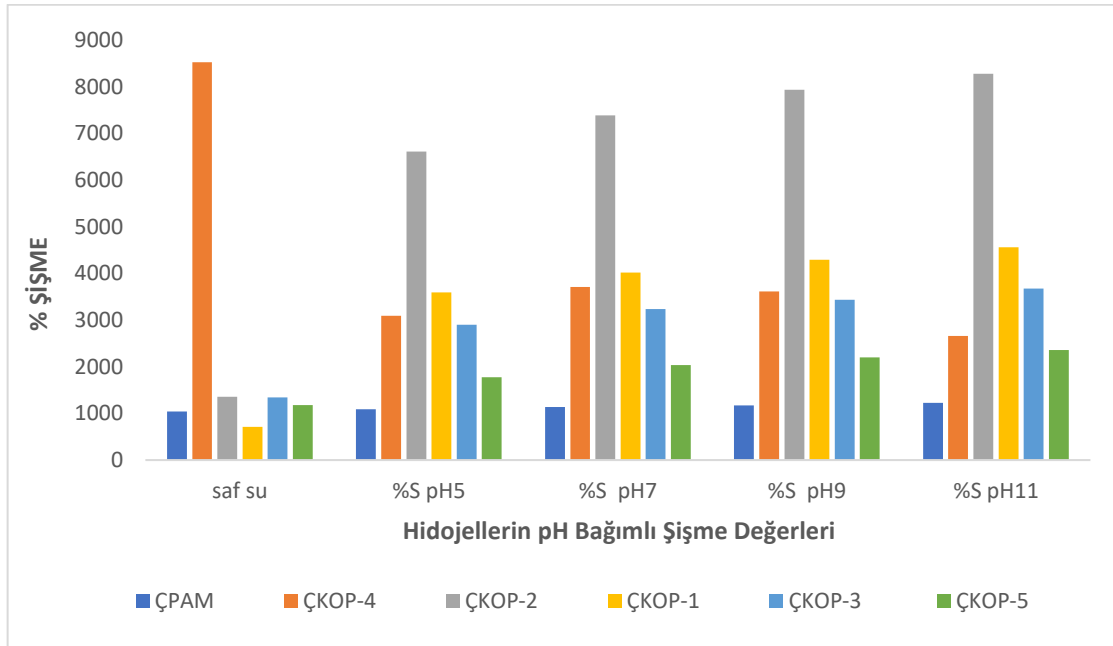
Hidrojel ismi (Stokiyometrik AA/MAN Monomer Mol Oranı)	Hidrojeldeki (AA/MAN) monomer mol oranı	Başlangıçta poşete konulan kuru hidrojel kütlesi (g)	Gravimetrik analizle çay poşetinde kalan hidrojel (g) (Δm)	Volumetrik analizle çay poşetinde kalan hidrojel (g) (Δm)
ÇPAM (1/0)	-	0.501	0.385	-
ÇKOP-4 (1/5)	3.12	0.501	0.002	0.027
ÇKOP-2 (1/2)	3.64	0.501	0.105	0.119
ÇKOP-1 (1/1)	4.44	0.502	0.183	0.259
ÇKOP-3 (1/0.5)	6.09	0.501	0.277	0.292
ÇKOP-5 (1/0.2)	9.83	0.506	0.334	0.224

Her bir hidrojel için hidrojellerin farklı pH değerlerindeki yüzde şişme dereceleri hesaplanmıştır ve elde edilen değerler tablo 5.22' de verilmiştir.

Tablo 5.22: Hidrojellerin farklı pH değerlerindeki yüzde şişme derecelerinin hesaplanması.

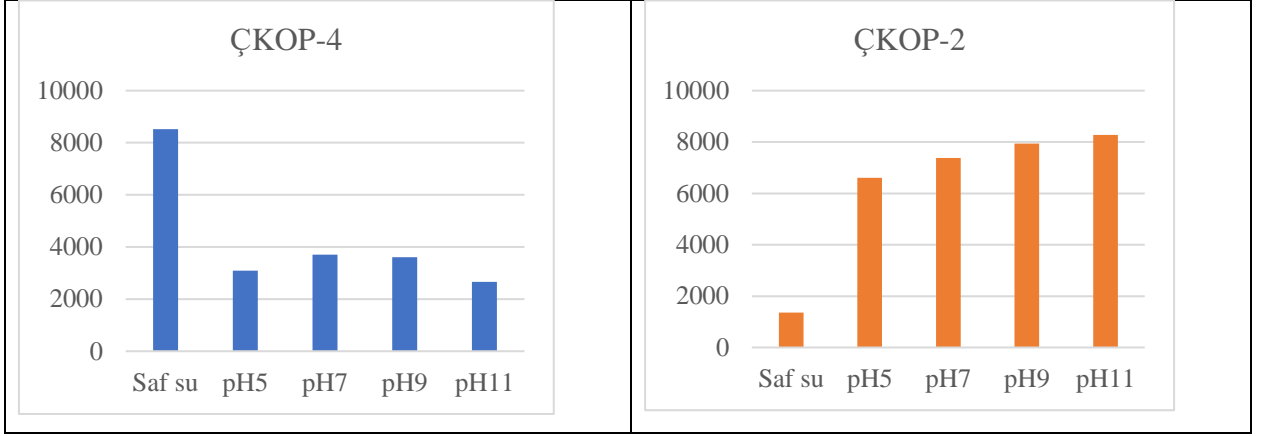
Hidrojel ismi (Stokiyometrik AA/MAN Monomer Mol Oranı)	Hidrojeldeki (AA/MAN) monomer mol oranı	Hidrojellerin farklı pH değerlerinde yüzde şişme dereceleri (%S)				
		Başlangıç pH (% S)	pH=5 (%S)	pH=7 (%S)	pH=9 (%S)	pH=11 (%S)
ÇPAM (1/0)	-	1044	1091	1139	1174	1225
ÇKOP-4 (1/5)	3.12	8521	3093	3707	3610	2659
ÇKOP-2 (1/2)	3.64	1356	6608	7384	7936	8275
ÇKOP-1 (1/1)	4.44	714	3589	4018	4289	4561
ÇKOP-3 (1/0.5)	6.09	1341	2902	3234	3436	3672
ÇKOP-5 (1/0.2)	9.83	1178	1774	2033	2200	2357

Hidrojellerin pH ye bağımlı yüzde şişme değerlerinin grafiksel olarak gösterimi Şekil 5.40 da gösterilmiştir.



Şekil 5.40: Hidrojellerin 25 °C de pH ye bağılı yüzde şişme değerlerinin grafiksel gösterimi.

Hidrojellerin 25 °C de pH ye bağılı yüzde şişme değerleri incelendiğinin grafiksel gösterimi incelendiğinde; şişmede en fazla farklılığın ÇKOP-4 ve ÇKOP-2 hidrojellerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.41: ÇKOP-4 ve ÇKOP-2 hidrojenlerinin pH bağımlı şişme davranışları.

Hidrojenlerinin şişme davranışları kısaca özetlenecek olursa;

1) saf suda ve farklı pH değerlerinde en fazla şişen hidrojenin ÇKOP-2 (stokiyometrik AA/MAN:1/2; hidrojenindeki monomer mol oranları AA/MAN=3.64) olduğu gözlenmektedir. ÇKOP-2 de kullanılan MAN monomerinin mol oranı AA monomerinin 2 katıdır.

2) Stokiyometrik olarak hidrojenindeki MAN oranı arttıkça hidrojenlerinin şişme ve çözünme oranlarının arttığı görülmektedir.

3) ÇKOP-4 hidrojeninin şişme oranı en fazla olması beklenirken, (stokiyometrik (AA/MAN)=1/5; hidrojenindeki monomer mol oranı AA/MAN=3.12) Maleik anhidrit oranı arttıkça hidrojen zincirinde kısalmalar oluşmaktadır. Bu durum çözünürlüğü artırmakta ve çay poşetinden sulu ortama hidrojen geçişi nedeni ile gravimetrik analizde kütle hatasına neden olmaktadır (Tablo 5.22) Bu nedenle ÇKOP-4 hidrojeninin şişme ve çözünme durumu şartlarının optimize edilmesi gerekmektedir.

4) Hidrojenler içerisinde şişmenin en iyi çözünmenin ise en az gözlemlendiği yapı ÇKOP-2 hidrojenidir. Çapraz bağ konsantrasyonunun hidrojenin şişme davranışına etkisini inceleyebilmek için bu hidrojen referans olarak seçilmiştir.

5.7 Çapraz Bağ Konsantrasyonunun Hidrojenin Şişme Davranışlarına Etkisi

Çapraz bağ konsantrasyonunun hidrojenin şişme davranışını etkilediği literatür çalışmalarından bilinmektedir [91]. Bu bölümde sentezlenen akrilamit-co-maleik anhidrit

hidrojellerinde çapraz bağ konsantrasyonunun artırılmasının hidrojelin şime davranışına etkisi araştırılmıştır [92].

Referans olarak seçilen ÇKOP-2 hidrojelinin, “maleik anhidrit, akrilamid, başlatıcı miktarı, sıcaklık ve çözücü hacmi gibi diğer değişkenleri sabit tutularak”, sadece çapraz bağ miktarı (MBA) 2 katına çıkarılmıştır ve ÇKOP-2.1 hidrojeli sentezlenmiştir.

5.7.1 ÇKOP-2.1 Sentezi

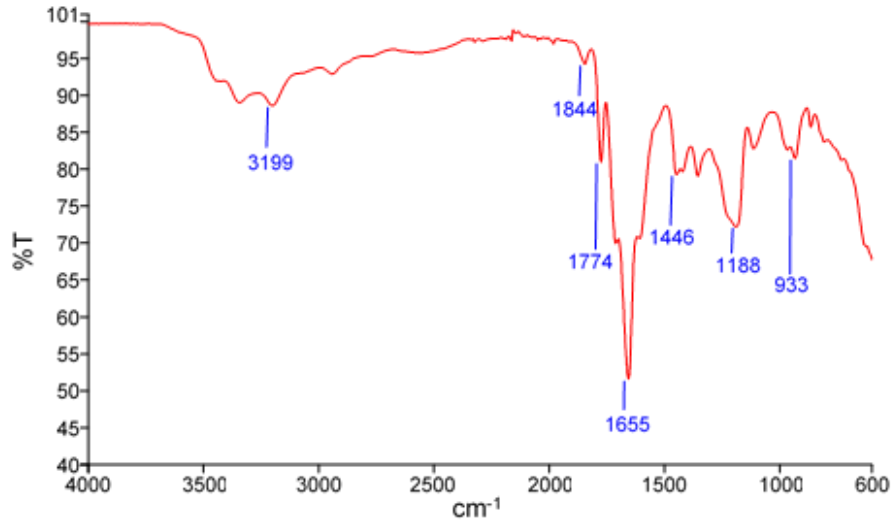
Üç boyunlu 1000 mL kuru temiz bir balonun içine, 400 mL susuz MgSO₄ ile kurutulmuş toluen aktararak, su banyosunda geri soğutucu düzeneğine bağlanmıştır. Reaksiyon ortamının sıcaklığını kontrol etmek için bir boynuna termometre diğerine, ortamdaki havayı ve özellikle oksijeni uzaklaştırmak, inert ortam sağlamak için azot gazı girişi bağlanmıştır.

