

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İMİN BAĞI İÇEREN HİDROJELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bahar AYTEN

Kimya Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İMİN BAĞI İÇEREN HİDROJELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bahar AYTEN

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **27/06/2016**

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

Bahar AYTEN tarafından **Prof. Dr. İsmet KAYA** yönetiminde hazırlanan ve **27/06/2016** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan **"İmin Bağı İçeren Hidrojellerin Sentezi ve Karakterizasyonu"** başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. İsmet KAYA ……

Başkan

Prof. Dr. Mehmet DOĞAN ……

Üye

Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM ……

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:……

Bu tez çalışması, **ÇOMÜ BAP** tarafından **FYL-2015-463** numaralı projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Bahar AYTEN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince tezimin planlanıp yürütülmesinde bana yardım, tavsiye ve yönlendirmeler yapan, karşılaştığım problemlerin çözümünde desteğini ve tecrübelerini esirgemeyerek bana yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. İsmet KAYA' ya katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı yürütebilmem için ihtiyaç duyduğum imkanları sağlayan Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Sentez ve Analiz Laboratuvarına ve **FYL-2015-463** no'lu araştırma projeme kaynak sağlayan Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederim.

Araştırma süresince büyük yardımlarını gördüğüm Dr. Dilek BAHÇECİ ve çalışma arkadaşlarım Ruhiye Nilay TEZEL, Fatma Zehra YENER ve Esra KILAVUZ'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca manevi destek ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarıma katkıda bulunan tüm değerli hocalarıma, arkadaşlarıma, aileme teşekkür ederim.

Bahar AYTEN

Çanakkale, Haziran 2016

SİMGELER VE KISALTMALAR

2FHK	2-Fenilhidrokinon
2,7DHN	2,7Dihidroksinaftelen
P2FHK	Poli2-Fenilhidrokinon
P2,7DHN	Poli2,7- Dihidroksinaftelen
KG P2FHKJ0,1	Kitosan-0,1 mL Glutaraldehit- Poli2-Fenilhidrokinon Jel
KG P2FHKJ0,2	Kitosan-0,2 mL Glutaraldehit- Poli2-Fenilhidrokinon Jel
KG P2,7DHNJ0,1	Kitosan-0,1 mL Glutaraldehit-Poli2,7- Dihidroksinaftelen Jel
KG P2,7DHNJ0,2	Kitosan-0,2 mL Glutaraldehit-Poli2,7- Dihidroksinaftelen Jel
KTS-GLA0,1	Kitosan-0,1 mL Glutaraldehit Jel
KTS-GLA0,2	Kitosan-0,2 mL Glutaraldehit Jel
DMSO	Dimetilsülfoksit
KOH	Potasyum hidroksit
OP	Oksidatif Polikondenzasyon
TP	Template polimerizasyon
GLA	Glutaraldehit
KTS	Kitosan
FTIR	Frouier Dönüşümlü KızılÖtesi Spektroskopisi
TG	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
T_{on}	Bozunmaya başlama sıcaklığı
T_{50}	%50'sinin bozunduğu sıcaklık
T_{20}	%20'sinin bozunduğu sıcaklık
% Kalıntı	600 ^{o}C'deki kalıntı miktarı
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
CV	Döngüsel Voltametri
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi
NaOCl	Sodyum Hipoklorit
$NaNO_2$	Sodyum Nitrit
HCl	Hidroklorik asit

Hac	Asetik asit çözeltisi
E_{ox}	Yükseltgenme Potansiyeli
E_{red}	İndirgenme Potansiyeli
E_{HOMO}	En yüksek enerjili dolu molekül orbital
E_{LUMO}	En düşük enerjili boş molekül orbital
E'_g	Elektrokimyasal bant boşluğu
M_n	Sayıca ortalama mol kütlesi ($gmol^{-1}$)
M_w	Ağırlıkça ortalama mol kütlesi ($gmol^{-1}$)
PDI	Polidisperslik indeksi
^{1}H-NMR	Proton 1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

ÖZET

İMİN BAĞI İÇEREN HİDROJELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bahar AYTEN
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA
27/06/2016, 43

Sunulan tez çalışmasında 2FHK ve 2,7DHN bileşiklerinin asidik çözeltide kitosan template varlığında oksidatif polimerleşmesi ve aynı zamanda kitosanın glutaraldehit ile çapraz bağlanmasıyla oluşan hidrojellerin sentezi ve karakterizasyonu incelendi.

Reaksiyon ortamında kitosan template olarak hava ise oksidant olarak kullanıldı. Kitosan template içerisinde polimerleşen dihidroksi polimerleri ile kitosan hidrojen bağı ile çapraz bağlandı. Artan çapraz bağlanma ile viskozitenin arttığı gözlendi. Değişik oranlarda glutaraldehit çapraz bağlayıcısı da kitosan ve glutaraldehit arasında imin bağı oluşturmak için çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı. Kitosan hem hidrojen bağı hemde kovalent bağlarla çapraz bağlanarak hidrojel sentezlendi. Sentezlenen hidrojellerin karakterizasyonu FT-IR, TG, SEM, CV analizleri ile yapılmıştır. Sentezlenen tüm hidrojellerin şişme davranışları süreye göre incelendi.

Dihidroksi bileşiklerinin asidik kitosan çözeltisi içinde polimerleştiğini karakterize etmek için kitosan $NaNO_2$/HCl kullanılarak depolimerize edildi ve hidroksi polimeri reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Ayrıca dihidroksi bileşikleri alkali ortamda NaOCl kullanılarak polimerleştirildi ve iki yöntemle elde edilen hidroksi polimerlerinin FT-IR, UV-Vis, ^{1}H NMR ve GPC analizleri yapılarak sonuçlar karşılaştırıldı.

Anahtar sözcükler: Hidrojel, İmin Bağı, Oksidatif Polimerizasyon, Kitosan, Aromatik Dihidroksi Bileşikleri, Glutaraldehit.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROGELS CONTAINING IMINE BONDING

Bahar AYTEN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Master of Science Thesis in Chemistry

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

27/06/2016, 43

In this study, synthesis and characterization of oxidative polymerization of 2FHK and 2,7DHN compounds in acidic solution with chitosan template and at the same time crosslinking chitosan with glutaraldehyde were studied.

Chitosan (CTS) and air were used as template and oxidant, respecticely, in the reaction medium. Dihydroxy polymers were crosslinked with chitosan via hydrogen bond in the reaction medium. The increase of viscosity of reaction medium was observed with increasing crosslinking. Glutaraldehyde (GLA) was used in varying proportions in the reaction medium for forming of C=N (imine) bonding between CTS and GLA. Hydrogel containing both hydrogen and imine bondswas synthesized. Characterizations of synthesized hydrogel were determined by FT-IR, TG, CV, SEM. According to time, swelling ratio of hydrogel was investigated with water.

To characterize the polymerized dihydroxide compounds in acidic CTS solution was used $NaNO_2$/HCl for degradation of CTS and precipation of polymer. At the same time, aromatic dihyroxy compound was polymerized by oxidative polycondensation by NaOCl as oxidant in alkaline medium. The polymer obtained via two methods was characterized with FT-IR, UV-Vis, 1H NMR and GPC analysis.

Key Words: Hydrogel, İmine Bond, Oxidative Polycondensation, Chitosan, Aromatic Dihydroxy Compound, Glutaraldehyde.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAV SONUÇ FORMU ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vii
ABSTRACT viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 3
2.1. Kitosan 3
2.2. Kitosan-Glutaraldehit Çapraz Bağlanma Reaksiyonu 3
2.3. Oksidatif Polimerizasyon 4
2.4. Template Polimerizasyon 5
BÖLÜM 3
MATERYAL VE METOT 12
3.1. Materyaller 12
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar 12
3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Teknikleri 12
3.2. Yöntem 13
3.2.1. Saf Kitosan Hidrojellerin Sentezi 13
3.2.2. P2FHK İçeren Kitosan Hidrojellerin Sentezi 14
3.2.3. P2,7DHN İçeren Kitosan Hidrojellerin Sentezi 16
3.2.4. 2FHK'nin Oksidatif Polimerizayonu 16
3.2.5. 2,7DHN'nin Oksidatif Polimerizayonu 17
3.2.6. P2FHK Polimerinin Kitosan Templateden Ayrılması 18
3.2.7. P2,7DHN Polimerinin Kitosan Templateden Ayrılması. 18
BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 19
4.1. OP ve TP Yöntemleriyle Polimerleşen P2FHK ve P2,7DHN'nin FTIR, UV-Vis, ^{1}H-NMR ve GPC Bulgularının Karşılaştırması 19
4.1.1. P2FHK'nin FTIR Spektrumları. 19

4.1.2. P2,7DHN'nin FTIR Spektrumları. 19
4.1.3. P2FHK'nin UV-Vis Spektrumları. 20
4.1.4. P2,7DHN'nin UV-Vis Spektrumları. 21
4.1.5. P2FHK'nin ^{1}H-NMR Spektrumları. 22
4.1.6. P2,7DHN'nin 1H-NMR Spektrumları.. 22
4.1.7. P2FHK'nin GPC Analiz Sonuçları 23
4.1.8. P2,7DHN'nin GPC Analiz Sonuçları.. 25
4.2. Sentezlenen Hidrojellerin FTIR, TG, DTA, DTG, SEM, CV ve Şişme Davranışı Bulgularının Karşılaştırılması 26
4.2.1. Sentezlenen Jellerin FTIR Spektrumları 26
4.2.2. Sentezlenen Jellerin TG, DTG ve DTA Analizleri 28
4.2.3. Sentezlenen Jellerin SEM Görüntüleri 33
4.2.4. Sentezlenen Jellerin Elektrokimyasal Davranışları 37
4.2.5. Sentezlenen Jellerin Şişme Davranışları 39
BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER 41
KAYNAKLAR 42
ÖZGEÇMİŞ I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Kitosan'ın kimyasal yapısı 3
Şekil 2.2. Kitosan ve glutaraldehit arasındaki çapraz bağlanma 4
Şekil 2.3. Oksidatif polimerizasyonla oligofenol oluşum tepkimesi 4
Şekil 2.4. Tip 1 template polimerizasyonun şematik gösterimi 5
Şekil 2.5. Tip 2 template polimerizasyonun şematik gösterimi 6
Şekil 2.6. Kitosan template kullanarak hidrokinonun oksidatif polimerizasyonu ve polihidrokinon ve kitosan arasındaki hidrojen bağı oluşumu 7
Şekil 2.7. Sentezlenen jelin, kitosanın ve polihidrokinonun FT-IR spektrumu 7
Şekil 2.8. Sentezlenen jelin CV diagramı 8
Şekil 2.9. Kitosan ve glutaraldehit arasında Schiff bazı oluşumu, hidrokinonun oksidatif polimerizasyonu, kitosan ve polihidrokinon arasında hidrojen bağı oluşumu 9
Şekil 2.10. Reaksiyonun şematik gösterimi 10
Şekil 2.11. Üç boyutlu bağlanmanın şematik gösterimi ve SEM görüntüsü 11
Şekil 3.1. Saf kitosan hidrojellerin sentezi 14
Şekil 3.2. Sentezde kullanılan düzenek ve gerçekleşen reaksiyon 15
Şekil 3.3. KG P2FHK0,1 ve KG P2FHK0,2 hidrojellerinin sentezi 15
Şekil 3.4. KG P2,7DHN0,1 ve KG P2,7DHN0,2 hidrojellerinin sentezi 16
Şekil 3.5. P2FHK polimerinin sentezi 17
Şekil 3.6. P2,7DHN polimerinin sentezi 17
Şekil 3.7. Kitosanın depolimerizasyon mekanizması 18
Şekil 4.1. OP ve TP yöntemleri ile polimerleşen P2FHK'nin FTIR spektrumları 19
Şekil 4.2. OP ve TP yöntemleri ile polimerleşen P2,7DHN'nin FTIR spektrumları 20
Şekil 4.3. OP ve TP yöntemleri ile polimerleşen P2FHK'nin UV-Vis spektrumları 21
Şekil 4.4. OP ve TP yöntemleri ile polimerleşen P2,7DHN'nin UV-Vis spektrumları 21
Şekil 4.5. OP ve TP yöntemleri ile polimerleşen P2FHK'nin ^{1}H-NMR spektrumları 22
Şekil 4.6. OP ve TP yöntemleri ile polimerleşen P2,7DHN'nin ^{1}H-NMR spektrumları 23
Şekil 4.7. OP ile polimerleşen P2FHK'nin GPC grafiği 24
Şekil 4.8. TP ile polimerleşen P2FHK'nin GPC grafiği 24
Şekil 4.9. OP ile polimerleşen P2,7DHN'nin GPC grafiği 25
Şekil 4.10. TP ile polimerleşen P2,7DHN'nin GPC grafiği 26
Şekil 4.11. Kitosan, GLA ile çapraz bağlanmış kitosan ve KG P2FHKJ'nin FTIR spektrumları 27

Şekil 4.12. Kitosan, GLA ile çapraz bağlanmış kitosan ve KG P2,7DHNJ'nin FTIR spektrumları 27
Şekil 4.13. Kitosanın TG, DTG ve DTA termogramları 29
Şekil 4.14. KTS-GLA0,1 hidrojelinin TG, DTG ve DTA termogramları 30
Şekil 4.15. KTS-GLA0,2 hidrojelinin TG, DTG ve DTA termogramları 30
Şekil 4.16. KG P2FHKJ0,1 hidrojelinin TG, DTG ve DTA termogramları 31
Şekil 4.17. KG P2FHKJ0,2 hidrojelinin TG, DTG ve DTA termogramları..... 31
Şekil 4.18. KG P2,7DHNJ0,1 hidrojelinin TG, DTG ve DTA termogramları 32
Şekil 4.19. KGP2,7DHNJ0,1 hidrojelinin TG, DTG ve DTA termogramları 32
Şekil 4.20. Kitosanın ve sentezlenen jellerin % kalıntı değerlerinin kıyaslamalı grafiği 33
Şekil 4.21. KTS-GLA0,1 ve KTS-GLA0,2 hidrojellerinin 50, 75 ve 150x büyütmede SEM görüntüleri 34
Şekil 4.22. KG P2FHKJ0,1 ve KG P2FHKJ0,2 hidrojellerinin 50, 75 ve 150x büyütmede SEM görüntüleri 35
Şekil 4.23. KG P2,7DHNJ0,1 ve KG P2,7DHNJ0,2 hidrojellerinin 50, 75 ve 150x büyütmede SEM görüntüleri 36
Şekil 4.24. OP P2FHK ve KG P2FHKJ'nin farklı tarama hızında voltamogramları 38
Şekil 4.25. OP P2,7DHN ve KG P2,7DHNJ'nin farklı tarama hızında voltamogramları ... 39
Şekil 4.26. Hazırlanan jellerin zamana bağlı şişme davranışları 40

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. OP ve TP yöntemleri ile polimerleşen P2FHK polimerinin Mn, Mw ve PDI değerleri 24
Çizelge 4.2. OP ve TP yöntemleri ile polimerleşen P2,7DHN polimerinin Mn, Mw ve PDI değerleri 25
Çizelge 4.3. Sentezlenen jellerin T_{on}, T_{max}, T_{50}, T_{20} ve % kalıntı değerleri 29
Çizelge 4.4. Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal analiz sonuçları 37

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Teknoloji alanındaki gelişmelerle birlikte performansı yüksek, uyarılara hızlı cevap veren ve doğal kaynaklı malzemelere duyulan ihtiyaç artmaktadır. Polimerler son zamanlarda akıllı malzeme oluşturmada çokça çalışılan bir konu olup özellikle doğal polimerle sentezlenen ve hidrojel olarak isimlendirilen türleri ön plana çıkmaktadır.

Polimer, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür. Monomer adı verilen küçük moleküller uygun koşullarda polimerleşme tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşürler. Polimerleşme tepkimesinde farklı yapıda zincirler oluşur. Bu zincir biçimleri polimer özelliklerini etkiler. Polimerler, polimerleşme tepkimesine ya da elde edilme tekniğine göre doğrusal ve dallanmış yapıda olduğu gibi çapraz bağlı ağ yapıda da olabilmektedir. Doğrusal ve dallanmış polimerler uygun çözücüde çözünürken çapraz bağlı polimerler güçlü kovalant bağlarla bağlı oldukları için çözünmezler (Saçak, 1998).

Jel olarak isimlendirilen bu çapraz bağlı polimerler sıvı ortamda şişer. Eğer ortam su ise hidrojel adını alırlar. Hidrojellerin çapraz bağ yapısı Hidrojen bağları, kovalent bağlar, iyonik etkileşimler ve ya Van Der Waals kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir. Hidrojelin su absorblama yeteneği polimerik zincire tutturulan hidrofilik gruplar nedeniyle artar. Ağ yapılı çapraz bağlanma çözünme direncini arttırır (Ahmed, 2015).

Son zamanlarda, doğal hidrojeller sentetik hidrojellerle yer değiştirmiştir. Bu çalışmada doğal bir polimer olan kitosan kullanılmıştır. Canlılara karşı toksik özelliğinin olmaması, biyolojik olarak parçalanabilirliği, biyouyumluluğu, kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından diğer biyopolimerlere göre üstün özellikler göstermesi nedeniyle tercih edilmiştir.

Oligofenoller ve türevleri konjuge bağlar ve aktif hidroksil grupları içerir. Paramagnetizm, yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücrelerde kullanım ve yüksek enerji etkilerine dayanıklılık gibi özelliklere sahiptirler. Ayrıca bazı türleri biyolojik aktiftirler ve onlar yüksek antimikrobiyal özellikler gösterirler. Oligofenoller genellikle alkali ortamda H_2O_2 veya NaOCl varlığında, enzimatik yöntemlerle veya güçlü Lewis asitleri varlığında sentezlenebilirler (Doğan ve ark, 2015). Bu çalışmada geleneksel yöntemlerden farklı olarak –OH grubu içeren monomerler kitosan template varlığında asidik çözelti içerisinde havanın oksidant olarak kullanılmasıyla polimerleştirilmiştir.

Kitosanın zayıf mekanik özellikleri nedeniyle kitosan üzerinde kimyasal ve fiziksel modifikasyonlar gerçekleşir. Modifikasyonlar çapraz bağlayıcı ajanlarla gerçekleştirilir. En yaygın kullanılan çapraz bağlayıcı ajan glutaraldehittir (Ngah ve ark., 2008).

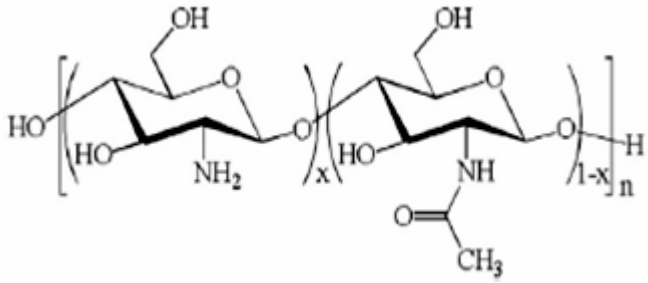
Yukarıda anlatılan bilgiler doğrultusunda, yapılan bu çalışmada;

I. 2FHK ve 2,7DHN kitosan template varlığında asidik ortamda havanın oksidant olarak kullanılmasıyla polimerleşerek Kitosan ve polimerler arasında hidrojen bağı oluşturuldu.
II. Hazırlanan jellere glutaraldehit ilave edilerek kitosanın $–NH_2$ grubu ile glutaraldehitin –CHO grubu arasında C=N (imin bağı) oluşumuyla kovalant çapraz bağlanma sağlandı.
III. Jeller karakterize edildi ve şişme dereceleri incelendi.
IV. 2FHK ve 2,7DHN bileşikleri alkali ortamda NaOCl kullanılarak oksidatif polimerleştirildi. Polimerler FT-IR, GPC, ^{1}H NMR ve UV-Vis spektrometre ile karakterize edildi.
V. İlk çalışmada hazırlanan jeller $NaNO_2$ ve HCl ile muamele edilerek kitosanın parçalanıp çözünmesi sağlandı ve çözünmeyip kalan P2FHK ve P2,7DHN ortamdan ayırıldı. Polimerler FT-IR, GPC, ^{1}H NMR ve UV-Vis spektrometre ile karakterize edildi ve üçüncü çalışmadaki polimerle ile karşılaştırıldı.

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Kitosan

Kitosan *B*-(1-4) bağlı N-asetil-D-Glukozamin ve D-Glukozaminden oluşan polisakkarittir. Kitinin deasetilasyonu sonucu elde edilir. Kitosanın kimyasal yapısı Şekil 2.1'de verildi.



Şekil 2.1. Kitosanın kimyasal yapısı

Kitosan içerdiği $–NH_2$ ve OH grupları sayesinde modifiye edilebilir. Bu gruplar diğer bileşiklerle reaksiyon oluşturmasını sağlar.

