

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİM – YL – 2008- 0002**

**SODYUM METAKRİLAT İÇEREN ÇAPRAZ BAĞLI
AKRİLAMİD ESASLI KOPOLİMERLERİN
HAZIRLANIŞI, KARAKTERİZASYONU VE
BİYOPOTANSİYEL KULLANIM KAPASİTELERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Tayfun KIRIŞTI

**DANIŞMAN:
Prof. Dr. Erdener KARADAĞ**

AYDIN-2008

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Tayfun KIRIŞTI tarafından hazırlanan Sodyum Metakrilat İçeren Çapraz Bağlı Akrilamid Esaslı Kopolimerlerin Hazırlanışı, Karakterizasyonu ve Biyopotansiyel Kullanım Kapasitelerinin Araştırılması başlıklı tez, 04.06.2007 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

| Unvanı Adı Soyadı | Kurumu | İmzası |
|-----------------------------------|------------------------|--------|
| Başkan: Prof. Dr. Erdener KARADAĞ | ADÜFEF Kimya Bölümü | |
| Üye : Doç. Dr. Sinan AKGÖL | ADÜFEF Kimya Bölümü | |
| Üye : Yrd. Doç. Dr. Kubilay METİN | ADÜFEF Biyoloji Bölümü | |

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans Tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun sayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Serap AÇIKGÖZ
Enstitü Müdürü

İntihal Beyan Sayfası

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.

Adı Soyadı: Tayfun Kırıştı

İmza:

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SODYUM METAKRİLAT İÇEREN ÇAPRAZ BAĞLI AKRİLAMİD ESASLI KOPOLİMERLERİN HAZIRLANIŞI, KARAKTERİZASYONU VE BİYOPOTANSİYEL KULLANIM KAPASİTELERİNİN ARAŞTIRILMASI

Tayfun KIRIŞTI

Adnan Menderes Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

Danışman: Prof. Dr. Erdener Karadağ

Bu çalışmada, akrilamid monomeri ile birlikte yardımcı monomer; sodyum metakrilat kullanılarak, kimyasal çapraz bağlı kopolimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve sentezlenen polimerlerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Kimyasal çapraz bağlı akrilamid/sodyum metakrilat polimerleri, 1,4-bütandiol dimetakrilat, etilen glikol dimetakrilat ve trimetilolpropan triakrilat çapraz bağlayıcıları kullanılarak sulu çözeltide serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile hazırlanmıştır. Tepkimede başlatıcı olarak amonyum persülfat, hızlandırıcı olarak N,N,N',N' -tetrametiletilediamin kullanılmıştır.

Kimyasal çapraz bağlı polimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) analizi ile yapılmıştır. Çapraz bağlı akrilamid/sodyum metakrilat kopolimerlerinin biyopotansiyel kullanım alanlarını örneklemek amacı ile ürenin sulu çözeltilerinde ve suda şişme karakterizasyonu için 25°C'da dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Şişme kinetiği ve difüzyon mekanizması ile ilgili parametreler şişme çalışmaları kullanılarak hesaplanmıştır.

Kimyasal çapraz bağlı akrilamid/sodyum metakrilat kopolimerlerinin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılmak için Safranin T gibi bir boyarmadde seçilmiştir. Kimyasal çapraz bağlı akrilamid/sodyum metakrilat kopolimerleri, 25°C'ta Safranin

T'nin sulu çözeltileri ile dengeye gelinceye dek etkileştirilerek soğurum özellikleri araştırılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Akrilamid, çapraz bağlanma, hidrojel, sodyum metakrilat, üre, şişme, yüzeye soğurum, Safranin T.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

**PREPARATION, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF BIO-
POTENTIAL USING CAPACITY OF CHEMICALLY CROSSLINKED
ACRYLAMIDE/SODIUM METHACRYLATE COPOLYMERS**

Tayfun KIRIŞTI

Adnan Menderes University
Faculty of Arts and Science
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Erdener Karadağ

In this study, it was aimed that synthesis of chemically crosslinked copolymers by using acrylamide as monomer with sodium methacrylate, characterization and the investigation of bio-potential using capacity of synthesized polymers. Chemically crosslinked acrylamide/sodium methacrylate polymer were prepared by free radical polymerization in aqueous solution using 1,4-butanediol dimethacrylate, ethylene glycol dimethacrylate and trimethylolpropane triacrylate as crosslinkers. Ammonium persulphate as initiator and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine as accelerator were used in the reaction.

Structural characterization of chemically crosslinked polymers was made by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis. Dynamic swelling tests were applied at 25°C for swelling characterization in water and solution of urea for the purpose to sample of biopotential usage areas of crosslinked acrylamide/sodium methacrylate copolymers. Parameters about swelling kinetics and diffusion mechanism were calculated by using of the results of swelling studies.

Safranin T was selected as model molecules to investigate adsorption properties of chemically crosslinked acrylamide/sodium methacrylate polymers. Adsorption

properties were investigated by interacting of chemically crosslinked acrylamide/sodium methacrylate polymers samples with Safranin T until equilibrium at 25°C.

KEY WORDS: Acrylamide, crosslinking, hydrogel, sodium methacrylate, ürea, swelling, adsorption, Safranin T.

ÖNSÖZ

Çapraz bağlı ve hidrofilik karakterde fonksiyonel polimerler olarak bilinen hidrojeller, bünyelerinde yüksek su tutma kapasiteleri olması nedeniyle, adsorpsiyon ve denetimli salınım sistemleri için oldukça uygun polimerlerdir. Bu sebeple, su saflaştırma, ağır metal/boyarmadde uzaklaştırılması, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atıklardan suyun uzaklaştırılması gibi uygulamalarda hidrojellerden yararlanılır. Boyarmaddeler, kağıt, deri, plastik, kozmetik, mürekkep, gıda ve özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Boyarmaddeler ve sularda kirlenmeye neden olan radyoaktif atıklar, içme ve kullanma sularına karışarak canlılar için tehdit oluşturan kirlilik yaratmaktadır.

Bu çalışmada yeni kimyasal çapraz bağlı kopolimerler sentezlenmiş, spektroskopik analizleri ve şişme karakterizasyonları yapılmış, boyarmaddenin sulu çözeltilerinden adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir.

Tez konusunun seçiminde ve yürütülmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen ve beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erdener KARADAĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı yürütebilmek için ihtiyaç duyduğum imkanları bana sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı'na ve FBE 08 010 no'lu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkürü bir borç bilirim.

Fotoğrafların çekimi, kimyasal yapıların çizilmesi, spektroskopik karakterizasyon için gereken FT-IR spektrumlarının alınması ve diğer yardımlarından dolayı Araş. Gör. Ömer Barış ÜZÜM'e, yine fotoğraf çekimi konusunda ve diğer konulardaki yardımlarından dolayı Araş. Gör. Semiha KUNDAKÇI'ya, fotoğraf makinesini bizden esirgemeyen Araş. Gör. Aziz AVCI'ya, çok teşekkür ederim.

Tayfun KIRIŞTI

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| KABUL ve ONAY SAYFASI | i |
| İNTİHAL BEYAN SAYFASI..... | ii |
| ÖZET..... | iii |
| ABSTRACT..... | v |
| ÖNSÖZ..... | vii |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ..... | xii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | xiv |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | xx |
| EKLER DİZİNİ..... | xxii |
| 1.GİRİŞ..... | 1 |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ..... | 5 |
| 2.1. Polimerleşme, Çapraz bağlanma ve Hidrojeller..... | 5 |
| 2.2. Polimerleşme Tepkimeleri..... | 7 |
| 2.2.1. Kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi..... | 8 |
| 2.2.2. Zincir (katılma) polimerleşmesi..... | 8 |
| 2.3. Çapraz Bağlanma..... | 12 |
| 2.4. Hidrojeller..... | 15 |
| 2.4.1. Hidrojel sentezi..... | 17 |
| 2.4.2. Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel sentezi..... | 19 |
| 2.4.3. Suyun konumu..... | 20 |
| 2.5. Hidrojellerin Kullanım Alanları..... | 22 |

| | |
|--|-----------|
| 2.5.1. Hidrojellerin adsorban olarak kullanımı..... | 23 |
| 2.5.2. Potansiyel su kirliliği..... | 23 |
| 2.5.3. Su kirliliğinin giderilmesi..... | 24 |
| 3. ADSORPSİYON..... | 25 |
| 3.1. Adsorpsiyon Türleri..... | 25 |
| 3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Etkenler..... | 26 |
| 3.3. Adsorpsiyon İzotermleri..... | 27 |
| 3.4. Giles adsorpsiyon izotermleri..... | 28 |
| 3.5. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları..... | 30 |
| 3.6. Adsorpsiyonun Uygulama Alanları..... | 31 |
| 4. HİDROJELLERDE KARAKTERİZASYON..... | 33 |
| 4.1. Spektroskopik Özellikler..... | 33 |
| 4.2. Şişme Karakterizasyonu..... | 34 |
| 4.2.1. Dinamik şişme çalışmaları..... | 34 |
| 4.2.2. Dengede su içeriği..... | 35 |
| 4.2.3. Şişme kinetiği..... | 35 |
| 4.2.4. Suyun difüzyonu..... | 36 |
| 5. MATERYAL ve YÖNTEM..... | 38 |
| 5.1. Deneylein Yapıldığı Yer ve Tarih..... | 38 |
| 5.2 Kullanılan Maddeler..... | 38 |
| 5.3. Polimerik Örneklerin Hazırlanması..... | 40 |
| 5.4. Polimerik Örneklerin Karakterizasyonu..... | 40 |

| | |
|---|----|
| 5.4.1. Spektroskopik analiz..... | 40 |
| 5.4.2. Şişme karakterizasyonu..... | 41 |
| 5.4.2.1. Suda Şişme karakterizasyonu..... | 41 |
| 5.4.2.2. Ürenin Sulu Çözeltilerinde Şişme karakterizasyonu..... | 41 |
| 5.5. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları..... | 42 |
| 5.5.1. Boyarmadde soğurumu..... | 42 |
| 6. BULGULAR | 44 |
| 6.1. Giriş..... | 44 |
| 6.2. Polimer Örneklerinin Hazırlanması..... | 45 |
| 6.3. Spektroskopik karakterizasyon..... | 48 |
| 6.4. Şişme Karakterizasyonu..... | 51 |
| 6.4.1. Denge şişme değerleri..... | 51 |
| 6.4.2. Şişmeye SMA etkisi | 56 |
| 6.4.3. Şişmeye çapraz bağlayıcı etkisi..... | 57 |
| 6.4.4. Dengede su içeriği..... | 57 |
| 6.4.5. Şişme kinetiği..... | 58 |
| 6.4.6. Suyun difüzyonu..... | 62 |
| 6.5. Ürenin Sulu Çözeltisinde Şişme Karakterizasyonu..... | 66 |
| 6.5.1. Denge şişme değerleri..... | 66 |
| 6.5.2. Ürenin sulu çözeltilerinde şişmeye SMA etkisi..... | 73 |
| 6.5.3. Dengede üre/su içeriği..... | 75 |

| | |
|--|------------|
| 6.5.4. Şişme kinetiği..... | 75 |
| 6.5.5. Üre/su difüzyonu..... | 80 |
| 6.6. Boyarmadde Çözeltilinde Şişme Karakterizasyonu..... | 86 |
| 6.6.1. Safranin T çözeltisinde denge şişme değerleri..... | 86 |
| 6.6.2. Safranin T sulu çözeltisinde şişmeye SMA etkisi..... | 90 |
| 6.6.3. Denge ST/Su içeriği..... | 91 |
| 6.6.4. Şişme kinetiği..... | 92 |
| 6.6.5. Boyarmadde difüzyonu..... | 95 |
| 6.7. Adsorpsiyon Çalışmaları..... | 98 |
| 6.7.1. Boyarmadde adsorpsiyonu..... | 99 |
| 6.7.2. Bağlanma izotermi..... | 99 |
| 6.7.3. Denge Adsorpsiyon çalışmaları..... | 102 |
| 6.7.3.1. Boyarmadde ve AAm/SMA etkileşimi..... | 108 |
| 7. TARTIŞMA ve SONUÇLAR..... | 109 |
| KAYNAKLAR..... | 115 |
| EKLER..... | 127 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 128 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| Simge | Açıklama |
|------------------------|--|
| % Ads | Adsorpsiyon yüzdesi |
| AAm | Akrilamid |
| AAm/SMA | Akrilamid/sodyum metakrilat |
| AAm/SMA/B | BDMA ile çapraz bağlanmış akrilamid/ sodyum metakrilat |
| AAm/SMA/E | EGDMA ile çapraz bağlanmış akrilamid/sodyum metakrilat |
| AAm/SMA/T | TMPTA ile çapraz bağlanmış akrilamid/sodyum metakrilat |
| APS | Amonyum persülfat |
| BDMA | 1,4- Bütandiol dimetakrilat |
| C | Adsorpsiyonda adsorplanan çözünenin ilk derişimi |
| C_b | Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan hidrojel tarafından adsorplanan maddenin miktarı |
| C_s | Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan çözeltinin denge derişimi |
| D | Difüzyon katsayısı |
| dS/dt | Şişme hızı |
| $DS\dot{I}$ | Denge su içeriği |
| $D(\ddot{U}/S)\dot{I}$ | Denge üre/su içeriği |
| $D(ST/S)\dot{I}$ | Denge Safranin T/su içeriği |
| EGDMA | Etilen glikol dimetakrilat |
| F | Şişme kesri |
| FT-IR | Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi |
| k | Jelin ağ yapısına bağlı olarak değişen bir sabit |

| | |
|-----------|--|
| K_d | Dağılma katsayısı |
| k_s | Şişme hız sabiti |
| m_o | Kuru polimerin kütlesi |
| m_d | Dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesi |
| M_s | Dengedeki jelin içerdiği çözücü kütlesi |
| M_d | t anında jelin içerdiği çözücü kütlesi |
| m_t | t süre sonunda şişmiş jelin içerdiği çözücü kütlesi |
| n | Difüzyon üsteli |
| P | 1 Litre çözeltideki polimerin tekrarlayan biriminin mol sayısı |
| q | Polimerin birim kütlesi tarafından soğrulan madde miktarı |
| r | Şişmiş jelin yarı çapı |
| r_b | Başlangıç şişme hızı |
| $r_{bağ}$ | Bağlanma oranı |
| S | Şişme değeri |
| $\% S$ | Yüzde şişme değeri |
| $\% S_d$ | Denge anındaki yüzde şişme değeri |
| SMA | Sodyum metakrilat |
| ST | Safranin T |
| t | Süre (dakika) |
| t_d | Jelin denge anındaki şişme değeri |
| TEMED | N,N,N',N' - Tetrametiletildiamin |
| V | Hacim |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1 Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri..... | 6 |
| Şekil 2.2 Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi..... | 8 |
| Şekil 2.3 Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları..... | 10 |
| Şekil 2.4a Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri..... | 13 |
| Şekil 2.4b Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri..... | 13 |
| Şekil 2.4c Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri..... | 13 |
| Şekil 2.5 Fiziksel çapraz bağlanma..... | 14 |
| Şekil 2.6 Çapraz bağlı hidrojelın yapısı..... | 16 |
| Şekil 2.7 Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi..... | 18 |
| Şekil 2.8 Hidrojel yüzeyi..... | 21 |
| Şekil 3.1 Giles adsorpsiyon izotermleri sınıflandırma sistemi..... | 29 |
| Şekil 5.1 Çapraz bağlı kopolimerlerin hazırlanması ve Adsorpsiyonda kullanılmaları..... | 43 |
| Şekil 6.1 AAm ve SMA monomerlerinin kimyasal yapıları ve AAm/SMA kopolimerlerinde olası bağlanma mekanizması..... | 45 |
| Şekil 6.2 BDMA'nın kimyasal yapısı ve olası bağlanma noktaları..... | 46 |
| Şekil 6.3 EGDMA'nın kimyasal yapısı ve olası bağlanma noktaları..... | 46 |
| Şekil 6.4 TMPTA'nın kimyasal yapısı ve olası bağlanma noktaları..... | 47 |
| Şekil 6.5 BDMA ile çapraz bağlı 0-80 mg SMA içeren AAm/SMA polimerik örneklerin FT-IR spektrumları..... | 48 |

| | |
|---|-----------|
| Şekil 6.6 EGDMA ile çapraz bağlı 0-80 mg SMA içeren AAm/SMA polimerik örneklerin FT-IR spektrumları..... | 49 |
| Şekil 6.7 TMPTA ile çapraz bağlı 0-80 mg SMA içeren AAm/SMA polimerik örneklerin FT-IR spektrumları..... | 49 |
| Şekil 6.8 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin şişme izotermleri..... | 52 |
| Şekil 6.9 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerin şişme izotermleri..... | 52 |
| Şekil 6.10 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin şişme izotermleri | 53 |
| Şekil 6.11 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerin kuru ve şişmiş görüntüleri..... | 54 |
| Şekil 6.12 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerin kuru ve şişmiş görüntüler..... | 55 |
| Şekil 6.13 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerin kuru ve şişmiş görüntüleri..... | 55 |
| Şekil 6.14 Yüzde şişme değerlerinin SMA içeriği ile değişimi..... | 56 |
| Şekil 6.15 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde şişme kinetiği eğrileri..... | 59 |
| Şekil 6.16 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde şişme kinetiği eğrileri..... | 59 |
| Şekil 6.17 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde şişme kinetiği eğrileri..... | 60 |

| | |
|--|----|
| Şekil 6.18 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi..... | 62 |
| Şekil 6.19 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi..... | 63 |
| Şekil 6.20 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi..... | 63 |
| Şekil 6.21 BDMA çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,01 M Üre çözeltilisindeki şişme izotermi..... | 67 |
| Şekil 6.22 BDMA çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,03 M Üre çözeltilisindeki şişme izotermi..... | 67 |
| Şekil 6.23 EGDMA çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,01 M Üre çözeltilisindeki şişme izotermi..... | 68 |
| Şekil 6.24 EGDMA çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,03 M Üre çözeltilisindeki şişme izotermi..... | 68 |
| Şekil 6.25 TMPTA çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,01 M Üre çözeltilisindeki şişme izotermi..... | 69 |
| Şekil 6.26 TMPTA çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,03 M Üre çözeltilisindeki şişme izotermi..... | 69 |
| Şekil 6.27 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin kuru ve şişmiş görünümleri..... | 71 |
| Şekil 6.28 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin kuru ve şişmiş görünümleri..... | 71 |
| Şekil 6.29 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin kuru ve şişmiş görünümleri..... | 72 |
| Şekil 6.30 0,01 M Üre'deki % S_d değerlerinin SMA içeriği ile değişimi..... | 73 |

| | |
|--|----|
| Şekil 6.31 0,03 M Üre'deki % S_d değerlerinin SMA içeriği ile değişimi..... | 74 |
| Şekil 6.32 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,01 M üre çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri..... | 76 |
| Şekil 6.33 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,03 M üre çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri..... | 76 |
| Şekil 6.34 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,01 M üre çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri..... | 77 |
| Şekil 6.35 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,03 M üre çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri..... | 77 |
| Şekil 6.36 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,01 M üre çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri | 78 |
| Şekil 6.37 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA hidrojellerinin 0,03 M üre çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri | 78 |
| Şekil 6.38 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,01 M üre çözeltisindeki $\ln F - \ln t$ değişimi..... | 80 |
| Şekil 6.39 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,03 M Üre çözeltisindeki $\ln F - \ln t$ değişimi..... | 81 |
| Şekil 6.40 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,01 M üre çözeltisindeki $\ln F - \ln t$ değişimi..... | 81 |
| Şekil 6.41 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,03 M üre çözeltisindeki $\ln F - \ln t$ değişimi..... | 82 |
| Şekil 6.42 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,01 M Üre çözeltisindeki $\ln F - \ln t$ değişimi..... | 82 |
| Şekil 6.43 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,03 M üre çözeltisindeki $\ln F - \ln t$ değişimi..... | 83 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 6.44. BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltilisindeki şişme izotermi..... | 87 |
| Şekil 6.45 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltilisindeki şişme izotermi..... | 87 |
| Şekil 6.46 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltilisindeki şişme izotermi..... | 88 |
| Şekil 6.47 Çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin suda, 0,03 M üre ve ST çözeltilisindeki değişimleri..... | 89 |
| Şekil 6.48 ST çözeltilisinde %S _d değerlerinin SMA içeriği ile değişimi..... | 90 |
| Şekil 6.49 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltilisindeki şişme kinetiği eğrileri..... | 92 |
| Şekil 6.50 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltilisindeki şişme kinetiği eğrileri..... | 93 |
| Şekil 6.51 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltilisindeki şişme kinetiği eğrileri..... | 93 |
| Şekil 6.52 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltililerindeki ln F-ln t değişimi..... | 95 |
| Şekil 6.53 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltililerindeki ln F-ln t değişimi..... | 96 |
| Şekil 6.54 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltililerindeki ln F-ln t değişimi..... | 96 |
| Şekil 6.55 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde ST bağlanma izotermi..... | 100 |
| Şekil 6.56 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde ST bağlanma izotermi..... | 101 |

| | |
|---|------------|
| Şekil 6.57 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde ST bağlanma izotermi..... | 101 |
| Şekil 6.58 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerine ST soğurumu..... | 103 |
| Şekil 6.59 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerine ST soğurumu..... | 103 |
| Şekil 6.60 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerine ST soğurumu..... | 104 |
| Şekil 6.61 BDMA çapraz bağlı kopolimerlerin farklı derişimlerdeki ST çözeltisindeki görünümüleri..... | 104 |
| Şekil 6.62 EGDMA çapraz bağlı kopolimerlerin farklı derişimlerdeki ST çözeltisindeki görünümüleri..... | 105 |
| Şekil 6.63 TMPTA çapraz bağlı kopolimerlerin farklı derişimlerdeki ST çözeltisindeki görünümüleri..... | 105 |
| Şekil 6.64 Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki ST çözeltilerinden çıkarılmış hallerinin görünümüleri..... | 107 |

ÇİZELGELER LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Çizelge 2.1 Polimerik jellerin çapraz bağlanma yöntemi ile mekanizması... | 15 |
| Çizelge 2.2 Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler..... | 19 |
| Çizelge 3.1 Değişik ara yüzelerde oluşan adsorpsiyon tipleri..... | 32 |
| Çizelge 5.1 Hidrojellerin üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları..... | 39 |
| Çizelge 5.2 Katyonik boyarmadde Safranin T'nin kimyasal formülü ve bazı özellikleri..... | 39 |
| Çizelge 6.1 AAm/SMA hidrojellerinde % S_d değerlerinin değişimi | 53 |
| Çizelge 6.2 AAm/SMA hidrojellerinde DSI değerlerinin SMA ve çapraz bağlayıcı ile değişimi..... | 58 |
| Çizelge 6.3 AAm/SMA hidrojellerinde şişme kinetiği ile ilgili parametreler..... | 61 |
| Çizelge 6.4 AAm/SMA hidrojellerinde difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri..... | 64 |
| Çizelge 6.5 Difüzyon katsayılarının, SMA ve çapraz bağlayıcı ile değişimi..... | 65 |
| Çizelge 6.6 AAm/SMA hidrojellerinin üre çözeltisindeki % S_d değerlerinin değişimi | 70 |
| Çizelge 6.7 AAm/SMA hidrojellerinin üre çözeltisindeki DSI değerlerinin değişimi..... | 75 |
| Çizelge 6.8 AAm/SMA hidrojellerinin üre çözeltisindeki şişme kinetiği ile ilgili parametreler..... | 79 |
| Çizelge 6.9 AAm/SMA hidrojellerinin üre çözeltisindeki difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri | 84 |
| Çizelge 6.10 Üre çözeltisinde difüzyon katsayılarının SMA ile değişimi..... | 85 |

| | |
|---|------------|
| Çizelge 6.11 AAm/SMA hidrojenlerinin ST çözeltisindeki % S_d değerlerinin değişimi | 88 |
| Çizelge 6.12 AAm/SMA hidrojenlerinin ST çözeltisindeki DSI değerlerinin SMA ile değişimi..... | 91 |
| Çizelge 6.13 AAm/SMA hidrojenlerinin ST çözeltisindeki şişme kinetiği ile ilgili parametreler..... | 94 |
| Çizelge 6.14 AAm/SMA hidrojenlerinin ST çözeltilerindeki difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri..... | 97 |
| Çizelge 6.15 ST çözeltisinde difüzyon katsayılarının SMA ile değişimi | 98 |
| Çizelge 6.16 ST adsorpsiyonunda hesaplanan q, % Ads ve K_d değerleri..... | 106 |
| Çizelge 6.17 Boyarmadde ile AAm/SMA hidrojenleri arasındaki etkileşimler..... | 108 |

EKLER DİZİNİ

| | |
|---|------------|
| EK 1. ST çözeltisinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma doğrusu..... | 127 |
|---|------------|

1. GİRİŞ

Polimerler, günlük yaşamın her aşamasında yoğun olarak kullanılan yüksek mol kütlelere sahip ürünlerdir. Önceleri gündelik eşya yapımında kullanılan polimerik ürünler, bugün uzay endüstrisinin ve çok sayıda biyoteknolojik uygulama alanının vazgeçilemez temel materyallerinden birisi haline gelmiştir. Özellikle çapraz bağlı doğal ve yapay polimer ya da kopolimerlerin sulu ortamlarda gösterdikleri karakteristik davranışlar, polimerleri, “Fonksiyonel malzemeler” olarak değişik alanlarda üzerinde çalışma yapılması istenen ilgi alanları haline getirmiştir.

Polimerler, en basit tanımı ile, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu elde edilen uzun zincirlerden oluşmuş dev moleküller topluluğu ya da makromoleküllerdir. Polimeri oluşturan monomerlerin aynı türden olması ile “Homopolimer” oluşurken, değişik monomerlerden oluşan polimerler “Kopolimer” olarak nitelendirilir (Seymour, 1971; Cowie, 1973; Rudin, 1982; Campbell, 1994).

Kopolimer ya da homopolimer oluşurken, doğrusal ya da dallanmış yapıya sahip polimerik ürünlerin yanı sıra, seçilen tekniğe uygun olarak çapraz bağlı yapılarda oluşturulabilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu-ağ yapıda oldukları ve güçlü kovalent bağlarla birbirlerine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler (Güven et al., 1999; Byrne et al., 2002; Saraydın et al., 2004, Kundakçı, 2008).

Uygun seçilmiş çözücüler içinde bekletilen çapraz bağlı polimerler karakteristik “Şişme” davranışı gösterirler. Şişmiş durumda bulunan çapraz bağlı doğal ya da yapay polimerik ürün artık “jel” olarak adlandırılır. Genel anlamda bünyesine çözücü alarak şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı kopolimer ve homopolimerlere “kserojel” denirken, içerisinde kütlelerinin %20’sinden fazla “su” alabilen çapraz bağlı polimerik materyaller “Hidrojel” olarak bilinirler (Berger et al., 2004).

Hidrojeller; 1970'li yıllarda ilk kez kontakt lens olarak kullanılmaya başlanmalarından sonra biyoteknoloji, biyotıp, farmakoloji, veterinerlik, gıda endüstrisi ve tarımsal uygulamalarda yoğun olarak kullanılmışlardır.

Bu alanlarda hidrojeller, denetimli ilaç taşınmasında “taşıyıcı”, biyotıp alanında “yapay organ”, su saflaştırma alanında ve iyon değişimi ile ilgili uygulamalarda “Adsorban-iyon değiştirici reçine” olarak başarı ile kullanılmışlardır (Wichterle, 1960; Peppas and Franson, 1983; Roorda et al., 1986; Gombotz and Hoffmann, 1986; Kost and Langer, 1987; Kim et al., 2004; Gupta et al., 2002; Denizli et al., 2004; Huang et al., 2004, Karadağ et al.,2007, Üzümlü,2007a Kundakçı, 2008).

Hidrojel sentezinde pek çok yöntem kullanılmaktadır. Monomerlerden çıkılarak sentez yapılabildiği gibi, polimerin doğrudan kullanılması ile de çapraz bağlı polimerler elde edilebilmektedir (Peppas and Mikos, 1986; Güven et al., 1999; Byrne et al., 2002; Hennink and Van Nostrum, 2002; Li et al., 2002). Monomerlerinden saf olarak ya da “Çapraz bağlayıcı” denilen kimyasallar ile kimyasal olarak ya da iyonlaştırıcı radyasyon (UV, γ , X ışınları) kullanılarak kütle, çözelti, süspansiyon, emülsiyon, gaz fazı ve plazma polimerleşmesi ile çapraz bağlı polimerlerin sentezlenmeleri gerçekleştirilebilmektedir (Şahiner et al., 1998a; Şahiner et al., 1998b; Güven et al., 1999; Safrany, 1999; Saraydın et al., 2004).

Hidrojeller değişik biyolojik ortamlarda değişik karakterde sıvılar ile etkileşim halinde bulunurlar. Bu ortamlarda hidrojellerin, bazen yarı geçirgen zar, bazen yapay bir organ, bazen yapay aktarıcı/taşıyıcı hortum olarak işlevleri olabilir. Bu ortamlarda hidrojeller su, serum fizyolojik, kan, idrar, mide öz suyu ve benzeri daha birçok fizyolojik sıvı ile etkileşebilir.

Hidrojellerin üreaz enzim immobilizasyonunda, ürenin analitik ve biyomedikal amaçlı immobilizasyonunda kullanılmaları olasıdır. Yine ürenin immobilize edilerek kullanıldığı alanlar, doğrudan kandan toksik maddelerin uzaklaştırıldığı ya da diyaliz rejenerasyonunda kullanıldığı alanlar olabilir. Üre önemli bir toksik atıktır ve hemodiyalizde diyaliz çözeltisi olarak atılır (Karadağ, 2005, Karadağ, 2004).

Hidrojeller içerdikleri su nedeni ile doğal dokuya çok yakın fiziksel özelliklerde ve biyouyumluluğu sağlayacak kimyasal kompozisyonlarda sentezlenebilir ve şekillendirilebilirler. Bu nedenle hidrojel sistemlerinin sulu üre çözeltisindeki şişme davranışlarının bilinmesi, potansiyel bir biyomateryal olarak kullanılan alanların genişlemesine yol açacaktır.

Biyomedikal alanda en yaygın kullanılan yapay hidrojeller, hidroksietilmetakrilat (HEMA), etilen glikoldimetakrilat (EGDMA); N-vinilpirolidon (NVP), metakrilik asit (MA), vinilasetat (VAc), vinil alkol (VA) ve akrilamid (AAm)'dir. Doğal hidrojeller ise jelatin, kolojen, kitin, kitosan, dekstran, nişasta kullanılarak hazırlananlardır. Hidrojeller şişmelerine ve boyut değiştirmelerine karşın kararlı yapıdadırlar. Ancak biyolojik ortamda degrade olan ve zaman içinde bozularak yok olan yapıların sentezi de mümkündür. Bu tip hidrojeller biyomedikal alanda, yapay böbrek, yapay idrar kesesi, aktarıcı/taşıyıcı hortum, diyaliz zarı, yapımında ve bunun gibi çok çeşitli uygulamaları vardır. (Yao and Zhou,1994; Ende and Peppas, 1996; Ende and Peppas, 1997; Şahiner et al., 1998a; Şen and Güven, 1998; Kantoğlu et al., 1999; Valles et al., 2000; Alvarez-Lorenzo and Concheiro, 2002; Durmaz and Okay, 2002; Karadağ and Saraydın, 2002a; Karadağ and Saraydın, 2002b; Karadağ et al., 2002c; Ekici et al., 2003; El-Hag Ali et al., 2003; İnam et al., 2003; Şolpan et al., 2003; Elliot et al., 2004; Saraydın et al., 2004, Üzüm, Üzüm,2007b Kundakçı, 2008). Bu çalışmada; akrilamid ile birlikte değişen kütlelerde sodyum metakrilatın kimyasal olarak çapraz bağlanmaları amaçlanmıştır. Böylelikle akrilamidin değişik derişimlerdeki üre çözeltisinde ve suda şişme özelliği, hidrofilik bir monomer olan sodyum metakrilat ile denetlenebilir bir hale gelecektir.

Elde edilen hidrojellere suda ve sulu üre çözeltilerinde dinamik şişme testleri uygulanarak şişme karakterizasyonu yapılacaktır. Sentezlenen akrilamid/sodyum metakrilat hidrojellerinin Fourier Transform Infrared Spektrumları alınarak yapısal karakterizasyon gerçekleştirilmeye çalışılacaktır (Rabek, 1980).

Hidrojellerin su tutma yeteneklerinin yüksek oluşu ve bazı sulu ortamlardan istenmeyen türlerin uzaklaştırılmasında “soğurucu” olarak kullanılması ve sularda aşırı olarak bulunan maddelerin bu yöntemle uzaklaştırılmaları çok sayıda bilim adamı tarafından araştırılmıştır (Kabay et al., 1994; Karadağ et al., 1995; Rıfı et al., 1995; Saraydın et al., 1995; Saraydın and Karadağ, 1996a; Duran et al., 1999; Güven et al., 1999; Kioussis et al., 2000, Krul et al., 2000; Saraydın et al., 2001b; Ekici et al., 2003; Şolpan et al., 2003; Kara et al., 2004).

Bu çalışmada akrilamid/sodyum metakrilat hidrojellerinin üretimleri ve karakterizasyonları gerçekleştirilerek, bu hidrojellerin sulu ortamlarda “kirletici” olarak bulunabilecek safranin T gibi boyarmaddeleri soğurma yetenekleri ve Safranin T'nin sulu çözeltilerindeki şişme davranışları araştırılmak istenmiştir. Çalışma için safranin T gibi katyonik boyarmadde seçilmiştir. Spektroskopik yöntem kullanılarak çapraz bağlı kopolimerik yapılara boyarmadde soğurumunun temelleri araştırılmaya çalışılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Polimerleşme, Çapraz bağlanma ve Hidrojeller

Çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli biçimde bağlanarak uzun zincirler oluşturmalarına *polimerleşme*, oluşan uzun zincirli yüksek mol kütleli bileşiklere ise *polimer* denir. Bir polimerin yapısal birimlerini oluşturan moleküllere *monomer* denir.

Bir polimerleşme işleminde tek tür monomer kullanıldığında polimer zincirinde tek bir yapı birimi bulunur; böyle bir polimere *homopolimer* denir. İki ya da daha fazla monomerin yapı birimlerinin aynı polimerik zincirde bir arada bulunduğu polimerlere ise *kopolimer adı* verilir.

Monomer moleküllerinin kopolimer zincirindeki diziliş biçimine göre 4 tür kopolimer vardır:

Düzensiz kopolimer: T ve K monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belirli bir düzen yoktur. Stiren ve metil metakrilat arasındaki serbest radikal polimerleşmesi ile bir rastgele kopolimer elde edilir.

-T-K-K-T-T-T-K-T-K-K-K-T-T-

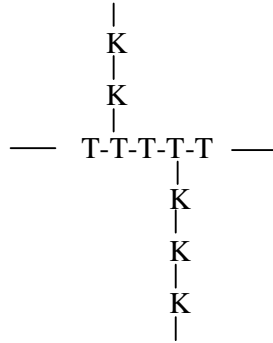
Ardışık kopolimer: A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Stiren ve maleik anhidrit'in kopolimerleşmesi ile ardışık bir kopolimer elde edilir.

-T-K-T-K-T-K-T-K-T-K-T-K-T-

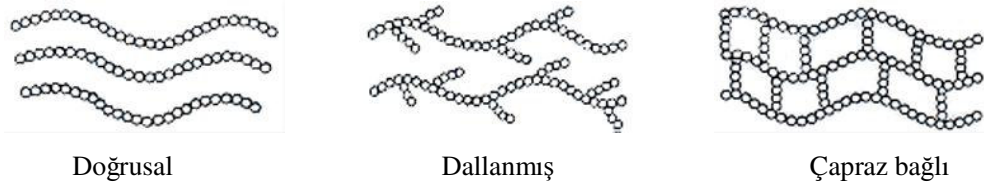
Blok kopolimer: Kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur. Stiren ve izopren monomerleri, uygun koşullarda blok kopolimeri verirler.



Aşı kopolimer: Kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. Aşı kopolimerlerine örnek olarak metil metakrilat ile aşılanmış uzun stiren zincirleri gösterilebilir.



Polimerler (ister homopolimer isterse kopolimer olsun), doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı olabilirler (Saçak, 2002). Polimerlerin doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı yapıları Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri.

Doğrusal polimerler: Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlerdir. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler, defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler.

Dallanmış polimerler: Polimer ana zincirlerine kendi kimyasal yapılarına özdeş dal görüntüsünde başka zincirlerin kovalent bağlarla bağlanması ile oluşmuş polimerlerdir. Yan dalların boyları birbirinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde başka dallarda bulunabilir. Doğrusal polimerler gibi uygun çözücülerde çözünürler.

Çapraz bağlı polimerler: Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan polimerlerdir. Bu tip polimerlerde çapraz bağ sayısının fazla olması ağ yapılı polimer yapısına yol açar. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde şişebilirler. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır.

2.2. Polimerleşme Tepkimeleri

Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek mol kütleli bileşiklerdir.

Kopolimer ya da homopolimer oluşturulurken, doğrusal ya da dallanmış zincirler yanında, seçilen tekniğe uygun olarak çapraz bağlı kopolimerik ya da homopolimerik yapılar da elde edilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu olarak ağ yapıda buldukları ve güçlü kovalent bağlar ile birbirlerine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler.

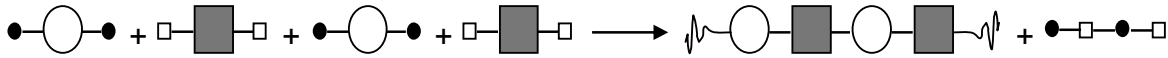
Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak temelde kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi ve zincir (katılma) polimerleşmesi olmak üzere iki grup altında incelenebilir (Billmeyer, 1984; Odian, 1991; Saçak, 2002).

2.2.1. Kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak tepkimeye girmesiyle elde edilir. $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler, esterleşme ve amidleşme gibi tepkimelerle genellikle H_2O , NH_3 , CO_2 , N_2 gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve naylon 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerleşme tepkimeleri de genellikle bu grup içinde değerlendirilir.

Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizması Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.