Toluenin içinden 15 dk boyunca azot gazı geçirilerek sistem 80 °C'ye ısıtılmıştır. (Tepkime tamamlanmaya kadar azot gazı geçişi devam ettirilmiştir). Sıcaklık 80 °C'de sabitlendiğinde, 0.2 mol (14.22 g) akrilamid (AA), 0.4 mol (39.24 g) maleik anhidrit (MAN) ve 0.008 mol (1.25 g) N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) reaksiyon balonuna ilave edilmiştir. Çözelti 5–10 dk karıştırıldıktan sonra, homojen ortama 0.004 mol (0.97 g) benzoil peroksit tek seferde eklenmiştir.

10–15 dk içerisinde reaksiyonda çökme gözlenerek ortam heterojen hale gelmiştir. Başlangıçtan 3.5 saat sonra tepkimenin tamamlandığı düşünülmüş ve sistem kapatılarak soğumaya bırakılmıştır.

Oluşan hidrojel nutche erleni ile vakumda süzölmüş ve süzgeç kâğıdında kalan hidrojel maleik anhidritin fazlasını uzaklaştırmak için tekrar saf toluen ile 7-8 defa yıkanmıştır.

Süzülen ve yıkanan hidrojel 60–65 °C'de etüvde sabit tartıma kadar kurutulup, FTIR-ATR cihazında IR spektrumu alınmıştır.

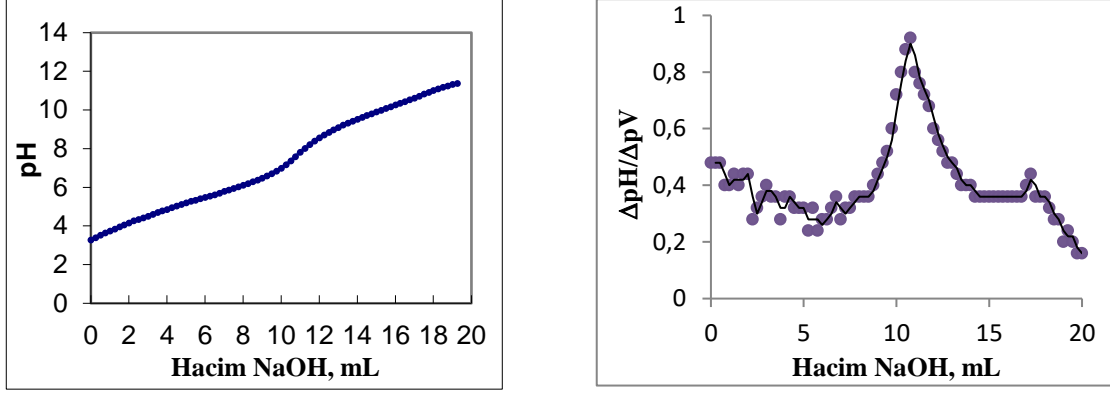


Şekil 5.42: ÇKOP 2.1 FTIR-ATR spektrumu.

Şekil 5.42 FTIR-ATR spektrumunda 3199 cm^{-1} civarı amid yapısının $-\text{NH}_2$ asimetrik ve simetrik N-H gerilimleri, 2930 cm^{-1} de metilenik C-H gerilim titreşimleri, 1774 cm^{-1} de maleik, 1655 cm^{-1} de ise amit fonksiyonelinin C=O gerilme bandları ve 1446 cm^{-1} de C-N gerilim bandları gözlemlenmektedir.

5.7.2 ÇKOP-2.1 Hidrojelinin Ayarlı NaOH ile Titrasyonu

Kalibre edilmiş pH elektrodu ile $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki saf suyun pH değeri 6.11 olarak ölçülmüştür. Etüvde kurutulmuş ÇKOP-2.1 hidrojeli hassas terazide 0.501 g tartılarak, 250 ml'lik bir behere alınmıştır. Hidrojel üzerine 100 ml saf su eklenerek manyetik balık yardımı ile karıştırılmaya bırakıldı. Çapraz bağ miktarının iki katına çıkarılmasıyla hidrojelin saf su içerisinde çözünmesinin azaldığı rahatça gözlemlenmiştir. Çözeltinin ilk pH değeri 3.28 olarak ölçülmüştür. Titrasyon işlemi 0.2106 M ayarlı NaOH çözeltisi ile 500 μL mikropipet yardımı ile her bir seferde 250 μL ilave edilerek ölçülen pH değerleri kaydedilmiştir. Titrasyona pH 12.11 olana kadar devam edilmiştir. Eklenen bazın hacim ve ölçülen pH değerleri Excel'e aktarılarak pH / V_{NaOH} titrasyon grafiği (Şekil 5.43a) ve dönüm noktasının daha iyi belirlenebilmesi için bu grafiğin 1. türevi alınarak $(\Delta\text{pH}/\Delta V) / V_{\text{NaOH}}$ (Şekil 5.43.b) grafiği çizilmiştir.



Şekil 5.43: ÇKOP-2.1 hidrojel, a) titrasyon b) 1. türev grafiği.

5.7.2.1 ÇKOP-2.1 Hidrojelinde Monomerlerin Kopolimerleşme Oranlarının Bulunması

ÇKOP-2.1 in 1. türev grafiği dikkatlice incelendiğinde 0.501 g hidrojel için 10.75 mL 0.2106 M NaOH çözeltisi harcandığı gözlemlenmiştir. Harcanan NaOH miktarına göre ÇKOP-2.1 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranları Tablo 5.23 de verilmiştir.

Tablo 5.23: ÇKOP-2.1 hidrojelinde monomerlerin kopolimerleşme mol oranlarının hesaplanması.

Harcanan NaOH'ın molü $n_{(NaOH)}$	$n_{(NaOH)} = M_{NaOH} \times V_{NaOH} = 0.2106 \text{ M} \times 0.01075 \text{ L} = 0.00226 \text{ mol}$
Hidrojel içerisindeki maleik anhidrit molü $n_{(MAN)}$	$n_{(MAN)} = 0.00226/2 \text{ mol} = 0.00113 \text{ mol}$
Hidrojel içerisindeki maleik anhidrit kütlesi $m_{(MAN)}$	$m_{(MAN)} = n_{(MAN)} \times MA_{(MAN)}$ $m_{(MAN)} = 0.00113 \text{ mol} \times 98 \text{ g/mol} = 0.1110 \text{ g}$
Hidrojel içerisindeki Akrilamid kütlesi $m_{(AA)}$	$m_{(AA)} = M_{(kopolimer)} - m_{(MAN)}$ $m_{(AA)} = 0.501 \text{ g} - 0.1110 \text{ g} = 0.3899 \text{ g}$
Hidrojel içerisindeki Akrilamid molü $n_{(AA)}$	$n_{(AA)} = m_{(AA)} / MA_{(AA)}$ $n_{(AA)} = 0.3899 / 71.08 \text{ g/mol} = 0.0054 \text{ mol}$
Hidrojel içerisindeki Akrilamid / Maleik anhidrit mol oranı $n_{(AA)} / n_{(MAN)}$	$n_{(AA)} / n_{(MAN)} = 0.0054 \text{ mol} / 0.00113 \text{ mol} = 4.85$

ÇKOP-2.1 hidrojelinin kuvvetli baz olan ayarlı NaOH titrasyonu 2 defa tekrarlanmıştır. Elde edilen sayısal verilerin aritmetik ortalaması alınarak hidrojeldeki $n_{(AA)} / n_{(MAN)} = 4.85$ olarak bulunmuştur. Bu mol oranı maleik anhidrit başına düşen akrilamid miktarı olarak

ifade edilebilir. Bu orana göre ÇKOP-2.1 hidrojelinde tekrarlanan birim $-[(AA)_{4.85}-(MAN)]$ şeklinde gösterilebilir.

Çapraz bağ miktarı dışında aynı şartlar altında yapılan ÇKOP-2 hidrojelinde n (AA) / n (MAN) oranı 4 bulunmuş, çapraz bağ miktarının 2 kat artırılması ile sentezlenen ÇKOP-2.1 hidrojelinde ise n (AA) / n (MAN) oranı 4.85 olarak bulunmuştur.

ÇKOP-2.1 hidrojelinde n (AA) / n (MAN) oranının fazla olması; kopolimerleşmeye daha fazla miktarda çapraz bağ miktarının katıldığını desteklemektedir. Volumetrik hesaplamalarda titrasyon ile elde edilen MAN değerinin geri kalanı AA olarak hesaplandığından, çapraz bağ fazlalığı nAA oranını artırmış ve n (AA) / n (MAN) değeri daha fazla bulunmuştur.

5.7.3 ÇKOP-2.1 Hidrojelinin Su Tutma Kapasitesinin Çay Poşeti (Tea Bag) Yöntemi İle Belirlenmesi

ÇKOP-2.1 hidrojelinin su tutma kapasitesi diğer hidrojelerde uygulanan çay poşeti yönteminin genel basamaklarına uyularak belirlenmiştir. Tablo 5.24 de ÇKOP-2.1 hidrojelinin 25 °C de çay poşetinin ve kuru hidrojel kütle değerleri verilmiştir.

Tablo 5.24: 25 °C de çay poşetinin ve ÇKOP-2.1 kuru hidrojel kütle değerleri.

Hidrojel ismi (Stokiyometrik AA/MAN mol oranı)	Hidrojeldeki (AA/MAN) monomer mol oranı	Tartılan hidrojel kütlesi (g)	Kuru haldeki çay poşeti kütlesi (g)	Kuru çay poşeti ile beraber tartılan kuru hidrojel kütlesi (g)
ÇKOP-2.1 (1/2)	4.85	0.50	0.2978	0.7978

Tablo 5.25’de ise 25 °C de saf su içerisinde bekletilen ÇKOP-2.1 hidrojel gnlere göre kütle değerleri verilmiştir.

Tablo 5.25: 25 °C de saf su içerisinde bekletilen ÇKOP-2.1 hidrojelini günlere göre kütle değerleri.

Hidrojel ismi (stokiyometrik AA/MAN monomer mol oranı)	Hidrojeldeki (AA/MAN) monomer mol oranı	Kuru çay poşeti ile beraber tartılan kuru hidrojel kütlesi (m_{ilk})	Saf suda bekletilen hidrojel kütlesi			Hidrojelini şişme miktarı ($\Delta m = m_s - m_{ilk}$)
			1.gün	2.gün	3.gün	
ÇKOP-2.1 (1/2)	4.85	0.7978	3.808	4.099	4.0513	3.2535

25 °C de saf su içerisinde bekletilen 0.5 gram ÇKOP-2.1 ile 0.5gram ÇKOP-2 hidrojellerini maksimum şişme miktarları karşılaştırıldığında (Tablo 5.26) çapraz bağ miktarı 2 kat olan ÇKOP-2.1 hidrojelini şişme miktarı ÇKOP-2 hidrojelini göre daha az gözlemlenmiştir. Bu durum çapraz bağ miktarı ile hidrojelini suda şişme miktarının ters orantılı olarak değiştiğini göstermektedir.