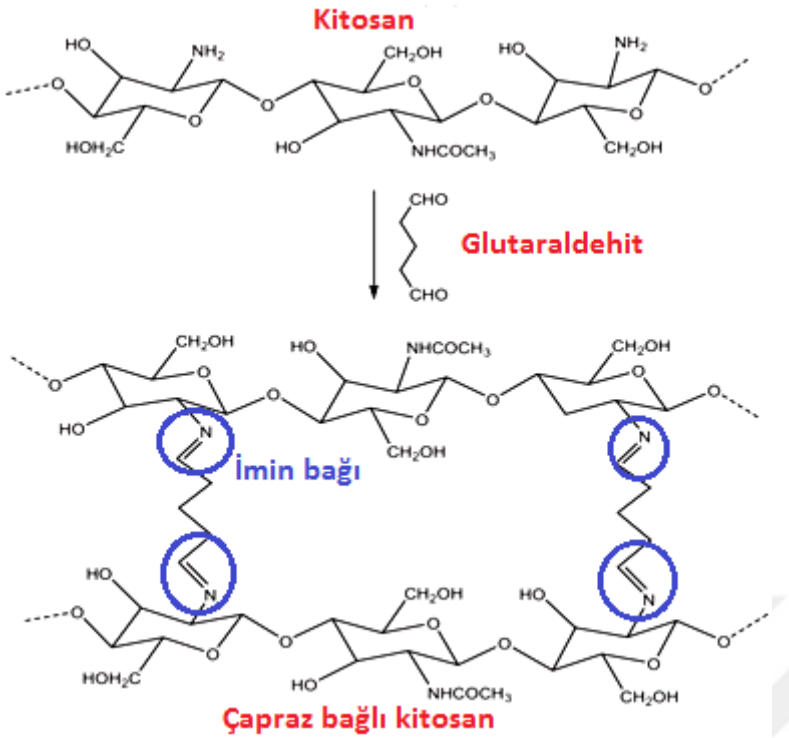
Kitosan polikatyonik, nontoksik, biyobozunur ve antibakteriyel özellikleri nedeniyle kullanışlıdır fakat zayıf mekanik özellikleri nedeniyle kimyasal ve fiziksel modifikasyonlar gerektirir. Bu modifikasyonlar jel oluşumu ve porlu yapı sağlar. Kimyasal modifikasyonlar sayesinde kitosan çapraz bağlayıcı kimyasallarla kovalent bağlar oluşturur. Kimyasal çapraz bağlanma kitosanın özelliklerini değiştirir. Aside, alkaliye ve diğer kimyasallara dayanımını arttırır. En yaygın kullanılan çapraz bağlayıcı kimyasallar glutaraldehit, epiklorohidrin ve etilenglikoldiglisidileterdir.

Deasetile kitosan sadece güçlü asetik asit çözeltisinde çözünür (Varum ve ark, 1994).

2.2. Kitosan-Glutaraldehit Çapraz Bağlanma Reaksiyonu

Bir glutaraldehit molekülü ve iki Kitosan birimi arasında Shiff bazı oluşumuyla çapraz bağlanma sağlanır.

Shiff bazı oluşumu karbonil bileşikleri ile amin gruplarının kondenzayon reaksiyonu ile gerçekleşir. Oluşan bağa imin bağı (C=N) adı verilir (Baldino ve ark., 2015). Şekil 2.2'de kitosan ve glutaraldehit arasındaki çapraz bağlanma verildi.

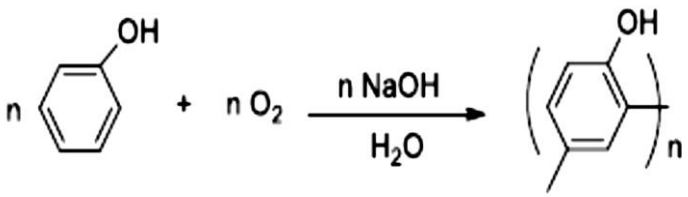


Şekil 2.2. Kitosan ve glutaraldehit arasındaki çapraz bağlanma

2.3. Oksidatif Polimerizasyon

Yapısında –OH grubu ve –NH_2, -CHO, -COOH gibi aktif fonksiyonel gruplar içeren bileşiklerin NaOCl, H_2O_2 veya hava gibi oksidantların varlığında alkali ortamda polimerleşmesidir (Kaya İ., ve ark., 2002, Kaya İ., ve ark. 2006, Doğan F., ve ark. 2011). Şekil 2.3'de fenolün okdidatif polimerizasyon reaksiyonu verildi.

Fenoller ve aromatik aminler aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden, aromatik hidrokarbonlardan daha kolay oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuna katılırlar. Fenoldeki O-H bağı, aromatik C-H bağından daha az enerjili ve polaritesi daha fazladır. Bu nedenle fenollerdeki O-H bağının, yükseltgenlerin etkisiyle homolitik parçalanması daha kolay olmaktadır (Yetgin, 2014).



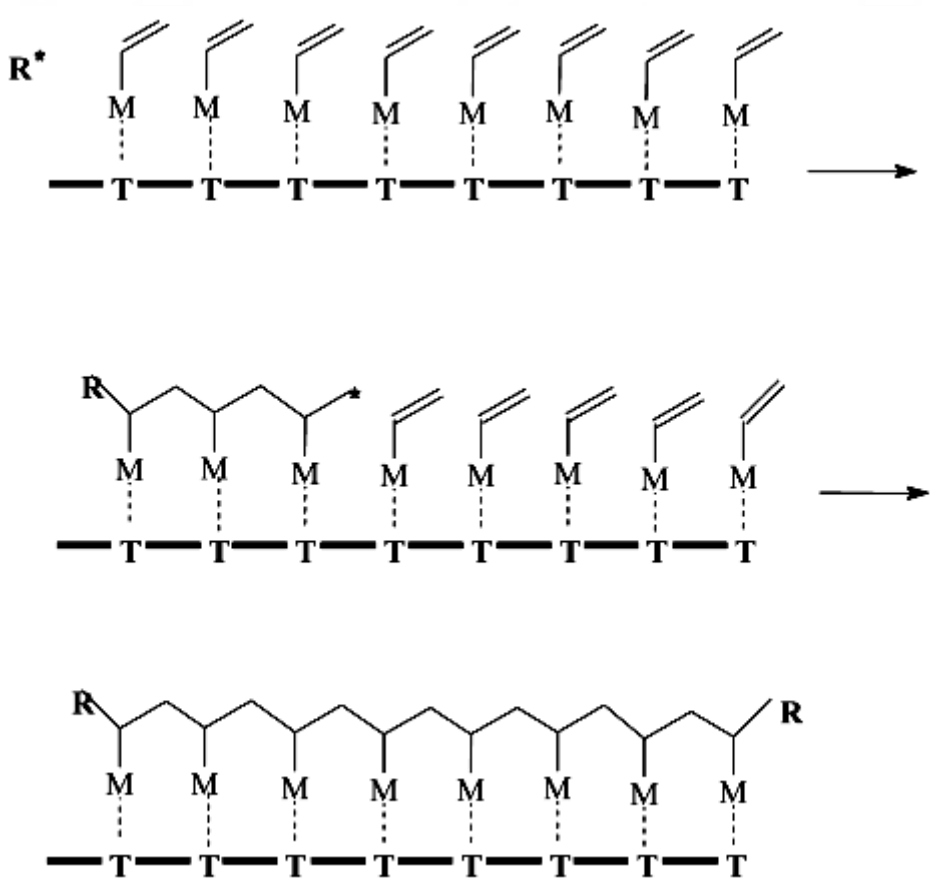
Şekil 2.3. Oksidatif polimerizasyonla oligofenol oluşum tepkimesi

2.4. Template Polimerizasyon

Template yada matris polimerizasyon monomer birimlerinin polimerizasyonunun önceden oluşturulmuş makromolekül (template) tarafından düzenlendiği bir proses olarak tanımlanır. Sistemde monomer ve template aynı çözücüde çözünürdür. Monomer birimlerinin organizasyonu hidrojen bağı, elektrostatik etkileşim veya kovalent bağlarla sağlanır.

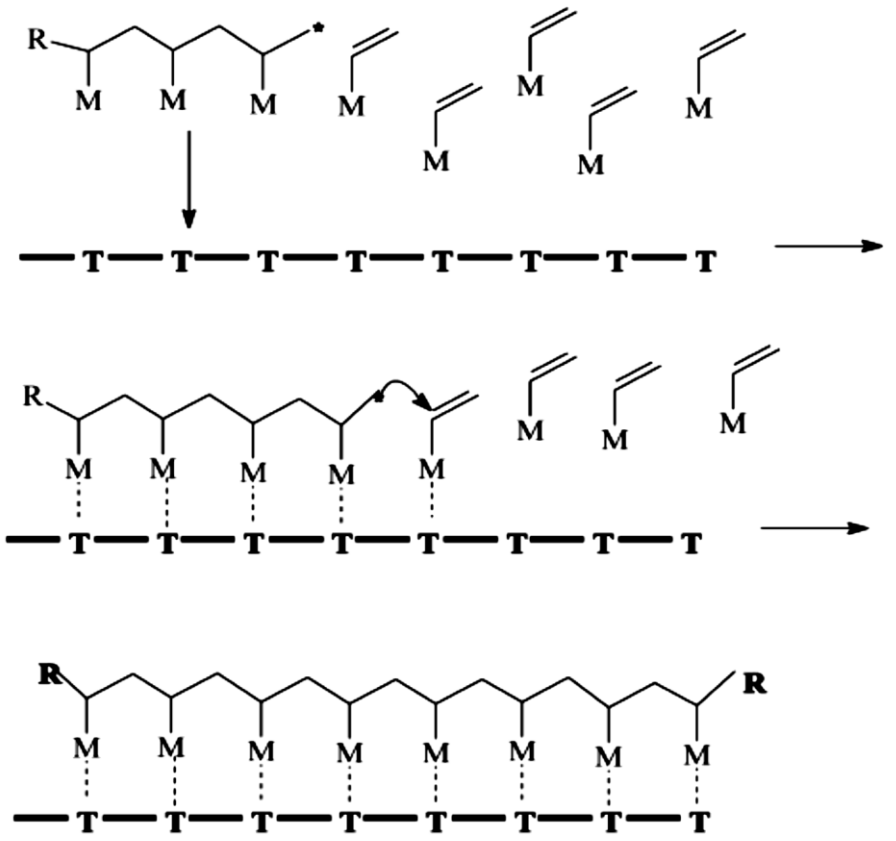
Template polimerizasyon genellikle iki şekilde ilerler. Tip 1 (zip makanizma) veya Tip 2 (pick up mekanizma). Bu mekanizmaların şematik gösterimi Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'de verildi

Tip 1 mekanizmada monomer birimleri matriks ile güçlü etkileşimlerle bağlanır.



Şekil 2.4. Tip 1 template polimerizasyonun şematik gösterimi

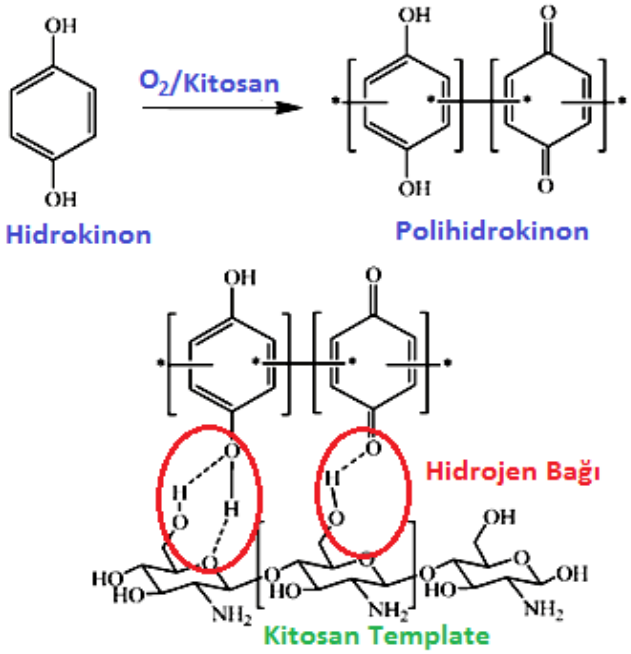
Tip 2'de monomer reaksiyon başladığında serbesttir ve templatenin dışında polimerizasyon başlar. Büyüyen zincirler önemli bir uzunluğa ulaştığında template ile bağlanır ve çevreleyen çözeltiden monomer birimlerinin eklenmesiyle kalıp boyunca ilerler.



Şekil 2.5. Tip 2 template polimerizasyonun şematik gösterimi

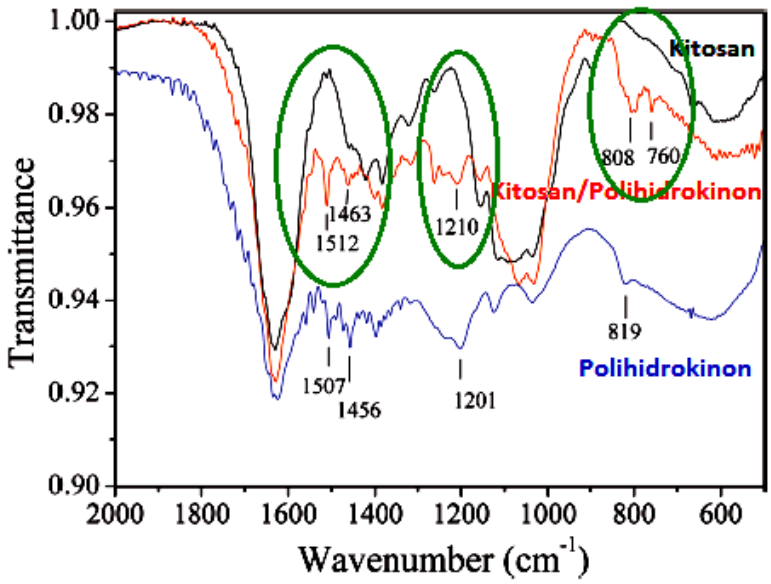
Bu iki mekanizma reaksiyon kinetiği ile ayırt edilebilir. Tip 1 mekanizma için reaksiyon hızı artan template konsantrasyonuyla template/monomer molar oranı 1 olana kadar artar. Bu noktanın ötesinde artan template konsantrasyonuyla azalır. Tip 2 mekanizma için reaksiyon hızı ilk başta artan template konsantrasyonuyla artar. Template/monomer molar oranı kritik değere geldiğinde durur (Polowinski, 2002).

Yapılan bir çalışmada (He ve ark., 2011) Kitosan template olarak kullanılmış ve hidrokinon bileşiği asidik kitosan çözeltisi içinde hava oksijeni varlığında polimerleştirilmiştir ve redoks hidrojel elde edilmiştir. Polimerleşme reaksiyonuyla oluşan polimer zinciri kitosana hidrojen bağlarıyla bağlanarak jel oluşmuştur. Şekil 2.6'da kitosan template kullanılarak hidrokinonun oksidatif polimerizasyonu ve polihidrokinon ve kitosan arasındaki hidrojen bağı oluşumu gösterilmiştir. Kitosan ve polihidrokinon arasındaki bağlanmanın Tip 2 mekanizmaya göre olduğu belirlenmiştir.



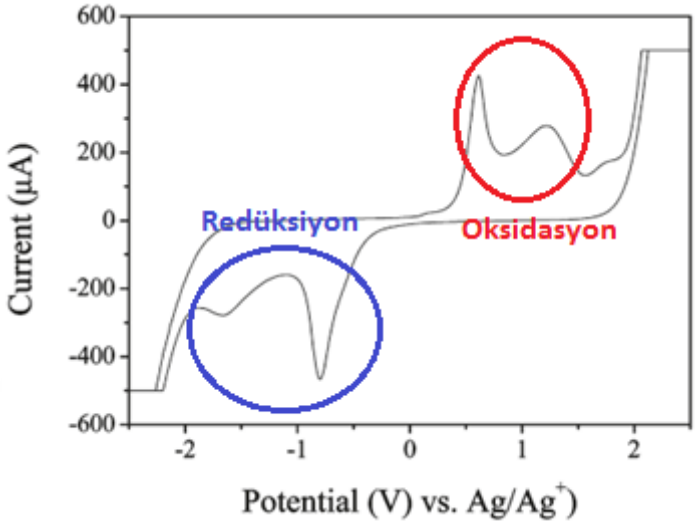
Şekil 2.6. Kitosan template kullanılarak hidrokinonun oksidatif polimerizasyonu ve polihidrokinon ve kitosan arasındaki hidrojen bağı oluşumu

Şekil 2.7'de sentezlenen jelin, kitosanın ve polihidroksikinonun FT-IR spektrumu verilmiştir. FTIR spektrumu ile polimerleşme ve jel oluşumu doğrulanmıştır. Kitosana ilave olarak jelde 1512 ve 1463 $cm^{-1'}$ de gözlenen ve aromatik halkaya ait C=C pikleri, 1210 $cm^{-1'}$ de OH gruplarına ait pik, 808 ve 760 $cm^{-1'}$ de aromatik halkaya ait C-H pikleri hidrokinonun kitosan template içinde polimerleştiğini doğrulamıştır.



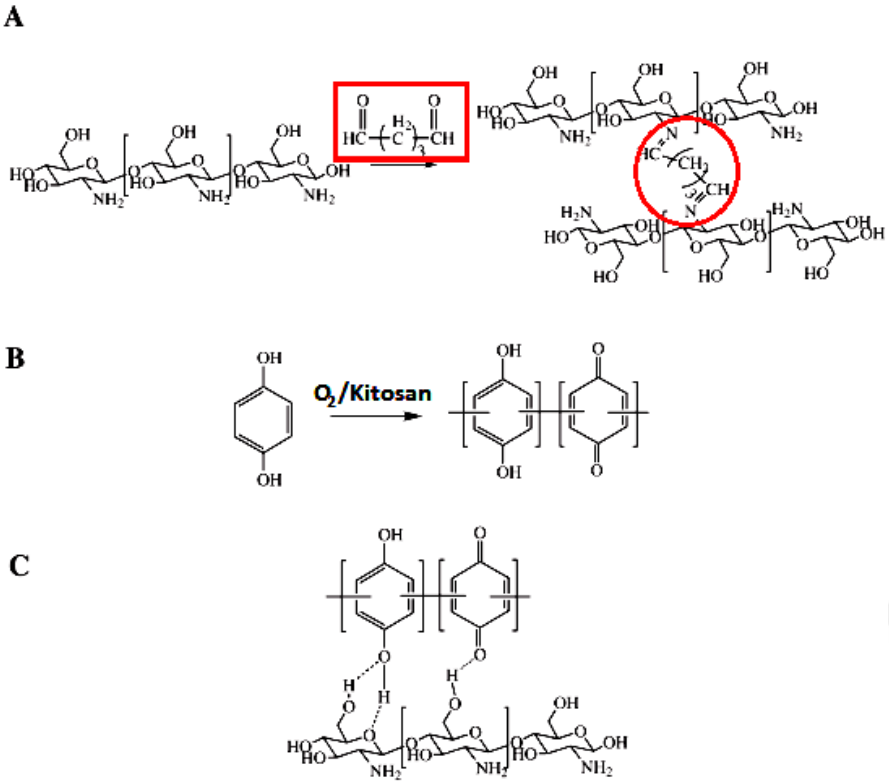
Şekil 2.7. Sentezlenen jelin, kitosanın ve polihidrokinonun FTIR spektrumu

Şekil 2.8'de sentezlenen jelin CV diyagramı verilmiştir. Yapılan elektrokimyasal testte jelin alkali ortamda sentezlenen polihidrokinonunkine benzer iki oksidasyon ve iki redüksiyon piki içerdiği ve sonuç olarak redoks aktif olduğu bulunmuştur.