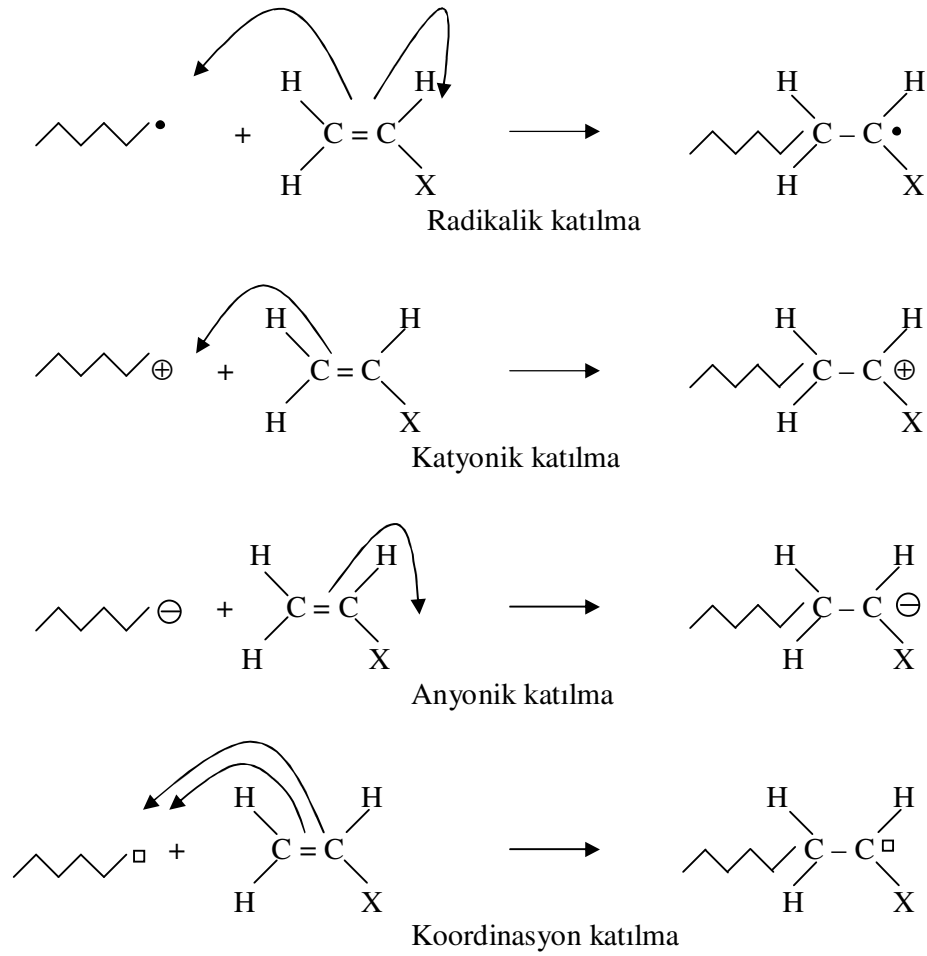
2.2.2. Zincir (katılma) polimerleşmesi

Polimer sentezinde zincir (katılma) polimerleşmesi ile üretilen polimerlerin önemli bir payı vardır. Zincir polimerleşmesinde, monomerler doğrudan birbirlerine katılarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir polimerleşmesi serbest radikaller, iyonlar (katyon ve anyon) ya da koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir. Katılma polimerleşmesi ile polimerlerin sentezinde, radikalik katılma polimerleşmesi çok yaygın olarak kullanılır.

Radikalik katılma polimerleşmesi özellikleri iyi bilinen bir yöntemdir. Polimerleşme radikaller üzerinden ilerler. Serbest bir elektron taşıyan kimyasal türlere radikal adı verilir. Büyüme adımında aktif bir zincirin ucundaki tek elektron monomerin çift bağındaki π -elektronu ile etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar. Diğer π – elektronunu zincir ucuna aktarır.

Zincir polimerleşmesine yönelik ilk bilgiler 1920’lerde Staudinger tarafından verilmiş, 1937’de Flory radikalik polimerleşmenin küçük moleküllerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediğini ileri sürmüştür.

Serbest radikal polimerleşmesi; radikallerle yürütülen zincir polimerleşmesi olup, önceden de değinildiği gibi başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamakta gelişir. Bir vinil monomeri ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizması Şekil 2.3’deki gibi gösterilebilir (Campbell, 1994; Osada and Khokhlov, 2001; Saçak, 2002; Rubinstein and Colby, 2004).

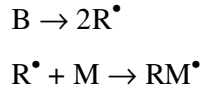


Şekil 2.3 Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları.

→ ; elektron yoğunluğunun yönü • ; çiftlenmemiş elektronu
 □ ; bir çift elektron için boşluğu göstermektedir.

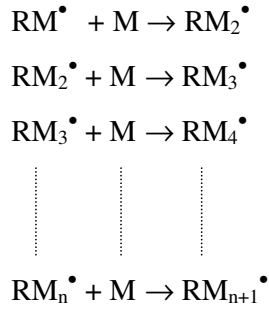
Başlama basamağında, monomer molekülleri, kimyasal (başlatıcılar) ya da fiziksel (UV, yüksek enerjili ışınlar, ısı, ışık, ses dalgaları gibi) yollarla etkileştirilerek radikal haline dönüştürülür. Bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan kimyasal başlatıcıların eklenmesidir. Başlatıcılar; ısı ile kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan maddelerdir.

Başlatıcı olarak; inorganik ya da organik başlatıcılar (hidrojen peroksit, benzoil peroksit, amonyum persülfat, vb), diazo bileşikleri (azobisizobutironitril, trifenil azo benzen, vb) ve redoks başlatıcıları (alkil peroksit, aril peroksit ya da hidroperoksitler ile yükseltgenebilen metal iyonları) kullanılmaktadır. Başlama basamağı tepkimeleri;



biçiminde gösterilebilir. B; başlatıcıyı, R^\bullet ; radikali, M; monomeri ve RM^\bullet ; monomer radikalini göstermektedir.

Büyüme basamağında, monomer radikaline çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerler katılır ve polimer zinciri hızla büyür;



Sonlanma basamağı, büyüyen polimer zincirinin etkinliğini yitirerek ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma, birleşmeyle ya da orantısız olabilir;



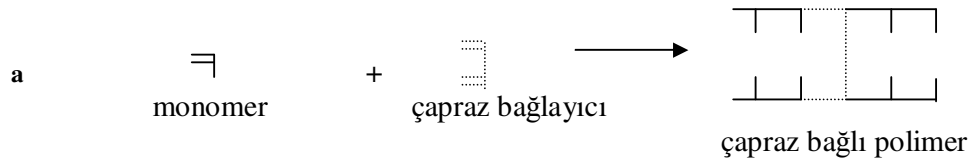
Zincir polimerleşmesi serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyon ve katyon) ve koordinasyon kompleks yapıcı maddeler üzerinden de yürüyebilir. Bir monomerin hangi iyonik mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, vinil monomerindeki yan gruba bağlıdır. Yan grup, elektron çekici ise polimerleşme anyonik, elektron itici ise polimerleşme katyonik mekanizma üzerinden yürür.

İyonik polimerleşme de serbest radikal polimerleşmesi gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından oluşmaktadır. İyonik polimerleşmeyi başlatmak üzere bazik ya da asidik başlatıcılar kullanılır.

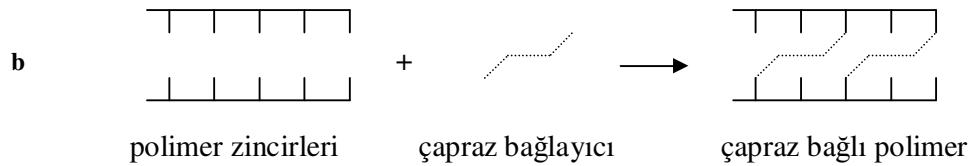
2.3. Çapraz Bağlanma

Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kimyasal ya da fiziksel bağlarla bağlanması ile oluşan polimerler olarak bilinirler. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmeyip şişerler. Böyle şişebilen çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler *jel* olarak tanımlanırlar. Çapraz bağ oluşumuna göre jel yapıları, *kimyasal* ve *fiziksel* olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir (Rabek, 1980; Osada and Khokhlov, 2001; Hennink and Nostrum, 2002; Rubinstein and Colby, 2004; Orlov et al., 2005).

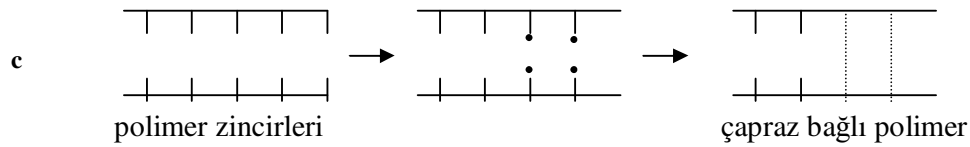
Kimyasal jeller: Zincirler arası kuvvetli kimyasal bağlarla çapraz bağlanmanın gerçekleştiği jeller olup sıcaklık, pH ya da çözücü bileşiminin değişmesi ile tekrar çözünmedikleri için tersinmez olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.4.a Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri.



Şekil 2.4.b Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri.

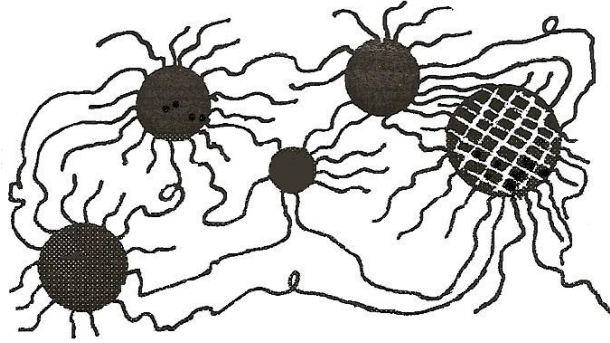


Şekil 2.4.c Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri.

Kimyasal jellerde çapraz bağlanma tepkimesi çapraz bağlayıcı kullanılarak monomerden polimer oluşumu sırasında çapraz bağlayıcının ana zincirde yer alması şeklinde olabildiği gibi (Şekil 2.4.a) oluşmuş polimer zincirlerinin çapraz bağlayıcı ile kovalent bağlarla bağlanması şeklinde de (Şekil 2.4.b) olabilmektedir. Çapraz bağlayıcı maddeler, çapraz bağ dönüşümünü hızlandırıcı ve arttırıcı etki yaparlar. Şekil 2.4.a tipi çapraz bağlanma tepkimelerinde en çok kullanılanlar; N,N'-metilenbisakrilamid, etilen glikol dimetakrilat, 1,4 bütandiol dimetakrilat, gibi iki fonksiyonlu, trimetilol propantriakrilat ve trimetilol propantrimetakrilat gibi üç fonksiyonlu çapraz bağlayıcılardır (Karadağ et al., 2002a; Karadağ and Saraydın, 2002b; Karadağ and Saraydın, 2002c). Şekil 4.b tipi çapraz bağlanma tepkimelerinde ise, glutaraldehit, glioksal gibi çapraz bağlayıcılar kullanılmaktadır.

Ayrıca iyonlaştırıcı ışınlar ile (Karadağ et al., 1995; Karadağ et al., 2001; Saraydın et al., 2002) çapraz bağlayıcı kullanılmaksızın çapraz bağlanma da olabilmektedir (Şekil 4.c). İyonlaştırıcı ışınlar suda ve havada basit molekülleri iyonlaştıracak kadar enerji taşıyan elektromagnetik yayınıdır.

Fiziksel jeller: Zincirler arası hidrojen bağları, iyonik bağlar, koordinasyon bağları, heliks oluşumu ya da hidrofobik etkileşimlerin neden olduğu çapraz bağlanmalar sonucu yumak oluşumu ya da polimer zincirleri arasındaki fiziksel dolaşıklıklarla oluşan jeller olup sıcaklık, pH ya da çözücü bileşiminin değişmesi ile homojen bir çözelti oluştururlar ve başlangıç koşullarına döndüğünde yeniden jelleşirler. Bu davranışları nedeniyle fiziksel jeller tersinir olarak da bilinirler. (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Fiziksel çapraz bağlanma.

Kimyasal ve fiziksel jellerde çapraz bağ oluşumu ve sınıflandırılması Çizelge 2.1’de özetlenmektedir. (Osada, 2001)

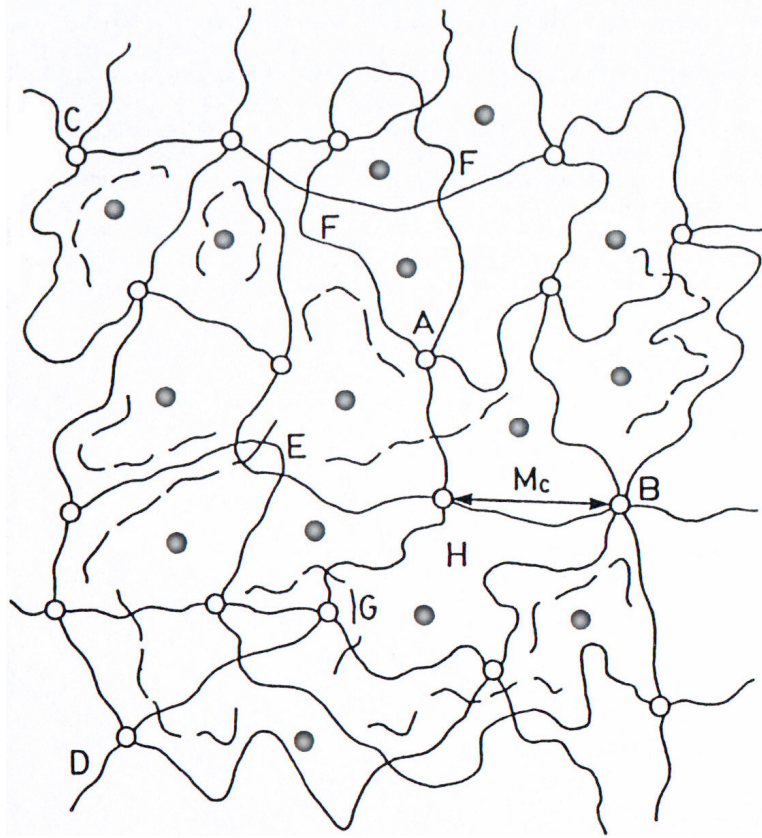
Çizelge 2.1 Polimerik jellerin çapraz bağlanma yöntemi ile mekanizması.

| Çapraz bağlanma mekanizması | | | | | | | | | |
|-----------------------------|---|--|--|---|-------------------------|--|-----------------|-------------------------|--|
| Polimer jeller | <table border="1"> <tr> <td rowspan="2">Kimyasal jeller</td> <td>Polimerleşme sırasında</td> <td>Kondenzasyon polimerizasyonu Serbest radikal polimerizasyonu Termal polimerizasyon Fotopolimerizasyon Radyasyon polimerizasyonu</td> </tr> <tr> <td>Polimerleşme sonrasında</td> <td>Kimyasal çapraz bağlanma Fotoçapraz bağlanma Radyasyonla çapraz bağlanma</td> </tr> <tr> <td>Fiziksel jeller</td> <td>Polimerleşme sonrasında</td> <td>Hidrojen bağı İyonik bağ Koordinasyon bağ oluşumu Heliks oluşumu Hidrofobik etkileşimler</td> </tr> </table> | Kimyasal jeller | Polimerleşme sırasında | Kondenzasyon polimerizasyonu Serbest radikal polimerizasyonu Termal polimerizasyon Fotopolimerizasyon Radyasyon polimerizasyonu | Polimerleşme sonrasında | Kimyasal çapraz bağlanma Fotoçapraz bağlanma Radyasyonla çapraz bağlanma | Fiziksel jeller | Polimerleşme sonrasında | Hidrojen bağı İyonik bağ Koordinasyon bağ oluşumu Heliks oluşumu Hidrofobik etkileşimler |
| | Kimyasal jeller | | Polimerleşme sırasında | Kondenzasyon polimerizasyonu Serbest radikal polimerizasyonu Termal polimerizasyon Fotopolimerizasyon Radyasyon polimerizasyonu | | | | | |
| | | Polimerleşme sonrasında | Kimyasal çapraz bağlanma Fotoçapraz bağlanma Radyasyonla çapraz bağlanma | | | | | | |
| Fiziksel jeller | Polimerleşme sonrasında | Hidrojen bağı İyonik bağ Koordinasyon bağ oluşumu Heliks oluşumu Hidrofobik etkileşimler | | | | | | | |

2.4. Hidrojeller

Kütlelerinin %20’sinden daha fazla çözücüyü bünyelerine alarak şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı homopolimerler veya kopolimerler kserojel (xerogel) olarak adlandırılırlar. Çözücü su olduğunda ise çapraz bağlı bu yapılar hidrojel adını alır. Hidrojeller, susever olmaları nedeniyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılırlar. Üç boyutta çapraz bağlanmalarla oluşan ağ yapıda bağlar kovalent ya da iyoniktir. Bir hidrojin çapraz bağlı yapısı Şekil 2.6’da verilmiştir.

Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak nötral hidrojel, iyonik hidrojel, iç içe girmiş ağ yapılar olmak üzere üç tip hidrojel vardır. Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincir ya da yan dallarında hidroksil, karboksil, karbonil, amin ve amid gibi hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğine sahip susever grupların bulunması gerekir. Bu gruplardan dolayı bağlı duruma geçen su nedeniyle çapraz bağlı polimer hacim ve kütle artışıyla şişmeye başlar. Çapraz bağlı polimerdeki susever grupların fazla sayıda olması daha fazla şişmeye sebep olur.



Şekil 2.6 Çapraz bağlı hidrojinin yapısı. A; Dört fonksiyonlu, B; Çok fonksiyonlu çapraz bağları göstermektedir. C ve D; Zincir uçlarıdır. E; Dolaşmış ve birbirine karışmış zincirleri göstermektedir. F; İki zincir takılmasını göstermektedir. G; Çapraz bağlanmamış küçük zincirleri gösterir. M_c ; İki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütesidir. H; difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk. •; Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzyon çözücü.

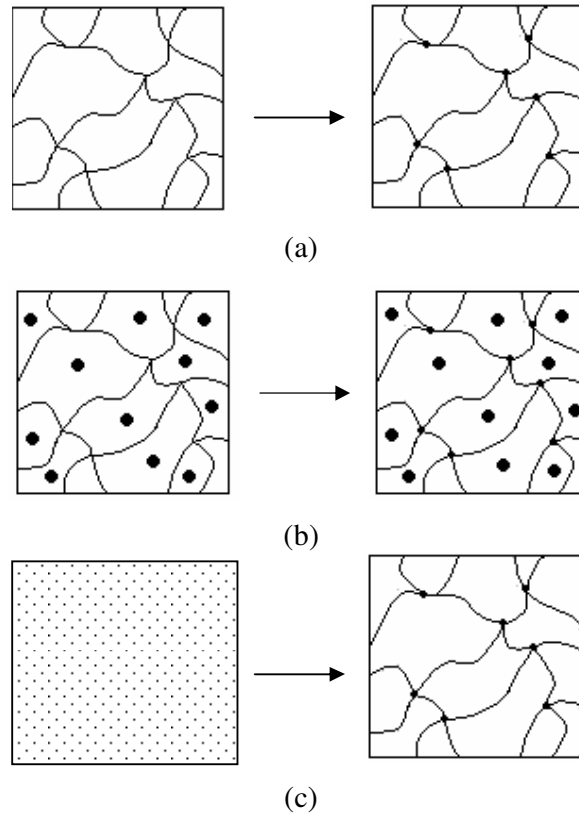
2.4.1. Hidrojel sentezi

Şişmiş ve hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerlerin sentezinde aşağıdaki teknikler izlenebilir (Tanaka, 1981; Peppas and Mikos, 1986; Gombotz and Hoffmann, 1986; Güven et al., 1999; Hennink and Van Nostrum, 2002; Saraydın et al., 2004).

❖ Çözelti veya katı haldeki kopolimer ya da homopolimerin çapraz bağlanması ve sonradan su veya uygun bir biyolojik sıvı veya çözücüde şişmeye bırakılması.

❖ Bir veya daha çok, tek fonksiyonlu veya çok fonksiyonlu monomerlerin birlikte kopolimerleşme ve çapraz bağlanmasının sonrasında uygun bir ortamda şişmeye bırakılması.

Anlatılan bu durumları daha iyi açıklamak için Şekil 2.7 düzenlenmiştir.



Şekil 2.7 Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi.

- Katı bir polimerin çapraz bağlanması.
- Çözelti halindeki bir polimerin çapraz bağlanması.
- İki monomerin birlikte kopolimerleşmesi ve aynı zamanda da çapraz bağlanması. (Monomerlerden birisi çapraz bağlayıcı olarak davranabilmektedir).

Hidrojellerin hazırlanışında kullanılan bazı önemli monomerler, bu monomerlerin kısa gösterimleri ve kimyasal formülleri Çizelge 2.2'de sunulmuştur. Bu tür monomerler içerisinde en çok 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) kullanılmaktadır.

Çizelge 2.2 Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler.

| Monomer Adı | Gösterimi | Kimyasal Yapısı |
|---------------------------------|-----------|--|
| 2-Hidroksietil metakrilat | HEMA | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| Hidroksietoksietil metakrilat | HEEMA | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| Hidroksidietoksietil metakrilat | HDEEMA | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| Metoksietil metakrilat | MEMA | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ |
| Metoksietoksietil metakrilat | MEEMA | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ |
| Metoksidietoksietil metakrilat | MDEEMA | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ |
| Etilen glikol dimetakrilat | EGDMA | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ |
| N-Vinil-prolidon | NVP | $\text{CH}_2=\text{CHNCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ |
| Vinil asetat | VAc | $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ |
| Akrilamid | AAm | $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ |

2.4.2. Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel sentezi

Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan iki temel teknikten birisi çok az çapraz bağlı madde kullanımı ile doğrusal ya da dallanmış homopolimer ya da kopolimerin doğrudan çapraz bağlanması tekniğidir. Çözeltide yürütülen bu tepkimelerde genellikle sulu çözeltiler kullanılır. Bununla birlikte çok küçük tanecikli olan hidrojellerin üretiminde süspansiyon polimerleşmesi de kullanılabilir.

Hidrofilik polimerlerin büyük çoğunluğunda, hidroksil grubu da içeren iki ya da çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde kullanılır. Formaldehit, asetaldehit, ve glutaraldehit gibi aldehitler, maleik ve okzalik asit, etilen glikol dimetakrilat, 1,4-bütandiol dimetakrilat, trimetilol propan triakrilat, *N,N'*-metilenbisakrilamid, triallil amin, divinil sülfat ve seryum yükseltgenme–indirgenme sistemleri çapraz bağlayıcı maddeler olarak bu tür hidrojel hazırlama tekniğinde kullanılır (Tanaka, 1981; Gombotz and Hoffmann, 1986; Alvarez-Lorenzo and Concheiro, 2002; Hennink and

Van Nostrum, 2002; Karadağ et al., 2002a; Karadağ and Saraydın, 2002b, Karadağ and Saraydın, 2002c; Kabiri et al., 2003; Saraydın et al., 2004).

Hidrojel üretiminde kullanılan kopolimerleşme/çapraz bağlanma tepkimelerinde başlatıcı bir madde ile tepkime başlatılır. Bu tür tepkimelerde anyonik ve radikalik başlatıcıların her ikisi de kullanılabilir. En çok kullanılan başlatıcılar, azobisisobutironitril (AIBN), amonyum persülfat (APS), potasyum persülfat (KPS), benzoil ve kumil peroksit gibi peroksitlerdir (Rudin, 1982).

Kopolimerleşme ve çapraz bağlanma tepkime mekanizması dört basamakta oluşur. Bu basamaklar; radikal oluşumu, başlama, monomer katılması ve çapraz bağlanma şeklindedir.

2.4.3. Suyun konumu

Çapraz bağlı homopolimerik veya kopolimerik yapıların hidrojel olarak tanımlanabilmesi için yapısında $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-COOR$ vb. gibi hidrofilik (su sever) grupların bulunması gerekir. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar. Bağlı duruma geçen su moleküllerinin varlığı ile hidrofilik fonksiyonel gruplar çevresinde kütsel bir büyüme olur ve çapraz bağlı polimer şişmeye başlar. Hidrofilik grupların fazlalığı ile şişmenin miktarı arasında bir ilişki vardır. Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır (Peppas and Mikos, 1986; Roorda et al., 1986; Ratner, 1987).

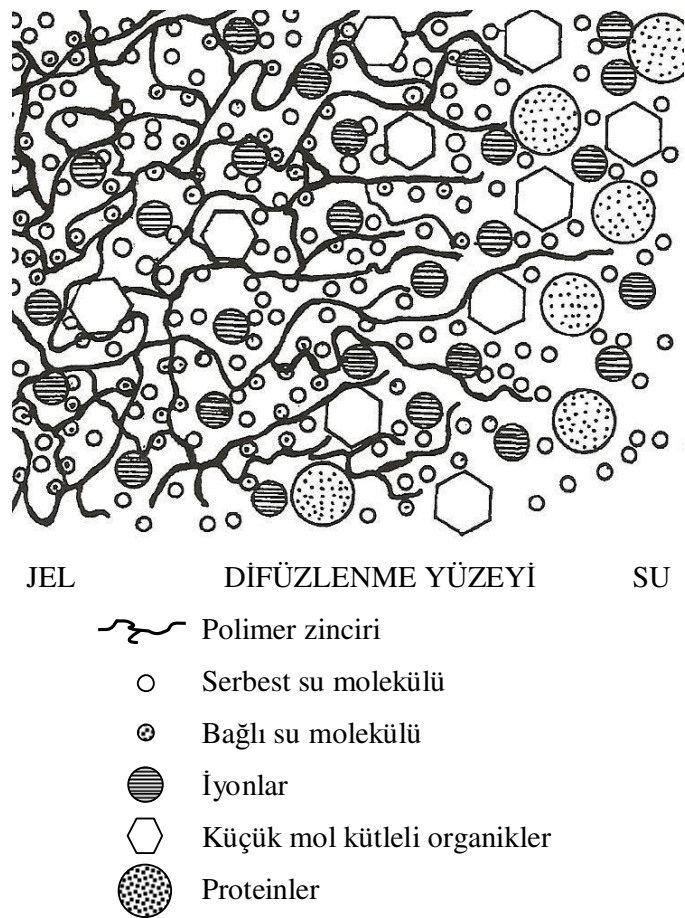
❖ *Bağlı su*: Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.

❖ *Ara yüzey suyu*: Polimerin su sevmez grubu çevresinde toplanan ve sıkıca bağlı olmayan sudur.

❖ *Serbest ya da kütle su*: Polimerin gözeneklerini dolduran sudur. Bir bağ olmaksızın su molekülleri fiziksel olarak gözenek içinde yer alır.

Bir şişmiş hidrojinin yüzey bölgesi, diğer hidrojinlerden farklı davranış gösterir. Bu yüzey bölgesi; yüksek zincir hareketliliği, derişim gradiyenti, heterojen zincir uzunlukları, dipolar özellik ve değişik su yapısı ile karakterize edilir. Bu özellikler hidrojel yüzeylerinin analizi ve karakterizasyonunu zorlaştırır.

Bir biyolojik ortamda bulunan bir hidrojel yüzeyinin karmaşık doğasını açıklamaya yarayan unsurlar Şekil 2.8 de sunulmuştur.



Şekil 2.8 Hidrojel yüzeyi.

Bu unsurlar;

1- Su yapısı ve sistemdeki kimyasal bileşenlerin etkileri gibi çevresel etkilere karşı yanıt vererek hidrojel zincirleri hareketlenir.

2- İyonlar, küçük mol kütleli organikler ve proteinler, jel içinde çözeltide bir derişim gradiyenti oluştururlar.

3- Serbest su, polimer zincirine ve polimer moleküllerine bağlanır ve buz benzeri bir yapı oluşturur. Su yapısı sistemdeki polimer zincirleri ya da diğer moleküller etkisiyle değişebilir .

2.5. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Hidrojeller, çok iyi su tutabilme/suda-sulu ortamda şişebilme yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Biyomateryal özelliğe sahip hidrojeller, biyotıp, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda; kontrollü salınım sistemleri, yapay organ yapımı, kontakt lens yapımı, enzim tutuklama sistemleri, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay kornea, kemik hastalıkları tedavisi için materyal, kulak içi uygulamalar, sentetik kıkırdak, safra kesesi ve yemek borusu yapımında, yara örtü/zarı-ameliyat ipliği ve buna benzer pek çok uygulamada etkin olarak kullanılırlar (Rosso et al., 2003; Magnin et al., 2004; Moradi et al., 2004).

Hidrojeller yüksek oranda su tutma yeteneklerinden ötürü, adsorpsiyon için çok uygundur. Bu sebeple hidrojeller; su saflaştırma, ağır metal/boyarmadde uzaklaştırılması, tarımda gübre ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımları, iyon değişim uygulamaları, kromatografik uygulamalar, çözücü ekstraksiyon işlemleri, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atık karışımlardan suyun uzaklaştırılması, su içerikli hastane atıklarının, boya ve ağır metal içerikli endüstriyel atıksuların denetlenmesi, telekomünikasyonda korozyonun önlenmesi gibi alanlarda adsorban olarak kullanılırlar.

2.5.1. Hidrojellerin adsorban olarak kullanımı

Çoğu yapay ve doğal polimerin bazı monomerlerle uygun koşullarda kopolimerleşme tepkimesi ile suda çözünmeyen çapraz bağlı ürünler elde edilerek ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanıldığı bilinmektedir. Çapraz bağlı poli(N-vinilpirrolidon) bazı anyonik boyarmaddeler, (Saraydın and Karadağ, 1996, Saraydın et al., 2000) bazı herbisitler (Saraydın et al., 1998) ile tekstil endüstrisinde kullanılan bazı boyaların tutulmasında, sentetik inorganik silikajel olan Trisyl ise katyonik boyarmaddelerin tutulmasında kullanılmıştır (Karadağ et al., 1998).

Ağ yapılı, çapraz bağlı polimerik sistemler olan hidrojellerin çok iyi su tutucu olmalarının yanı sıra bazı uygulamalarda adsorplayıcı olarak kullanıldığı da bilinmektedir. Süper su tutucu olan akrilamid esaslı hidrojellerin bazı ağır metal iyonlarını ve bazı boyarmaddeleri, bu maddelerin sulu çözeltilerinden soğurumu araştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

2.5.2. Potansiyel su kirliliği

Akarsu, göl ve denizlerdeki canlı yaşamın ya da ekolojik dengenin zaman içerisinde değişmesi, sularda kirlenme olgusunun oluşmasına neden olur. İçme ve kullanma amacı ile kullanılan su kaynaklarının doğal bileşimlerinde oluşan değişimler çevre ve canlı sağlığı açısından zararlı olabilecek seviyelere ulaştığında kullanım alanlarında daralmalar oluşur. Kirli suların mutlaka temizlenmesi gerekir. Su kirleticiler değişkendir. Başlıca olanlar, organik kirleticiler, mikroorganizmalar, endüstriyel atıklar (petrol kökenli, plastikler, elyaflar, elastomerler, ilaçlar, deterjanlar, pestisitler, besin katkı maddeleri-gübreler, çözücüler, değişik kökenli boyalar), radyoaktif kirleticiler ve diğerleridir (Rıfı et al., 1995; Kioussis et al., 2000; Li et al., 2002; Manju et al., 2002; El-Hag Ali et al., 2003; Hull et al., 2004; Kara et al., 2004).

2.5.3. Su kirliliğinin giderilmesi

Yeryüzü ve yer altı sularının kirlenmesini önlemek için kirlenmiş suların arıtılması gereklidir. Bu amaçla üç temel yöntem kullanılır;

- i.* mekanik arıtma (çöktürme, süzme)
- ii.* biyolojik arıtma (oksijenli, oksijensiz ortamda fermentasyon)
- iii.* kimyasal arıtma (çöktürme, nötrleştirme, yüzeye soğurma, vb)

Mekanik olarak yapılan arıtmadan sonra uygunluğuna göre biyolojik ya da kimyasal arıtma yapılabilir. Kimyasal arıtma yine kirlenmiş suyun niteliğine uygun olarak seçilebilecek çeşitli yöntemlerle yapılır.

Bu yöntemlerin en çok kullanılanları;

- ❖ yükseltgenme – indirgenme ve nötrleştirme
- ❖ çöktürme
- ❖ adsorpsiyon (yüzeye soğurma)
- ❖ özütleme
- ❖ yüzdürme
- ❖ iyon değişimi

Önemli bir arıtma yöntemi olan yüzeye soğurma, özellikle boyarmadde ve ağır metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılarak kirli suların temizlenmesinde kullanılır. Bu yöntemde, yüzeye tutucu maddelerden (aktif karbon, kok, cüruf, turba, kil, yapay iyon değiştiriciler ve hidrojeller) yapılan süzgeçten kirli su yavaş yavaş geçirilebileceği gibi bu maddelerle kirli su bir süre etkileştirilerek sudaki kirliliğin uzaklaştırılması sağlanabilir.

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, yüzeye tutunma olayıdır. Bu tutunma olayı, hareketli sıvı ya da gaz molekülleri ile sabit bir yüzey arasında oluşur. Bir başka tanımla, adsorpsiyon; karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeyde türlerden birisinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalmasıdır. Adsorpsiyon olayında yüzeye soğurulan maddeye adsorplanan, soğurumun gerçekleştiği yüzeye ise adsorplayıcı/soğurucu adı verilir. Farklı tipte ara yüzeylerde gerçekleşen farklı adsorpsiyon türleri kullanıldıkları alanlar için oldukça büyük öneme sahiptir (Gregg and Sing, 1982; McQuarrie and Simon, 1997).

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Yüzeye tutunma, fiziksel kuvvetlerle (van der Waals kuvvetleri) gerçekleşirse fiziksel adsorpsiyon (van der Waals adsorpsiyonu), adsorplanan ve adsorplayıcı arasında kimyasal bağ oluşumu ile bir tutunma gerçekleşirse kimyasal adsorpsiyon olarak tanımlanır.

Yüzey ile tutunan madde arasındaki dispersiyon ve polar etkileşimlerin bir sonucu olarak ortaya çıkan fiziksel adsorpsiyon enerjisi en çok -20 kJ mol^{-1} 'dür. Fiziksel adsorpsiyonda tutunma zayıf kuvvetlerle olduğu için ortaya çıkan enerji miktarı düşüktür ve bu enerji miktarı, tutunan maddenin yapısındaki bağları kırmaya yeterli değildir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunan türlerin özellikleri tamamen korunur (McQuarrie and Simon, 1997; Adamson, 1999).

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı ile yüzey arasında sürekli bir yük aktarımı söz konusudur. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon enerjisi çok yüksek olup -200 kJ mol^{-1} civarındadır (Hiemenz, 1977; McQuarrie and Simon, 1997).

3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Etkenler

Adsorpsiyonu etkileyen birçok etken bulunmaktadır. Bunların en önemlileri; adsorplananın derişimi, sıcaklık, pH ve tuz türü derişimi olarak sıralanabilir.

Derişim etkisi: Genellikle adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplayıcı yüzeyinde tutunan moleküllerin sayısı artar. Kimyasal adsorpsiyonda, tek tabaka kaplandıktan sonra daha adsorplanan olmayacağından belirli bir derişimin üzerinde adsorplanan madde miktarı sabit kalacaktır.

Sıcaklık etkisi: Genel olarak, adsorpsiyon sıcaklıkla azalır. Sıcaklık makromoleküllerin zincir esnekliğini etkilemekte ve desorpsiyona neden olabilmektedir. Adsorpsiyonda etkinlenmemiş bir durum söz konusu iken desorpsiyonun gerçekleşmesi için etkinleşme enerjisine gerek vardır. Sıcaklığın artması ile, gereken etkinleşme enerjisi sağlandığı ölçüde adsorplanan moleküller desorpsiyona uğrar.

pH etkisi: Çoğu polimerlerin yapılarında iyonlaşabilen asidik grupların bulunduğu bilinmektedir. Artan pH ile yapıdaki bu gruplar daha çok iyonlaşmakta ve çözeltiyle olan etkileşimleri artmaktadır.

Tuz etkisi: Polimerlerin yapılarında bulunan iyonlaşabilen gruplar, ortamda bulunan tuz iyonları ile küçük olmaları nedeniyle daha kolay etkileşerek adsorpsiyon için gerekli aktif merkezlerin doldurulmasına ve dolayısıyla adsorpsiyonun azalmasına neden olacaktır.

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen denge derişimine karşı adsorplanan madde miktarının grafiğe geçirilmesi ile adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda yüzey ile adsorplanan maddenin doğrudan teması sonucu olay tek tabakalı olarak tamamlanmaktadır. Fakat uygun basınç ve sıcaklık koşulları sağlandığında fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilmektedir.

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait beş tip adsorpsiyon izotermi gözlenmiştir. Brauner, Emmet ve Teller tarafından geliştirilen bu beş adsorpsiyon izotermi tipi gazların katılar tarafından adsorpsiyonunda doğru sonuçlar vermektedir. Ancak bu izotermelerde, çözücü etkisi ve çözünenlerin kendi aralarındaki etkileşimler yok sayıldığından çözelti adsorpsiyonunda elde edilen izotermilerin açıklanmasında eksiklikler görülmektedir.

Çözeltiden adsorpsiyon çalışmaları günümüzde çok yaygındır. Adsorpsiyonun özellikle pek çok endüstriyel işlemden ve çevre mühendisliğinde, gerek arıtma, gerekse su ile yapılan bazı temel işlemlerde, çok yoğun kullanılan bir teknik olduğu bilinmektedir. Yine çevrede bulunan suların kirlilik analizlerinde ve kirlilik azaltılmasına dönük bazı işlemlerde polimerler ve türevlerinin de adsorpsiyon ile olan uygulamalarda yoğun olarak kullanıldığı da bilinmektedir (Manju et al., 2002; Ekici et al., 2003; Kilislioğlu, 2003; Missana et al., 2003; Zhang et al., 2003).

Çözelti adsorpsiyon izotermilerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında Giles ve arkadaşlarınca oluşturulan bir sınıflandırılma yaygın olarak kullanılmaktadır (Giles et al., 1974a; Giles et al., 1974b).

Giles adsorpsiyon sınıflandırmasının, özellikle boyarmadde ve benzer organik moleküllerin yoğun bulunduğu ortamlardan adsorpsiyonlarının incelendiği çalışmalarda somut sonuçlar verdiği bilinmektedir (Karadağ et al., 1996; Saraydın and Karadağ, 1998; Saraydın et al., 2001; Şolpan and Kölge, 2006, Üzüm,2007a Kundakçı, 2008).

3.4. Giles adsorpsiyon izotermi

Giles ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çözümlü adsorpsiyon çalışmalarında organik çözünenlerin adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Dengedeki bir adsorpsiyon sisteminde, çözünen maddenin derişimleri arasında;

$$C = C_b + C_s \quad (1)$$

bağıntısı vardır. Eşitlikte; C ; adsorplanan çözünenin başlangıç/ilk (toplam) derişimi, C_s ; çözünen denge derişimi ve C_b ; adsorban tarafından soğurulmuş çözünenin derişimidir.

