

1. GİRİŞ

Günümüzde, polimerler insan yaşamının hemen her aşamasında sıkça kullanılmaktadır. Önceleri gündelik eşya yapımı ve endüstride temel uygulamalarda kullanılan polimerik ürünler, bugün uzay endüstrisinin ve çok sayıda biyo teknolojik uygulama alanının vazgeçilmez 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. Her geçen gün ile de, gerek üniversitelerde, gerekse de endüstride araştırmacıların yoğun ilgileri ile karşı karşıya kalmaktadır.

Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek molekül kütleli bileşiklerdir (Akovalı, 1984). Polimeri oluşturan monomerlerin aynı türden olması ile “Homopolimer” oluşurken, birden fazla farklı monomerin oluşturduğu polimerler, “Kopolimer” olarak adlandırılmaktadır (Sorenson et al., 2001; Saçak, 2003; Rubinstein and Colby 2004).

Kopolimer ya da homopolimerler oluşturulurken, doğrusal ya da dallanmış zincirler yanında, seçilen tekniğe uygun olarak çapraz bağlı kopolimerik ya da homopolimerik yapılarda elde edilebilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu olarak, ağ yapıda buldukları ve güçlü kovalent bağlar ile birbirlerine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler (Flory, 1953; Peppas and Mikos, 1986; Osada and Khokhlov, 2001; Karadağ et al., 2005a; Orakdöğen and Okay, 2006; Karadağ et al., 2006).

Uygun seçilmiş çözücüler içerisinde bir süre bekletilen çapraz bağlı polimerler şişmeye başlarlar. Bu durumda, şişmiş halde bulunan çapraz bağlı polimerlere “jel” adı verilmektedir. Genel anlamda, bünyesine çözücü olarak şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı homopolimer ya da kopolimerlere “kserojel” denmektedir. İçerisine kütlelerinin % 20’sinden daha fazla su alabilen çapraz bağlı polimerik yapılara da “Hidrojel” adı verilmektedir (Rabek, 1980; Huglin and Zakaria, 1986; Karadağ et al., 2005b).

Günümüzde hidrojeller pek çok alanda (biyotıp, biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik, gıda endüstrisi ve tarımsal savaşım alanlarında) başarı ile kullanılmaktadır. Hidrojellerin, biyotıp alanında, denetimli salınım sisteminde, ilaç taşıyıcı sistemlerin hazırlanmasında, yapay organ yapımında, bazı fizyolojik vücut sıvılarının taşınmasında ve bazı istenmeyen türlerin çeşitli ortamlardan uzaklaştırılmasında, bazı atıklardan suyun uzaklaştırılmasında ve tarımsal alanda gübrelerin ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımlarının sağlanmasında kullanıldığı bilinmektedir. (Kost and Langer, 1987; Gupta et al., 2002; Reis and Cohn, 2002; Bajpai and Singh, 2006)

Yapay hidrojeller içerisinde en geniş kullanım alanı bulunanlar, 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), poli(vinil pirrolidon) (PVP), poli(N-izopropil akrilamid) (PNIPAM) poliakrilik asit ve türevleri, poliakrilamid (PAAm) ve türevleri olmuştur. Poliakrilamid fizyolojik vücut sıvıları ve vücut dokuları ile uyumluluk göstermesi ve yüksek oranda su tutucu olması nedeni ile üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bir polimer olmuştur (Campbell, 1994; Yao and Zhou, 1994; Ende and Peppas, 1996; Ende and Peppas, 1997; Ekici et al., 2003; El-Hag Ali et al., 2003; İnam et al., 2003; Şolpan et al., 2003; Elliot et al., 2004; Francis et al., 2004; Kim et al., 2004; Saraydın et al., 2004; Devine and Higginbotham 2005; Greever et al., 2006; Karadağ et al., 2005a; Karadağ et al., 2006).

Hidrojellerin çapraz bağ yoğunluklarını artırmak ve çapraz bağ oluşumunu hızlandırmak için çapraz bağlayıcı denilen ve üzerlerinde hidroksil grupları içeren organik bileşikler ile polimerleştirildiklerinde, şişme özelliklerinin ve su tutma yeteneklerinin artırıldığı bazı çalışmalarda belirtilmiştir. Bu amaçla kullanılan birçok çapraz bağlayıcı madde vardır (Peppas and Mikos, 1986; Güven et al., 1999; Hennik and Van Nostrum, 2002; Li et al., 2002).

Hidrojellerin eldesinde birçok teknik kullanılmaktadır. Monomerlerden çıkılarak hidrojeller elde edilebildiği gibi, polimerlerden çıkarak hidrojellerin eldesi de mümkündür. Monomerlerinden saf olarak veya çapraz bağlayıcı maddelerle birlikte kimyasal yolla ve iyonlaştırıcı radyasyon (UV-ışınları, γ -ışınları, X-ışınları) kullanılarak kütle, çözelti, süspansiyon, emülsiyon, gaz fazı ve plazma

polimerizasyonu ile çapraz bağı polimerlerin eldesi mümkündür (Şahiner et al., 1998a; Şahiner et al., 1998b; Güven et al., 1999; Saraydın et al., 2004).

Bu çalışmada çapraz bağı akrilamid kopolimerlerinin su tutma ve soğurum yeteneğini arttırabilmek amacıyla, yardımcı monomer olarak bol miktarda hidrofilik gruplar içeren itakonik asidin (İA) varlığında, trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) çapraz bağlayıcı kullanılarak, “yeni” kimyasal çapraz bağı, kopolimerleri sentezlenmiştir.

Poli(etilen glikol) (PEG) içeren hidrojellerin denetimli salınım sistemlerinde yaygın kullanıldığı bilindiğinden poli(akrilamid/itakonik asit) hidrojellerinin, potansiyel bir taşıyıcı sistem olarak kullanılabilme olasılıklarından dolayı PEG eklenmesi ile yeni bir biyomateryal oluşturulması amaçlanmıştır.

Bu nedenle, kimyasal çapraz bağı hidrojellerin su tutma ve soğurum özelliklerinin yanında potansiyel ilaç taşıyıcı sistem özellikleri taşıyabilmeleri için ortama PEG (Mn=1500) eklenerek ayrı kimyasal özelliklere sahip hidrojel sistemler oluşturulmuştur.

Bu çalışmada hazırlanan sistemlerin yapısal karakterizasyonlarını yapabilmek için değişik içerikli polimerlerin FT-IR spektrumları alınarak yapısal analizleri yapılmaya çalışılmıştır. Yine çalışmada elde edilen çapraz bağı 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 “kirletici” olarak bulunabilecek “Basic Blue 12 (Nil Mavisi)” gibi bir boyar maddeyi sulu nil mavisi çözeltilerinden ve yine sulu ortamlarda kirletici olarak bulunabilecek “uranil iyonlarını”, sulu uranyum asetat çözeltilerinden soğurma özellikleri incelenmiş, çözelti derişimlerinin ve yardımcı monomerin kütleindeki değışimin soğurumu nasıl etkilediğı araştırılmaya çalışılmıştır.

2. POLİMERLEŞME, ÇAPRAZ BAĞLANMA ve HİDROJELLER

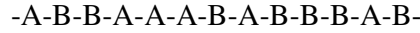
2.1. Genel Kavramlar

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

Bir polimerleşme işleminde aynı tür monomer kullanıldığında polimer zincirinde aynı 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:

(a) **Rasgele kopolimer:** A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belirli bir düzen yoktur. Stiren ve metil metakrilat arasındaki serbest radikal polimerleşmesi ile bir rastgele kopolimer elde edilir.



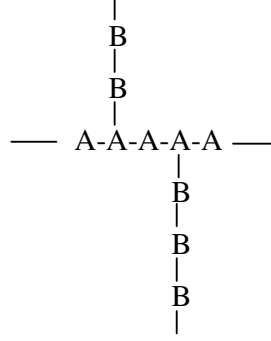
(b) **Ardışık kopolimer:** A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Stiren ve maleik anhidrit'in kopolimerleşmesi ile ardışık bir kopolimer elde edilir.



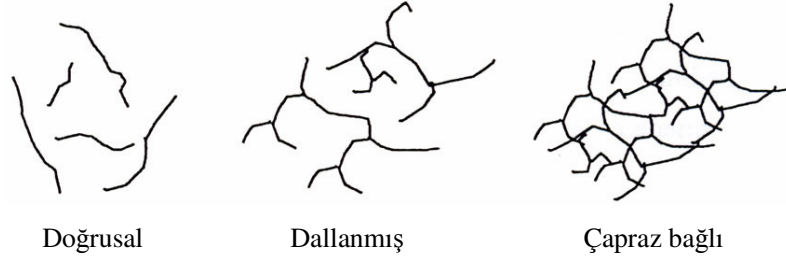
(c) **Blok kopolimer:** Kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur. Stiren ve izopren monomerleri, uygun koşullarda blok kopolimeri verirler.



(d) **Aşı kopolimer:** Kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. Aşı kopolimerlerine örnek olarak metil metakrilat ile aşılınmış 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 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri.

(a) **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.

(b) **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.

(c) **Çapraz bağı 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 bağı 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 bağı kopolimerik ya da homopolimerik yapılar da elde edilmektedir. Çapraz bağı 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’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.

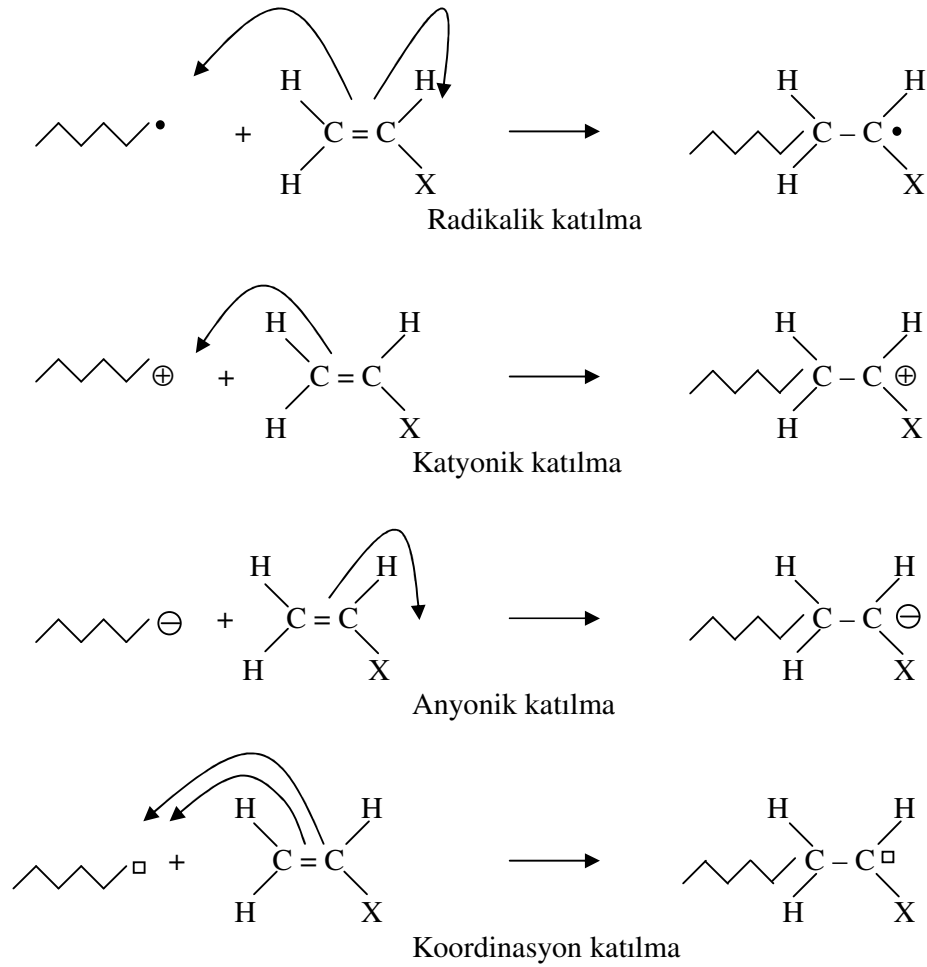
2.2.2. Zincir (katılma) polimerleşmesi

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.

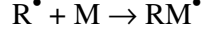
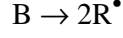
Zincir polimerleşmesine yönelik ilk bilgiler 1920’lerde Staudinger tarafından verilmiş, 1937’de Flory radikalik polimerleşmenin küçük moleküllerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediğini ileri sürmüştür.

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 3’deki gibi gösterilebilir (Campbell, 1994; Osada and Khokhlov, 2001; Saçak, 2002; Rubinstein and Colby, 2004).



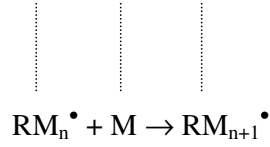
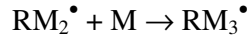
Şekil 3. Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları.
 \rightarrow ; elektron yoğunluğunun yönü \bullet ; çiftlenmemiş elektronu
 \square ; bir çift elektron için boşluğu göstermektedir.

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 yükseltgenen metal iyonları) kullanılmaktadır. Başlama basamağı tepkimeleri;

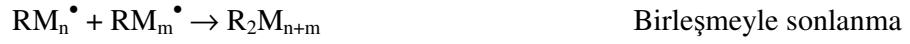


biçiminde gösterilebilir. B; başlatıcıyı, R^\bullet ; radikali, M; monomeri ve RM^\bullet ; monomer radikalini göstermektedir.

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;

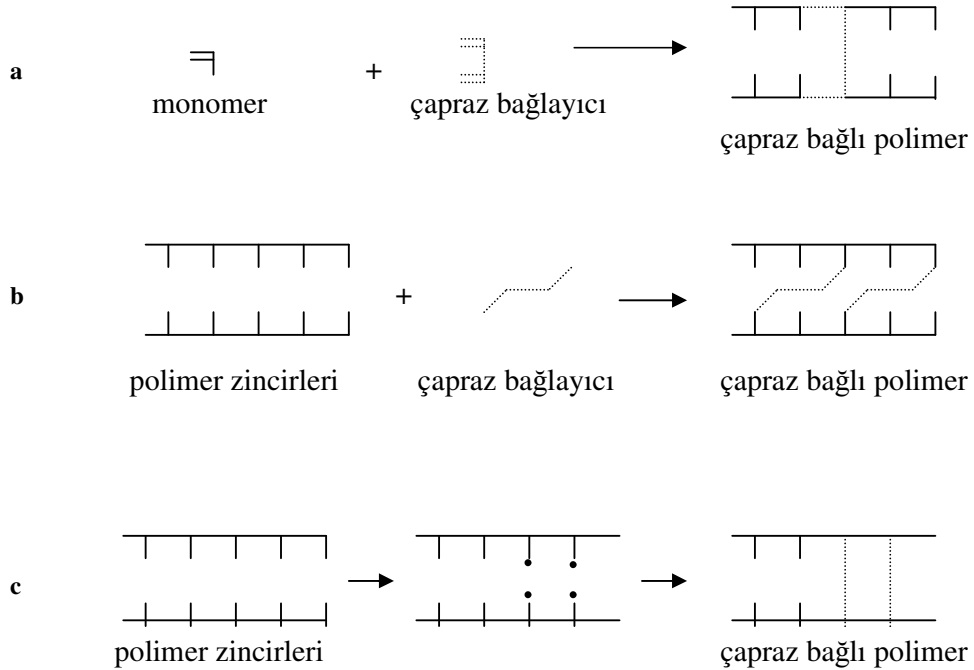


Zincir polimerleşmesi serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyon ve katyon) ve koordinasyon kompleks yapıcı maddeler üzerinden de yürüebilir. Bir monomerin hangi iyonik mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, vinil monomerindeki yan gruba bağlıdır. Yan grup, elektron çekici ise polimerleşme 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 4. 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 4.a) oluşmuş polimer zincirlerinin çapraz bağlayıcı ile kovalent bağlarla bağlanması şeklinde de (Şekil 4.b) olabilmektedir. Çapraz bağlayıcı maddeler, çapraz bağ dönüşümünü hızlandırıcı ve arttırıcı etki yaparlar. Şekil 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 yayınımdır.

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.

Kimyasal ve fiziksel jellerde çapraz bağ oluşumu ve sınıflandırılması Çizelge 1’de özetlenmektedir. (Osada, 2001)

Çizelge 1. Polimerik jellerin çapraz bağlanma yöntemi ile mekanizması.

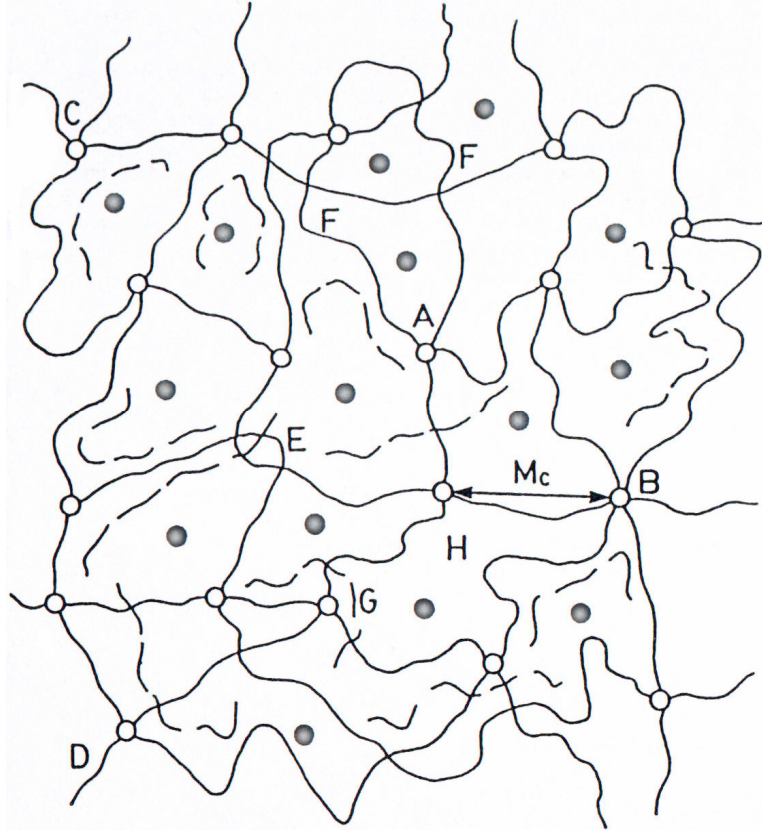
Çapraz bağlanma mekanizması		
Polimer jeller	Kimyasal jeller	Polimerleşme sırasında Kondenzasyon polimerizasyonu Serbest radikal polimerizasyonu Termal polimerizasyon Fotopolimerizasyon Radyasyon polimerizasyonu
		Polimerleşme sonrasında Kimyasal çapraz bağlanma Fotoçapraz bağlanma Radyasyonla çapraz 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, su sever olmaları nedeniyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılırlar. Üç boyutta çapraz bağlanmalarla oluşan ağ yapıda bağlar kovalent ya da iyoniktir. Bir hidrojinin çapraz bağlı yapısı Şekil 5’te verilmiştir.

Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak nötral hidrojeller, iyonik hidrojeller, 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

su sever grupların bulunması gerekir. Bu gruplardan dolayı bağlı duruma geçen su nedeniyle çapraz bağlı polimer hacim ve kütle artışıyla şişmeye başlar. Çapraz bağlı polimerdeki su sever grupların fazla sayıda olması daha fazla şişmeye sebep olur.



Şekil 5.Çapraz bağlı hidrojel yapı. 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. Mc; İki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütesidir. H; difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk. •; Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzyon yapan çözücü.

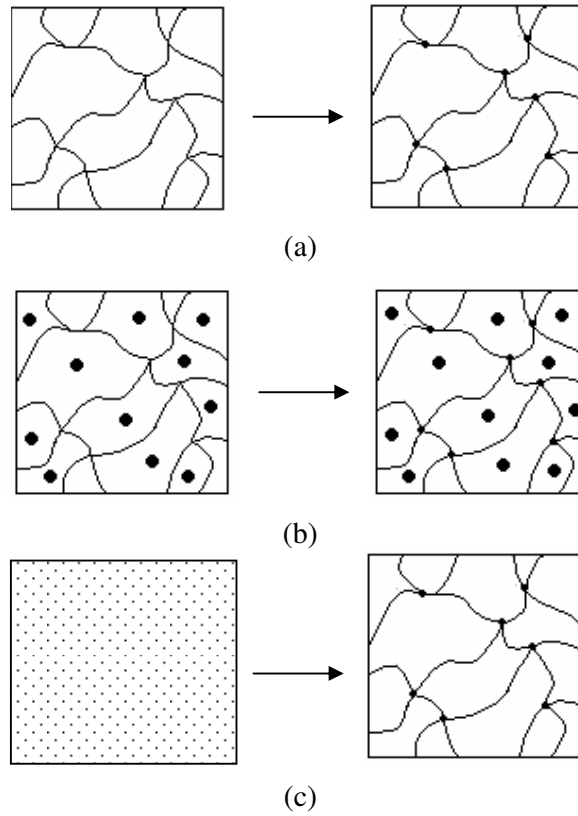
2.4.1. Hidrojel sentezi

Şişmiş ve hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerlerin sentezinde aşağıdaki teknikler izlenebilir (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 6 düzenlenmiştir.



Şekil 6. 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’de sunulmuştur. Bu tür monomerler içerisinde en çok 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) kullanılmaktadır.