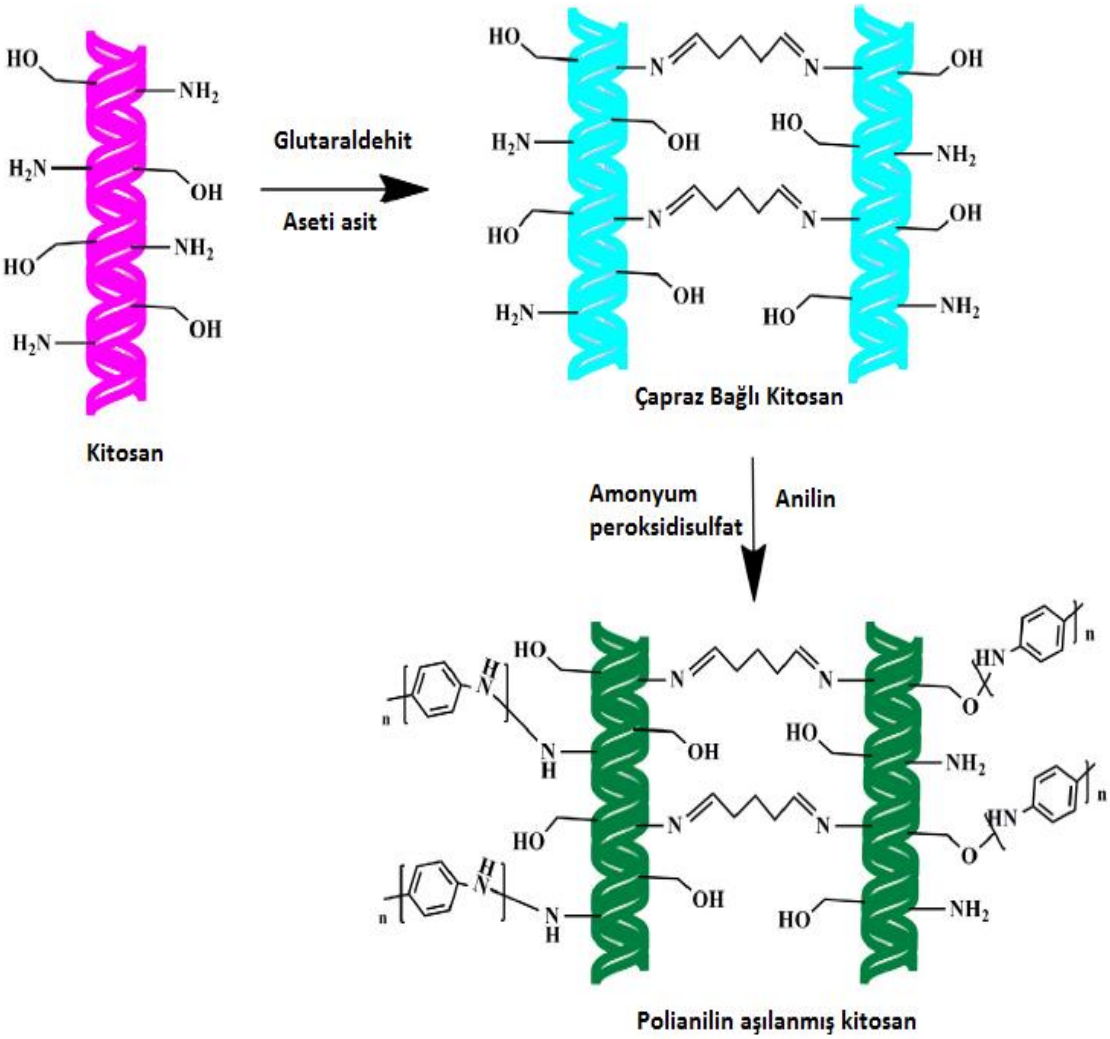
Şekil 2.8.Sentezlenen jelin CV diyagramı

He ve ark. (2013) yaptıkları bir diğer çalışmada ise yukarıdaki çalışmaya benzer bir çalışmayla redoks aktif film hazırlamışlardır. Yine hidrokinon kitosan template varlığında polimerleştirilmiş ve film tabakalarını oluşturmak için çapraz bağlayıcı glutaraldehit kullanılmıştır. Şekil 2.10'da kitosan ve glutaraldehit arasında Schiff bazı oluşumu, hidrokinonun oksidatif polimerizasyonu, kitosan ve polihidrokinon arasında hidrojen bağ oluşumu verilmiştir. Sonuç olarak, hazırlanan filmin redoks aktif olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.9. Kitosan ve glutaraldehit arasında Schiff bazı oluşumu(A), hidrokinonun oksidatif polimerizasyonu(B), kitosan ve polihidrokinon arasında hidrojen bağ oluşumu (C)

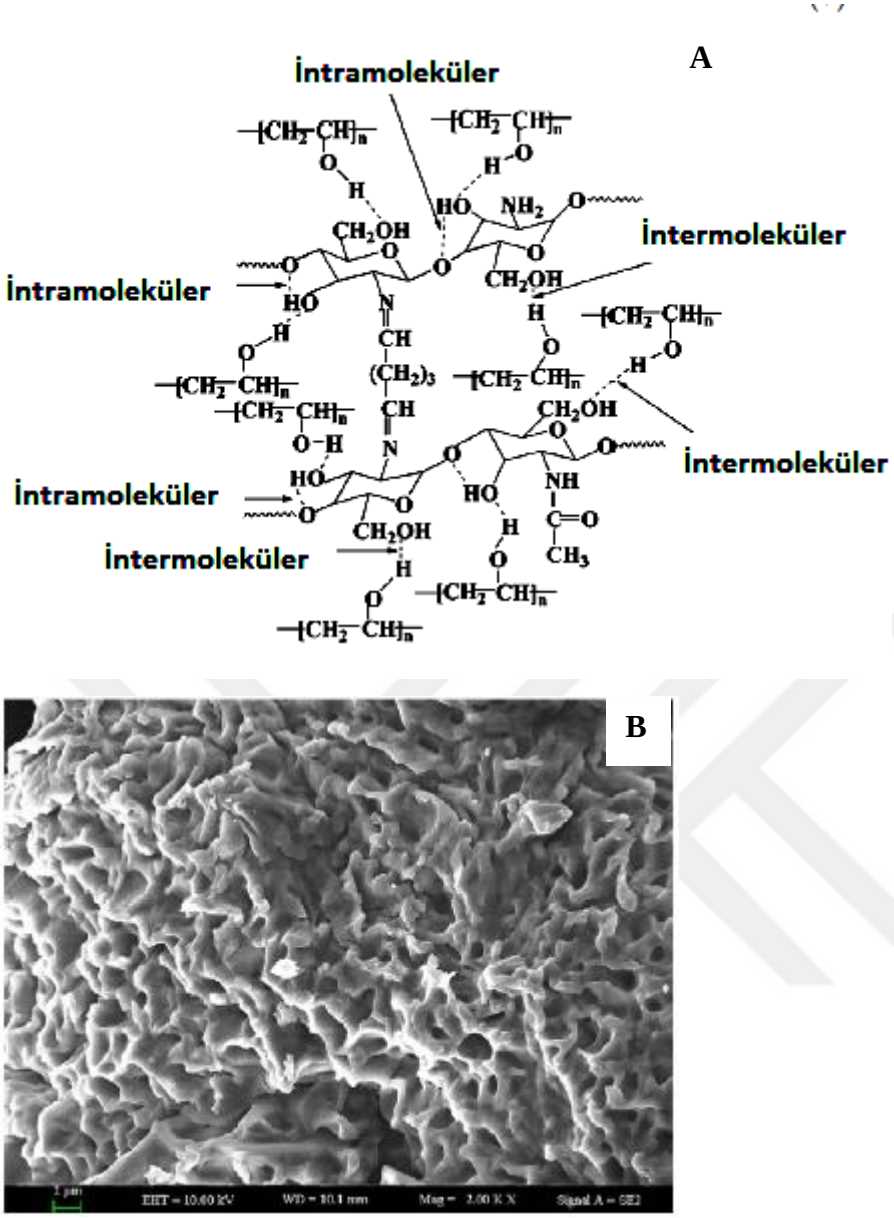
Karthick ve ark. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada kitosan ve glutaraldehit arasında çapraz bağ oluşturulmuş daha sonra içerisine anilin ve anilinin oksidatif polimerleşmesini sağlayan amonyum peroksidisulfat ilave edilerek polianilin aşılı kitosan sentezlenmiştir. Şekil 2.10'da reaksiyonun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.10. Reaksiyonun şematik gösterimi

Sonuç olarak yapılan çalışmada polianilin aşılanmış kitosanın sulu çözeltide Cd (II) ve Pb (II) iyonlarını uzaklaştırmak için iyi bir adsorban olduğu tespit edilmiştir.

Wang ve ark. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada kitosan polivinil alkol ve glutaraldehit ile çapraz bağlanarak intermoleküler ve intramoleküler bağlanmayla üç boyutlu ağ yapı oluşturulmuş ve hazırlanan hidrojelin Hg(II) adsorbsiyonu için duyarlı olduğu bulunmuştur. Şekil 2.10'da üç boyutlu bağlanmanın şematik gösterimi ve SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.11. Üç boyutlu bağlanmanın şematik gösterimi (A) ve SEM görüntüsü (B)

BÖLÜM 3
MATERYAL VE METOT

3.1. Materyaller

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Hidrojellerin sentezinde template olarak kullanılan kitosan, çapraz bağlayıcı glutaraldehit, kitosan çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan asetik asit Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Monomer olarak kullanılan 2,7-dihidroksinaftelen, 2-fenilhidrokinon da Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Oksidatif polimerizasyon sentezinde yükseltgen olarak kullanılan %30'luk sodyum hipoklorit çözeltisi, Paksoy firmasından temin edildi. Kullanılan diğer kimyasallar KOH, $NaNO_2$, HCl, DMSO Merck firmasından, CV ölçümlerinde kullanılan ($TBAPF_6$) Fluka firmasından temin edildi.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Teknikleri

Sentez işlemleri esnasında hassas tartımlar için AND GF600 markalı elektronik terazi, karıştırma ve ısıtma işlemleri için IKA markalı manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanıldı. Bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan cam malzemeler ve sentezlenen bileşiklerin ve kimyasal maddelerin kurutulmasında Memmert marka Etüv ve J.P. Selecta markalı vakum etüvü kullanıldı. Tüm bu malzemeler Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Sentez ve Analiz Laboratuarı'ndan temin edildi.

Sentezlenen maddelerin yapısal karakterizasyonu için Perkin Elmer FT-IR Spectrum One, UV-Vis spektrum ölçümleri için Analytikjena Specord 210 cihazı ile kuartz küvetler kullanılarak gerçekleştirildi. Bu işlemler sırasında Freeze dryerda kurutma işlemi yapılmamıştır.

Hazırlanan jeller Crist Alpha 1-2DL Freeze dryerda kurutulduktan sonra Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) ölçümleri için Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis cihazı kullanıldı. Sıcaklık 22-600°C arasında, dakikada 10˚C'lik ısıtma hızı artışıyla, N_2 atmosferinde gerçekleştirildi.

Sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltamogramları CH Instruments 660 C Electrochemical Analyzer cihazı kullanılarak farklı tarama hızıyla alındı. Ölçümler argon atmosferinde ve oda sıcaklığında alındı. Çalışma elektrodu olarak 2 mm çapında platin elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag^+/Ag kullanıldı. Burada Freeze dryerda kurutma işlemi yapılmamıştır.

Hazırlanan jeller Freeze dryerda kurutulduktan sonra altın kaplama işlemine tabi tutuldu ve yüzey görüntüleri (morfolojisi) JEOL JSM-7100F markalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak alındı.

Viscotek marka GPC cihazıyla polimerlerin sayıca ortalama mol kütlesi (Mn), ağırlıkça ortalama mol kütlesi (Mw) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri belirlendi.

Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi ile sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR ölçümleri, Jeol markalı cihaz kullanılarak Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi'nde alındı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Saf Kitosan Hidrojellerin Sentezi

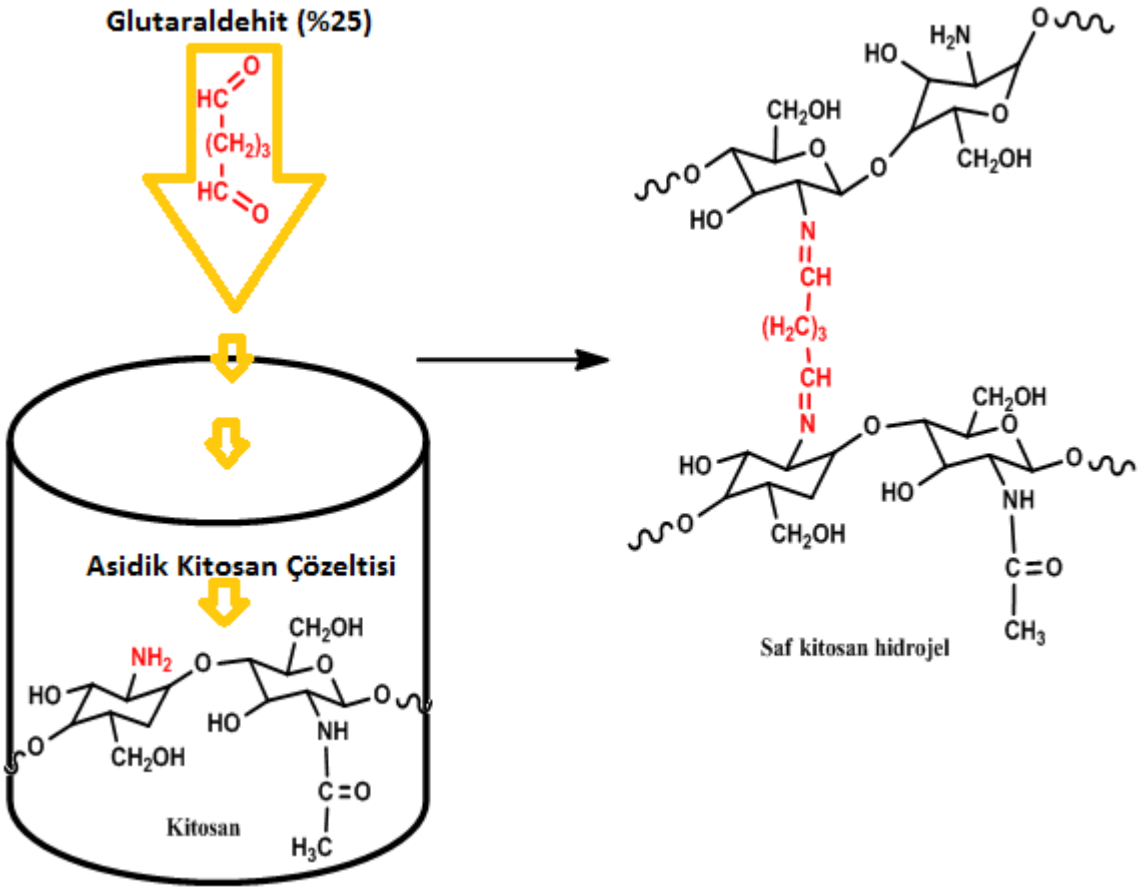
0,5 g Kitosan 0,1M 50 mL HAc çözeltisinde oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kitosan çözeltisi hazırlandı. Kitosan çözeltilerine ilave edilecek GLA miktarı Wang ve ark.'nın (2013) yaptığı çalışma referans alınarak hesaplama yapıldı. Kitosanın $-NH_2$ gruplarının molar miktarını belirleyen eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$n_{(-NH2)} = m_{(KTS)} \times \frac{D \times 160{,}158}{D \times 161{,}158 + (1-D) \times 203{,}195} \div 161{,}158 \qquad 3.1$$

Buna göre % deasetilayon derecesi (D) %75 olan bir kitosan için glukoz amin ve N-asetil glukozamin ünitelerinin moleküler ağırlıkları sırasıyla 161,158 ve 203,195'tir. Kitosanın $-NH_2$ gruplarının molar miktarı (n) ve kullanılan kitosanın kütlesi (m) ile ifade edilmiştir. Buradaki eşitlikten kullanılan kitosanın n değerinin 0,002 mol olduğu bulundu. Buna göre kullanılacak GLA da iki tane aktif –CHO bölgesi olduğundan mol oranı bunun yarısı 0,001 mol olmalıdır. Bu çalışmada %25'lik GLA çözeltisi kullanıldı. Yapılan hesaplamada 0,5 gram kitosandaki tüm $-NH_2$ gruplarının glutaraldehitin –CHO gruplarıyla C=N bağı oluşturması için 0,4 mL %25'lik GLA çözeltisi kullanılması gerektiği belirlendi. 0,4 mL GLA çözeltisi ilave edildiğinde jelleşmenin çok hızlı olduğu ve bu miktarın uygun olmadığı gözlendi. Wang ve ark. (2013) yaptığı çalışmada GLA/ KTS $-NH_2$ %25 olması gerektiğini belirtilmiştir. Buna göre yapılan hesaplamada 0,1 mL GLA kullanıldı. Daha fazla GLA nın etkisini incelemek için birde 0,2 mL GLA kullanılarak KTS-GLA jelleri hazırlandı.

Jelleri hazırlamak için oda sıcaklığında sürekli karıştırılan asidik KTS çözeltilerine sırasıyla 0,1 mL ve 0,2 mL %25'lik GLA çözeltisinden damla damla ilave edildi. Çözelti viskoz hale gelene kadar oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Freeze dryerda kurutulduktan

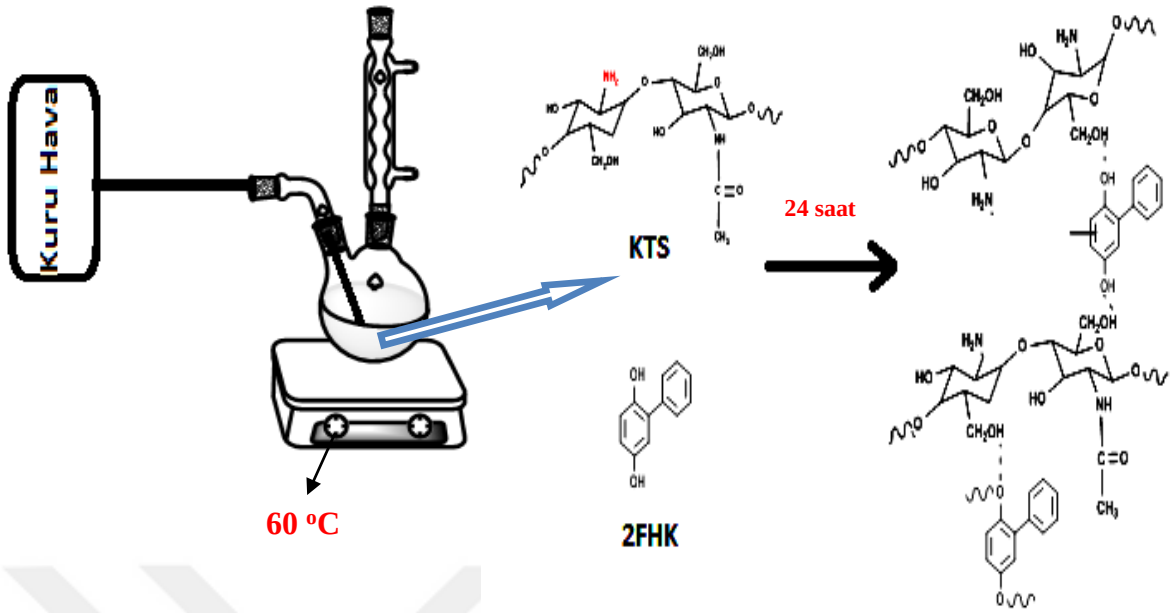
sonra ortamda kalan fazla asidi ve GLA'yı uzaklaştırmak için saf su ile yıkandı ve saf kitosan hidrojeller elde edildi (Şekil 3.1).



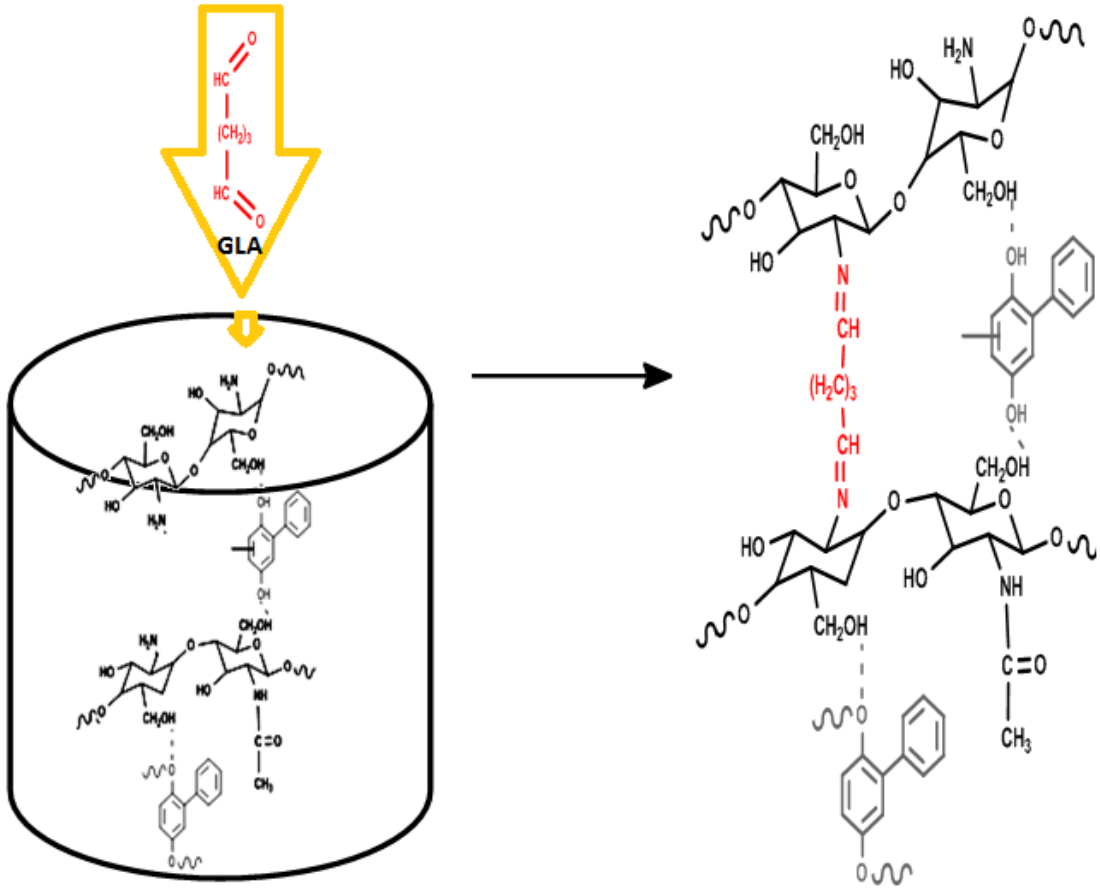
Şekil 3.1. Saf kitosan hidrojelin sentezi

3.2.2. P2FHK İçeren Kitosan Hidrojellerin Sentezi

0,5 g Kitosan 0,1M 50 mL HAc çözeltisinde oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kitosan çözeltileri hazırlandı. İlk aşamada çözeltiler 50 mL' lik bir balona alındı ve geri soğutucu altında karıştırılarak 60ºC'ye ısıtıldı. 0,5 g 2FHK eklendi ve çözeltiler 60ºC' de 24 saat ısıtılarak karıştırıldı (He ve ark., 2011). Ayrıca hava düzeneği kurularak sisteme kuru hava verildi (Şekil 3.2). 24 saat sonra çözeltiler behere alındı ve oda sıcaklığına soğutuldu. İkinci aşamada 0,1 mL ve 0,2 mL %25'lik GLA çözeltisinden damla damla ilave edildi. Çözeltiler viskoz hale gelene kadar oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Freeze dryerda kurutulduktan sonra ortamda kalan fazla asidi ve GLA'yı uzaklaştırmak için saf su ile yıkandı ve KG P2FHKJ0,1 ve KG P2FHKJ0,2 hidrojelleri elde edildi (Şekil 3.3).