Tablo 5.26: 25 °C de saf su içerisinde bekletilen ÇKOP-2 ile ÇKOP-2.1 hidrojellerini şişme miktarlarının karşılaştırılması.

Hidrojel ismi (stokiyometrik AA/MAN monomer mol oranı)	Hidrojeldeki (AA/MAN) monomer mol oranı	Kuru çay poşeti ile beraber tartılan kuru hidrojel kütlesi (m_{ilk})	Saf suda bekletilen maksimum hidrojel kütlesi (m_s)	Hidrojelini şişme miktarı ($\Delta m = m_s - m_{ilk}$)
ÇKOP-2 (1/2)	3.64	0.7570	4.2310	3.4740
ÇKOP-2.1(1/2)	4.85	0.7978	4.0513	3.2535

5.7.4 ÇKOP-2.1 Hidrojelini pH ye Bağlı Su Tutma Kapasitesini Gravimetrik Analiz Yöntemi ile Belirlenmesi

ÇKOP-2.1 hidrojelini pH ye bağlı olarak su tutma kapasitesi diğer hidrojellerde uygulanan işlem basamakları takip edilerek pH (5-11) aralığında incelenmiştir.

ÇKOP-2.1 hidrojelini ile daha önce sentezlenen ÇKOP-2 hidrojelini farklı pH değerlerinde dengedeki şişme miktarları hesaplanmış ve elde edilen değerler Tablo 5.27 de verilmiştir.

Tablo 5.27: ÇKOP-2 ve ÇKOP-2.1 hidrojenlerin farklı pH değerlerinde şişmiş kütle değerleri.

Hidrojel ismi (stokiyometrik AA/MAN monomer mol oranı)	Hidrojeldeki (AA/MAN) monomer mol oranı	Hidrojenlerin farklı pH değerlerinde şişmiş kütleleri					
		Başlangıç pH**	Başlangıç Kütle*	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
ÇKOP-2 (1/2)	3.64	2.91	4.231	10.113	10.982	11.600	11.980
ÇKOP-2.1 (1/2)	4.85	2.10	4.051	7.610	8.512	10.095	10.530

* 0.5 g hidrojenlerin saf suda bekledikten sonraki şişmiş kütleleri

** 0.5 g hidrojenlerin saf suya ilave edildikten sonraki ortam pH'ları

Tablo 5.27'de verilen ÇKOP-2 ile ÇKOP-2.1 hidrojenlerinin farklı pH değerlerindeki şişmiş kütle değerleri karşılaştırıldığında çapraz bağ miktarı 2 kat olan ÇKOP-2.1 hidrojeninin daha az şiştiği gözlemlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuç literatür ile uyumludur [92].

5.7.5 ÇKOP-2.1 Hidrojeninin Sulu Çözeltiye Geçen Kütle Değerinin Hesaplanması

ÇKOP-2.1 hidrojeninin çözeltiye geçen hidrojel kütle miktarı daha önceki deneysel çalışmalarda uygulanan gravimetrik ve volumetrik analiz yöntemi ile ayrı ayrı belirlenmiştir. Her iki yöntemden elde edilen kütle değerleri karşılaştırılmıştır.

5.7.5.1 ÇKOP-2.1 Hidrojeninin Sulu Çözeltiye Geçen Miktarının Gravimetrik Analizi

pH= 11 de maksimum şişkinliğe ulaşmış ÇKOP-2.1 hidrojeninin sulu çözeltiye geçen miktarının belirlenmesinde diğer hidrojenlerde uygulanan gravimetrik analiz basamakları takip edilmiştir.

Tablo 5.28 de ÇKOP-2.1 ile ÇKOP-2 hidrojenlerinin aynı şartlarda yapılan gravimetrik analiz yöntemi sonuçları verilmiştir. Verilen kütle değerleri incelendiğinde; poşette kalan kuru hidrojel kütleleri başlangıçta poşete konulan hidrojel kütle (her birine 0,5 gram) değerleri ile karşılaştırıldığında kütlelerinin eşit olmadığı görülmektedir. Bu durumda elde edilen kütle farklılığının nedeni sulu çözeltiye bir miktar hidrojenin geçtiğini göstermektedir.

Tablo 5.28: ÇKOP-2 ile ÇKOP-2.1 poşette kalan kuru hidrojel kütle değerlerinin hesaplanması.

Hidrojel ismi (stokiyometrik AA/MAN monomer mol oranı)	Hidrojeldeki (AA/MAN) monomer mol oranı	Kurutulmuş hidrojel kütlesi ($m_{krt.hid.}$)	Kuru poşet kütlesi ($m_{poşet}$)	Poşette kalan kuru hidrojel kütlesi $\Delta m = m_{krt.hid.} -$ $m_{kuru poşet}$
ÇKOP-2.1 (1/2)	4.85	0.526	0.297	0.228
ÇKOP-2 (1/2)	3.64	0.361	0.256	0.105

ÇKOP-2.1 ile ÇKOP-2 hidrojellerinin sulu çözeltiye geçen hidrojel kütleleri ayrı ayrı hesaplanarak Tablo 5.29 da gösterilmiştir.

Tablo 5.29: ÇKOP-2.1 ile ÇKOP-2 hidrojellerinin sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlelerinin hesaplanması.

Hidrojel ismi (stokiyometrik AA/MAN monomer mol oranı)	Hidrojeldeki (AA/MAN) monomer mol oranı	Başlangıçta poşete konulan kuru hidrojel kütlesi (m_2)	Poşette kalan kuru hidrojel kütlesi (m_1)	Sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlesi ($\Delta m = m_2 -$ m_1)
ÇKOP-2.1 (1/2)	4.85	0.500	0.228	0.272
ÇKOP-2 (1/2)	3.64	0.501	0.105	0.396

ÇKOP-2.1 ile ÇKOP-2 hidrojellerinin sulu çözeltiye geçen hidrojel kütleleri ayrı ayrı hesaplanarak Tablo 5.29 da gösterilmiştir.

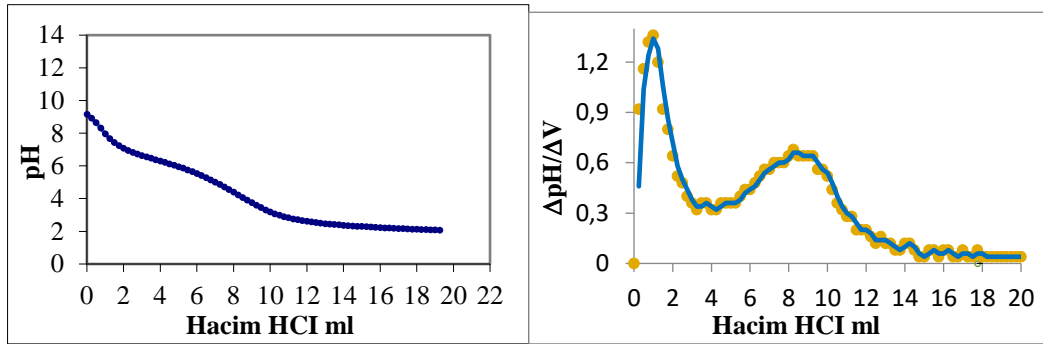
Tablo 5.29’da elde edilen veriler incelendiğinde; çapraz bağ miktarı 2 kat olan ÇKOP-2.1 hidrojelinin ÇKOP-2 hidrojeline göre suya geçen hidrojel kütlesi daha azdır. Bunun sebebi; hidrojel içerisindeki çapraz bağ miktarı arttıkça hidrojelin suda çözünürlüğünün azalmasıdır. Böylece suda çözünürlüğü azalan hidrojelin suya geçen hidrojel miktarı da daha az olmaktadır. Elde edilen deneysel sonuçlar literatür ile uyumludur.

Çözeltiye geçen hidrojel kütleleri gravimetrik analiz yöntemi ile hesaplanmıştır. Aynı zamanda çözeltiye geçen hidrojel kütlelerini kontrol etmek için çözeltilerin, HCl ile volumetrik analizi yapılmıştır.

5.7.5.2 ÇKOP-2.1 Hidrojelinin Sulu Çözeltiye Geçen Miktarının ayarlı HCl Çözeltisi ile Volumetrik Analizi

Gravimetrik olarak hesaplanan sulu karışıma geçen kütle değerini volumetrik olarak kontrol etmek için ÇKOP-2.1 hidrojeli, önceki hidrojelerde olduğu gibi başlangıç pH değeri 9 – 9.5 alınarak, önceden konsantrasyonu belirlenmiş HCl (0.2255 M) çözeltisi ile geri titrasyonu yapılmıştır. Dönüm noktasında harcanan HCl çözeltisinin hacminden yararlanarak sulu karışıma geçen ÇKOP-2.1 hidrojel kütle miktarı hesaplanmıştır.

ÇKOP-2.1 hidrojel sulu çözeltinin başlangıç pH değeri 9.16 getirilmiştir. Sulu çözeltiye konsantrasyonu önceden belirlenmiş 0.2255 M lık HCl çözeltisinden 250 µL yavaş yavaş ilave edilerek, her bir 250 µL HCl ilavesinden sonra çözeltinin pH'si kaydedilmiştir. Veriler Microsoft Excel'e aktarılarak pH / V_{HCl} grafiği ve dönüm noktasının daha net belirlenmesi için 1. türevi alınarak (ΔpH/ΔV) / V_{HCl} (Şekil 5.44) grafiği çizilmiştir.



Şekil 5.44: a) ÇKOP-2.1 hidrojelinin pH/ V_{HCl} b) 1. türev (ΔpH/ΔV) / V_{HCl} grafiği.

Sulu çözeltide bulunan ÇKOP-2.1 hidrojelinin HCl ile geri titrasyon grafiği (ΔpH/ΔV) / V_{HCl} (Şekil 5.44) incelendiğinde yine ÇKOP-2 de olduğu gibi 2 dönüm noktası gözlenmektedir. 1. Dönüm noktası yine çözelti ortamında bulunan serbest –OH iyonlarının dönüm noktası olduğu düşünülmektedir. 2. Dönüm noktasında harcanan HCl asit hacmi, çözelti ortamında bulunan maleik anhidrit tuzunun maleik aside dönüşümü için gerekli olan asit hacmidir.

ÇKOP-2.1 hidrojelinde sulu çözeltiye geçen hidrojel kütle miktarının hesaplanması Tablo 5.30 da verilmiştir.