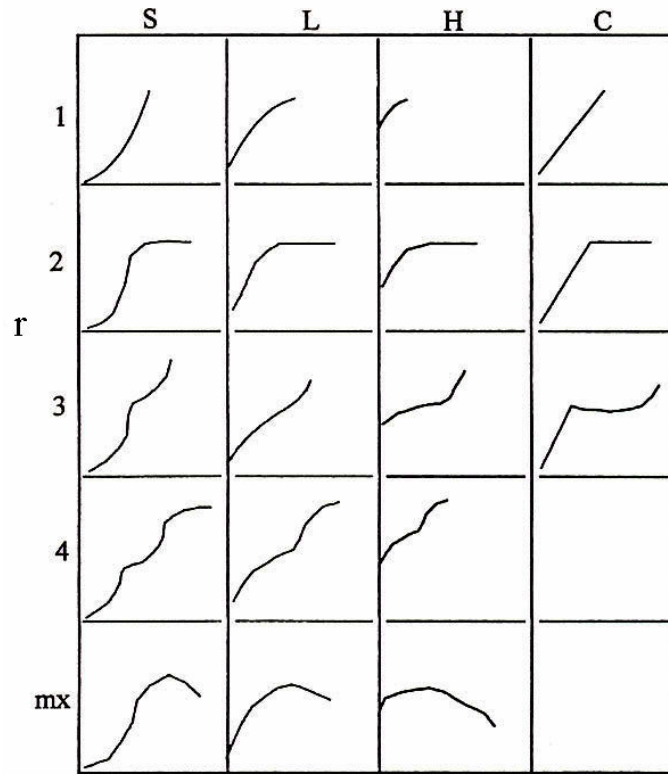
C ve C_s kullanılarak çözünenin adsorplayıcıdaki denge derişimi, C_b bulunabilir. Bu değerden yararlanılarak bağlanma oranı, r bulunur.

$$r = \frac{C_b}{P} \quad (2)$$

Eşitlikte kullanılan P ; bir litre çözümlüdeki polimerin yinelenen biriminin ya da monomerin mol sayısını ifade etmektedir. Buna göre bağlanma oranı, herhangi bir denge derişiminde, her bir monomer birimine bağlanmış soğurulan moleküllerinin ortalama sayısını gösterir (Molyneux and Vekavakayanondha, 1986).

Bağlanma oranına karşı çözünenin çözeltideki denge derişiminin, C_s grafiğe geçirilmesi ile adsorpsiyon izotermi elde edilir.

Elde edilen bu izoterm, eğrinin ilk kısmında görülen bükülmenin doğasına göre dört ana sınıfa ayrılıp bunlar da kendi aralarında alt gruplara bölünmüştür. Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Ana gruplar; S, L (Langmuir tipi), H (yüksek çekimli) ve C (sabit dağılım) olarak isimlendirilmiştir. Her bir grup kendi arasında alt gruplara bölünmüştür (Giles et al., 1974a; Giles et al., 1974b).



Şekil 3.1 Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi.

3.5. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları

Çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyonun nicel temellerini daha somut açıklayabilmek için bazı adsorpsiyon parametreleri hesaplanarak, bu parametrelerin çözelti derişimi, adsorplayıcının kütlesi ve adsorplayıcının kimyasal yapısı ile nasıl değişim gösterdiği de yorumlanabilir. Bu açıdan üzerinde durulacak ilk önemli parametre, çapraz bağlı polimerin birim kütlesi tarafından soğurulan madde miktarıdır. Çapraz bağlı polimerin birim kütlesi tarafından soğurulan madde miktarı, q , aşağıdaki eşitlik yardımı ile kolayca hesaplanabilmektedir (Ekici et al., 2003; şolpan et al., 2003; Karadağ and Üzüm, 2005b).

$$q = \frac{C - C_s}{m} x V \quad (3)$$

Bu eşitlik yardımıyla 1,0 g hidrojel tarafından soğurulan madde miktarı, q hesaplanabilir. Eşitlikte, C ; çözeltinin başlangıç derişimi, C_s ; çözeltinin denge derişimi, V ; çözelti hacmi ve m ; hidrojinin kütlesidir. Bu şekilde hesaplanan, q değerlerinin çözeltinin denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen izoterm, çapraz bağlı polimer ve çözeltideki çözünen madde arasında gerçekteşen adsorpsiyon hakkında bilgi verebilir.

Çapraz bağlı polimer ve çözünen arasında gerçekteşen adsorpsiyon için üzerinde durulacak bir diğer parametre de, çapraz bağlı polimerin adsorplama gücünü nitelendirebilecek bir parametre olan, adsorpsiyon yüzdesidir. Adsorpsiyon yüzdesi, $\% Ads$ aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\% Ads = \frac{C_b}{C} x 100 \quad (4)$$

Eşitlikte C_b ; hidrojel tarafından adsorplananın derişimini, C ise başlangıç derişimini göstermektedir.

Çözünenlerin, bir sulu faz ve adsorblayıcı arasındaki dağılımları genellikle, dağılma katsayısı ile tanımlanabilir. Dağılma katsayısı, K_d , çözünenin toplam derişimi ve soğurulan türlerin toplam derişimi ile ilişkilidir ve aşağıda verilen eşitlik yardımı ile hesaplanabilir (Schwarte and Peppas, 1998; Şahiner et al., 1998b; Missana et al., 2003, Kundakçı, 2008).

$$K_d = \frac{C_b}{C_s} \quad (5)$$

Burada, K_d ; dengedeki dağılma katsayısını, C_s , çözeltiliye ait denge derişimi, C_b ; hidrojel tarafından adsorblanan çözünenin derişimini tanımlamaktadır.

3.6. Adsorpsiyonun Uygulama Alanları

Adsorpsiyon özellikle çok yönlü bir süreç olduğundan pek çok alanda kullanılır. Özellikle gaz tepkimelerinin katalizlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Katı yüzeyinde oluşan gaz adsorpsiyonu ve bununla gerçekleştirilen tepkimeler bugün endüstride büyük önem taşımaktadır. Çözeltiden adsorpsiyon ise, şekerin beyazlatılması ve bir çok renkli maddenin boyalardan arındırılmasında kullanılmaktadır. Yine ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu çözeltiden adsorpsiyonun uygulama alanlarından biridir. Çözelti ya da gaz ortamındaki bazı maddelerin seçimli adsorpsiyonu ile birbirinden ayrılması, saflaştırılması, nitel ve nicel analizi yapılmaktadır. Değişik ara yüzeylerde olan adsorpsiyonlar ve kullanıldıkları alanlar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri.

| Ara yüzey | Ara yüzeyde oluşan olaylar |
|-----------|---|
| Katı-gaz | Gaz adsorpsiyonu, süblimleşme, sürtünme, katıların bozunması, katıların gazların kimyasal tepkimesi, katılarda çekme dayanıklılığı, toz, duman, kataliz |
| Katı-sıvı | Çözünmüşlerin adsorpsiyonu, suya karşı koruma, elektrolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, minerallerin yüzdürülmesi, kataliz |
| Katı-katı | Katılar arası tepkimeler, adezyon, kohezyon, alaşımların direnci, sürtünme |
| Sıvı-gaz | Buharlaştırma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük, sis |
| Sıvı-sıvı | emülsiyonlar |

4. HİDROJELLERDE KARAKTERİZASYON

Çapraz bağı polimerlerin karakterizasyonu için bir çok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en temel olanları; ısısal, mekanik ve spektroskopik özelliklerin tanımlanmasına ve şişme özelliklerinin araştırılmasına yönelik yöntemlerdir.

Polimerlerin yapı tayininde kullanılan spektroskopik yöntemlerin başında Infrared Spektroskopisi gelmektedir. Öte yandan UV-Görünür bölge spektroskopisi ile NMR (Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi) tekniklerinin kullanıldığı da bilinmektedir. Kopolimerlerin IR analizi ile, kopolimer bileşiminin nitel ve nicel analizi yapılabilmektedir (Rabek, 1980).

4.1. Spektroskopik Özellikler

Polimerik yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntem infrared (IR) spektroskopisidir. Polimerik malzemelerin saf halde pek çoğunun IR spektrumları alınmış ve literatüre sunulmuştur. Bunlar, bilinmeyen madde analizinde IR atlaslarında var olanlar ile karşılaştırılarak değerlendirme yapılabileceği gibi, ayrıca absorpsiyon bantlarının gözlemlenerek frekanslardan yararlanılarak da polimer yapısı hakkında bazı bilgiler kazanılabilir. Kopolimerlerin IR analizleri ile, kopolimer bileşiminin nitel ve nicel olarak izlenebilmesi olanaklı olmaktadır.

Günümüzde bilgisayar bağlantılı fourier transform infrared spektrofotometreleri ile daha duyarlı analizler yapılmaktadır. Dalgaboyu ayırıcısı yerine bir interferometrenin kullanıldığı bu teknikte, tüm dalgaboylarında yayılan ışınımın bilgisayar yardımıyla her dalgaboyunda ayrı ayrı çözümlenerek soğurumlar toplanmaktadır. Böylece düşük derişimlerdeki örneklerle çalışılabilmekte ve en zayıf soğurum değerleri bile büyük duyarlılıkla ölçülebilmektedir (Skoog and Leary, 1992).

4.2. Şişme Karakterizasyonu

4.2.1. Dinamik şişme çalışmaları

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum; en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur (Peppas and Mikos, 1986; Kulicke and Nottelmann, 1989; Kim et al., 1992; Saraydın et al., 2004).

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması da önemlidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücüye konulan polimerin kütledeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur (Evmenenko et al., 1999; Dolbow et al., 2004).

% Şişme, % S ; aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$\% S = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (6)$$

Bu eşitlikte m_0 ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, m_t ; t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. Denge durumuna ulaşıldığında şişmiş hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir.

4.2.2. Dengede su içeriği

Çözücüyle dengede bulunan hidrojeller için dengede sıvı içeriği, $DSİ$;

$$DSİ = \frac{m_d - m_0}{m_d} \quad (7)$$

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikte m_d ; dengedeki (şışmiş) polimerin kütesini, m_0 ; kuru polimerin kütesini göstermektedir (Saraydın et al., 2004).

4.2.3. Şişme kinetiği

Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır ve;

$$\frac{dS}{dt} = k_s (S_{mak} - S)^2 \quad (8)$$

eşitliği uygulanır. Eşitlikte dS/dt ; şişme hızını, S_{mak} ; jelin denge anındaki (t_d) şişme değerini, S ; t anındaki şişme değerini ve k_s ; şişme hız sabitini göstermektedir.

Eşitliğin $t=0$ için $S=0$ ve $t=t_{den}$ için $S=S_{mak}$ sınır koşullarında matematiksel düzenlenmesi sonucu;

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad (9)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlikte $A(=1/S_{mak}^2 k_s)$; başlangıç şişme hızının ($1/r$) tersi, $B(=1/S_{mak})$ ise en büyük şişme değerinin tersidir. (Peniche et al., 1997; Valles et al., 2000; Saraydın et al., 2004).

4.2.4. Suyun difüzyonu

Polimerik ve kopolimerik yapıların şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar *Fick* yasalarıdır. Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; aşağıdaki eşitlik yardımı ile incelenebilir (Ende and Peppas, 1996; Ende and Peppas, 1997; Peppas and Franson, 1983; Saraydın et al., 2004).

$$F = \frac{M_t}{M_d} = kt^n \quad (10)$$

Bu eşitlikte M_t ; t anında jelin içerdiği çözücü kütlesi, M_d ; dengedeki jelin içerdiği çözücü kütlesi, n ; çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli, k ; jelin ağ yapısına bağlı olarak değişen bir sabiti göstermektedir.

F ; jelin t anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır. Difüzyon türünün belirlenebilmesi için n parametresinin bilinmesi gerekir. Difüzyon üsteli n , şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve çözücü kütlesinin %60'lık kesiminin ($F < 0,60$) jele girmesi için geçen zaman aralığında $\ln F - \ln t$ grafiğinden elde edilecek doğrunun eğiminden bulunabilmektedir. Bulunan bu değerler aynı zamanda difüzyon katsayısının hesaplanmasında da kullanılır.

Çözücünün difüzyon hızı ve hidrojel çözücü sisteminin durulma hızı hidrojelerde şişmeyi denetleyen iki önemli parametredir. Difüzyon türü ve mekanizması bu parametrelere bağlı olarak aşağıdaki sınıflandırmaya göre yapılmaktadır (Peppas and Mikos, 1986; Ende and Peppas, 1996; Ende and Peppas, 1997).

i. Fick tipi difüzyon (Durum I): Durulma hızının difüzyon hızından daha büyük olduğu ve denge şişme değerine kısa sürede ulaşıldığı difüzyon türüdür. Bu durumdaki şişme, difüzyon olayı ile denetlenir ve polimerik yapıya giren ya da yapıdan çıkan türün miktarı zamanın karekökü ile orantılı olarak artar ($n=0,5$).

ii. *Süper durum II (Durum II)*: Difüzyon hızının durulma hızından daha büyük olduğu difüzyon türüdür ($n=1$).

iii. *Fick tipi olmayan yada anormal tip difüzyon (Durum III)*: Şişme üzerinde difüzyon ve durulmanın aynı anda etkin olduğu difüzyon türüdür ($0,5 < n < 1$).

Şişme kinetiğinin incelenmesinde önemli olan parametrelerden birisi de difüzyon katsayısıdır. Silindirik geometrideki yapılar için difüzyon katsayısı D , *II.Fick* yasasının düzenlenmesi ve kısa zaman aralığında çözülmesi ile elde edilen aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunabilir (Dengre et al., 2000).

$$D = \left(\frac{k}{4} \right)^{\frac{1}{n}} \pi r^2 \quad (11)$$

Burada r ; şişmiş durumdaki jelin yarıçapıdır ve şişme üsteli, n ve difüzyon sabiti, k Eşitlik 10'da daha önceden tanımlanmıştır.

5. MATERYAL ve YÖNTEM

5.1. Deneylerin Yapıldığı Yer ve Tarih

Bu çalışma Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarında, Haziran 2007-Haziran 2008 tarihleri arasında yapılmıştır.

5.2. Kullanılan Maddeler

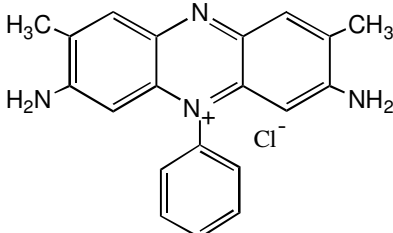
Çapraz bağlı polimerlerin üretiminde monomer olarak akrilamid (Merck, Schuchardt, Almanya), yardımcı monomer olarak sodyum metakrilat (Aldrich, Steinhelm, Almanya), çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (Merck, Schuchardt, Almanya), 1,4-bütandiol dimetakrilat (Aldrich, Steinhelm, Almanya) ve trimetilolpropan triakrilat (Aldrich, Steinhelm, Almanya), başlatıcı olarak amonyum persülfat (Merck, Darmstadt, Almanya) ve hızlandırıcı olarak *N,N,N',N'*-tetrametil etilendiamin (Merck, Schuchardt, Almanya), Şişme çalışmalarında kullanılan üre çözeltisi (Merck, Darmstadt, Almanya) iki değişik derişimde hazırlanmıştır. Kullanılan bu kimyasalların formülleri ve kısa gösterimleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Hidrojellerin üretiminde ve Üre çözeltisinde şişme çalışmasında kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları.

| Madde | Formül | Gösterim |
|--|--------------------------------|----------|
| Akrilamid (propen amid) | $H_2C=CHCONH_2$ | AAm |
| Sodyum metakrilat | $CH_2=C(CH_3)COONa$ | SMA |
| Amonyum persülfat | $(NH_4)_2S_2O_8$ | APS |
| <i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletilendiamin | $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$ | TEMED |
| Etilen glikol dimetakrilat | $[H_2C=C(CH_3)CO_2CH_2]_2$ | EGDMA |
| 1,4-Bütandiol dimetakrilat | $[H_2C=C(CH_3)CO_2CH_2CH_2]_2$ | BDMA |
| Üre | $CO(NH_2)_2$ | Üre |
| Trimetilolpropan triakrilat | $[CH_2=CHCOOCH_2]_3CC_2H_5$ | TMPTA |

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan katyonik boyarmadde, Safranin T (ST), Riedel-de Haen, (Darmstadt, Almanya) firmasından sağlanmıştır.

Çizelge 5.2 Katyonik boyarmadde Safranin T'nin kimyasal formülü ve bazı özellikleri.

| İsim | Kimyasal Formül | Mol kütlesi (g mol ⁻¹) | λ_{mak} (nm) | Renk İndeks No |
|-------------------------------|---|------------------------------------|----------------------|----------------|
| Safranin T (Basic Red 2) (ST) |  | 350,85 | 598 | 50240 |

5.3. Polimerik Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerleri serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile çözelti ortamında hazırlanmışlardır. Kopolimerlerin hazırlanmasında çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar olan BDMA, EGDMA ve TMPTA kullanılmıştır. AAm/SMA kopolimerlerini hazırlamak için, 1,0g / 14,07 mmol AAm monomerinin 1,0 mL sudaki çözeltisine 00 mg, 10 mg / 0,09 mmol, 20 mg / 0,18 mmol, 30 mg / 0,28 mmol, 40 mg / 0,37 mmol, 50 mg / 0,46 mmol, 60 mg / 0,55 mmol, 70 mg / 0,65 mmol, 80 mg / 0,74 mmol AMPS yardımcı monomeri eklenmiştir. Elde edilen bu monomer karışımına sırasıyla 0,25mL / 0,011mmol BDMA, 0,25 mL / 0,013 mmol EGDMA ya da 0,25 mL / 0,009 mmol TMPTA eklenmiştir. Daha sonra başlatıcı olarak 0,2 mL / 0,044 mmol APS ve hızlandırıcı olarak 0,25 mL / 0,017 mmol TEMED eklenmiştir. Hazırlanan çözelti yaklaşık 3 mm çapındaki plastik pipetlere doldurularak oda sıcaklığında jelleşmeye bırakılır. Oluşan hidrojelер plastik pipetlerden çıkarılarak 3-4 mm uzunluğunda kesilir ve önce açık havada sonrada vakumda kurutulularak saklanır.

5.4. Polimerik Örneklerin Karakterizasyonu

Hazırlanan AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerleri karakterize edebilmek için aşağıda değinilen karakterizasyon yöntemlerinden yararlanılmıştır.

5.4.1. Spektroskopik analiz

Çalışmada elde edilen polimerik örneklerin spektroskopik karakterizasyonlarının yapılabilmesi için çapraz bağlı kopolimerlerin KBr ile hazırlanmış tabletlerinin VARIAN FTS 800 FT-IR Spektrofotometresi kullanılarak IR spektrumları alınmıştır.

5.4.2. Şişme karakterizasyonu

Şişme karakterizasyonu, çapraz bağlı polimerik örneklere 25°C'da suda ve ürenin sulu çözeltilerinde dinamik şişme testleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

5.4.2.1. Suda şişme karakterizasyonu

Kuru halde bulunan AAm/SMA kopolimeri 0,0001 g duyarlılıkla tartım yapabilen SHIMADZU AX 200 elektronik terazi yardımıyla tartılarak, MEMMERT WB 29 su banyosunda $25 \pm 0,1$ °C sabit sıcaklıkta, içerisinde damıtık su bulunan behere konularak şişmeye bırakılmıştır. Polimerik örneğin suya bırakıldığı an t=0 olarak alınmış ve belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılan hidrojel dış yüzeyindeki su kurularak aynı duyarlılıkla tartılmıştır. Zamanla değişmeyen kütle değerleri elde edilene dek düzenli olarak tartıma devam edilmiştir.

5.4.2.2. Ürenin sulu çözeltilerinde şişme karakterizasyonu

Kuru halde bulunan AAm/SMA kopolimeri 0,0001 g duyarlılıkla tartım yapabilen SHIMADZU AX 200 elektronik terazi yardımıyla tartılarak, MEMMERT WB 29 su banyosunda $25 \pm 0,1$ °C sabit sıcaklıkta, 0,01 M ve 0,03 M farklı iki üre derişimi kullanılarak, ürenin sulu çözeltisi bulunan beher içerisinde şişmeye bırakılmıştır. Polimerik örneğin çözeltiliye bırakıldığı an t=0 olarak alınmış ve belirli zaman aralıklarında çözeltiden çıkarılan hidrojel dış yüzeyindeki çözelti kurularak aynı duyarlılıkla tartılmıştır. Zamanla değişmeyen kütle değerleri elde edilene dek düzenli olarak tartıma devam edilmiştir.

5.5. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları

Hazırlanan polimerik örneklerin karakterizasyon çalışmalarından sonra, bazı su kirletici türlerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmalarındaki uygulanabilirliği araştırılmıştır.

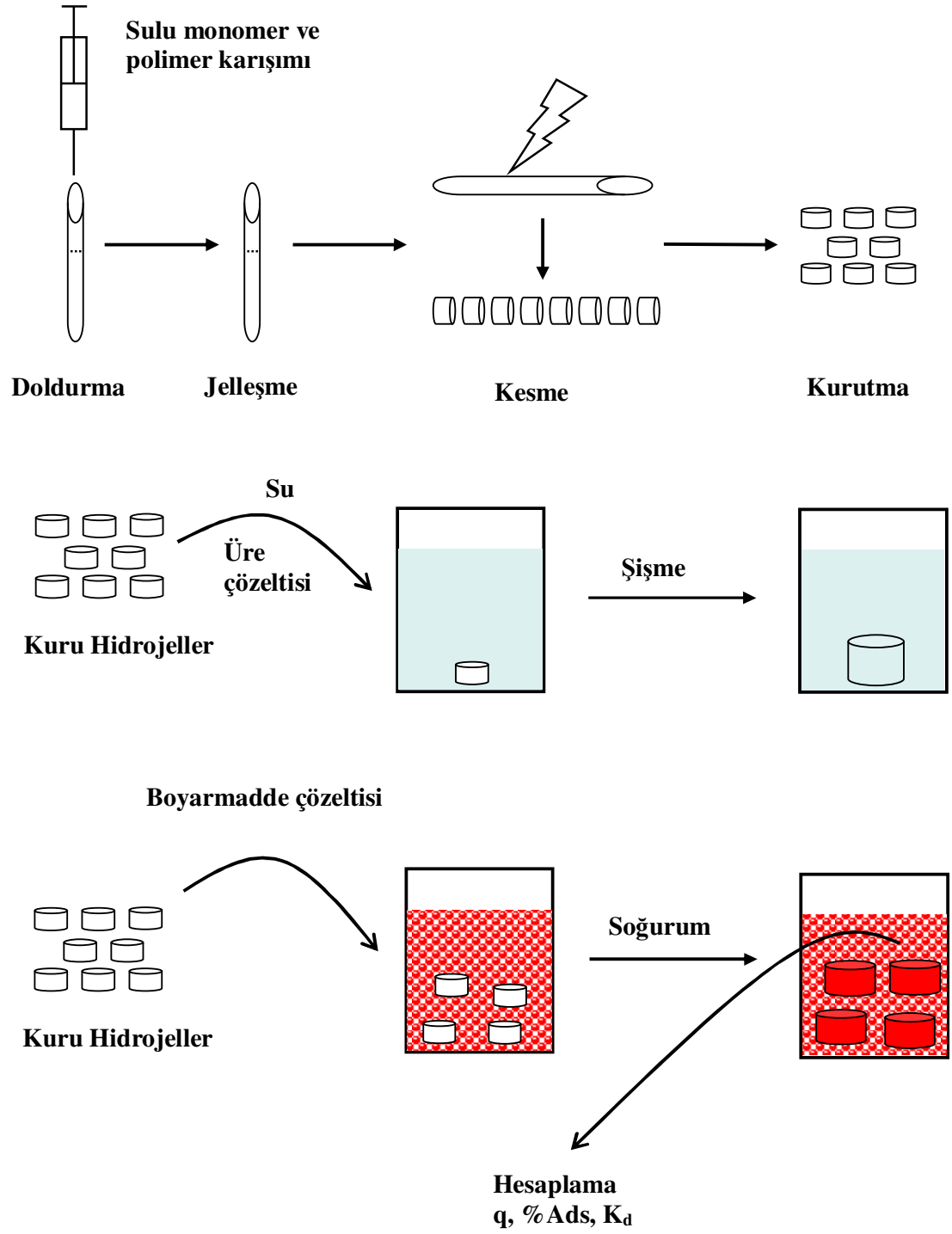
Bu amaçla kirletici kaynaklar olarak, önce boyarmaddelerin oluşturabileceği kirliliğin giderilmesini araştırmak için ST sulu çözeltileri hazırlanarak adsorpsiyon çalışmaları başlatılmıştır.

5.5.1. Boyarmadde soğurumu

Kuru haldeki polimerik örnekler boyarmadde çözeltilerinde bir süre bekletildiklerinde çözeltilere uygun renklenmeler göstermişlerdir. Yapılan bu ön denemelerle AAm/SMA hidrojellerinin ST boyarmaddesini soğurabileceği görülmüş ve yüzeye soğurum çalışmalarında kullanılmıştır. Boyarmadde soğurumunu nicel olarak açıklayabilmek için $1,0 \times 10^{-5}$ – $15,0 \times 10^{-5}$ M arasında değişen derişimlerde boyarmadde çözeltileri ile 60 mg SMA içeren çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerik örnekler dengeye gelene kadar 25°C 'da etkileştirilmişlerdir.

Ayrıca SMA içeriğinin değişimiyle soğurumun nasıl değiştiğini araştırabilmek için $10,0 \times 10^{-5}$ M sabit derişimde boyarmadde çözeltileri ile 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 ve 80 mg SMA içeren çapraz bağlı polimerik örneklerin etkileşmeleri sağlanmıştır.

Dengeye gelen hidrojeller dekantasyonla çözeltiden ayrılmış ve çözeltilerin absorpsansları SHIMADZU UV-1601 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak uygun dalga boyunda ölçülmüştür. Daha önce hazırlanan, EK-1'de sunulan çalışma doğrusu yardımıyla ölçülen absorpsans değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır. Çapraz bağlı polimerik örneklerin hazırlanması ve adsorpsiyon çalışmaları Şekil 5.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Çapraz bağlı kopolimerlerin hazırlanması ve adsorpsiyonda kullanımları.

6. BULGULAR

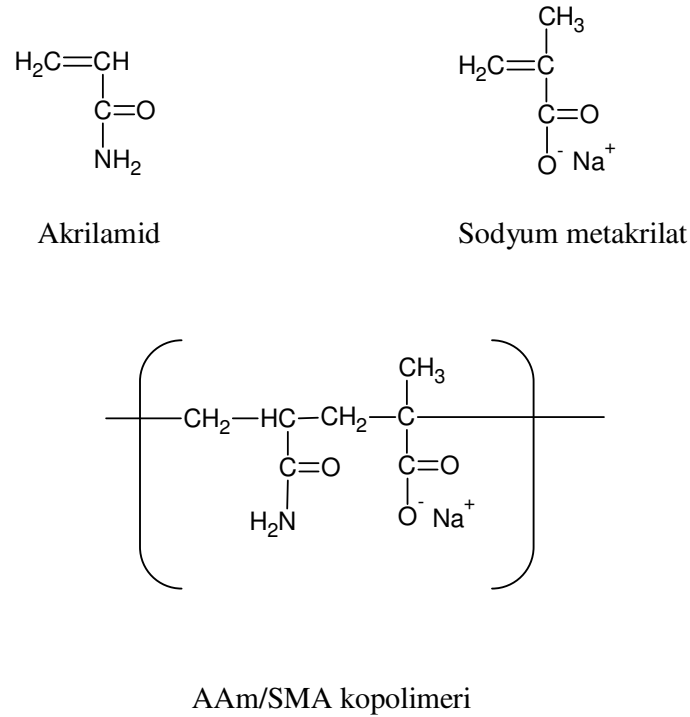
6.1. Giriş

Bu çalışmada; akrilamid monomeri ve çok iyi su tutucu olduğu bilinen SMA yardımcı monomeri kullanılarak AAm/SMA hidrojelleri hazırlanmıştır. SMA'nın yapıya eklenmesi ile oluşturulan kopolimer sisteminin suda ve sulu ortamlarda şişme özellikleri ile yüzeye soğurum özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Monomerler, BDMA, EGDMA ve TMPTA gibi üç farklı çapraz bağlayıcı kullanılarak çözeltide radikal katılma tepkimesi ile polimerleştirilmiştir. Hazırlanan polimerik örneklerin yapısal analizleri için IR spektroskopisinden yararlanılmıştır. Polimerik örneklerin biyopotansiyel ve biyomedikal uyumluluğunun araştırılabilmesi için farklı iki derişimde üre çözeltisinde ve suda dinamik şişme testleri, kütle ölçümü yöntemi ile izlenerek şişme ve difüzyon özellikleri ile ilgili çok sayıda parametre hesaplanabilmiştir. Üretilen polimerik örneklerin karakterizasyonları yapılarak, çevre kirliliğinin önemli bir sorunu olan boyarmaddenin oluşturabileceği kirliliğinin giderilmesindeki kullanılabilirliği araştırılmak istenmiştir. Bu amaçla, çalışmanın son bölümünde AAm/SMA hidrojellerinin, ST gibi bir katyonik boyar maddenin, laboratuvar ortamında hazırlanan sulu çözeltilerinden soğurup soğuramayacakları spektrofotometrik yöntemle izlenmeye çalışılmıştır.

6.2. Polimer Örneklerinin Hazırlanması

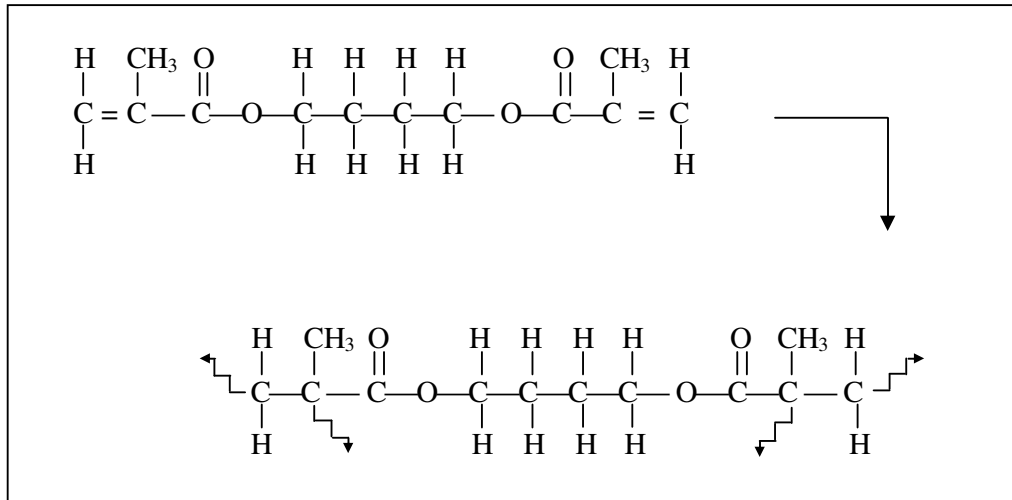
Polimer örneklerinin sentezinde, hidrofilik bir monomer olan SMA ile AAm'ın çapraz bağlı kopolimerleri üretilmiştir.

AAm/SMA hidrojelleri kimyasal çapraz bağlayıcılar kullanılarak çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile sentezlenmiştir. Akrilamid monomerinin sudaki çözeltisine, farklı özelliklerde hidrojeller elde edebilmek amacıyla değişen miktarlarda SMA yardımcı monomeri eklenmiş, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve hızlandırıcı yardımıyla çapraz bağlı kopolimerlerin üretimleri gerçekleştirilmiştir. AAm ile SMA arasındaki olası bağlanma mekanizması Şekil 6.1'de sunulmuştur.

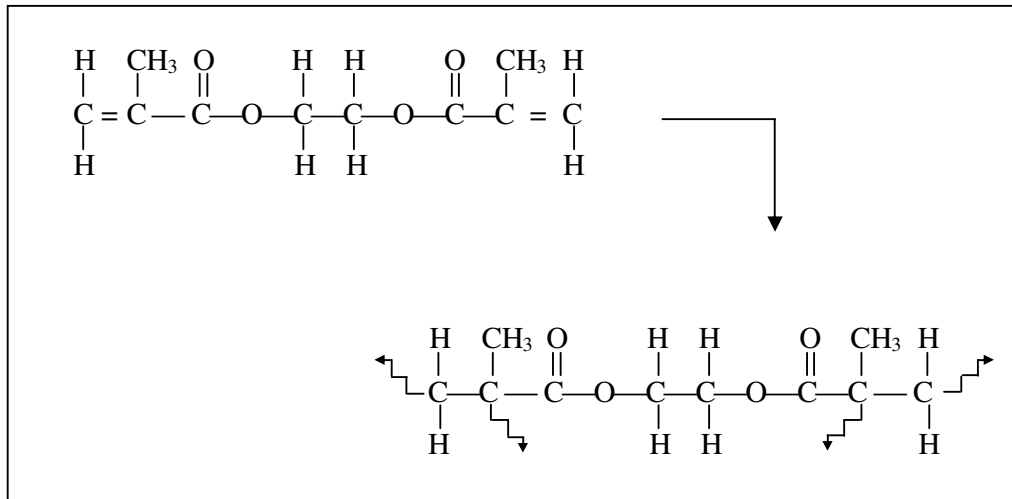


Şekil 6.1 AAm ve SMA'nın kimyasal yapıları ve AAm/SMA kopolimerinde olası bağlanma mekanizması.

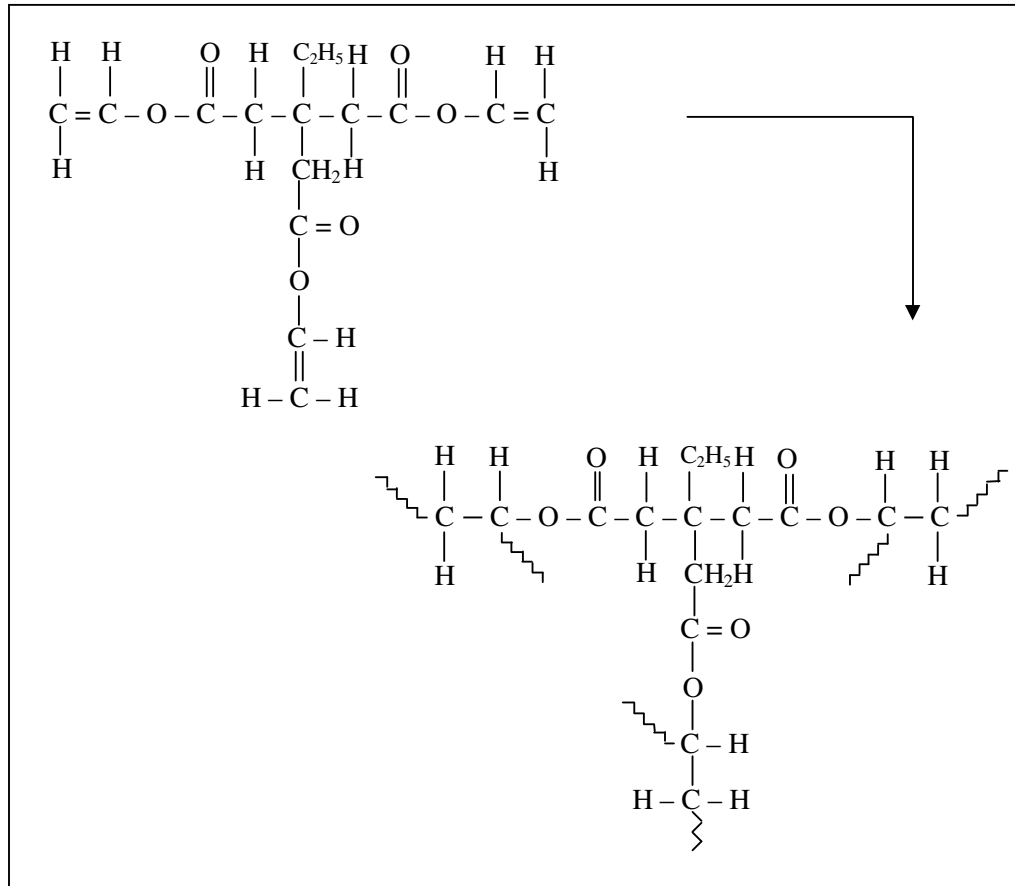
Üretim sırasında çapraz bağlanmayı sağlamak üzere çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar olan BDMA, EGDMA ve TMPTA gibi üç farklı kimyasal çapraz bağlayıcı kullanılmış ve böylece değişik çapraz bağlanma karakterine sahip polimerik örnekler elde edilmiştir. Kullanılan bu çapraz bağlayıcıların kimyasal yapıları ve olası çapraz bağlanmaları Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4’de sunulmuştur.



Şekil 6.2 BDMA'nın kimyasal yapısı ve olası bağlanma noktaları.



Şekil 6.3 EGDMA'nın kimyasal yapısı ve olası bağlanma noktaları.

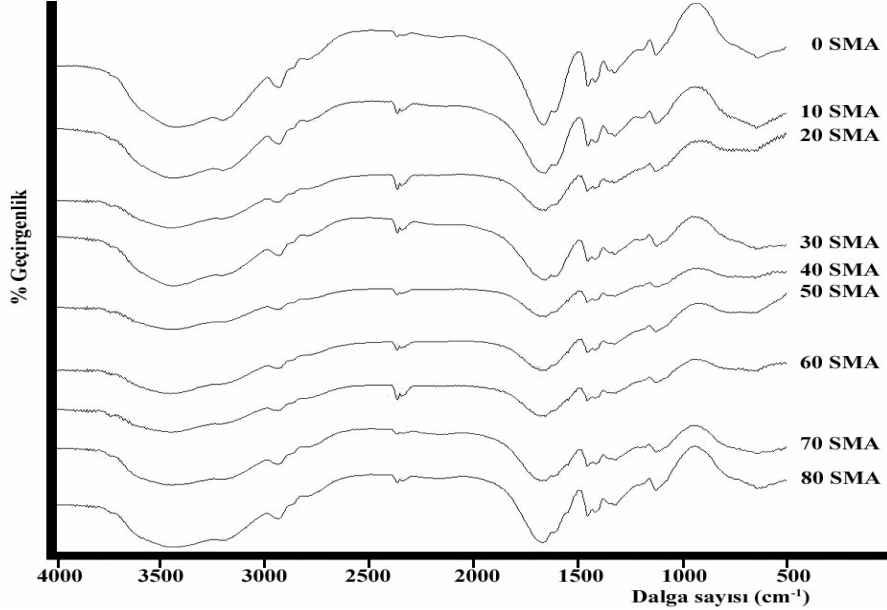


Şekil 6.4 TMPTA'nın kimyasal yapısı ve olası bağlanma noktaları.