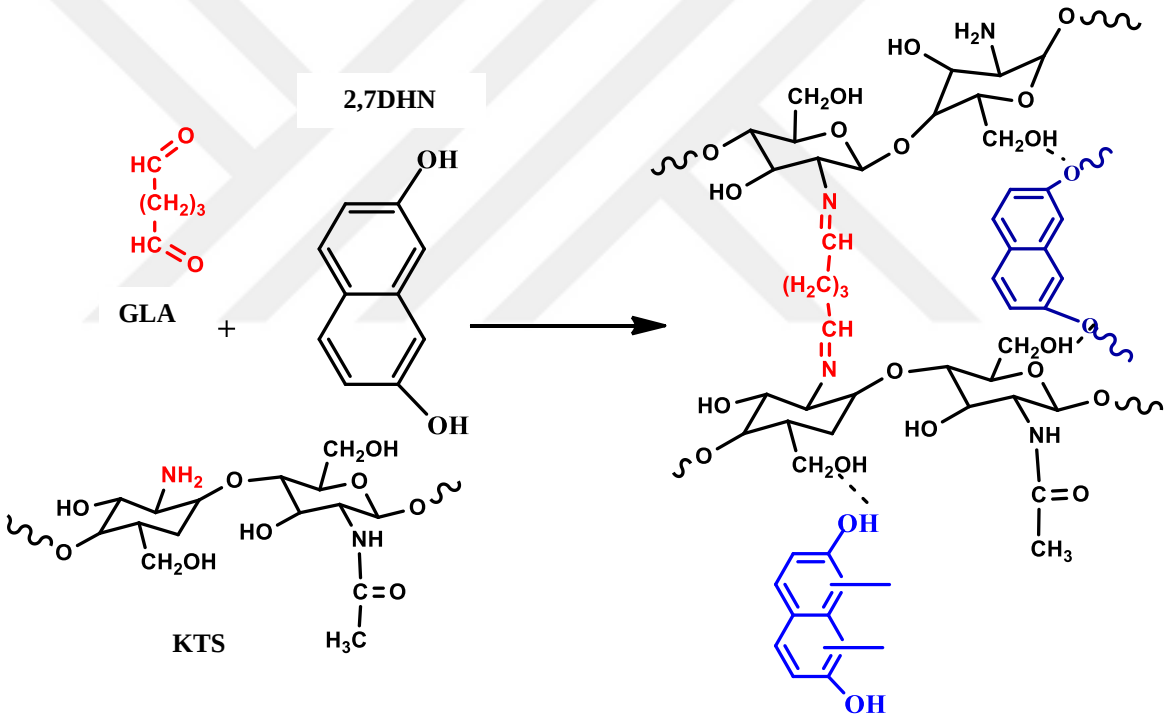
Şekil 3.2. Sentezde kullanılan düzenek ve gerçekleşen reaksiyon



Şekil 3.3. KG P2FHKJ0,1 ve KG P2FHKJ0,2 hidrojellerinin sentezi

3.2.3. P2,7DHN İçeren Kitosan Hidrojellerin Sentezi

3.2.2'de bahsedilen prosese benzer şekilde sentezlendi. 0,5 g kitosan 0,1M 50 mL HAc çözeltisinde oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kitosan çözeltileri hazırlandı. İlk aşamada çözeltiler 50 mL' lik bir balona alındı ve geri soğutucu altında karıştırılarak 60ºC' ye ısıtıldı. 0,5 g 2,7DHN eklendi ve çözeltiler 60ºC' de 24 saat ısıtılarak karıştırıldı (He ve ark., 2011). Ayrıca hava düzeneği kurularak sisteme kuru hava verildi. 24 saat sonra çözeltiler behere alındı ve oda sıcaklığına soğutuldu. İkinci aşamada 0,1 mL ve 0,2 mL %25'lik GLA çözeltisinden damla damla ilave edildi. Çözeltiler viskoz hale gelene kadar oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Freeze dryerda kurutulduktan sonra ortamda kalan fazla asidi ve GLA'yı uzaklaştırmak için saf su ile yıkandı ve KG P2,7DHNJ0,1 ve KG P2,7DHNJ0,2 hidrojelleri elde edildi (Şekil 3.4).

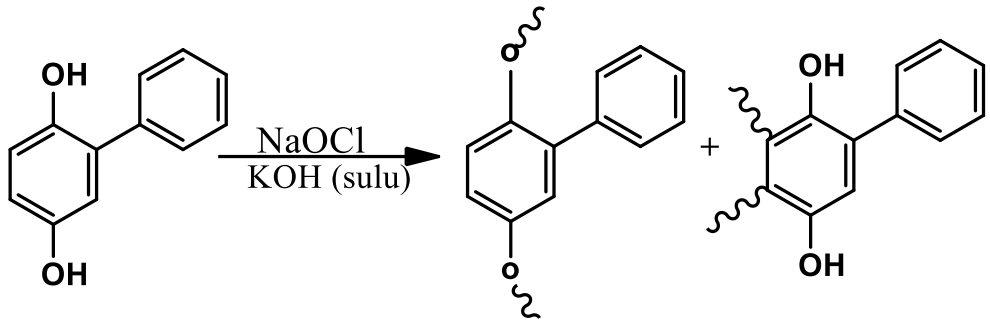


Şekil 3.4. KG P2,7DHNJ0,1 ve KG P2,7DHNJ0,2 hidrojellerinin sentezi

3.2.4. 2FHK'nın Oksidatif Polimerizayonu

2FHK'nın oksidatif polimerizasyonu alkali ortamda oksidant olarak NaOCl kullanımıyla gerçekleştirildi (Şekil 3.5). Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde iki boyunlu balona geri soğutucu takılarak hazırlanan sistemde 5,5 g 2FHK, 2,8 g KOH içeren 60 mL suda çözüldü. Çözeltiye belirli aralıklarla kahverengi polimer tanecikleri çökene kadar damla damla NaOCl ilave edildi. Çözelti 12 saat boyunca 60ºC' de karıştırıldı. Reaksiyon

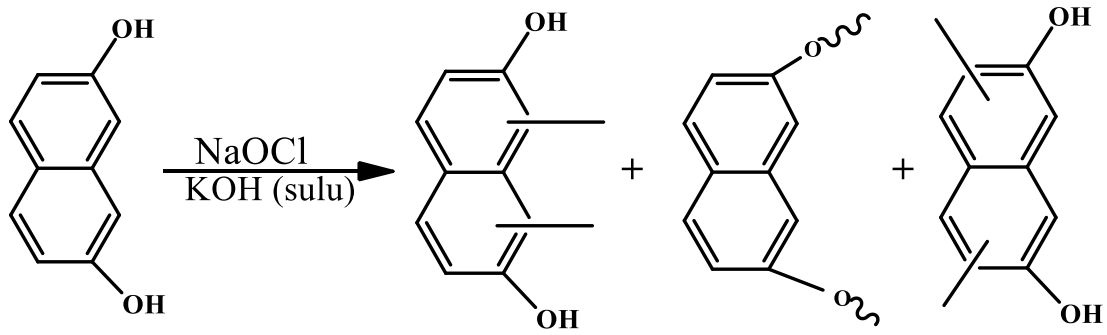
sonrası çözeltiler 100 mL'lik beherlere alındı ve kullanılan baza eşdeğer HCl çözeltisinden ilave edilerek ortam nötralleştirildi. Oluşan inorganik tuzların uzaklaştırılması için sıcak suyla yıkandı ve elde edilen ürünler vakum etüvünde 60ºC'de kurutuldu (Kaya ve ark., 2009).



Şekil 3.5. P2FHK polimerinin sentezi

3.2.5. 2,7DHN'nin Oksidatif Polimerizayonu

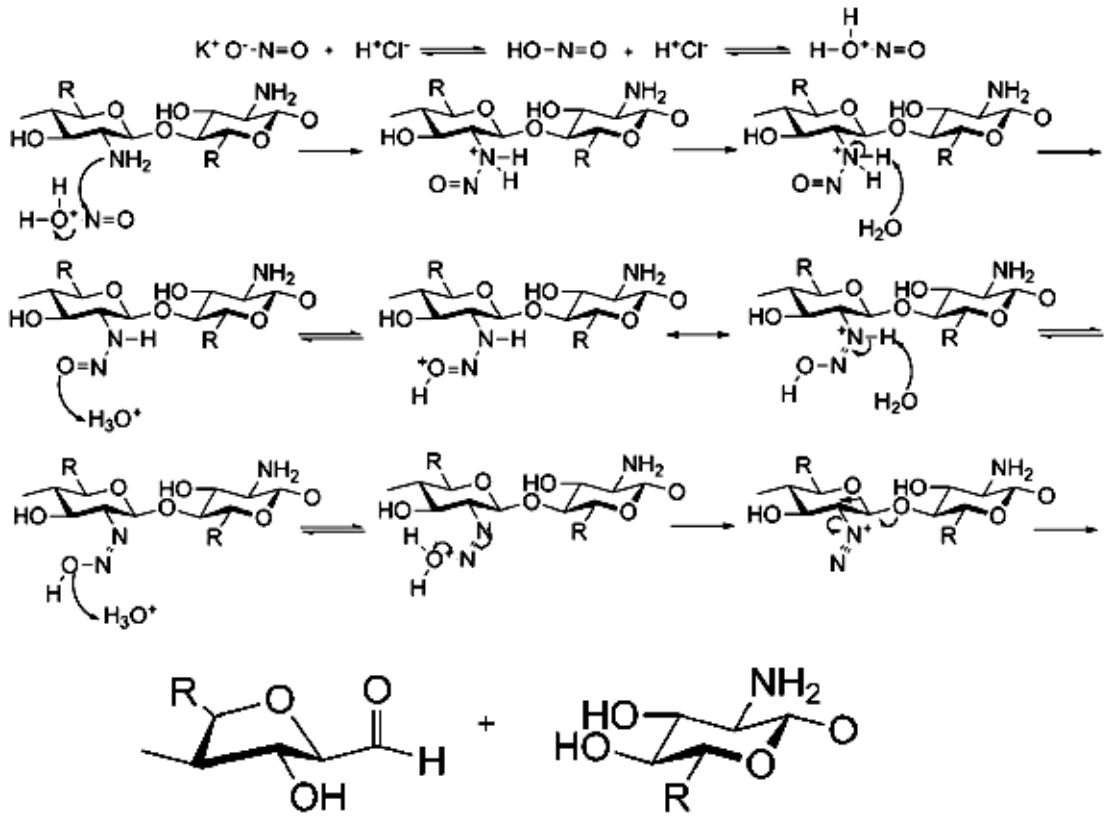
2,7DHN'nin oksidatif polimerizasyonu alkali ortamda oksidant olarak NaOCl kullanımıyla gerçekleştirildi (Şekil 3.6). Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde iki boyunlu balona geri soğutucu takılarak hazırlanan sistemde 5,5 g 2,7DHN, 2,8 g KOH içeren 60 mL suda çözüldü. Çözeltiye belirli aralıklarla kahverengi polimer tanecikleri çökene kadar damla damla NaOCl ilave edildi. Çözelti 12 saat boyunca 60ºC' de karıştırıldı. Reaksiyon sonrası çözeltiler 100 mL'lik beherlere alındı ve kullanılan baza eşdeğer HCl çözeltisinden ilave edilerek ortam nötralleştirildi. Oluşan inorganik tuzların uzaklaştırılması için sıcak suyla yıkandı ve elde edilen ürünler vakum etüvünde 60ºC'de kurutuldu (Kaya ve ark., 2009).



Şekil 3.6. P2,7DHN polimerinin sentezi

3.2.6. P2FHK Polimerinin Kitosan Templateden Ayrılması

3.2.2'de bahsedilen ve ilk aşamada sentezlenen P2FHK'yi Kitosan templateden ayırmak için 10 mL 0,40M $NaNO_2$ ve 2 mL 0,05M HCl ilave edildi. Karışım 60^oC'de 8 saat karıştırıldı. Kitosan'ın depolimerize olmasıyla polimer ortaya çıktı ve koyu çökelti elde edildi. Süzüldükten ve su ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde 70^oC'de kurutuldu. Kitosanın depolimerizasyon mekanizması Şekil 3.7'de verildi (Knight ve ark., 2007, He ve ark. 2011).



Şekil 3.7. Kitosanın depolimerizasyon mekanizması

3.2.7. P2,7DHN Polimerinin Kitosan Templateden Ayrılması

3.2.3'de bahsedilen ve ilk aşamada sentezlenen P2,7DHN'i Kitosan templateden ayırmak için 10 mL 0,40M $NaNO_2$ ve 2 mL 0,05M HCl ilave edildi. Karışım 60^oC' de 8 saat karıştırıldı. Kitosanın depolimerize olmasıyla polimer ortaya çıktı ve koyu çökelti elde edildi. Süzüldükten ve su ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde 70^oC'de kurutuldu.

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

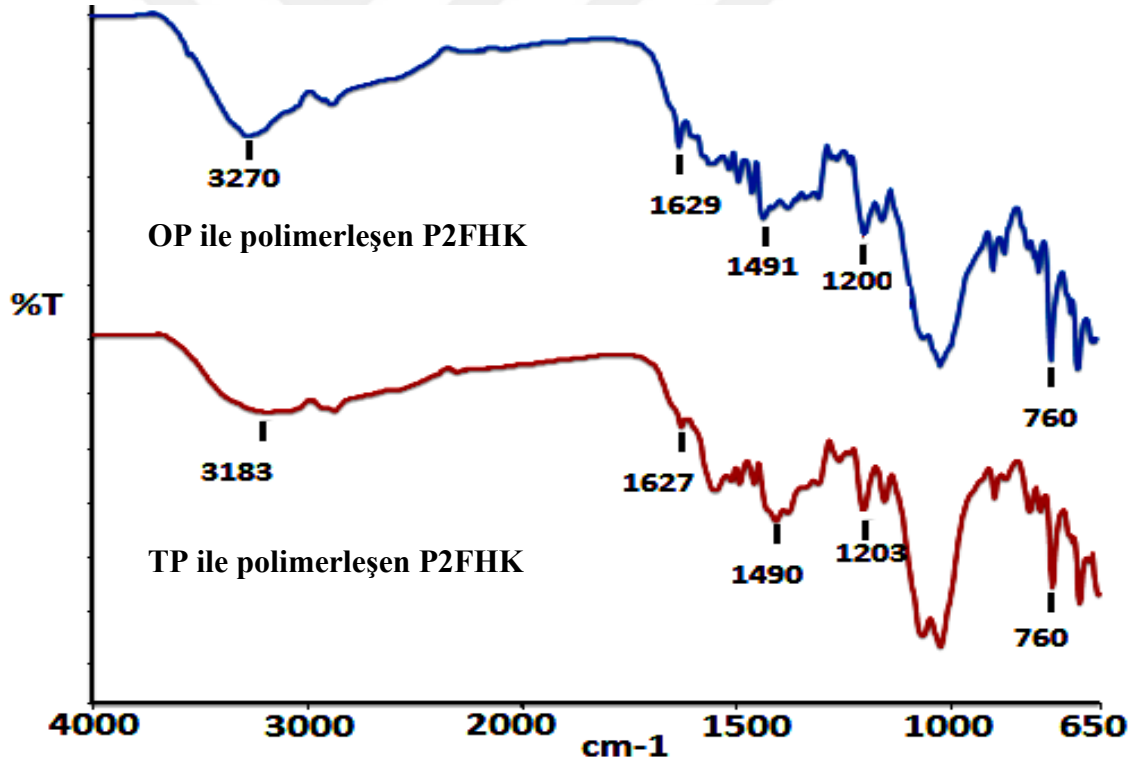
4.1. OP ve TP Yöntemleriyle Polimerleşen P2FHK ve P2,7DHN'nin FTIR, UV, ^{1}H-NMR ve GPC Bulgularının Karşılaştırılması

4.1.1. P2FHK'nin FTIR Spektrumları

Oksidatif polimerizasyon ve kitosan template varlığında polimerleşen P2FHK'nin FTIR spektrumları Şekil 4.1'de verildi.

Yaklaşık 3200 cm^{-1}'de -OH grubuna ait gerilme titreşimine ait geniş bir pik ve yaklaşık 1200 cm^{-1}'de –OH grubuna ait eğilme titreşimine ait pik gözlendi.

Yaklaşık 1550 ve 1490 cm^{-1} aralığında aromatik halkaya ait C=C bağı gerilme titreşim pikleri gözlendi. Yaklaşık 760 cm^{-1}'de aromatik C-H bağına ait düzlem dışı eğilme titreşim piki gözlendi.



Şekil 4.1. OP ve TP yöntemleri ile polimerleşen P2FHK'nin FTIR spektrumları

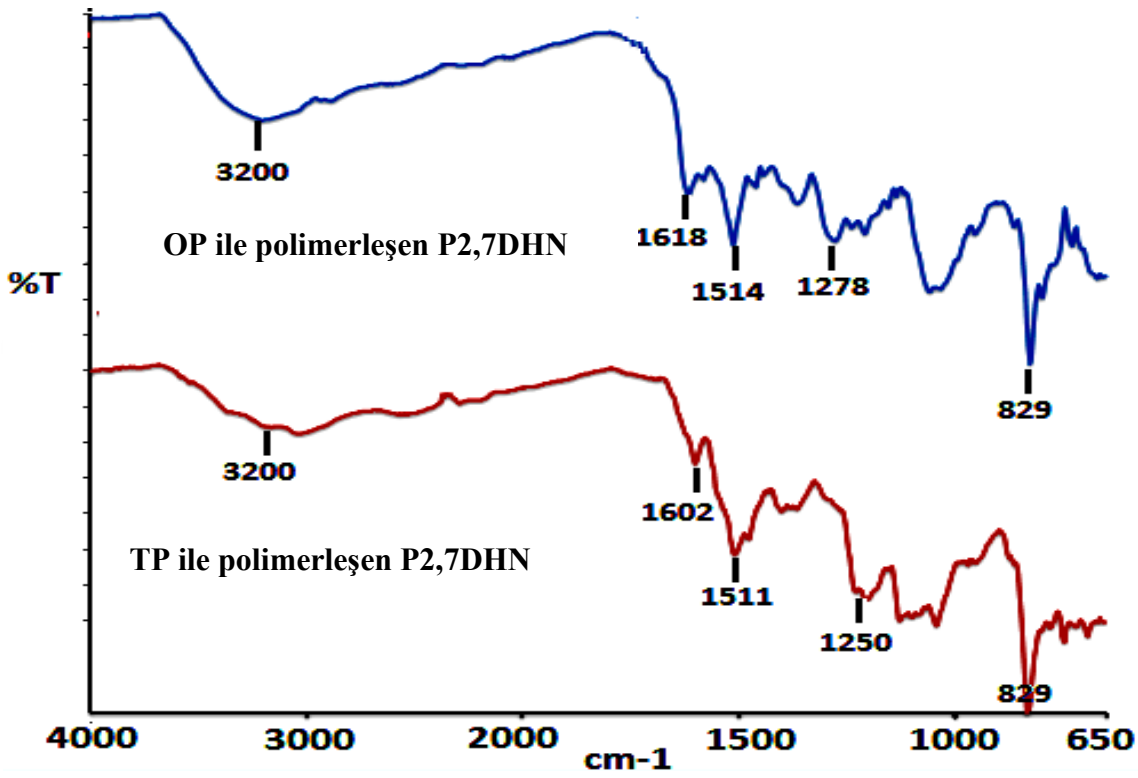
4.1.2. P2,7DHN'nin FTIR Spektrumları

Oksidatif polimerizasyon ve Kitosan template varlığında polimerleşen P2,7DHN'nin FTIR spektrumları Şekil 4.2'de verildi.

Yaklaşık 3200 cm^{-1}'de -OH grubuna ait gerilme titreşimine ait geniş bir pik ve

yaklaşık 1250 cm^{-1}'de –OH grubuna ait eğilme titreşimine ait pik gözlendi.

Yaklaşık 1550 ve 1490 cm^{-1} aralığında aromatik halkaya ait C=C bağı gerilme titreşim pikleri gözlendi. Yaklaşık 829 cm^{-1}'de aromatik C-H bağına ait düzlem dışı eğilme titreşim piki gözlendi.



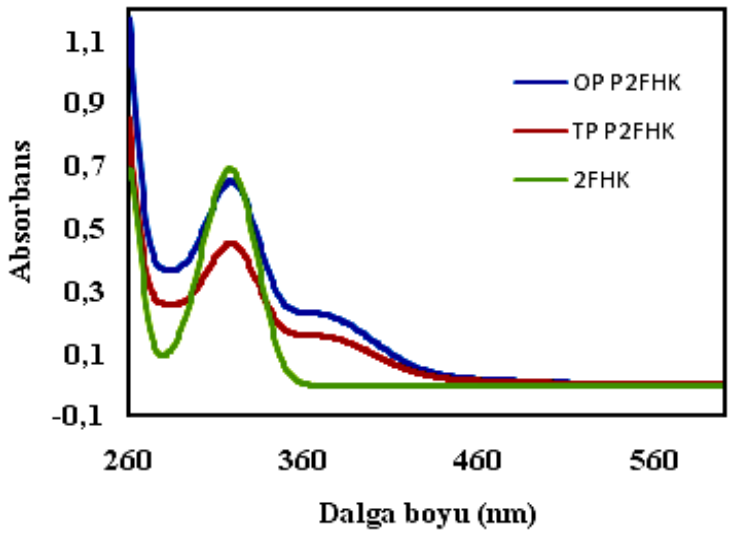
Şekil 4.2. OP ve TP yöntemleri ile polimerleşen P2,7DHN'nin FTIR spektrumları

4.1.3. P2FHK'nin UV-Vis Spektrumları

Oksidatif polimerizasyon ve kitosan template varlığında polimerleşen P2FHK'nin UV-Vis spektrumları Şekil 4.3'de verildi.