Çizelge 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	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$
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

(Gombotz and Hoffmann, 1986; Hennink and Van Nostrum, 2002; Karadağ et al., 2002a; Karadağ and Saraydın, 2002b, Karadağ and Saraydın, 2002c; 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 kütleli 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; 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.

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 kırık, 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 atıkların denetlenmesi, telekomünikasyonda korozyonun önlenmesi gibi alanlarda adsorban olarak kullanılırlar.

2.5.1. Hidrojel sentezinde PEG kullanımı

Poli(etilen glikol) (PEG), suda çözünen bir polimer olduğu için ve yüksek orandaki biyoyumluluğu ve toksik olmayan karakterinden ötürü polimerlerin biyoteknolojideki uygulamalarında, özellikle denetimli ilaç salınımında pek çok uygulama alanı bulmuştur. PEG yalnız olarak kullanılmaktan çok, kopolimerleri halinde yaygın olarak kullanılmıştır. Üzerindeki eterik oksijen gruplarından dolayı bir biyomalzeme olarak, üstün yapışma özelliği gösterdiği için iyi bir ilaç taşıyıcı sistem hidrojelidir (Young et al., 2005; Krusic et al., 2004; Hao et al., 2001; Serra et al., 2006; Jeong et al., 2000; Peppas, 2004; Metters et al., 2000; Qui and Park, 2001; Ryou et al., 2006; Hoffman, 2002 Gürsoy et al., 1989; Krsko and libera, 2005). Diğer yandan PEG'in bazı polimerleşme tepkimelerinde çapraz bağlayıcı

olarak kullanıldığı da bilinmektedir (Aji et al., 2004; Yıldız et al., 2000; Kaşgöz et al., 2005; Erdodi and Kennedy; 2006).

2.5.2. 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.

2.5.3. 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; Kara et al., 2004).

2.5.4. 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 fermantasyon)
- iii.* kimyasal arıtma (çöktürme, nötralleştirme, 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 nötralleştirme
- ❖ 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 (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} 'dir. 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 sıcaklık artışıyla 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 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 çözücü adsorpsiyonunda elde edilen izotermilerin açıklanmasında eksiklikler görülmektedir.

Çözücüden adsorpsiyon çalışmaları günümüzde çok yaygındır. Adsorpsiyonun özellikle pek çok endüstriyel işlemde 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; Kilislioglu, 2003; Missana et al., 2003; Zhang et al., 2003).

Çözücü 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).

3.4. Giles adsorpsiyon izotermi

Giles ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çözeltilerden 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.

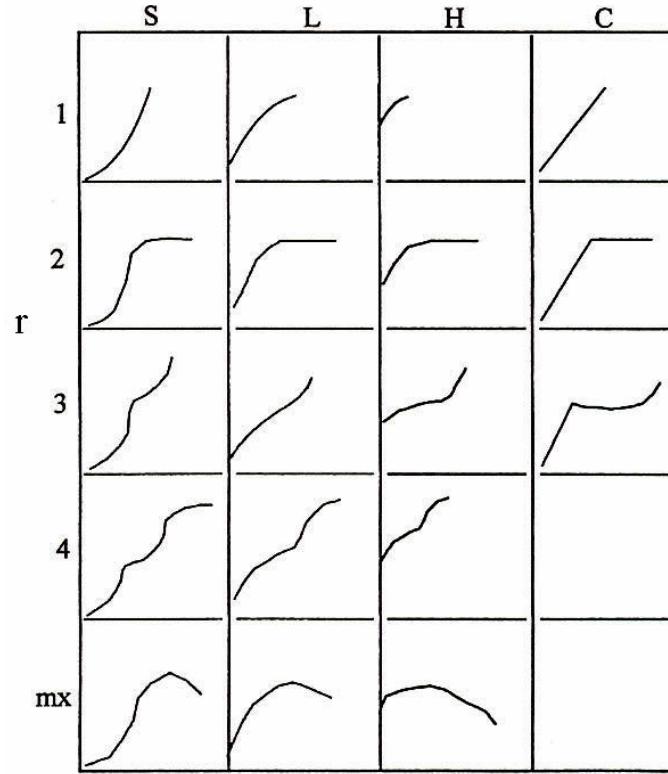
C ve C_s kullanılarak çözünenin adsorplayıcıdaki denge derişimi, C_b bulunabilir. Bu değerden yararlanılarak bağlanma oranı, r bulunur.

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

Eşitlikte kullanılan P ; bir litre çözeltildeki 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 çözeltildeki 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 ayrılır bunlar da kendi aralarında alt gruplara bölünmüştür. Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi Şekil 7'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 7. Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi.

3.5. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları

Çözeltilerden 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 ; çözeltilerin başlangıç derişimi, C_s ; çözeltilerin denge derişimi, V ; çözelti hacmi ve m ; hidrojelin kütlesidir. Bu şekilde hesaplanan, q değerlerinin çözeltilerin 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).

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

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'de verilmiştir.

Çizelge 3. Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri.

Ara yüzey	Ara yüzeyde oluşan olaylar
Katı-gaz	Gaz adsorpsiyonu, süblimleşme, sürtünme, katıların bozunması, katılarla 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	Buharlaşma, 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

Polimer yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntem infrared (IR) spektroskopisidir. 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 jelle 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.

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

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. Denge de su içeriği

Çözücüyle dengede bulunan hidrojeller için dengede sıvı içeriği (DSI);

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

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikte m_d ; dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesini, m_0 ; kuru polimerin kütlesini 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_{den}) 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., 1996; 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).

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

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 kütlelerinin %60'lık kesiminin ($F < 0,60$) jele girmesi için geçen zaman aralığında $\ln F - \ln t$ grafiğinde elde edilecek doğrunun eğiminden bulunabilmektedir. Bulunan bu değerler aynı zamanda difüzyon katsayısının hesaplanmasında da kullanılır.

Çözücünün difüzyon hızı ve hidrojel çözücü sisteminin durulma hızı hidrojelde 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).

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

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

5. DENEYSEL TEKNİK

5.1. Deneylerin Yapıldığı Yer ve Tarih

Bu çalışma Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma laboratuvarında, Haziran 2005-Haziran 2006 tarihleri arasında yapılmıştır.

5.2. Kullanılan Maddeler

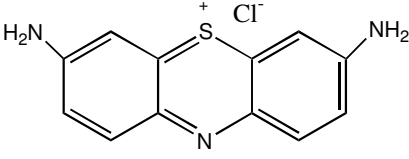
Bu çalışmada, çapraz bağlı kopolimerlerin üretiminde monomer olarak akrilamid (Merck, Schuchardt, Almanya), yardımcı monomer olarak itakonik asit (İA) (Aldrich, Steinheim, Almanya), 1500 ortalama mol kütleyle sahip poli(etilen glikol) (PEG) (Aldrich, Steinheim, Almanya), çapraz bağlayıcı olarak trimetilolpropan triakrilat (Merck, Schuchardt, Almanya), başlatıcı olarak amonyum persülfat (Merck, Darmstadt, Almanya) ve hızlandırıcı olarak *N,N,N',N'*-tetrametil etilendiamin (Merck, Schuchardt, Almanya) kullanılmıştır. Kullanılan bu kimyasalların formülleri ve kısa gösterimleri Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 4. Hidrojellerin üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları.

Madde	Formül	Gösterim
Akrilamid (propen amid)	$H_2C=CHCONH_2$	AAm
İtakonik asit	$CH_2=C(COOH)CH_2COOH$	İA
Poli(etilen glikol)	$H-[O-CH_2-CH_2]_n-OH$	PEG
Amonyum persülfat	$(NH_4)_2S_2O_8$	APS
<i>N,N,N',N'</i> - Tetrametiletilediamin	$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$	TEMED
Trimetilolpropan triakrilat	$(H_2C=CHCOOCH_2)_3CC_2H_5$	TMPTA

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan katyonik boyarmadde, Basic Blue 12 (BB 12) (Nil mavisi), (Merck, Darmstadt, Almanya), Uranil Asetat (UA), (Merck, Darmstadt, Almanya) ve uranil iyonlarının spektrofotometrik olarak izlenmesinde kompleks yapıcı olarak kullanılan sodyum salisilat ise (Merck, Darmstadt, Almanya) firmasından sağlanmıştır.

Çizelge 5. Katyonik boyarmadde BB 12'nin kimyasal formülü ve bazı özellikleri.

İsim	Kimyasal Formül	λ_{mak} (nm)	Renk İndeks No
Basic Blue 12 BB 12 (Nil Mavisi)		598	52000

5.3. Polimerik Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan çapraz bağlı AAm/İA ve AAm/İA/PEG kopolimerleri serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile çözelti ortamında hazırlanmışlardır. Kopolimerlerin hazırlanmasında çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı olan TMPTA kullanılmıştır. AAm/İA kopolimerlerini hazırlamak için, 1,0g AAm monomerinin 1,0 mL sudaki çözeltisine 00, 20, 40, 60 mg İA yardımcı monomeri eklenmiştir. Elde edilen bu monomer karışımına, sırasıyla %1'lik çapraz bağlayıcı TMPTA çözeltisinden 0,25 mL, 5 g/100 mL'lik başlatıcı (APS) çözeltisinden 0,2 mL ve %1'lik hızlandırıcı (TEMED) çözeltisinden 0,25 mL eklenmiştir. AAm/iA/PEG kopolimerlerini hazırlamak üzere 1,0 g / 14,07 mmol AAm monomerinin 1,0 mL sudaki çözeltisine 00, 20, 40, 60 mg İA yardımcı monomeri, 0,50 g PEG eklenerek aynı yöntem kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler yaklaşık 3 mm çapındaki plastik pipetlere doldurularak oda sıcaklığında jelleşmeye bırakılmıştır. Oluşan hidrojeliler plastik pipetlerden çıkartılarak 3-4 mm uzunluğunda kesilip önce açık havada sonrada vakumda kurutularak saklanmıştır.

5.4. Polimerik Örneklerin Karakterizasyonu

Hazırlanan AAm/İA çapraz bağlı kopolimerleri ile AAm/İA/PEG polimerik sistemleri 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 kullanılarak hazırlanmış tabletlerinin VARIAN FTS 7000 T-IR Spektrofotometresi kullanılarak IR spektrumları alınmıştır.

5.4.2. Şişme karakterizasyonu

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

Kuru halde bulunan AAm/İA 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.

5.5. 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 BB 12 gibi bir katyonik boyarmaddenin sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Radyoaktif element iyonlarının oluşturabileceği kirliliğin araştırılması için de UA tuzlarının 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/İA hidrojellerinin ve AAm/İA/PEG hidrojellerinin ve BB 12 boyar maddesini soğurabileceği görülmüş ve yüzeye soğurum çalışmalarında kullanılmıştır. Boyarmadde soğurumunu nicel olarak açıklayabilmek için $0,3 \times 10^{-5}$ – $4,5 \times 10^{-5}$ M arasında değişen derişimlerde BB 12 çözeltileri ile 40 mg İA içeren çapraz bağlı AAm/İA ve AAm/İA/PEG kopolimerik örnekler dengeye gelene kadar 25°C 'da etkileştirilmişlerdir.

Ayrıca İA içeriğinin değişimiyle soğurumun nasıl değiştiğini araştırmak için $3,0 \times 10^{-5}$ M sabit derişimde boyarmadde çözeltileri ile 20, 40, 60 mg İA ve İA/PEG içeren çapraz bağlı polimerik örneklerin etkileşmeleri sağlanmıştır. Dengeye gelen hidrojeller dekantasyonla çözeltiden ayrılmış ve çözeltilerin absorbansları SHIMADZU UV-1601 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak uygun dalga boyunda ölçülmüştür. Daha önce hazırlanan, EK-1'de sunulan çalışma eğrileri yardımıyla ölçülen absorbans değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır.

5.5.2. Uranil iyonu soğurumu

Uranil iyonu soğurumunu nicel olarak açıklayabilmek için uranil asetatın $1,2 \times 10^{-3} - 10 \times 10^{-3}$ M arasında değişen derişimlerde sulu çözeltileri ile 40 mg İA içeren çapraz bağlı AAm/İA ve AAm/İA/PEG kopolimerik örnekler 25°C 'da dengeye gelene dek etkileştirilmiştir.

Ayrıca İA içeriğinin değişimiyle soğurumun nasıl değiştiğini araştırabilmek için 10×10^{-3} M sabit derişimde uranil asetat çözeltileri ile 20, 40, 60 mg İA ve İA/PEG içeren çapraz bağlı polimerik örneklerin etkileşmeleri sağlanmıştır. Dengeye gelen hidrojeller, dekantasyonla çözeltiden ayrılmıştır. Çözeltilere, uranil iyonlarının spektrofotometrik olarak izlenmesinde kompleks yapıcı olarak sodyum salisilat eklenerek renkli çözeltiler elde edilmiştir. Bu renkli kompleks içeren çözeltilerin absorbsanları SHIMADZU UV-1601 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak, 414 nm dalga boyunda ölçülmüştür (Kantoğlu et al., 1999; Genç et al., 2003;). Daha önce hazırlanan ve EK-2'de sunulan çalışma eğrisi yardımıyla ölçülen absorbsan değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

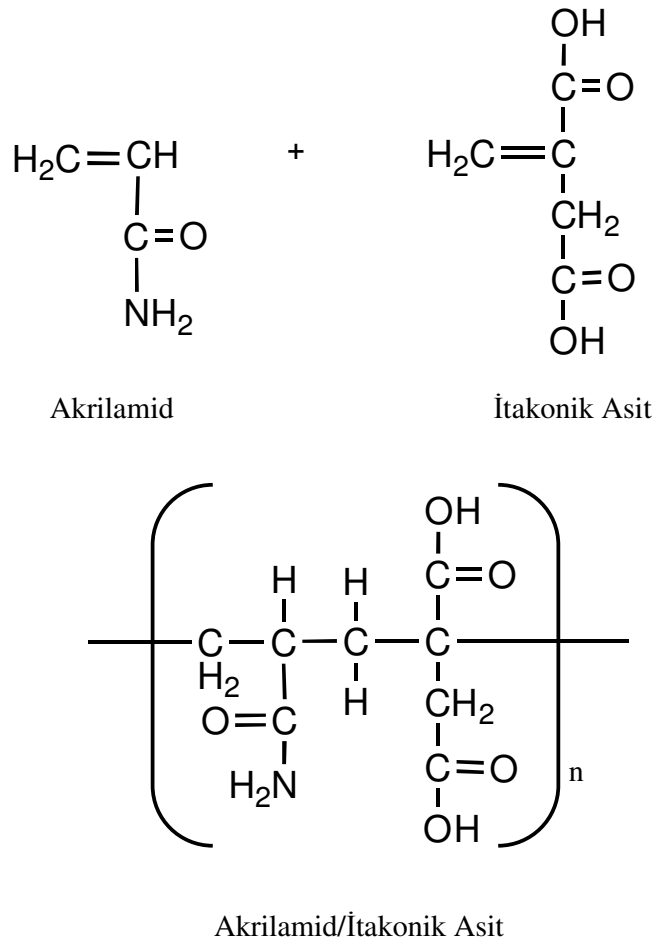
6.1 Giriş

Polimer hazırlanmasında temel amaç, değişik teknolojik özellikleri bir arada toplayabilmektir. Bu çalışmada; poli(etilen glikol)'ün bilinen ve istenilen özelliklerinden yararlanmak amacı ile akrilamid monomeri ve iyi su tutucu olduğu bilinen İA yardımcı monomeri kullanılarak AAm/İA hidrojelleri ile AAm/İA/PEG hidrojelleri hazırlanmıştır. Poli(etilen glikol)'ün yapıya eklenmesi ise oluşturulan sisteminin suda ve sulu ortamlarda şişme özellikleri ile yüzeye soğurum özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Monomerler, TMPTA çapraz bağlayıcı kullanılarak çözeltide radikal katılma tepkimesi ile polimerleştirilmiştir. Hazırlanan polimerik örneklerin yapısal analizleri için IR spektroskopisinden yararlanılmıştır. Polimerik örneklere uygulanan 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 boyarmadde ve ağır metal iyonlarının oluşturabileceği kirliliğinin giderilmesindeki kullanılabilirliği araştırılmak istenmiştir. Bu amaçla, çalışmanın son bölümünde AAm/İA hidrojelleri ile AAm/İA/PEG hidrojellerinin, kirleticiler olarak nitelendirmek amacı ile seçilen bazı model türleri, laboratuvar ortamında hazırlanan sulu çözeltilerinden soğurup soğuramayacakları spektrofotometrik yöntemle izlenmeye çalışılmıştır.

6.2. Polimer Örneklerinin Hazırlanması

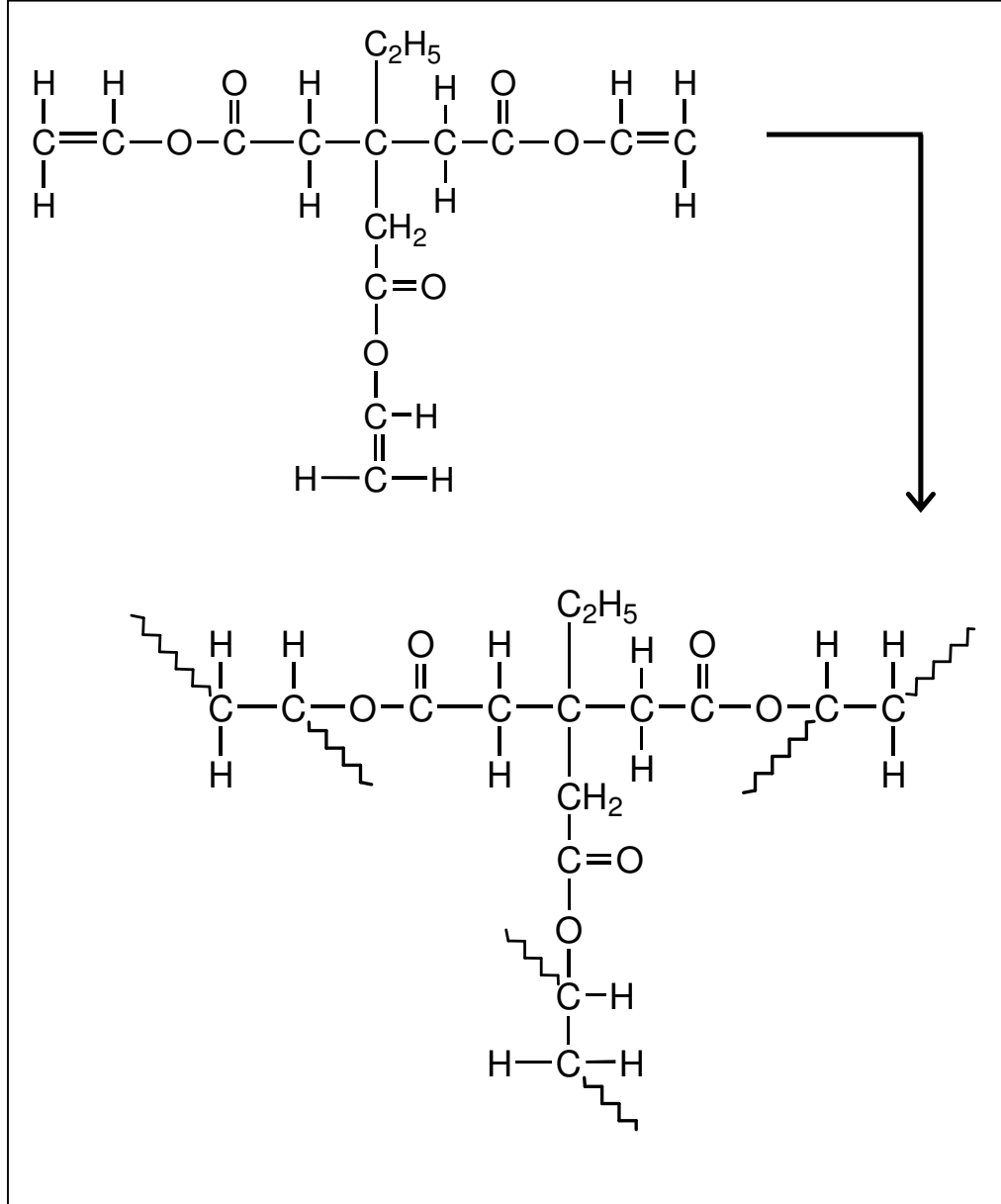
Polimer örneklerinin sentezinin ilk aşamasında, hidrofilik bir monomer olan İA ile AAm'in çapraz bağlı kopolimerleri üretilmiştir.

AAM/İA hidrojelleri kimyasal çapraz bağlayıcı olarak, TMPTA ile çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile sentezlenmiştir. Akrilamid monomerinin sudaki çözeltisine, farklı özelliklerde hidrojeller elde edebilmek amacıyla değişen miktarlarda İA yardımcı monomeri eklenmiş, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve hızlandırıcı yardımıyla çapraz bağlı kopolimerlerin üretimleri gerçekleştirilmiştir. AAm ile İA arasındaki olası bağlanma mekanizması Şekil 8’de sunulmuştur.



Şekil 8. AAm ve İA'nın kimyasal yapıları ve AAm/İA kopolimerinde olası bağlanma mekanizması.

Üretim sırasında çapraz bağlanmayı sağlamak üzere TMPTA kullanılmıştır. Kullanılan bu çapraz bağlayıcının kimyasal yapısı ve olası çapraz bağlanması Şekil 9'da sunulmuştur.