Tablo 5.30: ÇKOP-2.1 hidrojelinde sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlelerinin hesaplanması.

Harcanan HCl'nin molü $n_{(HCl)}$	$n_{(HCl)} = M_{HCl} \times V_{HCl} = 0.2255 \text{ M} \times 0.0073 \text{ L} = 0.0016$
Hidrojel içerisindeki maleik anhidrit molü $n_{(MAN)}$	$n_{(MAN)} = 0.0016 / 2 = 0.0008 \text{ mol}$
Hidrojel içerisindeki maleik anhidrit kütlesi $m_{(MAN)}$	$m_{(MAN)} = n_{(MAN)} \times MA_{(MAN)}$ $m_{(MAN)} = 0.0008 \text{ mol} \times 98.06 \text{ g/mol} = 0.0784 \text{ g}$
Hidrojel içerisindeki Akrilamid molü $n_{(AA)}$	$n_{AA} = \text{hidrojeldeki (AA/MAN) molü} \times n_{MAN}$ $n_{(AA)} = 4.85 \times 0.0008 = 0.0039 \text{ mol}$
Hidrojel içerisindeki Akrilamid kütlesi $m_{(AA)}$	$m_{(AA)} = n_{(AA)} \times MA_{(AA)}$ $m_{(AA)} = 0.0039 \times 71.08 = 0.2772 \text{ g}$
Suya geçen hidrojel kütlesi (m su hid. = mMAN + mAA)	$m \text{ su hid.} = 0.0784 + 0.2772 = \mathbf{0.3556 \text{ g}}$

ÇKOP-2.1 hidrojelinde gravimetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlesi 0.272-gram olarak bulunmuştur. ÇKOP-2.1 hidrojelinin volumetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen kütlesi 0.3556-gram olarak hesaplanmıştır. Tablo 5.31'de gravimetrik ve volumetrik analiz ile ÇKOP-2.1 ve ÇKOP-2 hidrojellerinin sulu çözeltiye geçen hidrojel kütle değerlerinin karşılaştırılması verilmiştir

Tablo 5.31: Gravimetrik ve volumetrik analiz ile ÇKOP-2.1 ve ÇKOP-2 hidrojellerinin sulu çözeltiye geçen hidrojel kütle değerlerinin karşılaştırılması.

Hidrojel ismi (stokiyometrik AA/MAN monomer mol oranı)	Hidrojeldeki (AA/MAN) monomer mol oranı	Gravimetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlesi (g)	Volumetrik analiz ile sulu çözeltiye geçen hidrojel kütlesi (g)
ÇKOP-2.1 (1/2)	4.85	0.272	0.3556
ÇKOP-2 (1/2)	3.64	0.396	0.382

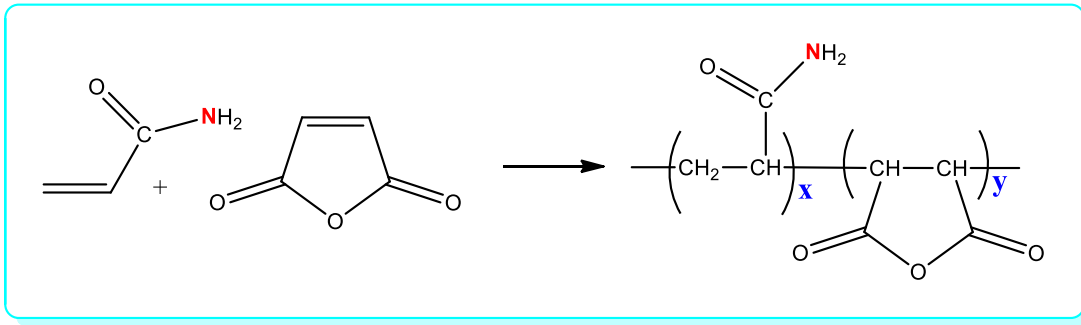
Elde edilen hidrojellerin sulu çözeltiye geçen kütle ve başlangıçta alınan kütle değerlerinden yararlanarak şişme dereceleri hesaplanabilir. Tartılan kütleler 0.5 g hidrojel için değil, suya geçmeyen kütle için hesaplanmalıdır.

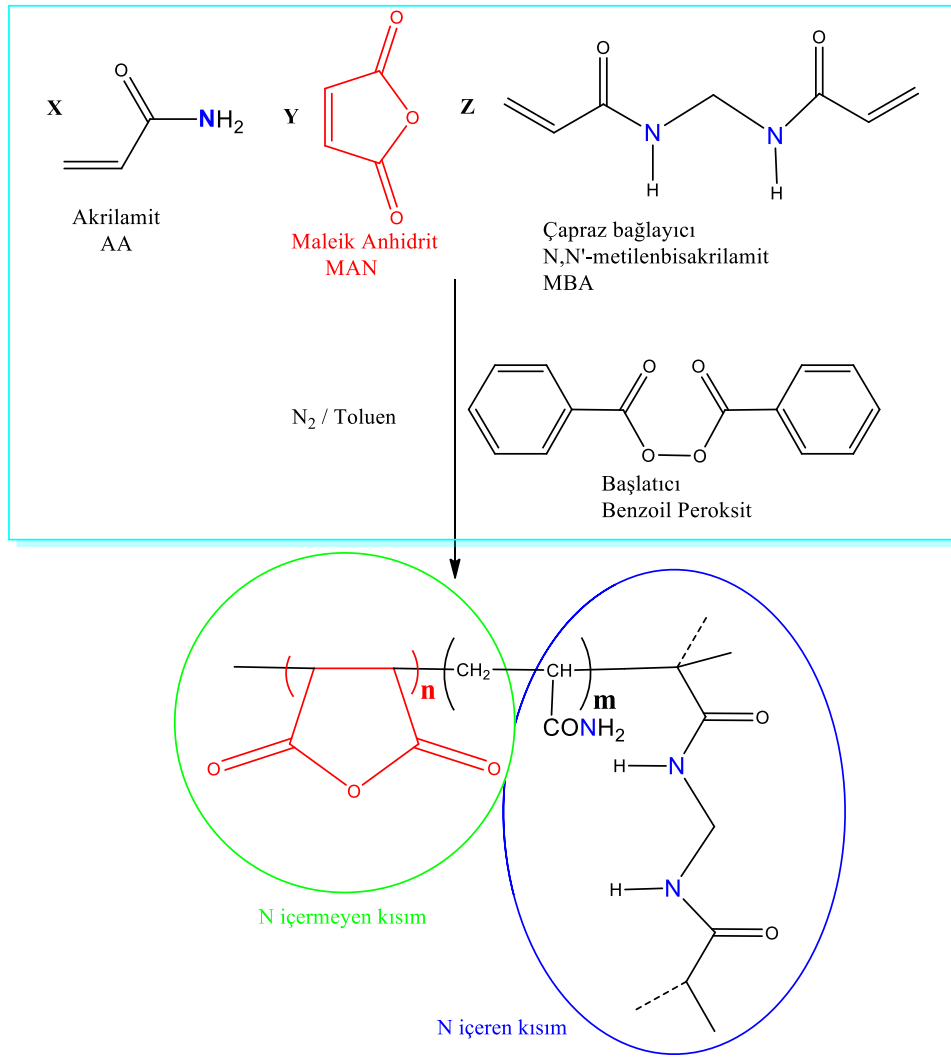
5.7.6 ÇKOP-2.1 Hidrojelinin Yüzde (%) Şişme Derecelerinin Hesaplanması

ÇKOP-2.1 hidrojelinin yüzde (%) şişme derecesi ÇKOP-2 hidrojelinde olduğu gibi, birbirine oldukça yakın olan gravimetrik ve volumetrik kütlelerin ortalaması alınmış $[(m_G+m_V) / 2]$ ve bu değerler başlangıç kütlesi 0.5 g dan çıkarılarak çay poşeti içerisinde kalan kütle elde edilmiştir. Hidrojellerin yüzde şişme dereceleri buna göre hesaplanmıştır.

5.8 Hidrojellerin Element Analizleri ve Monomer Mol oranlarının hesaplanması

Element analizi ile sentezlenen hidrojellerin monomer mol oranlarının belirlenmesi, akrilamid monomeri azot (N) atomu içerirken, maleik anhidrid monomerinin ise N atomu içermemesi temeline dayanmaktadır.





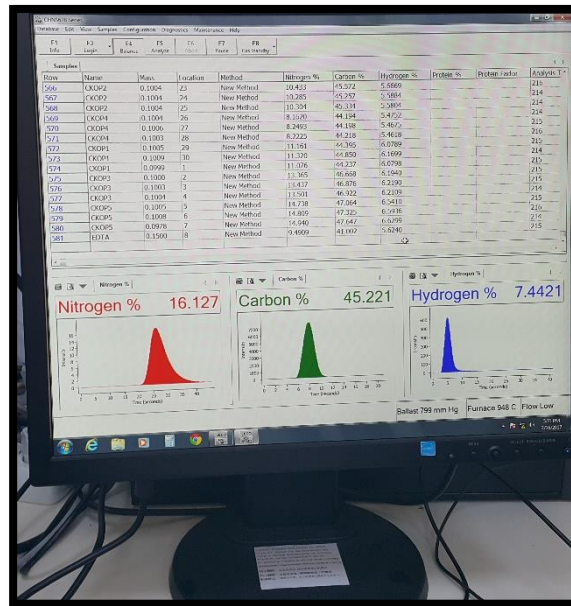
Şekil 5.45: Hidrojellerin azot atomu içeren ve içermeyen kısımları.

Bu mantıkla, hidrojeller içerisinde maleik anhidrit miktarı ile kopolimerdeki % N miktarı arasında lineer bir ilişki bulunmalıdır. Hidrojeller içerisindeki azot oranı yaklaşık hidrojel içerisindeki akrilamid monomeri kadar olurken, hidrojel içerisinde maleikanhidrit arttıkça % (N) azot miktarı azalmalıdır.

Hidrojeldeki C, N, H elementleri açısından durum incelendiğinde, hidrojeldeki (y) oranı arttıkça (MAN kısmı) %N / %C oranı küçülmeli, %C / %H oranı artmalı ve %N / % H oranı azalmalıdır (Şekil 5.32).

Tablo 5.32: Hidrojeldeki maleik anhidrit miktarı ile % N, C, H ilişkileri.

Hidrojel isim	Başlangıç (AA/MAN) monomer mol oranı	%N / %C	%C / %H	%N / %H
ÇPAM	(1/0,0)	0,36	6,79	2,44
ÇKOP-5	(1/0,2)	0,32	7,13	2,25
ÇKOP-3	(1/0,5)	0,29	7,39	2,11
ÇKOP-1	(1/1,0)	0,25	8,42	2,15
ÇKOP-2	(1/2,0)	0,23	7,98	1,84
ÇKOP-4	(1/5,0)	0,19	8,74	1,70



Fotoğraf 5.8: Hidrojellerin element analiz ekranı.