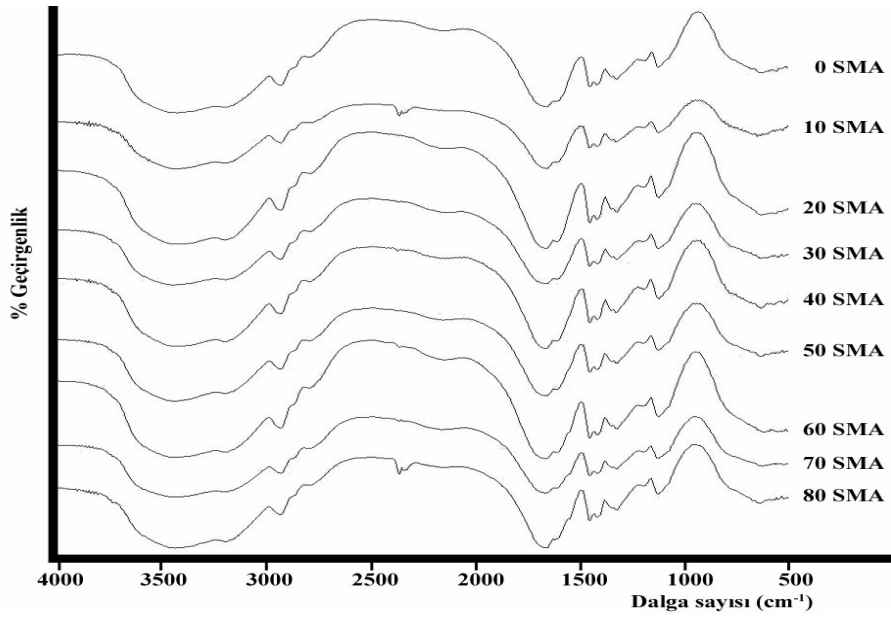
6.3. Spektroskopik karakterizasyon

Hazırlanan polimerik örneklerin kimyasal yapısını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla artan SMA içeriği ile meydana gelen değişiklikleri yorumlayabilmek için 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 ve 80 mg SMA içeren BDMA, EGDMA ve TMPTA ile çapraz bağlanmış polimerik örneklerin spektrumları alınmıştır. 500–4000 cm^{-1} dalga sayısı arasındaki spektrumlar Şekil 6.5-6.7’de verilmiştir.

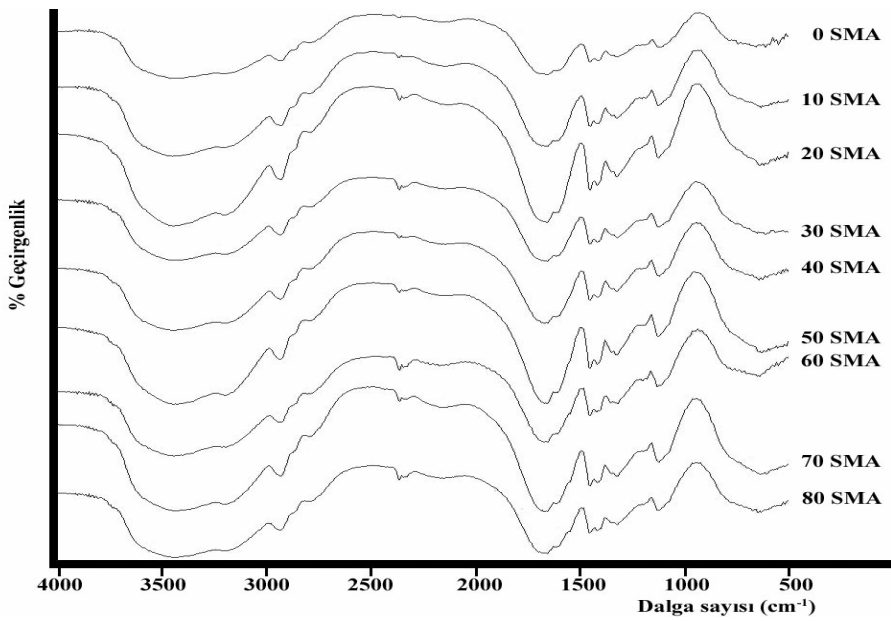
Örnek hazırlamanın zorluğu ve çapraz bağlı polimerik yapılardaki SMA içeriğinin çok farklı olmamasından dolayı belirgin farklar izlenmemesine karşın yine de karakteristik yapı tanımlaması yapılabilecek bazı bilgilere de ulaşılabilmektedir. Şekil 6.5’de BDMA ile çapraz bağlanmış ve değişik içeriklerde SMA içeren AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerlerinin FT-IR spektrumları görülmektedir.



Şekil 6.5 BDMA ile çapraz bağlı 0–80 mg SMA içeren AAm/SMA polimerik örneklerin FT-IR spektrumları.



Şekil 6.6 EGDMA ile çapraz bağlı 0–80 mg SMA içeren AAm/SMA polimerik örneklerin FT-IR spektrumları.



Şekil 6.7 EGDMA ile çapraz bağlı 0–80 mg SMA içeren AAm/SMA polimerik örneklerinin FT-IR spektrumları.

Değişik çapraz bağlayıcılarla hazırlanan AAm/SMA hidrojenlerinin FT-IR spektrumlarında dalga sayısı 1700 cm^{-1} civarında görülen band, sodyum metakrilatta bulunan ve BDMA; EGDMA, TMPTA'da bulunan C=O gerilim bandı ve amid grubuna ait (-C=O) karbonil gerilimi olabilir. Dalga sayısı $1170\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen bantlar -C-O-C- biçimindeki ester bantlarına ait olduğu düşünülmektedir.(Mohan et al., 2005)

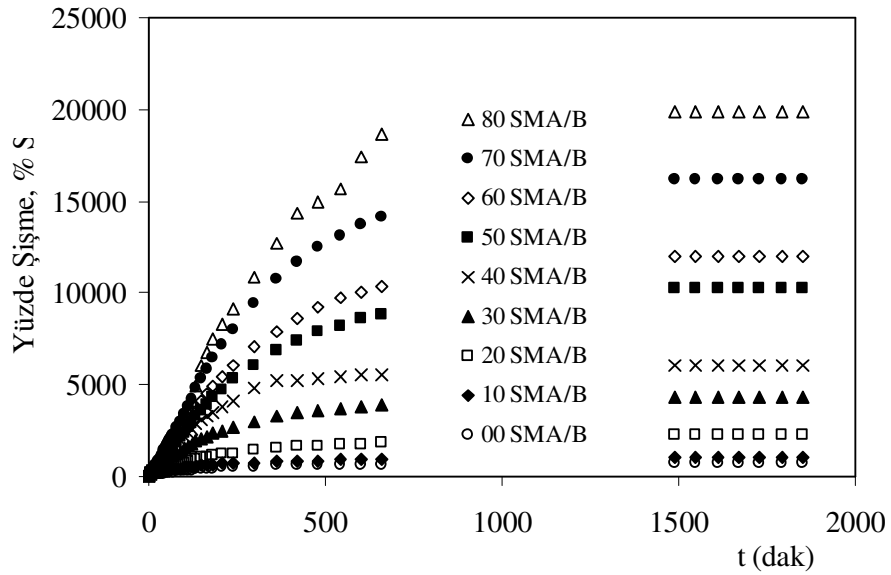
Tüm analizler birlikte değerlendirildiğinde AAm/SMA kopolimerik sistemlerin yapısal anlamda oluştukları ileri sürülebilir. Bazı karakteristik bağlar, absorpsiyon şiddetlerinde azalma, yeni bağlanmalar nedeni ile yeni band oluşumları nicel olarak yeni kopolimerik sistemlerin elde edildiklerine spektroskopik açıdan birer yapısal kanıt olabilir.

6.4. Şişme Karakterizasyonu

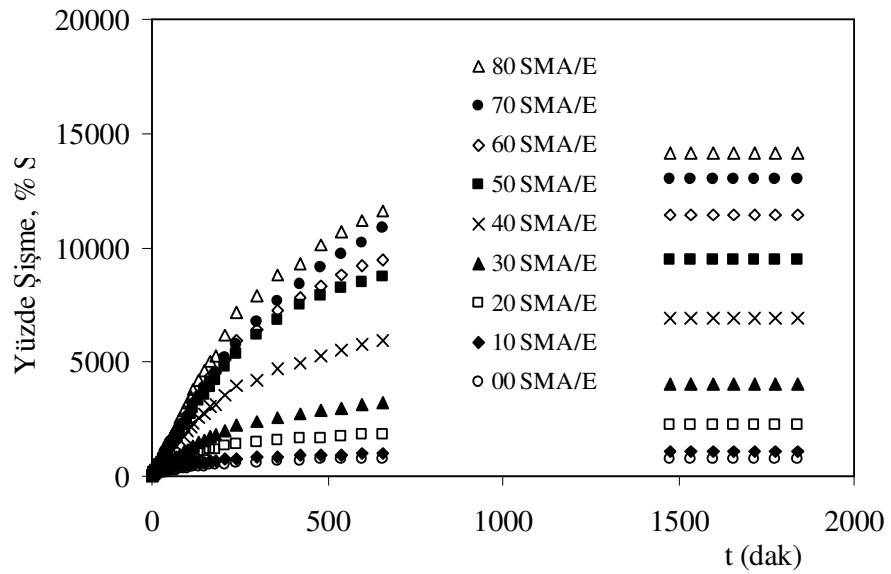
Hidrojellerin karakterizasyonunda oldukça önemli olan şişme davranışının ve difüzyon özelliklerinin incelenebilmesi için BDMA, EGDMA ve TMPTA ile çapraz bağlanmış polimerik örnekler sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru çapraz bağlı polimer örnekleri duyarlı tartım yapan bir terazide tartılmıştır. Kuru polimerik ürünün damıtık su, 0,01 M ve 0,03 M değişik derişimlerdeki ürenin sulu çözeltilerine konulma anı "0" olarak alınmıştır ve belirli süre aralıklarında banyodan alınan örneklerin yüzeyindeki su kurulandıktan sonra tartılmıştır.

6.4.1. Denge şişme değerleri

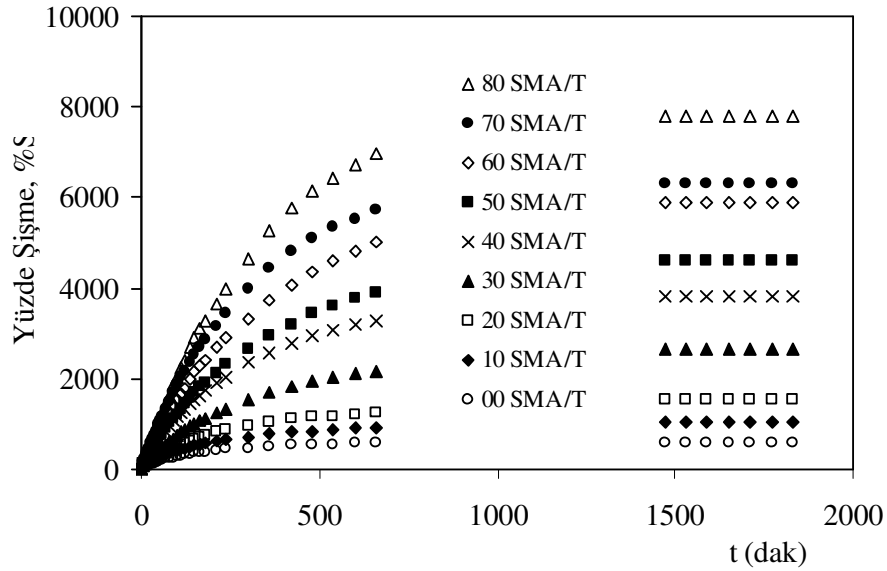
Dinamik şişme testleri sonunda elde edilen veriler yardımıyla $% S - t$ grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. Her üç çapraz bağlayıcı içeren AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerlerin şişme izotermi Şekil 6.8-6.10'da sunulmuştur. Bu izotermi incelendiğinde, AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerik örneklerin Eşitlik 6 yardımı ile hesaplanan yüzde şişme değerlerinin bir süre sonra dengeye gelerek sabit bir denge değerine ulaştığı gözlenmektedir. Bu sabit değer, denge yüzde değeri, $% S_d$ olarak adlandırılmıştır. Şekil 6.8-6.10 incelenerek şişme izoterminden okunan denge yüzde şişme değerleri Çizelge 6.1'de sunulmuştur. Çizelge 6.1'de AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerik örneklerdeki; çapraz bağlayıcı türü, hazırlanan kopolimerik sistemlerde değişen SMA içeriği, AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerik örneklerin denge yüzde şişme değerlerini nasıl etkilediği bir arada sunulmuştur.



Şekil 6.8 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin şişme izotermeleri.



Şekil 6.9 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin şişme izotermeleri.



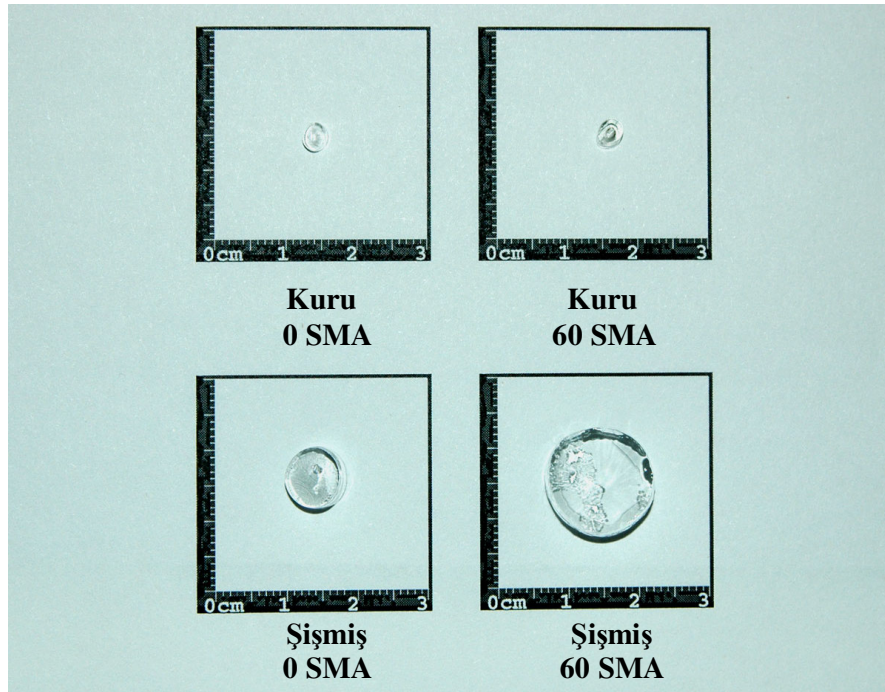
Şekil 6.10 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin şişme izotermi.

Çizelge 6.1 AAm/SMA hidrojelinde % S_d değerlerinin değişimi.

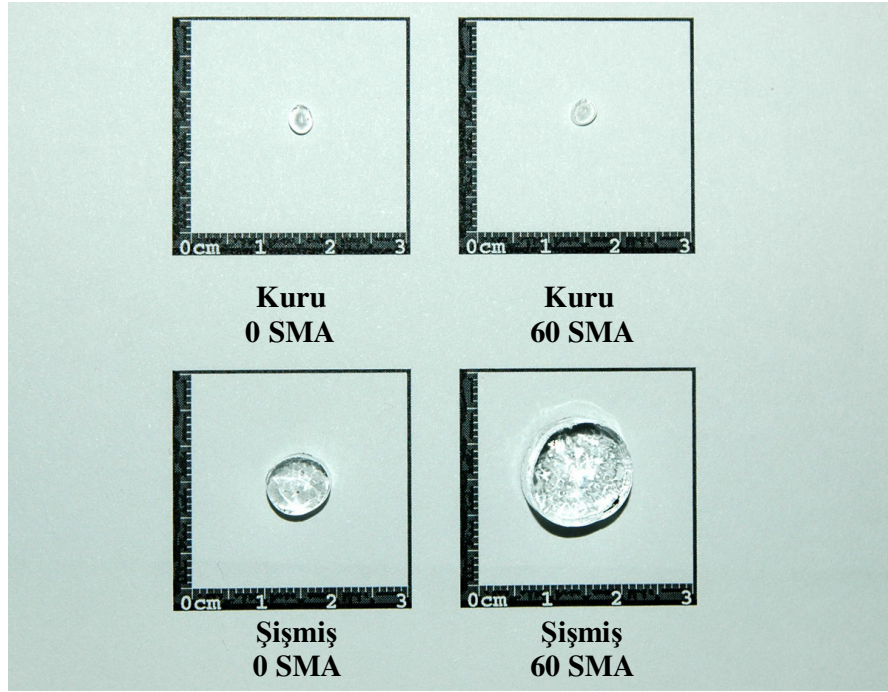
| SMA / mg | BDMA | EGDMA | TMPTA |
|----------|----------------------------|-------|-------|
| | Denge yüzde şişme, % S_d | | |
| 0 | 675 | 765 | 585 |
| 10 | 995 | 1110 | 1040 |
| 20 | 2205 | 2250 | 1545 |
| 30 | 4340 | 4035 | 2670 |
| 40 | 6075 | 6890 | 3805 |
| 50 | 10270 | 9430 | 4620 |
| 60 | 12040 | 11430 | 5885 |
| 70 | 16170 | 13015 | 6300 |
| 80 | 19900 | 14180 | 7810 |

Çizelge 6.1'den de izlendiği gibi SMA'nın yapıya girmesi ile denge şişme değerlerinde genelde artışlar gözlenmiştir. Bunun temel nedeni AAm hidrojeline oranla, AAm/SMA hidrojelinde hidrofilik/su sever grupların fazlalığıdır. % S_d değerlerindeki artış; SMA içeriğindeki değişime ve çapraz bağlayıcıların türüne bağlı olarak da araştırılabilir.

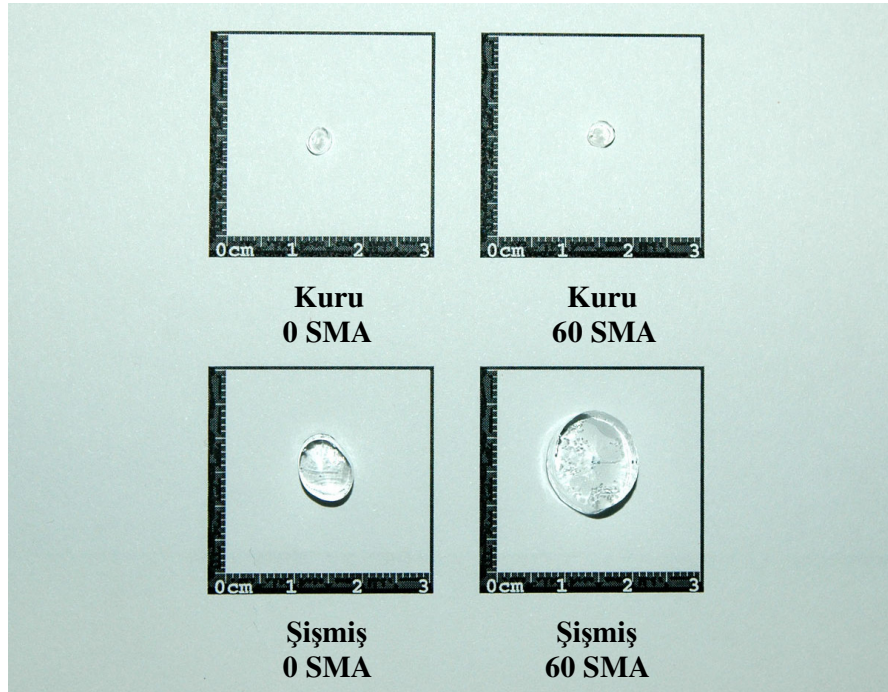
Suda bekletilen AAm/SMA apraz bağlı kopolimerik kopolimerik örneklerin fiziksel olarak nasıl etkilediğini görsel olarak sunabilmek için BDMA, EGDMA ve TMPTA ile çapraz bağlı 0 mg ve 60 mg SMA içeren AAm/SMA apraz bağlı kopolimerik örneklerin kuru ve suda Şişmiş hallerinin fotoğrafları Şekil 6.11-6.13’de birlikte sunulmuştur.



Şekil 6.11 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerin kuru ve Şişmiş görünümleri



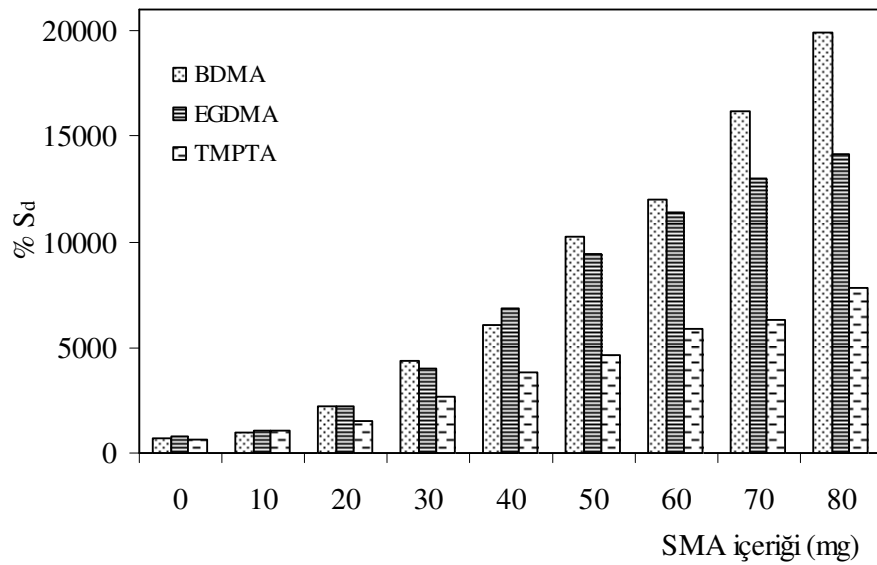
Şekil 6.12 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerin kuru ve şişmiş görünümleri



Şekil 6.13 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerin kuru ve şişmiş görünümleri

6.4.2. Şişmeye SMA etkisi

SMA'nın yapıya girmesi ile denge şişme değerlerinde önemli oranlarda fark edilir artışlar gözlenmiştir. Bunun temel nedeni hidrofilik/su sever grupların fazlalığıdır. AAm hidrojeline oranla, yapıya daha fazla su sever grupların eklenmiş olması, denge şişme değerlerinin % 500 gibi değerlerden, % 20000 gibi değerlere çıkmasına sebep olur. Suyun olası hidrojen bağı oluşturması ile çapraz bağı yapının daha da geniş bir hacme doğru büyüme ya da yönelme isteği sonucu şişme değerlerinde artışlar gözlenir.



Şekil 6.14 Yüzde şişme değerlerinin SMA içeriği ile değişimi.

6.4.3. Şişmeye çapraz bağlayıcı etkisi

SMA miktarının artması ile kullanılan üç çapraz bağlayıcıyla hazırlanan kopolimerik örnekler denge şişme değerlerinde artış göstermiştir. Çizelge 6.1’de verilen sayısal değerler karşılaştırıldığında, BDMA ile çapraz bağlanan kopolimer örneklerinin EGDMA ve TMPTA ile çapraz bağlanan örneklere göre daha fazla şiştiği görülebilir. Zincirde yer alan hidrofobik (su sevmeyen) CH₂ gruplarının sayısal değişikliği nedeni ile BDMA’nın hidrofilik (su sever) karakterinin, EGDMA ve TMPTA’nın hidrofilik karakterine oranla daha fazla olması beklenir. Bu da sonuçta daha hidrofilik karakter taşıyan yapılarda daha fazla hidrojen bağı ile suyun sisteme bağlanmasını gerektirir. Böylelikle de şişme değerlerinde değişiklikler oluşur.

$$\%S_d (\text{BDMA}) > \%S_d (\text{EGDMA}) > \%S_d (\text{TMPTA})$$

6.4.4. Denge su içeriği

Çapraz bağlı polimerler çözücü ortamına bırakıldıktan belirli bir süre sonra, çözücünün yapıya girme ve yapıdan salınma hızları eşit hale gelir ve dengeye ulaşır. Bu noktada hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir. Denge sıvı içeriği (denge su içeriği, *DSI*) bu durumdaki hidrojeller için hesaplanan ve biyoyumluluk için oldukça önemli bir parametredir. Eşitlik 7 kullanılarak hesaplanan *DSI* değerleri Çizelge 6.2’de verilmiştir. Hidrojeller için *DSI* değerlerinin 0,60’dan büyük olması, bu yapıların biyoyumluluğunun bir göstergesidir. Elde edilen bu değerler ışığında AAm/SMA hidrojellerinin biyomateryal olarak kullanılabilceği söylenebilir.

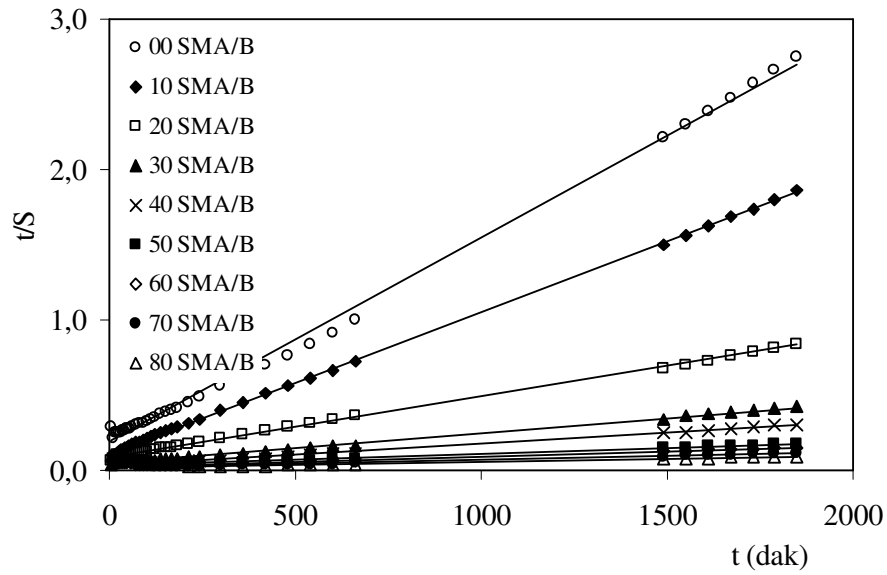
Çizelge 6.2 AAm/SMA hidrojellerinde DSI değerlerinin SMA ve çapraz bağlayıcı ile değişimi.

| | BDMA | EGDMA | TMPTA |
|----------|-------------------------|--------|--------|
| SMA / mg | Denge su içeriği, DSI | | |
| 0 | 0,8790 | 0,8840 | 0,8540 |
| 10 | 0,9085 | 0,9175 | 0,9125 |
| 20 | 0,9565 | 0,9575 | 0,9390 |
| 30 | 0,9775 | 0,9760 | 0,9640 |
| 40 | 0,9840 | 0,9860 | 0,9745 |
| 50 | 0,9905 | 0,9895 | 0,9790 |
| 60 | 0,9920 | 0,9915 | 0,9835 |
| 70 | 0,9940 | 0,9925 | 0,9845 |
| 80 | 0,9950 | 0,9930 | 0,9875 |

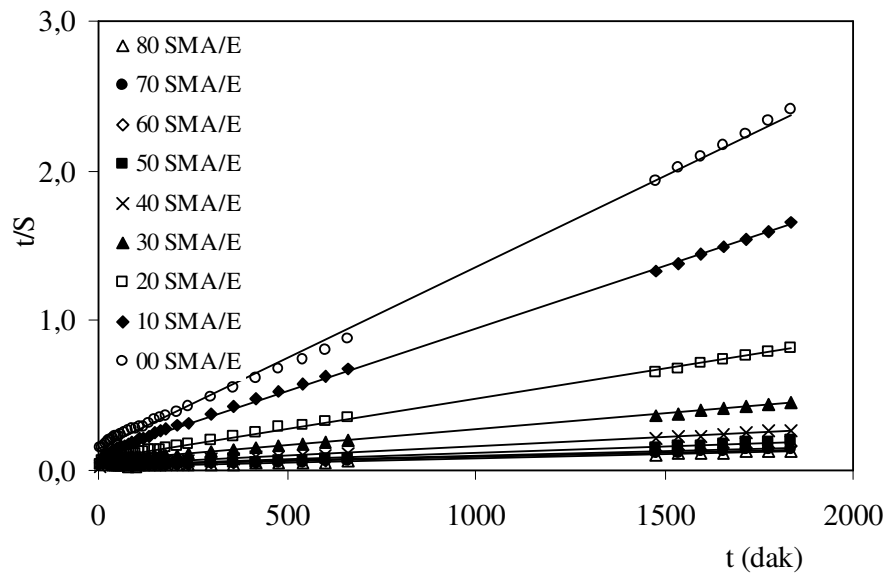
6.4.5. Şişme kinetiği

Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır. Eşitlik 8’de verilen bağıntı değerlendirilerek elde edilen Eşitlik 9 kullanılarak şişme kinetiğinin matematiksel analizi yapılabilir. Bu bağıntı ile bulunan sonuçlar değerlendirilerek çapraz bağlı AAm/SMA hidrojellerinde şişme karakterizasyonunun temelleri daha iyi ortaya konulabilir.

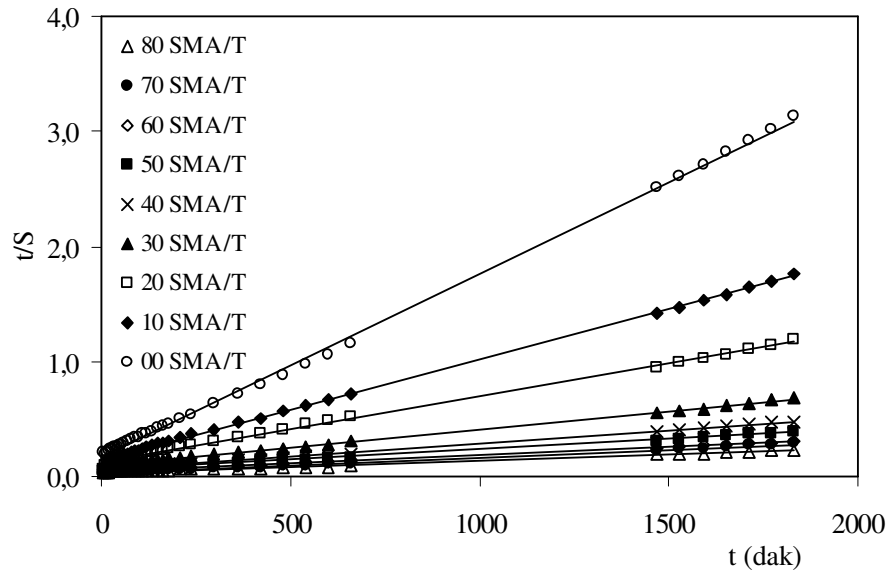
Hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin sudaki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti, k_s , başlangıç şişme hızı, r ve teorik denge şişme değeri, S_{mak} Eşitlik 9 yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 6.3’de sunulmuştur. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için Şekil 6.15-6.17’de sunulan $t/S - t$ grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları kullanılmıştır.



Şekil 6.15 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde şişme kinetiği eğrileri.



Şekil 6.16 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde şişme kinetiği eğrileri.



Şekil 6.17 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA hidrojellerinde şişme kinetiği eğrileri.

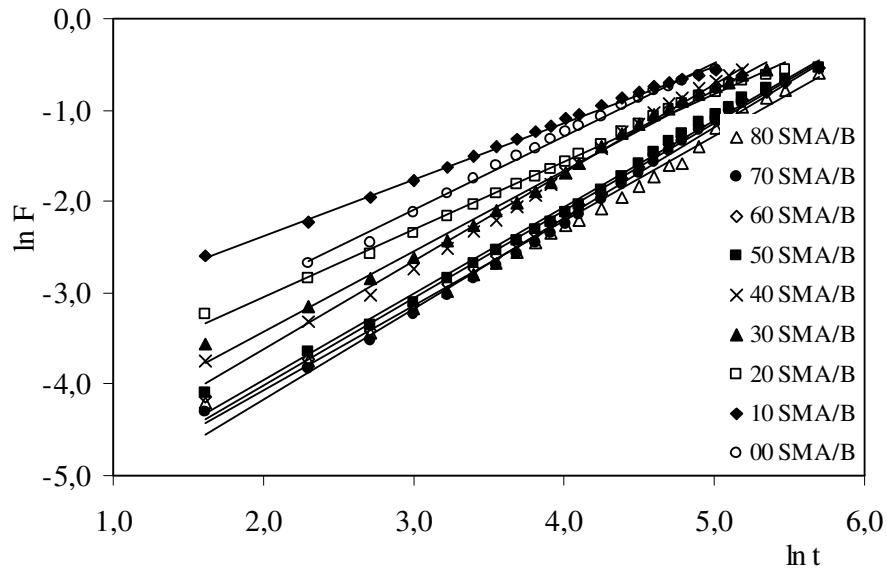
Çizelge 6.3 AAm/SMA hidrojenlerinde şişme kinetiği ile ilgili parametreler

| | BDMA | EGDMA | TMPTA |
|--------|---|-------|-------|
| SMA/mg | Başlangıç şişme hızı, r (dS/dt) ₀ ; g _{su} / g _{jel} dak | | |
| 0 | 5,34 | 6,91 | 5,57 |
| 10 | 9,12 | 9,55 | 7,41 |
| 20 | 11,07 | 13,05 | 7,88 |
| 30 | 20,58 | 14,81 | 10,53 |
| 40 | 33,11 | 25,70 | 16,13 |
| 50 | 34,25 | 37,59 | 16,72 |
| 60 | 38,61 | 33,33 | 20,16 |
| 70 | 57,80 | 33,11 | 25,97 |
| 80 | 78,74 | 39,37 | 27,47 |
| | Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^6$, g _{jel} /g _{su} dak | | |
| 0 | 10,47 | 9,96 | 14,26 |
| 10 | 7,39 | 6,11 | 6,00 |
| 20 | 1,77 | 2,09 | 2,84 |
| 30 | 0,82 | 0,59 | 0,95 |
| 40 | 0,33 | 0,26 | 0,82 |
| 50 | 0,22 | 0,30 | 0,54 |
| 60 | 0,19 | 0,16 | 0,39 |
| 70 | 0,14 | 0,12 | 0,47 |
| 80 | 0,13 | 0,09 | 0,30 |
| | Teorik denge (yüzde) şişme, S_{mak} , g _{su} / g _{jel} | | |
| 0 | 714 | 833 | 625 |
| 10 | 1111 | 1250 | 1111 |
| 20 | 2500 | 2500 | 1667 |
| 30 | 5000 | 5000 | 3333 |
| 40 | 10000 | 10000 | 4444 |
| 50 | 12500 | 11111 | 5555 |
| 60 | 14286 | 14286 | 7194 |
| 70 | 20000 | 16667 | 7463 |
| 80 | 25000 | 20000 | 9524 |

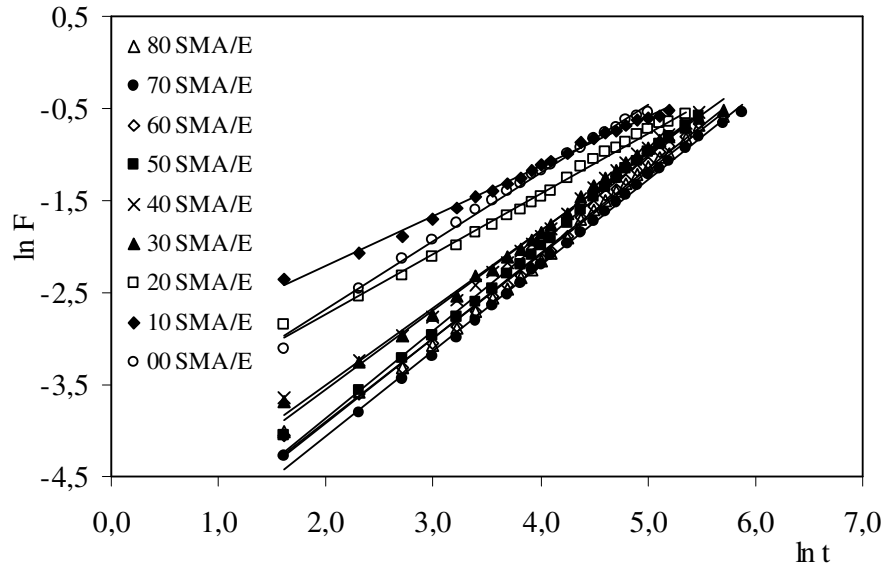
Çizelge 6.3 incelendiğinde en belirgin özellik, S_{mak} değerleri ile daha önceden hesaplanan denge yüzde şişme değerlerinin uyumudur. Örneğin akrilamid hidrojenleri şişme testleri sonunda % 585-765 şişme gösterirlerken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, % 625-833 olarak hesaplanmışlardır. Sonuçlardaki bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesi olabilir.

6.4.6. Suyun difüzyonu

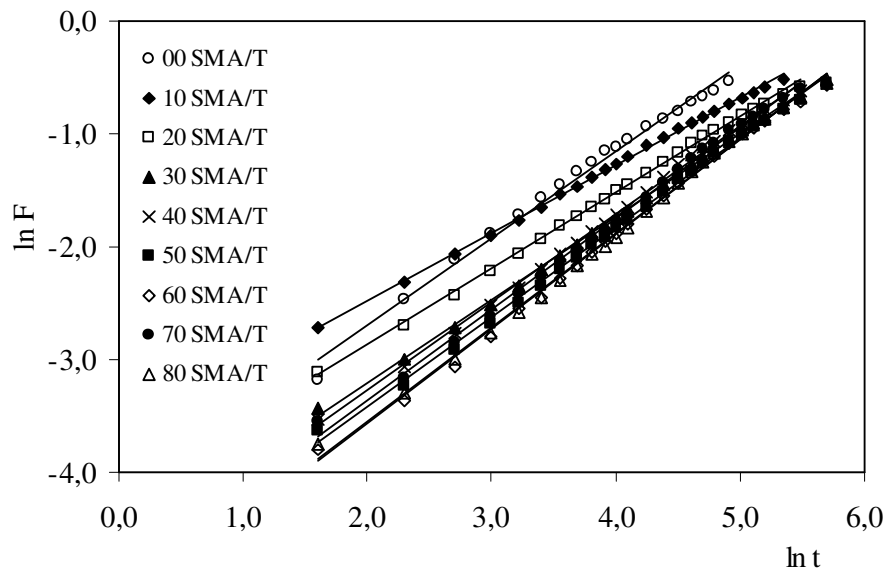
Çapraz bağlı polimerik yapıların temel şişme davranışlarının ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Difüzyonun temelleri 1855 yılında Fick tarafından ortaya atılmıştır (Peppas and Franson, 1983; Ende and Peppas, 1996; Ende and Peppas, 1997). Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; Eşitlik 10'da sunulan temel bağıntı ile incelenmektedir. Bu amaçla BDMA, EGDMA ve TMPTA ile çapraz bağlanmış AAm/SMA kopolimerlerine su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 10'da verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak $\ln F - \ln t$ grafikleri çizilmiştir. Şekil 6.18-Şekil 20'de sunulan grafiklerin çizilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden difüzyon üsteli, n ve kesim noktalarından ise difüzyon sabiti, k değerleri hesaplanarak Çizelge 6.4'de sunulmuştur.