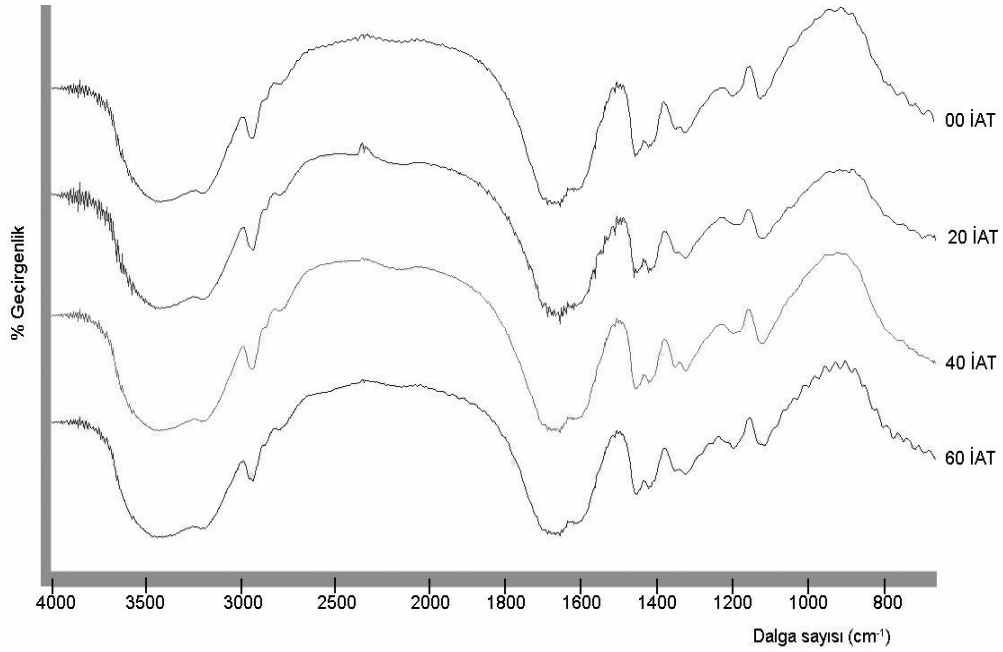


Şekil 9. TMPTA'nın kimyasal yapısı ve olası bağlanma noktaları.

6.3 Spektroskopik karakterizasyon

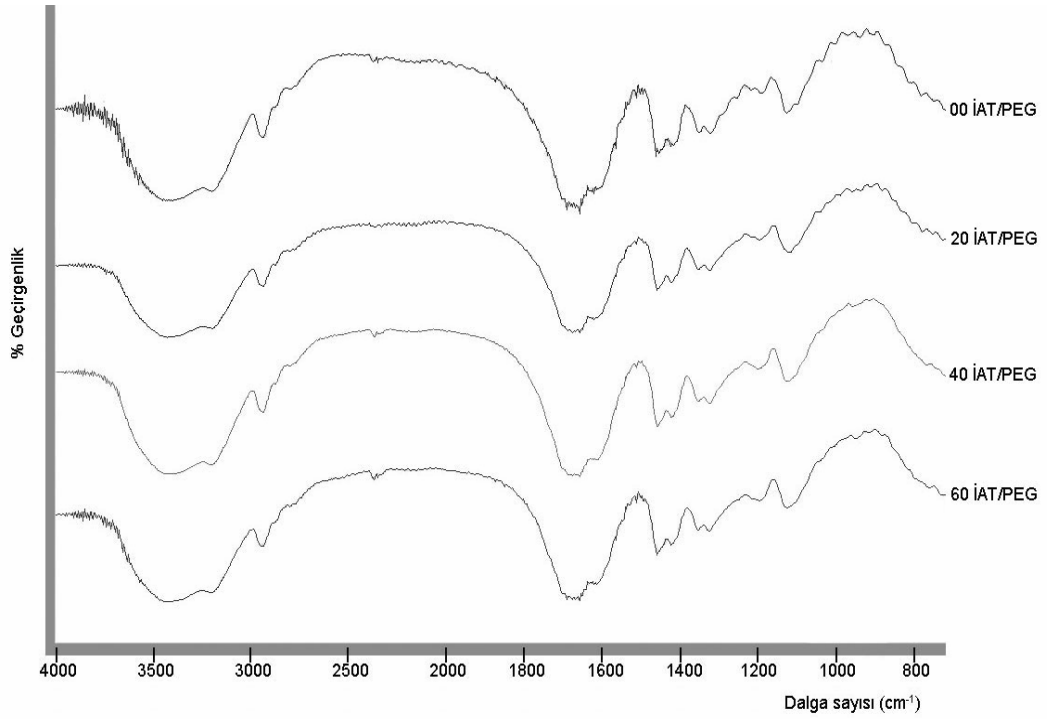
Hazırlanan polimerik örneklerin kimyasal yapısını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla artan İA içeriği ile meydana gelen değişiklikleri yorumlayabilmek için 00, 20, 40, ve 60 mg İA içeren TMPTA ile çapraz bağlanmış polimerik örneklerin spektrumları alınmıştır. 800-4000 cm^{-1} dalga sayısı arasındaki spektrumlar Şekil 10-Şekil 11’de verilmiştir.

Örnek hazırlamanın zorluğu ve çapraz bağlı polimerik yapıdaki İA içeriğinin çok farklı olmamasından dolayı belirgin farklar izlenmemesine karşın yine de karakteristik yapı tanımlaması yapılabilecek bazı bilgilere de ulaşılabilmektedir. Şekil 11’de değişik içeriklerde İA içeren AAm/İA çapraz bağlı kopolimerlerinin FT-IR spektrumları görülmektedir



Şekil 10. AAm/İA içeren polimerik örneklerin FT-IR spektrumları.

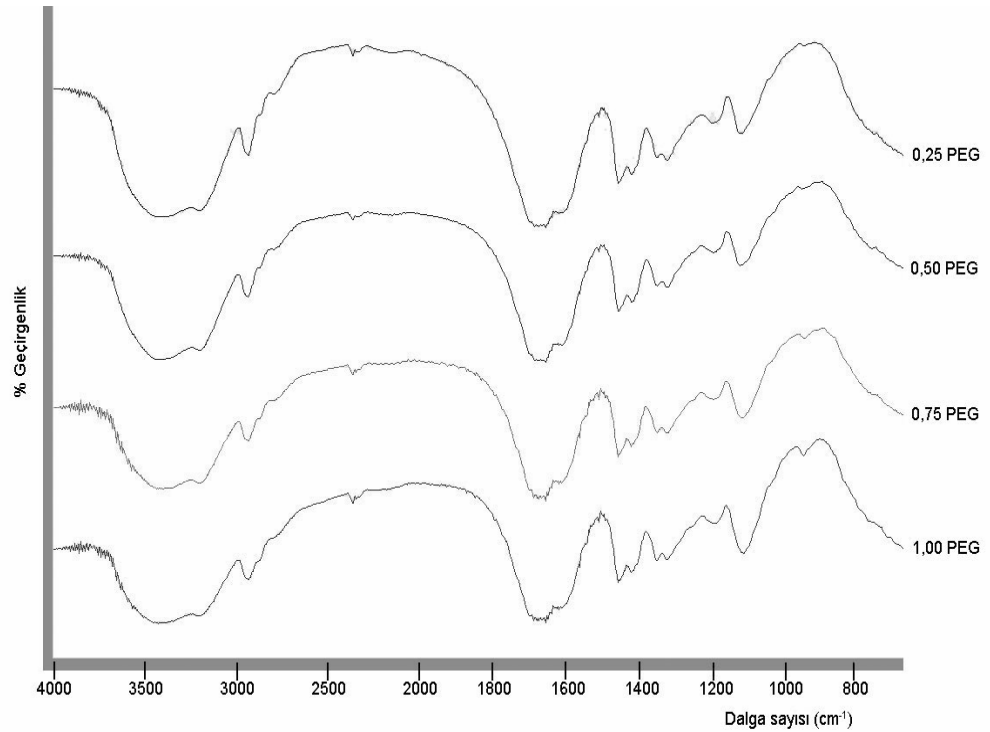
Spektrumda, dalga sayısının 1100 cm^{-1} civarı olan bölgedeki bandların, İA içerinin artışıyla paralellik göstermesi karboksilik asitlere ait C=O gerilimlerinin artışına karşılık gelmektedir. C=O gerilimlerinin artışı, hazırlanan kopolimerik yapıya C=O içeren İA'nın daha fazla girdiğinin önemli bir kanıtıdır. 1665 cm^{-1} 'deki band AAm apraz bağlı polimerindeki karakteristik karbonil bağ (-C=O) gerilme titreşimini karakterize eder (Rabek, 1980, Skoog and Leary, 1992). Yapıdaki C-H gerilme titreşimleri de $2600\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ aralığında izlenmektedir. $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ arası bandlar CH_2 gerilme titreşimleri olabilir (Karadağ, 1992). $1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ arasındaki band C=O'e bağlı OH gerilimlerinin, 1700 cm^{-1} 'deki band, amid grubuna bağlı C=O-NH₂ gerilimi olabilir.



Şekil 11. AAm/İA/PEG polimerik örneklerinin FT-IR spektrumları.

Şekil 11’de görülen, 00-60 mg İA içeren İA/PEG polimerik örneklerde 3000-3300 cm^{-1} aralığındaki geniş pik OH ve NH_2 gerilimli olabilir.

Şekil 12 incelendiğinde, yaklaşık 1100 cm^{-1} ’de, PEG eklenmesi ile derinliği daha da artan bir band vardır. Bu pik eterdeki 1000-1200 cm^{-1} arasında görülen karakteristik alifatik eter bağı (- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -) karakterize eden bağ gerilimidir. (Skoog and Leary, 1992)



Şekil 12. AAm/40 mg İA/PEG polimerik örneklerine ait FT-IR spektrumları.

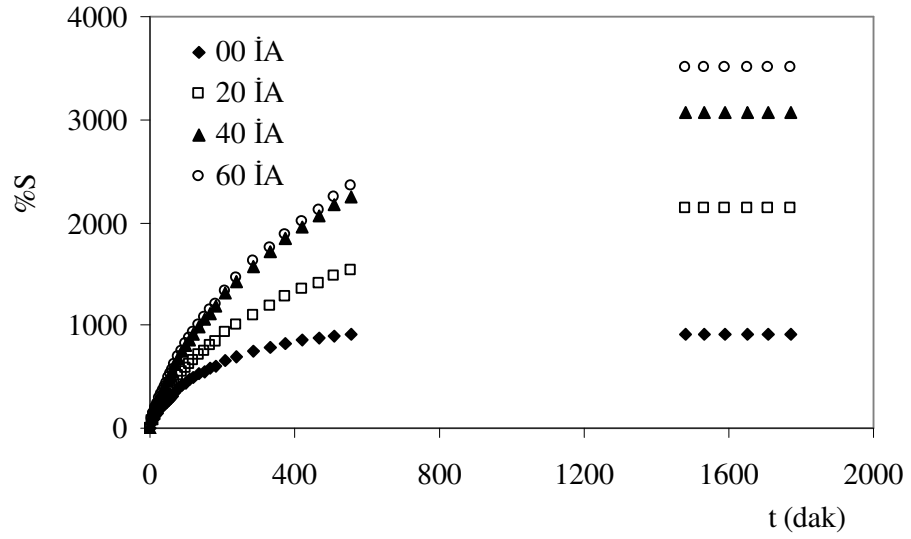
Tüm analizler birlikte değerlendirildiğinde AAm/İA ve AAm/İA/PEG esaslı kopolimerik sistemlerin yapısal anlamda oluştukları ileri sürülebilir. Bazı karakteristik bağlar, absorpsiyon şiddetlerinde azalma, yeni bağlanmalar nedeni ile yeni band oluşumları nicel olarak yeni kopolimerlerin ve yeni PEG içeren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

6.4 Suda Şişme Karakterizasyonu

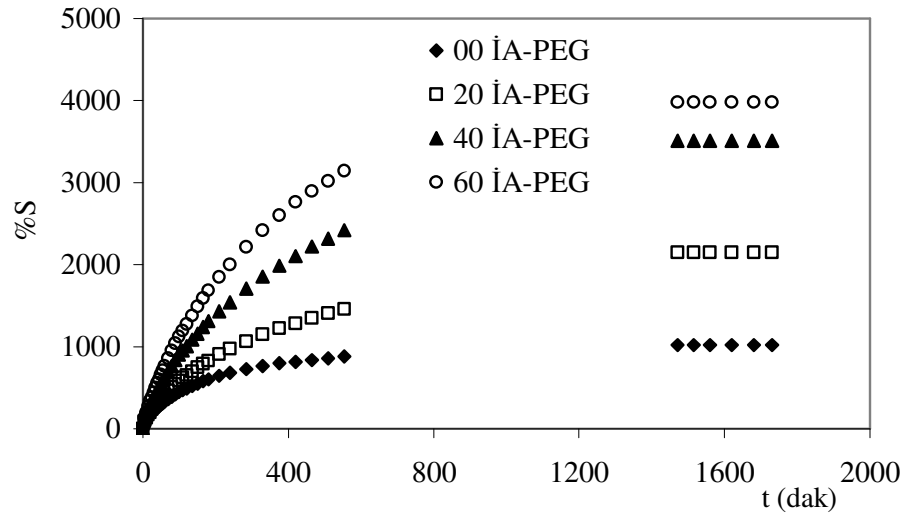
Hidrojellerin karakterizasyonunda oldukça önemli olan şişme davranışının ve difüzyon özelliklerinin incelenebilmesi için çapraz bağlanmış polimerik örneklere sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru çapraz bağlı polimer örnekleri duyar tartım yapan bir terazide tartılmıştır. Kuru polimerik ürünün damıtık suya konulma anı “0” olarak alınmıştır ve belirli süre aralıklarında banyodan alınan örneklerin yüzeyindeki su kurulandıktan sonra tartılmıştır.

6.4.1 Denge şişme değerleri

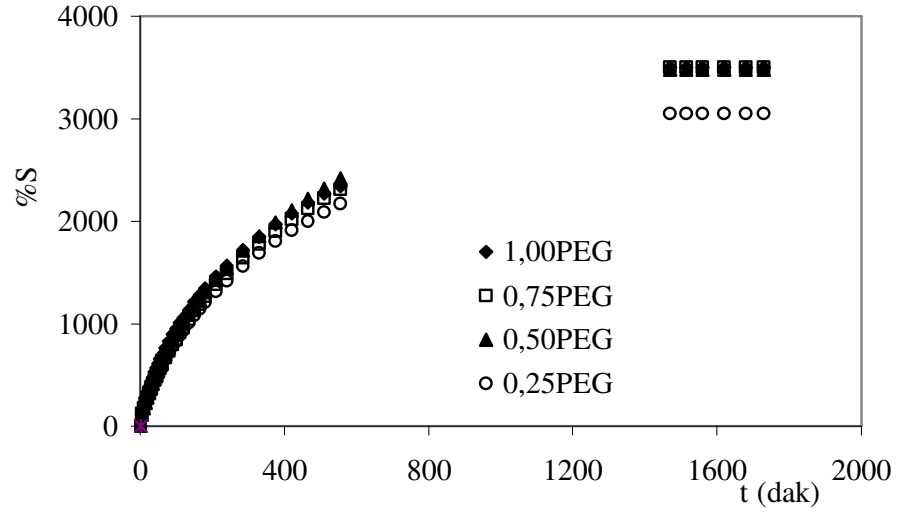
Dinamik şişme testleri sonunda elde edilen veriler yardımıyla % S-t grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. AAm/İA çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/İA/PEG çapraz bağlı kopolimerlerin şişme izotermi Şekil 13-Şekil 15’te sunulmuştur. Bu izotermi incelendiğinde, AAm/İA çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/İA/PEG çapraz bağlı kopolimerik örneklerin hesaplanan yüzde şişme değerlerinin bir süre sonra dengeye gelerek sabit bir denge değerine ulaştığı gözlenmektedir. Bu sabit değer, denge yüzde değeri, % S_d değeri olarak adlandırılmıştır. Şekil 13-Şekil 15 incelenerek şişme izoterminden okunan denge yüzde şişme değerleri Çizelge 6’da sunulmuştur. Çizelge 6’da AAm/İA çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/İA/PEG çapraz bağlı kopolimerik örneklerdeki; çapraz bağlayıcı türü, hazırlanan kopolimerik sistemlerde değişen İA içeriği ve hazırlanan sistemlerde yer alan PEG’in, AAm/İA çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/İA/PEG çapraz bağlı kopolimerik örneklerin denge yüzde şişme değerlerini nasıl etkilediği bir arada sunulmuştur.



Şekil 13. AAm/İA hidrojjellerinin şişme izotermleri.



Şekil 14. AAm/İA/PEG hidrojjellerinin şişme izotermleri.



Şekil 15. AAm/ 40 mg İA/PEG hidrojelinde şişmeye PEG etkisi

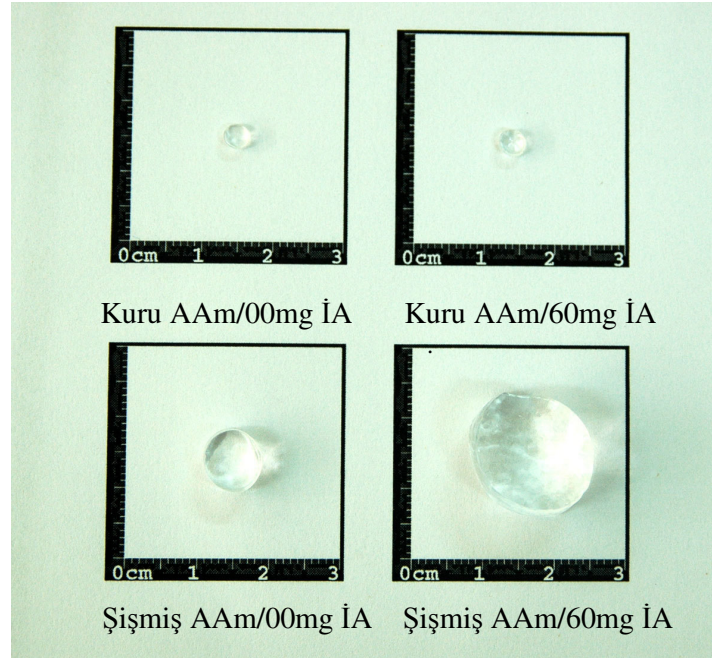
Yapıya PEG girmesi ile şişme değerlerinde artışlar gözlenmektedir. PEG içeriğinin artması ile de şişme değerlerinde belirgin bir artış izlenmiştir. Bu, % 3500'lerden % 4000'lere doğru bir artış biçimindedir. PEG içeriğinin değişimi ile hesaplanan % S_d değerleri çizelge 6'da sunulmuştur.

Çizelge 6. AAm/İA ve AAm/İA/PEG hidrojellerinde % S_d değerlerinin İA ve PEG ile değişimi.

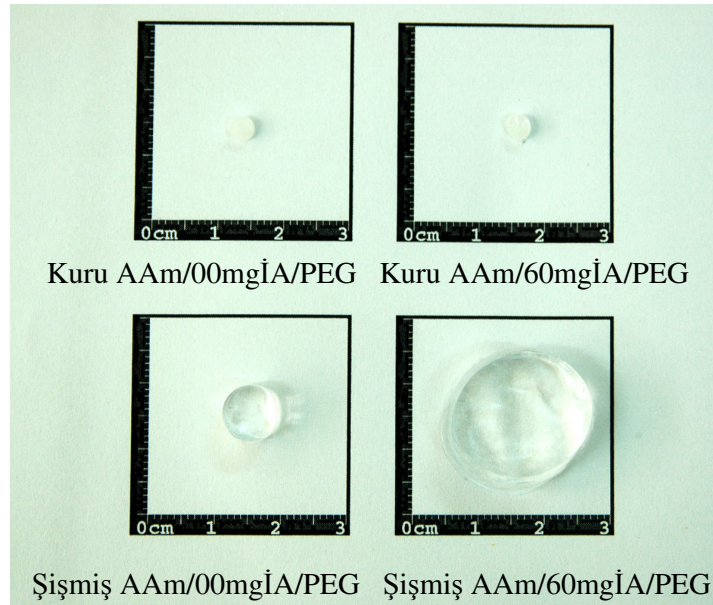
	AAm/ İA	AAm/ İA/ PEG
İA / mg	Denge yüzde şişme, % S_d	
00	921	1020
20	2131	2150
40	3070	3510
60	3501	3980

Çizelge 6'dan da izlendiği gibi İA'nın ve PEG'in yapıya girmesi ile denge şişme değerlerinde genelde artışlar gözlenmiştir. Bunun temel nedeni AAm hidrojeline oranla, AAm/İA hidrojeline ve AAm/İA/PEG hidrojeline hidrofilik/su sever grupların fazlalığıdır. % S_d değerlerindeki artış; İA içeriğindeki değişime bağlı olarak da araştırılabilir.

Suda bekletilen AAm/İA çapraz bağlı kopolimerik sistemleri ile AAm/İA/PEG çapraz bağlı kopolimerik örneklerin fiziksel olarak nasıl etkilediğini görsel olarak sunabilmek için AAm/İA çapraz bağlı kopolimerik sistemleri ile AAm/İA/PEG çapraz bağlı kopolimerik örneklerin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları Şekil 16 ve 17'de birlikte sunulmuştur.