Bu düşünce ile deneysel çalışmalarda sentezlenen ÇPAM ve ÇKOP-1, ÇKOP-2, ÇKOP-3, ÇKOP-4, ÇKOP-5 ve ÇKOP-2.1 hidrojellerinin C, N, H element analizleri yapılmıştır.

Hidrojellerin elementel analiz sonuçları yardımı ile hidrojel içerisindeki monomerlerin kopolimerleşme mol oranları (nAA / nMAN) hesaplanmıştır.

Elementel analiz sonucu hesaplanan n(AA) / n(MAN) mol oranları ile daha önce volumetrik titrasyon ile belirlenen n(AA) / n(MAN) monomer mol oranlarının korelasyonu incelenmiştir.

Tablo 5.33’de sentezlenen ÇPAM, ÇKOP-1, ÇKOP-2, ÇKOP-3, ÇKOP-4, ÇKOP-5 ve ÇKOP-2.1 hidrojjellerinin elementel analiz sonuçları verilmiştir.

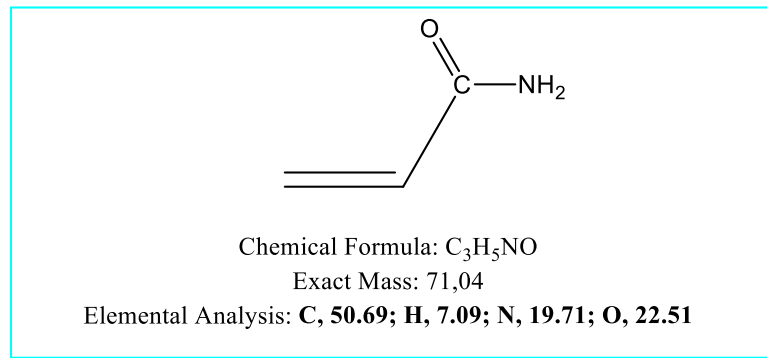
Tablo 5.33: Sentezlenen hidrojjellerin elementel analiz sonuçları.

Hidrojel ve (AA/MAN) başlangıç monomer mol oranı	(%) N Miktarı	(%) C Miktarı	(%) H Miktarı
AA	19,67	50,64	6,50
ÇPAM (1/0,0)	16,98	47,17	6,94
ÇKOP-5 (1/0.2)	14,68	46,45	6,51
ÇKOP-3 (1/0.5)	13,08	45,81	6,20
ÇKOP-1 (1/1,0)	11,70	45,91	5,45
ÇKOP-2 (1/2,0)	10,24	44,43	5,57
ÇKOP-4 (1/5,0)	8,65	44,56	5,10

Tablo 5.33 incelendiğinde, kopolimer içerisindeki maleik anhidrit oranı arttıkça % N oranındaki azalma rahatça gözlenmektedir. Bu durum kopolimer içerisindeki maleik anhidrit oranının da arttığının bir göstergesidir, bu oranın başlangıçta ortama ilave edilen maleik anhidrit oranı kadar olmaması, tepkimeye maleik anhidritlerin tamamının girmediğinin de bir göstergesidir.

Element analizinde referans olması amaçlı, kopolimerleşmede kullanılan akrilamid (AA) ve maleik anhidrit içermeyen sadece çapraz bağlı akrilamid olan ÇPAM’ın da elementel analizleri yapılmıştır.

“ÇPAM’ın %N miktarının element analizinin AA ile aynı olması beklenmektedir.” (MBA’dan gelen % C katkısı çok az olduğu için dikkate alınmamıştır.)



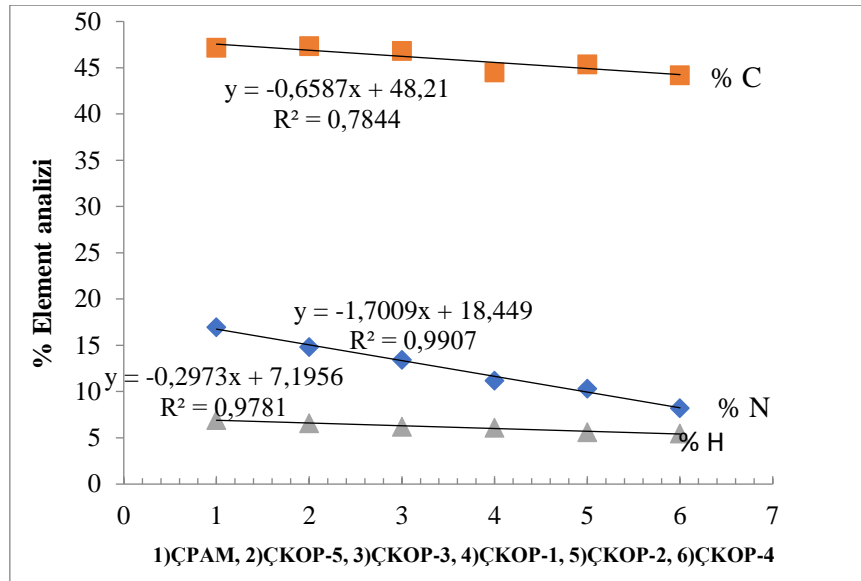
Şekil 5.46: Akrilamidin teorik element analiz değerleri.

Deneysel yapılan, elemental analiz sonucunda hem karbon yüzdesi 50.69'dan 47.17 hem de azot % 19.71 den 16.98'e düşmüştür. Bu durum element analizine verilen toplam kütle içerisinde azot atomu içermeyen ek kısımlar (nem vb.) olduğunun bir ifadesidir.

- Ayrıca, saf akrilamid % N miktarı referans alındığında, azotun teorik molü $nN = m/MA = 16.67 / 14 = 1.41$ mol N olmalıdır.
- Azot ile akrilamidin molü eşit olduğundan, $nN = nAA$ olmalıdır.
- Akrilamidin 100 g olması gereken kütlesi ise, $mAA = nAA \times 71.04 \text{ g.mol}^{-1}$ olmalıdır.
- Bu hesaplama göre akrilamid % 99.77 bulunmuştur. Bulunan değerler kabul edilebilir aralıktadır.

5.8.1 Elemental Analiz Sonuçlarının Kendi Arasında Tutarlılığı

Hidrojellerdeki N, C, H element analiz sonuçları, tepkime başlangıcında belirli oranlarda AA/MAN monomer artışı ile çalışıldığından, kabaca kendi aralarında korale edilmiştir.



Şekil 5.47: Hidrojellerin C,N,H korelasyon grafiği.

Sentez çalışmalarında belirli ve sabit oranlarda maleik anhidrit ilave edilmesi sonucu hidrojeldeki C,N ve H atomlarının korelasyonlarına bakıldığında, özellikle azot ve hidrojen elementlerinde çok düzenli sonuçlar elde edildiği korelasyon grafiğinde açıkça görülmektedir.

5.8.2 Hidrojel İçerisinde $n_{(AA)} / n_{(MAN)}$ Oranlarının Element Analizi ile Tespiti

Elementel analiz sonuçlarından yararlanarak her bir hidrojel içerisindeki $n_{(AA)} / n_{(MAN)}$ mol oranlarını belirleme yöntemi aşağıda ayrıntılı bir şekilde basamaklar halinde açıklanmıştır.

1) Başlangıç olarak elementel analiz sonucuna göre azot atomunun (N) polimer içerisindeki yüzde miktarı referans alınır. (Hidrojel bileşenlerinden sadece AA ve NBA azot içerdiğinden)

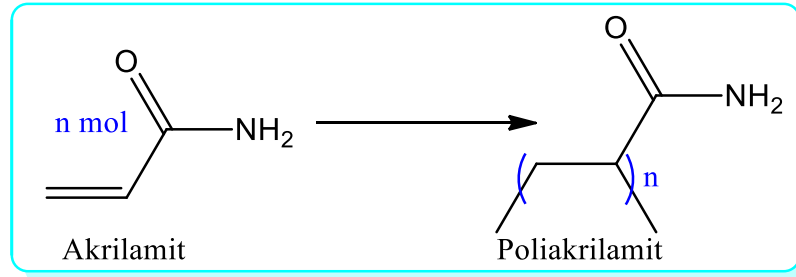
2) 100-gram hidrojeldeki azotun element analizinden elde edilen kütesinden yararlanarak hidrojel içerisindeki azotun molü hesaplanır (Şekil 5.48).

$$n(N) = \frac{m(\text{element analizi})}{MA(\text{azot atom ağırlığı})} \quad \text{Denklem 5.7}$$

3) Hidrojel içerisinde azot atomu sadece akrilamid monomerinde (C_3H_5NO) bulunmaktadır. (Çapraz bağlayıcı bis-akrilamid ve $-CH_2-$ katkısı ayrıca hesaplanmıştır)

4) “1 mol akrilamidde 1 mol azot atomu bulunduğuna göre, azot atomunun mol sayısı aynı zamanda akrilamid monomerinin mol sayısına eşittir.”(Denklem 5.8)

$$n(N) = n(AA) \quad \text{Denklem 5.8}$$



Şekil 5.48: Poliakrilamid ve akrilamidte element yüzdeleri.

5) Element analizinde azot atomu yüzdesinden yararlanılarak hesaplanan akrilamidin mol sayısı ile AA'in mol kütesi çarpılarak (Denklem 5.9) 100-gram hidrojel içerisindeki akrilamid kütesi bulunabilir.

$$m_{(AA)} = MA_{(AA)} \times n_{(AA)} \quad \text{Denklem 5.9}$$

6) Hidrojellerin bileşenleri genel olarak AA ve MAN olduğundan, AA'den geriye kalan kısmın MAN dan geldiği kabul edilirse, 100-gram hidrojelden akrilamidin kütesi çıkarılarak 100-gram hidrojeldeki maleik anhidrit (MAN) kütesi bulunur (Denklem 5.10).

$$m_{(\text{MAN})} = 100 - m_{(\text{AA})}$$

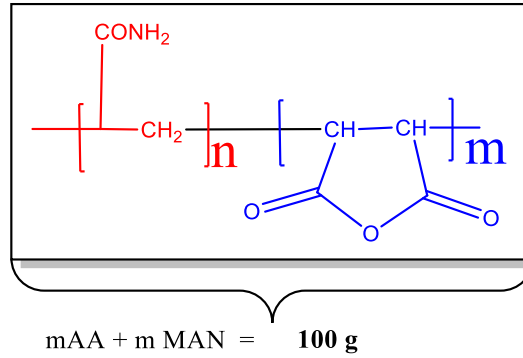
Denklem 5.10

7) Hesaplanan maleik anhidrit kütlesi $m_{(\text{MAN})}$ 'ı mol kütlesine böldüğümüzde maleik anhidritin molü bulunur (Denklem 5.11).

$$n_{(\text{MAN})} = \frac{m}{MA}$$

Denklem 5.11

8) Element analizlerinden hesaplanan akrilamidin molünü, maleik anhidritin molüne bölerek $n_{(\text{AA})} / n_{(\text{MAN})}$ hidrojel içerisindeki monomer mol oranları tespit edilir.