Yaklaşık 320 nm'de monomer 2FHK'a ait maksimum absorbsiyon bandı gözlendi. Polimerleşmeyle birliktemaksimum absorbsiyon bandı aynı kalmasına rağmen 380nm'de yeni bir omuz oluştuğu yani spektrumun kırmızı bölgeye kaydığı gözlendi. Oluşan buomuz polimerleşme sonucu konjugasyondan kaynaklanmaktadır.

Bu durum polimerleşmenin olduğunu ve molekül içinde konjugasyonun meydana geldiğini doğruladı.



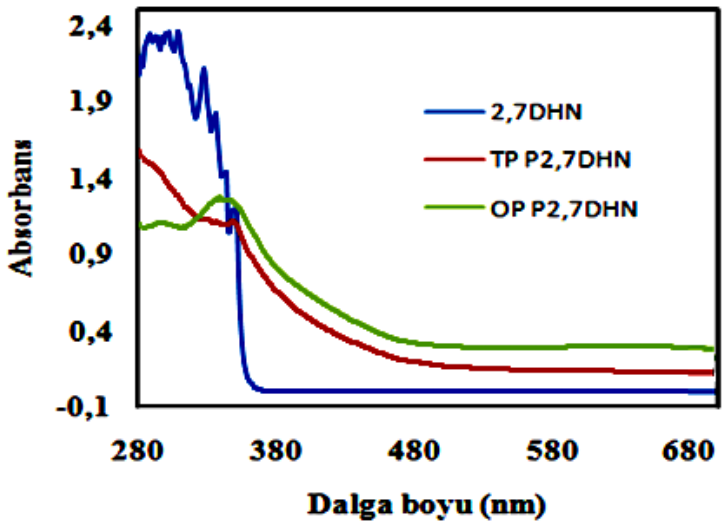
Şekil 4.3. OP ve TP yöntemi ile polimerleşen P2FHK'nin UV-Vis spektrumları (DMSO, 25ºC)

4.1.4. P2,7DHN'nin UV-Vis Spektrumları

Oksidatif polimerizasyon ve kitosan template varlığında polimerleşen P2,7DHN'nin UV-Vis spektrumları Şekil 4.4' de verildi.

Yaklaşık 316 nm'de 2,7DHN monomerine ait maksimum absorbsiyon bandı gözlenmektedir. Polimerleşmeyle birlikte maksimum absorbsiyon bandının 333 nm'ye yani spektrumun kırmızı bölgeye kaydığı gözlendi.

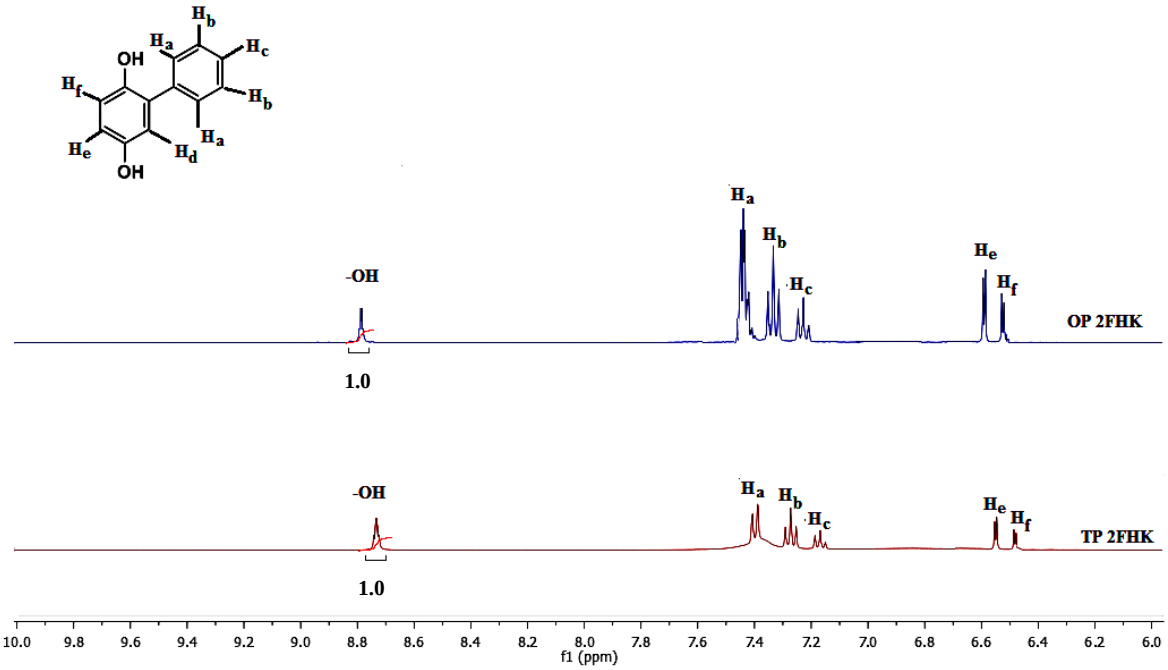
Bu durum polimerleşmenin olduğunu ve molekül içinde konjugasyonun meydana geldiğini doğruladı.



Şekil 4.4. OP ve TP yöntemleri ile polimerleşen P2,7DHN'nin UV-Vis spektrumları (DMSO, 25ºC)

4.1.5. P2FHK'nin ^{1}H-NMR Spektrumları

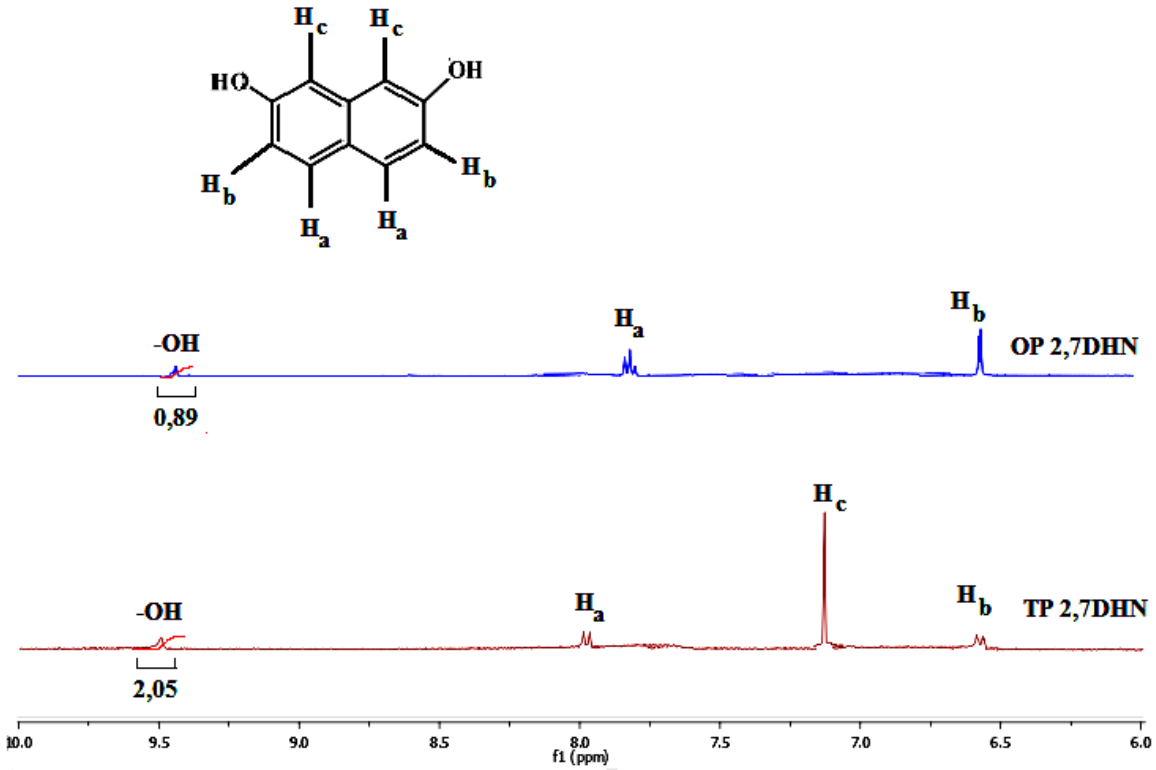
Oksidatif polimerizasyon ve kitosan template varlığında polimerleşen P2FHK'nin ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 4.5'de verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde her iki polimer için 8,7 ppmde –OH protonuna ait pik gözlenmektedir. 8-6 ppm aralığında ise aromatik yapıya ait pikler gözlenmektedir. Her iki spektrumdada –OH grubuna ait pik integrasyonu 1,0 olarak hesaplandı. Ayrıca her iki spektrumdada H_d protonuna ait singlet pik gözlenmemektedir. Bu durum polimerleşmenin –OH grubu üzerinden ve H_d protonu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.5. OP ve TP yöntemleri ile polimerleşen P2FHK'nin ^{1}H-NMR spektrumları

4.1.6. P2,7DHN'nin ^{1}H-NMR Spektrumları

Oksidatif polimerizasyon ve kitosan template varlığında polimerleşen P2,7DHN'nin ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 4.6'da verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde her iki polimer için 9,5 ppmde –OH protonuna ait pik gözlenmektedir. 8-6 ppm aralığında ise aromatik yapıya ait pikler gözlenmektedir. Template polimerizasyon ile sentezlenen polimerde -OH integrasyonu 2,05 iken oksidatif polimerizasyonla sentezlenen polimerde 0,89'dur. Ayrıca template polimerizasyonla H_c protonuna ait pik gözlenmektedir. Bu durum template polimerizasyonda -OH gruplarından ve H_c protonundan polimerleşmenin olmadığı göstermektedir. Oksidatif polimerizasyonla sentezlenen polimerin ise bir –OH grubundan ve H_c protonundan polimerleştiği gözlenmektedir.



Şekil 4.6. OP ve TP yöntemleriyle polimerleşen P2,7DHN'nin ^{1}H-NMR spektrumları

4.1.7. P2FHK'nin GPC Analiz Sonuçları

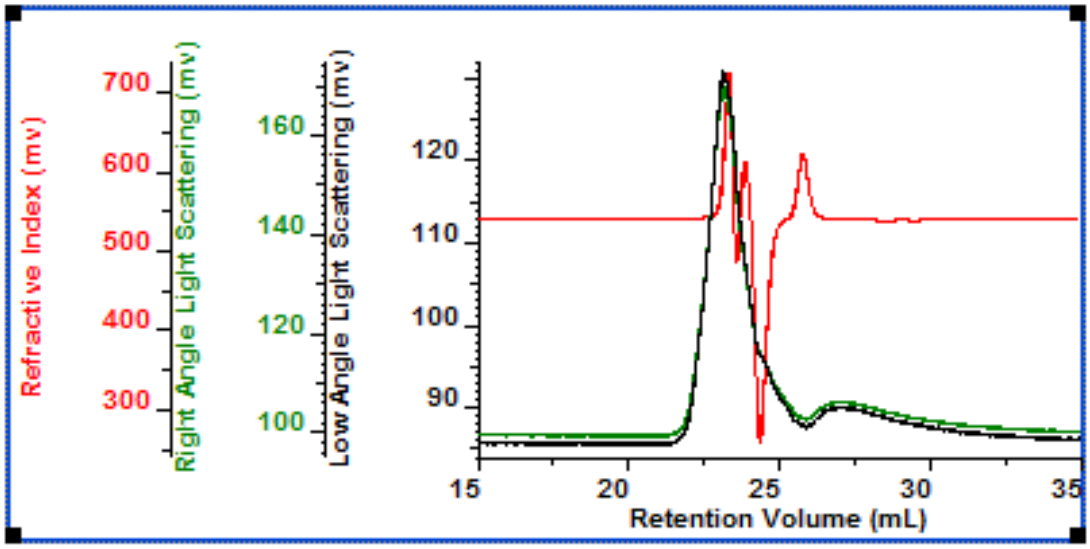
GPC yöntemi yüksek molekül kütleli maddeleri ayırmada kullanılır. Uygun çözücüde çözünen polimerler sabit fazın olduğu bir kolondan geçirilir. Molekül ağırlığı fazla olan yüksek bir yapıya sahip moleküller kolonu önceterk ederken molekül ağırlığı düşük olan moleküller kolondan daha geç ayrılırlar. Birbirine yakın molekül ağırlığına sahip polimerlerin grafiğinde tek pik gözlenir. Ne kadar farklı pik varsa o kadar farklı zincir uzunluklarına sahip polimerler vardır. Cihazda farklı molekül ağırlığına sahip polimer verileriyle oluşturulan standart hesaplama yöntemiyle polimerlerin molekül ağırlığı ve polidispersiteindeksi hesaplanır.

Oksidatif polimerizasyon ve kitosan template varlığında polimerleşen P2FHK'nin GPC analiz sonuçları Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Çizelge 4.1'de verilmiştir.

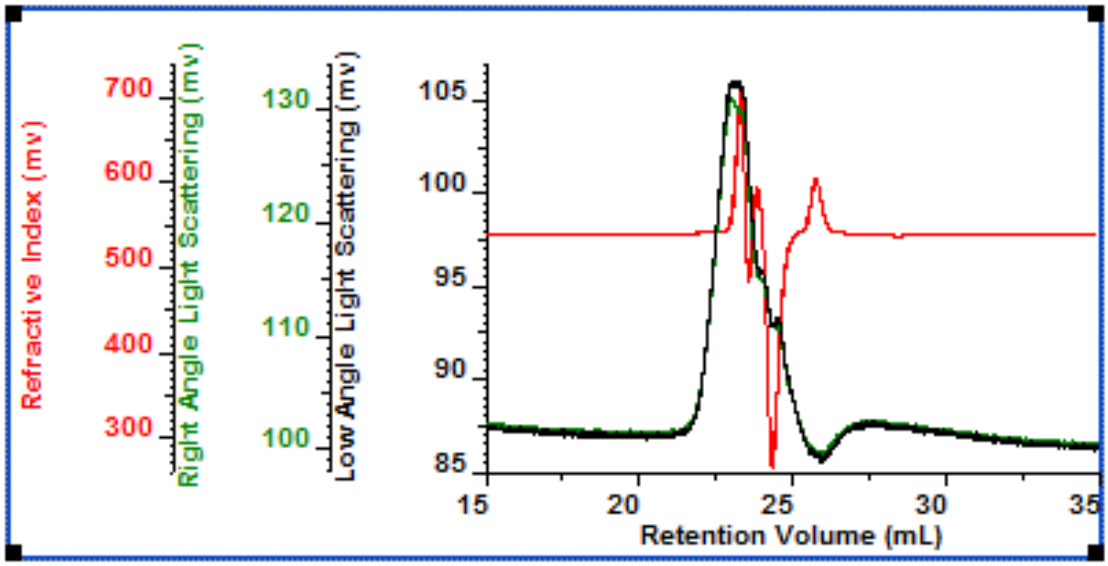
Elde edilen maddelerin yüksek molekül ağırlıklarına sahip olmaları polimerleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir. Oksidatif polimerizasyon ile sentezlenen polimerlerde molekül ağırlığının daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca şekil 4.7 ve 4.8'de tek bir pikin varlığı polimer zincirlerinin yaklaşık aynı uzunlukta olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1. OP ve TP yöntemleri ile polimerleşen P2FHK polimerinin M_n, M_w ve PDI değerleri

Polimer	M_n	M_w	PDI
OP P2FHK	22100	34700	1,6
TP P2FHK	12000	23000	1,9



Şekil 4.7. OP ile polimerleşen P2FHK'nin GPC grafiği



Şekil 4.8. TP ile polimerleşen P2FHK'nin GPC grafiği

4.1.8. P2,7DHN'nin GPC Analiz Sonuçları

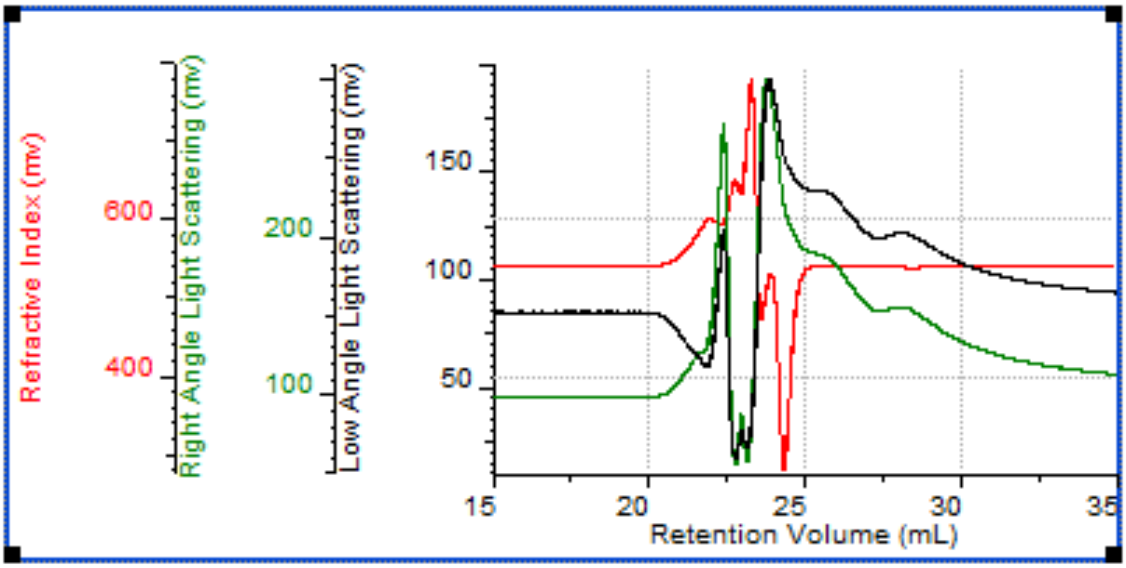
Oksidatif polimerizasyon ve kitosan template varlığında polimerleşen P2,7DHN'nin GPC analiz sonuçları Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Çizelge 4.2'de verildi.

Elde edilen maddelerin yüksek molekül ağırlıklarına sahip olmaları polimerleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir. Oksidatif polimerizasyon ile sentezlenen polimerlerde molekül ağırlığının daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca şekil 4.9 ve 4.10'da iki pikin varlığı polimer zincirlerinin farklı uzunlukta olduğunu göstermektedir.