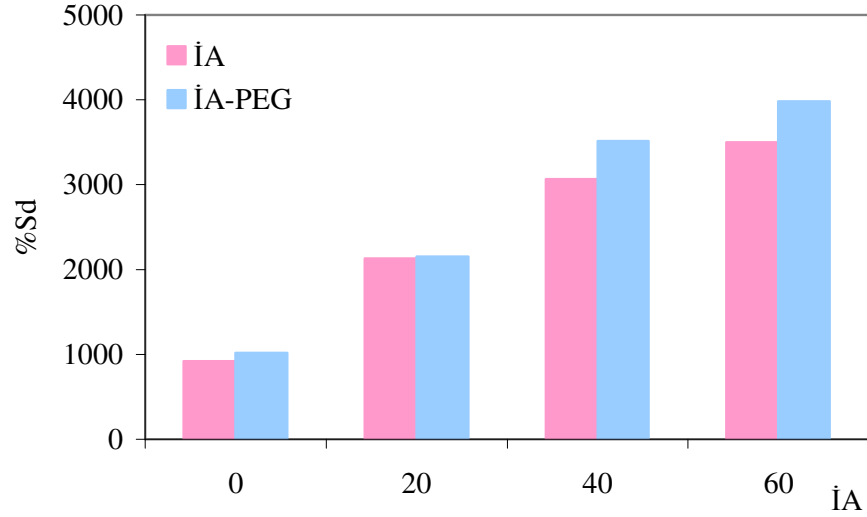
Şekil 16. AAm/İA hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları.



Şekil 17. AAm/İA/PEG hidrojellerin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları.

6.4.2 Şişmeye İA etkisi

İA'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 —COOH gruplarının eklenmiş olması, denge şişme değerlerinin % 900 gibi değerlerden, % 3500 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 18. Yüzde şişme değerlerinin İA ve PEG içeriği ile değişimi.

6.4.3 Dengede 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 7'de verilmiştir. Hidrojeller için DSI değerlerinin 0,60'dan büyük olması, bu yapıların biyoyumluluğunun bir göstergesidir. Elde edilen bu değerler ışığında AAm/ÍA hidrojelleri ve AAm/ÍA/PEG hidrojellerinin biyomateryal olarak kullanılabilceği söylenebilir.

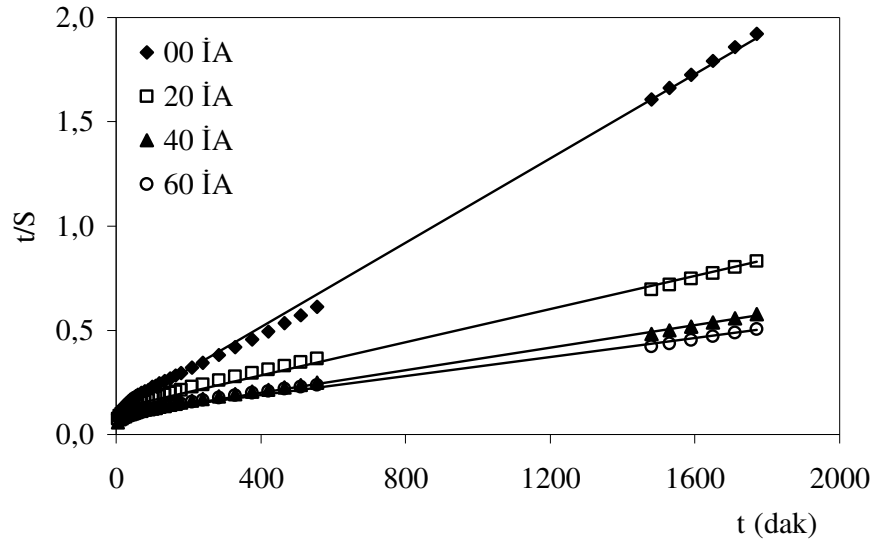
Çizelge 7. AAm/ÍA ve AAm/ÍA/PEG hidrojellerinde DSI değerlerinin İA ve PEG ile değişimi.

	AAm/ İA	AAm/ İA/ PEG
İA / mg	Denge su içeriği, DSI	
00	0,9020	0,9107
20	0,9552	0,9556
40	0,9685	0,9723
60	0,9722	0,9755

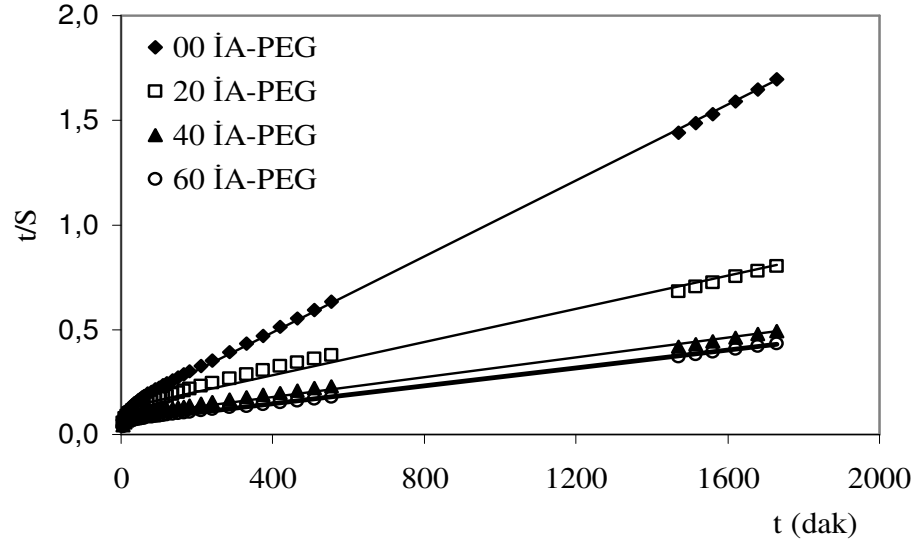
6.4.4 Şişme kinetiği

Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır. Eşitlik 8’de verilen bağıntının değerlendirilmesi ile elde edilen Eşitlik 9 kullanılarak şişme kinetiğinin matematiksel analizi yapılabilir. Bu bağıntı ile bulunan sonuçlar değerlendirilerek AAm/İA hidrojenleri ve AAm/İA/PEG hidrojenlerinde şişme karakterizasyonunun temelleri daha iyi ortaya konulabilir.

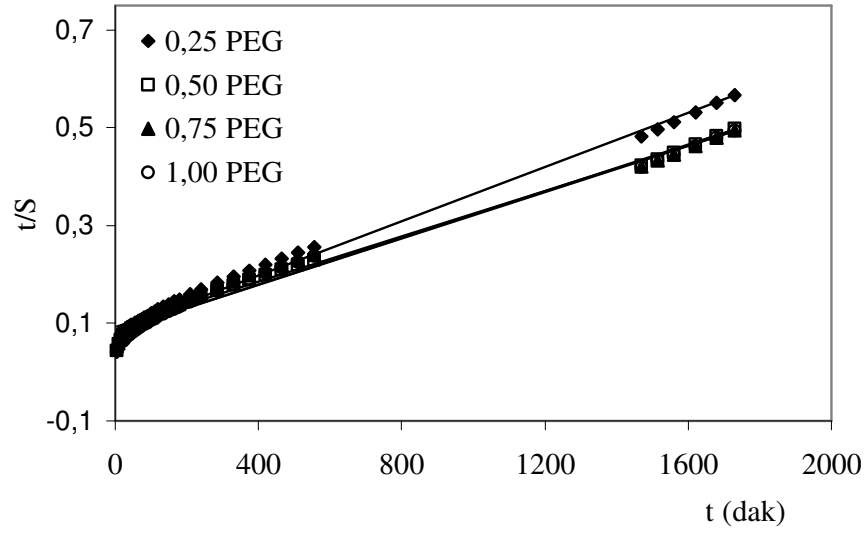
Hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin sudaki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti (k_s), başlangıç şişme hızı (r), ve teorik denge şişme değeri (S_{max}); Eşitlik 9 yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 8’de sunulmuştur. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için Şekil 19-Şekil 21’de sunulan $t/S-t$ grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim değerleri kullanılmıştır.



Şekil 19. AAm/İA kopolimerlerinde şişme kinetiği eğrileri.



Şekil 20. AAm/İA/PEG kopolimerlerinde şişme kinetiği eğrileri.



Şekil 21. AAm/ 40 mg İA/PEG kopolimerlerinde şişmeye PEG etkisi.

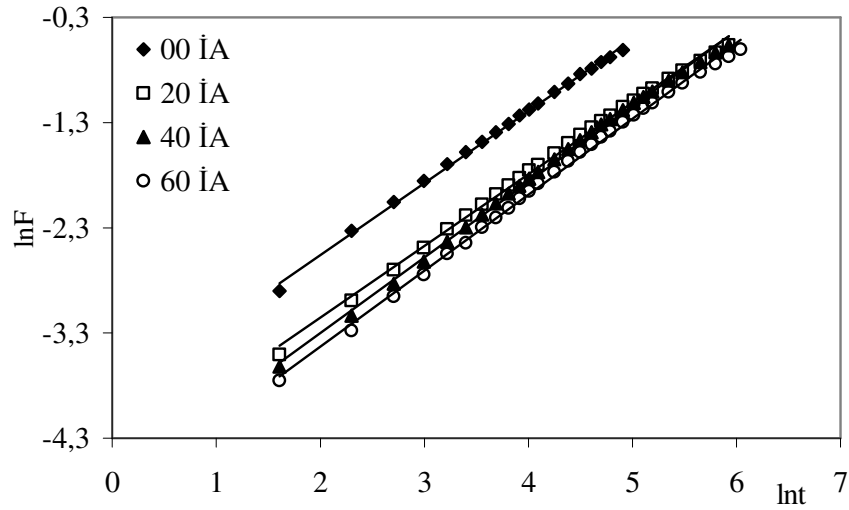
Çizelge 8. AAm/İA ve AAm/İA/PEG hidrojellerinde şişme kinetiği ile ilgili parametreler.

İA / mg	00	20	40	60
	Başlangıç şişme hızı, r (dS/dt) ₀ ; g _{su} / g _{jel} dak			
	9,17	8,06	10,87	10,17
0,5 PEG	8,11	8,03	11,92	15,82
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^6$; g _{jel} /g _{su} dak			
	9,17	1,29	0,98	0,41
0,5 PEG	6,57	1,28	0,48	0,63
	Teorik denge (yüzde) şişme, S_{mak} ; g _{su} / g _{jel}			
	1000	2500	3333	5000
0,5 PEG	1111	2500	5000	5000

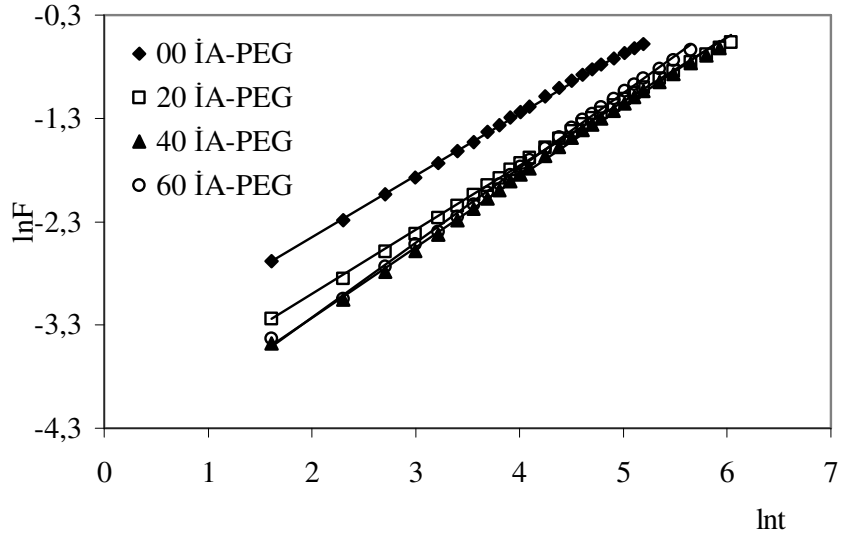
Çizelge 8 incelendiğinde en belirgin özellik, S_{max} değerleri ile daha önceden hesaplanan denge yüzde şişme değerlerinin uyumudur. Örneğin akrilamid hidrojelleri şişme testleri sonunda % 921-1020 şişme gösterirlerken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, % 1000-1111 olarak hesaplanmışlardır. Sonuçlardaki bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesi olabilir.

6.4.5 Suyun difüzyonu

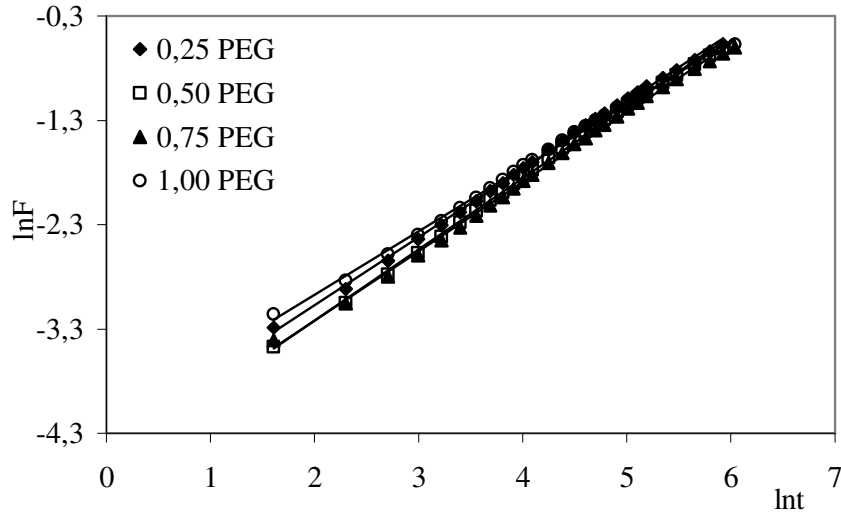
Çapraz bağlı polimerik yapıların temel şişme davranışlarının ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Difüzyonun temelleri 1855 yılında Fick tarafından ortaya atılmıştır (Peppas and Franson, 1983; Ende and Peppas, 1996; Ende and Peppas, 1997). Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; Eşitlik 10'da sunulan temel bağıntı ile incelenmektedir. Bu amaçla AAm/İA ve AAm/İA/PEG kopolimerlerine su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 10'da verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak $\ln F - \ln t$ grafikleri çizilmiştir. Şekil 22-Şekil 24'de sunulan grafiklerin çizilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden difüzyon üsteli (n), ve kesim noktalarından ise difüzyon sabiti (k) değerleri hesaplanarak Çizelge 9'da sunulmuştur.



Şekil 22. AAm/İA kopolimerlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi.



Şekil 23. AAm/IA/PEG kopolimerlerinde $\ln F$ - $\ln I$ değişimi.



Şekil 24. AAm/40 mg IA/PEG kopolimerlerinde $\ln F$ - $\ln I$ değişimine PEG etkisi.

Çizelge 9. AAm/İA ve AAm/İA/PEG hidrojelinde difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri.

	AAm/ İA	AAm/ İA/ PEG
İA / mg	Difüzyon üsteli, n	
00	0,68	0,60
20	0,68	0,62
40	0,72	0,68
60	0,72	0,72
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$	
00	20,78	27,46
20	11,46	15,13
40	9,18	10,64
60	8,04	9,82

Difüzyon üsteli n , difüzyon türünün belirlenmesi için kullanılan önemli bir parametredir. Hazırlanan çapraz bağlı polimerler için n değerleri 0,6 ile 0,72 arasında bulunmuştur. Bu değerler $0,5 < n < 1$ aralığındadır. Bu durumda AAm/İA ve AAm/İA/PEG hidrojellerinin difüzyon türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani AAm/İA hidrojelleri ve AAm/İA/PEG 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 22-Şekil 24'de verilmiştir. Çizilen bu grafiklerden elde edilen doğruların eğimi (n), kesimi (k), ve dengeye ulaşan hidrojellerin yarıçapları (r), kullanılarak hesaplanan difüzyon katsayıları (D) Çizelge 10'da sunulmuştur.

Çizelge 10. Difüzyon katsayılarının İA ve PEG ile değişimi.

	AAm/İA	AAm/İA/PEG
İA / mg	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^7$	
00	1,17	0,55
20	1,34	0,99
40	3,01	2,14
60	2,08	4,51

Çizelge 10 incelendiğinde difüzyon katsayılarının, PEG ve İA içeriği ile uyumlu bir gidiş gösterdiği söylenebilir. İA içeriğinin artması ile difüzyon katsayılarında bir artış gözlenmiştir. Bu artışın sebebi olarak İA içeriğinin artması ile polimerik yapıya difüzyonlanan su miktarındaki artış verilebilir. Polimerik örneklere PEG eklenmesi ile difüzyon katsayılarında düzenli bir artış gözlenmiştir. PEG kendisi de çok iyi su soğurma özelliğine sahip olduğu için jele difüzyonlanan suyun bir kısmını PEG'in kendi üzerine soğurduğu ve bununda suyun jele olan difüzyonunu azalttığı söylenebilir.

Çizelge 11. AAm/40 mg İA/PEG hidrojellerinde bazı şişme parametrelerine PEG etkisi.

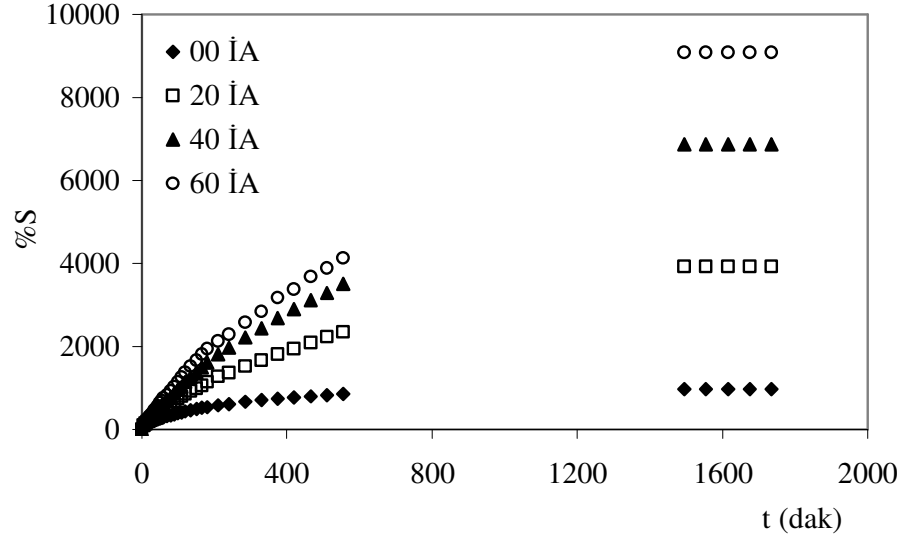
PEG / g	0,25	0,50	0,75	1,00
Denge yüzde şişme, $\%S_d$	3050	3479	3501	3503
Denge su içeriği, DSI	0,9683	0,9721	0,9722	0,9723
Başlangıç şişme hızı, $r(dS/dt)_0$; g_{su} / g_{jel} dak	11,55	11,96	10,83	12,06
Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^6$; g_{jel} / g_{su} dak	1,04	0,48	0,43	0,48
Teorik denge (yüzde) şişme, S_{mak} ; g_{su} / g_{jel}	3333	5000	5000	5000
Difüzyon üsteli, n	0,65	0,68	0,66	0,61
Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$	13,23	10,73	11,13	15,96
Difüzyon katsayısı, $D \times 10^7$	1,50	1,76	1,44	0,88

6.5 Boyarmadde Çözeltisinde Şişme Karakterizasyonu

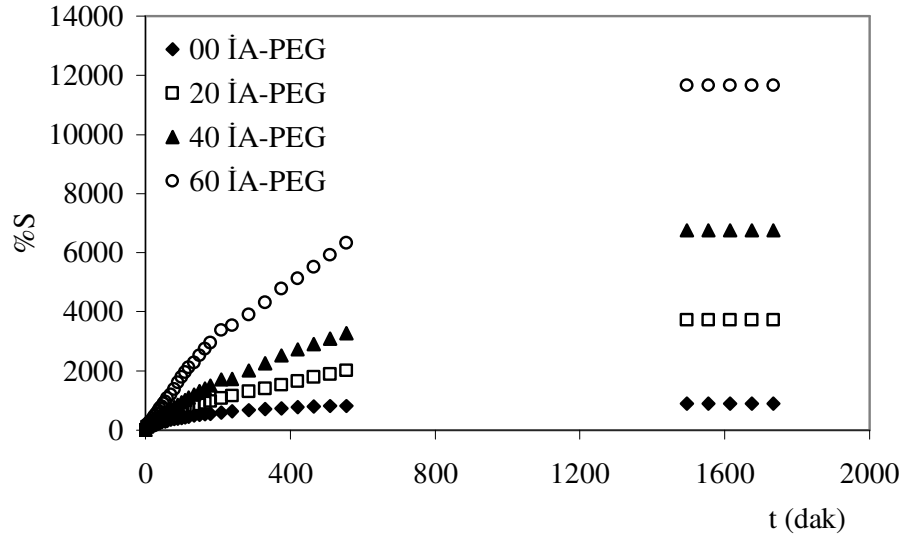
Şişme davranışının ve difüzyon özelliklerinin, boyarmadde içeren sulu ortamlarda da incelenebilmesi için polimerik örneklere, sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru çapraz bağlı polimer örnekleri duyarlı tartım yapan bir terazide tartılmıştır. Kuru polimerik ürünün $3 \times 10^{-5} \text{M}$ derişiminde sulu BB 12 çözeltilerine konulma anı "0" olarak alınmıştır ve belirli süre aralıklarında banyodan alınan örneklerin yüzeyindeki boyarmadde çözeltisi kurulandıktan sonra tartılmıştır.