Şekil 5.49: Element analizinden $m_{(\text{AA})} + m_{(\text{MAN})} = 100$ eşitliğinin türetilmesi.

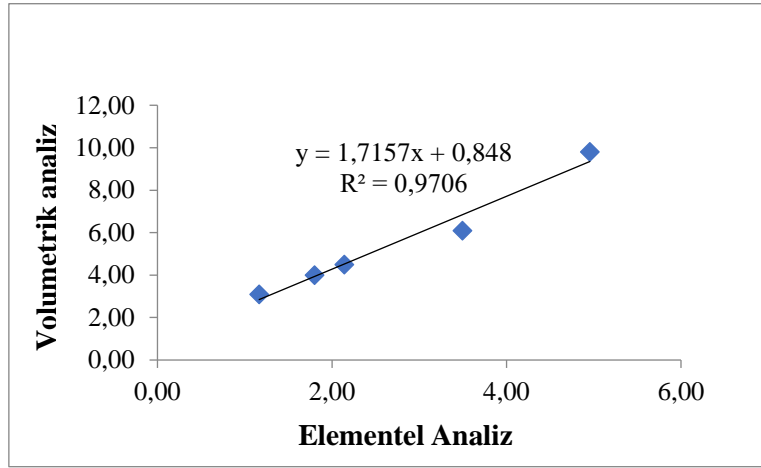
Yukarıda verilen işlem basamaklarına göre elementel analiz verilerinden yararlanarak her bir kopolimer içerisindeki $n_{(\text{AA})} / n_{(\text{MAN})}$ monomer mol oranları hesaplanmış ve Tablo 5.34 de özetlenmiştir.

Tablo 5.34: Elementel analiz sonuçlarına göre hidrojeller içerisindeki $n_{(\text{AA})} / n_{(\text{MAN})}$ monomer mol oranları.

Madde	N(%)	C(%)	H(%)	nAA	mAA g	mMAN	nMAN	n(AA/MAN)	
AA	19.67	50.64	6.50	1.41	99.77			Elm.Anal.	Titrasyon.
ÇPAM	16.98	47.17	6.94	1.21	86.09	13.91	-	-	-
ÇKOP-5	14.83	47.35	6.59	1.06	75.20	24.80	0.21	4.96	9.8
ÇKOP-3	13.43	46.82	6.21	0.96	68.13	31.87	0.27	3.49	6.1
ÇKOP-1	11.19	44.49	6.11	0.80	56.73	43.27	0.37	2.14	4.5
ÇKOP-2	10.34	45.39	5.61	0.74	52.44	47.56	0.41	1.80	4.0
ÇKOP-4	8.21	44.20	5.47	0.59	41.64	58.36	0.50	1.17	3.1

Böylece AA/ MAN oranları daha önce açıklandığı gibi hem volumetrik yöntemle hem de element analizi yöntemi ile ayrı ayrı tespit edilmiştir.

Her iki analiz arasında oldukça yüksek, R^2 =değerleri elde edilmiştir.



Şekil 5.50: Volumetrik analizden elde edilen monomer oranlarına karşı element analizden elde edilen monomer mol oranları grafiği.

Tablo 5.35: Hidrojellerin stokiyometrik mol oranlarına karşı element analiz, volumetrik analiz mol oranları tablosu.

Hidrojel ismi (stokiyometrik AA/MAN monomer mol oranı)	Elementel analiz	Volumetrik analiz	El.An/ Vol.An
ÇKOP-5(1/0,2)	4.96	9.80	0.51
ÇKOP-3(1/0,5)	3.49	6.10	0.57
ÇKOP-1 (1/1)	2.14	4.50	0.49
ÇKOP-2 (1/2)	1.80	3.64	0.45
ÇKOP-4 (1/5)	1.17	3.10	0.38

Elementel analiz ile volumetrik analiz sonuçları karşılaştırıldığında volumetrik analizde hesaplanan hidrojeldeki n(AA/MAN) mol oranı elemental analiz oranının yaklaşık iki katı kadar olmasıdır.

Bu farklılığın nereden geldiği konusu tekrar detaylı bir şekilde incelendiğinde, element analiz sonuçları tekrar gözden geçirilmiştir.

Elementel analizde, ÇPAM analizinin AA ile uyumlu olması gerektiğini bildirmiştik. Bu iki elementel analiz sonuçlarının farklı olması,

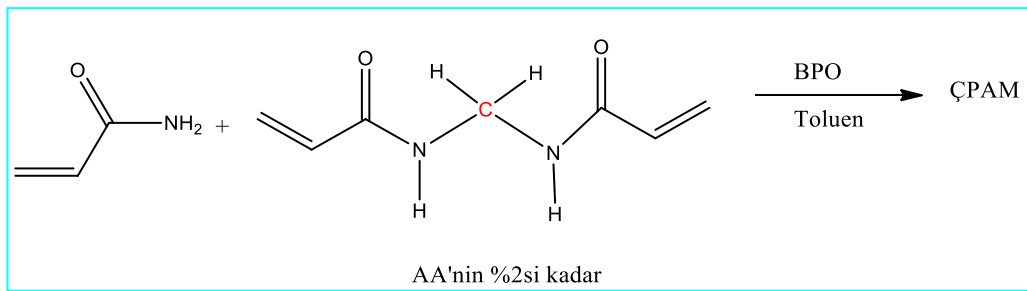
- ✓ Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan, Bis-Akrilamitten kaynaklanan metilen karbonunun % C katkısı
- ✓ Radikal başlatıcı BPO'nun zincire katısı,
- ✓ Çözücü toluenin polimere katkısı
- ✓ Maleik anhidrit halkalarının bir kısmının açılarak ortama H₂O eklenmesi
- ✓ Elde edilen kopolimerin hidrojel özelliği nedeni ile belirli oranda nem çekmesi gibi etkiler ile N oranının beklenenden az çıktığı görülmüştür. Literatürde de bu durum benzer şekilde gözlenmiştir [93].

Tüm hidrojel sentezlerinde radikal başlatıcı, çözücü, ısı, azot gazı, vb. aynı şartlar kullanıldığından hidrojele sentez aşamasında olan dış katkılar aynı olmalıdır.

Hidrojel	N(%)	C(%)	H(%)	nAA	mMAN	
ÇPAM	16.98	47.17	6.94	1.21	12.1 g	fazlalık

Çapraz bağlı Poliakrilamid (ÇPAM) için azot ve akrilamidin molü $nN = nAA = 16.98 \text{ g} / 14 \text{ g.mol}^{-1} = 1.21 \text{ mol}$ olarak hesaplanır. Bu mol AA kütlesi ise $mAA = 1.21 \text{ mol} \times 71 \text{ g.mol}^{-1} = 86.0 \text{ g}$ dir. Hesaplamalar yüzde olduğundan ve ÇPAM sadece AA'nın hidrojeli olduğundan bu değer yaklaşık 100 g olması beklenirdi.

Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan metilenbisakrilamid (MBA) 2 mol akrilamide göre 1 C fazlalığı içermektedir. Metilen karbonundan kaynaklanan bu durum da hesaba katılabilir.



Şekil 5.51: Çapraz bağlı PAM için % C oranı (başlatıcı dikkate alınmamıştır).

Bu hesaba molce %2 MBA varlığı katılırsa $nMBA = 1.21 \times 0.02 = 0.0242 \text{ mol MBA}$.

$1.21 \text{ mol} - 0.024 \text{ mol MBA} = 1.19 \text{ AA}$.

$Mt = mAA + mMBA$

$Mt = (71 \text{ g/mol}^{-1} \times 1.186 \text{ mol}) + (0.024 \text{ mol} \times 154 \text{ g/mol}^{-1}) = 87.902 \text{ g hidrojel var.}$

AA ve MBA dışında başlatıcı BPO, ortam oksijeni, nem vb. Hidrojele katkıları, $\Delta m = 12.1$ g olur. Bu katkıların her bir hidrojel sentezinde de tekrarlanacağı düşünülmüş ve hidrojel sentezlerinde ortaya çıkan bu katkı elementel analiz % verilerinde dikkate alınmıştır.

Tablo 5.36: Elementel analiz verilerine göre hidrojeldeki n(AA) / n(MAN) monomer mol oranları.

Madde	N(%)	C(%)	H(%)	nAA	mAA g	mMAN	nMAN	nAA/nMAN	
AA	19.67	50.64	6.50	1.41	99.77			Element	Vol.
ÇPAM	16.98	47.17	6.94	1.21	86.09	12.10	fazla	0.00	
ÇKOP-5	14.83	47.35	6.59	1.06	75.20	12.70	0.11	9.68	9.80
ÇKOP-3	13.43	46.82	6.21	0.96	68.13	19.77	0.17	5.63	6.10
ÇKOP-1	11.19	44.49	6.11	0.80	56.73	31.17	0.27	2.97	4.50
ÇKOP-2	10.34	45.39	5.61	0.74	52.44	35.46	0.31	2.42	3.64
ÇKOP-4	8.21	44.20	5.47	0.59	41.64	46.26	0.40	1.47	3.10

Sentezlerde kullanılan akrilamid (AA) referans madde olarak alınmış ve değerler tabloda verilmiştir. Akrilamidde söz konusu etkiler olmadığından element analizleri beklenene daha yakındır.

Tablo 5.36'dan görüldüğü gibi, hidrojele tepkime ortamındaki katkıları dikkate alındığında çok daha uyumlu sonuçlar elde edilebilmektedir. Volumetrik analiz yapılırken tartılan kütlelere ortam katkısının dikkate alınması volumetrik ve elementel analiz ile hidrojel tayinini daha uyumlu hale getirebilir.

6. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

- Maleik anhidritin düşük reaktiflik katsayısı nedeni ile kopolimerleşmeye daha az katıldığı gözlemlenmiştir.
- Reaksiyon ortamında küçük molekül ağırlıklı hidrojenlerin oluştuğu ve bu hidrojenlerin suda çözünmesiyle hidrojenin çözünme oranını arttırdığı gözlemlenmiştir.
- Hidrojeli türevlendirme çalışmaları yapılabilir.
- Başlatıcı konsantrasyonu değiştirilerek hidrojenlerin molekül ağırlığı dağılımı çalışılabilir.
- Hidrojenlerin metal absorblama kabiliyeti çalışılabilir.
- Protein ve nükleik asitleri ayırmada kullanılan jel elektroforezinde dolgu maddesi olarak kullanılarak etkileri araştırılabilir.
- Maleik anhidrit oranı arttıkça daha küçük moleküllü hidrojenlerin oluşması çözünmenin artmasına neden olmaktadır.
- Elde edilen hidrojenler, reaktif maleik anhidrit karbonili üzerinden türevlendirilerek hidrojel özellikleri araştırılabilir.