Şekil 6.18 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi.



Şekil 6.19 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.



Şekil 6.20 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.

Çizelge 6.4 AAm/SMA hidrojellerinde difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri.

| | BDMA | EGDMA | TMPTA |
|--------|----------------------------------|-------|-------|
| SMA/mg | Difüzyon üsteli, n | | |
| 0 | 0,81 | 0,74 | 0,78 |
| 10 | 0,62 | 0,54 | 0,60 |
| 20 | 0,74 | 0,66 | 0,68 |
| 30 | 0,88 | 0,84 | 0,73 |
| 40 | 0,97 | 0,86 | 0,79 |
| 50 | 0,94 | 0,95 | 0,80 |
| 60 | 0,95 | 0,93 | 0,84 |
| 70 | 0,99 | 0,93 | 0,81 |
| 80 | 0,92 | 0,91 | 0,84 |
| | Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$ | | |
| 0 | 10,84 | 15,35 | 14,19 |
| 10 | 27,24 | 36,89 | 25,18 |
| 20 | 10,94 | 17,21 | 14,57 |
| 30 | 5,62 | 5,68 | 9,27 |
| 40 | 3,90 | 5,15 | 7,78 |
| 50 | 2,89 | 3,17 | 6,59 |
| 60 | 2,68 | 3,11 | 5,26 |
| 70 | 2,14 | 2,71 | 6,80 |
| 80 | 2,70 | 3,28 | 5,35 |

Difüzyon üsteli n , difüzyon türünün belirlenmesi için kullanılan önemli bir parametredir. Hazırlanan çapraz bağlı polimerler için n değerleri 0,54 ile 0,92 arasında bulunmuştur. Bu değerler 0,5 - 1 aralığındadır. Bu durumda AAm/SMA hidrojellerinin difüzyon türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani AAm/SMA hidrojellerinin şişmesi sırasında difüzyonun ve durulmanın aynı anda olduğu söylenebilir.

Hidrojellerin şişme karakterizasyonları yapılırken hesaplanması gereken önemli parametrelerden birisi difüzyon katsayısı D 'dir. Difüzyon katsayısı hesaplanırken Eşitlik 10 ve Eşitlik 11 birlikte kullanılır. Eşitlik 10'nun logaritmik formunun grafikleri daha önce Şekil 6.18-6.20'de verilmiştir. Çizilen bu grafiklerden elde edilen doğruların eğimi, n , kesimi, k ve dengeye ulaşan hidrojellerin yarıçapları, r kullanılarak hesaplanan difüzyon katsayıları Çizelge 6.5'da sunulmuştur.

Çizelge 6.5 Difüzyon katsayılarının, SMA ve çapraz bağlayıcı ile değişimi.

| | BDMA | EGDMA | TMPTA |
|----------|-------------------------------------|-------|-------|
| SMA / mg | Difüzyon katsayısı, $D \times 10^4$ | | |
| 0 | 5,32 | 6,14 | 5,67 |
| 10 | 2,03 | 1,08 | 2,04 |
| 20 | 4,56 | 2,47 | 2,93 |
| 30 | 16,25 | 4,60 | 4,94 |
| 40 | 22,30 | 9,88 | 6,54 |
| 50 | 15,76 | 18,84 | 6,67 |
| 60 | 12,92 | 17,23 | 8,43 |
| 70 | 24,32 | 19,19 | 8,64 |
| 80 | 17,55 | 19,92 | 9,65 |

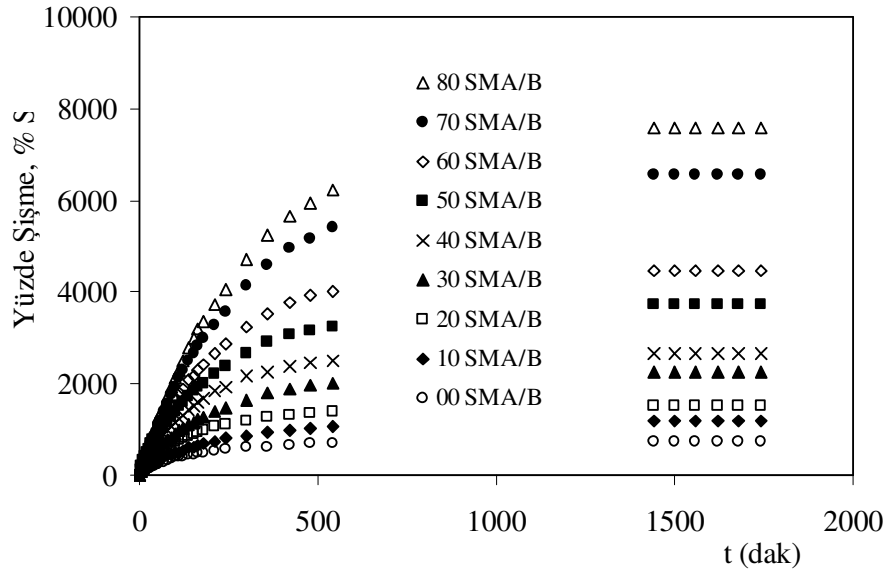
Çizelge 6.5 incelendiğinde difüzyon katsayılarının, SMA içeriği ve çapraz bağlayıcı değişimi ile uyumlu bir gidiş gösterdiği söylenebilir. SMA içeriğinin artması ile difüzyon katsayılarında bir artış gözlenmiştir. Bu artışın sebebi olarak SMA içeriğinin artması ile polimerik yapıya difüzlenen su miktarındaki artış verilebilir.

6.5. Ürenin Sulu Çözeltisinde Şişme Karakterizasyonu

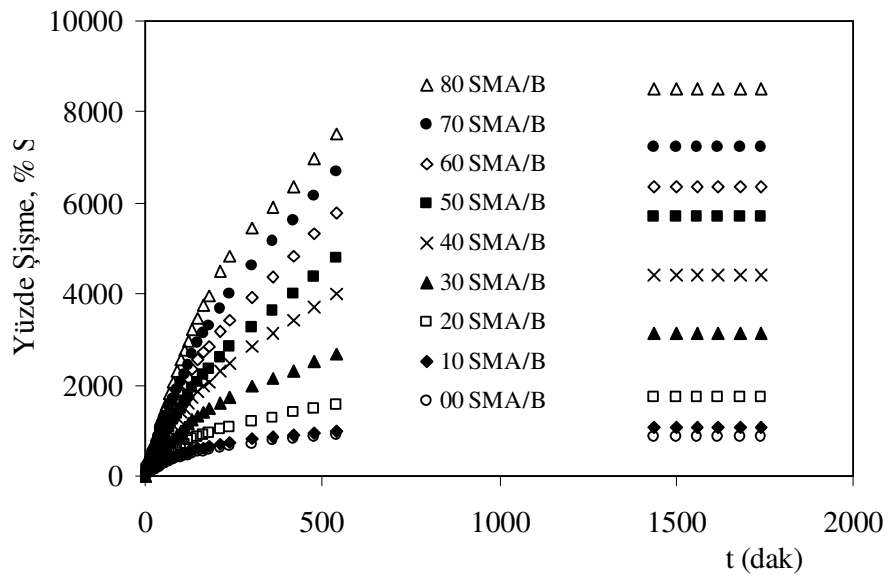
Şişme davranışının ve difüzyon özelliklerinin, üre içeren sulu ortamlarda da incelenebilmesi için polimerik örneklere, sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru çapraz bağlı polimer örnekleri duyarlı tartım yapan bir terazide tartılmıştır. Kuru polimerik ürünün 0,01 M derişiminde ve 0,03 M derişiminde sulu üre çözeltilerine konulma anı “0” olarak alınmıştır ve belirli süre aralıklarında banyodan alınan örneklerin yüzeyindeki üre çözeltisi kurulandıktan sonra tartılmıştır.

6.5.1. Denge şişme değerleri

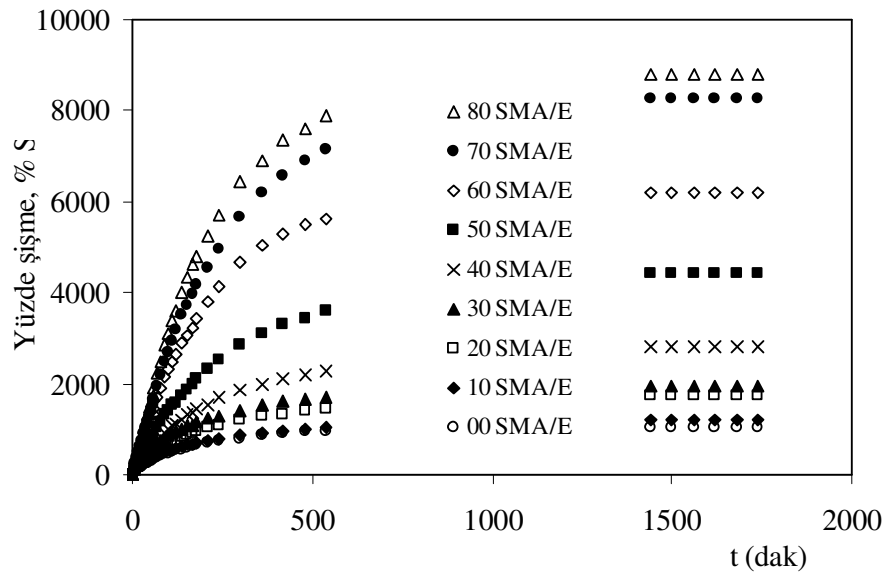
Farklı iki derişimdeki üre çözeltilerine bırakılan kuru polimerik örneklerin, dinamik şişme testleri sonunda elde edilen veriler yardımıyla % $S-t$ grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerlerin şişme izotermi Şekil 6.21-6.26’de sunulmuştur. % S_d değerlerini belirlemek amacı ile daha önce ayrıntıları verilen biçimde dinamik şişme testleri uygulanarak hesaplanan % S_d izoterminden belirlenen denge yüzde şişme değerleri Çizelge 6.6’da sunulmuştur. Çizelge 6.6’da AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerik örneklerdeki değişen SMA içeriği ile hazırlanan AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerik örneklerin denge yüzde şişme değerlerini nasıl etkilediği bir arada sunulmuştur.



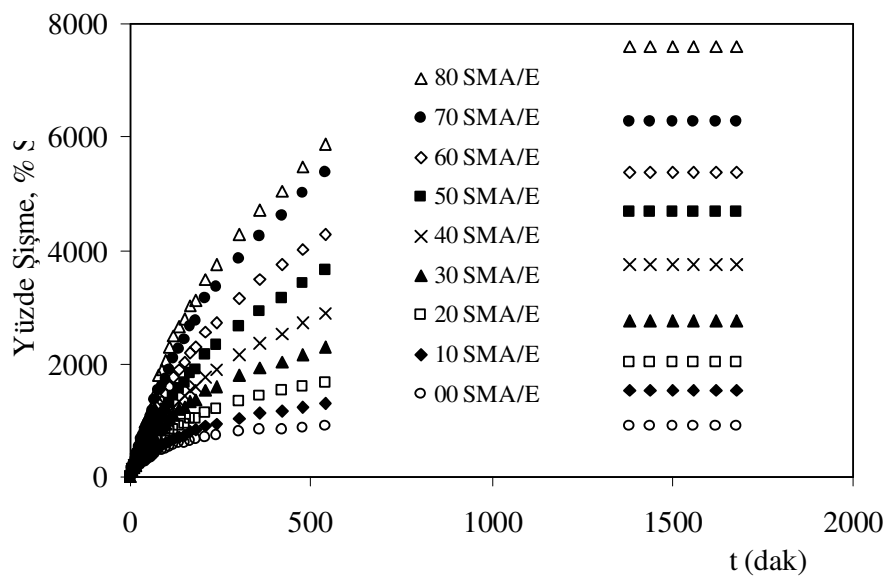
Şekil 6.21 BDMA çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,01 M üre çözeltisindeki şişme izotermeleri.



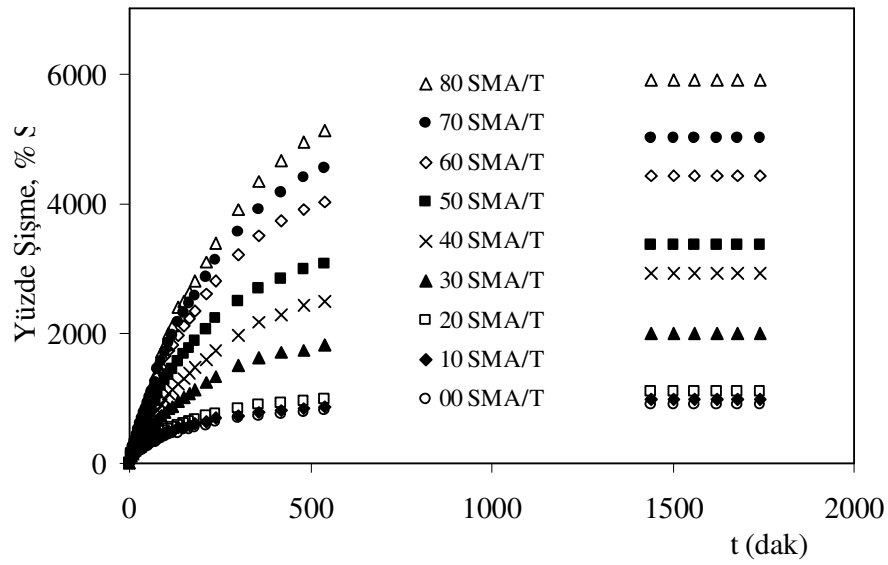
Şekil 6.22 BDMA çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,03 M üre çözeltisindeki şişme izotermeleri.



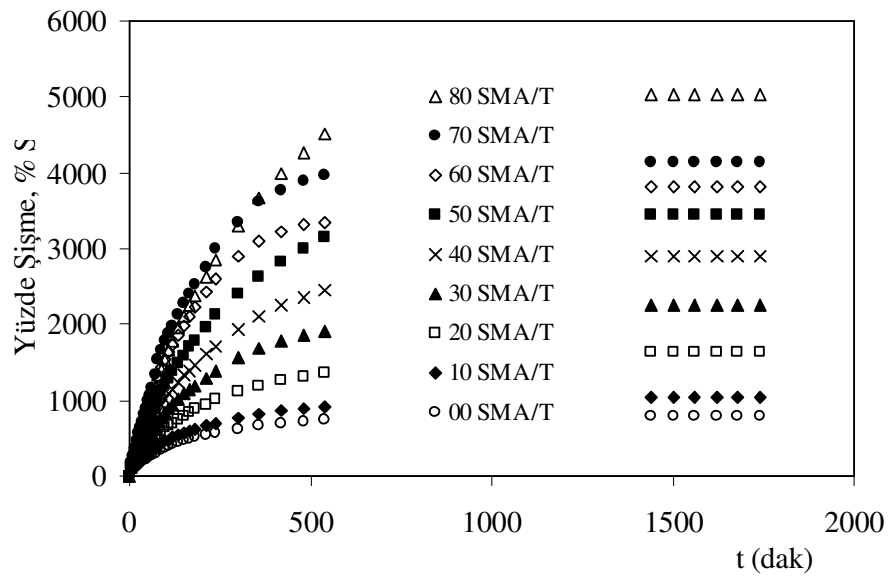
Şekil 6.23 EGDMA çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,01 M üre çözeltisindeki şişme izotermeleri.



Şekil 6.24 EGDMA çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,03 M üre çözeltisindeki şişme izotermeleri.



Şekil 6.25 TMPTA çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,01 M üre çözeltisindeki şişme izotermleri.



Şekil 6.26 TMPTA çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,03 M üre çözeltisindeki şişme izotermleri.

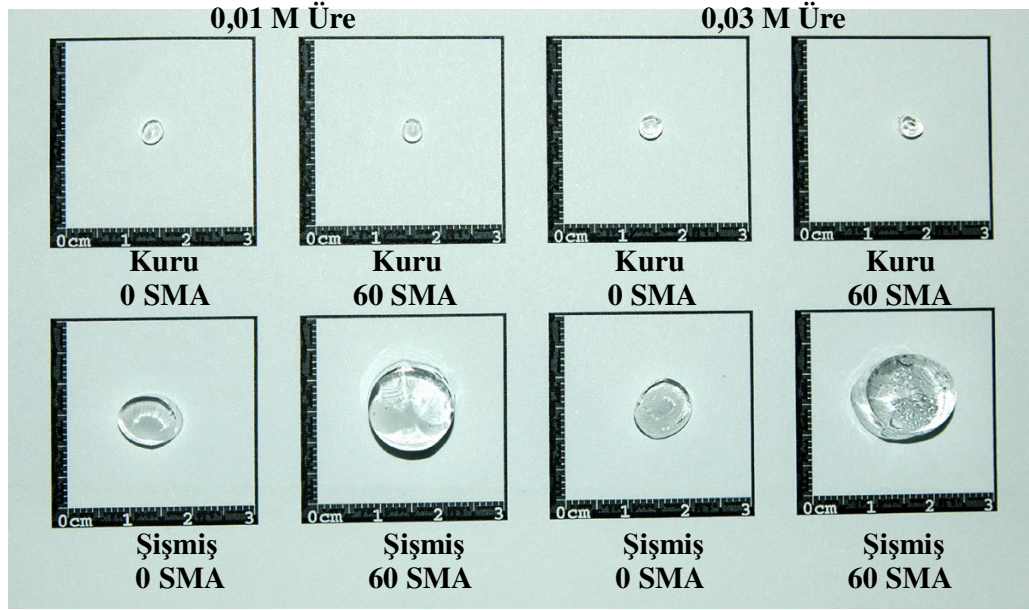
Çizelge 6.6 AAm/SMA hidrojenlerinin üre çözeltisindeki % S_d değerlerinin değişimi.

| | 0,01 M Üre | | | 0,03 M Üre | | |
|----------|----------------------------|-------|-------|------------|-------|-------|
| | BDMA | EGDMA | TMPTA | BDMA | EGDMA | TMPTA |
| SMA / mg | Denge yüzde şişme, % S_d | | | | | |
| 00 | 725 | 1045 | 880 | 885 | 910 | 790 |
| 10 | 1170 | 1190 | 980 | 1085 | 1515 | 1045 |
| 20 | 1535 | 1750 | 1105 | 1745 | 2025 | 1650 |
| 30 | 2270 | 1955 | 2010 | 3150 | 3745 | 2265 |
| 40 | 2670 | 2810 | 2930 | 4425 | 3770 | 2905 |
| 50 | 3725 | 4425 | 3365 | 5705 | 4690 | 3455 |
| 60 | 4470 | 6200 | 4435 | 6365 | 5370 | 3810 |
| 70 | 6550 | 8255 | 5015 | 7220 | 6280 | 4125 |
| 80 | 7600 | 8805 | 5895 | 8510 | 7590 | 5030 |

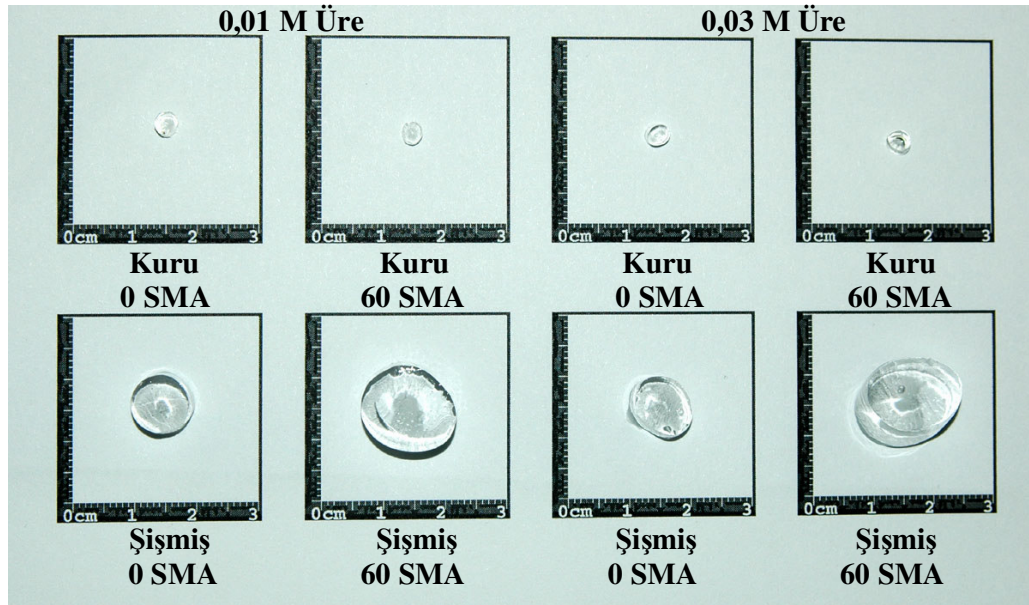
Çizelge 6.6'dan de izlendiği gibi SMA'nın yapıya girmesi ile denge şişme değerlerinde genelde artışlar gözlenmiştir. Bunun temel nedeni AAm hidrojeline oranla, AAm/SMA hidrojelinde hidrofilik/su sever grupların fazlalığıdır. Ancak 0,01 M ürede bekletilen AAm/SMA hidrojenleriyle, 0,03 M üre çözeltisinde bekletilen AAm/SMA hidrojenlerinin şişme sonuçları karşılaştırıldığında 0,03 M üredeki AAm/SMA hidrojenlerinin 0,01 M üredeki AAm/SMA'ya göre daha fazla şiştiği gözlenmiştir.

Bunun nedeni, çapraz bağlı polimerik sistemin olası su bağlanma merkezlerine üre moleküllerinin bağlanması ve bu nedenle yapıya suyun girememesi olabilir. Yani su yerine üre molekülü bağlanmaktadır.

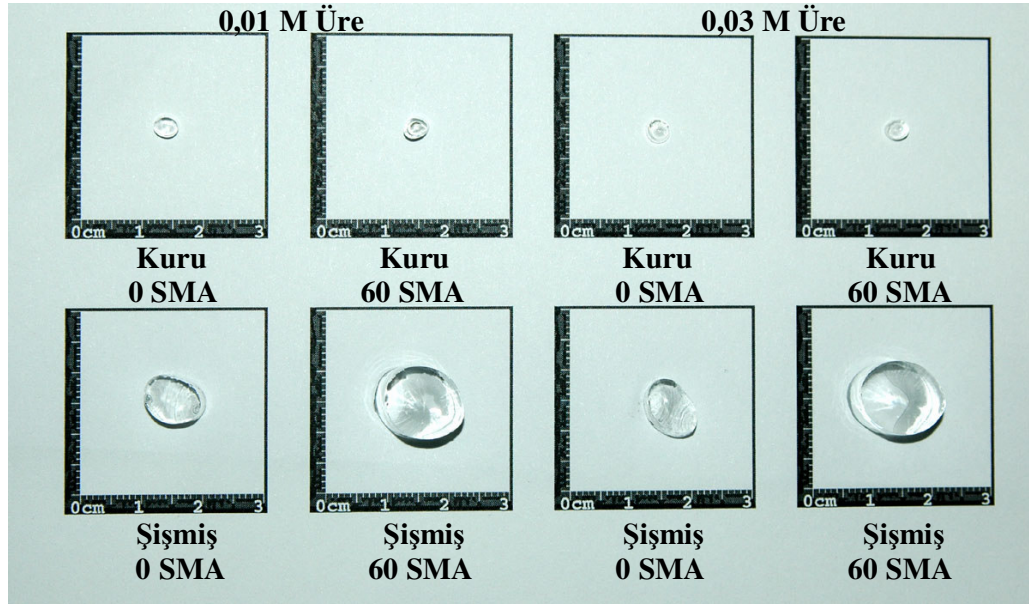
Üre çözeltisinde bekletilen AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerik örneklerin fiziksel olarak nasıl etkilendiğini görsel olarak sunabilmek için 0,01 M üre çözeltisindeki 0 mg ve 60 mg SMA içeren AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerik sistemleri ile 0,03 M üre çözeltisindeki 0 mg ve 60 mg SMA içeren AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerik örneklerin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları Şekil 6.27-6.29'da sunulmuştur.



Şekil 6.27 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin kuru ve şişmiş görünümleri



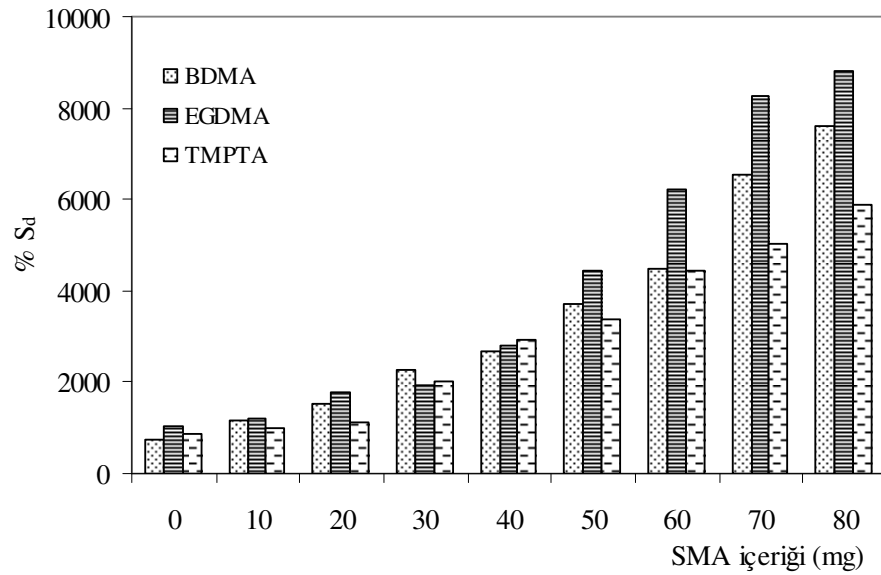
Şekil 6.28 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin kuru ve şişmiş görünümleri



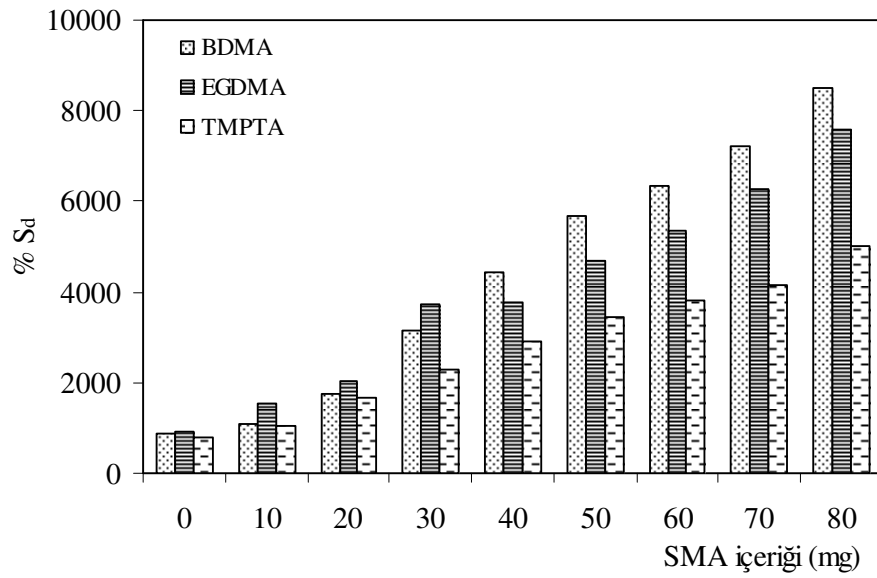
Şekil 6.29 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin kuru ve şişmiş görünümleri

6.5.2. Ürenin sulu çözeltilerinde şişmeye SMA etkisi

SMA'ın yapıya girmesi ile 0,01 M Üre'deki denge şişme değerlerinde ve 0,03 M Üre'deki denge şişme değerlerinde önemli oranlarda fark edilir artışlar gözlenmiştir. Denge şişme değerlerinin % 700 gibi değerlerden, % 9000 gibi değerlere çıktığı gözlenmiştir.



Şekil 6.30 0,01 M Üre'deki % S_d değerlerinin SMA içeriği ile değişimi.



Şekil 6.31. 0,03 M Üre'deki % S_d değerlerinin SMA içeriği ile değişimi.

6.5.3. Dengede üre/su içeriği

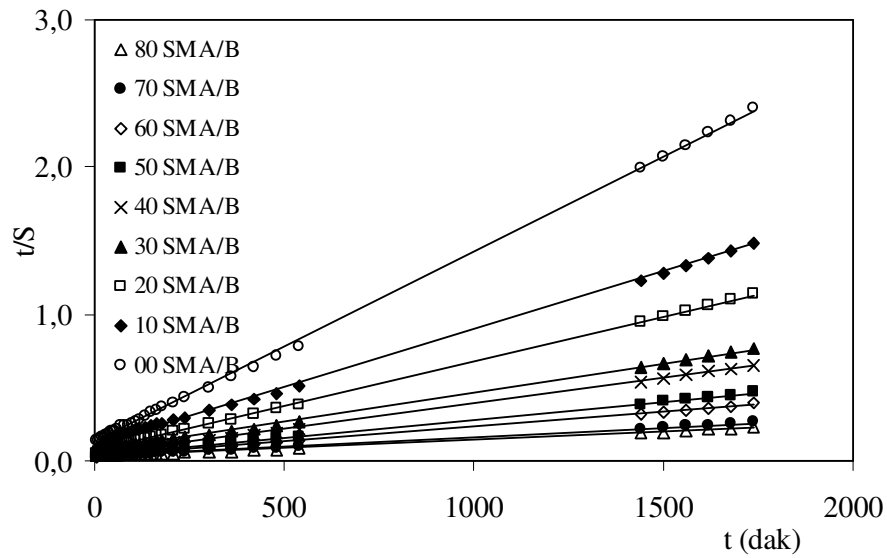
Üre çözeltilerinde şişen AAm/SMA hidrojelere yine eşitlik 7 kullanılarak hesaplanmış ve DSİ değerleri Çizelge 6.7’de verilmiştir. SMA hidrojelere için de $D(\dot{U}/S)\dot{I}$ değerlerinin 0,60’dan büyük olması, bu yapıların biyouyumluluğunu göstermiştir. Elde edilen bu değerler ışığında üre çözeltilerinde şişmiş AAm/SMA hidrojelere biyomateryal olarak kullanılabilir.

Çizelge 6.7 AAm/SMA hidrojelere üre çözeltilerindeki $D(\dot{U}/S)\dot{I}$ değerlerinin değişimi.

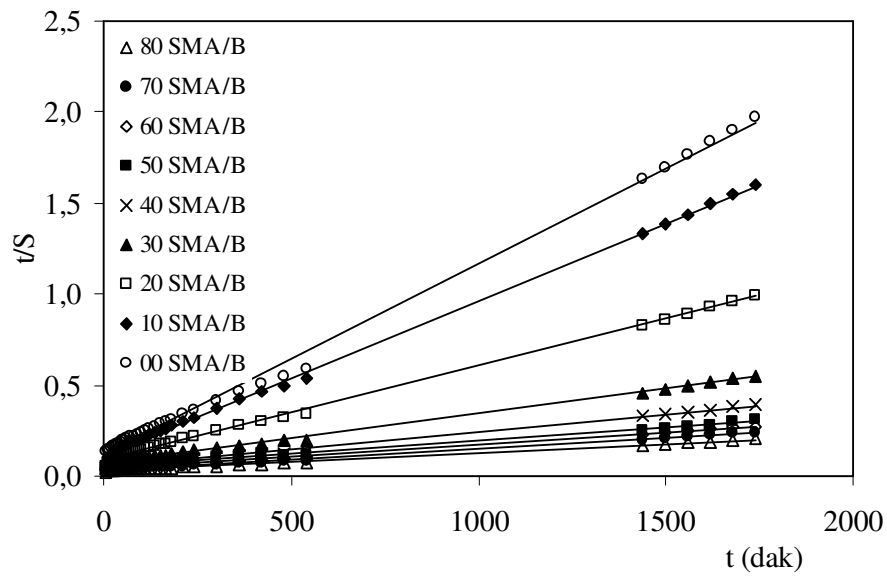
| | 0,01 M Üre | | | 0,03 M Üre | | |
|----------|---|--------|--------|------------|--------|--------|
| | BDMA | EGDMA | TMPTA | BDMA | EGDMA | TMPTA |
| SMA / mg | Denge üre/su içeriği, $D(\dot{U}/S)\dot{I}$ | | | | | |
| 00 | 0,8983 | 0,9012 | 0,8879 | 0,8788 | 0,9126 | 0,8982 |
| 10 | 0,9155 | 0,9381 | 0,9125 | 0,9213 | 0,9225 | 0,9074 |
| 20 | 0,9458 | 0,9529 | 0,9427 | 0,9388 | 0,9460 | 0,9253 |
| 30 | 0,9692 | 0,9648 | 0,9577 | 0,9578 | 0,9513 | 0,8526 |
| 40 | 0,9779 | 0,9741 | 0,9667 | 0,9639 | 0,9656 | 0,9670 |
| 50 | 0,9828 | 0,9791 | 0,9719 | 0,9738 | 0,9779 | 0,9711 |
| 60 | 0,9845 | 0,9817 | 0,9744 | 0,9781 | 0,9841 | 0,9779 |
| 70 | 0,9863 | 0,9843 | 0,9763 | 0,9850 | 0,9880 | 0,9804 |
| 80 | 0,9884 | 0,9870 | 0,9805 | 0,9870 | 0,9888 | 0,9833 |

6.5.4. Şişme kinetiği

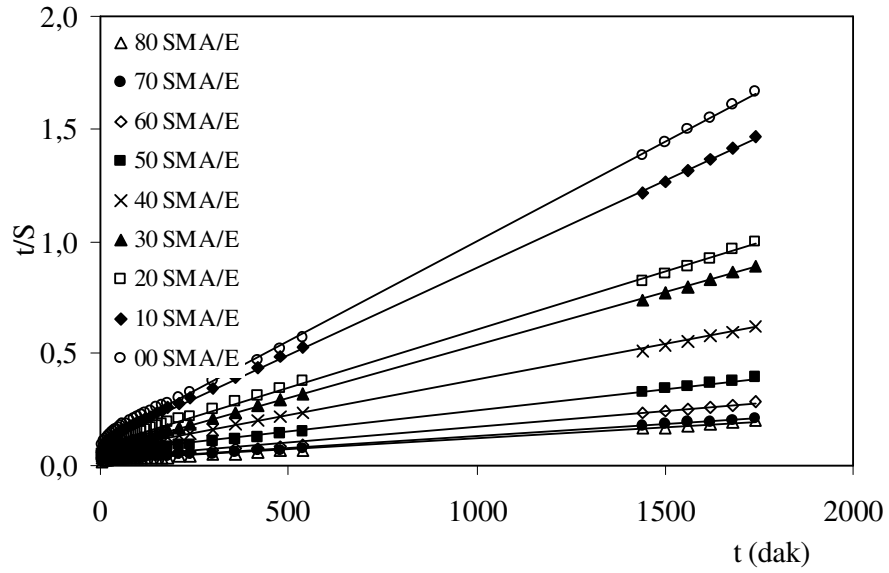
Hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin 0,01 M Üre ve 0,03 M Üre’deki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti (k_s), başlangıç şişme hızı (r), ve teorik denge şişme değeri (S_{mak}), Eşitlik 9 yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 6.8’de sunulmuştur. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için Şekil 6.32-Şekil 6.37’de sunulan $t/S-t$ grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim değerleri kullanılmıştır.



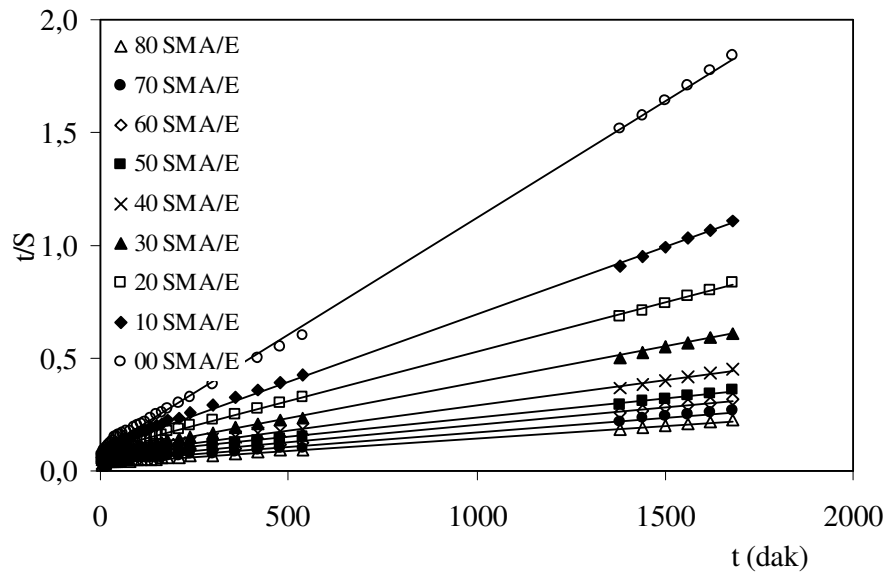
Şekil 6.32 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA hidrojenlerinin 0,01 M Üre çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri.