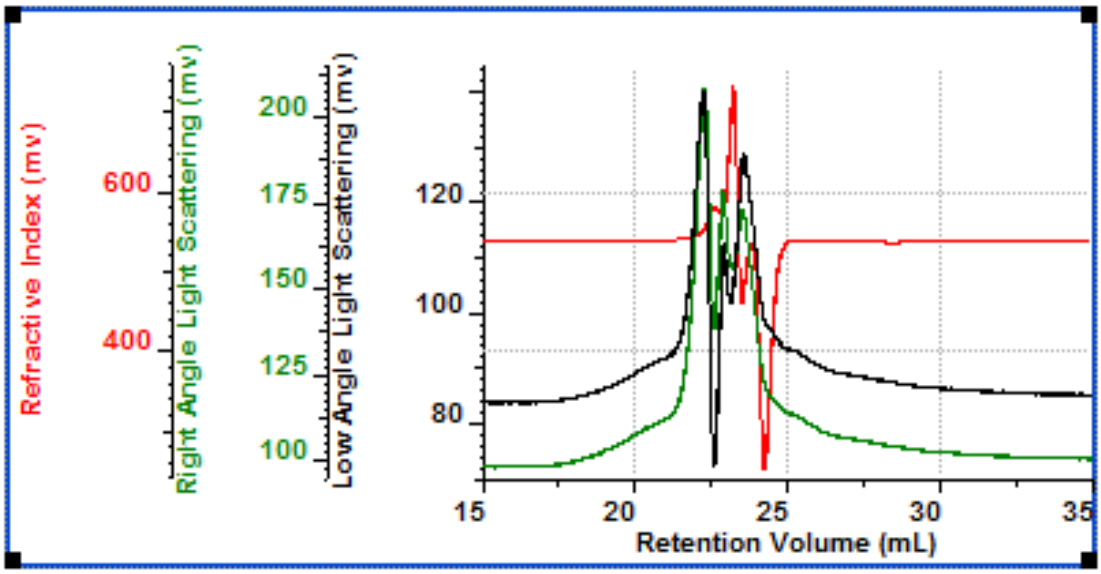
2FHK polimerleri ile kıyaslandığında zincir uzunluklarının farklı olduğu gözlenmektedir. 2FHK polimerlerinde grafikte tek pik gözlenirken 2,7DHN polimerlerinde iki pik gözlenmesi farklı zincir uzunluğuna sahip polimerlerin varlığını gösterir. Bu durum farklı moleküler yapıya sahip radikalik birimlerin reaksiyon mekanizmasına göre farklı üniteler içeren polimer zincirleri oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.2. OP ve TP yöntemleri ile polimerleşen P2,7DHN polimerinin M_n, M_w ve PDI değerleri

Polimer	M_n	M_w	PDI
OP P2,7DHN	8700	14600	1,7
TP P2,7DHN	3400	7400	2,2



Şekil 4.9. OP ile polimerleşen P2,7DHN'nin GPC grafiği



Şekil 4.10. TP ile polimerleşen P2,7DHN'nin GPC grafiği

4.2. Sentezlenen Hidrojellerin FTIR, TG, DTA, DTG, SEM, CV ve Şişme Davranışı Bulgularının Karşılaştırılması

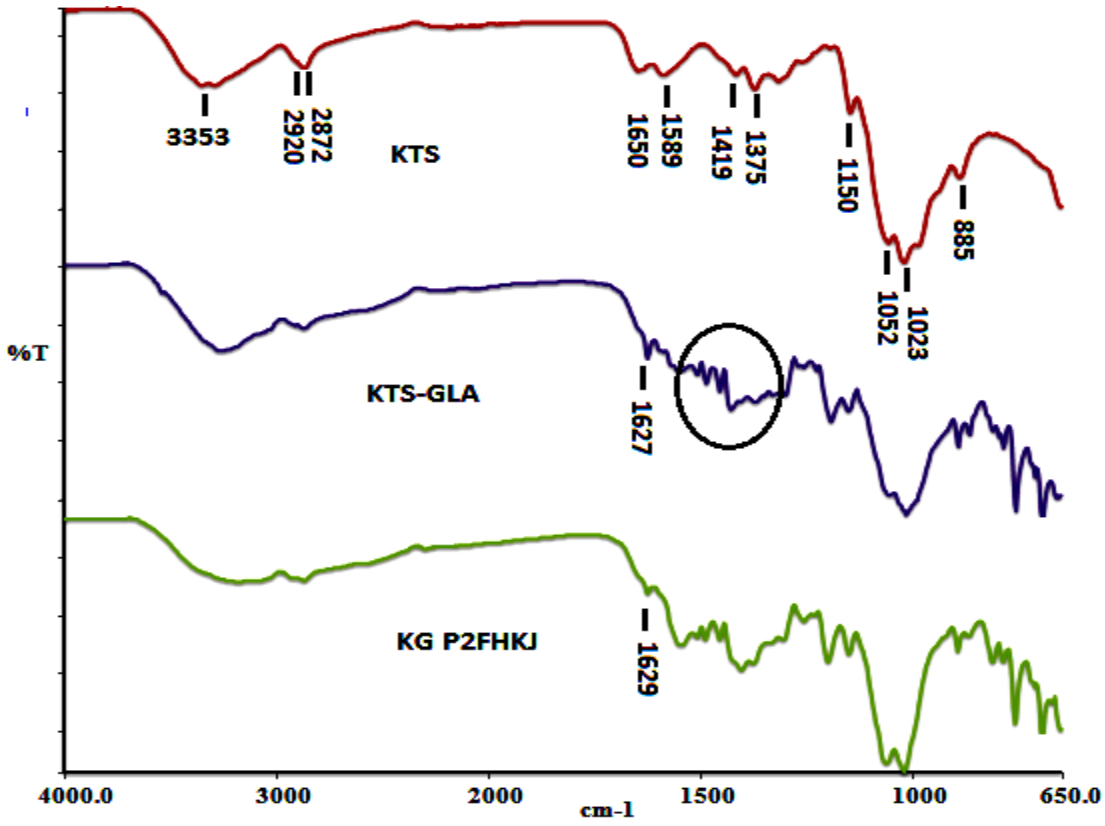
4.2.1. Sentezlenen jellerin FTIR Spektrumları

Yapıdaki çapraz bağlanmayı ve polimerleşmeyi belirtmek amacıyla kitosan, GLA ile çapraz bağlanmış kitosan ve KG P2FHKJ'nin FTIR spektrumları Şekil 4.11'de ve Kitosan, GLA ile çapraz bağlanmış Kitosan ve KG P2,7DHN' nin FTIR spektrumları Şekil 4.12'daverildi.

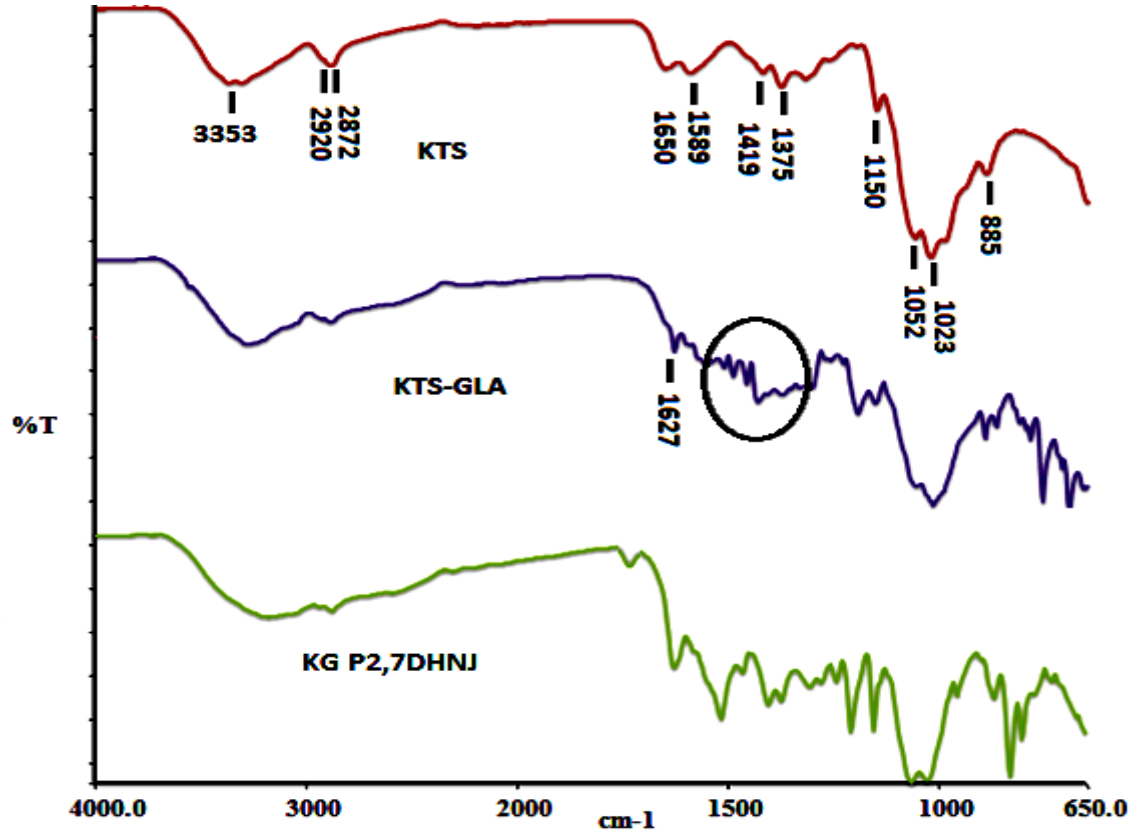
Saf kitosanda 3750-3000 cm^{-1} aralığında –OH gruplarının gerilmesi gözlendi. Bu aralıkta $–NH_2$ gruplarına ait N-H gerilme titreşim bandıyla üst üste çakıştığı için yapıda N-H bağı gözlenmemektedir. 2920 ve 2872 cm^{-1}'de C-H bağlarına ait gerilme titreşimleri gözlendi. 1375 ve 1419 cm^{-1}' de C-H eğilme titreşimleri gözlendi. 1649 cm^{-1} de kitosan %100 deasetile olmadığından asetil gruplarından kaynaklanan COHNR gözlenmektedir. 1150-1000 cm^{-1} arasındaki titreşim pikleri C-O bağından kaynaklanmaktadır.

GLA ile çapraz bağlanmış kitosanın FTIR spektrumu incelendiğinde kitosan piklerine ilave olarak 1627 cm^{-1}'de yeni bir pik oluştuğu gözlenmektedir. Bu pik kitosanın $–NH_2$ grupları ile GLA'nın –CHO gruplarının Schiff bazı reaksiyonu sonucu oluşan C=N (imin) bağından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1400 cm^{-1} civarında artan pik yoğunluğu da GLA'nın $–CH_2$ eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1750 cm^{-1} civarında GLA'nın C=O bağına, 2290 civarında aldehit yapısına ait pik gözlenmemesi GLA'nın tamamen KTS'nin $–NH_2$ grupları ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.

KG P2FHK ve KGP2,7DHN' nin spektrumu incelendiğinde KTS-GLA'nın spektrumuna benzediği 2FHK ve 2,7DHN polimerlerine ait grupların titreşimleri yapıdaki diğer gruplar ile benzer olduğundan dolayı çakıştığı gözlenmektedir. Fakat bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi Kitosan templateden ayrıldıktan sonra monomerlerin polimerleştiği kanıtlandı.



Şekil 4.11. Kitosan, GLA ile çapraz bağlanmış kitosan ve KG P2FHKJ'nin FTIR spektrumları



Şekil 4.12. Kitosan, GLA ile çapraz bağlanmış kitosan ve KG P2,7DHNJ'nin FTIR spektrumları

4.2.2. Sentezlenen Jellerin TG, DTG ve DTA Analizleri

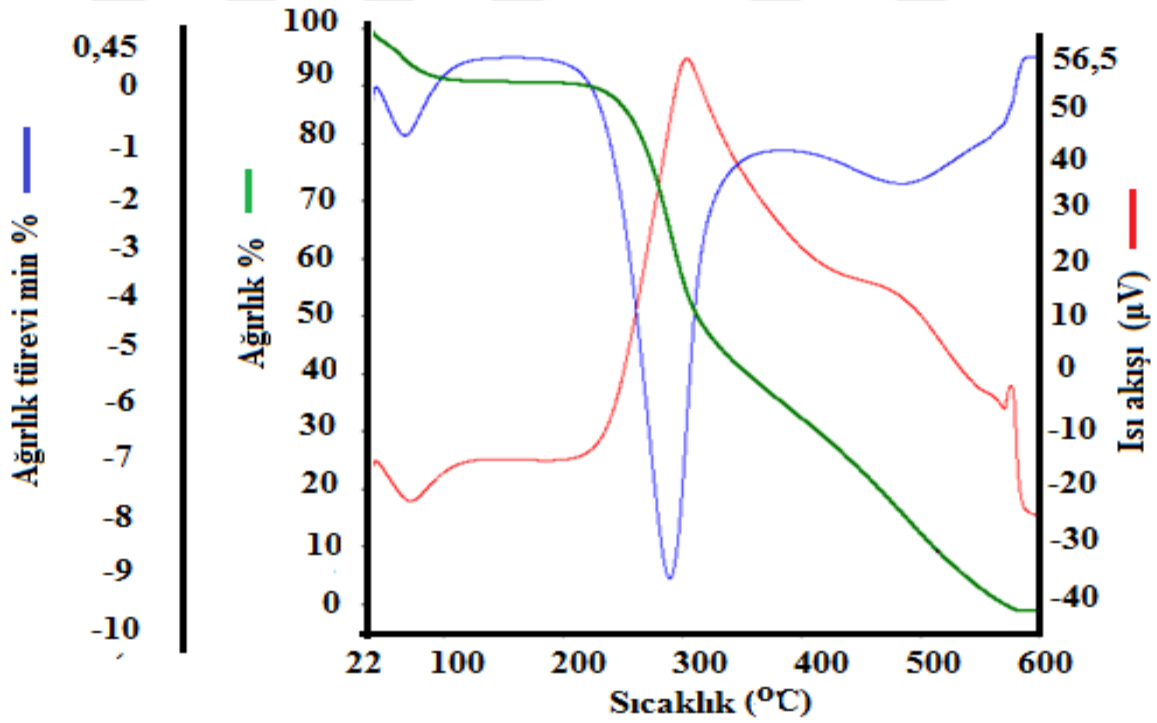
Sentezlenen jellerin TG, DTG ve DTA termogramları sırasıyla Şekil 4.13-4.19 arasında ve T_{on}, T_{max}, T_{50} ve T_{20} değerleri Çizelge 4.3'de ayrıca jellerin % kalıntı değerleri kıyaslamalı grafiği Şekil 4.20'de verilmektedir. Termogramlarda maddelerin bozunma basamak sayıları DTG eğrilerindeki pik sayılarından anlaşılmaktadır. Ayrıca mavi renkli DTG eğrilerinin pik değerleri maksimum kütle kayıplarının gözlendiği T_{max} değerlerini ifade etmektedir. T_{on}, % kalıntı,T_{50} ve T_{20} değerleri TG eğrisinden hesaplanmaktadır.

Çizelge ve grafikler incelendiğinde kitosanın T_{on} değerinin jellere kıyasla daha büyük olduğu ve polimer içeren jellere kıyasla tamamının daha önce bozunduğu gözlenmektedir. Kitosan 575^{o}C'de tamamen bozunmasına rağmen polimer içeren jellerde bu sıcaklıkta ortamda kalıntı bulunmaktadır. Jellerin T_{on} değerinin kitosana kıyasla daha düşük olması ortamda bir miktar düşük molekül kütleli bileşiklerin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu düşük molekül kütleli bileşiklerin KTS-GLA jelleri için reaksiyona girmemiş GLA, polimer içeren jeller için ise düşük molekül kütleli polimerler olduğu düşünülmektedir. % kalıntı değerleri dikkate alındığında jellerin termal kararlılığı daha

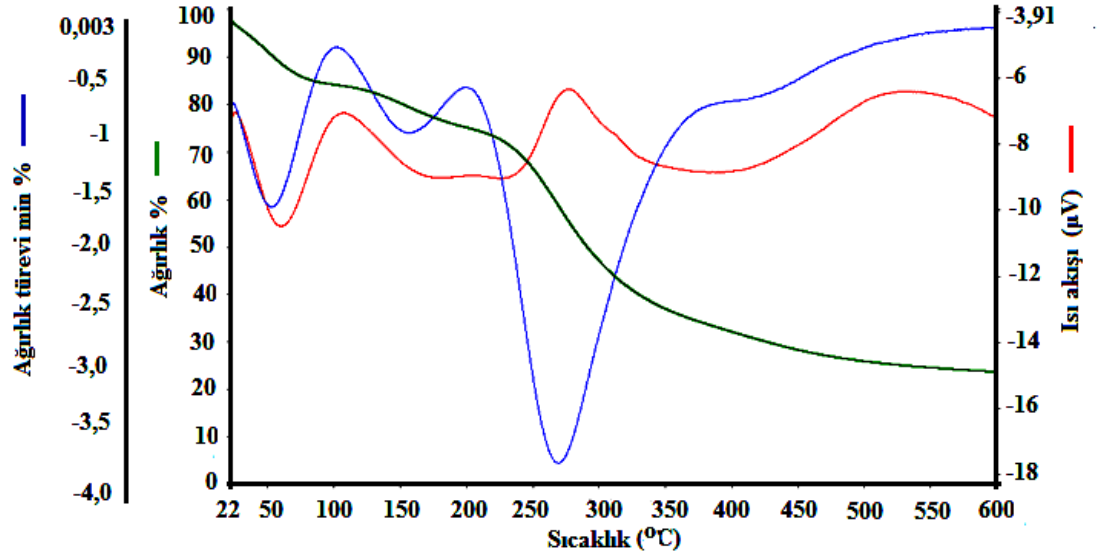
yüksektir. Jeller kendi arasında kıyaslandığında, KTS-GLA jellerde GLA miktarının termal kararlılığı değiştirmediği, 2FHK polimeri içeren jellerde GLA miktarının termal kararlılığı değiştirmediği, 2,7DHN polimeri içeren jellerde ise GLA miktarının termal kararlılığı bir miktar arttırdığı ayrıca 2,7DHN polimeri içeren jellerde diğer jellere kıyasla termal kararlılığın daha yüksek olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 4.3. Sentezlenen jellerinT_{on}, T_{max}, T_{50}, T_{20} ve % kalıntı değerleri

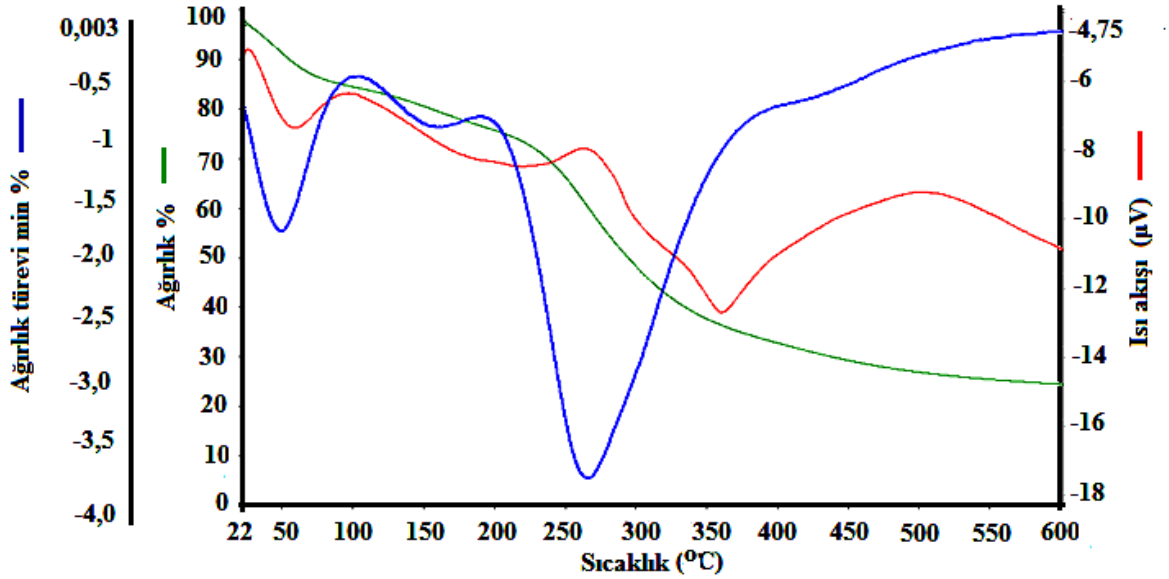
Jel	T_{on}	T_{max}	T_{50}	T_{20}	% kalıntı
Kitosan	**257**	**290**	**382**	**282**	**575ºC'de tamamı tükendi**
KTS-GLA0,1	**238**	**268**	**325**	**248**	**24**
KTS-GLA0,2	**231**	**268**	**346**	**241**	**24**
KG P2FHKJ0,1	**185**	**212**	**239**	**204**	**24**
KG P2FHKJ0,2	**183**	**208**	**296**	**197**	**25**
KG P2,7DHNJ0,1	**192**	**272**	**423**	**218**	**36**
KG P2,7DHNJ0,2	**251**	**270**	**418**	**260**	**44**



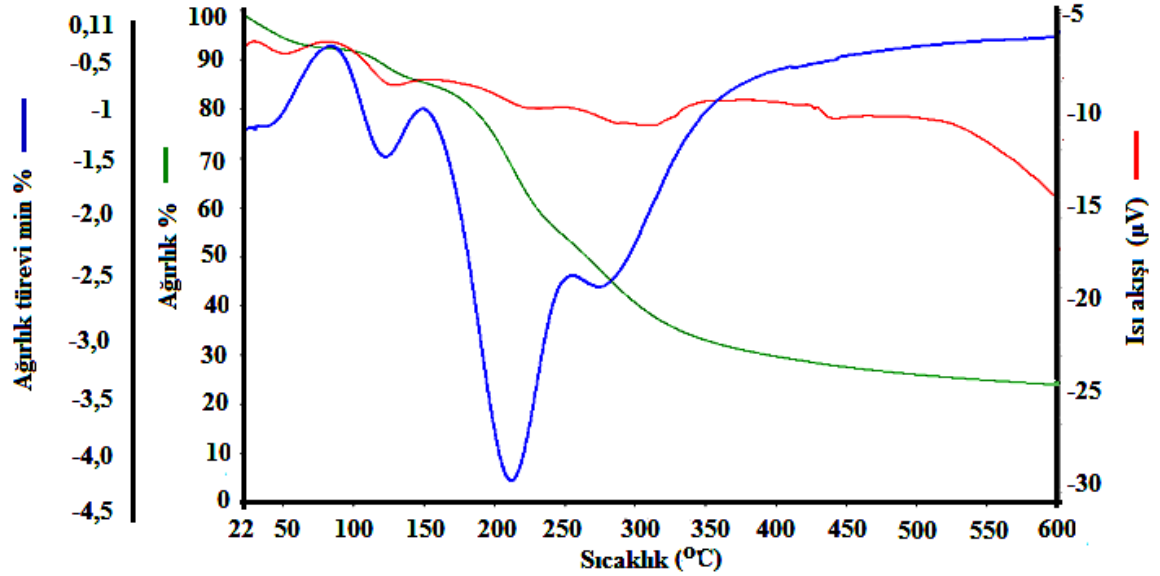
Şekil 4.13. Kitosanın TG, DTG ve DTA termogramları