7. KAYNAKLAR

- [1] E. Pişkin, Polimer Teknolojisine Giriş, İstanbul: İnkılap Kitapevi, (1987).
- [2] M. Saçak, Polimer Kimyası, Ankara: Ankara Üniversitesi, (1998).
- [3] T. Tanrısever, “Polimerizasyon,” [Çevrimiçi]. Available: http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyası/. [Erişildi: 13 Şubat 2019].
- [4] B. Baysal, Polimer Kimyası, Ankara: ODTÜ Yayınları, 1994.
- [5] F. Şahin, Sülfolanmış Maleik anhidrit-Stiren ardışık kopolimer membranının proton değişim membran yakıt hücresi performansının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, ÇORUM, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Kimya Mühendisliği ABD, (2011).
- [6] A. Evcin, “Polimerizasyon Prosesleri,” [Çevrimiçi]. Available: <http://blog.aku.edu.tr/evcin/files/2017/04/7-polimerizasyon-prosesleri.pdf>. [Erişildi: 13 02 2019].
- [7] K. Mpitso, Synthesis and characterization of styrene – maleic anhydride copolymer derivatives, Güney Afrika: University of Stellenbosch – Faculty of Science Department of Chemistry and Polymer Science, (2009).
- [8] Y. V. Bune, A. I. Barabanova, Y. S. Bogachev ve V. F. Gromov, “Copolymerization of acrylamide with various watersoluble monomers,” *Europen Polymer Journal*, cilt 33, no. 8, pp. 1313-1323, (1997).
- [9] M. Talu, E. Uzluk ve B. Yüksel, “Synthesis, Characterization and Bactericidal Properties of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-Maleic anhydride-co-N-Isopropyl acrylamide,” *Macromol. Symp.*, cilt 297, pp. 188-199, 2010.
- [10] M. V. Nasirtabrizi, “Synthesis and chemical modification of maleic anhydride copolymers with phthalimide groups,” *International Journal of Industrial Chemistry*, cilt 4, no. 10-11, 2013.
- [11] H. V. Kesim, “Functional bioengineering copolymers. II. Synthesis and characterization of amphiphilic poly(N-isopropyl acrylamide-co-maleic anhydride) and its macrobranched derivatives,” *Polymer*, cilt 44, no. 10, pp. 2897-2909, (2003).
- [12] A. S. Katea ve K. C. Basavarajub, “A simple potentiometric titration method for estimation of maleic anhydride in high molecular weight styrene-maleic anhydride copolymer,” *Polymer Testing*, cilt 65, pp. 369-373, (2018).

- [13] A. Popadyuk ve diğerleri, "N[(tert-butylperoxy)methyl]acrylamide and maleic anhydride for use as a reactive surfactant in emulsion," *Reactive & Functional Polymers*, cilt 73, pp. 1290-1298, (2013).
- [14] M. d. Slavonsa, "Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy," *Polymer*, cilt 41, no. 6, pp. 1989-1999, (2000).
- [15] C. Dispenza ve diğerleri, "Synthesis, characterisation and properties of a,b-poly(N-2-hydroxyethyl)- DL aspartamide-graft-maleic anhydride precursors and their stimuli-responsive hydrogels," *Reactive and Functional Polymers*, cilt 69, no. 8, pp. 565-575, (2009).
- [16] T. Kitano ve diğerleri, "Dissociation behavior of an alternating copolymer of isobutylene and maleic acid by potentiometric titration and intrinsic viscosity," *Macromolecules*, cilt 20, no. 10, pp. 2498-2506, (1987).
- [17] O. Okay, *Hydrogel Sensors and Actuators: Engineering and Technology*, G. G. a. K. Arndt, Dü., Almanya: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1970).
- [18] N. Deghiedy ve A. El-Salam, *Synthesis and Characterization of Superabsorbent Hydrogels Based on Natural Polymers Using Ionizing Radiations*, Mısır, Nasr City: B.Sc. of Science (Special Chemistry) Faculty of Science Al-Azhar University, (2004).
- [19] B. Baroli, "Hydrogels for Tissue Engineering and Delivery of Tissue-Inducing Substances," *J Pharm Sci.*, cilt 96, no. 9, pp. 197-223, (2007).
- [20] A. K. B. K. Pal ve D. K. Majumdar, "Characterization and Biomedical Applications, Designed Monomers and Polymers," *Designed Monomers and Polymers*, cilt 12, no. 3, pp. 197-220, (2009).
- [21] Enrica. Calo ve V. V. Khutoryanskiy, "Review Article Biomedical applications of hydrogels," *European Polymer Journal*, cilt 65, pp. 252-267, (2015).
- [22] Y. J. Qinyuan. Chai ve X. Yu, "Hydrogels for Biomedical Applications: Their Characteristics and the Mechanisms behind Them," *Gels*, cilt 3, no. 6, pp. 1-15, (2017).
- [23] B. C. Kim, *The synthesis and characterization of hydrogel and polypyrrole blends*, Ph.D Thesis, AUSTRALIAN, : University of Wollongong, (1999).
- [24] E. M. Ahmed, "Rewiev Hydrogel: Preparation, characterization, and applications," *Journal of Advanced Research*, (2013).

- [25] E. V. Vashuk, E. V. Vorobieva, I. I. Basalyga ve N. P. Krutko, "Water-absorbing properties of hydrogels based on polymeric complexes," *Mat Res Innovat*, no. 4, p. 350–352, (2001).
- [26] A. S. Hoffman, "Hydrogels for biomedical applications," *Advanced Drug Delivery Reviews*, cilt 64, pp. 18-23, (2012).
- [27] F. Ganji, V. S. Farahani ve V. E. Farahani, "Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review," *Iranian Polymer Journal*, cilt 5, no. 19, pp. 375-398, (2010).
- [28] F. Ullah ve diğerleri, "Review Classification, processing and application of hydrogels: A review," *Materials Science and Engineering: C*, cilt 57, pp. 414-433, (2015).
- [29] G. A. Paleos, "What are Hydrogels?," 2012. [Çevrimiçi]. Available: <http://www.pittsburghplastics.com/assets/files/What%20Are%20Hydrogels.pdf>. [Erişildi: 23 02 2019].
- [30] J. R. Padhi, Preparation and characterization of novel gelatin and carrageenan based hydrogels for topical delivery, Odisha, India.: National Institute of Technology, Rourkela, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [31] M. C. Koetting, J. T. Peters, S. D. Steichen ve N. A. Peppas, "Stimulus-responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications," *Materials science & engineering. R, Reports : a review journal*, cilt 93, pp. 1-49, 2015.
- [32] W. A. H. S. Laftah ve A. N. Ibrahim, "Polymer Hydrogels: A Review," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, no. 50, pp. 1475-1486, (2011).
- [33] P. Gupta, K. Vermani ve S. Garg, "Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery," *Drug Discovery Today*, cilt 7, no. 10, pp. 569-579, 2002.
- [34] A. Richter, G. Paschew, S. Klatt, J. Lienig, K. F. Arndt ve H. J. Adler, "Review on Hydrogel-based pH Sensors and Microsensors," *Sensors*, cilt 8, no. 1, pp. 561-581, 2008.
- [35] S. Ma, B. P. X. Yu ve F. Zhou, "Structural Hydrogels," *Polymer*, cilt 98, pp. 516-535, (2016).
- [36] J. Maitra ve V. K. Shukla, "Cross-linking in Hydrogels - A Review," *American Journal of Polymer Science*, cilt 4, pp. 25-31, 2014.
- [37] S. K. A. S. A. Gulrez ve G. O. Phillips, "Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications," %1 içinde *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering -From Analysis and*

Modeling to Technology Applications, Wrexham, United Kingdom, Intech, (2011), pp. 118-150.

- [38] T. Wan ve diğerleri, "Swelling behaviors and gel strength studies of wheat straw-composite superabsorbent," *Journal of Composite Materials*, cilt 48, no. 19, pp. 2341-2348, (2014).
- [39] N. H. Kim, T. H. Lee ve J. S. Choi, "Swelling Equilibria of Polymeric Hydrogels Containing Poly(acrylamidesodiumallylsulfonate-acrylic acid)," *Korean J Chem. Eng*, cilt 17, no. 5, pp. 534-540, 2000.
- [40] Y. Qiu ve K. Park, "Environment-sensitive hydrogels for drug delivery," *Advanced Drug Delivery Reviews*, cilt 53, pp. 321-339, (2001).
- [41] M. R. Saboktakin, "Acrylamide, synthesis and properties," %1 içinde *Advances in Chemistry Research*, New York, Nova Publishers, 2012, pp. 1-47.
- [42] M. J. Q. G. Caulfield ve D. H. Solomon, "Some Aspects of the Properties and Degradation of Polyacrylamides," *Chemical Reviews*, cilt 102, no. 9, pp. 3067-3083, 2002.
- [43] E. A. Smith ve F. W. Oehme, "Acrylamide and Polyacrylamide: A Review of Production, Use, Environmental Fate and Neurotoxicity," *Reviews on Environmental Health*, cilt 9, no. 4, pp. 215-228, 1991.
- [44] E. Bergmark, "Hemoglobin Adducts of Acrylamide and Acrylonitrile in Laboratory Workers, Smokers and Nonsmokers," *Chem. Res. Toxicol*, cilt 10, no. 1, pp. 78-84, (1997).
- [45] M. B. Hocking, K. A. Klimchuk ve S. Lowen, "Water-Soluble Acrylamide Copolymers. VI. Preparation and Characterization of Poly[N,N dimethylacrylamide-coacrylamide] and Control Polyacrylamides," *Journal of Polymer Science*, cilt 38, pp. 3128-3145, 2000.
- [46] L. Wu, J. Shen, H. Chen ve C. Gao, "CO₂ facilitated transport through an acrylamide and maleic anhydride copolymer membrane," *Desalination*, cilt 193, pp. 313-320, 2006.
- [47] W. F. Lee ve G. Y. Huang, "Poly(sulfobetaine)s and corresponding cationic polymers: Synthesis and dilute aqueous solution properties of poly(sulfobetaine)s derived from acrylamide-maleic anhydride copolymer," *Polymer*, cilt 37, no. 19, pp. 4389-4395, (1996).
- [48] T. M. Don ve H. R. Chen, "Modification of chitosan with maleic anhydride and synthesis of chitosan-g-(N-isopropylacrylamide)," *The Society of Chemical Engineers*, no. 1030, 2004.