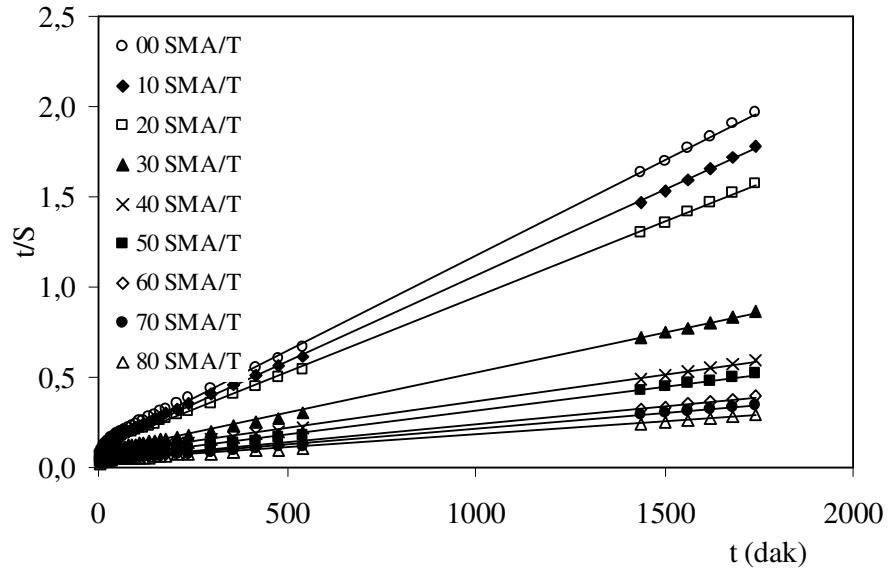
Şekil 6.33 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA hidrojenlerinin 0,03 M Üre çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri



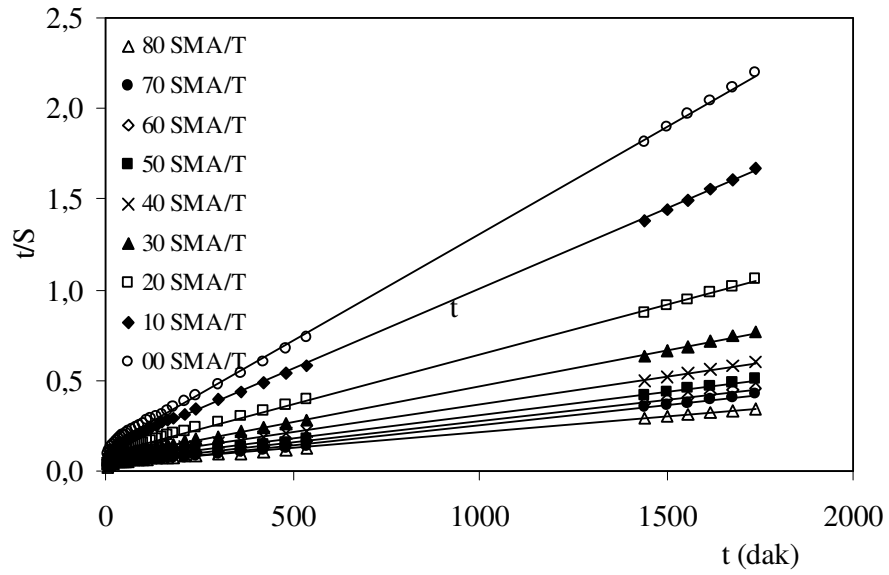
Şekil 6.34 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA hidrojellerinin 0,01 M Üre çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri



Şekil 6.35 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA hidrojellerinin 0,03 M Üre çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri.



Şekil 6.36 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA hidrojenlerinin 0,01 M Üre çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri.



Şekil 6.37 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA hidrojenlerinin 0,03 M Üre çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri.

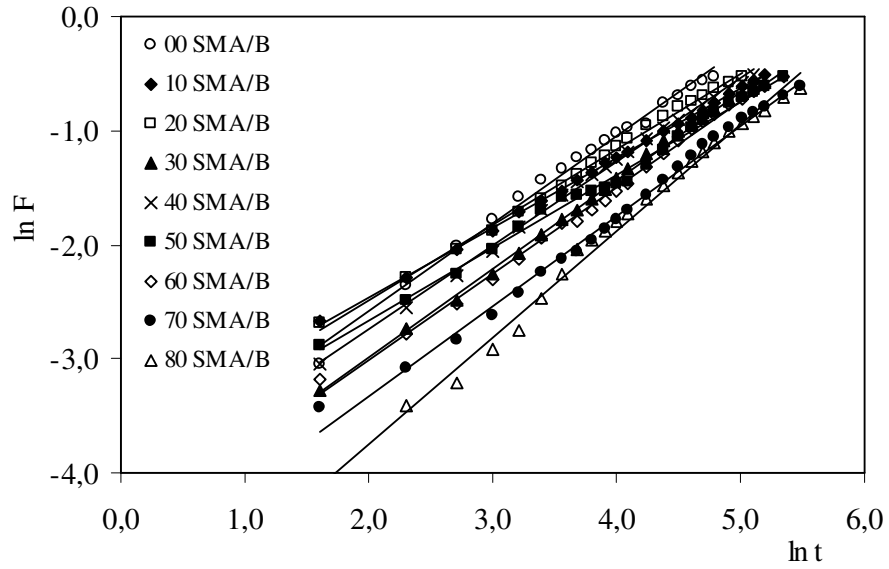
Çizelge 6.8 AAm/SMA hidrojenlerinin üre çözeltisindeki şişme kinetiği ile ilgili parametreler.

| SMA/mg | 0,01 M Üre | | | 0,03 M Üre | | |
|---|------------|-------|-------|------------|-------|-------|
| | BDMA | EGDMA | TMPTA | BDMA | EGDMA | TMPTA |
| Başlangıç şişme hızı, r (dS/dt) ₀ : g _{su} / g _{jel} dak | | | | | | |
| 0 | 7,25 | 8,62 | 8,06 | 8,06 | 11,31 | 7,58 |
| 10 | 9,26 | 9,71 | 9,01 | 90,9 | 10,23 | 8,70 |
| 20 | 13,87 | 10,84 | 9,05 | 11,34 | 11,35 | 10,82 |
| 30 | 14,16 | 15,67 | 13,05 | 14,43 | 14,08 | 13,72 |
| 40 | 21,37 | 15,53 | 14,81 | 19,34 | 15,48 | 15,72 |
| 50 | 23,87 | 18,48 | 20,24 | 20,04 | 15,58 | 19,12 |
| 60 | 25,71 | 31,85 | 24,51 | 25,12 | 20,24 | 24,63 |
| 70 | 26,81 | 37,88 | 25,51 | 29,50 | 24,15 | 30,03 |
| 80 | 27,03 | 44,84 | 26,52 | 34,72 | 27,25 | 23,67 |
| Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^6$, g _{jel} /g _{su} dak | | | | | | |
| 0 | 12,07 | 6,73 | 8,89 | 8,89 | 12,00 | 10,57 |
| 10 | 5,72 | 5,86 | 8,19 | 6,62 | 3,67 | 6,86 |
| 20 | 5,09 | 2,86 | 6,33 | 3,03 | 2,18 | 3,29 |
| 30 | 2,20 | 3,51 | 2,62 | 1,08 | 1,45 | 2,15 |
| 40 | 2,53 | 1,56 | 1,31 | 0,71 | 0,78 | 1,45 |
| 50 | 1,40 | 0,67 | 1,42 | 0,41 | 0,46 | 1,24 |
| 60 | 1,01 | 0,62 | 0,96 | 0,43 | 0,48 | 1,37 |
| 70 | 0,45 | 0,41 | 0,76 | 0,40 | 0,41 | 1,44 |
| 80 | 0,31 | 0,44 | 0,56 | 0,34 | 0,32 | 0,70 |
| Teorik denge (yüzde) şişme, S_{mak} , g _{su} / g _{jel} | | | | | | |
| 0 | 775 | 1132 | 952 | 952 | 971 | 847 |
| 10 | 1272 | 1287 | 1049 | 1172 | 1669 | 1126 |
| 20 | 1650 | 1945 | 1196 | 1934 | 2283 | 1812 |
| 30 | 2538 | 2114 | 2232 | 3650 | 3115 | 2525 |
| 40 | 2907 | 3155 | 3356 | 5208 | 4444 | 3289 |
| 50 | 4132 | 5236 | 3773 | 6993 | 5848 | 3922 |
| 60 | 5050 | 7143 | 5050 | 7633 | 6493 | 4237 |
| 70 | 7752 | 9615 | 5780 | 8621 | 7634 | 4566 |
| 80 | 9346 | 10142 | 6896 | 10142 | 9259 | 5814 |

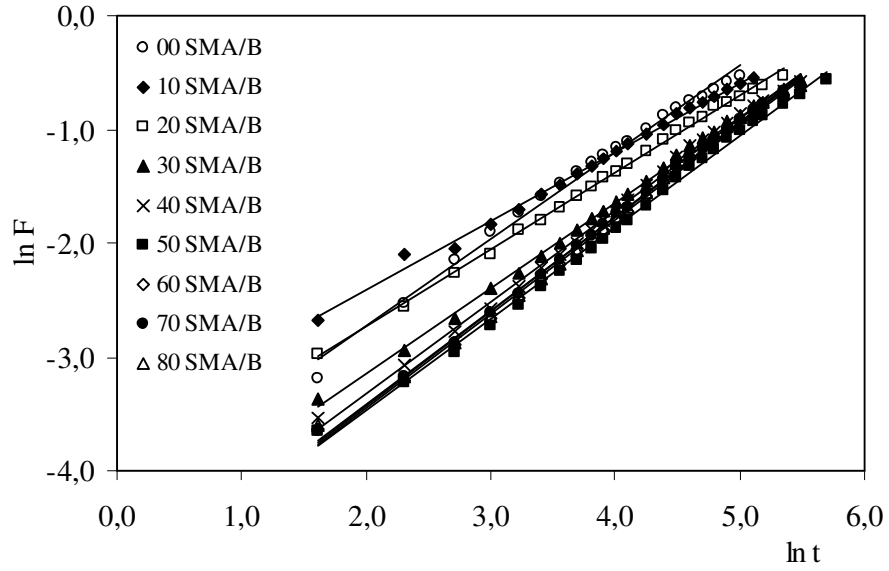
Çizelge 6.8 incelendiğinde en belirgin özellik, S_{mak} değerleri ile daha önceden hesaplanan denge yüzde şişme değerlerinin uyumudur. Örneğin akrilamid hidrojenleri şişme testleri sonunda % 725–1045 şişme gösterirlerken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, % 775–1132 olarak hesaplanmışlardır. Sonuçlardaki bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesi olabilir.

6.5.5. Üre/su difüzyonu

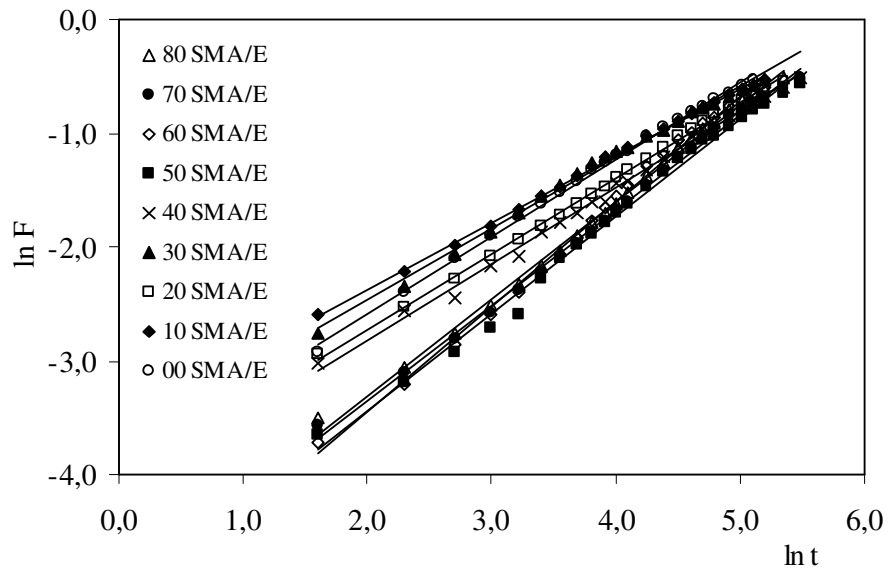
AAm/SMA kopolimerlerindeki üre/su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 10'da verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak Şekil 6.38- 6.43'de sunulan $\ln F$ - $\ln t$ grafikleri çizilmiştir. Difüzyon üsteli (n), ve difüzyon sabiti (k), değerleri Çizelge 6.9'da sunulmuştur.



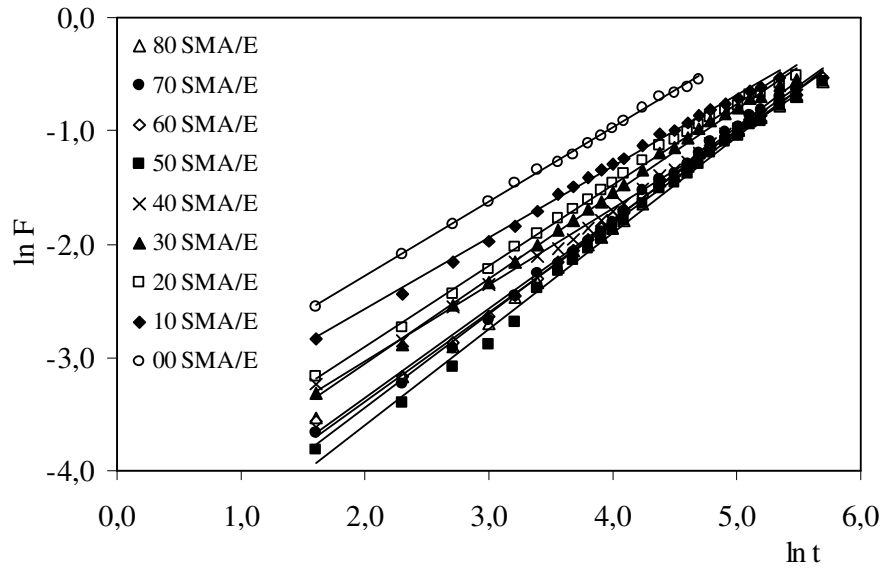
Şekil 6.38 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,01 M üre çözeltisindeki $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.



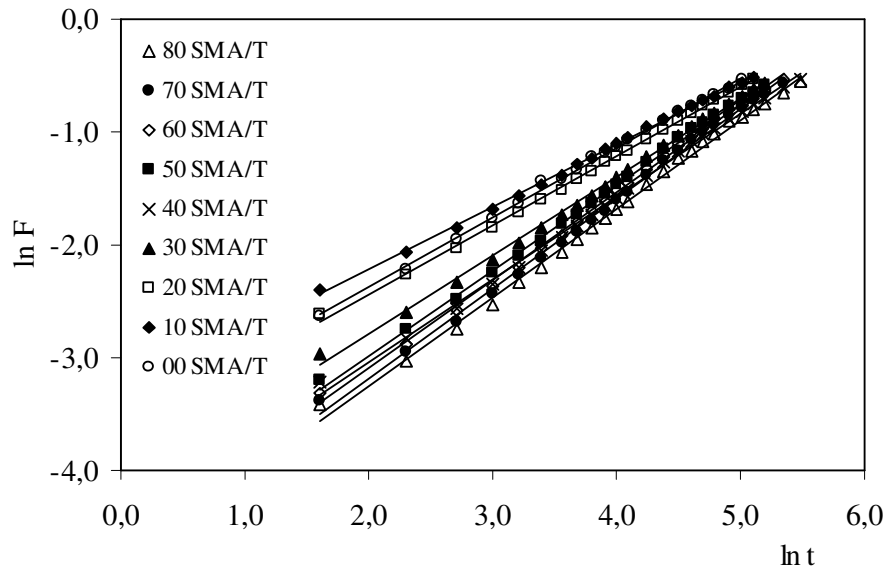
Şekil 6.39 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,03 M üre çözeltisindeki $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.



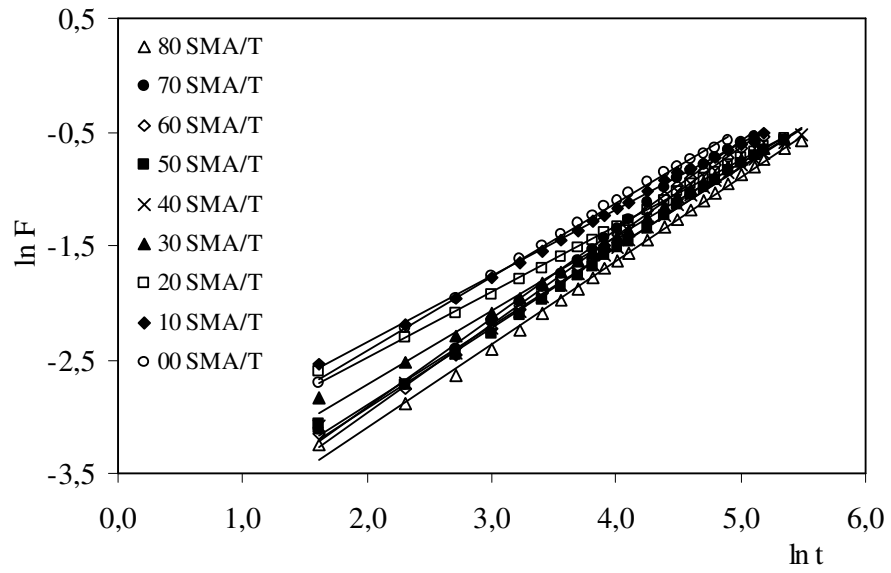
Şekil 6.40 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,01 M üre çözeltisindeki $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.



Şekil 6.41 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,03 M üre çözeltisindeki $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.



Şekil 6.42 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,01 M üre çözeltisindeki $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.



Şekil 6.43 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin 0,03 M üre çözeltisindeki $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.

Çizelge 6.9 AAm/SMA hidrojjlerinin üre çözeltisindeki difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri.

| SMA/mg | 0,01 M Üre | | | 0,03 M Üre | | |
|--------|----------------------------------|-------|-------|------------|-------|-------|
| | BDMA | EGDMA | TMPTA | BDMA | EGDMA | TMPTA |
| | Difüzyon üsteli, n | | | | | |
| 00 | 0,77 | 0,68 | 0,62 | 0,76 | 0,65 | 0,65 |
| 10 | 0,61 | 0,59 | 0,55 | 0,61 | 0,63 | 0,58 |
| 20 | 0,66 | 0,67 | 0,61 | 0,68 | 0,71 | 0,58 |
| 30 | 0,78 | 0,63 | 0,70 | 0,75 | 0,75 | 0,65 |
| 40 | 0,74 | 0,67 | 0,74 | 0,81 | 0,68 | 0,70 |
| 50 | 0,64 | 0,86 | 0,76 | 0,80 | 0,85 | 0,71 |
| 60 | 0,75 | 0,93 | 0,78 | 0,83 | 0,79 | 0,77 |
| 70 | 0,79 | 0,84 | 0,80 | 0,82 | 0,83 | 0,78 |
| 80 | 0,93 | 0,85 | 0,79 | 0,83 | 0,78 | 0,73 |
| | Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$ | | | | | |
| 00 | 16,18 | 19,20 | 26,72 | 14,32 | 27,34 | 24,51 |
| 10 | 25,20 | 28,62 | 35,67 | 26,47 | 21,38 | 29,60 |
| 20 | 22,02 | 17,01 | 25,55 | 16,91 | 13,20 | 26,42 |
| 30 | 10,60 | 24,01 | 14,99 | 9,67 | 10,53 | 18,21 |
| 40 | 14,71 | 15,35 | 10,91 | 7,19 | 12,23 | 13,62 |
| 50 | 19,17 | 5,73 | 11,07 | 6,23 | 5,05 | 12,91 |
| 60 | 10,96 | 4,93 | 9,40 | 6,14 | 7,17 | 11,04 |
| 70 | 7,41 | 6,50 | 8,38 | 6,36 | 6,12 | 11,32 |
| 80 | 3,64 | 6,59 | 7,97 | 6,16 | 7,01 | 10,43 |

Hazırlanan çapraz bağlı polimerler için n değerleri 0,55 ile 0,93 arasında bulunmuştur. Bu değerler $0,5 < n < 1,0$ aralığındadır. Bu durumda AAm/SMA hidrojjlerinin difüzyon türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani AAm/SMA hidrojjleri hidrojjlerinin şişmesi sırasında difüzyonun ve durulmanın aynı anda olduğu söylenebilir.

Çizilen $\ln F - \ln t$ grafiklerinin doğrularından elde edilen n , k ve r kullanılarak hesaplanan difüzyon katsayıları (D), Çizelge 6.10'da sunulmuştur.

Çizelge 6.10. Üre çözeltilisindeki difüzyon katsayılarının SMA ile değişimi.

| | 0,01 M Üre | | | 0,03 M Üre | | |
|-------------|-------------------------------------|-------|-------|------------|-------|-------|
| | BDMA | EGDMA | TMPTA | BDMA | EGDMA | TMPTA |
| SMA / mg | Difüzyon katsayısı, $D \times 10^4$ | | | | | |
| 00 | 4,96 | 2,47 | 2,43 | 3,04 | 2,97 | 1,98 |
| 10 | 1,94 | 3,07 | 1,47 | 1,03 | 2,35 | 1,35 |
| 20 | 3,59 | 3,27 | 2,85 | 2,53 | 3,62 | 1,37 |
| 30 | 6,59 | 2,83 | 5,26 | 3,67 | 4,82 | 2,37 |
| 40 | 4,87 | 4,38 | 6,88 | 7,21 | 3,54 | 3,98 |
| 50 | 3,66 | 11,19 | 8,66 | 6,22 | 8,82 | 5,47 |
| 60 | 7,70 | 23,37 | 14,75 | 9,24 | 9,46 | 9,54 |
| 70 | 8,85 | 12,16 | 10,17 | 9,83 | 10,31 | 9,55 |
| 80 | 15,22 | 15,07 | 10,81 | 12,84 | 8,29 | 5,80 |

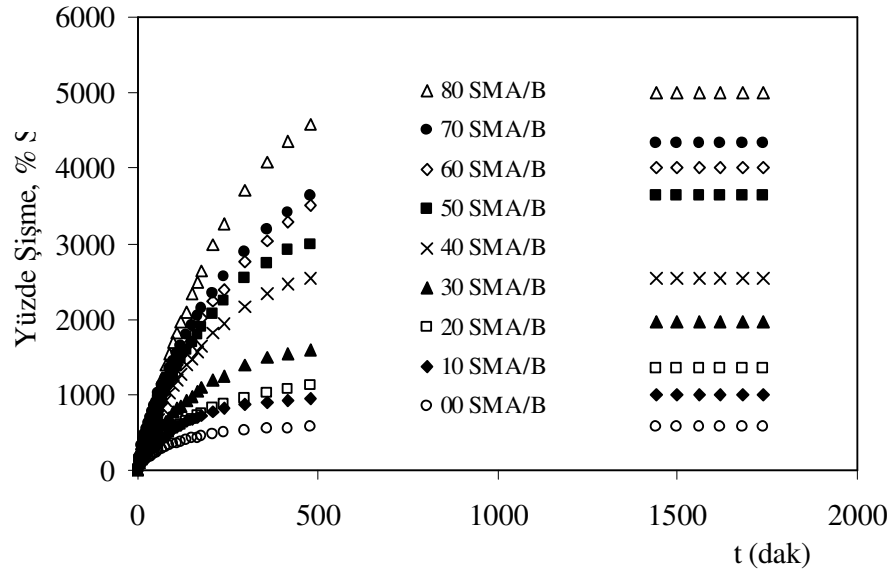
Çizelge 6.10 incelendiğinde difüzyon katsayılarının, SMA bağlanması ile uyumlu bir gidiş gösterdiği gözlenmektedir. SMA içeriğinin artması ile genelde difüzyon katsayılarında bir artış gözlenmiştir.

6.6. Boyarmadde Çözeltisinde Şişme Karakterizasyonu

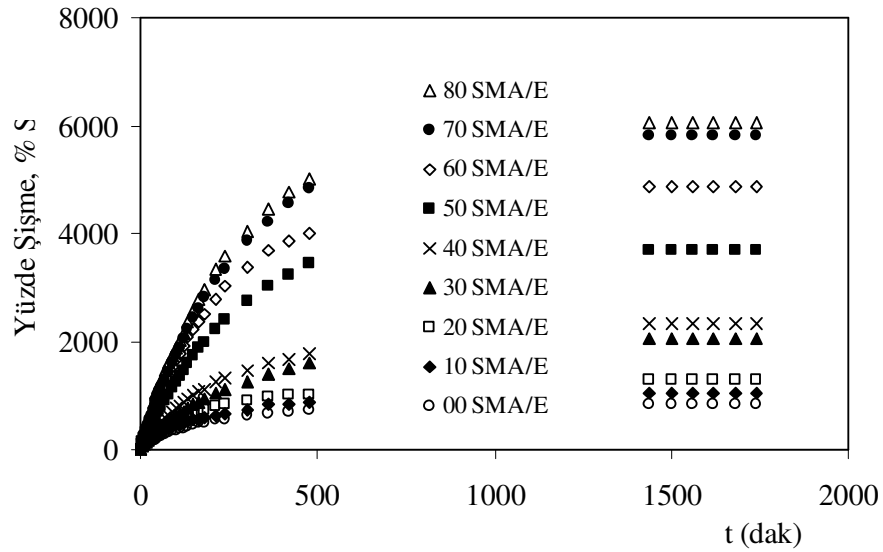
Şişme davranışının ve difüzyon özelliklerinin, boyarmadde içeren sulu ortamlarda da incelenebilmesi için polimerik örneklere, sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru çapraz bağlı polimer örnekleri duyarlı tartım yapan bir terazide tartılmıştır. Kuru polimerik ürünün $10 \times 10^{-5} \text{M}$ derişiminde sulu ST çözeltilerine konulma anı "0" olarak alınmıştır ve belirli süre aralıklarında banyodan alınan örneklerin yüzeyindeki boyarmadde çözeltisi kurulandıktan sonra tartılmıştır.

6.6.1. ST çözeltisinde denge şişme değerleri

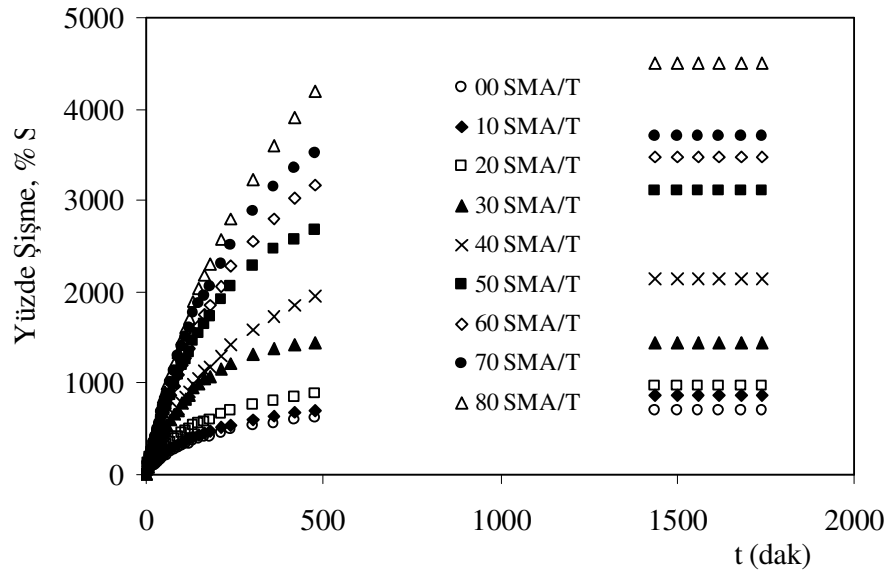
Dinamik şişme testleri sonunda elde edilen veriler yardımıyla % $S-t$ grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerlerin ST çözeltisindeki şişme izotermi Şekil 6.44-6.46'da sunulmuştur. Bu izotermilerden incelenerek okunan denge yüzde şişme değerleri, % S_d Çizelge 6.11'de sunularak AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerik örneklerdeki; çapraz bağlayıcı türü, hazırlanan kopolimerik sistemlerde değişen SMA içeriği ve AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerik örneklerin denge yüzde şişme değerlerini nasıl etkilediği bir arada sunulmuştur.



Şekil 6.44. BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltisindeki şişme izotermleri.



Şekil 6.45 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltisindeki şişme izotermleri.



Şekil 6.46 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltisindeki şişme izotermeleri.

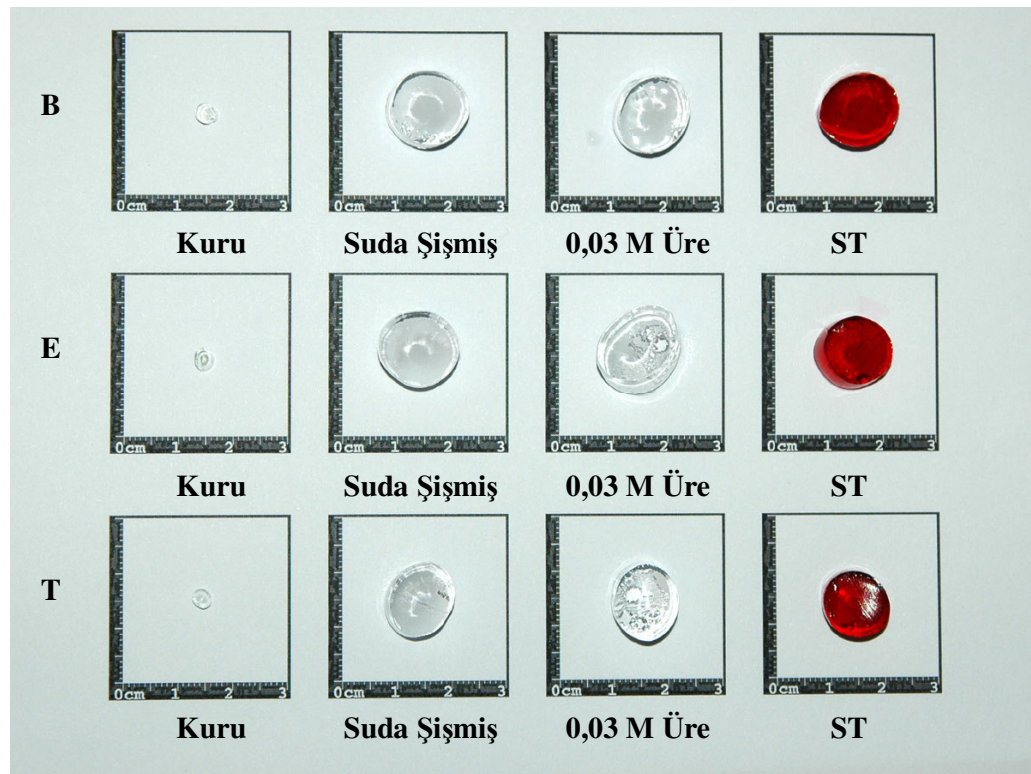
Çizelge 6.11 AAm/SMA hidrojellerinin ST çözeltilerindeki % S_d değerlerinin değişimi.

| | BDMA | EGDMA | TMPTA |
|----------|----------------------------|-------|-------|
| SMA / mg | Denge yüzde şişme, % S_d | | |
| 0 | 570 | 835 | 690 |
| 10 | 1000 | 1055 | 860 |
| 20 | 1350 | 1290 | 955 |
| 30 | 1960 | 2060 | 1450 |
| 40 | 2545 | 2340 | 2130 |
| 50 | 3640 | 3690 | 3100 |
| 60 | 4010 | 4870 | 3470 |
| 70 | 4325 | 5815 | 3695 |
| 80 | 4995 | 6070 | 4500 |

Çizelge 6.11'den de izlendiği gibi SMA'nın yapıya girmesi ile suya göre ST denge şişme değerlerinde genelde düşüş gözlenmiştir.

Bunun nedeni, çapraz bağlı polimerik zincirin olası su bağlanma merkezlerine ST iyonlarının bağlanması suyun bağlanmasını büyük bir oranda engellemiş olabilir. Bu da polimerik zincire suyun bağlanmasını ya da şişme kapasitesini düşürmektedir.

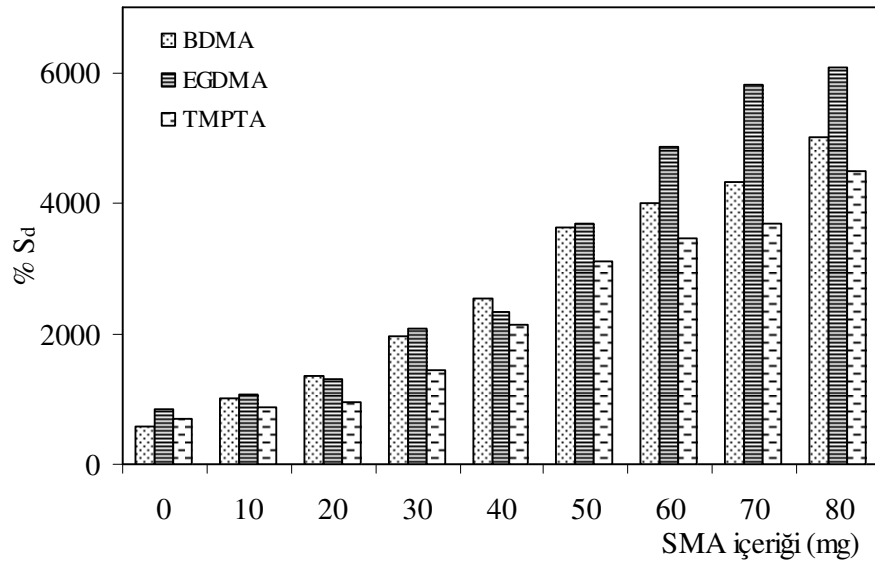
ST çözeltisinde bekletilen AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerik örneklerin fiziksel olarak nasıl etkilendiğini görsel olarak sunabilmek için AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerik örneklerin kuru, suda, 0,03 M üre çözeltisinde ve ST çözeltisinde şişmiş hallerinin fotoğrafları Şekil 6.47'de birlikte sunulmuştur.



Şekil 6.47 Çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin suda, 0,03 M üre ve ST çözeltisindeki değişimleri

6.6.2. ST sulu çözeltisinde şişmeye SMA etkisi

SMA'nın yapıya girmesi ile denge şişme değerlerinde önemli oranlarda fark edilir artışlar gözlenmiştir. Bunun temel nedeni hidrofilik/su sever grupların fazlalığıdır. AAm hidrojeline oranla, yapıya daha fazla su sever grupların eklenmiş olması, denge şişme değerlerinin % 500 gibi değerlerden, % 6000 gibi değerlere çıkmasına sebep olur. Suyun olası hidrojen bağı oluşturması ile çapraz bağı yapının daha da geniş bir hacme doğru büyüme ya da yönelme isteği sonucu şişme değerlerinde artışlar gözlenir.



Şekil 6.48 ST çözeltisinde %S_d değerlerinin SMA içeriği ile değişimi.

6.6.3. Dengede ST/Su içeriği

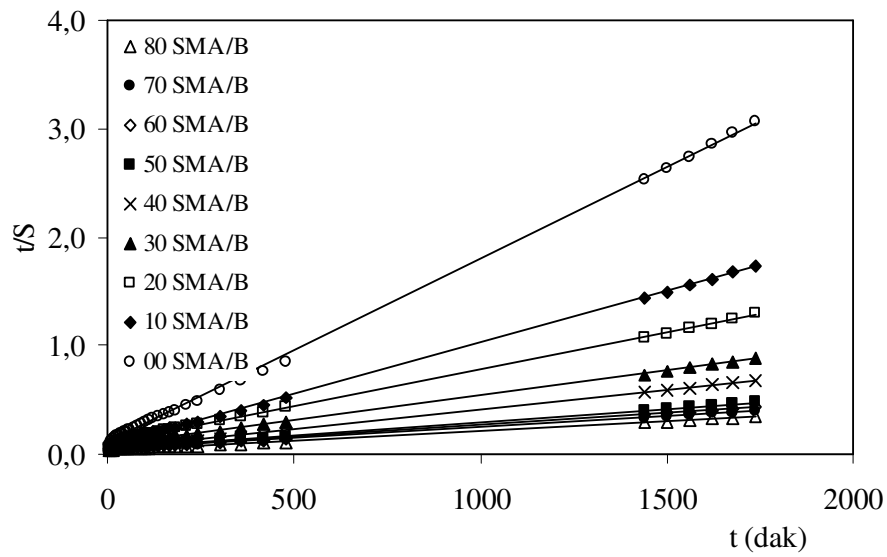
ST çözeltilerinde bekletilen AAm/SMA hidrojellerinin hesaplanan $D(ST/S)I$ değerleri Çizelge 6.12’de verilmiştir. Elde edilen bu değerler ışığında ST çözeltilerinde şişen AAm/SMA hidrojellerinin biyomateryal olarak kullanılabilceği söylenebilir.

Çizelge 6.12 AAm/SMA hidrojellerinin ST çözeltilisindeki $D(ST/S)I$ değerlerinin SMA ile değişimi.