6.5.1 Denge şişme değerleri

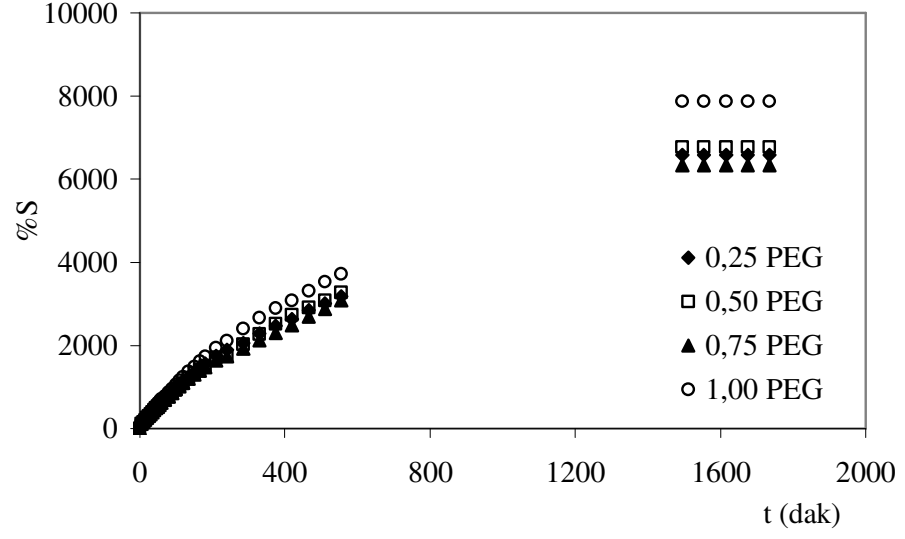
BB 12 çözeltilerine bırakılan kuru polimerik örneklerin, dinamik şişme testleri sonunda elde edilen veriler yardımıyla % S-t grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. AAm/ÍA çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/ÍA/PEG çapraz bağlı kopolimerlerin şişme izotermi Şekil 25-Şekil 27'de sunulmuştur. % 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 12'de sunulmuştur. Çizelge 12'de AAm/ÍA çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/ÍA/PEG çapraz bağlı kopolimerik örneklerdeki değişen İA içeriği ve hazırlanan sistemlerde yer alan PEG'in, AAm/ÍA çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/ÍA/PEG çapraz bağlı kopolimerik örneklerin denge yüzde şişme değerlerini nasıl etkilediği bir arada sunulmuştur.



Şekil 25. AAm/İA hidrojellerinin BB 12 çözeltisindeki şişme izotermleri.



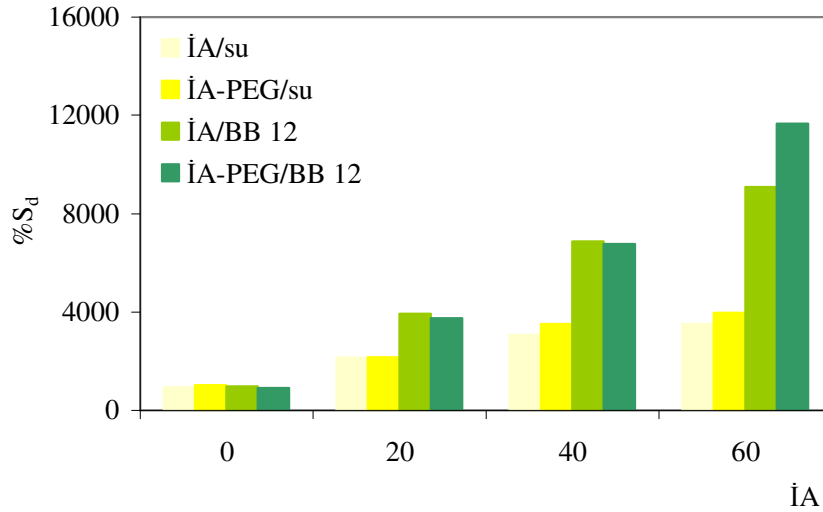
Şekil 26. AAm/İA/PEG hidrojellerinin BB 12 çözeltisindeki şişme izotermleri.



Şekil 27. AAm/40 mg İA/PEG hidrojjlerinin BB 12 çözeltisindeki şişme izotermlerine PEG etkisi.

Çizelge 12. AAm/İA ve AAm/İA/PEG hidrojenlerinin su ve BB 12'deki % S_d değerlerinin İA ve PEG ile değişimi

İA/mg	SU		BB 12	
	AAm/İA	AAm/İA/PEG	AAm/İA	AAm/İA/PEG
	Denge yüzde şişme, % S_d			
00	921	1020	973	902
20	2131	2150	3921	3729
40	3070	3510	6876	6766
60	3501	3980	9083	11652

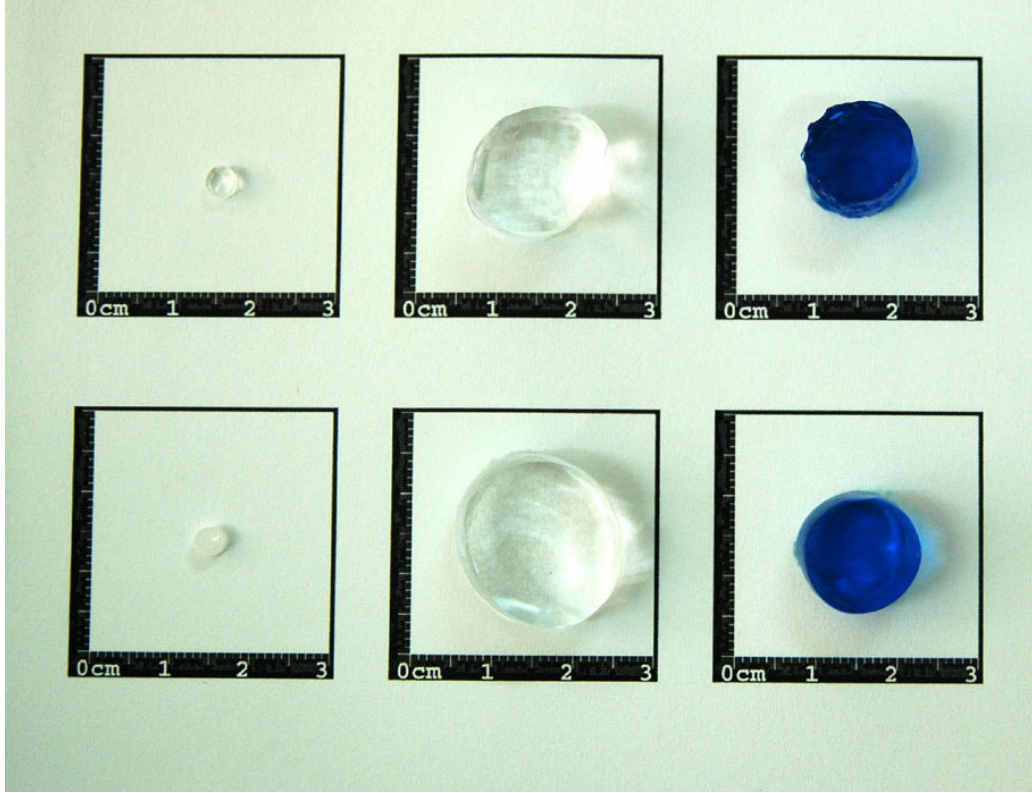


Şekil 28. Su ve BB 12'deki % Sd değerlerinin İA ve PEG içeriği ile değişimi.

Çizelge 12'den de izlendiği gibi İA'nın ve PEG'in yapıya girmesi ile denge şişme değerlerinde genelde artışlar gözlenmiştir. Bunun temel nedeni AAm hidrojeline oranla, AAm/İA hidrojelinde ve AAm/İA/PEG hidrojelinde hidrofilik/su sever grupların fazlalığıdır. Ancak boyarmadde'deki AAm/İA hidrojenleriyle AAm/İA/PEG hidrojenleri karşılaştırıldığında AAm/İA/PEG hidrojenlerinde AAm/İA'ya göre genel bir düşüş gözlenmiştir.

Bunun nedeni, çapraz bağlı polimerik sistemin olası su bağlanma merkezlerine boyarmadde moleküllerinin bağlanması ve bu nedenle yapıya suyun girememesi olabilir. Yani su yerine boyarmadde (BB 12) molekölü bağlanmaktadır.

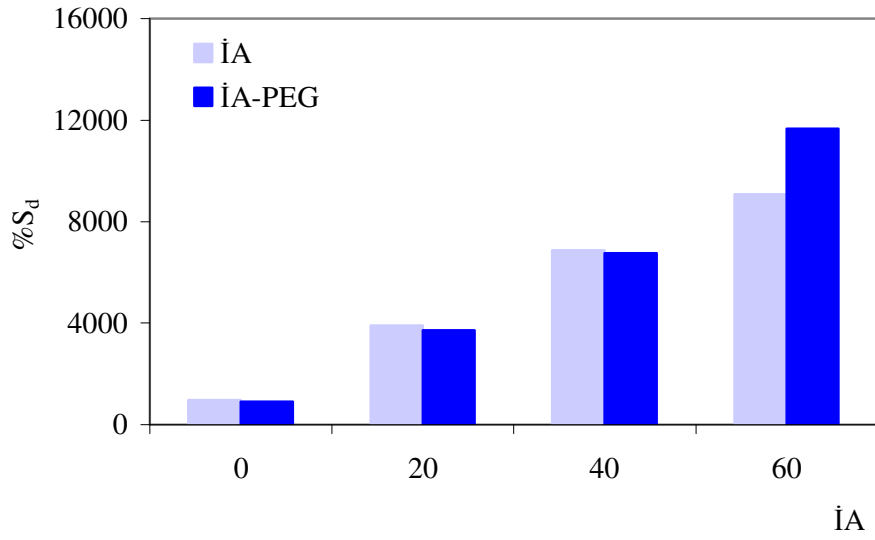
Boyarmaddede bekletilen AAm/İA apraz bağlı kopolimerik sistemleri ile AAm/İA/PEG apraz bağlı kopolimerik örneklerin fiziksel olarak nasıl etkilediğini görsel olarak sunabilmek için AAm/İA apraz bağlı kopolimerik sistemleri ile AAm/İA/PEG apraz bağlı kopolimerik örneklerin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları Şekil 29'de sunulmuştur.



Şekil 29. AAm/İA ve AAm/İA/PEG hidrojellerinin su ve BB 12'de kuru ve şişmiş hallerinin fotoğrafları.

6.5.2 Boyarmaddede şişmeye İA etkisi

İA'nın yapıya girmesi ile denge su şişme değerlerinde ve denge BB 12 şişme değerlerinde önemli oranlarda fark edilir artışlar gözlenmiştir. Denge şişme değerlerinin % 900 gibi değerlerden, % 9000 gibi değerlere çıktığı gözlenmiştir.



Şekil 30. BB 12 çözeltisindeki yüzde şişme değerlerinin İA ve PEG içeriği ile değişimi.

6.5.3 Dengede boyarmadde/su içeriği

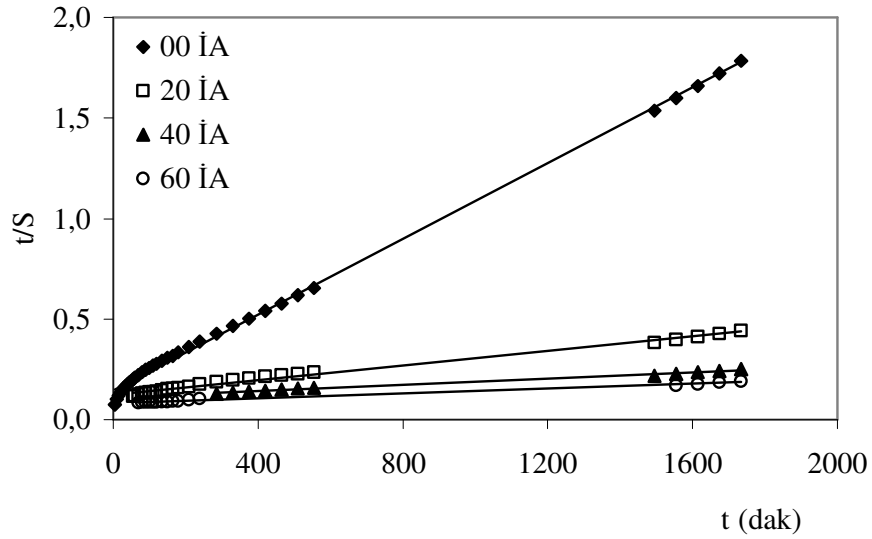
BB 12 çözeltilerinde şişen AAm/ÍA ve AAm/ÍA/PEG hidrojel­leri yine eşitlik 7 kullanılarak hesaplanmış ve DSİ değerleri Çizelge 13'de verilmiştir. BB 12 hidrojel­leri için de DSİ değerlerinin 0,60'dan büyük olması, bu yapıların biyouyumluluğunu göstermiştir. Elde edilen bu değerler ışığında BB 12 çözeltilerinde şişmiş AAm/ÍA hidrojel­leri ve AAm/ÍA/PEG hidrojel­lerinin biyomateryal olarak kullanılabil­e­đi söylenebilir.

Çizelge 13. AAm/ÍA ve AAm/ÍA/PEG hidrojel­lerinde DSİ değerlerinin İA ve PEG ile değişimi.

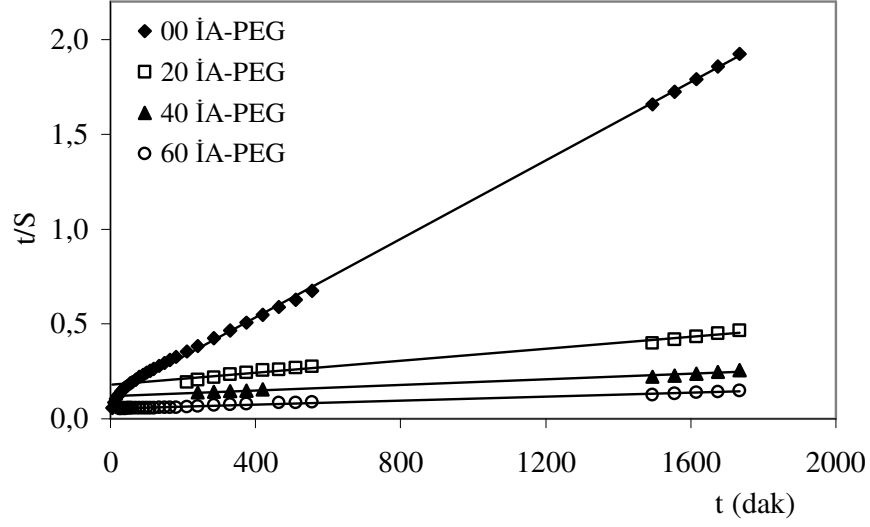
	AAm/ İA	AAm/ İA/ PEG
İA / mg	Denge BB 12 içeriği, <i>DSİ</i>	
00	0,9068	0,9002
20	0,9751	0,9739
40	0,9857	0,9854
60	0,9891	0,9915

6.5.4 Şişme kinetiği

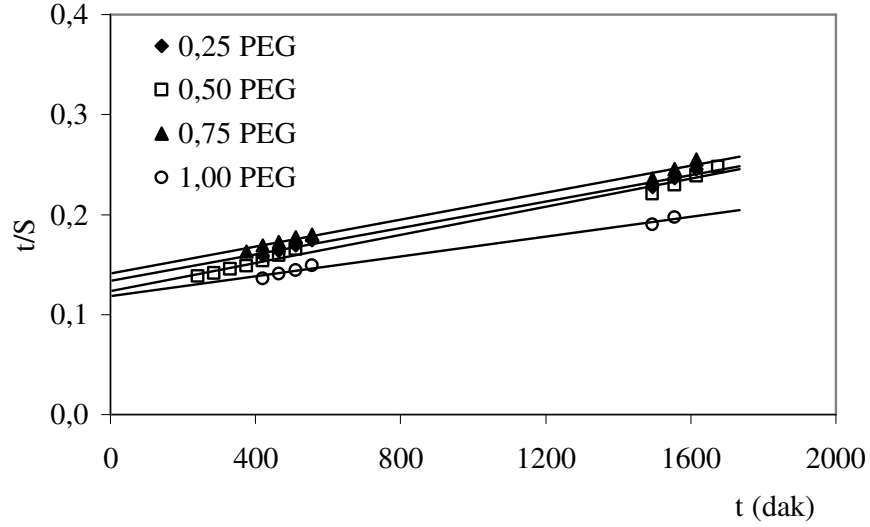
Hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin boyarmaddedeki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti (k_s), başlangıç şişme hızı (r), ve teorik denge şişme değeri (S_{max}), Eşitlik 9 yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 14’te sunulmuştur. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için Şekil 31-Şekil 33’de sunulan $t/S-t$ grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim değerleri kullanılmıştır.



Şekil 31. AAm/İA hidrojellerinin BB 12 çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri.



Şekil 32. AAm/İA/PEG hidrojenlerinin BB 12 çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri.



Şekil 33. AAm/ 40 mg İA/PEG hidrojenlerinin BB 12 çözeltisindeki şişme kinetiğine PEG etkisi.

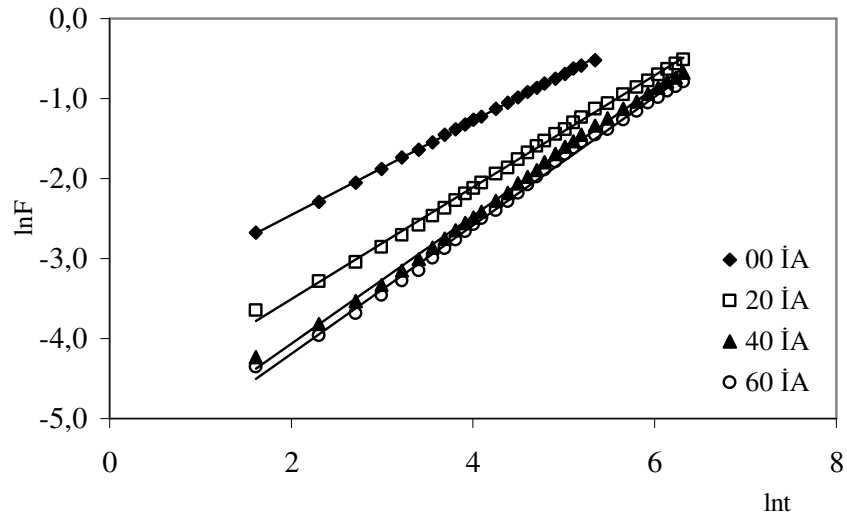
Çizelge 14. AAm/İA ve AAm/İA/PEG hidrojellerinde şişme kinetiği ile ilgili parametreler.

İA / mg	00	20	40	60
	Başlangıç şişme hızı, r (dS/dt) _o ; g _{su} / g _{jel} dak			
	6,95	8,03	8,95	12,18
0,5 PEG	8,29	5,59	8,28	18,66
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^6$; g _{jel} /g _{su} dak			
	5,63	0,32	0,06	0,04
0,5 PEG	8,29	0,22	0,04	0,05
	Teorik denge (yüzde) şişme, S_{mak} ; g _{su} / g _{jel}			
	1111	5000	12500	16667
0,5 PEG	1000	5000	14286	20000

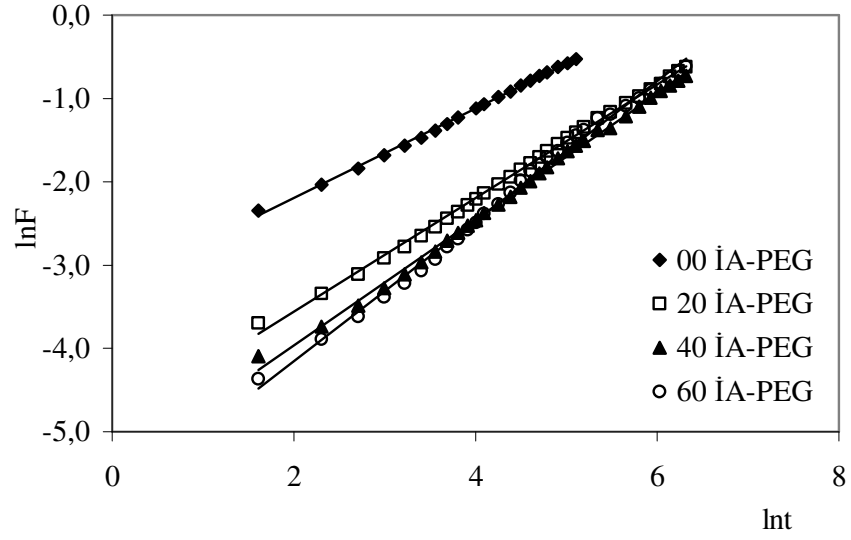
Çizelge 14 incelendiğinde en belirgin özellik, S_{max} değerleri ile daha önceden hesaplanan denge yüzde şişme değerlerinin uyumudur. Örneğin akrilamid hidrojelleri şişme testleri sonunda % 902-11652 şişme gösterirlerken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, % 1000- 20000 olarak hesaplanmışlardır. Sonuçlardaki bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesi olabilir.