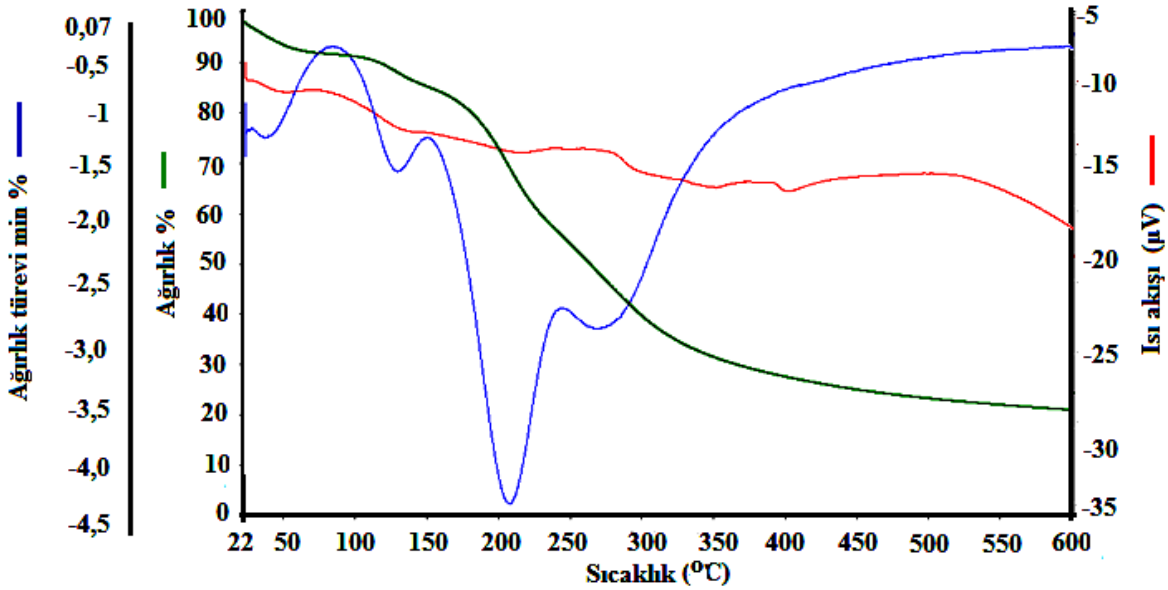
Şekil 4.14. KTS-GLA0,1 hidrojelinin TG, DTG ve DTA termogramları



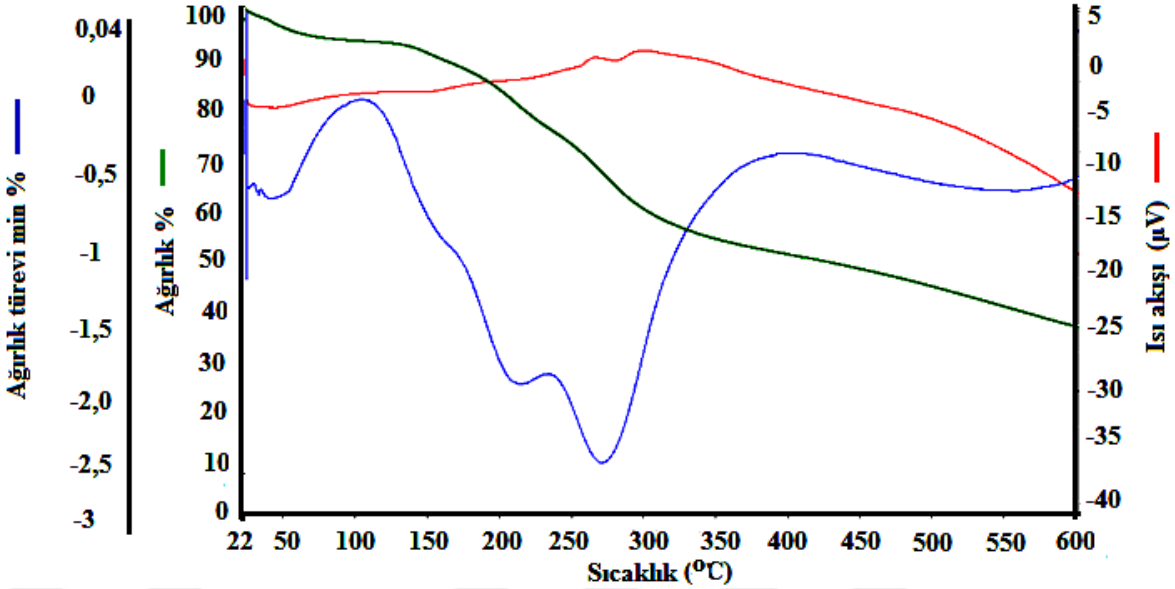
Şekil 4.15. KTS-GLA0,2 hidrojelinin TG, DTG ve DTA termogramları



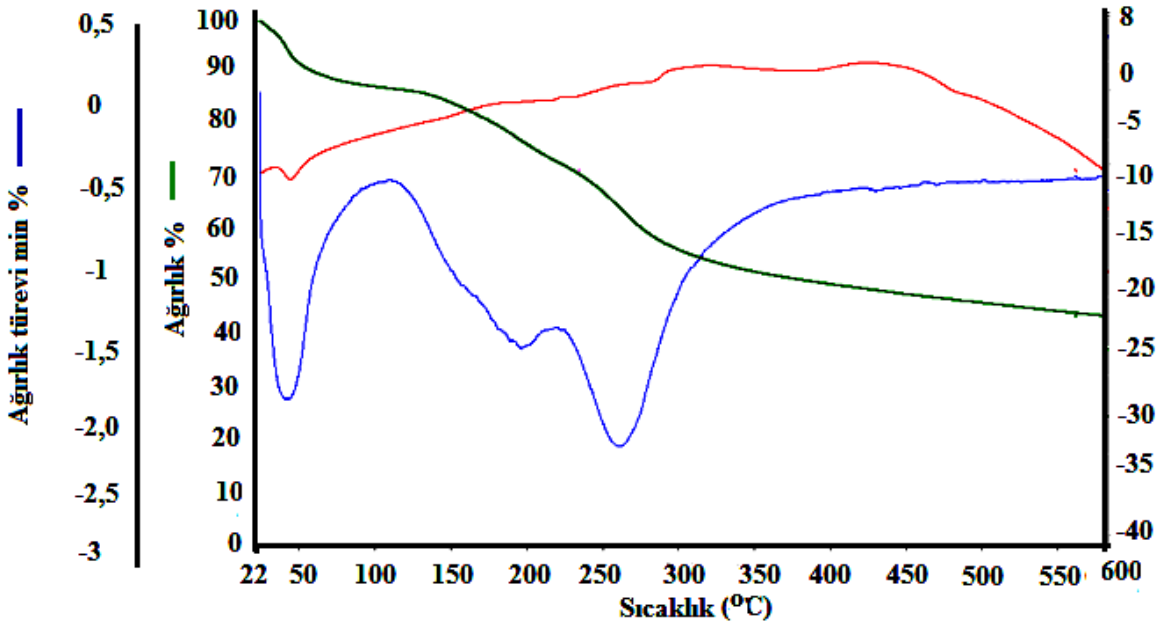
Şekil 4.16. KG P2FHKJ0,1 hidrojelinin TG, DTG ve DTA termogramları



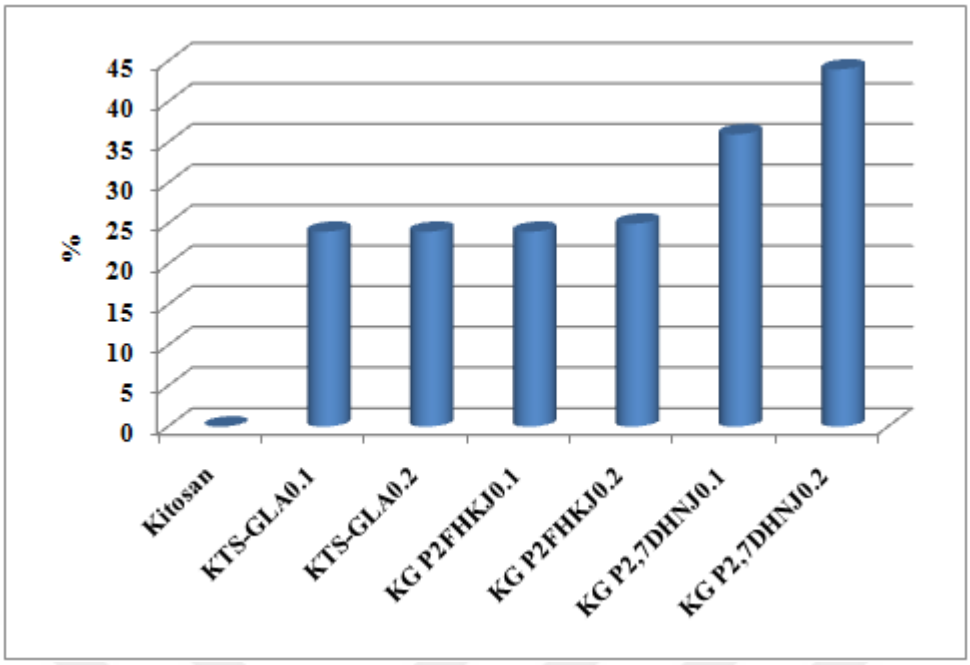
Şekil 4.17. KG P2FHKJ0,2 hidrojelinin TG, DTG ve DTA termogramları



Şekil 4.18. KG P2,7DHNJ0,1 hidrojelinin TG, DTG ve DTA termogramları



Şekil 4.19. KG P2,7DHNJ0,2 hidrojelinin TG, DTG ve DTA termogramları



Şekil 4.20. Kitosanın ve sentezlenen jellerin % kalıntı değerlerinin kıyaslamalı grafiği

4.2.3. Sentezlenen Jellerin SEM Görüntüleri

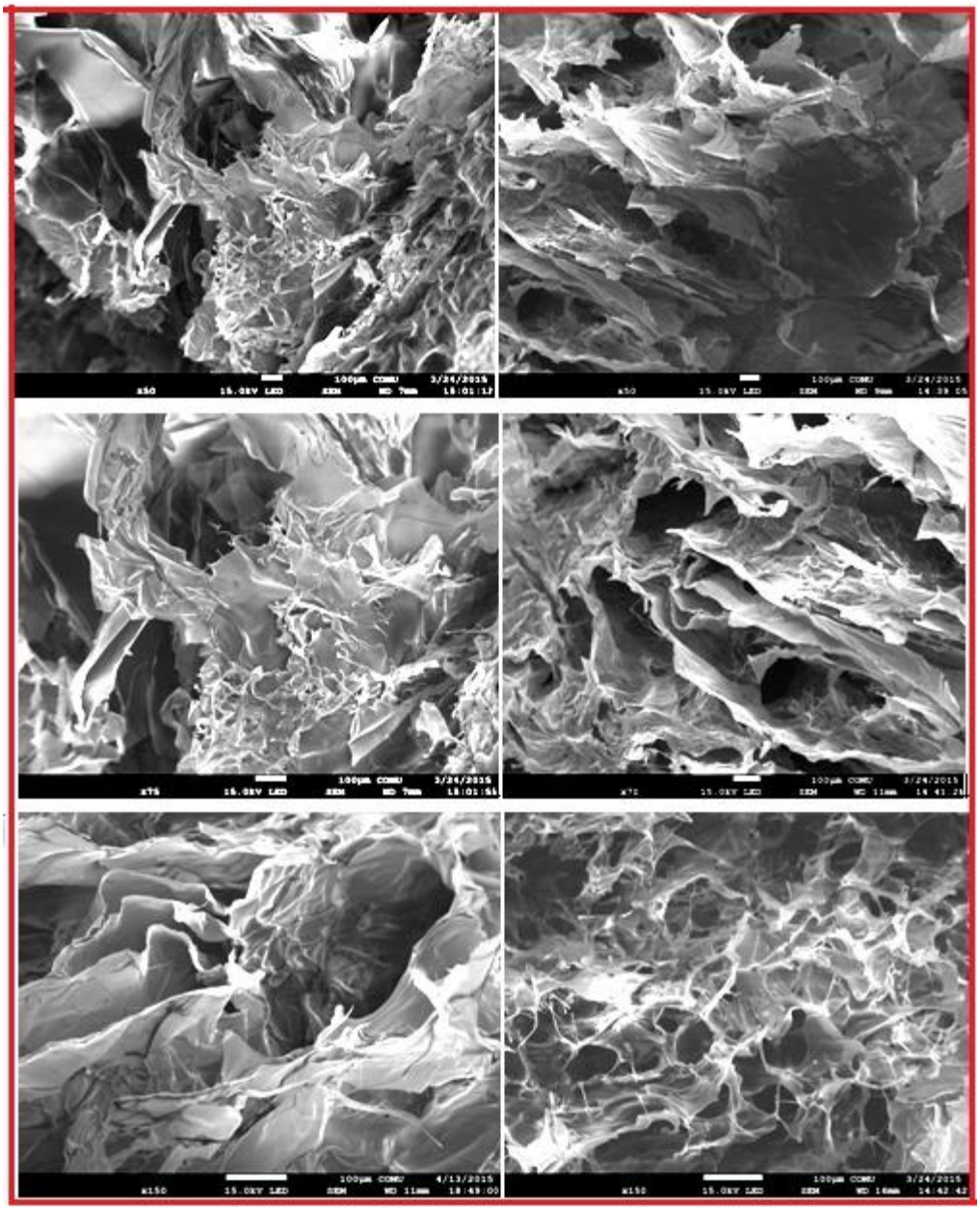
Sentezlenen jellerin 50, 75, 150x büyütmelerde yüzey morfolojisi görüntüleri Şekil 4.21- 4.23 aralığında yer verildi.

KTS-GLA jellerde GLA miktarı arttıkça artan C=N bağı ve çapraz bağlanmadan dolayı gözenekli yapının arttığı ve daha homojen olduğugözlendi.

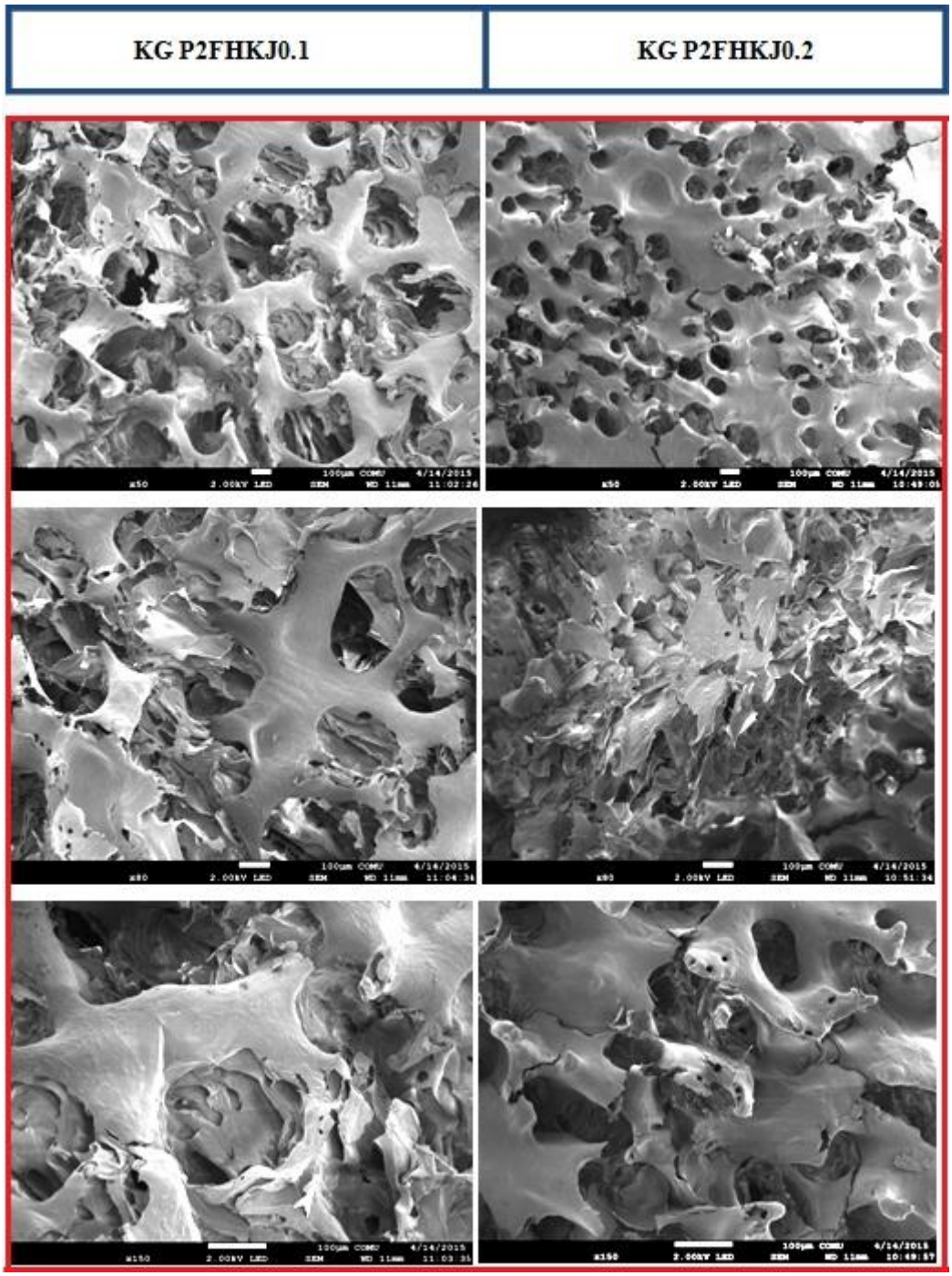
KG P2FHK jellerinde ise gözenekli yapının KTS-GLA jeline göre daha yoğun olduğu gözlendi. KG P2FHK'da C=N bağına ilave olarak P2FHK ile KTS arasında hidrojen bağının bulunması daha gözenekli yapıya neden olmaktadır. GLA miktarının jellerin gözenek miktarında bir değişikliğe neden olmadığı gözlendi.

KGP2,7DHN jellerinin KGP2FHK jelleri ile benzer özellikler sergilediği gözlendi.

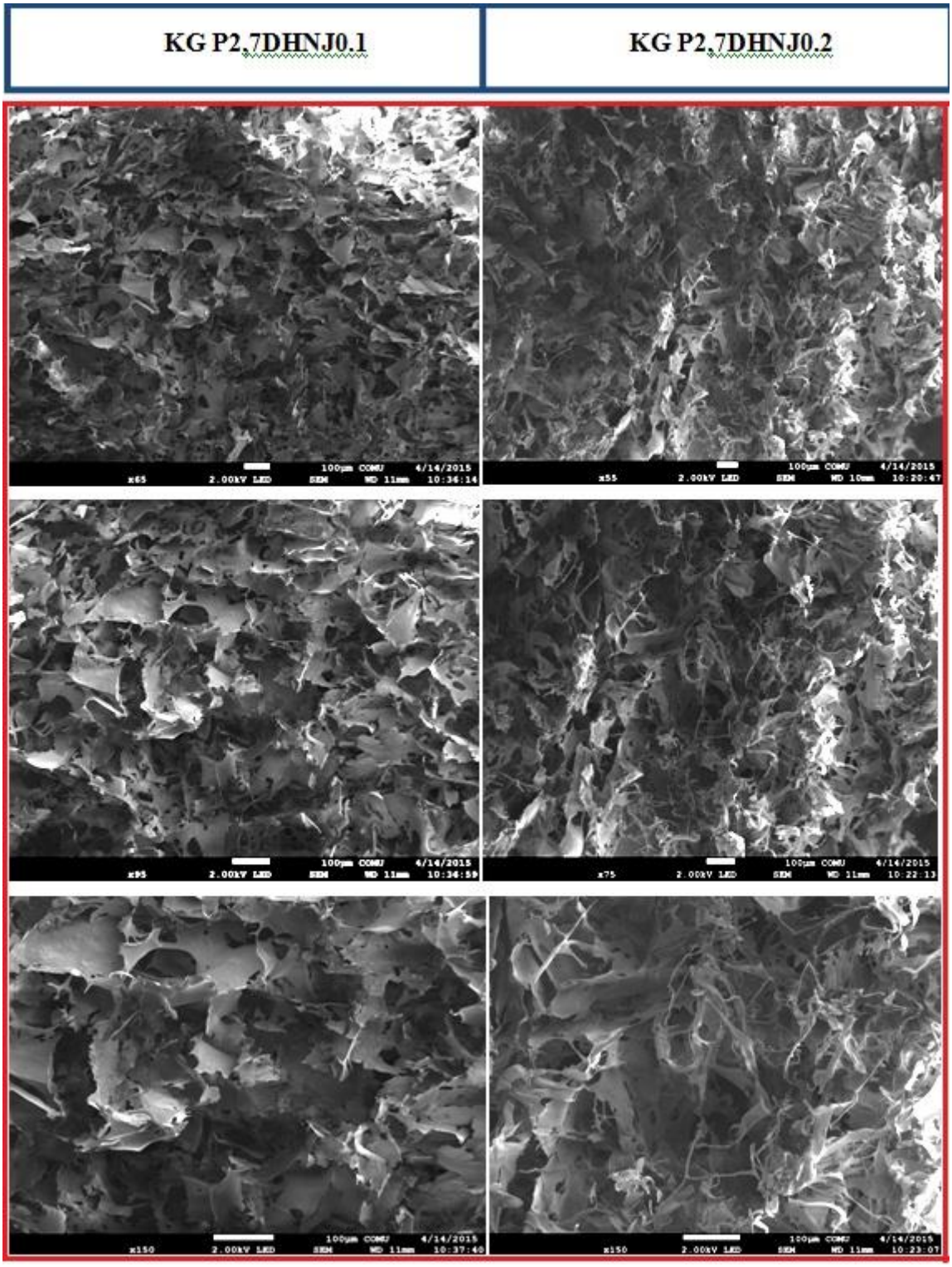
KTS-GLA0.1	KTS-GLA0.2



Şekil 4.21. KTS-GLA0,1 ve KTS-GLA0,2 hidrojellerinin 50, 75 ve 150x büyütmede SEM görüntüleri (Yüzeyler Altın kaplandı)