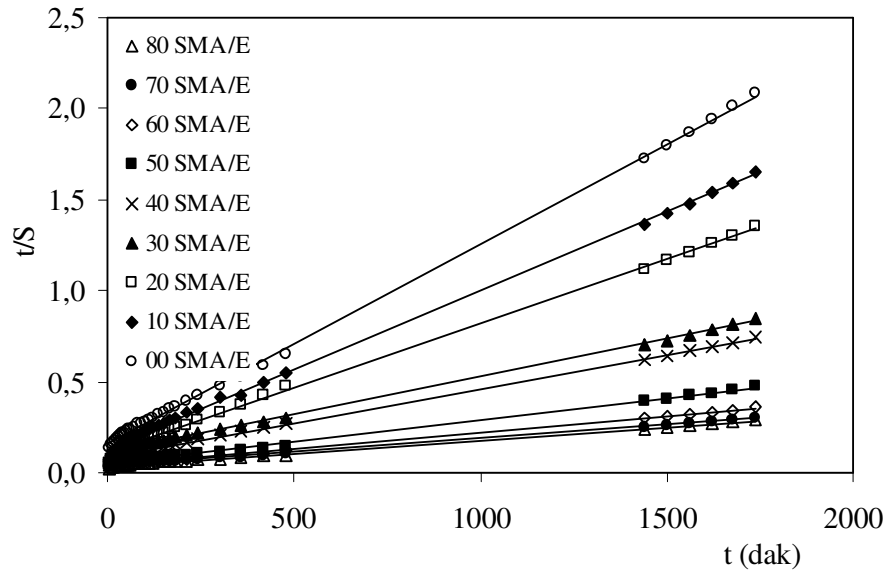
| | BDMA | EGDMA | TMPTA |
|----------|---------------------------------|--------|--------|
| SMA / mg | Denge ST/su içeriği, $D(ST/S)I$ | | |
| 0 | 0,8504 | 0,8930 | 0,8735 |
| 10 | 0,9093 | 0,9133 | 0,8960 |
| 20 | 0,9309 | 0,9367 | 0,9274 |
| 30 | 0,9515 | 0,9537 | 0,9355 |
| 40 | 0,9622 | 0,9655 | 0,9552 |
| 50 | 0,9732 | 0,9736 | 0,9687 |
| 60 | 0,9757 | 0,9799 | 0,9720 |
| 70 | 0,9774 | 0,9831 | 0,9736 |
| 80 | 0,9804 | 0,9838 | 0,9782 |

6.6.4. Şişme kinetiği

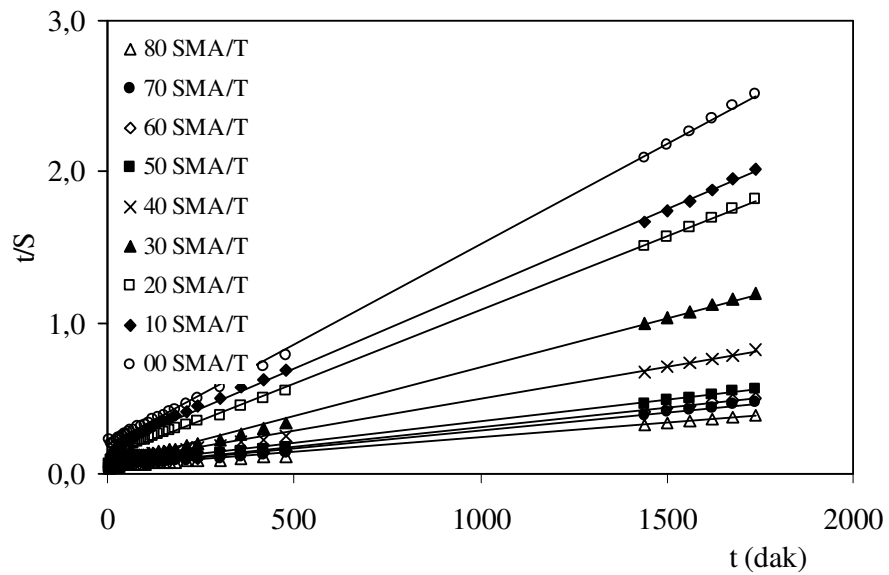
Hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin ST içindeki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti, k_s , başlangıç şişme hızı, r ve teorik denge şişme değeri, S_{mak} Eşitlik 9 yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 6.13’de sunulmuştur. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için Şekil 6.49-Şekil 6.51’de sunulan $t/S-t$ grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim değerleri kullanılmıştır.



Şekil 6.49 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri.



Şekil 6.50 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri.



Şekil 6.51 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri.

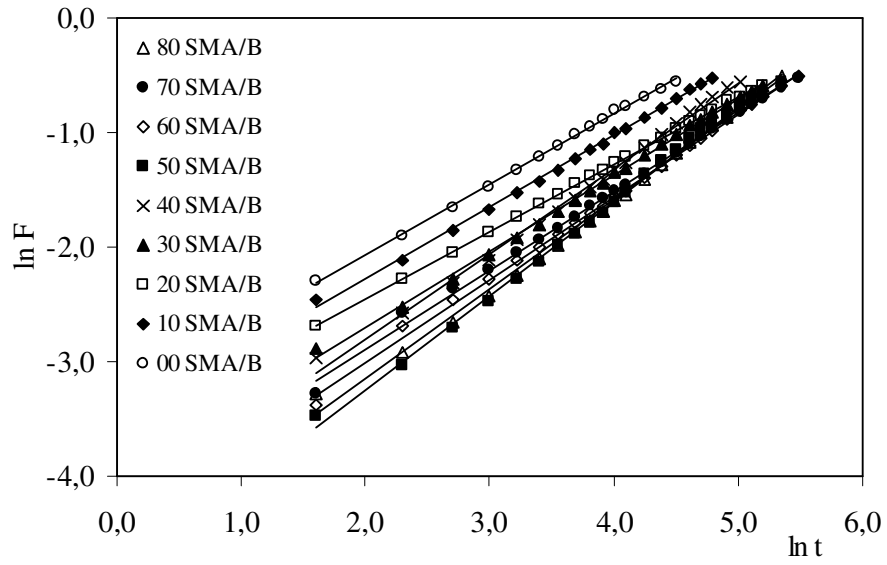
Çizelge 6.13. AAm/SMA hidrojenlerinin ST çözeltisindeki şişme kinetiği ile ilgili parametreler.

| | BDMA | EGDMA | TMPTA |
|--------|---|-------|-------|
| SMA/mg | Başlangıç şişme hızı, r (dS/dt) ₀ ; g _{su} / g _{jel} dak | | |
| 00 | 9,17 | 6,23 | 5,26 |
| 10 | 11,78 | 7,82 | 6,02 |
| 20 | 9,76 | 9,49 | 9,01 |
| 30 | 12,72 | 9,13 | 15,87 |
| 40 | 19,96 | 11,78 | 12,84 |
| 50 | 18,08 | 19,23 | 18,15 |
| 60 | 20,75 | 22,73 | 18,52 |
| 70 | 23,15 | 25,38 | 21,50 |
| 80 | 25,84 | 28,90 | 22,42 |
| | Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^6$, g _{jel} /g _{su} dak | | |
| 00 | 10,47 | 9,96 | 14,26 |
| 10 | 7,39 | 6,11 | 6,00 |
| 20 | 1,77 | 2,09 | 2,84 |
| 30 | 0,82 | 0,59 | 0,95 |
| 40 | 0,33 | 0,26 | 0,82 |
| 50 | 0,22 | 0,30 | 0,54 |
| 60 | 0,19 | 0,16 | 0,39 |
| 70 | 0,14 | 0,12 | 0,47 |
| 80 | 0,13 | 0,09 | 0,30 |
| | Teorik denge (yüzde) şişme, S_{mak} , g _{su} / g _{jel} | | |
| 00 | 714 | 833 | 625 |
| 10 | 1111 | 1250 | 1111 |
| 20 | 2500 | 2500 | 1667 |
| 30 | 5000 | 5000 | 3333 |
| 40 | 10000 | 10000 | 4444 |
| 50 | 12500 | 11111 | 5555 |
| 60 | 14286 | 14286 | 7194 |
| 70 | 20000 | 16667 | 7463 |
| 80 | 25000 | 20000 | 9524 |

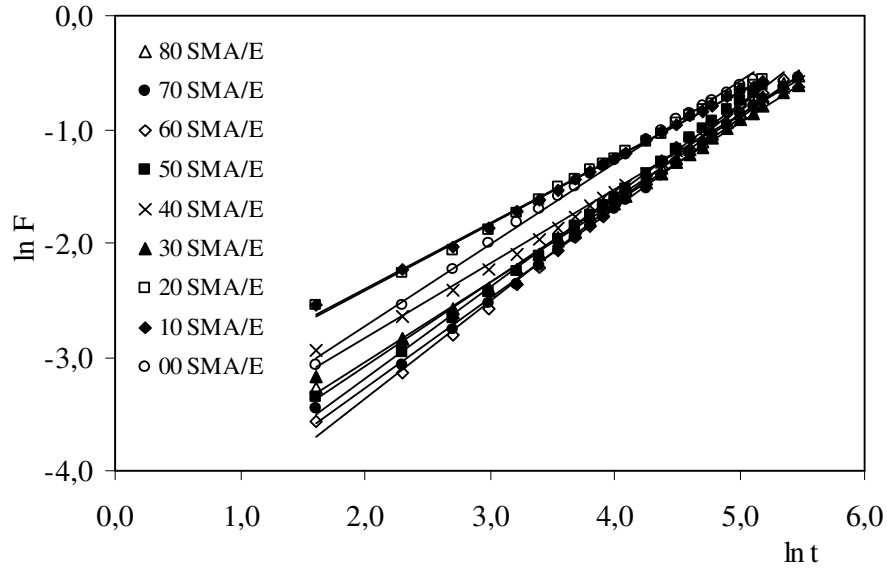
Çizelge 6.13 incelendiğinde en belirgin özellik, S_{mak} değerleri ile daha önceden hesaplanan denge yüzde şişme değerlerinin uyumudur. Örneğin akrilamid hidrojenleri şişme testleri sonunda % 570–835 şişme gösterirlerken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, % 625–833 olarak hesaplanmışlardır. Sonuçlardaki bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesi olabilir.

6.6.5. Boyarmadde difüzyonu

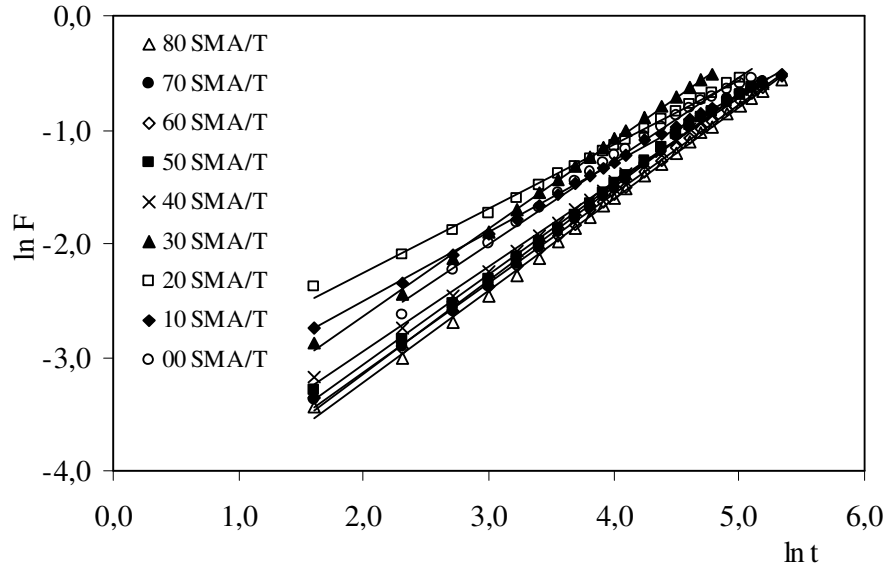
AAm/SMA kopolimerlerine ST/su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 10'da verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak çizilen $\ln F$ - $\ln t$ grafikleri Şekil 6.52-Şekil 6.54'de, bu grafikler doğrultusunda hesaplanan n ve k değerleri ise Çizelge 6.14'de sunulmuştur.



Şekil 6.52 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltilerindeki $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.



Şekil 6.53 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin ST çözeltilerindeki $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.



Şekil 6.54 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/ SMA kopolimerlerinin ST çözeltilerindeki $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.

Çizelge 6.14 AAm/SMA hidrojellerinin ST çözeltilerindeki difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri.

| | BDMA | EGDMA | TMPTA |
|--------|----------------------------------|-------|-------|
| SMA/mg | Difüzyon üsteli, n | | |
| 0 | 0,62 | 0,72 | 0,73 |
| 10 | 0,63 | 0,57 | 0,60 |
| 20 | 0,59 | 0,58 | 0,56 |
| 30 | 0,67 | 0,70 | 0,77 |
| 40 | 0,75 | 0,65 | 0,74 |
| 50 | 0,82 | 0,80 | 0,79 |
| 60 | 0,72 | 0,86 | 0,78 |
| 70 | 0,69 | 0,79 | 0,82 |
| 80 | 0,78 | 0,73 | 0,80 |
| | Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$ | | |
| 0 | 36,40 | 15,50 | 15,13 |
| 10 | 29,20 | 28,68 | 24,21 |
| 20 | 26,43 | 27,80 | 34,22 |
| 30 | 17,56 | 11,80 | 15,43 |
| 40 | 13,62 | 15,85 | 11,71 |
| 50 | 7,46 | 8,33 | 9,56 |
| 60 | 11,58 | 6,16 | 9,08 |
| 70 | 14,05 | 7,73 | 8,33 |
| 80 | 8,90 | 10,51 | 7,97 |

Hazırlanan çapraz bağlı polimerler için n değerleri 0,59 ile 0,86 arasında bulunmuştur. Bu değerler $0,5 < n < 1,0$ aralığındadır. Bu durumda AAm/SMA hidrojellerinin difüzyon türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani AAm/SMA hidrojelleri hidrojellerinin şişmesi sırasında difüzyonun ve durulmanın aynı anda olduğu söylenebilir.

Çizilen $\ln F - \ln t$ grafiklerinin doğrularından elde edilen n , k ve r kullanılarak hesaplanan difüzyon katsayıları (D), Çizelge 6.15’de sunulmuştur.

Çizelge 6.15 ST çözeltilisindeki difüzyon katsayılarının SMA ile değişimi.

| | BDMA | EGDMA | TMPTA |
|----------|-------------------------------------|-------|-------|
| SMA / mg | Difüzyon katsayısı, $D \times 10^4$ | | |
| 0 | 3,25 | 2,84 | 3,06 |
| 10 | 2,04 | 1,36 | 1,58 |
| 20 | 1,01 | 0,96 | 1,93 |
| 30 | 1,93 | 2,75 | 5,76 |
| 40 | 6,80 | 1,91 | 4,26 |
| 50 | 6,23 | 10,09 | 5,43 |
| 60 | 4,59 | 12,17 | 6,27 |
| 70 | 2,18 | 8,33 | 9,48 |
| 80 | 7,02 | 5,15 | 8,46 |

Çizelge 6.15 incelendiğinde difüzyon katsayılarının, SMA ile uyumlu bir gidişat gösterdiği söylenemez. SMA içeriğinin artması ile difüzyon katsayılarında genelde bir düşme gözlenmiştir. Bu düşmenin sebebi olarak SMA içeriğinin artması ile polimerik yapıya difüzlenen ST iyonları miktarındaki düşme verilebilir.

6.7. Adsorpsiyon Çalışmaları

Değişik kütlelerde SMA içeren AAm/SMA hidrojellerinin karakterizasyon çalışmalarından sonra, bazı su kirletici türlerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmalarındaki uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Bu amaçla çevrede su kirletici olabilecek ve kolay izlenebilecek model yapılar üzerinde durulmuştur. Kirletici kaynaklar olarak seçilen bu gruplar içerisinde boyarmaddelerin oluşturabileceği kirliliğin araştırılması için ST sulu çözeltisi ile çalışılmıştır.

6.7.1. Boyarmadde adsorpsiyonu

Adsorpsiyon çalışmalarında ilk önemli sonuç, AAm çapraz bağlı polimerik sistemlerin ST'yi soğurmadığının belirlenmesidir. ST içinde bekletilen, BDMA, EGDMA ve TMPTA ile çapraz bağlı AAm polimerik hidrojel, kendi renksiz görünümünü korumuştur. Oysa yapıya SMA eklenmesi ile elde edilen BDMA EGDMA ve TMPTA ile çapraz bağlı kopolimerler ST'nin sulu çözeltilerinde bekletildiğinde, ST'nin rengine uygun, kırmızı tonlarda renklenmeler gözlenmiştir (Şekil 36-43).

6.7.2. Bağlanma izotermi

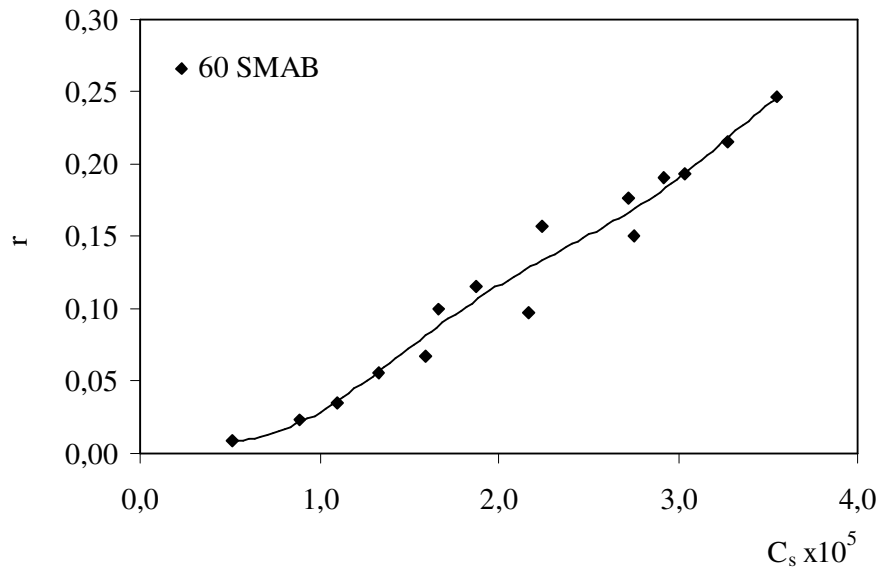
Çözelti adsorpsiyon izotermi sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında Giles ve arkadaşlarınca oluşturulan bir sınıflandırılma yaygın olarak kullanılmaktadır (Giles et al., 1974a; Giles et al., 1974b). Giles adsorpsiyon sınıflandırmasının, özellikle boyarmadde ve benzer organik moleküllerin yoğun bulunduğu ortamlardan adsorpsiyonlarının incelendiği çalışmalarda somut sonuçlar verdiği bilinmektedir (Karadağ et al., 1996; Saraydın et al., 2001; Şolpan and Köse, 2006).

Adsorpsiyonla ilgili olarak önemli nicel temellerin araştırabileceği alanlardan birisi de bağlanma izotermi oluşturulması ve bağlanma izotermi hangi tipte bir bağlanma karakteri taşıdığı belirlenmesi biçiminde olabilir.

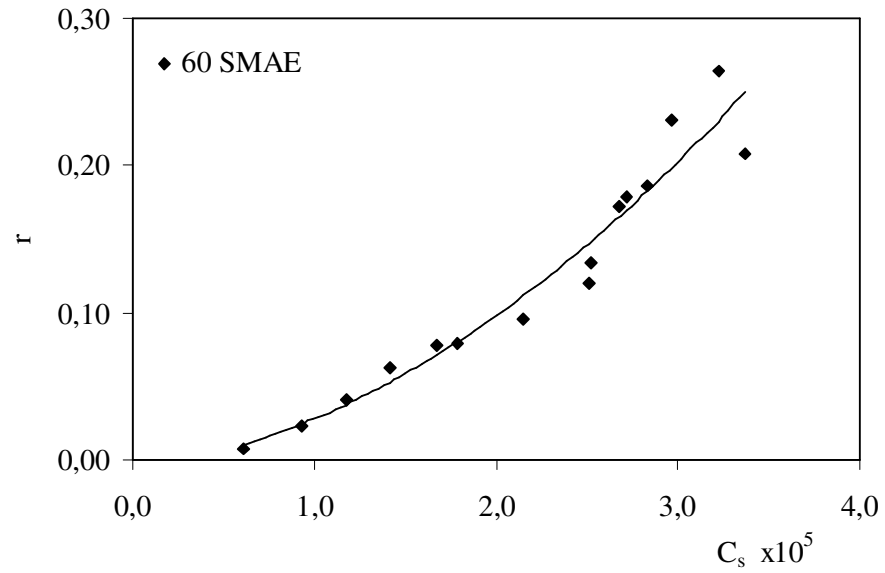
Bu amaçla bağlanma oranı, r' ye karşı çözünenin çözeltideki denge derişimi, C_s 'nin grafiğe geçirilmesi ile bağlanma izotermi elde edilir. Bağlanma oranı, herhangi bir denge derişiminde, her bir monomer birimine bağlanmış soğurulan moleküllerinin ortalama sayısını gösterir (Molyneux and Vekavakayanondha, 1986).

AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerik örneklerin derişimi bilinen ST çözeltilerinde belirli süre bekletildikten sonra spektrofotometrik yöntemle belirlenen denge derişimleri Eşitlik 2’de yerine konularak değerlendirilmesinden sonra oluşturulan bağlanma izotermi Şekil 6.55-Şekil 6.57’de sunulmuştur.

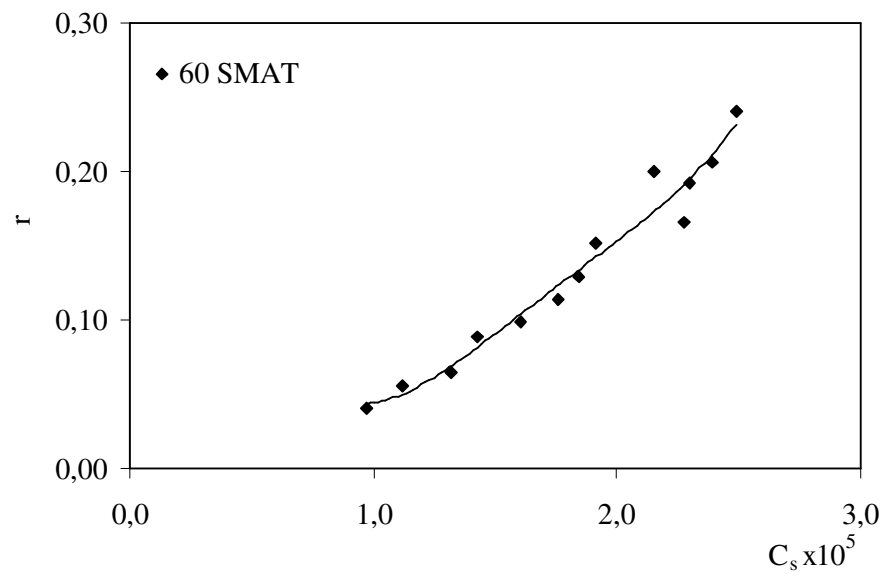
Bağlanma izotermi incelendiğinde, AAm/SMA çapraz bağlı kopolimerik örneklere ST soğurumunda Giles adsorpsiyon sınıflandırmasına göre L tipi bir soğurum olduğu ileri sürülebilir. L tipi izotermde, adsorplanan moleküllerin yüzeyde yatay olarak (düz) yerleştiğini ya da kuvvetli moleküller arası etkileşim olduğunda adsorplanan moleküllerin düşey olarak da yönlenebileceği bilinmektedir. Bu tip eğriyi veren sistemlerde; adsorplanan moleküller daha çok düzlemsel olarak adsorplanmışlardır.



Şekil 6.55 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde ST bağlanma izotermi.



Şekil 6.56 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde ST bağlanma izotermi.



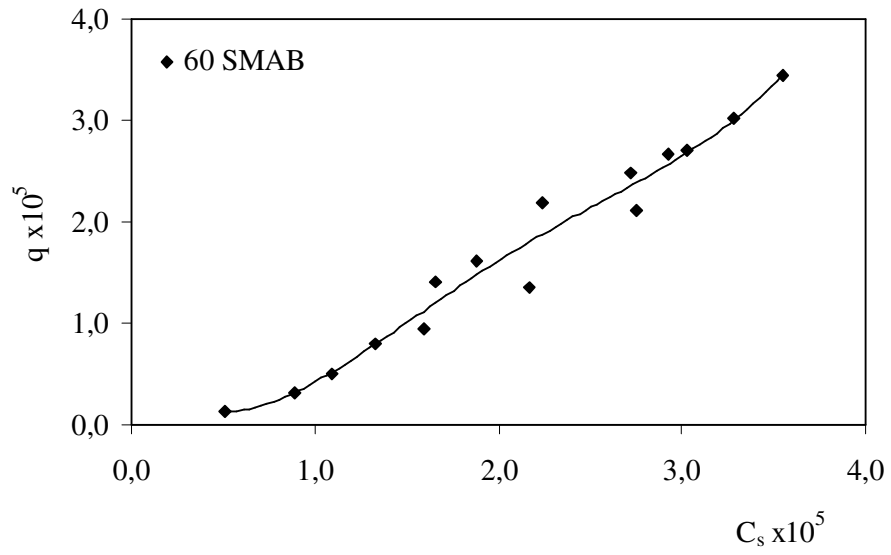
Şekil 6.57 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde ST bağlanma izotermi.

6.7.3. Denge Adsorpsiyon çalışmaları

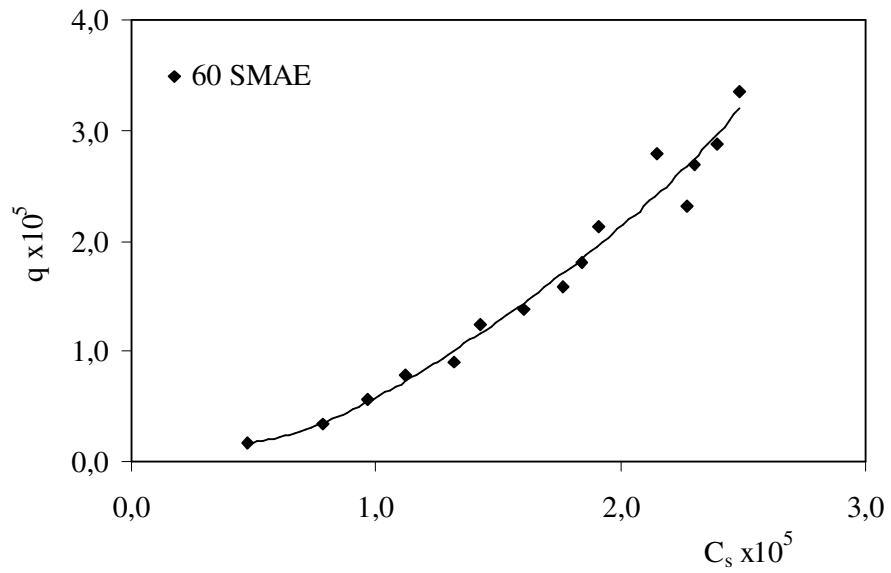
Boyarmadde soğurumunu nicel olarak izlemek için yapılan denemelerde önce boyarmadde çözeltisinin derişimi sabit tutularak, SMA içeriği araştırılmıştır. Daha sonra ise sabit SMA içeriği ile değişik derişimlerdeki boyarmadde çözeltileri ile çalışılmıştır.

Bu amaçla boyarmadde için adsorpsiyon izotermi oluşturularak 1,0 g çapraz bağlı polimerik örnek tarafından soğurulan boyarmaddenin mol miktarı, q hesaplanmıştır. ST için Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanan q değerleri ve çözeltinin denge derişimi, C_s kullanılarak çizilen grafikler Şekil 6.58-Şekil 6.60'da sunulmuştur. Grafiklerden yararlanarak BDMA, EGDMA ve TMPTA çapraz bağlayıcıları ile hazırlanan polimerik örneklerin ST boyarmaddesini çözelti derişimi arttıkça daha fazla soğurduğu söylenebilir. Şekil 6.61-6.63'de polimerik örneklerin farklı derişimlerde ST içeren çözeltiye dengeye gelene dek bekletildikten sonraki görünümünü gösteren fotoğraflar sunulmuştur.

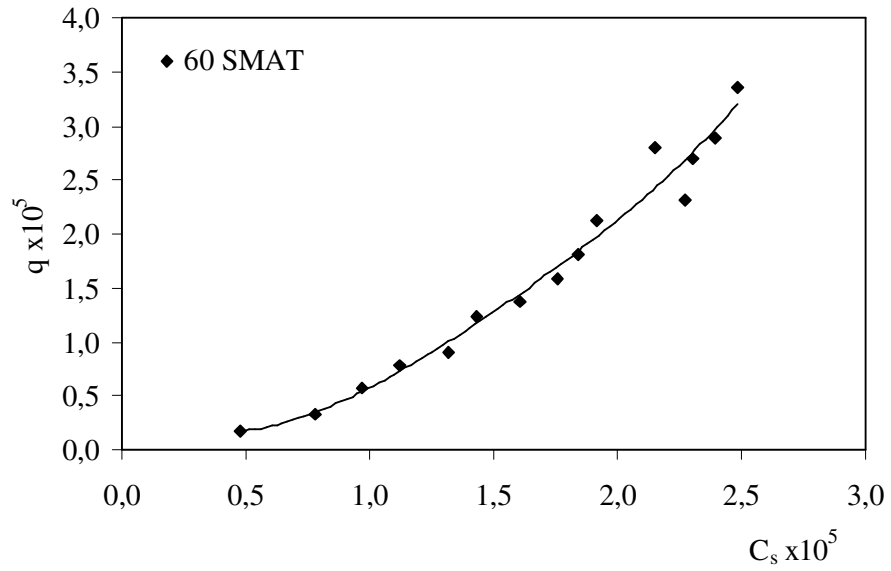
Boyarmadde soğurumunda, kopolimerde bulunan SMA içeriğinin etkisi oldukça önemlidir. Soğuruma SMA etkisini araştırmak üzere AAm/SMA hidrojenleri, 10×10^{-5} M ST boyarmaddesinin sulu çözelti ile etkileştirilmişlerdir. Etkileşim sonucu q , Eşitlik 4 yardımı ile hesaplanan $\% Ads$ ve Eşitlik 5 yardımıyla hesaplanan dağılma katsayısı değerleri, değişen SMA içeriklerine göre değerlendirilerek Çizelge 6.16'da sunulmuştur.



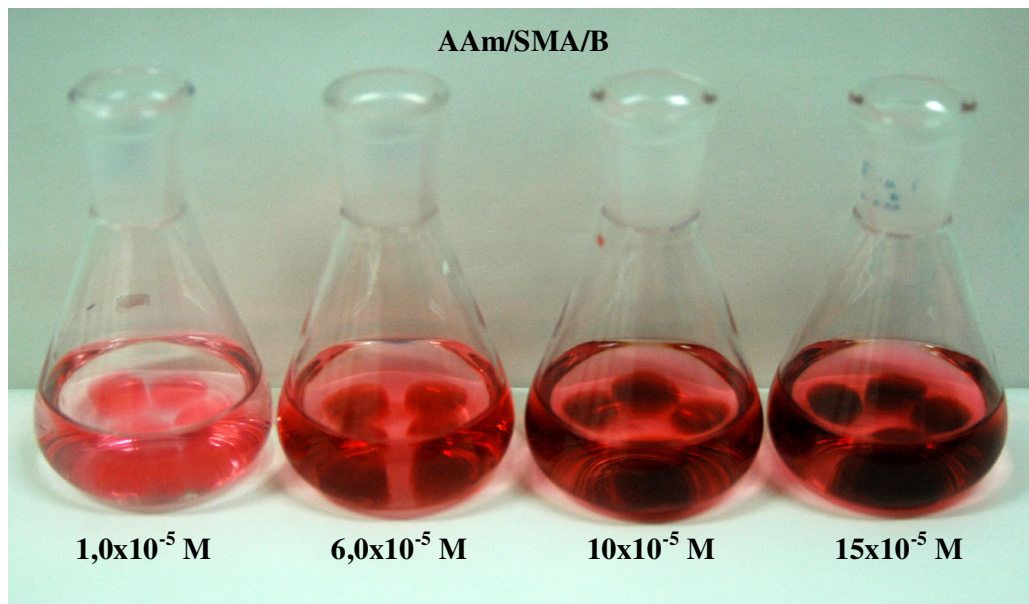
Şekil 6.58 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerine ST soğurumu.



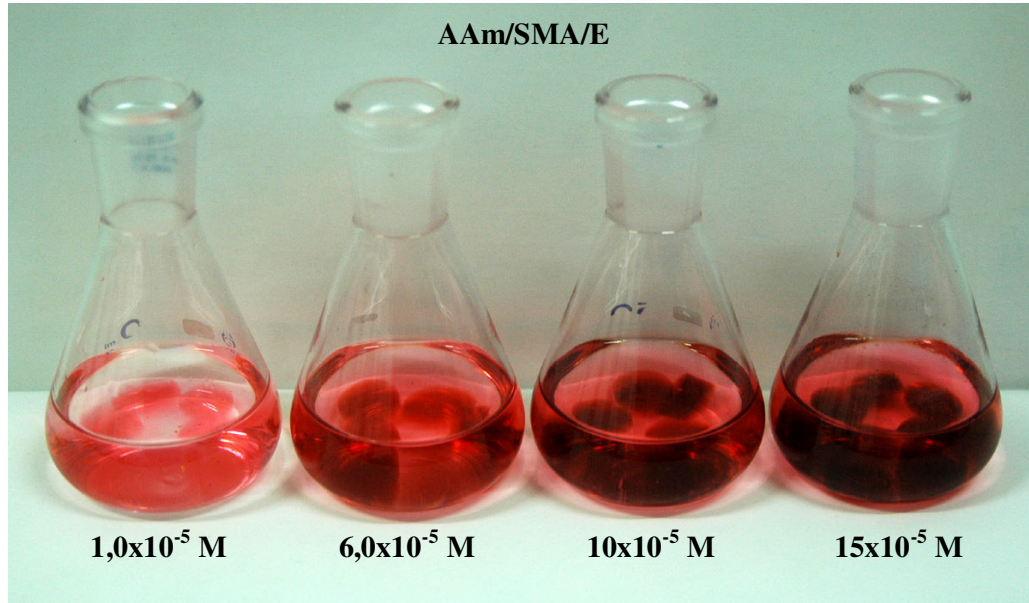
Şekil 6.59 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerine ST soğurumu.



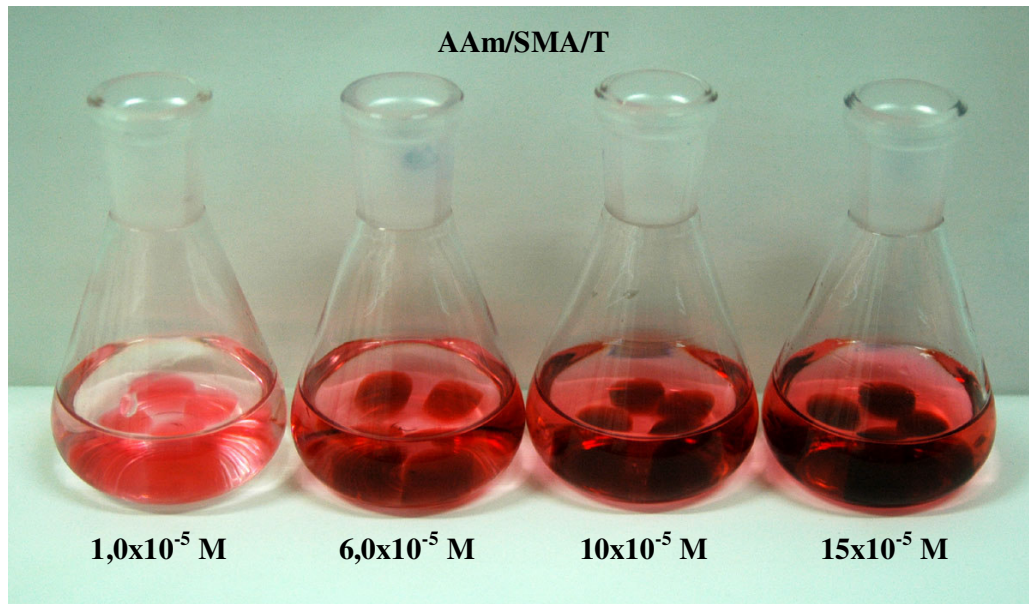
Şekil 6.60 TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerine ST soğurumu.



Şekil 6.61 BDMA çapraz bağlı kopolimerlerin farklı derişimlerdeki ST çözeltisindeki görünümleri



Şekil 6.62 EGDMA çapraz bağlı kopolimerlerin farklı derişimlerdeki ST çözeltisindeki görünümleri



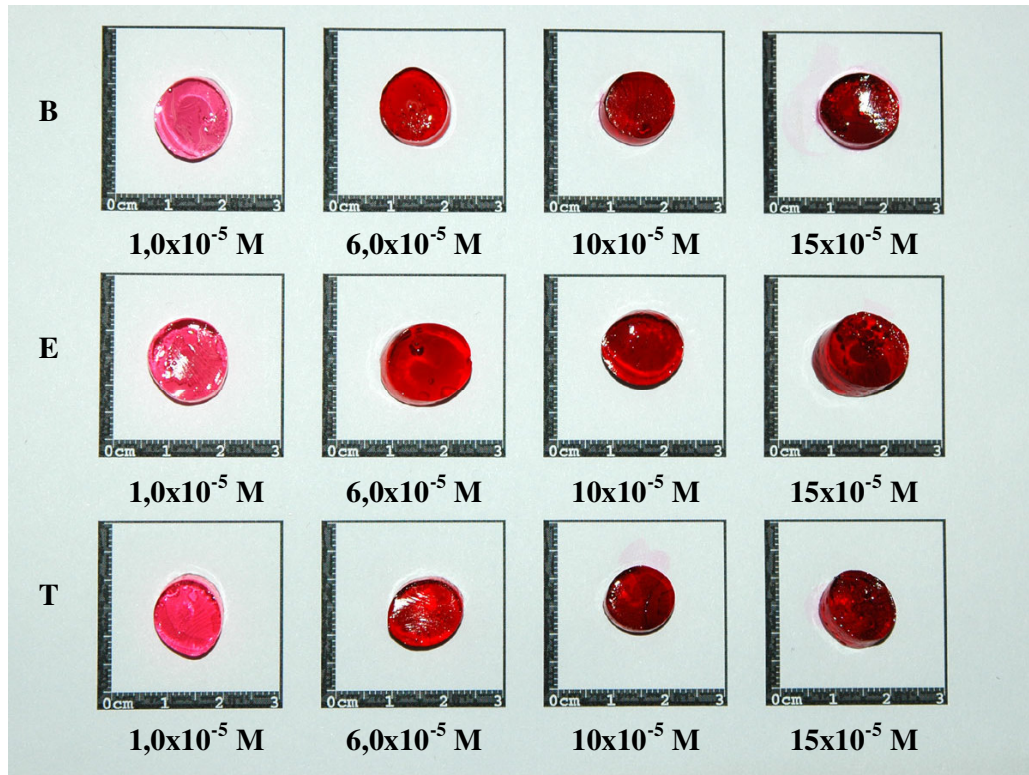
Şekil 6.63 TMPTA çapraz bağlı kopolimerlerin farklı derişimlerdeki ST çözeltisindeki görünümleri

Çizelge 6.16 ST adsorpsiyonunda hesaplanan q , % Ads ve K_d değerleri.

| SMA/mg | BDMA | EGDMA | TMPTA |
|--------|-----------------|-------|-------|
| | $q \times 10^5$ | | |
| 0 | 0,28 | 0,27 | 0,29 |
| 10 | 0,68 | 0,45 | 0,61 |
| 20 | 1,51 | 1,18 | 1,54 |
| 30 | 1,80 | 1,76 | 2,16 |
| 40 | 1,97 | 1,66 | 2,24 |
| 50 | 1,80 | 2,17 | 2,06 |
| 60 | 2,17 | 2,04 | 2,26 |
| 70 | 2,07 | 2,03 | 2,31 |
| 80 | 2,59 | 2,25 | 1,98 |
| | % Ads | | |
| 0 | 9,67 | 9,57 | 9,57 |
| 10 | 22,58 | 17,91 | 22,64 |
| 20 | 53,27 | 51,72 | 58,98 |
| 30 | 62,53 | 58,32 | 71,22 |
| 40 | 65,80 | 68,59 | 74,74 |
| 50 | 71,86 | 73,19 | 78,52 |
| 60 | 75,66 | 73,54 | 80,23 |
| 70 | 76,30 | 75,35 | 83,72 |
| 80 | 81,12 | 78,90 | 83,08 |
| | K_d | | |
| 0 | 0,11 | 0,11 | 0,11 |
| 10 | 0,29 | 0,22 | 0,29 |
| 20 | 1,14 | 1,07 | 1,44 |
| 30 | 1,67 | 1,40 | 2,48 |
| 40 | 1,92 | 2,18 | 2,96 |
| 50 | 2,55 | 2,73 | 3,66 |
| 60 | 3,11 | 2,78 | 4,06 |
| 70 | 3,22 | 3,06 | 5,14 |
| 80 | 4,30 | 3,74 | 4,91 |

Çizelge 6.16 değerlendirildiğinde, şişme değerlerinde gözlenen karakteristik davranışın burada da bulunduğu gözlenmiştir. Yani SMA içeriğindeki artış ile boyarmadde soğurum değerlerinde de artışlar gözlenmektedir.