6.5.5 Boyarmadde/su difüzyonu

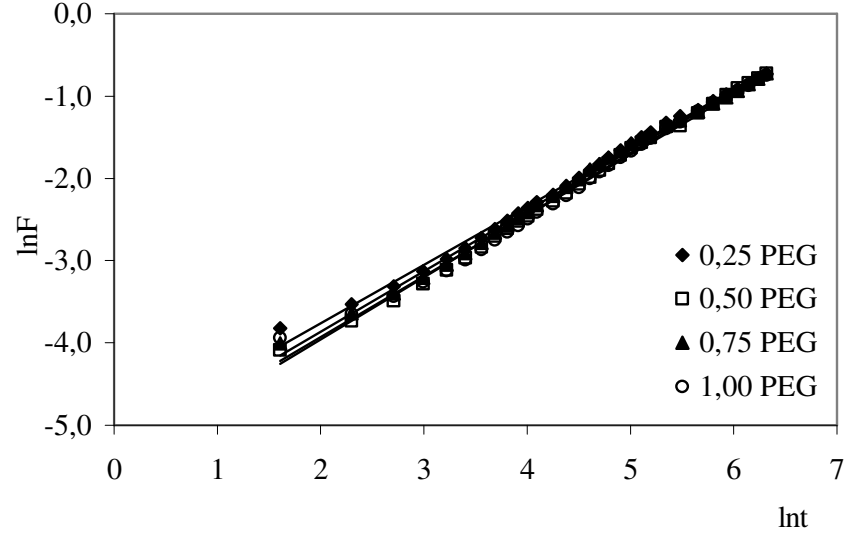
AAm/İA ve AAm/İA/PEG kopolimerlerindeki boyarmadde/su difüzyonunun incelenmesi için Eşitlik 10'da verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak Şekil 34-Şekil 36'da sunulan $\ln F - \ln t$ grafikleri çizilmiştir. Difüzyon üsteli (n), ve difüzyon sabiti (k), değerleri Çizelge 15'te sunulmuştur.



Şekil 34. AAm/İA kopolimerlerinin BB 12 çözeltisindeki $\ln F - \ln t$ değişimi.



Şekil 35. AAm/İA/PEG kopolimerlerinin BB 12 çözeltisindeki lnF-Int değişimi.



Şekil 36. AAm/ 40 mg İA/PEG kopolimerlerinin BB 12 çözeltisindeki lnF-Int değişimine PEG etkisi.

Çizelge 15. AAm/İA ve AAm/İA/PEG hidrojellerinde difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri.

	AAm/ İA	AAm/ İA/ PEG
İA / mg	Difüzyon üsteli, n	
00	0,59	0,54
20	0,70	0,68
40	0,80	0,76
60	0,80	0,84
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$	
00	26,54	38,02
20	7,40	7,27
40	3,49	4,19
60	3,05	2,94

Hazırlanan çapraz bağlı polimerler için n değerleri 0,54 ile 0,84 arasında bulunmuştur. Bu değerler $0,5 < n < 1$ aralığındadır. Bu durumda AAm/İA ve AAm/İA/PEG hidrojellerinin difüzyon türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani AAm/İA hidrojelleri ve AAm/İA/PEG 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 16'da sunulmuştur.

Çizelge 16. Difüzyon katsayılarının İA ve PEG ile değişimi.

	AAm/İA	AAm/İA/PEG
İA / mg	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^7$	
00	0,16	0,13
20	0,36	0,20
40	0,70	0,58
60	1,03	0,34

Çizelge 16 incelendiğinde difüzyon katsayılarının, PEG ve İA bağlayıcı ile uyumlu bir gidiş gösterdiği gözlenmektedir. İA içeriğinin artması ile difüzyon katsayılarında bir artış gözlenmiştir. Aynı şekilde çözeltiliye PEG eklenmesi ile 00-60 mg İA içeren çözeltilerde de bir artış söz konusudur. Ancak, PEG ve İA değerleri karşılaştırıldığında PEG değerlerinde genel anlamda bir düşme gözlenmiştir.

Çizelge 17. AAm/40 mg İA/PEG hidrojellerinin BB 12 deki bazı şişme parametrelerine PEG etkisi.

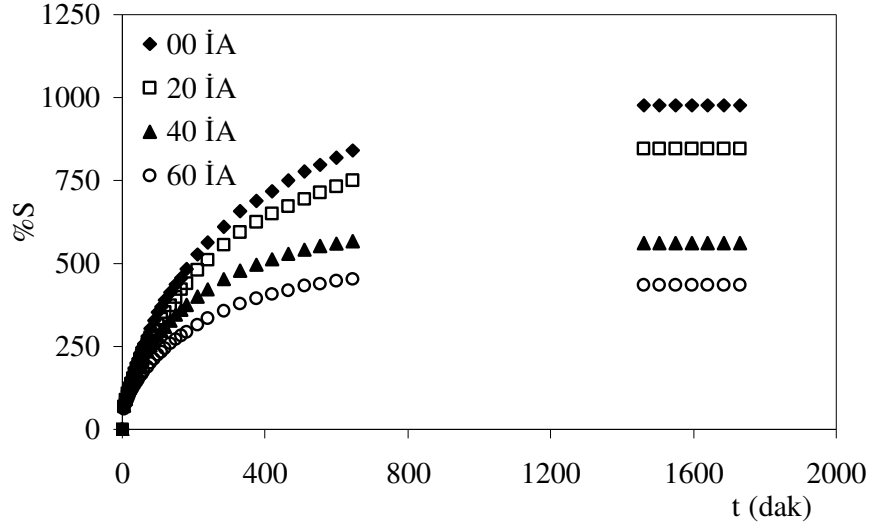
PEG / mg	0,25	0,50	0,75	1,00
Denge yüzde şişme, $\%S_d$	6579	6766	6338	7872
Denge boya içeriği, DSI	0,9850	0,9854	0,9845	0,9875
Başlangıç şişme hızı, $r(dS/dt)_0$; g_{su} / g_{jel} dak	7,46	8,09	7,09	8,47
Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^8$; g_{jel} / g_{su} dak	3,65	3,96	3,48	2,12
Teorik denge (yüzde) şişme, S_{mak} ; g_{su} / g_{jel}	14286	14286	14286	20000
Difüzyon üsteli, n	0,71	0,76	0,74	0,74
Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$	5,62	4,19	4,82	4,47
Difüzyon katsayısı, $D \times 10^7$	0,37	0,58	0,66	1,03

6.6 Uranil Asetat Çözeltilisinde Şişme Karakterizasyonu

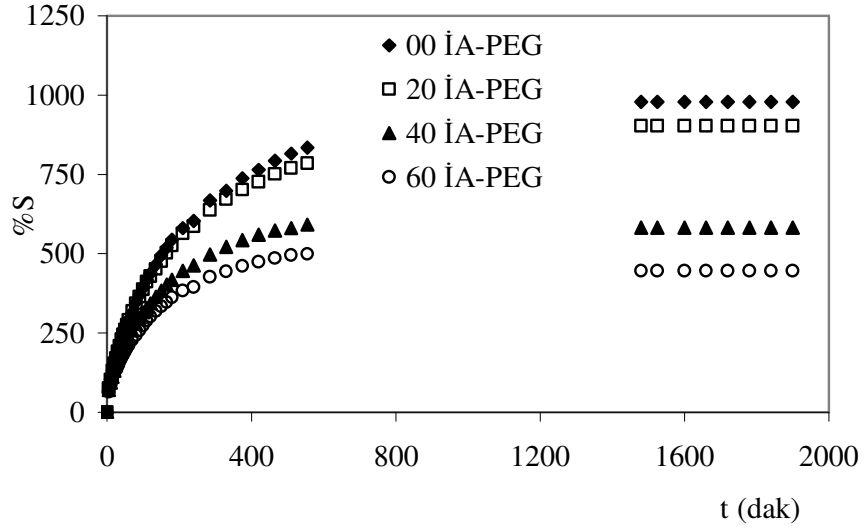
Uranil asetat çözeltisindeki şişme davranışını ve difüzyon özelliklerini inceleyebilmek amacıyla polimerik örneklere sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru çapraz bağlı polimer örnekleri duyar tartım yapan bir terazide tartılmıştır. Kuru polimerik ürünün 0,01M derişiminde sulu uranil asetat çözeltisine konulma anı “0” olarak alınmıştır ve belirli süre aralıklarında banyodan alınan örneklerin yüzeyindeki uranil asetat çözeltisi kurulandıktan sonra tartılmıştır.

6.6.1 Denge şişme değerleri

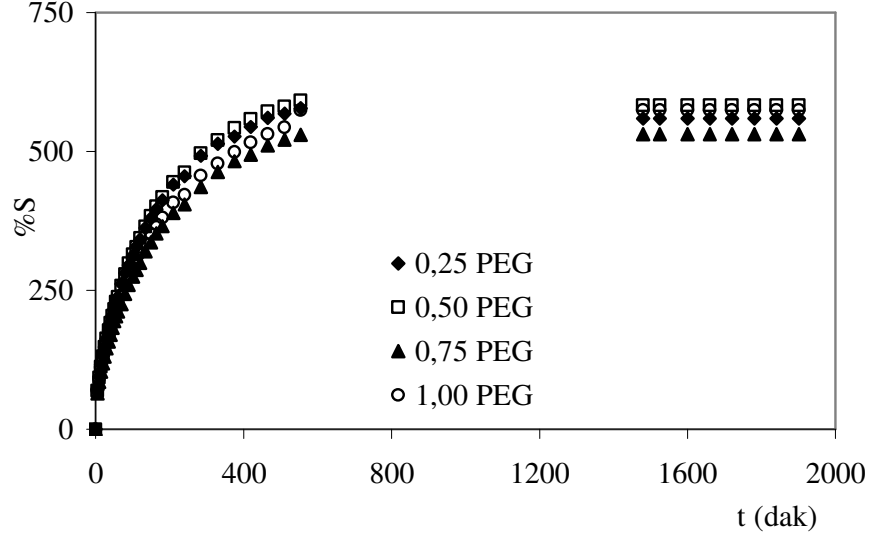
Dinamik şişme testleri sonunda elde edilen veriler yardımıyla % S–t grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. AAm/ÍA çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/ÍA/PEG çapraz bağlı kopolimerlerin UA çözeltisindeki şişme izotermi Şekil 37-Şekil 39’da sunulmuştur. Bu izotermi inceleyerek okunan denge yüzde şişme değerleri, %S_d Çizelge 18’de sunularak AAm/ÍA çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/ÍA/PEG çapraz bağlı kopolimerik örneklerdeki; çapraz bağlayıcı türü, hazırlanan kopolimerik sistemlerde değişen İA içeriği ve hazırlanan sistemlerde yer alan PEG’in, AAm/ÍA çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/ÍA/PEG çapraz bağlı kopolimerik örneklerin denge yüzde şişme değerlerini nasıl etkilediği bir arada sunulmuştur.



Şekil 37. AAm/İA hidrojjlerinin UA çözeltisindeki şişme izotermi.



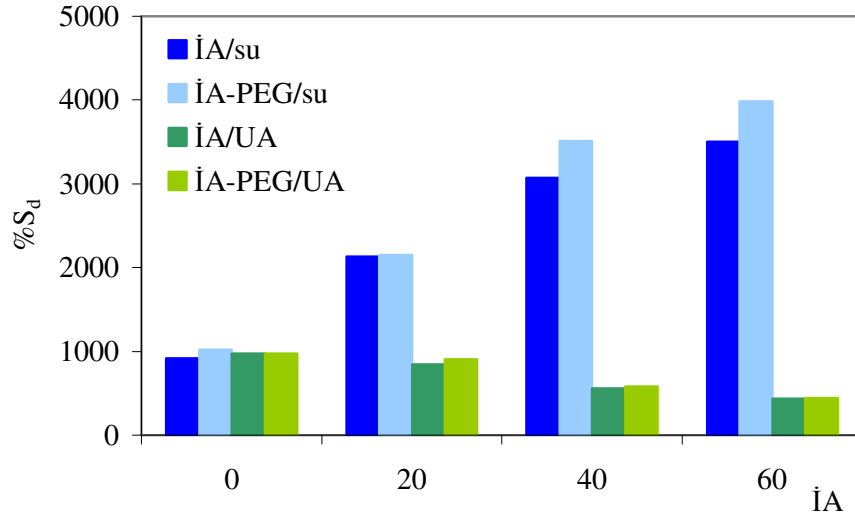
Şekil 38. AAm/İA/PEG hidrojjlerinin UA çözeltisindeki şişme izotermi.



Şekil 39. AAm/40 mg İA/PEG hidrojellerinin UA çözeltisindeki şişme izotermine PEG etkisi.

Çizelge 18. AAm/İA ve AAm/İA/PEG hidrojellerinin su ve UA'daki %S_d değerlerinin İA ve PEG içeriği ile değişimi.

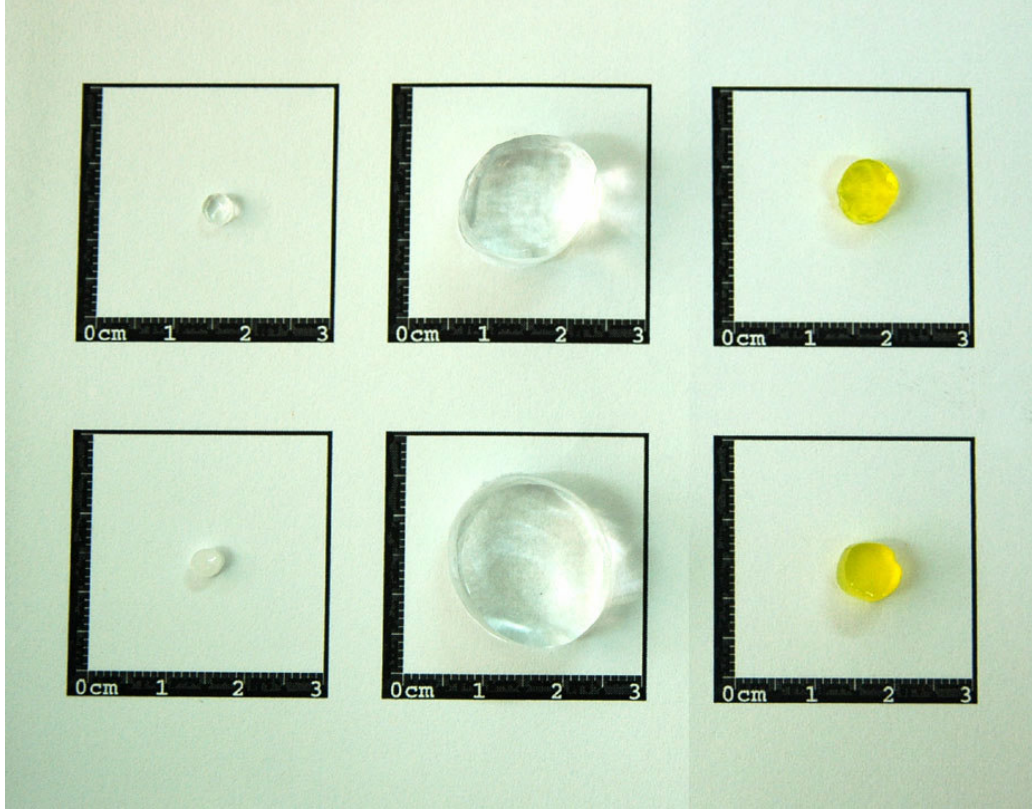
İA/mg	SU		UA	
	AAm/İA	AAm/İA/PEG	AAm/İA	AAm/İA/PEG
	Denge yüzde şişme, % S _d			
00	921	1020	976	979
20	2131	2150	847	903
40	3070	3510	562	583
60	3501	3980	435	445



Şekil 40. Su ve UA çözeltilerinin %S_d değerlerinin İA ve PEG içeriği ile değişimi.

Çizelge 18'den de izlendiği gibi İA'nın ve PEG'in yapıya girmesi ile suya göre UA denge şişme değerlerinde genelde düşüş gözlenmiştir. Bunun nedeni, çapraz bağlı polimerik zincirin olası su bağlanma merkezlerine uranil iyonlarının bağlanması suyun bağlanmasını büyük bir oranda engellemiş olabilir. Bu da polimerik zincire suyun bağlanmasını ya da şişme kapasitesini düşürmektedir.

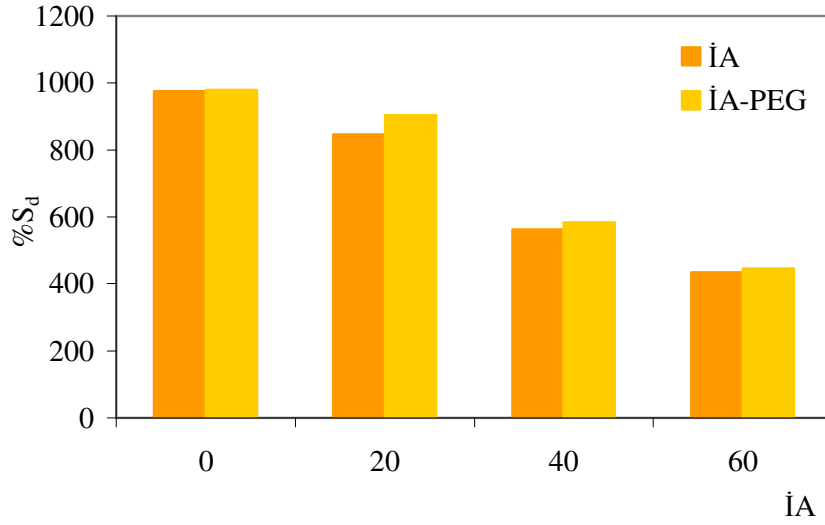
Uranil asetat'da beklenen AAm/İA çapraz bağlı kopolimerik sistemleri ile AAm/İA/PEG çapraz bağlı kopolimerik örneklerin fiziksel olarak nasıl etkilediğini görsel olarak sunabilmek için AAm/İA çapraz bağlı kopolimerik sistemleri ile AAm/İA/PEG çapraz bağlı kopolimerik örneklerin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları Şekil 41'de birlikte sunulmuştur.



Şekil 41. AAm/IA ve AAm/IA/PEG hidrojenlerinin su ve UA'da kuru ve şişmiş hallerinin fotoğrafları.

6.6.2 Uranil asetat'da şişmeye İA etkisi

İA'nın yapıya girmesi ile denge su şişme değerlerinde önemli oranlarda fark edilir artışlar gözlenirken, denge UA şişme değerlerinde ise önemli oranlarda fark edilir düşmeler gözlenmektedir. Bunun temel nedeni hidrofilik/su sever gruplara uranil iyonları bağlanması ile su bağlanmasını büyük bir oranda engellemesi olabilir. Denge şişme değerlerinin % 900 gibi değerlerden, % 400 gibi değerlere düşmesine sebep olmuştur.



Şekil 42. UA çözeltisindeki yüzde şişme değerlerinin İA ve PEG içeriği ile değişimi.

6.6.3 Dengede uranil iyonu/su içeriği

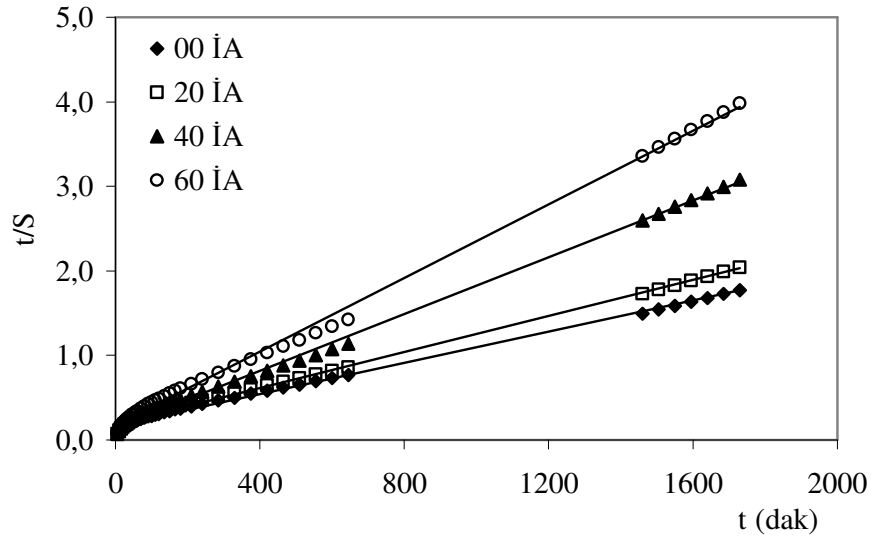
Uranil asetat çözeltilerinde şişirilen AAm/ÍA ve AAm/ÍA/PEG hidrojjellerinin hesaplanan DSİ değerleri Çizelge 19’da verilmiştir. Elde edilen bu değerler ışığında UA çözeltilerinde şişen AAm/ÍA hidrojjelleri ve AAm/ÍA/PEG hidrojjellerinin biyomateryal olarak kullanılabilceği söylenebilir.

Çizelge 19. AAm/ÍA ve AAm/ÍA/PEG hidrojjellerinin UA çözeltilisindeki DSİ değerlerinin İA ve PEG ile değişimi.