- [49] M. Friedman, "Chemistry, Biochemistry, and Safety of Acrylamide. A Review," *J. Agric. Food Chem.*, cilt 51, no. 16, pp. 4504-4526, 2003.
- [50] H. R. Lin, "Solution polymerization of acrylamide using potassium persulfate as an initiator:kinetic studies,temperature and pH dependence," *Europen Journal Polymer*, cilt 37, pp. 1507-1510, 2001.
- [51] V. Aviyente, İ. Değirmenci, V. V. Speybroeck ve M. Waroquier, "DFT Study on the Propagation Kinetics of Free-Radical Polymerization of Alfa-Substituted Acrylates," *Macromolecules*, cilt 42, pp. 3033-3041, 2009.
- [52] M. Pulat, A. Kahraman, N. Tan ve M. Gümüşderelioğlu, "Sequential antibiotic and growth factor releasing chitosan-PAAm semi-IPN hydrogel as a novel wound dressing," *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, cilt 24, no. 7, pp. 807-819, (2013).
- [53] S. K. Bajpai ve S. J. Sonkusley, "Hydrogels for colon-specific oral drug delivery: synthesis and characterization," *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, cilt 38, no. 4, pp. 365-381, (2007).
- [54] S. K. Bajpai ve S. Johnson, "Poly(acrylamide-co-maleic acid) Hydrogels for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions, Part 1: Synthesis and Swelling Characterization," *Journal of Applied Polymer Science*, cilt 100, p. 2759 –2769, (2006).
- [55] J. Cheng, G. Shan ve P. Pan, "Temperature and pH-dependent swelling and copper (II) adsorption of poly (N-isoorpylacylamide) copolymer hydrogel," *The Royal Society of Chemistry*, cilt 5, pp. 62091-62100, (2015).
- [56] H. Kaşgöz, I. Aydın ve A.Kaşgöz, "The effect of PEG(400)DA crosslinking agent on swelling behaviour of acrylamide-maleic acid hydrogels," *Polymer Bulletin*, cilt 54, no. 6, p. 387–397, (2005).
- [57] H. Xi, L. Yang ve J. Chen, "Synthesis and Characterization of pH- and Temperature-sensitive Hydrogels of Poly (Styrenealt-Maleic Anhydride)-co-Pluronic for Drug Release," *Journal of Macromolecular Science,Part B*, cilt 52, pp. 1198-1211, (2013).
- [58] L. Zhaoa, Y. Xiong, M. Liu ve X. Qi, "Study on superabsorbent of maleic anhydride/ acrylamide semi-interpenetrated withpoly(vinyl alcohol)," *Polym. Adv. Technol.*, cilt 21, pp. 483-489, (2010).
- [59] G. Karakuş, "Bazı Maleik Anhidrit İçeren Kopolimerlerin Amin Yapılı İlaç Etken Maddeleri İle Türevlendirilmesi, Yapısal Karakterizasyonu ve Biyolojik Aktiviteleri," *Marmara Pharmaceutical Journal*, cilt 19, pp. 121-125, (2015).

- [60] B. C. Trivedi ve B. M. Culberston, "Maleic anhydride introduction," %1 içinde *Maleic anhydride*, New York, Springer, (1982), pp. 1-16.
- [61] B. M. Culberston, "Maleic anhydride uses in resins and polymers," *Catalysis Today*, cilt 1, pp. 609-629, (1987).
- [62] S. H. Kim, C. Y. Won ve C. C. Chu, "Synthesis and characterization of dextran-maleic acid based hydrogel," *Journal of Biomedical Materials Research*, cilt 46, no. 2, pp. 160-170, (1999).
- [63] M. R. Jain, C. Jain ve R. C. Jain, "Studies on Usage of Acrylamide Copolymers for Textile Effluent Treatment," *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 2536-2543, (2013).
- [64] J. Sirota, S. Plainfield ve I. J. Davis, "Hydrolysis of maleic anhydride". United States Patent: 3.733.292, 15 Mayıs (1973).
- [65] G. Demirel, G. Özçetin, E. Turan ve T. Çaykara, "pH/Temperature – Sensitive Imprinted Ionic Poly(N-tert-butylacrylamide-co-acrylamide/maleic acid) Hydrogels for Bovine Serum Albumin," *Macromolecular Bioscience*, cilt 5, pp. 1032-1037, (2005).
- [66] M. Ratzsch, "Alternating maleic anhydride copolymers," *Prog. Polym. Sci.*, cilt 13, pp. 277-337, (1988).
- [67] G. C. Chitanu, G. G. Bumbu, A. Carpov ve C. Vasile, "Analysis and Characterization of Maleic Anhydride Copolymers.II. Some Aspects of Thermo-oxidative Decomposition," *Int. J. Polym. Anal. Charact*, cilt 4, pp. 479-500, 1998.
- [68] G. C. Chitanu, G. G. Bumbu, A. Carpov, C. Vasile ve P. Poni, "Analysis and Characterization of maleic anhydride copolymers. II. Some aspects of thermo-oxidative decomposition," *Journal of Polymer Analysis and Characterization*, cilt 4, no. 6, pp. 479-500, 1998.
- [69] I. Popescu, D. M. Suflet, I. M. Pelin ve G. C. Chitanu, "Biomedical applications of maleic anhydride copolymers," *Rev. Roum. Chim.*, cilt 56, no. 3, pp. 173-188, (2011).
- [70] "Titrimetrik Yöntemler," [Çevrimiçi]. Available: <https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=11117>. [Erişildi: 21 02 2020].
- [71] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler ve S. R. Crouch, *Analitik kimya Temel Bilgiler-1*, Ankara: Bilim Yayınevi, 2007.
- [72] M. E. Bakanlığı, "Laboratuvar hizmetleri volumetrik analiz işlemleri," [Çevrimiçi]. Available: http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/

moduller/Vol%C3%BCmetrik%20Analiz%20%C4%B0%C5%9Flemleri.pdf. [Erişildi: 23 şubat 2019].

- [73] E. K. Dursun Saraydin ve O. Guven, “Acrylamide/Maleic Acid Hydrogels,” *Polymers for Advanced Technologies*, cilt 6, pp. 719-726, 1995.
- [74] R. Murugan, S. Mohan ve A. Bigotto, “FTIR and polarised raman spectra of acrylamide and polyacrylamide,” *Journal of the Korean Physical Society*, cilt 32, no. 4, pp. 505-512, 1998.
- [75] S. Abhijeet ve K. C. Basavaraju, “A simple potentiometric titration method for estimation of maleic anhydride.,” *Polymer Testing*, cilt 65, p. 369–373, 2017.
- [76] A. Tangri, “Polyacrylamide based hydrogels: synthesis, characterization and applications,” *International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences*, cilt 4, no. 4, pp. 951-959, (2014).
- [77] E. A. Murillo ve B. L. Lopez, “Effect of the maleic anhydride content on the structural, thermal, rheological and film properties of the n-butyl methacrylate–maleic anhydride copolymers,” *Progress in Organic Coatings*, cilt 78, pp. 96-102, (2015).
- [78] B. A. Brundha ve P. Pazhanisamy, “Synthesis and Swelling behavior of Poly(Ntert-amylacrylamide-co-Acrylamide/Maleic acid) Hydrogels,” *International Journal of ChemTech Research*, cilt 2, no. 4, pp. 2192-2197, (2010).
- [79] E. Karadağ, F. Topa, S. Kundakı ve . B. zm, “Novel composite sorbent AAM/MA hydrogels containing starch and kaolin for water sorption and dye uptake,” *Bull. Mater. Sci.*, cilt 37, no. 7, pp. 1637-1646, (2014).
- [80] V. Horkay, I. Tasaki ve P. ve Basser, “Osmotic Swelling of Polyacrylate Hydrogels in Physiological Salt Solutions,” *Biomacromolecules*, cilt 1, no. 1, pp. 84-90, 2000.
- [81] M. Mahkam ve L. Doostie, “The Relation Between Swelling Properties and Cross-Linking of Hydrogels Designed for Colon-Specific Drug Delivery,” *Drug Delivery*, cilt 12, no. 6, pp. 343-347, 2005.
- [82] M. Kunitz, “Synthesis and swelling of gelatin,” *The journal of general physiology*, pp. 289-312, 1928.
- [83] H. Hayrabolulu, M. şen, G. elik ve P. Kavaklı, “Synthesis of carboxylated locust bean gum hydrogels by ionizing radiation,” *Radiation Physics and Chemistry*, cilt 94, pp. 240-244, 2014.

- [84] A. Pourjavadi ve G. R. Mahdavinia, "Superabsorbency, pH-sensitivity and swelling kinetics of partially hydrolyzed chitosan-g-poly(acrylamide) hydrogels," *Turk J. Chem.*, cilt 30, pp. 595-608, 2006.
- [85] V. Mechtcherine ve diğerleri, "Testing superabsorbent polymer (SAP) sorption properties prior to implementation in concrete: results of a RILEM Round-Robin Test," *Materials and Structures*, cilt 51, no. 28, pp. 1-16, 2018.
- [86] Y. M. Mohan, K. P. Murthy, M. Raju, Reddy. ve M. Konduru, "Synthesis and Properties of Poly(AAm-KMA-MA) Hydrogels," *Journal of Macromolecular Science*, cilt 42, pp. 1227-1245, 2005.
- [87] D. Dadkhah, A. H. Navarchian, L. Aref ve N. Tavakoli, "Application of Taguchi Method to Investigate the Drug Release Behavior of Poly(Acrylamide-co-Maleic Acid)/Montmorillonite Nanocomposite Hydrogels," *Advances in Polymer Technology*, cilt 00, no. 0, pp. 21426 (1-9), (2014).
- [88] D. Saraydina, E. Karadag, Y. Çaldıran ve O. Güven, "Nicotine-selective radiation-induced poly(acrylamide/maleic acid) hydrogels," *Radiation Physics and Chemistry*, cilt 60, p. 203–210, (2001).
- [89] S. K. Bajpai, "Swelling–Deswelling Behavior of Poly(acrylamide-co-maleic)," *Journal of Applied Polymer Science*, cilt 80, p. 2782–2789, (2001).
- [90] S. Kiatkamjornwong, K. Mongkolsawat ve M. Sonsuk, "Synthesis and property characterization of cassava starch grafted poly(acrylamide-co-(maleic acid) superabsorbent via gama irradiation," *Polymer*, cilt 43, pp. 3915-3924, (2002).
- [91] K. J. Shea ve diğerleri, "Synthesis and Characterization of Highly Cross-Linked Polyacrylamides and Polymethacrylamides.," *Macromolecules*, cilt 23, no. 21, pp. 4497-4507, 1990.
- [92] S. İlic-Stojanovic, "Influence of monomer and crosslinker molar ratio on the swelling behaviour of thermosensitive hydrogels.," *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, cilt 18, no. 1, pp. 1-9, 2012.
- [93] G. Oscar ve diğerleri, "Preparation, Characterization And Application Of Poly(Hydroxyethyl Methacrylate -Co- Acrylamide) As Non Ionic Water-Soluble Polychelatogen," *Journal of the Chilean Chemical Society*, cilt 48, no. 1, pp. 41-48, (2003).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı :İlknur GÖLEN

Doğum tarihi ve yeri : 07/03/1979- Balıkesir

e-posta :ilknurgolen@gmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/FEF/Kimya Bölümü	2011
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/NEF/Kimya Öğretmenliği	2001
Lise	Balıkesir Lisesi	1993