ST adsorpsiyonunda, q ve % Ads değerlerinde beklendiği gibi SMA içeriği arttıkça, soğurum değerlerinde olumlu artışlar olmaktadır.



Şekil 6.64 Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki ST çözeltilerinden çıkarılmış hallerinin görünüşleri

Diğer önemli bir parametrede dağılım katsayısıdır. Dağılım katsayılarında SMA artışı ile önemli ve olumlu değişimler görülür. SMA içeriği arttırılan yapılarda, daha iyi bir boya soğurumu olduğu görülür.

6.7.3.1. Boyarmadde ve AAm/SMA etkileşimi

Boyarmadde ile çapraz bağlı AAm/SMA hidrojelleri arasında oluşan etkileşimlerin nedeni olarak; Çizelge 6.17’den de izlenebileceği gibi boyarmaddede bulunan H atomu ve amin grupları ile kopolimerik yapıdaki N, O, C=O, metin ve metil grupları arasındaki hidrojen bağı oluşumları, boyarmaddedeki benzen halkası ile kopolimerik yapıdaki H atomları arasındaki olası hidrofobik etkileşimler, boyarmaddedeki benzen halkaları ile kopolimerik yapıdaki amid grupları arasındaki dipol-dipol etkileşimler ve nihayet boyarmaddelerde bulunan polarlanabilen aromatik gruplar ile kopolimerik yapıdaki amid grubu arasında dipol-indüklenmiş dipol etkileşimleri sayılabilir (Molyneux and Vekavakayanondha, 1986; Saraydın and Karadağ, 1996).

Çizelge 6.17. Boyarmadde ile AAm/SMA hidrojelleri arasındaki etkileşimler.

| Kopolimer zinciri | ST | Etkileşim tipi | Kopolimer | Boya |
|---|----|-------------------------|--|------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}^- \text{Na}^+ \end{array}$ | | Hidrojen bağı | N ve O atom C=O, metin, metil | H atomu Amin |
| $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | | Hidrofobik | Hidrojen atomu | Benzen halkası |
| | | Dipol – dipol | Amid grubu | Benzen halkası |
| | | Dipol-indüklenmiş dipol | Amid grubu | Polarlanabilen aromatik grup |

7. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

❖ Bu çalışmada çapraz bağlı akrilamid kopolimerlerinin su tutma ve soğurum yeteneğini arttırabilmek amacıyla, yardımcı monomer olarak hidrofilik gruplar içeren sodyum metakrilat varlığında, etilen glikol dimetakrilat, 1,4 bütandiol dimetakrilat ve trimetilolpropan triakrilat gibi üç çapraz bağlayıcı kullanılarak, “yeni” kimyasal çapraz bağlı, akrilamid/sodyum metakrilat kopolimerleri sentezlenmiştir.

❖ Bu çalışmada hazırlanan sistemlerin yapısal karakterizasyonlarını yapabilmek için değişik içerikli polimerlerin ve kompozit yapıların FT-IR spektrumları alınarak yapısal analizleri yapılmaya çalışılmıştır.

❖ Spektrumlarda dalga sayısı 1700cm^{-1} civarında görülen band, sodyum metakrilatta bulunan ve BDMA; EGDMA, TMPTA’da bulunan C=O gerilim bandı ve amid grubuna ait (-C=O) karbonil gerilimi olabilir. Dalga sayısı $1170\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen bantlar -C-O-C- biçimindeki ester bantlarına ait olduğu düşünülmektedir.

❖ Hazırlanan tüm çapraz bağlı kopolimerik sistemler suda şişme özelliği gösterdikleri ve kütlelerinin % 20’sinden fazla su aldıklarından dolayı hidrojel olarak adlandırılmışlardır.

❖ Kimyasal çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerine uygulanan suda dinamik şişme testleri sonucu BDMA ile çapraz bağlanmış AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 675 iken, SMA’nın yapıya eklenmesi ile AAm/SMA kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 995–19900 arası değerlere ulaştığı; EGDMA ile çapraz bağlanmış AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 765 iken, SMA’nın yapıya eklenmesi ile AAm/SMA kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 1110–14185 arası değerlere ulaştığı; TMPTA ile çapraz bağlanmış AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 585 iken, SMA’nın yapıya eklenmesi ile AAm/SMA

kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 1040–7810 arası değerlere ulaştığı; izlenir.

❖ Kimyasal çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerine uygulanan farklı iki derişimdeki ürenin sulu çözeltilerindeki dinamik şişme testleri sonucu 0,01 M üre çözeltisi içinde BDMA ile çapraz bağlanmış AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 725 iken, SMA'nın yapıya eklenmesi ile AAm/SMA kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 1170–7595 arası değerlere ulaştığı; EGDMA ile çapraz bağlanmış AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 1045 iken, SMA'nın yapıya eklenmesi ile AAm/SMA kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 1190–8805 arası değerlere ulaştığı; TMPTA ile çapraz bağlanmış AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 885 iken, SMA'nın yapıya eklenmesi ile AAm/SMA kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 980–5890 arası değerlere ulaştığı; izlenir.

❖ 0,03 M üre çözeltisi içinde BDMA ile çapraz bağlanmış AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 885 iken, SMA'nın yapıya eklenmesi ile AAm/SMA kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 1085–8510 arası değerlere ulaştığı; EGDMA ile çapraz bağlanmış AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 915 iken, SMA'nın yapıya eklenmesi ile AAm/SMA kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 1515–7595 arası değerlere ulaştığı; TMPTA ile çapraz bağlanmış AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 795 iken, SMA'nın yapıya eklenmesi ile AAm/SMA kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 1040–5025 arası değerlere ulaştığı; izlenir.

❖ Kimyasal çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerine uygulanan ST boyarmadde çözeltisindeki dinamik şişme testleri sonucu BDMA ile çapraz bağlanmış AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 570 iken, SMA'nın yapıya eklenmesi ile AAm/SMA kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 1000–5000 arası değerlere ulaştığı; EGDMA ile çapraz bağlanmış AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 835 iken, SMA'nın yapıya eklenmesi ile AAm/SMA kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 1055–6070 arası değerlere ulaştığı; TMPTA ile çapraz bağlanmış AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 690 iken, SMA'nın yapıya eklenmesi ile AAm/SMA kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 860–4500 arası değerlere ulaştığı; izlenir.

❖ Çapraz bağlı polimerik ve kopolimerik sistemlerde, yapıya SMA eklendikçe yüzde şişme değerlerinde artışlar gözlenmektedir. Bunun nedeni de SMA üzerinde yer alan hidrofilik gruplardır.

❖ Dengede su içeriğinin belirlenmesi ile ilgili olarak yapılan çalışmaların sonunda tüm sistemlerde dengede su içeriğinin 0,8504 ile 0,9950 arasında değiştiği izlenmektedir. Biyouyumluluk açısından sınır değer olabilecek 0,60 değerinin çok üstünde değerlerde su içeren, AAm/SMA kopolimerleri potansiyel bir “biyomateryal” olarak biyotıp, biyomühendislik gibi alanlar ile farmakolojide, veterinerlik ve gıda alanlarında kullanılabilme özelliği de taşıyabilir.

❖ Şişme kinetiği ile ilgili çalışmalarda tüm sistemlerde olmak üzere, başlangıç şişme hızının $5,26-78,74 \text{ g}_{\text{su}} / \text{g}_{\text{jel}} \text{ dak}$, şişme hız sabitlerinin $0,09 \times 10^{-6} - 26,52 \times 10^{-6} \text{ g}_{\text{jel}} / \text{g}_{\text{su}} \text{ dak}$ ve teorik denge (yüzde) şişme değerinin de % 588-25000 $\text{g}_{\text{su}} / \text{g}_{\text{jel}}$ arasında değiştiği izlenmiştir. Başlangıç şişme hızları, SMA artışı ile genelde bir artış göstermiştir. Yani daha hızlı bir şişme söz konusudur. Bu da beklenen bir sonuçtur. Şişme hız sabitlerinde, SMA artışı ile azalma izlenmektedir. Burada başlangıç şişme hızı ile ters orantılı bir davranış söz konusudur. Teorik denge (yüzde) şişme değerleri, dinamik şişme denemeleri sonucu doğrudan hesaplanan denge yüzde şişme değerleri ile uyum içerisindedir.

- ❖ Kimyasal çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerine, su difüzyonunun karakterini araştırmak açısından önemli bir parametre olan difüzyon üsteli değerleri 0,54–0,99 arasında değişmektedir. Bu sonuç ile suyun kimyasal çapraz bağlı kopolimere difüzyonunun non-fickian türde olduğu söylenebilir. Bu durumda suyun gözeneklere girme hızı ile geri salınım hızlarının eşit olduğu ileri sürülebilir.
- ❖ Çapraz bağlı polimerik sistemlerde su difüzyonu açısından incelenecek bir diğer parametre olan difüzyon katsayısının, AAm/SMA kopolimerlerinde SMA içeriği ve çapraz bağlayıcı değişimi ile uyumlu bir gidiş gösterdiği söylenebilir. SMA içeriğinin artması ile difüzyon katsayılarında bir artış gözlenmiştir. Bu artışın sebebi olarak SMA içeriğinin artması ile polimerik yapıya difüzlenen su miktarındaki artış verilebilir.
- ❖ Yine çalışmada elde edilen çapraz bağlı polimerik sistemlere dinamik şişme testleri uygulanmış, şişme ve su difüzyonu ile ilgili çok sayıda parametre hesaplanarak şişme karakterizasyonları yapılmaya çalışılmıştır. Çalışmanın son aşamasında, elde edilen polimerik yapıların sulu ortamlarda “kirleticisi” olarak bulunabilecek “Safranin T” gibi bir boyarmaddeyi sulu Safranin T çözeltilerinden soğurma özellikleri incelenmiş, çözelti derişimlerinin ve yardımcı monomerin kütleindeki değişimin soğurumu nasıl etkilediği araştırılmaya çalışılmıştır.
- ❖ Yüze soğurum çalışmalarında sunulacak ilk somut sonuç, boyarmadde çözeltilerinde bekletilen AAm/SMA kopolimerlerindeki renklenmedir. Akrilamid hidrojelinde herhangi bir renklenme gözlenemezken, diğer tüm polimerik örneklerde Safranin T çözeltisinin rengine uygun renklenmeler gözlenmiştir.
- ❖ Bulgular ve tartışma bölümünde sunulan fotoğraflardan da izleneceği gibi Safranin T çözeltisi için kırmızı renklere fiziksel değişimler (renklenmeler), görsel olarak izlenebilmektedir.

❖ Yüzeve soğurum çalışmalarının ilk bölümünde, BDMA ile çapraz bağlanmış ve 60 mg SMA içeren AAm/SMA kopolimerlerinin 1 gramı ST'nin sulu çözeltilerinden, $0,13 \times 10^{-5} - 3,44 \times 10^{-5}$ mol arası değişen değerlerde ST'i soğurabilmiştir. EGDMA ile çapraz bağlanmış 60 mg SMA içeren AAm/SMA kopolimerlerinin ise 1 gramı ST'nin sulu çözeltilerinden, $0,11 \times 10^{-5} - 3,68 \times 10^{-5}$ mol arası değişen değerlerde ST'i soğurabilmiştir. TMPTA ile çapraz bağlanmış 60 mg SMA içeren AAm/SMA kopolimerlerinin ise 1 gramı ST'nin sulu çözeltilerinden, $0,17 \times 10^{-5} - 3,35 \times 10^{-5}$ mol arası değişen değerlerde ST'i soğurmuştur.

❖ Çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinin katyonik boyarmadde adsorpsiyonunda, soğurum belirgin olarak SMA içeriği ile artırmaktadır. BDMA ile çapraz bağlanmış, 10 mg SMA içeren AAm/SMA kopolimerlerinin 1 gramı ST'nin sulu çözeltilerinden, $0,68 \times 10^{-5}$ mol ST'i soğurabilirken, SMA içeriği 80 mg'a çıkarıldığında, 1 gram aynı kuru kopolimerik örnek $2,59 \times 10^{-5}$ mol ST'i soğurabilmektedir.

❖ EGDMA ile çapraz bağlanmış, 10 mg SMA içeren AAm/SMA kopolimerlerinin 1 gramı ST'nin sulu çözeltilerinden, $0,45 \times 10^{-5}$ mol ST'i soğurabilirken, SMA içeriği 80 mg'a çıkarıldığında 1 gram aynı kuru kopolimerik örnek $2,25 \times 10^{-5}$ mol ST'i soğurabilmektedir. TMPTA ile çapraz bağlanmış, 10 mg SMA içeren AAm/SMA kopolimerlerinin 1 gramı ST'nin sulu çözeltilerinden, $0,61 \times 10^{-5}$ mol ST'i soğurabilirken, SMA içeriği 80 mg'a çıkarıldığında 1 gram aynı kuru kopolimerik örnek $1,98 \times 10^{-5}$ mol ST'i soğurabilmektedir.

❖ Yapılan incelemeler sonunda, ST iyonlarının AAm/SMA kopolimerlerine soğurumunun, Giles çözelti adsorpsiyonu sınıflamasına göre, büyük bir benzeştirme ile L tipi (Langmuir adsorpsiyon) izoterm gösterdiği söylenebilir.

❖ ST katyonik boyarmaddesine ait soğurum, % adsorpsiyon açısından incelendiğinde, BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde % 22,58-81,12 arasında değişen soğurum yüzdeleri izlenirken, EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerleri % 17,91-78,90 arasında değişen soğurum yüzdeleri izlenirken, TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerleri % 22,64-83,08 arasında değişen soğurum yüzdeleri göstermiştir.

❖ Dağılma katsayısı değerleri, BDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde 0,29-4,30 aralığında değişirken, EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde 0,22-3,74 arasında değiştiği, TMPTA ile çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerlerinde 0,29-4,91 arasında değiştiği izlenmektedir.

❖ Yüksek oranda su tutma yeteneği ile AAm/SMA kopolimerleri, çevrede belirlenen sistemlerden bazı kimyasal türlerin ya da istenmeyen, kirlilik yaratan boyarmaddeleri, ağır metal iyonlarını, radyoaktif element iyonlarını bazı endüstriyel atık sularda bulunabilecek toksik türler ve deterjanlar gibi organik moleküler büyüklükleri vb kirleticileri üzerlerine soğurarak değişik ortamlardan uzaklaştırabilecekleri ve tarımda gübre ve tarımsal savaşım ilaçlarının çevreye denetimli salınımlarının sağlanmasında kullanılabilecekleri ileri sürülebilir.

KAYNAKLAR

ADAMSON, A. W. and GAST, A. P., 1999. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons Inc., Canada.

ALVAREZ-LORENZO, C. and CONCHEIRO, A., 2002. Reversible adsorption by a pH- and temperature-sensitive acrylic hydrogel. **Journal of Controlled Release**, 80: 247-257.

BERGER, J., REIST, M., MAYER, J.M., FELT, O., PEPPAS, N.A., and GURNY R., 2004. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 57: 19-34.

BYRNE, M.E., K. PARK and N.A. PEPPAS, 2002. Molecular imprinting within hydrogels. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 54: 149-161.

BILLMEYER, F. W, 1984. *Textbook of Polymer Science*. John Wiley & Sons Inc., US.

CAMPBELL, I.M., 1994. *Introduction to Synthetic Polymers*. Oxford University Press, Inc., New York, USA.

COWIE, J.M.G., 1973. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. International Textbook Company Limited, Glasgow, UK

CHEN, K. S., KU, Y. A., LIN, H. R., YAN, T. R., SHEU, D. C., CHEN, T. M. and LIN, F. H., 2005. Preparation and characterization of pH sensitive poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/itaconic acid) copolymer hydrogels. **Materials Chemistry and Physics**, 91: 484-489.

DENGRE, R., BAJPAI, M. and BAJPAI, S. K., 2000. Release of vitamin B12 from poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-crosslinked polyacrylamide hydrogels: A kinetic study. **Journal of Applied Polymer Science**, 76: 1706-1714.

- DENİZLİ, A., R. SAY, B. GARİPCAN and S. PATIR, 2004. Methacrylamidoglutamic acid functionalized poly(2-hydroxyethyl methacrylate) beads for UO_2^{2+} removal. **Reactive & Functional Polymers**, 58: 123-130.
- DOLBOW, J., ELIOT, F. and JI, H., 2004. Chemically induced swelling of hydrogels. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 52: 51-84.
- DURAN, S., D. ŞOLPAN and O. GÜVEN, 1999. Synthesis and characterization of acrylamide-acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes. **Nucl. Instr. Meth. Res. B**, 151: 196-199.
- DURMAZ, S. and O. OKAY, 2002. Phase separation during the formation of poly(acrylamide) hydrogels. **Polymer**, 41: 5729-5735.
- EKİCİ, S., İŞIKVER, Y., ŞAHİNER, N. and SARAYDIN, D., 2003. Adsorption of some textile dyes onto crosslinked poly(*N*-vinylpyrrolidone). **Adsorption, Science and Technology**, 21(7): 651-659.
- EL-HAG ALİ, A., SHAWKY, H.A., ABD EL REHİM, H.A. and HEGAZY, E.A., 2003. Synthesis and characterization of PVP/AAC copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. **European Polymer Journal**, 39: 2337-2344.
- ELLIOTT, J.E., MACDONALD, M., NIE, J. and BOWMAN, C.N., 2004. Structure and swelling of poly(acrylic acid) hydrogels: effect of pH, ionic strength, and dilution on the crosslinked polymer structure. **Polymer**, 45: 1503-1510.
- ENDE, M.T. and PEPPAS, N.A., 1996. Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. I. Polymer characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, 59: 673-685.

ENDE, M.T. and PEPPAS, N.A., 1997. Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. II. Diffusion and release studies. **Journal of Controlled Release**, 48: 47-56.

EVMENENKO, G., V. ALEXEV, T. BUDTOVA, A. BUYANOV and S. FRENKEL, 1999. Swelling-induced changes of polyelectrolyte gels. **Polymer**, 40: 2975-2979.

GILES, C. H., SMITH, D. and HUITSON, A., 1974a. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. **Theoretical, Journal of Colloid and Interface Science**, 47(3): 755-765.

GILES, C. H., D'SILVA, A. P. and EASTON, I.A., 1974b. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, II. Experimental interpretation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 47(3): 766-778.

GOMBOTZ, R.W. and A.S. HOFFMANN, 1986. Immobilization of biomolecules and cells on and within synthetic polymeric hydrogels. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Peppas NA (editor), vol:5, Fundamentals, CRC Press, Florida

GREGG, S. J. and K. S. W. SING, 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press Inc., London.

GUPTA, P., VERMANI, K. and GARG, S., 2002. Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery. **Drug Discovery Today**, 7: 569-579.

GÜVEN, O., M. ŞEN, E. KARADAĞ and D. SARAYDIN, 1999. A review on the radiation synthesis of copolymeric hydrogels for adsorption and separation purposes. **Radiation Physics and Chemistry**, 56: 381-386

HIEMENZ, P. C., 1977. Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcel Dekker Inc., New York.

HENNINK, W. E. and VAN NOSTRUM, C. F., 2002. Novel crosslinking methods to design hydrogels. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 54: 13-36.

HUANG, G., J. GAO, Z. HU, J.V. ST.JOHN, B.C. PONDER and D. MORO, 2004. Controlled drug release from hydrogel nanoparticle networks. **Journal of Controlled Release**, 94: 303-311.

HULL, L. C., GROSSMAN, C., FJELD, R. A., COATES, J. T. and ELZERMAN, A. W., 2004. Hybrid empirical-theoretical approach to modeling uranium adsorption. **Applied Geochemistry**, 19: 721-736.

İNAM, R., ÇAYKARA, T. and KANTOĞLU, Ö., 2003. Polarographic determination of uranyl adsorption onto poly(acrylamide-g-ethylenediaminetetraacetic acid) hydrogels in the presence of cadmium and lead. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 208: 400-404.

KABAY, N., T. HAYASHI, A. JYO and H. EGAWA, 1994. Amidoxime resins based on poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride-co-divinylbenzene) and their behavior in uptake of uranium from sea water. **Journal of Applied Polymer Science**, 54: 333-338.

KABIRI, K., OMIDIAN, H., HASHEMI, S. A. and ZOHURIAAN-MEHR, M. J., 2003. Synthesis of fast-swelling superabsorbent hydrogels: effect of crosslinker type and concentration on porosity and absorption rate. **European Polymer Journal**, 39: 1341-1348.

KANTOĞLU, Ö., M. ŞEN and O. GÜVEN, 1999. The effect of external stimuli on the uranyl ions uptake capacity of poly(*N*-vinyl 2-pyrrolidone/itaconic acid) hydrogels prepared by gamma rays. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 151: 218-221.

KARA, A., UZUN, L., BEŞİRLİ, N. and DENİZLİ, A., 2004. Poly(ethylene glycol dimetacrylate-n-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal. **Journal of Hazardous Materials**, 106B: 93-99.

KARADAĞ, E., D. SARAYDIN and O. GÜVEN, 1995. Behaviors of acrylamide/itaconic acid hydrogels in uptake of uranyl ions from aqueous solution. **Separation Science & Technology**, 30 (20): 3747-3760.

KARADAĞ, E., D. SARAYDIN and O. GÜVEN, 1996. Interaction of some cationic dyes with acrylamide/itaconic acid hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, 61 (13): 2367-2372.

KARADAĞ, E., D. SARAYDIN, and F. AYDIN, 1998. Removal of water-soluble cationic dyes with trisyl silicas. **Turkish Journal of Chemistry**, 22: 227-236.

KARADAĞ, E., D. SARAYDIN and O. GÜVEN, 2001. Radiation induced superabsorbent hydrogels. Acrylamide/itaconic acid copolymers. **Macromolecular Materials and Engineering**, 286: 34-42.

KARADAĞ, E., ÜZÜM, Ö. B. and SARAYDIN, D., 2002a. Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. **European Polymer Journal**, 38: 2133-2141.

KARADAĞ, E. and SARAYDIN, D., 2002b. Swelling studies of super water retainer acrylamide/crotonic acid hydrogels crosslinked by trimethylolpropane triacrylate and 1,4-butanediol dimethacrylate. **Polymer Bulletin**, 48: 299-307

KARADAĞ, E. and SARAYDIN, D., 2002c. Swelling of superabsorbent acrylamide/sodium acrylate hydrogels prepared using multifunctional crosslinkers, **Turkish Journal of Chemistry**, 26: 863-875.

KARADAĞ, E., ÜZÜM, Ö. B. and SARAYDIN, D., GÜVEN, O. 2005 Dynamic swelling behavior of γ -radiation polyelectrolyte poly(AAm-co-CA) hydrogels in urea solutions. **International Journal of Pharmaceutics**, 301: 102-111

KARADAĞ, E., ÜZÜM, Ö. B. and SARAYDIN, D., 2005a. Water uptake in chemically crosslinked poly(acrylamide-co-crotonic acid) hydrogels. **Materials and Design**, 26(4): 265-270.

KARADAĞ, E. and ÜZÜM, Ö. B., 2005b. Sorption for removing Lauths violets in aqueous solutions by chemically crosslinked poly(AAm-co-SA) hydrogels. **Polymer Bulletin**, 53: 387-392.

KARADAĞ, E., ÜZÜM, Ö. B. and SARAYDIN, D., GÜVEN, O. 2006 Swelling characterization of gamma-radiation induced crosslinked acrylamide/maleic acid hydrogels in urea solution. **Materials and Design**, 27: 576-584.

KARADAĞ, E. ÜZÜM, Ö.Ü; KUNDAKCI, S. and SARAYDIN, D., 2007 Polyelectrolyte CASA hydrogels for uptake of uranyl ions from aqueous solution. **Journal of Applied Polymer Science**, 104: 200–204

KIM, S. J., II.KIM H., PARK, S. J. and I. KIM, S., 2004. Shape change characteristics of polymer hydrogel based on polyacrylic acid/poly(vinyl sulfonic acid) in electric fields. **Sensors and Actuators A Physical**, 115: 146-150.

KIOUSSIS, D.R., WHEATON, F.W. and KOFINAS, P., 2000. Reactive nitrogen and phosphorus removal from aquaculture wastewater effluents using polymer hydrogels. **Aquaculture Engineering**, 23: 315-332.

KİLİSLİOĞLU, A., 2003. The effect of various and pH on the adsorption of U(VI) on Amberlite IR-118H resin. **Applied Radiation and Isotopes**, 58: 713-717.

KOST, J. and R. LANGER, 1987. Equilibrium swollen hydrogels in controlled release applications. **Hydrogels in Medicine and Pharmacy**, 3: 95-108.

KULICKE, W.M. and H. NOTTELMANN, 1989. Structure and swelling of some synthetic, semisynthetic and biopolymer hydrogels. **Polymers in Aqueous Media**, 223: 15-44.

KUNDAKCI, S., ÜZÜM, Ö.Ü. and KARADAĞ, 2008. E., Swelling and dye sorption studies of acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels. **Reactive & Functional Polymers**, 68: 458-473,

LI, W., ZHAO, H., TEASDALE, P. R., JOHN, R. and ZHANG, S., 2002. Synthesis and characterization of a polyacrylamide-polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd. **Reactive & Functional Polymers**, 52: 31-41.

MAGNIN, D., LEFEBRE, J., CHORNET, E. and DUMITRIU, S., 2004. Physicochemical and structural characterization of a polyionic matrix of interest in biotechnology, in the pharmaceutical and biomedical fields. **Carbohydrate Polymers**, 55: 437-453.

MANJU, G. N., ANOOP KRISHNAN, K., VINOD, V. B. and ANIRUDHAN, T. S., 2002. An investigation into the sorption of heavy metal from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron(III) oxide. **Journal of Hazardous Materials**, B91: 221-238.

MCQUARRIE, D. A. and SIMON, J. D., 1997. Physical Chemistry, A Molecular Approach. Edward Brothers Inc., USA.

MISSANA, T., GARCIA-GUTIERREZ, M. and MAFFIOTE, C., 2003. Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 260: 291-301.

MOHAN, M. Y., MURTHY, K. P.S., RAJU, M. K., 2005. Synthesis, characterization and effect of reaction parameters on swelling properties of acrylamide-sodium methacrylate superabsorbent copolymers. **Reactive & Functional Polymers**, 63: 11-26.

MOLYNEUX, P. and VEKAVAKAYANONDHA, S., 1986. The interaction of aromatic compounds with poly(vinylpyrrolidone) in aqueous solution. **Journal of Chemical Society, Faraday Trans**, L82, 291-317.

MORADI, O., MODARRES, H. and NOROOZI, M., 2004. Experimental study of albumin and lysozyme adsorption onto acrylic acid (AA). **Journal of Colloid and Interface Science**, 271: 16-19.

ODIAN, G., 1991. Principles of Polymerization. John Wiley & Sons Inc., US.

OSADA, Y. and KHOKLOV, A. R., 2001. Polymer Gels and Networks. Marcel, Dekker Inc., New York, USA.

ÖZCAN, A. S. and A. ÖZCAN, 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 276: 39-46.

PENICHE, C., M.E. COHEN, B. VÁZQUEZ and J.S. ROMÁN, 1997. Water sorption of flexible networks based on 2-hydroxyethyl methacrylate-triethylenglycol dimethacrylate copolymers. **Polymer**, 38 (24): 5977-5982.

PEPPAS, N.A. and N.M. FRANSON, 1983. The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, 21. 983-997.

PEPPAS, N.A. and A.G. MIKOS, 1986. Preparation methods and structure of hydrogels. **Hydrogels in Medicine and Pharmacy**, Peppas NA (editor), vol:1, Fundamentals, CRC Press, Florida.

RABEK, J.F., 1980. *Experimental Methods in Polymer Chemistry (Physical Principles and Applications)*. Wiley-Interscience Publication, USA.

RATNER, B.D., 1987. Hydrogel surfaces. **Hydrogels in Medicine and Pharmacy**, 1: 85-93.

REIS, R. L. and COHN, D., 2002. *Polymer Based Systems on Tissue Engineering, Replacement and Regeneration*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

RIFI, E.H., F. RASTEGAR and J.P. BRUNETTE, 1995. Uptake of cesium, strontium and europium by a poly(sodium acrylate-acrylic acid) hydrogel. **Talanta**, 42(6): 811-816.

ROORDA, W.E., H.E. BODDÉ, A.G. DE BOER and H.E. JUNGINGER, 1986. Synthetic hydrogels as drug delivery systems. **Pharmaceutisch Weekblad Scientific Edition**, 8: 165-189.

ROSSO, F., BARBARISSI, A., BARBARISSI, M., PETILLO, O., MARGARUCCI, S., CALARCO, A. and PELUSO, G., 2003. New polyelectrolyte hydrogels for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, C 23: 371-376.

RUBINSTEIN, M. and COLBY, R. H., 2004. *Polymer Physics*. Oxford University Press, New York, USA.

RUDIN, A. 1982. *The Elements of Polymer Science and Engineering*. Academic Press, Inc., New York, USA.

SAÇAK, M., 2002. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.

SAFRANY, A., 1999. Synthesis and characterization of superclean thermo-reversible copolymer hydrogels. **Radiation Physics and Chemistry**, 55: 121-126.

- SARAYDIN, D., E. KARADAĞ and O. GÜVEN, 1995. Adsorption of some heavy metal ions in aqueous solutions onto acrylamide-maleic acid hydrogels. **Separation Science & Technology**, 30 (17): 3287-3298.
- SARAYDIN, D. and KARADAĞ, E., 1996a. A comparison of adsorption isotherms of crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone)-basic brown 1 binding system. **Turkish Journal of Chemistry**, 20 (3): 234-243.
- SARAYDIN, D., E. KARADAĞ and O. GÜVEN, 1996b. Adsorption of some basic dyes to acrylamide-maleic acid hydrogels. **Separation Science & Technology**, 31 (3): 423-434.
- SARAYDIN, D. and E. KARADAĞ, 1998. Adsorption of some anionic azo dyes onto crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone) from aqueous solutions. **Revue Roumaine de Chimie**, 43 (2):139-148.
- SARAYDIN, D., KARADAĞ, E., and GÜVEN, O., 2000. Relationship between the swelling process and the releases of water soluble agrochemicals from radiation crosslinked acrylamide/itaconic acid copolymers. **Polymer Bulletin**, 45: 287-294.
- SARAYDIN, D., E. KARADAĞ and O. GÜVEN, 2001a. Use of superswelling acrylamide/maleic acid hydrogels for monovalent cationic dye adsorption. **Journal of Applied Polymer Science**, 79 (10): 1809-1815.
- SARAYDIN, D., IŞIKVER, Y. and ŞAHİNER, N., 2001b. Uranyl ion binding properties of poly(hydroxamic acid) hydrogels. **Polymer Bulletin**, 47: 81-89.
- SARAYDIN, D., E. KARADAĞ, N. ŞAHİNER and O. GÜVEN, 2002. Incorporation of malonic acid into acrylamide hydrogel by radiation technique and its effect on swelling behaviours. **Journal of Materials Science**, 37(15): 3217-3223.

SARAYDIN, D., KARADAĞ, E., İŞIKVER, Y., ŞAHİNER, N. and GÜVEN, O., 2004. The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogels with crosslinkers. **Journal of Macromolecular Science**, Part; A_Pure and Applied Chemistry, A41(4): 421-433.

SCHWARTE, L. M. and PEPPAS, N. A., 1998. Novel poly(ethylene glycol)-grafted, cationic hydrogels: preparation, characterization and diffusive properties. **Polymer**, 39: 6057-6066.

SEYMOUR, R.B., 1971. Introduction to Polymer Chemistry. McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo, JAPAN.

SKOOG, D. A. and LEARY, J. J., 1992. Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, USA.

ŞAHİNER, N., PEKEL, N. and GÜVEN, O., 1998a. Radiation synthesis of *N*-vinyl 2-pyrrolidone/acrylonitrile interpenetrating polymer networks and their use in uranium recovery from aqueous systems. **Radiation Physics and Chemistry**, 52 (1-6): 271-276.

ŞAHİNER, N., D. SARAYDIN, E. KARADAĞ and O. GÜVEN, 1998b. Swelling and dye adsorption properties of radiation induced *N*-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile hydrogels. **Polymer Bulletin**, 41 (3): 371-378.

ŞEN, M. and O. GÜVEN, 1998. Prediction of swelling behaviour of hydrogels containing diprotic acid moieties, **Polymer**, 39 (5): 1165-1172.

ŞOLPAN, D., DURAN, S., SARAYDIN D. and GÜVEN O., 2003. Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels. **Radiation Physics and Chemistry**, 66(2): 117-127.

ŞOLPAN, D. and KÖLGE, Z., 2006. Adsorption of methyl violet in aqueous solution by poly(N-vinylpyrrolidone-co-methacrylic acid) hydrogels. **Radiation Physics and Chemistry**, 75: 120-128.

TANAKA, T., 1981. Gels. **Scientific American**, 224(1): 110-123.

ÜZÜM, Ö.B., KUNDAKCI, S. DURUKAN, H.B., and KARADAĞ, E., 2007a. Swelling and dye sorption studies of AAm/SA hydrogels crosslinked by glutaraldehyde and divinylbenzene. **Journal of Applied Polymer Science**, 105: 2646-2654.

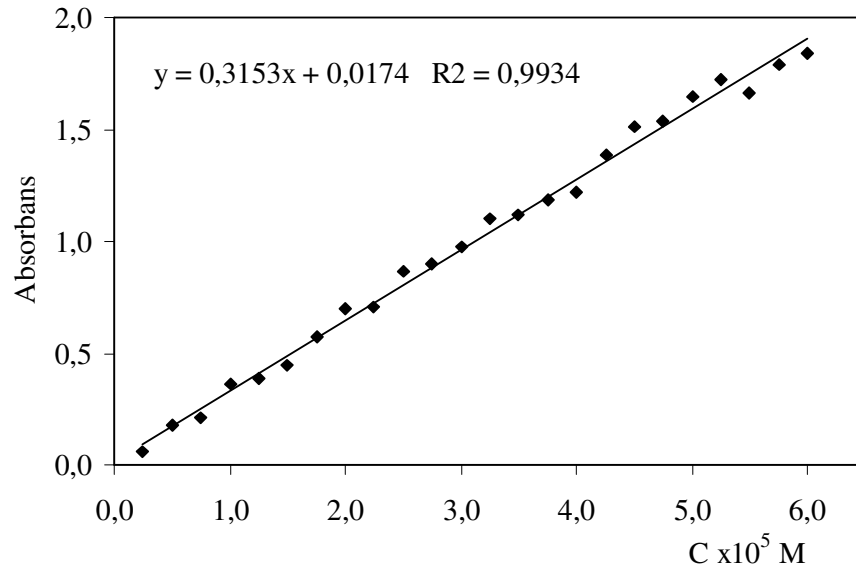
ÜZÜM, Ö.B., KUNDAKCI, S. and KARADAĞ, E., 2007b. Uranyl ion uptake from aqueous solutions by chemically crosslinked polyelectrolyte CAMA hydrogels. **Polymer-Plastics Technology & Engineering**, 46: 775-780.

VALLÉS, E., DURANDO, D., KATIME, I., MENDIZÁBAL, E. and PUIG, J. E., 2000. Equilibrium swelling and mechanical properties of hydrogels of acrylamide and itaconic acid or its esters. **Polymer Bulletin**, 44: 109-114.

WICHTERLE, O. and D. LIM, 1960. Hydrophilic gels for biological use. **Nature**, 185: 117-118.

YAO, K.J. and W.J. ZHOU, 1994. Synthesis and water absorbency of the copolymer of acrylamide with anionic monomers. **Journal of Applied Polymer Science**, 53: 1533-1538.

ZHANG, A., T. ASAKURA and G. UCHIYAMA, 2003. The adsorption mechanism of uranium(VI) from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group. **Reactive & Functional Polymers**, 57: 67-76.

EKLER

Ek 1. ST çözeltilisinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma doğrusu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Tayfun KIRIŞTI

Doğum Yeri ve Tarihi: 12.03.1983/ Kastamonu

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü; 2002-2006

Yabancı Dil: İngilizce

Bilgisayar Bilgisi: Windows 98, 2000, XP, MS Office 97, 2000, XP, 2003,

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Ulusal Bildiriler:

1) TMPTA ve BDMA ile Çapraz Bağlanmış Akrilamid/N-Vinilimidazol Kopolimerlerinde Su Soğurum Özelliklerinin Araştırılması.

H. Berna DURUKAN, Ömer Barış ÜZÜM, Semiha KUNDAKCI, **Tayfun KIRIŞTI**, Erdener KARADAĞ

I. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, ODTÜ, Ankara, 2006

2) Metakrilik Asit Sodyum Tuzu İçeren Akrilamid Esaslı Hidrojellerde Şişme Karakterizasyonu.

Erdener KARADAĞ, **Tayfun KIRIŞTI**

II. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, 2008

3) TMPTA ile Çapraz Bağlı Akrilamid/Sodyum Metakrilat Hidrojellerinde Şişme Karakterizasyonu.

Erdener KARADAĞ, **Tayfun KIRIŞTI**, Semiha KUNDAKCI, Ömer Barış ÜZÜM

XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Doğu Akdeniz Üniversitesi, Mağusa-KKTC, 2008

(Sunulmak üzere kongre sekreterliğine gönderilmiştir.)

İŞ DENEYİMLERİ:

Görev: Aydın Sınav Dershanesi

2006-2007 Öğretim yılı

İLETİŞİM

E-posta Adresi: tayfunkiristi2003@hotmail.com