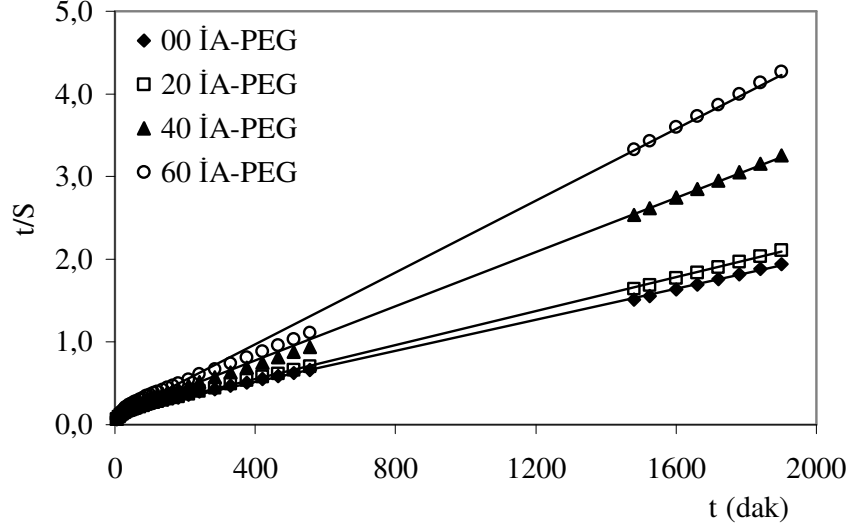
	AAm/ İA	AAm/ İA/ PEG
İA / mg	Denge uranil iyonu/su içeriği, <i>DSİ</i>	
00	0,9070	0,9073
20	0,8943	0,9003
40	0,8490	0,8536
60	0,8130	0,8165

6.6.4 Şişme kinetiği

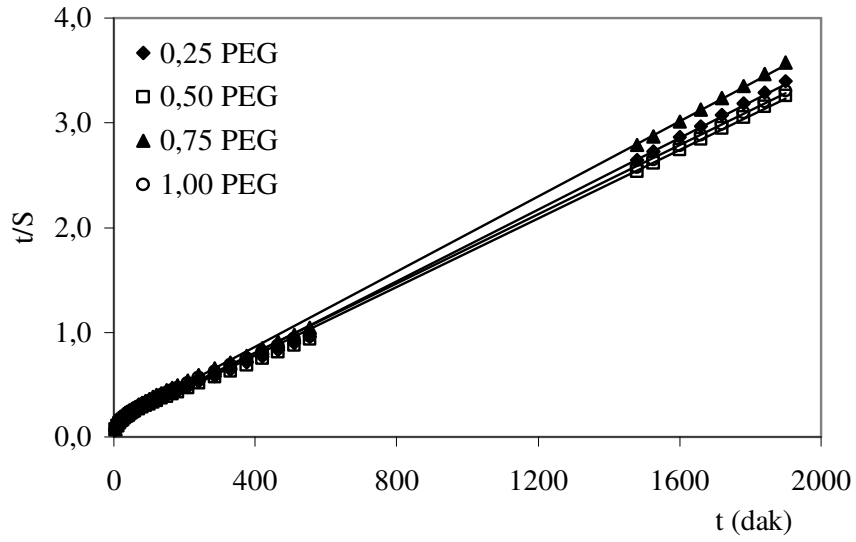
Hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin UA içindeki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti, k_s , başlangıç şişme hızı, r ve teorik denge şişme değeri, S_{max} Eşitlik 9 yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 20’de sunulmuştur. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için Şekil 43-Şekil 45’de sunulan $t/S-t$ grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim değerleri kullanılmıştır.



Şekil 43. AAm/İA hidrojellerinin UA çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri.



Şekil 44. AAm/İA/PEG hidrojenlerinin UA çözeltisindeki şişme kinetiği eğrileri.



Şekil 45. AAm/40 mg İA/PEG hidrojenlerinin UA çözeltisindeki şişme kinetiğine PEG etkisi.

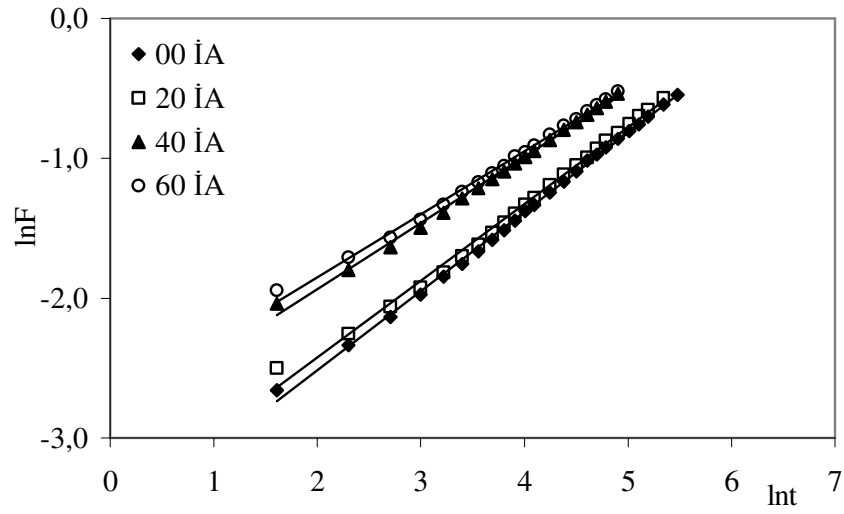
Çizelge20. AAm/İA ve AAm/İA/PEG hidrojellerinin UA çözeltisindeki şişme kinetiği ile ilgili parametreler.

İA / mg	00	20	40	60
	Başlangıç şişme hızı, r (dS/dt) _o ; g _{su} / g _{jel} dak			
	5,74	5,46	6,84	5,80
0,5 PEG	6,99	7,22	8,09	9,81
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^6$; g _{jel} /g _{su} dak			
	4,65	6,61	19,78	28,02
0,5 PEG	5,66	7,22	20,71	47,40
	Teorik denge (yüzde) şişme, S_{mak} ; g _{su} / g _{jel}			
	1111	909	588	455
0,5 PEG	1111	1000	625	455

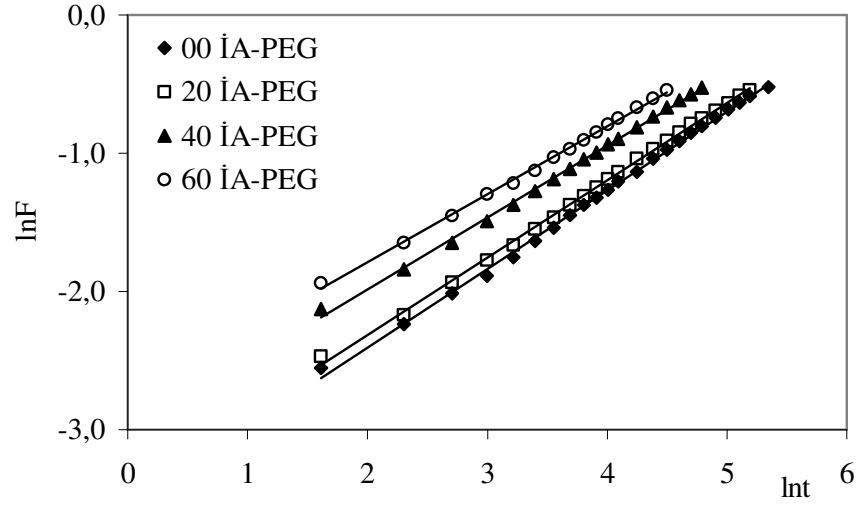
Çizelge 20 incelendiğinde en belirgin özellik, S_{max} değerleri ile daha önceden hesaplanan denge yüzde şişme değerlerinin uyumudur. Örneğin akrilamid hidrojelleri şişme testleri sonunda % 435-979 şişme gösterirlerken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, % 455-1111 olarak hesaplanmışlardır. Sonuçlardaki bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesi olabilir.

6.6.5 Uranil asetat difüzyonu

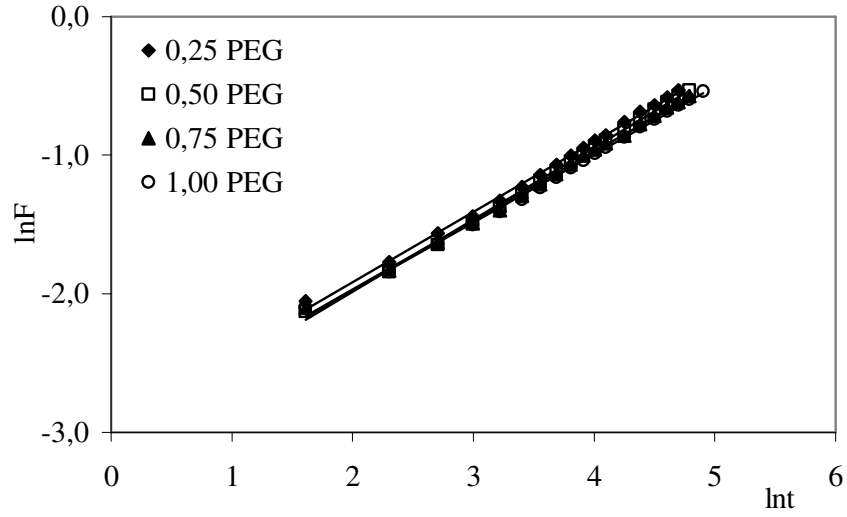
AAm/İA ve AAm/İA/PEG kopolimerlerine uranil asetat/su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 10'da verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak çizilen $\ln F$ - $\ln t$ grafikleri Şekil 46-Şekil 48'de, bu grafikler doğrultusunda hesaplanan n ve k değerleri ise Çizelge 21'de sunulmuştur.



Şekil 46. AAm/İA kopolimerlerinin UA çözeltisindeki $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.



Şekil 47. AAm/İA/PEG kopolimerlerinin UA çözeltisindeki $\ln F$ - $\ln I$ değişimi.



Şekil 48. AAm/ 40 mg İA/PEG kopolimerlerinin UA çözeltisindeki $\ln F$ - $\ln I$ değişimine PEG etkisi.

Çizelge 21. AAm/İA ve AAm/İA/PEG hidrojellerinin UA çözeltisindeki difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri.

	AAm/ İA	AAm/ İA/ PEG
İA / mg	Difüzyon üsteli, n	
00	0,57	0,57
20	0,55	0,56
40	0,47	0,52
60	0,45	0,49
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$	
00	26,07	29,05
20	29,52	32,43
40	55,79	48,53
60	63,92	62,78

Hazırlanan çapraz bağlı polimerler için n değerleri 0,45 ile 0,57 arasında bulunmuştur. Bu değerler $0,5 < n < 1$ aralığındadır. Bu durumda AAm/İA ve AAm/İA/PEG hidrojellerinin difüzyon türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani AAm/İA hidrojelleri ve AAm/İA/PEG 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 22’de sunulmuştur.

Çizelge 22. Difüzyon katsayılarının İA ve PEG ile değişimi.

	AAm/İA	AAm/İA/PEG
İA / mg	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^7$	
00	0,13	0,19
20	0,07	0,13
40	0,01	0,06
60	0,02	0,03

Çizelge 22 incelendiğinde difüzyon katsayılarının, PEG ve İA ile uyumlu bir düşme gösterdiği söylenebilir. İA içeriğinin artması ile difüzyon katsayılarında bir düşme gözlenmiştir. Bu düşmenin sebebi olarak İA içeriğinin artması ile polimerik yapıya difüzlenen uranil iyonları miktarındaki düşme verilebilir. Polimerik örneklere PEG eklenmesi ile de difüzyon katsayılarında düzenli bir düşme gözlenmiştir. AAm/İA hidrojellerine göre AAm/İA/PEG hidrojellerinin difüzyon katsayıları daha yüksektir.

Çizelge 23. AAm/40 mg İA/PEG hidrojellerinin UA'daki bazı şişme parametrelerine PEG etkisi.

PEG / mg	0,25	0,50	0,75	1,00
Denge yüzde şişme, $\%S_d$	559	583	531	575
Denge uranyum içeriği, DSI	0,8483	0,8536	0,8415	0,8518
Başlangıç şişme hızı, $r(dS/dt)_0$; g_{su} / g_{jel} dak	8,62	8,09	6,77	6,74
Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^6$; g_{jel} / g_{su} dak	24,93	20,71	21,89	17,25
Teorik denge (yüzde) şişme, S_{mak} ; g_{su} / g_{jel}	588	625	556	625
Difüzyon üsteli, n	0,51	0,52	0,50	0,49
Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$	53,48	48,53	51,73	52,10
Difüzyon katsayısı, $D \times 10^7$	0,03	0,06	0,04	0,01

6.7 Adsorpsiyon Çalışmaları

Değişik kütlelerde İA içeren AAm/İA hidrojelere, AAm/İA/PEG ve AAm/İA/PEG değişimi 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 Basic Blue 12 sulu çözeltisi ile, radyoaktif element iyonlarının oluşturabileceği kirliliğin giderilmesini araştırmak amacı ile seçilen uranil asetat tuzunun sulu çözeltisi ile çalışılmıştır.

6.7.1 Boyarmadde adsorpsiyonu

Adsorpsiyon çalışmalarında ilk önemli sonuç, AAm çapraz bağlı polimerik sistemlerin BB 12'yi soğurmadığının belirlenmesidir. $0,3 \times 10^{-5}$ - $4,5 \times 10^{-5}$ M BB 12 çözeltilerinde bekletilen, İA polimerik hidrojel, kendi renksiz görünümünden sıyrılıp BB 12'nin rengi olan maviye bürünmüştür. Yapıya İA ve PEG eklenmesi ile elde edilen kopolimerlerde de BB 12'nin sulu çözeltilerinde bekletildiğinde, BB 12'nin rengine uygun, mavi tonlarda renklenmeler gözlenmiştir.

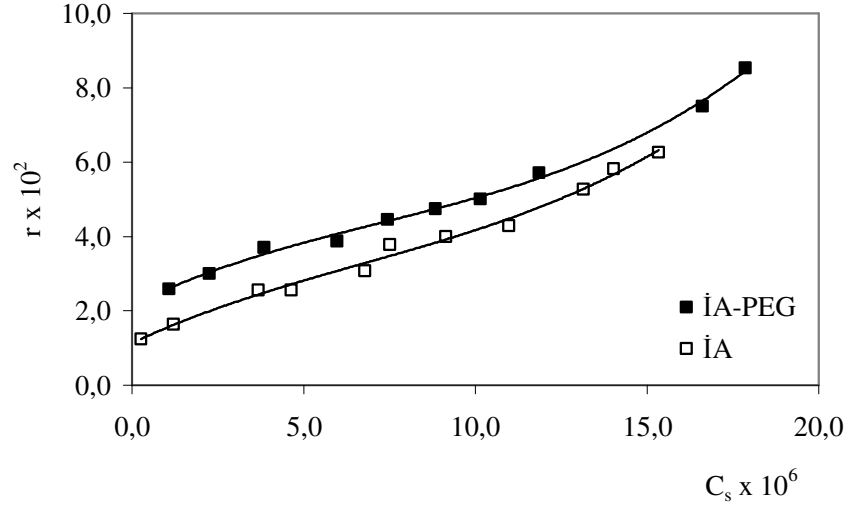
Bağlanma izotermi

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 et al., 2001; Şolpan and Kölge, 2006).

Adsorpsiyonla ilgili olarak önemli nicel temellerin araştırabileceği alanlardan birisi de bağlanma izotermilerin oluşturulması ve bağlanma izotermilerinin hangi tipte bir bağlanma karakteri taşıdığıının belirlenmesi biçiminde olabilir. Bu amaçla bağlanma oranı, r' 'ye karşı çözünenin çözeltideki denge derişimini, 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/ÍA çapraz bağı kopolimerik sistemler ile AAm/ÍA/PEG çapraz bağı kopolimerik örneklerin derişimi bilinen "Basic Blue 12" çözeltisinde belirli süre bekletildikten sonra spektrofotometrik yöntemle belirlenen denge derişimleri Eşiklik 2'de yerine konularak değerlendirilmesinden sonra oluşturulan bağlanma izotermi Şekil 49'da sunulmuştur.

Bağlanma izotermi incelendiğinde, AAm/ÍA çapraz bağı kopolimerik sistemler ile AAm/ÍA/PEG çapraz bağı kopolimerik örneklere BB 12 soğurumunda Giles adsorpsiyon sınıflandırmasına göre L tipi bir soğurum olduğu ileri sürülebilir. L tipi izotermelerde, 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.



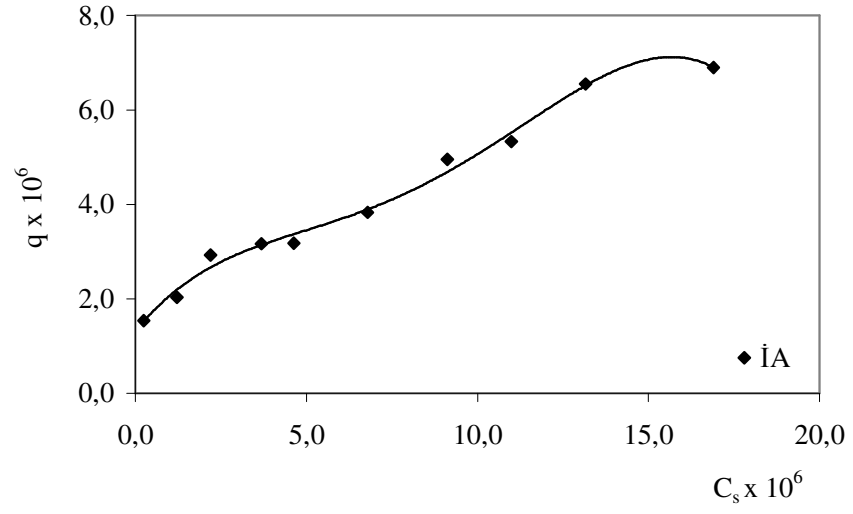
Şekil 49. AAm/IA ve AAm/IA/PEG kopolimerlerinde BB 12 bağlanma izotermi.

Denge Adsorpsiyon çalışmaları

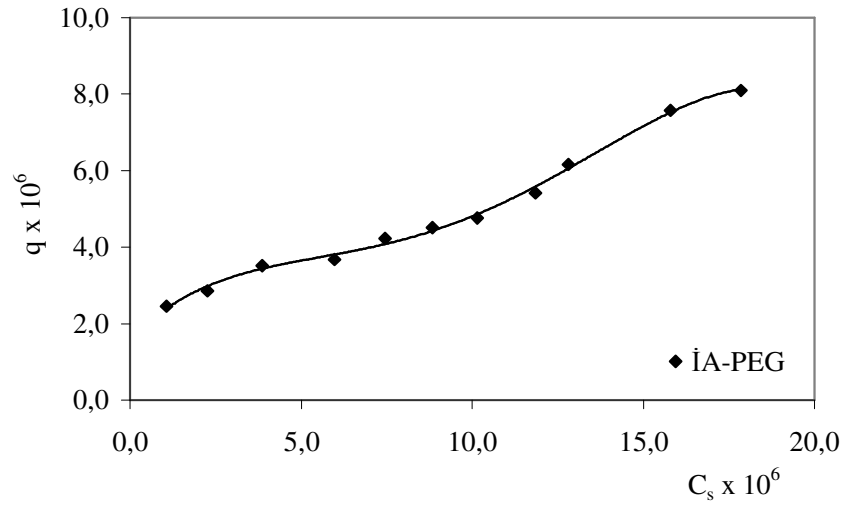
Boyarmadde soğurumunu nicel olarak izlemek için yapılan denemelerde önce boyarmadde çözeltisinin derişimi sabit tutularak, İA içeriği ve PEG'in etkisi araştırılmıştır. Daha sonra ise sabit İA içeriği ile değişik derişimlerdeki boyarmadde çözeltileri ile çalışılmıştır.

Bu amaçla boyarmadde için adsorpsiyon izotermi oluşturularak 1,0 g çapraz bağlı polimerik örnek tarafından soğurulan boyarmaddenin mol miktarı, q hesaplanmıştır BB 12 için Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanan q değerleri ve çözeltinin denge derişimi, C_s kullanılarak çizilen grafikler Şekil 50-Şekil 51'de sunulmuştur. Grafiklerden yararlanarak hazırlanan polimerik örneklerin BB 12 boyarmaddesinin çözelti derişimi arttıkça daha fazla soğurduğu söylenebilir. Şekil 52-Şekil 53'te polimerik örneklerin farklı derişimlerde BB 12 içeren çözeltilerde dengeye gelene dek bekletildikten sonraki görünümelerini gösteren fotoğraflar sunulmuştur.

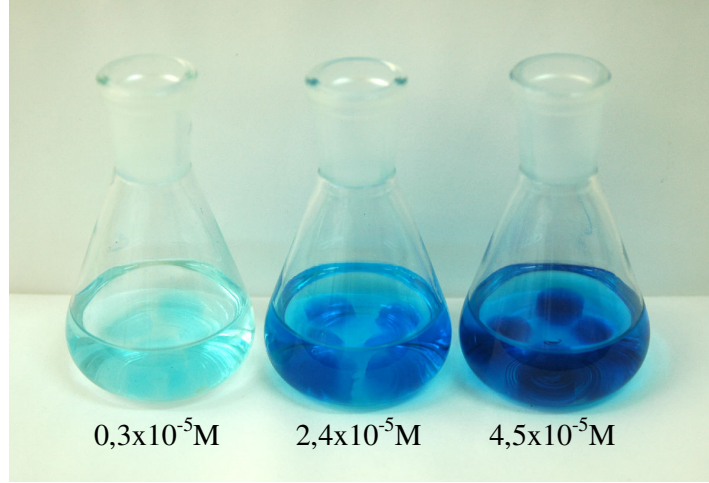
Boyarmadde soğurumunda, kopolimerde bulunan İA içeriğinin etkisi oldukça önemlidir. Soğuruma İA etkisini araştırmak üzere AAm/İA hidrojenleri ve AAm/İA/PEG hidrojenleri, 5×10^{-5} M BB 12 boyarmaddesinin sulu çözeltileri ile etkileştirilmişlerdir. Etkileşim sonucu q , Eşitlik 4 yardımı ile hesaplanan % Ads ve Eşitlik 5 yardımıyla hesaplanan dağılma katsayısı K_d , değerleri, değişen İA içeriklerine göre değerlendirilerek Çizelge 24'de sunulmuştur.