Şekil 4.22. KG P2FHKJ0,1 ve KG P2FHKJ0,2 hidrojellerinin 50, 75 ve 150x büyütmede SEM görüntüleri (Yüzeyler Altın kaplandı)



Şekil 4.23. KG P2,7DHNJ0,1 ve KG P2,7DHNJ0,2 hidrojellerinin 50, 75 ve 150x büyütmede SEM görüntüleri (Yüzeyler Altın kaplandı)

4.2.4. Sentezlenen Jellerin Elektrokimyasal Davranışları

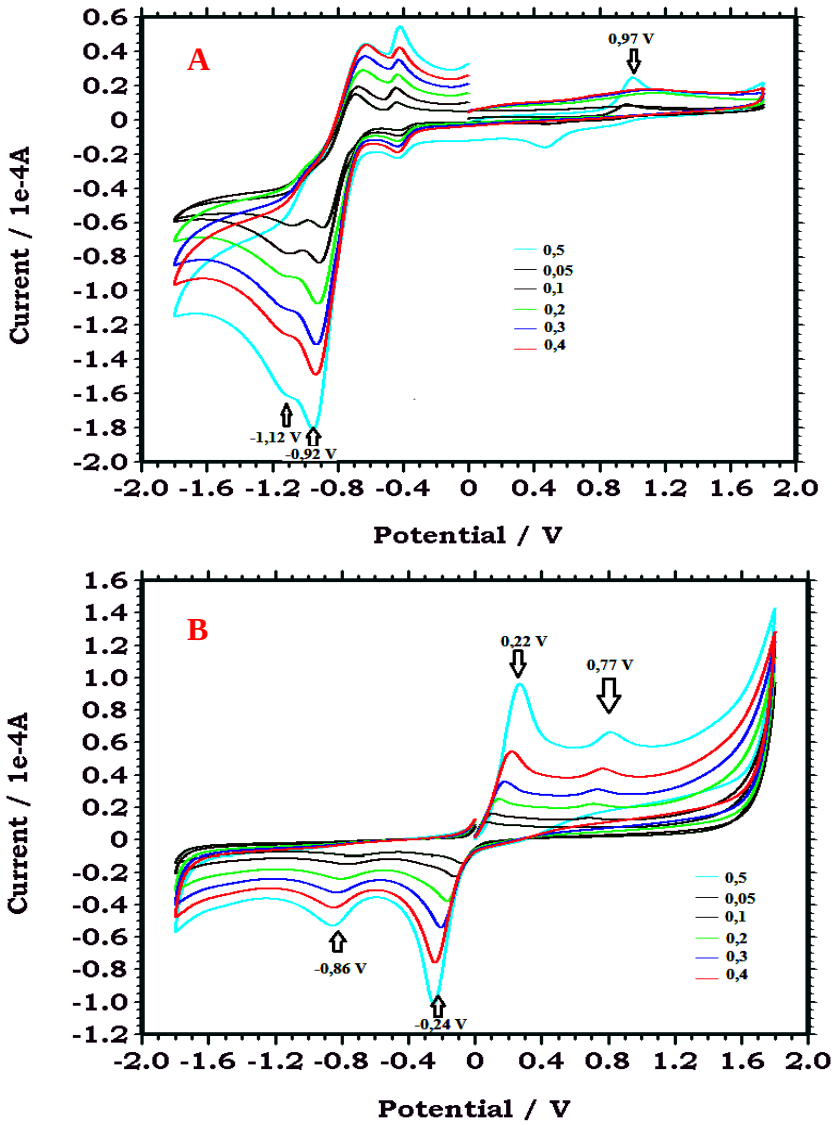
Sentezlenen jellerin elektrokimyasal davranışlarını incelemek için ilk önce oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen P2FHK ve P2,7DHN polimerlerinin elektrokimyasal davranışları incelendi (Şekil 4.24 A, Şekil 4.25 A). Daha sonra hidrojellerinde polimerlere benzer elektrokimyasal davranışlar gösterip göstermeyeceğini belirlemek için jellerin voltamogramları alındı (Şekil 4.24 B, Şekil 4.25 B). Döngüsel voltametrik ölçümleri için 0.1M Tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF6) içeren asetonitril (CH_3CN) çözeltisi kullanıldı. Farklı tarama hızlarında voltamogramlar alındı ve yükseltgenme ve indirgenme bölgelerindeki pikler belirlendi.

Voltamogramlardan elde edilen yükseltgenme-indirgenme pik potansiyelleri ile hesaplanan $\mathbf{E_{LUMO}}$ **-** $\mathbf{E_{HOMO}}$ enerji seviyeleri ve elektrokimyasal bant boşlukları **(E'g)** Çizelge 4.4'de gösterilmektedir. Bu çizelgede verilen $\mathbf{E_{HOMO}}$ **= - (4.39 +** $\mathbf{E_{ox}}$) değeri hesaplanırken yükseltgenme pik potansiyeline ait değer, $\mathbf{E_{LUMO}}$ **= - (4.39 + Ered)** değeri hesaplanırken indirgenme pik potansiyeline ait değer kullanıldı. $\mathbf{E'g = E_{LUMO} - E_{HOMO}}$ farkından bulundu.

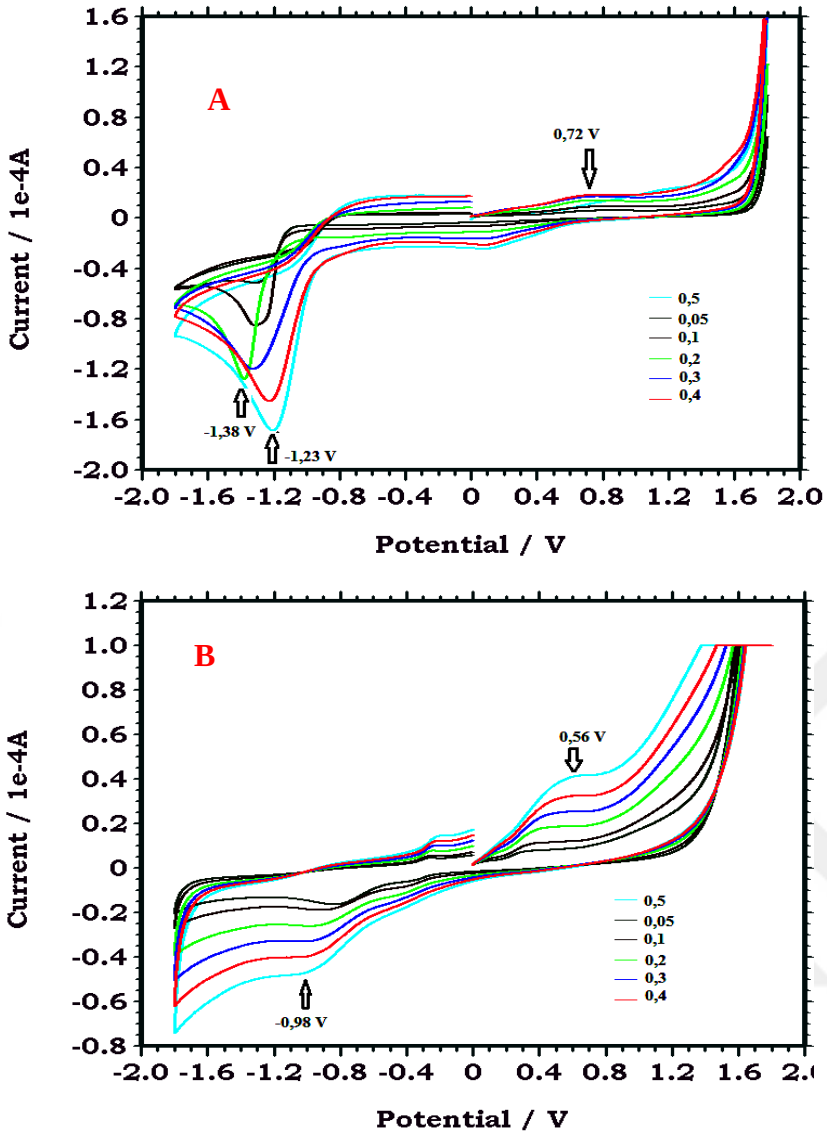
Yükseltgenme indirgenme bölgelerinde piklerin varlığıjellerin elektroaktif olduğunu göstermektedir. P2FHK'un redüksiyon pikleri P2,7DHN polimerlerinden daha düşük potansiyelde gözlendi bu durumda P2FHK'in elektrokimyasal redüksiyonu P2,7DHden daha kolay olacağını göstermektedir. Bu sonuçlar P2FHK içinde yayılan π- konjugasyon sistemi ile ilişkilendirilmektedir (Yamaguchi ve ark, 2004). Bilici ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada 2,7DHN polimeri için 0,85V civarında yükseltgenme piki gözlenmiştir. Bu pikin polimer zincirindeki hidroksil gruplarının yükseltgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.4.Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal analiz sonuçları

Bileşikler	E_{ox}(V)	E_{red}(V)	E_{HOMO}(Ev)	E_{LUMO}(Ev)	E'_g
P2FHK	0,97	-1,12	-5,36	-3,22	2,14
KG P2FHKJ	0,77	-0,86	-5,16	-3,53	1,63
P2,7DHN	0,72	-1,38	-5,11	-3,01	2,1
KG P2,7DHNJ	0,56	-0,98	-4,95	-3,41	1,54



Şekil 4.24. OP P2FHK (A) ve KG P2FHKJ (B) farklı tarama hızında voltamogramları



Şekil 4.25. OP P2,7DHN (A) ve KG P2,7DHNJ (B) farklı tarama hızında voltamogramları

4.2.5. Sentezlenen Jellerin Şişme Davranışları

Sentezlenen jellerin şişme davranışları asidik, bazik ve saf su ortamında 25ºC'de incelendi. Zamana bağlı olarak aşağıdaki eşitlik kullanılarak % şişme oranları hesaplandı.

$$\%\ \text{Şişme oranı} = \frac{(\text{Şişen Numunenin Kütlesi} - \text{Kuru Numunenin Kütlesi})}{\text{Kuru Numunenin Kütlesi}} \times 100 \qquad (4.1)$$

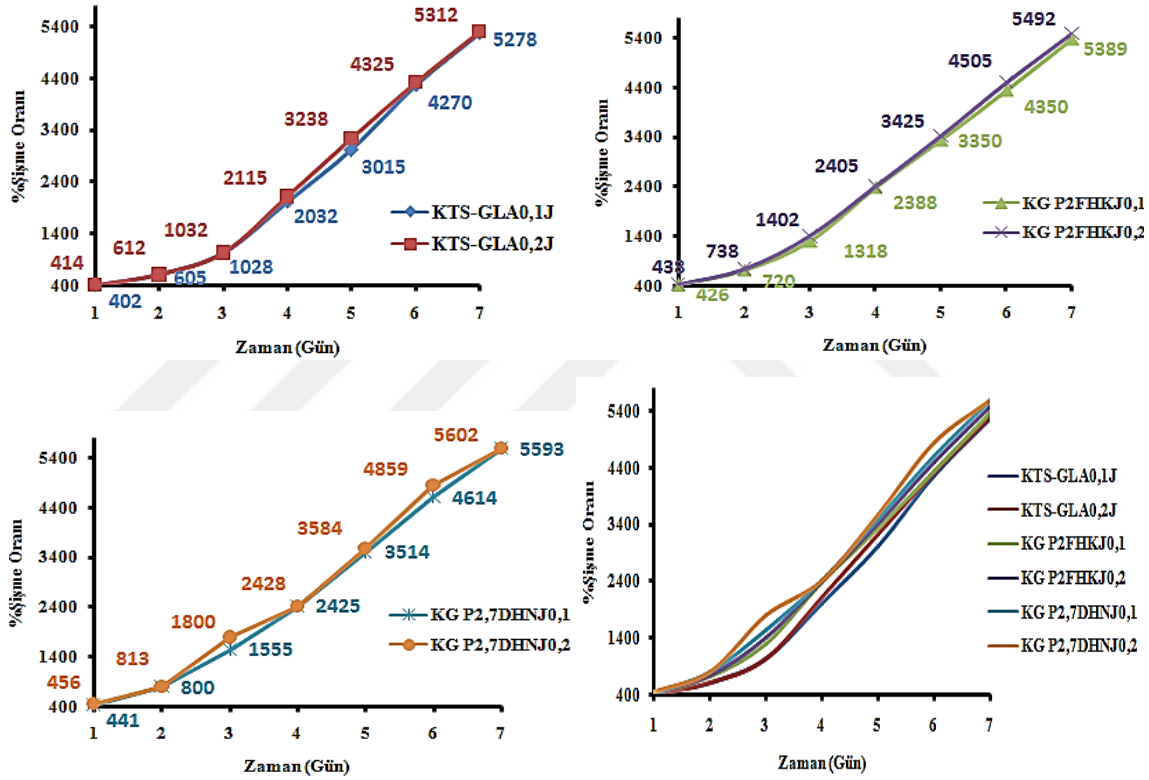
Yapılan incelemelerde asidik ve bazik ortamda polimerin bir miktar çözünüp jelden ayrıldığı saf su ortamında ise yapıda herhangi bir bozulma meydana gelmediği gözlendi. Bu nedenle şişme oranı saf su içerisinde incelendi (Şekil 4.26).

Sonuçlar incelendiğinde KTS-GLA jellerde GLA miktarının şişme oranını bir miktar arttırdığı gözlendi.

Polimer içeren jellerde ise şişme davranışının KTS-GLA jellere oranla bir miktar arttığı ve GLA miktarı ile çok değişmediği gözlendi.

Mırzaei ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada glutaraldehit ile çapraz bağlanmış kitosan için 37 ºC'de pH 7 ortamında 3 saat sonunda şişme derecesini yaklaşık 1000 olarak bulunmuştur.

Kitosan jellerde şişme davranışı sıcaklık, pH, çapraz bağlanma oranı gibi parametrelerle değşmektedir. Bu çalışmada çok yüksek oranların bulunması yapıda hem glutaraldehit ile hemde polimerle ile sağlanan çapraz bağlanma yoğunluğunun fazla olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.26. Hazırlanan jellerin zamana bağlı şişme davranışları

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında kitosan template varlığında havanın oksidant olarak kullanılmasıyla 2FHK ve 2,7DHN monomerleri polimerleştirildi. Polimerleşen yapılar kitosan ile hidrojen bağlarıyla çapraz bağ oluşturdu. Aynı zamanda GLA ilave edilerek kitosan'ın $–NH_2$ grupları ile GLA' nın –CHO grupları arasında imin bağı oluşturuldu.

Kitosan template varlığında 2FHK ve 2,7DHN monomerlerinin polimerleştiğini belirlemek amacıyla öncelikle KTSye bağlı polimerler KTS'nin $NaNO_2$/HCl ile depolimerize edilmesiyle ayrıldı aynı zamanda 2FHK ve 2,7DHN NaOH/NaOCl ile oksidatif polimerleştirildi ve FTIR, UV-Vis, ^{1}H-NMR ve GPC sonuçları kitosan templatede sentezlenen polimerlerle kıyaslandı. Yapılan analizler sonucu kitosan templatede polimerleşmenin olduğu oksidatif polimerizasyonla elde edilen polimerler ile kıyaslanarak belirlendi.

Bu aşamadan sonra asidik kitosan içerisinde polimerleşen jellere GLA ilave edildi ve kitosan ve GLA arasında imin bağı oluşturuldu. Sentezlenen jellerin karakterizasyonu FTIR ile yapıldı. Jellerde kitosan piklerine ilave C=N pikinin ve polimerlere ait piklerin var olduğu gözlendi. Termal analiz sonuçları incelendiğinde, polimer içeren jellerin daha kararlı olduğu gözlendi. P2FHK içeren jelin termal kararlılığının P2,7DHN içeren jele kıyasla biraz daha düşük olduğu gözlendi. SEM imajları incelendiğinde ise KTS-GLA jellerde GLA miktarı arttıkça artan C=N bağı ve çapraz bağlanmadan dolayı gözenekli yapının arttığı ve daha homojen olduğu gözlendi. KG P2FHK jellerinde ise gözenekli yapının KTS-GLA jeline göre daha yoğun olduğu gözlendi. KG P2FHK'da C=N bağına ilave olarak P2FHK ile KTS arasında hidrojen bağının bulunması daha gözenekli yapıya neden olmaktadır. GLA miktarının jellerin gözenek miktarında bir değişikliğe neden olmadığı gözlendi. Elektrokimyasal davranışları incelendiğinde jellerin yükseltgenme ve indirgenme bölgelerinde pikler gözlendi. Şişme davranışlarında, KTS-GLA jellerde GLA miktarının şişme oranını bir miktar arttırdığı gözlendi. Polimer içeren jellerde ise şişme davranışının KTS-GLA jellere oranla bir miktar arttığı ve GLA miktarı ile çok değişmediği gözlendi.

Elde edilen analiz verilerine bakıldığında geleneksel polimerizasyon yerine yeni bir yöntemle dihidroksi bileşiklerinin polimerleştirilebileceği görüldü. Biyouyumlu bir template kullanılması ve jellerin elektroaktif olmaları nedeniyle jellerin biyolojik sensör uygulamalarında kullanılabilme olasılığı olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Ahmed E. M., 2015. Hydrogel preparation, characterisation and applications: Areview. Journal of Advanced Research, 6, 105-121.

Baldino L., Concilio S., Cardea S., Marco I., Reverchon E., 2015. Complete glutaraldehyde elimination during chitosan hydrogel drying by SC-CO_2 processing. The Journal of Supercritical Fluids, 103, 70-76.

Bilici A., Doğan F., Kaya i., 2014. Catalytic Oxidation of 2,7-Dihydroxynaphthalene. Ind. Eng. Chem. Res., 53, 104−109.

Doğan F., Kaya İ., Bilici A., 2011. Azomethine-based phenol polymer: Synthesis, characterization and thermal study. Synthetic Metals, 161, 79-86.

Doğan F., Kaya İ., Temizkan K., 2015. Template-free oxidative synthesis of polyaminonnaphthol nanowires. European Polymer Journal, 66, 397-406.

He J., Zhang A., Zhang Y., Guan Y., 2011. Novel redox hydrogel by in situ gelation of chitosan as a result of template oxidative polymerization of hydroquinone. Macromolecules, 44, 2245-2252.

He J., Guan Y., Zhang Y., 2013. Redox-active LBL films via in situ template polymerization of hydroquinone. Journal of Applied Polymer Science, DOI: 10.1002/APP.39043.

Karthick R., Meenakshi S., 2015. Removal of Pb(II) and Cd(II)ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. Chemical Engineering Journal, 263, 168-177.

Kaya İ., Demir H. Ö., Vilayetoğlu A. R., 2002. The synthesis and characterisation of planar oligophenol with Schiff base substitute. Synthetic Metals, 126, 183-191.

Kaya İ., Bilici A., 2006. Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gap of oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid. Synthetic Metals, 156, 736–744.

Kaya İ., Yıldırım M., Kamacı M., 2009. Synthesis and characterization of new polyphenols derived from *o*-dianisidine: The effect of substituent on solubility, thermal stability, and electrical conductivity, optical and electrochemical properties. European

Polymer Journal, 45, 1586-1598.

Knight D.K., Shapka S. N., Amsden B. G., 2007. Structure, depolymerization, and cytocompatibility evaluation of glycol chitosan. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 83A, 787-798.

Mırzaei E., Ramazani A., Shafiee M., Danaei M., 2012. Studies on Glutaraldehyde Crosslinked Chitosan Hydrogel Properties for Drug Delivery Systems. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 62, 605–611.

Ngah W.S., Fatinathan S., 2008. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads. Chemical Enginnering Journal, 143(1-3), 62-72.

Saçak M., 1998. Polimer Kimyasına Giriş, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara, Sayfa 153.

Polowinski S., 2002. Template polymerisation and co-polymerisation. Progress in Polymer Science, 27, 537-577.

Varum K. M., Ottoy M. H., Smidsrod O., 1994. Water-solubility of partially N-acetilated chitosans as a function of pH: effect of chemical composition and depolimerisation. Carbohydrate Polymers, 25, 65-70.

Wang X., Deng W., Xie Y., Wang C., 2013. Selective removal of mercury ions using a chitosan- poly(vinyl alcohol) hydrogel adsorbent with three dimensional network structure. Chemical Engineering Journal, 228, 232-242.

Yamaguchi I., Yamamoto T., 2004. Enzymatic polymerization to give poly(dihydroxynaphthalene)s and their photoluminescent aluminum complexes. Reactive & Functional Polymers, 61, 43–52.

Yetgin F., 2014, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, sayfa 81, Çanakkale.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Bahar AYTEN

Doğum Yeri : Babaeski

Doğum Tarihi : 29.06.1991

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce, Almanca

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

1- Bahar AYTEN, İsmet KAYA 2015. Piridinkarbaldehit Tabanlı Azometin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, IV. Fiziksel Kimya Kongresi, 2014, Denizli

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Polimer Araştırma Laboratuvarı, Temmuz 2013-Nisan 2015
Kalekim Kimyevi Maddeler San. ve Tic. A.Ş., Mayıs 2015-…..

İLETİŞİM

E-posta Adresi: bahar.ayten.3917@gmail.com