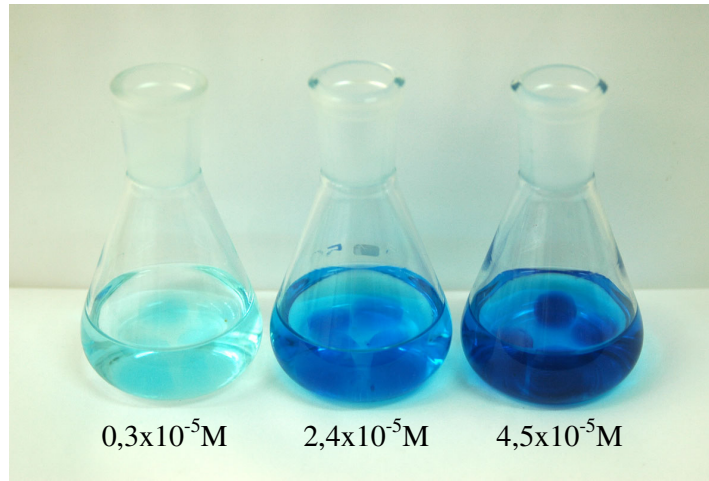
Şekil 50. AAm/IA kopolimerlerine BB 12 soğurumu.



Şekil 51. AAm/IA/PEG kopolimerlerine BB 12 soğurumu.



Şekil 52. AAm/IA kopolimerlerinin BB 12 çözeltisindeki görünüşleri.



Şekil 53. AAm/IA/PEG kopolimerlerinin BB 12 çözeltisindeki görünüşleri.

Çizelge 24. BB 12 Adsorpsiyonunda hesaplanan q , % Ads ve K_d değerleri.

İA / mg	20	40	60
	$q \times 10^2$		
	0,41	0,56	0,46
0,50 PEG	0,47	0,52	0,60
	$\% Ads$		
	52,67	62,00	63,33
0,50 PEG	55,33	59,00	64,00
	K_d		
	1,11	1,63	1,73
0,50 PEG	1,24	1,43	1,78

Çizelge 24 değerlendirildiğinde, şişme değerlerinde gözlenen karakteristik davranışın burada da bulunduğu gözlenmiştir. Yani İA içeriğindeki artış ile boyarmadde soğurum değerlerinde de artışlar gözlenmektedir.

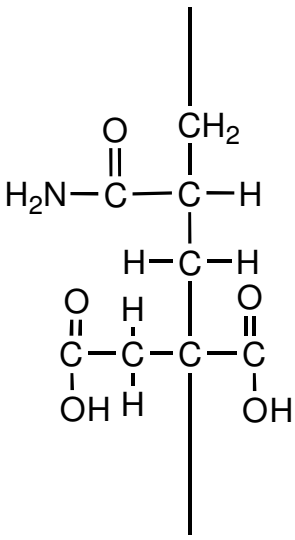
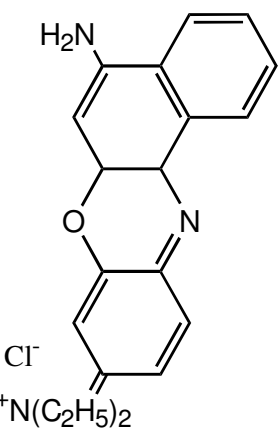
BB 12 adsorpsiyonunda, q ve % Ads değerlerinde beklediği gibi İA içeriği arttıkça, soğurum değerlerinde olumlu artışlar olmaktadır. Sistemlerde PEG'in kullanımı ile kopolimerik yapılarda daha iyi soğurum gözlenmektedir.

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

Sistemlere PEG'in eklenmesi ile q , % Ads ve K_d değerlerinde genelde artışlar görülmektedir.

Boyarmadde ile çapraz bağlı AAm/İA hidrojelleri arasında oluşan etkileşimlerin nedeni olarak; Çizelge 25'den de izlenebileceği gibi boyarmaddelerde bulunan H atomu ve amin grupları ile kopolimerik yapıdaki N, O, C=O, metil 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 25. BB 12 ile AAm/İA hidrojelleri arasındaki etkileşimler.

Kopolimer zinciri	Nil Mavisi	Etkileşim tipi	Kopolimer	Boya
		Hidrojen bağı	N ve O atom C=O, metin, metil	H atomu Amin
		Hidrofobik	Hidrojen atomu	Benzen halkası
		Dipol – dipol	Amid grubu	Benzen halkası
		Dipol-indüklenmiş dipol	Amid grubu	Polarlanabilen aromatik grup

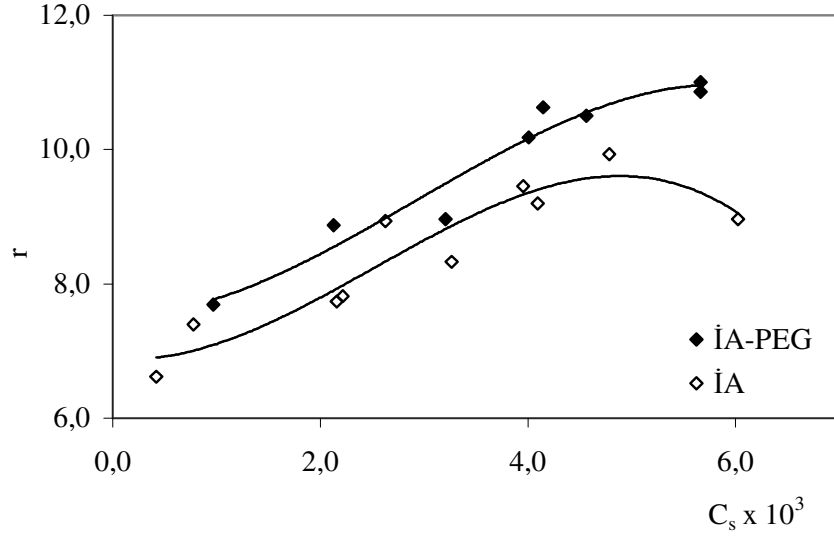
6.5.2 Uranil iyonlarının adsorpsiyonu

Uranil iyonu adsorpsiyon çalışmalarında ise, yine ilk olarak AAm çapraz bağlı polimerik sistemlerin uranil iyonlarını soğurup soğurmadığı araştırılmıştır. UA çözeltilerinde bekletilen AAm polimerik hidrojeline de BB 12'de olduğu gibi renklenme gözlenmemiştir. Yapıya İA eklenmesi ile elde edilen kopolimerler UA'ın sulu çözeltilerinde bekletildiğinde, UA'ın rengine uygun, sarı tonlarda renklemeler gözlenmiştir

Bağlanma izotermi

AAm/İA çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/İA/PEG çapraz bağlı kopolimerik örneklerin, derişimi bilinen UA çözeltilerinde belirli süre bekletildikten sonra spektrofotometrik yöntemle belirlenen denge derişimleri Eşiklik 2'de yerine konularak değerlendirilmesinden sonra oluşturulan bağlanma izotermi Şekil 54'de sunulmuştur.

Bağlanma izotermi incelendiğinde, AAm/İA çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/İA/PEG çapraz bağlı kopolimerik örneklere uranil iyonu soğurumunda Giles adsorpsiyon sınıflandırmasına göre yine L tipi bir soğurum olduğu ileri sürülebilir.



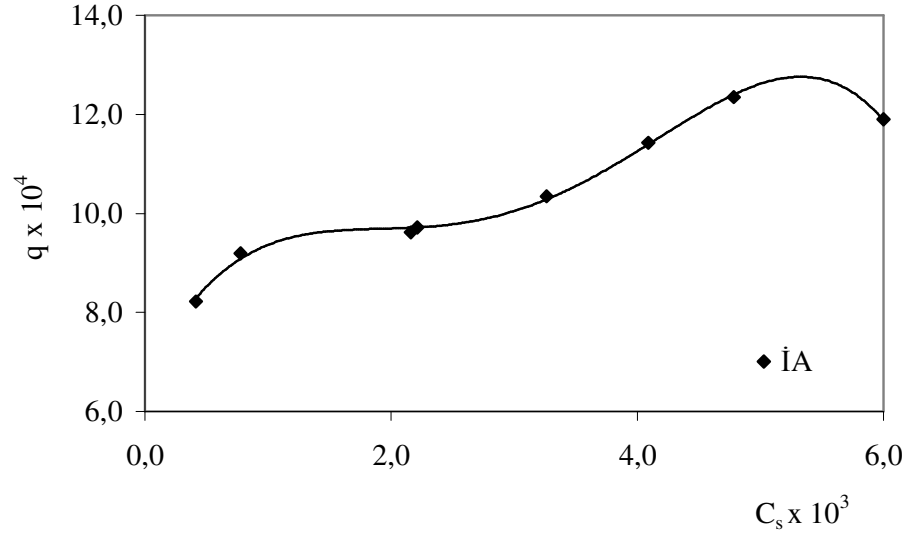
Şekil 54. AAm/ $\dot{I}A$ ve AAm/ $\dot{I}A$ /PEG hidrojellerinde uranil iyonu bağlanma izotermi.

Denge Adsorpsiyon çalışmaları

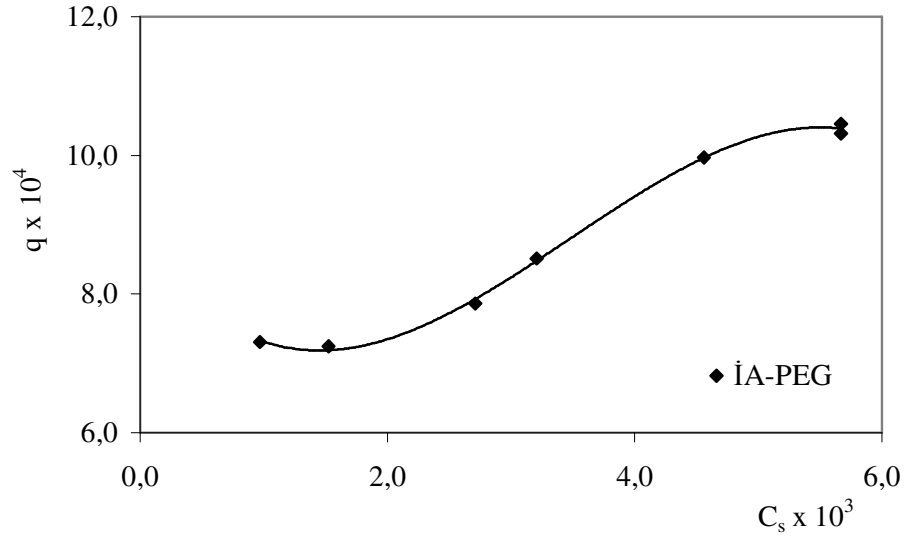
Çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada UA çözeltisi derişiminin adsorpsiyona etkisi, ikinci aşamada ise çapraz bağı polimerik örneklerin İA miktarındaki değişimin uranil iyonu adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır.

Bu amaçla bilinen derişimde uranil asetat çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan kuru polimerik örnekler tartılarak erlenlere konulmuş ve üzerlerine bilinen derişimde uranil asetat çözeltisi eklenmiştir. $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'daki su banyosunda dengeye gelene dek bekletilen polimerik örnekler su banyosundan çıkarılarak dekantasyonla çözeltiden ayrılmışlardır. Çözeltiden alınan 10,0 mL örnek üzerine kompleksleştirici olarak kullanılan sodyum salisilat çözeltisinden 1,0 mL eklenmiştir. ~30 dak bekletilen bu kompleks çözeltinin ışık soğurum değerleri UV-VIS spektrofotometre kullanılarak uygun dalga boyunda ölçülmüştür. Daha önce hazırlanan, EK-2'de sunulan çalışma eğrilesi yardımıyla ölçülen absorbans değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır.

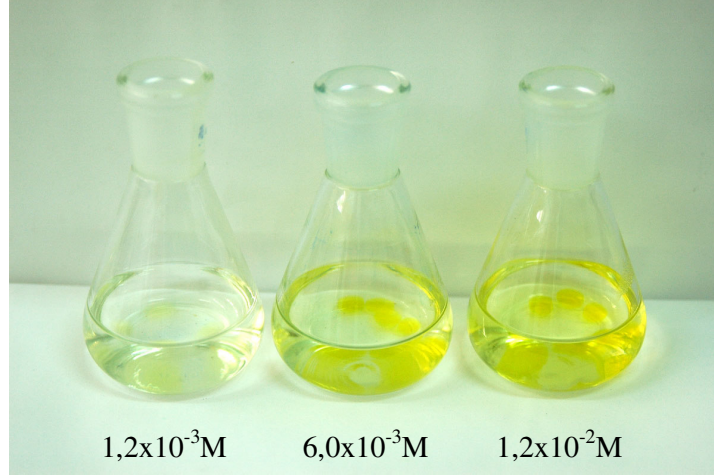
Uranil asetat için Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanan q değerleri ve çözeltinin denge derişimi, C_s kullanılarak çizilen grafikler Şekil 55-Şekil 56'da gösterilmiştir. Grafiklerden yararlanarak hazırlanan polimerik örneklerin uranil asetat çözeltisini çözelti derişimi arttıkça daha fazla soğurduğu söylenebilir. Soğuruma İA etkisini araştırmak üzere AAm/İA hidrojenleri ve AAm/İA/PEG hidrojenleri, 0,01 M uranil asetatın sulu çözeltileri ile etkileştirilmişlerdir. Etkileşim sonucu, q, % Ads ve K_d değerleri değişen İA içeriklerine göre değerlendirilerek Çizelge 26'da sunulmuştur. Şekil 57-Şekil 58'de polimerik örneklerin farklı derişimlerde uranil asetat içeren çözeltilerde dengeye gelene dek bekletildikten sonraki görünümünü gösteren fotoğraflar sunulmuştur.



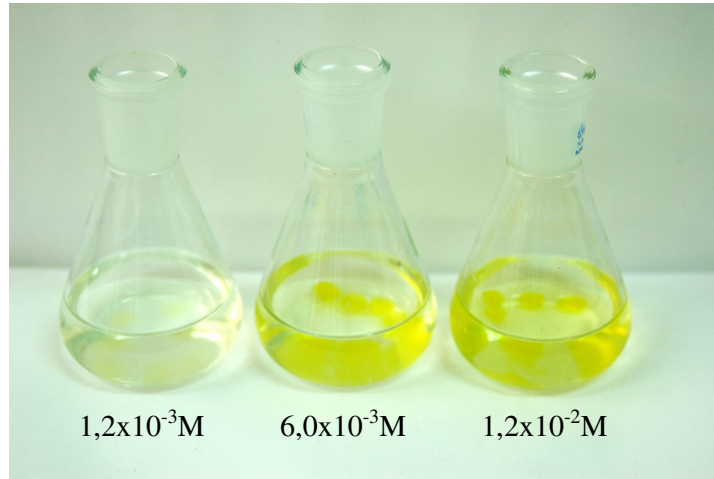
Şekil 55. AAm/IA kopolimerlerine uranil iyonu soğurumu.



Şekil 56. AAm/IA/PEG kopolimerlerine uranil iyonu soğurumu.



Şekil 57. AAm/İA kopolimerlerinin UA çözeltisindeki görünüşleri.



Şekil 58. AAm/İA/PEG kopolimerlerinin UA çözeltisindeki görünüşleri.

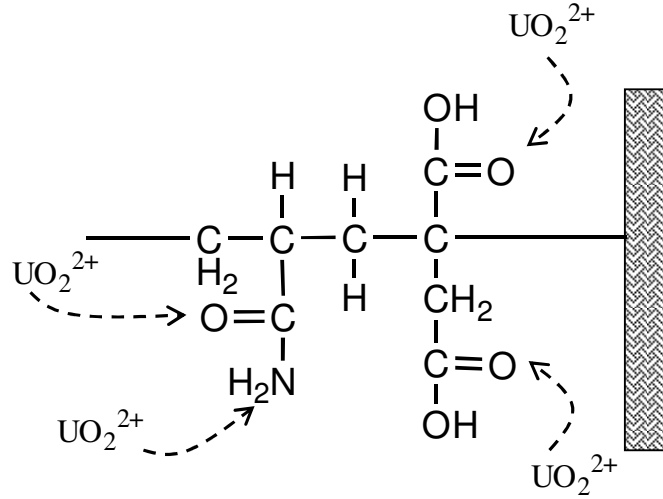
Çizelge 26. UA Adsorpsiyonunda hesaplanan q, % Ads ve K_d değerleri.

İA / mg	20	40	60
	$q \times 10^3$		
	0,63	1,25	1,64
0,5 PEG	0,68	1,25	1,53
	$\% Ads$		
	26	48	57
0,5 PEG	25	45	57
	K_d		
	0,35	0,92	1,33
0,5 PEG	0,33	0,82	1,33

Uranil iyonu ile ilgi olarak q değerleri yorumlandığında, İA artışı ile bu değerlerde artış olduğu gözlenmiştir. Bu gidişe, % Ads değerleri incelendiğinde de ulaşmak olanaklıdır. q ve % Ads değerleri benzer karakterde davranış göstermiştir.

Dağılım katsayıları incelendiğinde, yine İA artışı ile paralel artışlar gözlenir.

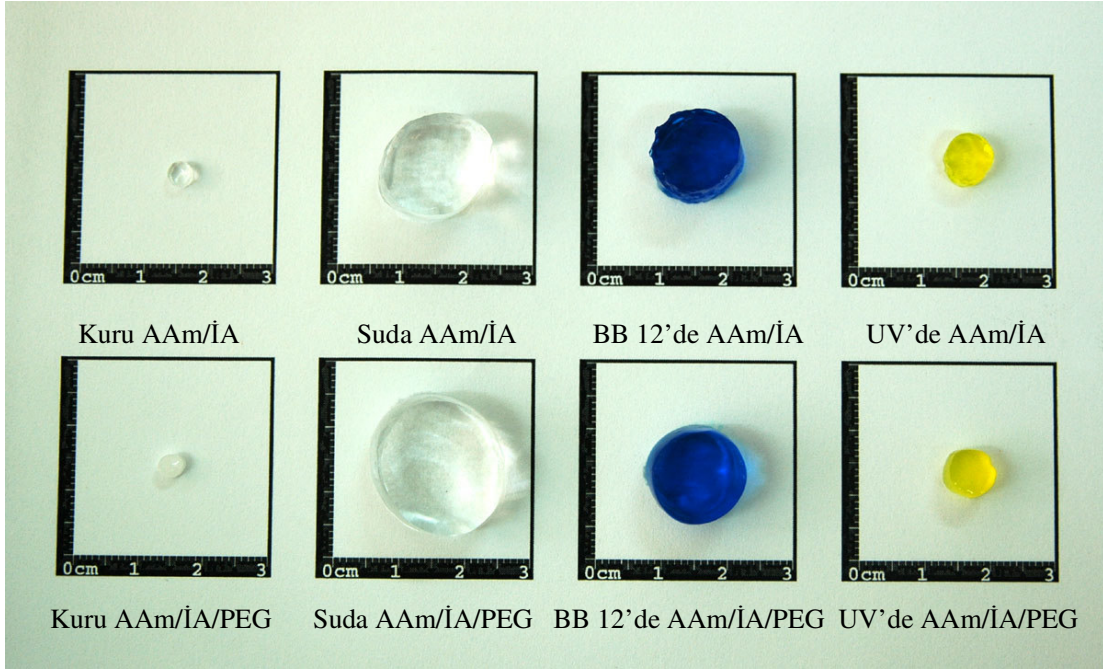
Uranil iyonu soğurumunda PEG içeren polimerik örneklerde olumlu bir soğurum karakteri izlenmiştir.



Şekil 59. AAm/ÍA hidrojeni ile uranil iyonu etkileşimi.

Uranil iyonları ile AAm/ÍA çapraz bağlı kopolimerler arasında olan bağlanma Şekil 59'da sunulduğu gibi beklenebilir. Sistemde bulunan, hidrojen bağı yapabilecek, üzerinde ortaklanmamış elektron çifti içeren merkezler ile, pozitif yüklü uranil iyonları etkileşerek bir bağlanmaya girebilirler.

Yapıda PEG in yer alması, uranil iyonlarının polimerik sisteme bağlanacağı merkezleri adeta kapatarak polimerin soğurma kapasitesini olumsuz olarak etkilemiştir. Sonuçta PEG içeren sistemlere oranla, PEG içermeyen sistemlerde daha iyi soğurum izlenmiştir. Genelde AAm/ÍA çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/ÍA/PEG kopolimerlerinde BB 12 soğurumunun daha iyi olduğu, ancak suda şişme açısından, PEG in yapıya girmesi ile şişme değerlerinde artışların olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 60'da polimerik sistemlerin dört farklı durumu sunulmuştur.



Şekil 60. Polimerik örneklerin suda, BB 12 ve UA çözeltisindeki görünüşleri.